

Nachweis der Oszillation in der Stabilität konsekutiver chemischer Bindungen durch Ionen-induzierte Desorption**

Jakub Ossowski, Jakub Rysz, Mariusz Krawiec, Dawid Maciazek, Zbigniew Postawa, Andreas Terfort und Piotr Cyganik*

Abstract: Ein generelles Konzept der Chemie besagt, dass die Stärkung einer chemischen Bindung eine Schwächung der unmittelbar benachbarten Bindungen bewirkt. Bis heute ist es jedoch unklar, ob und wie sich dieser Effekt über diese Bindungen hinaus auf das Molekülrückgrat auswirkt. Durch die Anbindung von Molekülen an Oberflächen in Form selbstorganisierter Monoschichten kann die Stärke der primären Bindung selektiv verändert werden. Wir berichten hier zum ersten Mal, dass bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie adsorbiert Moleküle eine positionsabhängige Oszillation der Stabilität konsekutiver Bindungen beobachtet werden kann, deren Amplitude sich mit zunehmendem Molekül-Metall-Grenzflächen-Abstand vermindert. Zur Erklärung wurden molekulardynamische Simulationen und DFT-Rechnungen durchgeführt. Unsere Berechnungen zeigen, dass der beobachtete Oszillationseffekt der chemischen Bindungsstärke genereller Natur ist und einen Bruch der Translationssymmetrie in langkettigen Molekülen bewirkt.

Selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs)^[1] sind ein nanotechnologisches System, in dem Moleküle chemisch geordnet und orientiert an Substrate gebunden werden. Der Einfluss der Molekül-Substrat-Bindungsstärke auf die Struktur und Stabilität von SAMs ist bisher selbst für das einfachste System, Methanthiol auf Au(111),^[2] kaum verstanden. Aus anderen Bereichen der Chemie ist bekannt, dass die Ausbildung starker Bindungen (in diesem Fall zur Oberfläche) zu einer Abschwächung der benachbarten Bindungen innerhalb des Moleküls führt. Folglich ist es grundlegend interessant, aber auch technologisch relevant, diese Einflüsse genauer zu untersuchen.

Wir haben hierzu einen neuen Ansatz gewählt, der auf der statischen Sekundärionen-Massenspektrometrie (SSIMS) in Kombination mit molekulardynamischen (MD) Simulationen der entsprechende Experimente sowie DFT-Rechnungen beruht. Als SAMs wurden zwei homologe Reihen von Biphenylalkankogenolat-SAMs der allgemeinen Form $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{-}(\text{CH}_2)_n\text{-S(Se)/Au(111)}$, ($n=1\text{-}6$) ausgewählt, welche entweder über Schwefelatome (BPnS) oder Selenatome (BPnSe) als Ankergruppen an das Au(111)-Substrat gebunden sind. Frühere mikroskopische^[3-5] und spektroskopische^[6-9] Arbeiten hatten gezeigt, dass – im Gegensatz zu anderen Systemen – die Packung und Struktur von BPnS(Se)/Au(111) innerhalb einer Serie unabhängig von der Ankergruppe nahezu gleich bleibt. Das bedeutet, dass die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb dieser beiden Serien von SAMs identisch sind und Stabilitätsunterschiede lediglich auf die verschiedenen Bindungsatome (S oder Se) zurückzuführen ist. Die Analyse solcher SAMs erlaubt dementsprechend den direkten Zugang zur Untersuchung der energetischen Verhältnisse an der Molekül-Substrat-Grenzfläche.

In Abbildung S1 (siehe Hintergrundinformationen, SI) finden sich positive und negative SSIMS-Massenspektren. Die interessanteste Information findet sich in den positiven Massenspektren, in denen eine signifikante Emission von Sekundärionen beobachtet werden kann, die den kompletten Molekülen $M_{\text{S/Se}}^+$ und ihren schwefel- ($[\text{M}-\text{S}]^+$) bzw. selenfreien Molekülfragmenten ($[\text{M}-\text{Se}]^+$) entsprechen. Interessanterweise ist die Emission von M_{S}^+ im Vergleich zu M_{Se}^+ weitaus höher, wogegen die Emission von $[\text{M}-\text{S}]^+$ geringer ist als diejenige von $[\text{M}-\text{Se}]^+$ (vgl. Abbildung S2 in den SI).

