

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

ЛОПАТІНА ЯРОСЛАВА ЮРІЇВНА

УДК 539.22, 539.233, 539.61

**ДОСЛІДЖЕННЯ САМООРГАНІЗАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ
НА АТОМНО-ГЛАДКИХ ПОВЕРХНЯХ**

01.04.04 – фізична електроніка

АВТОРЕФЕРАТ

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,
старший науковий співробітник
член-кореспондент НАН України,
Кордюк Олександр Анатолійович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу надпровідності;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Борщаківський Євген Григорович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
завідувач лабораторії оптоелектронних
молекулярно-напівпровідникових систем

Захист відбудеться “19” грудня 2019 р. о 14:30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: 03028, м. Київ, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий “19” листопада 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

О.О. Чумак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації. Надтонкі органічні плівки (ОП) широко використовуються для модифікації поверхонь твердих тіл. Фізичні властивості таких плівок в значній мірі визначаються ступенем їх впорядкованості. Характер росту плівок і сам залежить від структури перших моношарів, яка визначається балансом двох взаємодій – міжмолекулярною (молекула-молекула) та адгезійною (молекула-підкладка). Тому для створення наноструктур з наперед заданими поверхневими властивостями важливим є вивчення закономірностей самоорганізації органічних молекул на різних типах підкладок. Саме цьому питанню і присвячена дана робота.

Незважаючи на велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень, питання епітаксіального росту ОП залишається актуальним. Це пов'язано зі складністю та різноманіттям органічних сполук, а також з невпинним синтезом нових цільових молекул. Актуальність даної роботи підкреслюється і вибором молекул, зокрема представників гомологічного ряду *n*-алканів. Алкани різних довжин входять до складу багатьох класів органічних речовин. З іншого боку, завдяки простоті їх будови вони є зручними модельними об'єктами для вивчення механізмів адсорбції та кристалоутворення. Порівняльні дослідження адсорбції функціоналізованих алканів, зокрема алкілоксибензенів, дозволяють з'ясувати вплив типу термінальних груп та їх розташування на структуру відповідних моношарів. Тіоли широко використовуються для модифікації поверхонь твердих тіл та в "bottom-up" технологіях. Головна SH-група забезпечує хімічний зв'язок з поверхнею, а властивості моношару визначаються частинами молекул, розташованими з боку відкритого напівпростору. Ароматичні молекули з розгалуженою π -електронною системою (триазатриангулени, сабфталоціаніни) становлять інтерес як «молекулярні платформи» для анкорінгу фоточутливих молекул діарилетенів.

Мета та задачі дослідження. Метою дослідження є встановлення закономірностей самоорганізації моношарових органічних плівок на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111). Об'єкти дослідження – моношарові плівки довголанцюжкових аліфатичних молекул (*n*-алкану $C_{60}H_{122}$ і похідних алкілоксибензену), плівки тіолмістких (алкан- та діамантан-тіолів), а також ароматичних сполук (триазатриангулену та сабфталоціаніну). Предмет дослідження – механізми самоупорядкування молекул та структура моношарів цих речовин. Методи дослідження – сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ) та сканувальна тунельна спектроскопія (СТС). Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- розробити методику отримання надтонких плівок на атомно-гладких поверхнях графіту та Au(111) в умовах проведення експерименту (інтерфейс рідина–тверде тіло);
- методом сканувальної тунельної мікроскопії встановити структури отриманих моношарів;

- проаналізувати вплив технології приготування та параметрів сканування на структуру і властивості моношарів;
- визначити закономірності самовпорядкування (по можливості).

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

1) Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули $C_{60}H_{122}$ при тих же умовах можуть утворювати два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне. Косокутне пакування відповідає метастабільному стану, прямокутне – стабільному. Перехід з метастабільного стану в стабільний відбувається з часом через утворення проміжної нематичної фази.

2) Виявлено ефект колективної переорієнтації молекул в упорядкованому моношарі $C_{60}H_{122}$ на графіті. Процес переорієнтації починається з моменту утворення зародку з іншим напрямком. Ключову роль у формуванні зародків відіграють дефекти.

3) В моношарах 2-аміно-1-додецил-5-нітробензену, адсорбованих на поверхні графіту, виявлено ефект переміщення латерально протяжного масиву молекул.

4) Для молекул *n*-алкантіолів з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено ефект спарювання молекул у моношарі. Асоціація молекул відбувається внаслідок взаємодії кінцевих $-COOH$ або $-SH$ груп.

5) Встановлено, що процес утворення дисульфідних зв'язків у моношарах залежить від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині. Ефект можна використати в технологіях, що використовують адсорбційні властивості органометалічних інтерфейсів.

6) В моношарах діамантан-тіолів ($C_{14}H_{20}-SH$), адсорбованих на поверхні Au(111), виявлено вплив положення SH -групи в молекулі на структуру моношару.

7) В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено поліморфізм, який проявляється в двох типах пакувань. Існування двох структур є результатом конкуренції взаємодії π -електронних систем молекул і взаємодії молекула/підкладка. Зроблено припущення, що на формування структур впливає фактор ймовірності.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, описані у даній роботі, доповнюють уявлення про механізми самоорганізації двовимірних структур.

Результати досліджень довголанцюжкових *n*-алканів та похідних алкілоксібензенів можна використати для створення буферних діелектричних моношарів. Результати, отримані при вивченні хемосорбції алкан- та діамантантіолів, можуть використовуватись при розробках технологій, оснований на органометалічних інтерфейсах. Результати, отримані для триазатриангулену та сабфталоціаніну, можуть використовуватись при розробці молекулярних платформ, зокрема для молекул з ефектами перемикання.

Особистий внесок здобувача

У всіх роботах експериментальні СТМ/СТС дослідження виконані виключно здобувачем. У роботі [1*] автором зроблено літературний огляд, отримано та проаналізовано СТМ-зображення моношару тіолізованої п-додеканової кислоти на грані золота (111). Автор брав участь у інтерпретації результатів і написанні тексту. У роботі [2*] автором проведено та описано СТМ-дослідження адсорбованих моношарів 3-арілпропантіолів-1. У роботі [3*] автором проведено СТМ/СТС дослідження клиноподібних плівок рубрену, напорошених на грані золота (111). У роботі [4*] автором отримано та проаналізовано результати СТМ-досліджень структури моношарів алкантіолів. У роботі [5*] автором проведено СТМ-дослідження структури моношарів дитіолів залежно від технології приготування зразків. У роботі [6*] автором особисто проведено порівняльне дослідження адсорбції моношарів п-алкану $C_{60}H_{122}$ на графіті та золоті (111). У тезах [7*-18*] здобувачем особисто отримано, оформлено та представлено на конференціях результати досліджень.

Апробація результатів дисертації

Викладені у дисертації основні результати було представлено на Всеукраїнських та міжнародних конференціях: International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”, Kyiv, Ukraine, May 20-21, 2014; III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», Луцьк, Україна, 24-25 жовтня, 2014; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015), Lviv, Ukraine, August 26-29, 2015; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, Kyiv, Ukraine, September 21-25, 2015; XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, September 27 – October 4, 2015; VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки», Полтава, Україна, 8-11 грудня, 2015; The Jubilee 10-th International Conference: Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-10), Ternopil, Ukraine, May 23-27, 2016; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), Lviv, Ukraine, August 24-27, 2016; V International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), Kyiv, Ukraine, August 26-30, 2018.

