

## Grenzflächenchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 13217–13217

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202004686

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202004686

# Oberflächenladungen an der CaF<sub>2</sub>-Wasser-Grenzfläche erlauben eine sehr schnelle intermolekulare Übertragung von Schwingungsenergie

Dominika Lesnicki<sup>†</sup>, Zhen Zhang<sup>†</sup>, Mischa Bonn, Marialore Sulpizi\* und Ellen H. G. Backus\*

**Abstract:** Wir untersuchen die Dynamik von Wasser in Kontakt mit festem Calciumfluorid, bei dem sich bei niedrigem pH-Wert durch Fluoridauflösung lokalisierte Ladungen bilden können. Wir verwenden zweidimensionale oberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie zur Quantifizierung der Heterogenität der Grenzflächenwassermoleküle (D<sub>2</sub>O) und zum Erhalt von Informationen über die Sub-Pikosekunden-Schwingungsenergielaxationsdynamik an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Dabei beobachten wir, dass stark wasserstoffgebundene OD-Gruppen, mit einer Schwingungsfrequenz unter 2500 cm<sup>-1</sup>, sehr schnelle spektrale Diffusion und Vibrationsrelaxation zeigen. Für schwach H-gebundene OD-Gruppen über 2500 cm<sup>-1</sup> verlangsamt sich die Dynamik erheblich. Atomistische Simulationen, basierend auf der elektronischen Strukturtheorie, belegen den molekularen Ursprung des Energietransports durch das lokale Wasserstoffbrückennetzwerk. Wir kommen zu dem Schluss, dass stark orientierte wasserstoffgebundene Wassermoleküle der adsorbierten Schicht, deren Orientierung durch lokalisierte Ladungsdefekte fixiert werden, Schwingungsenergie sehr schnell austauschen können. Diesem schnellen Austausch liegt ein starker kollektiver Dipol zugrunde, welches die teilweise fehlende Solvationshülle kompensiert.

## Einleitung

Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Wasser in Kontakt mit mineralischen Oberflächen sind für eine Vielzahl von Naturphänomenen relevant, z. B. die Ver-

witterung von Gesteinen und Korrosionen sowie für verschiedene technologische/industrielle Anwendungen.<sup>[1, 2]</sup> Insbesondere die Grenzfläche von Calciumfluorid (CaF<sub>2</sub>) mit Wasser ist von zentraler Bedeutung für industrielle, ökologische und medizinische Anwendungen, z. B. um die Fluoridauflösung in Trinkwasser zu verstehen. Zudem bestimmen Grenzflächeneigenschaften die dort stattfindenden Reaktionen.

An der Grenzfläche erwartet man, dass die Eigenschaften des Wassers sich von denen im Bulk unterscheiden, da das Wasserstoffbrückennetzwerk des Wassers plötzlich gebrochen und/oder stark durch die feste Mineraloberfläche beeinflusst wird. In der Tat wurde beobachtet, dass sich Wasser an der Wasser-Luft-Grenze schneller reorientieren kann als im Bulk,<sup>[3]</sup> und dies wird auf weniger Wasserstoffbrücken an der Grenzfläche zurückgeführt. Die an der Grenzfläche verringerte Wasserstoffbrückendichte wird auch als Erklärung für die an der Oberfläche verglichen mit der in Bulk-Wasser langsamere Energielaxation herangezogen.<sup>[4]</sup> Diese Einblicke in die Dynamik der Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden mit zeitaufgelöster (tr) und zweidimensionaler (2D) Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (SFG) erlangt.<sup>[5–9]</sup> Bei der tr- und 2D-SFG wird ein signifikanter Anteil (~10%) der Wassermoleküle mit einem intensiven Infrarot-Puls angeregt. Die anschließende Energielaxation kann mittels pump-probe-SFG (pp-SFG) beobachtet werden: einem Breitband-Infrarotpuls in Resonanz mit Molekülschwingungen und einem schmalbandiger Laserpuls im sichtbaren Spektralbereich. Bei dieser Methode werden speziell die Moleküle an der Grenzfläche untersucht, da aufgrund der SFG-Auswahlregeln kein Signal von zentrosymmetrischen Medien wie Bulk-Wasser erzeugt wird.<sup>[10]</sup> An der Grenzfläche ist die Symmetrie gebrochen und dies führt zu einem Signal. Auf diese Weise wird das grenzflächenspezifische (transiente) Schwingungsspektrum gewonnen.

Auch für die Wasser/Mineral-Grenzfläche wurde tr-SFG verwendet, um die Relaxationsdynamiken zu bestimmen.<sup>[11–17]</sup> McGuire und Shen<sup>[11]</sup> führten die ersten Femtosekunden-tr-SFG-Experimente an der Wasser/Siliciumdioxid-Grenzfläche durch. Sie fanden eine schnelle 300 fs Zeitkonstante für die Bleaching-Relaxation. Weitere Experimente der Gruppe um Borguet ergründeten die Schwingungsdynamik der Siliciumdioxid/Wasser- und Aluminiumoxid/Wasser-Grenzflächen bei unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen Ionenstärken. Für die Siliciumdioxid/Wasser-Grenzfläche fand man heraus, dass die Relaxationszeitskalen des H-gebundenen Wassers stark vom lokalen Wasserstoffbrückennetzwerk, der Oberflächenladung und der Isotopenverdünnung beeinflusst werden.<sup>[12–14]</sup> Kürzlich wurde gezeigt, dass schwach H-gebundene OH-Gruppen des Wassers, die auf die SiO<sub>2</sub> gerichtet


[\*] Dr. D. Lesnicki,<sup>[†]</sup> Dr. M. Sulpizi


Institut für Physik, Johannes Gutenberg Universität Mainz  
Staudingerweg 7, 55099 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: sulpizi@uni-mainz.de

Prof. Z. Zhang,<sup>[†]</sup> Prof. M. Bonn, Prof. E. H. G. Backus  
Abteilung für molekulare Spektroskopie  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: backus@mpip-mainz.mpg.de

Prof. E. H. G. Backus  
Fachbereich für Physikalische Chemie, Universität Wien  
Währinger Strasse 42, 1090 Vienna (Österreich)

[†] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202004686> zu finden.