Da die Emission von $M_{\text{S/Se}}^+$ -Ionen eine Au-S(Se)-Bindungsspaltung voraussetzt, können wir das intensivere M_{S}^+ -Signal mit einer geringeren Stabilität der Au-S-Bindung im Vergleich zur Au-Se-Bindungen korrelieren, was im Einklang mit früheren Austauschexperimenten steht.^[10] Dieser Argumentation folgend, lässt sich die verminderte Emission von $[\text{M}-\text{S}]^+$ im Vergleich zu $[\text{M}-\text{Se}]^+$ mit einer höheren Stabilität der S-C- gegenüber der Se-C-Bindung in diesen SAMs korrelieren. Ein solches Verhalten lässt sich unter Betrachtung der Valenzelektronen erklären, welche an der Bindung zum einen zum Goldsubstrat und zum anderen zum benachbarten C-Atom beteiligt sind. Die erhöhte Beteiligung der Valenzelektronen des S(Se)-Atoms an einer der genannten Bindungen resultiert in einer erniedrigten Beteiligung dieser Elektronen in der zweiten Bindung, welche somit abgeschwächt wird. Dadurch eröffnet sich die Frage, ob die Veränderung der Bindungsstärke zum Substrat, induziert durch eine S→Se-Substitution, auch einen Einfluss auf weitere

[*] J. Ossowski, Dr. J. Rysz, D. Maciazek, Prof. Z. Postawa, Dr. P. Cyganik
Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University
Reymonta 4, 30059 Kraków (Polen)
E-Mail: piotr.cyganik@uj.edu.pl

Dr. M. Krawiec
Institute of Physics, Marie Curie Skłodowska University
Pl M Curie Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin (Polen)

Prof. A. Terfort
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Goethe-Universität
Max-von-Laue Straße 7, 60438 Frankfurt (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Science Centre Poland (Projekt 2011/01/B/ST4/00665) finanziell unterstützt. Die SSIMS-Apparatur wurde mit Mitteln des europäischen Regionalförderfonds erworben (POIG.02.02.00-12-023/08).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406053> zu finden.

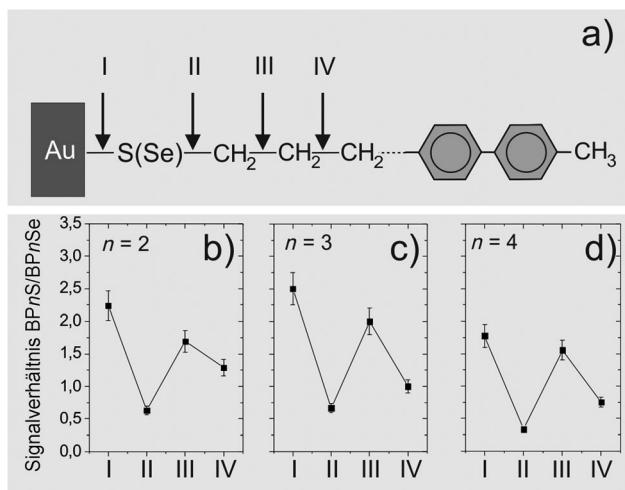


Abbildung 1. Analyse der SSIMS-Daten. a) Nummerierung der vier untersuchten konsekutiven Bindungen. Die Emissionen der Sekundärionen M^+ , $[M-S(Se)]^+$, $[M-CH_2S(Se)]^+$ und $[M-CH_2CH_2S(Se)]^+$ resultieren jeweils aus der Spaltung der Bindungen I, II, III bzw. IV. b-d) Relative Intensitäten der von BPnS/Au(111)- und BPnSe/Au(111)-SAMs (für $n=2$ (b), $n=3$ (c) und $n=4$ (d)) emittierten positiven Ionen in Abhängigkeit von der gespaltenen Bindung.

