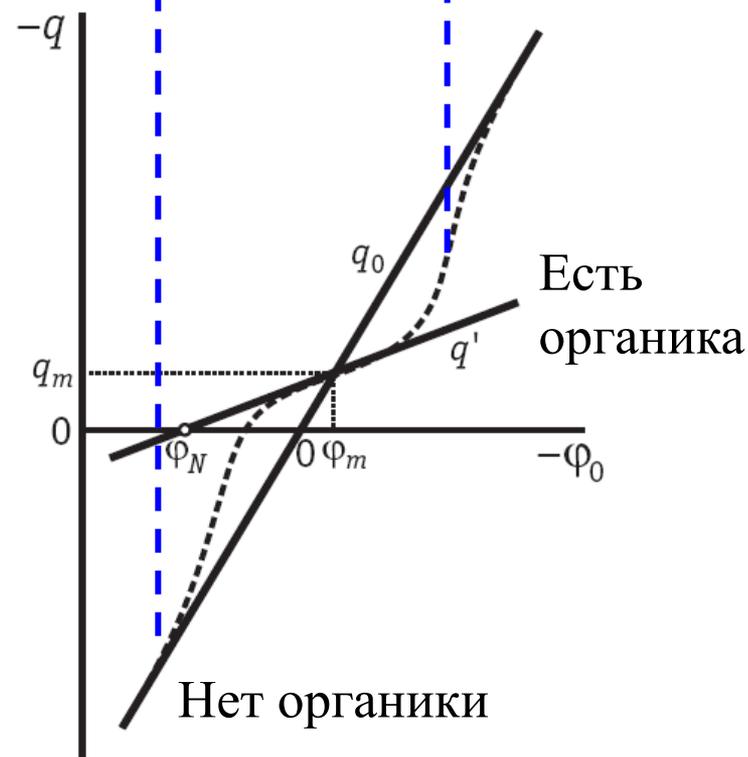
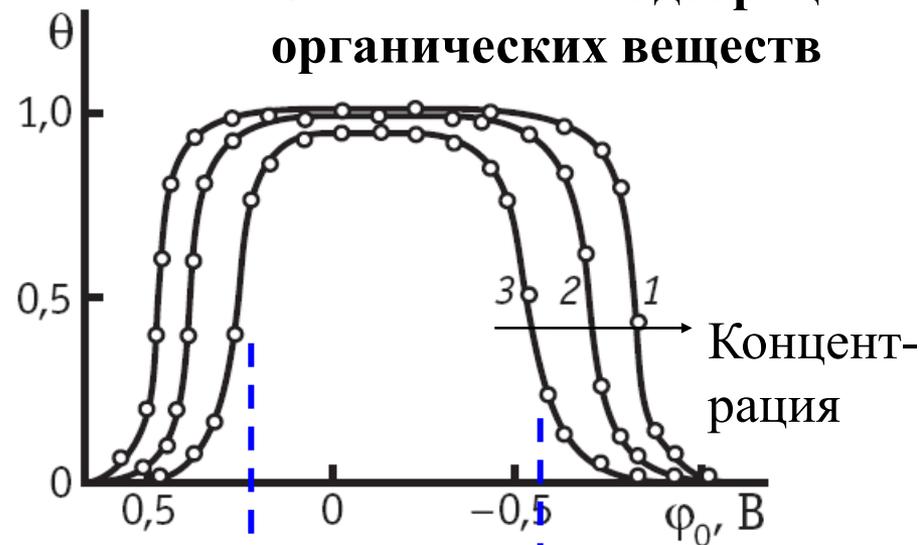
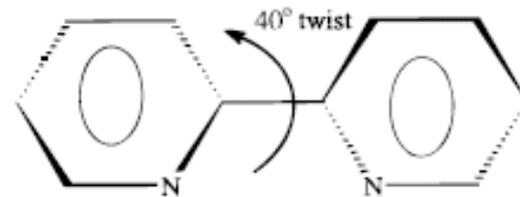


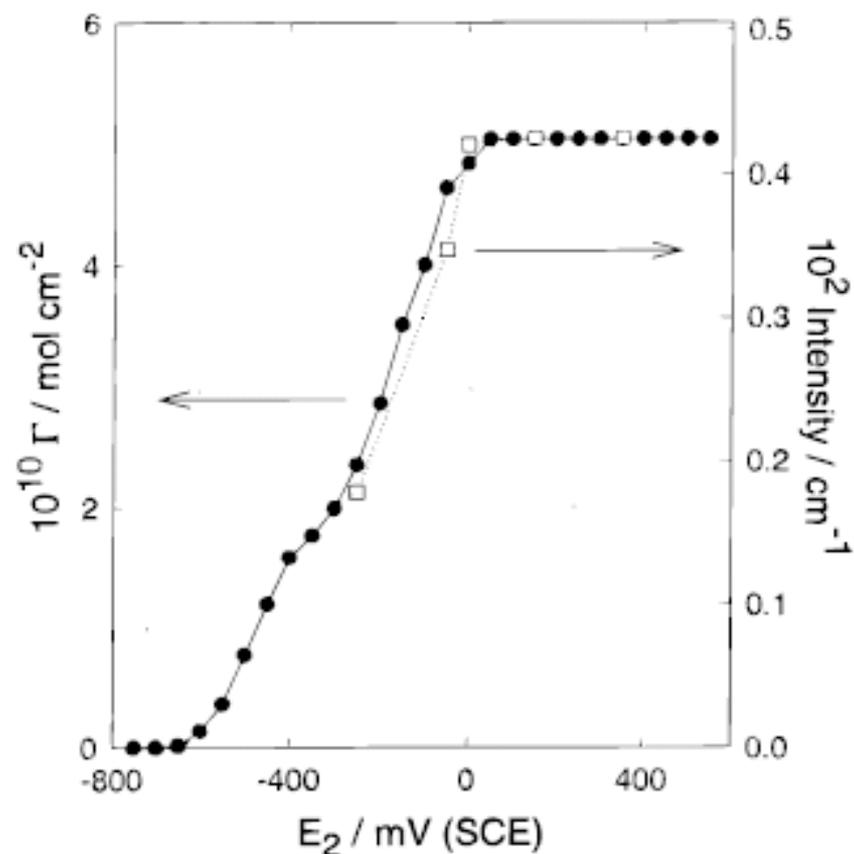
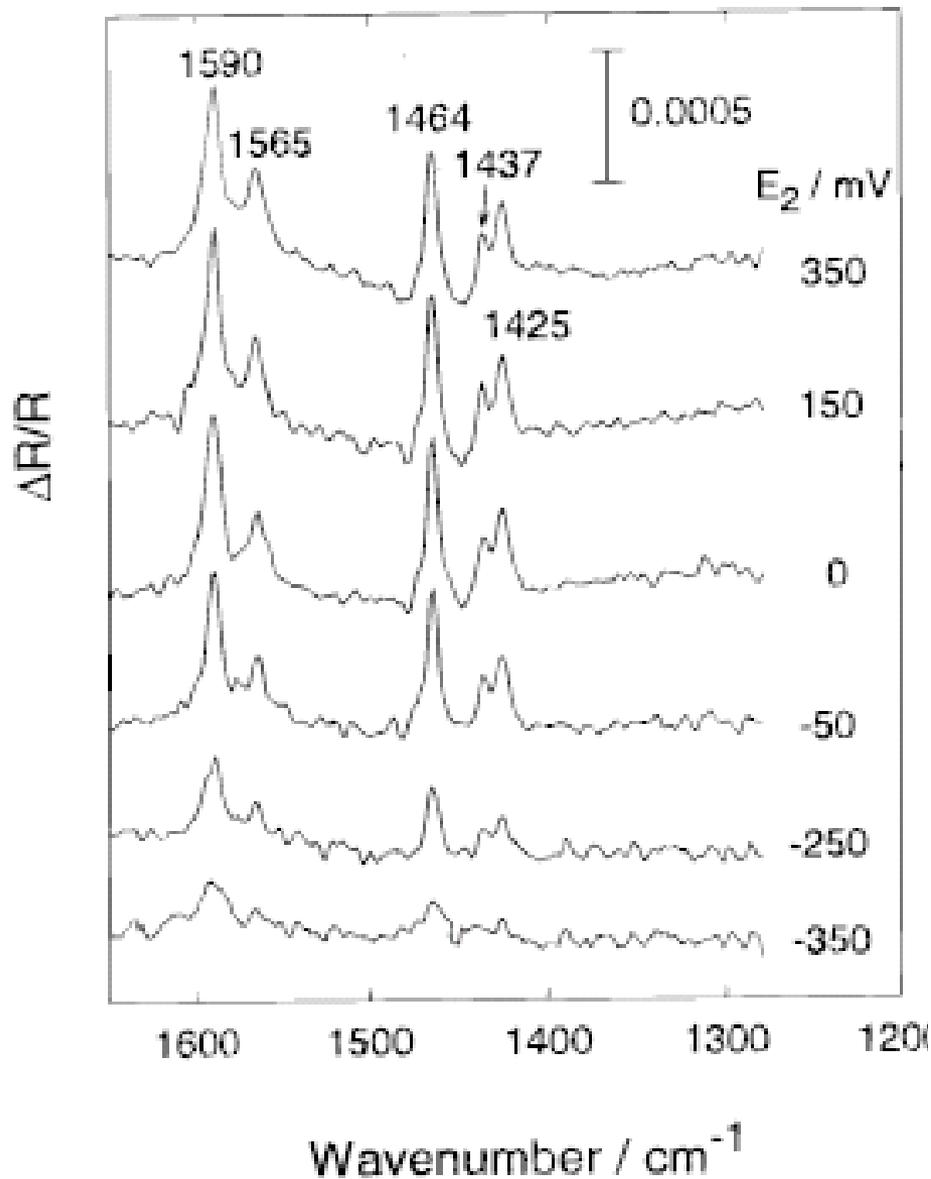
ОБРАТИМАЯ адсорбция органических веществ



Спектроскопическое изучение адсорбции сложных молекул



(адсорбция на золоте)



$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

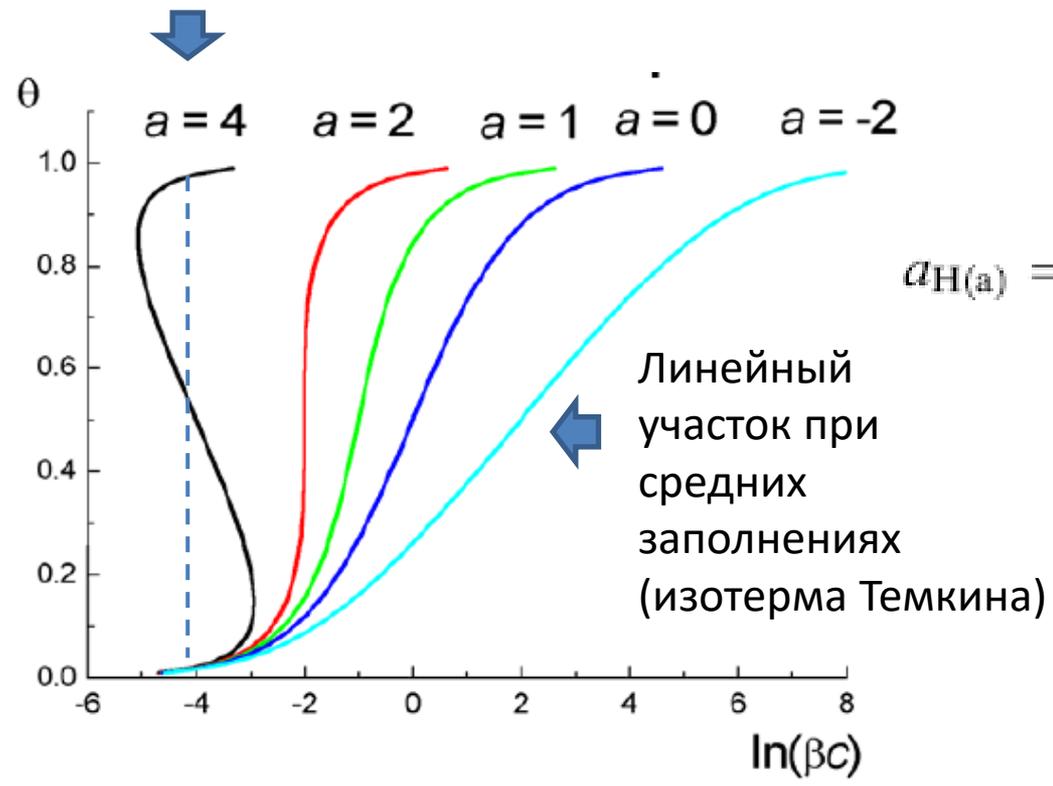
Степень заполнения
(безразмерная)

Изотерма Фрумкина

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$

аттракционная постоянная

Двумерная
конденсация



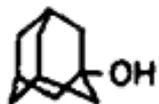
Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

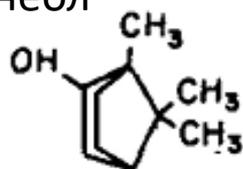
$$2a = -g$$

Примеры молекул, образующих
двумерные конденсированные
слои

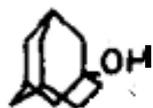


1-оксиадамантан
(адамантанол)

