

# 长链烷烃和醇在石墨表面吸附的 扫描隧道显微镜研究\*

陈永军 赵汝光<sup>†</sup> 杨威生

(人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京大学物理学院, 北京 100871)

(2004 年 3 月 25 日收到 2004 年 4 月 27 日收到修改稿)

用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了室温下十八醇 ( $1-C_{18}H_{37}OH$ ) 和十四烷 ( $C_{14}H_{30}$ ) 在石墨表面的吸附行为. 十八醇在石墨表面自组装形成条状结构. 实验发现了十八醇分子在石墨表面的两种不同的密排方式, 它们形成并列的不同宽度的条状结构. 还发现, 由于溶剂 (正十四烷  $C_{14}H_{30}$ ) 的完全蒸发, 留下的十八醇分子在石墨表面吸附的自组装结构与固液界面中十八醇分子在石墨表面的吸附形成的结构在分子方向、表面分子晶体的晶格常数及条状结构宽度等方面有很大的不同. 此外, 实验中也发现溶剂十四烷在某种情况下也能在石墨表面吸附形成可供 STM 观察的有较长时间稳定性的条状周期结构. 实验观察到的十四烷在石墨表面形成的晶体结构与固液界面中观察到的有序结构的晶体结构常数和分子排列方向也是不同的. 根据 STM 图像, 提出了十八醇和十四烷在石墨表面吸附的结构模型.

关键词: 十四烷, 十八醇, 石墨, 扫描隧道显微镜

PACC: 6817, 7335, 8265

## 1. 引 言

长链的烷烃和醇作为最简单的有机分子之一, 由于在润滑油等技术工业领域的重要应用, 它们在单晶表面的吸附行为在过去的几十年里受到广泛的关注<sup>[1]</sup>. 自从 Groszek 通过热力学测量间接地确定了烷烃在固体表面的吸附结构<sup>[2]</sup>, 人们运用了各种技术手段对杆状分子——长链的烷烃和醇等在固态单晶表面的吸附行为进行研究, 包括: 紫外线光电谱 (ARUPS) 和低能电子衍射 (LEED)<sup>[3]</sup>, 中子散射<sup>[4-9]</sup>, 高分辨氦原子散射 (HAS)<sup>[10, 11]</sup>, X 射线<sup>[12, 13]</sup>, 扫描隧道显微镜 (STM)<sup>[14-28]</sup> 以及分子力学模拟 (MD)<sup>[29-30]</sup> 等. 人们发现, 长链烷烃和醇能够在固态单晶表面吸附形成高度有序的结构, 包括在固态与液态 (固液) 界面<sup>[14-27]</sup> 和固态与气态 (固气) 界面<sup>[2, 6, 28]</sup> 环境中, 形成的结构是由分子与分子之间和分子与衬底之间的相互作用包括范德瓦耳斯相互作用和氢键等决定的<sup>[14, 15]</sup>, 分子的尺度、形状、对称性及分子本身的弹性和分子的功能团等对形成的表面分子单层晶体的结构和单层分子结构的熔化相变有重要影响<sup>[9]</sup>. 因

此, 研究烷烃和醇在单晶表面的物理吸附有助于揭示有机分子在表面吸附形成有序结构的机理, 更好地理解分子与分子之间和分子与衬底之间的相互作用. 不但如此, 近来有机分子在表面的组装结构引起人们极大的兴趣<sup>[31-34]</sup>. 由于长链烷烃及其衍生物能够在单晶表面包括石墨 (HOPG)<sup>[14, 15, 27]</sup> 和 Au (111)<sup>[19, 20, 23, 24]</sup> 等形成有序的、稳定的二维单层结构, 使得烷烃及其衍生物在表面的组装结构在分子电子学领域有其潜在的广泛的应用前景, 如可作为理想的分子模板<sup>[35]</sup>, 制造“金属/分子/金属”结<sup>[36]</sup>, 分子开关<sup>[31]</sup> 等.

本文报道了固气界面中长链烷烃和其衍生物——醇在 HOPG 表面吸附形成的有序结构, 揭示了烷烃和其衍生物醇在固气界面和固液界面中物理吸附形成的自组装有序结构的晶格常数和分子排列方向是不同的, 得到了与以前中子散射研究一致的结论<sup>[6]</sup>.

## 2. 实验过程

实验是在自制的 STM 系统中进行的. 所有观察

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: D01CB610504) 和国家自然科学基金 (批准号: 10134030) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: rgzha@pku.edu.cn; 电话: 010-62751754.

都在室温下的压强约为 100Pa 的系统中进行. STM 系统所用的针尖是用直径为 0.5mm 的 W 丝在 NaOH 溶液中通过电化学的交流和直流混合腐蚀方法得到的, NaOH 溶液的浓度是 1—5 mol/l. 实验时, 偏压加在样品上, 针尖接地, 针尖扫描速率为 10—20nm/s, 所有 STM 图都是在恒电流模式下得到的, 所有的 STM 图中的热漂移都未经任何纠正.

