

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

Francesca Mirabella,^{1,#} Eman Zaki,^{1,#} Francisco Ivars-Barceló,¹ Xiaoke Li,^{2,#} Joachim Paier,^{2,*}
Joachim Sauer,² Shamil Shaikhutdinov,^{1*} Hans-Joachim Freund¹

¹*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin,
Deutschland*

²*Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, 10099 Berlin, Deutschland*

Abstract. Die ersten Elementarschritte in der Adsorption von Wasser auf der Magnetit Fe_3O_4 (111)-Oberfläche und die damit verbundene atomare Struktur der Wasser/Metalloxid-Grenzfläche werden nach wie vor kontrovers diskutiert. Wir stellen in der vorliegenden Arbeit experimentelle Ergebnisse vor, die durch Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) und temperaturprogrammierter Desorption (TPD) gewonnen wurden. Diese werden durch mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) erhaltenen Rechenergebnissen gestützt. Die DFT-Ergebnisse zeigen, dass einzelne Wassermoleküle an Fe_{tet} - und O-Atomen dissoziativ adsorbieren und somit zwei Hydroxo-Spezies pro Molekül an der Oberfläche gebildet werden. Diese Hydroxo-Gruppen dienen als Anker für weitere molekular adsorbierende Wassermoleküle—ein Prozess, der mit der Bildung von Dimeren einhergeht. Diese Wasser-Dimere ordnen sich und bilden eine wohldefinierte (2x2)-Überstruktur. Die Entstehung dieser geordneten Wasserschicht erfolgt durch eine kooperative Wechselwirkung zwischen den Dimeren und wird durch den Aufbau eines 2D-Netzwerks vermittelt durch Wasserstoffbrückenbindungen angetrieben.

Stichwörter: Eisenoxide, Magnetit, Oberflächenstrukturen, Wasseradsorption, Dichtefunktionaltheorie

Korrespondierende Autoren: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de
joachim.paier@chemie.hu-berlin.de

Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

Die Wechselwirkung von Wasser mit Oxidoberflächen spielt in Disziplinen wie der Geologie, der Elektrochemie, in der Korrosionsforschung, in der Zerlegung von Wasser, und in der Katalyse eine wichtige Rolle.^[1] Eisenoxide, insbesondere Magnetit (Fe_3O_4) zählen zu den am häufigsten unter Anwendung von oberflächenphysikalischen Methoden untersuchten Oxiden.^[2] Wir belegen mittels Experiment und Theorie, dass die Adsorption von Wasser auf der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche zu einer Kooperativität zwischen dissoziierten und molekularen Wassermolekülen führt, welche zur Bildung einer geordneten Wasserschicht führt. Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse beruhen auf strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Die kürzlich für die $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ -Einkristalloberfläche erzielten experimentellen und theoretischen Ergebnisse belegen die vollständige Aufklärung ihrer atomaren Struktur.^[2b] Im Gegensatz dazu wird die (111)-Oberfläche noch immer kontrovers diskutiert. Basierend auf Ergebnissen von Untersuchungen zur atomaren Struktur, die auch durch DFT-Rechnungen gestützt werden, wird die stabilste Terminierung der (111)-Oberfläche durch ein einzelnes Eisenatom (sog. $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung) definiert.^[3] Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenterminierung bestehend aus zwei Metall-Ionen (sog. $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ - $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung) vermeintlich besser in Einklang mit den Ergebnissen von Studien mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) unter Verwendung von CO und H_2O als Probemoleküle zu bringen.^[4] Unsere jüngste Untersuchung zu diesem Thema, welche DFT zur Berechnung der CO-Adsorptionsstrukturen und Schwingungswellenzahlen heranzieht, behebt diese Diskrepanz.^[5] Die gewonnenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse können nur dann erklärt werden, wenn eine $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung angenommen wird, wenngleich auch das Auftreten von oktaedrisch-kordinerten Fe-Ionen als Minderheitenspezies an Oberflächendefekten nicht ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz zu Wasser, das auf der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche leicht dissoziiert und dadurch die Bestimmung der Terminierung schwierig gestaltet,^[2a, 6] bleibt CO bei Adsorption unter UHV-Bedingungen intakt und wurde deshalb als Probemolekül für die Studien zur Oberflächenterminierung verwendet. In der Tat wird vielfach angenommen, dass ein einzelnes Wassermolekül auf der $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -terminierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche dissoziiert und damit zwei Hydroxo-Gruppen bildet, d.h. $\text{Fe}-\text{O}_w\text{H}$ und O_sH (wobei O_w und O_s Sauerstoffatome im Wasser beziehungsweise in der Oberfläche kennzeichnen).^[6-7] Dieses Szenario wurde in Lit.^[4b] in Frage gestellt, in der die spontane

Bildung eines Wasser-Komplexes bestehend aus einem dissoziierten und einem nicht-dissoziierten Wassermolekül (sogenanntes „halb-dissoziiertes“ Wasser-Dimer) unter der Annahme einer $\text{Fe}_{\text{oct}2}$ -terminierten Oberfläche vorgeschlagen wurde.

