



Aktivierung und Elektronentransfer-induzierte Reaktion von Kohlendioxid an einer Oxid-Metall-Grenzfläche**

Florencia Calaza,* Christian Stiehler, Yuichi Fujimori, Martin Sterrer, Sebastian Beeg, Miguel Ruiz-Oses, Niklas Nilius, Markus Heyde, Teemu Parviainen, Karoliina Honkala, Hannu Häkkinen und Hans-Joachim Freund

Abstract: Es wurde ein Modellsystem realisiert, das mittels Elektronentransfer durch eine Metall-Isolator-Metall(MIM)-Struktur die Bildung eines CO₂-Radikalanions von aus der Gasphase adsorbiertem Kohlendioxid induziert, welches anschließend zu Oxalat weiterreagiert. Dieser reversible Prozess gestattet eine Studie der involvierten Elementarschritte auf atomarer Ebene. Die Oxalatspezies an der MIM-Grenzfläche wurden mithilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht, chemisch mittels Infrarotspektroskopie identifiziert und ihre Bildung durch Dichtefunktionalrechnungen verifiziert.

CO₂ ist als eines der entscheidenden Treibhausgase bekannt.^[1] Seit Jahrzehnten sind große Anstrengungen unternommen worden, um CO₂ zu speichern oder das stabile Molekül mittels chemischer Reaktionen in nützliche Substanzen umzuwandeln.^[2] Der entscheidende Faktor dabei ist die Übertragung eines Elektrons auf das Molekül,^[3] was etwa 0.6 eV erfordert und mit einer Krümmung des linearen, neutralen CO₂-Moleküls einhergeht.^[4] Dieser Prozess kann

anhand des Walsh-Diagramms verstanden werden^[5] und wurde umfangreich in der Literatur diskutiert.^[6] Das freie CO₂-Radikalanion ist metastabil bezüglich der Elektronen-anlagerung und hat eine Lebensdauer von wenigen Millisekunden.^[4b,d,7] In Molekularstrahlexperimenten wurde nachgewiesen, dass durch Anlagerung eines zusätzlichen neutralen CO₂-Moleküls an das Radikalanion die thermodynamisch stabile Einheit (CO₂)₂⁻ gebildet wird.^[8] Durch die Übertragung eines zweiten Elektrons auf das Dimer-Anion kann, unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, Oxalat gebildet werden. Diese Verbindung kann im Weiteren mit Wasser oder Ammoniak in nützliche Chemikalien umgewandelt werden. Der entscheidende Faktor für das Gelingen dieses Prozesses ist der Elektronentransfer. Als katalytischen Antrieb für solche Reaktionen benötigt man daher eine Elektronenquelle, die es ermöglicht, Ladungen zwischen den Reaktionspartnern hin und her zu transportieren. Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein geeignetes Modellsystem vorzustellen und zu charakterisieren.

Das hier vorgestellte Metall-Isolator-Metall(MIM)-Modellsystem besteht aus Au-Inseln auf einem ultradünnen MgO-Film, der seinerseits auf einem metallischen Träger gewachsen war. Die Metallpartikel dienen als Elektronenspeichermaterial und ermöglichen Ladungstransfer zwischen ihnen und adsorbiertem CO₂ (siehe Lit. [9] für eine konzeptionelle Übersicht). Bereits in der Vergangenheit wurden theoretische und experimentelle Nachweise für eine negative Aufladung der Au-Inseln erbracht, was in einer speziell flachen, floßartigen Morphologie der Nanostrukturen resultiert.^[10,11] Um die Abstoßung zwischen den Elektronen zu minimieren, lokalisieren sich die Überschussladungen überwiegend am Rand der Nanostrukturen, und wie wir bereits gezeigt haben, lagern sich Moleküle wie CO^[12] und Isophoron^[13] genau dort an.^[14] Hier zeigen wir nun, dass die Au-Inseln Elektronen zu Kohlendioxid übertragen, was zu der Bildung von CO₂⁻-Radikationen führt, die in der Folge zu Oxalaten weiterreagieren. Unser Modellsystem bietet damit ein Musterbeispiel zur Herstellung eines realen Katalysatorsystems.

