

Entdeckung von Reaktionsmechanismen in porösen Materialien mittels periodischer Nanoreaktor-Molekulardynamik

Daniel Deißenberg, Patrick Meier, Wassja A. Kopp, Anthony D. Debellis, Jan Meisner

Article - Version of Record

Suggested Citation:

Deißenberg, D., Meier, P., Kopp, W., Debellis, A. D., & Meisner, J. (2026). Entdeckung von Reaktionsmechanismen in porösen Materialien mittels periodischer Nanoreaktor-Molekulardynamik. *Angewandte Chemie*, 138(6), Article e14074. <https://doi.org/10.1002/ange.202514074>

Wissen, wo das Wissen ist.



UNIVERSITÄTS- UND
LANDESBIBLIOTHEK
DÜSSELDORF

This version is available at:

URN: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:061-20260421-131026-2>

Terms of Use:

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

For more information see: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

Molekulardynamik

Entdeckung von Reaktionsmechanismen in porösen Materialien mittels periodischer Nanoreaktor-Molekulardynamik

Daniel Deißbeck, Patrick Meier, Wassja A. Kopp, Anthony D. Debellis, und Jan Meisner*

Zusammenfassung: Katalytische Prozesse zu verstehen ist unverzichtbar, um energieeffiziente molekulare Umwandlungen voranzubringen. Der heterogenen Katalyse kommt porösen Materialien wie Zeolithen aufgrund ihrer strukturellen Komplexität und großen Oberfläche eine zentrale Rolle zu. Wir stellen in diesem Artikel einen periodischen *ab initio*-Nanoreaktor-Molekulardynamikansatz (NMD) vor, um das Reaktionsnetzwerk der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO über kupferausgetauschten Chabasit zu untersuchen. Diese Methode ermöglicht die autonome Entdeckung sowohl bekannter als auch bisher nicht beschriebener Reaktionspfade, darunter ein wasserkatalysierter Tautomerisierungsmechanismus, der die Bildung von N₂ erleichtert, sowie einen neuen radikalischen Weg zu N₂O. Darüber hinaus erfassen die NMD-Simulationen auch die Reaktivität der Brønsted-Säurestellen des Zeolithgerüsts. Mithilfe automatisierter Reaktionserkennung haben wir ein umfassendes Reaktionsnetzwerk erstellt, das die Bildung sowohl gewünschter Produkte als auch unerwünschter Nebenprodukte aufklärt. Die Berechnung der Reaktionsbarrieren, einschließlich Freier-Energie-Korrekturen durch das Phononenspektrums, ermöglicht quantitative Aussagen über die entdeckten Reaktionen. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern Einblicke in die Nebenreaktionen der SCR und demonstrieren darüber hinaus die Vielseitigkeit von NMD für die agnostische Reaktionsentdeckung in komplexen Systemen wie der heterogenen Katalyse.

Poröse Materialien wie Zeolithe sind für die Katalyse unverzichtbar, da ihre einzigartigen Strukturen die katalytische Wirkung verbessern.^[1–3] Aufgrund der großen Oberfläche der aktiven Stellen können Moleküle eingefangen werden und selektive Wechselwirkungen mit Reaktanten stattfinden.^[4] Die große Komplexität von Zeolithkatalyse, insbesondere unter Beteiligung von Übergangsmetallen, erlaubt eine Vielzahl möglicher Reaktionsmechanismen. Moderne Werkzeuge der Computerchemie erlauben eine eingehende Analyse dieser Reaktionspfade und die Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen,^[5–10] wobei die meisten Studien nach wie vor auf chemischer Intuition beruhen. Methoden zur autonomen Reaktionserkennung, die mögliche Reaktionspfade agnostisch untersuchen, ohne sich auf vordefinierte mechanistische Annahmen zu stützen, bieten eine Möglichkeit, diese Annahmen und das benötigte Vorwissen zu umgehen.^[11] Im Idealfall könnten Reaktionen

in silico mithilfe reaktiver Molekulardynamik (MD) simuliert werden, um das tatsächliche Verhalten des Systems realitätsnah abzubilden. Aufgrund der hohen Rechenkosten sind reaktive MD-Studien jedoch auf Zeitskalen von Piko- bis Nanosekunden beschränkt, was in der Regel nicht ausreicht, um die seltenen reaktiven Ereignisse zu beobachten.^[12] Die bloße Erhöhung der Simulationstemperatur eignet sich nur bedingt zur Beschleunigung der Reaktionsauffindung, da dadurch eher unimolekulare Prozesse, wie thermische Zersetzung, begünstigt werden.^[13] Daher sind alternative Strategien erforderlich, die die Reaktionsfindung beschleunigen können.^[14–18] Allerdings erfordern die meisten dieser Techniken ein gewisses Maß an Vorkenntnissen über die chemischen Prozesse, sodass das Ergebnis von Expertenwissen abhängen kann, was einer autonomen Untersuchung im Wege steht. Darüber hinaus kann die Einführung einer externen Kraft oder Energie die Dynamik des Systems verändern und die direkte Interpretation der entdeckten Reaktionen behindern.^[19] In letzter Zeit sind verschiedene Methoden entstanden, die keine Vorkenntnisse über den ablaufenden chemischen Mechanismus erfordern.^[20,21]

Eine dieser Methoden ist die *ab initio* Nanoreaktor-Molekulardynamik (NMD),^[22] die eine MD-Simulation durch die Anwendung externer Kräfte beschleunigt, sodass auch Reaktionen mit vergleichsweise hohen Potentialbarrieren, die in regulären MD-Simulationen nicht überwunden werden können, ablaufen würden – zum Beispiel durch periodisches Anlegen einer Kraft, die die Moleküle in Richtung des Zentrums des Systems drückt. Während diese starke Kompression insbesondere Kollisionen und bimolekulare Reaktionen begünstigt, konnte gezeigt werden, dass andere Arten externer Kräfte und damit Modifikationen

[*] D. Deißbeck, Dr. P. Meier, Dr. W. A. Kopp, Prof. Dr. J. Meisner
Institute for Physical Chemistry, Heinrich Heine University
Düsseldorf, Universitätsstraße 1 40225, Düsseldorf, Germany
E-mail: meisner@hhu.de

Dr. A. D. Debellis
Quantum Chemistry and Hybrid Modeling Research, BASF
Corporation, Tarrytown, New York 10591, United States

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

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](#), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

des reaktiven Potentials zur Beschleunigung der Molekulardynamik führen und so eine effektivere Erkundung des chemischen Raums ermöglichen.^[22–26] Hierbei ist zu beachten, dass Temperatur und Reibungskoeffizient des Thermostaten sowie die Art und Größe der externen Kräfte damit zu Parametern werden, die systemabhängig gewählt werden müssen, um den chemischen Reaktionsraum effizient zu erkunden. Diese Simulationseinstellungen sind weder dazu gedacht, die *Operando*-Bedingungen zu simulieren, noch dazu, physikalische Eigenschaften direkt zu berechnen.

