

Ein Metall-organisches Netzwerk auf Basis von Cu-Adatom-Trimeren**

Fabian Bebensee, Katrine Svane, Christian Bombis, Federico Masini, Svetlana Klyatskaya, Flemming Besenbacher, Mario Ruben, Bjørk Hammer* und Trolle R. Linderoth*

Abstract: Mittels Koadsorption von Metallatomen und organischen Liganden hergestellte Koordinationsnetzwerke haben interessante Eigenschaften, z. B. in der Katalyse oder für die Datenspeicherung. Bisher basierten solche Oberflächen-Netzwerke auf Koordination an einzelnen Metallatomen. Hier beschreiben wir hingegen die Bildung eines neuartigen Metall-organischen Netzwerkes, das auf Kupfertrimeren als Knoten basiert. Dieses Netzwerk entsteht nach dem Aufdampfen und anschließendem Heizen von Tetrahydroxybenzol (THB) auf Cu(111) im Ultrahochvakuum. Mittels STM, XPS und DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass bei einer Temperatur von 440 K alle vier Hydroxygruppen des THB dehydriert werden. Der dabei entstehende, hochreaktive Ligand bindet anschließend an Cu-Trimeren, die in hochaufgelösten STM-Aufnahmen sichtbar sind. Mit den gleichmäßig angeordneten und monodispersen Cu-Trimeren stellt das hier vorgestellte Netzwerk ein zweidimensionales Analogon zu Metall-organischen Gerüsten dar, die in der Regel ebenfalls komplexere Knoten als einzelne Metallatome aufweisen.

Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) haben sich als neue Klasse flexibel gestaltbarer nanoporöser Materialien etabliert, die beispielsweise in der Gasspeicherung oder Katalyse Anwendungsmöglichkeiten haben.^[1] MOFs bestehen aus Metallkationen, die von organischen Molekülen („Linkern“) zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur verbunden sind. Für auf Grenzflächeneffekten beruhende Anwendun-

gen, z. B. in der Sensorik, wurden Dünnschicht-MOFs, also direkt auf Oberflächen aufgewachsene MOFs, entwickelt.^[2] Der Grenzfall wirklich zweidimensionaler, d. h. nur eine molekulare Schicht dicker, MOF-analoger Strukturen steht im Fokus des Bereichs der (Oberflächen-)Koordinationsnetzwerke.^[3] Derartige Strukturen fußen auf Fortschritten in der supramolekularen Chemie unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen und werden mittels Koadsorption organischer Linker und Metallatome auf einkristallinen Oberflächen erzeugt.

Frühe Arbeiten aus diesem Bereich haben die Bildung von Metall-organischen Clustern^[4] und Netzwerken^[5] auf Basis von Koordination zwischen Carboxylaten und Cu- oder Fe-Atomen demonstriert. Im Anschluss daran wurde eine Vielzahl von Oberflächen-Koordinationsnetzwerken hergestellt,^[6] wobei besonders die systematische Kontrolle von Porengröße und -symmetrie durch geeignete Wahl der verwendeten Linkermoleküle (Länge und chemische Funktionalität), Metallzentren und -substrate unter Beweis gestellt werden konnte.^[7] Volumen-MOFs enthalten oftmals Metallzentren wie kleine Metall-^[8] oder Metalloxidcluster, die über einzelne Metallkationen hinausgehen. Ein prominentes Beispiel für solche Knoten sind Zn₄O-Cluster im berühmten MOF-5.^[9] Im Unterschied dazu weisen (Oberflächen-)Koordinationsnetzwerke typischerweise einzelne Metallatome als Knoten auf oder haben Knoten aus zwei getrennten Metallatomen.^[6c,10] Das Einbinden von komplexeren Metallknoten^[11] in Koordinationsnetzwerke eröffnet interessante Perspektiven, da die Eigenschaften der Netzwerknoten entscheidend für die übergeordnete Struktur (MOF oder Koordinationsnetzwerk) sind, z. B. in Bezug auf magnetische^[10,12] oder katalytische Eigenschaften.^[13] Mithilfe einer Kombination von Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen demonstrieren wir hier die Synthese eines neuartigen Koordinationsnetzwerkes mit Cu-Adatom-Trimeren als Knoten. Das nanoporöse Netzwerk wird spontan auf der Oberfläche des Cu(111)-Kristalls durch thermische Aktivierung von adsorbiertem Tetrahydroxybenzol (THB) gebildet. Dabei werden THB-Moleküle entsprechend Schema 1 schrittweise dehydriert, bis ein hochreaktives Radikalmolekül entsteht. Unsere Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten zur Herstellung komplexerer zweidimensionaler MOF-artiger Strukturen auf Oberflächen.


