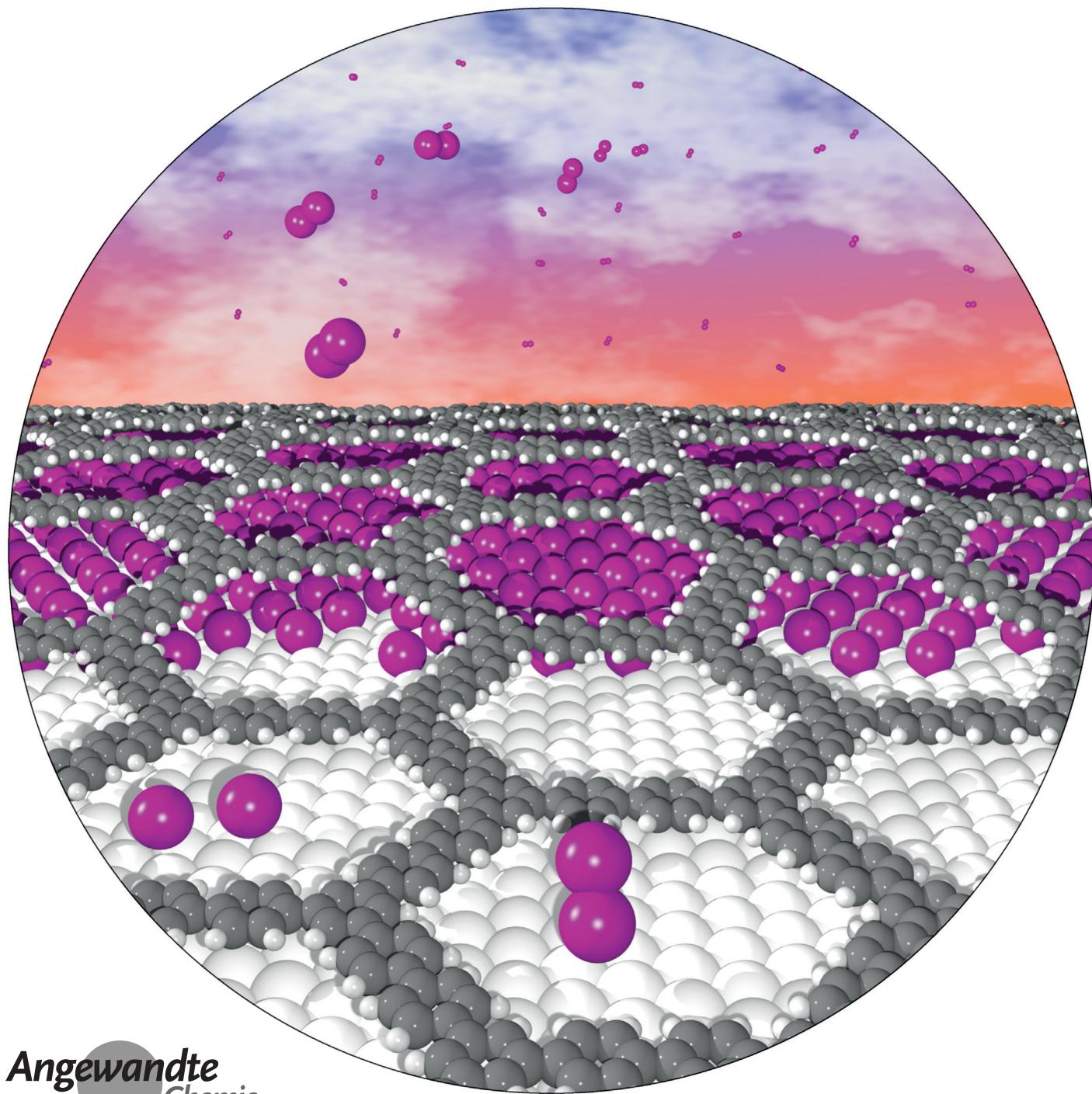


# Postsynthetische Entkopplung oberflächensynthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111)

Atena Rastgoo-Lahrood, Jonas Björk, Matthias Lischka, Johanna Eichhorn, Stephan Kloft, Massimo Fritton, Thomas Strunskus, Debabrata Samanta, Michael Schmittel, Wolfgang M. Heckl und Markus Lackinger\*

