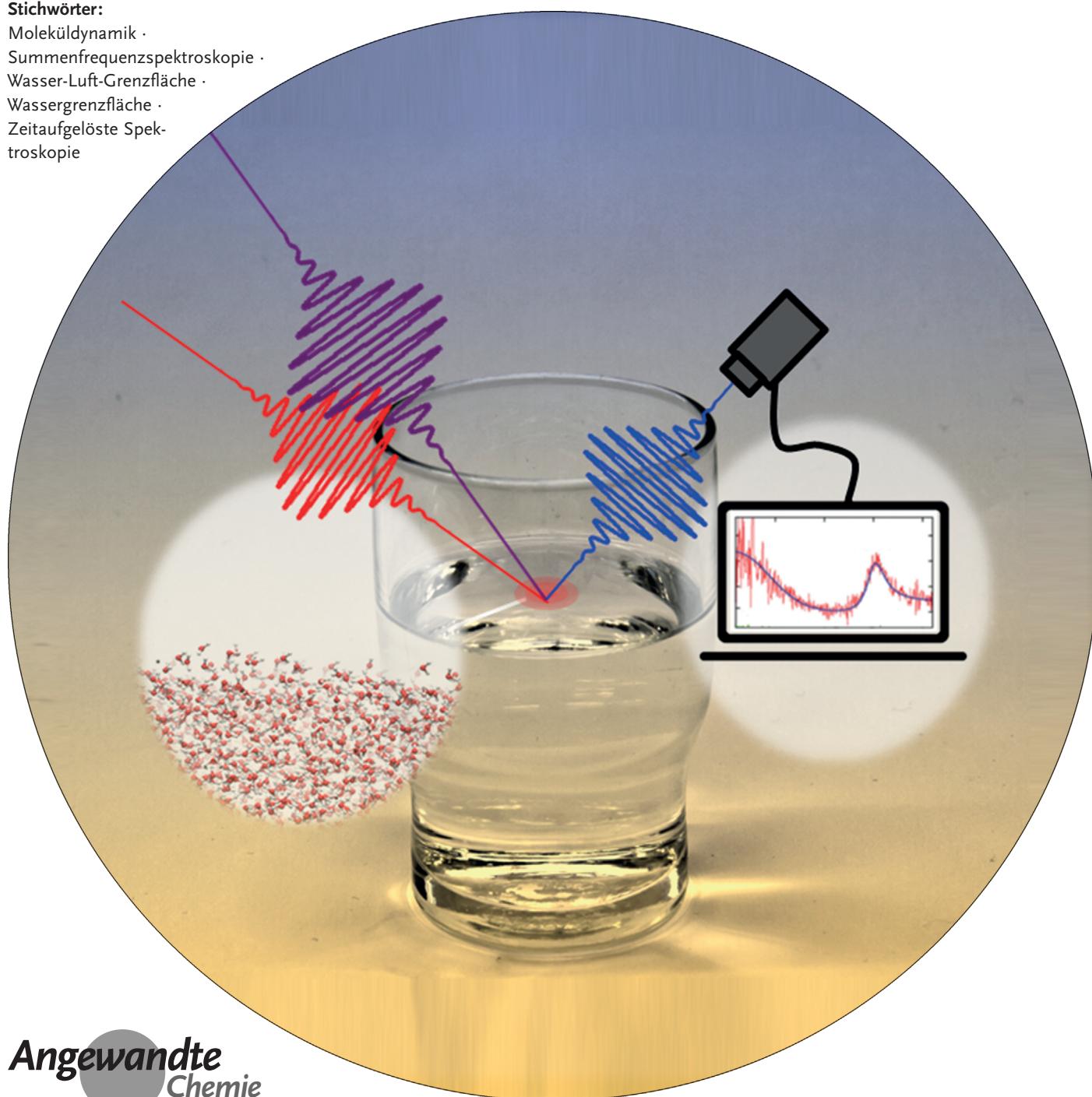


Untersuchung der Struktur und Dynamik von Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche mittels oberflächenspezifischer Schwingungsspektroskopie

Mischa Bonn,* Yuki Nagata und Ellen H. G. Backus

Stichwörter:

Moleküldynamik ·
Summenfrequenzspektroskopie ·
Wasser-Luft-Grenzfläche ·
Wassergrenzfläche ·
Zeitaufgelöste Spektroskopie



Die Grenzfläche von Wasser zu Luft bietet eine Plattform für viele wichtige biologische, chemische und physikalische Prozesse. Die Wasser-Luft-Grenzfläche ist die verbreitetste und einfachste Grenzfläche und dient als Modellsystem für Wasser an hydrophoben Oberflächen. Die Aufklärung der mikroskopischen ($< 1 \text{ nm}$) Struktur und Dynamik von Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche ist zum Verständnis der an der Wasseroberfläche auftretenden Prozesse unerlässlich. Das Netzwerk sehr starker intermolekularer Wechselwirkungen, der Wasserstoffbrücken (*H*-Brücken), ist an der Wasser-grenzfläche unterbrochen. Ebenso ist dort die Dichte von Wasser verringert. Eine zentrale Frage bezüglich Wasser an Grenzflächen ist, inwieweit Struktur und Dynamik der Wassermoleküle von Unterbrechungen des *H*-Brückennetzwerks beeinflusst werden und sich dadurch von Wasser im Volumen unterscheiden. In diesem Aufsatz werden jüngste Fortschritte in der Untersuchung von Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche mittels Laser-basierter oberflächenspezifischer Schwingsspektroskopie diskutiert.

1. Einleitung

Wasser, H_2O , besitzt eine trügerisch simple Struktur. Dennoch hat ein Ensemble von Wassermolekülen sehr individuelle Eigenschaften, welche schwer anhand seiner molekularen Struktur vorherzusagen sind. Der Grund dafür ist, dass Wasser eine sehr kollektive Flüssigkeit darstellt: Zwischen den partiell positiv geladenen Wasserstoffatomen an einem Wassermolekül und dem partiell negativ geladenen Sauerstoffatom eines anderen Wassermoleküls herrschen sehr starke elektrostatische intermolekulare Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden allgemein als Wasserstoffbrücken bezeichnet. Die Kollektivität hat ihren Ursprung in der Tatsache, dass die Anwesenheit einer Wasserstoffbrücke die Struktur und Dynamik von Wassermolekülen über die beiden direkt interagierenden Wassermoleküle hinaus beeinflusst. Nähert sich beispielsweise ein Wassermolekül der Wasserstoffbrücke zweier assoziierter Wassermoleküle, so wird das Bindungspaar über einen „trimeren“ Übergangszustand ausgetauscht, was zur Reorientierung eines Wassermoleküls führt.^[1] Ebenso beeinflusst die Stärke der *H*-Brücken zwischen den Molekülen A und B die Wechselwirkung zwischen den Molekülen B und C, was bedeutet, dass sogenannte Vielteilchen-Effekte in Wasser relevant sind.^[2,3]

Als Resultat dieser starken intermolekularen Wechselwirkungen und der erwähnten Kollektivität unterscheidet sich Wasser stärker von Flüssigkeiten mit ähnlichem Molekulargewicht hinsichtlich seiner Eigenschaften. Zum Beispiel hat Volumenwasser eine sehr hohe Wärmekapazität, ein sehr komplexes Phasendiagramm und eine sehr große Dielektrizitätskonstante. Die physikalischen Eigenschaften von Wasser an Grenzflächen unterscheiden sich signifikant von den Eigenschaften des Wassers im Volumen.^[1,6,7] So ist beispielsweise die Dielektrizitätskonstante von Grenzflächenwasser zehnmal niedriger als im Volumen, die Oberflächen-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5653
2. Methode: grenzflächenspezifische SFG-Spektroskopie	5654
3. Die Struktur von Grenzflächenwasser	5655
4. Einblicke in die Struktur von Oberflächenwasser durch zeitaufgelöste Messungen	5658
5. Die Dynamik von Grenzflächenwasser	5660
6. MD-Simulationen als ergänzende Methode zum Verständnis der Struktur und Dynamik von Wasser an der Grenzfläche	5664
7. Ausblick	5664

spannung der Wasser-Luft-Grenzfläche ist (im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten) extrem hoch und das Phasendiagramm von Wasser an Grenzflächen unterscheidet sich signifikant von dem im Volumen.^[4,5] Zusätzlich zum grundlegenden Interesse an den genannten Eigenschaften zeigt sich, dass das Verständnis dieser Merkmale entscheidend ist für wichtige Felder wie beispielsweise Elektrochemie, Oberflächenchemie atmosphärischer Aerosole, Chemie der Minerallien/Wasser-Grenzfläche, Biophysik von Membranen sowie makroskopische Phänomene wie die Bewegung von Insekten über die Wasseroberfläche (z.B. Wasserläufer), oder die Entstehung von Rissen auf Bürgersteigen an Tagen mit Temperaturen unter dem Gefrierpunkt.^[6–8]

Trotz seiner Bedeutung ist das Verhalten von Wasser an Grenzflächen weitaus weniger verstanden als dies für Volumenwasser der Fall ist. Im ersten Teil dieses Aufsatzes wird darauf eingegangen, wie mittels Summenfrequenzspektroskopie (sum frequency generation (SFG) spectroscopy), einer oberflächenspezifischen Messmethode, Einblicke in die Struktur von Wasser an Grenzflächen gewonnen wurden. Diesem Teil folgen zeitaufgelöste SFG-Experimente, welche zur Untersuchung sowohl der statischen Struktur, als auch der Bewegung und der strukturellen Dynamik der Moleküle in Echtzeit verwendet wurden. Anschließend wird gezeigt, wie zeitaufgelöste Experimente Details über den Energiefluss im

[*] M. Bonn, Y. Nagata, E. H. G. Backus
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Abteilung für Molekulare Spektroskopie
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: bonn@mpip-mainz.mpg.de

System liefern. Den Abschluss bildet ein Ausblick. Da die Forschungsprojekte von Wasser an Grenzflächen sehr vielfältig sind, kann dieser Aufsatz keine vollständige Abhandlung liefern. Aus diesem Grunde wird hier der Schwerpunkt auf die ebene Wasser-Luft-Grenzfläche gelegt, welche als Spezialfall von Wasser an hydrophoben Grenzflächen dient, obwohl kürzlich viele interessante Arbeiten über Wasser an hydrophoben Grenzflächen im Allgemeinen veröffentlicht wurden. Der interessierte Leser wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[9–17] Im Ausblick wird kurz auf Wasser an anderen Grenzflächen eingegangen.

2. Methode: grenzflächenspezifische SFG-Spektroskopie

Die Charakterisierung der äußersten Monolage von Wasser an Grenzflächen ist eine große Herausforderung. Sogar bei sehr dünnen Proben – z.B. 1 µm Dicke – ist die Anzahl an Molekülen in der wenige Å dünnen Grenzregion um viele Größenordnungen kleiner als im Volumen darunter. Konventionelle Methoden, welche direkte Informationen über die Struktur liefern, wie beispielsweise Röntgen- und Neutronenstreuung sowie -absorption, sind zur Untersuchung der Struktur im Volumen nützlich,^[18, 19] erfordern jedoch spezielle experimentelle Geometrien, um Informationen über die Grenzfläche zu liefern.^[20–22] Bei der Mehrheit der Geometrien wird das Signal der relativ geringen Anzahl an Wassermolekülen an der Grenzfläche von der viel größeren Anzahl an Molekülen im Volumen übertagt.

Während die direkte Aufklärung der Organisation von Wasser an Grenzflächen auf diese Weise schwierig ist, verspricht ein indirekter Ansatz Erfolg. Die Struktur von Wasser im Volumen ist stark von seinem Netzwerk aus Wasserstoffbrücken abhängig. Daher ist zu erwarten, dass durch Untersuchen der Stärke und Art der Wechselwirkungen zwischen den H-Brücken etwas über die Struktur von Wasser an Grenzflächen gelernt werden kann. Dies stellt eine Alternative zur direkten Beobachtung der relativen Positionen von Wassermolekülen dar. Die zentrale Frequenz und Signalform der O-H-Streckschwingung (in H₂O) ist bekannt dafür, empfindlich von der Stärke und der Topologie der Wasserstoffbrücken abhängig zu sein.^[23] Eine O-H···O-Brücke, deren Stärke vom intermolekularen H···O-Abstand und dem

Winkel der Orientierung des Akzeptors^[24] abhängt, schwächt die kovalente O-H-Bindung des H-Brückendonors, was zu einer Verringerung der Frequenz der O-H-Streckschwingung führt. Demzufolge kann die durch Wasserstoffbrücken induzierte Verschiebung der O-H-Streckschwingungsfrequenz mit der H-Brückenenergie in Zusammenhang gebracht werden. Konventionelle eindimensionale (1D) Infrarot(IR)-Extinktions- und Raman-Spektroskopien ermöglichen vielfältige Einblicke in die lokalen H-Bindungseigenschaften von Wasser im Volumen unter verschiedensten Bedingungen.^[25–27] Diese Techniken sind jedoch nicht oberflächenspezifisch. Um Informationen über die Struktur und das H-Brückennetzwerk von Wassermolekülen an Grenzflächen zu erhalten, muss die Schwingungsfrequenz einzigt der Moleküle an der Grenzfläche gemessen werden.

Die Gruppe von Shen und Mitarbeitern sowie mehrere weitere Forschungsgruppen zeigten, dass dies mit Summenfrequenzspektroskopie möglich ist: Ein gepulster IR- und ein gepulster sichtbarer Laserstrahl werden auf der Grenzfläche in Zeit und Raum überlappt und die resultierende Emission von Photonen mit der Summe der beiden Frequenzen gemessen (siehe Abbildung 1 a).^[28–46]

Die Symmetrie-Auswahlregeln für den SFG-Prozess geben vor, dass vom Volumenwasser keine Photonen mit der Summenfrequenz emittiert werden, da hier die mittlere Ausrichtung der Moleküle parallel zur Oberflächennormale null ist. Im Gegensatz dazu steigt die Summenfrequenzemission beim Abtasten über Schwingungsresonanzen von Wassermolekülen an der Oberfläche stark an, da hier die Symmetrie gebrochen ist.^[164] Daher kann SFG-Spektroskopie als oberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie verwendet werden, bei der die Schwingungen von Wasser als Information über seine lokale Struktur dienen. Die genaue Messtiefe von SFG ist von den Eigenschaften der Grenzfläche abhängig. Ist eine Oberfläche geladen, z.B. bei SiO₂ in Kontakt mit Wasser bei neutralem pH, so ist die Symmetrie natürlich bis in tiefere Lagen gebrochen, als dies bei ungeladenen Grenzflächen der Fall ist. Für die Wasser-Luft-Grenzfläche, welche im Fokus dieses Aufsatzes liegt, ist die Messtiefe maximal 5 Å, entsprechend 1–2 Monolagen des Wassers. Dieser Wert ergibt sich aus Molekulardynamik(MD)-Simulationen, welche zeigen, dass es in einer Tiefe größer als 5 Å keine bevorzugte Orientierung der Moleküle mehr gibt und dass sich das berechnete SFG-Spektrum nicht mehr ändert, wenn Wasser-



Yuki Nagata ist Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz und forscht über die theoretische Modellierung der oberflächenspezifischen Schwingungsspektroskopie an Wassergrenzflächen mittels Molekulardynamiksimulationen. Er promovierte an der Kyoto University, Japan, über die Simulation der 2D-Schwingungsspektren von Flüssig/fest-Oberflächensystemen. Nach einer Forschungsstelle bei der BASF Ludwigshafen und einem Postdoktorat bei Prof. Shaul Mukamel, University of California, Irvine, schloss er sich dem MPIP an. Sein Schwerpunkt sind Wassergrenzflächen und die Theorie der Schwingungsspektroskopie von Oberflächen.



