

# Kooperative Bildung einer langreichweitig geordneten Wasserschicht auf der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche

Francesca Mirabella<sup>+</sup>, Eman Zaki<sup>+</sup>, Francisco Ivars-Barceló, Xiaoke Li<sup>+</sup>, Joachim Paier,<sup>\*</sup> Joachim Sauer, Shamil Shaikhutdinov<sup>\*</sup> und Hans-Joachim Freund

**Abstract:** Die ersten Elementarschritte in der Adsorption von Wasser auf der Magnetit(111)-Oberfläche und die atomare Struktur der Wasser/Metalloxid-Grenzfläche werden kontrovers diskutiert. Hier werden experimentelle Befunde präsentiert, die durch Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie und temperaturprogrammierte Desorption erhalten wurden. Unterstützende DFT-Rechnungen zeigen, dass Wassermoleküle an Fe<sub>ter</sub>- und O-Atomen dissoziativ unter Bildung zweier Hydroxo-Spezies adsorbieren. Diese wirken als Anker für weitere Wassermoleküle, wobei Dimere entstehen. Diese ordnen sich zu einer definierten (2×2)-Überstruktur an. Die Entstehung dieser geordneten Wasserschicht erfolgt durch eine kooperative Wechselwirkung zwischen den Dimeren und wird durch den Aufbau eines 2D-Netzwerks über H-Brücken angetrieben.

Die Wechselwirkung von Wasser mit Oxidoberflächen spielt in Disziplinen wie der Geologie, Elektrochemie, Korrosionsforschung, Wasserspaltung und Katalyse eine wichtige Rolle.<sup>[1]</sup> Eisenoxide, insbesondere Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), zählen zu den am häufigsten unter Anwendung oberflächenphysikalischer Methoden untersuchten Oxiden.<sup>[2]</sup> Wir belegen mittels Experiment und Theorie, dass die Adsorption von Wasser auf der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche zu einer Kooperativität zwischen dissoziierten und molekularen Wassermolekülen führt, die in der Bildung einer geordneten Wasserschicht resultiert. Die hier diskutierten Ergebnisse beruhen auf strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Die kürzlich für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)-Einkristalloberfläche erzielten experimentellen und theoretischen Ergebnisse belegen die vollständige Aufklärung ihrer atomaren Struktur.<sup>[2b]</sup> Dagegen wird die (111)-Oberfläche noch immer kontrovers diskutiert. Basierend auf Untersuchungen zur atomaren Struktur, die auch durch DFT-Rechnungen gestützt werden, wird die stabilste Terminierung der (111)-Oberfläche durch

ein einzelnes Eisenatom (sog. Fe<sub>ter1</sub>-Terminierung) definiert.<sup>[3]</sup> Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenterminierung aus zwei Metallionen (sog. Fe<sub>oct2</sub>-Fe<sub>ter1</sub>-Terminierung) vermeintlich besser mit den Ergebnissen aus der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) unter Verwendung von CO und H<sub>2</sub>O als Sondenmoleküle in Einklang zu bringen.<sup>[4]</sup> Unsere jüngste Untersuchung zu diesem Thema, die DFT zur Berechnung der CO-Adsorptionsstrukturen und Schwingungswellenzahlen heranzieht, behebt diese Diskrepanz.<sup>[5]</sup> Die gewonnenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse können nur dann erklärt werden, wenn eine Fe<sub>ter1</sub>-Terminierung angenommen wird, wenngleich auch das Auftreten von oktaedrisch koordinierten Fe-Ionen als Minderheitenspezies an Oberflächendefekten nicht auszuschließen ist. Im Unterschied zu Wasser, das auf der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche leicht dissoziiert und dadurch die Bestimmung der Terminierung schwierig gestaltet,<sup>[2a,6]</sup> bleibt CO bei Adsorption unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen intakt und wurde deshalb als Sondenmolekül für die Studien zur Oberflächenterminierung verwendet. In der Tat wird vielfach angenommen, dass ein einzelnes Wassermolekül auf der Fe<sub>ter1</sub>-terminierten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche dissoziiert und damit zwei Hydroxogruppen bildet: Fe-O<sub>w</sub>H und O<sub>s</sub>H (wobei O<sub>w</sub> und O<sub>s</sub> Sauerstoffatome im Wasser bzw. in der Oberfläche kennzeichnen).<sup>[6,7]</sup> Dieses Szenario wurde in Lit. [4b] infrage gestellt, in der die spontane Bildung eines Wasserkomplexes aus einem dissoziierten und einem nicht-dissoziierten Wassermolekül (sog. "halb-dissoziiertes" Wasserdimer) unter der Annahme einer Fe<sub>oct2</sub>-terminierten Oberfläche vorgeschlagen wurde.

Um ein einheitliches Bild zu Struktur und Adsorptionseigenschaften der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche zu erhalten, untersuchen wir hier die bestehenden Modelle zur Wasseradsorption erneut. Wir zeigen unter Verwendung gut charakterisierter dünner Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Filme und unter Einsatz sorgfältiger Vorsichtsmaßnahmen in Bezug auf Filmpräparation und Oberflächenterminierung, dass alle experimentellen Ergebnisse mit dem "klassischen" Dissoziationsmechanismus übereinstimmen, der die Bildung von terminalen Hydroxogruppen (Fe-O<sub>w</sub>D) und Oberflächen-Hydroxogruppen (O<sub>s</sub>D) im Verlauf der initialen Elementarschritte der Wasseradsorption vorsieht. Eine Analyse vorheriger Studien an Einkristallen und dünnen Filmen der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)-Oberfläche lässt darauf schließen, dass die in der Literatur vorherrschende Kontroverse durch experimentelle Schwierigkeiten bei der Präparation von definierten, reinen und uniformen Oberflächen verursacht wird. Besonders Ergebnisse von Studien an Einkristalloberflächen können durch Koexistenz von mehreren Oberflächenstrukturen derselben Probe beeinflusst werden.

