

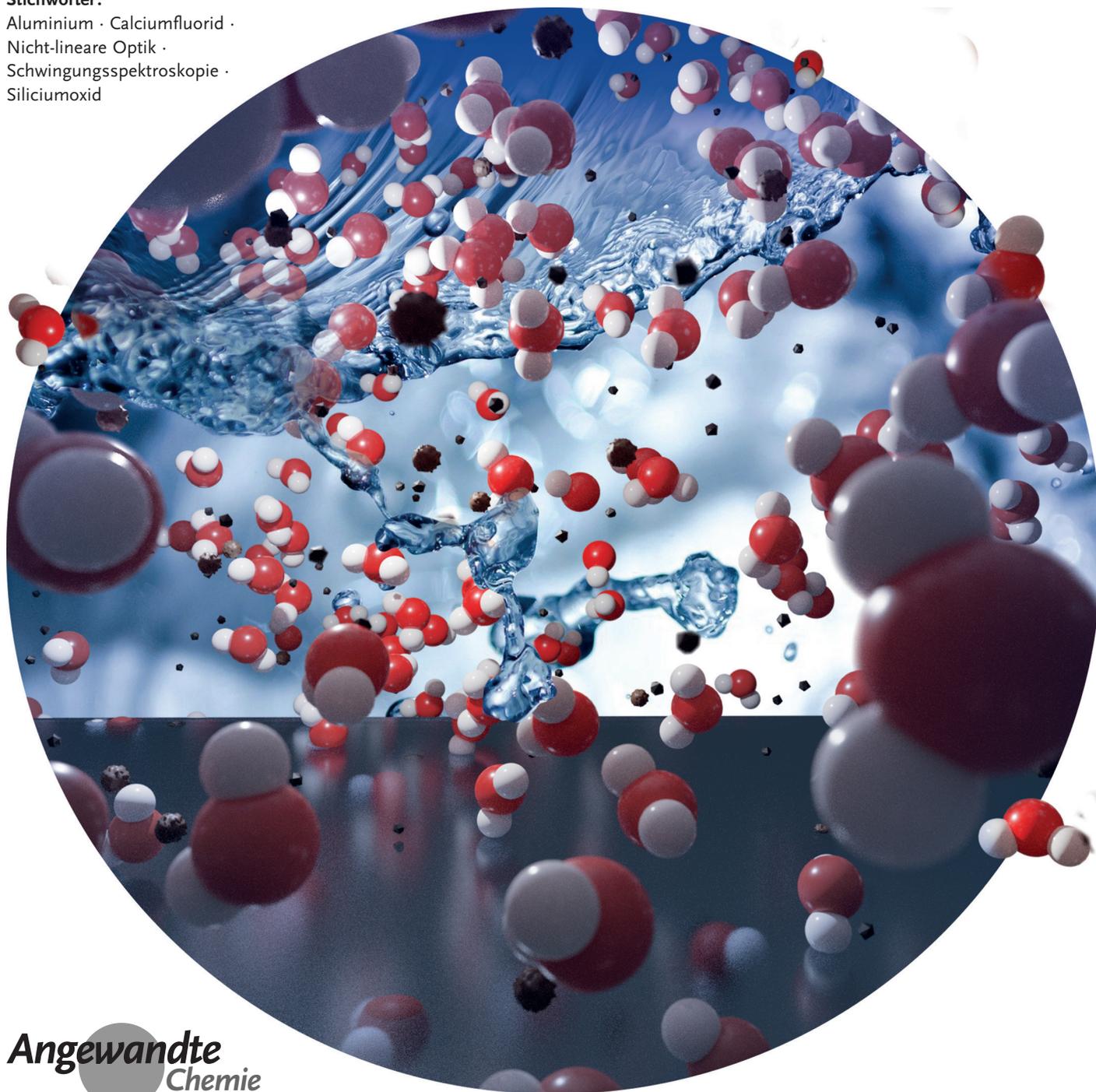
Mineral-Wasser-Grenzschichten

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10482–10501

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202003085

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202003085

# Untersuchung der Mineral-Wasser-Grenzschicht mit nicht-linearer optischer Spektroskopie

*Ellen H. G. Backus<sup>+</sup>,\* Jan Schaefer<sup>+</sup> und Mischa Bonn\****Stichwörter:**Aluminium · Calciumfluorid ·  
Nicht-lineare Optik ·  
Schwingungsspektroskopie ·  
Siliciumoxid

**Die Wechselwirkung zwischen Mineralen und Wasser ist vielschichtig und komplex. Die Mineraloberfläche kann durch Wasser (de)protoniert werden und hierdurch ihre Ladung ändern. Die Oberflächenladungen werden zusätzlich von den in der wässrigen Phase gelösten Mineralionen abgeschirmt. Beides beeinflusst die Interaktion der Oberfläche mit Wasser. Prozesse und Wechselwirkungen auf molekularer Ebene bestimmen daher an sich makroskopische Phänomene wie flussinduzierte Auflösung, Benetzung und Ladung. Aufgrund dieser Erkenntnis werden Mineral-Wasser-Grenzschichten auf molekularer Ebene untersucht. In diesem Zusammenhang prüfen wir hier neue Entwicklungen oberflächenspezifischer nicht-linearer Spektroskopietechniken wie Summenfrequenzerzeugung und Frequenzverdopplung (SFG/SHG), die Auskunft über die molekulare Anordnung der Wassermoleküle an den ersten Schichten Nahe der Mineraloberfläche geben können. Die Ergebnisse illustrieren die Feinheiten der chemischen und physikalischen Interaktionen zwischen Wasser und dem Mineral sowie die entscheidende Rolle der Mineralauflösung und anderer Ionen in der Lösung bei der Bestimmung dieser Interaktionen.**

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10575
2. Allgemeine Überlegungen zu nicht-linearen optischen Untersuchungsmethoden der Mineral-Wasser-Grenzschichten	10578
3. Siliciumoxid	10578
4. Aluminium	10586
5. Calciumfluorid	10588
6. Titandioxid	10589
7. Glimmer	10590
8. Ausblick	10590

### 1. Einleitung

Mineral-Wasser-Grenzschichten sind allgegenwärtig und lassen sich im Meerwassersand, im Regen auf Gestein oder auf Fensterglas finden. Biomineralisierung tritt in Gegenwart von Wasser,<sup>[1]</sup> z. B. während des Wachstums von Zähnen im Speichel, auf. Des Weiteren können sich bei der Bindung von bestimmten Mineralen mit Wasser photokatalytische Reaktionen ereignen, die Wasser in seine Bestandteile zersetzen. In der Troposphäre bilden sich darüber hinaus Wassertropfen auf kleinen mineralischen Partikeln, sodass mineralische wässrige Staubaerosole entstehen.<sup>[2]</sup> Die Wechselwirkung von Wasser mit Mineralen umfasst einer der häufigsten Abläufe bei chemischen Reaktionen in der Natur.<sup>[3]</sup> Die Fähigkeit von Wasser, Minerale lösen und ausfällen zu können, und somit deren Verteilung in Flüssen und Meeren auf der Erde zu bestimmen, ist bekannt. Zudem wurde die Rolle von grenzflächenaktivem Wasser selbst innerhalb der Erdkruste für das Vorantreiben geologischer Prozesse kürzlich hervorgehoben.<sup>[4]</sup>

Die Mineraloberflächen tragen typischerweise Ladungen, die beispielsweise durch eine Substitution von Ionen im Kristallgitter während der Kristallisation aus der Schmelze bestimmt werden. Der Ladungsgrad der Mineraloberfläche kann sich bei Kontakt mit Wasser als Ergebnis von Oberflächenreaktionen ändern. Im Fall von Oxiden kann die Oberflächenladung durch die Protonierung und Deprotonierung molekularer Gruppen an der Oberfläche entstehen. Ein Beispiel für eine solche molekulare Gruppe sind Silanole (Si-O-H), die sich auf Silicatoberflächen befinden. Der pH-Wert sowie die Ionenstärke der wässrigen Lösung in Kombination mit der Oberfläche bestimmen Vorzeichen und Grad der Ladung. Bei auf ionischen Gittern basierenden Mineralen können Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit der verschiedenen ionischen Bestandteile eine Oberflächenla-

dung zur Folge haben. Ein Beispiel hierfür ist CaF<sub>2</sub> in Kontakt mit saurem Wasser. Die bevorzugte Auflösung von Fluorid im Vergleich zu Calciumionen erzeugt eine positive Oberflächenladung.<sup>[5]</sup>

Die Oberflächenladung des Minerals prägt die Grenzflächenstruktur des Wassers, die wiederum Auswirkungen auf die physikochemischen Eigenschaften der Grenzfläche hat und so die Löslichkeit des Minerals beeinflusst. Dieser wechselseitige Prozess zwischen der Mineraloberfläche und dem Wasser sowie die Vielzahl an chemischen und physikalischen Prozessen, die an der Grenzfläche stattfinden, stellen eine Herausforderung sowohl für Experimente als auch Simulationen dar.

Aufgrund der breiten Relevanz von Wasser-Mineral-Grenzflächen wurden bereits einige Anstrengungen unternommen, diese Grenzflächen besser zu verstehen. Viele Arbeiten haben aufgezeigt, dass sich Grenzflächenwasser sehr unterschiedlich zu Volumenwasser verhält. Ein Wassermole-

[\*] Prof. E. H. G. Backus,<sup>[†]</sup> Dr. J. Schaefer,<sup>[†]</sup> Prof. M. Bonn  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: bonn@mpip-mainz.mpg.de

Prof. E. H. G. Backus<sup>[†]</sup>  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien  
Währinger Straße 42, 1090 Wien (Österreich)  
E-Mail: ellen.backus@univie.ac.at

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

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202003085> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

kül aus dem Volumenwasser ist im Durchschnitt tetraedrisch koordiniert<sup>[6]</sup> und ist sowohl Donor als auch Akzeptor zweier Wasserstoffbrücken. Das Wasserstoffbrückennetzwerk und seine kollektiven Besonderheiten definieren die Eigenschaften von flüssigem Wasser. An einer Grenzschicht ist das Wasserstoffbrückennetzwerk unterbrochen und es kommen vermehrt nicht-tetraedrisch strukturierte Wassermoleküle vor. Auf der makroskopischen Ebene führt das Aufbrechen des Wasserstoffbrückennetzwerks zum Beispiel zu der ungewöhnlich hohen Oberflächenspannung der freien Wasseroberfläche und zu einem anomalen Abfall der dielektrischen Funktion von ca. 80 an der Grenzfläche nach ca. 3 im Volumen.<sup>[7]</sup> Die Komplexität von wässrigen Grenzflächen wird weiterhin durch die Tatsache gesteigert, dass ihre Oberfläche weder flach noch durch eine universelle Ladungsdichte gekennzeichnet, sondern stattdessen in Morphologie und Ladungsverteilung heterogen ist.

Es gibt zahlreiche Kontinuumsmodelle, um die Wechselbeziehung zwischen einer geladenen Mineraloberfläche und einer Elektrolytlösung zu beschreiben. Das weitestverbreitete Modell ist vermutlich das Gouy-Chapman-Modell, das auf der Poisson-Boltzmann-Gleichung basiert. Diese feldmittelnde Beschreibung fußt bezüglich der Oberfläche des Wassers und der in Wasser gelösten Ionen auf folgenden Annahmen: 1) Die Oberfläche ist homogen geladen und endet abrupt. 2) Ionen sind Punktladungen, die nur mittels Coulomb-Interaktionen wechselwirken. 3) Wasser ist ein homogenes dielektrisches Kontinuum.

Keine dieser Annahmen kann als allgemeingültig angesehen werden, und ihre Mängel werden vor allem auf kurzen

Längenskalen offensichtlich. Bei größeren Längenskalen sind diese Theorien verhältnismäßig verlässlich, da elektrostatische Wechselwirkungen lange Reichweiten haben und sich lokale Details herausmitteln. Es ist allerdings erwiesen, dass den wichtigsten Prozessen und Eigenschaften – selbst offensichtlich makroskopischen, wie der Benetzung – Prozesse auf molekularer Ebene zugrunde liegen, die sich an der Mineral-Wasser-Grenzschicht ereignen. Daher ist es wichtig, die Struktur von Mineral-Wasser-Grenzschichten zu verstehen.

Hinsichtlich der Modellierung stellen die Mineral-Wasser-Grenzschichten eine große Herausforderung dar. Klassische Moleküldynamik (MD)- und Ab-initio-MD (AIMD)-Ansätze funktionieren für Volumenwasser gut, doch die exakte Beschreibung der Interaktion mit Oberflächen bleibt eine schwierige Aufgabe – selbst unter Verwendung von Ab-initio-Ansätzen. Simulationsbasierte Studien beginnen zum Beispiel erst langsam, realistische, mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmende Modelle auf molekularer Ebene von Grenzschichtreaktionen wässriger Minerallösungen und Strukturen zu liefern. Zudem können Simulationen eine entscheidende Rolle bei der Identifikation von Resonanzen spielen. Da dieser Artikel auf experimentelle Studien fokussiert ist, werden Simulationen hier nicht explizit diskutiert.

Aus experimenteller Sicht konnte der Gebrauch verschiedener Techniken das Verständnis von flüssigen Stoffgrenzschichten erheblich vorantreiben. Während sich diese Studie auf nicht-lineare optische Untersuchungen von Mineral-Wasser-Grenzschichten beschränkt, konnten durch den Gebrauch anderer Techniken ebenfalls bahnbrechende Erkenntnisse erzielt werden.<sup>[8]</sup> Um Aufschluss über die Ober-



*Ellen Backus ist Professorin für physikalische Chemie an der Universität Wien und Gruppenleiterin am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Ihre Forschung richtet sich auf die molekulare Struktur und (ultraschnelle) Dynamik von verschiedenen wässrigen Grenzflächen, indem sie oberflächenspezifische Schwingungsspektroskopie verwendet. Sie erhielt ihren Doktorgrad 2005 an der Universität Leiden (bei Prof. M. Bonn und A. W. Kleyn). Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. P. Hamm an der Universität Zürich und AMOLF in Amsterdam hat sie seit 2012 in Mainz gearbeitet und begann ihre Anstellung 2018 in Wien.*



*Misha Bonn ist Max-Planck-Direktor am Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz, Deutschland, wo er die Abteilung für Molekülspektroskopie leitet. Er promovierte am FOM-Institut für Atom- und Molekularphysik (AMOLF) in Amsterdam (Prof. Kleyn /Van Santen), gefolgt von Postdoktoraten am Fritz-Haber-Institut in Berlin (Prof. Ertl) und an der Columbia University in New York (Prof. Heinz). Nach Berufungen am AMOLF und der Universität Leiden ist das zentrale Thema seiner Forschung am MPIP die Charakterisierung und Kontrolle der Struktur und Dynamik von Molekülen, insbesondere an Grenzflächen.*



*Jan Schäfer erhielt seinen Doktorgrad 2019 von der Universität Mainz für Arbeiten am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in der Gruppe von Prof. M. Bonn und E. H. G. Backus. Seine Forschung fokussierte sich auf Summen-Frequenz-Spektroskopie und die Untersuchung nicht-gleichgewichtiger wässriger Grenzschichtensysteme. Davor schloss er seinen Master an der Ruhr-Universität Bochum mit einer Untersuchung von Wasserclustern mit organischen Radikalen in ultrakalten Helium-Nanotropfen ab. Derzeit gehört er der Coherent Shared Services B.V. an.*

flächenladung der Minerale, den chemischen Aufbau der Oberfläche, die oberflächennahe Ionenverteilung sowie den Aufbau des Wassers selbst zu erhalten,<sup>[9]</sup> wurden viele Synchrotron-basierte Röntgenmethoden inklusive der Absorption und Beugung von Röntgenstrahlen und photoelektrischer Röntgenspektroskopien verwendet. Diese Techniken können die Mineralgrenzschichten im Realraum (Rasterkraftmikroskopie) oder im reziproken Raum (Röntgenspektroskopien) auf molekularen Längenskalen untersuchen; beide Verfahren sind indes potentiell eher invasiv. Nicht-invasive optische Spektroskopie, insbesondere Schwingungsspektroskopie, kann die genannten Methoden daher gut ergänzen. Lineare Schwingungsspektroskopie ist molekulspezifisch, jedoch bezüglich der Grenzschichtregion nicht empfindlich.

Nicht-lineare Optiken beziehen typischerweise die Frequenzumwandlung optischer Felder durch nicht-lineare Wechselwirkung mit Materie oder seiner Oberfläche ein. Bei SFG-Schwingungsspektroskopie (SFG = Summenfrequenz-erzeugung) überlagern sich ein infraroter (IR-) und ein sichtbarer (Vis-) Laserimpuls an einer Grenzschicht in Raum und Zeit. Dabei werden Photonen an der Gesamtfrequenz der beiden Eingangsfrequenzen erzeugt. Eine entscheidende Auswahlregel der SFG ist, dass die Zentrosymmetrie gebrochen sein muss, was an der Grenzschicht zweier Medien immer der Fall ist. Darüber hinaus wird die Ladung der Wassermoleküle in der Nähe der Oberfläche geordnet, falls die Oberfläche geladen ist, und so die Symmetrie aufgebrochen. Mittels der Anpassung der IR-Frequenz an eine Schwingungsmoden können Informationen über die Schwingung gewonnen werden.<sup>[10]</sup> Frequenzverdopplung (SHG) ist ein Spezialfall der SFG, bei dem nur ein Laserstrahl verwendet und Photonen bei der doppelten Frequenz des einfallenden Felds erzeugt werden. Während SHG als nicht-resonanter optischer Prozess für bestimmte molekulare oder atomistische Spezies nicht selektiv ist, können mithilfe von SFG bestimmte Schwingungsresonanzen wie die O-H-Streckschwingung von Wasser untersucht werden. Dies kann möglicherweise verschiedene physikalische Mechanismen hervorrufen, die dem entsprechenden nicht-linearen Verhalten zugrunde liegen und sich daher in ihrer Interpretation unterscheiden. Hinzu kommt, dass beide Techniken für statische und dynamische Methoden verwendet werden können, was es ermöglicht, Informationen sowohl über die Struktur als auch über die Dynamik des Systems zu erhalten. Beide Techniken können auch für Streuversuche verwendet werden, die Erkenntnisse über die Oberfläche von Nano- und Mikropartikeln liefern können.<sup>[11]</sup> An dieser Stelle beschränken wir uns auf die experimentelle, nicht-lineare optische Spektroskopie planarer Grenzschichten.

