



Wachstum von N-heterocyclischen Carbenen auf Cu(100) und Cu(111): von einzelnen Molekülen bis hin zu Inseln mit magischen Zahlen

Juan J. Navarro, Mowpriya Das, Sergio Tosoni,* Felix Landwehr, Maximilian Koy, Markus Heyde,* Gianfranco Pacchioni, Frank Glorius,* und Beatriz Roldan Cuenya

Abstract: N-Heterocyclische Carbene (NHCs) haben ausgezeichnete Eigenschaften als Bausteine von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs). Bevor diese Moleküle in technologischen Anwendungen zum Einsatz kommen können, ist als grundlegender Schritt der Einfluss des Substrates auf molekulare Anordnungen zu verstehen. Hier untersuchen wir die molekulare Anordnung eines Modell-NHC auf Cu(100) und Cu(111). Während auf Cu(100) meist ungeordnete Phasen auftreten, bilden sich auf Cu(111) wohldefinierte Strukturen, die abhängig von der Bedeckung Inseln mit bevorzugter Anzahl von Molekülen (magische Zahlen) bis hin zu Streifenanordnungen zeigen. Diese Arbeit präsentiert das erste Beispiel von aus NHC gebildeten Inseln mit magischen Zahlen auf ebenen Oberflächen. Diffusion und Kommensurabilität sind wesentliche Faktoren zur Aufklärung der beobachteten Anordnungen. Diese Ergebnisse geben Aufschluss über die Molekül-Substrat-Wechselwirkung und eröffnen die Möglichkeit, auf NHC-Verbindungen basierte Nanostrukturen abzustimmen.

Einleitung

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften zur Modifizierung von Oberflächen mit vielfältigen Anwendungen in der Materialwissenschaft und Katalyse Aufmerksamkeit erregt.^[1] Ein Musterbeispiel für die Anwendung in den Materialwissenschaften ist das Wachstum von thermisch und chemisch stabilen selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) auf metallischen Oberflächen.^[2] Aufgrund der starken NHC-Metall-Bindung werden diese Liganden auch in anderen Bereichen der Materialchemie umfassend eingesetzt, beispielsweise zur Modifizierung und zur Stabilisierung von Nanopartikeln,^[3] nanoelektronischen Bauelementen^[4] oder Biosensoren.^[5]

Um die Vorteile von NHCs in den verschiedenen Bereichen der Nanotechnologie nutzen zu können, ist es entscheidend, ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen und verschiedenen metallischen Oberflächen zu entwickeln. NHCs wurden für die Funktionalisierung unterschiedlicher metallbasierter Nanopartikel eingesetzt.^[6] Im Gegensatz dazu wurde die Adsorption von NHCs bezüglich der ebenen Oberflächen bisher meist auf Goldoberflächen untersucht,^[5a,7] während nur wenige Arbeiten auf anderen Metallen wie Kupfer,^[7k,8] Silber^[8b,9] oder Platin^[10] durchgeführt wurden. Die Adsorption auf ebenen Siliziumoberflächen wurde ebenfalls berichtet.^[11] Mit wenigen Ausnahmen^[7i] beschränken sich diese Studien auf (111)-Facetten, was nur einen einseitigen Überblick über die molekulare Selbstorganisation ermöglicht und die Beschreibung von Diffusionsmechanismen auf anderen Facetten auslässt. Darüber hinaus erlangen die reichlich vorhandenen und kostengünstigen Elemente der 3d-Übergangsmetallreihe zunehmend Aufmerksamkeit, und ein detailliertes mechanistisches Verständnis ist entscheidend für zukünftige Anwendungen dieser vielversprechenden Oberflächen in den Materialwissenschaften und der Katalyse.^[12]

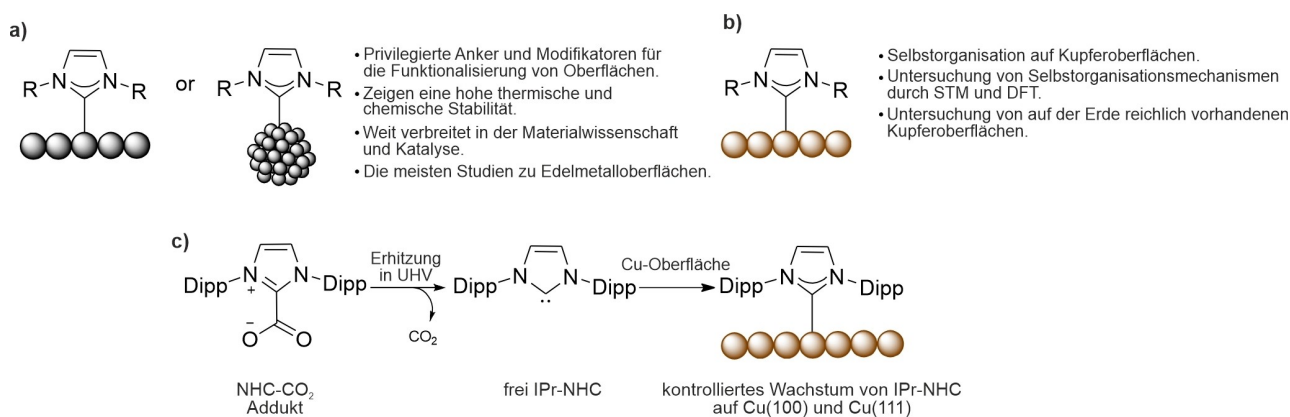
Hier untersuchen wir das Wachstum molekularer Filme auf Cu(100) und Cu(111) unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen mit einem Modell-NHC, 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr-NHC, Schema 1c), mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (LT-STM) und Dichtefunktionaltheorie (DFT). Ein Modell-NHC mit Isopropyl-Substituenten auf Cu(111) wurde zuvor von Larrea et al. erforscht.^[8a] Die Autoren berichteten über eine hohe Mobilität während STM-Messungen bei 300 K, die die

[*] Dr. J. J. Navarro, F. Landwehr, Dr. M. Heyde, Prof. Dr. B. Roldan Cuenya
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Abteilung für Grenzflächenwissenschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: heyde@fhi.mpg.de

M. Das, Dr. M. Koy, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität,
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-mail: glorius@uni-muenster.de

Dr. S. Tosoni, Prof. Dr. G. Pacchioni
Dipartimento di Scienza dei Materiali,
Università di Milano-Bicocca
Via Cozzi 55, 20125 Milano (Italien)
E-mail: sergio.tosoni@unimib.it

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Schema 1. NHCs auf Metalloberflächen. a) Ebene Oberflächen und Nanopartikel. b) Gegenstand dieser Arbeit ist die Adsorption von NHCs auf ebenen Kupferoberflächen: Cu(100) und Cu(111). c) Schematische Darstellung der Abscheidung von freiem IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111) unter UHV-Bedingungen. Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl.

