

Direkte Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen in gelösten metallorganischen Komplexen**

Edlira Suljoti, Raul Garcia-Diez, Sergey I. Bokarev, Kathrin M. Lange, Roland Schoch, Brian Dierker, Marcus Dantz, Kenji Yamamoto, Nicholas Engel, Kaan Atak, Oliver Kühn, Matthias Bauer,* Jan-Erik Rubensson und Emad F. Aziz**

Die Entwicklung von Materialien mit neuartigen katalytischen Eigenschaften ist ein Thema von großer technologischer Relevanz. Das Verständnis dynamischer Prozesse, wie beispielsweise die Bildung und das Aufbrechen chemischer Bindungen oder Ligandenaustauschreaktionen, sind Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Untersuchungen. Multidimensionale spektroskopische Studien der elektronischen und geometrischen Struktur von Katalysatoren gelten als moderne und anspruchsvolle Methoden für das grundlegende mechanistische Verständnis katalytischer Vorgänge. In diesem Zusammenhang stellt die Röntgenspektroskopie ein wichtiges Feld Synchrotron-basierter Untersuchungsmethoden dar, die Einblicke in die fundamentalen Eigenschaften von Materie geben und Themengebiete erschließen, die auch für moderne Technologien benötigt werden.

Die Kombination von Röntgenabsorption („X-ray absorption“, XA) mit resonanter inelastischer Röntgenstreuung („resonant inelastic X-ray scattering“, RIXS) an Ligand- und Metallzentren ermöglicht eine elementspezifische Beschreibung der Katalysatorstruktur sowie eine Charakterisierung des Kristallfeldes und der Orbitalsymmetrie. Im vorliegenden

Beitrag werden diese Techniken angewendet, um Orbitalwechselwirkungen zu untersuchen, die zu Donor- und Akzeptorbindungen in gelöstem $[Fe(CO)_5]$ führen.

Übergangsmetallcarbonyle spielen eine wichtige Rolle in photochemischen,^[1] katalytischen^[2] und biologischen Prozessen. Vor allem Eisencarbonylkomplexe finden in zahlreichen chemischen Reaktionen und industriellen Prozessen^[3] Anwendung, beispielsweise in der lichtinduzierten Wasser-reduktion,^[4] der Fischer-Tropsch-Synthese^[2,5] und der katalytischen CO-Entfernung aus Abgasen.^[6] Der Funktionsfähigkeit dieser Systeme liegen sowohl eine schnelle Dynamik der Elektronen als auch ein effizienter Energietransfer zwischen dem Übergangsmetall und den Liganden zugrunde, der durch eine chemische Bindung zustande kommt. Diese führen zu einer schnellen Photodissociation von Carbonylliganden sowie zu einer hohen katalytischen Aktivität der fragmentierten Moleküle.^[7] Demzufolge ist ein vollständiges Verständnis der chemischen Bindung in Carbonylkomplexen nötig, um neue Katalysatoren mit einer verbesserten Aktivität zu entwickeln. Die Ligand-Metall-Bindung wird normalerweise mit einem Grenzorbitalansatz beschrieben, dem so genannten σ -Donor-/ π -Akzeptormechanismus.^[8] Die in $[Fe(CO)_5]$ in die Bindung involvierten Grenzorbitale sind die höchsten besetzten (5σ) und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale ($2\pi^*$), die durch Kombination von CO- und Fe-3d-Orbitalen gebildet werden. Durch die Bildung einer Bindung zwischen dem 5σ -Orbital von CO und den Metallorbitalen mit σ -Symmetrie wird Ladung auf das Metall übertragen, was durch eine Rückbindung in die $2\pi^*$ -Orbitale des CO ausgeglichen wird. Dieser Hin-/Rückbindungsmechanismus im Eisenpentacarbonyl-Komplex ist in Abbildung 1 dargestellt. Die quantitative Charakterisierung der Stärke von Hin- und Rückbindung in Carbonylkomplexen durch eine direkte Untersuchung der MO-Struktur an verschiedenen Atomen des Komplexes ist essenziell für das Verständnis seiner chemischen Eigenschaften.^[9] Diese elementspezifischen Informationen können durch resonante Röntgenspektroskopie erhalten werden.^[10] In einem Röntgenabsorptionsprozess wird ein lokalisiertes Eisen 2p-Rumpfelektron resonant in ein unbesetztes Valenzorbital angeregt. Das entstandene Elektronenloch im Atomrumpf wird aus einem besetzten Valenzorbital wieder aufgefüllt. Die in diesem Prozess frei werdende Energie wird in Form eines Photons emittiert. Das System liegt dann in einem angeregten Zustand mit einem Elektronenloch im Valenzband vor. Dieser Prozess wird resonante Röntgenemission oder reso-nante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) genannt. Die

