

Umwandlung der absoluten Konfiguration einzelner Adsorbatkomplexe**

Manfred Parschau, Daniele Passerone, Karl-Heinz Rieder, Hans J. Hug und Karl-Heinz Ernst*

Die Adsorption achiraler Moleküle auf achiralen Oberflächen führt häufig zu chiralen Adsorbaten.^[1,2] Ein einzelnes Molekül kann einen chiralen Komplex auf einer Oberfläche erzeugen, wenn es einer der Punktgruppen C_{nh} , C_v oder C_i angehört.^[3] Je nachdem, welche enantiotope Seite sich dabei der Oberfläche zuwendet, wird sich die eine oder die andere Händigkeit ausbilden. Die Brechung der Spiegelsymmetrie kann auch aus einer chiralen Verzerrung des Molekülgerüsts, durch unterschiedliche Atomabstände zur Oberfläche oder durch supramolekulare bzw. substratgitterinduzierte Anordnungen resultieren.^[4] Allerdings wird sich ohne zusätzlichen chiralitätsinduzierenden Einfluss immer das Racemat auf der Oberfläche bilden.

Die Oberflächendiffusion von adsorbierten Spezies ist einer der fundamentalen Schritte bei Grenzflächenreaktionen.^[5] Wenn Kollisionen mit anderen Reaktionspartnern oder reaktiven Oberflächenplätzen beteiligt sind, wie z.B. bei der heterogenen Katalyse, handelt es sich häufig um den entscheidenden Reaktionsschritt. Das Studium der Adsorbatdiffusion, ob durch Phononen, Photonen oder Elektronen induziert, ist deshalb von größtem Interesse. Doch wurde der Rolle der Molekülschwingungen bei der Chemisorption bisher weit mehr Bedeutung zugemessen als bei der Oberflächendiffusion. Eine wichtige Frage ist dabei auch, welche Schwingungsanregung bevorzugt an die laterale Translationsmode koppelt oder zu einer Molekülrotation führt.

Die Rastertunnelmikroskopie (RTM) hat sich über eine reine Abbildungsmethode hinaus entwickelt, und die Manipulation einzelner Atome und Moleküle mithilfe der RTM-Spitze ist gut etabliert.^[6] Bisherige Anwendungen lagen in der gezielten Anordnung von Atomen zu künstlichen Strukturen^[7] oder gar der lateralen Enantiomerentrennung.^[1d] Die Anregung von Molekülschwingungen durch inelastisch tunnelnde Elektronen kann verschiedene Oberflächenprozesse

wie Desorption,^[8] Dissoziation,^[9,10] die Knüpfung chemischer Bindungen,^[10] Konformationsänderungen^[11] sowie Rotation und Diffusion^[12] induzieren. Das RTM war zudem hilfreich bei der Aufklärung verschiedener Aspekte der Chiralität an Oberflächen, einschließlich intermolekularer enantiospezifischer Erkennung und Transfer,^[13] zweidimensionaler Enantiomerentrennung^[14] und der Verstärkung der Chiralität.^[15] Hier zeigen wir, dass durch inelastisches Elektronentunnellen (IET) zwischen zwei enantiomorphen Zuständen eines einzelnen Adsorbats geschaltet werden kann. Propen (C_3H_6) bildet als prochirales Molekül ein chirales Adsorbat auf einer Kupfer(211)-Oberfläche. Die absolute Konfiguration des Adsorbatkomplexes wird dann unter der RTM-Spitze mittels IET in die entgegengesetzte Konfiguration umgewandelt. Um die molekulare Dynamik dieses Vorgangs besser zu verstehen, behandeln wir hier auch verwandte IET-induzierte Adsorbataktionen von Propen, wie Rotation und Translation.

Nach Adsorption bei 40 K unter Ultrahochvakuumbedingungen auf der intrinsisch gestuften Cu(211)-Oberfläche werden zwei Arten von Spezies beobachtet, die wiederum in je zwei enantiomeren Zuständen auftreten (Abbildung 1).

