

Reversible Phasenübergänge in Buckybowl-Monoschichten**

Leo Merz, Manfred Parschau, Laura Zoppi, Kim K. Baldridge, Jay S. Siegel und Karl-Heinz Ernst*

Nahezu alle chemischen Verbindungen kommen in verschiedenen Kristallformen vor. Doch blieben die Gründe für Polymorphie bei der Kristallisation bisher unverstanden.^[1] Dies hat immense technologische und kommerzielle Konsequenzen, insbesondere in der Pharmazie^[2] und in den Materialwissenschaften.^[3] Die erste Beobachtung eines Phasenübergangs zwischen zwei Polymorphen einer organischen Verbindung geht auf Liebig und Wöhler zurück. Diese berichteten 1832 über die Umwandlung des Benzamids von seidenartigen Kristallnadeln zu rhombischen Kristallen.^[4] Die Mechanismen solcher Umwandlungen molekularer Festkörper sind kaum geklärt. Polymorphie wird oft durch kinetisch kontrollierte Keimbildung und Kristallwachstum begründet, und viele thermodynamisch instabile Polymorphe, z.B. Diamant oder Kakaobutter, werden alltäglich in ihren metastabilen Formen verwendet.^[5] Einige Materialien kommen aber in verschiedenen thermodynamisch stabilen Modifikationen vor, die bei entsprechender Temperatur reversibel ineinander umgewandelt werden.^[6] Diese so genannten enantiotropen Phasenumwandlungen^[7] wurden bisher praktisch nur durch globale thermodynamische und kinetische Eigenschaften beschrieben, jedoch weiß man wenig über die Vorgänge auf mikroskopischer Ebene.^[8] Verfahren wie die Röntgenbeugung oder Festkörper-NMR-Spektroskopie liefern gemittelte Strukturen, aber keine Einsichten zur Dynamik des Übergangs und der individuellen Molekül- oder Atombewegungen.^[9]

Zweidimensionale (2D) Kristalle auf Oberflächen sind prädestiniert, um Phasenumwandlungen zu studieren, da diese direkt mit hoher Auflösung auf molekularer Ebene mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) verfolgt werden können. In ihrer über 25-jährigen Geschichte hat diese Methode bereits wertvolle Einsichten in Phänomene atomarer und molekularer Systeme gewährt.^[10] Wir berichten hier über temperaturabhängige reversible Phasenumwandlungen in einem 2D-Kristall aus Corannulen ($C_{20}H_{10}$), einem korbförmigen

Kohlenwasserstoff (Abbildung 1a), auf der Kupfer(111)-Oberfläche unter Ultrahochvakuumbedingungen. Die Raumtemperaturphase geht bei Abkühlung in eine dichtere Kristallphase über, die dann bei noch tieferen Temperaturen eine weitere neue Phase bildet. Durch Heizen werden wieder beide Hochtemperaturphasen nacheinander gebildet (Abbildung 1e). Gitterinstabilitäten in der unterkühlten Hochtemperaturphase werden dabei in Form von kooperativen periodischen Versetzungen beobachtet. Die Stabilisierung gegen eine Kontraktion bei höheren Temperaturen wird durch Atemschwingungen des Molekülgerüstes erklärt. Die Depopulation dieser Schwingungszustände durch Abkühlen ermöglicht attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen, das Gitter zu verdichten.

Da die aromatischen Sechsringe perfekt auf das Gitter einer Cu(111)-Oberfläche passen, handelt es sich um ein ideales Substrat für aromatische heteroepitaktische Filme.^[11]

