

グラフェンナノリボンの前駆体設計と構造制御

グラフェンナノリボンの前駆体設計

成田 明光^{*,**}

グラフェンナノリボン (GNR) はグラフェンを細長いリボン状にした擬一次元ナノカーボン材料であり、その化学構造に依存して特異な電氣的、光学的、磁氣的な性質を示す。近年、特定の有機分子を前駆体として用いたボトムアップ合成により、様々な構造を持つ GNR の合成が次々と報告されている。本稿では、

金属表面上での GNR ボトムアップ合成について解説し、新しい前駆体の設計と GNR の構造制御に関して最近の研究成果を紹介する。直近ではアームチェア型とジグザグ型の異なるエッジ構造を併せ持つ GNR を合成することで、特異なトポロジカル電子状態が発現することが明らかとなった。

1. まえがき

グラフェンナノリボン (Graphene Nanoribbon: GNR) はグラフェンをナノスケールの幅まで細長くした擬一次元構造のナノカーボン材料である。グラフェンがバンドギャップを持たないのに対し、GNR はその幅とエッジ構造に依存した有限のバンドギャップ値を示すことが知られ、その特異な電子特性から次世代半導体材料の候補として盛んに研究が進められている (本誌第 87 巻第 10 号参照)^{1,2)}。GNR は主にグラフェンのリソグラフィによる切り出しや、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) の切開に代表されるトップダウン法より得られるが、これらの手法ではそのエッジ構造を原子レベルで制御することが困難である^{2,3)}。一方で、GNR の電子状態や光学特性は、その繰り返し構造におけるベンゼン環 1 個の違いにも大きく左右されることが明らかとなっており、特定の性質を持った GNR を選択的に得るためには、原子レベルでの構造制御が必要不可欠である。

そこで近年、特定の有機分子を前駆体として用いる GNR のボトムアップ合成が大きな注目を集めている^{3,4)}。前駆体構造を工夫することにより、様々な GNR を正確かつ均一に合成することが可能であり、理論計算の結果と良く一致する電氣的及び光学的性質が実験的に示されている^{4,5)}。類似の擬一次元ナノカーボン材料として CNT が挙げられるが、その精密合成は現時点では困難である⁶⁾。すなわち、半導体的な単層 CNT の選択的合成において、金属的な単層 CNT の混入が完全には避けられないのが現状であり、特定のバンドギャップ値を持つ構造を正確に得られる GNR へと期待が集まっている。

GNR のボトムアップ合成法は、全ての工程を有機・高分子合成

化学の手法を用いて行う溶液合成法と、前駆体を金属表面に蒸着し、表面化学反応を利用する表面合成法の二つに大きく分類できる^{4,5)}。溶液合成においては、CNT と同様に液層に分散可能な GNR が得られ、また GNR のエッジを共有結合により化学修飾することが比較的容易である^{7,8)}。最近では電子スピンを持った有機分子をエッジ上に結合することで、非局在化したスピンを有する磁性 GNR も得られている⁹⁾。一方で、表面合成では生成した GNR の化学構造を超高真空下、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) や原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) で直接観察することが可能であり、また表面科学の多彩な分析手法によりその電子状態やバンド構造なども明らかとなる^{4,5)}。本稿では、GNR のボトムアップ表面合成について解説し、GNR の前駆体設計と構造制御に関して、筆者らの行なっている研究の成果を紹介する。

2. GNR の表面合成

2.1 アームチェア型 GNR の合成例

GNR の表面合成においては、図 1 a に示す前駆体 **1** のように 2 つのハロゲノ基 (前駆体 **1** ではブロモ基, Br) を有する特定の有機化合物を前駆体として用いる。超高真空下で前駆体 **1** を金 (111) 基板上へ蒸着し 200°C 程度まで加熱すると、ブロモ基の解離に伴って 2 個の不对電子を有し反応活性の高い反応中間体 **2** が生成する¹⁰⁾。中間体 **2** は金基板上を自由に動き回ることができ、複数の中間体 **2** の不对電子が相互作用することにより共有結合が形成、高分子化してポリマー **3** となる。さらにポリマー **3** を 400°C まで加熱すると、金表面の触媒作用により隣り合ったベンゼン環の間に炭素-炭素結合が形成され、水素原子の

