

САМООРГАНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛ ГЕКСАДЕЦИЛБОРНОЇ КИСЛОТИ НА АТОМНО-ГЛАДКІЙ ПОВЕРХНІ ГРАФІТУ

А.І. СЕНЕНКО,¹ О.А. МАРЧЕНКО,¹ А.Г. НАУМОВЕЦЬ,¹
 Д.Т. ТАРАЩЕНКО,¹ Д.А. ГЛУБОВИЧ,^{1,2} Я.З. ВОЛОШИН,³
 О.А. ВАРЗАЦЬКИЙ,⁴ О.Л. КАПІТАНЧУК⁵

¹Інститут фізики НАН України
 (Просп. Науки, 46, Київ 03028)

²Фізичний інститут ім. П.М. Лебедева РАН
 (Просп. Ленінський, 53, Москва 119991)

³Інститут елементоорганічних сполук ім. О.М. Несміянова РАН
 (Вул. Вавилова, 28, Москва 119991)

⁴Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
 (Просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна)

⁵Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України
 (Вул. Метрологічна, 14б, Київ 03680, Україна)

УДК 539.211, 536.9
 © 2011

Показано, що високовпорядковані моношарові плівки гексадецилборної кислоти $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{B}(\text{OH})_2$ можуть бути отримані на базисній площині високоорієнтованого піролітичного графіту шляхом нанесення розчину кислоти в *n*-тетрадекані $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ при кімнатній температурі. За допомогою сканувального тунельного мікроскопа (СТМ) встановлено, що моношари мають ламелеподібну структуру, в якій кожна ламель сформована парами (димерами) молекул гексадецилборної кислоти. Асоціація молекул у димери здійснюється завдяки взаємодії між $\text{B}(\text{OH})_2$ -групами. Виявлено також, що молекули розчинника $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, перебуваючи при температурі, значно вищій, ніж температура поверхневої кристалізації моношару тетрадекану на графіті, можуть адсорбуватись спільно з молекулами кислоти. Співадсорбцію молекул розчинника можна пояснити специфікою взаємної геометрії поверхні підкладки і димерів гексадецилборної кислоти.

1. Вступ

Надтонкі органічні плівки (ОП), нанесені на поверхню твердої підкладки, є предметом інтенсивних експериментальних і теоретичних досліджень [1–4]. Інтерес до ОП пояснюється їх широким використанням у сучасній молекулярній електроніці [5, 6], зокрема в оптоелектронних [7, 8] і запам'ятовувальних [9] пристроях, при розробці сонячних батарей [10], органічних світлодіодів і польових транзисторів [11, 12]. Крім того, впорядковані ОП є важливими модельними об'єктами, дослідження яких дозволяє поглибити уявлення про процеси самоорганізації більш складних біологічних молекул і полімерів [13]. Фізичні ха-

рактеристики надтонких ОП залежать від ступеня їх упорядкованості і визначаються переважно найближчими до підкладки моношарами, тому підвищену увагу приділяють саме дослідженням структури і властивостей першого моношару.

Особливу роль у нанотехнологіях майбутнього відводять явищам самоорганізації (самозбирання) молекул на атомно-гладких поверхнях [14]. Процеси молекулярного самозбирання розглядаються як одна з ключових технологічних стадій при створенні двовимірних запам'ятовувальних матриць молекулярних інтегральних наносхем. Передбачається, що роль окремих елементів (діодів, транзисторів, перемикачів) у таких наносхемах будуть виконувати окремі молекули або їх невеликі ансамблі. Перехід мікроелектроніки на молекулярний рівень стає дедалі реальнішим з появою методу сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ), яка дає можливість отримувати структурну і спектроскопічну інформацію на молекулярному і субмолекулярному рівнях у прямому просторі [15].

