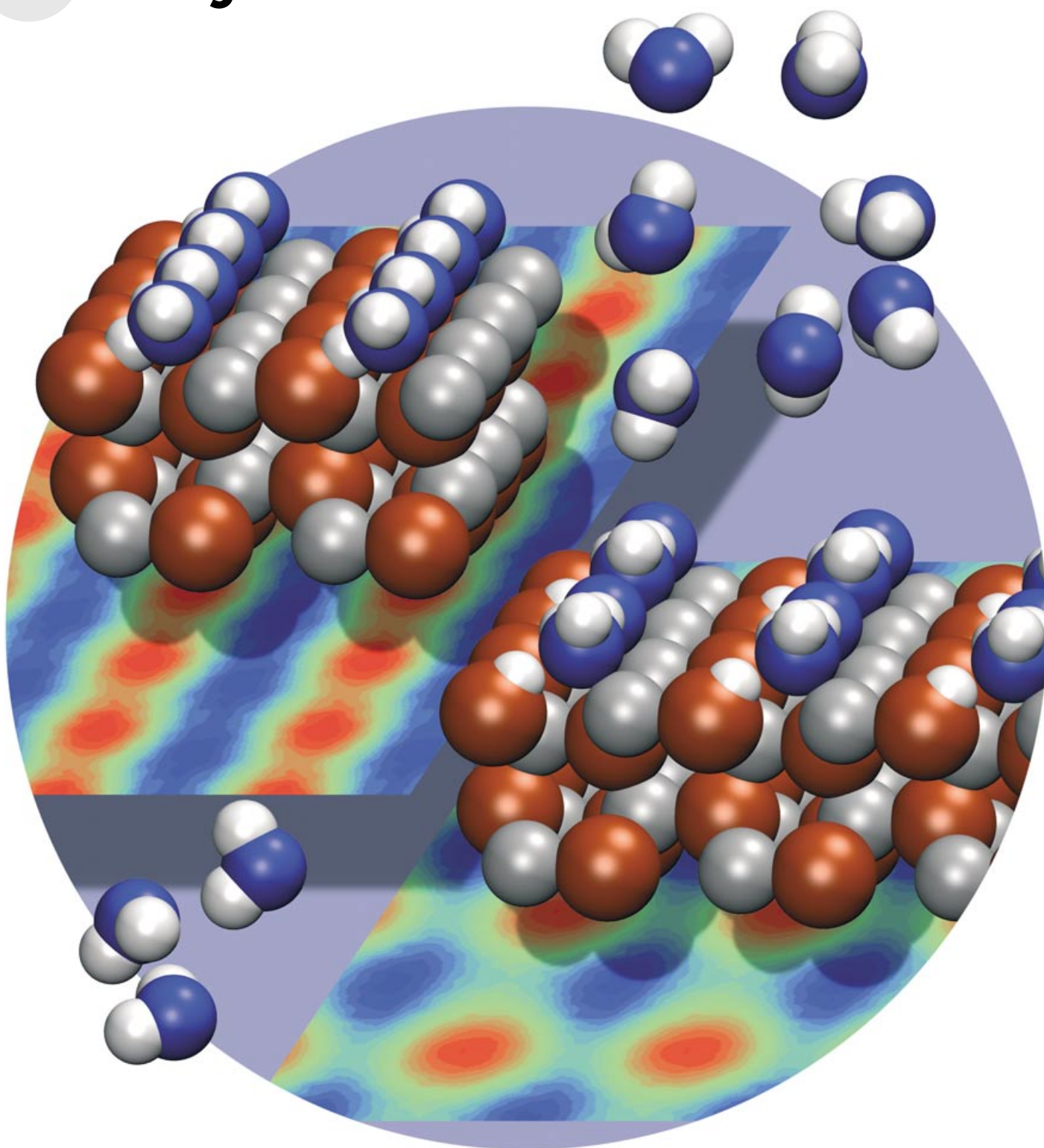


Zuschriften



Entgegen bisheriger Annahmen adsorbieren Wassermoleküle auf Zinkoxid-Oberflächen nicht intakt, sondern dissoziieren durch einen autokatalytischen Prozess und bilden eine komplexe Überstruktur aus intakten Wassermolekülen und Hydroxyspezies. Einzelheiten können der Zuschrift von B. Meyer, C. Wöll et al. auf den folgenden Seiten entnommen werden.

