

Zusammenrücken und Stapeln: von atmenden Poren zu dreidimensionaler ionischer Selbstorganisation unter elektrochemischer Kontrolle**

Kang Cui, Kunal S. Mali, Oleksandr Ivasenko, Dongqing Wu, Xinliang Feng, Michael Walter, Klaus Müllen, Steven De Feyter* und Stijn F. L. Mertens*

Abstract: Wir zeigen mithilfe der Rastertunnelmikroskopie den spontanen und reversiblen Übergang zwischen zwei- und dreidimensionaler Selbstorganisation eines supramolekularen Systems an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Metalloberfläche unter elektrochemischer Kontrolle. Durch Abstimmen des Grenzflächenpotentials können wir unsere Zielmoleküle selektiv zu einem Muster aus offenen Poren organisieren und diese mit Gastmolekülen füllen oder aber in einer Doppellage stapeln. Mithilfe eines einfachen elektrostatischen Modells können wir erklären, welche Ladungsdichte zur Bildung von Doppellagen und im Gegenzug welches Molekülgöße/Ladungs-Verhältnis zum Design neuer Bausteine nötig ist. Unsere Befunde können zu einer neuen Klasse elektrochemisch kontrollierter dynamischer Wirt-Gast-Systeme, künstlicher Rezeptoren und „intelligenter“ Materialien führen.

Obwohl die molekulare Selbstorganisation an der Grenzfläche zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten im Allgemeinen hoch entwickelt ist,^[1] gilt es noch zahlreiche Aufgaben zu bewältigen, besonders was das Erreichen der dritten Dimension angeht. Unseres Wissens wurden adaptierbare supramolekulare Strukturen senkrecht zur Oberfläche bisher nur durch multiple Bausteine oder Tektone^[2a–f] oder aber

durch Ladungsumkehrung des Substrats durch Anionenadsorption erreicht.^[2g] Hier präsentieren wir ein auf einem organischen Salz aufbauendes System (polyaromatisches Kation + Perchloratanion) dessen reichhaltige supramolekulare Eigenschaften uns genau dies mit einer einzelnen Verbindung auf einem unmodifizierten Substrat ermöglichen: Durch Variation des elektrochemischen Potentials können wir die Tektone kontrolliert in einer porösen Struktur anordnen, die Poren vergrößern, um für ein Gastmolekül Platz zu machen, oder die Moleküle zu einer geordneten Doppellage stapeln. Die Änderungen sind vollständig reversibel und können die Basis für elektrochemisch kontrollierte, dynamische Wirt-Gast-Systeme und dreidimensionale (3D-)Strukturen, wie künstliche Rezeptoren, bilden.^[3]

Unser Molekül, 9-Phenylbenzo[1,2]chinolizino[3,4,5,6-f]phenanthridinyliumperchlorat (Abbildung 1), in der Folge als PQPClO₄ bezeichnet, ist eine geladene, scheibenförmige, polycyclische, aromatische Verbindung, die im

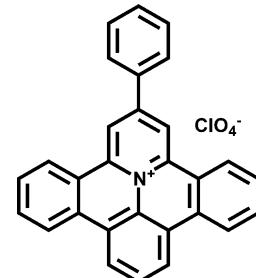


Abbildung 1. Molekülstruktur von PQPClO₄.

Festkörper geschichtete Strukturen bildet.^[4] PQPClO₄ ist ein Salz, weswegen eine starke Antwort der Ionen auf die Effekte des Grenzflächenpotentials^[5] sowie auf die elektrostatischen Kräfte, welche die ionische Selbstorganisation bestimmen, erwartet wird.^[6] Des Weiteren ist die aromatische Verbindung flach und neigt deshalb wegen ihrer π-Elektronen zu einer starken Wechselwirkung mit dem Goldsubstrat.^[7] Da wir eine kompetitive Adsorption von Zielmolekül und Leitelektrolyten vermeiden wollten, wurden alle Experimente in Perchlorsäure durchgeführt, deren Anion nicht spezifisch auf Gold adsorbiert.