Mischa Bonn ist Direktor am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz und forscht über die markierungsfreie (ultraschnelle) Schwingungsspektroskopie von biomolekularen Systemen und Wasser. Er promovierte 1996 an der Universität Eindhoven mit Forschungen am AMOLF in Amsterdam. Nach einem Postdoktorat am Fritz-Haber-Institut in Berlin und an der Columbia University in New York wurde er 1999 Assistant Professor und später Associate Professor an der Universität Leiden. 2004 wurde er Gruppenleiter am AMOLF in Amsterdam, 2011 begann er am MPIP. Seine Forschungsinteressen sind die molekulare Dynamik und der Elektronentransfer an Grenzflächen.

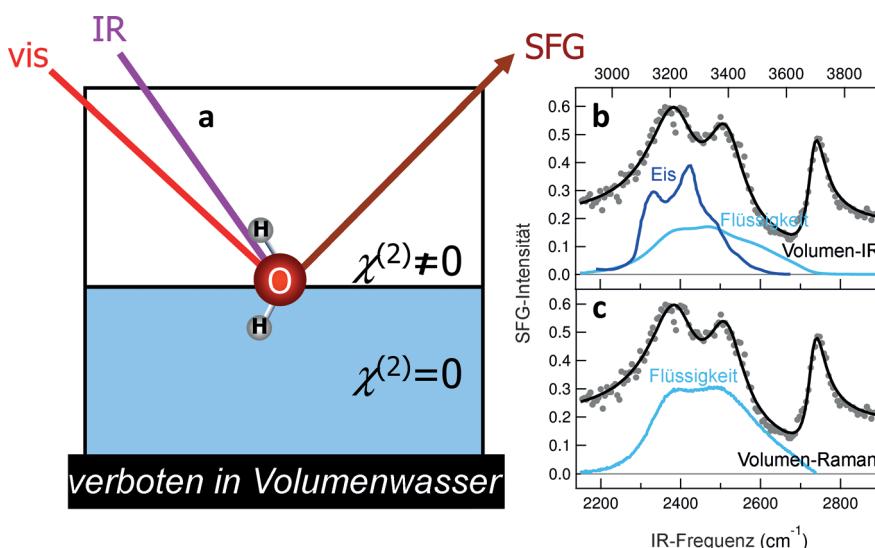


Abbildung 1. a) Prinzip eines SFG-Experiments. b) SFG-Spektrum der D₂O-Luft-Grenzfläche (graue Punkte, schwarze Linie zur Verdeutlichung) zusammen mit einem IR-Spektrum des Volumens von D₂O-Eis (dunkelblau) bei -173°C ^[47] und ein abgeschwächtes Totalreflexions-IR-Spektrum von flüssigem D₂O (hellblau). c) Depolarisiertes Raman-Spektrum von flüssigem D₂O. Das SFG-Spektrum aus Abbildung (b) ist erneut gezeigt. Die obere Achse verwendet die Frequenz der unteren Achse multipliziert mit 1.37, die der OH-Streckfrequenz entspricht.

moleküle aus Schichten tiefer als 5 Å unter der Wasser-Luft-Grenzfläche berücksichtigt werden.^[48,49]

Mit konventioneller IR-Spektroskopie konnte für normales sowie schweres Wasser beobachtet werden, dass sich beim Übergang von der gasförmigen zur kondensierten Phase die symmetrischen und antisymmetrischen Moden bei 3657 (2672) bzw. 3756 (2788) cm⁻¹, welche von den zwei O-H(O-D)-Gruppen eines einzelnen Wassermoleküls herrühren, zu dem breiten Signal bei 3350 (2450) cm⁻¹ in flüssigem Wasser und 3200 (2350) cm⁻¹ in Eis reduzieren (siehe Abbildung 1b). Verblüffenderweise scheint ein SFG-Schwingungsspektrum der Wasser-Luft-Grenzfläche, das erstmals von Shen und Mitarbeitern^[29] veröffentlicht und anschließend von vielen weiteren Gruppen in ähnlicher Weise demonstriert wurde, alle diese drei Schwingungsmoden zu beinhalten. Das Signal bei 3700 (2750) cm⁻¹ wird in der Regel Wassermolekülen mit einer freien, in die Gasphase gerichteten OH-Gruppe zugeordnet und „freie OH-Gruppe“ genannt, während die Signale bei 3200 (2350) und 3400 (2500) cm⁻¹ im Frequenzbereich der

H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen liegen. Diese beiden letzteren Signale stammen von der Mehrheit von Wassermolekülen an der Grenzfläche, die keine freie OH-Gruppe haben. In Analogie zu den IR-Absorptionspektronen von Eis und flüssigem Wasser wurden diese beiden Signale im SFG-Spektrum, über die letzten fünfzehn Jahre, als Resultat von „Eis-artigem“ und „Flüssigkeits-artigem“ Grenzflächenwasser angenommen.^[29,30,33–35,51–53] Wie weiter unten ausgeführt wird, haben neuere Veröffentlichungen gezeigt, dass es keine Hinweise für „Eis-artige“ und „Flüssigkeits-artige“ Wasserspezies an der Wasser-Luft-Grenzfläche gibt. Tatsächlich ist die Grenzfläche heterogener als das Volumenwasser, allerdings nicht wegen der Anwesenheit von starker koordinierten, „Eis-artigen“, OH-Gruppen. Vielmehr sind einige der Wassermoleküle an der Grenzfläche unterkoordiniert, was zu relativ schwachen H-Brücken in der Grenzregion führt. Im Folgenden werden experimentelle Hinweise für ein Subensemble relativ schwach H-Brücken-gebundener OH-Gruppen präsentiert, welche stark von anderen OH-Gruppen entkoppelt und charakteristisch für die Grenzfläche sind.

3. Die Struktur von Grenzflächenwasser

Obwohl es verlockend ist, im SFG-Spektrum der Wasser-Luft-Grenzfläche auftretende Signale bestimmten Typen von Wassermolekülen an der Grenzfläche zuzuordnen, ist es nicht sicher, ob dies so einfach möglich ist. So scheint die Anwesenheit von „Eis-artigem“ Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche bei Raumtemperatur dem zu widersprechen, was die Thermodynamik von Wasser vorgibt. Seit der ersten Entdeckung durch Faraday ist bekannt, dass die Eisoberfläche unterhalb des Gefrierpunktes von Volumenwasser von einer dünnen Schicht flüssigen Wassers benetzt ist.^[54] Dies würde eine „Eis-artige“ Struktur von flüssigem Wasser oberhalb des Gefrierpunktes von Volumenwasser thermodynamisch nicht existenzfähig machen. Andererseits lässt die Ähnlichkeit des SFG-Signals zur Kombination der entsprechenden IR-Spektren von Volumeneis und -wasser die Anwesenheit von „Eis-artigen“ und „Flüssigkeits-artigen“ Strukturen an der Wasser-Luft-Grenzfläche plausibel erscheinen. Wie kann dieser offensichtliche Widerspruch erklärt werden? Es ist wichtig zu berücksichtigen, dass das SFG-Signal nicht direkt mit dem IR-Spektrum verglichen werden kann. Das SFG-Intensitätsspektrum wird durch die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{abc}^{(2)}$ mit der Polarisationsrichtung abc (a : Polarisationsrichtung des SFG-Signals, b : Polarisationsrichtung des sichtbaren Lichts (Vis), c : Polarisationsrichtung des IR-Lichts) bestimmt, gemäß:



Ellen Backus ist Leiterin der Gruppe „Wasser an Grenzflächen“ in der Abteilung für Molekulare Spektroskopie am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz, unterstützt durch einen Minerva-Zuschuss der Max-Planck-Gesellschaft sowie eine ERC Startsubvention. Sie promovierte 2005 an der Universität Leiden in der Gruppe von Mischa Bonn und Aart Kleyn. Nach einem Postdoktorat an der Universität Zürich in der Gruppe von Peter Hamm wechselte sie zurück in die Niederlande in die Gruppe von Huib Bakker am AMOLF in Amsterdam. 2012 begann sie am MPIP. Ihr Forschungsschwerpunkt ist die Struktur und Dynamik von Wasser an Grenzflächen.

$$I(\omega_{\text{SFG}}) \sim |\chi_{abc}^{(2)}|^2 I_{\text{IR}}(\omega_{\text{IR}}) I_{\text{Vis}}(\omega_{\text{Vis}}).$$

Demnach ist die SFG-Intensität proportional zur Intensität der einfallenden IR- und sichtbaren Laserstrahlen sowie dem Quadrat der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{abc}^{(2)}$. Die komplexe Größe $\chi_{abc}^{(2)}$ beinhaltet Informationen über die Schwingungseigenschaften der Wassermoleküle an der Grenzfläche, da sie proportional zum Produkt des entsprechenden Übergangsdiplmoments und der Polarisierbarkeit ist:

$$\chi_{abc}^{(2)} \sim \sum_i \frac{\partial \mu_c}{\partial Q_i} \cdot \frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q_i}$$

wobei μ das Diplomoment, α die Polarisierbarkeit, und Q_i die i -te Normalmode des Moleküls ist.^[55] $\partial \mu / \partial Q$ und $\partial \alpha / \partial Q$ sind das IR-Übergangsdiploment und der Ramantensor. Daher ist es sicherlich gerechtfertigt, das SFG-Signal von Grenzflächenwasser mit dem IR-Signal von Volumenwasser zu vergleichen (durch den Term $\partial \mu / \partial Q$), allerdings ist das Raman-Signal ($\partial \alpha_{ab} / \partial Q$) zur Bestimmung von $\chi_{abc}^{(2)}$ ebenso von Bedeutung. Bemerkenswerterweise zeigt das Raman-Spektrum von Volumenwasser (Abbildung 1c) das gleiche Doppelsignal wie es in der H-Brückenregion im SFG-Spektrum (3100–3500 cm⁻¹ für H₂O, 2300–2600 cm⁻¹ für D₂O) beobachtet werden kann. Das Doppel-Ramansignal wurde sowohl intramolekularen^[56–58] als auch intermolekularen Kopplungen von OH-Streckschwingungsmoden zugeordnet.^[25,51,52] Die intramolekulare Kopplung röhrt von der Aufspaltung der entarteten Schwingungsenergiezustände der OH-Streckschwingungen und der Obertöne der Scherschwingungen des Wassers (Fermi-Resonanz) her. Da diese beiden Moden Schwingungszustände ähnlicher Energie besitzen, werden ihre Energieniveaus durch anharmonische Wechselwirkung in eine hoch- und eine niedrfrequente Mode aufgespalten, was das Doppelsignal im SFG-Spektrum erklärt (Abbildung 2b). Im Gegensatz dazu führt intermolekulare Kopplung zu einem Transfer von Schwingungsenergie zwischen unterschiedlichen Wassermolekülen und kann so die Form der Schwingungsbanden, durch das Auftreten zusätzlicher Intensitäten bei niedrigeren Frequenzen, verändern. Allein auf der Analogie zum Raman-Volumenspektrum basierend könnte geschlossen werden, dass keine separaten „Eis-artigen“ und „Flüssigkeits-artigen“ Typen von Grenzflächenwasser existieren und dass die H-Brückenumgebung an der Grenzfläche der im Volumenwasser ähnlich ist.

Die Anwesenheit – oder Abwesenheit – von „Eis-artigen“ und „Flüssigkeits-artigen“ Grenzflächenstrukturen kann experimentell untersucht werden. Wenn unterschiedliche Substrukturen an der Grenzfläche vorhanden wären, sollte es Hinweise auf schwache „Flüssigkeits-artige“ und starke „Eis-artige“ H-Brücken geben. Dieser Unterschied der H-Brückenstärke sollte von der Wasserstoff/Deuterium(H/D)-Zusammensetzung des im Experiment untersuchten Wassers unabhängig sein. Solche Isotopenverdünnungsexperimente wurden erstmals in der Gruppe von Richmond durchgeführt.^[35,59] Die Grundlage hierfür war, dass sowohl für H₂O als auch für HDO und D₂O beide Signale vorhanden sein sollten. Falls, im Gegensatz dazu, die Anwesenheit der beiden Signale durch Kopplungen hervorgerufen würde, sei es durch Streck-

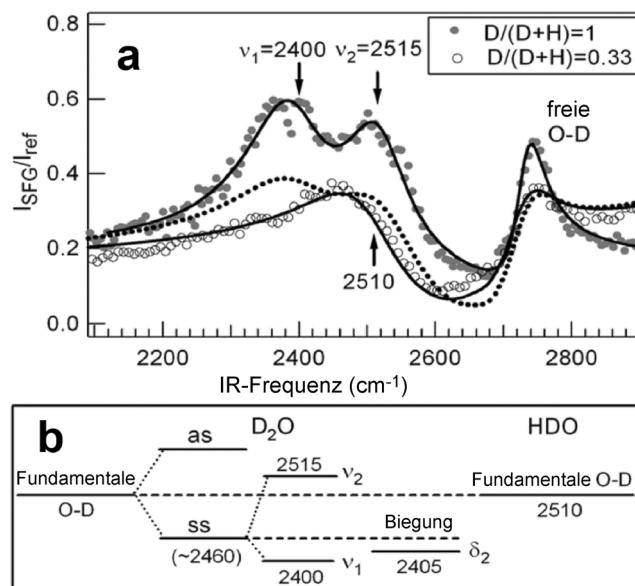


Abbildung 2. a) SFG-Spektren (SSP-Polarisation) der Wasser-Luft-Grenzfläche von reinem (gefüllte Kreise) und isotopenverdünnem (leere Kreise) D₂O. Die durchgezogenen schwarzen Linien sind an die Daten angepasste Fitkurven, ebenso ist ein simuliertes Spektrum der „Eis- und Flüssigkeits-artigen“ Theorie als schwarze gepunktete Linie gezeigt. b) Energieniveaus für D₂O- und HDO-Wassermoleküle zur Verdeutlichung des Effekts der Kopplung. Durch die intramolekulare Kopplung spaltet sich die OD-Grundstreckschwingung in eine symmetrische (ss) und eine asymmetrische (as) Mode auf. Wegen der Kopplung mit dem Oberton der Scherschwingung (δ₂) und/oder intermolekularen Kopplungseffekten spaltet sich die ss-Mode weiter in ν₁ und ν₂ auf. In einem HDO-Molekül sind diese intramolekularen Kopplungseffekte ausgeschaltet. Die intermolekulare Kopplung ist ebenso reduziert. Daher kann die Grundschwingung der OD-Mode ermittelt werden. Die Frequenzen der Moden sind in cm⁻¹ angegeben. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [60]. Copyright 2008 American Physical Society.

oder Scherschwingungsmoden (intramolekulare Kopplung) oder zwischen verschiedenen Wassermolekülen (intermolekulare Kopplung), so sollte das Doppelsignal beim Übergang von H₂O oder D₂O nach HDO verschwinden: In HDO ist der Effekt intramolekularer Kopplung „ausgeschaltet“, da der Oberton der Scherschwingung innerhalb des HDO-Moleküls nicht länger mit der OH- oder OD-Streckschwingung entartet ist. Ebenso reduziert die Isotopenverdünnung den Effekt intermolekularer Kopplung, da die jeweilige effektive Dichte an OH- und OD-Gruppen verringert wird.

Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass das Doppelsignal verschwindet, wenn das Wasser isotopenverdünnen wird (Abbildung 2).^[60] Diese Beobachtung widerspricht der Existenz von „Eis-artigen“ und „Flüssigkeits-artigen“ Grenzflächenstrukturen. Daher ist ersichtlich, dass keine „Eis-artigen“ Strukturen an der Wasser-Luft-Grenzfläche existieren. Diese Schlussfolgerung wurde später ebenso für andere Arten von wässrigen Grenzflächen bestätigt.^[61–63] Schlussendlich zeigten Simulationen in Kombination mit Berechnungen der Grenzflächenspektroskopie, dass nicht intramolekulare, sondern intermolekulare Kopplungen primär für die mit der Isotopenverdünnung einhergehenden beobachteten spektralen Veränderungen verantwortlich sind.^[2,25,64–66]

In den oben beschriebenen SFG-Experimenten wurde die SFG-Intensität, $|\chi^{(2)}|^2$, erwähnt. Allerdings ist $\chi^{(2)}$ ein komplexer Parameter und es ist der Imaginärteil von $\chi^{(2)}$, $\text{Im}[\chi^{(2)}]$, welcher beispielsweise direkt mit dem IR- und Raman-Spektrum von Wasser verglichen werden kann. Zudem kann das $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Signal positiv oder negativ sein, was Informationen über die absolute Ausrichtung (hoch oder runter) der Wassermoleküle an der Grenzfläche in Bezug auf die Oberflächennormale enthält. Diese Information fehlt im $|\chi^{(2)}|^2$ -Intensitätsspektrum. Abbildung 3 zeigt die $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Signale der OH-Streckschwingungen nahe einer Monolage aus negativ (Natriumlaurylsulfat, SDS) und positiv (Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) geladenen grenzflächenaktiven Tensiden.

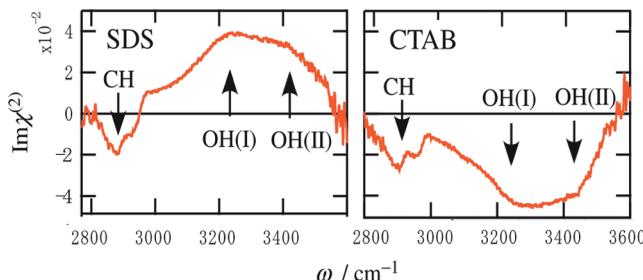


Abbildung 3. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektren der Wasser-Luft-Grenzfläche unter einer Monolage aus negativ (SDS) und positiv (CTAB) geladenen Tensiden. CH kennzeichnet die CH_3 -Streckschwingung der grenzflächenaktiven Substanzen, während OH^I und OH^{II} die unterschiedlichen OH-Streckschwingungen von Wasser markieren. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [67]. Copyright 2009 AIP Publishing LLC.

ven Substanzen. Diese Spektren zeigen entgegengesetzte Vorzeichen für die OH-Streckschwingungen, was klar verdeutlicht, dass die Orientierung des Wassers an positiv und negativ geladenen Tensiden entgegengesetzt ist.^[67]

Um die komplexen $\chi^{(2)}$ -Signale zu erhalten, müssen phasensensitive SFG-Experimente durchgeführt werden. Bei dieser Technik wird das SFG-Signal der Probe mit einem Signal bekannter, konstanter Phase zusammengeführt, was die Ermittlung der frequenzabhängigen Phase des SFG-Signals durch Interferenz der beiden Signale ermöglicht. Phasensensitive Detektion von SFG-Signalen wurde erstmals von Shen und Mitarbeitern demonstriert,^[38,68] während eine Methode unter Verwendung von Breitbandlaserpulsen als erstes von Tahara und Mitarbeitern entwickelt und Interferenz-SFG (heterodyne-detected(HD)-SFG) genannt wurde.^[67] Abbildung 4 zeigt die $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Signale an der Wasser-Luft-Grenzfläche.^[62,69] Das Spektrum der reinen H_2O -Luft-Grenzfläche (blaue Linie im oberen Bereich der Abbildung 4) zeigt die gleichen drei Merkmale wie das Intensitätsspektrum: ein scharfes, positives Signal bei 3700 cm^{-1} , zugehörig zu freien, aus der Flüssigkeit herausstehenden OH-Gruppen, sowie breite, negative Signale bei 3400 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} , welche den H-Brücken-gebundenen und in Richtung des Volumenwassers zeigenden OH-Gruppen zugeschrieben werden. Ein viertes, relativ schwaches, positives Signal kann bei 3100 cm^{-1} beobachtet werden, welches im Intensitätsspektrum nicht sichtbar und dessen Ursprung nicht direkt offensichtlich ist. Während der Isotopenverdünnung verschwindet das Signal

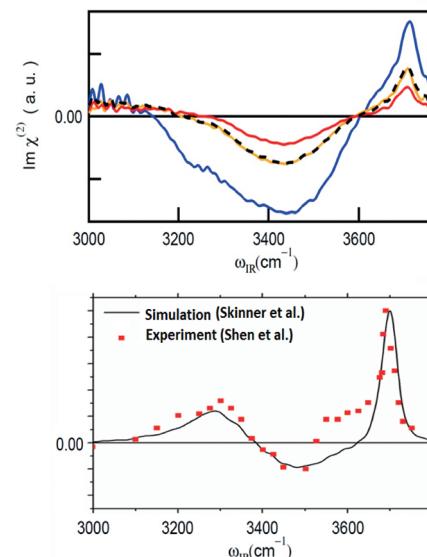


Abbildung 4. Oben: $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Signal der Wasser-Luft-Grenzfläche bei verschiedenen Isotopenverdünnungen: reines H_2O (blau), $\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O} = 2:5:3$ (gelb) und 1:6:9 (rot). Die schwarze gestrichelte Linie ist das aus einer Linearkombination aus der blauen und der roten Kurve berechnete gelbe Spektrum. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [62]. Copyright 2011 American Chemical Society. Unten: Vergleich zwischen dem mit dem Dreikörperpotentialmodell simulierten $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ und dem experimentell ermittelten $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ der HOD-Luft-Grenzfläche.^[69] Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [2]. Copyright 2011 American Chemical Society.

bei 3200 cm^{-1} , und die H-Brücken-gebundenen Signale verschmelzen zu einem Signal mit einer Frequenz zwischen 3200 und 3400 cm^{-1} , welches jedoch näher bei 3400 cm^{-1} liegt. Dies stimmt gut mit den zuvor diskutierten SFG-Intensitätsspektren überein: Die intra- und intermolekularen Kopplungen verringern sich während der Isotopenverdünnung, was zu einem einfacheren Spektrum führt. Somit bestätigten phasenaufgelöste Messungen die Abwesenheit von „Eis-artigen“ Strukturen an der Wasser-Luft-Grenzfläche.

Zur Untersuchung der Ursache des Signals bei 3100 cm^{-1} , welches im Intensitätsspektrum nicht sehr deutlich, im $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum jedoch klar erkennbar ist, wurden MD-Simulationen verwendet. Durch Modifizierung der elektrostatischen Wechselwirkungen zur Berechnung des optischen Verhaltens konnten Ishiyama und Morita zeigen, dass das Signal bei 3100 cm^{-1} durch die induzierten Dipolmomente der Wassermoleküle an der Grenzfläche entstehen, deren Polarisierbarkeit über anisotrope Anteile verfügt.^[70,71] Bei dieser Herangehensweise können das induzierte Dipolmoment und die Polarisierbarkeit direkt aus der lokalen Struktur berechnet werden, während Dreikörperwechselwirkungen fehlen. Skinner und Mitarbeiter verwendeten MD-Simulationen mit ihrem Kraftfeldmodell, wobei sie die Dreikörperwechselwirkung einbezogen, und ordneten das positive Signal hauptsächlich Wassermolekülen mit vier H-Brücken zu.^[2,69,72] Dabei führte ihre Zuordnungsmethode jedoch dazu, dass die Orientierung der Übergangsdipolmomente und der Polarisierbarkeit eher willkürlich ist. Unabhängig von den jeweiligen Ursachen zeigt keine der Simulationen Hinweise auf eine

geordnete „Eis-artige“ Struktur an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Während phasenaufgelöste Methoden offensichtlich eindeutigere Möglichkeiten zur Bestimmung des Schwingungsverhaltens von Grenzflächenwasser bieten, lassen die entsprechenden $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektren Raum für Interpretationen der Strukturdetails von Wasser an Grenzflächen.

Ein sehr eleganter Test für die H-Brückenstärke an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde von Benderskii, Skinner und Mitarbeitern durchgeführt.^[73] Ihre Isotopenverdünnungsspektroskopie zeigte, dass die freie OD-Gruppe an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit der anderen, an H-Brücken gebundenen OD-Gruppe derselben Wassermoleküls koppelt. Dies wird durch die bei verschiedenen H/D-Verhältnissen beobachtete Frequenzverschiebung deutlich (Abbildung 5). Anhand der Kopplungsstärke von 17 cm^{-1} schätzten sie eine H-Brücken-gebundene OD-Frequenz von 2580 cm^{-1} ab, was nahe der Frequenz des IR-Signals in Volumenwasser von 2480 cm^{-1} liegt. Dies zeigt, dass die Stärke der Wasserstoffbrücken von Grenzflächenwasser ähnlich der von Volumenwasser ist.

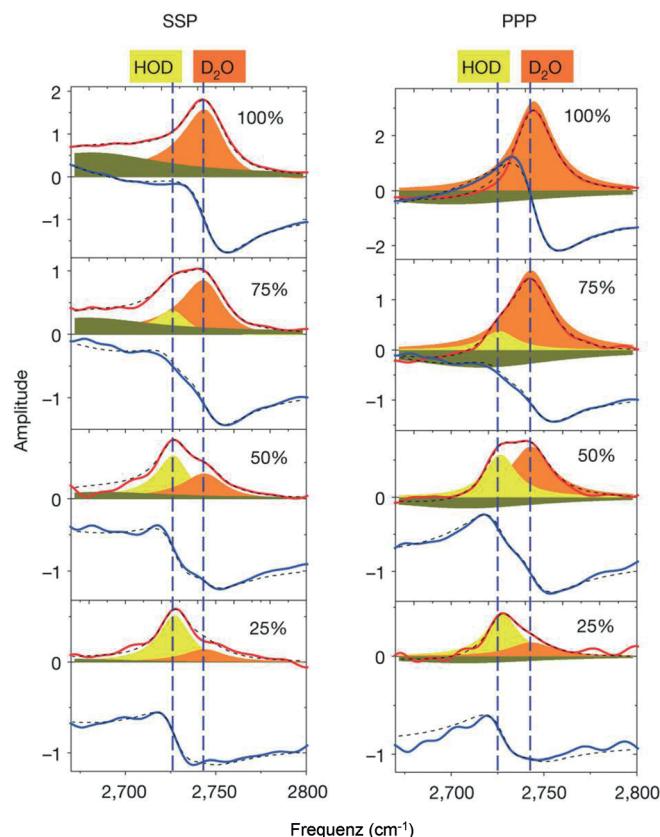


Abbildung 5. HD- $\text{Im}[\chi^{(2)}$] der freien OD-Streckschwingung für unterschiedliche Isotopenverdünnungen $\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O}$ bei SSP- (links) und PPP-Polarisation (rechts). Das jeweilige D/H-Verhältnis ist in den Abbildungen gezeigt. Blaue und rote Linien zeigen die experimentell gemessenen Real- und Imaginärteile der SFG-Signale. Gestrichelte Linien sind Kurvenanpassungen mit einer Summe von Lorentz-Funktionen und einem nicht-resonanten Hintergrund. Gefüllte orangene und gelbe Signale zeigen die freie OD-Streckschwingung von D_2O bzw. und HOD. Wiedergabe mit Genehmigung von Ref. [73]. Copyright 2011 Macmillan Publishers Ltd.

Zusammenfassend scheinen diese Isotopenverdünnungsexperimente darauf hinzuweisen, dass die mittlere H-Brückenstärke an der Wassergrenzfläche der im Volumen von flüssigem Wasser ähnelt. Dennoch stand die Frage im Raum: Ist die Struktur von H-Brücken-gebundenem Grenzflächenwasser exakt so wie im Volumen? Falls dies für das Verhalten von Grenzflächenwasser allgemeingültig ist, zu welchem Grad ist dann die Schwankung in der H-Brückenstruktur an der Grenzfläche von der im Volumen verschieden? Wie heterogen sind Wassermoleküle an der Grenzfläche?

