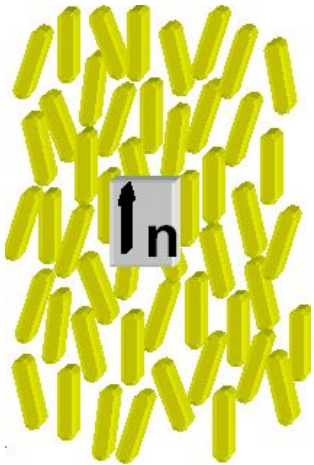


Современные проблемы наук о материалах и процессах

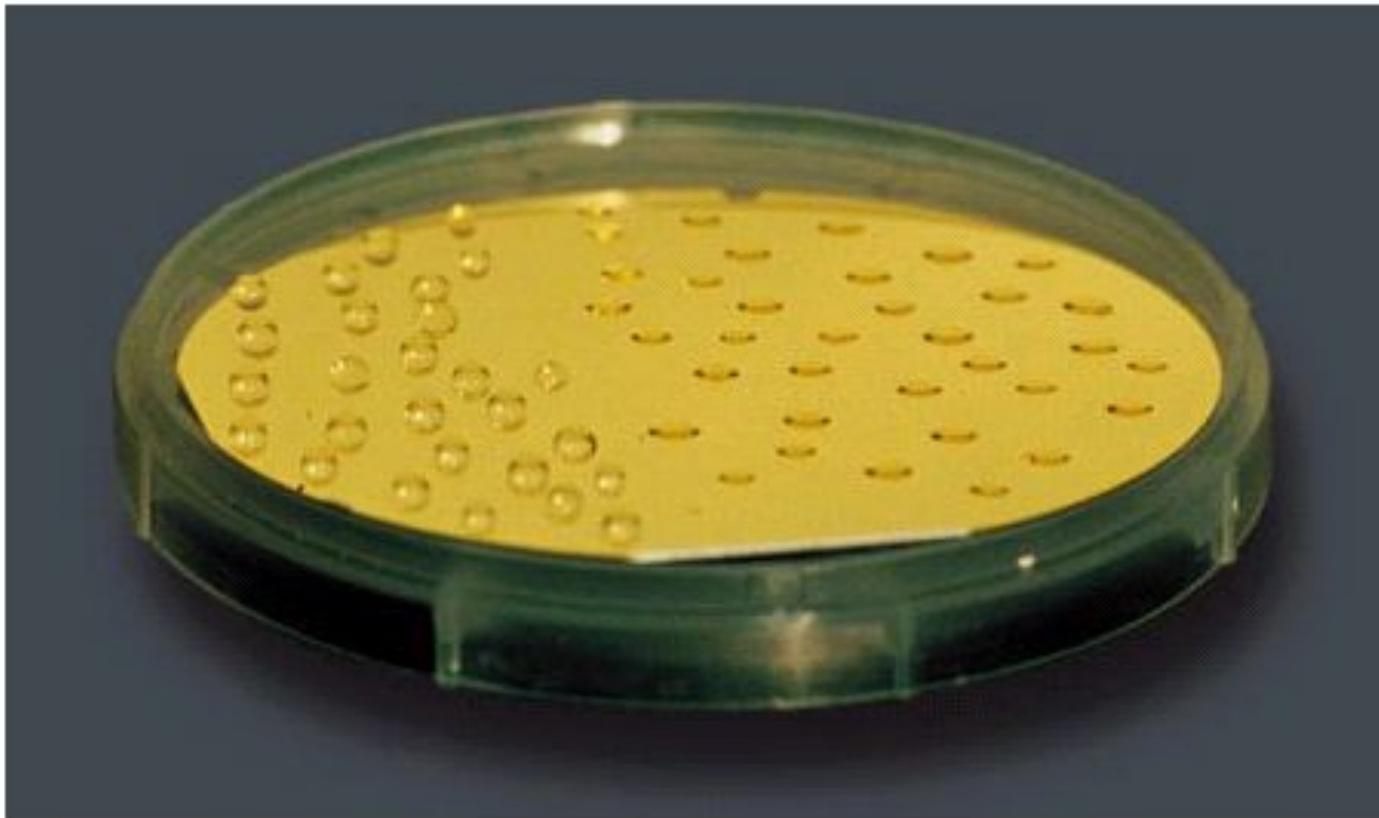


3. Молекулярно упорядоченные ансамбли. Роль самоорганизации. Молекулярная архитектура и развитие современных технологий. Жидкие кристаллы.

Профессор Б.И.Островский

ostr@cea.ru

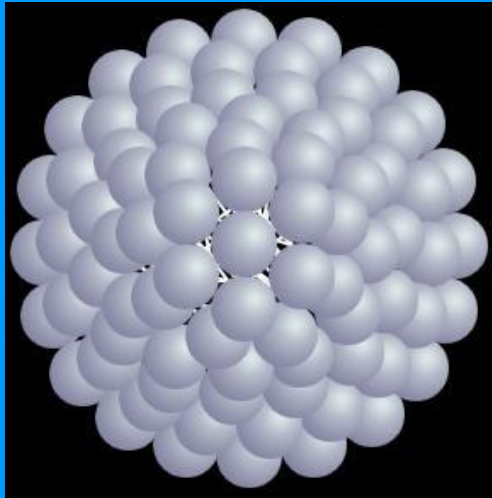
Самоорганизация?



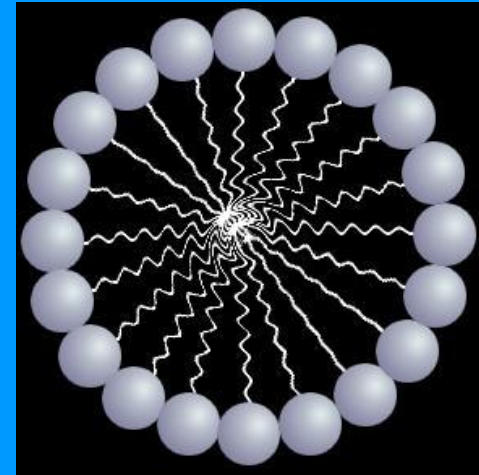
GEORGE W. WHITESIDES

GOLD-COATED SILICON WAFER is often used in studying self-assembled monolayers. In this experiment the left half was covered with a monolayer having a hydrophobic surface, the right half with one presenting a hydrophilic surface. Drops of water flattened on the hydrophilic side but formed round beads that minimized contact with the surface on the hydrophobic side. The behavior shows that the outermost part of the self-assembled monolayer controls the wettability of the surface. The same strategy can be used to control adhesion, friction and corrosion.

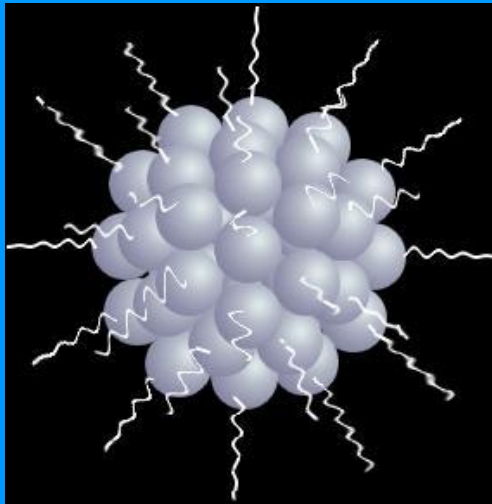
Самоорганизация?



