

Heterogenität der Luft/Wasser-Grenzfläche gezeigt durch 2D-HD-SFE-Spektroskopie**

Cho-Shuen Hsieh, Masanari Okuno, Johannes Hunger, Ellen H. G. Backus, Yuki Nagata und Mischa Bonn*

Abstract: Wassermoleküle wechselwirken stark miteinander durch Wasserstoffbrücken. Diese effiziente intermolekulare Kopplung verursacht eine starke Delokalisierung der Molekülschwingungen im Inneren des Wassers. Wir untersuchen die intermolekulare Kopplung der Schwingungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche und beobachten, dass die intermolekulare Kopplung 1) signifikant reduziert ist und 2) für verschiedene Wassermoleküle an der Grenzfläche stark variiert – während im Inneren des Wassers die Kopplung homogen ist. Für stark Wasserstoffbrücken-gebundene O-H-Gruppen ist die Kopplung etwa zweimal geringer als im Inneren des Wassers, aufgrund der geringeren Dichte in der grenzflächennahen Region. Für schwach Wasserstoffbrücken-gebundene O-H-Gruppen, die bei 3500 cm^{-1} absorbieren, ist diese Kopplung um einen weiteren Faktor ≈ 2 reduziert. Diese O-H-Gruppen werden den äußersten, jedoch Wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermolekülen zugeordnet, deren andere O-H-Gruppe zur Gasphase zeigt. Trotz der geringen strukturellen Einschränkungen durch die umgebenden Wasserstoffbrücken auf diese Wassermoleküle ist – bemerkenswerterweise – deren Strukturrelaxation langsam und die intermolekulare Kopplung schwach.

Wasser bildet eine einzigartige Umgebung für chemische Reaktionen. Aufgrund der stark lokalisierten Ladungsverteilung seiner atomaren Bausteine kann Wasser starke Was-

serstoffbrücken (H-Brücken) mit Reaktionspartnern und Reaktionsprodukten bilden. Trotzdem kann sich die Struktur ultraschnell anpassen, um kurzlebige Übergangszustände oder Zwischenprodukte zu stabilisieren. Ferner hat Wasser die einzigartige Eigenschaft, Energie, die in exothermen Reaktionen frei wird, schnell abzuführen und somit die Reaktion irreversibel zu machen. Ein wesentlicher Schritt ist dabei die Umverteilung eines Schwingungsquants, z. B. der O-H-Streckschwingung, welche im Inneren des Wassers („Volumenwasser“) in etwa 200 fs stattfindet.^[1] Diese ultraschnelle Zeitskala ist eine Folge der Delokalisation der Schwingungsenergie über mehrere Wassermoleküle.^[2] Diese ausgeprägte Delokalisation und die schnelle Dissipation von Energie wurde in Volumenwasser mit zweidimensionaler Infrarotspektroskopie (2D-IR) untersucht.^[3–5] Bei diesen Experimenten wird eine Teilmenge von O-H-Gruppen bei einer bestimmten Schwingungsfrequenz angeregt. Anschließend wird die Änderung der Schwingungsfrequenz („spektrale Diffusion“) als Funktion der Zeit verfolgt. Die spektrale Diffusion der O-H-Streckschwingung in reinem Wasser geschieht in 50–180 fs,^[4,5] und es wurde beobachtet, dass diese Zeitskala innerhalb der ganzen Bandbreite der O-H-Streckschwingung gleich ist. Die spektrale Diffusion von isolierten O-H-Gruppen (HOD in D₂O) dauert dagegen 0.5–1 ps,^[3,6] was zeigt, dass die Strukturrelaxation des dreidimensionalen Wassernetzwerks viel langsamer ist. Daher wurde die schnelle spektrale Diffusion in reinem H₂O der ausgeprägten Delokalisation der O-H-Streckschwingung zugeschrieben, welche zu stark gekoppelten intermolekularen Schwingungen führt.^[4] Die daraus resultierende Modulation der O-H-Frequenz durch niederfrequente Schwingungen (z. B. Librationschwingungen)^[5] und beinahe-resonanter Energietransfer zu benachbarten O-H-Gruppen^[2] verändert die Schwingungsfrequenz sehr schnell.^[7]

Aufgrund der Vielzahl von Reaktionen, die an wässrigen Oberflächen stattfinden (Atmosphärenchemie oder Katalyse an wässrigen Grenzflächen^[8]), sind der Energietransfer und die Energiedissipation von fundamentalem Interesse. An der Luft/H₂O-Grenzfläche ist das H-Brücken-Netzwerk unterbrochen, und man erwartet, dass die O-H-Streckschwingung nur bedingt delokalisiert ist. Weil die spektrale Diffusion Einblicke in die Kopplung gewährt, ist diese an der Grenzfläche von besonderem Interesse.

