

Я.Ю. ЛОПАТИНА, А.І. СЕНЕНКО, О.А. МАРЧЕНКО, А.Г. НАУМОВЕЦЬ

Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: marchenko_al@yahoo.com)

САМООРГАНІЗАЦІЯ ДОВГОЛАНЦЮЖКОВИХ АЛІФАТИЧНИХ МОЛЕКУЛ ТА ЇХ ПОХІДНИХ НА АТОМНО ГЛАДКИХ ПОВЕРХНЯХ

УДК 539

За допомогою методу сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) встановлено, що характер структурної організації *n*-алканів $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 10\text{--}50$) на реконструйованій поверхні Au(111) змінюється немонотонно з довжиною молекули. Немонотонний характер адсорбції проявляється в чергуванні типів пакувань, у залежності стабільності моношарів від *n*, а також у зміні їх поверхневих властивостей. У рамках запропонованої одновимірної моделі показано, що кореляція між структурою адсорбованих моношарів і довжиною молекул зумовлена неузгодженістю періодів алкільного ланцюга і поверхні Au(111) у напрямку $\langle 110 \rangle$. Продемонстровано, що одностороння функціоналізація молекул *n*-алканів хімічно активними групами $-\text{SH}$ (*n*-алкантіоли), $-\text{COOH}$ (*n*-кислоти) приводить до формування щіткоподібних структур з “вертикальною” геометрією адсорбції, в яких зв’язок молекул з поверхнею здійснюється за рахунок ковалентної взаємодії.

Ключові слова: метод сканувальної тунельної мікроскопії, довголанцюжкові молекули *n*-алканів.

1. Вступ

Надтонкі органічні плівки (ОП), адсорбовані на атомно гладких поверхнях, знаходяться в центрі уваги багатьох експериментальних та теоретичних досліджень, що пов’язано з їх широким використанням у молекулярній електроніці [1], у приладах відображення інформації [2], при розробці органічних польових транзисторів [3], сонячних батарей [2], в піроелектричних детекторах та інших сенсорах [4]. Фізичні властивості таких плівок залежать від ступеня їх упорядкованості і значною мірою визначаються першим моношаром, тому особлива увага приділяється дослідженню факторів, які визначають структуру моношарів і їх взаємодію з підкладкою.

Після відкриття методу СТМ у 1982 році стало можливим спостереження молекулярних структур з просторовим розділенням, яке в окремих випадках може досягати сотих часток нанометра. Історично перші СТМ-зображення з молекулярним розділенням були отримані у надвисокому вакуумі. Однак вакуумні СТМ-дослідження ОП над-

звичайно трудомісткі і витратні. Крім того, вакуумні СТМ-системи мають принципові обмеження по відношенню до багатьох органічних адсорбатів, зокрема до тих, які не можуть бути нанесеними на підкладку у вакуумі через термічну нестійкість молекул. Альтернативний підхід полягає в адаптації СТМ до рідинного середовища.

При цьому осадження ОП здійснюється у хімічно інертному розчині, який виконує роль тунельного середовища і одночасно захищає інтерфейс від дії атмосферних впливів, тобто створює квазівакуумні умови для підкладки. Це є принципово важливим при використанні нестабільних в атмосфері поверхонь, зокрема реконструйованої поверхні Au(111), яка досліджується в даній роботі.

Нижче ми наводимо результати систематичних СТМ-досліджень адсорбції довголанцюжкових молекул *n*-алканів $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 10\text{--}50$), а також деяких їхніх похідних, отриманих шляхом функціоналізації алкільного ланцюга активними групами $-\text{SH}$ (*n*-алкантіоли) і $-\text{COOH}$ (*n*-кислоти). Основною підкладкою, що досліджувалася в нашій роботі, була реконструйована поверхня Au(111). З метою порівняння деякі експерименти

© Я.Ю. ЛОПАТИНА, А.І. СЕНЕНКО,
О.А. МАРЧЕНКО, А.Г. НАУМОВЕЦЬ, 2015

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2015. Т. 60, № 2

153

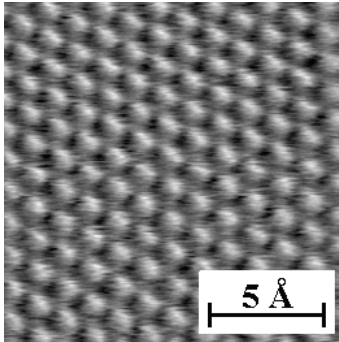


Рис. 1. СТМ-зображення свіжого сколу монокристала графіту (атомне розділення). Параметри тунелювання: $I_t = 0,5$ нА, $U_t = 200$ мВ

