

PACS 68.08.-p, 68.15.+e

С.В. Снегір^{1,4}, О.Л. Капітанчук^{2,4}, О.О. Кошова^{3,4}, О.А. Марченко⁴

СТМ-ДОСЛІДЖЕННЯ ВПОРЯДКУВАННЯ МОЛЕКУЛ ДІАРИЛЕТЕНІВ НА ПОВЕРХНІ Au(111)

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: ssnegir@gmail.com

² Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова Національної академії наук України
вул. Метрологічна, 14-б, Київ, 03680, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
просп. Глушкова, 4, Київ, 03187, Україна

⁴ Інститут фізики Національної академії наук України
просп. Науки, 46, Київ, 03028, Україна

З використанням скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) досліджено процес самовпорядкування терфенілтіазол-похідних діарилетенів на поверхні Au(111). На підставі зміни товщини моношару молекул виявлено зміну геометрії молекули на поверхні Au(111). Встановлено ознаки впорядкування молекул на поверхні та виявлено елементарну комірку пакування, яка однакова для моношару у відкритій та закритій формах. З метою інтерпретації СТМ-зображень проведено квантовохімічні розрахунки просторової та електронної структури вільної молекули у нейтральному стані.

Ключові слова: діарилетени, самовпорядкування, СТМ, моношар, Au(111)

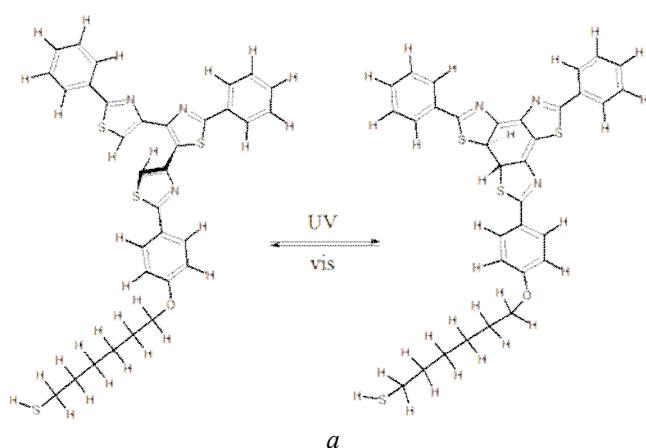
ВСТУП

Молекулярні фотохромні перемикачі – клас органічних молекул, які мають властивість перемикатися між двома або кількома метастабільними станами [1]. Перемикання відбувається завдяки зміні довжини хвилі падаючого опромінення або величини прикладеного електричного поля. В результаті фотохромної реакції азобензенів відбуваються конформаційні перетворення [2], в похідних порфіринів змінюється редокс-потенціал [3], в нафталоціанінах відбувається таутомеризація водню [4], а в молекулах діарилетенів (ДТ) – їх циклізація [5]. Перемикання молекул відкрило можливість для розробки елементів наноелектроніки на основі органічних молекул з оптично керованими властивостями.

Серед відомих фотохромних молекул, молекули ДТ викликають найбільший інтерес з прикладної точки зору. Основними їх перевагами є термічна стабільність, здатність до багаторазового перемикання (понад 10^4 циклів), висока чутливість до зовнішнього опромінення, незначні зміни в структурі молекули під час перемикання між

метастабільними станами. Це обумовило використання молекул ДТ при розробці матеріалів для ультракомпактного запису та збереження даних. Однак, при виготовленні елементів на твердих підкладках залишається проблема часткової або повної втрати фотохромних властивостей ДТ при їх безпосередньому контакті з твердим носієм. Тому, для уникнення негативного впливу поверхні підкладки молекули ДТ функціоналізують ароматичними або аліфатичними групами [6, 7]. Це дає можливість створити енергетичний бар'єр для неконтрольованого заповнення електронної оболонки молекули в збудженому стані вільними електронами металічної поверхні. Завдяки такому підходу вдалося сформувати молекулярне покриття на поверхні золота з окремо стоячих молекул похідних діарилетенів, оточених інертною матрицею [7–9], та дослідити процес зворотного перемикання окремих молекул при зміні довжини хвилі зовнішнього опромінення. Основним недоліком такого покриття з технологічної точки зору є низька концентрація молекул на поверхні та вузький діапазон поглинання