Die Anwendung externer Kräfte führt zu einer Veränderung der Potentialenergiefläche und Modifikation der Dynamik des Systems, wodurch eine direkte Interpretation der entdeckten Reaktionen verhindert wird.^[19,22] Deshalb entstand die Idee, Vorschläge zu Reaktionsmechanismen getrennt von der Quantifizierung der Reaktionen zu generieren.^[20,27] Auf diese Weise wird zunächst eine mögliche Reaktion durch NMD entdeckt. Anschließend werden Techniken zur Pfadoptimierung und Optimierung des Übergangszustands verwendet, um Reaktionsenergien und Barrieren zu erhalten.^[27] Durch ein Potential, was die Reaktivität des Systems qualitativ korrekt beschreibt, kann die NMD-Reaktionserkennung nach wie vor die physikalische Aussagekraft von MD-Simulationen nutzen. Daher kann die Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten Reaktion in NMD-Simulationen als Auswahlkriterium verwendet werden, ob Reaktionspfade optimiert werden sollten.

In dieser Arbeit stellen wir eine Modifikation der NMD und ihre Anwendung zur Untersuchung poröser Medien, insbesondere in der Zeolithkatalyse, vor. Dazu wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit periodischen Randbedingungen (PBC) zur Erforschung des chemischen Reaktionsraums mit NMD kombiniert. Wir zeigen die Durchführbarkeit von NMD für poröse Medien am Beispiel der selektiven katalytischen Reduktion (SCR). Bei der SCR werden giftige Stickoxide im Abgas durch Ammoniak reduziert, das durch Thermolyse einer Harnstofflösung *in-situ* erzeugt wird.^[28,29] Unter den für SCR verwendeten verschiedenen Katalysatoren^[6] sticht kupferausgetauschter Chabasit heraus, aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität und seiner dreidimensionalen porösen Topologie, die eine leichte Diffusion von Abgasen ermöglicht,^[30,31] während die große aktive Oberfläche die katalytische Aktivität verbessert.^[32] Für die N₂-Bildung wurden bereits mehrere Mechanismen vorgeschlagen.^[33–38] Die Verwendung von DFT in Kombination mit PBCs ermöglicht – ohne Artefakte zu kleiner Systemgröße^[5] – die Entdeckung von Reaktionen mit Beteiligung des Kupferatoms, aber auch von Brønsted-Stellen im Gerüst, die eine zentrale Rolle in der Zeolithkatalyse spielen.^[39] Damit rücken Nebenreaktionen der SCR in den Fokus, besonders die Bildung des starken Treibhausgases Lachgas (N₂O).^[37,40]

Abbildung 1a stellt das Konzept der NMD-Simulationen für poröse Medien dar: Gasphasenmoleküle (hier Wasser (H₂O), Ammoniak (NH₃), Stickstoffmonoxid (NO) und molekularer Sauerstoff (O₂)) werden in die Poren des kupferausgetauschten Zeoliths (Z₂Cu) platziert. Details zur Einheitszelle sowie zu den beteiligten Atomen sind

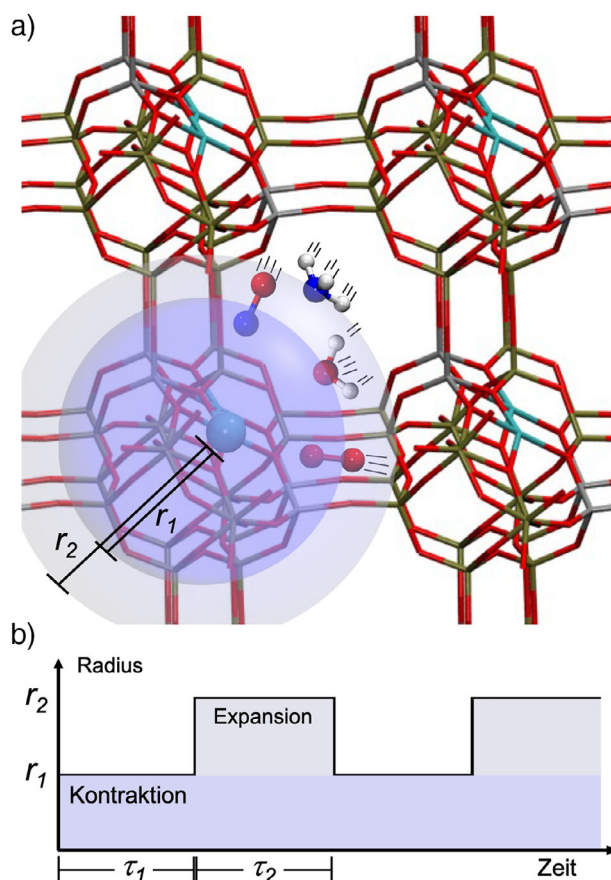


Abbildung 1. Konzept von Nanoreaktor-Molekulardynamik in porösen Medien: a) Die für die periodischen *ab initio* NMD-Simulationen verwendeten Startmoleküle umfassen die kupferausgetauschte Zeolithzelle, Ammoniak, Stickstoffmonoxid, Wasser und molekularen Sauerstoff. Die Kontraktions- und Expansionsphasen mit den inneren und äußeren Radien r_1 und r_2 werden durch blaue bzw. hellblaue Kugeln dargestellt. b) Schematischer Zeitablauf mit Wechsel zwischen Kontraktions- und Expansionsphase.

in Abbildung S1 in den Zusatzinformationen dargestellt. Wir haben vier verschiedene Starteinstellungen gewählt, für die jeweils fünf NMD-Simulationen von 20 ps mit zufälliger Startkonfiguration durchgeführt wurden, d.h. eine Gesamtsimulationszeit von 400 ps (für weitere Details siehe Tabelle S1). Die blauen und grauen Kugeln in Abbildung 1 zeigen den inneren und äußeren Radius r_1 bzw. r_2 , außerhalb derer die Gasphasenatome durch ein harmonisches Federpotential zum Ursprung des Koordinatensystems gedrückt werden

$$V_{\text{ext}} = \begin{cases} \frac{mk_i}{2}(r - r_i)^2 & r > r_i \\ 0 & r \leq r_i \end{cases} \quad (1)$$

Hier ist m die Masse des Atoms und r der Abstand des Atoms zum Ursprung des Koordinatensystems, welcher nah am Kupferatom in der Kristallstruktur des Zeolithgerüsts liegt. Die Kraftkonstanten k_i und r_i wechseln zwischen $i = 1$ in der Kontraktionsphase und $i = 2$ in der Expansionsphase. Abbildung 1b stellt die abwechselnden Kontraktions- und Expansionsphasen dar, in denen die Gasphasenmoleküle