Um ein einheitliches Bild zu Struktur und Adsorptionseigenschaften der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche zu generieren, untersuchen wir in der vorliegenden Arbeit die bestehenden Modelle zur Wasser-Adsorption erneut. Wir zeigen unter Verwendung gut charakterisierter dünner $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme und unter Einsatz sorgfältiger Vorsichtsmaßnahmen in Bezug auf Filmpräparation und Oberflächenterminierung, dass alle experimentellen Ergebnisse mit dem „klassischen“ Dissoziationsmechanismus übereinstimmen, der die Ausbildung von terminalen (Fe-O_{wD}) Hydroxo- und (O_{sD}) Oberflächenhydroxo-Gruppen im Verlauf der initialen Elementarschritte der Wasseradsorption vorsieht. Eine Analyse vorangegangener Studien an Einkristallen und dünnen Filmen der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche lässt schließen, dass die in der Literatur vorherrschende Kontroverse durch experimentelle Schwierigkeiten bei der Präparation von wohl-definierten, reinen und uniformen Oberflächen verursacht wird. Besonders Ergebnisse von Studien an Einkristalloberflächen können durch Koexistenz von mehreren Oberflächenstrukturen derselben Probe beeinflusst werden. Wenngleich dünne auf Metall-Substraten gewachsene Oxidfilme uniform erscheinen, sind deren Defektstrukturen schwer zu kontrollieren und charakterisieren. Außerdem sind die Präparationsbedingungen, insbesondere die Vakuumbedingungen, von ausschlaggebender Bedeutung, 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 sowie der magnetischen Eigenschaften betrifft (siehe Lit. ^[4c] und darin zitierte Arbeiten).

In dieser Arbeit wurden wohlgeordnete dünne auf der Pt(111)-Oberfläche gewachsene $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme eingesetzt (siehe Experimentelles und Methoden). Um sicherzustellen, dass die $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung die dominierende Oberflächenstruktur darstellt, wurden die Filme vor der Adsorption von Wasser mittels CO-Adsorption charakterisiert. Das wurde wie in Lit. ^[5] beschrieben gemacht. Wir diskutieren zunächst die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorptionsexperimente (TPD). Abbildung 1a zeigt eine Reihe von TPD-Spektren als Funktion des Bedeckungsgrades erhalten nach Dosierung von D_2O bei 140 K und dem wiederholten Aufheizen der Probe bis zu 700 K. Abgesehen vom Desorptionspeak bei ca. 160 K, der dem Auftreten von amorphem festem Wasser (AFW bzw.

„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. Im Gegensatz dazu tritt bei Temperaturen > 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.^[6c] 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.

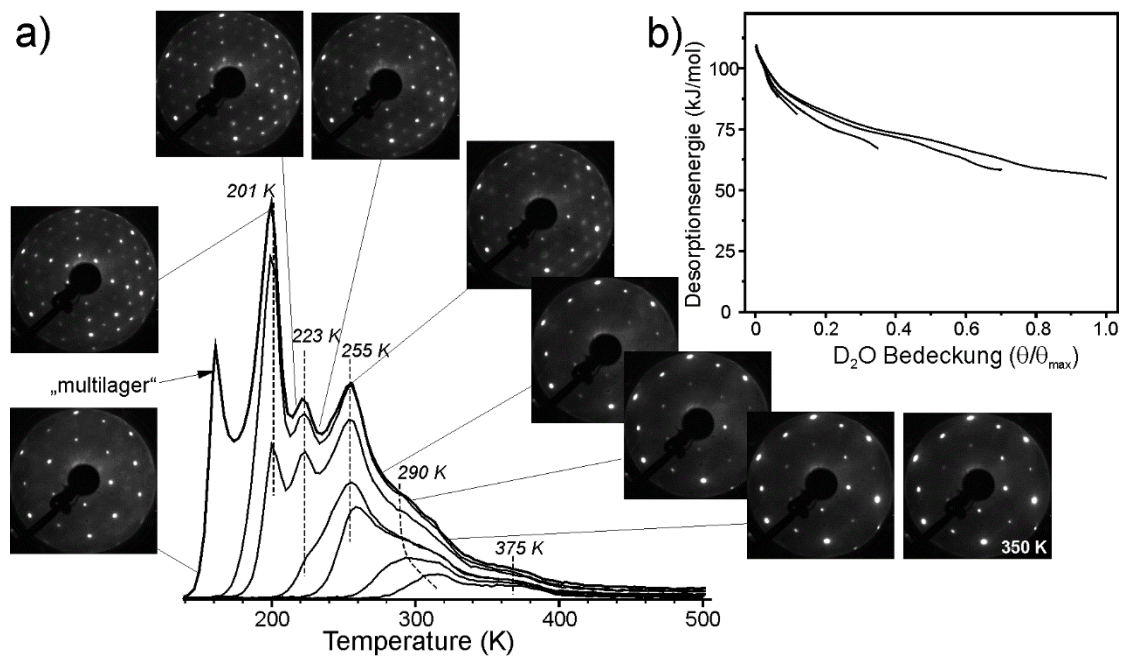


Abbildung 1. (a) TPD Spektren (Adsorptionstemperatur 140 K) als Funktion einer zunehmenden Dosis von D_2O . Der Klarheit wegen wurden die Spektren bei 500 K abgeschnitten. Bei der höchsten Dosis setzt die Bildung von „Multilagenfilmen“ (AFW) ein. Die Heizrate beträgt $3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Es werden Schnappschüsse eines LEED-Movies ($E = 64 \text{ eV}$) 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 totalen Bedeckungsgrad (θ_{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).