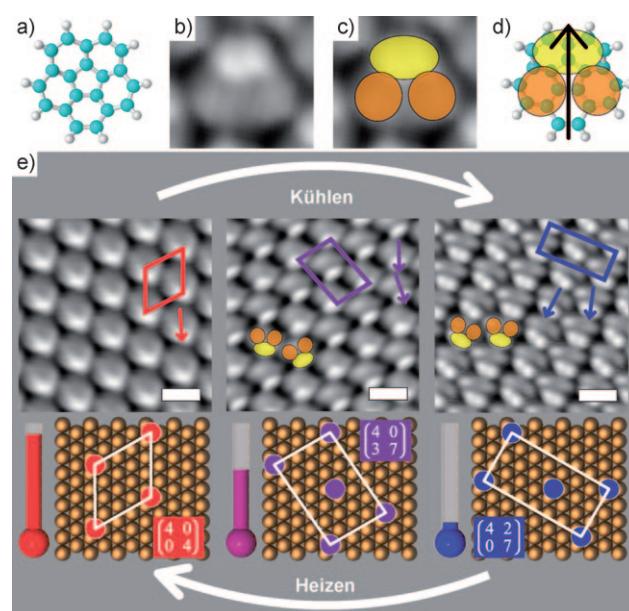


Abbildung 1. Reversible Phasenübergänge in zwei Dimensionen.

a) Strukturmodell von Corannulen. b-d) Die Korrelation des STM-Kontrastes bei tiefen Temperaturen mit der molekularen Struktur zeigt eine gekippte Adsorbatgeometrie an. Die beiden oberen hexagonalen Ringe (gelb) korrelieren mit dem höchsten Tunnelstrom (hell), während die beiden mittleren Ringe (orange) mit mittlerer Helligkeit erscheinen. e) STM-Bilder der drei beobachteten Phasen (oben, gemittelt über 186, 64 und 17 Positionen). Die Elementarzellen sind angedeutet. Maßstabsbalken entsprechen 1 nm. Die Elementarzellen und ihre Matrixnotationen sind in der unteren Reihe eingezeichnet. Beim Kühlen geht eine (4 0, 0 4)-Struktur zunächst in eine (4 0, 3 7)-Phase über, gefolgt von einer (4 2, 0 7)-Phase. Heizen stellt die Hochtemperaturphasen sukzessive wieder her, d.h., der Prozess ist reversibel.

[*] Dr. L. Merz, Dr. M. Parschau, Dr. K.-H. Ernst

Nanoscale Materials Science, Empa – Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf (Schweiz)
Fax: (+41) 44-823-4034
E-Mail: karl-heinz.ernst@empa.ch
Homepage: <http://www.empa.ch/mss>

L. Zoppi, Prof. Dr. K. K. Baldridge, Prof. Dr. J. S. Siegel, Dr. K.-H. Ernst
Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung (Projekt FUNDASA) und Prof. Jack Dunitz für stimulierende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804563> zu finden.

Als C_{5v} -symmetrisches aromatisches Molekül hat Corannulen (Abbildung 1a) einen pentagonalen Ring umgeben von fünf hexagonalen Ringen und repräsentiert quasi ein Segment des C_{60} -Buckminsterfullerenens.^[12] Bei Raumtemperatur bildet es ein (4 0, 0 4)-Gitter in der kompletten Monoschicht (Abbildung 1e).^[13] Dieser 2D-Kristall vollzieht zwei verschiedene Phasenübergänge beim Abkühlen. Eine dichtere (4 0, 3 7)-Phase bildet sich bei 225 K, gefolgt von einer (4 2, 0 7)-Struktur mit weiter fallender Temperatur. Alle Strukturen sind stabil in ihrem Temperaturbereich, was durch die Reversibilität der entsprechenden Übergänge bestätigt wird. Somit berichten wir von der ersten Beobachtung einer enantiotropen Phasenumwandlung in einem organischen 2D-Kristall. Von der Tieftemperaturphase kommend, bildet sich zuerst die (4 0, 3 7)-Phase, gefolgt von der (4 0, 0 4)-Phase bei Raumtemperatur. Beide Phasenumwandlungen zeigen eine Temperaturhysterese. Die (4 0, 3 7)-Struktur existiert zwischen 201 und 248 K. Die höchste gemessene Temperatur für die (4 2, 0 7)-Struktur ist 236 K beim Kühlen und 271 K beim Heizen (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Die Überlappung der Temperaturbereiche lässt vermuten, dass es möglich sein sollte, die (4 0, 0 4)-Phase direkt in die (4 2, 0 7)-Phase, und umgekehrt, zu überführen. Obwohl so auch beobachtet, können wir nicht ausschließen, dass der Übergang zu schnell durch die Zwischenphase verläuft, um mit dem STM aufgelöst zu werden. Allerdings ist eine Koexistenz der beiden Tieftemperaturphasen – getrennt durch eine Phasengrenze, die mobile Moleküle enthält – bei sorgfältigem Kühlen regelmäßig zu beobachten (Hintergrundinformationen, Abbildung S2).