[*] Dr. E. Suljoti, R. Garcia-Diez, Dr. K. M. Lange, B. Dierker, M. Dantz, K. Yamamoto, N. Engel, Dr. K. Atak, Prof. Dr. E. F. Aziz
Joint Ultrafast Dynamics Lab in Solutions and at Interfaces (JULiq)
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: emad.aziz@helmholtz-berlin.de

Prof. Dr. E. F. Aziz
Department of Physics, Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14159 Berlin (Deutschland)
Dr. S. I. Bokarev, Prof. Dr. O. Kühn
Institut für Physik, Universität Rostock
Universitätsplatz 3, 18051 Rostock (Deutschland)
E-Mail: sergey.bokarev@uni-rostock.de

R. Schoch, Prof. Dr. M. Bauer
Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
E-Mail: bauer@chemie.uni-kl.de

Prof. Dr. J.-E. Rubensson
Department of Physics and Astronomy, Uppsala University
Box 516, SE 751 20 Uppsala (Schweden)

[**] Wir danken den Mitarbeitern von Bessy-II, Berlin. Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Helmholtz-Gemeinschaft (Young Investigator Fund) und durch den Europäischen Forschungsrat (E.F.A.). M.B. dankt der Carl-Zeiss-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303310> zu finden.

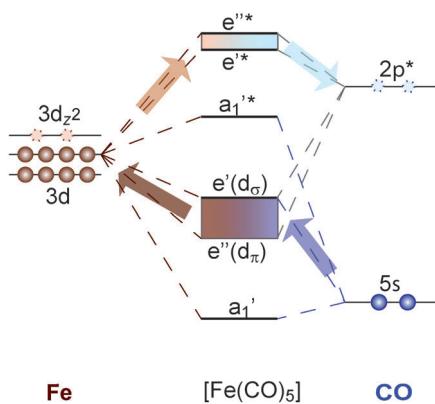


Abbildung 1. σ -Hin- und π -Rückbindung im $[Fe(CO)_5]$ -Molekül: vereinfachtes Molekülorbitalschema der Grenzorbitale. Ladung wird vom 5σ -Orbital von CO in ein unbesetztes 3d-Orbital des Eisens verschoben. Der Ladungsausgleich findet durch Übertragung von Ladung aus besetzten 3d-Orbitalen in ein unbesetztes CO- π^* -Orbital statt. Die entstehenden Molekülorbitale weisen sowohl Liganden- als auch Metallsymmetrianteile auf. In der gesamten Zuschrift werden MO-Beiträge des Eisens braun und die des CO blau dargestellt.

Stärke des Übergangs wird durch die Matrixelemente des Dipoloperators bestimmt, das heißt, es sind nur atomspezifische symmetrieverlaubte Valenzorbitale messbar, wie im konkreten Fall die besetzten Fe-3d-Orbitale. Durch Hybridisierung kann ein Fe-2p-Elektronenloch durch ein Elektron aus den gemischten Ligand-Metall-Orbitalzuständen besetzt werden.^[11] Wenn das angeregte Elektron hauptsächlich am Eisenzentrum lokalisiert ist und das Elektronenloch am Carbonylsauerstoffatom, stellt der Prozess, der durch RIXS detektiert wird, eine „Charge-Transfer“(CT)-Anregung dar.^[12] Die Intensität eines solchen Übergangs ist ein direktes Maß für den Grad der Orbitalüberlappung in der kovalenten Bindung. Diese Methode wurde erfolgreich zur Untersuchung der molekularen Hybridisierung von Gasmolekülen demonstriert, die an verschiedenen Metalloberflächen adsorbiert wurden,^[13] jedoch nur zur Untersuchung der adsorbierten Liganden.

