

F-Zentren versus Dimerleerstellen auf ZnO-Oberflächen: Charakterisierung durch STM- und STS-Rechnungen**

Roman Kováčik, Bernd Meyer* und Dominik Marx

Ideal geordnete Oxidoberflächen sind meist sehr inert, weshalb ihre chemische Reaktivität und ihre katalytischen Eigenschaften üblicherweise dem Vorhandensein von Oberflächendefekten zugeschrieben werden.^[1] Sauerstoff-Leerstellen, auch F-Zentren genannt, gelten als der häufigste und chemisch reaktivste Oberflächendefekt für eine Vielzahl an Oxiden.^[2] So konnte nachgewiesen werden, dass F-Zentren die Dissoziation von Wasser auf TiO₂(110)-Oberflächen vermitteln^[3,4] und dass F-Zentren auf Metalloxidträgern, z. B. auf MgO(001), für die Verankerung deponierter Metall-Nanocluster sowie für die Kontrolle ihres Ladungszustands verantwortlich sind und so zur Aktivierung adsorbierter Moleküle beitragen.^[5,6] Bei einer kombinierten Untersuchung der MgO(001)-Oberfläche mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) und Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance, EPR) wurde allerdings kürzlich beobachtet, dass solche F-Zentren nur nach Elektronenbeschuss in einer signifikanten Konzentration auftreten.^[7] In theoretischen Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von F-Zentren (typischerweise durchgeführt für $T, p = 0$) wird die Existenz dieser Zentren in der Regel einfach vorausgesetzt,^[4-6] doch es fehlen detaillierte Studien zu der Frage, ob F-Zentren tatsächlich auch die thermodynamisch bevorzugten Oberflächendefekte unter den Umgebungsbedingungen relevanter chemischer Prozesse sind.

Experimentell sind F-Zentren mit den meisten oberflächenspektroskopischen Methoden wegen ihrer sehr niedrigen Konzentration nur schwer zu beobachten. Die STM als eine Ortsraummethode ist deshalb zum bevorzugten Hilfsmittel für die Identifizierung und Charakterisierung atomarer Oberflächendefekte geworden. So gelang mit ihr die Abbildung von F-Zentren auf Metalloxiden wie NiO(001),^[8] CeO₂(111)^[9] und MgO(001).^[7,10] Ein weiterer Vorteil der STM ist, dass sie auch bei natürlich gewachsenen Kristallen, Nanopartikeln und in situ unter realistischen Umgebungsbe-

dingungen chemischer Oberflächenprozesse angewendet werden kann.

In der hier vorgestellten Arbeit haben wir systematisch die Thermodynamik verschiedener Oberflächendefekte auf der unpolaren ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche untersucht und die zugehörigen STM-Abbildungen sowie die Spektren der Rastertunnelspektroskopie (scanning tunneling spectroscopy, STS) berechnet. ZnO-Oberflächen sind in den letzten Jahren wegen der großen Bedeutung von ZnO für zahlreiche Anwendungen auf verschiedensten Gebieten, z. B. der Halbleitertechnologie und der heterogenen Katalyse,^[11,12] sehr gut charakterisiert worden. Dabei wurde insbesondere für die unpolare ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche eine Reihe interessanter Phänomene wie Oberflächenmetallierung nach Wasserstoff-Adsorption^[13] und partielle Dissoziation von Wasserlagen auf defektfreien Bereichen der Oberfläche beobachtet.^[14] In der Folge werden wir demonstrieren, dass nicht F-Zentren, sondern fehlende ZnO-Dimere die dominierenden atomaren Defekte auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche sind, und zwar nicht nur in typischen Ultrahochvakuum(UHV)-Experimenten, sondern auch unter katalytisch relevanten Temperatur- und Druckbedingungen. Dieser Befund liefert eine überzeugende Erklärung der vor kurzem experimentell beobachteten Unterschiede in den chemischen Eigenschaften und der katalytischen Aktivität zwischen den polaren und den unpolaren ZnO-Terminierungen.^[28] Den direktesten Beleg dieser Ansicht ermöglichen STM-basierte Experimente: Zu diesem Zweck berechnete STM-Abbildungen und STS-Spektren der verschiedenen Defekttypen weisen sehr charakteristische Unterschiede auf, die als Fingerabdrücke für eine Identifizierung in künftigen Experimenten herangezogen werden können.

ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Seine unpolare ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche besteht aus charakteristischen ZnO-Dimerreihen, die in [12 $\bar{1}$ 0]-Richtung verlaufen und durch Gräben voneinander getrennt sind.^[15] Die einfachsten atomaren Defekte auf dieser Oberfläche sind O-Leerstellen (O-v), Zn-Leerstellen (Zn-v) und fehlende ZnO-Dimere (ZnO-v). Zur Berechnung der Leerstellen-Bildungsenergien E_v dieser Defekte als Funktion der Redox-Eigenschaften einer umgebenden Gasphase^[16] führen wir chemische Potentiale μ_O und μ_{Zn} ein, die die Energien von Reservoiren repräsentieren, mit denen O- bzw. Zn-Atome bei der Erzeugung oder Eliminierung von Defekten ausgetauscht werden.^[17] Unter der Annahme, dass sich die ZnO-Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit der darunter liegenden Volumenphase befindet, müssen die chemischen Potentiale die Gleichung $\mu_O + \mu_{Zn} = E_{vol}^{ZnO}$ erfüllen, wobei E_{vol}^{ZnO} die Energie einer Elementarzelle des ZnO-Kristalls ist. Für μ_O und μ_{Zn} sind obere Grenzen durch die Gesamtenergien

[*] Dipl.-Phys. R. Kováčik, 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.rub.de

[**] U. Diebold, U. Köhler, A. Birkner und C. Wöll danken wir für die stimulierenden Diskussionen über STM/STS-Experimente. Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des SFB 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der Heterogenen Katalyse“ gefördert. R.K. dankt dem FCI für finanzielle Unterstützung durch ein Kekulé-Stipendium. Rechenzeit wurde vom HLRS (Stuttgart), BOVILAB@RUB (Bochum) und Ressourcenverbund-NRW zur Verfügung gestellt. STM = Rastertunnelmikroskopie, STS = Rastertunnelspektroskopie.

ihrer stabilsten Elementphasen gegeben, d.h. durch die Energie von molekularem Sauerstoff $\frac{1}{2}E_{\text{mol}}^{\text{O}_2}$ und von metallischem Zink $E_{\text{vol}}^{\text{Zn}}$. Würden die chemischen Potentiale diese oberen Grenzwerte überschreiten, könnte die Oberflächenenergie einfach durch die Abscheidung der Elementphasen abgesenkt werden.^[17] Durch die Kombination dieser Bedingungen kann man μ_{Zn} eliminieren und zugleich eine untere Grenze für μ_{O} einführen. Nimmt man den oberen Grenzwert für μ_{O} als neuen Energienullpunkt und definiert $\Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}} - \frac{1}{2}E_{\text{mol}}^{\text{O}_2}$, so ist der erlaubte Bereich für $\Delta\mu_{\text{O}}$ gegeben durch $-E_{\text{form}}^{\text{ZnO}} \leq \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0$, wobei $E_{\text{form}}^{\text{ZnO}} = E_{\text{vol}}^{\text{Zn}} + \frac{1}{2}E_{\text{mol}}^{\text{O}_2} - E_{\text{vol}}^{\text{ZnO}}$ die Bildungsenergie für kristallines ZnO aus metallischem Zink und molekularem Sauerstoff ist, für die wir den experimentellen Wert von 3.6 eV verwendet haben.^[18] Damit sind die Leerstellen-Bildungsenergien E_{v} durch die Gleichungen (1) gegeben.^[16]