Beobachtung geordneter Strukturen verhinderte. Die in der vorliegenden Studie durchgeführten LT-STM-Messungen zeigen die Anordnung von IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111), was zum Verständnis der Selbstorganisationsprozessen beiträgt, die auf Kupferoberflächen stattfinden. In Kombination mit DFT-Rechnungen werden Adsorptionskonfigurationen und Diffusionsmechanismen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ablagerung von IPr-NHC-Molekülen auf die Cu(100)-Oberfläche, bei 310 K, mit geringer Bedeckung, führt zu einer desorganisierten Anordnung, in der einzelne Moleküle, Dimere und andere größere Gruppierungen beobachtet werden können (Abbildung 1a). Im Gegensatz dazu bilden IPr-NHC-Moleküle auf Cu(111) bei der gleichen Bedeckung Inselstrukturen mit wohldefinierten Formen, die sich homogen über die Oberfläche verteilen (Abbildung 1b). Diese molekularen Nanoinseln meiden die Oberflächenstufe und halten Abstand zu benachbarten Inseln. Die obere Kante der Stufen wird von den Liganden bedeckt, die eine 1D-Kette bilden. Dieses Merkmal wurde auch bei anderen NHC-Molekülen auf Au(111) beobachtet.^[7] Eine höhere Bedeckung auf Cu(100) führt zur Bildung von molekularen Inselstrukturen, die eine dicht gepackte Anordnung aufweisen (Abbildung 1c). Der Bereich zwischen den Inseln zeigt heterogene Strukturen mit einer relativ hohen Menge an isolierten Molekülen, mit Anordnungen, wie sie bei geringer Bedeckung beobachtet werden. Dieselbe Bedeckung auf Cu(111) führt zur Bildung großer molekularen Domänen, die mit einer wohldefinierten Anordnung in drei Richtungen wachsen. Außerdem weist der Film als Folge des Wachstums entlang Vorzugsrichtungen Gräben auf, die zeitweise von diffundierenden Einzelmolekülen besetzt sind. Die thermische Stabilität dieser Strukturen wird in Abschnitt 11 der Hintergrundinformationen diskutiert. Obwohl die Anordnungen auf beiden Oberflächen deutliche Unterschiede zeigen, bilden sowohl die Inseln auf Cu(100) als auch die Molekülgitter, die bei niedriger und hoher Bedeckung auf

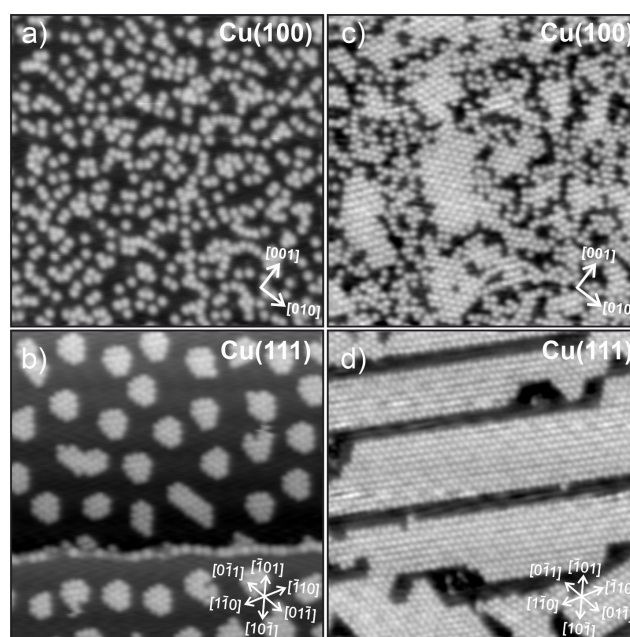


Abbildung 1. IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111) mit unterschiedlichen Bedeckungen. Große Unterschiede in der Fernordnung zwischen den beiden Substraten sind zu beobachten. 0.25 ML auf a) Cu(100), b) Cu(111). 0.75 ML auf c) Cu(100) und d) Cu(111). Messungsbedingungen: 50 nm × 50 nm, V_s = +1.5 V, I_t = 20 pA.

Cu(111) erhalten werden, ein hexagonales Gitter mit einem Molekül-Molekül-Abstand von 1.2 ± 0.1 nm. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Nahordnung auf beiden Oberflächen von intermolekularen Wechselwirkungen dominiert wird. Andererseits deutet die unterschiedliche Fernordnung auf einen wesentlichen Einfluss der Molekül-Substrat-Wechselwirkungen hin.

Eine genauere Strukturanalyse gibt Aufschluss über den Einfluss der kristallographischen Orientierung des Substrats auf die molekulare Anordnung. Die Abbildung 2a zeigt einen größeren Bereich auf Cu(100) mit den erwähnten molekularen Inseln, die in zwei Rotationsdomänen klassifi-

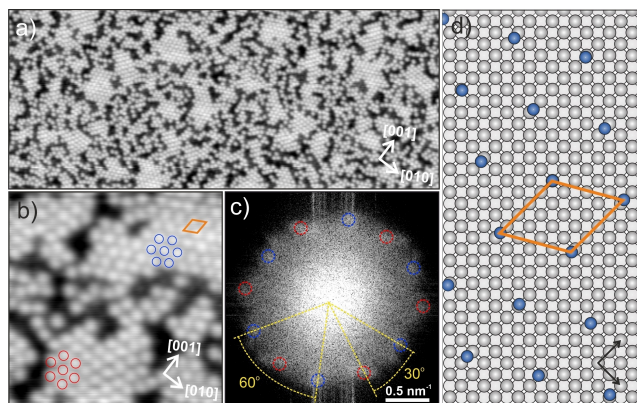


Abbildung 2. Anordnung von IPr-NHC auf Cu(100). a) 120 nm x 50 nm, $V_s = +1.5$ V, $I_t = 50$ pA, b) 18 nm x 18 nm, $V_s = +1.5$ V, $I_t = 50$ pA, c) FFT des in Abbildung S1a gezeigten STM-Bilds, d) Modell für die Anordnung von IPr-NHC auf Cu(100). Molekulare Einheitszellen (orange) und Rotationsdomänen (blau und rot) sind markiert. Vorzugsrichtungen von Cu(100) sind durch Pfeile gekennzeichnet.