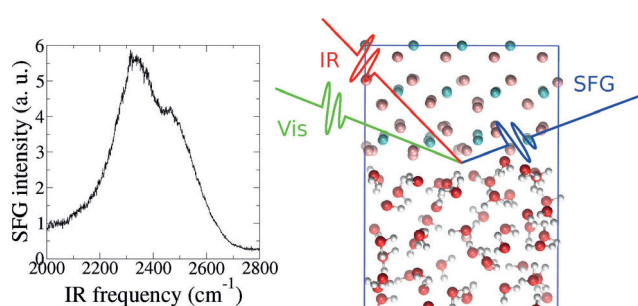
 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

sind, auf einer ps-Zeitskala relaxierten.<sup>[17]</sup> Für die Grenzfläche Aluminiumoxid/Wasser wurde keine Abhängigkeit der Schwingungsrelaxationsdynamik von H-gebundenem Wasser gegenüber Oberflächenladung und Ionenstärke gefunden. Darüber hinaus ist die Relaxationsdynamik des Wassers an der geladenen Aluminiumoxid-Grenzfläche schneller als die von Bulk-Wasser.<sup>[15,16]</sup> Durch diese Studien wurden wichtige Einblicke in die Lebensdauer von Schwingungen erhalten. Während die mittels tr-SFG beobachteten Schwingungslebensdauern informativ sein können, kann mittels 2D-SFG auch die spektrale Diffusionsdynamik, welche mit der Struktur, der strukturellen Dynamik und der Dynamik des Energietransfers an der Grenzfläche zusammenhängt,<sup>[5]</sup> erhalten werden.

Hier verwenden wir tr- und 2D-SFG-Spektroskopie, um die Schwingungsrelaxation und Heterogenität deuterierter Wassermoleküle an der  $\text{CaF}_2$ /Wasser-Grenzfläche bei niedrigem pH-Wert zu untersuchen. Wir verwenden  $\text{D}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_2\text{O}$ , da der Versuchsaufbau sowohl für den Pump- als auch für den Probe-Laser im O-D-Streckschwingungsbereich mehr IR-Leistung als im O-H-Streckschwingungsbereich besitzt. Darüber hinaus ist die Dynamik von  $\text{D}_2\text{O}$  langsamer und ermöglicht so die Untersuchung bei gegebener experimenteller Zeitauflösung. Aufgrund der Fluoridauflösung an der Wassergrenzfläche erzeugt ein niedriger pH-Wert lokale Ladungsdefekte an der Oberfläche und ermöglicht so die Untersuchung von Wasser-Heterogenität und -Dynamik durch lokalisierte Ladungen. Die Experimente werden mithilfe von Nichtgleichgewichts-Molekulardynamiksimulationen (MD), durch welche die Energierelaxation von einem schwingungsangeregten Zustand verfolgt werden kann und die Relaxationszeitskalen in Bezug auf die lokale Umgebung gedeutet werden können, interpretiert.<sup>[18]</sup> Unser Ansatz umfasst eine atomistische Beschreibung der Grenzfläche, wobei die interatomaren Potentiale durch die volle elektronische Struktur mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestimmt werden. Solche Modelle sind in der Lage, die statischen SFG-Spektren der  $\text{CaF}_2$ /Wasser-Grenzfläche über einen weiten pH-Bereich zu reproduzieren.<sup>[19]</sup> Im aktuellen Manuskript gehen wir über die statische Struktur des Wassers an der  $\text{CaF}_2$ -Grenzfläche hinaus, die wir in unseren früheren Arbeiten diskutiert haben. Hier wird erstmals 2D-SFG an einer Fest-Flüssig-Grenzfläche verwendet, um Informationen über die Heterogenität an der  $\text{CaF}_2$ -Wasser-Grenzfläche zu erhalten. Kombiniert mit der Nichtgleichgewichts-MD erhalten wir so ein neues Bild über die Energiedynamik an der  $\text{CaF}_2$ -Wasser-Grenzfläche bei niedrigem pH-Wert und über die Rolle von lokalisierten Ladungsdefekten.