Das Cyclovoltammogramm (siehe Hintergrundinformationen) einer modifizierten Au(111)-Elektrode in 0.1 M HClO₄ zeigte keine Peaks, was die Abwesenheit von Redoxprozessen und die lange Zeitskala der Phasentransformationen anzeigt, die dafür bekannt sind, beträchtliche Peaks

[*] K. Cui, Dr. K. S. Mali, Dr. O. Ivasenko, Prof. S. De Feyter,

Dr. S. F. L. Mertens

Department of Chemistry, KU Leuven

Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven (Belgien)

E-Mail: steven.defeyter@chem.kuleuven.be

stmrtnen@gmail.com

Dr. S. F. L. Mertens

Institut für Angewandte Physik

TU Wien (Österreich)

Dr. M. Walter

Freiburger Materialforschungszentrum

Universität Freiburg (Deutschland)

und

Fraunhofer IWM, Freiburg (Deutschland)

D. Wu, Dr. X. Feng, Prof. K. Müllen

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Mainz (Deutschland)

[**] K.C. dankt für ein Promotionsstipendium des China Scholarship Council und S.F.L.M. für eine Laufbahneingliederungsfinanzhilfe im Rahmen der Marie-Curie-Maßnahmen. Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fund for Scientific Research—Flanders (FWO-Vlaanderen) und vom Europäischen Forschungsrat unter dem 7. Rahmenprogramm der EU (FP7/2007-2013)/ERC Grant Agreement No. 340324, Nanograph@LSI, advanced ERC grants Nanograph and OxideSurfaces. Wir danken für Rechenkapazitäten am FZ-Jülich.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406246> zu finden.

zu verursachen, sollte die Neuorientierung schnell gegenüber der Vorschubgeschwindigkeit erfolgen.^[8]

Abbildung 2A zeigt ein hochauflößtes Rastertunnelmikroskopie(STM)-Bild bei einem Substratpotential von 0.6 V gegen eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE), wobei eine hochgeordnete und deutlich poröse Struktur die Oberfläche bedeckt. Eine genaue Analyse des Bildes und der erlaubten zwischenmolekularen Orientierung (siehe Hinter-

grundinformationen) ergibt, dass der helle Punkt dem fusionierten aromatischen System von PQP^+ entspricht, sodass sich das in Abbildung 2B gezeigte Molekülarrangement ergibt: Sechs PQP^+ -Kationen zeigen eine sechsfache Rotationssymmetrie um eine 0.9-nm-Pore, wobei der einzelne Phenylring in der Buchtposition seines benachbarten Kations angeordnet ist. Die Struktur erinnert an die hexagonale Anordnung auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG),^[9] wenngleich im letztgenannten Fall keine elektrochemische Kontrolle erfolgte. Auch in dieser Studie wurden die Perchlorationen in den STM-Bildern nie direkt beobachtet. Aus Gründen der Elektroneutralität ist es essentiell, dass sich die Perchlorationen in der Nähe der PQP^+ -Lage befinden, auch wenn sie gleichzeitig hochgradig mobil sein könnten. Unsere DFT-Rechnungen sagen eine wirksame Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung durch die wässrige Umgebung voraus, die in lediglich 14 kJ mol^{-1} Bindungsenergie zwischen den Ionen resultiert und deren einfache Trennbarkeit belegt (siehe Hintergrundinformationen).

Wird das Substratpotential um 200 mV negativ verschoben, zeigt sich auf den ersten Blick eine große Änderung in der Molekülpackung, deren anfängliche Porenstruktur verschwunden scheint (Abbildung 2C). Eine genauere Betrachtung des hochauflößten Bildes offenbart, dass die Tektone immer noch in einem hexagonalen Motiv angeordnet sind, sich aber gedreht haben und so – einem Auto-Wirt-Gast-Mechanismus folgend – einem zusätzlichen PQP^+ -Kation im Zentrum des Motivs Platz machen.^[10] Die Vergrößerung der Van-der-Waals-Fläche der Pore beim Übergang von Struktur I zu II um mehr als 50% wird fast vollständig durch eine Rotation des PQP^+ -Kations um 90° erreicht, da sich der Mittelpunktsabstand nur um 12% ändert. Obwohl die neue Elementarzelle leicht größer ist, hat sich die molekulare Gesamtdichte in Motiv II um 10% auf 0.55 Moleküle nm^{-2} erhöht.

