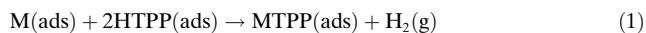


Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Selbstmetallierungsreaktion von 2H-Tetraphenylporphyrin auf Cu(111)**

Stefanie Ditz, Michael Stark, Martin Drost, Florian Buchner, Hans-Peter Steinrück und Hubertus Marbach*

Metalloporphyrine auf Festkörperoberflächen haben in letzter Zeit außerordentliche Aufmerksamkeit erfahren.^[1] Dieses große Interesse beruht auf der Funktionalität und dem allgegenwärtigen Vorkommen der Porphyrine in der Natur und in technologischen Anwendungen. Beispiele sind das Eisen-Porphyrin als zentraler Baustein des Hämoglobins, das bei Säugetieren für den Sauerstofftransport im Blut zuständig ist, und das Magnesium-Porphyrin, das an der Photosynthese im Chlorophyll beteiligt ist.^[2] In Kolorimetern nutzt man die lichtemittierenden Eigenschaften der Metalloporphyrine zur Identifizierung chemischer Substanzen, die sich an das zentrale Metallatom anlagern.^[3] Porphyrine haben auch die interessante Eigenschaft, definierte molekulare Architekturen auf wohlgeordneten Oberflächen zu bilden; dies hat umfangreiche Untersuchungen in der Grundlagenforschung ausgelöst.^[4] Dabei wurde gefunden, dass Metalloporphyrine nicht nur durch direkte Abscheidung aus der Gasphase auf einer Oberfläche deponiert werden können, sondern auf dieser auch *in situ* synthetisierbar sind. Dies gelingt durch das direkte Aufbringen der entsprechenden Metallatome vor oder nach dem Aufdampfen von metallfreien Porphyrinen. Diese *in situ*-Metallierung läuft bei Raumtemperatur (RT) oder nach moderatem Heizen ab.^[5] Sie wurde bereits detailliert für 2H-Tetraphenylporphyrin (2HTPP) mit Co,^[5a,6] Fe,^[5b,c,7] Ni,^[8] Cu,^[9] Zn^[6,10] und Ce^[1c,11] auf einer Ag(111)- sowie mit Ce^[1c,11] auf einer Au(111)-Oberfläche untersucht. Die Oberflächenreaktion verläuft gemäß Gleichung (1),



wobei M(ads) für das adsorbierte Metall steht. Die relevanten Reaktionsschritte der Metallierung sind: a) Koordination des Metallatoms an das intakte 2H-Porphyrin, 2HTPP, b) schrittweiser Transfer der beiden Wasserstoffatome von den Stickstoffatomen zum Metallatom und c) Bildung und

Freisetzung von H₂. DFT-Rechnungen in der Gasphase haben gezeigt, dass der Transfer des ersten H-Atoms zum Metallatom der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, der auch die Aktivierungsenergie der Metallierung bestimmt.^[6,12]

Die experimentelle Untersuchung der Reaktionskinetik und die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die *In-situ*-Metallierung auf einer Oberfläche ist eine große Herausforderung. In der flüssigen Phase werden zu diesem Zweck normalerweise isotherme Messungen durchgeführt; für organische Moleküle auf Oberflächen liegen unseres Wissens jedoch keine derartigen Untersuchungen vor. Der bisher einzige veröffentlichte Wert für die Aktivierungsenergie einer Metallierungsreaktion wurde mithilfe temperaturprogrammierter Desorption (TPD) ermittelt, und zwar für die Metallierung von deuteriertem 2DTPP mit Zn auf Ag(111).^[6] Hierbei wurde die Aktivierungsenergie über die Redhead-Gleichung^[13] bestimmt. Der ermittelte Wert stimmt mit dem Ergebnis aus den DFT-Rechnungen für freie Moleküle, d.h. unter Vernachlässigung der Oberfläche, überein,^[6] was auf einen geringen Einfluss der Oberfläche hinweist. Die größte Schwachstelle der Redhead-Näherung ist die Tatsache, dass der Präfaktor k_0 nicht bestimmt werden kann, sondern angenommen werden muss. Überlicherweise wird hierfür ein Wert von 10^{-13} s^{-1} verwendet.

