

$(H_2O)_3$ auf einer virtuellen Metalloberflaeche: Das Wachstum des Bilayers

Oliver Konrad

Institut für Physikalische Chemie, University of Hamburg,

20146 Hamburg, Germany

Timm Lankau*

Institut für Physikalische Chemie, University of Hamburg,

20146 Hamburg, Germany

lankau@chemie.uni-hamburg.de

13. Mai 2002

Modellentwicklung

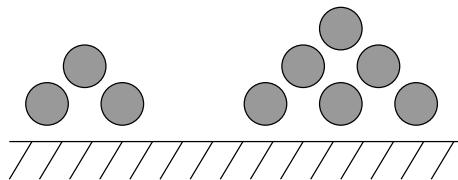
Wir haben ein einfaches, theoretisches Modell zur Simulation der Adsorption von Wasser auf hexagonalen Metalloberflächen entwickelt. Es ermöglicht die Vorhersage des Wachstumsmechanismus mit wenigen klassischen oder quantenchemischen Berechnungen.

Bei der Entwicklung des Modells wurden mehrere, zum Teil stark vereinfachende Annahmen gemacht:

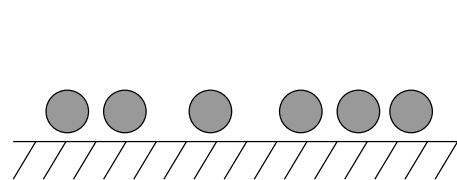
- hexagonale Metalloberfläche
- Wassermoleküle werden undissoziiert adsorbiert [1]
- ausschliesslich energetische Effekte
- Wechselwirkung Wasser-Metalloberfläche wird nur durch Einschränkung der Wassergeometrien indirekt berücksichtigt
- Geometrie der Wassermoleküle ist konstant $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$, $\angle = 104,52^\circ$ [2]
- Sauerstoffatome des Wassers liegen lotrecht über den Metallatomen
- Wassermoleküle bilden Bilayer entsprechend den Oberflächenmodifizierten Bernal-Fowler-Pauling-Eis-Regeln [3; 4]

Mögliche Wachstumsarten

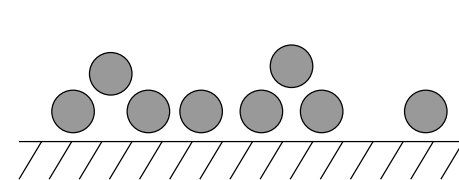
Davon ausgehend kann ein Wassermolekül zu Beginn der Adsorption auf zwei verschiedene Arten adsorbiert werden. Es kann direkt an der Metalloberfläche oder auf einem bereits adsorbierten Wassermolekül adsorbieren. Weil die Bindungsenergien einer einzelnen Metall-Wasser-Bindung mit der von zwei bis drei Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar ist [1], sollten beide Varianten theoretisch möglich sein. Wenn die direkte Adsorption auf einem Wassermolekül energetisch bevorzugt wird, sollte die Wasserschicht hauptsächlich parallel zur Oberfläche wachsen. Im anderen Fall sollten sich sehr schnell isolierte Wasser-Cluster bilden. In den seltenen Fällen, bei denen beide Wege energetisch equivalent sind, sollte eine Kombination beider Mechanismen beobachtet werden.



a) Inselwachstum



b) Flächenwachstum



c) Insel- und Flächenwachstum

Modellgeometrien

Mit nur drei Wassermolekülen ist es bereits möglich, diese verschiedenen Wachstumsarten simulieren zu können. Aus diesen Molekülen ergeben sich vier mögliche Geometrien. Eine für die Modellierung der Bildung von Clustern (Abbildung 1(a)) und drei weitere als Modelle für die Bildung einer zwei-dimensionalen Wasserschicht (siehe Abbildung 1(b-d)). Die Metalloberfläche wird dabei durch ein hexagonales Netz von Gitterpunkten mit der Gitterkonstanten d_1 ersetzt.