Hier werden sowohl das Metall als auch die Liganden mit RIXS untersucht, um die Stärke der Orbitalüberlappung an jedem Atom zu ermitteln. Die Ergebnisse aus XAS und RIXS werden durch Ab-initio-Elektronenstrukturrechnungen unterstützt, basierend auf der Multi-referenz-RASSCF-Methode („restricted active space self-consistent field“) kombiniert mit

der RASSCI-Methode („state interaction“) zur Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungseffekten. Details zu den Experimenten und den theoretischen Rechnungen sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Die RASSCF-Rechnungen von $[Fe(CO)_5]$ zeigen eine komplizierte Multi-konfigurationsstruktur von Grund- und angeregten Valenz- und Rumpfzuständen. Die Ergebnisse sind jedoch mit den in Tabelle S1 gezeigten und in Abbildung 1 dargestellten MOs relativ einfach zu interpretieren. Durch die Kombination des 5σ -Orbitals des CO mit den 3d-Orbitalen des Fe werden bindende (a'_1) und antibindende (a'^*_1) Molekülorbitale erzeugt. Ersteres ist besetzt und weist hauptsächlich CO 5σ -Charakter auf, während letzteres einen deutlichen Fe-3d-Charakter zeigt (Tabelle S1). Das $2\pi^*$ -Orbital des CO kombiniert mit 3d-Orbitalen des Eisens, die eine $\sigma(e'(d_5), e'^*)$ - und $(e''(d_{\pi}), e''')$ -Symmetrie aufweisen, wodurch bindende (e', e'') und antibindende (e'^*, e''') Molekülorbitale erzeugt werden. Die bindenden Orbitale sind besetzt und haben vorrangig Fe-3d-Charakter, während die antibindenden Orbitale unbesetzt sind und vorwiegend CO- $2\pi^*$ -Charakter zeigen (Tabelle S1). Basierend auf diesen Ergebnissen können die Signaturen der XA-Spektren an der Eisen-L_{2,3}-Kante (Abbildung 2a) der Anregung eines 2p-Elektrons in die antibindenden Orbitale zugeordnet werden. Die Lage des Vorpeaks bei 708.6 eV entspricht der Anregung in zwei Zustände: 1) in a'^*_1 und 2) in a'_1 mit einem kleinen Beitrag von e''' , während das Hauptsignal bei 710.6 eV aus mehreren Übergängen zusammengesetzt wird. Die am stärksten ausgeprägten Zustände sind: 3) etwa gleichgroße Beiträge von a'^*_1 , e'^* und e''' -Zuständen