Partielle Dissoziation von Wasser führt zu stabilen Überstrukturen auf der Oberfläche von Zinkoxid**

Bernd Meyer,* Dominik Marx, Olga Dulub, Ulrike Diebold, Martin Kunat, Deler Langenberg und Christof Wöll*

Ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung von Wasser mit Festkörperoberflächen ist von entscheidender Bedeutung für so vielfältige Gebiete wie Korrosionsschutz, Katalyse, Mineralogie und Geologie. Aufgrund des empfindlichen Wechselspiels zwischen chemischer Bindung, Van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrücken werden bei der Adsorption von Wasser komplexe Phänomene wie vollständige Dissoziation, partielle Dissoziation an Defekten, Bildung von Multilagenn oder Benetzung beobachtet.^[1] Vor kurzem wurde ein neues Szenario vorgeschlagen, wonach die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen zu einer partiellen Dissoziation des Wassers auf perfekten, defektfreien Oberflächen und zur Bildung von Überstrukturen mit weit reichender Ordnung führt.^[2–5] In Anbetracht möglicher Unzulänglichkeiten gängiger theoretischer Methoden sowie großer experimenteller Schwierigkeiten^[5] wurde dieser Vorschlag zum Gegenstand einer sehr kontroversen Debatte.^[5–9] Um für eine gegebene Festkörperoberfläche ein konsistentes Bild der Wasseradsorption zu erhalten, ist der Einsatz und das Zusammenspiel eines breiten Spektrums von experimentellen und theoretischen Methoden notwendig. Aufbauend auf einer solchen Strategie weisen wir eindeutig nach, dass Wasser eine einfache, ungewöhnlich stabile zweidimensionale Überstruktur auf defektfreien Zinkoxid-Oberflächen bildet. Die Daten von Beugungsexperimenten (He-Atomstreuung (HAS), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)), Ortsraummethoden (Rastertunnelmikroskopie (STM)) und thermodynamischen Messungen (thermische Desorptionsspektroskopie mit

He (He-TDS)) zeigen, dass bei der Adsorption von Wasser eine (2×1) -Überstruktur entsteht, die bis zu Temperaturen nahe des Siedepunkts von Wasser existiert. Theoretische Untersuchungen der Struktur mithilfe von Ab-initio-Simulationen nach Car-Parrinello^[10] ergeben ein Übergitter, in dem jedes zweite Wassermolekül dissoziiert ist. Die ungewöhnliche thermische Stabilität dieser Überstruktur ist das Ergebnis einer strukturell sehr vorteilhaften „Schlüssel-Schloss“-Anordnung der Wassermoleküle in Verbindung mit der Bildung von Wasserstoffbrücken. Die berechneten Strukturen und Bindungsenergien stimmen hervorragend mit dem Experiment überein.

In jüngster Zeit wurden signifikante Fortschritte beim Verständnis der Oberflächeneigenschaften von Zinkoxid erzielt.^[11–17] Diese Untersuchungen waren motiviert durch die große Bedeutung von ZnO für zahlreiche Anwendungen, die von der Kosmetik und Medizin über Farben und Beschichtungen bis hin zur heterogenen Katalyse reichen. Die in der vorliegenden Untersuchung gewählte unpolare $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ist im Unterschied zu den polaren ZnO-Oberflächen^[13,16] elektrostatisch stabil und als solche sehr gut verstanden.^[12] Kurz zusammengefasst ist diese Wurtzit-Oberfläche aus leicht verkippten ZnO-„Dimeren“ aufgebaut, die aus dreifach koordinierten Zn- und O-Ionen bestehen. Die ZnO-Dimere bilden charakteristische Reihen, die durch Gräben getrennt sind (Abbildung 1). Bezüglich der Adsorption von Wasser auf dieser Oberfläche liegt die Vermutung nahe, dass die O-Atome der Wassermoleküle eine Bindung mit den koordinativ ungesättigten Zn-Ionen an der Oberfläche eingehen. In einer früheren Untersuchung mittels Photoelektronenspektroskopie^[18] wurde in der Tat gefolgert, dass H_2O an den Zn-Plätzen der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche chemisorbiert. Da der Abstand zwischen den Zn-Plätzen relativ groß ist (3.25 \AA im Vergleich zu einem H_2O -Abstand von 2.78 \AA in

