

С.В. Снегір¹, В.Є. Куценко², Я.Ю. Лопатіна², Ю.П. Муха¹,
Г.М. Єременко¹, О.А. Марченко²

ГІДРОФІЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ Au(111), ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЇ АЛКАНТІОЛАМИ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: info@isc.gov.ua

² Інститут фізики Національної академії наук України
просп. Науки 46, Київ, 03028, Україна

Досліджено гідрофільні властивості поверхні Au(111), модифікованої алкантіолами різної довжини та з різними функціональними групами. Виявлено, що для впорядкованих моношарів алкантіолів змочування поверхні залежить від типу термінальних груп молекул. Показано, що крайовий кут змочування деіонізованою водою зменшується зі зростанням полярності термінальних груп, а також залежить від ступеня упорядкованості адсорбованого моношару.

Ключові слова: Au (111), алкантіоли, моношар, змочування, вода, гідрофільність, СТМ

ВСТУП

Створення твердих поверхонь та матеріалів із заданим ступенем гідрофільності/гідрофобності стало можливим завдяки розумінню явища самоочищення листя деяких рослин (*Alchemilla vulgaris*–Приворотень, *Nelumbo–Лотос*, *Opuntia–Опунція*) [1]. Вивчення структури поверхні листя лотосу (лотос-ефект) показало, що його властивості в значній мірі визначаються хімічним складом поверхні, а саме наявністю сполук із гідрофобними функціональними групами, та її морфологією – мікро- та нанорозмірними дефектами. Дослідження показують, що дефекти поверхні у формі періодично повторюваних нерівностей із розміром 100÷200 нм та висотою 150÷300 нм зменшують площу її контакту із краплиною води, що призводить до зменшення енергії взаємодії. Однак, на практиці не завжди можливо отримати матеріал із чітко заданою морфологією. Альтернативний підхід полягає в модифікації поверхні функціональними групами, які регулюють її гідрофільні/гідрофобні властивості, змінюючи адгезію між поверхнею і краплиною води. В цьому контексті перед науковцями постає перелік задач: 1) виявлення оптимальних функціональних груп для досягнення заданого ступеня гідрофільності/гідрофобності; 2) розробка ефективних методів функціоналізації поверхні даними молекулами; 3) визначення їх оптимальної концентрації на поверхні носія для

досягнення гідрофільного/гідрофобного ефекту. Отже, доцільним вбачається проведення серії модельних досліджень змочування поверхні із заданими фізико-хімічними властивостями.

В представленій роботі атомно-гладенька поверхня Au (111) була використана як носій. Вибір цієї поверхні в першу чергу обумовлений можливістю її функціоналізації тіолвмісними молекулами. Відомо, що на поверхні Au (111) молекули алкантіолів і їх похідних формують високоупорядковані моношари [2, 3]. В таких шарах кінцеві SH-групи молекул утворюють міцний ковалентний зв'язок –S–Au з підкладкою. При цьому протилежна кінцева група, в залежності від її типу, може мати як спорідненість до молекул води, так і виявляти гідрофобні властивості.

Суттєвою перевагою застосування поверхні Au (111) як модельної є можливість проведення експрес-досліджень нанесених на неї моношарів методом сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ). Метод СТМ надає можливість визначити структуру пакування молекул, а також концентрацію функціональних груп у моношарі [2–4]. Такі дослідження розширюють можливості «bottom-up» технології при створенні нових матеріалів з наперед заданими змочувальними властивостями.

Метою даної роботи був пошук оптимальних умов функціоналізації атомно-гладенької поверхні Au (111) та вивчення

впливу функціональних груп на її гідрофільно/гідрофобні властивості. В роботі досліджували похідні молекул алкантіолів з функціональними групами: $-\text{CH}_3$ (неполярна), $-\text{SH}$ (слабкополярна), $-\text{OH}$ та $-\text{COOH}$ (полярні). Також для двосторонніх алкантіолів вивчали вплив довжини алкільного ланцюга на змочувальні властивості функціоналізованої поверхні.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі досліджували зразки поверхонь золота, модифікованих аліфатичними тіолвмісними молекулами, а саме, 11-меркаптодеканової кислоти [11-MUA], 11-меркаптодеканолу [11-MU], 1,4-бутандитіолу [1,4-but], 1,9-нонандитіолу [1,9-nona] та 1-додекантіолу [1-Ddc]. Для дослідження впливу довжини алкільного ланцюга було обрано алкантіоли з двома кінцевими SH-групами («двосторонні» алкантіоли), але з різною довжиною алкільного ланцюга: 1,9-нонандитіол (~1.36 нм) та 1,4-бутандитіол (~0.71 нм).