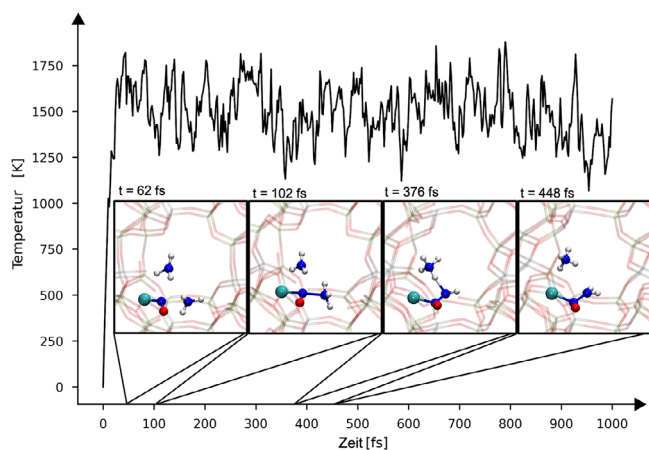


Abbildung 2. Temperatur während einer typischen NMD-Simulation zur Reaktionsfindung, beginnend mit 2 NO, 2 NH₃, O₂ und dem Zeolithgerüst (Einstellung #2, Rechnung #3; das Zeolithgerüst ist transparent dargestellt, und zur besseren Übersichtlichkeit werden nur die reagierenden Moleküle angezeigt). Die Simulation startete mit der Kontraktionsphase, die chemische Reaktionen auslöste, die bereits in den ersten paar hundert Schritten zu chemisorbierendem Nitrosamin (H₂NNO) führten.

periodisch in Richtung des Ursprungs des Koordinatensystems gedrückt werden, was die Reaktivität steigert. Da die beschleunigenden Kräfte auf die Gasphasenmoleküle beschränkt sind, bleibt das Zeolithgerüst intakt; gleichzeitig führen die periodischen Randbedingungen zu Atominteraktionen über Zellgrenzen hinaus — wodurch die Reaktionsfindung größtenteils unabhängig von Effekten endlicher Systemgröße wird. Dieser Ansatz vermeidet unphysikalische Bindungsbrüche im Zeolithgerüst und stellt gleichzeitig hinreichende Reaktivität der Spezies in der Gasphase sicher. Zellparameter, Zeolithstruktur sowie die Γ -Punktberechnung für die periodischen DFT-Berechnungen wurden Anggara *et al.* entnommen.^[41] Alle DFT-Berechnungen wurden mit dem riper^[42–45] Modul des Turbomole-Programmpakets^[46] mit dem PBE-Funktional^[47] und der SV-Basis^[48] durchgeführt, siehe Zusatzinformationen für weitere Details. Jede Simulation beginnt mit einer Kontraktionsphase von $\tau_1 = 500$ fs, in der die Gasphasenmoleküle in Richtung des Ursprungs des Koordinatensystems beschleunigt werden. Auf die Kontraktionsphase folgt eine Expansionsphase von $\tau_2 = 500$ fs, in der der Radius des sphärischen Potentials vergrößert wird, sodass die Gasphasenmoleküle vom Ursprung des Koordinatensystems wegdiffundieren können (grau in Abbildung 1). Die Zeitintervalle τ_1 und τ_2 wurden so gewählt, dass die meisten Gasphasenmoleküle den äußeren Bereich innerhalb der Expansionsphase erreichen und so beim erneuten Wechsel in die Kontraktionsphase wieder in Richtung des Zentrums beschleunigt werden. Diese Abfolge von Kontraktions- und Expansionsphase wiederholt sich während der gesamten Simulationszeit von 20 ps.

Als Beispiel für Dynamik und Temperatur während einer solchen NMD-Simulation ist in Abbildung 2 eine NMD-Trajektorie dargestellt. Da während der Kontraktionsphase nur die Gasphasenmoleküle beschleunigt werden, bleibt die

Temperatur des Gesamtsystems nahe der Temperatur des Langevin-Thermostaten^[49] von 1500 K. Wie oben erwähnt, dient die in NMD-Simulationen verwendete Temperatur als Parameter zur Erhöhung der Reaktivität. Die in Abbildung 2 gezeigte NMD-Trajektorie startet mit 2 NO-, 2 NH₃- und einem O₂-Molekül (Einstellung #2, Rechnung 3, siehe Tabelle S1). Die Kontraktion innerhalb der ersten 500 fs führt zu vier Elementarreaktionen, ohne das Zeolithgerüst zu zerstören: Ein NO-Radikal adsorbiert an das Cu(II)-Ion und wird dann von einem Ammoniakmolekül nukleophil angegriffen. Diese Reaktion wurde auch in früheren Veröffentlichungen beobachtet, aus denen hervorgeht, dass die NO-Koordination über das Stickstoffatom gegenüber einer Koordination über das Sauerstoffatom zum Cu(II)-Ion bevorzugt wird.^[50] Anschließend deprotoniert ein zweites Ammoniakmolekül das Intermediat und bildet ein koordiniertes Nitrosamin (H₂NNO). In dieser NMD-Trajektorie bleibt das Nitrosaminmolekül etwa 16 ps lang an das Kupferatom gebunden, was darauf hindeutet, dass diese Spezies weniger reaktiv und vergleichsweise stabil ist. In weiteren NMD-Trajektorien zeigte sich, übereinstimmend mit Mao *et al.*,^[50] dass der Deprotonierungsschritt ebenfalls über eine Brønsted-Stelle des Zeoliths ablaufen kann (siehe Abbildung S3 in den Zusatzinformationen). Wir beobachteten in den NMD-Simulationen auch die Bildung eines [Z₂Cu]-NH₃-Komplexes und eines [Z₂Cu]-(NO)(NH₃) Komplexes, in dem sowohl NH₃ als auch NO adsorbiert sind (z. B. Einstellung #1, Rechnung 2 bzw. Einstellung #1, Rechnung 1). Gemäß Mao *et al.* können diese Komplexe auch Nitrosamin bilden, was jedoch in unseren Simulationen nicht beobachtet wurde.^[50]

Zusätzlich zur visuellen Überprüfung der NMD-Trajektorien haben wir ein automatisiertes Reaktionserkennungsschema angewendet, um alle aufgetretenen Reaktionen systematisch zu identifizieren. Die automatisierte Analyse der Reaktionen in der Molekulardynamik kann entweder mithilfe von interatomaren Abständen oder von Bindungsordnungen erfolgen. In dieser Arbeit haben wir Wiberg-Bindungsordnungen verwendet,^[51] die zeitgleich mit der Simulation berechnet werden können. Reaktionen werden durch Änderung von Bindungsordnungen unter Verwendung eines Zwei-Schwellen-Kriteriums erkannt, und alle identifizierten Reaktionen werden in einem Reaktionsnetzwerk zusammengestellt. Dieser Ansatz ermöglicht eine effiziente Reaktionserkennung mit nachfolgender Berechnung von Reaktionsbarrieren, was den Rechenaufwand beschränkt. Weitere Details zum Erkennungsschema und zu den Schwellenwerten finden sich in den Zusatzinformationen (Abschnitt S3). Während der Simulationszeit von 400 ps folgten mit dem Zwei-Schwellen-Erkennungsschema 1703 unterschiedliche Spezies und 1548 unterschiedliche Reaktionen, was einer Entdeckungsrate von 3,87 Reaktionen pro ps entspricht. Diese Reaktionen werden zur Konstruktion eines chemischen Reaktionsnetzwerks verwendet, siehe Abbildung 3.