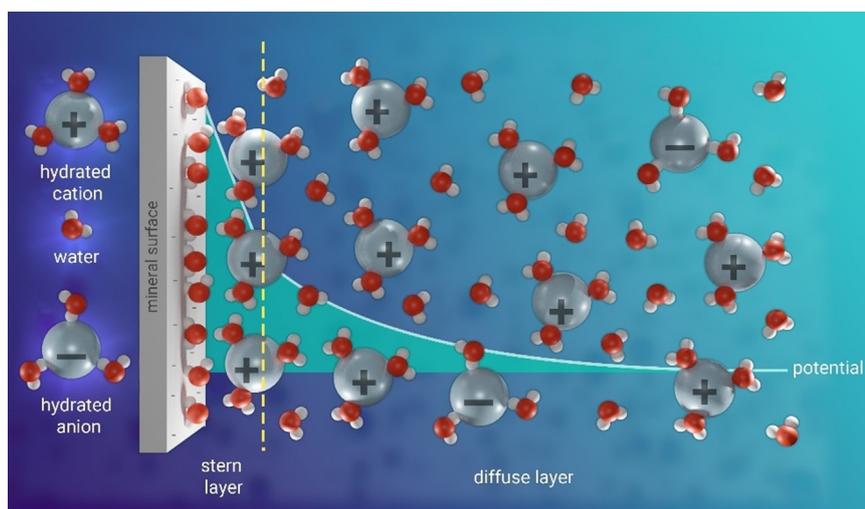
Sowohl SHG als auch SFG wurden bereits für die Untersuchung von Mineral-Wasser-Grenzschichten genutzt und haben ihre Stärke bei der Beantwortung einiger der oben gestellten Fragen bewiesen. Bei SFG wird die IR-Frequenz typischerweise in Übereinstimmung mit der Frequenz der O-H-Streckschwingung von Wasser gebracht. Aus der Intensität des Signals im Bereich der O-H-Streckschwingung lässt sich die molekulare Ausrichtung des Grenzflächenwassers direkt abmessen. Das Vorzeichen der nicht-linearen optischen Suszeptibilität spiegelt hierbei die absolute Molekülausrichtung

(im Durchschnitt zur Oberfläche hin oder von ihr weg zeigend) der Wassermoleküle wider. Die spektrale Signalstärke liefert Informationen über die Stärke der Wasserstoffbrücken von Wassermolekülen an der Grenzfläche. Diese Eigenschaften machen die nicht-lineare Spektroskopie zu einem leistungsstarken Instrument für die Erforschung von Grenzflächenwasser in der Nähe von Mineraloberflächen.<sup>[12]</sup> Indem man unterschiedliche Polarisationskombinationen für die beiden einfallenden (IR- und Vis-)Strahlen und den heraus tretenden SFG-Strahl – zum Beispiel ssp (s: SFG/SGH, s: Vis, p: IR) oder ppp (alle Strahlen p-polarisiert) – verwendet, werden unterschiedliche Tensorelemente der optischen Suszeptibilität untersucht.<sup>[13]</sup> Nach der Korrektur der Fresnel-Faktoren berichtet die relative Intensität dieser durch die unterschiedlichen Polarisationskombinationen erhaltenen Signale von der bevorzugten Orientierung (Verteilung) der Moleküle an der Grenzfläche. Um allerdings Informationen über die Orientierung zu erhalten, muss eine winkelabhängige Verteilung angenommen werden. In diesem Kontext ist die Kombination von nicht-linearer Spektroskopie mit (Ab-initio-)Moleküldynamiksimulationen, die eine solche Verteilung herstellen können, sehr hilfreich, doch nicht Teil dieses Aufsatzes.

## 2. Allgemeine Überlegungen zu nicht-linearen optischen Untersuchungsmethoden der Mineral-Wasser-Grenzschichten

Die mittels SFG/SHG untersuchte Grenzschichtregion besteht aus Wasserschichten, die sich von der Volumenstruktur unterscheiden und oft als elektrische Doppelschichten (EDLs) bezeichnet werden.<sup>[12]</sup> Die EDL lässt sich zunächst als Struktur bestehend aus Oberflächenwasser und Gegenionen beschreiben, die an der Oberfläche geladener Materialien entsteht und aus der so genannten oberflächennahen Sternschicht sowie einer diffusen Schicht besteht (Abbildung 1). In der Gouy-Chapman-Stern-Beschreibung fällt das Oberflächenpotential der Sternschicht linear ab, während es in der diffusen Schicht gemäß  $\phi(z) = \phi_0 \exp(-z/\lambda_{\text{Debye}})$  mit  $z$  als Distanz zur Oberfläche und  $\phi_0$  als Ladung bei  $z=0$  exponentiell abfällt. Allgemein gesprochen kann die Dicke der elektrischen Doppelschicht verändert werden, indem die Konzentration der Ionen im Volumen variiert wird. Die Ionen in der Lösung können die Oberflächenladung abschirmen und die EDL durch eine Veränderung der Reichweite des Oberflächenpotentials – bekannt als Debye-Länge  $\phi_0$  – verändern. Die Debye-Länge bestimmt im Wesentlichen die Strecke, über die die Zentrosymmetrie gebrochen wird, und somit auch die Untersuchungstiefe von SHG und SFG. Mit Salzen arbeitende Studien gewähren potentiell Einblick in die Ladungsverteilung der EDL und die damit verbundene Abnahme der Oberflächenladung. Für Siliciumoxid ist dieses Vorgehen mithilfe von SFG<sup>[14]</sup> und SHG-Methoden<sup>[15]</sup> angewendet worden.

Die EDL kann auch durch eine Veränderung der Oberflächenladung eines Minerals in Kontakt mit Wasser modifiziert werden, indem der pH-Wert des Volumens geändert wird. Im Fall von Siliciumoxid bestimmt der pH-Wert zum



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung der Anordnung von Wasser und Ionen an der Grenzschicht zwischen einer wässrigen Elektrolytlösung und einer negativ geladenen Mineraloberfläche. Ferner ist die Oberflächenladung, wie sie durch das Gouy-Chapman-Stern-Modell beschrieben wird, aufgezeichnet.

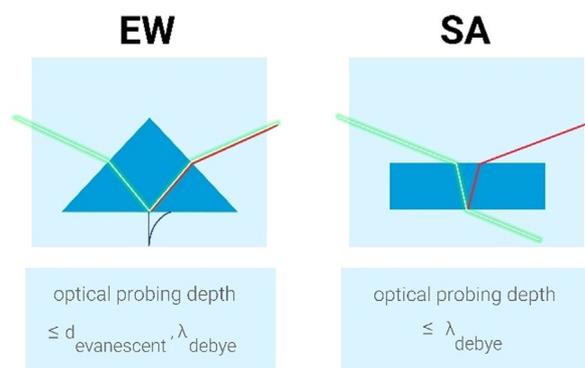
Beispiel den Anteil von deprotonierten Silanolgruppen an der Oberfläche. Indem der pH-Wert bei einer festen, eher hohen Hintergrundelektrolytkonzentration ( $> 0.1\text{M}$ ) verändert wird, wird die nicht-lineare optische SHG/SFG-Intensität vor allem durch Änderungen in oberflächennahen Schichten beeinflusst. Somit zeigt die Intensität möglicherweise die Oberflächenladungsdichte und das damit verbundene Oberflächenpotential entweder an der Oberflächebene ( $\phi_0$ ) oder an der Helmholtz-Schicht ( $\phi_c$ ) abhängig von der Hintergrundelektrolytkonzentration auf (siehe Lit. [14a, 16] für SHG und [16e, 17] für SFG).

Es ist wichtig festzuhalten, dass die Symmetriebrechung, die für das Generieren eines SHG/SFG-Signals notwendig ist, zwei unterschiedliche Ursachen haben kann: Erstens erzeugt die Anwesenheit einer Grenzschicht unabhängig von ihrem Ladungsgrad per se einen Bruch der Zentrosymmetrie: An der Grenzschicht ist die lokale Wasserstruktur aufgrund der unterschiedlichen Interaktionen der Wasserstoffbrücken mit der Grenzschicht im Vergleich zu Wasser modifiziert. Bei geladenen Oberflächen kann die Ladung eine bevorzugte Ausrichtung des Wassers verursachen und verstärkt die Zentrosymmetrie brechen. Diese Effekte lassen sich grob als  $\chi^{(2)}$ -Effekte bezeichnen, da sie die nicht-lineare optische Suszeptibilität zweiter Ordnung beeinflussen. Zweitens kann die Anwesenheit eines statischen Felds zu einem  $\chi^{(3)}$ -Beitrag führen. Einfach gesagt kann das Feld andere (volumenähnliche) zufällig angeordnete Wassermoleküle polarisieren und die Symmetrie auf diese Weise über einer mittels der Debye-Länge bestimmten Längenskala brechen. Die relative Bedeutung von  $\chi^{(2)}$  gegenüber  $\chi^{(3)}$  hängt von den Details des Systems (Oberflächenladung, bestimmte Interaktionen zwischen Wasser und der Oberfläche, Elektrolytkonzentration usw.) und der Untersuchungsweise ab.

Die optisch limitierte Untersuchungstiefe hängt bei allen Spektroskopietechniken zweiter Ordnung entscheidend von der Geometrie der beteiligten Strahlen ab, da es sich um ein

Wechselspiel aus Kohärenzlänge und Debye-Länge handelt.<sup>[16e, 18]</sup> In Abbildung 2 sind schematische Abbildungen der zwei typischen Geometrien zu sehen, die die nicht-linearen Oberflächenspektroskopieexperimente verwenden. Bei evaneszenter Wellengeometrie (EW) werden die optischen Felder an der Oberfläche verstärkt, zerfallen aber mit der Zerfallslänge  $d_{\text{evanescent}}$  mit der Distanz von der Oberfläche, wodurch die Eindringtiefe begrenzt ist. Bei hohen Salzkonzentrationen kann die Debye-Länge  $\lambda_{\text{Debye}}$  kürzer sein als  $d_{\text{evanescent}}$ . In diesem Fall bestimmt  $\lambda_{\text{Debye}}$  die Untersuchungstiefe. Bei steilwinkliger (SA-) Rückstrahlungsgeometrie ist die Eindringtiefe durch die Absorption des IR-Strahls begrenzt, was für die O-H-Streckschwingung des Wassers zu einer Mikrometer-Reichweite führt. Dennoch bestimmt oftmals  $\lambda_{\text{Debye}}$  die Untersuchungstiefe des optischen Signals. In der

EW-Geometrie führt die evaneszente Welle zu einer Eindringtiefe von einigen Nanometern, welche unter Umständen von der Debye-Länge der untersuchten Grenzschicht überschritten wird. Die EW-SFG ist oberflächenspezifischer als die SA, da sie hauptsächlich die Signalbeiträge der individuellen Schichten der oberflächennahen Region anzeigt.



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung der evaneszenten Wellengeometrie (EW-Geometrie) und steilwinkligen Geometrie (SA-Geometrie). In der EW-Geometrie ist die optische Eindringtiefe des einfallenden Strahls durch den Feldabfall der EW begrenzt, und die effektive Untersuchungstiefe wird durch die evaneszente Länge und die Debye-Länge bestimmt. In der SA-Geometrie wird die Untersuchungstiefe nur durch die Debye-Länge bestimmt.

### 3. Siliciumoxid

Dank der günstigen optischen Eigenschaften und Häufigkeit ist die Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht eine der am

ausführlichsten untersuchten Grenzschichten. Bei Siliciumoxid als einem prototypischen Mineral können sowohl die Oberflächenladung als auch die Ladungsverteilung der Grenzschicht chemisch verändert werden. Die Oberflächenladung von Siliciumoxid lässt sich über große pH-Bereiche einstellen, da der pH-Wert für neutrale Ladungsverteilung (point of zero charge, pzc) kleiner als etwa pH 2 ist.

### 3.1. Gegenionen-Abhängigkeit

Die Pionierarbeit im Bereich nicht-linearer Spektroskopie von Siliciumoxid-Wasser-Grenzschichten wurde 1992 von Eisenthal et al. vorgelegt.<sup>[14a]</sup> Sie untersuchten in ihrer Studie die Siliciumoxidoberfläche in Kontakt mit Lithium- und Natriumchloridlösungen, indem sie SHG-Spektroskopie unter EW-Geometrie nutzten. Dabei beobachteten sie, dass die SHG-Intensität bei einem Anstieg der Ionenkonzentration von 0.01 bis 0.1 M abnimmt – und zwar unabhängig von der Art der Kationen. Da die SHG-Signale die Anzahl der polarisierten und reorientierten Wassermoleküle, die durch das elektrische Feld hervorgerufen werden, abhängig von der Oberflächenladung abbilden, widersprach diese Beobachtung der ursprünglichen Annahme, dass Salz die Silanol-Deprotonierung fördert und so die Oberflächenladung des Siliciumoxids steigert. Im Unterschied dazu wurde die beobachtete Relation zwischen der Ionenkonzentration und der SHG-Intensität mit der Gouy-Chapman-Gleichung für die Oberflächenladung erklärt, die eine Abnahme der Signalstärke bei einer steigenden Ionenkonzentration  $c$  vorhersagt.

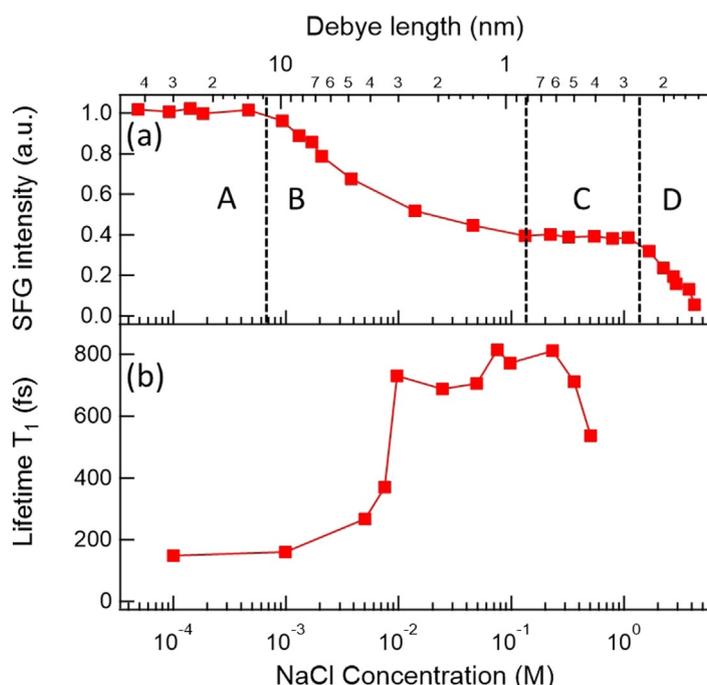
Ein ähnlicher Trend der Schwingungsresonanz von O-H-Streckschwingungen in wässrigen Alkalimetallchloridlösungen bei ssp-Polarisationskombinationen lässt sich in einer SFG-Studie von Chou et al. erkennen. Diese interpretierten ihre Ergebnisse als eine ioneninduzierte Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks der Grenzschicht.<sup>[14b]</sup> Basierend auf der beobachteten Ordnung  $K^+ > Li^+ > Na^+$ , die die Konzentrationsempfindlichkeit des SFG-Signals beschreibt, schlossen die Autor\*innen auf einen entsprechenden ionenabhängigen Grad der Störung. Da dieser Trend in Abhängigkeit von der Ionengröße nicht gleichbleibend ist, deuteten sie dies als eine Kombination zweier entgegengerichteter Effekte, die mit den Hydratationsradien der unterschiedlichen Kationen verbunden sind: Hydratisiertes Wasser ersetzt möglicherweise Grenzschichtenwasser, begünstigt aber auch die Zersetzung von Silanol, was das SFG-Signal jeweils zu- und abnehmen lässt. Zusätzlich stellten sie fest, dass das SFG-Signal aus zwei spektroskopischen Eigenschaften bezüglich O-H-Streckschwingungsregion H-verbrückter OH-Gruppen (ca. 3200 und 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) besteht. Unabhängig von der Art des Salzes zeigte sich die niederfrequente Bande stärker durch eine Variation der Salzkonzentration beeinflusst. Basierend auf Untersuchungen der  $\alpha$ -Quarz-Wasser-Grenzfläche bei verschiedenen Polarisationskombinationen<sup>[19]</sup> argumentierten Shen et al., dass die niederfrequente Bande mit Wasser an (gekoppelten) benachbarten Silanolgruppen assoziiert ist, die bei Zerfall eine größere lokale Oberflächenladung und daher eine hohe SFG-Intensität hervorrufen. Sie schlossen, dass beide Banden aus einer oberflächennahen Region stammen,

die stärkere Konzentrationsabhängigkeit der niederfrequenten Bande aber bevorzugt eine ioneninduzierte Störung der Bereiche mit hoher Oberflächenladungsdichte widerspiegelt.

Jena und Hore führten eine SFG-Untersuchung unter EW-Geometrie an NaCl-Lösungen mit ssp- und sps-Polarisationskombinationen durch.<sup>[14c]</sup> Sie fanden zwei bis drei Merkmale in der H-gebundenen O-H-Streckschwingungsregion mit unterschiedlicher relativer Intensität für ssp und sps. Die Autor\*innen legten dar, dass die Bande bei niedriger Frequenz primär durch höher koordinierte Wassermoleküle und einen größeren Beitrag der symmetrischen als der asymmetrischen Streckschwingungsmoden entsteht. Unterstützend zu vergangenen Arbeiten von Chou et al.<sup>[14b]</sup> fanden sie heraus, dass die allgemeine SFG-Intensität und das Verhältnis zwischen niedrigen und höheren Frequenzbanden mit einer steigenden NaCl-Konzentration abnehmen. Zudem nimmt das sps-ssp-Verhältnis der beiden Hauptmerkmale ab. Im Unterschied zu vorherigen Interpretationen<sup>[14b]</sup> folgerten Jena und Hore, dass es zwei Hauptarten von Wasser an Grenzschichten gibt – eine mit geringer Koordinierung nahe an der Grenzschicht und eine stärker koordinierte weiter von der Grenzschicht entfernt. Sie erklärten, dass die Oberflächenladung mit steigender Salzkonzentration abgeschirmt wird, was eine dünnere Oberflächenschicht und eine relative Reduktion stark angeordneten Wassers weit von der Oberfläche entfernt zur Folge hat. Basierend auf den Intensitätsverhältnissen der Polarisierungen schlussfolgerten sie, dass sich der mittlere Verkippungswinkel des Wasserdipolmoments mit steigender Konzentration von  $70^\circ$  nach  $55^\circ$  ändert und sich so eine zur Oberflächennormale hin stärker ausgerichtete Struktur ergibt.

2011 führten Hore et al. zusätzliche SFG-Experimente unter ssp-Polarisation des Siliciumoxid-Wasser-Systems mithilfe einer systematischen Veränderung der Ionenstärke über einen weiten Bereich von sub-mm bis hin zum Lösungslimit durch.<sup>[20]</sup> Genau wie in den vorherigen Ergebnissen fanden auch sie einen allgemein monotonen Abfall der Signalintensität bei steigender NaCl-Konzentration. Dennoch konnten sie zwischen vier unterschiedlichen Konzentrationsordnungen unterscheiden, die in Abbildung 3 a dargestellt und unten gemeinsam mit den Schlussfolgerungen zusammengefasst werden.