Hier beschreiben wir eine direkte Methode zur Untersuchung der Kinetik und zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Metallierung von 2HTPP mit Cu-Substrataten auf einer Cu(111)-Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) unter isothermen Bedingungen. Hierzu wird das sehr unterschiedliche Adsorptionsverhalten von 2HTPP und MTPP auf Cu(111) (vgl. Abbildung 1) bei der Selbstmetallierung von 2HTPP ausgenutzt.^[9,14]

Die Fähigkeit von 2H-Porphyrinen, abgeschiedene Metalle (z.B. Fe,^[15] Cu,^[9] Zn^[16]) aufzunehmen und mit ihnen zu reagieren, wurde auf Ag(111) und Au(111) nachgewiesen. Abhängig vom Metall erfolgt die Metallierungsreaktion entweder bei RT oder durch Heizen auf Temperaturen bis zu 550 K. Die Reaktion erwies sich immer als selektiv, d.h., es trat keine Metallierung mit den Silber- oder Goldsubstrataten auf, was vermutlich auf den Edelmetallcharakter der Substrate zurückzuführen ist. Auf Kupferoberflächen konnte kürzlich die Metallierung von 2H-Porphyrinen mit Substrataten mit STM, TPD, XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und NEXAFS (Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie) gezeigt werden.^[9,12,17] Die Selbstmetallierung von 2HTPP auf Cu(111) beginnt ab einer Temperatur von ca. 400 K; bei RT bildet sich kein CuTPP.^[9,17c] Im Zuge der Metallierung wurde eine entscheidende Veränderung des Adsorptionsverhaltens im STM beobachtet: Im Gegensatz zu

[*] S. Ditz, M. Stark, M. Drost, Dr. F. Buchner, Prof. Dr. H.-P. Steinrück, Dr. H. Marbach
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II und
Interdisciplinary Center for Molecular Materials
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: marbach@chemie.uni-erlangen.de

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch den SFB 583 und den Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ gefördert. Wir danken Dr. Ole Lytken, Dr. Jie Xiao, Michael Röckert und Dr. Wolfgang Hieringer für die hilfreichen Diskussionen und wertvollen Beiträge.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205464> zu finden.

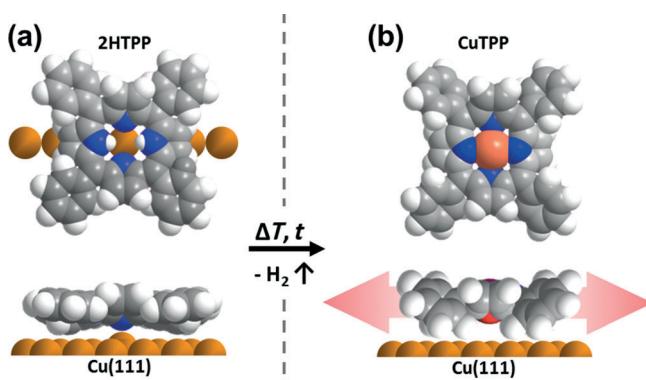


Abbildung 1. Illustration des Adsorptionsverhaltens von 2HTPP und CuTPP auf Cu(111). a) Die starke Wechselwirkung der iminischen Stickstoffatome im 2HTPP-Porphyrin-Makrocyclus mit dem darunterliegenden Kupfersubstrat zieht das Molekül buchstäblich an die Oberfläche heran. Dadurch nehmen die Moleküle eine flache Konformation an und sind bei RT auf der Oberfläche relativ unbeweglich. b) Beim CuTPP sind alle vier Stickstoffatome gleichmäßig mit dem Kupferzentrum koordiniert. Hierdurch wird die Wechselwirkung mit der Oberfläche gemindert, und die Moleküle sind bei RT äußerst mobil.

2HTPP auf Ag(111)^[18] und CuTPP auf Cu(111)^[9,14a] bildet 2HTPP auf Cu(111) keine langreichweitige supramolekulare Ordnung aus, sondern adsorbiert als individuelles Molekül mit klar definierter Orientierung relativ zu den dichtest ge packten Substratreihen.^[9] Zudem bewegt sich 2HTPP vergleichsweise langsam entlang dieser Vorzugsrichtungen.^[14b] Diese langsame Diffusion ermöglicht die Beobachtung von einzelnen, voneinander isolierten Molekülen bei RT (Abbildung 2a).

Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten ist die starke Wechselwirkung der iminischen Stickstoffatome mit den Kupfersubstratatomen, die zu einer speziellen Adsorptionsgeometrie führt, welche als Vorstufe für die Metallierung angesehen werden kann.^[14b,c,17c] Diese starke Wechselwirkung bewirkt eine ausgeprägte intramolekulare Deformierung, wie in Abbildung 1a dargestellt. In der resultierenden flachen Konformation sind die Phenylsubstituenten nahezu parallel

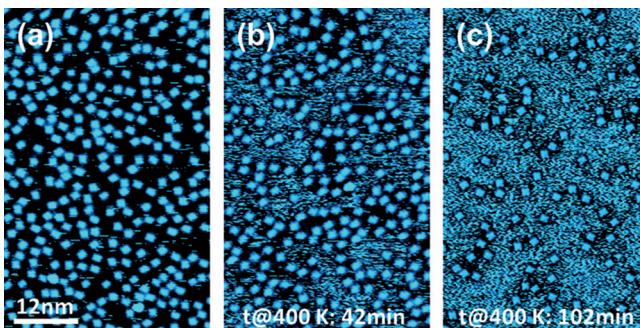


Abbildung 2. STM-Bilder von 2HTPP auf Cu(111), aufgenommen bei konstantem Strom bei a) Raumtemperatur und b,c) nach Heizen auf 400 K für die angegebene Zeit. Die abgeschätzte molekulare Dichte von 2HTPP und die zugehörigen Tunnelparameter sind:
a) $\rho_0 = 0.135 \text{ Moleküle nm}^{-2}$, $U_{\text{bias}} = -1.07 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 200 \text{ pA}$;
b) $\rho_{42 \text{ min}, 400 \text{ K}} = 0.094 \text{ Moleküle nm}^{-2}$, $U_{\text{bias}} = -1.20 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 231 \text{ pA}$;
c) $\rho_{102 \text{ min}, 400 \text{ K}} = 0.042 \text{ Moleküle nm}^{-2}$, $U_{\text{bias}} = -1.20 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 230 \text{ pA}$.

zur Ebene des Makrocyclus ausgerichtet. Das Verhalten des metallierten Reaktionsprodukts, CuTPP, unterscheidet sich davon ganz deutlich: Da alle vier Stickstoffatome an das zentrale Kupferatom koordiniert sind, gibt es keine spezifische Wechselwirkungen mit dem Substrat. Als Folge ist die Mobilität der CuTPP-Moleküle zu hoch, um diese einzeln mit dem STM bei RT abbilden zu können.^[9] Die mobilen Moleküle bilden ein 2D-Gas und werden als verrauschte Streifen oder Bereiche in der STM-Aufnahme abgebildet, wie in Abbildung 2b und 2c gezeigt.^[9] Zusätzlich führt die geringere Wechselwirkung mit der Cu(111)-Oberfläche zu einer veränderten intramolekularen Konformation, bei der die Phenylsubstituenten deutlich zur Makrocyclusebene verdreht werden (Abbildung 1b).^[17c] Diese veränderte Konformation ermöglicht eine attraktive „T-Typ“-Wechselwirkung zwischen benachbarten CuTPP-Molekülen, was bei höherer CuTPP-Bedeckungen zur Bildung von langreichweitig geordneten supramolekularen Domänen mit quadratischer Ordnung führt (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).^[9]