chemische Bindungen in der Umgebung hat. Um dies zu beantworten, haben wir die Intensitätsverhältnisse identischer Ionen, die aus BPnS/Au(111)- und BPnSe/Au(111)-SAMs ($n=2-4$) emittiert wurden, berechnet. Die Ionen wurden durch die Spaltung von je einer der vier konsekutiven chemischen Bindungen entlang der Molekülkette, ausgehend von der Oberfläche gezählt, gebildet (Abbildung 1a). Die resultierenden Daten (Abbildung 1b-d) weisen eine sehr klare, positionsabhängige Oszillation auf, welche mit steigendem Abstand zur Metall-Molekül-Grenzfläche schwächer wird. Entsprechend der vorangehenden Argumentation führt die Substitution eines S-Atoms durch ein stärker gebundenes Se-Atom zu einer Verschiebung der Valenzelektronen von der benachbarten Se-C¹-Bindung hin zur Au-Se-Bindung und zu einer verminderten Stabilität der erstgenannten. Die Reduzierung der Se-C¹-Bindungsstabilität führt zu einer Verschiebung der Valenzelektronen des C¹-Atoms hin zum C²-Atom, wodurch die Stärke der C¹-C²-Bindung steigt und so weiter. Als Konsequenz dieser Überlegungen schlagen wir vor, dass 1) eine Erhöhung der Stabilität der Substrat-Kopfgruppen-Bindung durch S \rightarrow Se-Substitution zu einer alternierenden Modifizierung der Stabilität benachbarter chemischer Bindungen innerhalb des Moleküls führt und 2) die Störungen der elektronischen Struktur der aliphatischen Ketten, welche durch die starke Anbindung des Moleküls an das Substrat verursacht wird, bei größerem Abstand zur Molekül-Substrat-Grenzfläche nachlässt, da die Verschiebung der Valenzelektronen immer geringer wird.

Diese Alternanz der Bindungsstabilitäten zeigte sich bis jetzt beim Vergleich der Thiol- und Selenolserien. Es stellt sich aber auch die Frage, ob ein ähnlicher Effekt innerhalb der beiden homologen Serien separat existiert und wie sich die jeweiligen Veränderungen zueinander verhalten. Wie in Abbildung 2a-c dargestellt, existiert eine signifikante gerade/

