

Die Steuerung der Reaktivität von Oxidoberflächen durch ladungsakzeptierende Adsorbate**

Yuemin Wang, Xinyu Xia, Alexander Urban, Hengshan Qiu, Jennifer Strunk, Bernd Meyer, Martin Muhler* und Christof Wöll*

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Der oberflächenchemische Ansatz zur heterogenen Katalyse beruht auf Untersuchungen an Modellkatalysatoren (üblicherweise Einkristalloberflächen) im Ultrahochvakuum (UHV).^[1] Diese Modellsysteme ermöglichen es, spezifische Probleme auf atomarer Ebene zu betrachten, die sich kaum durch Untersuchungen an pulverförmigen polykristallinen Katalysatorproben lösen lassen. Von besonderer Bedeutung ist, dass dabei theoretische Studien uneingeschränkt eingesetzt werden können, da ein sinnvoller Vergleich zwischen dem Experiment und der Berechnung der elektronischen Struktur nur für Substrate möglich ist, deren räumliche Struktur gut definiert ist.^[2]

Wir demonstrieren hier die Stärke solch eines kombinierten experimentellen und theoretischen Ansatzes am Beispiel von ZnO-Oberflächen, bei denen die mikroskopischen Ursachen einer unerwarteten Erhöhung der CO-Bindungsenergien nach vorheriger CO₂-Adsorption erklärt werden. Bisher wurde meist angenommen, dass die Bindungsenergien der einzelnen Moleküle auf Oxiden nicht durch Coadsorbate beeinflusst werden. Wir erbringen hier einen direkten experimentellen Nachweis, dass die substratvermittelten Wechselwirkungen zwischen Coadsorbaten die Bindungsenergien auf Metalloxiden erheblich beeinflussen können und dass diese Effekte sowohl auf Einkristallen als auch auf Pulverproben auftreten. Die präzisen Dichtefunk-

tionaltheorie(DFT)-Rechnungen erklären die Beobachtungen durch eine Änderung der Lewis-Acidität der Metallkationen auf einer Oxidoberfläche, wenn Carbonatspezies auf benachbarten Plätzen gebildet werden.

Die hier vorgestellte detaillierte Analyse folgte aus unerwarteten Resultaten bei einer Studie an ZnO-Pulverproben unter Hochdruckbedingungen mithilfe statischer Adsorptionmikrokalorimetrie und temperaturprogrammierter Desorption (TPD). Abbildung 1 zeigt die CO-Adsorptions-

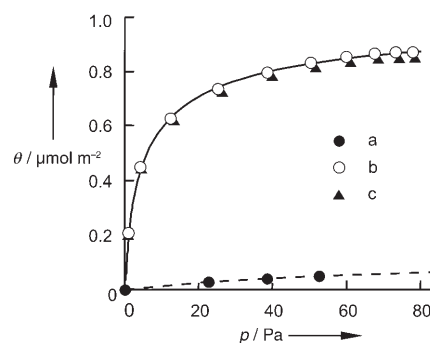


Abbildung 1. Isothermen der CO-Adsorption auf a) CO₂-freiem ZnO-Pulver (Nanotek); b) CO₂-modifiziertem ZnO-Pulver, erste Adsorption; c) CO₂-modifiziertem ZnO-Pulver, zweite Adsorption nach Evakuieren. Die berechnete Kurve für CO₂-modifiziertes ZnO wird durch die durchgezogene Linie dargestellt. Alle Isothermen wurden bei Raumtemperatur erhalten. Die Bedeckung mit adsorbiertem CO₂ betrug 0.5 ML (Monolagen). Basierend auf der Dichte der Zn²⁺-Plätze auf der gemischt-terminierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche entspricht 1 ML 9.8 $\mu\text{mol m}^{-2}$.

isothermen auf dem CO₂-modifizierten ZnO-Pulver (Nanotek) und auf einer CO₂-freien Probe. Wurde letztere Probe mit CO behandelt, fand kaum Adsorption statt, während die adsorbierte CO-Menge nach Modifizierung der ZnO-Oberflächen mit CO₂ drastisch anstieg. Weitere Experimente belegten, dass die CO-Adsorption auf der mit CO₂ belegten Probe bei Raumtemperatur völlig reversibel ist.