*マックス・プランク高分子研究所 Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany 分類番号 2.3, 3.3

**沖縄科学技術大学院大学 〒904-0495 沖縄県国頭郡恩納村字谷茶 1919-1

e-mail: 【代表者のアドレス】 narita@mpip-mainz.mpg.de / akimitsu.narita@oist.jp

論文名【英文】 Precursor Design for Bottom-up Synthesis of Graphene Nanoribbons

執筆者名【英文】 Akimitsu NARITA^{*,**}

*Max Planck Institute for Polymer Research (所属先住所【英文】 Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany)

**Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (1919-1 Tancha, Onna-son, Kunigami, Okinawa 904-0495, Japan)

55 脱離を伴って GNR が得られる。前駆体 **1** から生成した GNR は、アームチェア型のエッジ構造を有し、その幅が炭素原子 7 個分に相当することから 7-AGNR ($N = 7$ Armchair GNR) と呼ばれる (図 1a)。得られた 7-AGNR は超高真空中、金基板上にて直接観察可能であり、探針の先端を一酸化炭素分子で修飾して得らるる超高分解能 AFM 測定 (本誌第 87 巻第 9 号参照) により、その分子骨格が直接観察されている (図 1b)¹¹⁾。また、前駆体 **1** は既に市販されており、2010 年の Cai らによる報告以降¹⁰⁾、世界各国の研究グループが 7-AGNR の合成に成功、様々な分光法を用いた分析^{12,13)}や金基板との摩擦測定¹⁴⁾、トランジスタの作製¹⁵⁾など多岐に渡る研究が展開されている。

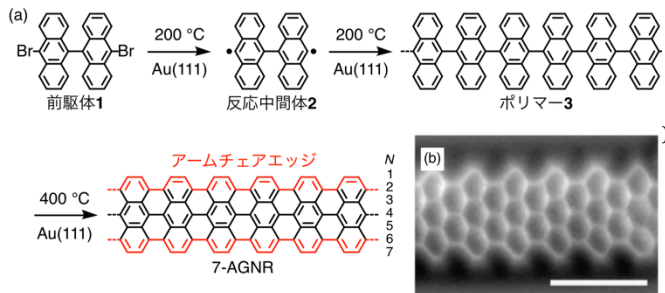


図 1. (a) 前駆体 **1** を用いた 7-AGNR の表面合成の化学反応式。 (b) 7-AGNR の超高分解能 AFM 像¹¹⁾。スケールバーは 1 nm。文献 11 より許可を得て転載。

2.2 ジグザク型 GNR の合成例

GNR の構造としては、アームチェア型のエッジ構造を持つ AGNR (図 1a)、そしてジグザク型の ZGNR (Zigzag GNR; 図 2a) が基本となる。AGNR がその幅に応じて半導体、または金属的な性質を示すのに対し、ZGNR はその両端のエッジ上に局在化した、 $1\text{K}0$ ビン分極した電子状態 (エッジ状態) を持つことが予測され、スピントロニクスへの応用も期待されている^{2,3)}。しかしながら、ベンゼン環同士の脱水素環化反応ではジグザクエッジを形成することができないため、ZGNR の前駆体設計は容易ではない。