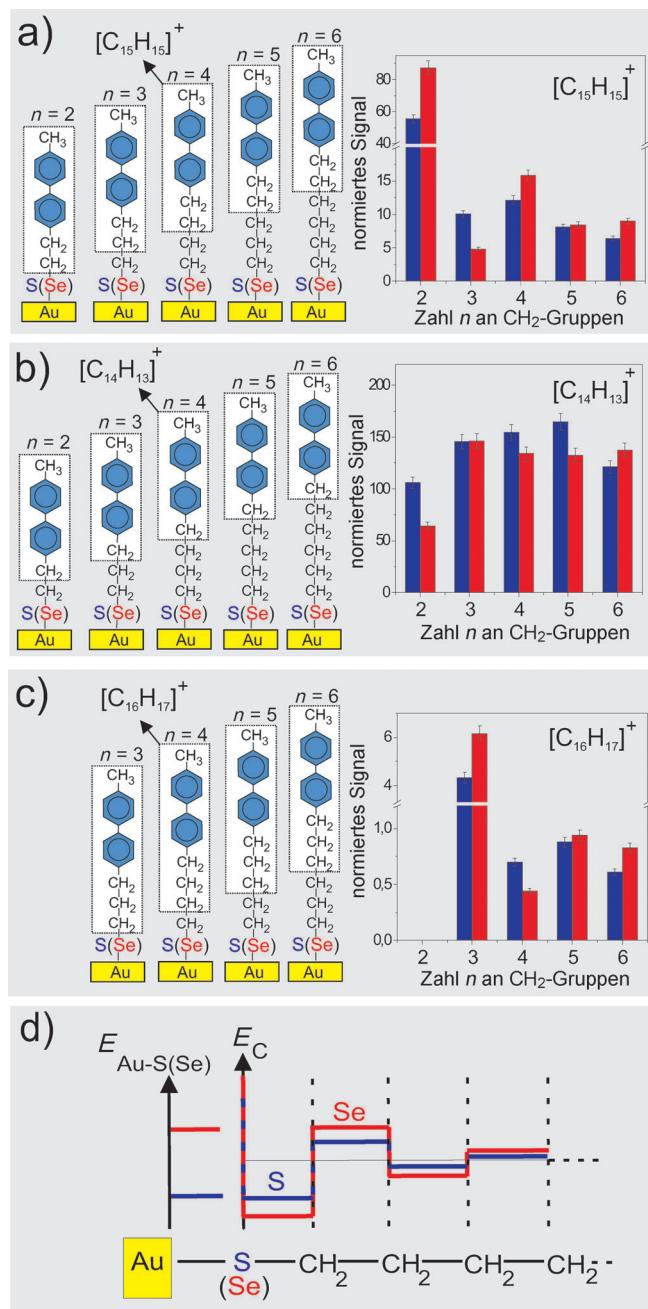


Abbildung 2. Analyse der SSIMS-Daten. a) Normiertes Signal der $[C_{15}H_{15}]^+$ -Emission für BPnS/Au(111) (blaue Balken) und BPnSe/Au(111) (rote Balken). Entsprechende Daten für $[C_{14}H_{13}]^+$ sind in (b) und für $[C_{16}H_{17}]^+$ in (c) dargestellt. Die weißen Felder in den linken Abbildungen (a)-(c) zeigen, welches Fragment der einzelnen Moleküle mit den entsprechenden Sekundärionen korrespondiert und welcher Bindungsbruch für seine Emission notwendig ist. Es sei betont, dass die Phase des beobachteten gerade/ungerade-Effekts von der Länge der beobachteten Fragmente abhängt und deswegen *nicht* auf die bekannten gerade/ungerade-Variationen^[2,3] der Packungsdichten dieser SAMs basiert. d) Zusammenfassung der Schlussfolgerungen aus den SSIMS-Ergebnissen: (i) Die höhere Bindungsenergie von Se-Au im Vergleich zu S-Au und (ii) die resultierende Oszillation der Bindungsenergien konsekutiver Bindungen entlang des molekularen Rückgrats. Der Effekt nimmt mit zunehmendem Abstand zur Molekül-Substrat-Grenzfläche ab, zeigt aber höhere Amplituden bei Selen-basierten SAMs.

ungerade-Variation (bezüglich der Kettenlänge n innerhalb jeder Serie) bei der Emission von $[C_{15}H_{15}]^+$, $[C_{14}H_{13}]^+$ - und $[C_{16}H_{17}]^+$ -Fragmenten aus BPnS(Se)/Au(111)-SAMs.