- A)  $c < 0.5$  mM: Die SFG-Resonanz ist unempfindlich gegen eine Variation der Salzkonzentrationen: Ionen können die Silanol-Deprotonierung fördern, aber ebenso die von der Ladung weiter entfernten Wasserschichten abschirmen. Dies erzeugt ein Gleichgewicht zwischen einem Anstieg des Grenzflächensignals (SL; beschrieben durch  $\chi^{(2)}$ ) und einer Abnahme des Signals aus der diffusen Schicht (DL; dargestellt durch den  $\chi^{(3)}$ -Beitrag). Siehe. z. B. Lit. [14e, 16e, 21] für eine ausführlichere Diskussion über  $\chi^{(2)}$  gegenüber  $\chi^{(3)}$ .
- B)  $0.5 \text{ mM} < c < 100$  mM: Die SFG-Signalintensität fällt bei der Zugabe von Salz ab: Die Ionen schirmen die Oberflächenladung ab, was eine Abnahme des  $\chi^{(3)}$ -Beitrags zur Folge hat.
- C)  $0.1 \text{ M} < c < 1 \text{ M}$ : Aufgrund der fehlenden Empfindlichkeit der SFG bildet sich ein zweites Plateau bei sinkender Salzkonzentration, was als  $\chi^{(2)}$ -dominiertes Signal bei



**Abbildung 3.** a) Integriertes SFG-Signal der O-H-Streckschwingung (ssp) der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht als Funktion der NaCl-Konzentration. Die obere x-Achse stellt die theoretische Debye-Länge dar, die auf Basis des Gouy-Chapman-Modells errechnet wird. Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [20]. Copyright 2011 American Chemical Society. b) Schwingungslebensdauer des O-H-Streckschwingungs-SFG-Signals (ssp) desselben Systems, ebenso als Funktion der NaCl-Konzentration. Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [22]. Copyright 2011 American Chemical Society.

gleichbleibenden  $\chi^{(2)}$ - und  $\chi^{(3)}$ -Anteilen gedeutet wird. Im physikalischen Modell repräsentiert dieser Bereich den Übergang der Gouy-Chapman- zur Stern-Beschreibung der Grenzschicht.

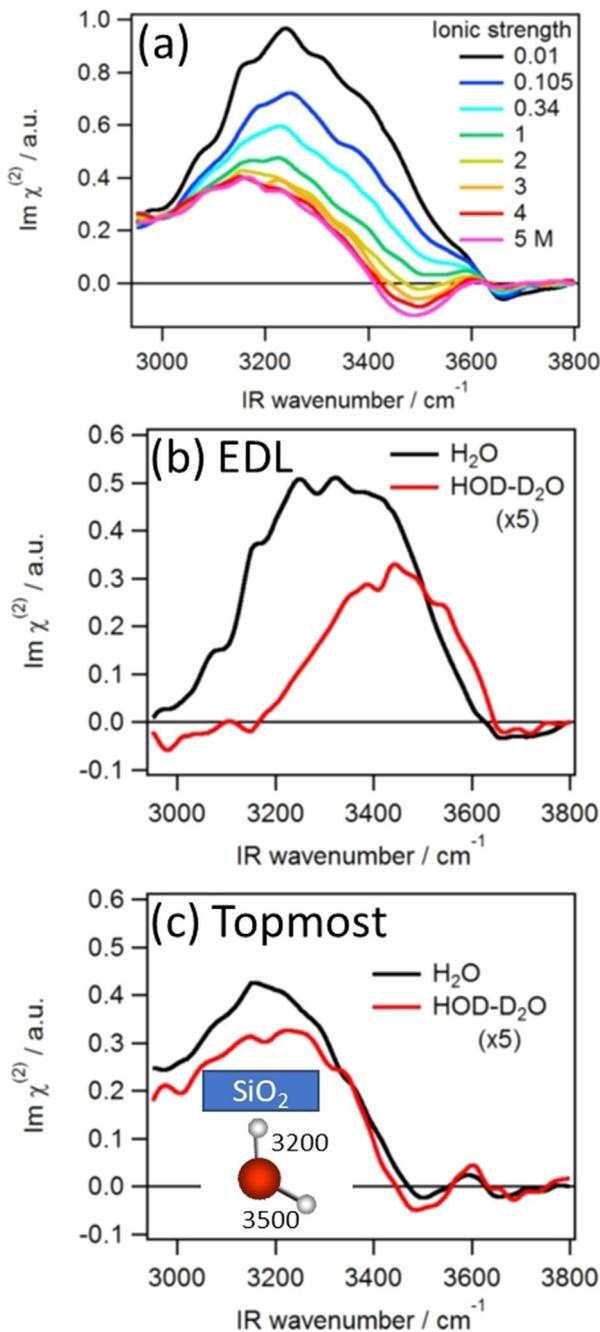
- D)  $c > 1\text{M}$ : Das SFG-Signal nimmt kontinuierlich ab: In diesem Bereich hoher Konzentration wird die Umgebung der H-gebundenen Grenzschicht von den Ionen gestört und so eine geringer geordnete Struktur der Wassergrenzschicht verursacht.

In der ergänzenden Arbeit von Borguet et al. wurde eine zeitaufgelöste Studie derselben Systeme durchgeführt, ebenso mithilfe von EW-Geometrie und ssp-Polarisation, was in Abbildung 3b zusammengefasst ist. Sie fanden heraus, dass die Schwingungslebensdauer der H-gebundenen O-H-Streckschwingung bei geringer Ionenkonzentration vergleichbar mit der des Volumenwassers (ca. 200 fs) ist. Dies stimmt mit Ergebnissen von Hore et al. überein, die zeigen, dass vor allem Beiträge aus dem Volumen das SFG-Signal bei geringen Salzkonzentrationen dominieren. Im Unterschied dazu beobachteten Borguet et al. wesentlich längere Lebensdauern (ca. 700 fs) bei hohen Ionenkonzentrationen ( $c > 0.01\text{M}$ ), wo das SFG-Signal oberflächenspezifischer ist.<sup>[22]</sup> Diese Lebensdauermessungen sind ein Indiz dafür, dass die Volumenbeiträge bei einer Salzkonzentration von etwa 10 mM erfolgreich unterdrückt werden. Eine kürzlich herausgegebene zeitaufgelöste SFG-Studie, die mit einer ab-initio-DFT-basierten Moleküldynamiksimulation kombiniert

wurde, offenbart, dass die Adsorption der Ionen auf der Siliciumoxidoberfläche die Hydrophobie der Oberfläche effektiv verändern kann und zu einer starken Reduktion der Schwingungslebensdauer führt.<sup>[23]</sup>

Insgesamt unterstreichen diese Studien die Rolle des  $\chi^{(3)}$ -Beitrags in der nicht-linearen Spektroskopie von Wasser in Kontakt mit geladenen Grenzschichten. Dies zeigt, dass bei geringen Salzkonzentrationen ( $c < 10\text{ mM}$ ) das (weitreichende) feldinduzierte Verhalten des Wassers möglicherweise dominiert und sich die zugrundeliegende Struktur sowie Dynamik der Wassergrenzschichten ähnlich jenen im Volumen verhalten. Auf der Basis dieser Befunde wurde 2017 eine Nachfolgestudie ebenfalls mit ssp-Polarisation von Backus et al. durchgeführt.<sup>[14e]</sup> Diese demonstriert, dass das SFG-Signal im Bereich A nicht konstant ist, sondern im Unterschied zu den Bereichen B–D mit einer sinkenden Salzkonzentration abnimmt, was bei Verwendung der SA-Geometrie besonders deutlich wird. Dieser Verlauf wurde von Gonella et al. vorhergesagt, die ein Modell entwickelten, das sowohl Ladungsabschirmung als auch optische Interferenzen berücksichtigt, um die SFG-Intensität zu bestimmen.<sup>[16c]</sup> In einer SHG-Studie mit EW-Geometrie von Eisenthal et al. wurde bereits ein ähnlicher Trend beobachtet, der sich als unabhängig von der Kombination der Polarisation (eng. p-in oder s-in, all-out) oder der Ionenkonzentration erwies.<sup>[15]</sup> Um eine akzeptable Vereinbarkeit zwischen ihren Experimenten und dem oben genannten Modell zu erreichen, war eine drastische und ungewöhnliche Umstellung der relativen Permittivität von 80 für Volumenwasser zu 30 in der diffusen Schicht nötig. Außerdem mussten weitere Änderungen in der Oberflächenladung und/oder der Sternschichtladung vorgenommen werden. Eine Nachfolgestudie von 2019 zeigte, dass das Niveau des Plateaus bei einer hohen Konzentration sowohl von der Kationen- als auch von der Anionenkonzentration abhängt.<sup>[24]</sup> Dies wurde als ionenspezifische Sternschichteigenschaft der untersuchten Alkalimetallhalogenide interpretiert.

2018 führten Tahara et al. phasenaufgelöste ssp-Messungen an der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht mit einer hohen Oberflächenladung (pH 12) durch und beobachteten ähnliche Abhängigkeiten von der Ionenkonzentration.<sup>[14g]</sup> Zudem waren sie in der Lage, die Beiträge von DL- und SL-Wasserschichten zur gemeinsamen ionenabhängigen SFG-Signalintensität zu trennen. Wie in Abbildung 4a dargestellt, stellten sie fest, dass das Signal zwischen 10 und 1M NaCl mit der Ionenstärke abnimmt und zwischen 2 und 5M gesättigt ist. Daraus folgerten die Autor\*innen, dass das Differenzspektrum von 10 und 1M dem DL-Teil entspricht und das Spektrum der hochkonzentrierten Lösung dem SL-Teil. Das DL-Spektrum besteht aus zwei breiten Resonanzen bei ungefähr 3200 und 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Da der 3200- $\text{cm}^{-1}$ -Teil durch Isotopenverdünnung (Abbildung 4b) verschwindet, was ein Indikator für Schwingungskopplung ist, wurde die DL-Signatur als volumenähnlich charakterisiert. Im Unterschied dazu war das SL-Spektrum (Abbildung 4c) bezüglich der Isotopenverdünnung nicht empfindlich, was auf nicht volumenähnliche Wasserspezies schließen lässt. Weiterhin besteht das SL-



**Abbildung 4.** a) Phasenaufgelöstes SFG-Spektrum von Siliciumoxid/ $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 12 als Funktion der Salzkonzentration. b) Das Differenzspektrum zwischen 0.01 und 1 M für  $\text{H}_2\text{O}$  und isotonenverdünntes Wasser. c) Spektrum von 2 M Salz in  $\text{H}_2\text{O}$  und isotonenverdünntem Wasser. HOD- $\text{D}_2\text{O}$ -Isotonenverdünnung erfolgte im Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}/\text{D}_2\text{O}=1:8:16$ . Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [14g]. Copyright 2018 American Chemical Society.

Spektrum aus zwei Resonanzen: Eine ausgeprägt positive Bande bei  $3200\text{ cm}^{-1}$ , welche eine H-up-Orientierung mit einer starken H-Brückenbindung zur Siliciumoxidoberfläche anzeigt, und eine schwach negative Bande bei  $3500\text{ cm}^{-1}$ , die ein abwärts gerichtetes H mit schwacher H-Brückenbindung vermuten lässt. Basierend auf diesen Beobachtungen schlussfolgerten Tahara et al., dass die oberste Wasserschicht

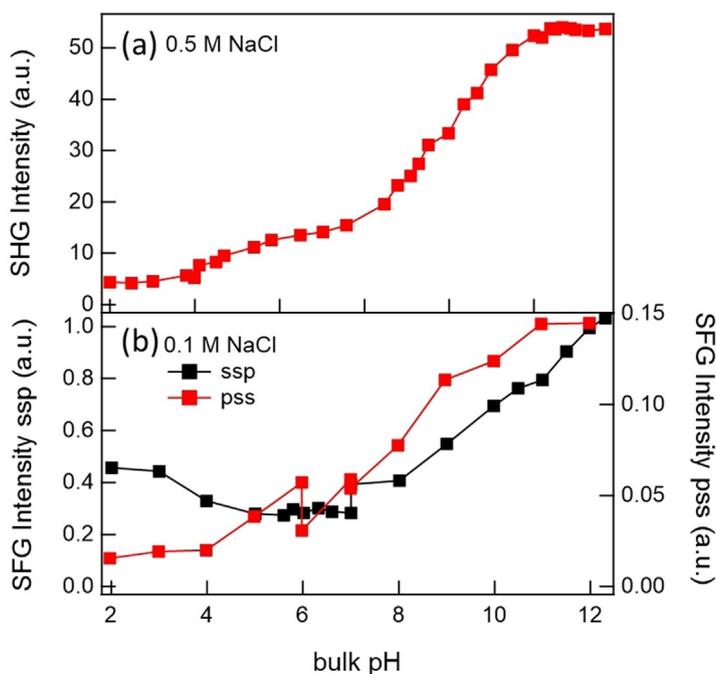
mit einer Hydroxygruppe an die Oberfläche bindet und mit der anderen nach unten in das Volumen des Wassers zeigt.

### 3.2. pH-Abhängigkeit

Die oben beschriebene, von Eisenthal et al. 1992 vorgelegte Studie war außerdem der erste Versuch, ein tieferes Verständnis der Säure-Base-Chemie von Siliciumoxid-Wasser-Grenzschichten mittels nicht-linearer optischer Spektroskopie voranzutreiben.<sup>[14a]</sup> Mithilfe der Verwendung von SHG-Spektroskopie unter EW-Geometrie zeichneten die Autor\*innen eine Oberflächentitrationskurve mit 0.5 M NaCl Hintergrundelektrolyten. Wie Abbildung 5a zeigt, beobachteten sie eine monotone Steigung der SHG-Intensität bei einer Steigerung des pH-Werts von 2 zu 14. Die Titrationskurve enthält zwei Wendepunkte bei pH 4.5 und 8.5, für die die Autor\*innen ein Zweispezies-Modell der Siliciumoxidoberfläche mit jeweils unterschiedlichen Säuregehalten und einer überwiegenden Anwesenheit der weniger säurehaltigen Stellen (81 %) verwendeten. Unterschiedliche H-Brückenumgebungen werden als Ursprung für die unterschiedlichen Spezies angenommen: Die saurere Silanol-Spezies wechselwirkt unmittelbar mit dem Wasser – mit anderen Worten: Sie zeigt abwärtsgerichtet in die Lösung. Die weniger saure Spezies interagiert mit einer anderen Silanolgruppe und liegt parallel zur Oberfläche. In anderen Publikationen werden diese beiden Spezies auch als geminale und vicinale Silanolgruppen bezeichnet.

Vor dem Hintergrund der Berechnungen des Oberflächenpotentials mittels des Gouy-Chapman-Modells, das eine geringe Elektrolytkonzentration annimmt, wurde der  $\chi^{(3)}$ -Term bestimmt und dazu genutzt, die pH-Abhängigkeit des Oberflächenpotentials bei hoher Konzentration zu bestimmen, wo das Gouy-Chapman-Modell nicht strikt gültig ist. Das Ergebnis lässt ein maximales Oberflächenpotential von 140 mV bei einem pH-Wert von 12 der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht mit einem Salzgehalt von 0.5 M vermuten.

2004 führten Shen et al. die erste pH-abhängige SFG-Studie der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht durch, indem sie die O-H-Streckschwingung unter SA-Geometrie bei ssp-Polarisation gemessen haben. In allen Spektren beobachteten sie dabei zwei breite Resonanzen bei ungefähr  $3200$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$  für jeweils stark oder schwach H-gebundenes Wasser. Dennoch stellten sie fest, dass die niederfrequente Bande von Quarzglas im Vergleich zu  $\alpha$ -Quarz breiter und zu etwas höheren Frequenzen verschoben erscheint, was auf eine stärkere Strukturierung von Wasser an kristallinen Oberflächen hinweist. Durch die Variation des pH-Werts zwischen 1.5 und 11 ohne konstante Ionenstärke stellten die Autor\*innen eine monotone Steigung des SFG-Signals mit einem Anstieg des pH-Werts fest. Dieser Anstieg stimmt mit den vorherigen SHG-Ergebnissen der Eisenthal-Gruppe überein.<sup>[14a]</sup> Sie zeigten jedoch auf, dass die Intensität der niederfrequenten Bande mit dem pH-Wert genau wie das SHG-Signal variierte, während die hochfrequente Bande kaum eine pH-Empfindlichkeit aufwies. In einer zeitaufgelösten Studie derselben Forschungsgruppe wurde herausgefunden, dass die Schwingungslebensdauer der O-H- Streck-



**Abbildung 5.** a) Variation des elektrischen SH-Feldes der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht mit Veränderung des Volumen-pH-Werts bei konstanter Elektrolytkonzentration ( $c(\text{NaCl}) = 0.5 \text{ M}$ ). Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [14a]. Copyright 1991 Elsevier. b) Integrierte O-H-Streckschwingungen mit ssp vs. ppp-Polarisation des SFG-Signals (EW-Geometrie) als Funktion des pH-Werts mit 100 mM Hintergrundelektrolyten (NaCl). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [17c]. Copyright 2017 American Chemical Society.

schwingungsbanden nahe einem neutralen pH-Wert ungefähr 300 fs ist – sehr ähnlich dem Volumenwasser.<sup>[25]</sup> Nachfolgestudien, ebenso mit ssp-Polarisation, von Borguet et al. belegen, dass die Schwingungslebensdauer mit der Abnahme der Oberflächenladung länger wird, was im Fall von Siliciumoxid-Wasser mit der Abnahme des pH-Werts korreliert.<sup>[26]</sup> Bei einem pH-Wert von ca. 2, bei dem die Siliciumoberfläche neutral und SFG empfindlich innerhalb der ersten Wassergrenzschichten ist, beobachteten sie eine Lebensdauer von mindestens 570 fs. Im Unterschied dazu ist die Schwingungsdynamik bei einer hohen Oberflächenladung (pH 12), wo die Untersuchungstiefe der SFG prinzipiell durch die Debye-Länge des assoziierten elektrischen Feldes begrenzt ist, schneller (255 fs) und wird daher als volumenähnlich betrachtet.

2012 nutzte die Forschungsgruppe um Cremer<sup>[27]</sup> SFG, um die Oberflächenaffinität der Hofmeister-Kationen auf einer negativ geladenen Siliciumoxidoberfläche bei pH 10 zu untersuchen. Abweichungen von der gewöhnlichen Hofmeister-Serie wurden für  $\text{Li}^+$ -Ionen berichtet, die mit deren starker Hydratation in wässrigen Lösungen erklärt wurde.

Eine ganze Serie von pH-abhängigen Studien der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht wurde ab 2012 von Gibbs et al. durchgeführt.<sup>[16a]</sup> Diese stellen pH-abhängige Messreihen mit SHG und EW-Geometrie bei Kombinationen von s-ein/alle-aus-Polarisationen vor. In dieser Arbeit untersuchten sie den Einfluss der Kationengröße auf die pH-Abhängigkeit, indem sie 0.5 M von vier unterschiedlichen Alkalimetallsalzen als Hintergrundelektrolyte nutzten. Sie stellten bei allen Alkali-

metallsalzen eine bimodale Titrationskurve fest, wie sie bereits von der Eienthal-Gruppe vorgestellt wurde.<sup>[14a]</sup> Allerdings unterschied sich der Wendepunkt für die hohen  $\text{pK}_a$ -Spezies wesentlich in Abhängigkeit vom untersuchten Salz (von 8.3 (NaCl) zu 10.8 (LiCl)), was auf eine Abhängigkeit der weniger sauren Silanolgruppen von der Ionenidentität hindeutet. Diese Schlussfolgerungen werden auf Basis der Annahme gezogen, dass die Änderung des SHG-Signals der Deprotonierung auf der Oberfläche direkt zugeordnet werden kann. Auch schien das relative Verhältnis der zwei Silanolspezies von der Salzart abzuhängen: Von dem Verhältnis von ca. 20/80 für mehr/weniger saure Spezies bei Verwendung von NaCl, wie von der Eienthal-Gruppe vorgeschlagen, kann die relative Häufigkeit der saureren Spezies auf 60 % steigen, wenn LiCl verwendet wird. Da die ionenspezifische Oberflächenacidität nicht mit dem Ionenradius skaliert, sondern in der Reihenfolge  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Li}^+$  steigt, vermuteten sie ein Zusammenwirken mehrerer Effekte.

