Yun Liu, Zongfang Wu, Helmut Kuhlenbeck und Hans-Joachim Freund

Eine neue Methode zur Messung von Schwingungen an Festkörperoberflächen: Surface Action Spectroscopy

Zur Untersuchung der Schwingungseigenschaften von Festkörperoberflächen existiert eine ganze Reihe von einschlägigen Methoden: Dies reicht von der konventionellen und gängigen Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) und ihrer oberflächenverstärkten Variante über die hochauflösende Elektronenenergie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) [1] bis hin zu nicht-linearen Laser-basierten Verfahren, wie der Raman-Spektroskopie oder der Summenfrequenz-Erzeugung (SFG). [2] Alle diese Verfahren unterscheiden sich durch unterschiedliche Auswahlregeln für die aktiven Schwingungen und ihre Empfindlichkeit. Eine empfindliche Methode zur Untersuchung der Schwingungen einzelner Moleküle basiert auf der inelastischen Rastertunnelspektroskopie (IETS), wobei man durch kontrollierte Strom-Spannungs-Pulse Schwingungen in adsorbierten Molekülen anregt, diese dissoziiert oder es generell zu Reaktionen kommt. [3, 4] Diese Art der Spektroskopie und ihrer Varianten wird manchmal auch "Action Spectroscopy" genannt.

Wir beziehen uns aber hier auf eine andere Art der "Action Spectroscopy", die ihren Ursprung in der Untersuchung von Molekülschwingungen in der Gasphase hat. Bei IR-Untersuchungen in der Gasphase limitiert oft die Konzentration der zur Diskussion stehenden Spezies die Anwendung der Methode, gerade wenn man wie oft in fundamentalen Untersuchungen Molekularstrahlen als Quellen verwendet. Dies verbesserte sich erst mit Einführung der Photodissoziations-Spektroskopie in Kombination mit dem sogenannten "messenger tagging". Bei diesem Verfahren wird der Molekularstrahl mit einem Strahl von Edelgasatomen gekreuzt [5-7] und dadurch kommt es zur Bildung von van-der-Waals-Komplexen, die man dann mit Laserlicht bestrahlt. Hierdurch dissoziierte Komplexe werden als Funktion der Wellenlänge quantitativ mit einem Massenspektrometer nachgewiesen. Auf diese Weise konnten in beeindruckender Weise wichtige Fragen zur Isomerie von kleinen Metallclustern durch Vergleich gemessener und berechneter Spektren geklärt werden. [8]

Dr. Yun Liu, Dr. Zongfang Wu¹, Dr. Helmut Kuhlenbeck und Prof. Dr. Hans-Joachim Freund Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Faradayweg 4 - 6, 14195 Berlin freund@fhi-berlin.mpg.de Dieses Verfahren hat uns inspiriert, eine entsprechende Methode für Festkörperoberflächen zu entwickeln. [9-11] Dabei konnten wir auf die seit Jahrzehnten bekannten Erkenntnisse zur Adsorption von Edelgasen an Festkörperoberflächen zurückgreifen. [12] Das Verfahren ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Ein Laserstrahl, in diesem Fall vom Freien Elektronenlaser (FEL) am Fritz-Haber-Institut, beleuchtet eine Oberfläche, auf die bei tiefer Temperatur der "Messenger", zum Beispiel ein Edelgas, adsorbiert wurde. Der Laserstrahl regt eine Schwingung entweder der Oberfläche oder eines adsorbierten Moleküls an, was Desorption von Messengeratomen zur Folge haben kann. Plottet man die Desorptionsrate des Edelgases als Funktion der Wellenlänge, erhält man ein "Surface Action"-Spektrum (SAS).

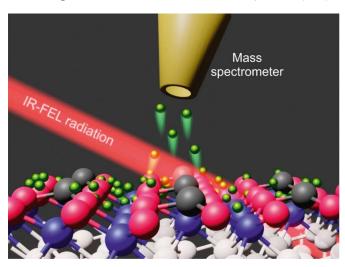


Abb. 1: Schematische Darstellung des "Surface Action Spectroscopy"-Experiments. Blaue, rote, graue und weiße Kugeln repräsentieren Oberflächenatome, während die grünen Kugeln die Messenger-Spezies repräsentieren. [11] https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.9b13164 (further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS)(ref. [13].)

