

Modellierung von Wärmedissipation auf der Nanoskala: ein Einbettungsansatz für chemische Reaktionen auf Metalloberflächen**

Jörg Meyer* und Karsten Reuter

Für meine Eltern, Brigitte und Siegfried Meyer

Abstract: Wir präsentieren eine Einbettungstechnik für metallische Systeme, die es ermöglicht, Energiedissipation in Substraphonen während chemischer Reaktionen ausgehend von ersten Prinzipien zu modellieren. Die Trennung von chemischen und elastischen Beiträgen zum Wechselwirkungspotential liefert eine quantitative Beschreibung von elektronischer und phononischer Bandstruktur. Eine Anwendung auf O₂-Dissoziation auf Pd(100) sagt in ihren Translationsfreiheitsgraden „heiße“ Sauerstoffadatome als eine Folge der dabei freigesetzten Energie (rund 2.6 eV) voraus. Dies stellt die instantane Thermalisierung von Reaktionsenthalpien in Frage, die sonst in der Modellierung von heterogener Katalyse angenommen wird.

Exotherme chemische Reaktionen auf Oberflächen können leicht mehrere eV an Energie freisetzen. Trotz dieser im Hinblick auf potentielle mikroskopische Energiedissipationskanäle beträchtlichen Größe wird in der chemischen Kinetik derzeit von quasi-instantaner Thermalisierung dieser Energie letztlich in Phononen ausgegangen. Dies motiviert die Einführung einer lokaler Temperatur und Aufteilung kontinuierlicher chemischer Dynamik in Sequenzen aus seltenen Ereignissen von thermischen Reaktionen. Die daraus resultierende Markov-Dynamik seltener Ereignisse bildet die Grundlage z.B. von allen heutigen mikrokinetischen Formulierungen der heterogenen Katalyse.^[1,2] Eine Validierung dieses Bildes würde detaillierte Erkenntnisse über Energieumwandlungsprozesse an Grenzflächen erfordern. Wenn überhaupt vorhanden, sind solche Erkenntnisse derzeit auf gut charakterisierte Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum begrenzt. Für eine prototypische Modellreaktion wie die dissoziative Adsorption von O₂-Molekülen haben Rastertunnelmikroskopieexperimente die Bildung so genannter

„heißer Adatome“ auf verschiedenen Metalloberflächen vorausgesagt.^[3–6] Als Folge der freigesetzten chemischen Energie koppelt diese transiente Mobilität in komplizierte Weise die elementaren Reaktionsschritte Dissoziation und Diffusion.

Während in Experimenten noch immer versucht wird, solche Prozesse direkt zu „filmen“, sieht sich die Theorie davon herausgefordert, deren Äquilibrierungsdynamik zu erklären.^[7–9] Bindungsbrüche in stark korrigierten Oberflächenpotentialen erfordern dabei aufwendige numerische quantenmechanische Rechnungen (QM) unter Verwendung von periodischen Randbedingungen (PRB), um die Bandstruktur der Metalloberfläche adäquat zu beschreiben.^[2] Die Verbindung mit einer quantitativen Beschreibung von Substraphonen ist als eine der wesentlichen konzeptionellen Probleme in der derzeitigen Modellierung von Gas-Oberflächen-Dynamik bezeichnet worden.^[10–12] Zurzeit berücksichtigen Ab-initio-Moleküldynamik(AIMD)-Simulationen die Substratmobilität nur im Rahmen von auf dem Computer realisierbaren Superzellen und „Slab“-Modellen, die wenige Gitterkonstanten sowie Lagen umfassen. Dagegen liefert die einfache Abschätzung der Phononenausbreitung in Metallen mittels der Schallgeschwindigkeit zehn- bis hundertfache Entferungen pro Pikosekunde in jede Richtung. Folglich bietet AIMD allein keine adäquate Beschreibung, weil unphysikalische Reflexionen an den PRB unweigerlich die Adsorbat-Äquilibrierungsdynamik verfälschen und die Energiedissipation auf die geringe „Slab“-Dicke begrenzen. Eine Vergrößerung des Phononenbades durch Einbettung eines „heißen“ QM-Reaktionsbereichs in eine Umgebung aus klassischer Molekülmechanik (MM), welche durch klassische interatomare Potentiale (KIP) beschrieben wird, wäre wünschenswert. Jedoch ist die routinemäßig verwendete QM/MM-Einbettung aus biomolekularer oder materialwissenschaftlicher Modellierung^[13–15] nicht direkt auf die Adsorbatdynamik auf den Oberflächen von Metallen (Me) anwendbar, weil die Einführung endlicher QM-Cluster die korrekte Beschreibung der metallischen Bandstruktur zerstört.^[2] Hier präsentieren wir eine neue Methode, genannt „QM/Me“, welche diese Limitierungen durch Trennung von chemischen und elastischen Beiträgen im QM-Wechselwirkungspotential überwindet. Die Anwendung auf das Problem „heißer Adatome“ für die O₂-Dissoziation auf Pd(100) ermöglicht es, die Äquilibrierungsdynamik der Dissoziationsprodukte zu studieren. Durch Vergleich mit konventioneller AIMD zeigen wir, dass ein sehr großes Bad für die korrekte Beschreibung der Energiefreisetzung erforderlich ist. Durch Beobachtung der damit einhergehenden transienten Mobili-