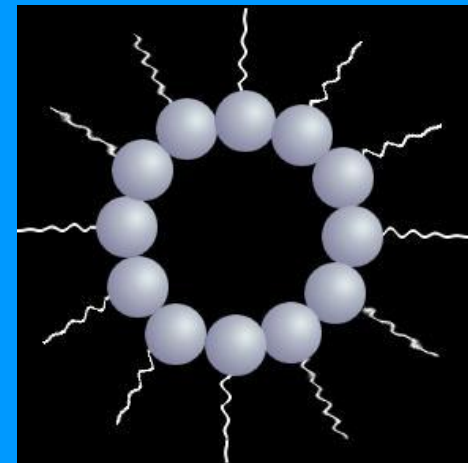
micelle



cross section

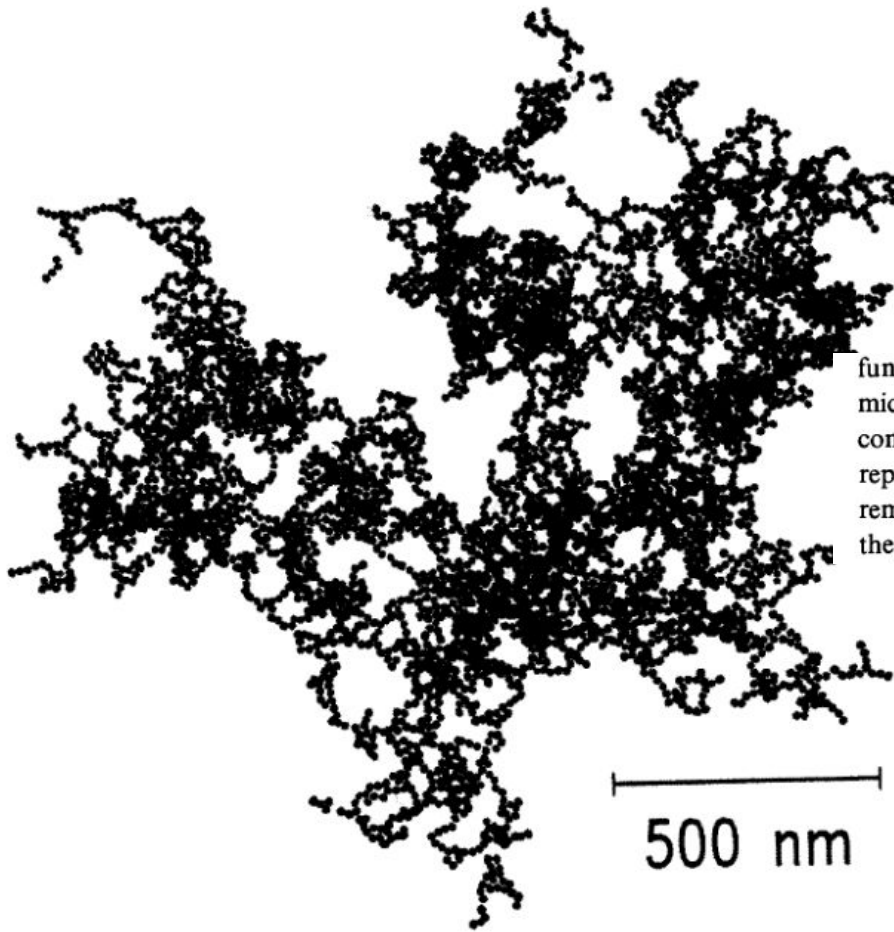


reverse
micelle



CROSS

Фрактальные формы организации



functions mean by looking at Figs. 2.12.4 and 2.12.5. Fig. 2.12.4 is an electron micrograph of an aggregate of gold particles formed under highly nonequilibrium conditions. The uniform-size 50\AA particles were in stable suspension because of repulsion between the like surface charges. The charges were then chemically removed. The particles diffused until they collided and then stuck wherever they hit. The process is known as *diffusion limited aggregation* (DLA). The mass

Fig. 2.12.4. A fractal aggregate of gold particles. [Courtesy of D. A. Weitz.]

Жидкие кристаллы

(самоорганизация больших органических молекул)

Что такое жидкие кристаллы? (анизотропные жидкости)

В средней школе всех нас учили, что вещество существует только в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Однако это не вполне верно. В частности, некоторые органические материалы переходят из твердого состояния в жидкость не сразу, а испытывают ряд переходов, включающих новые фазы. Механические свойства и свойства симметрии этих фаз промежуточные между свойствами жидкости и кристалла. По этой причине они часто называются *жидкими кристаллами*. Более подходящее название — *мезоморфные фазы* (мезоморфный означает промежуточный), или *мезофазы*.

Кристаллы

*Позиционный порядок
(трансляционный)*

Жидкие кристаллы

*Ориентационный порядок +
+ пониженный трансляционный
порядок*

Молекулы жидких кристаллов и их упрощенные модели

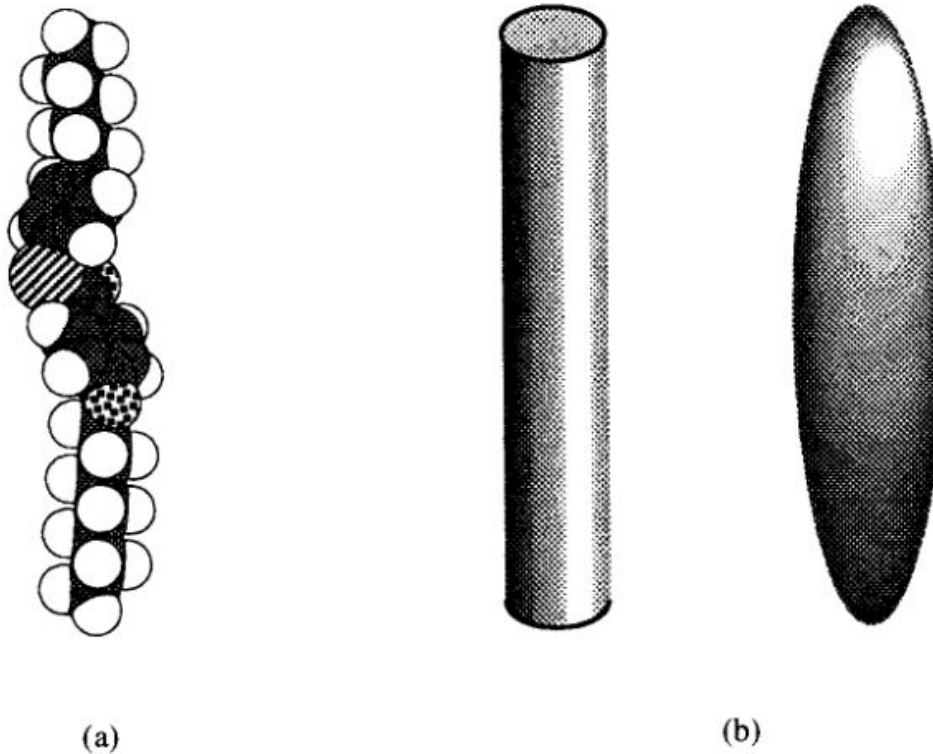


Fig. 2.7.2. (a) Space filling model for the molecule $\bar{7}S5$ (Fig. 2.7.1). (b) Model of (a) as a rigid rod or ellipsoid of revolution with length l and diameter a .