ziert werden können. Die Abbildung 2b präsentiert zwei Bereiche, die durch kleinere Strukturen ohne wohldefinierte Anordnung getrennt sind und jeweils einer anderen Rotationsdomäne entsprechen. Die Domänen sind ca. 30° gegeneinander rotiert, wobei eine der Achsen des Molekülgitters entlang einer der Richtungen hoher Symmetrie von Cu(100) ausgerichtet ist. Die schnelle Fourier-Transformation (FFT) in Abbildung 2c wurde aus dem STM-Bild von Abbildung S1a erhalten, das einen großen repräsentativen Bereich der Oberfläche zeigt. Die beiden Rotationsdomänen lassen sich schwer identifizieren, was auf einen geringen Ordnungsgrad im organischen Film hindeutet. Die Abbildung 2d zeigt ein Modell des in den Inseln gefundenen Molekülgitters.

Die sich daraus ergebende Struktur kann als $\frac{\sqrt{21}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix}$ beschrieben werden und ist in Bezug auf das Cu(100)-Gitter inkommensurabel.

Eine hohe Bedeckung von IPr-NHC auf Cu(111) führt zur Bildung von Streifen aus Molekülen, die sich über große Bereiche der Oberfläche ausdehnen (Abbildung 3a). Ähnliche Strukturen wurden auf Au(111) beobachtet, was auf den Einschluss der Moleküle in der Fischgräten-Rekonstruktion zurückgeführt wurde.^[7d] In Gegensatz dazu gibt es eine solche Rekonstruktion auf Cu(111) nicht, sodass die Cu(111)-Oberfläche durch einen unterschiedlichen Mechanismus zur Bildung von molekularen Streifen führen muss. Der entstehende organische Film erzeugt auf diese Weise ein molekulares Nanomuster der Oberfläche. Die Anordnung weist zwei Rotationsdomänen auf, die in Abbildung 3b angedeutet werden. Diese Domänen sind $22 \pm 1^\circ$ gegeneinander und $11 \pm 1^\circ$ bezüglich der Vorzugsrichtungen von Cu(111) gedreht. Scharfe Punkte, die dem IPr-NHC-Molekülgitter entsprechen, erscheinen in der in Abbildung 3c gezeigten FFT. Die Schärfe des FFT-Signals ist eine Folge des hohen Ordnungsgrades im Film. Im Gegensatz zu Cu(100) zeigt die FFT bezüglich der Anordnung von IPr-NHC auf Cu(111) deutlich nur zwei Rotationsdomänen. Das

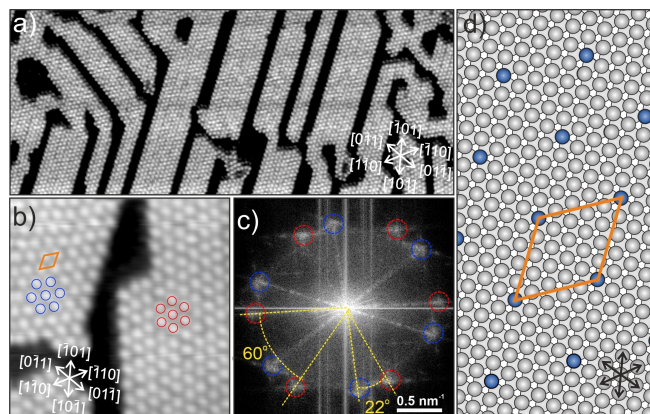


Abbildung 3. Anordnung von IPr-NHC auf Cu(111). a) 120 nm x 50 nm, $V_s = +1.0$ V, $I_t = 20$ pA, b) 18 nm x 18 nm, $V_s = +2.0$ V, $I_t = 100$ pA, c) FFT des in Abbildung S1c gezeigten STM-Bilds, d) Modell für die Anordnung von IPr-NHC auf Cu(111). Molekulare Einheitszellen (orange) und Rotationsdomänen (blau und rot) sind markiert. Vorzugsrichtungen von Cu(100) sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Modell von Abbildung 3d stellt das resultierende Molekülgitter dar, das in diesem Fall kommensurabel bezüglich des Substrats ist und als $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ R11° beschrieben werden kann.

DFT-Berechnungen wurden durchgeführt, um einen Einblick in die Adsorptionskonfiguration von IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111) zu erhalten. Die Berechnungen ergeben zwei Adsorptionskonfigurationen auf Cu(100): on-top und bridge. In beiden Fällen befindet sich das Molekül in aufrechter Konfiguration. Die Abbildungen 4a und b zeigen IPr-NHC in bridge-Position, bei der das Carbenzentrum mit einer Adsorptionsenergie von -4.2 eV an zwei Oberflächen-Cu-Atome gebunden ist. Die C–Cu-Bindungslängen betragen 2.0 Å und 2.3 Å. Ein leichter Überstand der bindenden Cu-Atome wird außerdem beobachtet (≈ 0.1 Å). Die in den Abbildungen 4c und d gezeigte on-top-Konfiguration besitzt eine ähnliche Adsorptionsenergie (-4.1 eV). Das Carbenzentrum ist mit einer C–Cu-Bindungslänge von 2.0 Å an ein Cu-Atom gebunden, wobei der NHC-Ring nahezu senkrecht zur Oberfläche steht. Das bindende Cu-Atom ist um 0.3 Å angehoben. Die stabilste Konfiguration auf Cu(111) ist die on-top-Konfiguration, bei der das Molekül aufrecht steht (Abbildungen 4e und f). Bei dieser Konfiguration ist das Carbenzentrum mit einer C–Cu-Bindungslänge von 2.0 Å an ein Oberflächen-Cu-Atom gebunden, was zu einer außergewöhnlichen Anhebung des Cu-Atoms von 0.7 Å führt. Der Zentralring steht senkrecht zur Oberfläche, während die Phenylringe durch dispersive Kräfte mit dem Kupfersubstrat wechselwirken. Die Adsorptionsenergie dieser Konfiguration beträgt -3.7 eV, wobei eine Rotation entlang der Achse senkrecht zur Oberfläche erlaubt ist. Diese Verbindungskonfiguration weist Eigenschaften auf, die bei den gleichen Liganden auf Au(111) berichtet wurden, wobei dort die Adsorptionsenergie -2.8 eV ist und die Verschiebung des an IPr-NHC gebundenen Au-Atoms 0.6 Å beträgt.^[7e] Die Adsorptionsenergie ist auf Cu(111) wie erwartet höher. Die Selbstorganisation von IPr-NHC auf Cu(111)

