

Untersuchung der Defektstrukturen von CaO und SiO₂ Filmen

Dissertation zur Erlangung des akademischen
Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität
Berlin

von Nina Franziska Richter,
M. Sc. aus Berlin Februar 2022

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 2011 bis Februar 2022 im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Tag der Disputation: 14. Juli 2022

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Risse
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Freund

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe. Ich versichere hiermit, dass die Arbeit zu keinem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Nina Richter

Shanghai, 18.02.2022

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dünne epitaktische CaO- und SiO₂-Filme auf Mo(001) bzw. Ru(0001) unter Ultrahochvakuum Bedingungen untersucht. Im Speziellen wurde in-situ Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR) eingesetzt, um paramagnetische Defekte in CaO sowie radikalische Intermediate bei der Hydroxylierung der SiO₂-Filme zu charakterisieren. Weiterhin wurde hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) eingesetzt, um die Phononen des SiO₂/Ru(0001) sowie die Hydroxylierung dieses Systems zu untersuchen. Es konnte für beide Systeme gezeigt werden, dass Strukturdefekte stark von Details in der Präparation abhängig sind. Für das SiO₂/Ru(0001) System wurde gezeigt, dass die kristalline und die amorphe Form des Films zwar durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), aber nicht aufgrund des Schwingungsspektrums unterschieden werden können. Außerdem konnte die Substratbedeckung und Defekte wie zusätzliche Siliziumpartikel oder Anteile, die nur mit einer Monolage bedeckt sind, hervorragend, durch Kombination aus den HREEL Experimenten und theoretisch berechneten Daten charakterisiert werden. In den HREEL Spektren von defektreichen und defektarmen SiO₂ Filmen finden sich in Isotopen-Experimenten Unterschiede, die mit unterschiedlichen Hydroxylierungsmechanismen in Abhängigkeit des Anteils an Defekten erklärt werden können. Elektronenspinresonanz Spektroskopie Messungen zusammen mit Untersuchungen aus einer Kombination von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) und Massenspektrometrie zeigen, dass während des elektronenunterstützten Hydroxylierungsprozess eine Reihe an reaktiven Spezies entstehen, die die beobachteten Resultate erklären können.

Die Untersuchungen des CaO/Mo(001) Systems zeigen, dass die Anzahl paramagnetischer Defekte von der Wachstumsgeschwindigkeit des Films abhängt. Die beobachteten Spektren lassen sich für beide Wachstumsgeschwindigkeiten, die hier untersucht wurden, mit einem Satz von drei paramagnetischen Defekten beschreiben, wobei bei hoher Wachstumsgeschwindigkeit eine der Spezies nicht beobachtet wird und die Menge der dritten Spezies gegenüber Filmen bei niedriger Wachstumsgeschwindigkeit deutlich reduziert ist. Diese paramagnetischen Strukturdefekte sind im Volumen der Filme lokalisiert. Die Molybdändiffusion aus dem Substrat in den Film wird bei hoher Präparationstemperatur und geringerer Wachstumsrate des CaO Films begünstigt. Dies wird aus der Beobachtung von EPR Signalen geschlossen, die Mo(V) Spezies zugeordnet werden können. Darüber hinaus lassen sich weitere, mit dem Auftreten der Mo(V)-Spezies assoziierte, paramagnetische Spezies detektieren, deren Natur nicht zweifelsfrei belegt werden kann aber konsistent mit Molybdän in anderen Oxidationszuständen sind und damit Hinweise auf die komplexen

Dotierungsprozesse in diesem System liefern, die zu einer Änderung der elektronischen Struktur führen, die Ursache für eine dezidiert andere Oberflächenchemie sind.

Abstract

Within this thesis thin epitaxial CaO and SiO₂ films grown on Mo(001) and Ru(0001) have been investigated under ultra-high vacuum conditions. In particular in-situ electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) was used to characterise paramagnetic defects in CaO as well as radical intermediates appearing during the hydroxylation process of SiO₂ films. Furthermore High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS) was applied to investigate the phonon vibrations of SiO₂/Ru(0001) and the hydroxylation of this system. For both systems it was shown that the defect structure is strongly influenced by preparation details. For the SiO₂/Ru(0001) system it was shown that the crystalline and glassy/amorphous form can be distinguished by Low-Energy Electron Diffraction (LEED) but not by the vibrational spectra. Additionally, the substrate coverage and defects such as additional silica particles or parts just covered by a monolayer were excellently characterized by the combination of HREEL experiments and theoretical calculated data. In the HREEL spectra of defect rich and defect poor films detected for experiments using isotopic labelling differences can be found which can be explained by different hydroxylation mechanisms dependent on the amount of defects. Electron paramagnetic resonance spectroscopy measurements together with investigations done by a combination of Infrared Reflection absorption spectroscopy and mass spectrometry show that the electron assisted hydroxylation process leads to the formation of a bunch of reactive species which can explain the observed results.

Investigations of the CaO/Mo(001) system show that the amount of paramagnetic defects is dependent to the growth rate of the film. The observed spectra for both growth rates which were investigated in this work can be described with a set of three different signals whereby one species cannot be found for a higher growth rate and in contrast to the film with low growth rate the intensity of the third species is reduced. These paramagnetic defects are localised in the volume of the films. The diffusion of molybdenum from the substrate into the film is supported by higher preparation temperature and lower growth rate of the CaO film. This can be gathered from the observation of EPR signals assigned to Mo(V) species. Furthermore, together with the appearance of Mo(V) species additional paramagnetic species were detected their origin cannot be clearly identified but might be consistent with molybdenum in different oxidation states and therewith provide indication for a complex doping process in this system which leads to a change of the electronic structure, which cause a significantly different surface chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theoretische und methodische Grundlagen.....	5
2.1 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)	5
2.1.1 Wechselwirkung zwischen freiem Elektron und statischem Magnetfeld.....	6
2.1.2 Zustandsbesetzung und Magnetisierung eines Ensembles von Elektronen-Spins.....	7
2.1.3 Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit ihrer chemischer Umgebung Zeeman-Effekt und Spin-Bahn-Kopplung	10
2.1.4 Das EPR Spektrometer.....	16
2.2 HREELS Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie	19
2.2.1 Dipolstreuung	23
2.2.2 Stoßstreuung	25
2.2.3 Das HREEL Spektrometer.....	27
2.3 Dünne Oxidschichten auf Metallsubstraten: CaO auf Mo(001) und SiO ₂ auf Ru(0001)	29
2.3.1 Eigenschaften dünner CaO Schichten auf Mo(001)	29
2.3.2 Eigenschaften dünner SiO ₂ Schichten auf Ru(0001).....	33
3. Experimenteller Teil	39
3.1 Aufbau des EPR-Experiments	39
3.2 Aufbau des HREEL Experiments	43
4. Zusammenfassende Diskussion der Einzelarbeiten	45
5. Ausblick.....	55
6. Publikationen.....	57
6.1 Characterization of Phonon Vibrations of Silica Bilayer Films.....	57
6.1.1 Erklärung zur Eigenleistung	57
6.1.2 Erklärung zum Artikel	57
6.2 Electron stimulated hydroxylation of silica bilayer films grown on Ru(0001)	81
6.2.1 Erklärung zur Eigenleistung	81
6.2.2 Erklärung zum Artikel	81
6.3 Defects of thin CaO(001) on Mo(001): an EPR spectroscopic perspective	111
6.3.1 Erklärung zur Eigenleistung	111
6.3.2 Erklärung zum Artikel	111
Danksagung	131
Abbildungsverzeichnis.....	135
Abkürzungsverzeichnis	139
Literaturverzeichnis.....	141

1. Einleitung

Die heterogene Katalyse gehört gegenwärtig zu den unentbehrlichen Prozessen in der industriellen Synthese von Produkten die zum Beispiel als Arzneimittel, zur Kosmetikherstellung, in Kunststoffen und als Treibstoffe eingesetzt werden.¹⁻⁹ Die meisten industriell verwendeten heterogenen Katalysatoren bestehen aus Metallpartikeln, die auf einem Oxidsubstrat dispergiert sind.¹⁰ Es sind meist komplexe Systeme, die eine große Oberfläche aufweisen und deren Wirkungsweise auf atomarem Level nur teilweise aufgeklärt ist. Die wichtige Rolle der Oxidsubstrate für die Reaktivität von Katalysatoren wurde lange Zeit übersehen. Für Oxide wie zum Beispiel MgO, CaO, ZrO₂, und SiO₂ wurde aufgrund ihrer großen Bandlücke von 5-9 eV¹¹ lange Zeit angenommen, dass sie lediglich als inerte Untergrund der Metallpartikel fungieren.¹¹ Einen, der wichtigsten industriell verwendeten heterogen katalysierten, Prozesse stellt die Ammoniaksynthese dar, die aufgrund der Untersuchungen von Fritz Haber und dessen Ingenieur Robert Le Rossignol bereits 1909 vorgestellt und wenige Jahre später durch Carl Bosch und Alwin Mittasch in einen industriell nutzbaren Prozess überführt werden konnte.¹²⁻¹⁴ Die technische Entwicklung industrieller Produktionsanlagen ermöglichte bereits 1951 die industrielle Synthese großer Mengen an Ammoniak.¹⁴ Die fortlaufenden experimentellen Untersuchungen und daraus erzielten Ergebnisse führten Paul Emmett 1975 zur Schlussfolgerung, dass die Chemisorption von Stickstoff entscheidend für die Geschwindigkeit der Reaktion ist.¹³ Der gesamte Reaktionsablauf konnte jedoch von Gerhard Ertl erst aufgrund der Verwendung von Modellsystemen aufgeklärt werden seine Forschungsarbeit wurde 1990 veröffentlicht und 2007 mit dem Chemie-Nobelpreis geehrt.¹⁵ Als Modellsystem benutzte Ertl zunächst reine Fe-Einkristall-Oberflächen unterschiedlicher Orientierung die mit einer Oberfläche < 1 cm² um ein Vielfaches geringer war als die, des derzeitig verwendeten realen Katalysators (15 m²/g).¹⁵ Es war bereits zuvor von Sormorjai et al. gezeigt worden, dass die Orientierung von Einkristalloberflächen eine wesentliche Rolle für deren Reaktivität in Bezug auf die Chemisorption von Gasen spielt.¹⁶

Trotz der beeindruckenden Geschichte über die Aufklärung der Ammoniaksynthese bleibt für die meisten katalytischen Prozesse unklar wodurch die Struktur des Materials bestimmt ist und wie diese die Reaktivität beeinflusst.¹⁰ Das Erfassen der Funktionsweise und Erkennen der Eigenschaften von Katalysatoren auf atomarem Level ist wesentlich für die Entwicklung von neuen Materialien und maßgeblich für das Design von real arbeitenden Katalysatorsystemen. Die Tatsache, dass ein Großteil der industriell verwendeten heterogenen Katalysatoren aus mehreren Metall- und Oxidkomponenten besteht, erfordert die Entwicklung immer komplexerer Modellsysteme, die aus definierten Oxiden bestehen auf den Metallpartikel deponiert werden

können. In den letzten Jahrzehnten wurden eine Reihe an Modellsystemen zur Untersuchung der Eigenschaften von Katalysatoren entwickelt.^{13, 17-24}

Ein beliebtes Modellsystem stellt die Verwendung epitaktisch gewachsener dünner Oxidfilme auf Einkristall-Oberflächen als Modellsystem in der Katalysatorforschung dar²⁵⁻²⁶, da Volumenkristalle von Isolatoren, zu denen eine große Gruppe der Oxide gehört nur für einen Teil der Analysemethoden zugänglich sind. Viele etablierte Analysemethoden, basieren auf Elektronen als Informationsträger und würden bei der Untersuchung von Volumenkristallen von Isolatoren, die als Substrate für katalytisch aktive Materialien dienen, zur Aufladung der Probe führen und eine Analyse der Systeme erschweren oder auch verhindern.¹⁹ Die Entwicklung von Modellsystemen, bestehend aus einer dünnen Oxidschicht aufgebracht auf ein leitendes Substrat löst dieses Problem, da es das leitende Substrat ermöglicht die Ladung abzuführen. Dünne Filme bieten die Möglichkeit das Verhalten des Materials im Volumen, an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat zu studieren, jedoch stellt die Kontrolle der Defekte die bestimmend für die Reaktivität des Oxids und das Wachstumsverhalten von aufgetragenen Metallpartikeln sind eine Herausforderung dar. Es wurden eine ganze Reihe an Modellsystemen dünner Filme entwickelt²⁷⁻³¹ und gezeigt, dass deren Reaktivität stark von der Defektstruktur abhängt.³²⁻³⁵ An niedrig koordinierten Ionen der Oberfläche wie spontan ausgebildeten Stufen ist zum Beispiel die Adsorption von Molekülen häufig stärker als an Terrassenplätzen. Strukturdefekte wie Stufenkanten, Versetzungslinien und Korngrenzen aber auch Punktdefekte wie Kationen- und Anionenleerstellen sowie eingebaute Fremdatome ermöglichen Elektronentransfer Prozesse. Die Veränderung der elektronischen Struktur beeinflusst die Reaktivität gegenüber adsorbierten Partikeln und damit auch ihre elektronischen Eigenschaften.^{26, 34, 36-38}

Die Struktur dünner Oxidfilme und die Bindung von Molekülen auf der Oberfläche lässt sich im atomaren Bereich zum Beispiel mit Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning tunneling microscopy, STM)^{27, 39}, Beugung langsamer Elektronen (engl. Low-energy electron diffraction, LEED)⁴⁰⁻⁴¹ oder Hochauflösender Elektronenenergieverlust Spektroskopie (engl. High-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS)⁴²⁻⁴⁴ untersuchen. Paramagnetische Spezies wie zum Beispiel einzelne an Defekten lokalisierte Elektronen an der Oberfläche oder im Volumen von Oxiden oder paramagnetische Übergangsmetallzentren und aktivierte Sauerstoffspezies konnten erfolgreich mit Elektronenspinresonanz Spektroskopie (engl. Electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR)^{36, 39, 45-47} charakterisiert werden.

Magnesiumoxid gehört zu den Materialien deren wissenschaftliche Untersuchung in Form von Pulvern, Einkristallen und dünnen Filmen Gegenstand vieler Publikationen ist.^{26, 30, 48-49} Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Strukturdefekte eine große Rolle für die Reaktivität spielen.^{34-35, 50} Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Oxiden der Erdalkalimetalle wie zum

Beispiel CaO und MgO zeigt deutlich, wie komplex und ungleich die Reaktivität dieser Materialien sein kann.⁵¹⁻⁵² Während die Anzahl an Studien über dünne MgO-Filme auf unterschiedlichen Metallsubstraten groß ist^{25, 31, 50}, stellt bereits die Präparation eines dünnen CaO Films eine Herausforderung dar.^{27, 53-54} Das geringere Madelungspotential und die damit erhöhte Basizität führen im Vergleich zu MgO zu einer erhöhten Reaktivität zum Beispiel gegenüber Adsorbaten wie H₂O, CO₂ und SO₂.^{51-53, 55-58} Insbesondere die Wasseradsorption auf Oxidoberflächen, hat mit der Frage wo und wie das Wasser auf der Oberfläche adsorbiert in den letzten Jahren zu großem Interesse geführt, da gezeigt wurde, dass nicht nur die Struktur verändert wird sondern auch das Adsorptionsverhalten und dass der Hydroxylierungsgrad des Systems die Nukleation von Metallpartikeln entscheidend beeinflusst.⁵⁹⁻⁶² Theoretische und praktische Untersuchungen konnten zum Beispiel den Einfluss der Hydroxyloxylation auf TiO₂(110) auf die Nukleation von Gold zeigen.⁶³⁻⁶⁴ Für CaO konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass die Hydroxylierung und Dehydroxylierung von CaO bestimmend für die Reaktivität ist und damit eine wichtige Rolle in der Verwendung als Katalysator spielt.^{58, 65-66} Es konnte gezeigt werden, dass Hydroxyle auf Siliziumdioxid für Chromspezies unterschiedlicher Wertigkeit als Ankerzentren wirken.⁶⁷⁻⁷⁰

Die strukturelle Untersuchung sauberer Oberflächen im atomaren Bereich erfordert das Arbeiten unter Ultrahochvakuumbedingungen. Die Komplexität realer Katalysatoren und Katalysatorprozesse treibt die Entwicklung und wissenschaftliche Untersuchung immer komplexerer Modellsysteme, sowie die Entwicklung neuer Methoden und Geräte zur Charakterisierung unter Arbeitsbedingungen, die einen realen Prozess nachbilden können, voran.

Die vorliegende Dissertation ist in 6 Kapitel unterteilt und beginnt mit der theoretischen Einführung (Kapitel 2) in die experimentell verwendeten Methoden der Elektronenspinresonanz Spektroskopie und der Hochaufgelösten Elektronenverlustenergiespektroskopie, sowie der Beschreibung der untersuchten Modellsysteme CaO/Mo(001) und SiO₂/Ru(0001). Anschließend wird in Kapitel 3 das experimentelle Vorgehen und die verwendeten Versuchsaufbauten und Apparaturen beschrieben. Die veröffentlichten Ergebnisse und verfassten Manuskripten, die aus den Untersuchungen von paramagnetischen Zentren in CaO/Mo(001) mittels Elektronenspinresonanz Spektroskopie erhalten wurden werden in Kapitel 4 publikationsübergreifend mit den Resultaten der Aufnahme von Phononen- und Adsorbatschwingungen mit der Hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie des SiO₂/Ru(0001) zusammengefasst und die wichtigsten Aspekte diskutiert und anschließend mit einem Ausblick auf folgende mögliche experimentelle Untersuchungen in Kapitel 5

abgeschlossen. Kapitel 6 beinhaltet die Publikationen und zugehörigen Informationen, die die Grundlage der vorliegenden Arbeit darstellen.

2. Theoretische und methodische Grundlagen

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die physikalischen Grundlagen der experimentell verwendeten Messmethoden Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) und hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), des Weiteren werden einige wichtige Aspekte der verwendeten Modellsysteme CaO und SiO₂ erläutert.

Soweit nicht anders angegeben wurden die theoretischen und methodischen Grundlagen der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie mit den Referenzen [71-75] erarbeitet; gleiches gilt für die Aufarbeitung der theoretischen und methodischen Grundlagen der Hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie für die die Referenzen [43-44, 76-77] als Grundlage dienen.

2.1 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)

Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR), auch engl. electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) genannt, bezeichnet eine Analysenmethode, die der Charakterisierung struktureller und dynamischer Eigenschaften paramagnetischer Systeme (Flüssigkeiten, Festkörpern oder Pulvern) dient. In der vorliegenden Arbeit werden paramagnetische Zentren in Festkörpern und auf deren Oberfläche untersucht. Dies können paramagnetische Adsorbate, ungepaarte Elektronen, die in Anionen- oder Kationenleerstellen lokalisiert sind, aber auch paramagnetische Übergangsmetallzentren sein. Das Prinzip der ESR-Spektroskopie beruht auf der resonanten Mikrowellenabsorption paramagnetischer Spezies im externen Magnetfeld. Die Entartung der Energieniveaus wird durch das Anlegen eines statischen Magnetfelds aufgehoben und ein Übergang zwischen den Spinzuständen durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Frequenz induziert. Die Strahlung wird dabei je nach Messmethode kontinuierlich (cw-EPR) oder gepulst eingestrahlt. Da die Resonanzfrequenz der Absorption von der Kopplung zwischen Spin- und Bahndrehmoment aber auch von der Wechselwirkung der Elektronenspins mit anderen magnetischen Momenten des Systems abhängt, lässt sich die lokale Umgebung der beobachteten Elektronenspins geometrisch und elektronisch charakterisieren. Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung von Defektstrukturen dünner Metalloxidschichten verwendet. Im Folgenden wird auf die physikalischen Grundlagen der cw-ESR Spektroskopie, soweit für die vorliegende Arbeit relevant, eingegangen.

2.1.1 Wechselwirkung zwischen freiem Elektron und statischem Magnetfeld

Elektronen besitzen eine quantenmechanische Eigenschaft den sogenannten Spin \vec{S} (Eigendrehimpuls) mit zwei Zuständen. Das magnetische Moment $\vec{\mu}_s$ eines Elektrons ist antiparallel und direkt proportional zu seinem Spin \vec{S} und die Energie seiner zwei Spinzustände ist ohne äußeres Magnetfeld entartet.

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad 2.1.1$$

Der g-Wert des freien Elektrons ist, g_e ist näherungsweise 2.002319.⁷¹ Generell beschreibt der g-Wert den Faktor, der den Spin mit dem magnetischen Moment des Elektrons verknüpft. In der Atomphysik ist dieser auch unter dem Namen Lande Faktor bekannt. μ_B bezeichnet das Bohrsche Magneton und lässt sich als Quotient aus der reduzierten Planck Konstante $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und der Elektronenmasse m_e darstellen.

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds wird die Entartung der zwei Spinzustände aufgehoben. Für das freie Elektron mit Spin $\frac{1}{2}$ gibt es zwei mögliche Orientierungen, die mit den Quantenzahlen $m_s=+1/2$ und $m_s=-1/2$ oder auch als α Zustand und β Zustand beschrieben werden und deren Energiedifferenz proportional zur Stärke des angelegten Magnetfelds ist. Diese Aufspaltung ist nach Peter Zeeman benannt und in Abbildung 1 dargestellt. Der Übergang zwischen beiden Zuständen wird durch Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung entsprechender Frequenz bei geeignet gewähltem Magnetfeld induziert. Die damit verbundene Absorption von Strahlung bildet die Grundlage der ESR-Spektroskopie.

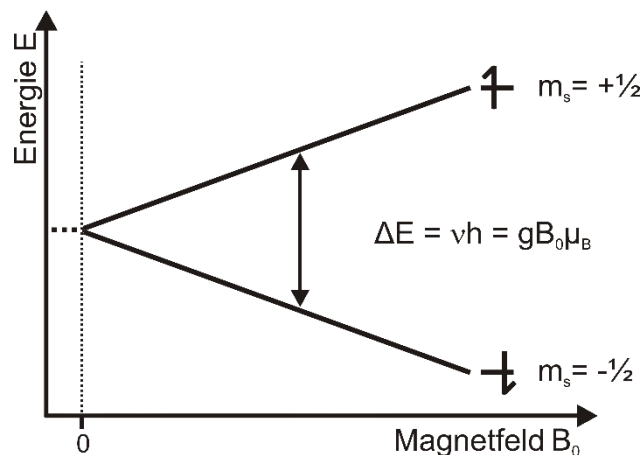


Abbildung 1 Aufspaltung (Energiedifferenz) der Spinzustände α und β in Abhängigkeit zur Stärke des extern angelegten statischen Magnetfelds.

2.1.2 Zustandsbesetzung und Magnetisierung eines Ensembles von Elektronen-Spins

In einem EPR Experiment wird nicht nur ein Spin, sondern ein Ensemble von $> 10^{10}$ Elektronenspins beobachtet. Die Ansammlung von Elektronenspins in einem chemischen System führt zur statistischen Verteilung der Spins auf den α - und β -Zustand. Beide Zustände haben ohne äußeres Magnetfeld $B=0$ die gleiche Energie, sodass die eine Hälfte der Spins im α -Zustand die andere Hälfte im β -Zustand vorliegt. Wird ein Magnetfeld B_0 angelegt erfolgt wie in Gleichung 2.1.1 beschrieben eine Energieaufspaltung beider Zustände und im thermischen Gleichgewicht mit dem System ist ein Überschuss an Spins im Zustand geringerer Energie zu finden. Das Verhältnis der Anzahl N an „ α “ und „ β “ Spins ist temperaturabhängig und folgt für hinlänglich hohe Temperaturen der Boltzmann-Verteilung. Die Populationen der beiden Zustände sind gegeben durch:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} = e^{\frac{-g|\mu_B|B_0}{k_B T}} \quad 2.1.3$$

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung wird erst durch den Besetzungsunterschied möglich. Werden nun Mikrowellen der Energie, die dem Energieunterschied zwischen β Spins α Spins entsprechen eingestrahlt kommt es zur resonanten Absorption. Die Messung der resonanten Absorption von Signalen bei $g = 2$ mittels X-Band (9-10 GHz) Spektrometer erfordert ein statisches Magnetfeld von etwa 340 mT. Die Einstellung des thermischen Gleichgewichts eines paramagnetischen Systems, das sich in einem magnetischen Feld befindet, erfordert die Abgabe von Energie aus dem Spinsystem an die Umgebung; ist die Energieabgabe an das Gitter effizient und die Leistung der eingestrahlten Mikrowellen gut gewählt wird die Beobachtung eines Absorptionssignals möglich. Das kontinuierliche Einstrahlen eines zu starken Mikrowellenfelds kann zu einer merklichen Veränderung der thermischen Gleichgewichtsverteilung (Sättigung) beider Zustände führen, wenn die sogenannte Spin-Gitter-Relaxationszeit nicht hinreichend kurz ist. In einem solchen Fall beobachtet man Veränderungen des Spektrums, die bei einem Ausgleich der Populationen zu einem Verschwinden des Absorptionssignals führen würde.

Klassisch betrachtet führt die oben diskutierte Besetzungszahldifferenz zwischen den Zuständen eines Ensembles ungepaarter Elektronen in einem externen Magnetfeld zum Aufbau einer magnetischen Induktion B_0 . Für paramagnetische Materialien ist diese resultierende Magnetisierung (M) proportional zur Stärke des angelegten Magnetfelds H_0 und lässt sich ausdrücken durch:

$$M = \chi H_0 = \frac{\chi}{\mu_0} B_0 \quad 2.1.4$$

Der Proportionalitätsfaktor χ wird als magnetische Suszeptibilität und μ_0 als Vakuumpermeabilität bezeichnet. Für diamagnetische Substanzen gilt $\chi < 0$ für paramagnetische Substanzen ist $\chi > 0$. Im Allgemeinen ist die paramagnetische Suszeptibilität größer als die diamagnetische.

Ein cw-EPR-Experiment untersucht eine makroskopische Probe, die Anregung erfolgt dabei über ein magnetisches Wechselfeld. Die Antwortfunktion des Systems, die aus einer Mischung von Absorption und Dispersion besteht wird durch den Real- (χ') und den Imaginärteil ($i\chi''$) der Suszeptibilität ausgedrückt:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad 2.1.5$$

Das Interesse an cw-EPR-Experimenten liegt im Verständnis der Absorption, die Informationen zur Absorption sind im Imaginärteil der Suszeptibilität enthalten. Im Allgemeinen ist die paramagnetische Suszeptibilität größer als die diamagnetische und hängt invers von der Temperatur ab (Gesetz von Curie), deshalb wird die Signalintensität durch Temperaturverringern erhöht.

Wie bereits erwähnt ist die Grundvoraussetzung für die Beobachtung eines Übergangs zwischen zwei Spinzuständen deren unterschiedliche Besetzungszahl. Ein angeregtes Spinsystem kehrt nach einiger Zeit durch Wechselwirkung mit dem umgebenden Gitter wieder zurück in das thermodynamische Gleichgewicht (Boltzmann Verteilung). Der zugehörige Relaxationsprozess wird als longitudinale Relaxation bezeichnet und durch die Zeitkonstante T_1 charakterisiert.

Daneben existiert auch die sogenannte transversale Relaxation, die auf dem Zerfall von Kohärenzen durch Prozesse innerhalb des Spinsystems zurückzuführen ist, und im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation die Gesamtenergie des Spinsystems nicht verändert. Die Phasenbeziehung der Spins in beiden Zuständen wird durch eine Spin-Wechselwirkung, die einen gleichzeitigen Spinwechsel von einem Spin im α -Zustand in den β -Zustand und einen Wechsel eines Spins vom β - in den α -Zustand hervorruft, zerstört. Dieser Prozess wird auch als Spin-Spin Relaxation bezeichnet und durch die Zeitkonstante mit T_2 charakterisiert.

Im einfachsten Fall kann die Relaxation eines Spin-Systems über die sogenannten Bloch-Gleichungen beschrieben werden. Der Kohärenz wird ein transversales magnetisches Moment zugeordnet, der Spinpolarisation eines Spin Ensembles ein longitudinales

magnetisches Moment der Magnetisierung entlang des statischen Magnetfelds (typischerweise als z-Richtung gewählt). Beide Momente werden zu einem Vektor zusammengefasst, die Komponente in der xy-Ebene präzediert mit der Larmorfrequenz um die Magnetfeldachse, die Komponente in z-Richtung ist in Abwesenheit von Relaxationsprozessen eine Erhaltungsgröße. Für ein System mit zwei Spinzustände entspricht die Larmorfrequenz ω_s der Elektronen-Zeeman-Frequenz. Dies wird ohne Beachtung der Relaxationsprozesse durch die folgenden Gleichungen beschrieben.

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_s M_y \quad 2.1.6$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_s M_x \quad 2.1.7$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0 \quad 2.1.8$$

Führt man nun die beiden Relaxationsprozesse als statistisch unabhängige Prozesse ein, was einer zeitlichen Entwicklung gemäß einer Kinetik erster Ordnung mit den charakteristischen Zeiten T_1 und T_2 entspricht, so kann man für die Magnetisierungskomponenten folgende Gleichungen aufstellen:

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_s M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad 2.1.9$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_s M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad 2.1.10$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^{GGW} - M_z}{T_1} \quad 2.1.11$$

Nach der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem freien Elektron und dem statischen Magnetfeld, den Besetzungszahlen und der Magnetisierung eines Spin Ensembles sowie des dynamischen Prozesses der Spinrelaxation wird im Folgenden auf die physikalischen Wechselwirkungen paramagnetischer Spezies in ihrer strukturellen Umgebung eingegangen. Die Stärke der Aufspaltung der Energieniveaus paramagnetischer Spezies im statischen Magnetfeld wird durch die Wechselwirkungen mit dem Feld aber auch mit anderen

magnetischen Momenten wie z.B. Kernspins bestimmt. Zur Beschreibung der verschiedenen Wechselwirkung wird typischerweise ein sogenannter Spin-Hamiltonoperator verwendet in dem die verschiedenen Wechselwirkungen z.B. des Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld (Zeeman-Wechselwirkung) oder benachbarten Kernspins (Hyperfein-Wechselwirkung) durch experimentell bestimmbare Parameter beschrieben werden. Dies soll in den folgenden zwei Unterkapiteln genauer ausgeführt werden.

2.1.3 Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit ihrer chemischer Umgebung Zeeman-Effekt und Spin-Bahn-Kopplung

Für ein freies Elektron als isotropes Objekt ist die Wechselwirkung zwischen dem Spin und dem äußeren Magnetfeld ebenfalls räumlich isotrop und kann durch den eingangs eingeführten g-Wert charakterisiert werden. Liegt das Elektron jedoch in anisotroper Umgebung vor wird die Resonanzposition abhängig von der Orientierung des Magnetfelds relativ zum paramagnetischen Zentrum und ein einzelner g-Wert reicht nicht aus, um das Verhalten zu beschreiben. Der Grund dafür liegt im hinzukommenden Bahndrehimpuls und der daraus resultierenden Spin-Bahn-Kopplung, die eine Beimischung des Bahndrehimpulses zum Eigendrehmoment des Elektronenspins beschreibt. Das System kann durch einen effektiven Spin-Hamiltonoperator beschrieben werden. Zur Beschreibung der räumlich anisotropen Wechselwirkung, die aus der Spin-Bahn-Kopplung folgt, wird der isotrope g-Wert durch einen Tensor zweiten Rangs ersetzt, der vereinfacht als g-Tensor \underline{g} (Gleichung 2.1.12) bezeichnet wird.

$$\underline{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad 2.1.12$$

Dieser Tensor kann immer in Diagonalgestalt gebracht werden. Das heißt, dass nur die Diagonalelemente von Null verschieden sind. Zu dieser Darstellung gehört ein kartesisches Koordinatensystem, das sogenannte Hauptachsensystem des Tensors, das räumlich mit dem paramagnetischen System verknüpft ist und daher häufig auch als Molekülkoordinatensystem bezeichnet wird. Für Systeme mit Symmetrieelementen wie Drehachsen oder Spiegelebenen müssen die Richtungen der Hauptachsen bzw. deren Werte so beschaffen sein, dass sie die Symmetrieeigenschaften des Systems widerspiegeln. Dies führt beispielsweise dazu, dass in kubischer Symmetrie alle drei Tensorkomponenten den gleichen Wert annehmen müssen und daher die Wahl des Koordinatensystems beliebig wird. Zusammenstellungen welche

Eigenschaften die Werte bzw. Richtungen des Tensors haben müssen finden sich in der Literatur⁷⁸.

Der Spin-Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung hat die folgende mathematische Form:

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \underline{g} \vec{B} \quad 2.1.13$$

Für diesen Fall erhält man Resonanzpositionen, die von der Orientierung des äußeren Magnetfelds relativ Hauptachsensystem des paramagnetischen Zentrums abhängen. Im Molekülkoordinatensystem lässt sich die Orientierung des magnetischen Feldes durch die Polarwinkel θ_p und ϕ_p beschreiben. Der Polarwinkel θ_p beschreibt den Winkel zwischen dem Magnetfeldvektor und der z-Achse des Hauptachsensystems und ϕ_p beschreibt den Winkel zwischen der x-Achse des Hauptachsensystems und der Projektion des Magnetfeldvektors in dessen xy-Ebene. Bei orientierten Proben kann man aus der Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldlagen als Funktion der Orientierung des angelegten Magnetfelds Rückschlüsse auf die Orientierung des Hauptachsensystems der paramagnetischen Spezies ziehen. Kennt man die Natur der Spezies kann diese Information genutzt werden, um die Anordnung der Spezies relativ zum Gitter des geordneten Systems zu bestimmen.

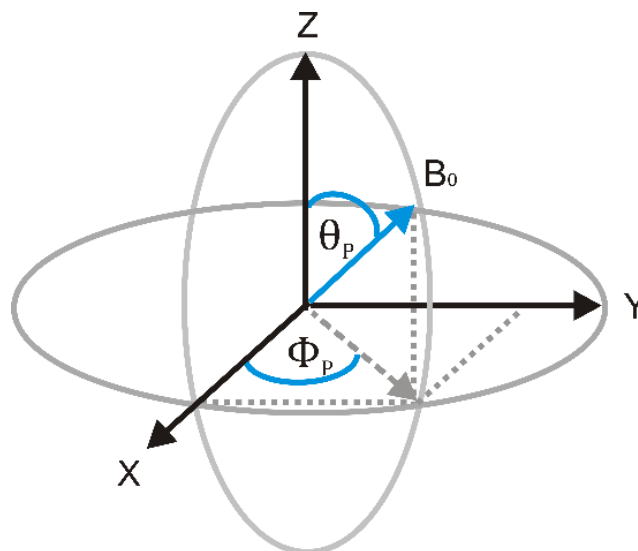


Abbildung 2 Orientierung des magnetischen Feldvektors B_0 definiert durch die Polarkoordinaten θ_p und ϕ_p .

Die Winkelabhängigkeit der Resonanzfrequenz paramagnetischer Systeme lässt sich für den Fall reiner Zeeman-Wechselwirkung einer Spin $\frac{1}{2}$ Spezies ausdrücken durch:

$$h\nu = g_{eff}(\theta, \phi)B_0\mu_B, \text{ mit dem effektiven g-Wert} \quad 2.1.14$$

$$g_{eff}(\theta, \phi) = \sqrt{\sin^2\theta_P \cos^2\Phi_P g_{xx}^2 + \sin^2\theta_P \sin^2\Phi_P g_{yy}^2 + \cos^2\theta_P g_{zz}^2} \quad 2.1.15$$

Sind alle paramagnetische Spezies einer Probe in der gleichen anisotropen Umgebung und haben die gleiche Orientierung bezüglich des statischen Magnetfelds, resultiert ein EPR Spektrum mit nur einer Absorptionslinie. Die Verschiebung der Resonanzposition ist exemplarisch für die Ausrichtung des statischen Magnetfelds parallel zu den drei Haupttrichtung in Abbildung 3 (oben) dargestellt. Für axiale Symmetrie gilt $g_x = g_y (= g_{\perp}) \neq g_z (= g_{\parallel})$ für rhombische Symmetrie $g_x \neq g_y \neq g_z$.

Pulverspektren weisen durch die zufällig orientierten Mikrokristallite eine Superposition von EPR Linien auf, bei der alle Orientierungen der Probe relativ zum Magnetfeld mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Die Linienform, die sich aus dieser Überlagerung, für die in Abbildung 3 gewählten Hauptachsenkomponenten ergibt, ist unten in Abbildung 3 als sogenanntes Pulverspektrum gezeigt. Es ist wichtig, dass in einem solch einfachen Spektrum, das lediglich Beiträge der Zeeman Wechselwirkung enthält, die Hauptachsenkomponenten direkt im Pulverspektrum ablesbar sind (gestrichelte Linien).

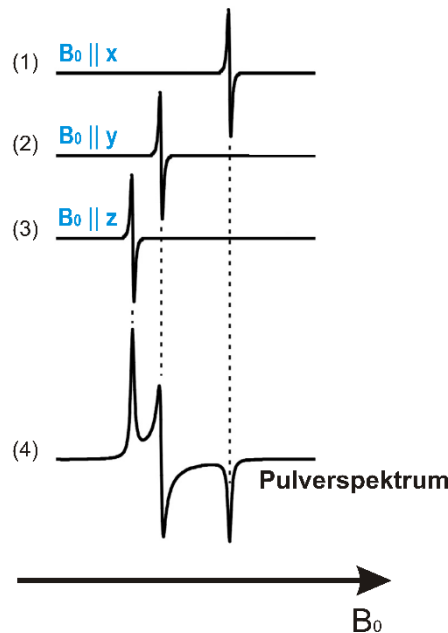


Abbildung 3 Simulierte Spektren der resonanten Absorption paramagnetischer Spezies in anisotroper Umgebung. Die EPR-Spektren (1), (2) und (3) zeigen die Verschiebung der Resonanzposition bei Änderung der räumlichen Ausrichtung paramagnetischer Spezies bei gleicher Orientierung in Bezug auf das Magnetfeld. Das EPR-Spektrum (4) stellt eine Superposition aller möglichen Orientierungen im Raum dar adaptiert von Ref.⁷⁹

Ist die Rotationskorrelationszeit einer paramagnetischen Spezies kurz gegen die charakteristische Zeit der Spektroskopie, wie dies für kleine Moleküle in Flüssigkeiten der Fall ist, dann wird die Anisotropie des Tensors ausgemittelt und man erhält:

$$g_{iso} = \frac{g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}}{3} \quad 2.1.16$$

In diesem Fall vereinfacht sich das Spektrum wieder und man findet lediglich eine einzige Resonanzposition, die durch den isotropen g-Wert bestimmt wird.

Um zu einem Verständnis der Wechselwirkungen zu gelangen, die in den oben eingeführten g-Tensor eingehen, kann man zunächst die Wechselwirkung der Drehimpulsbeiträge des Elektrons mit dem magnetischen Feld betrachten. Dies sind im speziellen die Wechselwirkung des Spins \vec{S} aber auch des Bahnimpulses \vec{L} des Elektrons mit dem magnetischen Feld. Die entsprechenden Beiträge des Hamiltonoperators können wie folgt beschrieben werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_{EZ} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} g_e \vec{B} + \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \vec{B} \quad 2.1.17$$

Neben der Wechselwirkung der beiden Drehimpulse mit externem magnetischem Feld führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einem weiteren Beitrag, dessen Hamiltonoperator näherungsweise mit

$$\hat{\mathcal{H}}_{SL} = \lambda \vec{S} \vec{L} \quad 2.1.18$$

beschrieben werden kann. Der effektive Hamiltonoperator lässt sich demnach wie folgt darstellen:

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} g_e \vec{B} + \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \vec{B} + \lambda \vec{S} \vec{L} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \underline{g} \vec{B} \quad 2.1.19$$

Die Hyperfeinwechselwirkung

Die Resonanzbedingung kann auch durch die Wechselwirkung der Elektronenspins mit benachbarten Kernspins verändert werden. Dies wird als Hyperfein-Wechselwirkung bezeichnet. Die Hyperfein-Wechselwirkung kann man in zwei Beiträge aufteilen: die isotrope

und damit orientierungsunabhängige Fermi-Kontakt-Wechselwirkung ($\hat{\mathcal{H}}_{HF,con.}$) und die anisotrope und damit orientierungsabhängige Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($\hat{\mathcal{H}}_{HF,dip.}$) zweier magnetischer Momente.

Die Spin-Hamiltonoperator zur Beschreibung der Hyperfeinwechselwirkung hat dann die folgende Form.

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF} = \hat{\mathcal{H}}_{HF,dip.} + \hat{\mathcal{H}}_{HF,con.} = \vec{\hat{S}} \underline{\hat{A}} \vec{\hat{I}} \quad 2.1.20$$

Der Vektoroperator des Elektronenspins $\vec{\hat{S}}$ und der des Kernspins $\vec{\hat{I}}$ beschreiben mit Hilfe des Hyperfein-Tensors $\underline{\hat{A}}$ die Hyperfein-Kopplung der Spins. Der Hyperfein-Kopplungstensor $\underline{\hat{A}}$ lässt sich als symmetrische 3x3-Matrix darstellen (s.u.) und beinhaltet sowohl den Anteil der Dipol-Wechselwirkung T als auch den isotropen Fermi-Kontakt Anteil a_{iso} . Die Wechselwirkungsbeiträge des Hamiltonoperators setzen sich aus einer isotropen Wechselwirkung, die aus einer von Null verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Kernnähe, wie sie für s-Orbitale erwartet wird, und einem anisotropen Anteil zusammen. Die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung ($\hat{\mathcal{H}}_{HF,con.}$) ist wie folgt definiert:

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF,con.} = \frac{a_{iso}}{3} \frac{2\mu_0}{\hbar} \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{g_n \mu_n}{\hbar} |\psi(0)|^2 \vec{\hat{S}} \vec{\hat{I}} \quad 2.1.21$$

Dabei beschreibt a_{iso} die Hyperfein-Kopplungskonstante, die von $|\psi(0)|^2$ der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort abhängt, μ_n das Kernmagneton und μ_0 die Vakuumpermeabilität mit $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} N/A^2$.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch die Gleichung 2.1.22 beschrieben. Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dipolmomenten eines Elektronen- und eines Kernspins.

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF,dip.} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{g_n \mu_n}{\hbar} \left(\frac{3 (\vec{\hat{S}} \vec{r}) (\vec{\hat{I}} \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\hat{S}} \vec{\hat{I}}}{r^3} \right) \quad 2.1.22$$

Die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole hängt von ihrem Abstand zueinander ab und sinkt demnach mit $1/r^3$, und von dem verbindenden Vektor, der die Ausrichtung zum

Magnetfeld beschreibt. Der A-Tensor ist wie der g-Tensor symmetrisch und lässt sich daher auch diagonalisieren. Das mit der Diagonalgestalt verknüpfte Hauptachsensystem ist äquivalent zur obigen Diskussion im betrachteten paramagnetischen Zentrum definiert. Der diagonale Tensor lässt sich jetzt in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufspalten (2.1.23) die jetzt den oben diskutierten physikalischen Effekten der Fermi-Kontakt Wechselwirkung (a_{iso}) bzw. der Dipol-Dipol Wechselwirkung (T) zugeordnet werden können.

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{bmatrix} = a_{iso} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} T_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & T_{zz} \end{bmatrix} \quad 2.1.23$$

Die Hyperfeinwechselwirkung führt zu einem zusätzlichen Beitrag im Hamiltonoperator und daher zu veränderten Energieeigenwerten des Systems. Die zugehörigen Resonanzpositionen für ein ESR Experiment gehorchen den Auswahlregeln $\Delta m_s = +/- 1$ wohingegen der Kernspinzustand nicht verändert wird ($\Delta m_l = 0$). Abbildung 4 zeigt die Auswirkung der anisotropen Hyperfeinkopplung am Beispiel eines Kerns mit dem Kernspin $I = 1$ für kollineare g- und A-Tensoren im Rahmen der Hochfeldnäherung.

Das zweite Spektrum von oben in Abbildung 4 zeigt das simulierte ESR-Spektrum aufgrund der g-Anisotropie für die Ausrichtung des Magnetfelds B_0 entlang der drei Hauptkomponenten g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} des g-Tensors im Vergleich zum simulierten ESR-Spektrum des freien und damit isotropen Elektrons (Abbildung 4, oben). Da ein Kernspin mit der Spinquantenzahl von $I_K = 1$ die möglichen Zuständen $m_l = -1, 0, +1$ einnehmen kann, spaltet jede der oben diskutierten Linien in einem Ensemble von Molekülen mit gleich besetzten Kernspinzuständen in $2 I_K + 1$ gleich intensive Übergänge auf, wobei ein einzelnes Molekül entsprechend des vorliegenden Kernspinzustand natürlich nur eine Linie zeigen würde. Die drei ESR-Spektren, die in Abbildung 4 unter (3) zusammengefasst sind stellen die Veränderung der Resonanzpositionen dar, die durch die Wechselwirkung des Elektronspins und einem in unmittelbarer Umgebung liegenden Kernspin mit der Spinquantenzahl $I_K = 1$ für die Ausrichtung des Magnetfelds entlang der Hauptkomponenten des g- und A-Tensors resultieren würde, für den Fall, dass der g- und A-Tensor gleich ausgerichtet ist.

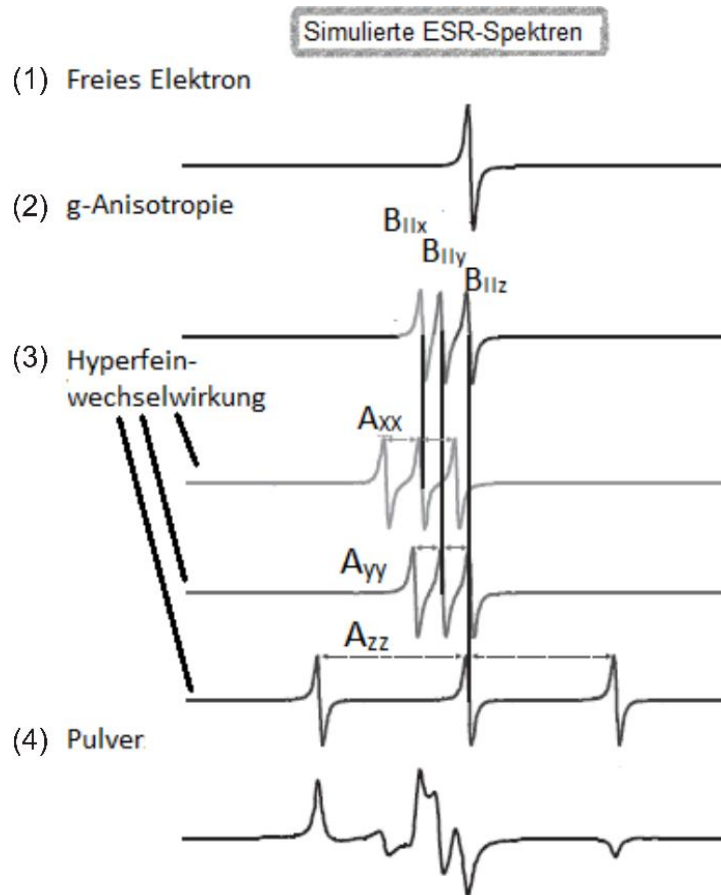


Abbildung 4 Simulierte EPR-Spektren für ein freies Elektron verglichen mit der auftretenden Veränderung durch g-Anisotropie und Hyperfeinwechselwirkung adaptiert von Ref.⁸⁰

Das simulierte ESR-Spektrum für eine Pulverprobe, in der alle Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten ist ganz unten in Abbildung 4 gezeigt.

2.1.4 Das EPR Spektrometer

Die in dieser Arbeit beschriebenen ESR-Messungen wurden mit einem EMX EPR Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Das Spektrometer arbeitet im Mikrowellenbereich von 9-10 GHz (X-Band). Mikrowellen konstanter Frequenz werden bei der verwendeten cw-ESR Spektroskopie kontinuierlich auf die Probe gestrahlt, während das Magnetfeld variiert wird. Die Mikrowellenabsorption wird damit als Funktion des externen Magnetfelds aufgezeichnet. Die resonante Absorption des freien Elektrons ($g = 2.0023$) wird in diesem Frequenzbereich durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds von etwa 0.35 Tesla mittels eines Elektromagneten erreicht. Neben Mikrowellenquelle und Elektromagneten sind ein Hohlwellenleiter zum Transport der Mikrowellen, ein Resonator zur Überhöhung des

elektromagnetischen Wechselfelds am Ort der Probe und ein System zur Erfassung und Aufzeichnung der Signale grundlegende Bestandteile des Spektrometers.

Die monochromatische Mikrowellenstrahlung wird in der verwendeten Mikrowellenbrücke mittels Gunnediode erzeugt und gelangt über einen Hohlwellenleiter zum Hohlraumresonator (auch Kavität genannt), in dem sich die zu messende Probe befindet.