Ganz ähnliche Fragen über die H-Brückenstruktur wurden früher auch für Volumenwasser gestellt, bei dem die statische Schwingungsspektroskopie in ähnlicher Weise keine direkte, eindeutige Information über die Wasserstruktur liefert. Für Volumenwasser konnten diese Fragen erfolgreich durch die Verwendung gepulster, energiereicher MIR-Laser beantwortet werden, welche MIR-Anregungs-/Detektions-(pump/probe) und multidimensionale IR-Spektroskopien ermöglichen.^[74-81] Bei diesen Experimenten wird die Population im Schwingungsgrundzustand zunächst durch einen Puls intensiver IR-Strahlung reduziert und anschließend die Relaxationsrate durch einen zeitlich verzögerten IR-Puls abgetastet. Diese Techniken erlaubten detaillierte Einblicke in die Struktur und strukturelle Dynamik von flüssigem Wasser und wässrigen Lösungen (siehe beispielsweise Lit. [82-84] für Details). Seit Neuestem werden diese Techniken auch auf Grenzflächenwasser angewendet. Durch Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der OH-Streckschwingung von Wasser und Verwendung der Beziehung zwischen Schwingungsfrequenz und der H-Brückenstärke wurden wertvolle Einblicke in die strukturelle Dynamik im (Sub-)Pikosekundenbereich sowie die Struktur von Grenzflächenwasser erhalten, was im Folgenden detailliert ausgeführt wird.

4. Einblicke in die Struktur von Oberflächenwasser durch zeitaufgelöste Messungen

Um die Struktur von Grenzflächenwasser detaillierter aufzuklären zu können, wurden oberflächenspezifische Versionen der MIR-Anregungs-/Detektionsspektroskopie und der multidimensionalen IR-Spektroskopie entwickelt.^[11, 85-95] In diesen Experimenten wird eine spezifische Untergruppe von Wassermolekülen mit einem intensiven Femtosekunden-IR-Puls zum Schwingen angeregt, d.h. markiert (Abbildung 6a).

Die Anregung führt zu einer transienten Reduktion des SFG-Signals (Abbildung 6b), da angeregte OH-Gruppen an der Grenzfläche keine SFG-Intensität bei der Grundfrequenz generieren können. Spezifische Untergruppen schwach (stark) H-Brücken-gebundener Wassermoleküle können durch Anregung der Bereiche höherer (niedrigerer) Frequenz der IR-Absorption von Grenzflächenwasser angeregt werden. Das Ansprechverhalten der Wassermoleküle wird über einen weiten Frequenzbereich (Abbildung 6c) abgetastet und kann als Funktion der Zeit τ nach der Anregung aufgezeichnet werden. Aus den mit verschiedenen Anregungsfrequenzen aufgenommenen Detektionsspektren können 2D-Spektren konstruiert werden. In diesen Spektren wird die Intensität der Signaländerung als Funktion der An-

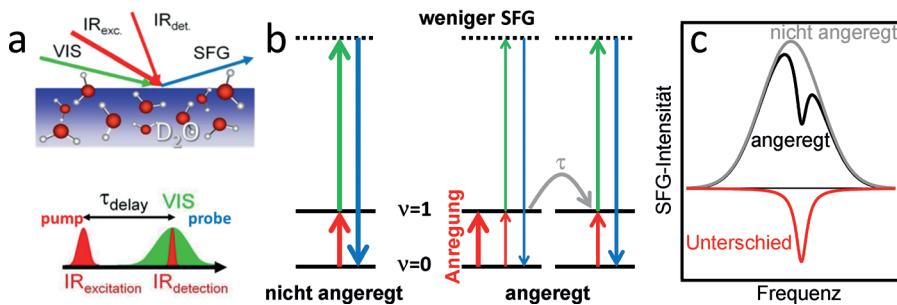


Abbildung 6. a) Geometrie, b) Energieniveaudiagramm und c) schematisches Spektrum eines IR-Anregungs-SFG-Detektionsexperiments. Die Population des Grundzustandes wird durch teilweise Anregung in einen energetisch höheren Schwingungszustand reduziert (b), was zur Reduktion des Signals bei der Anregungsfrequenz führt. Relaxationsprozesse können durch Variation der Wartezeit τ zwischen Anregung und Detektion untersucht werden. Das Differenzspektrum (rote Linie in c) spiegelt direkt den Heterogenitätsgrad der Wasseroberfläche wider.

regungs- und Detektionswellenlängen, in Analogie zu 2D-IR^[78,96] oder 2D-NMR,^[97] dargestellt. Siehe Lit. [98,99] für einen detaillierten Vergleich.

Zwei Grenzfälle von 2D-SFG-Spektren sind in Abbildung 7 a,b dargestellt. Im Extremfall, dass alle OH-Streckschwingungen nicht zu unterscheiden sind (d.h. die H-Brücken des Grenzflächenwassers sind vollkommen homogen), ist das Ansprechverhalten aller Wassermoleküle an der Grenzfläche von der exakten Anregungswellenlänge unabhängig. Das transiente Spektrum erscheint dann für alle Anregungsfrequenzen gleich und ist entlang der Achse der Anregungsfrequenz gestreckt (Abbildung 7 a). Falls, im Gegen-

satz dazu, bestimmte Untergruppen von Wasser (z.B. „Flüssigkeitsartiges“ und „Eis-artiges“ Grenzflächenwasser) existieren, würde das Schwingungsverhalten durch inhomogene Verbreiterung bestimmt und die Schwingungsantwort würde hauptsächlich bei der Anregungsfrequenz stattfinden, sodass sich das 2D-SFG-Spektrum entlang der Diagonalen strecken würde (Abbildung 7b). Weiterhin könnten bestimmte Untergruppen zu zwei Signalen bei eindeutigen Frequenzen sowohl entlang der Diagonalen als auch zu Kreuzsignalen (nicht auf der Diagonalen) bei diesen Frequenzen

führen (Abbildung 7c). Die Anwesenheit von Kreuzsignalen weist auf molekulare Kopplung zwischen diesen Schwingungsmoden hin. Eine solche Kopplung kann beispielsweise mit Energietransfers oder strukturellen Fluktuationen assoziiert werden.

Abbildung 7 d zeigt das 2D-SFG-Spektrum der D₂O-Luft-Grenzfläche. Das Spektrum besteht aus einem breiten Beitrag entlang der Diagonalen in der H-Brücken-gebundenen OD-Streckschwingungsregion (zwischen 2250 und 2650 cm⁻¹) und einem schmalen Beitrag bei 2750 cm⁻¹, hervorgerufen durch die freien OD-Gruppen. Weiterhin sind Kreuzsignale zwischen dem Signal der freien OD-Gruppen und der hochfrequenten Seite des H-Brücken-gebundenen Signals zu sehen, was durch die Kreise im 2D-Spektrum deutlich wird. Das diagonale Signal in der H-Brücken-gebundenen OD-Streckschwingungsregion ähnelt dem Schema des homogenen Grenzfalls (Abbildung 7 a), was die frühere Schlussfolgerung der Nichtexistenz von „Eis-artigen“ und „Flüssigkeitsartigen“ Strukturen an der Wasser-Luft-Grenzfläche stützt.^[60] Die beobachtete Streckung entlang der Achse der Anregungsfrequenz kann anhand der unterschiedlichen Auswahlregeln entlang der Detektions- (IR- und Raman-Aktivität benötigt) und Anregungssachse (nur IR-Aktivität benötigt) erklärt werden.

Weiterhin zeigt das 2D-SFG-Spektrum für H-Brücken-gebundene OD-Schwingungen ein sehr ähnliches Verhalten wie 2D-IR-Spektren von flüssigem Wasser,^[101,102] was auf starke Ähnlichkeiten zwischen H-Brücken-gebundenem Grenzflächenwasser und flüssigem Volumenwasser hinweist. Dieses Bild wurde in einer späteren, weiterentwickelten Reihe von SFG-Experimenten, HD-2D-SFG von H₂O, verfeinert.^[92,94] Diese 2D-SFG-Experimente bestätigten, dass die spektrale Diffusion der meisten der zum OH-Strecksignal beitragenden Chromophore des H-Brücken-gebundenen Grenzflächenwassers ein wenig langsamer (240 fs)^[94] ist als in Volumenwasser (180 fs).^[102] Diese Verlangsamung wurde einer Reduktion des beinahe resonanten Energietransfers zwischen verschiedenen OH-Gruppen zugeschrieben, was ein Resultat der reduzierten Wasserdichte an der Grenzfläche, ausgelöst durch das Unterbrechen des Wasserstoffbrücken-Netzwerks, ist. Zusätzlich zu diesen dem Volumenwasser ähnlichen OH-Gruppen wurde eine ausgeprägte Untergrup-

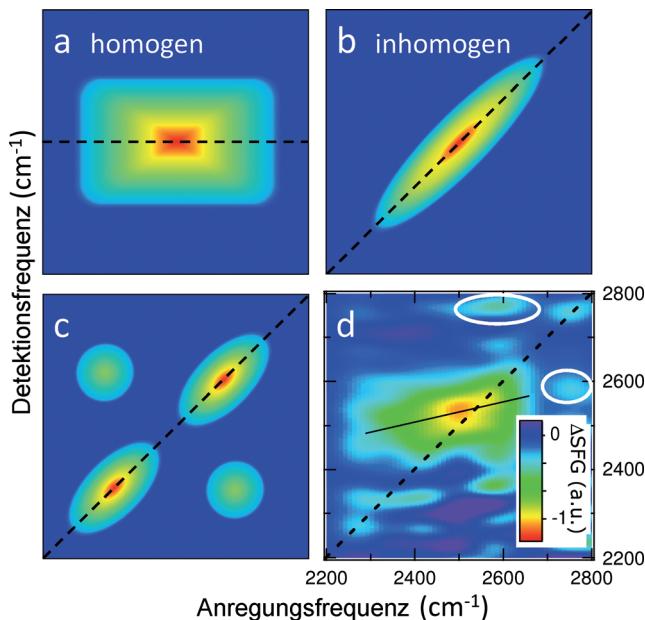


Abbildung 7. 2D-Spektrum im vollkommen homogenen (a) und inhomogenen (b) Grenzfall. c) 2D-Spektrum eines Ensembles von zwei gekoppelten Spezies. Die Kopplung verursacht die beobachtete, von der Diagonalen abweichende Intensität. d) 2D-SFG-Spektrum der Wasser-Luft-Grenzfläche ohne Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Detektionspuls.^[100] Kreise zeigen (reproduzierbare) von der Diagonalen abweichende Intensität im Spektrum, was auf Kopplung zwischen freien OH-Gruppen und schwach H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen hinweist.^[72]

pe von schwach H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen an der Wasser-Luft-Grenzfläche identifiziert. Bemerkenswerterweise zeigte sich, dass die strukturelle Dynamik dieser schwach H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen, obwohl sie im Vergleich zu stärker H-gebundenem Wasser unterkoordiniert und damit strukturell weniger eingeschränkt sind, eher langsam ist.

Zusammenfassend hat sich das Verständnis der Struktur von Grenzflächenwasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche über die letzten Jahre beträchtlich weiterentwickelt: Anfängliche SFG-Experimente zeigten ganz klar die Anwesenheit der freien, in die Gasphase gerichteten OH-Gruppe. Diese Schlussfolgerung hat sich durch darauffolgende Experimente fest etabliert. Hingegen wurde die anfängliche Behauptung der Existenz von „Eis-artigem“ Wasser neben „Flüssigkeits-artigem“ Wasser an der Wasser-Luft-Grenzfläche durch spätere Daten nicht gestützt. Vielmehr zeigten die neuesten Experimente, dass, zusätzlich zu „Flüssigkeits-artigem“ Grenzflächenwasser, weniger stark H-Brücken-gebundene Wassermoleküle an der Grenzfläche existieren. Unter Berücksichtigung der Unterbrechung im H-Brückennetzwerk an der Wasser-Luft-Grenzfläche scheint die Anwesenheit von schwächer (statt stärker „Eis-artig“) H-Brücken-gebundenem Wasser an der Grenzfläche intuitiv.

Während es demnach nur wenige Hinweise auf eine Erhöhung der H-Brückenstärke an der Wasser-Luft-Grenzfläche gibt, soll darauf hingewiesen werden, dass die Anwesenheit von Wasser, welches stärkere H-Brücken als im Volumen ausbildet, bei Kontakt mit festen Hydrophilen sicherlich nicht ausgeschlossen werden kann.

5. Die Dynamik von Grenzflächenwasser

Zusätzlich zu den strukturellen Parametern sind Informationen über die Dynamik von Wasser für das Verständnis der Bildung und des Brechens von H-Brücken, besonders an der Grenzfläche, essenziell. Dies kann mittels zeitaufgelöster SFG-Experimente realisiert werden. Durch das oben beschriebene Verfolgen der Anregung („Markierung“) spezifischer OH-Gruppen an der Wassergrenzfläche können die darauffolgenden strukturellen Veränderungen im H-Brückennetzwerk an der Grenzfläche durch Messung von SFG-Spektren mit Zeitverzögerungen im Bereich von (Sub-)Picosekunden in Echtzeit beobachtet werden.

Die Zeitskala, auf welcher die zum OH-Strecksignal beitragenden Chromophore ihre Frequenz und Orientierung ändern, enthält direkte Informationen über die Dynamik der Wasserstoffbrücken. In diesem Abschnitt werden die Struktur und die Schwingungsdynamik sowohl vom freien OH, als auch von H-gebundenem Wasser diskutiert. Zum Schluss wird demonstriert, wie die ultraschnelle Dynamik von Grenzflächenwasser verwendet werden kann, um neue Informationen über die Grenzflächenstruktur von wässrigen Salzlösungen zu erhalten. Insbesondere wird gezeigt, wie die Verlangsamung des Energietransfers an der Grenzfläche von Elektrolytlösungen direkt mit einem Überschuss an Anionen an der Wassergrenzfläche in Verbindung gebracht werden kann.

5.1. Die Dynamik freier OH-Gruppen an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Die Anwesenheit der SFG-Schwingungssignatur freier OH-Gruppen ist charakteristisch für hydrophobe Grenzflächen, wie z.B. die Wasser-Luft-Grenzfläche, wird aber nicht an allen hydrophoben Grenzflächen beobachtet.^[14,103] Die freien OH-Gruppen an der Wassergrenzfläche spielen eine wichtige Rolle in der Richtungsabhängigkeit bei hydrophober Hydratation^[104–106] und der Katalyse auf der Wasseroberfläche.^[107] Für Katalyse- und Hydratationsprozesse, bei denen freie OH-Gruppen beteiligt sind, spielt deren Dynamik eine Schlüsselrolle. Speziell die Rate der Dissipation überschüssiger Energie von der Oberfläche ins Volumen ist für an der Grenzfläche stattfindende chemische Reaktionen relevant. Des Weiteren ist die Reorientierungsdynamik der freien OH-Gruppen wichtig für das Verständnis hydrophober Hydratation an wässrigen Grenzflächen. Femtosekundenauflöste SFG-Spektroskopie ermöglicht das Verfolgen der Dissipation überschüssiger Schwingungsenergie sowie der strukturellen Dynamik von Grenzflächenwasser in Echtzeit. Da die freie OH-Streckschwingung, wie oben beschrieben, bei 3700 cm⁻¹ spektral klar von den H-Brücken-gebundenen Streckmoden getrennt ist, kann sie unabhängig von diesen angeregt und detektiert werden.