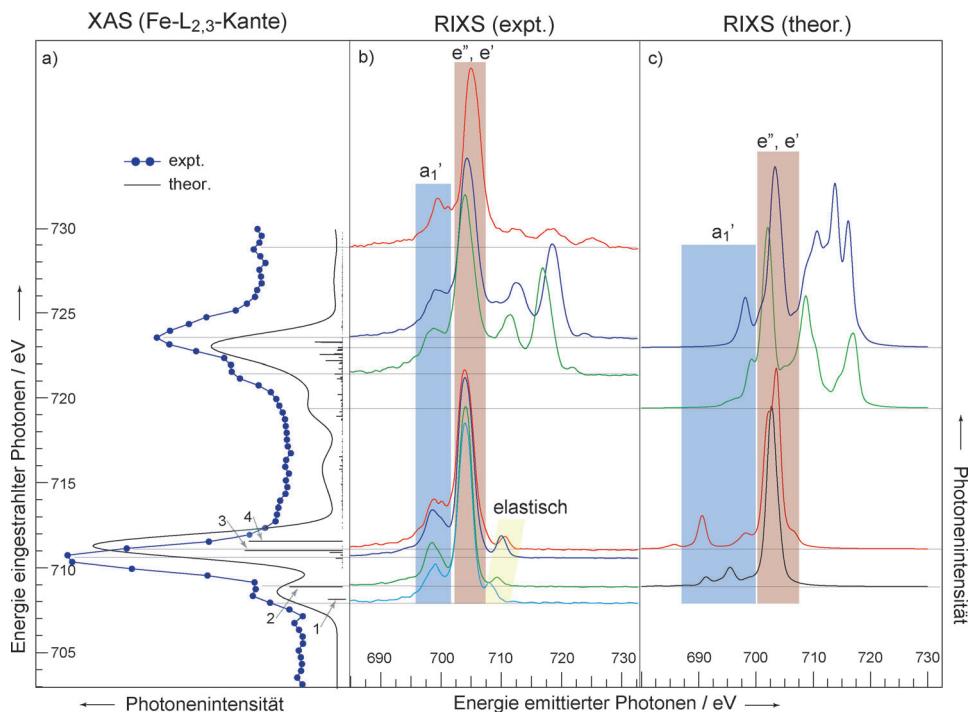


Abbildung 2. Experimentelle und theoretische XA- und RIXS-Spektren der Fe-L_{2,3}-Kante. Experimentelles (blau gepunktet) und berechnetes (schwarze Linie und Balken) XA-Spektrum von Fe an der L_{2,3}-Kante (a). Der dominierende Charakter der involvierten Orbitale wird anhand der spektralen Signaturen der L₃-Kante zugeordnet. Experimentelle (b) und theoretische (c) RIXS-Spektren, aufgenommen über die Fe-L₃- und Fe-L₂-Kanten. Die dominierenden Beiträge der RIXS-Endzustände wurden gekennzeichnet. Streuungen an gleichen Endzuständen sind durch die gleiche Farbe markiert. Der elastische Peak wurde im theoretischen Spektrum nicht berücksichtigt.

und 4) e'^* mit Beimischungen von e''^* -Zuständen. Diese Signale spiegeln sich in verbreiterter Form in der L_2 -Kante wider, verursacht durch die kürzere Lebensdauer des Elektronenlochs, die durch einen schnellen Coster-Kronig-Zerfallsprozess gegeben ist. Die experimentellen und theoretischen Röntgenabsorptionsspektren in Abbildung 2a stimmen sehr gut miteinander überein. Bei einer Anregung an der L_3 -Kante können verschiedene RIXS-Emissionslinien beobachtet werden (Abbildung 2b), die auch mit Ab-initio-Rechnungen zufriedenstellend wiedergegeben werden (Abbildung 2c). Das Signal, das mit der Anregungsenergie übereinstimmt (gelb hervorgehoben) wird durch Thomson-Streuung und resonante elastische Röntgenstreuung verursacht, bei der das angeregte Elektron mit dem Elektronenloch am Kern rekombiniert und das System so in den Grundzustand relaxiert. Das braun markierte Emissionsband hat eine Energie von etwa 705 eV und wird durch den Übergang eines Elektrons von einem besetzten $e'(d_6)$ - oder $e''(d_\pi)$ -Zustand in ein $2p_{3/2}$ -Elektronenloch erzeugt. Da diese Zustände hauptsächlich Fe-3d-Charakter haben, ist der zweite Schritt im RIXS-Prozess vorrangig ein an diesem Atom lokalisierte Übergang von $e', e'' \rightarrow a'_1$, vergleichbar mit einem lokalen d→d-Übergang. Die fehlende Dispersion des Signals bei 705 eV legt den Schluss nahe, dass das angeregte Elektron nur schwach am Eisenzentrum gebunden ist, was den zweiten Schritt des RIXS-Prozesses relativ unabhängig von der Anregungsenergie macht. Dies spricht für eine starke Liganden-Metall-Orbitalkombination und eine starke räumliche Delokalisierung der MOs. Die blau hervorgehobene RIXS-Bande in Abbildung 2b entspricht dem Übergang eines Elektrons vom a'_1 -Valenzorbital in ein $2p_{3/2}$ -Elektronenloch. Die Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist in diesem Punkt nicht zufriedenstellend, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die RASSCF-Methode die Elektronenkorrelationen nicht vollständig berücksichtigt.