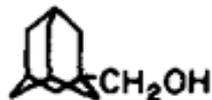
Борнеол



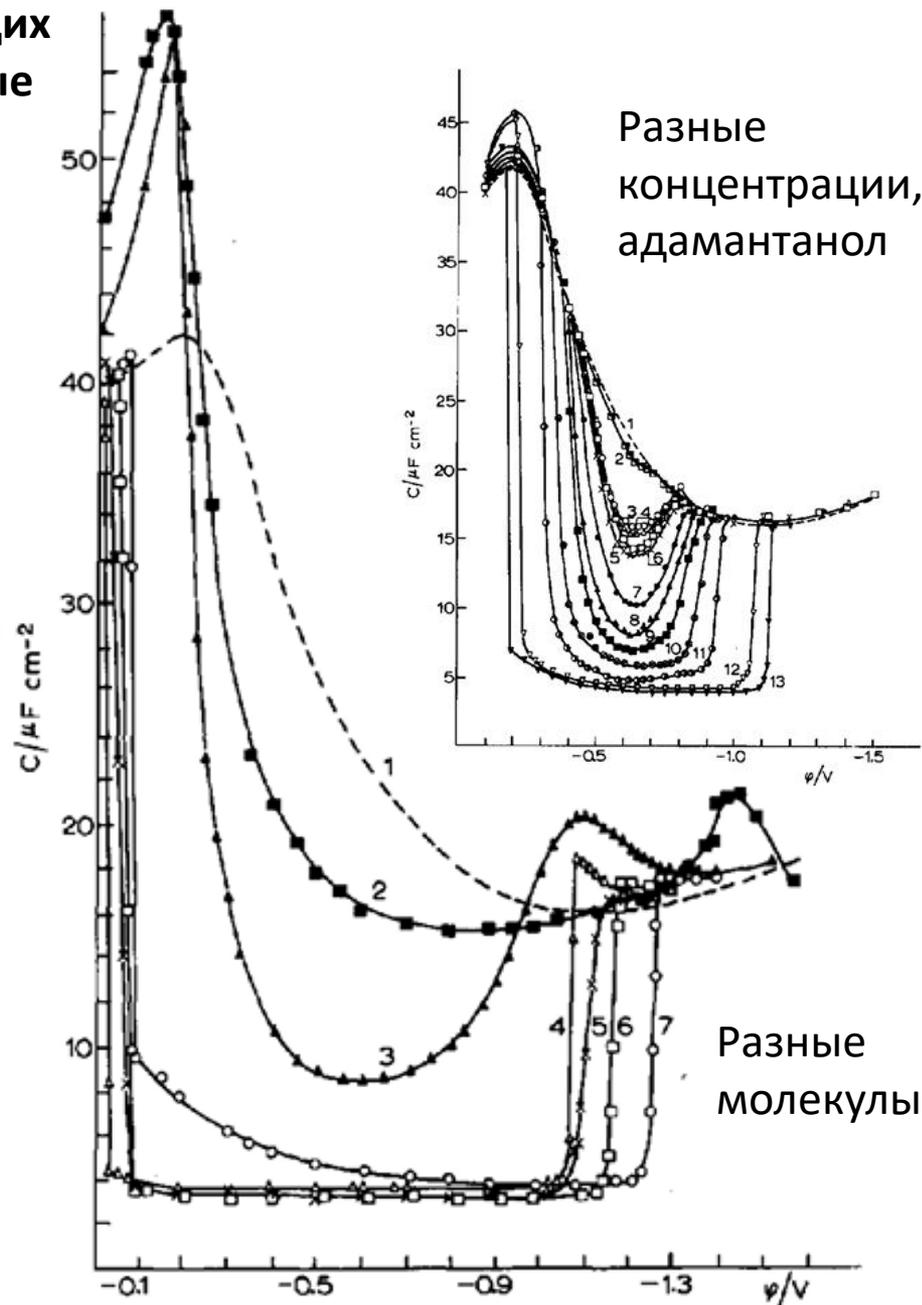
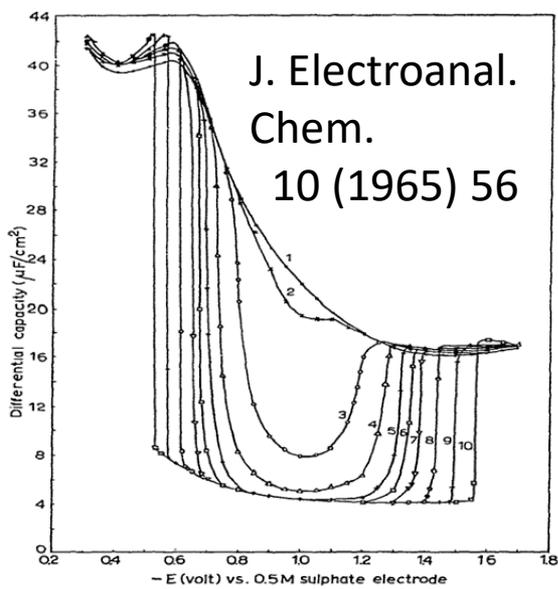
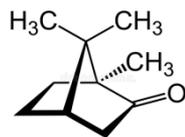
1-оксигомоадамантан

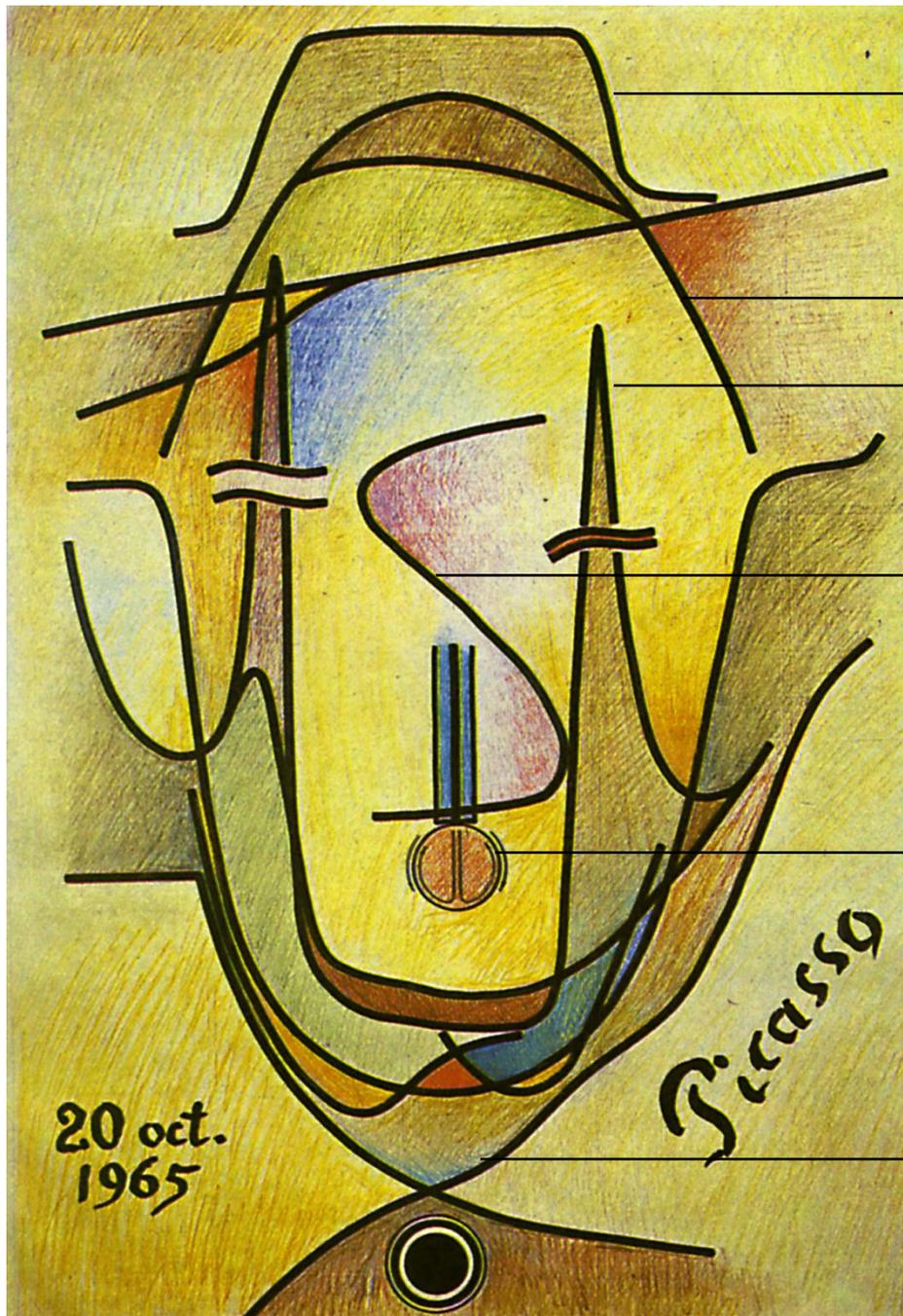


1-оксиметиладамантан



Разные
концентрации,
камфора





Заполнение органическим веществом,
зависимость от потенциала (заряда)

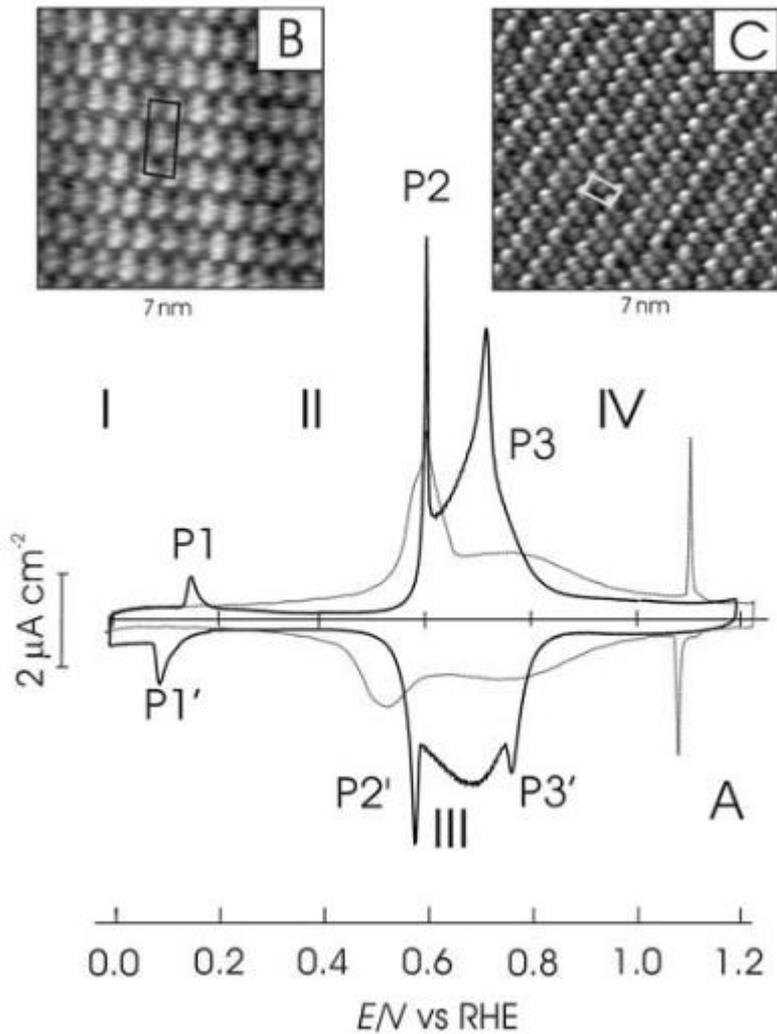
Электрокапиллярные кривые

Зависимость емкости от потенциала

Изотерма Фрумкина при сильном
притягательном взаимодействии
в адсорбционном слое

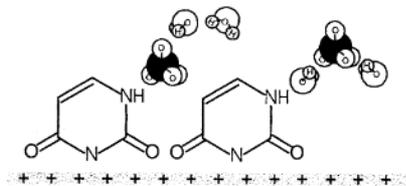
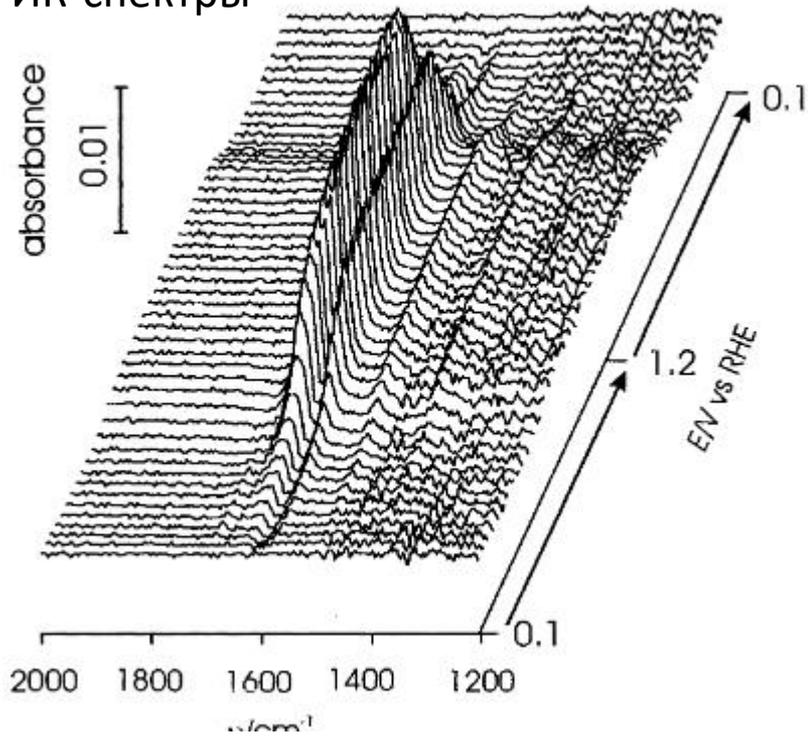
Ртутный капающий электрод

Кривая заряжения Pt



Урацил на Au(111)

