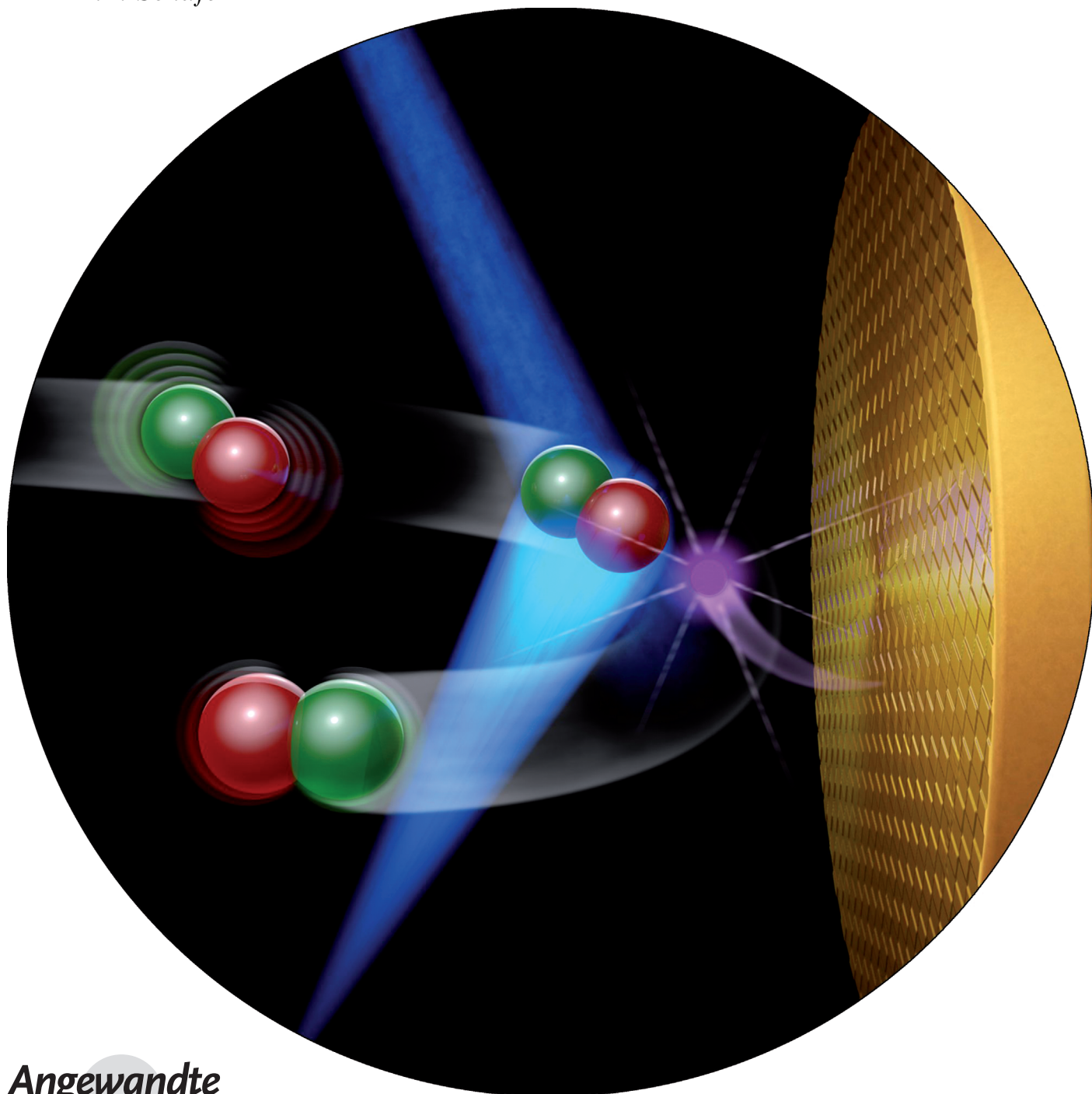


# Steuerung einer Elektronentransferreaktion an einer Metalloberfläche durch Manipulation der Bewegung und Orientierung der Reaktanten\*\*

Nils Bartels, Bastian C. Krüger, Daniel J. Auerbach, Alec M. Wodtke und Tim Schäfer\*



