

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Schlussbericht

Verbund: 05K2013 - MEMBRANSTRUKTDYN

Zuwendungsempfänger: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Projektleitung: Prof. Dr. Olaf Magnussen  
E-Mail: magnussen@physik.uni-kiel.de  
Förderkennzeichen: 05K13FK2  
Förderzeitraum: 01.07.2013 - 30.06.2016  
Zuwendung: 989.176,46 €  
Projektträger: Projektträger DESY  
  
Zusätzlicher Kontakt: murphy@physik.uni-kiel.de  
Zusätzlicher Name: Dr. Bridget Murphy

Genutzte Großgeräte:	Labor	Gerät	Experiment
	DESY	PETRA III	
Diplomarbeiten:			
Dissertationen:	2		
Habilitationen:			
Publikationen:	9		
Konferenzbeiträge:	23		
Patente:			
Bachelorarbeiten:	3		
Masterarbeiten:	3		

Dieser Bericht wurde beim Projektträger über einen individuellen Online-Zugang vom Projektleiter eingereicht und am 31.12.2016 12:50 für eine Veröffentlichung freigegeben.

# Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Projektleitung: Prof. Dr. Olaf Magnussen/ Dr. Bridget Murphy

VERBUND: ENTWICKLUNG VON ULTRAKURZZEIT-RÖNTGENVERFAHREN ZUR  
UNTERSUCHUNG VON GRENZFLÄCHEN IN WEICHER MATERIE

Thema: ULTRASCHNELLE RÖNTGENSTREUUNTERSUCHUNGEN AN FLÜSSIGKEITS-  
GRENZFLÄCHEN

## Zusammenfassung

Im Verbund „Entwicklung von Ultrakurzzeit-Röntgenverfahren zur Untersuchung von Grenzflächen in weicher Materie“ von Magnussen/Murphy, Salditt und Tolan sollten neuartige Instrumente und Methoden geschaffen werden, die eine Untersuchung ultraschneller dynamischer Prozesse an Flüssigkeitsgrenzflächen, (bio-) molekularen Schichten und Membranen durch zeitaufgelöste Röntgenstreuung und abbildende Methoden ermöglichen. In diesem Teilprojekt sollten strukturelle Änderungen an Flüssigkeitsoberflächen optisch angeregt und über Streuung ultrakurzer Röntgenpulse zeitaufgelöst detektiert werden. Solche Anregungs-Abfrage (pump-probe) Röntgenstreuungsmethoden könnten erstmals wesentliche Einblicke in wichtige dynamischer Vorgänge auf Nanometermaßstab liefern, beispielsweise in die Reorganisation der Flüssigkeitsoberfläche bei Ladungstransfer, die Dynamik in (bio-) molekularen Schichten auf flüssigen Subphasen, oder die strukturelle Relaxation elektronisch hoch angeregter flüssiger Metalle.

Das von uns aufgebaute LISA Diffraktometer an der PETRA III Synchrotronquelle wurde dazu in ein weltweit einzigartiges Instrument weiterentwickelt, welches erstmals Anregungs-Abfrage Experimente in der speziellen Streugeometrie für Untersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen ermöglicht. Dazu haben wir die notwendige experimentelle Technologie bereitgestellt und erste pump-probe Röntgenstreuuntersuchungen an Modellsystemen durchgeführt. Weiterhin haben wir eine neue Methode für zukünftige XFEL Ultrakurzzeitexperimente an Flüssigkeitsgrenzflächen entwickelt, die auf Streuung an den gekrümmten Oberflächen von Flüssigkeitstropfen beruht.

## Bericht

### **Aufgabenstellung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Zentrales Ziel des Projektes war die Entwicklung von Röntgenstreuungsmethoden und Instrumentierung für die Untersuchung ultraschneller dynamischer Prozesse an Flüssigkeitsgrenzflächen mittels pump-probe Verfahren. Dabei sollen optisch angeregte strukturelle Änderungen über Streuung ultrakurzer Röntgenpulse zeitaufgelöst detektiert werden, um so zum Verständnis von Nichtgleichgewichtsprozessen an diesen Grenzflächen beizutragen. Solche Verfahren würden erstmals wesentliche Einblicke in eine Vielfalt wichtiger dynamischer Vorgänge auf Nanometermaßstab liefern, beispielsweise in die Reorganisation der Flüssigkeitsstruktur im Grenzflächenbereich bei Ladungstransferprozessen, die Dynamik in (bio-) molekularen Schichten auf flüssigen Subphasen, oder die strukturelle Relaxation elektronisch hoch angeregter flüssiger Metalle.

Konkret sollte dafür zum Einen das von uns aufgebaute LISA Diffraktometer an der PETRA III Synchrotronquelle in ein weltweit einzigartiges Instrument weiterentwickelt werden, welches erstmals pump-probe Experimente im Nano- und Picosekundenbereich in der speziellen Streugeometrie für Untersuchungen an (horizontal orientierten) Flüssigkeitsgrenzflächen ermöglicht. Dazu sollte die notwendige experimentelle Technologie bereitgestellt (Integration synchronisierter und kontrolliert zeitlich verzögerter Kurzeitlaser sowie Detektoren) und mittels verschiedener Streuverfahren Testmessungen an geeigneten Modellsystemen (z.B. photoschaltbaren Langmuirfilmen, solvatisierte Elektronen an Wasseroberflächen) durchgeführt werden.

Zum Anderen sollten parallel dazu Methoden für zukünftige XFEL Ultrakurzzeitexperimente an Flüssigkeitsgrenzflächen entwickelt wurden. Da an dieser Quelle dezidierte Flüssigkeitsoberflächendiffraktometer auf absehbare Zeit nicht zur Verfügung stehen werden, haben wir ein alternatives Konzept verfolgt, das auf der Streuung hochfokussierter Röntgenstrahlen an gekrümmten, tropfenförmigen Flüssigkeitsoberflächen beruht.

### **Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Der flüssige Aggregatzustand ist neben der Abwesenheit langreichweitiger Ordnung primär durch seine Dynamik definiert. An Flüssigkeitsgrenzflächen führt der Bruch der Translationssymmetrie zu Änderungen in der Flüssigkeitsstruktur. Dies äußert sich in einer Vielfalt von Ordnungsphänomenen wie atomarer Schichtung nahe der Grenzfläche [1-3], Oberflächensegregation [4,5] und Oberflächengefrieren [6,7] – Effekte, bei deren Aufklärung Röntgenbeugungsmethoden eine zentrale Rolle zukam. Wie Computersimulationen zeigen, gehen mit den lokalen Strukturänderungen auch signifikante Änderungen der Kurzeitdynamik im grenzflächennahen Bereich einher. Experimentelle Untersuchungen an Flüssigkeitsgrenzflächen wurden mit linearen und nichtlinearen optischen Methoden (SHG, SFG) [8] sowie mittels Elektronenspektroskopie an Flüssigkeitsjets [9] durchgeführt und weisen ebenfalls darauf hin, dass die Dynamik von Prozessen wie Orientierungsrelaxation, Diffusion, Solvatisierung und intermolekularer Energietransfer durch die Anwesenheit der Grenzfläche modifiziert werden. Da diese Prozesse zentral an jeder Grenzflächenreaktion beteiligt sind, kann die detaillierte Klärung solcher Effekte wesentlich zum besseren Verständnis wichtiger natürlicher und technologischer Vorgänge beitragen, z.B. zu Elektronentransfer in Elektrochemie und heterogener Katalyse und zu biomolekularen Prozessen. Dies sollte am Beispiel zwei sehr einfacher Systeme – Wasser und flüssige Metalle – kurz diskutiert werden.