## Ergebnisse und Diskussion

Bevor wir zu den 2D- und zeitaufgelösten Spektren übergehen, möchten wir kurz die wichtigsten Merkmale zusammentragen, die in den statischen SFG-Spektren erscheinen. Abbildung 1 zeigt das SFG-Spektrum von  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pD} = 2$  in Kontakt mit einem  $\text{CaF}_2$ -Prisma, unter Fluss der wässrigen Lösung. Durch Verwendung eines Prismas können die Experimente in Totalreflexionsgeometrie durchgeführt

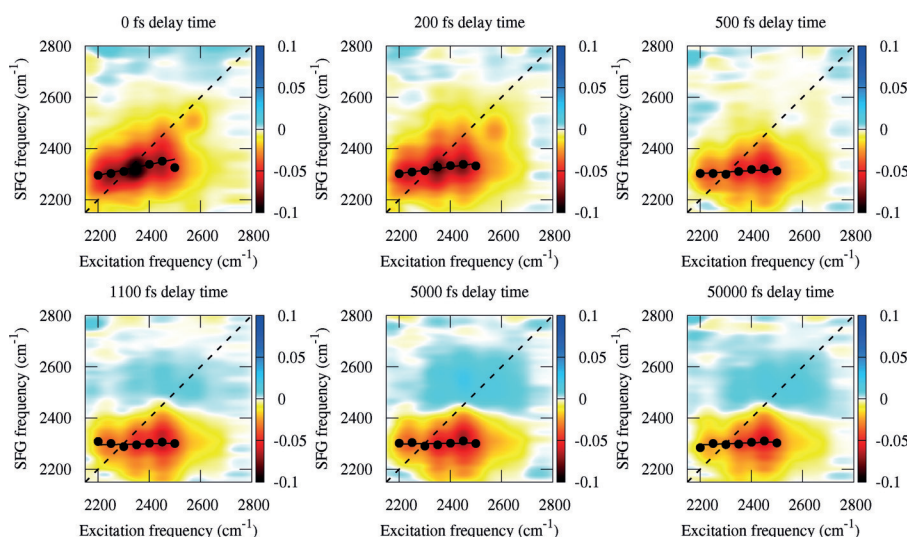


**Abbildung 1.** a) Experimentell aufgenommenes statisches SFG-Spektrum von  $\text{D}_2\text{O}$  in Kontakt mit  $\text{CaF}_2$  bei  $\text{pD} = 2$ . b) Momentaufnahme aus der Simulation und bildliche Darstellung eines SFG-Experiments.

und so Signalverstärkungseffekte genutzt werden. Das Spektrum bei  $\text{pD} = 2$  zeigt eine intensive, breite Bande zwischen  $2200 \text{ cm}^{-1}$  und  $2600 \text{ cm}^{-1}$ . Wie in Lit. [19] beschrieben, stammt dieses Band von Wassermolekülen innerhalb der ersten paar Angström nahe der Festkörperoberfläche, die mit ihren Sauerstoffatomen in Richtung der positiv geladenen  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche zeigen.

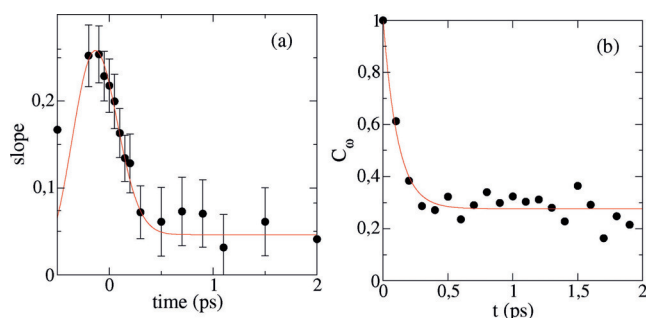
Um die Schwingungsdynamik und die Heterogenität des Wassers an der Calciumfluorid-Grenzfläche zu untersuchen, führten wir 2D-SFG-Experimente an dieser Fest/Flüssig-Grenzfläche durch. Abbildung 2 zeigt die aufgenommenen Spektren für  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\text{pD} = 2$ . Zu frühen Verzögerungszeiten zwischen der IR-Anregung und der SFG-Detektion ist das 2D-Spektrum dominiert von einem breiten negativen Signal, einem Bleach von  $2200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2500 \text{ cm}^{-1}$ . Außerdem erscheint nach 1 ps Verzögerungszeit auch ein positives Signal. Das negativ-positive Muster, das weitgehend unabhängig von der Anregungsfrequenz ist, entsteht bei großen Verzögerungszeiten durch die erhöhte Temperatur des Systems nach der Energierelaxation aus dem angeregten Zustand. Aufgrund des Temperaturanstiegs sind alle Wasserstoffbrücken leicht geschwächt, was zu einer Blauverschiebung der O-D-Streckfrequenz führt. Dies erzeugt ein negatives Signal bei niedriger Frequenz und ein positives bei hoher Frequenz. Basierend auf Lit. [20], wo eine Temperaturerhöhung von 15 K für die Anregung mit einem  $25 \mu\text{J}$  IR-Puls berichtet wird, schätzen wir, dass die Temperatur hier um bis zu 5 Grad ansteigt.

An Wasser/Luft- und Wasser/Lipid-Grenzflächen wurde der Abfall der Steigung der Zentrallinie der 2D-SFG-Spektren Energieübertragungsprozessen zugeordnet: die zeitabhängige Neigung der Zentrallinie in einem 2D-SFG-Spektrum im OH- oder OD-Streckbereich von reinem Wasser, sei es  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$ , gibt Auskunft über die Rate, mit der Schwingungsenergie zwischen den unterschiedlichen Hydroxylgruppen ausgetauscht wird. Für sehr langsame Energieübertragung zwischen den einzelnen Wassermolekülen erwartet man ein Bleach-Signal um die Diagonale herum, da bei jeder gegebenen Anregungsfrequenz nur das jeweils spezifisch angeregte Sub-Ensemble von OH-Gruppen-Molekülen schwingt. Auf der anderen Seite, im Grenzfall schnellerer Energieübertragung als experimentelle zeitliche Auflösung, schwingen alle Wassermoleküle gleichförmig, und das Spektrum sollte unempfindlich gegenüber der Anregungsfrequenz sein. Darum erwartet man in diesem Fall einen horizontalen Bleach. Das 2D-Spektrum für die  $\text{CaF}_2$ -Grenzfläche zeigt bei