Kationen können Störungen an der Grenzschichtstruktur von Wasser hervorrufen und/oder Siloxide stabilisieren, was ein Grund dafür ist, dass alle Interaktionen, wie die zwischen Ion und Oberfläche, Ion und Wasser sowie zwischen Wasser und Oberfläche, berücksichtigt werden müssen:

- 1) Kleine, harte Ionen wie  $\text{Cs}^+$  wechselwirken stärker mit harten Siloxiden (z. B. stabilisieren sie diese).
- 2) Hydratation führt zu säurehaltigeren Bereichen, was mit Ausnahme von  $\text{Na}^+$  gilt.
- 3) Übereinstimmende Wasseraffinitäten können zu Ionenpaarbildung mit gemeinsamen Hydratationsschalen führen. Dies bedeutet, dass die Wasserbindungsaffinität von  $\text{Na}^+$  und Siloxid besser zusammenpasst als die von  $\text{Li}^+$  und Siloxid.

Daraufhin untersuchten sie den Einfluss verschiedener Halogenidanionen auf die pH-Abhängigkeit unter denselben experimentellen Bedingungen.<sup>[16b]</sup> Sie fanden heraus, dass mit Zunahme der Halogenidgröße:

- 1) der  $\text{pK}_A$ -Wert der säurehaltigeren Silanolgruppe zu einem niedrigeren pH-Wert und jener der weniger säurehaltigen zu einem höheren pH-Wert wechselt.
- 2) die Titrationskurve steiler wird, was auf eine zunehmend positive Kooperativität der größeren (weniger wässrigen) Halogenide zusammen mit dem Kation und der Oberfläche schließen lässt: Die Autor\*innen folgerten, dass große Anionen die Deprotonierung der säurehaltigeren Gruppen durch eine Säure-Base-Kopplung zwischen Silanol-nachbarn verstärken.
- 3) der Anteil der säurehaltigen Spezies steigt (von 20 auf 86 % für Natriumhalogenide und von 45 auf 91 % für Kaliumhalogenide), was einen Anstieg der Oberflächenladung bei neutralem pH-Wert bedeutet.
- 4) die effektive Acidität der weniger säurehaltigen Spezies sinkt, unter der Annahme, dass eine hohe Oberflächenladung die Deprotonierung der weniger säurehaltigen Spezies erschwert.

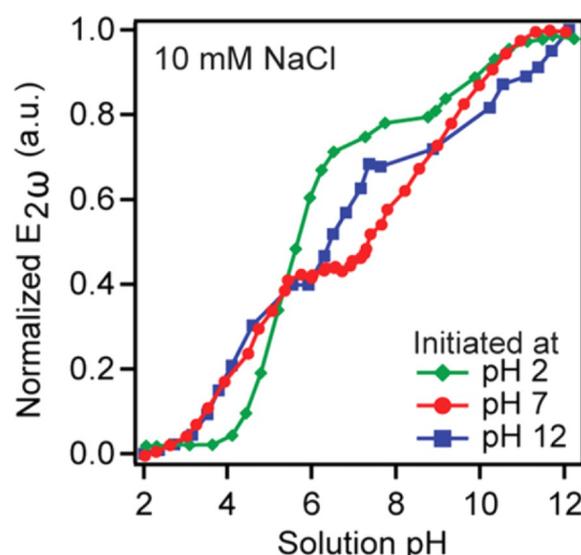
Zudem stellten sie fest, dass die weniger säurehaltige Silanolspezies eine negative Kooperativität aufweist: Die Deprotonierung einer Silanolgruppe verhindert die Deprotonierung der nächsten.

Ein ergänzendes SFG-Experiment<sup>[16b]</sup> untersuchte die pH-Abhängigkeit der O-H-Streckschwingung bei einem Hintergrundelektrolyt von 0.5 M NaI. Unter ppp-Polarisationskombination und EW-Geometrie beobachteten die Autor\*innen eine anwachsende Intensität nicht nur von neutralem zu hohem pH-Wert, sondern auch von neutralem zu niedrigem pH-Wert, was sich von allen anderen SHG-Studien unterscheidet, die über dieses System berichten. Daraus wurde gefolgert, dass die kooperative Struktur zwischen der Oberfläche, dem Kation und dem Anion, das eine dissoziierte und eine protonierte Silanolgruppe bei neutralem pH-Wert stabilisiert, mehr Wassermoleküle an der Grenzschicht verdrängt, als die Strukturen, die sich bei niedrigem oder hohem pH-Wert bilden, was zu einem Minimum im SFG-Signal führt. Ohne eine Deutung anzubieten, bemerken sie eine 30–40-fache Reduktion der SFG-Intensität durch die Zugabe von 0.5 M NaI zu reinem Wasser – sehr viel höher, als die Hore-Gruppe für NaCl (bei ssp)<sup>[20]</sup> berichtet, und im Widerspruch zu den eigenen SHG-Befunden,<sup>[16b]</sup> die einen 2.5-fachen Anstieg zeigten.

In einer anderen Arbeit untersuchte dieselbe Forschungsgruppe den Einfluss der Salzkonzentration auf die vorher diskutierten kationen- und anionenspezifischen Effekte im Vergleich von 0.5 mit 0.1 M Lösungen mit SHG und s-in/all-out-Polarisation.<sup>[16c]</sup> Sie beobachtete dabei, dass die kationenspezifischen Effekte wesentlich bei einer 0.1 M Lösung verschwanden, während die anioneninduzierten Änderungen der pH-Abhängigkeit von der Salzkonzentration nahezu unverändert blieben. Sie folgerte, dass Alkalimetallchloride mit Ausnahme von NaCl die weniger säurehaltigen Silanolgruppen in protonierter Form stabilisieren, was auf die Wechselwirkungen der Oberflächen-Wasser-Elektrolyte zurückzuführen ist. Diese kationenspezifische Grenzschichtverteilung gleicht sich den unterschiedlichen Alkalimetallchloriden bei niedrigerer Konzentration an. Auf der anderen Seite scheint die Halogenidoberflächenstruktur für größere Anionen so stabil zu sein, dass sie sich bereits bei 0.1 M bilden.

Außerdem berichteten die Gruppe von einer SHG-Arbeit (eng. p-in, all-out), die aufzeigt, dass Siliciumoxid eine erhebliche Hysterese durchläuft.<sup>[16d]</sup> Wie in Abbildung 6 mittels der Titration von unterschiedlichen pH-Startwerten dargestellt, beobachtete sie, dass die Titrationskurve zwei oder drei Wendepunkte aufweisen kann, die die Anwesenheit von bis zu drei unterschiedlichen säurehaltigen Silanolspezies mit geänderten relativen Isotopenhäufigkeiten abhängig von der vorherigen Behandlung der Oberfläche anzeigen. Sie argumentierte weiterhin, dass die Acidität der unterschiedlich H-gebundene Umgebungen der protonierten Silanole in folgender Reihenfolge steigt:

- 1) isolierte (hydrophobe) Spezies
- 2) geminale Spezies, die mit Wasser interagieren
- 3) vicinale Spezies, die mit benachbarten Silanolen interagieren



**Abbildung 6.** a) Normierte SHG-Intensität der Titrationskurven für wässrige Lösungen in Kontakt mit Siliciumoxid als Funktion des pH-Werts. Die Titration wurde bei pH 2, 7 oder 12 gestartet. Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [16d]. Copyright 2015 American Chemical Society.

Mit einem Elektrolythintergrund von 10 mM NaCl und bei Gebrauch einer p-in/all-out-Polarisationskombination wurden  $pK_a$ -Werte von 3.8, 5.2 und ca. 9 abgeleitet, die alle bei einem Startwert von pH 12 vorhanden sind, während von pH 7 an die Spezies (1) und (3) und von pH 2 an die Spezies (2) und (3) präsent waren. In einer kürzlich durchgeführten SFG- und SHG-Zusammenarbeit mit der Hore-Forschungsgruppe konnte gezeigt werden, dass die SHG-Signale von dem Siliciumoxidsubstrat und von der mittleren Orientierung des Wassers herkommen, mit einem dominanten Substratbeitrag bei niedrigem pH-Wert.<sup>[28]</sup> Der Vorteil der SFG bei spektraler Auflösung erschwert eine Deutung des SFG-Wassersignals als ein Maß für die Ordnung des Wassers.

2013 veröffentlichten Borguet et al. eine Studie über die Salzeempfindlichkeit des SFG-Signals bei pH 2–12.<sup>[17a]</sup> Bei der Kombination von ssp-Polarisation und EW-Geometrie fanden sie heraus, dass sich die SFG-Intensität von Wasser mit und ohne 0.1 M NaCl am drastischsten bei neutralem pH-Wert ändert, während die SFG-Intensität überwiegend unempfindlich bei der Zugabe von Salz bei hohem und niedrigem pH-Wert ist: In Anwesenheit der Hintergrundsalzkonzentration registrierten sie einen monotonen Anstieg der SFG-Intensität von pH 2 zu 12. Ohne Salz hinzuzufügen, fanden sie hingegen die maximale Intensität bei einem pH-Wert von ca. 8 vor. In dieser Studie wurde die Ionenstärke des reinen Wassersystems jedoch über das untersuchte pH-Fenster hinweg, das zwischen  $10^{-7}$  für den neutralen und  $10^{-2}$  für pH 2 oder 12 variiert, nicht konstant gehalten. Daher unterscheidet sich die Debye-Länge von Wasser mit und ohne 0.1 M NaCl bei neutralem pH-Wert drastisch, während sie sich bei niedrigem und hohem pH-Wert angleicht.

2016 legten Chou et al. eine SFG-Studie mit ssp-Polarisationskombination vor, in der sie neutrale pH-Lösungen mit hoher Ionenstärke (6 und 12) verschiedener Chloridlösungen,

nämlich NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, verwendeten.<sup>[14f]</sup> Sie entdeckten, dass zweiwertige Ionen eine einzige schwache, hochfrequente Wasserbande bei ca. 3500 cm<sup>-1</sup> aufweisen, was einen fast vollständigen Verlust der Ordnung des Grenzschichtenwassers bei diesen Salzen anzeigt. Daraus schlossen die Autor\*innen, dass das lokale elektrische Feld der zweiwertigen Ionen im Unterschied zu dem der Alkalimetallionen stark genug ist, um das Wasser, das mit den Oberflächen-Silanolgruppen wechselwirkt, zu polarisieren, umzuorientieren oder zu delokalisierten.

Wiederum 2016 stellten Tahara et al. eine phasenaufgelöste SFG-Studie (ssp-Polarisation) über die Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht bei neutralen (pH 7.2), sauren (pH 2.1) und basischen (pH 12.1) Bedingungen vor.<sup>[17b]</sup> Sie beobachteten darin, dass der niederfrequente Teil der bekannten Doppelstruktur der O-H-Streckschwingung bei neutralem pH-Wert und 10 mM Hintergrundelektrolyten bei Isotopenverdünnung verschwindet. Sie folgerten daher, dass die 3200-cm<sup>-1</sup>-Bande, die als der salzempfindliche Teil (bei ssp) bekannt ist, weitgehend von der intra- und/oder intermolekularen Schwingungskopplung verursacht wird. Außerdem bemerkten Tahara et al., dass das ungekoppelte Spektrum immer noch in Form und Intensität mit dem pH-Wert variiert, was dem positiven/negativen Beitrag bei hoher/niedriger Frequenz geschuldet ist. Der niederfrequente Teil scheint bei niedrigem pH-Wert negativ, bei hohem pH-Wert positiv und bei neutralem pH-Wert vernachlässigbar zu sein. Diese Beiträge werden als drei unterschiedliche Wasserspezies interpretiert:

- 1) H-up, an Siloxid gebunden
- 2) H-up, an Silanolsauerstoff gebunden
- 3) H-down, an DL-Wasser gebunden

Gemäß dieser Deutung lässt die Anpassung des pH-Werts von basischen zu sauren Bedingungen die Häufigkeit der Spezies (2) und (3) steigen, die an der Grenzschicht vorhanden sind. Die Autor\*innen bemerkten, dass speziell die Spektralkomponente der dritten Spezies (3) ein breites Kontinuum an starken H-Bindungen aufweist.

Die Forschungsgruppe um Gibbs veröffentlichte 2017 zwei verwandte SFG-Studien über die Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht. Die erste verglich die pH-Anhängigkeit der SFG-Intensität unter ssp- gegenüber pss-Polarisationskombination, wie in Abbildung 5b nachgebildet.<sup>[17c]</sup> Sie fanden für pss eine monotone Intensitätssteigerung bei steigendem pH-Wert, sehr ähnlich zu dem, was aus SHG-Studien desselben Systems bekannt ist. Vor dem Hintergrund dieser Befunde schlossen sie, dass pss oberflächenempfindlicher ist und direkte Informationen über die SL liefert, die bei steigendem pH-Wert geordneter zu sein scheint. Im Unterschied dazu zeigt die bei der Durchführung von ssp-Experimenten gemessene SFG-Intensität ein Minimum bei neutralem pH-Wert und einen Anstieg, wenn basische oder saure Bedingungen vorliegen. Die Autor\*innen folgerten daher, dass ssp eine größere Untersuchungstiefe aufweist und über eher äußere Wasserschichten Aufschluss gibt, die sich im Vergleich zu den oberen Schichten bei neutralem pH-Wert zu drehen scheinen. Sie erklärten diese Befunde mithilfe von zwei möglichen Szenarien, die beide im Einklang mit der in der

phasenaufgelösten SFG-Studie von Tahara et al. beobachteten Umkehrung der Wasserorientierung sind.<sup>[17b]</sup> Ein Szenario erwägt eine pH-induzierte Verzerrung der SL-Hydratationshülle, das andere betrachtet die Überladung der EDL bei niedrigem pH-Wert, was normalerweise nur für mehrwertige Ionen erwartet wird.

In der zweiten Arbeit testeten die Autor\*innen diese nicht-monotone pH-Abhängigkeit der ssp-SFG-Intensität in Abhängigkeit von der Kationenart hochkonzentrierter Elektrolytlösungen (500 mM).<sup>[17d]</sup> Bei neutralem pH-Wert, der sich mit dem Minimum der Titrationskurve deckt, fanden sie kleine Unterschiede in der Signalstärke der Serie Cs<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> folgend, was als Hinweis auf einen Anstieg der Oberflächenneigung mit Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup> gedeutet wurde. Bei hohem und niedrigem pH-Wert beobachteten sie eine Inversion dieser Serie, woraus sie die Validität des EDL-Modells ausschließlich für einen kleinen Bereich um einen neutralen pH-Wert schlossen. Für einen hohen pH-Wert erörtern die Autor\*innen, dass die Adsorption der Kationen durch das hydratisierte Wasser gesteuert wird, was einen Ausschluss der Cs<sup>+</sup>-Ionen, aber die spezifische Adsorption von hydratisiertem Li<sup>+</sup> zur Folge haben mag. Die Umkehrung bei niedrigem pH-Wert wird auf eine Kombination von EDL-Überladung und asymmetrischer Dehydratation zurückgeführt.

Kürzlich stellte die Forschungsgruppe um Gibbs und Hore<sup>[28]</sup> einen direkten Vergleich zwischen pH-abhängigen SHG- und SFG-Ergebnissen an, indem sie die verschiedenen Polarisationskombinationen nutzten. Sie schlossen daraus, dass das Siliciumsubstrat selbst zum SHG-Signal signifikant beitragen kann, insbesondere bei niedrigem pH-Wert. Darüber hinaus muss bei der Interpretation der SFG-Intensität aufgrund des möglicherweise spektral getrennten und gegensätzlich orientierten Wassers vorsichtig vorgegangen werden.

### 3.3. Die Debatte um die freie O-H-Streckschwingungen an Siliciumoxid

Unter SA-Geometrie zeigt das SFG-Spektrum der Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht eine breite Bande in der Frequenzregion zwischen 3200 und 3500 cm<sup>-1</sup>, was allgemein den H-gebundenen O-H-Streckschwingungen zugesprochen wird. Dennoch zeigen kürzlich veröffentlichte Studien der Tyrode-Forschungsgruppe die Existenz einer zusätzlichen O-H-Streckbande um 3680 cm<sup>-1</sup>, die oft als freie O-H-Signatur bezeichnet wird und die die schwache intermolekulare Interaktion der assoziierten O-H-Spezies anzeigt. Diese Arbeit, die mit ssp-, ppp- und sps-Polarisation durchgeführt wurde, demonstrierte, dass diese hochfrequente Bande nach einer vierstündigen Hitzebehandlung bei 1000 °C und mithilfe der Verwendung von der EW-Geometrie, die die hohe Frequenzregion sichtbar macht, deutlich hervortritt.<sup>[29]</sup> Die Beobachtung dieser schmalen Bande bei ca. 3680 cm<sup>-1</sup> könnte ein Hinweis auf die O-H-Streckschwingung entweder der isolierten Wassermoleküle oder der isolierten Silanolgruppen sein. Die Autor\*innen fanden außerdem heraus, dass diese die Hauptbande für Siliciumoxid-Luft ist – eine nominale,

trockene Grenzschicht. Bei Siliciumoxid-Luft scheint die Bande im Vergleich zur analogen Silicium-Wasser-Grenzschicht jedoch um ca.  $70\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben zu sein. Außerdem führten Tyrode et al. ein Experiment unter verschiedenen pH-Bedingungen mit unterschiedlichen Polarisationskombinationen und in Anwesenheit eines positiv geladenen Tensids (CTAB) durch, um die relativen Vorzeichen der entsprechenden Banden zu bestimmen. Allgemein ordneten sie die freie O-H-Bande daraus folgend den isolierten Silanolgruppen zu, die von der Oberfläche weg hin zum Wasser zeigen.

Eine andere Arbeit, von Backus et al., überprüfte die Validität dieser Interpretation, indem die Phaseninformation der freien O-H-Bande direkt<sup>[30]</sup> mittels phasenaufgelöster SFG-Spektroskopie mit ssp bestimmt wurde. Die Autor\*innen fanden freie O-H- und H-gebundene O-H-Streckschwingungen desselben Vorzeichens, was auf die Orientierung des freien, zur Siliciumoxidoberfläche hinzeigenden O-H am Wasserstoff hinweist. Vor diesem Hintergrund interpretierten sie die freie O-H-Schwingung als schwach wechselwirkende Wasserspezies und nicht als eine isolierte Silanolpezies. Die experimentellen Befunde wurden mittels MD-Simulationen erklärt, die hydrophobe Stellen auf der sonst hydrophilen Oberfläche als Konsequenz der Siloxanbrücken an der Siliciumoxidoberfläche identifizieren konnten. Mit dieser Auffassung einhergehend wurde der experimentell bestimmte, zunehmende Kontaktwinkel des vorgeheizten Siliciumoxids als ein Anstieg hydrophober Stellen auf der Oberfläche und nicht als eine Zunahme isolierter Silanolgruppen gedeutet.