**Abstract:** Stößt ein NO-Molekül mit der Oberfläche eines Gold-Einkristalls, kann das Molekül Schwingungsenergie an die Oberfläche abgeben oder Energie in Form von Schwingungsenergie aufnehmen. Diese Energieübertragung erfolgt über einen Elektronentransferprozess. Durch die Entwicklung neuer Methoden im Bereich des optischen Pumpens und zur Orientierung von Molekülen können jetzt alle wichtigen Freiheitsgrade für diesen Elektronentransferprozess kontrolliert werden. Dadurch erhalten wir tiefen Einblick in die Funktionsweise der Elektronentransferreaktion und demonstrieren, wie diese beeinflusst werden kann. Es zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer mit zunehmender Translations- und Schwingungsenergie sowie mit geeigneter Orientierung ansteigt. Wenn die Schwingungsenergie allerdings sehr hoch ist, wird die Translationsenergie unwichtig, und auch die Orientierung in Bezug auf die Oberfläche verliert an Bedeutung. Das Zusammenspiel aller drei Kontrollparameter kann anhand einfacher Modellpotentiale verstanden werden.

**E**lektronentransferreaktionen sind für viele Phänomene in der Biologie, Physik und Technik von Bedeutung und sind Gegenstand großer wissenschaftlicher Anstrengungen.<sup>[1]</sup> Eine fundamentale Frage ist, auf welche Weise die Bewegung der Reaktanten auf die Wahrscheinlichkeit für den Elektronentransfer Einfluss nimmt. Es wird gemeinhin angenommen, dass alle Freiheitsgrade – dies beinhaltet die Orientierung, die Schwingung und die Translation – wichtige Kontrollparameter für den Elektronentransfer sind. Dies macht das Verständnis ihrer Bedeutung und ihres Zusammenspiels zu einer großen Herausforderung.<sup>[1b]</sup> Elektronentransferreaktionen werden zumeist in Lösung untersucht, wodurch Solvationseffekte und die Schwierigkeit, diese gezielt zu steuern, die Komplexität weiter erhöhen.

Umfangreiche experimentelle<sup>[2,3]</sup> und theoretische<sup>[4]</sup> Studien haben gezeigt, dass die Übertragung von Schwingungsenergie, die beim Stoß eines NO-Moleküls mit einem Metall auftritt, das Ergebnis einer Elektronentransferreaktion ist. Der Elektronentransferprozess erlaubt – entgegen den Annahmen der Born-Oppenheimer-Näherung – eine Übertragung der Schwingungsenergie des Moleküls auf elektronische Freiheitsgrade im Festkörper,<sup>[3a,b]</sup> und kann sogar zur Emission von Elektronen führen.<sup>[2,3c-f]</sup> Dieses Modellsystem ist in vielerlei Hinsicht äquivalent zum Elektronentransfer in der kondensierten Phase, mit dem Unterschied, dass Solvationseffekte in einer viel einfacheren Weise auftreten.<sup>[3a]</sup> Im

Speziellen wechselwirkt ein Ion anstatt mit einer Solvathülle lediglich mit der Metalloberfläche, was über das Prinzip der Spiegelladung verhältnismäßig leicht modelliert werden kann.<sup>[4a-d]</sup>

Folgt man diesem Ansatz, umgeht man viele komplizierte Effekte, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit einem Lösungsmittel hervorgerufen werden. Man ist außerdem in der Lage, alle Freiheitsgrade des Moleküls mit modernen dynamischen Methoden kontrollieren zu können. Entsprechend profitiert diese Arbeit von neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Streuung von Molekularstrahlen an Oberflächen.<sup>[5]</sup> Eine neue Technik, die Pump-Dump-Sweep<sup>[5a,b]</sup> genannt wird – eine Weiterentwicklung des besser bekannten Stimulated Emission Pumping (SEP) – sowie verbessertes optisches Pumpen von Schwingungsobertönen<sup>[5c-e]</sup> erlauben es uns, Molekularstrahlen mit hoch schwingungsangeregtem NO über einen weiten Bereich an kinetischen Energien und mit hoher Reinheit des präparierten Quantenzustands zu erzeugen. Wir haben außerdem eine neue Methode zur Orientierung polarer Moleküle entwickelt.<sup>[5f]</sup> Diese ist, im Gegensatz zu Methoden, die Hexapol-Fokussierung verwenden,<sup>[7]</sup> sowohl bei hohen als auch bei niedrigen kinetischen Energien anwendbar.

