

FORSCHUNGSARTIKEL
 OPEN ACCESS
Hot Paper

CO-Adsorption auf MgO in neuem Licht: polarisationsaufgelöste Infrarotspektroskopie identifiziert Stufenkanten als dominierende Defekte auf MgO(100) und MgO(110)

 Wangtao Li¹ | Chengwu Yang² | Pablo G. Lustemberg³  | Zairan Yu¹ | Alexei Nefedov¹  | Weijia Wang¹ | Gianfranco Pacchioni⁴  | M. Veronica Ganduglia-Pirovano³  | Yuemin Wang¹  | Christof Wöll^{1,5} 

¹Institute of Functional Interfaces (IFG), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Eggenstein-Leopoldshafen, Germany | ²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, P.R. China | ³Institute of Catalysis and Petrochemistry (ICP), Spanish National Research Council (CSIC), Madrid, Spain | ⁴Dipartimento Di Scienza dei Materiali, Università Milano-Bicocca, Milano, Italy | ⁵Ordos Laboratory, Ordos, Inner Mongolia, P.R. China

Korrespondenz: M. Veronica Ganduglia-Pirovano (vgp@icp.csic.es) | Yuemin Wang (yuemin.wang@kit.edu) | Christof Wöll (christof.woell@kit.edu)

Erhalten: 25 März 2026 | **Überarbeitet:** 21 Juli 2026 | **Akzeptiert:** 27 Juli 2026

Schlüsselwörter: Aktive Zentren | DFT | IRRAS | Magnesiumoxid | Schottky-Defekte | Stufenkanten

ZUSAMMENFASSUNG

Magnesiumoxid ist ein paradigmatisches ionisches Oxid, dessen experimentell beobachtete chemische Aktivität jedoch nur schwer mit seiner großen Bandlücke und seinem nicht-reduzierbaren Charakter in Einklang zu bringen ist. Hier kombinieren wir polarisationsabhängige Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie mit hybrider Dichtefunktionaltheorie, um die CO-Adsorption auf wohldefinierten MgO-Einkristalloberflächen zu untersuchen und dabei explizit die Rollen von Oberflächenorientierung, Punktdefekten und niedrig koordinierten Stufenkantenplätzen zu entflechten. Mithilfe von CO als platzsensitiver Schwingungssonde zeigen wir, dass die Reaktivität von MgO(100) von vierfach koordinierten Mg_{4c}^{2+} -Stufenkantenplätzen herrührt und nicht von Schottky-Defekten auf der Terrasse. Zwischen Experiment und Theorie werden unterschiedliche Schwingungssignaturen, Adsorptionsgeometrien und Bindungsenergien in quantitativer Übereinstimmung beobachtet. Auf der offeneren MgO(110)-Oberfläche, auf der Mg_{4c}^{2+} -Plätze intrinsischer Bestandteil der Terrasse sind, zeigt sich ein koordinationsgesteuerter Trend: Mg_{4c}^{2+} -Plätze binden CO stärker und weisen höherfrequente Banden auf als Mg_{5c}^{2+} -Plätze. Die Analyse der Übergangsdipolmomente offenbart zudem eine deutliche Verstärkung der Infrarotintensitäten an niedrig koordinierten Plätzen, was die Notwendigkeit unterstreicht, platzspezifische Dipolstärken bei der Spektreninterpretation zu berücksichtigen. Diese Ergebnisse etablieren ausgedehnte niedrig koordinierte Adsorptionsplätze als die dominanten Defektstellen auf MgO-Oberflächen und haben direkte Implikationen für die Metallverankerung sowie das Design defektengineerter Oxidkatalysatoren.

Diese Autoren, Wangtao Li, Chengwu Yang, Pablo G. Lustemberg, haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

© 2026 Die Autoren. *Angewandte Chemie* veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

1 | Einleitung

Magnesiumoxid ist ein nicht-reduzierbares Oxid mit großer Bandlücke, das seit Langem als Modellsystem für die Untersuchung schwacher Adsorption auf isolierenden Oberflächen dient. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erzielen, hat dennoch—selbst für ein vermeintlich „einfaches“ Adsorbat wie CO auf MgO(100)—erheblichen Aufwand erfordert [1–23]. Aufgrund seiner Closed-Shell-Elektronenstruktur und seiner großen Bandlücke wird die ideale MgO(100)-Terrasse im Allgemeinen als chemisch inert angesehen. Diese Erwartung steht jedoch in scharfem Kontrast zur exzellenten katalytischen Leistung, die MgO bei organischen Umwandlungen wie der Dehydrierung sekundärer aliphatischer Alkohole [24] und der Transferhydrierung zeigt [25]. Zahlreiche experimentelle Studien haben über eine ausgeprägte, platzspezifische Reaktivität auf MgO-Oberflächen berichtet, die sich in erhöhten Adsorptionsenergien und erheblichen Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen kleiner Adsorbate äußert [26–36]. Dieser scheinbare Widerspruch, der oft als das Paradoxon der chemischen Aktivität von MgO bezeichnet wird, spiegelt eine grundlegende Diskrepanz zwischen dem idealisierten Terrassenmodell und dem Verhalten realer Oberflächen wider und wird gewöhnlich niedrig koordinierten Plätzen wie Leerstellen (F-Zentren und Schottky-Defekten), Stufenkanten und Kinken zugeschrieben. Diese erzeugen lokale elektrostatische Felder, die gerichtete Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen stabilisieren können, ohne dass die Bulk-Reduzierbarkeit oder eine Kationen-Redoxchemie involviert sein müssen [37–48].

Trotz ihrer anerkannten Bedeutung sind die spektroskopischen Signaturen und die Adsorptionsenergetik einzelner Defektypen auf dieser prototypischen ionischen Oberfläche nach wie vor kaum definiert. Insbesondere wurden die relativen Beiträge von Terrassendefekten gegenüber ausgedehnten Stufenstrukturen zur beobachteten Reaktivität experimentell noch nicht aufgeklärt. Die Identifizierung reaktiver Plätze auf MgO-Oberflächen erfordert daher platzaufgelöste Informationen über die Wechselwirkungen mit Sondenmolekülen wie CO—ein Ansatz, der auch unter Operando-Bedingungen anwendbar ist [49, 50].

Hier adressieren wir diese Herausforderung durch eine direkte, platzaufgelöste spektroskopische Charakterisierung von CO auf MgO(100)- und MgO(110)-Einkristalloberflächen, einschließlich experimentell bestimmter Bindungsenergien. Durch die Kombination von polarisationsabhängiger Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS), dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Berechnungen und der gezielten Präparation von Oberflächen mit variierender Stufendichte bestimmen wir die Adsorptionsgeometrie, den Schwingungsfingerabdruck, die Bindungsenergetik und die Bedeckungsabhängigkeit von CO an unterschiedlich koordinierten Mg^{2+} -Plätzen. Bemerkenswerterweise offenbart die Untersuchung der bislang unerforschten (110)-Oberfläche ein von MgO(100) abweichendes Szenario, in dem CO an Stufendefekten eine niedrigere Schwingungsfrequenz aufweist als CO, das an regulären Terrassenplätzen adsorbiert ist.

Die experimentell ermittelten Adsorptionsenergien stehen nicht im Einklang mit CO, das an Terrassen-Farbzentren oder Schottky-Defekte gebunden ist. Stattdessen werden Stufenkanten als die

vorherrschenden Defekte auf diesen beiden MgO-Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes identifiziert. Von besonderer Bedeutung ist, dass die Quantifizierung platzabhängiger Übergangsdipolmomente (TDM) zeigt, dass die Infrarotintensitäten von an Stufenkanten gebundenem CO diejenigen von Terrassenspezies um etwa den Faktor fünf übersteigen. Dieser Befund zeigt, dass das Fehlen platzaufgelöster Informationen zu erheblichen Fehlinterpretationen von Infrarotspektren führen kann. Zusammengefasst haben diese Ergebnisse direkte Implikationen für die Metallverankerung und das rationale Design von MgO-getragenen Spezies, insbesondere von Einzelatomkatalysatoren [51–55].

2 | Ergebnisse und Diskussion

Frühere Tieftemperatur-IR-spektroskopische Untersuchungen der CO-Adsorption auf MgO(100)-Oberflächen haben durchweg eine dominante Schwingungsbande bei $\sim 2152\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung S1a–c) gezeigt [6–9]. Bei gespaltenen MgO(100)-Einkristallen beobachteten Heidberg et al. ausschließlich diese Bande, ohne Hinweise auf höherfrequente Komponenten [6]. Bei diesen frühen Messungen wurden die IR-Spektren in Transmissionsgeometrie aufgenommen, und die Empfindlichkeit war nicht ausreichend, um die CO-Bande in s-Polarisation zu detektieren. Ebenso zeigten MgO-Rauchpartikel mit wohldefinierter kubischer Morphologie, die überwiegend (100)-Facetten aufweisen, ausschließlich die Bande bei 2152 cm^{-1} [7]. Für stärker defektreiche Partikel wurde eine schwache Bande bei etwa 2165 cm^{-1} CO zugeschrieben, das an Mg-Kationen an Kanten gebunden ist [56]. Ein ähnliches Signal wurde von Sterrer et al. für CO auf dünnen MgO(100)-Filmen (≈ 20 Monolagen) berichtet, die auf Mo(001)-Substraten aufgewachsen wurden [8, 9]. Polarisationsabhängige Messungen waren in diesen früheren Studien nicht durchführbar: Bei Pulverproben sind sie grundsätzlich nicht zugänglich, und bei metallgeträgerten dünnen Filmen schließt die Oberflächenauswahlregel Messungen mit s-Polarisation aus. Zudem liegen bislang keine experimentellen Daten für CO vor, das an MgO(110)-Oberflächen gebunden ist.

Abbildung 1a zeigt entfaltete p-polarisierte IRRAS-Spektren von CO, das auf sputter-getemperten makroskopischen MgO(100)-Einkristallen bei 67 K adsorbiert ist. Die Oberflächenqualität wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie im streifenden Emissionswinkel (XPS) und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Die XPS-Daten zeigen eine chemisch saubere Oberfläche mit lediglich Spuren von Ca^{2+} Verunreinigungen ($0,3 \pm 0,2\%$, Abbildung S2a). Eine detaillierte Analyse der XPS-Informationstiefe und der Obergrenze der Ca-Oberflächenkonzentration ist in den Hintergrundinformationen enthalten. Die LEED-Daten bestätigen eine geordnete (1×1)-Oberflächenstruktur ohne Hinweise auf eine Ca-induzierte Rekonstruktion (Abbildung S2b) [57]. Wichtig ist, dass das LEED-Muster verbreiterte Beugungsreflexe zeigt, was auf eine signifikante Dichte an Oberflächendefekten auf MgO(100) hindeutet und durch die entsprechenden IRRAS-Daten bestätigt wird.