[*] Dr. J. Meyer, Prof. Dr. K. Reuter

Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München (Deutschland)
E-Mail: joerg.meyer@ch.tum.de
Homepage: <http://www.th4.ch.tum.de>

Dr. J. Meyer
Aktuelle Adresse: Leiden Institute of Chemistry
Gorlaeus Laboratories, Leiden University
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung sowie dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für großzügigen Zugang zu Rechenzeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400066> zu finden.

tät beider O-Adatom-Fragmente über Entfernungen von mehreren Gitterkonstanten stützen wir die aus den Experimenten abgeleiteten Vorstellungen über „heiße Adatome“ mittels erster Prinzipien.

Jedes Einbettungsschema versucht, die Beschreibung von Wechselwirkungen lokal in einer eingebetteten Region zu verbessern. Indem es auszunutzen versucht, dass der Beitrag zur Wechselwirkung, welcher die genauere Beschreibung erfordert, kurzreichweitig und somit in jenem Bereich eingeschlossen ist, muss es auch der Wechselwirkungen durch den Grenzbereich Rechnung tragen.^[16,17] Im Fall der Adsorbatdynamik auf Metallocberflächen sind es die starken Adsorbat-Substrat- und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, die eine genauere (QM) Beschreibung benötigen, um ihre komplizierte Vielteilchennatur insbesondere bei Bindungsbrüchen korrekt zu erfassen. Diese Beiträge sind sowohl in der Theorie^[18] als auch in der Praxis^[19] häufig kurzreichweitig mit bis zu exponentiellen Abfall. Weil chemische Reaktionen während ihres Verlaufs aber auch zu Deformationen des Kristallgitters führen, ist dieser Beitrag in QM-Rechnungen jedoch mit einer zweiten Komponente bestehend aus Substrat-Substrat-Wechselwirkungen vermischt. Für metallische Systeme sind diese elastischen Beiträge sehr langreichweitig,^[18] sie werden andererseits aber sehr genau von Vielteilchen-KIP beschrieben.^[20] In QM/Me konstruieren wir daher ein interatomares Potential, welches diese beiden Arten von Wechselwirkungen entflektet und sich dabei auch implizit um die QM/MM-Grenzfläche kümmert [Gleichung (1)].

$$V^{\text{QM}/\text{Me}}(R) = V^{\text{Me}}(R_{\text{bath}}) + \left[E^{\overline{\text{QM}}}(R_{\text{slab}} \cup R_{\text{ads}}) - E^{\overline{\text{QM}}}(R_{\text{slab}}) \right] \quad (1)$$

$$= V^{\text{Me}}(R_{\text{bath}}) + V^{\Delta\overline{\text{QM}}}(R_{\text{slab}} \cup R_{\text{ads}})$$

Die Koordinatenmengen R_{ads} , R_{slab} , R_{env} , R_{bath} und R sind dabei durch die Gleichungen (2) definiert.

$$\begin{aligned} R_{\text{ads}} &= \{ \mathbf{R}_X | X \in \text{adsorbate atoms in embedding cell} \} \\ R_{\text{slab}} &= \{ \mathbf{R}_M | M \in \text{metal atoms in embedding cell} \} \\ R_{\text{env}} &= \{ \mathbf{R}_M | M \in \text{metal atoms in environment} \} \\ R_{\text{bath}} &= \{ \mathbf{R}_M | M \in \text{bath} \} = R_{\text{slab}} \cup R_{\text{env}} \\ R &= \{ \mathbf{R}_I | I \in \text{model} \} = R_{\text{bath}} \cup R_{\text{ads}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Sowohl Gleichung (1) als auch die folgenden Definitionen sind in Abbildung 1 dargestellt. $V^{\Delta\overline{\text{QM}}}$ wird durch zwei QM-Rechnungen mit identischen Superzellen (und damit PRB) konstruiert, die wir im Folgenden als Einbettungszelle be-