Das unterschiedliche Erscheinungsbild von 2HTPP und CuTPP in den STM-Bildern ermöglicht die Verfolgung der Metallierungsreaktion auf Cu(111): In Abbildung 2a ist eine STM-Aufnahme einer 2HTPP-Schicht bei RT zu sehen. Abbildung 2b und 2c zeigen dieselbe Schicht nach dem Heizen auf 400 K für 42 bzw. 102 min und anschließendem Abkühlen auf RT. Die Metallierungsreaktion läuft bei Temperaturen um 400 K so langsam ab, dass die zeitliche Verfolgung der Reaktion möglich wird. Aus den Abbildungen 2a–c ist ebenfalls ersichtlich, dass einzelne 2HTPP Moleküle deutlich unterschieden werden können. Dies ermöglicht die Bestimmung ihrer molekularen Dichte und dadurch die Verfolgung der isothermen Reaktion als Funktion der Zeit. Die entstehenden CuTPP-Moleküle sind nur als verrauschte Streifen sichtbar und können daher nicht quantifiziert werden.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik haben wir systematisch die Abnahme der 2HTPP-Moleküle (d.h. die Abnahme der 2HTPP-Dichte) in Abhängigkeit der Heizdauer bei folgenden (konstanten) Temperaturen untersucht: 390, 395, 400 und 410 K. Die 2HTPP-Ausgangsdichten werden als molekulare Dichten ρ_0 angegeben und entsprechen Werten zwischen 0.135 und 0.174 Moleküle nm^{-2} (23–30 % einer gesättigten Monolage von CuTPP auf Cu(111) in einer quadratischen Anordnung). Für jeden Heizschritt wurde die 2HTPP-Dichte ermittelt, indem mehr als 25 Bilder, mit einer Größe von $61 \times 61 \text{ nm}^2$, von verschiedenen Bereichen der Oberfläche ausgewertet wurden (siehe hierzu die Abbildungen S2 und S3 in den Hintergrundinformationen; insgesamt wurden mehr als 250 000 2HTPP-Moleküle ausgezählt).

In Abbildung 3a ist die zeitliche Abnahme der normalisierten 2HTPP-Dichten (ρ/ρ_0) für die vier untersuchten Temperaturen dargestellt. Wie erwartet verläuft die Reaktion bei höheren Temperaturen schneller. In allen Fällen wurde eine exponentielle Abnahme beobachtet. Aus Abbildung 3b geht dies deutlicher hervor: Die Auftragung von $\ln(\rho/\rho_0)$ gegen die Zeit ergibt für alle Temperaturen einen linearen Zusammenhang. Die lineare Abnahme bei dieser Art der Auftragung weist darauf hin, dass es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, entsprechend der Gleichung

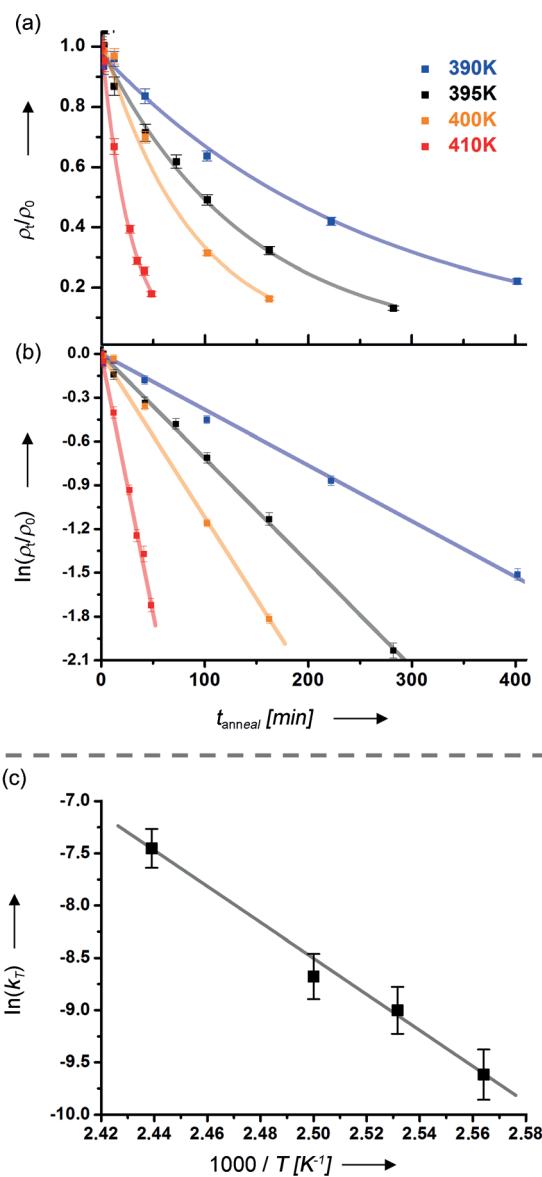


Abbildung 3. a) Normalisierte molekulare Dichte (ρ/ρ_0), aufgetragen gegen die Heizdauer für 2HTPP auf Cu(111) bei den angegebenen konstanten Temperaturen. b) Halblogarithmische Auftragung der Daten aus (a). c) Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten, k_T , ermittelt aus den entsprechenden Steigungen in (b).