Aus den Mikrokalorimetriedaten wurde für die CO-Adsorption auf CO₂-modifiziertem ZnO-Pulver eine Anfangswärme von ca. 62 kJ mol⁻¹ erhalten, die viel höher ist als für CO₂-freie Proben (ca. 35 kJ mol⁻¹, Tabelle 1). Die CO-Adsorptionswärmen bei höheren Bedeckungen können durch Anpassung eines Modells mit einheitlicher Energieverteilung für heterogene Oberflächen an die Mikrokalorimetrie- und TPD-Daten erhalten werden.^[3,4] Die entsprechenden Resultate wurden in Tabelle 1 zusammengestellt. Die CO-Ad-

[*] Dr. X. Xia, J. Strunk, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14115
E-Mail: muhler@techchem.ruhr-uni-bochum.de
Homepage: <http://www.techchem.ruhr-uni-bochum.de>

H. Qiu, Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-Mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

Dr. Y. Wang
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I und Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

A. Urban, Dr. B. Meyer
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ gefördert. Rechenzeiten wurden vom Bovilab@RUB zur Verfügung gestellt. H.Q. dankt dem IMPRS von SurMat für ein Forschungstipendium.

Tabelle 1: Differentielle Adsorptionswärme ε [kJ mol⁻¹] von CO auf CO₂-modifiziertem ZnO-Pulver.

	θ_{CO} [μmol m ⁻²] ^[a]			Mikrokalorimetrie ^[b]	TPD ^[b]
	0.20	0.45	0.65		
ε	62	61	59	45–65	45–62

[a] Durch Mikrokalorimetrie erhaltene experimentelle Werte. [b] Durch Anpassung eines Modells mit einheitlicher Energieverteilung an die Mikrokalorimetrie- und TPD-Daten berechnete Werte.^[3,4]

sorptionswärmen variieren zwischen 45 kJ mol⁻¹ (Zentren mit schwächster Adsorption, ε_{min}) und 65 kJ mol⁻¹ (Zentren mit stärkster Adsorption, ε_{max}).

Diese Zunahme der CO-Bindungsenergie auf vorab mit CO₂ bedeckten ZnO-Oberflächen war überraschend, da uns keine entsprechenden früheren Befunde bekannt waren. Es ist für Pulverproben sehr schwierig, die mikroskopische Ursache dieses Verhaltens aufzuklären, weil unklar ist, welche spezifische Orientierung der ZnO-Pulverpartikel dazu führt. Es ist auch möglich, dass diese Effekte durch Defekte verursacht werden, z. B. durch Sauerstoff-Fehlstellen, die derzeit als die aktivsten Zentren auf ZnO-Oberflächen gelten.^[5] Für Berechnungen der elektronischen Struktur, die in den letzten Jahren eine sehr gute Beschreibung der Adsorptionsphänomene auf ZnO-Oberflächen erbracht haben,^[6–8] sind überdies Informationen zu dem Facettentyp erforderlich, an dem dieses Phänomen auftritt.

Aus diesem Grund haben wir mithilfe oberflächenempfindlicher Techniken eine Einkristallstudie an der gemischtterminierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche ausgeführt. Diese Oberflächen wurden ausgewählt, weil die detaillierte Charakterisierung der ZnO-Pulver durch Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt hatte, dass die polykristallinen Nanopartikel vorwiegend ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Facetten enthalten.^[9] Außerdem ist die Geometrie der CO₂-Bindung auf dieser ZnO-Oberfläche schon aus einer früheren Studie gut bekannt.^[10]

Die atomare Struktur dieser gemischtterminierten Oberfläche ist in der Abbildung 2a dargestellt. Die Oberfläche besteht aus Zn-O-Ionenpaaren, die charakteristische Reihen entlang der kristallographischen [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung bilden.^[11] Für jedes Oberflächenion ist die vierfache Koordination in der Volumenphase auf eine dreifache Koordination verringert, sodass die Zn-Kationen an der Oberfläche als Lewis-Säuren und die O-Anionen an der Oberfläche als Lewis-Basen fungieren.

Das TPD-Spektrum von CO auf der sauberen ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche wies ein Desorptionssignal bei 118 K (Abbildung 3a) auf, was auf eine schwache Bindung zur sauberen Oberfläche mit einer Bindungsenergie von 30.5 kJ mol⁻¹ hinweist. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Resultat präziser DFT-Rechnungen bei Belegung mit einer halben Monoschicht (ML) überein (31 kJ mol⁻¹),^[8,12] und er ist auch vergleichbar mit der CO-Adsorptionsenergie von 26.9 kJ mol⁻¹ auf der polaren Zn-terminierten ZnO(0001)-Oberfläche.^[7] Die gesamte adsorbierte CO-Menge lässt sich durch Vergleich der integrierten Peakflächen von CO und CO₂ abschätzen; eine maximale Bedeckung von 0.25 ML wurde für die CO-Adsorption bei 100 K erreicht.