我们选择了十四烷烃( $C_{14}H_{30}$ )和十八醇( $1-C_{18}H_{37}OH$ )系统(如图 1 所示). 实验所用的样品是通过商业渠道获得的, 使用时未加提纯和任何其他处理. 实验用的溶液是通过把少量正十八醇(固态)加到正十四烷(液态)中溶解得到的, 静置溶液达到热力学平衡, 溶液浓度约为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/l. 实验中所用衬底是新解理的具有高度原子结构取向 HOPG(0001)表面, 在新解理的 HOPG 表面滴一微滴(约  $5\mu\text{l}$ )浓度约为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/l 的十八醇溶液, 然后放入系统样品架, 系统压强保持约 100Pa, 较长时间后, 作为溶剂的正十四烷烃完全挥发, 剩下供 STM 观察的十八醇分子在 HOPG 表面吸附形成的干燥薄膜. 然而, 当在 HOPG 表面滴一微滴溶液, 即刻把样品放入低真空( $\sim 1.0\text{Pa}$ )中, 由于样品未加静置和溶剂迅速挥发, 十八醇分子没有足够时间替换吸附在 HOPG 表面的溶剂十四烷而被溶剂挥发带走, 因而留在 HOPG 表面的是十四烷吸附形成的薄膜. 实验显示十四烷在 HOPG 表面吸附有一定的稳定性, 形成的结构可供 STM 观察.

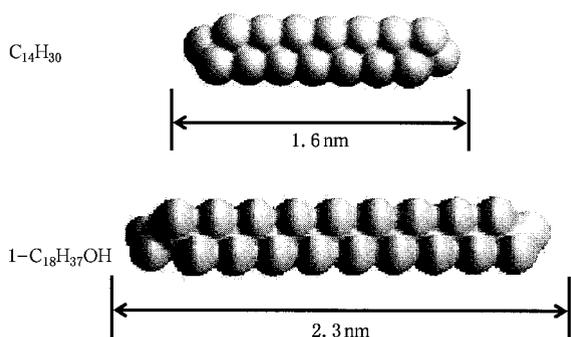


图 1 十四烷和十八醇的分子结构( $C_{14}H_{30}$  分子长度是 1.6nm,  $1-C_{18}H_{37}OH$  分子长度是 2.3nm)

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 醇在 HOPG 表面的吸附

图 2 是十八醇在 HOPG 表面吸附形成的周期性

超结构. 图 2(a) 是较大范围的 STM 图, 从图 2(a) 中可以看到十八醇分子在 HOPG 表面组装形成的有很好的周期性条状结构. 条状结构宽度为 4.72nm, 相邻的条状结构由较深的槽隔开. 条状结构与固液界面中观察到的条状结构很相似, 但两种环境中的条状结构宽度不同(固液界面中的条状结构宽度为 4.21nm)<sup>[14, 15]</sup>. 图 2(b) 是更高分辨率的 STM 图. 从图中可以清楚地看到十八醇分子排列形成的剪尾形(HB)结构, 分子平躺在 HOPG 表面, 分子的长轴与 HOPG 表面平行. 分子轴在 HOPG 表面有两种不同的取向(如图 2(b)(c) 中箭头所示), 不同取向分子之间的分子轴夹角为  $155.4^\circ$ (图 2(c)), 令人惊讶的是, 不同取向的分子的分子轴与条状结构的边缘的夹角是不同的, 一边约为  $90^\circ$ , 一边约为  $60^\circ$ , 因此在 HB 结构内形成不同宽度(图 2(b) 中的  $H_1, H_2$ )的结构. 图中分子长度约为  $H_1 = 2.38\text{nm}$ , 接近十八醇分子的长度 2.3nm(图 1). 由于在 HB 结构内不同取向的分子与条状结构边缘夹角不同, 因此 HB 结构背轴两边的分子之间距离不同, 分子间距离  $h_1$  和  $h_2$  分别是 0.586nm 和 0.498nm, 背轴两边分子所占空间也不相同. 表面二维分子晶体结构模型如图 2(c) 所示, 原胞结构是由两个不同取向的分子组成的单斜结构, 基矢长度分别为  $a = 9.67g$  和  $b = 10.24g$  ( $g$  是 HOPG 表面晶格相邻的  $\beta$  位置碳原子之间距离,  $g = 0.246\text{nm}$ ), 两基矢之间的夹角是  $\theta = 13.3^\circ$ . 在图 2(b) 中, 我们观察到不同区域的不同的高和低的对比度的变化, 这种变化是由于分子之间距离  $h_1$  和  $h_2$  与 HOPG 表面的晶格在沿条状结构方向不匹配, 从而出现的衬底对 STM 图的对比度的调制<sup>[15, 37]</sup>. 同时我们发现, 分子在 HOPG 表面的排列结构是依赖于 HOPG 表面原子晶格结构的三重对称轴的<sup>[15]</sup>(如图 3 所示). 图 3 中的条状结构宽度  $L = 4.74\text{nm}$ . 图中出现两个不同的区域 I 和 II, 两个区域的条状结构分别向两个不同方向延伸, 夹角约为  $116^\circ$ , 接近  $120^\circ$ . 图 3 中较窄的条状结构的宽度  $L' = 3.29\text{nm}$ , 这是杂质混合在样品中或者溶剂在表面与十八醇伴随吸附形成的. 根据条状结构的宽度可以断定分子的碳链中碳原子个数不超过 14.

