Wasser-Grenzflächen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201908420
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201908420

Das hydratisierte Proton besitzt eine deutlich höhere Oberflächenaktivität als das Hydroxidion

*Sudipta Das, Mischa Bonn und Ellen H. G. Backus**

Abstract: *Das Verhalten von Hydroxidionen und hydratisierten Protonen, den Autoionisationsprodukten des Wassers, an Oberflächen spielt eine große Rolle in der Forschung und bei vielen Anwendungen. Es ist allerdings unklar, bei welcher Massenkonzentration diese Ionen an der Wasser-Luft-Grenzfläche oberflächenaktiv werden. Mit der oberflächensensitiven Summenfrequenzspektroskopie (SFS) können bei einem Überschuss an D^+_{hyd}/OD^-_{hyd}-Ionen Veränderungen an der D_2O/Luft-Grenzschicht erkannt werden. Ab einer Konzentration von nur 2.7 ± 0.2 mM D^+_{hyd} beginnt die nachweisliche Veränderung an der D_2O-Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist eine Konzentration von mehreren hunderten mM OD^-_{hyd} erforderlich, um die D_2O-Oberfläche nachweislich zu verändern. Das hydratisierte Proton an der Wasser-Luft-Grenzfläche ist damit um mehrere Größenordnungen oberflächenaktiver als das Hydroxidion.*

Durch die Autoionisation von Wasser ($H_2O \rightleftharpoons H^+_{hyd} + OH^-_{hyd}$) werden hydratisierte Protonen und Hydroxidionen gebildet. Die jeweiligen Ionenkonzentrationen sind vom pH-Wert des Mediums abhängig, allerdings ist die genaue Adsorptionswahrscheinlichkeit beider Ionen an der Oberfläche noch nicht hinreichend bestimmt worden. Wie kürzlich in einem Übersichtsartikel beschrieben,[1] wurden sowohl aus experimenteller als auch theoretischer Sicht widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der Oberflächenaffinität beider Ionen festgestellt. Ein Teil der Unstimmigkeit könnte allerdings auf die unterschiedliche Messtiefe an der Wasseroberfläche der verwendeten Messmethoden zurückzuführen sein.

Ebenso wurden unterschiedliche Ergebnisse unter Anwendung der Frequenzverdopplung (SHG) und der Summenfrequenzspektroskopie (SFS), welche den oberflächenspezifischen optischen Spektroskopien angehören, dokumentiert. Diese Methoden werden verwendet, um Informationen auf molekularer Ebene an Grenzflächen zu erhalten. Hierbei führt der Symmetriebruch an der Wasseroberfläche zur Erzeugung eines SHG/SFS-Signals von Wassermolekülen der Grenzfläche.

Ionen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, beeinflussen die Ordnung der Wassermoleküle an der Grenzfläche und erhöhen oder reduzieren die SFS-Intensität. Aus SHG-basierten Studien an starken Säuren und Basen folgt, dass hydratisierte Protonen an der Oberfläche adsorbieren, Hydroxidionen hingegen nicht.[2] Im Gegensatz dazu zeigt eine phasenaufgelöste SFS-basierte Studie mit hochkonzentrierten (>1 M) hydratisierten Protonen- und Hydroxidlösungen, dass bei hohen Konzentrationen beide Ionen oberflächenaktiv sind.[3] Konventionelle SFS-basierte Untersuchungen von konzentrierten Säure-[4] und Basenlösungen[4b] (≥ 0.55 M) konnten ebenfalls die Oberflächenadsorption des hydratisierten Protons und Hydroxidions nachweisen.