В експериментах із вимірювання кута змочування використовували деіонізовану воду. Всі хімічні реактиви (виробництво компанії Sigma-Aldrich, США) мали чистоту HPLC grade, а саме 99.8 %. Для адсорбційного модифікування поверхні золота використовували розчини тіолвмісних речовин в етанолі з концентрацією 1.5×10^{-3} М (відповідно до [5]).

Як підкладки застосовували атомно-гладеньку поверхню Au(111), одержану шляхом вакуумного напорошування на свіжі сколи монокристалічної слюди. Перед нанесенням молекул підкладка відпалювалась за допомогою газового пальника. Робочим газом у пальнику слугувала суміш «пропан-бутан». Підкладка поступово прогрівалася від 50 до 150° С протягом 90 с, далі протягом 2–3 с в зоні полум'я з температурою ~350° С. Одержані за такою технологією підкладки містили лінії реконструкції поверхні Au(111), що свідчило про її хімічну чистоту. Наявність реконструкції контролювалася за допомогою методу СТМ.

Поверхню Au(111) функціоналізували методом адсорбції. Відпалені підкладки занурювали в розчин алкантіолів і витримували в ньому протягом 40 хв при кімнатній температурі. Потім підкладки очищували в потоці чистого етанолу з подальшим

підсушуванням в потоці повітряно-азотної суміші (30 % / 70 %). Перевага такого способу нанесення полягає у високій однорідності одержаних плівок, а також у відтворюваності результатів. Недоліком способу є порівняно тривалий час приготування зразка (для деяких молекул може сягати кількох діб), що може призводити до забруднень.

Дослідження статичного кута змочування було проведено одразу після одержання функціоналізованих поверхонь. Як тестовий розчинник використовували деіонізовану воду (Sigma-Aldrich, Hromasolv for HPLC). Об'єм нанесеної краплини становив 3 мкл. Вимірювання кута змочування проводилось за допомогою установки, розробленої у Відділі фізичної електроніки Інституту фізики НАН України та програмного забезпечення Micro-Measure Version 1.2 (ліцензія GNU). Результати оброблялись за допомогою програми ImageJ (ліцензія GNU) [6]. Похибка вимірювань кута змочування складала $\pm 2.9^\circ$, що було встановлено при дослідженні поверхонь високоорієнтованого піролітичного графіту та нефункціоналізованої поверхні Au(111).

Морфологію моношарів на поверхні Au(111) досліджували методом СТМ («NT MDT», Росія). СТМ-вістря виготовлялись із дроту Pt/Ir (80:20) діаметром 0.25 мм шляхом механічного загострення. СТМ-вимірювання проводились в режимі сталого струму. Для отримання СТМ-зображень з молекулярною роздільною здатністю тунельний струм і електрична напруга на тунельному проміжку варіювались в діапазонах 0.2÷0.5 нА та 0.1÷1.0 В відповідно. Температурний дрейф СТМ не перевищував 0.1 нм/хв. Відносна похибка вимірювань відстаней у латеральному напрямку не перевищувала 9 %. Калібрування п'єзоелементів СТМ здійснювалось на основі СТМ-візуалізації атомної структури підкладки графіту. Всі отримані в роботі СТМ-зображення не піддавались процедурі фільтрації, за винятком корекції нахилу площини зразка, і були багаторазово відтворюваними з різними вістрями на різних ділянках підкладок.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження змочуваності поверхні золота, функціоналізованої алкантіолами, було проведено після очищення зразків та випаровування розчинника. Величина

крайового кута змочування змінювалась залежно від типу адсорбованих молекул (табл. 1). Найбільшу змочуваність мали зразки, модифіковані молекулами з найбільш полярними термінальними групами (–ОН та –COOH). Ці групи покращують адгезію поверхні золота, порівняно з контрольними вимірами на чистій підкладці, що підтверджується розрахунками з використанням методів молекулярної динаміки. Показано, що перша гідратна оболонка знаходиться на відстані $\sim 3 \text{ \AA}$ [7]. З огляду на схожу природу взаємодії функціональних груп молекул [11-MUA] та [11-MU] з водою, модифіковані ними субстрати продемонстрували майже однаковий результат, відповідно $\sim 25^\circ$ та $\sim 22^\circ$.

