

Theorie heterogener Reaktionen

◆ In den letzten Jahren hat es einen enormen Fortschritt in der theoretischen Behandlung von heterogenen Reaktionen und beim Verständnis der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberflächen gegeben. Dies ist zum großen Teil der Verbesserung der Computerleistung zuzuschreiben, aber auch die Entwicklung von effizienten Algorithmen zur Berechnung der Elektronenstruktur und Gesamtenergie hat einen beträchtlichen Teil dazu beigetragen.

Während vor wenigen Jahren noch hauptsächlich einfache Reaktionen wie die dissoziative Adsorption von zweiatomigen Molekülen auf niedrig indizierten glatten Oberflächen mit theoretischen Methoden untersucht worden sind (siehe z. B. den Trendbericht „Theoretische Chemie 1998“, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1999, 47, 193), werden heutzutage viel komplexere Reaktionen mit bis zu mehr als hundert Atomen mit Ab-initio-Verfahren untersucht. Dabei bezieht sich die Komplexität sowohl auf die Struktur der Oberfläche¹⁻⁵⁾ und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche⁶⁻¹⁰⁾ als auch auf die Größe der betrachteten Moleküle.¹¹⁻¹⁴⁾

Genau wie das Experiment versucht damit auch die Theorie, die Struktur- und Drucklücken zwischen „Surface Science“ und der heterogenen Katalyse zu überwinden. Ich werde mich in diesem Trendbericht auf theoretische Untersuchungen heterogener Reaktionen beschränken, die mit Ab-initio-Elektronenstrukturmethoden durchgeführt oder davon abgeleitet worden sind, denn durch die Berechnung der elektronischen Struktur erlauben sie eine Analyse von chemischen Trends. Anhand einiger Beispiele werde ich versuchen, die allgemeinen Trends in der Theorie heterogener Reaktionen zu illustrieren. Die Platzbeschränkung erfordert eine Fokussierung, daher können wichtige Systeme wie Reaktionen in Zeolithen^{15,16)} nicht besprochen werden.

Methodik

◆ Zur theoretischen Beschreibung heterogener Reaktionen wird hauptsächlich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) benutzt, da sich nur mit ihr Systeme der geforderten Größe behandeln lassen. Außerdem haben die verallgemeinerten Gradientennäherungen (GGA, Generalized Gradient Approximation) für das Austausch-Korrelations-Funktional in der DFT zu einer signifikanten Verbesserung der Genauigkeit geführt. Allerdings gibt es noch einige Systeme, bei denen chemische Genauigkeit (1 kcal·mol⁻¹) nicht erreicht wird. Besonders problematisch ist hier Sauerstoff. Von dem besonders bei Physikern beliebten GGA-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) gibt es auch eine revidierte Version (RPBE), die sich nur durch eine Interpolationsfunktion unterscheidet, die in der Konstruktionsvorschrift des Funktionals nicht spezifiziert wird. Diese beiden Funktionale ergeben bei Rechnungen zur Adsorption und Dissoziation von O₂ auf gestuften Pt-Oberflächen Unterschiede von bis zu mehr als 10 kcal·mol⁻¹.²⁾ Weiterhin werden für gewisse Systeme auch die falschen Gleichgewichtsstrukturen berechnet. Eine gemeinsame Veröffentlichung einiger der führenden

Gruppen in der theoretischen Oberflächenphysik und -chemie behandelt das CO/Pt(111)-Puzzle. DFT-Rechnungen mit den verschiedensten Programmpaketen finden alle als Adsorptionsplatz von CO auf Pt(111) den dreifach koordinierten fcc-Lückenplatz, während es experimentell wohl etabliert ist, dass CO auf Pt(111) auf den On-top-Positionen adsorbiert.¹⁷⁾

Obwohl einige Gruppen weltweit an der Entwicklung besserer DFT-Funktionale arbeiten, hat sich im letzten Jahr kein großer Durchbruch ergeben. Trotz dieser unbefriedigenden Situation tragen die DFT-Rechnungen dennoch viel zum Erkenntnisgewinn und dem verbesserten Verständnis heterogener Reaktionen bei. Dies liegt zum Einen daran, dass für viele Systeme die Genauigkeit der DFT-Rechnungen doch zufriedenstellend ist, zum Anderen geht es oft auch um das Verständnis fundamentaler mikroskopischer Mechanismen, bei dem eine semi-quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment ausreicht. Auffällig ist die große Anzahl von Veröffentlichungen, die aus der Zusammenarbeit zwischen experimentellen und theoretischen Gruppen entstanden sind.^{1,2,4,5,9,18-24)} Dies zeigt die wichtige Rolle, die Elektronenstrukturrechnungen zur Interpretation von experimentellen Ergebnissen spielen.

