

量子蒙特卡罗方法模拟支持的金属催化：Ni(111) 将吸附的 甲醛 ‘中途’ 转化为氢。

Noëlie Duchamp, Chloé Feschet, Maria M. Tarragó and Philip E. Hoggan*

Institut Pascal, UMR 6602 CNRS, BP 80026, 63178 Aubiere Cedex, France.

E-mail: philip.hoggan@uca.fr

摘要

氢气生产作为一种清洁、可持续的化石燃料替代品正在加速发展。即使即将举办奥运会，巴黎-戴高乐机场的容量翻倍计划也被暂停，直到可以使用氢动力飞机。

因此，研究催化选择性氢气生产和优化催化剂结构是及时的。超过 90% 的所有化工生产使用固体催化剂。这项工作描述了在 Ni(111) 上化学吸附的甲酰基自由基中的 C-H 键解离，这稳定了随后形成的 Ni-H 键合。作为这一机理步骤的一部分，释放出气态氢。

许多化学反应涉及键的断裂。这一过程通常是固体表面限速反应步骤的关键。由于键断裂用 Hartree-Fock 和 DFT 方法描述不佳，我们采用了嵌入活性位点的方法。本工作展示了使用非常简单的单层 Ni(111) 表面模型的量子蒙特卡罗 (QMC) 方法。

甲酰分解成氢和碳的限速反应步骤是初始 C-H 键伸展。完全解离能被表面形成的 Ni-H 键所抵消。活性甲酰 (H-C=O) 自由基也与邻近的 Ni 相互作用。这些吸附的甲酰自由基随后产生一氧化碳和氢，其中来自甲酰自由基的 H 原子在 Ni(111) 面上解吸。

介绍

氢动力火车和汽车现已投入使用，并被大众媒体描述为¹。由航空公司资助的罗尔斯·罗伊斯公司在氢气发动机上的测试显示，唯一剩下的难题是存储空间需要是煤油的 4 倍，以及冷凝问题³。

本工作使用一个周期性的六角单层模型来表示 Ni(111)，该模型由原胞表示。这只是四个镍原子构成的菱形，夹角为 60° 。这种图案可以在二维空间中重复。在表面之上，甲酰基自由基吸附在其上并连接两个镍原子，而这个系统转化为吸附的一氧化碳和 H_2 ，即燃料产物。一氧化碳用于水煤气转换制氢过程，该过程之前已研究过¹⁷。甲酰基物种及 Ni 单层的最优几何结构取自 Mavrikakis 在 Perdew-Wang (PW91) 密度泛函理论 (DFT) 水平上获得的 Ni(111) 表面层的结果⁴。反应物的几何构型通过第二个氢

原子优化，该氢原子处于平衡位置并连接菱形中与甲酰基自由基相对的一对镍原子，并且距离为 1.3 Å (见下文图 2)。

一旦使用 ABINIT 软件⁵得到了一个周期性 DFT 波函数，它会被写成一种格式作为量子蒙特卡罗 (QMC) 计算的试波函数。这以斯莱特-雅斯特洛夫形式表达，并且在变分蒙特卡罗计算 (VMC) 过程中会优化通用雅斯特洛夫因子的参数。这使得可以考虑电子关联。通过长时间的扩散蒙特卡罗 (DMC) 运行，可以获得该反应物结构的基态。

接下来，特别是总能量的性质与过渡态 (TS) 的性质进行了比较。这种结构很难准确获得，代表了反应路径上的能量最大值和在其他方向上的最小值。我们采用模型几何结构来逼近它，在优化几何结构时会松弛至反应物或产物。识别吸附的甲醛与吸附的 CO 之间的反应路径并非易事。这通过使用 QMC 力常数²⁵的特征向量追踪给出。然后，我们通过在松弛状态下设定达到反应物和产物的机会相等来获得过渡态的模型几何结构。

