

28.09.2009

Проводимость молекулярных материалов → молекулярная проводимость.

Основные типы адсорбционных взаимодействий.

Молекулярное модифицирование поверхности.

Технология Лэнгмюра-Блоджетт.

Самоорганизация в адсорбированных слоях.

Молекулы – естественные низкоразмерные объекты

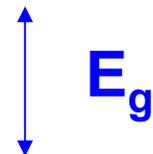
атомные
орбитали



молекулярные
орбитали (МО)

**образование
химической связи**

LUMO
(*lowest unoccupied*)



HOMO
(*highest occupied*)

Рентгеноструктурный
анализ



**длины
связей**

Спектроскопия
ИК, ЯМР, ЭПР



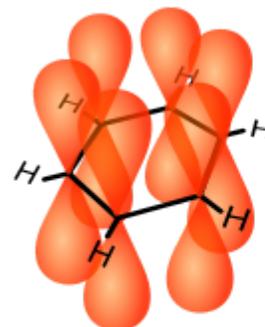
**энергетические
и спиновые
характеристики**

УФ-видимая
спектроскопия
поглощения

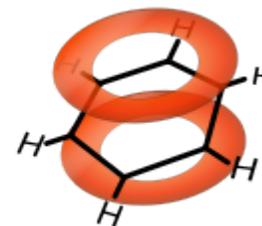


**электронные
переходы**

электронная делокализация
в ароматических соединениях
(π -электроны)



6 p-orbitals



delocalized

Молекулярные материалы в традиционной технике и электронике

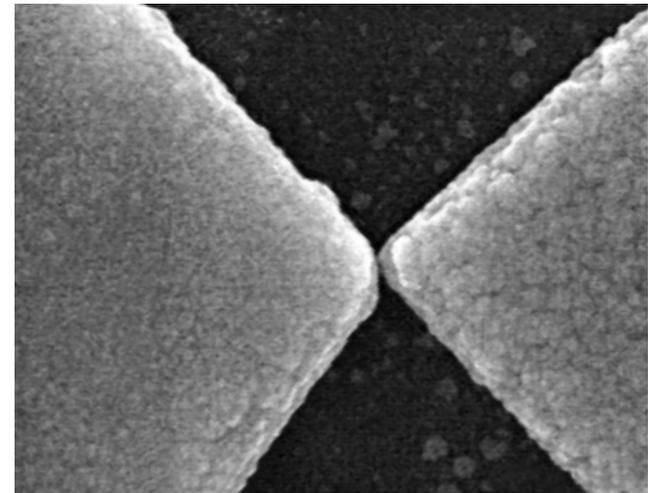
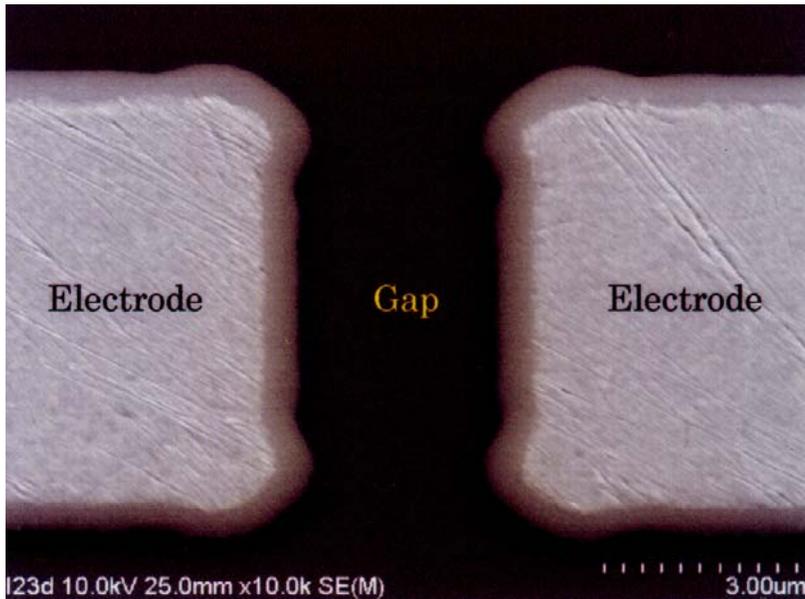
Проводящие полимеры в светодиодах (PLED), полевых транзисторах, солнечных батареях – гибкие устройства, основная технология spin-coating

Полимеры в пьезо- и пиропреобразователях

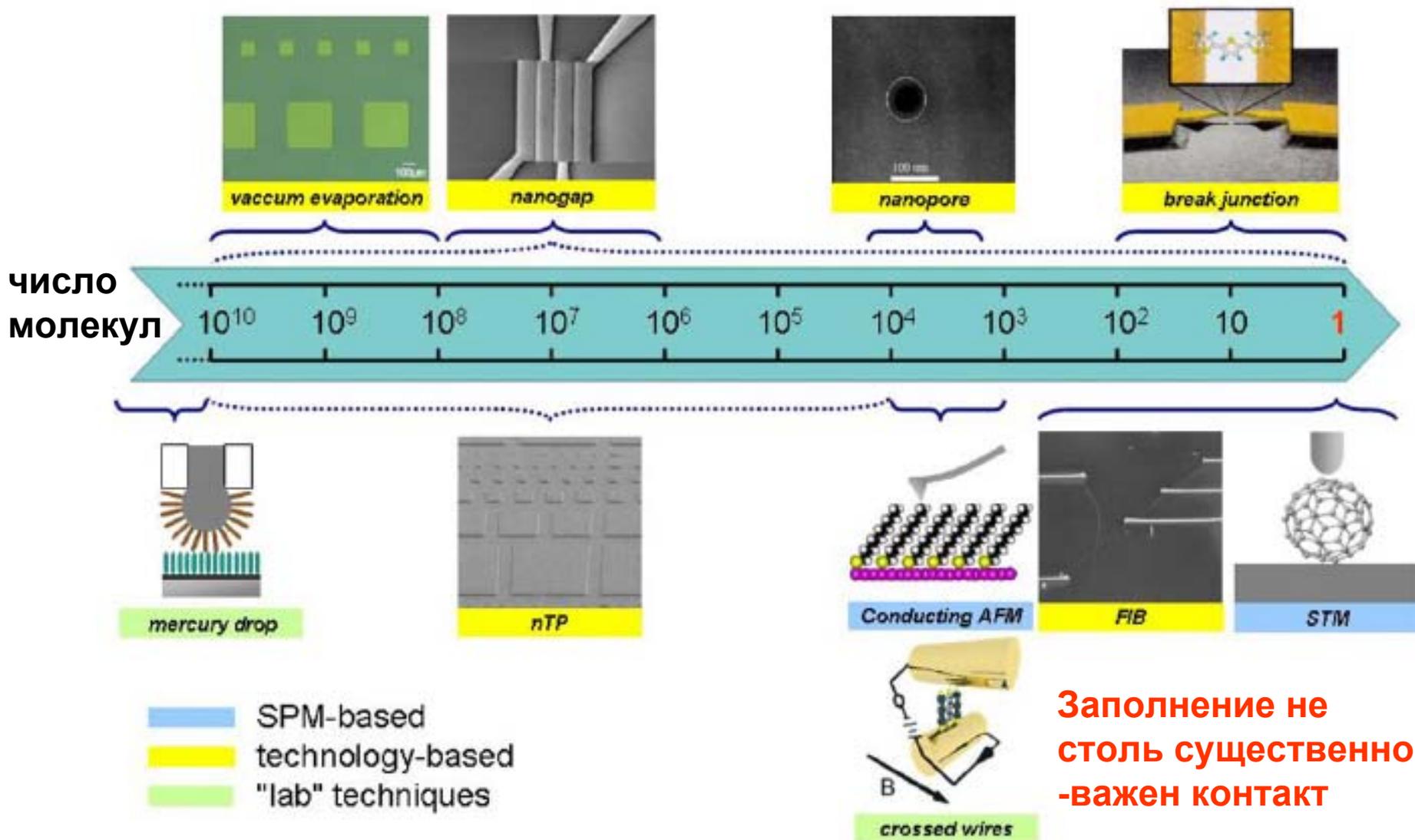
Молекулярные **жидкие кристаллы** в дисплеях

Низкомолекулярные органические вещества в OMLED, нелинейно-оптических, фото- и электрохромных устройствах

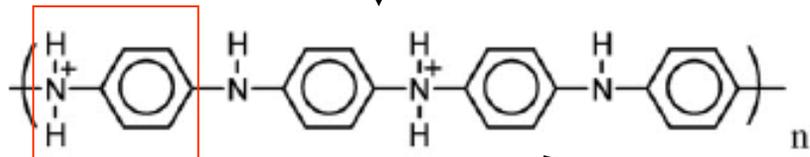
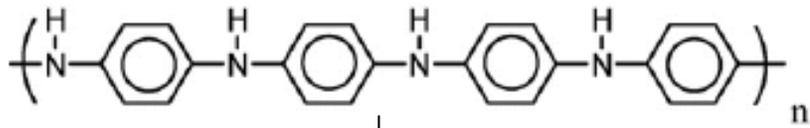
Миниатюризация привела к
-использованию фрагментов с
размерами в десятки нм;
-развивалась техника создания
малых зазоров



Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)



Важны предельное заполнение и бездефектный монослой

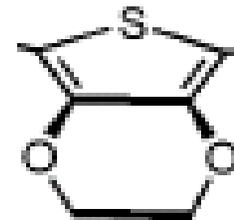


анилин

PANI



тиофен



3,4-этилен-диокситиофен (EDOT)

При допировании анионами

проводящие полимеры

диэлектрики

полупроводники

металлы

10^{-16}

10^{-8}

10^0

10^8

Проводимость материалов, См/м

Проводимость молекул?

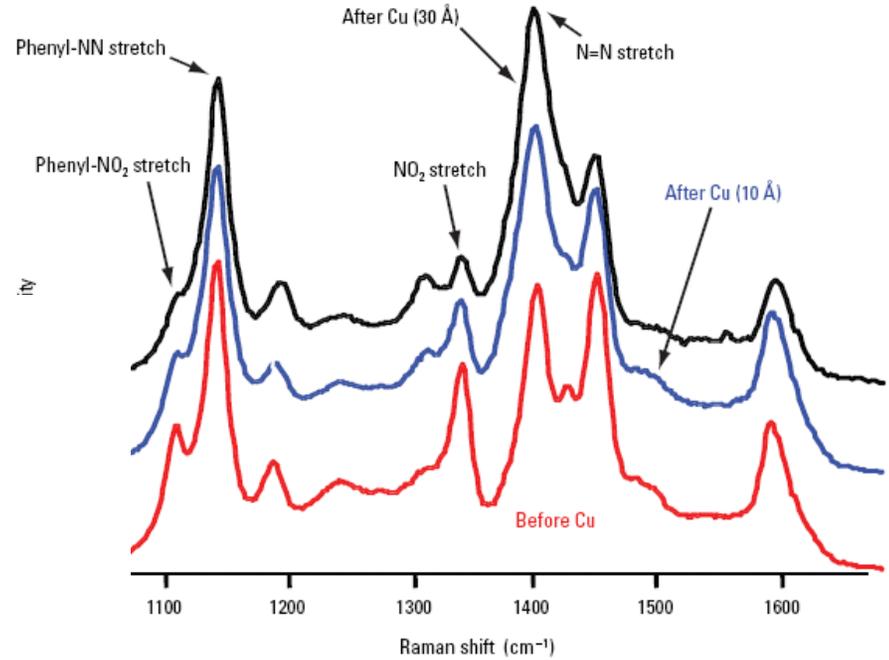
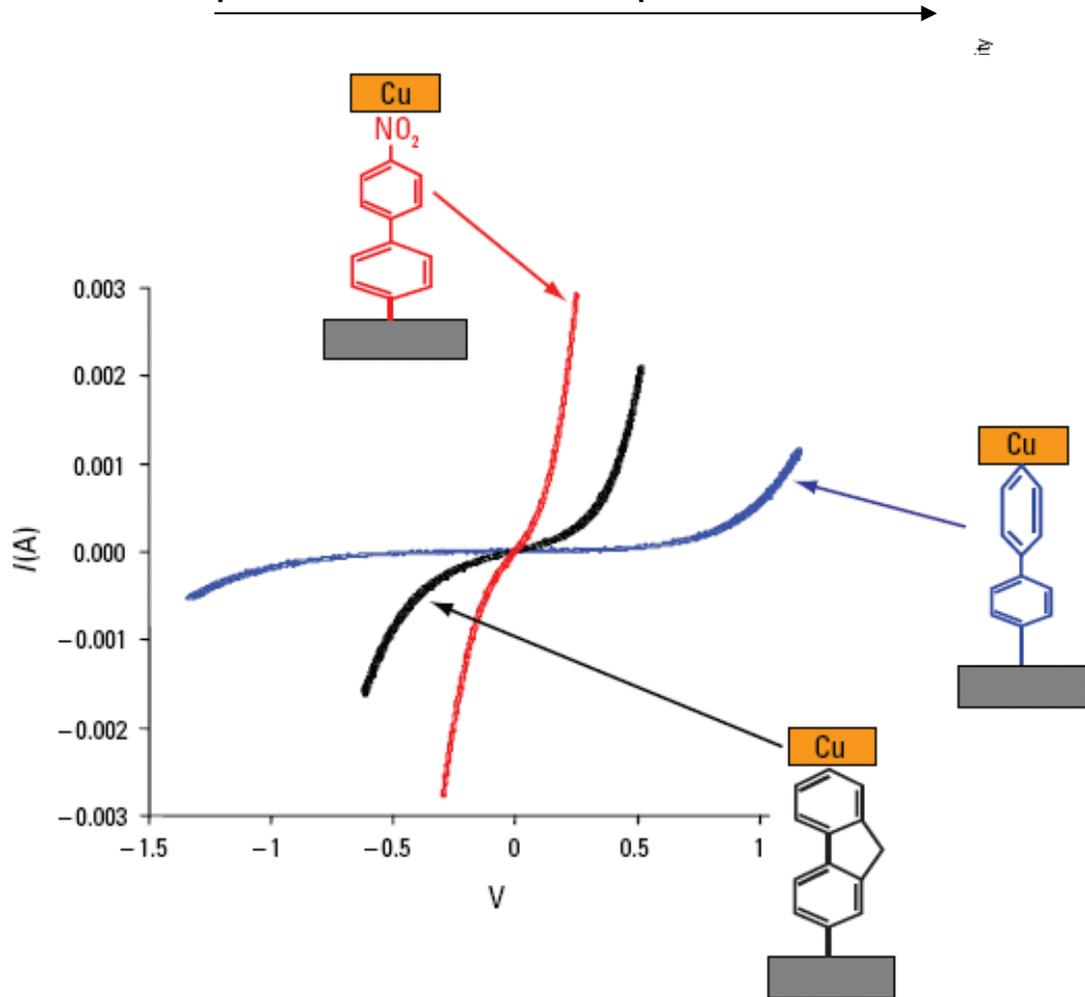
$$\eta = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$$