让我们对比一下固气界面和固液界面两种环境中十八醇分子形成的结构. 在固液界面中, 十八醇分子形成条状剪尾形结构, 条状结构的宽度为 4.2nm, 条状剪尾形结构内分子的排列关于背轴对称, 分子轴与条状结构边缘成  $60^\circ$  角, 分子间的垂直距离(分

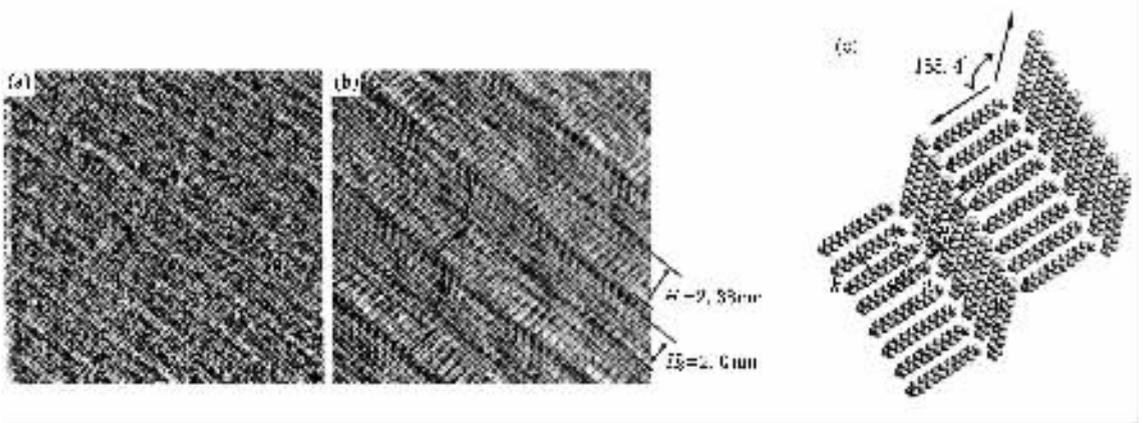


图2 固气界面中 1-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH 分子在 HOPG 表面吸附的分子单层的 STM 图和分子吸附模型. 隧道电流  $I_t$  为 0.50nA, 偏压  $V_b$  为 1000mV (a) 较大范围 STM 扫描图, 扫描范围 42.6nm × 42.6nm (b) 高分辨 STM 图, 扫描范围 17.1nm × 17.1nm (c) 1-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH 分子在 HOPG 表面的排列模型及单层晶体的原胞

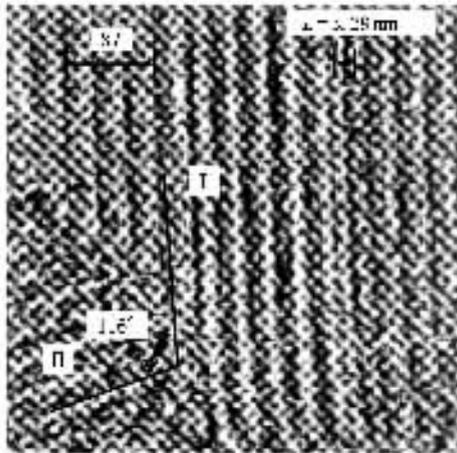


图3 固气界面中 1-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH 分子在 HOPG 表面吸附的分子单层的 STM 图(图中显示了两个不同的区域 I 和 II, 不同区域的条状结构方向是不同的, 两个方向夹角是 116°. STM 图的扫描范围是 70nm × 70nm, 隧道电流  $I_t$  为 1.30nA, 偏压  $V_b$  为 600mV)

子宽度)为 0.426nm, 沿着边缘方向的分子间隔为 0.492nm<sup>[14-16]</sup> (x 射线实验修正值是 0.504nm<sup>[12]</sup>). 与固液界面中的结构相比, 在固气界面环境中, 条状结构的宽度增加了 12.4%, 沿着条状结构边缘方向的分子间隔增加了 16.3%, 每个分子所占空间的平均值增加了 27.2%. 从固液界面到固气界面, 表面吸附二维分子晶体的结构、分子排列以及晶体结构常数发生了很大变化.