Zur Herstellung des Netzwerkes wurde THB in situ auf die Cu(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur aufgedampft und der Kristall anschließend auf 440 K im UHV erhitzt. Wie im STM-Bild in Abbildung 1a ersichtlich ist, sind dann weite Teile der Oberfläche von einem porösen Honigwabennetz-

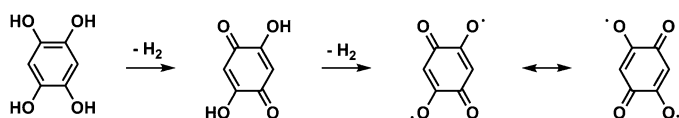
[*] Dr. F. Bebensee, K. Svane, Dr. C. Bombis, Dr. F. Masini, Prof. F. Besenbacher, Prof. B. Hammer, Prof. T. R. Linderoth
Danish-Chinese Centre for Self-Assembly and Function of Molecular Nanostructures on Surfaces, Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO)
und
Department of Physics and Astronomy
Aarhus University, Aarhus (Dänemark)
E-Mail: hammer@inano.au.dk
trolle@inano.au.dk

Dr. S. Klyatskaya, Prof. M. Ruben
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Deutschland)

Prof. M. Ruben
Université de Strasbourg, Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS UMP 7504
23 Rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2 (Frankreich)

[**] Wir danken der Lundbeck Foundation, der Danish National Research Foundation, dem Danish Council for Independent Research | Natural Sciences, dem Marie-Curie ITN SMALL und der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406528> zu finden.



Schema 1. Schrittweise Dehydrierung von THB, zunächst zu DHBQ und dann zu einem 2,5-Dioxy-*p*-benzosemichinon-Diradikal.

werk monomolekularer Dicke bedeckt. Abbildung 1c zeigt eine Vergrößerung der Netzwerkstruktur, die durch eine hexagonale Elementarzelle von (17.4 ± 0.7) Å Länge beschrieben wird. Zwei unterschiedliche Domänen des Netzwerks, die mit einem Winkel von $\pm(16 \pm 2)^\circ$ zu den Hochsymmetrierichtungen des Cu(111)-Substrats orientiert sind, werden beobachtet (Abbildung 1b). Die Inseln weisen gezackte Kanten auf, die aus der Terminierung der Honigwabenstruktur des Netzwerkes resultieren. In einigen Fällen sind zwei Inseln des Netzwerks in unmittelbarer Nähe zueinander zu finden, die jedoch nicht zusammenwachsen (Abbildung 1a). Oftmals

