

Самоорганизующиеся Монослои (СОМ)

**на твердых поверхностях
(self-assembled monolayers, SAM)**



Содержание

Виды СОМ

Причины образования СОМ

**Механизм образования СОМ
серосодержащих соединений на
поверхности Au**

Структура

Удаление СОМ

Примеры использования

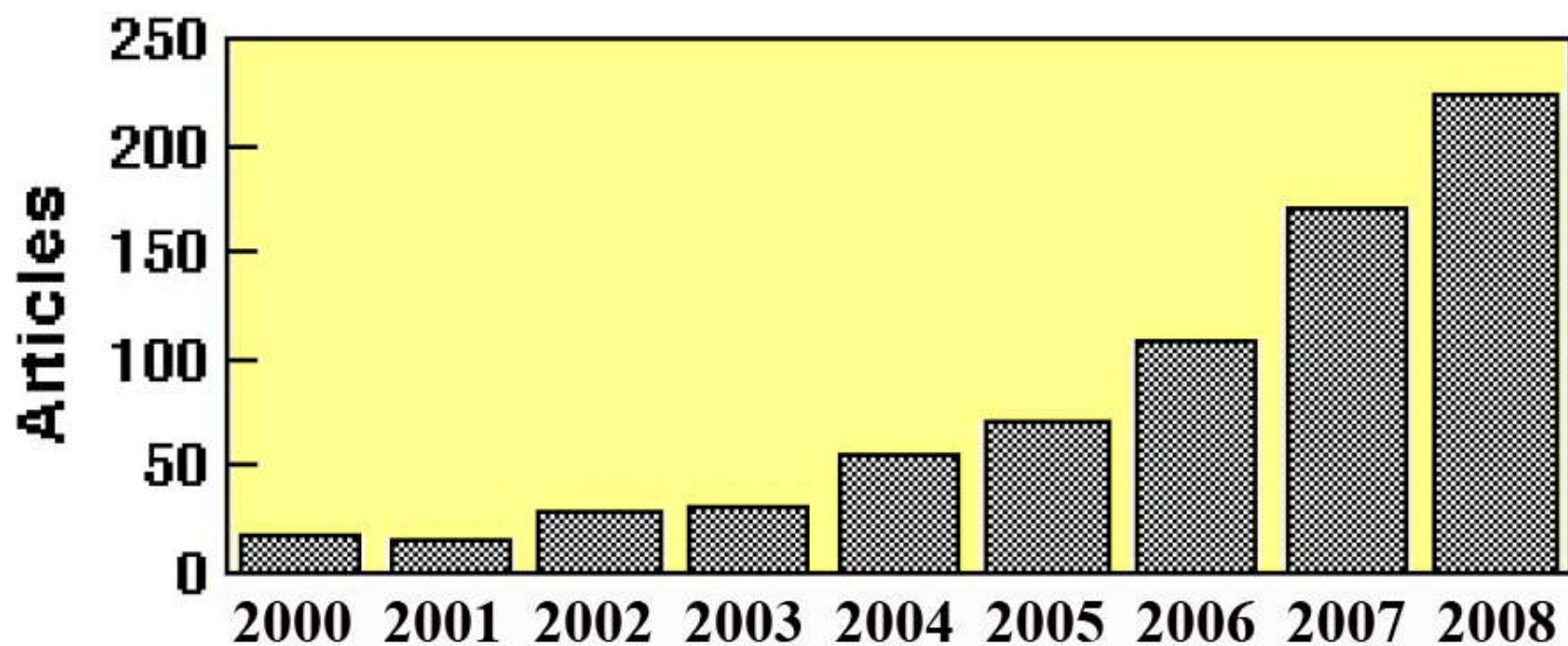
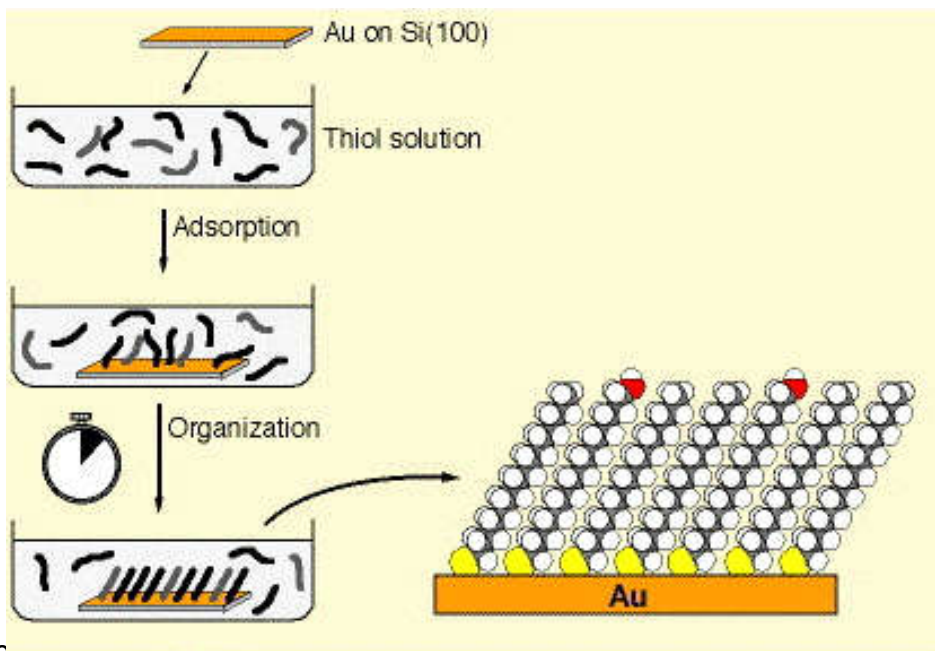


Figure. Number of published articles dealing with self-assembled monolayers per year, according to searches in the Chemical Abstracts and Science Citation Index databases

Определение монослоя

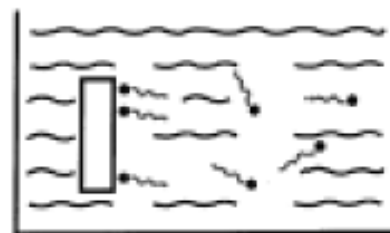
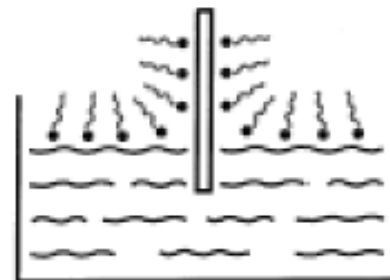
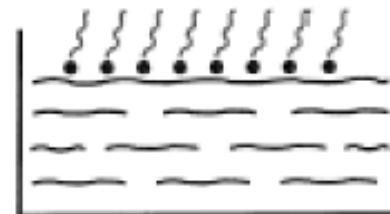
“Самоорганизующиеся монослои – упорядоченные молекулярные структуры, образующиеся при адсорбции активных сурфактантов на твердой поверхности (или другой поверхности, например, поверхности жидкости)”

Abraham Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554



Получение монослоев

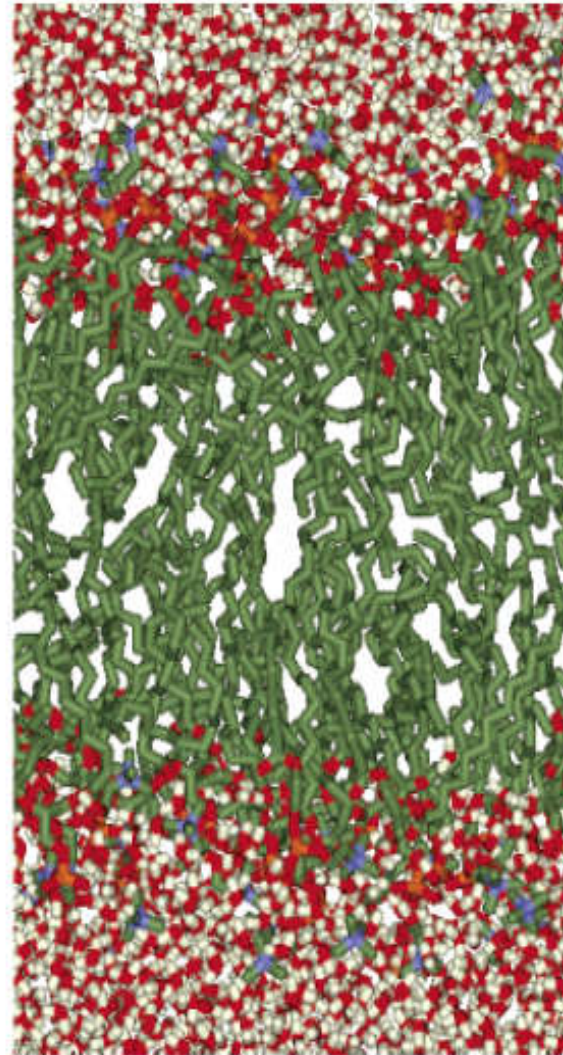
- Langmuir Films
amphiphilic molecules
at liquid/gas interface
- Langmuir-Blodgett Films
Langmuir films
transferred onto solid substrate
- Self-Assembled Monolayers
grown from solution



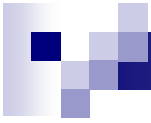
Lipid membrane



Model of lipid membrane



Dipalmitoylphosphatidyl
choline lipid membrane



Самоорганизация — процесс упорядочения в системе за счёт внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия.

Определение, данное Г. Хакеном в 1980-е гг. в
«Самоорганизация — процесс упорядочения
(пространственного, временного или пространственно-
временного) в открытой системе, **за счёт согласованного
взаимодействия множества элементов её
составляющих**».

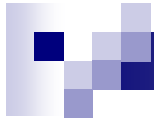
Характеристики системы:

- открытая (наличие обмена **энергией/веществом** с окружающей средой)
- содержит неограниченно большое число элементов (подсистем)
- имеется стационарный устойчивый режим системы, в котором элементы взаимодействуют.



Фундаментальным принципом самоорганизации служит возникновение нового порядка и усложнение систем через **флуктуации** (случайные отклонения) состояний их элементов и подсистем.

Самоорганизация может произойти лишь в системах достаточного уровня сложности, обладающих определённым количеством взаимодействующих между собой элементов. В противном случае эффекты от взаимодействия будут недостаточны для появления коллективного поведения элементов системы и тем самым возникновения самоорганизации. Недостаточно сложные системы не способны к спонтанной организации, и при получении извне чрезмерного количества энергии теряют свою структуру и необратимо разрушаются.



Самоорганизация и самосборка

- В отличие от поэтапных методов организации системы, данное воздействие направлено **не на конкретную частицу, а на все сразу**. Не нужно выстраивать требуемую структуру вручную, помещая нанообъекты в требуемые точки пространства один за другим - создаваемые условия таковы, что нанообъекты делают это сами и одновременно.



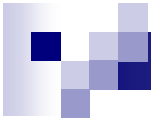
Самоорганизующиеся монослои на поверхности твердой подложки

Слои Лэнгмюра-Блоджетт

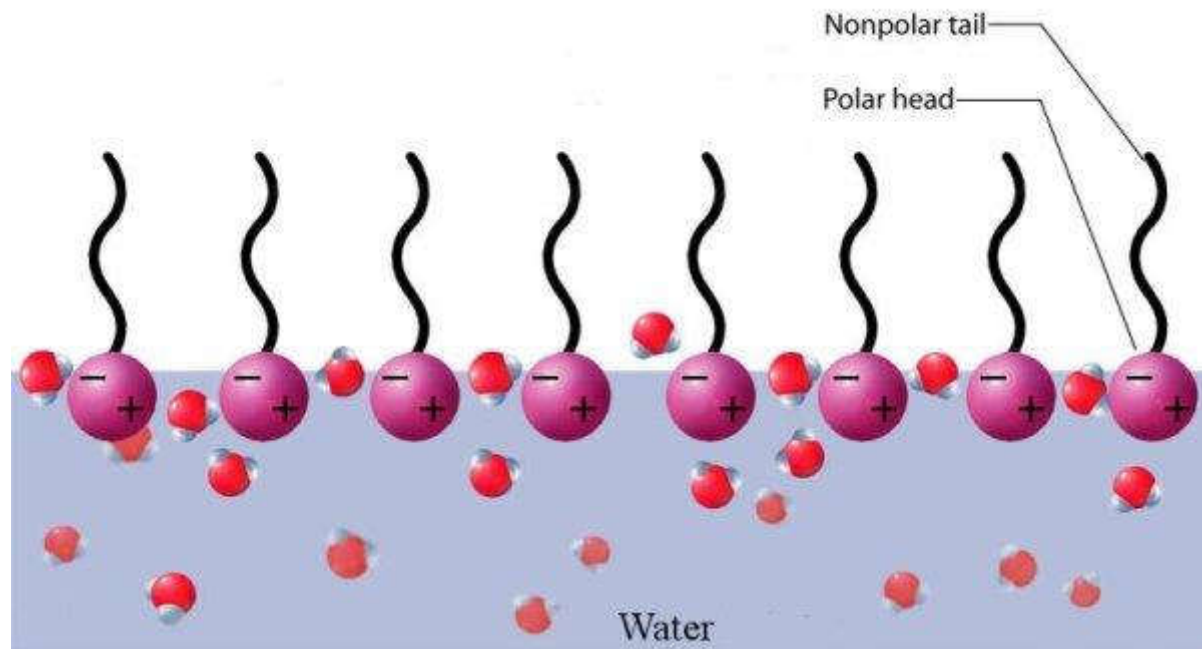
СОМ серосодержащих соединений
на поверхности Au

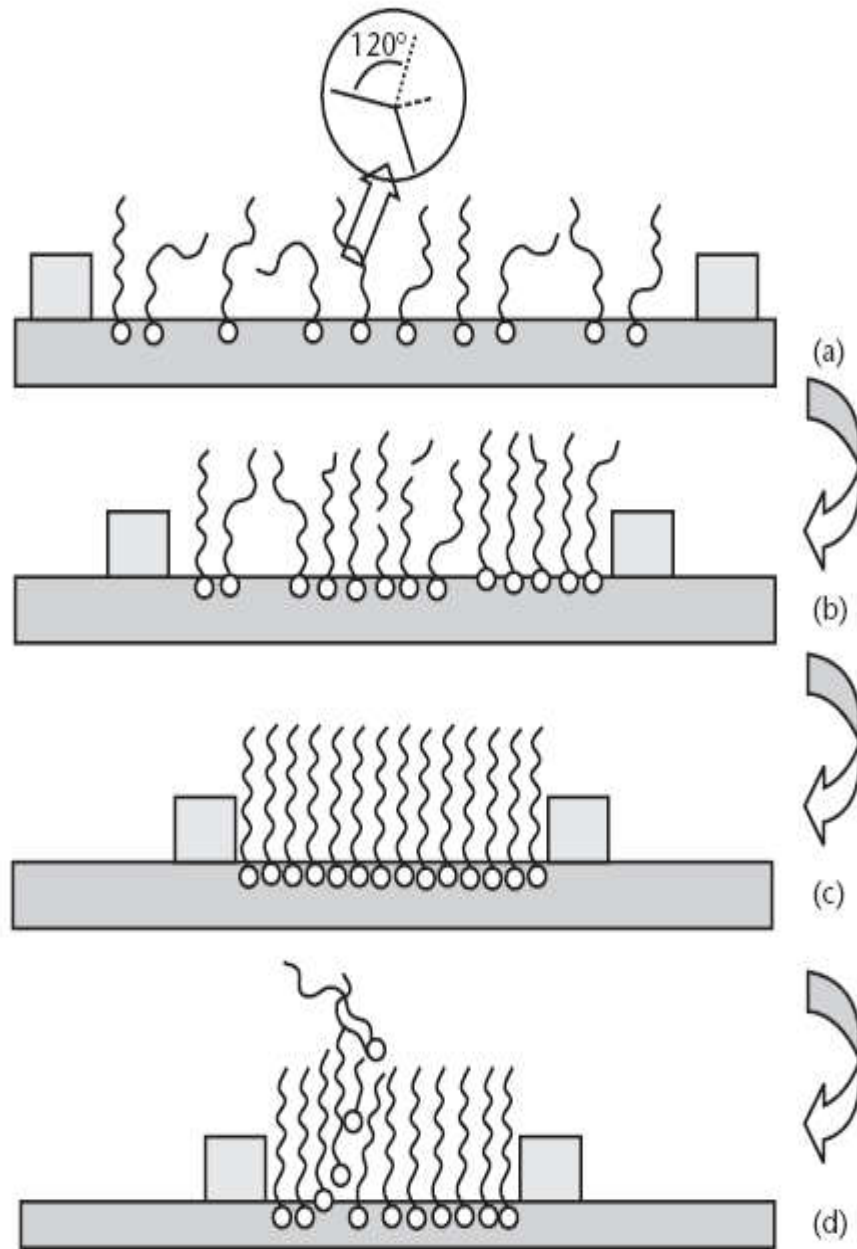
Монослои на поверхности стекла,
оксидов кремния и алюминия и т.п.

- Слои Лэнгмюра-Блоджетт (**Langmuir–Blodgett film**) – моно- или полислои органических соединений, перенесенные с поверхности жидкости на твердую подложку. Монослои обычно состоят из амфифильных молекул с гидрофильной «головкой» и гидрофобным «ХВОСТОМ»



Langmuir–Blodgett film





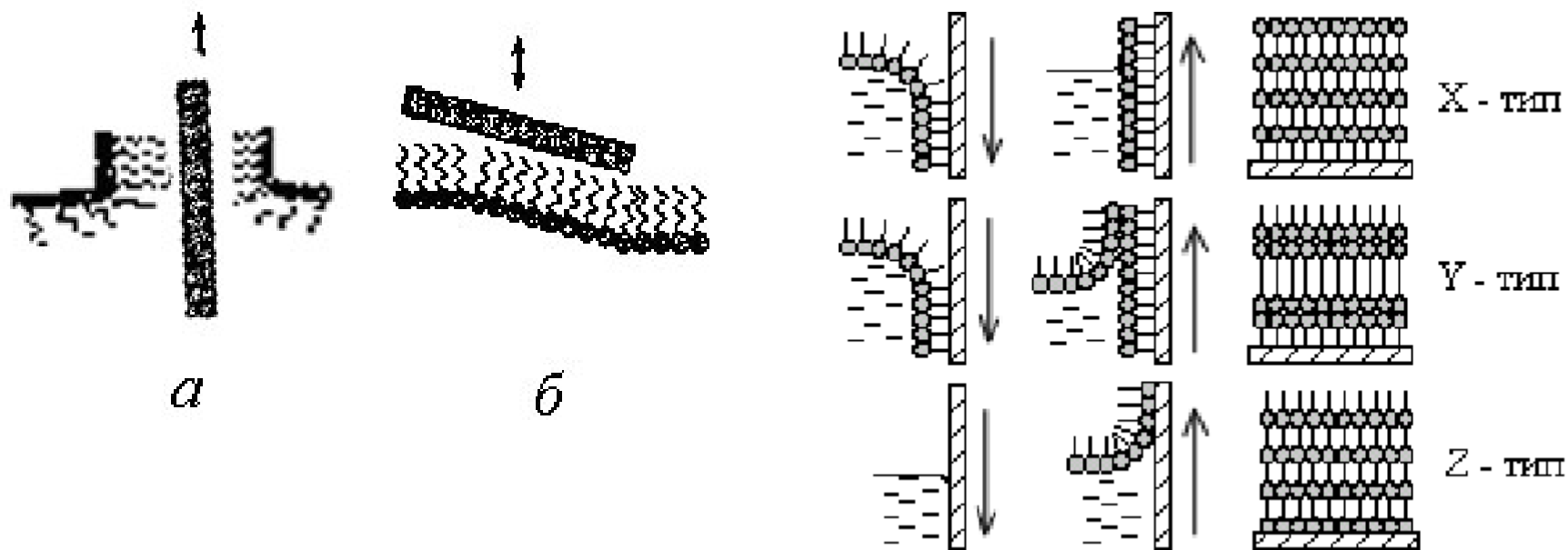
Stages of Langmuir monolayer formation

- a) two-dimensional gaseous state
- b) two-dimensional liquid state
- c) two-dimensional solid state
- d) collapse of the monolayer

Transition from one state to another is determined by compression of amphiphilic molecules on the surface (interphase). LB film is stage c). Further compression leads to “monolayer collapse”.

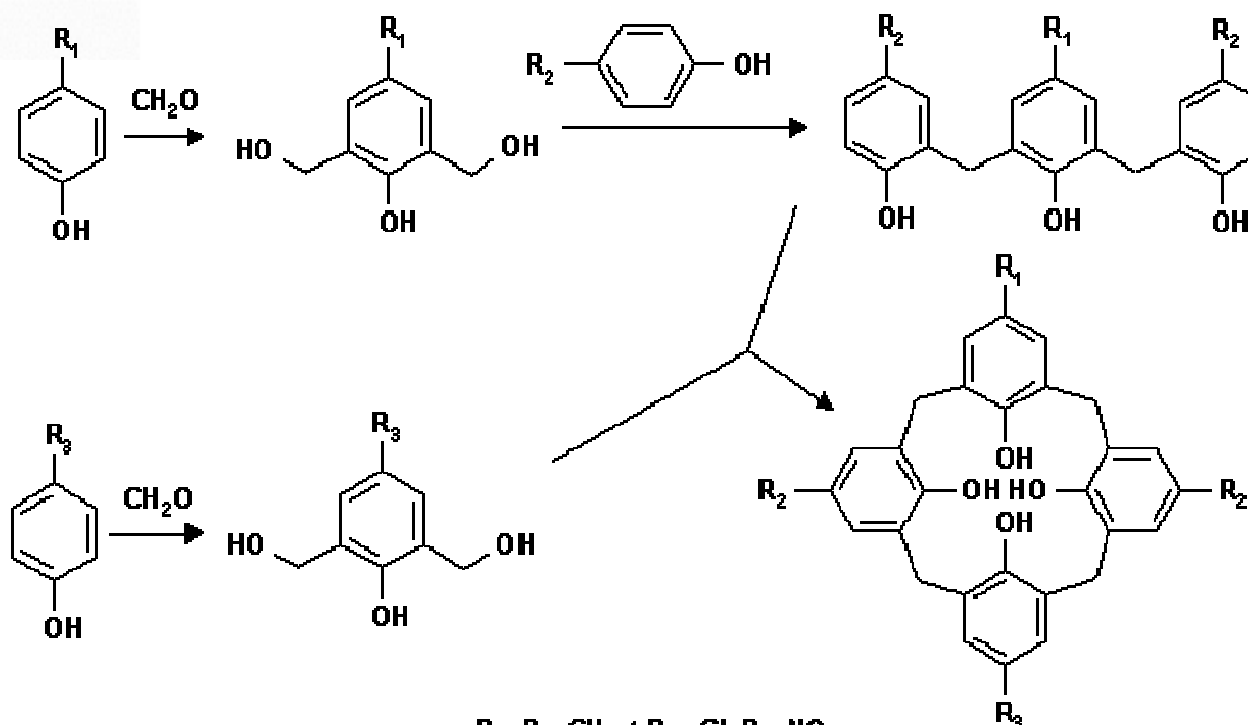
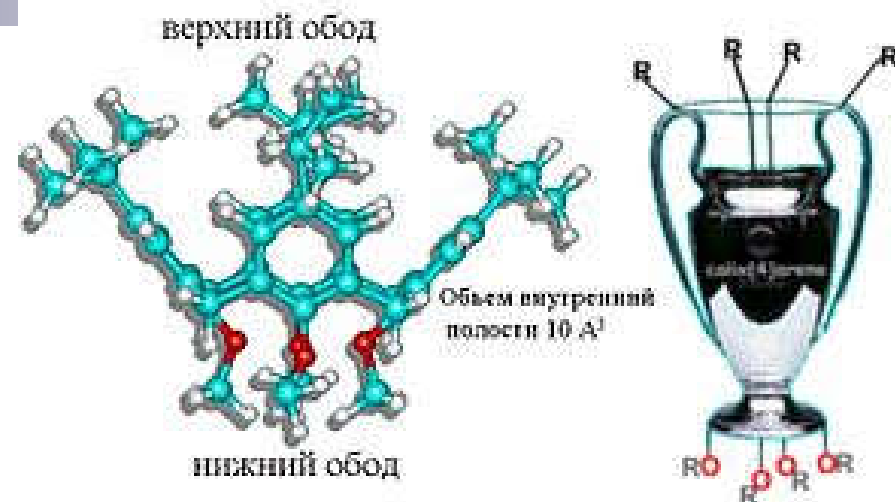
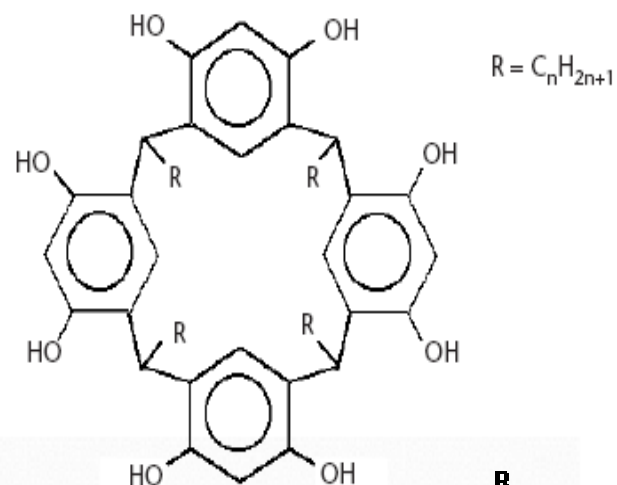
Nobel prize; 1932

Нанесение LB film на подложку

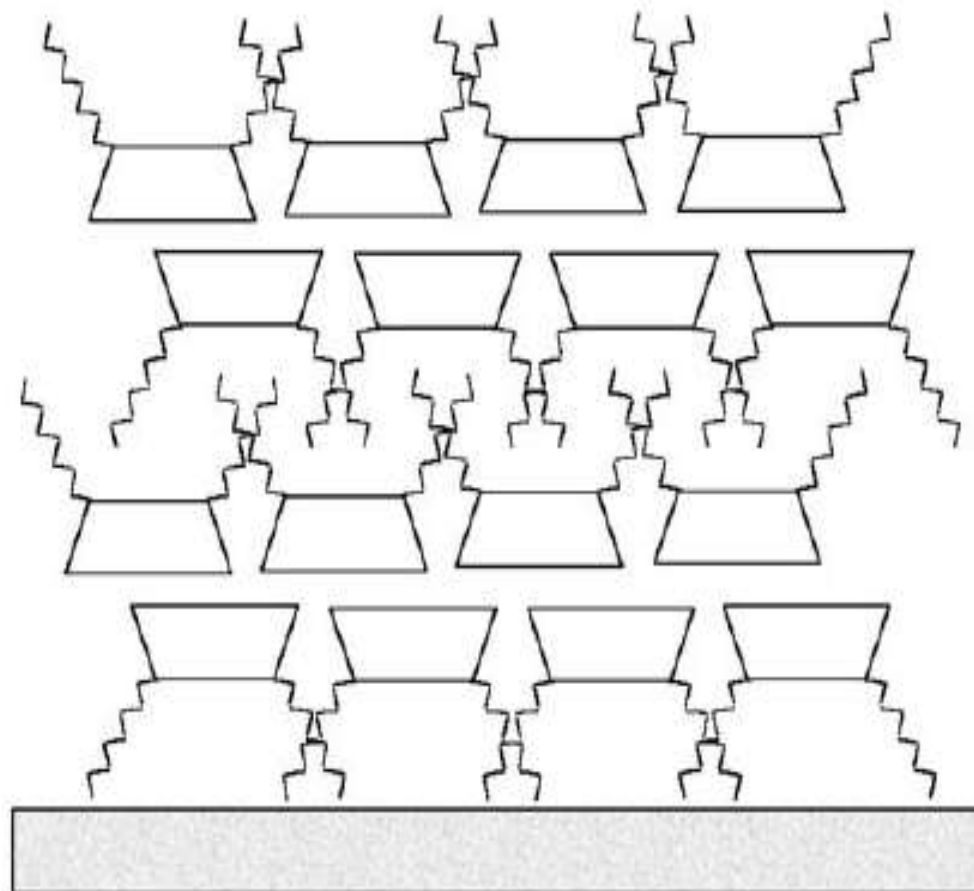


Перенос монослоя на твердую подложку вертикальным (а) и горизонтальным (б) лифтом