此外, 我们还观察到另外一种结构(图 4). 观察到的仍然是并列的条状结构(图 4(b)), 宽度为 4.20nm. 从图 4(c) 和 (d) 可以看到分子成箭尾形排

列, 但是分子轴方向与条状剪尾形结构边缘的夹角约为 60°, 分子之间的沿着条状结构边缘方向的距离  $h_1$  和垂直距离  $h_2$  分别为 0.572nm 和 0.500nm, 不同取向分子之间的夹角是 120° (如图 4(e)), 图 4(e) 是根据 STM 图像得到的分子堆叠模型. 晶体原胞是由取向不同的两个分子组成的单斜晶胞. 基矢  $a$  和  $b$  的长度为 8.59g, 基矢之间的夹角为 15.6°. 这种结构与固液界面中观察到的结构比较相似<sup>[14-16]</sup>, 但  $h_1$  和  $h_2$  与固液界面中的晶格常数相比分别增加 13.5% 和 17.6%, 每个分子平均所占空间增加 17.6%, 晶格常数发生了变化. 而且从 STM 图(图 4(c) 和 (d)) 可以看到非常明显的周期性的 STM 对比度的“亮”和“暗”的变化, 我们认为这种周期性的对比度的变化来自衬底晶格结构的波函数与分子的波函数交叠相干形成的, 分子在表面晶格中的排列位置是引起这种变化的原因. 分子碳链锯齿状结构中的最小周期 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ) 是  $T_a = 0.251\text{nm}$ <sup>[24]</sup>, 而 HOPG 表面晶格中相邻的  $\beta$  位置碳原子之间的距离是  $g = 0.246\text{nm}$ ,  $T_a$  和  $g$  有微小的不匹配, 这种微小的不匹配会导致波函数相干现象的出现, 而且相干现象依赖于分子间的距离<sup>[24]</sup>, 从而影响隧道电流的大小分布. 三十三烷 ( $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ ) 在 Au(111) 表面吸附的 STM 研究显示了这种相干现象<sup>[24]</sup>. Au(111) 表面吸附的烷烃分子之间的侧向间隔是 0.500nm, Au(111) 表面沿  $\langle 110 \rangle$  方向的原子间距离是  $T_s = 0.288\text{nm}$ ,  $T_s$  和  $T_a$  有微小的不匹配, 由于在  $\langle 110 \rangle$  方向分子与衬底 Au(111) 晶格的不匹配, STM 观察到  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$  在 Au(111) 表面同一区域吸附形成两种完