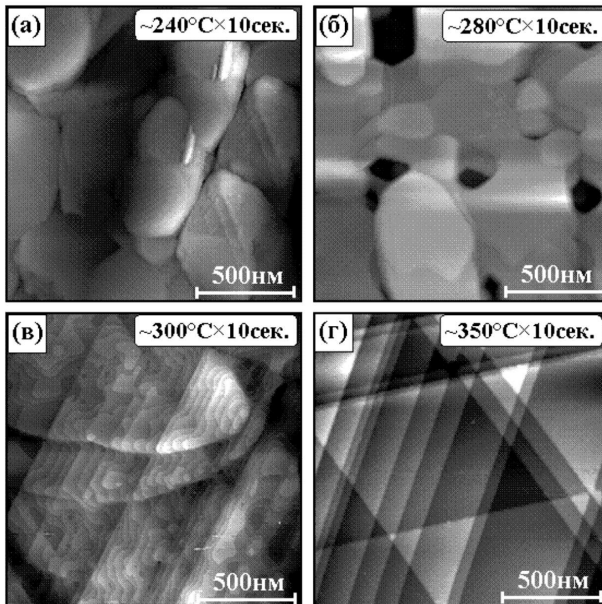


Рис. 2. Послідовні СТМ-зображення напорошеної на слою плівки золота в залежності від температури відпалювання (а-г). На рис. (б-г) видно поступове формування атомно гладких терас Au(111). Параметри тунелювання: $I_t = 0,5$ нА, $U_t = 500$ мВ

були виконані також на високоорієнтованому піролітичному графіті (ВОПГ).

2. Експеримент

Атомно гладкі підкладки графіту отримувались шляхом сколювання комерційного монокристала ("Good Fellow"). СТМ-зображення поверхонь сколів виявляли атомну структуру, показану на рис. 1.

Для приготування підкладок Au(111) використовувались монокристалічні пластини слюди ("United Mineral & Chemical Corp"). Плівки золота (99,99%, "Metron") товщиною 150 ± 50 нм напорошувались на свіжі сколи слюдяних пластин. Напорошення проводилось у вакуумі зі швидкістю $\sim 0,2-0,3$ нм/с при тиску залишкових газів не більше $\sim 10^{-8}$ Па. Температура підкладок підтримувалася в межах 500 ± 20 К і вимірювалася термопарою. Контроль товщини плівок золота здійснювався за допомогою кварцової ваги.

Поверхні напилених у такий спосіб підкладок Au мали зернисту структуру (рис. 2, а). Для формування атомарно-гладких терас Au(111) проводилося відпалювання плівок в атмосферних умовах за допомогою газового пальника (за $\sim 1-2$ хв до нанесення розчинів речовин, що досліджуються). Як робочі гази для відпалювання використовувалися пропан, бутан або їхня суміш у довільному співвідношенні. Процедура відпалювання полягала в короткочасному внесенні підкладки (~ 10 секунд) в область полум'я з температурою $\sim 650 \pm 50$ К. Після відпалу на підкладці формувалися протяжні монокристалічні блоки з атомарно-гладкими терасами, розділені моноатомними або багатоатомними сходинками (рис. 2, г). Довжина терас досягала декількох сотень нанометрів. У перші 5-10 хв після відпалювання СТМ-зображення виявляли характерні лінії $23 \times \sqrt{3}$ реконструкції, які свідчили про те, що плоскі тераси являють собою щільно упаковані грані Au(111).

При осадженні плівок *n*-алканів розчинником служив *n*-тетрадекан $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, а для функціоналізованих *n*-алканів – метанол CH_3OH . Концентрація і об'єм розчину (у перерахуванні на одиницю площі підкладки) експериментально підбиралася так, що після повного осадження речовини на поверхні Au(111) формувався моношар. Величина покриття контролювалася по СТМ-зображенням з субнанометровим розділенням.