Um die spektrale Diffusion an der Luft/H₂O-Grenzfläche zu bestimmen, benutzen wir oberflächenspezifische zweidimensionale Summenfrequenzerzeugung mit heterodyner Detektion (2D-HD-SFE).^[9] Diese Methode basiert auf der Erzeugung eines Feldes mit der Summenfrequenz aus einem einfallenden breitbandigen IR-Puls und einem sichtbaren

[*] Dr. C.-S. Hsieh,^[†] Dr. M. Okuno,^[†] Dr. J. Hunger, Dr. E. H. G. Backus, Dr. Y. Nagata, Prof. M. Bonn
Molekulare Spektroskopie
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: bonn@mpip-mainz.mpg.de

Dr. C.-S. Hsieh^[†]
FOM Institute AMOLF
Science Park 104, 1098 XG Amsterdam (Niederlande)
und

Physical Chemistry Department, Sciences II, University of Geneva
30, Quai Ernest Ansermet, 1211 Geneva (Schweiz)

Dr. M. Okuno^[†]
Division of Chemistry, Graduate School of Pure and Applied
Sciences, University of Tsukuba
Tennodai, Tsukuba, 305-8571 (Japan)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] 2D-HD-SFE: Zweidimensionale Summenfrequenzerzeugung mit heterodyner Detektion. Diese Studie ist Teil des Forschungsprogramms der „Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)“, die von der „Nederlandse organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO)“ finanziell unterstützt wird.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402566> zu finden.

schmalbandigen Puls an der Grenzfläche. Die nichtlineare optische Suszeptibilität zweiter Ordnung, $\chi^{(2)}(\omega)$, bestimmt die Effizienz dieses Prozesses. Entspricht die Frequenz des einfallenden IR-Lichts der Frequenz der OH-Streckschwingung, so wird $\chi^{(2)}(\omega)$ sehr groß, und die Intensität des SFE-Signals wird erhöht. Auf diese Weise liefert die SFE das Schwingungsspektrum der äußersten 1–2 Monolagen Wasser an der Grenzfläche.^[10] Hier mischen wir das SFE-Signal mit einem lokalen Oszillator, welcher in einem SFE-Prozess an einem Goldspiegel erzeugt wird. Dadurch können wir die Phase des SFE-Signals und somit den Real- und Imaginärteil von $\chi^{(2)}(\omega)$ bestimmen (für Details siehe die Hintergrundinformationen).^[11] Der Imaginärteil, $\text{Im}[\chi^{(2)}]$, ist von besonderem Interesse, da dieser dem Infrarotabsorptionsspektrum an der Oberfläche entspricht.

Infrarotanregungspulse, deren Frequenz durchstimmbare ist ($3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) und die eine Halbwertsbreite von ca. 100 cm^{-1} haben, wurden zur Anregung bestimmter Wassermoleküle benutzt. Die Dynamik der angeregten Zustände wird mithilfe eines SFE-Prozesses verfolgt, und die Änderungen von $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ als Funktion der Anregungsfrequenz ergeben die 2D-HD-SFE-Spektren. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Alle 2D-HD-SFE-Spektren

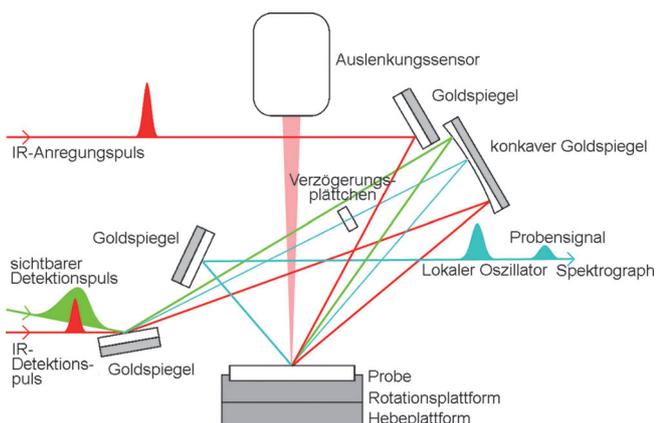


Abbildung 1. Prinzip des 2D-HD-SFE-Experiments.

wurden unter p/ssp-Polarisationsbedingungen (IR-Anregung/SFE, sichtbare Detektion, IR-Detektion) gemessen.