Максимальний кут змочування ($\sim 104^\circ$) спостерігався для [1-Ddc]. Це свідчить про гідрофобність покриття, оскільки при значенні кута змочування $\Theta > 90^\circ$ поверхня вважається гідрофобною [8]. Отриманий результат досить

очікуваний, оскільки молекули [1-Ddc] мають неполярну метильну групу –CH₃. В даному випадку когезійна взаємодія домінує над адгезійною, що підтверджується також теоретичними розрахунками дипольного вектора для молекул води, в приповерхневому шарі [7]. Перша гідратна оболонка в даному випадку значно віддалена від термінальних метильних груп на відстані $\sim 5 \text{ \AA}$. На відміну від [1-Ddc] решта зразків проявляли гідрофільні властивості ($\Theta < 90^\circ$).

Полярність меркаптогрупи (–SH) значно нижча, ніж у груп –ОН та –COOH, але вища, ніж у –CH₃. Тому значення кута змочування для [1,9-nona] та для [1,4-buta] мало проміжне значення і не перевищувало 90° . У випадку зразка [1,4-buta] крайовий кут становив $\sim 47^\circ$, на противагу 68° для [1,9-nona]. З огляду на однакові функціональні групи цих двох молекул, така різниця може бути обумовлена різними чинниками.

Таблиця. Значення кута змочування для функціоналізованої методом адсорбції з об'єму поверхні

Однакова довжина ланцюга. Різні функціональні групи			
скорочена назва тіолу	[11-MUA]	[11-MU]	[1-Ddc]
структурна формула			
фото зразка			
Кут змочування Θ	25°	22°	104°
Різна довжина ланцюга. Однакові функціональні групи			Контрольний зразок - Au(111)
скорочена назва тіолу	[1,4-buta]	[1,9-nona]	-
структурна формула			-
фото зразка			
Кут змочування Θ	47°	68°	66°

Перший чинник – це різниця в довжині алкільного ланцюга. У випадку більш короткого, близькість термінальної групи –SH до поверхні золота може впливати на її фізико-хімічні властивості порівняно із довшим ланцюгом у [1,9-nona]. Відомо, що в результаті взаємодії золота та органічних молекул відбувається гібридизація молекулярних

орбіталей [9]. Тому термінальна група –SH коротколанцюжкової молекули [1,4-buta] за своїми фізико-хімічними властивостями може відрізнятися від аналогічної групи для [1,9-nona], що проявляється у зменшенні кута змочування.

Іншим чинником може бути різниця в структурі органічних шарів на поверхні золота, які безпосередньо контактують з водою.

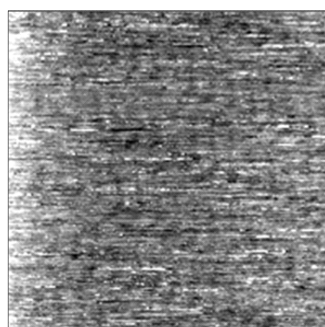
Відомо, що коротколанцюжкові алкантіоли можуть формувати частково впорядкований моношар [10, 11], що може мати відповідний вплив на змочуваність підкладки. Для перевірки цієї гіпотези було проведено СТМ дослідження функціоналізованих зразків золота одразу після вимірювання кута змочування.

СТМ дослідження ступеня функціоналізації поверхні Au(111). На рис. 1 а наведено характерне СТМ-зображення відпаленої поверхні золота з наявними ялинко-подібними лініями реконструкції. Наявність ліній реконструкції є наслідком перебудови поверхні [2] і свідченням її хімічної чистоти. Тому перед нанесенням органічних молекул поверхня кожного відпаленого зразка була досліджена методом СТМ на предмет наявності ліній реконструкції.

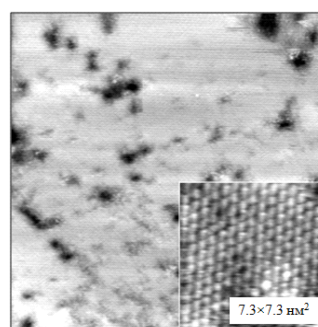
СТМ-дослідження підкладок, модифікованих молекулами [1-Ddc], [11-MUA], [11-MU]

та [1,9-нопа] (рис. 1 б, 2 а, 2 б та 4 а відповідно) виявили наявність впорядкованих моношарів молекул. Видима на СТМ-зображеннях мережа заглиблень у вигляді темних плям (так звана «леопардова структура» [2]) є свідченням хімічної взаємодії поверхні Au(111) та -SH груп відповідних молекул. Аналіз отриманих зображень свідчить, що заглиблення мають різну глибину, кратну висоті моноатомної сходинок золота ($\sim 2.4 \text{ \AA}$).