ИК-спектры



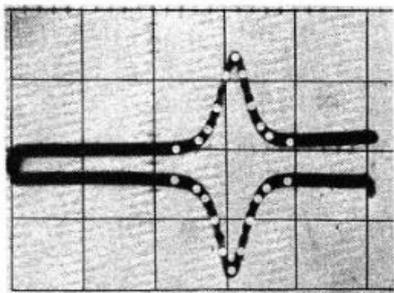
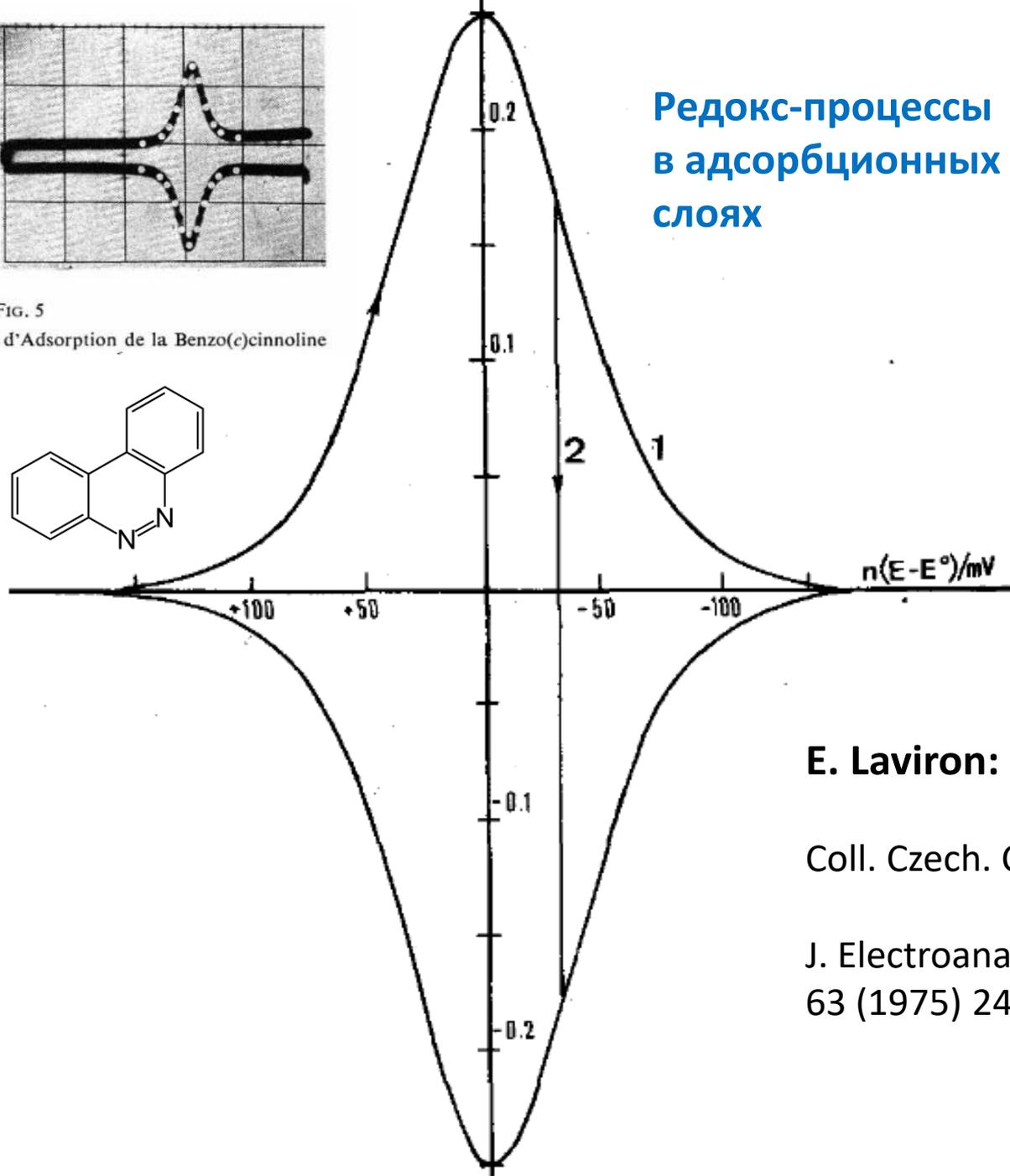
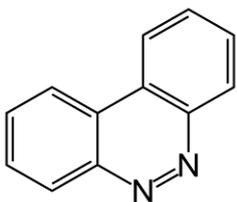
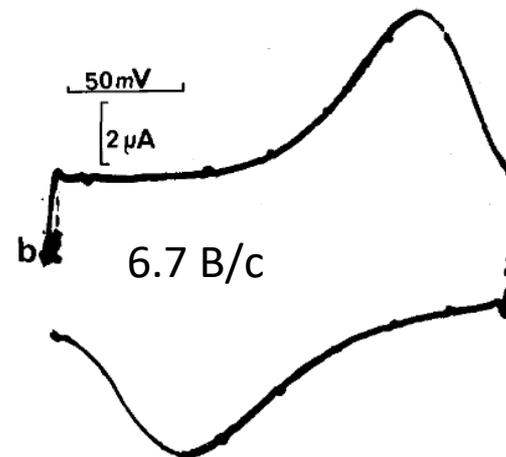
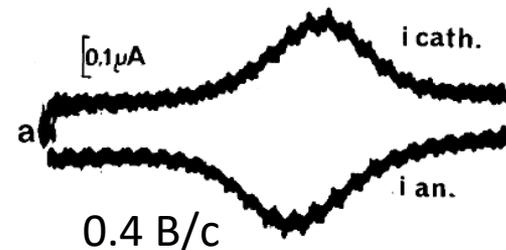


FIG. 5
Pic d'Adsorption de la Benzo(c)cinnoline



Редокс-процессы в адсорбционных слоях

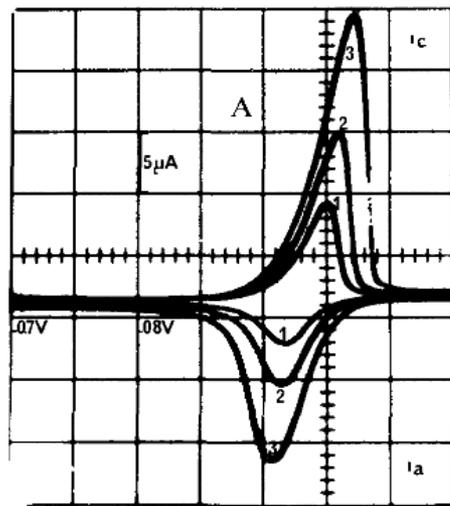
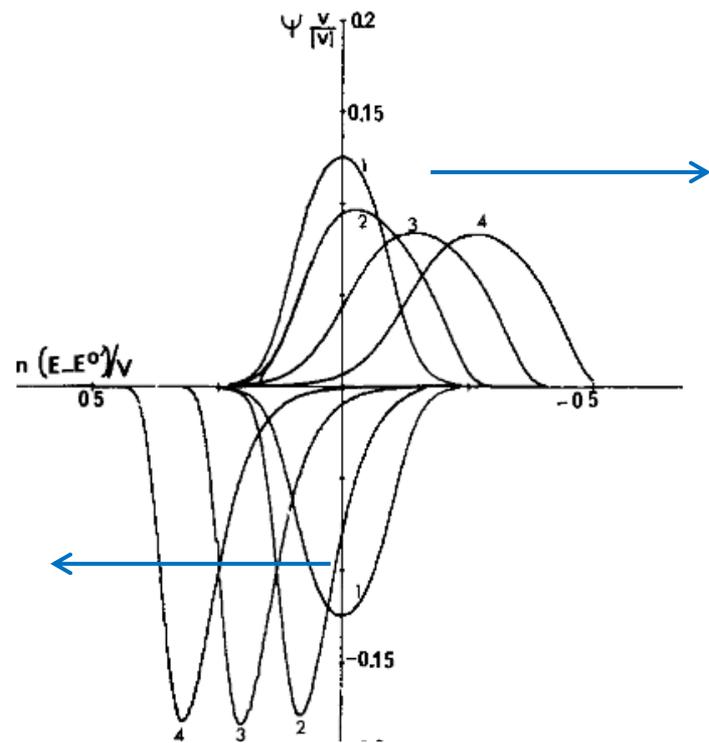
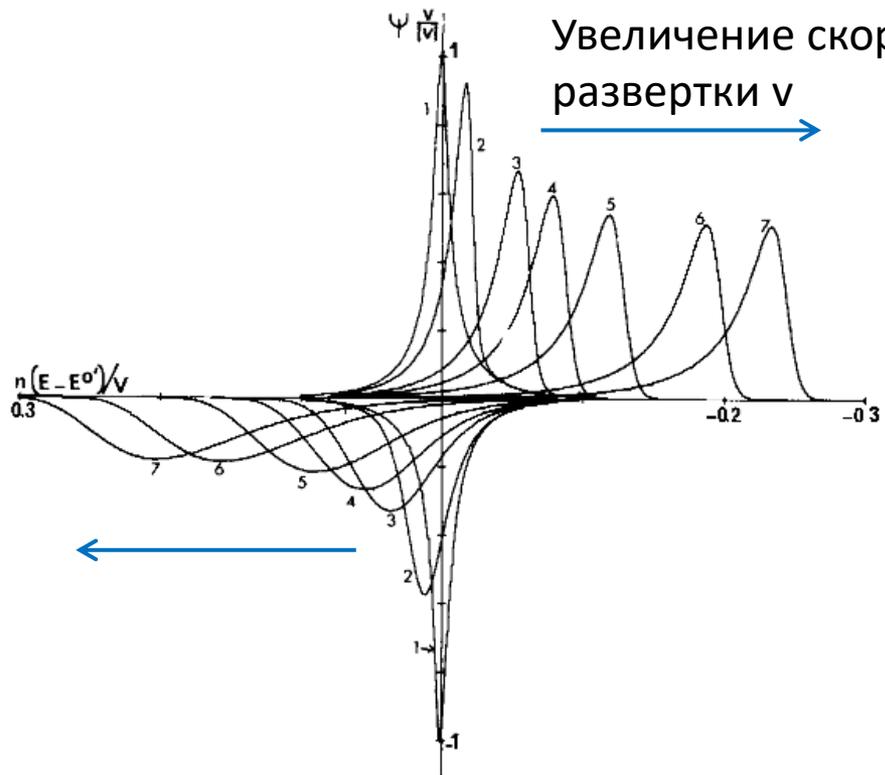


E. Laviron:

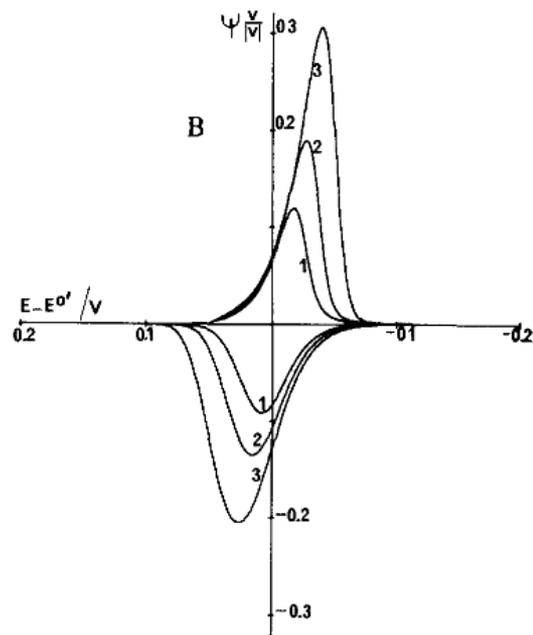
Coll. Czech. Chem. Comm. 36 (1971) 363

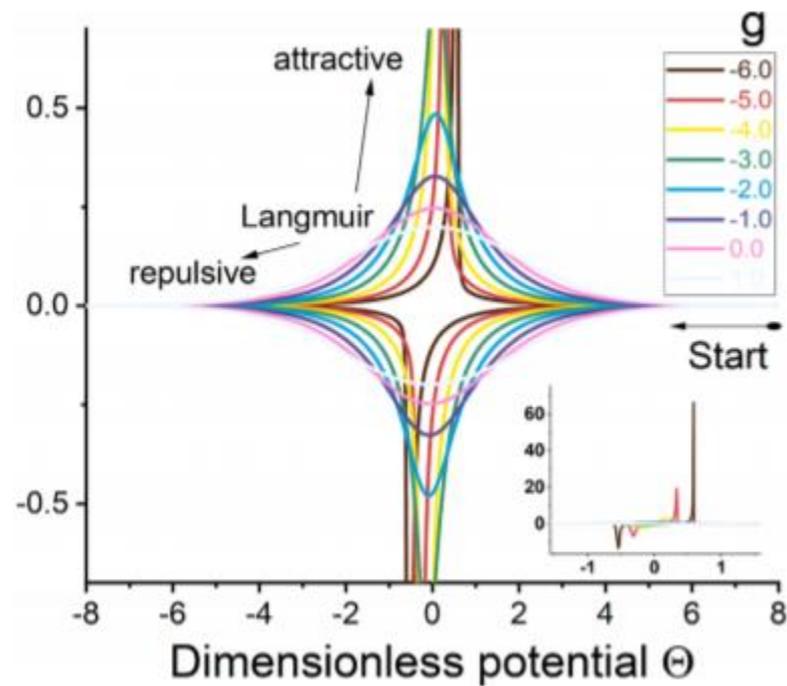
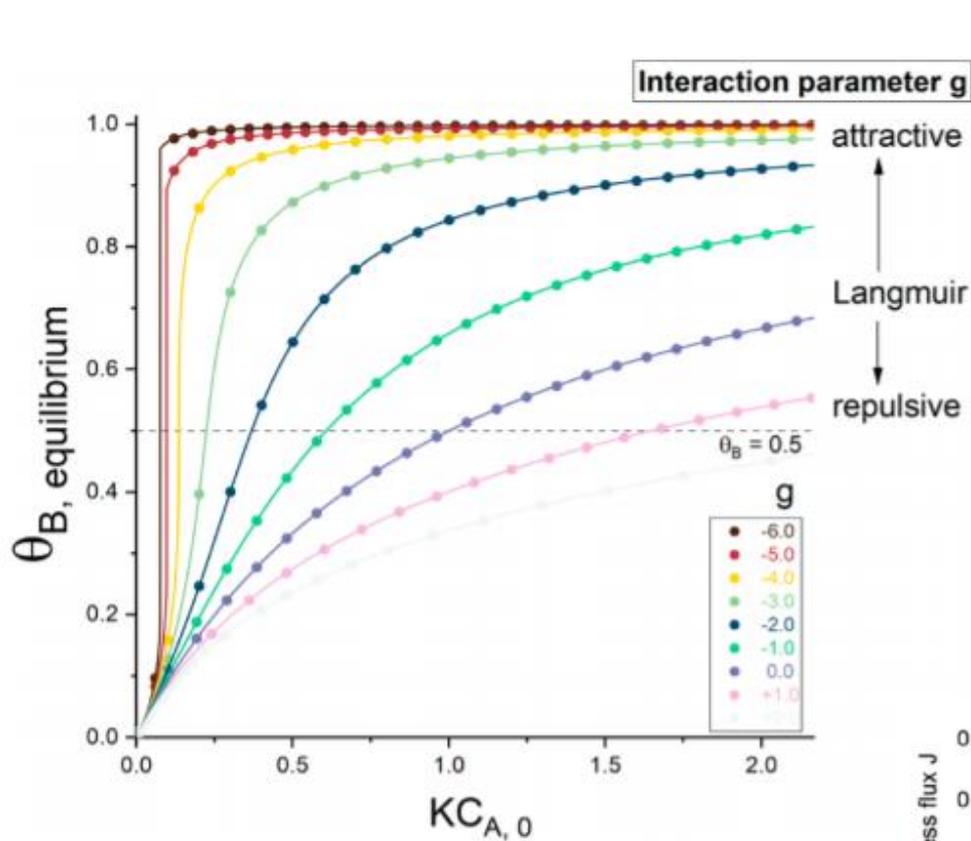
J. Electroanal. Chem. 52 (1974) 355;
63 (1975) 245; 101 (1979) 19; 115 (1980) 65