$$\begin{aligned} E_{\text{v}}^{\text{O}} &= E_{\text{slab}}^{\text{O-v}} + \mu_{\text{O}} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} = E_{\text{slab}}^{\text{O-v}} + \frac{1}{2}E_{\text{mol}}^{\text{O}_2} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} + \Delta\mu_{\text{O}} \\ E_{\text{v}}^{\text{Zn}} &= E_{\text{slab}}^{\text{Zn-v}} + \mu_{\text{Zn}} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} = E_{\text{slab}}^{\text{Zn-v}} + E_{\text{vol}}^{\text{ZnO}} - \frac{1}{2}E_{\text{mol}}^{\text{O}_2} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} - \Delta\mu_{\text{O}} \\ E_{\text{v}}^{\text{ZnO}} &= E_{\text{slab}}^{\text{ZnO-v}} + \mu_{\text{O}} + \mu_{\text{Zn}} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} = E_{\text{slab}}^{\text{ZnO-v}} + E_{\text{vol}}^{\text{ZnO}} - E_{\text{slab}}^{\text{ideal}} \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei sind die einzelnen E_{slab} -Varianten die Gesamtenergien der ZnO-Slabs mit und ohne Defekt. Alle benötigten Gesamtenergien wurden durch Dichtefunktionalrechnungen mithilfe des CPMD-Programmpakets bestimmt.^[19] Hierbei wurde das gradientenkorierte PBE-Funktional zusammen mit Vanderbilt-Ultrasoft-Pseudopotentialen und einer Abschneideenergie von 25 Ry für die ebenen Wellen verwendet. Die k -Raumintegration war auf den Γ -Punkt beschränkt. Die Oberflächen wurden durch periodische Slabs (d.h. durch Stapel aus mehreren unendlich ausgedehnten Atomlagen, die durch eine Vakuumregion getrennt sind) dargestellt, deren obere Hälfte vollständig relaxiert wurde. Charakteristische Relaxationen von Nachbaratomen der Defekte, die einen signifikanten Einfluss auf die Topographie der STM-Abbildungen haben, sind weiter unten beschrieben.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind die Defektbildungsenergien für eine Slab-Dicke von acht Atomlagen und eine laterale Ausdehnung von (4×2) -Oberflächen-Elementarzellen konvergiert. In Abbildung 1a sind die konvergierten Defektbildungsenergien als Funktion des chemischen Potentials $\Delta\mu_{\text{O}}$ aufgetragen. Ein Phasendiagramm der (T, p) -Bereiche, in

Tabelle 1: Bildungsenergien [in eV] von O-, Zn- und ZnO-Dimerleerstellen auf der unpolaren ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.^[a]

Elementarzelle	N_{L}	N_{at}	$E_{\text{v}}^{\text{O}} - \Delta\mu_{\text{O}}$	$E_{\text{v}}^{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}}$	$E_{\text{v}}^{\text{ZnO}}$
(3×2)	4	48	2.87	0.62	1.49
	6	72	2.90	0.40	1.06
	8	96	2.91	0.45	0.97
	10	120	2.91	0.41	0.95
(4×2)	6	96	3.05	0.50	1.07
	8	128	3.05	0.53	0.97
	10	160	3.05	0.47	0.95
(5×3)	8	240	3.17	0.51	1.03

[a] Als Funktion der Ausdehnung der Oberflächen-Elementarzelle ($n \times m$) und der Slab-Dicke N_{L} . Dies ergibt N_{at} Atome in der entsprechenden Supersatzrechnung.