Bei niedriger Bedeckung wird eine einzelne hochfrequente Bande bei 2171 cm^{-1} beobachtet, die sich mit zunehmender CO-Dosis allmählich rotverschiebt (Abbildung 1b,c). Wenn sich

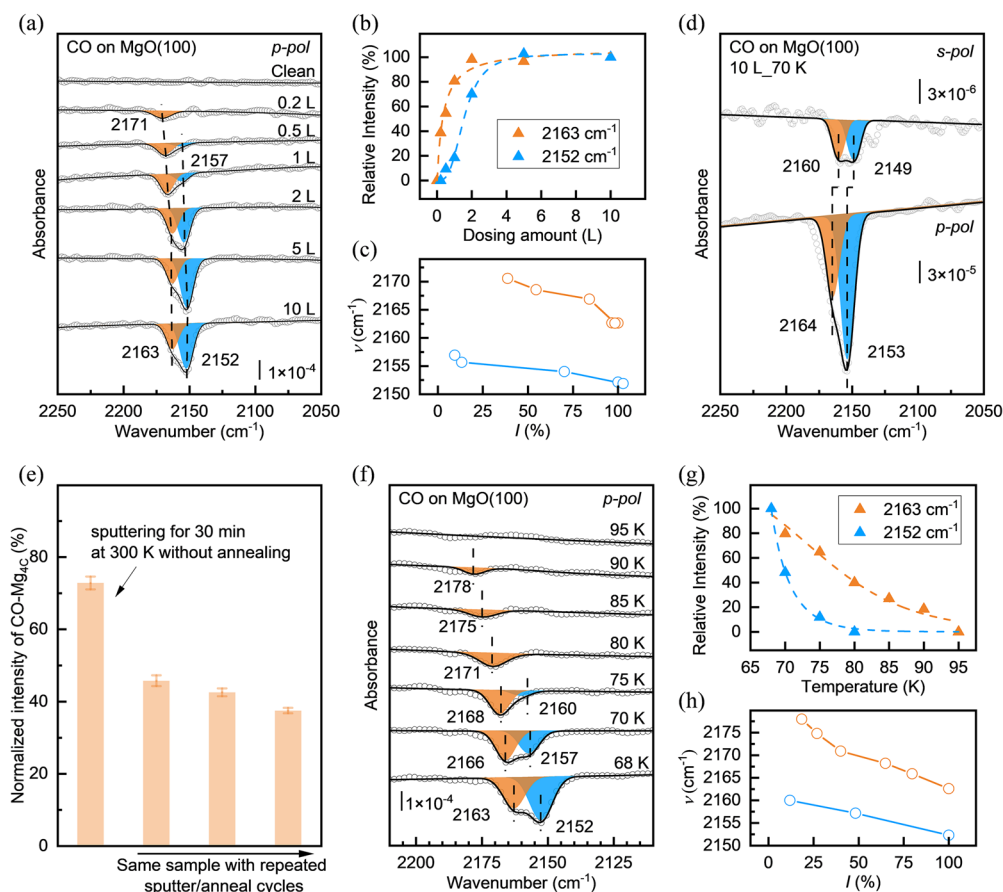


ABBILDUNG 1 | Polarisationsaufgelöste IRRAS-Daten für die CO-Adsorption auf MgO(100)-Einkristalloberflächen. (a) Entfaltete bedeckungsabhängige IRRAS-Spektren, aufgenommen mit *p*-polarisiertem Licht bei 67 K. (b) Integrierte Intensitäten der CO-Banden als Funktion der CO-Dosis. (c) Schwingungsfrequenzverschiebungen der beiden CO-Banden als Funktion der relativen Bandintensität. (d) Entfaltete *p*- und *s*-polarisierte IRRAS-Spektren, aufgenommen nach CO-Exposition (10 L) auf MgO(100) bei 70 K. (e) Relative Intensität der defektbezogenen hochfrequenten CO-Bande ($\sim 2165\text{ cm}^{-1}$), definiert als Verhältnis der Peakfläche der 2165-cm^{-1} -Bande zur Gesamtpeakfläche beider CO-Banden, als Funktion der Oberflächenpräparation durch aufeinanderfolgendes Sputtern (10 min bei 300 K) und Temperzyklen (15 min bei 850 K in 1×10^{-6} mbar O_2). (f–h) Temperaturabhängige IRRAS-Daten für die CO-Desorption von MgO(100): (f) Entfaltete *p*-polarisierte IRRAS-Daten, aufgenommen nach CO-Adsorption (10 L) bei 68 K und anschließendem Tempern auf die angegebenen Temperaturen. (g) Integrierte Intensitäten der CO-Banden, die $\text{Mg}_{\text{Sc}}^{2+}$ -Terrassenplätzen und $\text{Mg}_{4\text{c}}^{2+}$ -Defektplätzen zugeordnet sind, als Funktion der Proben temperatur, verwendet für eine Redhead-Analyse der Adsorptionsenergien. (h) Verschiebungen der CO-Schwingungsfrequenz als Funktion der relativen Bandintensität während des Desorptionsprozesses. Alle Spektren wurden bei einem streifenden Einfallswinkel von 80° unter UHV-Bedingungen (Basisdruck 8×10^{-11} mbar) aufgenommen.

diese Bande der Sättigung nähert, tritt eine zweite Bande bei 2157 cm^{-1} auf und wird dominant. Bei Sättigung wird neben der Hauptbande bei 2152 cm^{-1} , die CO auf fünffach koordinierten $\text{Mg}_{\text{Sc}}^{2+}$ -Terrassenplätzen zugeordnet wird, eindeutig ein zusätzlicher blauverschobener Peak bei 2163 cm^{-1} identifiziert.

Ein entscheidender Unterschied zwischen diesen beiden CO-Spezies zeigt sich in den polarisationsaufgelösten Spektren in Abbildung 1d. Während die 2164 cm^{-1} -Bande in *p*-Polarisation deutlich schwächer ist als die 2153 cm^{-1} -Bande, weisen beide Banden in *s*-Polarisation vergleichbare Intensitäten auf (Intensitätsverhältnis $\approx 1:1$ in *s*-polarisiert gegenüber $\sim 1:2$ in *p*-polarisiert). Diese Beobachtung deutet auf eine überwiegend aufrechte Adsorptionsgeometrie der 2153-cm^{-1} -Spezies hin, mit nur einer geringen scheinbaren Neigung, die aus thermisch angeregten Librationen resultiert [58]. Im Gegensatz dazu spiegelt die erhöhte relative Intensität der 2164-cm^{-1} -Bande in *s*-Polarisation eine deutlich geneigte Adsorptionsgeometrie wider. Wir weisen

darauf hin, dass die geringe Frequenzaufspaltung ($\sim 4\text{ cm}^{-1}$) zwischen *p*- und *s*-polarisierten Spektren aus den dielektrischen Eigenschaften des Substrats resultiert und für IRRAS auf isolierenden Oberflächen charakteristisch ist [58].

Die Entwicklung der CO-IRRAS-Daten bei systematischer Modifikation der MgO(100)-Oberfläche stützt zudem die Zuordnung der hochfrequenten CO-Bande zur Adsorption an defektbezogenen Plätzen (Abbildung S3). Aufeinanderfolgende Sputter-Temper-Zyklen führen zu einer allmählichen Abnahme der relativen Intensität der $\sim 2165\text{-cm}^{-1}$ -Bande (Abbildung 1e), was mit einer Verringerung der Dichte niedrig koordinierter Defektplätze durch Hochtemperaturtempern übereinstimmt. Im Gegensatz dazu führt Sputtern bei 300 K für 30 min ohne anschließendes Tempern zu einem deutlich verstärkten Beitrag der hochfrequenten Bande, der etwa 73 % des gesamten CO-Signals ausmacht. Zusammengenommen stützen diese Ergebnisse die Zuordnung der 2165-cm^{-1} -Bande zu CO, das an niedrig koordinierten $\text{Mg}_{4\text{c}}^{2+}$ -

Oberflächendefekten adsorbiert ist. Wir weisen jedoch darauf hin, dass die relativen IRRAS-Intensitäten der terrassen- und defektbezogenen CO-Banden nicht direkt im Sinne der relativen Besetzung der entsprechenden Adsorptionsplätze interpretiert werden können, da die gemessenen Intensitäten auch von der Adsorptionsgeometrie, den Polarisationsauswahlregeln, der Bedeckung und dem platzabhängigen Übergangsdipolmoment (TDM) abhängen [59]. Wie unten diskutiert, zeigen DFT-Berechnungen, dass die IR-Intensität der CO-Streckschwingung für CO an stufenbezogenen Plätzen größer ist als für CO, das an Terrassenplätzen adsorbiert ist.

Temperaturabhängige IRRAS-Messungen liefern direkte Informationen über die Bindungsenergien der verschiedenen CO-Spezies auf MgO(100). Abbildung 1f zeigt entfaltete *p*-polarisierte IRRAS-Spektren, aufgenommen während des Temporns der CO-bedeckten Oberfläche. Mit steigender Temperatur schwächt sich die 2152-cm⁻¹-Bande, die CO an Mg_{5c}²⁺-Terrassenplätzen auf MgO(100) zugeordnet wird, rasch ab und verschwindet bei ~75 K. Im Gegensatz dazu bleibt das hochfrequente CO-Signal, das mit defektbezogenen Mg_{4c}²⁺-Plätzen assoziiert ist, bis zu höheren Temperaturen bestehen und verschwindet erst nach Erhitzen auf ~95 K. Eine Redhead-Analyse [60] (Abbildung 1g) ergibt Adsorptionsenergien von 21,5 kJ mol⁻¹ (0,22 eV) für CO an Mg_{5c}²⁺-Terrassenplätze und 27,5 kJ mol⁻¹ (0,28 eV) für CO an Mg_{4c}²⁺-Defektplätzen im Grenzfall niedriger Bedeckung, entsprechend isoliertem CO an den jeweiligen Plätzen. Die CO-Bindungsenergie an regulären Mg_{5c}²⁺-Plätzen stimmt gut mit Werten aus Experimenten zur temperaturprogrammierten Desorption überein (20,6 ± 2,4 kJ mol⁻¹) [14] sowie mit DFT-Berechnungen (21,2 kJ mol⁻¹) [61]. Für CO an Mg_{4c}²⁺-Stufen wurde aus Hartree-Fock-Clustermodellrechnungen eine vergleichbare Bindungsenergie von 0,33 eV berichtet [4].