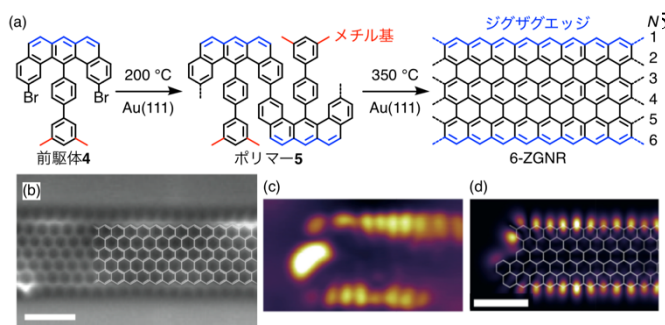


図 2. (a) 前駆体 **4** を用いた 6-ZGNR の表面合成の化学反応式。 (b) 6-ZGNR の超高分解能 AFM 像と部分的に重ねた 6-ZGNR の構造式¹⁶⁾。スケールバーは 1 nm。 (c) 6-ZGNR のバイアス電圧 -0.3 V における dI/dV 像¹⁶⁾。 (d) DFT による LDOS の空間分布のシミュレーション結果¹⁶⁾。文献 16 より許可を得て転載。

2016 年、Ruffieux らは前駆体 **4** を用いることにより、炭素原子 6 個に相当する幅のジグザク型 GNR ($N = 6$ Zigzag GNR: 6-ZGNR) が合成できることを報告した (図 2)¹⁶⁾。前駆体 **4** には予め部分的なジグザクエッジが導入されており、さらにベンゼン環とメチル基の間にも炭素-炭素結合を生成することにより、完全なジグザクエッジが形成された (図 2a)。得られた 6-ZGNR の構造は AFM 観察により明確に示された (図 2b)。また、6-ZGNR を同じ金表面上に蒸着した塩化ナトリウムの単層膜上へと移動し、走査型トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy:

STS) 測定を行うことにより、理論的に予測されていたエッジ状態の存在が証明された。すなわち、微分コンダクタンス (dI/dV) 像において、6-ZGNR のエッジ状態が可視化され (図 2c)、密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) による局所状態密度 (Local Density of States: LDOS) の計算結果 (図 2d) と良く一致した。6-ZGNR の磁気特性の測定は未達成であるが、今後の研究の発展に期待が掛かる。

3. 新規 GNR の前駆体設計と表面合成

3.1 $N = 9$ アームチェア型 GNR

異なる構造を持つ GNR を得るためには、その前駆体の設計と合成が鍵となる。特にバンドギャップ制御及び理論研究結果の実験的検証の観点から、様々な幅を持つ AGNR の合成が大きな課題となった。2013 年には前駆体 **1** の構造を拡張することにより 13-AGNR の合成がされ¹⁷⁾、またナフタレンやペリレンにプロモ基を導入した前駆体により 5-AGNR の合成が報告されている^{18,19)}。一方で筆者らは、Roman Fasel 教授 (スイス連邦材料試験研究所) らとの共同研究により、表面合成による報告例の無かった 9-AGNR の合成を試みた。ポリマー **7** の脱水素環化反応により 9-AGNR が得られると予測できるので、その前駆体として、オルト-テルフェニル構造を有する前駆体 **6** を設計した (図 3a)。プロモ基を有する前駆体 **6a** を合成し、上述の 7-AGNR と同様な超高真空中での表面合成を行なったところ、実際にポリマー **7** を経て 9-AGNR が得られ、AFM 観察により正確な化学構造も明らかとなった (図 3c)²⁰⁾。STS 測定により金基板上でのバンドギャップが 1.5 eV であることが明らかとなり、7-AGNR の値 (2.7 eV) よりも小さくなることが実験的に示された²¹⁾。また、9-AGNR をさらに 450°C 程度まで加熱すると、隣り合った 9-AGNR 同士が融合し、2 倍の幅を持った 18-AGNR が生成した²¹⁾。その金基板上でのバンドギャップは同様の STS 法により 0.9 eV と測定され、9-AGNR の結果も含めて理論計算の結果とも良く一致した。