[\*] F. Mirabella,<sup>[1]</sup> E. Zaki,<sup>[1]</sup> F. Ivars-Barceló, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de

X. Li,<sup>[1]</sup> J. Paier, J. Sauer  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
10099 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: joachim.paier@chemie.hu-berlin.de

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

Wenngleich dünne, auf Metallsubstraten gewachsene Oxidfilme uniform erscheinen, sind ihre Defektstrukturen schwer zu kontrollieren und charakterisieren. Außerdem sind die Präparationsbedingungen, besonders die Vakuumbedingungen, ausschlaggebend, da die Adsorption von Restgasen aus dem Hintergrund hinzukommen kann. Auch die theoretische Beschreibung von Adsorptionsphänomenen an Eisenoxidoberflächen erfordert besondere Sorgfalt, was die korrekte Beschreibung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften betrifft (siehe Lit. [4c], zit. Lit.).

In hier vorgestellten Arbeit wurden geordnete, dünne, auf der Pt(111)-Oberfläche gewachsene  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme eingesetzt (siehe experimentellen Teil in den Hintergrundinformationen). Um die  $\text{Fe}_{\text{tet}}$ -Terminierung als dominierende Oberflächenstruktur zu gewährleisten, wurden die Filme vor der Adsorption von Wasser durch CO-Adsorption wie in Lit. [5] beschrieben charakterisiert. Wir diskutieren zunächst die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption (TPD). Abbildung 1a zeigt eine Reihe von TPD-Spektren als Funktion des Bedeckungsgrades, der nach Dosierung von  $\text{D}_2\text{O}$  bei 140 K und wiederholtem Aufheizen der Probe bis zu 700 K erhalten wurde. Abgesehen vom Desorptions-Peak bei ca. 160 K, der dem Auftreten von amorphem festem Wasser (AFW oder "Eis") zugeordnet werden kann, treten mehrere deutlich aufgelöste Peaks bei 201, 223 und 255 K auf. Diese erscheinen sequenziell, gemäß der zunehmenden Wasserdosis. Wichtig ist, dass die Peak-Temperaturen unabhängig vom Bedeckungsgrad sind, was auf eine Desorptionskinetik erster Ordnung schließen lässt. Dagegen tritt bei  $> 270$  K ein breites Signal mit dem typischen Verhalten eines Prozesses zweiter Ordnung auf, so wie es für die rekombinative Desorption

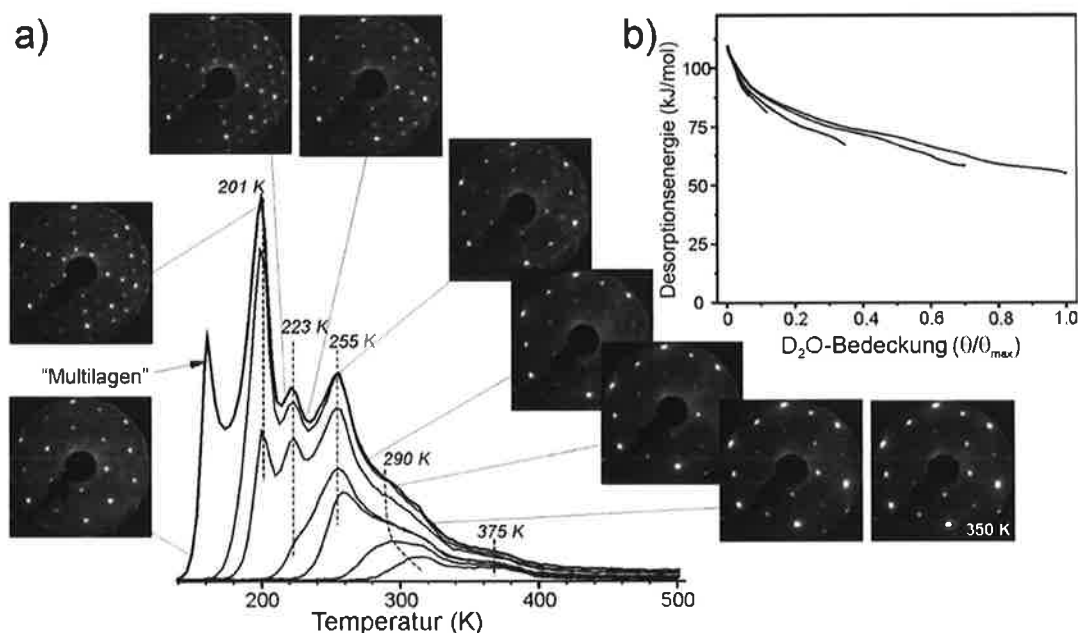
dissoziierter Wassermoleküle erwartet wird.<sup>[6c]</sup> Schließlich wird noch ein kleines Signal um ca. 375 K detektiert, das während des Kühlens der Probe auf 140 K durch Reaktion mit der geringen Menge des sogar unter UHV im Hintergrund verbleibenden Wassers verursacht werden kann. Dieses Signal kann mit Sicherheit der Adsorption von Wasser an Defektstellen zugeordnet werden.

