

# Vergleichende Acetonadsorption an Wasser- und Eisoberflächen

Jenée D. Cyran,\* Ellen H. G. Backus,\* Marc-Jan van Zadel und Mischa Bonn\*

**Abstract:** Kleine organische Moleküle auf Eis- und Wasseroberflächen sind allgegenwärtig in der Natur und beeinflussen diverse Umweltprozesse essentiell. Hier kombinieren wir oberflächenspezifische Summenfrequenzspektroskopie mit einer regelbaren Durchflusszelle um die molekulare Adsorption von Aceton an die Basisfläche von monokristallinem Ih-Eis mit einer großen Oberfläche zu untersuchen. Durch den direkten Vergleich der Acetonadsorption an der Eis/Luft- und Wasser/Luft-Grenzfläche können wir zwei verschiedene Adsorptionsverhalten identifizieren, die sich durch unterschiedliche Signale der freien OH-Gruppe und des Wasserstoffbrückennetzwerks für Eis und Wasser zeigen. Die Adsorption an Eis geschieht vorzugsweise durch die Interaktion mit der freien OH-Gruppe, während die Interaktion von Aceton mit der Oberfläche von Wasser weniger spezifisch erscheint.

Wchselwirkungen von Spurengasen mit Eis und Wasseroberflächen sind von großer Bedeutung in der Atmosphärenchemie. Chemische und physikalische Prozesse durch adsorbierte Spurengase auf der Eisoberfläche sind relevant für den Ozonabbau und ändern die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. Sowohl anorganische als auch organische Spurengase sind nur in kleinen Mengen in der Atmosphäre vorhanden, aber haben dennoch eine große Auswirkung auf die Ozonschicht. In der Troposphäre sind bedeutend mehr kleine oxygenierte organische Moleküle zu finden, die aus anthropogenen Emissionen stammen oder Endprodukte photochemischer Reaktionen darstellen. Nicht-oxygenierte Moleküle findet man im Gegensatz deutlich weniger.<sup>[1]</sup>

Aceton ist ein typisches kleines oxygeniertes organisches Molekül, das in der Troposphäre vorkommt, und das im großen Maße zur HO<sub>x</sub>-Radikalbildung beiträgt.<sup>[2]</sup> Aufgrund dieser Atmosphärenrelevanz werden die Wechselwirkungen zwischen Aceton und Eis seit Jahrzehnten untersucht, zum Beispiel mit Hilfe der Massenspektrometrie<sup>[3–6]</sup> oder Rönt-

genabsorptionsspektroskopie.<sup>[7]</sup> Mittels Massenspektrometrie wurde die Kinetik von adsorbiertem Aceton auf Eis quantifiziert und es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption reversibel ist. Diese Studien der Gasphase konnten allerdings keine Informationen auf molekularer Ebene über die Acetonadsorption liefern. Zudem fehlen ebenfalls Informationen wie sich die Eis- und Wasseroberflächen durch die Adsorption von Aceton verändern. In der Troposphäre findet sich Wasser in beiden Aggregatzuständen, und die Reaktionen von kleinen oxygenierten organischen Molekülen mit Wasser und Eisoberflächen kann sehr unterschiedlich ausfallen.<sup>[8,9]</sup> Eine Simulationsstudie zeigte, dass die Acetonmoleküle fast parallel zu der Eisoberfläche liegen, was auf zwei Hauptursachen zurückzuführen ist: eine starke Wechselwirkung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und der freien OH-Gruppe der Eisoberfläche, und schwächere Wechselwirkungen zwischen den Aceton-Methylgruppen und den Sauerstoffatomen der Eisoberfläche.<sup>[7]</sup> Die genaue Struktur von Aceton an der Wasseroberfläche ist allerdings nicht bekannt. Die Wechselwirkung zwischen Aceton und der OH-Gruppen von Wasser/Eis könnte die OH-Streckschwingungen beeinflussen, die, in Abwesenheit aromatischer Gruppen der organischen Moleküle, wichtig für photochemische Reaktionen ausgelöst durch Oberschwingungsanregung sind.<sup>[10,11]</sup> Im Speziellen konnte gezeigt werden, dass die Decarboxylierung von Malonsäure durch eine Änderung der Protonierung der Aldehydgruppe zur zweiten Carbonylgruppe stattfindet und durch Wasser katalysiert wird.<sup>[12]</sup> Obwohl die Relevanz des Einflusses anthropogener Emissionen und photochemischer Reaktionen auf die Atmosphäre bekannt ist, wurden bislang weder die Adsorptionsgeometrie noch die Schwingungsfrequenzen experimentell bestimmt.