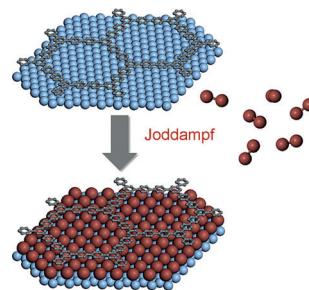


**Abstract:** Die Oberflächensynthese von organischen Nanoschichten mithilfe reaktiver Metalloberflächen führt zu stark adsorbierten organischen Nanostrukturen, deren intrinsische Eigenschaften jedoch durch die starke Bindung zur Oberfläche verdeckt werden. Daher ist die Reduzierung der elektronischen Kopplung zwischen den organischen Netzwerken und den üblicherweise verwendeten Metalloberflächen ein erster wichtiger Schritt zur Charakterisierung der wahren Eigenschaften. Wir zeigen, dass postsynthetische Iodexposition zur Interkalation einer Iodmonolage zwischen kovalenten Polyphenylen-Netzwerken und Ag(111)-Oberflächen führt. Die experimentell beobachteten Veränderungen zwischen oberflächengebundenen und abgelösten Nanolagen werden anhand von DFT-Simulationen nachvollzogen. Die erzielten Erkenntnisse zeigen, dass Iodinterkalation zu einem Material führt, dessen geometrische und elektronische Eigenschaften denen freistehender Netzwerke sehr ähnlich sind.

Die Synthese von ausgedehnten ein- und zweidimensionalen Nanostrukturen auf Festkörperoberflächen durch kovalente Kupplung von Monomeren ist ein sich rasch entwickelndes Forschungsgebiet.<sup>[1]</sup> In der Oberflächensynthese wurden bereits diverse Kupplungsstrategien für die Synthese einzigartiger, kovalenter organischer Nanolagen angewendet, die mit anderen Synthesemethoden nicht zugänglich sind.<sup>[2]</sup> Im Hinblick auf mögliche Anwendungen bietet die außergewöhnliche mechanische, thermische und chemische Stabilität kovalenter Netzwerke entscheidende Vorteile gegenüber selbstorganisierten supramolekularen Strukturen. Darüber hinaus macht die Aussicht auf elektrische Leitfähigkeit diese Materialien besonders vielversprechend für die Molekular-elektronik.<sup>[3]</sup> Viele wichtige Kupplungsreaktionen laufen allerdings nur auf reaktiven Metalloberflächen ab. Beispielsweise wird die Ullmann-Kupplung auf Oberflächen in den meisten Fällen durch eine vom Metall unterstützte Dissoziation der Kohlenstoff-Halogen-Bindung initiiert.<sup>[4]</sup> Zwar konnte dieser Ansatz auch auf Graphen und hexagonalem Bornitrid auf Ni(111) demonstriert werden, jedoch war wegen

der eingeschränkten Diffusion der dehalogenierten Spezies nur das Wachstum kleinerer Oligomere möglich.<sup>[5]</sup> Prinzipiell ist eine thermisch aktivierte Ullmann-Kupplung auch auf Isolatoroberflächen realisierbar, erfordert aber eine geeignete Verankerung der Monomere, um thermische Desorption zu vermeiden.<sup>[6]</sup> Gleichwohl bieten Metalloberflächen zahlreiche Vorteile; viele und insbesondere elektronische Anwendungen schließen allerdings elektrisch leitfähige Trägermaterialien aus. Eine denkbare Alternative in Fällen, bei denen keine Kupplungsreaktion auf inerten Oberflächen abläuft, ist ein postsynthetischer Transfer, wie er routinemäßig für durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) gewachsene Graphen angewendet wird.<sup>[7]</sup> Obgleich die Machbarkeit für den Transfer von „bottom-up“ hergestellten kovalenten Nanostrukturen demonstriert wurde (z.B. durch „Template Stripping“),<sup>[8]</sup> bleibt dieser immer noch eine anspruchsvolle Aufgabe.