Виды упорядочения жидких кристаллов

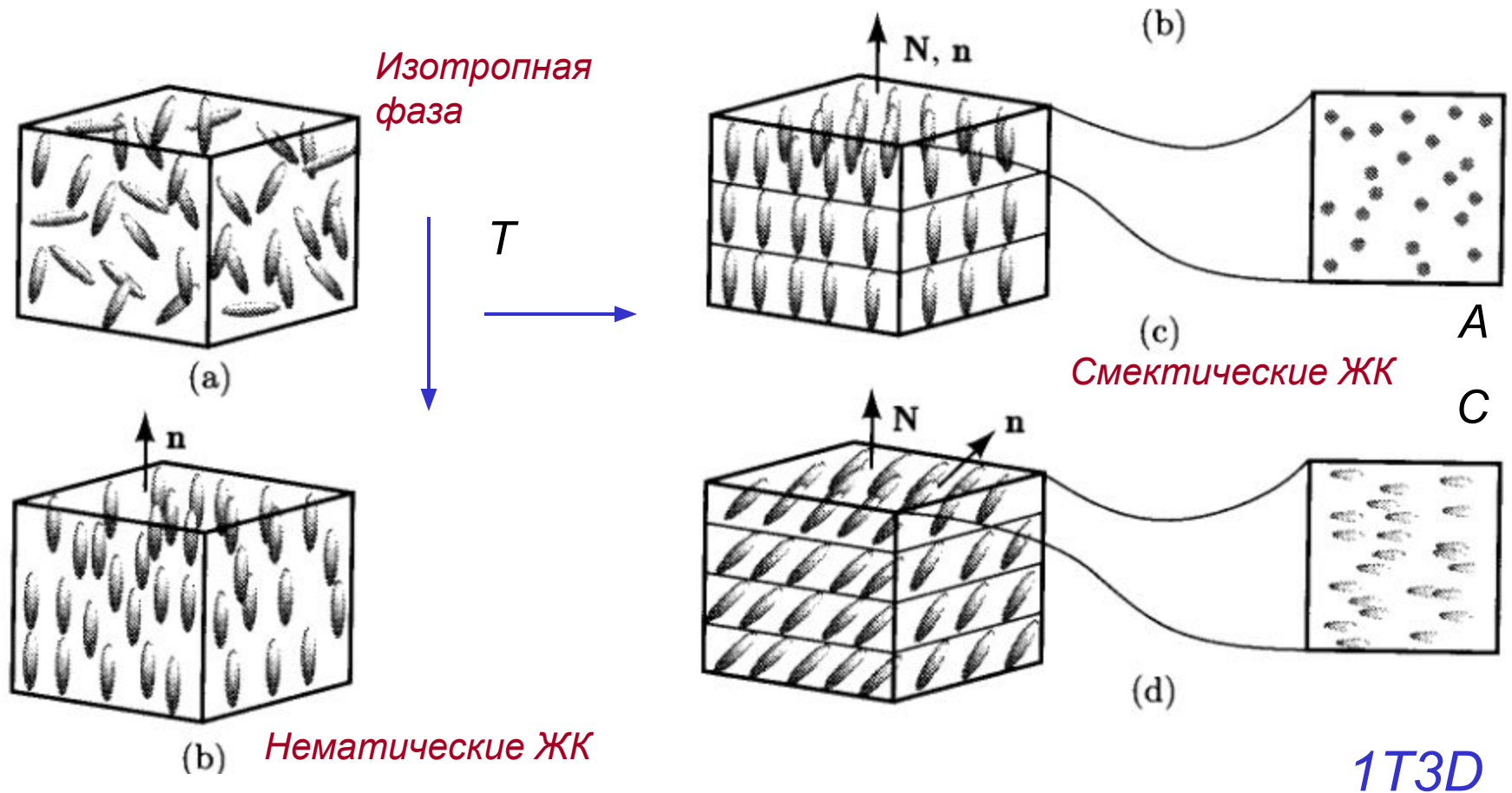


Fig. 2.7.3. Schematic representation of the position and orientation of anisotropic molecules in (a) the isotropic, (b) the nematic, (c) the smectic-A, and (d) the smectic-C phases. The direction of average molecular alignment in all but the isotropic phase is specified by a unit vector \mathbf{n} . The layer normal in the smectic phases is indicated by \mathbf{N} .

Нематические мезофазы

1) В расположении центров тяжести молекул *дальний порядок отсутствует* и, следовательно, на рентгенограммах нет

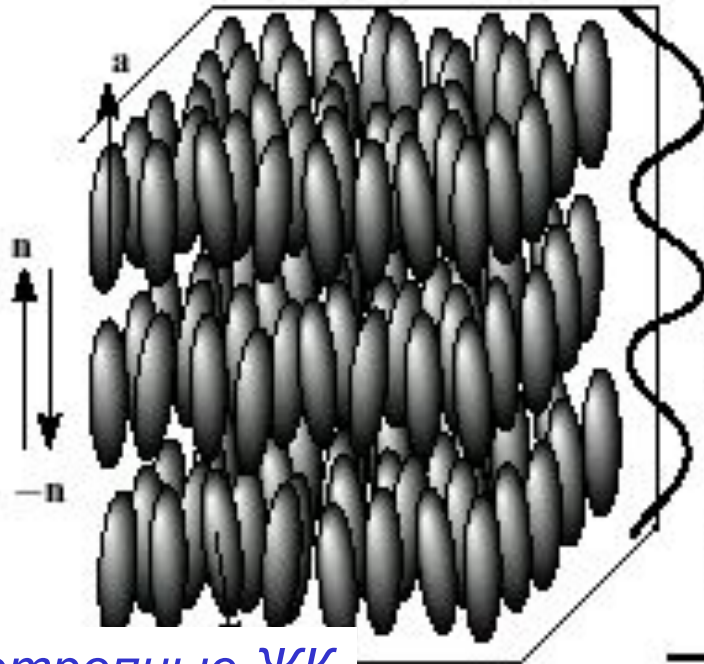


Фиг. 1.2. Расположение молекул в *нематической мезофазе*.

брегговских пиков. Корреляция положений центров тяжести соседних молекул подобна корреляции, существующей в обычной жидкости. И действительно, нематики текут как жидкости. Для типичных нематиков, таких, как ПАА, вязкость порядка $0,1$ пуаз²).