In der vorliegenden Zuschrift untersuchen wir die Adsorption von Aceton auf Oberflächen von Eis und Wasser mittels Summenfrequenzspektroskopie (SFG). Molekulare Informationen über die Eis/Luft-<sup>[13–16]</sup> und Wasser/Luft-Grenzflächen<sup>[17–20]</sup> wurden bereits mit SFG-Spektroskopie untersucht, wobei die Struktur und Schwingungsfrequenzen der äußersten Schicht von Molekülen an der Grenzfläche bestimmt wurden. In SFG-Experimenten wird mittels eines Infrarotlasers, der sich in Resonanz mit molekularen Schwingungen befindet, die spezifische Anordnung von Molekülen an der Grenzfläche untersucht. Hier beschreiben wir die direkte Untersuchung der Adsorption von Aceton an verschiedenen Oberflächen, indem wir die C-H-Streckschwingung von Aceton messen, und zudem die Änderungen der O-H-Streckschwingung der Wassermoleküle der Oberfläche aufgrund der Acetonadsorption mitverfolgen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Aceton und der Wasseroberfläche wurden verschiedene molare Konzentrationen von Aceton verwendet. Die Messungen erfolgten bei 0°C und in einem Tefloncontainer. Zur

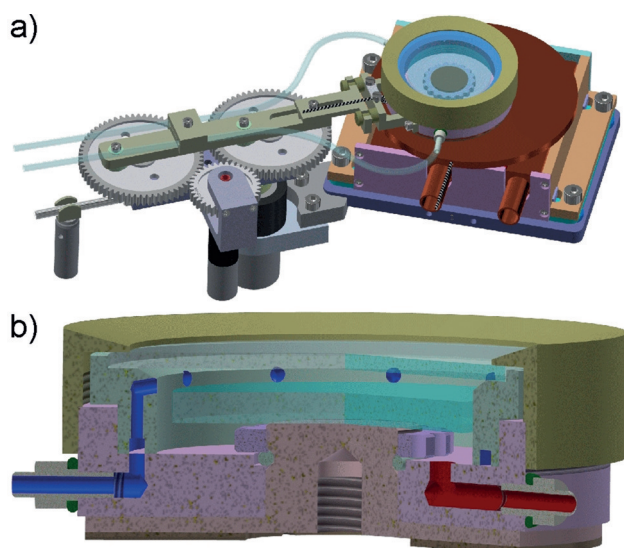
[\*] Dr. J. D. Cyran, Prof. E. H. G. Backus, M.-J. van Zadel, Prof. M. Bonn  
 Molekulare Spektroskopie, Max Planck Institut für Polymerforschung  
 Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
 E-Mail: cyran@mpip-mainz.mpg.de  
 backus@mpip-mainz.mpg.de  
 bonn@mpip-mainz.mpg.de

Prof. E. H. G. Backus  
 Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien  
 Währinger Straße 42, 1090 Wien (Österreich)

Die Identifikationsnummern (ORCID) einiger Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201813517> zu finden.

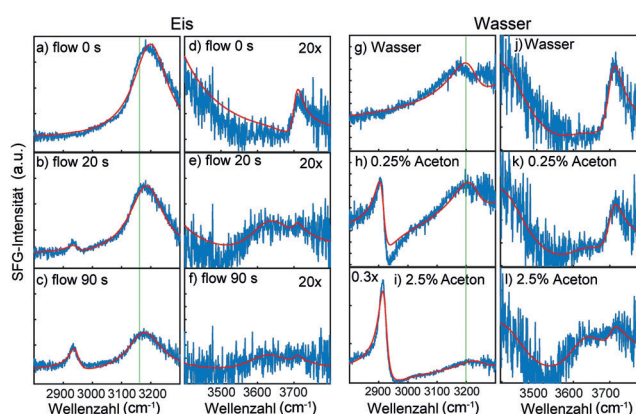
© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Untersuchung der Interaktionen zwischen Aceton und der Eisoberfläche wurde eine Probenzelle entwickelt, in der wir den Durchfluss des Acetongases auf die Eisoberfläche kontrollieren können. Die Probenzelle ist in Abbildung 1a gezeigt und befindet sich während den Messungen auf einer Kupferplatte, die es ermöglicht die Temperatur konstant bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu halten. Das Probengas fließt über die Eisoberfläche, wobei es sich um orientiertes monokristallines hexagonales Eis (Ih) handelt, so dass die Basisfläche dem Gas ausgesetzt wird.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 1.** a) Schematische Abbildung der maßgefertigten Probenzelle und der Kühlplatte für die SFG-Messungen. b) Seitenansicht der Probenzelle. Der Gaseinfluss in die Zelle erfolgt über den blauen Zugang und wird dann über zehn verschiedene Anschlüsse verteilt, die sich oberhalb der Eisoberfläche befinden (blaufarbene Löcher, hier vergrößert dargestellt). Das Gas verlässt die Probenzelle durch den roten Ausgang.