Praktische Durchführung

Die Trimere wurden jeweils für die verschiedenen Gitterkonstanten in drei Schritten mit jeweils unterschiedlichen Freiheitsgraden mit klassischen Potenzialen (TIP4P [5], N [6]) auf ihre maximale Wechselwirkungsenergie optimiert. Die nach den klassischen Testrechnungen als potentiell interessant erkannten Versuchsreihen wurden quantenchemisch mit zwei Basissätzen (DZP [7], aug-cc-pVDZ [8]) auf verschiedenen Niveaus erneut berechnet. Die erhaltenen Kurven für die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von der Gitterkonstanten d_1 für die verschiedenen Trimere entsprechen dem in Abbildung 2 dargestellten Verlauf.

Auswertung der Wechselwirkungskurven

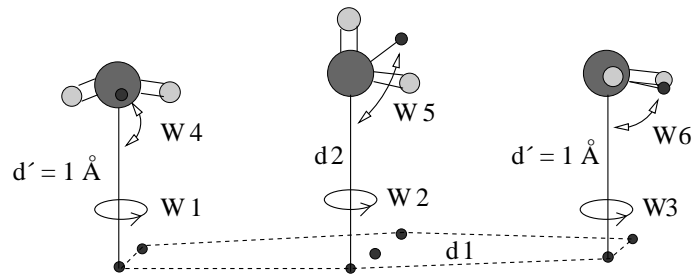
Die Trimerkonfiguration mit der grössten Wechselwirkungsenergie bei gleicher Gitterkonstanten d_1 bestimmt in unserem Modell die Wachstumsart des Bilayers.

Wird die Energiedifferenz

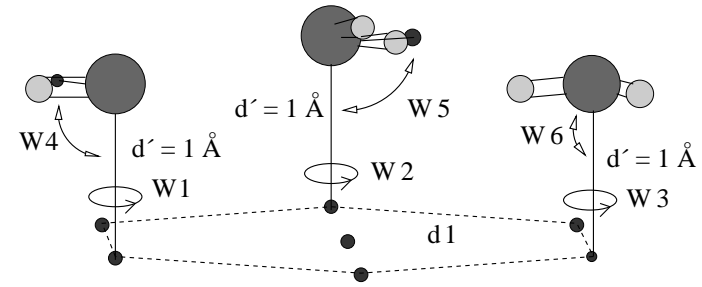
$$\Delta E(d_1) = E_{\text{verbr.}}(d_1) - E_{\text{plan.}}(d_1) \quad (1)$$

der verbrückten Konfiguration ($E_{\text{verbr.}}(d_1)$) und der 2-dimensionalen Konfiguration ($E_{\text{plan.}}(d_1)$) mit der jeweils grössten Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten d_1 aufgetragen, kann aus dem Diagramm direkt der theoretische Wachstumsmechanismus abgelesen werden (siehe Abbildung 3). Bei $\Delta E < 0$ ist die Bildung von Clustern energetisch bevorzugt und bei $\Delta E > 0$ die Bildung von 2-dimensionalen Flächen. Bei einem Unterschied der beiden Wechselwirkungsenergie von 0 ist keiner der beiden Wachstumsmechanismen energetisch bevorzugt und es kommt zu einer statistischen Kombination beider Mechanismen.

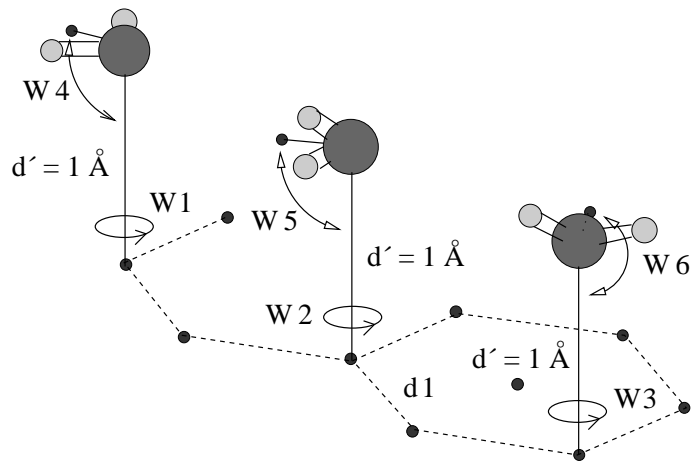
Nach den Ergebnissen dieses sehr einfachen Modells sollte allerdings bei allen Metallen die Bildung von Clustern bevorzugt sein, was den experimentellen Ergebnissen eindeutig widerspricht.