方法

甲酰基自由基氢原子抽象的研究。

首先，考虑激进基团 H-C=O ，具有一个未成对电子。这需要一个自旋极化波函数（形式上主要由双态自旋状态主导）。C-H 键的延伸，朝向一氧化碳和新生氢，在伸展键长时达到最小值，之后再增加。计算在密度泛函理论 (DFT) 水平上进行，使用 Perdew Burke Ernzerhof (PBE) 泛函和 ABINIT 软件。可以通过较大的平面波基组和构型相互作用 (CI) 来改进波函数。接下来，我们考虑一个整体闭壳层的系统，并有一个额外的氢原子，固定在至少距离羰基碳 3.2 Å 的位置。当这个位置与正在解离的 C-H 相对时，如 $\text{H}_2\text{C=O}$ 分子（例如，如果 C=O 在 $x=0$ 处，则为正和负 x 值，沿着 y 说），拉伸 C-H 键会导致能量单调增加。另一方面，当两个氢原子都在 C=O 的同一侧；假设 $x>0$ 时，那么在拉伸 C-H 键时的能量惩罚会迅速被 H_2 的形成所抵消。由于在这个分子系统中将第二个 H 置于固定位置是人为的，我们设计了一个简单的催化剂来固定这个原子。这是一个代表 Ni (111) 的单层。优化了这种固体表面的几何形状，然后保持不变。四个 Ni 原子定义了原始六边形单元。

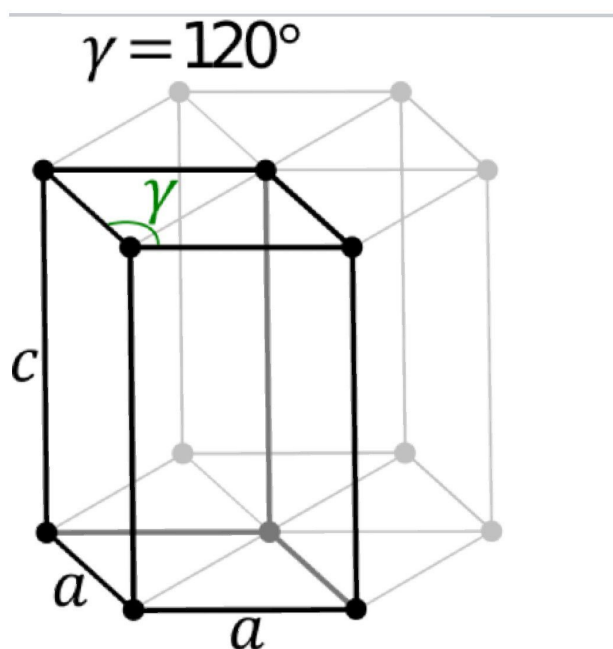


图 1: 镍的原始单元胞，顶部和底部暴露 (111) 表面。晶格参数 a 为 $6.68\text{\AA}$ ，我们的模型代表了 this 表面。

第一个 Ni 原子位于原点，其邻近（相邻）的 Ni 原子沿 x 轴方向 4.6 波尔 ($2.142\text{\AA}$) 处。在 $y = 4$ 波尔和向内缩进 2.3 波尔的位置上是一个 Ni 原子等边三角形的顶点 Ni 原子。这两个 Ni 原子（原点，顶点）之间是吸附的形式基自由基。这对相邻的 Ni 原子通过第二个氢进行桥接，而甲醛基团具有拉伸的 C-H 键。有趣的是，这种结构使得氢提取的能量发生了偏移，以至于最低能量的稳定构型中 C-H 键被显著拉长至 2.7 波尔 ($1.43\text{\AA}$)，此时解离的氢原子位于两个 Ni 原子之间进行桥接。当沿 x 轴施加拉伸时是这种情况，但在沿着 y 轴拉伸时更为稳定。显然，原因在于解离的 H 原子通过一个不具有已配位氢的第二个 Ni 原子进行桥接。然而，需要确定的是如何形成 H_2 分子（尽管 H 原子非常活跃），而沿 x 轴拉伸时的最大值约为 3.2 波尔 ($1.69\text{\AA}$)，此时可以形成 H_2 分子，氢原子吸附在相邻的 Ni 原子上。H-H 距离减少到 1.37 波尔 ($0.723\text{\AA}$)，接近于平衡的 H_2 键长，尽管这些原子仍然与镍 (111) 表面强烈结合。