Der a'_1 -Zustand hat zu 81% CO-5σ-Charakter und weist nur schwachen Fe-3d-Charakter auf, so dass im zweiten Schritt des RIXS-Prozesses Elektronen vom Liganden zum Metall übertragen werden, wobei die Intensität dieses Übergangs proportional zur Ladungsverschiebung ist. Die relativ hohe Intensität, die in den experimentellen Spektren beobachtet wird, ist ein Anzeichen für eine starke MO-Mischung und kovalente σ-Bindung, was durch die Theorie bestätigt wird (Tabelle S1). Bei Anregung an der L_2 -Kante können zwei weitere RIXS-Signale zwischen 710 eV und 722 eV beobachtet werden. Theoretische Rechnungen zeigen, dass der Char-

rakter dieser Banden von komplexerer Natur ist. In Analogie zur Zuordnung an der L_3 -Kante werden die beiden Banden den Übergängen $e', e'' \rightarrow a'_1$ (lokald-d→d) und $a'_1 \rightarrow a'_1$ (CT) zugeordnet werden, die zusätzlich mit „Shake-up“- und „Shake-off“-Anregungen vermischt sind. Die tatsächlich gemessenen Intensitäten dieser beiden Übergänge sind in den experimentellen Spektren kleiner als in den berechneten, hervorgerufen durch einen starken (strahlunglosen) Coster-Kronig-Zerfallsprozess.

Um die π-Akzeptor-Eigenschaften der Metall-Ligand-Bindung zu untersuchen, wurden zusätzlich XAS- und RIXS-Messungen an der Sauerstoff-K-Kante der Carbonylliganden durchgeführt. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Das XA-Spektrum wird von einer starken Bande bei 534.4 eV charakterisiert, die aus Anregungen aus einem O-1s-Orbital in ein a'_1 -MO im Bereich vor der Kante und in CO 2π*-dominierte e'^* - und e''^* -Orbitale im Hauptkantenbereich besteht (Abbildung 3a). Dieses Signal im XAS-Spektrum liegt sehr nahe an der zugehörigen Resonanzenergie für das freie CO (534.2 eV). Die RIXS-Spektren sind, zusammen mit Strahlungsprozessen, die der resonanten Anregung folgen, in Abbildung 3b,c gezeigt. Die Hauptsignale der Spektren werden von besetzten 4σ- und 1π-CO-Valenzorbitalen verursacht, die energetisch bei 518 eV und 522 eV liegen und in Abbildung 3b,c blau markiert sind. Aus den oben bereits genannten Gründen ist auch für den 4σ-Übergang eine Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretisch erhaltenen Daten festzustellen. Bei hohen Energien ist der elastische Peak zu erkennen, der auf die Rekombination des angeregten Elektrons mit dem entstandenen Rumpf-Elektronenloch zurückzuführen ist. Die Struktur dieser Bande im experimentellen Spektrum geht auf Schwingungsanregungen im elektronischen Grundzustand zurück,^[14] die Intensitätsverteilung

