НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

КУЦЕНКО ВАЛЕРІЯ ЄВГЕНІЇВНА

УДК 539.233, 539.61, 544.72

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХОНЬ ВИСОКОВПОРЯДКОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ПЛІВКАМИ

01.04.04 – фізична електроніка

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Київ-2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики НАН України.

Науковий керівник:	доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, член-кореспондент НАН України, Марченко Олександр Анатолійович, Інститут фізики НАН України, завідувач відділу фізичної електроніки.
Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук, професор, Карбівський Володимир Леонідович, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу фізики наноструктур;
	кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, Казанцева Зоя Іванівна, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, старший науковий співробітник відділу електричних і гальваномагнітних властивостей напівпровідників.

Захист відбудеться "17" жовтня 2019 р. о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: м. Київ, пр. Науки 46.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий "17" вересня 2019 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради

Olym

О.О. Чумак

Дисертаційна робота присвячена дослідженню атомно-гладеньких поверхонь, функціоналізованих високовпорядкованими надтонкими плівками органічних молекул.

Актуальність роботи

Ідея про можливість використання нанорозмірних об'єктів як базисних елементів в різних пристроях вперше була висловлена у 1959 році Річардом Фейнманом. Відтоді створення молекулярних ансамблів з наперед визначеними структурними та функціональними властивостями набуло стрімкого розвитку та отримало спеціальний термін – «молекулярна або архітектура» навіть «молекулярне зодчество». Дослідження останніх десятиліть вказують на важливу моношарових наноструктур, зокрема плівок, фізиці, ximiï, роль y матеріалознавстві, електроніці, біології, медицині, тощо. У цьому контексті широкої популярності набув так званий підхід «знизу-вверх», в якому збірка наноструктур здійснюється безпосередньо з першоелементів (атомів, молекул, структурних фрагментів біологічних клітин, тощо). Саме тому залишається актуальним питання закономірностей самовпорядкування молекул (зокрема органічних) на різних типах підкладок, окремим аспектам якого присвячено цю роботу, а саме:

- дослідженню самоорганізації n-алканів на атомно-гладенькій поверхні графіту, яка є модельною у дослідженнях фізадсорбції органічних моношарів;

- встановленню кореляції між структурою та фізичними властивостями моношарових плівок. Це є важливим з прикладної точки зору, оскільки стосується проблем створення плівок з наперед визначеними властивостями;

- дослідженню впорядкування молекул на наночастинках золота з метою створення наноструктур з особливими електрооптичними властивостями, які широко використовуються у медицині та наноелектроніці.

Мета дослідження — встановлення закономірностей самоорганізації надтонких органічих плівок (зокрема моношарових) аліфатичних сполук та їх похідних на атомно-гладеньких поверхнях, а також надання рекомендацій щодо практичного застосування таких наноструктур.

Об'єкти дослідження — одно- і двокомпонентні моношарові плівки аліфатичних сполук та їх похідних на атомно-гладеньких поверхнях високоорієнтованого піролітичного графіту та Au(111); наночастинки Au.

Предмет дослідження — закономірності самоорганізації молекул аліфатичних сполук та їх похідних на атомно-гладеньких поверхнях; вплив адсорбованих плівок на фізичні властивості поверхні (змочувальні, трибологічні).

Задачі роботи:

- розроблення технології нанесення моношарових плівок речовин, що досліджуються на атомно-гладеньких поверхнях;

- характеризація отриманих плівок методами сканувальної тунельної та електронної мікроскопії, спектроскопії, малокутового розсіяння нейтронів, а також трибологічними методами та методом вимірювання кута змочування;

- пошук оптимальних параметрів функціонування схеми зворотного зв'язку сканувального тунельного мікроскопа у дослідженнях плівок з молекулярним і інтрамолекулярним розділенням;

- з'ясування впливу компонентного складу отриманих функціоналізованих поверхонь на їх гідрофільні та трибологічні властивості;

- узагальнення та аналіз отриманих результатів;

- надання рекомендацій щодо можливого практичного застосування отриманих наноструктур.

Методи дослідження

Основний метод дослідження в роботі – метод сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ), адаптований до рідинного середовища. Трибологічні властивості функціоналізованих поверхонь досліджувалися за допомогою лабораторно виготовленого магнітного левітаційного трибометра (МЛТ). Для дослідження гідрофільних властивостей використовувався метод статичного крайового кута змочування. Надтонкі плівки на поверхні наночастинок Au досліджувались методами атомно-силової (АСМ) та сканувально-електронної (СЕМ) мікроскопії, УФ-вид спектроскопії, малокутового розсіяння нейтронів. Експерименти проводились на експериментальних установках Інституту фізики НАН України, Об'єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна, Росія), Університету П'єра і Марії Кюрі (Париж, Франція).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Роботу виконано в рамках наступних наукових програм і тем НАН України:

- «Двовимірні органічні наноструктури з керованими трибологічними і змочувальними властивостями» (2018-2019, державний реєстраційний номер 0118U006125)

- «Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур із керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок» (2015-2019, державний реєстраційний номер 0115U003677)

- «Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок» (2017-2019, державний реєстраційний номер 0117U005074)

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Виявлено аномалії пакування молекул октатетраконтану (С₄₈H₉₈) гексаконтану (С₆₀H₁₂₂) та гексадекану (С₁₆H₃₄) на атомно-гладенькій поверхні графіту, які проявляються у відхиленні орієнтації головних осей молекул від кристалографічного напрямку <100> підкладки. Формування аномальних косокутних пакувань пояснено стиском моношарів внаслідок взаємодії з підкладкою.

2. На прикладі молекул С₁₆Н₃₄ на поверхні графіту виявлено ефект солідифікації моношару за температури значно вищої за температуру його плавлення.

3. У моношарах бінарних сумішей С₂₄H₅₀/С₄₈H₉₈, С₂₅H₅₂/С₅₀H₁₀₂ та С₂₄H₅₀/С₅₀H₁₀₂ на поверхнях графіту та Au(111) виявлено формування нематичної фази. Показано, що нематичне пакування зумовлено зменшенням висоти міграційного бар'єру пар сусідніх молекул різної довжини, адсорбованих в одній борозенці.

4. Встановлено залежності гідрофільних властивостей моношарів аліфатичних тіолів від хімічного складу молекул, структури пакування та тривалості функціоналізації поверхні. Показано, що збільшення полярності функціональних груп молекул (OH- > COOH- > SH- > CH₃-) підсилює змочуваність, тоді як зі зростанням довжини алкільного ланцюга гідрофільність зменшується.

5. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні Au(111), викликаний димеризацією адсорбованих на ній молекул дитіолів. Встановлено, що димеризація молекул відбувається внаслідок асоціації кінцевих SH-груп, спричиненої атмосферним киснем.

6. Запропоновано технологію модифікації синтезу наночастинок Au, яка дозволяє встановлювати компонентний склад та товщину стабілізуючих шарів зовнішньої оболонки ядра наночастинок методом малокутового розсіяння нейтронів.

7. Встановлені емпіричні залежності часу заміщення фізадсорбованого стабілізуючого цитратного шару навколо ядра колоїдних сферичних наночастинок Аи моношаром молекул аліфатичних тіолів від їх концентрації та функціональної групи.

Практичне значення отриманих результатів

Матеріали дисертації розширюють уявлення про закономірності самоорганізації молекул на атомно-гладеньких поверхнях, і тому мають важливе значення з фундаментальної точки зору. Разом з тим, отримані результати можуть використовуватись на практиці, а саме:

- моношари з аномальним пакуванням можуть бути використані як затравники росту об'ємних кристалів з новим типом симетрії;

- нематичні моношари можуть використовуватись як хімічно інертні лубриканти та консерванти поверхні у технологіях, що потребують тонких молекулярних плівок для захисту рухомих поверхонь (мікроелектромеханічні системи (MEMC), запам'ятовувальні пристрої та інші прилади наномеханіки);

- методи нанесення органічних плівок можуть бути покладені в основу технологій для приготування поверхонь з наперед визначеними властивостями;

- технології приготування функціоналізованих наночастинок золота можуть бути використані при розробці наноконтаків та нанооб'єктів для інкорпорації у біологічні клітини.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертації було представлено на міжнародних конференціях: International conference «Modern problems of surface chemistry», May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine; III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014 рік, Луцьк, Україна; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine; VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 8-11 грудня, 2015, Полтава, Україна; International research and practice

conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine; IX Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 7-9 грудня, 2016, Полтава, Україна; V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017, Chernivtsi, Ukraine;

Публікації та особистий внесок автора

Основні матеріали та результати дисертації представлені у 25 наукових публікаціях, з них 8 у наукових фахових журналах та 17 у матеріалах і тезах доповідей наукових конференцій, основні з яких наведені в списку опублікованих праць за темою дисертації.