Allerdings führten mehrere Reaktionen zu (meist vorübergehenden) Si-O- oder Al-O-Bindungsbrüchen und zu einer großen Anzahl von Umlagerungsreaktionen des Zeoliths. Beispielsweise wurde der reversible erste Reaktionsschritt der Hydrolyse einer Al-O-Bindung durch das Anlagern eines Wassermoleküls beobachtet (siehe Abbildung

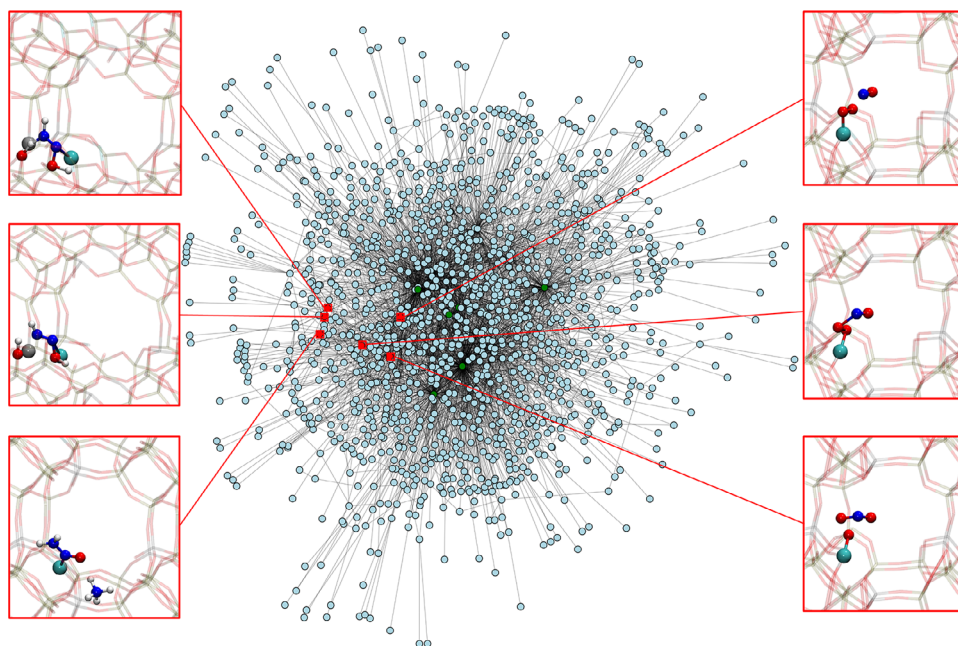


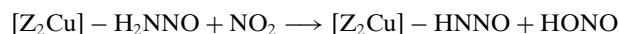
Abbildung 3. Reaktionsnetzwerk, erstellt aus 400 ps NMD-Simulationen (Nanoreaktor-Molekulardynamik) mit kupferausgetauschtem Zeolith, NO, NH₃, H₂O und O₂ als Ausgangsspezies (grüne Knoten), siehe Einstellungen #1-4 in den Zusatzinformationen. Beispielhafte Spezies und Reaktionen veranschaulichen wichtige mechanistische Merkmale: (oben und mitte links) Brønsted-Säure-Stellen im Zeolithgerüst sind aktiv an Protonentransferreaktionen beteiligt, einschließlich der Deprotonierung von koordiniertem H₂NNOH; (unten links) Bildung von [Z₂Cu]-H₂NNO als stabiles Zwischenprodukt; (rechts) kupferkatalysierte Oxidation von NO zu NO₂ durch O₂, in Übereinstimmung mit Mao *et al.*^[50]

S9).^[52] Für eine irreversible Zersetzung des Gerüsts sind weitere Wassermoleküle erforderlich. In dieser Arbeit geht es um die katalytische Reaktivität des unbeschädigten Zeoliths und weniger um die Degradation des Zeolithgerüsts. Dementsprechend haben wir das Reaktionsnetzwerk auf Reaktionen beschränkt, bei denen Gasphasenmoleküle mit dem Zeolith reagieren oder bereits adsorbierte Gasphasenmoleküle miteinander reagieren, was zu 225 unterschiedlichen Spezies und 370 unterschiedlichen Reaktionen führt.

Abgesehen von der Bildung von Nitrosamin, einem der wichtigsten Zwischenprodukte der SCR gemäß der Literatur,^[8,50,53–55] haben wir interessante Nebenreaktionen der adsorbierten Moleküle untereinander als auch mit dem Zeolithgerüst beobachtet. Während unserer Simulationen traten mehrere Protonentransferereignisse, unter Beteiligung des Zeolithgerüsts über dessen Brønsted-Säurestellen auf, die für Erleichterung von Protonierung und Deprotonierung von Molekülen und Zwischenprodukten bekannt sind.^[56–59] Aufgrund der agnostischen Natur von NMD können solche Reaktionen, an denen das Zeolithgerüst beteiligt ist, während der Simulationen natürlicherweise auftreten. Abbildung 3 (links) zeigt ein protoniertes, an das Kupferatom koordiniertes Nitrosamin ([Z₂Cu]-H₂NNOH), welches sein Proton auf ein Gerüstsauerstoffatom, das an ein Aluminiumatom im Zeolith gebunden ist, überträgt, wodurch [Z₂Cu]-HNNOH gebildet wird. Diese repräsentativen Momentaufnahmen unterstreichen die Brønsted-Aktivität des Zeolithgerüsts und seine dynamische Rolle bei Protonentransferreaktionen. Darüber hinaus beobachteten wir das bekannte Phänomen^[54,60–62] der Koordination des Kupferatoms durch Ammoniakmoleküle und Lösung als [Cu(NH₃)₂]²⁺-Komplex. Neben NH₃-

Molekülen zeigen unsere NMD-Simulationen auch Wassermoleküle, die das Kupferion mobilisieren. Zusätzlich fanden wir einen kupferkatalysierten Bildungsmechanismus von NO₂-Radikalen aus NO und O₂ (Abbildung 3), der von Mao *et al.*^[50] und Chen *et al.* erwähnt wurde.^[63] Die Entdeckung dieser vielfältigen Nebenreaktionen betont die Möglichkeiten unserer Methode zur autonomen Konstruktion von Reaktionsnetzwerken für ein so komplexes System wie die Kupferkatalyse in Zeolithen.