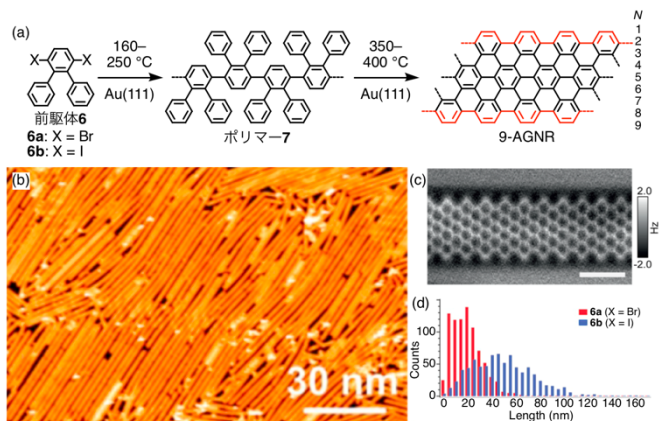


図 3. (a) 前駆体 **6** を用いた 9-AGNR の表面合成の化学反応式。 (b) 前駆体 **6b** から得られた比較的長い 9-AGNR の広域 STM 像²⁵⁾。 (c) 9-AGNR の超高分解能 AFM 像²⁰⁾。スケールバーは 1 nm。 (d) 前駆体 **6a** 及び **6b** から得られた 9-AGNR の長さの比較²⁵⁾。文献 20 及び文献 25 より許可を得て転載。

表面合成した GNR は金基板上に存在するため、そのままでは紫外可視スペクトル測定やトランジスタ作製に応用できない。しかしながら、マイカ (雲母) 基板上に蒸着した金表面を利用することで、GNR を合成後に任意の基板上に移すことが可能と

なる^{22,23}. 表面合成した7-AGNRと9-AGNRを透明基板に移し、紫外可視スペクトルや光伝導度の測定を行なったところ、理論予測の通り光学特性が大きく異なることが示された^{22,23}. また、Jeffrey Bokor 教授 (カリフォルニア大学バークレー校) らとの共同研究により、9-AGNRを用いてトランジスタを作製したところ、 10^5 程度のオン/オフ比が得られ²⁴, 7-AGNRで得られていた値 (10^3 程度)¹⁵) から大きく向上した. オン電流も改善し、1 Vのドレインバイアスに対して約 $1 \mu\text{A}$ が得られた.

一方で、前駆体 **6a** から得られた9-AGNRの長さは平均 15 nmと短く、さらなるトランジスタ作製等の応用研究のためにもより長い9-AGNRの合成が望まれた. そこで、プロモ基より反応性の高いヨード基を導入した前駆体 **6b** を合成した (図 3a)²⁵. 前駆体 **6b** を用いて表面合成を行なったところ、平均 45 nmの比較的長い9-AGNRが得られ、中には100 nm以上の長いGNRも観察された (図 3b, d)²⁵. 9-AGNRに限らず、GNRの表面合成において得られるGNRがしばしば短いことが課題となっており、この結果は今後のGNR研究の発展に示唆を与えるものである.

3.2 アームチェア型とジグザク型のエッジ構造を併せ持つ GNR

これまでのGNR研究、特に理論研究の多くはAGNRとZGNRを対象とするものであったが、これらは無数に存在するGNR構造の極一部に過ぎない. 一方で、前駆体を適宜設計することにより、任意の構造を持つGNRのボトムアップ合成が可能となりえる. 筆者らは、アームチェア型とジグザク型のエッジ構造を併せ持ち既存の枠組みにとらわれない新規GNRの合成とその性質の解明を志向し、前駆体 **10** と前駆体 **11** を設計した (図 4). 前駆体 **10** は、前駆体 **1** の2つのアントラセン部位の間にテトラセンを挿入し、そのテトラセン上に2つのメチル基を導入した構造を持つ. 上述の6-ZGNRの合成で用いられたように、表面合成においてメチル基は隣り合ったベンゼン環との間に炭素-炭素結合を形成する. この反応を利用することにより、前駆体 **10** からポリマー-**12** を経て、7-AGNRを部分的に拡張してジグザクエッジを持たせた構造のGNR **13** が得られると考えた (図 5a). 前駆体 **11** は前駆体 **10** に類似しており、4つのメチル基を有するペンタセンが、2つのアントラセン部位に挟まれた構造を持つ (図 4). 前駆体 **11** からは7-AGNRの両側のエッジをジグザク型に拡張したGNR **15** が得られると期待された (図 6a). 前駆体 **10** と前駆体 **11** は、それぞれジメチルテトラセンキノン **8** とテトラメチルペンタセンキノン **9** を原料として、図 4 に示すように同様の有機化学反応を用いて溶液中で合成した²⁶. さらに、表面合成に用いる前に7-8回再結晶による精製を繰り返して純度を高めた.

