

Palladium-Monomere, -Dimere und -Trimere auf der MgO(001)-Oberfläche: Betrachtung einzelner Cluster**

Martin Sterrer,* Thomas Risse, Livia Giordano, Markus Heyde, Niklas Nilius, Hans-Peter Rust, Gianfranco Pacchioni und Hans-Joachim Freund

Seit längerer Zeit ist bekannt, dass die Größe von Metallclustern einen bedeutenden Einfluss auf die katalytische Aktivität von Metallkatalysatoren auf Oxidträgern hat.^[1] Um die physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten hinter diesen Effekten zu verstehen und um eine Beziehung zwischen der Struktur und Größe der Partikel und deren Reaktivität aufstellen zu können, ist es unabdingbar, die größenabhängigen geometrischen Eigenschaften und die entsprechenden elektronischen Merkmale genau zu kennen.^[2–4] Dies gilt im Besonderen für sehr kleine Partikel in der Größenordnung von nur wenigen Atomen, deren Eigenschaften nicht durch einfache Skalierung vorhersagbar sind. Durch die Abscheidung gasphasenselektierter Cluster auf Oxidoberflächen konnten bedeutende Fortschritte in der Untersuchung von trägerfixierten, aus nur wenigen Atomen bestehenden Metallpartikeln erzielt werden.^[5–8] Allerdings bleiben die Größe und Gestalt der abgeschiedenen Cluster sowie die Eigenschaften der Adsorptionsplätze – ob auf regulären Oberflächenplätzen oder Defekten – oft unklar, besonders wenn nicht-abbildende Untersuchungsmethoden angewendet werden. Daher basiert ein Großteil unseres Wissens über Metallatome und kleine Metallcluster auf Oxidträgern auf theoretischen Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Untersuchungen von Pd auf MgO(001)-Oberflächen mit Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (STM). Die Experimente an diesem Modellsystem ermöglichen die experimentelle Charakterisierung kleinster Metallpartikel auf Oxidträgern, wobei sowohl Zusammensetzung als auch Adsorptionsplätze genau bestimmt sind.

Pd/MgO ist von besonderem Interesse, da Pd-Nanopartikel auf MgO-Trägern bezüglich Partikelwachstum und

-struktur^[9–12] sowie katalytischer Aktivität, die sogar im Bereich einzelner Atome nachgewiesen werden konnte,^[6,13,14] zu den am besten untersuchten Modellkatalysatoren zählt. Während mithilfe von experimentellen Methoden wertvolle Informationen über die Struktur von vergleichsweise großen Pd-Nanopartikeln auf MgO-Trägern erhalten werden konnten,^[15] waren die Eigenschaften von einzelnen Atomen und kleineren Clustern – z.B. bezüglich der Nukleationsplätze, des Bindungsmechanismus, der geometrischen Struktur und der Diffusion – bisher nur über theoretische Studien zugänglich.^[16–23] Im Folgenden berichten wir über die Geometrie, die Adsorptionsplätze und die elektronischen Zustände von kleinen, auf regulären Oberflächenplätzen von dünnen MgO-Filmen adsorbierten Pd-Partikeln (Pd₁, Pd₂, Pd₃). Im Speziellen werden die Manipulierungs- und Untersuchungsmöglichkeiten der STM mit Informationen aus DFT-Rechnungen kombiniert, um eine möglichst detaillierte experimentelle und theoretische Beschreibung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Partikel zu erhalten.

Abbildung 1 zeigt ein STM-Bild der Oberfläche eines 3 Monolagen (ML) dünnen MgO/Ag(001)-Films nach Abscheidung von Pd bei einer Substrattemperatur von 5–10 K (siehe die Hintergrundinformationen für experimentelle Details). Der überwiegende Anteil des aufgedampften Pd ist in Form einzelner Atome adsorbiert, und nur ein geringer Teil bildet Aggregate, die als heller leuchtende Stellen erkennbar sind.^[24] Im Einschub in Abbildung 1 ist eines der ionischen Untergitter der MgO-Oberfläche in atomarer Auflösung abgebildet.