In Abbildung 2C und besonders im vergrößerten Bild (siehe Hintergrundinformationen) ist die Fischgräten-Rekonstruktion des Au(111)-Substrats durch die adsorbierte Moleküllage hindurch sichtbar,^[11a] was zeigt, dass die Adsorption nicht stark genug ist, um die Rekonstruktion aufzuheben. Weiterhin zeigt dies die Robustheit der supramolekularen Anordnung und deren relative Unempfindlichkeit bezüglich der genauen verfügbaren Absorptionsplätze. Wir beobachteten keine Variation der zwischenmolekularen Abstände in Abhängigkeit von der Position des Adsorbats auf der rekonstruierten Oberfläche, wenngleich eine leichte Bevorzugung der <121>-Richtung vorliegt.^[11b] Dies spricht für eine im Wesentlichen mit der Goldoberfläche inkomensurable Absorption sowie dafür, dass die Morphologie der Lagen hauptsächlich durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen bestimmt wird.

Eine weitere negative Verschiebung des Substratpotentials nach 0.15 V führt zu einer fundamental verschiedenen Packung (Struktur IIIA; Abbildung 2E), bei der eine hochkompakte, im Kontakt mit dem Goldsubstrat befindliche, lamellare PQP^+ -Lage von zusätzlichen PQP^+ -Kationen in einer zweiten Lage bedeckt ist. Die zweite Lage hat die gleiche Ordnung wie die erste und lässt Lücken, durch die die