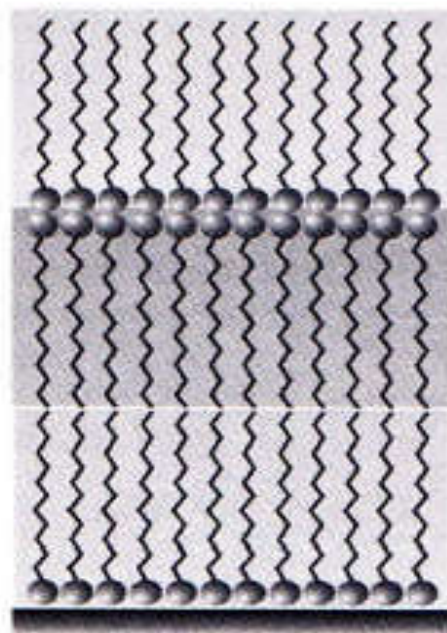
Каликсарены



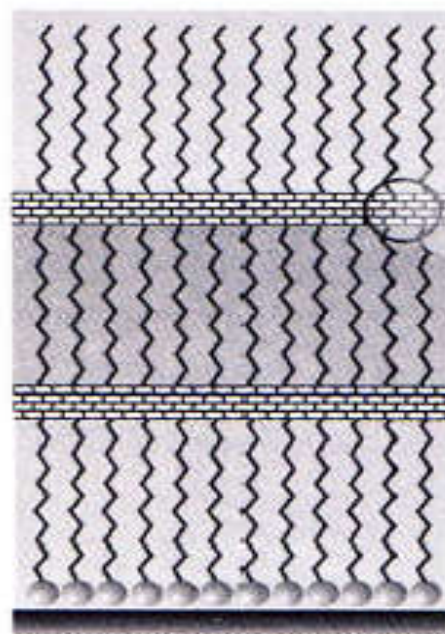
LB film каликсаренов



Сборка би- и полислойных систем



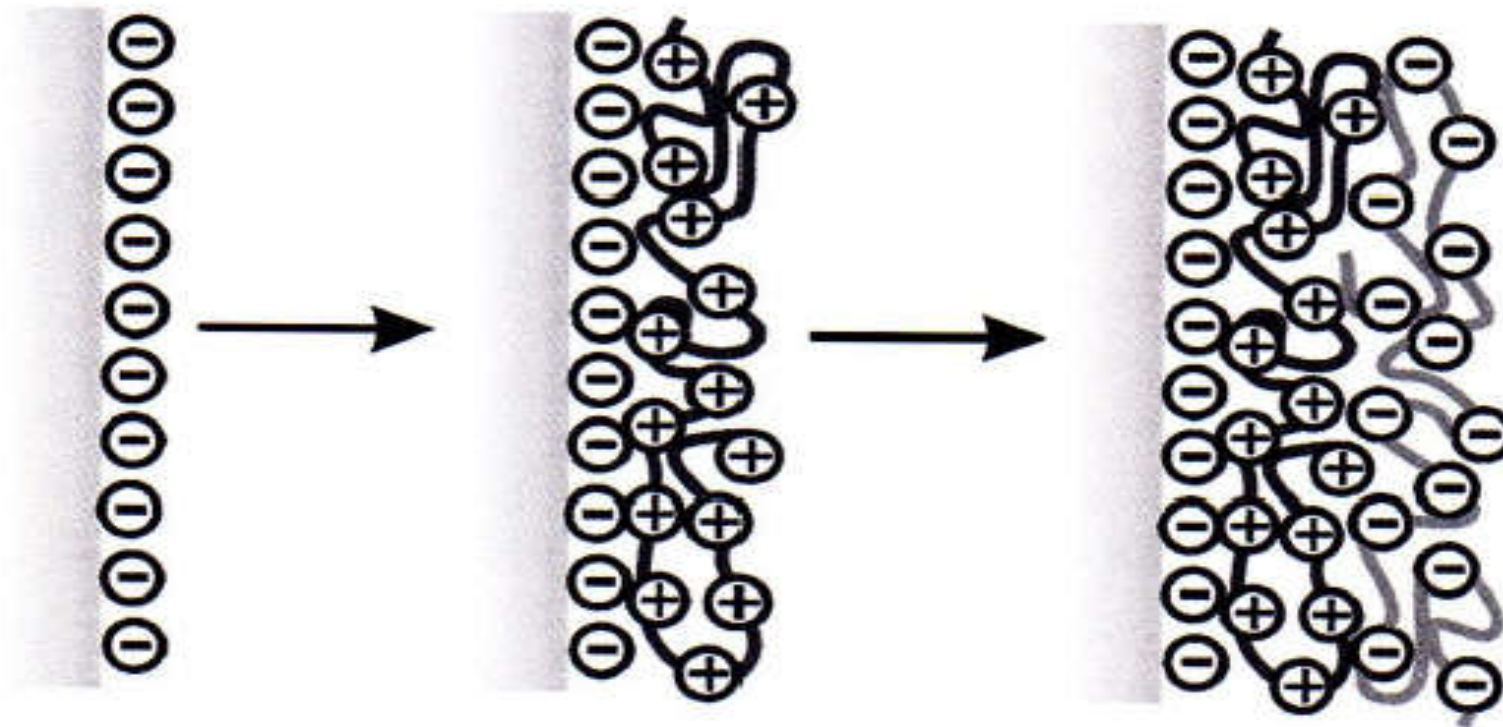
LB Multilayer



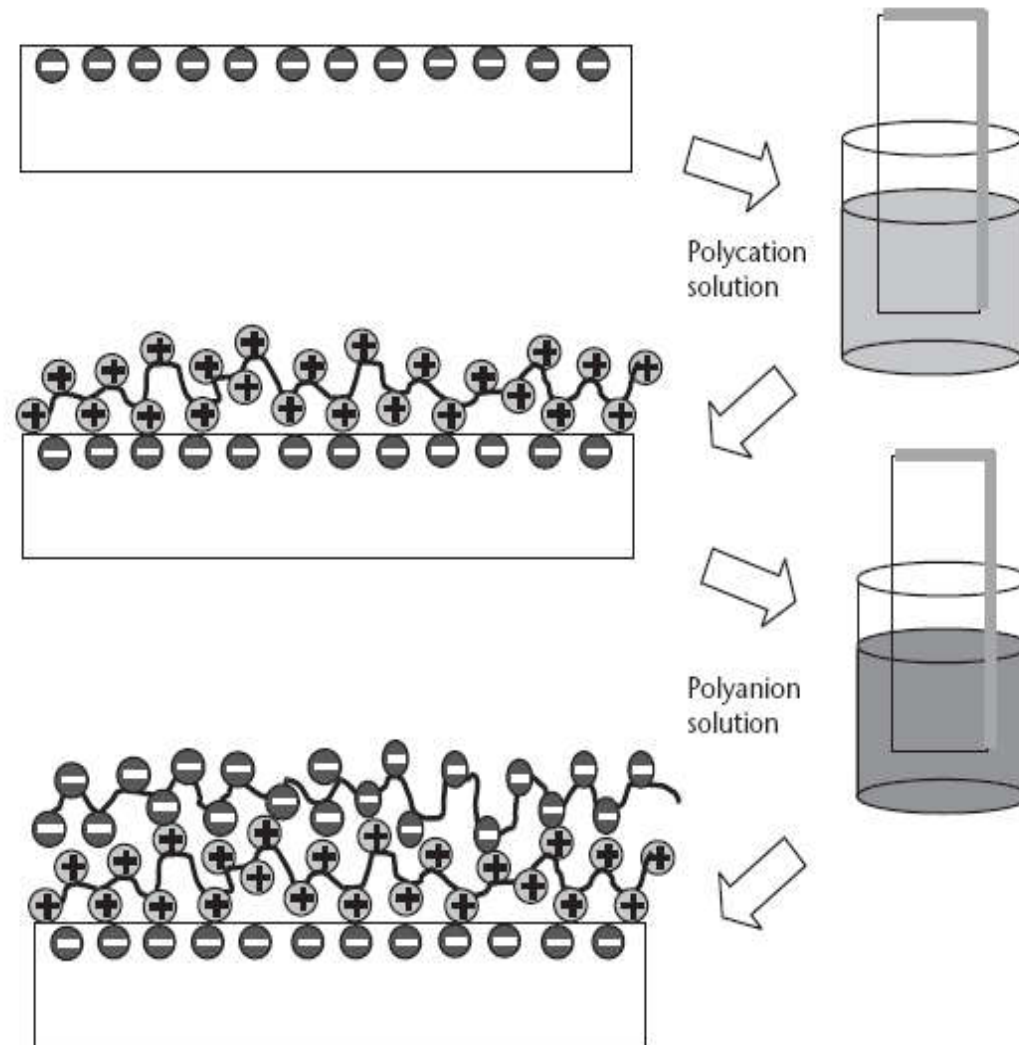
**Inorganic
LB-Like Film**

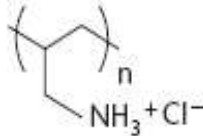
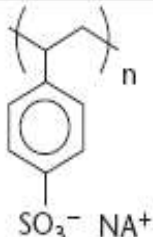
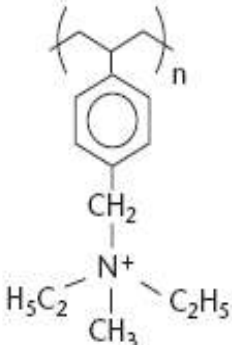
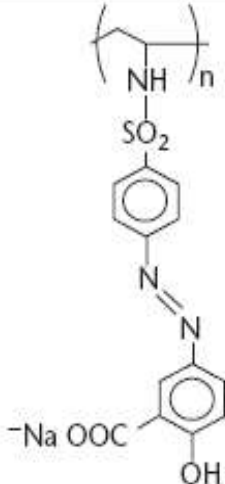
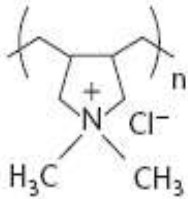
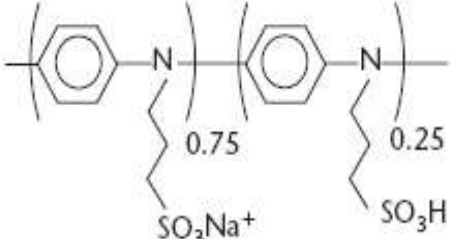
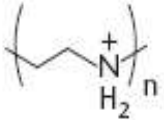
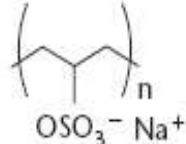


Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes



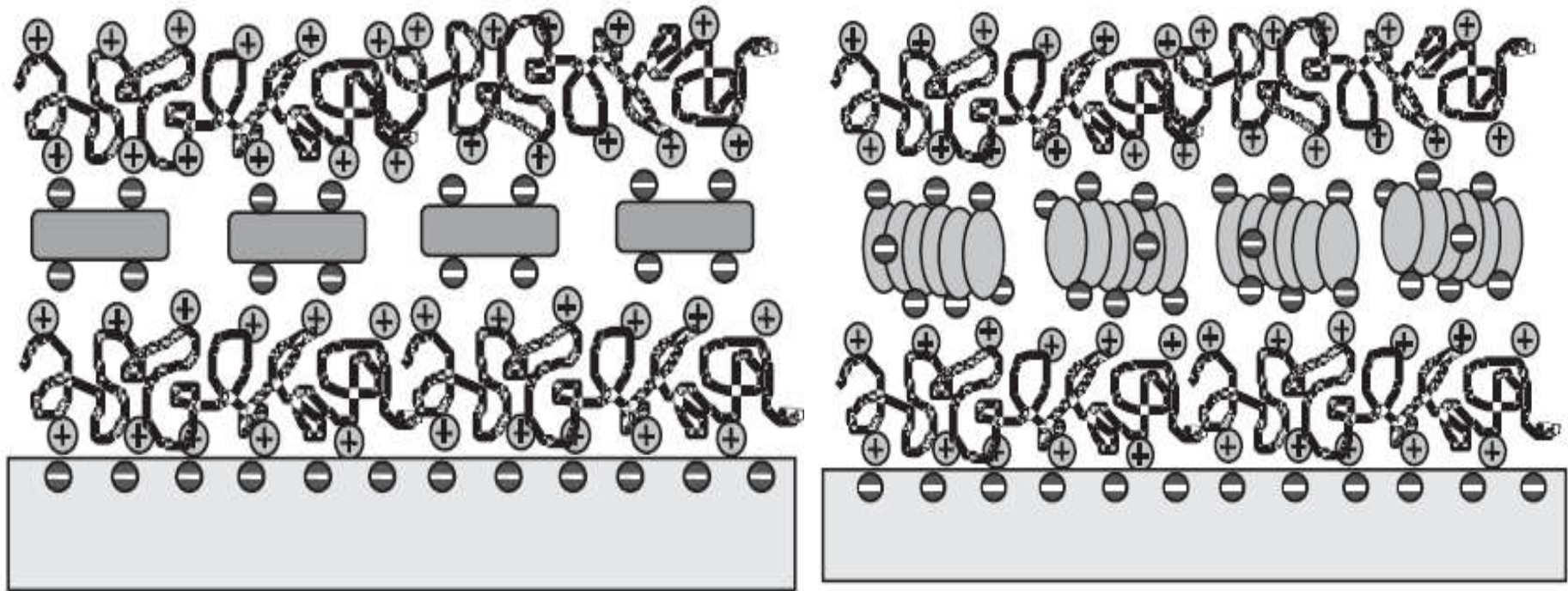
Layer-by-layer electrostatic deposition



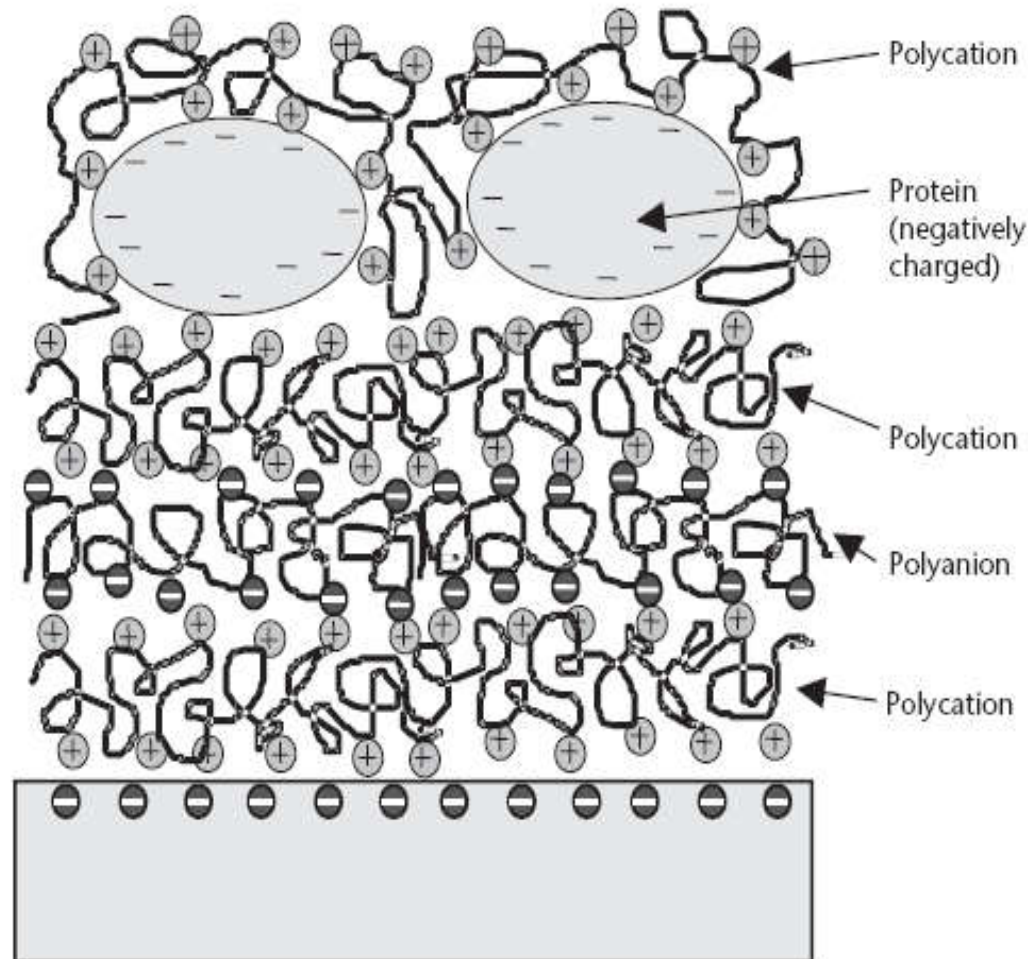
Polycations	Polyanions
Poly(allylamine) hydrochloride PAA or PAH 	Poly(styrenesulphonate) sodium salt PSS 
PVBA 	Poly(carboxyhydroxyphenylazo) benzene sulphonamidoethanediol Na salt (PAZO) 
Poly(dimethyldiallyl-ammonium) chloride PDDA 	Poly(anilinepropanesulphonic) acid (PAPSA) 
Poly(ethyleneimine) PEI (protonated) 	Poly(vinylsuphate) potassium salt PVS 

Наиболее
часто
используемы
е полимеры
для
получения
полислоев

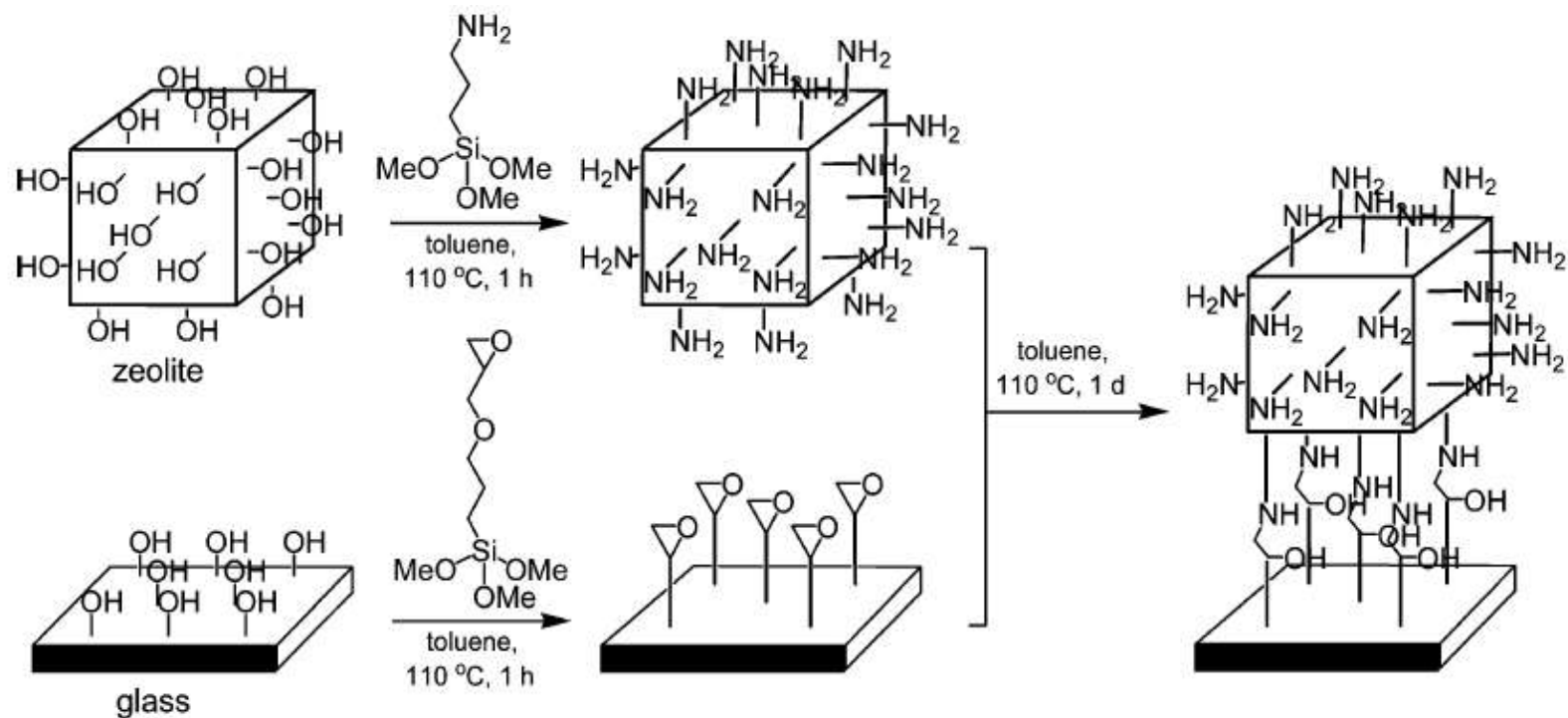
Incorporation of charged molecules and molecular aggregates into electrostatic multilayer films



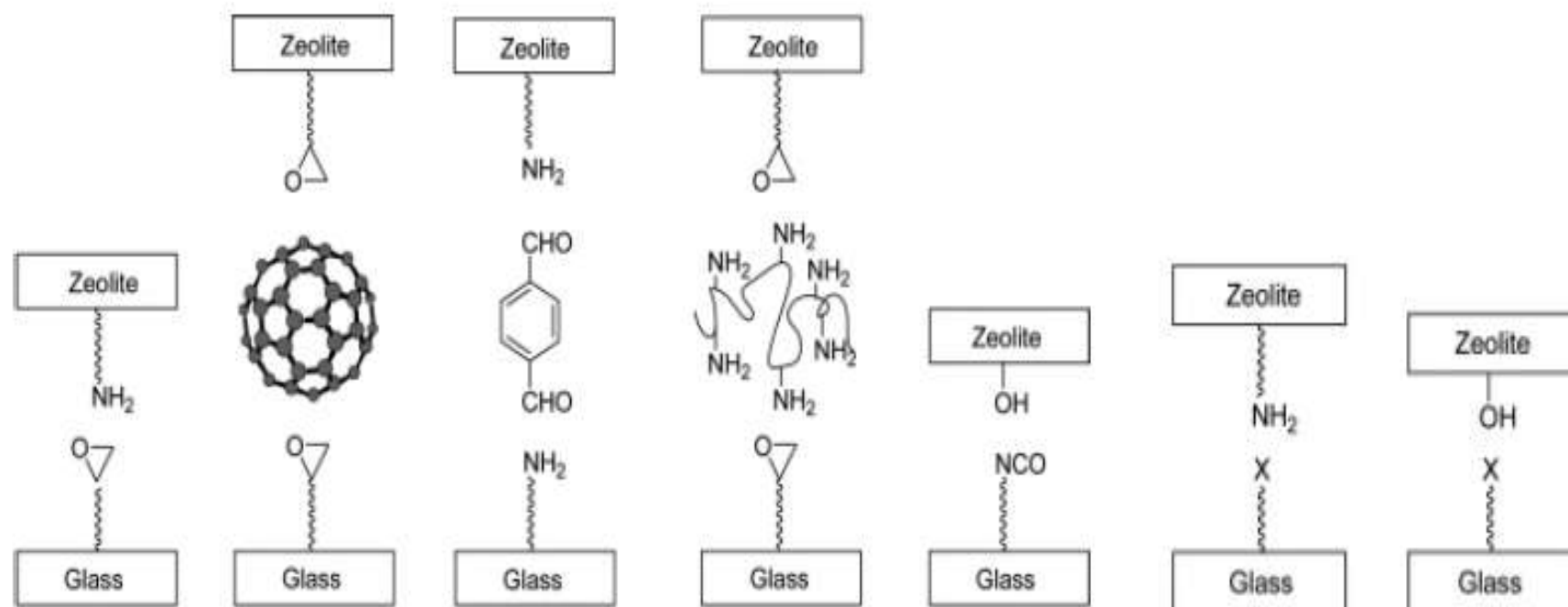
Incorporation of biomolecules into electrostatic multilayer films



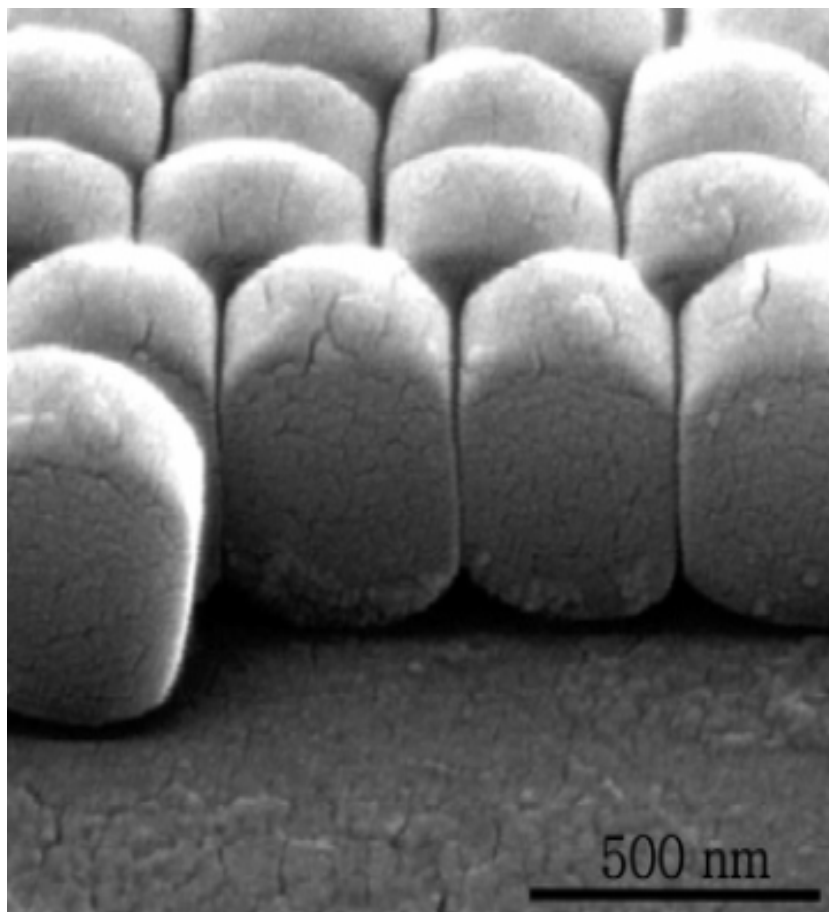
Цеолитные монослои на стекле



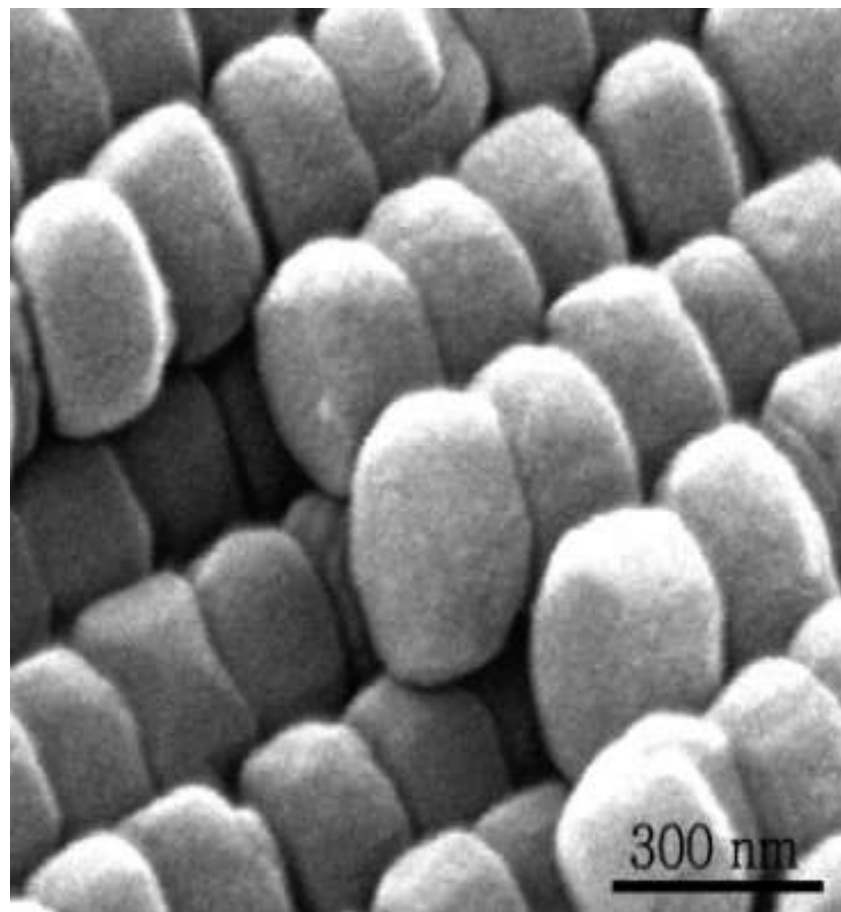
Образование цеолитных монослоев ковалентным привязыванием к подложке