In Übereinstimmung mit vorherigen Berichten^[11,12] besteht das statische $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum an der Luft/ H_2O -Grenzfläche (Abbildung 2a) aus einer breiten negativen Bande oberhalb von 3200 cm^{-1} und einer kleinen positiven Bande unterhalb von 3200 cm^{-1} . Die negative Bande zeigt, dass die O-H-Gruppen im Bereich $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ im Mittel mit dem H-Atom zur Flüssigphase zeigen.^[11,13,14] Das positive Vorzeichen unterhalb von 3100 cm^{-1} rührt vermutlich von einer anisotropen Komponente in der Polarisierbarkeit^[10] oder von Mehrkörper-Wechselwirkungen her.^[13]

In den Abbildungen 2b–f ist die Änderung der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}(\omega_{\text{pump}}, t, \omega_{\text{probe}})] = \text{Im}[\chi^{(2)}_{\text{pump-on}}(\omega_{\text{pump}}, t, \omega_{\text{probe}})] - \text{Im}[\chi^{(2)}_{\text{pump-off}}(\omega_{\text{probe}})]$ an der Luft/ H_2O -Grenzfläche nach Anregung mit verschiedenen Frequenzen

(ω_{pump}) nach verschiedenen Wartezeiten t dargestellt. Bevor die beobachteten Spektren diskutiert werden, werden wir mögliche Beiträge dazu erklären. Wenn der Anregungspuls die O-H-Streckschwingung vom Grundzustand ($\nu_{\text{OH}}=0$) in den ersten angeregten Zustand ($\nu_{\text{OH}}=1$) überführt, sehen wir bei $t=0\text{ fs}$ eine Abnahme des HD-SFE-Signals bei der Frequenz des $0\rightarrow 1$ -Übergangs und eine Zunahme bei der Frequenz des $1\rightarrow 2$ -Übergangs ($\nu_{\text{OH}}=2$ ist der zweite angeregte Schwingungszustand). Aufgrund der ausgeprägten Anharmonizität^[15] liegt der $1\rightarrow 2$ -Übergang $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ unterhalb

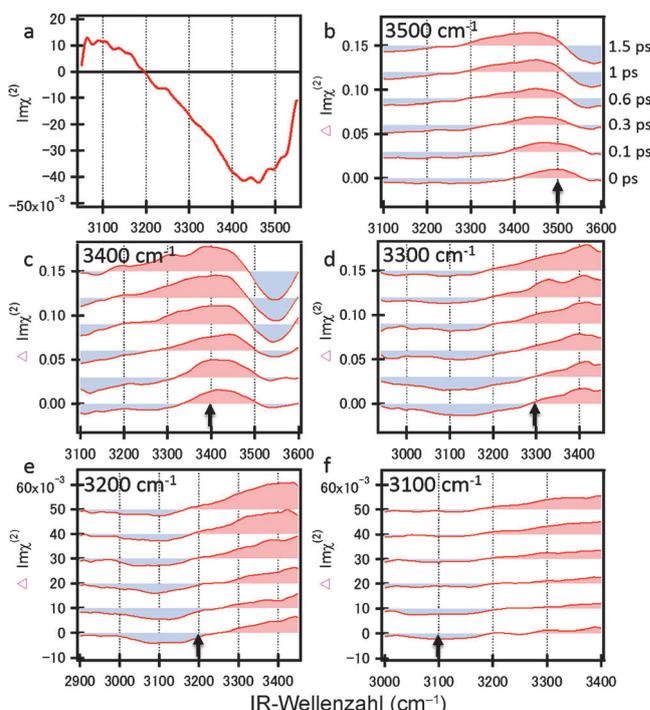


Abbildung 2. a) Statisches $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum. b)–f) Zeitaufgelöste $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektren der OH-Streckschwingung an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Die Wartezeiten nach der Anregung betragen 0, 0,1, 0,3, 0,6, 1 und 1,5 ps (von unten nach oben). Die schwarzen Pfeile zeigen die Anregungsfrequenz. Man beachte die unterschiedlichen x- und y-Achsen in den Feldern (b)–(f).