### 3.4. Zusammenfassung von Siliciumoxid-Wasser

Die zuvor geprüften Studien zeigen auf, dass das nicht-lineare Verhalten von Siliciumoxid-Wasser empfindlich für Änderungen in der Ladungsverteilung an der Grenzschicht ist. Durch eine Anpassung der experimentellen Bedingungen wurde es als Hinweis sowohl auf die effektive Oberflächenladung als auch auf die lokale Konzentration der diese Ladung abschirmenden Ionen verwendet. Die effektive Oberflächenladung kann mithilfe einer Änderung des pH-Werts oder – wie vor kurzem gezeigt – mittels einer Veränderung der Temperatur eingestellt werden.<sup>[31]</sup> Außerdem hängt das nicht-lineare Verhalten auch von der Aufbereitung der Oberfläche<sup>[29]</sup> und höchstwahrscheinlich vom Typ des Siliciumoxids ab.

Es wurde nachgewiesen, dass die SFG-Intensität der O-H-Streckschwingung von Wasser in Kontakt mit einer Siliciumoxidoberfläche aus einer typischen Doppelbande besteht, die bei ca.  $3200$  und  $3400\text{ cm}^{-1}$ <sup>[14b,c,f,17a,d,19b,20]</sup> liegt. Dies ist auch für Volumenwasser<sup>[32]</sup> und die Luft-Wasser-Grenzschicht bekannt.<sup>[33]</sup> Wie isotonenverdünnte Experimente nahelegen, ist der niederfrequente Teil dieser Bande wesentlich durch die Schwingungskopplung beeinflusst.<sup>[14g,17b]</sup>

Vor dem Hintergrund der konzentrationsabhängigen Studien wurden folgende konsistente Schlussfolgerungen gezogen:

- 1) Im Allgemeinen steigt die nicht-lineare Intensität mit einem Anstieg des Salzgehalts der Lösung,<sup>[14a,b,d,e,g,15,16e,20]</sup> was auf einen mithilfe der Gouy-Chapman-Theorie über Grenzschichten interpretierten konzentrationsabhängigen Abfall des Oberflächenpotentials zurückzuführen ist.<sup>[14a-d,e,g,15,16e,20]</sup> Eine neue theoretische Studie behauptet hingegen, dass von einer guten Übereinstimmung der Gouy-Chapman-Theorie mit den SHG-Daten nicht auf eine Korrespondenz der zugrundeliegenden physikalischen Situation mit dem Modell zu schließen sei.<sup>[34]</sup> Darüber hinaus haben die resultierenden Parameter möglicherweise keine physikalische Signifikanz.
- 2) Die Konzentrationsabhängigkeit des nicht-linearen Verhaltens scheint nicht ausschließlich von der Valenz des Ions, sondern auch von seiner Größe abzuhängen.<sup>[14b,e]</sup>
- 3) Bei einer sehr geringen Salzkonzentration (sub-mm) hat das nicht-lineare Verhalten eine umgekehrte Konzentrationsabhängigkeit. Mit anderen Worten, das Signal sinkt mit weiter sinkender Konzentration. Dies wurde auf eine optische Interferenz zurückgeführt, die zu einem Signal der Untersuchungstiefe größer als einige dutzend Nanometer beiträgt.<sup>[14e,15,16e]</sup>
- 4) Unter EW-Geometrie steigt der relative Beitrag der oberflächennahen Schichten zum gesamten nicht-linearen Verhalten im Vergleich zur SA-Geometrie an. Dies wird durch vergleichbar hohe Signalintensitäten bei hoher Ionenstärke und den auf niedrigere Konzentrationen verschobenen Einfluss von Interferenzen verdeutlicht.<sup>[14e,15,20]</sup>
- 5) Der niederfrequente Teil der O-H-Streckschwingungs-SFG-Bande ist bezüglich der Variation der Salzkonzentration empfindlicher und ergibt sich daher vor allem aus dem feldinduzierten Beitrag  $\chi^{(3)}$ ,<sup>[14a,d,e,g,20]</sup> der die weiter entfernten Wasserschichten<sup>[14d,e,g,20]</sup> in Übereinstimmung mit dem Volumenwasser  $\chi^{(3)}$  unterhalb einer Monoschicht der geladenen Lignocerinensäure anzeigt.<sup>[21]</sup> Bei hohen Salzkonzentrationen ( $c \geq 0.1\text{ M}$ ) wechselt das spektrale Gewicht der Bande unabhängig von der Salzspezies<sup>[14b,e]</sup> zu höheren Frequenzen und ist weniger von der Schwingungskopplung beeinflusst.<sup>[14g]</sup>

Die folgenden Befunde basieren auf den pH-abhängigen Studien:

- 1) Das nicht-lineare Verhalten von Siliciumoxid-Wasser ist bei pH 2 am niedrigsten, steigt monoton mit steigendem pH-Wert an und wird als ein mit der Oberflächenladung zusammenhängender Anstieg interpretiert.<sup>[14a,16a-d,19b]</sup>
- 2) In Abhängigkeit von der Kationen- und Anionenspezies, der Konzentration und der Titrationsrichtung zeigt die Titrationskurve zwei oder drei Wendepunkte bei unterschiedlichen pH-Werten. Dies spiegelt die Anwesenheit und das Verhältnis der unterschiedlichen Spezies von Silanolgruppen an der Oberflächen wider, die zur Acidität der allgemeinen Oberflächenladung beitragen, so die Deutung.<sup>[14a,16a-d]</sup> Genauer gesagt, wurde gefolgert, dass es isolierte, geminale und vicinale Spezies mit  $pK_a$ -Werten gibt, die in dieser Reihenfolge ansteigen.<sup>[16d]</sup>
- 3) Die vorgelegten SFG-Studien lieferten weitere Erkenntnisse und haben gezeigt, dass die Struktur der Wasser-grenzschicht komplexer ist, als die SHG-Ergebnisse ver-

muten lassen.<sup>[14f,16b,17,19b,35]</sup> Im Unterschied zu SHG ist der pH-abhängige Trend der (ssp-)SFG-Intensität in Anwesenheit von Salz nicht monoton, zeigt aber ein Minimum bei neutralem bis leicht saurem pH-Wert.<sup>[17c,d,35]</sup> Das lässt eine Umkehrung des Wasserdipolmoments in diesem pH-Bereich vermuten, was durch die Ergebnisse der phasen-aufgelösten SFG-Studie gestützt wird.<sup>[17b]</sup> Mögliche Szenarien, die diese Umkehrung zur Folge haben, sind pH-induzierte Verzerrungen der SL-Hydratationsschale, EDL-Überladungen<sup>[17c,d,35]</sup> und unterschiedliche an der Oberfläche präsenzte Spezies von Wasser.<sup>[17b]</sup>

- 4) Die SFG-Intensität unter pss-Polarisationskombination zeigt einen monotonen Trend,<sup>[17c]</sup> ähnlich wie es in der SHG-Studie mit analoger s-ein/alle-aus-Polarisationskombination beobachtet wurde.<sup>[16a-d]</sup> Bei einer pss-Polarisationskombination befindet sich der spektrale Schwerpunkt der O-H-Streckschwingung von Siliciumoxid-Wasser im Vergleich zu ssp eher auf Höhe der hochfrequenten Bande.<sup>[17c]</sup> Zusammen mit den pH-abhängigen Trends wurde daraus geschlossen, dass diese beiden Polarisationskombinationen empfindlich auf unterschiedliche Wassertypen reagieren, die wahrscheinlich jeweils unterschiedliche Abstände von der Oberfläche aufweisen.<sup>[17c,d,35]</sup>

#### 4. Aluminium

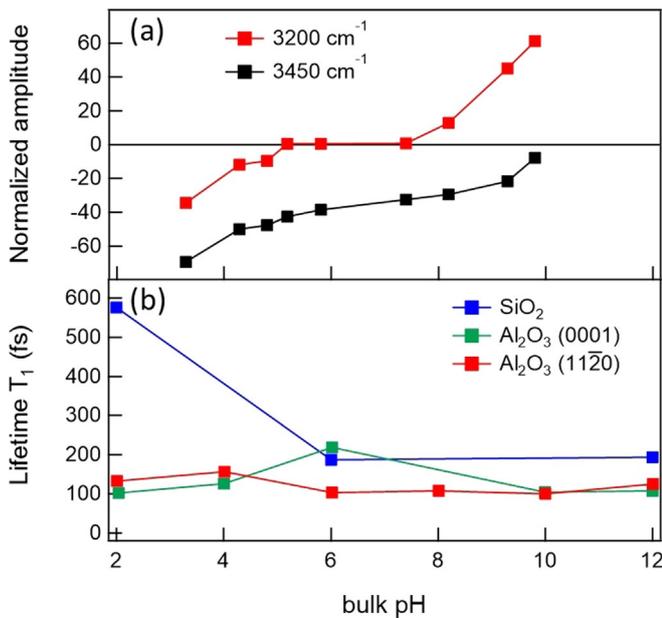
Ein anderes wichtiges, allgegenwärtiges Mineral, dessen Oberflächenladung durch die Deprotonierung der Oberflächenhydroxygruppen bestimmt wird, ist Aluminium. Dazu zählen auch Saphir und Korund, die als natürliche Formen von Aluminium auftreten und Spuren von Fremdstoffen enthalten. Dieses Oxid dient ebenso als gutes Modellsystem für die Untersuchung unterschiedlich geladener wässriger Grenzschichten. Von Siliciumoxid unterscheidet es sich jedoch darin, dass diese Hydroxygruppen durch eine entsprechende Anpassung des pH-Werts deprotoniert (negativ geladen), protoniert (neutral) sowie überprotoniert (positiv geladen) werden können.

Indem sie SFG unter EW-Geometrie und ppp-Polarisation verwendet haben, untersuchten Pink et al. die pH-Abhängigkeit der Saphir-Wasser-Grenzschicht und ermittelten ein Minimum in der Titrationskurve bei pH 8.<sup>[36]</sup> Eine Änderung des pH-Werts zu sauren oder alkalischen Bedingungen führt zu einem allgemeinen Anstieg der Absorption der O-H-Streckschwingungsbande, bestehend aus drei Resonanzen. In einem Vergleich der niedrigen und hohen pH-Spektren beobachteten sie weiterhin wesentliche Unterschiede in der Form des Spektrums. Dieser Unterschied wurde mit einer Änderung des Vorzeichens von individuellen Resonanzen erklärt, was auf eine 180°-Änderung in der Orientierung der angrenzenden Wassermoleküle hinweist. Die Autor\*innen folgerten, dass das durch den pH-Wert von 8 bestimmte SFG-Minimum der isoelektrische Punkt war. Zusätzlich demonstrierten sie anhand eines Vergleichs der hydratisierten und dehydratisierten Saphiroberflächen, dass die Intensität der gesamten O-H-Streckschwingungsbande mit der Anzahl der Oberflächenhydroxygruppen skaliert.

2001 führten Eggleston et al. SHG-Messungen der Korund-Wasser-Grenzschicht unter EW-Geometrie durch.<sup>[37]</sup> Sie untersuchten die pH-Abhängigkeit der SHG-Intensität mit einer Hintergrundelektrolytkonzentration zwischen 1 und 100 mM unterschiedlicher Natriumsalze. In der Titrationskurve fanden sie einen Wendepunkt bei pH 5–6, was mit dem Nullpunkt des Salzeffekts übereinstimmt und daher als der pzc interpretiert wurde. Im Vergleich zum für Aluminiumpulver allgemein angenommenen pzc (pH 8–9.4) und verglichen mit der vorherigen SFG-Studie ohne zusätzliches Salz war dieser Wert überraschend niedrig. Weiterhin stellten die Autor\*innen eine hinreichende Übereinstimmung der Ionenstärken-Abhängigkeit der SHG-Intensität mit dem Gouy-Chapman-Modell für die Abschirmung der Oberflächenladung fest.

2005 führten Eisenthal et al. ein SHG-Experiment derselben Systeme durch und verwendeten dabei die SA-Geometrie mit p-in/p-out polarisiertem Licht.<sup>[38]</sup> Sie verglichen die pH-Abhängigkeit der (0001)- und (1 $\bar{1}$ 02)-Kristalloberflächen von Korund mittels Zugabe von 1–100 mM NaNO<sub>3</sub> als Hintergrundelektrolyt. Sie fanden heraus, dass der pzc des monokristallinen Aluminiums nicht nur signifikant saurer als Aluminiumpulver ist, sondern dass die Acidität auch von der Kristallfläche mit  $\text{pH}_{\text{pzc}} 4.1 \pm 0.4$  bei (0001) und  $\text{pH}_{\text{pzc}} 5.2 \pm 0.4$  bei (1 $\bar{1}$ 02) entscheidend abhängt. Dieser Unterschied in der Oberflächenacidität wurde auf die Unterschiede in der Koordinationsumgebung und lokalen Strukturen der angrenzenden Hydroxygruppe zurückgeführt.

Shen et al. legten 2008 eine SFG-Arbeit (mit SA-Geometrie) über die pH-Abhängigkeit der (0001)-Oberfläche und amorphen Aluminiums<sup>[39]</sup> mit und ohne Zugabe von 0.1 M NaCl als Hintergrundelektrolyt und unter Verwendung unterschiedlicher Polarisationskombinationen vor. In dem Spektrum beobachteten sie eine typische Doppelgestalt der H-gebundenen O-H-Streckschwingungsregion mit Signalen bei 3200 und 3450 cm<sup>-1</sup> und einer zusätzlichen Bande in der freien O-H-Region, was im Einklang mit vorhergehenden SFG-Arbeiten ist.<sup>[36]</sup> Die freie O-H-Bande wurde als Hinweis auf die Hydroxygruppe an der Oberfläche gedeutet, für die ein durchschnittlicher Neigungswinkel von ca. 26° basierend auf der Polarisationsabhängigkeit dieser Bande bestimmt wurde. Für die H-gebundene O-H-Streckschwingungsbande fanden sie wesentliche Unterschiede in der spektralen Gestalt durch Variation des pH-Werts zwischen sauren und alkalischen Bedingungen. Die Ergebnisse dieser Spektralanalyse sind in Abbildung 7 dargestellt. Sie zeigen, dass die 3200-cm<sup>-1</sup>-Bande bei pH 6 ihr Vorzeichen ändert, während die 3450-cm<sup>-1</sup>-Bande negativ bleibt. Phasenaufgelöste Daten bestätigen die Umkehrung der Wasserorientierung für das bei 3200 cm<sup>-1</sup> resonante Ensemble. Die Autor\*innen schlussfolgerten, dass die Umkehrung der Wasserorientierung eine Folge der Oberflächenladung bei pH-Änderungen resultierend aus dem Protonierungs- bzw. Deprotonierungsstand der Oberflächenhydroxygruppen ist. Für Aluminium (0001) wurde der pzc bei ca. pH 6.3 bestimmt, was wiederum signifikant unter dem für Aluminiumpulver bekannten Wert liegt und sich von den Erkenntnissen der Autor\*innen über amorphes Aluminium (ca. pH 8) unterscheidet. Dies wurde auf die an diesem Oberflächen vorhandenen, unterschiedli-

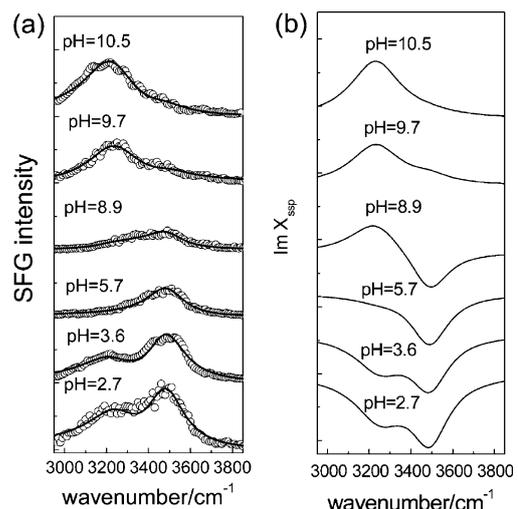


**Abbildung 7.** a) Amplitude der 3200- und 3450-cm<sup>-1</sup>-Resonanzen als Funktion des pH-Werts, aus der Anpassung an die SFG-Intensitätsspektren an der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-H<sub>2</sub>O-Grenzschicht.<sup>[39]</sup> Copyright 2017 American Chemical Society. b) Schwingungsdauer der grenzflächenaktiven O-H-Spezies an der SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Grenzschicht (blau), der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0001)-H<sub>2</sub>O-Grenzschicht (grün) und der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(11̄20)-H<sub>2</sub>O-Grenzschicht (rot). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [40]. Copyright 2017 American Chemical Society.

chen Spezies von Al<sub>n</sub>OH zurückgeführt. Zusätzlich fanden die Autor\*innen heraus, dass die Intensität der H-gebundenen O-H-Streckschwingungsbande bei Zugabe von 50 mM NaCl wesentlich abnimmt, wenn der pH-Wert weit vom pzc entfernt ist, was als Abschirmen der Oberflächenladung gedeutet wurde. Im selben Jahr berichtete eine andere Studie<sup>[41]</sup> von ähnlichen SFG-Spektren (ssp und ppp) und einer pH-Abhängigkeit der Korund(001)-Oberfläche, während die Daten unter der Annahme von vielen unterschiedlichen grenzflächenaktiven O-H-Spezies und somit vielen verschiedenen Resonanzen ausgewertet wurden. Ebenso im Jahr 2008 zeigten Braunschweig et al.<sup>[42]</sup> dass die Unordnung an der Oberfläche auf einer Nanometerskala einen grundlegenden Einfluss auf die molekulare Struktur an der (0001)-Grenzschicht hat. Auf einer geglähten Oberfläche mit atomar glatten Abstufungen beobachteten sie keine SFG-Bande von ssp oberhalb von 3600 cm<sup>-1</sup>. Die auf einer ungeglähten Probe mit größeren Unebenheiten erscheinende Bande zwischen 3630 und 3680 cm<sup>-1</sup> entspricht z. B. der Studie von Shen et al. aus dem Jahr 2008.<sup>[39]</sup> Diese folgerten, dass die hochfrequente Bande aus Aluminolgruppen in Nanoporen der ungeordneten Oberfläche stammt. Außerdem berichteten sie von einer unterschiedlichen pH-Abhängigkeit der glatten und rauen Oberfläche, die darauf hinweist, dass der pK-Wert für die Deprotonierung von Aluminiumgruppen an Defektstellen anders ist als an den atomar ebenen Stufen.