Junction	ρ_1 (1/eV)	ρ_2 (1/eV)	η
	0.041	0.041	0.50
	0.042	0.005	0.11

Распределение напряжения между молекулой и «контактами» (alligator clips)

«Макро» эксперименты (10^{-4} – 10^{-3} см²) с «условно» мономолекулярными слоями (до 5 нм)

Контроль состояния молекул после напыления Cu контактов: рамановские спектры



Anal. Chem. 78 (2006) 3490

Надежный метод нанесения монослоев – **адсорбционная иммобилизация**



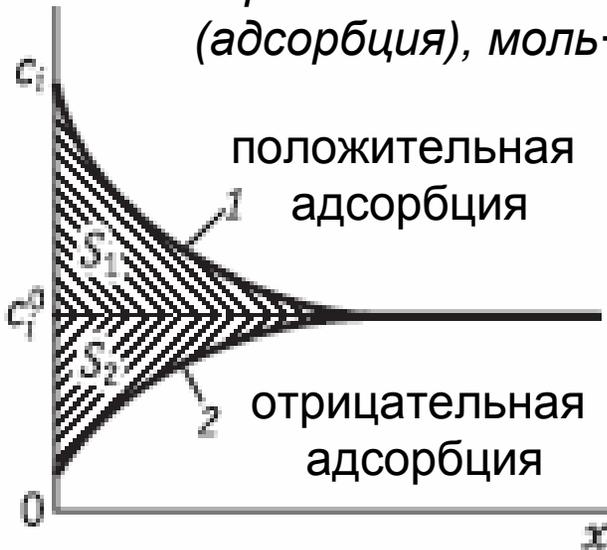
Адсорбционное равновесие на межфазных границах (обратимая адсорбция)

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \text{ эксперимент}$$

↑
обратимая
поверхностная
работа, $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$

↑
поверхностный избыток
(адсорбция), $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}$



Необратимая адсорбция (с последующей химической реакцией)

Адсорбционные взаимодействия:

- адсорбат – подложка
- адсорбат-адсорбат (латеральные)

↑
Изотермы адсорбции – модельные описания зависимости степени заполнения поверхности θ от концентрации (давления)

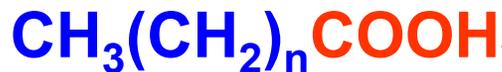
$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

↑
Монослойная (предельная) адсорбция

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) = surfactants

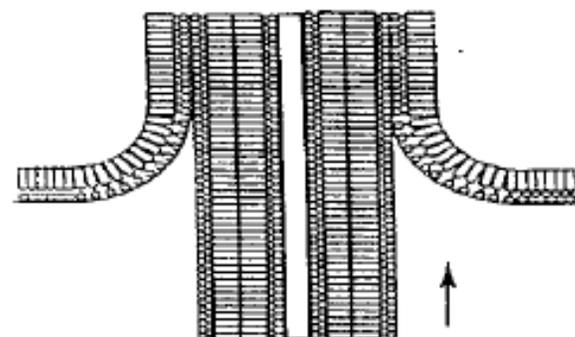
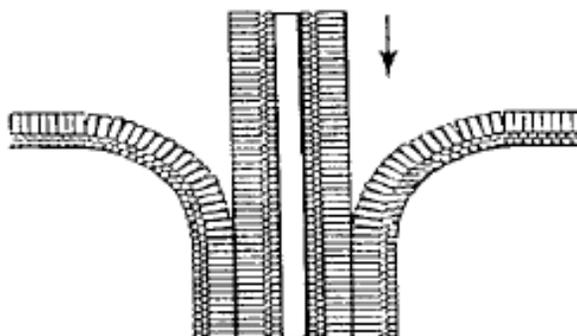
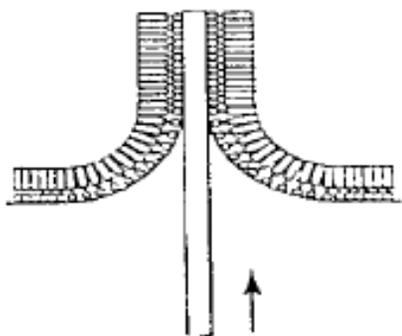
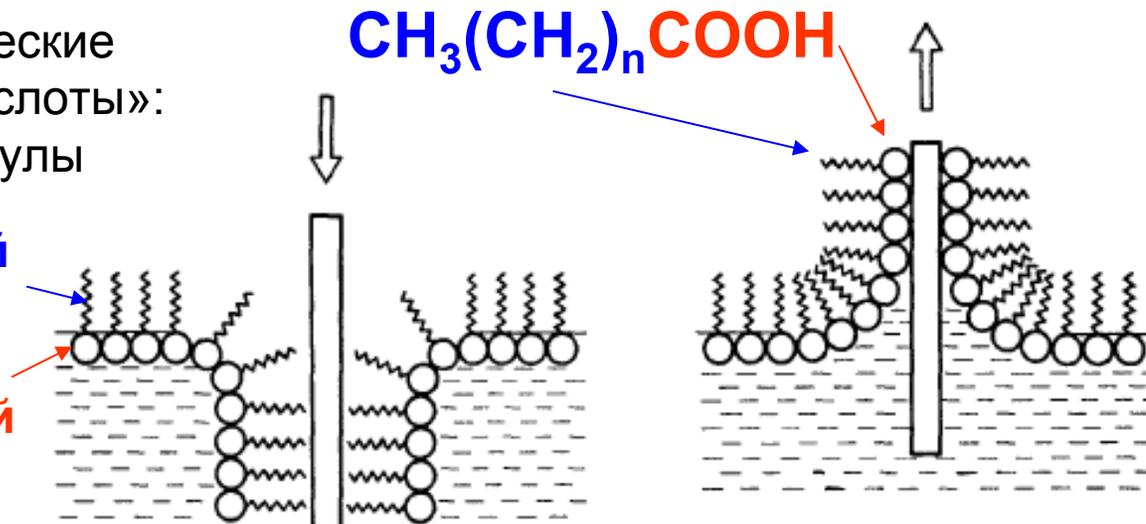
Технология Лэнгмюра-Блоджетт, LB-films (I. Langmuir, K.B. Blodgett; 1935-37)

Предельные органические кислоты («жирные кислоты»): амфифильные молекулы



Гидрофобный фрагмент

Гидрофильный фрагмент



Последовательное нанесение чередующихся упорядоченных слоев (молекулярные сверхрешетки)

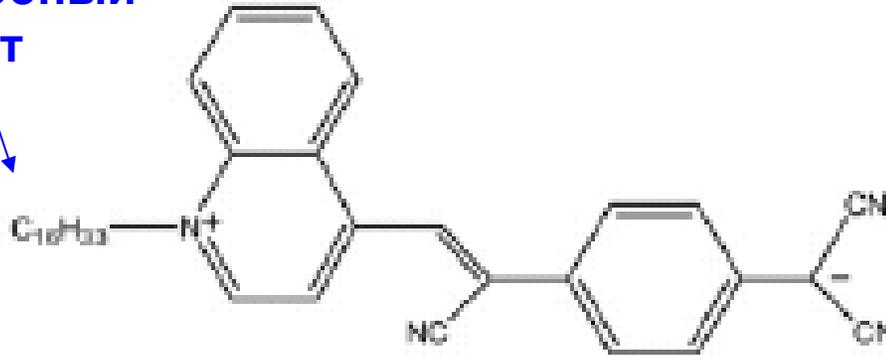
1 – 100 слоев

Ранние приложения в физике:

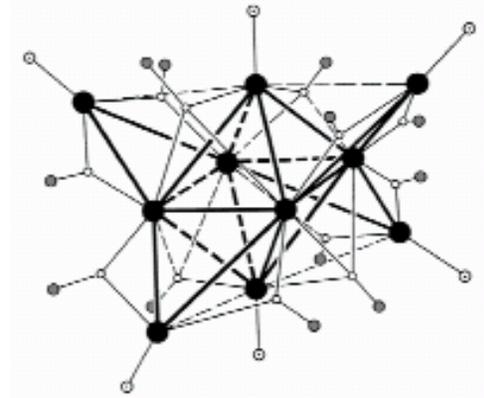
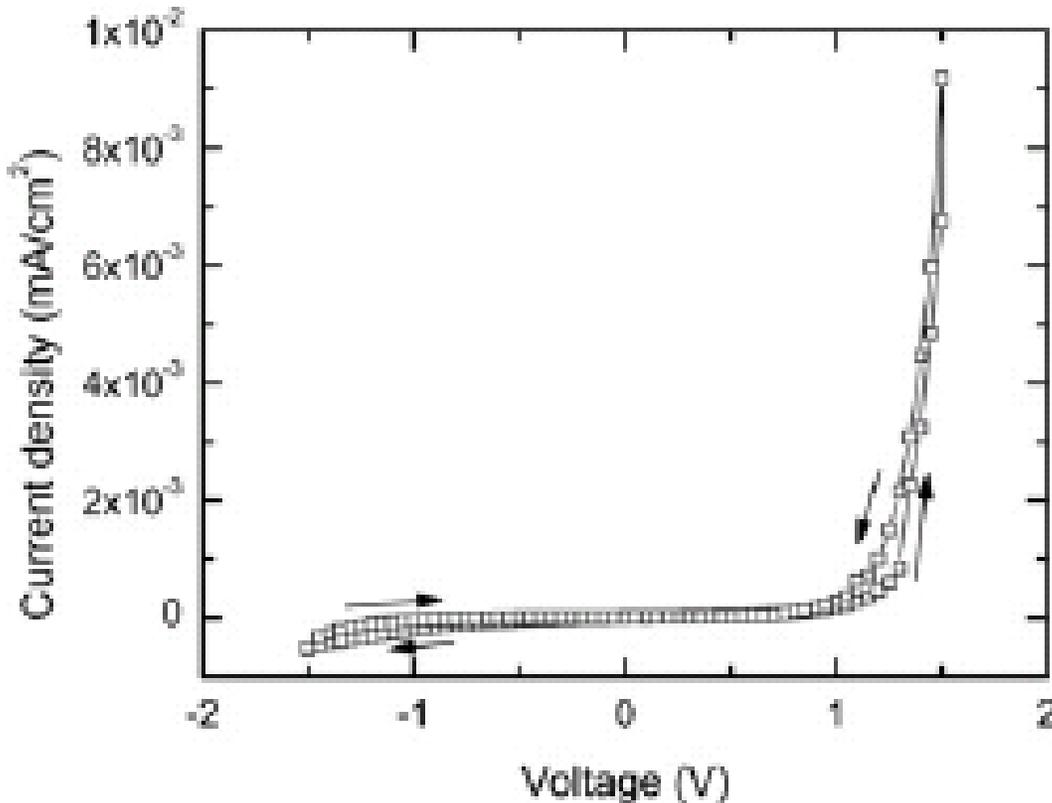
УФН 155 (1988) 443