Angesichts der zentralen Rolle von koordiniertem Nitrosamin als wichtigem Zwischenprodukt führten wir zusätzliche NMD-Simulationen durch, ausgehend von Konfigurationen, in denen Nitrosamin an das Kupferzentrum gebunden ist, d. h. [Z₂Cu]-H₂NNO (erneut fünf Durchläufe à 20 ps; siehe Einstellung #5 und #6 in den Zusatzinformationen). Bei manchen Simulationen wurde NO₂ hinzugefügt, da festgestellt wurde, dass es auch in einigen Trajektorien gebildet wurde (siehe Abbildung 3, rechte Momentaufnahmen). Dies bestätigte seine Relevanz und veranlasste uns, diese Spezies einzubeziehen. Wir führten auch zusätzliche NMD-Simulationen mit Wasser in Gegenwart von [Z₂Cu]-H₂NNO durch. Durch Zugabe von NO₂-Radikalen entdeckten wir ein bisher nicht beschriebenes Zwischenprodukt, was aus der Wasserstoffabstraktion vom koordinierten Nitrosamin entsteht



Darum starteten wir weitere NMD-Simulationen ausgehend von diesem neu entdeckten adsorbierten HNNO-Zwischenprodukt (fünf Simulationen mit einer

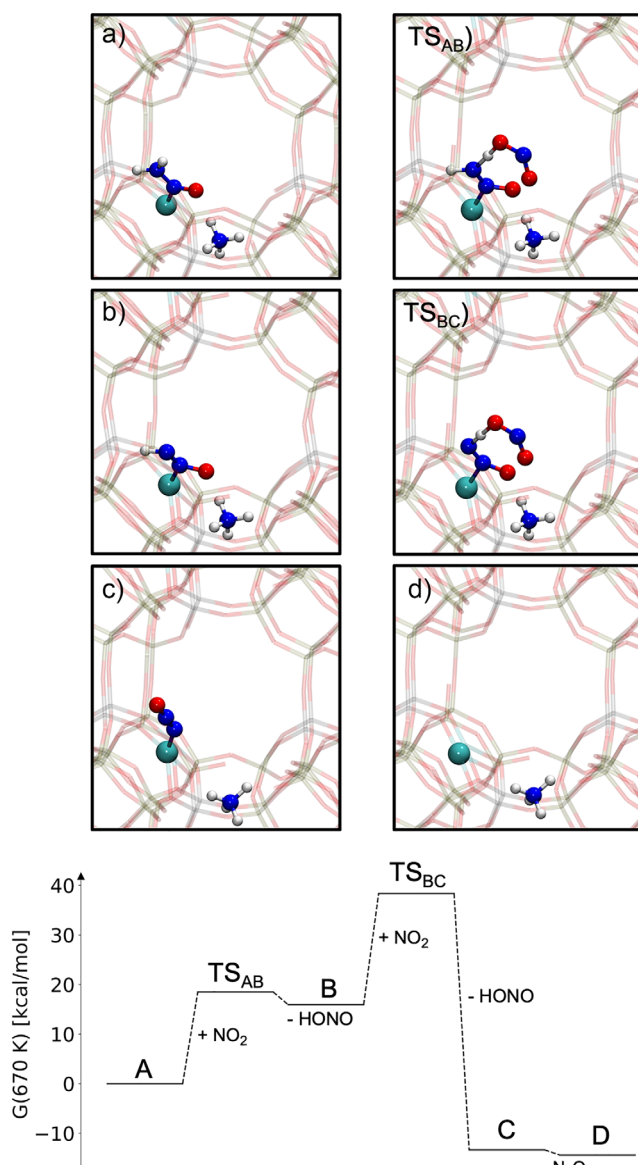
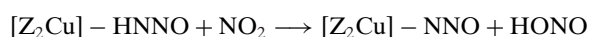


Abbildung 4. Berechneter Reaktionsmechanismus der N_2O -Bildung, wie er in den NMD-Simulationen entdeckt wurde. Oben: Molekülstrukturen mit Hervorhebung der beteiligten Atome. Ein NH_4^+ -Ion, das während der $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-H}_2\text{NNO}$ -Bildung entstanden ist, wurde zur Ladungsneutralität in die Pore eingebracht.

Simulationszeit von jeweils 20 ps, siehe Einstellung #7 in den Zusatzinformationen). Ausgehend von $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-HNNO}$ bildet die erneute Wasserstoffabstraktion von einem weiteren NO_2 -Radikal ein weiteres HONO-Molekül und führt zu N_2O , das an das Kupferatom koordiniert ist,



welches schließlich dissoziiert und Cu(I) freisetzt. Dieser radikalische Reaktionsmechanismus, dargestellt in Abbildung 4, kann grundsätzlich auch mit anderen Radikalen wie OH auftreten, die bei der Verbrennung entstehen, wobei wir uns auf die Reaktionen mit NO_2 -Molekülen beschränken.

Um Einblicke in das Energieprofil des neuartigen N_2O -Bildungsmechanismus zu gewinnen, haben wir die damit verbundenen elementaren Reaktionsschritte berechnet. Wir haben uns auf die Reaktionspfade konzentriert, welche an der Bildung des Nitrosamins beteiligt sind, da diese wahrscheinlich eine Schlüsselrolle im Haupt-SCR-Mechanismus sowie in der N_2O -bildenden Nebenreaktion spielen dürften. Aufgrund des hohen Rechenaufwands und um einmalige Ereignisse nicht überzubewerten, haben wir uns bei der Berechnung der Energiebarrieren auf Reaktionen beschränkt, die über unabhängige Trajektorien hinweg wiederholt auftraten. Letztendlich wird das mechanistische Bild nicht durch die Häufigkeit einer Reaktion in NMD-Trajektorien bestimmt, sondern durch die energetischen Bewertungen der einzelnen berechneten Reaktionspfade.

Für diese Berechnung verwendeten wir eine modifizierte, an Turbomole gekoppelte Version von Chemshell,^[64] zur Optimierung des entsprechenden Minimums und Übergangszustandsstrukturen. Geometrieoptimierungen wurden mit dem PBE-Funktional und der def2-SVP^[65]-Basis erhalten, während Energiekorrekturen mit dem HSE06^[65,66]-Funktional und dem def2-SVP-Basisatz durchgeführt wurden. Da es sich um bimolekulare Reaktionen handelt, müssen thermische Beiträge wie Entropie berücksichtigt werden, um die Barrieren in der freien Energie richtig zu beschreiben. Daher haben wir akustische und optische Phononenschwingungen mit Phonopy^[66,67] unter Verwendung des Frozen-Phonon-Ansatzes berechnet. Die freien Energien und Barrieren werden bei 670 K bewertet. Weitere Informationen sind im Abschnitt S5 der Zusatzinformationen zu finden.

Für die erste Wasserstoffabstraktion erhielten wir eine Barriere in der freien Energie von 18,5 kcal/mol bezogen auf getrennte $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-H}_2\text{NNO}$ und NO_2 . Eine detailliertere Version dieses Mechanismus einschließlich der prä- und postreaktiven Komplexe der elementaren Schritte findet sich in den Zusatzinformationen (Abbildung S12). Bei der Bildung von $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-HNNO}$ steigt die freie Energie um 15,9 kcal/mol, da das gebildete HONO-Molekül das System verlässt. Für die zweite Wasserstoffabstraktion erhielten wir eine Reaktionsbarriere von 22,4 kcal/mol. Diese Reaktion ist exotherm, mit einer freien Reaktionsenergie von -29,3 kcal/mol, da nur geschlossenschalige Systeme, d. h. $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-N}_2\text{O}$ und HONO, entstehen. Alle diese Barrieren in freier Energie sind bei einer *Operando*-Temperatur von 400 °C erreichbar. Sobald also $[\text{Z}_2\text{Cu}]\text{-H}_2\text{NNO}$ gebildet ist und eine bestimmte Konzentration an Radikalen vorhanden ist, kann N_2O in einer exothermen Reaktion mit freier Reaktionsenergie von -14,4 kcal/mol gebildet werden.