Die meisten Gruppen benutzen DFT-Programme für periodische Strukturen, in denen Oberflächen im Superzellenansatz dargestellt werden (Abbildung 1). Typischerweise werden bis zu 100 Atome pro Superzelle berücksichtigt. Allerdings gibt es auch noch eine beträchtliche Anzahl von Gruppen, die endliche Cluster benutzen, um heterogene Reaktionen zu beschreiben. Für ionische Oberflächen werden diese Cluster meistens in eine Matrix aus Punktladungen eingebettet,¹⁾ wobei hier ein verbesserte Methode vorgestellt wurde, die eine elastische polarisierbare Umgebung zulässt.²⁵⁾ Quantenchemische Methoden werden nur vereinzelt zur Beschreibung von heterogenen Reaktionen benutzt, vor allem, wenn elektronisch angeregte Zustände von In-

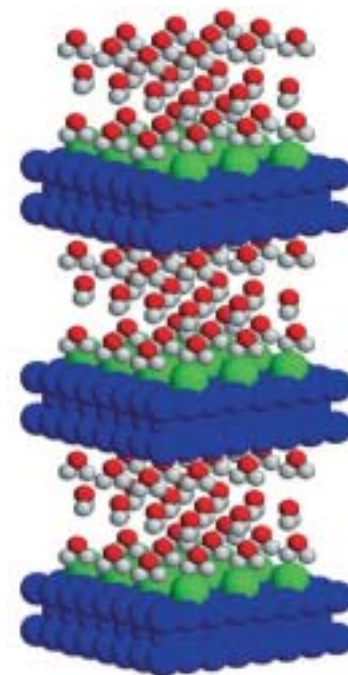


Abb. 1. Illustration des Superzellenansatzes zur Behandlung von Reaktionen an Oberflächen in periodischen DFT-Programmen. Die Oberflächen werden durch eine periodische Anordnung von Schichten dargestellt. Dabei braucht der Zwischenraum zwischen den Schichten nicht notwendigerweise Vakuum zu sein, sondern kann auch z. B. mit Wasser gefüllt sein, um Reaktionen an der Festflüssig-Grenzfläche zu beschreiben.

teresse sind.^{19,20} Daneben gibt es aber auch Versuche, die Vorteile von quantenchemischen und DFT-Verfahren zu kombinieren durch die Einbettung von quantenchemischen Rechnungen in ein periodisches Potential, das mit Hilfe der DFT berechnet wird.²⁶

Heterogene Reaktionen an Oberflächen aus der Gasphase

◆ Obwohl deutliche Fortschritte in der theoretischen Beschreibung heterogener Reaktionen in den letzten Jahren gemacht worden sind, ist man noch weit entfernt von der Ab-initio-Beschreibung realistischer katalytischer Systeme. Dies sollte auch gar nicht das Hauptziel theoretischer Untersuchungen sein, sondern eher die Etablierung allgemein gültiger qualitativer Konzepte, die anhand von Modellsystemen entwickelt und überprüft werden. Damit können auch Beiträge geliefert werden, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung aufzuklären.

Dieser Zusammenhang kann aufgeteilt werden in den Ensemble- und den Ligandeneffekt für die Reaktivität von Oberflächen.⁷ Unter Ensembleeffekt versteht man die Abhängigkeit von Bindungsenergien und Reaktionsbarrieren von der geometrischen Konfiguration von Substrat und Adsorbat. Besonders die Reaktivität von wohldefinierten gestuften Oberflächen ist hier in letzter Zeit sehr intensiv untersucht worden, um die mögliche Rolle von Stufenkanten als aktive Zentren zu verstehen.