Die Desorptionsspektren können mittels Inversionsanalyse unter Zuhilfenahme der bekannten Polanyi-Wigner-Gleichung in eine Darstellung der Desorptionsenergie ( $E$ ) als Funktion der relativen Bedeckung ( $\theta$ ) transformiert werden.<sup>[8]</sup> Dieses Verfahren führt bei Desorptionsprozessen erster Ordnung zu Gleichung (1), mit der Heizrate  $\beta$  und dem prä-exponentiellen Faktor  $\nu$ .

$$E(\theta) = -RT \ln \left( -\frac{d\theta/dT}{\beta\nu\theta} \right) \quad (1)$$

Abbildung 1b zeigt die Ergebnisse für  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Letzteres ist eine weit verbreitete Annahme, die durch die geringfügige Zunahme der Energien um nur ca.  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  durch Einsetzen von einem um zwei Größenordnungen höheren  $\nu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$  bestätigt wird. Wenngleich die so erhaltene Desorptionsenergie geringfügig vom prä-exponentiellen Faktor abhängt, zeigt sich eine deutliche Abnahme mit wachsendem Bedeckungsgrad. Besonders ausgeprägt ist dieser Trend für niedrige Bedeckungsgrade ( $\theta/\theta_{\text{max}} < 0.15$ ), in guter Übereinstimmung mit mikrokalorimetrisch gewonnenen Daten.<sup>[4b]</sup>

TPD-Spektren der reinen Pt(111)-Oberfläche, welche die bekannte charakteristische Desorptionssignatur bei Bildung



**Abbildung 1.** a) TPD-Spektren (Adsorptionstemperatur 140 K) als Funktion einer zunehmenden Dosis von  $\text{D}_2\text{O}$ . Der Klarheit wegen wurden die Spektren bei 500 K abgeschnitten. Bei der höchsten Dosis setzt die Bildung von „Multilagenfilmen“ (AFW) ein. Die Heizrate beträgt  $3 \text{ K s}^{-1}$ . Es werden Schnappschüsse eines LEED-Videos ( $E = 64 \text{ eV}$ ) gezeigt, die während des Erhitzens der mit AFW-bedeckten Probe (bei 140 K) gleichzeitig mit dem TPD-Spektrum aufgenommen wurden. b) Desorptionsenergie als Funktion des relativen Wasser-Bedeckungsgrades, normiert auf den Gesamtbedeckungsgrad ( $\theta_{\text{max}}$ ). Sie wurde bei Bedeckungsgraden gemessen, bevor AFW gebildet werden konnte. Die Desorptionsenergien wurden durch Inversion der Polanyi-Wigner-Gleichung für jedes in (a) gezeigte Spektrum erhalten (siehe Text).

eines geordneten Eisfilms aufwies, dienten der Bestimmung des Bedeckungsgrades von Wasser.<sup>[9]</sup> Wir vermeiden sämtliche Geräteeffekte durch Messung mit denselben Geräteeinstellungen und am selben Pt-Kristall, der auch für die Präparation der Eisenoxidfilme herangezogen wurde. Die Messergebnisse zeigen, dass – bevor ein AFW-Film gebildet werden konnte – die Gesamtmenge des auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche adsorbierten Wassers ( $2.3 \pm 0.2$ ) ML entspricht. (1 ML ist definiert als  $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , was einem Wassermolekül pro  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Elementarzelle entspricht.) Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem des Modells eines halb-dissoziierten Wasserdimers überein (d. h. zwei Wassermoleküle pro Elementarzelle), das bei höheren Bedeckungsgraden gebildet wird und von Joseph et al. in die Literatur eingeführt wurde.<sup>[6a]</sup> Indessen weisen die in Lit. [6a] gezeigten TPD-Spektren (siehe auch Lit. [6c, 7b]) im Wesentlichen keine Desorptions-Peaks im Bereich zwischen 200 und 300 K auf. Dieser Befund lässt sich durch einen bestimmten Grad an Heterogenität in der Oberfläche und eine Reorganisation oder Umordnung des Adsorbats während des TPD-Laufs erklären. Dies kann sich in Form von Verbreiterungs- und Verschmierungseffekten auf das TPD-Spektrum auswirken. Dagegen zeigen unsere Spektren eindeutig aufgelöste Peaks, woraus klar folgt, dass Desorption erster Ordnung von mit diskreten Bindungsenergien molekular gebundenen Wasserspezies vorliegt. Dieser Fall tritt ein, wenn unterschiedliche Adsorptionsplätze (d. h. unterschiedlicher lokaler atomarer Struktur und Bindungsstärke) auf der Oberfläche koexistieren, von wo aus Wassermoleküle unabhängig voneinander desorbieren können. Dieser Erklärungsansatz wurde im Wesentlichen in Lits. [7c] und [10] vorgebracht, die über TPD-Peaks von Wasser an der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Randfläche eines Hämatit- $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Naturkristalls berichten. Es soll erwähnt sein, dass bei der Präparation von Einkristallobereflächen unweigerlich mehrere unterschiedliche Oberflächenphasen gebildet werden. Dies trifft jedoch nicht auf unsere Filme zu, da ihre Terminierung durch sorgfältige Charakterisierung bestimmt wurde.