Abbildung 1 zeigt STM-Bilder von zwei Au-Inseln auf einem 2 Monolagen (ML) dünnen MgO/Ag(001)-Film. Die experimentellen Details zur Abscheidung der Au-Partikel sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Wie bereits zuvor nachgewiesen wurde, weisen die Inseln eine zweidimensionale Morphologie mit 1 ML Dicke auf.^[11,15] Abbildung 1a zeigt einen molekülfreien Cluster mit einer Überschussladung von 0.2 Elektronen pro Atom, die aus dem darunter befindlichen Metallträger stammt.^[14] Die Über-

[*] Dr. F. Calaza, C. Stiehler, Y. Fujimori, Prof. Dr. M. Sterrer,^[†] S. Beeg, Dr. M. Ruiz-Oses, Prof. Dr. N. Nilius,^[††] Dr. M. Heyde, Prof. Dr. H.-J. Freund

Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: calaza@fhi-berlin.mpg.de

T. Parviainen, Prof. Dr. H. Häkkinen
Department of Physics, Nanoscience Center
University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finnland)

Dr. K. Honkala, Prof. Dr. H. Häkkinen
Department of Chemistry, Nanoscience Center
University of Jyväskylä, 40014 Jyväskylä (Finnland)

[†] Permanente Adresse:
Institut für Physik, University of Graz
8010 Graz (Österreich)

[††] Permanente Adresse:
Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
26111 Oldenburg (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Exzellenzcluster UNICAT (Sprecherhochschule: TU Berlin) verwaltet wird und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gegründet wurde, für die finanzielle Unterstützung. F.C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Georg-Forster-Stipendium. C.S. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes und Y.F. dankt dem DAAD und Co. Ltd. Takata für finanzielle Unterstützung. T.P. dankt der Wihuri-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Wir danken W.-D. Schneider für fruchtbare Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501420> zu finden.

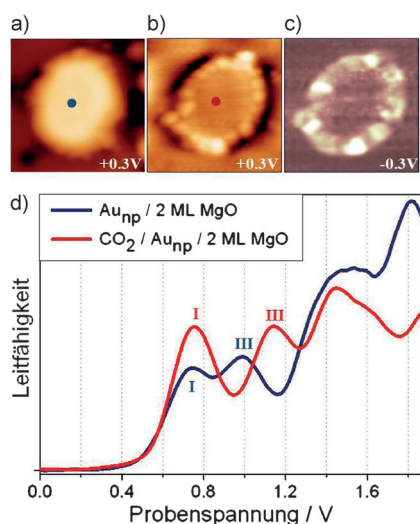


Abbildung 1. STM-Topographiebilder: a) Au-Cluster und b) nach dem Begasen mit CO_2 ($8 \times 8 \text{ nm}^2$, 50 pA). Die Au-Cluster wurden durch Au-Verdampfung auf MgO-Filmen (1 oder 2 ML) bei 300 K hergestellt und anschließend mit 10–15 L CO_2 in einem Temperaturbereich von 220 bis 250 K begast. Moleküle am Clusterrand in (b) werden erst bei Probenspannungen zwischen -0.5 und 0.5 V sichtbar. c) entsprechende dI/dV -Karten, die die hohe Lokalisierung von elektronischer Zustandsdichte am negativ geladenen Clusterrand zeigen. d) dI/dV -Spektren aufgenommen in der Mitte der Cluster, so wie in (a) (blau) und (b) (rot) gezeigt. Die Lage des 1. (I) und 3. (III) Quantentrog-Zustandes ist im jeweiligen Spektrum eingezeichnet. Zu beachten ist die Streckung der internen Energieskala des Clusters, welche kompatibel mit der CO_2 -induzierten Verringerung des durch die Goldinseln geformten Elektronenpotentialtopfes ist.

schussladung lagert sich bevorzugt am Clusterrand an und maximiert dort die lokale Zustandsdichte (Abbildung 1c), was dazu führt, dass die chemische Reaktivität des Clusters vorrangig durch die Randatome bestimmt wird. Diese Annahme wird durch die Begasung der Goldinseln mit CO_2 bestätigt (Abbildung 1b,c). Adsorbate sind ausschließlich bei Tunnelspannungen zwischen -0.5 und 0.5 V sichtbar. Die CO_2 -Derivate lagern sich überwiegend am Rand der Au-Inseln an (Abbildung 1b) und nur zu einem geringen Teil an spezifischen Bereichen des MgO-Films. Wir zählen etwa 15 Moleküle für Inseln einer durchschnittlichen Größe von $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