Die Desorptionsspektren können mittels Inversionsanalyse unter Zuhilfenahme der bekannten Polanyi-Wigner Gleichung in eine Darstellung der Desorptionsenergie (E) als Funktion der relativen Bedeckung (θ) transformiert werden.^[8] Dieses Verfahren führt bei Desorptionsprozessen erster Ordnung zu einer Gleichung der Form $E(\theta) = -RT \ln\left(-\frac{d\theta/dT}{\beta \cdot \nu \cdot \theta}\right)$, mit der Heizrate β und dem prä-exponentiellen Faktor ν . 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. $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ durch Einsetzen von einem um zwei Größenordnungen höheren $\nu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ bestätigt wird. Wenngleich die so erhaltene Desorptionsenergie vom prä-exponentiellen Faktor geringfügig abhängt, zeigt sich eine mit wachsendem Bedeckungsgrad deutliche Abnahme. Besonders ausgeprägt ist dieser Trend für niedrige Bedeckungsgrade ($\theta/\theta_{\text{max}} < 0.15$) in guter Übereinstimmung mit den mittels Mikrokalorimetrie gewonnenen Ergebnissen.^[4b]

TPD-Spektren der reinen Pt(111)-Oberfläche, welche die bekannte charakteristische Desorptionssignatur bei Ausbildung eines geordneten Eis-Films aufwies, dienten der Bestimmung des Bedeckungsgrades von Wasser.^[9] Wir vermeiden sämtliche Geräte-Effekte durch Messung mit denselben Geräteeinstellungen und am selben Pt-Kristall, der auch für die Präparation der Eisenoxid-Filme 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 $2.3 \pm 0.2 \text{ ML}$ entspricht. (1 ML ist definiert als $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, was einem Wassermolekül pro $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Einheitszelle entspricht.) Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem des Modells eines halb-dissoziierten Wasser-Dimers überein (d.h. zwei Wassermoleküle pro Einheitszelle), welches bei höheren Bedeckungsgraden gebildet wird und von Joseph et al. in die Literatur eingeführt wurde.^[6a] Indessen weisen die in Lit. ^[6a] gezeigten TPD-Spektren (siehe auch Lit. ^[6c] und ^[7b]) im Wesentlichen keine Desorptionspeaks im Bereich zwischen 200 und 300 K auf. Dieses Ergebnis lässt sich durch einen bestimmten Grad an Heterogenität in der Oberfläche und einer Reorganisation oder Umordnung des Adsorbats während des TPD-Laufs erklären. Das kann sich in Form von Verbreiterungs- und Verschmierungseffekten auf das TPD-Spektrum auswirken. Im Gegensatz dazu zeigen unsere Spektren eindeutig aufgelöste Peaks, woraus klar folgt, dass Desorption erster Ordnung von mit diskreten Bindungsenergien molekular gebundenen Wasser-Spezies 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 den Literaturstellen ^[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 Einkristalloberflächen unweigerlich mehrere unterschiedliche Oberflächenphasen ausgebildet 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 K mit der Desorption dissoziierter Wassermoleküle in Verbindung gebracht werden kann, so ist die Beobachtung von drei verschiedenen Peaks im Temperaturbereich $200 - 255$ K nur schwer mit dem einfachen Dimer-Modell mit nur einem nicht-dissoziierten Wassermolekül pro Einheitszelle zu erklären. Aus diesem Grund legt unser experimenteller Befund die Bildung von größeren Wasser-Oligomeren, wie zum Beispiel einem Trimer oder Tetramer, nahe. 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 hinweist.

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-Movies, das während des Aufheizens des AFW-Films (gebildet bei 1.5 L D_2O und 140 K) gleichzeitig mit der thermischen Desorption aufgenommen wurde. Reflexe, die eindeutig bei beginnender Desorption des AFW-Films einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - (2×2) Überstruktur zugeordnet werden können, verschwinden bei Erreichen von ca. 260 K wieder nach und nach. Das Entstehen der (2×2) -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 Ausbildung von Ordnung auf der Oberfläche einer thermodynamischen Triebkraft unterliegt und nicht kinetisch gehemmt ist. Es soll betont sein, dass die (2×2) LEED-Reflexe unmittelbar nach der Elektronenstreuung auftreten, ohne dass ihre Intensität mit der Zeit schwächer wurde, zumindest nicht in einem zeitlichen Rahmen von Minuten. Ferner hat auch rasches

Variieren der Position keine Auswirkung auf die Intensität der LEED-Reflexe gezeigt. Dies bedeutet, dass sämtliche Einflüsse des Elektronenstrahls mit Hinblick auf Bildung der geordneten Wasserstruktur ausgeschlossen werden können.