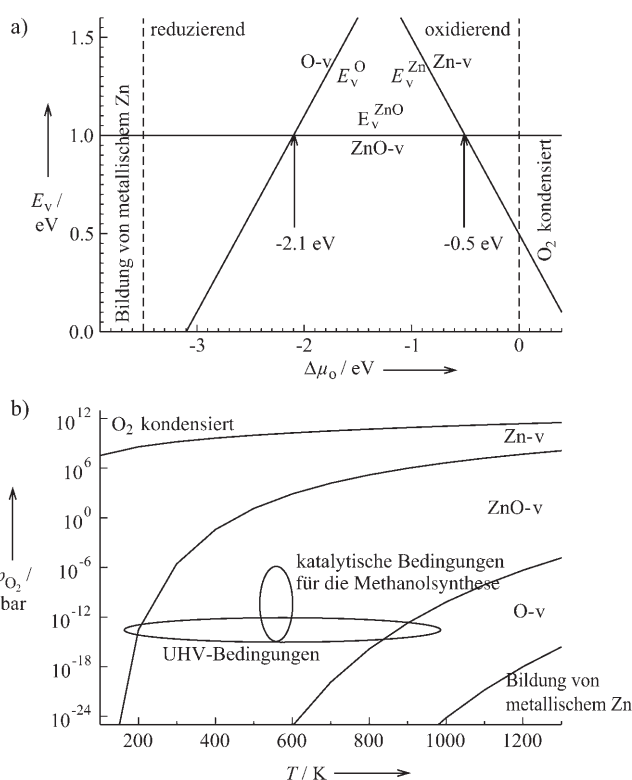


Abbildung 1. a) Bildungsenergie verschiedener atomarer Defekte auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche als Funktion des chemischen Potentials $\Delta\mu_{\text{O}}$ von Sauerstoff einer umgebenden Gasphase. b) Phasendiagramm der dominierenden atomaren Defekte nach Konversion des chemischen Potentials in Temperatur- und Druckbedingungen mithilfe von thermochemischen Daten.

denen jeweils eine der drei Leerstellen als der stabilste atomare Defekt in Erscheinung tritt, wurde durch eine Konversion von μ_{O} in Temperatur- und Druckbedingungen analog der Vorgehensweise in Lit. [20] erhalten. Abbildung 1b zeigt, dass für nahezu alle experimentell relevanten (T, p) -Bedingungen ZnO-Dimerleerstellen die niedrigste Bildungsenergie haben und deshalb der am häufigsten auftretende atomare Oberflächendefekttyp sein werden. Nur in einer stark oxidierenden Umgebung haben isolierte Zn-Leerstellen eine niedrigere Energie, und sehr stark reduzierende Bedingungen müssen vorliegen, damit isolierte O-Leerstellen zum energetisch günstigsten atomaren Defekttyp werden (Abbildung 1a). Der Grund für diese starke Bevorzugung der ZnO-Dimerleerstellen ist, dass ihre Bildungsenergie nur 1.0 eV beträgt, wogegen für die Erzeugung eines Paares getrennter Zn- und O-Leerstellen eine Energie von 3.6 eV benötigt wird. Sowohl unter normalen UHV- als auch unter typischen industriellen Katalysebedingungen (wie in Abbildung 1b skizziert) sind deshalb so gut wie keine O-Leerstellen vorhanden. Falls erzeugt, werden sie leicht durch Desorption eines Zn-Atoms in eine ZnO-Dimerleerstelle überführt oder durch ein O-Atom aus der Volumenphase oder durch Spuren von Sauerstoff in der Gasphase eliminiert.

Die Tatsache, dass unter nahezu allen experimentell relevanten Bedingungen kaum F-Zentren vorhanden sind, lässt

erwarten, dass die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche ein erheblich anderes Verhalten zeigt als das üblicherweise für Metalloxydoberflächen diskutierte. Unsere Implementierung der Bardeenschen Tunnelformel^[21] in das CPMD-Programmpaket^[19] ermöglicht es, die STM-Abbildungen und STS-Spektren für die verschiedenen atomaren Defekte zu berechnen. So sollen Leitlinien bereitgestellt werden, anhand derer sich bestätigen lässt, dass in der Tat ZnO-Dimerleerstellen und nicht F-Zentren der vorherrschende Defekttyp auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche sind. Bei der Bardeen-Methode wird die lokale elektronische Struktur sowohl der Oberfläche als auch der Tunnelspitze explizit berücksichtigt. Dies ermöglicht es, den Einfluss von Modifikationen der Tunnelspitze auf die STM-Daten (z.B. durch Adatome auf der Tunnelspitze verursachte Kontrastinversion) systematisch zu untersuchen. Für die Berechnung der STM-Abbildungen und STS-Spektren wurden große (5×3) -Oberflächen-Elementarzellen und sieben Modelle einer Wolfram-Tunnelspitze mit unterschiedlicher Form und kristallographischer Orientierung verwendet.^[22] Zur Modellierung der Tunnelspitzen wurden kleine pyramidenförmige Cluster auf (100)-, (110)- oder (111)-orientierte W-Slabs aufgebracht. Diese wurden teilweise noch durch H- und O-Fremdatome modifiziert, entweder als zusätzliches Adatom auf der Tunnelspitze oder im Sinn einer Substitution des W-Atoms an der Spitze (Abbildung 2).