Ein vergrößerter Ausschnitt der MgO-Oberfläche mit adsorbierten Pd-Adatomen (1–4) und einem kleinen Pd-Aggregat (5) ist in Abbildung 2a dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde dieses Bild invertiert und die scheinbare Größe der Pd-Adatome durch Anpassen der Höhenskala reduziert (Abbildung 2b). Die Überlagerung des ioni-

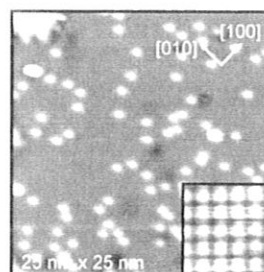


Abbildung 1. STM-Abbildung von Pd-Atomen auf einem 3 ML dünnen MgO-Film ($T = 5$ K, $V_s = +0.5$ V, $i_t = 10$ pA). Der Einschub zeigt ein atomar aufgelöstes Bild (1.5 nm $\times$ 1.5 nm, $V_s = 15$ mV, $i_t = 7$ nA) der Oberfläche eines dünnen MgO-Films (nur ein ionisches Untergitter ist sichtbar).

[*] Dr. M. Sterrer, Dr. T. Risse, Dr. M. Heyde, Dr. N. Nilius, Dr. H.-P. Rust, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4105
E-Mail: sterres@fhi-berlin.mpg.de
Dr. L. Giordano, Prof. Dr. G. Pacchioni
Università di Milano-Bicocca
Dipartimento di Scienza dei Materiali
via R. Cozzi 53, 20125 Milano (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union durch das STREP-Projekt GSOMEN, das COST-Projekt D41 und das Projekt IDECAT unterstützt. Weiterhin danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