Auf Platinoberflächen dissoziiert O_2 bevorzugt an Stufenkanten. Dabei konnten DFT-Rechnungen zeigen, dass dies nicht an einer Erniedrigung der lokalen Dissoziationsbarriere liegt,² wie dies zum Beispiel bei der NO-Dissoziation und der N_2 -Assoziation an gestuften Pd-Oberflächen³ oder bei der N_2 -Dissoziation an gestuften Fe(110)⁴ der Fall ist. Bei O_2 /Pt wird vielmehr die Energie des Übergangszustandes an den Stufen abgesenkt im Vergleich zu den glatten Terrassen. Damit wird das Verzweungsverhältnis Desorption-Dissoziation an den Stufen eindeutig in

Richtung Dissoziation verschoben.

Im Gegensatz zum Sauerstoff existieren für Wasserstoff normalerweise keine chemisorbierten Molekülzustände auf Metalloberflächen. Dennoch wurden auf der gestuften Pd(210)-Oberfläche recht stark gebundene H_2 Moleküle gefunden ($\approx 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Periodische GGA-DFT-Rechnungen konnten die Natur dieses Zustandes aufklären.⁵ Er existiert nicht unabhängig auf der Pd(210)-Oberfläche, sondern wird erst durch die Vorbedeckung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff, der sich bevorzugt an den Stufen anlagert, kinetisch stabilisiert.

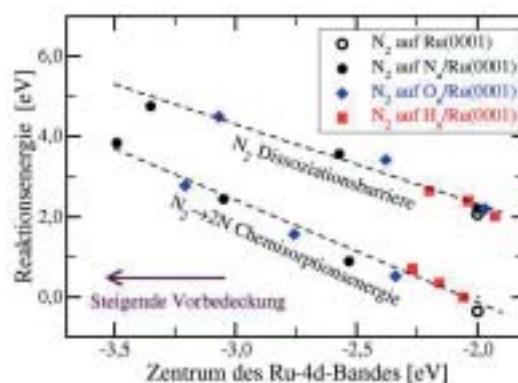
Im Gegensatz zum Ensembleeffekt beschreibt der Ligandeneffekt die Modifizierung der elektronischen Struktur und damit der Reaktivität von Reaktionszentren durch andere Nachbaratome.

Besonders beliebt waren 2001 Untersuchungen der lokalen Reaktivität von geordneten Metalllegierungen. Dabei wurden unter anderen die N_2 -Dissoziation auf Fe/Ru,⁴ die Ethylen-Adsorption auf $Pt_3Sn(111)$,⁶ die CO Adsorption auf PtCo-Legierungen⁷ und auf PtRu-Legierungen⁸ und die CO und H_2 Dissoziation auf Pd/V-Legierungen^{9,10} untersucht.

Neben den Dimetallsystemen sind auch Oxidoberflächen intensiv untersucht worden.^{1,11,18–20,25,27,28} Als einfaches Beispiel für einen Modellkatalysator dienen dabei auf MgO(001) adsorbierte Pd-Atome.^{1,18,25,27} Es stellt sich heraus, dass nur Pd-Atome, die auf Farbzentren, d. h. auf Sauerstoffleerstellen von MgO(001) gebunden sind, chemisch aktiv für die CO Oxidation sind.^{1,18}

Weiterhin wurde die Adsorption und Reaktion an bereits von Coadsorbaten vorbedeckten Oberflächen studiert,^{29–31} um unter anderen die Vergiftung von Katalysatoren besser zu verstehen. Auch die Reaktionen von Coadsorbaten auf Oberflächen, wie die NO+CO-Reaktion,^{23,30} die CO-Oxidation²¹ oder die Hydrogenierung von Schwefel³³ waren von großem Interesse.