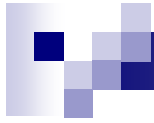
SEM images



Монослой

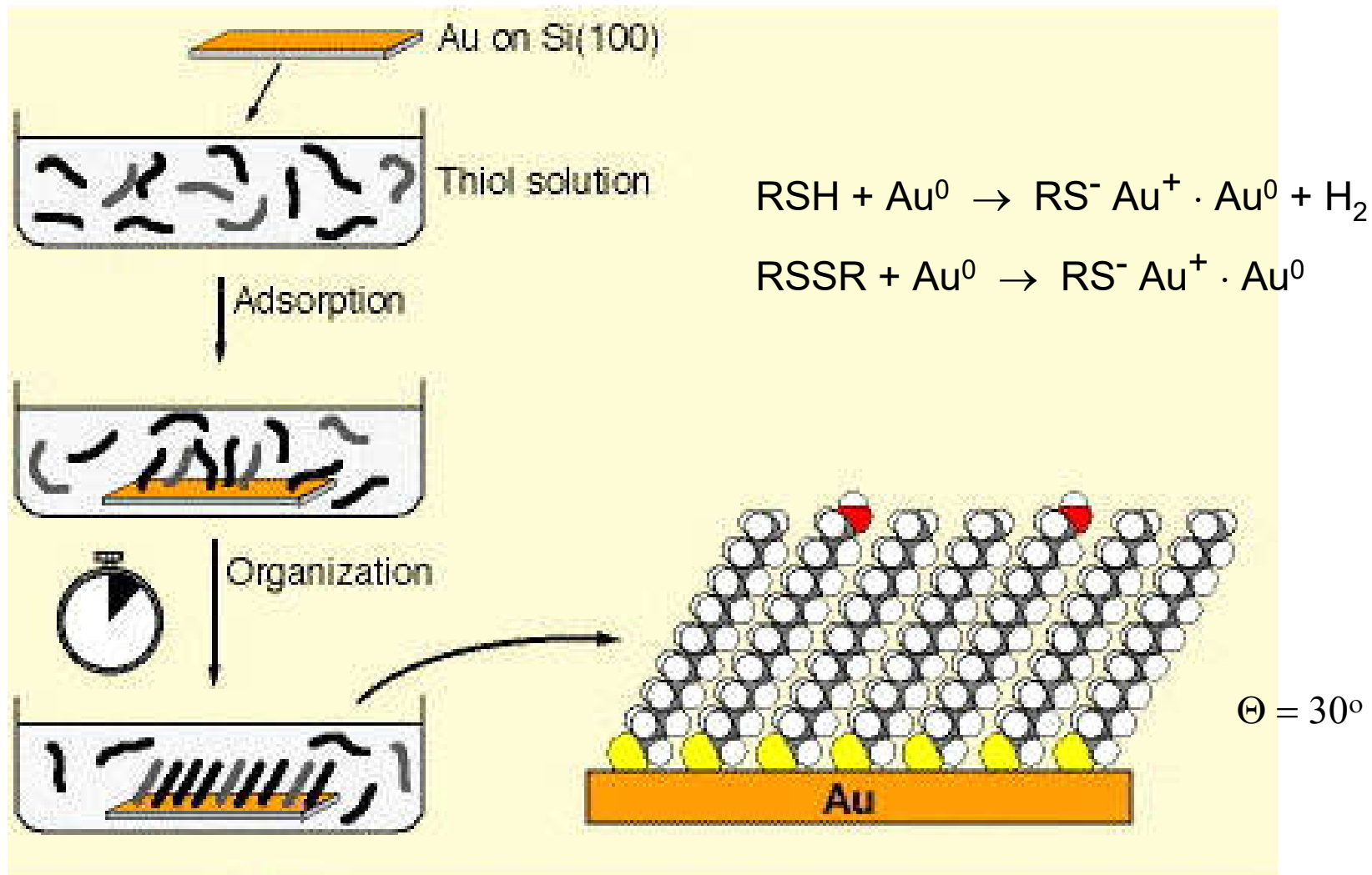


Бислой

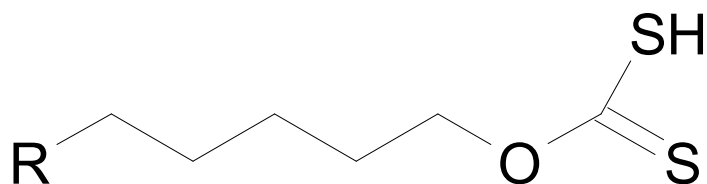
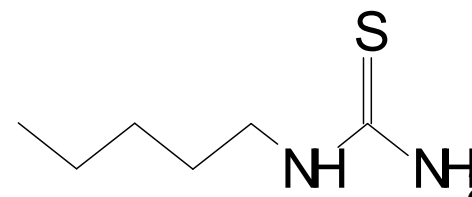
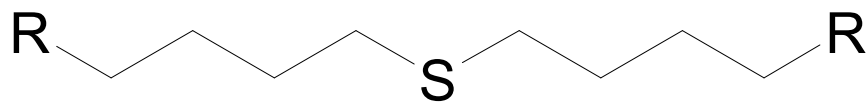
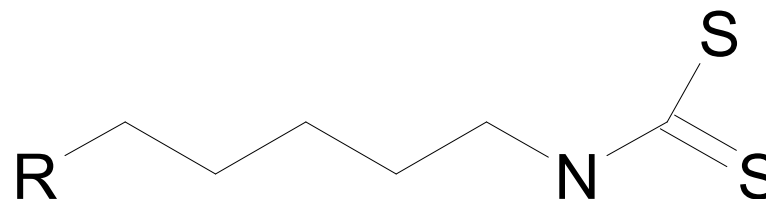
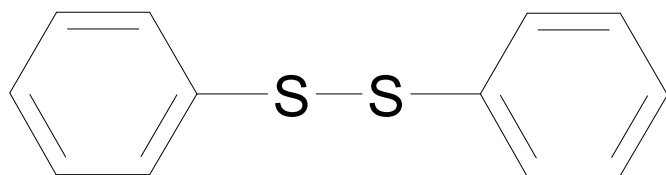
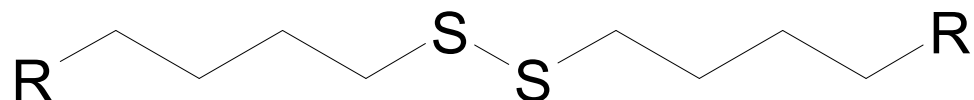
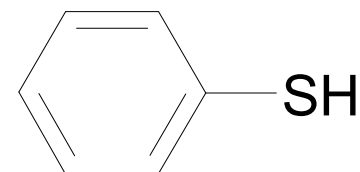
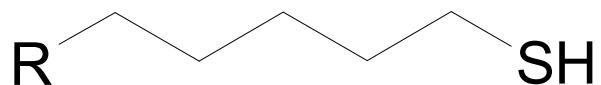


Самоорганизующиеся монослои серосодержащих соединений на поверхности золота

Самоорганизующиеся монослои серосодержащих соединений на поверхности золота

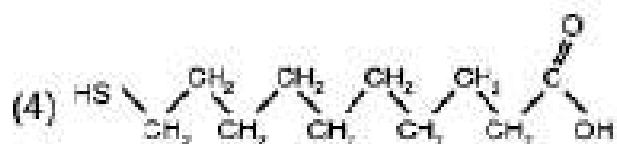


Самоорганизация серосодержащих соединений на поверхности золота

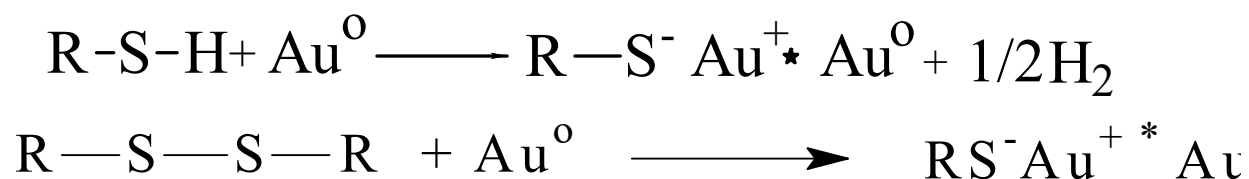


Chem. Rev., **2005**, 105, 1103-1169

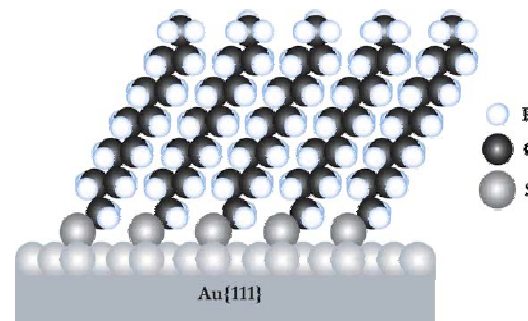
Some frequently used monolayers



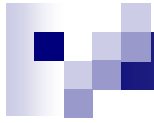
Механизм образования самоорганизующихся слоев (COM) тиолов и дисульфидов на поверхности золота



COM образуются за счет ковалентной связи сера-золото и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий соседних углеводородных цепей

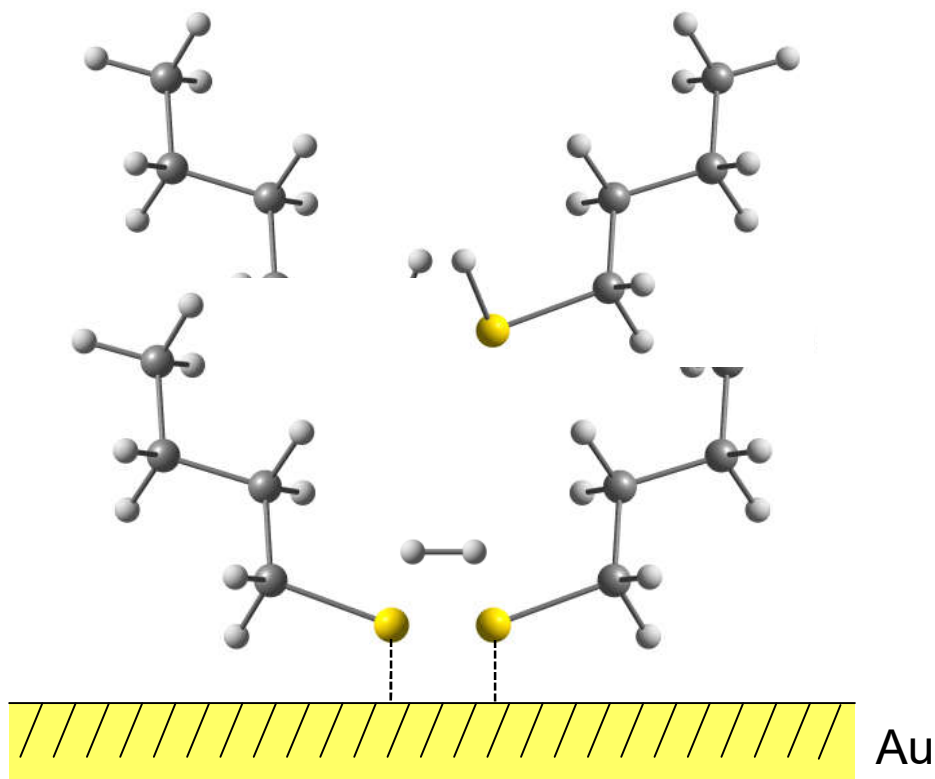


Тип связи	Энергия связи, ккал/моль
Au-тиолят	40-45
Au - амин	20-27
Au - фосфин	20-30



Пример процесса получения наноструктуры методом «сверху-вниз», когда никаких трудностей **преодолевать не надо** - их образование происходит достаточно эффективно просто при контакте двух веществ - металла и серосодержащего органического соединения.

Взаимодействие тиола с поверхностью золота



I этап. Взаимодействие с сохранением S-H связи

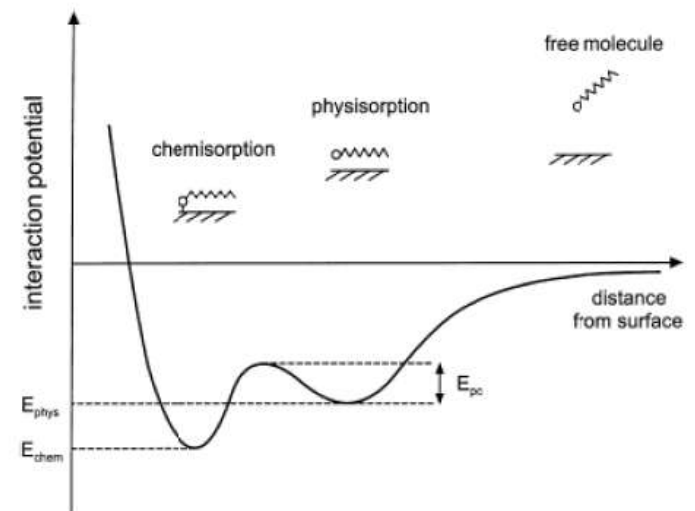
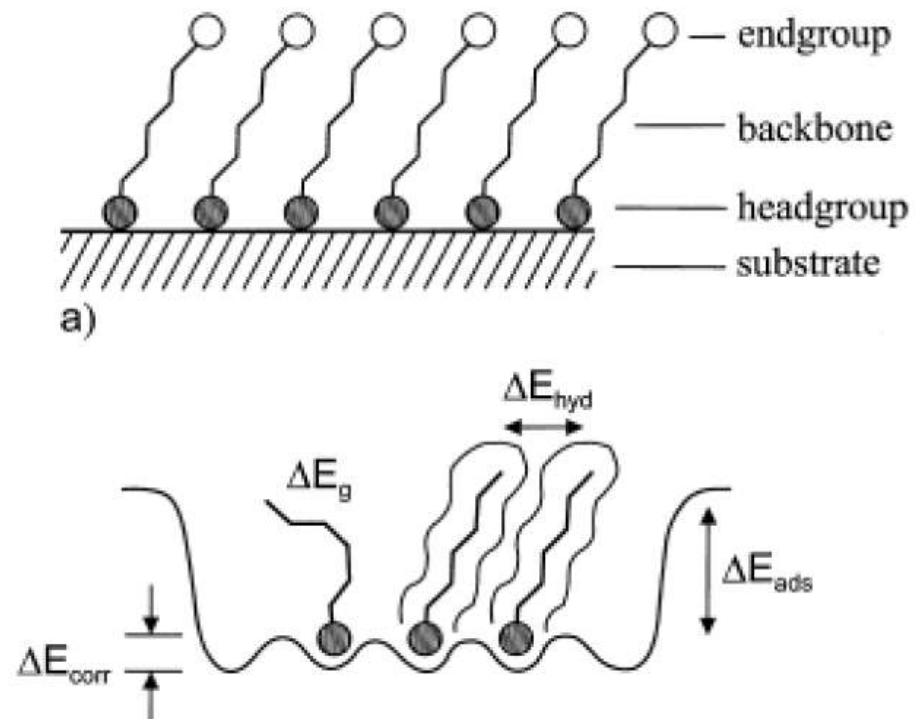
II этап. Разрыв S-H связи с образованием водорода



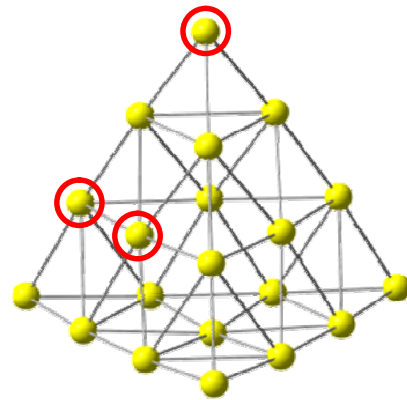
CTM метантиола (I) и метилтиолата (II), адсорбированных на Au(111)*

*Maksymovych, P.; Sorescu, D. C.; Yates, J. T. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 21161-21167.

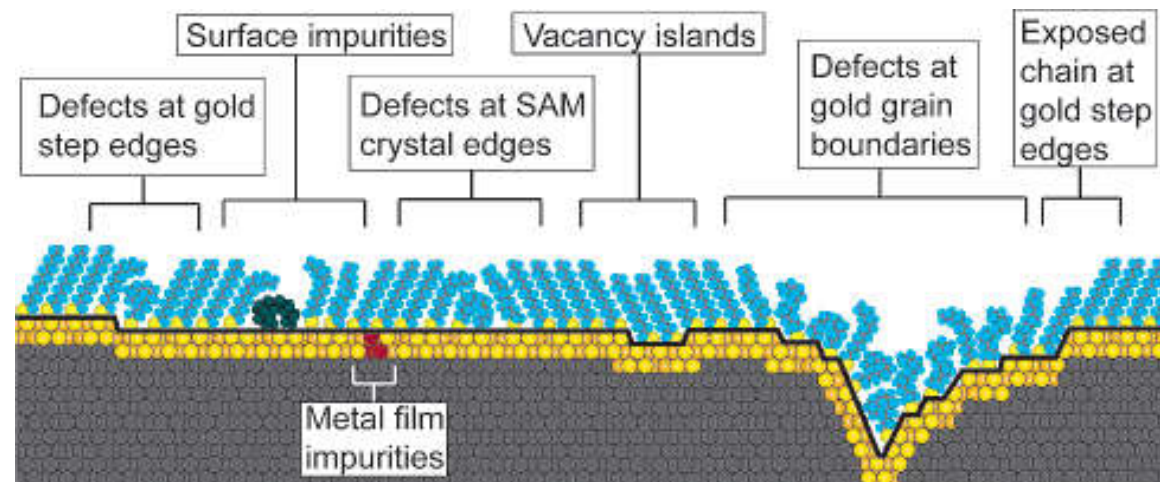
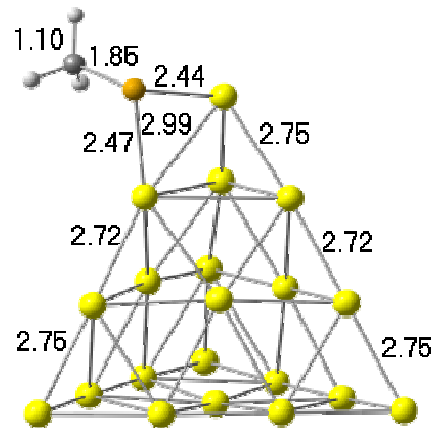
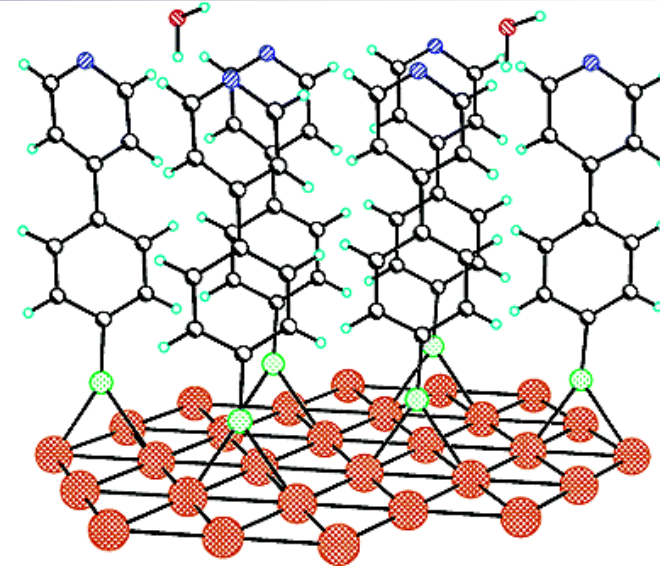
Schematic of monolayers



Schematic of interaction potential between decanethiol and bare Au (111) surface as function of distance



● H
 ● O
 ● N
 ● C
 ● S
 ● Au



Уточненный механизм?



Согласно рассчитанным значениям полной энергии изомеров $\text{CH}_3\text{SH}-\text{Au}_{20}$, различающихся расположением CH_3SH , активными центрами связывания молекулы являются атомы золота, образующие вершины Au_{20} . Высокий энергетический барьер дальнейшего разрыва S–H связи, равный 100 кДж/моль, противоречит установленному факту диссоциации S–H связи в органических тиолах при комнатной температуре [26].

Снижение энергии активации до 50 кДж/моль возможно при соадсорбции двух молекул CH_3SH на одном центре и реализации «эстафетного» механизма, заключающегося в переносе водорода между соседними $\text{CH}_3\text{SH}_{(\text{адс})}$ с последующим разрывом S–H связи (рис. 7).

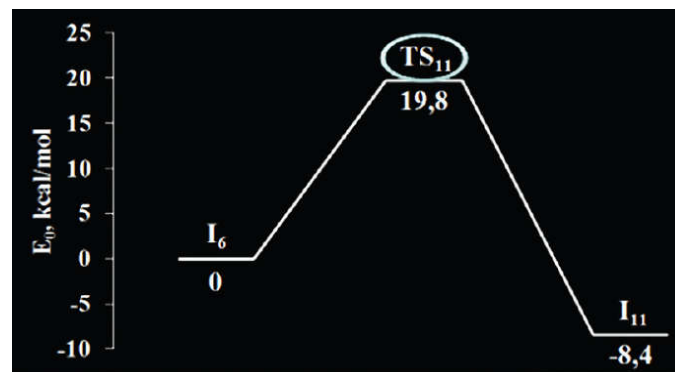
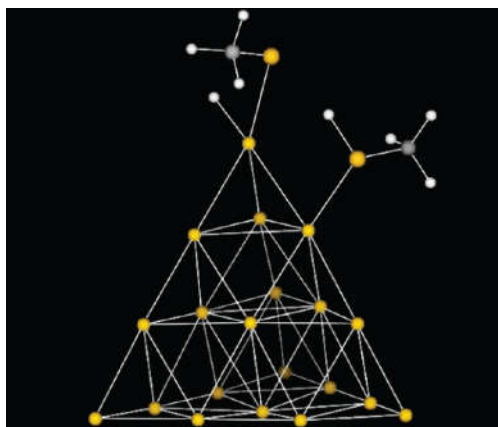


Рис. 7. Строение ПС и энергетическая диаграмма, иллюстрирующая диссоциацию S–H связи в CH_3SH на Au_{20} по эстафетному механизму.

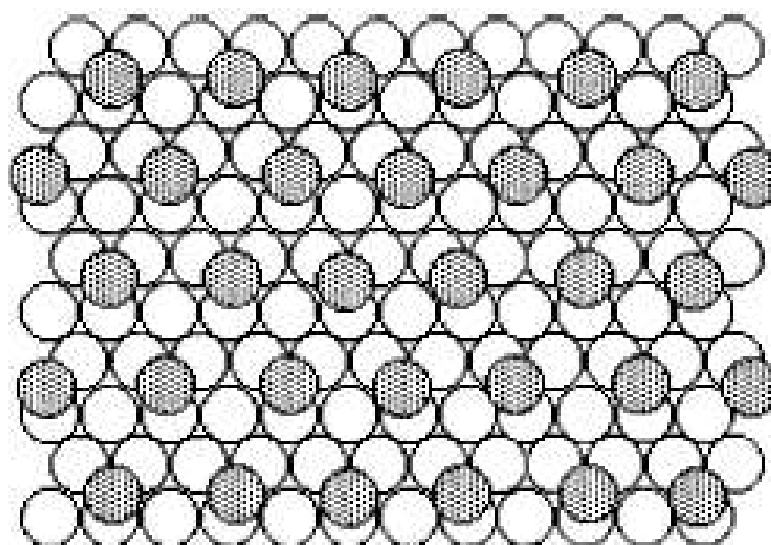
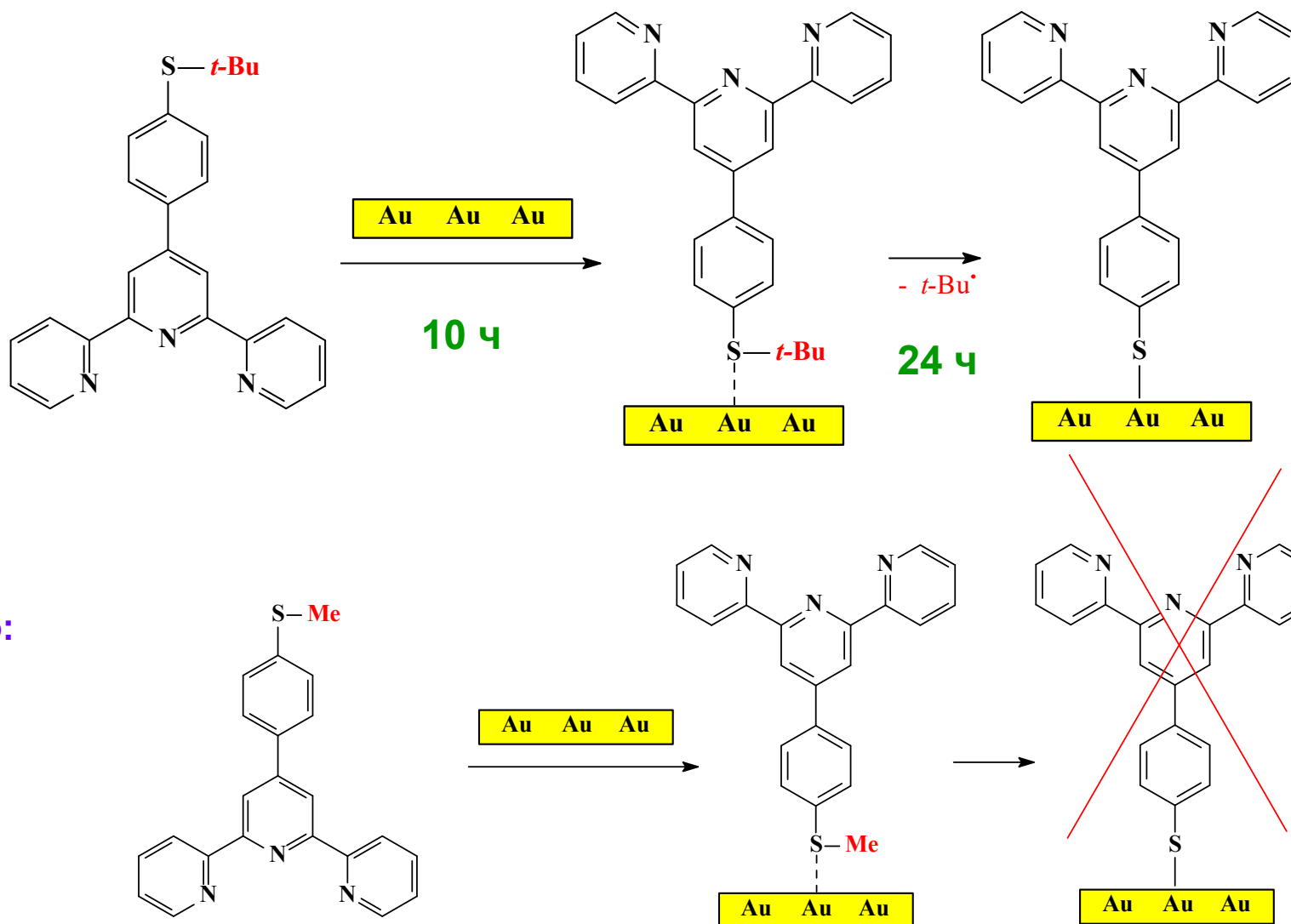


Figure 9. Hexagonal coverage scheme for alkanethiolates on Au(111). The open circles are gold atoms and the shaded circles are sulfur atoms.

Total Video Converter
<http://effectsmatrix.com>



Адсорбция сульфидов

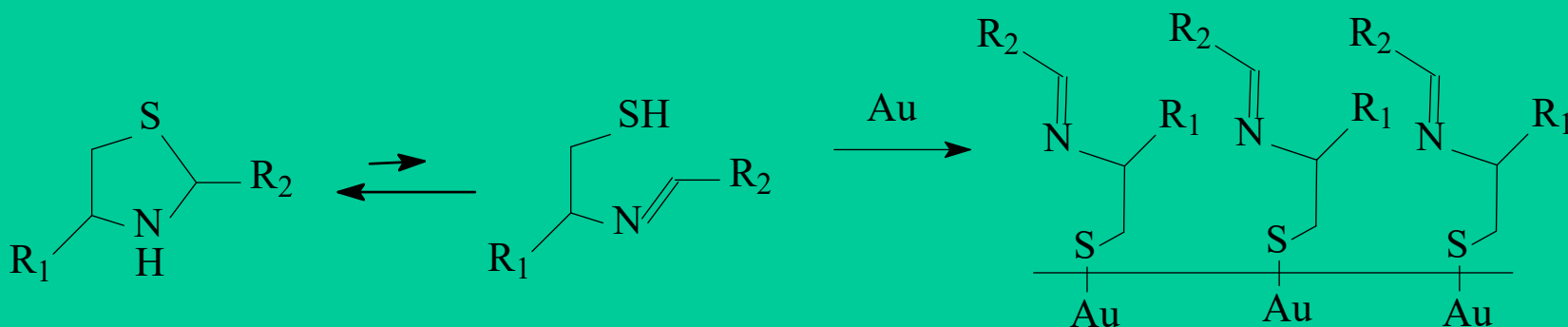
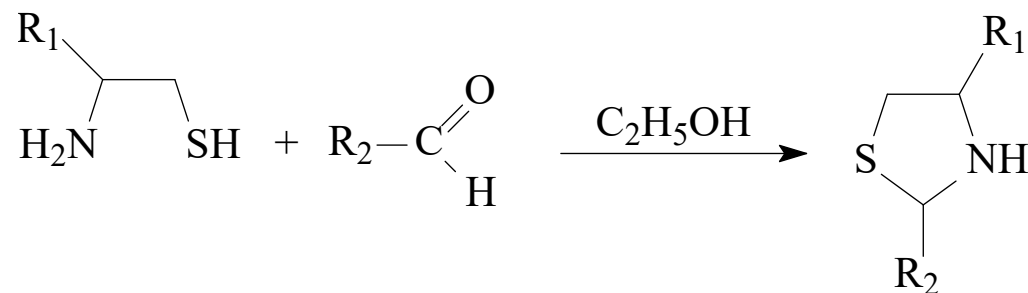


Но:

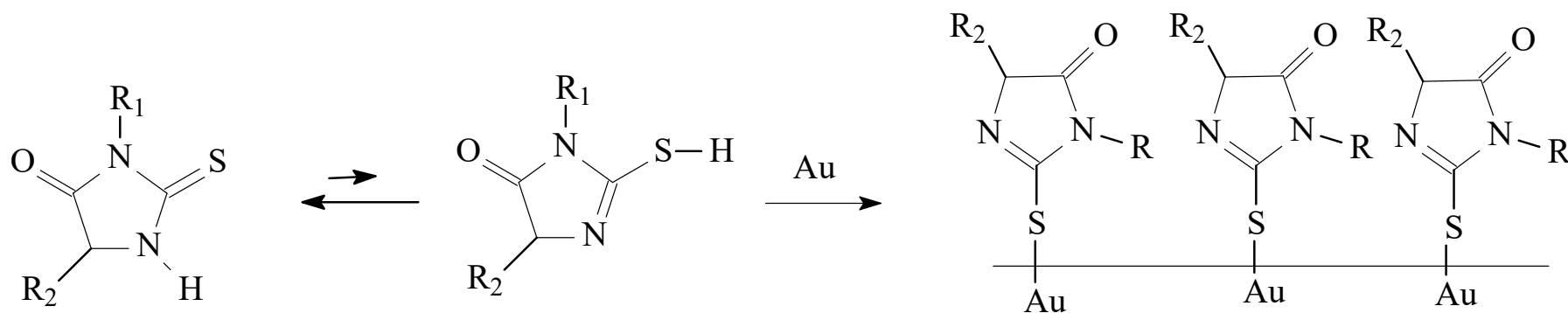
См. далее более точный механизм

02.04.10

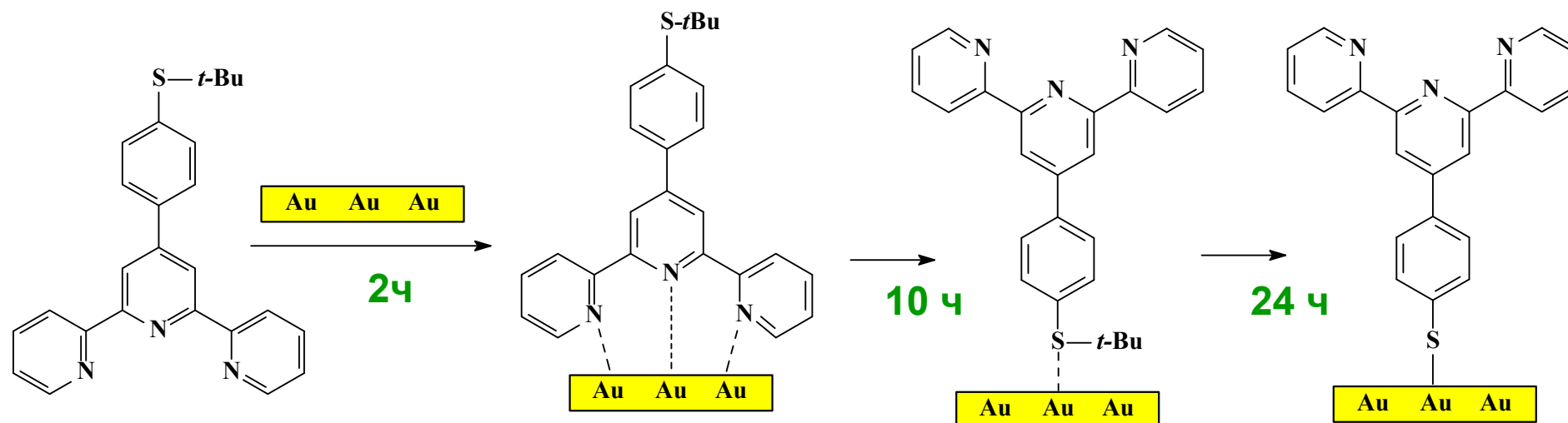
Адсорбция тиазолидинов: наличие тиольной группы «в явном виде» не обязательно!