Die Geometrie des Hohlraumresonators ist so gewählt, dass sich für den zugänglichen Bereich der Strahlung (9-10 GHz entspricht einer Wellenlänge von etwa 3 cm) eine stehende elektromagnetische Welle in diesem ausbilden kann. Die elektrische und magnetische Feldkomponente dieser stehenden Welle sind gegeneinander phasenverschoben, so dass das magnetische Feld an der Stelle maximal ist an der das elektrische Feld ein Minimum besitzt und umgekehrt. Die Probe wird im Maximum des magnetischen Wechselfelds positioniert. Die Position des Probenkristalls in der Kavität des verwendeten Resonators (TE_{102}) ist in Bezug auf das elektrische und magnetische Feld in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

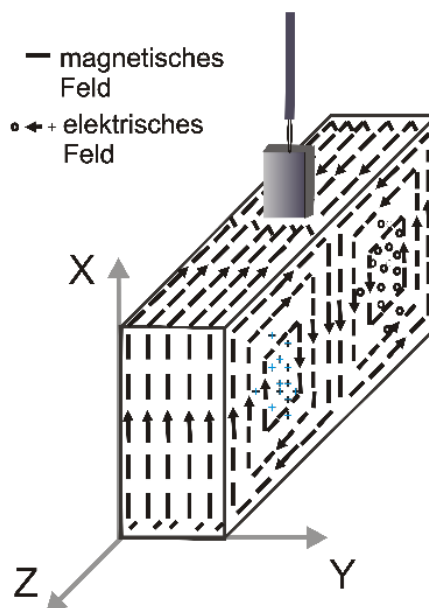


Abbildung 5 Schematische Abbildung der Probenposition in Bezug auf das magnetische und das elektrische Feld eines TE_{102} Resonators adaptiert von Ref.⁸¹. Das magnetische Feld ist maximal an den Wänden parallel zur XY-Ebene und im Zentrum des Resonators entlang von z, an diesen Stellen ist das elektrische Feld minimal.

Die Eigenschaften des Resonators bestimmen die Sensitivität des EPR Experiments. Eine wichtige Größe ist die Güte des verwendeten Resonators, die z.B. durch den Q-Faktor charakterisiert werden kann. Diese beschreibt die Feldüberhöhung gegenüber dem

Resonator-freien Fall und kann aus dem Quotienten von Resonanzfrequenz $\nu_{res.}$ und der Breite der Resonanzkurve auf halber Höhe $\Delta\nu$ bestimmt werden.

$$Q = \frac{\nu_{res.}}{\Delta\nu} \quad 2.1.24$$

Für eine Quelle mit hinreichend kleinem Phasenrauschen nimmt die Sensitivität des Spektrometers linear mit steigendem Q-Faktor zu. Neben der Güte spielt der sogenannte Füllfaktor des Resonators, der durch das Verhältnis der feldgewichteten Volumina der Probe und des Resonators gegeben ist, eine Rolle. Für Hohlraumresonatoren ist dieses Verhältnis meist klein und für das hier betrachtete Problem von paramagnetischen Zentren an Oberflächen einer planaren Probe, ist der Füllfaktor ganz besonders winzig. Allerdings befindet sich die Probe aufgrund des metallischen Substrats unmittelbar im Maximum des magnetischen Felds, so dass die Anordnung von dieser Seite her optimal ist. Am Eintrittsschlitz (Iris) des Resonators wird der Eintritt der Mikrowellen durch eine sogenannte Iris-Schraube so abgestimmt, dass die Impedanz der Mikrowellenquelle und der Mikrowellenzuleitung der Impedanz des Resonators angepasst ist. In diesem Fall spricht man auch von einem kritisch gekoppelten Resonator, der dadurch charakterisiert ist, dass unabhängig von der eingestrahlten Mikrowellenleistung keine Strahlung reflektiert wird. Tritt durch geeignete Wahl des Magnetfelds resonante Absorption der Mikrowellenstrahlung ein, so ändert sich die Impedanz des Resonators und Mikrowellenstrahlung wird reflektiert. Die reflektierte Strahlung liefert das zu detektierende EPR Signal. Da die Intensität des absorbierten Lichts klein im Verhältnis zum Rauschen des Systems ist, wird dieses Signal phasensensitiv mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers detektiert. Hierzu wird das „statische“ Magnetfeld mit einem oszillierenden Magnetfeld, das von einem Helmholtzspulenpaar in den Resonatorwänden erzeugt wird, überlagert. Aufgrund des Detektionsprinzips des Lock-In Verstärkers erhält man als Messgröße die erste Ableitung des Absorptionssignals.

2.2 HREELS Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie, (engl. High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, (HREELS)) stellt eine Methode der Schwingungsspektroskopie zur Anregung und Detektion von Substratschwingungen und Adsorbatschwingungen über einen weiten Frequenzbereich dar. 1967 wurden zum ersten Mal von F.M. Probst und T.C. Pieper Untersuchungen der dissoziativen Adsorption von H₂, N₂, CO und H₂O auf einer W(001) Oberfläche anhand von Elektronenenergieverlusten vorgestellt.⁸² Einen großen Beitrag zur systematischen Forschungsarbeit an der heute verwendeten Methode der HREEL Spektroskopie begann 1974 im Forschungszentrum Jülich in der Arbeitsgruppe von Harald Ibach.⁴³

Das Prinzip basiert auf der inelastischen Streuung monoenergetischer Elektronen niedriger Energie an der Probenoberfläche. Der Elektronenstrahl trifft dabei mit der Energie E_i, unter einem Winkel θ_i auf die Probe und regt eine quantisierte Schwingung der Energie ħω an. Die einfallenden Elektronen verlieren die Energie, die zur Schwingungsanregung benötigt wird und werden unter einem Austrittswinkel θ_u, mit der Energie E_u reflektiert (s. Abb. 6).

$$E_u = E_i - \hbar\omega \quad 2.2.1$$

Der Großteil der Elektronen wird jedoch elastisch gestreut. Die elastisch gestreuten Elektronen entfernen sich mit dem Wellenvektor \vec{k} und in Spiegelgeometrie, das heißt der Ausfallswinkel entspricht dem Einfallswinkel θ_i = θ_s und $|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$. Außerhalb der Spiegelgeometrie werden nur inelastisch gestreute Elektronen detektiert (s. Abb. 6).

Neben der Energie bleibt aufgrund der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche auch die Impulskomponente entlang der Oberfläche erhalten. Da der Wellenvektor \vec{k}_u , der inelastisch gestreuten Elektronen sich durch den Streuvektor \vec{q} von \vec{k}_s unterscheidet gilt:

$$\vec{k}_{u,\parallel} = \vec{k}_{i,\parallel} + \vec{q}_{\parallel} + n\vec{G}, \quad 2.2.2$$

dabei ist \vec{q}_{\parallel} die zur Oberfläche parallele Komponente des Streuvektors, \vec{G} ein beliebiger reziproker Oberflächengittervektor und n eine ganze Zahl. Für n = 0 unterscheidet sich der

Wellenvektor $\vec{k}_{i,\parallel}$ ($E = \frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$) vor der Streuung zum Wellenvektor $\vec{k}_{u,\parallel}$ der gestreuten Elektronen durch den Streuvektor \vec{q}_{\parallel} .

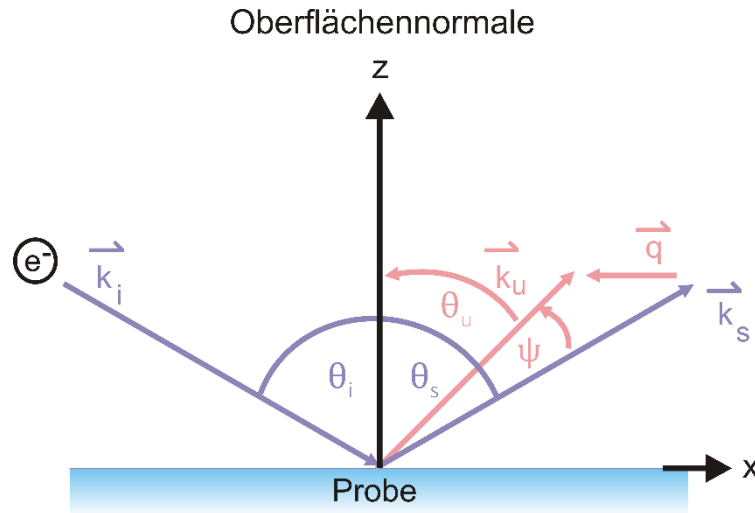


Abbildung 6 Elektronen treffen mit dem Wellenvektor k_i unter dem Einfallswinkel θ_i auf die Oberfläche. Elastisch gestreute Elektronen werden in gespiegeltem Winkel θ_s reflektiert und entfernen sich mit dem Wellenvektor k_s . Im Falle der Schwingungsanregung werden die Elektronen inelastisch gestreut und entfernen sich unter einem Winkel $\theta_u = \theta_s - \psi$ mit dem Wellenvektor k_u .

Die Gleichung 2.2.1 wird für monoenergetische Elektronen mit Wellenvektor k_i ($E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$) wie folgt beschrieben

$$\frac{\hbar^2 k_u^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \hbar\omega \quad 2.2.3$$

Und für den Betrag von k_u folgt

$$k_u^2 = k_i^2 - \frac{2m\hbar\omega}{\hbar^2} = k_i^2 \left(1 - \hbar\omega \frac{2m}{\hbar^2 k_i^2} \right) \quad 2.2.4$$

$$\Rightarrow |\vec{k}_u| = |\vec{k}_i| \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} \quad 2.2.5$$

Die geometrische Beziehung zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_u lässt sich am besten mit Hilfe eines um θ_s rotierten Koordinatensystems beschreiben in dem die z-Achse, die in Abbildung 6 entlang der Oberflächennormalen liegt, in Richtung der elastisch gestreuten Elektronen (\vec{k}_s) gedreht wird. Die resultierenden Wellenvektoren lassen sich dann wie folgt darstellen

$$\vec{k}_s = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}'_u = |\vec{k}_u| \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos \varphi \\ \sin \psi \sin \varphi \\ \cos \psi \end{pmatrix}. \quad 2.2.6$$

Der Winkel ψ beschreibt den Winkel zwischen der Streurichtung der Elektronen und der spekularen Richtung (Abbildung 6). Falls die Streuebene als xz-Ebene gewählt wurde, beschreibt der Winkel φ den Winkel zwischen der Projektion des Wellenvektors der gestreuten Elektronen \vec{k}_u auf die xy-Ebene und der x-Achse. Da der verwendete Versuchsaufbau (s.u.) so aufgebaut wird, dass eine Detektion lediglich in der xz-Ebene möglich ist, ist der Winkel φ stets 0. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.2.6 zu:

$$\vec{k}_s = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}'_u = |\vec{k}_u| \begin{pmatrix} -\sin \psi \\ 0 \\ \cos \psi \end{pmatrix} \quad 2.2.7$$

Für die Betrachtung des allgemeinen Falls siehe Ref.⁴⁴. Wird das Koordinatensystem mit der Drehmatrix

$$D_y = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad 2.2.8$$

zurückgedreht, so dass die z-Achse wieder entlang der Oberflächennormalen verläuft, folgt für k_s und k'_u

$$\vec{k}_s = |\vec{k}_i| \begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}'_u = |\vec{k}_u| \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos \theta + \cos \psi \sin \theta \\ 0 \\ \sin \psi \sin \theta + \cos \psi \cos \theta \end{pmatrix} \quad 2.2.9$$

Der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}'_u$ und lässt sich aufgrund der Energieerhaltung mit Gleichung 2.2.5 darstellen als

$$\vec{q} = |\vec{k}_i| \left[\begin{pmatrix} \sin \theta \\ 0 \\ \cos \theta \end{pmatrix} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} \begin{pmatrix} -\sin \psi \cos \theta + \cos \psi \sin \theta \\ 0 \\ \sin \psi \sin \theta + \cos \psi \cos \theta \end{pmatrix} \right] \quad 2.2.10$$

Der Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche \vec{q}_{\parallel} ist bei der gegebenen experimentellen Geometrie q_x und man erhält aus Gleichung 2.2.10 für q_{\parallel} :

$$q_{\parallel} = |\vec{k}_i| \left[\sin \theta - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E}} (\sin \psi \cos \theta - \cos \psi \sin \theta) \right] \quad 2.2.11$$

Der Wellenvektorübertrag bei inelastischer Elektronenstreuung kann sowohl durch die Änderung von $\hbar\omega/E$ als auch durch die Änderung des Detektionswinkels verändert werden.

Anhand von Energieverlusten, die in unterschiedlichen Winkeln detektiert wurden, können sowohl Erkenntnisse über Oberflächenschwingungen periodischer Kristallgitter als auch über Bindungsgeometrien von Adsorbaten gewonnen werden. Durch Variation des Detektionswinkels und der Energie ist es möglich die Schwingungsfrequenzen in der gesamten Oberflächen-Brillouinzone zu vermessen. Diese Messung bezeichnet man auch als die Messung der Dispersion von Phononen.

Die Dispersionskurve $\omega(\vec{k})$ eines Kristallgitters mit zwei Atomen in der Elementarzelle liefert zwei Phononenzweige, den der akustischen und den der optischen Phononen. Benachbarte Gitteratome der optischen Phononen schwingen gegeneinander, die benachbarten Atome der akustischen Phononen sind dagegen in gleicher Phase ausgelenkt. Die Schwingungsfrequenz der akustischen Phononen hängt wesentlich stärker von \vec{k} ab als die der optischen Phononen. Während für den akustischen Phononenzweig $\omega(0) = 0$ für $\vec{k} \rightarrow 0$ ist, verschwinden die Frequenzen für $\vec{k} \rightarrow 0$ bei den optischen Phononen nicht.

Das erste HREEL Spektrum von Phononendispersionen wurde 1983 in zwei Veröffentlichungen von Mills und Ibach vorgestellt. Es handelte sich dabei um die Rayleigh Mode von Ni(100) und Ni(100) c(2x2)O.⁸³⁻⁸⁴

Die Methode erfordert das Arbeiten unter Ultrahochvakuum Bedingungen die typischen Anregungsenergien liegen zwischen einigen eV und einigen 100 eV. Für oberflächensensitive Messungen werden meist Primärenergien < 20 eV verwendet, da die Elektronen nur eine Eindringtiefe von einigen Angström erreichen.

Zwei unterschiedliche inelastische Streuprozesse tragen zur Erzeugung eines HREEL-Spektrums bei, sie werden als Dipolstreuung (engl. Dipole scattering) und als Stoßstreuung (engl. impact scattering) bezeichnet und hier soweit für die vorliegende Arbeit relevant beschrieben.

2.2.1 Dipolstreuung

Die Dipolstreuung beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung des elektrostatischen Potentials eines Elektrons nahe einer Metalloberfläche über eine lange Reichweite von bis zu 600 nm mit der senkrechten Komponente eines dynamischen Dipols. Das Elektron erzeugt mit seiner Bildladung im Metall ein Dipolfeld, dessen Feldlinien senkrecht zur Oberfläche stehen (siehe Abbildung 7(a)). Die Ladung des dynamischen Dipols des Kristallgitters oder eines Adsorbats wird auch in der Ladung der Oberfläche gespiegelt. Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche werden durch die Ladung ihres Bilddipols verstärkt Dipolmomente parallel zur Oberfläche erzeugen einen Quadrupol dessen Wirkungsquerschnitt, deutlich geringer ist (siehe Abbildung 7(b)). Das bedeutet das nur die Schwingungen deren Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche steht detektiert werden.

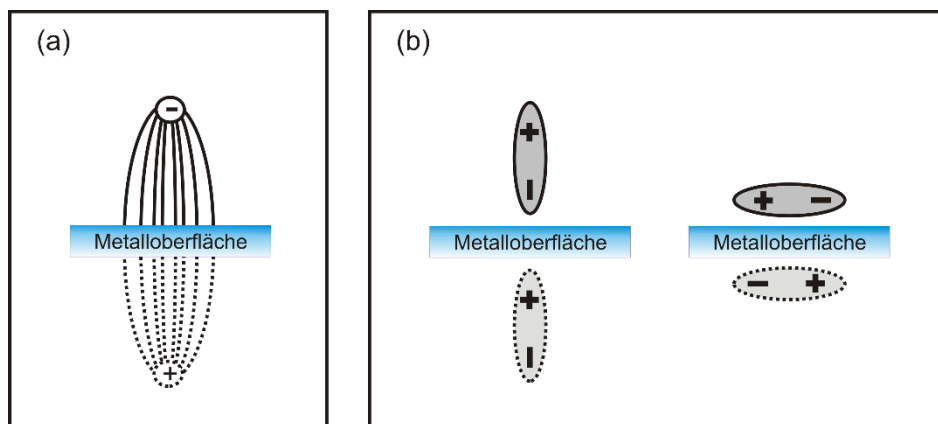


Abbildung 7 (a) Dipolfeld, das zwischen einem Elektron nahe einer idealen Metalloberfläche und seiner erzeugten Bildladung generiert wird. (b) Ein Dipol senkrecht auf der Metalloberfläche wird durch seine Bildladung verstärkt (links im Bild), ein Dipol parallel zur Oberfläche wird durch seinen Dipol ausgelöscht (rechts im Bild).

Die Schwingungsanregung mittels Dipolstreuung ist durch einen kleinen Impulsübertrag charakterisiert und führt zur Reflektion der gestreuten Elektronen in einem Winkelbereich, der sehr schmal um die Spiegelgeometrie von Elektroneneinfall und -ausfall liegt, deshalb wird in diesem Fall von spekularer Geometrie gesprochen. Die Winkelverteilung hängt mit der langen Reichweite der Wechselwirkung des ankommenden Elektrons, die aus dem erzeugten Potentialfeld $V(r)$ resultiert, zusammen.

$$V(r) = 2 \frac{pz}{r^3} * e^{-i\omega t} + c \quad 2.2.12$$

Der Faktor 2 in Gleichung 2.2.12 resultiert aus dem in der Metalloberfläche gebildeten Bilddipol, p ist das dynamische Dipolmoment des Moleküls, r ist der Abstand des Elektrons zum Dipol.

Der Wirkungsquerschnitt der Anregung ist maximal, wenn $\Delta t\omega \approx 1$. Ist $\Delta t\omega \ll 1$ wird die Schwingungsanregung aufgrund der kurzen Zeit, die sich das Elektron im Potentialfeld aufhält, sehr unwahrscheinlich.

Die maximale Anregung gegeben durch $\Delta t\omega \approx 1$ folgt unter der experimentellen Bedingung das $\hbar\omega \ll E_i$ für einen Streuwinkel von

$$\psi = \frac{\hbar\omega}{2E_i} \quad 2.2.13$$

und ist damit schmal um die Austrittsrichtung der elastisch gestreuten Elektronen verteilt.

Es ist sinnvoll die Streuwahrscheinlichkeit für einem bestimmten Winkelbereich $d\Omega$ und für einem bestimmten Energieübertrag $d(\hbar\omega)$ anzugeben. Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich für einen Impulsübertrag parallel zur Oberfläche und einen kleinen Energieübertrag im Verhältnis zur einfallenden Energie E_i wie folgt beschreiben:

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(\vec{k}_s) d(\omega\hbar)} = \frac{2m^2 e^2 v_{\perp}^4}{\pi\hbar^5 \cos\theta_i} \left| \frac{k_s}{k_i} \right| \frac{|R_I|^2 P(q_{\parallel}, \omega)}{[v_{\perp}^2 q_{\parallel}^2 + (\omega - v_{\parallel} q_{\parallel})^2]^2} \quad 2.2.14$$

R_I ist der Reflektionskoeffizient spekularer Streuung, θ_i bezeichnet den Einfallswinkel, v_{\parallel} und v_{\perp} sind die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen parallel und senkrecht zur Oberfläche.

Abgesehen von $P(q_{\parallel}, \omega)$ werden alle Faktoren in Gleichung 2.2.14 durch die Streugeometrie bestimmt oder lassen sich direkt messen. $P(q_{\parallel}, \omega)$ enthält die Informationen über die Variation der Ladungsdichte an der Oberfläche. Zur genaueren Beschreibung der allgemeinen Gleichung 2.2.14 wird eine Modellbeschreibung der Oberfläche benötigt. Ein Modell zur Berechnung der Funktion $P(q_{\parallel}, \omega)$ als dielektrische Eigenschaft des Substrats ist auf Seite 73, Ref. ⁷⁷ beschrieben. Ein genereller Ansatz zur dielektrischen Näherung zur Beschreibung des Wirkungsquerschnitt der Streuung wird auf S. 75 in Ref. ⁷⁷ abgeleitet, soll aber hier nicht näher

beschrieben werden, da er für die im Rahmen der Dissertation durchgeführten Messungen nicht benötigt wird.

Für den hier beschriebenen Prozess der Dipolstreuung erfolgt die Schwingungsanregung bei der HREEL Spektroskopie, wie auch bei der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskope (IRAS) nur für senkrecht auf der Oberfläche stehende Dipolkomponenten (s. Abbildung 6). Die HREEL Spektroskopie bietet zwar eine weniger gute Auflösung als IRAS (1 cm^{-1} bei IRAS gegen $1 \text{ meV} = 8.0651 \text{ cm}^{-1}$ bei HREELS) und erfordert das Arbeiten im Ultrahochvakuum, die Schwingungsanregungen können jedoch über einen wesentlich weiteren Frequenzbereich gemessen werden. Adsorbatbedeckungen für Moleküle wie CO können bis zu 10^{-3} ML detektiert werden⁸⁵.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dipolstreuung eine lange Reichweite besitzt und auf Metallen nur die Anregung von totalsymmetrischen Moden erlaubt. Auf Metallen lassen sich nur Schwingungen dynamischer, zur Oberfläche senkrecht stehender Dipolmomente anregen. Aufgrund der großen Reichweite ist die Impulsänderung des Elektrons klein und die inelastisch gestreuten Elektronen schmal um den Winkelbereich der elastisch spiegelnd reflektierten Elektronen verteilt.

2.2.2 Stoßstreuung

Die Stoßstreuung (engl. Impact scattering) umfasst die Streuprozesse, die nicht durch Dipolanregung erklärt werden können. Sie ist nicht auf die Anregung von Schwingungen nach den Dipolwahlregeln beschränkt. So können zum Beispiel auf Metallen Oberflächenphononen, Adsorbatschwingungen oder Oberflächenplasmonen angeregt werden, deren Übergangsdipolmomente parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind.

Da Stoßstreuung durch den direkten Impulsübertrag des Elektrons erzeugt wird, ist ihre Reichweite kurz, sodass auch die Wechselwirkungszeit kurz und die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen aufgrund des großen Impulsübertrags sehr breit im Vergleich zur Dipolstreuung wird. Die Elektronen werden direkt an den Valenzelektronen der Oberflächenatome gestreut, daher liegt die Reichweite der Wechselwirkung im Bereich von Atomradien. Die mittels Stoßstreuung angeregten Schwingungen werden außerhalb der Spiegelebene detektiert, da der Impulsübertrag groß und ihre Intensität in spiegelnder Geometrie gering ist. Aufgrund der geometrischen Anordnung wird von „off-specular“ Messungen gesprochen.

Willis et al. konnten bereits 1979 die Auflösung unterschiedlicher Vibrationsmodi von Wasserstoff adsorbiert auf W(100) mittels Veränderung des Detektionswinkels zeigen.⁸⁶ Die Messung in spiegelnder Geometrie führte zur Detektion eines einzelnen Signals wo hingegen

die Änderung des Detektionswinkels weg aus der spiegelnden Geometrie zur Detektion dreier weiterer Signale führte. Die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der inelastisch am adsorbierten Wasserstoff gestreuten Elektronen konnte den lateral und vertikal auf der Oberfläche orientierten Moden zugeordnet werden. Der Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkel für die Stoßstreuung wurde zuerst 1980 von Tong, Li und Mills beschrieben.⁸⁷⁻⁸⁸ Er ist gegeben durch:

$$\frac{dS(\vec{k}_v, \vec{k}_u)}{d\Omega} = \frac{mE_i}{2\pi^2\hbar^2} \frac{\cos^2\theta_u}{\cos\theta_i} A |M(\vec{k}_v, \vec{k}_u, q_{\parallel}, u)|^2 \quad 2.2.15$$

E_i ist die Primärenergie der Elektronen, θ_i und θ_u bezeichnet den Ein- und Ausfallswinkel der Elektronen, m ist die Elektronenmasse, \vec{k}_i und \vec{k}_u Eingangs- und Ausgangswellenvektoren, M das Matricelement für Schwingungsquanten der betrachteten Mode, A bezeichnet den Bereich der bestrahlten Oberfläche, q_{\parallel} den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche und u den Polarisationsvektor. Gleichung 2.2.15 zeigt, dass der Wirkungsquerschnitt der Anregung durch Stoßstreuung auch von der Eingangsenergie der Elektronen abhängt.

Der Akzeptanzwinkel von HREEL Spektrometern ist sehr klein, um eine gute Auflösung zu erreichen. Da die Dipolstreuung eine schmale Winkelverteilung aufweist, kann ein Großteil der dipolgestreuten Elektronen detektiert werden. Die Anregung dipolverbotener Übergänge durch Stoßstreuung führt zu einer breiten Winkelverteilung, so dass aufgrund des geringen Akzeptanzwinkels des Spektrometers nur ein kleiner Teil dieser gestreuten Elektronen detektiert wird. Deshalb sind die gemessenen Intensitäten dieser Signale meist zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die der Signale dipoleraubarer Übergänge. Aufgrund der stark unterschiedlichen Winkelverteilung ist es jedoch möglich durch vergleichende Messungen bei verschiedenen Detektionswinkeln dipoleraubte von dipolverbotenen Übergängen zu unterscheiden.

Für die Stoßstreuung muss bei einer Normierung auf den Peak der elastisch gestreuten Elektronen bedacht werden, dass der Wirkungsquerschnitt der inelastisch gestreuten Elektronen nicht in Relation zu den elastisch gestreuten Elektronen steht. Außerdem wird aufgrund der meist niedrigen Zählrate bei off-spekularen Messungen meist zugunsten der Zählrate auf eine hohe Auflösung verzichtet, das heißt, dass die Auflösung nah beieinander liegende Signale, verursacht durch Schwingungsanregung aufgrund von Stoßstreuung, nur schwer zu erreichen ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden unter Verwendung der HREEL Spektroskopie sowohl kollektive Oberflächenschwingungen von SiO₂ auf Ru(0001) als auch Schwingungen von Adsorbaten experimentell untersucht.

2.2.3 Das HREEL Spektrometer

Das verwendete HREEL Spektrometer Delta 0.5 Spektrometer (VSI-SPECS) mit einer Energieauflösung von bis zu 0.5 mV ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) wurde in den 70er und 80er Jahren durch die Arbeitsgruppe von Harald Ibach entwickelt.

In Abbildung 8 ist der Aufbau des verwendeten Spektrometers schematisch dargestellt. Die Elektronen werden an einer Lanthanhexaborid (LaB_6)-Kathode erzeugt und über ein Linsensystem auf den Eintrittsspalt des Prämonochromators fokussiert. Durch die Kombination des Prä- mit einem Hauptmonochromator und nachfolgender Elektronenoptik, wird der Elektronenstrahl monochromatisiert und auf die Probe, die im Zentrum der Streukammer positioniert wird, fokussiert.

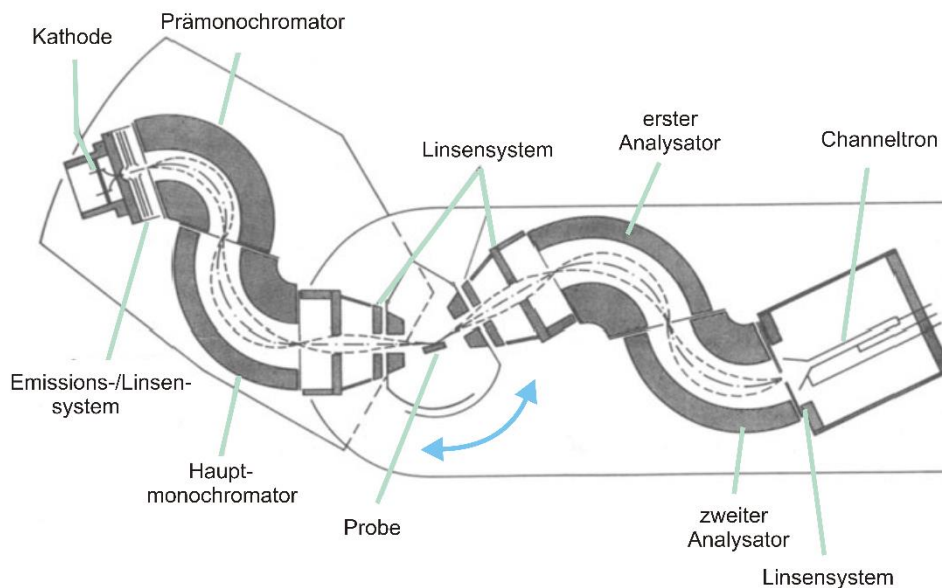


Abbildung 8 Schematisches Bild des verwendeten HREEL Spektrometers als Ansicht von oben adaptiert von Ref.⁷⁶

Die Probe wird so um ihre vertikale Achse rotiert, dass der Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Oberflächennormalen der Probe $\sim 35^\circ$ beträgt. Zur Detektion in spiegelnder Geometrie gestreuter Elektronen wird der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Detektor dem Einfallswinkel entsprechend gewählt. Für off-spekulare Messungen ist es möglich den Winkel der Probe oder den Winkel des

Detektors zu verändern. Die off-spekularen Messungen, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert und diskutiert werden wurde mit einem veränderten Detektorwinkel und feststehenden Rotationswinkel der Probe aufgenommen. Aus der Streukammer gelangen die gestreuten Elektronen über ein weiteres Linsensystem in den Analysator, der im Design dem Hauptmonochromator entspricht. Nach dem Passieren des Analysators werden die gestreuten Elektronen über weitere Linsen geleitet und mithilfe eines Channeltrons detektiert. Die Streukammer ist so konstruiert, dass sich der von der Streukammer in Abbildung 8 rechts liegende Teil des Spektrometers bewegen lässt (die Richtungen sind mit blauem Pfeil markiert) so, dass die Analysatoren und der Detektor in einem genau definierten Winkel in Bezug auf die gestreuten Elektronen außerhalb der Spiegelebene positioniert werden können. Die Probe wird zur Messung vertikal im Zentrum der Streukammer positioniert. Der komplexe Aufbau des Spektrometers schränkt die visuelle Kontrolle der Probenposition stark ein. Die Position der Probe kann lediglich von oben betrachtet werden was insbesondere für deren vertikale Positionierung eine große Herausforderung darstellt. Aufgrund dessen muss die Probe vorsichtig justiert werden.

2.3 Dünne Oxidschichten auf Metallsubstraten: CaO auf Mo(001) und SiO₂ auf Ru(0001)

2.3.1 Eigenschaften dünner CaO Schichten auf Mo(001)

CaO kristallisiert wie MgO in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc) und ist auch bezüglich des Schmelzpunkts, der Bandlücke und den optischen Eigenschaften mit MgO vergleichbar.⁸⁹⁻⁹¹ Dennoch sind die chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlich. Die Basizität von CaO ist wesentlich größer als die von MgO, sodass CaO deutlich stärker mit Adsorbaten wie CO₂, SO₂ oder Wasser reagiert.^{51, 92-94} Außerdem konnte zum Beispiel für die Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzylbenzoaten auf Erdalkalimetalloxidoberflächen die Korrelation von katalytischer Aktivität und ihrer Oberflächenbasizität gezeigt werden. Aufgrund der steigenden Basizität in der Reihe MgO < CaO < SrO < BaO ist auch die katalytische Aktivität von CaO größer als die von MgO.^{91, 95-96} Thermodesorptionsspektroskopie (TPD) zeigte bereits 1998 anhand von Adsorption von isotoopenmarkiertem Wasser und anschließender Desorption, dass es auf CaO(001) einen Sauerstoffaustausch zwischen dem adsorbierten Wasser und der CaO Oberfläche gibt die auf MgO nicht beobachtet werden konnte.⁹⁷ Die Dissoziation von Wasser auf CaO-Oberflächen findet bereits bei Raumtemperatur statt.^{53, 98} Wasser adsorbiert molekular auf MgO(001) und wird lediglich auf Defektstellen wie Stufenkanten oder niedrig koordinierten Kationen oder Anionen dissoziiert. Auf MgO(001) wird H₂O deshalb experimentell im Gegensatz zu CaO nur teilweise dissoziiert gefunden, die adsorbierte Schicht besteht aus einer Mischung von H₂O und OH.⁹⁹ Auf MgO(111) wird die Rekonstruktion der Oberfläche beobachtet.¹⁰⁰ CaO ist ungiftig und wird aufgrund der hohen Basizität und der geringen Produktionskosten in der heterogenen Katalyse zum Beispiel für Umesterungsprozesse zur Herstellung von Biodiesel eingesetzt.¹⁰¹⁻¹⁰⁶

Chemische Reaktionen, die mittels Katalysatoren aktiviert werden, basieren häufig auf Redoxprozessen und damit auf einem Elektronenaustausch zwischen einer katalytisch aktiven Oberfläche und den Reaktanden. Für Oxide wie CaO, die aufgrund ihrer Bandlücke Isolatoren sind, wurde lange Zeit angenommen, dass sie für die Funktion des Katalysatorsystems unerheblich sind. Sie können durch eine erhöhte Konzentration an Defekten oder durch die Dotierung mit Fremdatomen in ihren elektronischen Eigenschaften verändert werden. Die Dotierung mit Ionen anderer Oxidationsstufe führt zu Zuständen in der Bandlücke aus denen Elektronen in das Leitungsband angeregt werden können oder zu energetisch niedrigen Zuständen in der Bandlücke die Elektronen aus dem Valenzband akzeptieren. Außerdem führt die Größe und der Unterschied in der Elektronegativität der Fremdionen zur Änderung der Mobilität im Gitter.

Die Verwendung von Oxidfilmen mit Punktdefekten, wie Anionen- oder Kationenleerstellen hat den Nachteil, dass metastabile Defekte unter oxidativen Bedingungen bei hohen Drücken und oder hohen Temperaturen, wie sie für viele Reaktionen gebraucht werden, ausheilen. Hingegen stellt die Dotierung mit höher oder nieder valenten Fremdionen eine Möglichkeit dar, redoxaktive Zentren zu erzeugen. Die Dotierung mit Ionen niedrigerer Oxidationsstufe führt zur Erzeugung von Akzeptorzuständen in der Bandlücke, höher valente Ionen zu einer möglichen Übertragung der überschüssigen Elektronen ins Leitungsband.

Trotz des weiten Anwendungsbereichs von CaO, der von der Verwendung als Katalysator zur Herstellung von Biodiesel, über die Dekontamination von Bakterien in Abwässern, zur Nutzung als Beschichtungsmaterial reicht, wurde es experimentell bisher wesentlich weniger intensiv untersucht als MgO, da die Präparation von CaO mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist.^{93, 107} Die Charakterisierung der Oberflächen- und Struktureigenschaften von MgO und CaO Kristallen ist mit vielen der gängigen oberflächenphysikalischen Methoden nicht möglich, da sie eine leitfähige Probe erfordern. Das Problem lässt sich durch die Präparation dünner Filme auf einem leitenden Substrat lösen und liefert zusätzlich Informationen für das Verhalten an der Grenzfläche. Aufgrund der hohen Reaktivität von CaO ist die Präparation unter Ultrahochvakuumbedingungen unumgänglich, da nur so die Reproduzierbarkeit erzielt werden kann. Die Präparation dünner Oxidfilme bringt jedoch weitere Herausforderungen mit sich.

Die wahrscheinlich wichtigste Voraussetzung für die Präparation von kristallinen, stöchiometrischen Oxidfilmen auf Metallsubstraten ist die Gitteranpassung von Metallsubstrat und Oxidfilm, die zum epitaxialen Wachstum des Oxidfilm benötigt wird. Die Gitterkonstante von CaO beträgt 4.8 \AA ($d_{0-0} 3,4 \text{ \AA}$) für ein Substrat wie Mo(001) bedeutet das, dass die Einheitszelle 8 % größer als die von Mo(001) ist und die dadurch entstehenden Spannungen verringert werden müssen.²⁸ Einer der bekanntesten Mechanismen ist die plastische Verformung des Films unter Bildung von Versetzungslinien und Korngrenzen. Es sind aber auch andere Mechanismen bekannt, die die Spannungen durch den Gitterversatz reduzieren können. Für den hier untersuchten Oxidfilm konnte für die ersten 5 ML auf dem Molybdänsubstrat die Bildung einer ternären Mischphase zwischen Ca, O und Mo - nachgewiesen werden.²⁸

Weitere Faktoren die eine wichtige Rolle für epitaktisches Filmwachstum spielen sind die Affinität gegenüber Sauerstoff und die thermische Stabilität, die das Ausheilen bei hohen Temperaturen limitiert.¹⁰⁸ Ein anderer Grund für die Schwierigkeit CaO-Pulver, -Einkristalle oder dünne Filme hoher Qualität herzustellen liegt in der starken Reaktivität des Calciumoxids.^{89, 109}

Die erfolgreiche Präparation und Charakterisierung mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED, engl. Low-Energy Electron Diffraction), Augerelektronenspektroskopie (AES) und Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. Scanning tunneling spectroscopy) eines dünnen, kristallinen CaO-Films auf Mo(001) wurde 2011 von der Gruppe um N. Nilius und H.-J. Freund präsentiert.²⁷ Dafür wird Calcium bei Raumtemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre von 5×10^{-7} mbar auf einen Mo(001) Einkristall aufgedampft und anschließend 10 min bei 1000 K ausgeheilt. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Präparation von CaO auf Mo(001) die Gitterfehlpassung von 8 % nicht durch Versetzungslinien sogenannte „dislocations“, wie es zum Beispiel für einen Teil der Spannungen in MgO(001)-Filmen auf Mo(001) der Fall ist, ausgeglichen wird, sondern wie bereits oben erwähnt durch die Bildung einer ternären Ca, Mo, O Mischphase an der Grenzfläche (s. Abb. 9).²⁸

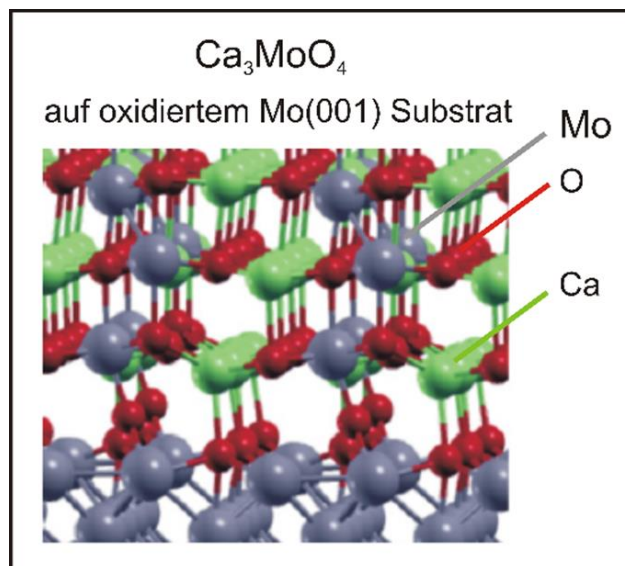


Abbildung 9 Strukturmodell einer ternären Ca, Mo, O Mischphase auf einem oxidierten Mo(001) Substrat adaptiert von Ref.²⁸

Temperaturabhängige Auger-Messungen eines 3-4 ML dicken CaO-Films auf einen Mo(001) Substrat geben Hinweise darauf, dass ein Teil der Ca Ionen nach Erhitzen auf Temperaturen über 1000 K durch Mo-Ionen ersetzt wird und damit durch Bildung von Ca_3MoO_4 das Metall-Sauerstoff-Verhältnis erhalten bleibt. Die Peakintensitäten weisen auf einen Austausch von 25 % der Ca-Ionen durch Mo-Ionen hin.²⁸ Die im Vergleich zu Ca-Ionen kleineren Ionenradii der Mo-Ionen wirken als Relaxationsmechanismus und verringern die Gitterfehlpassung von CaO (100) zu Mo(001). Es ist davon auszugehen, dass die eingebauten Mo Ionen keine benachbarten Plätze besetzen, wodurch auch das Auftreten der 2x2 LEED-Struktur für

dünnere Filme erklärt werden kann.²⁷ Die Diffusion der Mo Spezies in den CaO Film ist auf eine Schichtdicke von 4-5 ML CaO begrenzt. Das weitere Aufdampfen von Ca in O₂ führt zunächst zur Bildung von CaO Inseln, die schließlich ab einer Schichtdicke von 15 ML zu einem defektarmen Film verschmelzen.²⁷ Für dickere CaO-Filme ab 20 ML wurde gezeigt, dass Sie eine (1x1) LEED Struktur aufweisen und auch die Ergebnisse von STM Messungen und AES Messungen zeigen, dass der CaO Film auf Mo(001) ab 20 ML die Eigenschaften eines CaO Volumenkristalls aufweist.²⁷ Die Bildung der ternären Ca, O, Mo Mischphase ermöglicht die Präparation eines defektarmen CaO-Films, der zur Untersuchung hinsichtlich Adsorption, Nukleation und Hydroxylierung verwendet werden kann.²⁷⁻²⁸ Ein auf diesem Präparationsprinzip basierender CaO Film konnte bereits zur Untersuchung der Adsorption von Goldpartikeln verwendet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von 0,7 Lagen Gold bei 300 K auf einem 60 ML dicken Film zu Goldpartikeln in 3-dimensionaler Form führt, deren Höhe-Durchmesser-Verhältnis auf ein Volmer-Weber Wachstum hinweist.³⁷ Wird aber ein 60 ML dicker CaO Film, der abgesehen von den obersten 10 Lagen mit 2 atm % Molybdän dotiert wird präpariert führt die Adsorption von 0,7 Lagen zu flachen 2-dimensionalen Goldinseln. Die 10 Lagen CaO ohne Molybdän werden aufgebracht, um das Auftreten von Mo-Spezies an der Oberfläche zu verhindern und die direkte Wechselwirkung zwischen Molybdän und den adsorbierten Partikeln auszuschließen. Die unterschiedliche Geometrie der adsorbierten Partikel deutet auf den Einfluss der Mo-Ionen auf die CaO-Au Adhesion hin.³⁷ Als Grund wird der Elektronentransfer zwischen Fremdatomen und Adsorbaten angenommen.¹¹⁰

2.3.2 Eigenschaften dünner SiO₂ Schichten auf Ru(0001)

Die Präparation dünner, kristalliner Siliziumdioxidfilme wurde bereits auf unterschiedlichen Metallsubstraten wie zum Beispiel Mo(112), Pd (100), Pd(111), Pt(111) und Ni(111) realisiert und die strukturellen, elektronischen und vibronischen Eigenschaften mittels Oberflächenmethoden wie STM, IR, XPS, UPS und LEED sowohl experimentell als auch mittels theoretischer Berechnungen untersucht.¹¹¹⁻¹¹⁹

Auf den Substraten Mo(112) und Ru(0001) konnte die Bildung einer wohldefinierten Monolage gezeigt werden und wurde im Besonderen für die Verwendung des Molybdänsubstrat im Detail experimentell und theoretisch charakterisiert.^{111, 120-121} Die Monolage wächst auf dem Mo(112) wie auch auf dem Ru(0001) Substrat als Film mit einer SiO_{2,5} Stöchiometrie aus eckenverknüpften SiO₄ Tetraedern auf, die in der Oberfläche eine sechseckige Ringstruktur aufweisen in der jedes Si Atom über drei Si-O-Si in der Oberfläche verbrückt ist während es senkrecht zur Oberfläche über ein Sauerstoffatom kovalent an das Substrat bindet.¹²² Die Seitenansicht des daraus resultierenden Films ist in Abbildung 10 (linke Seite) dargestellt. Die Ansicht von Oben ist in der Mitte der Abbildung 10 dargestellt.

Die Verwendung der Ru(0001) Oberfläche als Substrate erweckte in den letzten zehn Jahren besonderes Interesse, da neben der Präparation einer wohldefinierten Monolage auch die reproduzierbare Präparation einer Doppellage -auch Bilage genannt- gezeigt werden konnte.¹²³ Parallel zur Oberfläche der der Monolage (s. Abb. 10, Mitte). Sie besteht in der Ebene aus einer sechseckigen Ringstruktur, die aus eckenverknüpften SiO₄ Tetraedern gebildet wird. Die Bilage besteht aus zwei übereinander liegenden Lagen. Dabei ist jedes Siliziumatom aber über vier Si-O-Si- Bindungen verbrückt. Drei Bindungen verknüpften die Si-Atome innerhalb der Lagen, während die vierte beide Lagen miteinander verbindet. Die entstehende Bilage ist eine kovalent abgesättigte Struktur, die eine Spiegelebene parallel zur Metalloberfläche besitzt, in der verbrückenden Sauerstoffatome lokalisiert sind (s. Abbildung 10, rechte Seite). Der Si-O-Si Winkel zwischen den Lagen beträgt 180°. Da die Bilage durch die Verbindung beider Siliziumdioxidlagen bereits gesättigt ist bindet sie lediglich durch Van-der-Waals Wechselwirkungen an das Rutheniumsubstrat.



Abbildung 10 Die linke und rechte Seite stellen die Seitenansicht der Monolage (linke Seite) und der Bilage (rechte Seite) des Siliziumdioxidfilms auf dem Rutheniumsubstrat dar. Das Bild in der Mitte repräsentiert die Ansicht von oben auf die Mono- und Bilage. In der hier gezeigten Abbildung adaptiert von Ref.¹²⁴ wird die Sauerstoffbedeckung zwischen Siliziumdioxidfilm und Substrat vernachlässigt.

Die Präparation der Siliziumdoppellage umfasst drei Schritte. Zunächst wird eine mit 75 % Sauerstoff bedeckte Rutheniumoberfläche (3O(2x2)Ru(0001)) durch zehn minütiges Heizen auf 1200 K bei einem Sauerstoffdruck von 3×10^{-6} mbar erzeugt. Die so erreichte Sauerstoffbedeckung ist die dichteste, die durch Erhitzen in Sauerstoff unter UHV Bedingungen erreichbar ist. Eine höhere Bedeckung an Sauerstoff auf dem Substrat (O(1x1)Ru(0001)) erfordert die dissoziative Adsorption von NO₂.¹²⁵⁻¹²⁷

Im zweiten Schritt wird die Menge an Silizium, die erforderlich ist um 2 Monolagen zu bilden in einer Sauerstoffatmosphäre von 2×10^{-7} mbar bei Raumtemperatur auf das Metallsubstrat gedampft. Im dritten Schritt wird eine geordnete SiO₂ Bilage durch abschließendes Erhitzen für zehn Minuten auf 1200 K in einer Sauerstoffatmosphäre von 2×10^{-6} mbar erreicht.

Die Bilage lässt sich aber auch aus der vorhergehenden Präparation einer Monolage erzeugen. Wird auf die Siliziumdioxid Monolage eine weitere Monolage Silizium aufgedampft und anschließend auf 1200 K in 3×10^{-6} mbar O₂ erhitzt bildet sich ebenfalls die gesättigte Bilage. Die Transformation resultiert aus einem Bindungsbruch zwischen Ruthenium- und Sauerstoffatomen und aus der anschließenden Verbindung zweier Si Atome der oberen und unteren Schicht über ein Sauerstoffatom, dies geht aus Schwingungsspektren hervor in denen die charakteristische Bande für Si-O-Ru bei 1134 cm^{-1} verschwindet und eine neue Bande bei 1300 cm^{-1} für die Si-O-Si Bindung vertikal zwischen beiden Lagen erscheint.¹²⁸ DFT Rechnungen bestätigen die experimentell gefundenen Schwingungen.¹²⁸ Für die Bildung eines dünnen Siliziumoxidfilms auf Pt(111), Mo(112) und Ru(0001) wurde gezeigt, dass die Gitterfehlpassung von Film und Substrat eine untergeordnete Rolle für die Bildung einer kovalent gebundenen Monolage spielt.¹²⁹ Auf Pt(111), Mo(112) und Ru(0001) bildet SiO₂ ein Netzwerk eckenverknüpfter SiO₄ Tetraeder, auf dem Mo(112)-Substrat aber nur in Form einer

Monolage die über eine Sauerstoffbindung an das Molybdänsubstrat gebunden ist und auf Pt(111) nur eine Bilage. Auf dem Rutheimumssubstrat, das gleiche Symmetrie und eine ähnliche Gitterkonstante von 2.71 \AA (Ru(0001)) wie das Pt(111) Substrat mit 2.77 \AA besitzt lässt sich sowohl die Monolage als auch die Bilage in Abhängigkeit zur Siliziummenge bilden.¹²⁹ Das deutet darauf hin dass die Gitterfehlpassung eine untergeordnete Rolle spielt und die Bindungsstärke zwischen Sauerstoff und Substrat entscheidend für die Bildung einer kovalent gebundenen Monolage oder einer in sich gesättigten Bilage sind. Metalle mit hoher Adsorptionsenergie von Sauerstoff wie Molybdän führen zur Bildung eines einlagigen Siliziumdioxidfilms mit kovalent gebundenem Sauerstoff zum Substrat und damit einer Stöchiometrie von $\text{SiO}_{2.5}$. Dem gegenüber ermöglicht die Verwendung von Ru(0001) als Substrat sowohl die Bildung einer Monolagenstruktur als auch einer in sich gesättigten Bilagenstruktur, auf Edelmetallen lässt sich dagegen keine geordneten Monolage mehr finden.¹²⁹ Die Koexistenz beider Schichten wird nur auf Substraten erreicht, deren Elektronenaffinität zwischen Molybdän und Platin liegt. Liegt die Bedeckung zwischen einer und zwei Monolagen existieren auf der Oberfläche des Ru(0001) Substrats stellenweise Teile die mit einer Monolage und teilweise Stellen, die mit einer Bilage bedeckt sind.