der $0\rightarrow 1$ -Übergangsfrequenz. Bei der Anregung einer positiven (negativen) Bande im $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum wird ein negatives (positives) Signal im $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum bei der $0\rightarrow 1$ -Anregungsfrequenz und ein positives (negatives) Signal bei der $1\rightarrow 2$ -Übergangsfrequenz erwartet, da das Übergangsdipolmoment des $0\rightarrow 1$ - und des $1\rightarrow 2$ -Übergangs die gleiche Ausrichtung hat. Abbildung 2b zeigt $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektren für $\omega_{\text{pump}} = 3500\text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum bei $t=0\text{ ps}$ zeigt das erwartete positive Signal bei 3500 cm^{-1} aufgrund der Abnahme des $0\rightarrow 1$ -Übergangs und eine negative Bande unterhalb von 3400 cm^{-1} durch den $1\rightarrow 2$ -Übergang. Schreitet die Zeit von 0 zu 1,5 ps fort, verschiebt sich die positive Bande von 3500 zu 3400 cm^{-1} und wird breiter, was bedeutet dass durch spektrale Diffusion das Frequenzgedächtnis verloren geht. Schließlich wird die absorbierte Energie auf Zustände niedriger Energie verteilt. Das Spektrum kann man sich durch einen erwärmten

Grundzustand erklären, welcher einer Blauverschiebung des ursprünglichen $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrums durch eine globale Schwächung der H-Brücken^[16] entspricht.

Innerhalb der Daten der fünf untersuchten Anregungsfrequenzen (Abbildung 2 b–f) ist die Abnahme bei 0 ps und der erwärmte Grundzustand bei 1.5 ps in $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}]$ für $\omega_{\text{pump}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ am ausgeprägtesten und für $\omega_{\text{pump}} = 3100 \text{ cm}^{-1}$ am kleinsten (man beachte die verschiedenen y-Achsen). Dies beruht auf der unterschiedlichen Absorption des IR-Anregungspulses bei verschiedenen Frequenzen. Analog zu den Daten für $\omega_{\text{pump}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$, zeigen die Spektren für $\omega_{\text{pump}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ und 3100 cm^{-1} eine mit dem entsprechenden Vorzeichen des statischen $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrums (Abbildung 2 a) multiplizierte Abnahme bei der Anregungsfrequenz. Man beachte dass die negative Bande unterhalb 3300 cm^{-1} in Abbildung 2 c durch den Übergang $\nu_{\text{OH}} = 1 \rightarrow 2$ entsteht, wohingegen sie in Abbildung 2 f der Abnahme des Übergangs $\nu_{\text{OH}} = 0 \rightarrow 1$ entspricht.

Im Falle von $\omega_{\text{pump}} = 3200$ und 3300 cm^{-1} (Abbildung 2 d, e) werden positive und negative Bereiche des $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrums angeregt, und deren Überlagerung führt zu einer Abweichung der Lage des Minimums von der Anregungsfrequenz. Dieses Minimum liegt bei $3100\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ bei 0 ps.

Eine wichtige Beobachtung ist, dass die Daten in Abbildung 2 bei 1.5 ps für alle ω_{pump} sehr ähnlich sind, außer für 3500 cm^{-1} , wo sich der Nulldurchgang bei 3300 cm^{-1} anstatt von 3200 cm^{-1} befindet. Offensichtlich befindet sich die Oberfläche bei 1.5 ps und $\omega_{\text{pump}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ noch nicht vollständig im thermischen Gleichgewicht.

Die Geschwindigkeit der spektralen Diffusion kann mithilfe der 2D-HD-SFE-Auftragung in Abbildung 3 bestimmt werden. Die dicke schwarze Linie in Abbildung 3 zeigt die Knotenpunkte, welche die positiven von den negativen Banden trennen. Die zeitliche Veränderung dieser Linie ergibt die Zeitkonstante der spektralen Diffusion.^[17] Mit fortschreitender Zeit nimmt die Steigung der Knotenpunktlinie ab, was einen Verlust des Frequenzgedächtnisses an die