Публікації. Основні результати роботи викладено у 18 наукових публікаціях, з них 6 - у спеціалізованих наукових журналах, 12 - в матеріалах і тезах конференцій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:

Дослідження, що складають зміст дисертації, виконувались в рамках наступних тем: «Спектроскопія металоорганічних наноструктур, отриманих методом STED-нанолітографії» (2014, № держ. реєст. 0114U005331); «Поєднані нано-об'єкти на основі молекул з перемиканням та наночастинок золота» (2015-

2016, програма «Дніпро», номер #34846NB); «Взаємодія металевих наночастинок з біоорганічними молекулами та їх застосування у біосенсорах» (2013-2017, співробітництво по Європейському контракту FP7 з назвою ILSES, реєстраційний номер: PIRSES-GA-2013-612620); «Розробка системи вимірювання трибологічних характеристик надтонких плівок» (2017-2019, № держ. реєст. 0117U005074); «Розроблення і дослідження двовимірних наноструктур із керованими властивостями на основі надтонких органічних плівок» (2015-2019, № держ. реєст. 0115U003677); «Високоєфективна модифікація поверхонь металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» (2017-2020, № держ. реєст. 0117U003854); «Двовимірні органічні наноструктури з керованими трибологічними і змочувальними властивостями» (2018, № держ. реєст. 0118U006125).

Робота виконувалась у відділі фізичної електроніки Інституту Фізики НАН України та Інституті нанонауки Університету П'єра і Марії Кюрі (INSP, Париж, Франція).

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає 135 сторінок, з них 104 сторінки основного тексту. 14 сторінок займає список використаних джерел, що складається зі 170 найменувань. Дисертація містить 74 рисунка та 1 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність досліджень, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача та описана апробація результатів.

У **першому розділі** дисертації представлено огляд літератури за тематикою досліджень. Описані особливості проведення досліджень використовуючи не вакуумний метод сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ). Проаналізовано попередні дослідження моношарових плівок аліфатичних сполук, похідних *n*-алканів, тіолвмісних та ароматичних сполук. Визначено основні відкриті питання.

У **другому розділі** наведено опис СТМ-системи, адаптованої для досліджень у рідині та атмосферних умовах. Описано методику проведення вимірювань, технології приготування підкладок, вістер та нанесення плівок на підкладку.

У роботі дослідження проводились на СТМ-системах Solver Pro M (NT MDT) та MultiMode 8 (Brucker), адаптованих до рідинного середовища.

Високоорієнтований піролітичний графіт (ВОПГ) ("Good Fellow") та грань золота (111) ("Phasis") використовувались як підкладки. Атомно-гладка поверхня графіту отримувалась шляхом механічного сколювання комерційного монокристала. Поверхня Au(111) відпалювалась у полум'ї пропан-бутанового пальника з дотриманням температурного режиму, описаного в [1*]. Після такої

процедури СТМ виявляє атомно-гладкі трикутні тераси Au(111) та характерні лінії реконструкції, які підтверджують чистоту отриманої поверхні [1].

Нанесення плівок та СТМ-дослідження проводились при кімнатній температурі. Осадження фізадсорбованих моношарів (*n*-гексаконтану, похідних алкілоксибензену, триазатриангулену та сабфталоціаніну) здійснювалось з хімічно інертного розчину. При цьому краплина розчину виконувала роль тунельного середовища і захищала інтерфейс від забруднення (квазівакуумні умови).

Хемосорбовані плівки алкан- та діамантантіолів отримувались шляхом занурення свіжовідпаленої підкладки Au(111) у розчин відповідних молекул в етанолі. Плівки 3-арілпропантіолів-1 отримувались шляхом нанесення з розчину у тетрадекані.

Клиновидні плівки рубрену наносились методом вакуумного напорошення. Товщина плівки зростала від кількох моношарів до ≈ 20 нм.

Вістря виготовлялись шляхом механічного загострення дроту Pt-Ir (80:20) діаметром 0,25 мм. СТМ-зображення отримувались у режимі сталого струму без будь-яких процедур фільтрації, за винятком віднімання середнього нахилу площини сканування для покращення візуалізації.

Третій розділ присвячено СТМ-дослідженням адсорбції довголанцюжкового *n*-алкану $C_{60}H_{122}$ на атомно-гладких підкладках Au(111) і графіту.

Молекули *n*-алканів є відомими модельними об'єктами для вивчення механізмів самоорганізації та кристалоутворення. Крім того, алкільні радикали зустрічаються у будові складних та технологічно важливих органічних речовин (рідкі кристали, фотохромні молекули та інші) [2–4]. З огляду на це в світі проведено багато досліджень щодо впливу номера *n* та типу підкладки на адсорбцію алканів. Попередні СТМ-дослідження виявили, що для довжин $n=10-50$ молекули утворюють високоупорядковані ламелеподібні моношари. Було встановлено, що структура пакування алканів на Au(111) немонотонно залежить від довжини алкільного ланцюга, що проявляється у зміні кута між напрямками ламелей та головних осей молекул [5,6]. На відміну від золотої підкладки, на графіті структура пакування алканів $n \geq 16$ не залежить від довжини молекул [7–9], що пояснюється близькими значеннями періодів алкільного ланцюга і потенціального рельєфу підкладки (розузгодженість складає $\sim 2\%$).

У роботі досліджувалось самоупорядкування молекул *n*-гексаконтану ($n=60$), що доповнює вивчення гомологічного ряду алканів. Моношари отримувались шляхом нанесення $C_{60}H_{122}$ з розчину в тетрадекані ($C_{14}H_{30}$, Sigma Aldrich). Типові параметри тунелювання: $I_t=50-200$ пА, $U_t=100-300$ мВ.

Встановлено, що *при адсорбції $C_{60}H_{122}$ на Au(111)* молекули утворюють два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне (Рис.1). Обидва типи пакування співіснують в межах однієї ламелі, що призводить до зміни її напрямку (девіація ламелей). На СТМ-зображеннях з інтермолекулярним розділенням виявлено зсув молекул сусідніх ламелей одна відносно одної

(Рис.2,б). Відхилення від прямокутного пакування та наявність двох типів пакування в межах одного моношару вказують, що плівка знаходиться в деякому метастабільному стані. Перехід до стабільного стану відбувається з часом та при підвищенні температури.

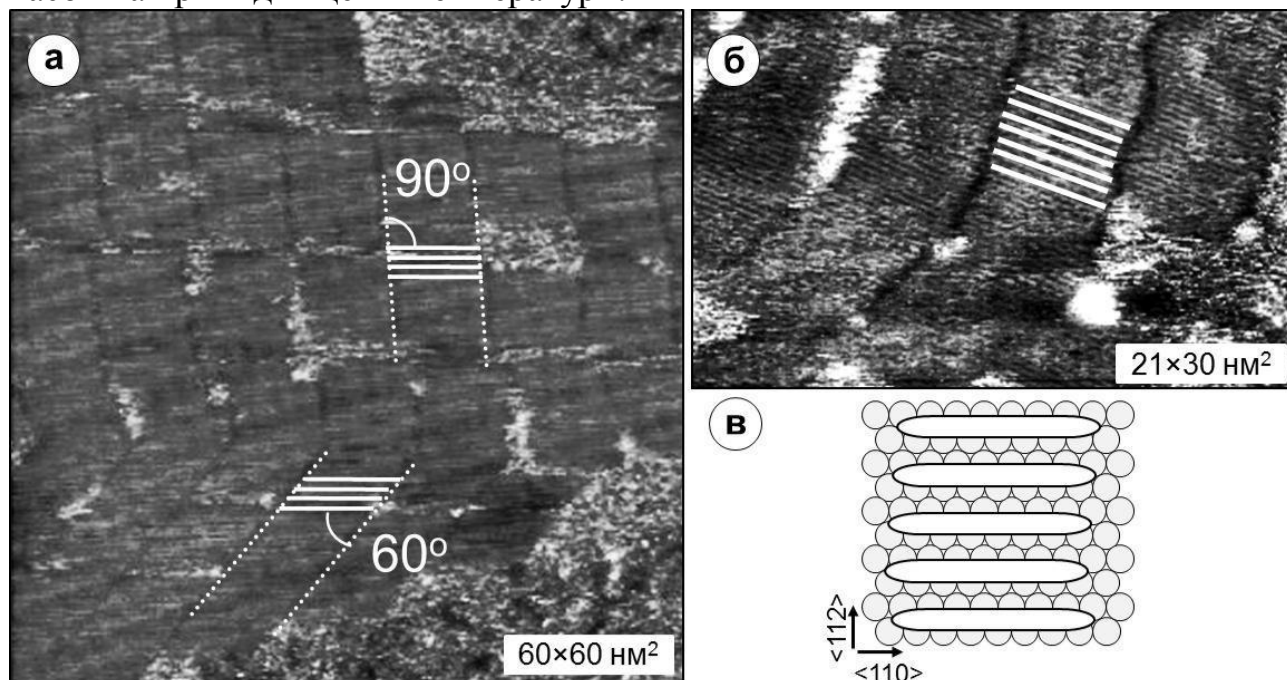


Рис.1. (а) – СТМ-зображення моношару $C_{60}H_{122}$ з прямокутним та косокутним пакуванням. ($I_t=200$ пА, $U_t=236$ мВ). (б) – СТМ-зображення з молекулярним розділенням ($I_t=210$ пА, $U_t=266$ мВ). (в) – Пакування $C_{60}H_{122}$ на Au(111) (схематично).