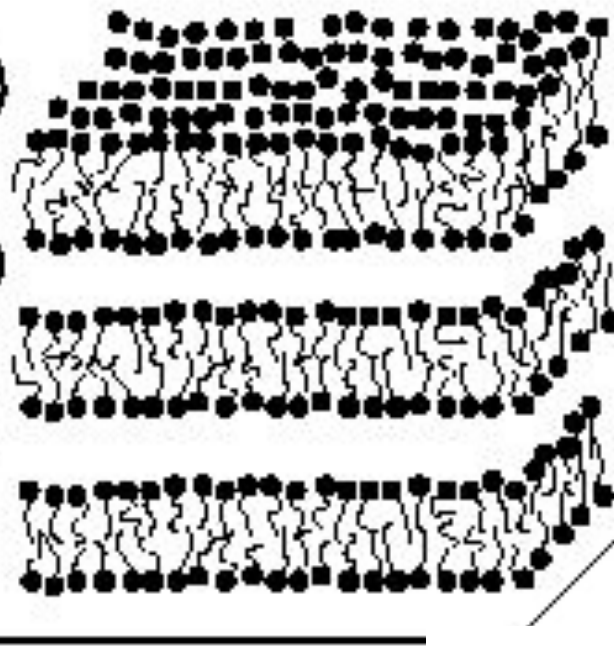
2) Имеется, однако, определенный порядок в *направлении* молекул — они имеют тенденцию устанавливаться параллельно некоторой общей оси, характеризуемой единичным вектором (или директором) n . Это отражается на всех макроскопических

Смектическая (слоевая) фаза



Термотропные ЖК

а



Бислои,
образованный
амфифильными
молекулами

H_2O

Лиотропные ЖК

б

Смектики (от греческого σμῆμα — мыло) — это название, которое Фридель дал определенным мезофазам с механическими свойствами, напоминающими свойства мыла. Со структурной точки зрения все смектики *слоистые* с четко определенным расстоянием между слоями, которое можно измерить с помощью дифракции рентгеновских лучей²⁾. См

Предельные группы симметрии - группы Кюри

других элементов симметрии у него нет (рис. 7.1).

Такой же конус, но не вращающийся, характеризуется точечной группой ∞t , т. е. осью симметрии бесконечного порядка

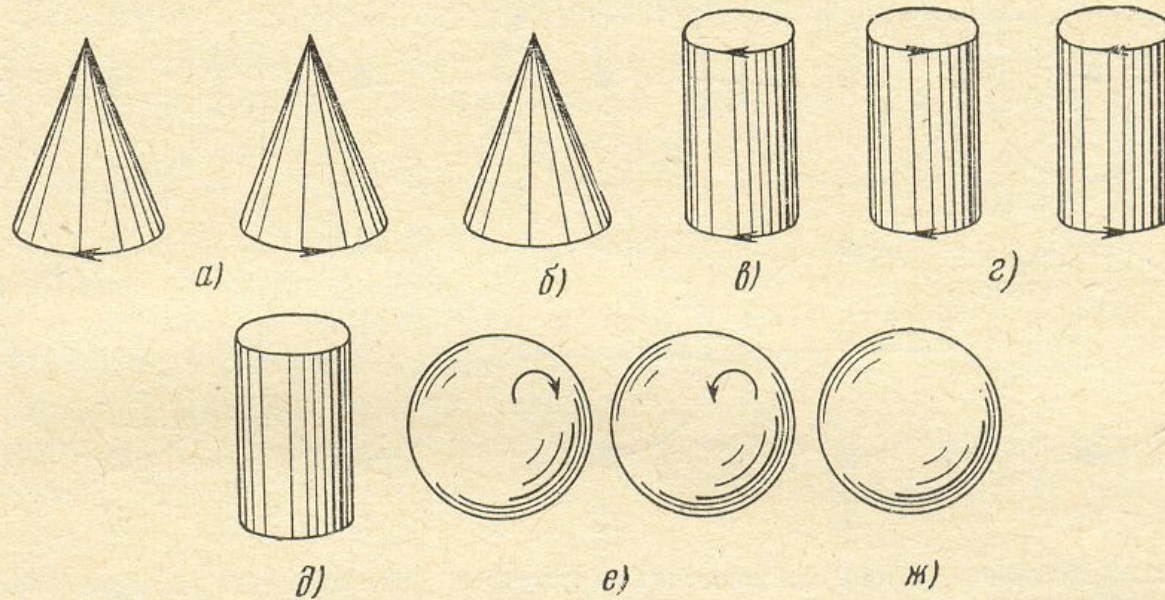






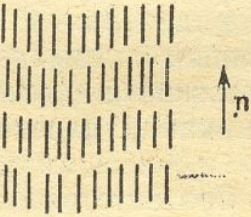


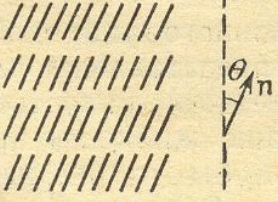

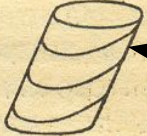


Рис. 7.1. Геометрические фигуры, символизирующие предельные точечные группы симметрии; ∞ , правая и левая (а); ∞t (б); ∞/m (в); $\infty 2$, правая и левая (г); ∞/mmm (д); $\infty\infty$, правая и левая (е); $\infty\infty t$ (ж).

и бесконечным числом проходящих вдоль нее плоскостей симметрии. Ось симметрии в конусе полярна. Такой симметрией обладает, например, однородное электрическое поле: ось симметрии в нем совпадает с направлением электрических силовых линий.

Симметрия ЖК фаз

...молекулы, обуславливающая анизотропию их физических свойств. Каждой жидкокристаллической фазе может быть приписана вполне определенная симметрия, связанная с типом упорядочения и с симметрией самих молекул. Существенным оказывается наличие или отсутствие у молекул плоскости симметрии: молекулы, которые не содержат никаких плоскостей симметрии, могут быть «правыми» и «левыми»; их называют *хиральными* молекулами. Соответственно и точечная симметрия групп таких молекул не содержит плоскостей симметрии.

	Тип упорядочения (α)	Симметрия	
		Нехиральные молекулы (β)	Хиральные молекулы (γ)
I		 $\infty \infty m$	 ∞ / ∞
II		 $\infty / m m$	 $\infty / 2$
III		 $\infty / m m$	 $\infty / 2$
IV		 $2 / m$	 2

Существуют ли полярные нематики?

Рис. 30. Типы упорядочения и точечная симметрия различных типов жидких кристаллов. I – изотропная жидкость; II – нематический жидкий кристалл; III – смектический А жидкий кристалл; IV – смектический С жидкий кристалл. Во втором и третьем столбцах показаны геометрические фигуры, имеющие симметрию соответствующих типов жидких кристаллов.