Um beispielsweise ein $[C_{15}H_{15}]^+$ -Fragment aus BPnS(Se)/Au(111)-SAMs mit zunehmender Kettenlänge n innerhalb einer homologen Serie abzuspalten, ist der Bruch konsekutiver Bindungen notwendig (Abbildung 2a). Demnach muss für $n=1$ die S(Se)-C¹-Bindung gespalten werden, für $n=2$ die darauffolgende C¹-C²-Bindung usw. Die Daten aus Abbildung 2a liefern hierzu die entscheidenden Informationen. Zum ersten, und unter der Annahme, dass die relative Signalintensität identischer Ionen proportional zur Stärke der zu spaltenden Bindung ist, sind die gerade/ungerade-Oszillation in Abbildung 2a ein Zeichen für Alternanz in der Stabilität konsekutiver Bindungen von der Molekül-Substrat-Grenzfläche in Richtung der Biphenylgruppe. Zum zweiten hat diese Bindungsstärken-Oszillation die gleiche Phase für BPnS/Au(111) und für BPnSe/Au(111), allerdings mit einer sehr viel höheren Aussteuerung für das letztgenannte System. Drittens verringert sich die Amplitude dieser Oszillationen mit steigendem Abstand von der Molekül-Substrat-Grenzfläche. All diese Beobachtungen sind vollständig konsistent mit den in Abbildung 1 gezeigten Daten. Entsprechend unserer einfachen, qualitativen Erklärung sollten sich beim BPnSe/Au(111)-System im Vergleich zum BPnS/Au(111)-System stärker ausgeprägte Oszillationen erwarten lassen, welche auf der stärkeren Bindung der Selenatome zum Au(111)-Substrat beruhen. Diese Schlussfolgerung wird durch entsprechende Daten in Abbildung 2b gestützt, in der das starke Signal des $[C_{14}H_{13}]^+$ -Fragments analysiert wird. Dieses Fragment ist im Vergleich zum $[C_{15}H_{15}]^+$ -Fragment um eine CH₂-Gruppe verkürzt, wodurch sich unsere vorherige Analyse um eine chemische Bindung von der Molekül-Substrat-Grenzfläche weg verschiebt. Hieraus resultiert eine Verringerung der Amplitude der Oszillation aufgrund des größeren Abstands zur Molekül-Substrat-Grenzfläche und, nicht minder wichtig, eine Umkehrung der Phase dieses gerade/ungerade-Effekts. Ein ähnlicher Trend findet sich in den vergleichsweise schwachen Signalen des $[C_{16}H_{17}]^+$ -Fragments, welches sich ausschließlich für $n=3-6$ bilden kann. In diesem Fall wird unsere Analyse im Vergleich zum $[C_{15}H_{15}]^+$ -Fragment um eine chemische Bindung in Richtung der Molekül-Substrat-Grenzfläche hin verschoben. Erwartungsgemäß bestätigen unsere Daten in Abbildung 2c vollständig das Szenario für die beiden BPnS/Au(111)- und BPnSe/Au(111)-SAMs: Ein stärker ausgeprägter gerade/ungerade-Effekt und die Umkehrung der Phase können beobachtet werden. Auch hier ist die Aussteuerung der gerade/ungerade-Oszillation für BPnSe/Au(111) höher und verringert sich bei beiden Systemen mit steigender Kettenlänge n . Zu beachten ist, dass die Phase dieses gerade/ungerade-Effekts auf der Länge der analysierten Fragmente beruht, sodass dieser Effekt keinesfalls auf der bekannten gerade/ungerade-Variation^[2,3] der Packungsdichten dieser SAMs beruhen kann.

Wir sind der Überzeugung, dass mithilfe dieser SSIMS-Messungen zum ersten Mal diese Oszillationen in der Bindungsstabilität entlang eines molekularen Rückgrats gefunden wurden, wie in Abbildung 2d schematisch gezeigt. Es ist erwähnenswert, dass eine solche Modulation der Bindungs-

energie nicht ausschließlich durch die Substitution der Kopfgruppe (S→Se) erreicht werden kann, sondern auch durch einen Wechsel des Substratmaterials (Au→Ag), wobei ähnliche Beobachtungen gemacht werden können (die Publikation der entsprechenden Daten erfolgt separat).