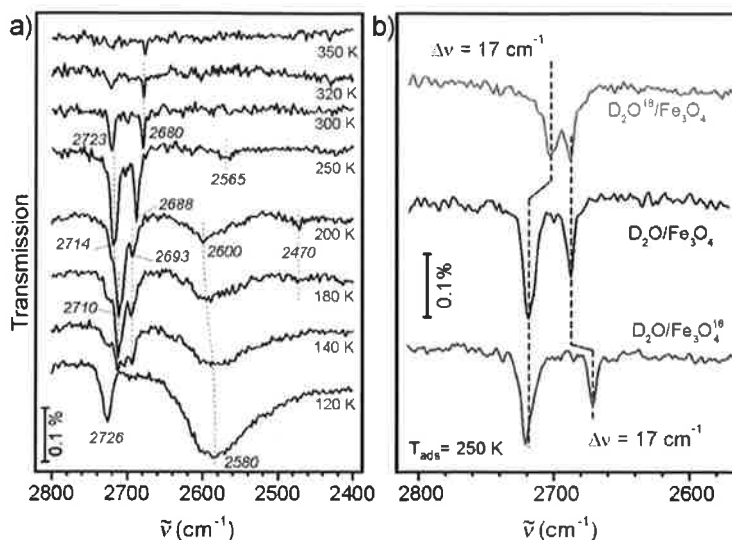
Wenn wir annehmen, dass das TPD-Signal bei Temperaturen  $> 270 \text{ K}$  mit der Desorption dissoziierter Wassermoleküle in Verbindung gebracht werden kann, ist die Beobachtung von drei verschiedenen Peaks im Temperaturbereich 200–255 K nur schwer mit dem einfachen Dimermodell mit nur einem nicht-dissoziierten Wassermolekül pro Elementarzelle zu erklären. Aus diesem Grund lässt unser experimenteller Befund auf die Bildung von größeren Wasseroligomeren, wie einem Trimer oder Tetramer, schließen. Alternativ dazu ist auch die Bildung von dreidimensionalen Wasser-Clustern denkbar, die auch die Bedingung für eine molekülweise diskrete Wasserdesorption erfüllen würden. Scharfe Desorptionspeaks deuten auf nahezu simultan desorbierende Spezies hin, ein Umstand, der stark auf eine geordnete Oberfläche schließen lässt.

Um zu prüfen, ob Wasser geordnete Strukturen auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche bildet, wurde die Beugung langsamer Elektronen (LEED) herangezogen. Es wurden sorgfältige Vorsichtsmaßnahmen getroffen, um die durch den Elektronenstrahl verursachten Schäden zu minimieren. Abbildung 1a zeigt eine Reihe von Schnappschüssen eines

LEED-Videos, das während des Aufheizens des AFW-Films (gebildet bei 1.5 L  $\text{D}_2\text{O}$  und 140 K) gleichzeitig mit der thermischen Desorption aufgenommen wurde. Reflexe, die eindeutig bei beginnender Desorption des AFW-Films einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - $(2 \times 2)$ -Überstruktur zugeordnet werden können, verschwinden bei Erreichen von ca. 260 K wieder nach und nach. Das Entstehen der  $(2 \times 2)$ -Struktur hängt ausschließlich vom Bedeckungsgrad des Wassers ab und nicht von der Adsorptionstemperatur (140 K versus 250 K). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Bildung von Ordnung auf der Oberfläche einer thermodynamischen Triebkraft unterliegt und nicht kinetisch gehemmt ist. Es soll betont sein, dass die  $(2 \times 2)$ -LEED-Reflexe unmittelbar nach der Elektronenstreuung auftreten, ohne dass ihre Intensität mit der Zeit schwächer wurde, zumindest nicht binnen Minuten. Ferner hat auch rasches Variieren der Position keine Auswirkung auf die Intensität der LEED-Reflexe. Dies bedeutet, dass sämtliche Einflüsse des Elektronenstrahls mit Hinblick auf Bildung der geordneten Wasserstruktur ausgeschlossen werden können.

Es gibt nur wenige literaturbekannte Beispiele für geordnete Wasser/Oxid-Grenzflächen.<sup>[11]</sup> Zu den am gründlichsten untersuchten Systemen zählt die Adsorption von Wasser auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche (siehe Lit. [12], zit. Lit.), die im LEED-Beugungsbild  $c(4 \times 2)$ - und  $p(3 \times 2)$ -Strukturen zeigte.<sup>[13]</sup> Unter Anwendung eines genetischen Algorithmus haben DFT-Rechnungen zwei stabile Strukturen vorausgesagt. Bei niedriger Temperatur ist eine  $c(4 \times 2)$ -Struktur stabil. Die Superzelle dieser Struktur besteht aus zehn Wassermolekülen, was einem nominellen Bedeckungsgrad von 1.25  $\text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{MgO}(001)$ -Elementarzelle entspricht. Bei höheren Temperaturen ist die  $p(3 \times 2)$ -Struktur aus sechs Wassermolekülen pro Zelle stabiler. Dies entspricht einem Bedeckungsgrad von einem Molekül pro primitive Elementarzelle. Beide Strukturen weisen Oberflächenhydroxygruppen auf, die aus der Dissoziation von Wassermolekülen hervorgehen. Allerdings ist die Art und Weise, wie diese Strukturen auf der  $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche gebildet werden, bis jetzt nur unzulänglich verstanden. Im Fall der Adsorption von Wasser auf der  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche<sup>[11a]</sup> setzt Dissoziation nur dann ein, wenn zwei Wassermoleküle unter Bildung eines halb-dissoziierten Dimers benachbarte Adsorptionsplätze besetzen, was in weiterer Folge zu einer  $(2 \times 1)$ -Überstruktur führt.