Представлені в дисертаційний роботі експериментальні результати отримані автором. Здобувачем розроблено технології нанесення моношарів та проведені дослідження їх структури методом сканувальної тунельної мікроскопії; проведено модифікацію поверхонь для дослідження їх гідрофільних та трибологічних властивостей; проведено дослідження гідрофільності; розроблені та апробовані модифікації технології синтезу наночастинок Au для дослідження структури та компонентного складу цитратних стабілізуючих шарів зовнішньої оболонки ядра наночастинок методом малокутового розсіяння нейтронів; сконструйовано та апробовано комірку для детектування зміни УФ-спектрів поглинання колоїдних наночастинок у реальному часі. Постановка задач, інтерпретація та обґрунтування отриманих результатів здійснювались спільно з науковим керівником, а також зі співавторами публікацій.

У роботі [1*, 2*] здобувачем виготовлені зразки функціоналізованої алкантіолами поверхні Au(111) та досліджена гідрофільність/гідрофобність отриманих покриттів.

У роботі [**2***] здобувачем синтезовані наночастинки Au. Також, здобувач брав участь у інтерпретації отриманих результатів їх підготовці до публікації та написанні тексту статті.

У роботі [3^*] здобувачем було синтезовано сферичні наночастинки Au у середовищах H₂O та H₂O/D₂O та отримані їх ТЕМ зображення, проведено теоретичне моделювання УФ-вид спектрів поглинання НЧ, виготовлені зразки для експериментів з нейтронного розсіяння, обґрунтовувались отримані результати, формулювались висновки і методичні рекомендації, готувались матеріали до публікації.

У роботі [4*] здобувачем синтезовано сферичні наночастинки Au у середовищах H_2O та H_2O/D_2O та виготовлено на їх основі бішарові ансамблі з наночастинок на поверхні кремнію. Здобувач брав участь у обговоренні отриманих результатів їх фізичному обґрунтуванні.

У роботах [**5*-6***] здобувачем отримані значення крайового кута змочування, а також брав участь у обговоренні результатів та їх підготовці до публікації.

У роботах [**7***, **8***] здобувачем отримані моношарові плівки n-алканів та їх бінарних сумішей на поверхні графіту для трибологічних та СТМ-досліджень. Проведено СТМ-дослідження, розраховані міжмолекулярні відстані. Здобувач брав участь у обговоренні отриманих результатів, їх фізичному обґрунтуванні та підготовці до публікації.

Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів та висновків. Загальний обсяг дисертації 150 сторінок, із них 130 сторінок основного тексту, які містять 69 рисунків та 7 таблиць, а також список використаних джерел на 15 сторінок, який складається зі 149 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, визначено предмет і об'єкт досліджень, а також основні задачі, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача та надано відомості щодо апробації матеріалів дослідження.

У першому розділі проведено огляд літературних джерел за тематикою дисертації. У ньому висвітлено наступне:

1) Закономірності впорядкування моношарів молекул п-алканів та їх бінарних сумішей на атомно-гладеньких поверхнях графіту. Відомо, що на графіті моношари n-алканів високовпорядковані мають смектичну ламелевидну структуру [1], в якій пакування молекул відповідає моделі Грожека [2]. Згідно цієї моделі CH₂-групи алкільних ланцюгів розташовані над центрами гексагонів елементарних комірок графіту. Водночає головні осі молекул є паралельними напрямку <100> і перпендикулярними до борозенок між ламелями (прямокутне пакування). Однак для коротколанцюжкових алканів можливий інший тип пакування – косокутне пакування. У ламелях моношарів коротколанцюжкових палканів сусідні молекули взаємно зсунуті на одну постійну решітки графіту (~0,246 нм), внаслідок чого кут нахилу молекул до борозенок становить ~60°. Ламелеподібне пакування алканів є результатом балансу двох Ван дер Ваальсових взаємодій (молекула-молекула та молекула-підкладка) [3], які визначаються довжиною молекул у моношарі. Для конкретизації цього балансу проводилися дослідження адсорбції бінарних сумішей п-алканів. Встановлено, що в разі адсорбції сумішей молекул некратної довжини, переважною є адсорбція компоненту з довшими молекулами [2]. В разі майже кратних довжин можлива співадсорбція компонентів з формуванням смектичних ламелевидних моношарів. Водночас ці моношари можуть бути сегрегованими (С17H36/С36H74 на поверхні Au(111) [4]) або несегрегованими (C₁₇H₃₆/C₃₆H₇₄ на поверхні графіту [4, 5]).

2) Закономірності хемосорбції молекул аліфатичних тіолів на атомногладенькій поверхні Au(111). Відомо, що за достатньої концентрації, молекули тіолів на поверхні Au(111) формують хемосорбовані моношари зі щітковою структурою [6]. Пакування молекул у цій структурі описується гексагональною $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ структурою, яка промодульована «надструктурою» $c(4 \times 2)$, а алкільні ланцюги відхилені від нормалі до поверхні на $\sim 30^{\circ}$.

Характерною особливістю цієї структури є присутність дефектів у вигляді «пітів» (pits), глибина яких, завжди кратна висоті моноатомної сходинки на поверхні Au(111) (~0,24нм) [7]. Наразі, існує два погляди на їх походження. Згідно першого, походження пітів пов'язано з видаленням деяких атомів золота із-за ослаблення Au–Au зв'язку, спричиненого присутністю сірки у молекулах. В цій моделі, молекули можуть займати три типи адсорбційних місць: «top» - над атомами Au; «bridge» - посередині лінії, що з'єднує центри двох сусідніх атомів Au; «hollow» - в середині трикутника, у вершинах якого знаходяться центри трьох сусідніх атомів Au [8]. Згідно другого погляду, поява пітів є своєрідною реконструкцією поверхні Au(111) внаслідок інкорпорації атомів Au у моношар, через формування «головного мотиву» (staple motif). Головний мотив – це система RS-Au-SR, для утворення якої атоми Au видаляються з першого шару підкладки або з країв атомно-гладеньких терас Au(111). В моделі головного мотиву молекули тіолів можуть займати лише «bridge» адсорбційну позицію [9]. Основним запереченням щодо цієї моделі є той факт, що структура головного мотиву спостерігалася лише для коротколанцюжкових алкантіолів і досі не знайшла підтвердження для довголанцюжкових аліфатичних та ароматичних тіолів.

3) модифікації поверхонь Вплив органічними плівками (зокрема моношаровими) на їх трибологічні та гідрофільні властивості. Гідрофільність (гідрофобність) поверхні визначається її морфологією та хімічним складом. В щіткових моношарах молекул аліфатичних тіолів алкільні ланцюги напрямлені від поверхні так, що формується шар з хвостових груп молекул [7]. Цей шар впливає на гідрофільність інтерфейсу та дозволяє оцінювати вплив хімічного складу поверхні на змочуваність. Так, хвостові CH₃- та CF₃- групи роблять поверхню гідрофобною [10], тоді як, групи СООН-, NH₂-, OH-, SH- надають поверхні гідрофільності та властивості приєднувати до себе білки і метали [11]. Водночас на гідрофільність функціоналізованих моношарами поверхонь також впливають адгезійні властивості та морфологія субстрату [12].

Гідрофільність моношару тісно пов'язана з його трибологічними властивостями. Комплексні систематичні дослідження впливу модифікації поверхні на тертя проведені для хемосорбованих щіткових структур моношарів тіолів та моношарів сіланів [13]. Подібні дослідження для фізадсорбованих моношарів не отримали належної уваги, здебільшого внаслідок їх відносно слабкої Ван дер Ваальсової взаємодії з підкладками і браку неруйнівних методів дослідження тертя.