Zu Beginn der Eismessungen wird die Probenzelle zunächst mit gekühltem Stickstoff ( $0^{\circ}\text{C}$ ) mit einer Durchflussrate von  $2\text{ L h}^{-1}$  für 30 min gespült. Das zugehörige SFG-Spektrum ist in Abbildung 2a gezeigt und zeigt ein breites Signal zwischen  $2800$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$ , das auf die O-H-Streckschwingungen des Wasserstoffbrückennetzwerks von Eis zurückzuführen ist. Um Aceton auf das Eis aufzudampfen, wurden  $50\text{ }\mu\text{L}$  Aceton in einen luftdichten Container gegeben, der anschließend in ein gekühltes Bad ( $0^{\circ}\text{C}$ ) gestellt wurde. Gekühlter Stickstoff wurde durch diesen Behälter geleitet und fungierte als Trägergas für das Aceton. Die Mischung aus Aceton und Stickstoff wurde jeweils mit einer Flussrate von  $2\text{ L hr}^{-1}$  und für ein bestimmtes Zeitintervall auf die Proben aufgebracht, bevor SFG-Spektren aufgenommen wurden. Dieser Prozess wurde mehrfach wiederholt, so dass die Ansammlung von Aceton an der Eisgrenzfläche verfolgt werden konnte. In Abbildung 2b und 2c zeigen wir repräsentative Spektren nach einer Durchflusszeit von 20 s und 90 s. Das neuerschienene Signal bei  $\approx 2940\text{ cm}^{-1}$  stammt von symmetrischen C-H-Streckschwingungen<sup>[21–23]</sup> und die Signalintensität steigt je mehr Aceton sich an die Eisoberfläche



**Abbildung 2.** SFG-Spektren (blau) für Aceton auf der (a–f) Eis und (g–l) Wasseroberfläche in zwei verschiedenen Spektralregionen. Die  $2800$ – $3300$  und die  $3400$ – $3800\text{ cm}^{-1}$  Daten wurden in separaten Messungen aufgenommen. Die Daten wurden mit Lorentzkurven gefittet. Die senkrechte grüne Linie zeigt die Verschiebung der OH-Streckschwingung. Für die Eisspektren wurde die Region von  $3400$ – $3800\text{ cm}^{-1}$  mit 20 multipliziert, so dass die Spektrenintensitäten der  $2800$ – $3000\text{ cm}^{-1}$  Regionen vergleichbar sind. Die Spektren der 2.5%igen Acetonlösung wurden mit 0.3 multipliziert, um die Spektrenintensität in der Region  $2800$ – $3000\text{ cm}^{-1}$  vergleichen zu können.

anlagert. Unter den gegebenen Bedingungen könnten sich auch Acetonhydrate bilden,<sup>[24]</sup> jedoch sind diese Strukturen zentrosymmetrisch und somit nicht SFG-aktiv. Deswegen zeigt die Erhöhung des C-H-Signals mit zunehmender Acetondosierung, dass die Bildung von Acetonhydrat nicht dominierend ist. Die Signale der O-H-Streckschwingung verändern sich deutlich, was aus den Abbildungen 2a–c für die Spektralregion von  $3000$  bis  $3300\text{ cm}^{-1}$  und aus den Abbildungen 2d–f für die Spektralregion von  $3400$  bis  $3800\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich wird.

Zunächst verringert sich die freie OH-Intensität, die von Wassermolekülen an der Grenzfläche stammt für welche eines der Wasserstoffatome aus der Wasser-Luftgrenzfläche herausragt. Nach 20 s unter Acetondurchfluss ist fast die gesamte Intensität verschwunden (Abbildung 2e), während zeitgleich das C-H-Signal kontinuierlich zunimmt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Tatsache, dass Aceton bevorzugt mit den freien OH-Gruppen von Eis interagiert.<sup>[7]</sup> Das starke Signal der O-H-Streckschwingungen des Wasserstoffbrückennetzwerks von Eis bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  nimmt ebenfalls ab und verschiebt sich zudem zu niedrigeren Frequenzen, während sich Aceton auf der Eisoberfläche anlagert. Das deutet darauf hin, dass die Wasser-Wasserstoffbrücken stärker werden.