Diese jüngsten experimentellen Neuerungen ermöglichen es uns, den Einfluss der Bewegung des NO-Moleküls auf die Elektronentransferreaktion umfassend zu untersuchen: Wir haben nicht nur Kontrolle über die Schwingungs- und Translationsanregung der einfallenden Moleküle, sondern auch über deren Orientierung bezüglich des Elektronendonors. Diese drei Kontrollparameter beschreiben alle Freiheitsgrade, die für die Elektronentransferreaktion von Bedeutung sind, und können unabhängig voneinander variiert werden. Deshalb untersuchen wir nicht nur den generellen Einfluss der einzelnen Kontrollparameter, sondern können systematisch das Zusammenspiel der einzelnen Freiheitsgrade in Bezug auf die Elektronentransferreaktion herausarbeiten.

Diese noch nie dagewesenen experimentellen Möglichkeiten werden hier zum ersten Mal im Bereich der Elektronentransferchemie angewendet. Obwohl die Ergebnisse exzellent zur Überprüfung von Ab-initio-Methoden geeignet sind (insbesondere solchen, die Elektronentransferprozesse und Phänomene jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben<sup>[4a]</sup>), wollen wir hier primär ein einfaches Modell diskutieren, das es ermöglicht, den Einfluss von Schwingung, Translation und Orientierung auf den Elektronentransfer zu verstehen. Das Modell beschreibt eine energetische Barriere zum Elektronentransfer, deren Höhe vom Schwingungszustand und der Orientierung des Moleküls abhängt und mit Translationsenergie überwunden werden kann.

Abbildung 1 zeigt experimentelle Ergebnisse für die Schwingungsrelaxation von unorientierten (d.h. mit einer isotropen Verteilung der Orientierung von einfallenden) NO-Molekülen nach der Streuung an Au(111) für drei verschiedene einfallende Schwingungszustände und fünf verschiedene kinetische Energien. Schwingungsverteilungen der in den anfänglichen Schwingungszuständen  $v_1=16$  und 11 präparierten NO-Moleküle sind in Abbildung 1 A bzw. B gezeigt. Wir erhalten diese Verteilungen mittels REMPI-Spektro-

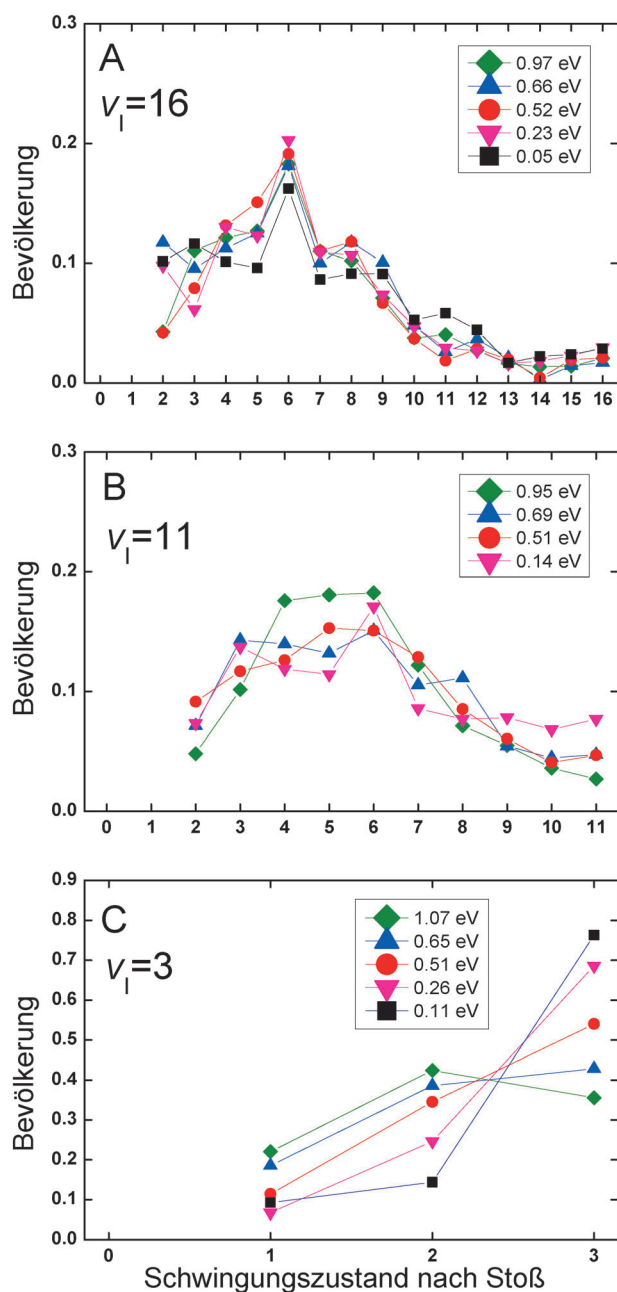
[\*] N. Bartels, B. C. Krüger, Prof. A. M. Wodtke, Dr. T. Schäfer  
Institut für Physikalische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)  
E-Mail: tschaef4@gwdg.de