Химическое разнообразие LB технологий

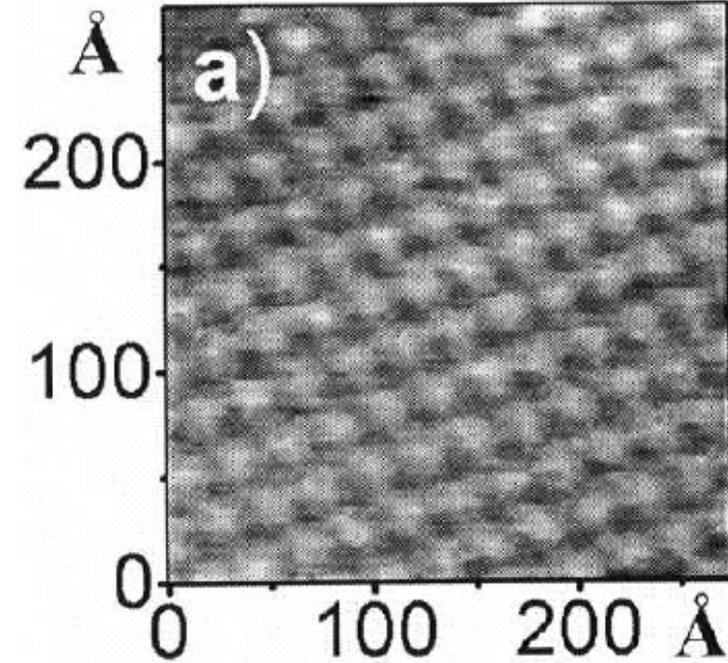
Гидрофобный
фрагмент



Phys. Rev. Lett. 70 (2) (1993) 218

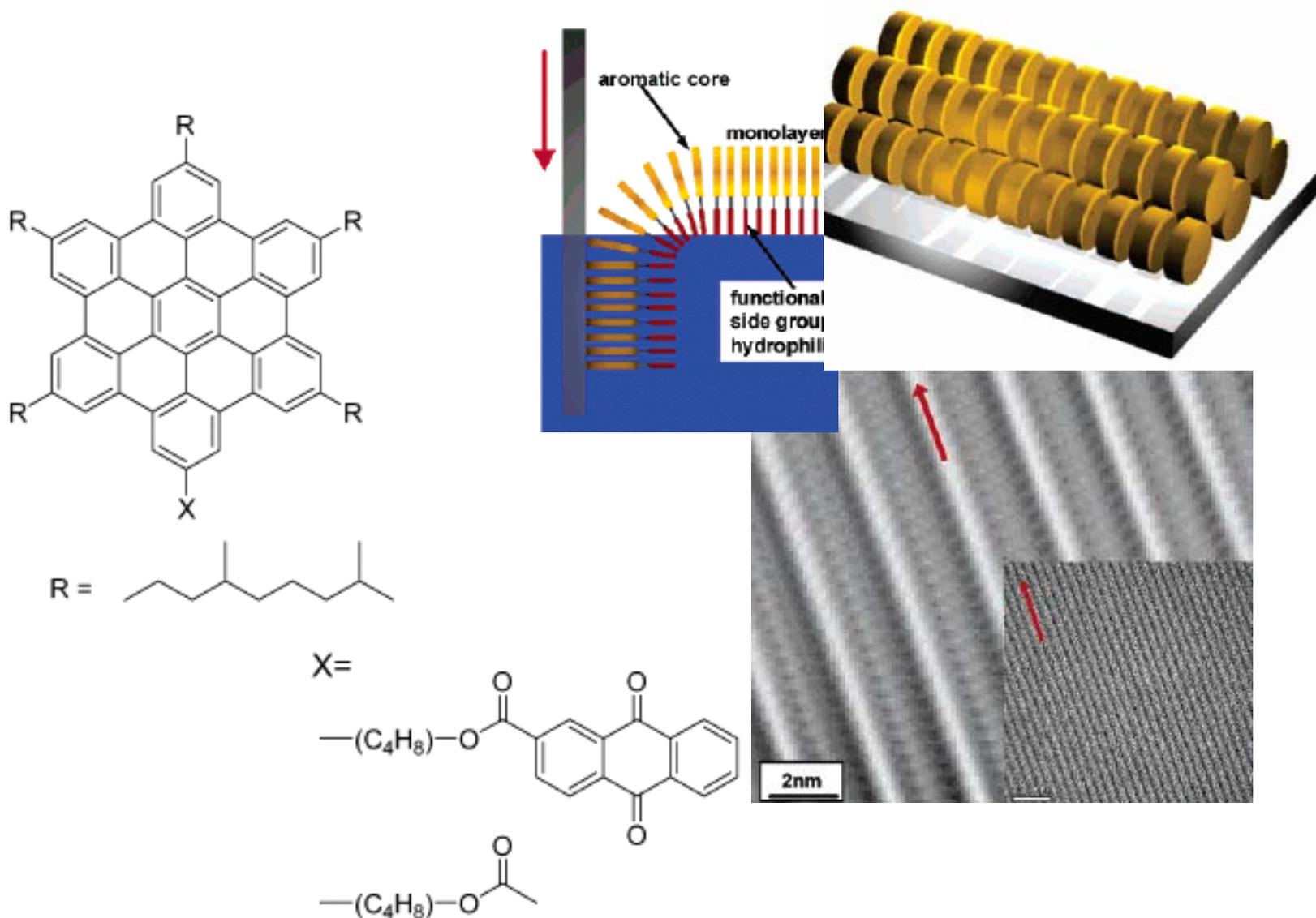


$\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_7)_3]_6$



Int. J. Nanoscience
3 (2004) 137

Замещенные амфифильные коронены



Chem. Rev. 107 (2007) 718

Молекулярный одноэлектронный транзистор – ЛВ технология + конфигурация зазора СТМ

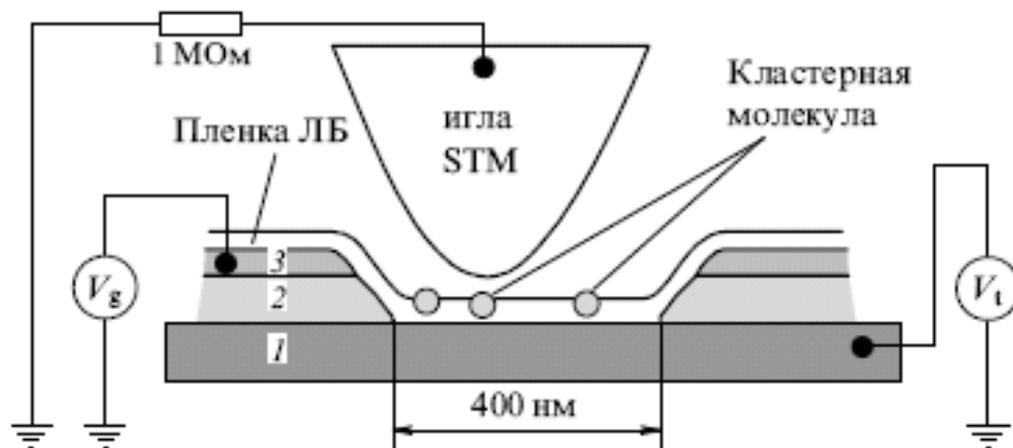
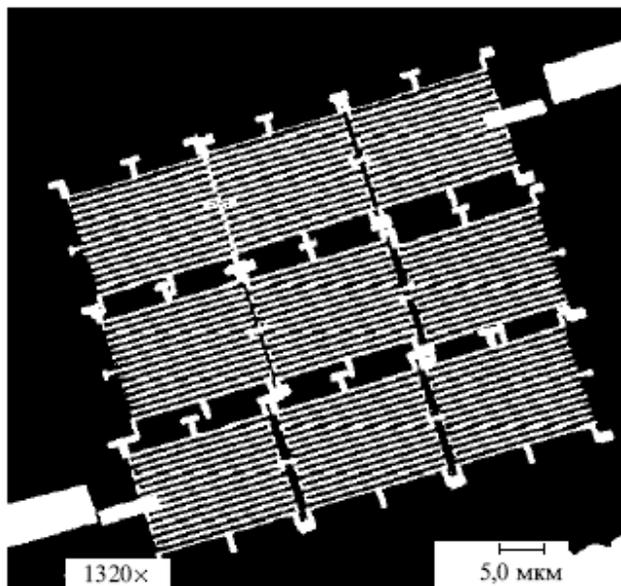
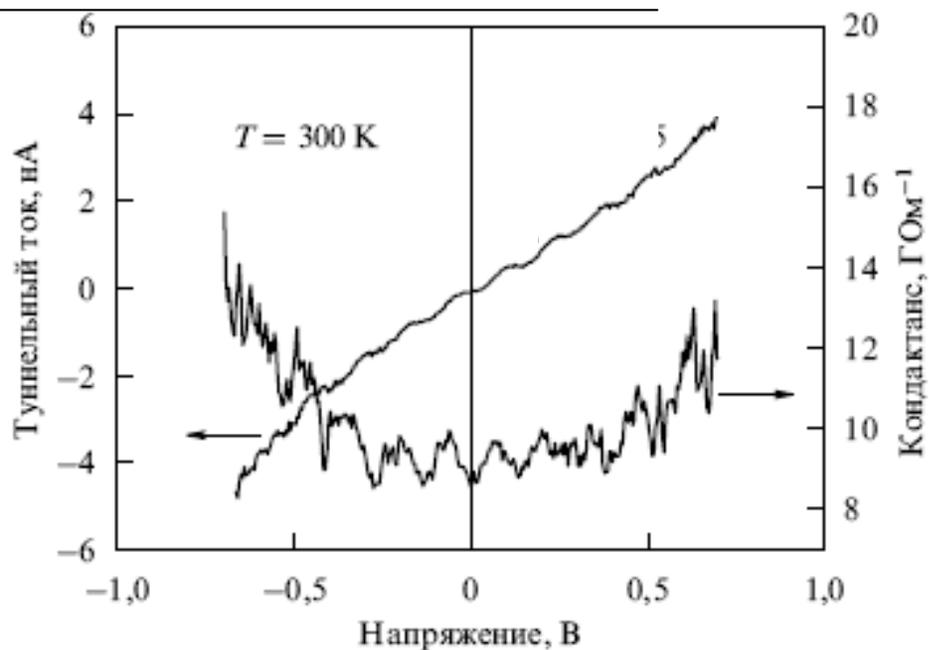


Схема одноэлектронного транзистора на основе единичной кластерной молекулы. 1 — подложка НОРГ, 2 — изолирующая прослойка (Al_2O_3), 3 — золотой электрод затвора.



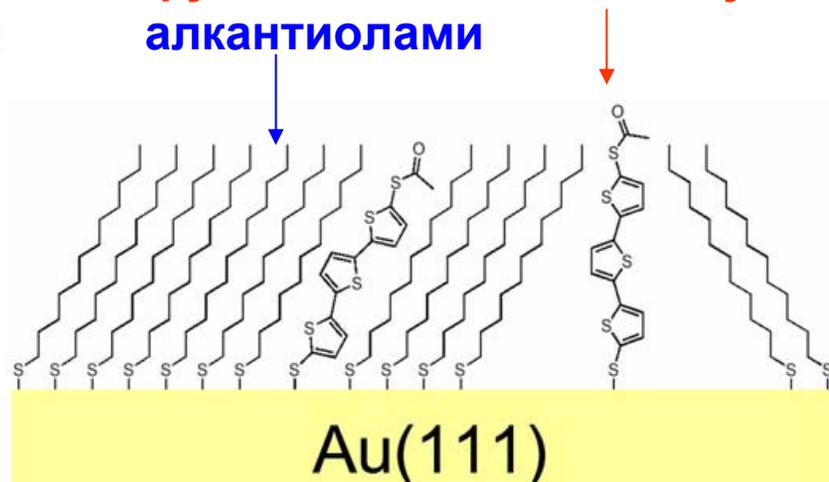
SAM - самоорганизованные (self-arranged) монослои молекул с концевыми SH-группами (thiol terminated) – **необратимая адсорбция**



Самопроизвольное осаждение:

- из спиртовых растворов
- из газовой фазы

«Разбавление»
функциональных молекул
алкантиолами

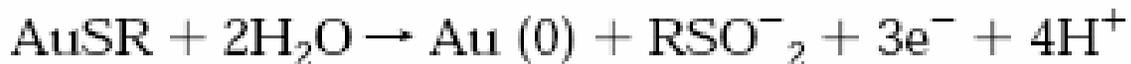


Удаление тиолов с поверхности:

восстановительное



окислительное

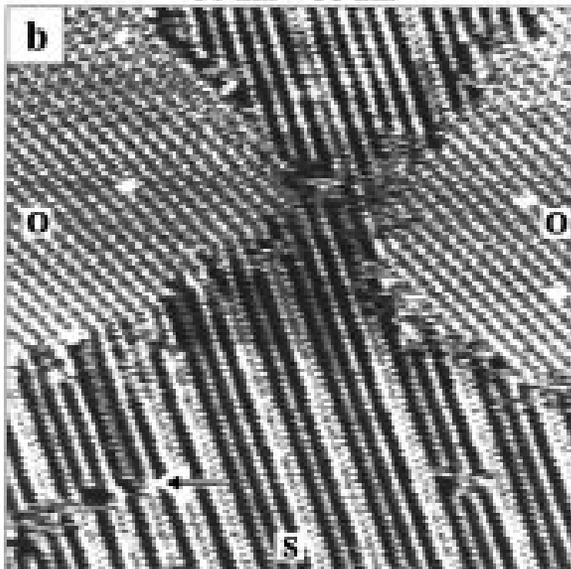


Заряды на атомах металла (M) и атомах серы/селена (полярность связей)