### **Planung und Ablauf des Vorhabens sowie Kooperation mit Dritten**

Ziel des Projekts war es die Einsatzmöglichkeiten des von uns aufgebauten LISA Röntgendiffraktometers an Messplatz P08 der PETRA III Synchrotronquelle auf Untersuchungen ultraschneller dynamischer Prozesse zu erweitern. Das Projekt nützt dabei einzigartigen Eigenschaften des LISA Flüssigkeitsdiffraktometers (hochstabile, stationäre Probenposition) und die besondere Zeitstruktur der PETRA III Quelle aus. Dadurch wurde ein weltweit einmaliges Instrument aufgebaut, welches erstmals Streuuntersuchungen ultraschneller Nichtgleichgewichtsdynamik an fluiden Grenzflächen erlaubt und mit welchem strukturelle Änderungen auf Nanometerskala mit einer Zeitauflösung im Pikosekundenbereich verfolgt werden können.

Neben der engen Zusammenarbeit mit den AGs Salditt (Georg-August-Universität Göttingen) und Tolan (Technische Universität Dortmund) innerhalb des Verbundes, wurde mit folgenden Wissenschaftlern kooperiert:

Dr. O. Seeck, Dr. U. Rütt (DESY, Hamburg) bei der Implementierung an P08. [P3,P4,P6,P9]

Prof. O.G. Shpyrko, Dr Andrej Singer, Prof. E. Fullerton (University of California, San Diego, USA), im Bereich der fs Experimente am LCLS. [P1]

Bei Untersuchungen zur Dynamik photoaktiver Langmuirfilme mit Prof. B. Klösgen (University of South Denmark, Odense, Denmark) sowie Kollegen im SFB 677, insbes. Prof. M. Bauer (Physik, CAU Kiel),

Prof. R. Herges, Prof and T. Lindhorst (Org. Chemie, CAU Kiel). PD D. Kaminski (Lublin University, Poland) [P7]

Für ultraschnelle Dynamikmessungen an weiteren Systemen mit erfahrenen gegenwärtigen Nutzern von LISA, speziell Prof. M. Deutsch (Bar-Ilan University, Israel), Dr. B. Ocko (Brookhaven National Laboratory, USA) [P5,P9] und Peter Zalden (CFEL).

Für zukünftige Experimente am Europäischen XFEL mit Dr. Anders Madsen (XFEL.EU, Hamburg).

### **Verwendung der Zuwendung (wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises, z.B. Investitionen, Personalmittel)**

Die genehmigten Personalmittel, Investitionen und Reisemittel wurden eingesetzt wie geplant. Das experimentelle Programm musste aufgrund der Mittelkürzung eingeschränkt werden.

### **Erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vereinbarten Ziele**

WP1 Implementierung des Anregungslasersystems: Der Aufbau dieses Systems wurde von unserer Gruppe, speziell Dr. Christoph Lemke und dem Masterstudenten Jonas Warias, in Zusammenarbeit mit unseren Kollaborationspartnern Dr. Uta Rütt und Dr. Oliver Seeck durchgeführt. Wegen des verschobenen PETRA III „Shutdown“ konnten die ersten Experimente mit dem Femtosekundenlaser erst Juli 2015 stattfinden. Eine weitere Messzeit mit pump-probe Experimenten wurden April 2016 durchgeführt. Dabei wurden die zeitliche und räumliche Überlagerung von Röntgen- und Laserstrahl mit Hilfe einer ultraschnellen Diode und einer hochauflösenden Kamera getestet und optimiert.

WP2 Anpassung des LISA Diffraktometers an zeitaufgelöste ExperimenteErfolgt bis Juli 2015

WP3 Implementierung pulsweiser Detektion: Erfolgte 2015 mit Mythen 1D Detektor und seit 2016 mit einem Pilatus 2D Detektor. Das geplante schnelle Detektorsystem der AG Salditt war nicht rechtzeitig lieferbar.

WP4 Entwicklung von Software, Dokumentation: Software für die schnelle online Datenreduktion und -auswertung der umfangreichen zeitaufgelösten Detektordaten wurde erfolgreich durch unseren Doktoranden Sven Festersen (Landesstelle) entwickelt.

WP5 Aufbau von Probenumgebungen für optische Anregung – Abfrage Streuexperimente: Spezielle Probenumgebungen für Streuexperimente mit Röntgenfenstern und optischem Zugang für den Anregungsstrahl wurden aufgebaut. Eine kompakte Zelle für Untersuchungen an reinen Wasseroberflächen und ein Langmuirtrog standen ab 2015 bereit.

WP6 Untersuchungen optisch angeregter Wasseroberflächen: Erste Untersuchungen April 2016.

WP7 Untersuchungen optisch angeregter Langmuirfilme: Erste pump-probe Streuexperimente zur Nichtgleichgewichtsdynamik in Langmuirfilmen sind aufgrund der gekürzten Mittel und des verschobenen PETRA III Shutdowns erst in Zukunft möglich. Vorbereitende Messungen an Langmuirfilmen auf Wasser fanden 2015/2016 statt [P6].

WP8/WP9 Aufbau von Probenumgebungen für Experimente an tropfenförmigen Flüssigkeitsproben

Eine neuartige Probenzellen für Messungen unter Inertgas wurde aufgebaut und erfolgreich in Messungen an P08 PETRA III und ID13 ESRF eingesetzt. Eine Publikation ist fertiggestellt und wird demnächst eingereicht.

WP10 Streuuntersuchungen von Flüssigkeitsoberflächen auf Femtosekundenskala:

Erfolgreiche Untersuchungen an Hg - Elektrolyt Grenzflächen wurden an LISA durchgeführt und publiziert [P2,P3]. Erste pump-probe Streuexperimente zur Nichtgleichgewichtsdynamik von tropfenförmigen Hg- und Wasserproben durchzuführen sind wegen der gekürzten Mittel und des verschobenen PETRA III Shutdowns erst in Zukunft möglich. Erste erfolgreiche XFEL Experimente konnten in einer Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. O. Shpyrko und Prof. E. Fullerton der University of

California in San Diego durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Kollaboration wurden im Mai 2015 an der Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford Messungen zur ultraschnellen Dynamik in epitaktischen Chromschichten durchgeführt.[P1].