Протягом останнього десятиліття за допомогою СТМ найбільш інтенсивно досліджували адсорбцію довголанцюжкових аліфатичних сполук на атомно-гладких підкладках – графіті і Au(111) [16, 17]. Підвищена увага до адсорбції аліфатичних сполук зумовлена їх важливістю в сучасних хімічних технологіях. До того ж молекули з аліфатичним ланцюгом є зручними модельними об'єктами, дослідження яких дозволяє краще зрозуміти механізми адсорбції взагалі, особливо адсорбції великих молекул. Результати

СТМ-спостережень нормальних алканів і їх похідних виявили, що структури пакування цього класу молекул, кінетика їх адсорбції і СТМ-контраст визначаються довжиною алкільного ланцюга, типом функціональної групи і типом підкладки. Незважаючи на інтенсивні дослідження у цьому напрямку, процеси самозбирання і властивості моношарів аліфатичних сполук ще недостатньо з'ясовані. Зокрема, це стосується важливих питань, пов'язаних з механізмами транспортування заряду крізь окремі молекули та фізикою формування СТМ-контрасту при спостереженні моношарів.

У цій роботі наведено результати СТМ-досліджень моношарових плівок гексадецилборної кислоти $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{B}(\text{OH})_2$, адсорбованих на атомно-гладкій поверхні графіту. Молекула гексадецилборної кислоти належить до класу алкільборних кислот і складається з насиченого алкільного ланцюга $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (довжина $\approx 1,7$ нм) і полярної групи $-\text{B}(\text{OH})_2$ (рис. 1). Визначена за жорстким скелетом довжина молекули становить $\approx 1,9$ нм. Алкільборні кислоти широко використовуються в синтезі речовин-протекторів у хімії вуглеводів, а також виступають в ролі прекурсорів для синтезу клатрохелатів [18]. За даними літератури, СТМ-дослідження адсорбції боромістких аліфатичних сполук до цього часу не проводились.

2. Експеримент

Підкладкою служила атомно-гладка поверхня високоорієнтованого піролітичного графіту, яку отримано шляхом сколювання монокристала графіту. Тверді гранули гексадецилборної кислоти розчиняли в нормальному тетрадекані $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ (Aldrich) до концентрацій $\sim 0,1$ мг/мл. Краплю розчину наносили на підкладку в атмосферних умовах при кімнатній температурі. Структуру плівок досліджували за допомогою сканувального тунельного мікроскопа (NT MDT, Росія), адаптованого до вимірювань у рідинному середовищі. СТМ-вістря виготовляли із дроту Pt/Ir (80:20), діаметром 0,25 мм шляхом механічного загощення. СТМ-вимірювання проводили в режимі сталого струму. Тунельний струм і електрична напруга на тунельному проміжку становили 10–500 пА і 100–1000 мВ відповідно. У процесі СТМ-вимірювань вістря занурювали у краплину нанесеного на підкладку розчину. Температурний дрейф СТМ не перевищував 0,1 нм/хв. Відносна похибка визначення відстаней у латеральному напрямку була в межах 9%. Калібрування п'єзоелементів СТМ здійснювали на основі СТМ-спостережень атомної структури графітової підклад-

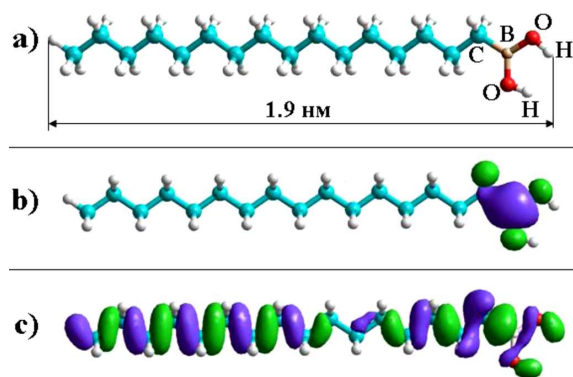


Рис. 1. Оптимізована методом функціоналу густини структура вільної нейтральної молекули гексадецилборної кислоти (a). Профілі перших граничних до рівня Фермі вакантних (LUMO+1) та заповнених (HOMO-1) молекулярних орбіталей для вільної нейтральної молекули гексадецилборної кислоти, розраховані за методом DFT/B3LYP/6-31G* (b), (c). Енергії $E = 1,79$ еВ (b) і $E = -8,01$ еВ (c)

ки. Отримані СТМ-зображення не піддавали процедурі фільтрації, за винятком корекції нахилу площини зразка, і були багаторазово відтворюваними з різними вістрями на різних ділянках підкладки.