Im Gegensatz dazu konnte bei einer Studie, welche SFS mit Molekulardynamik-Simulationen kombiniert, keine Adsorption von H^+_{hyd} oder OH^-_{hyd} an der Luft-Wasser-Grenzfläche über einen Bereich von pH 2–11 beobachtet werden.[5] In ihrer Gesamtheit weisen diese Studien darauf hin, dass hydratisierte Protonen an der Wasser-Luft-Grenzfläche adsorbieren. Es ist jedoch nicht ersichtlich, bei welcher Konzentration die mittels nicht-linearer Spektroskopie nachweisliche Oberflächenadsorption des hydratisierten Protons beginnt. Zusammenfassend stellt man fest, dass über die Oberflächenaffinität des Hydoxids wenig bekannt ist. Mittels Summenfrequenzspektroskopie (SFS) untersuchen wir Veränderungen der symmetrischen Streckschwingung von D_2O an der D_2O-Luft-Grenzfläche in Abhängigkeit verschiedener D^+_{hyd}/OD^-_{hyd}-Ionenkonzentrationen der Subphase (Phase unterhalb der Oberfläche). Das hydratisierte Proton kann als Hydronium- (D_3O^+), Eigen- ($D_5O_2^+$) und Zundel-Konformation ($D_9O_4^+$) an der Oberfläche existieren. Alle diese Konfirmationen werden hier als D^+_{hyd}. bezeichnet. Wir stellen fest, dass sowohl D^+_{hyd} als auch OD^-_{hyd} Wassermoleküle an der Wasser-Luft-Grenzfläche beeinflussen kann. D^+_{hyd} beeinflusst die Wasseroberfläche bereits bei wenigen mM Massenkonzentration, während OD^-_{hyd} die Oberfläche über 100 mM hinaus unbeeinflusst lässt. Die Oberflächenadsorption von OD^-_{hyd} wird erst bei einer Konzentration, die zwei Größenordnungen größer ist als die von D^+_{hyd}, deutlich.

Abbildung 1 zeigt die SFS-Intensität der D_2O-Luft-Grenzfläche mit unterschiedlichen Konzentrationen von a) DCl, b) NaCl und c) NaOD in der Subphase in Abhängigkeit der Infrarotfrequenz in SSP-Polarisation (S: SFS, S: VIS, P: IR). Jedes Spektrum hat zwischen ≈ 2000 cm^{-1} und ≈ 2600 cm^{-1} eine relativ breite Schwingungsresonanz und bei

[*] Prof. E. H. G. Backus
Department of Physical Chemistry, University of Vienna
Währinger Strasse 42, 1090 Vienna (Österreich)
E-Mail: backus@mpip-mainz.mpg.de
S. Das, Prof. M. Bonn, Prof. E. H. G. Backus
Department of Molecular Spectroscopy
Max Planck Institute for Polymer Research
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
https://doi.org/10.1002/ange.201908420 zu finden.

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

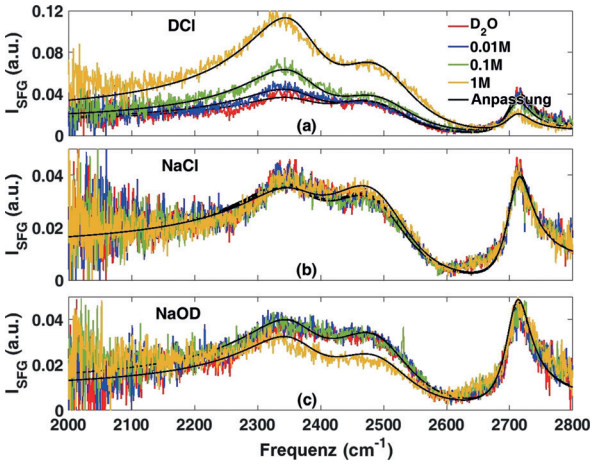

Abbildung 1. SF-Spektren in SSP-Polarisation der D_2O-Luft-Grenzfläche bei verschiedenen a) DCl-, b) NaCl- und c) NaOD-Konzentrationen. Das rote Spektrum ist ein reines D_2O-Spektrum. Die schwarzen Linien sind Anpassungen mit Hilfe von Lorentzkurven (Details im Text).