**Abbildung 2.** Differenzielles 2D-SFG-Spektrum von D<sub>2</sub>O bei pD=2 in Kontakt mit CaF<sub>2</sub> zu den Verzögerungszeiten 0, 200, 500, 1100, 5000 und 50000 fs.

frühen Verzögerungszeiten eine kleine Neigung entlang der Diagonale zwischen 2200 cm<sup>-1</sup> und 2500 cm<sup>-1</sup> und dies spricht für sehr schnelle Schwingungsenergieübertragung. Mit zunehmender Verzögerungszeit wird der Bleach durch zusätzliche spektrale Diffusion horizontaler. Die Verkippung kann quantifiziert werden, indem man die Neigung, wie in den verschiedenen Feldern von Abbildung 2 gezeigt, bestimmt. Die Datenpunkte erhält man durch Fitten einer Gauß-Funktion an vertikale Scheiben aus Abbildung 2. Die schwarzen Linien sind ein linearer Fit durch die so erhaltenen schwarzen Punkte. Die zeitliche Entwicklung der Steigung ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Daten aus Abbildung 3 werden gefittet mit einer Faltung aus Exponentialfunktion und Gauß'scher Systemantwort-Funktion mit einer FWHM von 500 fs (rote Linie in Abbildung 3). Aus dem Fit schlussfolgern wir, dass der Abfall der Steigung weniger als 100 fs beträgt und vergleichbar mit dem in Bulk-Wasser ist.<sup>[4,18]</sup> Dies ist jedoch wesentlich schneller als bisher, für die Wasser-Luft<sup>[5]</sup> und Wasser-positiv geladenen Lipid-Grenzfläche,<sup>[21]</sup> bei D<sub>2</sub>O als Flüssigphase beobachtet wurde.



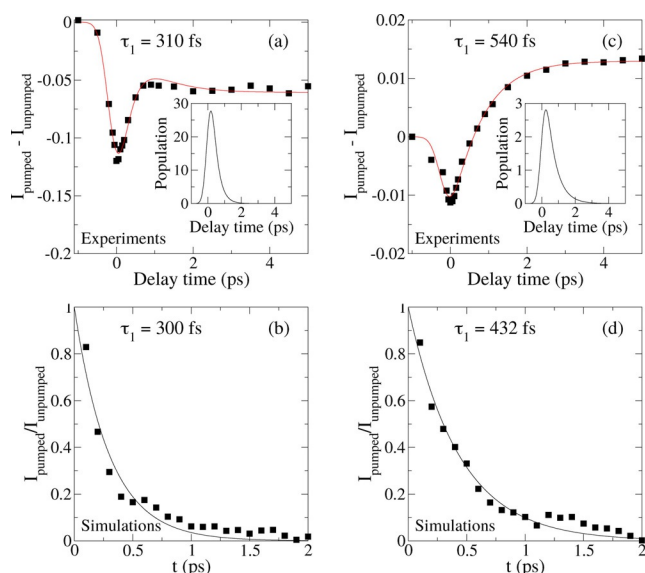
**Abbildung 3.** a) Steigung des 2D-Spektrums von D<sub>2</sub>O bei pD=2 in Kontakt mit CaF<sub>2</sub> als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe (experimentelle Daten und Fit nach dem im Text beschriebenen Modell). b) Frequenz-Frequenz-Korrelationsfunktion für die Streckschwingung, erhalten aus den Simulationen (schwarze Punkte), zusammen mit einem einzelnen exponentiellen Fit (rote Linie). Die resultierende spektrale Diffusion beträgt 100 fs.

Durch Berechnung der Frequenz-Frequenz-Korrelationsfunktionen kann die spektrale Diffusion aus der Ab-initio-Molekulardynamik(AIMD)-Simulation wie in Lit. [19] dargestellt gewonnen werden (Abbildung 3b). Für diese Berechnung wird eine Grenzflächenschichtdicke von 3,5 Å verwendet, da dies, wie die vorherige Analyse ergeben hat,<sup>[19]</sup> die das SFG-Signal am stärksten beeinflussende Schicht ist. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und den Simulationen in Bulk-Wasser finden wir einen exponentiellen Abfall in der Größenordnung von 100 fs.<sup>[18]</sup> Auf den ersten Blick erscheint es bemerkenswert, dass die Dynamik und Energieübertragungsdynamik an der Grenzfläche vergleichbar mit der in Bulk-Wasser ist, da im Bulk die Dichte von OH- (oder äquivalent dazu OD-) Gruppen viel höher als an der Grenzfläche ist. Wegen der geringeren OD-Gruppendichte an der Grenzfläche, deutet der sehr schnelle grenzflächenbezogene Energietransfer auf eine verstärkte intermolekulare Kopplung an der Grenzfläche hin. Dies könnte eine Folge der oberflächeninduzierten Ausrichtung von Wassermolekülen sein.

Neben der zeitlichen Entwicklung der Steigung der Zentrallinie enthalten die zeitabhängigen 2D-Spektren auch Informationen über Energierelaxation. Durch Integrieren der Signale um die Diagonale in Abständen von etwa 60 cm<sup>-1</sup> erhält man diese Informationen. Abbildungen 4a und b zeigen jeweils Beispiele für die integrierten Signale um die Diagonalen für Anregungsfrequenzen von 2350 cm<sup>-1</sup> bzw. 2575 cm<sup>-1</sup> als Funktion der Verzögerungszeit.