Полярная группа симметрии - ЖК сегнетоэлектрики

Хиральность

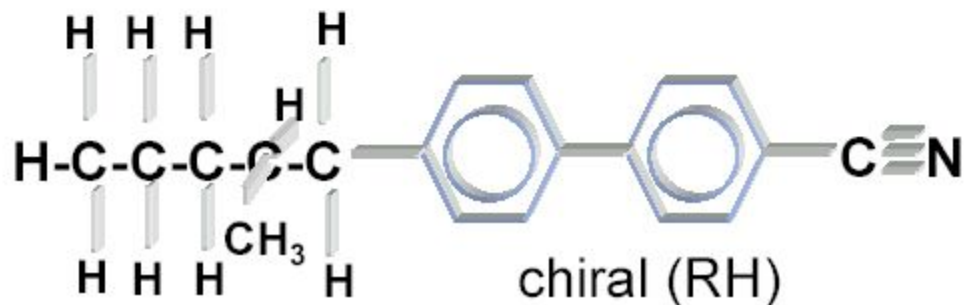
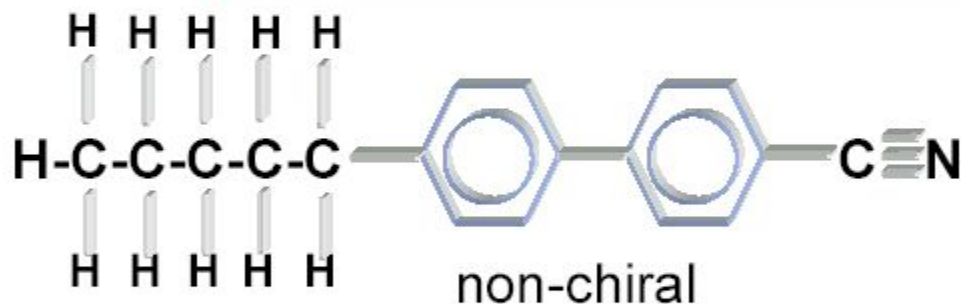


mirror images

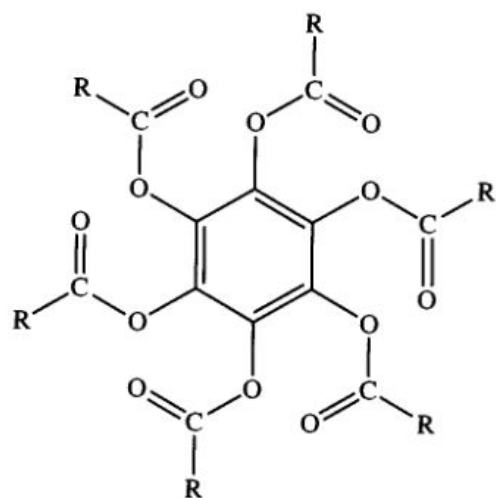


3 non-superimposable

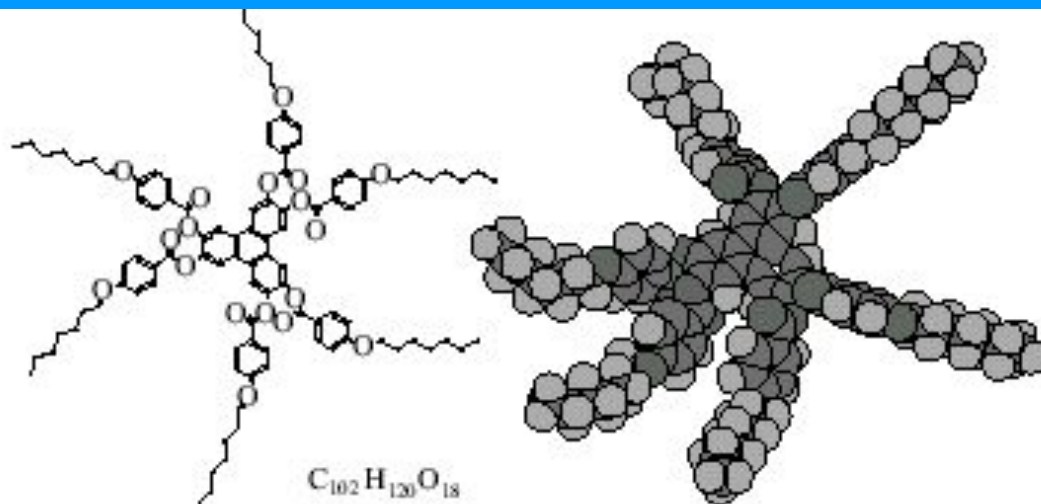
The methyl group on the 2nd carbon atom on the alkyl chain of the molecules extends out of the plane of the paper and the hydrogen atom extends into the plane of the paper. Therefore the 2nd carbon can be thought of as a right or left handed coordinate system



Молекулы дискотических ЖК



R = C₄H₉ to C₉H₁₉



Молекулярный вес: 1634

твердая $\xleftrightarrow{168^{\circ}\text{C}}$ дискотическая нематическая $\xleftrightarrow{253^{\circ}\text{C}}$ изотропная фазы

Fig. 2.7.10. Some plate-like molecules forming discotic liquid crystalline phases.

