

Aktivierung von molekularem Sauerstoff auf MgO: Bildung von $O_2^{\cdot-}$ auf dünnen, trägerfixierten MgO(001)-Filmen**

Anastasia Gonchar, Thomas Risse,* Hans-Joachim Freund, Livia Giordano, Cristiana Di Valentin und Gianfranco Pacchioni

Prof. Dr. Elio Giamello zum 60. Geburtstag gewidmet.

Thermodynamisch stabile, stöchiometrische Oberflächen einfacher Oxide, wie MgO(100), werden im Allgemeinen als chemisch inert angesehen. Es sind Defekte, die die Oberflächenchemie bestimmen.^[1] Während diese Vorstellung für die Oberflächen von oxidischen Volumenproben sicher zutrifft, so kann dies für Oxidoberflächen in unmittelbarer Nähe von Metallen, wie man sie beispielsweise bei ultradünnen Oxidfilmen findet, anders sein. Letzterer Einfluss wurde von Cabrera und Mott^[2] in den späten 1940er Jahren zur Erklärung des Wachstums von passivierenden Oxidschichten auf Cu diskutiert, und er wurde auch von Vol'kenshtein^[3] angesprochen, der schon vor einigen Jahrzehnten auf die Möglichkeit signifikanter Änderungen der chemischen Eigenschaften von Adsorbaten auf ultradünnen Oxidfilmen hinwies. Jüngst haben theoretische Untersuchungen, die veränderte Eigenschaften für Metallabscheidungen und Adsorbate vorhersagten, diese Fragestellung wiederbelebt.^[4,5] Anhand dieser Rechnungen wird erwartet, dass Gold-Abscheidungen negativ geladen sind, wenn sie auf Oberflächen mit relativ niedriger Austrittsarbeit adsorbiert werden. Im Speziellen wurde dieser Effekt für dünne MgO-Filme auf Mo oder Ag prognostiziert und inzwischen auch experimentell bestätigt.^[6,7]

Ähnliche Effekte sind für die unerwartete katalytische Aktivität eines dünnen, auf Pt(111) gebildeten FeO(111)-Films hinsichtlich der Oxidation von CO verantwortlich.^[8] Die theoretische Analyse hat gezeigt, dass aktivierte Sauerstoffspezies eine zentrale Rolle im zugrundeliegenden Me-

chanismus spielen. Die Beteiligung aktivierter Sauerstoffspezies wurde auch für andere Systeme theoretisch vorhergesagt. Im Speziellen wird auf Basis dieser Rechnungen für dünne, metallfixierte MgO(001)-Filme die spontane Bildung von $O_2^{\cdot-}$ -Radikalen erwartet.^[9,10] Während das Sauerstoffradikal auf MgO ein metastabiles Intermediat ist, das durch polaronische Verzerrungen des MgO-Gitters oberhalb zweier Mg^{2+} -Ionen stabilisiert wird (Abbildung 1), sind die aktivierten Sauerstoffspezies im Fall des FeO-Films Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche. Die Stabilität des $O_2^{\cdot-}$ -Radikals auf der MgO-Oberfläche (1.5 eV und 0.6–0.8 eV für MgO-Filme auf Mo bzw. Ag) sollte es ermöglichen, diese Spezies spektroskopisch zu charakterisieren. Zugleich macht diese