$\approx 2700\ cm^{-1}$ eine verhältnismäßig schmale Resonanz. Die breite Resonanz geht auf wasserstoffgebundene D_2O-Moleküle zurück,[6] die schmale auf sogenannte „freie" OD-Gruppen, die ungebunden aus der Grenzfläche heraus oszillieren können.[7] Mit zunehmender Säurekonzentration (a) steigt die SFS-Intensität im wasserstoffgebundenen Bereich an, wobei die Amplitude der Resonanz der freien OD-Gruppe sinkt. Dieses Verhalten impliziert eine Grenzflächenadsorption von hydratisierten Protonen: Freie OD-Gruppen werden durch die hydratisierten Protonen an der Grenzfläche ausgetauscht. Ladungen an der Oberfläche richten die Wassermoleküle an der Grenzfläche aus und das Signal im wasserstoffgebundenen Bereich wird verstärkt.

Die Oberfläche ist bereits bei einer Konzentration von 0.01M im sauren Bereich beeinträchtigt. Dies deutet darauf hin, dass hydratisierte Protonen bei 10 mM an der D_2O-Luftschnittstelle bereits adsorbiert werden. Um Effekte durch Gegenionen auszuschließen, wurden zusätzliche SFS-Messungen einer NaCl-haltigen Lösung durchgeführt. Wie in Abbildung 1 (b) zu erkennen, ist die SFS-Intensität unabhängig von der NaCl-Konzentration der Subphase und liefert den Nachweis, dass weder Na^+ noch Cl^- an der Grenzfläche bei 0.01M Ionenstärke adsorbieren. Bei einer Ionenstärke von 1M kann Cl^- adsorbieren, Na^+ jedoch nicht.[8] Insofern sind die spektralen Veränderungen, welche bereits bei einer Konzentration von 10 mM DCl auftreten, vollständig auf das an der Oberfläche adsorbierte D^+_{hyd} zurückzuführen.

Um sicherzustellen, dass der Anstieg des SF-Signals mit steigender Säurekonzentration nicht durch Verunreinigungen verursacht wird, wurden zusätzliche Kontrollmessungen durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). Darüber hinaus liefern Messungen von H^+_{hyd} in H_2O ähnliche Ergebnisse wie Messungen in D_2O.

Mit denselben Einfallswinkeln wie Tyrode et al. konnten ihre experimentellen Ergebnisse reproduziert werden,[5] welche bei Konzentrationen von bis zu 10 mM keine Oberflächeneffekte von Protonen zeigen. Dies bedeutet, dass scheinbar die Geometrie des experimentellen Aufbaus einen Einfluss auf die untere Detektionsschwelle der ioneninduzierten Grenzflächenänderung hat. (siehe Hintergrundinformationen).

Nach Zugabe einer Base bleibt die SFS-Intensität im wasserstoffgebundenen Bereich bis einschließlich 0.1M Massenkonzentration unverändert (Abbildung 1 (c)). Erst durch die Zugabe von 1M Base nimmt die SFS-Intensität im wasserstoffgebundenen Bereich ab, während die Intensität im Bereich der freien OD-Schwingung des Spektrums unverändert bleibt. Die Adsorption von OD^-_{hyd} an der D_2O-Luftschnittstelle scheint also erst ab einer Ionenstärke von 1M signifikant zu sein.

Studien mit Tensiden haben gezeigt, dass positive und negative Ladung an der Oberfläche das Ausmaß der SFS-Intensität im wasserstoffgebundenen Bereich gleicher Masse beeinflusst.[9] Daher wird erwartet, dass sowohl D^+_{hyd} als auch OD^-_{hyd} bei einer gegebenen Oberflächenkonzentration das resonante SF-Signal der D_2O-Luft-Grenzfläche gleichermaßen stark verändern. Es zeigt sich jedoch, dass OD^-_{hyd} zur Adsorption eine um zwei Größenordnungen höhere Konzentration der Subphase benötigt als D^+_{hyd}.