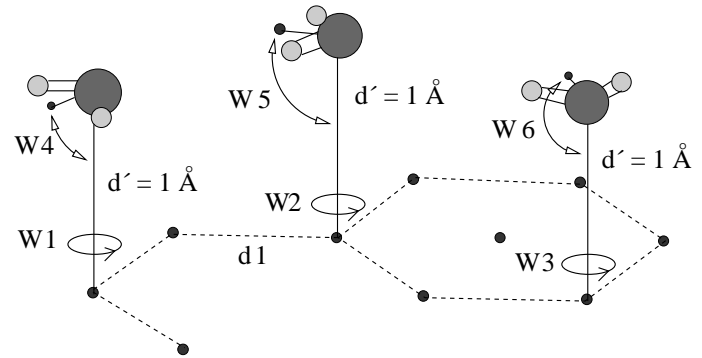
(a) verbrückt (3-dimensional)



(b) zyklisch (2-dimensional)



(c) linear trans (2-dimensional)



(d) linear cis (2-dimensional)

Abbildung 1: Geometrie der vier Trimere des Wassers

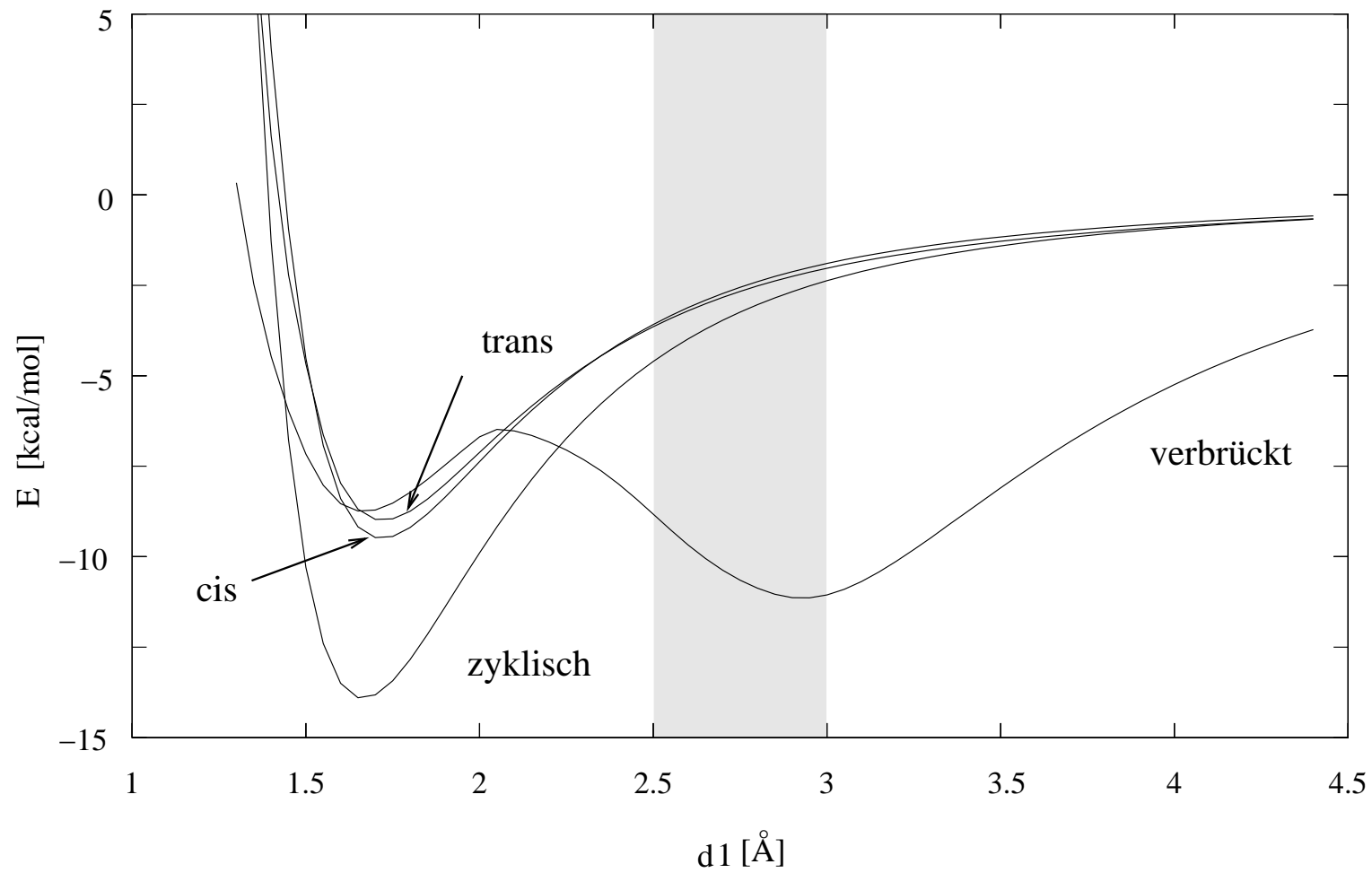


Abbildung 2: Wechselwirkungsenergien der Trimere in Abhängigkeit von der Gitterkonstante aus RHF/DZP-Rechnungen.

Verbesserung des Modells

Um die Qualität der Vorhersage zu verbessern muss die Wechselwirkung mit der Oberfläche berücksichtigt werden. Um diese Berücksichtigung einfach realisieren zu können wurden mehrere Annahmen gemacht:

- die Änderung der Wechselwirkungsenergie zwischen Oberfläche und Wassermolekül hängt nur vom Abstand ab
- diese Abhängigkeit lässt sich mit dem Morse-Potenzial

$$E_{\text{Morse}} = D_{\text{eq}} \left(1 - \exp \left[(d_2 - d') \left(-2\pi\nu_0 \sqrt{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{2 D_{\text{eq}}}} \right) \right] \right)^2 - D_{\text{eq}} \quad (2)$$

beschreiben. Die Werte für ν_0 und D_{eq} wurden aus der Literatur übernommen [1; 9].

- der Gleichgewichtsabstand wurde gleich d' gesetzt
- die Abhängigkeit des Wechselwirkungspotenzials von der Orientierung wurde vernachlässigt

Die um die Wechselwirkungsenergie korrigierte Wechselwirkungsenergie ΔE ist dann:

$$\Delta E(d_1) = (E_{\text{verbr.}}(d_1) + E_{\text{Morse}}(d_1)) - (E_{\text{plan.}}(d_1) + D_{\text{eq}}) \quad (3)$$