Prof. D. J. Auerbach, Prof. A. M. Wodtke  
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie  
Am Faßberg 11, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für Unterstützung sowie Alexander Kandratsenka und John Tully für hilfreiche Diskussionen.



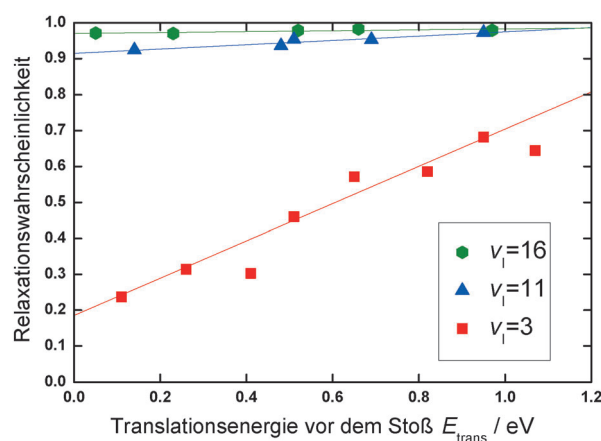
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407051> zu finden.



**Abbildung 1.** Experimentelle Schwingungsverteilungen von gestreutem NO an Au(111) für verschiedene einfallende Schwingungszustände und kinetische Energien.

skopie (resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation) der an der Oberfläche gestreuten Moleküle. Ein Beispiel für ein gemessenes REMPI-Spektrum und dessen Analyse ist in den Hintergrundinformationen beschrieben. In Abbildung 1C sind Daten für  $v_i = 3$  gezeigt, welche wir kürzlich durch ein ähnliches Experiment erhalten haben.<sup>[5e]</sup> In den Diagrammen können mehrere wichtige Beobachtungen gemacht werden:

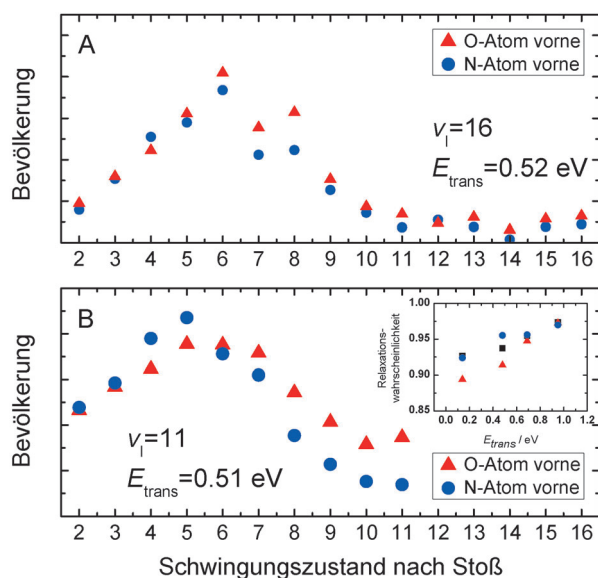
1. Die Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsrelaxation, d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül beim Stoß mindestens ein Quant an Schwingungsenergie verliert, steigt stark mit dem einfallenden Schwingungszustand (siehe auch Abbildung 2). Bei niedriger Transla-



**Abbildung 2.** Relaxationswahrscheinlichkeit für NO präpariert in verschiedenen Schwingungszuständen ( $v_i$ ) als Funktion der einfallenden Translationsenergie. Die Relaxationswahrscheinlichkeit steigt sowohl mit zunehmender Translations- als auch Schwingungsenergie.