Zusätzlich zu den Intensitätsänderungen zeigen alle CO-Adsorbatspezies auf MgO(100) systematische Blauverschiebungen ihrer Schwingungsfrequenzen mit abnehmender Bedeckung während des Temporns (Abbildung 1h). Für CO–Mg_{5c}²⁺ verschiebt sich das Bandenmaximum von 2152 auf 2161 cm⁻¹, während sich die CO–Mg_{4c}²⁺-Bande von 2163 auf 2178 cm⁻¹ verschiebt. Vergleichbare bedeckungsabhängige Frequenzverschiebungen werden während der CO-Adsorption bei 67 K beobachtet (Abbildung 1c) und werden auf abstoßende laterale Wechselwirkungen zwischen adsorbierten CO-Molekülen zurückgeführt, die aus einer Kombination dynamischer Dipol-Dipol-Kopplung und substratvermittelter statischer Wechselwirkungen resultieren [62, 63].

Interessanterweise zeigt die offenere MgO(110)-Oberfläche ein deutlich anderes CO-Adsorptionsverhalten. Die Oberflächenqualität wurde mittels XPS im streifenden Emissionswinkel und LEED charakterisiert (Abbildung S4). Die XPS-Analyse zeigt erneut nur Spuren von Ca²⁺ (0,8 ± 0,2 %) (Abbildung S4b). Eine detaillierte Analyse der XPS-Informationstiefe und der Obergrenze der Ca-Oberflächenkonzentration ist in den Hintergrundinformationen enthalten. Die LEED-Daten zeigen keinen Hinweis auf eine Ca-induzierte Rekonstruktion (Abbildung S4b) [57]. Bemerkenswerterweise zeigt das LEED-Muster eine schwache diffuse Streifung, die auf eine Facettierung vom {100}-Typ hindeutet [64], was vollständig im Einklang mit den unten diskutierten IRRAS-Beobachtungen steht.

Abbildung 2 zeigt die entfalteten, polarisationsaufgelösten IRRAS-Spektren bei 60 K. In *p*-Polarisation (Abbildung 2a) erscheint die dominante CO-Bande bei 2175 cm⁻¹ bei niedriger Bedeckung und verschiebt sich bei Sättigung auf 2165 cm⁻¹, im Einklang mit einer Adsorption an regulären vierfach koordinierten Mg_{4c}²⁺-Terrassenplätzen. Ihr Fehlen beziehungsweise ihre deutlich geringere Intensität in *s*-Polarisation (Abbildung 2b) deutet auf eine nahezu aufrechte Adsorptionsgeometrie hin. Eine zweite Bande bei 2158–2153 cm⁻¹ in *p*-Polarisation kann CO zugeordnet werden, das an fünffach koordinierten Mg_{5c}²⁺-Ionen an Stufenplätzen adsorbiert ist; ihre Dominanz in *s*-Polarisation bestätigt eine geneigte Geometrie (Abbildung S5). Wir weisen darauf hin, dass mit *s*-polarisiertem Licht gemessene CO-Signale grundsätzlich deutlich schwächer sind als die in den *p*-polarisierten Spektren beobachteten, was die entsprechenden IRRAS-Messungen erheblich anspruchsvoller macht [59].

Die temperaturabhängige Spektralanalyse (Abbildung 2c, Abbildung S6) ergibt Bindungsenergien von 21,5 kJ mol⁻¹ (0,22 eV) für CO an Mg_{5c}²⁺ und 28,0 kJ mol⁻¹ (0,29 eV) für CO an Mg_{4c}²⁺, in guter Übereinstimmung mit den Werten auf MgO(100). Darüber hinaus werden für beide CO-Spezies ähnliche bedeckungsabhängige Frequenzverschiebungen sowohl während der Adsorption (Abbildung 2a, b) als auch während der Desorption (Abbildung 2d) beobachtet. Solche bedeckungsinduzierten Frequenzverschiebungen sind für isolierte Defekte wie Terrassenleerstellen und Farbzentren sowie für zufällig verteilte Stufen- und Kinkplätze nicht zu erwarten. Insgesamt liefern diese Beobachtungen zur CO-Schwingungsfrequenz, Adsorptionsgeometrie und Bindungsenergie weitere Belege dafür, dass die 2163-cm⁻¹-Bande auf MgO(100) von CO herrührt, das an vierfach koordinierten Mg_{4c}²⁺-Defektplätzen gebunden ist.

Um die polarisationsabhängigen IRRAS-Ergebnisse zu interpretieren und eine eindeutige Zuordnung der Adsorptionsplätze zu ermöglichen, wurden dichtefunktionaltheoretische (DFT)-Berechnungen für CO auf MgO durchgeführt. Drei Modellsysteme wurden betrachtet (Abbildung 3): (i) die ideale MgO(100)-Terrasse, dargestellt durch ein Schichtmodell mit einer (3 × 3)-Oberflächen-Superzelle; (ii) der hier untersuchte energetisch günstigste Terrassenpunktdefekt, ein benachbartes Mg–O-Leerstellenpaar („Schottky-Dimer“) innerhalb derselben (3 × 3)-Oberflächen-Superzelle; und (iii) monoatomare Stufenkanten, modelliert anhand stöchiometrischer, gestufter MgO(107)-Schichten mit einer (1 × 7)-Oberflächen-Wiederholeinheit. Der vollständige Satz der untersuchten defektfreien, Punktdefekt- und ausgedehnten Defektmodellen ist zusammen mit ihren Defektbildungsenergien in Abbildung S7 dargestellt. Eine größere (2 × 7)-Oberflächen-Superzelle wurde verwendet, um die Konvergenz hinsichtlich der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen entlang der Stufenkante zu prüfen. Ein breiteres Spektrum an Punkt- und ausgedehnten Defekten (einschließlich O- und Mg-Leerstellen sowie Frenkel-artiger Defektstrukturen) wurde untersucht; diese Strukturen sind deutlich weniger stabil als das Schottky-Dimer und dürften daher die Defektpopulation unter unseren Präparationsbedingungen nicht dominieren. Die entsprechenden Strukturen, Bildungsenergien und Berechnungseinstellungen sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Für jedes der drei Zielmodelle wurden Adsorptionsenergien, optimierte Geome-

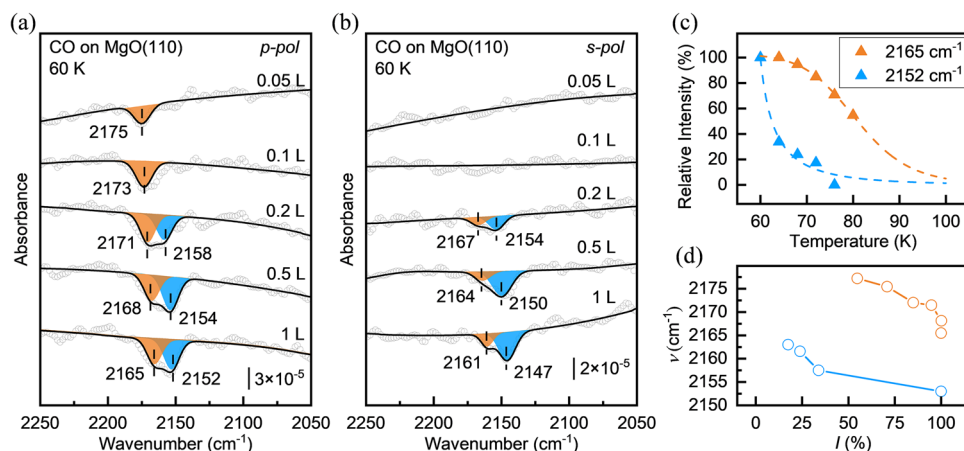


ABBILDUNG 2 | (a, b) Entfaltete, polarisationsaufgelöste IRRAS-Daten der CO-Adsorption auf MgO(110) bei 60 K als Funktion der CO-Dosis: (a) *p*-polarisierte IRRAS-Spektren; (b) *s*-polarisierte IRRAS-Spektren. (c, d) Temperaturabhängige IRRAS-Daten für die CO-Desorption von MgO(110), aufgenommen nach CO-Adsorption (1 L) bei 60 K und anschließendem Tempern auf die angegebenen Temperaturen. (c) Integrierte Intensitäten der einzelnen CO-Banden als Funktion der Proben temperatur, verwendet für eine Redhead-artige Analyse der Adsorptionsenergien. (d) Verschiebungen der CO-Schwingungsfrequenz als Funktion der relativen Bandintensität während des Desorptionsprozesses. Alle Spektren wurden bei einem streifenden Einfallswinkel von 80° entlang des [001]-Azimuts aufgenommen. Der geringe Frequenzversatz ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) zwischen *s*- und *p*-polarisierten Spektren resultiert aus den dielektrischen Eigenschaften des Substrats und ist charakteristisch für IRRAS an isolierenden Oberflächen [58].

trien (einschließlich des CO-Neigungswinkels), harmonische C–O-Streckschwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten (proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments) berechnet. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich mit den experimentell bestimmten Bindungsenergien, Schwingungsverschiebungen und polarisationsabhängigen Intensitäten.

Ein seit langem bestehendes Problem in der CO/MgO-Literatur besteht darin, dass absolute Adsorptionsenergien empfindlich von der Behandlung der elektronischen Struktur und den Berechnungsdetails abhängen, was den weitgehend elektrostatischen Charakter der CO-Bindung auf MgO(100) widerspiegelt. Frühe periodische Berechnungen, die Hartree-Fock- und lokale Dichtefunktional-Beschreibungen verglichen, verdeutlichten bereits diese Methodenabhängigkeit [5]. Hochwertige Benchmarks auf Basis korrelierter Wellenfunktionsmethoden konvergieren inzwischen auf Adsorptionsenergien bei niedriger Bedeckung in der Größenordnung von $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ [17, 18, 61]. Andere Studien wiesen auf die relevante Rolle von Dispersionsbeiträgen hin [65, 66]. Die derzeitige Auffassung geht von schwacher Physisorption aus, die weitgehend durch Elektrostatik und Polarisation bestimmt wird, mit einem sekundären Beitrag durch Dispersion. Bemerkenswert ist, dass aktuelle periodische korrelierte Berechnungen, die explizit von verdünnten bis zu hohen Bedeckungsregimen ($\Theta \rightarrow 1$) reichen, zeigen, dass die Bindungsstärke deutlich weniger exotherm wird. Dieses Verhalten spiegelt die zunehmende laterale CO-CO-Abstoßung wider [67].