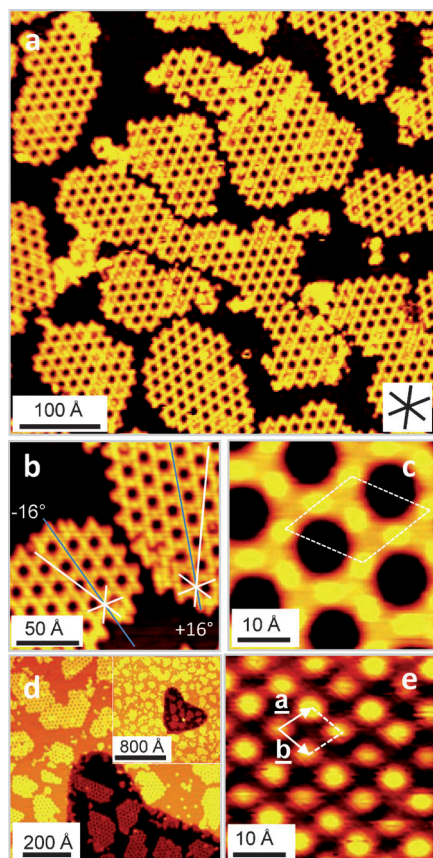


Abbildung 1. STM-Bilder nach dem Aufdampfen von THB auf Cu(111) und Heizen auf 440 K. a) Übersichtsbild der porösen Netzwerkstruktur ($I_t = -0.33$ nA, $V_t = -1.40$ V). Der Stern zeigt die hochsymmetrischen $\langle 10\bar{1} \rangle$ -Richtungen des Substrats, die für alle Abbildungen identisch sind. b) Domänen unterschiedlicher Chiralität mit einer relativen Orientierung von $\pm 16^\circ$ zu den Hochsymmetrierichtungen ($I_t = -0.35$ nA, $V_t = -1.40$ V). c) Vergrößerung der Netzwerkstruktur mit Illustration der Elementarzelle ($I_t = -0.31$ nA, $V_t = -1.25$ V). d) Nach der Netzwerkbildung beobachtete Fehlstelleninsel ($I_t = -0.35$ nA, $V_t = -1.25$ V). Einschub zeigt einen größeren Bereich. e) Dichtgepackte Phase bei hoher Bedeckung ($I_t = -0.29$ nA, $V_t = -1.40$ V).

weisen die betreffenden Inseln eine Position relativ zueinander auf, die einen nahtlosen Übergang unmöglich macht und bei deren Verschmelzung eine Phasensprunggrenze bezüglich der Position auftreten würde. Die Tatsache, dass solche Defekte nicht thermisch ausheilen, lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Netzwerk schließen.

Der chemische Zustand der netzwerkbildenden Moleküle spielt eine große Rolle beim Verständnis des Netzwerks. In einer vorangegangenen Studie des Adsorptionsverhaltens von THB auf Cu(111) konnten wir zeigen, dass bei Heizen auf 370 K zwei der vier Hydroxygruppen der THB-Moleküle dehydriert und diese so in Dihydroxybenzochinon (DHBQ) umgewandelt werden.^[14] In Abbildung 2 sind XP-Spektren der Netzwerkstruktur nach Heizen auf 440 K gezeigt. Die O 1s-Region (Abbildung 2a) wird von einem Signal mit einer

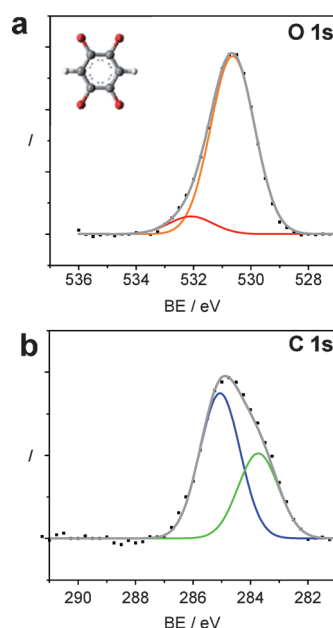


Abbildung 2. XP-Spektren nach dem Aufdampfen von THB auf Cu(111) und anschließendem Heizen auf 440 K. a) O 1s-Region. b) C 1s-Region.

Bindungsenergie (BE) von 530.7 eV dominiert und zeigt nur eine kleine Schulter bei niedriger BE. Anhand unserer vorangegangenen Studie können diese Signale den Carbonyl- bzw. Hydroxygruppen zugeordnet werden.^[14] Die XPS-Daten belegen somit, dass die Hydroxygruppen der THB-Moleküle im Netzwerk im Wesentlichen komplett dehydriert sind. Das Spektrum der C 1s-Region (Abbildung 2b) zeigt zwei Peaks in einem Intensitätsverhältnis von 2:1, die den vier Sauerstoff-gebundenen C-Atomen (BE 285.1 eV) und den zwei Wasserstoff-gebundenen C-Atomen (BE 283.7), also einer intakten Ringstruktur,^[14] entsprechen. Die Bildung der komplett dehydrierten THB-Spezies ist ein Musterbeispiel für die oberflächengestützte Synthese, da diese nicht ex situ präpariert und nachfolgend aufgedampft werden kann. Die komplett dehydrierte Spezies ordnen wir vorläufig dem Dioxy-*p*-benzosemichinon-Diradikal zu, das aus elektrochemischen

Studien bekannt ist.^[15] Kontrollexperimente, in denen DHBQ auf Cu(111) aufgedampft und anschließend auf 440 K erwärmt wurde, resultierten in identischen Netzwerkstrukturen, wie entsprechend Schema 1 zu erwarten ist (siehe Abbildung S1, S: Hintergrundinformationen).