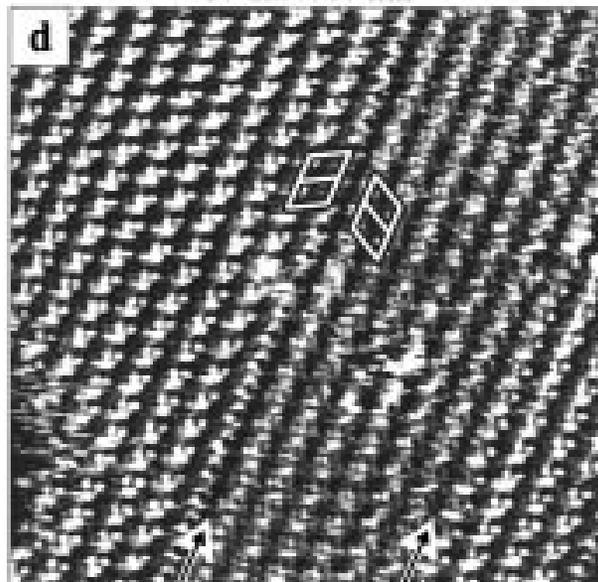
	Charge of M			Charge of S(e)		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
<i>MSCH₃</i>						
B3LYP	0.524	0.503	0.267	-0.420	-0.392	-0.175
MP2	0.620	0.605	0.309	-0.505	-0.481	-0.207
<i>MS(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.537	0.515	0.279	-0.434	-0.405	-0.189
MP2	0.635	0.621	0.317	-0.511	-0.488	-0.208
<i>MS(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.534	0.511	0.276	-0.435	-0.404	-0.190
MP2	0.635	0.620	0.314	-0.510	-0.487	-0.205
<i>MSeCH₃</i>						
B3LYP	0.482	0.455	0.229	-0.348	-0.313	-0.101
MP2	0.595	0.580	0.277	-0.458	-0.434	-0.148
<i>MSe(CH₂)₂CH₃</i>						
B3LYP	0.490	0.467	0.230	-0.363	-0.333	-0.111
MP2	0.607	0.592	0.285	-0.466	-0.443	-0.154
<i>MSe(CH₂)₅CH₃</i>						
B3LYP	0.488	0.461	0.229	-0.364	-0.327	-0.112
MP2	0.607	0.592	0.282	-0.465	-0.443	-0.151

Этантиол на Au(111)

36 nm × 36 nm



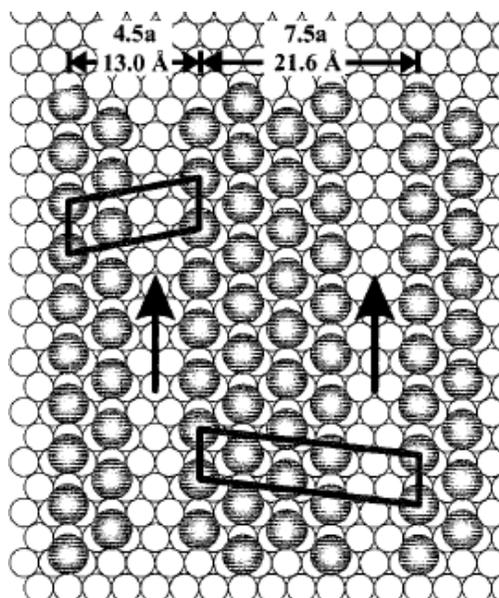
17 nm × 17 nm



Домены в слоях

тиолов:

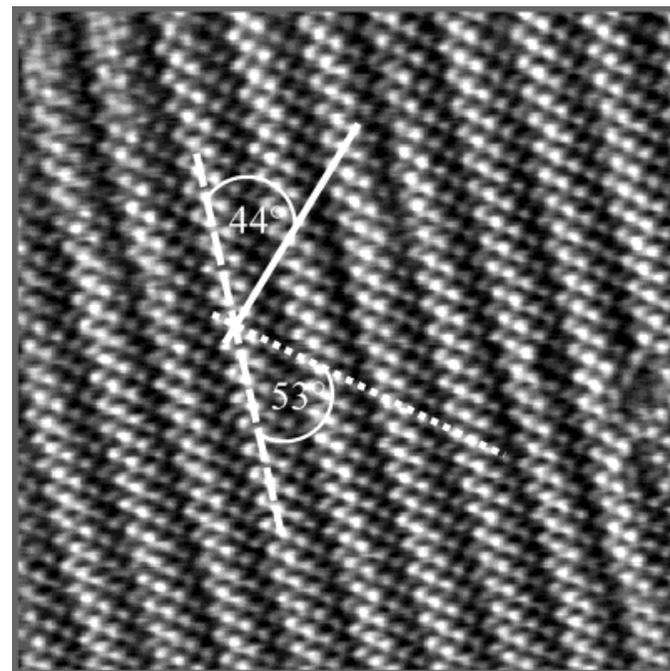
- ступени на подложке
- разная ориентация
- рассогласованность с размерами атомов подложки



зеркальные
домены

Бутантиол на Au(100)

15x15 nm²

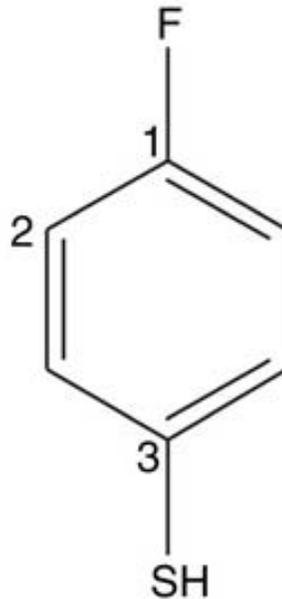
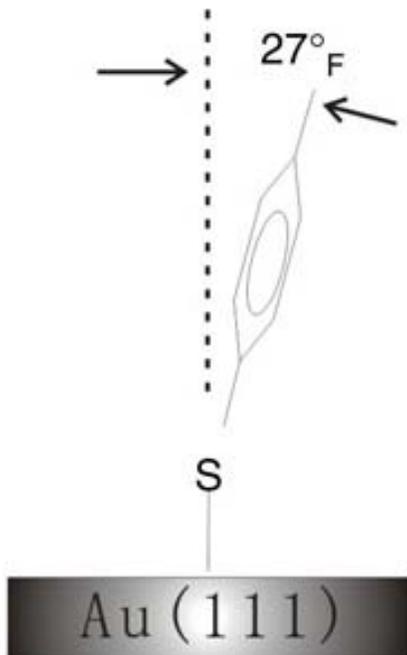


Langmuir 19 (2003) 830

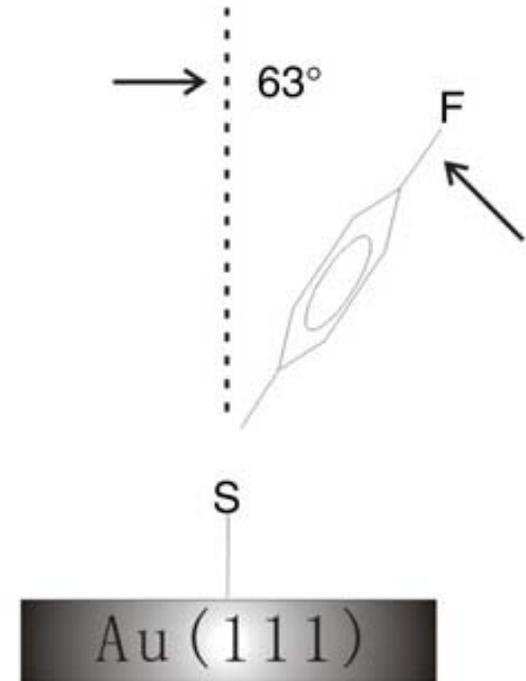
Langmuir 15 (1999) 2435

Заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

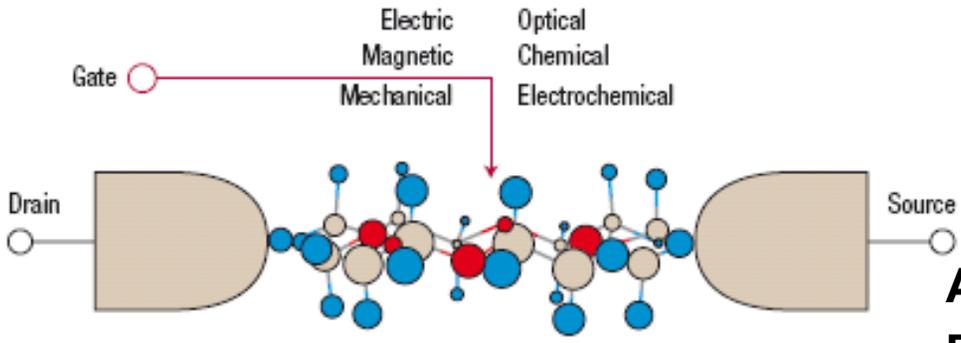
Плотнупакованный слой
(из раствора)



Неплотный слой
(из газовой фазы)



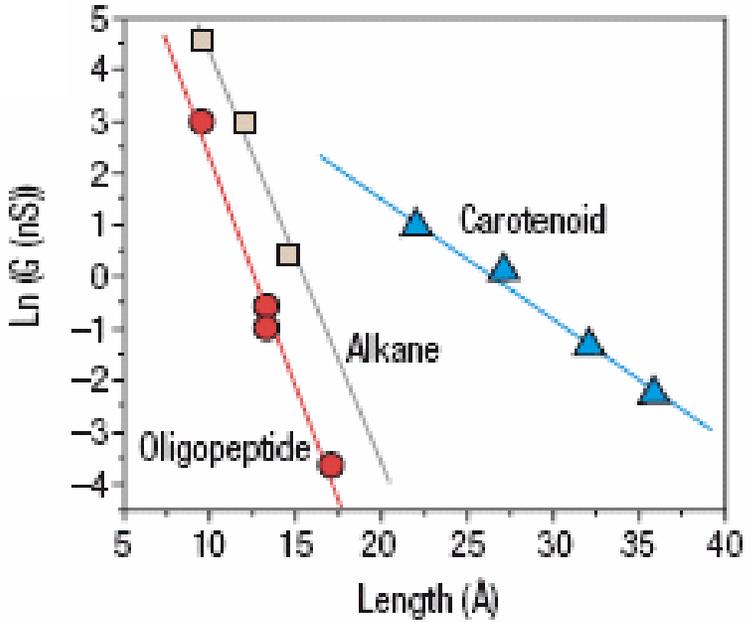
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

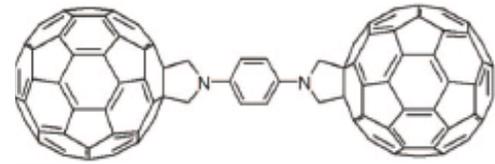
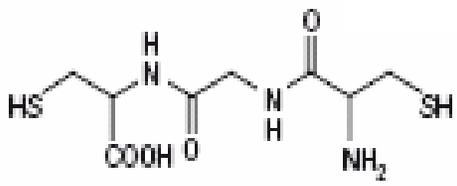
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



Alkane



Oligopeptide



Самоорганизация фуллеренов:

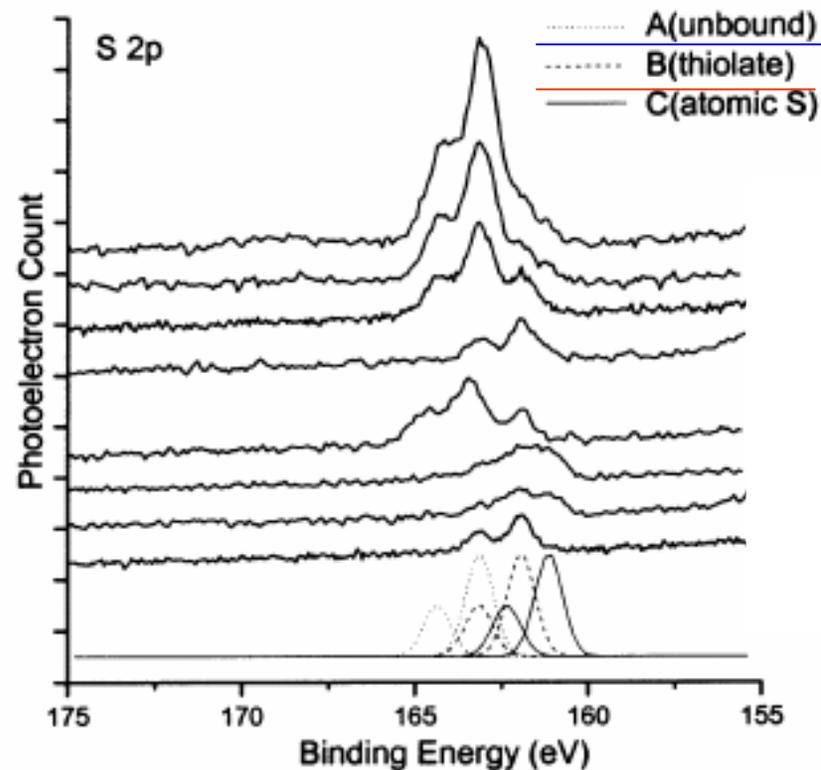
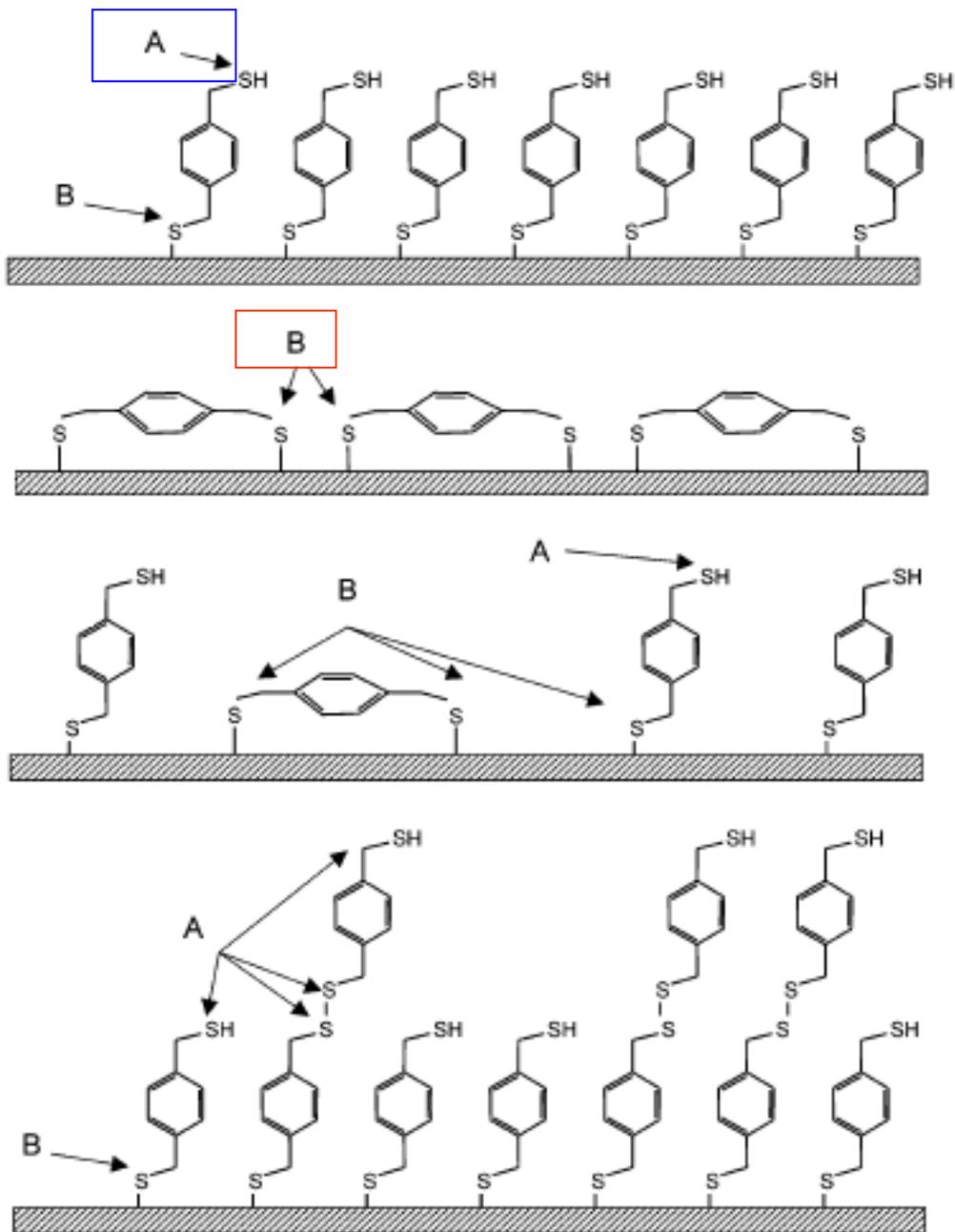
J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