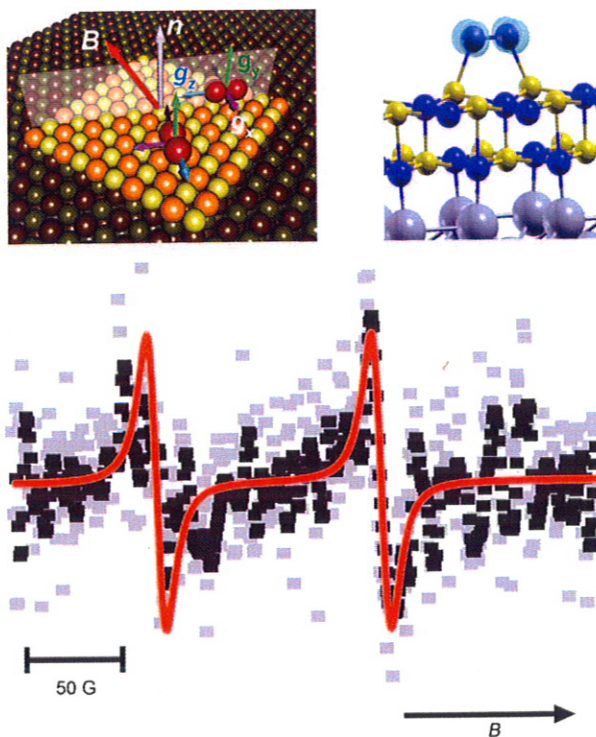


Abbildung 1. Oben links: vorhergesagte Adsorptionsgeometrie von Sauerstoffmolekülen auf 2 ML (Monolagen) dicken MgO-Filmen sowie die Orientierung des Magnetfelds im unteren Experiment. Oben rechts: berechnete Adsorptionsgeometrie von O_2 auf einem 2 ML dicken MgO(001)-Film auf Mo(001), in der insbesondere die polaronische Verzerrung des Gitters gut sichtbar ist. Unten: EPR-Spektrum von 20 Langmuir (L) O_2 , das bei 40 K auf einem 4 ML dicken MgO(001)-Film auf Mo(001) mit dem Magnetfeld in der Oberfläche gemessen wurde.

[*] A. Gonchar, Prof. Dr. T. Risse,^[1] Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4316
E-Mail: risse@chemie.fu-berlin.de

Dr. L. Giordano, Dr. C. Di Valentin, Prof. Dr. G. Pacchioni
Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università di Milano-Bicocca
via R. Cozzi, 53, 20125 Milano (Italien)

[†] Ständige Adresse: Freie Universität Berlin, Institute of Chemistry and Biochemistry, Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] A.G. dankt der IMPRS for Complex Surfaces in Materials Science für finanzielle Unterstützung. Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Exzellenzcluster „Integrale Konzepte der Katalyse“), der Europäischen Union (COST action D41) und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung. Die Rechnungen wurden zu Teilen am BSC Computing Center (Barcelona, Spanien) durchgeführt.

Stabilität die Untersuchung katalytischer Eigenschaften deutlich schwieriger als im Fall des FeO-Films.^[9]

Das Ziel dieser Studie ist es, experimentell die Bildung von O_2^- -Radikalen nachzuweisen und dadurch den theoretisch vorhergesagten Bindungsmechanismus zu untermauern. EPR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode mit der notwendigen Empfindlichkeit, um dieser Frage nachzugehen. Auf Einkristalloberflächen ist es möglich, durch winkelabhängige Messungen neben den g -Tensor-Komponenten auch die Orientierung des Tensors relativ zur Oberfläche zu bestimmen. Da diese Eigenschaften direkt mit der elektronischen Struktur des Systems korreliert sind, werden die experimentellen Resultate mit den Ergebnissen von Rechnungen verglichen, um zusätzliche Einblicke in die Eigenschaften des Systems zu erhalten.