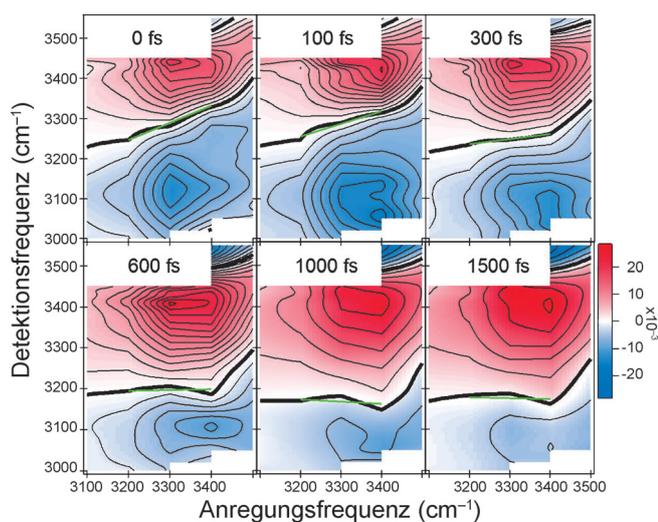


Abbildung 3. 2D-HD-SFE-Spektren an der Luft/Wasser-Grenzfläche bei unterschiedlichen Wartezeiten.

ursprüngliche Anregungsfrequenz widerspiegelt. In Abbildung 3 ist klar zu erkennen, dass die Steigung der Knotenpunktlinie oberhalb und unterhalb 3400 cm^{-1} unterschiedlich schnell abnimmt. Offensichtlich existieren mindestens zwei Untergruppen von Wassermolekülen mit unterschiedlicher spektraler Dynamik.

Man beachte, dass – im Gegensatz zu 2D-IR-Spektren – im Falle der 2D-HD-SFE-Spektren die Knotenpunkte nicht nur durch die Überlagerung der $0 \rightarrow 1$ - mit den $1 \rightarrow 2$ -Übergängen entstehen, sondern auch durch Interferenz der positiven und negativen Banden im $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum. Da aber die positive Bande bei 3400 cm^{-1} das $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum dominiert, kann man diese Interferenz bei Frequenzen oberhalb von 3200 cm^{-1} (dem Nulldurchgang im statischen Spektrum in Abbildung 2 a) vernachlässigen.

Daher kann die Interpretation der Knotenpunktlinie im Bereich $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ analog zu 2D-IR-Experimenten erfolgen. Die grünen Linien in Abbildung 3 zeigen die Ausgleichsgeraden der Knotenpunkte im Bereich $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$. Die zeitliche Änderung der erhaltenen Steigung ist in Abbildung 4 dargestellt, und fällt mit einer Zeitkon-

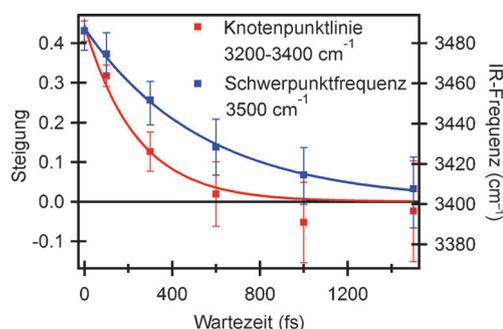


Abbildung 4. Zeitliche Änderung der Steigung der Knotenpunktlinie und der Schwerpunktfrequenz. Die durchgezogenen Linien zeigen Kurvenanpassungen mit einer Exponentialfunktion.

stante von $240 \pm 80 \text{ fs}$ ab.^[18] Damit ist die spektrale Diffusion an der Luft/ H_2O -Grenzfläche mindestens 1.4-mal langsamer als in reinem Volumenwasser ($50\text{--}180 \text{ fs}$).^[4,5] Die $50\text{--}180 \text{ fs}$ -Zeitskala in Volumenwasser kann nicht durch Strukturrelaxation erklärt werden, sondern findet ihren Ursprung in der Delokalisation der OH-Streckschwingung, welche zu anharmonischer Kopplung zu Librationsmoden führt,^[4] und entsteht durch beinahe-resonante Energieübertragung zu benachbarten O-H-Gruppen.^[2,19] Da die Schwingungsfrequenz (und damit die Stärke der H-Brücken) der Oszillatoren bei $3200\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$ an der Oberfläche und im Wasser ähnlich sind, kann man auch die Librationschwingungen bei ähnlichen Frequenzen erwarten. Aufgrund dessen sollten auch die Zeitskalen der spektralen Diffusion durch unharmonische Kopplung ähnlich sein. Allerdings ist die Zustandsdichte an der Grenzfläche reduziert, was die intermolekulare Kopplung weniger wirkungsvoll macht. Die reduzierte Dichte von Wasser an der Oberfläche reduziert auch die Zahl der Akzeptordipole für beinahe-resonanten Energietransfer. Somit führt die um einen Faktor ≈ 2 geringere Wasserdichte (die Zahl der Moleküle in der Gasphase ist vernachlässigbar) zu