4) Встановлення структури та товщини стабілізуючих шарів на поверхні наночастинок Аи. Характеризація плівок на поверхні наночастинок (НЧ) залишається складним завданням, оскільки потребує комбінації різних методів. Водночас отримання інформації в прямому просторі обмежено, оскільки більшість методів потребують осадження та висушування НЧ на поверхнях субстратів, внаслідок чого вони є руйнівними для органічних оболонок НЧ. До того ж, органічні молекули традиційних стабілізуючих НЧ оболонок не мають достатнього контрасту [14].

5) Функціоналізація поверхонь наночастинок Аи у колоїдному стані. Додавання розчинів молекул до водних колоїдів НЧ спричиняє агрегацію [15], зумовлену витісненням стабілізуючих НЧ оболонок функціональними молекулами. Оскільки деякі з таких молекул (зокрема аліфатичні тіоли та сілани) розчиняються лише спиртами, то присутність спирту є додатковим фактором агрегації [16]. Аналіз літературних джерел дозволив визначити коло проблем, сформулювати мету та завдання, вирішенню яких присвячена дисертаційна робота.

У другому розділі представлено опис технологій приготування об'єктів дослідження, а також опис методів та експериментальних установок, які використані у роботі. Описані технології приготування атомно-гладеньких поверхонь високоорієнтованого піролітичного графіту та реконструйованої поверхні Au(111), а також технології їх подальшої модифікації моношарами палканів та аліфатичних тіолів. Надано опис технології синтезу сферичних НЧ Au методом Туркевича, а також його модифікації, яка полягає у додаванні до водного розчину «важкої» води D_2O . Використання D_2O у синтезі дозволяє дослідження товщини та компонентного складу стабілізуючих НЧ органічних шарів методом розсіяння нейтронів. У розділі також описані технології функціоналізації колоїдних НЧ Au молекулами аліфатичних тіолів, які не спричинюють агрегацію.

У **третьому розділі** досліджені особливості пакування моношарів n-алканів С_nH_{2n+2} (далі Cn) та їх бінарних сумішей на атомно-гладеньких поверхнях графіту та Au(111). У першій частині описані результати СТМ-дослідження, у другій – їх інтерпретація.

Проведені СТМ-дослідження структури моношарів n-алканів середньої довжини (C24, C30, C34) на поверхні графіту.

Встановлено, що пакування моношарів С30 та С34 відповідають моделі Грожека [1] і, в головних рисах, не відрізняються від описаних у літературі пакувань [2], отриманих з використанням інших розчинників. Водночас СТМзображення моношарів С34 виявляють дві принципові особливості: 1) розмитість борозенок між ламелями (ілюзія адсорбції нескінченних алкільних ланцюгів); 2) немонотонну модуляцію контрасту СН₂-груп вздовж головних осей молекул. Для пояснення спостережених особливостей висунуто гіпотезу щодо стиску моношару внаслідок несумірності між алкільними ланцюгами молекул (~0,251нм) та решіткою графіту та (~0,246нм).

Для з'ясування впливу типу розчинника отримані СТМ-зображення моношарів С24, нанесених з двох розчинів: у п-тетрадекані та фенілоктані. Встановлено, що ці моношари мають схожу ламелеподібну структуру пакування. У моношарах С24 виявлено аномалії СТМ-контрасту вздовж головних осей молекул, які спричинені поворотною конформацією фрагментів молекул внаслідок стискання плівки вздовж напрямку головних осей.

У дослідженнях моношарів довголанцюжкових n-алканів (С48, С50, С60) були виявлені аномальні пакування, які не відповідають моделі Грожека.

СТМ-зображення моношарів С60 виявляють дефекти пакування двох типів. Перший тип – доменні стінки або дислокації невідповідності (лінія С на рис. 1). Другий тип – домени, з орієнтацією ламелей, відмінною від орієнтації ламелей основної частини моношару. Це домени А та В на рис. 1, кут розорієнтації ~75° і ~90° відповідно. Відхилення орієнтації ламелей доменів означає, що головні осі молекул у доменах непаралельні напрямку <100> графіту, що суперечить моделі Грожека. Крім того, існування доменів-дефектів впливає на ріст моношару, спричинюючи девіацію (вигин) ламелей. В області перегину за рахунок зсуву молекул одна відносно одної формується так зване косокутне пакування, яке узгоджується з моделлю Грожека. Для довголанцюжкових алканів таке пакування спостерігалось вперше.



Рис. 1. СТМ-зображення моношару С60 на поверхні ВОПГ. Пунктирними замкненими лініями позначені розорієнтовані домени А та В. Пунктирною незамкненою лінією позначена доменна стінка С. D - обірвана включена ламель. Стрілки вказують на вигнуті ламелі. $U_t = 140 MB$, $I_t = 30 nA$.

Косокутне пакування молекул у ламелях, яке не відповідає моделі Грожека виявлено для моношарів C60 (рис. 2.а, кут нахилу молекул до борозенок $\sim 80^{\circ}$) і для моношарів C48 (кут нахилу $\sim 75^{\circ}$ та $\sim 80^{\circ}$ у моношарах, нанесених із птетрадекану та фенілоктану відповідно). Для молекул C60 виявлені структури моношарів з чергуванням ламелей з прямокутним та косокутним пакуванням (рис. 2.б).



Рис. 2. СТМ-зображення моношару C60 3 пакуванням, яке не відповідає моделі Грожека. (а) – косокутне пакування молекул у ламелях; (б) – чергування ламелей 3 прямокутним та косокутним пакуваннями.

На СТМ зображеннях моношарів С48 та С60 внаслідок несумірності між періодами алкільних ланцюгів та решітки графіту проявляються: 1) розмиті борозенки між ламелями; 2) немонотонна (майже стрибкова) зміна контрасту СН₂-груп вздовж молекул; 3) аномальне підвищення яскравості окремих ламелей.

У моношарах C60 спостережено динаміку глобальної перебудови всього моношару. На серії СТМ-зображень на рис. 3 перебудовуються домени A і B, а також дислокація невідповідності C. Встановлено, що зміна площі та форми доменів A та B є наслідком обміну молекулами між ними та «омиваючим» їх моношаром. В цілому, еволюція моношару проходить згідно принципу мінімуму енергії, який досягається при максимальній щільності пакування (переорієнтація

домену А на рис. 3.а-б). Також у процесі перебудови відбувається «зняття» поверхневих напружень (випрямлення вигнутих ламелей та зникнення доменних стінок С та С1 на рис. 3.б-в).



Рис. 3. Серія послідовних СТМ-зображень ділянки моношару С60. А та В метастабільні домени, С та С1 – дислокації невідповідності. Стрілками позначені місця вигину ламелей. Нижче показані відповідні схематичні моделі пакування. $U_t = 140 \text{ мB}, I_t = 30 \text{ nA}$. Інтервали між СТМ-зображеннями ~5хв.

Проведені дослідження впорядкування молекул коротколанцюжкового С16 при кімнатній температурі на поверхні графіту. Виявлено ефект солідифікації моношару за температури, значно вищої за температуру плавлення об'ємних кристалів С16. Молекули С16 у кімнатних умовах ($t=20\pm0,5^{\circ}C$) можуть формувати впорядковані тунельнопрозорі моношари з ламелеподібною структурою. Тунельна прозорість моношарів є наслідком підвищеної рухливості молекул, а сам моношар знаходиться у стані смектичного рідкого кристалу, який є передфазою його плавлення.

Дослідження стабільності моношарів С16 виявили, що зміна напруги на тунельному проміжку в інтервалі (100-400 мВ) не спричиняє розупорядкування моношару, а лише локальні конформації кінцевих груп. У разі підвищення температури до $t=24\pm0,5$ °C спостерігається початкова стадія плавлення моношару. Вперше отримані моношари С16 на розорієнтованих (муарових) поверхнях графіту. Кут розорієнтації першого та другого шару кристалу графіту складає ~1,5°.

У розділі 3 представлені результати дослідження адсорбції бінарних сумішей n-алканів C16/C34 на поверхні графіту та C24/C48 і C25/C50 на

поверхнях графіту і Au(111). Відношення довжин молекул в обраних парах близьке до 1:2.