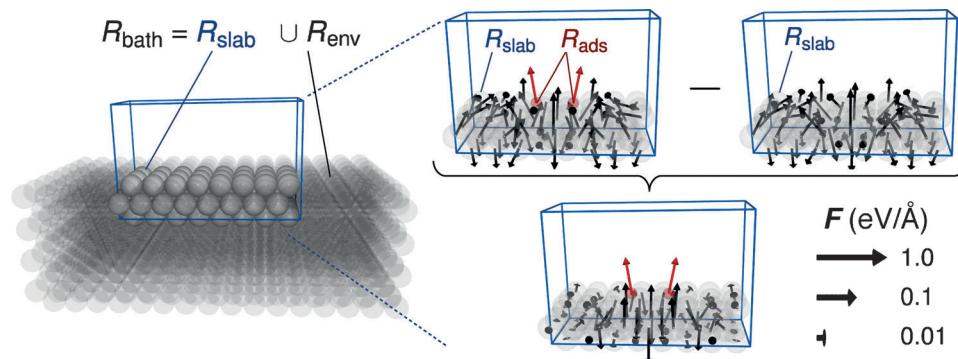


Abbildung 1. Das QM/Me-Einbettungsschema nach Gleichung (1): Eine für periodische QM-Rechnungen verwendbare Einbettungszelle ist blau angedeutet (Drei-Lagen-„Slab“ bestehend aus einem 3×8-Vielfachen der primitiven Oberflächenelementarzelle). Pd-Atome (R_{slab}) und das darin enthaltene O_2 -Molekül (R_{ads}) sind grau bzw. rot dargestellt. Im linken Teil sind einige zusätzliche Pd-Atome transparent schwarz angedeutet, welche den Umgebungsanteil (R_{env}) des Bades (R_{bath}) ausmachen (siehe Text für Definitionen). Für die im Text diskutierte $\text{O}_2@Pd(100)$ -QM/Me-MD-Trajektorie zum Zeitpunkt $t = 250$ fs sind im oberen rechten Teil die sich aus $E^{\overline{\text{QM}}}(R_{\text{slab}} \cup R_{\text{ads}})$ (links) und $E^{\overline{\text{QM}}}(R_{\text{ads}})$ (rechts) in Gleichung (1) erhaltenen Kraftfelder, die auf Pd- und O-Atome wirken, durch schwarze bzw. rote Pfeile eingetragen. Die daraus resultierenden Kräfte $F_i^{\overline{\text{QM}}}$ sind darunter dargestellt und zeigen den in QM/Me ausgenutzten rapiden Abfall dieser Kraftdifferenzen mit zunehmendem Abstand von den Adsorbaten.

zeichnen: Die Positionen der Substratatome sind in beiden Fällen dieselben, wobei nur in der ersten Rechnung die Adsorbatatome enthalten sind.

Durch Differenzbildung der beiden QM-Rechnungen werden elastische Wechselwirkungsbeiträge eliminiert, sodass nur noch die chemischen Adsorbat-Substrat- sowie Adsorbat-Adsorbat-Beiträge übrig bleiben, deren Beschreibung mit QM-Genauigkeit beabsichtigt ist. Der Beitrag von elastischen Substrat-Substrat-Wechselwirkungen wird von V^{Me} beigesteuert, welches eine große Bad-artige MM-Region mit der Genauigkeit von Vielteilchen-KIP beschreibt. Gleichung (1) erscheint ähnlich zum ONIOM-Schema von Morokuma et al.,^[21] vermeidet aber vollständig die Konstruktion finiter QM-Cluster durch zweimalige Behandlung der Einbettungsregion mit gleichem Genauigkeitsniveau. Dieser wichtige Unterschied, der die Kurzreichweite von $V^{\Delta\overline{\text{QM}}}$ ausnutzt und Randeffekte vermeidet, liefert eine quantenmechanische Vielteilchenerweiterung des KIP V^{Me} , welche vollständig die Chemie von Bindungsbrüchen und -bildungen erfasst.