молекулами видимого світла. Тому в попередній роботі [6] нами були синтезовані терфенілтіазол-похідні діарилетенів (рис. 1 а) із специфічними функціональними групами. Для розширення спектра поглинання у видимому діапазоні терфенілтіазол-похідні діарилетенів були модифіковані бензольними кільцями. В результаті цього діапазон видимого світла для фотоіндукованого перемикання становив 490–660 нм (рис. 1 б). Опромінення розчину ультрафіолетовим світлом (УФ) з $\lambda = 320$ нм протягом 60 с приводить до повного перемикання молекул з відкритої форми (Вф) в закрити (Зф). Зворотне перемикання Зф-Вф відбувається при опроміненні молекул світлом



з $\lambda = 630$ нм за ~ 12 хв. Для фіксації молекул на поверхні Au(111) та подальшого дослідження особливостей їх впорядкування методом СТМ молекули ДТ були функціоналізовані *n*-гексантіолом через кисневий "О-місток" (рис. 1 а). Наявність кисню в молекулах збільшує їх конформаційну здатність і надає можливість сформувати найщільніше пакування [8] в процесі самовпорядкування на підкладці Au(111).

Метою даної роботи було дослідження процесу самовпорядкування молекул діарилетенів, функціоналізованих гексантіолами, на поверхні Au(111).

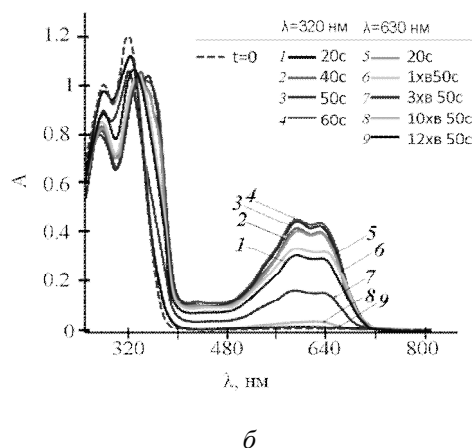


Рис.1. Структурні формули терфенілтіазол-похідних молекул діарилетенів у закритому та відкритому станах— опромінення молекул видимим світлом ($480 \text{ nm} < \lambda_v < 720 \text{ nm}$) приводить до утворення зв'язку (закритий стан), опромінення УФ ($300 \text{ nm} < \lambda_{UV} < 400 \text{ nm}$) веде до розриву зв'язку (відкритий стан) (а). Порівняльні спектри поглинання розчину молекул діарилетенів в етанолі залежно від часу його опромінення видимим світлом ($\lambda = 630$ нм) та ультрафіолетовим світлом ($\lambda = 320$ нм) (б)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження морфології моношарів ДТ на атомно-гладкій поверхні Au(111) проводились методом СТМ. Використовувалась система «NT MDT» (Росія), яка була лабораторно адаптована до вимірювань у рідинному середовищі. В дослідженнях були використані комерційно доступні підкладки золота, напорошені на поверхню слюди (товщина ~ 150 нм). Для отримання атомно-гладкої грані Au(111) підкладка відпалювалась в полум'ї суміші газів пропан бутан. Перед кожним скануванням моношар молекул готувався методом нанесення розчину функціоналізованих молекул ДТ у відкритій формі (рис. 1 а) в етанолі з концентрацією 1.1×10^{-7} М. Для

отримання розчину з молекулами в закритій формі вихідний розчин було опромінено УФ світлом ($\lambda = 320$ нм) протягом 60 с. Процес перемикання молекул в розчині під дією УФ контролювався спектрофотометрично (рис. 2 б). СТМ-вістря виготовлялося з дроту Pt/Ir (80:20) діаметром 0.25 мм шляхом механічного загострення. СТМ-вимірювання проводились в режимі сталого струму. Тунельний струм і електрична напруга на тунельному проміжку становили 10–500 пА і 100–1000 мВ відповідно. Температурний дрейф СТМ не перевищував 0.1 нм/хв. Відносна похибка вимірювань відстаней у латеральному напрямку була в межах 9%. Калібрування п'єзоелементів СТМ здійснювались на основі СТМ-візуалізації

атомної структури графітової підкладки. Отримані СТМ-зображення не піддавалися процедурі фільтрації, за винятком корекції нахилу площини зразка, і були багаторазово відтворюваними з різними вістрями на різних ділянках підкладки. Всі вимірювання проводились при кімнатній температурі.