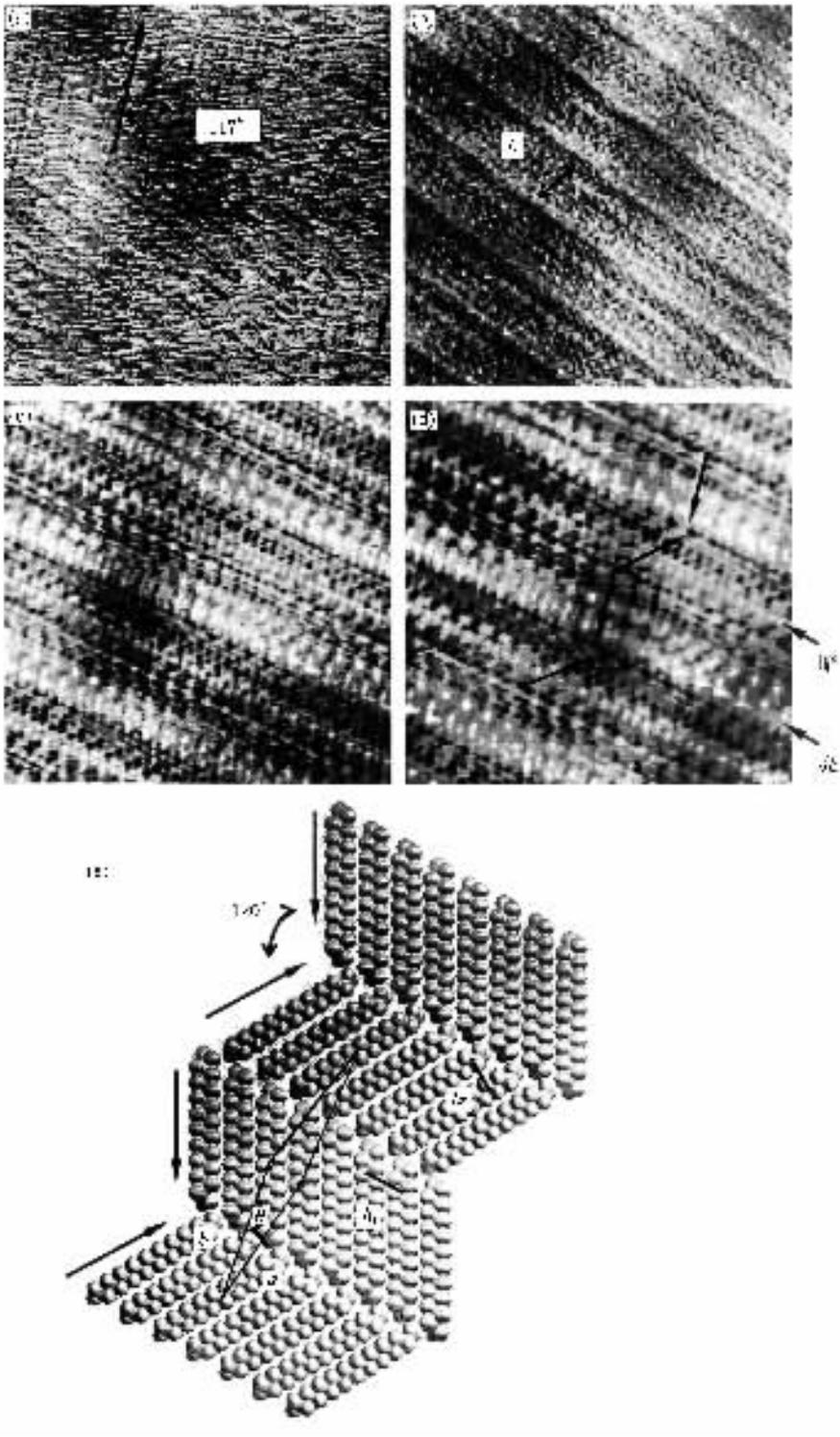


图4 STM观察到的固气界面中1-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH分子在HOPG表面形成的另一种结构的STM图及分子排列模型。(a)大范围的STM图。从图可以看到条状结构的锯齿形结构。不同方向的夹角是117°。扫描范围是60nm×60nm。隧道电流 $I_t$ 为1.40nA,偏压 $V_b$ 为600mV。(b)更高分辨的STM图。扫描范围是25.4nm×25.4nm。隧道电流是 $I_t$ 为1.40nA,偏压 $V_b$ 为600mV。(c)和(d)是高分辨的STM图。扫描范围分别是11nm×11nm和9.4nm×9.4nm。隧道电流 $I_t$ 是1.60nA,偏压 $V_b$ 为500mV。(e)分子排列模型和分子晶体结构的原胞。

全相反的 STM 对比度(见文献 24 的图 3). 同样, 小分子在表面吸附如果分子尺度与衬底晶格结构之间存在某种匹配但又不完全匹配, 也能观察到相干现象导致的 STM 图对比度的调制(见文献 38 的图 4 (c) 和 (d)).

从图 2 和图 4 及固气界面与固液界面中所观察到的结构的对比中, 我们看到固液界面和固气界面两种环境下所得到的十八醇在 HOPG 表面的物理吸附薄膜结构有不同的晶体结构参数及不同的分子排列方式.

为了解释上面所发现的现象, 我们考虑了溶剂对表面晶体的形成及晶体结构的影响. 我们知道, 十八醇分子在 HOPG 表面的吸附是物理吸附, 分子与衬底的相互作用较弱, 分子与衬底的相互作用能量是  $223.5 \times 10\text{J/mol}$ , 分子与衬底的相互作用在十八醇的吸附中起着主要作用, 它决定了十八醇能够在 HOPG 表面吸附形成条状结构<sup>[14, 15, 22]</sup>. 然而, 形成的晶体结构是由包括分子与分子之间的相互作用、分子与衬底之间的相互作用、分子所处的环境及分子在表面组装的机理等共同决定的<sup>[6, 17]</sup>. 在固液界面中, 分子与溶剂分子之间存在相互作用, 分子在表面的吸附和运动受到所处环境——溶剂的影响<sup>[6, 17]</sup>, 溶质分子与溶剂分子之间存在选择吸附, 决定表面吸附晶体结构的机理是热力学动力学. 对三十二烷 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ ) 和庚烷 ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) 系统在 HOPG 表面吸附的中子散射实验研究表明<sup>[6]</sup>,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  的存在对  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$  在 HOPG 表面吸附形成的二维单层晶体结构的晶格常数包括分子之间的距离和分子方向等有重要影响,