Колончатые фазы различной симметрии

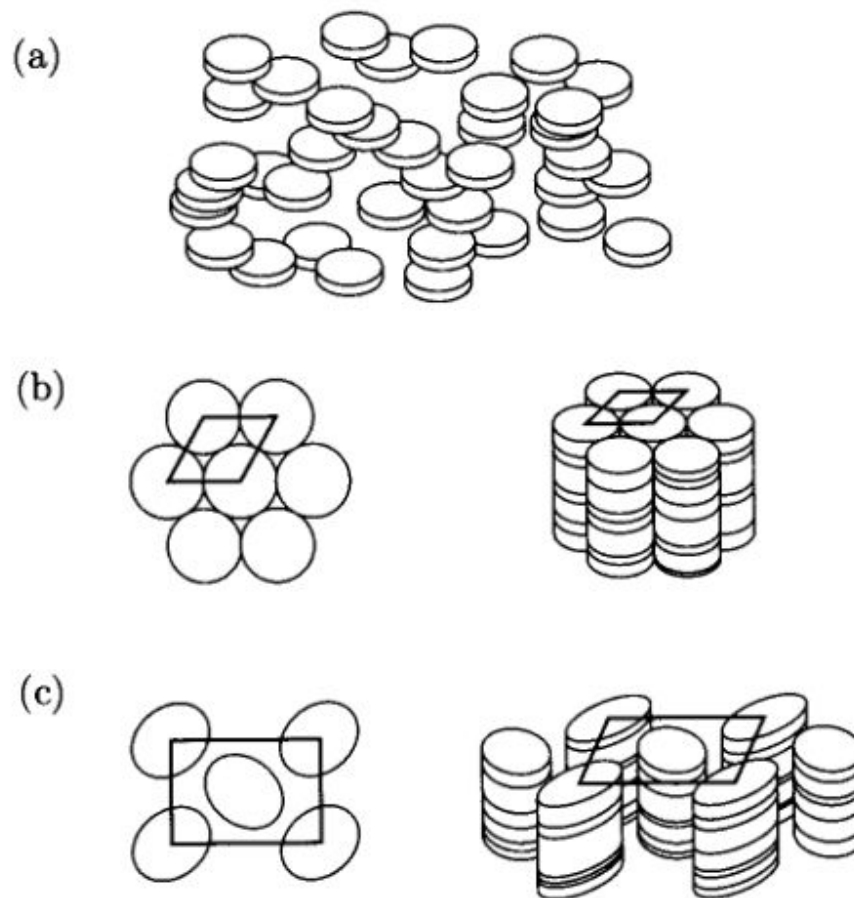


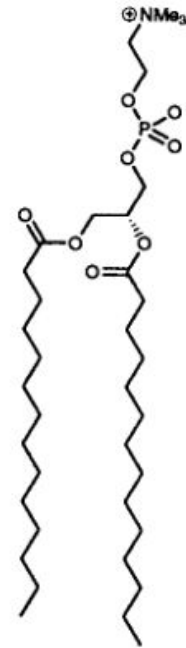
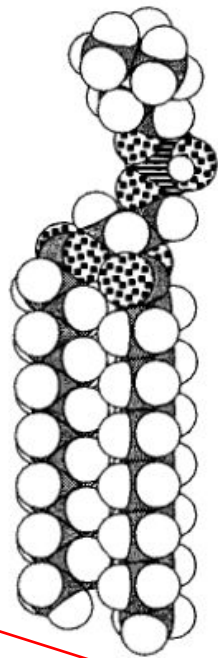
Fig. 2.7.11. Plate-like molecules in (a) a discotic nematic, (b) a hexagonal columnar discotic, and (c) a rectangular columnar discotic.

*Самоорганизующиеся
амфифильные
системы*

Соли жирных кислот, фосфолипиды



(a)



(b)

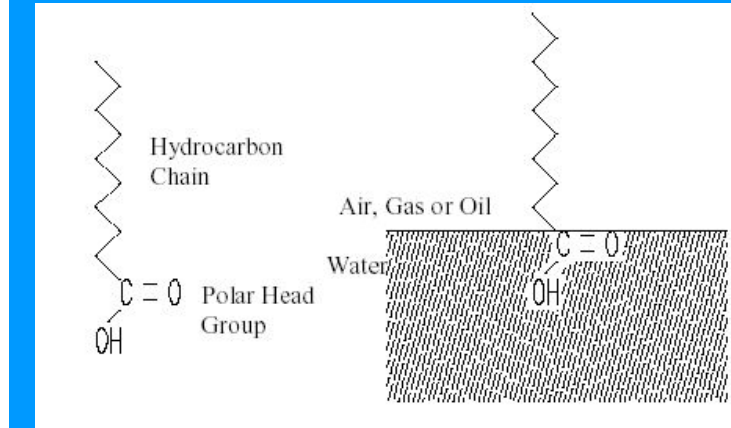


Fig. 2.7.12. Examples of lipids: (a) SDS, a soap with a single tail; (b) DMPC, a phospholipid with two tails. Phospholipids are the constituents of cell walls.

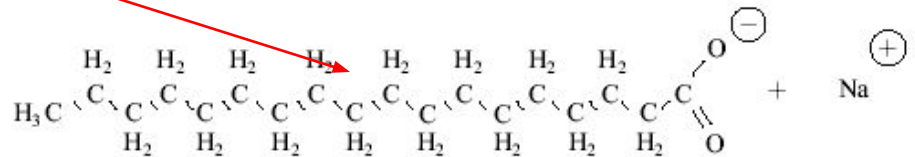
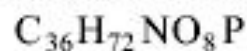
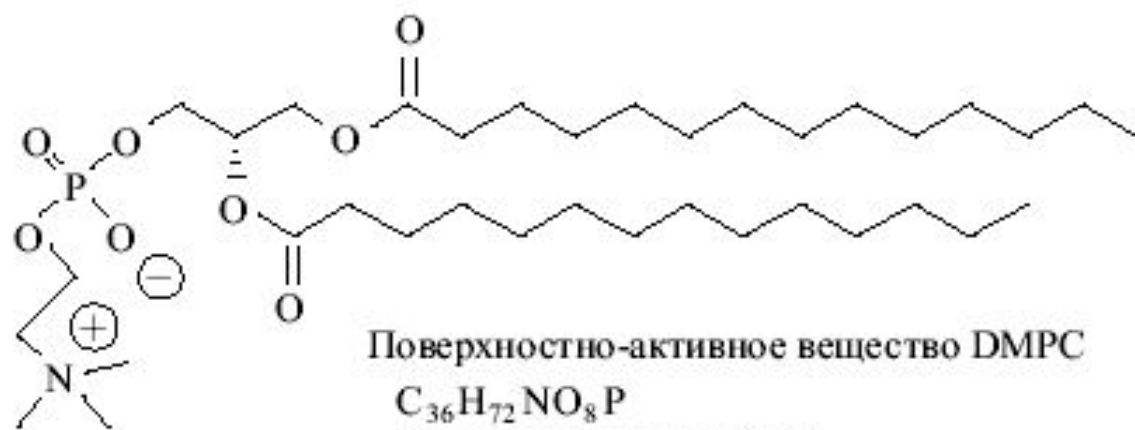


Рис. 1.3 Ионное поверхностно-активное вещество: молекула стеарата натрия растворяется в воде

Существование дипольного момента может зависеть также от окружения. Некоторые фосфолипиды, подобные DMPC (*dimyristoyl phosphatidylcholine*) становятся ионизованными в присутствии воды, хотя заряженные части не отделяются от молекулы (рис. 1.5). Это также имеет место в 20 аминокислотах (аланин, валин, лейцин и т. д., все они хиральны, за исключением глицина), которые являются основными строительными блоками первичной (линейной) структуры биологических полимеров (рис. 1.6). Мы будем



Молекулярный вес: 678

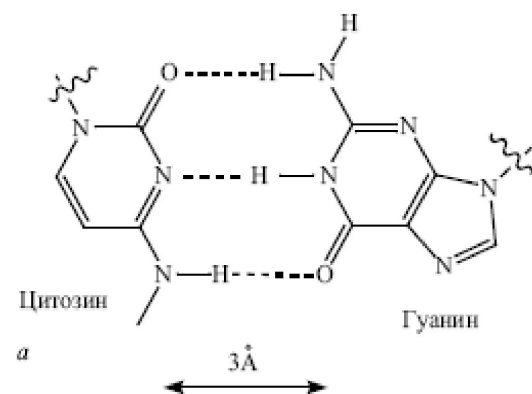
1.3.6. Вода, водородная связь. Гидрофильный и гидрофобный эффекты

Вода — это жидкость наиболее распространенная на Земле. Это жидкость исключительная по своим свойствам: очень высокие температуры плавления и кипения, большая скрытая теплота парообразования, меньшая плотность твердого состояния (лед) по сравнению с жидким и т. д. Все эти особенности объясняются наличием водородных связей между молекулами H_2O . Водородная связь возникает, когда атом водорода, ковалентно связанный с сильно электроотрицательным атомом X , приобретает некоторый положительный заряд δ^+ , достаточно сильный, чтобы образовать по существу электростатическую связь с другим электроотрицательным атомом (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Водородная связь между двумя атомными группами, XH и YR , которые содержат сильно электроотрицательные атомы (X и Y)

Отсюда символическая запись: $XH \dots Y$. Обычно $X, Y = O, N, F, Cl, S$. Такая связь может соединять либо отдельные молекулы (межмолекулярная водородная связь), либо группы внутри одной молекулы (внутримолекулярная водородная связь). Энергия водородной связи порядка 2 – 10 ккал/моль (0,1 – 0,5 эВ/молекулу), что оказывается между энергиями связи и Ван-дер-Ваальса (обычно 0,01 эВ/молекулу) и ковалентной связи (~ 5 эВ/молекулу).



