

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt B2

5.1.1 Titel:

Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie zur ultraschnellen Dynamik von Protonen in der kondensierten Phase

5.1.2 Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Molekülphysik, Ultrakurzzeitspektroskopie, Schwingungsspektroskopie

5.1.3 Leiter:

Dr. habil. Nibbering, Erik

geb. 12.05.1965
Dienst- Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie
anschrift Max-Born-Str. 2A
12489 Berlin
Telefon 030/ 6392 1401
FAX 030/ 6392 1409
E-Mail: nibbering@mbi-berlin.de

Prof. Dr. Elsässer, Thomas

geb. 28.09.1957
Dienst- Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie
anschrift Max-Born-Str. 2A
12489 Berlin
Telefon 030/ 6392 1400
FAX 030/ 6392 1409
E-Mail: elsasser@mbi-berlin.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Bericht

Ziel des Projekts war die experimentelle Untersuchung der Schwingungsdynamik wasserstoffverbrückter Systeme in der flüssigen Phase, um mikroskopische molekulare Bewegungen und Kopplungen, das Relaxationsverhalten von Schwingungsanregungen und Prozesse der Energiedissipation zu bestimmen. Hierzu wurden Methoden der nichtlinearen Schwingungsspektroskopie mit einer Zeitauflösung von 50-100 fs eingesetzt, zum einen frequenz- und polarisationsaufgelöste Anrege-Abtastmethoden, zum anderen Heterodyn-Photonechoverfahren, mit denen sich zweidimensionale Schwingungsspektren bestimmen lassen. In der laufenden Förderperiode wurde mit der transienten Röntgenabsorptionsspektroskopie schwingungsangeregter Moleküle ein neues Messverfahren etabliert.

Insgesamt hat das Teilprojekt zu einer Vielzahl neuer Erkenntnisse über elementare Anregungen und die damit verknüpfte strukturelle Dynamik von Wasserstoffbrücken geführt. Besonders hervorzuheben sind:

- Erstmalige Beobachtung und Analyse kohärenter niederfrequenter Schwingungsbewegungen von Wasserstoffbrücken. Unter Ausnutzung der anharmonischen Kopplungen zwischen hochfrequenten OH- oder NH-Streckschwingungen und niederfrequenten Wasserstoffbrückenmoden lassen sich mit breitbandigen Femtosekunden-Infrarotimpulsen niederfrequente Wellenpaketbewegungen induzieren und auslesen, die mit einer Oszillation der Länge und Bindungsgeometrie verbunden sind. Auch in stark fluktuierender flüssiger Umgebung werden vergleichsweise lange Dekohärenzzeiten im Bereich einiger Pikosekunden gefunden. Ausgehend von Modellsystemen, die intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden, wurde dieses Verhalten an zyklischen Essigsäure-, 7-Azaindol- und Pyridondimeren, die intermolekulare Wasserstoffbrücken enthalten, beobachtet und theoretisch analysiert. Die Beiträge unterschiedlicher niederfrequenter Moden wurden bestimmt. Durch Messung in der Zeitdomäne und anschließende Fouriertransformation in die Frequenzdomäne lassen sich diese Moden wesentlich besser trennen als durch Messung der stationären Ramanspektren.
- Quantitative Bestimmung anharmonischer Kopplungen in zyklischen Essigsäuredimeren und quantitative Analyse der komplexen OH-Streckschwingungsbande. Durch die Kombination von Anrege-Abtast- und Photonechomethoden wurden die anharmonischen Kopplungen bestimmt, die der komplexen und seit Jahrzehnten kontrovers diskutierten Absorptionsbande der OH-Streckschwingung zu Grunde liegen. Es zeigt sich, dass sowohl Fermiresonanzen mit Kombinations- und Obertönen von Moden im Fingerprintbereich wie auch die Kopplung an niederfrequente Wasserstoffbrückenmoden von Bedeutung sind. Photonechoexperimente zeigen Dekohärenzzeiten der OH-Streckenregung im Bereich von 200 fs, d.h. wesentlich kürzer als für die niederfrequenten Moden, und Quantenschwebungen, die auf die o.g. Wellenpaketdynamik zurückzuführen sind. Zweidimensionale Schwingungsspektren in Verbindung mit theoretischen Berechnungen ergeben die Stärke der Fermiresonanzen und der anderen relevanten Kopplungen [EHD07]. Sie erlauben erstmals eine experimentell fundierte quantitative

Modellierung des linearen Absorptionsspektrums. Diese Ergebnisse sind auf andere Carboxylsäuredimere übertragbar.