Die Gitterfehlpassung spielt zwar eine untergeordnete Rolle dafür, ob die SiO_2 Schicht kovalent an das Substrat gebunden ist, beeinflusst aber die Kristallinität des Films. Ein größerer Gitterversatz führt zu einer amorphen dreidimensionalen Schicht. Auf dem Ru(0001) Substrat lassen sich die kristalline Form der Monolage und der Bilage präparieren. Auf Pt(111) hingegen konnte das Wachstum eines kristallinen Film nicht beobachtet werden aber die Bildung einer amorphen geschlossenen SiO_2 -Doppellage und eines amorphen dreidimensionalen SiO_2 -Films, der einen Großteil des Substrats bedeckt, gezeigt werden.¹³⁰ Dies wurde mit der größeren Gitterfehlpassung zwischen dem Pt(111) Substrat und SiO_2 dem Ru(0001) Substrat und SiO_2 -Film erklärt. Die dreidimensionale Schicht auf Ru(0001) konnte mit IRAS nachgewiesen werden sie besteht aus koexistierender Bilage und 3 dimensional Silicapartikeln in der die Doppellage kristalliner und amorpher Form auftreten kann.¹²¹ Die Möglichkeit, die SiO_2 Bilage auf Ru(0001) nicht nur in einer kristallinen Form, sondern auch in einer glasartigen/amorphen Form zu präparieren macht das System besonders interessant, da auch die amorphe Form eine in sich gesättigte Doppellage darstellt. In der Ebene besteht die amorphe Form aus vier- bis neungliedrigen Ringen die wie die kristalline Form vertikal zur Oberfläche eine geschlossene Bilagenstruktur bildet. Die laterale Struktur des amorphen/glasartigen SiO_2 -Films konnte mittels STM atomar aufgelöst werden und damit die bereits 1932 theoretisch von Zachariasen für Glas vorhergesagte Struktur bestätigt werden.¹³¹ Theoretisch wurde für die Bilage eine Schichtdicke von $4,3 \text{ \AA}$ für den Abstand zwischen dem Zentrum der äußeren Sauerstoffatome berechnet¹²³ experimentell wurde eine Schichtdicke von 3.0 \AA ermittelt.¹³² In der glasartigen Schicht bilden die drei Si-O-

Si Brücken innerhalb einer Lage vier bis neun gliedrige Ringe, jedes der Siliziumatome ist über ein Sauerstoffatom vertikal mit der zweiten Lage verknüpft, sodass auch der glasartige Film aus zwei übereinander gespiegelten Lagen besteht. Die sechsgliedrigen Ringe der kristallinen Struktur weisen Si-Si-Si Bindungswinkel von $119,5^\circ$ auf, während die Winkel der Ringstruktur der vier bis neungliedrigen Ringe 80° bis 170° betragen. In der glasartigen Struktur tritt aber auch der sechsgliedrige Ring am häufigsten auf.

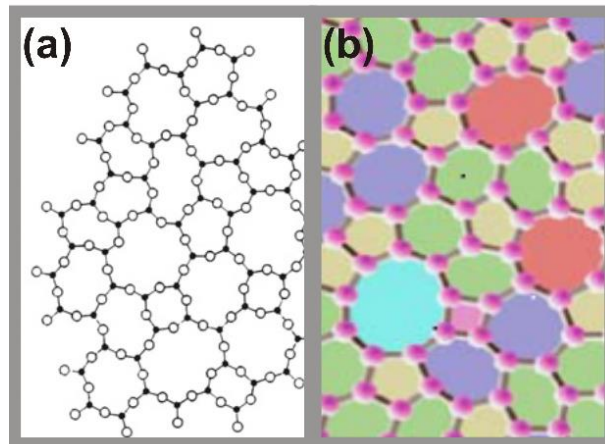


Abbildung 11 (a) Theoretisch vorhergesagte Struktur für Glas adaptiert von Ref. ¹³³ (b) Modellsystem des glasartigen SiO_2 -Film, basierend auf atomar aufgelösten STM Bildern des glasartigen SiO_2 Film auf $\text{Ru}(0001)$ Substrat adaptiert von Ref.¹³⁴

In den letzten Jahren hat die Bilage weiter an Interesse gewonnen, da aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen SiO_2 -Film und Rutheniumsubstrat das System trotz strukturell unveränderter Siliziumdioxidschicht durch kleine Moleküle wie O_2 zwischen dem Film und Substrat verändert werden kann. Das heißt die elektronischen Eigenschaften des Systems aus Oxidschicht und Metallsubstrat können bei gleichbleibender Schichtdicke variiert werden. UPS/XPS Experimente kombiniert mit DFT Rechnungen haben gezeigt, dass die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche verändert werden kann und dieser Unterschied von sauerstoffarmer (o-poor) zu sauerstoffreicher (o-rich) Grenzfläche eine Änderung des Abstands von Film zum Substrat bewirkt. Aus der höheren Sauerstoffkonzentration folgt eine erhöhte Repulsion der Sauerstoffatome des Films und der Grenzfläche, sodass die Adhäsion geringer und der Abstand zwischen Film und Substrat kleiner wird. Der Abstand zwischen der Doppellage SiO_2 und $\text{Ru}(0001)$ beträgt nach DFT-Berechnungen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration 2.8 \AA und 3.9 \AA .

Die Anwendung von SiO_2 ist sehr vielfältig, mesoporous silica wird zum Beispiel als Basismaterial für die Entwicklung von chemischen Gassensoren¹³⁵⁻¹³⁶, und in der Entwicklung

von Mikrosystemtechnik¹³⁷⁻¹³⁹ verwendet. Die Bildung von Hydroxylen auf Siliziumdioxid spielt für viele Anwendungen eine besonders wichtige Rolle, da Hydroxylgruppen Ankerzentren für katalytisch aktive Übergangsmetalloxide darstellen.¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Wolframoxide auf Silika werden zum Beispiel als Katalysatoren in der Olefinmethatase eingesetzt.¹⁴²

Die Bilage ist hydrophob, sodass Hydroxyle genau wie auf der Monolage lediglich an Defektstellen der Struktur isoliert gebildet werden können.¹⁴³ Die Verteilung dieser isolierten Hydroxylgruppen lässt sich durch die gezielte Erzeugung von Defekten steuern.¹⁴³ Es konnte jedoch mit IRAS-Messungen erfolgreich gezeigt werden, dass ein erhöhter Grad an Hydroxylierung durch die Adsorption von Eis bei ~77 K Probertemperatur und anschließendem Elektronenbeschuss der Eisschicht erreicht werden kann.¹²⁸ Es ist bekannt, dass sich zwei Hydroxylspezies durch die Öffnung einer Siloxanbindung bilden.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ Für die kristalline SiO₂-Bilage kommen eine ganze Reihe von möglichen Konfigurationen in Betracht, bei denen eine Siloxanbindung gespalten und nachfolgend mit Wasser zu zwei Hydroxylgruppen reagiert. Die möglichen Konfigurationen wurden theoretisch untersucht.¹²⁸

In der SiO₂ Doppellage gibt es horizontal und vertikal angeordnete Si-O-Si Bindungen. Ihr Bindungsbruch könnte sowohl zwischen den Lagen, also senkrecht zur Oberfläche, als auch innerhalb einer Lage und damit parallel zur Oberfläche erzeugt werden. Auf diese Weise können Hydroxylspezies senkrecht, aber auch parallel zur Oberfläche orientiert gebildet werden. Aufgrund theoretischer Berechnungen wird angenommen, dass der Mechanismus der Hydroxylierung durch den Bindungsbruch in der Ebene dem Mechanismus der Hydroxylierung der Oberfläche von SiO₂ Volumenproben entspricht und zu zwei Hydroxylspezies auf der Oberfläche führt. Wird eine Si-O-Si Bindung senkrecht zur Oberfläche gebrochen ist die Entstehung von zwei senkrecht stehenden Hydroxylspezies denkbar von der eine an der Oberfläche gebildet wird und eine an dem darunter liegenden Ring. Es wäre aber auch denkbar, dass in der oberen Lage eine Hydroxylspezies gebildet wird und in der unteren Lage eine Bindung über ein Sauerstoffatom zum Substrat entsteht, diese Form der Hydroxylierung wäre aus Sicht der Bildungsenergie für ein Rutheniumsubstrat frei von Adsorbaten die wahrscheinlichste Form.

Seitenansicht der vorgeschlagenen Hydroxylstrukturen

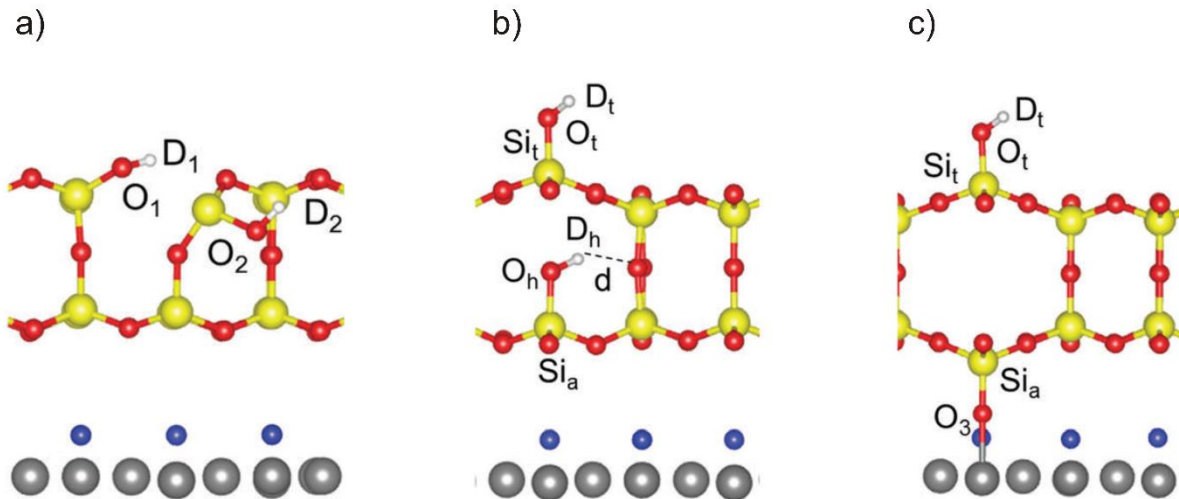


Abbildung 12 Seitenansicht der theoretisch vorgeschlagenen Hydroxylstrukturen adaptiert von Ref.¹²⁸. a) Seitenansicht der hydroxylierten SiO_2 Doppellagen nach Bindungsbruch der Si-O-Si Bindung innerhalb einer Lage mit dem Resultat der Bildung zweier Hydroxylspezies in der oberen Lage, b) nach Bindungsbruch in der Si-O-Si Bindung senkrecht zur Oberfläche und Bildung von einer Hydroxylspezies in der oberen und einer in der unteren Lage, c) Hydroxylstruktur die aus dem Bindungsbruch der senkrecht zur Oberfläche stehenden Si-O-Si Bindung erfolgt und zur Bildung einer Hydroxylspezies und der Bindung über ein Sauerstoffatom zum Substrat.

Es ist aber bekannt, dass zwischen der frisch präparierten SiO_2 -Schicht und dem Rutheniumsubstrat immer Sauerstoffadsorbate zu finden sind. Für einen niedrigen Grad an Sauerstoffbedeckung des Substrats ist der Mechanismus der Hydroxylbildung bei der nur eine Hydroxylspezies pro Si-O-Si Bindungsbruch resultiert unwahrscheinlich, da die Adatome die Bindungsbildung zum Substrat unterdrücken.¹²⁸ Es ist mittels IRAS Messungen gezeigt worden, dass nach Hydroxylierung mit D_2O Signale im Bereich, der für die Hydroxyle (OD) erwartet wird, detektiert werden konnten. Das weist auf die Bildung von Hydroxylspezies hin, deren Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche liegt schließt aber die zusätzliche Bildung parallel liegender Spezies nicht aus.

3. Experimenteller Teil

Die Untersuchungen Festkörperoberflächen erfordern das Arbeiten unter Ultrahochvakuum Bedingungen, da nur so die Häufigkeit, mit der Moleküle aus der Gasphase mit den Oberflächen stoßen hinreichend reduziert wird, so dass die Sauberkeit der Probenoberfläche und damit die Reproduzierbarkeit der Resultate gewährleistet werden kann. Es werden vorwiegend Drücke im Bereich von $\sim 10^{-10}$ mbar verwendet. Ein Gasdruck von $p=10^{-6}$ mbar führt bereits in der Gasphase zu einer Stoßrate die elektronen- und ionenbasierte Analyseverfahren ermöglicht, der Druck von $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar führt jedoch auf der Probenoberfläche innerhalb von einer Sekunde bereits dazu, dass jedes Oberflächenatom einmal mit einem Gasmoleküle gestoßen hat, deshalb wird für die Begasung das Maß Langmuir verwendet. 1 Langmuir ist als $1 \text{ s} \cdot 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ definiert. Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Aufbauten der verwendeten Ultrahochvakuum-Apparaturen beschrieben.

3.1 Aufbau des EPR-Experiments

Die verwendete Ultrahochvakuum-Apparatur ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Oben auf der Präparationskammer befindet sich ein Manipulator, der die Bewegung der Probe im Inneren der Kammer sowohl in die drei Raumrichtungen x, y und z als auch die Rotation der Probe um die vertikale Achse erlaubt. Im Inneren des Manipulators befindet sich ein Helium-Kryostat an dessen Ende die zu untersuchende Probe (Mo- oder Ru-Einkristall) befestigt ist, die mittels flüssigen Heliums auf $\sim 30 \text{ K}$ gekühlt werden kann. Die Präparationskammer verfügt über ein Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden, 201) zur Restgasanalyse und zur Messung der Temperatur-programmierten Desorption (TPD), zwei Ionenstrahlverdampfer (Omicron EFM3), eine Quarzmikrowaage (Intellemetrics) zur Bestimmung der Verdampfungsrate und ein LEED/Auger System (Omicron), das Aufschluss über die Ordnung sowie die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gibt. Direkt unter dem Präparationsabschnitt ist ein Infrarot Spektrometer positioniert. Die IR-Strahlung wird über zwei Viton-gedichtete KBr-Fenster so in die UHV-Kammer ein- bzw. ausgekoppelt, dass die Absorption infraroter Strahlung in reflektierender Geometrie gemessen werden kann. Den unteren Abschluss der Kammer bildet ein sogenannter Quarzfinger, ein Quarzglasrohr das über einem Glas-Metall Übergang mit dem Rest der UHV-Kammer verbunden ist und in das die Probe zur EPR-Messung transferiert werden kann. Mittels einer Kombination aus zwei Turbomolekularpumpen, einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe wird das für die Experimente benötigte Vakuum erzeugt. Nach dem Ausheizen der Kammer wurde mit dieser Kombination an Pumpen ein Basisdruck von $2.0 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht.

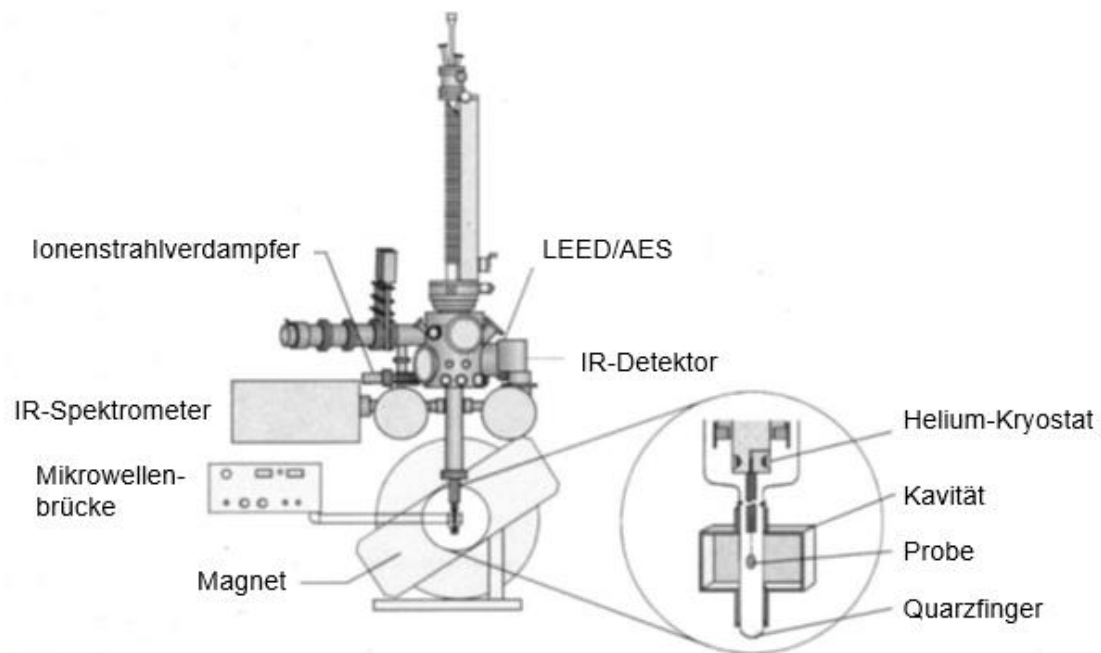


Abbildung 13 Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur die zur ESR-spektroskopischen Charakterisierung des CaO-Films verwendet wurde, adaptiert von Ref.¹⁴⁷.

Das EPR-Spektrometer (EMX Spektrometer von Bruker) ist über einen Hohlwellenleiter mit dem Hohlraumresonator (Typ TE₁₀₂ von Bruker) verbunden, der über das untere Ende des Quarzfingers geschoben wird. Ein Hochstrom-Elektromagnet von Varian erzeugt das statische Magnetfeld, das für die EPR-Messung benötigt wird. Der Magnet lässt sich auf Schienen aus der Messposition schieben, sodass die Probe und der Resonator für die Messung genau justiert werden können. Für die EPR-Messungen wird elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von Mikrowellen zwischen 9 und 10 GHz (X-Band) verwendet.

Der Probenaufbau ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Er stellt eine besondere Herausforderung dar. Zusätzliche signalgebende Materialien müssen vermieden werden und das Volumen der Probe mit der Feldverteilung im Resonator abgestimmt sein, sodass der in 2.1 definierte Q-faktor des Resonators durch eine optimal im Wechselfeld positionierte Probe möglichst hoch ist und nicht aufgrund dielektrischer Verluste absinkt. Gleichzeitig muss der Aufbau Heizen auf etwa 2000 K zur Präparation der Probe und Kühlen mit flüssigem Helium erlauben ohne dass sich die Geometrie des Aufbaus verändert.

Die Probe besteht aus einem 6x8 mm großen Einkristall mit beidseitig polierten Oberflächen (Mo(001) bzw. Ru(0001)), auf dessen oberer Kante zunächst ein oberhalb der Kristalls keramikummanteltes Thermoelement Typ C (W5Re/W26Re) angeschweißt wird. Der Kristall wird in eine Schlaufe aus 0,3 mm dickem Molybdändraht gesetzt, sodass die Drahtschlaufe in Vertiefungen in drei der Kristallseiten sitzt und an der vierten Seite nach oben geöffnet ist.

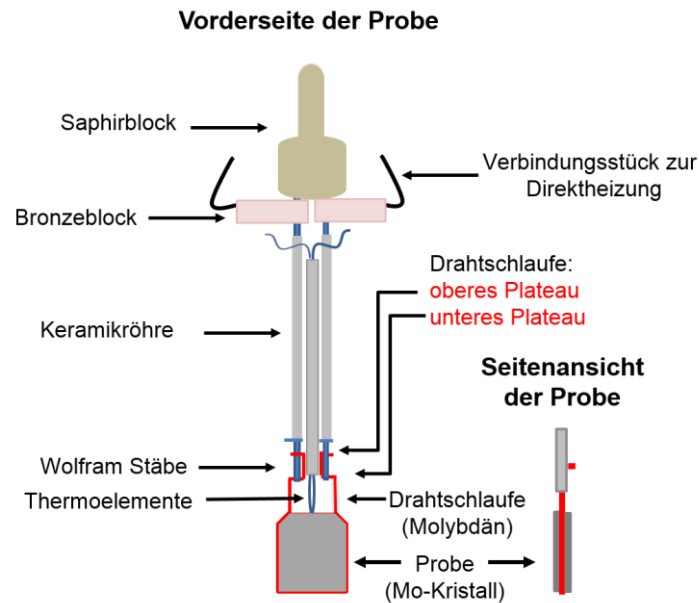


Abbildung 14 Schematische Abbildung des Probenaufbaus, der für die Präparation des CaO-Films und des SiO₂-Films und die anschließende Charakterisierung des CaO-Films und der H₂O Adsorption auf SiO₂ mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie verwendet wurde.

Die Drähte werden an der geöffneten Seite etwa 5 mm über dem Kristall etwa 1 mm nach innen gebogen (s. Abb. 14, unteres Plateau) im Anschluss daran 1 mm in die Höhe und nach 2 mm Verlauf in vertikaler Richtung wieder nach Außen (s. Abb. 14, oberes Plateau), so dass auf jeder Seite der Drahtöffnung zwei übereinanderliegende Plateaus mit etwa 1 mm Länge entstehen. Die unteren Plateaus beider Seiten werden in die Schlitze am unteren Ende zweier Wolframstäbe, die bereits mittels Tantalfolie in einen Saphirblock gepresst sind, gesteckt. Die oberen Drahtplateaus werden an diese Wolframstäbe verschweißt. Das obere Ende der Probe (der Saphirblock) ist mit dem Wärmetauscher des Helium-Kryostaten verbunden. Der Saphirblock dient dabei der elektrischen Isolation der Probe gegenüber dem Kryostaten, da die Probe mittels Direktstromheizung auf etwa 1000 K und mit Hilfe von Elektronenstoßheizung bis auf etwa 2300 K geheizt werden kann. Die Probentemperatur wird über das am Kristall befestigte Thermoelement Typ C, W/Re (mit 5 % und 26 % Re) gemessen.

3.2 Aufbau des HREEL Experiments

Die HREELS-Experimente wurden in einem Ultrahochvakuumssystem bestehend aus zwei übereinander liegenden Kammern durchgeführt. Die obere Kammer dient der Probenpräparation und wird mittels einer Kombination aus einer Turbomolekularpumpe, einer Ionengetter- und einer Titansublimationspumpe gepumpt. In der unteren Kammer befindet sich ein Pumpsystem aus Ionengetter- und Titansublimationspumpe, diese Kammer verfügt über ein hochauflösendes Elektronenenergieverlustspektrometer (Delta 0.5, SPECS) und wird zur Messung der HREEL-Spektren verwendet. In beiden Kammern wurde ein Basisdruck von $3.0 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Mit Hilfe eines Plattenventils können die Kammern so voneinander getrennt werden, dass auch bei erhöhtem Druck während der Präparation in der oberen Kammer der Basisdruck in der unteren Kammer erhalten bleibt. Die oben liegende Kammer ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden 201) zur Restgasanalyse, einem LEED/Auger System (Specs) zur Kontrolle der Ordnung, Reinheit und Zusammensetzung der Oberfläche, einem Ionenstrahlverdampfer (Omicron EFM 3), einer Quarzmikrowaage (IL 150 Intelometrics) zur Bestimmung der Verdampfungsrate und einer Sputterkanone zur Substratpräparation ausgestattet.

Die Probe, ein runder, einseitig polierter Ruthenium Einkristall (99 % MaTeck) mit (0001)-Orientierung wird am Ende eines Manipulators befestigt, der vertikal auf der oberen Kammer angebracht ist und die Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen x, y und z und die Rotation um ihre vertikale Achse erlaubt. Hierdurch wird eine Positionierung der Probe während der Präparation sowie ein Transfer zwischen beiden Kammern zur Messung der HREEL Spektren ermöglicht. Ein Kryostat im inneren des Manipulators ermöglicht die Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff auf 77 K. Das Filament, das an die Rückseite des Probenhalters punktgeschweißt ist, ermöglicht das Heizen mittels Elektronenstoßheizung. Die Probentemperatur wird über ein Thermoelement Typ K (Chromel/Alumel) gemessen, das an die Kante des Probenkristalls geschweißt ist.

4. Zusammenfassende Diskussion der Einzelarbeiten

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zusammengefasst und publikationsübergreifend diskutiert. Die vorliegenden Publikationen befassen sich mit Untersuchungen von dünnen, epitaktischen CaO und SiO₂-Filmen unter Ultrahochvakuum Bedingungen, die auf Mo(001) bzw. Ru(0001) gewachsen wurden. Da die Oxidationsstufe der Kationen in diesen Oxiden nicht leicht zu ändern ist, werden beide zur Klasse der nicht-reduzierbaren Oxide gezählt und finden unter Anderem in der heterogenen Katalyse bereits großen Einsatz. Obwohl viele Reaktionsabläufe auf atomarem Level noch nicht vollständig verstanden sind, ist dennoch klar, dass Defekte auf der Oberfläche und im Volumen sowie der Hydroxylierungsgrad der Oberfläche die chemischen Prozesse an den hier untersuchten Oxidoberflächen entscheidend beeinflussen können und daher wesentlich für die Anwendung dieser Materialien zum Beispiel in der heterogenen Katalyse sind. In der vorliegenden Arbeit wird zum einen ein 15 ML dicker CaO-Film in (001)-Orientierung und zum anderen ein zwei Monolagen dicker SiO₂-Film untersucht, der sich dadurch auszeichnet, dass Silizium und Sauerstoff in der Struktur chemisch abgesättigt sind. Beide Oxide sind Isolatoren und ihnen gemeinsam ist, dass die Defekte und Oberflächenveränderungen z.B. durch Hydroxylierung die Eigenschaften signifikant verändern, dennoch sind sie chemisch gesehen sehr unterschiedlich. Während CaO ein klassisches Beispiel eines ionischen Oxids mit einer einfachen kubisch-flächenzentrierten Struktur ist, dessen Reaktivität durch dessen Basizität geprägt ist, ist SiO₂ ein stark kovalentes Oxid. Die unterschiedliche Art der Reaktivität erfordert die Untersuchung mittels unterschiedlicher Messmethoden. Die beiden Modellsysteme bestehen aus wohldefinierten dünnen Filmen und wurden am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft entwickelt.^{27, 123} Zur Untersuchung der Defektstruktur des CaO Films wurde für die hier vorliegende Arbeit die Elektronenspinresonanz Spektroskopie eingesetzt. Zur Charakterisierung der Eigenschaften des SiO₂/Ru(0001) Systems vor und nach der Hydroxylierung und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Hydroxylierung wurden die Elektronenspinresonanz Spektroskopie und die HREEL Spektroskopie genutzt.

Die Struktur der SiO₂ Doppellage auf Ru(0001) wurde bereits zuvor mit etablierten Methoden wie zum Beispiel Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) kombiniert mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen charakterisiert.^{121, 123, 133-134, 148-150} Struktur und Eigenschaften sind in Abschnitt 2.3.2 der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die Eigenschaften des hier verwendeten CaO/Mo(001) Systems sind in Abschnitt 2.3.1 beschrieben.

Die erfolgreiche Präparation einer SiO₂-Doppellage wurde durch Vergleich von Elektronenbeugung (LEED) und Schwingungsspektroskopie (HREEL-Spektroskopie) mit

zuvor veröffentlichten Daten sichergestellt.¹²⁸ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte anhand von LEED Messungen gezeigt werden, dass sich die kristalline Form des SiO₂ Films durch Heizen auf 1023 K für 10 min unter Ultrahochvakuum Bedingungen in die amorphe/glasartige Form überführen lässt.¹⁵⁰ Das LEED-Bild zeigte zunächst scharfe hexagonale LEED-Spots, die nach der thermischen Behandlung, in die, für den amorphen SiO₂ Film charakteristische Ringstruktur, übergingen. Vor dem Heizen wurden keine Anzeichen für eine Ringstruktur gefunden, im Gegensatz dazu wird das LEED-Bild nach dem Heizen von einer Ringstruktur dominiert, sodass davon auszugehen ist, dass der Film von kristalliner Natur in die amorphe/glasartige Form (siehe Abschnitt 2.3.2) übergegangen ist. Der aufgrund der unterschiedlichen Bindungswinkel der Si-O-Si Brücken erwartete Unterschied der Schwingungsspektren blieb aus und die zwei für den Film charakteristischen Signale der zwei Hauptphononen wurden an gleicher Stelle, mit gleicher Form und Breite wiedergefunden (siehe Abbildung 15). Neben den zwei, bereits mit IR-Spektroskopie charakterisierten Phononenbanden um 1280 und 680 cm⁻¹, konnten weitere kleine Signale in den HREEL-Spektren detektiert werden (siehe Vergrößerung (rechts) in Abbildung 15), die in den veröffentlichten IR-Spektren nicht beobachtet wurden.¹²⁸

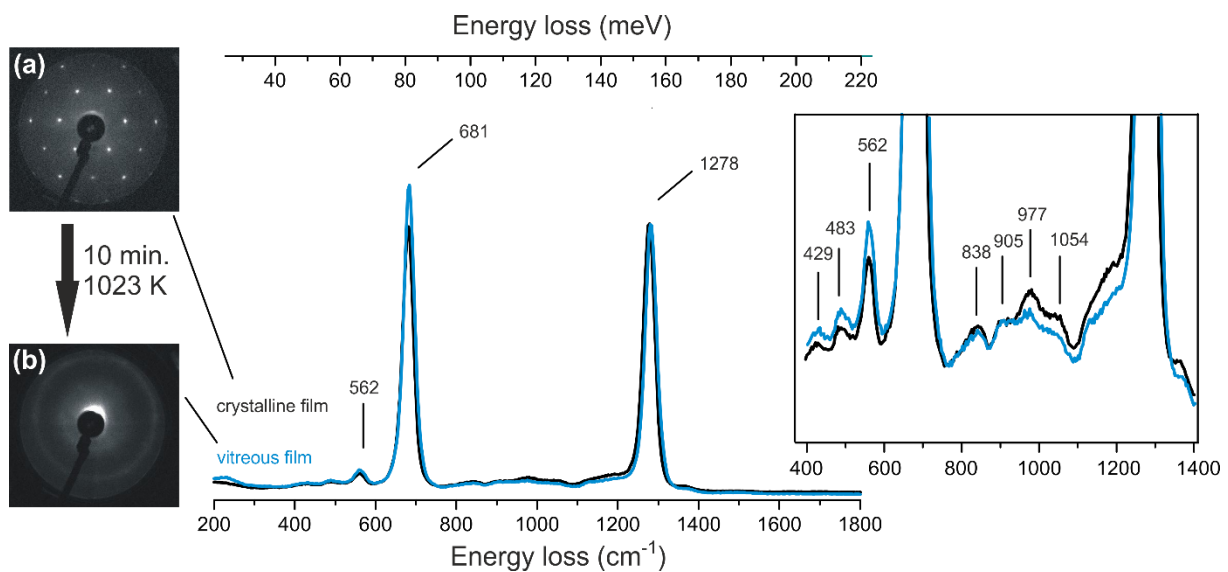


Abbildung 15 HREEL Spektren der Phononenregion und LEED Bild der kristallinen (schwarze Linie, LEED Bild (a)) und amorphen (blaue Linie, LEED Bild (b)) SiO₂ Doppellage auf einem Ru(0001)Substrat aufgewachsen. Die Spektren sind auf das Signal bei 1278 cm⁻¹ normiert.

Zuvor veröffentlichte Raman Messungen hatten gezeigt, dass ein Signal bei 1045 cm⁻¹ das Raman Spektrum für die hexagonale kristalline Form der SiO₂ Doppellage dominiert¹⁵¹, dieses Signal konnte mittels IRAS nicht direkt detektiert werden obwohl in diesem Bereich ein Anstieg sichtbar ist.¹²⁸ Das erhaltene Signal wurde zusätzlich für ein berechnetes Modell einer

amorphen Phase (auch Hackelite Struktur genannt) gefunden. Es konnte einer Raman-aktiven asymmetrische Streckschwingung zugeordnet werden. Für die HREEL Messungen in spiegelnder Geometrie detektiert wird auch ein Signal in diesem Bereich (bei 1054 cm^{-1}) gefunden. Da es einen wechselseitigen Ausschluss der Schwingungen aufgrund der Anregungsmechanismen gibt wird auch das HREEL Spektrum 6° außerhalb der Spiegelebene betrachtet (Abbildung 16). Das Signal wird auch für Messungen außerhalb der Spiegelebene gefunden und bestätigt, dass das Auftreten dieser Schwingung nur wenig von der Änderung der lateralen Ordnung beeinflusst wird. Die Messungen zeigten für die meisten der kleinen Signale einen leichten Intensitätsanstieg und eine Schwingung bei 438 cm^{-1} , die bei Messung in spiegelnder Geometrie nicht detektiert war (Abbildung 16). Obwohl die Messungen zeigen, dass dipolverbotene Schwingungen detektiert werden, sind die kristalline und glasartige Form aufgrund von Schwingungsspektren nicht leicht zu unterscheiden.

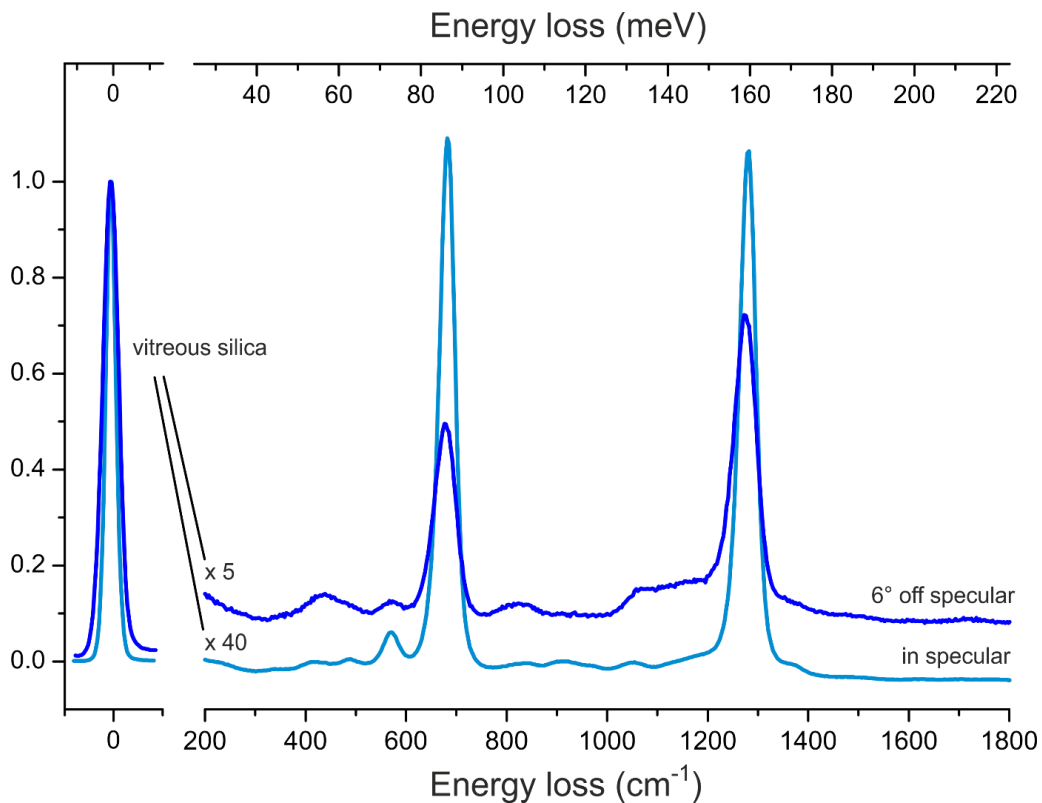


Abbildung 16 Winkelabhängige HREEL Spektren eines zweilagigen glasartigen/amorphen SiO_2 Films aufgewachsen auf $\text{Ru}(0001)$

Für die kleinen Signale, die in den Spektren in Abbildung 15 und 16 neben den zwei Hauptphononen beobachtet werden, konnte gezeigt werden, dass sie aufgrund kleiner Strukturunterschiede aber auch aufgrund einer unterschiedliche Sauerstoffkonzentration im Zwischenraum von Substrat und Schicht auftreten. Das Signal bei 977 cm^{-1} und die Schulter

(zwischen 1150 cm^{-1} und 1260 cm^{-1}) des Hauptphonons bei 1278 cm^{-1} können durch den Vergleich mit Literatur und ihrem Verhalten nach Erhitzen 3D Partikeln auf der SiO_2 Doppellage zugeordnet werden.¹²¹ Einige weitere Signale bei 1134 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 784 cm^{-1} , 677 cm^{-1} , konnten mit leichtem Shift auch für IRAS Messungen der Monolage¹²¹ gezeigt werden und stimmen auch mit HREEL Vergleichsmessungen der Monolage überein. Die HREEL Messung der Monolage in Kombination mit theoretischen Daten zeigt, dass auch die Signale bei niedrigerer Energie nämlich bei 540 cm^{-1} , 463 cm^{-1} und 308 cm^{-1} dem Auftreten von Teilen bedeckt mit Monolage zugeordnet werden kann. Die reversible Änderung der Sauerstoffbedeckung des Substrats konnte durch Erhitzen auf 1000 K unter UHV-Bedingungen und unter erhöhtem Sauerstoffdruck $p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ gezeigt werden. Das Spektrum des SiO_2 Films, das nach dem Heizen unter UHV-Bedingungen aufgenommen wird weist ein Signal bei 574 cm^{-1} auf, das durch Heizen in erhöhtem Sauerstoffdruck verschwindet und nach erneutem Heizen unter UHV-Bedingungen wieder detektiert wird. Während ein Signal bei 624 cm^{-1} nur nach dem Heizen unter erhöhtem Sauerstoffdruck detektiert wird. Die Spektren können durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen bestimmten Sauerstoffbedeckungen zugeordnet werden.

In der Literatur wurde die Hydroxylierung für die Monolage und für die Doppellage des $\text{SiO}_2/\text{Ru}(0001)$ beschrieben. Während die Monolage nach Adsorption von Wasser unter Ultrahochvakuum Bedingungen an Defektstellen hydroxyliert wird¹⁴³ wurden für den doppelagigen Film erst nach Elektronenbeschuss einer adsorbierten Eisschicht Hydroxygruppen mittels IRAS Spektroskopie nachgewiesen.¹²⁸ Die HREEL Spektren des frisch präparierten Films wiesen unabhängig von kleineren spektralen Unterschieden im Phononenbereich (bis 1500 cm^{-1}) konsistent keine Signale im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} auf, in denen Streckschwingungen von OH-Gruppen erwartet werden. Für die Hydroxylierung nach Adsorption von Wasser bei tiefen Temperaturen und anschließendem Elektronenbeschuss konnten Signale im erwarteten Schwingungsbereich, detektiert werden.

Zunächst wurde ein Si^{18}O_2 Film präpariert, dessen Schwingungsspektrum keine Hinweise auf die Existenz von Bereichen mit Monolagenbedeckung oder von Silikapartikeln aufgrund erhöhter Siliziumbedeckung zeigte (siehe Abbildung 17, grüne Kurve). Nach elektronenstimulierter Hydroxylierung mit H_2^{16}O wurde ein breites Signal bei 3725 cm^{-1} gefunden, das eine breite Schulter auf der Seite geringerer Energie aufweist. Die Peakbreite wird als Superposition zweier Linien interpretiert die auf die Bildung isolierter Hydroxylspezies schließen lässt von denen eine ein Sauerstoffatom aus dem Film und die andere ein Sauerstoffatom aus dem adsorbierten Wasser enthält. Zuvor in der Literatur veröffentlichte IRAS Messungen hatten gezeigt, dass die Hydroxylierung eines Si^{16}O_2 Films mit isotopenmarkiertem D_2^{18}O zu zwei Hydroxylsignalen führt, die wie aufgrund der reduzierten

Masse erwartet genau um 18 cm^{-1} verschoben sind.¹²⁸ Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass isolierte Hydroxylspezies mit unterschiedlicher Umgebung stärker verschoben wären als 18 cm^{-1} .¹²⁸ Die hier gefundene Signalbreite bestätigt die IRAS Messungen. Die Schulter des Signals auf der Seite geringer Energie weist auf wasserstoffbrückengebundene Hydroxyle hin, die je nach Stärke der Wasserstoffbrückenbindung unterschiedlich rotverschoben sind.¹²⁸ Aufgrund von HREEL Messungen bei denen der Detektor 6° und 10° (siehe Abbildung 17, rote und blaue Kurve) außerhalb der Spiegelebene positioniert wurde kann ein Anstieg der relativen Signalintensitäten insbesondere im Bereich der Schulter des Signals bei off-spekularen Messungen gezeigt werden, dass weist darauf hin, dass es auch parallel zur Oberfläche angeordnete Spezies gibt.

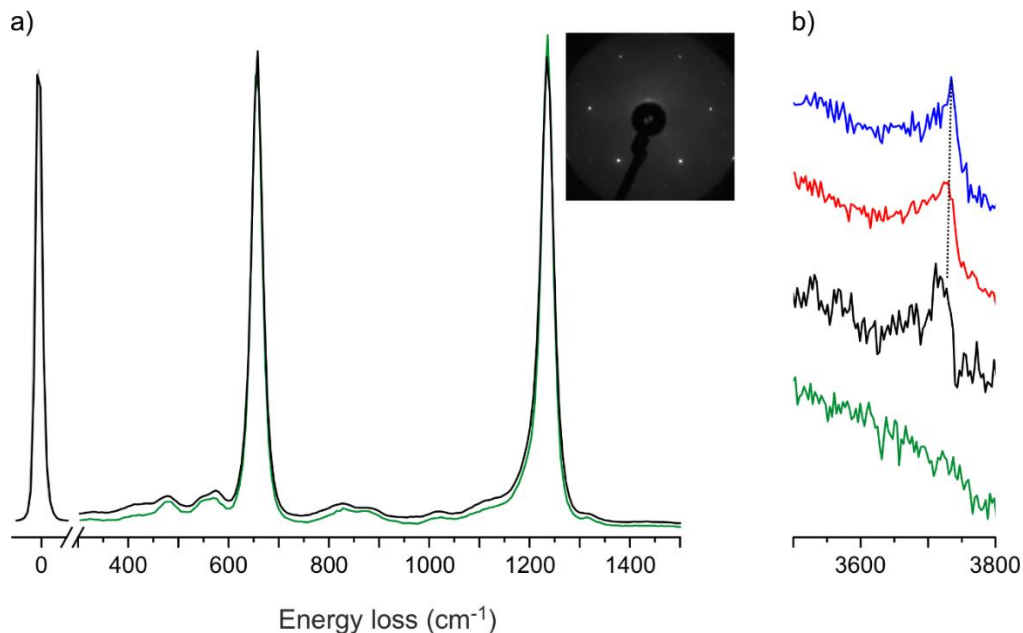


Abbildung 17 HREEL Spektren eines reinen (grüne Linie) Si^{16}O_2 Films im Bereich der Phononenschwingungen und eines mit H_2^{16}O hydroxylierten Films (schwarze Linie). (a) präsentiert den Bereich der Phononenschwingungen und (b) den Bereich der Hydroxylschwingungen. Für den hydroxylierten Film wurden die Spektren in spekulärer Richtung (schwarze Linie), 6° (rote Linie) und 10° (blaue Linie) außerhalb der Spiegelebene detektiert. Eingefügt ist das LEED-Bild des reinen Films.

Die Präparation eines defektreichen Si^{16}O_2 Films (siehe Abbildung 18, schwarze Kurve) und anschließenden Hydroxylierung mit H_2^{16}O weist ein scharfes Signal im Bereich der Adsorbate auf (siehe Abbildung 18, grüne Kurve). Es erscheint zunächst ungewöhnlich, dass der defektreiche Film ein schärferes Hydroxylsignal aufweist, kann aber durch weitere Experimente erklärt werden. Die Spektren zeigen, dass die Konzentration an gebildeten Hydroxylen für einen defektreichen Film höher ist als für einen regulären Film. Die Hydroxyle auf dem defektreichen Film werden durch Heizen des Films auf 1100 K entfernt und der Film erneut mit isotopenmarkiertem Wasser (H_2^{18}O) hydroxyliert (Abbildung 18, orange Kurve). Das

detektierte Spektrum zeigt eine Verschiebung des scharfen Hydroxylsignals im Spektrum um den Wert, der aufgrund der unterschiedlichen Masse des Isotops erwartet wird ohne, dass sich dabei die Signalform der Hydroxylschwingungen verändert. Das zeigt, dass die gebildeten Hydroxylspezies in diesem Fall hauptsächlich Sauerstoff aus dem adsorbierten Wasser enthalten.

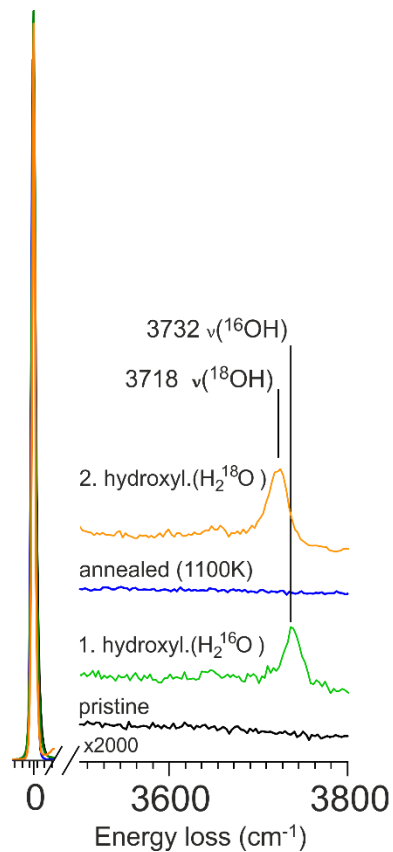


Abbildung 18 Ausschnitt von HREEL Spektren einer defektreichen SiO₂ Bilage auf einem Ru(0001) präpariert im Bereich der Adsorbatschwingungen. Pristiner Film (schwarze Linie), mit H₂¹⁶O hydroxylierter Film (grüne Linie), auf 1100 K erhitzt (blaue Linie) und erneut mit isotopenmarkiertem H₂¹⁸O hydroxyliert (gelbe Linie).

Eines der zuvor für die Hydroxylierung der SiO₂ Doppellage vorgeschlagenen theoretischen Modelle (siehe Abbildung 19) beschreibt, dass eine der möglichen Hydroxylstrukturen des SiO₂ Films, die aufgrund der Bindungsspaltung einer Si-O Bindung gebildet wird eine Hydroxylspezies und eine Sauerstoffbrücke zum Substrat aufweist.

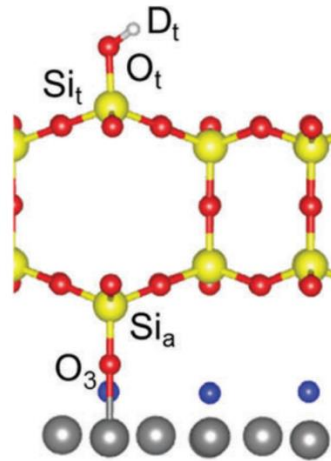


Abbildung 19 Strukturmodell der hydroxylierten SiO_2 Bilage, bei der der Bruch einer Si-O-Si Bindung zu einer Hydroxylspezies und einer Sauerstoffbrücke zum Rutheniumsubstrat führt.

Es werden auch von dem defektreichen SiO_2 Film off-spekulare Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 20). Die Messungen zeigen, ein Signal bei 3732 cm^{-1} , das bereits bei Messungen in spiegelnder Richtung detektiert wurde und ein weiteres bei 3720 cm^{-1} , das erst in den off-spekularen Messungen gut erkennbar wird, was darauf hinweist, dass ihr Dipolmoment nahezu parallel zur Oberfläche ist. Die Signale weisen eine breite Schulter auf, die bei Detektion in unterschiedlichen Winkeln ungleichmäßig zunimmt und aufgrund der Lage auf wasserstoffgebundene Hydroxylspezies hinweist.

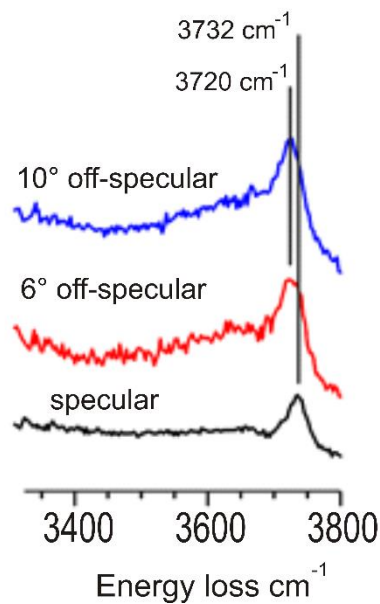


Abbildung 20 HREEL Spektren eines hydroxylierten ($\text{H}_2\text{16O}$) unvollständigen Si_{16}O_2 Filma in der Region der OH Schwingungen Die schwarze Linie zeigt das Spektrum, dass in spiegelnder Richtung detektiert wurde, die rote Linie das Spektrum, das 6° und die blaue Kurve das Spektrum, das 10° außerhalb der Spiegelebene detektiert wurde.