Alle diese Schlussfolgerungen basieren jedoch auf unserer Hypothese, dass die Emissionseffizienz eines gegebenen Sekundäriions mit der Stabilität derjenigen chemischen Bindung korreliert, welche für die Emission dieses Ions gespalten werden muss. Dass die Annahme einer solchen Korrelation statthaft ist, wird in den Hintergrundinformationen ausführlich diskutiert und begründet. Kurz gesagt, müssen zwei Prozesse berücksichtigt werden: Der Desorptions- und der Ionisierungsmechanismus. In früheren Studien, welche Kollisionskaskaden oder auch chemische Reaktivprozesse untersuchten, konnten zwei unterschiedliche Desorptionsmechanismen gefunden werden, welche zur Emission neutraler Molekülfragmente führen.^[11-14] Während sich die hohe Sensitivität der Emission bei chemischen Reaktionsmechanismen intuitiv durch die Stabilität der zu spaltenden Bindung erklären lässt, ist ein solcher Zusammenhang der Sensitivität bei Emission aufgrund energetischer Kollisionskaskaden nicht offensichtlich. Um diese Fragestellung zu klären, haben wir MD-Simulationen für den Sputter-Prozess von BP3S/Au(111)-SAMs mit Bi⁺ bei 8 keV durchgeführt. Um einen etwaigen Einfluss unterschiedlicher Au-S- und S-C-Bindungsstabilitäten auf den Sputter-Prozess zu untersuchen, haben wir zwei verschiedene Ansätze bei den MD-Simulationen verfolgt (Abbildung 3). Der erste Ansatz wurde mit BP3S/Au(111) und unmodifizierten Au-S- und S-C-Bindungsstärken durchgeführt, während im zweiten Ansatz die Bindungsstärke der Au-S-Bindung um 10% erhöht und gleichzeitig die S-C-Bindungsstärke um 10% gesenkt wurde. Die Daten sind in Abbildungen 3 und S3 dargestellt und zeigen, dass selbst eine solche geringe Änderung der Bindungsstärke zu einer 40%igen Verminderung der $[M]^+$ -Emission (Spaltung der Au-S-Bindung) und zu einer fast 100%igen Erhöhung der Emission des $[M-S]^+$ -Fragments (Spaltung der S-C-Bindung) führt. Diese Ergebnisse sind mit den SSIMS-Daten in Abbildung S2 konsistent und bestätigen, dass selbst geringe Änderungen der Stabilität chemischer Bindungen einen starken Effekt auf die Kollisionskaskaden-basierte Emission haben. Wir können entsprechend schlussfolgern, dass beide Mechanismen – ioneninduzierte, chemische Reaktion oder einfache Kollisionskaskaden – mit der Stabilität derjenigen Bindung korrelieren, die während des Desorptionsprozesses gespalten wird. Aber kann dieser Trend durch den Ionisierungsprozess verändert werden? Wie in den Hintergrundinformationen detailliert dargestellt wird, ist dies vermutlich nicht der Fall. Allgemein lässt sich festhalten, dass die experimentelle Analyse der Neutralfragmentemission^[13,14] sowie DFT-Rechnungen für diese SAMs^[15] mit den möglichen Ionisierungsmechanismen via Elektronentransfer^[16] oder via Fragmentierung angeregter Präkursoren^[16] zeigen, dass der Ionisierungsprozess keinen signifikanten Einfluss auf die Korrelation zwischen Desorptionsprozess und der Stabilität der gespaltenen chemischen Bindung hat.

Um zu untersuchen, ob eine alternierende Stärkung bzw. Schwächung mehrerer, konsekutiver Bindungen tatsächlich

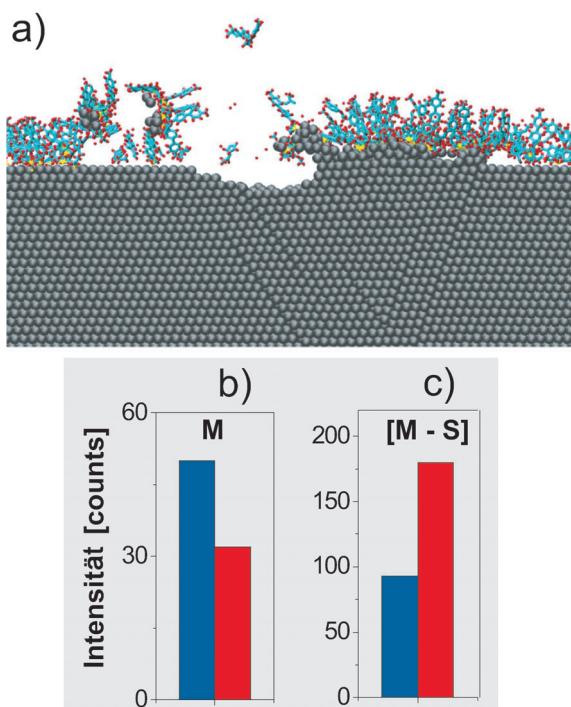


Abbildung 3. Analyse der MD-Simulationen des Sputter-Prozesses von BP3S/Au(111)-SAMs mit Bi^+ bei 8 keV. a) Einstich eines einzelnen Bi^+ -Projektils in eine BP3S/Au(111)-SAM. b,c) Emissionsintensität für das komplette Molekül (M) und sein schwefelfreies Fragment (M-S), jeweils kompiliert aus 1100 Einstichsereignissen: Die blauen Balken entsprechen der Emission aus einer nativen BP3S/Au(111)-SAM, die roten Balken entsprechen einem modifizierten BP3S/Au(111)-System, in welchem die S-Au-Bindungsstärke um 10% erhöht und gleichzeitig die S-C-Bindungsstärke um 10% gesenkt wurde. Die vollständigen, für beide Systeme berechneten Massenspektren finden sich in den Hintergrundinformationen, Abbildung S3.