Das Spektrum unterscheidet sich bei der (1̄102)-Grenzschicht in Kontakt mit Wasser von dem der (0001)-Oberfläche: Es wurden nur zwei Banden bei 3230 und 3490 cm<sup>-1</sup> beobachtet.<sup>[43]</sup> Die niederfrequente Bande (Abbildung 8)

entsteht durch grenzflächennahe Wassermoleküle und die höherfrequente Bande durch an die AlOH<sub>2</sub>-Oberfläche H-gebundene Hydroxygruppen. Die Autor\*innen schlussfolgerten aus der Vorzeichenumkehrung der 3230-cm<sup>-1</sup>-Bande zwischen den pH-Werten 5.7 und 7.8, dass der pzc bei ca. 6.7 liegt. Der pK-Wert der Deprotonierung von AlOH<sub>2</sub> liegt bei ca. 9.5. Die Frequenz des freien OH von Al<sub>2</sub>OH für die (1̄102)-Grenzschicht in Kontakt mit Wasser stimmt gemäß den Beobachtungen mit der (0001)-Grenzschicht überein.<sup>[44]</sup> Eine Studie des freien Induktionszerfalls auf der (1120)-Oberfläche zeigt, dass die freie O-H-Streckschwingung womöglich aus zwei Moden besteht.<sup>[45]</sup> Die eine, zentriert um 3644 cm<sup>-1</sup>, wird den Hydroxygruppen des Aluminiums und die andere, bei 3679 cm<sup>-1</sup>, der freien O-H-Streckschwingung des Grenzflächenwassers zugeordnet. Diese Moden haben jeweils eine Kohärenzzeit von 90 und 900 fs. Die SFG-Intensität der Wassermoleküle an den Grenzflächen bei ca. 3200 und 3400 cm<sup>-1</sup> in der (11̄20)-Grenzschicht ist mit einem Minimum in der SFG-Intensität bei ca. pH 6.7 bezüglich des pH-Werts empfindlich.<sup>[44]</sup> Die Ergebnisse der Forschungsgruppe von Borguet aus dem Jahr 2016 stimmen mit diesen Beobachtungen überein.<sup>[46]</sup> Sie beobachteten jedoch zusätzlich ein Signal bei ca. 3000 cm<sup>-1</sup> insbesondere bei ppp-Polarisation und noch ausgeprägter in Anwesenheit von Ionen. Die Autor\*innen schreiben dieser Bande chemisch adsorbierte Oberflächen-O-H-Gruppen (z. B. Aluminolgruppen) zu, die stark zu den umgebenden O-H-Gruppen H-gebunden sind, und/oder zu den grenzschichtaktiven Wassermolekülen, welche starke Wasserstoffbrücken mit der Oberfläche der Aluminolgruppe eingehen. IR-pump/SFG-Probenexperimente zeigen, dass diese O-H-Gruppen eine sehr schnelle Schwingungsrelaxation unabhängig von dem pH-Wert der wässrigen Lösung der Oberflächenladung und somit der Ionenstärke haben. Die Präsenz sehr stark wasserstoffgebundener Spezies bei 3000 cm<sup>-1</sup> könnte die sehr schnelle Schwingungsrelaxation erklären. Unter Normalbedingungen



**Abbildung 8.** a) Intensität und b) Imχ<sub>ssp</sub><sup>(2)</sup>-Spektrum in der O-H-Streckschwingungsregion für die α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(1̄102)-Wasser-Grenzschicht mit unterschiedlichen pH-Werten. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [43]. Copyright 2011 American Chemical Society.

erscheinen nur die Hydroxygruppensignale im Spektrum der (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche.<sup>[44]</sup> Die Forschungsgruppe um Campen zeigte auf, dass die 3700-cm<sup>-1</sup>-Bande für (0001) auch in dem ssp-SFG-Spektrum für eine hydroxylierte Oberfläche unter Normalbedingungen erscheint.<sup>[47]</sup>

Borguet et al. präsentierten 2017 eine zeitaufgelöste ppp-SFG-Studie von Aluminium für unterschiedlich freiliegende Kristallflächen, pH-Bedingungen und Hintergrundelektrolyten.<sup>[40]</sup> Sie beobachteten für das statische Spektrum eine Blauverschiebung in der H-gebundenen O-H-Streckschwingungsbande für Wasser bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) im Vergleich zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0), was als ein schwächeres Wasserstoffbrückennetzwerk gedeutet wurde. Aus dieser Schlussfolgerung ableitend stellten sie eine um den Faktor 2 langsamere Dynamik der Wasserbande an der (0001)-Fläche im Vergleich zur (1102)-Fläche fest. Dies lässt sich auch der Darstellung in Abbildung 5b bei einem pH-Wert von 6, an dem die Oberfläche mehr oder weniger neutral ist, entnehmen. Bei geladenem Aluminium (0001) beobachteten die Autor\*innen schnellere Dynamiken für diese Bande, als es für Volumenwasser oder Wasser an geladenem Siliciumoxid bekannt ist (Abbildung 7b). Dies wurde als Ergebnis von a) einem schnellen Protonentransfer und/oder b) einer effizienten Kopplung der O-H-Streckschwingungsbande mit dem ersten Oberton der Beugeschwingung gedeutet. Im Unterschied zu dem, was für Siliciumoxid bekannt ist, fanden die Autor\*innen keinen Einfluss auf die Dynamiken bei einer Zugabe von Salz (0.1M NaCl). 2018 zeigten sie auf, dass sich die Schwingungsrelaxation von Wasser in der Nähe einer positiv geladenen Aluminiumoberfläche bei einer Zugabe von 0.1M NaF um einen Faktor 4 verlangsamt. Dies bewirkt eine Änderung von F<sup>-</sup> in der Umgebung der grenzflächenaktiven Wasserstoffbrücken.<sup>[48]</sup> Der Abschirmungseffekt der Halogenidionen auf die SFG-Intensität in der Nähe von positiv geladenem Aluminium folgt der Hofmeister-Serie mit vernachlässigbaren Ausnahmen. Auf der negativ geladenen Oberfläche wurde ein anionenspezifischer Effekt, der der indirekten Hofmeister-Serie folgt, beobachtet, was möglicherweise aus der Ionenpaarerzeugung mit dem Na<sup>+</sup>-Ion resultiert. Vor kurzem zeigten die Autor\*innen auf, dass einwertige Kationen eine geringere Bindungsaffinität als zweiwertige Kationen an der (0001)-Oberfläche haben.<sup>[49]</sup> Darüber hinaus schwächen die einwertigen Ionen das SFG-Signal. Die zweiwertigen Ionen lassen die Spektralintensität in der 3400-cm<sup>-1</sup>-Region im Vergleich zu unverdünntem H<sub>2</sub>O bei pH 10 hingegen steigen. Zeitaufgelöste Experimente belegen, dass eine durch das Kation induzierte Umstrukturierung der Wasserschicht nicht die temporäre Verteilung der Schwingungsenergie beeinflusst.<sup>[49]</sup>

Eine neue Übersichtsarbeit von Lützenkirchen et al. hebt die Abhängigkeit der Probenaufbereitung für den isoelektrischen Punkt des Saphirs hervor.<sup>[50]</sup> Daher muss bei einem Vergleich der Daten aus unterschiedlich aufbereiteten Proben vorsichtig vorgegangen werden.

## 5. Calciumfluorid

### 5.1. pH-Abhängigkeit

Ein anderes durchsichtiges Mineral, dessen Oberflächenladung durch eine Änderung des pH-Werts angepasst werden kann, ist Calciumfluorid. Richmond et al. untersuchten 2001 die pH-Abhängigkeit des O-H-Streckschwingungsspektrums.<sup>[51]</sup> Sie beobachteten dabei ein großes, breitbandiges SFG-Signal bei ssp-Polarisation und niedrigem pH-Wert. Dies wird dem an der positiven Ladung von CaF<sub>2</sub> stark orientierten Wasser zugeschrieben, das aus der Auflösung der Fluoridionen gewonnen wurde. Bei einer Annäherung an einen neutralen pH-Wert nimmt die Signalstärke aufgrund einer Reduktion der Oberflächenladung ab. Bei einem hohen pH-Wert wurde ein schmalbandiges Signal bei 3657 cm<sup>-1</sup> beobachtet, das auf die durch den Ionenaustausch von F<sup>-</sup> und O-H- gewonnene Ca-O-H-Gruppe zurückgeführt wird: In einer phasenaufgelösten experimentellen und theoretischen SFG-Arbeit aus dem Jahr 2016 zeigten Sulpizi et al.,<sup>[52]</sup> dass die O-H-Oszillatoren mit dem H-Atom bei niedrigem pH-Wert hin zur Oberfläche zeigen und damit eine positive Oberflächenladung aufweisen, wie es von Richmond et al. vorgeschlagen wurde. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich mit den simulierten Spektren, dass die Oberflächenladung eher auf den Fluoriddefekten als auf der Zugabe von Protonen zur Oberfläche gründet. Letzteres wurde in der Literatur bisher auch als möglicher Grund für die positive Ladung diskutiert.<sup>[53]</sup> Kürzlich zeigten die Forschungsgruppen von Backus und Sulpizi<sup>[54]</sup> in einer gemeinsamen experimentellen und theoretischen zeitaufgelösten 2D-SFG-Studie (ssp), dass lokale Ladungsdefekte Wassermoleküle an der Oberfläche fixieren und somit sehr schnelle Schwingungsrelaxation und spektrale Diffusion verursachen. Bei einem hohen pH-Wert konnte eine Ausrichtung der O-H-Gruppe zu dem Volumenwasser hin nachgewiesen werden, wie es auch für eine Ca-O-H-Resonanz erwartet wird. Das steht in einem deutlichen Kontrast zu ähnlichen bei der Siliciumoxid-Grenzschicht beobachteten Signalen, die durch Wasser entstehen, das auf hydrophobe SiO<sub>2</sub>-Flächen von einigen nm<sup>2</sup> Größe zeigt. (siehe Abschnitt 2.3). Eine ppp-Studie des freien Induktionszerfalls der Forschungsgruppe von Borguet<sup>[55]</sup> weist Zeitskalen von 70 und 50 fs für die starken bzw. schwachen wasserstoffgebundenen Wasserensembles auf. Hierdurch erkennt man eine Anwesenheit von zwei gegensätzlich orientierten Wasserp Populationen bei 3140 und 3410 cm<sup>-1</sup> und neutralem pH-Wert ganz gemäß dem phasenaufgelösten Spektrum aus Lit. [52]. Für D<sub>2</sub>O bei pD 3.7 wurde ein nahezu halb so schneller freier Induktionszerfall bei Verwendung von ssp-Polarisation berichtet.<sup>[56]</sup> Zudem schlossen die Autor\*innen, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk in seiner Dynamik heterogen ist, da unterschiedliche Dynamiken der Schwingungskohärenz bei unterschiedlichen Subensembles der D-gebundenen Wassermoleküle beobachtet wurden.

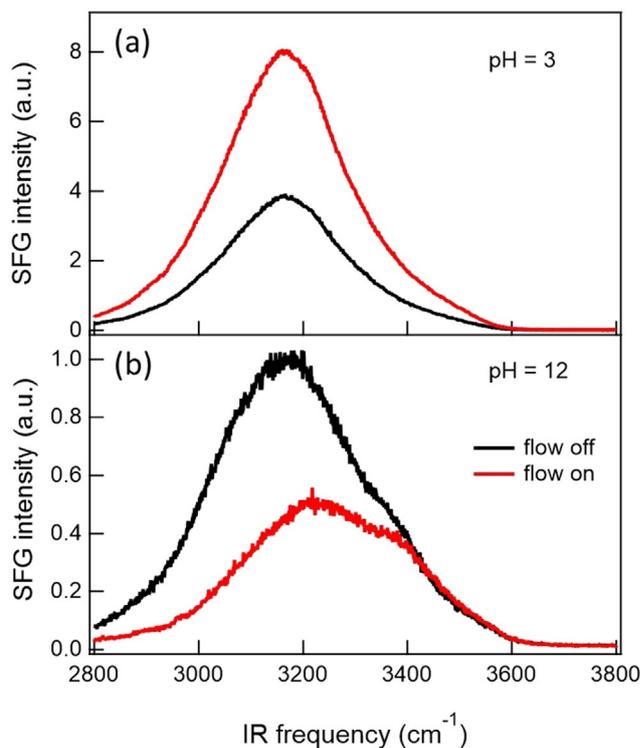
### 5.2. Gegenionenabhängigkeit

In einer Nachfolgestudie zu früheren Arbeiten untersuchten Richmond et al. die Abhängigkeit der O-H-Streckschwingungs-SFG-Intensität von der Ionenstärke der  $\text{CaF}_2$ -Wasser-Grenzschicht bei einer festen positiven Oberflächenladung (pH 5.8) für unterschiedliche Salzlösungen zwischen  $10^{-5}$  und 0.1 M.<sup>[57]</sup> Unter EW-Geometrie beobachteten sie für alle Salze eine Abnahme des SFG-Signals mit steigender Salzkonzentration, was mit der Vorstellung der Abschirmung der Oberflächenladung der Gouy-Chapman-Theorie übereinstimmt. Die Autor\*innen fanden jedoch heraus, dass das Signal bezüglich der Zugabe von  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{F}^-$ -Salze empfindlicher ist als für  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Salze. Sie schlossen, dass Sulfate und Fluoride die Oberflächenladung effizienter abschirmen als Chloride und Bromide. Außerdem beobachteten sie eine wesentliche spektrale Abweichung von einem reinen Wasserspektrum durch die Zugabe von Fluoriden, was sie wiederum als zusätzliche Störung der grenzflächenaktiven Wasserstruktur deuteten.

2014 veröffentlichten Bonn et al. eine Arbeit, in der sie den Wirkung des Flusses auf die SFG-Spektren von Wasser an der  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche untersuchten.<sup>[5]</sup> Unter EW-Geometrie und einer ssp-Polarisationskombination verglichen sie fließendes und stilles Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten. Unter ruhenden Bedingungen wurde die größte Intensität bei niedrigem pH-Wert beobachtet, was mit der positiven Oberflächenladung als Folge der bevorzugten  $\text{F}^-$ -Auflösung in Zusammenhang gebracht wird. Bei einem pH-Wert von etwa 8 wurde ein minimales SFG-Signal festgestellt, gefolgt von einem Anstieg bei alkalischen Bedingungen. Dies wurde als Resultat der Ersetzung der Oberflächenfluoride durch aufgelöste Carbonate gedeutet, was eine negativere Oberfläche zur Folge hat. Wie in Abbildung 9 dargestellt, beobachteten die Autor\*innen einen Anstieg des Signals unter Flussbedingungen bei niedrigem pH- und eine Abnahme bei hohem pH-Wert. Bei einem pH-Wert von 9.5 ändert der Fluss die spektrale Form, die Gesamtintensität jedoch nur schwach, was einen Hinweis auf eine Vorzeichenänderung der Bande und somit eine mittlere Umkehrung der grenzflächenaktiven Wassermoleküle gibt. Diese Ergebnisse wurde durch eine flussinduzierte Modifikation der Oberflächenladung erklärt, die im Vergleich zu statischen Bedingungen eine Änderung des pH-Werts um zwei Einheiten erfordert. Ähnliche flussabhängige Änderungen bei niedrigem pH-Wert werden mit SHG mit p-in/p-out- sowie p- und s-in/s-out-Polarisation beobachtet.<sup>[58]</sup>

## 6. Titandioxid

Die Interaktion der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche mit Wasser ist aufgrund ihrer photokatalytischen Aktivität von großem Interesse. Eine der ersten nicht-linearen spektroskopischen Studien dieser Grenzschicht wurde von Cremer et al. 2004 vorgelegt.<sup>[59]</sup> Mit 30 nm von unterschiedlichen Hintergrundelektrolyten untersuchten sie die pH-Abhängigkeit der O-H-Streckschwingung der SFG-Intensität (ssp) an dünnen Schichten von  $\text{TiO}_2$  (0.9–3.9 nm) auf einem Siliciumoxidsub-

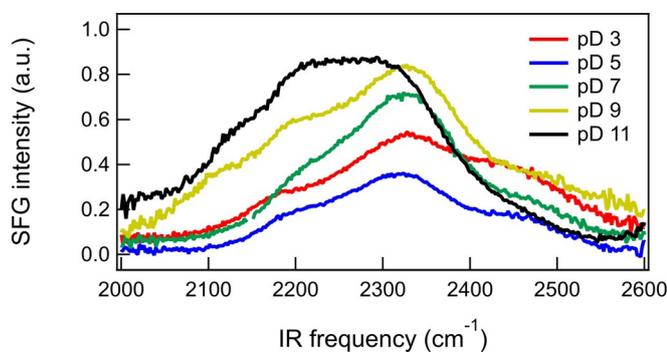


**Abbildung 9.** Das SFG-Spektrum (nicht für die spektrale Einhüllende des IR-Impulses normiert) der O-H-Streckschwingungsregion der  $\text{CaF}_2$ -Wasser-Grenzschicht bei a) pH 3 und b) pH 12 in Kontakt mit statischem Wasser (schwarz) und unter Fluss (rot). Aus Lit. [5] Wiedergabe mit Genehmigung der AAAS.

strat. Unter der Zugabe von NaCl stellten die Autor\*innen ein Minimum der Doppelbande bei einem pH-Wert von ungefähr 4–6 fest, was mit dem isoelektrischen Punkt übereinstimmt, der allgemein für dieses System bekannt ist. Über und unter diesem pH-Bereich beobachteten sie einen Anstieg der niederfrequenten Resonanz (ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) relativ zur hochfrequenten (ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$ ). Bei Zugabe von PBS-Puffer (Phosphat-gepufferte Kochsalzlösung) anstelle von NaCl verschob sich das Minimum zu pH 2, was als verschobener isoelektrischer Punkt aufgrund einer starken Adsorption von Phosphaten an die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche interpretiert wurde – ähnlich dem, was zuvor bei Siliciumoxid gefunden wurde. Im selben Jahr untersuchten Nihonyanagi et al. das Adsorptionsverhalten von Wasserdampf und  $\text{TiO}_2$  mit und ohne vorherige UV-Bestrahlung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche.<sup>[60]</sup> Unter EW-Geometrie und ppp-Polarisationskombination fanden sie heraus, dass eine UV-Bestrahlung der Oberfläche die allgemeine Intensität für H-gebundene O-H-Streckschwingungen steigert sowie auch eine dritte Resonanz in der freien O-H-Streckschwingungsregion zeigt. Daraus schlossen sie, dass die UV-Bestrahlung die Hydrophobie von  $\text{TiO}_2$  steigert und so die Ordnung der Wassergrenzschicht vergrößert. Die Forschungsgruppe von Cremer veröffentlichte 2012 eine Nachfolgestudie, die die Effekte von Kationen auf die grenzflächenaktive Wasserstruktur an der negativ geladenen Oberfläche bestimmt.<sup>[27]</sup> Es wurde beobachtet, dass die Kationen prinzipiell der Hofmeister-Serie mit einigen Ausnahmen möglicherweise aufgrund der elektronischen Eigenschaften,

der Ladungsstärke und der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung folgen.

2017 präsentierten Backus et al. eine ssp-SFG-Studie über Wasser an UV-bestrahlten dünnen Schichten von Anatas-TiO<sub>2</sub> (1 µm, bestehend aus 50–200 nm großen, kugelförmigen Partikeln), aufgetragen auf einem CaF<sub>2</sub>-Substrat.<sup>[61]</sup> Sie fanden, dass die zwei Banden der H-gebundenen O-H-Streckschwingung zwei gegensätzliche Vorzeichen haben, was auf zwei Sub-Ensembles der O-H-Gruppen an der Oberfläche hinweist. Die hochfrequente Bande wurde so gedeutet, dass sie von schwach H-gebundenen chemisch adsorbierten O-H-Gruppen an der Oberfläche, die zum Volumenwasser hinzeigen, generiert wird. Die niederfrequente Bande, die durch starke H-Bindungen gekennzeichnet ist, wurde als physikalisch adsorbiertes Wasser interpretiert, das mit der chemisch adsorbierten Spezies interagiert, indem es zur Oberfläche hinzeigt. Zudem beobachteten sie wesentliche Änderungen der Form der Doppelbande bei der Isotopenverdünnung, die auf Schwingungskopplung zurückgeführt wurde. In einer anderen Arbeit untersuchten die Autor\*innen die pD-Abhängigkeit der OD-Streckschwingungs-SFG-Intensität bei 85 und 150 nm dünnen amorphen TiO<sub>2</sub>-Schichten, wie für die 150 nm dicke Schicht in Abbildung 10<sup>[62]</sup> dargestellt. Sie fanden ein Minimum der Titrationskurve bei ca. pD 5, was durch die Änderung des Vorzeichens der Hauptbande bei ca. 2300 cm<sup>-1</sup> begründet ist, wo die pD den pzc kreuzt. Diese Hauptbande kommt aus den ersten zwei Wasserschichten. Außerdem werden hoch- und niederfrequente Banden beobachtet, die ihr Vorzeichen nicht in Abhängigkeit von pD ändern und die den TiOD-Gruppen und den D<sub>2</sub>O-Molekülen zugeschrieben werden, die jeweils direkt mit der Oberfläche eine D-Bindung eingehen.