In allen drei Phasen werden die Moleküle asymmetrisch im STM abgebildet. Das deutet darauf hin, dass die Molekülkörbe relativ zur Oberfläche verkippt sind. Dispersionskorrigierte Dichtefunktionalrechnungen (DFT-D) bestätigen diese Geometrie, wobei einer der fünf hexagonalen C_6 -Ringe parallel zur Oberfläche oberhalb eines dreifach koordinierten Adsorptionsplatzes orientiert ist (Hintergrundinformationen, Abbildung S3). Diese Adsorptionsgeometrie wurde auch für C_{60} im (4 0, 0 4)-Gitter auf Cu(111) gefunden.^[14] Mit zunehmender Auflösung bei tieferen Temperaturen lässt sich eine Zuordnung der oberen und mittleren Molekülteile vornehmen (Abbildungen 1b-d). Im Unterschied zur (4 0, 0 4)-Struktur, in der alle Moleküle einer Domäne identisch orientiert sind (Abbildung 1e), weisen die Moleküle in den Tieftemperaturphasen unterschiedliche Orientierungen auf. Die (4 0, 3 7)-Struktur wurde nur durch eine detaillierte statistische Analyse der Molekülabstände in den STM-Bildern bestimmt (Hintergrundinformationen, Abbildung S4). Die beiden Moleküle in dieser Struktur sind abwechselnd über den verschiedenen dreifach koordinierten hcp- und fcc-Adsorptionsplätzen angeordnet.

Die Dichte der Strukturen nimmt mit dem (4 0, 0 4)/(4 0, 3 7)-Phasenübergang zu, bleibt aber konstant beim (4 0, 3 7)/(4 2, 0 7)-Übergang. Die Fläche der Elementarzellen der Tieftemperaturphasen beträgt 1.94 nm^2 (28 Cu-Atome) für zwei Moleküle und 1.11 nm^2 (16 Cu-Atome) für ein Molekül. Das heißt, dass Kühlen bei gleich bleibender Zahl der Moleküle auf der Oberfläche die Gitterdichte um 14.3 % erhöht. Dichteänderungen in 3D-Festkörperumwandlungen liegen in

der Regel bei wenigen Prozenten.^[15] Durch diese Kompression entstehen auch Gebiete mit geringerer Dichte. Abbildung 2 zeigt eine Phasengrenze zwischen einem solchen Bereich geringerer Dichte und der geordneten Kristallphase bei

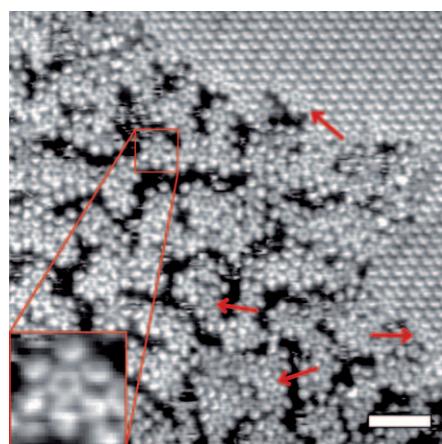


Abbildung 2. „Erstarres 2D-Gas“. Das STM-Bild zeigt das (4 2, 0 7)-Gitter (oben rechts) und die ungeordnete Phase mit geringer Dichte. Letztere enthält auch Moleküle, die als perfekte Pentagone erscheinen (rote Pfeile und Einschub). Maßstab 5 nm. $T = 69 \text{ K}$.