Дослідження поверхонь, функціоналізованих молекулами [1-Ddc], [11-Mu], [11-MUA] та [1,9-Nona], виявляє щільно упаковані впорядковані моношари молекул. На СТМ-зображеннях з молекулярним розділенням спостерігається регулярно розташування плям із різною яскравістю для зразків [1-Ddc] та [11-MU] (вставки рис. 1 б, 2 б, відповідно).

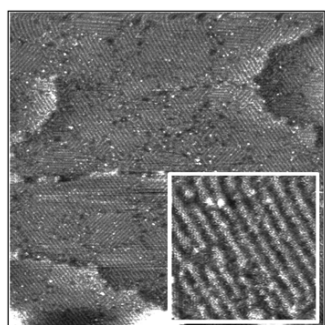


а

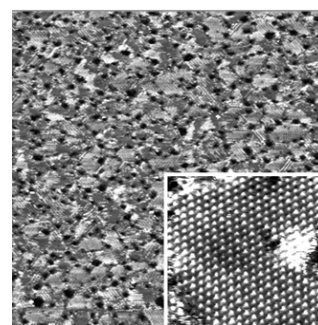


б

Рис. 1. СТМ зображення атомарно-гладенької тераси поверхні золота Au(111) із наявними лініями реконструкції. Параметри тунелювання: $120 \times 120 \text{ nm}^2$, $I_t=2 \text{ nA}$, $U_t=200 \text{ mV}$ – (а) та моношару молекул [1-Ddc] з характерним гексагонально-подібним пакуванням. Параметри сканування: $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t=40 \text{ pA}$ (тунельний струм), $U_t=220 \text{ mV}$ (напруга в тунельному проміжку) – (б)



а



б

Рис. 2. СТМ-зображення моношару [11-MUA] на Au(111). Видно рядкову структуру з подвійним періодом (вставка). Параметри сканування: $90 \times 90 \text{ nm}^2$, $I_t=101 \text{ pA}$, $U_t=350 \text{ mV}$ – (а) та моношару молекул [11-MU] на субстраті із характерним гексагонально-подібним пакуванням (вставка). Параметри сканування: $85 \times 85 \text{ nm}^2$, $I_t=100 \text{ pA}$, $U_t=300 \text{ mV}$ – (б)

Латеральна відстань між плямами дорівнювала $5 \pm 0.3 \text{ \AA}$, що добре узгоджується із раніше отриманими результатами [3, 4]. Кожна пляма відповідає вільній термінальній групі хімічно зв'язаної із поверхнею золота молекули. Такий тип пакування алкантіолів є найбільш щільним (питома площа на молекулу становить 0.216 nm^2 , приблизно одна молекула на три атоми підкладки золота [3]).

На відміну від моношарів 1-додекантіолу та 11-меркаптодеканолу, в яких відстань між сусідніми молекулярними рядами становить $\sim 5 \text{ \AA}$, для моношарів [11-MUA] та [1,9-nona] ця відстань вдвічі більша ($\sim 10 \text{ \AA}$, рис. 2 а та

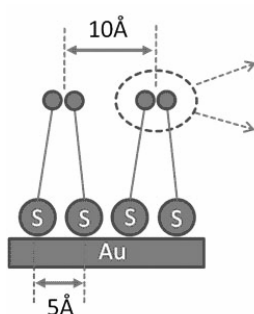


рис. 4 а, відповідно). Це є наслідком асоціації функціональних груп молекул в сусідніх рядах. Відомо, що карбоксильні групи $-\text{COOH}$ можуть взаємодіяти між собою шляхом формування водневого зв'язку [12]. Можлива взаємодія цих груп схематично показана на рис. 3 а). У випадку моношарів 1,9-нонандіолу орієнтація адсорбованих молекул на поверхні подібна до такої для меркаптодеканової кислоти. Відмінністю є лише те, що взаємодія термінальних груп $-\text{SH}$ призводить до формування дисульфідного зв'язку ($-\text{S}-\text{S}-$) в присутності молекулярного кисню [13–15].