Nach Heizen auf 440 K zeigen STM-Übersichtsbilder (Abbildung 1d) ausgedehnte Fehlstelleninseln von atomarer Höhe. Diese Beobachtung impliziert, dass die Cu-Oberfläche während der Netzwerkbildung erodiert. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass Cu-Adatome thermisch aktiviert aus der Oberfläche herausgelöst^[16] und in Metall-organische Koordinationsnetzwerke eingebaut werden können.^[6b,c,17] Als Ausgangsmaterial für das Metall-organische Netzwerk wird zunächst eine hexagonal-dichtgepackte Phase DHBQ auf der Oberfläche bei 370 K gebildet.^[14] Das Honigwabennetzwerk weist mit 17.4 Å eine mehr als doppelt so große Elementarzelllänge auf wie die hexagonal-dichtgepackte DHBQ-Ausgangsphase (7.5 Å). Somit ist es nicht einfach durch Entfernen einzelner Moleküle möglich, die Transformation von der DHBQ-Phase zum Netzwerk zu bewerkstelligen. Die beobachtete Expansion legt eine Beteiligung der Cu-Adatome an der Netzwerkstruktur nahe. Da die THB-Moleküle nicht die zur Bildung eines Honigwabennetzwerks notwendige, dreizählige Symmetrie aufweisen, führen wir die hellen Erhebungen in Abbildung 1c auf dehydrierte THB-Moleküle und die weniger hellen Erhebungen in den Knoten auf Cu-Adatome zurück. Anders als bei der gut bekannten Koordinationschemie von Cu im Volumen sinkt die Koordinationszahl von Cu auf der zweidimensionalen Oberfläche drastisch, was zu den üblicherweise beobachteten zweizähligen Koordinationsmotiven führt,^[17a,b,18] auch wenn vereinzelt dreizählige Koordinationsmotive im Volumen^[19] und an Oberflächen^[6b,c,20] gefunden wurden. In STM-Bildern sind individuelle Metallzentren in Oberflächen-Koordinationsnetzwerken nur selten individuell aufgelöst.^[6a,11,17a,b,18] Jedoch ist es hier nun gelungen, sehr hochaufgelöste STM-Bilder mit einem speziellen Zustand der Tunnelspitze aufzunehmen, die drei Erhebungen in den Netzwerkknötchenpunkten zeigen (Abbildung 3a). Die Bilder sprechen stark dafür, dass es sich bei den Knoten tatsächlich um Cu-Trimere handelt, die die erforderliche dreizählige Symmetrie für die Honigwabenstruktur unmittelbar bereitstellen.

Um das Koordinationsmotiv besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. In den Rechnungen wurden vier verschiedene, mit den experimentellen Befunden kongruente Elementarzellen und sowohl einzelne Cu-Adatome wie auch Cu-Trimere berücksichtigt. Jede dieser Zellen wurde systematisch nach möglichen Adsorptionsstrukturen der komplett dehydrierten THB-Spezies untersucht. Die stabilste gefundene Struktur basiert auf Cu-Trimern als Knoten und ist in Abbildung 3b gezeigt. In Übereinstimmung mit dem STM-Bild in Abbildung 3a ermöglicht diese Geometrie eine Anordnung, in der jedes Molekül an zwei Adatome in jedem Trimer koordinieren kann. Aufgrund der nichtsymmetrischen Koordination der Sauerstoffatome an die Cu-Trimere ist diese Struktur chiral (Abbildung 3c). Die chirale Struktur in Abbildung 3b weist einen Winkel von 16° zur [101]-Richtung auf, wohingegen die Struktur mit gegensätzlicher Chiralität einen Winkel von -16° aufweisen würde. Die spiegelbildli-