Während sich andere Moleküle wie Isophoron durch STM-Manipulationstechniken von den Partikeln entfernen ließen, waren CO_2 und seine Reaktionsprodukte zu stark an die Au-Inseln gebunden und konnten daher nicht verschoben werden. Die Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Cluster wurden mittels dI/dV -Spektroskopie und Leitfähigkeitsbildgebung untersucht (siehe auch Lit. [13]). Die für die 2D-Gold-Cluster spezifischen Quantentrog-Zustände (QWS)^[15,16] (Abbildung 1d) verschieben sich in charakteristischer Art und Weise durch die CO_2 -Adsorption. Tatsächlich scheint die intrinsische Energieskala der Cluster gestreckt, d.h., die Energieverschiebung der oberen QWS ist größer als die der niederen. Anscheinend reduziert die Adsorption von CO_2 die Größe der Quantentröge in den Goldclustern, was z.B. aus einer Unterdrückung des Ausschmierens der Gold-

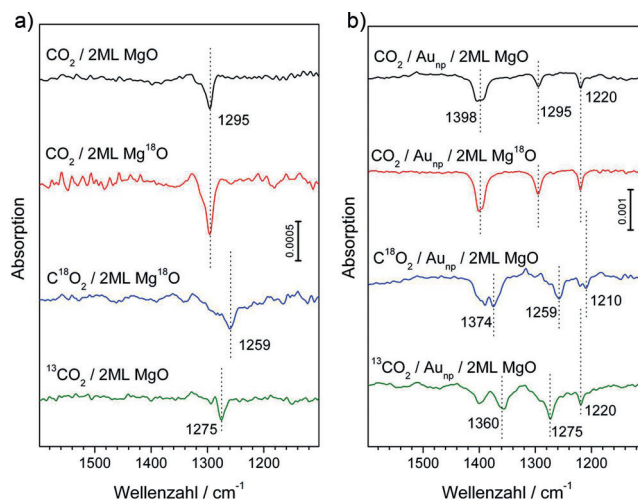


Abbildung 2. a) CO_2 -Adsorption (Sättigungsdosierung bei 220 K) auf 2 ML MgO(001)/Ag(001). b) CO_2 -Adsorption (Sättigungsdosierung bei 220 K) an Au-Clustern (Au-Bedeckung ca. 0.06 ML) auf 2 ML MgO(001)/Ag(001).

Wellenfunktion infolge der Abstoßung mit den Adsorbaten resultieren kann.

Abbildung 2a (oben) zeigt ein Infrarotspektrum eines ultradünnen MgO-Films, der mit CO_2 nahe der Sättigungsbedeckung bei 220 K begast wurde. Es gibt eine Bande bei 1295 cm^{-1} , deren Intensität einer Bedeckung von 0.02 ML CO_2 entspricht, die über Vergleichsmessungen an einem $\text{CO}/\text{Pd}(111)$ -Referenzsystem bestimmt wurde. Diese Bedeckung entspricht, in Übereinstimmung mit unabhängigen STS Messungen,^[17] der Zahl an Farbzentren (F^+) auf der Oberfläche, die sich insbesondere an den MgO-Kanten anlagern. Die beobachtete Frequenz wäre sowohl mit Carbonat (CO_2 adsorbiert auf einem Sauerstoffatom des Gitters) als auch Carboxylat (CO_2 adsorbiert auf einer Sauerstoff-Fehlstelle oder einem Metallion des Gitters) kompatibel.^[18] Die Bildung von Carbonaten kann durch Messungen von IR-Spektren nach CO_2 -Begasung auf MgO-Filmen, die mit isotonenmarkiertem Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) hergestellt wurden, ausgeschlossen werden. Die beobachtete Bande verschiebt sich nicht zu niedrigeren Frequenzen, so wie man es für eine Carbonatbildung aufgrund des schwereren ^{18}O -Atoms des Substrats erwarten würde. Wenn andererseits CO_2 entweder Sauerstoff- oder Kohlenstoff-markiert ist, dann verschieben sich die Carboxylatfrequenzen, wie erwartet, zu 1259 cm^{-1} bzw. 1275 cm^{-1} (Abbildung 2a). Die Frequenz sowie ein möglicher Adsorptionsplatz auf einem F^+ -Zentrum ist im Einklang mit Berechnungen für die CO_2 -Adsorption an MgO(100)-Einkristalloberflächen.^[19] Allerdings wurde bisher keine umfassende Studie zur CO_2 -Adsorption auf MgO(100)-Dünnschichten auf Ag(001) veröffentlicht, weshalb die Ergebnisse für die MgO(001)-Einkristalle hier, aufgrund des fehlenden Metallträgers, unter Umständen nicht direkt anwendbar sind.