Wir veranschaulichen das QM/Me-Einbettungsschema durch die Anwendung auf die dissoziative Adsorption von O_2 auf Pd(100), wo „heiße Adatome“ vermutet worden sind.^[22–24] Die Konkurrenz von elektronischen und phononischen Energiedissipationskanälen während solcher Adsorbatdynamik wird derzeit stark diskutiert.^[11,25,26] Unsere vorherige Arbeit für dieses System hat es uns aber ermöglicht, eine auf ersten Prinzipien basierende Abschätzung des Energieverlusts in Elektron-Loch-Paaranregungen zu erhalten, welche 5 % der gesamten Chemisorptionsenergie beträgt.^[27] Als einen wichtigen, wenn nicht gar den dominierenden Teil der Dissoziationsdynamik fokussieren wir uns daher im Folgenden auf eine genaue Beschreibung des phononischen Energiedissipationskanals. Dessenungeachtet stellen wir jedoch fest, dass dies keinesfalls die Verwendung des durch Gleichung (1) gegebenen Wechselwirkungspotentials in einem

elektronisch nichtadiabatischen Kontext ausschließt. Im Rahmen eines auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie neuronalen Netzen basierenden Ansatzes^[28] analysieren wir zuerst die Gas-Oberflächen-Dynamik für das System O₂-Pd(100) bis zu Abständen von der Oberfläche, wo die Näherung einer eingefrorenen Oberfläche noch gültig ist. Wie wir im Detail an anderer Stelle beschreiben werden, zeigt diese Analyse, dass das Oberflächenpotential alle O₂-Moleküle insbesondere mit Auftreffgeschwindigkeiten im thermischen Bereich in einen extrem dominanten Eingangskanal hineinsteuert: Praktisch alle dissoziierenden Moleküle erreichen die Oberfläche mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche und ihrem Schwerpunkt über dem vierfach koordinierten Muldenplatz. Im hiesigen Zusammenhang definiert dies geeignete Anfangsbedingungen für eine QM/Me-Moleküldynamik(MD)-Trajektorie, für welche die Dissoziationsdynamik und die Energiedissipation in ein bewegliches Substrat ausgewertet werden können. Die effektive Trennung von kurzreichweitigen chemischen und langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen, die mit QM/Me erreicht wird, und der damit einhergehende starke Abfall der Kraftdifferenzen $\mathbf{F}_i^{\Delta\text{QM}} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V^{\Delta\text{QM}}$ zu den Rändern der Einbettungszelle sind im rechten Teil von Abbildung 1 dargestellt. Eine quantitative Analyse ist zusammen mit Details zu unserer Implementation in den Hintergrundinformationen zwecks Bestätigung unseres Ansatzes zu finden. Abbildung 2a unterstreicht die Bedeutung der genauen Modellierung der Wärmedissipation in das Bad: Rund 1.5 ps nach den Anfängen der Sauerstoffbindungsdissoziation haben Phononen rund 80% der 2.6 eV Chemisorptionsenergie aus der Einbettungszelle herausgetragen. Somit beschreiben konventionio-