Es gibt nur wenige Beispiele für geordnete Wasser/Oxid-Grenzflächen, die den Weg in die Literatur gefunden haben.^[11] Zu den am gründlichsten untersuchten Systemen zählt die Adsorption von Wasser auf der MgO(001)-Oberfläche (siehe Lit. ^[12] und darin enthaltene Zitate), welche im LEED-Beugungsbild $c(4 \times 2)$ und $p(3 \times 2)$ Strukturen zeigte.^[13] 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 H₂O pro MgO(001)-Einheitszelle entspricht. Bei höheren Temperaturen ist die $p(3 \times 2)$ Struktur bestehend aus sechs Wassermolekülen pro Zelle stabiler. Dies entspricht einem Bedeckungsgrad von einem Molekül pro primitiver Einheitszelle. Beide Strukturen weisen Oberflächenhydroxylgruppen auf, die aus der Dissoziation von Wassermolekülen hervorgehen. Jedoch ist die Art und Weise wie diese Strukturen auf der MgO(001)-Oberfläche gebildet werden bis jetzt nur unzulänglich verstanden. Im Fall der Adsorption von Wasser auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche,^[11a] setzt Dissoziation nur dann ein, wenn zwei Wassermoleküle unter Bildung eines halb-dissoziierten Dimers benachbarte Adsorptionsplätze besetzen, was in weiterer Folge zu einer (2x1) Überstruktur führt.

Um Licht auf die atomare Struktur der geordneten Wasserschicht auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche zu werfen, wurden von uns IRAS-Messungen durchgeführt. Die vollständige Analyse der Ergebnisse wird an anderer Stelle dargelegt werden,^[14] 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 2680 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 2723 cm⁻¹ signifikant an Intensität und wird um 9 cm⁻¹ rotverschoben (2714 cm⁻¹). Unter Verschwinden der Bande bei 2680 cm⁻¹, geht das Wachsen einer neuen Bande bei 2688 cm⁻¹ einher. Außerdem zeigt sich eine schwache Bande bei 2565 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 2710 und 2693 cm⁻¹ das

Spektrum in diesem Wellenzahlbereich zu dominieren, während gleichzeitig sehr breite Signale zwischen 2650 und 2450 cm^{-1} auftreten, die auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Spezies hinweisen. Diese breiten Signale erreichen bei 120 K unter Ausbildung eines AFW-Films ein Maximum. Dieser Film zeigt die bekannte OD-Bande bei 2726 cm^{-1} , die einer sogenannten „dangling“ OD-Streckschwingung an der Wasseroberfläche zugewiesen wird und eine sehr breite Bande zentriert um 2550 cm^{-1} , die einer wasserstoffverbrückten OD-Spezies in der Volumenphase zugeordnet wird.

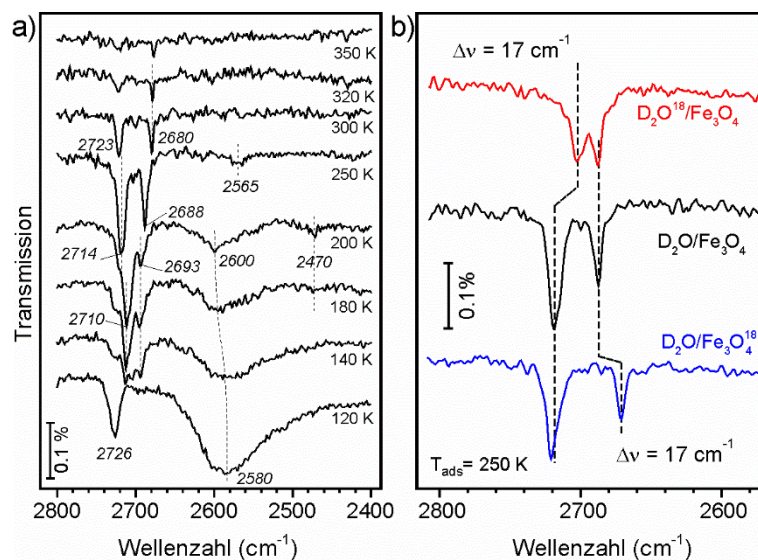


Abbildung 2. (a) IRA-Spektren aufgenommen an der Sättigungsdosis bei der angegebenen Proben­temperatur (siehe Text). (b) IRA-Spektren aufgenommen bei 250 K für ^{18}O -markiertes Wasser (rot) und dem ^{18}O -markierten Oxidfilm (blau) im Vergleich mit den in (a) gezeigten Ergebnissen für $\text{D}_2\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$.