Ротація моношару $C_{60}H_{122}$ на графіті. Шляхом циклічного сканування однієї і тієї ж ділянки було виявлено ефект колективного перегрупування молекул у впорядкованому моношарі. При цьому спостерігалась зміна кута між ламелями моношару та сходинкою графіту.

Висунуто припущення, що цей процес є послідовним у часі і починається з утворення зародка (дві або більше молекул) з іншою орієнтацією. В конкретному випадку зародок був сформований біля дефекту. Статистика попередніх досліджень вказує на те, що переорієнтація молекул не може відбутись коли дефектів немає, оскільки молекули у щільно упакованому моношарі знаходяться в умовах просторового обмеження.

Встановлено вплив підкладки на фрагментацію другого шару *n*-гексаконтану. Бішарові плівки отримувались при нанесенні з перенасиченого розчину і спостерігались при неруйнівних режимах сканування.

На Рис.2. представлено СТМ-зображення моношару $C_{60}H_{122}$ на графіті, вкритого прямокутними нанооб'єктами з розмірами $a_1 \approx 5,2$ нм і b_1 , кратним довжині молекули. Утворення кластерів пояснюється несумірністю періодів потенціального рельєфу першого ($r_m^{BOПГ} \approx 0,44$ нм) і другого ($r_0 \approx 0,48$ нм) шарів *n*-алкану. Розрахунок вказує на те, що період невідповідності дорівнює значенню ширини кластера a_1 : $T_{BOПГ} = \frac{r_m^{BOПГ} r_0}{|r_0 - r_m^{BOПГ}|} \approx 5.2$ нм [5].

На поверхні Au(111) спостерігались утворення з підвищеним СТМ-контрастом, подібні до кластерів другого шару на графіті (Рис.2,б, показані стрілками). Довжина сторони b_2 відповідає довжині молекули $C_{60}H_{122}$, проте ширина a_2 варіюється від 10 нм до 30 нм. Відсутність яскраво вираженої фрагментації пояснена відмінностями геометрії підкладок. На поверхні Au(111) відстань між адсорбційними місцями молекул алканів r_M^{Au} становить $\approx 0,49$ нм, що близько до рівноважної відстані r_0 . В такому випадку період відповідності T_{Au} сягає десятків нанометрів.

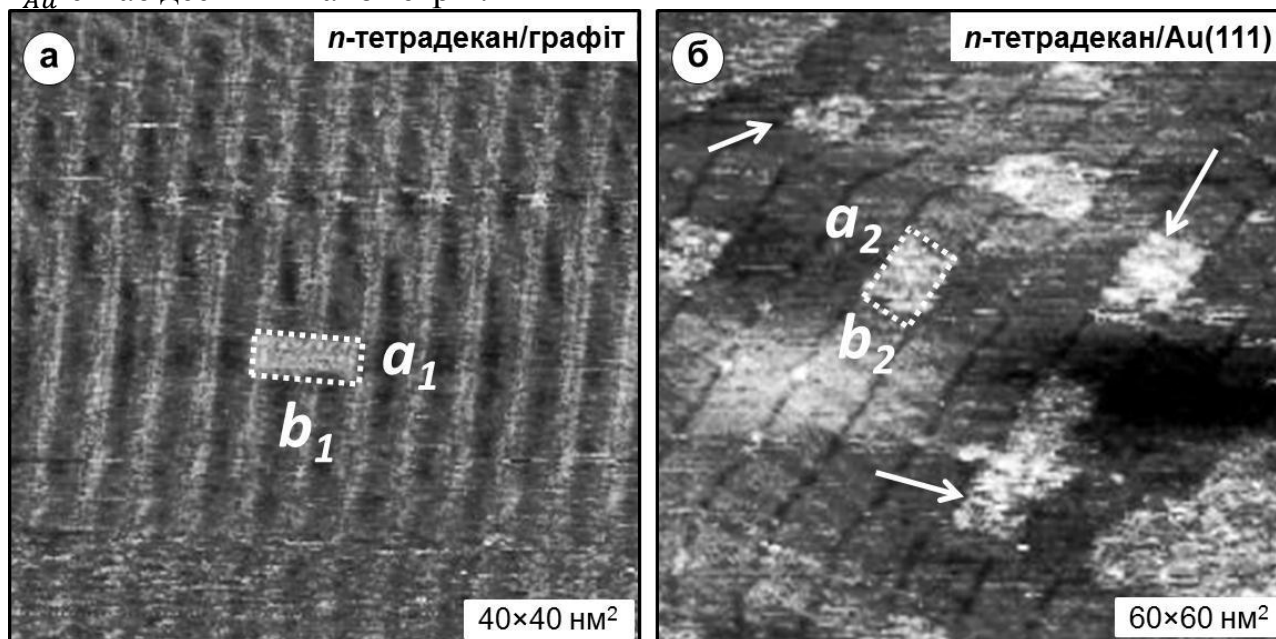


Рис.2. СТМ-зображення кластерів C_{60} (а) на графіті ($I_t=69$ пА, $U_t=510$ мВ) і (б) на Au(111) ($I_t=205$ пА, $U_t=236$ мВ).

Отже, встановлено, що підкладка Au(111) задає лише напрямок росту другого шару, тоді як підкладка графіту визначає і орієнтацію, і розмір кластерів.

У четвертому розділі представлені результати СТМ-дослідження впливу функціональних груп на структуру моношарів аліфатичних сполук на графіті. Відомо, що приєднання до алкільного ланцюга навіть «невеликих» функціональних груп, наприклад, $-OH$ чи $-COOH$, впливає на структуру моношарів [7,10]. Це пов'язано зі зміщенням балансу між латеральною та адгезійною взаємодією в бік першої через утворення водневих зв'язків. Приєднання «більших» функціональних груп призводить до виникнення додаткових взаємодій, які впливають на самоупорядкування молекул [11].

Встановлено структури пакування похідних алкілоксибензену: 2-аміно-1-додецилоксі-5-нітробензену [M1], 2-аміно-1-гексадецилоксі-4-нітробензену [M2] та N-(4-(гексадециоксі)феніл)ацетаміду [M3] на графіті. Моношари отримувались шляхом осадження з підігрітого до $60^\circ C$ розчину відповідних молекул в етанолі і тетрадекані.

Встановлено, що структури моношарів похідних алкілоксибензенів істотно залежать від функціональних груп.

Показано, що молекули M1, M2, M3 формують схожу структуру, в якій світлі смуги сформовано ароматичною частиною молекул, а темні борозенки - алкільними радикалами. Проте пакування молекул в моношарах відрізняється (Рис.3, знизу). Зміна положення нітрогрупи в молекулах M1 і M2 призводить до кардинальної відмінності пакування молекул.