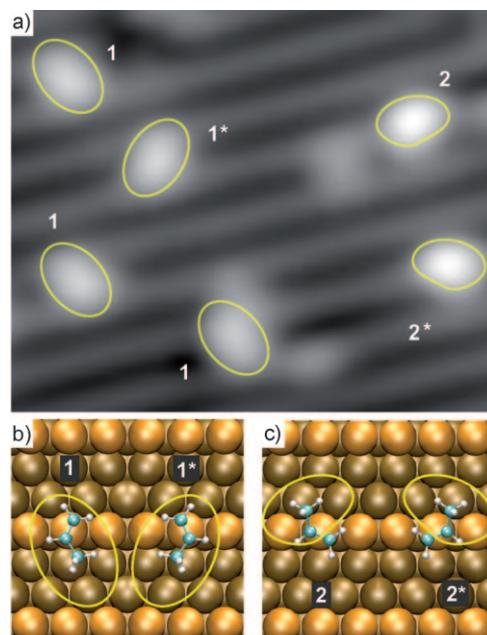


Abbildung 1. a) RTM-Bild ($6.1 \text{ nm} \times 4.9 \text{ nm}$, $T = 7 \text{ K}$) von Propen auf Cu(211). Die intrinsisch gestuften Oberfläche zeigt dunkle und helle Streifen, wobei letztere knapp oberhalb der Stufenkanten liegen. Zwei Adsorbspezies (1,2) – beide in zwei gespiegelten Zuständen (1,1* und 2,2*) – werden beobachtet. b,c) Konfigurationen mit den niedrigsten DFT-Energien und Zuordnung zu Abbildung 1a. Die Methylgruppe dominiert den RTM-Kontrast; bei 1 gibt es einen Beitrag der C=C-Doppelbindung.

[*] Dr. M. Parschau, Prof. Dr. K.-H. Rieder, Prof. Dr. H. J. Hug, Priv.-Doz. 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>

Dr. D. Passerone
Empa Dübendorf (Schweiz)

[**] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds und dem Staatssekretariat für Bildung und Forschung (SBF) für finanzielle Unterstützung, dem Swiss Centre for Scientific Computing (CSCS) für Rechenzeit und Leo Merz für die Abbildung zum Inhaltsverzeichnis.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805740> zu finden.

Die Cu(211)-Oberfläche besteht aus (111)-Terrassen, die durch (100)-Stufen voneinander getrennt sind (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Als Folge wird im RTM-Bild die Oberfläche in Form dunkler und heller Streifen abgebildet.^[16] Propenmoleküle vom häufigeren Typ **1** erscheinen als elliptisch geformte Hügel, deren Zentren an den Stufenkanten liegen (Abbildung 1 a). Die Händigkeit zeigt sich durch die Verkipfung der langen Molekülachse nach links oder rechts relativ zur [111]-Richtung, also jener Richtung auf der Oberfläche, die senkrecht zu den Stufenkanten verläuft. Moleküle vom Typ **2** erscheinen im RTM-Bild heller und scheinen direkt auf den hellen Streifen des Substrats zu liegen. Ihre elliptische, etwas ausgebeulte Form ist leicht nach rechts oder links gedreht. DFT-Rechnungen ergaben, dass beide Formen jeweils mit der C=C-Doppelbindung an ein Cu-Atom in der Stufenkante binden. Die Methylgruppe ist dabei entweder gegen die darunter liegende Terrasse gerichtet (**1,1***) oder liegt auf der Terrasse oberhalb (**2,2***). Seitenansichten dieser beiden Anordnungen und eine auf der Adsorption basierende Ladungsveränderung im Molekül und Substrat sind in den Abbildungen S2 und S3 in den Hintergrundinformationen dargestellt. Die Methylgruppe dominiert den RTM-Kontrast in **2**, da sie nach oben zeigt. In **1** dominiert die Methylgruppe weniger, da hier auch die C=C-Doppelbindung zum Kontrast beiträgt.