Для інтерпретації СТМ-зображень було проведено квантово-хімічні розрахунки просторової та електронної структури вільної молекули гексадецилборної кислоти у нейтральному стані. Розрахунки виконували за методом функціоналу густини (DFT) з гібридним функціоналом B3LYP, який складається з трипараметричного функціоналу Бекке (B3) [19] та функціоналу Лі, Янга і Парра (LYP) [20]. Таким чином, враховувалися як локальні, так і нелокальні кореляції. Усі обчислення проводили у стандартному для молекулярних розрахунків базисі 6-31G* за допомогою комерційного програмного пакета GAUSSIAN'03 з параметром збіжності 10^{-4} еВ.

3. Результати та обговорення

Після нанесення розчину великомасштабні СТМ-зображення виявляли доменну структуру, в якій кожний домен складається із щільно упакованих паралельних ламелей (рис. 2). Кут між ламелями в сусідніх доменах становить $\approx 120^\circ$, тобто відповідає куту між еквівалентними кристалографічними напрямками монокристала графіту. Це дозволяє стверджувати, що адсорбована плівка і підкладка перебувають у епітаксіальному співвідношенні.

СТМ-зображення зменшеного масштабу (рис. 3) виявляє важливі особливості стосовно ширини ламе-

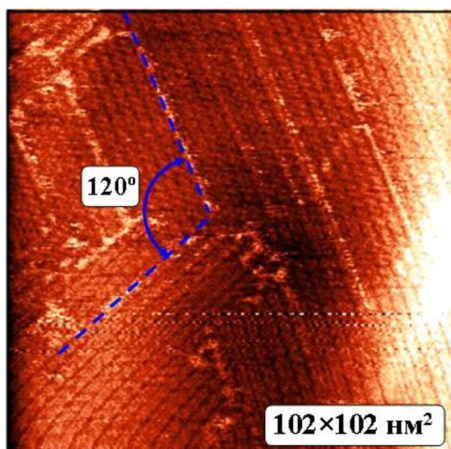


Рис. 2. СТМ-зображення моношару гексадецилборної кислоти на інтерфейсі *n*-тетрадекан/графіт. Площа сканування: $102 \times 102 \text{ nm}^2$. Тунельний струм $I_t = 60 \text{ пА}$, напруга на зазорі $U_t = 350 \text{ мВ}$

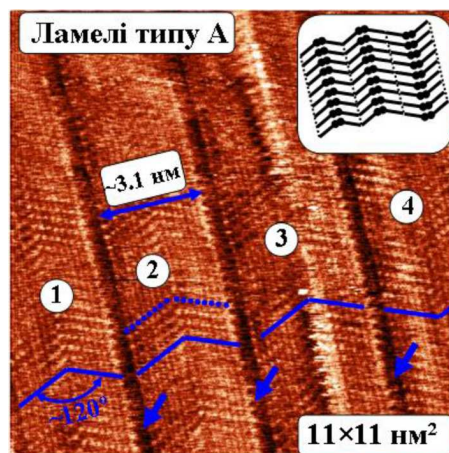


Рис. 4. Інтрамолекулярний розподіл моношару гексадецилборної кислоти на графіті. Ламелі утворені димерами молекул кислоти. Полярні групи $-\text{B}(\text{OH})_2$ розташовані в середині кожної ламелі. Плямками позначені положення $-\text{CH}_2$ -груп алкільного ланцюга. Площа сканування: $10 \times 10 \text{ nm}^2$, тунельний струм $I_t = 50 \text{ пА}$, напруга на зазорі $U_t = 350 \text{ мВ}$. На вставці: схематична модель пакування