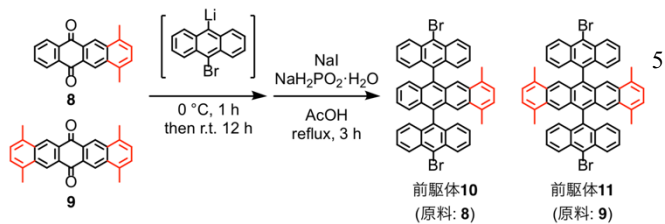


図 4 前駆体 **10** と前駆体 **11** の合成の化学反応式.

前駆体 **10** を用いて Roman Fasel 教授らとの共同研究により

超高真空中にて表面合成を行なったところ、実際に GNR **13** が得られ、その正確な構造はAFMにより可視化された (図 5)²⁶. さらに、STS測定によりGNR **13**は金基板上で0.65 eVという比較的小さなバンドギャップ値を示した. 同条件下で測定された7-AGNRのバンドギャップは2.7 eVであり、この結果はジグザク型のエッジ構造をAGNRに導入することでバンドギャップを小さくできることを示唆するとともに、GNRの構造制御の重要性を端的に示している.

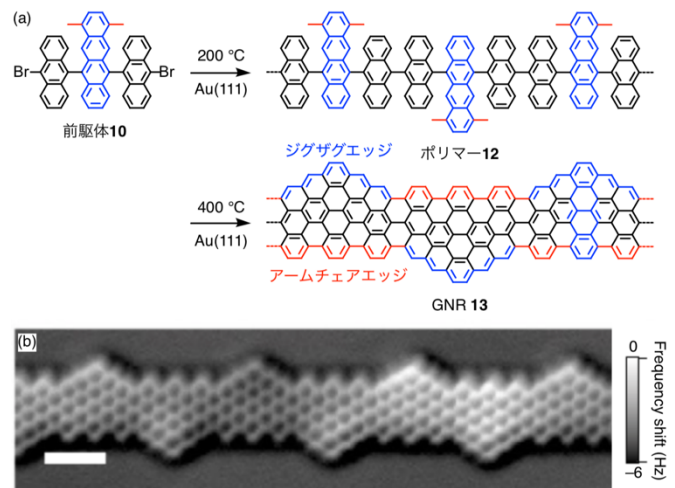


図 5. a) 前駆体 **10** を用いた GNR **13** の表面合成の化学反応式. (b) GNR **13** の AFM 像²⁶. スケールバーは 1 nm.

一方で、Oliver Gröning 氏 (スイス連邦材料試験研究所) らとの共同研究により、前駆体 **11** から得られるGNR **15** が擬一次元のトポロジカル物質となり、その末端に局在化したトポロジカル電子状態を発現することが理論的に予測された²⁶. 前駆体 **1** から合成した7-AGNRは両末端にジグザクエッジを持ち、そこに局在化した電子状態を示すことが知られている²⁷. GNR **15**の末端では同様のジグザクエッジ由来の電子状態と上述のトポロジカル電子状態が混成すると予想された²⁶. そこで、GNR **15**のトポロジカル状態のみを調べるため、図 6a に示すようにGNR **15** と7-AGNRとのヘテロ接合を形成した. すなわち、前駆体 **11** を最初に金基板上に蒸着し、200°Cに加熱することによりオリゴマー-**14**を得た. 次に前駆体 **1** を蒸着して200°Cに加熱、最終的に400°Cまで加熱して脱水素環化反応を行った (図 6a). 超高分解能AFMによる解析でGNR **15**の両端に7-AGNRをヘテロ接合できたことが確認され、その構造が明確に示された (図 6b).