- tionsenergie reichen diese Wahrscheinlichkeiten von 20 % für  $v_i = 3$ , über 90 % für  $v_i = 11$  bis nahezu 100 % für  $v_i = 16$ . Dies zeigt, dass Schwingungsenergie die Wahrscheinlichkeit für den Elektronentransfer erhöht.
2. Auch kinetische Energie verstärkt die Schwingungsrelaxation. Dieses Ergebnis widerspricht den Vorhersagen von Ab-initio-Rechnungen, in denen die nicht-adiabatischen Effekte mittels elektronischer Reibung (electronic friction)<sup>[4e]</sup> oder Independent Electron Surface Hopping (IESH)<sup>[4a]</sup> berücksichtigt werden. Außerdem ist es der gegensätzliche Trend im Vergleich zur kinetischen Energieabhängigkeit bei der Emission von Elektronen durch den Stoß von schwingungsangeregtem NO mit einer Caesium-bedeckten Goldoberfläche.<sup>[3d]</sup>
3. Sowohl für  $v_i = 16$  als auch für  $v_i = 11$  sind die Schwingungsverteilungen ähnlich in dem Sinne, dass sie, weitgehend unabhängig von der einfallenden kinetischen Energie, etwa bei  $v = 6$  ein Maximum aufweisen. Diese Unabhängigkeit bedeutet jedoch nicht, dass die Moleküle beim Stoß ihre Erinnerung an die einfallende kinetische Energie verlieren. Im Gegenteil weisen die gestreuten Moleküle ausgeprägt nicht-thermische Rotationsverteilungen mit Rotationsregenbögen<sup>[6a,8]</sup> auf. Diese sind das Ergebnis orientierungsabhängiger Stöße und werden auch stark von der kinetischen Energie beeinflusst.

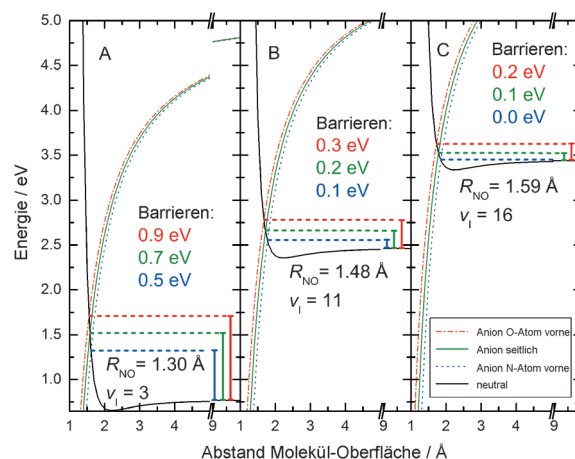
Um den Einfluss der Orientierung des NO-Moleküls relativ zur Oberfläche auf die Schwingungsrelaxation zu untersuchen, nutzen wir die kürzlich entwickelte Methode der optischen Zustandsselektion mit adiabatischer Orientierung (optical state selection with adiabatic orientation).<sup>[5f]</sup> Diese Methode ermöglicht es, die Moleküle so zu orientieren, dass sie bevorzugt entweder mit dem O-Atom oder mit dem N-Atom in Richtung der Oberfläche ausgerichtet sind. Wir haben kürzlich Daten für die Streuung von orientierten Molekülen in  $v_i = 3$  veröffentlicht.<sup>[5b,9]</sup> Abbildung 3 zeigt, wie die Orientierung der einfallenden Moleküle die Schwingungsrelaxation für höhere einfallende Schwingungszustände beeinflusst. Für  $v_i = 11$  (Abbildung 3B) wird die Schwingungs-