D^+_{hyd} und OD^-_{hyd} zeigen im wasserstoffgebundenen Bereich entgegengesetzte Effekte auf die SFS-Intensität: Mit zunehmender D^+_{hyd}(OD^-_{hyd})-Konzentration steigt (sinkt) die SFS-Intensität. Dieser Unterschied lässt sich gemäß Ref. [10] wie folgt erklären: Im Mittel orientieren sich an einer neutralen D_2O-Oberfläche die wasserstoffgebundenen D_2O-Moleküle mit ihren Deuteriumatomen in Richtung der Subphase.[10] Durch die Adsorption von D^+_{hyd} an der Oberfläche nimmt die bevorzugte Grenzflächenorientierung der D_2O-Moleküle hin zur Subphase weiter zu und führt daher zu einer erhöhten SFS-Intensität. Im Gegensatz dazu führt die Adsorption von OD^-_{hyd} an der Oberfläche zu einer Abnahme der zur Subphase orientierenden Deuterium-Atome der D_2O-Moleküle. Dies führt zu einer niedrigeren SFS-Intensität, welche somit mit der neutralen D_2O-Grenzfläche vergleichbar ist. Durch Ladungen an der Grenzfläche kann es auch zu einem $\chi^{(3)}$-Signalbeitrag kommen, der ebenfalls mit den beobachteten Intensitätsänderungen übereinstimmt.[11]

Um die beginnende Adsorption von D^+_{hyd}/OD^-_{hyd} an der Grenzfläche zu bestimmen, quantifizieren wir in den SFS-Spektren die Amplituden der verschiedenen Resonanzen mit Hilfe eines etablierten Anpassungsverfahrens.[4b] Entsprechend des Anpassungsverfahrens ist die SFS-Intensität proportional zum Quadrat der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ der Probe und der Intensität des einfallenden Lichtstrahls im IR- und sichtbaren (Vis) Bereich [Gl. (1)]:

$$I_{SFG} = \left|\chi^{(2)}\right|^2 I_{IR} I_{Vis} \tag{1}$$

$\chi^{(2)}$ ist die Summe aus einem nicht-resonanten Term, $\chi_{nr}^{(2)}$ (bestehend aus einer nicht-resonanten Amplitude A_{nr} und einer nicht-resonanten Phase ϕ_{nr}) und einem resonanten ($\chi_r^{(2)}$) Beitrag. Jedes $\chi_r^{(2)}$ wird als Lorentzkurve mit der Fläche A_n unter der Kurve, der Resonanzfrequenz ω_n und der Breite Γ_n (halbe Breite bei halbem Maximum) wie folgt dargestellt [Gl. (2)]:

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

$$|\chi^{(2)}|^2 = |\chi^{(2)}_{nr} + \chi^{(2)}_{r}|^2 = \left| A_{nr} e^{i\phi_{nr}} + \sum_n \frac{A_n}{\omega_n - \omega_{IR} + i\Gamma_n} \right|^2 \quad (2)$$

Zunächst wird das Spektrum für reines D_2O als Summe dreier resonanter Teile und eines frequenzunabhängigen, nicht-resonanten Teils modelliert. Die Signalpositionen (2367, 2498 und 2710 cm^{-1}) und vollen Halbwertsbreiten (140, 170 und 50 cm^{-1}) sowie die Phase (0.0 rad) aus diesen Anpassungen werden anschließend für die Auswertung der Spektren mit unterschiedlichen Elektrolyten verwendet. Die Flächen unter den Kurven der Resonanzen (A_n) sind die einzigen freien Parameter eines Datensatzes. Die erhaltenen Werte der nicht-resonanten Amplitude sind in Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Die Anpassungen sind in Abbildung 1 als schwarze Linien dargestellt. Es ist zu beachten, dass $\chi^{(2)}$ nur einen effektiven Wert darstellt, der auch mögliche $\chi^{(3)}$-Beiträge beinhaltet.[12]

Abbildung 2 zeigt die Flächen (A_n) unter den Signalen der verschiedenen Schwingungen als Funktion der DCl-, NaCl- und NaOD-Konzentration, die aus den Angleichungen zu den Daten in Abbildung 1 gewonnen wurden. Tafel (a) zeigt, dass sich die Ampitude der Resonanz bei 2710 cm^{-1} bis zu 1M NaCl und NaOD nicht signifikant ändert. Bei 1M D^+_{hyd} nimmt die Amplitude der Resonanz bei 2710 cm^{-1} jedoch um ≈15% ab.