In Abbildung 2 sind auf Anhieb sehr charakteristische Unterschiede in den STM-Abbildungen und STS-Spektren zwischen den verschiedenen Defekten erkennbar. Das ZnO-Valenzband besteht im Wesentlichen aus O-2p-Zuständen, im Gegensatz zum Leitungsband, bei dem die Zn-4s-Orbitale dominieren.^[15] Auf der idealen $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche werden deshalb bei negativen Tunnelspannungen nur die O-Atome abgebildet („filled-state images“), bei positiven Spannungen nur die Zn-Atome („empty-state images“). F-Zentren dagegen erscheinen wegen des zweifach besetzten lokalisierten Defektzustands als ausgeprägte Maxima bei niedrigen Tunnelspannungen. Mit diesen Maxima geht ein starker Anstieg des Tunnelstroms im STS-Spektrum einher – eine Signatur, die unabhängig von der Struktur und Zusam-

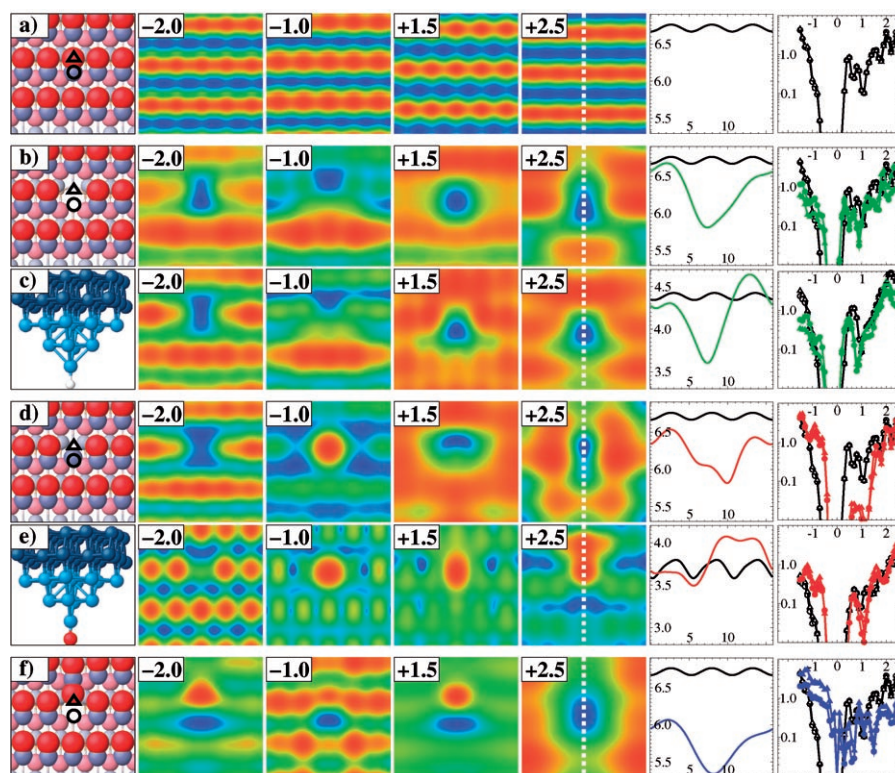


Abbildung 2. STM-Abbildungen der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche $[(5 \times 3)$ -Oberflächen-Elementarzellen, entsprechend $16 \times 16 \text{ \AA}^2$] für verschiedene Tunnelspannungen (in V, siehe Einträge in den Spalten 2–5) und einen konstanten Tunnelstrom von 10 nA: a) ideale Oberflächenterminierung; b,c) ZnO-Dimerleerstelle; d,e) O-Leerstelle; f) Zn-Leerstelle. Der Abstand zwischen Tunnelspitze und Oberfläche ist farbkodiert (der Abstand vergrößert sich von Blau über Grün nach Rot). In (a,b,d,f) wurden die STM-Abbildungen mit einer (110)-orientierten, reinen W-Spitze berechnet, und in der ersten Spalte sind Draufsichten der zugehörigen relaxierten atomaren Oberflächenstrukturen gezeigt. In (c) und (e) wurden Tunnelspitzen mit einem adsorbierten H- bzw. O-Atom verwendet, die in der ersten Spalte statt der zugrunde liegenden Oberflächenstruktur abgebildet sind. Zn-, O-, H- und W-Atome sind grau, rot, weiß bzw. blau dargestellt. Die Positionen der Linienprofile (siehe Spalte 6, Abstand zwischen Spitze und Oberfläche sowie laterale Position in \AA) sind durch gestrichelte weiße Linien markiert. Die letzte Spalte zeigt STS- $I(V)$ -Kurven (Strom in nA, Spannung in V), die für einen Abstand der Tunnelspitze von 7 \AA (a,b,d,f) und 5 \AA (c,e) oberhalb der Position des Zn- bzw. O-Atoms des zentralen ZnO-Dimers (\circ bzw. Δ in der ersten Spalte) berechnet wurden. In den letzten beiden Spalten sind die entsprechenden Ergebnisse für die ideale, defektfreie Oberfläche als Referenz hinzugefügt (schwarze Linien).