Die erste Frage bezüglich der strukturellen Dynamik freier OH-Gruppen ist die nach der Zeitskala und dem Mechanismus ihrer Reorientierung. Im Gegensatz zur molekularen Reorientierung in den meisten Flüssigkeiten ist diejenige von Wasser in der Volumenflüssigkeit aufgrund des H-Brückennetzwerks ein nichtdiffusiver Prozess.^[1] Zur Reorientierung eines Wassermoleküls muss wenigstens eine Wasserstoffbrücke mit einem H-Brückenpartner gebrochen und eine andere H-Brücke mit einem neuen Partner geknüpft werden. Der beträchtliche Energieaufwand, der zum Brechen einer H-Brücke benötigt wird, ermöglicht kein sequenzielles Fortlaufen dieser Reorientierung. Vielmehr muss sich der neue H-Brückenpartner dem kurz vor der Reorientierung stehenden Wassermolekül annähern, wodurch eine gabelförmige Wasserstoffbrücke als Übergangszustand entsteht: Für kurze Zeit (ungefähr 100 fs) ist das reorientierende Wassermolekül überkoordiniert, wobei eine seiner OH-Gruppen als zweifacher H-Brückendorf wirkt. Die „alte“ Wasserstoffbrücke kann nun gebrochen werden, während die „neue“ stabil ausgebildet werden kann. Das Resultat ist die Reorientierung des Wassermoleküls, welche mit einer Zeitkonstante von ca. 2.5 ps stattfindet.^[108] Dies führt zu einer nicht-diffusiven Reorientierungsbewegung von Wassermolekülen im Volumen und läuft über einen Sprungmechanismus ab.

Es ist interessant, die Reorientierung von Wassermolekülen im Volumen mit denen an der Grenzfläche zu vergleichen. Insbesondere bei den nicht H-gebundenen freien OH-Gruppen an der Wassergrenzfläche wäre sowohl eine schnellere Reorientierung als auch ein eher diffusives Verhalten zu erwarten. Darüber hinaus ist die Symmetrie an der Grenzfläche gebrochen, was erhebliche Unterschiede zwischen Bewegungen in der Ebene und aus der Ebene heraus erwarten lässt.

Die Reorientierung freier OH-Gruppen an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde unter Verwendung zeit- und polarisationsauflöster Summenfrequenzspektroskopie gemessen.^[90] Die grundlegende Idee hinter diesen Experimenten ist, dass für eine gegebene (S- oder P-) Polarisation des Anregungspulses bevorzugt diejenigen OH-Gruppen angeregt werden, welche entlang der Polarisationsachse ausgerichtet sind. Dies führt zu einer anisotropen Verteilung angeregter („markierter“) und nicht-angeregter OH-Gruppen. Das SFG-Signal von P-Anregung und P-Detektion ist daher größer als das von S-Anregung und P-Detektion, wie in Abbildung 8a

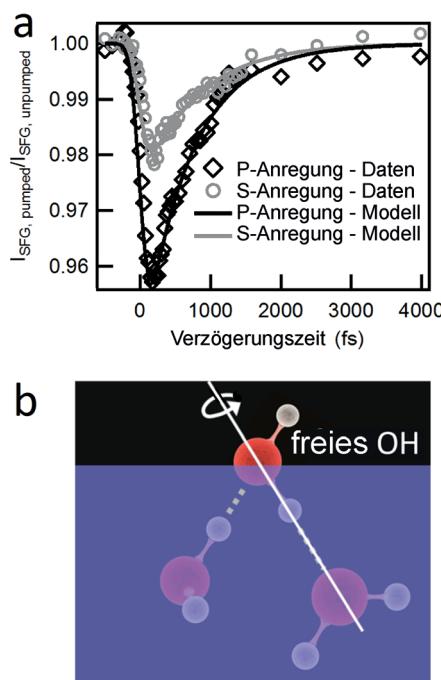


Abbildung 8. a) Zeitliche Entwicklungen des Verhältnisses der SFG-Signale einer angeregten und einer nicht-angeregten Probe. Der IR-SFG-Detektionspuls ist P-polarisiert, was das beobachtete größere Signal bei P-Anregung erklärt. Ergebnisse der Berechnung mit einem numerischen Modell sind als schwarze und graue Linien dargestellt. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [90]. Copyright 2011 American Physical Society. b) Schematische Darstellung der Rotation einer freien OH-Gruppe an der H₂O-Luft-Grenzfläche.

zu sehen ist. Anschließend reorientieren sich die „markierten“ OH-Gruppen, was mit der Zeit zum Verlust der Orientierungsinformation führt. Unter Verwendung eines geeigneten Modells können die verschiedenen Abklingprozesse der unter S- und P-Polarisation angeregten Signale den Reorientierungsbewegungen der OH-Gruppen zugeordnet werden.

Es wurde, vermutlich nicht ganz unerwartet, entdeckt, dass die Reorientierungsbewegung eines Wassermoleküls mit freier OH-Bindung in der Tat schnell ist und auf einer Zeitskala von ca. 1 ps stattfindet – d.h. fast dreifach so schnell wie bei OH-Gruppen im Volumenwasser.^[109] MD-Simulationen^[90] dieses Reorientierungsprozesses zeigten, dass die Reorientierungsdynamik an der Grenzfläche, im Gegensatz zum Volumen, auf eine größtenteils diffusive Weise stattfindet.

Darüber hinaus zeigte die Simulation, obwohl eine Trennung von Reorientierungsdiffusion in der Ebene und aus der Ebene heraus experimentell nicht aufgelöst werden konnte, dass die Koeffizienten dieser beiden Reorientierungsdiffusionen vergleichbar sind. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass obwohl die freie OH-Gruppe nicht H-Brücken gebunden ist, die andere OH-Gruppe desselben Moleküls sehr wohl H-Brücken gebunden ist, wird klar, dass dies beide Bewegungen ähnlich schnell werden lässt. Daher wäre zu erwarten, dass die primäre Bewegung als Rotation um die Achse der H-Brücken gebundenen OH-Gruppe stattfindet (Abbildung 8b). Dieser Mechanismus der Reorientierungsbewegung freier OH-Gruppen ist mit der diffusiven Natur der Bewegung, dem experimentellen Unvermögen zwischen Bewegungen in der Ebene und aus der Ebene heraus zu unterscheiden und der schnelleren Reorientierung als im Volumen konsistent.

Ebenso ist ersichtlich, dass die freie OH-Gruppe bei ausreichender Reorientierung eine H-Brücke bilden kann. Genauso können zuvor H-Brücken gebundene OH-Gruppen an der Grenzfläche zu freien OH-Gruppen werden, vorausgesetzt es vergeht genug Zeit. Solche strukturellen Dynamiken können durch Anregen der freien und Detektion der H-Brücken gebundenen OH-Gruppen, und umgekehrt, aufgeklärt werden. Falls eine freie OH-Gruppe H-Brücken bildet, verändert sich ihre Schwingungsfrequenz, jedoch wird die Anregung anfangs noch auf dieser OH-Gruppe verbleiben. Solche Experimente^[93] enthüllten in der Tat, dass ein Austausch zwischen den beiden Untergruppen auf einer Zeitskala von ca. 1 ps stattfindet, was mit der angenommenen Reorientierungsdynamik übereinstimmt.

Das bedeutet auch, dass die Reorientierungsbewegung gefolgt von der Bildung von H-Brücken eine Möglichkeit der freien OH-Gruppe zur Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie in das Volumen ist. Die Schwingungsrelaxationsrate von OH-Gruppen korreliert nämlich direkt mit der H-Brückenstärke.^[23,110] Daraus folgt, dass die Bildung einer Wasserstoffbrücke ein Weg freier OH-Gruppen ist, schnell Energie abzugeben. Eine andere Möglichkeit, welche auf vergleichbaren Zeitskalen stattfindet, ist ein beinahe resonanter Energietransfer von der freien OH-Gruppe zur anderen OH-Gruppe desselben Moleküls. Beide Relaxationsmechanismen – Reorientierung und Energietransfer – erlauben es der freien OH-Gruppe, überschüssige Energie auf einer Zeitskala im Subpikosekundenbereich abzugeben,^[93] was einige Größenordnungen schneller ist als beispielsweise für die nicht-H-gebundenen OH-Gruppen an einer Siliciumdioxidoberfläche.^[11] Damit ermöglicht dieser Mechanismus der Wasseroberfläche die hocheffiziente Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie.

5.2. Die Dynamik H-Brücken-gebundener Wassermoleküle an der Grenzfläche

Der Transfer von Schwingungsenergie findet nicht nur zwischen freien und H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen, sondern auch zwischen H-Brücken-gebundenen OH-Gruppen untereinander statt. Dies wurde als erstes für Volumen-

wasser gezeigt und stellt eine für Wasser einzigartige Eigenschaft dar. Im Volumen findet ein sehr effizienter Schwingungsenergietransfer zwischen OH-Gruppen sowie eine schnelle Dissipation von überschüssiger Schwingungsenergie statt. Dies ist vermutlich einer der Gründe, weshalb Wasser ein gutes Reaktionsmedium ist; die bei einer chemischen Reaktion freiwerdende Energie kann sehr schnell von den Reaktionsprodukten abgeführt werden, was Rückreaktionen verhindert. Der effiziente Energietransfer ist, zumindest teilweise, das Resultat der sehr starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen, welche die Delokalisation überschüssiger Schwingungsenergie über mehrere OH-Gruppen erlauben. Ein solcher Energietransfer in Volumenwasser wurde, aufgrund der hohen Relevanz für chemische Prozesse in Wasser, detailliert untersucht.^[77,101,102,111,112] Der Schwingungsenergietransfer in Volumenwasser wurde das erste Mal durch Messung des Abklingens der Anisotropie, induziert durch einen linear polarisierten Anregungspuls, quantifiziert, wie oben bereits beschrieben. Dabei werden nur solche OH-Gruppen angeregt, die entlang der Polarisationsachse des Anregungspulses ausgerichtet sind. Die Anisotropie der Anregungsverteilung klingt durch die Reorientierungsbewegung der Wassermoleküle sowie durch den Austausch von Schwingungsenergie zwischen OH-Gruppen ab. Es wurde gezeigt, dass das Abklingen der Anisotropie für stark isotopenverdünnte OH-Gruppen (d.h. HDO in D₂O) vollständig durch die Reorientierung der Wassermoleküle erklärt werden kann.^[76,77] Dennoch trägt der Energietransfer schon bei geringfügig höheren, aber immer noch sehr niedrigen HDO-Konzentrationen signifikant zum Abklingen der Anisotropie bei.^[77] Anscheinend ist der Schwingungsenergietransfer zwischen OH-Gruppen sehr effizient.^[101,113–115]

Eine andere Methode zur Quantifizierung des Energietransfers in Wasser ist die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der OH-Schwingungsfrequenz durch Beobachtung der Anregung bei einer bestimmten Frequenz. Nach der Anregung einer Untergruppe von OH-Gruppen bei einer bestimmten Frequenz geht nicht nur die Richtungsabhängigkeit, sondern auch die präzise Schwingungsfrequenz verloren. Dieses Phänomen wird „spektrale Diffusion“ genannt. In reinem H₂O findet diese spektrale Diffusion der OH-Streckschwingung auf einer Zeitskala von ca. 100 fs statt.^[101,102,116] Diese ultraschnelle Zeitskala ist zu schnell, um mit zeitabhängigen Änderungen der lokalen H-Brückenstärke, d.h. Strukturrelaxation,^[115,117–120] erklärt zu werden und wird vielmehr einem beinahe resonanten Energietransfer zu benachbarten OH-Gruppen zugeschrieben,^[113,121] wobei ebenfalls die anharmonische Kopplung hochfrequenter OH-Streckschwingungen mit Librationschwingungen eine Rolle spielt.^[101,116]

Die spektrale Diffusion in Volumenwasser wurde mittels 2D-IR-Spektroskopie gemessen.^[101,102] Für reines H₂O wurde eine Zeitskala von ca. 100 fs für die spektrale Diffusion ermittelt, was durch eine schnelle Übertragung der Anregungen von einer OH-Gruppe zur anderen erklärt werden kann.^[101,102] Während anfangs zeitaufgelöste SFG-Experimente darauf hinwiesen, dass auch an der Grenzfläche ein effizienter Energietransfer stattfindet,^[11,85] wurde der Effekt der Grenzfläche auf die Raten und Mechanismen des Ener-

gi transferprozesses bis 2011 nicht explizit untersucht. Zu dieser Zeit wurden 2D-SFG-Spektren für D₂O veröffentlicht, die für verschiedene Zeiten nach der Anregung („Markierung“) aufgenommen wurden, was die Untersuchung der Energiedynamik von Grenzflächenwasser spezifisch an der Wasser-Luft-Grenzfläche ermöglicht.

Diese Experimente zeigten, dass auch an der Grenzfläche von Wasser ein sehr schneller Energieaustausch nicht nur zwischen freien und H-Brücken-gebundenen OD-Gruppen, sondern auch unter H-Brücken gebundenen OD-Gruppen stattfindet. Die Dynamik des Energietransfers konnte unter Verwendung der zeitabhängigen Steigung der diagonalen Bande in 2D-SFG-Experimenten quantifiziert werden (Abbildung 9). Die anfängliche Steigung bei einer Zeitverzögerung von $\tau = 0$ fs liegt bei 0.23. Der relativ kleine Wert dieser anfänglichen Steigung wird vermutlich durch eine limitierte Heterogenität der OH-Streckschwingungen an der Grenzfläche und/oder durch eine sehr schnelle anfängliche spektrale Diffusion durch Kopplung mit Librationschwingungen hervorgerufen. Die Tatsache, dass die Steigung nicht null ist, weist auf eine bevorzugte Antwort bei der Anregungsfrequenz hin; bei kurzen Zeitverzögerungen „erinnern“ sich die Wassermoleküle noch an ihre Schwingungsfrequenz zur Zeit der Anregung. Sobald die Wassermoleküle mit dem Austausch von Schwingungsenergie beginnen, und unter der Voraussetzung, dass alle leicht unterschiedliche Schwingungsfrequenzen besitzen, geht die Erinnerung an die anfängliche Schwingungsfrequenz verloren. Dies manifestiert sich in 2D-Spektren als zeitlich gegen null tendierende Steigung. Interessanterweise konnte die schnelle, an der Wassergrenzfläche beobachtete Dynamik vollständig durch eine Reduktion der effektiven Dichte an der Grenzfläche erklärt werden. Im Volumenwasser ist jede OH-Gruppe in alle Richtungen von anderen OH-Gruppen umgeben, wodurch der Energietransfer in alle Richtungen, d.h. über einen Raumwinkel von 4π , stattfinden kann. Im Gegensatz dazu befinden sich an Oberflächen nur OH-Gruppen unter den OH-Gruppen an der Grenzfläche selbst. Die Wahrscheinlichkeit eines Transfers von Schwingungsenergie an einer Grenzfläche ist demnach auf einen Raumwinkel von 2π reduziert. Dieser einfache geometrische Effekt erklärt den Unterschied zwischen den Energietransferraten im Volumen und an der Grenzfläche vollständig. Anscheinend ist die strukturelle Dynamik H-gebundener Wassermoleküle an der Grenzfläche nicht grundlegend anders als diejenige für Volumenwasser – zumindest bei gegebener Zeitauflösung und Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser anfänglichen Experimente.