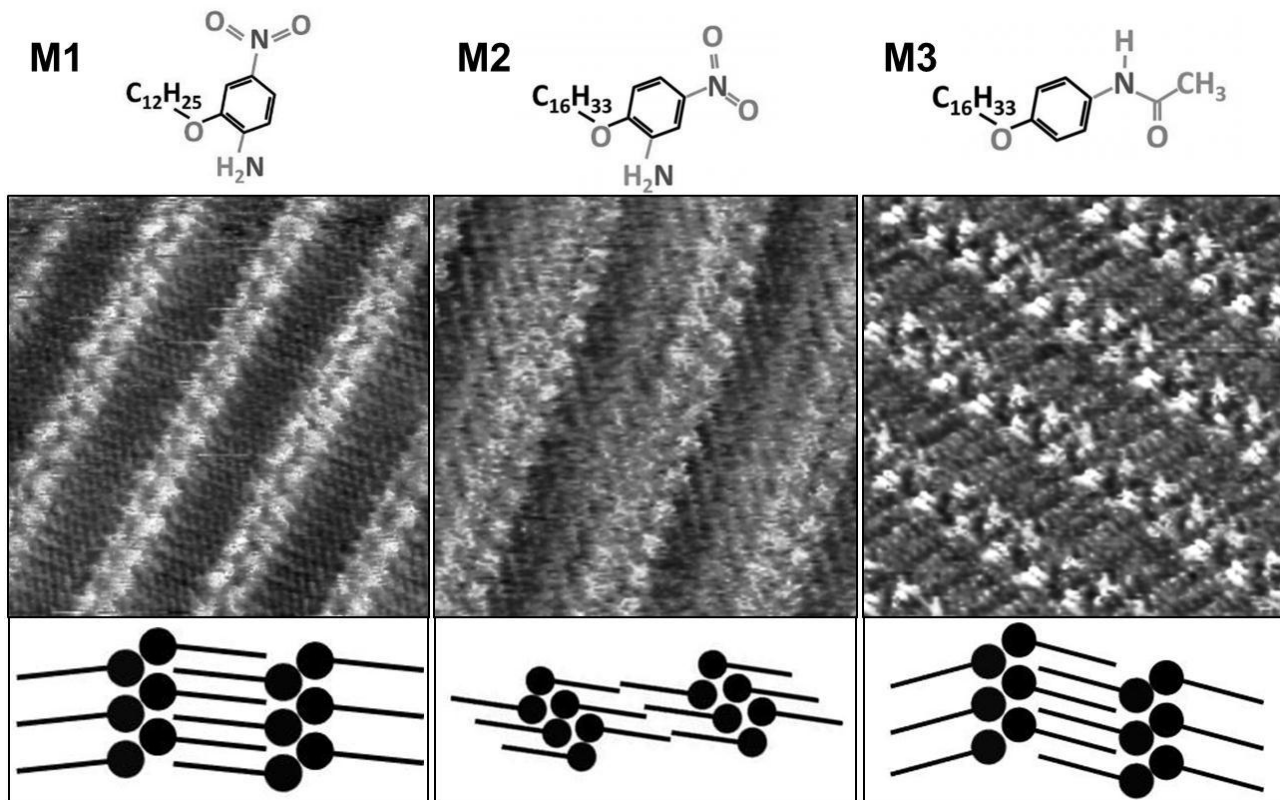


Рис.3. СТМ-зображення моношарів M1, M2, M3 на графіті. Площа сканування $10,5 \times 10,5 \text{ нм}^2$. Типові параметри тунелювання: $I_t=50\text{-}100 \text{ пА}$, $U_t=200\text{-}400 \text{ мВ}$. Зверху: структурні формули молекул. Знизу: схематичні структури пакування.

Крім типу груп та їх розташування, додатковим фактором впливу на період моношарів є довжина алкільного ланцюга молекул, оскільки вона визначає ширину темних борозенок.

Висунуто припущення про відмінність адсорбційних властивостей моношарів M1, M2 і M3, оскільки ріст другого шару визначається структурою першого моношару. Отримані результати можуть бути корисними при створенні наноструктур з наперед заданими характеристиками (геометрією).

При осадженні з етанолу спостерігався *розрив моношару молекул M1* під дією вістря («зіпер-подібна» трансформація) (Рис.4). Висунуто припущення, що процес починається з переорієнтації (зсуву або повороту) однієї молекули, що призводить до зміщення сусідніх молекул з подальшим формуванням дислокації.

Виявлено *вплив розчинника на стабільність моношарів M1*. Так, при збільшенні напруги у тунельному проміжку (режим пульсації), в моношарах, нанесених з етанолу, спостерігалось утворення доменів з іншим напрямком орієнтації молекул. Поява доменів пояснена переорієнтацією груп молекул під дією поля вістря. При нанесенні з тетрадекану подібна переорієнтація в

моношарах не спостерігалась, що було пояснено екрануючою властивістю $C_{14}H_{30}$.

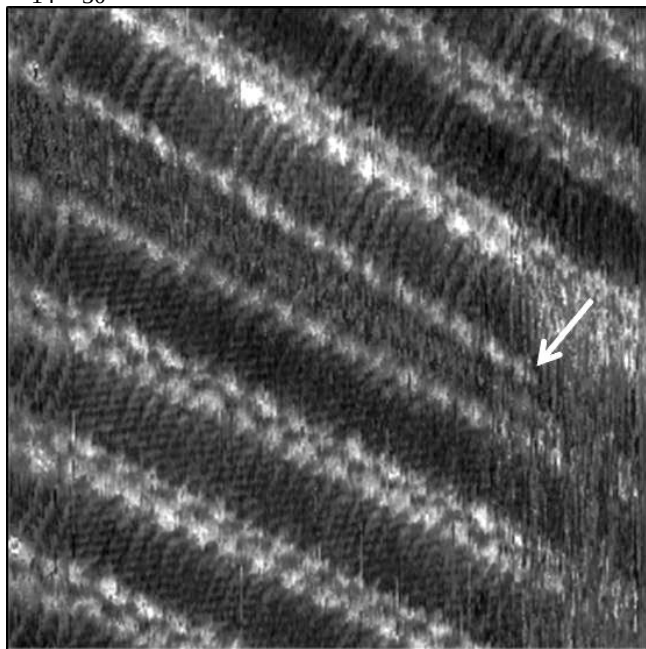


Рис.4. СТМ-зображення моношару молекул M1, нанесеного з розчину в етанолі (*напрямок сканування справа наліво*). Площа сканування $15 \times 15 \text{ нм}^2$. $I_t = 73 \text{ пА}$, $U_t = 322 \text{ мВ}$.

Стрілкою показано місце розриву моношару.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження хемосорбованих моношарових плівок тіолвмісних сполук на поверхні Au(111). Відомо, що такі плівки є більш стійкими до зовнішніх факторів у порівнянні з фізадсорбованими внаслідок утворення ковалентного зв'язку між сіркою та атомами підкладки. Підтвердженням хімічної активності тіолвмісних молекул при адсорбції на золоті є так звана «леопардова» або «пітова» структура («pit-like» structure), яка на СТМ-зображеннях має вигляд мережі темних плям [12]. Кожна пляма відповідає заглибленню в один атомний шар Au(111) ($\sim 0,24 \text{ нм}$).

Перша частина розділу присвячена адсорбції алкантіолів. У другій частині описані структури моношарових плівок каркасних молекул діамантантіолів.

Моношари алкантіолів. Молекули цього класу складаються з алкільного ланцюга, головної SH-групи та термінальної групи R (загальна формула $SH-(CH_2)_n-R$). На поверхні золота алкантіоли формують «щіткову» структуру, в якій головна група хімічно зв'язана з поверхнею, а алкільні ланцюги утворюють з нормаллю поверхні кут $\sim 30^\circ$ [13] (вставка на Рис.5,а). Алкантіоли і їх похідні використовуються для модифікації поверхонь. При цьому властивості плівок визначаються термінальними групами $-R$ [14,15][4*, 5*].

На Рис. 5 представлено СТМ-зображення моношару 11-меркаптоундеканолу [MUOH] ($n=11$, $R=OH$). Термінальні групи з боку вільного півпростору формують характерну гексагональну структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$.