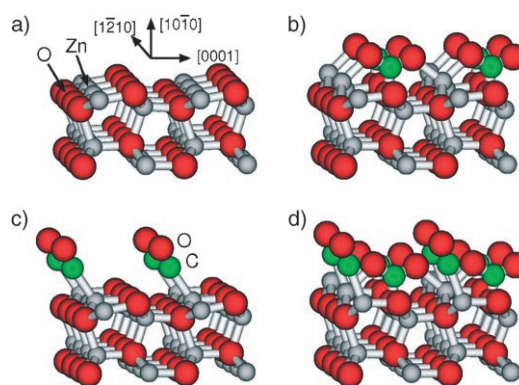


Abbildung 2. Seitenansicht der atomaren Strukturen der unterschiedlich modifizierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen: a) saubere Oberfläche; b) CO₂-adsorbierte Oberfläche, bei der eine dreizählige Carbonatspezies mit stabiler (2×1)-Struktur vorliegt; c) CO adsorbiert auf der Oberfläche mit einer geordneten (2×1)-Struktur; d) Coadsorption von CO und CO₂ auf der Oberfläche, bei der das nachfolgend dosierte CO auf den freien Zn-Plätzen der offenen (2×1)-Carbonatschicht absorbiert ist. O rot, Zn grau, C grün.

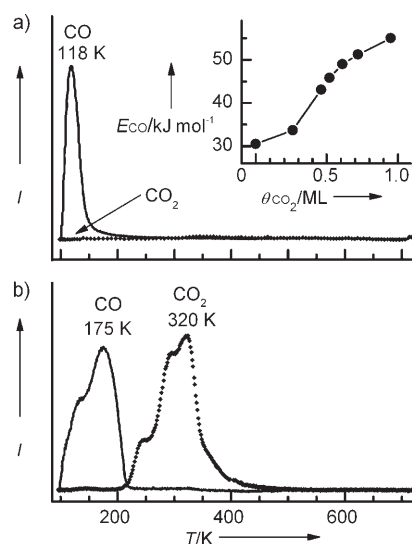


Abbildung 3. TPD-Daten nach Adsorption von 2 L CO bei 100 K auf a) der sauberen ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche und b) der CO₂-modifizierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, die durch Dosierung von 2 L CO₂ bei 100 K mit anschließendem Tempern bei 220 K präpariert wurde. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K s⁻¹. Der Einschub in (a) zeigt die CO-Bindungsenergie als Funktion der vorherigen CO₂-Adsorption, wobei ein Vorfaktor von 10¹³ s⁻¹ angenommen wurde.

Nach Modifizierung der sauberen ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche mit 2 L CO₂ bei 100 K und anschließendem Tempern bei 220 K verschob sich das CO-Desorptionssignal auf 175 K (Abbildung 3b), wodurch eine stärkere Wechselwirkung zwischen CO und der modifizierten Oberfläche belegt wird. Wie der Einschub in Abbildung 3a zeigt, erhöhte sich die Bindungsenergie von CO mit zunehmender CO₂-Vorbereitung der Oberfläche erheblich und erreichte einen Wert von 55.2 kJ mol⁻¹ für 0.95 ML CO₂. Dieser Befund stimmt mit dem Coadsorptionsverhalten von CO und CO₂ auf ZnO-Pulverproben hervorragend überein.

Eine Studie belegte jüngst, dass die CO_2 -Adsorption auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zur Bildung einer sehr stabilen dreizähligen Carbonatspezies führt, bei der das C-Atom mit einem Oberflächen-O-Atom wechselwirkt und die beiden O-Atome des CO_2 -Moleküls fast gleichwertige Bindungen zu den benachbarten Zn-Atomen bilden (Abbildung 2b).^[10] Bei Temperaturen oberhalb 220 K tritt eine (2×1) -Struktur der Carbonate auf, bei der jedes zweite Zn-Atom an der Oberfläche unbesetzt ist. Es liegt deshalb nahe, dass CO auf diesen freien Zn-Atomen in der (2×1) -Struktur adsorbiert (Abbildung 2d). Diese These wird durch Beugungsstudien unterstützt. Nach nachfolgender Adsorption von CO bei 100 K sind die (2×1) -Beugungsreflexe in den Daten der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) noch zu erkennen. Darüber hinaus sind die integrierten Flächen der CO- und CO_2 -Desorptionspeaks nahezu identisch, was belegt, dass bei Sättigung 0.5 ML CO auf der CO_2 -modifizierten Oberfläche adsorbiert sind.