**Abbildung 10.** SFG-Intensitätsspektren in der O-D-Streckschwingungsregion der TiO<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O-Grenzschicht bei unterschiedlichen pD-Werten für eine TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 150 nm. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [62] – herausgegeben von PCCP.

## 7. Glimmer

Da Glimmer eines der am meisten verbreiteten Minerale der Erde ist, erfreut es sich wachsender Aufmerksamkeit, insbesondere aufgrund seiner Wechselwirkung mit Wasser. 1998 präsentierten Salmeron et al. die erste SFG-Studie über die Glimmer-Wasser-Grenzschicht. Unter Verwendung von ssp-Polarisation untersuchten sie das Adsorptionsverhalten in

Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit.<sup>[63]</sup> Sie stellten fest, dass die typische Doppelbande mit steigender Luftfeuchtigkeit in der D-gebundenen OD-Streckschwingungsregion erscheint und der niederfrequente Teil zum vorherrschenden Signal wird. Die Autor\*innen schlossen daraus, dass sich die molekulare Submonolagenschicht von Wasser bei steigender Luftfeuchtigkeit zu einem geordneteren D-gebundenen Netzwerk und klarer Abwesenheit der freien OD-Schwingung bei voller monomolekularer Bedeckung entwickelt. Eine andere SFG-Studie demonstrierte mithilfe von SA-Geometrie eine azimutale Winkelabhängigkeit der O-H-Streckschwingung von Glimmer (001), was darauf hinweist, dass dessen Kristallstruktur eine Anisotropie des grenzflächenaktiven Wassers hervorruft.<sup>[64]</sup> Wie später in Abschnitt 8.2.2 detaillierter besprochen werden wird, untersuchten einige Forschungsgruppen<sup>[65]</sup> die Glimmer-Wasser-Grenzschicht im Kontext von Eiskernbildung und folgern daraus, dass die oberflächeninduzierte Ordnung von Wasser eine wichtige Rolle für den Gefrierprozess spielt.

## 8. Ausblick

### 8.1. Experimentelle Herausforderungen

Wie zuvor erwähnt, ist nicht-lineare Spektroskopie nicht nur oberflächenempfindlich, sondern auch durch seine Auswahlregeln EDL-selektiv. Nicht-lineare Spektroskopie enthält intrinsisch Informationen über all die nicht volumensähnlichen grenzflächenaktiven Wasserschichten, denen Punktsymmetrie fehlt. Daher beschreibt sie nicht nur die Oberflächenladung, sondern auch die Verteilung der Gegenladungen, die die Oberfläche von der EDL abschirmen und so die EDL formen. Mit anderen Worten ist der Grad, zu dem jede einzelne Wasserschicht zum nicht-linearen (NL-) Signal beiträgt, hauptsächlich durch den Abfall des Potentials bestimmt, das von der Oberflächenladung verursacht wird. Das Zusammenspiel verschiedener Signalbeiträge von oberflächennahen und -fernen Wasserschichten verkompliziert jedoch die Analyse, wie sie in diesem Aufsatz diskutiert wurde, da jede Änderung der EDL das allgemeine nicht-lineare Verhalten beeinflusst. Aus diesem Grund sind die experimentellen Bedingungen der Grenzschicht und des optischen Setups ausschlaggebend für die Deutung der Ergebnisse, auch um einen sinnvollen Vergleich unterschiedlicher Studien zu ermöglichen.

Ein wiederkehrendes Problem in einigen Studien mit nicht-linearer Spektroskopie zweiter Ordnung von Wasser an geladenen Grenzschichten ist die Tatsache, dass Symmetriebrechungen nicht nur aus der Umorientierung, sondern auch aus der Polarisation von grenzflächenaktiven Wassermolekülen hervorgehen. Bisher war es nicht möglich, die zwei Beiträge zum NL-Signal korrekt zu trennen. Nur Wasserspezies, die sich in der H-Bindungsstärke und/oder mittleren Orientierung unterscheiden, können mit der Verwendung von SFG (z. B. Lit. [14a,c,17c,19b]) und phasenaufgelöstem SFG (z. B. Lit. [14g,17b,19b]) unterschieden werden. Die H-gebundene O-H-Streckschwingung ist jedoch eine vielschichtige Bande, welche möglicherweise immer noch chemisch ähnli-

che Sub-Ensembles polarisierter und/oder umorientierter Wasserspezies verbirgt. Obwohl phasenaufgelöstes SFG offensichtlich ein leistungsstarkes Instrument ist, warnen wir vor einer Überinterpretation phasenaufgelöster Spektren mit niedrigen Signalintensitäten, da diese leicht zu irreführenden Schlussfolgerungen führen können. Ein gutes Beispiel ist die Interpretation des niederfrequenten Teils der O-H-Streckschwingung im Wasser-Luft-Spektrum, die Gegenstand einer intensiven Diskussion gewesen ist<sup>[66]</sup> und ein Artefakt der Normierung zu sein scheint.<sup>[67]</sup> Selbst unter Ausschluss solcher Artefakte wird die spektrale Form wahrscheinlich nicht nur von der Verteilung der Wasserensembles bei unterschiedlichen chemischen Umgebungen, sondern ebenso durch Schwingungskopplung beeinflusst, wie es auch für Siliciumoxid-Wasser beschrieben wurde.<sup>[14g,17b]</sup> Ist dies der Fall, kann isotopeverdüntes Wasser genutzt werden, um die Kopplungseffekte zu unterdrücken und die „absoluten“ Bandengestalten abzulesen.

Eine andere experimentelle Möglichkeit ist, das NL-Verhalten auf nicht-resonante Weise mittels der Verwendung von SHG zu messen. Es wurde argumentiert, dass diese Methode eine direktere Relation zur Oberflächenladung enthält, da das Signal weniger durch Orientierungseffekte beeinflusst zu sein scheint.<sup>[17d]</sup> Es ist jedoch immer noch unklar, wie SHG dann die Balance zwischen umorientierten und polarisierten Schichten berücksichtigt, wenn nicht auf additive Weise. Zudem geht die chemische Selektivität des NL-Verhaltens in SHG verloren, und es ist nicht hinreichend bekannt, wie das SHG-Signal von der einfallenden Wellenlänge abhängt. All dies sollte im Vergleich von SHG- mit SFG-Studien und SHG-Studien untereinander einbezogen werden.

Hinzu kommt für beide Methoden, SFG und SHG, dass die verwendete Strahlgeometrie für die Interpretation des NL-Signals von Bedeutung ist. Da bekannt ist, dass die Variation der Strahlwinkel das lokale Feld an der Grenzfläche ändert, beeinflusst dies möglicherweise sowohl die Gestalt als auch die absolute Intensität des Spektrums. Eine neue Arbeit über die TiO<sub>2</sub>-Wasser-Grenzschicht dient als gutes Beispiel für dieses Problem.<sup>[62]</sup> Prinzipiell kann dieser Effekt durch die Berücksichtigung der Fresnel-Faktoren korrigiert werden,<sup>[68]</sup> doch dies erfordert eine genaue Bestimmung der Brechungsindizes der einbezogenen Medien und ist daher bei diesen Systemen selten durchgeführt worden. Ein oft verwendeter geometrischer Trick, um das NL-Verhalten zu verstärken, ist, den Einfallswinkel auf die totale interne Reflexion einzustellen, was ein evaneszentes Feld an der Grenzschicht erzeugt. Das ist vor allem für kinetische Experimente von Vorteil, da diese eine Reduktion der Akkumulationszeit um ungefähr einen Faktor von 100 erlaubt.<sup>[5,69]</sup> Andererseits macht die EW-Geometrie die NL-Intensität oberflächenempfindlicher, da es die Intensität oberflächennaher Schichten verstärkt.<sup>[18]</sup> Abhängig von der Ladungsverteilung an den Grenzflächen mag dies ebenso zu einem Verlust der EDL-Selektivität führen, wenn die Debye-Länge die Eindringtiefe der EW übersteigt.

Die Minerale, die mit NL-Spektroskopie untersucht werden können, müssen im Frequenzbereich aller beteiligten Strahlen transparent sein. Für stark absorbierende Materialien könnten dünne, auf transparentem Material aufgetragene

Schichten verwendet werden. Die Präparation gut charakterisierter dünner Schichten stellt eine experimentelle Herausforderung dar, und die Messung kann durch mannigfaltige Reflexionen, Fluoreszenz oder andere unbekannte Beiträge zum nichtresonanten Hintergrund beeinflusst werden.<sup>[62]</sup> Aber selbst für die am umfassendsten untersuchte Grenzschicht, Siliciumoxid-Wasser, gibt es kein einheitliches Bild über die Natur der EDL. Historisch wurden die Sternschicht (SL) und die diffuse Schicht (DL) separat angenähert mittels a) der pH-Titration mit hoher Elektrolythintergrundkonzentration und b) der Einstellung der ionischen Stärke um den neutralen pH-Wert. Während (a) empfindlich für Änderungen in der Oberflächenladung ist, bietet (b) durch eine gerade sub-mm Konzentration Aufschluss über die Debye-Länge. In diesem Kontext ist die Vorbehandlung der Oberfläche in Bezug auf den pH-Wert und die Ionenstärke ausschlaggebend für die Bestimmung des Zustands der Oberfläche, da Siliciumoxid eine starke Hysterese bei pH-Titration<sup>[16d]</sup> und Ionenkontakt<sup>[15]</sup> zu durchlaufen scheint. Überdies gibt es einige Vorbehalte im Zusammenhang mit den oben genannten Ansätzen:

- 1) Bei einer hohen Salzkonzentration könnten die aufgelösten Ionen selbst die Oberflächenladung durch ein Vortreiben von Protonierung und Deprotonierung beeinflussen. Somit sind das Oberflächenpotential und das Zetapotential voneinander abhängig und können nicht separat betrachtet werden.
- 2) Obwohl das Gouy-Chapman-Modell gute Voraussagen für die Ionenstärkenabhängigkeit des NL-Verhaltens treffen kann,<sup>[14e]</sup> trägt es nicht zu einer befriedigenden Beschreibung des gesamten Konzentrationsbereichs bei. Damit das Modell funktioniert, müssen drastische Änderungen der Abschirmungseigenschaften z.B. durch die Änderungen in der grenzflächenaktiven dielektrischen Permittivität<sup>[15,24]</sup> angeführt werden. Dies impliziert, dass die NL-Intensität einige Informationen enthält, welche bisher noch nicht einbezogen wurden. Daher warnen wir davor, sich auf quantitative Argumente zu verlassen, die aus GC-basierten Modellbeschreibungen von SFG- und SHG-Experimenten gewonnen wurden.

Zudem gibt es starke Hinweise darauf, dass SHG und SFG die Natur der EDLs unterschiedlich abbilden (z.B. Lit. [16a] vs. Lit. [17d] und Lit. [15,24] vs. Lit. [14e]). Dieser Unterschied wird hauptsächlich den Orientierungseffekten zugeschrieben, für die angenommen wird, dass sie sich in SHG gegenüber SFG unterschiedlich summieren.<sup>[17c]</sup> Wie genau diese Effekte ins Spiel kommen und warum sie sich je nach technischer Option unterscheiden, sind interessante und wichtige Fragen, die in Zukunft noch zu klären sind. Andernfalls sind quantitative Schlussfolgerungen über die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Grenzschichten bedeutungslos, wenn nicht gar vollständig irreführend. Für zukünftige Studien wäre eine vergleichende Arbeit, die das EDL-Bild unabhängig von dem technischen Ansatz zusammenführt, wünschenswert.

Insgesamt hat die nicht-lineare Spektroskopie neue, grundlegende Einblicke in die Mineral-Wasser-Grenzschicht über die Gouy-Chapman-Beschreibung von elektrischen

Doppelschichten hinaus gewährt. Nur um zwei Beispiele herauszunehmen: Für Siliciumoxid-Wasser wurde dargelegt, dass nicht nur gegensätzlich orientierte Sub-Ensembles von Wasser,<sup>[14g,17b]</sup> sondern auch hydrophobe Spezies an der nominal hydrophilen Oberfläche existieren.<sup>[30]</sup> Weiterhin wurden einige Oberflächenhydroxyspezies mit deutlich unterschiedlichen Aciditäten identifiziert.<sup>[14a]</sup> Die Abschirmungseigenschaften von einwertigen Salzen wurden genutzt, um eine Beziehung zwischen dem NL-Signal und der Ionenstärke der Grenzschicht herzustellen und so grenzflächenaktive Auflösungskinetik zu beobachten.<sup>[14e,69b]</sup> Eine andere interessante und hiermit verwandte Frage bezüglich dieser Studien ist, wie die Abschirmungslänge des Oberflächenpotentials und die Oberflächenladung korrelieren. Um diesem Problem nachzugehen, könnte man darüber nachdenken, eine Elektrode für den Einsatz eines externen Potentials zu verwenden. Dieses Elektrodenmaterial müsste jedoch die optischen Bedingungen für SFG/SHG erfüllen. Erste Versuche in diese Richtung wurden bereits unternommen, indem auf transparentem Substrat abgelagertes Graphen als Elektrodenmaterial verwendet wurde.<sup>[70]</sup> Die chemischen Herausforderungen, die mit diesem Versuch einhergehen, erfordern aber noch mehr zukünftige technische Anstrengungen.

## 8.2. Mögliche Konsequenzen für die Geochemie

### 8.2.1. Mineralauflösung

Wie in Abschnitt 3–7 besprochen, haben viele Studien, die nicht-lineare Spektroskopietechniken verwenden, tiefe Einblicke in die elektrochemischen und Säure-Base-Eigenschaften verschiedener Mineral-Wasser-Grenzschichten gewährt. In der Natur spielen für den Kontakt von Mineralen und Wasser eine Reihe von Zeitskalen eine Rolle, die kinetische Beobachtungen für die Geochemie relevant machen. Bisher haben nur wenige Arbeiten begonnen, das kinetische Verhalten dieser Grenzschichten in den Blick zu nehmen, das die Chemie dieser Arten von System letztendlich bestimmt. 2008 berichteten Geiger et al. über eine SHG-Arbeit unter EW-Geometrie und p-in/all-out-Polarisation, in der sie die pH-Titration von Siliciumoxid-Wasser in Anwesenheit von 10–500 mM Salz zeitlich aufgelöst haben.<sup>[69a]</sup> Dabei fanden sie heraus, dass es eine zeitliche und räumliche Verzögerung zwischen dem pH-Wert an der Oberfläche und dem des Volumenwassers gibt. Im Falle der temporalen Verzögerung stieg diese mit einer steigenden Ionenstärke und Polarisierbarkeit der Halogenide auf bis zu 4.5 h. Eine andere Studie der Forschungsgruppe von Bonn hob den Flusseffekt auf die Siliciumoxid-Wasser-Grenzschicht hervor, die das Gleichgewicht zwischen der Auflösung von Siliciumoxid und der Deprotonierung von Oberflächensilanolgruppen umzukehren scheint.<sup>[5]</sup> Unter neutralen Bedingungen und 10 mM Hintergrundelektrolyten beobachteten sie einen Rückgang der ssp-SFG-Intensität durch fließendes Wasser und eine Wiederherstellung des Ausgangssignals innerhalb von 30 Minuten. Die Autor\*innen führten diesen Prozess auf eine Absenkung der effektiven Oberflächenladung zurück, die aus einer schnellen Hydrolysereaktion von Siliciumoxid im Vergleich zu langsameren Deprotonierung von Silanolgruppen unter

diesen Bedingungen resultiert. Als Nachfolgeprojekt dieser Arbeit veröffentlichten Bonn et al. eine ssp-SFG-Studie, in der herausgefunden wurde, dass die grenzflächenaktive Konzentration von gelöstem Siliciumoxid im millimolaren Bereich über eine Zeitspanne von mehreren Stunden gesättigt ist. Darüber hinaus stellten sie mithilfe eines Hinweises aus der Kinetik fest, dass die Auflösung ein autokatalytischer Prozess ist.<sup>[69b]</sup> Die Vorstellung von einem Wechsel im Auflösungs-gleichgewicht als Folge des Fließens scheint eine generische Eigenschaft der Mineral-Wasser-Grenzschicht zu sein: Wie bereits im Abschnitt über CaF<sub>2</sub> dargestellt, kann auch der Fluss für dieses Mineral das grenzflächenaktive Gleichgewicht beeinflussen.<sup>[5]</sup> Genau wie sich Fluorid bei saurem pH-Wert leichter auflöst als Calcium, wird die Oberfläche geladen, und Fluoridionen werden in der oberflächennahen Region anwesend sein. Unter Flussbedingungen ist die Fluoridkonzentration in oberflächennahen Regionen modifiziert, was das Auflösungs-gleichgewicht beeinflusst.