Wie oben beschrieben, zeigen die temperaturabhängigen IRRAS-Daten für MgO(100) (Abbildung 1f–h) systematische Blauverschiebungen beider CO-Banden bei abnehmender Intensität während der Desorption, was abstoßende laterale Wechselwirkungen innerhalb der Adsorptionsschicht direkt belegt. Ergänzend polarisationsaufgelöste Dosierungsexperimente auf MgO(100) (Abbildung 1a–c) zeigen zudem eine deutliche bedeckungsabhängige Entwicklung der Bandenpositionen und relativen Intensitäten.

Obwohl sich die integrierten Bandintensitäten bei höheren Expositionen der Sättigung nähern, deutet die fortgesetzte bedeckungsabhängige spektrale Entwicklung darauf hin, dass die lokale Adsorptionsumgebung nicht zu einer einzigen, bedeckungsunabhängigen Schwingungssignatur konvergiert, die für eine wohldefinierte kommensurate Monolage (ML) charakteristisch wäre. In diesem Zusammenhang besteht unser Ziel nicht darin, eine Referenz-Adsorptionsenergie neu zu definieren, sondern anhand eines intern konsistenten Datensatzes zu prüfen, ob die Bildung einer stabilen, homogenen CO-Monolage mit dem experimentellen Regime thermodynamisch vereinbar ist.

Zu diesem Zweck untersuchten wir die Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionsstärke auf der MgO(100)-Terrasse, indem wir die mittlere CO-Adsorptionsenergie pro Molekül ($|E_{\text{ads/CO}}|$) als Funktion von Θ berechneten (Abbildung 4a). Diese Analyse wurde auf PBE-Niveau durchgeführt, was eine systematische Behandlung mehrerer Bedeckungen und Adsorbatschicht-Anordnungen bei vertretbarem Rechenaufwand ermöglicht. Diese Wahl ist zudem durch frühere Studien zur CO-Adsorption auf Oxidoberflächen motiviert, die zeigen, dass Hybridfunktionale (z. B. HSE06) für schwach gebundenes CO Adsorptionsenergien auf einer vergleichbaren Energieskala wie GGA(+U)-Ansätze liefern [68–70], obwohl Schwingungseigenschaften eine größere Funktionalabhängigkeit aufweisen.

Der berechnete Trend in Abbildung 4a zeigt eine fortschreitende Abnahme von $|E_{\text{ads/CO}}|$ mit zunehmendem Θ , mit einer ausgeprägten Abschwächung bei hoher Bedeckung. Dieses Verhalten spiegelt zunehmend abstoßende laterale Wechselwirkungen innerhalb der CO-Adsorptionsschicht wider, einschließlich Dipol-Dipol-Kopplung und Packungseffekten. Der energetische Trend liefert somit eine thermodynamische Erklärung für die experimentell beobachtete bedeckungsabhängige spektrale Entwicklung.

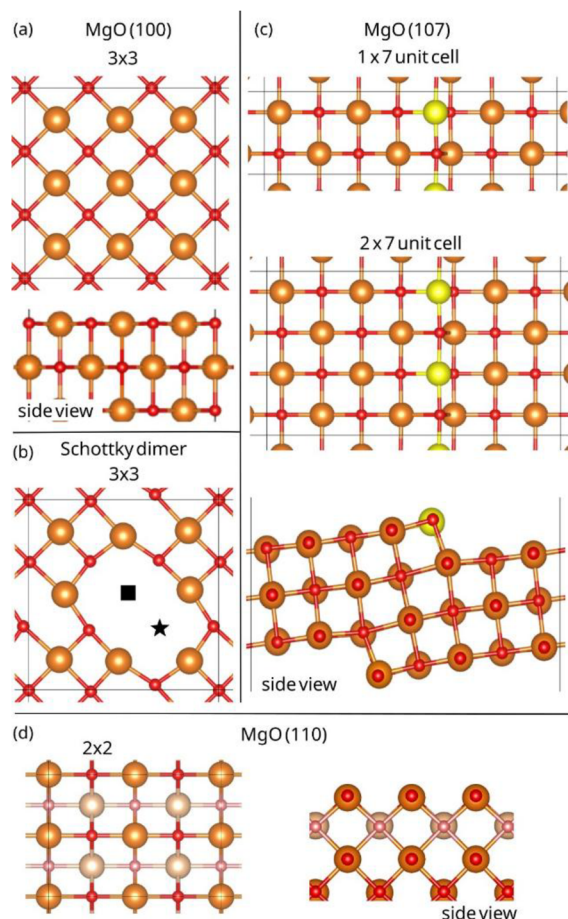


ABBILDUNG 3 | Oberflächenmodelle, die für die DFT-Berechnungen verwendet wurden. (a) Reine MgO(100)-Terrasse, dargestellt durch ein Schichtmodell mit einer (3×3) -Superzelle (Auf- und Seitenansicht). (b) MgO(100)-Schicht mit (3×3) -Oberflächenperiodizität, die einen Schottky-Dimer-Defekt enthält, bestehend aus benachbarten Mg- und O-Leerstellen (Aufsicht). (c) Stöchiometrische, gestufte MgO(107)-Schichten mit monoatomaren Stufenkanten, dargestellt für (1×7) - und (2×7) -Oberflächen-Superzellen (Aufsichten). (d) Stöchiometrische MgO(110)-Oberfläche (Auf- und Seitenansicht). Der Übersichtlichkeit halber zeigen die Aufsichten in (a) und (d) nur die äußerste Oberflächenschicht der Schicht. Farbcode: fünffach koordiniertes Oberflächen-Mg (Mg_{5c}^{2+}) in Orange, vierfach koordiniertes Mg (Mg_{4c}^{2+} , charakteristisch für Stufenkantenplätze) in Gelb, und O in Rot. Für das MgO(110)-Modell in (d) sind Mg- und O-Atome der zweiten Schicht in helleren Farbtönen dargestellt, um sie von der äußersten Oberflächenschicht zu unterscheiden. Mg-Leerstellen sind durch schwarze Quadrate und O-Leerstellen durch schwarze Sterne gekennzeichnet. Dieses Farbschema wird durchgängig in allen Abbildungen dieser Arbeit verwendet.

Schließlich stellt die Bedeckungsabhängigkeit eine natürliche Verbindung zwischen der Adsorptionsenergetik und der strukturellen Organisation der CO-Adsorptionsschicht her. Selbst für die gut charakterisierte kommensurate CO-Überstruktur auf MgO(100) haben kombinierte Modellierungs- und Schwingungsanalysen gezeigt, dass aufrechte (Top-) und geneigte CO-Spezies innerhalb derselben geordneten Schicht koexistieren können (z. B. bei $\Theta \approx 0,75$ ML) [71]. Bemerkenswerterweise bildet sich die kommensurate $c(4 \times 2)$ -Überstruktur aus Ref. [71] bei niedriger

Temperatur und nahezu Monolagenbedeckung aus, während CO unter den vorliegenden IRRAS-Bedingungen im Submonolagenbereich verbleibt und die Spektren ohne Annahme einer langreichweitigen Ordnung der Adsorptionsschicht interpretiert werden. Dieser Präzedenzfall gemischter Adsorptionsgeometrien stützt die Interpretation, dass bei experimentell relevanten Bedeckungen sowohl aufrechte als auch geneigte Konfigurationen zu gemessenen Schwingungsbanden beitragen.

Um den mikroskopischen Ursprung der experimentell beobachteten terrassen- und defektbezogenen CO-Banden zu beurteilen, vergleichen wir direkt die berechneten Adsorptionseigenschaften von CO auf den drei oben eingeführten MgO-Strukturen. Darunter sticht die CO-Adsorption an Mg_{4c}^{2+} -Stufenkantenplätzen deutlich hervor. Im Stufenkantenmodell zeigt ein einzelnes CO-Molekül, das an ein Mg_{4c}^{2+} -Kation gebunden ist, eine deutlich blauverschobene C–O-Streckschwingungsfrequenz ($\Delta\nu \approx +22 \text{ cm}^{-1}$) zusammen mit einer deutlich stärkeren Bindungsenergie ($|E_{\text{ads/CO}}| \approx 0,35 \text{ eV}$, Abbildung 4d). Diese Kombination aus einer beträchtlichen positiven Frequenzverschiebung und verstärkter Adsorptionsstärke stimmt eng mit der experimentell identifizierten defektbezogenen CO-Spezies überein, die in der Desorptionsserie bis zu höheren Temperaturen bestehen bleibt und mit der größeren experimentellen Bindungsenergie ($\sim 0,28 \text{ eV}$) der defektbezogenen CO-Bande bei 2163 cm^{-1} assoziiert ist.

Um diese energetischen Trends weiter mit der oben diskutierten Intensitätsanalyse zu verknüpfen, führten wir einen ab-initio-thermodynamischen Vergleich ausgewählter CO-bedeckter Terrassen-, Schottky-Defekt- und Stufenkantenkonfigurationen als Funktion des chemischen Potentials von CO durch (Abbildung S8). Diese Analyse ist nicht dazu gedacht, absolute Bedeckungen unter den gerichteten Dosierungsbedingungen des Experiments zu extrahieren. Vielmehr zeigt sie, dass an Stufen gebundene CO-Konfigurationen bei niedrigerem chemischem Potenzial von CO stabilisiert werden als CO-bedeckte Terrassenkonfigurationen, was die Schlussfolgerung stützt, dass unter den Bedingungen der Submonolage bei niedriger Temperatur keine gleiche fraktionelle Besetzung von Mg_{4c}^{2+} -Stufenplätzen und Mg_{5c}^{2+} -Terrassenplätzen zu erwarten ist.