### **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Arbeit war notwendig und angemessen. Es gab keine alternative Förderung.

### **Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Mit dem Projekt werden neuartige Methoden und Instrumente zur Untersuchung ultraschneller Prozesse an Flüssigkeitsgrenzflächen geschaffen. Diese sind von hohem Interesse für einen weiten Bereich wissenschaftlicher Disziplinen, wie Physik, Chemie und Biophysik sowie Material-, Umwelt- und (marine) Geowissenschaften. Das vertiefte Verständnis solcher Prozesse sollte auch zur Lösung von Fragen hoher ökonomischer und ökologischer Bedeutung in diesen Bereichen wesentlich beitragen. Die im Rahmen dieses Projektes entwickelten Instrumente und Methoden werden nationalen und internationalen Wissenschaftlern für Untersuchungen grundlegender und angewandter Fragestellungen zur Verfügung gestellt werden. Insbesondere wird das Projekt wichtige Vorarbeiten für zeitaufgelöste Streuexperimente an XFELs erlauben und so wichtige Perspektiven für Anschlussprojekte am Europäischen XFEL (speziell am MID Instrument) liefern.

### **Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Am NSLS2 wird ein ähnliches Instrument wie LISA geplant. Gespräche wurde mit Dr. Ben Ocko (NSLS2) im Juni 2016 vor Ort am NSLS 2 durchgeführt.

### **Erfolge und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Der Erfolg dieses Projekts zeigt sich an 9 Publikationen in internationalen referierten Zeitschriften [P1-P9] und 8 Abschlussarbeiten [T1-T6]. Vier weitere Publikationen sind in Vorbereitung.

#### a) Ausbau des LISA Diffraktometers für optische Anregung / Röntgenabfrage Experimente

Unsere Arbeitsgruppe baute 2008 das LISA Flüssigkeitsgrenzflächendiffraktometer an Beamline P08 von PETRA III auf und betreibt es seitdem. Während des Shut-down von PETRA III zwischen Dezember 2013 und März 2015 wurden die experimentellen Möglichkeiten dieses Instruments um ein Ultrakurzzeitalasersystem der Firma TOPAG erweitert, welches mit den Röntgenpulsen der PETRA III Quelle synchronisiert ist und so pump-probe Beugungsexperimente auf der Pikosekenskala erlaubt. Das System besteht aus einem Femtosekundenlaser (PHAROS, 1030 nm, 15 W Ausgangsleistung, 230 fs Pulsdauer), einem Modul zur Erzeugung der zweiten, dritten und vierten Harmonischen (HIRO SH/TH/FH-Generator, 8,5 / 4,6 / 1,5 W) und einem optisch-parametrischen Verstärker (ORPHEUS, 210 – 2700 nm, 0,004-2 W), die in einer separaten Laserhütte unter dem Kontrollraum von P08 installiert wurden (Abb. 1). Damit stehen für die optische Anregung sowohl hohe Leistungen für thermische Anregung als auch ein weiter Wellenlängenbereich für gezielte optische oder vibronische Anregung zur Verfügung. Durch ein Spiegelsystem wird der Laserstrahl in die P08 Messhütte geführt und fällt von oben auf die Probe ein. Um dies für alle Wellenlängen mit geringen Verlusten realisieren zu können, stehen an den Umlenkpunkten jeweils 4 unterschiedliche Spiegel zur Verfügung. Die besondere Konstruktion des LISA Diffraktometers ermöglicht Streuexperimente bei variablen Einfallswinkeln (d.h. auch Messung von Reflektivitätskurven) ohne jegliche Positionsänderung der Flüssigkeitsprobe, die zudem vom Rest des Diffraktometers vollständig mechanisch entkoppelt ist. Aufgrund dieser ortsfesten Probenposition ist keine Nachführung des Laserstrahls notwendig, welches die Überlagerung von Laser- und Röntgenstrahl auf der Probenoberfläche deutlich vereinfacht.

In den bisherigen Tests erwies sich das Lasersystem als über Monate stabil, die Spezifikationen des Herstellers konnten zum Teil sogar übertroffen werden. Die Größe des Strahls auf der Probe beträgt 0,5 bis 4 mm, wobei die Position auf  $\pm 40 \mu\text{m}$  stabil ist. Die Wiederholrate von bis zu 1 MHz erlaubt es,

bis zu 20% der Röntgenpulse für pump-probe Experimente zu nutzen. Weiterhin wurde die Synchronisation der Laserpulse mit der PETRA III bunch clock und eine Steuerung zum Einstellen der Zeitdifferenz  $\Delta t$  zwischen Laser- und Röntgenpuls (Verzögerungszeit) implementiert. Im 40 bunch Mode liefert PETRA III Pulse von  $\leq 100$  ps mit einem Pulsabstand von 192 ns, welches ein direktes Gating des an LISA installierten 1D Detektors (Dectris, Mythen) erlaubt.

Parallel dazu wurde das LISA Diffraktometer weiter verbessert und an die speziellen Anforderungen des neuen instrumentellen Aufbaus angepasst. Unter anderem wurde ein völlig neuer Detektorarm konstruiert, der einen schnellen Wechsel zwischen verschiedenen 1D und 2D Detektoren ermöglicht. Weiterhin wurde ein verbesserter Monitor für die Primärstrahlintensität auf Basis einer Diamantdiode implementiert. Zudem haben wir umfangreiche Software für die Einbindung der Detektoren (speziell des 2D Eiger Detektors) und für die Online-Datenanalyse entwickelt.

In einer Messzeit Ende Juli 2015 wurde der pump-probe Aufbau erstmals zusammenhängend in Betrieb genommen und erste Testmessungen damit durchgeführt. Die räumliche Überlagerung der beiden Strahlen auf der Probe konnte problemlos realisiert werden. Die Zeitdifferenz  $\Delta t$  wurde mit einer schnellen Photodiode kalibriert und erwies sich über Tage als stabil.