- Ultraschnelle strukturelle und Schwingungsdynamik von Wasser. An H_2O und HOD in D_2O wurden eine Reihe bahnbrechender Experimente mit Anrege-Abtast- und Photonechomethoden durchgeführt. Die erstmals gemessenen 2- und 3-Impuls-Photonechos von HOD in D_2O ergaben eine extrem schnelle Dephasierung und spektrale Diffusion von OH-Streckschwingungsanregungen im Zeitbereich von 100 fs, die primär durch fluktuierende elektrische Dipolfelder in der Flüssigkeit verursacht werden. Durch Verwendung neuer Methoden zur Erzeugung phasengekoppelter Impulse und die Präparation von Wasserfilmen einer Dicke unter $1\ \mu\text{m}$ gelang die erstmalige Messung zweidimensionaler Spektren der OH-Streckschwingungen in H_2O . Die schnellsten Komponenten der spektralen Diffusion treten im sub-50 fs Bereich auf, die entsprechend hochfrequenten Anteile des fluktuierenden elektrischen Feldes sind mit Librationsbewegungen von Wassermolekülen verknüpft, wodurch strukturelle Korrelationen („strukturelles Gedächtnis“) ausgelöscht werden. Darüber hinaus trägt der resonante Transfer von OH-Anregungen zwischen Wassermolekülen, der im Zeitbereich um 100 fs erfolgt, zur spektralen Diffusion bei [KCP08, PKC07]. Die Besetzungsdauern der OH-Streck- und OH-Biegeschwingung von H_2O wurden in Anrege-Abtastexperimenten bestimmt und betragen 200 und 170 fs, während Librationsanregungen bei Frequenzen oberhalb von $1000\ \text{cm}^{-1}$ eine Lebensdauer von weniger als 100 fs besitzen. Messungen in einem extrem breiten Spektralbereich von 600 bis $3600\ \text{cm}^{-1}$ zeigten, wie OH-Streck- und OH-Biegeanregungen in Librationen zerfallen und bewiesen erstmals, dass die OH-Streckschwingung in einem 2-Stufenprozess über die OH-Biegeschwingung relaxiert [AHE07, AHN07]. Die freiwerdende Überschussenergie führt zunächst zu einer Schwächung lokaler Wasserstoffbrücken um die angeregten Moleküle, auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden wird sie dann im molekularen Netzwerk delokalisiert und führt zu einer Erhöhung der Schwingungstemperatur. In diesem sog. heißen Grundzustand ist im zeitlichen Mittel ein höherer Anteil von Wasserstoffbrücken gebrochen. Aus diesen Resultaten ergibt sich insgesamt ein konsistentes Bild der Schwingungsdynamik und der damit verknüpften Strukturänderungen des Wassers.

- Ultraschnelle Schwingungsdynamik und Energiedissipation in hydratisierter DNS. Diese Ergebnisse aus der letzten Förderperiode werden im Folgenden beschrieben.

Die Arbeiten in der letzten Förderperiode waren Modellsystemen gewidmet, die prototypisch für unterschiedliche Klassen wasserstoffverbrückter Systeme stehen:

- Als ausgedehntes ungeordnetes Netzwerk verbrückter Moleküle, das strukturellen Fluktuationen in einem breiten Zeitbereich unterworfen ist, wurde Wasser (H_2O) studiert.
- Künstliche Doppelstrang-DNS-Oligomere, die alternierende Adenin-Thymin-Basenpaare enthalten, wurden bei unterschiedlichen Hydratationsgraden untersucht. Dieses System enthält mit den Basenpaaren wohldefinierte, zeitlich stabile Wasserstoffbrückengeometrien, steht aber gleichzeitig in Wechselwirkung mit seiner fluktuierenden Wasserhülle.

5.2.1.1 Schwingungsdynamik und Energiedissipation in Wasser (H_2O)

Ausgangspunkt waren die umfangreichen Ergebnisse, mit denen die schnellsten strukturellen Fluktuationen des Wasserstoffbrückennetzwerks und die grundlegenden Prozesse der Schwingungsrelaxation und Energiedissipation in den früheren Förderperioden aufgeklärt wurden. In Zusammenarbeit mit der Gruppe um J.T. Hynes, Paris und Boulder, wurden Experimente zur Relaxation der OH-Biegeschwingung theoretisch analysiert [RIE09, IRE09]. Die OH-Biegeschwingung zerfällt als die intramolekulare Mode mit der niedrigsten Frequenz in Librationsfreiheitsgrade, d.h. gehinderte Rotationen der Wassermoleküle. Die Untersuchungen zeigen, dass die Biegeschwingung primär in eine Rotationsbewegung des anfänglich schwingungsangeregten Moleküls zerfällt, die Wechselwirkung zwischen diesen Freiheitsgraden wird durch die Zentrifugalkopplung vermittelt. Die ultraschnelle Relaxation des $v=1$ Zustandes der Biegeschwingung wird durch eine Fermiresonanz mit dem Oberton der Rotationsbewegung begünstigt. Als zweiter Relaxationspfad steht die direkte Übertragung von Überschussenergie an die erste, aus 4 nächsten Nachbarn bestehende molekulare Schale um das angeregte Molekül zur Verfügung. Die gemessene Relaxationszeit von 170 fs wird durch die Theorie nahezu quantitativ wiedergegeben. Die in der Rotationsbewegung des Wassermoleküls und in der ersten Umgebungsschale enthaltene Überschussenergie wird auf einer extrem schnellen Zeitskala von ca. 100 fs in intermolekulare Librationsbewegungen umgewandelt und räumlich delokalisiert. Die moleküldynamischen Simulationen geben

detaillierten Einblick in die Energiedelokalisation über die erste und weitere molekulare Schalen um das ursprünglich angeregte Molekül und bestätigen die experimentell gefundene Ausbildung eines delokalisierten ‚heissen‘ Grundzustands des Wassernetzwerks innerhalb weniger Pikosekunden.