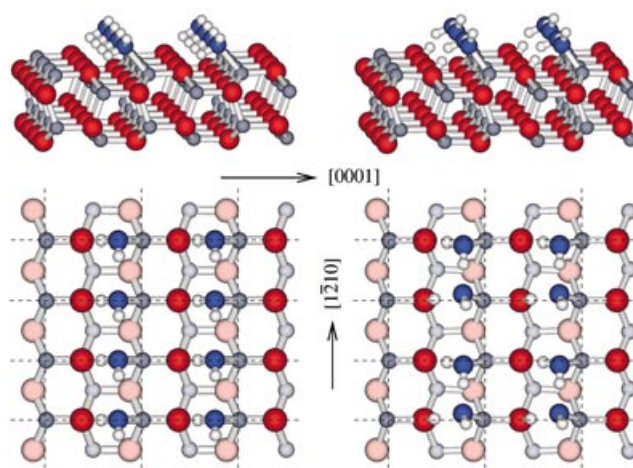


Abbildung 1. Seitenansicht und Aufsicht der atomaren Struktur der molekular adsorbierten Wasser-Monolage mit (1×1) -Symmetrie (links) und der optimierten halbdissoziierten $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Adsorptionsgeometrie (rechts). Die Oberflächen-Elementarzellen sind durch gestrichelte Linien markiert. Die Zn-, O- und H-Atome sind durch graue, rote und weiße Kugeln dargestellt, die O-Atome der Wassermoleküle sind blau. In der Aufsicht sind die Atome der zweiten Oberflächenebene durch hellere Farben gekennzeichnet.

[*] Dr. B. Meyer, Prof. Dr. D. Marx
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14045
E-mail: bernd.meyer@theochem.ruhr-uni-bochum.de

Dr. M. Kunat, Dipl.-Chem. D. Langenberg, Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

Dr. O. Dulub, Prof. U. Diebold
Department of Physics
Tulane University
New Orleans, LA 70118 (USA)

[**] Wir danken Prof. Volker Staemmler für Diskussionen und das Durchführen der Coupled-Cluster-Rechnungen für die Wasserdimere. Diese Arbeit wurde gefördert von der DFG (SFB 558), dem FCI, der NSF (CHE-010908) und der NASA.

Eis I_h), würde man deshalb für die Wasser-Monolage die Ausbildung einer einfachen (1×1) -Struktur erwarten.

Im Widerspruch zu dieser Vorhersage finden wir jedoch, dass Wasser auf einer solchen ZnO-Oberfläche eine geordnete Überstruktur mit einer (2×1) -Periodizität bildet. Die Winkelverteilung der He-Atomstreuung (Abbildung 2) sowie

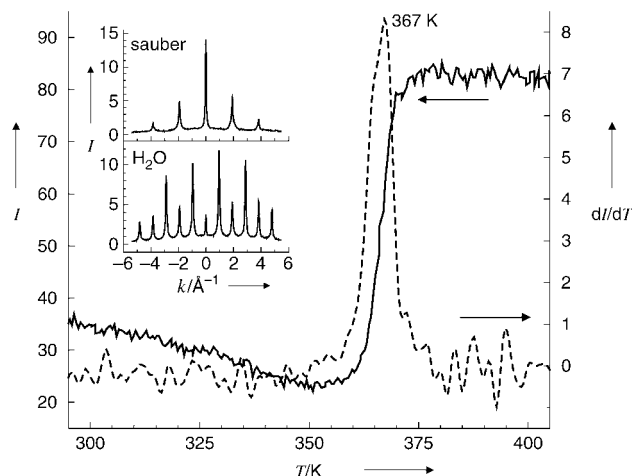


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Reflektivität der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche für He-Atome (durchgezogene Kurve). Vor der Messung wurde die Oberfläche bei 280 K mit Wasser gesättigt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K s^{-1} . Die gestrichelte Linie zeigt die erste Ableitung. Das Desorptionsmaximum bei 367 K ist deutlich erkennbar. Einschub: He-Atom-Beugungsmuster der sauberen (oben) und wassergesättigten ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche (unten). Die Messung erfolgte entlang des $[01\bar{1}0]$ -Azimuths. Die (2×1) -Periodizität der Wasser-Adsicht ist deutlich an den intensiven halbzahligen Reflexen zu erkennen.

die LEED-Daten zeigen scharfe und wohldefinierte halbzahlige Beugungsreflexe. Ebenso wird in hochauflösenden STM-Messungen eine (2×1) -Periodizität der Adsorbatlage beobachtet. Im Widerspruch zur vorherigen Annahme kann damit eindeutig ausgeschlossen werden, dass Wasser auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche als einfache Monolage äquivalenter H_2O -Moleküle adsorbiert. Eine (2×1) -Struktur würde entstehen, wenn Wasser nur jeden zweiten Zn-Platz mit einer Gesamtbedeckung von einer halben Monolage besetzen würde. Bei einem Abstand der Wassermoleküle von zwei Gitterkonstanten könnten sich dann allerdings keine Wasserstoffbrücken ausbilden. In den STM-Messungen wurde jedoch beobachtet, dass bei niedrigen Wasserbedeckungen die adsorbierten Moleküle geordnete zweidimensionale Inseln bilden (Abbildung 3), was auf eine starke laterale anziehende Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen schließen lässt. Zusätzlich zeigt eine quantitative Bestimmung der H_2O -Bedeckung mithilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), dass bei der Sättigungsbedeckung ein H_2O -Molekül pro Oberflächen-Zn-Ion auf der Oberfläche vorhanden ist, sodass eine (2×1) -Struktur durch Adsorption von Wasser an nur jedem zweiten Zn-Platz ausgeschlossen werden kann.