Demnach existieren im Propen/Cu(211)-Adsorbatsystem zwei Rotamere, und beide erscheinen in zwei enantiomorphen Zuständen (**1,1*** und **2,2***). Die Differenz der Bindungsenergien zwischen **1** und **2** beträgt laut DFT-Rechnungen 50 meV.^[17] Beide Rotamere können durch IET in das jeweils andere überführt werden (Abbildung 2a,b), d.h.,

selben Bereichs zeigt das Resultat der Veränderung. Aus der Verweilzeit wird die Aktionsrate bestimmt (Hintergrundinformationen, Abbildung S4). Die Ausbeute pro Elektron als Funktion der Spannung bei gegebenem Tunnelstrom ergibt ein IET-Aktionsspektrum (Abbildung 2c).^[19]

Rotamer **2*** (bzw. **2**) wird in **1** (bzw. **1***) überführt und umgekehrt. Das Schalten der beiden Zustände hängt dabei stark von der Spannung zwischen RTM-Spitze und Substrat ab: Oberhalb einer bestimmten Schwellenspannung steigt die Schaltrate exponentiell an (Abbildung 2c). Die Schwellenspannung kann dann direkt mit einer Molekülschwingung korreliert werden.^[19] Die Umwandlung von **2*** in **1** benötigt eine Spannung von ca. 200 mV und korreliert gut mit der C=C-Streckschwingung bei 204 meV. (Hintergrundinformationen, Tabelle T1).^[20] Interessanterweise benötigt die Rückrotation eine erheblich höhere Spannung, die mit der CH₃-Streckschwingung korreliert. Also hängt die Kopplung der C=C-Schwingung an die Rotation stark von der Anfangskonfiguration ab, d.h., eine angeregte C=C-Schwingung in **1** kann nicht an diese Aktionsmode koppeln. Aus der Korrelation des Tunnelstroms mit der Wahrscheinlichkeit einer Aktion kann die Reaktionsordnung bestimmt werden. Die Rate *R* der spezifischen Aktion ist proportional zum Tunnelstrom *I* und der Zahl der Elektronen *N*, die an dem spezifischen Prozess beteiligt sind: $R \propto I^N$.^[19] Für die Rotationsmanipulation mittels IET ergibt sich ein Prozess erster Ordnung bezüglich der involvierten Elektronen (Hintergrundinformationen, Abbildung S4).

Eine weitere Erhöhung der Spannung führt zur Anregung der drei sp²-C-H-Streckschwingungen. Eine dieser Moden koppelt an eine Translationsmode, d.h., eine vibrationsinduzierte Seitwärtsbewegung wird als Aktion beobachtet (Abbildung 3). Diese Bewegung erfolgt nur entlang der Stufenkante. Die Energie, die durch das Tunnelelektron in dieser Mode deponiert wurde, muss somit höher sein als die Diffusionsbarriere zum nächsten Cu-Atom an der Stufenkante. Der Energietransfer zwischen Schwingungs- und Translationsmode erfolgt durch anharmonische Kopplung beider und

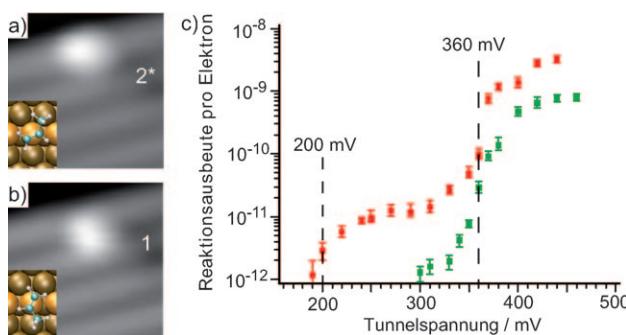


Abbildung 2. IET-induzierte Rotation. a,b) RTM-Bilder ($3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) des gleichen Propenmoleküls a) vor und b) nach der IET-induzierten Rotation ($V_s = 320 \text{ mV}$, $I = 2 \text{ nA}$ für 2 Sekunden). c) IET-Aktionsspektrum für Hin- ($2^* \rightarrow 1$) und Rückrotation ($1 \rightarrow 2^*$) (grüne Quadrate). Die Schwellenspannungen bei 200 mV und 360 mV entsprechen den Schwingungsanregungen der Streckschwingungen $\nu(\text{C=C})$ bzw. $\nu_s(\text{CH}_3)$ (Hintergrundinformationen, Tabelle T1).