Експерименти із сумішшю C16/C34 (C16:C34=50:50) показують, що коли температури нанесення $t \ge 30^{\circ}C$, то переважно адсорбуються молекули C34. Молекули C16 у таких умовах не адсорбуються внаслідок їх підвищеної рухливості за температур вищих ніж ~19°C (температура плавлення об'ємних кристалів C16). Співадсорбція молекул C16 та C34 реалізується у випадку зменшення температури нанесення до кімнатної. СТМ-зображення моношарів C16/C34 виявляють ламелеподібні структури з пакуванням молекул у ламелях за моделлю Грожека. Характерною особливістю цих моношарів є наявність точкових дефектів у ламелях (стрілка на рис. 4.а), зумовлених вбудовуванням пар молекул C16 у ламелі C34 (схематично показано на рис. 4.б). Встановлено, що компонентний склад кінцевого моношару C16/C34 визначається не лише вхідними концентраціями, але й флуктуаціями локальних температур і концентрацій, які зумовлюють різноманіття структур.



Рис. 4. (а) – зображення моношару С16/С34 на поверхні графіту. Стрілкою вказано на дефект, який виникає внаслідок адсорбції пари молекул С16. (б) – збільшене зображення дефекту, на який вказує стрілка на рис. (а), та відповідна схематична модель пакування. $U_t=250 MB$, $I_t=50 nA$.

Проведені дослідження динаміки у моношарах С16/С34. В процесі сканування під дією поля вістря у моношарах спостерігається десорбція пар молекул С16 і адсорбція молекул С34 на звільнені адсорбційні місця. Одночасно у межах тієї ж ділянки сканування може спостерігатися і зворотний процес – десорбція молекул С34 і адсорбція на їхні місця пар С16. Співіснування цих двох процесів свідчить про стохастичний характер адсорбції-десорбції молекул, та про те, що моношар знаходиться у стані динамічної рівноваги з розчином. Десорбцію молекул С16 можна пояснити порівнянням енергій адсорбції. Оскільки короткі молекули С16 мають меншу енергію адсорбції (у порівнянні з С34), вони легше десорбуються з поверхні графіту. Десорбцію молекул з більшою довжиною (С34) може зумовити існування резонансних станів адсорбованих молекул (як С34, так і сусідніх пар С16), які збуджуються вістрям при скануванні. Перекачка енергії між молекулами може спричинювати десорбцію як молекул С34, так і молекул С16 згідно механізму «резонансної десорбції».

Отримані СТМ-зображення моношарів C24/C48 на поверхні графіту. Виявлено, що ступінь їх орієнтаційного порядку значно нижчий, ніж у чистих палканів. СТМ-зображення доменної структури моношарів C24/C48 (рис. 5) не виявляють жодних ознак ламелей. Молекули в моношарі розташовані так, що

можна чітко визначити відстань між їх вуглецевими скелетами (~0,48нм), а також напрямок решітки графіту, вздовж якого направлені головні осі молекул. Водночас кінці молекул не можна ідентифікувати, а їх центри мас не мають послідовного порядку (як у смектичних ламелевидних моношарах). Отже, моношар C24/C48 знаходиться у стані двовимірного нематичного рідкого кристалу. Формування нематичної фази спричинюється балансом (і) несумірності між періодами алкільного ланцюга (0,251нм) алканів і гексагональної структури решітки графіту (0,246нм) та (іі) розбіжністю між подвоєною довжиною молекули C24 (~6,17нм) і довжиною молекули C48 (~6,10нм). У моношарах C24/C48 латеральна взаємодія між молекулами домінує над взаємодією молекулапідкладка, що спричинює підвищену рухливість молекул вздовж адсорбційних борозенок. Схожі нематичні моношари були отримані для пар C24/C50 та C25/C50 на поверхні графіту, а також для пари C24/C48 на поверхні Au(111).



Рис. 5. Моношар С24/С48 на графіті. Напрямок розгортки (а) – перпендикулярний, до головних осей молекул, (б) – паралельний

У другій частині третього розділу теоретично розглянуті особливості пакування отриманих моношарів n-алканів. Для системи n-алкан/графіт в рамках одновимірної моделі зроблено оцінку відстаней між молекулами у сусідніх ламелях. Молекули n-алканів розглядаються в рамках моделі об'єднаного атома [17] з поправкою на нежорсткість вуглецевих ланцюгів. Для оцінки деформації моношарів вводиться *параметр деформації D*, який є різницею між реальною δ та рівноважною δ_0 відстанями [33] між периферійними CH₃-групами молекул у сусідніх ламелях. При D>0, моношар розтягнутий, у протилежному випадку – стиснутий. Стабільність моношарів відображає *параметр стабільності S*, який знаходиться як абсолютне значення *параметра деформації*.

Формула для параметра деформації D має вигляд:

$$D = \delta - \delta_0 = \left[\frac{k\frac{n_1 + n_2 - 2}{4}T_a + \delta_0}{T_{gr}}\right] T_{gr} - k\frac{n_1 + n_2 - 2}{4}T_a - \delta_0 \quad (1)$$

де n_1 та n_2 - кількість атомів карбону у сусідніх молекулах «1» та «2» відповідно, $T_a = 0,251 \mu$ м — період алкільного ланцюга, $\delta_0 = 0,2\mu$ м - рівноважна відстань між молекулами.

Залежності параметра деформації *D* та параметра нестабільності *S* від довжини молекул (рис. 6) для парних та непарних алканів виявляють значну відмінність моношарів з парною та непарною кількістю атомів карбону в молекулах.



Рис. 6. Залежності параметра деформації *D* та параметра нестабільності *S* моношарів парних та непарних алканів від довжини алкільного ланцюга.

Для моношарів парних n-алканів з n від 20 до 60 спостерігається пружний стиск. Зі збільшенням довжини алкільних ланцюгів величина стиску збільшується і в результаті моношари стають менш стабільними. Цей результат підтверджує результати СТМ-досліджень. Так, у моношарах С24, С34, С48 та С60 СТМ-контраст борозенок спостерігається розмитий (ілюзія адсорбованих нескінченних алкільних ланцюгів), немонотонна модуляція контрасту СН₂-груп вздовж головних осей молекул (ілюзія прогину молекул). Ці особливості спричинені стиском моношарів внаслідок несумірності між молекулами та поверхнею графіту. Стиск моношарів також підтверджується існуванням пакувань, які не відповідають мінімуму енергії (моделі Грожека). Так, в моношарах з косокутними ламелями молекули під дією сил стиску залишають свої адсорбційні мінімуми і приймають метастабільні стани.

Розрахунки для молекул різної довжини вказують на стискання моношарів. Параметр нестабільності S є максимальним для пари C24/C48 (~0,164), молекули якої формують нематичну фазу. Молекули в нематичній фазі мають підвищену мобільність вздовж адсорбційних борозенок. Значення параметру деформації для пар C25/C50 та C24/C50 показує, що несумірність між періодами алкільних ланцюгів молекул та решітки графіту не є єдиним фактором, який впливає на формування нематичної фази. Ще одним фактором є розбіжність у довжині однієї молекули довгого алкану та подвоєної довжини короткого. Отже, формування нематичної фази спричинено прагненням молекул до релаксації поверхневого напруження, зумовленого як несумірністю між періодом алкільного ланцюга та решітки графіту, так і розбіжністю між подвоєною довжиною короткої молекули та довжиною довгої молекули.

Четвертий розділ присвячено впливу функціоналізації поверхні графіту алканами на її трибологічні властивості та впливу функціоналізації поверхні Au(111) аліфатичними тіолами на її гідрофільні властивості.

Експериментально знайдені коефіцієнти тертя та розраховані параметри деформації моношарів С16, С24, С34, С48, С24/С48 та С16/С34, наведені в табл. 1. Показано, що з ростом довжини молекул стиску та коефіцієнти тертя моношарів збільшуються.

Пара молекул	μ_{k0}	δ-δ ₀
ВОПГ	0,018	
C16	0,21	0,006
C24	0,48	-0,014
C34	0,62	-0,039
C48	0,81	-0,074
C24/C48	0,39	-0,164
C16/C34	0,46	-0,014

Таблиця. 1. Значення коефіцієнтів тертя та параметру деформації.