该步骤的明显障碍约为 53 kJ/mol 。脱附的 H_2 分子比其稳定超过 100 kJ/mol 。这需要对模型催化剂进行一些评论。这是一个二维周期系统，仅由一层镍原子构成，重复 4 个原子基序定义的 (111) 表面。首先，在吸附甲醛平衡几何形状周围的势能面非常平坦。无论测试何种变形，分子系统都通过与镍单层的相互作用得到稳定。这单层比催化剂表面更具反应性，即使是一个支撑单层。原因是其底侧没有配位原子，不像块状镍或支撑镍那样。参考工作中，在铂的情况下表明，一个支持的 Pt (111) 单层比块状铂更具有反应性，受限于是 Pt (111)。所研究的反应是不同的但相关的：预先吸附的一氧化碳被水攻击，我

们以 71 kJ/mol 作为基准评估了块状 Pt (111)，并获得了由 Al (111) 支撑的单层可靠的估计值为 64.5 kJ/mol。

作者及其合著者自 2015 年发表关于氢在 Cu(111) 上解离测试基准以来，一直以化学精度 (1 kcal/mol=4.2 kJ/mol) 使用量子蒙特卡洛方法研究金属催化剂表面上反应的活化能障碍。K. Doblhoff-Dier 和 P. E. Hoggan 通过 Casino QMC 代码在周期系统中控制误差源方面取得了进展^{16,18}。我们之前从事过水气转换制氢的研究¹⁷。

这些研究描述了水对 Pt(111) 表面预吸附 CO 的攻击。我们最近的出版物将相关的速率限制势垒精确到 1 kJ/mol^{6,7}。该基准使用多参考 (MRCI) 试探波函数，适用于键断裂和形成，并采用嵌入活性位点方法处理催化剂，允许在周期性 QMC 之前对小分子活性位点使用高级输入。使用了 PRACE 50Mh cpu⁸。

其他将 QMC 应用于催化和弱相互作用的精度接近 1 千焦/摩尔的应用很少，并且经常用于校准 DFT 泛函以进行更便宜的研究^{9,10}。

一些关于催化氢气生产的可靠 DFT 结果也值得一提^{13,14}。

获得更简单的波函数的催化过程的有效信息显然是有意义的。在这里测试了单决定态（基态）波函数在 CO/Pt(111) 上的使用，并将其应用于 Ni(111) 模型。将由于简单试验波函数不完美节点导致的系统误差限制为 2.5 千焦/摩尔的研究见于¹¹。势垒被高估了，因为过渡态是强多重参考的。

如今，随机方法在解决需要准确考虑电子关联的真实系统挑战方面越来越有用。其中一个应用增长领域是异相催化，特别是金属上吸附的反应。

在这项工作中，我们介绍了用于周期固体中简单模型活性位点的高精度量子蒙特卡罗 (QMC) 方法。

这项关于在镍 (111) 薄膜催化剂上通过分解甲酰基自由基生成氢气的初始 C-H 伸缩步骤的理论研究，采用了新型量子蒙特卡罗方法，遵循了几项金属催化基准，由本文作者⁷完成。

我们的方法步骤如下：

1-定义一个周期性的 4 个镍原子位点，其中一个接收 H，其余形成 (111) 面上的等边三角形图案，并且在该三角形质心处存在空穴位点，H-C=O 吸附于此。原子列表：Ni₁, Ni₂, Ni₃, Ni₄, C, O, H_a 和 H_b。将原点放置在 Ni₁ 处，并且：