Adsorbiert man CO_2 an Au-Inseln auf einem MgO-Träger, so werden neue Frequenzbanden beobachtet. Die Goldbedeckung betrug 0.06 ML. Die IR-Spektren bei CO_2 -Sättigungsbedeckung sind in Abbildung 2b (oben) gezeigt. Es

werden insgesamt drei Banden beobachtet. Die Bande bei 1294 cm^{-1} wurde bereits zuvor identifiziert und dient im Folgenden als Kalibrier-Standard. Die beiden anderen Banden liegen bei 1220 cm^{-1} und 1398 cm^{-1} und werden Oxalat zugeordnet. Als eine Folge der unregelmäßigen Randform der Nanostrukturen zeigen die Banden einen gewissen Grad an Heterogenität. Die Menge der adsorbierten Moleküle, so wie sie von der goldbedeckten MgO-Oberfläche mit einem angenommenen Clusterdurchmesser von 4–5 nm (durchschnittliche Nanopartikelgröße, siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) berechnet wurde, stimmt gut mit den beobachteten IR-Intensitäten überein. Bei der Berechnung wurden 15 Moleküle pro Nanopartikel angenommen. Die Grundlage für die Zuordnung der Moleküle zu Oxalaten folgt aus einem Vergleich mit bekannten Oxalat-Übergangsmetallkomplexen in der Literatur,^[20] welche zwei entsprechende Schwingungsfrequenzen aufweisen.

Ein weiterer Beweis folgt erneut aus Isotopenmarkierungsexperimenten. Erstens beobachteten wir bei einer Markierung der Oxidschicht (Mg^{18}O) keine Verschiebungen der Banden. Folglich lässt sich die Möglichkeit ausschließen, dass Sauerstoffatome am Clusterrand die Verankerung der CO_2 -Moleküle bewirken. Zweitens sind die beobachteten Verschiebungen der Frequenzbanden bei einer Markierung des CO_2 (Abbildung 2) im Einklang mit der Zuordnung auf Grundlage der Metall-Oxalat-Komplexe. (Dabei ist das Auftreten von Restbanden aufgrund von nichtmarkiertem CO_2 -Hintergrundgas unvermeidlich.) Insbesondere bei ^{18}O -markierten CO_2 verschiebt sich, genauso wie zuvor bei MgO, die Carboxylatfrequenz zu 1258 cm^{-1} , während sich die beiden anderen Banden zu 1374 cm^{-1} und 1210 cm^{-1} verschieben. Bei ^{13}C -Markierung wird eine Verschiebung der Carboxylatbande zu 1274 cm^{-1} beobachtet, während die

Bande bei 1220 cm^{-1} unverändert bleibt und sich die Bande bei 1360 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschiebt. Für die beiden Oxalatfrequenzen ist eine Analyse der Normalmoden, die für eine planare Oxalatanordnung durchgeführt wurde, in der Literatur erhältlich.^[20] Die berechneten „In-plane“-Schwingungsfrequenzen zeigen, dass die Bande bei 1220 cm^{-1} überwiegend C-O-Streckschwingungs- und O-C-O-Winkeldeformations-Charakter hat, während die Bande bei 1398 cm^{-1} überwiegend durch C-C-Streckschwingungen gemischt mit einigen C-O-Streckanteilen entsteht. Die beobachteten Isotopenverschiebungen sind vollständig in Einklang mit den qualitativen Zuordnungen und stützen somit nachdrücklich die Zuordnung der beiden beobachteten Banden zu Oxalaten am Rand der Au-Inseln.