Neben der Schwingungsspektroskopie im Femtosekundenzeitbereich wurde die transiente Röntgenabsorptionsspektroskopie im Pikosekundenzeitbereich als strukturempfindliche Methode auf Wasser angewendet [GGW09, GWG09, WGG08]. Stationäre Röntgenabsorptionsexperimente an Wasser belegen, dass die Röntgenabsorption an der Sauerstoff-K-Kante empfindlich von der lokalen Wasserstoffbrückengeometrie abhängt. Die Interpretation der stationären Experimente im Hinblick auf die Wasserstruktur ist nach wie vor umstritten. Hier können zeitaufgelöste Messungen genauere Informationen liefern. In Zusammenarbeit mit P. Wernet, BESSY (jetzt Helmholtz-Zentrum Berlin), wurde ein neues Anrege-Abtastschema entwickelt, bei dem die OH-Streckschwingung mit einem Femtosekunden-Infrarotimpuls resonant angeregt wird und daraus resultierende Änderungen der Röntgenabsorption an der Sauerstoff-K-Kante um 530 keV mit einem weichen Röntgenimpuls aus dem Synchrotron abgetastet werden. Bei BESSY wurde gemeinsam eine Apparatur mit synchronisierten Infrarot- und Röntgenimpulsen verwirklicht, wobei die 50 ps Impulse des Synchrotrons direkt als Abtastimpulse dienten. Damit wurde die Machbarkeit derartiger Experimente erstmals demonstriert. Die transienten Röntgenspektren weisen Veränderungen im ‚pre-‘, und ‚post-edge‘ Bereich auf, die für eine Erhöhung der makroskopischen Schwingungstemperatur im Wasser, d.h. den durch Schwingungsrelaxation entstehenden ‚heissen‘ Grundzustand charakteristisch sind. Dabei lassen sich auch kleine Temperatursprünge im Bereich um 10 K nachweisen. Die Zeitauflösung war in diesen Messungen durch die Dauer der Röntgenimpulse auf 50 ps beschränkt, lässt sich jedoch an ‚slicing‘-Beamlines in den Subpikosekundenbereich steigern. Einer Gruppe an der Advanced Light Source in Berkeley hat damit kürzlich die – aus Infrarotexperimenten allerdings schon bekannte – Entstehung des heissen Grundzustandes auf der Zeitskala weniger Pikosekunden verfolgt.

5.2.1.2 Schwingungsdynamik und –kopplungen in hydratisierter DNS

Gegenstand der Untersuchungen waren Schwingungskopplungen in den verschiedenen funktionellen Einheiten der DNS und die Wechselwirkung zwischen DNS und der sie umgebenden Wasserhülle. Voraussetzung für derartige Experimente waren die Herstellung und Charakterisierung von DNS-Dünnschichtproben, deren Wassergehalt sich definiert verändern lässt [DSN08, DSN09]. Als Modellsystem wurden künstliche DNS-Doppelstrangoligomere eingesetzt, die 23 alternierende Adenin-Thymin-Basenpaare enthalten (Abb. 1). Durch Austausch der Na^+ -Gegenionen gegen das Tensid Cetyltrimethylammonium lassen sich Filme von 10-30 μm Dicke in hoher optischer Qualität auf dünnen Si_3N_4 und CaF_2 -Substraten herstellen. Die DNS-Konzentration im Film hat einen Wert von ca. 10^{-2} M. Diese Filme wurden in eine selbst entwickelte geschlossene Probenkammer eingebracht, in der die relative Feuchte (r.h.) durch Verbindung mit einem Reservoir konstant gehalten wurde.

Zunächst wurden spektral und polarisationsaufgelöste Anrege-Abtastexperimente im Frequenzbereich der NH-Streckschwingungen der Adenin-Thymin-Basenpaare durchgeführt, der mit dem Frequenzbereich der OH-Streckschwingungen der umgebenden Wasserhülle überlappt [DSN08, DSN09, SDN09]. Bei 0% r.h., was einer Wasserkonzentration von 2 H_2O -Molekülen pro Basenpaar entspricht, wurden in den nichtlinearen Absorptionsspektren die

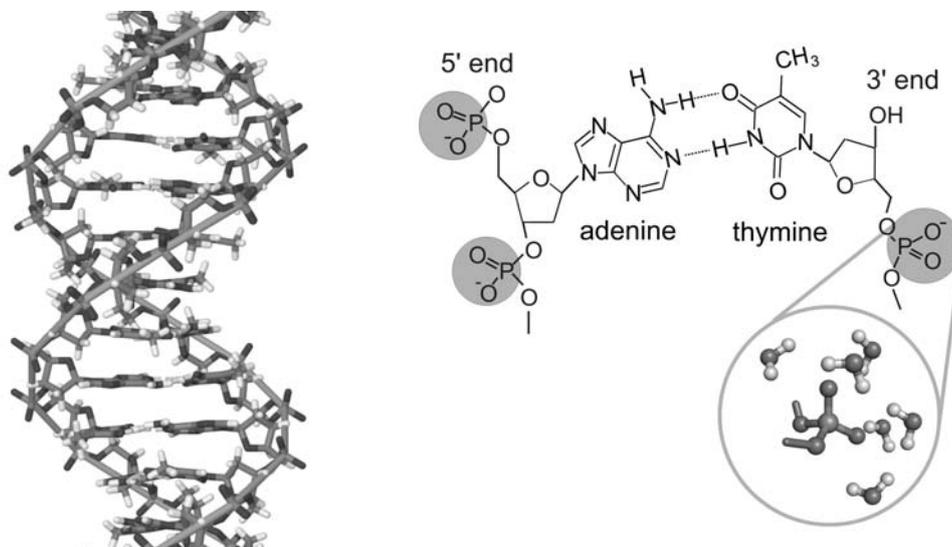


Abb. 1. DNS-Doppelhelix und Struktur des Adenin-Thymin-Basenpaares zusammen mit Zucker- und hydratisierten Phosphatgruppen. Bei vollständiger Hydratisierung ist jede Phosphatgruppe von 6 Wassermolekülen umgeben.