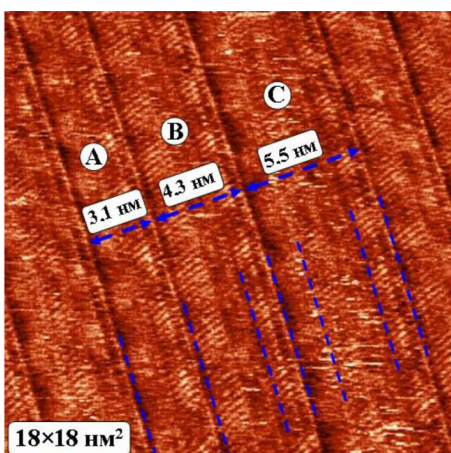


Рис. 3. Ламелеподібна структура моношару гексадецилборної кислоти на графіті. Три типи ламелей з різною шириною. Площа сканування: $18 \times 18 \text{ nm}^2$. Тунельний струм $I_t = 60 \text{ пА}$, напруга на зазорі $U_t = 300 \text{ мВ}$

лей і контрасту границь між ними. Оцінка розмірів у межах похибки вимірювань показує, що ширина ламелей може відрізнитися на величину, кратну $\approx 1,2$ нм. На рис. 3 чітко видно три типи смужок: з шириною $\approx 3,1 \text{ нм}$, $\approx 4,3 \text{ нм}$ і $\approx 5,5 \text{ нм}$ (умовно позначені А, В, С). Можна також помітити, що ламель С із шириною $\approx 5,5 \text{ нм}$ складається з трьох вузьких субламелей, борозенки між якими мають слабкіший СТМ-контраст (позначені пунктирними лініями). Ламель В також складається з двох субламелей з різною шириною. Спроби досягти молекулярного розділення одночасно для трьох типів ламелей були

безуспішними. Дослідити молекулярну структуру пакування нам вдалося тільки для ламелей з шириною $\sim 3,1 \text{ нм}$ (тип А). СТМ-зображення з молекулярним розділенням (рис. 4) виявляє молекулярну структуру пакування ламелей А-типу. Як видно на рис. 4, кожна з чотирьох зображених ламелей складається із щільно впакованих “А”-подібних об’єктів, кут між сторонами яких близький до $\sim 120^\circ$ (так звана “паркетна”, або “ялинкова” структура). Подібні “ялинкові” структури пакування спостерігали в адсорбованих на графіті моношарах органічних спиртів [21]. Звертає на себе увагу те, що ламель 4 антипаралельна ламелям 1–3. Можна також помітити, що кожна сторона спостережених “А”-об’єктів є рядком із восьми лінійно розташованих яскравих плямок (відзначені в ламелі 2). Принципово важливо, що відстань між сусідніми плямками збігається з періодом алкільного ланцюга ($\approx 0,25 \text{ нм}$), а їх кількість вдвічі менша за число CH_2 -груп в алкільному ланцюгу досліджуваної нами молекули гексадецилборної кислоти. Нагадаємо, що в той же час з літератури стосовно СТМ-досліджень моношарових плівок нормальних алканів відомо, що на СТМ-зображеннях алкільних ланцюгів відображається тільки кожна друга CH_2 -група ланцюга [22]. Це пов’язано з нееквівалентністю сусідніх вуглецевих атомів підкладки графіту і, відповідно, з нееквівалентністю атомного оточення кожної другої CH_2 -групи адсорбованого на графіті алкільного ланцюга. Як наслідок, внески парних і не-