Das in Abbildung 1 gezeigte EPR-Spektrum wurde unter Ultrahochvakuumbedingungen an einem 4 ML (Monolagen) dicken, einkristallinen, auf einem Mo(001)-Kristall gewachsenen MgO(001)-Film nach Adsorption (40 K) von 20 L (1 Langmuir entspricht 10^{-6} Torr) molekularen Sauerstoffs aufgenommen. Das Magnetfeld war in der Oberfläche entlang einer zu [110] äquivalenten Richtung ausgerichtet. Das Spektrum zeigt zwei Signale bei g -Werten von 2.072 und 2.002. Die Signallagen sind in Einklang mit den Werten, die aufgrund der in der Literatur für O_2^- -Radikale beschriebenen g -Tensoren erwartet werden. Im Speziellen wurden auf chemisch modifiziertem MgO zwei g -Tensor-Komponenten bei 2.0023 und 2.007 und eine dritte Komponente (g_{zz}) im Bereich von 2.062–2.091 beobachtet, deren Wert vom Adsorptionsplatz abhängt.^[11–13] Das hier beschriebene EPR-Signal findet sich nur bei dünnen MgO-Filmen. Bei einem 8 ML dicken Film geht die Signalintensität um 50 % zurück, und bei einem 15 ML dicken Film wird kein Signal mehr beobachtet. Das hier gezeigte Spektrum entspricht einer Bedeckung von 0.02–0.05 ML O_2^- bezogen auf die Zahl von Mg-Kationen auf der idealen MgO(001)-Oberfläche. Heizen der Probe bis 350 K führte zu keiner Veränderung des Spektrums bei 40 K. Dies ist konsistent mit der aufgrund der polaronischen Verzerrung des Gitters (Abbildung 1 oben rechts) theoretisch erwarteten Adsorptionsenergie von 1.5 eV.

In Abbildung 1 oben links ist die Adsorptionsgeometrie im Vergleich zur Orientierung des Magnetfelds gezeigt. Die Moleküle sind entlang [110]-Richtungen in der (001)-Oberfläche ausgerichtet. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der Oberfläche führt dies zu zwei magnetisch inäquivalenten Molekülen auf der Oberfläche. Bei der Hälfte der Moleküle ist die lange Achse parallel zum Magnetfeld ausgerichtet, während die andere Hälfte senkrecht dazu orientiert ist. Da die Orientierung des g -Tensors die Symmetrie des Adsorptionsplatzes widerspiegeln muss, erwartet man für diese Adsorptionsgeometrie eine Tensorkomponente entlang der langen Achse des Moleküls, eine entlang der Oberflächennormalen und die dritte senkrecht zu den beiden vorgenannten. Für O_2^- -Radikale bezeichnet man die entsprechenden Achsen mit z , y und x . Falls die theoretisch vorhergesagte Adsorptionsgeometrie korrekt ist, kann man aus dem Spektrum in Abbildung 1 die z - und x -Komponenten des g -Tensors direkt bestimmen.

Allerdings gibt es auch viele andere Geometrien, die zu einem Spektrum mit zwei Linien führen, sodass eine direkte Interpretation der Linienpositionen als Maß für die z - und x -Komponente des g -Tensors auf Basis dieses Spektrums allein nicht möglich ist. Hierzu sind zusätzliche Experimente notwendig. Die azimuthale Orientierung des Tensors kann man dadurch prüfen, dass man das Magnetfeld in der Ebene um 45° (Ausrichtung entlang [100]) dreht. In diesem Fall werden die beiden Moleküle für die EPR-Spektroskopie ununterscheidbar und man erwartet ein Einlinienspektrum. Das unterste Spektrum in Abbildung 2 bestätigt diese Erwartung