Адсорбция тиогидантоинов: наличие тиольной группы «в явном виде» не обязательно



Конкурентная адсорбция не-серосодержащих группировок



Chain tilting in SAMs of thiolates on Au(111)

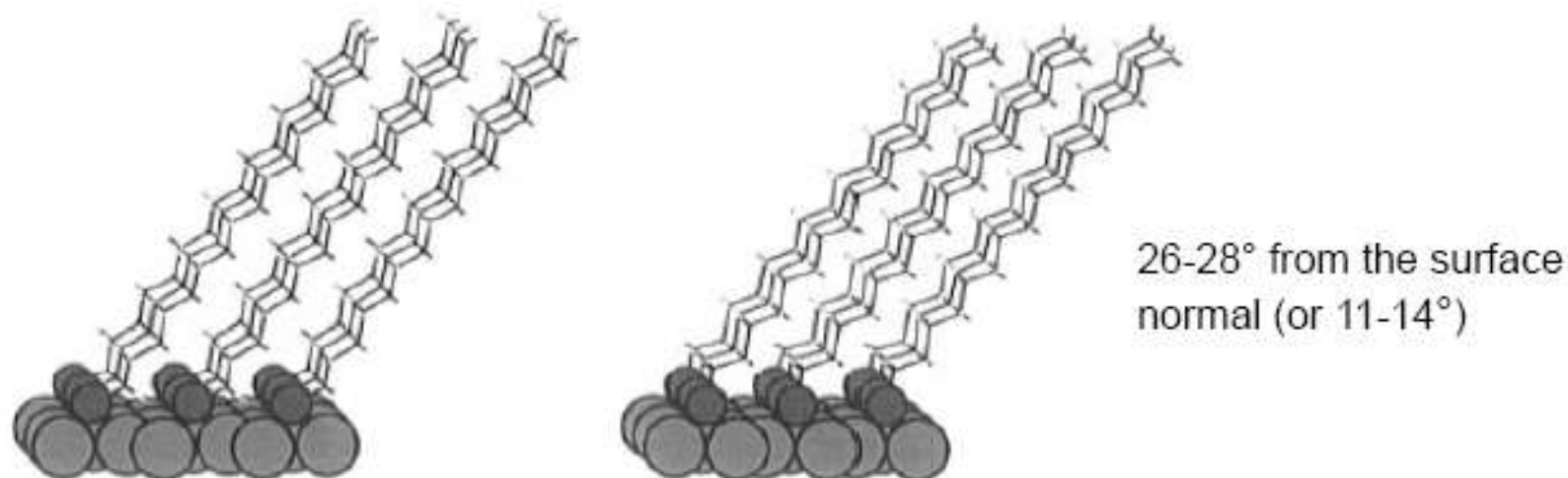
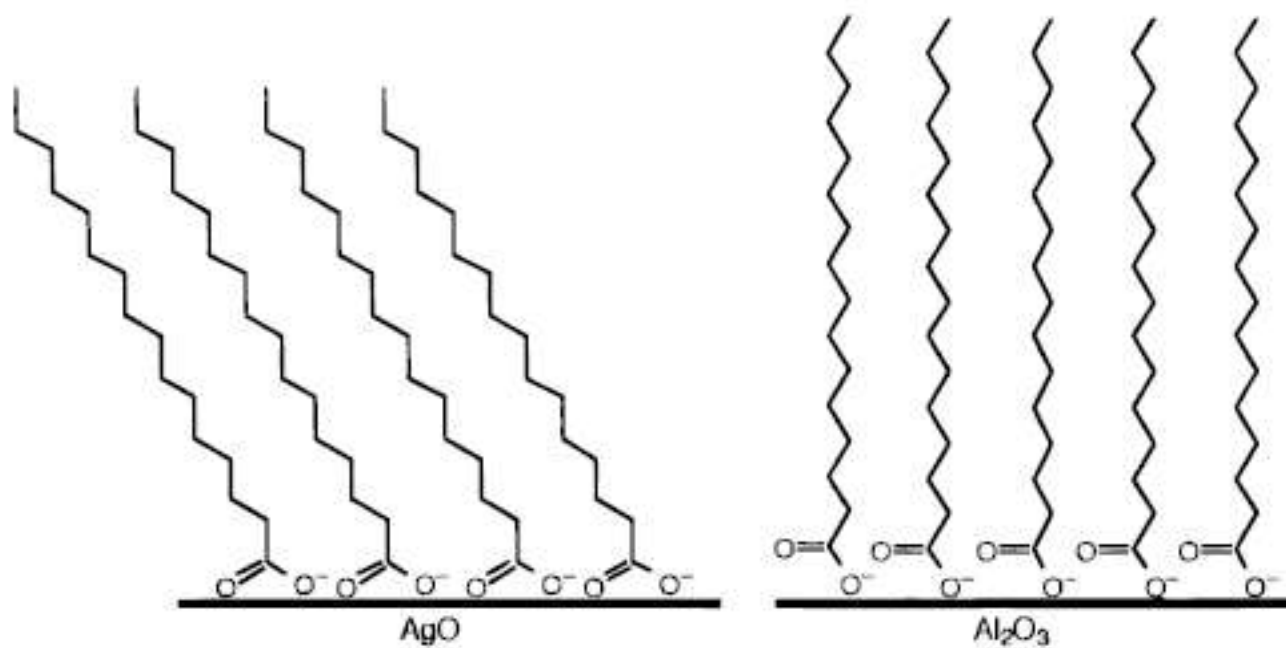


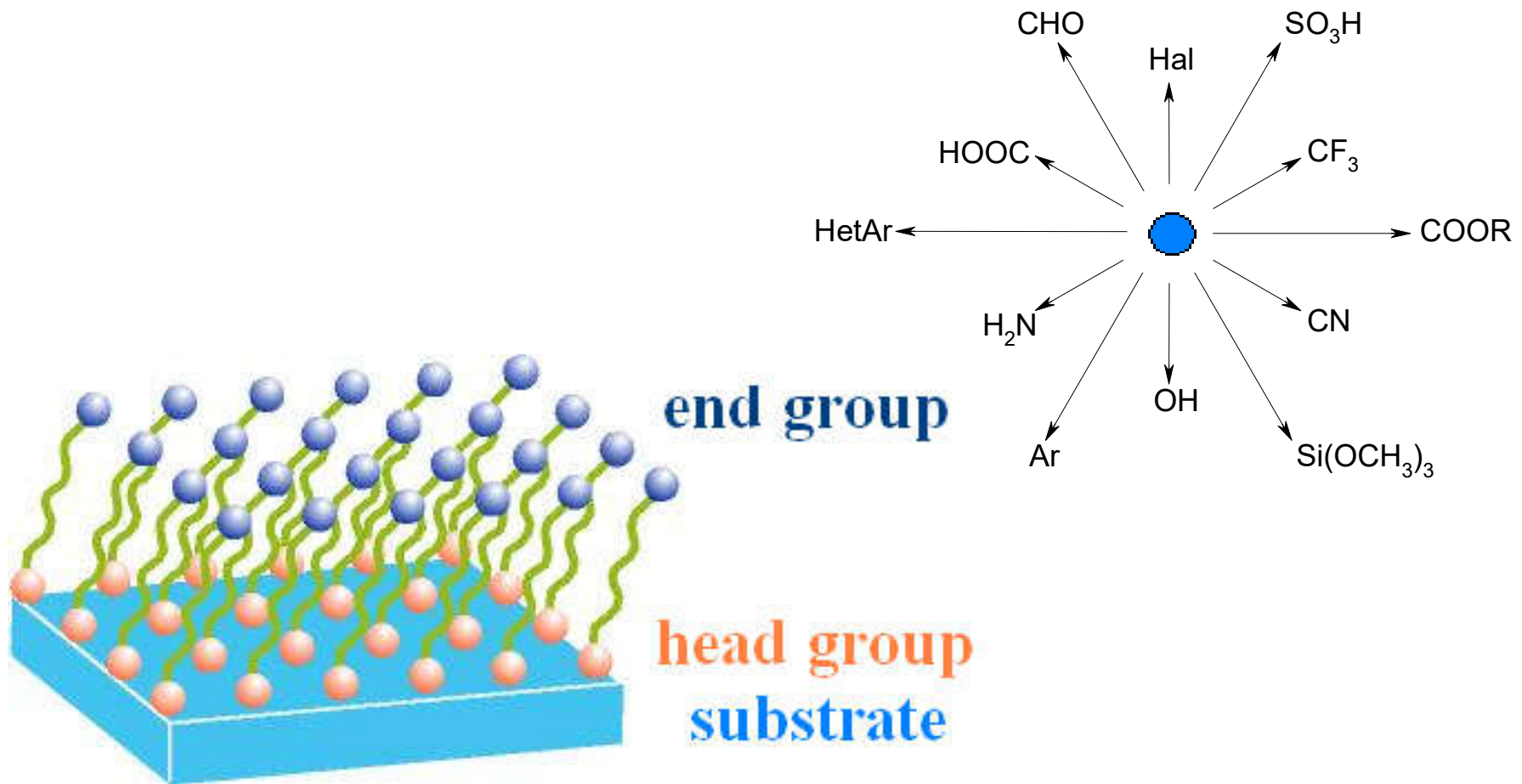
Figure 11. A view of the tilt in a nine-molecule section of a fully covered $\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$ monolayer on Au(111) minimized with a modified MM2 force field including the sp^3 chemisorption parameters (left, calculated stabilization energy $-23.29 \text{ kcal mol}^{-1}$) and with the sp chemisorption parameters (right, calculated stabilization energy $-22.25 \text{ kcal mol}^{-1}$). The gold atoms are shown in light gray having their full van der Waals radii. The sulfur atoms are shown in dark gray and are not drawn to scale.

- This tilt is a result of the chains reestablishing VDW contact in an assembly with $5 \text{ \AA}$ S...S distance, larger than the distance of $4.6 \text{ \AA}$, usually quoted for perpendicular alkyl chains in a close packed layer.

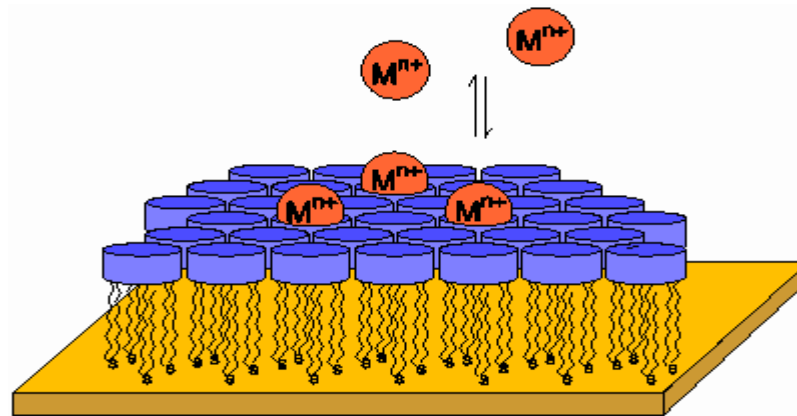


A schematic description of fatty acid monolayers on Ago and on Al₂O₃.

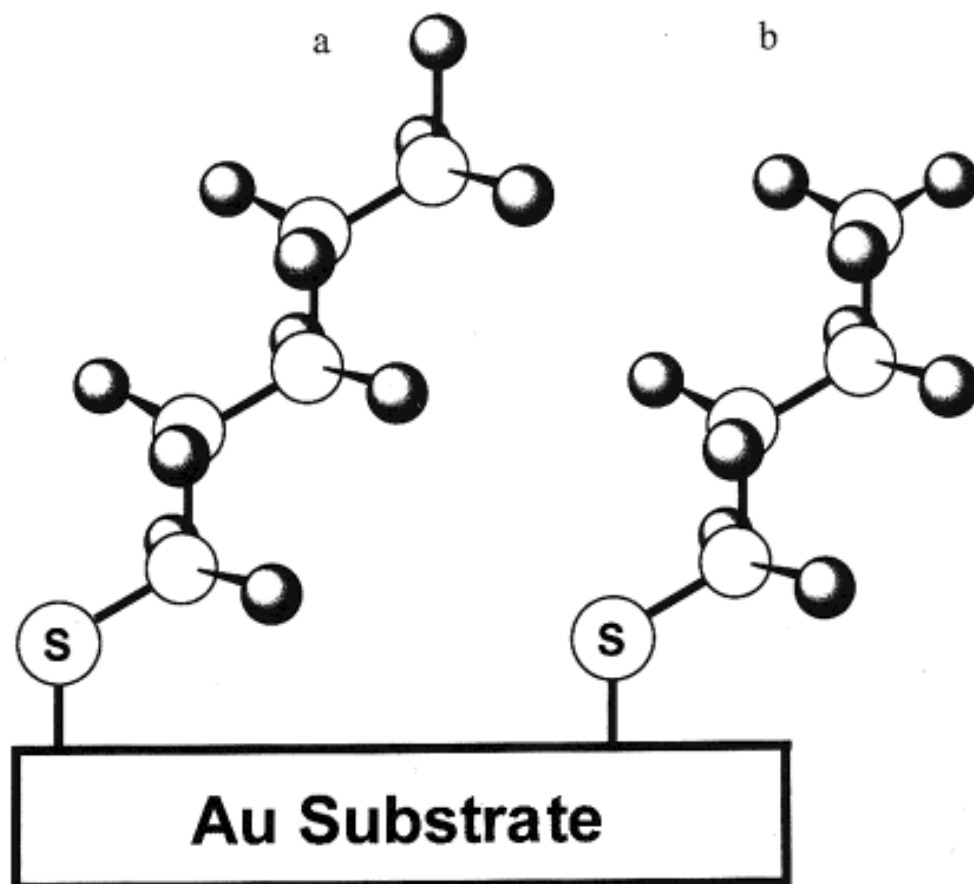
Monolayers with Different End Groups



Monolayers with Anionic End Groups: Sorption of Metal Ions



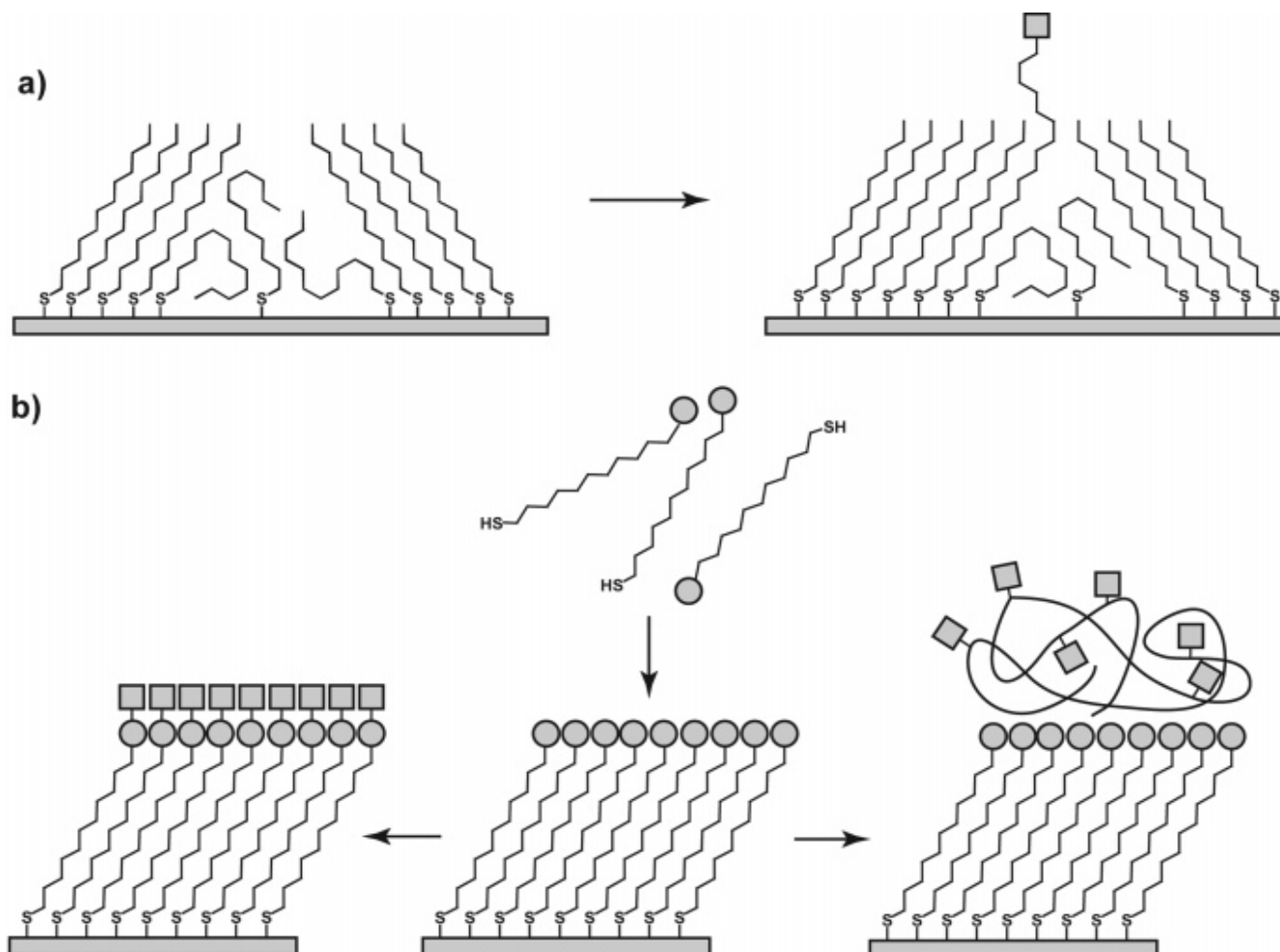
Size and separation of patches, chemical nature of end groups and their charge determined the pattern and rate of diffusion of salt to patches, and, as a result, rate of nucleation and crystal growth, form of crystals and their size



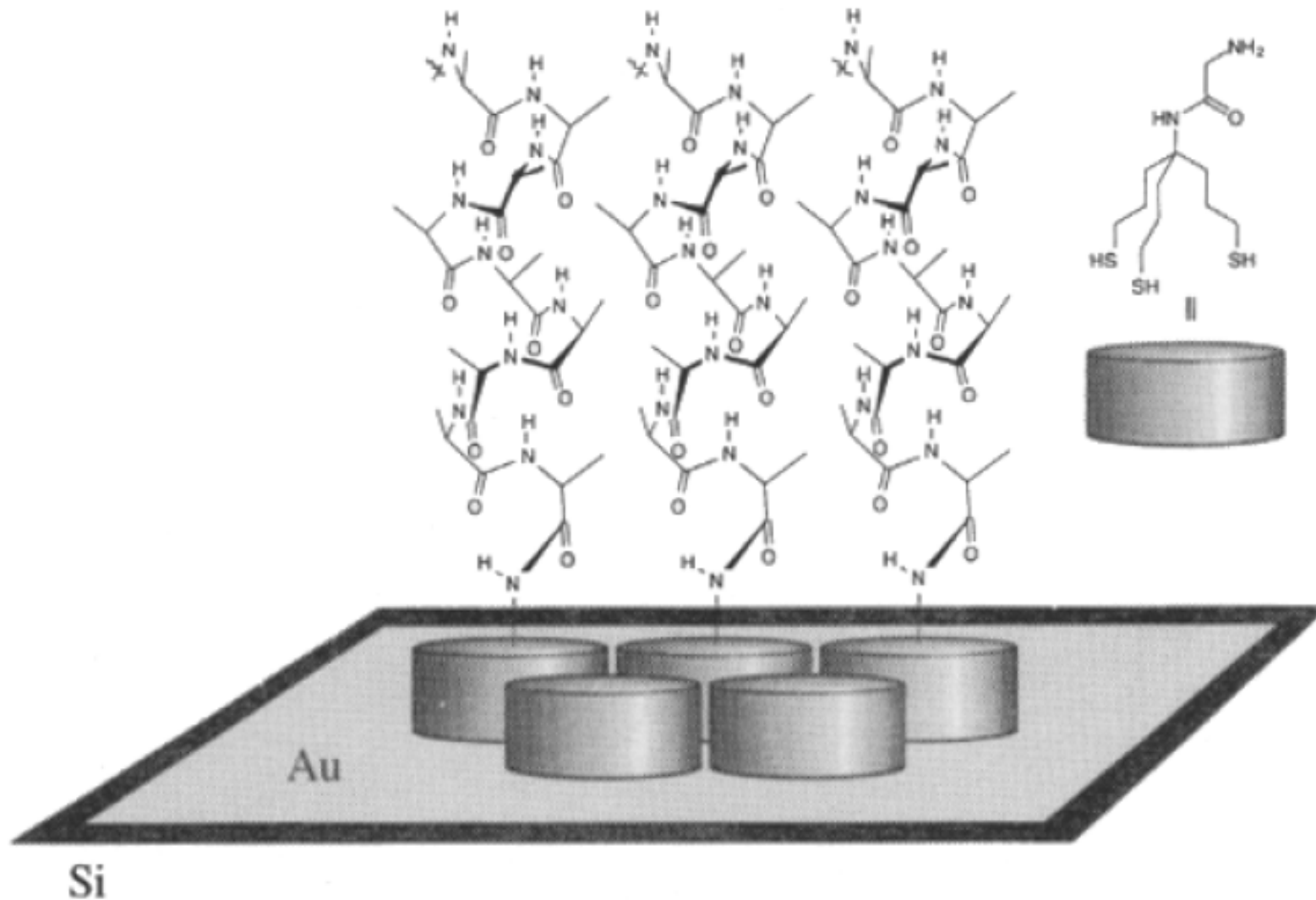
Models of the orientation of (a) 1-pentanethiol (an odd thiol) and (b) 1-butanethiol (an even thiol) on a Au surface. The orientation of the end methyl group depends on whether the alkanethiol is odd or even in chain length.

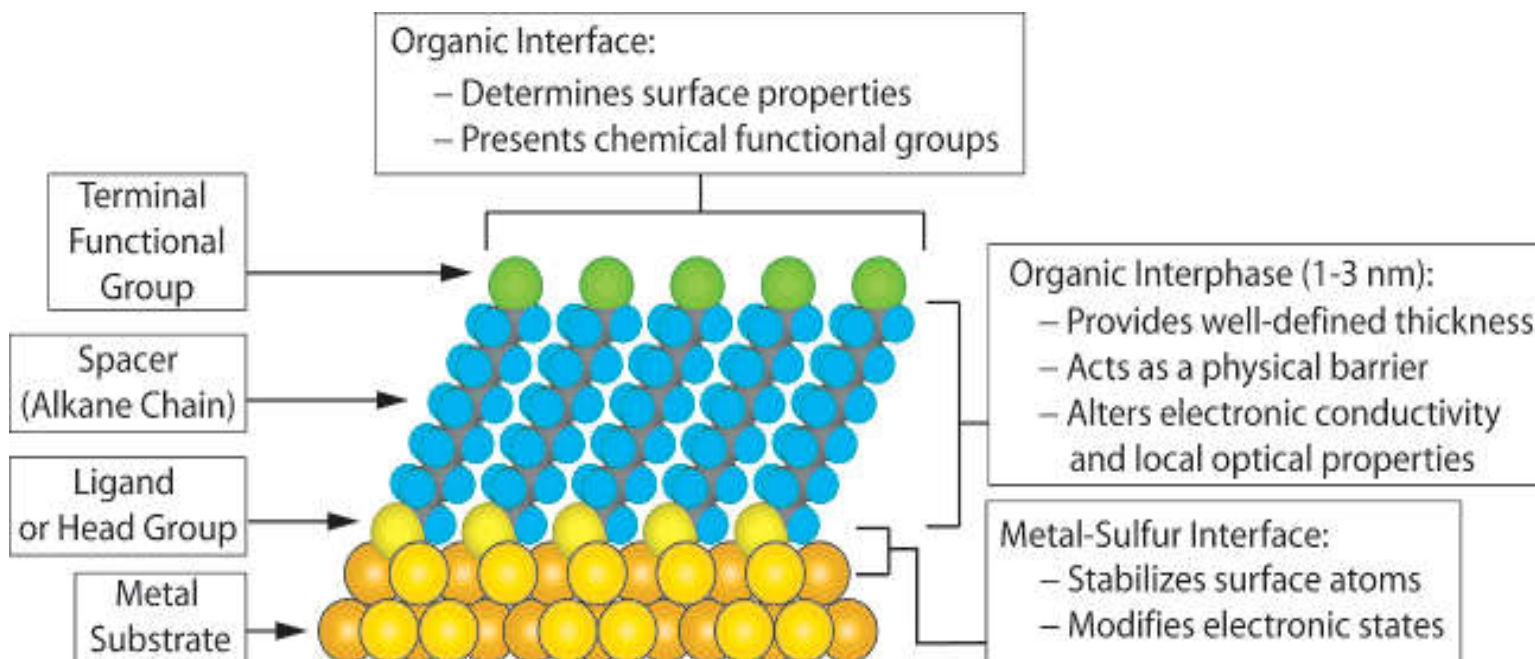
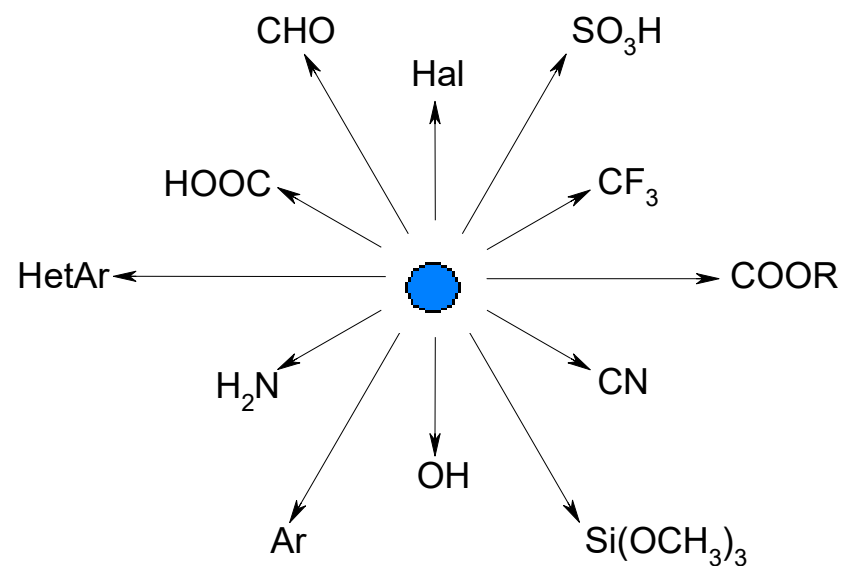
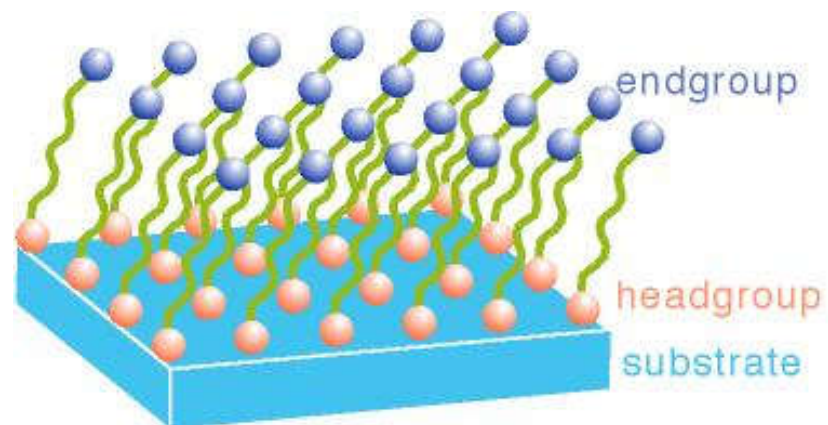
Оптимальная длина цепи – **6-14** атомов углерода!