Beide Kurven zeigen instantan Bleach bei kleiner Verzögerungszeit, gefolgt von einer Signalrelaxation, die aber nicht auf Null zurückfällt. Die negativen und positiven Signale, zu späten Zeiten bei 2350 cm<sup>-1</sup> bzw. 2575 cm<sup>-1</sup> Pump, geben die bereits erwähnte Abschwächung der Wasserstoffbrückenstruktur aufgrund der Temperaturerhöhung des Systems, nach der Anregung und anschließender Relaxation wieder. Die Zeitskala der Relaxation erhält man, indem man die Zeitspuren mit dem Vier-Ebenen-Modell modelliert, wie es allgemein für die Relaxationsdynamik von Wasser verwendet

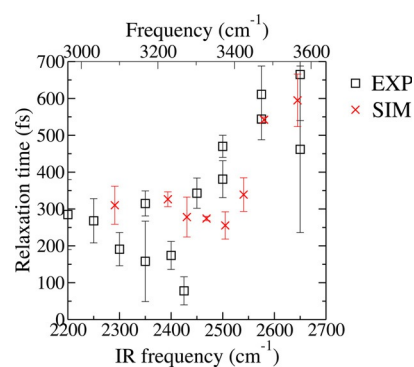




**Abbildung 4.** Differenz des gepumpten und ungepumpten SFG-Signals für Wasser bei  $pD=2$  in Kontakt mit  $CaF_2$  mit einer Pumpfrequenz von  $2350\text{ cm}^{-1}$  (a) und  $2575\text{ cm}^{-1}$  (b) als Funktion der Zeit. Die schwarzen Punkte sind die experimentellen Daten, die durch Integration eines Bereichs von  $60\text{ cm}^{-1}$  um die Pumpfrequenz herum erhalten werden. Die roten Linien sind Fits mit dem im Text beschriebenen Vier-Stufen-Modell. Die Population des angeregten Zustands ( $\times 10^3$ ) als Funktion der Zeit ist in den Einschüben dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der überschüssigen Energie der OH-Streckschwingung, die aus Simulationen (Quadrate) bei niedrigerem pH-Wert für das Wasserensemble mit einer Pumpfrequenz unter  $2515\text{ cm}^{-1}$  (c) und über  $2515\text{ cm}^{-1}$  (d) erhalten wurde. In (c) und (d) wurde mit dem Anfangswert des exponentiellen Fits (durchgezogene Linie) normalisiert.

wird.<sup>[21]</sup> Dieses Modell nimmt an, dass nach der Anregung aus dem Grundzustand in den ersten schwingungsangeregten Zustand das System in einen Zwischenzustand übergeht, der oft einem Oberton der Wasserbeugeschwingung zugeordnet wird. Aus diesem Zwischenzustand relaxiert das System dann in einen aufgeheizten Grundzustand. Dieses Relaxationsmodell enthält zwei Lebensdauern:  $\tau_1$ , die Lebensdauer des angeregten Zustands, und  $\tau_{eq}$ , die Lebensdauer des Zwischenzustands. Die roten Linien in Abbildung 4 sind Fits dieses Modells mit einer festen Lebensdauer von  $\tau_{eq} = 700\text{ fs}$ , wie für Bulk-Wasser üblich.<sup>[22]</sup> Die Lebensdauer des angeregten Zustands bei Anregungsfrequenzen von  $2350\text{ cm}^{-1}$  und  $2575\text{ cm}^{-1}$  beträgt  $310 \pm 30\text{ fs}$  und  $540 \pm 60\text{ fs}$ . Die Frequenzabhängigkeit der Lebensdauer für mehrere Punkte entlang der Diagonalen ist in Abbildung 5 dargestellt (schwarze Quadrate).

Ähnlich wie bei den Wasser/Luft-,<sup>[4]</sup> Wasser/DPTAP- (1,2-Dipalmitoyltrimethylammoniumpropan)<sup>[21]</sup> und Siliciumdioxid/Wasser-Grenzflächen<sup>[13]</sup> nimmt über  $2500\text{ cm}^{-1}$  die Lebensdauer mit zunehmender Anregungsfrequenz zu. Dies deutet auf ein schwächer wasserstoffbrückengebundenes heterogenes Wasser-Ensemble hin. Im Gegensatz dazu ist diese Lebensdauer unterhalb von  $2500\text{ cm}^{-1}$  weitgehend frequenzunabhängig. In Kombination mit der in dem 2D-Spektrum beobachteten kleinen Neigung zwischen  $2300\text{ cm}^{-1}$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  zeigt dies, dass die Wassermoleküle unter  $2500\text{ cm}^{-1}$  ein eher homogenes Ensemble bilden.