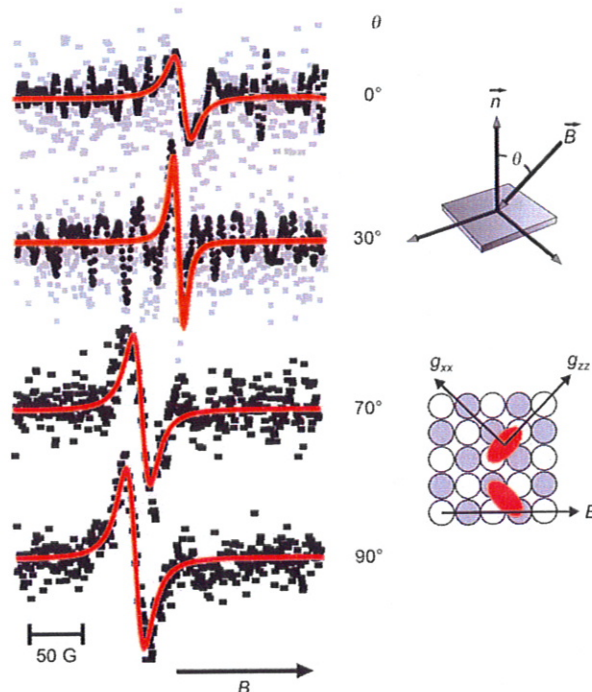


Abbildung 2. Links: winkelabhängige EPR-Spektren von 20 L O_2 , die bei 30 K auf einem 4 ML dicken MgO(001)-Film auf Mo(001) adsorbiert wurden. Das Magnetfeld war in einer Ebene orientiert, die durch die Oberflächennormale und die [100]-Richtung aufgespannt ist. Rechts oben: Definition des Polarwinkels θ . Rechts unten: Adsorptionsgeometrie im Verhältnis zur Ebene des Magnetfelds.

und zeigt eine einzelne Linie bei einem g -Wert von 2.0037, wie man dies im obigen Bild erwarten würde. Weiterhin zeigen die winkelabhängigen Spektren eine einfache $\cos^2$ -Abhängigkeit der Linienlage vom Polarwinkel, wobei die Extrema bei 0° und 90° gefunden werden. Dies erlaubt nun die Bestimmung des Tensors: Zwei der Tensorkomponenten liegen in der Oberfläche und sind entlang zweier orthogonaler, zu [110] äquivalenter Richtungen ausgerichtet. Die dritte Komponente steht senkrecht auf der Oberfläche. Dies entspricht exakt den theoretischen Erwartungen. Damit lassen sich die Werte der g -Tensor-Komponenten unter Zuhilfenahme des absoluten Feldwerts und der Mikrowellenfrequenz aus den Spektren in Abbildung 1 und dem obersten Spektrum in Abbildung 2 entnehmen: $g_{xx} = 2.002$, $g_{yy} = 2.012$, $g_{zz} = 2.072$. Diese Experimente belegen, dass molekularer Sauerstoff nach Adsorption auf ultradünnen MgO-Filmen

durch einen Elektronentransfer vom Substrat auf das Sauerstoffmolekül aktiviert wird, und sie sind die erste experimentelle Bestätigung der Sauerstoffaktivierung auf einer stöchiometrischen, niederenergetischen Oxidoberfläche.

Es ist instruktiv, die hier gemessenen g -Tensor-Komponenten mit denen von $O_2^{\cdot-}$ -Radikalen zu vergleichen, die durch chemische Aktivierung auf den Terrassen von MgO-Pulvern erzeugt wurden.^[14] Anhand der Werte in Tabelle 1

Tabelle 1: Gemessene und berechnete g -Tensoren für $O_2^{\cdot-}$ -Radikale auf der Oberfläche von MgO/Mo(001)-Filmen und MgO-Pulvern.

		g_x	g_y	g_z	$d(O-Mg)$ [Å]	$d(O-O)$ [Å]
MgO/Mo(001), exp. (diese Arbeit)	Terrasse	2.002	2.012	2.072	–	–
MgO-Pulver, exp. ^[12]	Terrasse	2.002	2.008	2.091	–	–
MgO-Pulver, exp. ^[11]	Kante	2.002	2.008	2.077	–	–
MgO(001), ber. ^{[14][a]}	Terrasse	2.0022	2.0092	2.0639	2.329	1.345
MgO(001), ber. ^{[14][a]}	Kante	2.0021	2.0096	2.0527	2.158	1.353
MgO(001) mit polaronischer Verzerrung, ber. (diese Arbeit)	Terrasse	2.0025	2.0093	2.0560	2.075	1.345

[a] In Lit. [14] wird eine andere Achsenkonvention verwendet.