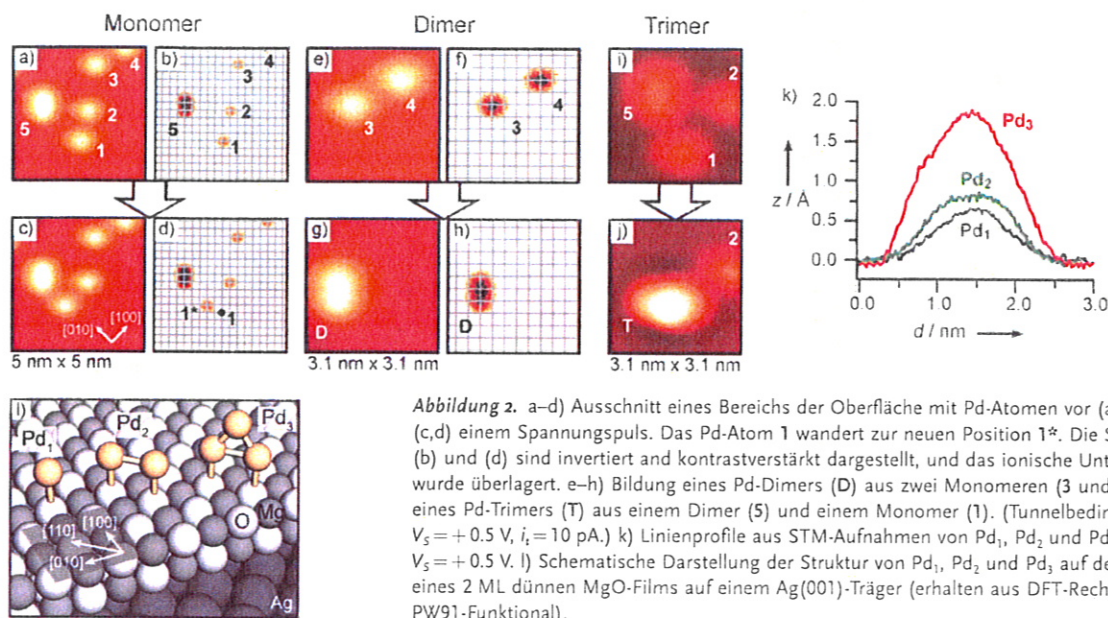


Abbildung 2. a–d) Ausschnitt eines Bereichs der Oberfläche mit Pd-Atomen vor (a,b) und nach (c,d) einem Spannungspuls. Das Pd-Atom 1 wandert zur neuen Position 1*. Die STM-Aufnahmen (b) und (d) sind invertiert und kontrastverstärkt dargestellt, und das ionische Untergitter des MgO wurde überlagert. e–h) Bildung eines Pd-Dimers (D) aus zwei Monomeren (3 und 4). i,j) Bildung eines Pd-Trimers (T) aus einem Dimer (5) und einem Monomer (1). (Tunnelbedingungen: $V_s = +0.5$ V, $i_t = 10$ pA.) k) Linienprofile aus STM-Aufnahmen von Pd₁, Pd₂ und Pd₃, abgebildet bei $V_s = +0.5$ V. l) Schematische Darstellung der Struktur von Pd₁, Pd₂ und Pd₃ auf der Oberfläche eines 2 ML dünnen MgO-Films auf einem Ag(001)-Träger (erhalten aus DFT-Rechnungen mit dem PW91-Funktional).

schen Untergitters, das aus atomar aufgelösten Bildern der MgO-Oberfläche extrahiert wurde (siehe Einschub in Abbildung 1), zeigt deutlich, dass alle Pd-Adatome auf Gitterplätzen gleicher Art des überlagerten Untergitters adsorbiert sind (Abbildung 2b). Durch Anlegen eines Spannungspulses (typischerweise 1.5–2 V) mit der STM-Spitze in der Nähe von Pd-Atom 1 konnte eine Bewegung dieses Atoms induziert werden. Die neue Position dieses Atoms (1*) entspricht wieder einem äquivalenten Gitterplatz (Abbildung 2c und d), was die Annahme stützt, dass nur ein favorisierter Adsorptionsplatz von Pd-Atomen auf der MgO-Oberfläche existiert. Im Vergleich dazu findet man für Au-Atome auf MgO-Filmen der gleichen Dicke mehrere Adsorptionsplätze.^[25] Eine direkte Zuordnung der Pd-Adsorptionsplätze (Mg oder O) kann anhand dieses Experiments nicht getroffen werden. Aus DFT-Rechnungen ist jedoch bekannt, dass auf der (001)-Oberfläche von MgO-Kristallen die Pd-Atome bevorzugt auf Sauerstoffplätzen adsorbieren.^[26] Das gleiche Ergebnis wird aus Plane-Wave-DFT-Rechnungen (PW91-Funktional, siehe die Hintergrundinformationen für Details) für die Adsorption von Pd auf einem dünnen MgO-Film auf einem Ag(001)-Träger erhalten (Abbildung 2l). Die hier gezeigten Experimente stützen die theoretische Vorhersage eines bevorzugten Adsorptionsplatzes, der auf den Sauerstoffionen der MgO-Oberfläche erwartet wird. Die DFT-Rechnungen zeigen weiterhin, dass sich die Adsorptionseigenschaften von Pd auf den Oberflächen von dünnen MgO-Filmen und MgO(001)-Kristallen kaum unterscheiden.

Durch Abrastern der Oberfläche bei größerer Probenspannung (typischerweise 1.5–2 V) kam es zur spontanen Bildung eines Pd-Dimers D aus den beiden Monomeren 3 und 4 (Abbildung 2e–h). In gleicher Weise wurde ein Pd-Trimer T aus einem Dimer 5 und einem Monomer 1 gebildet (Abbildung 2i,j). Die längliche Form des Pd₂ in Abbildung 2g legt den Schluss nahe, dass Pd₂ flach auf der Oberfläche adsorbiert ist. Aufgrund der Tatsache, dass Pd-Monomere bevorzugt auf Sauerstoffplätzen adsorbieren, lässt sich sofort