**Abbildung 5.** Schwingungsrelaxationszeit als Funktion der Frequenz (schwarz: experimentelle Daten; rot: Simulation).

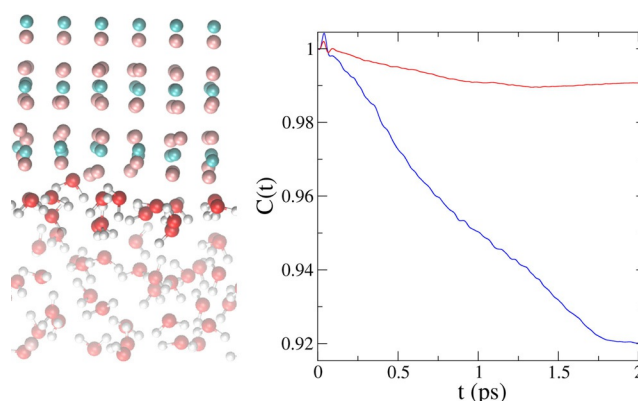
Für die Wasser/Luft- sowie die Wasser/DPTAP-Grenzflächen und Bulk-Wasser konnte die frequenzabhängige Schwingungslebensdauer zwischen  $2300$  und  $2550\text{ cm}^{-1}$  ( $3100$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$  für  $H_2O$ ) modelliert werden. Dies gelang durch Berücksichtigung der besseren Frequenzübereinstimmung zwischen dem 1. Oberton der Beugeschwingung und der Streckschwingung und der daraus folgenden stärkeren Kopplung beider Schwingungen, bei niedrigen Frequenzen.<sup>[4,21]</sup> Im Gegensatz dazu haben Simulationen gezeigt, dass eine solche Heterogenität im Bulk-Wasser mit der lokalen Wasserstoffbrückenstruktur zusammenhängt. Eine größere Anzahl von Wasserstoffbrücken in der ersten Hydrathülle reduziert die Relaxationszeit, d.h. beschleunigt die Relaxation.<sup>[18,23,24]</sup>

Die Frequenzunabhängigkeit der Lebensdauer an der ( $CaF_2$ )/Wasser Grenzfläche bei niedriger Anregungsfrequenz deutet auf einen anderen Relaxationsmechanismus hin, als der zuvor für Bulk-Wasser, die Wasser/Luft- und die Wasser/DPTAP-Grenzfläche beschriebene Mechanismus, da bei diesen eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit beobachtet wurde.<sup>[4,21]</sup> Nur für den Teil des Wassermolekülenensembles mit einer Schwingungsfrequenz über  $2500\text{ cm}^{-1}$  könnte ein Mechanismus ähnlich wie bei Bulk-Wasser vorliegen. Dies wirft die Frage auf, wie groß der spektrale Beitrag des Bulk-Wassers im SFG-Spektrum bei hoher Anregungsfrequenz ist.

Kürzlich wurde gezeigt,<sup>[25–28]</sup> dass für geladene Oberflächen das SFG-Signal aus einem Beitrag der Schicht direkt an der Grenzfläche, dem  $\chi^{(2)}$ -Signal, und einem Beitrag der Diffusionsschicht, dem sogenannte feldinduzierte  $\chi^{(3)}$ -Signal, besteht. Das Verhältnis zwischen Bulk- und Oberflächenbeitrag des Signals hängt von der lokalen Ionenkonzentration und ihrer Fähigkeit zur Abschirmung der Oberflächenladung ab. Aus salzabhängigen statischen SFG-Experimenten an der  $CaF_2$ -Grenzfläche, und unter Berücksichtigung der salzinduzierten Debye-Abschirmung<sup>[25]</sup> haben wir geschlossen, dass der Bulk-Anteil des Signals bei hoher Frequenz weniger als 20% beträgt. Deshalb ziehen wir den Schluss, dass der Hauptbeitrag des Signals aus den grenznahen Wasserschichten kommt. Es ist zu beachten, dass dieser Bulk/Oberflächenbeitrag für die in Lit. [19] dargestellten phasenaufgelösten Spektren ohne Flusszelle gemessen wurde, sodass das gelöste Fluorid Ladungen an der Oberfläche abschirmt und nur Oberflächenbeiträge gemessen werden.

Um Details des Relaxationsmechanismus auf molekularer Ebene zu erhalten, werden die Experimente durch Simulationen der Schwingungsrelaxation unterstützt. Hierbei werden Ab-initio-MD-Simulationen gemäß der Methode aus Lit. [18] verwendet. Ausgehend vom Modell für Grenzflächen bei niedrigem pH mit 0.64 Leerstellen/nm<sup>2</sup> (1 freie Stelle pro Simulationsboxoberfläche),<sup>[19]</sup> wurden die Wassermoleküle in der ersten Wasserschicht in Kontakt mit der Oberfläche selektiv angeregt. Durch Hinzufügen von überschüssiger Energie zu einem gegebenen Wassermolekül in der Streck-schwingung, werden die einzelnen Anregungen erhalten. Durch die überschüssige kinetische Energie pro Molekül steigt die Temperatur der gesamten Simulationsbox um 1.5 K. Dies entspricht näherungsweise dem Anstieg der Proben-temperatur in einem typischen Pump-Probe-Experiment, andererseits stellen wir so sicher, dass die Anregung nicht stark störend oder gar zerstörend auf das lokale Wasserstoffbrückennetzwerk wirkt.<sup>[18]</sup> Das Anregungsspektrum, das aus den Simulationen erhalten wird, ist in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen aufgeführt.