geringerer beinahe-resonanter und nicht-resonanter Kopplung und verringert auch das Ausmaß der Delokalisation der O-H-Streckschwingung. Zusammen führt dies zu ca. 1.4fach langsamerer spektraler Dynamik, im Einklang mit Beobachtungen an der Luft/D₂O-Grenzfläche.^[20]

Unsere Ergebnisse zeigen, dass Wassermoleküle, die im Bereich 3200–3400 cm⁻¹ absorbieren, eher homogene spektrale Dynamik ohne ausgeprägte Frequenzabhängigkeit, vergleichbar mit Volumenwasser,^[4,5] aufzeigen. Dagegen besitzt die Untergruppe der Wassermoleküle bei 3500 cm⁻¹ eine signifikant langsamere Dynamik. In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass die positive Bande bei 3500 cm⁻¹ viel langsamer diffundiert als die Banden bei 3200–3400 cm⁻¹.

Da beide Populationen spektral überlappen und das Wärmesignal mit zunehmender Zeit ansteigt, lässt die Steigung der Knotenpunktlinie bei 3500 cm⁻¹ keine quantitative Auswertung der spektralen Diffusion zu. Um quantitative Informationen über die spektrale Diffusion der schwach H-Brücken-gebundenen Wassermoleküle zu erhalten, betrachten wir den Schwerpunkt der positiven Bande in $\Delta\text{Im}[\chi^{(2)}]$ bei der Anregungsfrequenz 3500 cm⁻¹ (Abbildung 2b).^[21] Wie in Abbildung 4 dargestellt, fällt der Schwerpunkt, welcher auch ein Maß für spektrale Diffusion ist, signifikant langsamer ab (540 ± 40 fs) als die Steigung der Knotenpunktlinie. Die langsamere Zeitskala der spektralen Diffusion an der Wasser/Luft-Grenzfläche für H-Brücken-gebundenes Wasser deutet auf eine starke Reduktion der Kopplung der O-H-Population bei 3500 cm⁻¹ mit den restlichen Wassermolekülen hin. Im Umkehrschluss zeigt dies direkt, dass die spektrale Dynamik von Wasser an der Wasser/Luft-Grenzfläche heterogen ist, im Gegensatz zu der Dynamik von Volumenwasser. Des Weiteren wird dadurch bestätigt, dass die 3500 cm⁻¹-Streckschwingung von Wassermolekülen mit einer anderen Struktur als die restlichen, niederfrequenteren OH-Gruppen herrührt. Die 3500 cm⁻¹ O-H-Gruppen wurden den Wassermolekülen zugeordnet, deren andere O-H-Gruppe die freie O-H-Gruppe ist.^[13,22] Anscheinend sind diese 3500 cm⁻¹ O-H-Gruppen eher isoliert. Die spektrale Diffusion ist viel langsamer als die charakteristische Periode einer Librationschwingung,^[4] was darauf hindeutet, dass der Mechanismus für den Verlust des Gedächtnisses an die Anregungsfrequenz sich stark von Volumenwasser unterscheidet. Vielmehr ähnelt die 540 fs-Zeitskala (Abbildung 4) erstaunlicherweise der Zeitskala der Strukturrelaxation der O-H-Streckschwingung in Volumenwasser von 0.5–1 ps.^[3,6] Dies deutet an, dass diese Schwingungen eher lokale Schwingungen darstellen, ähnlich der H-OD-Schwingung in D₂O. Die langsame Dynamik der 3500 cm⁻¹ O-H-Gruppen überrascht umso mehr, da diese Wassermoleküle, die aus der Grenzfläche ragen, weniger H-Brücken bilden als Wassermoleküle in Volumenwasser. Aufgrund dessen würde man erwarten, dass das H-Brückennetzwerk diesen Wassermolekülen wenige strukturelle Einschränkungen aufzwingt. Unsere Ergebnisse zeigen aber, dass der Verlust des Frequenzgedächtnisses mit substantieller Umstrukturierung des H-Brückennetzwerkes einhergeht,^[23] in Übereinstimmung mit jüngsten theoretischen Vorhersagen.^[24]