ableiten, dass Pd₂ entlang der Sauerstoff-(110)-Reihen des MgO-Substrats adsorbiert ist (Abbildung 2h, siehe auch Dimer 5 in Abbildung 2b). Dies ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage der energetisch bevorzugten Adsorptionsgeometrie des Pd₂ auf MgO(001) (Abbildung 2l).^[16] Eine genauere Betrachtung von Abbildung 2h zeigt jedoch, dass sich das Pd-Dimer nicht genau auf zwei Sauerstoffplätzen befindet, sondern leicht dazu verschoben ist. Dies könnte einerseits aus einer experimentellen Unsicherheit folgen, oder aber das Ergebnis einer kleinen lateralen Verschiebung des Pd₂ entlang der $[110]$ -Richtung sein. Entsprechende Rechnungen für die Pd₂-Adsorption auf dünnen MgO/Ag(001)-Filmen belegen, dass Verschiebungen um 0.2–0.3 Å beinahe barriereelos erfolgen können.

Ähnlich wie Pd₂ wird auch Pd₃ als entlang der (110) -Richtungen elongierte Erhöhung abgebildet. Bei den gegebenen Tunnelbedingungen erscheint Pd₃ höher und etwas größer als Pd₁ und Pd₂, wie auch durch Vergleich der Linienprofile in Abbildung 2k erkennbar ist. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass Pd₃ in planarer Form parallel zur Oberfläche adsorbiert ist. Eine Unterscheidung zwischen einer linearen Form (Pd₃-Kette) oder einer Konfiguration in Form eines aufrecht stehenden Dreiecks ist jedoch nicht möglich. Letztere Möglichkeit scheint aber wegen der größeren scheinbaren Höhe des Pd₃ am wahrscheinlichsten. Diese Zuordnung wird durch Ergebnisse von Rechnungen gestützt.^[27]

Eine alleine auf der scheinbaren Höhe z und der STM-Abbildung der Pd-Partikel basierende Interpretation der Partikelgeometrie muss jedoch mit Vorsicht betrachtet werden. Einerseits kann es durch elektronische Zustände des Metallpartikels zu starken Änderungen der scheinbaren Höhe z kommen. Andererseits kann die STM-Abbildung durch die Orbitalsymmetrie der bei bestimmten Probenspannungen V_s vorhandenen Zustände beeinflusst werden. Letzteren Punkt betreffend konnten keine Veränderungen des Aussehens der Partikel bei unterschiedlichen Probenspannungen beobachtet werden. Wie Abbildung 3a zeigt, kommt

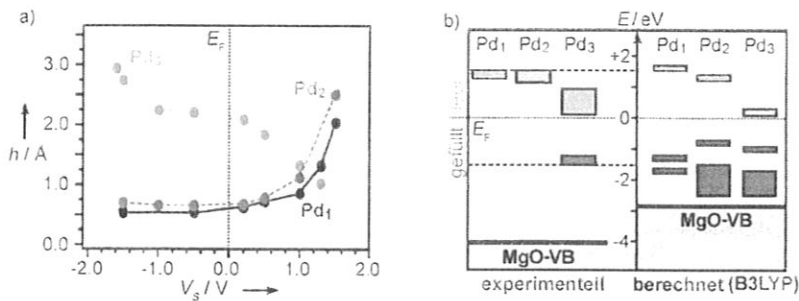


Abbildung 3. a) Abhängigkeit der scheinbaren Höhe z eines Pd-Monomers (Pd_1), Pd-Dimers (Pd_2) und Pd-Trimers (Pd_3) von der Probenspannung V_s . b) Experimentelle und berechnete (B3LYP) Energien der besetzten (schwarz) und unbesetzten Zustände (grau) von Pd_1 , Pd_2 und Pd_3 auf der MgO-Oberflächen in Bezug auf das Fermi-Niveau (E_F). Der experimentell zugängliche Energiebereich war auf max. 1.5 eV oberhalb und unterhalb von E_F beschränkt (gestrichelte horizontale Linien). VB = Valenzband.