Mit einer Kombination aus Massenspektrometrie und IRAS konnte gezeigt werden, dass der Hydroxylierungsprozess mittels Elektronenbeschuss des bei tiefen Temperaturen adsorbierten Wassers zur Desorption eines großen Teils des Wassers führt. Mittels Massenspektrometrie wurden D_2 , O_2 und D_2O als Desorptionsprodukte beobachtet, wobei die Menge an D_2 und O_2 deutlich größer war als die des Wassers, was in Einklang mit der Literatur steht.¹⁵²⁻¹⁵⁴ Die Ergebnisse zeigen das Auftreten einiger reaktiver Spezies, wie zum Beispiel O_2D die als Erklärung für die Hydroxylierung ohne die Verwendung eines Sauerstoffatoms aus dem Film dienen könnten. Die Anwesenheit von O_2H lässt sich dadurch erklären, dass OH Radikale selbst in Wasser bei sehr geringen Temperaturen sehr reaktiv sind und diese Spezies bilden können.¹⁵⁵ Die Detektion von O_2H , weist demzufolge auch auf die Anwesenheit von OH Radikalen hin und macht damit den Hydroxylierungsmechanismus, der auf dem Angriff von OH Radikalen basiert aus dem ein ungesättigtes Sauerstoffatom am Film entsteht plausibel. Das bevorzugte Auftreten der Bindung des Sauerstoffs an das Rutheniumsubstrat für einen Film reich an Defekten lässt sich durch die unterschiedlich strukturierte Umgebung erklären, die eine Bindung zum Substrat erleichtert.

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte System ist ein dünner $CaO(001)$ Film (15 ML) aufgewachsen auf einem Molybdän(001)Einkristall (siehe Abschnitt 2.3.1). In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Elektronenspinresonanz Spektroskopie zur Charakterisierung paramagnetischer Defekte dieser Filme verwendet.

Zunächst wurden CaO Filme mit zwei unterschiedlichen Desorptionsraten an Ca präpariert und mittels ESR Spektroskopie vermessen. Im Anschluss daran wurden die Filme auf 1030 K erhitzt und erneut mit ESR gemessen. Die Signale der Spektren der CaO -Filme, die mit einer geringeren Ca -Desorptionsrate von $2.4 \text{ \AA}/\text{min}$ präpariert wurden erscheinen im Vergleich zu den Spektren eines Films, der mit einer Ca -Desorptionsrate von $3.6 \text{ \AA}/\text{min}$ präpariert wurde, komplexer (Abbildung 21). Nach dem Heizen kann beobachtet werden, dass die Intensität der Signale geringer wird und ein Teil der Signale verschwindet. Nach detaillierter Analyse und der Unterstützung durch ein simuliertes Modell kann gezeigt werden das die Linienform nahe $g = 2$ für beide Präparationen vor dem Heizen und nach dem Heizen in allen vier Spektren durch drei Signale bei $g = 2.0033$, $g = 2.0059$ und $g = 2.0072$ in unterschiedlichen relativen Intensitäten beschrieben werden kann siehe Abbildung 21. Das einzige Spektrum, das alle drei Linien aufweist, resultiert aus der ESR-Messung des CaO -Films, der bei Raumtemperatur und einer Ca Desorption von $2.4 \text{ \AA}/\text{min}$ präpariert wurde (Abbildung 21, a) schwarze Kurve). Die Signale bei $g = 2.0033$ und $g = 2.0072$ sind jeweils in beiden Spektren mit unterschiedlicher Intensität zu finden und werden für beide Präparationen durch das Heizen reduziert oder gequencht. Das Heizen der zwei Filme auf 1030 K führt zu einer verbesserten langreichweitigen Ordnung, die anhand des LEED Bilds gezeigt werden kann. Der Vergleich

der Spektren zeigt, dass die Intensität des Signals bei $g = 2.0072$ durch Präparation mit unterschiedlicher Desorptionsrate von Ca und durch das Heizen auf 1030 K des Films nicht beeinflusst wird. Unterstützt von weiteren Experimenten konnten beide Signale Elektronen in Strukturdefekten zugeordnet werden.

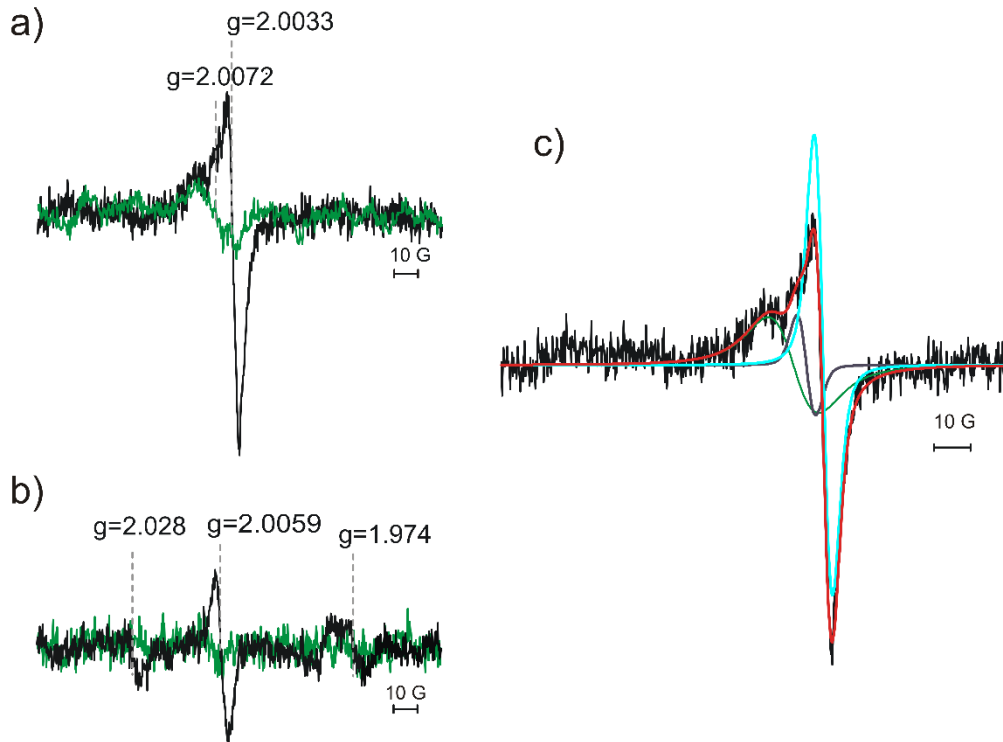


Abbildung 21 Gemessene und simulierte EPR Spektren eines 15 ML dicken CaO(001) aufgewachsen auf Mo(001). a) 10 ML CaO bei Raumtemperatur mit einer Desorptionsrate von 2.4 Å/min auf eine zuvor präparierte 5 ML dicke CaO Schicht (Fig. 1a, schwarze Kurve) und 3.6 Å/min (Fig.1a, grüne Kurve). b) zeigt den Vergleich beider Filme nach dem Erhitzen auf 1030 K mit einer Ca Desorptionsrate von 2.4 Å/min (Fig. 1b, schwarze Linie) und Ca Desorptionsrate 3.6 Å/min (b, grüne trace). c) Simulation des 15 ML CaO Films aufgewachsen bei Raumtemperatur. Gemessenes EPR Spektrum (schwarze Kurve), die Summe eines drei Komponentenfits (rote Kurve), Simulation des CaO Films mit höherer Ca Konzentration (grüne Kurve), zweite Fitkomponente eines zwei Komponentenfits des CaO-Films mit höherer Konzentration (graue Linie, dritte Komponente).

Das Signal bei $g = 2.0059$ wird lediglich für die Filmpräparation mit einer Desorptionsrate von 2.4 Å/min detektiert und gewinnt Intensität nach dem Heizen des Films. Dies führt zu der Annahme, dass es durch Spezies stabilisiert wird, die erst durch das Heizen im Film auftreten. Nach dem Heizen auf 1030 K konnten zusätzliche paramagnetische Spezies bei $g = 1.972$ gefunden werden, die isolierten Mo(V) Zentren zugeordnet wurden und anhand der hier gezeigten ESR Spektren das erste Mal experimentell nachgewiesen werden konnten. Die Spektren zeigen, dass die Diffusion der Ionen aus dem Mo(001) Substrat thermisch aktiviert wird und die Anwesenheit der Mo(V) Spezies im CaO-Film durch eine geringe

Wachstumsgeschwindigkeit begünstigt wird. Mo(V) Spezies wurden bereits für das strukturähnliche aber weniger reaktive MgO/Mo(001) System mit Elektronenspinresonanz Spektroskopie beobachtet.¹⁵⁶ Darüber hinaus haben XPS Experimente bereits gezeigt, dass Mo-Spezies verschiedener Oxidationsstufen in diesen Filmen beobachtet werden können, wobei höhere Oxidationsstufen (V und VI) gerade nach Heizen über 900 K beobachtet werden.¹⁵⁷ Das Heizen führt zu einem weiteren Signal bei $g = 2.028$. Die Lage dieses Signals erlaubt keinen direkten Rückschluss auf dessen Ursprung. Eine mögliche Erklärung könnte aufgrund der Lage in der Bildung von Sauerstoffradikalen liegen, allerdings zeichnen sich die bislang beschriebenen Sauerstoffradikale in diesem System durch eine geringere thermische Stabilität aus.¹⁵⁸ Das Heizen auf 1100 K führt zum Verschwinden des Signals, obwohl das Signal bei $g = 1.972$ erhalten bleibt was auf den Erhalt des Films hindeutet. Eine mögliche Erklärung könnte das Auftreten von Mo High-Spin-Komplexen sein, da bereits experimentell mit XPS-Messungen Mo-dotierter CaO-Filme und theoretisch gezeigt wurde, dass das Auftreten unterschiedlicher Oxidationsstufen des Molybdäns temperaturabhängig ist.¹⁵⁷ Aufgrund der hier vorliegenden experimentellen Daten lassen sich die Signale bei $g = 2.0028$ und $g = 2.0059$ nicht eindeutig zuordnen. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Defektart und -konzentration des untersuchten 15 ML dicken CaO-Films stark mit der Präparationsgeschwindigkeit und mit der Präparationstemperatur des Films variiert und dass die Diffusion von Molybdänionen in den 15 ML dicken CaO Film thermisch aktiviert ist aber auch durch eine geringere Präparationsgeschwindigkeit begünstigt wird, dieses Ergebnis ist wichtig da bereits gezeigt wurde, dass die Diffusion von Mo zur Änderung der Geometrie adsorbierter Goldpartikel führt.^{110, 159}

5. Ausblick

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Untersuchung der Defektstruktur von 15 ML dicken CaO Filmen zeigen, dass dieser sowohl unterschiedliche Strukturdefekte als auch Punktdefekte durch die Ionendiffusion aus Substrat in den Oxidfilm enthält und die Elektronenspinresonanz Spektroskopie eine geeignete Methode zu deren Charakterisierung darstellt auch wenn eine eindeutige Zuordnung der Signale in diesem komplexen System eine Herausforderung darstellt. Die Resultate zeigen einen Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und der Art und Anzahl auftretender Defekte. In der Literatur konnte anhand von Rastertunnelmikroskopiemessung gezeigt werden, dass eine Schichtdicke > 20 ML bereits die optischen und elektronischen Eigenschaften eines CaO Kristalls aufweist.²⁷ Die gezielte Verringerung oder Erhöhung der Anzahl unterschiedlicher Defekte durch unterschiedliche Schichtdicken und Wachstumsgeschwindigkeiten macht eine detailliertere Untersuchung mit Elektronenspinresonanz denkbar. Die gezielte Steuerung der Mo Diffusion mit Hilfe veränderter Wachstumsraten bzw. Temperaturen stellt eine Möglichkeit dar die Eigenschaften des Substrats gezielt zu verändern, da bereits gezeigt werden konnte, dass Mo-Dotierung einen Einfluss auf die Geometrie und den Ladungszustand von Metallpartikeln auf der Oberfläche hat. Für die katalytische Umsetzung von $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ konnte bereits gezeigt werden, dass die Geometrie der auf dem Oxide dispergierten Metallpartikel direkten Einfluss auf die Reaktion hat.¹⁶⁰⁻¹⁶¹ Für MgO konnte bereits gezeigt werden, dass die Präparation bei 300 K und das anschließende Ausheilen bei 1000 K ein anderes Verhalten in Bezug auf Defekte aufweist als ein Film der bei 600 K präpariert wurde.¹⁶²⁻¹⁶³ Die Präparation des CaO-Films bei einer Temperatur, die zwischen 300 K und 1030 K liegt und die anschließende Charakterisierung mittels Elektronenspinresonanz würde weitere Erkenntnisse liefern und die eine gezielte Erzeugung von Defekten erleichtern. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Filme wiesen nur paramagnetische Defekte im Volumen des CaO Films auf, dies könnte aber mit Änderung von Details in der Präparation auch anders sein. Die Entstehung von paramagnetischen Defekten an der Oberfläche würde wahrscheinlich zu einer höheren Reaktivität gegenüber adsorbierten Spezies wie zum Beispiel Wasser und CO_2 führen und könnte weiter zur Anwendung von CaO als katalytisches System beitragen.

Der elektronenstimulierte Hydroxylierungsprozess von SiO_2 ist ein komplexer Prozess. Die hier gezeigten Untersuchungen zeigen, dass eine Reihe von reaktiven Spezies während dieses Prozesses gebildet werden, die praktisch alle zu dem Hydroxylierungsprozess beitragen können. Die Hydroxylierung könnte zum Beispiel in Bezug auf die Sauerstoffbedeckung des Substrats untersucht werden, da auch diese für den Mechanismus eine größere Rolle spielen könnte. Im Besonderen bei dem theoretisch vorgeschlagenen Strukturmodell der beim

Bindungsbruch von Si-O-Si zur Bildung von nur einer Hydroxylgruppe und einer Sauerstoffbrücke zum Ru(0001) Substrat führt.¹²⁸ Den Mechanismus der Wasseradsorption für beide Oxide aufzuklären ist von großem Interesse für die industrielle Anwendung.

6. Publikationen

6.1 Characterization of Phonon Vibrations of Silica Bilayer Films

Nina F. Richter, Felix E. Feiten, Jagriti Pal, Agata Plucienik, Emre Emmez, Shamil Shaikhutdinov, Helmut Kuhlenbeck, Thomas Risse, Hans-Joachim Freund, Itziar Goikoetxea, Radosław Włodarczyk and Joachim Sauer

J. Phys. Chem. C **2019**, 123, 7110–7117

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.8b10478>

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

6.1.1 Erklärung zur Eigenleistung

Der Großteil der experimentellen Arbeit von der Präparation des Ru(0001) Kristalls über die Präparation der Siliziumdioxidschicht, bis hin zur Charakterisierung der Schichteigenschaften mittels LEED und HREEL-Spektroskopie wurden in Eigenleistung erbracht. Der Probenaufbau wurde in Kollaboration mit Emre Emmez und Shamil Shaikhutdinov durchgeführt und die Probe eingangs unter Mitwirken von Jagriti Pal im HREEL-Spektrometer justiert. Zu Beginn wurde ein Teil der HREELS-Messungen von Jagriti Pal begleitet später wurden einige Messungen zusammen mit Agata Plucienik und Felix E. Feiten durchgeführt. Die HREELS Daten wurden in Zusammenarbeit mit Felix E. Feiten, Jagriti Pal Thomas Risse und Helmut Kuhlenbeck interpretiert. Die quantenmechanischen Berechnungen der zu erwartenden Schwingungsfrequenzen für die SiO₂ Doppellage wurden von Itziar Goikoetxea und Radosław Włodarczyk in Zusammenarbeit mit Joachim Sauer durchgeführt. Das Konzept des Manuskripts wurde zusammen mit Helmut Kuhlenbeck, Thomas Risse und Hans-Joachim Freund erstellt und das Manuskript in Kollaboration mit diesen verfasst. Jeder der genannten Autoren hat an der finalen Fassung des Manuskripts mitgewirkt.

6.1.2 Erklärung zum Artikel

Die unter 6.1 vorgestellte Forschungsarbeit wurde im Jahr 2019 im *Journal of Physical Chemistry C* publiziert. Die folgenden Seiten entsprechen einer Kopie der Originalarbeit. Die Verwendung erfolgt unter der Genehmigung des Verlags.

Characterization of Phonon Vibrations of Silica Bilayer Films

Nina F. Richter,[†] Felix E. Feiten,[‡] Jagriti Pal,[‡] Agata Plucienik,[‡] Emre Emmez,[‡] Shamil Shaikhutdinov,[‡] Helmut Kuhlenbeck,^{*,‡} Thomas Risse,^{*,†} Hans-Joachim Freund,[‡] Itziar Goikoetxea,[§] Radosław Włodarczyk,[§] and Joachim Sauer[§]

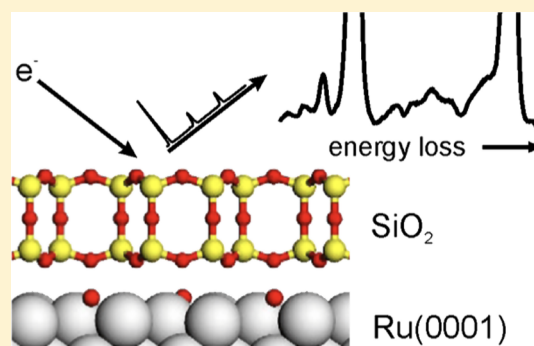
[†]Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany

[‡]Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

[§]Institut für Chemie, Humboldt Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Germany

S Supporting Information

ABSTRACT: The vibrational properties of well-defined, two-dimensional silica films grown on Ru(0001) are characterized by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). It is an interesting model system because it can adopt both crystalline and vitreous states. A transformation between these states induced by thermal annealing does hardly change the vibrational spectrum despite the redistribution of ring sizes. This holds good for the two intense phonon modes as well as for a variety of weaker modes observed by HREELS. The HREELS spectra allow the characterization of the structural arrangement of the oxygen atoms on the Ru(0001) surface underneath the silica bilayer. The density of oxygen at the interface can be controlled by the oxygen partial pressure during annealing, resulting in a characteristic change of the corresponding signals, which can be assigned to different oxygen structures based on density functional theory calculations. By comparison with quantum mechanical calculations and spectroscopic results from the literature, we assign most of the remaining weak signals observed here to the dipole-inactive modes of the bilayer film, structural imperfections such as patches of monolayer structure, and additional silica particles on top of the bilayer film.



INTRODUCTION

Silicon dioxide has a great variety of technical applications, which renders atomistic understanding of its properties important. Because of the very rich structural diversity found in silica materials, the use of appropriate model systems offers interesting opportunities to elucidate various properties in detail. Ultrathin silicon dioxide films supported on metal substrates were shown to be interesting model systems, which have gained considerable attention in the last couple of years.^{1–9} The ultrathin silica films are built from corner sharing [SiO₄] tetrahedra. The first-ordered silica film was a monolayer structure grown on Mo(112), which consists of a network of hexagonal rings with a nominal composition of SiO_{2.5}.^{2,6,10,11} Whereas three of the corners form the hexagonal arrangement in the surface layer, the film is covalently attached to the metal support through the fourth corner.¹² On noble metals such as Pt(111), Pd(111), and Ru(0001), it is possible to form covalently saturated bilayer structures, which interact only weakly with the metal support.^{12–16} One interesting aspect of these bilayers is the ability to deviate from the crystalline arrangement of hexagonal rings to form vitreous films composed of an irregular arrangement of four- to nine-membered rings.^{7,17,18} In a recent study, vibrational spectroscopy, namely, Raman spectroscopy, on two-dimensional silica materials suggested that low-energy phonons might allow to

discriminate between the crystalline and vitreous phases of the material.¹⁹ To elucidate this point for metal-supported films, high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) is a suitable technique as it allows to take surface-sensitive vibrational spectra without the necessity to obey the dipole selection rules.

The weak interaction between the film and the Ru(0001) surface results in a significant distance between the film and the substrate, which was calculated to range between 2.75 and 3.85 Å, depending on the oxygen coverage remaining on the Ru(0001) surface.²⁰ It was shown that the intercalation of small gas molecules such as CO and D₂ as well as the intercalation of small metal atoms such as Pd in the interface between silica bilayer films and Ru(0001) are possible.^{21,22} The oxygen atoms can be reacted with hydrogen to form water, which is interesting because of the confined space in which the reaction takes place.²³ Oxygen chemisorbed on Ru(0001) has been characterized in detail by quantum mechanical calculations and experiments previously, however, the expected stretching frequencies below about 600 cm⁻¹

Received: October 28, 2018

Revised: February 12, 2019

Published: March 7, 2019

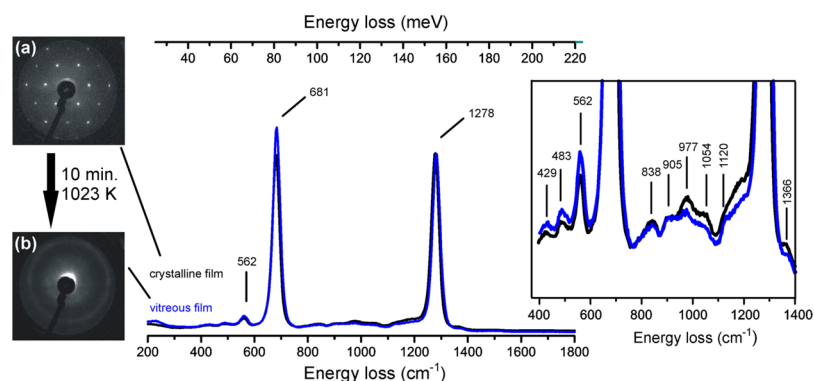


Figure 1. HREELS spectra of the phonon region and LEED pattern of crystalline [black trace, LEED pattern (a)] and vitreous [blue trace, LEED pattern (b)] silica bilayer films supported on Ru(0001). Spectra are normalized to the high-energy phonon at 1278 cm^{-1} .

render characterization using IR spectroscopy challenging.^{24–30}

Herein, we present HREELS investigations of silica bilayer films on Ru(0001) to characterize the vibrational modes of silica films on Ru(0001) in the mid-infrared (IR) range, which complements previous IR spectroscopic as well as recent helium atom scattering experiments.^{13,31} In particular, we aim at elucidating the question if vibrational spectroscopy is capable of discriminating between the crystalline and vitreous forms of the bilayer. Apart from the two main phonon peaks characterized in the literature by IR spectroscopy, the films show a variety of additional bands whose speciation and composition depend on the details of the preparation conditions. We assign these bands to the vibrational modes of the bilayer film, structural defects, oxygen atoms residing at the Ru metal surface beneath the silica film.

EXPERIMENTAL DETAILS

Experiments were performed in an ultrahigh vacuum (UHV) system equipped with low-energy electron diffraction (LEED), a mass spectrometer (QMS, Hiden 201), an ion-gun, and an EFM 3 evaporator (Omicron), to allow the preparation of the SiO_2 bilayer on Ru(0001). In addition, the system is equipped with a high-resolution electron energy loss spectrometer (Delta 0.5, VSI). The fixed angle of the electron source in combination with an adjustable angle of the analyzer allow HREELS measurements in specular and off-specular geometries.

A Ru(0001) crystal (99.99%, MaTeck) was mounted on a homemade sample holder with a heating filament mounted on the backside of the crystal, which allows for electron beam heating of the sample. The temperature was controlled by a type K thermocouple spot-welded to the edge of the crystal. The thermocouple was calibrated at room temperature (RT) and liquid nitrogen temperature, resulting in an error at a low temperature of 1–2 K.

The Ru(0001) crystal was cleaned by repeated cycles of argon-ion sputtering and vacuum annealing to ~ 1300 K. The SiO_2 bilayer preparation consisted of three steps. At first, the metal support was covered with an oxygen layer by annealing to 1200 K for 10 min in an oxygen atmosphere of 3×10^{-6} mbar. Second, an amount of Si required to form the bilayer (in short 2 MLE) was evaporated at RT from a Si rod onto the $3\text{O}(2 \times 2)\text{-Ru}(0001)$ surface in an oxygen atmosphere of 2×10^{-7} mbar. Finally, the sample was annealed to ~ 1200 K in an

oxygen atmosphere of 2×10^{-6} mbar for 10 min, resulting in an ordered SiO_2 bilayer film as verified by LEED and HREELS.

All HREELS spectra were measured at RT with an incident beam energy of 6 eV. The spectra recorded for specular geometry were measured with an analyzer angle of 67° relative to the surface normal and a full width at half-maximum resolution of $15\text{--}22 \text{ cm}^{-1}$ ($1.8\text{--}2.7 \text{ meV}$) of the elastic peak. In addition to the specular geometry, some spectra were measured in the 6° off-specular geometry.

COMPUTATIONAL DETAILS

The calculations were carried out using Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)^{32,33} along with the Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE)^{34,35} exchange–correlation functional. The electron–ion interactions are described by the projector augmented wave method, originally developed by Blöchl³⁶ and adapted by Kresse and Joubert.³⁷ Only the valence electrons are explicitly considered. Semiempirical dispersion correction is added to include the dispersion forces (PBE + D).^{38–40}

The Ru(0001) slabs were modeled using an orthorhombic (2×2) supercell, $a_0 = 5.396 \text{ \AA}$ and $b_0 = 9.346 \text{ \AA}$, containing five Ru layers; two of them were fixed to their bulk positions and three were relaxed. We used 400 eV cutoff for the plane-wave basis set. The integrations in the Brillouin zone were performed using a $(8 \times 4 \times 1)$ Monkhorst–Pack grid.⁴¹

Harmonic vibrational frequencies are calculated using a central finite difference method with 0.02 \AA displacements of the atoms in each Cartesian direction. To compensate for systematic errors of density functional theory (DFT), the vibrational frequencies are scaled by an empirical factor of 1.0341 derived from a comparison between experimental^{42,43} and calculated frequencies for α -quartz (see the Supporting Information for details).

RESULTS AND DISCUSSION

Silica bilayers on Ru(0001) were shown to grow in crystalline and vitreous forms, which can coexist and interconvert depending on the preparation conditions.¹³ In the vitreous form of the film, the regular arrangement of hexagonal rings on the surface plane is replaced by a network of four- to nine-membered rings, however, the registry between the two leaflets remains, which keeps the system covalently saturated.¹² Two characteristic phonon signals were observed by infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), and DFT calculations were used to show that their positions are in line with the structure of the crystalline form.¹³ The SiO_2 films are,

Table 1. HREELS Signals Observed for the Films Presented in Figures 1–4

signal	assignment	signal	assignment
bilayer		monolayer	
1366 cm ⁻¹ (169.4 meV)	overtone of mode @ 681 cm ⁻¹ [this work]	1134 cm ⁻¹ (140.6 meV)	dipole allowed mode ¹²
1278 cm ⁻¹ (158.5 meV)	dipole allowed mode ¹³	1060 cm ⁻¹ (131.1 meV)	dipole allowed mode ¹²
1054 cm ⁻¹ (130.7 meV)	dipole forbidden mode; Raman-active for a Kagome lattice ¹⁹	784 cm ⁻¹ (97.2 meV)	dipole allowed mode ¹²
905 cm ⁻¹ (112.2 meV)		677 cm ⁻¹ (84 meV)	dipole allowed mode ¹²
838 cm ⁻¹ (103.9 meV)		540 cm ⁻¹ (67 meV)	[this work]
681 cm ⁻¹ (84.4 meV)	dipole allowed mode ¹³	463 cm ⁻¹ (57.4 meV)	dipole allowed mode [this work]
483 cm ⁻¹ (59.9 meV)	dipole forbidden mode; mode at 454 and 500 cm ⁻¹ observed in Raman spectra ¹⁹	308 cm ⁻¹ (30.2 meV)	dipole allowed mode [this work]
429 cm ⁻¹ (53.2 meV)	dipole forbidden mode; mode at 409 cm ⁻¹ observed in Raman spectra ¹⁹		
3D particles on top of silica bilayer		modes due to oxygen atoms for the SiO ₂ /O/Ru(0001) system	
1260 cm ⁻¹ (156.3 meV) to 1150 cm ⁻¹ (142.9 meV)	dipole allowed mode ^{3,4,44–50}	624 cm ⁻¹ (77.4 meV)	dipole allowed mode [this work]
977 cm ⁻¹ (121.1 meV)	dipole allowed mode ^{44,50}	564 cm ⁻¹ (70 meV)	dipole allowed mode [this work]
		540 cm ⁻¹ (67 meV)	dipole allowed mode [this work]

however, often mixtures of the crystalline and vitreous forms of the bilayer. In light of a recent report, which suggests that vibrational spectroscopy may be used to discriminate between the two forms of the film, these two forms are compared first.¹⁹ The black trace in Figure 1 shows the HREELS spectrum of a silica bilayer film. The LEED pattern (Figure 1a) exhibits sharp hexagonal diffraction spots and no indication for a diffuse ring structure, which is indicative of a largely crystalline nature of this preparation. The corresponding HREELS spectrum is dominated by two phonon signals of essentially the same intensity at 681 cm⁻¹ (84.4 meV) and 1278 cm⁻¹ (158.5 meV). The line positions are in line with the ones observed by IR spectroscopy.¹³ Upon annealing of this film for 10 min under UHV conditions to 1023 K, the sharp hexagonal diffraction spots found for a crystalline film were converted into a diffusive ring structure (Figure 1b). This ring structure is indicative for the presence of a vitreous film, and no indications for remaining crystalline areas can be found in the LEED image. The HREELS measurements show that the transition from the crystalline (Figure 1, black curve) to vitreous form (Figure 1, blue curve) by annealing under UHV conditions has only very little influence on the observed phonon spectrum.

The two main phonon signals were found at almost the same position with the same line shape and width. The intensity of the low-energy phonon at 681 cm⁻¹ was found to be slightly enhanced relative to the one at 1278 cm⁻¹. The similarity between the spectra of the crystalline and vitreous forms of the film (black and blue trace in Figure 1) is not only found for the main lines but also extends to the smaller signals (see inset of Figure 1). Except for small changes in the relative intensities found systematically for all low-energy phonons (<681 cm⁻¹), the largest change concerns the low-energy shoulder around 1200 cm⁻¹ and the signals at 1054 (130.7 meV) and 977 cm⁻¹ (121.1 meV), which lose intensity upon annealing the film to prepare the vitreous form; however, some of the decrease observed for the signals at 1054 and 977 cm⁻¹ may be due to the reduction in the intensity of the broad shoulder on the low-energy side of the main peak at 1278 cm⁻¹. Beside these

signals, the spectra exhibit a set of additional lines with low intensity. The most prominent one is at 562 cm⁻¹ (69.7 meV), and additional signals are found at 429 cm⁻¹ (53.2 meV), 483 cm⁻¹ (59.9 meV), 838 cm⁻¹ (103.9 meV), 905 cm⁻¹ (112.2 meV), and 1366 cm⁻¹ (169.4 meV). The small signal at 1366 cm⁻¹ (169.4 meV) located on the high-energy side of the phonon at 1278 cm⁻¹ is due to double excitation of the phonon signal at 681 cm⁻¹. A summary of all signals is found in Table 1. A comparison with isotopically labelled Si¹⁸O₂ films shows the expected shift to lower vibrational frequency because of the change in reduced mass, indicating that these peaks are related to oxygen-related vibrations (Supporting Information).

The weak lines, which were not observed in the IR spectra, may be in part observed in the HREELS spectra because of the excitation of dipole-forbidden modes by impact scattering. To explore this effect, a HREELS spectrum taken in the off-specular geometry (dark blue) is compared to the one obtained in the specular geometry (light blue) in Figure 2. Because of the strongly focused intensity distribution along the specular direction expected for dipole scattering, a significant relative increase of loss intensity at a nonspecular angle points to an excitation involving impact scattering. Such an increase is observed for most of the small signals present in the spectrum except for the bands at 562 and 905 cm⁻¹. A broad maximum at about 438 cm⁻¹ (54.3 meV) is only visible in the off-specular spectrum, which is a strong indication that this mode is dipole-forbidden. These results clearly indicate that the HREELS spectra allow to observe non-dipole-active modes of the silica double layer, which cannot be observed by IR spectroscopy.

As evident from the complete list of normal modes expected for a silica bilayer (see the Supporting Information), the presence of additional lines is expected, and the observed signals are well in line with the predicted vibrations of the system. However, a direct assignment of the signals to individual normal modes is hampered by the complexity to predict their cross-section with respect to impact scattering. Two-dimensional silica bilayer structures have been investigated using Raman spectroscopy and DFT calculations.¹⁹

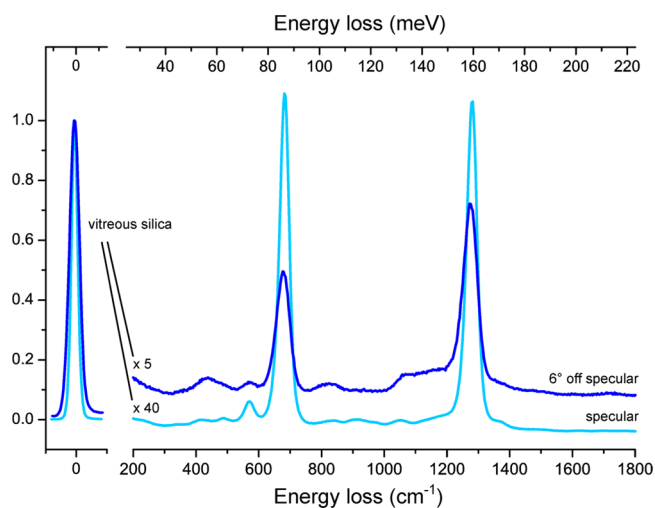


Figure 2. Angular-dependent HREELS spectra of a vitreous silica film on Ru(0001).

The most prominent peak found in the Raman spectra was observed at 1045 cm^{-1} (129.6 meV) and was assigned to the Raman-active asymmetric stretching mode of a Kagome lattice (the hexagonal crystalline form of the film) with a calculated frequency of 1053 cm^{-1} (130.6 meV). The signal fits nicely to the corresponding signal in the HREELS spectra at 1054 cm^{-1} . The DFT calculations show several modes around this energy, which show basically no transition dipole moment, in line with the expected mutual exclusion of the Raman- and IR-active modes for systems with inversion symmetry. The presence of the signal in the HREELS spectra and its relative enhancement in the spectra taken in the off-specular geometry fit into this picture. The Raman spectrum exhibits additional small signals at 409 cm^{-1} (50.7 meV), 454 cm^{-1} (56.3 meV), and 500 cm^{-1} (62.0 meV). The HREELS spectra show signals at similar frequencies (429 and 483 cm^{-1}), however, a direct correlation with the Raman spectra is hampered because of a large number of possible modes in this frequency range predicted by DFT calculations (see the [Supporting Information](#)). The difficulty to properly assign these lines is in line with previous theoretical calculations reported by Björkman et al.¹⁹

As shown in [Figure 1](#), the crystalline and vitreous silica bilayers exhibit very similar spectra, which renders discrimination of the two allotropes impossible within the resolution of the HREELS spectra. Please note that HREELS is also capable of detecting non-dipolar-active modes as discussed above, which shows that the similarity is not restricted to the dipole-active modes. The similarity of the HREELS spectra of the two allotropes indicates that the position of the phonon modes is rather insensitive to the binding angles in the SiO_4 tetrahedra, which vary between the six-membered rings found for the crystalline and the four- to nine-membered rings observed for the vitreous film.¹⁸ However, one should keep in mind that the most common ring type in the vitreous film is still the six-membered ring that is found to have a very similar in-plane Si–Si–Si angle of 118.8° versus 119.5° for the crystalline phase.¹⁸ With respect to the dipole-active modes as well as the main Raman signal at 1053 cm^{-1} , the observation is in line with theoretical efforts by Björkman et al.,¹⁹ who compared the vibrational frequencies of the hexagonal crystalline form to those of a simple model (the so-called haeckelite structure) for the vitreous phase. These calculations

show that the IR-active signals as well as the main Raman signal at 1045 cm^{-1} are insensitive to the lateral organization of the SiO_2 films, whereas there was more spread in the calculated vibrational frequencies for low-energy vibrations. The reduction in symmetry also lifts the selection rules (loss of mutual exclusion of Raman and IR signals in the absence of a center of inversion) and gives rise to more complex eigenvectors of the corresponding normal modes, which might enable detection by vibrational spectroscopy.¹⁹ However, this effect of symmetry reduction does not lead to any clearly visible effects in the HREELS spectra of the silica bilayer.

With respect to a proper assignment of the various signals observed in the HREELS spectra, it is important to note that the intensity of those not yet discussed depends on the preparation condition. A first example was already described above ([Figure 1](#)), which had revealed a loss of intensity on the low-energy side of the main signal at 1278 cm^{-1} . Signals in this range were previously observed by IRAS for films beyond the bilayer coverage. For a 4 MLE thick film, a new signal was observed at 1257 cm^{-1} , which exhibits a broad shoulder down to 1164 cm^{-1} .¹² Similar signals were observed between 1150 and 1250 cm^{-1} for nanometer thick, amorphous silica films on different Mo surfaces as well as on Si(100).^{3,4,44–50} On the basis of these results, we assign the low-energy shoulder of the phonon at 1278 cm^{-1} ([Figure 1](#)) to the presence of three-dimensional (3D) particles grown on the silica bilayer because of a slightly higher coverage than 2 MLE. The reduction of the corresponding intensity after annealing the system indicates the removal of these features from the surface, in line with previous results.¹² LEED experiments have shown that the film starts to dewet if annealed above about 1200 K. As a result, holes of oxygen-covered Ru(0001) as well as areas covered with a monolayer silica film were observed.⁵¹ The latter is characterized by a signal observed at 1134 cm^{-1} by IR spectroscopy, which is compatible with the small peak at around 1120 cm^{-1} ([Figure 1](#), blue trace).^{7,12,17,18}

[Figure 3](#) shows the HREELS spectrum of a monolayer SiO_2 film (orange trace) prepared by depositing 50% of the amount of silicon (1 MLE Si) used for the bilayer and keeping the other parameters unchanged, which was previously shown to result in a monolayer.^{12,52} The monolayer consists of a single layer of six-membered rings, which are connected to the support by covalent bonds between oxygen and Ru(0001) underneath.

In comparison to the monolayer IRAS spectra characterized by peaks at 1134, 1074, 790, and 687 cm^{-1} , the lines observed in the HREELS spectrum are slightly shifted by 6–14 cm^{-1} .¹² Apart from these, the HREELS spectrum of the monolayer exhibits small signals at 886, 970, 463, and 308 cm^{-1} as well as a shoulder at about 1200 cm^{-1} . The presented HREELS spectrum of the monolayer film is in very good agreement with the calculated vibrational modes indicated by vertical lines in [Figure 3](#). The agreement between experiment and quantum mechanical calculations extends beyond the range accessible by IR, namely, below 680 cm^{-1} . The HREELS spectrum allows to identify a vibration at 308 cm^{-1} as well as 463 cm^{-1} , which fit nicely to the calculated spectrum. However, the signal around 540 cm^{-1} predicted by DFT is not prominently found in the HREELS spectrum. As indicated by the vertical lines, the signals at 1121 and 1060 cm^{-1} are also observed in the spectrum of a bilayer (purple trace). A comparison of the relative intensities of the lines at 1121 and 1060 cm^{-1} of the monolayer and bilayer reveals that the signal at 1060 cm^{-1}

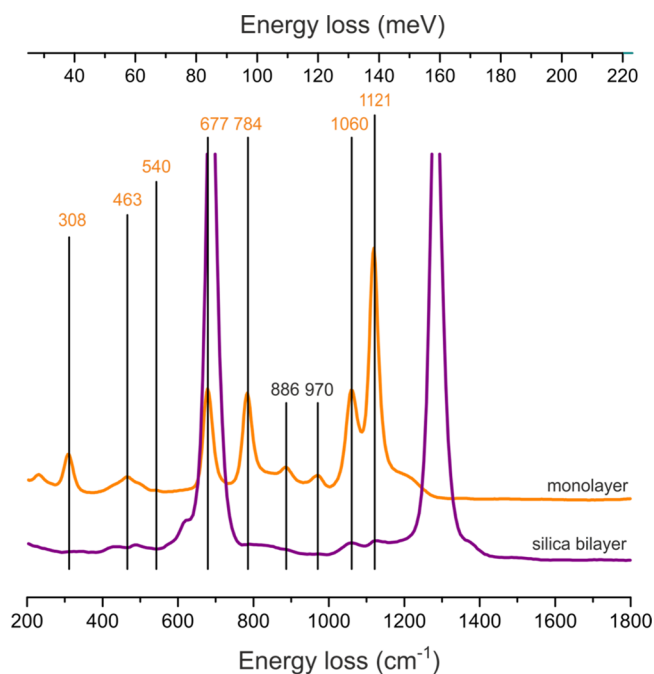


Figure 3. HREELS spectra of a silica bilayer film on Ru(0001) (purple trace) and a monolayer film on Ru(0001) (orange trace). The vertical lines marked with orange numbers refer to vibrational modes also predicted by DFT calculations (see also Table S2).¹⁵

observed in the bilayer cannot solely be attributed to some fraction of the surface covered with the silica monolayer, which corroborates the assignment of the line around 1060 cm^{-1} to be at least partially due to a non-dipole-active mode of the bilayer. In addition, the spectrum of the monolayer exhibits two bands at 886 and 970 cm^{-1} , which are not predicted by DFT calculations to be part of the monolayer spectrum but have been observed in bulk silica materials.^{44,50} In combination with the presence of the shoulder around 1200 cm^{-1} , which was also observed for some bilayer preparations, these signals can be assigned to small silica particles residing on top of the monolayer film.⁵¹

A prominent feature of the HREELS spectra of crystalline and vitreous silica bilayer films is a peak at 562 cm^{-1} (69.7

meV), which was shown to be a dipole-active mode (Figure 2). In the spectral range between 539 cm^{-1} (66.8 meV) and 646 cm^{-1} (80.1 meV), vibrational modes of oxygen adsorbed on Ru(0001) were previously observed.^{24,25} The presence of oxygen atoms on Ru(0001) underneath the silica bilayer is possible because of the weak interaction between the coordinatively saturated film and the metal surface. Intercalation experiments have shown that the oxygen coverage of ruthenium can be varied and plays a decisive role for the reaction behavior of this system; hence, it is interesting to investigate if the adsorbed oxygen atoms can be characterized using vibrational spectroscopy.²¹ The adsorption structure of O atoms on the Ru(0001) surface underneath the silica bilayer depends rather crucially on details of the preparation procedure. To illustrate this effect, Figure 4a compares the HREELS spectrum of two silica films, which were prepared using nominally the same preparation procedure. In the region below the main phonon around 650 cm^{-1} , both preparations exhibit signals at 429 cm^{-1} and 483 cm^{-1} . However, the signal at 564 cm^{-1} observed for the green trace is missing in the purple spectrum. Instead the latter spectrum exhibits a shoulder at around 620 cm^{-1} , which is not found in the green spectrum.

The oxygen coverages at the interface of a silica bilayer film supported on Ru(0001) can be reversibly altered by annealing the film to 1000 K in an oxygen atmosphere ($p(\text{O}_2) = 3 \times 10^{-6}$ mbar) and under UHV conditions. Figure 4b presents the spectra of a silica bilayer film annealed to 1000 K under UHV conditions (dark gray trace) compared to the film upon annealing in the oxygen atmosphere (purple trace) and subsequent annealing in UHV (light gray trace). The UHV-annealed sample exhibits, apart from two signals at 429 cm^{-1} (53.2 meV) and 483 cm^{-1} (59.9 meV) and the main phonon line present in all spectra, a signal at 574 cm^{-1} slightly blue-shifted compared to the spectra discussed above. After annealing in oxygen, this signal disappears, and a shoulder around 624 cm^{-1} appears indicating that this feature corresponds to a higher oxygen coverage. Subsequent annealing in UHV depletes the shoulder and restores the signal at 574 cm^{-1} . However, the signal at 574 cm^{-1} is broadened at the high-energy side as compared to the dark gray trace at the bottom. This procedure illustrates the

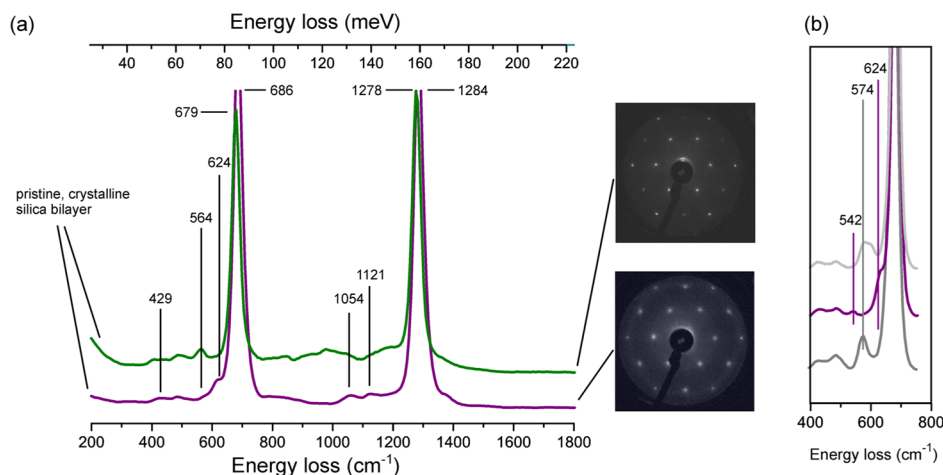


Figure 4. HREELS spectra of two pristine, crystalline silica bilayer films (purple and green trace) (a). HREELS spectra of the SiO_2 bilayer on Ru(0001) with different oxygen coverages at the interface (b): annealing under UHV conditions (dark gray trace), annealing in oxygen (purple trace), and annealing under UHV conditions (light gray trace).

reversible change of the oxygen coverage on the Ru(0001) surface, and according to the preparation procedure, the signal observed at 574 cm^{-1} should correspond to an oxygen poor (O-poor) situation, whereas the shoulder around 620 cm^{-1} can be assigned to an oxygen rich (O-rich) situation. This process was previously investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showing a reversible formation of the so-called O-poor and O-rich phases between SiO_2 and Ru(0001) by annealing to 1140 K in 2×10^{-6} mbar of O_2 .²⁰ In combination with DFT calculations, it was shown that the amount of interfacial oxygen depends on the annealing temperature. An oxygen coverage of 0.75 ML [$3\text{O}(2 \times 2)\text{Ru}$] was calculated to be the most stable structure around 900 K; at 1000 K, the $\text{O}(2 \times 1)$ and $3\text{O}(2 \times 2)$ structures have a similar stability. Temperature-programmed desorption experiments reveal that the desorption temperature of oxygen adsorbed on Ru(0001) lowers with increasing oxygen coverage, with a desorption temperature of 1100 K for $\text{O}(2 \times 1)$ on Ru(0001).^{30,53,54} Because of the complex phase behavior, the experimental results are compared to predictions from DFT calculations. The calculated vibrational spectrum of the $3\text{O}(2 \times 2)$ structure on Ru(0001) underneath the silica bilayer results in a complex multiline spectrum, with the most intense peak red-shifted by 67 cm^{-1} relative to the main phonon line (Figure S3). The calculated spectrum of the (2×1) structure (Figure S3) shows a single line blue-shifted by 27 cm^{-1} with respect to the main signal of the $3\text{O}(2 \times 2)$ oxygen superstructure, which is in contradiction with the experimental results showing a blue shift of the line with increasing oxygen coverage (Figure 4b). Thus, these two situations cannot serve as an explanation for the experimental results. The signal calculated for an oxygen coverage of $\theta = 0.25$ in the $\text{SiO}_2/\text{Ru}(0001)$ system (Figure S3) is red-shifted with respect to both high oxygen-coverage situations and allows to interpret the experimentally observed red shift upon reduction of oxygen coverage on the Ru surface. However, it is significantly more red-shifted than that observed experimentally, which might be due to a somewhat higher oxygen coverage present under the experimental conditions.²⁵ On the basis of this comparison, the oxygen-rich phase would be assigned to the (2×1) oxygen phase with an oxygen coverage θ of about 0.5, whereas annealing in UHV results in a reduction of the oxygen coverage, which remains above $\theta = 0.25$ and is consistent with the assignment made before based on XPS results.²³ Please note that the vibrational spectrum of oxygen atoms on Ru(0001) is significantly altered by the presence of the silica bilayer despite the weak interaction between the film and the metal surface (Figures S2 and S3), which would cause erroneous assignments of the lines, if the experimental signals obtained from the Ru(0001) surface were used for assignment. The statement is further supported by a slight blue shift of the main phonons ($6\text{--}7\text{ cm}^{-1}$) observed for the oxygen-rich superstructure (purple spectrum, Figure 4a). This shift qualitatively concurs with the DFT results (Figure S3). However, the experimentally observed shift is somewhat larger.²⁰

CONCLUSIONS

In summary, we have shown that a combination of HREELS and DFT calculations allows for an in-depth analysis of the vibrational properties of silica bilayer films grown on Ru(0001). In particular, it has been shown that it is possible to investigate dipole-inactive vibrations using HREELS and to assign some of the observed signals not present in IR spectra to

the dipole-inactive modes of the silica bilayer. The modes at 1060, 424, and 483 cm^{-1} could be correlated with the bilayer structure, in line with previous results based on Raman spectroscopy. The HREELS spectra of the two allotropes of the film, namely, the crystalline and vitreous forms, show virtually no difference in the vibrational properties with respect to the signal position, line shape, and width. Thus, the experimental results of this study give no support for the claim of Björkman et al.¹⁹ that differences between the low-energy phonons of the two silica phases might be used to differentiate between them.

By a combination of theory and results from the literature, it was shown that some of the signals, whose intensity varies considerably with details of the preparation, are due to additional silica particles or small amounts of monolayer films, depending on the precise amount of deposited Si as well as on the details of the annealing procedure.