5.3. Quantifizierung der Struktur aus der Dynamik

Für Lösungen mit grenzflächenaktiven Substanzen führt deren Anwesenheit an der Grenzfläche zur weiteren Reduktion der Dichte von Wassermolekülen. Die reduzierte Dichte führt wiederum zur Verringerung der Energietransferrate, wie zuvor in Isotopenverdünnungsexperimenten gezeigt wurde. Weniger OH-Gruppen stehen zur Aufnahme der Schwingungsenergie zur Verfügung, da sie durch gelöste

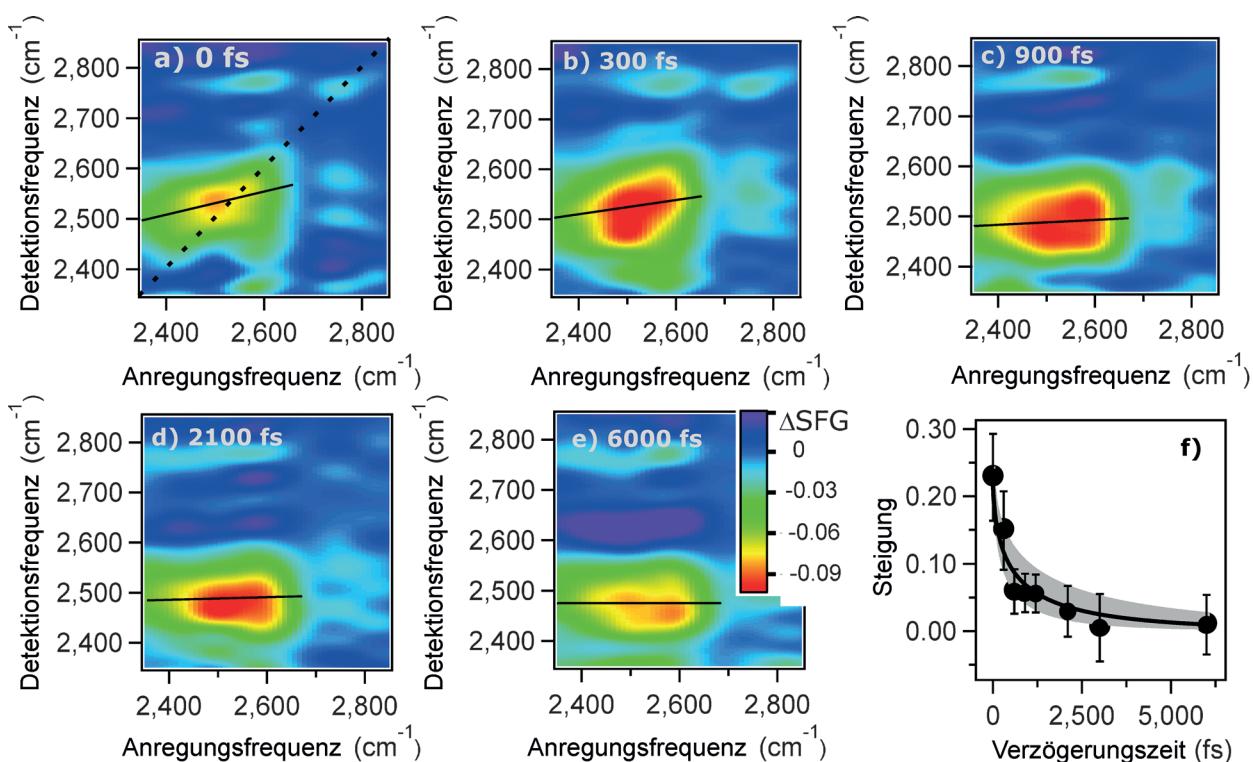


Abbildung 9. a–e) 2D-SFG-Spektren der D₂O-Luft-Grenzfläche als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Anregung und Detektion. Die schwarzen Linien zeigen die Maxima in den 2D-Graphen, welche zur Ermittlung einer Steigung verwendet werden können. f) Steigung als Funktion der Zeitverzögerung. Experimentelle Daten sind als schwarze Symbole dargestellt. Eine Modellberechnung unter Berücksichtigung spektraler Diffusion durch resonanter Förster-Energietransfer ist durch die schwarze Linie dargestellt (die graue Fläche zeigt den Bereich der für Energietransfer relevant ist). Abbildung aus Lit. [100].

Moleküle ersetzt wurden. Auf diese Weise gibt eine Verringerung der Transferrate von Schwingungsenergie an der Grenzfläche einen Hinweis auf die Tendenz gelöster Substanzen, sich an der Grenzfläche wässriger Lösungen anzulagern.

Dieser Effekt wurde vor kurzem zur Quantifizierung der Neigung von Halogenionen, sich an der Grenzfläche von Natriumhalogenidlösungen aufzuhalten, verwendet.^[95] Während frühere Experimente und Simulationen auf eine starke Oberflächenaktivität für Iodidionen und eine moderate für Chloridionen hinwiesen, wie in Abbildung 10 zu sehen ist,^[122]

war die Quantifizierung der Oberflächenkonzentrationen eine große Herausforderung.

Die Ionenkonzentration an der Grenzfläche kann aus der durch 2D-SFG-Spektroskopie beobachteten Reduktion der Energietransfertodynamik quantifiziert werden. In der Tat konnte ein deutlicher Rückgang der Energietransfereffizienz für konzentrierte Natriumhalogenidlösungen beobachtet werden, wie er durch den verringerten Abfall der Steigung des 2D-SFG-Spektrums angezeigt wird (Abbildung 11). Dies weist auf einen direkten Zusammenhang mit der Oberflächenaktivität sowohl des Chlorid- als auch des Iodidions hin.

Aus den Experimenten wird auch ersichtlich, dass die Verlangsamung für Iodidlösungen ausgeprägter ist, was mit vorherigen Experimenten und Simulationen übereinstimmt.

Anhand dieser Experimente kann die effektive Konzentration von Grenzflächenwasser berechnet werden, da die Wasserkonzentration direkt mit der Energietransfereffizienz verbunden ist. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Wasserkonzentration an der Grenzfläche der Mittelwert über die komplette Messstiefe (ca. 6 Å) der SFG-Spektroskopie ist. Für die Salzlösungen haben MD-Simulationen gezeigt, dass sich das SFG-Spektrum nicht mehr ändert, wenn Wasser unterhalb von 6 Å unter der Grenzfläche einbezogen wird, was nur geringfügig mehr ist als die in dieser Veröffentlichung zuvor genannten 5 Å für reines Grenzflächenwasser.^[48]

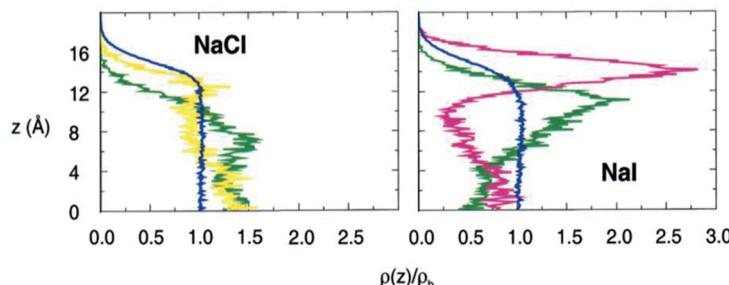


Abbildung 10. Axiale Profile der Dichte, $\rho(z)$, der Sauerstoffatome und der Ionen in Bezug auf die Dichte im Volumen, ρ_b , für eine 1,2 M NaCl- (a) und NaI-Lösung (b). Die Profile der Natrium-, Chlorid- und Iodidionen sind grün, gelb bzw. magenta dargestellt, während das Profil für den Sauerstoff des Wassers blau dargestellt ist. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [122]. Copyright 2001 American Chemical Society.

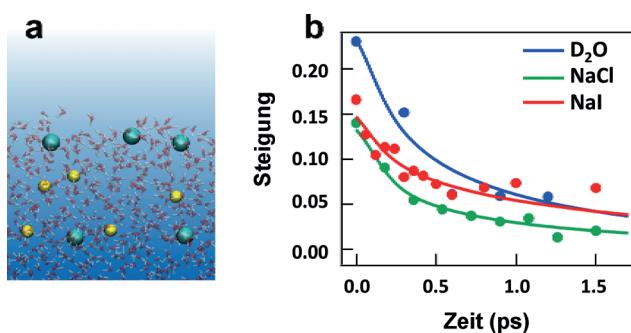


Abbildung 11. a) Schematische Darstellung der Wasser-Luft-Grenzfläche in Anwesenheit von NaI. Na⁺- und I⁻-Ionen sind als kleine gelbe bzw. große blaue Kugeln zusammen mit den transparenten Abbildungen der Wassermoleküle dargestellt. b) Aus 2D-SFG-Spektren erhaltene Steigungsabfälle in der OD-Schwingungsregion für drei verschiedene Lösungen. Die langsamere Dynamik der Salzlösungen zeigt die geringere Wasserkonzentration an der Grenzfläche. Anhand der reduzierten Wasserkonzentration kann die Konzentration der Ionen an der Grenzfläche erhalten werden. Abbildung aus Lit. [95].

Unter der Annahme, dass die Reduktion der Grenzflächenwasserkonzentration durch das Ersetzen der Moleküle durch Ionen hervorgerufen wird, und unter Zuhilfenahme der Ionenradien der unterschiedlichen Ionen, kann die Konzentration der Ionen an der Grenzfläche auf einfache Weise quantifiziert werden. Die Ergebnisse enthüllten einen mehrfachen Anstieg der Konzentration an der Grenzfläche im Vergleich zum Volumen, was von der starken Affinität der gelösten Halogenidionen zur Grenzfläche zeugt.

6. MD-Simulationen als ergänzende Methode zum Verständnis der Struktur und Dynamik von Wasser an der Grenzfläche

MD-Simulationen vom SFG-Verhalten werden seit 2000^[55] durchgeführt und mittlerweile häufig verwendet, um Informationen über die Struktur und Dynamik von Grenzflächenwasser aus den SFG-Spektren zu erhalten.^[123] Die Simulationstechnik wurde inzwischen nicht nur auf die Wasser-Luft-Grenzfläche,^[2, 62, 70, 72, 124] sondern auch auf die Eis-Luft-Grenzfläche^[71] und die Wasser-Lipid-Grenzfläche^[65] angewendet. Wie oben bereits beschrieben, konnten diese theoretischen Bemühungen die experimentellen SFG-Spektren recht akkurat reproduzieren und durch das Aufdecken des molekularen Ursprungs der SFG-Signale Einblicke in die Struktur von Grenzflächenwasser auf molekularer Ebene liefern. Da die Wasser-Luft-Grenzfläche simpel, aber dennoch sehr heterogen ist, stellt die Simulation der SFG-Spektren dieser Grenzfläche eine kritische Prüfung des Kraftfeldmodells der ab-initio-basierten Wassermoleküle,^[125–127] sowie der ab-initio-MD-Simulationen dar.^[128] Des Weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass die Erweiterung der SFG-Simulationen auf 2D-SFG-Spektroskopie ein wichtiger Schritt zur Interpretation der 2D-Spektren war.^[109, 129] Eine naheliegende Frage, die durch theoretische 2D-Spektroskopie geklärt werden sollte, ist die nach der Schwingungsenergierelaxation und der Rolle des Energietransfers von der

Grenzfläche ins Volumen und vom Volumen an die Grenzfläche.

7. Ausblick

7.1. SFG-Spektroskopie anderer Schwingungsmoden von Wasser

Wie in diesem Aufsatz gezeigt werden konnte, wurden in den letzten Jahren enorme Fortschritte im Verständnis der molekularen Struktur und Dynamik der Wasser-Luft-Grenzfläche durch den Einsatz oberflächenspezifischer schwingungsspektroskopischer Methoden erzielt. In diesem Forschungsfeld wurde traditionell bevorzugt die OH- (oder äquivalent OD-) Strettschwingung des Wassers untersucht. Durch die stetig steigenden Laserleistungen und verfügbaren Frequenzbereiche im IR-Spektrum können jedoch auch Untersuchungen anderer Schwingungsmoden, wie der Scherschwingungen oder der Librationschwingungen, durchgeführt werden. Diese Moden sind für sich genommen interessant und relevant, und ihre Untersuchung eröffnet eine neue Dimension des Verständnisses von Grenzflächenwasser. Auf der Bandenkombinations-SFG-Spektroskopie der Borguet-Gruppe basierend,^[130] stieß die Gruppe von Benderskii die Untersuchung der Scherschwingung von Grenzflächenwasser^[131] mittels SFG-Experimenten an. Darauf folgend wurden MD-Simulationen mit SFG-Experimenten kombiniert, um die Scherschwingungsmerkmale zu identifizieren und daraus strukturelle Informationen zu gewinnen.^[132] Das simulierte $|\chi^{(2)}|^2$ -Spektrum stimmt mit dem experimentell beobachteten Intensitätsspektrum überein. Das von der Simulation vorhergesagte phasenaufgelöste $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum zeigt ein negatives Signal bei 1650 cm^{-1} und ein positives Signal bei 1730 cm^{-1} (Abbildung 12). Es sollte beachtet werden, dass

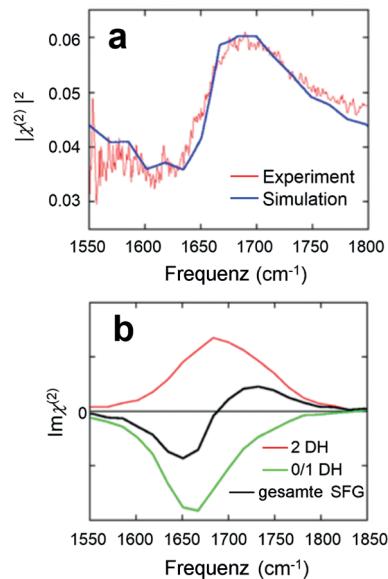


Abbildung 12. a) Experimentelle und simulierte SFG-Intensitäten unter SSP-Polarisation in der Scherschwingungsregion. b) $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektren für Untergruppen von Wassermolekülen mit unterschiedlicher Anzahl an H-Brücken. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [132]. Copyright 2013 American Chemical Society.