Rotamer **2** kann in **1** umgeschaltet werden und umgekehrt. Die Prozedur der IET-Manipulation wurde bereits beschrieben.^[12,18] Nach Aufnahme eines RTM-Bildes des Zielmoleküls wird die RTM-Spitze über dem Molekül positioniert. Bei konstanter Spannung wird dann der Tunnelstrom als Funktion der Zeit aufgenommen. Ein Sprung im Strom zeigt an, dass eine Aktion stattfand, und die Aufnahme eines Bildes des

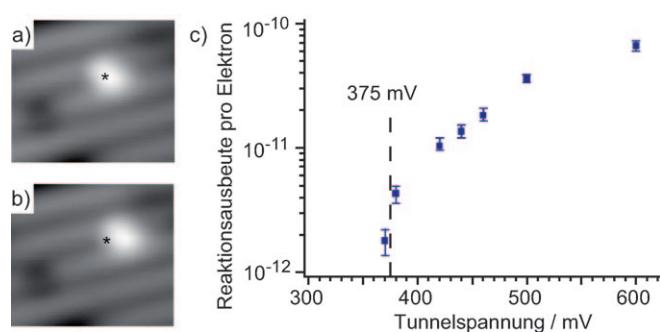


Abbildung 3. IET-induziertes laterales Hüpfen. a,b) RTM-Bilder ($3.7 \text{ nm} \times 3.0 \text{ nm}$) eines Propenmoleküls a) vor und b) nach Injektion von Tunnelelektronen ($V_s = 420 \text{ mV}$, $I = 2 \text{ nA}$, 4 s). Der Ort der Injektion ist mit einem Stern markiert. Das Molekül bewegt sich um eine Gitterkonstante entlang der Stufenkante. Ein an derselben Stufenkante adsorbiertes CO-Molekül wird als dunkle Vertiefung in der Form einer Acht abgebildet und dient als Referenz. Ein Überschreiten des Schwellenwerts von 375 mV erhöht die Wahrscheinlichkeit des Hüpfens drastisch.

induziert diese Bewegung.^[19d] Die begrenzte Auflösung der IET-Aktionsspektroskopie erlaubt es nicht, die $\text{sp}^2\text{-C-H}$ -Streckschwingung, die für die Translation verantwortlich ist, eindeutig zu ermitteln (Hintergrundinformationen, Tabelle T1). Die Übereinstimmung der Bewegungsrichtung entlang der Stufenkante und die gleiche Ausrichtung der C-H-Bindung am zentralen Kohlenstoffatom (Abbildung 1b) deuten aber darauf hin, dass die angeregte C-H-Schwingung am zentralen C-Atom an diese Translationsmode koppelt.

Bei Erhöhung des Stroms auf ca. 5 nA beobachten wir die Umwandlung zwischen den enantiomorphen Zuständen (Abbildung 4a,b). Die Steigung in der $\lg R/\lg I$ -Auftragung ist

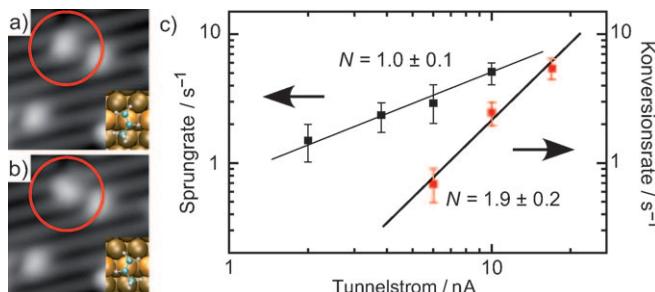


Abbildung 4. Umschalten von enantiomorphen Zuständen eines einzelnen Adsorbats. a,b) RTM-Bilder ($4.1 \text{ nm} \times 4.1 \text{ nm}$) a) vor und b) nach Injektion von Tunnelelektronen bei Spannungen von 500 mV und $I=5 \text{ nA}$ in ein Propenmolekül (roter Kreis). c) Bei konstanter Spannung $V=420 \text{ mV}$ beträgt die Reaktionsordnung 1 für Sprünge und 2 für die Enantiomerenumwandlung.