Zur Analyse der chemischen Trends besonders an Übergangsmetalloberflächen, hat sich inzwischen



das d-Bandmodell bewährt,^{5,7,8,29} das besagt, dass die Reaktivität von Metalloberflächen stark mit dem Schwerpunkt des lokalen d-Bandes korreliert ist. In Abbildung 2 ist dies für die N_2 -Dissoziationsbarrieren und die N-Chemisorptionsenergien auf vorbedeckten Ru-Oberflächen demonstriert.²⁹ Die Coadsorbate N, O und H verschieben das Zentrum des Ru-d-Bandes an der Oberfläche abhängig vom Bedeckungsgrad zu tieferen Energien, was sowohl die Dissoziationsbarrieren erhöht als auch zu endothermen Chemisorptionsenergien führt. Das d-Bandmodell ist auch benutzt worden, um den Einfluss von Oberflächenlegierungen auf die Reaktivität zu analysieren. Die Legierungsatome führen zu Verspannungen in der obersten Metallschicht, was wiederum die Lage des Schwerpunkts des d-Bandes verändert und damit die Ursache der veränderten Reaktivität ist.^{7,8} Allerdings gibt es auch Fälle, bei denen das einfache d-Bandmodell nicht ausreicht,⁶ um die unterschiedliche lokale Reaktivität an Oberflächen zu erklären.

Die Adsorption, Dissoziation, Aktivierung und/oder Oxidation von kleineren organischen Molekülen an Oberflächen ist hauptsächlich mit Clustermethoden untersucht worden,^{11–14} wobei auch Superzellenmethoden benutzt worden sind.²⁴ DFT-Clusterrechnungen zur Bindung von Methyltrimethoxysilan auf wasserbedeckten Aluminiumoxid¹¹ sind ein eindrucksvolles Beispiel für die Systemgrößen, die heutzutage mit Ab-initio-Methoden behandelt werden können. →

Abb. 2. Abhängigkeit von Dissoziationsbarrieren und Chemisorptionsenergien vom Zentrum des Metall-d-Bandes anhand der N_2 -Adsorption auf vorbedeckten Ru(0001)-Oberflächen.²⁹ Die jeweiligen Vorbedeckungen von N, O und H entsprechen $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, und $\frac{3}{4}$ Monolagen.

Neben den komplexen Systemen werden aber auch vielfach einfachere Reaktionen an glatten Oberflächen untersucht, bei denen die Adsorption und Dissoziation von kleinen Molekülen wie CO oder N₂ als Sonde für die Oberflächenreaktivität benutzt wird, um allgemeingültige Reaktivitätskonzepte abzuleiten. So wurde mit Hilfe von DFT-Rechnungen für viele Übergangsmetalle eine im wesentlichen lineare Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption von N₂ und den Chemisorptionsenergien von atomarem N gefunden,³⁴⁾ was ja auch schon in Abbildung 2 ersichtlich ist. Diese Brønsted-Evans-Polanyi-Beziehung ist dann dazu benutzt worden, um ein mikrokinetisches Modell für die Ammoniaksynthese abzuleiten. Weiterhin wurde der berechnete Trend von CO-Dissoziationsbarrieren auf verschiedenen Übergangsmetallen benutzt, um ein allgemeines Modell der Dissoziation zu entwickeln,³⁵⁾ das auf dem Bindungswettbewerb zwischen den verschiedenen Reaktionspartnern beruht.


Heterogene Reaktionen an Flüssig-fest Grenzflächen

◆ In den periodischen Superzellenrechnungen braucht der Zwischenraum nicht notwendigerweise bloß mit Vakuum ausgefüllt zu sein. Prinzipiell können dort beliebige Moleküle vorhanden sein (siehe Abbildung 1). Dadurch wird der Rechenaufwand nicht sonderlich stark erhöht, da ja die Superzellengröße die gleiche bleibt. Mehrere Gruppen haben dies ausgenutzt, um Oberflächenenergien, -strukturen^{36,37)} und Reaktionen³⁸⁾ an der Grenzfläche fest-flüssig zu berechnen. Besonders beeindruckend ist dabei eine DFT-Studie zur Deprotonierung von Essigsäure auf Pd(111),³⁸⁾ in der gezeigt wurde, wie die Gegenwart von Wasser die ionischen Produkte an der Metalloberfläche stabilisiert. Solche Arbeiten demonstrieren, dass DFT-Rechnungen auch für elektrochemische System anwendbar sind und dabei helfen können, mikroskopische Reaktionsschritte an der Fest-flüssig-Grenzfläche aufzuklären.