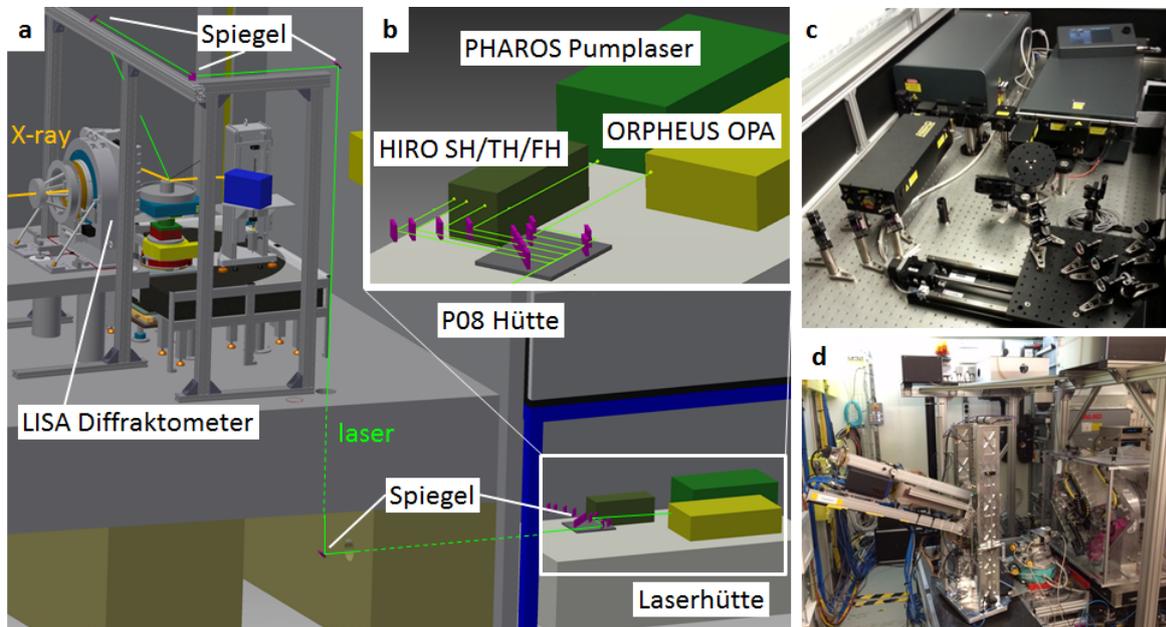


Abb. 1: Aufgebautes Pump-probe Instrument an P08. (a) Schema des Gesamtaufbaus, (b,c) fs-Lasersystem, (d) Umgebautes LISA Diffraktometer und optischer Aufbau in der P08 Experimentierhütte.

Erste pump-probe Testmessungen wurde an 78 nm dicken (111)-orientierten Wismutfilmen auf Si(001) durchgeführt (Abb. 2a). Der durch den Laserpuls ( $1030$  nm,  $5$  mJ/cm<sup>2</sup>) induzierte Temperatursprung führt zu einer Verschiebung des Bi(111) Braggreflexes um  $0.0013$  Å<sup>-1</sup> bzw. einer Gitterdehnung um  $0.08\%$ . Dies entspricht einer Temperaturerhöhung von  $24$  K und ist in guter Übereinstimmung mit früheren pump-probe Messungen [45]. Die aus Abb. 2a bestimmte Anstiegszeit von  $90 \pm 10$  ps entspricht der bunch Länge von PETRA III. Diese Messungen konnten hoch reproduzierbar durchgeführt werden und weisen die Funktionsfähigkeit des neuen instrumentellen Aufbaus eindeutig nach.

In der gleichen Messzeit wurden in einem einfachen Trog erste Experimente an Flüssigkeitsoberflächen durchgeführt. Dazu wurden wässrige Lösungen verwendet, denen zur Erhöhung der optischen Adsorption Natriumpermanganat zugesetzt wurde. Für die Laseranregung wurde hier die SHG des HIRO Moduls ( $515$  nm) verwendet, die nahe der starken MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> Adsorptionsbande liegt. Messungen der Röntgenreflektivität bei  $0.3$  Å<sup>-1</sup> und eine Laserfluenz von  $0.4$  mJ/cm<sup>2</sup> zeigen in Abhängigkeit von

$\Delta t$  eine deutliche Verschiebung der Peakposition (Abb. 2b). Parallel dazu nimmt die Peakbreite zu und die Peakintensität ab (Abb. 2c). Auch wenn diese Ergebnisse noch unverstanden sind und für detaillierte Messungen bisher keine weitere Messzeit zur Verfügung stand, zeigen die Daten, dass ultraschnelle Beugungsuntersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen grundsätzlich möglich sind.

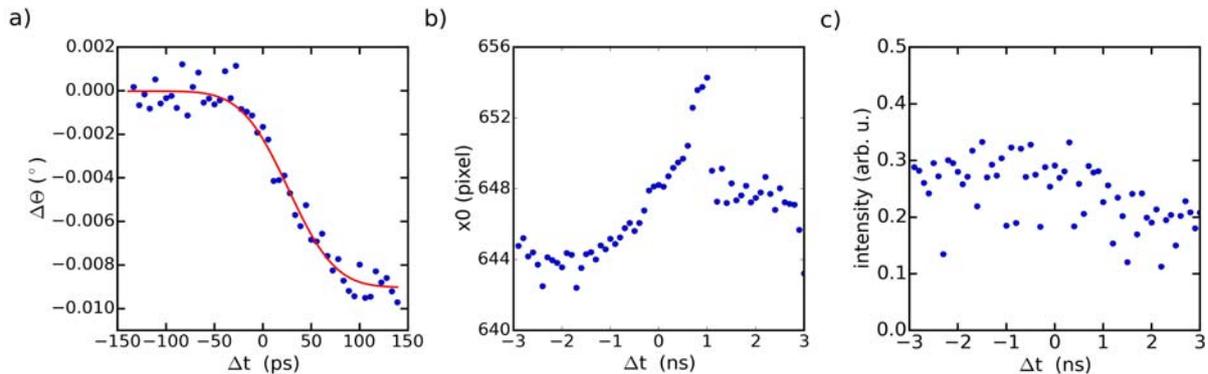


Abb. 2: Erste pump-probe Messungen am LISA Instrument. (a) Laserinduzierte Verschiebung des Braggreflexes einer Bi(111)-Schicht in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\Delta t$ . (b,c) Änderung von Peakbreite und -intensität des an einer wässrigen  $\text{NaMnO}_4$  Lösung reflektierten Röntgenstrahls bei  $0.3\text{\AA}^{-1}$  nach Anregung durch den Laserpuls.

### b) Entwicklung von Methoden für Streuuntersuchungen am XFEL

Um Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen zukünftig auch an freien Elektronenlasern durchführen zu können, an denen auf absehbare Zeit keine dezidierten Diffraktometer zur Verfügung stehen, wurde ein neuartiger Ansatz weiterverfolgt, der auf Röntgenstreuung an der gekrümmten Oberfläche von Flüssigkeitstropfen beruht. Dazu wurden im Frühjahr 2015 in einer Messzeit an ID13 der ESRF mit einem nanofokussierten Strahl ( $310\text{ nm(Hor.)} \times 170\text{ nm(Vert.)}$ ) Röntgenreflektivitätsmessungen an Hg Tropfen durchgeführt. In diesen Arbeiten konnte die Reflektivität vom kritischen Winkel bis ca.  $2\text{ \AA}^{-1}$  gemessen und damit die Machbarkeit solcher Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden.