Виявлено *ефект асоціації молекул* у моношарах 11-меркаптоундеканової кислоти ($n=11$, $R=COOH$) [MUA] та 1,9-нонандітіолу ($n=9$, $R=SH$) [NDT]. Замість гексагональної структури на СТМ спостерігалась рядкова структура з періодом $1,5 \text{ нм}$ (Рис.5,б). Це пояснено утворенням водневого зв'язку між $COOH$ -групами молекул MUA. Для молекул дітіолів асоціація відбувається

внаслідок взаємодії SH -груп шляхом утворення дисульфідного містка. Спостережені в СТМ ряди відповідають рядам димерів.

Встановлено, що *хімічна активність моношарів залежить від технології приготування*, зокрема від тривалості витримки поверхні $Au(111)$ у розчині. Поява $S-S$ зв'язку у моношарах дитіолів знижує адсорбційну здатність моношару (Рис.5,в).

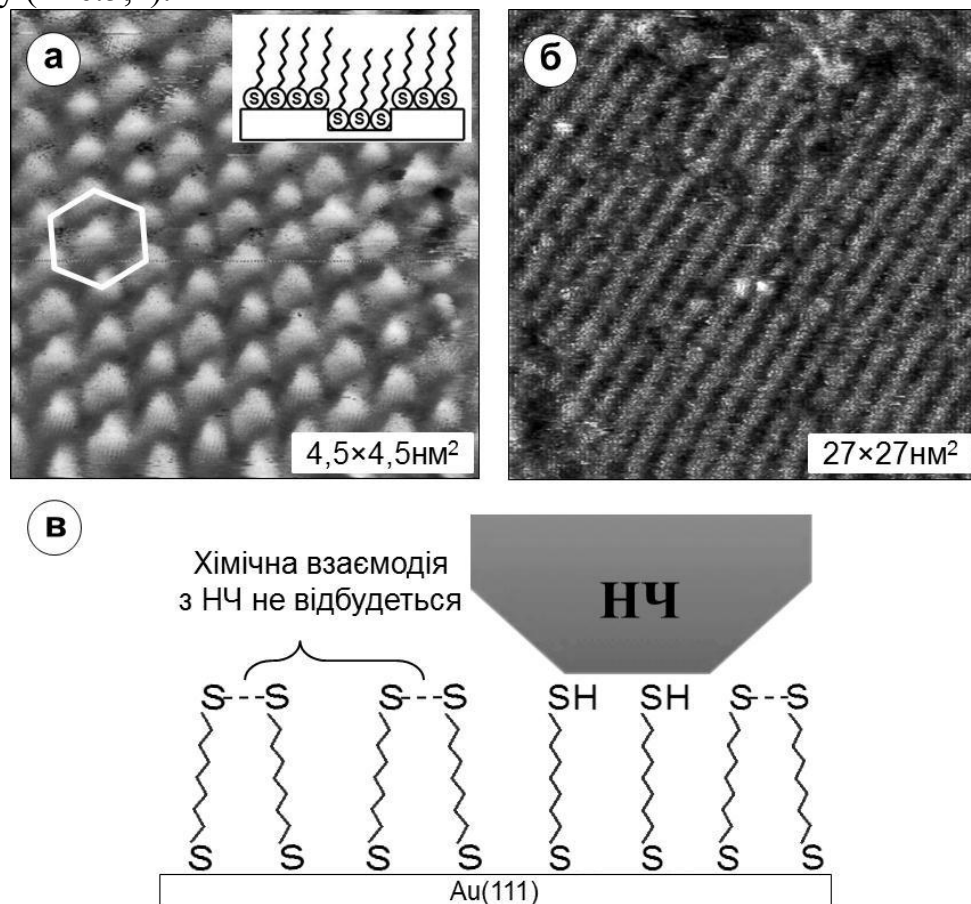


Рис.5. СТМ-зображення моношару (а) 11-меркаптоундеканола з гексагональною структурою (вставка – «щіткова» структура) та (б) 11-меркаптодеканової кислоти з рядковою структурою. ($I_t=81$ пА, $U_t=350$ мВ). (в) - Схематичне представлення моношару 1,9-нонандитіолу.

Моношари діамантан-тіолів. Каркас молекул належить до гомологічного ряду діамондоїдів $C_{4n+6}H_{4n+12}$, структурна одиниця якого елементарна комірка кристалу алмазу (для діамантану $n=2$). Представники цього класу молекул становлять інтерес як молекулярні блоки для складніших систем, у молекулярній електроніці, нанолітографії тощо [16]. Для технологічного застосування діамондоїди функціоналізують хімічно активними до поверхонь групами, зокрема $-SH$ [17,18].

Впорядкування алкантіолів, розглянутих вище, відбувається внаслідок балансу хімічного $S-Au$ зв'язку та взаємодії між алкільними ланцюгами молекул. При адсорбції діамондоїдів додається ще один фактор – геометрія молекули [19].

У роботі отримано моношари діамантан-4- та діамантан-1-тіолів (вставки на Рис.6) та встановлено їх структури.

Виявлено вплив розташування функціональної групи $-SH$ на структуру моношару. Молекули діамантан-1-тіолу формують структуру $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R8^\circ$ з базисним вектором більшим, ніж для структури $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$, яка спостерігалась для діамантан-4-тіолу.

Показано, що зменшення міжмолекулярної відстані у моношарі діамантан-1-тіолу (стискання моношару) призводить до формування прямокутної та рядкової надструктур. Наявність надструктур зумовлена зміною взаємного положення каркасів сусідніх молекул.

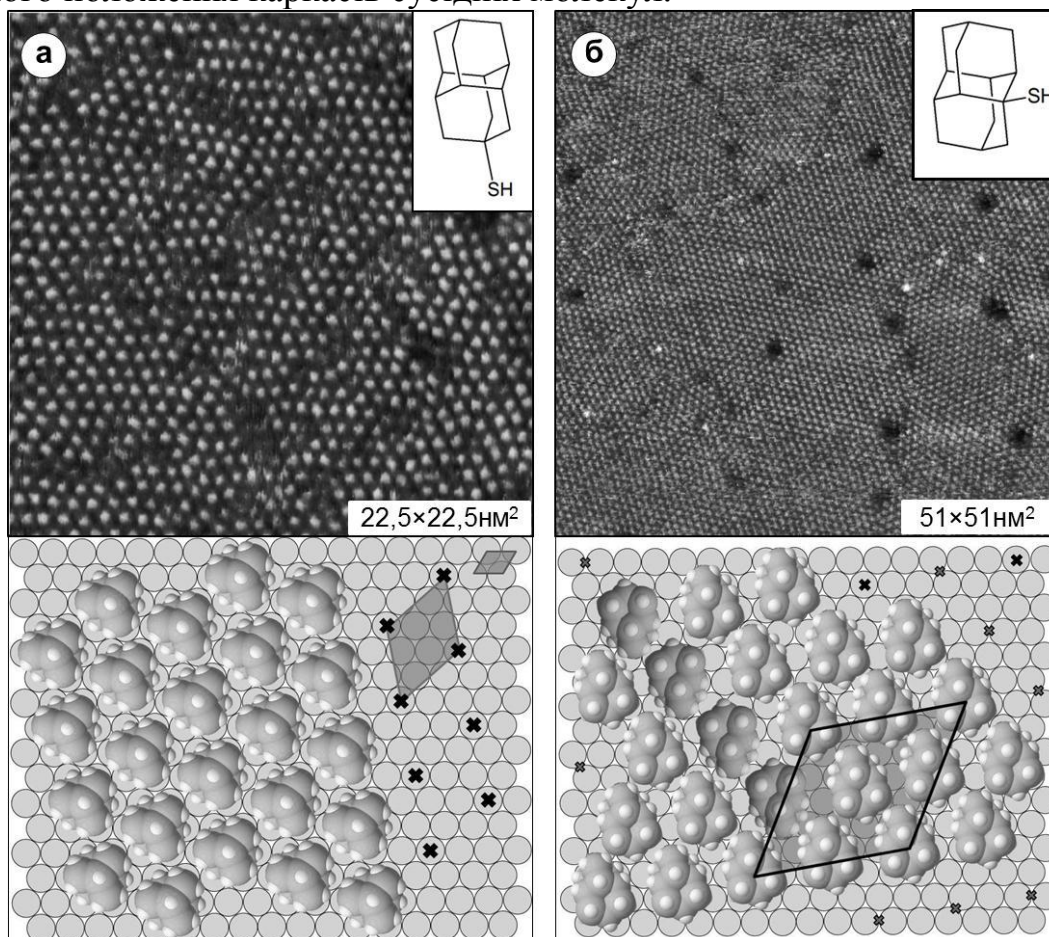


Рис.6. СТМ-зображення моношарів (а) діамантан-4-тіолу ($I_t=28$ пА, $U_t=266$ мВ) та (б) діамантан-1-тіолу ($I_t=67$ пА, $U_t=283$ мВ) на Au(111). Знизу: Структури пакування молекул. Елементарна комірка позначена паралелограмами, хрестиками позначені адсорбційні місця.