СТМ-вимірювання проводилися за допомогою комерційного СТМ приладу ("NT MDT", Росія), який було нами адаптовано до рідинного середовища. Вістря виготовлялися шляхом механічного заточування дроту Pt-Ir діаметром 0,25 мм. Нанесення плівок і подальші СТМ-вимірювання проводилися при кімнатній температурі. СТМ-зображення були отримані в режимі постійного струму без будь-яких процедур фільтрації, за винятком від-

німання середнього нахилу площини сканування для покращення наочності СТМ-зображень.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Структура моношарів *n*-алканів на поверхні графіту

Нами було встановлено, що молекули *n*-алканів (C_nH_{2n+2} , далі C_n) при $n > 17$ утворюють на поверхні графіту тверді ламелевидні моношари, структура яких не залежить від довжини молекул (номера n). Головні осі молекул у ламелях перпендикулярні до напрямку ламелей (рис. 3). Плями з підвищеною яскравістю в кожній молекулі відповідають CH_2 -групам алкільного ланцюга. Звертає на себе увагу те, що число спостережуваних у СТМ світлих плям дорівнює половині числа атомів вуглецю в молекулі, що пояснюється особливостями структури підкладки. Відомо, що в монокристалі графіту сусідні шари взаємно зсунуті так, що половина вуглецевих атомів першого шару розташовується над центрами нижче розташованих атомів вуглецю (відзначені білими кружечками на рис. 3 праворуч), друга половина – над центрами гексагонів (сірі кружечки). Таким чином, поверхня графіту представлена двома типами атомів, умовно α і β . Оскільки амплітуди Z -модуляції α - і β -атомів істотно відрізняються, то формування СТМ-контрасту чистої поверхні відбувається за рахунок атомів тільки одного типу. Іншими словами, кожен другий атом поверхні графіту невидимий на СТМ-зображенні. У той самий час, електронний внесок атомів підкладки в СТМ-контраст адсорбованих молекул може бути суттєвим, а в окремих випадках може домінувати над внеском молекулярних орбіталей. Таким чином, СТМ-контраст фрагментів молекул залежить від їх атомного оточення (тобто типів атомів вуглецю, що перебувають поблизу фрагмента). При адсорбції *n*-алканів СТМ-контраст CH_2 -груп, що перебувають поблизу α -атомів, на порядок сильніший (за амплітудою Z -модуляції), ніж у тих груп, що розташовані поряд з β -атомами. Саме через цю обставину на СТМ-зображенні (рис. 3) видно кожну другу CH_2 -групу алкільного ланцюга, у той час, як решта CH_2 -груп невидима внаслідок несприятливого атомного оточення. Зміна яскравості CH_2 -груп уздовж осі молекули C_{36} зумовлена

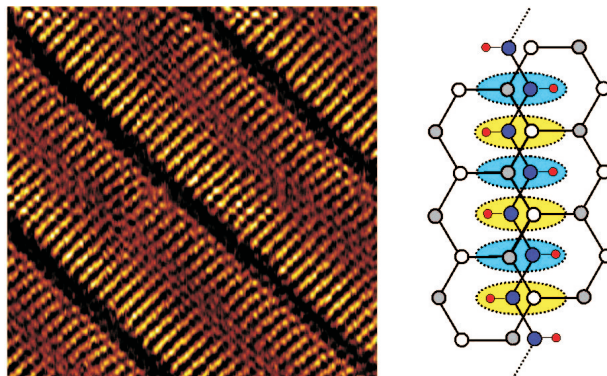


Рис. 3. СТМ-зображення моношару n - $C_{36}H_{74}$ на графіті (ліворуч). Параметри тунелювання: $21 \times 21 \text{ nm}^2$; $U_t = 100 \text{ мВ}$; $I_t = 0,1 \text{ нА}$. Праворуч – схематична модель, яка пояснює підсилення СТМ-контрасту кожної другої CH_2 -групи алкільного ланцюга, адсорбованого на графіті (пояснення див. у тексті)

неузгодженістю періодів алкільного ланцюга і підкладки (0,251 нм і 0,246 нм відповідно).

4. Структура моношарів *n*-алканів на поверхні Au(111)

Адсорбція *n*-алканів на реконструйованій поверхні Au(111) досліджувалася в інтервалі номерів $n = 10$ –50 (від *n*-декана, C_{10} , до пентаконтану, C_{50}). Нами було встановлено, що адсорбційна поведінка *n*-алканів на Au(111) радикально відрізняється від адсорбції на графіті. Відмінність полягає в немонотонному характері зміни як стабільності моношарів, так і їхніх структур. Так, упорядкування відбувається у двох інтервалах номерів: $10 \leq n \leq 16$ і $28 \leq n \leq 50$. При $18 \leq n \leq 26$ плівки *n*-алканів розупорядковані (“інтервал нестабільності”) (рис. 4). Друга відмінність полягає в тому, що за тих самих умов на Au(111) *n*-алкани формують два типи структур: стабільну структуру, з перпендикулярною орієнтацією молекул до напрямку ламелей ($\alpha = 90^\circ \pm 1^\circ$, тип А), і метастабільну, з похилою орієнтацією ($\beta = 60^\circ \pm 1^\circ$, тип Б). Упакування типу А спостерігається для “магічних” n , кратних 16 ($n = 16, 32, 48$), упакування типу В – для всіх інших n досліджуваного інтервалу довжин ($10 \leq n \leq 50, n \neq 16, 32, 48$). Приклади пакувань для C_{48} і C_{36} наведені на рис. 5.