mensetzung der Tunnelspitze in Erscheinung tritt. Interessanterweise konnte vor kurzem nachgewiesen werden, dass solche ausgeprägten Maxima auch charakteristisch für F-Zentren auf der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche sind.^[7,10] Erhöht man jedoch die Tunnelspannung, dann tragen mehr und mehr Elektronenzustände zum STM-Bild bei, und die charakteristischen Merkmale des Defektzustands werden zunehmend überdeckt. Das STM-Bild der O-Leerstelle reagiert nun sehr empfindlich auf die Struktur der Tunnelspitze, besonders bei Anlegen positiver Tunnelspannungen. Für das Beispiel einer Tunnelspitze mit einem O-Fremdatom ist in Abbildung 2e gezeigt, dass im Vergleich zur sauberen W-Spitze sogar eine Kontrastinversion eintreten kann.

Dagegen werden die thermodynamisch bevorzugten ZnO-Dimerleerstellen immer als ausgeprägte Löcher abgebildet, unabhängig von den gewählten Tunnelbedingungen

und spezifischen Details der Tunnelspitze. Dieses Erscheinungsbild wird verstärkt durch eine starke Relaxation der benachbarten Zn-Ionen weg von der ZnO-Dimerleerstelle. Gleichzeitig ist der Tunnelstrom im STS-Spektrum über dem Defekt um mindestens einen Faktor zwei reduziert. Die STM-Abbildungen der Zn-Leerstelle werden dominiert durch die starke Relaxation des Oberflächen-O-Atoms neben dem Defekt. Das O-Atom ist um 0.15 Å aus der Oberfläche heraus und um 1.04 Å in die [0001]-Richtung verschoben. Dadurch öffnet sich eine große Lücke, die für beide Polaritäten der Tunnelspannung und unabhängig von der Struktur der Tunnelspitze sichtbar ist. Gleichzeitig wird bei bestimmten Tunnelspannungen das STM-Bild durch ein ausgeprägtes Maximum, verursacht durch das relaxierte O-Atom, dominiert.

Insgesamt ergibt diese Analyse klare Unterschiede in den STM-Signaturen der verschiedenen Defekttypen. Die Variation der Tunnelbedingungen, insbesondere der Tunnelspannung, resultiert in definierten Änderungen der STM-Daten, was eine eindeutige experimentelle Unterscheidung der verschiedenen Defekte ermöglicht. In den bisherigen STM-Experimenten für die ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche wurden übereinstimmend nur sehr niedrige Konzentrationen an atomaren Defekten beobachtet.^[23–25] Diese wenigen Defekte erschienen immer nur als strukturlöse Löcher, über das Auftreten von ausgeprägten Peaks gibt es keine Berichte. Auch wenn der Umfang der bisher vorliegenden experimentellen Daten begrenzt ist (z.B. fehlen noch Untersuchungen über die Abhängigkeit der STM-Abbildungen von der Tunnelspannung), legen die vorhandenen Daten in Verbindung mit unseren thermodynamischen Rechnungen doch nahe, dass die beobachteten Löcher ZnO-Dimerleerstellen zuzuordnen sind, während fast keine F-Zentren auftreten sollten.