Wichtige zusätzliche Informationen über die Adsorption von Wasser liefert die Bindungsenergie der Moleküle auf der Oberfläche. Für Metalloxydoberflächen beeinträchtigen

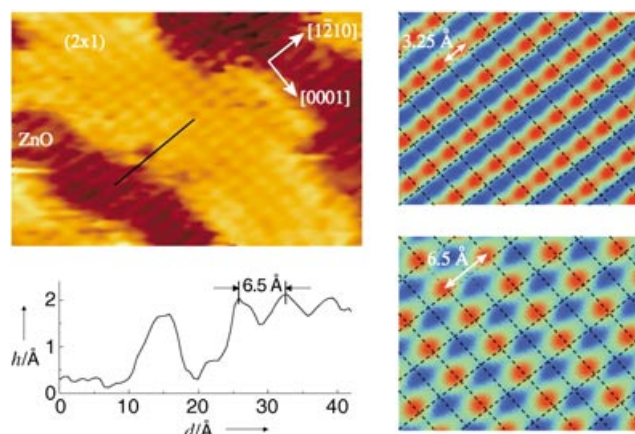


Abbildung 3. Links: STM-Abbildung der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche nach der Exposition von 1 Langmuir Wasser bei Raumtemperatur (Tunnelbedingungen: $+1.6 \text{ V}$ Probenspannung und 4.7 nA Tunnelstrom). Die Wassermoleküle bilden perfekt geordnete zweidimensionale Inseln mit einer (2×1) -Periodizität (helle Stellen) auf dem ZnO-Substrat (dunkle Streifen). Die schwarze Linie markiert die Stelle, an der das Linienprofil aufgenommen wurde. Rechts: Berechnete STM-Abbildungen der (hypothetischen) molekularen Wasser-Monolage mit (1×1) -Symmetrie (oben) und der halbdissoziierten $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Struktur (unten). Der Abstand der Tunnelspitze von der Oberfläche steigt von Blau über Grün zu Rot. Energiebänder im Bereich von 1 eV oberhalb der Bandlücke wurden in der Rechnung berücksichtigt, um eine positive Probenspannung und Tunneln von Elektronen in das Leitungsband zu simulieren.

jedoch vorhandene Defekte oft eine zuverlässige Bestimmung dieser Größe. In der Tat beruhen die meisten Kontroversen über die Frage, ob Wasser molekular oder dissoziativ auf idealen Oberflächen adsorbiert, auf dem Problem, dass Wasser an Defekten dissoziieren kann (insbesondere an Sauerstoff-Leerstellen) und dies zum Gesamtsignal einer Messung beiträgt.^[1] Um die Beiträge von Defekten auszuschließen, haben wir die Streuung von thermischen He-Atomen angewandt, eine Technik, die speziell darauf zugeschnitten ist, Adsorbate auf idealen, wohldefinierten Bereichen einer Oberfläche zu untersuchen. Misst man die Reflektivität der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche für thermische He-Atome als Funktion der Oberflächentemperatur (He-TDS), dann kann präzise die Bindungsenergie von ausschließlich auf fehlerfreien Bereichen der Oberfläche lokalisierten Adsorbaten bestimmt werden.^[13] Diese spezielle Variante der thermischen Desorptionsspektroskopie wurde bereits erfolgreich in früheren Untersuchungen zur Desorption von Wasser von Oxidoberflächen wie MgO ^[19,20] sowie von CO und H_2 von ZnO-Oberflächen^[13,21] eingesetzt. Die He-TDS-Daten (Abbildung 2) zeigen ein scharfes, wohldefiniertes Desorptionsmaximum bei einer Temperatur nahe des Siedepunkts von Wasser bei 367 K. Dies entspricht einer Bindungsenergie von 1.02 eV , in hervorragender Übereinstimmung mit einem früher berichteten Wert.^[18] Diese Desorptionstemperatur ist überraschend hoch. Derart hohe Desorptionstemperaturen wurden nur bei einigen wenigen anderen Metalloxydoberflächen beobachtet, für die bekannt ist, dass Wasser bei der Adsorption dissoziiert, z. B. bei der $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -^[22] und der (2×1) - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(01\bar{1}2)$ -Oberfläche.^[23] Es scheint deshalb wahr-