通过真空沉积得到的在 HOPG 表面吸附的分子单层晶体的晶格常数比固液界面中自组装形成的晶体结构的晶格常数增大了 9%, 而且通过控制  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  分子存在的量 ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$  存在的量  $\sim 1$  单层 (ML) 时) 可以把固气界面中的晶体结构转化到固液界面中的结构, 反之 ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$  存在的量  $\sim 0.67\text{ML}$  时) 也可以把固液界面中形成的结构往固气界面真空沉积得到的结构转化. 由此可知, 溶剂(更短的烷烃)对表面吸附的分子二维有序结构的形成有重要影响. 因此, 对于  $1\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  来说, 在 HOPG 表面组装形成超结构的机理除了受到来自功能团——氢键的影响外, 决定  $1\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  在 HOPG 表面组装形成超结构的机理与烷烃在 HOPG 表面的组装机制是相同的, 氢键的相互作用决定分子之间的夹角<sup>[14, 15, 22]</sup>, 十八醇分子在固液界面和固气界面中形成不同的结构的决定性因素是溶剂的存在, 溶剂的存在使固液界面中的分子组装机理发生了变化, 溶剂与表面吸附分子的相互作用改变了表面晶体的结构参数, 因而两种形成的表面晶体的晶格常数以及分子方向是不同的.

### 3.2. 烷烃在 HOPG 表面的吸附

图 5 是固气界面中十四烷在 HOPG 表面吸附形成的结构的 STM 图像. 图中显示了十四烷在 HOPG 表面形成的条状结构, 条状结构宽度  $L$  为  $3.34\text{nm}$ , 约是烷烃分子长度的两倍(如图 1). 在每个条状结构中, 可以看到沿条状结构方向的细“条”, 这些细“条”在高分辨的图 5(c) 和 (b) 中并没有对应, 这可

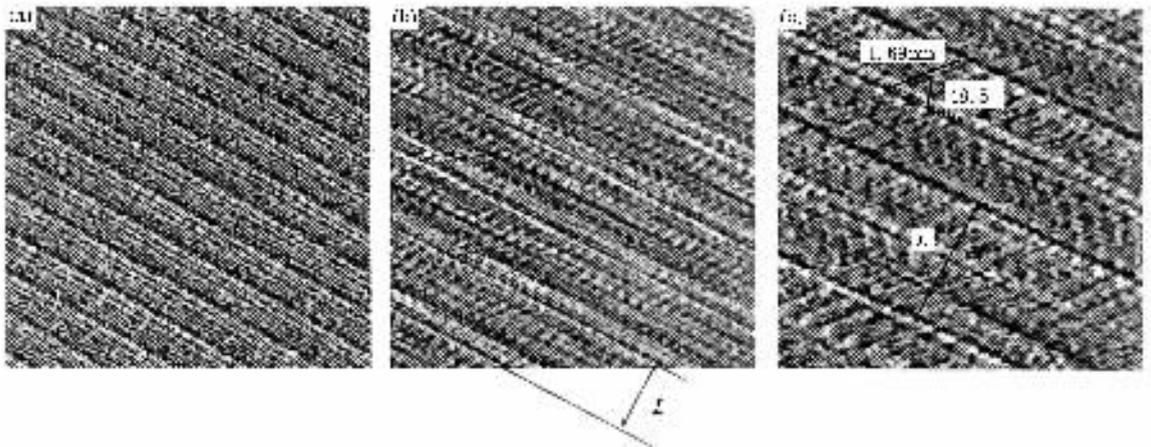


图 5 固气界面中  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  在 HOPG 表面吸附的 STM 图 (a) 较大范围的 STM 图(扫描范围是  $36.5\text{nm} \times 36.5\text{nm}$ , 隧道电流  $I_t$  为  $0.20\text{nA}$ , 偏压  $V_b$  为  $1000\text{mV}$ ) (b) 更高分辨的 STM 图(扫描范围是  $17.1\text{nm} \times 17.1\text{nm}$ , 隧道电流  $I_t$  是  $0.10\text{nA}$ , 偏压  $V_b$  为  $1000\text{mV}$ ); (c) 高分辨 STM 图(扫描范围是  $6.2\text{nm} \times 6.2\text{nm}$ , 隧道电流  $I_t$  是  $0.10\text{nA}$ , 偏压  $V_b$  为  $1000\text{mV}$ )

能是十四烷分子中碳原子之间的距离与 HOPG 衬底晶格中的碳原子之间的距离并不完全匹配导致的<sup>[15]</sup>, 同样由于分子在条状结构方向的排列与石墨表面晶格不匹配导致的不同区域的亮暗对比度变化的莫尔斑图( moiré pattern )也在图 5( b )中观察到了<sup>[15, 37]</sup>. 从图 5( c )可以看到分子长度为 1.69nm, 接近十四烷烃的分子长度( 如图 1 ), 分子轴与条状结构边缘的夹角是 48.5°, 而在固液界面中观察到烷烃在 HOPG 表面的条状结构的宽度与烷烃分子长度基本相同, 烷烃分子轴与条状结构边缘成约 90°角<sup>[15]</sup>.