Моношари бінарних сумішей C24/C48 мають аномально низький коефіцієнт тертя ($\mu_{k0} = 0,39$) у порівнянні з однокомпонентними моношарами C24 ($\mu_{k0} = 0,48$) та C48 ($\mu_{k0} = 0,81$). Таке зменшення коефіцієнта тертя для пари C24/C48 було передбачено результатами CTM-досліджень структури цих моношарів і є наслідком підвищеної рухливості молекул у нематичному стані.

Значення коефіцієнту тертя для смектичних бінарних моношарів C16/C34 складає $\mu_{k0} = 0,46$ і є проміжним між значеннями для однокомпонентних моношарів C16 ($\mu_{k0} = 0,21$) та C34 ($\mu_{k0} = 0,62$). Таке значення спричинене підвищеною рухливістю молекул C16 при кімнатній температурі.

Також встановлено вплив модифікації поверхні Au(111) моношарами аліфатичних тіолів на її змочуваність.

Найбільшу змочуваність мають поверхні, модифіковані молекулами з найбільш полярними термінальними групами OH- (меркаптоундеканол MUOH, кут змочування ~22°) та групами COOH- (меркаптоундеканова кислота MUA, кут змочування ~25°). Ці групи підсилюють адгезію поверхні золота. Максимальний кут змочування (~104°) мають моношари додекантіолу (DDT) завдяки хвостовій неполярній метильній CH₃-групі. Значення кутів змочування для нонандитіолу (NDT) та для бутандитіолу (BDT) становить ~68° та ~47°. Ці величини пояснюються нижчою полярністю меркаптогруп (SH-), ніж полярнісю груп OHта COOH-, але вищою, ніж у CH₃-. Відмінність крайового кута для NDT та BDT пов'язана з різною структурою відповідних моношарів. Молекули BDT формують моношари з двома типами доменів – з вертикальною («щітковою») та горизонтальною («лежачою») геометріями адсорбції молекул. Домени NDT мають лише «щіткову» структуру внаслідок сильнішої Ван дер Ваальсової взаємодії між алкільними ланцюгами в сусідніх молекулах. Отже, змочуваність моношарів NDT визначається адгезією молекул води до хвостових SH-груп, а змочуваність моношарів BDT впливають більш полярні CH₂-групи алкільних ланцюгів.

Встановлено, що у разі збільшення експозиції поверхні Au(111) у розчині NDT від 30 сек. до 40 хвилин кут змочування зростає до ~74±0,5°. Схожий ефект спостерігається і для моношару BDT (збільшення крайового кута складає ~3°). Таке збільшення гідрофобності спричинене формуванням дисульфідних мостиків -S-S- між хвостовими групами молекул у присутності кисню. Оскільки полярність групи -SS- більша, ніж у SH-, гідрофобність моношару зростає.

У п'ятому розділі проведені дослідження органічних впорядкованих плівок на поверхні сферичних наночасинок Au.

Розроблено модифікацію технології синтезу Туркевича, яка полягає у зміні середовища синтезу з H₂O (AuNp-H) на суміш H₂O/D₂O (AuNp-D). УФ-спектри поглинання AuNp-D ($\lambda_{max} = 518,7\mu M$) вказують на різницю у позиції та амплітуді піків локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) у порівнянні з AuNp-H ($\lambda_{max} = 520,8\mu M$).

Теоретичне моделювання оптичного поглинання у електростатичному наближенні [20] та СЕМ-дослідження виявляють, що максимум ЛППР пов'язаний зі збільшенням розміру AuNp-D та збільшенням діелектричної проникливості середовища H_2O/D_2O . Також, додатковий вплив на зсув спектру вносить відмінність кристалографії: ~5% НЧ, мають форму, відмінну від сферичної. Однак цей вплив є несуттєвим для оцінки товщини та складу стабілізуючих цитратних шарів навколо Au ядра НЧ.

Дані рефлектометрії нейтронів виявляють відмінність профілів щільності довжини розсіяння (SLD профілів), яка свідчить про інкорпорацію молекул D₂O у структуру цитратної оболонки AuNp-D. SLD перехідного шару для AuNp-D більша, ніж для AuNp-H внаслідок більшої довжини розсіювання молекулами D₂O (SLD D₂O ~6,34 $10^{-6}A^{-2}$ порівняно з H₂O ~0,56 $10^{-6}A^{-2}$). До того ж, оскільки експеримент з нейтронного розсіяння проводився на висушеному шарі HЧ, осадженому на кремнієву пластину через молекули APTES, оболонка з інкорпорованими молекулами води залишається стабільною після висушування субстрату. Також, результати розсіяння нейтронів дозволили встановити, що товщина плівки цитрату на поверхні HЧ складає 1,25нм.

Проведені дослідження кінетики адсорбції аліфатичних тіолів (меркаптогексадеканової кислоти МНА, амінооктантіолу АОТ, додекантіолу DDT) на поверхні наночастинок Au Туркевича.

Статичні УФ-вид спектри поглинання показують, що при концентраціях молекул АОТ та DDT, достатніх для формування моношару, НЧ Au агрегуються. НЧ, вкриті молекулами АОТ, агрегують внаслідок формування -N=N– зв'язків між NH₂-групами. Тоді як, НЧ, вкриті молекулами DDT, агрегують внаслідок витіснення позитивно зарядженої стабілізуючої цитратної оболонки.

В разі молекул МНА теоретичні оцінки зміни довжини хвилі ($\Delta \lambda_{max}$) максимуму поглинання для сферичних НЧ Au ($r \sim 8$ нм) при їх повному покритті моношарами показують, що червоний зсув ЛППР піку складає $\Delta \lambda \approx 4,17$ нм. Цей результат добре узгоджується з експериментальними дослідженнями еволюції



Рис. 7. Залежність від часу (а) – інтенсивності; (б) – довжини хвилі максимумів поглинання НЧ при адсорбціїї на їх поверхні молекул МНА. Крива з квадратами - 1,49µM; з кружками - 14,9µM; з трикутниками - 149µM; з перевернутими трикутниками - 1mM.

УФ-спектрів поглинання НЧ в процесі формування на їх поверхні моношару МНА ($\Delta \lambda = 4,0\pm0,5$ нм). Отримані експериментальні залежності інтенсивності та довжини хвилі максимуму поглинання (рис. 7) з високою точністю збігаються з логарифмічним законом: $\lambda_{max,t} = \lambda_{max,DT} + bln(t + c)$. Встановлено, що час повного покриття молекул моношаром залежить від концентрації молекул МНА. Для концентрації, мінімально необхідної для формування моношару, цей час складає ~120 хв.

ВИСНОВКИ

Аналіз проведених досліджень дає можливість сформулювати основні результати дисертаційної роботи:

1. Виявлено аномалії пакування молекул октатетраконтану ($C_{48}H_{98}$) гексаконтану ($C_{60}H_{122}$) та гексадекану ($C_{16}H_{34}$) на атомно-гладенькій поверхні графіту, які проявляються у відхиленні орієнтації головних осей молекул від кристалографічного напрямку <100> підкладки. Формування аномальних косокутних пакувань пояснено стисканням моношарів під впливом поверхні графіту.

2. У моношарах C₆₀H₁₂₂ виявлено глобальну перебудову, яка супроводжується «зняттям» поверхневих напружень (релаксацією моношару).

3. На поверхні графіту отримані тверді ламелевидні моношари $C_{16}H_{34}$ при температурі, яка вища за температуру плавлення об'ємних кристалів $C_{16}H_{34}$. Експериментально встановлено температуру плавлення моношарів, яка становить $t=24\pm0,5$ °C.

4. На поверхні графіту отримані впорядковані бінарні моношари з кратними довжинами молекул $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$. Характерною особливістю таких моношарів є наявність точкових дефектів, зумовлених вбудовую пар молекул $C_{16}H_{34}$ у ламелі $C_{34}H_{70}$. Дослідження динаміки молекул показують, що моношари $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$

знаходяться у стані динамічної рівноваги з розчинником, в якому містяться молекули C₁₆H₃₄ і C₃₄H₇₀.