Carotenoid



Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

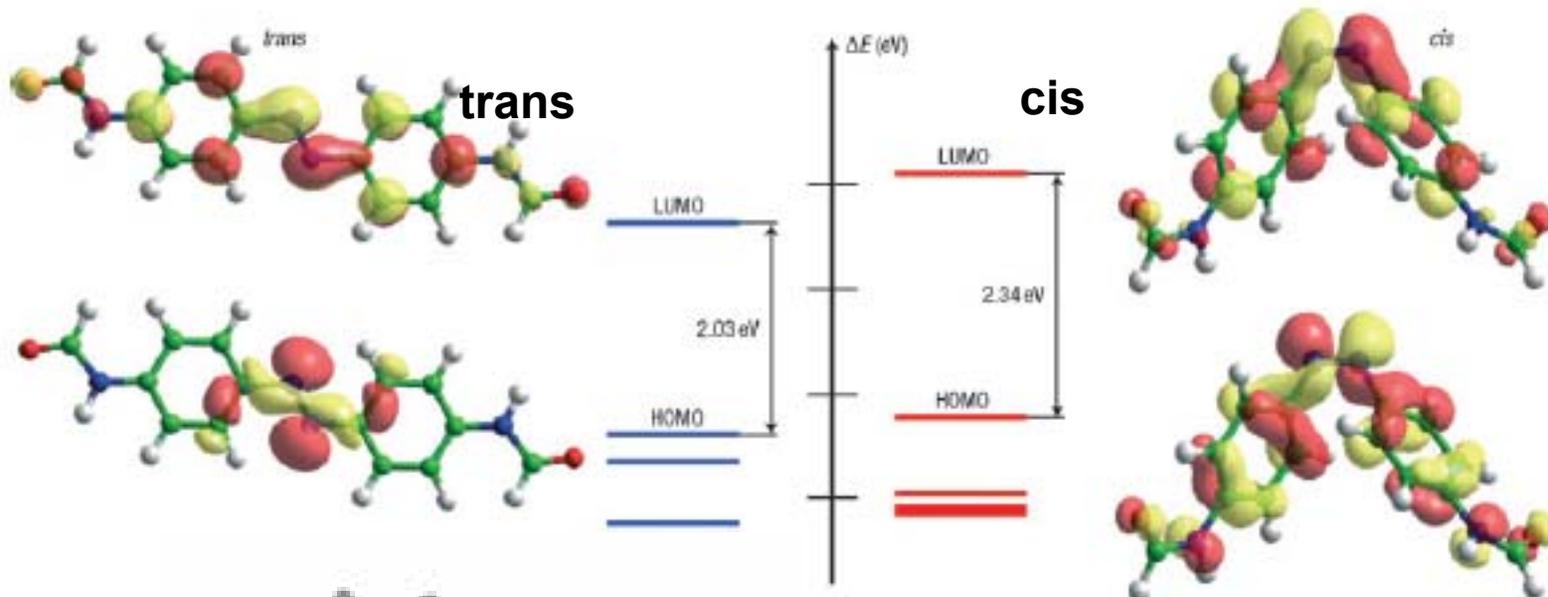
Концевые дитиолы - «неоднозначная» пришивка



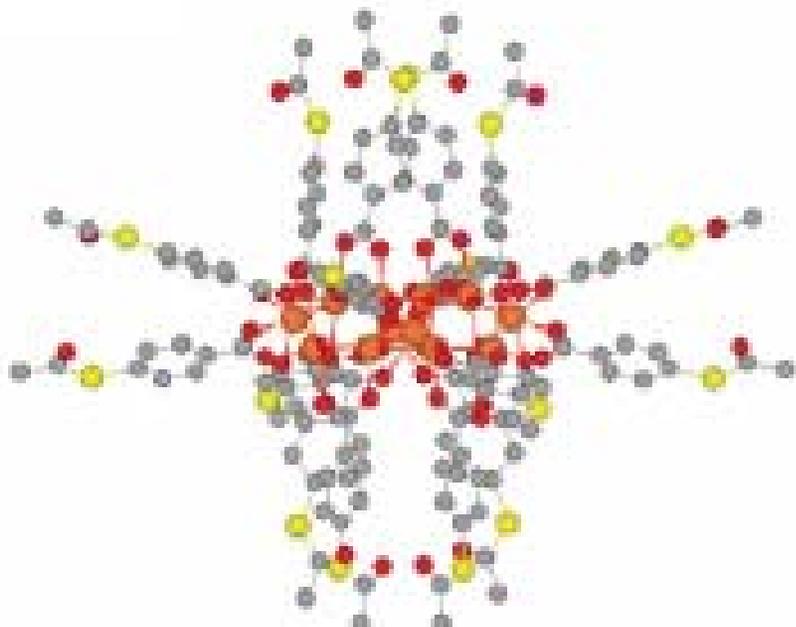
Диагностика состояния серы на поверхности - XPS

Langmuir 19 (2003) 3720

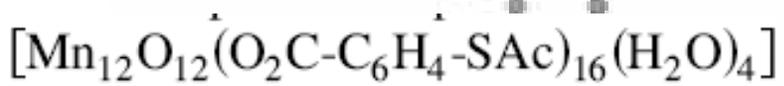
Симметричные концевые дитиолы - изомерия



Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2319

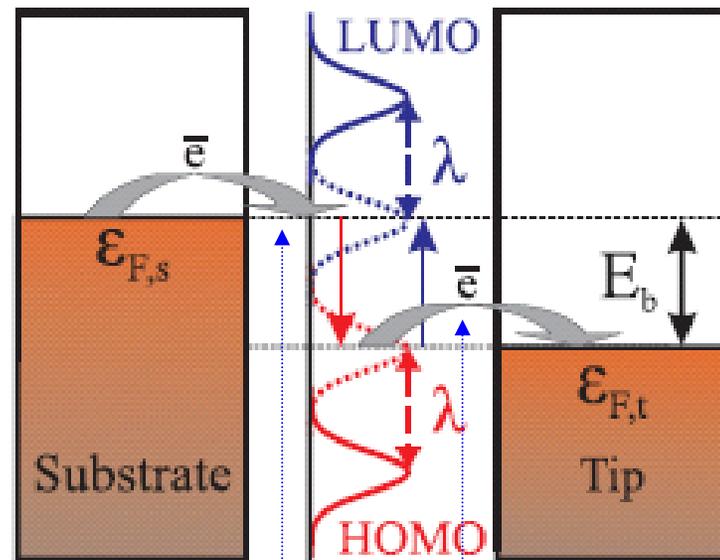
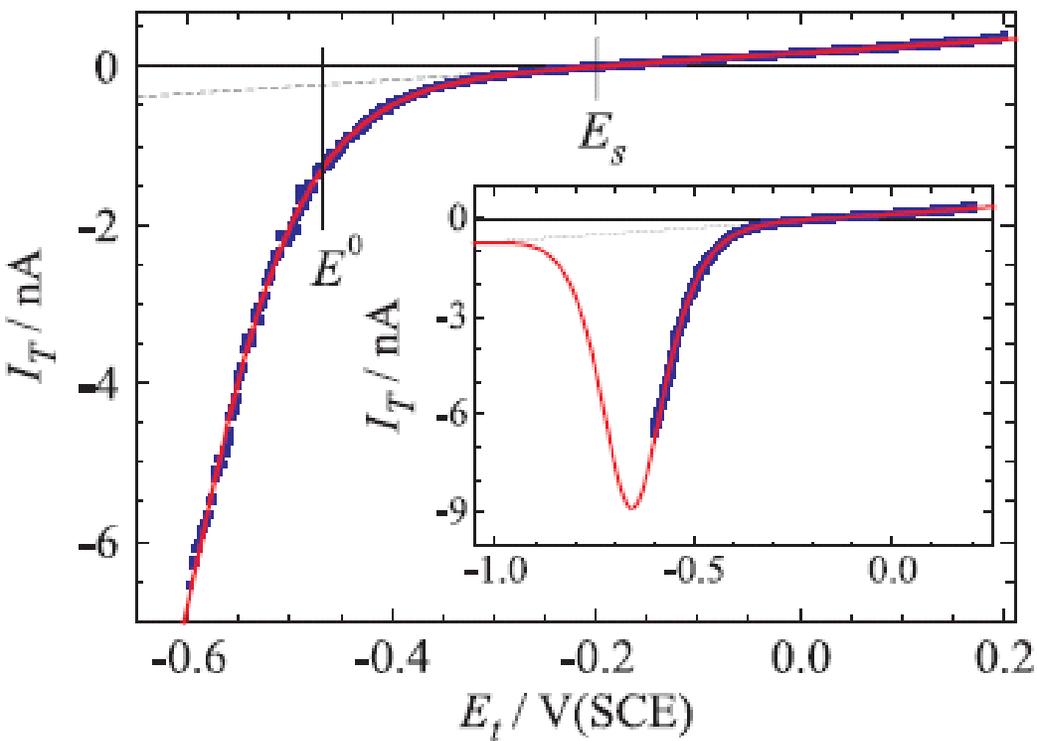
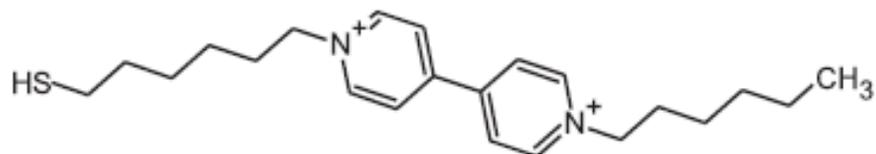


Тиолы, удаленные от
Функционального центра
молекулы (магнитный кластер)