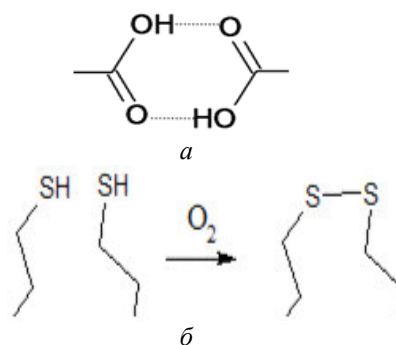


Рис. 3. Орієнтація молекул [MUA], [1,9-nona] та [1,6-buta] в упорядкованому моношарі на поверхні Au(111). Наявність подвійного періоду є результатом формування водневих зв'язків між групами $-\text{COOH}$ молекул в моношарі [MUA] (а) та формуванням сульфідного зв'язку між $-\text{SH}$ групами молекул [1,9-nona] та [1,4-buta] в присутності кисню (б)

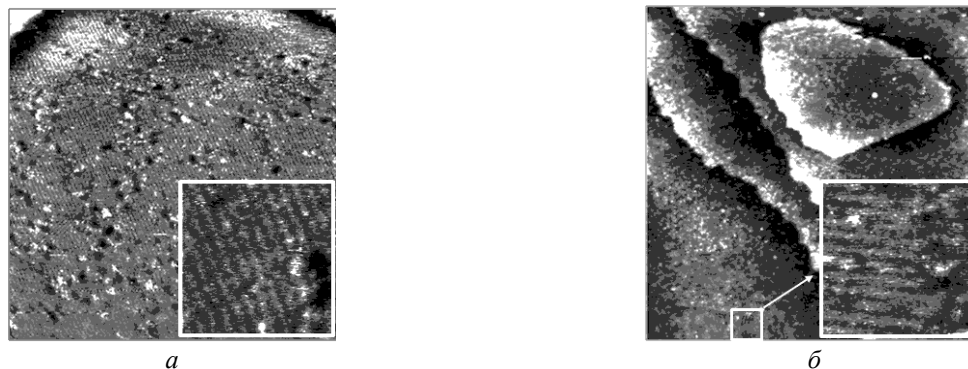


Рис. 4. STM зображення моношару молекул [1,9-nona] на субстраті із рядковою структурою з подвійним періодом (вставка). Параметри сканування: $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t=96 \text{ pA}$, $U_t=370 \text{ mV}$ – (а) та моношару молекул [1,4-buta] на субстраті що містить домени із подвійним періодом (вставка). Параметри сканування: $87 \times 87 \text{ nm}^2$, $I_t=56 \text{ pA}$, $U_t=650 \text{ mV}$ – (б)

Особливу увагу привертають STM зображення поверхні, функціоналізованої молекулами [1,4-buta] з найкоротшим алкільним ланцюжком (рис. 4 б). Поверхня золота вкрита частково впорядкованим моношаром [1,4-buta]. На зображеннях спостерігаються локалізовані домени, розділені

неупорядкованими ділянками. Упорядковані домени складаються з рядків молекул, розділених подвійним періодом (вставка), як і у випадку [11-MUA] та [1,9-nona]. Молекулярні ряди в доменах мають таку ж орієнтацію по відношенню до підкладки, як і молекули [1,9-nona].

Низький ступінь упорядкованості можна пояснити недостатньою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією між короткими алкільними ланцюгами сусідніх молекул [10, 11]. Крім того, короткі алкантиоли можуть формувати ковалентний зв'язок із поверхнею одночасно двома –SH групами [15], що і знижує рухливість молекул в процесі самоорганізації.

З огляду на структуру функціалізованих субстратів стає зрозумілою причина відмінності між значеннями кута змочуваності для [1,4-butа] та [1,9-нопа] (див. табл.). У випадку щільно упакованого моношару [1,9-нопа] молекули води взаємодіють виключно із функціональними групами –SH. Коли ж субстрат функціалізований короткими алкантиолами (наприклад, [1,4-butа]), ступінь упорядкованості моношару значно нижчий (рис. 4 б). Тому молекули води при контакті із поверхнею взаємодіють не лише із групами –SH впорядкованих доменів та з неупорядкованими $-(CH_2)_n-$ ланцюгами молекул [1,4-butа], а також з поверхнею

нефункціалізованого золота. Однак це твердження є лише гіпотезою і вимагає додаткових досліджень.