scheinlich, dass H_2O auch auf dieser ZnO -Oberfläche dissoziiert, wobei eine OH-Gruppe an ein Zn-Atom bindet und gleichzeitig ein O-Atom des Substrats hydroxyliert wird. Eine solche Dissoziation könnte in der Tat zu einer (2×1) -Struktur führen. Interessanterweise beobachten wir die Bildung der (2×1) -Phase bereits bei tiefen Temperaturen von 200 K, was eine sehr niedrige Aktivierungsenergie für die Dissoziation impliziert.

Die präzise Bestimmung der Bindungsenergie für H_2O auf defektfreien Bereichen der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche (die Kohärenzlänge in den He-TDS-Messungen war in der Größenordnung von 150 Å) ermöglicht es, den Wert *direkt* mit theoretischen Untersuchungen zu vergleichen und deren Gültigkeit zu bestätigen. Diese bilden dann im Gegenzug eine solide Grundlage, um die verschiedenen experimentellen Ergebnisse zu interpretieren. Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Die Oberflächen wurden durch periodische Slabs bestehend aus sechs bis acht ZnO -Lagen dargestellt, wobei besondere Sorgfalt auf eine elektrostatische Entkopplung der Slabs gelegt wurde, um künstliche Wechselwirkungen auszuschalten.^[24] Die Verwendung von DFT zur Beschreibung subtiler Wechselwirkungen von Molekülen mit Festkörperoberflächen ist oft problematisch im Hinblick auf mögliche Unzulänglichkeiten bei der Beschreibung von Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Aus diesem Grund haben wir das gradientenkorrigierte Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE), das in unseren Rechnungen in Verbindung mit Ultrasoft-Pseudopotentialen und einer Abschneideenergie von 25 Rydberg für die ebenen Wellen verwendet wurde (weitere Details siehe Lit. [12]), sorgfältig für das vorliegende System getestet. Es ist bekannt, dass das PBE-Funktional sehr genaue Ergebnisse für die Gleichgewichtsstruktur und Bindungsenergie von isolierten Wasserdimeren und von Eis I_h ^[4,26] liefert. Um die Zuverlässigkeit von PBE für die Wasser-Wasser-Wechselwirkung für Abstände und Orientierungen zu untersuchen, die in unserem System wichtig sind, haben wir die Bindungsenergie von nächsten und übernächsten Wasserpaares berechnet, wie sie in der undissoziierten (1×1) -Monolage von Wasser auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche auftreten (siehe unten). Für diese Dimere mit O-O-Abständen von 3.25 und 5.21 Å ergaben sich Bindungsenergien von 0.085 bzw. 0.011 eV. Dies ist in überraschend guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von 0.085 bzw. 0.016 eV einer sehr genauen Coupled-Cluster-Rechnung (MC-CEPA).^[25] In vorangegangenen Untersuchungen wurde weiterhin demonstriert, dass für schwach gebundene Moleküle und Adatome auf kleinen ZnO -Clustern eine ähnlich hohe Genauigkeit erreicht wird.^[13,14,27] Auch die Strukturen von Bulk- ZnO und niederindizierten ZnO -Oberflächen wurden bereits zuverlässig mit der beschriebenen DFT/PBE-Methodik bestimmt.^[12] Diese Kalibrierungen lassen den Schluss zu, dass alle für das vorliegende System relevanten Wechselwirkungen durch das PBE-Funktional mit ausreichender Genauigkeit erfasst werden.

Die Adsorptionseigenschaften von Wasser auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche wurden für unterschiedliche Bedeckungen untersucht (volle, halbe, viertel und sechstel Mono-