В моношарі діамантан-1-тіолу виявлено динамічну «квіткову» структуру, що виникає внаслідок додаткових ротаційних степенів свободи (обертання навколо S-Au-зв'язку).

У шостому розділі представлені дослідження самоорганізації ароматичних сполук на атомно-гладкій поверхні Au(111).

Виявлено зміну характеру адсорбції в плівках 3-арілпропантіолів-1 при зміні розмірів ароматичної системи.

Показано, що при додаванні у структуру молекули одного бензольного кільця (заміна нафталіну на фенантрен) взаємодія ароматичної системи

молекули з підкладкою переважає над взаємодією між меркаптогрупою та Au. В результаті хемосорбція у моношарах 3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу змінювалась на фізадсорбцію для молекул 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу.

З метою *пошуку молекулярних платформ* [20] для молекул діарилетенів досліджено адсорбцію триазатриангулену та сабфталоціаніну.

В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено поліморфізм. На СТМ-зображеннях спостерігались два типи пакування – планарне та «колоноподібне». В планарному пакуванні головні площини молекул паралельні до площини підкладки ($\gamma=0$) (Рис.7,а). При $\gamma \neq 0$ взаємодія між ароматичними системами молекул збільшується і призводить до утворення колон. Зроблено припущення, що на формування двох структур впливає ймовірнісний фактор.

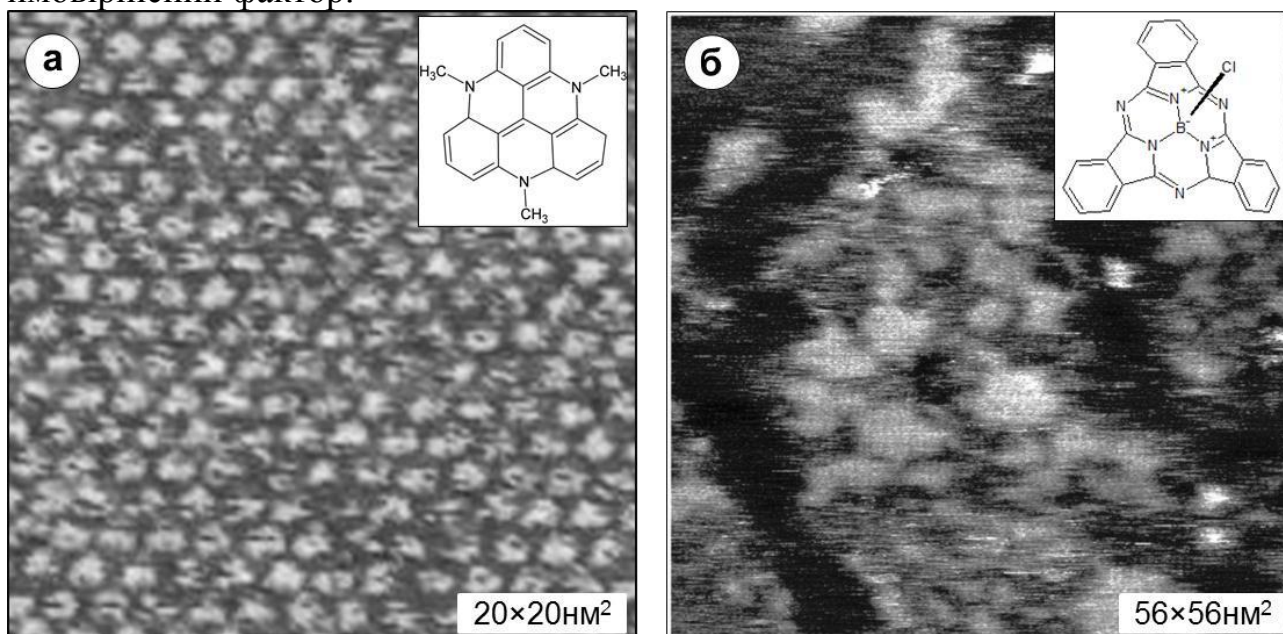


Рис.7. СТМ-зображення моношарів (а) триоктил-триазатриангулену ($I_t=30$ пА, $U_t=800$ мВ) та (б) сабфталоціаніну ($I_t=67$ пА, $U_t=283$ мВ) на Au(111). (Вставки – структури молекул).

В моношарах сабфталоціаніну виявлено ближній порядок (Рис.7,б). Висунуто припущення, що відсутність дальнього порядку спричинена несумірністю моношару з підкладкою. Запропоновано додати у структуру молекул алкільні радикали для збільшення рухливості молекул на поверхні.

При СТМ-дослідженнях клиневидних плівок рубрену для товщин 1-3 моношари виявлені молекулярні ряди, паралельні напрямку $\langle 112 \rangle$. Встановлено, що реконструйована поверхня Au(111) спричиняє орієнтаційну дію на ріст вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

На основі отриманих результатів сформульовано такі висновки:

1. Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули C60 при тих самих умовах можуть утворювати два типи смектичного пакування – прямокутне і косокутне. Косокутне пакування відповідає метастабільному стану, прямокутне

– стабільному. Перехід з метастабільного стану в стабільний відбувається з часом шляхом через утворення проміжної нематичної фази.

2. Виявлено ефект колективної переорієнтації молекул в упорядкованому моношарі C₆₀ на графіті. Процес переорієнтації починається з моменту утворення зародку з іншим напрямком. Ключову роль у формуванні зародків відіграють дефекти.

3. Виявлено аномально високу провідність бішарів довгих n-алканів, що ставить фундаментальне питання про механізми транспорту заряду через діелектрик.

4. Виявлено ефект впливу типу підкладки на фрагментацію другого шару C₆₀. Встановлено, що підкладка графіту задає орієнтацію і розмір кластерів другого шару, а підкладка Au(111) визначає лише орієнтацію.

5. Встановлено, що структура моношару похідних алкілоксибензену залежить від положення та типу функціональної групи. В моношарі 2-аміно-1-додещилокси-5-нітробензену виявлено «зіпер-подібну» перебудову моношару.

6. Встановлено, що молекули 11-меркаптоундеканола (функціональна група –OH) формують структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, промодульовану прямокутною надструктурою $c(4 \times 2)$. Гексагональна структура відповідає адсорбційним місцям –SH груп молекул на поверхні Au(111). Наявність надструктури зумовлена конформацією алкільних ланцюгів.

7. Для молекул з карбоксильною групою (11-меркаптодеканова кислота) та дитіолів (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) виявлено ефект спарювання молекул у моношарі. Асоціація молекул зумовлена взаємодією –COOH або –SH груп.

8. Встановлено, що процес утворення дисульфідних зв'язків у моношарах залежить від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині.

9. Вперше отримано моношари діамантан-тіолів на Au(111). В моношарі діамантан-1-тіолу виявлено поліморфізм.

10. В плівках ароматичних тіолів (3-нафталін-1-іл-пропан-1-тіолу і 3-фенантрен-9-іл-пропан-1-тіолу) на поверхні Au(111) встановлено, що характер адсорбції (фіз/хімадсорбція) залежить від розміру ароматичного ядра молекули.