### 8.2.2. Gefrieren an der Mineral-Wasser-Grenzschicht

Eisbildung entsteht in der Atmosphäre durch heterogene Eisnukleation, während homogene Eisnukleation erst ab einer Temperatur von unter  $-40^{\circ}\text{C}$  erfolgen kann. Mineralische Staubpartikel spielen für die heterogene Eisnukleation mit Mineralen, die sehr unterschiedliche Eisnukleationsfähigkeiten aufweisen, eine große Rolle.<sup>[71]</sup> Eine Kombination aus In-situ-Rasterelektronenmikroskopie und Moleküldynamiksimulationen zeigt auf, dass die Nukleation an spezifischen Störstellen der Feldspatoberfläche auftritt.<sup>[72]</sup> Daraus ergibt sich die Frage, welches die zugrundeliegenden „Regeln“ für die effiziente heterogene Nukleation von Mineralen sind. Daher haben einige Forschungsgruppen<sup>[65d,73]</sup> in den letzten Jahren die Änderungen in dem SHG- und dem SFG-Spektrum bei gefrierendem Wasser an Mineral-Wasser-Grenzschichten untersucht, um die Details auf molekularer Ebene dieses z.B. für Atmosphärenprozesse relevanten Phasenübergangs zu verstehen. Allgemein lässt sich in Übereinstimmung mit einer SHG-Studie<sup>[65a]</sup> keine Änderung in der Wasserstruktur bei der Abkühlung erkennen, solange das Wasser flüssig ist. Während des Gefrierens haben verschiedene Forschungsgruppen unterschiedliche Effekte beobachtet. 2015 nahmen Leisner et al. temperaturabhängige SHG-Messungen von der Wasser-Muskovit(001)-Grenzschicht vor.<sup>[65a]</sup> Sie stellten im Unterschied zur Saphir-Wasser-Grenzschicht eine wesentliche Änderung in der SHG-Intensität weit oberhalb des Gefrierpunkts von Wasser fest, was sie als Voranordnung des grenzflächenaktiven Wassers und Unterstützung der Nukleation durch die Glimmoberfläche im Vergleich zur schlechten Eisnukleation im Saphir interpretierten. Eine Nachfolgestudie diskutierte die Gefriermechanismen unter verschiedenen Bedingungen.<sup>[65b]</sup>

Mithilfe eines Vergleichs der Gefriertemperatur mit der Amplitude des ssp-SFG-Signals im flüssigen Zustand fanden Bonn et al.<sup>[74]</sup> heraus, dass ein Anstieg der Oberflächenladung der Aluminium(0001)-Oberfläche durch eine Änderung des Volumen-pH-Werts den Gefrierpunkt absenkt und daher Eisnukleation unterdrückt. Umgekehrt scheint heterogene

Nukleation an neutraler Aluminiumoberfläche besonders effizient zu sein, z. B. um einen neutralen pH-Wert herum, wo die Oberfläche die Ordnung der grenzflächenaktiven Wassermoleküle nicht bestimmt. Darüber hinaus hat eine kombinierte SFG-Simulations- und Nukleationstemperatur-Studie an der Glimmer-Wasser-Grenzschicht mit unterschiedlichen positiv geladenen Ionen gezeigt, dass auch hier die Eisnukleationsfähigkeit von der Ordnung des Wassers an der Grenzschicht abhängt.<sup>[65c]</sup> Eine reduzierte Ordnung von grenzflächenaktivem Wasser stellte sich als korrelierend mit höheren Eisnukleationstemperaturen heraus. Dieser Schluss stimmt mit der temperaturabhängigen, ssp und ppp verwendenden SFG-Studie der Glimmer-Wasser-Grenzschicht durch Dhinojwala et al.<sup>[65d]</sup> überein. Diese folgerten, dass die Orientierung der Wassermoleküle in der Nähe der Oberfläche eine wichtige Rolle für die Eisstruktur spielt. SFG-Experimente (ssp) über die Glimmer-Wasser-Grenzschicht mit Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 0.5 und 5 M zeigten eine als reduzierte Wasserordnung gedeutete Abnahme der SFG-Intensität bei steigender Säurekonzentration.<sup>[65c]</sup> Die Autor\*innen verbanden ihre Ergebnisse mit der Beobachtung von höheren Säurekonzentrationen, die aus einer geringeren Eisnukleationsaktivität resultiert. Dies scheint der oben vorgenommenen Diskussion zu widersprechen, dass die reduzierte Wasserordnung einer erhöhten Eisnukleation zuzuschreiben ist. Bei diesen hohen Sulfatkonzentrationen wird Sulfat jedoch möglicherweise an der Oberfläche absorbiert, und/oder fast das gesamte Wasser könnte an der aus dem Mangel an freiem Wasser folgenden Hydratation der Sulfationen beteiligt sein.

### 8.3. Zusammenfassung

In diesem Aufsatz haben wir die Bemühungen der letzten ca. 30 Jahre zusammengetragen, um die Mineral-Wasser-Grenzschicht mit nicht-linearer Spektroskopie zweiter Ordnung zu untersuchen, ein Gebiet, das noch immer von wachsendem Interesse ist. Durch das Ausnutzen experimenteller Freiheiten, die SFG und SHG bieten, hat dieser Forschungsbereich eine Vielfalt an einzigartigen Einblicken in diese Grenzschichten gewährt. Bei den drei Oxid-Grenzschichten Siliciumoxid, Aluminium und Titandioxid kann die Oberflächenladung durch den pH-Wert mittels pH-abhängiger Deprotonierung und/oder Protonierung reguliert werden. Da der pzc für Siliciumoxid bei einem pH-Wert von ungefähr 2 liegt, ist die Oberfläche bei einem neutralen pH-Wert negativ geladen; an den beiden anderen Oberflächen sind positive und negative Oberflächenladungen bei typischen pH-Werten möglich, da der pzc bei ca. 6 liegt. Weil die Oberflächenladung pH-abhängig ist, variieren die nicht-linearen Signale zweiter Ordnung ebenso mit dem pH-Wert. Insbesondere bei Siliciumoxid hat sich die Forschung der letzten Jahre darauf konzentriert, zu verstehen, was genau spektroskopisch gemessen wird. Es konnte ein Konsens hergestellt werden, dass ein großer Teil des Signals in der H-gebundenen O-H-Streckschwingungsregion für die geladene Siliciumoxidoberfläche durch einen  $\chi^{(3)}$ -Beitrag des Volumens begründet ist. Der Anstieg der Elektrolytkonzentration

reduziert die Signalstärke hauptsächlich durch Abschirmung, doch auch ionenspezifische Effekte wurden festgestellt. Bei geladenem Titandioxid mit niedrigem und hohem pH-Wert scheint der Beitrag des Volumen- $\chi^{(3)}$ -Signals die Intensität nicht zu dominieren. Bei bestimmten Aluminium-Grenzschichten konnten sowohl eine Intensität im H-gebundenen Bereich als auch eine hochfrequente Mode nahe  $3700\text{ cm}^{-1}$  der Hydroxygruppe beobachtet werden. Im Unterschied dazu wurde solch eine hochfrequente Mode bei Siliciumoxid nur nach einer speziellen Hitzebehandlung der Oberfläche festgestellt. Die  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche ist bei niedrigem pH-Wert aufgrund von Fluoridauflösung geladen. Als Ergebnis orientieren sich die Wassermoleküle an der Grenzschicht, was eine starke optische Reaktion zweiter Ordnung zur Folge hat. Bei hohem pH-Wert entstehen durch den Austausch zwischen Fluoriden und Hydroxygruppen CaOH-Gruppen. Obwohl die besprochenen Minerale alle eine unterschiedliche chemische Struktur aufweisen, scheinen viele der Eigenschaften der Struktur der Wassergrenzschicht von der Ladung an dem Mineral und weniger von der chemischen Zusammensetzung bestimmt zu sein. Für die Grenzflächenchemie ist die genaue Zusammensetzung der Grenzschicht des Minerals natürlich wesentlich.

Wie hoffen, aufgezeigt zu haben, dass die Forschung im Bereich der nicht-linearen optischen Untersuchung der Mineral-Wasser-Oberfläche so weit fortgeschritten ist, dass wir beginnen können, wichtige Fragen aus den Bereichen Geo- und Atmosphärenchemie bezüglich der Grenzflächenchemie unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen, z. B. die der heterogenen Eisnukleation zugrundeliegenden Mechanismen, zu bearbeiten.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde von einer ERC Starting Grant (Grant 336679) finanziert. Wir danken Grazia Gonella für das sorgfältige Lesen des Manuskripts und Katharina Maisenbacher für die ausgezeichnete Hilfe mit den Bildern. Wir danken der MaxWater Initiative der Max-Planck-Gesellschaft für die großzügige Unterstützung. Wir danken Frau Junker und Herrn Deiseroth für die Übersetzung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- 
- [1] F. Sebastiani, S. L. P. Wolf, B. Born, T. Q. Luong, H. Colfen, D. Gebauer, M. Havenith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 490–495; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 504–509.
  - [2] M. J. Tang, D. J. Cziczko, V. H. Grassian, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4205–4259.
  - [3] G. E. Brown, *Science* **2001**, *294*, 67–69.
  - [4] A. Putnis, *Science* **2014**, *343*, 1441–1442.
  - [5] D. Lis, E. H. G. Backus, J. Hunger, S. H. Parekh, M. Bonn, *Science* **2014**, *344*, 1138–1142.

- [6] E. Brini, C. J. Fennell, M. Fernandez-Serra, B. Hribar-Lee, M. Luksic, K. A. Dill, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12385–12414.
- [7] L. Fumagalli, A. Esfandiari, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Jannardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **2018**, *360*, 1339.
- [8] a) T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka, H. Asakawa, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 4; b) H. Imada, K. Kimura, H. Onishi, *Langmuir* **2013**, *29*, 10744–10751; c) H. Söngen, C. Marutschke, P. Spijker, E. Holmgren, I. Hermes, R. Bechstein, S. Klassen, J. Tracey, A. S. Foster, A. Kuhnle, *Langmuir* **2017**, *33*, 125–129; d) K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A. L. Shluger, K. Amano, T. Fukuma, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7334–7342.
- [9] a) S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 14; b) S. Nemsak, A. Shavorskiy, O. Karslioglu, I. Zegkinoglou, A. Rattanachata, C. S. Conlon, A. Keqi, P. K. Greene, E. C. Burks, F. Salmassi, E. M. Gullikson, S. H. Yang, K. Liu, H. Bluhm, C. S. Fadley, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 7; c) M. A. Brown, Z. Abbas, A. Kleibert, R. G. Green, A. Goel, S. May, T. M. Squires, *Phys. Rev. X* **2016**, *6*, 11007.
- [10] A. Morita, *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy*, Springer, Singapore, **2018**.
- [11] S. Roke, M. Bonn, A. V. Petukhov, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 10.
- [12] P. A. Covert, D. K. Hore, in *Annu. Rev. Phys. Chem. Bd. 67* (Hrsg.: M. A. Johnson, T. J. Martinez), Annual Reviews, Palo Alto, **2016**, S. 233–257.
- [13] a) X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12632; b) X. Wei, P. B. Miranda, C. Zhang, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 13.
- [14] a) S. Ong, X. Zhao, K. B. Eienthal, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 327–335; b) Z. Yang, Q. Li, K. C. Chou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8201–8205; c) K. C. Jena, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15364–15372; d) P. A. Covert, K. C. Jena, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 143–148; e) J. Schaefer, G. Gonella, M. Bonn, E. H. G. Backus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16875–16880; f) K. A. Lovering, A. K. Bertram, K. C. Chou, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18099–18104; g) S.-h. Urashima, A. Myalitsin, S. Nihonyanagi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4109–4114.
- [15] M. D. Boamah, P. E. Ohno, F. M. Geiger, K. B. Eienthal, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 222808.
- [16] a) M. S. Azam, C. N. Weeraman, J. M. Gibbs-Davis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1269–1274; b) M. S. Azam, C. N. Weeraman, J. M. Gibbs-Davis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8840–8850; c) M. S. Azam, A. Darlington, J. M. Gibbs-Davis, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 244107; d) A. M. Darlington, J. M. Gibbs-Davis, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16560–16567; e) G. Gonella, C. Lütgebaucks, A. G. F. de Beer, S. Roke, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9165–9173.
- [17] a) S. Dewan, M. S. Yeganeh, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1977–1982; b) A. Myalitsin, S. H. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9357–9363; c) A. M. Darlington, T. A. Jarisz, E. L. Dewalt-Kerian, S. Roy, S. Kim, M. S. Azam, D. K. Hore, J. M. Gibbs, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20229–20241; d) E. L. DeWalt-Kerian, S. Kim, M. S. Azam, H. Zeng, Q. Liu, J. M. Gibbs, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2855–2861.
- [18] D. K. Hore, E. Tyrode, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16911–16920.
- [19] a) Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 238; b) V. Ostroverkhov, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 144–148; c) V. Ostroverkhov, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 46102.
- [20] K. C. Jena, P. A. Covert, D. K. Hore, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1056–1061.
- [21] 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*, 16101.
- [22] A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1353–1358.
- [23] A. Tuladhar, S. Dewan, S. Pezzotti, F. Siro Brigiano, F. Creazzo, M. P. Gageot, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6991–7000.
- [24] M. D. Boamah, P. E. Ohno, E. Lozier, J. van Ardenne, F. M. Geiger, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 5848–5856.
- [25] J. A. McGuire, Y. R. Shen, *Science* **2006**, *313*, 1945–1948.
- [26] a) A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12034–12035; b) A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3756–3761.
- [27] S. C. Flores, J. Kherb, N. Konelick, X. Chen, P. S. Cremer, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5730–5734.
- [28] B. Reh, M. Rashwan, E. L. DeWalt-Kerian, T. A. Jarisz, A. M. Darlington, D. K. Hore, J. M. Gibbs, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 10991–11000.
- [29] L. Dalstein, E. Potapova, E. Tyrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10343–10349.
- [30] J. D. Cyran, M. A. Donovan, D. Vollmer, F. Siro Brigiano, S. Pezzotti, D. R. Galimberti, M.-P. Gageot, M. Bonn, E. H. G. Backus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 1520–1525.
- [31] M. S. Azam, C. Y. Cai, J. M. Gibbs, E. Tyrode, D. K. Hore, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 669–673.
- [32] J. E. Bertie, Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1047–1057.
- [33] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313.
- [34] S. H. Chen, S. J. Singer, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 6364–6384.
- [35] E. L. DeWalt-Kerian, S. Kim, M. S. Azam, H. Zeng, Q. Liu, J. M. Gibbs, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4793.
- [36] M. S. Yeganeh, S. M. Dougal, H. S. Pink, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1179–1182.
- [37] A. G. Stack, S. R. Higgins, C. M. Eggleston, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 3055–3063.
- [38] J. P. Fitts, X. Shang, G. W. Flynn, T. F. Heinz, K. B. Eienthal, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7981–7986.
- [39] L. Zhang, C. Tian, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7686–7694.
- [40] A. Tuladhar, S. M. Piontek, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5168–5177.
- [41] M. Flörshheimer, K. Kruse, R. Polly, A. Abdelmonem, B. Schimmelpfennig, R. Klenze, T. Fanghänel, *Langmuir* **2008**, *24*, 13434–13439.
- [42] B. Braunschweig, S. Eissner, W. Daum, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1751–1754.
- [43] J. H. Sung, L. N. Zhang, C. S. Tian, Y. R. Shen, G. A. Waychunas, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13887–13893.
- [44] J. Sung, Y. R. Shen, G. A. Waychunas, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 124101.
- [45] A. Boulesbaa, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 528–533.
- [46] A. Tuladhar, S. Dewan, J. D. Kubicki, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16153–16161.
- [47] Y. J. Tong, J. Wirth, H. Kirsch, M. Wolf, P. Saalfrank, R. K. Campen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 12.
- [48] A. Tuladhar, S. M. Piontek, L. Frazer, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12819–12830.
- [49] S. M. Piontek, A. Tuladhar, T. Marshall, E. Borguet, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18315–18324.
- [50] J. Lützenkirchen, G. V. Franks, M. Plaschke, R. Zimmermann, F. Heberling, A. Abdelmonem, G. K. Darbha, D. Schild, A. Filby, P. Eng, J. G. Catalano, J. Rosenqvist, T. Preocanin, T. Aytug, D. Zhang, Y. Gan, B. Braunschweig, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, *251*, 1–25.
- [51] K. A. Becraft, G. L. Richmond, *Langmuir* **2001**, *17*, 7721–7724.
- [52] R. Khatib, E. H. G. Backus, M. Bonn, M. J. Perez-Haro, M. P. Gageot, M. Sulpizi, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–10.
- [53] N. Kobayashi, S. Itakura, H. Asakawa, T. Fukuma, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24388–24396.

- [54] D. Lesnicki, Z. Zhang, M. Bonn, M. Sulpizi, E. H. G. Backus, *submitted* **2020**.
- [55] A. Boulesbaa, E. Borguet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5080–5085.
- [56] A. N. Bordenyuk, A. V. Benderskii, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134713.
- [57] A. J. Hopkins, S. Schrödle, G. L. Richmond, *Langmuir* **2010**, *26*, 10784–10790.
- [58] J. Lützenkirchen, T. Scharnweber, T. Ho, A. Striolo, M. Sulpizi, A. Abdelmonem, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *529*, 294–305.
- [59] S. Kataoka, M. C. Gurau, F. Albertorio, M. A. Holden, S. M. Lim, R. D. Yang, P. S. Cremer, *Langmuir* **2004**, *20*, 1662–1666.
- [60] K. Uosaki, T. Yano, S. Nihonyanagi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19086–19088.
- [61] S. Hosseinpour, F. Tang, F. Wang, R. A. Livingstone, S. J. Schlegel, T. Ohto, M. Bonn, Y. Nagata, E. H. G. Backus, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2195–2199.
- [62] S. J. Schlegel, S. Hosseinpour, M. Gebhard, A. Devi, M. Bonn, E. H. G. Backus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 8956–8964.
- [63] P. B. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen, M. Salmeron, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5876.
- [64] A. Tuladhar, Z. A. Chase, M. D. Baer, B. A. Legg, J. Tao, S. Zhang, A. D. Winkelman, Z. Wang, C. J. Mundy, J. J. De Yoreo, H. F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2135–2142.
- [65] a) A. Abdelmonem, J. Lützenkirchen, T. Leisner, *Atmos. Meas. Tech.* **2015**, *8*, 3519–3526; b) A. Abdelmonem, *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 10733–10741; c) Z. Yang, A. K. Bertram, K. C. Chou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1232–1236; d) E. Anim-Danso, Y. Zhang, A. Dhinojwala, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3741–3748; e) S. Jin, Y. Liu, M. Deiseroth, J. Liu, E. H. G. Backus, H. Li, H. Xue, L. Zhao, X. C. Zeng, M. Bonn, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17956–17965.
- [66] a) C. S. Tian, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 1–6; b) C.-S. Tian, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790–2791; c) S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T.-K. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875–16880.
- [67] a) S. Nihonyanagi, R. Kusaka, K. I. Inoue, A. Adhikari, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124707; b) S. Sun, R. Liang, X. Xu, H. Zhu, Y. R. Shen, C. Tian, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 244711.
- [68] a) V. Mizrahi, J. E. Sipe, *J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, *5*, 660–667; b) R.-r. Feng, Y. Guo, R. Lü, L. Velarde, H.-f. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6015–6027; c) E. H. G. Backus, N. Garcia-Araez, M. Bonn, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23351.
- [69] a) J. M. Gibbs-Davis, J. J. Kruk, C. T. Konek, K. A. Scheidt, F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15444–15447; b) J. Schaefer, E. H. G. Backus, M. Bonn, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3316.
- [70] a) L. B. Dreier, Z. Liu, A. Narita, M. J. van Zadel, K. Mullen, K. J. Tielrooij, E. H. G. Backus, M. Bonn, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24031–24038; b) Y. W. Zhang, H. B. de Aguiar, J. T. Hynes, D. Laage, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 624–631.
- [71] J. Atkinson, B. Murray, M. Woodhouse, T. Whale, K. Baustian, K. Carslaw, S. Dobbie, D. O’Sullivan, *Nature* **2013**, *498*, 355–358.
- [72] A. Kiselev, F. Bachmann, P. Pedevilla, S. J. Cox, A. Michaelides, D. Gerthsen, T. Leisner, *Science* **2017**, *355*, 367–371.
- [73] a) E. Anim-Danso, Y. Zhang, A. Alizadeh, A. Dhinojwala, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2734–2740; b) E. Anim-Danso, Y. Zhang, A. Dhinojwala, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8496–8499; c) K. A. Lovering, A. K. Bertram, K. C. Chou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 871–875; d) A. Abdelmonem, S. Ratnayake, J. D. Toner, J. Lutzenkirchen, *Atmos. Chem. Phys.* **2020**, *20*, 1075–1087.
- [74] A. Abdelmonem, E. H. G. Backus, N. Hoffmann, M. A. Sánchez, J. D. Cyran, A. Kiselev, M. Bonn, *Atmos. Chem. Phys.* **2017**, *17*, 7827–7837.

Manuskript erhalten: 28. Februar 2020

Veränderte Fassung erhalten: 18. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 19. Juni 2020

Endgültige Fassung online: 9. Dezember 2020