Beim Vergleich der Acetonadsorption an der Eis/Luft- und Wasser/Luft-Grenzfläche wurden qualitativ unterschiedliche Signale mit zunehmender Acetonkonzentration beobachtet (Abbildung 2g–l). Die Abnahme der freien OH-Intensität erscheint mehr graduell, und selbst bei einer 2.5%igen Acetonlösung ist noch eine Restintensität der freien OH-Gruppen vorhanden, selbst bei sehr hoher C-H-Intensität. In der Wasserstoffbrückenregion verschiebt sich das niedrige Frequenzsignal bei  $3200/3400\text{ cm}^{-1}$  leicht zu höheren Frequenzen wenn der Acetonanteil erhöht wird.<sup>[17–20]</sup> Dies deutet auf eine Schwächung der grenzflächenspezifischen

schen Wasserstoffbrücken hin zwischen zwei Wassermolekülen.

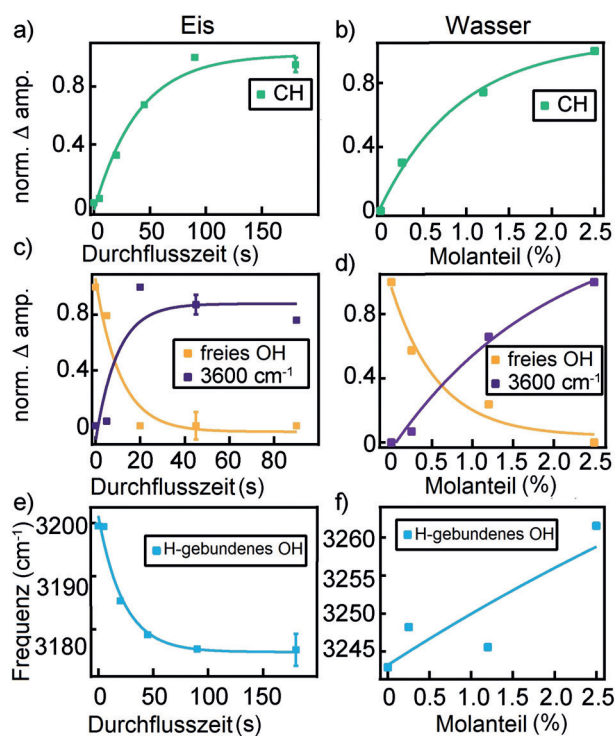
Die Adsorption von Aceton auf den Oberflächen von sowohl Eis als auch Wasser führt zu einer breiten Bande bei  $\approx 3600\text{ cm}^{-1}$ , die am deutlichsten für das Spektrum von Eis nach 20 s (Abbildung 2 e) und für das Spektrum der 2.5%igen Acetonlösung in Wasser (Abbildung 21) sichtbar ist. Das Signal bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  wurde zuvor in IR-Spektren von Lösungen von Aceton/Wassermischungen<sup>[25,26]</sup> beobachtet und ist charakteristisch für die Wechselwirkung zwischen Wasser und der Carbonylgruppe.<sup>[27–29]</sup> Hier zeigt die Abnahme des Signals der freien OH-Gruppe mit zeitgleicher Acetonadsorption an der Oberfläche, dass es Wechselwirkungen zwischen der freien OH-Gruppe und dem Sauerstoffatom des Acetons gibt, welche die Frequenz des freien OH-Signals von  $\approx 3700$  nach  $3600\text{ cm}^{-1}$  verschiebt.

Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die Intensitäten der SFG-Spektren mittels Lorentzfunktionen und einem zusätzlichen nicht-resonanten Beitrag analysiert [Gl. (1)]:

$$I_{\text{SF}} \propto \left| A_{\text{NR}} e^{i\varphi_{\text{NR}}} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_{\text{IR}} - \omega_n + i\Gamma_n} \right|^2 \quad (1)$$