Diese Vorgehensweise erinnert stark an die sogenannte "DIET" (Desorption Induced by Electronic Transitions) Methode [12], bei der allerdings elektronische statt vibronische Zustände des Oberflächensystems entweder mit Licht oder mit Elektronen angeregt werden und man die Desorptionsrate in gleicher Weise aufzeichnet. Man hat auch schon früher die Desorption von Molekülen von Metall- und Dielektrika-Oberflächen im Bereich der Schwingungsanregung untersucht, dabei aber nur thermische Effekte gefunden, die bei Metallen naturgemäß mit schneller Energiedissipation in das Metallsubstrat verbunden waren. [14] Bei den Dielektrika-Oberflächen war in der Re-

 $^{^{\}rm 1}$ Gegenwärtige Adresse: Material Physics, School of Engineering Sciences, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

FORSCHUNG

gel die Desorptionsrate wegen des veränderten Energie-Dissipations-Verhaltens und der Existenz einer Bandlücke deutlich höher. Dies ist auch einer der Gründe, warum wir unsere Untersuchungen an dünnen dielektrischen Oxidfilmen durchgeführt haben (siehe unten).

Die Infrarotabsorption von Oberflächenschwingungen ist eher schwach (typischerweise nicht mehr als 1%) so dass hierdurch induzierte Messenger-Desorption nicht durch Probenerwärmung sondern nur durch direkte Schwingungskopplung zu erklären ist. [15] Hier kommt es nach der Schwingungsanregung zum Energietransfer in die Bindung des Messengers zur Oberfläche, was zur Desorption führen kann. Je schwächer der Messenger an die Oberfläche gebunden ist, desto effektiver ist der Prozess. Das bedeutet, dass He vermutlich der geeignetste Messenger ist. Momentan wird an der Realisierung noch gearbeitet, denn die erforderliche niedrige Probentemperatur bis max. 1.5 K stellt hohe Ansprüche an den Probenhalter. Grundsätzlich kann man aber, wie wir im folgenden Beispiel zeigen werden, auch mit höheren Edelgasen erfolgreich sein.

Refs. [13, 16] geben einen Überblick über die bislang durchgeführten Untersuchungen. Wir wollen uns hier auf einen $V_2O_3(0001)$ -Film konzentrieren, der auf einer Au(111) Unterlage gewachsen ist. Der Film hat eine Dicke, die sicher stellt, dass die Unterlage für die weitere Betrachtung keine Rolle spielt. Die Oberflächenstruktur wurde detailliert mittels LEED und STM untersucht, und man weiß, dass sie mit Vanadylgruppen terminiert ist, d. h. jedes Oberflächen-Vanadiumatom trägt einen doppelt gebundenen Sauerstoff. [17] Die Vanadylgruppe hat eine sehr charakteristische Frequenz von ~1040 cm-1, sodass man sehr leicht die Oberflächenempfindlichkeit der Surface Action Methode überprüfen kann. [18, 19] Die Oberfläche wurde mit

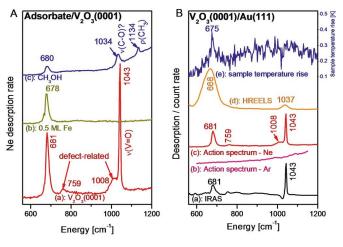


Abb. 2: A) SAS-Spektren (Neon-Messenger) von (a) einer vanadyl-terminierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche, (b) 0.5 Monolagen Eisen auf $V_2O_3(0001)$ (aufgedampft bei 300 K), (c) eine Monolage Methanol auf $V_2O_3(0001)$ (Dosierung bei 8 K mit nachfolgender kurzer Erwärmung auf 200 K zur Desorption der Multilage); B) Verschiedene Spektren von $V_2O_3(0001)$. (a) IRAS-Spektrum. (b) und (c) SAS-Spektren mit Ar- bzw. Ne-Messenger-Atomen. (e) Erhöhung der Probentemperatur gemessen für Spektrum (c) relativ zu der Temperatur vor Beginn der Messung (Blaue Skala, rechte Ordinate).[13] $V_2O_3(0001)$ wurde als dünner Film auf Au(1.11) präpariert. Figures adapted with permission from Ref.[10]: Zongfang Wu, Agata Płucienik, Felix E. Feiten, Matthias Naschitzki, Walter Wachsmann, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Volker Staemmler, Helmut Kuhlenbeck, Hans-Joachim Freund: Vibrational Action Spectroscopy of Solids: New Surface-Sensitive Technique, *Phys. Rev. Lett.* 2017 119, 136101. Copyright 2017 American Physical Society.