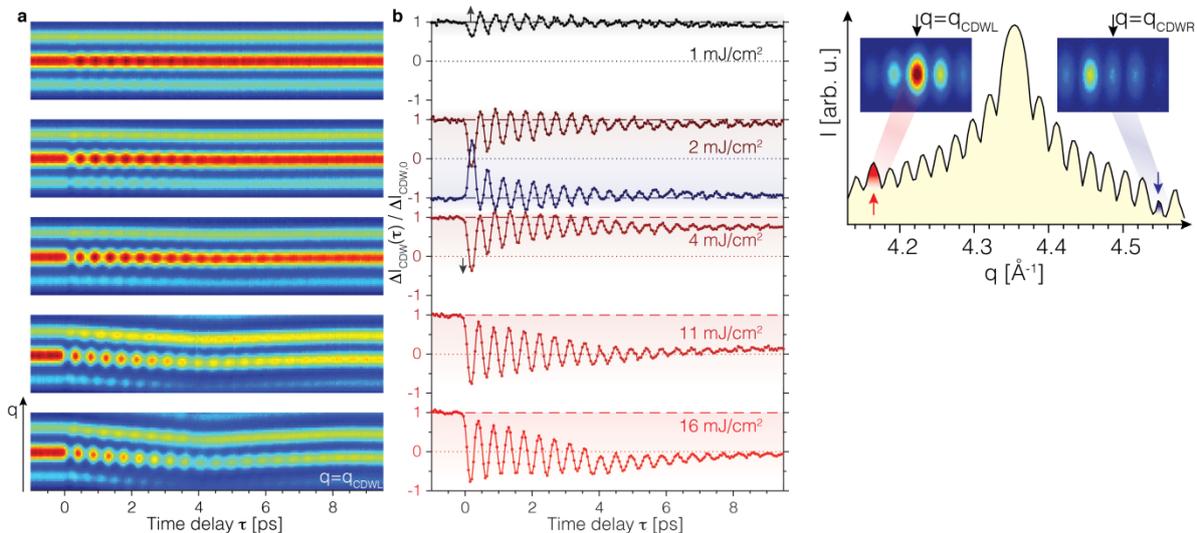


Abb. 3: Ultraschnelle Röntgenstreuuntersuchungen des Schmelzens der Ladungsdichtewelle in Chrom, durchgeführt an der LCLS. (a) Zeitaufgelöste Messungen der CDW Satellitenreflexe (mittleres Maximum der Intensitätsplots), die die Kiesing-Oszillationen der Cr Schicht überlagern (siehe c), bei 5 verschiedenen Laserintensitäten. (b) Entsprechende zeitliche Verläufe der CDW Amplitude, die die Anregung eines kohärenten Phonons zeigen.

Um zusätzliche Erfahrungen im Bereich ultraschneller Beugungsuntersuchungen (insbesondere an freien Elektronenlasern) zu sammeln, wurde die Kooperation mit etablierten Gruppen auf diesem Gebiet ausgebaut. In einer Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. O. Shpyrko und Prof. E. Fullerton der University of California in San Diego wurden Mai 2015 an der Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford Messungen zur ultraschnellen Dynamik in epitaktischen Chromschichten durchgeführt. In diesen Untersuchungen wurde der Kollaps der Ladungsdichtewelle (CDW) durch eine thermische Anregung mittels eines optischen Laserpuls (45 fs, 800 nm) induziert und der nachfolgende Phasenübergang mit einer Zeitauflösung von 40 fs über Messung der CDW-Satellitenreflexe beobachtet (Abb. 3). Dabei konnten Daten hervorragender Qualität erhalten werden, die die Anregung kohärenter Oszillationen des CDW Phonons zeigen. Besonders bemerkenswert ist dabei die Beobachtung eines transienten Zustands mit erhöhtem Ordnungsparameter in den ersten drei Pikosekunden (bei moderaten Intensitäten des Laserpulses). Die hohe Signalintensität und Zeitauflösung demonstrieren die Überlegenheit von XFELs für ultraschnelle Strukturuntersuchungen und zeigen die Chancen, die diese neuen Quellen längerfristig auch für solche Messungen an Flüssigkeitsgrenzflächen bieten [P1].

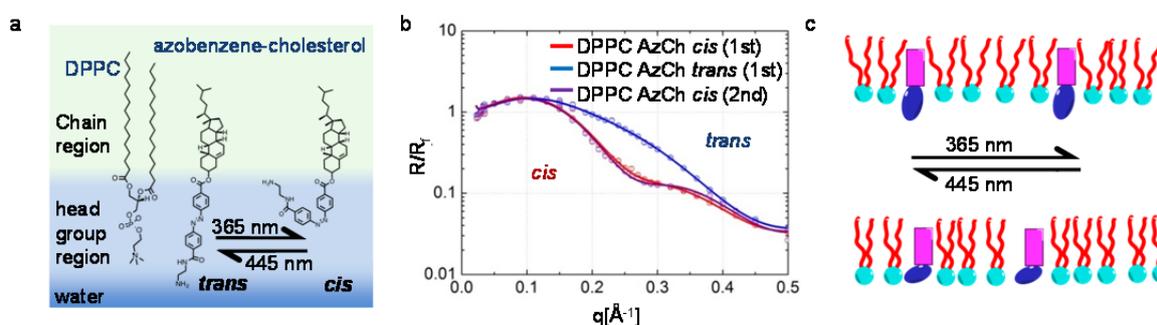


Abb. 4: Untersuchungen an einem Langmuirfilm aus 95% Phosphorlipid (DPPC) und 5% azobenzolhaltiges Cholesterolderivat (AzCh). (a) Molekulare Struktur. (b) Röntgenreflektivität (normiert auf Fresnel Reflektivität  $R_F$ ) im cis-Grundzustand (rot), nach photoinduzierter cis→trans Strukturänderung (blau) und nach Rückschalten in den cis-Zustand (violett). (c) Schematisches Modell der photoinduzierten strukturellen Änderungen.

#### c) Untersuchungen photoaktiver organischer Schichten auf Flüssigkeitsoberflächen

Die Arbeitsgruppe untersucht seit 2007 im Rahmen von Projekten innerhalb des Kieler SFB 677 „Funktion durch Schalten“ mittels struktursensitiver und spektroskopischer Verfahren die molekulare Struktur und Photoisomerisation photoschaltbarer Molekülschichten (insbes. von Azobenzolderivaten) an Festkörperoberflächen und -grenzflächen. Diese Arbeiten werden in enger Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Herges und Frau Prof. Lindhorst (Otto-Diels Institut für Organische Chemie, Universität Kiel) durchgeführt, die große Erfahrung in der Synthese neuartiger photoschaltender Moleküle besitzen. Thema eines neuen, von Frau Murphy geleiteten Teilprojekts des SFB (gefördert seit Juli 2014) ist die Klärung struktureller Änderungen in Langmuir-Filmen aus photoschaltbaren Phosphorlipiden mittels Röntgenstreumethoden. Zu den bisher untersuchten Systemen zählen Lipidfilme mit azobenzolhaltigen Cholesterolderivaten sowie Lipide, an die über Azobenzol Glykolgruppen angebracht sind. Röntgenreflektivitätsmessungen, die im Rahmen des BMBF durchgeführt wurden, zeigen ein reversibles photoinduziertes Schalten dieser Systeme zwischen zwei stabilen Zuständen (Abb. 4). Das neue SFB Projekt leistet wichtige Unterstützung in der Präparation und strukturellen Charakterisierung dieser Systeme, Untersuchungen schneller dynamischer Prozesse sind hier jedoch nicht geplant. Diese sollen im Rahmen eines nachfolgenden BMBF Projekts stattfinden.