Dabei sind  $A_n$  die Amplitude,  $\omega_n$  die Frequenz, und  $\Gamma_n$  der Dämpfungsfaktor für die  $n$ te Schwingungsresonanz. Der nicht-resonante Beitrag  $A_{\text{NR}} e^{i\varphi_{\text{NR}}}$  besteht aus der Amplitude  $A_{\text{NR}}$  und der Phase  $\varphi_{\text{NR}}$ , wobei  $\varphi_{\text{NR}} = 0$  für alle Fits ist. Kürzlich gab es eine Unstimmigkeit in der Literatur bezüglich der Phase des Signals der Eis-OH-Streckschwingung, die eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht.<sup>[16,30]</sup> Die beste Übereinstimmung in dieser Arbeit wird erhalten, wenn ein positives Signal für die freie OH-Gruppe von Eis angenommen wird.<sup>[30]</sup> Dies bedeutet, dass die Wasserstoffatome so angeordnet sind, dass sie von der Eisoberfläche wegzeigen. Es ist allerdings anzumerken, dass die hier beobachtete Verschiebung der O-H-Streckschwingungen unabhängig von der Phase des Signals sind, und bereits in den Rohdaten ersichtlich sind. Die weiteren Signale der Eis/Aceton-SFG-Spektren (symmetrische C-H-Streckschwingung und das  $3600\text{ cm}^{-1}$ -Signal) wurden am besten mit einer positiven Phase gefittet. Für die Wassermessungen ist die Phase der Signale die an der Wasserstoffbrücke beteiligten OH-Streckschwingung und der symmetrischen C-H-Streckschwingung negativ, während die Signale bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  und der freien OH-Gruppe positiv sind. Die negative Phase der symmetrischen C-H-Streckschwingung deutet darauf hin, dass sich die Wasserstoffatome der Methylgruppe des Acetons in Richtung der Luftgrenzfläche orientieren, was zuvor auch für Tenside beobachtet wurde.<sup>[31,32]</sup>

In Abbildung 3 zeigen wir die Intensitäten der Amplituden der symmetrischen CH-Streckschwingung und der verschiedenen OH-Streckschwingungen, sowie die Mittenfrequenz der OH-Schwingung, die eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht. Für beide Grenzflächen steigt die CH-Amplitude mit zunehmender Acetonzugabe (Abbildung 3 a,b). Für Eis ist die Hälfte des maximalen CH-Signals (wobei das maximale Signal wahrscheinlich einer Monolage entspricht) nach circa 40 s erreicht. Für Wasser wird die Hälfte des CH-



**Abbildung 3.** Ermittelte Amplituden und Peakpositionen für Eis und Wasser. Die normalisierten Veränderungen in den Amplituden der Signale der symmetrischen CH-Streckschwingungen sind für a) Eis und b) Wasser gezeigt. Die normalisierten Veränderungen in der Amplitude der OH-Streckschwingung (lila) und der freien O-H-Mode (orange) sind ebenfalls gezeigt. Peakpositionen des Signals der an der Wasserstoffbrücke beteiligten OH-Streckschwingung von Wasser sind für Aceton adsorbiert an e) Eis und f) Wasser gezeigt. Die Intensitäten zwischen den einzelnen Panels kann nicht verglichen werden. Alle Daten wurden mit einer einfachen Exponentialfunktion gefittet (gezeigt als durchgezogene Linien). Die repräsentativen Fehlerbalken der Datenpunkte wurden aus mehreren Datensätzen berechnet.

Signals bei einem Stoffmengenanteil von 0.75% Aceton beobachtet. Die Einwirkdauer des Acetonflusses wurde für beide Grenzflächen so gewählt, dass es zu einer Sättigung kommt, was anhand des Plateaus bei hohen Konzentrationen und langer Einwirkdauer zu sehen ist.

Die Amplituden der Signale der freien OH und der O-H-Bande bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  sind in Abbildung 3 c und 3 d gezeigt. Sowohl für Eis als auch Wasser führt die Adsorption von Aceton zu einer Abnahme der freien OH-Intensität und zu einer Zunahme des Signals der OH-Streckschwingung bei  $3600\text{ cm}^{-1}$ , die eine schwache Wasserstoffbrückenbindung eingeht. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme überein, dass die Carbonylgruppe von Aceton über eine Wasserstoffbrücke mit der freien OH-Gruppe interagiert. Bereits bei einer niedrigen Acetondosierung (nach 20 s Acetondurchfluss) ist die freie OH-Gruppe von Eis komplett verschwunden, während der gleiche Prozess für Wasser erst bei höheren Acetondosierungen auftritt. Dies deutet darauf hin, dass der Adsorptionsmechanismus an den beiden Oberflächen unterschiedlich ist.

Die Ergebnisse der Fits wurden weiter genutzt um die Verschiebung des Signals der O-H-Streckschwingung des

Wassernetzwerks zu untersuchen. Diese Ergebnisse für Aceton/Wasser und Aceton/Eis sind in Abbildung 3e und 3f gezeigt. Für die Eisoberfläche wurde nach der Acetonadsorption eine Rotverschiebung des Signals um  $20\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Für Wasser wurde keine Rotverschiebung, sondern eine geringe Blauverschiebung des Signals beobachtet.