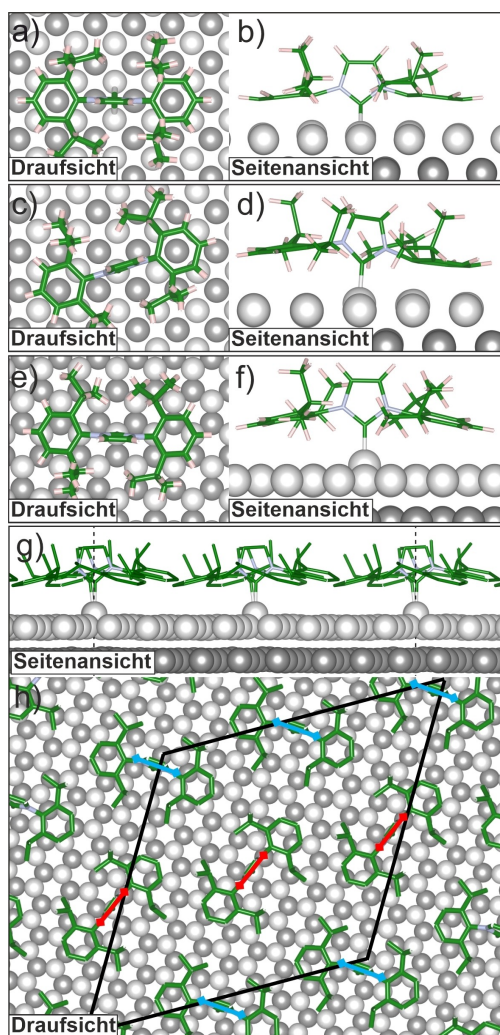


Abbildung 4. Durch DFT hervorgesagte Adsorptionskonfiguration von IPr-NHC. Auf Cu(100): a) Draufsicht und b) Seitenansicht der bridge-Konfiguration und c) Draufsicht, d) Seitenansicht der on-top-Konfiguration. Auf Cu(111): e) Draufsicht und f) Seitenansicht der on-top-Konfiguration; g) Seitenansicht und h) Draufsicht der molekularen Anordnung. Rote und blaue Pfeile heben die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle im Gitter hervor. Einheitszelle ist schwarz markiert.

wurde ebenfalls simuliert, indem eine Schicht aus Molekülen auf die Oberfläche gebracht wurde, die der experimentell beobachteten Anordnung folgt (wie in Abbildung 3d gezeigt). Eine doppelte Superzelle wurde ebenfalls angenommen, um die reziproke Rotation der ersten Nachbarn innerhalb der selbstorganisierenden Moleküle zu ermöglichen. Die stabilste Konfiguration wurde durch eine Variation verschiedener möglicher Orientierungen identifiziert (Abbildungen 4g und h). In diesem Modell weisen die Moleküle zwei unterschiedliche Orientierungen auf, die sich um 59° voneinander unterscheiden. Unter diesen Bedingungen nimmt die Adsorptionsenergie leicht auf -3.5 eV ab, während der Abstand der bindenden Cu-Atome zur Oberfläche auf 0.8 \AA zunimmt. Interessanterweise beträgt der Verlust an Adsorptionsenergie bei der Selbstorganisation

des Liganden auf Cu(100) bei vergleichbarer Dichte fast 25%. Diese Beobachtungen deuten auf eine Veränderung der C–Cu-Bindungslänge entsprechend der molekularen Bedeckung hin und damit auf eine Möglichkeit, die Molekül-Substrat-Wechselwirkung abzustimmen.

Um die Unterschiede in der langreichweitigen Ordnung, die auf Cu(100) und Cu(111) beobachtet werden, besser zu verstehen, wurden eine Reihe von Diffusionsmechanismen mittels der “angezupften Gummiband” (nudged elastic band) Methode untersucht. In der Tabelle 1 sind die thermodynamischen und kinetischen Parameter für die betrachteten Diffusionsmechanismen zusammengefasst. Eine der berücksichtigten Konfigurationen ist eine Ballbot-Bewegung, wie sie von Wang et al. für IPr-NHC auf Au(111) beschrieben wurde.^[7d] Die Bildung einer Cu-Leerstelle entweder in Cu(100) oder in Cu(111) zur Erzeugung eines beweglichen Cu-Atoms, das an einer Zwischengitterstelle adsorbiert ist, wird unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen aufgrund der großen thermodynamischen Kosten (1.2 eV für Cu(100) und 1.8 eV für Cu(111)) nicht erwartet. Die Anwesenheit von IPr-NHC-Molekülen reduziert jedoch die Energiebarrieren drastisch, was die Bildung von Cu-Adatomen ermöglicht, die in einer Ballbot-Konfiguration an die Liganden gebunden sind. Im Fall der dicht gepackten Cu(111) Oberfläche ist die unterstützende Rolle des Liganden im Vergleich zu Cu(100) ausgeprägter, sodass die thermodynamische und kinetische Barriere für die Aufnahme eines Cu-Atoms um 60 % bzw. 50 % verringert wird. Die kinetische Barriere ist für Au(111) sogar noch niedriger.^[7d] Die Diffusionsbarrieren durch diesen Mechanismus sind relativ niedrig, was zu 0.36 eV auf Cu(100) und 0.12 eV

Tabelle 1: Durch DFT erhaltene thermodynamische und kinetische Eigenschaften der Diffusion von IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111): Energiedifferenz zwischen End- und Anfangszustand (ΔE , eV), kinetische Barriere (ΔE^{\ddagger} , eV) und mittlere Verweildauer (t , s). t wurde aus dem Sprungversuch berechnet, Γ , wobei $\Gamma = \Gamma_0 e^{-\frac{\Delta E^{\ddagger}}{k_B T}}$, $\Gamma_0 = 10$ THz, $T = 343$ K, $t = \frac{1}{\Gamma}$. Kinetische Barrieren im Zusammenhang mit IMe-NHC auf Au(111), wie sie in der Arbeit von Wang et al.^[7d] vorgestellt wurden, sind zum Vergleich ebenfalls enthalten.