NH-Streckschwingungen der Basenpaare getrennt von der relativ schwachen OH-Streckschwingungsbande des Wassers beobachtet. Dabei zeigt sich, dass die symmetrische NH_2 -Streckschwingung $\nu_{\text{S}}(\text{A})$ des Adenins und die NH-Streckschwingung $\nu_{\text{NH}}(\text{T})$ des Thymins spektral überlappen und bei 3200 cm^{-1} liegen. Die asymmetrische NH_2 -Streckschwingung $\nu_{\text{AS}}(\text{A})$ des Adenins liegt bei 3350 cm^{-1} , die schwache OH-Streckschwingungsbande des Wassers bei 3500 cm^{-1} . Polarisationsaufgelöste Messungen zeigen bei 3200 cm^{-1} einen schnellen Abfall der Anrege-Abtastanisotropie von 0.4 mit einer Zeitkonstante von 150 fs auf einen konstanten Wert von 0.18. Dies ist auf den Energietransfer zwischen den praktisch resonanten $\nu_{\text{S}}(\text{A})$ und $\nu_{\text{NH}}(\text{T})$ Moden zurückzuführen, deren Übergangsdipole in der wohldefinierten DNS-Struktur einen Winkel von 60° einschließen. Aus der gemessenen Zeitkonstante lässt sich eine Kopplungsstärke von 15 cm^{-1} ableiten. Die Anisotropie der OH-Streckschwingung des Wassers weist hingegen einen zeitlich konstanten Wert von 0.4 aus, in starkem Gegensatz zum 100fs-Zerfall, der in reinem Wasser beobachtet wird. Auch zeigt die Wasserbande keine messbare spektrale Diffusion. Die Wassermoleküle sind bei 0% r.h. vorwiegend über Wasserstoffbrücken starr an die Phosphatgruppen des DNS-Rückgrats gebunden, Rotationsbewegungen und Energietransfer zu anderen Wassermolekülen sind vernachlässigbar.

Die Lebensdauern der NH-, NH_2 - und OH-Streckschwingungen liegen bei ca. 500 fs. In zeitaufgelösten Ramanexperimenten wurden nach Infrarotanregung der NH-Streckschwingungen transiente Besetzungen von NH-Biegeschwingungen und anderen Fingerprintmoden gefunden, d.h. die NH-Anregungen relaxieren vorwiegend über Fingerprintmoden, deren $\nu=2$ -Zustand an den $\nu=1$ -Zustand der NH-Moden ankoppelt [KSN09]. Die Lebensdauer der OH-Streckschwingung ist deutlich länger als in reinem Wasser, wo sie 200 fs beträgt. Eine mögliche Erklärung ist die grössere Energielücke zwischen dem $\nu=1$ -Zustand der OH-Streck- und dem $\nu=2$ -Zustand der OH-Biegeschwingung und die damit im Vergleich zum reinen Wasser schwächere Fermiresonanz.

Bei 92% r.h. liegen mehr als 20 Wassermoleküle pro Basenpaar vor, dies entspricht einer vollständigen Hydratisierung der DNS. Die Frequenzpositionen und Lebensdauern der NH- und NH_2 -Schwingungen bleiben bei hohem Wassergehalt unverändert, hingegen wird eine stark verbreiterte OH-Streckschwingungsbande des Wassers mit ausgeprägter spektraler Diffusion beobachtet. Die $\nu=1$ -Besetzungskinetik weist jetzt neben der bei 0% r.h. beobachteten langsamen Komponente einen schnellen Zerfall mit 200 fs auf, der Lebensdauer des reinen Wassers. Dies zeigt, dass die Wasserhülle um die DNS neben den direkt mit der

DNS wechselwirkenden Wassermolekülen ein Wasserstoffbrückennetzwerk ausbildet, dessen Eigenschaften denen des reinen Wassers ähneln. Entsprechend beobachtet man nach dem Zerfall der OH-Streckanregung die Ausbildung eines ‚heissen‘ Wasser-Grundzustandes (s.o.), die einer mit reinem Wasser identischen Kinetik folgt.

Um genaueren Aufschluss über die Kopplungen innerhalb der DNS und die Wechselwirkung mit der Wasserhülle zu gewinnen, wurden in jüngster Zeit Photonechoexperimente mit Heterodyndetektion durchgeführt, aus denen zweidimensionale Schwingungsspektren im Bereich der NH/OH-Streckschwingungen gewonnen wurden [SYN10]. Erste Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Bei 0% r.h. wird neben den aus den Anrege-Abtastexperimenten bekannten Kopplungen ein zusätzlicher Energietransfer von der $\nu_{AS}(A)$ -Schwingung an die Schwingungen bei 3200 cm^{-1} gefunden, der sich in ausgeprägten Ausserdiagonalmaxima manifestiert. Auch zeigen die zweidimensionalen Spektren eine deutliche inhomogene Verbreiterung der $\nu_S(A)$ und $\nu_{AS}(A)$ -Banden, die eine entlang der Frequenzdiagonalen gestreckte Form aufweisen. Diese Inhomogenität ist auf der Zeitskala des Experiments (bis ca. 1 ps Wartezeit) statisch und wohl auf die unterschiedliche Umgebung der NH_2 -Gruppen in verschiedenen Basenpaaren zurückzuführen. Hingegen zeigt die $\nu_{NH}(T)$ -Bande eine im wesentlichen homogen verbreiterte Linienform. Die Analyse der Schwingungskopplungen ist ggw. noch nicht abgeschlossen.