Finally, HREELS allows to address the vibrational properties of oxygen atoms adsorbed on the Ru(0001) surface beneath the silica film. The oxygen coverage can be altered reversibly by annealing the film to 1000 K in UHV or an oxygen atmosphere, which leads to characteristic changes of the corresponding signals. An interpretation of these changes requires theoretical support, as the presence of the silica film leads to a significant alteration of signal positions as compared to the bare oxygen-covered metal surface. By comparison with the theoretical calculation, the “oxygen-rich” situation could be assigned to an oxygen coverage of about 0.5 ML, whereas reduction leads to an oxygen coverage above 0.25 ML. With respect to the range of signals present in the HREELS spectra below the main high-energy phonon line, it was possible to assign some of them to small amounts of monolayer patches present in the preparation in different quantities. To this end, the HREELS spectra nicely confirm the theoretical predictions for the vibrational spectrum of the monolayer also below 680 cm^{-1} .

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10478.

Comparison of HREELS spectra taken for preparation with $^{16}\text{O}_2$ and $^{18}\text{O}_2$, comparison of the vibrational modes obtained from the experiment and theory, computational details for the calculation of vibrational frequencies as well as calculated vibrational spectra for different oxygen coverages on the Ru(0001) surface and on Ru(0001) beneath the silica bilayer, and atomic coordinates as well as a full list of the vibrational modes of the $\text{SiO}_2\text{--}3\text{O}(2 \times 2)\text{Ru}(0001)$ structure (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: kuhlbeck@fhi-berlin.mpg.de (H.K.).

*E-mail: risse@chemie.fu-berlin.de (T.R.).

ORCID

Shamil Shaikhutdinov: 0000-0001-9612-9949

Thomas Risse: 0000-0003-0228-9189

Hans-Joachim Freund: 0000-0001-5188-852X

Joachim Sauer: 0000-0001-6798-6212

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the support from DFG through the collaborative research program SFB 1109. We cordially thank Matthias Naschitzki for the technical support and assistance. N.F.R. thanks the International Max-Planck Research School "Functional interfaces in physics and chemistry."

REFERENCES

- (1) He, J.-W.; Xu, X.; Corneille, J. S.; Goodman, D. W. X-ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Ultra-thin Silicon Oxide Films on a Mo(100) Surface. *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 119–126.
- (2) Giordano, L.; Ricci, D.; Pacchioni, G.; Ugliengo, P. Structure and Vibrational Spectra of Crystalline SiO₂ Ultra-thin Films on Mo(112). *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 225–236.
- (3) Xu, X.; Goodman, D. W. New Approach to the Preparation of Ultrathin Silicon Dioxide Films at low Temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 774–776.
- (4) Xu, X.; Goodman, D. W. The Preparation and Characterization of Ultra-thin Silicon Dioxide Films on a Mo(110) Surface. *Surf. Sci.* **1993**, *282*, 323–332.
- (5) Zhang, Z.; Jiang, Z.; Yao, Y.; Tan, D.; Fu, Q.; Bao, X. Preparation and Characterization of Atomically Flat and Ordered Silica Films on a Pd(100) Surface. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3741–3746.
- (6) Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. Growth of Well-Ordered Silicon Dioxide Films on Mo(112). *Microelectron. Reliab.* **2000**, *40*, 841–844.
- (7) Lichtenstein, L.; Büchner, C.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Sierka, M.; Włodarczyk, R.; Sauer, J.; Freund, H.-J. The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 404–407.
- (8) Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin Silica Films on Metals: The Long and Winding Road to Understanding the Atomic Structure. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 49–67.
- (9) Büchner, C.; Heyde, M. Two-dimensional silica opens new perspectives. *Prog. Surf. Sci.* **2017**, *92*, 341–374.
- (10) Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Sierka, M.; Todorova, T. K.; Sauer, J. Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO₄ Tetrahedra. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076103.
- (11) Lu, J.-L.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Formation of One-Dimensional Crystalline Silica on a Metal Substrate. *Surf. Sci. Lett.* **2006**, *600*, L164–L168.
- (12) Yang, B.; Kaden, W. E.; Yu, X.; Boscoboinik, J. A.; Martynova, Y.; Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Sterrer, M.; Włodarczyk, R.; Sierka, M.; et al. Thin Silica Films on Ru(0001): Monolayer, Bilayer and Threedimensional Network of [SiO₄] Tetrahedra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11344–11351.
- (13) Löffler, D.; Uhlrich, J. J.; Baron, M.; Yang, B.; Yu, X.; Lichtenstein, L.; Heinke, L.; Büchner, C.; Heyde, M.; Shaikhutdinov, S.; et al. Growth and Structure of Crystalline Silica Sheet on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 146104.
- (14) Yu, X.; Yang, B.; Anibal Boscoboinik, J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Support Effects on the Atomic Structure of Ultrathin Silica Films on Metals. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 151608.
- (15) Crampton, A. S.; Ridge, C. J.; Rötzer, M. D.; Zwaschka, G.; Braun, T.; D'Elia, V.; Basset, J.-M.; Schweinberger, F. F.; Günther, S.; Heiz, U. Atomic Structure Control of Silica Thin Films on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13665–13669.
- (16) Jhang, J.-H.; Zhou, C.; Dagdeviren, O. E.; Hutchings, G. S.; Schwarz, U. D.; Altman, E. I. Growth of Two Dimensional Silica and Aluminosilicate Bilayers on Pd(111): From Incommensurate to Commensurate Crystalline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14001–14011.
- (17) Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Freund, H.-J. Crystalline-Vitreous Interface in Two Dimensional Silica. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 106101.
- (18) Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Freund, H.-J. Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20426–20432.
- (19) Björkman, T.; Skakalova, V.; Kurasch, S.; Kaiser, U.; Meyer, J. C.; Smet, J. H.; Krasheninnikov, A. V. Vibrational Properties of a Two-Dimensional Silica Kagome Lattice. *ACS Nano* **2016**, *10*, 10929–10935.
- (20) Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J.; Löffler, D.; Uhlrich, J. J.; Yu, X.; Yang, B.; Groot, I. N. M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Tuning the Electronic Structure of Ultrathin Crystalline Silica Films on Ru(0001). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 085403.
- (21) Emmez, E.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Permeation of a Single-Layer SiO₂ Membrane and Chemistry in Confined Space. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29034–29042.
- (22) Kaden, W. E.; Büchner, C.; Lichtenstein, L.; Stuckenholtz, S.; Ringleb, F.; Heyde, M.; Sterrer, M.; Freund, H.-J. Understanding Surface Core-Level Shifts Using the Auger Parameter: A Study of Pd Atoms Adsorbed on Ultrathin SiO₂ Films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 115436.
- (23) Prieto, M. J.; Klemm, H. W.; Xiong, F.; Gottlob, D. M.; Menzel, D.; Schmidt, T.; Freund, H.-J. Water Formation under Silica Thin Films: Real-Time Observation of a Chemical Reaction in a Physically Confined Space. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 8749–8753.
- (24) Mitchell, W. J.; Wang, Y.; Schick, M.; Weinberg, W. H. Surface Phonons on Ru(001) Observed by Electron Energy Loss Spectroscopy in the Presence of Ordered Oxygen Overlayers. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8185–8190.
- (25) Kostov, K. L.; Gsell, M.; Jakob, P.; Moritz, T.; Widdra, W.; Menzel, D. Observation of a novel high density 3O(2 × 2) structure on Ru(001). *Surf. Sci. Lett.* **1997**, *394*, L138–L144.
- (26) He, P.; Jacobi, K. Vibrational Analysis of the 1×1-O Overlayer on Ru(0001). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *55*, 4751–4754.
- (27) Gsell, M.; Stichler, M.; Jakob, P.; Menzel, D. Formation and Geometry of a High-Coverage Oxygen Adlayer on Ru(001), the p(2 × 2)-3O Phase. *Isr. J. Chem.* **1998**, *38*, 339–348.
- (28) Kim, Y. D.; Wendt, S.; Schwegmann, S.; Over, H.; Ertl, G. Structural Analyses of the Pure and Cesium Ru(0001)-(2×2)-3O Phase. *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 267–272.
- (29) Moritz, T.; Menzel, D.; Widdra, W. Collective Vibrational Modes of the High-Density (1×1)-O Phase on Ru(001). *Surf. Sci.* **1999**, *427–428*, 64–68.
- (30) Madey, T. E.; Albert Engelhardt, H.; Menzel, D. Adsorption of Oxygen and Oxidation of CO on the Ruthenium (001) Surface. *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 304–328.
- (31) Büchner, C.; Eder, S. D.; Nesse, T.; Kuhness, D.; Schlexer, P.; Pacchioni, G.; Manson, J. R.; Heyde, M.; Holst, B.; Freund, H. J. Bending Rigidity of 2D Silica. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 226101.
- (32) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (33) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (34) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (35) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. *77*, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (36) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (37) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 1758–1775.

(38) Grimme, S. Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.

(39) Grimme, S. Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.

(40) Kerber, T.; Sierka, M.; Sauer, J. Application of Semiempirical Long-Range Dispersion Corrections to Periodic Systems in Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2088–2097.

(41) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1976**, *13*, 5188–5192.

(42) Scott, J. F.; Porto, S. P. S. Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quartz. *Phys. Rev.* **1967**, *161*, 903–910.

(43) Sato, R. K.; McMillan, P. F. An Infrared and Raman Study of the Isotopic Species of α -Quartz. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3494–3498.

(44) Thiry, P. A.; Liehr, M.; Pireaux, J. J.; Sporken, R.; Caudano, R.; Vigneron, J. P.; Lucas, A. A. Vibrational Study of the SiO₂/Si Interface by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1985**, *3*, 1118–1121.

(45) Kirk, C. T. Quantitative Analysis of the Effect of Disorder-Induced Mode Coupling on Infrared Absorption in Silica. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *38*, 1255–1273.

(46) Queeney, K. T.; Weldon, M. K.; Chang, J. P.; Chabal, Y. J.; Gurevich, A. B.; Sapjeta, J.; Opila, R. L. Infrared Spectroscopic Analysis of the Si/SiO₂ Interface Structure of Thermally Oxidized Silicon. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1322–1330.

(47) Schroeder, T.; Giorgi, J. B.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. Morphological and Electronic Properties of Ultrathin Crystalline Silica Epilayers on a Mo(112) Substrate. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 165422.

(48) Queeney, K. T.; Herbots, N.; Shaw, J. M.; Atluri, V.; Chabal, Y. J. Infrared Spectroscopic Analysis of an Ordered Si/SiO₂ Interface. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 493–495.

(49) Wendt, S.; Ozensoy, E.; Wei, T.; Frerichs, M.; Cai, Y.; Chen, M. S.; Goodman, D. W. Electronic and Vibrational Properties of Ultrathin SiO₂ Films Grown on Mo(112). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 115409.

(50) Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J. Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 165414.

(51) Klemm, H. W.; Peschel, G.; Madej, E.; Fuhrich, A.; Timma, M.; Menzel, D.; Schmidt, T.; Freund, H.-J. Preparation of Silica Films on Ru(0001): A LEEM/PEEM Study. *Surf. Sci.* **2015**, *3*, 45–51.

(52) Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Ulrich, S.; Nilius, N.; Freund, H.-J. Probing the properties of metal-oxide interfaces: silica films on Mo and Ru supports. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 354010.

(53) Mitchell, W. J.; Weinberg, W. H. Interaction of NO₂ with Ru(001): Formation and Decomposition of RuO_x Layers. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9127–9136.

(54) Böttcher, A.; Niehus, H. Formation of Subsurface Oxygen at Ru(0001). *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3186–3195.

Characterization of Phonon Vibrations of Silica Bilayer Films: Supplementary Information

Nina F. Richter ^a, Felix E. Feiten ^b, Jagriti Pal ^b, Agata Plucienik^b, Emre Emmez ^b, Shamil Shaikhutdinov ^b,
Helmut Kuhlenbeck ^{*b}, Thomas Risse ^{*a}, Hans-Joachim Freund ^b, Itziar Goikoetxea ^c, Radosław
Włodarczyk ^c, Joachim Sauer ^c

^a *Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany*

^b *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany*

^c *Institut für Chemie, Humboldt Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Germany*

Comparison of HREELS spectra of a Si¹⁶O₂ (black trace) and Si¹⁸O₂ (green trace) film.

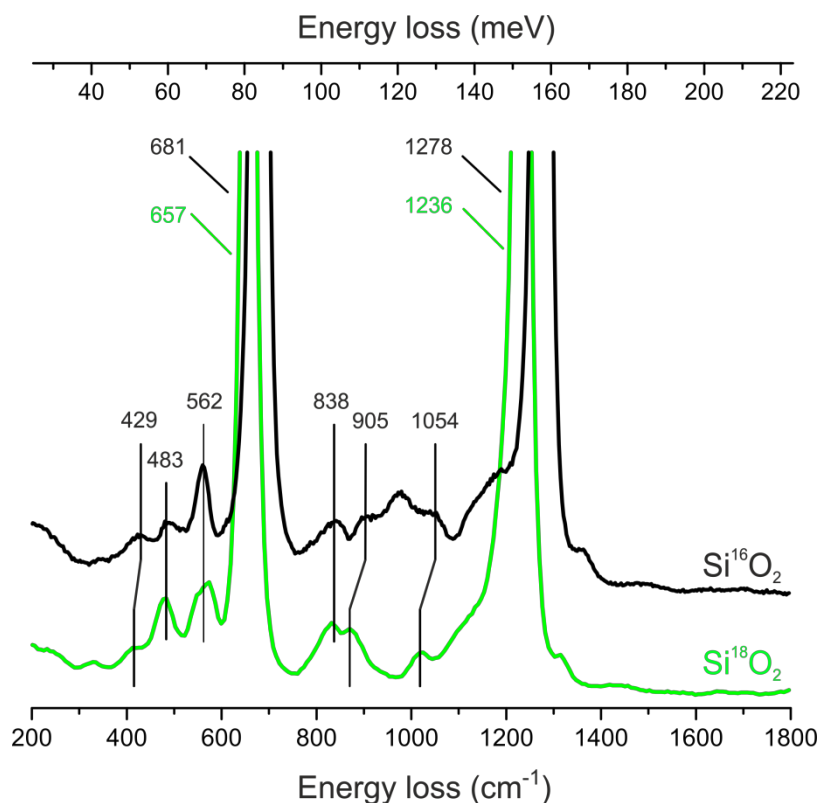


Fig. S1 Comparison of the vibrational excitation in the phonon region of a pristine Si¹⁶O₂ (black trace) and Si¹⁸O₂ (green trace) film.

Table S1 Experimentally determined vibrational frequencies of Si¹⁶O₂ and Si¹⁸O₂ in cm⁻¹

Si ¹⁶ O ₂	429	483	562		681	838	905	977	1054	1278
Si ¹⁸ O ₂	415	483	549	573	657	838	871	--	1020	1236
$\nu_{\text{Ru-}^{18}\text{O}}/\nu_{\text{Ru-}^{16}\text{O}}$	0.967	1.000	0.977		0.965	1.000	0.962		0.968	0.969
$\delta(\nu^{18}/\nu^{16})$	0.024	0.017	0.011		0.003	0.010	0.016		0.014	0.002

Except for the two lines at 483 cm⁻¹ and 838 cm⁻¹, which seem to exhibit no shift at all and are most likely due to species not present in the corresponding preparations, the signals exhibit frequency ratios in a narrow range consistent with expectation due to normal modes involving several silicon oxygen bonds.

Comparison of vibrational modes for a monolayer SiO₂ film on Ru(0001)

Table S2:

IRAS [cm ⁻¹] (Ref. 1)	HREELS [cm ⁻¹]	DFT calculations [cm ⁻¹] ^{a)}
1134	1121	1122
1074	1060	1040
790	784	793
687	677	654
	540	554
	463	455
	308	313

^{a)} only modes with a significant dynamic dipole moment are listed; the list is limited to the experimentally observed spectral range at low wavenumbers. For full list of calculated vibrational modes see below.

Computational details

Harmonic vibrational frequencies are calculated using a central finite difference method with 0.02 Å displacements of the atoms in each Cartesian direction. To compensate for systematic errors of DFT the vibrational frequencies are scaled by an empirical factor of 1.0341 derived from a comparison between experimental²⁻³ and calculated frequencies for α -quartz (see below).

Scaling factor for calculated harmonic frequencies

The scaling factor λ and the root mean square error (rms) of the scaled frequencies were evaluated following the recipe given in Refs [1, 4-5]:

$$\lambda = \frac{\sum_i^N \omega_i \tilde{\nu}_i}{\sum_i^N (\omega_i)^2}, \quad (1)$$

$$\text{rms} = \left(\frac{\sum_i^N (\lambda \omega_i - \tilde{\nu}_i)^2}{N} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

where ω_i are calculated harmonic frequencies and $\tilde{\nu}_i$ are experimental fundamental frequencies. We used α -quartz as the reference substance and performed full optimization of the lattice constants and atomic positions using the same setup as for the SiO₂ on Ru(0001) systems, except with a higher plane waves energy cutoff of 1200 eV. The final relaxation of atomic positions and calculation of harmonic frequencies were performed using a 400 eV cutoff. The experimental values in the range 400-1200 cm⁻¹ are taken from Refs [2-3] assuming that only transverse vibrations are dipole vibrations⁶. The calculated λ is 1.0341, with rms of 2.9 cm⁻¹.

Table S3. Comparison of the calculated harmonic frequencies (ω_i), experimental fundamental frequencies ($\tilde{\nu}_i$),^a and scaled calculated frequencies ($\lambda\omega_i$) for α -quartz (in cm⁻¹).

Symmetry type	ω_i	$\tilde{\nu}_i$	$\lambda\omega_i$
A_1	1048.9	1083.0	1084.7
	453.1	463.6	468.6
A_2	1040.8	1080	1076.3
	748.3	778	773.8
	482.9	495	499.4
E	1120.6	1160.6	1158.8

1031.7	1066.1	1066.9
772.3	796.7	798.6
674.7	697.4	697.7
435.9	450	450.8

^{a)} For A_1 and E see Ref. 2, for A_2 and E at 450 cm^{-1} see Ref. 3.

simulated vibrational spectra of O atoms on Ru(0001)

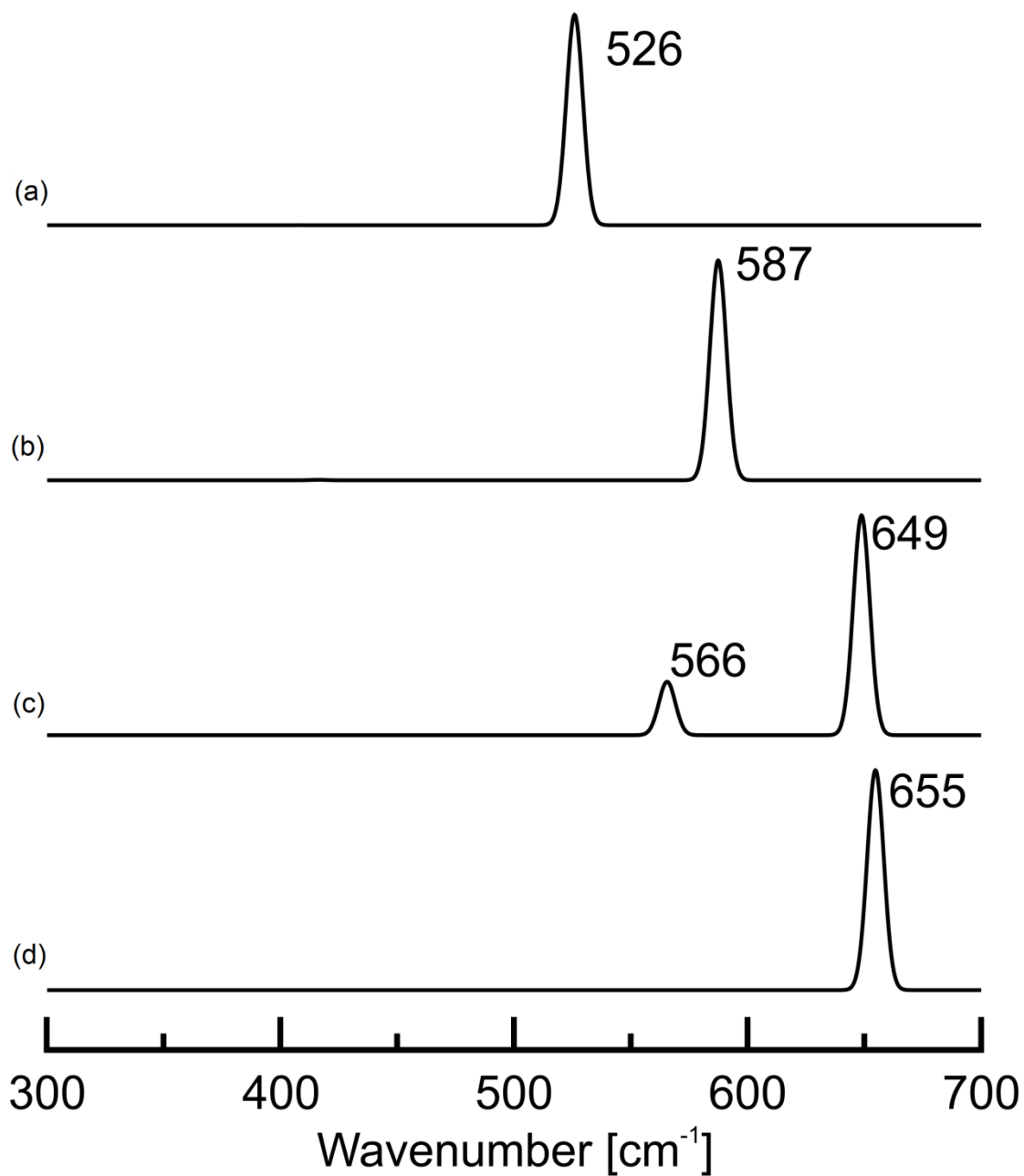


Figure S2 simulated IR spectra for different coverage θ of O atoms on Ru(0001): $\theta = 0.25$ O(2x2)/Ru(0001) (a), $\theta = 0.5$ O(2x1)/Ru(0001) (b), $\theta = 0.75$ 3O(2x2)/Ru(0001) (c), and $\theta = 1$ O(1x1)/Ru(0001) (d) from top to bottom.

simulated vibrational spectra of O atoms on Ru(0001) underneath a SiO₂ bilayer

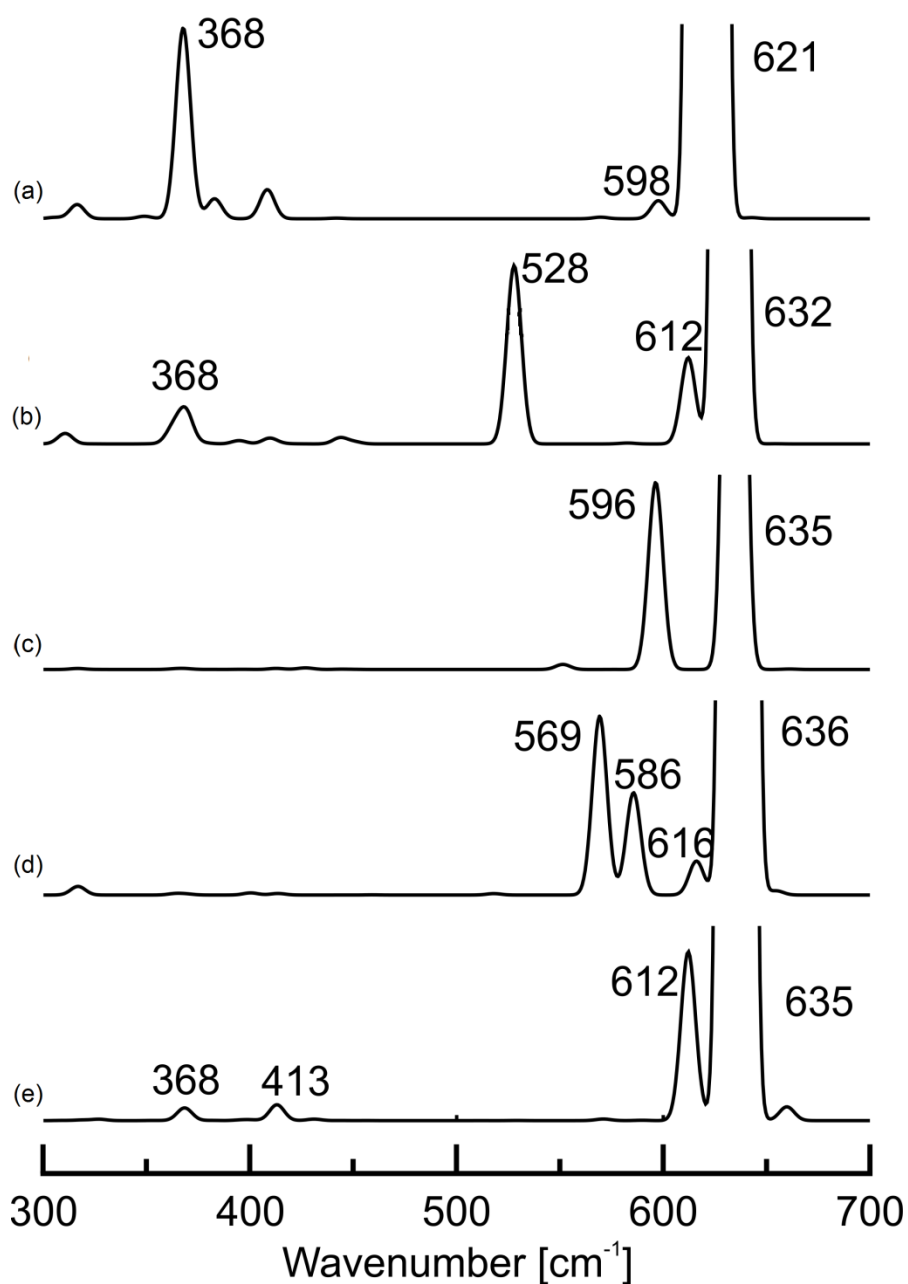


Figure S3 simulated IR spectra for different coverage of O atoms on Ru(0001) underneath a SiO₂ bilayer corresponding to a coverage θ of oxygen atoms: $\theta = 0$ (a), $\theta = 0.25$ (2x2) (b), $\theta = 0.5$ (2x1) (c), $\theta = 0.75$ (3O(2x2)) (d), and $\theta = 1$ (1x1) (e) from top to bottom.

Atom coordinates SiO₂-3O(2x2)Ru(0001) (poscar format)

SiO2-3O-2x2-Ru

1.0000000000000000		
5.3960999999999997	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	9.3463999999999992	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	27.0000000000000000
Ru	Si	O
40	8	22

Selective dynamics

Direct

0.0000000000000000	0.3333315501155525	0.0785803703703678	F	F	F
0.0000000000000000	0.8333294102542155	0.0785803703703678	F	F	F
0.5000018531902697	0.3333315501155525	0.0785803703703678	F	F	F
0.5000018531902697	0.8333294102542155	0.0785803703703678	F	F	F
0.2500009265951348	0.0833326200462210	0.0785803703703678	F	F	F
0.2500009265951348	0.5833304801848840	0.0785803703703678	F	F	F
0.7500027797853974	0.0833326200462210	0.0785803703703678	F	F	F
0.7500027797853974	0.5833304801848840	0.0785803703703678	F	F	F
0.0000000000000000	0.1666663100231105	0.0000000000000000	F	F	F
0.0000000000000000	0.6666631002311050	0.0000000000000000	F	F	F
0.5000018531902697	0.1666663100231105	0.0000000000000000	F	F	F
0.5000018531902697	0.6666631002311050	0.0000000000000000	F	F	F
0.2500009265951348	0.4166641701617735	0.0000000000000000	F	F	F
0.2500009265951348	0.9166620303004365	0.0000000000000000	F	F	F
0.7500027797853974	0.4166641701617735	0.0000000000000000	F	F	F
0.7500027797853974	0.9166620303004365	0.0000000000000000	F	F	F
0.0000724562830450	0.3332854905653894	0.2348377369574711	T	T	T
0.0000556215059688	0.8333815641716972	0.2363346828879262	T	T	T
0.5000607026202698	0.3333784604332294	0.2363346304788747	T	T	T
0.5000796514808523	0.8332869176229311	0.2348381455016770	T	T	T
0.2496608646691266	0.0835718377748647	0.2348760966245853	T	T	T
0.2504340031451396	0.5835732862549949	0.2348764807188241	T	T	T
0.7504288894801296	0.0835767973978171	0.2348779225553446	T	T	T
0.7496518889313835	0.5835711526072087	0.2348753908435485	T	T	T
0.0000346050517494	0.1667323532230028	0.1572348306058896	T	T	T
0.0001387022158765	0.1669302103651840	0.3151961086392784	T	T	T
0.0000271687498954	0.6670066775658624	0.1556816934025340	T	T	T
0.0000806870057717	0.6702968872817842	0.3142699012035268	T	T	T
0.5000282475827854	0.1670063981773294	0.1556816741442758	T	T	T
0.5000980658039077	0.1702949788284454	0.3142711610695790	T	T	T
0.5000339549299778	0.6667310911967883	0.1572334694680774	T	T	T
0.5001254673524651	0.6669299826467983	0.3151943748857432	T	T	T
0.2507098895582266	0.4163282320313862	0.1557038933976381	T	T	T
0.2556846064425843	0.4151597190180304	0.3141920269879805	T	T	T
0.2493630655659112	0.9163240853568330	0.1557029691424511	T	T	T
0.2446213387502654	0.9151117958155582	0.3141962641575021	T	T	T
0.7493634565320888	0.4163235350745597	0.1557039699215731	T	T	T
0.7446199662663957	0.4151090713373487	0.3141971265266644	T	T	T
0.7507079172012929	0.9163283514192163	0.1557035996748914	T	T	T
0.7556851298952869	0.9151588633285579	0.3141928067219238	T	T	T
0.5032464103829339	0.8436472954621093	0.4738331195030343	T	T	T
0.0032068493790974	0.6773983757430614	0.4741593193755214	T	T	T
0.5034667237681477	0.8432249221256265	0.5942153937886476	T	T	T
0.0034331278699899	0.6770584134810177	0.5943860672946403	T	T	T
0.0032481325891919	0.3436468218067050	0.4738324018239053	T	T	T

0.0034691930937654	0.3432239015759025	0.5942148414607124	T	T	T
0.5032103535986241	0.1773982490370210	0.4741595288710251	T	T	T
0.5034371570592360	0.1770577527530046	0.5943864114675376	T	T	T
0.7488848193409262	0.0827697420355590	0.3598038048743106	T	T	T
0.5002355168688774	0.8350388202811388	0.3597317552740861	T	T	T
0.2488674303271141	0.5827755890409603	0.3598014461899844	T	T	T
0.7513429071536663	0.5827011335728381	0.3598072212126094	T	T	T
0.0002420218789195	0.3350389037949865	0.3597336761387985	T	T	T
0.2513567946053392	0.0827025359547396	0.3598084931960139	T	T	T
0.5030003308341910	0.0106977324800653	0.4554477853520579	T	T	T
0.5034655011404562	0.0100870303404208	0.6135541923699860	T	T	T
0.2522398578843693	0.7610929462330271	0.4547400807705406	T	T	T
0.0032573544477981	0.6781641799620284	0.5343294092038666	T	T	T
0.5034714238890632	0.8420319087876283	0.5341278194037845	T	T	T
0.2535483134230206	0.7601650234463456	0.6139485961799560	T	T	T
0.7543862265200287	0.7612626637977772	0.4546962051421836	T	T	T
0.7533868354800297	0.7601999802510558	0.6139674706913755	T	T	T
0.0029995288862018	0.5106977262104349	0.4554479284864175	T	T	T
0.7522431490415828	0.2610910368328968	0.4547394406388400	T	T	T
0.0034718571874789	0.3420265313424133	0.5341274356842298	T	T	T
0.7535540861329495	0.2601621908743703	0.6139487041347511	T	T	T
0.0034651438268269	0.5100858998443731	0.6135523602814470	T	T	T
0.2543919031501243	0.2612638578780944	0.4546961838992057	T	T	T
0.5032615825224250	0.1781621239755128	0.5343299807924418	T	T	T
0.2533926338030489	0.2602020516962668	0.6139673062604530	T	T	T

List of all normal modes of the SiO₂-3O(2x2)Ru(0001) system (see poscar file above)

No.	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	μ_{dyn}	μ_{dyn}^2
1	1260.364430	0.900061	0.810110
2	1169.030868	0.000031	0.000000
3	1138.271473	0.000001	0.000000
4	1107.422782	-0.000007	0.000000
5	1106.411125	-0.000003	0.000000
6	1098.301748	0.019164	0.000367
7	1072.308128	0.003480	0.000012
8	1028.078838	-0.000014	0.000000
9	1024.335571	-0.004768	0.000023
10	1017.631023	0.000004	0.000000
11	987.749634	0.000020	0.000000
12	979.975288	0.000235	0.000000
13	979.017418	0.000009	0.000000
14	967.920564	-0.000138	0.000000
15	966.912867	-0.000024	0.000000
16	966.006589	0.000004	0.000000
17	801.117993	-0.002969	0.000009
18	751.272056	0.000006	0.000000
19	751.175954	-0.000006	0.000000

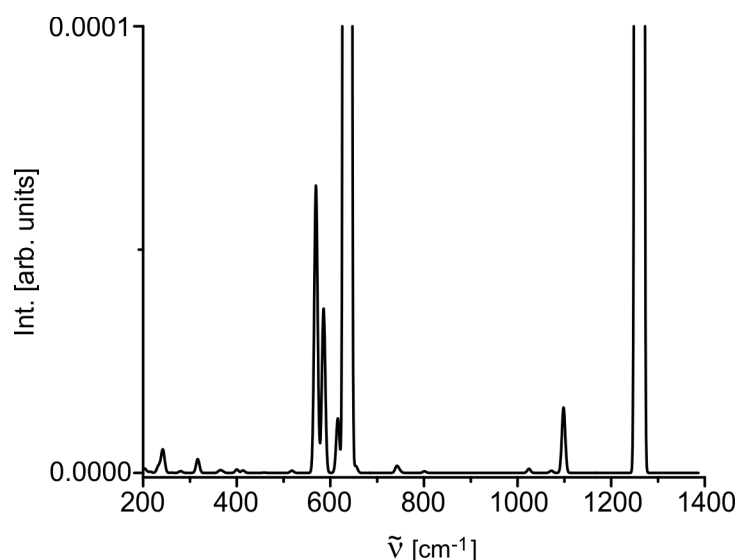
20	748.523274	0.000023	0.000000
21	747.810700	0.003642	0.000013
22	745.626282	0.000166	0.000000
23	743.113131	-0.001375	0.000002
24	741.788327	-0.005866	0.000034
25	731.430340	-0.000011	0.000000
26	661.000615	0.000036	0.000000
27	654.588531	-0.006179	0.000038
28	636.463064	0.515566	0.265808
29	626.034405	0.000009	0.000000
30	616.082178	0.017471	0.000305
31	602.906930	-0.000025	0.000000
32	587.727503	-0.000037	0.000000
33	585.682033	0.027873	0.000777
34	585.215470	-0.012033	0.000145
35	580.471048	0.000016	0.000000
36	574.064407	0.000013	0.000000
37	569.228201	0.040110	0.001609
38	543.499001	-0.000016	0.000000
39	534.767760	0.000001	0.000000
40	519.795788	0.000202	0.000000
41	517.948308	0.003565	0.000013
42	508.520420	0.000021	0.000000
43	465.285172	0.000007	0.000000
44	459.051451	0.001187	0.000001
45	458.796061	-0.000472	0.000000
46	457.352299	-0.000001	0.000000
47	453.291183	0.000003	0.000000
48	445.647064	0.000206	0.000000
49	445.294904	0.000012	0.000000
50	444.381217	-0.000425	0.000000
51	431.112770	-0.000009	0.000000
52	427.083078	0.000014	0.000000
53	420.165701	0.000015	0.000000
54	413.508929	-0.003725	0.000014
55	412.594348	-0.000113	0.000000
56	400.243774	-0.004357	0.000019
57	399.240506	0.000233	0.000000
58	395.088338	-0.000025	0.000000
59	393.151364	-0.000225	0.000000
60	381.757667	-0.000012	0.000000
61	373.497656	0.000002	0.000000
62	369.315656	0.002912	0.000008
63	365.513359	-0.000541	0.000000

64	363.652060	-0.003484	0.000012
65	352.695140	-0.000012	0.000000
66	326.324804	0.000011	0.000000
67	316.709192	0.008798	0.000077
68	309.169266	-0.000001	0.000000
69	302.570903	-0.000004	0.000000
70	280.305395	0.003131	0.000010
71	279.173212	0.000046	0.000000
72	274.725054	-0.000014	0.000000
73	269.370410	-0.000001	0.000000
74	260.455590	-0.000793	0.000001
75	259.867938	0.000788	0.000001
76	253.083329	-0.000001	0.000000
77	245.773382	0.000005	0.000000
78	244.754499	0.000003	0.000000
79	243.045785	0.009640	0.000093
80	241.445471	-0.000001	0.000000
81	240.096256	0.006998	0.000049
82	239.575181	0.000008	0.000000
83	235.497628	-0.000008	0.000000
84	233.851653	-0.000001	0.000000
85	233.396216	-0.003499	0.000012
86	232.306903	-0.004997	0.000025
87	231.591294	0.000213	0.000000
88	228.464840	0.000003	0.000000
89	226.620726	0.000316	0.000000
90	226.421147	0.000017	0.000000
91	225.528754	-0.000002	0.000000
92	225.348649	0.000004	0.000000
93	223.142039	0.000002	0.000000
94	222.888974	0.000003	0.000000
95	218.188432	-0.000003	0.000000
96	214.933087	0.002559	0.000007
97	213.809150	0.000004	0.000000
98	212.823258	0.000004	0.000000
99	212.462414	-0.000075	0.000000
100	211.660994	0.000002	0.000000
101	206.728873	0.000003	0.000000
102	205.807709	0.002112	0.000004
103	205.212725	0.000002	0.000000
104	202.802768	0.004626	0.000021
105	202.306773	-0.000002	0.000000
106	201.743769	0.000003	0.000000
107	199.558135	-0.000002	0.000000

108	197.358736	0.000002	0.000000
109	196.869699	-0.000002	0.000000
110	192.105046	0.000006	0.000000
111	191.656360	-0.000010	0.000000
112	191.543915	-0.000742	0.000001
113	190.215028	0.001227	0.000002
114	189.884087	0.000153	0.000000
115	185.679042	0.000013	0.000000
116	183.260027	0.000001	0.000000
117	182.608731	-0.000564	0.000000
118	182.286353	-0.000016	0.000000
119	177.075208	0.000003	0.000000
120	173.420619	0.000002	0.000000
121	171.577571	-0.000487	0.000000
122	169.082913	0.000002	0.000000
123	168.467812	-0.000012	0.000000
124	166.308553	0.000043	0.000000
125	165.667093	-0.000143	0.000000
126	164.944173	0.000021	0.000000
127	163.615536	0.000001	0.000000
128	159.268537	0.000003	0.000000
129	157.406232	0.001063	0.000001
130	156.755747	0.000002	0.000000
131	156.669564	-0.000003	0.000000
132	156.087317	-0.000000	0.000000
133	144.028896	0.000004	0.000000
134	143.002282	-0.000093	0.000000
135	142.277965	-0.001555	0.000002
136	141.948908	0.000015	0.000000
137	140.495672	0.001565	0.000002
138	138.921899	0.000030	0.000000
139	133.857995	-0.000004	0.000000
140	133.176442	-0.000045	0.000000
141	132.680791	0.001437	0.000002
142	132.367240	0.000024	0.000000
143	124.912782	0.001644	0.000003
144	124.718688	-0.000446	0.000000
145	123.701340	0.000005	0.000000
146	120.908043	0.000218	0.000000
147	118.362451	0.000455	0.000000
148	115.877614	-0.000015	0.000000
149	115.303643	0.000019	0.000000
150	114.403846	0.000002	0.000000
151	113.756826	0.000003	0.000000

152	110.355795	-0.000383	0.000000
153	110.186509	-0.000258	0.000000
154	108.891399	0.000002	0.000000
155	107.577123	0.000181	0.000000
156	78.364566	0.001388	0.000002
157	63.602309	0.000023	0.000000
158	42.455983	-0.000576	0.000000
159	41.061359	0.000066	0.000000
160	32.071889	0.000112	0.000000
161	21.519492	-0.000415	0.000000
162	14.798256	-0.000657	0.000000

Vibrational spectrum taking the normal modes from the list above



Bands of the main phonons are clipped ($I_{\max}(636 \text{ cm}^{-1}) = 0.0106$; $I_{\max}(1260 \text{ cm}^{-1}) = 0.0323$); Spectra were calculated by convoluting the stick spectrum with Lorentzian lines with fwhm of 8 cm^{-1} .

References:

1. Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Lu, J. L.; Gao, H. J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J.; Sierka, M.; Todorova, T. K.; Sauer, J. Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO_4 Tetrahedra. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076103.
2. Sato, R. K.; McMillan, P. F. An Infrared and Raman-Study of the Isotopic-Species of α -Quartz. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3494-3498.
3. Scott, J. F.; Porto, S. P. S. Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quartz. *Phys. Rev.* **1967**, *161*, 903-910.
4. Pople, J. A.; Scott, A. P.; Wong, M. W.; Radom, L. Scaling Factors for Obtaining Fundamental Vibrational Frequencies and Zero-Point Energies from HF/6-31g* and MP2/6-31g* Harmonic Frequencies. *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 345-350.

5. Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.
6. Mirgorodskii, A. P.; Lazarev, A. N.; Makarenko, I. P. Calculation of Limiting Lattice Vibrations for α -Quartz Based on Valence-Type Force Fields. *Opt. Spectrosc.* **1970**, *29*, 289.

6.2 Electron stimulated hydroxylation of silica bilayer films grown on Ru(0001)

Nina F. Richter, Hendrik Ronneburg, Peter M. Clawin, Noah Subat, Felix E. Feiten, Jagriti Pal, Emre Emmez, Shamil Shaikhutdinov, Helmut Kuhlenbeck, Thomas Risse, Hans-Joachim Freund.

J. Phys. Chem. C **2022**, 126, 18, 7956–7964

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01133>

6.2.1 Erklärung zur Eigenleistung

Der Großteil der experimentellen Arbeit von der Präparation des Ru(0001) Kristalls über die Präparation der Siliziumdioxidschicht, für Charakterisierung der Schichteigenschaften mittels LEED und HREEL-Spektroskopie wurden in Eigenleistung erbracht. Der Probenaufbau für die Durchführung der HREELS Experimente wurde in Kollaboration mit Emre Emmez und Shamil Shaikhutdinov durchgeführt und die Probe eingangs unter Mitwirken von Jagriti Pal im HREEL-Spektrometer justiert. Die HREELS Daten wurden in Zusammenarbeit mit Felix E. Feiten, Jagriti Pal Thomas Risse und Helmut Kuhlenbeck interpretiert. Der Probenaufbau und die Präparation der Probe für die EPR-Messungen, sowie die experimentelle Untersuchung mittels EPR Spektroskopie und die Auswertung der zugehörigen Daten wurden von Hendrik Ronneburg, Peter M. Clawin, Noah Subat zusammen mit Thomas Risse durchgeführt. Das Konzept des Manuskripts wurde zusammen mit Helmut Kuhlenbeck, Thomas Risse und Hans-Joachim Freund diskutiert und das Manuskript in Kollaboration mit diesen verfasst. Jeder der genannten Autoren hat an der finalen Fassung des Manuskripts mitgewirkt.

6.2.2 Erklärung zum Artikel

Der unter 6.2 vorgestellte Artikel wurde am 16. Februar 2022 zur Veröffentlichung im Journal of Physical Chemistry C eingereicht.

Electron stimulated hydroxylation of silica bilayer films grown on Ru(0001)

Nina F. Richter^a, Hendrik Ronneburg^a, Peter M. Clavin^a, Noah Subat^a, Felix E. Feiten^b, Jagriti Pal^b, Emre Emmez^b, Shamil Shaikhutdinov^b, Helmut Kuhlbeck^{*b}, Thomas Risse^{*a}, Hans-Joachim Freund^b,

^a Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

^b Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

Abstract

Electron assisted hydroxylation of single crystalline silica bilayer films grown on Ru(0001) is studied by high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The HREELS results reveal the formation of several hydroxyl species whose number and speciation depend on the defect structure of the film. For incomplete bilayer films the level of hydroxylation is significantly larger than for complete films. The former exhibit extended defects and holes in the layer structure. HREEL spectra taken in off-specular geometry provide evidence for the presence of hydroxyl groups with a transition dipole moment almost parallel to the surface for complete and incomplete bilayer films. Hydroxylation with isotopically labeled water (H_2^{18}O) reveals a clear difference between the two cases – OH species on the defected film almost exclusively contain oxygen from the water, while the more ideal film exhibits OH groups with oxygen atoms stemming from both, water and the silica film. These observations do not only indicate that the degree of hydroxylation is significantly enhanced for the defected film, but also that the reaction mechanism for hydroxylation at the defect sites is different. To gain insight into the reaction mechanism of electron assisted hydroxylation, in-situ EPR spectroscopy of electron-bombarded adsorbed ice layers was combined with infrared (IR) spectroscopy and mass spectrometry. We show that the electron bombardment removes a significant part of the water layer and produces different reactive paramagnetic species, namely O_2D , D and solvated electrons which may be trapped at low temperature. The interaction of the silica film with such species may lead to splitting Si-O bonds even

for covalently saturated silica structures as found in the ideal bilayer film and thus provide insight into possible reaction mechanisms.

1. Introduction

Silicon dioxide, oftentimes referred to as silica, is ubiquitously found in nature and finds use in a wide variety of technological applications ranging from semiconductor electronics to heterogeneous catalysis.¹⁻⁵ For many of these applications surface and interface properties play an important role, which renders their understanding at the atomic level crucial. The surface properties of oxides in general and silicon dioxide in particular are altered by the interaction with their environments. The interaction and reaction with water is particularly important, as it is known that many of the properties will depend on the degree of hydroxylation.⁶⁻⁸ Various modifications of silica are used in heterogeneous catalysis, and surface hydroxyl groups, often referred to as silanol groups, are not only considered to be important for the catalytic performance of some systems, but also serve as anchor sites for a variety of catalytically active species.⁸⁻¹² A variety of different hydroxyl groups such as isolated terminal silanols, geminal silanols, vicinal silanols or hydrogen bonded silanols were identified, which exhibit different stabilities and lead to different reaction behavior.¹⁰

The structural complexity of most silica materials renders an atomistic characterization of these systems challenging. Therefore, well-defined model systems consisting of thin, single crystalline silica films grown on single crystalline metal supports have been developed.¹³⁻²³ Well-ordered silica bilayer films grown on Ru(0001) have received some attention in recent years as they consist of a covalently saturated network of corner sharing SiO₄ tetrahedra, which is only weakly bound to the ruthenium support.^{17, 24-26}

For a silica monolayer grown on Ru(0001) it has been shown using a combination of scanning tunneling microscopy (STM) and infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS) that surface hydroxylation occurs only at defect sites and results exclusively in isolated silanol species.²⁷ The silica bilayer exhibits a very similar behavior, i.e. physisorption of water on defect free silica films.^{13, 28-31} Hydroxylation of

the bilayer can be achieved by an external activation using e.g. electron irradiation. The electrons may either create defect sites on the film, which subsequently react with water from the gas phase, or they bombard a solid water film adsorbed on top of silica film. Electron induced hydroxylation of the silica bilayer on Ru(0001) was recently studied using a combination of infrared spectroscopy (IRAS), temperature programmed desorption (TPD) and density functional theory (DFT), which showed that the electron bombardment of a solid water layer is an efficient route to hydroxylate the film.³²⁻³³ However, the mechanism of the hydroxylation process remained largely unknown. Electron irradiation of solid water is known to result in a variety of metastable, reactive intermediates such as OH, O₂H, H radicals or trapped electrons whose distribution and concentration depends on the properties of the solid water layer (e.g. ³⁴⁻³⁶). For the SiO₂ bilayer on Ru(0001) a combination of IRAS and DFT calculations was used to identify some of the silanol groups created via electron induced hydroxylation.³² According to the DFT results, the O-H transition dipole moment of some of the stable silanol groups is oriented almost parallel to the surface and thus the vibration is barely visible to IRAS due to the metal surface selection rule.³⁷ To address this issue, high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) in off-specular geometry is used to provide experimental evidence for the presence of these hydroxyl groups. For HREELS, impact scattering is a relevant excitation mechanism in off-specular geometry. The surface selection rule is not active for this mechanism.³⁸

Yu et al. describe the hydroxylation of the bilayer as the addition of a water molecule to the film³². However, electron bombardment of solid water induces a complex network of reactions not only resulting in electron stimulated formation of different atomic or molecular species, but also in the formation of high energy species, which are expected to be able to cleave Si-O bonds. As some of these species are paramagnetic, in-situ EPR spectroscopy is employed for identification.

In this manuscript we will discuss the electron-beam assisted hydroxylation of nearly ideal bilayer films, i.e. films with an approximately complete bilayer SiO₂ coverage, and contrast it with the hydroxylation of films with an incomplete bilayer SiO₂ coverage. From here on, the former films will be referred to as "regular" while the latter will be called "defected".