lage). In einem ersten Satz von Rechnungen wurden dazu (1×1) -, (2×1) -, (2×2) - und (3×2) -Oberflächen-Elementarzellen verwendet, die jeweils ein Wassermolekül enthalten. Durch die Vorgabe der Translationssymmetrie wird erzwungen, dass bei einer vorgegebenen Bedeckung alle Wassermoleküle äquivalent sind. Unter dieser Nebenbedingung wurde für alle Bedeckungen gefunden, dass Wasser molekular adsorbiert, wobei sich jeweils sehr ähnliche Orientierungen der Wassermoleküle auf der Oberfläche ergaben (Abbildung 1). Eine dissoziative Adsorption, die man aufgrund der experimentell beobachteten hohen Desorptionstemperatur hätte erwarten können, ist unter diesen Bedingungen nicht stabil. Bei einer Bedeckung von $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{6}$ einer Monolage existiert praktisch keine Wechselwirkung zwischen den H_2O -Molekülen, und die Bindungsenergie beträgt 0.94 eV pro Molekül. Für die halbe und die volle Monolage Bedeckung steigt die Bindungsenergie auf 0.97 bzw. 1.03 eV. Obwohl eine molekulare Adsorption vorliegt, sind die Bindungsenergien hoch und in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Diese unerwartet starke Bindung ist das Resultat einer „Schlüssel-Schloss“-Wechselwirkung der Wassermoleküle mit der ZnO -Oberfläche. Die Wassermoleküle werden durch drei unterschiedliche attraktive Wechselwirkungen mit dem Substrat und benachbarten Adsorbatmolekülen stabilisiert: 1) Die O-Atome der Wassermoleküle besetzen den O-Gitterplatz der ersten fehlenden ZnO -Lage oberhalb der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, sodass die Oberflächen-Zn-Ionen wieder ihre vierfache tetraedrische Koordination wie in der Volumenphase zurückerhalten. Dadurch ergibt sich eine starke Zn-O- und somit $\text{ZnO-H}_2\text{O}$ -Bindung. 2) Eines der H-Atome bildet eine Wasserstoffbrücke über den „Graben“ der ZnO -Oberflächenstruktur hinweg mit einem benachbarten O-Atom des Substrats. 3) Im Fall der vollen Monolage bilden die zweiten H-Atome Wasserstoffbrücken zu benachbarten Adsorbatmolekülen. Aus diesem Grund ist der Wasserfilm bei einer vollen Monolage signifikant stabiler als bei einer halben Monolage, in Übereinstimmung mit den XPS- und STM-Daten.

Die „Schlüssel-Schloss“-Konfiguration der vollen Monolage von Wassermolekülen ist zwar eine stabile Struktur und stellt ein Energieminimum dar, sie weist aber nicht die (2×1) -Symmetrie auf, die im Experiment beobachtet wurde. Deshalb wurde in einem zweiten Satz von Rechnungen die Möglichkeit getestet, dass unterschiedlich orientierte Wassermoleküle die Ursache für die (2×1) -Struktur sind. Dazu wurden zwei Wassermoleküle zufällig in einer (2×1) -Oberflächen-Elementarzelle verschoben und die Struktur erneut relaxiert. In allen Fällen wanderten die Wassermoleküle zurück in ihre Ausgangsposition, und es bildete sich wieder die ursprüngliche (1×1) -Struktur. Für keine der Modifikationen wurde eine niedrigere Energie pro Wassermolekül als für die (1×1) -Konfiguration gefunden.

Dieses Bild änderte sich, als wir explizit die Dynamik der Wassermoleküle mithilfe von Ab-initio-Molekulardynamiksimulationen nach Car-Parrinello (CPMD)^[10] in Betracht zogen. Ein solcher Zugang ermöglicht dem System, sich relativ unvoreingenommen in Richtung einer stabileren Struktur zu entwickeln, falls eine solche existiert. Die Simulationen wurden für Slabs mit (3×2) - und (4×2) -Oberflä-

chen-Elementarzellen und sechs bzw. acht adsorbierten Wassermolekülen durchgeführt. Als Startkonfiguration wurde die vollständig relaxierte Struktur der Wasser-Monolage mit (1×1) -Symmetrie gewählt. Bei der gewählten Simulationstemperatur von 300 K beobachteten wir die spontane Dissoziation eines Teils der Wassermoleküle. Nach dieser ersten Dissoziation waren die Strukturen sehr stabil, und es traten keine weiteren Protonenübertragungen mehr auf. Da die Dissoziation einzelner Wassermoleküle sehr schnell nach Beginn der CPMD-Simulationen erfolgte, muss die Aktivierungsenergie für diesen Prozess sehr niedrig sein. Dies erklärt, warum die (2×1) -Phase im Experiment bereits bei sehr niedrigen Temperaturen unterhalb von 200 K beobachtet wird.