STS測定による dI/dV 像 (図 6c) を、強結合近似 (Tight-Binding: TB) 法により計算したLDOSの空間分布 (図 6d) と比較すると、バイアス電圧 0.15 V と 0.7 V で観察された状態がそれぞれ価電子帯の上端 (Top of Valence Band: Top VB) と伝導帯の下端 (Bottom of Conduction Band: Bottom CB) に帰属できた. さらに、STS測定により0.25 V近傍においてGNR **15** と7-AGNRとの接合部に局在した状態が存在することが示された. このバイアス電圧における dI/dV 像は、TB法により計算された0 Vにおけるトポロジカル状態の空間分布と良く一致し、GNR **15** がトポロジカル物質となることが証拠付けられた. STS測定において、トポロジカル状態が0 Vではなく0.25 V近傍に観察されたのは、金基板からの電荷注入によると考えられる

19). また, GNR **13** がトポロジカル物質でないことも, 同様にヘテロ接合を形成することにより明らかとなった²⁶⁾. 一方で, GNR **13** に類似した構造で, 7-AGNR 上でのジグザグエッジを伴う拡張の位置が異なる GNR が, GNR **15** のようなトポロジカル状態, 又は金属的な性質を示すことが, 理論的に明らかとなつてお²⁰20
205 26), 現在さらなる前駆体設計と表面合成研究を進めている. また, Rizzo らは別の GNR 構造を用いてトポロジカル状態が実現できることを実験的に報告しており²⁸⁾, GNR のトポロジカル材料科学のさらなる発展への貢献が今後期待される.

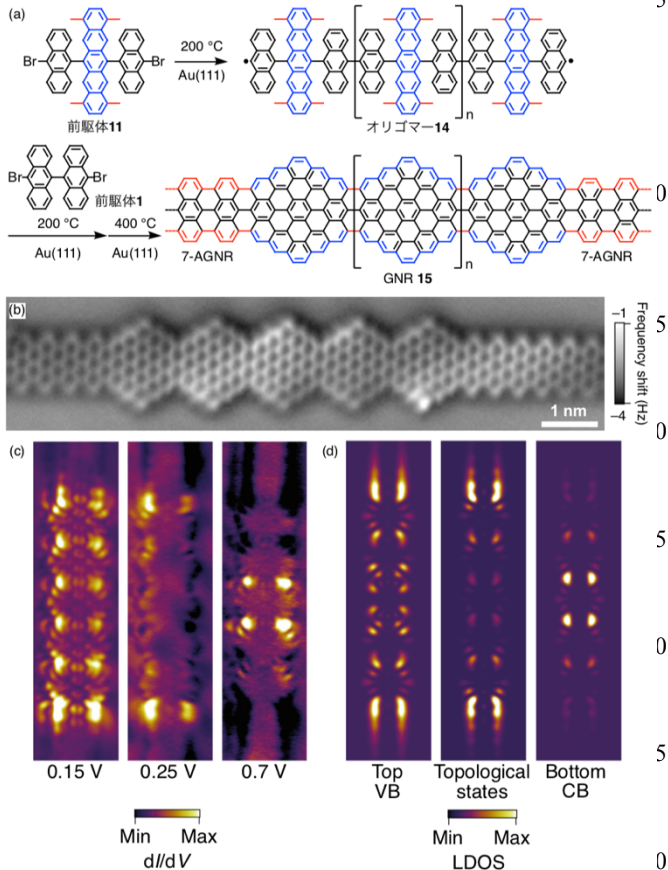


図 6. a) 前駆体 **11** と前駆体 **1** を用いた GNR **15** と 7-AGNR のヘテロ接合表面合成の化学反応式. (b) GNR **15** と 7-AGNR のヘテロ接合の AFM 像²⁶⁾. スケールバーは 1 nm. (c) GNR **15** と 7-AGNR のヘテロ接合のバイアス電圧 0.15 V, 0.25 V, 0.7 V における dI/dV 像²⁶⁾. (d) TB 法による Top VB, トポロジカル電子状態 (Topological states, $E = 0$ eV), Bottom CB の LDOS の空間分布のシミュレーション結果²⁶⁾.