sieht man, dass die x -Komponente praktisch unverändert und die y -Komponente nur leicht verkleinert ist, während die z -Komponente einen signifikant kleineren g -Wert auf dem Film aufweist. Zur Erklärung dieses Verhaltens benötigt man ein detailliertes Verständnis der elektronischen Struktur, die wir durch Berechnungen untersucht haben. Zunächst wurden die g -Tensor-Komponenten für $O_2^{\cdot-}$ -Radikale berechnet, die auf der (001)-Oberfläche reiner MgO-Cluster adsorbiert sind. Die g -Tensor-Komponenten sowie die geometrischen Parameter sind in Tabelle 1 gegeben. Die Bindung im Sauerstoffradikalanion ist länger als im neutralen O_2 -Molekül, wie dies anhand einfacher Molekülorbitalbetrachtungen erwartet wird. Vergleicht man die berechneten g -Tensor-Komponenten mit den Messungen an Pulvern, so werden die x - und y -Komponenten recht gut wiedergegeben, wohingegen die z -Komponente deutlich unterschätzt wird. Detaillierte Studien haben gezeigt, dass die g_{zz} -Komponenten systematisch in allen Berechnungen von $O_2^{\cdot-}$ -Spezies unterschätzt werden.^[14] Die Trends für verschiedene Adsorptionsplätze (z.B. die Abnahme der z -Komponente mit abnehmender Koordinationszahl) werden von der Theorie jedoch korrekt wiedergegeben (siehe Lit. [14] und Tabelle 1).

Um die Befunde auf die Situation des dünnen Films übertragen zu können, muss das theoretische Modell um den wesentlichen Stabilisierungsmechanismus des dünnen Films, die polaronische Verzerrung der Oxidoberfläche, erweitert werden. Hierzu wurde die Geometrie des MgO-Clusters den Erwartungen für ein polaronisch verzerrtes System angepasst, dessen Geometrie durch eine periodische DFT-Rechnung bestimmt wurde. Die polaronische Verzerrung führt in der Tat zu einer merklichen Verkleinerung der g_{zz} -Komponente, wohingegen sich die beiden anderen Komponenten des g -Tensors nur leicht verändern (Tabelle 1). Diese Verkleinerung der g_{zz} -Komponente ist konsistent mit einem einfachen physikalischen Bild: Die polaronische Verzerrung erhöht das elektrische Feld, dem das Radikal ausgesetzt ist. Dies ist vergleichbar mit den Veränderungen aufgrund von Adsorp-

tion an geringer koordinierten Plätzen. Zu beachten ist in diesem Zusammenhang auch der deutlich verringerte $O_2^{\cdot-}$ -Mg-Abstand auf dem dünnen Film oder den Kantenplätzen des Pulvers und den flachen Terrassen des MgO-Pulvers (Tabelle 1). Das erhöhte elektrische Feld führt zu einer erhöhten Aufspaltung der π -Orbitale des Sauerstoffradikals. Da die Verschiebung der g_{zz} -Komponente weg vom Wert für das freie Elektron durch $g_{zz} = g_e + 2[\lambda^2/(\lambda^2 + \Delta^2)]^{1/2}$ (λ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und $\Delta = 2\pi g_y - 2\pi g_x$) approximiert werden kann,^[15] führt eine Zunahme der Aufspaltung (Δ) durch das elektrische Feld zu einer Verkleinerung der g_{zz} -Komponente. Daher kann man die verkleinerte g_{zz} -Komponente des dünnen Films als eine Folge der polaronischen Verzerrung des Gitters ansehen.

Die hier gezeigten Experimente sind der erste eindeutige Nachweis der spontanen Aktivierung von molekularem Sauerstoff nach Ad-

sorption an einer stöchiometrischen, niederenergetischen Oxidoberfläche in unmittelbarer Nähe zu einem Metall. Am Beispiel dünner MgO-Filme auf einer Mo(001)-Oberfläche konnte die theoretische Vorhersage der Bildung von $O_2^{\cdot-}$ -Radikalen bestätigt werden. Insbesondere liefert die Analyse der g -Tensor-Komponenten im Vergleich mit den Ergebnissen auf MgO-Pulvern einen ersten experimentellen Hinweis darauf, dass die Stabilisierung des Sauerstoffradikalanions mit einer polaronischen Verzerrung des Oxidgitters, die nur für sehr dünne Filme möglich ist, einhergeht.