**Abbildung 3.** Schwingungsverteilungen von hoch schwingungsangeregtem NO nach Streuung an Au(111) für verschiedene einfallende Schwingungszustände ( $\nu_1=16$  oben und  $\nu_1=11$  unten) und Orientierungen. Die Moleküle wurden entweder bevorzugt mit dem O-Atom (rote Dreiecke) oder mit dem N-Atom (blaue Punkte) in Richtung der Oberfläche orientiert. Der Einschub in (B) zeigt die orientierungsabhängige Relaxationswahrscheinlichkeit für unorientierte Stöße (schwarze Quadrate) und solche mit dem N-Atom bzw. O-Atom zuerst.

relaxation signifikant erhöht, wenn das Molekül mit dem N-Atom Richtung Oberfläche zeigt. Dies entspricht unseren vorherigen Beobachtungen für  $\nu_1=3$ . Interessanterweise verschwindet dieser Effekt für den höchsten Schwingungszustand  $\nu_1=16$  (Abbildung 3A). In diesem Fall ist die Triebkraft für die Schwingungsrelaxation so groß, dass die einfallende Orientierung – genau wie die einfallende Translationsenergie – weniger bedeutend wird.

Einige Trends in den gemessenen Schwingungsverteilungen können verstanden werden, indem man Modellpotentiale für die elektronischen Grundzustände von NO und NO<sup>-</sup> nahe der Oberfläche analysiert (siehe Abbildung 4). Dabei wird die Wechselwirkung der anionischen Spezies und der Oberfläche durch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der Ladung des Anions und der Spiegelladung im Metall angenähert. Entsprechende Potential-Parameter, die zugehörigen Referenzen sowie weitere Details über die Potentiale sind in den Hintergrundinformationen angegeben. Die energetisch optimale Bindungslänge für den Elektronentransfer liegt bei hohem N-O-Abstand nahe dem äußeren klassischen Umkehrpunkt der Schwingung.<sup>[4a]</sup> Dementsprechend vergleichen wir in Abbildung 4 die Energien für festgelegte NO/NO<sup>-</sup>-Bindungslängen bei den äußeren Umkehrpunkten der verschiedenen Schwingungszustände  $\nu_1=3, 11$  und 16. Insbesondere bei hohen Schwingungszuständen hat die Bindungslänge eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe des äußeren klassischen Umkehrpunktes, was die Modellierung als „gestreckte Moleküle“ rechtfertigt.<sup>[6a]</sup> Die anionischen Potentiale werden stark von der molekularen Orientierung beeinflusst, da das niedrigste unbesetzte Molekülorbital



**Abbildung 4.** Einfluss der Schwingung und Orientierung einfallender Moleküle auf die Elektronentransferreaktion. Gezeigt sind neutrale (schwarze, durchgezogene Linie) und anionische Potentialkurven (grüne durchgezogene Kurve: seitlicher Stoß; strichpunktierte rote Kurve: Stoß mit dem O-Atom in Richtung Oberfläche; gepunktete blaue Kurve: umgekehrte Orientierung). Die Potentiale wurden wie für Moleküle mit fixen Bindungslängen am äußeren klassischen Umkehrpunkt von  $R_{\text{NO}}=1.30, 1.48$  und  $1.58$  Å für  $\nu_1=3, 11, 16$  (A, B, C) als Funktion des Abstandes von der Oberfläche erzeugt. Siehe auch White et al.<sup>[2]</sup> Eine höhere Schwingungsenergie reduziert die Barriere zwischen neutralen und anionischen Potentialen deutlich. Zusätzlich hängt die Höhe der Barriere von der Orientierung ab: Ein Stoß, bei dem das N-Atom in Richtung Oberfläche zeigt, resultiert in einer niedrigeren Barriere. Zu beachten ist, dass die neutralen Potentiale auch orientierungsabhängig sind, was jedoch in der Abbildung nicht eingezeichnet ist, da die Abhängigkeit wesentlich schwächer ist. Eine entsprechende Abbildung ist in den Hintergrundinformationen gezeigt.