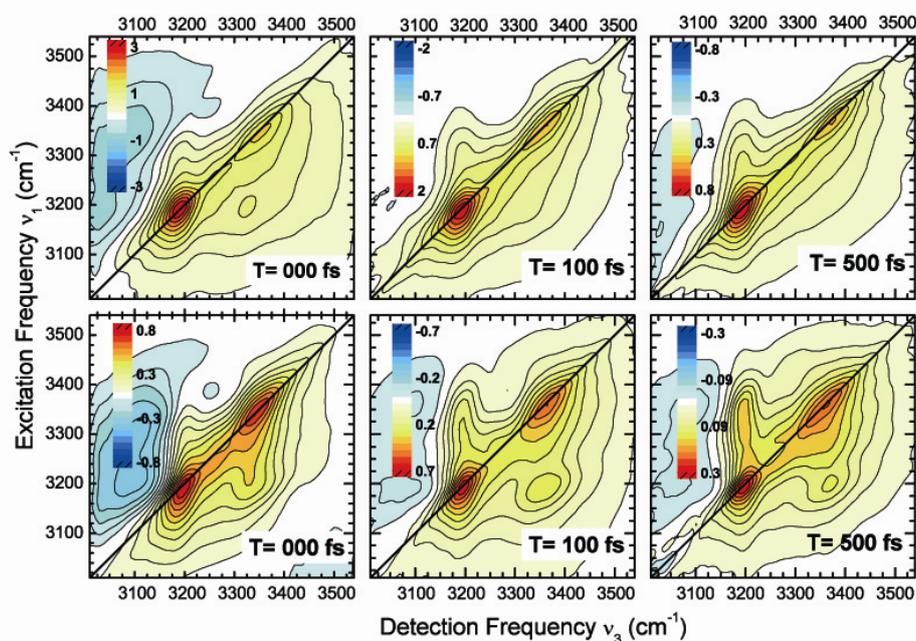


Abb. 2. Zweidimensionale Schwingungsspektren der DNS-Oligomere bei 0% r.h. Die Spektren wurden für Populationszeiten (Wartezeiten) $T=0, 100, \text{ und } 500\text{ fs}$ gemessen. Die obere Reihe zeigt Spektren, die mit paralleler linearer Polarisation der drei im Photonechoexperiment verwendeten Infrarotimpulse gemessen wurden, die untere Reihe Daten für parallele Polarisation der Impulse 1 und 2 und senkrechte Polarisation des 3. Impulses.

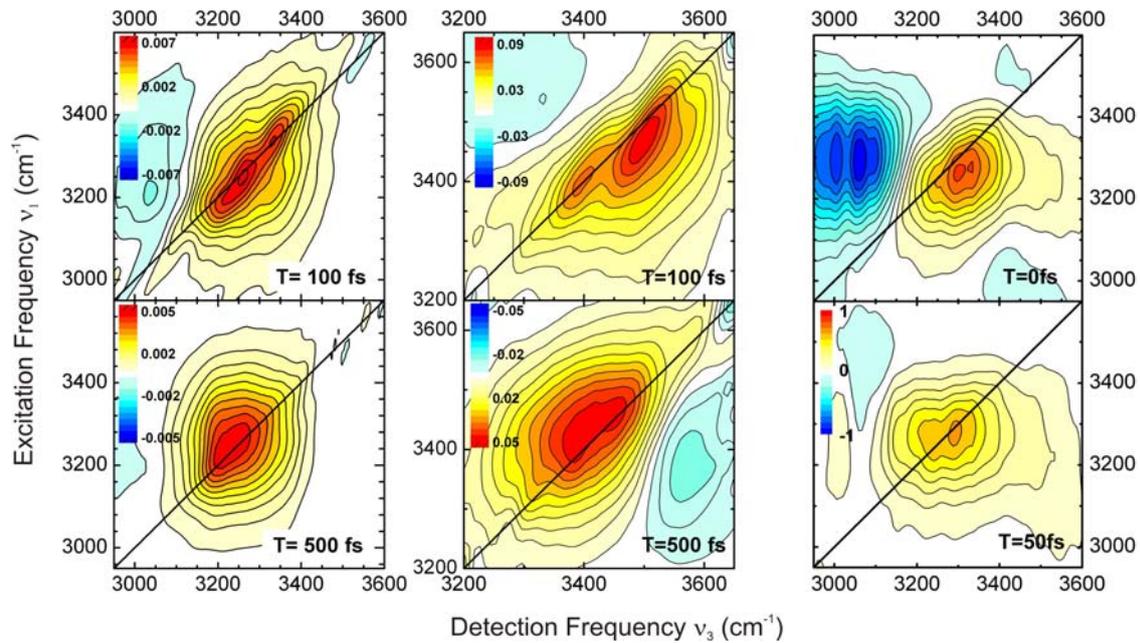


Abb. 3. Linke und mittlere Spalte: Zweidimensionale Spektren vollständig hydratisierter DNS-Oligomere (92% r.h.) für Populationszeiten von $T=100$ and 500 fs (parallele lineare Polarisation der 3 Infrarotimpulse). Die Impulse waren spektral bei 3250 cm^{-1} (linke Spalte) und 3500 cm^{-1} (mittlere Spalte) zentriert. Rechte Spalte: zweidimensionale Spektren des reinen Wassers für $T=0$ und 50 fs (aus M.L. Cowan et al., Nature 434, 199(2005)). Hier tritt die spektrale Diffusion der OH-Anregungen, d.h. der Übergang von einer elliptischen zu einer runden Form der Spektren, auf einer deutlich kürzeren Zeitskala auf als in der Wasserhülle um die DNS.