es jedoch zu beträchtlichen Änderungen der scheinbaren Höhe in Abhängigkeit der angelegten Probenspannung. Eine Vergrößerung von z im Abbildungsmodus bei konstantem Tunnelstrom kann auf eine Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch resonantes Tunneln in einen elektronischen Zustand des Metallpartikels zurückgeführt werden. Durch das Öffnen eines solchen zusätzlichen Tunnelkanals kommt es zu Stufen in den z - V_s -Kurven (Abbildung 3a). Je nach Polarität der Tunnelspannung tragen entweder besetzte oder unbesetzte Zustände zum Tunnelstrom bei, wobei positive Polarität einem Tunneln in unbesetzte Zustände und negative Probenspannung dem Tunneln aus besetzten Zuständen entspricht. Durch Analyse der z - V_s -Abhängigkeit können daher wertvolle Informationen über die elektronische Struktur der Pd-Partikel erhalten werden.

Aus Abbildung 3a ist ersichtlich, dass sowohl Pd_1 als auch Pd_2 einen unbesetzten Zustand zwischen 1 eV und 1.5 eV oberhalb der Fermi-Energie E_F aufweisen, wobei derjenige des Pd_3 zu etwas niedrigerer Energie verschoben ist. Im Bereich der besetzten Zustände konnten für Pd_1 und Pd_2 keine Resonanzen detektiert werden. (Wegen der Instabilität der Pd-Partikel bei höheren Tunnelspannungen ist der Bereich für diese Analyse auf max. ± 1.5 V beschränkt.) Pd_3 weist einen besetzten Zustand etwa 1.3 eV unterhalb von E_F auf; dies wurde aus dem Anstieg der scheinbaren Höhe in diesem Spannungsbereich abgeleitet. Zusätzlich findet man einen drastischen Abfall der scheinbaren Höhe oberhalb der Fermi-Energie, gleichbedeutend einer negativen differentiellen Leitfähigkeit. Dieses Verhalten wird durch einen sehr nahe an der Fermi-Energie gelegenen unbesetzten Zustand hervorgerufen, dessen Beitrag zum Tunnelstrom bei kleinen positiven Spannungen vorherrschend ist und mit höheren Spannungen abnimmt. Die beobachtete Abnahme der scheinbaren Höhe hin zu größeren positiven Spannungen, die durch Annäherung der Spitze zur Oberfläche zum Zweck der Aufrechterhaltung eines konstanten Tunnelstroms verursacht werden, schließt das Vorhandensein weiterer unbesetzter Zustände im Pd_3 in einem Bereich zwischen 0.5–1.5 eV oberhalb E_F aus. Die Energielücke zwischen dem obersten besetzten und untersten unbesetzten Zustand im Pd_3 beträgt etwa 1.5 eV.

Die Analyse der z - V_s -Abhängigkeit belegt, dass die elektronischen Eigenschaften des Pd-Monomers und des Pd-

Dimers sehr ähnlich sind, während die des Trimers sich signifikant von diesen unterscheiden. Diese Beobachtung ist nicht mit der simplen Vorstellung einer schwachen Metall-Oxid-Wechselwirkung gegenüber einer starken Metall-Metall-Wechselwirkung vereinbar, da basierend auf dieser Sichtweise ein größerer Unterschied zwischen den Eigenschaften von Monomer und Dimer zu erwarten wäre.

Zur Bestätigung dieser Befunde, und auch um Einblick in die Eigenschaften der besetzten und unbesetzten Zustände der Pd-Partikel zu erhalten, wurden die experimentellen Ergebnisse mit Embedded-Cluster-DFT-Rechnungen (B3LYP, lokalisierte Basissätze) verglichen. Der Grund

zur Verwendung des B3LYP-Funktional liegt darin, dass dieses im Vergleich zur Standard-Plane-Wave-Methode mit dem PW91-Funktional eine genauere Beschreibung der Bandlücke von Isolatoren wie MgO^[28] sowie auch der energetischen Lage der besetzten und unbesetzten Zustände des Pd bezogen auf das MgO-Valenzband liefert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 3b zusammengestellt, wobei das Fermi-Niveau als gemeinsame Basis für die Lage der Zustände dient. Der Vergleich der experimentellen und berechneten Ergebnisse liefert qualitativ ähnliche Trends bezüglich der Lage der unbesetzten Zustände von Pd_1 , Pd_2 und Pd_3 . Der im Experiment detektierte unbesetzte Zustand des Pd_1/MgO entspricht dem tiefsten unbesetzten Zustand, der ausschließlich 5s-Charakter hat. Die berechnete Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt etwa 2.9 eV. Aufgrund dieser großen Energielücke und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Methode die Energielücken leicht unterschätzt, kann das Fehlen des besetzten Zustands des Pd_1 innerhalb des für das Experiment zugänglichen Spannungsbereichs erklärt werden.

Der unbesetzte Zustand des Pd_2 hat ebenfalls s-Charakter und unterscheidet sich energetisch nur wenig von dem des Pd_1 , in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat (Abbildung 3b). Dieses unerwartete Ergebnis kann anhand der theoretischen Ergebnisse erklärt werden: Die berechnete Pd-Pd-Bindungs-länge im adsorbierten Dimer, 2.8 Å, ist signifikant größer als die des Gasphasen-Dimers, 2.5 Å; weiters beträgt der mit der Bildung des Dimers auf der Oberfläche aus zwei Pd-Atomen verbundene Energiegewinn lediglich 0.5 eV.^[21] Daraus folgt, dass die Metall-Metall-Bindung im adsorbierten Dimer sehr schwach ist. Als Konsequenz sind die elektronischen Eigenschaften des Pd_2 noch stark von denjenigen der einzelnen Atome bestimmt. Insbesondere ist die HOMO-LUMO-Aufspaltung im Pd_2 mit 2.1 eV sehr groß, wenn auch kleiner als im Monomer (2.9 eV). An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass die Wahrscheinlichkeit, besetzte elektronische d-Zustände von kleinen Übergangsmetallclustern mit dem STM zu detektieren, sehr klein sein kann. Gründe hierfür können die Ionisierung des Clusters aufgrund kleiner Tunnelraten von Elektronen durch den isolierenden Film oder die unzureichende Überlappung der Wellenfunktionen von Cluster und STM-Spitze sein. Das

Vorhandensein von besetzten Pd_1 - oder Pd_2 -Zuständen im Bereich 0 eV bis -1.5 eV kann deshalb nicht völlig ausgeschlossen werden.

Gegenüber Pd_1 und Pd_2 ist im Pd_3 der Abstand zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen deutlich verringert – 1.5 eV im Experiment und 1.1 eV in den Rechnungen –, was durch die stärkere Metall-Metall-Bindung erklärbar ist. Sowohl das HOMO als auch das LUMO haben 4d- und 5s-Hybridcharakter. Das LUMO+1 befindet sich energetisch 1.9 eV oberhalb des LUMO, wodurch die experimentell beobachtete Abnahme der scheinbaren Höhe des Pd_3 mit größer werdender positiver Probenspannung bis +1.5 V erklärt wird. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese Rechnungen im Einelektronenbild durch Rechnungen, die Mehrteilcheneffekte berücksichtigen, bestätigt werden. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentell abgeleiteten und den berechneten elektronischen Eigenschaften der Pd-Partikel bekräftigt die Aussagen bezüglich ihrer geometrischen Struktur, die aus den STM-Bildern in Abbildung 2 gefolgert wurden. Dies gilt als Beleg dafür, dass die mithilfe des STM gebildeten Pd-Partikel jenen Gleichgewichtsstrukturen entsprechen, die für die Adsorption von Pd auf der regulären, defektfreien MgO-Oberfläche mithilfe von DFT-Rechnungen gefunden wurden.