2. Experimental details

HREELS experiments were performed in an ultra-high vacuum (UHV) system equipped with low-energy electron diffraction (LEED), a quadrupole mass spectrometer (QMS, Hiden 201), an ion-gun, and an electron beam evaporator (EFM 3, Focus) for silicon deposition. In addition, the system is equipped with a high-resolution electron energy loss spectrometer (Delta 0.5, VSI). The fixed angle of the electron source in combination with an adjustable angle of the analyzer allows HREELS measurements in specular and off-specular scattering geometry.

The EPR experiments were performed in a separate UHV system which has been described in detail elsewhere.³⁹ In brief, the system consists of a preparation chamber equipped with a LEED/Auger unit, a QMS (Hiden), an electron beam evaporator (EFM 3, Focus) and an ion-gun (Omicron) to prepare and characterize the sample. The sample was mounted on a helium cryostat which allows to cool the sample down to about 30 K. CW-EPR spectra were taken under UHV conditions with an EMX-EPR spectrometer (Bruker) operating at around 10 GHz (X-band). Care was taken to avoid overmodulation and saturation effects when taking the CW-EPR spectra.

A Ru(0001) crystal (99.99 %, MaTeck) was mounted on a homemade sample holder, with a filament for electron beam heating behind the backside of the crystal. The temperature was controlled with a type K thermocouple spot-welded to the edge of the crystal.

The Ru(0001) crystal was cleaned by repeated cycles of argon ion sputtering and annealing to at least 1250 K in vacuum and an oxygen ambient of $1-3 \times 10^{-6}$ mbar. For the preparation of the SiO₂ bilayer, 2 ML of Si were evaporated at RT in an oxygen atmosphere of 2×10^{-7} mbar onto an oxygen covered Ru(0001) surface exhibiting a 3O(2x2) oxygen superstructure. Finally, the sample was annealed to about 1200 K in an oxygen atmosphere of 2×10^{-6} mbar for 10 min resulting in an ordered crystalline SiO₂ bilayer film as verified with LEED and HREELS. We note that there is also a vitreous form of SiO₂ on Ru(0001)^{17-18, 40-41}, which is characterized by ring-shaped structures in the LEED pattern. This study focusses on crystalline films.

Hydroxylation of the silica layers was achieved by irradiation of a water layer adsorbed at low temperature with electrons from a tungsten filament placed at a distance of ~ 1.5 cm in front of the sample. Water adsorption at low temperature leads to a so-called ASW-layer, which is the synonym for amorphous solid water. For the HREELS measurements 10 L of water were adsorbed at about 80 K and irradiated with electrons (100 eV, 0.1 mA) for 1 minute. In the EPR system, hydroxylation was done by adsorption of 5.6 L D₂O at 35 K and subsequent electron irradiation (100 eV, 0.15 mA) for 30 s, which led to a sample temperature increase of about 65 K. Remaining physisorbed water was desorbed by heating the sample to 300 K.

All HREEL spectra were measured at room temperature with an incident beam energy of 6 eV. Spectra recorded in specular geometry were measured with an analyzer angle of 67° relative to the surface normal and a full width half maximum (FWHM) of 15-22 cm⁻¹ (1.8-2.7 meV) of the elastic peak. Some of the HREEL spectra were measured in 6° and 10° off-specular geometry. The data shown in the figures were normalized to the amplitude of the elastic peak unless otherwise noted.

3. Experimental results

3.1 HREELS characterization of a hydroxylated Si¹⁸O₂ bilayer film

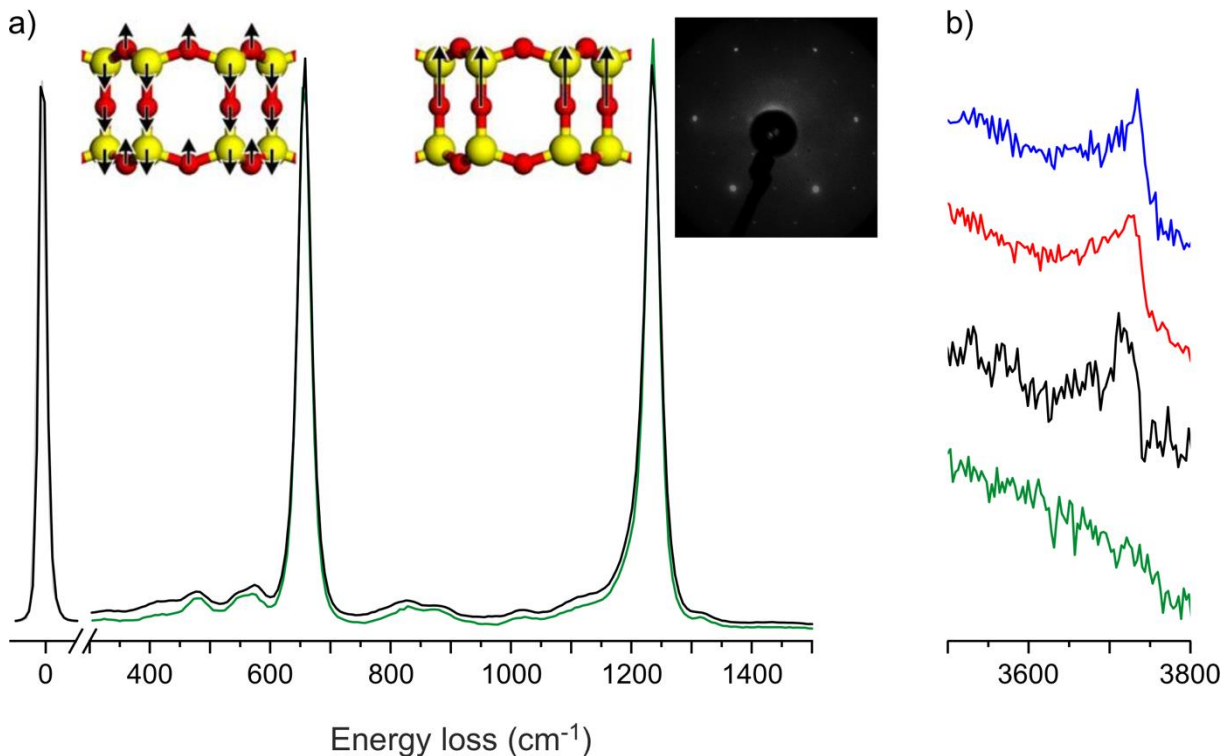


Figure 1. a) HREEL spectra of the pristine (green) and the electron bombarded (black) regular Si¹⁸O₂-film in the region of the phonon bands. The insets: left and middle: structure of the bilayer with arrows indicating the atomic displacements for the phonon mode at 655 cm⁻¹ and 1234 cm⁻¹, respectively²⁴; right: LEED image of the pristine film b) HREEL spectra of the pristine film (green) and the electron bombarded film in the region of OH stretching vibrations taken in specular (black line), 6 ° off-specular (red line), and 10 ° off-specular (blue line) geometry. For clarity they are plotted with an offset and normalized to the same signal intensity. The spectrum taken in the specular direction was deconvoluted to account for underlying signals due to overtones and combination modes of silica film vibrational losses (see text).

Figure 1a shows the phonon region of an ¹⁸O-labelled regular silica film after preparation (green) and after hydroxylation with H₂¹⁶O (black). The spectrum of the crystalline, pristine film (the LEED image is shown in Figure 1) is dominated by losses at 655 cm⁻¹ and 1234 cm⁻¹ as expected for a bilayer⁴¹ (see ref²⁴ for infrared spectra of a film produced with ¹⁶O). These losses are due to phonon-polariton excitations in the oxide layer (for the sake of simplicity we will just call these modes 'phonons' in the following, as done by most authors). In addition, a number of smaller loss features shows up in the range between 300 and 1500 cm⁻¹, which can be assigned to the bilayer film and were discussed in detail in a previous paper.⁴¹ No indication for the presence of monolayer patches (around 1090 cm⁻¹) or silica particles, which would give rise to a shoulder on the low energy side of the main phonon at

1234 cm^{-1} can be seen.^{26, 41} The spectrum of the pristine film shows no vibrations of hydroxyl species (green trace Figure 1b), which is in line with expectations based on previous investigations showing that the silica bilayer grown on Ru(0001) is inert against hydroxylation in UHV.³¹ After the electron induced hydroxylation with H_2^{16}O neither the main phonon lines nor the smaller signals in the region between 300 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} show significant changes. The signal in the OH stretching region of the spectrum taken in specular geometry (black trace Figure 1b) is weak and broad. It is characterized by a broad structure at about 3725 cm^{-1} with a shoulder on the low energy side extending to about 3600 cm^{-1} . IR spectra obtained for an ^{18}O -labelled film hydroxylated with ^{16}O water were found to exhibit two hydroxyl related peaks separated by about 18 cm^{-1} ,³² in line with the expected separation for hydroxyl groups containing ^{16}O and ^{18}O . The resolution of the HREEL spectra is insufficient to resolve these two lines, but the observed peak width can be understood as the superposition of contributions from both isotopologues. The rather broad shoulder on the low energy side of the peak is due to hydrogen bonded OH groups still present after annealing at 300 K. Its presence is in line with the IR results³² as well, even though the shoulder does not appear to be as prominent in the IR spectra due to the much smaller line width of the “free” OH groups in the IR spectra. The IR spectroscopic investigation also showed a silanol-related Si-O line at 960 cm^{-1} . Our HREELS spectra lack evidence for a hydroxylation-related signal in this energy range, but we note that the film used for the IRAS studies appeared to be significantly more affected by hydroxylation than the film used here which may also be the reason for the lack of the loss at $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$.

We note that the HREELS spectrum in the region around 3700 cm^{-1} , i.e. the low energy side of the O-H stretching peak contains contributions from overtones/composition modes of the phonon signals, which was accounted for by deconvoluting the measured spectrum using a protocol described in literature.⁴² A comparison of the as-measured and the deconvoluted spectrum (Figure S1) clearly shows the effect of the underlying phonon losses of the silica film. However, the significant statistical noise of the data hampers a more detailed line shape analysis.

A theoretical investigation of the hydroxylated silica bilayer indicates the presence of OH-groups with transition dipole moments oriented nearly parallel to the surface.³² The dipole excitation cross section is small for such vibrations due to the metal surface selection rule,³⁷ rendering these lines barely visible in IRAS and specular HREEL spectra. Therefore, HREEL spectra were taken in off-specular geometry where the effect of the metal selection rule is lowered.^{38, 43-45} Spectra for the range of the OH stretching modes are shown as red and blue traces in Figure 1b. In addition, the off-specular spectra exhibit a modified distribution of oscillator strengths characterized by a relative increase of the broad shoulder's intensity, and a shift of the maximum towards the high energy side of the peak observed in specular geometry. This reveals the presence of OH groups with transition dipole moments largely parallel to the surface. However, the structures are broad, noisy and rather featureless, which prevents a more detailed analysis.

3.2 Hydroxylation of an incomplete Si¹⁶O₂ bilayer film

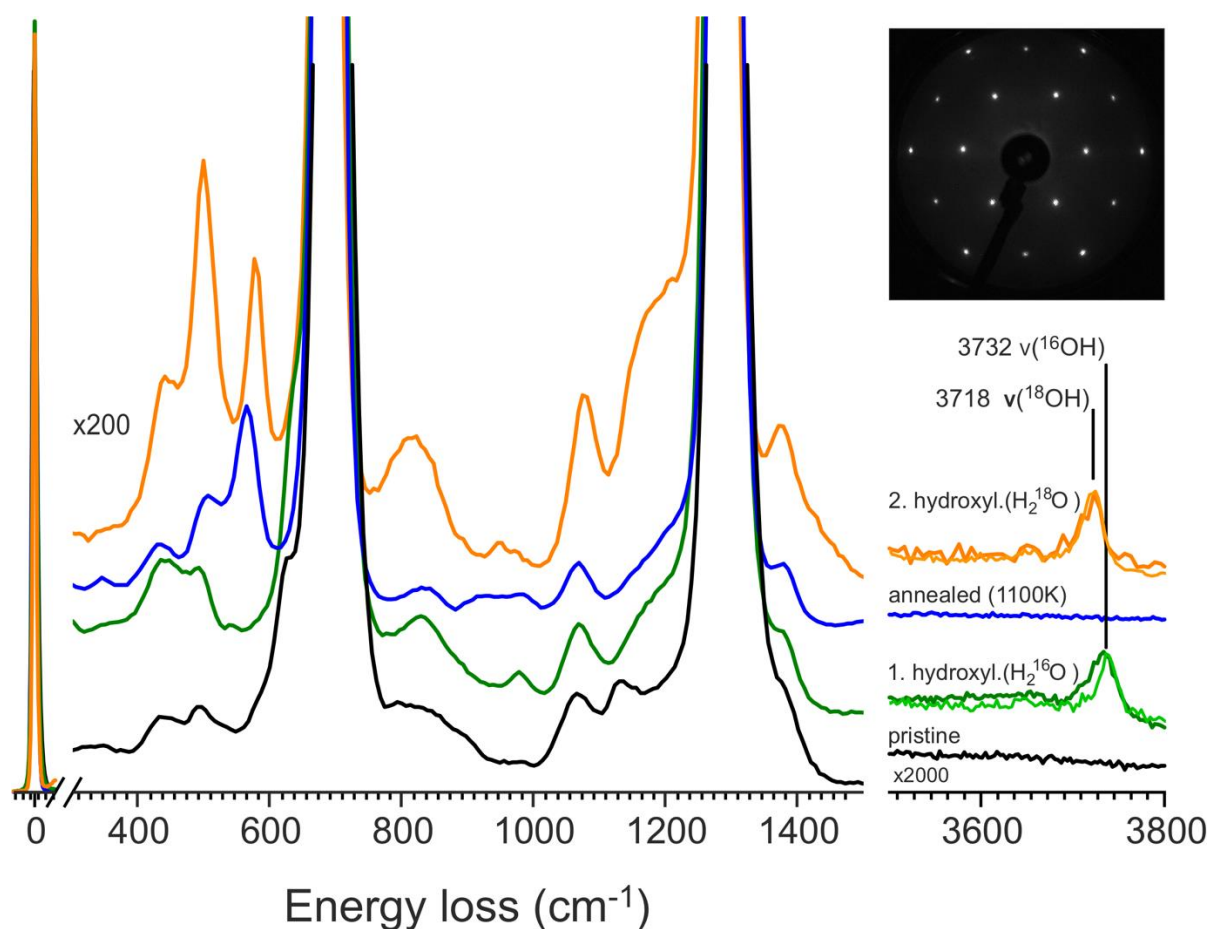


Figure 2. Series of HREEL spectra of a defected Si¹⁶O₂/Ru(0001) bilayer: pristine film (black line), after first hydroxylation with H₂¹⁶O (green line), after annealing to 1100 K (blue line), and after a second hydroxylation with H₂¹⁸O (orange line). The traces with lighter colors overlaid in the OH stretching region were taken with a larger point density. Inset: LEED image of the pristine film. All spectra are normalized to the elastic peak, and they are offset along the ordinate for a clearer representation.

Figure 2 shows HREEL spectra of a Si¹⁶O₂ bilayer film on Ru(0001) taken in specular geometry. Like the film discussed above, the LEED pattern (see inset in Figure 2) proves that the bilayer is predominantly crystalline. Apart from bands assigned to various modes of the silica bilayer in the range between 300 and 1500 cm⁻¹, the film shows a signal at 1132 cm⁻¹, which coincides with the dipole-allowed excitation of a monolayer film.^{26, 41} Hence it is concluded that the silica coverage is somewhat smaller than that required to form a complete bilayer and is hereinafter denoted as an incomplete bilayer. As known from literature such films exhibit holes in the bilayer, which can be filled with monolayer silica and exhibit defect sites at the boundary of the bilayer structure.⁴⁰ The shoulder at about 620 cm⁻¹ is associated with the (2x1) phase of oxygen atoms adsorbed on the Ru(0001) surface.^{24, 41} Hydroxylation

of the pristine silica bilayer with H_2^{16}O results in a new signal at 3732 cm^{-1} (Figure 2, green trace) which is significantly more intense than that observed for the regular film (Figure 1). Similar to what was observed for the regular film, there is broad shoulder extending well below 3600 cm^{-1} . However, the relative intensity of the shoulder is significantly reduced as compared to the situation of the regular film. The signal at 3732 cm^{-1} can be assigned to non-hydrogen bonded hydroxyl groups on the silica film while the broad shoulder is attributed to hydrogen bonded OH groups.³¹⁻³² The spectra shown here were also deconvoluted to suppress a broad feature at about 3850 cm^{-1} due to multiple excitations of the main phonon losses (s. Figure S2 for the original spectrum). The hydroxylation of the film has only a minor impact on the intensity and position of the main phonon lines. Based on the analysis of the first overtone of the main phonon line around 2480 cm^{-1} the shift is less than 5 cm^{-1} , which is in contrast to previous findings using IR spectroscopy.³² Apart from these minor changes of the main phonon lines, the hydroxylation process depletes the signal at 1132 cm^{-1} associated with the presence of patches of monolayer film. New peaks are observed at about 975 cm^{-1} and 830 cm^{-1} . While the band at 975 cm^{-1} is close to a band observed by IR spectroscopy after hydroxylation (960 cm^{-1}), there is no IR signal corresponding to the peak at 830 cm^{-1} .³² Concomitantly, a shoulder on the low energy side of the main phonon at 1276 cm^{-1} appears, which was previously assigned to the presence of silica particles. A previous combined STM and IR investigation of such an incomplete bilayer system has shown that electron induced hydroxylation results in decoration of the perimeter of the holes with hydroxyl groups.³¹

Heating the hydroxylated film to 1100 K removes all signals in the OH stretching region of the spectrum (Figure 1, blue trace). A removal of the hydroxyl groups after annealing to 1100 K is consistent with previous IR and TPD results.³²⁻³³ The main phonon lines shift back to the values observed for the pristine film. While the signals of the OH stretching vibration disappear upon annealing, the signals at 975 cm^{-1} and 830 cm^{-1} are not quenched. The shoulder at about 620 cm^{-1} assigned to oxygen atoms adsorbed on the Ru(0001) disappears upon annealing and a new signal arises at 565 cm^{-1} . This behavior can be

understood on the basis of a reduction of the oxygen coverage on the Ru(0001) surface upon annealing, and is comparable to the behavior of a pristine film upon annealing to 1100 K.⁴¹ Subsequently, the dehydroxylated film was subjected to electron induced hydroxylation using the same procedure but preparing the ASW-film with isotopically labeled water (H_2^{18}O). The corresponding loss spectrum (Figure 2, dark green trace) reveals a signal at 3718 cm^{-1} , which is shifted by 14 cm^{-1} compared to the one observed after hydroxylation with H_2^{16}O . The width and the shape of this line are very similar to those found for hydroxylation with H_2^{16}O , and the observed shift is in line with expectations based on the change of reduced mass. The observed line shape differs from previous IRAS results for hydroxylation of a Si^{16}O_2 bilayer film with D_2^{18}O .³² The corresponding spectra show two signals separated by 18 cm^{-1} arising from the two isotopologues of free OH groups. We conclude, that in case of the defective film the oxygen atoms of the OH groups originate predominantly from the water which would imply a different mechanism underlying the formation of the silanol groups as compared to the regular film, discussed above.

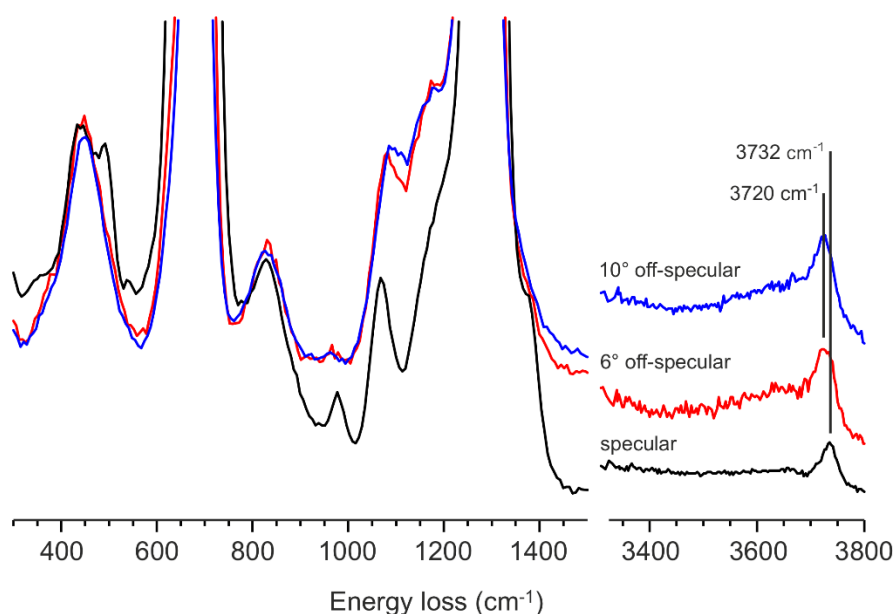


Figure 3. HREEL spectra of a hydroxylated (H_2^{16}O) incomplete $\text{Si}^{16}\text{O}_2/\text{Ru}(0001)$ bilayer. Black trace: Spectrum taken in specular geometry (green trace in Figure 2); Re trace: 6° off-specular geometry; Blue trace: 10° off-specular geometry. The spectra have been normalized to the dipole forbidden transitions around 420 and 820 cm^{-1} . The spectra in the range of the OH stretching vibration are offset along the ordinate axis for clarity.

Further information is supplied by HREEL spectra taken in off-specular geometry. Figure 3 compares a HREEL spectrum taken in specular geometry with spectra taken in 6° and 10° off-specular geometries.

The three spectra were normalized to the peaks at 420 and 820 cm^{-1} , which are known to be dipole forbidden transitions.⁴¹ Due to this normalization procedure dipole active transitions are suppressed in the off-specular spectra. This is readily observed for the main phonon lines at 1276 cm^{-1} and 681 cm^{-1} which are strongly suppressed in comparison to the dipole forbidden transitions (Figure S4). The same holds for the hydroxylation related line at 975 cm^{-1} and the shoulder at 620 cm^{-1} assigned to vibration of oxygen atoms on the Ru(0001) surface. The features in the OH stretching region are also clearly affected by a change of the detection angle. First, the relative intensities of all bands in the OH stretching region is significantly enhanced in the off-specular spectra. Second, a sharp line at 3720 cm^{-1} gains intensity in the off-specular spectra, finally hiding the line at 3732 cm^{-1} , which dominates in specular scattering geometry. Third, the broad feature at the low-energy side of the sharp signal(s) changes its shape and becomes more intense when changed from specular to off-specular geometry.

Considering that the spectra are normalized to the intensity of dipole forbidden phonon excitations, we conclude that the overall dipole contribution to the signals in the OH stretching region is small. We find that there are at least two types of 'free' hydroxyl groups: the one with a vibrational energy of 3732 cm^{-1} is readily detectable in specular geometry, while the one with a vibrational energy of 3720 cm^{-1} is intense only in off-specular geometry, revealing that its molecular axis is oriented essentially parallel to the surface plane. In addition, a significant fraction of the transition dipole moments of the hydrogen-bonded hydroxyls is oriented preferentially parallel to the surface as deduced from the increase of the relative intensity of the broad shoulder. The tail extends in all geometries to about 3450 cm^{-1} , but the center of gravity is shifted to the red for the off-specular spectra indicating that the strength of hydrogen bonding, which determines the resonance position, is different for hydroxyl groups with different orientations of the molecular axis.

3.3 Reactive species present during the hydroxylation process

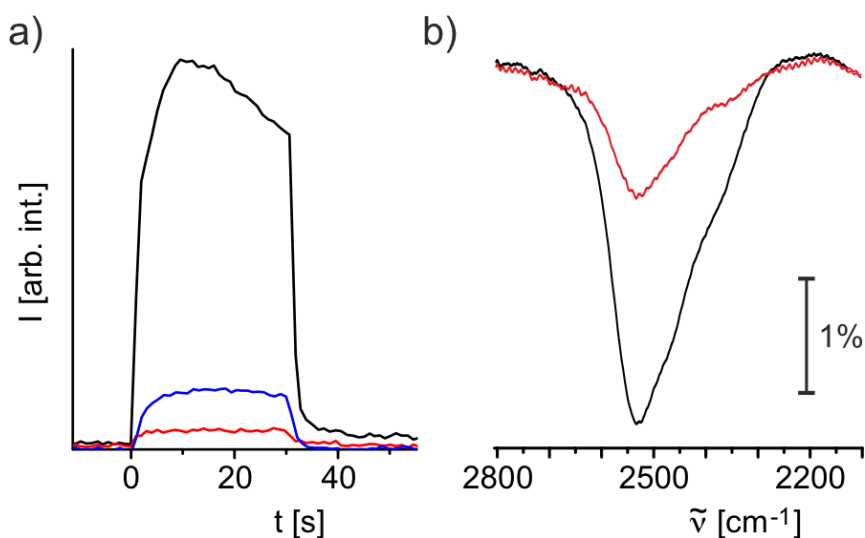


Figure 4. a) mass spectrometric traces taken during electron bombardment (100 eV, 0.15 mA, 30 s) of 5.6 L of D_2O adsorbed on $SiO_2/Ru(0001)$ at about 35 K. Black trace: D_2 ($m/z = 4$), blue trace: O_2 ($m/z = 32$), red trace: D_2O ($m/z = 20$) (traces are shown as measured). During the bombardment the temperature of the sample was stabilized at about 65 K. b) IR spectra in the OD stretching region taken after adsorption of 5.6 L D_2O on $SiO_2/Ru(0001)$ (black) and after electron bombardment (red).

The electron assisted hydroxylation of the silica film is a complex process, which involves the creation of a variety of transient or metastable species. Characterizing those species can provide insight into species involved in the hydroxylation mechanism. To this end, electron stimulated desorption (ESD) was monitored during the hydroxylation process. Figure 4a shows mass spectrometric traces of D_2 , O_2 and D_2O during the electron bombardment of an ASW layer (5.6 L D_2O adsorbed at 35 K). The electron bombardment reduces the water coverage to about 1/3 of the initial coverage based on IR spectra (Figure 4b). However, molecular water (red trace) is not the predominant species of the ESD. This is in line with previous reports on ESD of ASW films showing that molecular hydrogen (black trace) dominates the desorption.⁴⁶⁻⁴⁷ More detailed investigations have shown that also other species such as atomic oxygen, desorb.⁴⁸ Even though being indirect, these results demonstrate that a complex chemistry may take place during electron beam assisted hydroxylation. Therefore, the electron bombarded ASW layer was investigated with in-situ EPR spectroscopy.

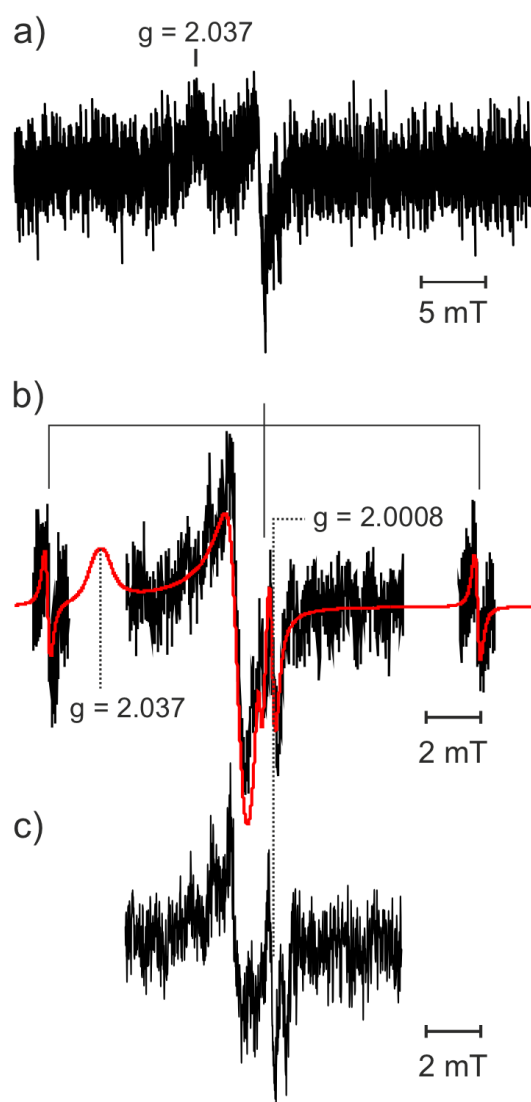


Figure 5. a) EPR spectrum of an ASW layer (7.5 L of H₂O adsorbed at 35 K) on SiO₂/Ru(0001) after electron bombardment. b) sections of the spectrum in a) taken with higher resolution. c) EPR spectrum after annealing of the film to 100 K.

The EPR spectrum taken over a wide field range shows signals at about $g = 2.037$ and $g = 2.002$ (Figure 5a). Due to the amorphous nature of the water layer a powder like EPR spectrum of paramagnetic species is expected. Based on literature, the signal at $g = 2.037$ is assigned to O₂D radicals (e.g. ⁴⁹⁻⁵¹). The discrimination of the O₂D radical from O₂⁻ radicals which also show a signal at about $g = 2.037$ relies on the hyperfine interaction of the electrons with the D/H atom, which results in a significant difference of the O₂D and O₂H EPR spectra in the region around $g = 2$ due to the different properties of the nuclear spins of the hydrogen isotopes. A more detailed evaluation of the signal around $g = 2$ (Figure 5b, center) reveals, that the electron bombarded film does not only contain O₂D radicals, but, at least, two additional species which are characterized by narrow lines at $g = 2.0008$ and $g = 2.002$.

The latter is part of a triplet of lines with a splitting of about 7.75 mT (see solid lines above the spectrum, Figure 5b), which are attributed to D-atoms. The high field line at $g = 2.0008$ is assigned to trapped electrons, which exhibit a single line in the EPR spectrum.⁵² The red trace shown in Figure 5b is a fit assuming a superposition of these three species with the g - and hyperfine interaction parameters given in Table 1. The simulations were performed using the program package easyspin.⁵³ The fit reveals that the amount of O₂D radicals is much larger than that of D atoms and trapped electrons, whose signal intensities are comparable. Annealing the electron-bombarded system from 35 K to about 100 K results in desorption of molecular deuterium from the film, but no indication for the thermal desorption of water (Figure S5, S6) as expected from the known TPD spectrum of water. Figure 5c shows the EPR spectrum after annealing. The signal of the trapped electron at $g = 2.0008$ remains unchanged, within the accuracy of the experiment, while the signal of the D-atoms is completely quenched. In addition to that, the intensity of O₂D radical signal decreases by 60-70 %. The different thermal stabilities of the radical species are in line with results in literature.⁵⁴ In addition, the EPR spectrum exhibits a new sharp line on the high field side of the trapped electron signal ($g \approx 2$). The latter is tentatively assigned to a radical center of the silica film.⁵⁵ The sharp lines of the trapped electrons and the radical center of the silica film as well as the signal of the O₂D radicals disappear upon further annealing of the film above the crystallization temperature of amorphous water (about 140 K).

Table 1: Magnetic parameters and relative weight for the film after electron bombardment of the species used to fit the EPR spectrum

species	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	A_{xx} [mT]	A_{yy} [mT]	A_{zz} [mT]	weight
O ₂ D	2.0045	2.0084	2.037	0.23	0.1	0.21	0.63
		g_{iso}			A_{iso} [mT]		
D-atom		2.0022			7.75		0.2
e ⁻ _{trap.}		2.0008			-		0.17

4. Discussion

The HREELS results presented above show significant differences between hydroxyls on regular and defected SiO₂ bilayers. The degree of hydroxylation is substantially higher for films with reduced coverage, which indicates that the hydroxylation process is, as expected, more effective at defect sites. The higher reactivity of these sites is in line with expectations of increased strain in the Si-O bonds at defect sites. It is important to note that the defect sites do not react spontaneously under UHV conditions as seen from the lack of silanol groups for the pristine and the dehydroxylated film prior to the electron assisted hydroxylation. Based on a previous combined STM and IRAS study the hydroxyl groups of the incomplete bilayer are expected to decorate the perimeter of the holes present in such films.³¹ Apart from the difference in loss intensity, the resulting HREEL spectra indicate a different chemistry for the two situations. In case of the regular film, the line shape of the OH stretching band is in-line with previous IR reports showing that electron-induced hydroxylation results in OH-groups whose oxygen atom originate from both, film and water.³² In contrast, the hydroxylation of the defected film results in a narrower OH stretching band, which is preserved in shape, but shifted after annealing followed by a second hydroxylation step using isotopically labeled water. The observed shift follows the expectation based on the isotope effect. From these results we conclude that the speciation of the silanol groups is similar for the two subsequent hydroxylation steps, and that the

oxygen atoms incorporated into the OH groups are predominately originating from water, in case of the defected film. While it is, at first sight, counter intuitive to find a sharper IR signal for films with a larger amount of defect sites, the sites at the perimeter of the holes of the silica bilayer provide rather similar local environments, which can result in OH groups with comparable local environments. In addition, we note that the off-specular HREELS spectra provides clear evidence for the presence of more than one type of free OH groups.

The hydroxylation of silica is usually described as the formal addition of water to the silica, which is thought to involve the breaking of a Si-O bond and a subsequent formal addition of water to saturate the dangling bonds.¹⁰ DFT calculations for a crystalline silica bilayer film have shown that several scenarios are conceivable based on the energetics of the resulting structures.³² The models reflecting the addition of water to a bilayer film resulted in OH groups, which differ substantially in the orientation of the transition dipole moment. It was shown that the vibrations of free OH groups, orientated almost parallel to the surface, are red-shifted with respect to the ones preferentially oriented perpendicularly.³² This is not supported by the angle dependent HREELS data of the regular film. The spectral weight for the off-specular spectra is blue-shifted compared to the spectrum in specular direction, indicating a blue-shifted stretching frequency for hydroxyl groups oriented largely parallel to the surface relative to the perpendicularly oriented ones. However, the difference between the specular and the off-specular spectra is small for this preparation rendering conclusive statements difficult.

In contrast, the incomplete film shows a red-shift of the HREELS signal taken in off-specular geometry in the region of the free OH stretching vibrations. Because of the much more intense signal, and the correspondingly higher signal to noise ratio, it can be concluded that the defected film exhibits free OH groups oriented preferentially parallel to the surface, which have somewhat different vibrational properties than the perpendicularly oriented ones. The lack of such features for the regular film is in line with the interpretation that these hydroxyls are located at the perimeter of the holes of the incomplete film.

While the hydroxylation of the regular film is consistent with a formal addition of water to the silica structure, such a scenario is inconsistent with the observations for the defected film due to the lack of isotope mixing in the OH bands. It is interesting to note that one of the theoretical models assumed the formal addition of an OH radical. Within such a mechanism the attack of the OH radical on the outer silicate layer cleaves the Si-O bond to the oxygen atom connecting the two silicate layers. Upon inversion of the silica tetrahedron the chemically unsaturated oxygen is saturated by bonding to the Ru substrate.³² In this mechanism a single silanol group is formed whose oxygen atom stems from water. While the experimental results for the high coverage film show no evidence for this mechanism to contribute significantly to the hydroxylation of the film – in line with previous IR investigations, it provides a way to understand the imbalance of the oxygen distribution of the OH groups observed for the defected film. Even though the in-situ EPR spectra do not provide direct evidence for the presence of OH radicals in the ASW layers after electron bombardment, these radicals were previously shown to be formed upon electron bombardment as well as by radiolysis of bulk ice at low temperature.⁵⁶ The OH radicals are particularly reactive and react further already at very low temperatures resulting among others in O₂H radicals.⁵⁴ The latter were observed in the present case, providing clear evidence for transient OH radicals, present during the electron bombardment. In case the primary attack of the substrate involves an OH radical, the differences between the two scenarios studied might be the kinetics of the subsequent step to re-saturate the reactive oxygen atom created by the cleavage of the Si-O bond. In case of OH attacks at perimeter sites of the hole within the film, the rearrangement of the dangling oxygen atoms towards the Ru(0001) surface and subsequent bonding to the surface might be fast enough to compete with hydroxylation, e.g. by abstraction of a H-atom from adjacent water molecules. In case of an attack at a regular surface site of the bilayer the inversion of the silica tetrahedron resulting in relocation of the oxygen from the position in between the two silicate layers to one pointing to the Ru metal is considered substantially more demanding for the regular structure resulting in a slow kinetics of the processes and a favorable formation of a second hydroxyl group.

In addition to the O_2H radicals, D atoms and trapped electrons, which are thermally more stable than the OH radical, were observed by EPR spectroscopy in this study. They are also reactive intermediates which may attack the silica bilayer.⁵⁴ In this sense, the formation of an EPR signal at $g \approx 2$, observed after annealing the electron bombarded ice layer, can be interpreted as being due to D-atoms attacking the silica film. The reaction of a D-atom with the film is expected to cleave a Si-O bond, resulting in an OD group and a corresponding Si based radical site. Such Si centered radical sites have been studied in detail, and are known to exhibit g-values in the range of the new signal close to $g = 2$.⁵⁵ We note that in this case the hydroxyl oxygen would stem from the silica layer, which means that the contribution of this process must be small for the defected bilayer film.

Furthermore, trapped electrons as also observed by EPR are known to combine with OH radicals to form OH^- ions, which was shown to be a fast process in water.⁵⁷ Silica films were shown to be dissolved in alkaline solution suggesting that OH^- ions are also capable of attacking the silica film, which may provide an additional hydroxylation mechanism consistent with the experimental results.³³

5. Conclusion

HREEL spectroscopy was used to characterize the electron assisted hydroxylation of silica bilayer films grown on Ru(0001). The film exhibiting holes and thus a larger number of defects showed a higher degree of hydroxylation, which is in line with the expectation that the reactivity towards water should increase with the propensity of strained siloxane bonds associated with defect sites of the silica bilayer. The isolated dipole active hydroxyl groups are predominantly located at the perimeter of the holes based on a previous report³¹ and predominately contain oxygen stemming from the adsorbed ice layer. For the defected film, off-specular HREEL spectra allow to identify additional isolated hydroxyl species with a transition dipole moment oriented mostly parallel to the surface, which exhibit a slightly lower stretching frequency than the dipole active ones. In addition, a significant amount of hydrogen-bonded hydroxyl groups was found in both cases. The comparison between specular and off-specular HREELS spectra shows a relative increase of the corresponding spectral components in off-specular detection,

implying that the transition dipole moments of the hydrogen bonded species have significant components oriented parallel to the surface.

In contrast to that, a much smaller degree of hydroxylation is found for the regular silica film. In case of different oxygen isotopes present in the film and water, hydroxylation of this film results in the formation of both isotopologues of the OH groups in line with previous IR spectroscopic results. These results clearly show that the chemical processes creating the silanol groups has to be different for both situations. The hydroxylation of the defected film can be understood by a formal addition of OH radicals while hydroxylation of the regular film is consistent with a formal addition of water. This different behavior can be explained, if one assumes a hydroxylation mechanism for the defected film, which involves the attack of an OH radical resulting in a covalently unsaturated O-atom of the silica film. While this reactive intermediate is subsequently reacting with the Ru surface in case of the defected film, this pathway is less viable for the regular film for which abstraction of H-atoms from water is considered to be the preferred route. The preferred saturation of the transient oxygen radical by reaction to the Ru surface is expected to be due to the more facile rearrangement of the silica lattice at the perimeter of the holes as compared to the regular bilayer film. A reaction mechanism assuming OH radicals as the reactive species is in line with the presence of O₂D radicals observed by EPR spectroscopy, because OD radicals formed during electron bombardment are known to react to O₂D radicals, at the temperatures used in these experiments. The annealing experiments show that at least some of the radicals are mobile at temperatures well below the crystallization temperature of amorphous ice, which renders a participation in the hydroxylation of the silica film possible. A new radical species appearing after annealing the ASW layer to 100 K can be assigned to a radical centered at silica atoms of the film based on its g-value. It may result from an attack of a D-atom resulting in an OD group and a silicon based radical. In conclusion, this study sheds light onto the complex mechanism of the hydroxylation of silica bilayer films and provides evidence for a significant impact of structural defects such as holes in the bilayer structure on the hydroxylation mechanism and the amount and the speciation of the resulting silanol groups.

ASSOCIATED CONTENT

*S Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI:

Acknowledgments

We acknowledge the support from DFG through collaborative research program SFB 1109 and priority program SPP 1601. We thank Matthias Naschitzki for technical support and assistance. N.F. Richter thanks the International Max-Planck Research School “Functional interfaces in physics and chemistry” for financial support.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: kuhlenbeck@fhi-berlin.mpg.de (H.K.).

*E-mail: risse@chemie.fu-berlin.de (T.R.).

ORCID

Shamil Shaikhutdinov: 0000-0001-9612-9949

Helmut Kuhlenbeck: 0000-0001-6384-8883

Thomas Risse: 0000-0003-0228-9189

Hans-Joachim Freund: 0000-0001-5188-852X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

References

1. Ogawa, T.; Ochiai, I.; Mochiji, K.; Hiraiwa, A., Formation of a Thin SiO₂ Film Using Synchrotron Radiation Excited Reaction. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 794-796.
2. Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y., Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Adv. Mat.* **2017**, *29*, 1701139.
3. Fu, Y.-S.; Yu, S. J., Immobilization of Homogeneous Palladium(II) Complex Catalysts on Novel Polysiloxanes with Controllable Solubility: Important Implications for the Study of Heterogeneous Catalysis on Silica Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 437-440.

4. Nam, K.; Lim, S.; Kim, S.-K.; Yoon, S.-H.; Jung, D.-H., Application of Silica as a Catalyst Support at High Concentrations of Methanol for Direct Methanol Fuel Cells. *Int. J. Hydrog.* **2012**, *37*, 4619-4626.
5. Khanniche, S.; Mathieu, D.; Pereira, F.; Frenois, C.; Colin, D.; Barthet, C.; Hairault, L., Quantitative Evaluation of the Responses of a Gravimetric Gas Sensor Based on Mesoporous Functionalized Silica: Application to 2,4-Dnt and Tnt Detection. *Sens. Actuators B* **2017**, *248*, 470–480.
6. Pomp, S.; Kaden, W. E.; Sterrer, M.; Freund, H.-J., Exploring Pd Adsorption, Diffusion, Permeation, and Nucleation on Bilayer SiO₂/Ru as a Function of Hydroxylation and Precursor Environment: From UHV to Catalyst Preparation. *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 286-293.
7. Rimsza, J. M.; Jones, R. E.; Criscenti, L. J., Surface Structure and Stability of Partially Hydroxylated Silica Surfaces. *Langmuir* **2017**, *33*, 3882–3891.
8. Guesmi, H.; Grybos, R.; Handzlik, J.; Tielens, F., Characterization of Tungsten Monomeric Oxide Species Supported on Hydroxylated Silica; a DFT Study. *RCS Adv.* **2016**, *6*, 39424-39432.
9. Nawrocki, J., The Silanol Group and Its Role in Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1997**, *779*, 29-71.
10. Zhuravlev, L. T., The Surface Chemistry of Amorphous Silica. *Zhuravlev Model. Colloids Surf. A* **2000**, *173*, 1-38.
11. Sauer, J.; Pritzsche, M.; Döbler, J., Catalytically Active Vanadia Species on Silica: Effect of Oxygen and Water. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29159-29163.
12. Min, B. K.; Santra, A. K.; Goodman, D. W., Understanding Silica-Supported Metal Catalysts: Pd/Silica as a Case Study. *Catal. Today* **2003**, *85*, 113–124.
13. Wendt, S.; Frerichs, M.; Wei, T.; Chen, M. S.; Kempter, V.; Goodman, D. W., The Interaction of Water with Silica Thin Films Grown on Mo(112). *Surf. Sci.* **2004**, *565*, 107-120.
14. Zhang, Z.; Jiang, Z.; Yao, Y.; Tan, D.; Fu, Q.; Bao, X., Preparation and Characterization of Atomically Flat and Ordered Silica Films on a Pd(100) Surface. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3741-3746.
15. Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M.; Freund, H.-J., Growth of Well-Ordered Silicon Dioxide Films on Mo(112). *Surf. Rev. Lett.* **2000**, *7*, 7-14.
16. Lu, J.-L.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Todora, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Formation of One-Dimensional Crystalline Silica on a Metal Substrate. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, L161-L168.
17. Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Freund, H.-J., Crystalline-Vitreous Interface in Two Dimensional Silica. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 106101-1-5.
18. Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Freund, H. J., Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20426-20432.
19. Crampton, A. S.; Ridge, C. J.; Rötzer, M. D.; Zwaschka, G.; Braun, T.; D'Elia, V.; Basset, J.-M.; Schwinberger, F. F.; Günther, S.; Heiz, U., Atomic Structure Control of Silica Thin Films on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13665–13669.
20. Chen, M. S.; Goodman, D. W., Ultrathin, Ordered Oxide Films on Metal Surfaces. *J. Phys.: Cond. Mat.* **2008**, *20*.
21. Xu, X.; Goodman, D. W., New Approach to the Preparation of Ultrathin Silicon Dioxide Films at Low Temperatures. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 774-776.
22. Xu, X.; Goodman, D. W., The Preparation and Characterization of Ultra-Thin Silicon Dioxide Films on a Mo(110) Surface. *Surf. Sci.* **1993**, *282*, 323-332.
23. Giordano, L.; Ricci, D.; Pacchioni, G.; Ugliengo, P., Structure and Vibrational Spectra of Crystalline SiO₂ Ultra-Thin Films on Mo(112). *Surf. Sci.* **2005**, *584*, 225–236.
24. Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J.; Löffler, D.; Uhlrich, J. J.; Yu, X.; Yang, B.; Groot, I. N. M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Tuning the Electronic Structure of Ultrathin Crystalline Silica Films on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 085403-1-8.
25. Löffler, D., et al., Growth and Structure of Crystalline Silica Sheet on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 1-4.

26. Yang, B., et al., Thin Silica Films on Ru(0001): Monolayer, Bilayer and Threedimensional Network of [SiO₄] Tetrahedra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 11344 -11351
27. Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Tuning Spatial Distribution of Surface Hydroxyls on a Metal-Supported Single-Layer Silica. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1701–1704.
28. Yates Jr., J. T., Water Interactions with Silica Surfaces: A Big Role for Surface Structure. *Surf. Sci.* **2004**, 565, 103-106.
29. Bolis, V.; Fubini, B.; Marchese, L.; Martra, G.; Costa, D., Hydrophilic and Hydrophobic Sites on Dehydrated Crystalline and Amorphous Silicas. **1991**, 87, 497-505.
30. Rignanese, G.-M.; Charlier, J.-C.; Gonze, X., First-Principles Molecular-Dynamics Investigation of the Hydration Mechanisms of the (0001) α -Quartz Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1920-1925.
31. Yang, B.; Emmez, E.; Kaden, W. E.; Yu, X.; Boscoboinik, J. A.; Sterrer, M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Hydroxylation of Metal-Supported Sheet-Like Silica Films. *The Journal of Chemical Physics C* **2013**, 117, 8336–8344.
32. Yu, X., et al., Electron Stimulated Hydroxylation of a Metal Supported Silicate Film *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 3755-3764.
33. Kaden, W. E.; Pomp, S.; Sterrer, M.; Freund, H.-J., Insights into Silica Bilayer Hydroxylation and Dissolution. *Top. Catal.* **2017**, 60, 471-480.
34. Piette, L. H.; Rempel, R. C.; Weaver, H. E.; Flournoy, J. M., Epr Studies of Electron Irradiated Ice and Solid Hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1623-1624.
35. Petrik, N. G.; Kavetsky, A. G.; Kimmel, G. A., Electron-Stimulated Production of Molecular Oxygen in Amorphous Solid Water. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2723–2731.
36. Gadallah, K. A. K.; Marchione, D.; Koehler, S. P. K.; McCoustra, M. R. S., Molecular Hydrogen Production from Amorphous Solid Water During Low Energy Electron Irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 3349-3357.
37. Thiry, P. A.; Liehr, M.; Pireaux, J. J.; Sporcken, R.; Caudano, R.; Vigneron, J. P.; Lucas, A. A., Vibrational Study of the SiO₂/Si Interface by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1985**, 3, 1118-1121.
38. Ibach, H.; Mills, D. L., *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*; Academic Press: New York, 1982.
39. Schmidt, J.; Risse, T.; Hamann, H.; Freund, H.-J., Characterization of a Model Ziegler-Natta Catalyst for Ethylene Polymerization. *J. Chem. Phys* **2002**, 116, 10861-10868.
40. Büchner, C.; Heyde, M., Two-Dimensional Silica Opens New Perspectives. *Prog. Surf. Sci.* **2017**, 92, 341-374.
41. Richter, N. F., et al., Characterization of Phonon Vibrations of Silica Bilayer Films. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 7110-7117.
42. Cox, P. A.; Flavell, W. R.; Williams, A. A.; Egdell, R. G., Application of Fourier-Transform Techniques to Deconvolution of Hreel Spectra. *Surf. Sci.* **1985**, 152, 784-790.
43. Baro, A. M.; Ibach, H.; Bruchmann, H. D., Vibrational Modes of Hydrogen Adsorbed on Pt(111): Adsorption Site and Excitations Mechanism. *Surf. Sci.* **1979**, 88, 384-398.
44. Rocca, M., Low-Energy Eels Investigation of Surface Electronics Excitations on Metal. *Surf. Sci. Rep.* **1995**, 22, 1-71.
45. Soriaga, M. P.; Chen, X.; Stickney, J. L., High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley: 2008; pp 171-188.
46. Petrik, N. G.; Kimmel, G. A., Electron-Stimulated Reactions in Nanoscale Water Films Adsorbed on Alpha-Al₂O₃(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 11634-11642.
47. Smith, R. S.; Petrik, N. G.; Kimmel, G. A.; Kay, B. D., Thermal and Nonthermal Physiochemical Processes in Nanoscale Films of Amorphous Solid Water. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 33-42.
48. Kimmel, G. A.; Orlando, T. M., Low-Energy (5-120-Ev) Electron-Stimulated Dissociation of Amorphous D₂O Ice - D(²s), O(³p_{2,1,0}, and O(¹d₂) Yields and Velocity Distributions. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2606-2609.