Experimente zur Ullmann-Kupplung mit Iodüberschuss, sowohl unter Normalbedingungen als auch im Ultrahochvakuum (UHV), lieferten erste Hinweise auf ein Ablösen kleinerer kovalenter Nanostrukturen von Metalloberflächen nach ihrer Bildung, gefolgt von Adsorption auf geschlossenen Iodmonolagen (Schema 1).<sup>[9]</sup> Die Affinität von Iod zu Metallen ist offensichtlich ausreichend stark, um die Wechsel-



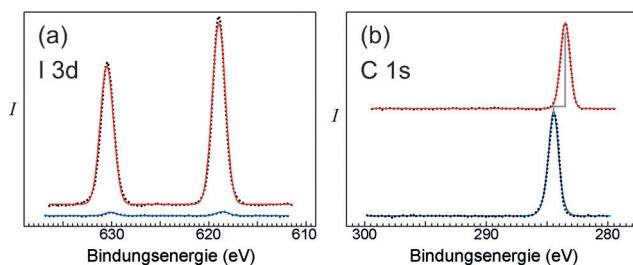
**Schema 1.** Grundlegendes Prinzip der postsynthetischen Entkopplung kovalenter Netzwerke von Metalloberflächen durch beabsichtigte Iodexposition.

wirkungen zwischen der Oberfläche und den organischen Nanostrukturen zu überwinden. Motiviert durch diese Beobachtungen zielt die vorliegende Studie darauf ab, die beabsichtigte Iodexposition von metalladsorbierten kovalenten Nanostrukturen als neuartigen und einfachen Ansatz für eine postsynthetische Entkopplung zu erforschen. In früheren Studien wurde bereits gezeigt, dass die nachträgliche Abscheidung von Wismut die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten und Oberflächen reduziert.<sup>[10]</sup> Während Wismut jedoch zunächst nur auf unbedeckten Bereichen der Oberflächen koadsorbiert und danach bei höheren Bedeckungen in Multilagen aufwächst, ist das Ziel der vorliegenden Studie das Ablösen ausgedehnterer kovalenter Netzwerke durch die Interkalation einer nichtmetallischen Monolage. Alle Präparationsschritte wurden im UHV durchgeführt. Die Proben wurden vor und nach der Iodexposition *in situ* mit Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorp-

[\*] A. Rastgoo-Lahrood, M. Lischka, Dr. J. Eichhorn, S. Kloft, M. Fritton, Prof. Dr. W. M. Heckl, Prof. Dr. M. Lackinger  
Physik-Department, Technische Universität München  
James-Franck-Straße 1, 85748 Garching (Deutschland)  
und  
Deutsches Museum  
Museumsinsel 1, 80538 München (Deutschland)  
und  
Nanosystems-Initiative-Munich and Center for NanoScience  
Schellingstraße 4, 80799 München (Deutschland)  
E-Mail: markus@lackinger.org  
Dr. J. Björk  
Department of Physics, Chemistry and Biology  
IFM Linköping University (Schweden)  
Dr. T. Strunkus  
Technische Fakultät, Lehrstuhl für Materialverbünde  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (Deutschland)  
Dr. D. Samanta, Prof. Dr. M. Schmittel  
Center of Micro- & Nanochemistry & Engineering  
Organische Chemie I, Universität Siegen (Deutschland)  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201600684> zu finden.

tions-Spektroskopie (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) charakterisiert. Veränderungen in der geometrischen und elektronischen Struktur wurden mithilfe begleitender Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Simulationen untersucht (siehe Hintergrundinformationen (SI) für experimentelle und theoretische Details).