Die Daten aus Messungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) führten zu einem tieferen Verständnis der CO-Adsorption auf der CO_2 -modifizierten Oberfläche. Auf dem sauberen Substrat^[8,13] liegt die Bande für die C-O-Streckmode eines CO-Moleküls, das an ein Zn-Ion der Oberfläche gebunden ist, bei 2192 cm^{-1} , während die entsprechende Bande für CO auf der vorab mit CO_2 behandelten $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche bei 2200 cm^{-1} beobachtet wird (Abbildung 4). Diese Blauverschiebung um 8 cm^{-1} demonstriert direkt die stärkere Wechselwirkung von

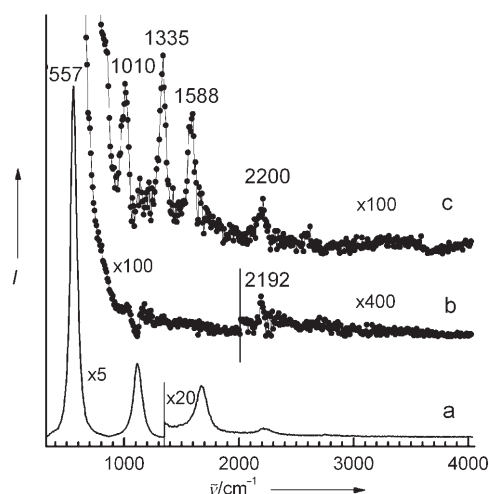


Abbildung 4. HREELS-Daten nach Adsorption von 2 L CO bei 100 K auf a, b) der sauberen $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche und c) der CO_2 -modifizierten $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, die durch Dosierung von 2 L CO_2 bei 100 K und anschließendes Tempern bei 220 K präpariert wurde. Kurve (a) zeigt das Rohspektrum, in dem das intensive Fuchs-Kliewer-Phonon bei 557 cm^{-1} und dessen Oberschwingungen vorherrschen.^[14–16] Letztere wurden in den Kurven (b) und (c) durch Fourier-Entfaltung entfernt, sodass die Adsorbatbanden beobachtet werden können. Kurve (c) zeigt zusätzliche Banden bei 1010, 1335 und 1588 cm^{-1} , die auf die dreizählige Carbonatspezies zurückzuführen sind und den unterschiedlichen C-O-Streckschwingungen zugeordnet werden.^[10] Alle Spektren wurden in spekularer Richtung bei einem Einfallswinkel von 55° , einer Primärenergie von 10 eV und einer Oberflächentemperatur von 100 K aufgenommen.

CO mit CO_2 -modifiziertem ZnO und lässt den Schluss zu, dass sich die Lewis-Acidität an der Oberfläche nach CO_2 -Coadsorption geändert hat. Wir gehen davon aus, dass die erhöhte Lewis-Acidität der Zn-Kationen eine Zunahme der 5σ -Donation des CO-Moleküls an die Zn-Ionen der Oberfläche bewirkt. Da das 5σ -Orbital leicht antibindend ist, verstärkt die erhöhte Elektronendonations die C-O-Bindung und führt damit zu einer Blauverschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande. Gleichzeitig ergibt dieser Effekt eine stärkere Wechselwirkung von adsorbiertem CO mit den Zn-Kationen, die in einer Erhöhung der CO-Adsorptionsenergie resultiert.