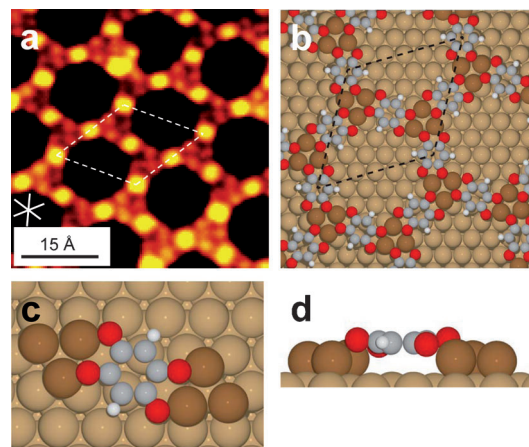


Abbildung 3. Oberflächen-Koordinationsnetzwerk auf Basis von Cu-Adatom-Trimern. a) Hochaufgelöstes STM-Bild, das in einem speziellen Zustand der Tunnelspitze (siehe Hintergrundinformationen) die Struktur der Knoten zeigt ($I_t = -0.36$ nA, $V_t = -1.25$ V). Der Stern zeigt die Hochsymmetrierichtungen des Substrats. b) Optimierte Netzwerkstruktur aus den DFT-Rechnungen. Die der Elementarzelle in (a) entsprechende Zelle ist eingezeichnet. Die berechnete Zelle hat eine Seitenlänge von 16.0 Å und ist um 16° zur [101]-Richtung des Substrats (horizontal) gedreht. Hellbraun: Atome des Cu-Substrats, dunkelbraun: Cu-Adatome, grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff. Details der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Adatomen in Aufsicht (c) und Seitenansicht (d).

chen Strukturen, die auch im Experiment (Abbildung 1b) beobachtet werden, sind energetisch entartet, da sie aus nichtchiralen Bausteinen bestehen.

Adsorbiert man vor dem Heizen auf 440 K mehr als eine Monolage THB auf dem Cu-Substrat, erhält man nicht das poröse Netzwerk, sondern die in Abbildung 1e gezeigte hexagonal-dichtgepackte Struktur. Die Bausteine dieser Struktur sind auch in diesem Fall vollständig dehydrierte THB-Moleküle, wie XPS-Daten (siehe Abbildung S3) belegen. Die DFT-gestützte Modellierung dieser Struktur ergab, dass die optimierte Struktur aus ausgerichteten Molekülen auf Brückenplätzen besteht (Abbildung 4c). In guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten weist die Elementarzelle eine Größe von $a = b = 7.6$ Å auf und ist genau entlang den [101]-Richtung orientiert. In der Seitenansicht wird deutlich, dass sich die Moleküle sehr nah an der Oberfläche befinden – der Abstand zwischen Kohlenstoffring und Cu-Oberfläche beträgt hier nur 2.2 Å, wohingegen die Netzwerkstruktur mit 2.9 Å einen deutlich größeren Abstand aufweist (Abbildung 3d). Auch diese Befunde sind in Einklang mit den in STM-Aufnahmen beobachteten augenscheinlichen Höhenunterschieden der beiden Strukturen (siehe Abbildung S4).

Die Energetik der Dehydrierung und der Netzwerkbildung ist in Abbildung 4 zusammengefasst. Wie in unserer vorangegangenen Publikation zur partiellen Dehydrierung von THB,^[14] resultiert auch aus der vollständigen Dehydrierung (Abbildung 4b) eine Erhöhung der Enthalpie (schwarze Linie), jedoch führen der entropische Beitrag der Freisetzung von H₂ und Nullpunkteffekte zu einem effektiven Gewinn von 1.61 eV pro Molekül an Gibbs-Energie. Das Einbauen der Moleküle in die hexagonal-dichtgepackte Struktur resultiert in einem weiteren geringen Energiegewinn (Abbil-

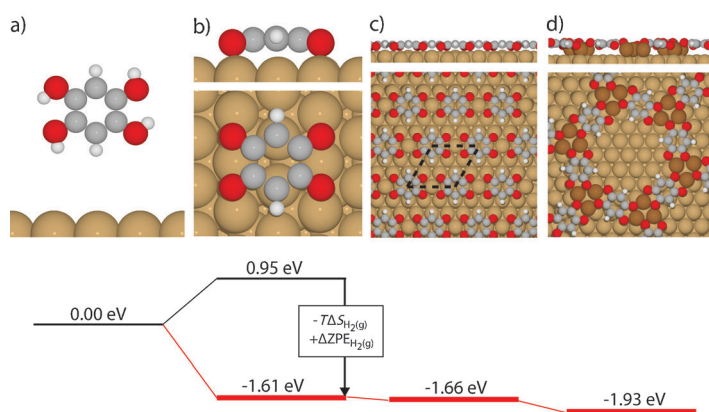


Abbildung 4. Berechnete Energien für die Dehydrierung von THB und die entsprechenden Strukturen. Energieangaben sind pro Molekül in Bezug auf intakte THB-Moleküle in der Gasphase wie in (a) gezeigt. Schwarze Balken stellen die DFT-berechnete Enthalpie und rote Balken die berechnete Gibbs-Energie bei Raumtemperatur inklusive der entropischen Beiträge von desorbiertem H_2 und Nullpunktenergie (ZPE)-Effekten dar.^[14] b) Dehydrierte Moleküle auf Cu(111). c) Dichtgepackte Struktur entsprechend Abbildung 1 e. d) Netzwerkstruktur. Die genannten Energien berücksichtigen die Bildungsenergie der Cu-Adatom-Trimere.