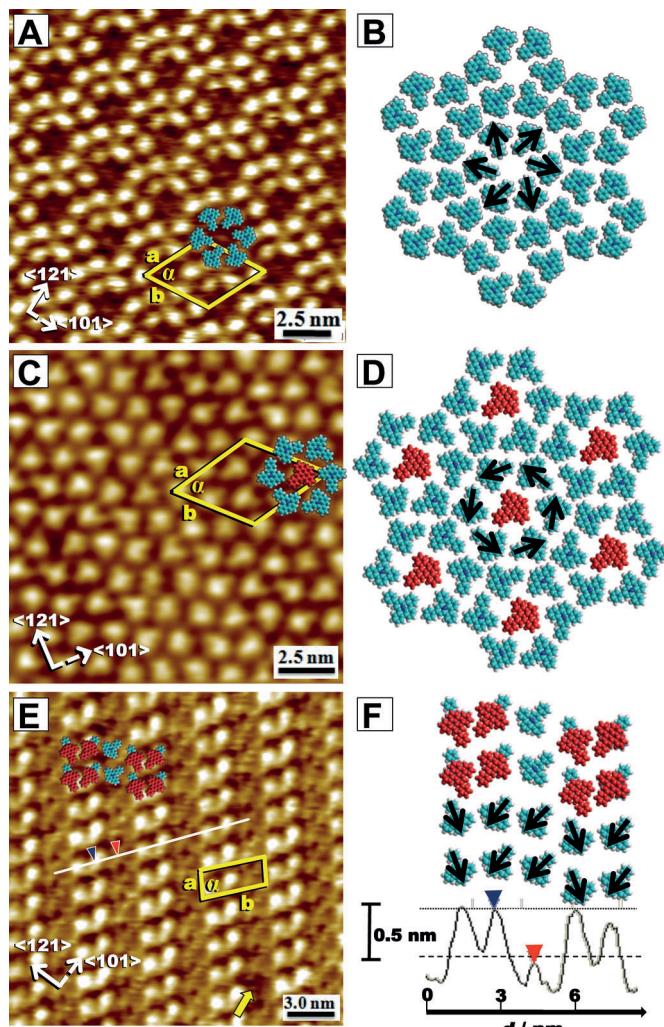


Abbildung 2. A) Hochauflößtes STM-Bild des porösen Musters I für PQQClO_4 -modifiziertes Au(111) in 0.1 M HClO_4 . Substratpotential $E_s = 0.6$ V gegen RHE, Spitzenspannung $U_b = -0.62$ V, Tunnelstrom $I_t = 1.0$ nA. Elementarzellenparameter: $a = b = (3.7 \pm 0.2)$ nm, $\alpha = (59 \pm 2)^\circ$. Van-der-Waals-Fläche der Pore: $A_p = 2.5 \text{ nm}^2$. B) Modell der Anordnung. C) Hochauflößtes STM-Bild eines gefüllten Wirt-Gast-Musters II. $E_s = 0.4$ V, $U_b = -0.61$ V, $I_t = 1.0$ nA. Elementarzellenparameter: $a = b = (3.8 \pm 0.2)$ nm, $\alpha = (60 \pm 2)^\circ$. Van-der-Waals-Fläche der Pore: $A_p = 3.9 \text{ nm}^2$. D) Modell der molekularen Anordnung, welches das Wirtgitter (blau) und die Gastmoleküle (rot) sowie die Drehung im Vergleich zu Motiv I zeigt. E) Hochauflößtes STM-Bild der Doppelagenstruktur IIIA. $E_s = 0.15$ V, $U_b = -0.5$ V, $I_t = 1.0$ nA. Elementarzellenparameter: $a = (1.9 \pm 0.1)$, $b = (4.3 \pm 0.2)$ nm, $\alpha = (78 \pm 2)^\circ$. Der gelbe Pfeil zeigt ein fehlendes Molekül in der ersten Lage. F) Modell für die Struktur IIIA, das die erste Lage (blau) und die Moleküle der zweiten Lage (rot) zeigt. Querschnittsprofil entlang der weißen Linie in E.

erste Lage beobachtet werden kann. Eine zweiter Polymorph dieses Motivs mit geringfügig abweichenden Gitterparametern, IIIB, wurde ebenfalls gefunden (siehe Hintergrundinformationen). Die Doppelagenstruktur des Motivs IIIA wird durch das Querschnittsprofil bestätigt (Abbildung 2F), das eine Verdoppelung der scheinbaren Höhe bei den hellen Zeilen zeigt, während die Identifizierung der Tektone der ersten Lage durch das Fehlen eines PQP^+ -Kations (gelber Pfeil in Abbildung 2E) vereinfacht wird.

Ein wichtiger Punkt ist, dass keine PQP^+ -Doppelagenstrukturen bei konventionellen Flüssig/fest-STM-Untersuchungen auf HOPG beobachtet wurden,^[9] obwohl ähnliche Spitzenspannungen genutzt wurden. Dies belegt, dass elektrochemische Kontrolle für den Erhalt von 3D-Strukturen essenziell ist. Auf Grundlage der hochauflösten STM-Bilder und der gezeigten Kristallstruktur von PQP -Stapeln in Lösung^[4c] schlagen wir das Modell in Abbildung 2F vor, in dem zwei PQP^+ -Kationen in einem cofacialen und antiparallelen Arrangement zusammengepackt sind. Durch das Stapeln in zwei Lagen erhöht sich die Packungsdichte weiter auf 0.62 Moleküle nm^{-2} , obwohl sich die erste Lage (mit 0.37 Molekülen nm^{-2}) gegenüber den Motiven I und II wieder relaxiert hat, was sterisch vorteilhaft ist.

Um die Bildung der Doppelage zu verstehen, betrachten wir die Kompensation der Oberflächenladung durch die Kationenlage. Ausgehend vom Nullladungspotential ($\text{pzc} = 0.62 \text{ V}$)^[11c,d] der rekonstruierten $\text{Au}(111)-(22 \times \sqrt{3})$ -Oberfläche in verdünnten Perchlorsäurelösungen und dem kapazitiven Strom in der Cyclovoltammetrie (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen) können wir formal die Ladungsdichte auf der Goldoberfläche für diejenigen Potentiale, bei denen die verschiedenen Lagen beobachtet wurden, bestimmen (siehe Hintergrundinformationen für eine detaillierte Darstellung).