Ne-Messenger-Atomen belegt und danach wurde das in Abb. 2A(a) und 2B(c) gezeigte SAS-Spektrum aufgenommen. [10] Das Spektrum zeigt die charakteristische Vanadyl-Frequenz und zwei weitere Banden bei 759 cm⁻¹ und 1008 cm⁻¹, die auf Defektzustände, nämlich fehlende Vanadylgruppen, zurückzuführen sind. Diese Defektzustände bilden sich beim Heizen der Oberfläche, wie man aus STM-Untersuchungen weiß. Die Belegung der Oberfläche mit Adsorbaten wie einer Methanol-Monolage (Abb. 2A(c)) oder 1/2 Monolage Eisen (Abb. 2A(b)) führt neben dem Auftauchen der charakteristischen Adsorbatinduzierten Banden zu drastischen Intensitätsverlusten der Vanadyl-basierten Banden und dokumentiert die enorme Oberflächenempfindlichkeit von SAS. [10]

Abb. 2B(a) zeigt das IRAS Spektrum der vollständig mit Vanadylgruppen belegten Oberfläche. Als Referenz wurde hier das Spektrum einer Probe verwendet, bei der die Vanadylgruppen durch Elektronenbeschuss entfernt wurden. Da aber die vanadylfreie Oberfläche Sauerstoff aus dem CO2 des immer vorhandenen Restgases aufnehmen kann, bilden sich vereinzelte Vanadylgruppen neu (wie man aus früheren Studien weiß), deren Frequenz wegen der reduzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei nur 1008 cm⁻¹ liegt. Dividiert man also das Spektrum der vollbelegten Oberfläche durch ein derartiges Referenzspektrum, führt dies zu einer "negativen" Bande im IRAS Spektrum. Es ist daher besonders wichtig, Referenzspektren zu wählen, die keine Banden in kritischen Frequenzbereichen besitzen. Die Existenz solcher Banden kann, wie in der Literatur wohlbelegt, zu einer Einschränkung der Aussagefähigkeit von IRAS Spektren führen. Bei SAS gibt es solche Probleme nicht, da man kein Referenzspektrum benötigt. HREELS Spektren (Abb. 2B(d)) sind auch unabhängig von Referenzspektren, aber sie enthalten wesentliche Beiträge von oberflächennahen Fuchs-Kliewer-Polaritonen (bei 668 cm⁻¹), die Oberflächenanregungen überdecken können. [10] Darüber hinaus ist die Energieauflösung von HREELS Spektren typischerweise deutlich geringer als bei IRAS und SAS Spektren, wie man an den relativ breiten Banden sehr gut erkennt.

Noch einige kurze Bemerkungen zum Desorptionsmechanismus. Abb. 2B(e) zeigt die Probentemperatur bei Beleuchtung mit der FEL Strahlung. [10] Das scharfe Maximum bei 675 cm⁻¹ ist auf eine Volumenanregung zurückzuführen, während die Oberflächenanregungen zu keiner sichtbaren Erwärmung führen, wie bereits weiter oben diskutiert. [18, 19] Dies weist in Richtung des schon weiter oben kurz angesprochenen Mechanismus. Abb. 2B(b) zeigt ein SAS-Spektrum, das mit Ar als Messenger aufgenommen wurde. Dieses Spektrum enthält keinerlei Banden.[10] Den Unterschied zu Ne kann man verständlich machen, wenn man sich vor Augen hält, dass die Aktivierungsenergie für Ar-Desorption deutlich höher ist als diejenige für Ne (660-960 cm⁻¹ vs. 80-300 cm⁻¹). [20] Unter Berücksichtigung der Lasercharakteristika kann man davon ausgehen, dass 0,1 Photonen pro FEL-Lasermikropuls absorbiert werden und die Zeit zwischen zwei Pulsen länger ist als die Schwingungslebensdauer, so dass nur der erste angeregte Schwingungszustand erreicht werden kann und es sich somit um Einphotonenprozesse handelt. Es steht somit nur die Energie eines einzelnen Photons für die Desorption zur Verfügung. Der Anteil, der durch Energietransfer zum Messenger gelangt,

reicht einfach nicht aus, um die Bindung des Ar-Messengers zur Unterlage zu brechen.