In den zweidimensionalen Spektren, die bei 92% r.h. gemessen wurden (Abb. 3), tritt zusätzlich zu den NH-Schwingungen ein prominenter OH-Streckschwingungsbeitrag der Wasserhülle auf. Die bei einer Wartezeit $T=0$ beobachtete, entlang der Frequenzdiagonalen ausgerichtete Linienform spiegelt die inhomogene Verbreiterung der OH-Streckbande wider und geht durch spektrale Diffusion auf einer Zeitskala von 500 fs in eine runde Form über. Damit ist die spektrale Diffusion in der Wasserhülle um die DNS deutlich langsamer als in reinem Wasser (rechte Spalte der Abb. 3). Neben den lokalen Wechselwirkungen der ersten Wasserschale mit der DNS spielt hierfür die geringere Wasserkonzentration (ca. 7 M im Vergleich zu 56 M im reinen Wasser) und die damit schwächere fluktuierende Kraft auf den Übergangsdipol eine wichtige Rolle. Auch der resonante Energietransfer zwischen OH-Streckoszillatoren, der ebenfalls zur spektralen Diffusion beiträgt, ist bei reduzierter Konzentration verlangsamt. Zweidimensionale Spektren, die mit bei 3500 cm^{-1} zentrierten Impulsen gemessen wurden (mittlere Spalte), zeigen bei $T=500$ fs die Absorption des heißen Grundzustandes bei Detektionsfrequenzen um 3600 cm^{-1} .

In einer weiteren Serie von Anrege-Abtastexperimenten wurde erstmals die Wechselwirkung zwischen den Phosphatgruppen im DNS-Rückgrat und ihrer Wasserhülle studiert [SYE10, SYN10]. Als Sonde wurde die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ der Phosphatgruppen verwendet, deren stationäre Absorption um 1250 cm^{-1} eine ausgeprägte Rotverschiebung mit zunehmendem Hydratationsgrad aufweist. Diese Mode wurde resonant angeregt und Änderungen der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Absorption spektral und zeitlich aufgelöst verfolgt (Abb. 4). Die $\nu=1$ -Lebensdauer dieser Mode beträgt 340 fs und ist unabhängig vom Hydratationsgrad. Mit Erhöhung des Hydratationsgrades nimmt die diagonale Anharmonizität der Mode von 12 auf 18 cm^{-1} zu. Dies ist – ebenso wie die Rotverschiebung der Bande - auf die verstärkte lokale Wechselwirkung mit der bei 92% r.h. voll ausgebildeten Wasserhülle um die Phosphatgruppe und die Verschiebung elektronischer Ladung in den stark polarisierbaren $(\text{PO}_4)^-$ -Gruppen zurückzuführen.

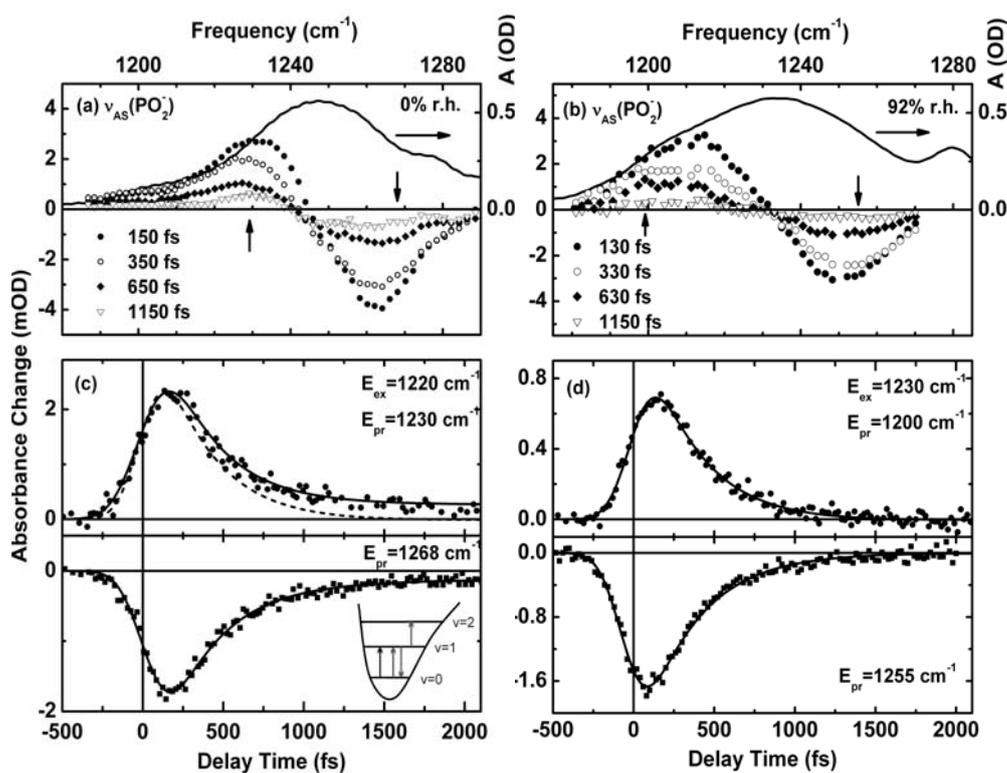


Abb. 4. (a,b) Transiente Schwingungsspektren der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ Mode nach resonanter Anregung bei 0% und 92% (r.h.). Die Spektren zeigen eine Absorptionsabnahme auf dem 0-1 und eine Absorptionszunahme auf dem 1-2 Übergang. Durchgezogene Linien: lineare Infrarotabsorption. (c,d) Zeit aufgelöste Absorptionsänderungen bei den durch Pfeile in (a,b) gekennzeichneten Spektralpositionen (Symbole) und berechnete Zeitverläufe (Linien). Die bei 0% r.h. beobachtete langsam veränderliche Absorptionsänderung tritt bei 92% r.h. nicht auf. Gestrichelte Linie in (c): Zeitverlauf der oberen Kurve in (d).