Es ist bekannt, dass NMD die bi- und termolekulare Reaktivität betont, da die starken Kompressionskräfte Kollisionen begünstigen, sodass Reaktionsbarrieren überwunden werden können. Im Gegensatz dazu werden unimolekulare Reaktionen weniger stark beschleunigt, weshalb unsere NMD-Entdeckungssimulationen die intramolekulare [1,3]-H-Verschiebung von H_2NNO zum Tautomer HNNOH nicht gefunden hat. Das HNNOH ist allerdings bekanntermaßen für die Bildung von N_2 unerlässlich.^[8,50,53,54,68–70] Die Zugabe von Wassermolekülen in unseren NMD-Simulationen führte hingegen zu einer wasserermittelten Tautomerisierung des

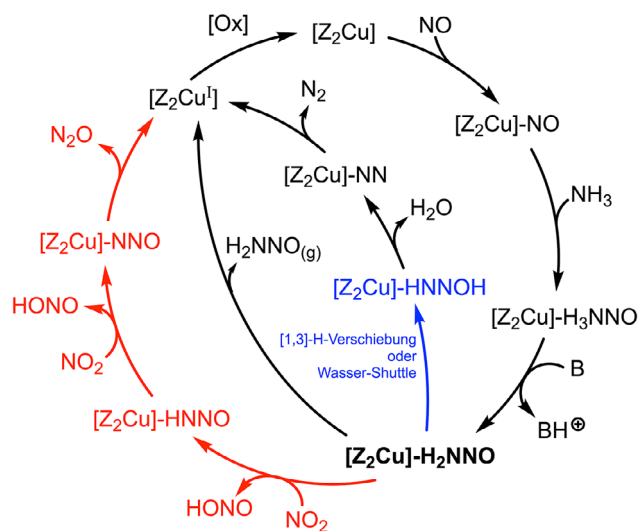


Abbildung 5. Umfassender Katalysezyklus für Cu-katalysierte SCR, wie in NMD- und Metadynamik-Simulationen gefunden. Die Deprotonierung von $[Z_2Cu]-H_3NNO$ kann durch eine Base (z. B. NH_3) oder ein Sauerstoffatom aus dem Zeolithgerüst erfolgen (siehe Abbildung S3). Hier sind zwei Reaktionsmechanismen enthalten: (schwarz) der herkömmliche Weg zu N_2 und H_2O über Nitrosaminbildung ($[Z_2Cu]-H_2NNO$) und Zersetzung, einschließlich einer wasserunterstützten [1,3]-Wasserstoffverschiebung (blau); und (rot) ein neu entdeckter radikalvermittelter Weg zur Bildung von N_2O über schrittweise Wasserstoffabstraktion durch NO_2 . Die oxidative Hälfte des Zyklus^[8] ($[Ox]$) wird angegeben, aber in dieser Studie nicht direkt untersucht. Das zentrale Zwischenprodukt $[Z_2Cu]-H_2NNO$ dient als Scheidepunkt, was verdeutlicht, wie der gesamte Reaktionsmechanismus durch die Konzentrationen der Gasphasenmoleküle beeinflusst wird.

Cu-kordinierten Nitrosamins, ähnlich dem zuvor beschriebenen wasservermittelten Gasphasenmechanismus, siehe Abbildung 5.^[71] Ein Vergleich der freien Energiebarrieren von 36,3 kcal/mol für die einfache [1,3]-H-Verschiebung mit 11,7 kcal/mol für die wasservermittelte [1,3]-H-Verschiebung zeigt einen signifikanten katalytischen Effekt von Wasser auf diesen Mechanismus, siehe Abbildung S13 in den Zusatzinformationen. Die katalytische Wirkung von Wassermolekülen in den Zeolithporen stimmt mit experimentellen Erkenntnissen überein, wonach Wasser tatsächlich die SCR verbessern kann.^[72] In der Gasphase kann Wasser die Nitrosaminzerersetzung durch einen Shuttle-Mechanismus vermitteln und die Barriere auf 11,5 kcal/mol senken.^[71] Die anschließende Reaktion von $[Z_2Cu]-HNNOH$ zu N_2 und H_2O findet vermutlich in der Gasphase oder an einer Brønsted-Stelle statt.^[50]

Betrachtet man die beiden möglichen Reaktionspfade, die jeweils zu N_2 und N_2O führen, wird deutlich, dass Nitrosamin, das als $[Z_2Cu]-H_2NNO$ an das Kupferatom koordiniert ist, einen Scheidepunkt im gesamten katalytischen Prozess darstellt (in Abbildung 5 fett hervorgehoben). Falls Nitrosamin dissoziiert, zerfällt es zu N_2 und H_2O , was durch Wasser weiter katalysiert wird, wie von Chen *et al.* untersucht wurde.^[71] Falls Nitrosamin adsorbiert bleibt, kann auch eine Oxidation zu $[Z_2Cu]-HNNO$ und weiter zu N_2O stattfinden (in Abbildung 5 rot markiert). Daher schla-

gen wir vor, dass unser zusammengesetzter mechanistischer Zyklus unterschiedliche Reaktivität aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen erklärt, d. h. eine verstärkte N_2O -Bildung unter oxidativen Bedingungen (insbesondere bei einer hohen Radikal-Konzentration) oder eine erhöhte N_2 -Bildung, insbesondere wenn mehr Wassermoleküle verfügbar sind. Nitrosamin als zentrales Zwischenprodukt kann auch gebildet werden, wenn entweder NH_3 zuerst adsorbiert wird oder wenn sowohl NH_3 als auch NO adsorbiert werden,^[50] was die Reihenfolge der ersten beiden Schritte beginnend mit $[Z_2Cu]$ in Abbildung 5 ändern würde.

Die $[Z_2Cu]-HNNOH$ bildende [1,3]-H-Verschiebung trat nicht während der NMD-Entdeckung auf, wurde hingegen durch RMSD-basierte Metadynamik-Simulationen^[16] ausgehend von $[Z_2Cu]-H_2NNO$ gefunden. RMSD-basierte Metadynamik neigt dazu, entropisch begünstigte Reaktionen mit niedrigeren Energiebarrieren zu finden^[25] und ergänzt dadurch die periodisch komprimierenden NMD-Simulationen, die effizient bimolekulare Reaktivität untersuchen.^[22] Auch hier wurden fünf Trajektorien von jeweils 20 ps gestartet, um zu zeigen, dass die MD-basierte Reaktionsfindung auch diesen Reaktionsschritt finden kann (siehe weitere Details in den Zusatzinformationen sowie Momentaufnahmen dieses Reaktionsmechanismus in Abbildung S8). Interessanterweise wurde in unseren Simulationen N_2 über einen gerüstunterstützten Shuttle-Mechanismus innerhalb des Zeoliths gebildet statt über den einfachen, aus der Literatur bekannten Mechanismus.^[50,68] Ein weiterer aus der Literatur bekannter Mechanismus zur Bildung von N_2O ist die Zersetzung von Ammoniumnitrat.^[34] Es gibt Hinweise darauf, dass dieser Mechanismus nicht der Hauptreaktionspfad ist und dass alternative Mechanismen ablaufen.^[37] In unseren NMD- und Metadynamik-Simulationen wurde weder die Bildung von Ammoniumnitrat noch dessen Zersetzung beobachtet.