Eine quantitative Bestimmung der absoluten Defektdichte aus IRRAS-Daten ist jedoch nicht trivial, da die Intensität einer Adsorbatschwingung nicht nur von der Anzahl der adsorbierten Moleküle abhängt, sondern auch von der fraktionellen Besetzung jedes Platztyps, der platzspezifischen CO-Streckschwingungseigenschaft und der Adsorptionsgeometrie unter polarisationsaufgelösten IRRAS-Bedingungen abhängt. In vereinfachter Form kann die Intensität einer Bande, die einem Platztyp i zugeordnet ist, geschrieben werden als $I_i \propto N_i \theta_i A_i f_i$, wobei N_i die Anzahl der verfügbaren Plätze ist, θ_i deren fraktionelle CO-Besetzung, A_i die berechnete CO-Streckschwingungsintensität, und f_i berücksichtigt geometrie- und polarisationsabhängige IRRAS-Effekte. Für die hier betrachtete repräsentative Adsorptionskonfiguration ($\theta_{\text{step}} = 1$ und $\theta_{\text{terrace}} = 0,33 \text{ ML}$, Abbildung 4e), ist der dynamische Dipolbeitrag, der mit der CO-Streckschwingung assoziiert ist, für an Mg_{4c}^{2+} -Stufenplätzen adsorbiertes CO etwa fünfmal größer als für an Mg_{5c}^{2+} -Terrassenplätzen adsorbiertes CO. Zusammen mit der stärkeren Adsorption von CO an Mg_{4c}^{2+} -

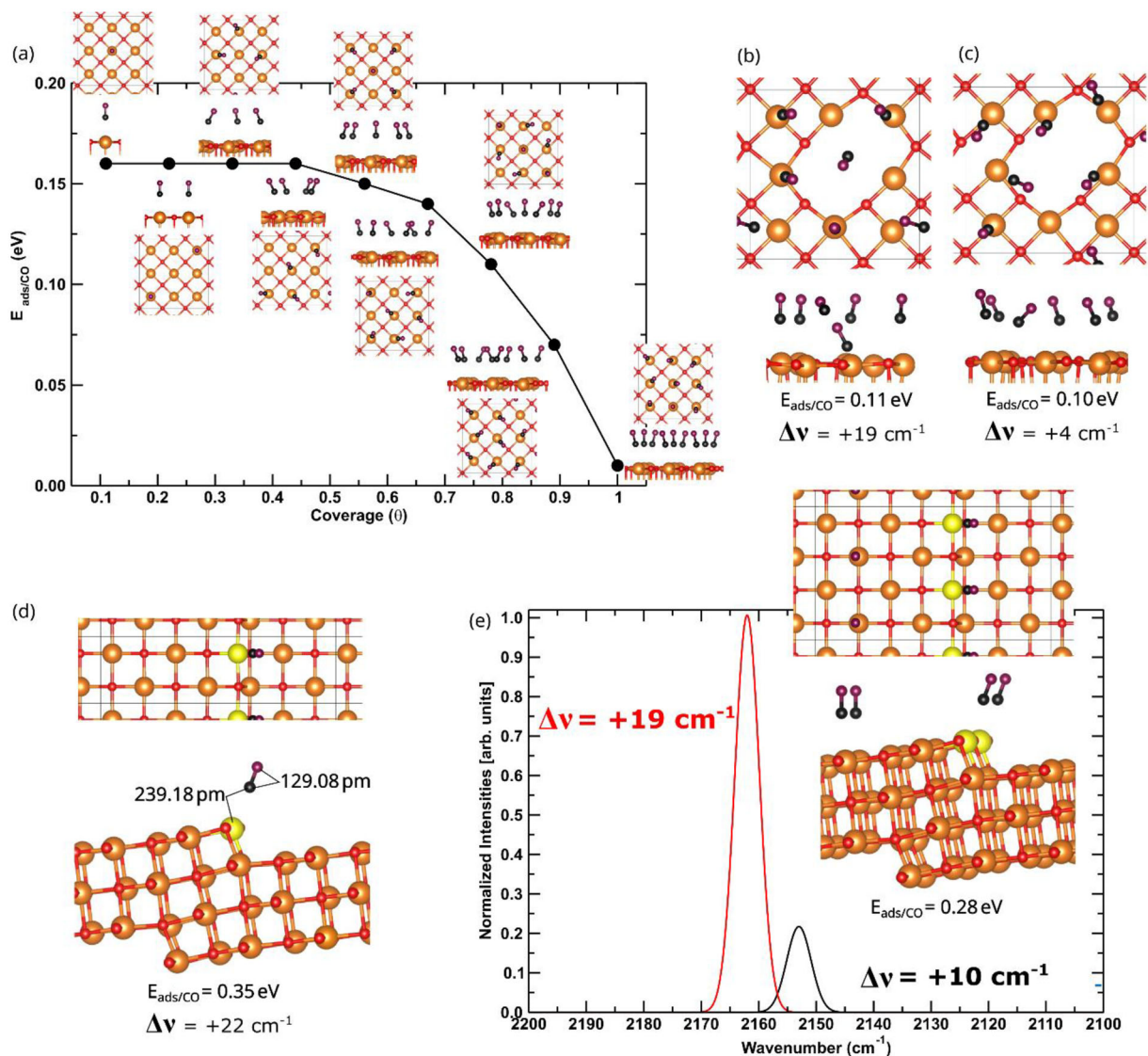


ABBILDUNG 4 | (a) Bedeckungsabhängigkeit der mittleren Adsorptionsenergie pro CO-Molekül, $|E_{\text{ads/CO}}|$, auf MgO(100), berechnet auf PBE-Niveau; optimierte Strukturen für ausgewählte Bedeckungen sind als Einschübe dargestellt (3×3 -Zelle). (b, c) Auf- und Seitenansichten repräsentativer geordneter CO-Adsorptionsschichten auf einem Schottky-Dimer-Modell bei $\Theta = 2/3$ ML, zusammen mit den berechneten Adsorptionsenergien ($|E_{\text{ads/CO}}|$) und C–O-Streckschwingungsfrequenzverschiebungen ($\Delta\nu$) relativ zu gasförmigem CO. (d) Optimierte Geometrie einer stark gebundenen CO-Spezies an einem MgO-Stufenplatz, mit den Mg–C- und C–O-Bindungs-längen sowie dem entsprechenden $|E_{\text{ads/CO}}|$ und $\Delta\nu$ (1×7 -Zelle). (e) Simulierte IR-Spektren für CO an Stufenkanten- (rot) und Terrassenplätzen (schwarz), die die charakteristischen positiven Frequenzverschiebungen der Stufenkanten- und Terrassen-Adsorptionskonfigurationen veranschaulichen (2×7 -Zelle). Die in (b–e) angegebenen Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzverschiebungen wurden auf HSE06-Niveau berechnet. Farbcode: C-Atome von CO sind schwarz und O-Atome von CO violett dargestellt.

Stufenplätzen erklärt dies, warum die stufenbezogene Bande trotz der geringeren geometrischen Häufigkeit von Stufenplätzen vergleichsweise intensiv bleiben kann, im Einklang mit der oben diskutierten experimentell beobachteten Intensitätsverteilung.

Wesentlich ist, dass diese Zuordnung unter den für das experimentelle Submonolagenregime relevanten Bedingungen robust bleibt. Wird eine größere gestufte Oberflächeneinheit (2×7) mit mehreren CO-Molekülen besetzt, sagen die Berechnungen zwei stufenbezogene Schwingungsbeiträge bei $\Delta\nu \approx +19$ und $+10$ cm⁻¹ voraus, wobei die $+19$ -cm⁻¹-Komponente die dominante berechnete Infrarotintensität trägt (Abbildung 4e). Diese Intensitätshierarchie liefert eine direkte Erklärung dafür, warum die

experimentell beobachtete Defektbande als einzelnes dominantes hochfrequentes Signal erscheint und nicht als klar aufgelöstes Dublett (Abbildung 1f): Die IRRAS-Bande wird von der stufenbezogenen Mode mit dem größeren Übergangsdipolmoment dominiert, während der schwächere Beitrag allenfalls als subtile Schulter auftreten würde.

Für das Schottky-Dimer-Modell konzentrierten wir uns auf eine geordnete Mehrfach-CO-Anordnung, die einer lokalen Bedeckung von $\Theta = 2/3$ ML entspricht, bezogen auf die verfügbaren kationischen Adsorptionsplätze in der defekthaltigen Superzelle (Abbildung 4b, c), bei der ein Mg-Platz durch den Schottky-Defekt entfernt ist. Dies entspricht einer vergleichsweise dichten

ten Besetzung von Adsorptionsplätzen in der unmittelbaren Defektumgebung. Diese Wahl ist durch die vorangegangene Bedeckungsanalyse motiviert, die zeigt, dass unter dem experimentellen Submonolagenregime keine Bildung einer homogenen dichtgepackten CO-Schicht zu erwarten ist; stattdessen können lokal dichte Bereiche neben schwächer besetzten Regionen koexistieren. Strukturell führt ein Schottky-Dimer niedrig koordinierte Adsorptionsplätze ($\text{Mg}_{4c}^{2+}/\text{O}_{4c}^{2-}$) ein, die hinsichtlich der reduzierten Koordination stufenähnlich sind. Wichtig ist, dass das Schottky-Modell selbst unter dieser lokal hohen Bedeckung zwei unterschiedliche CO-Streckschwingungsbeiträge liefert ($\Delta\nu \approx +4$ und $+19 \text{ cm}^{-1}$), jedoch deutlich schwächere Adsorptionsenergien ($|E_{\text{ads/CO}}| \approx 0,1 \text{ eV}$), die mit der experimentell bestimmten Adsorptionsenergie ($\sim 0,28 \text{ eV}$) der defektbezogenen CO-Bande bei 2163 cm^{-1} nicht vereinbar sind.

Die thermodynamische Neigung zur Bildung ausgedehnter stufenartiger Strukturen wird durch die aus einem (5×5) -Oberflächenmodell erhaltene Defektbildungsenergetik gestützt. Die Bildungsenergie des ersten Schottky-Dimers, bezogen auf die defektfreie Oberfläche, beträgt $3,41 \text{ eV}$ (Abbildung S8). Die Bildung zweier benachbarter Schottky-Dimere erfordert $5,31 \text{ eV}$ relativ zur reinen Oberfläche, was einer inkrementellen Bildungsenergie von $1,90 \text{ eV}$ für das zweite Dimer entspricht. Die inkrementellen Kosten für die Bildung eines angrenzenden zweiten Dimers sind somit um etwa 45 % geringer als die Bildungsenergie des ersten Dimers, was auf eine treibende Kraft für die Defektaggregation hindeutet. Eine solche Aggregation stellt einen strukturell plausiblen Weg zur ausgedehnten Leerstellen- oder Kantenstrukturen mit echtem Stufencharakter dar, d. h. zu Mg_{4c}^{2+} -Umgebungen, die mit der dominanten experimentellen hochfrequenten CO-Bande im Einklang stehen.