$\rho/\rho_0 = \exp(-k_T t)$. Diese Reaktionsordnung wird erwartet, da die Konzentration eines Reaktionspartners, der Kupferatome, annähernd unverändert bleibt, da das Kupfersubstrat ein praktisch unerschöpfliches Reservoir darstellt. Die Steigungen der angepassten Geraden in Abbildung 3b entsprechen den Geschwindigkeitskonstanten k_T der Metallierungsreaktion für die jeweilige Temperatur.

Über die Arrhenius-Gleichung, $k_T = A \exp(-E_a/k_B T)$, können die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor ermittelt werden: Dazu wird $\ln(k_T)$ gegen T^{-1} aufgetragen (Abbildung 3c). Aus der linearen Regressionsgeraden ergeben sich $E_a = 1.48 \pm 0.12$ eV und $A = 10^{15 \pm 1.6} \text{ s}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie kann mit DFT-Rechnungen in der Gasphase für Porphin mit Cu verglichen werden, die, abhängig

von der Güte der Rechnung und den verwendeten Basissätzen, Werte zwischen 1.03 und 1.60 eV ergeben.^[6,12] Eine gute Übereinstimmung unseres experimentellen Ergebnisses mit den theoretisch vorhergesagten Werten kann festgestellt werden.

Zusammenfassend haben wir mittels STM-Experimenten unter isothermen Bedingungen die Reaktionskinetik und die Aktivierungsenergie der Selbstmetallierungsreaktion von 2HTPP auf einer Cu(111)-Oberfläche bestimmt. Der ermittelte Wert von 1.48 ± 0.12 eV für die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes fällt sehr gut in den Wertebereich, der durch DFT-Rechnungen in der Gasphase vorhergesagt wurde. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf der Oberfläche und in der Gasphase identisch ist oder dass ein möglicher oberflächenabhängiger Schritt eine vergleichbare Aktivierungsenergie aufweist. Unsere Untersuchungen stellen die bisher erste direkte Bestimmung der Aktivierungsenergie für eine Metallierungsreaktion (oder eine vergleichbar komplexe Reaktion) auf einer Oberfläche dar. Der neuartige Ansatz für die Ermittlung der Kinetik einer Oberflächenreaktion großer organischer Moleküle basiert auf dem Auszählen einzelner Moleküle (hier des Edukts 2HTPP) in STM-Aufnahmen als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen. Zukünftige Untersuchungen könnten den Einfluss der Oberflächenbedeckung oder der kristallographischen Orientierung (z.B. gestufte Oberflächen) auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt behandeln. Auch theoretische Studien, die die Kupferoberfläche explizit einschließen, werden benötigt. Aktuell werden automatisierte Bildverarbeitungsroutinen entwickelt, die den Auswertungsprozess deutlich beschleunigen. Wir meinen, dass der hier beschriebene Ansatz eine bedeutende Rolle für die Erforschung komplexer Oberflächenreaktionen spielen kann.

Experimentelles

Alle Experimente und Präparationen wurden in einem Zwei-Kammer-UHV-System bei einem Hintergrunddruck im niedrigen 10^{-10} -mbar-Bereich durchgeführt. Das verwendete STM-Mikroskop ist ein RHK UHV VT STM 300 mit RHK-SPM-100-Steuerung. Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die Probe, die Bilder wurden bei konstantem Strom bei RT aufgenommen. Außer dem Abzug des Hintergrunds gab es keine weitere Bildbearbeitung der STM-Daten. Der Cu(111)-Einkristall wurde von MaTeck bezogen, das 2HTPP (98 %) von Porphyrin Systems. Die Präparation der Substratoberfläche erfolgte durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen (500 eV) und Heizen auf 850 K. Die Porphyrin-Schichten wurden durch thermische Sublimation mit einer selbstkonstruierten Knudsen-Zelle auf das bei RT gehaltene Substrat aufgebracht. Einzelheiten zur Temperaturnmessung und -regelung sowie zur Fehlerberechnung sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Eingegangen am 11. Juli 2012
Online veröffentlicht am 26. September 2012

Stichwörter: Arrhenius-Auswertung · Oberflächenreaktionen · Porphyrine · Rastertunnelmikroskopie