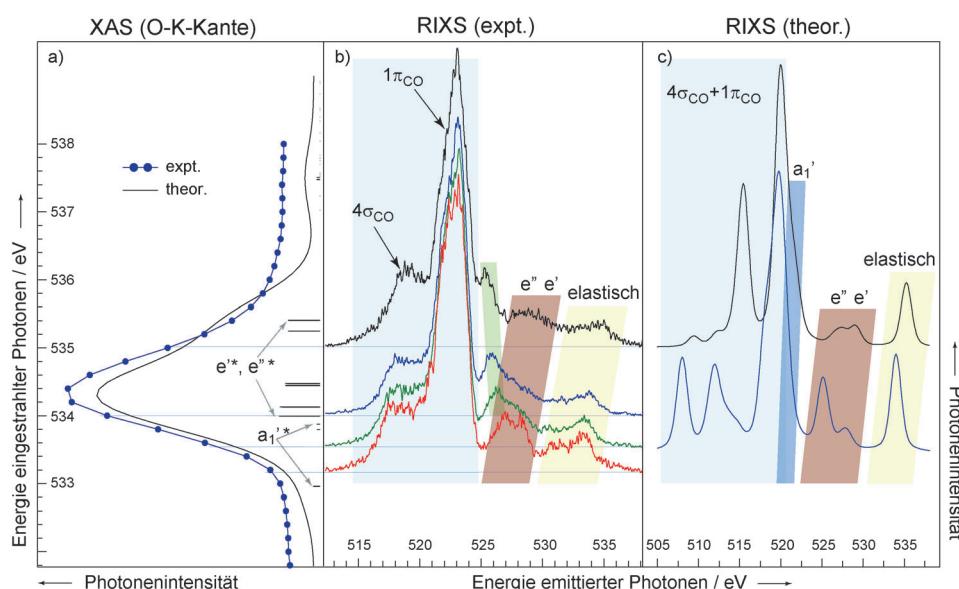


Abbildung 3. Experimentelle und theoretische XA- und RIXS-Spektren von Sauerstoff an der K-Kante. Experimentelles (blau gepunktet) und berechnetes (schwarze Linie und Balken) XA-Spektrum von Sauerstoff an der K-Kante (a). Experimentelle (b) und berechnete (c) RIXS-Spektren, aufgenommen an der Sauerstoff-K-Kante. Die dominierenden Beiträge der Endzustände wurden gekennzeichnet. Streuungen an gleichen Endzuständen sind durch die gleiche Farbe markiert.

spiegelt sowohl die Kernbewegungen im Übergangszustand als auch die Potentialhyperfläche des Grundzustandes wider. Die Ähnlichkeit mit dem Gasphasenspektrum^[14] legt den Schluss nahe, dass vornehmlich die CO-Streckschwingung im elektronischen Grundzustand angeregt ist. Das aktuelle theoretische Modell beinhaltet keine vibronischen Effekte und kann daher keine möglichen vibronischen Strukturen von RIXS-Banden simulieren. Zwischen der „Participator“- und der CO-1π-Bande können CT-Übergänge beobachtet werden (in Abbildung 3b,c braun hervorgehoben). In Übereinstimmung mit der Theorie werden sie Übergängen zugeordnet, in denen das 1s-Elektronenloch am Sauerstoff durch Elektronen aus Fe-3d-dominierten e'(d_o)- und e''(d_π)-Orbitalen aufgefüllt wird. Dadurch werden e',e''→e'*;e''*-Endzustände populiert, was einem Metall-Liganden-CT-Übergang gleichkäme. Liegt die Anregungsenergie über der Resonanz, wandert die CT-Bande zu niedrigeren Emissionsenergien und mündet im CO-α₁-Zustand (Abbildung 3b). Die lokale Energieerhaltung des RIXS-Prozesses sagt eine Verschiebung im Raman-Spektrum hin zu höheren Emissionsenergien voraus (Abbildung 3c). Der Energieverlust dieser Bande wird höchstwahrscheinlich durch Kernbewegungen im Übergangszustand verursacht. Messungen unterhalb der Resonanz führen zu kürzeren RIXS-Zeitskalen,^[10a] wodurch der Einfluss der Kernbewegungen im Übergangszustand kleiner wird. Dieser Umstand wird auch durch die Beobachtung des schärfsten Signals an der Anregungsbande direkt vor der XAS-Resonanzenergie untermauert. An der Resonanzenergie wird die RIXS-Zeitskala länger, wodurch die Schwingungsbewegungen des Übergangszustands einen großen Einfluss auf die spektrale Form haben. Der Energieverlust des CT Prozesses entspricht der Anregung von Elektronen aus Fe-3d-dominierten e'(d_o)- und e''(d_π)-Orbitalen in antibindende CO-dominierte e'*- und e''*-Orbitale. Dadurch wird die Metall-Liganden-Bindung im Übergangszustand geschwächt und verlängert, was zur Dissoziation und Erzeugung freier CO-Moleküle führen könnte. Aus diesem Grund könnte sich die CT-Bande in den experimentellen Spektren dem α₁-Molekülzustand annähern, der zum größten Teil CO-Charakter aufweist. Die sehr schnelle (ca. 100 fs) Dissoziation von [Fe(CO)₅]-Molekülen durch Photoanregung unter Bildung von {Fe(CO)₄}- und {Fe(CO)₃}-Fragmenten wurde durch Flugzeit-^[7a] und Elektronenbeugungsexperimente^[7b] bestätigt. Die Beobachtung eines hohen Energieverlustes in der Metall-Liganden-CT-Bande ist ein klares Indiz für einen dissoziativen Endzustand, so dass die Dissoziation des Moleküls vermutlich vor der Auffüllung des Rumpf-Elektronenlochs stattfindet. Dies beweist, dass die Photodissoziation von [Fe(CO)₅] nach der Anregung viel schneller beginnt, als bisher vermutet wurde.^[7]