Таким чином, змочуваність водою поверхні Au (111), вкритої впорядкованими тіолвмісними молекулами, залежить від ступеня упорядкування та фізико-хімічних властивостей моношару. Показано, що значення кута змочування для таких поверхонь визначається взаємодією термінальних груп адсорбованих молекул з молекулами води. Зростання полярності цих груп призводить до підсилення сили адгезії поверхні і, відповідно, до зменшення кута змочування. Тому гідрофільні властивості поверхні можуть бути досягнуті при нанесенні щільно упакованого впорядкованого моношару молекул, що мають полярні термінальні групи, а саме карбоксильні і гідроксильні. Для одержання гідрофобного ефекту поверхня повинна бути модифікована неполярними групами. Виявлено, що кут змочування поверхні може зменшуватися при зниженні ступеня упорядкованості моно шару.

Гидрофилизация поверхности Au (111), функционализированной алкантиолами

С.В. Снегір, В.Є. Куценко, Я.Ю. Лопатіна, Ю.П. Муха, А.М. Еременко, А.А. Марченко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, info@isc.gov.ua
Институт физики Национальной академии наук Украины
просп. Науки 46, Киев, 03028, Украина*

Исследованы гидрофильные свойства поверхности Au(111), модифицированной алкантиолами различной длины и с различными функциональными группами. Установлено, что для упорядоченных монослоев алкантиолов смачивание поверхности зависит от типа терминальных групп молекул. Показано, что краевой угол смачивания деионизированной водой уменьшается с ростом полярности терминальных групп, а также зависит от степени упорядоченности адсорбированного монослоя.

Ключевые слова: Au(111), алкантиолы, монослойное покрытие, смачиваемость, вода, гидрофильность, СТМ

Hydrophobization of Au (111) surface functionalized with alkanethiols

S.V. Snegir, V.E. Kutsenko, Y.U. Lopatina, Iu.P. Mukha, A.M. Eremenko, A.A. Marchenko

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, info@isc.gov.ua
Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
46 Nauky Pr., Kyiv, 03028, Ukraine*

The wetting properties of the flat Au(111) surface modified by alkanethiols with different functional groups ($-CH_3$, $-OH$, $-COOH$) and dithiols with different chain lengths have been studied aiming to achieve a certain degree of hydrophilicity of the carrier. The contact angle on the water/support interface was sensitive to the type of terminal groups of molecules self-assembled on the gold surface. We observed decrease of contact angle value with increasing of the polarity of terminal groups from 104° for $-CH_3$ to 22° for $-COOH$. Also we have revealed that the wetting angle of the surface can be varied as dependent on the morphology of monolayer adsorbed on gold surface. In case of short 1,4-butanediol molecules, as evidenced by STM, the monolayer on Au(111) surface has a low level of self-organization leading to lowering of contact angle in comparison with the monolayer formed by 1,9-nonandithiol molecules.