Oberfläche	Mechanismus	ΔE [eV]	ΔE^{\ddagger} [eV]	t [s]
Cu(100)	Bildung von Adatom	1.21	1.48	5.0×10^8
	Diffusion von Adatom	0.00	0.40	7.0×10^{-8}
	Bildung von Ballbot	0.75	1.04	1.7×10^2
	Diffusion von Ballbot	0.03	0.36	2.1×10^{-8}
	Desorption/Adsorption	0.00	0.49	1.6×10^{-6}
Cu(111)	Bildung von Adatom	1.81	1.98	1.3×10^{16}
	Diffusion von Adatom	0.03	0.07	2.4×10^{-13}
	Bildung von Ballbot	0.74	0.98	28.1
	Diffusion von Ballbot	0.09	0.12	6.0×10^{-12}
	Desorption/Adsorption	0.00	0.31	2.6×10^{-9}
Au(111) ^[a]	Bildung von Adatom		1.30	
	Diffusion von Adatom		0.10	
	Bildung von Ballbot		0.12	
	Diffusion von Ballbot		0.10	
	Desorption/Adsorption		0.80	

[a] Daten aus der Arbeit von Wang et al.^[7d]

auf Cu(111) führt. Ein weiterer Diffusionsprozess wurde in Betracht gezogen, bei dem der Ligand von einer Oberflächenstelle desorbiert und an einer anderen nahe gelegenen äquivalenten Stelle readsorbiert wird, ohne dass ein Cu-Atom verdrängt wird. Dieser Desorptions-/Resorptionspfad hat kleine Diffusionsbarrieren sowohl auf Cu(111), 0,31 eV, als auch auf Cu(100), 0,49 eV.

Obwohl diese Daten keine deutliche Bevorzugung eines bestimmten Diffusionsmechanismus aufweisen, sind die kinetischen Barrieren für Cu(100) höher als für Cu(111), sowohl im Fall der Ballbot-Konfiguration (ein Faktor von 3) als auch des Desorptions-/Resorptionspfads (ein Faktor von ≈ 1.6). Diese Beobachtung stimmt mit einer höheren molekularen Mobilität überein, die bei STM-Messungen an Cu(111) beobachtet wurde (siehe Abschnitt 10 der Hintergrundinformationen). Auch die Größenverteilung der Molekülcluster bei geringer Bedeckung belegt diesen Unterschied. Die Abbildung 5a ist ein STM-Bild, das einen großen Bereich mit 0,25 ML IPr-NHC auf Cu(100) zeigt. Die Liganden ordnen sich in einer Vielzahl von Strukturen an, die aus einer unterschiedlichen Anzahl von Molekülen bestehen. Die Abbildung 5b zeigt die Größenverteilung der beobachteten Molekülcluster. Knapp die Hälfte der Moleküle wird einzeln an der Oberfläche adsorbiert, gefolgt von rund einem Viertel von Dimeren. Die restlichen Liganden bilden größere Strukturen, deren Größe selten über 10 Moleküle liegt. Ein völlig anderes Szenario ergibt sich für die gleiche Bedeckung auf Cu(111). Die Abbildung 5c zeigt wohldefinierte Nanoinseln, die sich homogen über die Oberfläche verteilen. Des Weiteren scheinen bestimmte Größen und Formen bevorzugt zu werden. Gemäß der in Abbildung 5d gezeigten Größenverteilung besteht mehr als die Hälfte der Inseln aus 12 Molekülen. Im Gegensatz zu Cu(100), ist die Größenverteilung auf 12 zentriert, wobei

Monomere oder Dimere nur selten auftreten. Interessanterweise ändert sich die Größenverteilung von Abbildung 5d nach Temperaturbehandlungen (Abschnitt 11 der Hintergrundinformationen) und hängt von der Temperatur während der STM-Messungen ab (Abschnitt 12 der Hintergrundinformationen).

Bisher haben wir gezeigt, dass die Cu(100)-Oberfläche höhere Diffusionsbarrieren aufweist und die Bildung eines gut geordneten IPr-NHC-Gitters aufgrund mangelnder Komensurabilität erschwert. Diese beiden Ideen stimmen mit der Größenverteilung von Abbildung 5b überein. Im Fall von Cu(111) haben wir gezeigt, dass diese Oberfläche niedrigere Diffusionsbarrieren aufweist und die Bildung eines kommensurablen IPr-NHC-Gitters ermöglicht. Diese Eigenschaften würden andererseits zu einer kontinuierlichen Molekularschicht anstelle der in Abbildung 5d gezeigten Größenverteilung führen. Um dieses Paradoxon zu lösen, wurde die Verformung des Molekülgitters mithilfe DFT-Rechnungen auf beiden Substraten untersucht. Insbesondere simulierten wir ein freistehendes Molekülgerüst und bewerteten die Gitteranpassung in Bezug auf die Cu(100)- und Cu(111)-Oberflächen (Abschnitt 6 der Hintergrundinformationen). Die Gitteranpassung entlang der Vektoren und Winkel der molekularen Einheitszelle sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Auf Cu(100) ist die Verformung zweiachsig und in beiden Richtungen groß. Darüber hinaus ist die Koinzidenz der Molekülposition mit den Cu-Zentren erwartungsgemäß schlecht. Überraschenderweise stimmt das IPr-NHC-Gitter auf Cu(111) entlang einer der Richtungen sehr gut mit dem Substrat überein, wird jedoch entlang der anderen Richtung signifikant gestaucht. Diese einachsige Kontraktion erklärt die Bildung von länglichen Strukturen auf Cu(111) mit zunehmender Bedeckung (Abschnitt 7 der Hintergrundinformationen). Dies ist auch in Übereinstim-