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine multidisziplinäre Methodik, bestehend aus Chemie, Physik und Computermodellierung, eingesetzt wurde, um ein fundamentales Verständnis der elektronischen Struktur von Eisenpentacarbonyl-Komplexen unter katalyserelevanten In-situ-Bedingungen zu erhalten. Die Untersuchungen zeigen, dass die RIXS-Spektroskopie kombiniert mit theoretischen Multikonfigurationsmethoden eine Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen und der Donor-/Akzeptoreigenschaften

in metallorganischen Systemen auf atomarer Ebene unter realistischen Bedingungen ermöglicht. Somit kann die RIXS-Methode ein sehr nützliches Werkzeug zur Untersuchung „bildungsselektiver Chemie“ sein, die als ultimative Herausforderung der chemischen und der Katalyseforschung gilt. Die hier präsentierte Arbeit kann zu einem besseren Verständnis von Reaktionsdynamiken und Metall-Liganden-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf sehr kurzen Zeitskalen beitragen, die zu einer verbesserten Kontrolle von katalytischen Eigenschaften genutzt werden können. Dies birgt großes Potenzial für die Herstellung neuer katalytisch aktiver Materialien.

Eingegangen am 19. April 2013

Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

Stichwörter: Organometallkomplexe · Resonante inelastische Röntgenstreuung · Röntgenspektroskopie · Rückbindung

- [1] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, **1979**.
- [2] J. L. Casci, C. M. Lok, M. D. Shannon, *Catal. Today* **2009**, *145*, 38–44.
- [3] a) T. D. Walter, S. M. Casey, M. T. Klein, H. C. Foley, *Energy Fuels* **1994**, *8*, 470–473; b) A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1028–1032.
- [4] F. Görtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10147–10150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9962–9965.
- [5] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144–2163.
- [6] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbulah, *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 281–291.
- [7] a) L. Banares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 141–148; b) H. Ihee, J. M. Cao, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1532.
- [8] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [9] A. P. Hitchcock, *Phys. Scr.* **1990**, *T31*, 159–170.
- [10] a) F. Gel'mukhanov, H. Agren, *Phys. Rep.* **1999**, *312*, 87–330; b) O. Karis, A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, C. Puglia, N. Wassdahl, N. Martensson, M. Samant, J. Stohr, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1380–1383.
- [11] L. C. Duda, T. Schmitt, A. Augustsson, J. Nordgren, *J. Alloys Compd.* **2004**, *362*, 116–123.
- [12] a) P. A. Brühwiler, O. Karis, N. Martensson, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 703–740; b) C. Monney, K. J. Zhou, H. Cercellier, Z. Vydrova, M. G. Garnier, G. Monney, V. N. Strocov, H. Berger, H. Beck, T. Schmitt, P. Aebi, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 086401.
- [13] a) L. Triguero, A. Fohlisch, P. Vaterlein, J. Hasselstrom, M. Weinelt, L. G. M. Pettersson, Y. Luo, H. Agren, A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12310–12316; b) M. Nyberg, A. Fohlisch, L. Triguero, A. Bassan, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *762*, 123–132; c) J. Gladh, H. Oberg, J. Li, M. P. Ljungberg, A. Matsuda, H. Ogasawara, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, H. Ostrom, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 034702–034710; d) A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *Surf. Sci. Rep.* **2004**, *55*, 49–167; e) A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Nørskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [14] P. Skyyt, P. Glans, K. Gunnolin, J. H. Guo, J. Nordgren, *Phys Rev A* **1997**, *55*, 146–154.