69 K. Diese Koexistenz folgt aus dem Gleichgewicht zwischen Kristallphase und 2D-Gas. Die neue Kristallphase wächst, bis die lateralen Kondensations- und Verdampfungsrate gleich werden. Die Moleküle der 2D-Gasphase sind zu beweglich, um mit dem STM abgebildet zu werden, doch gefriert diese bei weiterem Abkühlen. Bei Erwärmung schmilzt diese Phase zuerst (ca. 102 K). In der ungeordneten Phase erscheinen manche Moleküle als regelmäßige Fünfecke (Abbildung 2, rote Pfeile, Einschub). Dies wird auch für Corannulen auf Cu(110) im geordneten Gitter beobachtet.^[16] Dort ist der pentagonale Ring fast parallel zur Oberfläche orientiert, und die Korböffnung zeigt nach oben. Die Abweichung vom regelmäßigen Pentagon im RTM-Bild der einzelnen Moleküle hier im geordnetem Gitter deutet auf eine größere Verkipfung (Abbildung 3a).

Zwei Gitterrichtungen und ein intermolekularer Abstand sind für die (4 0, 0 4)- und (4 0, 3 7)-Strukturen identisch. Daraus resultiert bei der Umlagerung die Kompression entlang einer Richtung der dicht gepackten Molekülreihen (Hintergrundinformationen, Abbildung S4). In der unterkühlten (4 0, 0 4)-Phase werden periodische Abweichungen von Molekülen in jeder zweiten Reihe beobachtet (Abbildung 4a-d), d.h., die STM-Bilder zeigen Doppelreihen entlang der äquivalenten Substratrichtungen. Der unterschiedliche Kontrast der Moleküle in benachbarten Reihen deutet auf einen Platzwechsel vom bevorzugten fcc-Platz zum hcp-Platz hin. Mehrere benachbarte Moleküle einer Reihe werden reißverschlussartig periodisch versetzt, was als gleichzeitige Bildung vieler (4 0, 3 7)-Keime gedeutet werden kann, ohne aber eine Phasenumwandlung einzuleiten. Diese Beobachtung dient als Basis für folgende Hypothese zum Ablauf der Phasenumwandlung auf mikroskopischer Ebene: Eine einzelne Reihe agiert als Keim (Abbildung 3b links,

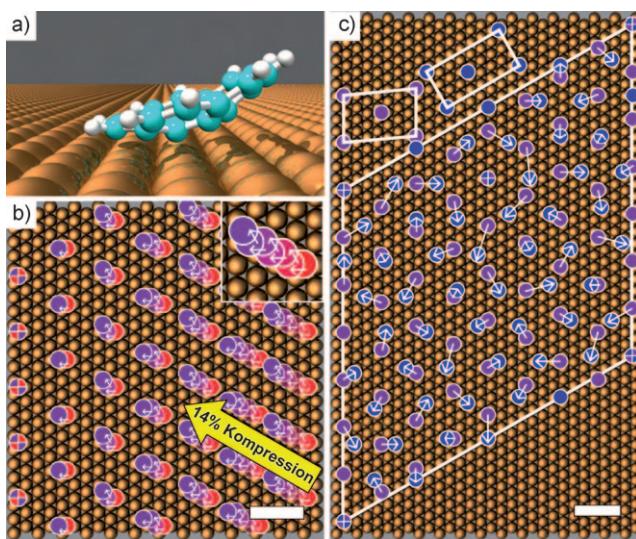


Abbildung 3. Mechanismus des 2D-Phasenübergangs. a) Seitenansicht des gekippten Moleküls auf Cu(111). b) Modell des Übergangs von (4 0, 0 4) (rot) zu (4 0, 3 7) (violett). Die Keimbildung startet links, und die Moleküle rutschen über die hcp- und fcc-Plätze entlang der $\langle\bar{1}10\rangle$ -Richtung zusammen (Einschub). Der 2D-Kristall wird um 14.3 % komprimiert, und die Moleküle wandern über verschiedene Distanzen. c) Die (4 0, 3 7)-Struktur (violett) und die (4 2, 0 7)-Struktur (blau) überlappen in einer (28 0, 0 28)-Zelle. Die Pfeile zeigen ein Umlagungszenario mit kurzen Wegen (Maßstäbe 1 nm).