Ассоциативный характер водородной связи в воде объясняет *гидрофобный* эффект, т. е. очень слабую растворимость в воде неполярных молекул (таких, как насыщенные углеводороды $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$). Неполярные частицы не могут участвовать в образовании водородных связей. Будучи по одиночке изолированными в воде, такие частицы оказываются окруженными «клеткой» из молекул воды (рис. 1.12, б). Для сохранения тетраэдрической сетки молекулы воды, образующие клетку, должны выбрать специфическую ориентацию, позволяющую избежать разрывов водородных связей частицей. Такое добавочное *упорядочение* энтропийно невыгодно, и это объясняет, почему неполярные частицы гидрофобны. Нужна добавочная энергия, чтобы погрузить неполярную частицу в воду. Это тот же самый гидрофобный эффект, который отвечает за притяжение между неполярными частицами в воде. Молекулы собираются вместе, чтобы уменьшить площадь поверхности клетки, т. е. уменьшить потерю энтропии.

И, наконец, обычно говорят о *гидрофильном эффекте*, если молекулы сильно взаимодействуют с водой. Баланс между гидрофобным и гидрофильным взаимодействиями управляет поведением амфифильных молекул, содержащих как гидрофобную, так и гидрофильную группы.

Структуры формируемые липидами в присутствии растворителя

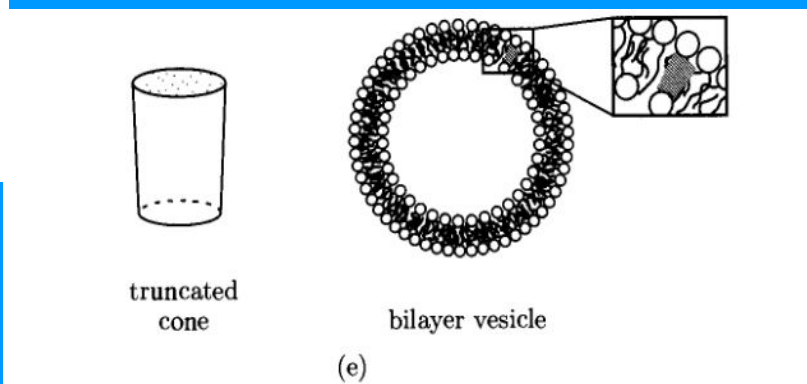
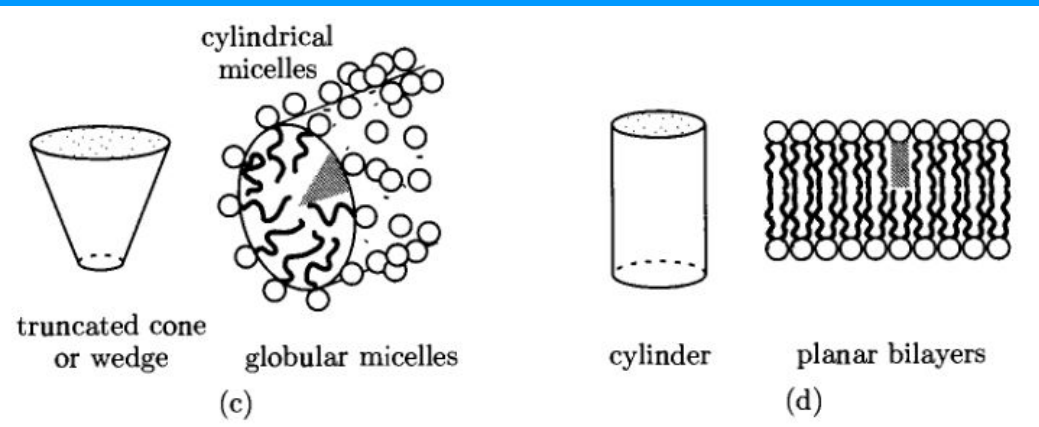
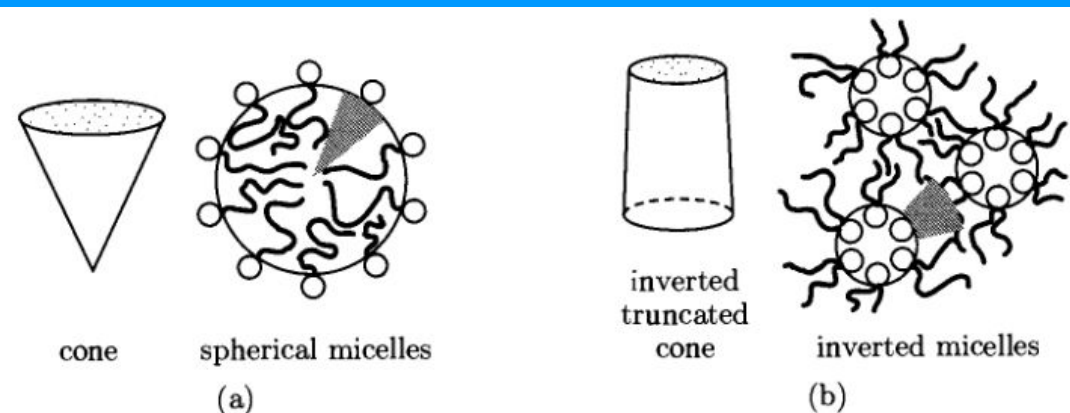


Fig. 2.7.13. Different local structures formed by lipids: (a) micelle, (b) inverted micelle, (c) cylindrical micelle, (d) flat bilayer, and (e) closed vesicle. Average shapes of the lipid molecules favoring the various structures are also shown. Note that asymmetric shapes favor nonzero curvature. [Adapted from J.N. Israellachvili, *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions* (North Holland, New York, 1985).]