Для інтерпретації СТМ-зображень було проведено квантовохімічні розрахунки просторової та електронної структури вільної молекули у нейтральному стані. Розрахунки виконувались за методом функціонала густини (DFT) з гібридним функціоналом B3LYP, який складається з трипараметричного функціонала Бекке (B3) [10] та функціонала Лі, Янга і Парра (LYP) [11]. Всі обчислення проводились у стандартному для молекулярних розрахунків базисі 6-31G* за допомогою комерційного програмного пакета GAUSSIAN'03 з параметром збіжності 10^{-4} eV.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості впорядкування на поверхні Au(111). Краплина неопроміненого розчину (молекули у відкритій формі) наносилась на реконструйовану поверхню Au(111). СТМ-дослідження моношарів проводились після випаровування розчинника («сухі» моношари). СТМ-зображення виявляли упорядковані домени з поглибленнями («пітами»), глибина яких співпадала з лінійним розміром молекули ДТ. В літературі така структура отримала назву «піт-структури» (рис. 2 а). Наявність «піт-структури» свідчить про хімічну реактивність молекул по відношенню до поверхні Au(111), а саме тіольних груп –SH [12]. Таким чином, молекули в доменах утворюють ковалентний зв'язок із поверхнею Au(111). Упорядковані домени мають різну форму та розмір. Межі між доменами відповідають неупорядкованим ділянкам плівки.

Аналіз Z-перерізу вздовж лінії **AB** на СТМ-зображенні (рис. 2 а) свідчить, що товщина моношару складає 29 ± 3 Å. Протягом наступних 5 хв сканування при незмінних параметрах сканування спостерігалась зміна СТМ-контрасту. Як видно, на СТМ-зображенні окремого домену зі зменшеним масштабом можна спостерігати появу регулярних молекулярних рядів. Такий контраст схожий з раніше виявленим контрастом [6], що відповідав антипаралельному пакуванню молекул у відкритій формі. Важливою

особливістю моношару є наявність в ньому незаповнених рядів (вакансій), що дозволило встановити товщину моношару. Відповідно до профілю **BC** на рис. 2 б, товщина моношару близька до 24 Å, тоді як одразу після нанесення молекул вона становила 29 ± 3 Å. В подальшому при зміні тунельної напруги U_t в діапазоні $0.45 \div 0.7$ В та тунельного струму $I_t = 0.7 \div 1.2$ пА товщина моношару не змінювалась. Можна припустити, що зміна товщини моношару пов'язана з конформаційним перемиканням молекул. Для підтвердження цього факту нами були проведені DFT-розрахунки геометричної та електронної структури молекул для відкритої та закритої форм молекул. Були знайдені близькі за енергією конфігурації молекул ДТ, що відповідають глобальним та локальним мінімумам повної енергії (таблиця) – по дві для ДТ у закритому стані (**I** та **II**) та у відкритому (**III** та **IV**). Орієнтація алкільного ланцюга по відношенню до ароматичного кільця ДТ визначається величиною двогранного кута C–O–C–C, що становить $\sim 180^\circ$ для конформацій **I** і **III** (*trans*) та $\sim 81^\circ$ – для **II** і **IV** (парасолькоподібні). При цьому відповідний плоский кут C–O–C для всіх чотирьох конформацій є незмінним і становить $\sim 120^\circ$. Конформаціям відкритого стану відповідає енергія на ~ 0.8 eV нижча, ніж структурам закритого стану. Таку близькість можна пояснити відокремленими електронними системами π -спряженої частини молекули та її алкільного замісника та відповідно слабким впливом орієнтації алкілу на електронну систему молекули. Цим же обумовлюється схожість розрахованих просторових профілів граничних молекулярних хвильових функцій (ВЗМО – вищі заповнені молекулярні орбіталі та НВМО – нижчі незаповнені молекулярні орбіталі) та їх енергій для обох конформацій ДТ як в закритому, так і у відкритому стані. З рисунків, наведених у таблиці, видно, що ВЗМО та НВМО цілком визначаються фотохромною складовою молекули ДТ. Структурний перехід від закритого до відкритого стану супроводжується розривом зв'язку і приводить до зміни енергій граничних орбіталей та відповідно до розширення ВЗМО – НВМО щілини від 2.2 до 3.7 eV. Тобто, розрахунки підтверджують зміну геометрії молекули, що спостерігалась при зміні СТМ-контрасту моношару для відкритої форми молекул.

Аналогічним чином було проведено СТМ-дослідження для закритої форми молекул, що передбачало нанесення опроміненого розчину ДТ. В результаті численних експериментів не було виявлено зміну СТМ-контрасту і, відповідно, зміну конформації молекул на поверхні при тих самих параметрах тунелювання. Тобто, в

кожному експерименті товщина моношару складала $\sim 24 \text{ \AA}$. На нашу думку, адсорбовані на поверхні Au(111) молекули у відкритій формі можуть потребувати більше часу для зміни геометрії та формування стабільного моношару з характерним СТМ-контрастом у порівнянні із молекулами у закритій формі.