Abbildung 4c). Die Bildung des Honigwabennetzwerkes schließlich (Abbildung 4d) führt selbst unter Berücksichtigung der Bildungsenergie der Cu-Trimere zu einem deutlichen Energiegewinn. Wegen der höheren Packungsdichte liefert die hexagonal-dichtgepackte Struktur einen größeren Energiegewinn pro Fläche (3.27 gegenüber 2.71 eV nm^{-2} für das Netzwerk). Somit ist es energetisch am günstigsten, wenn das Netzwerk bis zu der Bedeckung wächst, bei der die gesamte Oberfläche damit bedeckt ist. Bei höheren Bedeckungen erwartet man eine Koexistenz von Netzwerkstruktur und hexagonal-dichtgepackter Struktur, die auch experimentell nach Heizen auf tiefere Temperaturen oder für kürzere Zeitspannen beobachtet wurde (siehe Abbildung S4).

Zusammenfassend demonstrieren unsere Experimente, dass über Dehydrierung aller Hydroxygruppen der THB-Moleküle eine in Bezug auf Koordination mit Cu-Adatomen hochreaktive Spezies gebildet wird. Diese bildet auf der Oberfläche ein Metall-organisches Netzwerk mit Cu-Trimern als Knoten, die den Knotenpunkten in MOFs ähneln. Die Möglichkeit zur Herstellung von zweidimensionalen MOF-Äquivalenten mit kleinen, regelmäßig verteilten, monodispersen Metallclustern ist von großem Interesse, beispielsweise im Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse und der Datenspeicherung.

Experimentelles

Die STM- und XPS-Experimente wurden in einer UHV-Anlage (SPECS) durchgeführt, die mit einem SPES STM 150 Aarhus und einem kommerziellen XPS-System, bestehend aus einer nichtmonochromatisierten Al- K_{α} -Quelle und einem Halbkugelanalysator, ausgestattet ist.

THB wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert.^[14] Die Moleküle wurden bei einer Tiegeltemperatur von 330 K aus einer selbst gebauten Knudsenzelle auf die auf Raumtemperatur temperierte Cu(111)-Kristalloberfläche aufgedampft. STM-Bilder wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die XP-Spektren wurden

ebenfalls bei Raumtemperatur und unter einem Emissionswinkel von 30° aufgenommen.

DFT-Rechnungen wurden mit dem GPAW-Programmpaket^[21] durchgeführt, das eine gitterbasierte Implementierung der „Projector-augmented-wave“-Methode ist.^[22] Es wurde ein Gitterabstand von 0.16 \AA verwendet, und die Austausch- und Korrelationsenergien wurden mit dem Meta-GGA-Funktional M06L berechnet.^[23] Die Oberfläche wurde mit vier Lagen Cu modelliert, von denen nur die beiden obersten Lagen aus der Volumengeometrie (Gitterkonstante 3.59 \AA) relaxiert wurden. Periodische Randbedingungen wurden in x- und y-Richtung angewendet, wohingegen in z-Richtung mindestens 6 \AA zwischen den Cu-Lagen und der Zellengrenze eingefügt wurden. Die obersten zwei Cu-Lagen und die Moleküle wurden relaxiert bis die wirkenden Kräfte kleiner als 0.05 eV \AA^{-1} waren. Dabei wurden 2×2 k-Punkte für die Netzwerkstruktur und 4×2 k-Punkte für die $c(3 \times 6)$ -Elementarzelle der dichtgepackten Struktur verwendet.