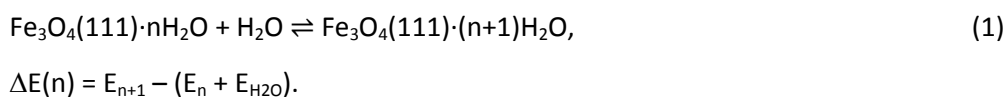
Die Bande bei ca. 2720 cm^{-1} fällt in einen mittels DFT-Rechnungen vorhergesagten Bereich, der charakteristisch für Streckschwingungen von terminalen $\text{Fe-O}_w\text{D}$ Hydroxo-Gruppen ist. Diese terminalen Hydroxo-Gruppen entstehen durch Dissoziation eines einzelnen Wassermoleküls an beiden Terminierungen der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche. Die konkreten Wellenzahlen sind 2754 cm^{-1} für die $\text{Fe}_{\text{Oct}2^-}$ und 2729 cm^{-1} für die $\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -terminierte Oberfläche. Die berechneten (harmonischen) Wellenzahlen sind korrekt mithilfe der beobachteten Fundamentalschwingungen im Wassermolekül skaliert (siehe Lit. ^[4b]). Die Wellenzahlen für Oberflächen- O_sD Spezies weichen davon stark ab und werden gemäß der DFT-Rechnungen bei ca. 2440 ($\text{Fe}_{\text{Oct}2^-}$ -Terminierung) und 2705 cm^{-1} ($\text{Fe}_{\text{tet}1}$ -Terminierung)

erwartet. Um den Ursprung der beobachteten scharfen Banden zwischen 2720 und 2680 cm^{-1} mithilfe von $\text{D}_2\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ -Isotopenaustausch zu identifizieren, wurden Adsorptionsexperimente mit D_2^{18}O an demselben Oxidfilm durchgeführt. Außerdem wurde nicht-markiertes D_2O auf einem mit ^{18}O präparierten Film adsorbiert. Um einen direkten Vergleich zu gewährleisten, sind die entsprechenden Ergebnisse dieser bei 250 K durchgeführten Versuche in Abbildung 3b 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 2714 cm^{-1} unter Dosierung von D_2^{18}O um 17 cm^{-1} rotverschoben wird, wohingegen die Bande bei 2688 cm^{-1} nur bei ^{18}O -Markierung des Oxidfilms eine ca. gleich große Rotverschiebung erfährt. Somit müssen Hochfrequenzsignale $> 2710 \text{ cm}^{-1}$ der terminalen Fe- O_{wD} Bande, und die Signale mit Wellenzahlen kleiner als 2695 cm^{-1} jenen der O_{sD} Oberflächenhydroxo-Gruppen 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 Hydroxo-Gruppen. Er steht jedoch im Widerspruch Ergebnissen, die in Lit. ^[4b] berichtet wurden. Letztere Arbeit diskutierte zwei Banden, konkret 2720 und 2695 cm^{-1} , die vermeintlich von den terminalen OD-Streckschwingungen herrühren, die einem halb-dissoziierten Wasser-Dimer zugeordnet wurden und keine protonierten 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 Ultrahochvakuumssystem 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 kritische 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 ($>750 \text{ K}$) essentiell für die Bildung einer uniformen Fe_{tet1} -terminierten Oberfläche ist, wie sie in der LEED-I/V Studie ^[3c] gefunden und in unserer jüngsten IRAS/DFT CO-Adsorptionsstudie ^[5] bestätigt wurde. Unglücklicherweise wurde diese Präparationsbedingung in der vorhergehenden Studie zur Adsorption von Wasser ^[4b] nicht sorgfältig genug eingehalten.

Der Verlauf der in Abbildung 2a gezeigten Spektren ist komplex und lässt auf eine Reorganisation der Wasser-Spezies 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 in Frage kommen. Im ersten Szenario, dissoziieren die auftreffenden Wassermoleküle unter Bildung von Hydroxo-Gruppen, die in einer (2x2)-Anordnung ein Template bilden. Die dadurch resultierende (2x2) Struktur wird weiterhin durch Wasserstoffbrücken bindenden Wassermolekülen auferlegt. Es scheint jedoch plausibler anzunehmen, dass die Bildung einer (2x2)-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 5-10 nm zu erreichen.

Die Bildung der (2x2)-Struktur wurde auch mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht, welche an einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -(2x2) Superzelle ausgeführt wurden. Gleichung (1) beschreibt die chemische Reaktion der sequenziellen Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche:



Wie auch zuvor mittels Rechnungen an Schichtmodellen einer (1x1)-Oberflächeneinheit zelle gefunden wurde, adsorbiert das erste Wassermolekül dissoziativ und stark exotherm ($\Delta E = -123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). In einer (2x2)-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 versus $-104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich wird, dass beide Prozesse gleichermaßen möglich sind, so ist der Energiegewinn signifikant kleiner verglichen mit der (dissoziativen) Monomer-Bildung auf der reinen Oberfläche ($-123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

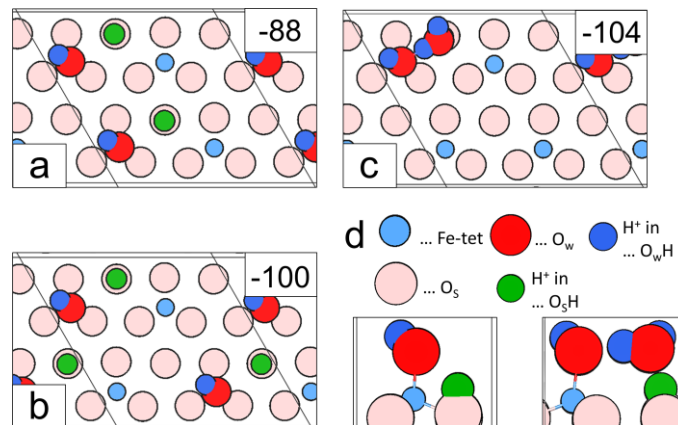


Abbildung 3. Draufsichten der berechneten Strukturen für zwei Wassermoleküle in der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)-(2 \times 2)$ Superzelle. Berechnete Adsorptionsenergien (ΔE) in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ werden jeweils rechts oben eingeschoben gezeigt. Seitenansichten der Monomer- und Dimer-Struktur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