Mehrere charakteristische Adsorptionskonfigurationen von CO_2 und C_2O_4 an einem Au-Adatom sowie einem Au_2 -Addimer auf einem MgO/Ag(001)-Film wurden durch DFT-Rechnungen ermittelt (Abbildung 3; siehe auch Tabelle S1 und die Hintergrundinformationen). Zwei Konfigurationen eines AuCO_2 -Komplexes wurden gefunden: An der Seite des Au-Atoms gebundenes CO_2 kann eine parallele und eine senkrechte Anordnung bezüglich der Oberfläche einnehmen (Abbildung 3 a,b). In der parallelen Konfiguration überträgt das Au-Atom eine Ladung von $-0.7|e|$ zum CO_2 , was in einer Adsorptionsenergie von -0.58 eV resultiert. In der senkrechten Konfiguration ist der Ladungsübertrag etwas größer, jedoch verringert sich die Adsorptionsstärke verglichen mit dem Fall des reinen Films. In ähnlicher Weise wurden zwei Konfigurationen für die CO_2 -Adsorption an Au_2 -Addimeren gefunden. Sowohl die CO_2 -Bindungsenergie als auch die Größe des Ladungstransfers sind deutlich erhöht, was auf eine noch stärkere CO_2 -Bindung für größere Au-Cluster hindeutet (Tabelle S1).

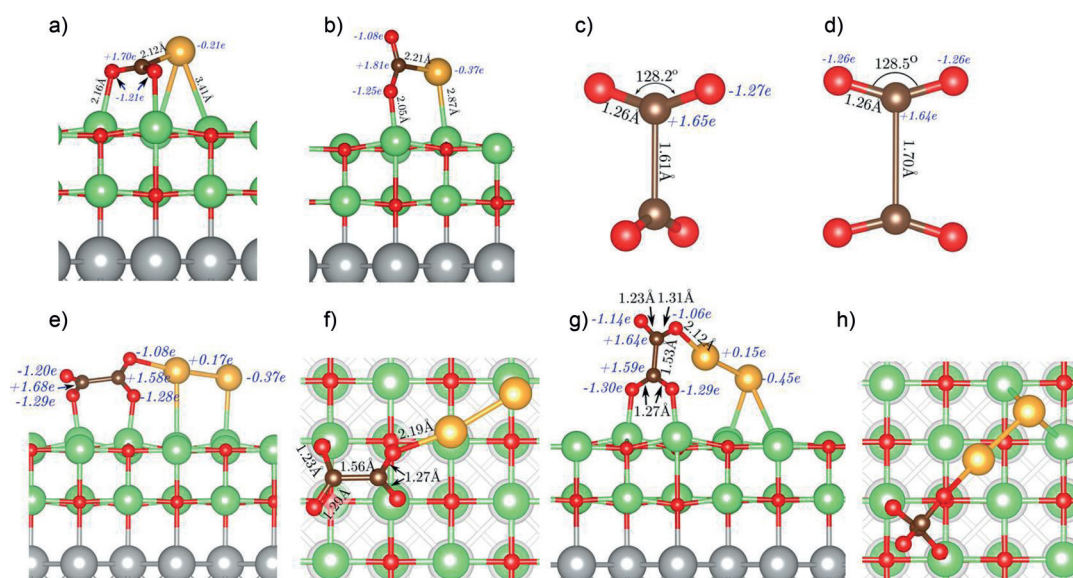


Abbildung 3. Berechnete Strukturen von CO_2^- - und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Spezies. a,b) Zwei Konfigurationen von CO_2^- gebunden an einem Au-Adatom; c,d) verdrehte und planare Strukturen von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ in der Gasphase; e,f) Seitenansicht und Aufsicht von verdrehtem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gebunden an einem Goldaddimer mit der C-C-Bindung parallel zur Oberfläche; g,h) Seitenansicht und Aufsicht von verdrehtem $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gebunden an einem Goldaddimer mit der C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche. Farben: Mg grün, O rot, C braun, Au gelb, Ag grau. Blaue und schwarze Schrift bezeichnen Bader-Atomladungen bzw. Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Gasphasenstrukturen in (c) und (d) sind für eine Gesamtladung von $-1.8|e|$ konvergiert (siehe Text).