(LUMO) stärker am N-Atom als am O-Atom lokalisiert ist. Wir zeigen deshalb die anionischen Potentiale für verschiedene Orientierungen, d.h. für verschiedene Winkel  $\theta$  zwischen der Oberflächen-Normalen und der N-O-Verbindungsachse. Der Winkel  $\theta$  ist auf die Erwartungswerte  $\langle\theta_{\text{max}}\rangle$  von 68°, 90° und 112° festgelegt, was Stößen entspricht, bei denen das Molekül bevorzugt mit dem O-Atom, seitlich (bzw. isotrop) oder bevorzugt mit dem N-Atom in Richtung der Oberfläche ausgerichtet ist.

Wie in Abbildung 4 ersichtlich ist, existiert eine energetische Barriere für den Elektronentransfer, wenn ein Molekül sich der Oberfläche nähert. In diesem diabatischen Bild liegt das obere Ende der Barriere am Schnittpunkt der NO- und NO<sup>-</sup>-Potentiale und erniedrigt sich im Rahmen dieses simplen Modells von 0.7 eV für  $\nu_1=3$  bis zu 0.1 eV für  $\nu_1=16$  (seitliche Orientierung). Die Barriere ist außerdem immer niedriger für Stöße, bei denen das N-Atom in Richtung Oberfläche zeigt, gegenüber Stößen mit dem O-Atom voran. Mit anderen Worten kann man die Barriere zum Elektronentransfer verringern, indem man die einfallende Schwingungsenergie erhöht und die optimale Orientierung für eine niedrige Barriere wählt. Dieses einfache Bild erklärt nicht nur die Verstärkung des Elektronentransfers durch Schwingungsenergie und günstige Orientierung, sondern auch die Zunahme durch Translationsenergie: Die Wahrscheinlichkeit, über die Barriere zu gelangen, ist bei großer kinetischer

Energie signifikant erhöht. Es sollte erwähnt werden, dass das Elektron, das vom Metall zum Molekül übertragen wird, im Prinzip auch durch die Barriere tunneln kann und damit die Breite der Barriere Einfluss auf die Tunnelwahrscheinlichkeit hätte. Allerdings ist anzunehmen, dass die qualitativen Trends für den Tunnelprozess dieselben sein sollten wie bei einer klassischen Überquerung der Barriere. Je näher das Molekül an die Oberfläche gelangt, desto wahrscheinlicher wird der Elektronentransfer.

Wie bereits erwähnt, ist es erstaunlich, dass die Schwingungsrelaxation besser bei hoher Translationsenergie funktioniert, während frühere Experimente eindeutig gezeigt haben, dass die Emission von Elektronen invers mit der Geschwindigkeit der stoßenden Moleküle korreliert. Allerdings können wir diese – sich auf den ersten Blick widersprechenden – Ergebnisse relativ einfach im Rahmen desselben simplen Modells erklären. Die in Elektronenemissionsexperimenten eingeführte Verringerung der Austrittsarbeit von 5.3 eV zu 1.6 eV (erzielt durch die Absorption von Cs auf der Oberfläche) sorgt dafür, dass die energetische Barriere zwischen dem neutralen und dem anionischen Potential verschwindet, selbst wenn sich das NO-Molekül im Gleichgewichtsabstand befindet (siehe Abbildung 9 von Lit. [2]). Deshalb ist der Relaxationsprozess bei den Elektronenemissionsexperimenten für jeden Schwingungszustand frei von jeglicher energetischen Barriere. Stattdessen resultiert die inverse Geschwindigkeitsabhängigkeit aus einem speziellen Mechanismus (vibrational autodetachment mechanism<sup>[3d]</sup>), bei dem die Elektronenemission nur außerhalb eines kritischen Abstandes zur Oberfläche möglich ist. Deshalb ist für die Relaxationswahrscheinlichkeit nur die Wechselwirkungszeit zwischen dem Molekül und der Oberfläche in dem Gebiet innerhalb des kritischen Abstandes relevant. Die Wechselwirkungszeit und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Elektronenemission nehmen mit zunehmender kinetischer Energie ab. Für die Schwingungsrelaxation hat dieser kritische Abstand keine Bedeutung, deshalb wird die Schwingungsrelaxation nicht in der gleichen Weise beeinflusst.