das Resultat einer Änderung an der terminalen Bindung sein kann, haben wir DFT-Rechnungen durchgeführt. Zuerst wurden die Bindungsenergien der chemischen Bindungen innerhalb eines einzelnen BP3S-Moleküls, welches auf Au(111) absorbiert ist, analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4a dargestellt und zeigen deutlich eine Oszillation in der Bindungsenergie konsekutiver chemischer Bindungen. Beim Vergleich der Phase der beobachteten Oszillation mit den SSIMS-Experimenten (Abbildung 2) lässt sich schlussfolgern, dass eine höhere Emission eines gegebenen Sekundärions in der Tat mit der niedrigeren Bindungsenergie der zu spaltenden Bindung korreliert. Als Folge wurden Berechnung für ungebundene BP3SH- und BP3SeH-Moleküle durchgeführt (Abbildung 4b und c), wobei sich ebenfalls Oszillationen in der Bindungsenergie konsekutiver Bindungen mit der gleichen Phase wie bei den an die Au(111)-Oberfläche gebundenen Molekülen zeigten. Zudem zeigte sich, dass die Amplitude dieser Oszillation eindeutig höher für die Se-basierten Moleküle ausfällt. Um den Einfluss der Biphenylgruppe auf die beobachteten Oszillationen zu separieren, wurden zum Vergleich die Bindungsstärken langer Alkanthiole und Alkanselenole berechnet (Abbildung 4d und e). Die Daten zeigen eine sich schnell verringernde Oszillation

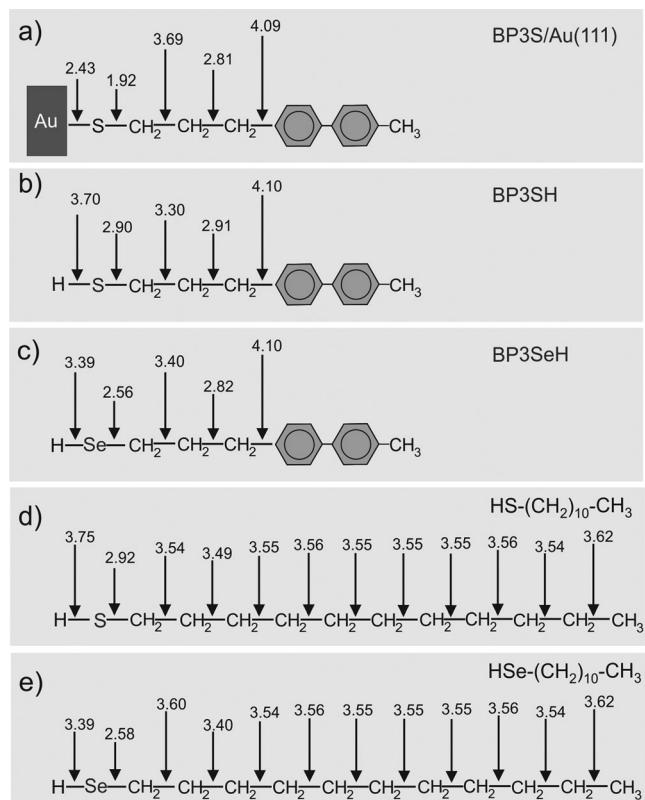


Abbildung 4. Zusammenfassung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen für die individuellen Bindungsenergien (in eV) in a) einer BP3S/Au(111)-SAM, b) einem freien BP3SH-Molekül, c) einem freien BP3SeH-Molekül, d) einem freien HS-(CH₂)₁₀-CH₃-Molekül und e) einem freien HSe-(CH₂)₁₀-CH₃-Molekül.