Zusammenfassend werden fehlende ZnO-Dimere, d.h. die Kombination eines F-Zentrums mit einer Zn-Leerstelle, als die thermodynamisch bevorzugten atomaren Defekte auf der unpolaren ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche vorhergesagt. Den berechneten STM- und STS-Daten zufolge ist es möglich, diese eindeutig sowohl von F-Zentren als auch von Zn-Leerstellen zu unterscheiden. Die Beobachtung eines weitgehenden Fehlens von F-Zentren hat Auswirkungen auf das Verständnis von ZnO als industriell wichtigem Katalysator für viele Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Die Fähigkeit von ZnO, die Hydrierung von CO und die Bildung von Methanol zu katalysieren,^[11,12] wurde aktiven Zentren in Form von O-Leerstellen zugeschrieben.^[26,27] Weitergehende Untersuchungen ergaben jedoch, dass diese Reaktion strukturempfindlich ist,^[28] wobei sich die unpolare ZnO-Oberflächen, z.B. ZnO(10 $\bar{1}$ 0), durch eine geringere Aktivität als die polare Terminierung auszeichnen. Im Licht unserer Beobachtungen kann diese Strukturempfindlichkeit nun dadurch erklärt werden, dass die Konzentration der katalytisch aktiven F-Zentren bei den relevanten experimentellen Bedingungen auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche stark reduziert ist. Dies macht deutlich, dass man nicht einfach das Vorhandensein von F-Zentren voraussetzen kann, wenn man die Reaktivität von Oxidoberflächen untersucht, wie dies oft in theoretischen Studien angenommen wird. Stattdessen müssen in jedem Einzelfall die thermodynamische Stabilität der möglichen Fehlstellen bestimmt und der atomare Defektyp identifiziert werden, der bei den Temperatur- und Druckbedingungen der untersuchten chemischen Reaktion vorherrscht.

tifiziert werden, der bei den Temperatur- und Druckbedingungen der untersuchten chemischen Reaktion vorherrscht.

Eingegangen am 27. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 8. März 2007
Online veröffentlicht am 24. Mai 2007

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Oberflächenchemie · Oberflächendefekte · Rastersondenverfahren · Zinkoxid

- [1] a) V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, **1994**; b) C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press, **1996**.
- [2] G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1041.
- [3] I. M. Brookes, C. A. Muryn, G. Thornton, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266103.
- [4] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266104.
- [5] a) S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3453; b) S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5950.
- [6] a) B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403; b) M. Arenz, U. Landman, U. Heiz, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1871.
- [7] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 186101.
- [8] M. R. Castell, P. L. Wincott, N. G. Condon, C. Muggelberg, G. Thornton, S. L. Dadrev, A. P. Sutton, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 7859.
- [9] H. Nörenberg, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4222.
- [10] M. Sterrer, M. Heyde, M. Novicki, N. Nilus, T. Risse, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 46.
- [11] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [12] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, VCH, Weinheim, **2006**.
- [13] Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266104.
- [14] a) B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6641; b) O. Dulub, B. Meyer, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 136101.
- [15] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035403.
- [16] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 9425.
- [17] G.-X. Qian, R. M. Martin, D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 7649.
- [18] B. Meyer, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045416.
- [19] a) J. Hutter et al., siehe: <http://www.cpmc.org>; b) „Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation“: D. Marx, J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Hrsg.: J. Grotendorst), NIC, FZ Jülich, **2000**, siehe: <http://www.theochem.rub.de/go/cprev.html>.
- [20] K. Johnston, M. R. Castell, A. T. Paxton, M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 085415.
- [21] W. A. Hofer, A. S. Foster, A. L. Shluger, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 1287.
- [22] In den STM/STS-Rechnungen wurden die Ultrasoft-Pseudopotentiale durch normerhaltende Potentiale ersetzt und die Abschneideenergie für die ebenen Wellen auf 120 Ry erhöht, um glatt abklingende Wellenfunktionen im Vakuumbereich zu erhalten.
- [23] T. M. Parker, N. G. Cordon, R. Lindsay, F. M. Leibsle, G. Thornton, *Surf. Sci.* **1998**, *415*, L1046.

- [24] a) O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.* **2002**, 519, 201;
b) U. Diebold, L. Vogel-Kopitz, O. Dulub, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 237, 336.
- [25] X.-L. Yin, A. Birkner, K. Hänel, T. Löber, U. Köhler, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1477.
- [26] S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromlely, C. R. A. Catlow, S. C. Rogers, F. King, P. Sherwood, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4437.
- [27] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2790.
- [28] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4736.
-