Zusammenfassend konnten unsere Experimente zeigen, wie man eine einfache Elektronentransferreaktion zwischen einem Molekül und einer Metalloberfläche kontrollieren kann, indem man die Translations- und die Schwingungsenergie sowie die Orientierung des Moleküls verändert. Obwohl diese Variablen die Reaktion auf komplexe und miteinander zusammenhängende Weise beeinflussen, kann deren Einfluss mit einem einfachen Modell, welches auf der Verschiebung neutraler und anionischer Modellpotentiale beruht, qualitativ richtig vorhergesagt werden. Zukünftige Studien sollten das Ziel haben, ein quantitatives, auf quan-

tenchemischen Rechnungen basierendes Verständnis des Elektronentransferprozesses zu erhalten.

Eingegangen am 9. Juli 2014,

veränderte Fassung am 29. August 2014

Online veröffentlicht am 8. Oktober 2014

**Stichwörter:** Elektronentransfer · NO · Oberflächenstreuung · Schwingungsangeregte Moleküle · Schwingungsrelaxation

- [1] a) I. A. Balabin, J. N. Onuchic, *Science* **2000**, *290*, 114–117; b) P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148–13168; c) V. Balzani in *Electron Transfer in Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; d) K. B. Yoon, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 321–339.
- [2] J. D. White, J. Chen, D. Matsiev, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064702.
- [3] a) Y. Huang, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *Science* **2000**, *290*, 111–114; b) R. Cooper, C. Bartels, A. Kandratsenka, I. Rahinov, N. Shenvi, K. Golibrzuch, Z. S. Li, D. J. Auerbach, J. C. Tully, A. M. Wodtke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4954–4958; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5038–5042; c) J. D. White, J. Chen, D. Matsiev, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *Nature* **2005**, *433*, 503–505; d) N. H. Nahler, J. D. White, J. LaRue, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *Science* **2008**, *321*, 1191–1194; e) J. LaRue, T. Schäfer, D. Matsiev, L. Velarde, N. H. Nahler, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 97–99; f) J. L. LaRue, T. Schäfer, D. Matsiev, L. Velarde, N. H. Nahler, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14306–14314; g) C. T. Rettner, F. Fabre, J. Kimman, D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1904–1907.
- [4] a) N. Shenvi, S. Roy, J. C. Tully, *Science* **2009**, *326*, 829–832; b) S. Roy, N. Shenvi, J. C. Tully, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16311–16320; c) D. M. Newns, *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 600–614; d) J. W. Gadzuk, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6341–6348; e) S. Monturet, P. Saalfrank, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 075404.
- [5] a) N. Bartels, B. C. Krüger, S. Meyer, A. M. Wodtke, T. Schäfer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2367–2370; b) N. Bartels, K. Golibrzuch, C. Bartels, L. Chen, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, T. Schäfer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 17738–17743; c) K. Golibrzuch, P. R. Shirhatti, J. Altschäffell, I. Rahinov, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, C. Bartels, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8750–8760; d) K. Golibrzuch, P. R. Shirhatti, I. Rahinov, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, C. Bartels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7602–7610; e) K. Golibrzuch, P. R. Shirhatti, I. Rahinov, A. Kandratsenka, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, C. Bartels, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 044701; f) T. Schäfer, N. Bartels, N. Hocke, X. M. Yang, A. M. Wodtke, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *535*, 1–11.
- [6] a) M. Silva, R. Jongma, R. W. Field, A. M. Wodtke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 811–852; b) C. Kittrell, E. Abramson, J. L. Kinsey, S. A. McDonald, D. E. Reisner, R. W. Field, D. H. Katayama, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2056–2059.
- [7] a) J. Bulthuis, J. J. Vanleuken, S. Stolte, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 205–214; b) J. Chen, D. Matsiev, J. D. White, M. Murphy, A. M. Wodtke, *Chem. Phys.* **2004**, *301*, 161–172.
- [8] A. W. Kleyn, T. C. M. Horn, *Phys. Rep.* **1991**, *199*, 191–230.
- [9] N. Bartels, K. Golibrzuch, C. Bartels, L. Chen, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, T. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 054710.