Zusammenfassend wurde durch *ab initio* NMD mit PBCs das chemische Reaktionsnetzwerk der SCR untersucht, indem von einfachen Spezies ausgegangen wurde, welche in die Poren eines kupferausgetauschten Chabasits eingebracht wurden. Indem in den Simulationen entstehende Spezies wiederum als Edukte eingesetzt wurden, insbesondere $[Z_2Cu]-H_2NNO$, wurde das Reaktionsnetzwerk vergrößert und der chemische Reaktionsraum tiefer erforscht. Insgesamt wurden 800 ps MD-basierter Reaktionsfindung durchgeführt, was 3050 verschiedene Spezies und 2810 verschiedene Reaktionen ergab. Das vollständige Reaktionsnetzwerk ist in den Zusatzinformationen (Abbildung S11) dargestellt. Die in dieser Arbeit durchgeführte MD-gestützte Reaktionsfindung ergab sowohl herkömmliche Reaktionspfade des Haupt- N_2 -Bildungsmechanismus in der SCR als auch neuartige Nebenreaktionen. Von den in diesen Simulationen gefundenen Reaktionshypothesen wurden für diejenigen, welche in mehreren NMD-Simulationen auftraten und Schlüsselspezies betrafen, weitergehende Berechnungen durchgeführt. Damit gründen sich die Schlussfolgerungen dieser Arbeit bezüglich Mechanismen auf Pfade, die mit HSE06-Einzelpunkt-Energien und phononbasierten Korrekturen der freien Energie bei 670 K nachgerechnet wurden. Unsere Ergebnisse zeigten, dass ein Wasser-Shuttle-Mechanismus die freien

Aktivierungsenergien für die Bildung von N_2 deutlich reduziert, was den zuvor beobachteten katalytischen Effekt von Wasser auf die SCR erklärt.^[73] Noch interessanter ist die Entdeckung eines neuartigen Bildungsmechanismus des hochwirksamen Treibhausgases N_2O über einen radikalischen Reaktionsweg, der den Einfluss von NO_2 auf die unerwünschte N_2O -Bildung während der SCR erklärt.^[74] Der hier vorgestellte, von uns entdeckte Reaktionsweg könnte ein gangbarer alternativer Mechanismus sein, wenn eine hinreichende Menge an Radikalen zur Verfügung steht. Die Identifizierung eines neuartigen radikalvermittelten Mechanismus für die N_2O -Bildung bietet wertvolle mechanistische Einblicke in Nebenreaktionen der SCR-Katalyse. Das Verständnis dieses Mechanismus ist besonders wichtig zur gezielten Gestaltung von Katalysatoren, die unerwünschte N_2O -Emissionen minimieren, welche aufgrund ihres Erderwärmungspotentials problematisch für die Umwelt sind. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Zugabe von Wasser zum Abgas und die Regelung der Radikalkonzentration tatsächlich die SCR-Effizienz in künftiger Katalysatorentwicklung verbessern können. Um den Beitrag der einzelnen N_2O -Bildungsmechanismen aufzuklären und die Wechselwirkung verschiedener konkurrierender Mechanismen zu berücksichtigen wären allerdings weiter reichende Simulationen einschließlich der Erstellung eines dichteren chemischen Reaktionsnetzwerks erforderlich. Die hier vorgestellte Methodik kann auch zur Erstellung von Reaktionsnetzwerken anderer, ähnlich komplexer, chemischer Systeme wie Katalyse an Grenzflächen und in porösen Medien verwendet werden.

Danksagungen

Computerinfrastruktur und Support wurde durch das Zentrum für Informations- und Medientechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bereitgestellt. Wir danken Tillmann L. Wigger und Umberto Raucci für das sorgfältige Lesen des Manuskripts.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Es bestehen keine Interessenskonflikte.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are openly available in Zenodo at <https://doi.org/10.5281/zenodo.15737638>, reference number 15737639.

Schlüsselwörter: *Ab initio* Berechnungen · Molekulardynamik · Periodische Randbedingungen · Selektive katalytische Reduktion

- [1] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701139.
- [2] K. A. Sanoja-López, R. Luque, *Chem.: Asian J.* **2024**, *20*, e202401238.
- [3] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3956–3976.
- [4] J.-R. Li, J. Yu, W. Lu, L.-B. Sun, J. Sculley, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1538.
- [5] Y. Mao, H. Wang, P. Hu, *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *115*, 618–630.
- [6] Z. Shi, Q. Peng, J. E. B. Xie, J. Wei, R. Yin, G. Fu, *Fuel* **2023**, *331*, 125885.
- [7] A. Guo, H. Liu, Y. Li, Y. Luo, D. Ye, J. Jiang, P. Chen, *Catal. Today* **2023**, *422*, 114212.
- [8] C. Paolucci, A. A. Verma, S. A. Bates, V. F. Kispersky, J. T. Miller, R. Gounder, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2014**, *53*, 11828–11833.
- [9] G. Li, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2018**, *11*, 134–156.
- [10] J. A. Boscoboinik, X. Yu, E. Emmez, B. Yang, S. Shaikhutdinov, F. D. Fischer, J. Sauer, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13547–13556.
- [11] T. J. Martínez, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 652–656.
- [12] L. C. Kröger, W. A. Kopp, M. Döntgen, K. Leonhard, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3955–3960.
- [13] L. Krep, I. S. Roy, W. Kopp, F. Schmalz, C. Huang, K. Leonhard, *J. Chem. Inf. Model.* **2022**, *62*, 890–902.
- [14] K. M. Bal, E. C. Neyts, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 4545–4554.
- [15] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2232–2248.
- [16] S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [17] W. A. Kopp, C. Huang, Y. Zhao, P. Yu, F. Schmalz, L. Krep, K. Leonhard, *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 10681–10692.
- [18] A. Stan-Bernhardt, L. Glinkina, A. Hulm, C. Ochsenfeld, *ACS Cent. Sci.* **2024**, *10*, 302–314.
- [19] B. M. Dickson, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *15*, 78–83.
- [20] A. L. Dewyer, A. J. Argüelles, P. M. Zimmerman, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2017**, *8*, e1354.
- [21] J. P. Unslieber, M. Reiher, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2020**, *71*, 121–142.
- [22] L.-P. Wang, A. Titov, R. McGibbon, F. Liu, V. S. Pande, T. J. Martínez, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1044–1048.
- [23] R. Xu, J. Meisner, A. M. Chang, K. C. Thompson, T. J. Martínez, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7447–7464.
- [24] Y. Zhang, C. Xu, Z. Lan, *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 8718–8731.
- [25] A. M. Chang, J. Meisner, R. Xu, T. J. Martínez, *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 9580–9589.
- [26] J. A. Meissner, J. Meisner, *J. Chem. Theory Comput.* **2024**, *21*, 218–229.
- [27] L.-P. Wang, R. T. McGibbon, V. S. Pande, T. J. Martínez, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 638–649.
- [28] K. Nishad, M. Stein, F. Ries, V. Bykov, U. Maas, O. Deutschmann, J. Janicka, A. Sadiki, *Energies* **2019**, *12*, 2600.
- [29] A. Keşka, *ACS Omega* **2023**, *8*, 24718–24726, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02171>.
- [30] D. Damma, P. Ettireddy, B. Reddy, P. Smirniotis, *Catalysts* **2019**, *9*, 349.
- [31] J. Li, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 253–261.
- [32] H. Wang, R. Xu, Y. Jin, R. Zhang, *Catal. Today* **2019**, *327*, 295–307.
- [33] A. Aylor, S. Larsen, J. Reimer, A. Bell, *J. Catal.* **1995**, *157*, 592–602.