Um Licht auf die atomare Struktur der geordneten Wasserschicht auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche zu werfen, führten wir IRAS-Messungen durch. Die vollständige Analyse der Ergebnisse soll an anderer Stelle dargelegt werden,<sup>[14]</sup> und wir beschränken uns hier auf die wesentlichen Beobachtungen. Abbildung 2a zeigt eine Reihe von Spektren, die bei Sättigungsdosierung und der angegebenen Proben temperatur erhalten wurden. Eine scharfe OD-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2680 \text{ cm}^{-1}$  erscheint bei 350 K und gewinnt bei zusätzlicher Dosierung von Wasser bei 320 und 300 K beinahe 100% an Intensität. Mit zunehmendem Wasser-Bedeckungsgrad, der durch Dosierung von Wasser bei 250 K erreicht wurde, gewinnt die OD-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2723 \text{ cm}^{-1}$  signifikant an Intensität und wird um  $\delta\tilde{\nu} = 9 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ( $\tilde{\nu} = 2714 \text{ cm}^{-1}$ ). Mit dem Verschwinden der Bande bei  $\tilde{\nu} = 2680 \text{ cm}^{-1}$  geht das Wachsen



**Abbildung 2.** a) IRA-Spektren, aufgenommen an der Sättigungsdosis bei der angegebenen Proben temperatur (siehe Text). b) IRA-Spektren, aufgenommen bei 250 K für  $^{18}\text{O}$ -markiertes Wasser (oben) und den  $^{18}\text{O}$ -markierten Oxidfilm (unten) im Vergleich mit den in (a) gezeigten Ergebnissen für  $\text{D}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  (Mitte).

einer neuen Bande bei  $\tilde{\nu} = 2688 \text{ cm}^{-1}$  einher. Außerdem zeigt sich eine schwache Bande bei  $\tilde{\nu} = 2565 \text{ cm}^{-1}$ , die in einen Wellenzahlbereich fällt, der für wasserstoffverbrückte OD-Banden charakteristisch ist. Bei einer Temperatur von 200 K beginnen zwei OD-Banden bei  $\tilde{\nu} = 2710$  und  $2693 \text{ cm}^{-1}$  das Spektrum in diesem Wellenzahlbereich zu dominieren, während gleichzeitig sehr breite Signale zwischen  $\tilde{\nu} = 2650$  und  $2450 \text{ cm}^{-1}$  auftreten, die auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wasserspezies hinweisen. Diese breiten Signale erreichen bei 120 K unter Bildung eines AFW-Films ein Maximum. Dieser Film zeigt die bekannte OD-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2726 \text{ cm}^{-1}$ , die einer so genannten "dangling" OD-Streckschwingung an der Wasseroberfläche zugewiesen wird, und eine sehr breite Bande, die um  $\tilde{\nu} = 2550 \text{ cm}^{-1}$  zentriert ist und einer wasserstoffverbrückten OD-Spezies in der Volumenphase zugeordnet wird.

Die Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 2720 \text{ cm}^{-1}$  fällt in einen mittels DFT-Rechnungen<sup>[4b,c]</sup> vorhergesagten Bereich, der charakteristisch für Streckschwingungen terminaler  $\text{Fe}-\text{O}_w\text{D}$ -Hydroxogruppen ist. Diese entstehen durch Dissoziation eines einzelnen Wassermoleküls an beiden Terminierungen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche. Die konkreten Wellenzahlen sind  $\tilde{\nu} = 2754 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{Fe}_{\text{oc}12}$ - und  $\tilde{\nu} = 2729 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{Fe}_{\text{tc}11}$ -terminierte Oberfläche. Die berechneten (harmonischen) Wellenzahlen sind korrekt mithilfe der beobachteten Fundamentalschwingungen im Wassermolekül skaliert (siehe Lit. [4b]). Die Wellenzahlen für Oberflächen- $\text{O}_3\text{D}$ -Spezies weichen davon stark ab und werden gemäß den DFT-Rechnungen bei  $\tilde{\nu} \approx 2440$  ( $\text{Fe}_{\text{oc}12}$ -Terminierung) und  $2705 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Fe}_{\text{tc}11}$ -Terminierung) erwartet. Um den Ursprung der beobachteten scharfen Banden zwischen  $\tilde{\nu} = 2720$  und  $2680 \text{ cm}^{-1}$  mithilfe von  $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ -Isotopenaustausch zu identifizieren, wurden Adsorptionsexperimente mit  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  an demselben Oxidfilm durchgeführt. Außerdem wurde nicht-markiertes  $\text{D}_2\text{O}$  auf einem mit  $^{18}\text{O}$  präparierten Film adsorbiert. Um einen direkten

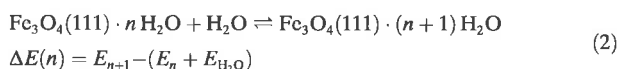
Vergleich zu gewährleisten, sind die entsprechenden Ergebnisse dieser bei 250 K durchgeführten Versuche in Abbildung 2b mit den Ergebnissen für  $\text{D}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  gemeinsam dargestellt. Daraus geht klar hervor, dass nur die OD-Bande bei  $\tilde{\nu} = 2714 \text{ cm}^{-1}$  unter Dosierung von  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  um  $\Delta\tilde{\nu} = 17 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben wird, wohingegen die Bande bei  $\tilde{\nu} = 2688 \text{ cm}^{-1}$  nur bei  $^{18}\text{O}$ -Markierung des Oxidfilms eine etwa gleich große Rotverschiebung erfährt. Somit müssen Hochfrequenzsignale  $\tilde{\nu} > 2710 \text{ cm}^{-1}$  der terminalen  $\text{Fe}-\text{O}_w\text{D}$ -Bande und die Signale mit  $\tilde{\nu} < 2695 \text{ cm}^{-1}$  jenen der  $\text{O}_3\text{D}$ -Oberflächen-Hydroxogruppen zugeordnet werden. Dieser experimentelle Befund stimmt mit dem "klassischen Adsorptionsmodell" überein, d. h., ein einzelnes Wassermolekül dissoziiert an einem Kation-Anion-Paar unter Bildung zweier Hydroxogruppen. Er steht jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen aus Lit. [4b]. Letztere Arbeit diskutierte zwei Banden, konkret  $\tilde{\nu} = 2720$  und  $2695 \text{ cm}^{-1}$ , die vermeintlich von den terminalen OD-Streckschwingungen herrühren, die einem halb-dissoziierten Wasserdimer zugeordnet wurden und keine protonierten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der