парних CH_2 -груп у СТМ-контраст суттєво відрізняються. У результаті на СТМ-зображеннях спостерігається тільки половина CH_2 -груп ланцюга. Так, на отриманому нами СТМ-зображенні моношару алкану $n\text{-C}_{46}\text{H}_{94}$ (рис. 5) кожна молекула має вигляд 23 лінійно розташованих світлих плямок замість очікуваних 46. З урахуванням цього кожен рядок із 8 яскравих плямок на СТМ-зображенні (рис. 4) ми тлумачимо як алкільний хвіст молекули гексадецилборної кислоти, а самі “Λ”-об’єкти – як пару асоційованих молекул (димер). Явище димеризації характерне для деяких довголанцюжкових молекул з певною полярною групою. Так, наприклад, в нашій попередній роботі ми спостерігали димеризацію в моношарах арахінової кислоти (полярна група $-\text{COOH}$). У роботі [23] було експериментально доведено, що парувannya молекул жирних кислот здійснюється завдяки взаємодії карбоксильних груп. Ми вважаємо, що у випадку гексадецилборної кислоти димеризація відбувається за рахунок взаємодії борних груп $-\text{B}(\text{OH})_2$. Залишається відкритим питання щодо місцезнаходження борних груп. Якщо спиратися на результати проведених нами DFT-розрахунків граничних до рівня Фермі вакантних (LUMO+1) орбіталей (рис. 1, b), то можна очікувати підсилення СТМ-контрасту борних груп і, таким чином, провести їх ідентифікацію. Проте суттєвого підсилення СТМ-контрасту борних груп зареєструвати нам не вдалось, за винятком аномалій, спостережуваних у середній частині ламелі 3 (обговорюються нижче).

Для з’ясування місцезнаходження борних груп ми провели порівняльні експерименти по дослідженню чутливості СТМ-контрасту в моношарах алкану $n\text{-C}_{46}\text{H}_{94}$ (рис. 5) і гексадецилборної кислоти, які було отримано в однакових умовах. Було встановлено, що при зміні параметрів тунелювання (тунельний струм, напруга на зазорі) поведінка СТМ-контрасту темних борозенок між ламелями кислоти на рис. 4 і борозенок між ламелями алкану $n\text{-C}_{46}\text{H}_{94}$ (рис. 5) суттєво не відрізняється. Це дає підставу стверджувати, що темні борозенки на рис. 4 (відмічено стрілками) відповідають положенням кінцевих CH_3 -груп алкільних ланцюгів, як і борозенки між ламелями $n\text{-C}_{46}\text{H}_{94}$ на рис. 5. Звідси випливає, що молекули гексадецилборної кислоти утворюють структуру, в якій борні групи розташовані в середині кожної ламелі. Такий характер пакування підтверджується і нашими розрахунками оптимальної геометричної конфігурації молекули, яка відповідає мінімуму повної енергії (рис. 1, a). Це плоска конфігурація, в якій площина атомів бору та кисню збігається з площиною вуглеце-

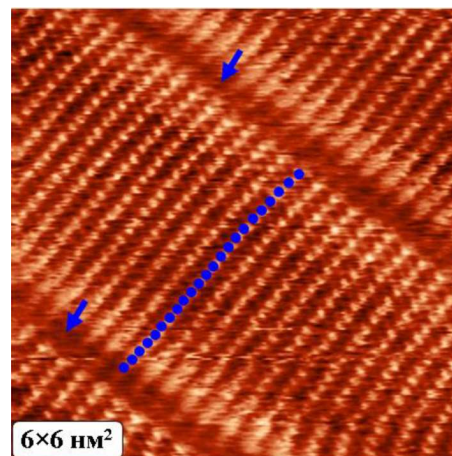


Рис. 5. Інтрамолекулярний розподіл моношару алкану $n\text{-C}_{46}\text{H}_{94}$ на графіті. Кількість видимих на СТМ-зображенні $-\text{CH}_2$ -груп дорівнює 23 (позначені плямками) і рівно вдвічі менше, ніж містить молекула $\text{C}_{46}\text{H}_{94}$. Площа сканування: $6 \times 6 \text{ nm}^2$, тунельний струм $I_t = 50 \text{ pA}$, напруга на зазорі $U_t = 350 \text{ mV}$

вого хребта молекули. Саме така конфігурація добре узгоджується зі спостереженим пакуванням.