Gemäß den Daten aus Tabelle 1 überkompensieren die beiden einlagigen Strukturen die Substratladung in unterschiedlichem Ausmaß, da in beiden gilt: $q(\text{PQP}^+) > |q(\text{Au})|$, was nahelegt, dass die Adsorption durch die π -Elektronen verursacht wird (die Adsorptionsenergie beträgt ca. 200 kJ mol^{-1}).^[7] Dies erklärt auch, warum die adsorbierte Lage für positive Oberflächenladungen (d.h. bei $E_s \geq 0.8 \text{ V}$) amorphisiert (siehe Hintergrundinformationen). Bei genügend negativem Potential wird die negative Ladungsdichte des Substrats durch eine kationische Monolage nicht mehr voll kompensiert (siehe die fettgedruckten Einträge in Tabelle 1), im Einklang mit dem Auftreten von Doppelagenstrukturen.

Tabelle 1: Ladungskompensation des Substrates durch die PQP^+ -Lagen (DL = Doppelage).

Struktur	E_s [V gegen RHE]	$ q(\text{Au}) $ [$\mu\text{C cm}^{-2}$]	$10^{11} \Gamma$ [mol cm^{-2}]	$q(\text{PQP}^+)$ [$\mu\text{C cm}^{-2}$]
I	0.6	0.5	8.5	7.4
II	0.4	5.0	9.1	7.9
DL IIIA	0.15	7.2	6.2 ^[d]	5.4^[d]
DL IIIB	0.15	7.2	7.5 ^[d]	6.5^[d]

[a] Formale Ladungsdichte des Substrats. [b] Oberflächenbedeckung.

[c] Ladungsdichte der Kationenlage. [d] Nur erste Lage.

Umgekehrt können wir abschätzen, welche Molekülgröße/Ladungs-Verhältnisse zum Design neuer geladener Moleküle nötig sind, um das elektrochemische Schalten zwischen Mono- und Doppelagen zu ermöglichen. Ausgehend vom gleichen Potentialfenster, wie es hier verwendet wurde, gelangen wir zu einer Schwellengröße von 1.6 nm^2 für monokationische Moleküle, unterhalb dessen keine Bildung von Doppelagen erwartet wird. Wichtig ist, dass die Ladung der Monolage die Oberflächenladung des Substrats nicht voll kompensiert, was erklären kann, weshalb die spontane Bildung von Doppelagen bisher nicht beobachtet wurde: Geladene Porphyrine, obwohl umfassend untersucht, tragen oft bis zu vier Ladungen pro Molekül^[5b-d] und werden im verfügbaren Potentialfenster die volle Ladungskompensation mit einer (Sub-)Monolage erreichen.

Eine weitere Bedingung für die Bildung von Doppelagen ist, dass die Abstoßung zwischen den Kationen nicht zu hoch wird. Das Auftreten eines Stapelmotivs in der Kristallstruktur^[4d] zeigt, das eine solche Konfiguration energetisch bevorzugt ist. Unsere DFT-Rechnungen ergeben eine Bindungsenergie von 151 kJ mol^{-1} zwischen zwei PQPClO_4 -Einheiten in wässriger Umgebung in der in Abbildung 3B dargestellten Konfiguration. Eine Ladungsanalyse nach Bader^[12] ergibt, dass die positive Ladung über das gesamte Molekül verteilt ist (Abbildung 3A), was diese starke intermolekulare Wechselwirkung ermöglicht und durch kristallographische und NMR-spektroskopische Daten bestätigt wird.^[4c]

Die Bildung der Doppelagenphase von PQPClO_4 ist viel langsamer als der Übergang zwischen den porösen Strukturen I und II bei Änderung des Substratpotentials (siehe Hintergrundinformationen). Wie immer wird die thermodynamisch stabilste Struktur durch eine Balance aller Kräfte