4. むすび

本稿では, 筆者らが行なっている GNR のボトムアップ表面合成について, 前駆体設計と構造制御に焦点を当てて解説した. 最近では理論研究の進展により優れた性質を示す GNR の構造が次々と予測されており, 前駆体の設計と合成法の確立が急務である. 一方で, 現在表面合成に使われている脱ハロゲン化を利用した重合法では, 合成可能な GNR 構造に限りがある. 例えば, 筆者らは 9-AGNR の構造の拡張や機能化を志向して, 前駆体 **6** の誘導体を 5 つ以上合成したが, その殆どが金表面上でうまく²¹21
220 295 合しなかった. GNR 研究のさらなる発展のためにも, 新しい表面化学反応の開発も非常に重要となる. GNR のトランジスタ応用は, バンドギャップの小さな 9-AGNR や 5-AGNR を用いる²⁰20
225 300 で進展しており, 今後さらなる改善が期待される. また, 最近

では磁性 GNR⁹⁾ やトポロジカル状態を示す GNR^{26, 28)} も合成され, スピントロニクスや量子コンピュータなどの量子技術への応用可能性も広がっていくと考えられる.

謝辞

本稿で紹介した研究結果は, マックス・プランク高分子研究所 Klaus Müllen 教授と研究室メンバー, 特に, Xuelin Yao 氏と Tim Dumschlaff 氏, スイス連邦材料試験研究所 Roman Fasel 教授と Oliver Gröning 氏らの研究グループ, ドレスデン工科大学 Xinliang Feng 教授, 及びカリフォルニア大学バークレー校 Jeffrey Bokor 教授の研究室との共同研究により得られたものである. この場をお借りして厚く御礼申し上げる. また本研究の一部は, マックス・プランク協会及び欧州委員会グラフェン・フレッジシップの支援により遂行された.