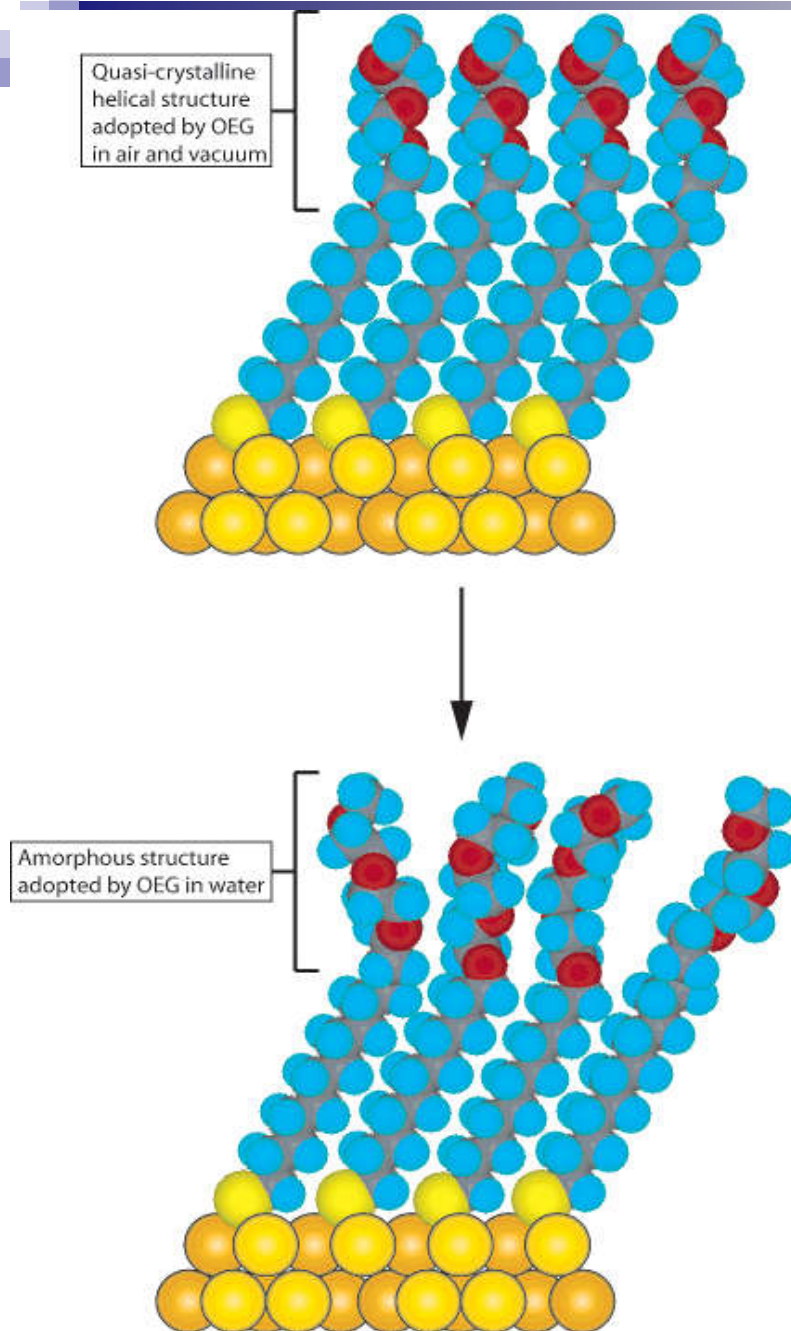
General Strategies for Modifying the Interfacial Composition of SAMs after Formation



Formation of peptide monolayer on Au surface







Schematic illustration of the order-disorder transition evidenced by SAMs of alkanethiolates terminated with triethylene glycol. The EG3 group loses conformational ordering upon solvation in water.



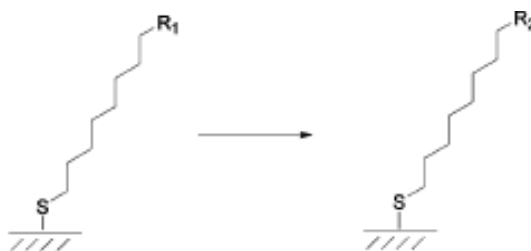
(a) Small terminal groups

(b) Slightly larger groups (like

(c) Large terminal groups

(peptides, proteins, antibodies) sterically are unable to adopt a secondary organization similar to that for alkanethiols with small terminal groups. The resulting structures probably are more disordered and less dense than those formed with the types of molecules in a and b.

Модификация поверхностных группировок



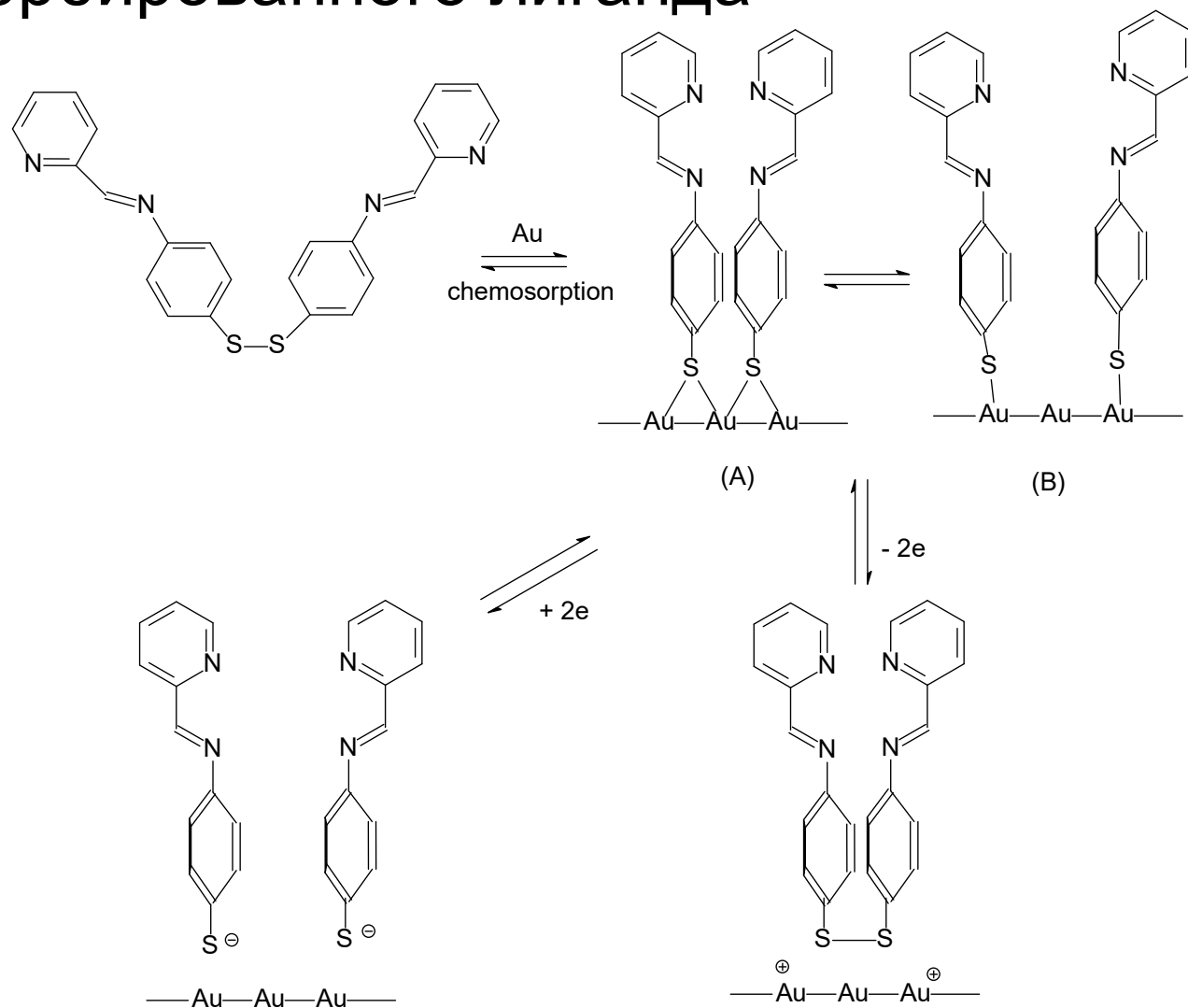
Surface Group (R_1)	Ligand	Complex Formed (R_2)
	$HS-R$	
	$HS-R'$	
	$S=C=N-R$	
	$\text{CH}_2=CH-R$	
	$\text{C}\equiv\text{C}-R$	
	$N=N-N-R$	
	$N=N-N-R$	
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOEt})-\text{CH}_2-\text{OH}$	



Удаление серосодержащего СОМ с золотой поверхности

1. Термическая деструкция
2. Химическое окисление и восстановление (“piranha” solutions - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$)
3. Окислительная и восстановительная электрохимическая десорбция
4. Вытеснение другим лигандом

Окислительная и восстановительная электрохимическая десорбция адсорбированного лиганда

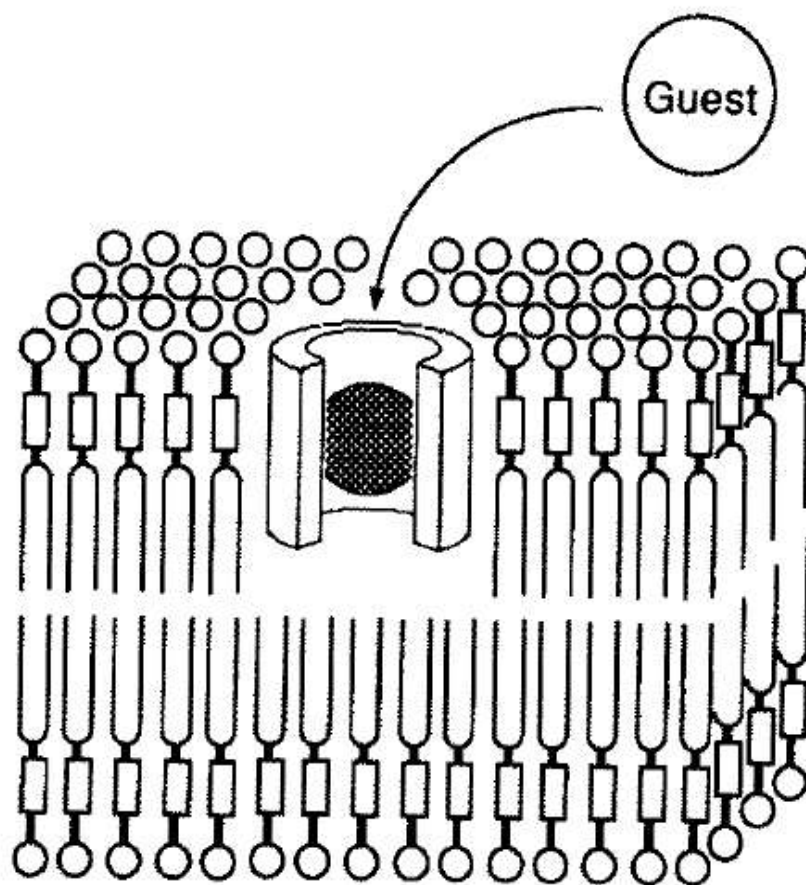




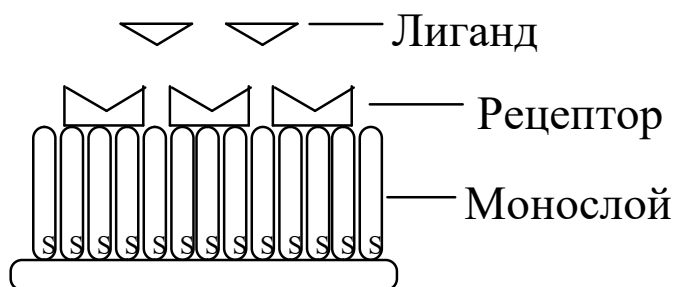
Применение СОМ

- Защита поверхности от разрушения
- Гидрофилизация и гидрофобизация поверхности
- Перенос электронов (проводящие слои) и блокирование переноса электронов
- Молекулярная электроника
- Катализ
- Биохимия и биология
- Фотохимическая активность
- Другое

Молекулярное распознавание рецептором,
встроенным в бислойную мембрану

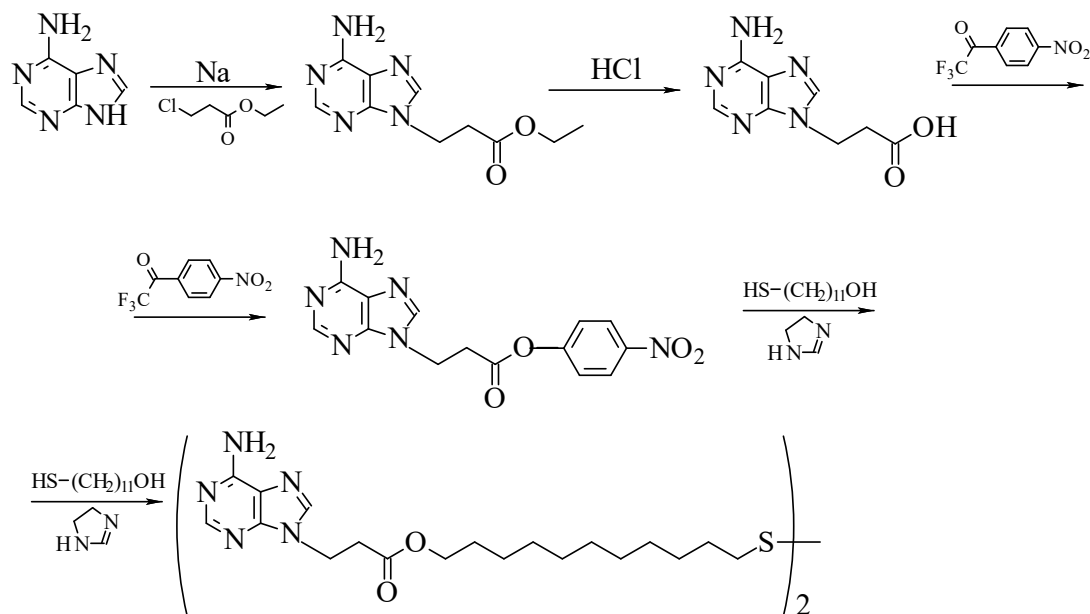


Слои-рецепторы



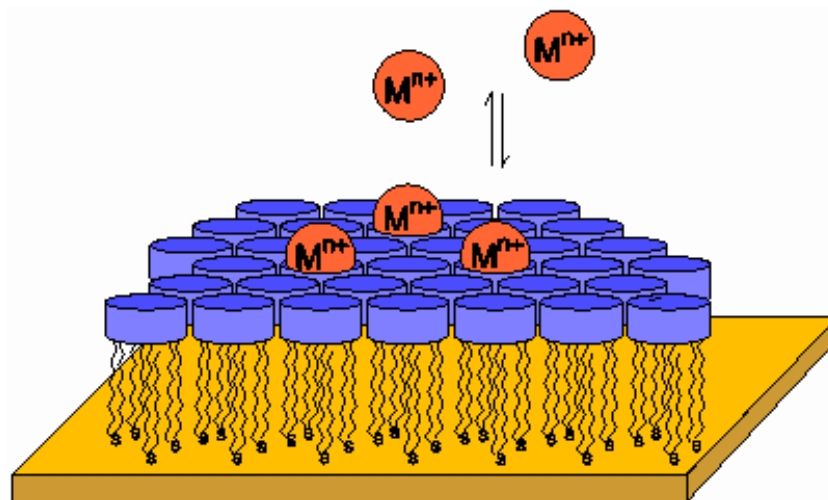
Пример монослоя с рецепторным действием. Серосодержащее соединение, образующее монослой, содержит концевую группировку, избирательно связывающуюся только с каким-то определенным типом молекул. Таким образом, модифицированная данным монослоем пластинка способна «выбирать» только молекулы данного структурного типа из раствора, содержащего молекулы сотни других веществ.

02.04.10

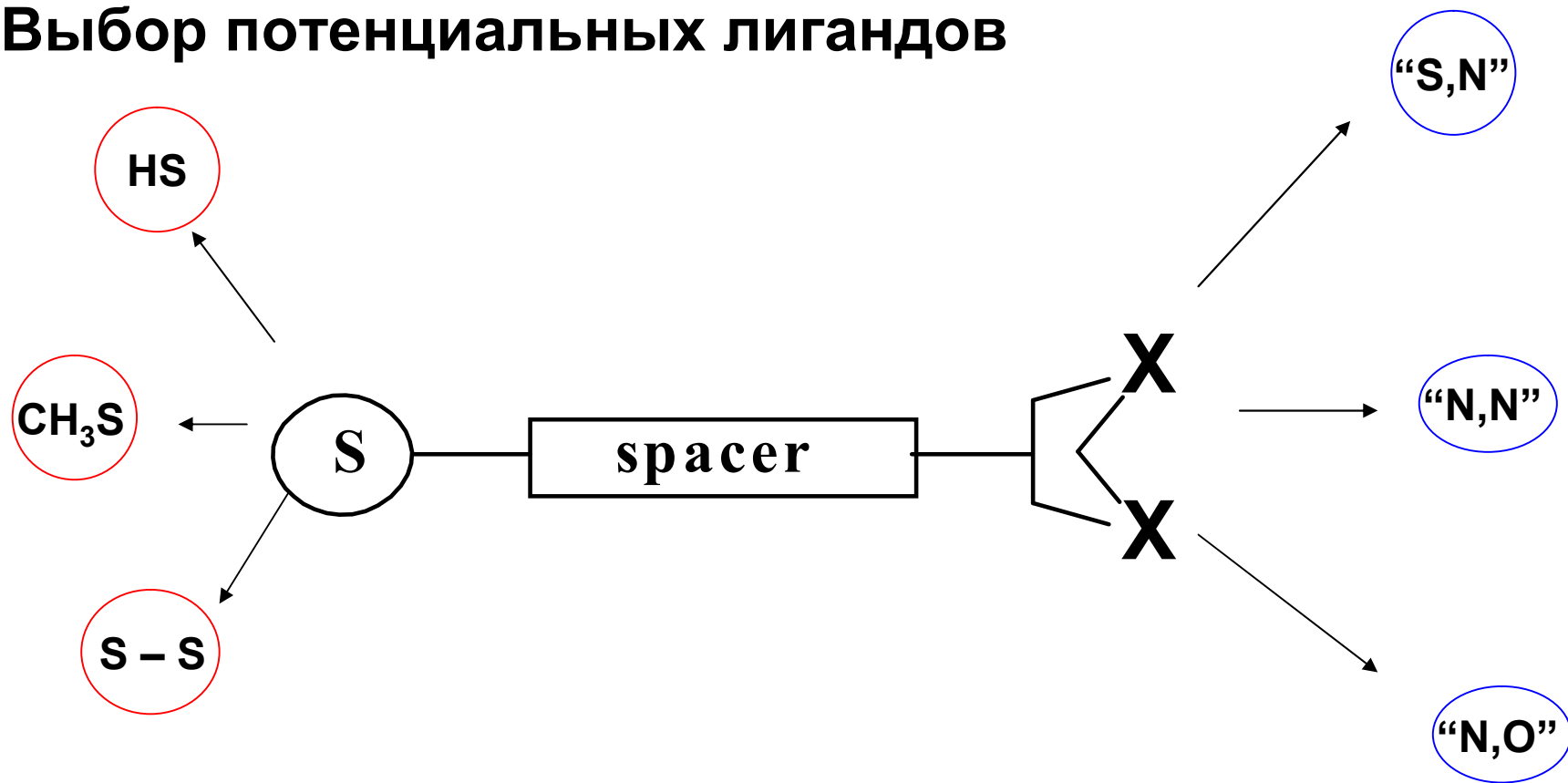


Образование димера «аденин – урацил»
на поверхности – получение аналогов
биологических мембран

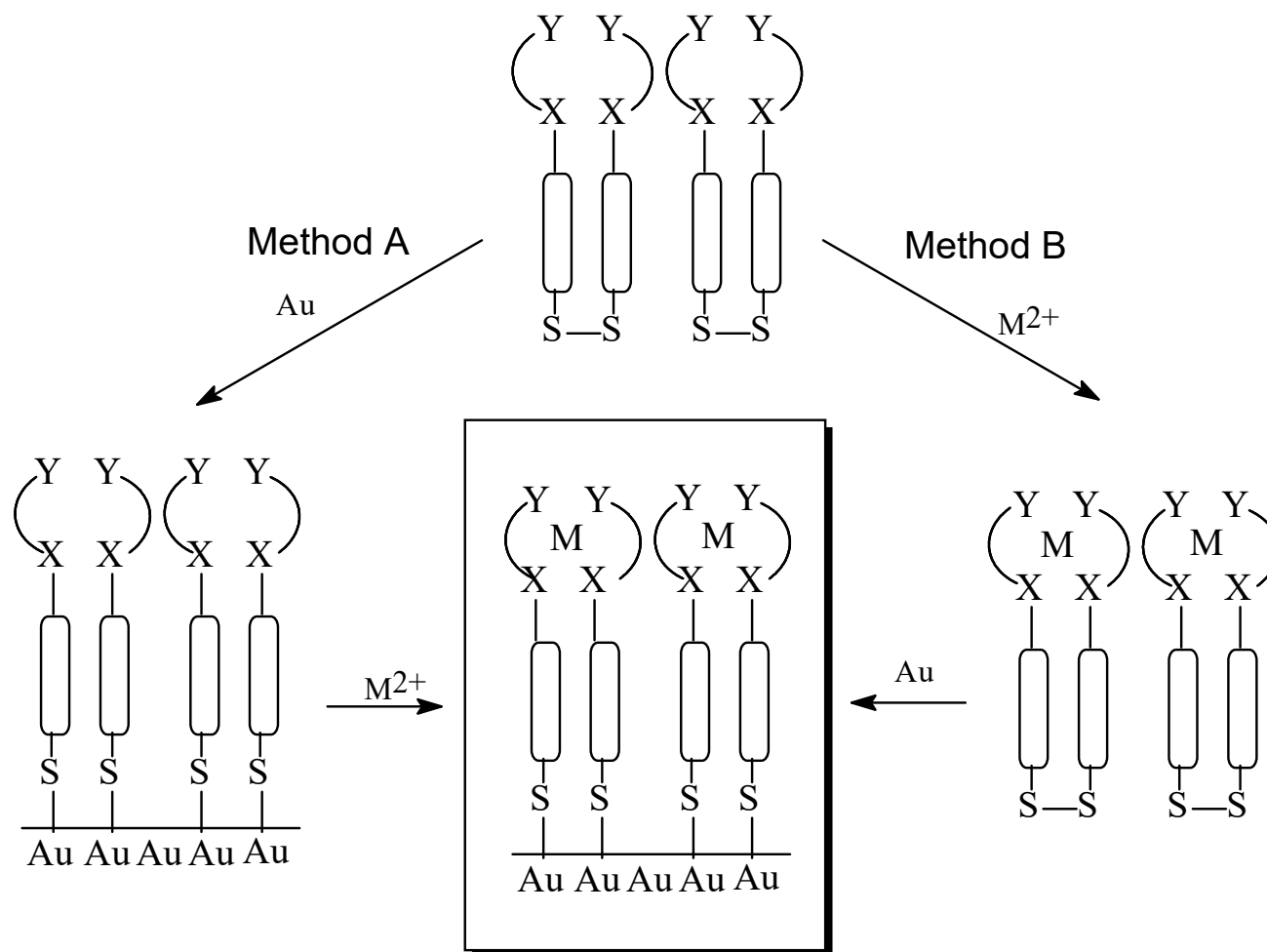
«Металлокомплексные поверхности»



Выбор потенциальных лигандов

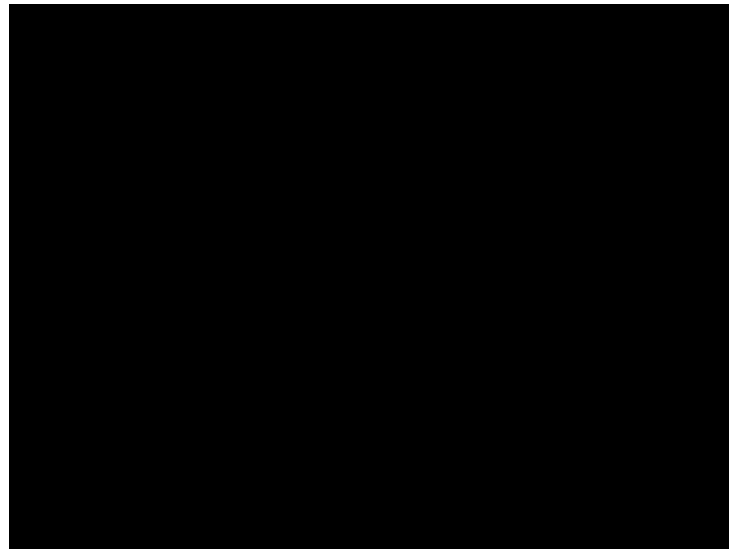
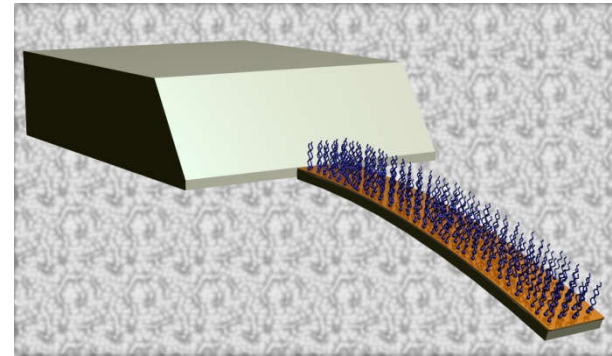
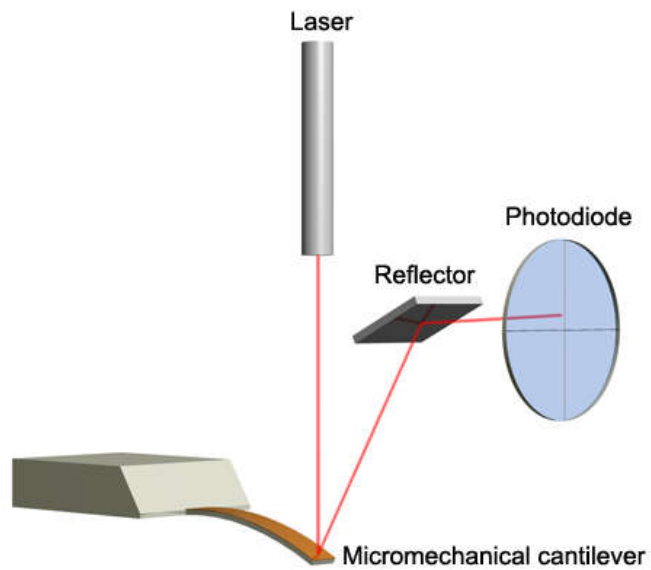


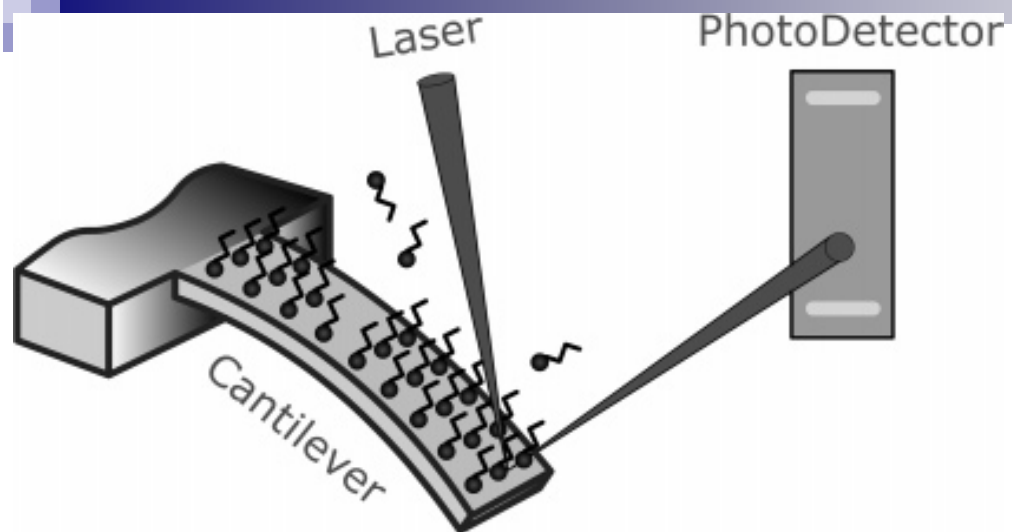
Два подхода к получению «металлокомплексных поверхностей»



Кантилеверные сенсоры

Измерение статического изгиба

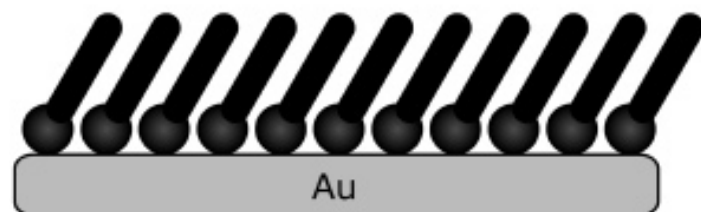




Unstacked Lying-Down

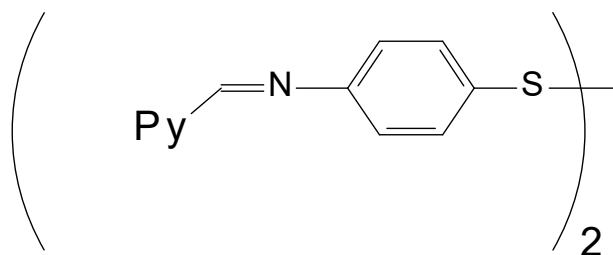


Stacked Lying-Down

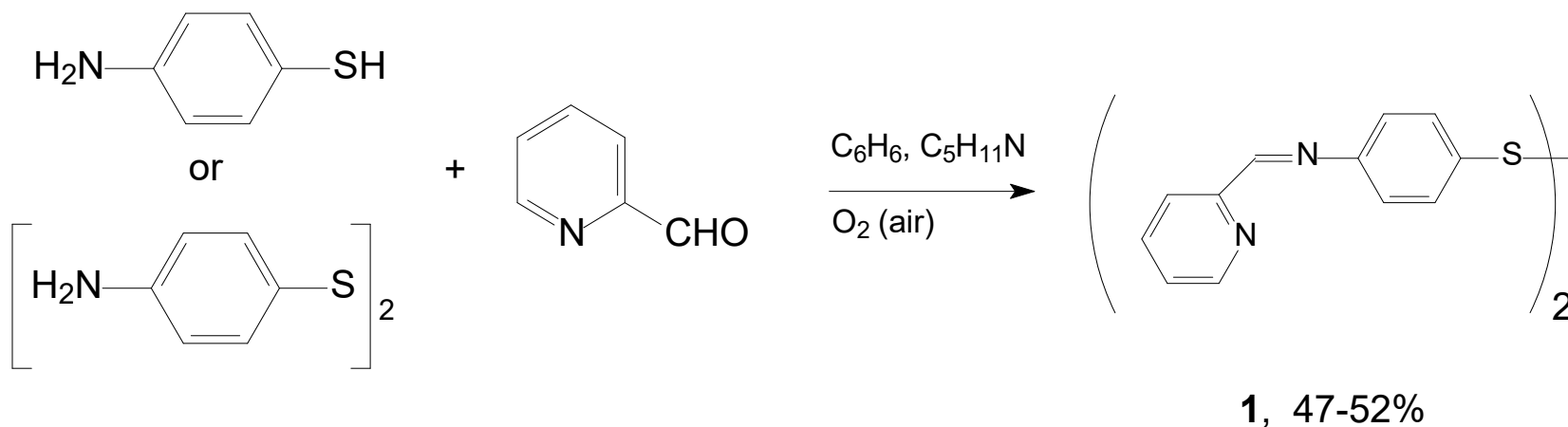


Standing-Up

Хелатирующий фрагмент – иминопирриновая группировка; дисульфидная группа для «привязывания» к Au.