你₂, 4.6000 0.0000 0.0000

你₃, 2.3000 3.9840 0.0000

你₄, -2.3000 3.9840 0.0000

C, 2.3000 0.6200 2.8220

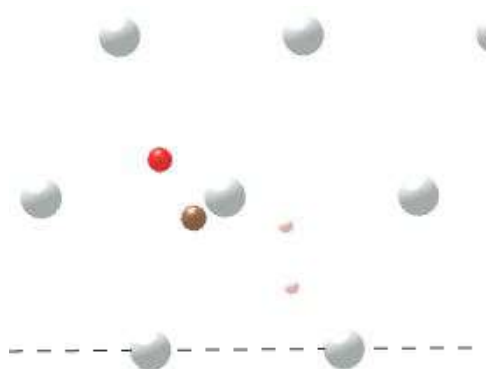


图 2: 镍的原胞, 上下暴露 (111) 表面。晶格参数 a 为 $6.68\text{\AA}$ TS 特写。

O, 2.3000 2.0000 4.7704

H (甲酰基), 2.3000 -1.3700 4.0000

血红蛋白, 2.300 -2.5500 1.9410

此 Ni_4 定义了一个周期性的 (111-单层) 板。Ni 板的波函数在 k 空间中以周期性边界条件展开为平面波。

3-从这个波函数获得的斯莱特行列式以斯莱特-雅ストロ形式表示 (作为与通用雅斯特罗函数的乘积)。

4-此试验波函数带有任意参数 (Jastrow 因子中粒子间距离的多项式系数和 Slater 行列式的权重) 使用变分蒙特卡罗 (VMC) 进行优化。

5-此波函数随后用于生成一组“行走者”(配置), 这些“行走者”在第二步扩散步骤中 (DMC) 以虚时间传播。DMC 在固定节点近似下进行, 保持来自输入试波函数的节点。VMC 和 DMC 方法的一个更新概述见于¹⁵。这些试波函数可以使用复杂的 Jastrow 因子优化,¹⁹ 因为它们可能为输入提供精确的节点。这改善了由 DFT 轨道描述异质系统基态的单斯莱特行列式¹²。DFT 节点可能很差。

CASINO 软件¹⁵ 被使用但不能被视为“黑箱”。许多选择需要用户指导。

本工作中描述了一个工业上重要反应的关键步骤: 甲醛基上的氢抽象速率限制。这发生在 Ni(111) 薄膜上。它将吸附的 (桥接) H-C=O , 甲醛基转化为一氧化碳 (CO) 和氢气。有毒的一氧化碳随后可用于催化水煤气变换过程中产生更多的氢气。

理论方法：

在涉及过渡金属原子的分子解离时，将半芯电子包含在价层中显然是必要的。这也有助于改善铂的测试结果。铜的 $3d^{10}$ 亚壳层在核区域密集，但铂的 $5d^9 6s^1$ 基态壳层平均距离核更远。因此，铂不太容易出现定义伪势时的问题。镍具有 $4s^2 3d^8$ 基态，并需要半芯电子来减少铜¹⁸ 观察到的非局部性陷阱。它们在这里受到限制，通过使用 Casula 算法²⁰。比较渐近线和 QMC 优化的过渡态几何形状以分析反应势垒也涉及相同的原子，从而限制了 PP 误差。过渡态与金属表面的配位发生，但原子间的距离大约比平衡键长多 40%，因此内壳层电子的作用较小。验证 Ni 的核心 $Z=18$ ²⁸。

变分蒙特卡罗：

初步进行了一次变分蒙特卡罗 (VMC) 计算，以生成数千个配置（电子坐标的瞬时点）。VMC 由最小化驱动。所谓的局部能量被最小化：

$$\frac{H\psi}{\psi}$$

涉及的动能项在指数衰减基中更平滑且方差更低，如我们在关于波函数质量^{23,24} 的工作中所示。定义了一个包括电子对、电子-核和三体（两电子和一个核）的 Jastrow 因子。这个 Jastrow 因子^{21,22} 经过精心优化（至关重要，占总时间的 5%）。该因子使用显式关联变量中的多项式展开。

Jastrow 因子与 Slater 行列式的乘积给出试探波函数。方法的选择必须能很好地随系统规模扩展，能够高效利用现代超级计算机的大规模并行设施，并且最重要的是产生难以通过其他方式获得的定量准确的物理性质。吸附在固体催化剂表面反应的激活势垒的 QMC 基准测试很好地符合这一描述。在这个规模上开发和应用 QMC 计算需要访问超级计算机。