Немонотонний характер адсорбції *n*-алканів на Au(111) пояснюється невідповідністю періодів алкільної ланки (0,251 нм) і підкладки Au(111) у на-

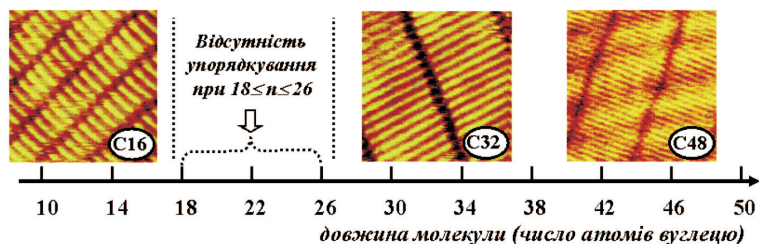


Рис. 4. Упорядковані структури, що спостерігаються для двох інтервалів номерів: $10 \leq n < 18$ і $26 \leq n < 50$. В інтервалі $18 \leq n \leq 26$ СТМ не виявляє ознак упорядкування

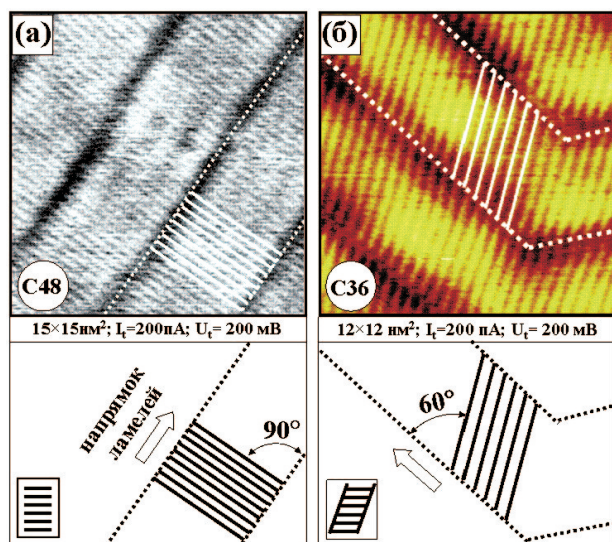


Рис. 5. Два типи пакування n -алканів на Au(111): а – прямокутне пакування n -октатетраконтану C48. Головні осі молекул перпендикулярні до напрямку ламелей; б – косо пакування C36. Кут нахилу молекул до напрямку ламелей 60°

прямку $\langle 110 \rangle$ (0,288 нм). На основі аналізу міжмолекулярних відстаней і орієнтації молекул по відношенню до підкладки ми встановили, що молекули n -алканів адсорбуються в кожную другу борозенку поверхні Au(111). Це дозволяє розглядати поведінку n -алканів у рамках одновимірної моделі, схематично зображеної на рис. 6. Кожна адсорбційна борозенка в моделі являє собою систему лінійно розташованих центрів, асоційованих з рядом атомів Au у напрямку $\langle 110 \rangle$. З урахуванням того, що на інтрамолекулярній СТМ-картині n -алканів відображається лише кожна друга CH_2 -група алкільного ланцюга, ідеалізуємо геометрію адсорбції й вважаємо, що атоми вуглецю розташовані в площині, перпендикулярній до площини підкладки.

Взаємодія об'єднаних центрів молекул між собою і з центрами атомів Au, які складають адсорбційну борозенку, описується стандартним "6-12" потенціалом Леннарда-Джонса:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

де r_{ij} – відстань між i -м й j -м центрами. Величини σ і ϵ прийняті рівними 1.

У рамках описаної моделі були проведені розрахунки середньої енергії взаємодії CH_2 -груп $\langle W(n) \rangle$ як функції довжини молекули:

$$\langle W(n) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i,$$

де n – число атомів вуглецю в алкільній ланці.