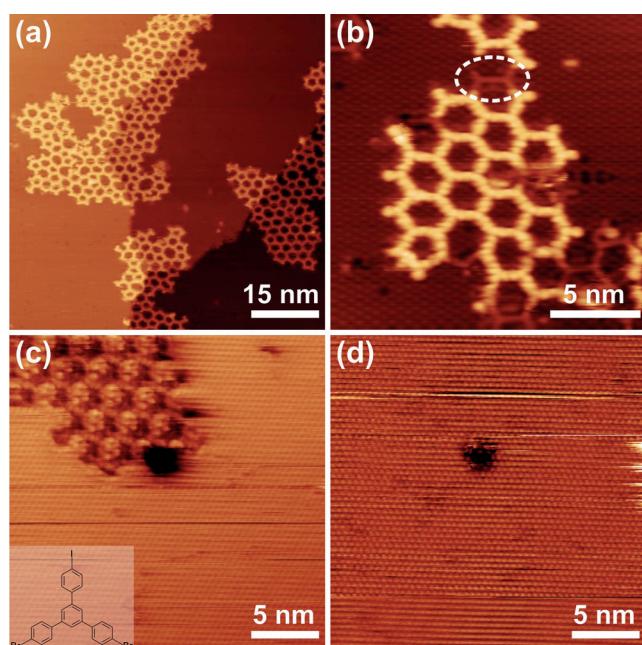
Als Modellsystem wurden zweidimensionale, poröse, kovalente Polyphenylen-Netzwerke ausgewählt, die aus der Vorstufe 1,3-Bis(*p*-bromphenyl)-5-(*p*-iodphenyl)benzol (BIB; siehe Einschub in Abbildung 2c) auf Ag(111) synthetisiert wurden.<sup>[11]</sup> Im ersten Schritt wurden kovalente Netzwerke durch Deposition von BIB auf Ag(111) bei Raumtemperatur und anschließendes Heizen auf ca. 270°C präpariert. Im nächsten Schritt wurden die Proben I<sub>2</sub>-Dampf ausgesetzt ( $5 \times 10^{-7}$  mbar, ca. 5 min). XPS-Ergebnisse vor und



**Abbildung 1.** a) I 3d- und b) C 1s-XP-Spektren, gemessen vor (untere Spektren, blaue Linien) und nach (obere Spektren, rote Linien) der Iodexposition (für die Darstellung versetzt). I 3d besteht aus einem 3/2- und 5/2-Spin-Bahn-Dublett. Die geringe Menge von bereits adsorbiertem Iod stammt aus der Deiodierung von BIB, die der Bildung des kovalenten Netzwerks vorangeht. C 1s zeigt nach der Iodierung eine Verschiebung von ca. 0.92 eV hin zu niedrigeren Bindungsenergien; zusätzlich ändert sich die Linienform von leicht asymmetrisch zu symmetrisch.

nach der Iodierung sind in Abbildung 1 dargestellt. Das I 3d-Spektrum zeigt einen signifikanten Anstieg von oberflächengebundenem Iod, wohingegen das C 1s-Spektrum auf eine konstante Menge an Kohlenstoff hinweist. Die Übereinstimmung der gemessenen I 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie von 619.0 eV mit den Referenzen für chemisorbiertes atomares Iod bestätigt die dissoziative Adsorption von I<sub>2</sub>.<sup>[12]</sup> Auf reinem Ag(111) ist die C 1s-Linie aufgrund einer kleinen Schulter bei höheren Bindungsenergien leicht asymmetrisch. Nach der Iodexposition hingegen verschwindet diese Asymmetrie, und die C 1s-Linie wird symmetrisch. Diese spektroskopische Signatur röhrt von direkten Wechselwirkungen mit dem freien Elektronengas des Metalls her. Folglich zeigt das Verschwinden dieser Signatur sowohl eine Ablösung als auch eine Entkopplung infolge der Iodierung an (siehe SI).