量子蒙特卡罗方法使用统计物理处理大量群体，包括坐标空间中瞬时粒子位置的集合。它们通常被称为“行走者”（参见一维随机游走。随机数实际上用于从试验波函数开始初始化“行走者”，给出初始电子密度/种群）。

该方法采用 Slater-Jastrow 试验波函数，在变分 (VMC) 阶段对其多项式系数进行优化。参数是第一项中瞬时配置电子-电子距离的值。第二项是对应于电子-核距离的多项式，第三项则是对于电子对和原子核（三体）嵌套求和的 e-e 和 e-n 距离。这一最后一项至关重要且需要谨慎处理。与之前的各项存在一些“重复计算”，并且它可能导致非常大的参数集，特别是当单独处理各个原子（如本研究中所示），并扩展到大于 3 阶（本研究为 4 阶）时。将所有四个 Ni 原子分组并与三阶扩展进行比较显示了更好的变异性收敛性，但在某些情况下会导致人口爆炸和深入次变异 DMC。必须通过修改其结构来避免这种情况，但这是非局部赝势对 3d 电子的常见影响，特别是（Ni 是 3d 过渡金属，参见¹⁸）。

这些系统涉及伸展键，需要几乎所有电子关联。量子蒙特卡罗方法已被证明是描述伸展键²⁶的可靠方法。

通用的 Jastrow 因子用于这个分子固体系统（每原子有 8 项）。请注意，切换了截止函数以避免三体项重复计算已经包含在电子-电子和电子-核子项中的某些贡献。

我们仅用半轴 $z < 0$ 定义“外部”的催化剂，其中包括吸附的分子。

请注意 $z > 0$ 垂直于薄层 Ni(111) 表面。x 和 y 维度应远大于最大键长以限制有限尺寸效应。该模型中的表面是平面的，而众所周知金属密堆积晶面会重新排列形成高米勒指数的脊或蜿蜒结构。²⁷ 我们的平面表面模型使用过渡态 (TS) 以及反应前与 TS 具有相同原子的参考状态。

扩散蒙特卡罗法：

在 DMC 方法中，通过求解虚时薛定谔方程 (SWE) 将试验波函数的基态分量投影出来。DMC 是在固定相位近似下进行的，该近似使用来自输入试验波函数的节点。¹⁵ 给出了 VMC 和 DMC 方法的最新概述。这些试验波函数可以通过一个复杂的 Jastrow 因子¹⁹ 进行优化，因为它们可能提供精确的节点作为输入。这改善了由 DFT 轨道描述异质系统基态的单斯莱特行列式。DFT 节点可能是不好的。通过用纯虚时间 it 替换 t ，将虚时 SWE 转化为 3N 维电子坐标空间中的扩散方程。

结果

对于吸附在镍薄膜上的甲醛基团 ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$)，评估了 C-H 断裂势垒（以释放 CO）：测试了一个局部最小值（反应中间体）几何结构，以解决与包含相同原子的起始（反应物）几何结构的能量差异问题，该研究来自 Mavrikakis⁴ 的 DFT-PW91 工作。

我们得到：DFT-PBE 差值为 48.9 kJ/mol，VMC 为 71 kJ/mol，DMC 为 53.45 kJ/mol，标准误差 (se) 低于 2 kJ/mol。

进一步研究后，通过追踪反应路径，一个可能的过渡态几何结构出现在比稍经优化的起始几何结构高出 97.5 kJ/mol 的位置，使用 DFT-PBE 方法。该结构在优化或吸附一氧化碳和 H_2 （产物）时会脱附一个醛基自由基（该自由基很容易与氢饱和）。这显然是典型的过渡态行为。通过确定力常数来识别反应路径的几何结构已经得到确认，使用的是在²⁵中开发的算法，现在这些算法已在 QMC 中可用。