Увеличение скорости
развертки v

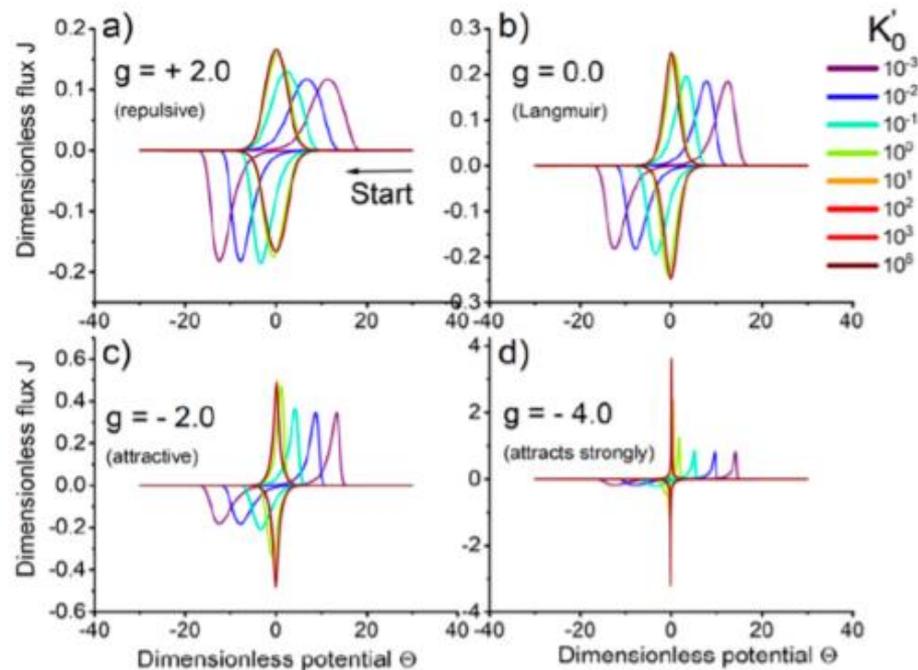


benzo(c)cinnoline





$g = -2a$ (аттракционная постоянная в изотерме Фрумкина)



J. Phys. Chem. 124 (2020) 18031

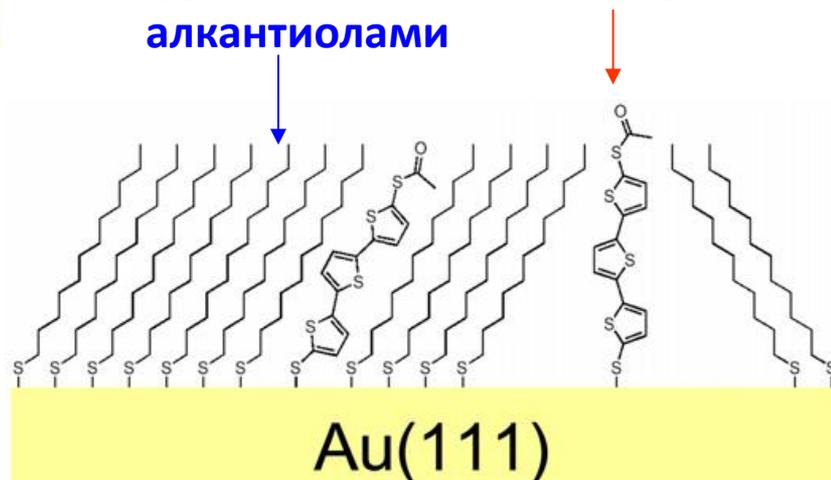
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – НЕОБРАТИМАЯ АДсорбция



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление»
функциональных молекул
алкантиолами

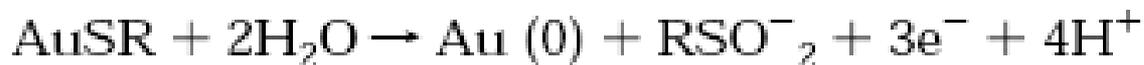


Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное

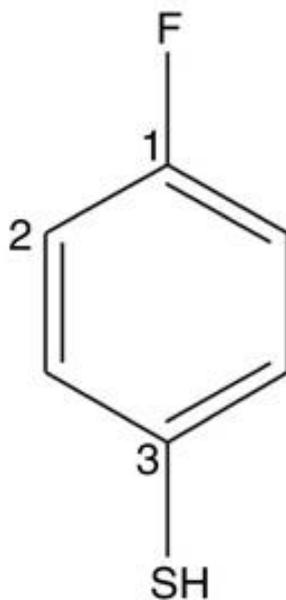
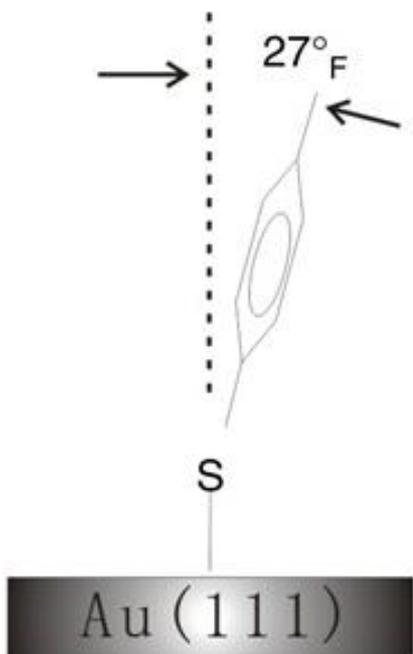


окислительное

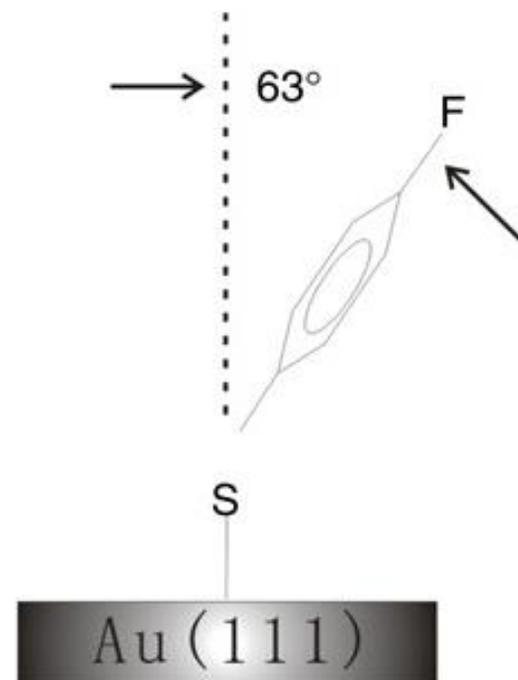


Тиолы - заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

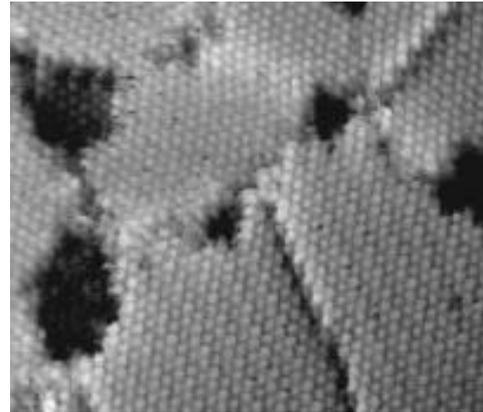
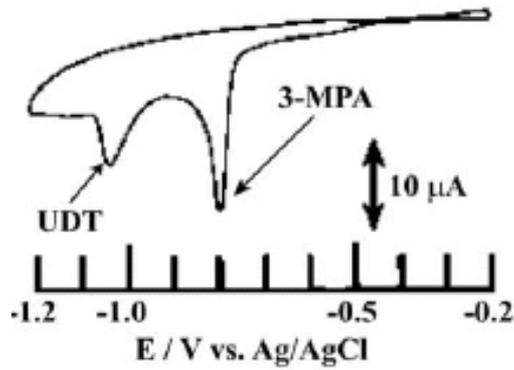
Плотноупакованный слой (из раствора)



Неплотный слой (из газовой фазы)

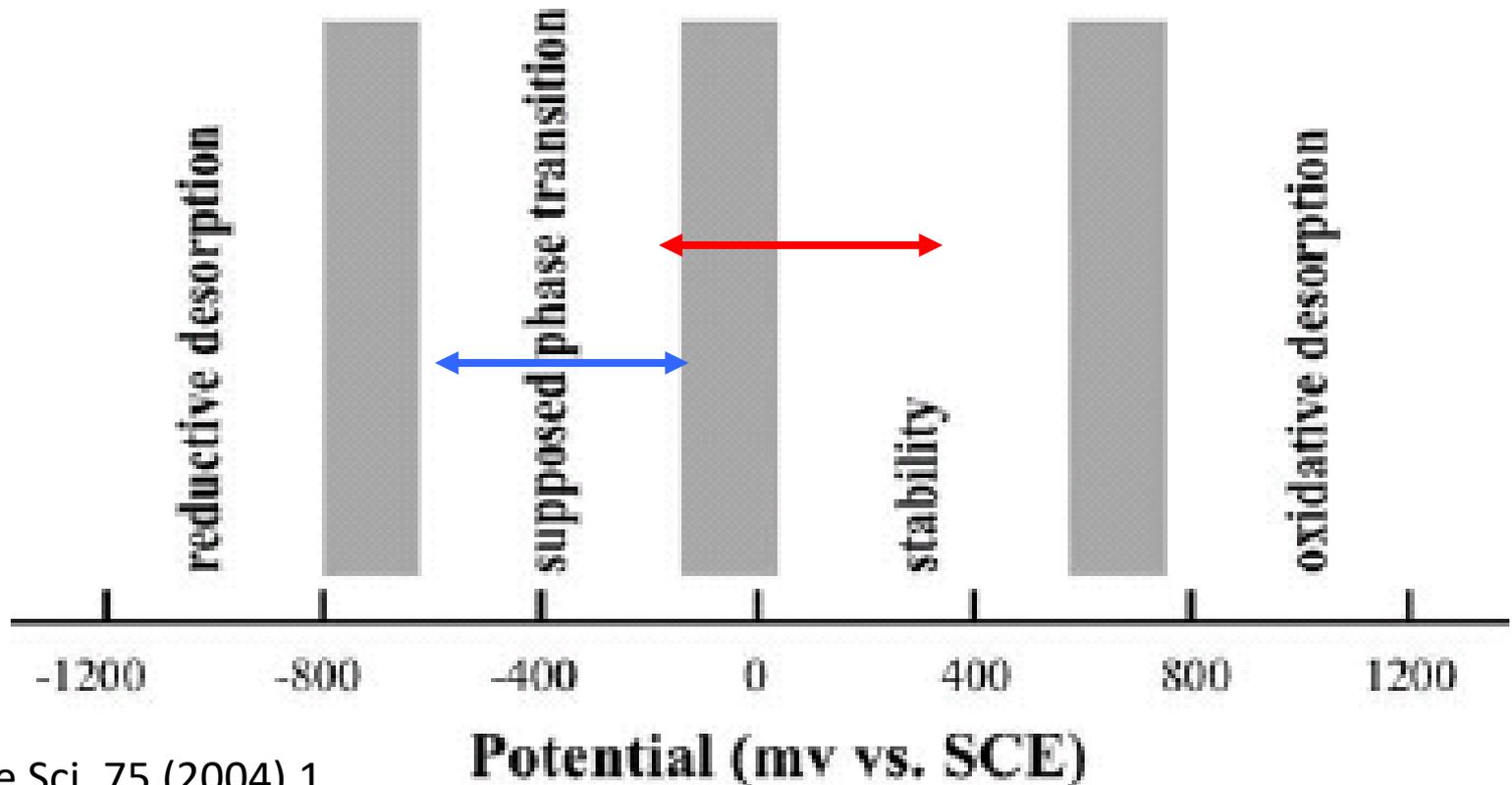


Электрохимическое управление состоянием слоев тиолов

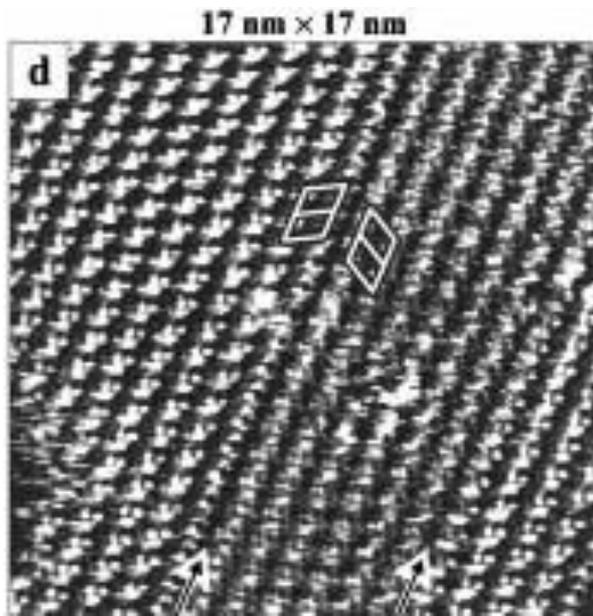
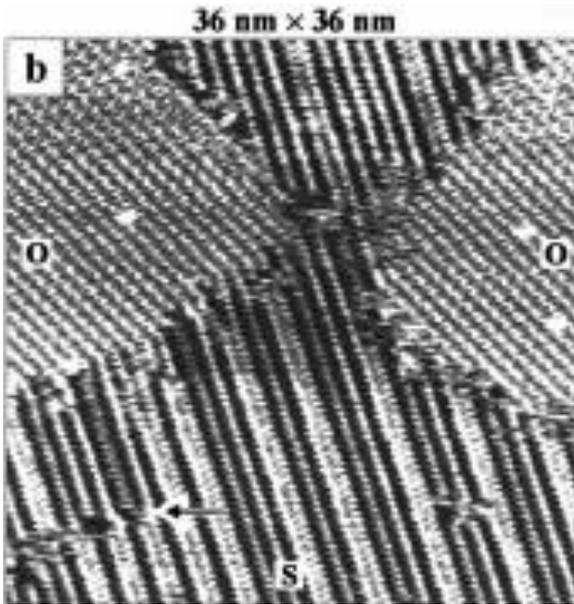


Осаждение металлов:

- благородные
- неблагородные



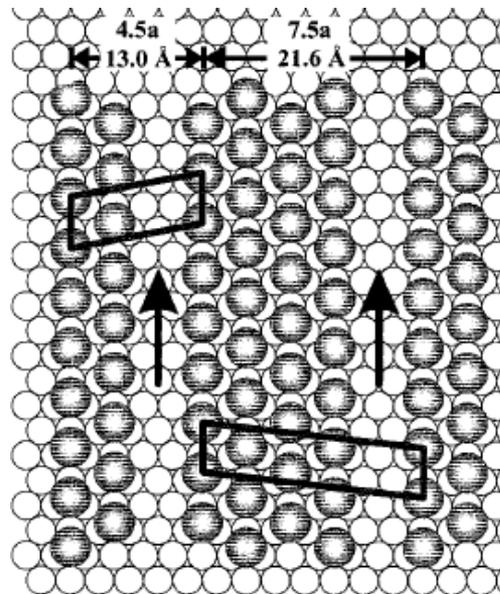
Этантиол на Au(111)



Домены в слоях

тиолов:

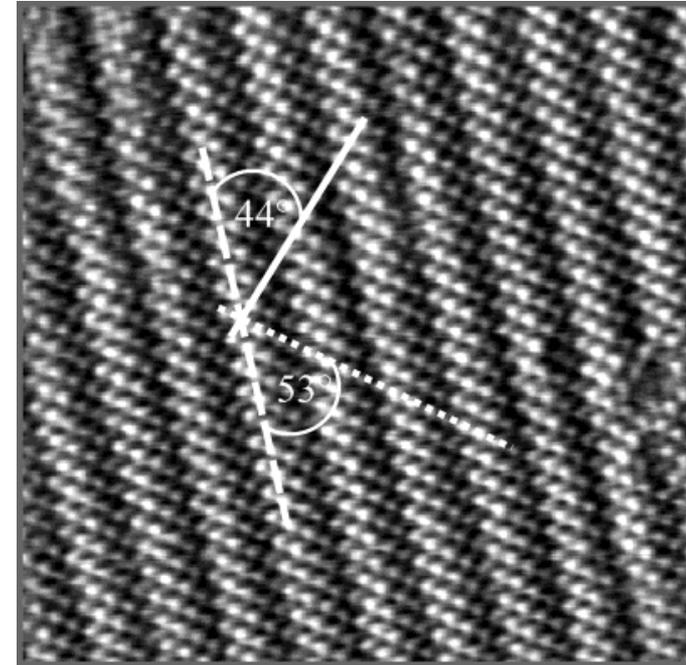
- ступени на подложке
 - разная ориентация
 - рассогласованность с размерами атомов подложки
- Домены



зеркальные
домены

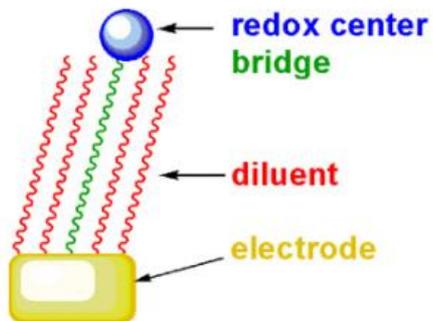
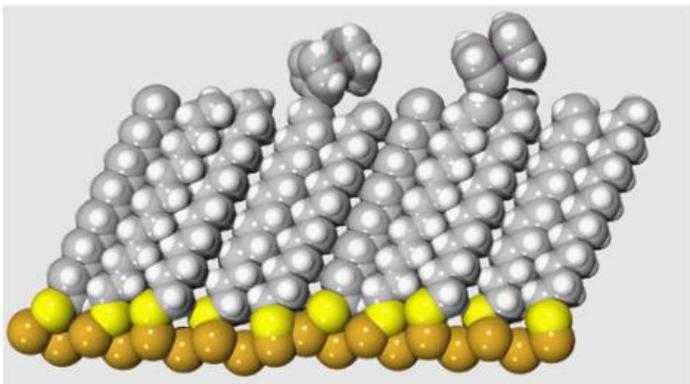
Бутантиол на Au(100)

15x15 нм²

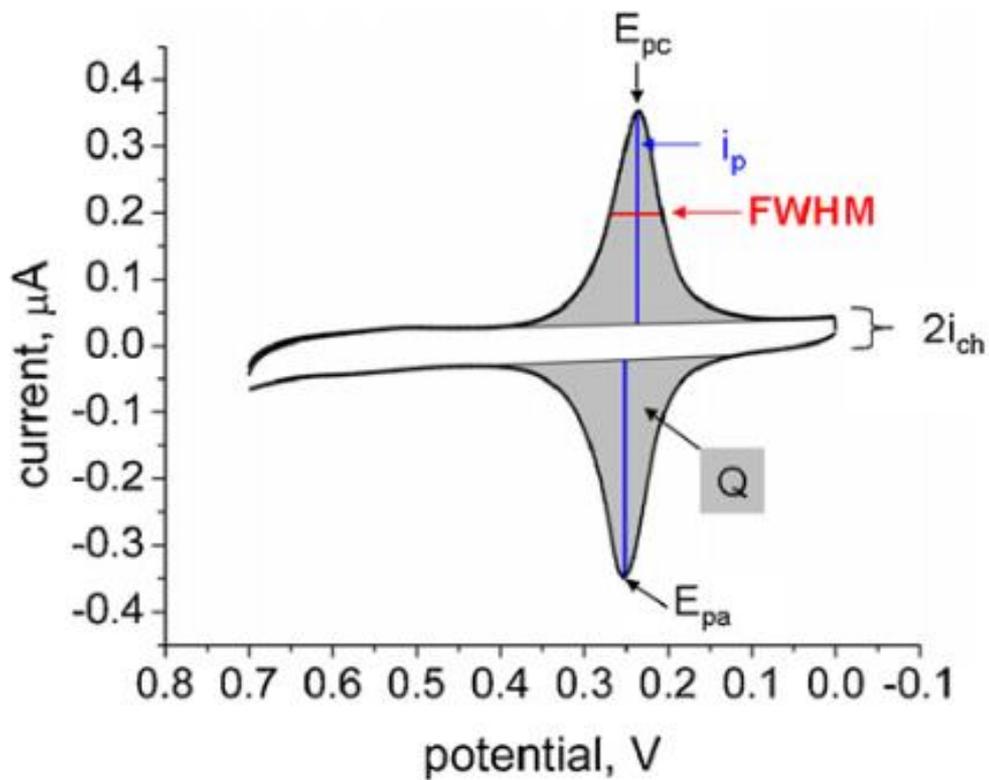


Langmuir 19 (2003) 830

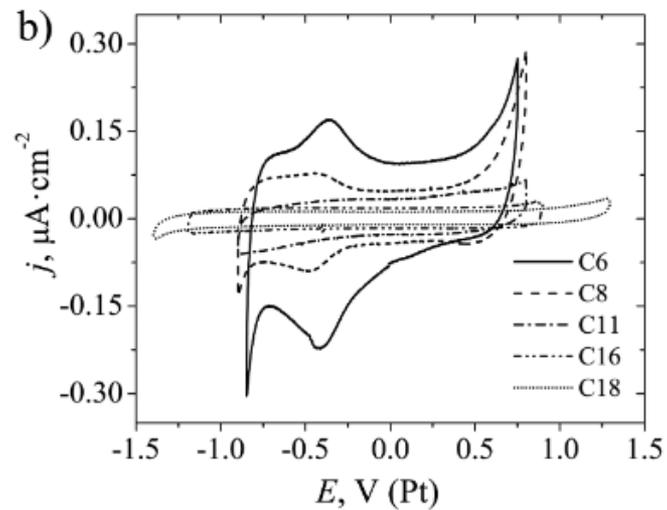
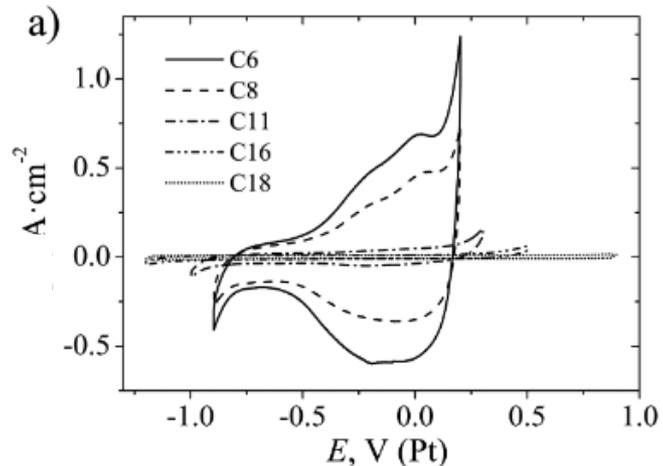
Langmuir 15 (1999) 2435



Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1769

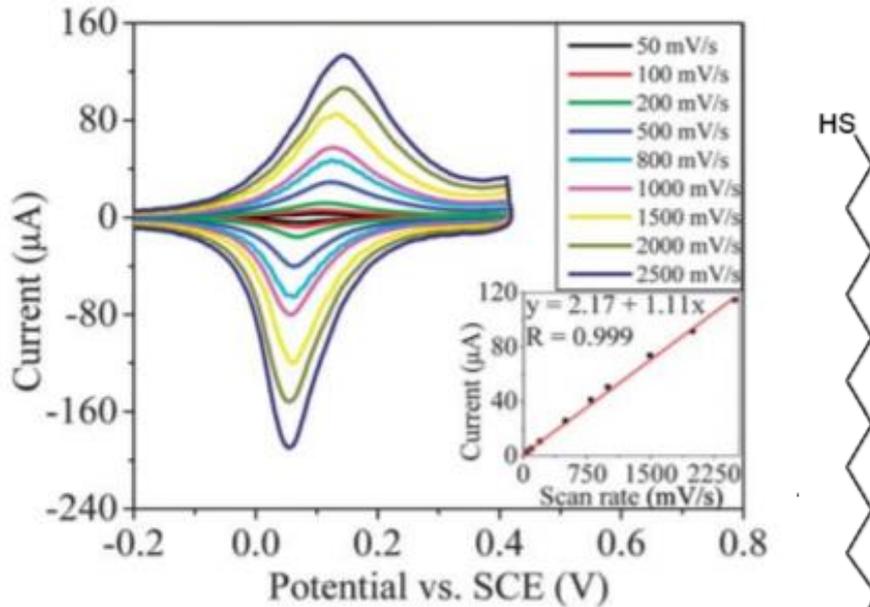


В ионной жидкости:
частичная проницаемость
«коротких» тиолов для
некоторых ионов.

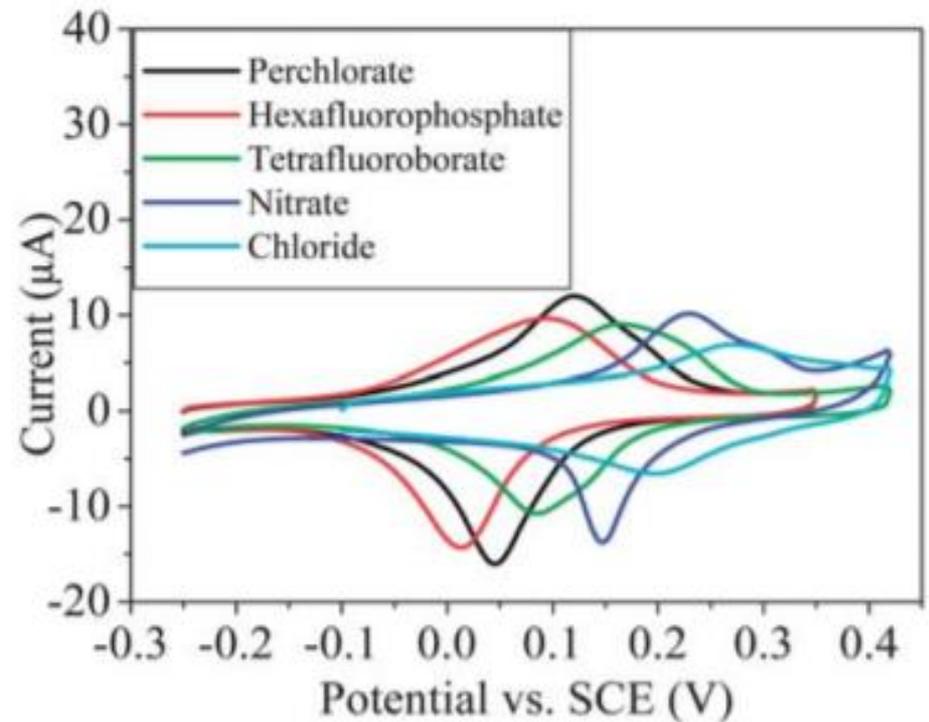
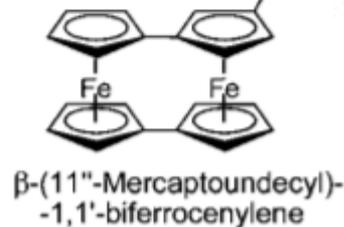


Взаимодействие с ионами электролита фона – образование ионных пар на поверхности

Смещается формальный потенциал:

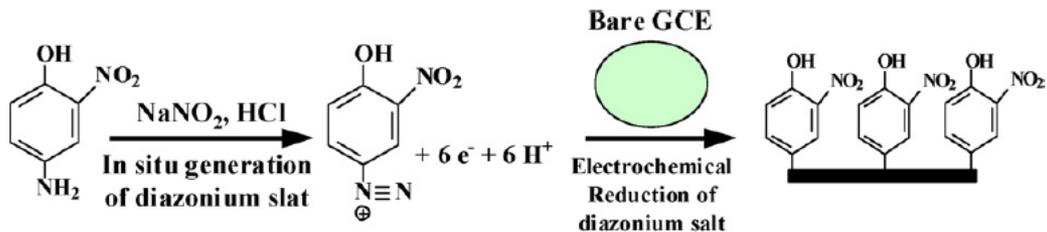


перхлорат

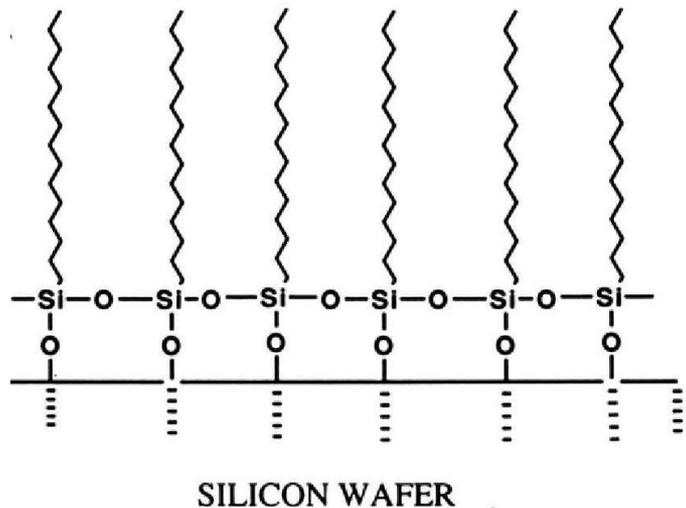


Chemical systems of adsorbates and substrates that form SAMs

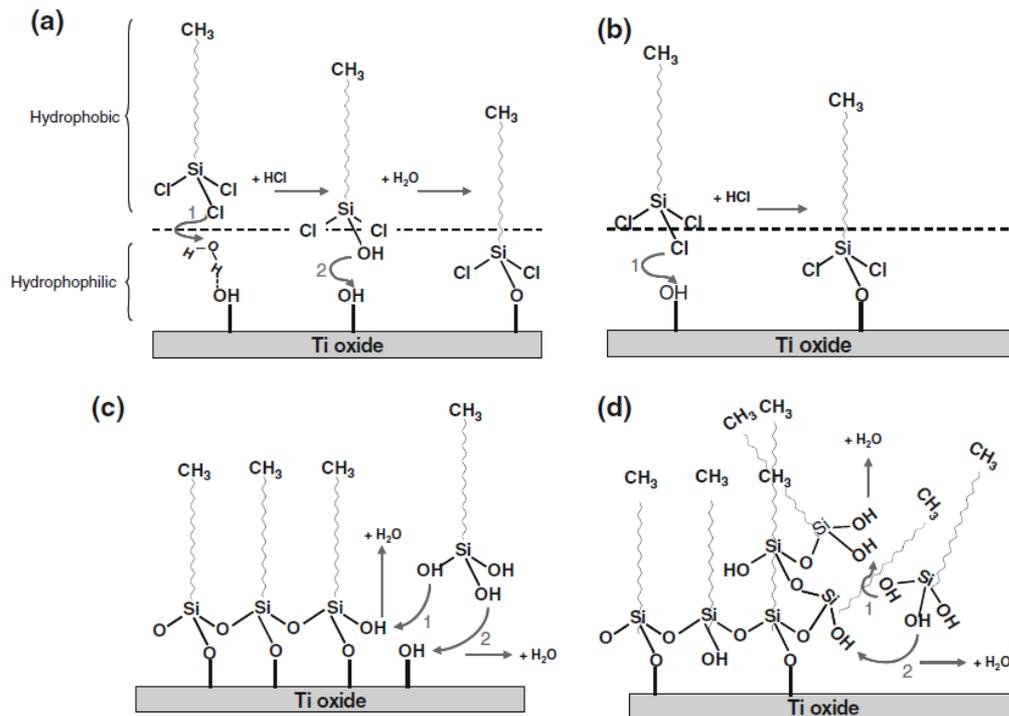
Surface	Substrate	Adsorbate(s)
Metal	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-NC, R-Se, R-Te
	Ag	R-COOH, R-SH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
Semiconductor	GaAs (III-V)	R-SH
	InP (III-V)	R-SH
	CdSe (II-VI)	R-SH
	ZnSe (II-VI)	R-SH
Oxide	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	R-NH ₂
	Tl-Ba-Ca-Cu-O	R-SH
	ITO	R-COOH, R-SH, R-Si(<i>x</i>) ₃
	SiO ₂	R-Si(<i>x</i>) ₃