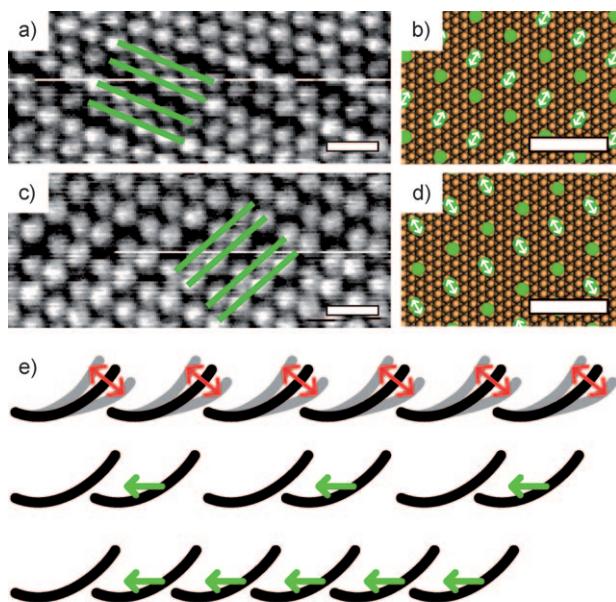


Abbildung 4. Dynamik im unterkühlten Gitter. a-d) STM-Aufnahmen und Skizzierungen der periodischen Bewegungen von Reihensegmenten in der unterkühlten (4 0, 0 4)-Phase bei 221 K. In jeder zweiten Reihe haben sich die Moleküle auf die Nachbarreihe zu bewegt, was die unterschiedlichen Abstände (grüne Linien) erklärt. Die STM-Aufnahmen stammen von der gleichen Stelle und zeigen, dass sich die Bewegungen in äquivalenten Substratrichtungen vollziehen. Maßstab 2 nm. e) Skizzierungen zum erhöhten Platzbedarf der schwingenden Molekülkörbe (oben), der Paarbildung der Reihen in der unterkühlten Phase (Mitte) und der Bildung der (4 0, 3 7)-Phase durch die konzentrierte Migration (unten).

rote/violette Reihe). Ähnlich wie bei den periodischen Platzwechseln in der unterkühlten Phase bewegen sich die Moleküle auf die Keimreihe zu und verursachen in dieser eine azimuthale Neuorientierung. Der Rest der Schicht folgt dann schrittweise in der gleichen Richtung. Somit resultiert ein Massentransport entlang nur einer $\langle\bar{1}10\rangle$ -Richtung. Verliefe die Bewegung entlang allen $\langle\bar{1}10\rangle$ -Richtungen gleichzeitig, wären viel mehr und kleinere Domänen nach der Umlagerung zu beobachten. Rotationsdomänen werden zwar nachgewiesen (Hintergrundinformationen, Abbildung S5), doch werden in der Regel ganze Terrassen von einer einzigen Domäne bedeckt. Dies stützt die Annahme, dass alle Moleküle einer Domäne während der Umlagerung entlang derselben Richtung folgen. Wir vermuten, dass die Migration über die hcp- und fcc-Plätze verläuft (Abbildung 3b), da diese in den DFT-D-Rechnungen als energetisch bevorzugte Plätze identifiziert werden.