Somit legen unsere DFT-Rechnungen nahe, dass bei Bedeckungsgraden von ca. 1 ML (d.h. vier H_2O -Moleküle pro (2×2) -Superzelle), die Oberfläche nahezu vollständig mit Hydroxo-Gruppen bedeckt ist, wenngleich das Vorhandensein von Dimeren nicht ausgeschlossen werden kann. Um weitere Strukturen zu modellieren, die höheren Bedeckungsgraden entsprechen, wurde die Zahl an adsorbierten Wassermolekülen sequenziell erhöht und die Strukturen optimiert. Das wurde bis zum Erreichen der vollständigen Monolage gemacht. Es ist klar, dass jedes weitere Wassermolekül an vorhandenen OH-Gruppen unter Bildung eines Dimers „ankert“ (nicht gezeigt). Die optimierten Strukturen und Reaktionsenergien (ΔE) für sechs, sieben und acht Wassermoleküle pro (2×2) -Superzelle sind in Abbildung 4 dargestellt. Es soll an dieser Stelle erwähnt sein, dass Nullpunktsschwingungsenergie-Korrekturen nur einen konstanten Beitrag zur jeweiligen Reaktionsenergie liefern (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformation). Aus diesem Grund beziehen wir hier die Diskussion auf (Differenzen von) DFT-Gesamtenergien. Für sechs H_2O -Moleküle pro Zelle (= 1.5 ML), ist die cluster-ähnliche Struktur 6^{cl} , welche ein Trimer enthält, stabiler als Struktur 6^{n} , die aus einem H-verbrückten Dimer und einem Monomer aufgebaut wird. Ein weiteres zu 6^{cl} hinzugefügtes Wassermolekül bindet mit einer Reaktionsenergie von $\Delta E = -56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Derselbe Prozess für 6^{n} ergibt eine weitaus exothermere Reaktion mit $\Delta E = -74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die soeben beschriebene Reaktion führt zur Bildung von 7^{n} , eine 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-Brückenbindungen folgt. Das folgt im Wesentlichen aus den bekannten Bernal-Fowler^[15] Regeln und trifft auch auf den

Reaktionspfad für den Fall von acht H₂O-Molekülen pro Zelle zu. Das bedeutet, dass die Bildung der 2D-Netzwerkstruktur in der Wasserschicht auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche einer thermodynamischen Triebkraft unterliegt. Überdies zeigt die Struktur **8ⁿ** keine (2x2)-Symmetrie mehr, sondern (wieder) eine (1x1)-Symmetrie bezogen auf die Einheitszelle der Fe₃O₄(111)-Oberfläche. Das deckt sich mit dem LEED-Experiment (Abbildung 1), das das Auftreten eines scharfen (1x1)-Musters bei 140 K noch vor Auftreten der (2x2)-Struktur belegt. Obwohl wir von einem direkten Beweis für die Strukturdetails auf atomarem Niveau absehen müssen, wie er zum Beispiel durch Rastertunnelmikroskopie erbracht werden könnte, so lässt sich das vorgeschlagene Szenario gut mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang bringen.

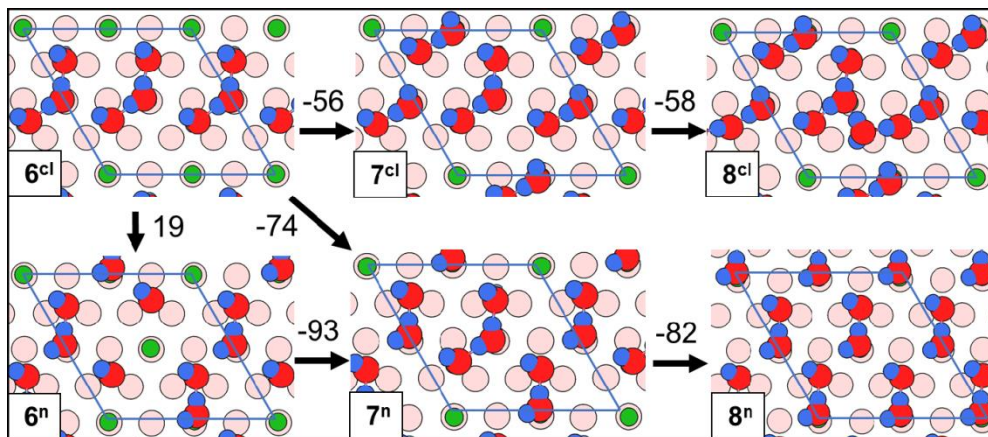


Abbildung 4. Draufsichten einiger berechneter Strukturen für sechs, sieben und acht Wassermoleküle in der Fe₃O₄(111)-(2x2) Superzelle. Die obere Reihe (**6^{cl}**, **7^{cl}**, **8^{cl}**) zeigt cluster-artige Wasser-Oligomere, und die untere Reihe zeigt die Bildung eines mittels H-Brücken gebundenen 2D-Netzwerks (siehe Text). Reaktionsenergien für die Adsorption eines H₂O-Moleküls werden in kJ·mol⁻¹ gezeigt. Der Farbcode wie in Abbildung 3.