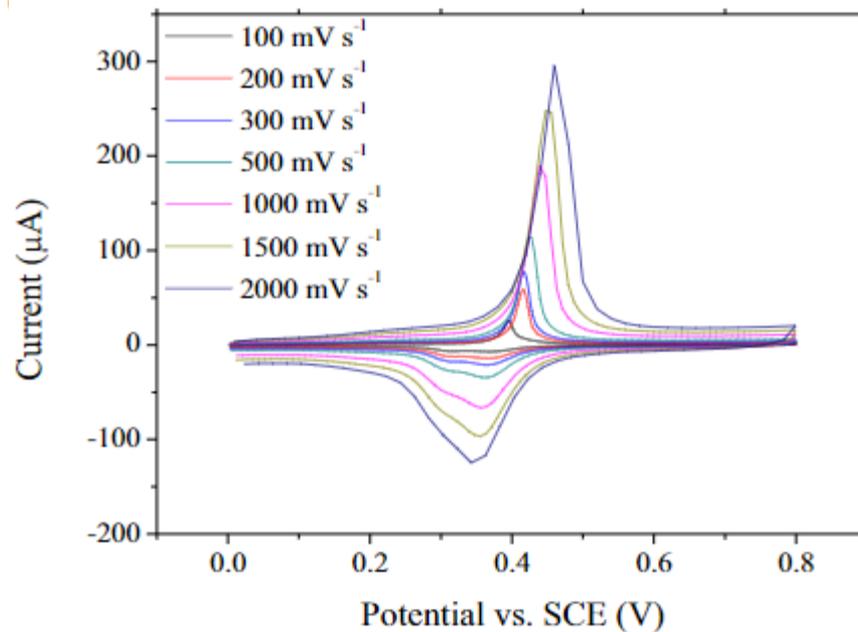
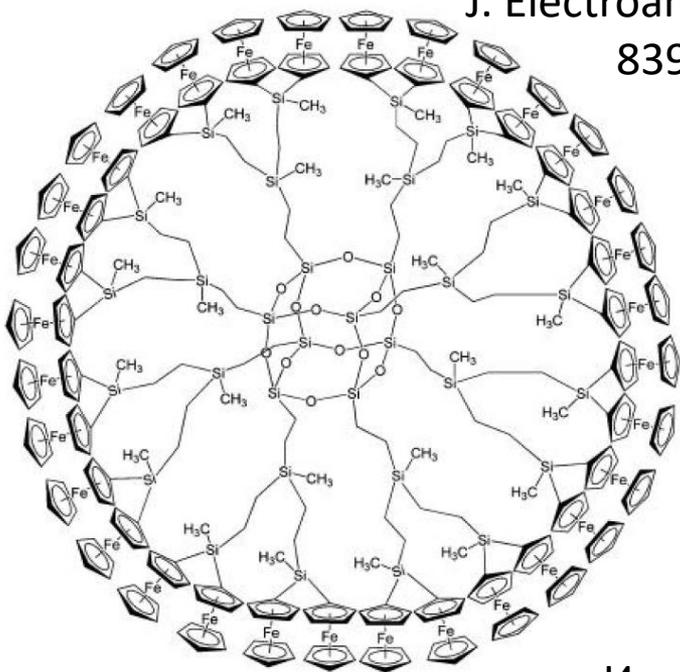
Альтернатива для поверхностей углерода: диазониевая «пришивка»



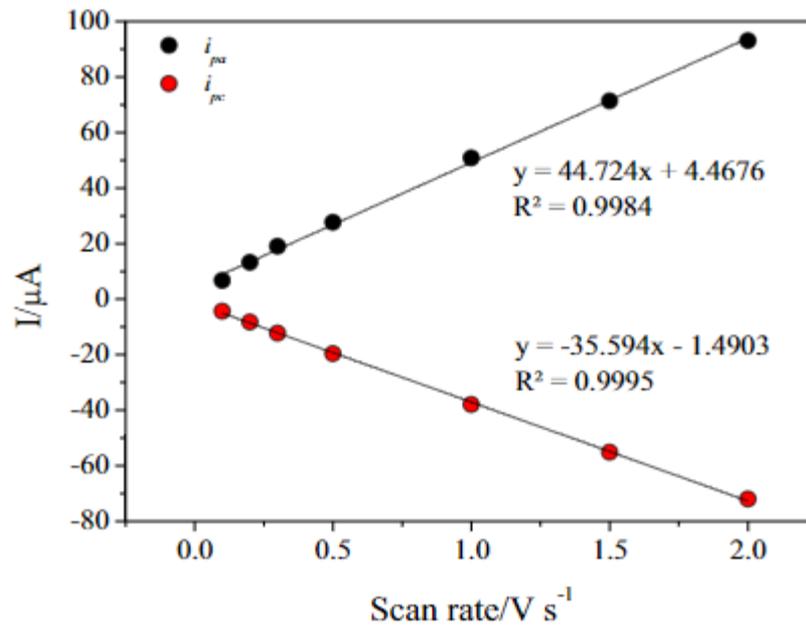
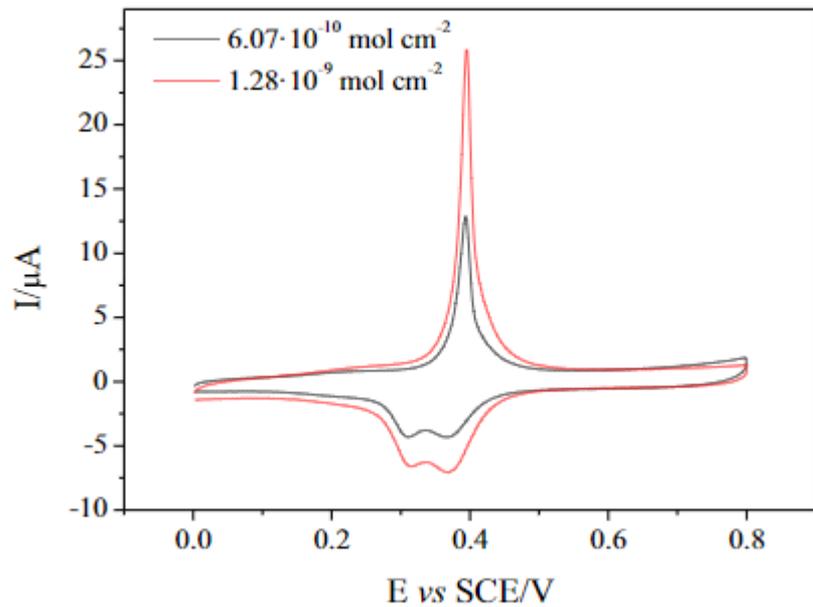
Альтернатива для поверхностей кремния: хлорсилановая «пришивка»



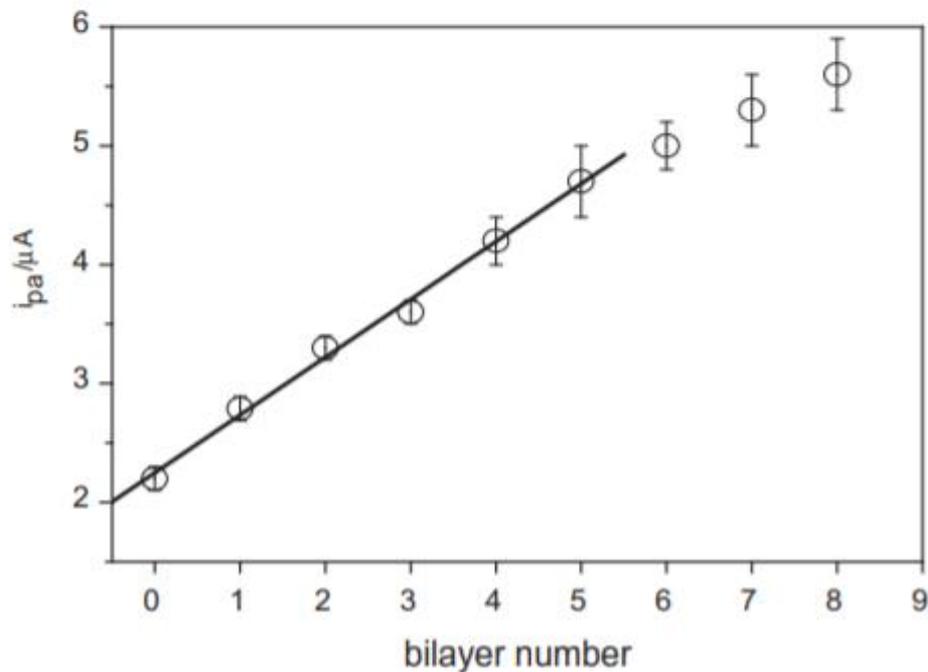
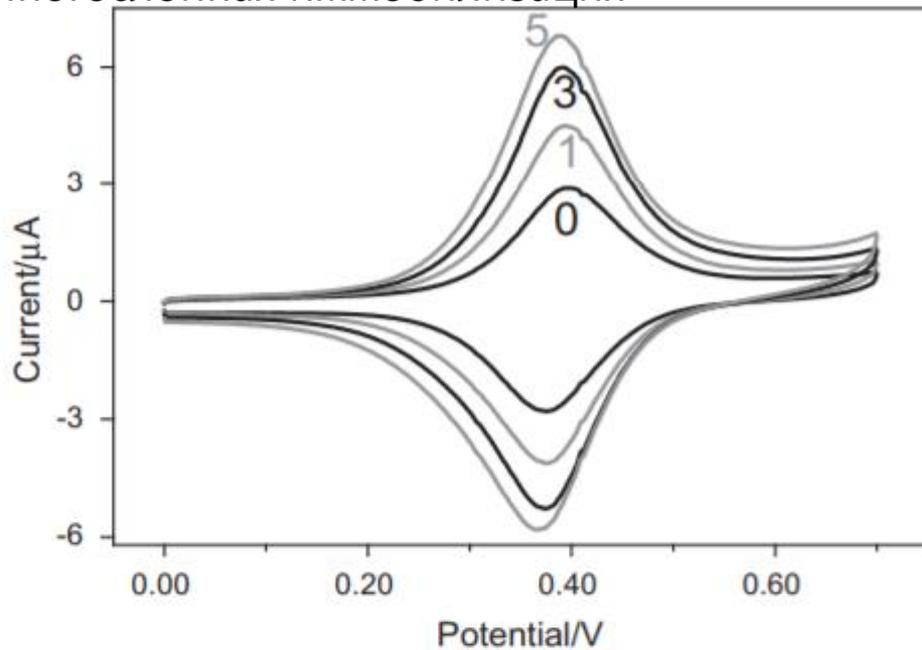
Аналог для окисленных поверхностей титана, ниобия, молибдена,



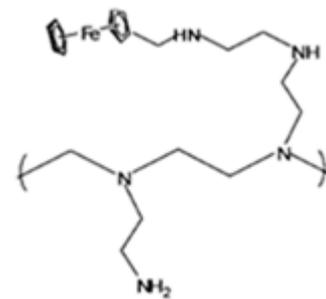
Иммобилизация в трехмерном слое



Многослойная иммобилизация

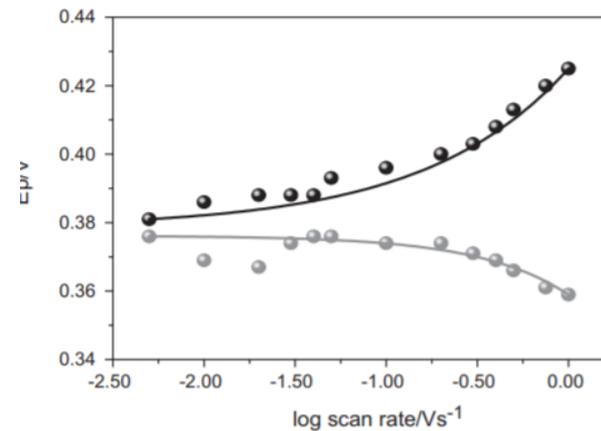
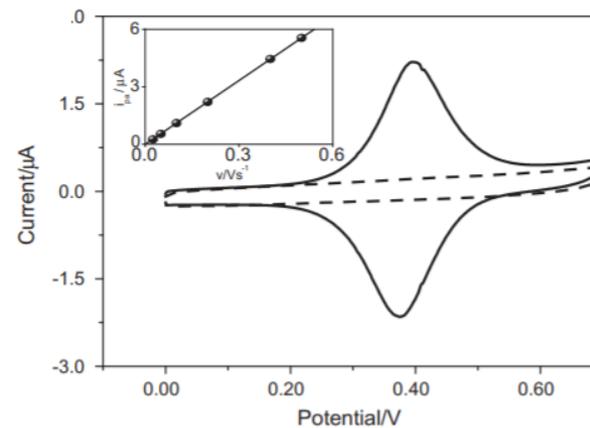