Diese Blauverschiebung nach der Zugabe von Aceton an der Wasseroberfläche wurde bereits zuvor in Infrarotmessungen im Bulkwasser beobachtet.<sup>[25,33]</sup> Vorherige experimentelle und theoretische Arbeiten kamen zu der Schlussfolgerung, dass es bei der Zugabe von Aceton zu einer „Abtrennung“ des Wasser kommt und sich Wasser-Wasser- und Aceton-Aceton-Cluster formen.<sup>[34,35]</sup> An der Wasseroberfläche kann die Verschiebung des niederfrequenten Signals der OH-Streckschwingung allerdings durch intermolekulare Kopplung<sup>[36]</sup> entstehen, und die Bindung von Aceton an die freie OH-Gruppe würde auch die Frequenz der anderen OH-Gruppe des gleichen Wassermoleküls beeinflussen. Deswegen können verschiedene Faktoren zu der Verschiebung des niederfrequenten Signals der O-H-Streckschwingung hin zu niedrigeren Frequenzen beitragen. Allerdings deuten die gegensätzlichen Verschiebungen für Eis und Wasser zu gegensätzlichen Effekten auf das Wassernetzwerk der Grenzfläche nach Acetonadsorption hin. Diese gegensätzlichen Verschiebungen für Eis und Wasser nach Acetonadsorption können über Oberschwingungsanregungen einen direkten Einfluss auf photochemische Reaktionen haben.<sup>[10,11]</sup>

Der gesamte Unterschied zwischen der fundamentalen OH-Mode der Aceton/Eis- und Aceton/Wasseroberfläche ist  $\approx 40\text{ cm}^{-1}$ , und dieser Unterschied wäre in der Obertonregion noch ausgeprägter, da der Oberton ungefähr zweimal so hoch wie die fundamentale Frequenz ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir in dieser Zeitschrift die direkte Messung von aufgedampften Acetonmolekülen an Eisoberflächen mittels SFG-Spektroskopie erfolgreich durchgeführt haben. Die kontrollierten Durchflusseexperimente eröffnen eine Vielzahl von Möglichkeiten, um die Interaktionen von kleinen Molekülen mit Eisoberflächen zu untersuchen. Die Ergebnisse für Aceton zeigen deutliche Unterschiede zwischen der Acetonadsorption an Wasser und auf Eisoberflächen. Für die Acetonadsorption an Eis erfolgt die Interaktion primär über die freie OH-Gruppe von Eis, was ferner zu einer Stärkung der Wasserstoffbrücken zwischen zwei Wassermolekülen an der Grenzfläche führt. Für die Wasseroberfläche erfolgt die Interaktion unspezifischer und führt zu einer Schwächung der Wasserstoffbrücken an der Grenzfläche.

## Experimentaltteil

### Materialien

Aceton (99,98 %) wurde von Fisher Scientific bezogen. Für Eiswachtum und Wasserproben wurde Millipore H<sub>2</sub>O (spezifischer Widerstand 18,2  $\Omega\text{ cm}$ ) verwendet.

### Probenvorbereitung

Monokristallines, hexagonales Eis (Ih) wurde mittels eines Impfkristalls aus einer Schmelze gezüchtet. Der Impfkristall ( $40 \times 40 \times 10\text{ mm}^3$  Größe) wurde an einem Kupferstab festgefroren. Anschließend wurde die freie Eisoberfläche mittels einem Heißluftgebläse geschmolzen. Danach wurde der Impfkristall partiell in die

Schmelze (Millipore Wasser), die mittels einer Kälteanlage auf  $0,2^\circ\text{C}$  (Thermo Scientific PC 200) gehalten wird, eingetaucht. Nach einer Stunde wurde der Eiskristall mit einer Rate von  $\approx 1,3\text{ mm hr}^{-1}$  aus der Schmelze extrahiert. Der Eis-Einkristall wurde nach ungefähr 24 h geerntet und anschließend bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Mittels eines Rigsgestells wurde die Kristallinität der Probe überprüft und durch Formvar-Ätzen die Orientierung bestimmt. Alle Proben wurden bezüglich der Basisfläche orientiert. Der Einkristall wurde mit einer Bandsäge auf eine Probendicke von 5 mm zugeschnitten. Ein Aluminiumrundscheider mit einem Durchmesser von 44 mm gewährleistet die reproduzierbare Größe der Eisproben. Die Eisscheibe wurde bei  $+7^\circ\text{C}$  am Stift in der Mitte der Zelle angeschmolzen und danach auf  $-20^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Die Probenzelle wurde in Aceton, Ethanol und Millipore Wasser gesäubert und in jedem Lösungsmittel für 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Probenzelle wurde gründlich mit Millipore Wasser ausgespült und anschließend auf einer Heizplatte platziert, um sämtliche Lösungsmittelreste zu entfernen. Die Eisprobe wurde mit einem Mikrotom mit einem austauschbaren Messer (Leica Surgipath) auf 4 mm Dicke zugeschnitten. Die Probenzelle wurde mit einem CaF<sub>2</sub> Fenster und einem Gewindedeckel luftdicht abgeschlossen und die Probe bei  $-20^\circ\text{C}$  über Nacht ausgehärtet.