Damit kommen wir zurück zu der Feststellung, dass man am besten He als Messenger verwendet, um ein generell anwendbares Verfahren zu entwickeln. Auf diese Weise könnten beliebige Proben, nicht nur Modellsysteme der vorgestellten Art, sondern auch komplexere Systeme, z. B. reale Katalysatoren mit ungeordneten Oberflächen hinsichtlich ihrer konkreten Oberflächenschwingungen charakterisiert werden. Es könnte darüber hinaus eine interessante Verbindung zu den ganz oben erwähnten Gasphasenuntersuchungen an Metallclustern hergestellt werden: man könnte direkt die Schwingungseigenschaften freier Gasphasen-Metallcluster mit denselben Systemen nach Deposition auf eine Trägeroberfläche vergleichen und damit direkte Rückschlüsse auf den Einfluss des Substrats ermöglichen. [13]

Literaturverzeichnis

- H. Ibach, D.L. Mills: Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Elsevier Inc., 1982.
- [2] Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, in: Theodore E. Madey, John T. Yates (Eds.), Springer Science and Business Media, Heidelberg, 1987.
- [3] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho: Coupling of Vibrational Excitation to the Rotational Motion of a Single Adsorbed Molecule, *Phys. Rev. Lett.* 1998 81, 1263-1266.
- [4] Y. Kim, K. Motobayashi, T. Frederiksen, H. Ueba, M. Kawai: Action spectroscopy for single-molecule reactions Experiments and theory, *Prog. Surf. Sci.* 2015 90, 85-143.
- [5] A. S. Sudbø, P. A. Schulz, Y. R. Shen, Y. T. Lee; Molecular-Beam Studies of Laser-Induced Multiphoton Dissociation, in: Cyrus D. Cantrell (Ed.) Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986, 95-122.
- [6] William H. Robertson and, Mark A. Johnson: Molecular Aspects of Halide Ion Hydration: The Cluster Approach, Annual Review of Physical Chemistry 2003 54, 173-213.
- [7] Mike Putter, Gert von Helden, Gerard Meijer: Mass selective infrared spectroscopy using a free electron laser, Chem. Phys. Lett. 1996 258, 118-122.
- [8] Philipp Gruene, David M. Rayner, Britta Redlich, Alexander F. G. van der Meer, Jonathan T. Lyon, Gerard Meijer, André Fielicke: Structures of Neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase, Science 2008 **321**, 674-676.
- [9] Z. Wu, A. Plucienik, Y. Liu, M. Naschitzki, W. Wachsmann, S. Gewinner, Wieland Schöllkopf, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund: Surface action spectroscopy with rare gas messenger atoms, Rev. Sci. Instrum. 2018 89, 083107.
- [10] Zongfang Wu, Agata Płucienik, Felix E. Feiten, Matthias Naschitzki, Walter Wachsmann, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Volker Staemmler, Helmut Kuhlenbeck, Hans-Joachim Freund: Vibrational Action Spectroscopy of Solids: New Surface-Sensitive Technique, Phys. Rev. Lett. 2017 119, 136101.
- [11] Yun Liu, Zongfang Wu, Matthias Naschitzki, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Xiaoke Li, Joachim Paier, Joachim Sauer, Helmut Kuhlenbeck, Hans-Joachim Freund: Elucidating Surface Structure with Action Spectroscopy, J. Am. Chem. Soc. 2020 142, 2665-2671.

- [12] Desorption induced by electronic transitions DIET V, in: A.R. Burns, E.B. Stechel, D.R. Jennison (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [13] Y. Liu, Z. Wu, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund: Surface Action Spectroscopy: A Review and a Perspective on a New Technique to Study Vibrations at Surfaces, Chem. Rec. 2021 21, 1270-1283.
- [14] A. Dereux, A. Peremans, J. P. Vigneron, J. Darville, J. M. Gilles: Infrared laser stimulated desorption of adsorbates on metal surfaces, J. . Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1987 45, 261-268.
- [15] Yuemin Wang, Christof Wöll: IR spectroscopic investigations of chemical and photochemical reactions on metal oxides: bridging the materials gap, Chem. Soc. Rev. 2017 46, 1875-1932.
- [16] Yun Liu, Yuman Peng, Mathias Naschitzki, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Helmut Kuhlenbeck, Rossitza Pentcheva, Beatriz Roldan Cuenya: Surface oxygen Vacancies on Reduced Co₃O₄(100): Superoxide Formation and Ultra-Low-Temperature CO Oxidation, Angew. Chem. Int. Ed. 2021 60, 16514-16520.
- [17] Felix E. Feiten, Helmut Kuhlenbeck, Hans-Joachim Freund: Surface Structure of $V_2O_3(0001)$: A Combined I/V-LEED and STM Study, *J. Phys. Chem. C* 2015 **119**, 22961-22969.
- [18] M. Abu Haija, S. Guimond, Y. Romanyshyn, A. Uhl, H. Kuhlenbeck, T. K. Todorova, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Dobler, J. Sauer, H. J. Freund: Low temperature adsorption of oxygen on reduced V₂O₃(0001) surfaces, Surf. Sci. 2006 600, 1497-1503.
- [19] G. Kresse, S. Surnev, J. Schoiswohl, F. P. Netzer: $V_2O_3(0001)$ surface terminations: a density functional study, Surf. Sci 2004 **555**, 118-134.
- [20] H. Schlichting, D. Menzel: Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum, Rev. Sci. Instrum. 1993 64, 2013-2022.