- [1] a) K. Seufert, M. L. Bocquet, W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, J. Reichert, N. Lorente, J. V. Barth, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 114–119; b) C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacobvita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 61; c) D. Écija, W. Auwärter, S. Vijayaraghavan, K. Seufert, F. Bischoff, K. Tashiro, J. V. Barth, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3958–3963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3872–3877.
- [2] L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [3] N. A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature* **2000**, *406*, 710–713.
- [4] a) J. M. Gottfried, H. Marbach, *Z. Phys. Chem.* **2009**, *209*, 53–74; b) J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375–407; c) J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2311–2341; d) W. Auwärter, K. Seufert, F. Bischoff, D. Écija, S. Vijayaraghavan, S. Joshi, F. Klappenberg, N. Samudrala, J. V. Barth, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 41–46; e) X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho, *Science* **2003**, *299*, 542–546; f) T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, *386*, 696–698; g) H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stöhr, T. A. Jung, D. Bonifazi, F. Y. Cheng, F. Diederich, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 275–279; h) M. Stöhr, M. Wahl, H. Spillmann, L. H. Gade, T. A. Jung, *Small* **2007**, *3*, 1336–1340; i) N. Wintjes, J. Hornung, J. Lobo-Checa, T. Voigt, T. Samuely, C. Thilgen, M. Stöhr, F. Diederich, T. A. Jung, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5794–5802; j) L. A. Fendt, M. Stöhr, N. Wintjes, M. Enache, T. A. Jung, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11139–11150; k) Y. F. Wang, J. Kröger, R. Berndt, H. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12546–12547; l) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691; m) F. Matino, G. Schull, U. Jana, F. Köhler, R. Berndt, R. Herges, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6780–6782.
- [5] a) J. M. Gottfried, K. Flechtnner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5644–5645; b) F. Buchner, V. Schwald, K. Comanici, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 241–243; c) W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrian, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 250–254.
- [6] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtnner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9476–9483.
- [7] F. Buchner, I. Kellner, H. P. Steinrück, H. Marbach, *Z. Phys. Chem.* **2009**, *223*, 131–144.
- [8] M. Chen, X. F. Feng, L. Zhang, H. X. Ju, Q. Xu, J. F. Zhu, J. M. Gottfried, K. Ibrahim, H. J. Qian, J. O. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9908–9916.
- [9] J. Xiao, S. Ditze, M. Chen, F. Buchner, M. Stark, M. Drost, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12275–12282.
- [10] K. Flechtnner, A. Kretschmann, L. R. Bradshaw, M. M. Walz, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5821–5824.
- [11] A. Weber-Bargioni, J. Reichert, A. P. Seitsonen, W. Auwärter, A. Schiffrian, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3453–3455.
- [12] Y. Li, J. Xiao, T. E. Shubina, M. Chen, Z. L. Shi, M. Schmid, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6401–6408.
- [13] P. A. Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203.
- [14] a) G. Rojas, X. Chen, C. Bravo, J.-H. Kim, J.-S. Kim, J. Xiao, P. A. Dowben, Y. Gao, X. C. Zeng, W. Choe, A. Enders, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9408–9415; b) F. Buchner, J. Xiao, E. Zillner, M. Chen, M. Röckert, S. Ditze, M. Stark, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24172–24177; c) F. Buchner, E. Zillner, M. Röckert, S. Gläsel, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10226–10229.
- [15] F. Buchner, K. Flechtnner, Y. Bai, E. Zillner, I. Kellner, H.-P. Steinrück, H. Marbach, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15458–15465.
- [16] A. Kretschmann, M.-M. Walz, K. Flechtnner, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2007**, 568–570.
- [17] a) R. González-Moreno, C. Sánchez-Sánchez, M. Trelka, R. Otero, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, M. Ruiz-Bermejo, A. García-Lekue, J. A. Martín-Gago, C. Rogero, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6849–6854; b) S. Haq, F. Hanke, M. S. Dyer, M. Persson, P. Iavicoli, D. B. Amabilino, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12031–12039; c) K. Diller, F. Klappenberg, M. Marschall, K. Hermann, A. Nefedov, C. Woll, J. V. Barth, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 014705–014713.
- [18] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Görling, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13082–13090.
- [19] H. Yanagi, H. Mukai, K. Ikuta, T. Shibutani, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 601–604.