Повертаючись до СТМ-зображення на рис. 4, звернемо увагу на дві принципові особливості, які стосуються розмірів ламелей і аномалії СТМ-контрасту в середині ламелі 3. Більш ретельний аналіз відстаней показує, що ширина ламелі 3 приблизно на 10% перевищує ширину ламелей 1, 2 і 4. Крім того, СТМ-контраст у середній частині ламелі 3 аномально підвищений у порівнянні з ламелями 1, 2 і 4. Оскільки ширина ламелі визначається розміром димерів, то відмінності в розмірах ламелей вказують на відмінності розмірів димерів, з яких ці ламелі сформовані. Спостережені розбіжності в розмірах можна пояснити особливостями асоціації молекул борної кислоти. Відомо, що алкільборні кислоти можуть утворювати димери, знаходячись у двох можливих станах – гідратованому і дегідратованому (рис. 6). Перехід у дегідратований стан супроводжується видаленням із кожної пари молекул одного атома кисню і двох атомів водню з утворенням вільної молекули води. Оскільки енергетичний бар’єр дегідратації не перевищує 0,1 еВ, ймовірність такого процесу досить велика в умовах проведення наших експериментів. Очевидно, що розміри димерів у цих двох станах повинні відрізнятися. Отже, відмінності ширин ламелей на СТМ-зображенні (рис. 4), як і аномальне підсилення СТМ-контрасту в ламелі 3, ми пояснюємо різними станами молекул в парах – дегідратованим (в ламелях 1, 2, 4) і гідратованим (в ламелі 3).

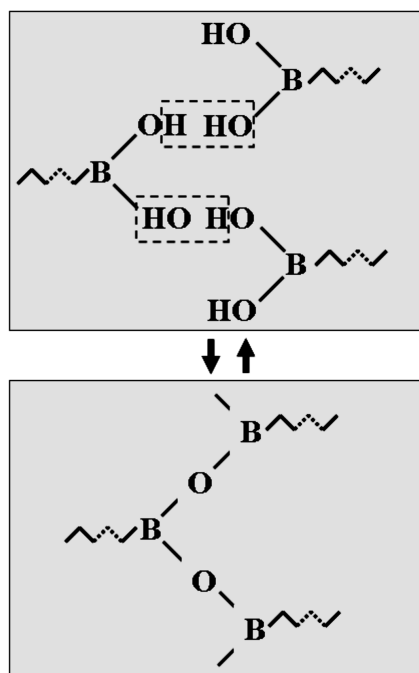


Рис. 6. Схематична модель асоціації молекул алкилборних кислот в гідратованому (зверху) і дегідратованому (знизу) стані. Пунктирними прямокутниками позначено атоми, які видаляються з молекул у процесі дегідратації

На завершення обговоримо природу вузьких ламелей, наведених на рис. 3. Зауважимо, що їх ширина становить $\sim 1,2$ нм і добре узгоджується з величиною $l \cdot \sin 60^\circ$, де l – довжина молекули n -тетрадекану n - $C_{14}H_{30}$ ($\approx 1,6$ нм). З урахуванням цього ми інтерпретуємо їх як ламелі молекул розчинника, включені в моношар гексадецилборної кислоти. Фактично це означає утворення моношарового нанокompозита, що складається з ламелей розчиненої речовини (кислоти) і розчинника (тетрадекану). Головні осі молекул n -тетрадекану у вузьких ламелях утворюють кут $\sim 60^\circ$ з напрямком ламелей. Слід зауважити, що співадсорбція молекул n -тетрадекану з молекулами гексадецилборної кислоти спостерігається при температурі, значно вищій, ніж температура кристалізації моношару цієї речовини на графіті [22]. Це можна пояснити тим, що при формуванні моношарових ламелей гексадецилборної кислоти на поверхні можуть залишатися вільні ділянки, ширина яких уможливорює їх щільне заповнення молекулами n -тетрадекану при певній орієнтації цих молекул відносно поверхні графіту. Іншими словами, на поверхні створюються унікальні умови для просторового обмеження (конфайнменту) рухливості молекул n -тетрадекану – формується своєрідний молекулярний шаблон (template),