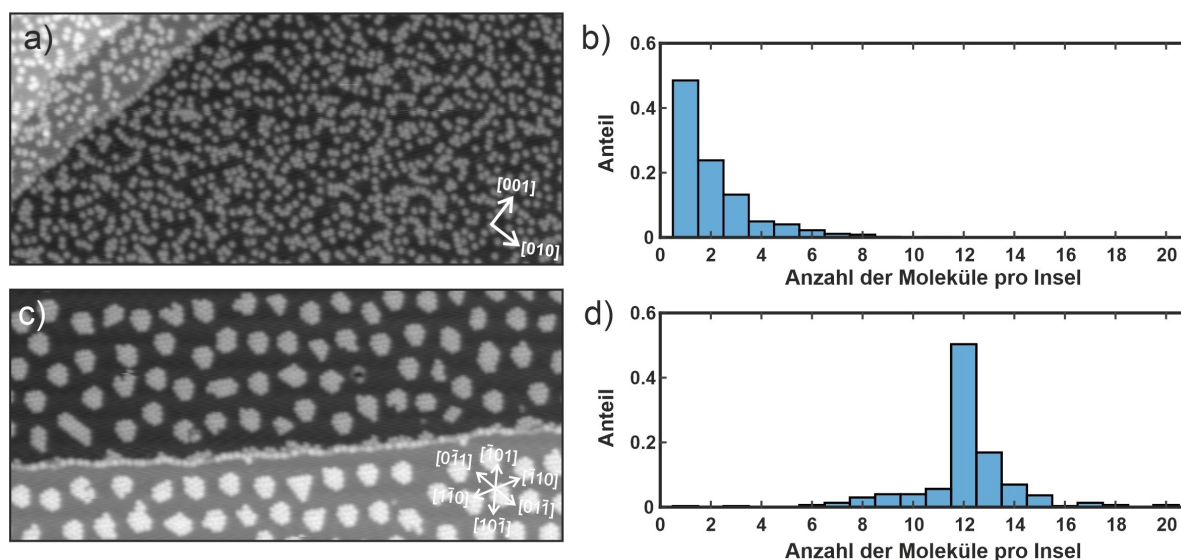


Abbildung 5. Cluster von IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111) bei geringer Bedeckung. a) 0,25 ML auf Cu(100). 120 nm \times 55 nm, $V_s = +1.5$ V, $I_t = 20$ pA. b) Größenverteilung von Clustern, einer 0,25-ML-Bedeckung auf Cu(100) entsprechend. c) 0,25 ML auf Cu(111). 120 nm \times 55 nm, $V_s = +1.5$ V, $I_t = 20$ pA. d) Größenverteilung von Clustern, einer 0,25-ML-Bedeckung auf Cu(111) entsprechend. Vorzugsrichtungen des Substrats sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Tabelle 2: Relaxierte Gitterparameter des freistehenden Molekülgitters und Gitteranpassung in Bezug auf die Cu(100)- und Cu(111)-Oberflächen.

		a [Å]	b [Å]	γ [°]
Cu(100)	Molekülgitter	23.16	20.56	-2.8
	Cu(100)	21.42	21.42	90.0
	Verformung [%]	-8.1%	+4.0%	-3.1%
Cu(111)	Molekülgitter	23.16	24.17	121.6
	Cu(111)	23.14	23.14	120.0
	Verformung [%]	-0.1%	-4.4%	-1.3%

mung mit der Bildung von Inseln bei niedrigen Bedeckungen, was eine notwendige Anordnung ist, um die Oberflächenenergie zu verringern.

Die Größenverteilung dieser Inseln offenbart auch eine faszinierende Eigenschaft. Die Abbildung 6 zeigt die Größenverteilung bei verschiedenen Bedeckungen: 0.05, 0.15, 0.25 und 0.35 ML. Bei 0.05 ML sind die aus drei Molekülen bestehenden dreieckigen Inseln (orange) und die aus sieben Molekülen bestehenden sechseckigen Inseln (blau) die häufigsten Konfigurationen, die der Symmetrie des sechseckigen Molekülgitters folgen. Es gibt eine Struktur, die für 0, 15, 0.25 und 0.35 ML vorherrscht: die 12-teilige Insel mit dreifacher Symmetrie (grün). Diese Inseln setzen sich aus einer definierten Anzahl von Molekülen in einer bevorzugten Konfiguration in diesem Bedeckungsbereich zusammen. Insbesondere bei Bedeckungen von 0.25 ML weisen fast die Hälfte der Inseln solche Strukturen auf. Unter der Annahme einer Ballbot-Konfiguration könnten sich die Moleküle auf

Cu(111) wie Cu-Adatome, durch den Einfluss des Oberflächenzustands angetrieben,^[13] anordnen, aber diese Hypothese stimmt nicht mit unseren Beobachtungen überein (Abschnitt 9 der Hintergrundinformationen). Auch Moiré-Muster können das Wachstum von Inseln mit bestimmten Formen und Größen verursachen.^[14] Die intermolekularen Wechselwirkungen spielen hier eine Schlüsselrolle bei der Bildung von Inseln aus magischen Zahlen auf Oberflächen. Es wurde berichtet, dass Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb-Abstoßung, Dipolwechselwirkung oder metallorganische Koordination zur Bildung dieser definierten Inselstrukturen führen können.^[15] Beispielsweise wurde berichtet, dass CH- π -Wechselwirkungen die von Phenylacetylen auf Au(111) vorantreiben, was zu wohldefinierten Hexameren führt.^[16] Diese Art von Wechselwirkung scheint auch bei der Selbstorganisation von NHCs mit Isopropylgruppen relevant zu sein.^[7] Für das beschriebene IPr-NHC könnte das Vorhandensein von Phenylringen und Isopropylgruppen dann attraktive intermolekulare Wechselwirkungen hervorrufen, die für das hexagonale Molekülgitter sowohl auf Cu(100) als auch auf Cu(111) verantwortlich wären.

Auf Cu(111) löst die einachsige Verformung die Bildung von Inseln bei geringen Bedeckungen aus. Wie in Abschnitt 7 des Hintergrundinformationen erläutert, könnte die Spannung am Rand^[17] die Formen begünstigen, die der Symmetrie des Molekülgitters folgen. Bei höheren Bedeckungen wird die einachsige Verformung wichtiger für die Selbstorganisation, was zu langgestreckten Strukturen führt. Die Abbildung 6 legt nahe, dass die 12-teilige Insel mit dreifacher Symmetrie eine optimale Randspannung dar-