Experimentelles und Methoden

Die EPR-Experimente wurden auf epitaktischen MgO(001)-Filmen verschiedener Dicke auf Mo(001)-Träger durchgeführt. Die Präparation erfolgte durch literaturbekannte Verfahren.^[16,17] Das Mo-Substrat wurde durch mehrere Oxidationszyklen in O_2 bei 1500 K und nachfolgendes Heizen auf 2300 K gereinigt. Die MgO-Filme wurden durch reaktives Aufdampfen von Mg in einer Sauerstoffatmosphäre von 1×10^{-6} mbar mit $1 \text{ ML(MgO) min}^{-1}$ bei einer Substrattemperatur von 600 K hergestellt. Die so präparierten Filme wurden anschließend 10 min bei 1200 K getempert.

Die EPR-Spektren wurden bei 30 K, einer Mikrowellenleistung von 2 mW und einer Modulationsamplitude von 4 G gemessen. Hierzu wurde ein TE₁₀₂-Resonator verwendet. Die Details des experimentellen Aufbaus sind in der Literatur beschrieben.^[18]

g -Tensoren wurden an eingebetteten Cluster-Modellen berechnet. Es wurden DFT-Rechnungen mit einem B3LYP-Hybridfunktional,^[19,20] einem 6-31G-Basisatz an den Mg-Atomen und einem 6-31G*-Basisatz an den O-Atomen von MgO durchgeführt. Für das O_2 -Molekül wurde entweder ein 6-311 + G*-Basisatz (Geometrieoptimierung) oder ein EPR-II-Basisatz (EPR-Parameter) verwendet. Die g -Tensoren wurden im Rahmen des von Neese^[21] vorgeschlagenen störungstheoretischen Formalismus berechnet, wie er in Gaussian03 implementiert ist.^[22] Die Struktur des Sauerstoffmoleküls auf dem dünnen MgO/Mo(100)-Film wurde durch periodische Rechnungen mit dem VASP-Code berechnet^[23,24] (PW91 Austauschkorrelationsfunktional,^[25] Energie-Cut-off: 400 eV, projector augmented wave method^[26]).

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **1949**, *12*, 163–184.
- [3] F. F. Vol'kenshtein, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, *35*, 537–546.
- [4] G. Pacchioni, L. Giordano, M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 226104.
- [5] H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11977–11981.
- [6] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 096107.
- [7] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206103.
- [8] Y. N. Sun, L. Giordano, J. Goniakowski, M. Lewandowski, Z.-H. Qin, C. Noguera, S. Shaikhutdinov, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4520–4523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4418–4421.
- [9] A. Hellman, S. Klacar, H. Grönbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16636–16637.
- [10] P. Frondelius, H. Häkkinen, K. Honkala, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1483–1492.
- [11] M. Chiesa, E. Giamello, M. C. Paganini, Z. Sojka, D. M. Murphy, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4266–4274.
- [12] G. Pacchioni, A. M. Ferrari, E. Giamello, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 58–64.
- [13] O. Diwald, E. Knözinger, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3495–3502.
- [14] F. Napoli, M. Chiesa, E. Giamello, G. Preda, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6776–6785.
- [15] W. Känzig, M. H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 509–510.
- [16] M. C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J. W. He, D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *182*, 472–478.
- [17] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 186101.
- [18] J. Schmidt, T. Risse, H. Hamann, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10861–10868.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [21] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11080–11096.
- [22] M. J. Frisch, et al., Gaussian Inc., Pittsburgh, **2003**.
- [23] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [25] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [26] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.