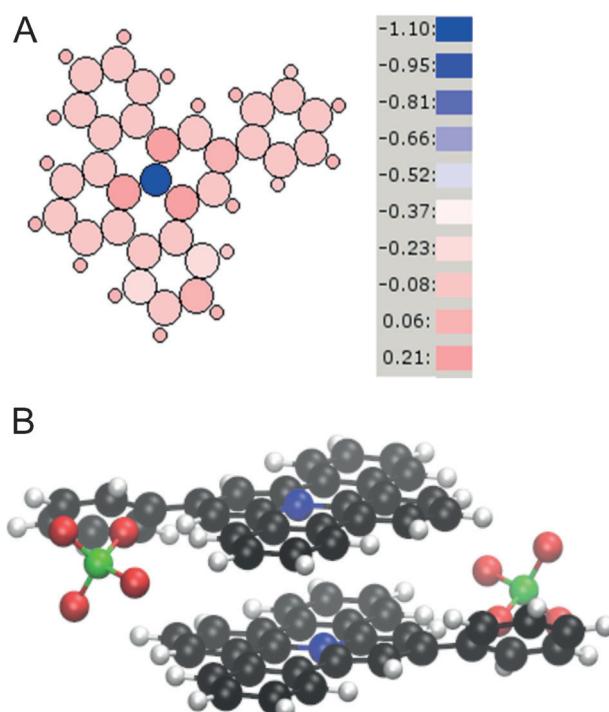


Abbildung 3: A) Ladungsanalyse von PQP^+ ; B) relaxierte Struktur des PQPClO_4 -Dimers (C schwarz, N blau, H weiß, O rot, Cl grün).

(elektrostatische, sterische, Van-der-Waals-) diktieren und kann durch kinetischen Einfang verhindert sein. Erst nach etwa 2 h war die Bildung der Doppellage beendet. Eine mögliche Erklärung – abgesehen von der starken Umverteilung der supramolekularen Bausteine beim Übergang von II zur Doppellage IIIA – ist, dass die elektrostatische Kraft in der zweiten Lage beträchtlich kleiner als jene in der ersten Lage ist, da eine Abschirmung durch die erste Lage erfolgt.

Es ist absehbar, dass eine weitere Erhöhung der negativen Ladungsdichte auf dem Au-Substrat, die durch ein negatives Potential des Substrats verursacht wird, zu einer vollständigen Doppellage oder alternativ zur Molekülstapelung in eine dritte Lage führt. Das Potentialfenster der hier verwendeten Substrat-Elektrolyt-Kombination ermöglicht es jedoch nicht, diese Möglichkeit zu untersuchen.

Wir haben erstmals das reversible Umschalten zwischen zwei- und dreidimensionaler Selbstorganisation geladener organischer Moleküle an einer unmodifizierten elektrochemischen Fest-flüssig-Grenze demonstriert. Wir glauben, dass das rationale Design organischer Moleküle gemäß den hier gezeigten Prinzipien substanzelle Fortschritte bei künstlichen Rezeptoren, hochspezifischer Detektion und „intelligenten“ Materialen mit sich bringen wird.

Experimentelles

PQPCIO₄ wurde gemäß Literaturangaben synthetisiert.^[4c] Die Elektrolytlösungen wurden aus ultrareinem 70-proz. HClO₄ (Merck Suprapur) und hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore, 18.2 MΩ cm, TOC < 5 ppb) hergestellt. Die Experimente wurden in inerter Atmosphäre (Argon 5.0, Air Liquide) durchgeführt. Das Substrat war ein Au(111)-Einkristall (Fehlschnitt < 0.1°, Mateck GmbH). Die ECSTM-Experimente wurden mit einem in der Gruppe von Prof. Klaus Wandelt (Universität Bonn) entwickelten Instrument^[13] oder mit einer Agilent-Technologies-5100/Picostat-Kombination durchgeführt. Ein Platindraht wurde als Quasi-Referenzelektrode genutzt, und alle angegebenen Potentiale sind relativ zur RHE umskaliert. Zur Abscheidung von PQPCIO₄ auf dem Goldsubstrat wurde ein Tropfen gesättigter Ethanollösung auf der zuvor flammgeglühten Au(111)-Oberfläche verdampft, gefolgt von reichlichem Spülen mit Ethanol und Trocknung unter Ar. Die STM-Spitzen waren elektrochemisch geätzte Wolframdrähte und wurden mit geschmolzenem Polymer überzogen, um Faradaysche Ströme zu minimieren. Die STM-Bilder wurden mit der Software SPIP 5.1 (Image Metrology) analysiert. Die DFT-Rechnungen wurden mit der „projector augmented wave“-Methode, implementiert im GPAW-Paket,^[14,15] durchgeführt; Van-der-Waals-Wechselwirkungen wurden wie von Tkatchenko und Scheffler vorgeschlagen modelliert.^[16] Die wässrige Umgebung wurde in einem von uns kürzlich implementierten Modell des polarisierbaren Kontinuums^[17] berücksichtigt.