Yun Liu

studierte Chemieingenieurwesen an der Huazhong University of Science and Technology in China bis zum Bachelor of Engineering. Seine Doktorarbeit verfasste er in der Gruppe von



X. Bao und F. Yang am Dalian Institute of Chemical Physics der Chinesischen Akademie der Wissenschaften in Dalian und wurde dort 2017 promoviert. Danach wechselte er als Postdoktorand, gefördert durch ein Stipendium der Alexander von Humboldt Stiftung, an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, wo er noch tätig ist.

Zongfang Wu

erhielt den Doktortitel von der University of Science and Technology in Hefei in 2014 und wechselte danach als Postdoktorandin an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck -Gesell-



schaft in Berlin, wo sie bis 2015 in der Abteilung für Chemische Physik arbeitete. Zurzeit arbeitet sie im Department of Applied Physics des Royal Institute of Technology in Stockholm, Schweden als Postdoktorandin.

Helmut Kuhlenbeck

erhielt ein Diplom in Physik von der Universität Osnabrück, Deutschland und wurde danach in 1988 zum Doktor rer. nat. promoviert. Danach wechselte er an die Ruhr Universität Bo-



chum und arbeitete über dünne Oxidfilme als Modellsysteme in der heterogenen Katalyse. Er habilitierte sich mit diesem Thema in 1995 und wechselte 1996 an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, wo er eine Gruppenleitung übernahm.

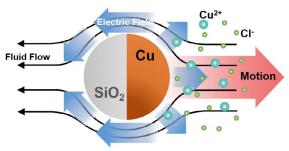
Hans-Joachim Freund

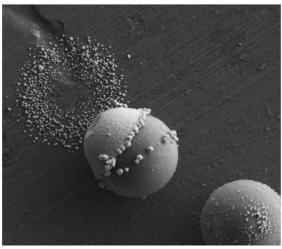
studierte Physik und Chemie an der Universität Köln und erwarb 1978 den Dr. rer. nat. Zwischen 1979 und 1981 war er DFG Postdoktoranden Stipendiat im Physik Department an der Uni-



versity of Pennsylvania und 1983 habilitierte er sich in Chemischer Physik an der Universität Köln. Gleich danach wechselte er auf eine Professur an der Universität Erlangen-Nürnberg und war ab 1987 Professor für Physikalische Chemie an der Ruhr Universität Bochum. 1995 nahm er den Ruf als Wissenschaftliches Mitglied und Direktor der Abteilung für Chemische Physik am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin an. Seit seiner Emeritierung in 2019 ist er Emeritus Professor am Institut.

Hot paper





Linda Feuerstein

Mit hocheffizienten Mikromotoren von der Bachelorarbeit ins JACS

Der Antrieb von Mikromotoren beruht meist auf katalytischen Reaktionen. Für ihre Bachelorarbeit suchte Chemiestudentin Linda Feuerstein in der Freigeistgruppe von Juliane Simmchen in der Physikalischen Chemie der Technischen Universität Dresden jedoch nach anderen, effizienteren Antriebsformen und konzentrierte sich auf galvanische Austauschreaktionen. Damit erschloss sie eine neue, hocheffiziente Art der aktiven Bewegung. Durch die Untersuchung dieser Bewegung sowie dem Einfluss verschiedener Reaktionsparameter, konnte sie zeigen, dass die galvanophoretischen Prozesse mehrere Schritte umgehen, die bei katalytischen Mikromotoren zu Effizienzverlusten führen. Um die zugrundeliegenden Prozesse verständlicher zu machen, entwickelten Theoretiker um Christian Holm aus Stuttgart in dem interdisziplinären Team ein **elektrokinetisches Modell**, welches numerisch durch finite Elemente gelöst wird. Die beeindruckende Qualität und Methodenvielfalt des wissenschaftlichen Arbeitens gepaart mit innovativen Ergebnissen für die aktuelle Mikromotoren-Forschung führten zur Veröffentlichung der Arbeit im renommierten Journal of the American Chemical Society (JACS).

https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.1c06400

Kontakt: Juliane Simmchen (juliane.simmchen@tu-dresden.de)