### SFG Spektroskopie

Der SFG-Aufbau basierte auf einem 1 kHz Ti:Sapphir regenerativen Verstärker (Spectra-Physics Spitfire Pro), der  $\approx 40\text{ fs}$  Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm und Energien von  $\approx 5\text{ mJ}$  generiert. Ein Teil des 800 nm Ausgangs wurde durch einen kommerziellen optisch parametrischen Verstärker (TOPAS-C, Light Conversion) und einen nachfolgenden DFG-Kristall (AgGaS<sub>2</sub>) geleitet, um Pulse im mittleren Infrarotbereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$ , mit einer Energie von 11  $\mu\text{J}$  und FWHM von  $\approx 400\text{ cm}^{-1}$  zu produzieren. Um ein Schmelzen der Eisprobe zu vermeiden wurde die IR-Pulsenergie an der Probe auf 2  $\mu\text{J}$  reduziert. Ein anderer Teil des 800 nm Ausgangs wurde mittels eines Fabry-Perot-Etalons auf eine Bandbreite von  $20\text{ cm}^{-1}$  verschmälert. Die Einfallswinkel betragen bezüglich des Normalenvektors  $30^\circ$  für den 800-nm-Strahl (VIS-Strahl) und  $55^\circ$  für den IR-Strahl. Das SFG-Signal wurde auf einem Spektrographen (Acton SP-300i, Princeton Instruments) fokussiert und mittels CCD-Kamera (Newton 971 Andor) detektiert. Alle Spektren wurden in *ssp* Polarisierung Kombination (*s*-Polarisierung SFG, *s*-Polarisierung VIS und *p*-Polarisierung IR) aufgenommen. Ein Hintergrund, der mit blockiertem IR-Strahl aufgenommen wurde, wurde von allen Spektren subtrahiert und die Daten zu dem nicht-resonanten Signal von *z*-cut-Quarz normalisiert.

Für die SFG-Untersuchungen an der Eisoberfläche wurde die Eisprobe mit einer Kälteanlage (Lauda) bei  $-30^\circ\text{C}$  gehalten. Eine selbstgemachte Probenzelle (siehe Abbildung 1) wurde aus Perfluoralkoxyalkan (PFA) mit einer Kupferbasis und Mitte hergestellt. Die Probenzelle wurde ständig in einer unvollkommenen kreisförmigen Bewegung mit einer Geschwindigkeit von  $120\text{ mm s}^{-1}$  über die Kupferplatte geführt. Ein 1 mm Versatz für die Drehbewegung erlaubte eine größere Oberfläche zu vermessen. Für die Durchflussmessungen wurde gekühlter Stickstoff durch PFA-Rohre zur Probenzelle mit einer Durchflussrate von  $2\text{ L h}^{-1}$  für 30 min geführt. Die Stabilität der Probe wurde bestimmt, wobei für 15 min ohne Durchfluss keine Veränderung des SFG-Signals gemessen wurde. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt. Als nächstes wurde 50  $\mu\text{L}$  Aceton in einem luftdichten Container in ein gekühltes Bad ( $0^\circ\text{C}$ ) gestellt. Der gekühlte Stickstoff, der durch den Container fließt agiert als ein Trägergas für Aceton. Die Aceton/Stickstoffmischung wurde für bestimmte Zeitintervalle auf die Proben aufgebracht und 5 Spektren mit 1 min Belichtungsdauer für die Spektralregion von 3000 bis  $3300\text{ cm}^{-1}$  und mit 3 min Belichtungsdauer für die Spektralregion von 3400 bis  $3800\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. 5 Spektren wurden jeweils gemittelt und die resultierenden Spektren für die jeweiligen Durchflusszeiten sind in Abbildung 2 gezeigt.