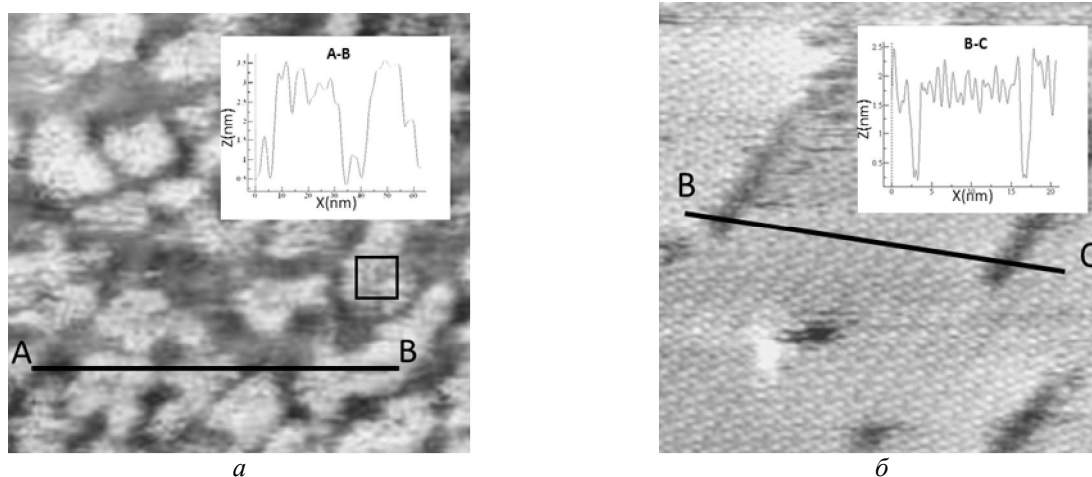


Рис. 2. СТМ-зображення самовпорядкованого моношару молекул ДТ на поверхні Au(111), отримане одразу після випаровування розчинника (а). СТМ-зображення домену моношару молекул, що було отримано протягом наступних 5 хв сканування (б). Вставки відображають висоту доменів в нм Z-перерізу вздовж лінії АБ та товщину моношару в нм вздовж ВС

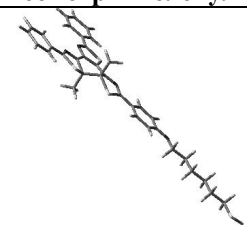
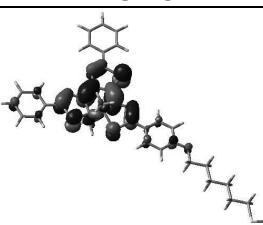
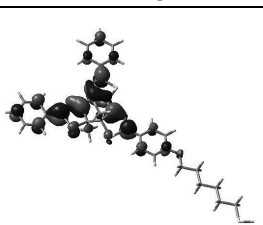
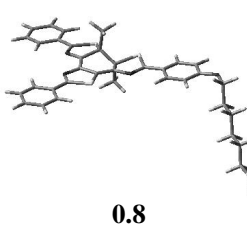
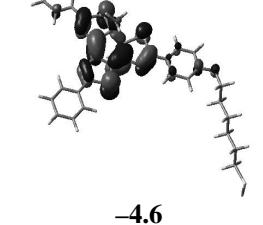