Die polarisationsabhängige Infrarotintensität untermauert die Zuordnung zu Stufenkanten weiter, wenn Übergangsdipolmomente explizit berücksichtigt werden. Das berechnete oberflächennormale Übergangsdipolmoment der CO-Streckschwingung für CO an Mg_{4c}^{2+} -Stufenkantenplätzen ist größer als diejenige für terrassengebundenes CO. Diese berechnete Verstärkung sollte nicht als direktes quantitatives IRRAS-Intensitätsverhältnis interpretiert werden, da die gemessene Intensität auch von der fraktionellen Besetzung, der lokalen Stufengeometrie, der Molekülorientierung, der Bedeckung und den Polarisationsbedingungen abhängt. Dennoch erklären diese Ergebnisse zusammen mit der stärkeren Adsorption von CO an Mg_{4c}^{2+} -Plätzen und dem polarisationsaufgelösten Nachweis einer geeigneten, stufengebundenen Spezies, warum die stufenbezogene Bande in den experimentellen Spektren trotz der geringeren Konzentration von Stufenkantenplätzen im Vergleich zu Terrassenplätzen vergleichsweise intensiv bleibt. Zusammengefasst stützt die kombinierte Übereinstimmung in (i) Adsorptionsstärke, (ii) Schwingungsbauverschiebung und (iii) relativer Intensität die Schlussfolgerung, dass die experimentell beobachtete hochfrequente CO-Bande überwiegend von CO herrührt, das an Mg_{4c}^{2+} -Stufenkantenplätzen gebunden ist, und nicht von isolierten Schottky-Dimer-Leerstellen auf der Terrasse.

Nachdem der mikroskopische Ursprung der hochfrequenten CO-Bande auf $\text{MgO}(100)$ etabliert wurde, wenden wir uns nun $\text{MgO}(110)$ zu, wo vierfach-koordinierte Mg_{4c}^{2+} -Plätze intrinsischer Bestandteil der idealen Oberfläche sind und somit eine

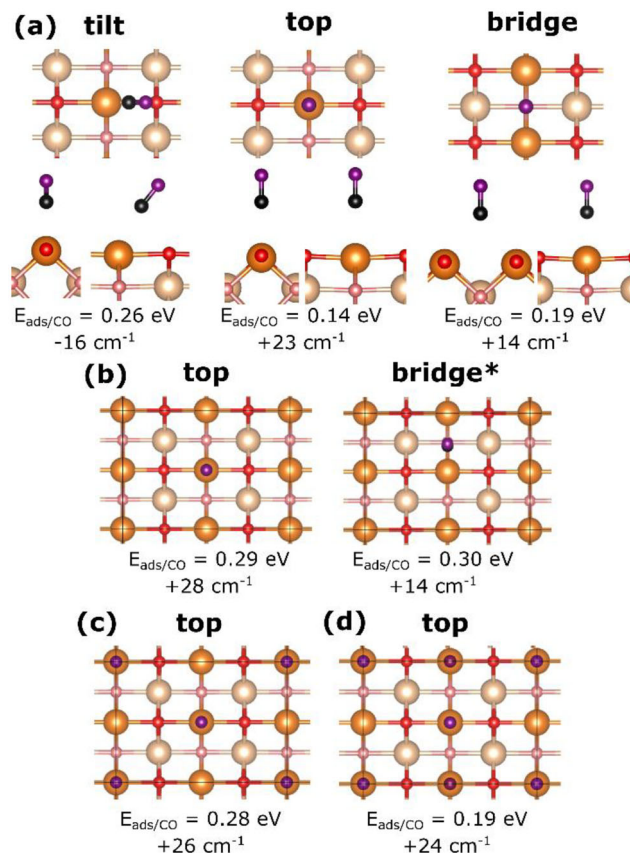


ABBILDUNG 5 | Optimierte Adsorptionsgeometrien (Auf- und Seitenansichten) der bei unterschiedlichen Bedeckungen Θ auf $\text{MgO}(110)$ erhaltenen stabilen lokalen Minima. (a) Bei $\Theta = 1,0 \text{ ML}$ werden drei Adsorptionsgeometrien identifiziert: geneigte, Top- und Brückenkonfigurationen. (b) Bei $\Theta = 0,25 \text{ ML}$ bleiben nur ein Top- und ein leicht geneigtes Brücken*-Minimum stabil. (c, d) Bei mittleren Bedeckungen von $\Theta = 0,50 \text{ ML}$ (c) und $\Theta = 0,75 \text{ ML}$ (d) konvergieren die Berechnungen zu einer einzigen stabilen Top-Konfiguration.

direkte Beurteilung bedeckungsabhängiger Adsorptionskonfigurationen ermöglichen. Abbildung 5 fasst die Bedeckungsabhängigkeit der CO-Adsorption auf $\text{MgO}(110)$ zusammen. Bei vollständiger Monolagenbedeckung ($\Theta = 1 \text{ ML}$) werden drei lokale Minima erhalten: eine geneigte, eine Top- und eine Brückenkonfiguration (Abbildung 5a). Der geneigte Zustand ist bei dieser Bedeckung am stärksten gebunden ($0,26 \text{ eV}$) und zeigt eine Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz von -16 cm^{-1} relativ zu gasförmigem CO. Der Top-Zustand ist schwächer gebunden ($0,14 \text{ eV}$) und zeigt eine Blauverschiebung von $+23 \text{ cm}^{-1}$, während der Brückenzustand eine mittlere Stabilität aufweist ($0,19 \text{ eV}$) und ebenfalls eine Blauverschiebung von $+14 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. Bei einer Verringerung der Bedeckung auf $\Theta = 0,25 \text{ ML}$ (Abbildung 5b) vereinfacht sich die Adsorptionslandschaft: Nur ein Top-Minimum und ein leicht geneigtes Brücken*-Minimum bleiben stabil. Der Top-Zustand weist eine Adsorptionsenergie von $0,29 \text{ eV}$ auf und ergibt eine Blauverschiebung von $\Delta\nu = +28 \text{ cm}^{-1}$, während der Brückenzustand nahezu isoenergetisch ist ($0,30 \text{ eV}$), jedoch eine kleinere Blauverschiebung zeigt ($\Delta\nu = +14 \text{ cm}^{-1}$). Bemerkenswerterweise ist das bei $\Theta = 1 \text{ ML}$ gefundene vollständig geneigte Minimum bei $\Theta = 0,25 \text{ ML}$ nicht mehr stabil. Für mittlere Bedeckungen, $\Theta = 0,50 \text{ ML}$ (Abbildung 5c) und $\Theta = 0,75 \text{ ML}$ (Abbildung 5d), konvergieren

die Berechnungen zu einem einzigen stabilen Adsorptionskonfiguration: Top-Adsorption. Die entsprechenden Adsorptionsenergien und Frequenzverschiebungen betragen 0,28 eV mit $\Delta\nu = +26 \text{ cm}^{-1}$ bei $\Theta = 0,50 \text{ ML}$ und 0,19 eV mit $\Delta\nu = +24 \text{ cm}^{-1}$ bei $\Theta = 0,75 \text{ ML}$. Insgesamt variiert die berechnete CO-Streckschwingungsfrequenz für Top-CO an Mg_{4c}^{2+} -Plätzen, wenn ein eindeutiges stabiles Minimum erhalten wird, innerhalb eines engen Bereichs ($\Delta\nu \approx +24\text{--}28 \text{ cm}^{-1}$). Dies steht im Einklang mit der experimentellen Zuordnung der $\text{MgO}(110)$ -Bande ($2165\text{--}2175 \text{ cm}^{-1}$, Abbildung 2a) zu Top-CO an Mg_{4c}^{2+} -Plätzen und stimmt innerhalb der erwarteten theoretischen Genauigkeit mit der experimentell den Stufenplätzen auf $\text{MgO}(100)$ zugeordneten Bande überein.

Um die Intensitätsverteilung der Mg_{4c}^{2+} - und Mg_{5c}^{2+} -bezogenen Banden auf $\text{MgO}(110)$ weiter zu untersuchen, führten wir zusätzliche HSE06-Berechnungen für CO auf einem $\text{MgO}(110)$ -basierten mikrofaccierten Modell durch, das sowohl Mg_{4c}^{2+} als auch Mg_{5c}^{2+} -Adsorptionsumgebungen aufweist (Abbildung S10). Diese Berechnungen zeigen, dass die erhöhte intrinsische CO-Streckschwingungsintensität auch im $\text{MgO}(110)$ -basierten Modell für Mg_{4c}^{2+} -Plätze erhalten bleibt. Die mit Mg_{4c}^{2+} assoziierte Mode dominiert das normierte simulierte Spektrum, während der Mg_{5c}^{2+} -bezogene Beitrag als schwächere, niederfrequenter Banden erscheint. Somit steht die dominante polarisierte $\text{MgO}(110)$ -Bande im Einklang mit CO, das in nahezu aufrechter Geometrie an Mg_{4c}^{2+} -Plätzen adsorbiert ist, während die Mg_{5c}^{2+} -Spezies in s-Polarisation dominiert, da ihre geneigte Adsorptionsgeometrie zu einer größeren In-Plane-Komponente des Übergangsdipolmoments führt.

3 | Schlussfolgerungen

Zusammenfassend liefern wir eine eindeutige spektroskopische Identifizierung von CO, das auf wohldefinierten $\text{MgO}(100)$ - und $\text{MgO}(110)$ -Einkristalloberflächen adsorbiert ist. Auf $\text{MgO}(110)$ ist die strukturelle Verteilung der Koordinationsplätze im Vergleich zu $\text{MgO}(100)$ umgekehrt. Wichtig ist, dass der spektroskopische Trend erhalten bleibt: Mg_{4c}^{2+} -Plätze binden CO durchgängig stärker und weisen höherfrequente Banden auf als Mg_{5c}^{2+} -Plätze, unabhängig davon, ob sie sich auf Terrassen oder an Stufenkanten befinden. Bemerkenswerterweise folgt der Frequenztrend zwar der lokalen Koordination, während die Adsorptionsgeometrie von der Oberflächentopologie abhängt. Auf $\text{MgO}(100)$ nimmt CO an Mg_{4c}^{2+} -Stufenkantenplätzen eine geneigte Konfiguration ein, wohingegen CO auf $\text{MgO}(110)$ an Mg_{4c}^{2+} -Terrassenplätzen nahezu aufrecht orientiert ist. Somit bestimmt die lokale Koordination die Adsorptionsstärke und die Schwingungsfrequenz, während die durch die Oberfläche vorgegebenen geometrischen Einschränkungen die bevorzugte Molekülorientierung festlegen.