який стимулює впорядковану адсорбцію розчинника. Унікальність цих умов демонструється тим, що явище співадсорбції n -тетрадекану не спостерігається при нанесенні на поверхню графіту подібних аліфатичних молекул (нормальних спиртів, жирних кислот [24]). Це дозволяє розглядати бор-вмісні аліфатичні сполуки як перспективний клас речовин для створення двовимірних нанокompозитів.

4. Висновки

Таким чином, у цій роботі показано, що високовпорядковані моношарові плівки гексадецилборної кислоти $CH_3-(CH_2)_{15}-B(OH)_2$ можуть бути отримані на базисній площині високоорієнтованого піролітичного графіту при кімнатній температурі шляхом нанесення розчину кислоти в n -тетрадекані n - $C_{14}H_{30}$. За допомогою СТМ встановлено, що моношари сформовані димерами молекул гексадецилборної кислоти. Висунуто припущення, що асоціація молекул у парах здійснюється завдяки взаємодії між $B(OH)_2$ -групами. Експериментально виявлено, що молекули розчинника n - $C_{14}H_{30}$, перебуваючи при температурі, значно вищій за температуру кристалізації моношару тетрадекану на графіті, можуть адсорбуватись на цій підкладці спільно з молекулами кислоти. Співадсорбція молекул n -тетрадекану і гексадецилборної кислоти може бути зумовлена сприятливими умовами конфайнменту для молекул n -тетрадекану.

Роботу виконано за фінансової підтримки Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” (Договір № 1.1.1.1/11-Н-26), а також Українсько-російської двосторонньої програми “Розвиток співробітництва в галузі нанотехнологій між Україною та Російською Федерацією на 2009–2012 роки” (договір № М/91-2010).

1. A. Ulman, Chem. Rev. **96**, 1533 (1996).
2. S. Chiang, Chem. Rev. **07**, 1083 (1997).
3. J.F. Weaver, A.F. Carlsson, and R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. **50**, 107 (2003).
4. F. Schreiber, Progress in Surface Science **65**, 151 (2000).
5. J.M. Tour, M. Kowaki, and J.M. Seminario, J. Am. Chem. Soc. **120**, 8486 (1998).
6. S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, and N. Bjernholm, Nature **425**, 698 (2003).
7. G.E. Poirier, Phys. Rev. Lett. **86**, 83 (2001).
8. G. Hoffmann, L. Libioulle, and R. Berndt, Phys. Rev. B. **65**, 212107 (2002).

9. P. Byszewski, E. Kowalska, M. Poplawska, M. Luczak, and Z. Klusek, *Journal of Magnetic Materials*, **249**, 486 (2002).
10. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, and J.C. Hummelen, *Plastic Solar Cells* **11**, 15 (2001).
11. C.W. Tang and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett* **51**(12), 913 (1987).
12. Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **15**, 53 (2005).
13. D. Sujeewa, M. Silva, X. Zeng, G. Ungar, and S.J. Spells, *Macromolecules* **35**, 7730 (2002).
14. V.A. Shchukin and D. Bimberg, *Reviews of Modern Physics* **71**(4), 1125 (1999).
15. J.S. Foster and J.E. Frommer, *Nature* **333**, 542 (1998).
16. C.L. Claypool, F. Faglioni, W.A. Goddard, H.B. Gray, N.S. Lewis, and R.A. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5978 (1997).
17. R. Yamada and K. Uosaki, *Langmuir* **14**, 855 (1998).
18. J.B. Farmer, *Adv. Ignor. Chem. Radiochem.* **25**, 187 (1982).
19. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
20. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
21. B. Venkataraman, G. Flynn, J.L. Wilbur, J.P. Folkers, and G.M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **99**, 8684 (1995).
22. G.G. McGonigal, R.H. Bernhardt, Y.H. Yeo, and D.J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(2), 1107 (1991).
23. J.P. Rabe, S. Buchholz, and L. Askadskaya, *Synth. Met.* **54**, 339 (1993).
24. A.I. Senenko, D.V. Stryzheus., A.A. Marchenko, and A.G. Naumovets, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **42**, 55 (2011).