Py = α -, β -, γ -пиридил





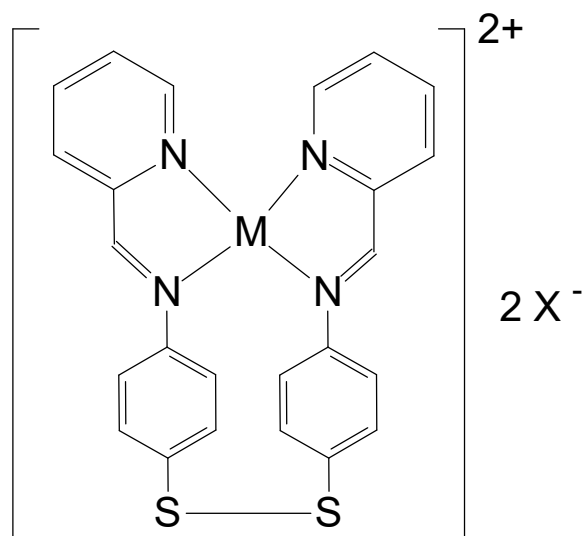
M = Co, n = 6

M = Ni, n = 6

M = Cu, n = 4

X = BF_4 or ClO_4

EtOH/ CH_2Cl_2



2, M = Co, X = BF_4

3, M = Co, X = ClO_4

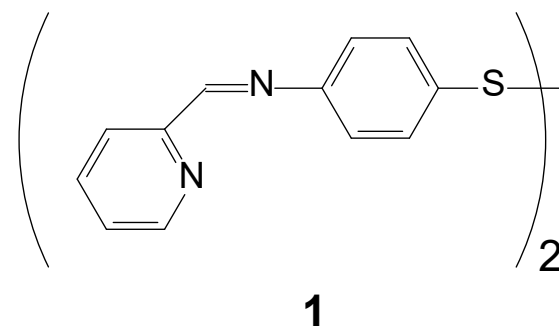
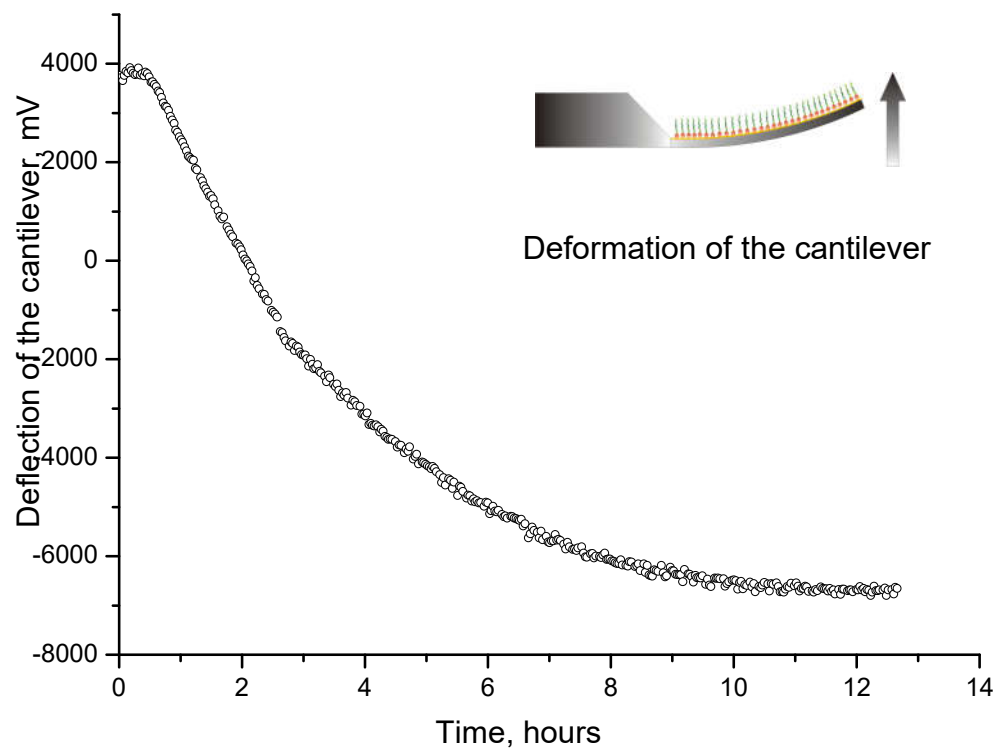
4, M = Ni, X = BF_4

5, M = Ni, X = ClO_4

6, M = Cu, X = BF_4

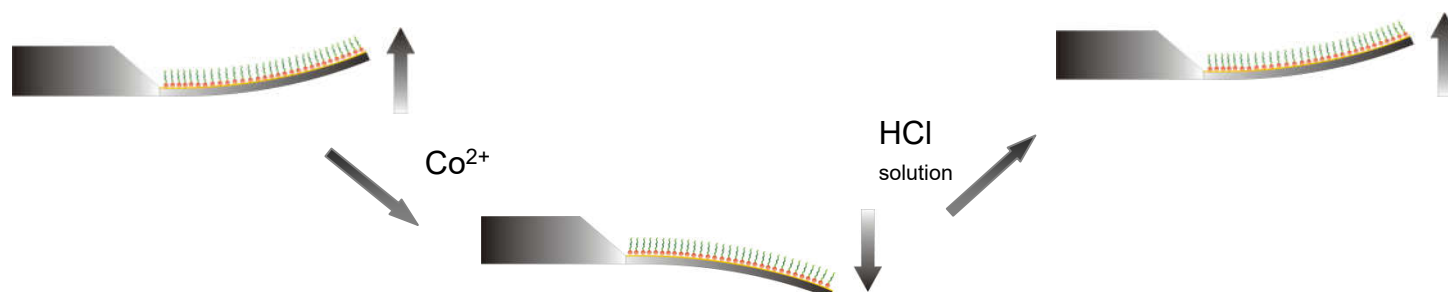
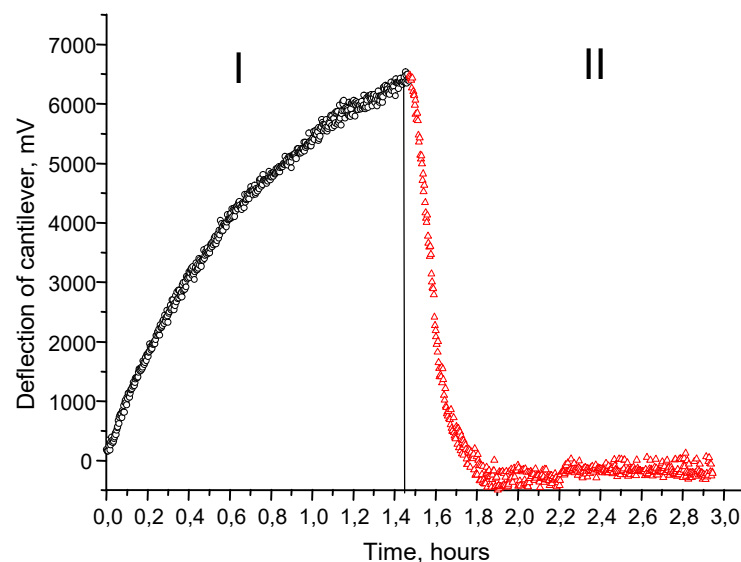
7, M = Cu, X = ClO_4

Кинетика хемосорбции **1** на поверхности микрокатицевера *



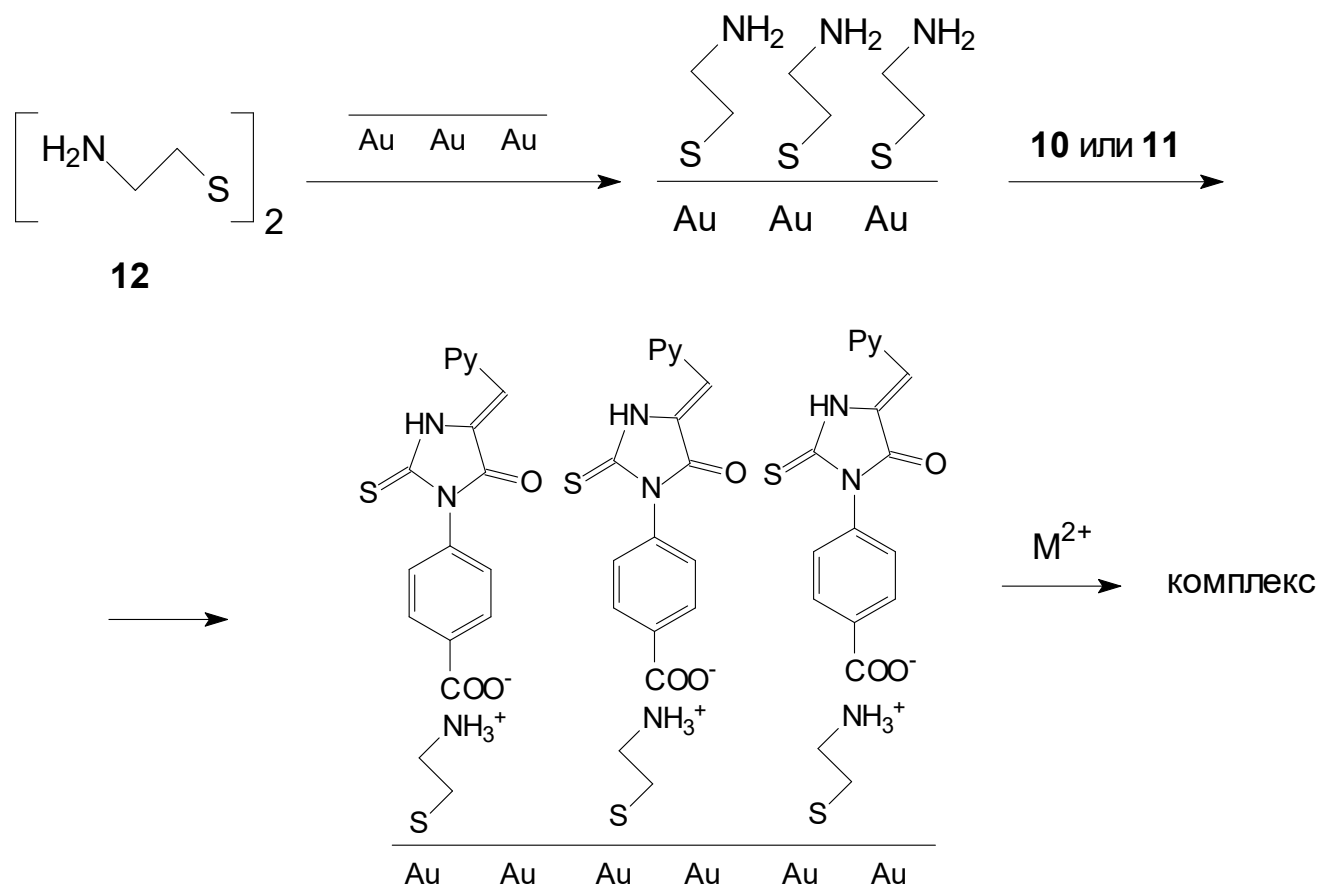
* Данная часть работа выполнена совместно с Физическим факультетом МГУ и Московской Академией биосенсоров

Кинетика сорбции (I) и десорбции (II) ионов Co^{2+} на поверхности кантилевера, модифицированного лигандом **1**

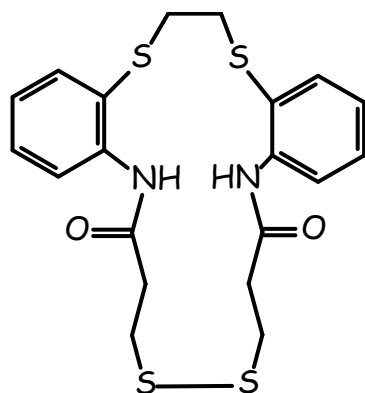


Схематическое представление отклонения кантилевера в процессе хемосорбции и десорбции ионов Co^{2+} на поверхности, модифицированной лигандом **1**.

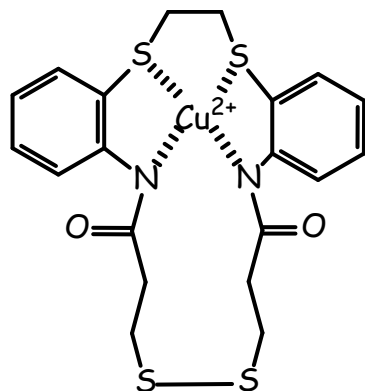
Адсорбция тиогидантоиновых лигандов и их комплексов на золотой поверхности



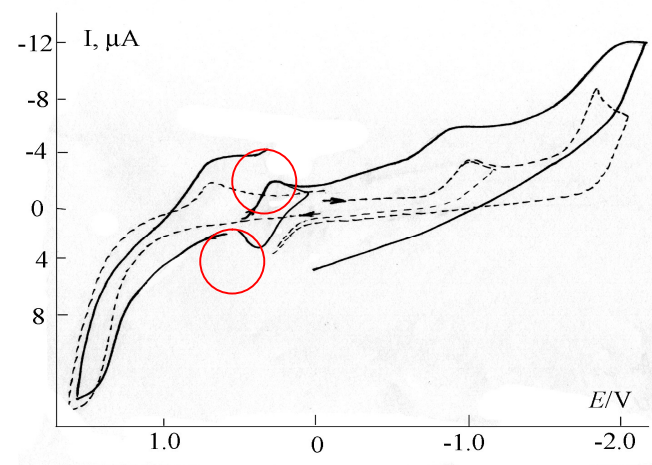
Электрохимическое исследование лиганда (12) и комплекса (12a) (СУ электрод, ДМФА, концентрация 10^{-3} М, 0.1 М Bu_4NClO_4)



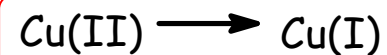
(12)



(12a)



Циклические вольтамперограммы лиганда (12) (СУ – электрод) (пунктирная линия) и монослой комплекса (12a) на поверхности Au-электрода (сплошная линия)



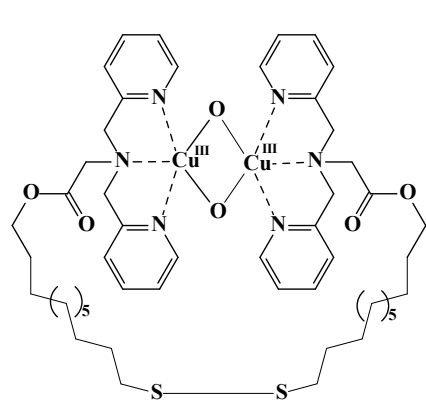
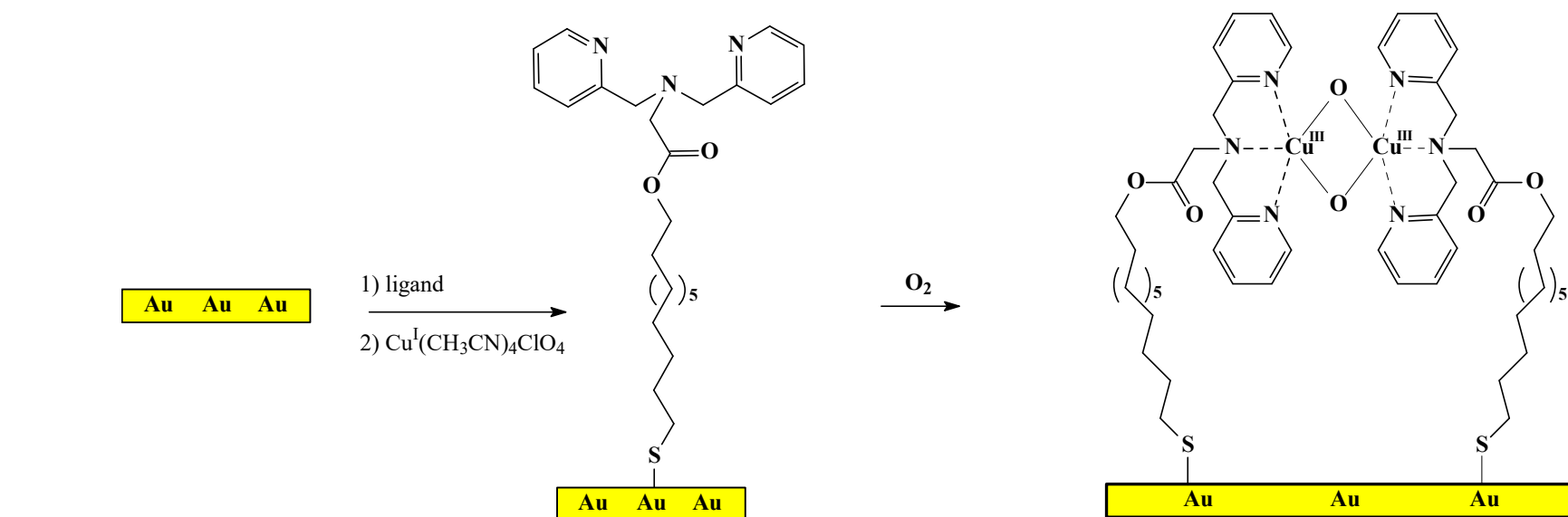


Преимущества катализаторов на основе СОМ

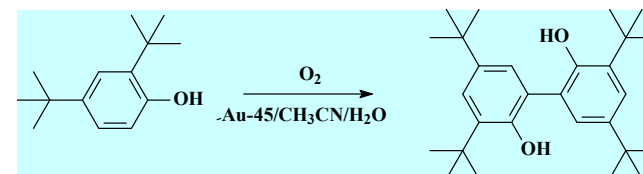
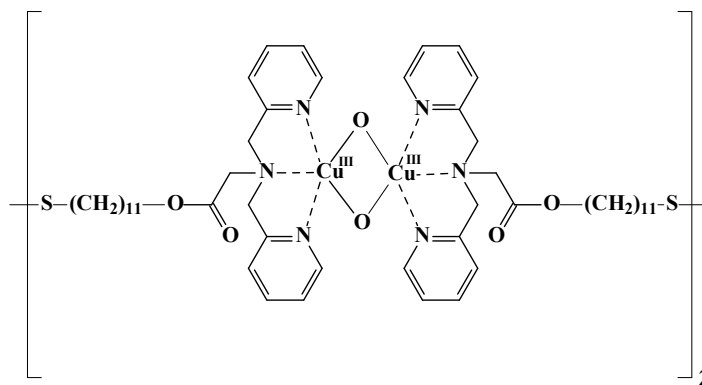
- Легкость отделения катализатора
- Легкость регенерации
- Возможность неоднократного использования
- Большая площадь поверхности

При окисления комплексов меди (I), адсорбированных на поверхности Au, образуются бис-(μ-оксо)-комплекс

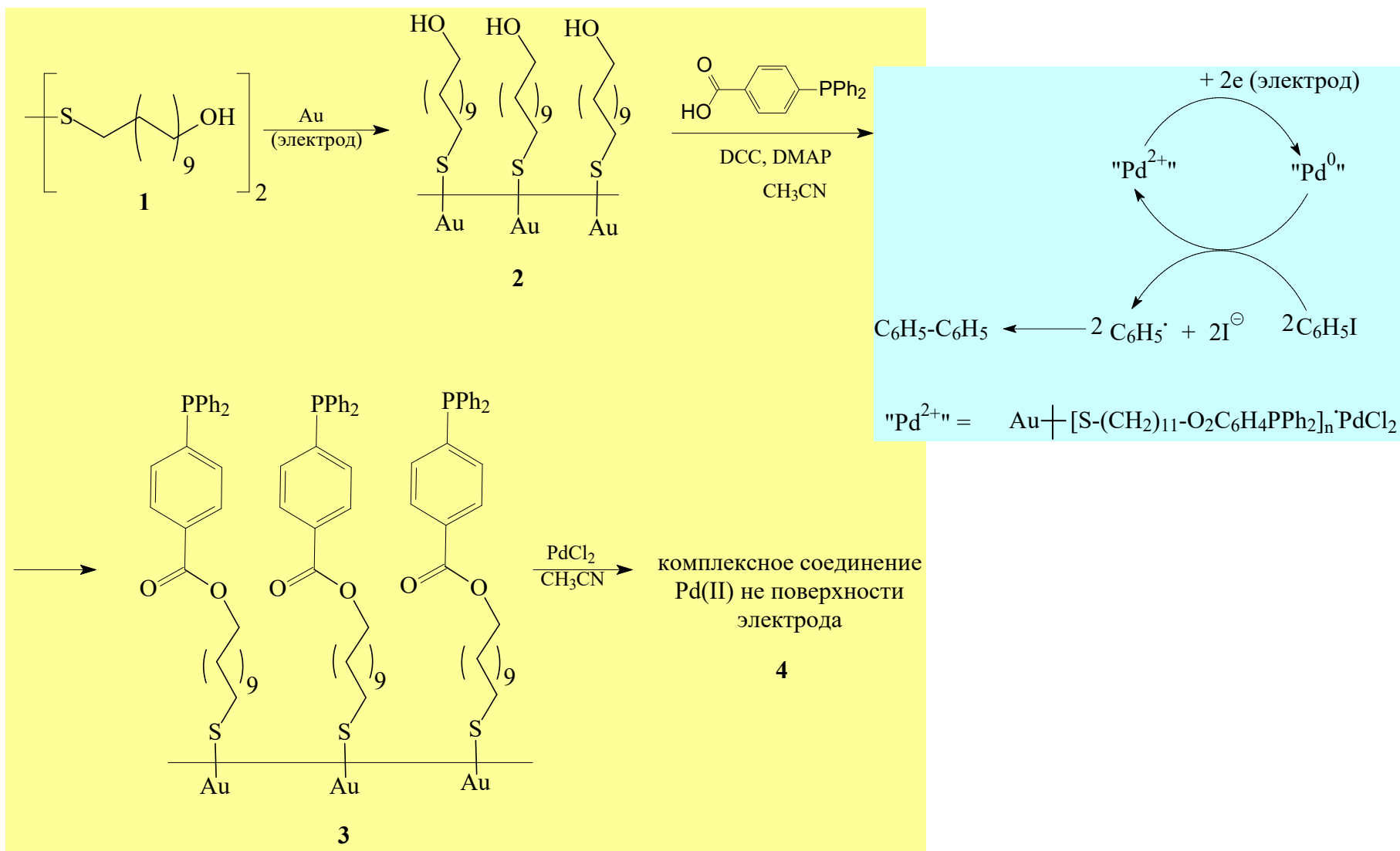
меди (III), структура которых аналогична комплексам, образующимся в растворе.



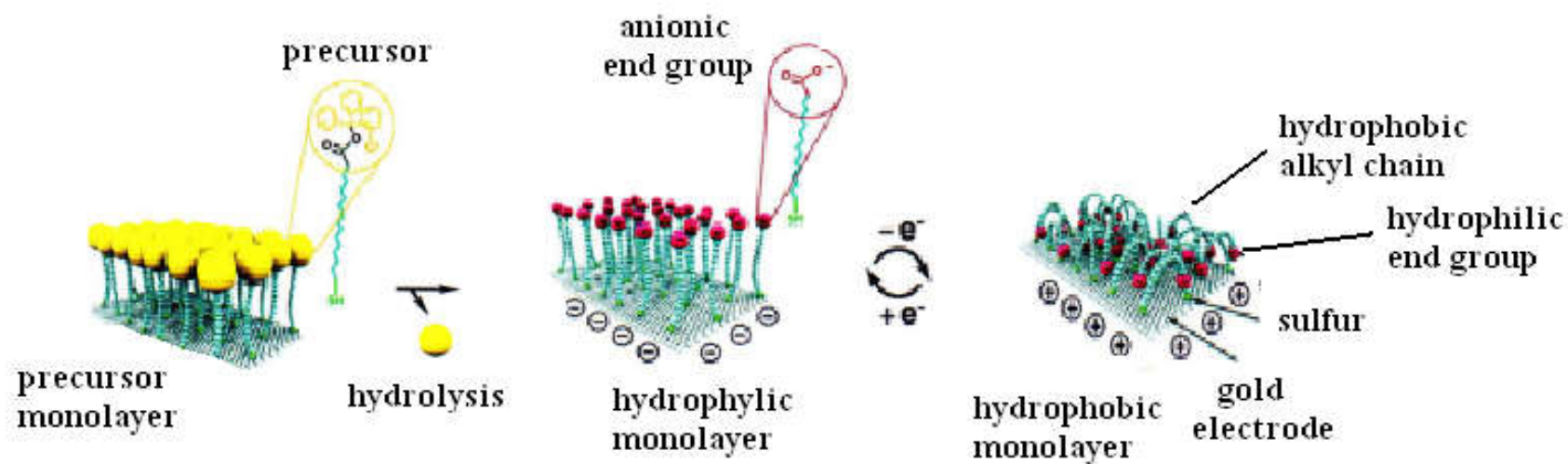
02.04.10



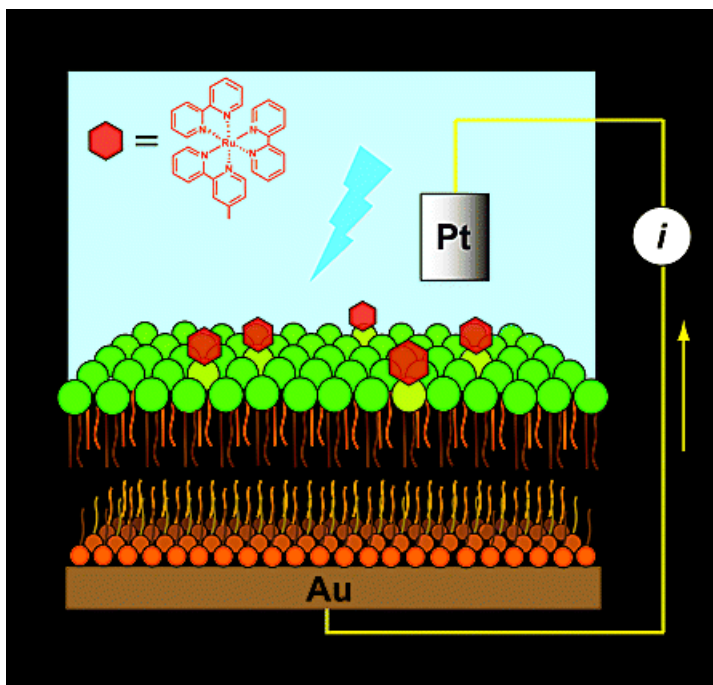
Образование комплексного соединения палладия (II) с триарилфосфиновым лигандом на поверхности золотого электрода, модифицированного ди(11-гидроксиундецил)дисульфидом.



Регулирование поверхностных свойств



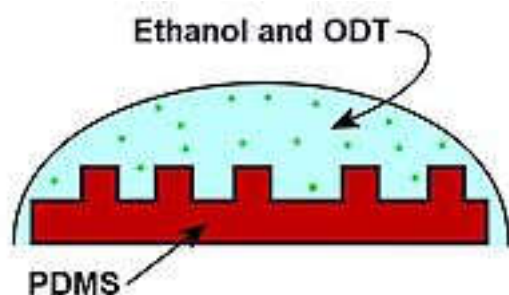
Обратимое регулирование смачиваемости
«перезарядкой» поверхности



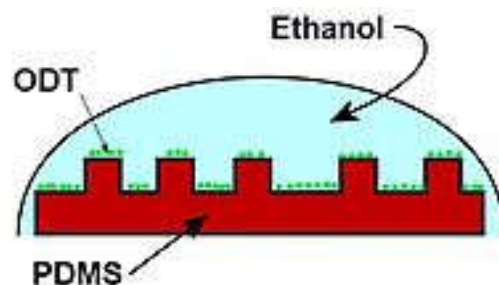
A new photocurrent-generation system based on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) tethered on phospholipid/alkanethiol hybrid bilayers in aqueous media is reported. The construction of such a system is straightforward. First, a self-assembled monolayer (SAM) of alkanethiol is formed on gold, and separately, liposomes containing $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -conjugated dioleoylphosphoethanolamine (DOPE) are prepared by extrusion. Subsequent exposure of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -containing liposome solution to the preformed SAM induces the addition of a monolayer of phospholipids on top of the SAM and thereby the immobilization of a $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ layer on the gold electrode. Either anodic or cathodic photocurrent generation can be obtained, when ascorbate (anodic) or methyl viologen/oxygen (cathodic) is used as a sacrificial electron donor/acceptor, respectively. Light conversion quantum efficiencies of 0.84% (anodic) and 0.21% (cathodic) were obtained under blue light ($\lambda = 470 \pm 20 \text{ nm}$) irradiation.