这里的 VMC 势垒是 105.2 kJ/mol，DMC 是 90.4 kJ/mol，标准误差为 2.15 kJ/mol。

这里，每个几何的 30000 个 DMC 统计使其收敛到一个误差在 se 比率 $R < 1/10$ 。

所使用的模型在定义表面层的四个镍原子以下没有配位。吸附分子在其上方提供配位，然而，实际系统中位于下方的固体之间的缺失相互作用是不存在的。这个缺陷在 TS 中的补偿程度大于预吸附起始

物质（吸附的形式基自由基）的平衡几何结构。因此，DMC 使 TS 系统的总能量比反应物降低更多的现象并不令人惊讶。这导致了 DMC 活化能垒低于 DFT 值 (90.4 对比 97.5 kJ/mol)。因此，表面看起来比实际的金属催化剂更加活泼，即使在明确包含块状镍和薄膜的情况下也是如此。

也已经清楚，这些 DMC 运行包含一个系统误差，与 4 原子镍催化剂模型有关。该误差源自具有显著非局域性的 Ni 伪势¹⁸。然而，行走者的数量仅波动约 10%，且在 1/10 处收敛运行的 R 阈值通过无时间步偏差和每组 256 个点进行平均的 2.5 万至 3 万个数据点达到。

结论与展望

这项工作使用了一个简单的 Ni₄ 单元网格描述单层表面，吸附 H-C=O，但没有下面的体相。采用一个包含 Kohn-Sham 自旋轨道的单决定态基态初始波函数给出了可信的结果（通过这种方法得到的 DMC 势垒是 90.4 c.f. 92-97 kJ/mol 来自参考收敛周期网格 DFT）。DFT 总能量在 QMC 扭转平均过程中用作控制变量¹⁵。然而，显然使用 CI 波函数输入是非常理想的，这将是未来工作的主题。

Ni (3d⁸4s²) 伪势具有一些非局部性¹⁸。没有观察到氧化还原现象，因此，这个部分占据的 3d 壳层必然是价电子壳层。

致谢。

我们感谢 GENCI 特别分配的 Irene 资源（2022 年 11 月至 2023 年 11 月，CEA, Bruyères-le-Châtel, 法国）以及克莱蒙大学中型计算中心的数据准备和测试。

PEH 感谢 Pablo Lopez-Rios 的有益讨论。

References

- (1) Green Hydrogen *Science et Avenir* **2023** 916, (June) p42.
- (2) www.abinit.org
- (3) BBC 28.11.2022 Howarth, R.T, Jacobson, M.Z.; MODELLING AND ANALYSIS How green is blue hydrogen? DOI 10.1002/ese3.956
- (4) Atomic and molecular adsorption on Ni(111) Bai, Y.; Kirvassilis,D.; Xu, l.; Mavrikakis, M. *Surface Science* **2019** 679, 240-253.
- (5) www.abinit.org

- (6) Selective hydrogen production at Pt(111) investigated by Quantum Monte Carlo methods for metal catalysis. Sharma, R.O., Rantala, T.T. and Hoggan, P.E. *Int. J. Quantum Chem.* (2020) <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.26198>
- (7) Sharma, R.O.; Rantala, T.T.; Hoggan, P.E. Quantum Monte Carlo approach for determining the activation barrier of water addition to carbon-monoxide adsorbed on Pt(111) within 1 kJ/mol. *J. Phys. Chem C*. **2020** 124, 26232-26240.
- (8) PRACE Promise allocation, PI Hoggan, P.E. **2018**
- (9) Powell, A.D.; Kroes, G.J.; Doblhoff-Dier, K. Quantum Monte Carlo calculations on dissociative chemisorption of H₂ + Al(110): minimum barrier heights and their comparison to DFT values. *J. Chem. Phys.* **2020** 153, 224701.
- (10) Krogel, J. T.; Yuk, S. F.; Kent, P. R.C.; Cooper, V. R. Perspectives on van der Waals density functionals: the case of TiS₂. *J. Phys. Chem A* **2020** 124, 47, 9867–9876.
- (11) Hoggan, P. E. Quantum Monte Carlo with ground-state input to investigate platinum doped aluminium catalyst: H₂ production from adsorbed CO. *Adv. Quantum Chem.* **2021** 83, 155-170.
- (12) Rinaldi, D; Cartier, A; Hoggan, P. E. GEOMOS: semi-empirical SCF system for dealing with solvent effects and solide surface adsorption. *QCPE Bull*, **1989** 9, 128.
- (13) Campbell, C. T., Energies of Adsorbed Catalytic Intermediates on Transition Metal Surfaces: Calorimetric Measurements and Benchmarks for Theory. *Acc. Chem. Res.* 2019, 52, 984–993.
- (14) Fajin, J. L.C. ; Cordeiro, M. N. D.S., Probing the efficiency of platinum nanotubes for the H₂ production by water gas shift reaction: A DFT study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020** 263, 118301.
- (15) R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, P. Lopez Rios, J. R. Trail. Variational and Diffusion Quantum Monte Carlo Calculations with the CASINO Code. *J. Chem. Phys.* 152, 154106 **2020**. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5144288>
- (16) "Quantum Monte Carlo calculations on a benchmark molecule - metal surface reaction: H₂ + Cu(111)", K. Doblhoff-Dier, J. Meyer, P. E. Hoggan and G-J Kroes. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13, 7, 3208-3219.