Wir fassen zusammen, dass die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass im Rahmen der ersten Elementarschritte Wasser bei Adsorption auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche spontan an Fe_{tet}—O- Kation-Anion-Paaren unter Bildung von Hydroxo-Gruppen dissoziiert. Wir beziehen uns in dieser Arbeit ausdrücklich auf die Anfangsphase der Wasser-Adsorption, d.h. bevor amorphes festes Wasser (Eis) auf der Oberfläche in Form einer Schicht bestehend aus Mehrfachlagen gebildet wird. Die bei anfänglicher Wasseradsorption gebildeten Hydroxo-Gruppen wirken als Anker für weitere hinzukommende Wassermoleküle, die im Anschluss langreichweitig geordnete Dimer-Komplexe bilden und somit zur Entstehung einer (2x2)-

Überstruktur beitragen. Die Bildung dieser geordneten Wasserschicht unterliegt einer thermodynamischen Triebkraft und erfordert die kooperative Bildung eines 2D-Netzwerks bestehend aus Wasserstoffbrückenbindungen. 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 bestimmen die Stabilität von Wasser-Spezies auf Oxidoberflächen, wie kürzlich für die $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ Oberfläche theoretisch gezeigt wurde.^[16]

Experimentelles und Methoden

Alle Experimente wurden in zwei UHV-Systemen bei einem Hintergrunddruck, der geringer war als 3×10^{-10} mbar, durchgeführt. Diese Anlagen waren mit den notwendigen konventionellen Geräten ausgestattet, um wohl-definierte geordnete $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme auf einem Pt(111)-Substrat auszubilden. Die Qualität der Filme wurde mittels LEED geprüft, und die entstandenen Beugungsbilder wiesen scharfe Reflexe mit geringer Hintergrundintensität auf. Mit Ausnahme von Fe und O, wurden keine weiteren Elemente im Auger-Elektronenspektrum (AES) beobachtet. Temperaturprogrammierte Desorptionsspektren (TPD) wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, Hiden) aufgenommen, welches mit einer vergoldeten Kegelblende ausgestattet war, um den Einfluss der Signale ausgehend von der Heizquelle zu minimieren. Infrarot-Absorptionsspektren (IRA) wurden mit einem Bruker 66 ivs Spektrometer gemessen. In der Anlage für die TPD/IRA Messungen wurde Wasser mittels kalibriertem Molekularstrahl dosiert. In einer anderen (TPD) Kammer wurde Wasser mittels gerichteter Dosierungsquelle zugeführt.

Die Präparation der 5 nm dick gewachsenen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filme auf einem Pt(111)-Substrat wurde schon beschrieben.^[3a-c, 4a] Der erste Schritt erfordert die Bildung eines $\text{FeO}(111)$ -Films in Monolage auf der reinen Pt(111)-Oberfläche.^[2a] Dieser Schritt dient auch der Kalibrierung des Fe-Abscheidungsflusses. Der nächste Schritt erfordert einige (3-5) Fe-Abscheidungszyklen, was einer Menge von 5-10 Monolagen der $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche entspricht. Im Anschluss daran wird der Film bei ca. 10^{-6} mbar O_2 und 900-940 K ca. zehn Minuten lang oxidiert. Der Sauerstoff wurde bei einer Proben temperatur von ca. 500 K abgepumpt. In einem letzten Schritt werden die Filme bei 930-940 K zehn Minuten lang

oxidiert. Die so erhaltenen Filme wurden mit LEED untersucht, um die Bildung eines uniformen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films sicherzustellen. Wenngleich einzelne Parameter der Präparation, wie z.B. Fe-Fluss, Oxidationstemperatur, Zeit und Sauerstoffdruck, von Experiment zu Experiment leicht variieren konnten, so hatten doch alle Oxidfilme scharfe LEED-Reflexe mit geringer Hintergrundintensität gezeigt. Außerdem wiesen die in unterschiedlichen Anlagen präparierten Proben ähnliche TPD-Spektren bzgl. CO- und Wasser-Adsorption auf, was eine Kreuzvalidierung der Ergebnisse zuließ. Alle Adsorptionsmessungen wurden bei einem Druck, der geringer als 5×10^{-10} mbar war, durchgeführt, und die Proben wurden vor Dosierung von Wasser unter UHV kurz bis auf 900 K erhitzt. Wie schon erwähnt, wurde in der TPD-Anlage eine gerichtete Dosierungsanlage und für das IRAS-System ein Molekularstrahl verwendet. TPD-Spektren wurden bei einer Heizrate von $3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. IRA-Spektren wurden bei einem Streifwinkel von 8° und einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen.