das positive OH-Strecksignal die Orientierung der OH-Gruppen in die Luft andeutet. Aufgrund der entgegengesetzten Phase des Übergangsdipolmoments und der Polarisierbarkeit der Scherbewegung bedeutet ein positives H-O-H-Schersignal die Orientierung der C_2 -Symmetriearchse in Richtung des Volumens.^[132] Das $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ -Spektrum von Untergruppen von Wasser (Abbildung 12b) deutet darauf hin, dass Wasser, dessen H-O-H- C_2 -Symmetriearchse in die Luft zeigt (negatives $\text{Im}[\chi^{(2)}]$), von Wassermolekülen mit der freien OH-Gruppen an einer Seite herrührt. Im Gegensatz dazu zeigt die C_2 -Symmetriearchse von Wassermolekülen mit zwei H-Brückendonoren in das Volumenwasser. Auf diese Weise werden zusätzliche Informationen über die Struktur von Wassermolekülen an der Grenzfläche erhalten. Weiterhin ist die exakte Frequenz der grenzflächenaktiven Scherschwingungen von Wasser wichtig für das Verständnis des Energie-transfers von OH-Streckschwingungen zu Scherschwingungen bei niedrigerer Frequenz. Dieser Schwingungsenergietransfer findet durch die Überlagerung der Frequenzen der OH-Streckschwingung und einem Oberton der H-O-H-Scherschwingung in flüssigem Wasser statt.^[58] Insofern wäre die Untersuchung der niederfrequenten Schwingungsmoden von Wasser, die Librationsbewegungen unter 1000 cm^{-1} , ebenfalls interessant. Noch interessanter, und auch anspruchsvoller, wäre die direkte Beobachtung der O-H...O-Wasserstoffbrückenstreckenschwingungen an der Grenzfläche. Während die OH-Streckschwingungen als gute Informationsquellen dienen, muss, wie bereits gezeigt wurde, bei der Übertragung der hochfrequenten SFG-Spektren in Grenzflächenstrukturen vorsichtig vorgegangen werden. Insofern könnte die H-Brückenstreckenschwingung selbst recht direkte Informationen über die H-Brückengeometrien an der Grenzfläche liefern.

7.2. Kernquanteneffekte

Isotopenverdünnungsexperimente werden in der Regel unter der Annahme durchgeführt und interpretiert, dass die Struktur von Wasser nicht wesentlich durch die Isotopenver-

dünnung beeinflusst wird. Allerdings hat eine kombinierte theoretische und experimentelle Untersuchung der freien OH/OD-Gruppen an der Wasser-Luft-Grenzfläche gezeigt, dass die Bindungsorientierung der Wassermoleküle an dieser Grenzfläche von der Isotopenverdünnung abhängig ist, was durch Kernquanteneffekte ausgelöst wird.^[133,134] Kernquanteneffekte ergeben sich aus der Delokalisierung besonders massearmer Partikel als Folge der quantenmechanischen Kernwellenfunktion, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, das Partikel an einem bestimmten Punkt zu finden. Diese Effekte führen zur Nullpunktsenergie der Schwingungsmoden, was die H-Brückenstärke auf komplexe Weise beeinflusst. Kernquanteneffekte sind für die Grenzfläche insbesondere relevant, da die Schwingungsenergiedifferenz zwischen den freien und H-Brücken-gebundenen OH-Streckschwingungen in der Größenordnung von kT bei Raumtemperatur liegt. Wird die OH- mit der OD-Gruppe verglichen, so zeigt sich, dass das D-Atom schwerer und damit lokalisierter ist als das H-Atom, was zu konkurrierenden Effekten führt. Auf der einen Seite destabilisiert die größere Unschärfe der Position des H-Atoms die H-Brücke aufgrund der hohen intermolekularen Nullpunktsenergie, auf der anderen Seite stabilisiert sie die H-Brücke wegen der gleichzeitigen intramolekularen Nullpunktsenergie im Volumenwasser.^[135] Diese Effekte sind beispielsweise verantwortlich für den höheren Schmelzpunkt von D_2O -Eis im Vergleich zu H_2O -Eis. Obwohl der Einfluss von Kernquanteneffekten auf Volumeneigenschaften intensiv untersucht wurde,^[136] sind die Effekte auf die Struktur der wässrigen Grenzfläche erst vor kurzem angegangen worden.^[137,138] Kreisintegral-MD-Simulationen der Wasser-Luft-Grenzfläche zeigten eine bevorzugte Orientierung der OH- und OD-Gruppen in HDO-Molekülen. Der mittlere Orientierungswinkel zwischen den OH- (OD-) Gruppen und der Oberflächennormalen ist in Abbildung 13b dargestellt. Die simulierten und experimentellen SFG-Daten bestätigten, dass sich die OH-Gruppe eines HDO-Moleküls etwas stärker in Richtung Luft orientiert und daher in geringerem Maße an H-Brücken mit anderen Wassermolekülen beteiligt ist (Abbildung 13c). Die OD-Gruppe desselben Moleküls ist bevorzugt in Richtung des Volumens

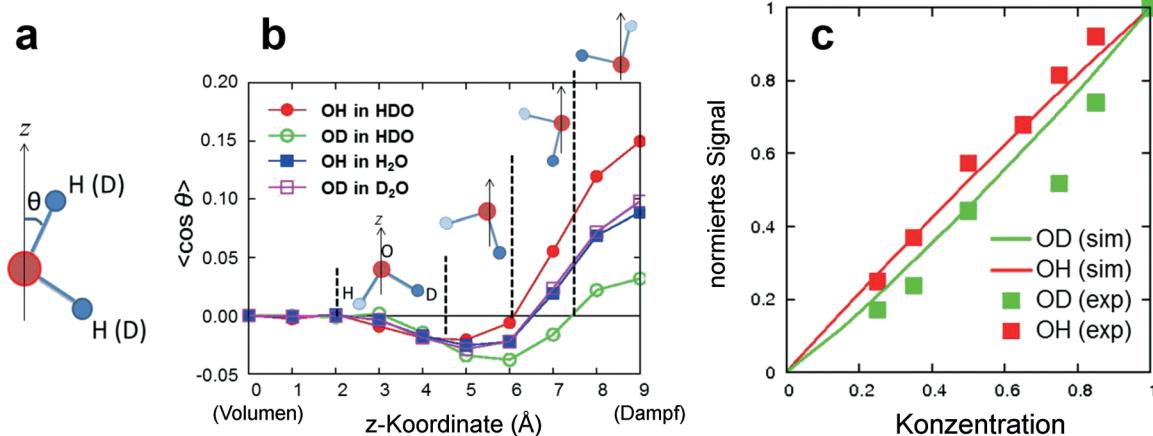


Abbildung 13. a) Schematische Darstellung des Winkels θ zwischen der OH- (OD-) Bindung und der in die Gasphase gerichteten Oberflächennormalen. b) Axiale Verteilung von $\langle \cos \theta \rangle$. c) Normiertes Signal der freien OH- (OD-) Stretcheschwingung im SFG-Spektrum als Funktion der Konzentration von H_2O (D_2O) in der H_2O - D_2O -Mischung. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [137]. Copyright 2012 American Physical Society.

orientiert, um H-Brücken zu bilden. Im Gegensatz dazu zeigen reines H_2O und D_2O keine unterschiedliche Winkelabhängigkeit. Die bevorzugte Orientierung der HDO-Moleküle mit aus der Oberfläche herausstehenden OH-Gruppen, während sich H_2O und D_2O ähnlich verhalten, zeigt, dass der durch Kernquanteneffekte ausgelöste Symmetriebruch im HDO-Molekül eine asymmetrische Tendenz zur Ausbildung von H-Brücken hervorruft.

Diese Erkenntnis ist wichtig für das Verständnis des Dampf-Wasser-Gleichgewichtes von H_2O/D_2O -Mischungen^[139] sowie zur Untersuchung der grundlegenden, mit Kernquanteneffekten assoziierten Effekte, insbesondere in der Nähe von Grenzflächen.^[138, 140]

7.3. Hin zu komplexen Grenzflächen

Selbstverständlich kann SFG-Spektroskopie auf viele andere wässrige Grenzflächen neben der Wasser-Luft-Grenzfläche angewendet werden. Tatsächlich wurde diese Methode seit ihrer Entwicklung zur Untersuchung komplexerer wässriger Grenzflächen als „nur“ der Wasser-Luft-Grenzfläche verwendet: beispielsweise Wasser, das mit hydrophoben Materialien eine Grenzfläche bildet,^[12, 15, 141] Wasser-Lipid-Grenzflächen als Membranmodell,^[142–145] Wasser-Glas-Grenzflächen^[146–150] und wässrige Grenzflächen mit Proteinen.^[151, 152] Weiterhin können durch die Entwicklung der SFG-Streuung nichtplanare wässrige Grenzflächen untersucht werden.^[153] Aus diesen Experimenten wurden beispielsweise Informationen über die Anordnung von Wasser unter geladenen Lipiden, die Anordnung der Lipide selbst oder die Orientierung von Wasser in Kontakt mit Glas erhalten. All diese Systeme können unter statischen Bedingungen gemessen oder gezielt gestört werden, um den Effekt der Störung zu untersuchen. Die Störung kann chemischer (beispielsweise durch Injektion von Peptiden in die wässrige Phase unter einer Lipidmonolage und anschließende Beobachtung ihrer Wirkung auf die Lipide) oder physikalischer Natur sein (beispielsweise durch Änderung der Temperatur oder des Drucks). An dieser Stelle soll kurz eine neue Anwendung von SFG vorgestellt werden, bei welcher SFG zur

Untersuchung eines wässrigen Grenzflächensystems, welches sich nicht im Gleichgewicht befindet, verwendet wurde: an einer Mineraloberfläche entlangfließendes Wasser.^[154, 155] Die Fragestellung dieser Forschung lautete: Wie wird die Grenzflächenorganisation beeinflusst, wenn Wasser an einer Oberfläche entlangfließt? Im Standardkontinuummodell des Flusses wird in der Regel eine „statische Randbedingung“ angenommen, was impliziert, dass die Wasserorganisation an der Grenzfläche in An- oder Abwesenheit eines Flusses unverändert bleibt. Abbildung 14a zeigt, dass dies experimentell nicht beobachtet wird: Dargestellt ist das SFG-Signal von Wasser in Kontakt mit einem CaF_2 -Fenster unter statischen Bedingungen (Fluss aus) und gestört durch einen laminaren Fluss (Fluss an). Überraschenderweise erhöht sich das SFG-Signal beim Einschalten des Flusses um einen Faktor 2. Nach dem Abschalten des Flusses gleicht sich das Signal wieder dem Signal ohne Fluss an. Wie aus Abbildung 14b ersichtlich ist, sind die flussinduzierten Veränderungen und deren Rückbildung über viele An/Aus-Zyklen des Flusses reproduzierbar. In ähnlicher Weise konnten für Wasser in Kontakt mit einem SiO_2 -Fenster die gleichen dramatischen Veränderungen im SFG-Signal beobachtet werden.^[154] Anhand einer Reihe von Experimenten mit verschiedenen wässrigen Lösungen konnte geschlossen werden, dass der Fluss aus dem festen Material gelöste Ionen wegwascht, welche in der Grenzflächenregion verbleiben. Infolgedessen ist das Lösungsgleichgewicht zu einer Seite hin verschoben und die Oberflächenladung ändert sich.

Um mittels pH-Änderung unter statischen Bedingungen eine ähnliche Veränderung der Grenzflächenladung, wie sie von Flüssen hervorgerufen wird, zu erzielen, ist bemerkenswerterweise eine Veränderung des pH-Wertes um 2–3 Einheiten nötig. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Fluss die Chemie an der Grenzfläche signifikant beeinflusst.

Die Methode der SFG-Spektroskopie ist mittlerweile so weit entwickelt, dass detaillierte Untersuchungen mit hoher zeitlicher und sogar räumlicher Auflösung^[156, 157] nun auch an hoch komplexen Grenzflächen möglich sind. Es wird interessant sein zu sehen, wie die Anwendung einiger der hier detailliert beschriebenen spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Wasser-Luft-Grenzfläche in der Lage sein

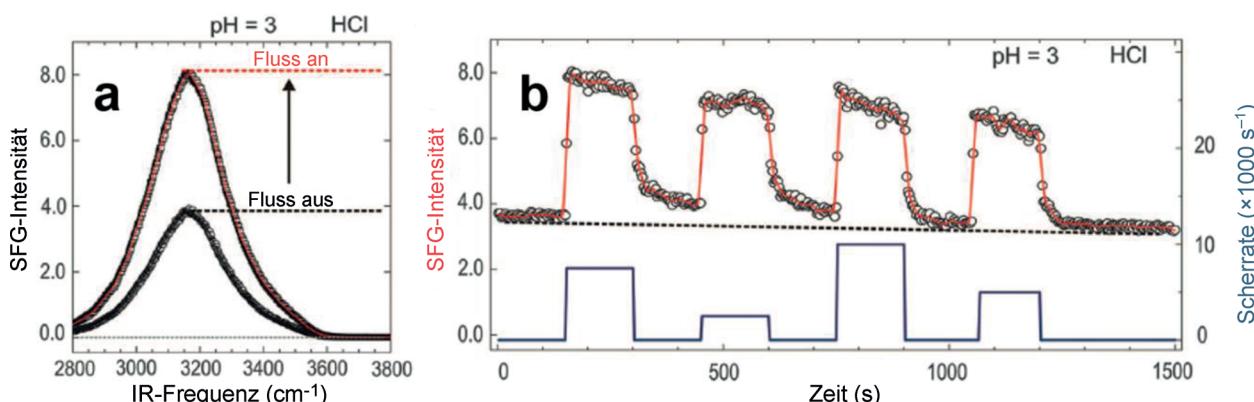


Abbildung 14. a) SFG-Spektrum der Wasser- CaF_2 -Grenzfläche bei pH = 3 mit aus- und eingeschaltetem Fluss. b) SFG-Intensität als Funktion der Scherrate. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [154]. Copyright AAAS.

werden, wichtige Fragen, beispielsweise der (Photo-)Katalyse, an viel komplexeren, aber entsprechend relevanten Grenzflächen von Wasser und Eis zu beantworten.