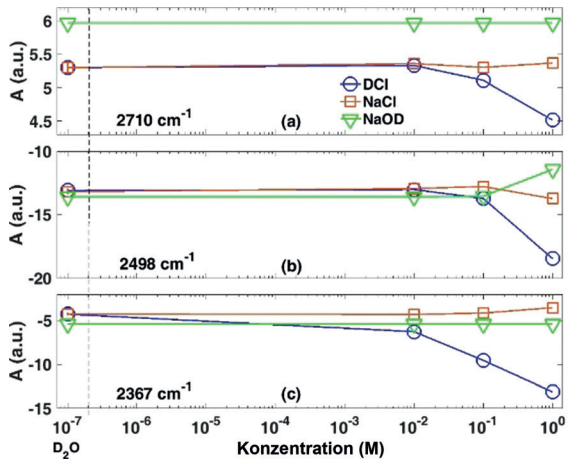

Abbildung 2. Flächen (A_n) unter den Signalen verschiedener OD-Schwingungen als Funktion der Ionenkonzentration in der Lösung. Ein positives Vorzeichen der OD-Streckschwingung deutet auf eine Orientierung der D-Atome in Richtung der Luft, ein Negatives auf eine Orientierung in Richtung der Subphase hin. Die Verbindungslinien dienen der besseren Übersicht. Die Unterschiede der A_n-Werte für D_2O (am deutlichsten in Tafel (a)) ergeben sich aus den Variationen der unabhängigen Datensätze.

Unter der Annahme, dass sich die freie OD-Orientierung laut Ref. [4a] nicht ändert, bedeutet das, dass die Abnahme der Fläche um 15% einen Rückgang des Anteils der freien OD-Bindungen um ≈15% aufgrund der Anwesenheit der D^+_{hyd}-Ionen zur Folge hat. Tafel (b) zeigt, dass das Signal bei 2498 cm^{-1} für 1M D^+_{hyd} um ≈45%, für 1M NaCl hingegen nur geringfügig zunimmt. Für 1M OD^-_{hyd} nimmt das Signal leicht ab. Der Resonanzbeitrag [Tafel (c)] von 2367 cm^{-1} ändert sich für 1M NaCl und NaOD nicht signifikant und steigt bei 1M D^+_{hyd} um ≈250%. Diese Veränderungen der Signalintensität im niederfrequenten Bereich weisen auf eine Änderung der Ladungsverteilung an der Grenzfläche hin. Ähnlich wie die Struktur von H^+_{hyd}, die teilweise als H_3O^+ an der Grenzfläche von H_2O vorhanden ist,[13,8b] orientiert sich die „Dreibein"-Struktur von D_3O^+ an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit ihren Deuterium-Atomen in Richtung Subphase und gibt drei starke Wasserstoffbindungen frei. Die Zunahme des wasserstoffgebundenen OD-Signals kann daher von Hydronium-OD-Gruppen, der erhöhten Abwärtsorientierung der grenzflächenaktiven D_2O-Moleküle oder einem Beitrag der Subphase von $\chi^{(3)}$ stammen.[12]

Zur Bestimmung der minimalen bzw. anfänglichen Konzentration der Oberflächenaktivität beider Ionen wird, da sie jeweils die größte Empfindlichkeit aufweisen, für das hydratisierte Proton die Resonanz bei 2367 cm^{-1} und für das hydratisierte Hydroxidion die Resonanz bei 2498 cm^{-1} verwendet. Die Flächen (A_n) unter den Signalen beider Resonanzen sind in Abbildung 3 dargestellt. Weil sich die Amplitude im Bereich 2498 cm^{-1} des Hydroxidions zwischen 0.1 (keine offensichtliche Reorganisation der Wassermoleküle an der Oberfläche) und 1M ändert, wird die minimale Konzentration der Oberflächenaktivität als ≈0.5±0.4M bestimmt. Aufgrund des exponentiellen Anstiegs der Resonanzamplitude des hydratisierten Protons bei 2367 cm^{-1} ab einer Konzentration von 10^{-2}M extrapolieren wir die konzentrationsabhängigen Signale auf die für reines Wasser beobachtete Signalintensität (Abbildung 3) und ermitteln die minimale Konzentration der Oberflächenadsorption als ≈2.7±0.2 mM für das Hydroniumion.