Eine erste Strukturcharakterisierung erfolgte mit STM. Das Übersichtsbild in Abbildung 2a zeigt kovalente Netzwerke, die über Stufenkanten wachsen und jeweils höher (heller) als die entsprechenden Terrassen erscheinen. Die Vergrößerung in Abbildung 2b offenbart eine zusätzliche hexagonale Struktur mit einem Gitterparameter von  $(0.50 \pm 0.03)$  nm, der mit dem der bekannten  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Iodüberstruktur auf Ag(111) übereinstimmt.<sup>[12]</sup> Im Einklang mit XPS wird diese Struktur als dicht gepackte Iodmonolage



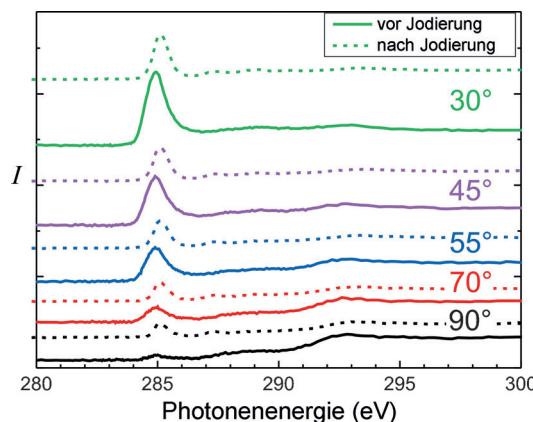
**Abbildung 2.** Nach Iodexposition erhaltene STM-Aufnahmen. a) Übersicht ( $U_T = -516$  mV,  $I_T = 20$  pA) und b) Vergrößerung ( $U_T = +800$  mV,  $I_T = 20$  pA). Das gestrichelte Oval markiert eine gelegentlich auftretende Kontrastvariation innerhalb des Netzwerkes. Die laterale Verschiebung des Netzwerkes durch STM-Manipulation zeigt eine dicht gepackte Iodmonolage darunter. STM-Aufnahmen desselben Probenbereiches wurden c) vor ( $U_T = +500$  mV,  $I_T = 30$  pA) und d) nach ( $U_T = -500$  mV,  $I_T = 30$  pA) der lateralen Verschiebung gemacht. Der dunkle Bereich ist eine Iodfehlstelleninsel und dient als Markierung der Probenstelle. Einschub in (c): chemische Struktur von BIB.

identifiziert. Darüber hinaus wurde gelegentlich noch eine weitere Iodüberstruktur beobachtet (siehe SI). Die STM-Daten bestätigen zweifelsfrei die Adsorption von Iod, können jedoch die zentrale Frage nicht gänzlich beantworten: Ko-adsorbiert Iod lediglich an den freien Stellen der Oberfläche, oder löst es die Polyphenylen-Netzwerke ab und bildet eine geschlossene Monolage darunter? Diese entscheidende Frage wurde durch die laterale Manipulation einer kovalenten Domäne beantwortet, bei der eine geschlossene Iodmonolage darunter freigelegt wurde. Die zugehörigen STM-Aufnahmen sind in Abbildung 2c,d dargestellt. Ein schnelles Auffüllen der freien Fläche, die entstünde, wenn das kovalente Netzwerk direkt vom Metall geschoben werden würde, durch Oberflächendiffusion von Iod kann ausgeschlossen werden: Selbst monoatomare Iodfehlstellen bleiben bei der Abbildungstemperatur von ca. 80 K mehr als fünf Minuten lang ortsstabil (siehe SI).

Darüber hinaus wurde gelegentlich eine deutliche Variation der Höhe und des Kontrasts der kovalenten Netzwerke beobachtet; ein Beispiel ist in Abbildung 2b markiert. Zusammenhängende Teile des Netzwerkes erscheinen tiefer, was auf eine Adsorption direkt auf der Metallocberfläche schließen lässt. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Großteil des Polyphenylen-Netzwerks tatsächlich von der Ag(111)-Oberfläche abgelöst ist. Zusätzlich erscheinen die Teile des Netzwerks auf der Iodmonolage nicht nur höher, sondern weisen auch einen internen Kontrast auf, der so noch

nie für direkt auf Metallen adsorbierte Netzwerke beobachtet wurde. Dieser Kontrast ähnelt dem HOMO freistehender Netzwerke (siehe SI) und liefert damit einen weiteren experimentellen Beleg für eine signifikante Schwächung der Kopplung zur Oberfläche.<sup>[13]</sup>