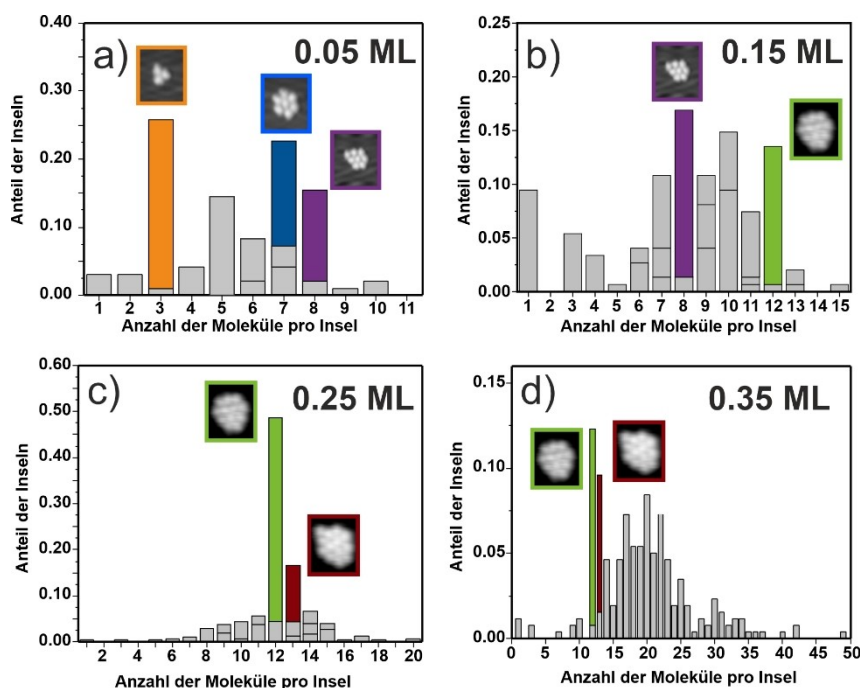


Abbildung 6. Größenverteilung der bei unterschiedlichen Bedeckungen auf Cu(111) erscheinenden molekularen Inseln: a) 0.05 ML, b) 0.15 ML, c) 0.25 ML und d) 0.35 ML. Die Bildung von Inseln definierter Anzahl von Molekülen (magische Zahlen) wird beobachtet. Statistische Analyse aus STM-Bildern wie in Abbildung S6 gezeigt.

stellt, die der Bildung von langgestreckten Strukturen vorausgeht. Dies könnte der Grund dafür sein, dass diese Inseln sogar bei 0.35 ML auf der Oberfläche vorherrschen, wo bereits größere und langgestreckte Strukturen gebildet werden können. Auch eine Umorientierung der Moleküle am Rand der Inseln magischer Zahlen könnte sich auf die beobachtete Größenverteilung auswirken. Diese Umorientierung könnte ein wesentlicher Mechanismus sein, um den molekularen Wachstumsprozess zu steuern, und ist ein interessanter Aspekt für weitere STM-Messungen und anspruchsvolle DFT-Rechnungen.

Zusammenfassung

Die Anordnung von IPr-NHC auf Cu(100) und Cu(111) weist wichtige Unterschiede auf. Auf Cu(100) zeigen die Moleküle keine wohldefinierten Strukturen, bis die Bedeckung hoch genug ist, um kleine dicht gepackte Inseln zu bilden. Auf Cu(111) treten bereits bei geringen Bedeckungen wohldefinierte Strukturen auf. Wir haben den Einfluss des Substrats auf die molekulare Anordnung unter Berücksichtigung von Diffusion, Kommensurabilität und Verformung beschrieben. Auf Cu(100) sind die gebildeten dicht gepackten Inseln bezüglich des Substrats inkommensurabel und weisen eine große Deformation auf. Außerdem sind die Diffusionsbarrieren höher als auf Cu(111). Auf der Cu(111)-Oberfläche ist das gebildete Molekülgitter bezüglich des Substrats kommensurabel und weist eine einachsige Komprimierung auf, die die gebildeten Strukturen erklärt. Insbesondere erklärt diese Idee bei zunehmender Bedeckung den Übergang von diskreten Inseln aus molekularen Streifen. Darüber hinaus stellt die 12-teilige Insel die optimale Größe und Form dar, die der Bildung von langgestreckten Strukturen vorausgeht. Weitere Arbeiten sollten in Zukunft durchgeführt werden, um ein quantitatives Verständnis des Wachstumsprozesses dieser Inseln und des Übergangs zu langgestreckten Strukturen zu erhalten. Die Verbesserung des Verständnisses von Wachstumsprozessen wird dazu beitragen, mit maßgeschneiderten molekularen NHC-Verbindungen Nanostrukturen für verschiedenste Anwendungen zu entwickeln.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) und der Alexander von Humboldt-Stiftung (J.J.N.) für großzügige finanzielle Unterstützung. S.T. und G.P. möchten sich für die finanzielle Unterstützung des italienischen Ministeriums für Universität und Forschung (MIUR) durch das PRIN-Projekt 20179337R7 und das Stipendium Dipartimenti di Eccellenza-2017 "Materials For Energy" bedanken. Der Zugriff auf die Supercomputing-Ressourcen von CI-NECA wurde über ISCRAB gewährt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Dichtefunktionaltheorie · Magische Zahlen · Molekulare Selbstorganisation · N-Heterocyclische Carbene · Rastertunnelmikroskopie

- [1] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; c) P. Bellotti, M. Koy, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Nat. Chem. Rev.* **2021**, *5*, 711–725.
- [2] a) A. V. Zhukhovitskiy, M. J. MacLeod, J. A. Johnson, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11503–11532; b) C. A. Smith, M. R. Narouz, P. A. Lummis, I. Singh, A. Nazemi, C.-H. Li, C. M. Crudden, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986–5056; c) M. Koy, P. Bellotti, M. Das, F. Glorius, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 352–363.
- [3] a) E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837–1840; b) J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230–7232; c) K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786–7789; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7952–7956; d) K. Salorinne, R. W. Y. Man, C.-H. Li, M. Taki, M. Nambo, C. M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6198–6202; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6294–6298.
- [4] E. A. Doud, M. S. Inkpen, G. Lovat, E. Montes, D. W. Paley, M. L. Steigerwald, H. Vázquez, L. Venkataraman, X. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8944–8949.
- [5] a) C. M. Crudden, J. H. Horton, M. R. Narouz, Z. Li, C. A. Smith, K. Munro, C. J. Baddeley, C. R. Larrea, B. Drevniok, B. Thanabalasingam, A. B. McLean, O. V. Zenkina, I. I. Ebraldize, Z. She, H.-B. Kraatz, N. J. Mosey, L. N. Saunders, A. Yagi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12654; b) I. Singh, D. S. Lee, S. Huang, H. Bhattacharjee, W. Xu, J. F. MacLeod, C. M. Crudden, Z. She, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8421–8424.
- [6] a) E. A. Baquero, S. Tricard, J. C. Flores, E. de Jesús, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13220–13224; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13436–13440; b) J. B. Ernst, S. Muratsugu, F. Wang, M. Tada, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10718–10721; c) J. B. Ernst, C. Schwermann, G.-i. Yokota, M. Tada, S. Muratsugu, N. L. Doltsinis, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9144–9147; d) R. Ye, A. V. Zhukhovitskiy, R. V. Kazantsev, S. C. Fakra, B. B. Wickemeyer, F. D. Toste, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4144–4149; e) N. Kaeffer, H.-J. Liu, H.-K. Lo, A. Fedorov, C. Copéret, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5366–5371; f) R. W. Y. Man, C.-H. Li, M. W. A. MacLean, O. V. Zenkina, M. T. Zamora, L. N. Saunders, A. Rousina-Webb, M. Nambo, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1576–1579; g) M. R. Narouz, K. M. Osten, P. J. Unsworth, R. W. Y. Man, K. Salorinne, S. Takano, R. Tomihara, S. Kaappa, S. Malola, C.-T. Dinh, J. D. Padmos, K. Ayoo, P. J. Garrett, M. Nambo, J. H. Horton, E. H. Sargent, H. Häkkinen, T. Tsukuda, C. M. Crudden, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 419–425; h) N. Kaeffer, D. Mance, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19999–20007; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 20174–20182.