Die zweite Umlagerung bei tieferen Temperaturen ist mit keiner Dichteänderung verbunden. Beide beteiligten Phasen haben ein (28 0, 0 28)-Gitter als kleinstes gemeinsames Vielfaches (Abbildung 3c). Die Moleküle müssen daher im Mittel lediglich 3.6 Å wandern. Im (4 0, 3 7)-Gitter befindet sich die Hälfte der Moleküle auf einem anderen – und damit weniger bevorzugten – Adsorptionsplatz. Unsere DFT-D-Resultate zeigen, dass der dreifach koordinierte fcc-Platz gegenüber dem hcp-Platz um 3.86 kJ mol^{-1} (0.04 eV) begünstigt ist. Somit rücken alle Moleküle wohl auf diesen Platz und nehmen eine andere azimuthale Orientierung ein, um die Repulsion zu minimieren. Dieses Packungsprinzip, d.h. gleiche Adsorptionsplätze und verschiedene azimuthale Orientierung, wurde auch für Heptahelices auf Cu(111) gefunden.^[11]

Attraktive intermolekulare Wechselwirkungen sind für den ersten Phasenübergang maßgeblich und bewirken eine Abnahme der Enthalpie. Die (4 0, 0 4)-Phase wird daher durch eine höhere Entropie stabilisiert, die auf angeregten molekularen Schwingungen basiert.^[17] Das freie Corannulen weist eine Inversionsmode auf, die bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von ca. 200 kHz erfolgt, doch bei 209 K einfriert.^[18] Durch NMR-Experimente an verschiedenen Derivaten wurde eine Aktivierungsbarriere für die Corannulen-inversion von $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt.^[19] Der hier beobachtete Phasenübergang liegt in dem Temperaturbereich, bei dem die Inversionsgeschwindigkeitswahrscheinlichkeit gegen null geht. Eine Inversion im Adsorbat wird ausgeschlossen. Wie für Ammoniak berichtet,^[20] wäre sonst eine Desorption zu erwarten. Der Freiheitsgrad der Inversion führt zu einer frustrierten Inversionsschwingung an der Oberfläche. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Inversion die weichste Schwingungsmodus darstellt (Hintergrundinformationen). Um Molekülschwingungen im adsorbierten Zustand zu modellieren, haben wir Rechnungen für ein Molekül durchgeführt, bei dem die Kohlenstoffatome eines Sechsringes fixiert wurden. Dieser Ansatz vernachlässigt einen elektronischen Einfluss der Oberfläche, doch erwarten wir, dass dieser vernachlässigbar ist. Für Corannulen auf Cu(110) wurde kein nennenswerter Ladungstransfer gefunden.^[16] Diese grobe Abschätzung zeigt, dass die Energien der weichsten Adsorbatmoden mit dem Temperaturbereich der hier beobachteten

Umlagerungen kompatibel sind (Hintergrundinformationen, Tabelle T1). Es handelt sich um Atemschwingungen, die mehr Platz auf der Oberfläche benötigen (Abbildung 4e). Dass die Anregung von Molekülschwingungen zu erhöhtem Platzbedarf führt, wurde vor kurzem für Benzol demonstriert.^[21] Depopulation der Schwingungen durch Kühlen verringert dann den Platzbedarf, und die Moleküle werden dichter gepackt.^[17]

Wir haben gezeigt, dass mit dem STM Phasenumwandlungen auf molekularer Ebene studiert werden können. Dabei wurden konzertierte Molekülbewegungen in der unterkühlten Phase als destabilisierende Dynamik vor dem Übergang identifiziert. Somit gewährt diese Methode direkte Einblicke in reversible Phasenübergänge in 2D-Molekülkristallen. Schnellere Abbildungsverfahren mit dem Rastertunnelmikroskop durch die Weiterentwicklung dieser Methode sollten in Zukunft noch genauere Einblicke in Kristallisationsphänomene an Oberflächen gewähren.