In nachfolgenden Strukturoptimierungen wurde als stabilste Konfiguration eine Struktur gefunden, in der jedes zweite Wassermolekül dissoziiert ist, wodurch sich eine (2×1) -Überstruktur ergibt (Abbildung 1). In dieser Struktur nehmen interessanterweise die nichtdissoziierten Wassermoleküle die gleiche „Schlüssel-Schloss“-Position ein, die für die molekulare (1×1) -Struktur ermittelt wurde. Die Moleküle neigen sich etwas weiter zur Oberfläche hin und stärken dadurch die Wasserstoffbrücke zu ihrem Nachbarmolekül. In jedem zweiten Wassermolekül wird eine OH-Bindung gespalten und das H-Atom auf ein O-Atom des Substrats übertragen. Dadurch entstehen zwei Hydroxygruppen: die an ein Zn-Ion gebundene OH-Gruppe des dissoziierten Wassermoleküls und das hydroxylierte O-Atom des Substrats. Die Bindungsenergie für diese halbdissoziierte (2×1) -Struktur ist mit 1.13 eV pro H_2O -Molekül geringfügig, aber signifikant höher als der für die molekulare (1×1) -Struktur berechnete Wert von 1.03 eV. Dies ist eine der höchsten Bindungsenergien für Wasser auf strukturell wohldefinierten Festkörperoberflächen.^[1] Eine interessante Beobachtung ist, dass die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen selbst den Dissoziationprozess „katalysiert“. Wie weiter oben beschrieben, findet für isolierte Wassermoleküle auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche keine Dissoziation statt. Setzt man jedoch ein zweites Wassermolekül auf einen benachbarten Gitterplatz, dann zeigen DFT-Rechnungen, dass dieses zweite Molekül bereits ausreicht, um die Dissoziation auszulösen. Zwischen den beiden Wassermolekülen bildet sich eine Wasserstoffbrücke, die die bereits aktivierte OH-Bindung des Acceptor-moleküls, die über den ZnO -Graben gerichtet ist, weiter schwächt. Die OH-Bindung wird instabil, und das Proton wird nach Überwindung einer nur sehr niedrigen Aktivierungsbarriere auf ein O-Atom des Substrats übertragen.

Um zu überprüfen, ob die partiell dissoziierte Wasserstruktur auch im Einklang mit den Ergebnissen der STM-Experimente ist, haben wir mithilfe der Tersoff-Hamann-Näherung^[28] die STM-Abbildungen für die partiell-dissoziierte (2×1) - und für die molekulare (1×1) -Struktur berechnet. Das experimentelle STM-Bild in Abbildung 3 wurde mit einer positiven Probenspannung aufgenommen, d. h. unter Bedingungen, bei denen Elektronen in das Leitungsband (LUMO) der Oberfläche tunneln. Unter diesen Aufnahmebedingungen ist die saubere $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche durch schwache Streifen charakterisiert, die auf die ZnO -Dimere zurückgehen (Abbildung 1). Die hellen Stellen in der (2×1) -

Überstruktur der H_2O -Inseln sind kommensurabel mit diesen Streifen. Die berechneten STM-Bilder in Abbildung 3 für die beiden Adsorbatstrukturen weisen sehr deutliche Unterschiede auf. Das Muster für die partiell dissoziierte Überstruktur stimmt mit der experimentellen STM-Abbildung überein, was für die molekulare Adsorptionsstruktur klar nicht der Fall ist. Die hellen Strukturen im Bild der partiell dissoziierten Wasserstruktur werden durch die OH-Gruppen der dissoziierten Wassermoleküle verursacht, wobei der beobachtete Kontrast überwiegend geometrischer Natur ist.

Die Summe all dieser konsistenten Indizien lässt die überzeugende Schlussfolgerung zu, dass Wasser auf der perfekten, defektfreien $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche eine wohldefinierte (2×1) -Überstruktur bildet, in der jedes zweite Wassermolekül dissoziiert ist. Diese Überstruktur ist gekennzeichnet durch ihre weitreichende Ordnung und ihre strukturelle Einfachheit, aber insbesondere durch ihren ungewöhnlich weiten Stabilitätsbereich, der von 200 K bis zum Siedepunkt von flüssigem Wasser reicht. Übertragen auf allgemeinere Situationen implizieren diese Resultate, dass bei der Wechselwirkung von Wasser mit ionischen Materialien wie Mineralen sowohl im Experiment als auch in der Theorie immer mit der Möglichkeit der „Autodissoziation“ von Wasser gerechnet werden muss, auch wenn keine Defekte vorhanden sind! Dies ist insbesondere wichtig für die heterogene Katalyse, sodass eine Vielzahl von Reaktionen, einschließlich der Methanolsynthese an ZnO oder Cu/ZnO , bei der Wasser als ein Nebenprodukt auftritt, neu bewertet werden müssen.