Durch die Kombination von polarisationsaufgelöster IRRAS mit hybriden HSE06-Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen und einer kontrollierten Variation der Oberflächendefektpopulationen ermitteln wir platzspezifische Schwingungsfingerabdrücke, Adsorptionsgeometrien und Bindungsenergien für CO auf beiden non-polaren MgO -Oberflächen mit niedrigem Miller-Index. Unsere Ergebnisse zeigen, dass eine reduzierte Koordination an ausgedehnten

Stufenkanten die lokale elektrostatische Umgebung eines ansonsten nicht-reduzierbaren ionischen Oxids grundlegend verändert. Berechnungen der Infrarotintensitäten zeigen zudem, dass an niedrig koordinierten Plätzen gebundenen Spezies aufgrund ihrer verstärkten Übergangsdipolmomente selbst bei geringen Konzentrationen die IRRAS-Signale dominieren können. Dies liefert einen Rahmen für die Interpretation von Schwingungsspektren von Oxidoberflächen, bei denen strukturelle Minderheitsplätze spektroskopische Signale überproportional beeinflussen.

Durch die Zusammenführung von Adsorptionsenergetik, polarisationsaufgelösten Schwingungsfingerabdrücken, bedeckungsabhängigem Verhalten und Defektthermodynamik in einem einheitlichen experimentell-theoretischen Rahmen lösen diese Befunde eine seit langem bestehende Unklarheit in der CO/ MgO -Literatur auf. Im weiteren Sinne unterstreichen sie die koordinationspezifische Gestaltung von Oxidoberflächen als eine wirkungsvolle Strategie zur Steuerung von Adsorption, Reaktivität und Metallstabilisierung auf Oxidoberflächen mit großer Bandlücke, mit direkten Implikationen für defekt-engineerte Materialien und oxidgetragene Einzelatom-Katalyse.

Autorenbeiträge

Chengwu Yang: investigation. **Pablo G. Lustemberg:** investigation, conceptualization, methodology, writing – review and editing. **M. Veronica Ganduglia-Pirovano:** methodology, investigation, writing – review and editing, writing – original draft, supervision. **Yuemin Wang:** investigation, conceptualization, writing – original draft, writing – review and editing, supervision. **Zairan Yu:** investigation. **Weijia Wang:** investigation. **Christof Wöll:** conceptualization, writing – original draft, writing – review and editing, supervision. **Gianfranco Pacchioni:** methodology, writing – review and editing. **Wangtao Li:** investigation. **Alexei Nefedov:** investigation.

Danksagungen

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)—Projekt-ID 426888090 – SFB 1441—und das Nationale Schlüssel-Forschungs- und Entwicklungsprogramm Chinas (2022YFA1604100) gefördert. W.L. dankt für Promotionsstipendien des China Scholarship Council (CSC). Die Unterstützung durch die Helmholtz-Gemeinschaft wird ebenfalls dankbar anerkannt. P.G.L. und M.V.G.-P. danken für die finanzielle Unterstützung durch die Förderprogramme PID2021-128915NB-I00, finanziert von MCIN/AEI/10.13039/501100011033 und „ERDF A way of making Europe“, und PID2024-162810NB-I00, finanziert von MICIU/AEI/10.13039/501100011033 und ERDF/EU. Rechenressourcen wurden von der Red Española de Supercomputación (RES) auf MareNostrum 5 (BSC, Barcelona) bereitgestellt.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikte

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte bestehen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die dieser Studie zugrunde liegenden Daten sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar. Die DFT-Daten sind frei zugänglich über Materials Cloud: doi.org/10.24435/materialscloud:xm-5y.

Referenzen

1. J. W. He, C. A. Estrada, J. S. Corneille, M. C. Wu, and D. W. Goodman, "CO adsorption on ultrathin MgO films grown on a Mo (100) surface: an IRAS study," *Surface Science* 261 (1992): 164–170, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90228-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90228-X).
2. G. Pacchioni, G. Cogliandro, and P. S. Bagus, "Molecular Orbital Cluster Model Study of Bonding and Vibrations of CO Adsorbed on MgO Surface," *International Journal of Quantum Chemistry* 42 (1992): 1115–1139, <https://doi.org/10.1002/qua.560420504>.
3. B. X. Shi, A. Zen, V. Kapil, P. R. Nagy, A. Grüneis, and A. Michaelides, "Many-Body Methods for Surface Chemistry Come of Age: Achieving Consensus With Experiments," *Journal of the American Chemical Society* 145 (2023): 25372–25381, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c09616>.
4. G. Pacchioni, T. Minerva, and P. S. Bagus, "Chemisorption of CO on Defect Sites of MgO," *Surface Science* 275 (1992): 450–458, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90818-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90818-Q).
5. G. Pacchioni, K. M. Neyman, and N. Rosch, "CO Adsorption on the (001) Surface of MgO: A Comparison of Hartree-Fock and Local Density Functional Results," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 69 (1994): 13–21, [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(14\)80004-2](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(14)80004-2).
6. J. Heidberg, M. Kandel, D. Meine, and U. Wildt, "The Monolayer CO Adsorbed on MgO(100) Detected by Polarization Infrared Spectroscopy," *Surface Science* 331 (1995): 1467–1472, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00223-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00223-5).
7. G. Spoto, E. Gribov, A. Damin, G. Ricchiardi, and A. Zecchina, "The IR Spectra of $\text{Mg}_{5\text{C}}^{2+}(\text{CO})$ Complexes on the (001) Surfaces of Polycrystalline and Single Crystal MgO," *Surface Science* 540 (2003): L605–L610, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00830-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00830-6).
8. M. Sterrer, T. Risse, and H. J. Freund, "Low Temperature Infrared Spectra of CO Adsorbed on the Surface of MgO(001) Thin Films," *Surface Science* 596 (2005): 222–228, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.019>.
9. M. Sterrer, T. Risse, and H. J. Freund, "CO Adsorption on the Surface of MgO(0 0 1) Thin Films," *Applied Catalysis A: General* 307 (2006): 58–61, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.007>.
10. C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, and P. Sautet, "Infrared Characterization of Hydroxyl Groups on MgO: a Periodic and Cluster Density Functional Theory Study," *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007): 6442–6452, <https://doi.org/10.1021/ja068720e>.
11. R. Gerlach, A. Glebov, G. Lange, J. P. Toennies, and H. Weiss, "Structure and Dynamics of: A Helium Atom Scattering Study," *Surface Science* 331 (1995): 1490–1495, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00270-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00270-7).
12. F. Illas, G. Pacchioni, A. Pelmenchikov, et al., "Comment on "First-principles Determination of the Bonding Mechanism and Adsorption Energy for CO/MgO(001)" [Chem. Phys. Lett. 290 (1998) 255]," *Chemical Physics Letters* 306 (1999): 202–204, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00410-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00410-8).
13. R. Soave and G. Pacchioni, "New Bonding Mode of CO on Stepped MgO Surfaces From Density Functional Cluster Model Calculations," *Chemical Physics Letters* 320 (2000): 345–351, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00246-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00246-3).
14. Z. Dohnálek, G. A. Kimmel, S. A. Joyce, P. Ayotte, R. S. Smith, and B. D. Kay, "Physisorption of CO on the MgO(100) Surface," *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001): 3747–3751, <https://doi.org/10.1021/jp003174b>.
15. G. Spoto, E. N. Gribov, G. Ricchiardi, et al., "Carbon Monoxide MgO From Dispersed Solids to Single Crystals: A Review and New Advances," *Progress in Surface Science* 76 (2004): 71–146, <https://doi.org/10.1016/j.prosurf.2004.05.014>.
16. H. J. Freund and G. Pacchioni, "Oxide Ultra-thin Films on Metals: New Materials for the Design of Supported Metal Catalysts," *Chemical Society Reviews* 37 (2008): 2224, <https://doi.org/10.1039/b718768h>.
17. A. D. Boese and J. Sauer, "Accurate Adsorption Energies of Small Molecules on Oxide Surfaces: CO–MgO(001)," *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013): 16481, <https://doi.org/10.1039/c3cp52321g>.
18. H. Z. Ye and T. C. Berkelbach, "Adsorption and Vibrational Spectroscopy of CO on the Surface of MgO From Periodic Local Coupled-cluster Theory," *Faraday Discussions* 254 (2024): 628–640, <https://doi.org/10.1039/D4FD00041B>.
19. D. P. Woodruff, "Quantitative Structural Studies of Corundum and Rocksalt Oxide Surfaces," *Chemical Reviews* 113 (2013): 3863–3886, <https://doi.org/10.1021/cr3002998>.
20. C. Di Valentin and G. Pacchioni, "Spectroscopic properties of doped and defective semiconducting oxides from hybrid density functional calculations," *Accounts of Chemical Research* 47 (2014): 3233–3241, <https://doi.org/10.1021/ar4002944>.
21. A. Gonchar, J. Lian, T. Risse, H. J. Freund, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, "Characterization of O[−]-Centers on Single Crystalline MgO(001)-Films," *Topics in Catalysis* 58 (2015): 811–823, <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0421-x>.
22. J. Sauer, "Ab Initio Calculations for Molecule–Surface Interactions With Chemical Accuracy," *Accounts of Chemical Research* 52 (2019): 3502–3510, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00506>.
23. A. Mitra, M. R. Hermes, M. S. Cho, V. Agarawal, and L. Gagliardi, "Periodic Density Matrix Embedding for CO Adsorption on the MgO(001) Surface," *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022): 7483–7489, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c01915>.
24. M. A. Aramendiá, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, and F. J. Urbano, "Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes," *Journal of Catalysis* 161 (1996): 829–838, <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0246>.
25. M. Gliński, "Catalytic Hydrogen Transfer Over Magnesia," *Applied Catalysis A: General* 349 (2008): 133–139, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.018>.
26. C. Di Valentin, A. Del Vitto, G. Pacchioni, et al., "Chemisorption and reactivity of methanol on MgO thin films," *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002): 11961–11969, <https://doi.org/10.1021/jp026399q>.
27. M. A. Brown, Y. Fujimori, F. Ringleb, et al., "Oxidation of Au by Surface OH: Nucleation and Electronic Structure of Gold on Hydroxylated MgO(001)," *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011): 10668–10676, <https://doi.org/10.1021/ja204798z>.
28. R. Schlögl, "Heterogeneous catalysis," *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015): 3465–3520, <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
29. P. Schwach, X. L. Pan, and X. H. Bao, "Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals Over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects," *Chemical Reviews* 117 (2017): 8497–8520, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>.
30. G. A. Mutch, S. Shulda, A. J. McCue, et al., "Carbon Capture by Metal Oxides: Unleashing the Potential of the (111) Facet," *Journal of the American Chemical Society* 140 (2018): 4736–4742, <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01845>.
31. H. H. Fang, S. Wu, T. Ayvali, et al., "Dispersed Surface Ru Ensembles on MgO(111) for Catalytic Ammonia Decomposition" *Nature Communications* 14 (2023): 647, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36339-w>.
32. S. Zhang, Q. Pessemesse, Z. J. Berkson, et al., "Lithium Promotes Acetylide Formation on MgO During Methane Coupling Under Non-Oxidative Conditions," *Angewandte Chemie International Edition* 62 (2023): e202307814, <https://doi.org/10.1002/anie.202307814>.
33. S. M. Jin, C. Kwon, A. Bugaev, et al., "Atom-by-atom Design of Cu/ZrO_x Clusters on MgO for CO₂ Hydrogenation Using Liquid-phase Atomic Layer Deposition," *Nature Catalysis* 7 (2024): 1199–1212, <https://doi.org/10.1038/s41929-024-01236-y>.
34. Z. L. Yuan, B. Han, B. Liu, et al., "Unexpected Activity of MgO Nanoclusters for the Reductive-Coupling Synthesis of Organonitrogen