- (17) Hoggan, P. E.; Quantum Monte Carlo simulation of carbon monoxide reactivity when adsorbed at metal and oxide catalyst surfaces: Trial wave-functions with exponential type basis and quasi-exact three-body correlation. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, 113, 277-285.
- (18) Diffusion Monte Carlo for accurate dissociation energies of 3d transition metal containing molecules K. Doblhoff-Dier, J. Meyer, P. E. Hoggan, G-J Kroes, and L. K Wagner. *J. Chem. Theory Comput.* **2016** , 12, 2583-2597.
- (19) Changlani, H. J.; Kinder, J. M.; Umrigar, C. J.; Chan, G. K-L. Approximating strongly correlated wave functions with correlator product states. *Phys. Rev. B.* **2009**, < 80, 245116
- (20) Casula, M. Beyond the locality approximation in the standard diffusion Monte Carlo method. *Phys. Rev. B* **2006** 74, 161102 R
- (21) Drummond, N. D.; Needs, R. J.; Sorour, A.; Foulkes, W. M. C. Finite-size errors in continuum quantum Monte Carlo calculations. *Phys. Rev. B.* **2008**, 78, 125106.
- (22) Needs, R. J.; Towler, M. D.; Drummond, N. D.; Lopez Rios, P, J. Continuum variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations. *Phys. Condens. Matter.* **2010**, 22, 023201.
- (23) Reinhardt, P.; Hoggan, P. E. Cusps and derivatives for H₂O wave-functions using Hartree-Fock Slater code: a density study. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109, 3191-3198.
- (24) Toulouse, J.; Hoggan, P. E.; Reinhardt, P.; Caffarel, M.; Umrigar, C. J. Quantum Monte Carlo Calculations of Electronic Excitation Energies: The Case of the Singlet $n\text{-}\pi(\text{CO})$ Transition in Acrolein. *Prog. Theo. Chem. Phys. B.* **2012**, 22, 343-351.
- (25) O. Farkas and H. B. Schlegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 11-15.
- (26) P. E. Hoggan and A. Bouferguene, Quantum Monte Carlo for Activated Reactions at Solid Surfaces: Time Well Spent on Stretched Bonds, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2014** ,114 p1150-1156.
- (27) Ben Hadj Hamouda, A.; Absi, N.; Hoggan, P.E.; Pimpinelli, A. Growth instabilities and adsorbed impurities: a case study. *Phys Rev B* **2008** 77 245430.
- (28) D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg and H. Stoll, Energy-consistent pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the 5d elements Hf-Pt. *J. Chem. Phys.* **2009** 130 164108.

- (29) P.E. Hoggan, M. Bensitel and J.C. Lavalley, A new method of calculating interactions between adsorbates and metal oxide surfaces: application to the study of CO₂ insertion in hydroxyl or methoxy groups on Al₂O₃ and TiO₂. J. Mol. Struct., **1994**, 320, 49-56.