Dynamik von Reaktionen an Grenzflächen

◆ Die Berechnung von Potentialhyperflächen heterogener Reaktionen liefert Informationen über stabile (Zwischen-)Zustände und die energetische Höhe von Reaktionsbarrieren. Mit einfachen Überlegungen, z. B. im Rahmen der Transition State Theory, lassen sich Reaktionsgeschwindigkeiten abschätzen. Um aber ein wirkliches Verständnis des Reaktionsablaufs zu bekommen und Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, muss man die Dynamik der Reaktion simulieren. Da die meisten Elektronenstrukturprogramme die Berechnung der Potentialgradienten erlauben, könnte man direkte Ab-initio-Molekulardynamikrechnungen durchführen. Für die Berechnung einer Vielzahl von Trajektorien, die zur Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeiten nötig sind, ist der Rechenaufwand allerdings noch viel zu groß. Als Zwischenschritt bietet sich die Parametrisierung oder Interpolationen der Ab-initio-Potential-

Ihre Helfer bei der GDCh:

	Telefon 069/7917-	Fax 069/7917-	E-Mail
Ausbildungsfragen	-326	-322	ab@gdch.de
Arbeitsvermittlung	-665	-322	av@gdch.de
Fachgruppen	-363, -580	-656	fg@gdch.de
Fortbildung	-364	-475	fb@gdch.de
Mitgliederbetreuung	-334, -335	-374	mv@gdch.de
Öffentlichkeitsarbeit	-493	-322	pr@gdch.de
Redaktion Nachrichten	-462	-463	nachrichten@gdch.de
Tagungen	-358, -360, -366	-475	tg@gdch.de

hyperflächen mit geeigneten Verfahren an, die eine schnelle Auswertung der Potentialgradienten erlauben. Allerdings ist es alles andere als trivial, Anpassverfahren zu finden, die das Bilden und Brechen von chemischen Bindungen vernünftig beschreiben (sonst bräuchten wir ja keine aufwendigen Elektronenstrukturprogramme, um die Potentialhyperflächen chemischer Reaktionen zu berechnen). Ein interessantes Verfahren zerlegt die Parametrisierung einer Dissoziationsreaktion an Oberflächen in einen atomaren und einen molekularen Anteil.³⁹⁾ Dies Verfahren ist benutzt worden, um in klassischen Trajektorienrechnungen die Streuung und dissoziative Adsorption von H₂ auf Pd(111) zu simulieren. Aufgrund der kleinen Masse von Wasserstoff sind Quanteneffekte in der Dynamik zu berücksichtigen. Quantendynamische Simulationen der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf analytischen Darstellungen von Ab-initio-Potentialhyperflächen sind seit einigen Jahren möglich unter Berücksichtigung aller sechs Freiheitsgrade des Wasserstoffmoleküls. Solche Untersuchungen sind weitergeführt worden, um die Abhängigkeit der H₂-Dissoziation auf Pd(100),²²⁾ auf Cu(100)²³⁾ und auf Pt(111)⁴⁰⁾ von internen Freiheitsgraden besser zu verstehen. Jedoch ist es sehr aufwendig, solche quantendynamischen Rechnungen auf schwerere Moleküle oder mehr Freiheitsgrade auszudehnen. Einzig für das System H₂/Si(100) sind siebendimensionale quantendynamische Simulationen der Adsorption und Desorption durchgeführt worden, in denen auch ein Oberflächenfreiheitsgrad mit der Methode der Quantentrajektorien berücksichtigt wurde.⁴¹⁾

Ausblick

◆ Die aufgeführten Beispiele zeigen eindeutig, dass die theoretische Behandlung von heterogenen Reaktionen mit Ab-initio-Elektronenstrukturmethoden ein sehr aktives Forschungsfeld ist. Die Elektronenstrukturmethoden sind inzwischen ausgereift genug, um eine sehr frucht-

bare Zusammenarbeit auf gleicher Ebene zwischen Theorie und Experiment zu erlauben. Auch wenn in den nächsten Jahren z.B. nicht die Entwicklung eines neuen Katalysators auf der Basis von Rechnungen allein zu erwarten ist, so werden theoretischen Untersuchungen doch entscheidend dazu beitragen, unser Wissen über die mikroskopischen Mechanismen in heterogenen Reaktionen zu erweitern.