Als nächstes wenden wir uns den Rechnungen an den Oxalatspezies ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) zu. Wir fanden zwei Gasphasenkonfigurationen (verdreht („cross“) und planar) mit C-C-Bindungslängen von 1.61 bzw. 1.70 Å (Abbildung 3c,d). Die Moleküle konvergierten in ein stabiles Minimum mit einer Gesamtladung von $-1.8|e|$, was etwa der Ladung des Dianions entspricht. Bei der Bindung dieses Komplexes an einen Au_2 -Adcluster wurden erneut zwei Konfigurationen mit Adsorptionsenergien von -0.95 eV (C-C-Bindung parallel zur Oberfläche) und -0.72 eV (C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche) beobachtet (Abbildung 3e,f und 3g,h). In diesen Fällen ist die C-C-Bindungslänge zu 1.56 Å bzw. 1.53 Å reduziert und die Ladungen an der C_2O_4 -Einheit betragen $-1.59|e|$ bzw. $-1.55|e|$ (Tabelle S1). Das benachbarte Goldatom ist dabei eindeutig positiv geladen (Abbildung 3e,g). Da die Bildung des stabilen Gold-Oxalat-Komplexes stark von der Reaktionskoordinate abhängt, suggerieren unsere Rechnungen die Oxalatbildung als einen aktivierten Prozess.

Eine Analyse der Schwingungsmoden wurde an den Au_2 -Oxalat-Komplexen durchgeführt (Tabelle S1). Dabei weist die Konfiguration mit der C-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche (Abbildung 3h,i) Eigenmoden bei 1228 cm^{-1} und 1414 cm^{-1} auf, die nicht weit von den experimentell beobachteten Frequenzen bei 1220 cm^{-1} bzw. 1398 cm^{-1} in Abbildung 2b entfernt liegen.

Um die von der Oberfläche desorbierenden Spezies zu identifizieren, haben wir Experimente mit temperaturprogrammierter Desorption (TPD) durchgeführt (siehe Abbildung S2 für die TPD-Spektren). Dabei wurde lediglich CO_2 als desorbierende Spezies in zwei Desorptionsstadien identifiziert: Carboxylate desorbieren zwischen 280 und 310 K, während Oxalate bei etwa 340 K desorbieren [Gleichung (1)].



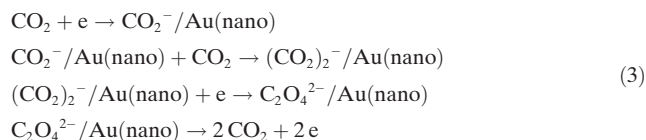
Dieser Prozess ist keineswegs selbstverständlich, da in früheren Arbeiten zu adsorbierten Oxalaten ebenfalls eine alternative Zersetzungsroute aufgezeigt wurde [Gleichung (2)].^[21]



In diesem Szenario sollte auch CO -Desorption beobachtbar sein, und Sauerstoff würde auf der Oberfläche zurückbleiben und so die Reversibilität des Prozesses begrenzen. Im vorliegenden Fall zeigen die CO_2 -Adsorptions-Desorptions-Experimente eindeutig, dass der Prozess reversibel ist. Ein Grund für die reversible Oxalat-Kohlendioxid-Adsorption-Desorption ist die geringe Oxophilie des Au, welche die Bildung von adsorbiertem Carbonat und damit das Auftreten des alternativen Reaktionsweges verhindert. Diese Reversibilität identifiziert unser System als ein gut geeignetes Modellsystem zur Untersuchung von Elektronentransfer-induzierten Reaktionen an Oberflächen.

Unsere experimentellen und theoretischen Ergebnisse deuten stark auf das folgende Szenario an den Au-Inseln auf dem MgO -Träger hin: Der ultradünne MgO (001)-Film er-

möglicht einen Elektronentransfer von der darunter befindlichen Ag (001)-Oberfläche zu nanoskopischen Au-Inseln, die eine flache, floßartige Morphologie annehmen, wobei die übertragenen Elektronen am Rand der Cluster lokalisiert sind. Kohlendioxid adsorbiert am Rand der Nanoinseln, wandelt sich dort durch Elektronentransfer in Carboxylat um und reagiert dort mit einem anderen CO_2 -Molekül zu Oxalat weiter [Gleichung (3)].