5. На поверхнях графіту та Au(111) виявлено формування нематичної фази у бінарних моношарах C₂₄H₅₀/C₄₈H₉₈, C₂₅H₅₂/C₅₀H₁₀₂, C₂₄H₅₀/C₅₀H₁₀₂.

6. Для характеристики стабільності моношару введено *параметр стабільності S*, що характеризує ступінь його напруженості (стиском або розтягом). Показано, що параметр S немонотонно залежить від довжини молекули (номера n). Передбачення теоретичної моделі підтверджуються експериментальними результатами.

7. Проведено розрахунки *параметра стабільності S* моношарів бінарних сумішей С₁₆H₃₄/C₃₄H₇₀, C₂₄H₅₀/C₄₈H₉₈, C₂₅H₅₂/C₅₀H₁₀₂, C₂₄H₅₀/C₅₀H₁₀₂. Виявлено, що тип пакування визначається двома факторами: 1) несумірністю між періодом алкільних ланцюгів молекул та періодом підкладки; 2) розбіжністю між подвоєною довжиною короткої молекули і довжини однієї довгої.

8. Експериментально виявлено залежність гідрофільних властивостей органічних плівок від хімічного складу, морфології та тривалості функціоналізації поверхні. Збільшення полярності функціональних (OH- > COOH- > SH- > CH₃-) груп призводить до підсилення змочувальних властивостей. Показано, що зі зростанням довжини алкільного ланцюга гідрофільність зменшується. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні функціоналізованої SH-групами внаслідок їх димеризації, зумовленої атмосферним киснем.

9. Показано, що формування нематичної фази у моношарах бінарних сумішей алканів призводить до значного зменшення коефіцієнта тертя. Ефект пояснюється несумірністю алкільного ланцюга і підкладки.

10. Розроблено технологію синтезу наночастинок Au у дейтерованій воді (D_2O) , що дає можливість за допомогою методу малокутового розсіяння нейтронів досліджувати структуру та морфологію стабілізуючого шару на поверхні HЧ. Вперше, методом малокутового розсіяння нейтронів проведено аналіз компонентного складу та оцінку товщини стабілізуючого цитратного шару сферичних HЧ золота. Показано, що стабілізуючий цитратний шар містить у собі молекули води, у якій проводиться синтез, а його товщина складає ~1,25нм.

11. Отримані емпіричні залежності часу заміщення цитратного стабілізуючого шару НЧ золота молекулами аліфатичних тіолів від їх концентрації та типу функціональної групи. Встановлено, що коли концентрація є мінімально необхідною для формування моношару, то цей час складає ~120хв.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Статті:

1.* Снегір С.В. Гідрофілізація поверхні Аu(111), функціоналізованої алкан тіолами / Снегір С.В., <u>Куценко В.Є.</u>, Лопатіна Я.Ю., Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С. 167–174.

2.* <u>V.Y. Kutsenko</u>. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles / <u>V.Y. Kutsenko</u>., Y.Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir // Nanotechnology. – 2017. – Vol.28, №23. – P. 235603 (8pp).

3.* <u>V. Y. Kutsenko</u>. Isotope effect in heavy/light water suspensions of optically active gold nanoparticles / <u>V.Y. Kutsenko</u>, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, O.A. Marchenko, L.A. Bulavin, S.V. Snegir // Applied Nanoscience. – 2018. - DOI:/10.1007/s13204-018-0792-y.

4.* S.V. Snegir. On the in-depth density distribution of layered assemblies of Au nanoparticles on planar interfaces / S.V. Snegir, O.P. Artykulnyi, V.I. Petrenko, M. Krumova, <u>V.Ye. Kutsenko</u>, M.V. Avdeev, I.A. Kasatkin, L.A. Bulavin // Chemical Physics Letters. – 2018. – Vol.706. – P. 601 – 606.

5.* T.I. Borodinova. Synthesis and Growth of Au Nanostructures on MoS2 Interface / T.I. Borodinova, V.I. Styopkin, A.A. Vasko, <u>V.Ye. Kutsenko</u>, O.A., Marchenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – Vol.10,№3. – P.03017 (6pp).

6.* T. I. Borodinova. Growth of gold nanoprisms on atomically flat mica surface / T. I. Borodinova, V. I Styopkin, A. A. Vasko, <u>V. Ye. Kutsenko</u>, O. A. Marchenko // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2018. - Vol.5,№1. – P.105 (8pp).

7.* Васько А.А. Дослідження трибологічних властивостей наноструктурних об'єктів на атомно-гладких поверхнях / Васько А.А., <u>Куценко</u> <u>В.Є.</u>, Марченко А.А., Браун О.М., Наумовець А.Г. // Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr. – 2018. –№11. –Р. 40-47

8.* A.A. Vasko. Lowering of friction in monolayers of mixed alkanes / A.A. Vasko, <u>V.Ye. Kutsenko</u>, A.A. Marchenko, O.M. Braun // Tribol. lett. −2019. − Vol.67, №2. –P.47(1-7pp).

Матеріали та тези конференцій:

9. Lopatina Ya. Yu. STM-investigation of adsorption of bilayer films of nalkanes on highly oriented pyrolytic graphite / Ya. Yu. Lopatina, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov// International Conference «Modern Problems of Surface Chemistry», May 20-21, 2014: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2014. – P.137.

10. Куценко В.Є. Вплив функціоналізації поверхні Au(111) на змочувальні властивості / Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Снегір С.В., Марченко О.А. // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.157-158.

11. Лопатіна Я.Ю. СТМ-дослідження адсорбції п–алкантіолів на поверхні Au(111) / Лопатіна Я.Ю., Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. // III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 24-25 жовтня, 2014: тези – Луцьк (Україна), 2014 – С.164-165.

12. Lopatina Ya.Yu. STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces / Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015: abstract. –Lviv (Ukraine), 2015. – P.7.

13. Kutsenko V.Ye. Influence of surface functionalization of Au(111) surface on its wetting properties / Kutsenko V.Ye., Lopatina Ya.Yu., Senenko A.I., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), August 26-29, 2015: abstract. –Lviv (Ukraine), 2015. – P.508.

14. V.Ye. Kutsenko. Influence of Au(111) surface functionalization by nalkanethiols on its wetting properties / V.Ye. Kutsenko, Ya.Yu. Lopatina, S.V. Snegir, A.I. Senenko, O.A. Marchenko // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 27 - October 4, 2015: abstract. – Chynadiyovo (Ukraine), 2015. –P.265.

15. Я.Ю. Лопатіна. Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) / Я.Ю. Лопатіна, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А. Марченко, Н.Б. Сененко // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 8-11 грудня, 2015: тези – Полтава (Україна), 2015. –С. 95-96

16. Lopatina Ya.Yu. Hydrophilicity of Au(111) surface modified by alkanethiols: from molecule to material / Lopatina Ya.Yu., Kutsenko V.Ye., Kapitanchuk O.L, Snegir S.V., Marchenko O.A. // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016: abstract. –Lviv (Ukraine), 2016. – P.10.

17. Куценко В.Є. Структура та змочувальні властивості поверхні Au(111), вкритої самовпорядкованими моношарами алкілдитіолів / Куценко В.Є., Лопатіна Я.Ю., Сененко А.І., Марченко О.А., Снегір С.В., Сененко Н.Б. // ІХ Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», 7-9 грудня, 2016: тези – Полтава (Україна), 2016. – С.100-103.

18. Borodinova T.I. Formation of gold nanoprisms on mica surface / Borodinova T.I., Styopkin V.I., Lopatina Ya.Y., Kutsenko V.E., Vasko A.A. // Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of surface», May 17-18, 2016:abstract. – Kyiv (Ukraine), 2016. –P.89.

19. Borodinova T.I. Formation and growth of gold nanostructures on atomically smooth surfaces of MoS2, graphite, mica in the non-aqueous medium / Borodinova T.I., Styopkin V.I., Vasko A.A., Kutsenko V. E., Marchenko A.A. // IV International Conference «Nanotechnologies», October 24 -27, 2016: abstract.- Tbilisi (Georgia) –P.36.

20. Ya.Yu. Lopatina. STM-investigation of monolayer of long chain n-alkanes ($n\geq 50$) on atomically flat surfaces / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Vasko, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.21.