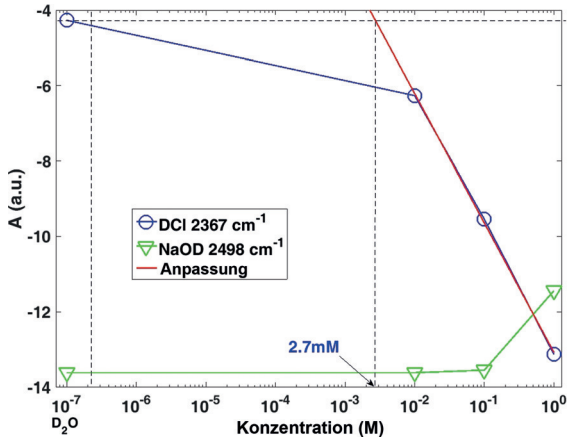

Abbildung 3. Angepasste Flächen der Resonanz bei 2367 cm^{-1} in Gegenwart von DCl und der bei 2498 cm^{-1} in Gegenwart von NaOD. Die blau gestrichelte horizontale Linie stellt den A_n-Wert für das Resonanzband 2367 cm^{-1} aus reinem D_2O dar. Die vertikale gestrichelte blaue Linie stellt die Anfangskonzentration für die Oberflächenaktivität des Hydroniumions dar.

Angesichts der abgeschätzten Nachweisgrenze der Oberflächenladung von etwa 0.1–1% (siehe Hintergrundinformationen) kommen wir zu dem Schluss, dass eine niedrige Oberflächenkonzentration von 0.05-0.5M D^+_{hyd}/OD^-_{hyd}-Ionen nachgewiesen werden kann. Aus dem ermittelten Beginn der

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Oberflächenadsorption des hydratisierten Protons bei ≈ 2.7 mM kann geschlossen werden, dass der Verteilungskoeffizient des hydratisierten Protons größer als 1 ist, d.h. die Protonen werden von der Wasser-Luft-Grenzfläche angezogen. Für das Hydroxidion liegt der Verteilungskoeffizient im Bereich von 1.

Häufig wird angenommen, dass die Oberfläche von reinem Wasser eine leicht negative Ladung aufweist,[14] oder anders gesagt, dass das Hydoxidion, gebildet durch die Autoionisation des Wassers, mehr an der Oberfläche adsorbiert als das Hydroniumion. Basierend auf den hier gezeigten SFS-Spektren scheint dies aber unwahrscheinlich. Die SFS-Spektren in Abbildung 1 zeigen, dass die OD^-_{hyd}-Konzentration an der Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht im Bereich pD(H) = 7–13 sehr gering ist. Dies bedeutet, dass sich erst oberhalb von pD(H) = 13 das SFS-Spektrum ändert.

Zusammenfassend haben wir die Anfangskonzentrationen für die Adsorption der hydratisierten Protonen und Hydroxidionen an der Wasser-Luft-Grenzschicht ermittelt. Protonen adsorbieren an der D_2O-Luft-Grenzfläche bei einer Massenkonzentration von etwa 2.7 ± 0.2 mM. Für OD^- bleibt die Grenzflächenstruktur des Wassers unbeeinflusst, bis eine deutlich höhere Massenkonzentration von 0.5 ± 0.4 M erreicht ist. Ausgehend von unserer Nachweisgrenze für Ladungen an einer Oberfläche kommen wir zu dem Ergebnis, dass der Verteilungskoeffizient für D^+_{hyd} größer als 1 ist. Das bedeutet, dass D^+_{hyd} die Subphase meidet. Für OD^-_{hyd} liegt der Schätzwert des Verteilungskoeffizienten bei 1. Die Fähigkeit zur Oberflächenadsorption antikorreliert mit der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beider Spezies.[15] Dies gilt insbesondere innerhalb der ersten Solvatationshülle.[16] Weil D_3O^+ ein sehr schwacher Wasserstoffbindungsakzeptor[8b] ist, bleibt es bevorzugt in der Nähe der Oberfläche,[15,17] da dort die Anzahl der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungspartner geringer ist.[18]