11. В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено два типи пакування (поліморфізм). Існування двох структур є результатом балансу взаємодії π -електронних систем між молекулами і підкладкою. Зроблено припущення, що на формування двох структур впливає фактор ймовірності.

12. В моношарах сабфталоціаніну виявлено ближній порядок. Відсутність дальнього порядку спричинена несумірністю моношару з підкладкою.

13. Встановлено, що реконструйована поверхня Au(111) спричиняє орієнтаційну дію на ріст вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену. Переважним напрямком росту плівки є напрямок $\langle 112 \rangle$.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1*. **Ya.Yu. Lopatina**, A.I. Senenko, O.A. Marchenko, A.G. Naumovets. Self-organization of long-chain aliphatic molecules and their derivatives on atomically flat surfaces // Ukr. J. Phys. – 2015. – Vol.60, №2. – P. 153-159.
- 2*. Н.В. Черненко, Д.А. Оранский, А.И. Сененко, **Я.Ю. Лопатина**, А.А. Марченко, О.А. Варзацкий. Синтез новых анкерно-линкерных соединений 3-арилпропантиолов-1 и их адсорбционные и электрохимические свойства // Укр. хім. журн. – 2015. - Т.81, №7. - С.46-52.
- 3*. Structure, morphology and photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers. R. Fedorovych, T. Gavrillko, **Ya. Lopatina**, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran // Ukr. J. Phys. – 2016. – Vol.61, №6. – P. 547 -555.
- 4*. Гідрофілізація поверхні Au(111), функціоналізованої алкантіолами. Снегір С.В., Куценко В.Є., **Лопатіна Я.Ю.**, Муха Ю.П., Єременко Г.М., Марченко О.А // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т.7, №2. – С.167-174.
- 5*. Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles. V.Y. Kutsenko, **Y.Y. Lopatina**, L. Bossard-Giannesini, O.A. Marchenko, O. Pluchery, S.V. Snegir // Nanotechnology. – 2017. – 28 (23). – P.235603.
- 6*. **Ya.Yu. Lopatina**, A.A. Marchenko. Adsorption of hexacontane on atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) // Thin Solid Films. – 2018. – V.665. – P.164-167.
- 7*. **Ya.Yu. Lopatina**, A.I. Senenko, V.Ye. Kutsenko, O.A. Marchenko, V.V. Cherepanov. STM-investigation of adsorption of bilayer films of n-alkanes on highly oriented pyrolytic graphite // International conference “Modern Problems of Surface Chemistry” (May 20-21, 2014, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.137.
- 8*. **Лопатіна Я.Ю.**, Куценко В.Є., Снегір С.В., Марченко О.А. СТМ-дослідження адсорбції п-алкантіолів на поверхні Au(111) // Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення, перспективи» (24-25 жовтня, 2014, Луцьк, Україна). – С.164-165.
- 9*. **Lopatina Ya.Yu.**, Senenko A.I., Kutsenko V.Ye., Marchenko O.A. STM-study of self-assembled organic monolayers on atomically flat surfaces // International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015 (August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.7.
- 10*. **Ya.Yu. Lopatina**, A.I. Senenko, O.A. Marchenko. Adsorption of Long-Chain Compounds on Atomically Flat Surfaces // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (September 21-25, 2015, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P.73.
- 11*. R. Fedorovych, T. Gavrillko, **Ya. Lopatina**, A. Marchenko, V. Nechytailo, A. Senenko, L. Viduta, J. Baran. Structure, morphology and photoluminescence of vacuum deposited rubrene thin layers // XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar: Spectroscopy of Molecules and Crystals

(September 27 - October 4, 2015, Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine). – Book of abstracts. – P.264.

12*. **Я.Ю. Лопатіна**, А.І. Сененко, В.Є. Куценко, О.А.Марченко, Н.Б.Сененко. Хемосорбція органічних молекул на атомно-гладкій поверхні Au(111) // Збірник наукових праць за матеріалами VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки» (8-11 грудня, 2015, Полтава, Україна). – С.95-96.

13*. **Ya. Lopatina**, E. Lacaze, D. Sysoev, T. Huhn, O. Kapitanchuk, S. Snegir, A. Marchenko. Organic TATA platform for freestanding functional molecules on Au(111) surface // The Jubilee 10-th International conference Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM-10), May 23-27, 2016, Ternopil, Ukraine. – Book of abstracts. – P.80.

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

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

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

17*. **Lopatina Ya.Yu.**, Zhuk T.S., Fokin A.A., Marchenko A.A. Rotational polymorphism in monolayers of diamondoids // VI International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.754.

18*. **Lopatina Ya.Yu.**, Marchenko A.A. Dynamics in self-assembled monolayers of paracetamol derivative on graphite // VI International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – Book of abstracts. – P.755.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).

[2] K. Miyake, Y. Hori, T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, and S. Sasaki, Langmuir **24**, 4708 (2008).

[3] J. R. Reimers, D. Panduwinata, J. Visser, Y. Chin, C. Tang, L. Goerigk, M. J. Ford, M. Baker, T. J. Sum, M. J. J. Coenen, B. L. M. Hendriksen, J. A. A. W. Elemans, N. S. Hush, and M. J. Crossley, J. Phys. Chem. C **120**, 1739 (2016).

- [4] E. Al-Naamani, A. Gopal, M. Ide, I. Osaka, and A. Saeki, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 37702 (2017).
- [5] A. Marchenko, J. Cousty, and L. P. Van, *Langmuir* **18**, 1171 (2002).
- [6] H.-M. Zhang, Z.-X. Xie, B.-W. Mao, and X. Xu, *Chem. - Eur. J.* **10**, 1415 (2004).
- [7] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, and D. Tománek, *J. Chem. Phys.* **128**, 124709 (2008).
- [8] A. Dima, B. Matthies, K. W. Herwig, F. Y. Hansen, L. Criswell, H. Mo, M. Bai, and H. Taub, *J. Chem. Phys.* **131**, 084707 (2009).
- [9] M. Zhao, P. Jiang, K. Deng, A.-F. Yu, Y.-Z. Hao, S.-S. Xie, and J.-L. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3243 (2011).
- [10] M. Hibino, A. Sumi, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3354 (1995).
- [11] K. S. Mali, K. Lava, K. Binnemans, and S. De Feyter, *Chem. - Eur. J.* **16**, 14447 (2010).
- [12] G. E. Poirier, *Langmuir* **13**, 2019 (1997).
- [13] G. Hähner, M. Kinzler, C. Thümmel, Ch. Wöll, and M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **10**, 2758 (1992).
- [14] S. D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, and N. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4121 (1991).
- [15] S. Wakamatsu, J. Nakada, S. Fujii, U. Akiba, and M. Fujihira, *Ultramicroscopy* **105**, 26 (2005).
- [16] J. E. Dahl, *Science* **299**, 96 (2003).
- [17] W. A. Clay, J. R. Maldonado, P. Pianetta, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Melosh, and Z.-X. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 241605 (2012).
- [18] M. A. Gunawan, D. Poinot, B. Domenichini, C. Dirand, S. Chevalier, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, and J.-C. Hierso, *Nanoscale* **7**, 1956 (2015).
- [19] J. N. Hohman, S. A. Claridge, M. Kim, and P. S. Weiss, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **70**, 188 (2010).
- [20] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 442 (2009).

АНОТАЦІЯ

Лопатіна Я.Ю. Дослідження самоорганізації органічних молекул на атомно-гладких поверхнях. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Метою роботи є встановлення закономірностей самоорганізації моношарових органічних плівок залежно від внутрішньої структури молекул, функціональних груп та типу підкладки. Структура пакування молекул досліджувалась методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) на інтерфейсі рідина-тверде тіло.

Встановлено, що на поверхні Au(111) молекули n-гексаконтану ($C_{60}H_{122}$) утворюють два типи смектичного пакування – прямокутне (стабільне) і косокутне (метастабільне). При адсорбції на графіті виявлено ефект колективної перебудови упорядкованого моношару $C_{60}H_{122}$. Встановлено вплив типу підкладки на фрагментацію другого шару $C_{60}H_{122}$.