Eingegangen am 15. Juni 2014

Online veröffentlicht am 24. September 2014

Stichwörter: Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie · Organische Salze · Poröse Materialien · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

- [1] a) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671–679; b) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150; c) L. J. Wan, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 334–342; d) J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, *424*, 1029–1031.
- [2] a) M. O. Blunt, J. C. Russell, M. del Carmen Giménez-López, N. Taleb, X. Lin, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 74–78; b) R. Madueno, M. T. Räisänen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, *454*, 618–621; c) S. Yoshimoto, E. Tsumi, Y. Honda, Y. Murata, M. Murata, K. Komatsu, O. Ito, K. Itaya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3044–3047; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3106–3109; d) D. Bonifazi, A. Kiebele, M. Stohr, F. Y. Cheng, T. Jung, F. Diederich, H. Spillmann, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1051–1062; e) R. Wen, C. J. Yan, H. J. Yan, G. B. Pan, L. J. Wan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6915–6917; f) J. Y. Gu, T. Chen, L. Wang, W. L. Dong, H. J. Yan, D. Wang, L. J. Wan, *Langmuir* **2014**, *30*, 3502–3506; g) M. Röefzaad, M. Jiang, V. Zamlynny, K. Wandelt, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 219–228.
- [3] *Artificial Receptors for Chemical Sensors* (Hrsg.: V. M. Mirsky, A. K. Yatsimirsky), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [4] a) X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421–426; b) D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5417–5420; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5513–5516; c) D. Wu, W. Pisula, V. Enkelmann, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9620–9621.
- [5] a) D. Wang, L. J. Wan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16109–16130; b) M. Kunitake, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1995**, *11*, 2337–2340; c) M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1997**, *13*, 1607–1615; d) N. T. M. Hai, K. Wandelt, P. Broekmann, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10176–10186; e) K. Cui, O. Ivasenko, K. S. Mali, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, S. De Feyter, S. F. L. Mertens, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10329–10522.
- [6] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673–683.
- [7] a) Y. He, T. Ye, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11964–11970; b) P. V. C. Medeiros, G. K. Gueorguiev, S. Stafström, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 205423; c) W. D. Wheeler, B. A. Parkinson, Y. Dahnovsky, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 024702; d) C. B. France, P. G. Schroeder, J. C. Forsythe, B. A. Parkinson, *Langmuir* **2003**, *19*, 1274–1281.
- [8] T. Dretschkow, T. Wandlowski in *Solid-liquid interfaces* (Hrsg.: K. Wandelt, S. Thurgate), Springer, Berlin, **2003**, S. 259–321.
- [9] K. S. Mali, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, M. Van der Auweraer, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5686–5688.
- [10] X. Yang, B. Wu, C. Janiak, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 126–129.
- [11] a) X. Gao, A. Hamelin, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6993–6996; b) R. Yamada, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6021–6027; c) D. M. Kolb, J. Schneider, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929–936; d) U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 85–89.
- [12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [13] M. Wilms, M. Kruft, G. Bermes, K. Wandelt, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3641–3650.
- [14] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035109.
- [15] J. Enkovaara et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 253202.
- [16] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- [17] A. Held, M. Moseler, M. Walter, unveröffentlichte Ergebnisse.