Das aktuellste auf Berechnungen gestützte MS-E-Valenzbindungsmodell (*multi-state empirical valence-bond model*, MS-EVB), welches die momentane Luft-Wasser-Grenzflächenstruktur und die Gibbs-Trennfläche vergleicht, zeigt jedoch, dass auch die zweite Hülle der Solvationsstruktur die Oberflächenaffinität beeinflussen kann.[17] Das Minimum der freien (Gibbs-)Energie liegt für hydratisierte Protonen und Hydroxidionen ungefähr gleich nah an der Grenzfläche (≈ 1 Å). Allerdings ist das Maximum der freien (Gibbs-)Energie des Hydroxidions, verglichen mit dem hydratisierten Proton, größer und liegt etwa 2–3 Å weiter von der Grenzfläche entfernt und erhöht so die Barriere für Hydroxide an die Oberfläche zu kommen.

Experimentelles

Probenvorbereitung: Die Elektrolytlösungen wurden mit HCl (37%) und/oder NaCl in D_2O und H_2O hergestellt. Dabei reagiert H^+ unmittelbar mit D_2O, um D^+ zu erzeugen. 37% HCl haben eine Konzentration von 12 M (in H_2O), entsprechend enthalten 1 M und 0.1 M HCl-Lösungen in D_2O 10% bzw. 1% H_2O.

SF-Spektroskopie: Details zur SF-Spektroskopie können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Danksagung

Diese Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert (BA 5008/3).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Hydroniumionen · Hydroxidionen · Summenfrequenzbildung · Wasser-Grenzflächen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15636–15639
Angew. Chem. **2019**, *131*, 15783–15786

[1] N. Agmon, H. J. Bakker, R. K. Campen, R. H. Henchman, P. Pohl, S. Roke, M. Thamer, A. Hassanali, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7642–7672.
[2] a) P. B. Petersen, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7976–7980; b) P. B. Petersen, R. J. Saykally, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 255–261.
[3] C. S. Tian, N. Ji, G. A. Waychunas, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13033–13039.
[4] a) L. M. Levering, M. R. Sierra-Hernandez, H. C. Allen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8814–8826; b) T. L. Tarbuck, S. T. Ota, G. L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14519–14527; c) C. Schnitzer, S. Baldelli, M. J. Shultz, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 585–590.
[5] S. Sengupta, D. R. Moberg, F. Paesani, E. Tyrode, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6744–6749.
[6] J. Schaefer, E. H. G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4591–4595.
[7] a) Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316; b) Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Science* **1994**, *264*, 826.
[8] a) E. A. Raymond, G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5051–5059; b) M. Mucha, T. Frigato, L. M. Levering, H. C. Allen, D. J. Tobias, L. X. Dang, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7617–7623.
[9] L. B. Dreier, Y. Nagata, H. Lutz, G. Gonella, J. Hunger, E. H. G. Backus, M. Bonn, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaap7415.
[10] N. Ji, V. Ostroverkhov, C. S. Tian, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096102.
[11] Y. C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. S. Yang, P. Guo, G. S. Shi, H. P. Fang, Y. R. Shen, C. S. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 5.
[12] S. Pezzotti, D. R. Galimberti, Y. R. Shen, M.-P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5190–5199.
[13] F. Giberti, A. A. Hassanali, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 244703.
[14] C. Bai, J. Herzfeld, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 225–231.
[15] Y.-L. S. Tse, C. Chen, G. E. Lindberg, R. Kumar, G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12610–12616.
[16] T. Imamura, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29017–29027.
[17] C. D. Wick, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1116*, 64–72.
[18] J. Kessler, H. Elgabarty, T. Spura, K. Karhan, P. Partovi-Azar, A. A. Hassanali, T. D. Kühne, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 10079–10086.

Manuskript erhalten: 7. Juli 2019
Akzeptierte Fassung online: 16. August 2019
Endgültige Fassung online: 24. September 2019

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim