

Isophthalsäure als Basis für hochgeordnete Monoschichten**

Izabela Cebula, Cai Shen und Manfred Buck*

Der Funktionalisierung und Strukturierung von Oberflächen liegt häufig eine molekulare Selbstorganisation zugrunde.^[1–4] Eine Möglichkeit zur Klassifizierung dieses Phänomens ist dabei die Orientierung der Moleküle, die entweder flach auf der Oberfläche liegen oder aufrecht darauf stehen. Während offene supramolekulare Netzwerke, bei denen die Strukturbildung auf nichtkovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Koordination an Metallzentren oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, zur ersten Kategorie gehören, stehen selbstorganisierte Monoschichten (SAMs) für die zweite. Diese sind durch eine dichte Packung der Moleküle ausgezeichnet, die sich durch Maximierung des Bedeckungsgrades aufgrund einer enthalpisch bestimmten Chemisorption ergibt. Ein Beispiel hierfür sind Thiol-SAMs, die für die Modifizierung von Metalloberflächen bekanntesten Vertreter dieser Kategorie.

Welche Orientierung die Moleküle einnehmen, wird durch die Balance von Molekül-Substrat- und intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Deutlich wird dies am Beispiel aromatischer Carbonsäuren auf Graphit- oder Metallsubstraten, wo man je nach Zustand der Carboxygruppe ein unterschiedliches Verhalten beobachtet. Die neutrale COOH-Einheit mit ihrer Neigung zur Dimerisierung über Wasserstoffbrücken führt immer zu Strukturen parallel zur Substratoberfläche, wie die Wabenstruktur von Trimesinsäure,^[5] Zickzackketten der Isophthalsäure^[6–8] oder die Kagomé-Strukturen von aromatischen Tetracarbonsäuren als Beispiele illustrieren.^[9–12] Im Fall von Carboxylaten können sich zum einen durch Koordination an Metallzentren ebenfalls parallel zur Oberfläche liegende Netzwerke bilden,^[2,13–17] zum anderen adsorbieren bei einer ausreichend starken Wechselwirkung des Carboxylations mit dem Substrat die Moleküle auch in einer aufrechten Stellung, wie Untersuchungen an Benzoesäure,^[18–21] Terephthalsäure,^[22] Trimesinsäure^[13,15] und Trimellitsäure^[23] auf verschiedenen orientierten Kupfer-Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) zeigen. Anders als im UHV, wo ein stark wechselwirkendes Substrat notwendig ist, kann man an der potentialkontrollierten Festflüssig-Grenzfläche eine aufrechte Stellung auch für die Ad-

sorption auf schwach wechselwirkenden Substraten wie Gold beobachten.^[8,24–26]

Die Verwendung der Carboxyeinheit als Ankergruppe, um geordnete Monoschichten aufrechtstehender Moleküle herzustellen, ist für die Funktionalisierung von Oberflächen eine interessante Alternative zu den intensiv untersuchten Thiol-SAMs. Kompatibilität von Carboxyverbindungen mit Syntheserouten, leichtere Einführung funktioneller Gruppen und einfachere Handhabung sind die Gründe hierfür. Im Hinblick auf die Herstellung carboxybasierter SAMs besteht die Möglichkeit einer Präparation im UHV, der allerdings hinsichtlich der Wahl der Moleküle und aufgrund der erforderlichen Apparaturen Grenzen gesetzt sind. Diese Nachteile bestehen zwar bei einer Präparation aus Lösung nicht, jedoch ist man hier mit einem anderen Problem konfrontiert. Zum einen werden stark wechselwirkende Substrate wie Kupfer leicht oxidiert oder kontaminiert, was die SAM-Bildung beeinträchtigt, zum anderen wechselwirken diesbezüglich geeignete Substrate wie Gold nicht ausreichend stark mit Carboxygruppen. Im Sinne von Pearsons Konzept gibt es hier eine Diskrepanz zwischen Gold als weicher Säure und Carboxylaten als harten Basen. Eine elegante Lösung dieses Problems besteht darin, eine durch Unterpotentialabscheidung (underpotential deposition, UPD) gebildete Monoschicht von Cu oder Ag auf Gold zu verwenden, die sich durch eine deutlich niedrigere Tendenz zur Oxidation auszeichnet.^[27,28] SAMs mit ionischen Ankergruppen können so auf einfache Weise gebildet werden, wie die Beispiele von *n*-Alkylcarbonsäuren^[28] und Alkylphosphonsäuren^[27] zeigen, obwohl in diesen Fällen nicht klar ist, wie die Struktur auf molekularer Ebene aussieht. Ausgehend von diesen Untersuchungen wird hier gezeigt, dass Isophthalsäure hochgeordnete SAMs bildet und darüber hinaus für das Design von funktionalisierten SAMs als strukturtragendes Element von Interesse ist.

Das Präparationsschema von Isophthalsäure-SAMs ist in Abbildung 1 gezeigt. Zunächst wird auf einem Au(111)/Glimmer-Substrat Cu positiv vom Nernst-Potential im UPD-Bereich abgeschieden (Schritt 1), wobei jedoch nicht ein Potential von 0 V (bezogen auf Cu/Cu²⁺) gewählt wird, das zur Bildung einer vollen Monoschicht führt, sondern ein Potential von 150 mV, bei dem sich in saurer Sulfatlösung eine geordnete ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur bildet.^[29] In dieser mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) leicht abzubildenden Struktur (Abbildung 1b) ordnen sich die Cu-Atome zu hexagonalen Waben an, in deren Poren die Sulfationen sitzen; somit beträgt die Cu-Bedeckung 2/3 einer Monoschicht. Im folgenden Schritt 2 wird dann das UPD-modifizierte Au-Substrat in eine wässrige Lösung von entweder Isophthalsäure (IPA, **1**) oder Trimesinsäure (TMA, **2**) eingetaucht. Dass die Struktur der Probe nach dieser Behandlung deutlich verändert ist, sieht man mit dem STM bereits bei niedriger Auflösung: In Ab-

[*] Dr. I. Cebula,^[+] Dr. C. Shen, Dr. M. Buck

EaStCHEM School of Chemistry, University of St Andrews

North Haugh, St. Andrews KY16 9ST (Großbritannien)

Fax: (+44) 1334-463-808

E-Mail: mb45@st-and.ac.uk

Homepage: <http://ch-www.st-andrews.ac.uk/eastchem/profiles/sta/buck.html>

[†] ständige Adresse: Institut für Experimentalphysik, Universität Wroclaw, Pl. M. Borna 9, Wroclaw (Polen)

[**] Gefördert durch die EU über das STREP SURMOF Projekt. Wir danken R. Brown für seine Unterstützung bei den XPS-Messungen.

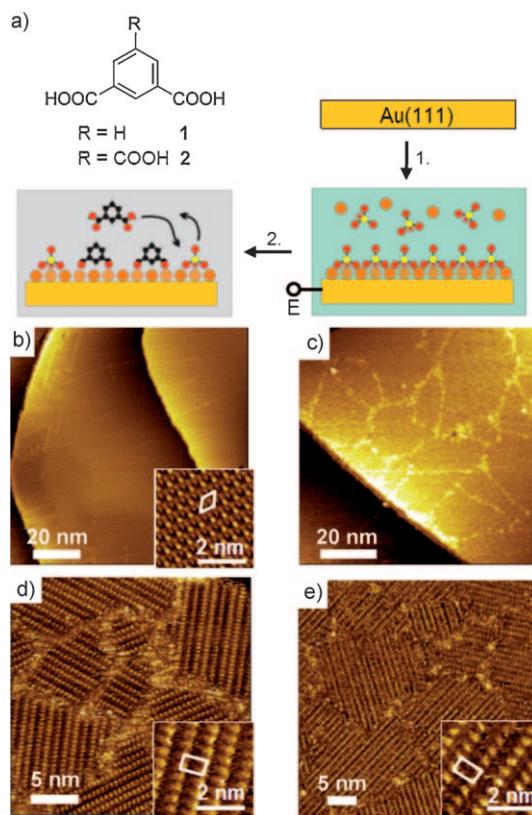


Abbildung 1c sind $600\text{--}800\text{ nm}^2$ große Domänen klar zu erkennen. Detailaufnahmen (Abbildung 1d,e) zeigen eine gegenüber der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sulfatstruktur vollständig veränderte Oberfläche, wobei die Tatsache bemerkenswert ist, dass beide Substanzen identische Strukturen zeigen, in denen die Ausrichtung der Domänen jeweils die Substratsymmetrie widerspiegelt. Beschrieben durch eine $(3 \times \sqrt{3})$ -Elementarzelle, bestehen diese Strukturen aus Reihen von Erhebungen mit einer Periode von 5 \AA , die in einem Abstand von ca. 9 \AA zueinander verlaufen. Der naheliegende Schluss, dass die aromatischen Carbonsäuren das Sulfat verdrängen, wird durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt, denn das S2p-Signal des Sulfats bei einer Bindungsenergie von ca. 168 eV ist nach der Behandlung mit IPA oder TMA verschwunden. Ein offensichtliches Modell, das die analoge Struktur für IPA und TMA erklärt, nimmt an, dass die Moleküle aufrecht stehen und über zwei Carboxygruppen mit dem Substrat wechselwirken (wie in Abbildung 1a angedeutet). Demzufolge bildet TMA eine COOH-terminierte Monoschicht, während IPA keine solche Funktionalität trägt.

Die in Abbildung 2 gezeigten XPS-Daten stützen dieses Modell. Die Spektren für TMA und IPA weisen klare Unterschiede auf: Das TMA-Spektrum zeigt Signale, die charakteristisch sind für Carboxy- (ca. 288.9 eV) und Carboxylat-

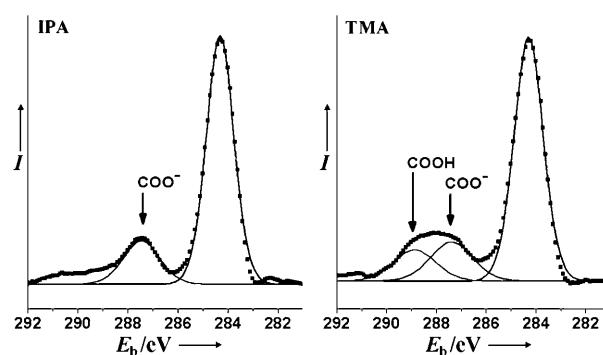


Abbildung 2. C1s-XPS-Signale (Quadrate) von SAMs aus **1** (IPA, links) und **2** (TMA, rechts) auf Cu-UPD-modifizierten Au(111)/Glimmer-Substraten. Durchgezogene Linien zeigen die durch Anpassung erhaltenen spektralen Komponenten.

Spezies (ca. 287.5 eV),^[15,30] während das IPA-Spektrum lediglich die Signatur von Carboxylat aufweist. Eine zusätzliche Bestätigung, dass beide Moleküle in identischer Weise an das Substrat gebunden sind, kommt aus dem gleichen Intensitätsverhältnis der C1s-Signale für Carboxylatgruppen und Benzolringe. Dieses Verhältnis ist kleiner als der stöchiometrisch erwartete Wert von 1:3, was ebenfalls mit dem Modell übereinstimmt, da die Carboxylatgruppen unterhalb der Benzolringe liegen, sodass ihr C1s-Signal abgeschwächt ist. Aus demselben Grund ist bei der TMA-Monoschicht das Signal der terminalen COOH-Gruppe im Vergleich zum Carboxylat höher als nach dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 zu erwarten wäre.

Die aus den XPS- und STM-Daten abgeleitete analoge Struktur der TMA- und IPA-SAMs wird durch gemischte Schichten weiter bestätigt, die über Substitution von IPA durch TMA präpariert wurden. Wie aus dem STM-Bild in Abbildung 3a ersichtlich, können TMA-Moleküle die IPA-Moleküle ersetzen, ohne die Grundstruktur der Schicht zu verändern, d.h., die Reihung der Moleküle und ihre Abstände bleiben erhalten.

Ein Strukturmodell, das alle experimentellen Ergebnisse zusammenfasst, ist in Abbildung 3b gezeigt. Ein wesentlicher Aspekt hierbei ist, dass sich TMA nahtlos in die IPA-Matrix einfügt, die aus parallel zur $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung im Abstand von ca. 9 \AA verlaufenden Reihen besteht und entlang derer die Moleküle einen Abstand von 5 \AA aufweisen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die starre Verankerung der Moleküle auf der Oberfläche durch eine dipolare Anbindung. Beide Merkmale zusammen legen nahe, dass die IPA-Einheit als Basis für eine neue Art von SAM dienen kann, deren Struktur weit weniger durch Funktionalisierung beeinflusst wird als dies bei monopodalen SAMs (z.B. aus Thiolen) der Fall ist. Während das hier vorgeschlagene Modell in Einklang ist mit allen experimentellen Befunden, sei dennoch betont, dass einige strukturelle Details noch zu klären sind. Erstens wird angenommen, dass die Substitution der Sulfationen durch IPA/TMA die Wabenstruktur des Kupfers nicht verändert. Mangels direkter Strukturinformationen beruht diese Annahme auf der Tatsache, dass eine massive Umstrukturierung der Cu-UPD-Schicht zu einer kompakteren Schicht Cu-freie

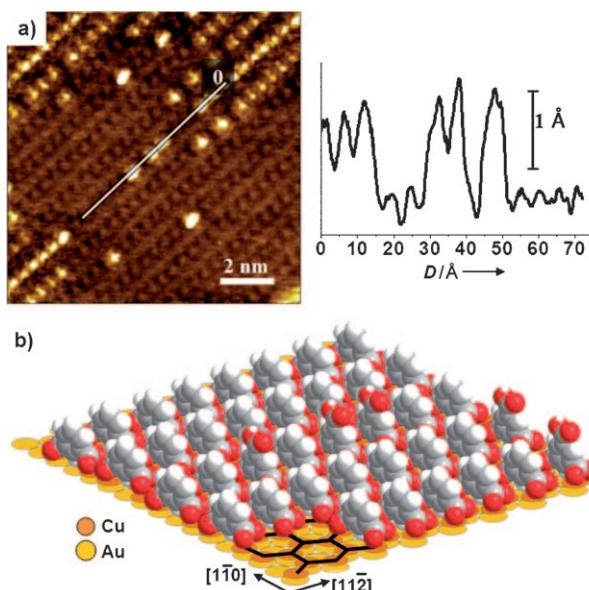


Abbildung 3. a) STM-Bild (links) einer gemischten Monoschicht, präpariert über Substitution von **1** durch **2**. Dunkle und helle Erhebungen repräsentieren **1** bzw. **2**. Die Linie zeigt den Verlauf des Höhenprofils (rechts). b) Strukturmodell der gemischten Schicht. Die Wabenstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Cu-UPD-Schicht ist durch die schwarzen Sechsecke angedeutet.

Bereiche zur Folge hätte, auf denen die Moleküle flach liegen, was jedoch nicht beobachtet wird. Dennoch könnte die beobachtete leichte Zunahme der Halbwertsbreite des Cu2p-Signals bei 932 eV von 1.13 eV für die Sulfatstruktur auf 1.23 eV für die IPA-Schicht ein Hinweis sein auf eine Relaxation der Cu-Struktur. Zweitens ist die exakte Orientierung der Moleküle noch offen. Zwar zeigt die freie COOH-Gruppe der TMA-SAMs klar, dass die Moleküle nicht flach auf der Oberfläche liegen, der 5-Å-Abstand der Moleküle innerhalb der Reihen lässt es jedoch zu, dass die 1,4-Achse der Moleküle von der parallelen Ausrichtung bezüglich der Oberflächennormalen abweichen kann. Des Weiteren ist die Ausrichtung der Ebene des aromatischen Rings parallel zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung nicht die einzige Möglichkeit der polaren Orientierung. Drittens ist die weitgehend parallele Orientierung der Carboxylateinheiten zur Oberfläche der Literatur entlehnt^[13] und dadurch begründet, dass Carbonsäurefunktionen im zweizähnigen Modus an Cu binden.^[28,31] Das hier präsentierte Modell, dem eine bipolare Adsorption zugrundeliegt, unterscheidet sich jedoch von dem von TMA auf Cu(100),^[13] wo zur Erklärung der Streifenmuster eine Mischung aus Adsorptionsmodi vorgeschlagen wird mit Anbindung der Moleküle sowohl über eine als auch über zwei Carboxylgruppen. Auch die monopolare Adsorption von Trimellitsäure auf derselben Oberfläche unterscheidet sich von derjenigen der IPA/TMA-SAMs, obwohl dieses Molekül ebenfalls das Strukturmotiv von IPA trägt.^[23] Ähnlich gelagert ist der Fall einer positiv geladenen Au(111)-Elektrode in elektrochemischer Umgebung, wo für IPA und TMA^[26] unterschiedlich dicht gepackte Schichten senkrecht stehender Moleküle mit monopolarer Adsorption beobachtet werden.^[8,24]

Die definierte Struktur und aufrechte Orientierung der IPA-Einheiten machen diese Art von SAM interessant für die Oberflächenfunktionalisierung, da die Möglichkeit zur Substitution in den Positionen 4–6 des aromatischen Rings besteht. Als erste Demonstration wurde das Wachstum eines Koordinationspolymers auf einer TMA-SAM untersucht, bei der die COOH-Gruppe in 5-Position die Möglichkeit der Metallkoordination bietet. Durch schichtweises Wachstum, das die kontrollierte Präparation von Koordinationsfilmen^[32] und orientiert aufwachsenden Metall-organischen Gerüststrukturen^[33] (metal-organic frameworks, MOFs) ermöglicht, können exakt definierte dünne Schichten durch alternierende Schritte der Koordination des Metallions an organische Liganden und umgekehrt der Liganden ans Metall hergestellt werden. Auf diese Weise wurde, wie in Abbildung 4 demonstriert, eine strukturierte Schicht eines Cu-TMA-Koordinationspolymers auf einer TMA-SAM abgeschieden. Auf dem Substrat wurden zwei Arten von SAMs durch Mikrokontaktdruck kombiniert (siehe *Experimentelles*).^[4] Alternierende Linien bestehend aus SAMs von TMA oder Alkanthiol dienten als Templat für das selektive Wachstum des Koordinationsfilms. Wie die rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahme zeigt, wächst der Film selektiv nur auf der COOH-terminierten TMA-SAM, nicht jedoch in den CH₃-terminierten Bereichen mit Alkanthiol. Es sei hier angemerkt, dass die TMA-SAM erforderlich ist, d. h., auf reinem Gold findet kein Wachstum statt.

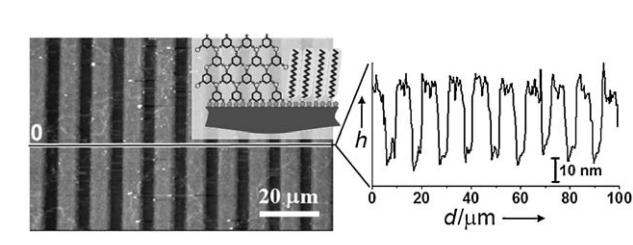


Abbildung 4. AFM-Bild (links) und Höhenprofil (rechts) eines strukturierten Films aus einem Metall-organischen Koordinationspolymer, hergestellt durch 25 Zyklen aus schichtweiser Abscheidung von TMA und Cu(OAc)₂. Die zugrundeliegende SAM-Struktur besteht aus alternierenden Linien von Octadecanthiol und TMA. Das Koordinationspolymer wächst lediglich auf den mit TMA beschichteten Bereichen des Templat. Einschub: schematische Darstellung des strukturierten Films.

Während das Wachstum eines Koordinationspolymers lediglich ein Beispiel darstellt, das die Eignung einer IPA-SAM für die Oberflächenfunktionalisierung demonstriert, halten wir diese Art von SAM aufgrund ihrer modularen Architektur und exakt definierten Abmessungen für allgemein sehr interessant sowohl für das Design von Oberflächeneigenschaften als auch zur Untersuchung von chemischen und physikalischen Phänomenen auf der Nanometer-skala. IPA stellt die Basisstruktur dar, und seine bipolare Verankerung auf dem Cu-modifizierten Goldsubstrat ergibt eine hochkristalline Reihenanordnung der Moleküle mit präzise definierten Abständen. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Grundfläche von 45 Å² pro Molekül deutlich größer ist als bei SAMs aus Verbindungen mit nur einer Endgruppe: Beispielsweise liegen die Werte für Thiole abhängig vom

tionspolymers auf einer TMA-SAM abgeschieden. Auf dem Substrat wurden zwei Arten von SAMs durch Mikrokontaktdruck kombiniert (siehe *Experimentelles*).^[4] Alternierende Linien bestehend aus SAMs von TMA oder Alkanthiol dienten als Templat für das selektive Wachstum des Koordinationsfilms. Wie die rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahme zeigt, wächst der Film selektiv nur auf der COOH-terminierten TMA-SAM, nicht jedoch in den CH₃-terminierten Bereichen mit Alkanthiol. Es sei hier angemerkt, dass die TMA-SAM erforderlich ist, d. h., auf reinem Gold findet kein Wachstum statt.

Moleköl im Bereich von 21–35 Å².^[34] In Kombination mit der analogen Struktur von TMA- und IPA-SAMs legt dies nahe, dass die Carboxylatgruppen die Packung bestimmen und dass, ähnlich dem Fall des Triacatriangulinium-Ions,^[35] die Filmstruktur damit unabhängig vom Substituent wird, solange dessen Projektionsfläche nicht die der Ankergruppen überschreitet. Für gemischte SAMs, bei denen derivatisierte IPA-Moleküle in eine IPA-Matrix eingebettet sind, ragt der Substituent aus der IPA-Schicht heraus. Auf diese Weise sollten sperrigere Einheiten ihre Funktion beibehalten. In Hinblick auf die Konstruktion molekularmechanischer Systeme wäre es ebenso interessant, frei rotierbare Elemente einzuführen, z. B. durch eine Phenylacetyleneinheit in 5-Position von IPA. Es ist zwar derzeit noch ein ungelöstes Problem, funktionelle Moleküle kontrolliert in die inerte IPA-Matrix einzubetten, aber deren exakt definierte Abmessungen bieten schon jetzt auf einer statistischen Basis die Möglichkeit für präzise Untersuchungen des Einflusses sterischer Faktoren auf die Reaktivität von oder die Kopplung zwischen Molekülen.

Experimentelles

Isophthalsäure (99%, Sigma-Aldrich), Trimesinsäure (98%, Alfa Aesar), CuSO₄ (99.999%, Sigma-Aldrich), Cu(OAc)₂ (99.999%, Sigma-Aldrich), Octadecanethiol (>95%, Fluka) und Ethanol (AnalA R Normapur) wurden direkt verwendet. Goldsubstrate (Glimmer mit einer 300 nm dicken epitaxialen Au(111)-Schicht, Georg Albert PVD, Heidelberg) wurden vor dem Eintauchen in eine Lösung von 10 mM CuSO₄/50 mM H₂SO₄ zur Cu-UPD in einer Flamme getempert. Die Cu-Abscheidung erfolgte für 60 s bei einem Potential von +150 mV gegen Cu/Cu²⁺. Danach wurde die Probe für 10 min bei Raumtemperatur in 1 mM wässrige Lösungen von IPA oder TMA gelegt. Mischschichten, wie die in Abbildung 3 gezeigte, wurden durch 30- bis 40-minütiges Einlegen einer IPA-SAM in eine 5 mM wässrige Lösung von TMA bei Raumtemperatur präpariert.

Die Herstellung strukturierter SAMs erfolgte über die Strukturierung einer einheitlichen TMA-SAM mithilfe von Mikrokontakteindruck durch einen mit 1 mM Octadecanethiol-Lösung getränkten und danach im Stickstoffstrom getrockneten Polydimethylsiloxan-Stempel. Eine Kontaktzeit von 60 s war ausreichend, um die gestempelten Bereiche durch Verdrängung des TMAs durch das Thiol zu passivieren. Die Filme wurden schichtweise abgeschieden.^[33] Die Probe mit der strukturierten SAM wurde hierbei 25 Abscheidezyklen ausgesetzt, wobei ein Zyklus aus Einlegen in 1 mM Cu(OAc)₂-Lösung in EtOH für 30 Minuten, gefolgt von 1 mM TMA-Lösung in EtOH für weitere 30 Minuten bestand. Beim Wechsel der Lösungen wurde jeweils sorgfältig mit EtOH gespült, und die Probe wurde im Stickstoffstrom getrocknet.

STM- und AFM-Messungen wurden an Luft mit einem Pico-SPM- oder PicoPlus-SPM-System (Molecular Imaging, USA) durchgeführt. Typische STM-Parameter waren 500 mV (Spitze positiv) und 10–50 pA. AFM-Bilder wurden im Kontaktmodus aufgenommen, wobei Siliciumnitridspitzen (Veeco Probes, USA) verwendet wurden.