Eine weitere Strukturcharakterisierung erfolgte mittels NEXAFS.<sup>[14]</sup> Auch hier wurden die Proben vor und nach der Iodexposition untersucht. Die normierten C1s-NEXAFS-Spektren sind in Abbildung 3 zusammengefasst. Die augen-

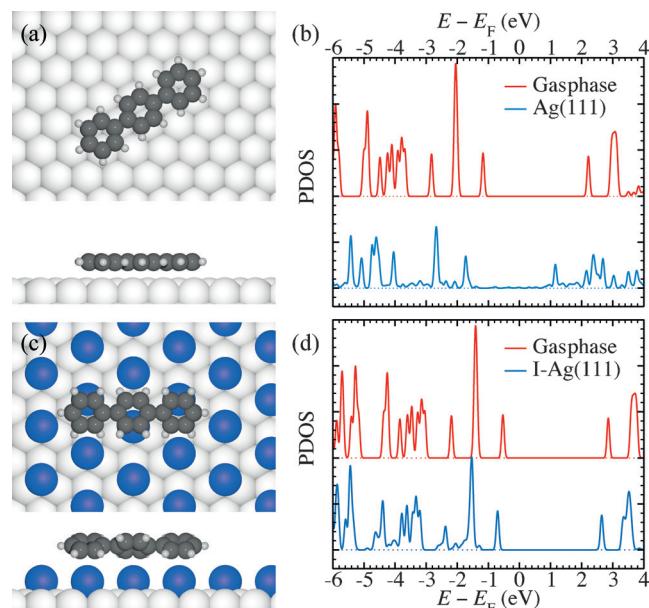


**Abbildung 3.** NEXAFS-Spektren, gemessen für verschiedene Einfallswinkel vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) der Iodierung (für die Darstellung versetzt). Anmerkung: Der Einfallswinkel ist relativ zur Oberflächenebene definiert, d.h., 90° entspricht normalem Einfall. Die ausgeprägte Resonanz bei einer Photonenenergie von ca. 285 eV resultiert aus einem C1s- $\pi^*$ -Übergang.

scheinlichsten Veränderungen nach der Iodierung sind erhöhte Intensitäten bei größeren Einfallwinkeln der Röntgenstrahlung (z.B. 90°) und verringerte Intensitäten bei kleineren Einfallwinkeln (z.B. 30°). Dies lässt bereits auf eine veränderte Adsorptionsgeometrie mit vergrößerten Neigungswinkeln der Phenylgruppen relativ zur Oberflächenebene schließen. Eine genauere Analyse der Winkelabhängigkeit der Intensitäten ergibt Neigungswinkel der Phenylgruppen von  $(15 \pm 5)^\circ$  vor bzw.  $(35 \pm 5)^\circ$  nach der Iodierung (siehe SI). Diese ausgeprägte Veränderung kann konsistent mit der Interkalation einer Iodmonolage erklärt werden: Entsprechend einer DFT-Simulation würde ein freistehendes Netzwerk wegen der sterischen Hinderung der *ortho*-Wasserstoffatome relativ große Neigungswinkel der Phenylgruppen von ca. 23° aufweisen (siehe SI). Durch Adsorption auf einer Metalloberfläche wird diese sterische Hinderung teilweise überwunden, was zu kleineren Neigungswinkeln führt. Interessanterweise sind die Wechselwirkungen mit Ag(111) offensichtlich nicht ausreichend stark, um eine völlig planare Adsorption zu erzwingen. Nach Interkalation der Iodmonolage werden die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche deutlich schwächer als auf der reinen Metalloberfläche. Dadurch wird eine strukturelle Relaxation hin zu freistehenden Netzwerken ermöglicht, d.h. mit größeren Neigungswinkeln der Phenylgruppen.