Experimentelles

Methoden: Corannulen wurde im Ultrahochvakuum aus einer Effusionszelle bei 373 K verdampft, wobei die Cu-Oberfläche (MaTeK) während der Adsorption bei Raumtemperatur gehalten wurde. Die Kristalloberfläche wurde nach Standardmethoden präpariert.^[22] STM-Bilder wurden mit einem Omicron-VT-STM (Scala System) im Konstantstrommodus bei Spannungen von ± 250 mV bis ± 3000 mV und Tunnelströmen von 25 bis 2000 pA aufgenommen. STM-Parameter: Abbildung 1 e: (links nach rechts): -710 mV, 50 pA, 558 nm s^{-1} , 253 K; $+1600$ mV, 250 pA, 651 nm s^{-1} , 230 K; -525 mV, 100 pA, 195 nm s^{-1} , 70 K; Abbildung 2: -1800 mV, 140 pA, 1627 nm s^{-1} , 69 K; Abbildung 4 a,c: (oben nach unten): $+1800$ mV, 100 pA, 751 nm s^{-1} , 221 K; $+1800$ mV, 100 pA, 601 nm s^{-1} , 221 K. Alle STM-Bilder wurden lediglich geglättet. Die Aufnahmen in Abbildung 1 wurden noch zusätzlich über verschiedene Positionen gemittelt. Die Konformationsanalyse des Corannulens wurden mit GAMESS durchgeführt.^[23] Siehe Hintergrundinformationen für eine detaillierte Beschreibung der Methoden.

Eingegangen am 16. September 2008,
veränderte Fassung am 22. November 2008
Online veröffentlicht am 11. Februar 2009

Stichwörter: Corannulene · Phasenübergänge · Polymorphie · Rastersondenverfahren · Selbstorganisierte Monoschichten

- [1] a) J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 2002; b) G. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492–8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [2] a) J. Halebian, W. McCrone, *J. Pharm. Sci.* **1969**, *58*, 911–929; b) S. Datta, D. J. W. Grant, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2004**, *3*, 42–57.

- [3] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 824–832.
- [4] a) F. Wöhler, J. von Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249–282; b) W. I. F. David, K. Shankland, C. R. Pulham, N. Blagden, R. J. Davey, M. Song, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7194–7197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7032–7035.
- [5] N. N. Sirota, *Cryst. Res. Technol.* **1982**, *17*, 661–691.
- [6] Reversibel bedeutet, dass die ursprüngliche Phase wieder gebildet wird. Wir erwarten nicht, dass die Moleküle wieder an ihre exakten Ausgangsplätze zurückkehren.
- [7] F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, *62*, 341–383.
- [8] Y. V. Mnyukh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *52*, 163–200.
- [9] a) J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 619–631; b) J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177–185.
- [10] a) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150; b) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671–679; c) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Nature* **2006**, *439*, 449–452; d) S.-W. Hla, K.-H. Rieder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 307–330; e) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *280*, 1732–1735; f) H. C. Manoharan, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **2000**, *403*, 512–515.
- [11] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5336–5339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5178–5181.
- [12] Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867.
- [13] a) Die Transformationsmatrix ($m_{11} \ m_{12}, m_{21} \ m_{22}$) verknüpft Adsorbatgittervektoren (b_1, b_2) mit Substratgittervektoren (a_1, a_2):

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$
d. h., $b_1 = m_{11}a_1 + m_{12}a_2$ und $b_2 = m_{21}a_1 + m_{22}a_2$; b) R. L. Park, H. H. Madden, *Surf. Sci.* **1968**, *11*, 188–202.
- [14] a) T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk, T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2959–2962; b) J. A. Larsson, S. D. Elliot, J. C. Greer, J. Repp, G. Meyer, R. Allenspach, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115434.
- [15] R. E. Reed-Hill, R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, 3rd ed., PWS, Boston, 1991.
- [16] M. Parschau, R. Fasel, K.-H. Ernst, O. Gröning, L. Brandenberger, R. Schillinger, T. Greber, A. P. Seitsonen, Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8406–8409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8258–8261.
- [17] A. I. Kitajgorodskij, *Acta. Crystallogr.* **1965**, *18*, 585–590.
- [18] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921.
- [19] T. J. Seiders, K. K. Baldridge, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 517–525.
- [20] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, H. P. Rust, *Nature* **2003**, *423*, 525–528.
- [21] J. D. Dunitz, R. M. Ibberson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4276–4278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4208–4210.
- [22] K.-H. Ernst, D. Schlatterbeck, K. Christmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4105–4112.
- [23] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.