21. Ya.Yu. Lopatina. Bilayer films of n-Alkanes: STM-study in liquid/solid interface / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, A.I. Senenko, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.22.

22. Snegir S. Diarylethene photochromic molecules in design of downscaled contact electrodes made of Au nanoparticle assemblies / Snegir S., Khodko A.,

Kutsenko V., Stetsenko M., Sysoiev D., Pluchery O., Huhn T // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.393.

23. Ya.Yu. Lopatina. Formation of disulfide bonds in alkyldithiol monolayers: STM study and DFT modelization / Ya.Yu. Lopatina, V.Ye. Kutsenko, O.L.Kapitanchuk, S.V. Snegir, A.A. Marchenko // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. –Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.430.

24. V.I. Petrenko. Incorporation of water into citrate shell of AuNP assemblies by neutron reflectometry / V.I.Petrenko, S.V. Snegir, O.P. Artikulnyi, V.Ye. Kutsenko, M.V.Avdeev, L.A.Bulavin // V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), August 23-26, 2017: abstract. – Chernivtsi (Ukraine), 2017. – P.439.

25. Kutsenko V.Ye. Lowering of friction in monolayers of C24H50/C48H98 mixture / Kutsenko V.Ye. and Vasko A.A., Marchenko O.A., Senenko A.I. // VI International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-31, 2018: abstract. –Kyiv (Ukraine), 2018. – P.474.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Groszek A.J. Selective adsorption at graphite/hydrocarbon interfaces // Proc. R. Soc. London. –1970.– V. 314, № 1519. – P. 473-498.

2. McGonigal G.C., Bernhardt R.H., Thomson D.J. Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope // Appl. Phys. Lett. – $1990.-V.57, N_{2}1.-P. 28-30.$

3. Yin S., Wang C., Qiu X., Xu B., Bai C. Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long-chain alkanes adsorbed on graphite surface // Surf. Interface Anal. – 2001.– V. 32, – P. 248-252.

4. Xie Z.X., Xu X., Mao B.W., Tanaka K. Self-Assembled Binary Monolayers of n-Alkanes on Reconstructed Au(111) and HOPG Surfaces // Langmuir. – 2002. – V.18, №8. – P.3113-3116.

5. Cousty J., Pham Van L. Formation of partially demixed two-dimensional solid solutions from binary mixtures of n-alkanes with very different lengths // Phys. Chem. Chem. Phys. -2003 - V.5 - P.599-6035.

6. Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers // Progr. in Surf. Sci. – 2000. – V.65. – P.151-256.

7. Vericat C., Vela M.E., Benitez G.A., Carrob P., Salvarezza R.C. Selfassembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system // Chem. Soc. Rev. -2010.- V. 39. - P.1805-1834.

8. Poirier G.E., Tarlov M.J., Rushmeier H.E. Two-dimensional liquid phase and the $p \times \sqrt{3}$ phase of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111) // Langmuir. – 1994.– V. 10. – P. 3383-3386.

9. Guo Q., Li F. Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: resolving the complex structure at the interface by STM // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2014.– V.16. – P.19074-19090.

10. Schilardi P.L., Dip P., dos Santos Claro P.C., Benítez G.A., Fonticelli M.H., Azzaroni O., Salvarezza R.C. Electrochemical deposition onto self-assembled

monolayers: new insights into micro- and nanofabrication // Chem. Eur. J. –2006.–V.12. – P.38-49.

11. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology // Chem. Rev.-2005.-V.105.-P.1103(69pp).

12. Wang Z., Chen J., Oyola-Reynoso S., Thuo M. The Porter-Whitesides Discrepancy: Revisiting Odd-Even Effects in Wetting Properties of n-Alkanethiolate SAMs // Coatings.-2015.-V.5.-P.1034-1055.

13. Cheng H., Hu Y. Influence of chain ordering on frictional properties of selfassembled monolayers (SAMs) in nano-lubrication // Adv. Colloid Interface Sci.-2012.-V.171-172.-P.53-65.

14. Colangelo E., Comenge J., Paramelle D., Volk M., Chen Q., Lévy R. Characterizing Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles // Bioconjugate Chem.-2017.-V.28.-P.11-22.

15. Mazloomi-Rezvani M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H., Pirayesh A. Effect of surface modification with various thiol compounds on colloidal stability of gold nanoparticles // Appl Organometal Chem.–2017.–V.32,№2.–P.(11pp) https://doi.org/10.1002/aoc.4079.

16. Aslan K., Pe'rez-Luna V.H., Surface Modification of Colloidal Gold by Chemisorption of Alkanethiols in the Presence of a Nonionic Surfactant // Langmuir.-2002.-V.18.-P.6059-6065.

17. Ungerer P., Beauvais C., Delhommelle J., Boutin A., Rousseau B., Fuchs A.H. Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes

J. Chem. Phys.-2000.-V.112,№12.-P.5449-5510.

18. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия // Изд. АН СССР. – 1955. – 481с.

19. Frank F.C., Van der Merve J.H. One-dimensional dislocations. I.Static theory. II.Misfitting monolayers and oriented overgrowth.//Proc. Roy. Soc. A –1949.–V.198,№1052.– P.205-216, P.216-225.

20. Louis, C. and O. Pluchery, Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology. 2012: Imperial College Press.

АНОТАЦІЯ

Куценко В.Є. Функціоналізація атомно-гладких поверхонь високовпорядкованими органічними плівками. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – Інститут фізики НАН України, Київ, 2019.

Дослідження останніх десятиліть вказують на важливу роль надтонких органічних плівок (зокрема моношарових) у фізиці, хімії, матеріалознавстві, електроніці, біології, медицині та ін. Саме тому актуальним є питання закономірностей самовпорядкування органічних молекул на різних типах підкладок, окремим аспектам якого і присвячено дану роботу. Отримані моношари n-алканів (C_nH_{2n+2} з n = 16, 24, 30, 34, 48, 50, 60) та їх бінарних сумішей ($C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$) на атомно-гладеньких поверхнях високоорієнтованого піролітичного графіту та реконструйованої поверхні Au(111). Моношарові плівки отримані осадженням із розчинів молекул у n-тетрадекані.

Структури пакування моношарів середньоланцюжкових алканів (n = 24, 30, 34) відповідають моделі Грожека. Однак, ряд особливостей СТМ-контрасту моношарів (розмитість борозенок між ламелями, немонотонна модуляція яскравості вздовж головних осей молекул) не можуть бути поясненими в рамках цієї моделі.

У моношарах довголанцюжкових молекул (n = 48, 50, 60) були виявлені аномальні косокутні пакування з відхиленням орієнтації молекул від кристалографічного напрямку <100>, які протирічать моделі Грожека та відповідають метастабільним станам молекул.

В моношарах C₁₆H₃₄ на графіті виявлено ефект солідифікації при температурі, вищій ніж температура плавлення об`ємного кристалу.

Для пояснення виявлених адсорбційних аномалій розроблено одновимірну модель, яка базується на несумірності між періодами алкільних ланцюгів молекул та підкладки. Встановлено, що аномалії пакувань молекул алканів спричинені деформацією моношару (стисканнм або розтягненням) внаслідок несумірності.

Встановлено, що формування нематичної фази в бінарних моношарах C₂₄H₅₀/C₄₈H₉₈ викликане як несумірністю молекула-підкладка, так і відхиленням від кратного співвідношення між довжинами пари коротких і однієї довгої молекули. Теоретично і експериментально показано, що нематичні моношари бінарних сумішей мають аномально низькі коефіцієнти тертя порівняно з коефіцієнтами тертя моношарів чистих компонентів.

Проведено дослідження гідрофільності функціоналізованих аліфатичними тіолами поверхонь Au(111). Встановлені залежності гідрофільних властивостей поверхні від її хімічного складу та структури. Виявлено ефект збільшення з часом гідрофобності поверхні функціоналізованої SH- групами за рахунок їх димеризації, спричиненої киснем.

Розроблено та апробовано технологію синтезу наночастинок Au у дейтерованій воді (D_2O), яка дозволяє за допомогою методу малокутового розсіяння нейтронів досліджувати структуру та морфологію стабілізуючого шару на поверхні HЧ. Встановлені закономірності кінетики адсорбції аліфатичних тіолів на поверхні HЧ Au.