### Experimente an tropfenförmigen Flüssigkeitsproben

Wir haben erfolgreich zeitunabhängige Messungen an Hg- und Wassertropfen Untersuchungen von tropfenförmigen Flüssigkeitsproben mittels mikro-fokussierter Röntgenstrahlen an LISA und ID13 (ESRF) statische Reflektivitätsmessungen in dieser Geometrie durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind mit denen konventioneller Reflektivitätsmessungen vergleichbar.

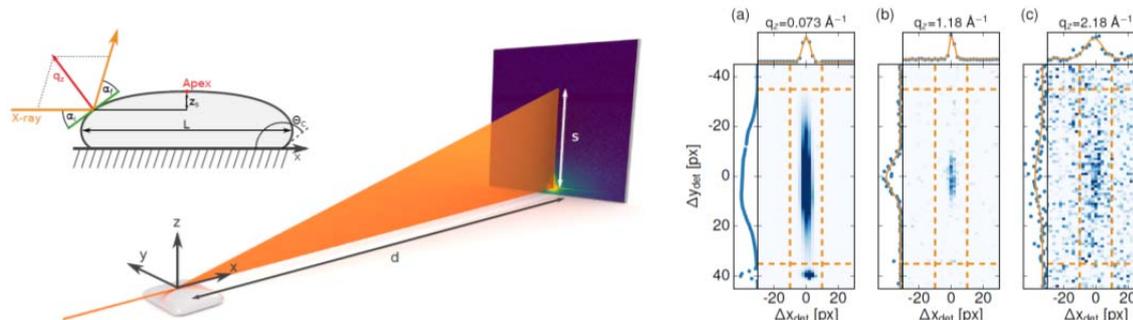


Abb. 5: Links Schema der Reflektivitätsmessungen am Flüssigkeitstropfen. Rechts: Reflektivitätsmessungen in dieser Geometrie an drei verschiedenen  $q_z$  Positionen. Zählzeit (a) 10 s, (b) 240 s, und (c) 480 s.

### Referierte Publikationen

- [P1] *Photoinduced Enhancement of the Charge Density Wave Amplitude*  
A. Singer, S. K. K. Patel, R. Kukreja, V. Uhlř, J. Wingert, S. Festersen, D. Zhu, J. M. Glowia, H. T. Lemke, S. Nelson, M. Kozina, K. Rosnagel, M. Bauer, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, E. E. Fullerton, and O. G. Shpyrko  
Phys. Rev. Lett. **117**, 056401M, 2016
- [P2] *Atomic Scale Structure of Liquid Metal – Electrolyte Interfaces*  
B. M. Murphy, S. Festersen, and O. M. Magnussen  
Nanoscale, **8**, 13859-13866, 2016
- [P3] *Temperature- and potential-dependent structure of the mercury-electrolyte interface*  
B. Runge, S. Festersen, C. T. Koops, A. Elsen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck, B. M. Murphy, and O. M. Magnussen  
Phys. Rev. B **93**, 165408, 2016
- [P4] *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*  
Bridget Murphy and Oliver H. Seeck Eds., Pan Stanford, Singapore, 2015
- [P5] *Order and Melting in Self-Assembled Alkanol Monolayers on Amorphous SiO<sub>2</sub>*  
J. Haddad, H. G. Steinrück, H. Hlaing, S. Kewalramani, D. Pontoni, H. Reichert, B. M. Murphy, S. Festersen, B. Runge, and O. M. Magnussen  
The Journal of Physical Chemistry C, **119**, 17648, 2015
- [P6] *A novel X-ray diffractometer for studies of liquid-liquid interfaces*  
B M Murphy, M Greve, B Runge, C T Koops, A Elsen, J Stettner, O H Seeck, and O M Magnussen  
J. Synchrotron Rad. **21**, 45, 2014
- [P7] *Effect of cholesterol and ergosterol on the antibiotic amphotericin B interactions with dipalmitoylphosphatidylcholine monolayers: X-ray reflectivity study*  
D.M. Kamiński, G. Czernel, B. M. Murphy, B. Runge, O. M. Magnussen, M. Gagoś  
Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1838, **11**, 2947, 2014

[P8] *Direct measurements of field-induced strain in magnetoelectric composites by x-ray diffraction studies of forbidden reflections*

M. Abes, C. T. Kooops, S. B. Hrkac, E. Quandt, L. Bouchenoire, B. M. Murphy and O. M. Magnussen

Journal of Applied Physics, **113**, 124303, 2013

[P9] *In situ x-ray studies of adlayer-induced crystal nucleation at the liquid-liquid interface*

Annika Elsen, Sven Festersen, Benjamin Runge, Christian T. Kooops, Benjamin M. Ocko, Moshe Deutsch, Oliver H. Seeck, Bridget M. Murphy and Olaf M. Magnussen

PNAS, **110**, 6663, 2013

## Andere Veröffentlichungen

### Unreferierte Proceedings

- [U1] *Bright light for bright students* in DESY Photon Science annual report highlights, 2016  
Wilfrid Wurth, Bridget M. Murphy, and Simone Techert
- [U2] *At liquid boundaries a crystal is born* in DESY Photon Science annual report highlights, 2013  
Annika Elsen Sven Festersen, Benjamin Runge, Christian T. Kooops, Benjamin M. Ocko, Moshe Deutsch, Oliver H. Seeck, Bridget M. Murphy, and Olaf M. Magnussen
- [U3] *SXNS13: Surface X-ray and Neutron Scattering Conference in Hamburg* in Synchrotron Radiation News Vol. 28 , Iss. 1, 2015  
Bridget Murphy and Andreas Stierle