Phys. Rev. Lett. 96 (2009) 206801

Молекулярная проводимость в зазоре электрохимического СТМ

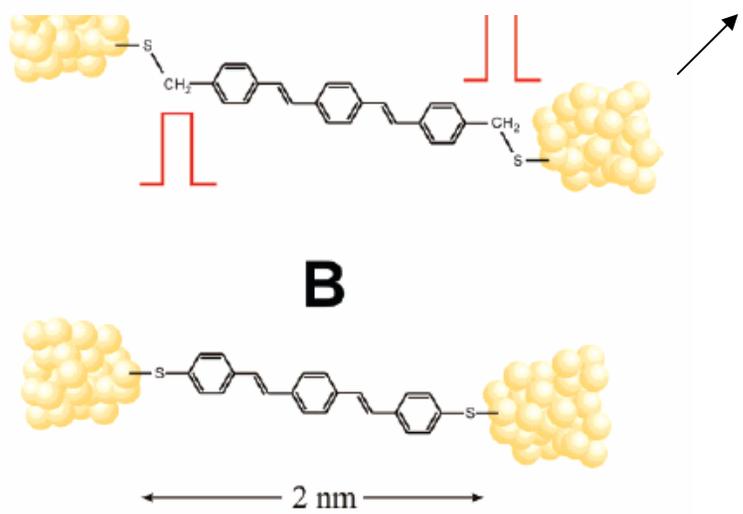


Контролируются потенциалами поверхности подложки и зонда

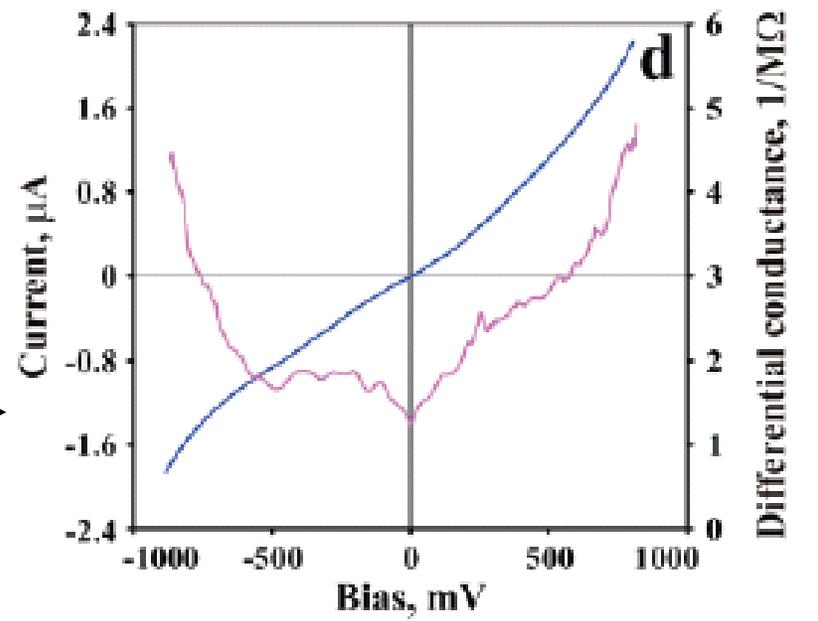
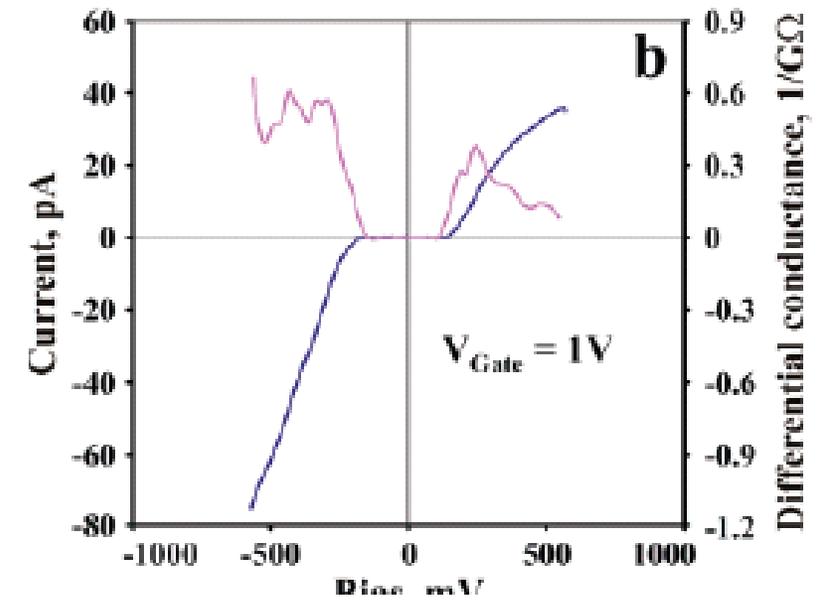
Скорости (вероятности переноса электрона) могут быть рассчитаны для разных потенциалов

device	$dV/dI(\text{M}\Omega) _{\text{at bias } 50 \text{ mV}}$
--------	--

5	5.6–6.4
6	4.2–5.8
7*	3.7–3.8
8	1.6
9*	2.3
10*	17–53
11	23
12	2.4
13	0.34–0.38
14	0.43–0.55
15	0.33–0.51
16	0.49

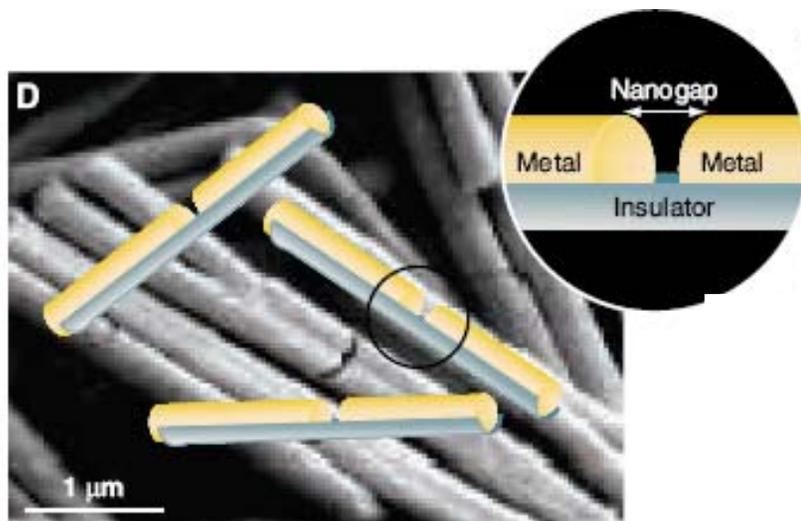


Проблема воспроизводимости



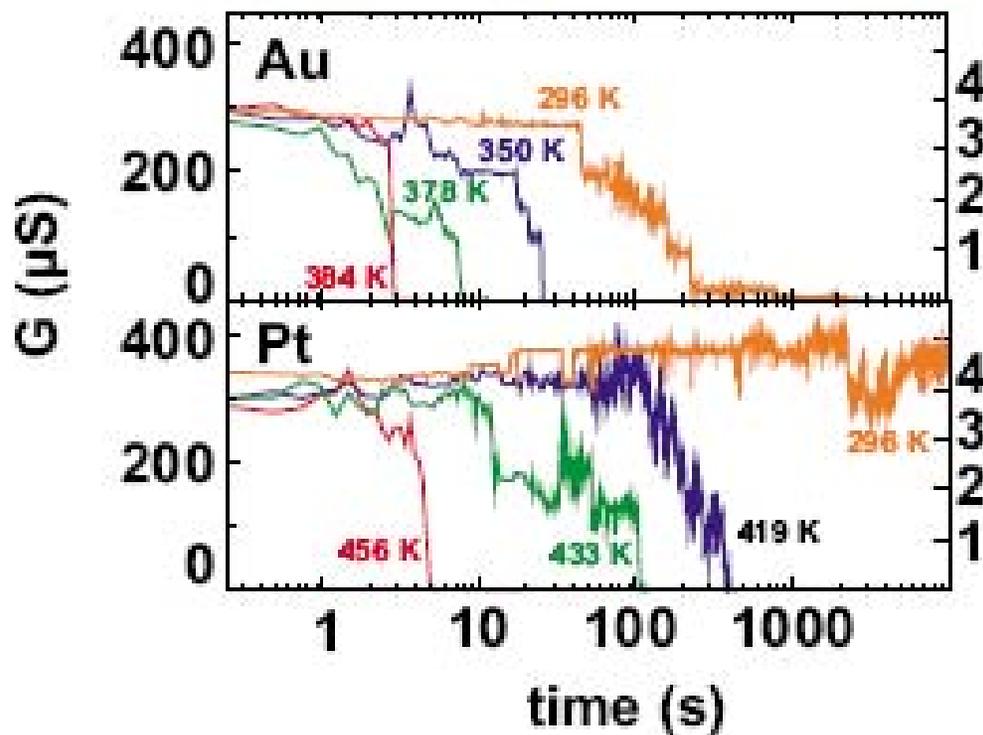
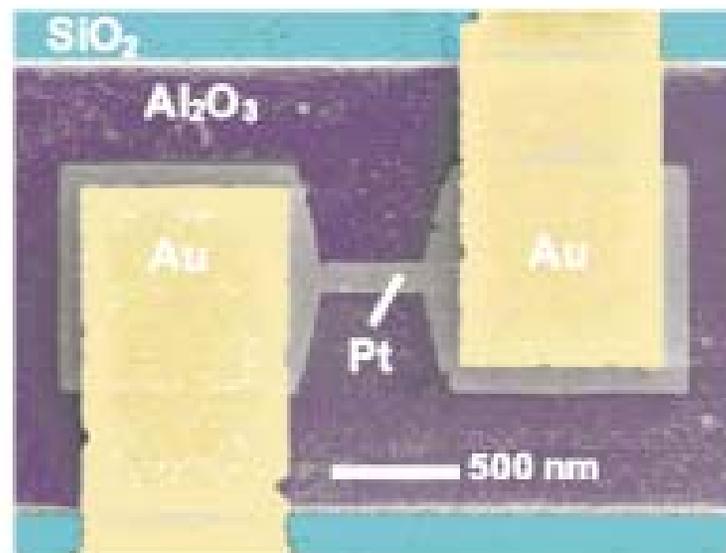
Самопроизвольное образование нанометровых зазоров при электромиграции

Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 12310

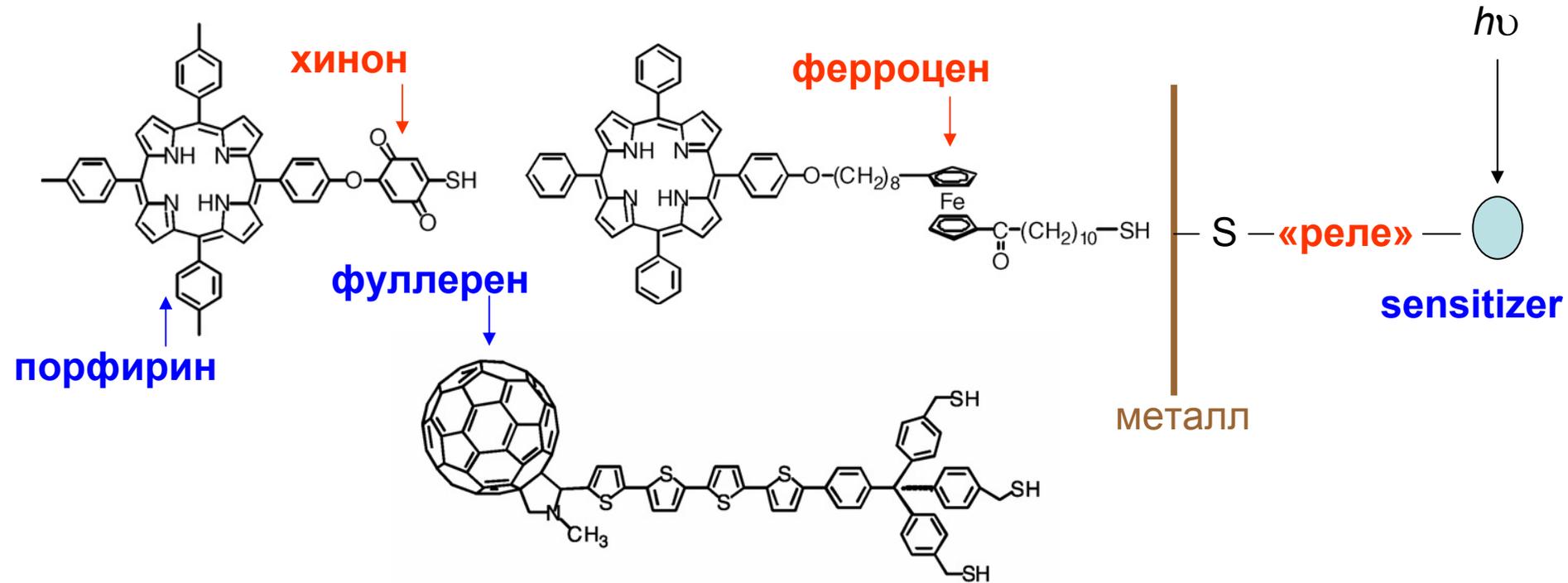


Селективное травления прослойки из серебра в золотой проволоке

Science 309 (2005) 67

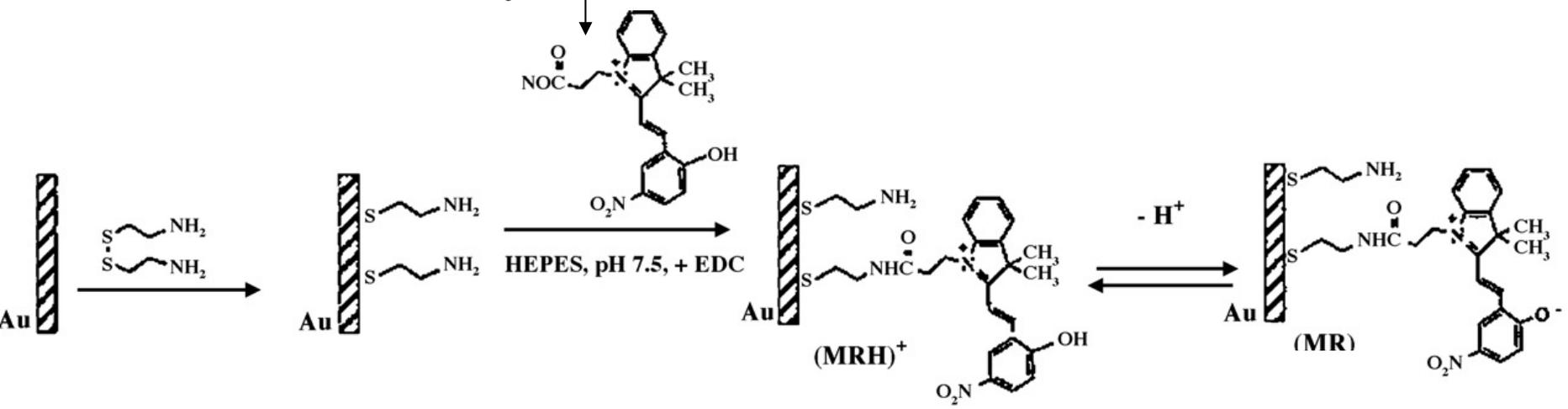


Монослойные фотопреобразователи и люминесцентные устройства

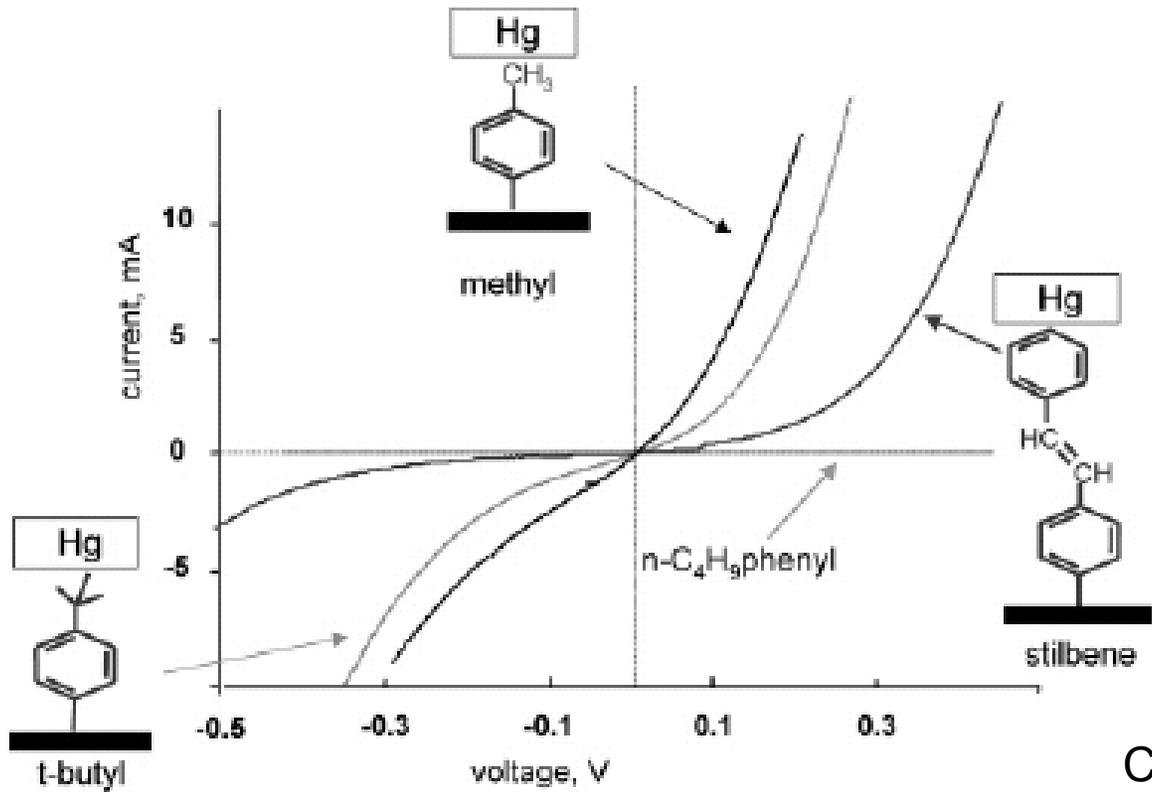
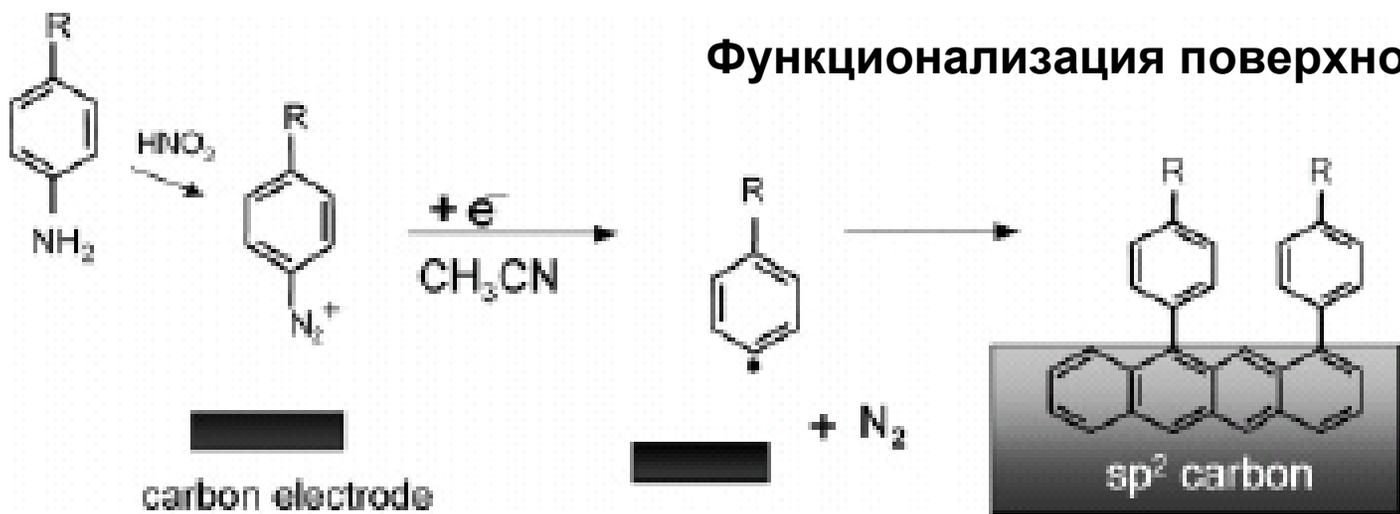


Двухэтапная пришивка «люминесцентной» молекулы

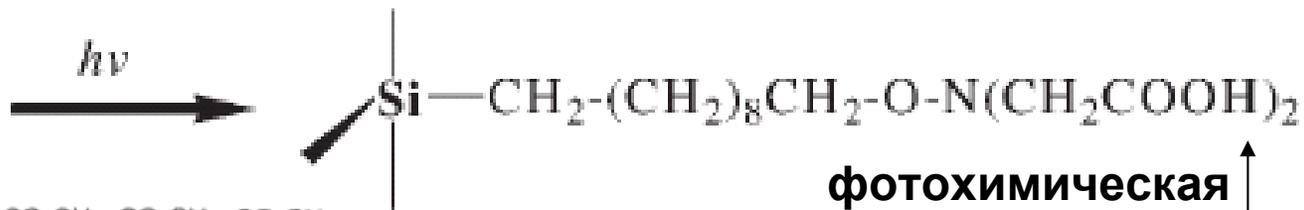
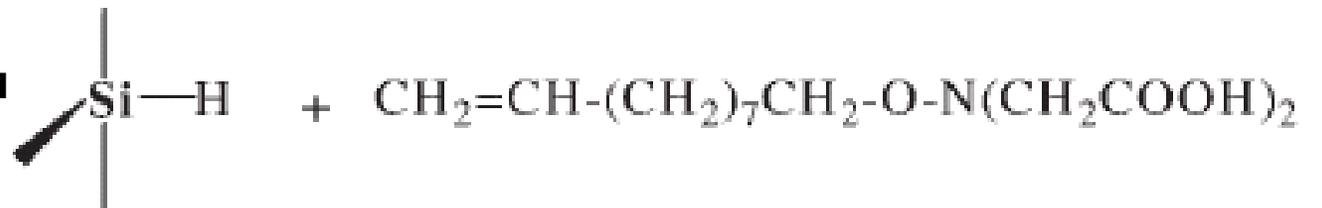
J. Photochem. Photobiol. C 8 (2007) 1–17



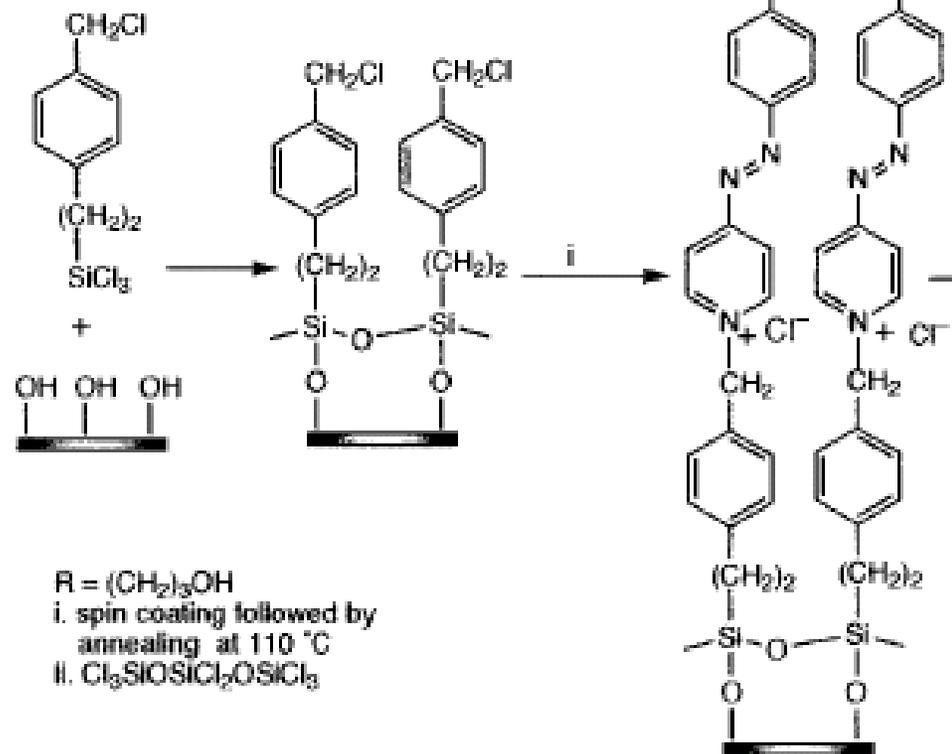
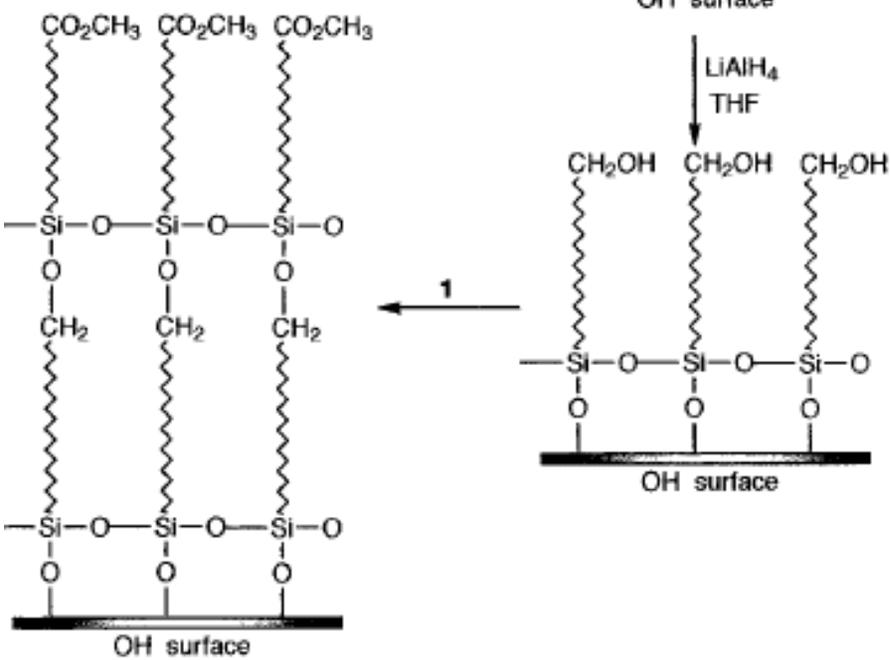
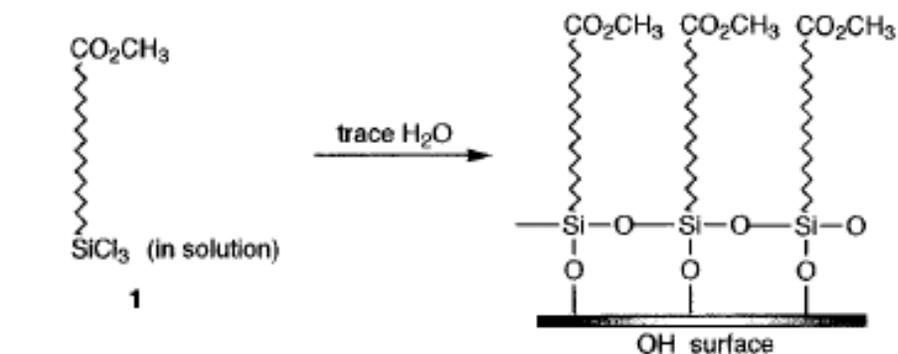
Функционализация поверхности углерода