Нанолитография

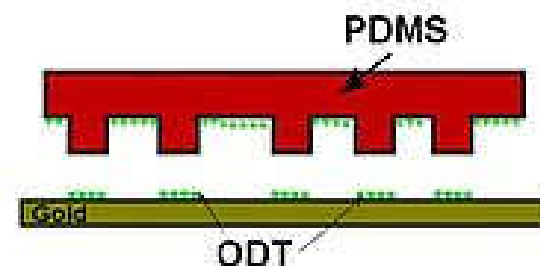
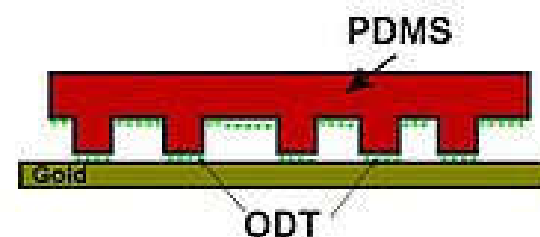
(литография - плоская печать)



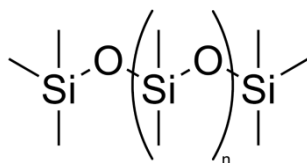
"Inking" a stamp. PDMS stamp with pattern is placed in Ethanol and ODT solution



ODT from the solution settles down onto the PDMS stamp. Stamp now has ODT attached to it which acts as the ink.



Polydimethylsiloxane (PDMS)

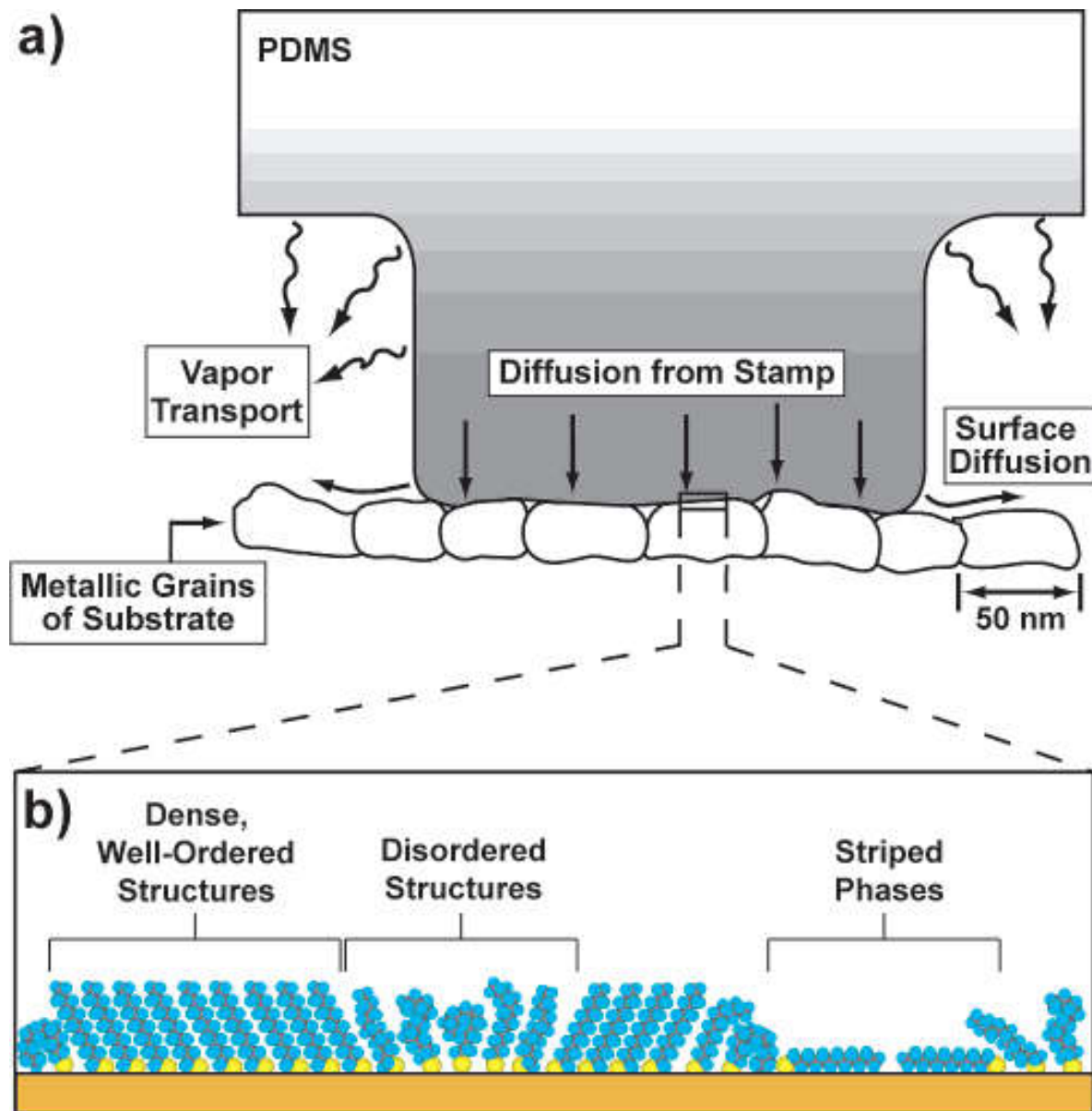


02.04.10 **ODT** = октандитиол

Преимущества:

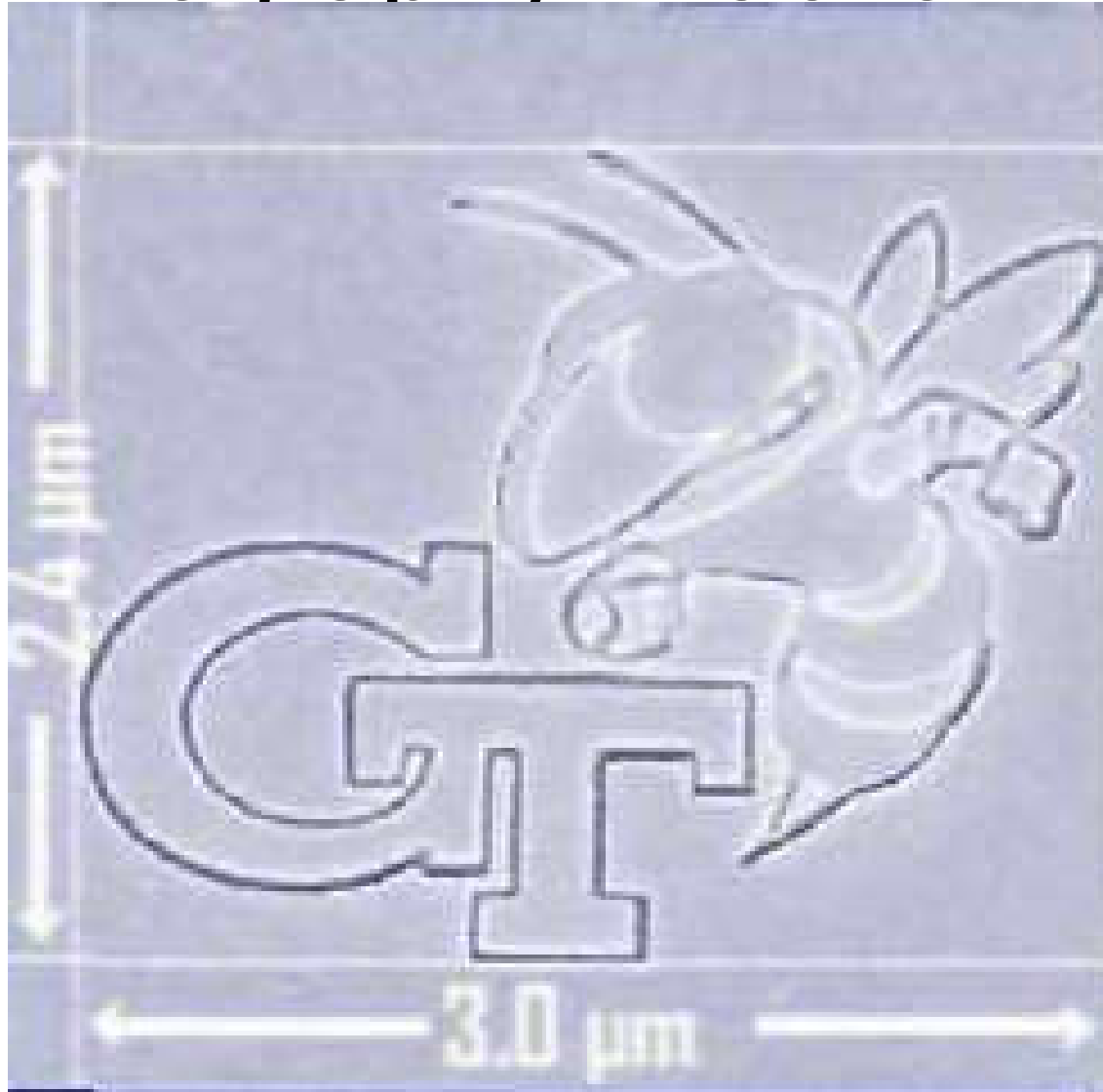
1. Дешево
2. Можно использовать в биотехнологии
3. Печать на неплоской поверхности (гибкий штамп)
4. Разрешение до 6нм – больше, чем при фотолитографии

The PDMS stamp with the ODT is placed on the gold substrate. When the stamp is removed, the ODT in contact with the gold stays stuck to the gold. Thus the pattern from the stamp is transferred to the gold via the ODT "ink."

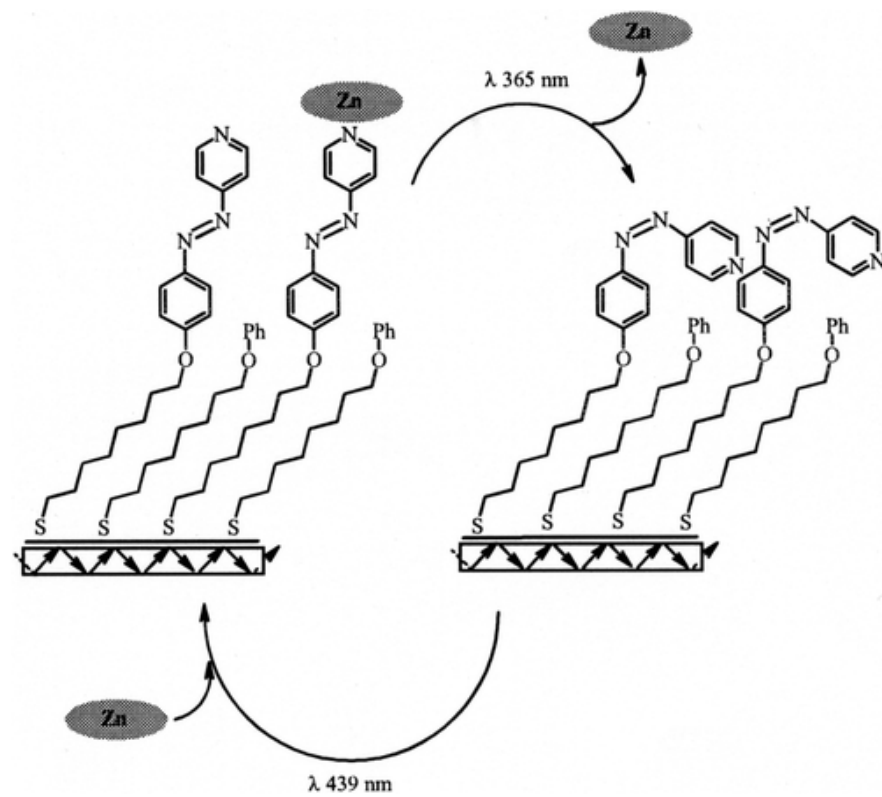


(a) Schematic illustration depicting the application of a PDMS (polydimethylsiloxane) stamp containing thiols to a polycrystalline metal film. The primary mechanisms of mass transport from the stamp to the surface are shown. The grayscale gradient approximates the concentration of thiols adsorbed in the stamp itself. (b) Magnified schematic view that illustrates the variety of structural arrangements found in SAMs prepared by *i*CP when the stamp is wetted with a 1-10 mM solution

Nanolithography in action



Фотопереклюцаемые устройства



Методы исследования монослоев

Изменение контактного угла натекания

Эллипсометрия

Кварцевое микровзвешивание

Масс-спектропия

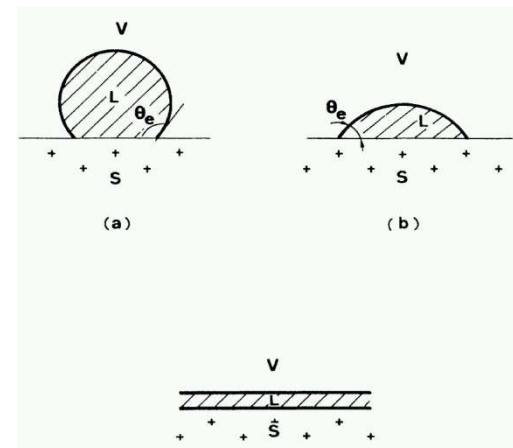
ИК-спектропия

Электрохимические методы (ЦВА, ВДЭ)

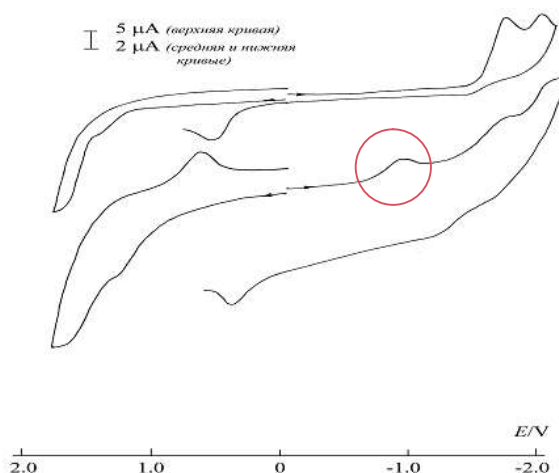
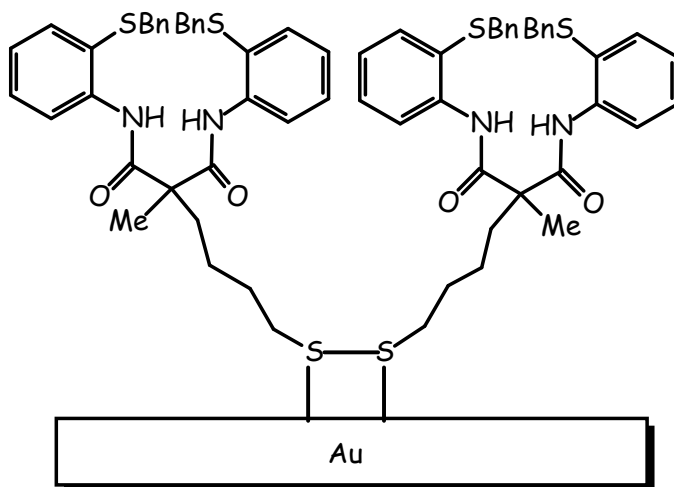
Микроскопия

Плазмонная спектроскопия (для наночастиц металлов)

Основная проблема:
малое количество
исследуемого вещества!

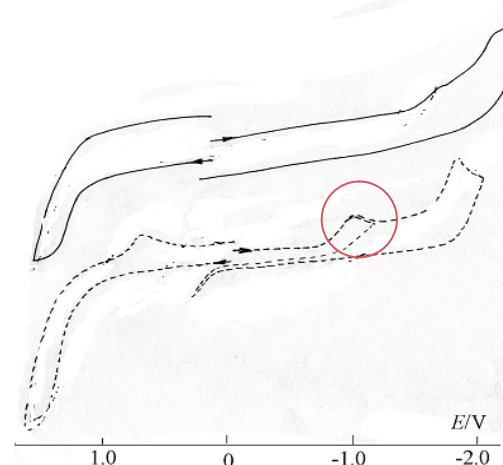
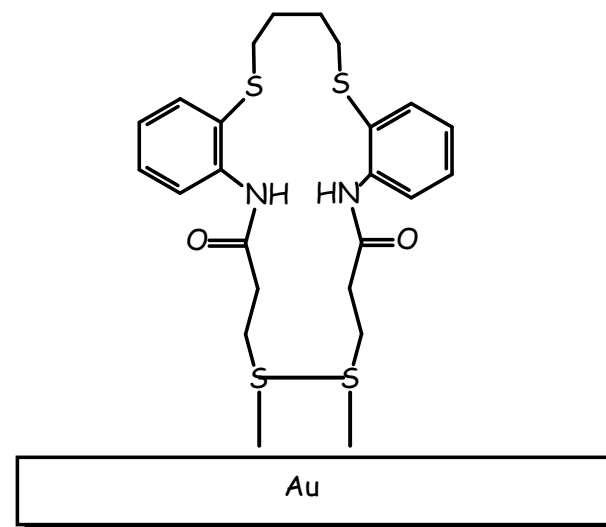


Электрохимическое исследование адсорбции на поверхности Au электрода.



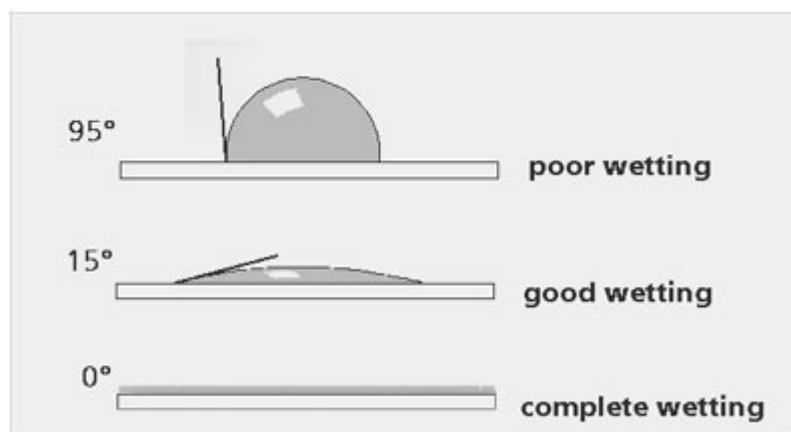
Циклические вольтамперограммы лиганда **(10)** на СУ электроде (верхняя линия) и монослой лиганда **(10)** на Au-электроде (нижняя линия).

02.04.10



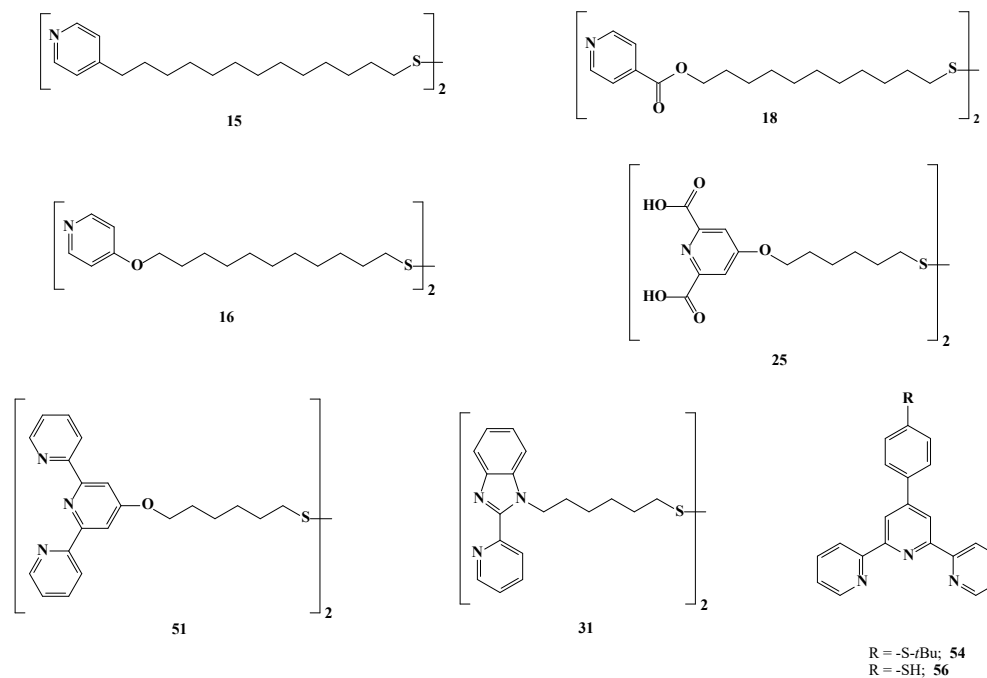
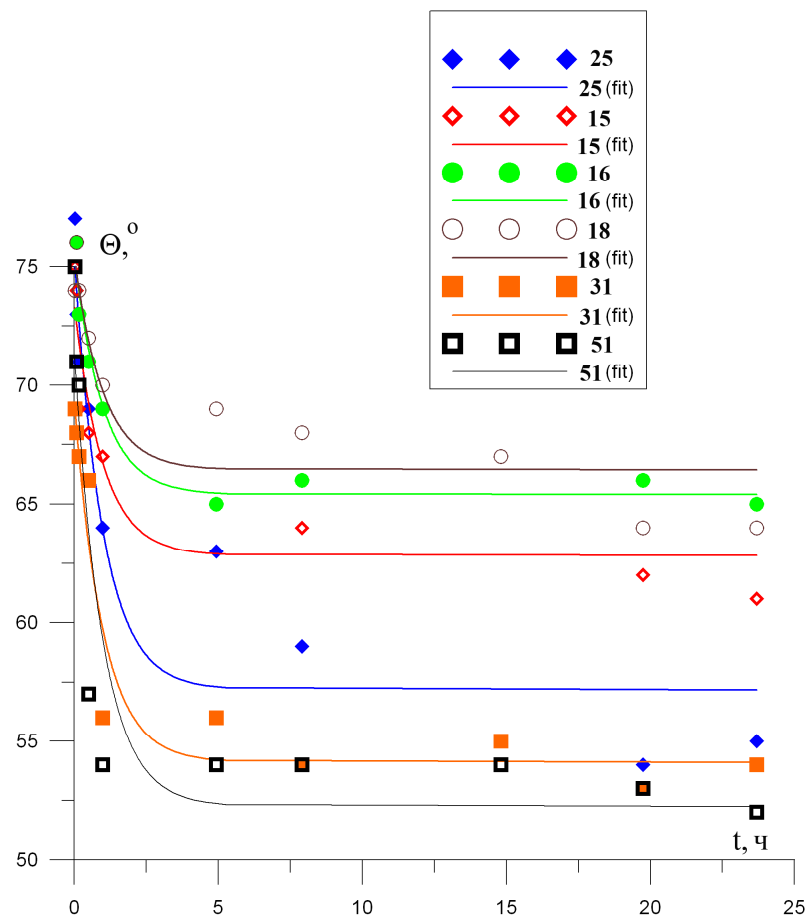
Циклические вольтамперограммы лиганда **(13)** на СУ электроде (верхняя линия) и монослой лиганда **(13)** на Au-электроде (нижняя линия).

Измерение контактного угла смачивания



A sketch of three degrees of wetting and the corresponding contact angles.

Зависимости углов натекания θ_a для капель воды на поверхности модифицированных золотых пластин от времени адсорбции t



$$\theta = \theta_{\text{равн}} [1 - \exp(-kt)],$$

где $k = k_{\text{адс}} + k_{\text{дес}}$.

Эллипсометрия

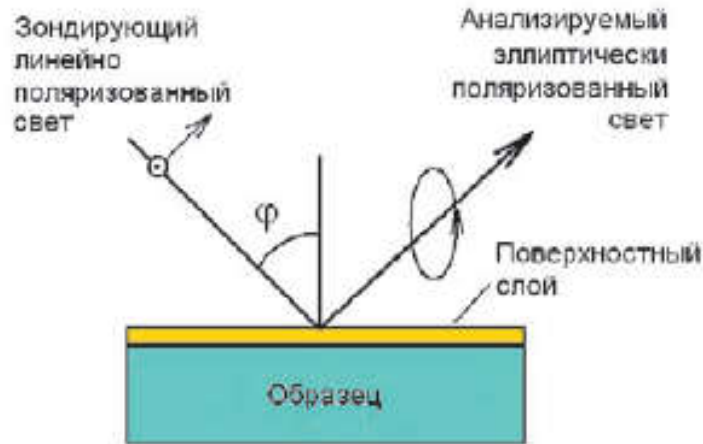


РИСУНОК 1 | Схема, поясняющая принцип эллипсометрических измерений. Падающий линейно поляризованный свет после отражения от образца становится эллиптически поляризованным.

Для тонких пленок толщиной порядка от 10 нм до единиц микронов эллипсометрия позволяет одновременно определять толщину и показатель преломления (в общем случае комплексный), а также наличие неоднородности показателя преломления по толщине вдоль направления нормали к поверхности.

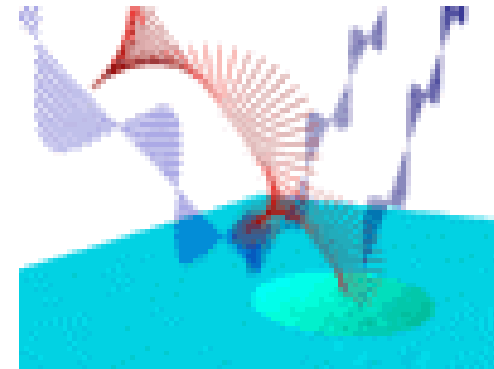


РИСУНОК 3 | Внешний вид спектрального эллипсометра: он состоит из блока осветителя и измерительного блока, соединенных оптоволоконном

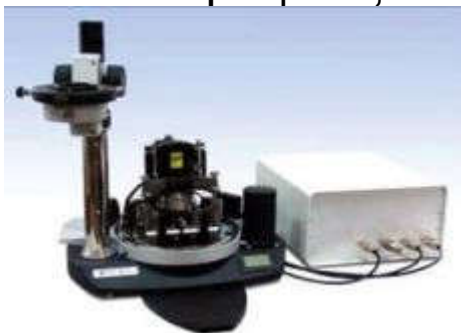
Кварцевое микровзвешивание

Кварцевое микровзвешивание - метод измерений, основанный на применении масс-чувствительных пьезорезонаторов.

Кварцевые микровесы – измерительные приборы, предназначенные для преобразования изменений массы, присоединенной к поверхности кварцевого пьезорезонатора, в приращения выходной частоты (реже амплитуды) автогенератора.

Основные **достоинства** кварцевых микровесов следующие:

- 1) высокая чувствительность.
- 2) универсальность.
- 3) малые габаритные размеры, высокая устойчивость к ударам, вибрациям, большая химическая и радиационная стойкость.



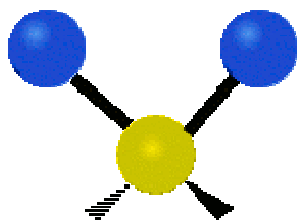
Основу кварцевых микровесов составляет кварцевая пластина. Сверху и снизу этой пластины нанесены золотые электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного [пьезоэффекта](#). При осаждении вещества на поверхности этого устройства происходит изменение резонансной частоты пластины, на основании которого рассчитывается масса осажденного вещества.



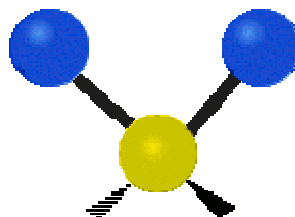
Спектроскопия ИК и КР

ИК и **КР** — разделы спектроскопии, охватывающие длинноволновую область спектра (>730 нм, за красной границей видимого света).