### Eingeladen Vorträge:

- [E1] In situ X-ray Diffraction Studies of Crystal Growth at Liquid-Liquid Interfaces/ O.M Magnussen/ 13th International Conference on Electrified Interfaces/ Chateau Liblice, Tschechien/ 30. Juni – 5. August 2013
- [E2] Scanning Diffraction Imaging in Biology/ B.M. Murphy/ Hercules Specialised Course on Synchrotron X-ray imaging for Biology, HSC15/ ESRF, France /14 September 2013
- [E3] Spannende Flüssigkeiten: Nass oder trocken/ B.M. Murphy/ Saturday morning physics/ Christian-Albrechts-Universität zu Kiel /23 November 2013
- [E4] Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: SR Schwerpunkt/ B. Murphy /Schleswig-Holstein Round Table for Synchrotron Users/ Ministerium für Bildung und Wissenschaft, Kiel/ December 2013
- [E5] Surface x-ray scattering studies of electrochemical growth at solid-liquid and liquid-liquid interfaces/ O.M Magnussen/ 15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niagara Falls, Kanada/ 27. – 30. April 2014
- [E6] Operando structural studies of condensed matter interfaces/ O.M Magnussen/ Physics Department, University of California San Diego, USA/ 24. Juni 2014
- [E7] In operando studies of atomic-scale processes in electrodeposition/ O.M Magnussen/ Keynote lecture/ Electrochemistry 2014, Mainz / 22. – 24. September 2014
- [E8] In situ X-ray Studies of Electrodeposition at Liquid-Liquid Interfaces/ B.M. Murphy/ Plenary talk/ DESY Photon Science users' meeting/ DESY, Hamburg / 25 January 2014
- [E9] In situ X-ray Studies of Electrodeposition at Liquid-Liquid Interfaces/ B.M. Murphy/ Advanced Photon Source user meeting/ APS Chiago USA/ 14 May 2014
- [E10] Liquid Interfaces: LISA at P08/ B.M. Murphy/ P08 review/ DESY Hamburg/ 28 May 2014
- [E11] In situ X-ray Studies of Electrodeposition at Liquid-Liquid Interfaces/ B.M. Murphy/ Electrodeposition Gordon Conference/ Main USA/ July 27 - August 1, 2014
- [E12] Modern X-ray scattering methods in surface physics/ B.M. Murphy/ Guest Professor/ Cracow University of Technology/ Cracow Poland/ 25 - 31 May 2014
- [E13] Ultrafast collapse and recondensation of collective charge ordering in chromium/ O.M Magnussen/ Selendorf Seminar, Selendorf/ 30. September - 2. Oktober 2015
- [E14] From Liquid to Solids, Growth and Dynamics: A tale of two interfaces / B.M. Murphy/ Colloquium / Karlsruhe Institute of Technology/ 7 December 2015
- [E15] Understanding stress in Magnetostrictive materials/ B.M. Murphy/ at the users meeting of the UK material science beamline (XMaS)/ Liverpool/2-3 June 2015.

- [E16] X-ray studies of strain behaviour in magnetoelectric composites/ B.M. Murphy/ Multiscale phenomena in molecular matter conference/ Krakow Poland/6-10 July 2015
- [E17] Prioritäten des KFS für die nächsten 10 Jahre/ B.M. Murphy/ Fachprogramm zur Naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung / BMBF Bonn/27 August 2015
- [E18] In situ X-ray studies of Adlayer-Induced Crystal Nucleation at the Liquid-Liquid Interface/B.M.Murphy Otswald Colloquium/ MPI Potsdam/ September 28 and 29, 2015
- [E19] Tuning electrochemical interface processes for the tailored processing of materials/ O.M Magnussen/ Frontier Research Institutes for Materials Science Symposium/ Nagoya, Japan/ 1.-2. März 2016
- [E20] Operando synchrotron X-ray scattering studies of solid-liquid and liquid-liquid interfaces/ O.M Magnussen/ National Institute for Materials Science/ Tsukuba, Japan /16. März 2016
- [E21] Operando synchrotron X-ray scattering studies of electrochemical interfaces/ O.M Magnussen/ Workshop Elementary Reaction Steps in Electrocatalysis: Theory meets Experiment/ Reimsburg / 1.-4. Mai 2016
- [E22] Operando studies of electrodeposition processes by novel synchrotron X-ray scattering techniques/ O.M Magnussen/ 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry/ Den Haag, Niederlande / 21.-26. August 2016
- [E23] Investigating the Atomic Scale Structure of Liquid Metal - Electrolyte Interface with X-rays/ 4th Ertl Symposium on Chemical Processes on Solid Surfaces: "Water at Interfaces"/ FHI MPI, Berlin/ 11-13 October 2016
- [E24] When (Two) Surfaces Meet/ Colloquium/ Kiel/ 18. Oktober 2016
- [E25] Liquid Interfaces:LISA at P08/ B.M Murphy/ Hard X-ray diffraction workshop DESY Photon Science users' meeting/ DESY, Hamburg /28 January 2016

#### Konferenzbeiträge.

- [C1] Temperature- and Potential-Dependent Structure of the Mercury-Electrolyte Interface/ B. M. Murphy/ Surface X-ray and neutron scattering conference/ Stony Brook USA/ June 2016
- [C2] Utilization of curved Edges for XRR Measurements on liquid Samples/ S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, S. B. Hrkac, O. H. Seeck, T. Dane, M. Burghammer, O. M. Magnussen, B. M. Murphy / 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering - Poster Award Talk / Stony Brook University, USA / 13.07.2016
- [C3] Time-resolved investigation of potential-induced crystal nucleation at the mercury-electrolyte interface/ S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen/ Sehlendorf Seminar/ Sehlendorf/ 30 September-2 October 2015

#### Posters

- [PO1] In situ Studies of Adlayer-induced Crystal Nucleation at the Liquid-Liquid Interface, B. M. Murphy, A. Elsen, B. Runge, S. Festersen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck and O. M. Magnussen, X-ray Gordon conference, Stonehill College Easton USA, 4-9 August 2013
- [PO2] The Optical Pump - X-ray Probe option at the LISA Liquid Surface Diffractometer, B. M. Murphy, M. Greve, O. M. Magnussen, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten, Bonn, 21-23 September 2014
- [PO3] X-Ray scattering investigation of the Hg-electrolyte interface, B. Runge, S. Festersen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck, O. M. Magnussen and B. M. Murphy, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten, Bonn, 21.-23. September 2014
- [PO4] HUM Noncapillary Spatial Fluctuations on the Hg-Electrolyte Interface, Benjamin Runge<sup>1</sup>, S. Festersen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck, O. M. Magnussen, B. M. Murphy, DESY Photon Science Users' Meeting 2014, Hamburg, Germany, 31st Jan. 2014
- [PO5] X-ray studies of photosensitive Langmuir Films, Chen Shen, Beate Klösgen, Jonas Varias, Benjamin Runge, Olaf Magnussen, Bridget Murphy, DESY Photon Science Users' Meeting 2014, Hamburg, Germany, 31st Jan. 2014
- [PO6] Potential induced nucleation and growth of PbFBr crystals at the mercury-electrolyte interface, S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, Surface X-ray and Neutron Scattering conference, Hamburg, 07-11. July 2014