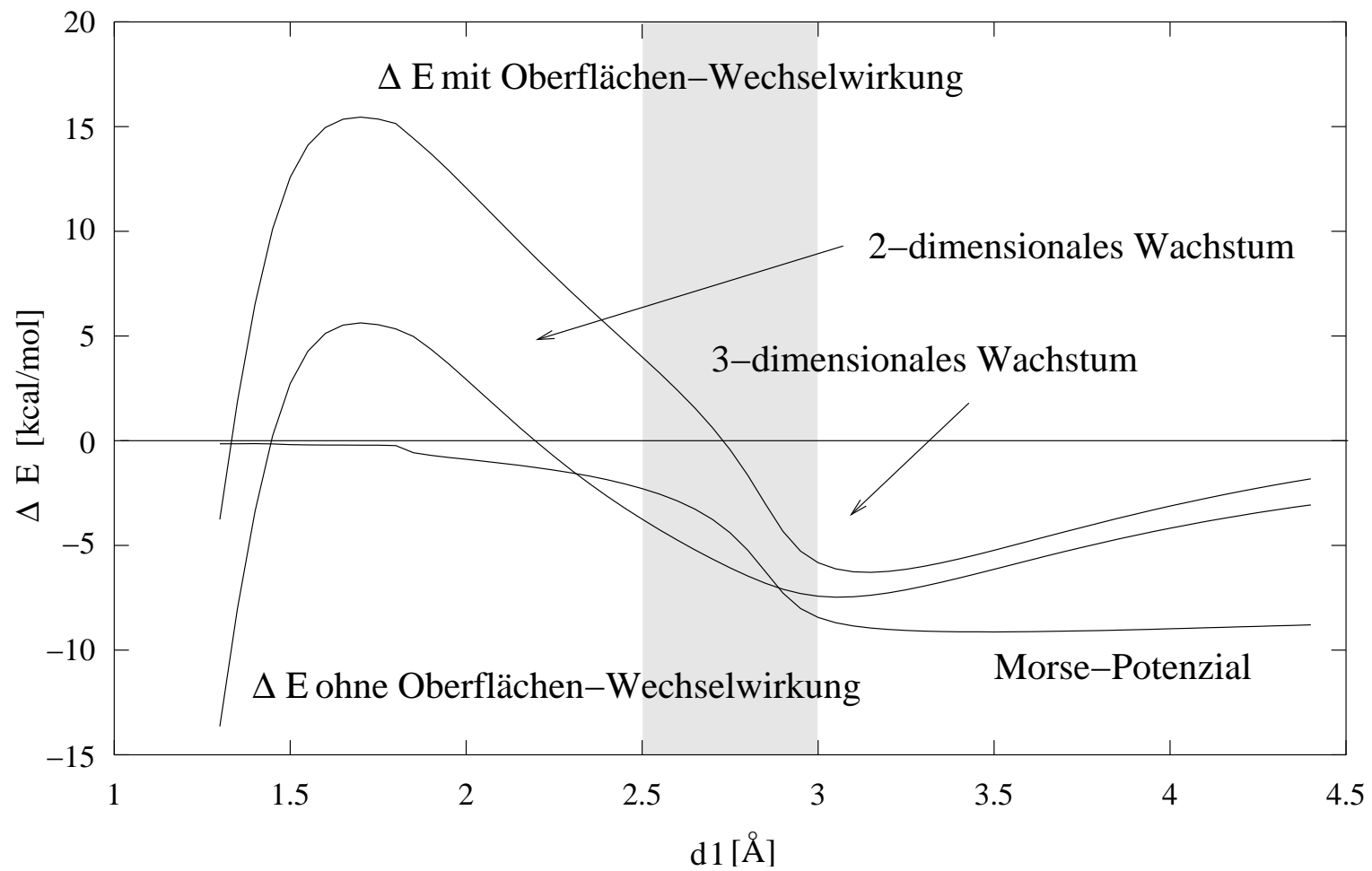


Abbildung 3: Unkorrigiert und Morse-korrigierte Form von ΔE aus RHF/DZP Rechnungen.

Ergebnisse und Vergleich mit experimentellen Beobachtungen

Die berechneten Gitterkonstanten, bei denen es zu einem Wechsel des bevorzugten Wachstumsmechanismus kommen sollte liegen für die verschiedenen, durchgeführten klassischen und quantenchemischen Berechnungen im Bereich von $2.46 \text{ \AA} - 2.81 \text{ \AA}$. Für einen Vergleich mit den experimentellen Werten wurde der arithmetische Mittelwert aus den BSSE-korrigierten quantenchemischen Ergebnissen berechnet. Es zeigt sich, dass die theoretischen Werte nicht nur gut mit den experimentellen Werten für Metalloberflächen mit hexagonalen Oberflächen übereinstimmen, sondern auch mit den experimentellen Resultaten bei anderen Metalloberflächen.

Zusammenfassung

Unser Modell sagt die experimentell beobachtende Wachstumsart des Wasser-Bilayers korrekt voraus. Diese gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment lässt folgendes vermuten:

- die elektronischen Eigenschaften des Metalls sind von geringer Bedeutung
- bei niedrigen Bedeckungen ist die geometrische Spannung in den Wasserclustern bestimmend für das Wachstum des Bilayers