Für die stabilste Phase von präadsorbiertem CO_2 auf $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, die (2×1) -Carbonatstruktur, suchten wir mithilfe von Ab-initio-DFT-Rechnungen nach der stabilsten Bindungsgeometrie der CO-Moleküle. Wie erwartet wurde die Bindung der CO-Moleküle mit dem C-Atom zu den freien Zn-Plätzen zwischen den Carbonaten stark bevorzugt (Abbildung 2d). Die CO-Moleküle standen dabei etwas aufrechter als auf der CO_2 -freien Oberfläche – der CO-Verkipplungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen war von 26° auf 18° verringert –, und die CO-Bindungsenergie E_b stieg von 31 kJ mol^{-1} auf 50 kJ mol^{-1} . Gleichzeitig verringerte sich die C-O-Bindungslänge um 0.5 %, und die C-O-Schwingungsfrequenz (berechnet in harmonischer Näherung) war um 6 cm^{-1} blauverschoben. Alle diese Resultate sind in hervorragender Übereinstimmung mit den an Einkristallen erhaltenen experimentellen Daten. Eine Dekompositionsanalyse von E_b ergab, dass die Beiträge der Relaxation von Oberflächenatomen und von Adsorbaten zur CO-Bindungsenergie für die CO_2 -freien bzw. die vorab mit CO_2 bedeckten Oberflächen weniger als 2 kJ mol^{-1} ausmachten. Auch die direkten Wechselwirkungen zwischen den CO- und CO_2 -Adsorbaten trugen weniger als 4 kJ mol^{-1} zu E_b bei. Die starke Zunahme der CO-Bindungsenergie lässt sich daher auf eine direkte Verstärkung der CO-Bindung zur Oberfläche durch elektronische Effekte zurückführen, wodurch die postulierte erhöhte Lewis-Acidität von Zn-Ionen an der Oberfläche bestätigt wird, in deren Nachbarschaft sich präadsorbierte CO_2 -Moleküle befinden.

Kooperative Effekte wurden auch bei der NO_x -Adsorption auf $\text{MgO}(001)$ beobachtet.^[17] Diese Effekte beruhen jedoch sowohl auf Elektronenübertragung zwischen zwei benachbarten Adsorbaten als auch auf Säure-Base-Wechselwirkungen mit der Oxidoberfläche, woraus eine starke Chemisorption auf der MgO -Oberfläche mit zusätzlicher lateraler elektrostatischer Stabilisierung resultiert.

Zusammenfassend ist CO nur sehr schwach an die Zn-Kationen der sauberen $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche gebunden. Wird die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche durch CO_2 -Adsorption bei Raumtemperatur modifiziert, bildet sich eine Oberflächenmatrix, in der freie Zn-Plätze zwischen dreizähligen Carbonatspezies vorliegen. Diese eingebetteten Zn-Ionen binden CO stärker, wie durch die höhere thermische Stabilität und die Blauverschiebung der C-O-Streckfrequenz belegt wird. DFT-Rechnungen bestätigten eindrücklich, dass dieser unerwartete Effekt auf einer erhöhten Lewis-Acidität der eingebetteten Zn-Ionen beruht, die durch die coadsorbierten Carbonatspezies verursacht wird. Die gleiche Erhöhung der CO-Bindungsenergie durch CO_2 -Coadsorption wird auch in

Adsorptionsmikrokalorimetrie-Messungen an polykristallinem ZnO-Pulver beobachtet. Diese Befunde demonstrieren, dass substratvermittelte Effekte auf Oxiden berücksichtigt werden sollten, und sie ermöglichen ein tieferes Verständnis der heterogenen Katalyse auf Oxiden in Gegenwart von ladungsakzeptierenden Coadsorbaten.

Experimentelles

Die HREELS-, TDS- und LEED-Experimente auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Einkristalloberfläche wurden in einer UHV-Apparatur ausgeführt, die bereits im Detail beschrieben wurde.^[18,19] Die ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Probe wurde durch Zyklen aus Sputtern (1 keV Ar⁺, 30 min) und Tempern in Sauerstoff (1 \times 10⁻⁶ mbar, 850 K, 2 min) gereinigt. Die Reinheit der Oberfläche wurde durch LEED und HREELS überprüft. Alle Gasdosierungen sind in Langmuir (L) angegeben (1 L = 1.33 \times 10⁻⁶ mbars).

Die polykristallinen ZnO-Proben (Nanotek, mit einer spezifischen Oberfläche von 10 m² g⁻¹ und einer Korngröße von 250–355 μ m) wurden mithilfe von statischer Adsorptionsmikrokalorimetrie und TPD untersucht. Der Aufbau des Mikrokalorimeters und die Messverfahren wurden in früheren Arbeiten beschrieben.^[20,21] Die Adsorptionswärme wurde mit einem Tian-Calvet-Mikrokalorimeter gemessen und die absorbierte Stoffmenge aus der Druckänderung in den Probenzellen mit kalibriertem Volumen abgeleitet. Die ZnO-Probe wurde in verdünntem Sauerstoff (10 % O₂ in Ar; Reinheit: O₂ 99.995 %, Ar 99.999 %) 4 h auf 720 K erhitzt, um Oberflächen-Hydroxygruppen und -Carbonate zu entfernen. Die CO₂-modifizierte ZnO-Probe wurde in der Mikrokalorimeterzelle durch Belegen mit 1 kPa CO₂ (99.995 %) bei 303 K und anschließendes Evakuieren über Nacht bei der gleichen Temperatur erhalten. Die Adsorption von CO (99.9995 %) erfolgte dann durch die Dosierung bei 303 K, und N₂ (99.9999 %) wurde als nicht adsorbierendes Gas zum Druckausgleich verwendet. Eine wiederholte Adsorptionsmessung wurde auf CO₂-modifiziertem ZnO nach Desorption von adsorbiertem CO im Vakuum bei Raumtemperatur über Nacht durchgeführt.