1 für die Translation, aber 2 für die Enantiomerenumschaltung (Abbildung 4c). Es sind hier also nun zwei Tunnelelektronen beteiligt. Bei Spannungen höher als 375 mV werden alle Schwingungsmoden im IET-Experiment angeregt, einschließlich jener, die an die Translationsmode koppelt. Daher werden viele Rotationen im Strom-Zeit-Diagramm gefunden, bevor ein Translationsereignis auftritt (Hintergrundinformationen, Abbildung S5). Um beide Schritte gleichzeitig anzuregen, muss die Anregungswahrscheinlichkeit (oder die Lebensdauer des angeregten Zustands) erhöht werden. Auf einer Metalloberfläche klingen schwingungsangeregte Molekülzustände aber sehr schnell durch Energietransfer über Elektron-Loch-Paarbildung im Substrat ab. Mit einer Lebensdauer von nur einer Pikosekunde^[19a] erscheint schon die Wahrscheinlichkeit für die Kopplung einer Schwingung mit einer Bewegungsmodus sehr klein. Beim IET ist aber die Anzahl von Elektronen pro Sekunde in der Größenordnung von 10 Milliarden ($1 \text{ nA} = 0.6 \times 10^{10} \text{ es}^{-1}$). Daher werden mit steigendem Strom sogar Prozesse, die zwei Elektronen benötigen, möglich. IET-induzierte Desorption^[8] und Dissoziation^[9] wurden z.B. als Zweielektronenprozesse identifiziert.

Für den Mechanismus der Konfigurationsumwandlung sind folgende Szenarien denkbar: 1) Rollen unter der RTM-Spitze, 2) Inversion der mittleren C-H-Gruppe oder 3) durch Isomerisierung über Protonen- oder Wasserstoffatom-Transfer. Intramolekularer Protonentransfer in der Gasphase nach einer resonanten Elektronenanlagerung^[21] ist durchaus häufig. Allerdings ist die Lebensdauer geladener Spezies auf

Metalloberflächen noch wesentlich kürzer (etwa einige Femtosekunden) als die der angeregten Schwingungen.^[22]

Die Annahme, dass bei der Enantiomerenkonversion Schwingungen mit genügend großer Lebensdauer involviert sein müssen, führt uns zu jenen Schwingungen, die Rotation oder Translation auslösen. Abbildung 5 zeigt Energietrans-

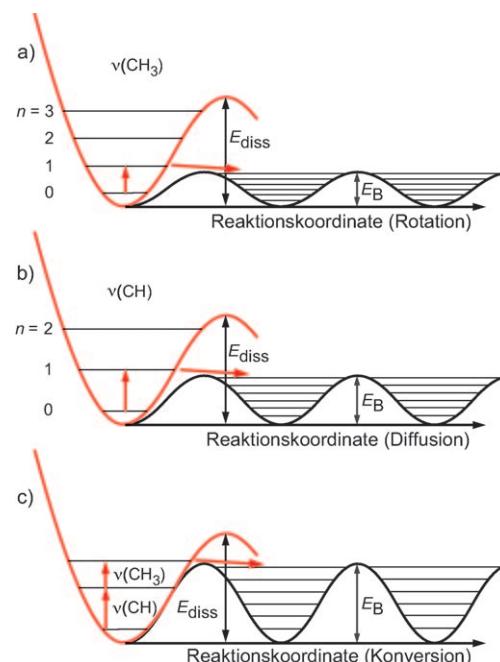


Abbildung 5. Prinzip der Modenkopplung zwischen molekularen Schwingungen und den beobachteten Aktionen a) der Rotation, b) des lateralen Hüpfens und c) der Konfigurationsumwandlung. Für den letzten Zweielektronenprozess wird eine Kombination der beiden ersten Schritte postuliert.

fermechanismen der drei hier beobachteten Aktionen. Für die Rotation benutzen wir die CH_3 -Streckschwingung als Beispiel. An der Schwellenspannung ist das Molekül im ersten angeregten Zustand und koppelt an die Rotationsbewegung (Abbildung 5a). Dasselbe Szenario gilt auch für die Kopplung zwischen der C-H-Streckschwingung und der Translation, wobei die Energiebarriere mit der Diffusionsbarriere entlang der Translationskoordinate übereinstimmt (Abbildung 5b). Das in Abbildung 5c gezeigte Szenario des Zweielektronenprozesses kombiniert nun diese Moden mit genügend großer Lebensdauer auf der Oberfläche. Im Falle der Konversion der Enantiomere wissen wir durch die Schwellenspannung, dass eine $\text{sp}^2\text{-C-H}$ -Streckschwingung angeregt sein muss. Durch den zweiten Elektronenenergieverlust könnte aber auch eine andere Schwingung als eine der CH_3 -Streckschwingungen angeregt werden. Außer der C=C-Streckschwingung könnte es sich z.B. um eine hoch angeregte Biegeschwingung handeln, die das Molekül mit hoher Frequenz „durchschüttelt“. Dieses Schwingungsaufheizen wurde insbesondere für die IET-induzierte Dissoziation vorgeschlagen.^[9b]