Anhand der NVE-Trajektorie können wir verfolgen, wie die dem System zugefügte überschüssige Energie das ursprüngliche angeregte Wassermolekül verlässt und sich im System verteilt. Die Relaxation der Schwingungsenergie aus dem angeregten Streckzustand für Anregungsfrequenzen unter und über 2515 cm<sup>-1</sup> sind in Abbildung 4 dargestellt (Felder (c) und (d) für eine mittlere Anregungsfrequenz von 2400 cm<sup>-1</sup> und 2590 cm<sup>-1</sup>). Für einen direkteren Vergleich mit den experimentellen Daten zeigen die Einschübe in Abbildung 4 die Population des schwingungsangeregten Zustandes, erhalten durch Fitten der experimentellen Daten mit dem Vier-Ebenen-Modell (Einschübe in den Feldern (a) und (b) für eine Anregungsfrequenz von 2350 cm<sup>-1</sup> und 2575 cm<sup>-1</sup>). In Abbildung 5 werden die frequenzabhängigen Relaxationszeiten aus den Simulationen (rote Kreuze) und die aus den Experimenten (schwarze Quadrate) zusammen gezeigt. Sowohl die Experimente als auch die Simulationen zeigen kürzere Relaxationszeiten bei niedriger Frequenz und größere Relaxationszeiten bei höherer Frequenz. Vorsicht gilt beim Vergleich der Zeitskalen der Simulationen und Experimente, da die Simulationen für H<sub>2</sub>O und die Experimente für D<sub>2</sub>O durchgeführt wurden. Für die Experimente mit D<sub>2</sub>O erwartet man eine etwas langsamere Dynamik. Zum Verständnis der molekularen Herkunft der experimentellen Ergebnisse analysieren wir die Simulationen nun genauer. Darum ist es interessant, die Struktur der adsorbierten Schicht zu diskutieren. Diese Schicht ist in Abbildung 6a hervorgehoben, während der Rest der Wassermoleküle transparent dargestellt ist. Anders als Bulk-Wasser zeigt die Grenzflächenschicht eine geordnete Struktur, bestimmt durch die lokalisierten Defekte der positiven Ladung aufgrund der Fluorid-Fehlstellen. Die Ordnung erstreckt sich über 4–5 Å. Dies wurde aus der berechneten Konvergenz des Im  $\chi^{(2)}$ -Spektrums für zunehmende Eindringtiefe abgeleitet.<sup>[19]</sup> Wir sollten hier jedoch beachten, dass der hohe Rechenaufwand der auf elektronischen Strukturen basierenden Methoden die Größe der zugänglichen Modelle limitiert. In dieser Hinsicht ist zu erwarten, dass unser Modell den Beitrag der Stern-Schicht (möglicherweise der Hauptbeitrag



**Abbildung 6.** a) Eine Momentaufnahme des in den Simulationen verwendeten Modells. Die in der Simulation der Schwingungsrelaxation angeregten Wassermoleküle der adsorbierten Schicht sind farbig hervorgehoben, der Rest ist transparent. b) Zeitliche Entwicklung der Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion für das adsorbierte Wasser in der ersten Schicht (rot) und für Wasser im Bulk (blau). Daten für den Bulk sind von Lit. [18].

hier) auf die Spektren erfasst, jedoch nicht die komplette Diffusionsschicht einbezieht, die sich voraussichtlich über eine Dicke von einigen Nanometern erstreckt. Wie oben erwähnt, deuten die experimentellen Daten darauf hin, dass der Beitrag der Diffusionsschicht gering ist. Eine genaue Untersuchung der Grenzschicht zeigt, dass die Wassermoleküle, die direkt durch die Oberflächendefekte fixiert sind, eingefroren sind: Sie verlassen ihre Position an der Oberfläche während der gesamten Simulationszeit nicht (eine Analyse des quadratischen Mittelwerts ist in den Hintergrundinformationen enthalten). Sie fungieren nur als Donator zweier Wasserstoffbrücken, nicht aber als Akzeptor. Eine solche Ordnung erstreckt sich auch auf die anderen Wassermoleküle der Grenzschicht, die im Mittel nur 2.45 H-Bindungen (mit 62% Donatoren und 38% Akzeptoren) und somit im Vergleich zu Bulk-Wasser, wo die Moleküle im Durchschnitt 3.48 H-Bindungen bilden, eine H-Bindung weniger bilden (mit gleichen Beiträgen von Akzeptoren und Donatoren). In Bezug auf Bulk-Wasser besitzen solche Moleküle eine unvollständige erste Solvationshülle. Interessant ist jedoch, dass das verbindende H-Brückennetz an der Grenzfläche auch viel stabiler und die Dynamik der intra-Lagen-H-Brücke viel langsamer ist. Dem kann Rechnung getragen werden, indem die Korrelationsfunktion zwischen dem Dipolmoment jedes Wassermoleküls in der Schicht mit den Nachbarmolekülen berechnet wird (rote Kurve in Abbildung 6b). Diese Korrelationsfunktion ist nahe eins, wenn zwei Moleküle ihre Orientierung in Bezug aufeinander als Funktion der Zeit beibehalten, also dann, wenn ihre H-Bindung intakt bleibt. Andererseits fällt die Korrelationsfunktion auf Null, wenn die reziproke Orientierung verloren geht, oder mit anderen Worten, wenn die H-Brücke gebrochen wird. Für das Wasser in der ersten adsorbierten Schicht auf der Oberfläche fällt die Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion sehr langsam ab (rote Kurve in Abbildung 6b), verglichen mit derselben Dipol-Dipol-Korrelationsfunktion für Bulk-Wasser (blaue Kurve in Abbildung 6b). Die Simulationen zeigen ein interessantes Szenario, bei dem sich die Grenzflächenwassermoleküle in

einem stark geordneten, asymmetrischen H-Brückennetzwerk anordnen. Relativ zum Bulk-Wasser fehlt den Grenzflächenwassermoleküle fast die Hälfte ihrer Solvatationshülle. Allerdings kompensiert die erhöhte Ordnung, die durch die lokalisierten positiven Ladungen an der Oberfläche entstehen, offenbar die fehlenden H-Brücken und ermöglicht eine schnelle Schwingungsenergieübertragung, trotz der geringeren effektiven Wasserdichte. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Eis I<sub>h</sub> überein, bei dem starke, geordnete Bindungen zu Relaxationszeitkonstanten mit 80 fs führen können,<sup>[29]</sup> die z. B. eine Folge der Delokalisierung der höheren Streck-schwingung sein könnten.