Oxidoberfläche involvieren. Um unsere aktuelle Zuordnung zu erhärten, wurden von uns zusätzliche IRAS-Experimente an mehreren identisch präparierten Proben in einem anderen UHV-System durchgeführt. In diesen Experimenten konnte die in Abbildung 2b gezeigte Verschiebung vollständig reproduziert werden. Um den vorhin erwähnten Widerspruch noch eingehender zu prüfen, haben wir die experimentellen Details beider Studien untersucht und eine entscheidende Rolle der Oberflächenpräparation, insbesondere der Vakuumbedingungen, festgestellt. Dies gilt besonders für die Ergebnisse der Wasseradsorption, speziell bei geringen Bedeckungsgraden (nur in Lit. [4b] gezeigt). Wir fanden, dass Tempern unter UHV bei hohen Temperaturen ( $> 750 \text{ K}$ ) essenziell für die Bildung einer uniformen  $\text{Fe}_{\text{tc}11}$ -terminierten Oberfläche ist, wie sie in der LEED-*I*/*V*-Studie<sup>[3c]</sup> gefunden und in unserer jüngsten IRAS/DFT-CO-Adsorptionsstudie<sup>[5]</sup> bestätigt wurde. Unglücklicherweise wurde diese Präparationsbedingung in der vorhergehenden Studie zur Adsorption von Wasser<sup>[4b]</sup> nicht sorgfältig genug eingehalten.

Der Verlauf der in Abbildung 2a gezeigten Spektren ist komplex und lässt auf eine Reorganisation der Wasserspezies mit zunehmendem Bedeckungsgrad schließen. Diese Reorganisation geschieht solange, bis der Bedeckungsgrad einen kritischen Punkt erreicht hat, an dem langreichweitige Ordnung auftritt. Das Auftreten der Ordnung wurde wie oben beschrieben mithilfe von LEED gefunden. Prinzipiell können zwei Szenarien dafür infrage kommen: Im ersten Szenario dissoziieren die auftreffenden Wassermoleküle unter Bildung von Hydroxogruppen, die in einer  $(2 \times 2)$ -Anordnung ein Templat bilden. Die dadurch resultierende  $(2 \times 2)$ -Struktur wird weiteren, durch Wasserstoffbrücken bindenden Wassermolekülen auferlegt. Es scheint jedoch plausibler anzunehmen, dass die Bildung einer  $(2 \times 2)$ -Struktur nur unter Adsorption molekularen Wassers geschieht. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass bei 300 K unter Vorlage

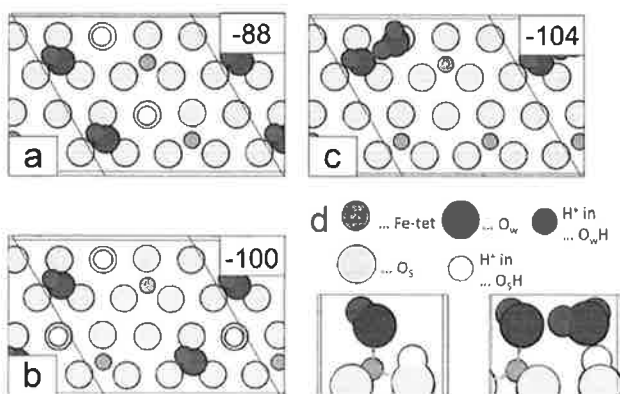
eines relativen Überschusses dissoziierten Wassers keine Umordnung oder Reorganisation der Wasserstruktur mit LEED beobachtet wird. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass der nur bei niedrigen Temperaturen erreichbare, hohe Wasser-Bedeckungsgrad benötigt wird, um die für LEED-Messungen erforderliche Mindestgröße der geordneten Bereiche von 5 bis 10 nm zu erreichen.

Die Bildung der  $(2 \times 2)$ -Struktur wurde auch mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht, die an einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - $(2 \times 2)$ -Superzelle ausgeführt wurden. Gleichung (2) beschreibt die chemische Reaktion der sequenziellen Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche.