- Chemicals With C=N Bonds,” *Nature Communications* 16 (2025): 2963, <https://doi.org/10.1038/s41467-025-58222-6>.
35. S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, et al., “A Critical Assessment of Li/MgO-Based Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane,” *Catal Rev—Sci Eng* 53 (2011): 424–514, <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.613330>.
 36. G. Busca, “Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity,” *Chemical Reviews* 110 (2010): 2217–2249, <https://doi.org/10.1021/cr9000989>.
 37. M. Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, “First Evidence of a Single-Ion Electron Trap at the Surface of an Ionic Oxide,” *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003): 1759–1761, <https://doi.org/10.1002/anie.200250811>.
 38. D. Ricci, C. Di Valentin, G. Pacchioni, P. V. Sushko, A. L. Shluger, and E. Giamello, “Paramagnetic Defect Centers at the MgO Surface. An Alternative Model to Oxygen Vacancies,” *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003): 738–747, <https://doi.org/10.1021/ja0282240>.
 39. G. Pacchioni and A. Maria Ferrari, “Surface Reactivity of MgO Oxygen Vacancies,” *Catalysis Today* 50 (1999): 533–540, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00488-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00488-X).
 40. E. Florez, P. Fuentealba, and F. Mondragón, “Chemical Reactivity of Oxygen Vacancies on the MgO Surface: Reactions With CO₂, NO₂ and Metals,” *Catalysis Today* 133 (2008): 216–222, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.087>.
 41. C. Di Valentin, E. Finazzi, and G. Pacchioni, *Surface Science* 591 (2005): 70–89, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.06.023>.
 42. A. Maria Ferrari, R. Soave, A. D’Ercole, C. Pisani, E. Giamello, and G. Pacchioni, “Theoretical Characterization of Charge-transfer Reactions Between N₂ and O₂ Molecules and Paramagnetic Oxygen Vacancies on the MgO Surface,” *Surface Science* 479 (2001): 83–97, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00946-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00946-3).
 43. M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, et al., “Interaction of Gold Clusters With Color Centers on MgO(001) Films,” *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006): 2630–2632, <https://doi.org/10.1002/anie.200504443>.
 44. G. Pacchioni, “Oxygen Vacancy: The Invisible Agent on Oxide Surfaces,” *Chemphyschem* 4 (2003): 1041–1047, <https://doi.org/10.1002/cphc.200300835>.
 45. G. Pacchioni and H. Freund, “Electron Transfer at Oxide Surfaces. The MgO Paradigm: From Defects to Ultrathin Films,” *Chemical Reviews* 113 (2013): 4035–4072, <https://doi.org/10.1021/cr3002017>.
 46. Y. D. Kim, J. Stultz, and D. W. Goodman, “Identification of Defect Sites on MgO(100) Surfaces,” *Langmuir* 18 (2002): 3999–4004, <https://doi.org/10.1021/la0117799>.
 47. S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, et al., “Identification of Defect Sites on MgO(100) Thin Films by Decoration With Pd Atoms and Studying CO Adsorption Properties,” *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001): 6172–6178, <https://doi.org/10.1021/ja0157651>.
 48. G. Pacchioni, “QUANTUM CHEMISTRY of OXIDE SURFACES: From CO CHEMISORPTION to the IDENTIFICATION of the STRUCTURE and NATURE of POINT DEFECTS on MgO,” *Surface Review and Letters* 7 (2000): 277–306, <https://doi.org/10.1142/S0218625X00000336>.
 49. C. Yang, H. Idriss, Y. Wang, and C. Wöll, “Surface Structure and Chemistry of CeO₂ Powder Catalysts Determined by Surface-Ligand Infrared Spectroscopy (SLIR),” *Accounts of Chemical Research* 57 (2024): 3316–3326, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00529>.
 50. L. Caulfield, E. Sauter, H. Idriss, and C. Wöll, “Tracking the Redox Properties of CeO₂ Powders by Infrared Spectroscopy: Monitoring the Defect States by O₂ Adsorption and the Ce³⁺ Spin–Orbit Transition,” *Journal of Physical Chemistry C* 129 (2025): 1228–1233, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07816>.
 51. B. B. Sarma, P. N. Plessow, G. Agostini, et al., “Metal-Specific Reactivity in Single-Atom Catalysts: CO Oxidation on 4d and 5d Tran-
 - sition Metals Atomically Dispersed on MgO,” *Journal of the American Chemical Society* 142 (2020): 14890–14902, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03627>.
 52. S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, “CO Oxidation on a Single Pd Atom Supported on Magnesia,” *Physical Review Letter* 86 (2001): 5950–5953, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5950>.
 53. S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, et al., “Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One Atom Is Enough!,” *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000): 3453–3457, <https://doi.org/10.1021/ja9922476>.
 54. G. Pacchioni, L. Giordano, and M. Baistrocchi, “Charging of Metal Atoms on Ultrathin MgO/Mo(100) Films,” *Physical Review Letter* 94 (2005): 226104, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.226104>.
 55. M. Sterrer, T. Risse, L. Giordano, et al., “Palladium Monomers, Dimers, and Trimers on the MgO(001) Surface Viewed Individually,” *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007): 8703–8706, <https://doi.org/10.1002/anie.200702444>.
 56. L. Marchese, S. Coluccia, G. Martra, and A. Zecchina, “Dynamic and Static Interactions in CO Layers Adsorbed on MgO Smoke (100) Facets: A FTIR and HRTEM Study,” *Surface Science* 269 (1992): 135–140, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91238-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91238-7).
 57. O. Robach, G. Renaud, and A. Barbier, “Very-high-quality MgO(001) Surfaces: Roughness, Rumbling and Relaxation,” *Surface Science* 401 (1998): 227–235, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)01082-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)01082-0).
 58. C. Yang, W. Wang, A. Nefedov, Y. Wang, T. G. Mayerhöfer, and C. Wöll, “Polarization-dependent Vibrational Shifts on Dielectric Substrates,” *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020): 17129–17133, <https://doi.org/10.1039/D0CP02399J>.
 59. Y. Wang and C. Wöll, “IR Spectroscopic Investigations of Chemical and Photochemical Reactions on Metal Oxides: Bridging the Materials Gap,” *Chemical Society Reviews* 46 (2017): 1875–1932, <https://doi.org/10.1039/C6CS00914J>.
 60. P. A. Redhead, “Thermal Desorption of Gases,” *Vacuum* 12 (1962): 203–211, [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8).
 61. M. Alessio, D. Usvyat, and J. Sauer, “Chemically Accurate Adsorption Energies: CO and H₂ O on the MgO(001) Surface,” *Journal of Chemical Theory and Computation* 15 (2019): 1329–1344, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01122>.
 62. M. Buchholz, X. Yu, C. Yang, et al., “IR-spectroscopy of CO Adsorption on Mixed-terminated ZnO Surfaces,” *Surface Science* 652 (2016): 247–252, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.12.029>.
 63. S. Chen, P. N. Pleßow, Z. Yu, et al., “Structure and Chemical Reactivity of Y-Stabilized ZrO₂ Surfaces: Importance for the Water-Gas Shift Reaction,” *Angewandte Chemie International Edition* 63 (2024): e202404775, <https://doi.org/10.1002/anie.202404775>.
 64. V. E. Henrich, “Thermal Faceting of (110) and (111) Surfaces of MgO,” *Surface Science* 57 (1976): 385–392, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90190-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90190-4).
 65. P. Ugliengo and A. Damin, “Are Dispersive Forces Relevant for CO Adsorption on the MgO(0 0 1) Surface?,” *Chemical Physics Letters* 366 (2002): 683–690, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01657-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01657-3).
 66. B. Civalleri, L. Maschio, P. Ugliengo, and C. M. Zicovich-Wilson, “Role of Dispersive Interactions in the CO Adsorption on MgO(001): Periodic B3LYP Calculations Augmented With an Empirical Dispersion Term,” *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010): 6382, <https://doi.org/10.1039/c001192d>.
 67. A. Zhu, P. Komonvasee, A. Nejad, and D. P. Tew, *Journal of Chemical Theory and Computation* 22 (2026): 3927–3936, <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5c02179>.
 68. P. G. Lustemberg, P. N. Plessow, Y. Wang, et al., “Vibrational Frequencies of Cerium-Oxide-Bound CO: A Challenge for Conventional DFT Methods,” *Physical Review Letter* 125 (2020): 256101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.256101>.

69. P. G. Lustemberg, C. Yang, Y. Wang, C. Wöll, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Vibrational Frequencies of CO Bound to all Three Low-index Cerium Oxide Surfaces: A Consistent Theoretical Description of Vacancy-induced Changes Using Density Functional Theory," *Journal of Chemical Physics* 159 (2023): 034704, <https://doi.org/10.1063/5.0153745>.
70. P. G. Lustemberg, C. W. Yang, Y. M. Wang, M. V. Ganduglia-Pirovano, and C. Wöll, "Synergistic Effects in Low-Temperature CO Oxidation on Cerium Oxide Surfaces," *Journal of the American Chemical Society* 147 (2025): 6958–6965, <https://doi.org/10.1021/jacs.4c17658>.
71. J. Maul, G. Spoto, L. Mino, and A. Erba, "Elucidating the Structure and Dynamics of CO Ad-layers on MgO Surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019): 26279–26283, <https://doi.org/10.1039/C9CP05418A>.

Unterstützende Informationen

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section.

Hintergrundinformationen zu diesem Artikel sind über einen Link am Ende des Dokuments verfügbar.

Unterstützende Datei: ange74219-sup-0001-SuppMat.pdf.