Beim H-Atom-Transfer muss der Wasserstoff von der Methyl- zur Methyengruppe gelangen, entweder im Molekül

oder über einen Substratplatz dazwischen, und das Molekül muss sich dann in die entgegengesetzte Konfiguration drehen. Ein intramolekularer 1,2-Austausch von H und Cl wurde kürzlich für die IET-induzierte Isomerisierung von Dichlorbenzol auf Ag(111) und Cu(111) und für Chlornitrobenzol auf Cu(111) vorgeschlagen.^[23] C-C-Streck- oder C-Cl- bzw. C-H-Biegeschwingungen wurden für den Mechanismus herangezogen. Im vorliegenden Fall sind aber keine schweren Chloratome involviert, und das Ausmaß einer Ladungsumverteilung durch Streckschwingungen mit Atomen gleicher Elektronegativität sollte viel kleiner sein. Wenn wir berücksichtigen, dass das Molekül bereits durch die sp^2 -C-H-Streckschwingung über die Diffusionsbarriere hinweg angeregt ist – d.h., die Bindung zum Substrat ist geschwächt –, dann erscheint auch die Inversion am mittleren Kohlenstoffatom möglich. Dazu muss sich die mittlere C-H-Gruppe drehen und das H-Atom über das C-Atom zur anderen Seite gelangen. Ein Rollen des Moleküls kann ebenso wenig ausgeschlossen werden, doch muss dabei das Molekül immer zwischen Oberfläche und RTM-Spitze gebunden bleiben, da sonst Desorption erfolgt. Im Falle von Ammoniak auf Cu(100) wurde ein Zusammenspiel der N-H-Streckschwingung und der Inversionsmode detailliert im Rahmen der beobachteten IET-induzierten Translation (Einelektronenprozess) und Desorption (Zweielektronenprozess) diskutiert.^[24] Für die Desorption kamen zwei Möglichkeiten in Frage, die Schirmmode oder die doppelt angeregte N-H-Streckschwingung. Die Lebensdauern der angeregten Zustände für diese Schwingungen wurden abgeschätzt, doch blieben aufgrund des komplexen Sachverhalts die Schlussfolgerungen etwas vage. Das hier untersuchte System ist weitaus komplizierter, da mehr als doppelt so viele Atome beteiligt sind. Daher können wir zurzeit keinen der diskutierten Prozesse favorisieren. Simple Szenarien, die nur Trajektorien sich bewegender Atome berücksichtigen, werden immer unvollständige Ergebnisse liefern, bis eine aussagekräftige Theorie der schwingungsinduzierten Prozesse an Oberflächen Abhilfe leistet.

Wir haben gezeigt, dass inelastisch tunnelnde Elektronen die Händigkeit eines einzelnen Adsorbats invertieren können und dabei diejenigen Molekülschwingungen identifiziert, die bestimmte Adsorbataktionen induzieren.

Experimentelles

Methoden: Die Cu-Kristalloberfläche wurde im Ultrahochvakuum mit Standardpräparationsmethoden gereinigt.^[25] Alle hier gezeigten RTM-Bilder wurden im Konstantstrommodus mit einer Spannung von 70 mV und einem Tunnelstrom von 0.3 nA aufgenommen. Der Cu(211)-Kristall hatte während der RTM-Aufnahmen eine Temperatur von 7 K, während die Dosierung mit Propen bei 40 K erfolgte. Die Molekülbewegungen wurden durch einen Spannungspuls auf die Probe induziert. Hierzu wurde die RTM-Spitze über dem Zentrum des Moleküls positioniert, der Rückkopplungsmechanismus abgeschaltet und die Spalte soweit an die Oberfläche herangefahren, bis der Strom den gewünschten Anfangswert erreichte. DFT-Rechnungen wurden mit dem auf ebenen Wellen basierenden Programm q-