Der TPD-Aufbau wurde bereits früher im Detail beschrieben.^[22,23] Die Zusammensetzung des aus dem Reaktor ausströmenden Gases wurde durch ein kalibriertes Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Die CO₂-modifizierte ZnO-Probe wurde wie folgt erhalten: ZnO (0.2 g) wurde 4 h auf 720 K erhitzt und anschließend bei 303 K mit einem Gasfluss von 4 % CO₂ in He (10 NmL min⁻¹, 30 min) und einem He-Fluss (1 h) behandelt. Zur CO-TPD-Messung wurde CO bei 300 K aus einer Mischung von 10 % CO in He (10 NmL min⁻¹) adsorbiert. Die Probe wurde dann im CO/He-Fluss schnell auf 78 K abgekühlt und anschließend 10 min mit He bei 78 K gespült. Die Probe wurde danach in He (10 NmL min⁻¹) mit 5.2 K min⁻¹ aufgeheizt, bis alles CO desorbiert war.

Die DFT-Rechnungen erfolgten mit periodischen Slabs einer Dicke von 6 ZnO-Schichten, Vanderbilt-Ultrasoft-Pseudopotentialen, einer Abschneideenergie von 25 Ry für die ebenen Wellen, einem (4,2,1)-Monkhorst-Pack-Netz für die primitive Oberflächeneinheit zelle und dem gradientenkorrigierten PBE-Funktional. Die obere Hälfte der Slabs wurde vollständig relaxiert, während sich die Atome

in der unteren Hälfte an ihren nichtrelaxierten Volumenpositionen befanden.

Eingegangen am 25. Juni 2007

Online veröffentlicht am 4. September 2007

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Heterogene Katalyse · Mikrokalorimetrie · Schwingungsspektroskopie · Zinkoxid

- [1] H.-J. Freund, M. Bäumer, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 333–384.
- [2] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 909–913.
- [3] X. Xia, S. Litvinov, M. Muhler, *Langmuir* **2006**, *22*, 8063–8070.
- [4] X. Xia, J. Strunk, S. Litvinov, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6000–6008.
- [5] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2850–2854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2790–2794.
- [6] C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 55–120.
- [7] J. V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil Girol, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 106102.
- [8] Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266104.
- [9] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4736–4742.
- [10] Y. Wang, R. Kováček, B. Meyer, K. Kotsis, D. Stodt, V. Staemmler, H. Qiu, F. Traeger, D. Langenberg, M. Muhler, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5722–5725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5624–5627.
- [11] a) B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035403; b) B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 039902.
- [12] B. Meyer, D. Marx, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, L89–L94.
- [13] K. L. D'Amico, F. R. McFeely, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6380–6383.
- [14] H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1416–1419.
- [15] S. Crook, H. Dhariwal, G. Thornton, *Surf. Sci.* **1997**, *382*, 19–25.
- [16] Y. Wang, M. Muhler, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1521–1524.
- [17] a) W. F. Schneider, K. C. Hass, M. Miletic, J. L. Gland, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7405–7413; b) W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 273–282.
- [18] Y. Wang, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7883–7893.
- [19] K. Jacobi, Y. Wang, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6115–6122.
- [20] R. Naumann d'Alnoncourt, M. Wilmer, E. Löffler, V. Hagen, J. Shen, M. Muhler, *J. Catal.* **2003**, *220*, 249–253.
- [21] X. Xia, R. Naumann d'Alnoncourt, J. Strunk, S. Litvinov, M. Muhler, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8409–8415.
- [22] J. Strunk, R. Naumann d'Alnoncourt, M. Bergmann, S. Litvinov, X. Xia, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1556–1565.
- [23] M. Muhler, L. P. Nielsen, E. Törnqvist, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 241–249.