图 6( a )是十四烷在 HOPG 表面吸附的分子排列模型. 分子间距离  $h_1$  和  $h_2$  为 0.604nm 和 0.451nm. 二维分子晶体的原胞是由两个全同的十四烷分子组成的单斜面心( MC )晶胞, 两基矢长度  $a$  和  $b$  分别是 7.64 $\mu$ m 和 5.16 $\mu$ m, 夹角是 39.3°( 如图 6( a )所示 ). 然

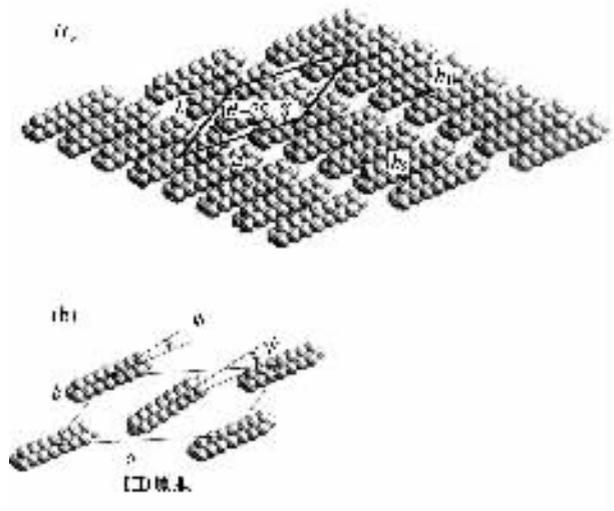


图 6 固气界面中  $C_{14}H_{30}$  在 HOPG 表面吸附的分子排列模型和 HB 原胞模型 ( a )分子排列模型及分子晶体结构的原胞 ( b )HB 原胞模型

而, 有人发现由真空气相沉积得到的烷烃在单晶固体表面吸附形成的晶体结构原胞是 HB 结构<sup>[5, 9]</sup>( 如图 6( b ) ). 最近 Taub 等人用中子散射研究丁烷在 HOPG 表面的吸附时认为<sup>[9]</sup>, 丁烷在 HOPG 表面形成的晶体结构原胞不是四方面心( RC )结构, 因为在 RC 原胞中心的分子( 如图 6( b ) )相对位于四方形四角的分子转了一个方位角  $\psi$ , 因而原胞是由两个不全同的分子组成的 HB 结构. 理论计算表明 HB 结构在 HOPG 表面吸附能量比 RC 结构要低, 因此更稳定<sup>[9]</sup>. 我们没有观察到如图 6( b )中所示的方位角  $\psi$  旋转.

与固液界面中的结果对比. 在固液界面中, 烷烃自组装结构分子间距离的 x 射线衍射实验修正值是 0.428nm<sup>[12]</sup>, 分子轴与形成的条状结构边缘方向垂直. 我们所观察到的固气界面中的结构与固液界面中的结构相比, 分子之间的距离增加了 5.4%, 分子轴并不垂直于条状结构边缘. 固气界面与固液界面两种环境中所观察到的烷烃吸附结构中的分子方向和晶格常数是不同的.

## 4. 结 论

本文用 STM 研究了固气界面中醇和烷烃在 HOPG 表面的吸附行为, 揭示了固气界面中醇和烷烃在 HOPG 表面形成的晶体结构与固液界面中醇和烷烃在 HOPG 表面自组装吸附结构有很大的不同. 在固气界面中, 分子所占的空间比在固液界面中增大了, 分子的排列方向也与在固液界面中不同. 这是溶剂的存在溶剂分子与表面吸附分子相互作用对分子表面吸附结构的重要影响. 本文的发现可以给研究醇和烷烃在单晶固体表面的吸附行为以及单晶固体表面晶体生长提供参考.

[ 1 ] Xia T K and Landman U 1993 *Science* **261** 1310

[ 2 ] Groszek A J 1970 *Proc. Roy. Soc. A* **314** 473

[ 3 ] Yoshimura D, Isnii H, Ouchi Y, Ouchi Y, Ito E, Miyamae T, Hasegawa S, Okudaira K K, Ueno N and Seki K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9046

[ 4 ] Hanse F Y, Criswell L, Fuhrmann D, Herwig K W, Diana A, Dime R M, Neumann D A, Volkmann U G and Taub H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 046103

[ 5 ] Wu Z, Ehrlich S N, Matthies B, Herwig K W, Dai P, Volkmann U G, Hanse F Y and Taub H 2001 *Chem. Phys. Lett.* **348** 168

[ 6 ] Herwig K W, Matthies B and Taub H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3145

[ 7 ] Mess L, Clark S M, Arnold T, Dong C, Thomas R K and Inaba A 2002 *Langmuir* **18** 4010