Bei 0% r.h. tritt in der zeitaufgelösten Absorptionsänderung nach dem Zerfall des $\nu=1$ Zustandes eine schwache Komponente auf, die mit einer Zeitkonstante von 5-7 ps relaxiert. Ein ähnliches Verhalten wird für die NH- und NH₂-Streckschwingungen der Basenpaare beobachtet. Diese langsame Absorptionsänderung ist auf die nach der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Relaxation vorhandene Überschussenergie zurückzuführen, die in niederfrequenten Moden der DNS gespeichert ist. Einige dieser Moden koppeln anharmonisch an die $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Schwingung an und bewirken eine transiente Veränderung ihres Absorptionsspektrums. Der Zerfall dieses Signalbeitrags gibt die Umverteilung und Delokalisation der Überschussenergie innerhalb der DNS wieder, der Energietransfer zu den einzelnen vorhandenen Wassermolekülen ist im Vergleich hierzu vernachlässigbar. Die beobachteten Zeitkonstanten um 5 ps sind nahezu mit Werten identisch, die für den Energietransport in Peptiden und längeren Kohlenwasserstoffen gefunden wurden.

Die langsame Änderung der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Absorption tritt in der vollständig hydratisierten DNS (92% r.h.) nicht auf. Hier wird die Überschussenergie sehr schnell auf die umgebende Wasserhülle übertragen. Dieser Prozess läuft im Subpikosekunden-Zeitbereich ab, ebenso wie die $\nu=1$ Relaxation der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Schwingung. Die Wasserhülle dient also als hocheffiziente Wärmesenke, in der Überschussenergie auf einer Zeitskala deponiert wird, die kurz ist im Vergleich zum Energietransport innerhalb der DNS. Auch bei der strahlungslosen Relaxation elektronisch angeregter DNS-Zustände, die hier nicht untersucht wurde, sollte diese Eigenschaft eine wichtige Rolle spielen.

In Umkehrung dieser Untersuchungen wurden Experimente durchgeführt, in denen die Wasserhülle der vollständig hydratisierten DNS (92% r.h.) über ihre OH-Streckabsorption angeregt und die Phosphatschwingung abgetastet wurde. Hier zeigt sich mit der Ausbildung des heißen Grundzustandes im Wasser eine Blauverschiebung der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Absorption. Im heißen Grundzustand werden Wasserstoffbrücken gebrochen, sowohl innerhalb der Wasserhülle als auch zwischen Wassermolekülen und Phosphatgruppen. Dieser Effekt führt – ähnlich wie eine Reduktion des Hydratationsgrades in stationären Experimenten – zu einer Blauverschiebung der $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Absorption, d.h. die Kopplung der DNS an ihre ‚heisse‘ Umgebung wird reduziert. Die Kinetik der Blauverschiebung folgt exakt der Ausbildung des heißen Grundzustandes. Ähnliche Experimente bei 0% r.h. ergeben transiente $\nu_{AS}(\text{PO}_2)^-$ -Spektren völlig unterschiedlicher Form. Hier existiert eine Kopplung zwischen der OH-Anregung und der Schwingung der unmittelbar benachbarten Phosphatgruppe, jedoch wird auf Grund der geringen Wasserkonzentration kein heißer Grundzustand ausgebildet.

Mit den hier geschilderten Ergebnissen liegen zum ersten Mal detaillierte Informationen über Schwingungskopplungen im NH/OH-Streckbereich und die Wechselwirkung zwischen der DNS und ihrer Wasserhülle im Ultrakurzzeitbereich vor. Sie zeigen, dass wichtige Prozesse der Energiedissipation, die für die Stabilität der DNS-Strukturen von entscheidender Bedeutung sind, im Subpikosekundenbereich ablaufen. Darüber hinaus stellen die Resultate eine experimentelle Grundlage für theoretische Modellierungen dieser Prozesse dar.

Die im Rahmen des Teilprojekts erzielten Ergebnisse haben in der wissenschaftlichen und in der breiten Öffentlichkeit große Aufmerksamkeit gefunden. Die wissenschaftliche Resonanz ist u.a. durch mehrere eingeladene Übersichtsartikel in international angesehenen Zeitschriften [SYN10, Els09a, Els09b, Els08], Buchartikel [Els07] und durch zahlreiche eingeladene Vorträge bei internationalen Kongressen auch jenseits des engeren Fachgebiets belegt. Die hier erzielten Ergebnisse waren eine wichtige Voraussetzung für die Zuerkennung eines ERC Advanced Grants an einen der Teilprojektleiter (TE). Die Untersuchungen an Wasser stießen auch jenseits der Fachwelt auf Interesse, mehrere Film- und Fernsehproduktionen wie auch zahlreiche Presseartikel widmeten sich den neuen Ergebnissen.