nelle AIMD-Simulationen, die allein auf einer derartigen Superzelle basieren, den überwiegenden Anteil der dissipierten Wärme schon auf dieser Zeitskala nicht korrekt. Dies hat zudem wichtige Konsequenzen für die Adsorbatdynamik. Abbildung 2b zeigt, dass die Bewegung der beiden Sauerstoffadatome unmittelbar nach der Dissoziation des ursprünglichen O₂-Moleküls durch einen stark zunehmenden Abstand charakterisiert ist, also tatsächlich eine Bewegung „heißer Adatome“ über mehrere Pd(100)-Oberflächenelementarzellen. Ausgehend von identischen Anfangsbedingungen und unter Verwendung der QM/Me-Einbettungszelle als PRB und damit Superzelle im gleichen QM- und MD-Kontext für konventionelle AIMD-Trajektorien liefert signifikant andere Ergebnisse, die ebenfalls in Abbildung 2b sowohl für eine bewegliche als auch für die eingefrorene Oberfläche dargestellt sind. Die Bewegung „heißer Adatome“ wird somit in komplizierter Weise durch die Beschreibung der Energieaufnahme und -dissipation durch das Substrat beeinflusst. Offensichtlich ist der Thermalisierungsprozess auf der Zeitskala der tatsächlichen Adsorbatdynamik nicht instantan. Entsprechend der Barriere von ungefähr 300 meV oder sogar mehr^[22,23] für den Diffusionspfad der Sauerstoffadatome von Mulden- über Brücken- zum nächsten Muldenplatz liefert Übergangszustandstheorie eine Abschätzung von Mikrosekunden für die Zeitskala von thermischer Diffusion bei Raumtemperatur. Stattdessen beobachten wir eine transiente Mobilität über mehrerer Gitterkonstanten innerhalb von 1.5 ps. Standard-Markov-Dynamik seltener Ereignisse mit Behandlung von Dissoziation und Diffusion als separate Elementarschritte führt somit zu Fehlern von mehr als sechs Größenordnungen. Falls Reaktionen mit anderen Adsorbaten in der Nähe des O₂-Auftreffpunktes auf diese Weise ausgelöst werden, ist ein grundsätzliches Umdenken notwendig, um eine derartige „heiße Chemie“ in unser Verständnis von z.B. heterogener Katalyse zu integrieren. QM/Me wird es in zukünftige Studien ermöglichen, diese Aspekte systematisch zu untersuchen. Dabei wird dann auch die statistische Mittelung über viele Trajektorien unter Verwendung von dynamisch adaptierten Einbettungszellen eine entscheidende Rolle spielen. Wir sehen QM/Me damit als nützliche Ergänzung zu weit verbreiteten Langevin-Ansätzen für (Gas-)Oberflächendynamik,^[10,11,29,30] weil dieses Verfahren im Hinblick auf eine derartige Mittelung praktisch den gleichen Rechenzeitaufwand wie AIMD erfordert. Somit können implizite Annahmen über das Wärmebad in ersten Ansätzen validiert und effektive Materialparameter von ersten Prinzipien ermittelt werden.

Summa summarum haben wir einen neuen Einbettungsansatz präsentiert, welcher die Nicht-Anwendbarkeit von konventionellem QM/MM für metallische Systeme überwindet. Unsere Anwendung auf die stark exotherme O₂-Dissoziation auf Pd(100) hat es ermöglicht, die Dissipation der Adsorptionsenergie erstmalig von ersten Prinzipien zu untersuchen und sagt „heiße Adatome“ für dieses System voraus. Dies ebnet den Weg für ein tieferes Verständnis der komplexen Wechselwirkungsdynamik von Adsorbaten mit Phononen jenseits der harmonischen Näherung sowie unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen – und ermöglicht es, Annahmen über Energiedissipation in Modell-Hamilton-Ope-

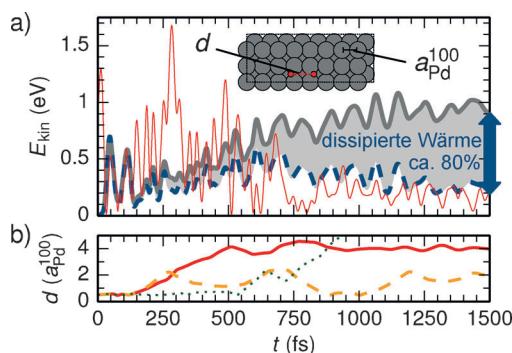


Abbildung 2. a) Energiedissipation während der O₂@Pd(100)-QM/Me-MD-Trajektorie basierend auf der in Abbildung 1 dargestellten Einbettungszelle (3 × 8-Vielfaches der primitiven Oberflächenelementarzelle, drei Lagen), die in einem Bad aus 125 000 mit V^{Me} beschriebenen Pd-Atomen zentriert ist. Die kinetische Energie der Adsorbate $E_{\text{kin}}(\dot{R}_{\text{ads}})$ (dünne rote Linie), von allen Pd-Atomen $E_{\text{kin}}(\dot{R}_{\text{bath}})$ (dicke graue Linie) sowie die von den Pd-Atomen in der QM/Me-Einbettungszelle $E_{\text{kin}}(\dot{R}_{\text{slab}})$ (gestrichelte blaue Linie) sind als Funktionen der Zeit t dargestellt. $E_{\text{kin}}(\dot{R}_{\text{bath}}) - E_{\text{kin}}(\dot{R}_{\text{slab}})$ (grau) ist ein Maß für die dissipierte Wärme. Wir betonen, dass die Gesamtenergie in unserem QM/Me-Einbettungsschema ausgezeichnet erhalten ist und diskutieren dies detailliert in den Hintergrundinformationen. b) Abstand d der O-Atome in Einheiten der Oberflächengitterkonstante a_{Pd}^{100} (Draufsicht; Einschub in (a)) wie in QM/Me erhalten (durchgezogene rote Linie) sowie AIMD mit beweglicher (gestrichelte orangefarbene Linie) und eingefrorener Oberfläche (gepunktete grüne Linie).