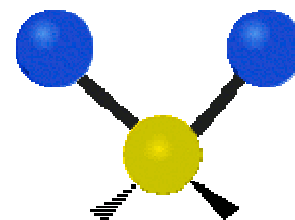
Основные виды колебаний



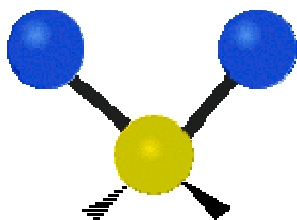
Валентное
симметричное



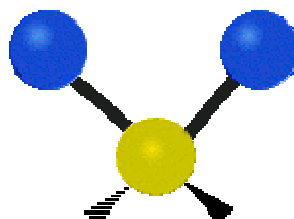
Валентное
асимметричное



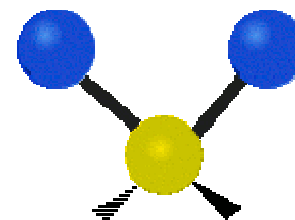
Деформационное



Маятниковое
(«качалка»)



Вращательное



Крутильное

Области колебаний связей различного типа

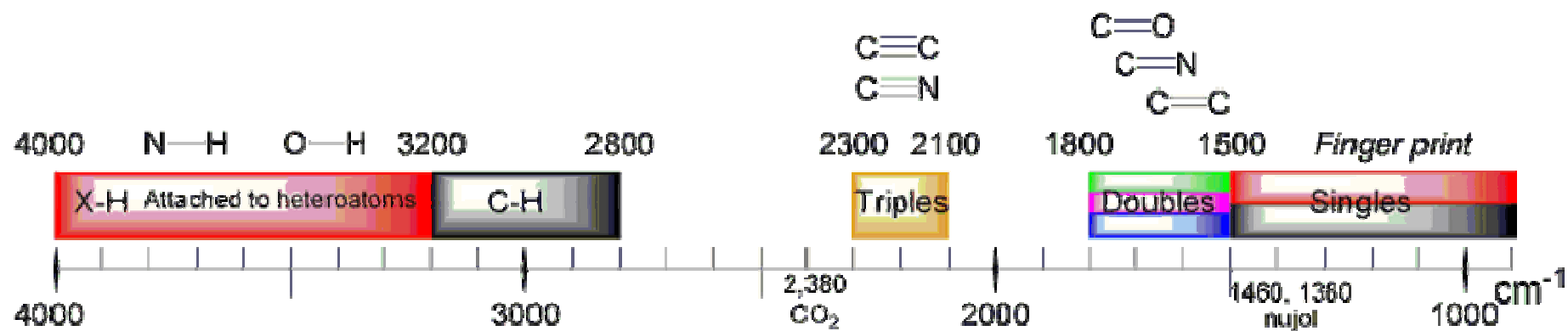
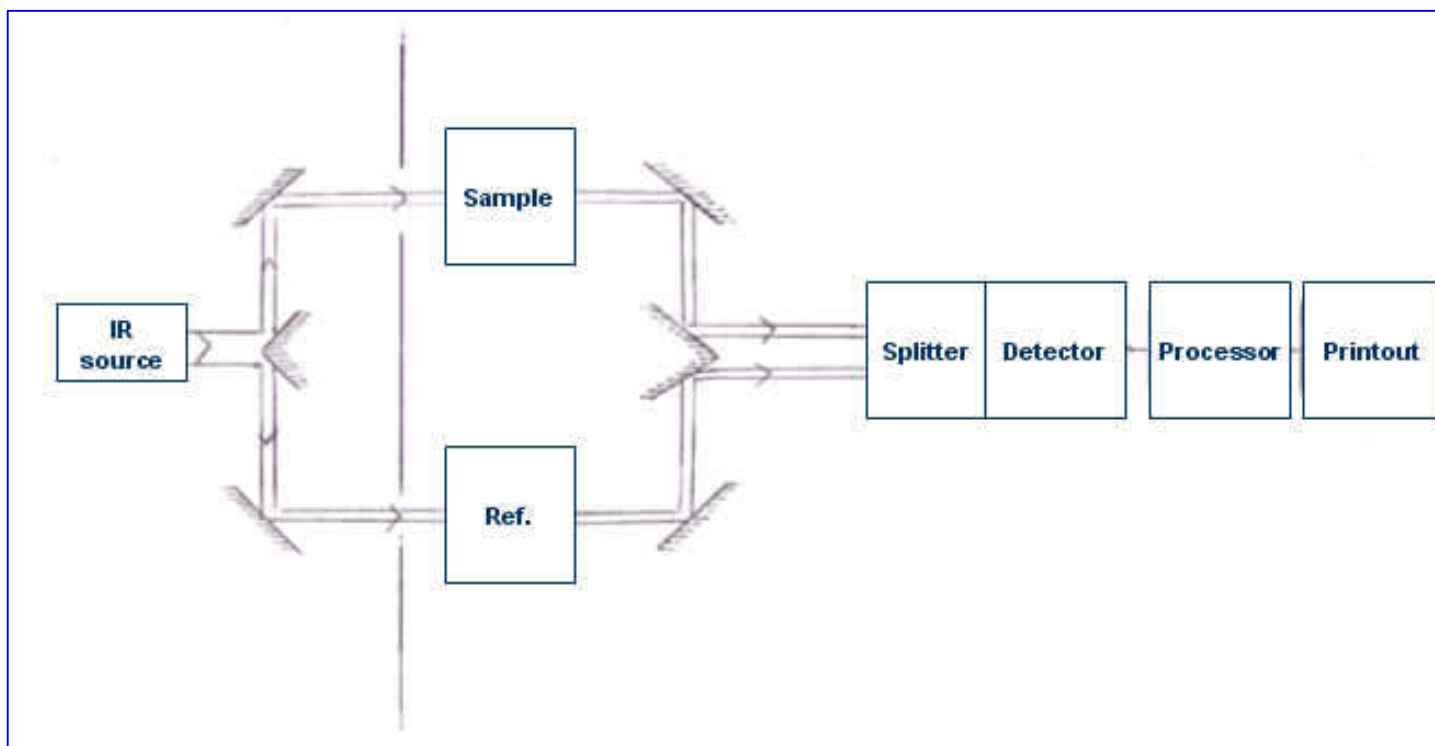
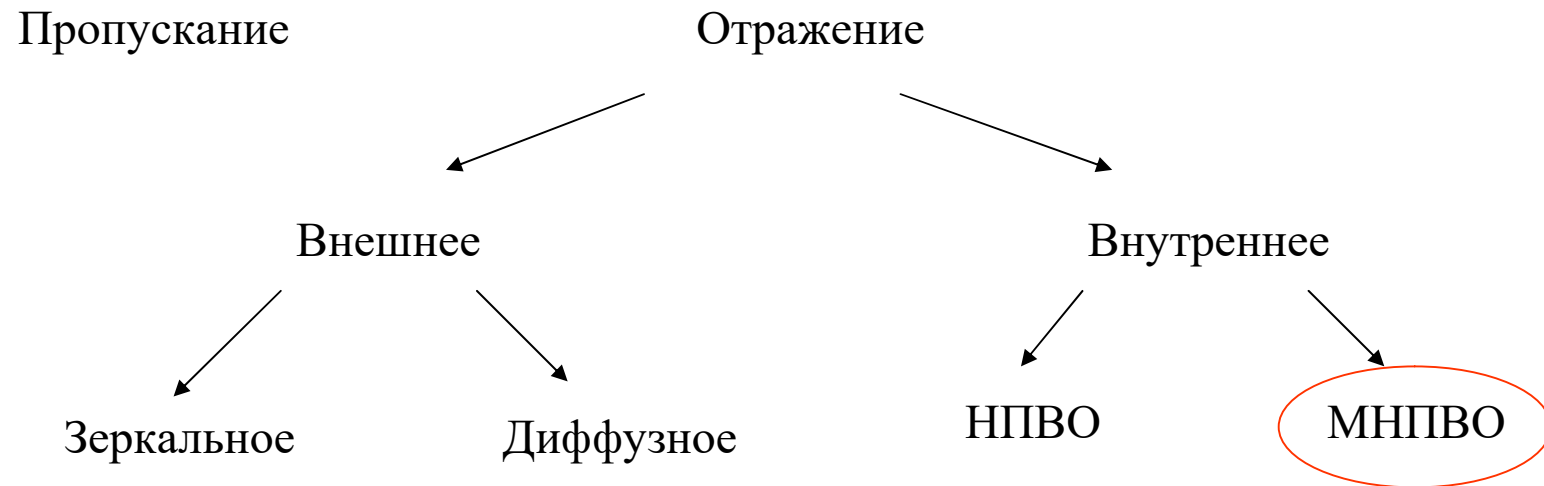
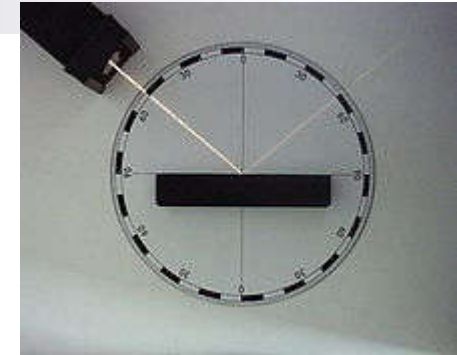


Схема простейшего прибора для регистрации ИК-спектров



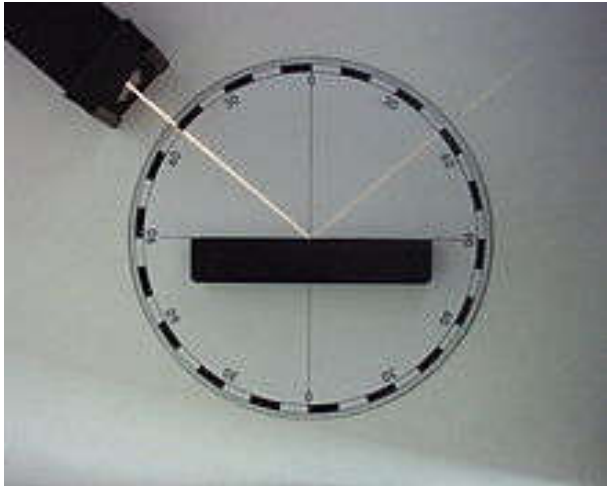
Варианты записи спектров



НПВО = «нарушенное
полное внутреннее отражение»

МНПВО = «многократное нарушенное
полное внутреннее отражение»

ИК спектроскопия отражения

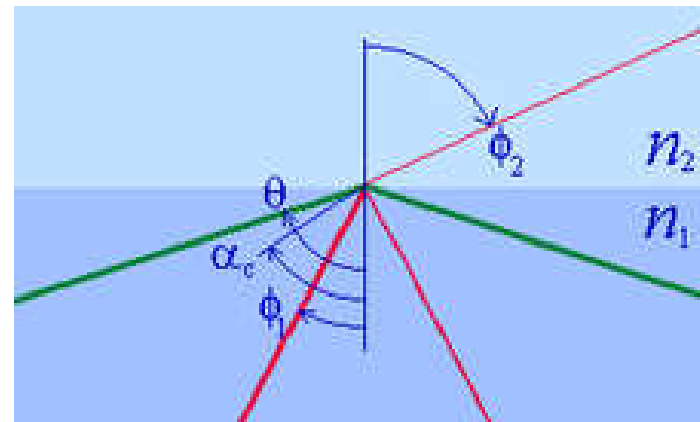


По мере увеличения отклонения угла падения от нормали угол преломления будет увеличиваться 'опережающими темпами', пока, наконец, не станет равен 90° к перпендикуляру - то есть, попав на поверхность, луч в этом случае не пройдет сквозь нее, а преломится строго вдоль границы.

Угол преломления более 90° означает, что луч не выйдет за пределы более плотной среды и останется внутри нее, - то есть, он не преломится, а **отразится** от границы стекла с воздухом. Это явление называется полным внутренним отражением.

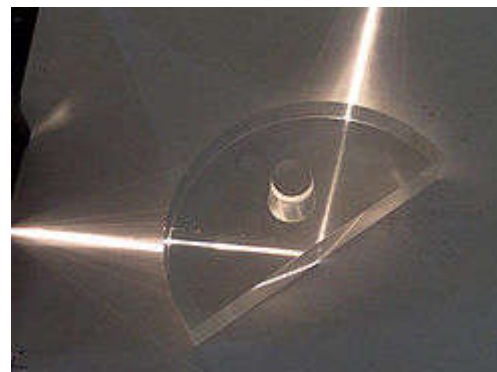
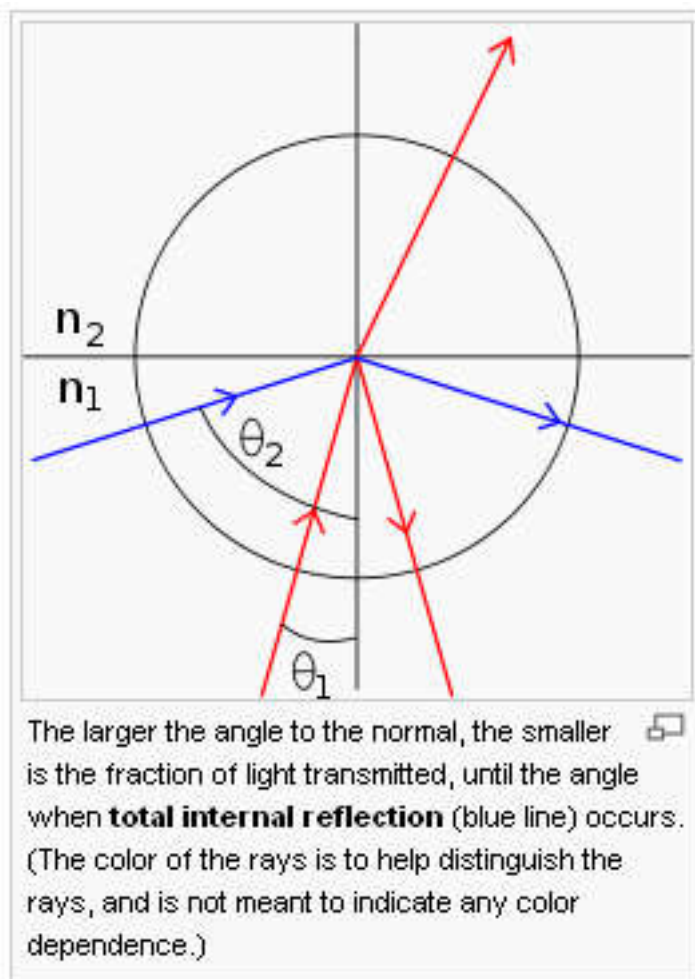
Лучи падают из зоны **более плотной** среды (обозначена более **тёмным голубым** цветом) с на границу с **менее плотной** средой (обозначена **светло-голубым** цветом). **Красный луч** падает под углом, меньшим критического, и на границе сред он раздваивается — частично преломляется и частично отражается.

Зелёный луч падает и полностью отражается



Полное внутреннее отражение

Внутреннее отражение — явление отражения волн от границы раздела двух сред при условии, что волна падает из среды, где скорость ее распространения меньше (в случае световых лучей это соответствует большему показателю преломления).

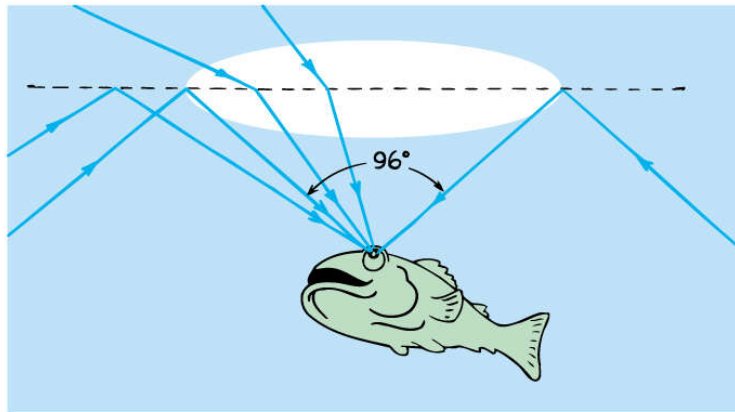
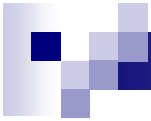


Полное внутреннее отражение света



Полное внутреннее отражение в блоке ПММА

Полное внутреннее отражение — внутреннее отражение, при условии, что угол падения превосходит некоторый критический угол.

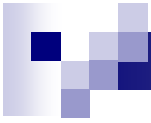


Hewitt, *Conceptual Physics*, Ninth Edition.
Copyright © 2002 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley. All rights reserved.

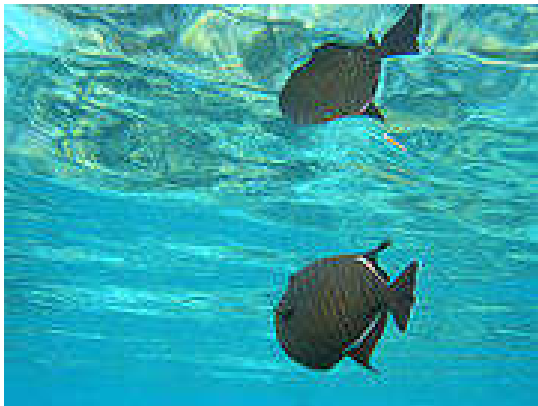


Пловцы в «окне Снелля», вид из-под воды,
за одним из них виден яркий свет солнца.

02.04.10



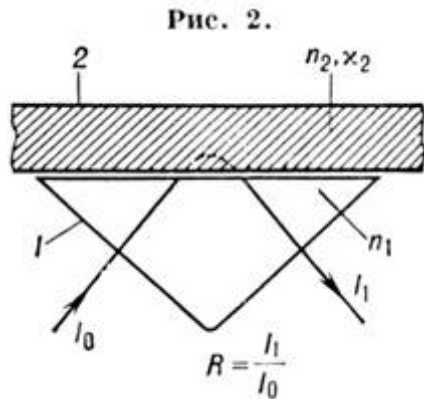
Полное внутреннее отражение (примеры)



Отражение рыбки из-под воды, от поверхности раздела вода-воздух.



Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)

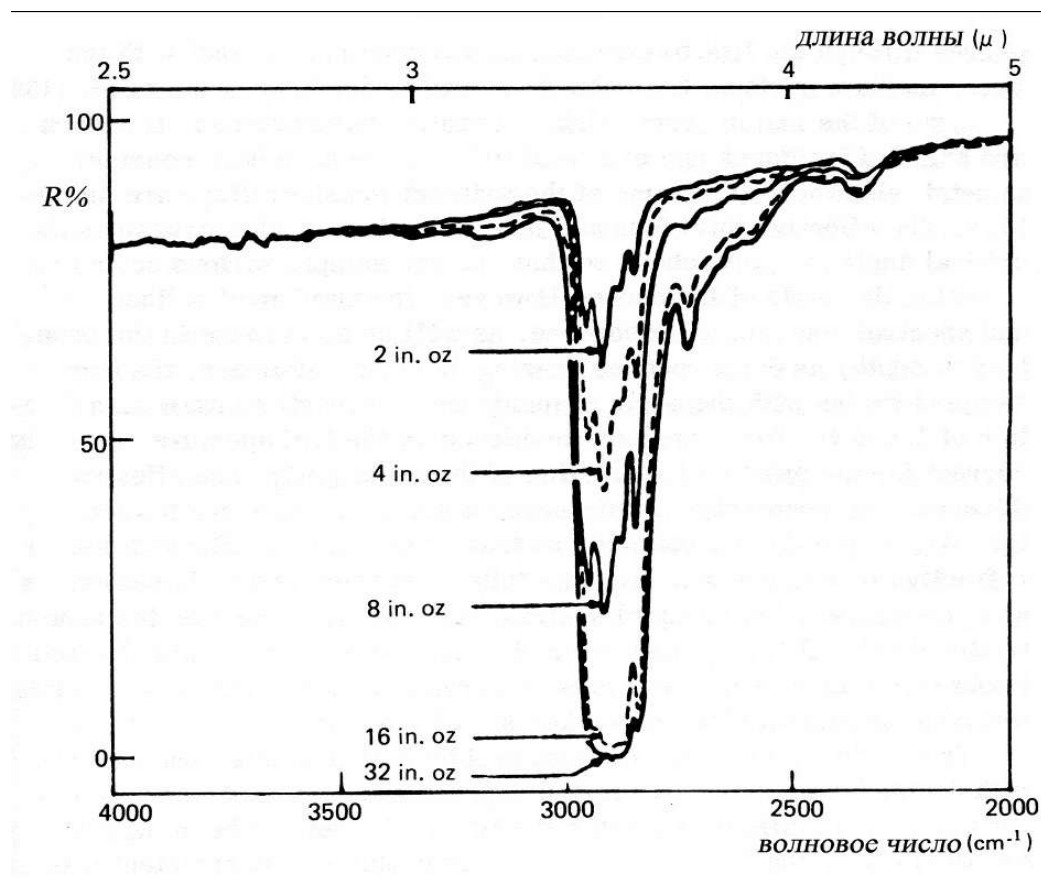


Термин НПВО охватывает широкий круг явлений, связанных с **распространением света во вторую среду**, примыкающую к границе, на которой происходит внутреннее отражение в первой, оптически более плотной среде.

Внутреннее отражение называется **полным**, если весь световой поток без потерь отражается от границы.

Полное внутреннее отражение называется **нарушенным**, если отраженный поток меньше падающего либо за счет поглощения, либо за счет распространения части потока во вторую среду.

Появляется для значений угла падения между критическим и скольльзящим.



Спектр НПВО пленки полипропилена при разном давлении прижатия пленки к элементу НПВО из КРС-5. Числа, указанные на рисунке, характеризуют величину приложенного давления.

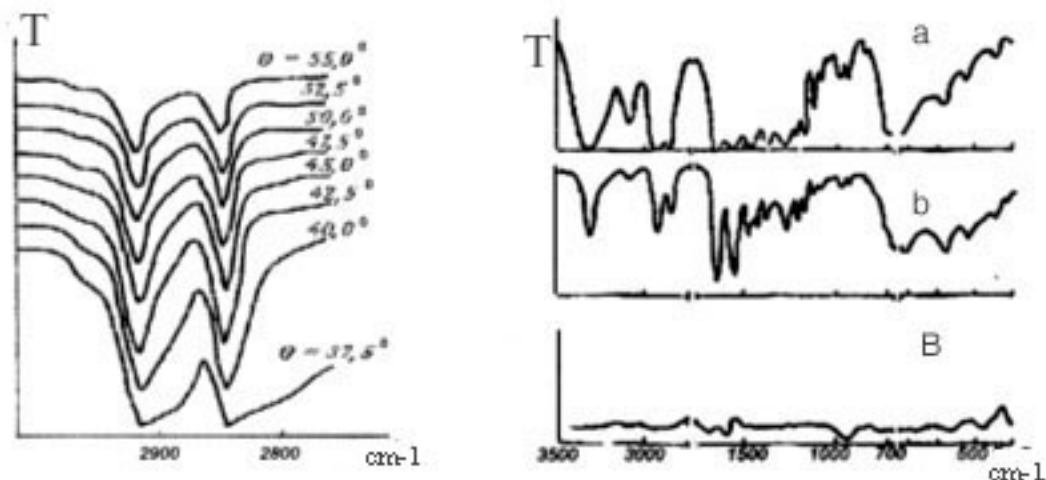
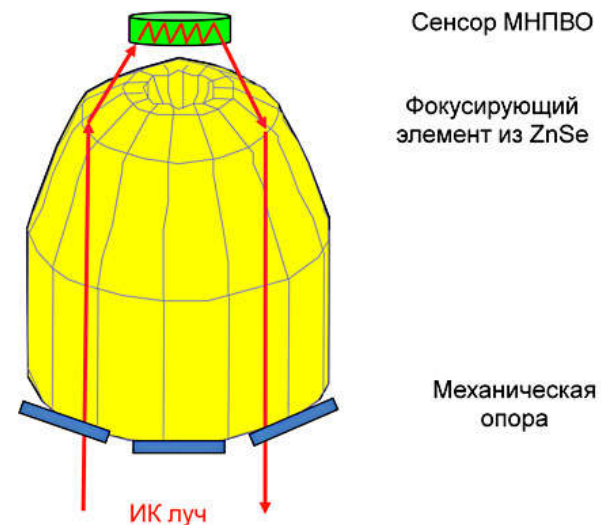
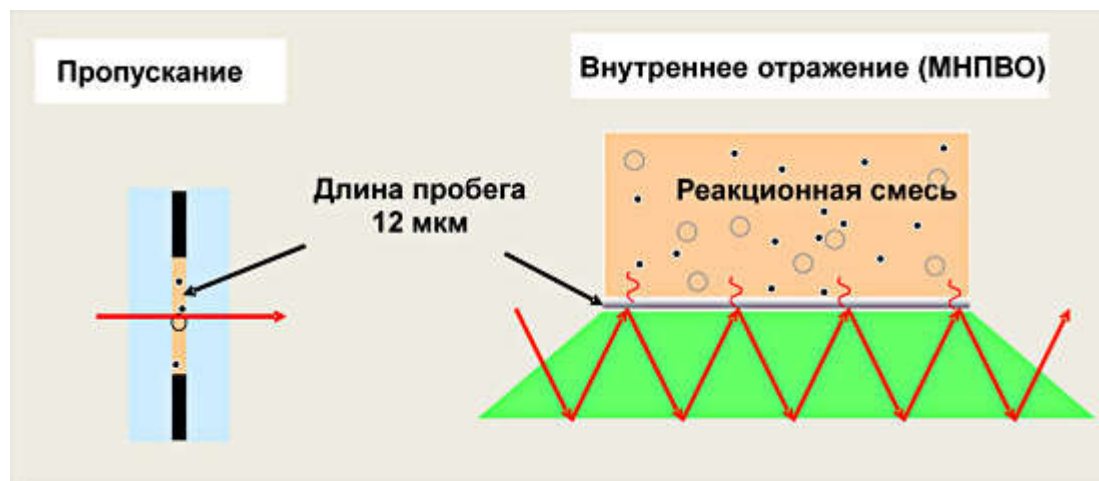


Рис.2.3. Справа. ИК-спектры полиакроаида: а- спектр пропускания, толщина слоя образца $d=0,004$ мм; б- НПВО-спектр, $\theta=45^\circ$, кристаллический KRS-5,; в- спектр отражения, $\theta=55^\circ$
Рис.2.4. Слева. НПВО-спектры полиэтилена при разных углах θ . Кристалл KRS-5.

Сенсор МНПВО из химически устойчивого материала, внутри которого происходит процесс многократного отражения ИК-излучения. В качестве сенсора, в зависимости от исследовательской задачи, могут использоваться элементы, изготавливаемые из алмаза, кремния и циркония.

МНПВО



Оптическая приставка для регистрации спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)



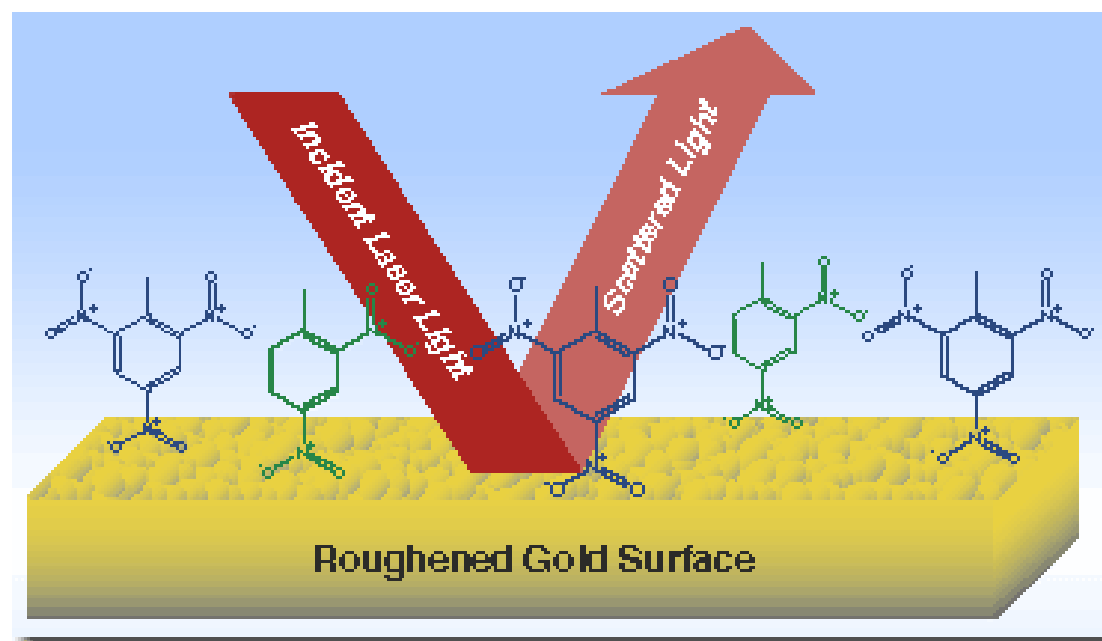
В качестве элемента НПВО используется призма, выполненная из ZnSe. Многократное отражение позволяет получить спектры с хорошо выраженными полосами поглощения. Приставка предназначена для экспресс-анализа различных типов твердых и жидких образцов, в том числе полимерных пленок, порошкообразных веществ, горюче-смазочных материалов.

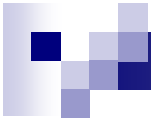
- Количество отражений – 3
- Материал призмы - ZnSe
- Размер рабочей области призмы – 25 X 4 мм
- Приставка позволяет работать без пробоподготовки, обеспечивает плавную регулировку усилия прижима, быструю и удобную смену образцов и очистку поверхности кристалла
- Метод обеспечивает высокое качество и повторяемость результатов благодаря отсутствию влияния толщины слоя вещества на форму спектра и интенсивность полос поглощения
- Ограниченное применение: при исследовании малых количеств веществ



SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy (scattering)) – «поверхностное усиление комбинационного рассеяния»

SERS-эффект - значительное увеличение комбинационного рассеяния молекулами, адсорбированными на поверхности металла (объемного или наночастиц).
В некоторых случаях усиление достигает 10^{10} — 10^{11} раз, т.е. можно детектировать **отдельные молекулы!**





«SERS — эффект так велик, поскольку усиление сигнала происходит дважды. Вначале, электромагнитное поле усиливает интенсивность излучения, вызывающего колебания. Затем, усиливается сам Рамановский сигнал. На каждой стадии электромагнитное поле усиливается как минимум по закону E^2 , суммарно давая усиление не менее чем E^4 ». - *Moskovits, M., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective. In Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications, 2006; pp 1-18*

Для возбуждения используется *видимое* или *ИК*-излучение.

Два предполагаемых механизма SERS-эффекта:

- 1) *электромагнитный*
- 2) *химический (перенос заряда)*

Эффект чувствителен к характеру поверхности (электрохимическое осаждение или покрытие слоем наночастиц)



Литература:

Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2007.

Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008

А. Н. Ковшов, Ю. Ф. Назаров, И. М. Ибрагимов. Основы нанотехнологии в технике. Academia, 2009

Сергеев Г.Б. Нанотехнология (учебное пособие). Университет (книжный дом), Москва, 2007.

Chem. Rev., **1996**, 96, 1533

Chem. Rev., **2005**, 105, 1103-1169