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

Referierte Publikationen

- [SYE10] Ł. Szyc, M. Yang, T. Elsaesser: *Ultrafast energy exchange via phosphate-water interactions in hydrated DNA*, J. Phys. Chem. B **114**, 7951-7957 (2010).
- [SYN10] Ł. Szyc, M. Yang, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast vibrational dynamics and local interactions of hydrated DNA*, Angew. Chem. Int. Ed. **49**, 3598-3611 (2010).
- [KSN09] V. Kozich, Ł. Szyc, E.T.J. Nibbering, W. Werncke, T. Elsaesser: *Ultrafast redistribution of vibrational energy after excitation of NH stretching modes in DNA oligomers*, Chem. Phys. Lett. **473**, 171-175 (2009).
- [SDN09] Ł. Szyc, J.R. Dwyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast dynamics of NH and OH stretching excitations in hydrated DNA oligomers*, Chem. Phys. **357**, 36-44 (2009).
- [RIE09] R. Rey, F. Ingrosso, T. Elsaesser, J.T. Hynes: *Pathways for H₂O bend vibrational relaxation in liquid water*, J. Phys. Chem. A **113**, 8949-8962 (2009).
- [IRE09] F. Ingrosso, R. Rey, T. Elsaesser, J.T. Hynes: *Ultrafast energy transfer from the intramolecular bending vibration to librations in liquid water*, J. Phys. Chem. A **113**, 6657-6665 (2009).

- [Els09a] T. Elsaesser: *Two-dimensional infrared spectroscopy of intermolecular hydrogen bonds in the condensed phase*, Acc. Chem. Res. **42**, 1220-1228 (2009).
- [Els09b] T. Elsaesser: *Ultrafast memory loss and relaxation processes in hydrogen bonded systems*, Biol. Chem. **390**, 1125-1132 (2009).
- [GGW09] G. Gavrilu, K. Godehusen, C. Weniger, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, W. Eberhardt, P. Wernet: *Time-resolved x-ray absorption spectroscopy of infrared-laser induced temperature jumps in liquid water*, Appl. Phys. A **96**, 11-18 (2009).
- [GWG09] G. Gavrilu, P. Wernet, K. Godehusen, C. Weniger, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, W. Eberhardt: *Ultrafast temperature jumps in liquid water studied by infrared-pump and x-ray absorption-probe spectroscopy*, in: *Ultrafast Phenomena XVI*, P. Corkum et al., eds., Springer, Berlin 2009, pp. 505-507.
- [DSN09] J.R. Dwyer, Ł. Szyc, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast vibrational dynamics of adenine-thymine base pairs in hydrated DNA*, in: *Ultrafast Phenomena XVI*, P. Corkum et al., eds., Springer, Berlin 2009, pp. 535-537.
- [DSN08] J.R. Dwyer, Ł. Szyc, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast vibrational dynamics of adenine-thymine base pairs in DNA oligomers*, J. Phys. Chem. B **112**, 11194-11197 (2008).
- [WGG08] P. Wernet, G. Gavrilu, K. Godehusen, C. Weniger, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, W. Eberhardt: *Ultrafast temperature jump in liquid water studied by a novel infrared pump- x-ray probe technique*, Appl. Phys. A **92**, 511-516 (2008).
- [KCP08] D. Kraemer, M.L. Cowan, A. Paarmann, N. Huse, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, R.J.D. Miller: *Temperature dependence of the two-dimensional infrared spectrum of liquid H₂O*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 437-442 (2008).
- [Els08] T. Elsaesser: *Ultrafast structural dynamics of hydrogen bonds in the liquid phase*, L'Actualité Chimique **320/321**, 27-32 (2008).
- [EHD07] T. Elsaesser, N. Huse, J. Dreyer, J.R. Dwyer, K. Heyne, E.T.J. Nibbering: *Ultrafast vibrational dynamics and anharmonic couplings of hydrogen-bonded dimers in solution*, Chem. Phys. **341**, 175-188 (2007).
- [AHE07] S. Ashihara, N. Huse, A. Espagne, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast structural dynamics of water induced by dissipation of vibrational energy*, J. Phys. Chem. A **111**, 743-746 (2007).
- [AHN07] S. Ashihara, N. Huse, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: *Ultrafast relaxation dynamics of OH bending and librational excitations in liquid H₂O*, in: *Ultrafast Phenomena XV*, P. Corkum, D. Jonas, R.J.D. Miller, A.M. Weiner eds., Springer, Berlin 2007, pp. 436-438.
- [PKC07] A. Paarmann, D. Kraemer, M.L. Cowan, N. Huse, M. Harb, B.D. Bruner, J.R. Dwyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, R.J.D. Miller: *2D-IR photon echo spectroscopy of liquid H₂O – combination of novel nanofluidics and diffractive optics deciphers ultrafast structural dynamics*, in: *Ultrafast Phenomena XV*, P. Corkum, D. Jonas, R.J.D. Miller, A.M. Weiner eds., Springer, Berlin 2007, pp. 436-438.
- [Els07] T. Elsaesser: *Coherent dynamics of hydrogen bonds in liquids studied by femtosecond vibrational spectroscopy*, in: *Coherent Vibrational Dynamics*, S. deSilvestri, G. Cerullo, G. Lanzani eds., Taylor&Francis, New York 2007, pp. 49-91.

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	27.6	19.5.	17.0	64.1
2008	55.2	7.5	0	62.7
2009	55.2	7.5	0	62.7
2010/1	29.4	3.0	0	32.4
Summe	167.4	37.5	17.0	221.9

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Nibbering, Erik T. J., Dr. habil. 2. Elsässer, Thomas, Prof. Dr. 3. Dreyer, Jens, Dr., wiss. Mitarbeiter 4. Yang, Ming, Doktorand 5. Goleschny, Regina, Technikerin	Exp. Physik Exp. Physik Theor. Chemie Exp. Physik	MBI MBI MBI MBI MBI	07/1998 – 06/2010 07/1998 – 06/2010 01/2000 – 01/2010 09/2007 – 06.2010 07/1998 – 06/2010	
nichtwissen- schaftl. Personal					
Ergänzungsausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	6. Szyk, Lukasz, Doktorand	Exp. Physik	MBI	03/2007 – 06/2010	BAT IIa2/3