Axel Groß

Physik-Department T30

Technische Universität München
agross@physik.tu-muenchen.de

- 1) S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 5950.
- 2) P. Gambardella, Z. Slijvančanin, B. Hammer, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 056103.
- 3) B. Hammer, *J. Catal.* 2001, 199, 171.
- 4) R. C. Egeberg, S. Dahl, A. Logadottir, J. H. Larsen, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* 2001, 491, 183.
- 5) P. K. Schmidt, K. Christmann, G. Kresse, J. Hafner, M. Lischka, A. Groß, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 096103.
- 6) R. M. Watwe, R. D. Cortright, M. Mavrikakis, J. K. Nørskov, J. A. Dumesic, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 4663.
- 7) Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lungren, V. Bus, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 036103.
- 8) Q. Ge, S. Desai, M. Neurock, K. Kourtakis, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9533.
- 9) M. Beutl, J. Lesnik, K. D. Rendulic, R. Hirschl, A. Eichler, G. Kresse, J. Hafner, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342, 473.
- 10) R. Hirschl, Y. Jeanvoine, G. Kresse, J. Hafner, *Surf. Sci.* 2001, 482, 712.
- 11) B. E. Eichinger, J. Stein, *Surf. Sci.* 2001, 492, 75.
- 12) J. R. B. Gomes, F. Illas, *Catal. Lett.* 2001, 71, 31.
- 13) J. M. Medlin, M. A. Barteau, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 10054.
- 14) Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *Topics Catal.* 2001, 15, 273.
- 15) X. Rozanska, R. A. van Santen, F. Hutschka, *J. Catal.* 2001, 200, 79.
- 16) G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4277.
- 17) P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4018.
- 18) S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6172.
- 19) M. Pykavy, V. Staemmler, O. Seifert, H. J. Freund, *Surf. Sci.* 2001, 479, 11.
- 20) S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H. J. Freund, R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 077601.
- 21) C. C. Cudia, S. W. Hla, G. Comelli, Z. Slijvančanin, B. Hammer, A. Baraldi, K. C. Prince, R. Rosei, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 196104.
- 22) D. Wetzig, M. Rutkowski, H. Zacharias, A. Groß, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 205412.
- 23) E. Watts, G. O. Sitz, D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, J. A. Groeneveld, J. N. P. Van Stralen, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 495.
- 24) C. A. Cooper, C. R. Hammond, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, D. J. Willock, K. Tabata, *Catalysis Today* 2001, 71, 3.
- 25) V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 8157.
- 26) T. Klüner, N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 5954.
- 27) L. Giordano, J. Goniakowski, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 075417.
- 28) K. Reuter, M. Scheffler, *Surf. Sci.* 2001, 490, 20.
- 29) B. Hammer, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 205423.
- 30) J. R. B. Gomes, J. A. N. F. Gomes, F. Illas, *J. Mol. Catal. A* 2001, 170, 187.
- 31) M. E. Grillo, P. Sautet, *J. Mol. Catal. A* 2001, 174, 239.
- 32) A. Eichler, J. Hafner, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 343, 383.
- 33) A. Michaelides, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 8570.
- 34) A. Logadottir, T. H. Rod, J. K. Nørskov, B. Hammer, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* 2001, 197, 229.
- 35) Z.-P. Liu, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 8244.
- 36) R. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Welens, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* 2001, 201, 236.
- 37) S. Izvekov, A. Mazzolo, K. Van Opdorp, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3248.
- 38) S. K. Desai, V. Pallassana, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 9171.
- 39) C. Crespos, H. F. Busnengo, W. Dong, A. Salin, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 10954.
- 40) E. Pijper, M. F. Somers, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, H. F. Busnengo, A. Salin, D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 347, 277.
- 41) W. Brenig, M. F. Hilf, *J. Phys. Condens. Matter* 2001, 13, R61.