### Schlussfolgerungen

2D- und zeitaufgelöste SFG-Spektren der (CaF<sub>2</sub>)-Wasser-Grenzfläche zeigten, dass Wassermoleküle mit einer relativ starken intermolekularen Wasserstoffbrücke ein recht homogenes Ensemble mit sehr schneller Relaxation bilden. Schwächer wasserstoffgebundene Wassermoleküle, die bei höherer Frequenz schwingen, haben eine langsamere Schwingungsrelaxation. Wir haben gezeigt, dass ein extrem schneller Energietransfer mit nur einer halben Solvatationsschale erreicht wird, wenn die Wassermoleküle durch das Vorhandensein einer lokalisierten Defektladung stark orientiert sind und daher mit ihrer reduzierten Solvatationshülle sehr starke und stabile Wasserstoffbrücken bilden. Für geordnete OH-Gruppen und starke Wasserstoffbrücken kann der Energietransfer innerhalb einer halben Solvatationshülle so effizient sein wie bei einer vollen Solvatationshülle im Bulk-Wasser. Dieses weist einmal mehr auf die Notwendigkeit hin, Wasserwechselwirkungen an Grenzflächen mit besonderer Sorgfalt zu behandeln, wo Wasser als Reaktion auf die spezifischen Oberflächeneigenschaften ein sehr eigentümliches Verhalten mit starken Auswirkungen auf die lokale Reaktivität zeigen kann.

### Danksagung

Wir danken Marc-Jan van Zadel und Hansjörg Menges für hervorragende technische Unterstützung, Johannes Hunger und Yuki Nagata für Diskussion, Shumei Sun für die Bestimmung des Bulk-Anteils im SFG-Signal und Patrick Ober sowie Malte Deiseroth für die Übersetzung. Diese Arbeit wurde finanziert durch einen ERC Starting Grant (Grant-Nr. 336679) und unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) TRR 146, Projekt A4. Alle Berechnungen wurden auf dem Supercomputer des High Performance Rechenzentrums (HLRS) in Stuttgart durchgeführt (Zuschuss 2DSFG).

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** 2D-Summenfrequenzerzeugung · Ab-initio-Moleküldynamik · Energieübertragung · Fest/flüssig-Grenzfläche

- [1] A. Putnis, *Science* **2014**, *343*, 1441–1442.
- [2] C. V. Putnis, E. Ruiz-Agudo, *Elements* **2013**, *9*, 177–182.
- [3] C.-S. Hsieh, R. K. Campen, A. C. Vila Verde, P. Bolhuis, H.-K. Nienhuys, M. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 116102.
- [4] S. T. van der Post, C.-S. Hsieh, M. Okuno, Y. Nagata, H. J. Bakker, M. Bonn, J. Hunger, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8384.
- [5] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, M. Bonn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 888–893.
- [6] 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.
- [7] M. Bonn, Y. Nagata, E. H. G. Backus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5560–5576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5652–5669.
- [8] K.-i. Inoue, T. Ishiyama, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, A. Morita, T. Tahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1811–1815.
- [9] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10665–10693.
- [10] J. P. Kraack, P. Hamm, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10623–10664.
- [11] J. A. McGuire, Y. R. Shen, *Science* **2006**, *313*, 1945–1948.
- [12] A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12034–12035.
- [13] A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3756–3761.
- [14] A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1353–1358.
- [15] A. Tuladhar, S. Dewan, J. D. Kubicki, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16153–16161.
- [16] A. Tuladhar, S. M. Piontek, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5168–5177.
- [17] J. D. Cyran, M. A. Donovan, D. Vollmer, F. Siro Brigiano, S. Pezzotti, D. R. Galimberti, M.-P. Gaigeot, M. Bonn, E. H. G. Backus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 1520–1525.
- [18] Siehe Lit. [5].
- [19] D. Lesnicki, M. Sulpizi, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 6604–6609.
- [20] R. Khatib, E. H. G. Backus, M. Bonn, M.-J. Perez-Haro, M.-P. Gaigeot, M. Sulpizi, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24287.
- [21] E. H. G. Backus, K.-J. Tielrooij, M. Bonn, H. J. Bakker, *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 1717–1720.
- [22] R. A. Livingstone, Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, J. Hunger, M. Bonn, E. H. G. Backus, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 10069–10078.
- [23] K. Ramasesha, L. D. Marco, A. Mandal, A. Tokmakoff, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 935–940.
- [24] S. Imoto, S. S. Xantheas, S. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11068–11078.
- [25] I. Ohmine, S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 741–749.
- [26] J. Schaefer, G. Gonella, M. Bonn, E. H. G. Backus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16875–16880.
- [27] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 016101.
- [28] P. E. Ohno, H.-f. Wang, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1032.
- [29] S. Pezzotti, D. R. Galimberti, Y. R. Shen, M.-P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5190–5199.
- [30] F. Perakis, P. Hamm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6250–6256.

Manuskript erhalten: 31. März 2020

Akzeptierte Fassung online: 2. April 2020

Endgültige Fassung online: 29. Mai 2020