Ключові слова: сканувальна тунельна мікроскопія, атомно-гладкі поверхні, моношарові органічні плівки, наночастинки золота, гідрофільність, коефіцієнти тертя, локалізований поверхневий плазмоний резонанс.

АННОТАЦИЯ

Куценко В.Е. Функционализация атомно-гладких поверхностей высокоупорядоченными органическими пленками. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук (доктора философии) по специальности 01.01.04 – физическая электроника. – Институт физики НАН Украины, Киев, 2019.

десятилетий на Исследования последних указывают важную роль монослойных) числе В физике, органических пленок (в том химии, материаловедении, электронике, биологии, медицине и др. Поэтому актуальным остается вопрос закономерностей самоупорядочения органичкских молекул на разных типах подложек, отдельным аспектам которого и посвящена данная работа.

Получены монослои n-алканов (C_nH_{2n+2} с n = 16, 24, 30, 34, 48, 50, 60) и их бинарных смесей ($C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$) на атомно-гладких поверхностях высокоориентированного пиролитического графита и реконструированной поверхности Au (111). Нанесение монослоев проводилось осаждением из растворов молекул в n-тетрадекане.

Установлено, что структуры упаковки монослоев алканов (n = 24, 30, 34) соответствуют общепринятой модели модели Грожека. Однако, ряд обнаруженных особенностей СТМ-контраста монослоев (размытость бороздок между ламелями, немонотонная модуляция яркости вдоль главных осей молекул) не могут быть пояснены в рамках этой модели.

В монослоях длиноцепочечных алканов (n = 48, 50, 60) обнаружены косоугольные метастабильные упаковки, которые противоречат модели Грожека.

В монослоях C₁₆H₃₄ на графите обнаружен эффект солидификации при температуре, выше температуры плавления объемного кристалла.

Впервые получены бинарные смектические монослои $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ на графите и нематические монослои $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ на графите и Au(111).

Для объяснения обнаруженных адсорбционных аномалий разработана одномерная модель, которая базируется на несоизмеримости между периодами алкильных цепей молекул и подложки. Установлено, что аномалии упаковок молекул алканов вызваны деформацией монослоя (сжатием или растяжением) вследствие этой несоизмеримости.

Установлено, что формирование нематической фазы в бинарных монослоях вызвано как несоизмеримостью молекула-подложка, так и $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ отклонением от кратного соотношения между длинами пары коротких и одной молекулы. Теоретически экспериментально длинной И показано, что бинарных смесей нематические монослои имеют низкие аномально коэффициенты трения в сравнении с коэффициентами трения монослоев чистых алканов.

гидрофильности Проведено исследование функционализированных алифатическими тиолами поверхностей Au(111). Установлены зависимости гидрофильных свойств поверхности от ее химического состава и структуры. Выявлен эффект увеличения co временем гидрофобности поверхности функционализованной SH- группами за счет их димеризации вызванной присутствием кислорода.

Разработана и апробирована технология синтеза наночастиц Au в дейтерированой воде (D₂O), которая позволяет с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов исследовать структуру и морфологию стабилизирующего слоя на поверхности наночастиц. Исследована кинетика адсорбции алифатических тиолов на поверхности наночастиц Au.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, атомно-гладкие поверхности, органические монослойные пленки, наночастицы золота, гидрофильность, коэффициенты трения, локализованный поверхностный плазмононый резонанс.

ABSTRACT

Kutsenko V.Ye. Functionalization of atomically flat surfaces by highly ordered organic films. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (PhD) in the specialty 01.01.04 - Physical Electronics. - Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

Recent studies indicate the important role of nanostructures (including monolayer films) in physics, chemistry, materials science, electronics, biology, medicine, etc. Therefore, the question of self-ordering of molecules on different substrates are of particular interests. This work is devoted to some aspects of self-assembling of organic molecules on atomically-flat surfaces.

Monolayers of n-alkanes (C_nH_{2n+2} with n = 16, 24, 30, 34, 48, 50, 60) and their binary mixtures ($C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$, $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$) were obtained on atomically-flat surfaces of highly oriented pyrolytic graphite and reconstructed Au (111) surface. Formation of monolayers were performed by deposition from solution. Liquid n-tetradecane was used as universal solvent.

STM-observations of monolayers of medium-chain alkanes reveals lamellar structures with rectangular packing of molecules that correspond to the traditional for n-alkanes on graphite Grozhek model. However in such monolayers STM-contrast features cannot be explained by Grozek model These features include: blurred lamellas boundaries; nonmonotonic modulation of CH_2 -groups contrast along the main axes of the molecules.

STM-investigation of monolayers of long chain alkanes $C_{48}H_{98}$ $C_{50}H_{102}$ $C_{60}H_{122}$ reveals oblique packages with deviation in the orientation of molecules from the crystallographic direction <100>, which is in contradiction with the Grozek model. The global restructuring was studied for C60 monolayers. It was established that the restructuring is governed by removing of the surface stress in the monolayer.

For short-chain $C_{16}H_{34}$ molecules solidification effect at temperature significantly higher than its melting temperature was found. STM-investigation shows that $C_{16}H_{34}$ monolayers have lamellar structures with oblique packing of molecules that contradicts to the Grozhek model. Furthermore, the melting temperature of the $C_{16}H_{34}$ monolayers was found.

Monolayers of binary mixtures $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ on graphite and $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ on graphite and Au(111) were investigated by STM. It was found that $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ monolayers have nematic lamellar structures with pinhole defects. Pinholes corresponds incorporation of $C_{16}H_{34}$ pairs in $C_{34}H_{70}$ lamellas. Long-term STM-scanning reveals that the appearance and disappearance of defects is stochastic. Thus, the monolayer is in dynamic equilibrium with $C_{16}H_{34}/C_{34}H_{70}$ solution. Binary mixtures $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ $C_{25}H_{52}/C_{50}H_{102}$ form highly ordered monolayers with nematic phase with no signs of lamellas on the graphite and Au(111) surfaces. The formation of nematic phase is caused by the balance (i) of incompatibility between the periods of the alkanes alkyl chain (0.251 nm) and the hexagonal structure of the graphite lattice (0.246 nm) and (ii) of the mismatch between the lengths of the $C_{24}H_{50}$ (~6.17 nm) molecules and one $C_{48}H_{98}$ molecule (~6.10nm). In $C_{24}H_{50}/C_{48}H_{98}$ monolayers, the lateral interaction between molecules dominates the interaction of the substrate molecule, which causes increased mobility of molecules along adsorption furrows.

For the n-alkane/graphite systems, distances between molecules in adjacent lamellae were estimated. The estimations shows that the anomalies observed in monolayers are caused by the deformation of the monolayer (compression or tension), due to the incommensurability between the period of the alkyl chains of the molecules and the period of the graphite substrate. It is shown that the monolayers of binary mixtures in nematic phase have anomalously low friction coefficients compared to the friction coefficients of the monolayers of pure components.

The hydrophilicity of Au (111) surfaces functionalized with aliphatic thiols has been studied. It is shown that increasing of the polarity of functional groups of molecules (OH-> COOH-> SH-> CH₃-) to increase wettability, whereas, with increasing alkyl chain length, hydrophilicity decreases. The effect of increasing the hydrophobicity of the surface functionalized by SH-groups is revealed. Increasing of hydrophobicity is caused by molecules dimerization in presence of oxygen.

A technology for synthesis of Au nanoparticles in deuterated water (D_2O) was developed. This technology allows to study the structure and morphology of the stabilizing layer on the surface of nanoparticles using the low-angle neutron scattering method. The developed technology was tested for Turkevich nanoparticles (r = 8 nm). It has been established that the stabilizing citrate shell of nanoparticles contains D_2O molecules even after they dry on the surface of the substrates, and its thickness is ~1.25nm.

The kinetics of adsorption of aliphatic thiols on the surface of Au nanoparticles was studied. The empirical dependences of concentration and type of functional group of the modifier thiol molecules on substitution time of citrate shell were obtained.

Keywords: scanning tunneling microscopy, atomically flat surfaces, monolayer organic films, gold nanoparticles, hydrophilicity, friction coefficients, and localized surface plasmon resonance.