ratoren zur Beschreibung derartiger Nicht-Gleichgewichtsdynamik zu beurteilen. Im Rahmen einer Multiskalenmodellierungsphilosophie bietet dies eine interessante Perspektive für ein detailliertes atomistisches Verständnis von Energieumwandlung an Grenzflächen im Allgemeinen. Zusätzlich zur Adsorbatdynamik kann QM/Me auch auf Probleme angewendet werden, in denen langreichweitige elastische Effekte eine Rolle spielen und die Translationssymmetrie in metallischen Systemen gebrochen ist, z.B. Defekte in Festkörpern. Die zentrale Idee zur effektiven Lokalisierung von Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen sehen wir zudem auch als vorteilhaft und daher stimulierend für die Entwicklung zukünftiger Vielteilchenpotentiale für interatomare Wechselwirkungen an.

Eingegangen am 4. Januar 2014
Online veröffentlicht am 28. März 2014

Stichwörter: Ab-initio-Moleküldynamik · Einbettung · Energiedissipation · Heiße Adatome · Sauerstoff-Adsorption

-
- [1] I. Chorkendorff, H. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
 - [2] M. K. Sabbe, M.-F. Reyniers, K. Reuter, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2010–2024.
 - [3] H. Brune, J. Wintterlin, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 624–626.
 - [4] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 123–126.
 - [5] S. Schintke, S. Messerli, K. Morgenstern, J. Nieminen, W. D. Schneider, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4206–4209.
 - [6] K. Yagyu, X. Liu, Y. Yoshimoto, K. Nakatsuji, F. Komori, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5541–5546.
 - [7] C. Engdahl, G. Wahnström, *Surf. Sci.* **1994**, 312, 429–440.
 - [8] L. C. Ciacchi, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 176104.
 - [9] A. Groß, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 246101.
 - [10] G. J. Kroes, *Science* **2008**, 321, 794–797.
 - [11] A. K. Tiwari, S. Nave, B. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 253201.
 - [12] L. Martin-Gondre, M. Alducin, G. A. Bocan, R. D. Muiño, J. I. Juaristi, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 096101.
 - [13] H. Lin, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 185–199.
 - [14] C. Bo, F. Maseras, *Dalton Trans.* **2008**, 2911–2919.
 - [15] N. Bernstein, J. R. Kermode, G. Csányi, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, 72, 026501–026501.
 - [16] W. Cai, M. de Koning, V. V. Bulatov, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3213–3216.
 - [17] X. Li, W. E, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 104107–104107.
 - [18] E. Prodan, W. Kohn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 11635–11638.
 - [19] Y. Zhang, V. Blum, K. Reuter, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 235406.
 - [20] a) M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, *Mater. Sci. Rep.* **1993**, 9, 251–310; b) S. M. Foiles, M. I. Baskes, *MRS Bull.* **2012**, 37, 485–491.
 - [21] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19357–19363.
 - [22] S. L. Chang, P. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 296–299.
 - [23] a) D. J. Liu, J. W. Evans, *Surf. Sci.* **2004**, 563, 13–26; b) D. J. Liu, J. W. Evans, *Prog. Surf. Sci.* **2013**, 88, 393–521.
 - [24] L. Vattuone, A. Gerbi, L. Savio, D. Cappelletti, F. Pirani, M. Rocca, *Eur. Phys. J. B* **2010**, 75, 81–87.
 - [25] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. D. Muiño, H. F. Busnengo, A. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 116102; J. I. Juaristi, M. Alducin, R. D. Muiño, H. F. Busnengo, A. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 109602.
 - [26] A. C. Luntz, I. Makkonen, M. Persson, S. Holloway, D. M. Bird, M. S. Mizielinski, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 109601.
 - [27] a) J. Meyer, K. Reuter, *New J. Phys.* **2011**, 13, 085010; b) J. Meyer, Freie Universität Berlin, **2012**.
 - [28] I. Goikoetxea, J. Beltrán, J. Meyer, M. Alducin, J. I. Juaristi, K. Reuter, *New J. Phys.* **2012**, 14, 013050.
 - [29] J. C. Tully, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 188–194.
 - [30] S. A. Adelman, J. D. Doll, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 378–384.