Espresso durchgeführt (P. Giannozzi et al., <http://www.quantum-espresso.org>; siehe auch Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 25. November 2008
Online veröffentlicht am 10. Februar 2009

Stichwörter: Aktionsspektroskopie · Chiralität ·
Inelastisch tunnelnde Elektronen · Oberflächendynamik ·
Rastertunnelmikroskopie

- [1] a) J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096–2099; b) S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, *43*, 419–424; c) J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeadeupeux, K. Kern, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1285–1288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1230–1233; d) M. Böhrringer, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 821–823; e) C. B. France, B. A. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12712–12713.
- [2] Der Ausdruck Adsorbat schließt das adsorbierte Molekül und die beteiligten Oberflächenatome des Substrats ein.
- [3] S. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *50*, 201–341.
- [4] K.-H. Ernst, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 209–252.
- [5] E. H. G. Backus, A. Eichler, A. W. Kleyn, M. Bonn, *Science* **2005**, *310*, 1790–1793.
- [6] a) W. Ho, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11033–11061; b) F. Moresco, *Phys. Rep.* **2004**, *399*, 175–225; c) R. Otero, F. Rosei, F. Besenbacher, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 497–525; d) A. J. Mayne, G. Dujardin, G. Comtet, D. Riedel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4355–4378.
- [7] a) D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526; b) J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319–1326; c) L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697–700; d) H. C. Manoharan, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **2000**, *403*, 512–515.
- [8] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, H.-P. Rust, *Nature* **2003**, *423*, 525–528.
- [9] a) P. A. Sloan, R. E. Palmer, *Nature* **2005**, *434*, 367–371; b) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4410–4413.
- [10] a) S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780; b) S. W. Hla, K.-H. Rieder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 307–330.
- [11] a) J. Gaudioso, L. J. Lauhon, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1918–1921; b) F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 672–675.
- [12] a) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1263–1266; b) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, H. Ueba, *Science* **2002**, *295*, 2055–2058; c) B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *280*, 1732–1735.
- [13] a) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5336–5339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5178–5181; b) N. Liu, S. Haq, G. R. Darling, R. Raval, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7757–7760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7613–7616; c) M. Ortega Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, R. Raval, *Nature* **2000**, *404*, 376–379; d) Q. Chen, N. V. Richardson, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 324–328.
- [14] a) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150; b) M. Parschau, R. Fasel, K.-H. Ernst, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1890–1896; c) S. Romer, B. Behzadi, R. Fasel, K.-H. Ernst, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4149–4154.
- [15] a) M. Parschau, S. Romer, K.-H. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15398–15399; b) M. Parschau, T. Kampen, K.-H. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 433–437; c) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Nature* **2006**, *439*, 449–452.

- [16] G. Meyer, S. Zöphel, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2113–2116.
- [17] Die Energie für die nächste niederenergetische Konfiguration liegt 200 meV über der niedrigsten mit einer Bindungsenergie von –0.51 eV.
- [18] Y. Sainoo, Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai, H. Shigekawa, *Surf. Sci.* **2003**, *536*, L403.
- [19] a) H. Ueba, B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 041403; b) H. Ueba, T. Mii, N. Lorente, B. N. J. Persson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084707; c) Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 246102; d) H. Ueba, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5212–5219.
- [20] S. C. Street, A. J. Gellman, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1389–1395.
- [21] B. C. Ibanescu, O. May, A. Monney, M. Allan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3163–3173.
- [22] S. Alavi, R. Rousseau, S. N. Patitsas, G. P. Lopinski, R. A. Wolkow, T. Seidemann, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5372–5375.
- [23] a) V. Simic-Milosevic, J. Meyer, K. Morgenstern, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1916–1920; b) V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer, K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 116102.
- [24] N. Lorente, J. L. Pascual, H. Ueba, *Surf. Sci.* **2005**, *593*, 122–132.
- [25] K.-H. Ernst, D. Schlatterbeck, K. Christmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4105–4112.