Eingegangen am 24. Juni 2014

Online veröffentlicht am 22. September 2014

Stichwörter: Dichtefunktionaltheorie · Kupfer · Metall-organische Gerüste · Oberflächen-Koordinationsnetzwerke · Rastersondenverfahren

- [1] a) S. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444; b) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705–714; c) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288; d) S. Meek, J. Greathouse, M. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249–267.
- [2] O. Shekhan, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [3] J. Barth, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1533–1541.
- [4] N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4779–4783; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4973–4977.
- [5] A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2670–2673; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2774–2777.
- [6] a) J. Björk, M. Matena, M. Dyer, M. Enache, J. Lobo-Checa, L. Gade, T. Jung, M. Stöhr, M. Persson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8815–8821; b) G. Pawin, K. L. Wong, D. Kim, D. Z. Sun, L. Bartels, S. Hong, T. S. Rahman, R. Carp, M. Marsella, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8442–8445; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8570–8573; c) H. Walch, J. Dienstmaier, G. Eder, R. Gutzler, S. Schlögl, T. Sirtl, K. Das, M. Schmittl, M. Lackinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7909–7915; d) Z. Shi, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10756–10761; e) A. Langner, S. L. Tait, N. A. Lin, R. Chandrasekar, V. Meded, K. Fink, M. Ruben, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4327–4331; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4403–4407; f) D. Eciya, J. I. Urgel, A. C. Papageorgiou, S. Joshi, W. Auwärter, A. P. Seitsonen, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Fischer, S. Vijayaraghavan, J. Reichert, J. V. Barth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 6678–6681; g) 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.
- [7] A. Langner, S. Tait, N. Lin, C. Rajadurai, M. Ruben, K. Kern, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 17927–17930; b) S. Stepanow, N. Lin, D. Payer, U. Schlickum, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, M. Ruben, H. Brune, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 710–713; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 724–

- 727; c) U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, M. Ruben, I. Silanes, A. Arnau, K. Kern, H. Brune, J. V. Barth, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3813–3817.
- [8] J. He, C. Yang, Z. Xu, M. Zeller, A. Hunter, J. Lin, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1821–1826.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [10] A. Seitsonen, M. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, K. Kern, J. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5634–5635.
- [11] a) H. H. Kong, L. K. Wang, Q. G. Tan, C. Zhang, Q. Sun, W. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3242–3244; b) A. Shchyrba, C. Wackerlin, J. Nowakowski, S. Nowakowska, J. Björk, S. Fatayer, J. Girovsky, T. Nijs, S. C. Martens, A. Kleibert, M. Stöhr, N. Ballav, T. A. Jung, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9355–9363.
- [12] T. R. Umbach, M. Bernien, C. F. Hermanns, A. Krüger, V. Sessi, I. Fernandez-Torrente, P. Stoll, J. I. Pascual, K. J. Franke, W. Kuch, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 267207.
- [13] S. Fabris, S. Stepanow, N. Lin, P. Gambardella, A. Dmitriev, J. Honolka, S. Baroni, K. Kern, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5414–5420.
- [14] F. Bebensee, K. Svane, C. Bombis, F. Masini, S. Klyatskaya, F. Besenbacher, M. Ruben, B. Hammer, T. Linderöth, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9308–9310.
- [15] a) S. Ghuman, B. Sarkar, S. Maji, V. G. Puranik, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10816–10828; b) J. M. Casas, L. R. Falvello, J. Fornies, G. Mansilla, A. Martin, *Polyhedron* **1999**, *18*, 403–412.
- [16] J. V. Barth, J. Weckesser, N. Lin, A. Dmitriev, K. Kern, *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 645–652.
- [17] a) M. Matena, M. Stöhr, T. Riehm, J. Björk, S. Martens, M. S. Dyer, M. Persson, J. Lobo-Checa, K. Müller, M. Enache, H. Wadepohl, J. Zegenhagen, T. A. Jung, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2079–2091; b) T. Sirtl, S. Schlögl, A. Rastgoo-Lahrood, J. Jelic, S. Neogi, M. Schmittel, W. M. Heckl, K. Reuter, M. Lackinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 691–695; c) Q. T. Fan, C. C. Wang, Y. Han, J. F. Zhu, J. Kuttner, G. Hilt, J. M. Gottfried, *ACS Nano* **2014**, *8*, 709–718.
- [18] S. L. Tait, A. Langner, N. Lin, S. Stepanow, C. Rajadurai, M. Ruben, K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10982–10987.
- [19] P. Höhn, F. Jach, B. Karabiyik, Y. Prots, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. H. Tjeng, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9361–9364; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9533–9536.
- [20] S. L. Tait, A. Langner, N. Lin, R. Chandrasekar, O. Fuhr, M. Ruben, K. Kern, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2495–2499.
- [21] a) J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dulak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Hakkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 253202; b) J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035109.
- [22] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [23] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.