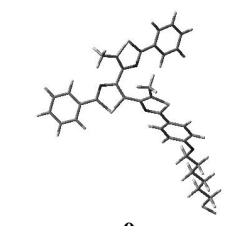
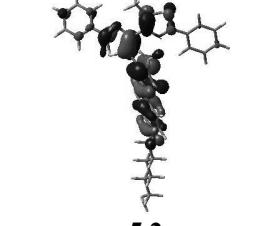
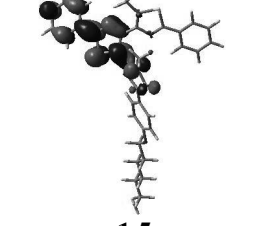
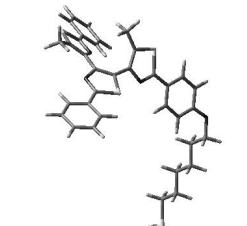
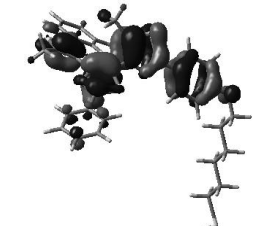
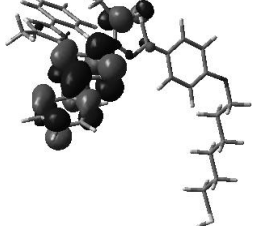
Зміна конформації молекули, на нашу думку, може бути спричинена кількома факторами. Одним з них є міжмолекулярна взаємодія, під дією якої відбувається формування моношару з чітко визначеними адсорбційними місцями на поверхні Au(111). Очевидно, що ван-дер-ваальсовою взаємодією між ніжками молекул (ланцюгами гексантиолу) можна знехтувати, оскільки вони віддалені одна від одної на значну відстань a ($11.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$) b ($10 \pm 0.2 \text{ \AA}$) [6]. Така взаємодія відчутна на відстанях $< 10 \text{ \AA}$, наприклад, в щільно упакованих «щіткових» структурах *n*-алкантиолів [13]. Тому у випадку адсорбованих молекул ДТ міжмолекулярна взаємодія визначається, головним чином, фотохромними частинами молекул. Для відкритої та закритої форм молекул ДТ величини міжмолекулярної взаємодії можуть в значній мірі відрізнятись через відмінності конформації молекул та їх електронних підсистем. Тобто оцінити величину міжмолекулярної взаємодії в даному випадку складно.

Іншим фактором, що безпосередньо може змінити геометрію молекули є електричне поле в тунельному зазорі. У відкритій формі молекула має більше внутрішніх ступенів свободи щодо зміни конформації фотохромної частини молекули III, IV у порівнянні із закритою формою I, II (таблиця). Вплив електричного поля при напрузі тунелювання $0.45 \div 0.7 \text{ В}$ може приводити до утворення конформації молекули – III або IV (таблиця). Для мінімізації повної енергії під впливом електричного поля молекули в моношарі оптимізують свою конформацію таким чином, щоб збалансувати латеральні сили міжмолекулярної взаємодії. Експериментальним підтвердженням впливу електричного поля на геометрію молекул в моношарі є чутливість СТМ-контрасту до зміни напрямку сканування. Таким чином, можна підсумувати, що зміна конформації молекул при тунелюванні електронів (або дірок) більш ймовірна для відкритої форми. Саме це і дозволило зареєструвати зміну геометрії молекул у відкритій формі. При переході із закритої

форми у відкриту відбувається делокалізація електронної густини фотохромної частини, що

впливає на СТМ-контраст.

Таблиця. Конформації молекули ДТ в закритому та відкритому станах, профілі граничних хвильових функцій розраховані (DFT/B3LYP/6-31G*) для вільних молекул в нейтральному стані. Під рисунками подані відносні значення повної енергії конформацій молекули (за нуль прийнято енергію конформації **III**) та енергій ВЗМО та НВМО (eV)

Конформація	Стан	Геометрія молекули	ВЗМО	НВМО
I	Закритий			
		0.7	-4.6	-2.4
II	Закритий			
		0.8	-4.6	-2.4
III	Відкритий			
		0	-5.2	-1.5
IV	Відкритий			
		0.06	-5.2	-1.5

Особливості формування СТМ контрасту. Отримані СТМ-зображення з молекулярною роздільною здатністю показали, що СТМ-контраст моношарів ДТ у відкритому стані має високу чутливість до параметрів сканування (напруги, тунельного струму, швидкості та напрямку сканування) (рис. 3). При певних значеннях напруги та тунельного струму світлі плями трансформуються у двовимірні об'єкти неправильної форми. Ймовірно, що варіювання параметрів сканування залучає до процесу тунелювання

різні близькі за енергіями молекулярні орбіталі (таблиця). При цьому розташування молекул у моношарі залишається незмінним. Більш того, в результаті нерівномірної локалізації електронної густини фотохромної частини молекули у відкритій формі (таблиця) незначна зміна напруги призводить до різких змін СТМ-контрасту (рис. 3). Тому геометрія розташування світлих плям завжди залишається незмінною та асоціюється з однією прямокутною елементарною коміркою з базисними векторами *a* та *b* (рис. 3).