J. Electroanal. Chem.
712 (2014) 124

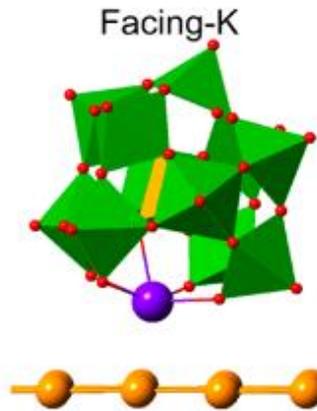
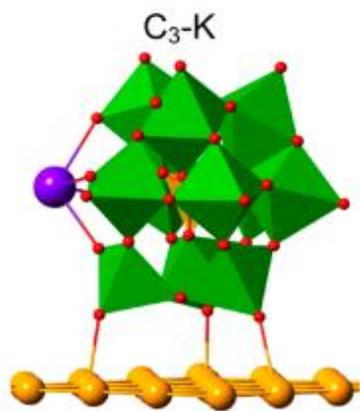
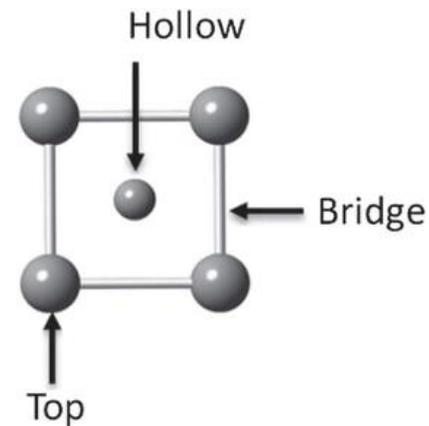
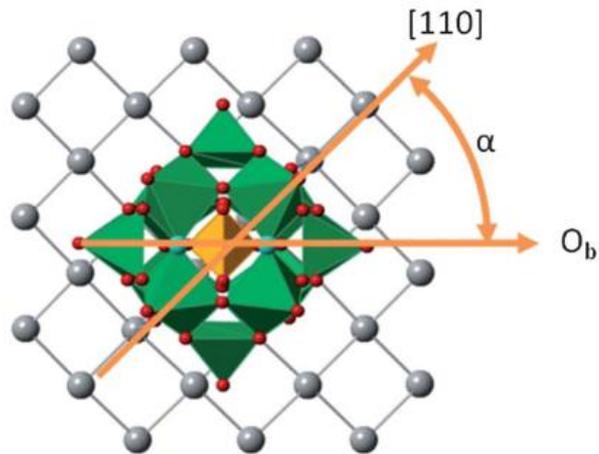
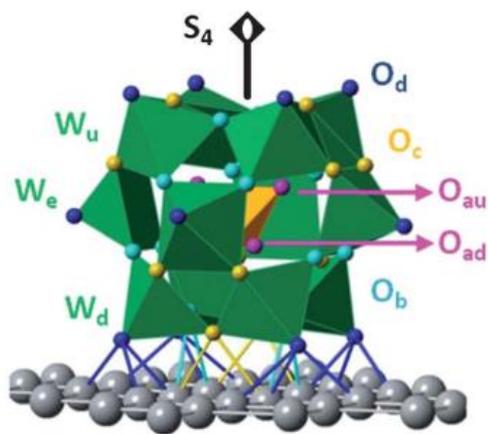


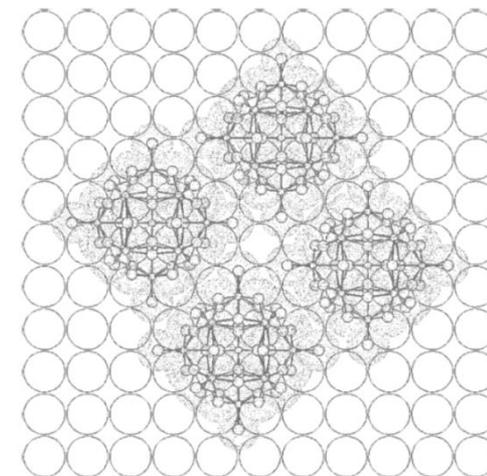
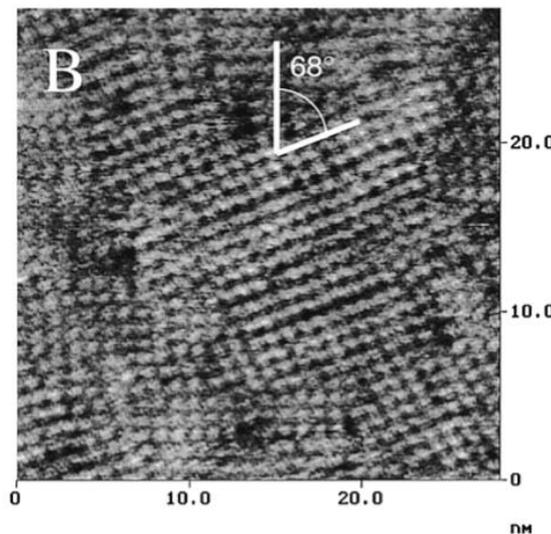
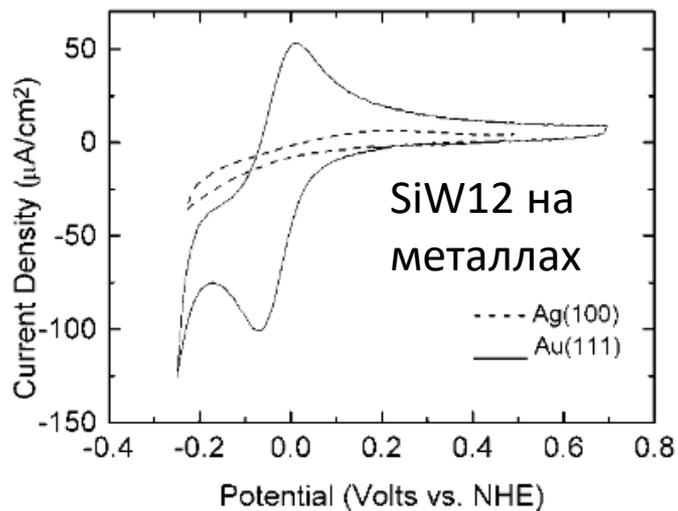
На Au-подложку
послойно наносятся
такие молекулы

и частицы золота
(0 бислоев = молекулы
без частиц)

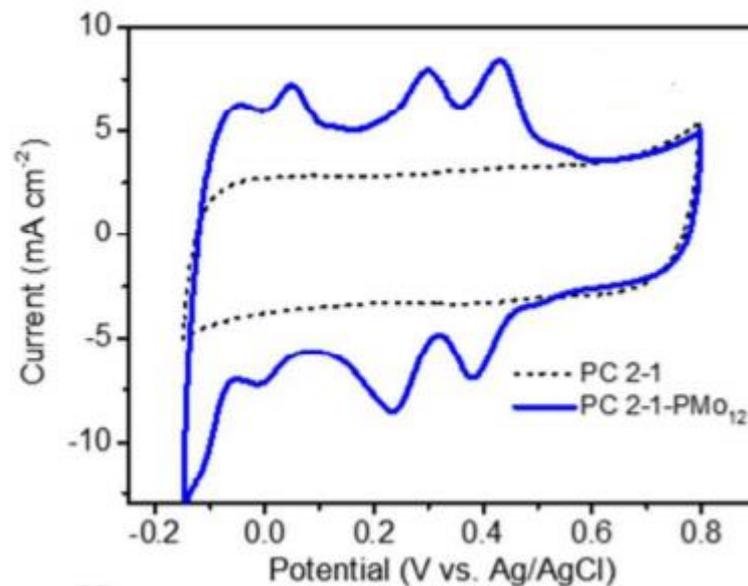
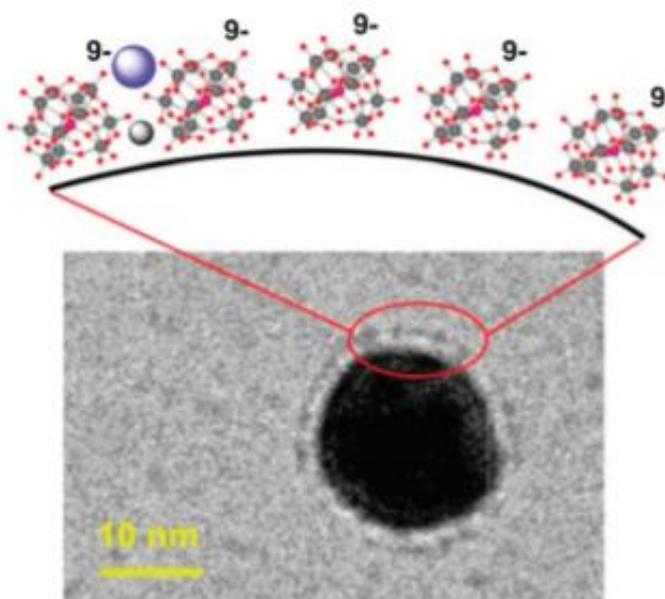


Адсорбция полиоксометаллатов





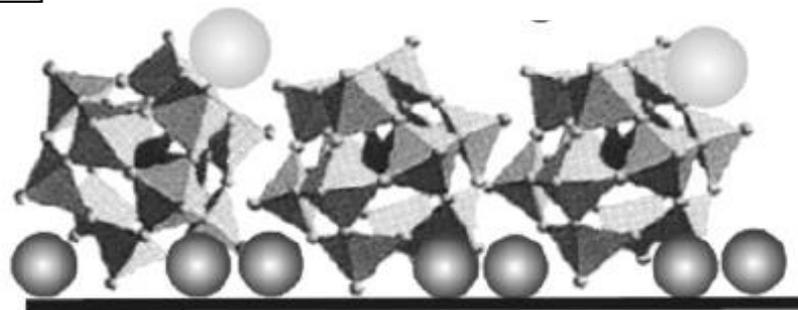
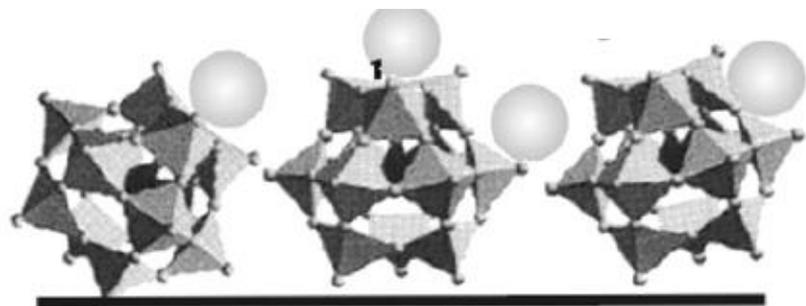
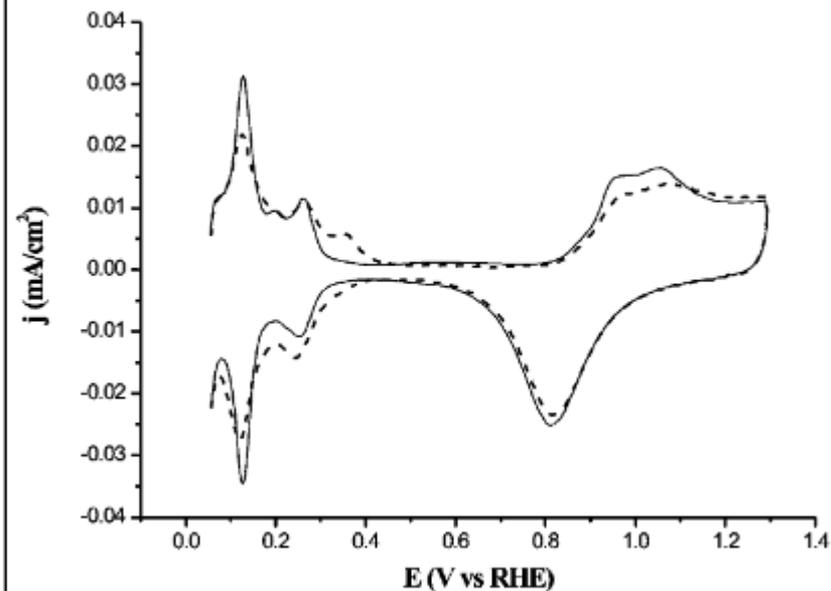
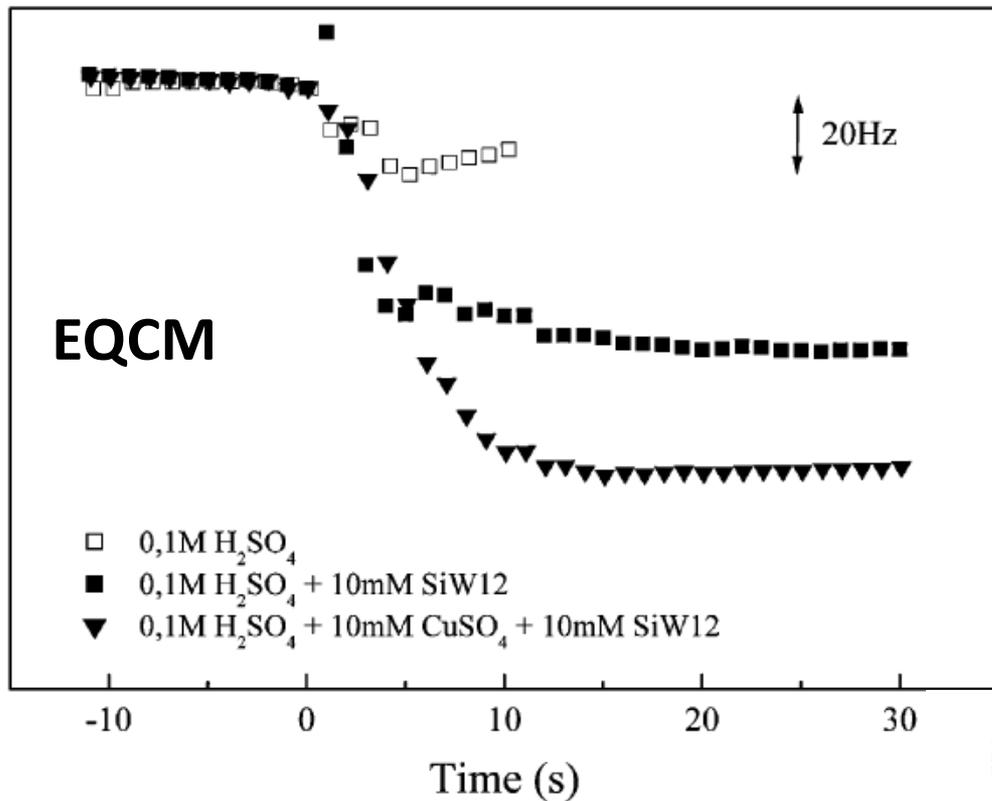
ion	diameter
	2.7 Å
K^+	
	4.6 Å
hydrated	
	11.2 Å