7.4. Nichtoberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie zur Untersuchung der Struktur und Dynamik von Molekülen an Grenzflächen

Dieses Aufsatz fokussierte sich auf SFG-Untersuchungen der planaren Wasser-Luft-Grenzfläche. Daneben könnten nichtoberflächenspezifische Methoden der Schwingungsspektroskopie, wie beispielsweise IR, durch Minimierung des Beitrags des Volumens und Maximierung des Beitrags der Oberfläche vergleichbare Einblicke bieten. Ein exzellentes Beispiel der Maximierung des Oberflächenbeitrags bieten inverse Mizellen, in denen Wasser im Inneren der Mizelle vorhanden ist. Durch Veränderung des Wasser/Tensid-Verhältnisses kann die Größe der Mizelle und damit die Menge an Grenzflächenwasser kontrolliert werden. Zur Untersuchung inverser Mizellen wurde zeitaufgelöste IR-Spektroskopie verwendet,^[158–162] wodurch herausgefunden werden konnte, dass die Reorientierungsdynamik der Wassermoleküle neben der hydrophilen Kopfgruppe eines Tensids im Vergleich zum Volumenwasser verlangsamt ist. Dennoch sollte bedacht werden, dass diese von Tensidmolekülen umgebenen Wassermoleküle in drei Dimensionen eingeschränkt sind. Im Gegensatz dazu ist Wasser an wässrigen Grenzflächen in nur einer Dimension eingeschränkt und könnte sich daher grundlegend von dreidimensional eingeschlossenem Wasser unterscheiden.

Danksagung

Wir danken J. Hunger für die Kommentare zum Manuskript und H. S. Varol und S. H. Parekh für die zur Verfügung gestellten Raman-Ergebnisse. Ebenso gebührt allen Mitarbeitern und Kooperationspartnern, die über die letzten Jahre zu dieser Arbeit beigetragen haben, großer Dank.

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 5560–5576
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5652–5669

- [1] D. Laage, J. T. Hynes, *Science* **2006**, *311*, 832–835.
- [2] P. A. Pieniazek, C. J. Tainter, J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10360–10363.
- [3] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501.
- [4] J. Dash, A. Rempel, J. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 695–741.
- [5] G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77–174.
- [6] J. Wettlaufer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2516–2519.
- [7] J. S. Wettlaufer, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1999**, *357*, 3403–3425.
- [8] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York, **1998**.

- [9] L. F. Scatena, M. G. Brown, G. L. Richmond, *Science* **2001**, *292*, 908–912.
- [10] S. Ye, S. Nihonyanagi, K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3463.
- [11] J. A. McGuire, Y. R. Shen, *Science* **2006**, *313*, 1945–1948.
- [12] C. S. Tian, Y. R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15148–15153.
- [13] R. Scheu, B. M. Rankin, Y. Chen, K. C. Jena, D. Ben-Amotz, S. Roke, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9714–9717.
- [14] J.-S. Samson, R. Scheu, N. Smolentsev, S. W. Rick, S. Roke, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *615*, 124–131.
- [15] S. W. Rick, P. Jungwirth, A. G. F. De Beer, H. B. De Aguiar, J. Samson, S. Roke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10204–10210.
- [16] S. Strazdaite, J. Versluis, E. H. G. Backus, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 054711.
- [17] E. Tyrode, M. W. Rutland, C. D. Bain, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17434–17445.
- [18] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glätzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Science* **2004**, *304*, 995–999.
- [19] M. Leetmaa, K. T. Wikfeldt, M. P. Ljungberg, M. Odelius, J. Swenson, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084502.
- [20] Z. Zhang, P. Fenter, L. Cheng, N. C. Sturchio, M. J. Bedzyk, M. Předota, A. Bandura, J. D. Kubicki, S. N. Lvov, P. T. Cummings, A. A. Chialvo, M. K. Ridley, P. Bénézeth, L. Anovitz, D. A. Palmer, M. L. Machesky, D. J. Wesolowski, *Langmuir* **2004**, *20*, 4954–4969.
- [21] C. Park, P. Fenter, N. Sturchio, J. Regalbuto, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 076104.
- [22] E. Mamontov, D. J. Wesolowski, L. Vlcek, P. T. Cummings, J. Rosenqvist, W. Wang, D. R. Cole, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12334–12341.
- [23] R. Rey, K. B. Möller, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11993–11996.
- [24] R. Kumar, J. Schmidt, J. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204107.
- [25] B. M. Auer, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224511.
- [26] B. M. Auer, R. Kumar, J. R. Schmidt, J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 14215–14220.
- [27] J. J. Loparo, S. T. Roberts, R. A. Nicodemus, A. Tokmakoff, *Chem. Phys.* **2007**, *341*, 218–229.
- [28] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, *337*, 519.
- [29] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316.
- [30] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Science* **1994**, *264*, 826.
- [31] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 238–241.
- [32] G. L. Richmond, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2693–2724.
- [33] D. E. Gragson, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3847–3861.
- [34] E. A. Raymond, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5051–5059.
- [35] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, M. G. Brown, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 546–556.
- [36] T. L. Tarbuck, G. L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16806–16807.
- [37] T. L. Tarbuck, S. T. Ota, G. L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14519–14527.
- [38] Y. R. Shen, V. Ostroverkhov, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1140–1154.
- [39] S. Kataoka, M. C. Gurau, F. Albertorio, M. A. Holden, S. Lim, R. D. Yang, P. S. Cremer, *Langmuir* **2004**, *20*, 1662–1666.
- [40] S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6148–6152.
- [41] J. Liu, J. C. Conboy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8376–8377.
- [42] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, R. Feng, H. Wang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114705.

- [43] S. Gopalakrishnan, P. Jungwirth, D. J. Tobias, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8861–8872.
- [44] W. Zhang, D. Zheng, Y. Xu, H. Bian, Y. Guo, H. Wang, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 224713.
- [45] S. Gopalakrishnan, D. Liu, H. C. Allen, M. Kuo, M. J. Shultz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1155–1175.
- [46] L. M. Levering, M. R. Sierra-Hernandez, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8814–8826.
- [47] E. Whalley, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3429.
- [48] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 721–737.
- [49] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 738–748.
- [50] R. Feng, Y. Guo, L. Velarde, H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6015–6027.
- [51] V. Buch, T. L. Tarbuck, G. L. Richmond, H. Groenzin, I. Li, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 204710.
- [52] V. Buch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17771–17774.
- [53] D. S. Walker, D. K. Hore, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20451–20459.
- [54] R. Rosenberg, *Phys. Today* **2005**, *58*, 50–55.
- [55] A. Morita, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 371–390.
- [56] A. Sokołowska, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 31–33.
- [57] O. Henri-Rousseau, P. Blaise, D. Chamma, *Adv. Chem. Phys.* **2002**, *121*, 241–310.
- [58] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 66–70.
- [59] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2817–2820.
- [60] M. Sovago, R. K. Campen, G. Wurpel, M. Müller, H. J. Bakker, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 173901.
- [61] M. Sovago, R. K. Campen, H. J. Bakker, M. Bonn, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 7–12.
- [62] S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T.-K. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875–16880.
- [63] M. Bonn, H. J. Bakker, Y. Tong, E. H. G. Backus, *Biointerfaces* **2012**, *7*, 20.
- [64] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16299–16302.
- [65] Y. Nagata, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6434–6442.
- [66] B. M. Auer, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 214705.
- [67] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- [68] V. Ostroverkhov, G. Waychunas, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 2–5.
- [69] C. Tian, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790–2791.
- [70] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16299–16302.
- [71] T. Ishiyama, H. Takahashi, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3001–3006.
- [72] P. A. Pieniazek, C. J. Tainter, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044701.
- [73] I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner, A. V. Benderskii, *Nature* **2011**, *474*, 192–195.
- [74] M. Cho, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1331–1418.
- [75] T. Schäfer, J. Lindner, P. Vöhringer, D. Schwarzer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 224502.
- [76] H. J. Bakker, J. L. Skinner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.
- [77] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *402*, 507–509.
- [78] P. Hamm, M. T. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2011**.
- [79] Ł. Szyc, M. Yang, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3598–3610; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3680–3693.
- [80] M. D. Fayer, *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, **2013**.
- [81] A. A. Bakulin, C. Liang, T. L. C. Jansen, D. A. Wiersma, H. J. Bakker, M. S. Pshenichnikov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1229.
- [82] J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 13019–13022.
- [83] J. B. Asbury, T. Steinel, K. Kwak, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12431–12446.
- [84] 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.
- [85] M. Smits, A. Ghosh, M. Sterrer, M. Müller, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 098302.
- [86] A. Ghosh, M. Smits, J. Bredenbeck, M. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9608–9609.
- [87] J. Bredenbeck, A. Ghosh, M. Smits, M. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2152–2153.
- [88] A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3756–3761.
- [89] J. E. Laaser, W. Xiong, M. T. Zanni, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2536–2546.
- [90] C.-S. Hsieh, R. K. Campen, A. C. V. Verde, P. Bolhuis, H.-K. Nienhuys, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 116102.
- [91] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.
- [92] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161101.
- [93] 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.
- [94] C.-S. Hsieh, M. Okuno, J. Hunger, E. H. G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8146–8149; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8284–8288.
- [95] L. Piatkowski, Z. Zhang, E. H. G. Backus, H. J. Bakker, M. Bonn, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4083.
- [96] S. Mukamel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 691–729.
- [97] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, **1990**.
- [98] J. Bredenbeck, A. Ghosh, H. Nienhuys, M. Bonn, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1332–1342.
- [99] W. Xiong, J. E. Laaser, R. D. Mehlenbacher, M. T. Zanni, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20902–20907.
- [100] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, M. Bonn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888–893.
- [101] 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.
- [102] K. Ramasesha, L. De Marco, A. Mandal, A. Tokmakoff, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 935–940.
- [103] X. Chen, T. Yang, S. Kataoka, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12272–12279.
- [104] Y. Jung, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5492–5502.
- [105] D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640–647.
- [106] S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3275–3279; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3339–3343.
- [107] B. Braunschweig, S. Eissner, W. Daum, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1751–1754.
- [108] H. J. Bakker, Y. L. A. Rezus, R. L. A. Timmer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11523–11534.
- [109] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 1992–1998.
- [110] K. B. Möller, R. Rey, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1275–1289.
- [111] S. Imoto, S. S. Xanthreas, S. Saito, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 044503.

- [112] J. Lindner, P. Vöhringer, M. S. Pshenichnikov, D. Cringus, D. A. Wiersma, M. Mostovoy, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 329–333.
- [113] L. Piatkowski, K. B. Eisenenthal, H. J. Bakker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9033–9038.
- [114] C. J. Fecko, J. J. Loparo, S. T. Roberts, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054506.
- [115] T. Steinel, J. B. Asbury, J. Zheng, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10957–10964.
- [116] 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.
- [117] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2622–2625.
- [118] G. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J. C. Leiknam, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1068–1071.
- [119] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2077–2080.
- [120] C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 264.
- [121] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *402*, 507–509.
- [122] P. Jungwirth, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10468–10472.
- [123] T. Ishiyama, T. Imamura, A. Morita, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8447.
- [124] B. M. Auer, J. L. Skinner, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4125–4130.
- [125] G. S. Fanourakis, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 074506.
- [126] T. Hasegawa, Y. Tanimura, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5545–5553.
- [127] G. R. Medders, V. Babin, F. Paesani, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1103.
- [128] M. Sulpizi, M. Salanne, M. Sprik, M.-P. Gaigeot, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 83.
- [129] Y. Nagata, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3276–3279.
- [130] O. Isaienko, S. Nihonyanagi, D. Sil, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 531.
- [131] M. Vinaykin, A. V. Benderskii, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3348.
- [132] Y. Nagata, C.-S. Hsieh, T. Hasegawa, J. Voll, E. H. G. Backus, M. Bonn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1872–1877.
- [133] D. Chandler, P. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4078.
- [134] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **1948**, *20*, 367.
- [135] S. Habershon, T. E. Markland, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024501.
- [136] M. Ceriotti, J. Cuny, M. Parrinello, D. E. Manolopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 15591–15596.
- [137] Y. Nagata, R. E. Pool, E. H. G. Backus, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 226101.
- [138] J. Liu, R. S. Andino, C. M. Miller, X. Chen, D. M. Wilkins, M. Ceriotti, D. E. Manolopoulos, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2944.
- [139] T. E. Markland, B. J. Berne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 7988–7991.
- [140] X.-Z. Li, M. I. J. Probert, A. Alavi, A. Michaelides, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 066102.
- [141] F. G. Moore, G. L. Richmond, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 739.
- [142] E. Tyrode, C. M. Johnson, M. W. Rutland, P. M. Claesson, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11642–11652.
- [143] X. Chen, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12655–12662.
- [144] X. Chen, W. Hua, Z. Huang, H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 154.
- [145] C. M. Johnson, S. Baldelli, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8416–8446.
- [146] S. C. Flores, J. Kherb, N. Konelick, X. Chen, P. S. Cremer, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5730–5734.
- [147] P. A. Covert, K. C. Jena, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 143–148.
- [148] K. A. Becraft, G. L. Richmond, *Langmuir* **2001**, *17*, 7721–7724.
- [149] K. C. Jena, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15364–15372.
- [150] K. C. Jena, P. A. Covert, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1056–1061.
- [151] L. Fu, G. Ma, E. C. Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5405–5412.
- [152] D. Schach, C. Globisch, S. J. Roeters, S. Woutersen, A. Fuchs, C. K. Weiss, E. H. G. Backus, K. Landfester, M. Bonn, C. Peter, T. Weidner, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 22D517.
- [153] S. Roke, G. Gonella, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 353–378.
- [154] D. Lis, E. H. G. Backus, J. Hunger, S. H. Parekh, M. Bonn, *Science* **2014**, *344*, 1138–1142.
- [155] G. A. Waychunas, *Science* **2014**, *344*, 1094–1095.
- [156] V. Raghunathan, Y. Han, O. Korth, N. Ge, E. O. Potma, *Opt. Lett.* **2011**, *36*, 3891–3893.
- [157] J. H. Jang, J. Jacob, G. Santos, T. R. Lee, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15192–15202.
- [158] E. E. Fenn, D. B. Wong, M. D. Fayer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15243.
- [159] T. H. van der Loop, M. R. Panman, S. Lotze, J. Zhang, T. Vad, H. J. Bakker, W. F. C. Sager, S. Woutersen, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 044503.
- [160] D. Cringus, A. Bakulin, P. Vo, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14193–14207.
- [161] N. E. Levinger, R. Costard, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11952–11959.
- [162] D. E. Moilanen, E. E. Fenn, D. Wong, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 014704.
- [163] P. L. Geissler, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 317–337.
- [164] C. S. Tian, Y. R. Shen, *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 105–131.

Eingegangen am 18. November 2014
Online veröffentlicht am 15. April 2015