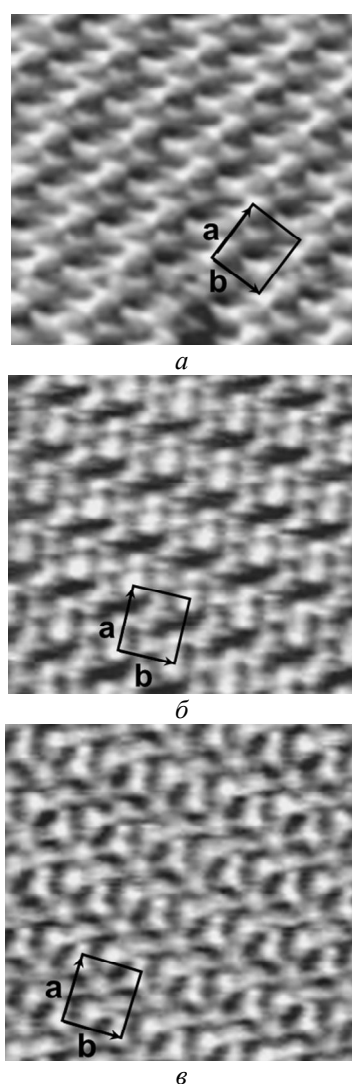


Рис. 3. STM-зображення 6.7×6.7 нм моношару молекул ДТ у відкритій формі на поверхні Au(111), отримані при різних параметрах тунелювання: $I_t=2.6$ пА, $U_t=0.3$ В (а), $I_t=2.6$ пА, $U_t=-0.56$ В (б), $I_t=2.6$ пА, $U_t=-0.76$ В (в). Вектори **a** та **b** визначають елементарну комірку пакування

На STM-зображенні відстань між сусідніми плямами вздовж вектора **a** (11.5 ± 0.2 Å) відповідає відстані між чотирма атомами Au в кристалогрфічному напрямку $\langle 110 \rangle$ (рис. 4 а). У свою чергу, відстань вздовж вектора **b** (10 ± 0.2 Å) співпадає з подвійним періодом вздовж напрямку $\langle 112 \rangle$ підкладки. Таким чином, молекули ДТ у відкритій формі адсорбуються на Au(111) з утворенням сумірної структури ($4 \times 2\sqrt{3}$) [6], а STM-контраст моношару формується залежно від параметрів тунелювання.

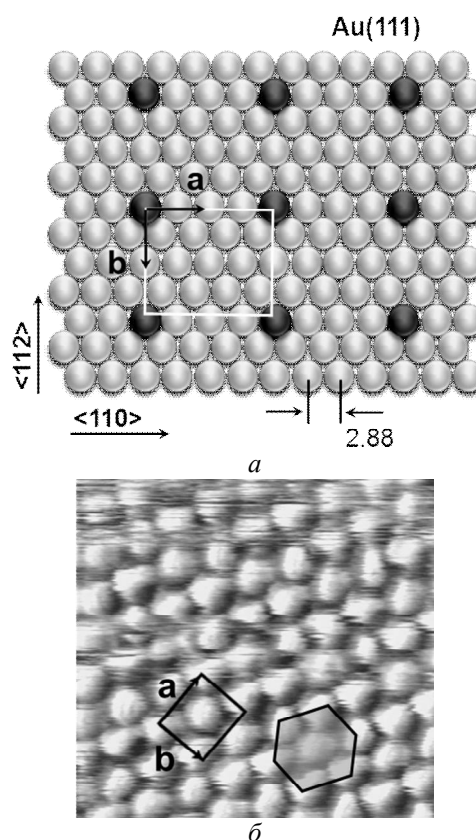


Рис. 4. Схематична модель поверхні Au(111) із зазначеними адсорбційними місцями молекул ДТ та елементарною коміркою пакування – а. STM-зображення 4.7×4.7 нм² моношару молекул ДТ у закритій формі на поверхні Au(111), отримане при $I_t=2$ пА, $U_t=-0.7$ В – б. Вектори **a** та **b** визначають елементарну комірку пакування

В свою чергу аналіз STM-зображень на рис. 4 б, отриманих для моношару молекул ДТ у закритому стані, дозволяє стверджувати, що молекули впорядковуються, як і у випадку молекул у відкритому стані, відповідно до $4 \times 2\sqrt{3}$ структури, хоч і на зображеннях поряд з останньою спостерігаються і квазігексагональні структури (рис. 5).

В отриманому STM-контрасті моношарів молекул ДТ у закритому стані було виявлено дві важливі особливості. По-перше, наявні чотири типи плям різної форми, по-друге, плями однакової форми утворюють прямокутне пакування (прямокутник на рис. 4 б). Трикутоподібні плями впорядковуються в певних напрямках і не відповідають окремим молекулам ДТ, оскільки мають значно менші розміри, ніж поліспряжена частина молекули. Для інтерпретації походження плям звернемося

до результатів DFT розрахунків просторових розподілів електронної густини граничних хвильових функцій, наведених у таблиці. Так, профілі молекулярних хвильових функцій молекули ДТ в закритій формі визначаються

виключно π -спряженою частиною, яка в свою чергу складається з центральної та трьох периферійних пелюстків і схематично може бути представлена у зіркоподібній формі.