- [7] a) T. Weidner, J. E. Baio, A. Mundstock, C. Große, S. Karthäuser, C. Bruhn, U. Siemeling, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1177–1179; b) A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. V. Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7418–7421; c) H. K. Kim, A. S. Hyla, P. Winget, H. Li, C. M. Wyss, A. J. Jordan, F. A. Larrain, J. P. Sadighi, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, J.-L. Brédas, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3403–3411; d) G. Wang, A. Rühling, S. Amirjalayer, M. Knor, J. B. Ernst, C. Richter, H.-J. Gao, A. Timmer, H.-Y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, H. Fuchs, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 152–156; e) A. Bakker, A. Timmer, E. Kolodzeiski, M. Freitag, H. Y. Gao, H. Mönig, S. Amirjalayer, F. Glorius, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11889–11892; f) G. Lovat, E. A. Doud, D. Lu, G. Kladnik, M. S. Inkpen, M. L. Steigerwald, D. Cvetko, M. S. Hybertsen, A. Morgante, X. Roy, L. Venkataraman, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 930–935; g) A. Bakker, M. Freitag, E. Kolodzeiski, P. Bellotti, A. Timmer, J. Ren, B. Schulze Lammers, D. Mook, H. W. Roesky, H. Mönig, S. Amirjalayer, H. Fuchs, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13643–13646; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 13745–13749; h) J. Ren, M. Freitag, C. Schwermann, A. Bakker, S. Amirjalayer, A. Rühling, H.-Y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, H. Fuchs, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 5922–5928; i) S. Amirjalayer, A. Bakker, M. Freitag, F. Glorius, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21230–21235; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21416–21422; j) A. Inayeh, R. R. K. Groome, I. Singh, A. J. Veinot, F. C. de Lima, R. H. Miwa, C. M. Crudden, A. B. McLean, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4034; k) J. Ren, M. Freitag, Y. Gao, P. Bellotti, M. Das, B. Schulze Lammers, H. Mönig, Y. Zhang, C. G. Daniliuc, S. Du, H. Fuchs, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115104; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202115104.
- [8] a) C. R. Larrea, C. J. Baddeley, M. R. Narouz, N. J. Mosey, J. H. Horton, C. M. Crudden, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3536–3539; b) L. Jiang, B. Zhang, G. Médard, A. P. Seitsonen, F. Haag, F. Allegretti, J. Reichert, B. Kuster, J. V. Barth, A. C. Papageorgiou, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8301–8308; c) A. J. Veinot, A. Al-Rashed, J. D. Padmos, I. Singh, D. S. Lee, M. R. Narouz, P. A. Lummis, C. J. Baddeley, C. M. Crudden, J. H. Horton, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11431–11434.
- [9] P. Knecht, B. Zhang, J. Reichert, D. A. Duncan, M. Schwarz, F. Haag, P. T. P. Ryan, T.-L. Lee, P. S. Deimel, P. Feulner, F. Allegretti, W. Auwärter, G. Médard, A. P. Seitsonen, J. V. Barth, A. C. Papageorgiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4433–4439.
- [10] a) Y. Zeng, T. Zhang, M. R. Narouz, C. M. Crudden, P. H. McBreen, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12527–12530; b) S. Dery, I. Berg, S. Kim, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, F. D. Toste, E. Gross, *Langmuir* **2020**, *36*, 697–703.
- [11] a) A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, K. T. Queeney, T. Wu, T. V. Voorhis, J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8639–8652; b) M. Franz, S. Chandola, M. Koy, R. Zielinski, H. Aldahhak, M. Das, M. Freitag, U. Gerstmann, D. Liebig, A. K. Hoffmann, M. Rosin, W. G. Schmidt, C. Hogan, F. Glorius, N. Esser, M. Dähne, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 828–835.
- [12] R. M. Bullock, J. G. Chen, L. Gagliardi, P. J. Chirik, O. K. Farha, C. H. Hendon, C. W. Jones, J. A. Keith, J. Klosin, S. D. Minter, R. H. Morris, A. T. Radosevich, T. B. Rauchfuss, N. A. Strotman, A. Vojvodic, T. R. Ward, J. Y. Yang, Y. Surendranath, *Science* **2020**, *369*, eabc3183.
- [13] a) N. Knorr, H. Brune, M. Epple, A. Hirstein, M. A. Schneider, K. Kern, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 115420; b) F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, J. P. Pelz, W.-D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 016101.
- [14] D. V. Gruznev, A. V. Matetskii, L. V. Bondarenko, O. A. Utas, A. V. Zotov, A. A. Saranin, J. P. Chou, C. M. Wei, M. Y. Lai, Y. L. Wang, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1679.
- [15] a) M. Böhlinger, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 9871–9878; b) A. D. Jewell, S. M. Simpson, A. Enders, E. Zurek, E. C. H. Sykes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2069–2075; c) S. Kervyn, N. Kalashnyk, M. Riello, B. Moreton, J. Tasseroul, J. Wouters, T. S. Jones, A. De Vita, G. Costantini, D. Bonifazi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7410–7414; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7558–7562; d) Y. Cui, Y. Pan, T. Meyer, N. Nilius, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4318–4323; e) X. Wan, L. Liu, Y. Zhang, X. Liu, Y. Qian, E. Kan, H. Kong, H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 358–365.
- [16] Q. Li, C. Han, S. R. Horton, M. Fuentes-Cabrera, B. G. Sumpter, W. Lu, J. Bernholc, P. Maksymovych, M. Pan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 566–572.
- [17] J. Ikonov, C. H. Schmitz, M. Sokolowski, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195428.

Manuskript erhalten: 8. Februar 2022
Akzeptierte Fassung online: 25. April 2022
Endgültige Fassung online: 10. Juni 2022