文献

- 1) A. Bianco, Y. Chen, Y. Chen, D. Ghoshal, R. H. Hurt, Y. A. Kim, N. Koratkar, V. Meunier, and M. Terrones, *Carbon* **132**, 785 (2018).
- 2) W. Xu and T.-W. Lee, *Mater. Horiz.* **3**, 186 (2016).
- 3) X.-Y. Wang, A. Narita, and K. Müllen, *Nat. Rev. Chem.* **2**, 0100 (2017).
- 4) A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, and K. Müllen, *Chem. Sci.* **10**, 964 (2019).
- 5) L. Talirz, P. Ruffieux, and R. Fasel, *Adv. Mater.* **28**, 6222 (2016).
- 6) B. Liu, F. Wu, H. Gui, M. Zheng, and C. Zhou, *ACS Nano* **11**, 31 (2017).
- 7) A. Keerthi, B. Radha, D. Rizzo, H. Lu, V. Diez Cabanes, I. C.-Y. Hou, D. Beljonne, J. Cornil, C. Casiraghi, M. Baumgarten, K. Müllen, and A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 16454 (2017).
- 8) D. Joshi, M. Hauser, G. Veber, A. Berl, K. Xu, and F. R. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 9574 (2018).
- 9) M. Slota, A. Keerthi, W. K. Myers, E. Tretyakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C. J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, and L. Bogani, *Nature* **557**, 691 (2018).
- 10) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).
- 11) J. van der Lit, M. P. Boneschanscher, D. Vanmaekelbergh, M. Ijäs, A. Uppstu, M. Ervasti, A. Harju, P. Liljeroth, and I. Swart, *Nat. Commun.* **4**, 2023 (2013).
- 12) C. Bronner, F. Leyssner, S. Stremmlau, M. Utecht, P. Saalfrank, T. Klamroth, and P. Tegeder, *Phys. Rev. B* **86**, 085444 (2012).
- 13) A. Shiotari, T. Kumagai, and M. Wolf, *J. Phys. Chem. C* **118**, 11806 (2014).
- 14) S. Kawai, A. Benassi, E. Gnecchi, H. Söde, R. Pawlak, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, and E. Meyer, *Science* **351**, 957 (2016).
- 15) P. B. Bennett, Z. Pedramrazi, A. Madani, Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, C. Chen, F. R. Fischer, M. F. Crommie, and J. Bokor, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 253114 (2013).
- 16) P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumschlaff, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature* **531**, 489 (2016).
- 17) Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, and M. F. Crommie, *ACS Nano* **7**, 6123 (2013).
- 18) H. Zhang, H. Lin, K. Sun, L. Chen, Y. Zagranyarski, N. Aghdassi, S. Duhm, Q. Li, D. Zhong, Y. Li, K. Müllen, H. Fuchs, and L. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4022 (2015).
- 19) A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, and P. Liljeroth, *Nat. Commun.* **6**, 10177 (2015).
- 20) L. Talirz, H. Söde, T. Dumschlaff, S. Wang, J. R. Sanchez-Valencia, J. Liu, P. Shinde, C. A. Pignedoli, L. Liang, V. Meunier, N. C. Plumb, M. Shi, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, R. Fasel, and P. Ruffieux, *ACS Nano* **11**, 1380 (2017).
- 21) O. Deniz, C. Sánchez-Sánchez, T. Dumschlaff, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, N. Kharche, V. Meunier, R. Fasel, and P. Ruffieux, *Nano Lett.* **17**, 2197 (2017).
- 22) G. B. Barin, A. Fairbrother, L. Rotach, M. Bayle, M. Paillet, L. Liang, V. Meunier, R. Hauert, T. Dumschlaff, A. Narita, K. Müllen, H. Sahabudeen, R. Berger, X. Feng, R. Fasel, and P. Ruffieux, *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 2184 (2019).
- 23) Z. Chen, H. I. Wang, J. Teyssandier, K. S. Mali, T. Dumschlaff, I. Ivanov, W. Zhang, P. Ruffieux, R. Fasel, H. J. Räder, D. Turchinovich, S. De Feyter, X. Feng, M. Kläui, A. Narita, M. Bonn, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3635 (2017).
- 24) J. P. Llinas, A. Fairbrother, G. Borin Barin, W. Shi, K. Lee, S. Wu, B. Yong Choi, R. Braganza, J. Lear, N. Kau, W. Choi, C. Chen, Z. Pedramrazi, T. Dumschlaff, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, F. Fischer, A. Zettl, P. Ruffieux, E. Yablonovitch, M. Crommie, R. Fasel, and J. Bokor, *Nat. Commun.* **8**, 633 (2017).
- 25) M. Di Giovannantonio, O. Deniz, J. I. Urgel, R. Widmer, T. Dienel, S. Stolz, C. Sánchez-Sánchez, M. Muntwiler, T. Dumschlaff, R. Berger, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, P. Ruffieux, and R. Fasel, *ACS Nano* **12**, 74 (2018).
- 26) O. Gröning, S. Wang, X. Yao, C. A. Pignedoli, G. Borin Barin, C. Daniels, A. Cupo, V. Meunier, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, P. Ruffieux, and R. Fasel, *Nature* **560**, 209 (2018).
- 27) S. Wang, L. Talirz, C. A. Pignedoli, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, and P. Ruffieux, *Nat. Commun.* **7**, 11507 (2016).
- 28) D. J. Rizzo, G. Veber, T. Cao, C. Bronner, T. Chen, F. Zhao, H. Rodriguez, S. G. Louie, M. F. Crommie, and F. R. Fischer, *Nature* **560**, 204 (2018).