Узагальнену залежність $\langle W(n) \rangle$ наведено на рис. 7. Звертає на себе увагу немонотонний характер кривої $\langle W(n) \rangle$, яка має яскраво виражений максимум при $n = 22$. Як видно, поблизу максимуму абсолютна величина середньої потенціальної енергії взаємодії CH_2 -груп $|\langle W(n) \rangle|$ мінімальна, що свідчить про ослаблення взаємодії молекул, близьких по довжині до C22. У той самий час, $|\langle W(n) \rangle|$ зростає зі зменшенням n , вказуючи на сильний зв'язок CH_2 -груп коротких алканів. Умовна горизонтальна пунктирна пряма відтинає верхню ділянку кривої $\langle W(n) \rangle$, що відповідає "інтервалу нестабільності" ($18 \leq n \leq 26$). Положення прямої стосовно до кривої $\langle W(n) \rangle$ визначається границями "інтервалу нестабільності" (C18, C26) і відповідає температурі проведення експериментів ($T = 295 \pm 1$ К). Існування "інтервалу нестабільності" моношарів на Au(111) пов'язано саме з ослабленням адгезії CH_2 -груп n -алканів від C18 до C26, що видно з розрахованої кривої $\langle W(n) \rangle$.

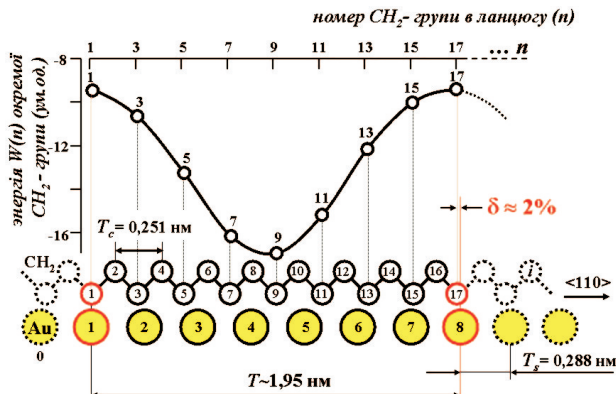


Рис. 6. Одновимірна модель адсорбції нескінченного аліфатичного ланцюга на Au(111). Адсорбційна борозенка моделюється ланцюгом атомів Au. Масштаб вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$ витримано. Період сумірності між аліфатичним ланцюгом і адсорбційною борозенкою становить 1,95 нм (похибка 2%). Періодична крива відображає енергію CH_2 -груп як функцію номера n

У рамках цієї ж моделі ми провели розрахунки міграційного бар'єра молекул вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$. Виявилось, що міграційний бар'єр для n -алканів з "магічними" n ($n = 16, 32, 48$) аномально низький. Це означає, що в процесі упорядкування молекули з "магічною" довжиною рухаються вздовж борозенок майже безбар'єрно і можуть формувати стабільні структури з прямокутним пакуванням, у той час, як молекули з "немагічними" n утворюють метастабільне косе пакування. Запропонована модель не тільки пояснила адсорбційні аномалії в системі n -алкан/Au(111), а й передбачила істотне зниження тертя моношарів алканів з "магічними" n , що підтвердилось у наших трибологічних експериментах.

4.1. Структура моношарів функціоналізованих n -алканів

Структура моношарів функціоналізованих n -алканів досліджувалася на прикладі октанової кислоти (функціональна група $-\text{COOH}$) і додекантіолу (група $-\text{SH}$). Також були досліджені моношари молекул з одночасною двосторонньою функціоналізацією групами $-\text{COOH}$ і $-\text{SH}$ (тіолозовані кислоти). При нанесенні цих трьох речовин на поверхню графіту СТМ-зображення не виявляли ознак упорядкування, у той час, як на Au(111) були виявлені упорядковані структури з вертикальною гео-

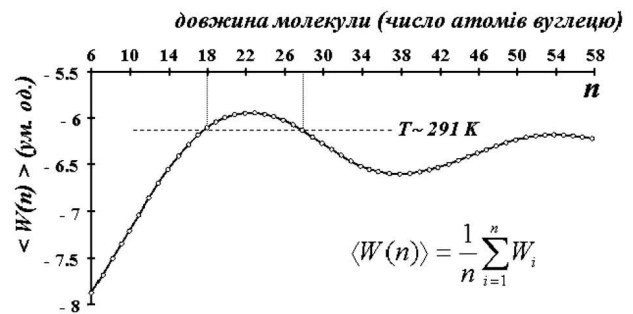


Рис. 7. Залежність середньої енергії взаємодії CH_2 -груп, $\langle W(n) \rangle$, молекул n -алканів, адсорбованих на Au(111). Розрахунок проведений для інтервалу $6 \leq n \leq 58$ (n – парні). Пунктирна пряма відтворює ділянку кривої $\langle W(n) \rangle$, що відповідає інтервалу нестабільності ($18 \leq n \leq 26$)