Zur XPS-Analyse diente ein Thermo Scientific Sigma Probe System mit monochromatisierter Al_{Kα}-Quelle. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte unter einem Winkel von 37° bezüglich der Oberflächenebene.

Eingegangen am 8. April 2010
Online veröffentlicht am 15. Juli 2010

Stichwörter: Elektrochemie · Koordinative Bindung · Oberflächenchemie · Selbstorganisierte Monoschichten

- [1] H. Liang, Y. He, Y. C. Ye, X. G. Xu, F. Cheng, W. Sun, X. Shao, Y. F. Wang, J. L. Li, K. Wu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2959–2979.
- [2] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375–407.
- [3] J. J. Gooding, F. Mearns, W. R. Yang, J. Q. Liu, *Electroanalysis* **2003**, 15, 81–96.
- [4] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103–1170.
- [5] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hetschold, W. A. Heckl, *Langmuir* **2004**, 20, 9403–9407.
- [6] M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13652.
- [7] S. De Feyter, A. Gesquière, M. Klapper, K. Mullen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1485–1488.
- [8] Z. Li, T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7821–7825.
- [9] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. D. Gimenez-Lopez, J. P. Garrahan, X. Lin, M. Schroder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Science* **2008**, 322, 1077–1081.
- [10] M. Blunt, X. Lin, M. D. Gimenez-Lopez, M. Schroder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Chem. Commun.* **2008**, 2304–2306.
- [11] H. Zhou, H. Dang, J.-H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13774–13775.
- [12] S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisoemoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, S. De Feyter, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2541–2546.
- [13] A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6907–6912.
- [14] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2774–2777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2670–2673.
- [15] T. Classen, M. Lingenfelder, Y. Wang, R. Chopra, C. Virojanadara, U. Starke, G. Costantini, G. Fratesi, S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni, S. Haq, R. Raval, K. Kern, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 12589–12603.
- [16] M. Matena, M. Stohr, T. Riehm, J. Bjork, S. Martens, M. S. Dyer, M. Persson, J. Lobo-Checa, K. Muller, M. Enache, H. Wadeohl, J. Zegenhagen, T. A. Jung, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2079–2091.
- [17] A. G. Trant, T. E. Jones, C. J. Baddeley, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10534–10540.
- [18] B. G. Frederick, F. M. Leibsle, S. Haq, N. V. Richardson, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, 3, 1523–1546.
- [19] C. C. Perry, S. Haq, B. G. Frederick, N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **1998**, 409, 512–520.
- [20] Q. Chen, C. C. Perry, B. G. Frederick, P. W. Murray, S. Haq, N. V. Richardson, *Surf. Sci.* **2000**, 446, 63–75.
- [21] M. C. Lennartz, N. Atodiresei, L. Müller-Meskamp, S. Kartschäuser, R. Waser, S. Blügel, *Langmuir* **2009**, 25, 856–864.
- [22] D. S. Martin, R. J. Cole, S. Haq, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 155427/1–8.
- [23] A. Dmitriev, H. Spillmann, S. Stepanow, T. Strunskus, C. Wöll, A. P. Seitsonen, M. Lingenfelder, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2197–2204.
- [24] Z. Li, B. Han, L. J. Wan, T. Wandlowski, *Langmuir* **2005**, 21, 6915–6928.
- [25] G. J. Su, H. M. Zhang, L. J. Wan, C. L. Bai, T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1931–1937.
- [26] B. Han, Z. H. Li, T. Wandlowski, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 388, 121–129.
- [27] M. V. Baker, G. K. Jennings, P. E. Laibinis, *Langmuir* **2000**, 16, 3288–3293.
- [28] S. Y. Lin, T. K. Tsai, C. M. Lin, C. H. Chen, Y. C. Chan, H. W. Chen, *Langmuir* **2002**, 18, 5473–5478.

[29] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Phys. Status Solidi A* **1999**, *173*, 51–71.

[30] N. Lin, D. Payer, A. Dmitriev, T. Strunskus, C. Wöll, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1512–1515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1488–1491.

[31] S. Haq, R. C. Bainbridge, B. G. Frederick, N. V. Richardson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8807–8815.

[32] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618–620.

[33] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.

[34] P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5960–5961.

[35] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442–443.