Es gibt mehrere Aspekte, die an dieser Stelle herausgehoben werden sollten: Erstens sind die hier vorgestellten STM-Ergebnisse zur Adsorption von kleinsten Pd-Partikeln auf der MgO-Oberfläche die ersten experimentellen Arbeiten zur Charakterisierung der geometrischen und elektronischen Struktur von Metallclustern auf Oxidoberflächen, die auch eine direkte Kontrolle der Partikelzusammensetzung umfassen. Aus diesem Grund können diese Untersuchungen als Referenzstudien für theoretische Arbeiten angesehen werden. Das Manipulieren von Metallatomen mit dem STM ist eine etablierte Technik,^[29–32] auf Oxidoberflächen wurden aber bisher nur einzelne Metalladatomate oder selbstorganisierte Strukturen untersucht.^[33–35] Es kann daher zweitens festgehalten werden, dass die hier vorgestellten Ergebnisse ein erster Schritt hin zur Verwendung des STM als Instrument zur Bildung von kleinen Metallclustern in ihren Gleichgewichtsstrukturen auf Oxidoberflächen sind. In der Zukunft könnten ähnliche Untersuchungen relevante Informationen etwa zur Diffusion von Clustern, zur Nukleation auf Oberflächendefekten oder zum Partikelwachstum liefern.

Anhand des Modellsystems Pd/MgO(001) wurde nachgewiesen, dass kleine Metallpartikel auf Oxidoberflächen durch Manipulieren von Adatomen mit einer STM-Spitze gebildet und in weiterer Folge charakterisiert werden können, wobei eine experimentelle Kontrolle von Zusammensetzung als auch Adsorptionsplätzen der Partikel gewährleistet ist. Der Vergleich der experimentellen Daten mit Ergebnissen von DFT-Rechnungen belegt, dass die gebildeten Pd-Partikel hinsichtlich geometrischer und elektronischer Struktur die Eigenschaften der energetisch stabilsten Konfigurationen der auf regulären Plätzen der MgO-Oberfläche adsorbierten Pd-Partikel gleicher Zusammensetzung haben.

- [1] M. Che, C. O. Bennet, *Adv. Catal.* **1989**, *20*, 153.
- [2] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1.
- [3] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [4] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [5] M. H. Schaffner, F. Patthey, W.-D. Schneider, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 609.
- [6] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3453.
- [7] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 081102.
- [8] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, S. K. Buratto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13516.
- [9] C. Duriez, C. R. Henry, C. Chapon, *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 190.
- [10] G. Renaud, A. Barbier, O. Robach, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 5872.
- [11] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, K. Kern, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11105.
- [12] C. Xu, W. S. Oh, G. Liu, D. Y. Kim, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1261.
- [13] C. Becker, C. R. Henry, *Surf. Sci.* **1996**, *352*, 457.
- [14] A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet, U. Heiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7964.
- [15] C. R. Henry, *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *80*, 92.
- [16] A. M. Ferrari, C. Y. Xiao, K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4655.
- [17] A. V. Matveev, K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 603.
- [18] L. Giordano, J. Goniakowski, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 075417.
- [19] V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8157.
- [20] A. Bogicevic, D. R. Jennison, *Surf. Sci.* **2002**, *515*, L481.
- [21] L. Giordano, C. Di Valentin, J. Goniakowski, G. Pacchioni, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 096105.
- [22] G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Nita, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 246103.
- [23] L. J. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 146103.
- [24] M. Sterrer, T. Risse, U. M. Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 096107.
- [25] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206103.
- [26] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2786.
- [27] L. Giordano, G. Pacchioni, *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 197.
- [28] J. Muscat, A. Wander, N. M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 397.
- [29] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, *262*, 218.
- [30] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 697.
- [31] N. Nilius, T. M. Wallis, W. Ho, *Science* **2002**, *297*, 1853.
- [32] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Science* **2006**, *312*, 1021.
- [33] N. Nilius, T. M. Wallis, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 046808.
- [34] N. Nilius, E. D. L. Rienks, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 066101.
- [35] M. Kulawik, N. Nilius, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 036103.