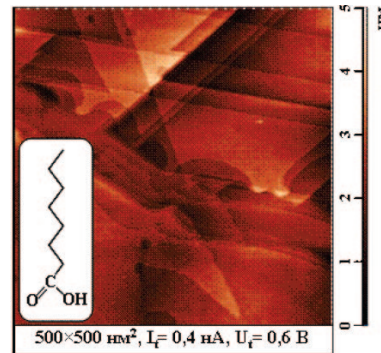


Рис. 8. СТМ-зображення моношару n -октанової кислоти $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ на поверхні Au(111) (субмікронний масштаб). На вставці – структурна формула n -октанової кислоти

метрією адсорбції. Оскільки структури моношарів n -октанової кислоти повністю збігалися з пакуванням n -додекантіолу, зупинимся на результатах, отриманих для n -октанової кислоти.

Молекула n -октанової кислоти (див. вставку на рис. 8) складається з лінійного вуглеводневого ланцюга (довжина $\sim 0,9$ нм) і кінцевої групи $-\text{COOH}$. Після нанесення відповідного розчину СТМ-зображення субмікронного масштабу виявляли плоскі тераси підкладки Au(111) завдовжки кілька сотень нанометрів. Характерні лінії $23 \times \sqrt{3}$ реконструкції поверхні Au(111) відтворювалися в СТМ перед нанесенням розчину, але не спостерігалися після осадження плівки. Однак, локальні вольтамперні характеристики, отримані до і після нанесення розчину, свідчили про присутність плівки на підкладці.

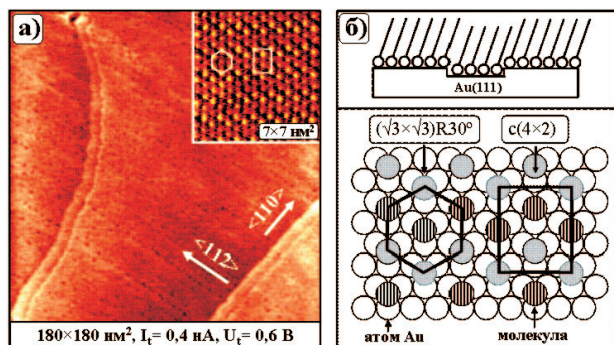


Рис. 9. СТМ-зображення моношару *n*-октанової кислоти на поверхні Au(111) (нанометровий масштаб) (а). Протравлення на підкладці свідчать про хімічну активність груп COOH. На вставці – зображення плівки з молекулярним розділенням (ділянка 7 × 7 нм). Гексагоном і прямокутником показані елементарні комірки пакування COOH-груп і алкільних ланцюгів. Схематична модель “щіткоподібної” структури (зверху). Знизу – схематичні моделі пакування COOH-груп (структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) і алкільних ланцюгів (надструктура $c(4 \times 2)$). Сірими і заштрихованими кружечками показані алкільні ланцюги з відмінним оточенням (б)

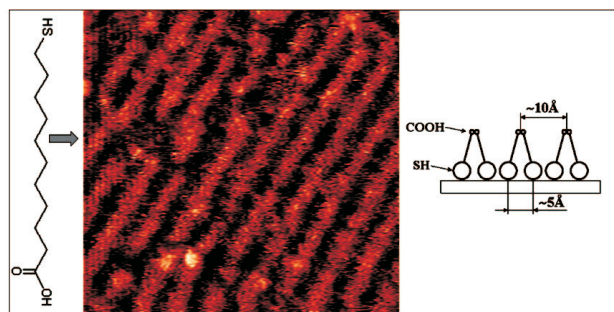


Рис. 10. СТМ-зображення моношару тиолізованої *n*-додеканової кислоти на Au(111). Спостерігається рядкова структура з подвійним періодом. Параметри сканування: $10 \times 10 \text{ нм}^2$, $I_t = 0,5 \text{ нА}$, $U_t = 500 \text{ мВ}$. Праворуч – схематичне пояснення структури пакування. Подвійний період зумовлено асоціацією COOH-груп молекул сусідніх рядків

На СТМ-зображенні нанометрового масштабу (рис. 9, а) видно, що в присутності плівки кислоти тераси Au(111) втрачають атомну гладкість і покриваються мережею поглиблень, що мають вигляд темних плям (так звана “леопардова” структура [5]). Аналіз СТМ-зображень показує, що всі плями мають приблизно однакову глибину, яка дорівнює висоті моноатомної сходинок золота ($\sim 2,4 \text{ \AA}$). Таким чином, поглиблення являють со-

бою вакансії в першому шарі підкладки Au(111), як і в “леопардових” структурах *n*-алкантіолів [6]. По аналогії з тіолами наявність “леопардової” структури в плівках *n*-октанової кислоти свідчить про хімічну активність її молекул по відношенню до реконструйованої поверхні Au(111).