Zusammenfassend haben wir die intermolekulare Kopplung der Wasserschwingungen an der Wasser/Luft-Grenzflä-

che mithilfe von 2D-HD-SFE untersucht. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Wasser/Luft-Grenzfläche, im Unterschied zu Volumenwasser, ziemlich inhomogen ist. Stark H-Brücken-gebundene Wassermoleküle an der Grenzfläche zeigen signifikant langsamere spektrale Diffusion als im Volumenwasser. Die Zeitkonstante von 240 fs der spektralen Dynamik der stark H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen mit Absorptionsfrequenzen zwischen 3200 und 3400 cm⁻¹ stimmt mit der Zeitskala überein, die man erwarten würde, wenn intermolekulare Kopplung den Verlust des Frequenzgedächtnisses dominiert. Dies ist im Einklang mit der Reduktion der Kopplung um einen Faktor ca. 2 im Vergleich zu Volumenwasser, was darauf hinweist, dass dies durch die verringerte Wasserdichte an der Grenzfläche verursacht wird. Der Mechanismus der spektralen Diffusion stark H-Brücken-gebundener Wassermoleküle scheint deshalb vergleichbar zum Volumenwasser zu sein. Die spektrale Diffusion der OH-Gruppen bei 3500 cm⁻¹ ist mit 540 fs hingegen noch langsamer. Trotz der erheblichen strukturellen Freiräume dieser O-H-Oszillatoren sind diese nur schwach mit anderen Wassermolekülen gekoppelt und besitzen eine bemerkenswert langsame spektrale Dynamik.

Eingegangen am 18. Februar 2014

Online veröffentlicht am 24. Juni 2014

Stichwörter: Grenzflächenwasser · Schwingungsdynamik · Spektrale Diffusion · Summenfrequenzzeugung · Zweidimensionale Spektroskopie

- [1] H. J. Bakker, J. L. Skinner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.
- [2] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *402*, 507–509.
- [3] J. B. Asbury, T. Steinel, C. Stromberg, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1107–1119.
- [4] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199–202; D. Kraemer, M. L. Cowan, A. Paarmann, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 437–442.
- [5] K. Ramasesha, L. De Marco, A. Mandal, A. Tokmakoff, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 935–940.
- [6] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2622–2625; G. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J. C. Leicknam, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1068–1071; S. Woutersen, H. J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2077–2080; C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 264.
- [7] *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy* (Hrsg.: M. D. Fayer), CRC, Boca Raton **2013**.
- [8] Y. Jung, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5492–5502; D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640–647; S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3339–3343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3275–3279.
- [9] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706; P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161101.
- [10] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16299–16302.
- [11] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *64*, 129–150; N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Tian, Y. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 96102.
- [12] C.-S. Tian, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790–2791.

- [13] P. A. Pieniazek, C. J. Tainter, J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10360–10363.
- [14] N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5–7.
- [15] T. L. C. Jansen, B. M. Auer, M. Yang, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 224503.
- [16] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316.
- [17] M. Koziński, S. Garrett-Roe, P. Hamm, *Chem. Phys.* **2007**, *341*, 5–10.
- [18] Berücksichtigung der Apparatefunktion ergibt einen etwas schnelleren Abfall (≈ 200 fs). Um unsere Ergebnisse besser mit denen in Lit. [5], wo eine ähnliche Apparatefunktion nicht berücksichtigt wurde, vergleichen zu können, betrachten wir auch hier die unkorrigierten Werte.
- [19] L. Piatkowski, K. B. Eisenthal, H. J. Bakker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9033–9038.
- [20] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, M. Bonn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888–893.
- [21] Man beachte, dass unser experimenteller Frequenzbereich eine analoge Auswertung der negativen Bande in Abbildung 2b nicht zulässt.
- [22] C.-S. Hsieh, R. K. Campen, M. Okuno, E. H. G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 18780–18785.
- [23] C.-S. Hsieh, R. K. Campen, A. C. V. Verde, P. Bolhuis, H. K. Nienhuys, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 116102.
- [24] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 1992–1998.
-