DFT-Rechnungen wurden mit dem Vienna ab initio simulation package^[17] (VASP) unter Anwendung der projektor-augmentierten Wellenmethode (PAW) zur Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung durchgeführt.^[18] Es wurde das gradienten-korrigierte Austausch-Korrelationsfunktional nach Perdew, Burke, und Ernzerhof (PBE)^[19] gemeinsam mit einem effektiven Hubbard-U Parameter verwendet. Ein U-Parameter von 3.8 eV ^[3f, 20] angewendet auf die Fe 3d Orbitale wurde gemäß der Methode nach Dudarev^[21] im Rahmen des sogenannten DFT+U Verfahrens eingesetzt. Außerdem wurden ein kinetischer Energie-Cutoff von 800 eV zur Beschreibung der ebenen-Wellen-Basis, und ein $(3 \times 3 \times 1)$ Γ -zentriertes Monkhorst-Pack^[22] k-Punktgitter für die Integration der Brillouin-Zone verwendet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch Förderung des Sonderforschungsbereiches SFB 1109 unterstützt hat. Außerdem danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für die HPC-Ressourcen, die zur Entstehung der hier dargestellten Forschungsergebnisse beigetragen haben. 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.

[1] a) M. A. Henderson, *Surface Science Reports* **2002**, *46*, 1-308; b) P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surface Science Reports* **1987**, *7*, 211-385.

- [2] a) W. Weiss, W. Ranke, *Progress in Surface Science* **2002**, *70*, 1-151; b) G. S. Parkinson, *Surface Science Reports* **2016**, *71*, 272-365; c) H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3986-4034.
- [3] a) M. Ritter, W. Weiss, *Surface Science* **1999**, *432*, 81-94; b) S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. G. Wang, H. Over, W. Weiss, *Physical Review B* **1999**, *60*, 11062-11069; c) A. Sala, H. Marchetto, Z. H. Qin, S. Shaikhutdinov, T. Schmidt, H. J. Freund, *Physical Review B* **2012**, *86*, 155430; d) A. Kiejna, T. Ossowski, T. Pabisiak, *Physical Review B* **2012**, *85*, 125414; e) J. Noh, O. I. Osman, S. G. Aziz, P. Winget, J.-L. Brédas, *Chem. Mat.* **2015**, *27*, 5856-5867; f) X. Yu, C.-F. Huo, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Surface Science* **2012**, *606*, 872-879; g) D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, N. H. de Leeuw, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 21082-21097.
- [4] a) C. Lemire, R. Meyer, V. E. Henrich, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surface Science* **2004**, *572*, 103-114; b) P. Dementyev, K.-H. Dostert, F. Ivars-Barceló, C. P. O'Brien, F. Mirabella, S. Schauer mann, X. Li, J. Paier, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 13942-13946; c) X. Li, J. Paier, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 1056-1065.
- [5] X. Li, J. Paier, J. Sauer, F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barceló, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1027b04228.
- [6] a) Y. Joseph, W. Ranke, W. Weiss, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 3224-3236; b) T. Kendelewicz, P. Liu, C. S. Doyle, G. E. Brown, E. J. Nelson, S. A. Chambers, *Surface Science* **2000**, *453*, 32-46; c) Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, W. Weiss, *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 195-202.
- [7] a) R. S. Cutting, C. A. Muryn, D. J. Vaughan, G. Thornton, *Surface Science* **2008**, *602*, 1155-1165; b) U. Leist, W. Ranke, K. Al-Shamery, *Physical Chemistry Chemical Physics* **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, *Surface Science* **2003**, *537*, 191-204.
- [8] S. L. Tait, Z. Dohnalek, C. T. Campbell, B. D. Kay, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 164707.
- [9] S. Haq, J. Harnett, A. Hodgson, *Surface Science* **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, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18979-18985.
- [11] a) B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 6642-6645; *Angew. Chem.* **2004**, *6116*, 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, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 759-764.
- [12] R. Wlodarczyk, M. Sierka, K. Kwapien, J. Sauer, E. Carrasco, A. Aumer, J. F. Gomes, M. Sterrer, H.-J. Freund, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6764-6774.
- [13] a) C. Xu, D. W. Goodman, *Chemical Physics Letters* **1997**, *265*, 341-346; b) J. Heidberg, B. Redlich, D. Wetter, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1995**, *99*, 1333-1337; c) D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. P. Toennies, H. Weiss, *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 1697-1701.
- [14] E. Zaki, F. Mirabella, F. Ivars-Barceló, J. Seifert, X. Li, J. Paier, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H. F. Freund, *in preparation*.
- [15] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *Journal of Chemical Physics* **1933**, *1*, 515-548.
- [16] C. Riplinger, E. A. Carter, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 9311-9323.
- [17] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169-11186; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
- [18] a) P. E. Blöchl, *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953-17979; b) G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [20] X. Yu, Y. Li, Y.-W. Li, J. Wang, H. Jiao, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 7648-7655.

- [21] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Physical Review B* **1998**, *57*, 1505-1509.
- [22] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188-5192.
-