der Bindungsenergien mit steigendem Abstand zum SH/SeH-Terminus mit höheren Amplituden bei SeH-terminierten Molekülen. Insgesamt zeigen die Berechnungen eindeutig, dass der beobachtete Oszillationseffekt der Bindungsstabilitäten nicht exklusiv mit der Molekül-Substrat-Grenzfläche zusammenhängt, sondern es sich vielmehr um ein generelles Merkmal in der Chemie handelt. In diesem Fall führt die Substitution einer Methylengruppe (C-C-Bindungsenergie 3.55 eV) durch ein Schwefel- oder Selenatom (C-S- und C-Se-Bindungsenergien von 2.92 bzw. 2.58 eV) zu einem Bruch der Translationssymmetrie der aliphatischen Kette, wodurch sich die Bindungsenergien der nächsten drei konsekutiven C-C-Bindungen mit kleiner werdender Oszillationsstärke ändern, bis schließlich wieder der „normale“ Wert von 3.55 eV erreicht wird.

Für BP3SH-Moleküle ist dieser Effekt signifikant verstärkt, da das andere Ende der kurzen Alkylkette an eine Biphenylgruppe gebunden ist, die mit ihrer, im Vergleich zu einer langen Alkylkette, stärkeren C³-C⁴-Bindung (4.1 eV) ebenfalls eine ähnliche, verstärkende Oszillation hervorruft.

Zusammenfassend zeigen unsere Experimente und Berechnungen, dass man durch die Verwendung der SSIMS-Technik nicht nur die Änderungen in der Bindungsstabilität von SAMs nachverfolgen kann, sondern sogar geringste Variationen in der molekularen Energetik zu analysieren vermag. Dadurch konnten wir eine positionsabhängige Os-

zillation der Bindungsenergie finden, welche nicht nur mit der Molekül-Substrat-Grenzfläche zusammenhängt, sondern wegen des Bruchs der Translationssymmetrie in den Molekülen einen generellen Effekt in der Chemie darstellt. Es ist überraschend, dass dieser chemisch intuitive Effekt in der Literatur bisher weder beschrieben noch in Betracht gezogen wurde. Es ist anzunehmen, dass dieser Effekt bei klassischen Techniken, wie thermischer oder elektrochemischer Desorption, aufgrund Überlagerungen mit anderen Effekten nicht gefunden werden konnte, da sich hierbei die globalen Energie des Systems (Temperatur bzw. Potential) nur langsam ändert. Diese langsame Änderung erlaubt eine Rekonstruktion der Moleküle vor den Bindungsbruchprozessen. Daher war für die Beobachtung dieses Bindungsenergie-Effekts die Piko-sekunden-Zeitskala für die Desorptionsprozesse bei der SSIMS-Technik essentiell.

Eingegangen am 9. Juni 2014,
veränderte Fassung am 14. August 2014
Online veröffentlicht am 4. Dezember 2014

Stichwörter: Chemische Bindung · Massenspektrometrie · Molekulare Dynamik · Selbstorganisierte Monoschichten

-
- [1] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
 - [2] H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443.
-

- [3] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262.
- [4] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989.
- [5] P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15466.
- [6] H. T. Rong, S. Frey, Y. J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582.
- [7] K. Heister, H. T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6888.
- [8] A. Shaporenko, J. Müller, T. Weidner, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2232.
- [9] T. Weidner, A. Shaporenko, J. Müller, T. Schmid, P. Cyganik, A. Terfort, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12495.
- [10] K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, B. Schüpbach, A. Terfort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4400.
- [11] D. E. Riederer, R. Chatterjee, S. W. Rosencrance, Z. Postawa, T. D. Dunbar, D. L. Allara, N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8089.
- [12] F. Vervaecke, S. Wyczawska, P. Cyganik, Z. Postawa, M. Buck, R. E. Silverans, P. Lievens, E. Vandeweerdt, *J. Chem. Phys. C* **2008**, *112*, 2248.
- [13] F. Vervaecke, S. Wyczawska, P. Cyganik, J. Bastiaansen, Z. Postawa, R. E. Silverans, E. Vandeweerdt, P. Lievens, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 140.
- [14] S. Wyczawska, P. Cyganik, A. Terfort, P. Lievens, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2554.
- [15] G. Heimel, L. Romaner, J. Bredas, E. Zojer, *Langmuir* **2008**, *24*, 474.
- [16] J. C. Vickerman, D. Briggs, *TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications, **2001**.