Die Hypothese, dass größere Neigungswinkel ein Indiz für die Adsorption der Polyphenylen-Netzwerke auf einer ge-

schlossenen Iodmonolage sind, wird durch komplementäre DFT-Simulationen untermauert. Als geeignetes, vernünftig dimensioniertes Modellsystem wurde *p*-Terphenyl gewählt, da dessen Phenyl-Phenyl- $\sigma$ -Bindungen die wesentlichen Strukturmerkmale des tatsächlichen Polyphenylen-Netzwerks gut wiedergeben. Optimierte Strukturen für die energetisch günstigsten Adsorptionspositionen sind in Abbildung 4 dargestellt (siehe SI für zusätzliche Ergebnisse). Auf



**Abbildung 4.** DFT-optimierte Adsorptionsgeometrien und zugehörige PDOS der Kohlenstoffatome für *p*-Terphenyl auf a,b) reinem und c,d) iodiertem Ag(111). Die oberen und unteren Bildbereiche von (a) und (c) zeigen die Draufsichten bzw. Seitenansichten. Die PDOS wurden sowohl für optimierte Adsorptionsstrukturen (untere Spektren in (b) und (d), blaue und violette Linie) bestimmt als auch für die Gasphase (rote Linien). Die Vakuumniveaus von Gasphase und Oberfläche wurden angeglichen.

reinem Ag(111) führt die DFT-Optimierung zu einer planaren Adsorption, wohingegen auf der iodierten Ag(111)-Oberfläche ein Neigungswinkel (d.h. der halbe Phenyl-Phenyl-Diederwinkel) von 19° gefunden wurde. Zusätzlich wurde auf reinem Ag(111) eine Adsorptionsgeometrie mit einem Neigungswinkel von 9.5° gefunden, die zur planaren Adsorption energetisch äquivalent ist. Grundsätzlich stimmen DFT und NEXAFS dahingehend überein, dass die Phenylneigungswinkel auf iodiertem Ag(111) größer als auf reinem Ag(111) sind, was als weitere Evidenz für Iodinterkalation angesehen werden kann. Weiterhin zeigen die DFT-Ergebnisse eine substanzielle Reduzierung der Adsorptionsenergie, von  $-1.49$  eV auf reinem Ag(111) hin zu  $-0.84$  eV auf iodiertem Ag(111). Darüber hinaus liefern die DFT-Simulationen einen komplementären Nachweis für eine elektronische Entkopplung der organischen Netzwerke von der Metalloberfläche durch die Iodmonolage. Abbildung 4b,d zeigt die auf die Kohlenstoffatome projizierte partielle elektronische Zustandsdichte (partial density of electronic states, PDOS) für *p*-Terphenyl auf reinem und iodiertem Ag(111),

jeweils im Vergleich mit der Gasphase. Durch die Adsorption auf reinem Ag(111) ändert sich die PDOS signifikant, wohingegen auf iodiertem Ag(111) die Unterschiede zur Gasphase gering sind und die Grenzorbitale kaum betroffen sind. Weitere experimentelle Evidenz für eine signifikante Schwächung der elektronischen Kopplung zwischen dem Polyphenylen-Netzwerk und Ag(111) nach Iodexposition resultiert aus NEXAFS. Für einen Einfallsinkel von 45° verringert sich nach Iodinterkalation die Halbwertsbreite der C1s- $\pi^*$ -Resonanz von 0.99 auf 0.73 eV (siehe SI). Vergleichbare Effekte sind für Monolagen gegenüber Multilagen gut bekannt<sup>[15]</sup> und lassen auf eine signifikant schwächere Kopplung zur Oberfläche schließen.

Zusammenfassend sehen wir die Iodinterkalation als eine neuartige, einfache und breit anwendbare Methode für die postsynthetische Entkopplung oberflächensynthetisierter kovalenter Nanostrukturen von Ag(111). Mithilfe einer Kombination von STM, XPS und NEXAFS wurde gezeigt, dass eine Iodexposition der auf Ag(111) adsorbierten, kovalenten Polyphenylen-Netzwerke zu deren Ablösung von der Metallocberfläche durch die Interkalation einer Iodmonolage führt. NEXAFS und DFT zeigen übereinstimmend eine strukturelle Relaxation mit vergrößerten Phenylneigungswinkeln. Dies spricht für eine gegenüber dem reinen Metall geschwächte Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche und ist konsistent mit den deutlich geringeren Adsorptionsenergien auf iodierten Oberflächen aus DFT-Simulationen. Zusätzlich belegen die DFT-Simulationen, dass bereits eine Monolage Iod die elektronische Kopplung zwischen Polyphenylen-Netzwerk und Metallocberfläche signifikant schwächt. Weitere experimentelle Nachweise liefern sowohl die Änderung der Linienform bei XPS als auch die Verschälerung der C1s- $\pi^*$ -Resonanz bei NEXAFS nach Iodexposition. Ladungstransfer, Hybridisierung und Oberflächenpolarisation beeinflussen die elektronische Struktur von molekularen Netzwerken, wenn diese auf Metallen adsorbiert sind.<sup>[16]</sup> Da diese Effekte nicht immer problemlos in Simulationen berücksichtigt werden können, ermöglicht die Entkopplung durch Iodinterkalation bedeutungsvollere Vergleiche zwischen Theorie und Experiment, beispielsweise der elektronischen Bandlücken. Insbesondere ermöglicht unser Ansatz die Charakterisierung intrinsischer Eigenschaften kovalenter Nanostrukturen. Da die Reduzierung der Adsorptionsstärke eine Ablösung begünstigt, erwarten wir auch Vorteile für einen Transfer durch Stempeln.

## Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung durch die DFG (LA1842/4-1) und die Nanosystems Initiative Munich sind wir dankbar. Wir bedanken uns auch beim Helmholtz-Zentrum Berlin für die Zuweisung von Synchrotron-Strahlzeit und die finanzielle

Unterstützung. Computerressourcen wurden vom National Supercomputer Centre (Schweden) zur Verfügung gestellt.

**Stichwörter:** Entkopplung · Kovalente Netzwerke · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Röntgenabsorptionsspektroskopie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7650–7654  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7650–7784

- [1] a) A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950–6953; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7056–7059; b) M. Lackinger, W. M. Heckl, *J. Phys. D* **2011**, *44*, 464011; c) R. Lindner, A. Kühnle, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1582–1592; d) F. Klappenberger, Y. Q. Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, M. Ruben, J. V. Barth, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2140–2150; e) Q. T. Fan, J. M. Gottfried, J. F. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2484–2494.
- [2] a) J. M. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blanckenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. L. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473; b) J. A. Lipton-Duffin, J. A. Miwa, M. Kondratenko, F. Cicoira, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11200–11204.
- [3] D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, *323*, 216–217.
- [4] a) J. Björk, F. Hanke, S. Stafstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5768–5775; b) R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Kloft, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2009**, 4456–4458.
- [5] C. Morschett, J. Björk, S. Krotzky, R. Gutzler, K. Kern, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2440–2443.
- [6] M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon, A. Kühnle, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8420–8425.
- [7] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324–3334.
- [8] M. B. Wieland, A. G. Slater, B. Mangham, N. R. Champness, P. H. Beton, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 394–401.
- [9] a) G. Eder, E. F. Smith, I. Cebula, W. M. Heckl, P. H. Beton, M. Lackinger, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3014–3021; b) A. Rastgoo-Lahrood, J. Björk, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13301–13304.
- [10] N. A. Frei, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8402–8407.
- [11] J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7680–7682.
- [12] J. Bushell, A. F. Carley, M. Coughlin, P. R. Davies, D. Edwards, D. J. Morgan, M. Parsons, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9556–9566.
- [13] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 026803.
- [14] G. Hähner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1244–1255.
- [15] a) D. Käfer, G. Witte, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 376–383; b) Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1240–1251.
- [16] P. Ruffieux, J. M. Cai, N. C. Plumb, L. Patthey, D. Prezzi, A. Ferretti, E. Molinari, X. L. Feng, K. Müllen, C. A. Pignedoli, R. Fasel, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6930–6935.

Eingegangen am 21. Januar 2016,  
veränderte Fassung am 27. Februar 2016  
Online veröffentlicht am 29. April 2016