СТМ-зображення з молекулярним розділенням (див. вставку на рис. 9, а) виявляє регулярне розташування плям з відмінною яскравістю. Відстань між сусідніми плямами дорівнює $0,5 \pm 0,02 \text{ нм}$, що добре узгоджується з діаметром головної COOH-групи. Таким чином, спостережені плями відповідають окремим молекулам кислоти. Звертає на себе увагу те, що пакування моношару являє собою суперпозицію двох елементарних комірок з відмінною симетрією: гексагональної (незалежно від яскравості плям) і прямокутної, яка відповідає розташуванню плям з підвищеною яскравістю (див. вставку на рис. 9, а). Можна припустити, що молекули адсорбуються в лінійній конформації так, що їхні головні осі нахилені до поверхні Au(111) (див. вставку на рис. 9, б). При цьому кінцеві групи –COOH перебувають у контакті з підкладкою, а алкільні ланцюги звернені в бік рідини (так звана “щіткова” структура з вертикальною геометрією адсорбції). Виміряна з СТМ-зображення (рис. 9, а) відстань між сусідніми молекулами ($0,5 \pm 0,02 \text{ нм}$) близька до величини $\sqrt{3}a = 0,498 \text{ нм}$, де $a = 0,288 \text{ нм}$ – період ґратки поверхні Au(111). Ця відстань збігається з відстанню між другими сусідніми $\langle 110 \rangle$ рядами атомів золота. З урахуванням відстаней, а також на підставі того, що при скануванні плоских ділянок моношару довгоперіодні модуляції СТМ-контрасту ніколи не спостерігалися, можна стверджувати, що плівка співмірна з підкладкою Au(111) вздовж трьох еквівалентних напрямків $\langle 112 \rangle$, $\langle 121 \rangle$ і $\langle 211 \rangle$.

Наявність двох структур можна пояснити відмінностями в пакуванні головних частин молекул (груп COOH) і алкільних ланцюгів. Ми вважаємо, що в моношарі COOH-групи всіх молекул займають еквівалентні адсорбційні місця і формують гексагональну $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -структуру з базисними векторами $a = b = 0,5 \pm 0,02 \text{ нм}$. При цьому пакування алкільних ланцюгів відповідає прямокутній структурі $c(4 \times 2)$. У межах елементарної $c(4 \times 2)$ комірки алкільні ланцюги мають нееквівалентне оточення, що і є причиною відмінності їх СТМ-контрасту. Схематична модель пакуван-

ня молекул *n*-октанової кислоти проілюстрована на рис. 9, б. Однак слід зауважити, що на поверхні Au(111) молекули можуть займати три типи адсорбційних місць: 1) поглиблення між трьома найближчими атомами (“three-fold hollow” sites); 2) вершини атомів золота (“top” sites); 3) мостикові положення (“bridge” sites) [7]. Очевидно, що в кожному з трьох випадків структура пакування буде визначатися одними й тими самими базисними векторами ґратки. У запропонованій на рис. 9, б моделі молекули займають мостикові положення. На жаль, через неможливість візуалізації атомної структури підкладки тип адсорбційних місць нам не вдалося визначити.

Як відомо, при осадженні із рідини тип розчинника може суттєво впливати на структуру і властивості отриманих плівок [8]. З метою з'ясування впливу розчинника експерименти проводилися у двох розчинниках з відмінною полярністю – метанол CH₃OH (полярний) і *n*-тетрадекан *n*-C₁₄H₃₀ (неполярний). Ми встановили, що структура моношарів *n*-октанової кислоти не залежить від типу розчинника. Додамо, що описана вище структура плівок спостерігалась як в рідинному оточенні, так і після повного випаровування розчинника. Таким чином, використана в роботі методика осадження може бути основою технології отримання “сухих” моношарів насичених органічних кислот.