Experimentelles

Die Messungen wurden in einem Ultrahochvakuum(UHV)-Molekularstrahlensystem durchgeführt, das im Detail in Lit. [21] beschrieben ist. Die gemischtterminierten $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Substrate wurden mit einer Genauigkeit von 0.2° orientiert und anschließend mechanisch poliert. Nach dem Einbau in die UHV-Kammer wurden die Proben zuerst durch Sputterzyklen mit Ar^+ (800 V, $\approx 1 \mu\text{A}$, 4–12 h, $T = 650 \text{ K}$) gereinigt. Nach etwa 20 Präparationszyklen wiesen die XP-Spektren Verunreinigungskonzentrationen von weniger als 0.05 ML für kohlenstoffhaltige Spezies auf, und die Oberflächen zeigten (1×1) -Beugungsmuster in HAS und LEED. Die Adsorption von Wasser erfolgte durch Begasung, entweder durch Einlassen von Wasserdampf über ein Dosierventil in die UHV-Kammer oder mit einer Kapillare, die ungefähr 5 cm vor dem ZnO -Substrat endet.

Die STM-Experimente wurden in einer separaten UHV-Kammer durchgeführt, die mit Instrumenten zur Streuung niederenergetischer He^+ -Ionen, LEED und einem bei Zimmertemperatur betriebenen STM ausgestattet ist. Die Präparation und Reinigung der Substrate erfolgte durch mehrere Zyklen von Ionenzerstäubung (1 keV Ar^+ , 30 min) und Ausheilen (1000 K, 15 min). Die Begasung mit Wasser erfolgte durch Einlassen in die UHV-Kammer.

Die Wasserbedeckung wurde bestimmt, indem das XPS- $\text{O}1\text{s}$ -Signal einer H_2O -Monolage (533.5 eV) mit dem Signal einer (2×1) - CO_2 -Monolage ins Verhältnis gesetzt wurde. Im Fall der CO_2 -Monolage enthält jede (2×1) -Elementarzelle ein einziges CO_2 -Molekül. Das $\text{O}1\text{s}_{\text{OH}}/\text{O}1\text{s}_{\text{CO}_2}$ -Intensitätsverhältnis war konsistent mit der Anwesenheit von jeweils drei OH-Spezies oder einem CO_2 -Molekül pro (2×1) -Elementarzelle. Die Aktivierungsenergie für die Desorption wurde unter Verwendung der Redhead-Formel für eine experimentelle Aufheizgeschwindigkeit von 1 K s^{-1} bestimmt. Bei der

Analyse wurde eine Desorption erster Ordnung mit einem präexponentiellen Faktor von $10^{13} \times 1 \text{ s}^{-1}$ angenommen.

Eingegangen am 18. August 2004

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Oberflächen · Wasserstruktur · Zinkoxid

- [1] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1–308.
- [2] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 762–765.
- [3] L. Giordano, J. Goniakowski, J. Suzanne, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1271–1273.
- [4] P. J. Feibelman, *Science* **2002**, *295*, 99–102.
- [5] D. Menzel, *Science* **2002**, *295*, 58–59; Berichtigung: D. Menzel, *Science* **2002**, *296*, 264.
- [6] S. Meng, L. F. Xu, E. G. Wang, S. W. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 176104; Kommentar hierzu: P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 059601; Erwiderung: S. Meng, L. F. Xu, E. G. Wang, S. W. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 059602.
- [7] H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmen-schikov, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 276102.
- [8] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3580–3582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3458–3460.
- [9] C. Clay, S. Haq, A. Hodgson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 046102.
- [10] D. Marx, J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Hrsg.: J. Grotendorst), NIC, FZ Jülich, S. 301–449, **2000**; siehe: www.theochem.rub.de/go/cprev.html; CPMD Code: J. Hutter et al., siehe: www.cpmid.org.
- [11] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3811–3814.
- [12] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035403; B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 039902(E).
- [13] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil Girol, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 106102.
- [14] B. Meyer, D. Marx, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, L89–L94.
- [15] B. Meyer, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045416.
- [16] O. Dulub, U. Diebold, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 016102.
- [17] G. Kresse, O. Dulub, U. Diebold, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245409.
- [18] G. Zwicker, K. Jacobi, *Surf. Sci.* **1983**, *131*, 179.
- [19] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1697–1701.
- [20] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *Surf. Sci.* **1997**, *377–379*, 634–638.
- [21] T. Becker, S. Hövel, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *Surf. Sci.* **2001**, *486*, L502–L506; Erratum: T. Becker, S. Hövel, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *Surf. Sci.* **2001**, *511*, 463.
- [22] M. A. Henderson, S. A. Chambers, *Surf. Sci.* **2000**, *449*, 135–150.
- [23] M. A. Henderson, S. A. Joyce, J. R. Rustad, *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 66–81.
- [24] B. Meyer, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205426.
- [25] R. Fink, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 129.
- [26] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, R10157–R10160.
- [27] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 235420.
- [28] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.