Das gebildete Oxalat desorbiert von der Oberfläche als Kohlendioxid und die Elektronen wandern zurück in die Au-Inseln. Die Reaktion ist vollständig reversibel. Nachweise für das Oxalat-Zwischenprodukt wurden in IRAS-Daten beobachtet und durch DFT-Rechnungen von Oxalatadsorption an Au_2 -Clustern auf dem MgO -Film unterstützt. Weitere experimentelle und numerische Untersuchungen werden durchgeführt, um die Zwischenprodukte vollständig zu charakterisieren und die Aktivierungsbarrieren der Reaktion an den Rändern der Goldinseln aufzuzeigen.

Stichwörter: Elektronentransfer · Kohlendioxid · Metall-Isolator-Metall-Struktur · Oxalat · Sauerstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12484–12487
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12661–12665

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, siehe http://unfccc.int/ghg_data/items/3800.php.
- [2] a) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; c) J. Paul, C.-M. Pradier, *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues, Special Publication No. 153*, The Royal Society of Chemistry, London, **1994**; d) *Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas*, Vol. 36 (Hrsg.: D. M. Bibby, C. D. Chang, R. F. Howe, S. Yurchak), Elsevier, Amsterdam, **1988**; e) S. Teuner, *Hydrocarbon Process.* **1985**, *64*, 106; f) F. Solymosi, G. Kutsán, A. Erdöhelyi, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 149; g) M. M. Halmann, M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*, CRC, Boca Raton, **1998**; h) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89; i) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703; j) D. Preti, C. Resta, S. Squarzialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12759; k) W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16833.
- [3] a) H.-J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225; b) F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337.
- [4] a) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1913; b) R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3821; c) J. Pacansky, U. Wahlgren, P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2740; d) D. Schröder, C. A. Schalley, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185–187*, 25.
- [5] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [6] T. Sommerfeld, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 42.

- [7] U. Burghaus, *Prog. Surf. Sci.* **2014**, 89, 161.
- [8] a) A. Stamatovic, K. Stephan, T. D. Märk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1985**, 63, 37; b) M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, T. D. Märk, E. Recknagel, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 225; c) E. L. Quitevis, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1136; d) M. Lezius, T. Rauth, V. Grill, M. Foltin, T. D. Märk, *Z. Phys. D* **1992**, 24, 289.
- [9] a) H. J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schauermaier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 8148; b) T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 949.
- [10] D. Ricci, A. Bongiorno, G. Pacchioni, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 036106.
- [11] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206103.
- [12] X. Lin, B. Yang, H. M. Benia, P. Myrach, M. Yulikov, A. Aumer, M. Brown, M. Sterrer, O. Bondarchuk, E. Kieseritzky, J. Rocker, T. Risse, H. Gao, N. Nilius, H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7745.
- [13] C. Stiehler, F. Calaza, W.-D. Schneider, N. Nilius, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] X. Lin, N. Nilius, M. Sterrer, P. Koskinen, H. Häkkinen, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 153406.
- [15] X. Lin, N. Nilius, H. J. Freund, M. Walter, P. Frondelius, K. Honkala, H. Häkkinen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 206801.
- [16] C. Stiehler, Y. Pan, W.-D. Schneider, P. Koskinen, H. Häkkinen, N. Nilius, H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 115415.
- [17] M. Sterrer, M. Nowicki, M. Heyde, N. Nilius, T. Risse, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 46.
- [18] O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H. J. Freund, D. Scarano, A. Zecchina, *Surf. Sci.* **1999**, 421, 176.
- [19] a) G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1041; b) G. Preda, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19568; c) C. A. Downing, A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 184.
- [20] J. Fujita, A. E. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 339.
- [21] a) J. Paul, F. M. Hoffmann, L. L. Robbins, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6967; b) F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, J. Paul, *Surf. Sci.* **1994**, 316, 277; c) R. L. Toomes, D. A. King, *Surf. Sci.* **1996**, 349, 65.

Eingegangen am 12. Februar 2015,
veränderte Fassung am 15. März 2015
Online veröffentlicht am 26. Mai 2015