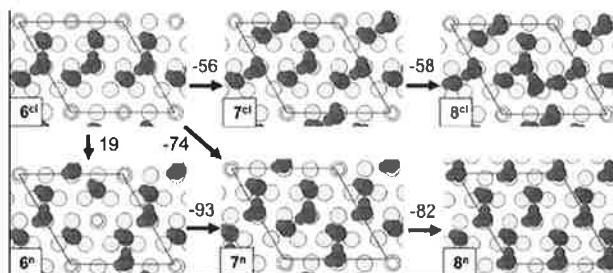
Wie auch zuvor mittels Rechnungen an Schichtmodellen einer  $(1 \times 1)$ -Oberflächenelementarzelle gefunden wurde, adsorbiert das erste Wassermolekül dissoziativ und stark exotherm ( $\Delta E = -123 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). In einer  $(2 \times 2)$ -Zelle ist es möglich, dass das hinzukommende zweite Wassermolekül, d.h. 0.5 ML Bedeckungsgrad, entweder an vorhandenen freien  $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-O}$ -Ionenpaaren dissoziiert oder mit den vorhandenen OH-Gruppen ein Dimer bildet (Abbildung 3). Obwohl durch die berechneten Adsorptionsenergien von  $-100$  gegenüber  $-104 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich wird, dass beide Prozesse gleichermaßen möglich sind, ist der Energiegewinn signifikant kleiner als bei der (dissoziativen) Monomerbildung auf der reinen Oberfläche ( $-123 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Somit legen unsere DFT-Rechnungen nahe, dass bei Bedeckungsgraden von ca. 1 ML (d.h. vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle pro  $(2 \times 2)$ -Superzelle) die Oberfläche nahezu vollständig mit Hydroxogruppen bedeckt ist, wenngleich das Vorhandensein von Dimeren nicht ausgeschlossen werden kann. Zur Modellierung weiterer Strukturen, die höheren Bedeckungsgraden entsprechen, wurde die Zahl an adsorbierten Wassermolekülen sequenziell erhöht, und die Strukturen wurden optimiert. Dies wurde bis zum Erreichen der vollständigen Monolage gemacht. Es ist klar, dass jedes weitere Wassermolekül an



**Abbildung 3.** Draufsichten der berechneten Strukturen für zwei Wassermoleküle in der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - $(2 \times 2)$ -Superzelle. Berechnete Adsorptionsenergien ( $\Delta E$ ) in  $\text{kJ mol}^{-1}$  werden jeweils rechts oben eingeschoben gezeigt. Seitenansichten der Monomer- und Dimerstruktur werden in (d) gezeigt.

vorhandenen OH-Gruppen unter Bildung eines Dimers "ankert" (nicht gezeigt). Die optimierten Strukturen und Reaktionsenergien ( $\Delta E$ ) für sechs, sieben und acht Wassermoleküle pro  $(2 \times 2)$ -Superzelle sind in Abbildung 4 dargestellt. Es ist anzumerken, dass Nullpunktsschwingungsenergie-Korrekturen nur einen konstanten Beitrag zur jeweiligen Reaktionsenergie liefern (siehe Tabelle S1 der Hintergrund-



**Abbildung 4.** Draufsichten einiger berechneter Strukturen für sechs, sieben und acht Wassermoleküle in der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - $(2 \times 2)$  Superzelle. Die obere Reihe ( $6^d$ ,  $7^d$ ,  $8^d$ ) zeigt Cluster-artige Wasseroligomere, die untere die Bildung eines H-Brücken-gebundenen 2D-Netzwerks (siehe Text). Reaktionsenergien für die Adsorption eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls werden in  $\text{kJ mol}^{-1}$  gezeigt.

informationen). Aus diesem Grund beziehen wir hier die Diskussion auf (Differenzen von) DFT-Gesamtenergien. Für sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle pro Zelle ( $= 1.5 \text{ ML}$ ) ist die Cluster-ähnliche Struktur  $6^d$ , die ein Trimer enthält, stabiler als Struktur  $6^n$ , die aus einem H-verbrückten Dimer und einem Monomer aufgebaut wird. Ein weiteres zu  $6^d$  hinzugefügtes Wassermolekül bindet mit einer Reaktionsenergie von  $\Delta E = -56 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Derselbe Prozess für  $6^n$  ergibt eine weitaus exothermere Reaktion mit  $\Delta E = -74 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die soeben beschriebene Reaktion führt zur Bildung von  $7^n$ , einer Struktur, in der einzelne Dimere beginnen, eine 2D-Netzwerkstruktur aufzubauen. Diese Netzwerkbildung wird durch den Energiegewinn angetrieben, der aus dem Maximieren der Zahl an H-Brücken folgt. Dies folgt im Wesentlichen aus den bekannten Bernal-Fowler-Regeln<sup>[15]</sup> und trifft auch auf den Reaktionspfad für den Fall von acht  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen pro Zelle zu. Das bedeutet, dass die Bildung der 2D-Netzwerkstruktur in der Wasserschicht auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche einer thermodynamischen Triebkraft unterliegt. Überdies zeigt die Struktur  $8^n$  keine  $(2 \times 2)$ -Symmetrie mehr, sondern (wieder) eine  $(1 \times 1)$ -Symmetrie bezogen auf die Elementarzelle der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche. Dies deckt sich mit dem LEED-Experiment (Abbildung 1), welches das Auftreten eines scharfen  $(1 \times 1)$ -Musters bei 140 K noch vor Auftreten der  $(2 \times 2)$ -Struktur belegt. Obwohl wir von einem direkten Beweis für die Strukturdetails auf atomarem Niveau absehen müssen, wie er z. B. durch Rastertunnelmikroskopie erbracht werden könnte, lässt sich das vorgeschlagene Szenario gut mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass im Rahmen der ersten Elementarschritte Wasser bei Adsorption auf der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche spontan an  $\text{Fe}_{\text{tet}}\text{-O}$ -Kation-Anionen-Paaren unter Bildung von Hydroxogruppen dissoziiert. Wir beziehen uns hier ausdrücklich auf die Anfangsphase der