Одержано 08.09.11

САМООРГАНИЗАЦІЯ МОЛЕКУЛ
ГЕКСАДЕЦИЛБОРНОЇ КИСЛОТИ
НА АТОМНО-ГЛАДКОЇ ПОВЕРХНОСТІ ГРАФІТА

*А.І. Сененко, А.А. Марченко, А.Г. Наумовець,
Д.Т. Таращенко, Д.А. Глубоков, Я.З. Волошин,
А.А. Варзацький, А.Л. Капитанчук*

Резюме

Показано, що високоупорядоченні монослойні плівки гексадецилборної кислоти $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{B}(\text{OH})_2$ можуть бути отримані на базисній площині високо-орієнтованого піролітичного графіта шляхом нанесення розчину кислоти в

n-тетрадекане $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ при комнатній температурі. С допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) встановлено, що монослой мають ламелевидну структуру, в якій кожна ламель сформована парами (димерами) молекул гексадецилборної кислоти. Асоціація молекул в димерах здійснюється завдяки взаємодії між $\text{B}(\text{OH})_2$ -групами. Також виявлено, що молекули розчинника $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, перебуваючи при температурі, суттєво вищій, ніж температура поверхневої кристалізації монослоя *n*-тетрадекана на графіті, можуть адсорбуватися спільно з молекулами кислоти. Садсорбцію молекул розчинника можна пояснити специфікою взаємної геометрії поверхні підложки і димерів гексадецилборної кислоти.

SELF-ORGANIZATION OF HEXADECYL BORON ACID
MOLECULES ON ATOMICALLY FLAT SURFACE
OF GRAPHITE

*A.I. Senenko¹, A.A. Marchenko¹, A.G. Naumovets¹,
D.T. Taraschenko^{1,2}, D.A. Glubokov^{1,2}, Ya.Z. Voloshin³,
A.A. Varzatskiy⁴, A.L. Kapitanchuk⁵*

¹Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Prosp., Kyiv 03028, Ukraine),

²Lebedev Physical Institute, Russian Acad. of Sci.
(53, Leninskii Prosp., Moscow 11999, Russia),

³Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
Russian Acad. of Sci.

(28, Vavilova Str., Moscow 119991, Russia),

⁴Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(32/34, Academician Palladin Prosp., Kyiv 03142, Ukraine),

⁵Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,

Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(14-b, Metrolohichna Str., Kyiv 03680, Ukraine)

Summary

It has been shown that highly ordered monolayer films of hexadecyl boron acid $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{B}(\text{OH})_2$ can be obtained on the basal plane of highly oriented pyrolytic graphite by the deposition from a solution of the acid in *n*-tetradecane $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$. Using the scanning tunneling microscopy, it has been found that the ordered monolayers have a lamella-like structure. In this structure, each lamella is composed of pairs (dimers) of molecules of the acid. The association of molecules in each pair is implemented through the interaction between $\text{B}(\text{OH})_2$ -groups. It has been also found that molecules of solvent $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, being at a temperature sufficiently higher than the surface crystallization temperature can be coadsorbed with molecules of the acid. The coadsorption is explained by the geometric factor due to a specific size of the dimers of hexadecyl boron acid.