Keywords: Au(111), alkanethiols, monolayer, water, wetting, hydrophilicity, STM

ЛІТЕРАТУРА

1. Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states. // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 457–460.
2. Repain V., Berroir J.M., Rousset S. et al. Interaction between steps and reconstruction on Au(111) // *Europhys. Lett.* – 1999. – V. 47, N 4. – P. 435–442.
3. Muller-Meskamp L., Lussem B., Karthaus S. et al. Rectangular ($3 \times 2\sqrt{3}$) superlattice of a dodecanethiol self-assembled monolayer on Au(111) observed by ultra-high-vacuum scanning tunneling microscopy // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109, N 23. – P. 11424–11428.
4. Kakiuchi T., Iida M., Gon N. et al. Miscibility of adsorbed 1-undecanethiol and 11-mercaptopundecanoic acid species in binary self-assembled monolayers on Au(111) // *Langmuir*. – 2001. – V. 17, N 5. – P. 599–604.
5. Graham D., Dingman S. A Step-by-Step Guide for Solution Based Self-Assembly // *Material Matters*. – 2006. – V. 1, N 2. – P. 18–29.
6. Rasband W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2015.
7. Devi J.M. A simulation study on the thermal and wetting behavior of alkane thiol SAM on gold (111) surface // *Prog. Nat. Sci.* – 2014. – V. 24. – P. 405–414.
8. Förch R., Schönherr H., Tobias A. Jenkins A. Surface design: applications in bioscience and nanotechnology. – Germany: Wiley– VCH, 2009.
9. Matsuda K., Irie M. Diarylethene as a photoswitching unit // *J. Photochem. Photobiol. C*. – 2004. – V. 5. – P. 169–189.
10. Yung-Fang Liu, Yuh-Lang Lee. Adsorption characteristics of OH-terminated alkanethiol and arenethiol on Au(111) surfaces // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 2093–2115.
11. Tera'n Arce F., Vela M.E., Salvarezza R.C., Arvia A.J. Complex Structural Dynamics at Adsorbed Alkanethiol Layers at Au(111) Single-Crystal Domains // *Langmuir*. – 1998. – V. 14, N 25. – P. 7203–7210.
12. Schuster P. LCAO-MO studies on hydrogen bonding: the interaction between carbonyl and hydroxyl groups // *Int. J. Quant. Chem.* – 1969. – V. 111. – P. 851–857.
13. Fenter P., Eberhardt A., Eisenberger P. Self-assembly of n-alkyl thiols as disulfides on Au (111) // *Science*. – 1994. – V. 266. – P. 1216–1221.
14. Voets J., Gerritsen J. W., Grimbergen R.F.P., van Kempen H. Chain-length-dependent structure of alkanethiols forming dimers on Au(111) // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 399. – P. 316–322.
15. Fertitta E., Voloshina E., Paulus B. Adsorption of Multivalent Alkylthiols on Au(111) Surface: Insights from DFT // *J. Comp. Chem.* – 2014. – V. 35. – P. 204–212.

REFERENCES

1. Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states. *Nature Materials*. 2003. **2**: 457.
2. Repain V., Berroir J.M., Rousset S., Lecoœur J. Interaction between steps and reconstruction on Au(111). *Europhys. Lett.* 1999. **47**(4): 435.
3. Muller-Meskamp L., Lussem B., Karthäuser S., Waser R. Rectangular ($3 \times 2\sqrt{3}$) superlattice of a dodecanethiol self-assembled monolayer on Au(111) observed by ultra-high-vacuum scanning tunneling microscopy. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**(23): 11424.
4. Kakiuchi T., Iida M., Gon N., Hobara D., Imabayashi S.I., Niki K. Miscibility of adsorbed 1-undecanethiol and 11-mercaptoundecanoic acid species in binary self-assembled monolayers on Au(111). *Langmuir*. 2001. **17**(5): 599.
5. Graham D., Dingman S. A Step-by-Step Guide for Solution Based Self-Assembly. *Material Matters*. 2006. **1**(2): 18.
6. Rasband W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997–2015.
7. Devi J.M. A simulation study on the thermal and wetting behavior of alkane thiol SAM on gold (111) surface. *Prog. Nat. Sci.* 2014. **24**: 405.
8. Förch R., Schönherr H., Tobias A., Jenkins A. *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*. (Germany: Wiley–VCH, 2009).
9. Matsuda K., Irie M. Diarylethene as a photoswitching unit. *J. Photochem. Photobiol. C*. 2004. **5**: 169.
10. Yung-Fang Liu, Yuh-Lang Lee. Adsorption characteristics of OH-terminated alkanethiol and arenethiol on Au(111) surfaces. *Nanoscale*. 2012. **4**: 2093.
11. Terañ Arce F., Vela M.E., Salvarezza R.C., Arvia A.J. Complex Structural Dynamics at Adsorbed Alkanethiol Layers at Au(111) Single-Crystal Domains. *Langmuir*. 1998. **14**(25): 7203.
12. Schuster P. LCAO-MO studies on hydrogen bonding: the interaction between carbonyl and hydroxyl groups. *Int. J. Quant. Chem.* 1969. **111**: 851.
13. Fenter P., Eberhardt A., Eisenberger P. Self-assembly of n-alkyl thiols as disulfides on Au (111). *Science*. 1994. **266**: 1216.
14. Voets J., Gerritsen J. W., Grimbergen R.F.P., van Kempen H. Chain-length-dependent structure of alkanethiols forming dimers on Au(111). *Surf. Sci.* 1998. **399**: 316.
15. Fertitta E., Voloshina E., Paulus B. Adsorption of Multivalent Alkylthiols on Au(111) Surface: Insights from DFT. *J. Comp. Chem.* 2014. **35**: 204.

Надійшла 01.10.2015, прийнята 31.03.2016