Wasseradsorption, d.h., bevor amorphes festes Wasser (Eis) auf der Oberfläche in Form einer Schicht aus Mehrfachlagen gebildet wird. Die bei anfänglicher Wasseradsorption gebildeten Hydroxogruppen wirken als Anker für weitere hinzukommende Wassermoleküle, die im Anschluss langreichweitig geordnete Dimerkomplexe bilden und somit zur Entstehung einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur beitragen. Die Bildung dieser geordneten Wasserschicht unterliegt einer thermodynamischen Triebkraft und erfordert die kooperative Bildung eines 2D-Netzwerks aus Wasserstoffbrücken. Wir haben die wichtige Rolle eines empfindlichen Gleichgewichts für das Entstehen der Grenzfläche zwischen Wasser und der  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche gezeigt. Dieses Gleichgewicht resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen dem Wasser und der Oxidoberfläche einerseits und den intermolekularen Wasser-Wasser-Wechselwirkungen andererseits. Die Summe dieser Wechselwirkungen bestimmt die Stabilität von Wasserspezies auf Oxidoberflächen, wie kürzlich für die  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Oberfläche theoretisch gezeigt wurde.<sup>[16]</sup>

### Danksagung

Wir danken der DFG (SFB 1109), dem FCI für finanzielle Unterstützung sowie dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für die HPC-Ressourcen. JP dankt der Stiftung Industrieforschung der Humboldt-Universität zu Berlin für finanzielle Unterstützung. FM dankt der International Max-Planck Research School "Functional Interfaces in Physics and Chemistry" für ein Stipendium.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- 
- [1] a) M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1–308; b) P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211–385.  
 [2] a) W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, *70*, 1–151; b) G. S. Parkinson, *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 272–365; c) H. Kühlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3986–4034.  
 [3] a) M. Ritter, W. Weiss, *Surf. Sci.* **1999**, *432*, 81–94; b) S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. G. Wang, H. Over, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 11062–11069; c) A. Sala, H. Marchetto, Z. H. Qin, S. Shaikhutdinov, T. Schmidt, H. J. Freund, *Phys. Rev. B*

- 2012**, *86*, 155430; d) A. Kiejna, T. Ossowski, T. Pabisiak, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 125414; e) J. Noh, O. I. Osman, S. G. Aziz, P. Winget, J.-L. Brédas, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5856–5867; f) X. Yu, C.-F. Huo, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 872–879; g) D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, N. H. de Leeuw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21082–21097.  
 [4] a) C. Lemire, R. Meyer, V. E. Henrich, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 103–114; b) P. Dementyev, K.-H. Dostert, F. Ivars-Barceló, C. P. O'Brien, F. Mirabella, S. Schauerermann, X. Li, J. Paier, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13942–13946; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14148–14152; c) X. Li, J. Paier, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1056–1065.  
 [5] X. Li, J. Paier, J. Sauer, F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barceló, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2017**, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1027b04228>.  
 [6] a) Y. Joseph, W. Ranke, W. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3224–3236; b) T. Kendelewicz, P. Liu, C. S. Doyle, G. E. Brown, E. J. Nelson, S. A. Chambers, *Surf. Sci.* **2000**, *453*, 32–46; c) Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 195–202.  
 [7] a) R. S. Cutting, C. A. Muryn, D. J. Vaughan, G. Thornton, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1155–1165; b) U. Leist, W. Ranke, K. Al-Shamery, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2435–2441; c) K. Adib, G. G. Totir, J. P. Fitts, K. T. Rim, T. Mueller, G. W. Flynn, S. A. Joyce, R. M. Osgood, *Surf. Sci.* **2003**, *537*, 191–204.  
 [8] S. L. Tait, Z. Dohnalek, C. T. Campbell, B. D. Kay, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164707.  
 [9] S. Haq, J. Harnett, A. Hodgson, *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 171–182.  
 [10] K. T. Rim, D. Eom, S.-W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. W. Flynn, X.-D. Wen, E. R. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18979–18985.  
 [11] a) B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6641–6645; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6809–6814; b) Y. B. He, A. Tilocca, O. Dulub, A. Selloni, U. Diebold, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 585–589; c) S. Kaya, J. Weissenrieder, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 759–764.  
 [12] R. Włodarczyk, M. Sierka, K. Kwapien, J. Sauer, E. Carrasco, A. Aumer, J. F. Gomes, M. Sterrer, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6764–6774.  
 [13] a) C. Xu, D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 341–346; b) J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, *99*, 1333–1337; c) D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1697–1701.  
 [14] E. Zaki, F. Mirabella, F. Ivars-Barceló, J. Scifert, X. Li, J. Paier, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H. F. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [15] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515–548.  
 [16] C. Riplinger, E. A. Carter, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9311–9323.

Manuscript received: November 20, 2017

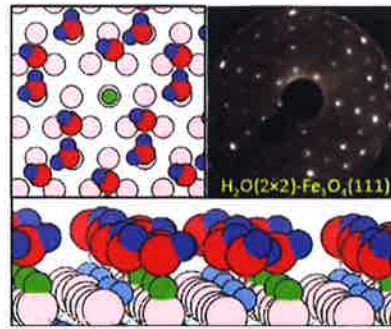
Accepted manuscript online: December 4, 2017

Version of record online: ■■■■■

## Zuschriften

F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barceló,  
X. Li, J. Paier,\* J. Sauer, S. Shaikhutdinov,\*  
H.-J. Freund ————— ■■■■-■■■■

Kooperative Bildung einer langreichweitig  
geordneten Wasserschicht auf der  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche



**Strukturiertes Wasser:** Erste experimentelle und theoretische Resultate zeigen, dass Wasser an  $\text{Fe}_{\text{tet}}$ -Positionen leicht dissoziiert und zwei Hydroxospezies bildet, die als Anker für Wassermoleküle fungieren, die sich in Form geordneter  $(2 \times 2)$ -Strukturen organisieren. Die Ordnung der Wasserschicht wird durch einen kooperativen Effekt erklärt, der durch ein H-Brückennetzwerk induziert wird.