49. Smith, R. C.; Wyard, S. J., Electron Spin Resonance Measurements of Preferred Orientation in Quickly Frozen Hydrogen Peroxide Solutions. *J. Chem. Phys* **1961**, 35, 2254-&.
50. Wyard, S. J.; Smith, R. C.; Adrian, F. J., ESR Spectrum of HO_2 in Solutions of Hydrogen Peroxide in Water at 77°K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2780-2783.
51. Bednarek, J.; Plonka, A., Single-Crystal Electron Spin Resonance Studies on Radiation-Produced Species in Ice Ih. Part 1.-the O^- Radicals. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 3725-3735.
52. Bennett, J. E.; Mile, B.; Thomas, A., Trapped Electrons Produced by the Deposition of Alkali-Metal Atoms on Ice and Solid Alcohols at 77°K. Part I. Optical Spectra and Electron Spin Resonance Spectra. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1393-1399.
53. Stoll, S.; Schweiger, A., Easyspin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Res.* **2006**, 178, 42-55.
54. Johnson, R. E.; Quickenden, T. I., Photolysis and Radiolysis of Water Ice on Outer Solar System Bodies. *J. Geophys. Res.* **1997**, 102, 10985-10996.
55. Griscom, D. L., Trapped-Electron Centers in Pure and Doped Glassy Silica: A Review and Synthesis. *J. Non Cryst. Solids* **2011**, 357, 1945-1962.
56. Draganic, I. G.; Draganic, Z. D., *The Radiation Chemistry of Water*; Academic Press, 1971; Vol. 26.
57. Gordon, S.; Hart, E. J.; Matheson, M. S.; Rabani, J.; Thomas, J. K., Reactions of the Hydrated Electron. *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, 36, 193-205.

Supplementary Information for:

Electron stimulated hydroxylation of silica bilayer films grown on Ru(0001)

Nina F. Richter^a, Hendrik Ronneburg^a, Peter Clawin^a, Noah Subat^a, Felix E. Feiten^b, Jagriti Pal^b, Emre Emmez^b, Shamil Shaikhutdinov^b, Helmut Kuhlbeck^{*b}, Thomas Risse^{*a}, Hans-Joachim Freund^b

^a *Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany*

^b *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany*

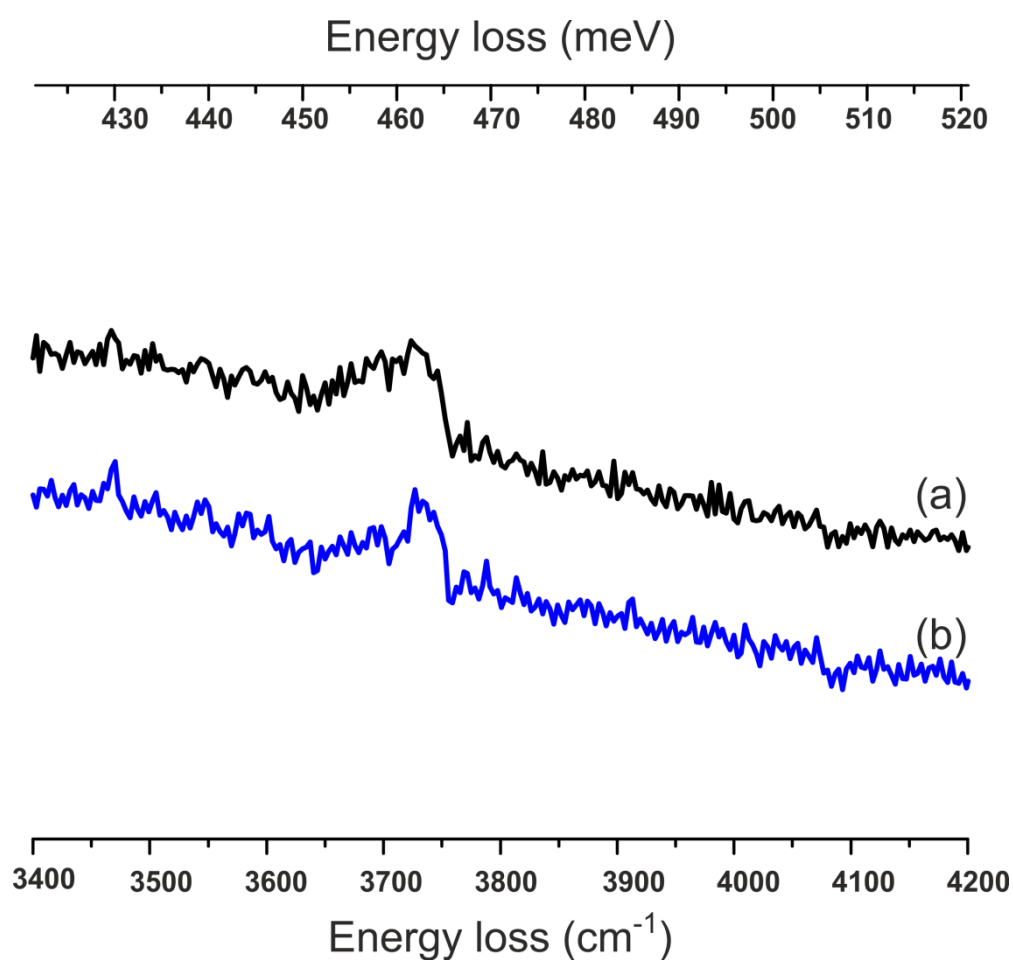


Figure S1 Comparison of the measured (black trace) and deconvoluted (blue trace) spectrum of the HREELS spectra taken in specular geometry after electron bombardment.

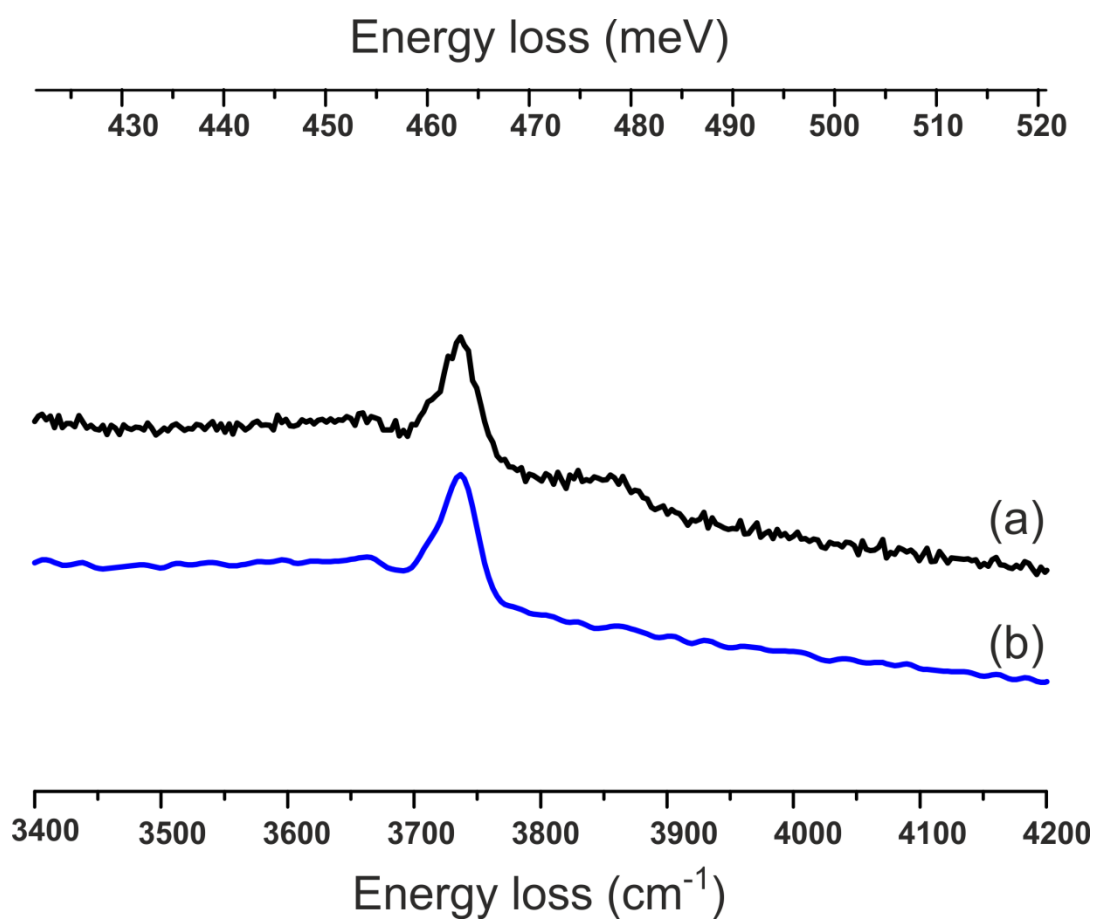


Figure S2 Comparison of HREEL spectra of Si^{16}O_2 hydroxylated with H_2^{16}O (a) and the spectrum upon deconvolution (b). The multiple excitation peak at around 3850 cm^{-1} disappears in (b).

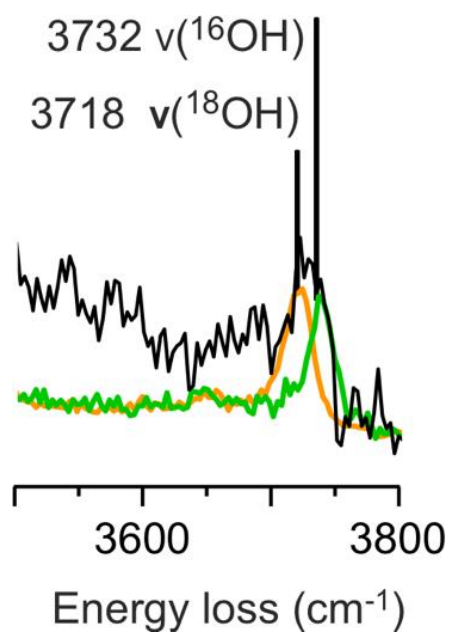


Figure S3 Comparison of the HREEL spectra in the OH stretching region taken for the defect-poor (Figure 1 b, black trace) and the defected Si^{16}O -film hydroxylated with H_2^{16}O (green trace, Figure 2) and H_2^{18}O (orange trace, Figure 2). Spectra are scaled and shifted for better comparability.

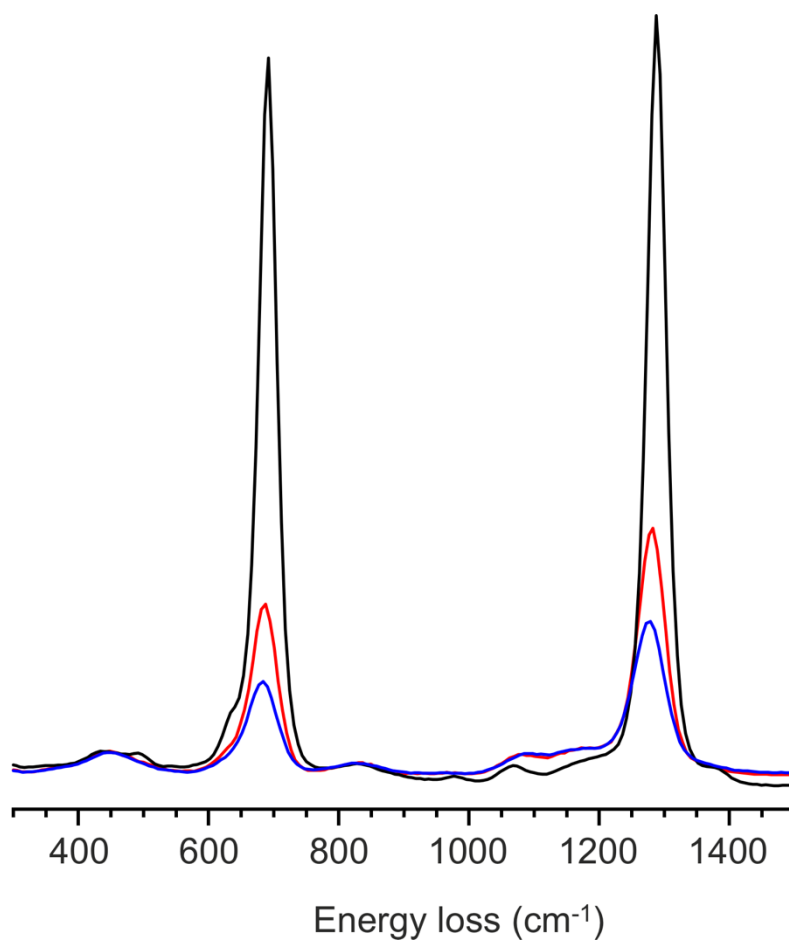


Figure S4 HREEL spectra shown in Figure 3 with the y-axis scaled such as to show the entire spectra. Spectra taken in specular (black) and 6° (red) and 10° (blue) off-specular direction.

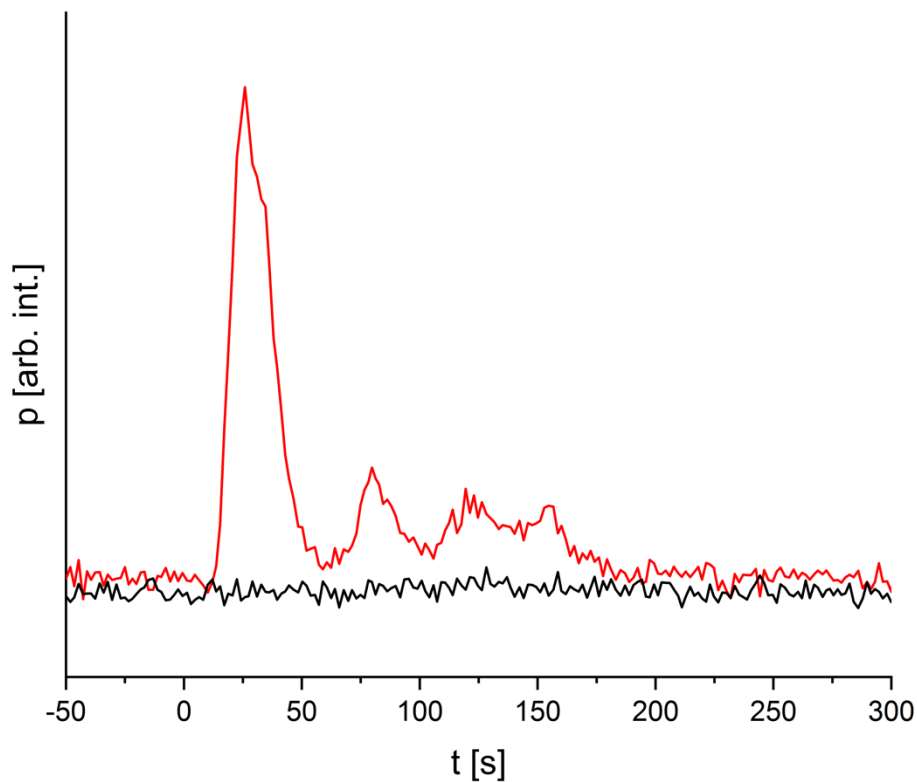


Figure S5 Desorption of D_2 ($m/z = 4$; red trace) and D_2O ($m/z = 20$ black trace) after annealing the electron bombarded water layer from 35 K ($t = 0$ s) to about 100 K ($t = 175$ s). After $t = 175$ s the film was kept at 100 K.

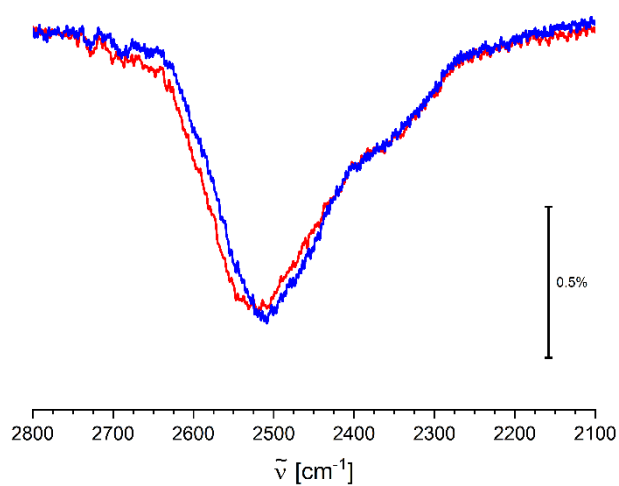


Figure S6 IR spectra of OD stretching region after electron bombardment of 5.6 L D_2O @ 35 K (red) and after annealing to 100 K (blue). IR spectra correspond to the system shown in Figure S5.

6.3 Defects of thin CaO(001) on Mo(001): an EPR spectroscopic perspective

Nina F. Richter, Thomas Risse

6.3.1 Erklärung zur Eigenleistung

Für den unter 6.3 genannte Artikel wurden sämtliche experimentelle Arbeiten der Aufbau der Probe, der Probeneinbau in die UHV Maschine, Präparation des Mo(001) Kristalls, die Präparation der CaO Filme sowie die Charakterisierung des Probenvolumens und der Oberfläche mittels LEED und EPR Spektroskopie in Eigenleistung erbracht. Die Spektrensimulationen und Auswertung der Daten wurden zusammen mit Thomas Risse durchgeführt und im Anschluss daran das Manuskript konzeptionell mit Thomas Risse entwickelt und verfasst.

6.3.2 Erklärung zum Artikel

Der unter 6.3 vorgestellte Artikel wurde am 24. Januar 2022 zur Veröffentlichung im Journal Physical Chemistry Chemical Physics eingereicht.

Defects of thin CaO(001) on Mo(001): an EPR spectroscopic perspective

Nina F. Richter, Thomas Risse*

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

Abstract

Paramagnetic defects of thin CaO(001) films grown on Mo(001) are characterized using electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy under ultrahigh vacuum conditions. A variety of paramagnetic centers located in the volume of the films are identified whose speciation as well as relative abundance was found to depend on the growth rate of the films. Pristine films prepared with a lower growth rate exhibited a larger number and a different speciation of paramagnetic defects than films grown with a higher rate. Annealing of the films to 1030 K, which improves their long-range order, results in a quenching of most of the paramagnetic species observed for the pristine film, however, films prepared with lower growth rate exhibit new paramagnetic signals upon annealing, which are absent for higher growth rate. The signals can be assigned to paramagnetic Mo ions previously shown to diffuse into these films. These results indicate that the amount and speciation of the transition metal ions depend on the details of the preparation conditions which in turn can also affect the surface chemistry of these systems.

Introduction

Alkaline earth metal oxide materials such as CaO and MgO have various technological applications for instance in the field of gas sensing^{1, 2}, gas storage³, and as reactive surface or support system in heterogeneous catalysis.⁴⁻¹¹ They have a rocksalt structure with comparable mechanical resistance¹², thermal stability, optical properties,^{13, 14} and band gap^{15, 16} but they differ significantly in their chemical properties e.g. their basicity. As a result CaO interacts much stronger with adsorbates such as H₂O and CO₂ than the less basic MgO.¹⁷⁻¹⁹ In turn, atomic level characterization of CaO is significantly more challenging than MgO which is clearly mirrored by the number of studies being significantly larger for MgO. With respect to such a detailed characterization of oxides surfaces it has been shown that single crystalline oxide films grown epitaxially on metal supports are suitable model systems to gain microscopic insights e.g. into the structural and electronic properties or the reaction behavior of the material.²⁰⁻²³ Among the alkaline earth oxides thin, epitaxial MgO films have been studied extensively e.g. ²⁴⁻³⁰, whereas investigations on CaO films are much more limited.³¹⁻³⁵ The properties of alkaline earth oxide films being prototypical ionic oxides are known to be altered by defects such as dislocations, point defects or dopants.³⁶⁻³⁸ Doping of the films with redox active aliovalent transition metal ions is another way to alter their electronic and chemical properties. This was exemplified for Mo doping of CaO(001)/Mo(001) films showing that Mo dopants enable a charge transfer from these centers to molecular adsorbates and metal particles altering their properties significantly.³⁹⁻⁴¹ A detailed characterization of defects in general and transition metal ion impurities is however challenging. In this respect, EPR spectroscopy was shown to be a suitable technique in case paramagnetic impurities are present as demonstrated e.g. for Mo(V) centers present on the surface of MgO(001) films, which were also shown to participate in redox chemistry on this surface.⁴²

In this study electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is used under ultrahigh vacuum (UHV) conditions to characterize paramagnetic defects of thin CaO(001) films grown on Mo(001). It is shown that the amount and speciation of paramagnetic defects depends on the growth conditions i.e. the deposition rate of Ca.

Experimental Details

The experiments have been performed in an ultra-high vacuum chamber with a base pressure of 2×10^{-10} mbar comprising a low-energy electron diffraction (LEED), a mass spectrometer (HAL, 201 Hiden), an EPR spectrometer (EMX, Bruker), an ion-gun (ISE 10, Omicron), and an EFM 3 evaporator (Omicron) which has been described in detail elsewhere.⁴³ Cleaning of the Mo(001) substrate was done by cycles of oxidation at 1500 K in O₂ (background pressure of 1×10^{-6} mbar) and subsequent annealing to 2300 K in UHV. The preparation of CaO thin films is following a recipe described in detail elsewhere.³¹ In brief, the CaO film was prepared by a two-step procedure each comprising evaporation of Ca from a molybdenum crucible in an oxygen ambient of 1×10^{-7} mbar (sample was biased to the voltage applied to the crucible). First, 5 ML were deposited with a rate of 2.4 Å/min at room temperature and subsequently annealed to 1030 K. In a second step another 10 ML CaO were deposited at room temperature with the rate stated in the text.

The EPR measurements were performed at about 9.5 GHz (X-Band), a microwave power of 2 mW, a modulation frequency of 100 kHz and a modulation amplitude of 3 Gauss. If not mentioned otherwise the spectra were recorded at 30 K. The g-values were calculated referencing to a DPPH (2,2 diphenyl-1-picrylhydrazyl) standard ($g=2.0036$). The spectra presented here were carefully background corrected by subtraction of the spectrum taken for the clean Mo(001) single crystal unless otherwise stated.

Results and Discussion

Figure 1a shows the EPR spectra of 15 ML CaO films taken after depositing 10 ML CaO at room temperature onto a 5 ML CaO buffer layer (s. experimental part for details) with a Ca deposition rate of 2.4 Å/min (Fig. 1a, black trace) and 3.6 Å/min (Fig.1a, green trace), respectively. The EPR spectra were recorded with the magnetic field oriented along the <110> direction of the Mo(001) surface. The black trace is dominated by an asymmetric line centered at $g = 2.0033$ with a peak-to-peak line width of 0.54 mT and a broad shoulder on the low-field side. In contrast to that, the spectrum of the film grown with higher Ca desorption rate results in an EPR signal at $g = 2.0072$ with a peak-to-peak line width of ~ 1.6 mT (Fig.1a, green trace). It is interesting to note that this signal matches the shoulder

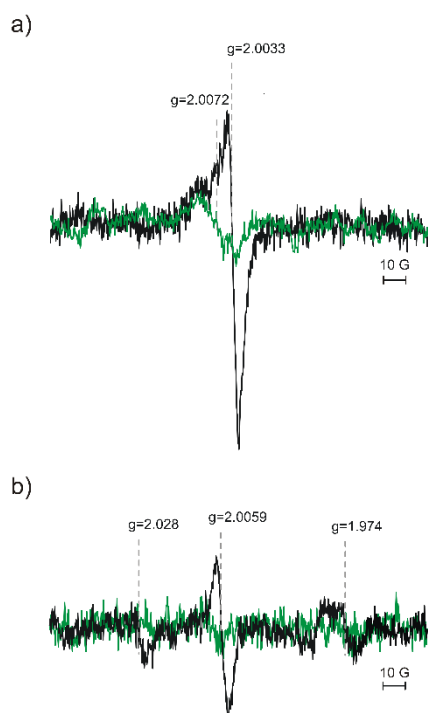


Fig. 1: EPR spectra of 15 ML thick CaO (001) film grown on Mo(001). a) 10 ML of CaO grown at RT on top of a 5 ML buffer layer with Ca deposition rate of 2.4 Å/min (Fig. 1a, black curve) and 3.6 Å/min (Fig.1a, green trace), respectively. Fig. 1b) demonstrates the comparison of both CaO films upon annealing to 1030 K, Ca deposition rate of 2.4 Å/min (Fig. 1b, black curve) and Ca deposition rate 3.6 Å/min (Fig.1b, green trace)

observed for the preparation at lower deposition rate (black trace) suggesting that the formation of the corresponding paramagnetic species does not depend on the flux of Ca used (for the line shape of the subtracted spectra s. Fig. S1). A closer inspection of the signal observed for the higher Ca deposition

rate (Fig. 1a, green trace) reveals the presence of a small narrow signal at $g = 2.0033$ which matches the position found for the low deposition rate (black trace), but with a significantly reduced intensity. The EPR spectra obtained after subsequent annealing of the CaO films to 1030 K under UHV conditions are shown in Fig. 1b keeping the color coding used above. The spectrum of the annealed CaO film grown with a low Ca/O₂ ratio (Fig. 1b, black trace) exhibits an almost symmetric line at $g = 2.0059$ with a line width of 0.6 mT and a reduced amplitude (about 50 %) compared to the signal of the pristine film. Comparing the signals for the low Ca flux condition (Fig. 1a, b, black trace) suggest that the annealing results in the quenching of a signal located at $g = 2.0033$, which corroborated the other preparation for which the signal at $g = 2.0033$ is quenched after annealing (Fig. 1a,b, green traces). The EPR spectrum of the annealed CaO film grown at higher Ca flux exhibits a small signal at $g = 2.0072$ which has a significantly reduced intensity compared to the pristine film (Fig. 1b, green trace). Please note, that the line shape of the spectrum observed for the annealed films grown with low Ca flux (black trace) is consistent with a signal at $g = 2.0072$ having the same intensity as the one observed for the higher Ca flux (green trace). The similarity of this signal for the pristine films and its behavior upon annealing further corroborates the interpretation that this signal belongs to a paramagnetic specie which is not altered by the Ca deposition rate. In addition, the black trace reveals two new signals at $g = 2.028$ and at $g = 1.974$ which are not found for the film grown at higher Ca flux. Further annealing to 1100 K which was previously reported to result in a partial dewetting of the film,³⁹ leads to a quenching of the signal at $g = 2.028$ while the signal at $g = 1.974$ remained basically unaffected (Fig. S2). As EPR spectroscopy is not inherently surface sensitive, 20 L oxygen were adsorbed at 30 K on 15 ML thick CaO as multilayers of oxygen were previously shown to quench the signal of paramagnetic

species at the surface of oxides.³⁶ No significant signal quenching was observed (data not shown). Therefore, it is concluded that the paramagnetic species are located in the bulk of the CaO film.

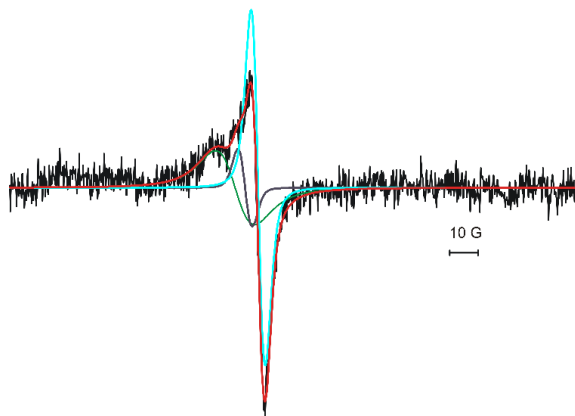


Fig. 2: EPR-spectrum of a 15 ML thick CaO film grown at room temperature with a Ca deposition rate of 2.4 Å/min (black trace, s. Fig 1a) and the fit to the spectrum (red trace) being the sum of three components positioned at $g = 2.0033$, 2.0059 and 2.0072 . The individual components of the fit are shown in light blue, dark grey and green, respectively.

While the shape of the signals around $g = 2$ differ significantly for the spectra shown in Figure 1, three signals located at $g = 2.0033$, 2.0059 and 2.0072 can be clearly identified. Except of the spectrum observed for the pristine film grown at the low Ca flux condition (Fig. 1a, black trace) all other spectra may contain one or two of these components. As shown in Figure 2 (red trace) the spectrum can be nicely fitted optimizing the relative intensity of the three components with fixed positions and line width as determined from the other spectra: Fig 1a, green trace: components at $g = 2.0072$ and $g = 2.0033$; Fig. 1b, black trace: component at 2.0059 . As all four spectra can be fitted with these three spectral components and resulting relative weights of the different components obtained from the fits are summarized in Table 1. Hence, the EPR spectra allow to discriminate three paramagnetic species contributing to the signal pattern around the free electron g -value. The signal at $g = 2.0072$ is the one dominating the intensity of the EPR spectra of the pristine films irrespective of the Ca flux used. The two other components are less abundant. In case of the low Ca flux preparation, these components amount to about 1/3 of the integral EPR intensity while the other preparation lacks the signal at $g =$

2.0059 and the signal at $g = 2.0033$ contributes only a few percent to the signal intensity. The signal at $g = 2.0059$ is found only in case of films grown at the low Ca flux condition and its intensity is only slightly decreasing upon annealing in contrast to the other two signals which are largely quenched upon annealing to 1030 K.

Table 1: Relative intensity of the different spectral components as revealed by fitting the four spectra shown in Figure 1 with the spectral components shown in Figure 2

Resonance Position (g)	2.0072	2.0059	2.0033
2.4 Å/min pristine	1 (70 %)	0.13 (9 %)	0.29 (21 %)
2.4 Å/min annealed	Cannot be determined	1	0
3.6 Å/min pristine	1 (96 %)	0	0.04 (4 %)
3.6 Å/min annealed	1	0	0

A quenching of an EPR signal around $g = 2$ upon annealing to about 1000 K was previously observed for MgO(001)/Mo(001) films grown at room temperature.⁴⁴ The EPR signal could be assigned to trapped electrons located at grain boundaries of the MgO film.³⁸ Annealing of the MgO films improves their long range order, but these film still feature line defects. The latter exhibit trapping sites for electrons which can be filled e.g. by electron bombardment or reaction with hydrogen atoms.³⁷ Shao et al. showed that CaO films grown on top of a 5 ML buffer layer exhibit a Stranski-Krastanov type growth mode with good crystallinity already for growth at room temperature and coalescing islands for 10 ML thick films.³¹ The same study also showed that annealing of these films results in an improved the long-range order of the film characterized by flat surface areas separated by line defects such as grain boundaries which run along $\langle 100 \rangle$ equivalent directions of the CaO film.

Hence, it is thus expected that exposure of annealed CaO films to electrons will result in paramagnetic centers being trapped electrons. Figure 3 shows the EPR spectrum obtained after electron exposure

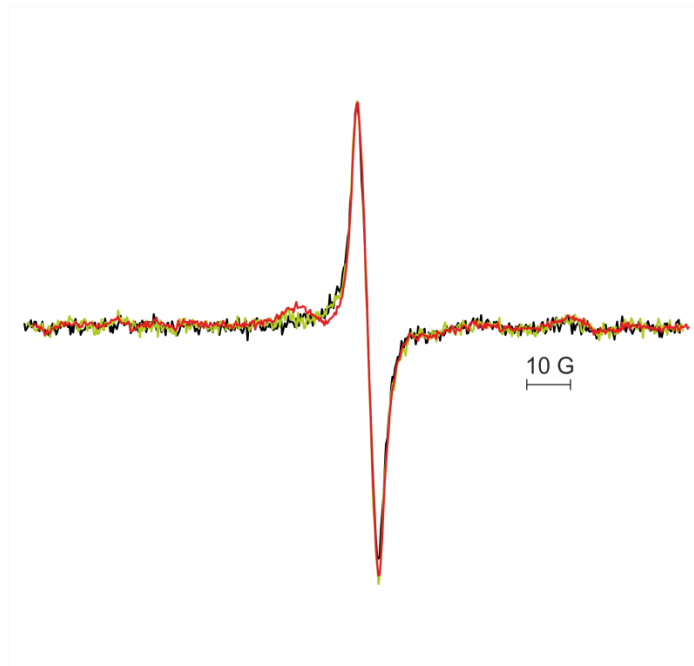


Fig. 3: EPR spectra of 15 ML thick annealed CaO film on Mo(001) after bombardment with electron (100 eV) (black trace), subsequent adsorption of 50 L oxygen at 30 K (green trace) and annealing to 300 K (red trace).

(energy: 100 eV, dosage: 100 e⁻/surface O atoms; Fig 3: black trace). The spectrum reveals a single line at $g = 2.0047$ with a line width of 0.5 mT which is slightly shifted compared to the pristine film ($g = 2.0033$). The characteristics of this line (position, line width, intensity) depends somewhat on the preparation conditions indicating some distribution of the local environment of the trapping sites which cannot be resolved at X-band. The intensity of the signal is significantly larger than that observed for all the pristine films. The EPR signal cannot be altered by exposure to 50 L molecular oxygen at 30 K (Fig. 3, green trace) showing that the paramagnetic species are located in the bulk of the CaO film in line with the expectations. Desorption of physisorbed oxygen by annealing to 300 K (Fig. 3, red trace) retains the signal at $g = 2.0047$ and results in an additional small signal on its low-field side. The latter disappears after annealing to 500 K, which also results in a reduction of the signal at $g = 2.0047$. Figure 4 shows the EPR spectra after stepwise annealing of the film to 1030 K (for integral intensity s. inset). The intensity of the line at $g = 2.0047$ is reduced upon annealing and the signal disappears after annealing to 900 K. The latter spectrum shows a signal at $g = 2.0078$ which is already discernable for the film annealed at 700 K. Its intensity is reduced upon annealing to 1030 K. This signal is very similar to one observed for the pristine films ($g = 2.0072$) indicating a close similarity of the species. More

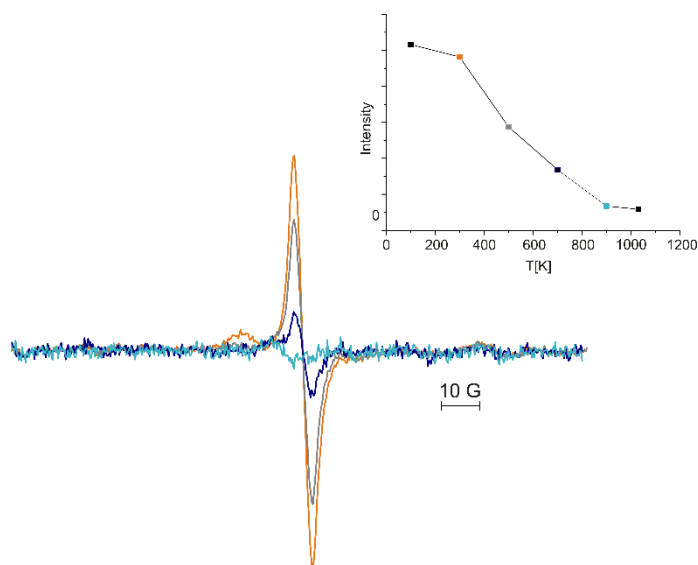


Fig. 4: EPR spectra demonstrate a 15 ML CaO film at first bombarded with electrons subsequent adsorption of 50 ML oxygen and followed by annealing successive from 300 K to 1030 K. CaO film annealed to 300 K (red trace), to 500 K (grey trace), to 700 K (dark blue trace) and to 900 K (light blue trace).

importantly it suggests that the temperature induced quenching of the paramagnetic species does not alter in the local environment drastically as electron bombardment can reestablish the EPR signal.

Based on these observations and previous results found for MgO(001)/Mo(001)-films the signal at $g = 2.0033$ as well as the one found at $g = 2.0045$ after annealing and subsequent electron bombardment can be assigned to trapped electrons to be located in the grain boundaries of the CaO film. The small change of the g -value found for the annealed film can be related to structural changes of the film upon annealing also altering the atomic structure of the grain boundaries. This is also in-line with previous reports on F^+ -centers and trapped electrons centers in CaO characterized by EPR signals around the free electron g -value.⁴⁵⁻⁴⁷ Apart from F^+ -centers and trapped electrons also oxygen centered radical species (hole centers) were characterized using EPR spectroscopy.⁴⁸⁻⁵² While F^+ -centers and trapped electrons are characterized by an almost isotropic g -tensor, the oxygen centered radicals exhibit a significant g -tensor anisotropy. Hole centers such as a classical O^- -center were reported to have an axial g -tensor with g_{par} around the free electron values and g_{perp} in the range of 2.07.⁴⁶ Due to the fourfold in-plane symmetry of the CaO film, a lack of signals with g -values larger than 2.0072 renders the observed spectra incompatible with well-defined oxygen centered radicals in the pristine films. However, it is important to keep in mind, that the value of g_{perp} is rather sensitive for the details of the

environment and vary stronger than the parallel component. In turn, signals corresponding to B oriented along g_{perp} will be strongly broadened in case of site heterogeneity.^{49, 53} For small signal intensities as present in such thin film samples, such broadening renders such signal undetectable. In this respect, the line width of the signal at $g = 2.0072$ being considerably broader than the other signals around $g = 2$ would allow such an interpretation. Irrespective of the precise nature of the site the observed g -value does not match with reported species in CaO samples. A possible explanation is a location of these species at the interface between the buffer layer and the 10 ML CaO film as the buffer layer was found to be an ordered mixed oxide with Ca_3MoO_4 stoichiometry formed to accommodate the lattice strain.⁵⁴ In the vicinity of the interface the properties of paramagnetic species may thus be considerably altered as compared to stoichiometric CaO.

With respect to the signal at $g = 2.0072$ the results presented above showed that the formation of these centers does not depend on the growth rate and more importantly the quenching of the signal upon annealing can be reversed by electron bombardment which suggests that upon quenching of the signal the structural environment hosting the paramagnetic center is not altered strongly. Such a behavior is expected for trapped species such as hole centers or a thermally induced redox process. With respect to redox processes, previous STM and photoemission experiments showed that CaO films grown on Mo(001) are doped by Mo ions which can adopt various oxidation states depending on the preparation conditions.³² The diffusion of Mo ions into the CaO films leads to a downshift of the conduction band onset with increasing annealing temperature an effect that decreases with increasing film thickness.^{32, 39} A more detailed analysis of XPS data showed the presence of Mo species in oxidation states between II and VI. In particular, annealing above 900 K results in the formation of Mo species in higher oxidation states (V and VI) preferentially located close to the surface of the CaO films.³² This is consistent with theory predicting a temperature dependent stability of different oxidation states of Mo dopants in CaO.⁴¹ Mo-doping of CaO films was shown to alter the surface chemistry of the system. In particular, redox-active Mo ions can transfer electrons to molecules or deposited metal particles resulting e.g. in negatively charged oxygen molecules.⁴⁰

Among the different paramagnetic states of Mo-ions, EPR signals of Mo(V) centers were reported for several Mo-doped oxides characterized by g-values below $g = 2$.⁵⁵⁻⁵⁷ In particular, such centers were found after annealing of MgO(001)-films on Mo(001) by EPR spectroscopy exhibiting g-values around 1.927.⁴² While these results do not allow for an assignment of signals with $g > 2$, it allows to assign the signal at $g = 1.974$ observed after annealing of the film prepared under low Ca flux conditions. Based on the results for Mo-doped MgO-films and the formation Mo(V, VI) species upon annealing above 900 K mentioned above, the observed signal can be assigned to Mo(V) species. The XPS data also provide evidence for other oxidation states and except Mo(VI) most are paramagnetic. However, EPR spectra d^2 and d^4 ions are scarce in alkaline earth oxides, which renders Mo(III)-ions to be possible paramagnetic centers, too. Cr(III) a d^3 -ion which is isoelectronic to Mo(III) shows a signal around $g = 1.97$ if substituted into octahedral sites of CaO, however, a shift to lower g-values is expected for molybdenum ions due to its larger spin orbit coupling constant.⁴⁶ The EPR spectra of high-spin ions such as Mo(III) becomes much more complex in case the local symmetry of the site deviates from the ideal octahedral case, because of the impact of zero-field splitting on the resonance position.⁵⁸ Without knowledge of the size of the zero field splitting and the local environment of such sites it is impossible to predict resonance positions, however, a line as the one observed at $g = 2.028$ may arise from such species. An assignment of the signal to oxygen-based radicals, which is possible based on the position of the signal is less likely as such species are found to have limited thermal stability, while the signal at $g = 2.028$ requires thermal annealing which renders a tentative assignment to Mo(III) ions plausible.⁵⁰ It is important to note that the presence of the Mo-related EPR signal depends on the growth condition of the CaO film (Fig 1b). Mo-doping of CaO(001)/Mo(001)-films is known to reduce the lattice strain in this system,³¹ which provides an energetic driving force for Mo-doping. However, the level of Mo-doping will depend on the kinetics of corresponding diffusion process and hence, may depend on the preparation condition. Different levels of Mo doping of the pristine films influence the residual strain in lattice, which can impact the stability of defect sites and allows to understand the dependence of the paramagnetic species characterized by the signal at $g = 2.0059$ on the growth rate.

Conclusion

Using EPR spectroscopy under UHV conditions it was possible to identify three different paramagnetic defects for pristine 15 ML thick CaO films grown on Mo(001) at room temperature whose relative amounts depend on the Ca deposition rate. The three paramagnetic species for the pristine film were all located in the bulk of the film. The one at the lowest g-value ($g=2.0033$) is readily assigned to trapped electrons at grain boundaries. This is further corroborated by electron bombardment of the annealed film, which results in a very intense signal at slightly higher g-value which is consistent with expectations based on structurally modified grain boundaries for the annealed film. While the intensity of the signal at $g = 2.0033$ differs significantly for the two growth rates, the behavior of the signal at $g = 2.0072$ is independent from the preparation condition. In particular, annealing to 1030 K reduces its intensity significantly, but subsequent electron bombardment reestablished the species as inferred from the g-value of the signal and its thermal stability. The third signal at $g = 2.0059$ observed for the pristine films was exclusively found for films grown using the low Ca flux condition. These films also show two new signals after annealing to 1030 K whereas EPR spectra of annealed films grown with higher Ca rate lack new signals. The signal at $g = 1.974$ can be assigned to Mo(V) species indicating that the amount and speciation of Mo-species in the CaO films depend on the growth rate of the film, which also implies that the surface chemistry of the films previously shown to be altered by redox active Mo dopants will depend on such parameters.

Corresponding author:

e-Mail: risse@chemie.fu-berlin.de,

ORCHID: 0000-0003-0228-9189

Author contributions

The manuscript was written through contributions of both authors. Both authors have given approval to the final version of the manuscript.

Conflicts of interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgement

We acknowledge financial support from the German Research Foundation (DFG) through SFB1109. N.F.R. thanks the International Max-Planck Research School “Functional Interfaces in Physics and Chemistry” for support.

References:

1. F. Bebensee, F. Voigts and W. Maus-Friedrichs, *Surf. Sci.*, 2008, 602, 1622-1630.
2. K. T. Philemon and K. K. Korir, *J. Phys.: Cond. Mat.*, 2020, 32, 245901 -245906.
3. S. Tian, J. Jiang, D. Hosseini, A. M. Kierzkowska, Q. Imtiaz, M. Broda and C. R. Müller, *ChemSusChem.*, 2015, 8, 3839-3846.
4. A. Tsiotsias, N. D. Charisiou, I. V. Yentekakis and M. A. Goula, *Catalysts*, 2020, 10, 2073-4344.
5. D. Méndez-Mateos, V. L. Barrio, J. M. Requies and J. F. Cambra, *Catalysts*, 2021, 11, 353-379.
6. C. Liang, X. Hua, T. Wei, P. Jia, Z. Zhang, D. Donga, S. Zhang, Q. Liuc and G. Hu, *Int. J. Hydrog.*, 2019, 44, 8197-8213.
7. V. R. Choudhary, M. R. Aniarjeet and B. Prabhakar, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1994, 33, 2104.
8. X. D. Peng and P. C. Stair, *J. Catal.*, 191, 128, 264-274.
9. T. Grzybek, G. C. Maiti, D. Scholz and M. Baerns, *Appl. Catal.*, 1993, 107, 115-124.
10. D. M. Reinoso, S. Angeletti, P. M. Cervellini and D. E. Boldrini, *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2020, 37, 679-690.
11. M. A. Rezvani and N. Jafari, *Ind. Eng. Chem.*, 2021, 60, 7599-7610.
12. E. L. Albuquerque and M. S. Vasconcelos, *Journal of Physics*, 2008, 100, 042006-042000.
13. P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H.-J. Freund, R. Schlögl and M. Scheffler, *ChemCatChem.*, 2010, 2, 854-862.
14. S. K. Medeiros, E. L. Albuquerque, F. F. Maia, E. W. S. Caetano, G. A. Farias, V. N. Freire, B. S. Cavada, M. L. Pessati and T. L. P. Pessati, *Microelectron. J.*, 2005, 36, 1058-1061.
15. R. C. Whited, C. J. Flaten and W. C. Walker, *Solid State Communications*, 1973, 11, 1903-1905.
16. G. Cappellini, S. Bouette-Russo, B. Amadon, C. Noguera and F. Finocchi, *J. Phys.: Cond. Mat.*, 2000, 12, 3671-3688.
17. M. J. D. Low, N. Takezawa and A. J. Goodsel, *J. Coll. Int. Sci.*, 1971, 37, 422-429.
18. Y. Fukuda and K. Tanabe, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, 46, 1616-1619.
19. P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown Jr., G. A. Parks and P. Pianetta, *Surf. Sci.*, 1998, 416, 326-340.
20. H. J. Freund, H. Kühlenbeck and V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.*, 1996, 59, 283-347.
21. C. Xu and D. W. Goodman, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, eds. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, vol. 2, p. 826.

22. F. P. Netzer and A. Fortunelli, eds., *Oxide Materials at the Two-Dimensional Limit*, Springer, Heidelberg, 2016.
23. H.-J. Freund, M. Heyde, H. Kühlenbeck, N. Nilius, T. Risse, S. Schaueremann, T. Schmidt, S. K. Shaikhutdinov and M. Sterrer, in *Handbook of Surface Science*, eds. M. Rocca, T. S. Rahman and L. Vattuone, Springer, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-46906-1>, p. 267.
24. M. C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J. W. He and D. W. Goodman, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 182, 472-478.
25. M. C. Wu, C. M. Truong, K. Coulter and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7565-7567.
26. M. C. Gallagher, M. S. Fyfield, L. A. Bumm, J. P. Cowin and S. A. Joyce, *Thin Solid Films*, 2003, 445, 90-95.
27. J. Wollschläger, D. Erdos, H. Goldbach, R. Hopken and K. M. Schröder, *Thin Solid Films* 2001, 400, 1-8.
28. S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita and W.-D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87, 2768011-2768014.
29. M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa and A. Koma, *Surf. Sci.*, 2002, 512, 97-106.
30. S. Benedetti, H. M. Benia, N. Nilius, S. Valeria and H. J. Freund, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 430, 330-335.
31. X. Shao, P. Myrach, N. Nilius and H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 8784-8789.
32. Y. Cui, Y. Pan, L. Pascua, H. Qiu, C. Stiehler, H. Kühlenbeck, N. Nilius and H.-J. Freund, *Phys. Rev. B*, 2015, 91, 035418-035411/035418-035416.
33. Y. Fujimori, X. Zhao, X. Shao, S. V. Levchenko, N. Nilius, M. Sterrer and H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 5565-5576.
34. B. H. Solis, Y. Cui, X. F. Weng, J. Seifert, S. Schaueremann, J. Sauer, S. Shaikhutdinov and H. J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 4231-4242.
35. J. Seifert, S. J. Carey, S. Schaueremann, S. Shaikhutdinov and H. J. Freund, *Top. Catal.*, 2021, 64, 1030-1040.
36. M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 1079-7114.
37. H.-M. Benia, P. Myrach, A. Gonchar, T. Risse, N. Nilius and H.-J. Freund, *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 2414151-2414154.
38. D. Cornu, J. Rucker, A. Gonchar, T. Risse and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117, 0168011-0168015.
39. X. Shao, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, N. Nilius and H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2011, 50, 11525-11527.
40. Y. Cui, X. Shao, M. Baldofski, J. Sauer, N. Nilius and H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2013, 52, 11385-11387.
41. S. Prada, L. Giordano and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 9943-9951.
42. A. Gonchar and T. Risse, *Molecular Physics*, 2013, 111, 2708-2716.
43. J. Schmidt, T. Risse, H. Hamann and H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.*, 2002, 116, 10861-10868.
44. A. Gonchar, PhD-Thesis, Freie Universität Berlin, 2011.
45. J. E. Wertz, J. W. Orton and P. Auzins, *Discussions of the Faraday Society*, 1961, 31, 140-150.
46. B. Henderson and J. E. Wertz, *Adv. Phys.*, 1968, 17, 749-855.
47. M. Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, C. Di Valentin and G. Pacchioni, *Chem. Phys. Chem.*, 2006, 7, 728-734.
48. M. M. Abraham, Y. Chen, L. A. Boatner and R. W. Reynolds, *Solid State Communications*, 1975, 16, 1209-1213.
49. W. P. Unruh, Y. Chen and M. M. Abraham, *Journal of Chemical Physics*, 1973, 59, 3284-3288.
50. D. Cordischi, V. Indovina and M. Occhiuzzi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978, 74, 883-892.
51. M. C. Paganini, M. Chiesa, F. Dolci, P. Martino and E. Giamello, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 11918-11923.