Metall	d_1	Exp. Wachstum	Lit.	theor. Wachstum
hexagonal:				
Ni(111)	2.49	2 D	[10]	2 D
Rh(111)	2.69	3 D	[11]	3 D
Ru(001)	2.71	3 D	[12–14]	3 D
Re(0001)	2.76	3 D	[15]	3 D
Pt(111)	2.77	3 D	[16–19]	3 D
Au(111)	2.88	3 D	[20; 21]	3 D
Ag(111)	2.89	3 D	[22]	3 D
kubisch:				
Pt(100)	2.77	3 D	[23]	3 D
Ag(001)	2.89	3 D	[22]	3 D
gewellt:				
Ni(110)	2.49	2 D	[24; 25]	2 D
Cu(110)	2.56	2 D	[26]	2 D
Ir(110)	2.71	3 D	[27]	3 D
Ag(110)	2.89	3 D	[28]	3 D

Alle Abstände in Å. Alle Werte für d_1 sind aus dem Internet. [29]

2 D = 2-dimensionales, 3 D = 3-dimensionales Wachstum.

Tabelle 1: Experimentelles und theoretisches Wachstum der ersten Wasserschichten für verschiedene Oberflächen.

Literatur

- [1] Thiel, P. A.; Madey, T. E. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211–385.
- [2] Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **June 1956**, *24*(6), 1139–1165.
- [3] Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515–546.
- [4] Doering, D. L.; Madey, T. E. *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 305–337.
- [5] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **July 1983**, *79*(2), 926–935.
- [6] Lankau, T.; Cooper, I. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(16), 4084–4095.
- [7] Dunning, Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- [8] Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 10/12/01 distributed from Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>.
- [9] Sexton, B. A. *Surf. Sci.* **1980**, *94*, 435–445.
- [10] Stulen, R. H.; Thiel, P. A. *Surf. Sci.* **1985**, *157*, 99–118.
- [11] Zinck, J. J.; Weinberg, W. H. *J. Vac. Sci. Technol.* **1980**, *17*(1), 188–189.
- [12] Kretzschmar, K.; Sass, J. K.; Bradshaw, A. M.; Holloway, S. *Surf. Sci.* **1982**, *115*, 183.
- [13] Pirug, G.; Bonzel, H. P. *Surf. Sci.* **1991**, *241*, 289–301.
- [14] Thiel, P. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *80*(10), 5326–5331.
- [15] Jupille, J.; Pareja, P.; Fusy, J. *Surf. Sci.* **1984**, *139*, 505–540.
- [16] Jo, S. K.; Kiss, J.; Polanco, J. A.; White, J. M. *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 233–244.
- [17] Morgenstern, M.; Michely, T.; Comsa, G. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*(4), 703–706.
- [18] Morgenstern, M.; Müller, J.; Michely, T.; Comsa, G. *Zeit. f. Phys.* **1997**, *198*, 43–72.
- [19] Ogasawara, H.; Yoshinobu, J.; Kawai, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 188–192.
- [20] Kay, B. D.; Lykke, K. R.; Creighton, J. R.; Ward, S. J. *J. Chem. Phys.* **October 1989**, *91*(8), 5120–5121.
- [21] Sato, S.; Yamaguchi, D.; Nakagawa, K.; Inoue, Y.; Yabushita, A.; Kawasaki, M. *Langmuir* **2000**, *16*(24), 9533–9538.

- [22] Klaua, M.; Madey, T. E. *Surf. Sci. Lett.* **184**, 136, L42–L50.
- [23] Ibach, H.; Lehwald, S. *Surf. Sci.* **1980**, 91, 187.
- [24] Callen, B. W.; Griffiths, K.; Norton, P. R. *Phys. Rev. Lett.* **March 1991**, 66(12), 1634–1637.
- [25] Callen, B. W.; Griffiths, K.; Memmert, U.; Harrington, D. A.; Bushby, S. J.; Norton, P. R. *Surf. Sci.* **1990**, 230, 159–174.
- [26] Spitzer, A.; Lüth, H. *Surf. Sci.* **1982**, 120, 376–388.
- [27] Wittrig, T. S.; Ibbotson, D. E.; Weinberg, W. H. *Surf. Sci.* **1981**, 102, 506–517.
- [28] Bange, K.; Madey, T. E.; Sass, J. K.; Stuve, E. M. *Surf. Sci.* **1987**, 183, 334–362.
- [29] *Webelements pro-the periodic table on the world wide web*
<http://www.webelements.com/>.