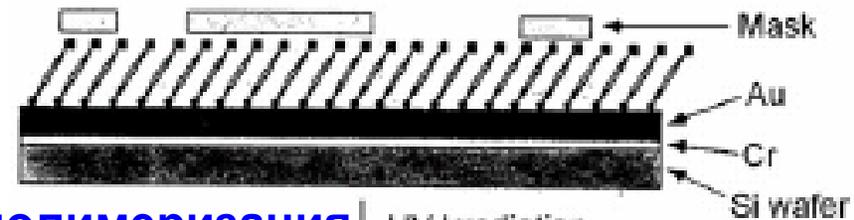
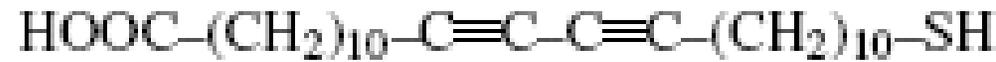
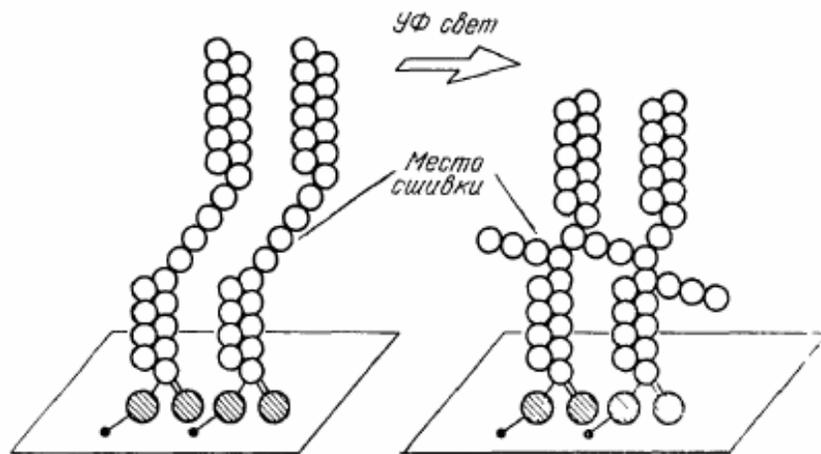
Функционализация поверхности кремния



↓ гидролиз трихлорсиланов



Монослойные фоторезисты на основе диацетилен-содержащих молекул



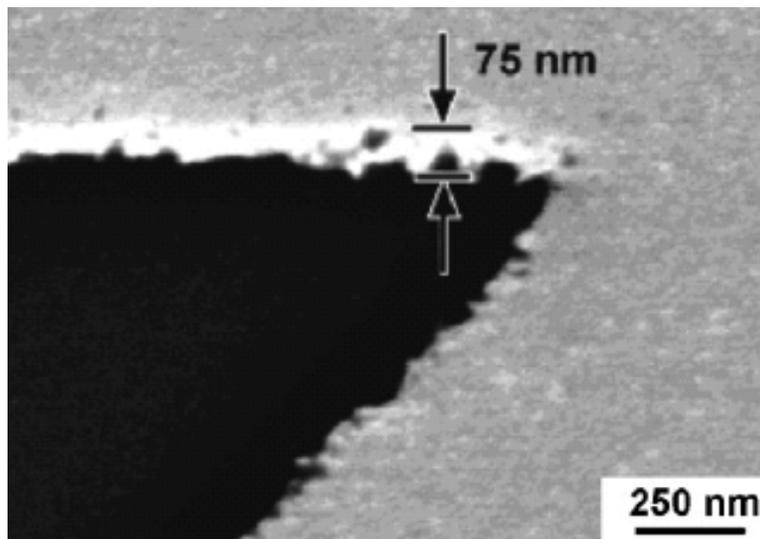
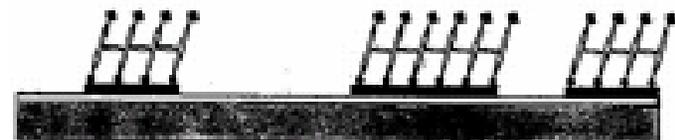
полимеризация ↓ UV Irradiation



удаление мономера ↓ Electrochemical Desorption

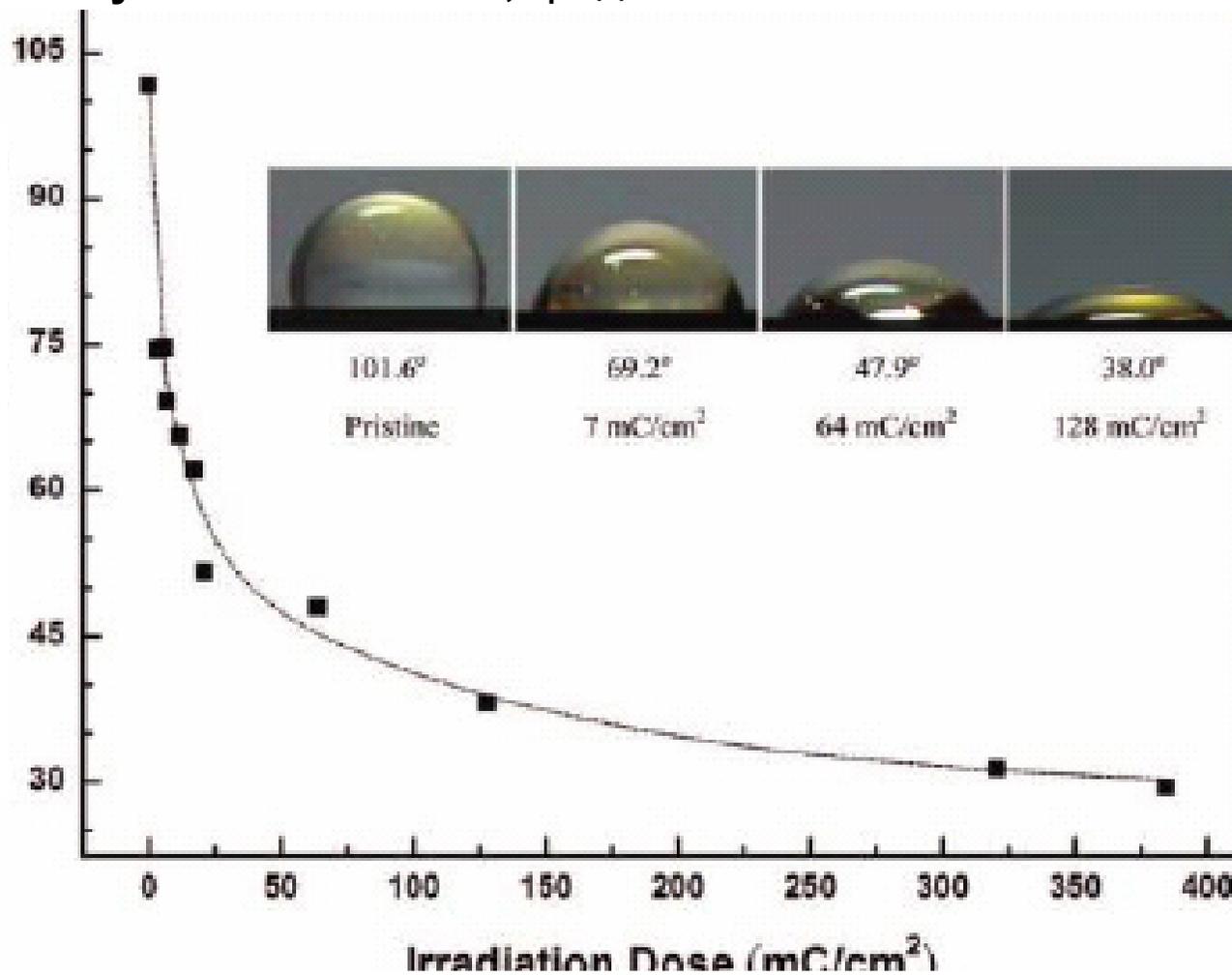


травление золота ↓ CN^- Etching



Контроль заполнения поверхности алкантиолом

Краевой угол смачивания, град



Приложение 1 – молекулярные сверхпроводники

Critical Pressure and Maximum Critical Temperature of Organic Superconductors

Material	P_c /kbar	T_c /K	Material	P_c /kbar	T_c /K
(TMTSF) ₂ PF ₆	6.5	1.2	β -(ET) ₂ IBr ₂	0	2.8
(TMTSF) ₂ AsF ₆	9	1.3	β -(ET) ₂ AuI ₂	0	4.8
(TMTSF) ₂ SbF ₆	11	0.4	(ET) ₄ Hg _{2.89} Cl ₈	0	4.2
(TMTSF) ₂ TaF ₆	12	1.4	(ET) ₄ Hg _{2.89} Br ₈	12	1.8
(TMTSF) ₂ ClO ₄	0	1.4	(ET) ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₂	16	2
(TMTSF) ₂ ReO ₄	9.5	1.3	κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	0	10.4
(TMTSF) ₂ FSO ₃	5	3	κ -(d-ET) ₂ Cu(NCS) ₂	0	11.4
(ET) ₄ (ReO ₄) ₂	4.5	2	(DMET) ₂ Au(CN) ₂	1.5	0.9
β_L -(ET) ₂ I ₃	0	1.4	(DMET) ₂ AuI ₂	5	0.6
β_H -(ET) ₂ I ₃	0	8.1	(DMET) ₂ AuBr ₂	0	1.9
γ -(ET) ₃ I _{2.5}	0	2.5	(DMET) ₂ AuCl ₂	0	0.9
ϵ -(ET) ₂ I ₃ (I ₈) _{0.5}	0	2.5	(DMET) ₂ I ₃	0	0.6
α -(ET) ₂ I ₃ I ₂ -doped	0	3.3	(DMET) ₂ Br ₂	0	0.7
α_r -(ET) ₂ I ₃	0	8	(MDT-TTF) ₂ AuI ₂	0	3.5
$\epsilon \rightarrow \beta$ -(ET) ₂ I ₃ ^a	0	6	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂	2	1.6 ^b
θ -(ET) ₂ I ₃	0	3.6	TTF[Pd(dmit) ₂] ₂	20	6.5
κ -(ET) ₂ I ₃	0	3.6	(CH ₃) ₄ N[Ni(dmit) ₂] ₂	7	5

TTF	tetrathiafulvalene
TMTSF	tetramethyltetraselenafulvalene
BEDT-TTF or "ET"	bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene
MDT-TTF	methylenedithiotetrathiafulvalene
DMET	[dimethyl(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene]
dmit	4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione

Приложение 2 – молекулярные магнетики

Summary of the Critical Temperature, T_c , Saturation Magnetization, M_s , Coercive Field, H_{cr} , and Remanent Magnetization, M_r , for Selected Organic-Based Magnets

Magnet	Type	T_c/K	$M_s/A\ m^{-1}$	H_{cr}/T	$M_r/A\ m^{-1}$
α -1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-diazaadamantane- N,N' -doxyl	FO	1.48	48,300	<0.00001	—
β -2-(4'-Nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5- dihydro-1H-imidazol-1-oxyl-3- N -oxide	FO	0.6	22,300	0.00008	<200
$\{Fe^{III}[C_5(CH_3)_5]_2\}[TCNE]$	FO	4.8	37,600	0.10	2,300
$\{Mn^{III}[C_5(CH_3)_5]_2\}[TCNE]$	FO	8.8	58,200	0.12	3,700
$\{Cr^{III}[C_5(CH_3)_5]_2\}[TCNE]$	FO	3.65	46,300	—	—
α - $\{Fe^{III}[C_5(CH_3)_5]_2\}[TCNQ]$	MM	2.55	34,200	—	—
β - $\{Fe^{III}[C_5(CH_3)_5]_2\}[TCNQ]$	FO	3.0	21,600	—	—
Tanol subarate	MM	0.38	20,700	—	—
$NCC_6F_4CN_2S_2$	WF	35.5	45	0.00009	—
$Mn^{II}(hfac)_2NITC_2H_5$	FI	7.8	39,400	0.03	27,600
$Mn^{II}(hfac)_2NIT(i-C_3H_8)$	FI	7.6	42,400	<0.0005	<420
$[Mn(hfac)_2]_3[\{ON[C_6H_3(t-C(CH_3)_3)_2NO\}_2]$	FI	46	24,400	—	—
$[MnTPP][TCNE] \cdot 2C_6H_5CH_3$	FI	13	18,400	2.4	10,300
$V[TCNE]_{x,y}CH_2Cl_2$ ($x \sim 2; y \sim 0.5$)	FI	~400	28,200	0.0015 - 0.006	1,650
$Mn[TCNE]_{x,y}CH_2Cl_2$ ($x \sim 2; y \sim 0.5$)	FI	75	52,000	0.002	270
$Fe[TCNE]_{x,y}CH_2Cl_2$ ($x \sim 2; y \sim 0.5$)	FI	97	46,300	0.23	3
$Co[TCNE]_{x,y}CH_2Cl_2$ ($x \sim 2; y \sim 0.5$)	FI	44	22,000	0.65	—
TCNE	Tetracyanoethylene			FO	Ferromagnet
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano- p -quinodimethane			FI	Ferrimagnet
hfac	Hexafluoroacetate			MM	Metamagnet
NIT	Nitronyl nitroxide			WF	Weak ferromagnet