На завершення ми провели дослідження адсорбції молекул з двосторонньою функціоналізацією групами –SH і –COOH (тіолізована *n*-додеканова кислота). СТМ-зображення її моношару показано ліворуч на рис. 10. На відміну від моношарів *n*-кислот і *n*-алкантиолів, де відстань між молекулярними рядками становить ~5 Å, у цьому випадку спостерігається подвійна відстань між сусідніми рядками (~10 Å). Це можна пояснити асоціацією COOH-груп в моношарі (схематичне пояснення наведено праворуч).

5. Висновки

За допомогою методу СТМ встановлено, що характер структурної організації *n*-алканів (*n*-C_{*n*}H_{2*n*+2}) на реконструйованій поверхні Au(111) змінюється немонотонно з довжиною ланцюга і проявляється в чергуванні типів пакувань, а також у тому, що стабільність моношарів залежить від *n*. Для пояснення адсорбційних аномалій в системі *n*-алкан/Au(111) запропонована одновимір-

на модель, ключовим параметром якої є період узгодженості *T* між алкільною ланкою і підкладкою. У рамках моделі показано, що кореляція між структурою адсорбованих моношарів і довжиною молекул зумовлена відмінністю періодів алкільної ланки і підкладки Au(111) у напрямку ⟨110⟩. Функціоналізація молекул *n*-алканів групами –SH і –COOH приводить до формування “щіткових” структур з вертикальною геометрією адсорбції.

Автори висловлюють глибоку подяку Миколі Григоровичу Находкіну за різнобічну підтримку досліджень у галузі фізики поверхні і молекулярної електроніки. Роботу виконано в рамках Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології і наноматеріали”.

1. A. Ulman, *Introduction to Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, San Diego, CA, 1991).
2. P. Samori, J. Mater. Chem. **14**, 1353 (2004).
3. Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu, J. Mater. Chem. **15**, 53 (2005).
4. S. De Feyter and F.C. De Schryver, Chem. Soc. Rev. **32**, 139 (2003).
5. G.E. Poirier, Chem. Rev. **97**, 1117 (1997).
6. N. Katsonis, F. Marchenko, D. Fichou *et. al.*, Chem. Europ. J. **9**, 2574 (2003).
7. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou *et. al.*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 9998 (2002).
8. M. Lackinger, S. Griessl, W.M. Heckl *et al.*, Langmuir **21**, 4984 (2005).

Одержано 22.09.14

*Я.Ю. Лопатина, А.И. Сененко,
А.А. Марченко, А.Г. Наумовец*

САМООРГАНИЗАЦИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА АТОМНО ГЛАДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Резюме

С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) установлено, что характер структурной организации *n*-алканов *n*-C_{*n*}H_{2*n*+2} (*n* = 10–50) на реконструированной поверхности Au(111) изменяется немонотонно с длиной молекулы. Немонотонность характера адсорбции проявляется в чередовании типов упаковок, в зависимости стабильности монослоев от *n*, а также в изменении их поверхностных свойств. В рамках предложенной одномерной модели показано, что корреляция между структурой адсорбированных монослоев и длиной молекул обусловлена несогласованностью периодов алкильной цепи и поверхности Au(111) в направлении ⟨110⟩. Продемонстрировано, что односторонняя функционализация молекул *n*-алканов химически активными группами –SH (*n*-алкантиолы) или –COOH (*n*-кислоты) приводит к формированию “щётковых”

структур с вертикальной геометрией адсорбции. В таких структурах связь молекул с поверхностью происходит за счёт ковалентной связи.

Ya.Yu. Lopatina, A.I. Senenko,
A.A. Marchenko, A.G. Naumovets

SELF-ORGANIZATION OF LONG-CHAIN
ALIPHATIC MOLECULES AND THEIR DERIVATIVES
ON ATOMICALLY FLAT SURFACES

S u m m a r y

Using the scanning tunneling microscopy, it is found that the structural organization of *n*-alkane molecules $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 10\div 50$) on the reconstructed Au(111) surface varies non-

monotonically, as the length of a molecule changes. The non-monotonic character of the adsorption reveals itself in the alternation of packing types, dependence of the monolayer stability on *n*, and modification of surface properties. In the framework of the proposed one-dimensional model, it is shown that the correlation between the structure of adsorbed monolayers and the length of molecules is caused by a mismatch between the periods of the alkyl chain and the Au(111) surface along the $\langle 110 \rangle$ direction. The one-end functionalization of *n*-alkane molecules due to the chemically active -SH (*n*-alkanethiols) or -COOH (*n*-acids) group is demonstrated to result in the formation of a brush-like structure with “vertical” geometry of the adsorption, in which the anchoring of molecules at the surface occurs owing to the formation of covalent bonds.