- [34] H.-Y. Chen, Z. Wei, M. Kollar, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. Peden, *J. Catal.* **2015**, 329, 490–498.
- [35] D. Zhang, R. T. Yang, *Energy Fuels* **2018**, 32, 2170–2182.
- [36] B. Liu, D. Yao, F. Wu, L. Wei, X. Li, X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 20516–20527.
- [37] Y. Xi, N. A. Ottinger, C. J. Keturakis, Z. G. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 294, 120245.
- [38] Y. Feng, X. Wang, T. V. W. Janssens, P. N. R. Vennestrøm, J. Jansson, M. Skoglundh, H. Grönbeck, *ACS Catal.* **2021**, 11, 14395–14407.
- [39] C. Liu, G. Malta, H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno, K.-i. Shimizu, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 21975–21987.
- [40] M. Filonchik, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, Y. He, *Sci. Total Environ.* **2024**, 935, 173359.
- [41] T. Anggara, C. Paolucci, W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 27934–27943.
- [42] A. M. Burow, M. Sierka, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 3097–3104.
- [43] A. M. Burow, M. Sierka, F. Mohamed, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 214101–214101–6, <https://doi.org/10.1063/1.3267858>.
- [44] R. Łazarski, A. M. Burow, L. Grajciar, M. Sierka, *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 2518–2526.
- [45] R. Łazarski, A. M. Burow, M. Sierka, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11, 3029–3041.
- [46] Y. J. Franzke, C. Holzer, J. H. Andersen, T. Begušić, F. Bruder, S. Coriani, F. Della Sala, E. Fabiano, D. A. Fedotov, S. Fürst, S. Gillhuber, R. Grotjahn, M. Kaupp, M. Kehry, M. Krstić, F. Mack, S. Majumdar, B. D. Nguyen, S. M. Parker, F. Pauly, A. Pausch, E. Perlt, G. S. Phun, A. Rajabi, D. Rappoport, B. Samal, T. Schrader, M. Sharma, E. Tapavicza, R. S. Treß, et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, 19, 6859–6890.
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [48] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4377–4384.
- [49] G. Bussi, M. Parrinello, *Phys. Rev. E* **2007**, 75, 056707.
- [50] Y. Mao, Z. Wang, H.-F. Wang, P. Hu, *ACS Catal.* **2016**, 6, 7882–7891.
- [51] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083–1096.
- [52] M. Nielsen, A. Hafreager, R. Y. Brogaard, K. De Wispelaere, H. Falsig, P. Beato, V. Van Speybroeck, S. Svella, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 3721–3725.
- [53] K. Khivantsev, J.-H. Kwak, N. R. Jaegers, I. Z. Koleva, G. N. Vayssilov, M. A. Derewinski, Y. Wang, H. A. Aleksandrov, J. Szanyi, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 10383–10394.
- [54] R. Millan, P. Cnudde, V. van Speybroeck, M. Boronat, *JACS Au* **2021**, 1, 1778–1787.
- [55] C. Paolucci, A. A. Parekh, I. Khurana, J. R. Di Iorio, H. Li, J. D. Albarracin Caballero, A. J. Shih, T. Anggara, W. N. Delgass, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, W. F. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6028–6048.
- [56] P. Chen, J. Simböck, S. Schönebaum, D. Rauch, T. Simons, R. Palkovits, R. Moos, U. Simon, *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, 236, 1075–1082.
- [57] Y. Tang, D. Wang, X. Wang, Y. Zha, H. An, K. Kamasamudram, A. Yezerets, *Catal. Today* **2021**, 360, 234–240.
- [58] W. Zheng, J.-L. Chen, L. Guo, W.-B. Zhang, H.-R. Zhao, X.-Q. Wu, *J. Fuel Chem. Technol.* **2020**, 48, 1193–1210.
- [59] Q. Liu, Z. Fu, L. Ma, H. Niu, C. Liu, J. Li, Z. Zhang, *Appl. Catal., A* **2017**, 547, 146–154.
- [60] H. Li, C. Paolucci, W. F. Schneider, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, 14, 929–938.
- [61] P. Chen, V. Rizzotto, A. Khetan, K. Xie, R. Moos, H. Pitsch, D. Ye, U. Simon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 8097–8105.
- [62] D. Chen, A. Khetan, H. Lei, V. Rizzotto, J.-Y. Yang, J. Jiang, Q. Sun, B. Peng, P. Chen, R. Palkovits, D. Ye, U. Simon, *Environ. Sci. Technol.* **2023**, 57, 16121–16130.
- [63] L. Chen, H. Falsig, T. V. Janssens, H. Grönbeck, *J. Catal.* **2018**, 358, 179–186.
- [64] S. Metz, J. Kästner, A. A. Sokol, T. W. Keal, P. Sherwood, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, 4, 101–110.
- [65] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [66] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **2023**, 35, 353001.
- [67] A. Togo, *J. Phys. Soc. Japan* **2023**, 92, 012001.
- [68] D. Sun, W. F. Schneider, J. B. Adams, D. Sengupta, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9365–9374.
- [69] S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5295–5300.
- [70] F. Gilardoni, J. Weber, A. Baiker, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6069–6076.
- [71] T. Chen, Z. Wan, T. Trabelsi, C. Zhu, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124, 7575–7584.
- [72] N. Ottinger, Y. Xi, C. Keturakis, Z. G. Liu, *SAE Int. J. Adv. Curr. Pract. Mobil.* **2021**, 3, 2872–2877.
- [73] Y. Liu, W. Xue, S. Seo, X. Tan, D. Mei, C.-j. Liu, I.-S. Nam, S. B. Hong, *Appl. Catal., B* **2021**, 294, 120244.
- [74] Y. Jung, Y. Pyo, J. Jang, Y. Woo, A. Ko, G. Kim, Y. Shin, C. Cho, *Fuel* **2022**, 310, 122453.

Manuskript erhalten: 27. Juni 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 28. September 2025

Manuskript akzeptiert: 24. Oktober 2025

Endgültige Fassung online: 15. Dezember 2025