Zur SFG-Untersuchung an den Wasser- und Aceton-Lösungen wurden die Proben auf 0°C gekühlt. Die Probenzelle für die Messungen an Wasser war mit Ausnahme eines kleinen Teflontellers innerhalb der Zelle, der die Lösungen beinhaltete, gleich. Die Lösungen wurden in den Tefloncontainer pipettiert und die Probenzelle wurde mit einem CaF<sub>2</sub>-Fenster und einem Gewindedeckel luftdicht abgeschlossen. Die Spektren wurden für jeweils 10 min aufgenommen.

## Danksagung

Wir danken Yuki Nagata für die Kommentare zum Manuskript, John N. Crowley und Jos Lelieveld für Diskussionen und die MaxWater Initiative der Max Planck Gesellschaft für ihre finanzielle Unterstützung. J.D.C. bedankt sich außerdem bei der Alexander von Humboldt-Stiftung.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Eisoberflächen · Spurengase · Summenfrequenzspektroskopie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3620–3624  
*Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3659–3663

- 
- [1] H. Singh, Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, J. Snow, *Nature* **2001**, *410*, 1078–1081.
- [2] L. Jaeglé, D. J. Jacob, W. H. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. G. Heikes, Y. Kondo, G. W. Sachse, B. Anderson, G. L. Gregory, et al., *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2000**, *105*, 3877–3892.
- [3] J. E. Schaff, J. T. Roberts, *Langmuir* **1998**, *14*, 1478–1486.
- [4] P. Behr, A. Terziyski, R. Zellner, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8098–8107.
- [5] A. K. Winkler, N. S. Holmes, J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5270–5275.
- [6] M. Petitjean, M. Darvas, S. Picaud, P. Jedlovsky, S. L. Calvé, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3921–3927.
- [7] D. E. Starr, D. Pan, J. T. Newberg, M. Ammann, E. G. Wang, A. Michaelides, H. Bluhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19988–19996.
- [8] A. M. Grannas, A. R. Bausch, K. M. Mahanna, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11043–11049.
- [9] T. F. Kahan, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1277–1285.
- [10] D. J. Donaldson, A. F. Tuck, V. Vaida, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4717–4730.
- [11] V. Vaida, D. J. Donaldson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 827–836.
- [12] M. Staikova, M. Oh, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 597–602.
- [13] X. Wei, P. B. Miranda, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1554–1557.
- [14] H. Groenzin, I. Li, V. Buch, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 214502.
- [15] M. A. Sánchez, T. Kling, T. Ishiyama, M.-J. van Zadel, P. J. Bisson, M. Mezger, M. N. Jochum, J. D. Cyran, W. J. Smit, H. J. Bakker, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 227–232.
- [16] W. J. Smit, F. Tang, Y. Nagata, M. A. Sánchez, T. Hasegawa, E. H. G. Backus, M. Bonn, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3656–3660.
- [17] E. A. Raymond, T. L. Tarbuck, M. G. Brown, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 546–556.
- [18] C. S. Tian, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 1–6.
- [19] S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875–16880.
- [20] I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner, A. V. Benderskii, *Nature* **2011**, *474*, 192.
- [21] H. C. Allen, E. A. Raymond, G. L. Richmond, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 74–80.
- [22] Y. L. Yeh, C. Zhang, H. Held, A. M. Mebel, X. Wei, S. H. Lin, Y. R. Shen, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1837–1843.
- [23] H. Chen, W. Gan, B. Wu, D. Wu, Z. Zhang, H. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *408*, 284–289.
- [24] B. Morris, D. W. Davidson, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1243–1251.
- [25] J.-J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5632–5643.
- [26] J.-J. Max, C. Chapados, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6625–6641.
- [27] Y. Nagata, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6434–6442.
- [28] T. Ohto, E. H. G. Backus, C.-S. Hsieh, M. Sulpizi, M. Bonn, Y. Nagata, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4499–4503.
- [29] Y. Nojima, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2173–2180.
- [30] Y. Nojima, Y. Suzuki, M. Takahashi, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5031–5034.
- [31] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- [32] J. Wang, P. J. Bisson, J. M. Marmolejos, M. J. Shultz, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 064201.
- [33] S. Lotze, C. C. M. Groot, C. Vennehaug, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5228–5239.
- [34] S. E. McLain, A. K. Soper, A. Luzar, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 174515.
- [35] D. S. Venables, C. A. Schmittenmaer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 11222–11236.
- [36] J. Schaefer, E. H. G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4591–4595.

Manuskript erhalten: 28. November 2018  
Akzeptierte Fassung online: 2. Januar 2019  
Endgültige Fassung online: 8. Februar 2019