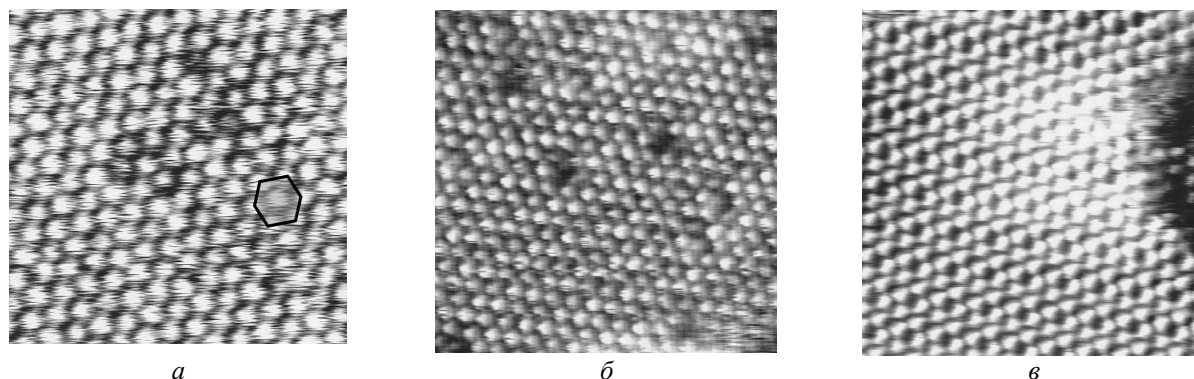


Рис. 5. СТМ-зображення $10 \times 10 \text{ nm}^2$ моношару молекул ДТ у закритій формі на поверхні Au(111), отримані при різних параметрах тунелювання: $I_t=10 \text{ пА}$, $U_t=0.28 \text{ В}$ – а; $I_t=10 \text{ пА}$, $U_t=-0.53 \text{ В}$ – б; $I_t=10 \text{ пА}$, $U_t=-0.74 \text{ В}$ – в

Розрахована відстань між центральним та периферійними пелюстками становить $\sim 5 \text{ \AA}$ і цілком співпадає з відстанями між сусідніми плямами на СТМ-зображеннях рис. 4 б та рис. 5. Врахувавши той факт, що всі плями в СТМ-контрасті мають приблизно однакову яскравість, можна стверджувати, що спряжена частина молекул ДТ розташована майже паралельно до підкладки, а самі молекули мають форму «парасольки». Відповідно до результатів проведених розрахунків (таблиця) видно, що така геометрична конфігурація молекули можлива, оскільки різниця між енергіями конформацій відносно невелика і може бути компенсована ван-дер-ваальсовими взаємодіями сусідніх молекул в моношарі. Таким чином, ізомери ДТ у відкритому та закритому станах самоорганізуються у $4 \times 2\sqrt{3}$ структури, як показано на рис. 5. У той же час, квазігексагональні структури 2×2 для ізомера ДТ в закритому стані є ілюзією і асоціюються з пакуванням окремих частин сусідніх молекул. Це пов'язано з специфікою просторового розподілу електронної густини граничних функцій молекули, спряжена частина якої є паралельною до підкладки Au(111). Як видно з таблиці, для ізомера в закритому стані електронна густина рівномірно делокалізована на периферійних кільцях симетрично по відношенню до центрального кільця. Ізомер у відкритому стані втрачає симетричну

конформацію, що приводить до нерівномірного розподілу густини на двох з трьох периферійних пелюстках. Отже, для моношару ізомерів ДТ у відкритому стані може спостерігатися умовна квазігексагональна структура 2×2 , як схематично показано на рис. 4 б.

ВИСНОВКИ

Формування самовпорядкованого моношару терфенілтіазол-похідних молекул діарилетенів на поверхні Au(111) відбувається за рахунок міжмолекулярної ван-дер-ваальсової взаємодії між сусідніми молекулами, а саме між їх фотохромними частинами. Процес формування моношару складається з двох етапів. На першому етапі молекули адсорбуються на поверхні Au(111) з формуванням хімічного зв'язку S–Au, на другому відбувається адаптація геометрії молекул з формуванням «парасолькової» структури під дією як міжмолекулярної взаємодії, так і зовнішнього електричного поля. Відмінність між СТМ-контрастом моношару молекул у відкритій та закритій формах відкриває можливості дослідження процесу контрольованого перемикання окремих молекул у самоупорядкованому моношарі під дією зовнішнього електричного поля та опромінення.