52. M. C. Paganini, M. Chiesa, P. Martino, E. Giamello and E. Garrone, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 2575-2580.
53. M. M. Abraham, W. P. Unruh and Y. Chen, *Phys. Rev. B*, 1974, 10, 3540.
54. X. Shao, P. Myrach, H.-J. Freund, U. Martinez, S. Prada, L. Giordano and G. Pacchioni, *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 245407-245401/245407-245405.
55. K. N. Spiridonov, G. B. Pariiskii and O. V. Krylov, *Bull. Acad. Sci. USSR.*, 1970, 2646-2647.
56. D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, G. Gouliev, T. Grozeva and P. Tzvetkov, *Appl. Catal. A*, 2006, 297, 135-144.
57. R. Stösser, U. Marx, W. Herrmann, J. K. Jabor and A. Brückner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 9873-9880.
58. W. D. Ohlsen, *Phys. Rev. B*, 1973, 7, 4058-4060.

Supplementary Information for: Defects of thin CaO(001) on Mo(001): an EPR spectroscopic perspective

Richter, N. F., Risse, T.

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany

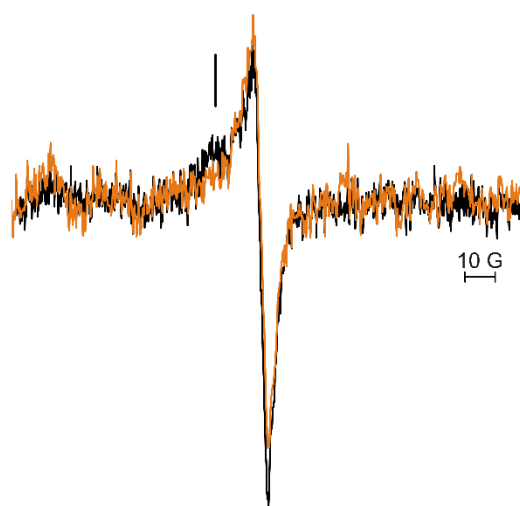


Fig. S1: Comparison of the EPR-spectrum of the 15 ML CaO film grown at room temperature with Ca deposition rate of 2.4 Å/min (black trace) and the spectrum resulting after subtraction of the CaO film prepared with 3.6 Å/min Ca deposition rate (orange trace).

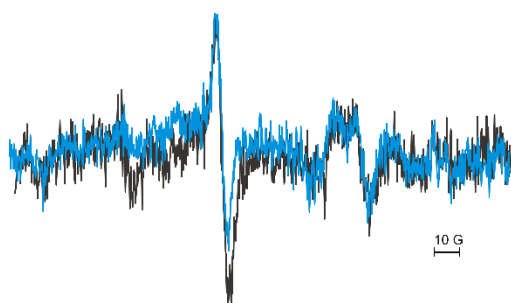


Fig. S2: EPR spectra of the 15 ML thick CaO film (Ca deposition rate of 2.4 Å/min) after first annealing to 1030 K (black trace) and subsequent annealing to 1100 K (blue trace)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken die zur Fertigstellung der hier vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. Thomas Risse danke ich für die Bereitstellung des Themas, die Möglichkeit die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und die Unterstützung im praktischen und theoretischen Bereich während der gesamten Zeit.

Herrn Professor Dr. Hans-Joachim Freund danke ich für die Möglichkeit ein Jahr meiner Doktorarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft zu arbeiten, für die fachlichen Diskussionen und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Helmut Kuhlenbeck danke ich dafür, dass ich während der Zeit am Fritz-Haber-Institut so herzlich in seine Gruppe aufgenommen wurde, dass er mich im theoretischen und praktischen Bereich unterstützt und meine Fähigkeiten stets gewertschätzt hat.

Ich danke der "IMPRS for Elementary Processes in Physical Chemistry" im Besonderen, Ines Bressel und Alexander Paarmann, Bettina Menzel, Tobias Kampfrath, dem „SFB 1109 Understanding of Metal Oxide/Water Systems at the Molecular Scale: Structural Evolution Interfaces, and Dissolution“ (funded by the DFG) sowohl für die wissenschaftliche als auch finanzielle Unterstützung.

Des Weiteren möchte ich von ganzem Herzen den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Risse in der Freien Universität Berlin danken. Im Besonderen den Kollegen/innen die mich während der Zeit begleitet, aufgemuntert und bei Problemen unterstützt oder getröstet haben Hendrik Ronneburg, Philipp Consentius, Christoph Feld, Christian Grunewald, Aaron Hahn, Wiebke Riedel, Raphaell Moreira, Peter Clawin, Anastasia Gonchar, Karin Schubert und Rudolf Cames. Unseren Praktikanten/innen, Bacheloranten/innen und Masterranden/innen danke ich für ihr fleißiges Arbeiten, ihre gute Laune und die gute Zusammenarbeit mit uns im Besonderen danke ich Kai Töpfer, Sarah Schmerbeck, Peter Tillmann, Katrin Schulz, Nicole Dimos, Noah. Den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt und Herrn Schwarze danke ich für die Reparatur und Anfertigung von Laborequipment, dem TTL der Physik danke ich für ihre Flexibilität bei Aushändigung des flüssigen Stickstoffs und Heliums, die mir das eine oder andere Mal sehr geholfen hat.

Ich danke den ehemaligen Mitarbeitern von Professor Dr. Hans-Joachim Freund am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. Im Besonderen möchte ich mich bei Felix Feiten, Jagriti Pal, Stefanie Stuckenholz, Christin Büchner, Qiushi Pan, Hagen Klemm, Mauricio Prieto, Smadar Attia, David Kuhness, Agata Plucienik, Emre Emmez, Thomas Schmidt, Markus Heyde und Shamil Shaikhutdinov für die vielen Diskussionen und Anregungen für meine Arbeit bedanken. Vielen Dank an Matthias Naschitzki und Walter Wachsmann für die technische Unterstützung im Labor und an Manuela Misch für die Beantwortung von Fragen im organisatorischen Bereich.

Ich möchte mich auch bei Herrn Professor Dr. Joachim Sauer und seinen ehemaligen Mitarbeitern Itziar Goikoetxea und Radoslaw Wlodarczyk für die Bereitstellung und Besprechung der theoretischen Daten bedanken.

Ich danke meinen Freunden für die Ablenkung und mentale Unterstützung während der gesamten Zeit, im Besonderen danke ich Jeannine Sieber, Katharina Mette, Nadja Heine,

Emilia Dubiel, Anna Bachstein, Mareike Noah, Katja Neuthe, Sven Müller, Roman Daske, Julius Gürtler Roland Wiethé.

Der größte Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern für ihre stete Unterstützung, meinen Töchter Lin und Pia danke ich dafür, dass jeder Tag eine Überraschung bereithält aber vor allem danke ich meinem Mann Sebastian Richter, der mich bisher in jeder meiner Entscheidungen unterstützt hat, der mit mir lacht und mich tröstet und mir jeden Tag aufs Neue zeigt, dass er an mich und meine Fähigkeiten glaubt.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Aufspaltung (Energiedifferenz) der Spinzustände α und β in Abhängigkeit zur Stärke des extern angelegten statischen Magnetfelds.	6
Abbildung 2 Orientierung des magnetischen Feldvektors B_0 definiert durch die Polarkoordinaten θ_p und ϕ_p	11
Abbildung 3 Simulierte Spektren der resonanten Absorption paramagnetischer Spezies in anisotroper Umgebung. Die EPR-Spektren (1), (2) und (3) zeigen die Verschiebung der Resonanzposition bei Änderung der räumlichen Ausrichtung paramagnetischer Spezies bei gleicher Orientierung in Bezug auf das Magnetfeld. Das EPR-Spektrum (4) stellt eine Superposition aller möglichen Orientierungen im Raum dar adaptiert von Ref. ⁷⁹	12
Abbildung 4 Simulierte EPR-Spektren für ein freies Elektron verglichen mit der auftretenden Veränderung durch g-Anisotropie und Hyperfeinwechselwirkung adaptiert von Ref. ⁸⁰	16
Abbildung 5 Schematische Abbildung der Probenposition in Bezug auf das magnetische und das elektrische Feld eines TE_{102} Resonator adaptiert von Ref. ⁸¹ . Das magnetische Feld ist maximal an den Wänden parallel zur XY-Ebene und im Zentrum des Resonators entlang von z, an diesen Stellen ist das elektrische Feld minimal.....	17
Abbildung 6 Elektronen treffen mit dem Wellenvektor k_i unter dem Einfallswinkel θ_i auf die Oberfläche. Elastisch gestreute Elektronen werden in gespiegeltem Winkel θ_s reflektiert und entfernen sich mit dem Wellenvektor k_s . Im Falle der Schwingungsanregung werden die Elektronen inelastisch gestreut und entfernen sich unter einem Winkel $\theta_u = \theta_s - \psi$ mit dem Wellenvektor k_u	20
Abbildung 7 (a) Dipolfeld, das zwischen einem Elektron nahe einer idealen Metalloberfläche und seiner erzeugten Bildladung generiert wird. (b) Ein Dipol senkrecht auf der Metalloberfläche wird durch seine Bildladung verstärkt (links im Bild), ein Dipol parallel zur Oberfläche wird durch seinen Dipol ausgelöscht (rechts im Bild).....	23
Abbildung 8 Schematisches Bild des verwendeten HREEL Spektrometers als Ansicht von oben adaptiert von Ref. ⁷⁶	27
Abbildung 9 Strukturmodell einer ternären Ca, Mo, O Mischphase auf einem oxidierten Mo(001) Substrat adaptiert von Ref. ²⁸	31
Abbildung 10 Die linke und rechte Seite stellen die Seitenansicht der Monolage (linke Seite) und der Bilage (rechte Seite) des Siliziumdioxidfilms auf dem Rutheniumsubstrat dar. Das Bild in der Mitte repräsentiert die Ansicht von oben auf die Mono- und Bilage. In der hier gezeigten Abbildung adaptiert von Ref. ¹²⁴ wird die Sauerstoffbedeckung zwischen Siliziumdioxidfilm und Substrat vernachlässigt.....	34

Abbildung 11 (a) Theoretisch vorhergesagte Struktur für Glas adaptiert von Ref. ¹³³ (b) Modellsystem des glasartigen SiO ₂ -Film, basierend auf atomar aufgelösten STM Bildern des glasartigen SiO ₂ Film auf Ru(0001) Substrat adaptiert von Ref. ¹³⁴	36
Abbildung 12 Seitenansicht der theoretisch vorgeschlagenen Hydroxylstrukturen adaptiert von Ref. ¹²⁸ . a) Seitenansicht der hydroxylierten SiO ₂ Doppellagen nach Bindungsbruch der Si-O-Si Bindung innerhalb einer Lage mit dem Resultat der Bildung zweier Hydroxylspezies in der oberen Lage, b) nach Bindungsbruch in der Si-O-Si Bindung senkrecht zur Oberfläche und Bildung von einer Hydroxylspezies in der oberen und einer in der unteren Lage, c) Hydroxylstruktur die aus dem Bindungsbruch der senkrecht zur Oberfläche stehenden Si-O-Si Bindung erfolgt und zur Bildung einer Hydroxylspezies und der Bindung über ein Sauerstoffatom zum Substrat.	38
Abbildung 13 Aufbau der Ultrahochvakuum-Apparatur die zur ESR-spektroskopischen Charakterisierung des CaO-Films verwendet wurde, adaptiert von Ref. ¹⁴⁷	40
Abbildung 14 Schematische Abbildung des Probenaufbaus, der für die Präparation des CaO-Films und des SiO ₂ -Films und die anschließende Charakterisierung des CaO-Films und der H ₂ O Adsorption auf SiO ₂ mittels Elektronenspinresonanz-Spektroskopie verwendet wurde.	41
Abbildung 15 HREEL Spektren der Phononenregion und LEED Bild der kristallinen (schwarze Linie, LEED Bild (a)) und amorphen (blaue Linie, LEED Bild (b)) SiO ₂ Doppellage auf einem Ru(0001)Substrat aufgewachsen. Die Spektren sind auf das Signal bei 1278 cm ⁻¹ normiert.	46
Abbildung 16 Winkelabhängige HREEL Spektren eines zweilagigen glasartigen/amorphen SiO ₂ Films aufgewachsen auf Ru(0001)	47
Abbildung 17 HREEL Spektren eines pristinen (grüne Linie) und eines Hydroxylierten (schwarze Linie) isotonenmarkierten Si ¹⁸ O ₂ Films im Bereich der Phononenschwingungen (a) und im Bereich der Hydroxylschwingungen (b) detektiert in spiegelnder Richtung. HREEL Spektren für den hydroxylierten Film wurden die Spektren 6° (rote Linie) und 10°(blaue) außerhalb der der Spiegelebene detektiert. Eingefügt ist das LEED-Bild des pristinen Films.	49
Abbildung 18 Ausschnitt von HREEL Spektren einer defektreichen SiO ₂ Bilage auf einem Ru (0001) präpariert im Bereich der Adsorbatschwingungen. Pristiner Film (schwarze Linie), mit H ₂ ¹⁶ O hydroxylierter Film (grüne Linie), auf 1100 K erhitzt (blaue Linie) und erneut mit isotonenmarkiertem H ₂ ¹⁸ O hydroxyliert (gelbe Linie).....	50
Abbildung 19 Strukturmodell der hydroxylierten SiO ₂ Bilage, bei der der Bruch einer Si-O-Si Bindung zu einer Hydroxylspezies und einer Sauerstoffbrücke zum Rutheniumsubstrat führt.	51
Abbildung 20 HREEL spectra of a hydroxylated (H216O) incomplete Si16O2/Ru(0001) bilayer in the region of OH vibration. Black trace: Spectrum taken in specular geometry. Red trace: 6° off-specular geometry; Blue trace: 10° off-specular geometry	51

Abbildung 21 Gemessene und simulierte EPR Spektren eines 15 ML dicken CaO(001) aufgewachsen auf Mo(001). a) 10 ML CaO bei Raumtemperatur mit einer Desorptionsrate von 2.4 Å/min auf eine zuvor präparierte 5 ML dicke CaO Schicht (Fig. 1a, schwarze Kurve) und 3.6 Å/min (Fig.1a, grüne Kurve). b) zeigt den Vergleich beider Filme nach dem Erhitzen auf 1030 K mit einer Ca Desorptionsrate von 2.4 Å/min (Fig. 1b, schwarze Linie) und Ca Desorptionsrate 3.6 Å/min (b, grüne trace). C) Simulation des 15 ML CaO Films aufgewachsen bei Raumtemperatur. Gemessenes EPR Spektrum (schwarze Kurve), die Summe eines drei Komponentenfits (rote Kurve), Simulation des CaO Films mit höherer Ca Konzentration (grüne Kurve), zweite Fitkomponente eines zwei Komponentenfits des CaO-Films mit höherer Konzentration (graue Linie, dritte Komponente..... 52

Abkürzungsverzeichnis

cw	Continuous wave
DFT	Density Functional Theory
EPR	Elektronen paramagnetische Resonanz
ESR	Elektronenspinresonanz
GHz	Gigahertz
HREELS	High resolution electron energy loss spectroscopy
IR	Infrarot
IRAS	Infrared Reflection Absorption Spektroskopie
LEED	Low energy electron diffraction
ML	Monolage(n)
RT	Raumtemperatur
UHV	Ultrahochvakuum
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
min.	Minute/n
engl.	englisch
STM	Scanning tunneling microscopy
TPD	Temperature programmed desorption
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Literaturverzeichnis

1. Oliveira, T. P.; dos Santos, M. F. V.; de Medeiros Batista, A. C.; de Moraes Araujo, A. M.; da Conceicao, M. M.; Fernandes Jr., V. J.; Gondim, A. D., CaO-TiO₂ Bimetallic Mixed Oxide Applied to the Production of Biodiesel from Cotton Oil (*Gossypium Hisutum*): Monitoring of the Procedure by TGA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2021**.
2. Makareviciene, V.; Sendzikiene, E.; Gaide, I., Application of Heterogeneous Catalysis to Biodiesel Synthesis Using Microalgae Oil. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2021**, *15*, 1-21.
3. Arghyadeep De, S. S. B., Application of Cu Impregnated TiO₂ as a Heterogeneous Nanocatalyst for the Production of Biodiesel from Palm Oil. *Fuel* **2020**, *265*, 117019/1-117019/6.
4. Carlucci, C.; Degennaro, L.; Luisi, R., Titanium Dioxide as a Catalyst in Biodiesel Production *Catalysts* **2019**, *9*, 75/1-75/25.
5. Hutchings, G. J.; Scurrrell, M. S.; Woodhouse, J. R., Comparison of Ethene and Ethane Primary Selectivities with Li/MgO and MgO Catalysts for Oxidative Coupling of Methane: Comments on the Role of Lithium. *Journal of the Chemical Society* **1987**, *24*, 1862-1863.
6. Wang, R.; Li, H.; Chang, F.; Luo, J.; Hanna, M. A.; Tan, D.; Hu, D.; Zhang, Y.; Song, B.; Yang, S., A Facile, Low-Cost Route for the Preparation of Calcined Porous Calcite and Dolomite and Their Application as Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 2244-2251.
7. Rzaiz, J. M.; Abass, A. M., Review On: TiO₂ Thin Film as a Metal Oxide Gas Sensor. *Journal of Chemical Reviews* **2020**, *2*, 114-121.
8. Monwar, M.; Cruz, C.; Barr, J.; McDaniel, M., Ethylene Polymerization by Hydrocarbon-Reduced Cr/Silica Catalyst. *Journal of Catalysis* **2021**, *394*, 451-464.
9. Higman, C. S.; Lummiss, J. A. M.; Fogg, D. E., Olefin Metathesis at the Dawn of Implementation in Pharmaceutical and Specialty-Chemicals Manufacturing. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 3552-3565.
10. Jacobs, P. W.; Somorjai, G. A., Conversion of Heterogeneous Catalysis from Art to Science: The Surface Science of Heterogeneous Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A* **1998**, *131*, 5-18.
11. Pacchioni, G.; Freund, H.-J., Controlling the Charge State of Supported Nanoparticles in Catalysis: Lessons from Model Systems. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 8474-8502
12. Sheppard, D., Robert Le Rossignol, 1884–1976: Engineer of the ‘Haber’ Process. *Royal Society of London* **2017**, *71*, 263-296.
13. Freund, H.-J.; Heyde, M.; Kuhlenbeck, H.; Nilus, N.; Risse, T.; Schmidt, T.; Shaikhutdinov, S.; Sterrer, M., Chapter Model Systems in Heterogeneous Catalysis at the Atomic Level: A Personal View *Science China* **2020**, *63*, 426-447.
14. Liu, H., Ammonia Synthesis Catalyst 100 Years: Practice, Enlightenment and Challenge. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 1619–1640.
15. Ertl, G., Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis *Angewandte Chemie International Edition* **1990**, *102*, 1219–1227.
16. Spencer, N. D.; Schoonmaker, R. C.; Somorjai, G. A., Iron Single Crystals as Ammonia Synthesis Catalysts: Effect of Surface Structure on Catalyst Activity. *Journal of Catalysis* **1982**, *74*, 129-135.
17. Kiguchi, M.; Goto, T.; Saiki, K.; Sasaki, T.; Iwasawa, Y.; Koma, A., Atomic and Electronic Structures of MgO/Ag(001) Heterointerface. *Surface Science* **2002**, *512*, 97-106.
18. Davies, P. W.; Quinlan, M. A.; Somorjai, G. A., The Growth and Chemisorptive Properties of Ag and Au Monolayers on Platinum Single Crystal Surfaces: An AES, TDS and LEED Study. *Surface Science* **1982**, *121*, 290-302.
19. Chusuei, C. C.; Lai, X.; Luo, K.; Goodman, D. W., Modeling Heterogeneous Catalysts: Metal Clusters on Planar Oxide Supports. *Topics in Catalysis* **2001**, *14*, 71-83.
20. Libuda, J.; Freund, H. J., Reaction Kinetics on Complex Model Catalysts under Single Scattering Conditions. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 4901–4915.

21. Freund, H. J., Introductory Lecture: Oxide Surfaces. *Faraday Discussions* **1999**, *114*, 1-31.
22. Freund, H.-J.; Pacchioni, G., Oxide Ultra-Thin Films on Metals: New Materials for the Design of Supported Metal Catalysts. *Royal Society of Chemistry* **2008**, *37*, 2224-2242.
23. Campbell, C. T., Ultrathin Metal Films and Particles on Oxide Surfaces: Structural, Electronic and Chemisorptive Properties. *Surface Science Reports* **1997**, *27*, 1-111.
24. Penner, S.; Wang, D.; Jenewein, B.; Gabasch, H.; Klötzer, B.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Hayek, K., Growth and Decomposition of Aligned and Ordered PdO Nanoparticles *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 094703.
25. Wollschlager, J.; Erdos, D.; Goldbach, H.; Hopken, R.; Schroder, K. M., Growth of NiO and MgO Films on Ag(100). *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 1-8.
26. Torelli, P.; Giordano, L.; Benedetti, S.; Luches, P.; Annese, E.; Valeri, S.; Pacchioni, G., X-Ray Photoemission Study of the Charge State of Au Nanoparticles on Thin MgO/Fe(001) Films. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19957–19965.
27. Shao, X.; Myrach, P.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Growth and Morphology of Calcium-Oxide Films Grown on Mo(001). *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8784–8789.
28. Shao, X.; Nilius, N.; Myrach, P.; Freund, H.-J.; Martinez, U.; Prada, S.; Giordano, L.; G., P., Strain-Induced Formation of Ultrathin Mixed-Oxide Films. *Physical Review B* **2011**, *83*, 245407/1-245407/5.
29. Li, F., et al., Single-Crystalline Epitaxial TiO Film: A Metal and Superconductor, Similar to Ti Metal. *Science Advances* **2021**, *7*, 4248-0.
30. Benedetti, S.; Torelli, P.; Valeri, S.; Benia, H. M.; Nilius, N.; Renaud, G., Structure and Morphology of Thin MgO Films on Mo(001) *Physical Review B* **2008**, *78*, 195411/1-195411/8.
31. Benedetti, S.; Benia, H. M.; Nilius, N.; Valeri, S.; Freund, H. J., Morphology and Optical Properties of MgO Thin Films on Mo(001). *Chemical Physics Letters* **2006**, *430*, 330-335.
32. Xu, C.; Goodman, D. W., Novel Properties of Ultrathin Oxide Films: NiO Supported on Al₂O₃ *Catalysis Letters* **1996**, *41*, 21-25.
33. Lunsford, J. H., The Catalytic Oxidative Coupling of Methane *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, *34*, 970-980.
34. Yoon, B.; Haekkinen, H.; Landman, U.; Woerz, A. S.; Antonietti, J.-M.; Abbet, S.; Judai, K.; Heiz, U., Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO. *Science* **2005**, *307*, 403-407.
35. Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.-D.; Haekkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U., When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 9573–9578.
36. Benia, H.-M.; Myrach, P.; Gonchar, A.; Risse, T.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Electron Trapping in Misfit Dislocations of MgO Thin Films. *Physical Review B* **2010**, *81*, 241415/1-241415/4.
37. Shao, X.; Prada, S.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Tailoring the Shape of Metal Ad-Particles by Doping the Oxide Support. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11525-11527.
38. Zhu, Z., et al., Influence of Step Geometry on the Reconstruction of Stepped Platinum Surfaces under Coadsorption of Ethylene and CO. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2626-2631.
39. Campbell, C. T.; Sauer, J., Introduction: Surface Chemistry of Oxides. *Chemical Review* **2013**, *113*, 3859–3862.
40. Van Hove, M. A.; Somorjai, G. A., Adsorption and Adsorbate-Induced Restructuring: A Leed Perspective. *Surface Science* **1994**, *299-300*, 487-501.
41. Soares, E. A.; de Castilho, C. M. C.; de Carvalho, V. E., Advances on Surface Structural Determination by Leed. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, *23*, 1-19.
42. Kostov, L.; Widdra, W.; Menzel, D., Hydrogen on Ru(001) Revisited: Vibrational Structure, Adsorption States, and Lateral Coupling. *Surface Science* **2004**, *560*, 130-144.
43. Ibach, H., Electron Energy Loss Spectroscopy: The Vibration Spectroscopy of Surfaces. *Surface Science* **1994**, *299-300*, 116-28.
44. Lüth, H., Surface and Interfaces of Solid Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1995.

45. Gonchar, A.; Risse, T.; Freund, H.-J.; Giordano, L.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G., Activation of Oxygen on MgO: O_2^- Radical Ion Formation on Thin, Metal-Supported MgO(001) Films. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2635-2638.
46. Yulikov, M.; Sterrer, M.; Risse, T.; Freund, H.-J., Gold Atoms and Clusters on MgO(100) Films; an EPR and IRAS Study. *Surface Science* **2009**, *603*, 1622-1628.
47. Dyrek, K.; Che, M., EPR as a Tool to Investigate the Transition Metal Chemistry on Oxide Surfaces. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 305-331.
48. Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M., Adsorption of Small Molecules on Metal Oxides. *Journal of Electron Spectroscopy* **1994**, *69*, 43-53.
49. Giese, P.; Kirsch, H.; Wolf, M.; Frischkorn, C., Reduction of N_2O on MgO/Ag(100) Via UV-Photoinduced Trapped Electrons. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10012-10018.
50. Kim, Y. D.; Stultz, J.; Goodman, D. W., Characterization of MgO(100) Thin Film Growth on Mo(100). *Surface Science* **2002**, *506*, 228-234.
51. Pacchioni, G.; Ricart, J. M.; Illas, F., Ab Initio Cluster Model Calculations on the Chemisorption of CO_2 and SO_2 Probe Molecules on MgO and CaO(100) Surfaces. A Theoretical Measure of Oxide Basicity. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 10152-10158.
52. Snis, A.; Miettinen, H., Catalytic Decomposition of N_2O on CaO and MgO: Experiments and Ab Initio Calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 2555-2561.
53. Bebensee, F.; Voigts, F.; Maus-Friedrichs, W., The Adsorption of Oxygen and Water on Ca and CaO Films Studied with Mies, UPS and XPS. *Surface Science* **2008**, *602*, 1622-1630.
54. Ochs, D.; Braun, B.; Maus-Friedrichs, W.; Kempter, V., CO_2 Chemisorption at Ca and CaO Surfaces: A Study with Mies, UPS(HeI) and XPS. *Surface Science* **1998**, *2-3*, 406-414.
55. Maleki, F.; Pacchioni, G., ^{17}O NMR as a Measure of Basicity of Alkaline-Earth Oxide Surfaces: A Theoretical Study. *Journal of Chemical Physics* **2019**, *151*, 224705/1- 224705/10.
56. Kadossov, E.; Burghaus, U., Adsorption Kinetics and Dynamics of CO, NO, and CO_2 on Reduced CaO(100). *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 7390-7400.
57. Voigts, F.; Bebensee, F.; Dahle, S.; Volgmann, K.; Maus-Friedric, W., The Adsorption of CO_2 and CO on Ca and CaO Films Studied with Mies, UPS and XPS. *Surface Science* **2009**, *603*, 40-49.
58. Yin, J.; Qin, C.; An, H.; Veeraragavan, A.; Feng, B., Influence of Hydration by Steam/Superheating on the CO_2 Capture Performance and Physical Properties of CaO-Based Particles. *American Chemical Society* **2013**, *52*, 18215-18224.
59. Fujimori, Y.; Kaden, W. E.; Brown, M. A.; Roldan Cuenya, B.; Sterrer, M.; Freund, H.-J., Hydrogen Evolution from Metal-Surface Hydroxyl Interaction. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 7717-17723.
60. Sterrer, M.; Freund, H.-J., Towards Realistic Surface Science Models of Heterogeneous Catalysts: Influence of Support Hydroxylation and Catalyst Preparation Method. *Catalysis Letters* **2013**, *143*, 375-385.
61. Brown, M. A.; Fujimori, Y.; Ringleb, F.; Shao, X.; Stavale, F.; Nilus, N.; Sterrer, M.; Freund, H.-J., Oxidation of Au by Surface OH: Nucleation and Electronic Structure of Gold on Hydroxylated MgO(001). *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10668-10676.
62. Heemeier, M.; Frank, M.; Libuda, J.; Wolter, K.; Kuhlenbeck, H.; Bäumer, M.; Freund, H. J., The Influence of OH Groups on the Growth of Rhodium on Alumina: A Model Study. *Catalysis Letters* **2000**, *68*, 19-24.
63. Wang, J. G.; Hammer, B., Role of Au^+ in Supporting and Activating Au_7 on $TiO_2(110)$. *Physical Review Letters* **2006**, *97*.
64. Matthey, D.; Wang, J. G.; Wendt, S.; Matthiesen, J.; Schaub, R.; Laegsgaard, E.; Hammerand, B.; Besenbacher, F., Enhanced Bonding of Gold Nanoparticles on Oxidized $TiO_2(110)$. *Science* **2007**, *315*, 1692-1696.
65. Fujimori, Y.; Zhao, X.; Shao, X.; Levchenko, S. V.; Nilus, N.; Sterrer, M.; Freund, H.-J., Interaction of Water with the CaO(001) Surface. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 5565-5576.

66. Petitjean, H.; Chizallet, C.; Krafft, J.-M.; Che, M.; Lauron-Pernot, H.; Costentin, G., Basic Reactivity of CaO: Investigating Active Sites under Operating Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *44*, 14740-14748
67. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; Jehng, J. M.; Wachs, I. E.; Cho, S. J.; Ryoo, R.; Kijlstra, S.; Poels, E., Combined DRS–RS–EXAFS–XANES–TPR Study of Supported Chromium Catalysts. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1995**, *91*, 3245-3253.
68. McDaniel, M. P., Chapter 3 - a Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and its Commercial Use for Ethylene Polymerization. *Advances in Catalysis* **2010**, *53*, 123-606.
69. Cheng, R.; Liu, X.; Fang, Y.; Terano, M.; Liu, B., High-Resolution ²⁹Si CP/MAS Solid State NMR Spectroscopy and DFT Investigation on the Role of Geminal and Single Silanols in Grafting Chromium Species over Phillips Cr/Silica Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *543*, 26-33.
70. Pan, Q.; Li, L.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Planar Model System of the Phillips (Cr/SiO₂) Catalyst Based on a Well-Defined Thin Silicate Film. *Journal of Catalysis* **2018**, *357*, 12-19.
71. Brustolon, M.; Giamello, E., *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*; John Wiley & Sons: New Jersey, **2009**.
72. Slichter, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1989**; Vol. 3.
73. Weil, J. A.; Bolton, J. R., *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*; John Wiley & Sons: New Jersey, **2007**.
74. Atherton, N. M., *Principles of Electron Spin Resonance*; Bookcraft: Midsomer Norton, 1993.
75. Jeschke, G., *Kurze Einführung in die Elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie*: Konstanz, **2008**.
76. Ibach, H., *Electron Energy Loss Spectrometers: The Technology of High Performance*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: New York, **1991**; Vol. 63.
77. Ibach, H.; Mills, D. L., *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*; Academic Press: New York, **1982**.
78. Chiesa, M.; Giamello, E.; Michel Che, M., EPR Characterization and Reactivity of Surface-Localized Inorganic Radicals and Radical Ions. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1320–1347.
79. Consentius, P. Strukturelle und Dynamische Untersuchung an T4 Lysozym-Einkristallen Mittels ESR-Spektroskopie Und Röntgenstrukturanalyse. Freie Universität Berlin, Berlin, **2017**.
80. Gonchar, A. Defect Chemistry of Single Crystalline MgO(001) Films. Freie Universität Berlin, Berlin, **2011**.
81. Clawin, P. M.; Richter, N. F.; Riedel, W.; Ronneburg, H.; Risse, T., Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy at Surfaces. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Wandelt, K., Ed. **2018**; pp 129-142.
82. Propst, F. M.; Piper, T. C., Detection of the Vibrational States of Gases Adsorbed on Tungsten by Low-Energy Electron Scattering *Journal of Vacuum Science and Technology* **1967**, *4*, 53-6.
83. Lehwald, S.; Szeftel, J. M.; Ibach, H.; Rahman, T. S.; Mills, D. L., Surface Phonon Dispersion of Ni(100) Measured by Inelastic Electron Scattering. *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 518-521.
84. Szeftel, J. M.; Lehwald, S.; Ibach, H.; Rahman, T. S.; Black, J. E.; Mills, D. L., Dispersion of Adsorbate Vibrational Modes—the c(2×2) Oxygen Overlayer on Ni(100). *Physical Review Letters* **1983**, *51*, 268-271.
85. Dubois, L. H.; Hansma, P. K.; Somorjai, G. A., The Application of High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy to the Study of Model Supported Metal Catalysts. *Surface Science* **1980**, *6*, 173-184.
86. Willis, R. F.; Ho, W.; Plummer, E. W., Vibrational Excitation of Hydrogenic Modes on Tungsten by Angle Dependent Electron-Energy-Loss Spectroscopy. *Surface Science* **1979**, *80*, 593-601.
87. Li, C. H.; Tong, S. Y.; Mills, D. L., Large-Angle Inelastic Electron Scattering from Adsorbate Vibrations: Basic Theory. *Physical Review B* **1980**, *21*, 3057-3073.
88. Tong, S. Y.; Li, C. H.; Mills, D. L., Inelastic Scattering of Electrons from Adsorbate Vibrations: Large-Angle Deflections. *Physical Review Letters* **1980**, *44*, 407-410.
89. Bolorizadeh, M. A.; Sashin, V. A.; Kheifets, A. S.; Ford, M. J., Electronic Band Structure of Calcium Oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, *141*, 27-38.

90. Stankic, S.; Bernardi, J.; Diwald, O.; Knözinger, E., Optical Surface Properties and Morphology of MgO and CaO Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13866-13871.
91. Logsdail, A. J.; Mora-Fonz, D.; Scanlon, D. O.; Catlow, C.; A., R.; Sokol, A. A., Structural, Energetic and Electronic Properties of (100) Surfaces for Alkaline Earth Metal Oxides as Calculated with Hybrid Density Functional Theory. *Surface Science* **2015**, *642*, 58-65.
92. Besson, R.; Rocha Vargas, M.; Favergeon, L., CO₂ Adsorption on Calcium Oxide: An Atomic-Scale Simulation Study. *Surface Science* **2012**, *606*, 490-495.
93. Jensen, M. B.; Lars G. M. Pettersson, L. G. M.; Swang, O.; Olsbye, U., CO₂ Sorption on MgO and CaO Surfaces: A Comparative Quantum Chemical Cluster Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 16774-16781.
94. Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M., Theoretical Modelling of Metal Oxides. Influence of Field Strength on Atomic Oxygen Adsorption and a Simple Model Reaction: Oads + CO → CO₂. *Chemical Physics Letters* **1994**, *230*, 456-462.
95. Tanabe, K.; Saito, K., The Conversion of Benzaldehyde into Benzyl Benzoate with Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis* **1974**, *35*, 247-255.
96. Tanabe, K.; Fukuda, Y., Basic Properties of Alkaline Earth Metal Oxides and Their Catalytic Activity in the Decomposition of Diacetone Alcohol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1974**, *1*, 21-24.
97. Iedema, M. J.; Kizhakevariam, N.; Cowin, J. P., Mixed Oxide Surfaces: Ultrathin Films of Ca_xMg_(1-x)O. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 693-700.
98. Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown, G. E., Jr.; Parks, G. A.; Pianetta, P., Reaction of Water with Vacuum-Cleaved CaO(100) Surfaces: An X-Ray Photoemission Spectroscopy Study. *Surface Science* **1998**, *416*, 326-340.
99. Sterrer, M.; Nilius, N.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Schmidt, T.; Freund, H.-J., Interaction of Water with Oxide Thin Film Model Systems. *Journal of Material Research* **2019**, *34*, 360-378.
100. Ciston, J.; Subramanian, A.; Marks, L. D., Water-Driven Structural Evolution of the Polar MgO(111) Surface: An Integrated Experimental and Theoretical Approach. *Physical Review B* **2009**, *79*, 085421/1-085421-13.
101. Colombo, K.; Ender, L.; Chivanga Barros, A. A., The Study of Biodiesel Production Using CaO as a Heterogeneous Catalytic Reaction. *Egyptian Journal of Petroleum* **2017**, *26*, 341-349.
102. Kumar, D.; Ali, A., Transesterification of Low-Quality Triglycerides over a Zn/Ca heterogeneous Catalyst: Kinetics and Reusability Studies. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 3758-3768.
103. Castro, L. d. S.; Audrei Gimenez, B.; Gomes, P. C. J.; Luciano, M.; Fontes, P. P., Biodiesel Production from Cotton Oil Using Heterogeneous CaO Catalysts from Eggshells Prepared at Different Calcination Temperatures *Green Processing and Synthesis* **2019**, *8*, 235-244.
104. Fan, M.; Liu, Y.; Zhang, P.; Jiang, P., Blocky Shapes Ca-Mg Mixed Oxides as a Water-Resistant Catalyst for Effective Synthesis of Biodiesel by Transesterification. *Fuel Processing Technology* **2016**, *149*, 163-168.
105. Shah, B.; Sarina, S.; Parveen, J.; Md Zahangir, A., Production of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Synthesis. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* **2014**, *5*, 73-75.
106. D'Cruz, A.; Kulkarni, M. G.; Meher, L. C.; Dalai, A. K., Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 937-943.
107. Popova, T. P.; Marinova-Garvanska, S. M.; Kaleva, M. D.; Zaharinov, B. S.; Gencheva, A. B.; Baykov, B. D., Decontamination of Sewage Sludge by Treatment with Calcium Oxide. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* **2014**, *3*, 184-192.
108. Goniakowski, J.; Noguera, C., Electronic States and Schottky Barrier Height at Metal/MgO(100) Interfaces. *Interface Science* **2004**, *12*, 93-103.
109. Paganini, M. C.; Chiesa, M.; Dolci, F.; Martino, P.; Elio, G., EPR Study of the Surface Basicity of Calcium Oxide. 3. Surface Reactivity and Nonstoichiometry. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11918-11923.

110. Shao, X.; Prada, S.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Tailoring the Shape of Metal Ad-Particles by Doping the Oxide Support. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11525-11527.
111. Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Sierka, M.; Todorova, T. K.; Sauer, J., Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO₄ Tetrahedra. *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 076103/1-076103/4.
112. Kim, Y. D.; Wei, T.; Goodman, D. W., Identification of Defect Sites on SiO₂ Thin Films Grown on Mo(112). *Langmuir* **2003**, *19*, 354-357.
113. Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M.; Freund, H.-J., Epitaxial Growth of SiO₂ on Mo(112). *Surface Review and Letters* **2000**, *7*, 7.
114. Schroeder, T.; Adelt, M.; Richter, B.; Naschitzki, M.; Bäumer, M.; Freund, H.-J., Growth of Well-Ordered Silicon Dioxide Films on Mo(112). *Microelectronics Reliability* **2000**, *40*, 841-844.
115. Lu, J.-L.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Formation of a One-Dimensional Crystalline Silica on a Metal Substrate. *Surface Science Letters* **2006**, *600*, L164-L168.
116. Zhang, Z.; Jiang, Z.; Yao, Y.; Tan, D.; Fu, Q.; Bao, X., Preparation and Characterization of Atomically Flat and Ordered Silica Films on a Pd(100) Surface. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3741-3746.
117. Kershner, D. C.; Hyman, M. P.; Medlin, J. W., Density Functional Theory Studies of Submonolayer Oxidized Silicon Structures on Pd(111) and Pt(111). *Surface Science* **2008**, *615*, 3603-3610.
118. Kundu, M.; Murata, Y., Growth of Single-Crystal SiO₂ Film on Ni(111) Surface. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 1921-1923.
119. Büchner, C.; Heyde, M., Two-Dimensional Silica Opens New Perspectives. *Progress in Surface Science* **2017**, *92*, 374.
120. Kaya, S.; Baron, M.; Stacchiola, D.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S.; Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Freund, H.-J., On the Geometrical and Electronic Structure of an Ultra-Thin Crystalline Silica Film Grown on Mo(112). *Science Direct* **2007**, *601*, 4849-4861.
121. Yang, B., et al., Thin Silica Films on Ru(0001): Monolayer, Bilayer and Three-Dimensional Networks of [SiO₄] Tetrahedra. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 11344-11351.
122. Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Physical Review B* **2006**, *73*, 165414/1-165414/9.
123. Löffler, D., et al., Growth and Structure of Crystalline Silica Sheet on Ru(0001). *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 146104/1-146104/4.
124. Feiten, E. F., Private Communication. **2017**.
125. Malik, I. J.; Hrbek, J., Very High Atomic Oxygen Coverages on Ru(001). *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1992**, *10*.
126. Stampfl, C.; Schwegmann, S.; Over, H.; Scheffler, M.; Ertl, G., Structure and Stability of a High-Coverage (1x1) Oxygen Phase on Ru(0001). *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3371.
127. Stampfl, C.; Scheffler, M., Theoretical Study of O Adlayers on Ru(0001). *Physical Review B* **1996**, *54*, 2868-2872.
128. Yu, X., et al., Electron Stimulated Hydroxylation of a Metal Supported Silicate Film. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 3755-3764.
129. Yu, X.; Yang, B.; Boscoboinik, J. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Support Effects on the Atomic Structure of Ultrathin Silica Films on Metals. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 151608/1-151608/4.
130. Crampton, A. S.; Ridge, C. J.; Rötzer, M. D.; Zwaschka, G.; Braun, T.; D'Elia, V.; Basset, J.-M.; Schweinberger, F. F.; Günther, S.; Heiz, U., Atomic Structure Control of Silica Thin Films on Pt(111). *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13665-13669.
131. Zachariasen, W. H., The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 3841-3851.
132. Lichtenstein, L. The Structure of Two-Dimensional Vitreous Silica. Berlin, **2012**.

133. Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Freund, H.-J., Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures. *Journal of Chemistry C* **2012**, *116*, 20426–20432.
134. Lichtenstein, L.; Büchner, C.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Sierka, M.; Włodarczyk, R.; Sauer, J.; Freund, H.-J., The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 404–407.
135. Arbiol, J.; Cabot, A.; Morante, J. R.; Chen, F.; Liu, M., Distributions of Noble Metal Pd and Pt in Mesoporous Silica. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 3449–3451.
136. Cabot, A.; Arbiol, J.; Cornet, A.; Morante, J. R.; Chen, F.; Liu, M., Mesoporous Catalytic Filters for Semiconductor Gas Sensors. *Thin Solid Films* **2003**, *436*, 64–69.
137. Bühlery, J.; Steiner, F. P.; Baltes, H., Silicon Dioxide Sacrificial Layer Etching in Surface Micromachining. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1997**, *7*, R1–R13.
138. Nathanson, H. C.; Newell, W. E.; Wickstrom, R. A.; R., D. J., The Resonant Gate Transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1967**, *14*, 117–133.
139. Jaecklin, V. P.; Linder, C.; Brugger, J.; de Rooij, N. F.; Moret, J.-M.; Vuilleumier, R., Mechanical and Optical Properties of Surface Micromachined Torsional Mirrors in Silicon, Polysilicon and Aluminum. *Sensors and Actuators A* **1994**, *43*, 269–275.
140. Sauer, J.; Pritzsche, M.; Döbler, J., Catalytically Active Vanadia Species on Silica: Effect of Oxygen and Water. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 29159–29163.
141. Guesmi, H.; Grybos, R.; Handzlik, J.; Tielens, F., Characterization of Tungsten Monomeric Oxide Species Supported on Hydroxylated Silica; a DFT Study. *Royal Society of Chemistry* **2016**, *6*, 39424–39432.
142. Chan, K. W.; Mance, D.; Safonova, O. V.; Copéret, C., Well-Defined Silica-Supported Tungsten(IV)–Oxo Complex: Olefin Metathesis Activity, Initiation, and Role of Brønsted Acid Sites. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 18286–18292.
143. Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Tuning Spatial Distribution of Surface Hydroxyls on a Metal-Supported Single-Layer Silica. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 1701–1704.
144. Bunker, B.; Haaland, D.; Michalske, T.; Smith, W., Kinetics of Dissociative Chemisorption on Strained Edge-Shared Surface Defects on Dehydroxylated Silica. *Surface Science* **1989**, *222*, 95–118.
145. Bunker, B. C.; Haaland, D. M.; Ward, K. J.; Michalske, T. A.; Binkley, J. S.; Melius, C. F.; Balfe, C. A., Infrared Spectra of Edge-Shared Silicate Tetrahedra. *Surface Science* **1989**, *210*, 406–428.
146. Ferrari, A. M.; Garrone, E.; Spoto, G.; Ugliengo, P.; Zecchina, A., Reactions of Silica Strained Rings: An Experimental and Ab-Initio Study. *Surface Science* **1995**, *323*, 151–162.
147. Schmitd, J.; Risse, T.; Hamann, H.; Freund, H.-J., Characterization of a Model Ziegler–Natta Catalyst for Ethylene Polymerization. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 10861–10868.
148. Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J.; Löffler, D.; Uhrich, J. J.; Yu, X.; Yang, B.; Groot, I. M. N.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Tuning the Electronic Structure of Ultrathin Crystalline Silica Films on Ru(0001). *Physical Review B* **2012**, *85*, 085403/1–085403/8.
149. Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J., Ultrathin Silica Films on Metals: The Long and Winding Road to Understanding the Atomic Structure. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 49–67.
150. Klemm, H. W.; Peschela, G.; Madej, E.; Fuhrich, A.; Timm, M.; Menzel, D.; Schmidt, T.; H.-J. Freund, H.-J., Preparation of Silica Films on Ru(0001): A Leem/Peem Study. *Surface Science* **2015**, *643*, 45–51.
151. Björkman, T.; Skakalova, O.; Viera ; Kurasch, S.; Kaiser, U.; Meyer, J. C.; Smet, J. H.; Krasheninnikov, A. V., Vibrational Properties of a Two-Dimensional Silica Kagome Lattice. *American Chemical Society* **2016**, *10*, 10929–10935.
152. Petrik, N. G.; Kimmel, G. A., Electron-Stimulated Reactions in Nanoscale Water Films Adsorbed on α -Al₂O₃(0001). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 11634–11642.
153. Smith, S. R.; Petrik, N. G.; Kimmel, G. A.; Kay, B. D., Thermal and Nonthermal Physiochemical Processes in Nanoscale Films of Amorphous Solid Water. *Accounts Chemical Research* **2012**, *45*, 33–42.
154. Kimmel, G. A.; Orlando, T. M., Low-Energy (5–120 eV) Electron-Stimulated Dissociation of Amorphous D₂O Ice: D(²s), O(³p_{2,1,0}), and O(¹d₂) Yields and Velocity Distributions. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 2606–2609.

155. Johnson, R. E.; Quickenden, T. I., Photolysis and Radiolysis of Water Ice on Outer Solar System Bodies. *Journal of Geophysical Research: Planets* **1997**, *102*, 10985-10996.
156. Gonchar, A.; Risse, T., Characterisation of Paramagnetic Mo Impurities on MgO(100) Single-Crystalline Films Grown on Mo(100). *Molecular Physics* **2013**, *11*, 2708-2716.
157. Cui, Y.; Pan, Y.; Pascua, L.; Qiu, H.; Stiehler, C.; Kuhlbeck, H.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Evolution of the Electronic Structure of Cao Thin Films Following Mo Interdiffusion at High Temperature. *Physical Review B* **2015**, *91*, 035418-1/035418-6.
158. Cordischi, D.; Indovina, V.; Occhiuzzi, M., Electron Spin Resonance Studies of the Formation and Thermal Stability of Oxygen Radicals on CaO and Some Other Oxides *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1978**, *74*, 883-892.
159. Prada, S.; Giordano, L.; Pacchioni, G., Charging of Gold Atoms on Doped MgO and CaO: Identifying the Key Parameters by DFT Calculations. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 9943–9951.
160. Cui, Y.; Huang, K.; Nilius, N.; Freund, H.-J., Charge Competition with Oxygen Molecules Determines the Growth of Gold Particles on Doped CaO Films. *Faraday Discussions* **2013**, *162*, 153-163.
161. Chen, M.; Goodman, D. W., Catalytically Active Gold: From Nanoparticles to Ultrathin Films. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 739–746.
162. Sterrer, M.; Fischbach, E.; Heyde, M.; Nilius, N.; Rust, H.-P.; Risse, T.; Freund, H.-J., Electron Paramagnetic Resonance and Scanning Tunneling Microscopy Investigations on the Formation of F⁺ and F⁰ Color Centers on the Surface of Thin MgO(001) Films. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8665-8669.
163. Cornu, D.; Rucker, J.; Gonchar, A.; Risse, T.; Freund, H.-J., Location of Trapped Electron Centers in the Bulk of Epitaxial MgO(001) Films Grown on Mo(001) Using in Situ W-Band Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *American Physical Society* **2016**, *117*, 016801/1-016801/5.