- [PO7] X-Ray scattering investigation of the Hg-electrolyte interface, B. Runge, S. Festersen, M. Deutsch, Benjamin M. Ocko, O. H. Seeck, O. M. Magnussen and B. M. Murphy, Surface X-ray and Neutron Scattering conference, Hamburg, 07-11. July 2014
- [PO8] SNI Investigation of the Hg-electrolyte interface with X-Ray scattering B. Runge, S. Festersen, M. Deutsch, B. M. Ocko, O. H. Seeck, O. M. Magnussen and B. M. Murphy, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten 2014, Bonn, 21.-23. September 2014
- [PO9] Watching crystals grow at the mercury-electrolyte interface: current and future time-resolved in-situ studies at LISA, P08, S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, DESY User's meeting, Hamburg, 2015
- [PO10] Potential induced nucleation of PbFBr crystals at the mercury-electrolyte interface, S. Festersen, A. Elsen, B. Runge, C. T. Koops, O. H. Seeck, B. M. Ocko, M. Deutsch, B. M. Murphy, O. M. Magnussen, 13th International Fischer Symposium, Lübeck, 7- 11 June 2015
- [PO11] Controlled modulation of lipid bilayer state by a photosensitive membrane effector, Chen Shen, Lars Jørgensen, Dordaneh Zargarani, Benjamin Runge, Bridget Murphy, Olaf Magnussen, Beate Klösgen, 59th Annual Meeting of Biophysical Society, Baltimore, USA, 7th - 11th, Feb. 2015
- [PO12] Modulation of lipid membranes upon light triggering by using photosensitive cholesterol derivatives, Chen Shen, Lars Jørgensen, Dordaneh Zargarani, Benjamin Runge, Judith Peters, Rainer Herges, Bridget Murphy, Olaf Magnussen, Jörg Pieper, Beate Klösgen, The Danish Chemical Society Annual Meeting 2015, Odense, Denmark, 11th Jun. 2015
- [PO13] Ultrafast Plasmonic Devices Characterized in Time and space, Christoph Lemke, Symposium on Ultrafast Laser and Detection, Beijing, China, 30.03.2016
- [PO14] First Successful Measurements of X-ray Reflectivity Curves by Utilization of Droplet Edges, S. Festersen, B. Runge, C.T. Koops, S.B. Hrkac, O.H. Seeck, T. Dane, M. Burghammer, O.M. Magnussen, B.M. Murphy, DESY User's meeting, Hamburg, DESY, Hamburg, 29 January 2016
- [PO15] First Optical Pump –X-Ray Probe Measurements at the LISA Liquid Surface Diffractometer, J. Varias, C. Lemke, S. Festersen, C. Koops, P. Jordt, U. Rütt, M. Greve, B. M. Murphy and O. M. Magnussen, DESY User's meeting, Hamburg, DESY, Hamburg, 29 January 2016
- [PO16] The Optical Pump – X-Ray Probe Option of the LISA Liquid Surface Diffractometer, Christoph Lemke, Jonas Varias, Sven Festersen, Christian Koops, Philipp Jordt, Uta Rütt, Matthias Greve, Olaf M. Magnussen and Bridget M. Murphy, Gordon Research Conference: Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Barga, Italy, 14 February 2016
- [PO17] Alkyl chain length dependence of the interfacial structure of ionic liquids: From Coulomb to van der Waals domination, J. Haddad, S. Festersen, D. Pontoni, B.M. Murphy, H-G. Steinrück, B. Runge, O.M. Magnussen, A. Checco, B.M. Ocko, M. Deutsch, 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Stony Brook University, USA, 12-14 July 2016
- [PO18] Order and Melting in Self-Assembled Alkanol Monolayers on Amorphous SiO<sub>2</sub>, J. Haddad, H-G. Steinrück, H. Hlaing, S. Kewalramani, D. Pontoni, H. Reichert, B.M. Murphy, S. Festersen, B. Runge, O.M. Magnussen, A. Magerl, M. Deutsch, and B.M. Ocko, 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Stony Brook University, USA, 12-14 July 2016
- [PO19] Utilization of curved Edges for XRR Measurements on liquid Samples, S. Festersen, B. Runge, C. T. Koops, S. B. Hrkac, O. H. Seeck, T. Dane, M. Burghammer, O. M. Magnussen, B. M. Murphy, 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Stony Brook University, USA, 10-14 July 2016
- [PO20] X-ray pump - optical probe capability at LISA Liquid Surface Diffractometer, C. Lemke, J. Varias, U. Rütt, M. Greve, O. M. Magnussen and B. M. Murphy, 14th International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering, Stony Brook University, USA, 10-14 July 2016

### Abschlussarbeiten (Bachelor, Master, Diplom, Staatsexamen, Promotion, Habilitation)

#### PhD:

- [T1] Benjamin Runge, X-ray Scattering Investigations of the Potential and Temperature dependent Structure of the Mercury-Electrolyte Interface Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015

[T2] Christian Koops, *Untersuchung von feldinduzierten Verspannungen in magnetoelektrischen Kompositmaterialien mit Röntgenstreuungsmethoden*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015

#### **MSc:**

[T3] Jonas Warias, *Aufbau und Test der Optical Pump – X-Ray Probe Option des „Liquid Interface Scattering Apparatus“ an PETRA III*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015

[T4] Philipp Jordt, *In situ Untersuchung der mechanischen Kopplung von piezoelektrischen, magnetostruktiven Grenzflächen mittels Röntgenstreuung* Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2015

[T5] Björn Haushahn, *Schaltbare Glykolipide in einer Membran aus Phospholipiden* Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2016

#### **BSc:**

[T6] Tim Wiegmann, *Bestimmung der Oberflächenform von Quecksilbertropfen für Röntgenstreuexperimente* Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, July 2013

[T7] Anna Beneke *Röntgenbeugungsuntersuchungen an Lipid-Langmuirschichten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2014.

[T8] Brian Bjarke Jensen, *Biophysical Studies on Photosensitized POPC-membranes* University of south Denmark 2016

#### **Literaturverzeichnis**

- [1] O.M.Magnussen, B.M.Ocko, M.J.Regan, K.Penanen, P.S.Pershan, M.Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4444 (1995).
- [2] M.J.Regan, E.H.Kawamoto, S.Lee, P.S.Pershan, N.Maskil, M.Deutsch, O.M.Magnussen, B.M.Ocko, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2498 (1995).
- [3] A.Elsen, B.M.Murphy, B.M.Ocko, L.Taman, M.Deutsch, I.Kuzmenko, O.M.Magnussen, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 105501-1 (2010).
- [4] M.J.Regan, P.S.Pershan, O.M.Magnussen, B.M.Ocko, M.Deutsch, L.E.Berman, *Phys. Rev. B* **55**, 15874 (1997). [5] O.G.Shpyrko, R.Streitel, V.S.K.Balagurusamy, A.Y.Grigoriev, M.Deutsch, B.M.Ocko, M.Meron, B.Lin, *et al*, *Science* **313**, 77 (2006).
- [6] X.Z.Wu, B.M.Ocko, E.B.Sirota, S.K.Sinha, M.Deutsch, B.H.Cao, M.W.Kim, *Science* **261**, 1018 (1993).
- [7] M.Deutsch, X.Z.Wu, E.B.Sirota, S.K.Sinha, B.M.Ocko, O.M.Magnussen, *Europhys. Lett.* **30**, 283 (1995).
- [8] K.B.Eisenthal, *Chem. Rev.* **96**, 1343 (1996).
- [9] I.Benjamin, *Chem. Rev.* **106**, 1212 (2006).
- [10] K.R.Siefermann, B.Abel, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **50**, 5264 (2011).