СТМ-исследования упорядочения молекул диарилэтиленов на поверхности Au(111)

С.В. Снегір, А.Л. Капітанчук, О.А. Кошова, А.А. Марченко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, ssnegir@gmail.com
Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова Национальной академии наук Украины
ул. Метрологическая, 14-б, Киев, 03680 Украина
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, физический факультет
просп. Глушкова, 4, Киев, 03187, Украина
Институт физики Национальной академии наук Украины
просп. Науки, 46, Киев, 03028, Украина*

С использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовано самоупорядочение терфенилтиазол-производных диарилэтиленов на поверхности Au(111). На основании изменения толщины монослоя молекул продемонстрировано процесс изменения геометрии молекулы на поверхности Au(111). Установлены признаки упорядочения молекул на поверхности и определена элементарная ячейка упаковки, которая одинакова для монослоев в открытой и закрытой формах. С целью интерпретации СТМ-изображений проведены квантовохимические расчеты пространственной и электронной структуры свободной молекулы в нейтральном состоянии.

Ключевые слова: диарилэтилены, самоупорядочение, СТМ, монослой, Au(111)

STM study of organization of diarylethene molecules on the Au(111) surface

S.V. Snegir, A.L. Kapitanchuk, O.O. Koshova, A.A. Marchenko

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ssnegir@gmail.com
Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
14-b Metrologichna Str., Kyiv, 03680, Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physical faculty
4 Glushkova Avenue, Kyiv, 03187, Ukraine
Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
46 Nauky Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine*

The self-organisation of terphenylthiazole based diarylethene on Au(111) is studied using scanning tunnelling microscopy (STM). The observations of thickness variation of monolayer of molecules revealed process of molecular geometry changing on Au (111). The signs of molecular ordering on the basis of regularly repeated protrusions are detected. The unit cell of molecular packing is found to be equivalent for monolayers build by molecules in open- and closed-ring forms. For the purpose of interpretation of STM images, quantum chemical calculations of the spatial and electronic structures of the free molecule in neutral state are performed.

Keywords: diarylethene, self-organisation, STM, monolayer, Au(111)

ЛІТЕРАТУРА

1. *Russev M., Hecht S.* Photoswitches: from molecules to materials // *Adv. Mater.* – 2010. – XX. – P. 1–13.
2. *Gahl C., Schmidt R., Brete D. et al.* Structure and excitonic coupling in self-assembled monolayers of azobenzene-functionalized alkanethiols // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 1831–1838.
3. *Coumans R., Elemans J., Rowan A., Nolte R.* Interlocked porphyrin switches // *Chemistry.* – 2013. – V. 19(24). – P. 7758–7770.
4. *Liljeroth P., Repp J., Meyer G.* Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules // *Science.* – 2007. – V. 317. – P. 1203–1206.
5. *Masahiro I.* Photochromism of diarylethene molecules and crystals // *Proc. Jpn. Acad. Ser. B.* – 2010. – V. 86. – P. 472–483.
6. *Snegir S., Marchenko A., Yu P. et al.* STM observation of open- and closed-ring forms of functionalized diarylethene molecules self-assembled on a Au(111) surface // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 2433–2436.
7. *Arramel T., Pijper C., Kudernac C. et al.* Reversible light induced conductance switching of asymmetric diarylethenes on gold: surface and electronic studies // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 9277–9282.
8. *Dulić D., Van der Molen S., Kudernac T. et al.* One-Way Optoelectronic switching of photochromic molecules on gold // *J. Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 207402–207406.
9. *Katsonis N., Kudernac T., Walko M. et al.* Reversible conductance switching of single diarylethenes on a gold surface // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1397–1400.
10. *Becke J.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5642–5648.
11. *Lee C., Yang W., Parr R.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
12. *Bhushan B., Kawata S.* Applied Scanning Probe Methods VI: Characterization. – Springer, 2009. – 224 p.
13. *Marchenko A., Naumovets A., Taraschenko D., Cherepanov V.* STM investigations of self-ordered *n*-octane acid films on Au(111) surface // *Ukr. J. Phys.* – 2009. – V. 54. – P. 1–2.

Надійшла 11.04.2014, прийнята 09.07.2014