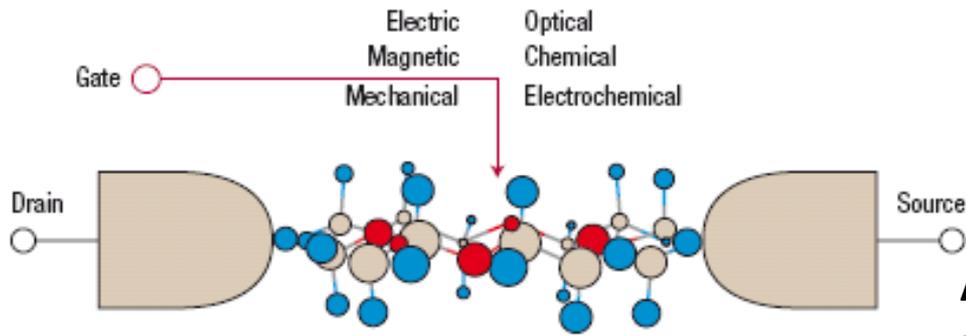
PMo12 на углероде

Обзор по адсорбции полиоксометаллатов на малых металлических частицах: Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 7479

Проницаемые адслои



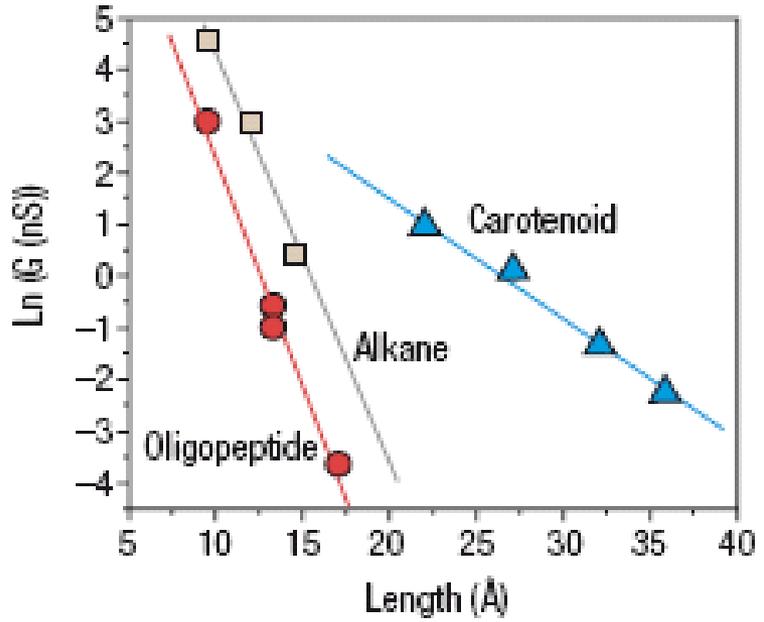
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

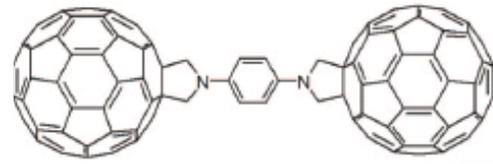
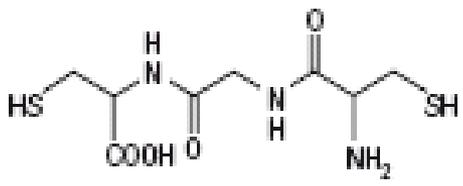
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



Alkane



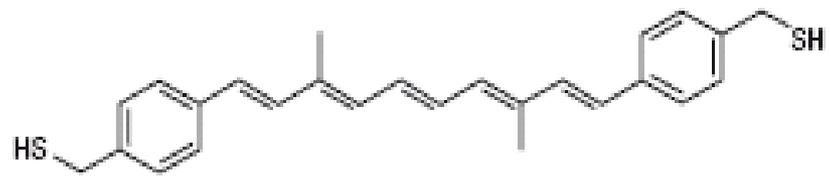
Oligopeptide



Самоорганизация фуллеренов:

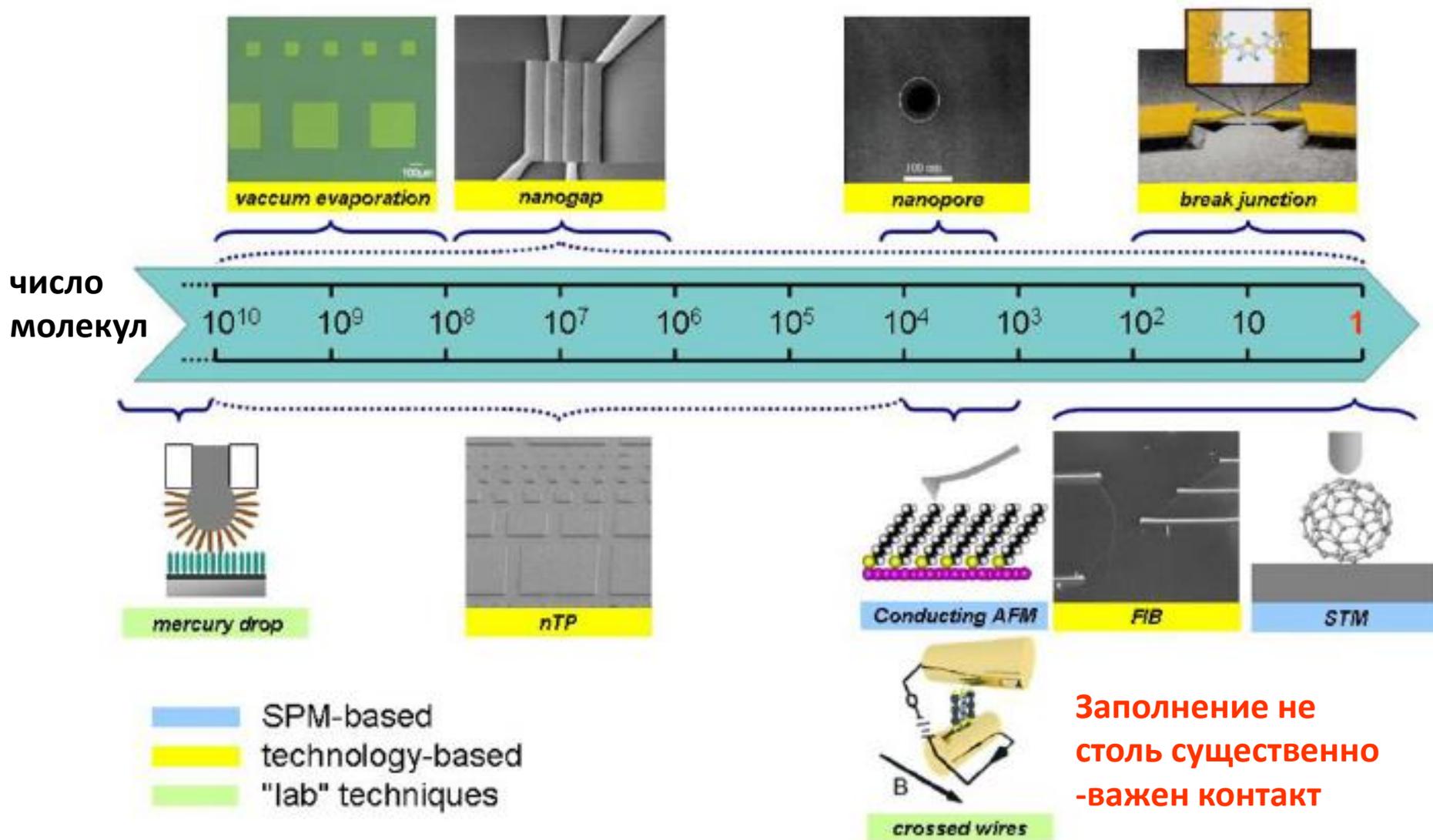
J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

Carotenoid



Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

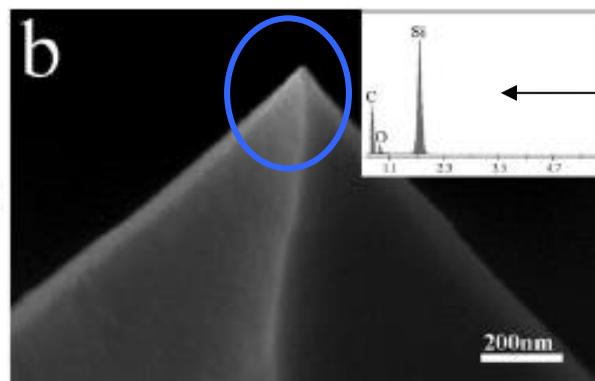
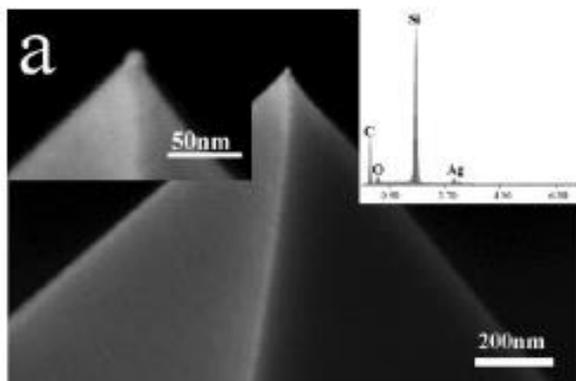
Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)



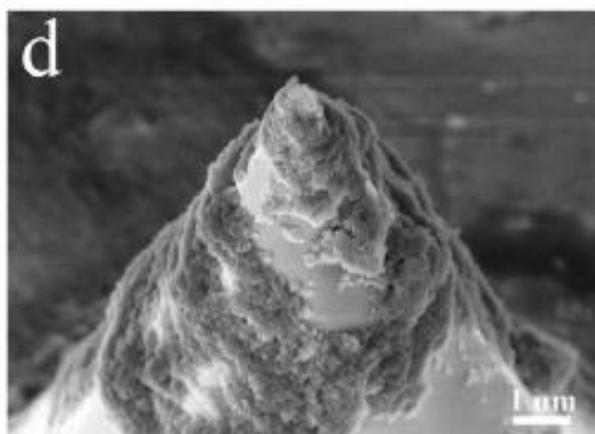
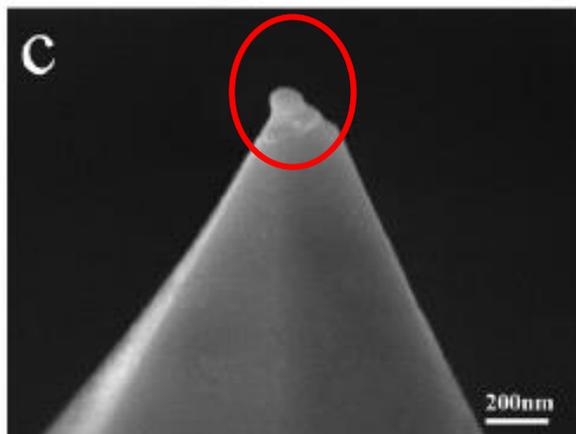
Заполнение не столь существенно - важен контакт

Важны предельное заполнение и бездефектный монослой

Модифицирование зондов. Предварительное связывание реагента.

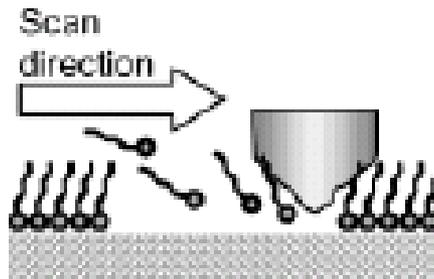


Energy-dispersive X-ray analysis (EDX, или EDXA)

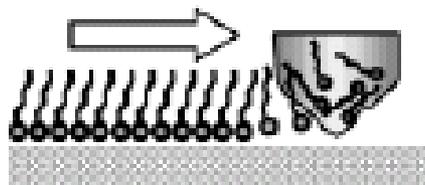


сравнительный эксперимент:
прямое осаждение серебра

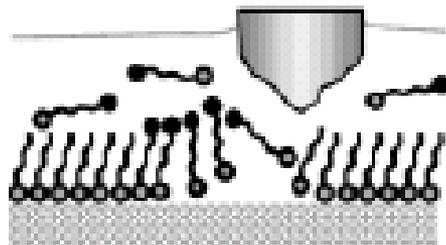
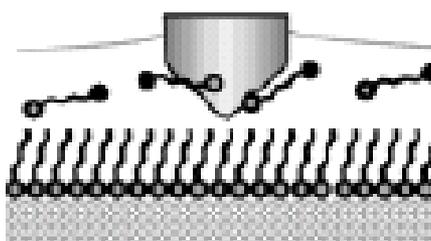
A. Elimination



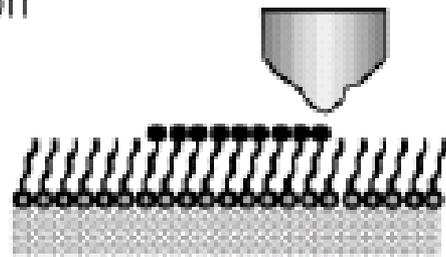
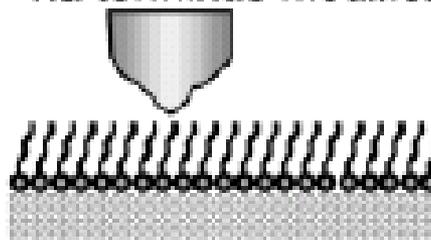
B. Addition



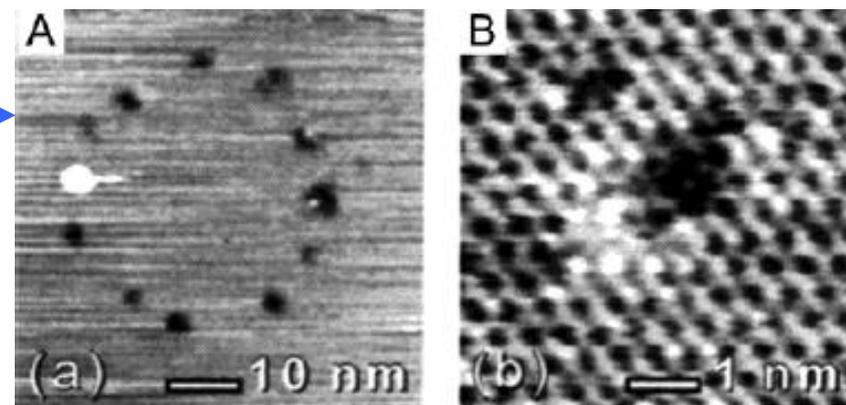
C. Substitution via *in-situ* addition



D. Substitution via terminus modification



Литография в конфигурации зондовых микроскопов – тиолы или силаны вместо резиста



СТМ в вакууме, импульсами – разрешение около 1 нм