Встановлено, що структура пакування молекул похідних алкілоксибензену на графіті визначається положенням та типом функціональних груп. Виявлено ефект перебудови моношару, який супроводжується зсувом латеральнопротяжних масивів молекул.

Досліджено хемосорбовані плівки тіолвмісних сполук на атомно-гладкій поверхні Au(111). Встановлено, що молекули 11-меркаптодеканової кислоти та дитіолі (1,9-нонандитіол, 1,4-бутандитіол) утворюють рядкову структуру за рахунок взаємодії периферійних груп. Показано, що хімічна активність моношарів дитіолів залежить від технології приготування, зокрема від тривалості витримки поверхні Au(111) в розчині. Вперше отримано моношари діамантан-тіолів ($C_{14}H_{20}-SH$) на Au(111). Встановлено, що структура плівок залежить від положення *SH*-групи на каркасі молекули. У моношарі діамантан-1-тіолу виявлено поліморфізм. Для моношарових плівок 3-арілпропантіолів-1 на поверхні Au(111) встановлено, що характер адсорбції (фіз/хімадсорбція) визначається розміром ароматичного ядра молекули.

В моношарах триоктил-триазатриангулену на Au(111) виявлено поліморфізм, що є результатом балансу взаємодії π -електронних систем молекул і підкладки. В моношарах сабфталоціаніну виявлено ближній порядок. Для вакуумно напорошених об'ємних плівок рубрену встановлено, що реконструйована поверхня Au(111) спричиняє орієнтаційну дію.

Ключові слова: сканувальна тунельна мікроскопія, органічні моношарові плівки, n-алкан, n-алкантіол, діамантантіол, алкілоксибензен, нітроанілін, ароматичні сполуки.

АННОТАЦИЯ

Лопатина Я.Ю. Исследование самоорганизации органических молекул на атомно-гладких поверхностях. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.04 – физическая электроника. – Институт физики НАН Украины, Киев, 2019.

Целью работы является установление закономерностей самоорганизации монослойных органических пленок в зависимости от внутренней структуры молекул, функциональных групп и типа подложки. Структура упаковки молекул исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в интерфейсе жидкость-твердое тело.

Установлено, что на поверхности Au (111) молекулы n-гексаконтана ($C_{60}H_{122}$) образуют два типа смектической упаковки - прямоугольную (стабильная) и косоугольную (метастабильная). При адсорбции на графите обнаружен эффект коллективной перестройки упорядоченного монослоя

$C_{60}H_{122}$. Установлено влияние типа подложки на фрагментацию второго слоя $C_{60}H_{122}$.

Установлено, что структура упаковки молекул производных алкилоксибензена на графите определяется положением и типом функциональных групп. Обнаружен эффект перестройки монослоя, который сопровождается смещением латеральнопротяженных массивов молекул.

Исследованы хемосорбированные пленки тиолсодержащих соединений на атомно-гладкой поверхности Au (111). Установлено, что молекулы 11-меркаптодекановой кислоты и дитиолы (1,9-нонандитиол, 1,4-бутандитиол) образуют строчную структуру за счет взаимодействия периферийных групп. Показано, что химическая активность монослоев дитиолов зависит от технологии приготовления, в частности от продолжительности выдержки поверхности Au (111) в растворе. Впервые получены монослои диамнтантиолов ($C_{14}H_{20}-SH$) на Au (111). Установлено, что структура пленок зависит от положения SH-группы на каркасе молекулы. В монослое диамнтан-1-тиола обнаружен полиморфизм. Для монослойных пленок 3-арилпропантиоли-1 на поверхности Au (111) установлено, что характер адсорбции (физ/химадсорбция) определяется размером ароматического ядра молекулы.

В монослоях триоктил-триазатриангулена на Au (111) обнаружен полиморфизм, что является результатом баланса взаимодействия π -электронных систем молекул и подложки. В монослоях сабфталоцианина обнаружен ближний порядок. Для вакуумно-напыленных объемных пленок рубрена установлено, что реконструированная поверхность Au (111) вызывает ориентационное действие.

Ключевые слова: сканирующая туннельная микроскопия, органические монослойные плёнки, n-алкан, n-алкантиол, диамнтантиол, алкилоксибензен, нитроанилин, ароматические соединения.

SUMMARY

Lopatina Ya. Yu. Self-organization of Organic Molecules on Atomically-Flat Surfaces. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences (Ph.D.), specialty 01.04.04 – physical electronics. – Institute of Physics, NAS of Ukraine. – Kyiv, 2019.

The purpose of this work is to establish the regularities of self-assembly of organic molecules on atomically-flat surfaces. The main attention is focused on the structure of monolayer films depending on the internal structure of the molecules, functional groups and type of substrate.

The structure of monolayers has been investigated by scanning tunneling microscopy (STM) at the liquid-solid interface. The atomically-flat surfaces of graphite and Au(111) were used as substrates.

It has been established that n-hexacontane ($C_{60}H_{122}$) molecules form two types of smectic packing on the Au(111) surface - rectangular and oblique. The oblique packing corresponds to the metastable state, the rectangular – to the stable state. The

transition from the metastable state to the stable state occurs with the formation of an intermediate nematic phase.

STM revealed the effect of collective rearrangement of the ordered $C_{60}H_{122}$ monolayer on graphite. It has been suggested that the process starts with the growth of domain with different direction. Defects play a key role in this process.

Clusters of the second layer $C_{60}H_{122}$ on graphite and Au (111) substrates were investigated. The influence of the substrate on the fragmentation of the second $C_{60}H_{122}$ layer is shown. Thus, the graphite substrate determines the orientation and size of clusters, while the Au (111) substrate determines orientation.

Structure of self-assembled monolayers of alkyoxybenzene derivatives has been established on graphite. The transformation of 2-amino-1-dodecyloxy-5-nitrobenzene monolayer was observed. Rearrangement was followed by displacement of laterally extended molecular array.

Chemisorbed monolayer films of alkanethiol derivatives $SH-(CH_2)_n-R$ were investigated. It was found that 11-mercaptoundecanol ($-OH$) molecules form hexagonal $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure. For the molecules with the carboxyl group (11-mercaptodecanoic acid) and dithiols (1,9-nonanedithiol, 1,4-butanedithiol) row structure was observed. The structural difference was explained by the association of molecules, interacting through terminal $-COOH$ or $-SH$ groups.

It has been identified that the chemical activity of dithiol monolayers depends on the preparation technology, in particular on the duration of the Au(111) surface in the solution. The observed effect is explained by the formation of a disulfide (S-S) bond between adjacent molecules in the monolayer. The effect can be used in technologies based on the adsorption properties of organometallic interfaces.

The monolayers of diamantane-thiols ($C_{14}H_{20}-SH$) on Au(111) were investigated by the STM for the first time. It was found that the structure and stability of the films depend on the position of SH-group. A polymorphism was revealed in the monolayer of diamantane-1-thiol.

It has been established that the nature of adsorption (phys./chemisorption) in the monolayers of 3-arylpropanethiol-1 (3-naphthalene-1-yl-propane-1-thiol and 3-phenanthrene-9-yl-propane-1-thiol) on the Au(111) surface is determined by the size of the aromatic core of the molecule.

Two types of packaging have been identified in the trioctyl-triazatriangulen monolayers on Au(111). Polymorphism results from the balance of the interactions of π -electronic systems of molecules and the substrate. It has been suggested that the formation of two structures is governed by a probability factor.

A short-range order was found in monolayers of subphthalocyanine. The lack of long-range order is caused by incommensuration between monolayer and substrate.

It has been found that the reconstructed surface of Au(111) exerts an orientation effect on the growth of the vacuum-evaporated rubrene films. The preferred direction for film growth is $\langle 112 \rangle$.

Keywords: scanning tunneling microscopy, organic monolayer films, n-alkane, n-alkanethiol, diamantanethiol, alkyoxybenzene, nitroaniline, aromatic compounds.