[ 8 ] Hansen F Y and Taub H 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 652

[ 9 ] Herwig K W, Newton J C and Taub H 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15287

[ 10 ] Witte G, Weiss K, Jakob P, Braun J, Kostov K L and Wöll C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 121

- [ 11 ] Wetterer S M , Lavrich D J , Cummiugs T , Bernasek S L and Scoles G 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 9266
- [ 12 ] Morishige K , Takami Y and Yokota Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8277
- [ 13 ] Mo H , Taub H , Volkmann U G , Pino M , Ehrlich S N , Hansen F Y , Lu E and Miceli P 2003 *Chem. Phys. Lett.* **377** 99
- [ 14 ] Buchholz S and Rabe J P 1992 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31** 189
- [ 15 ] Rabe J P and Buchholz S 1991 *Science* **253** 424
- [ 16 ] Elbel N , Roth W , Günther E and Seggern H V 1994 *Surf. Sci.* **303** 424
- [ 17 ] Venkataraman B , Breen J J and Flynn G W 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 6608
- [ 18 ] McGonigal G C , Bernhardt R H and Thomson D J 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 28
- [ 19 ] Xie Z X , Xu X , Mao B W and Tanaka K 2002 *Langmuir* **18** 3001
- [ 20 ] Poulennec C L , Cousty J , Xie Z X and Mioskowski C 2000 *Surf. Sci.* **448** 93
- [ 21 ] Xie Z X , Xu X , Tang J and Mao B W 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 209
- [ 22 ] Shu X Y , Wang C , Xu Q , Lei S , Wan L J and Bai C L 2001 *Chem. Phys. Lett.* **348** 321
- [ 23 ] Marchenko O and Cousty J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5363
- [ 24 ] Marchenko A , Lukyanets S and Cousty J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045414
- [ 25 ] Rabe J P and Buchholz S 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 2096
- [ 26 ] Askadskaya L and Rabe J P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1395
- [ 27 ] Claypool C L , Faglionli F , William A , Goddard III , Gray H B , Lewis N S and Marcus R A 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 5978
- [ 28 ] Taki S , Ishida K , Okabe H and Matsushige K 1993 *J. Cryst. Growth.* **131** 13
- [ 29 ] Hentschke R , Schümann B L and Rabe J P 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6213
- [ 30 ] Morikawa Y , Ishii H and Seki K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 041403
- [ 31 ] Theobald J A , Oxtoby N S , Phillips M A , Champness N R and Beton P H 2003 *Nature* **424** 1029
- [ 32 ] Wang H , Zhao X Y and Yang W S 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 1316 ( in Chinese ) [ 王 浩、赵学应、杨威生 2000 物理学报 **49** 1316 ]
- [ 33 ] Zhao X Y , Gai Z , Zhao R G and Yang W S 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 94 ( in Chinese ) [ 赵学应、盖 峥、赵汝光、杨威生 1999 物理学报 **48** 94 ]
- [ 34 ] Yan H , Zhao X Y , Zhao R G and Yang W S 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1964 ( in Chinese ) [ 晏 浩、赵学应、赵汝光、杨威生 2001 物理学报 **50** 1964 ]
- [ 35 ] Lei S , Yin S , Wang C , Wan L J and Bai C L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 224
- [ 36 ] Liu Y , Fan X , Yang D , Wang C , Wan L J and Bai C L 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 767
- [ 37 ] Yeo Y H , McGonigal G C and Thomson D J 1993 *Langmuir* **9** 649
- [ 38 ] Zhao X Y , Yan H , Zhao R G and Yang W S 2002 *Langmuir* **18** 3910

## Scanning tunneling microscopy studies of alkane and alkanol adsorbed on graphite<sup>\*</sup>

Chen Yong-Jun   Zhao Ru-Guang<sup>†</sup>   Yang Wei-Sheng

( *Mesoscopic Physics Laboratory and Department of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China* )

( Received 25 March 2004 ; revised manuscript received 27 April 2004 )

### Abstract

The behavior of tetradecane and octadecanol adsorbed on graphite in solid-gas interface is investigated at room temperature by STM. The studies reveal that tetradecane and octadecanol on graphite are self-assembled into a high degree of two-dimensional order , and the lamellar structure , which is similar to that of STM observation in solid-liquid interface , is obtained. But the high-resolution images give striking differences in molecular arrangement , lattice constant and orientation of molecules in one lamella , and we attribute these differences to the solvent effect suggested in previous neutron diffraction studies.

**Keywords** : tetradecane , octadecanol , graphite , STM

**PACC** : 6817 , 7335 , 8265

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant No. 001CB610504 ) and the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10134030 ).

<sup>†</sup> E-mail : rgzhao@pku.edu.cn