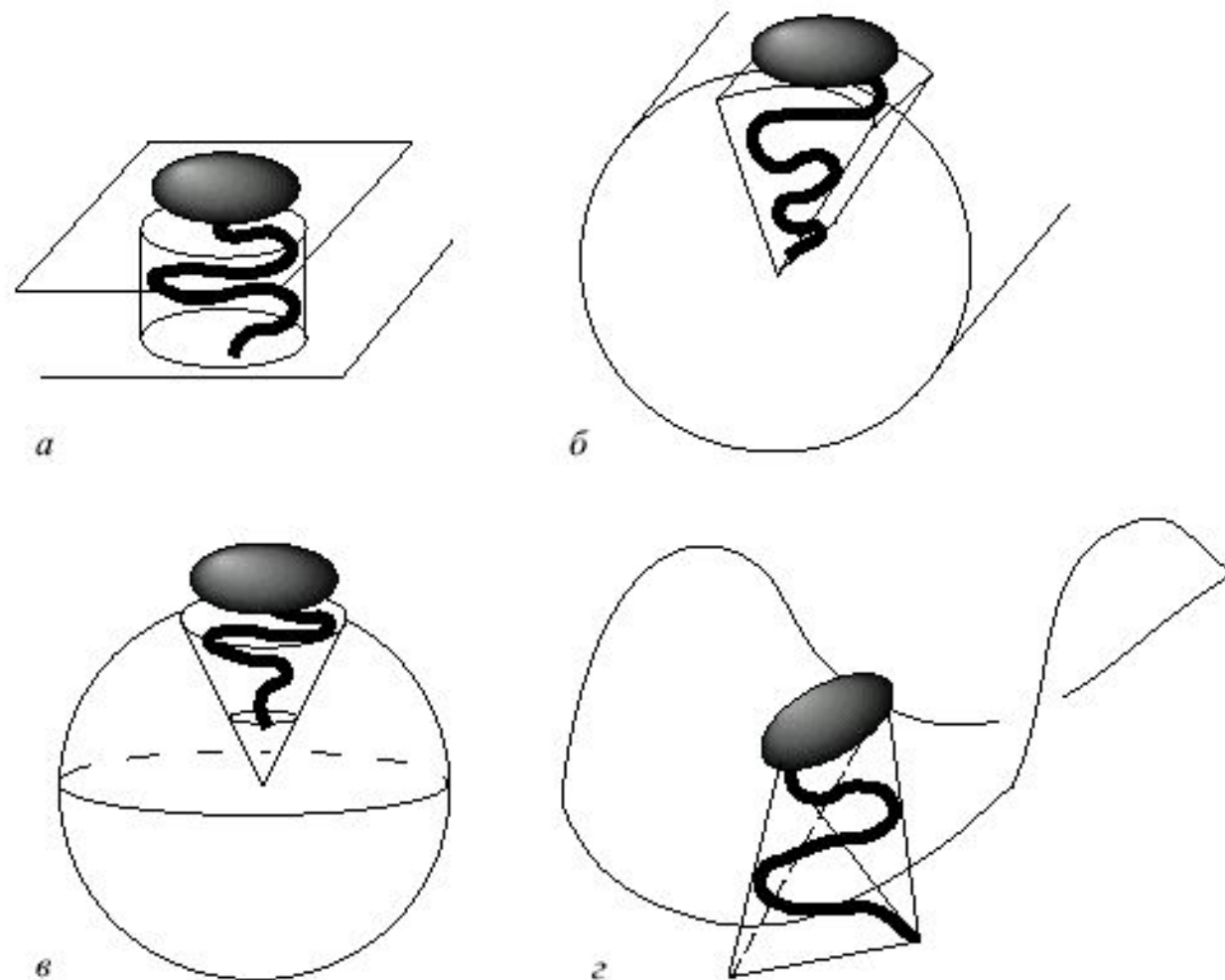


Рис. 1.9. Молекулярная форма вызывает различные геометрии монослоя поверхностно-активного вещества: (а) плоскую, (б) цилиндрическую, (в) сферическую и (г) седлообразную. Радиусы кривизны мембран могут отличаться от длины молекулы см., например, (в)

Лиотропные жидкие кристаллы

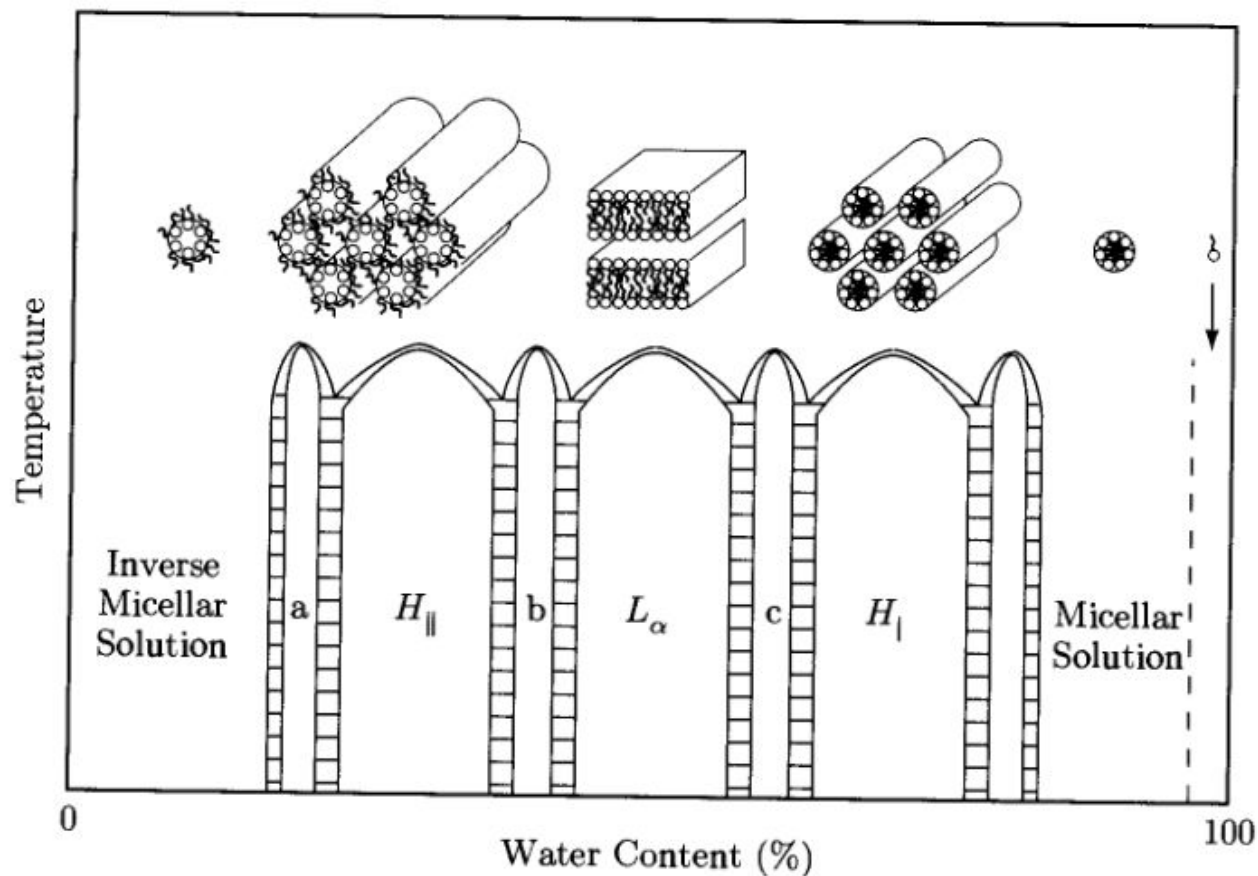
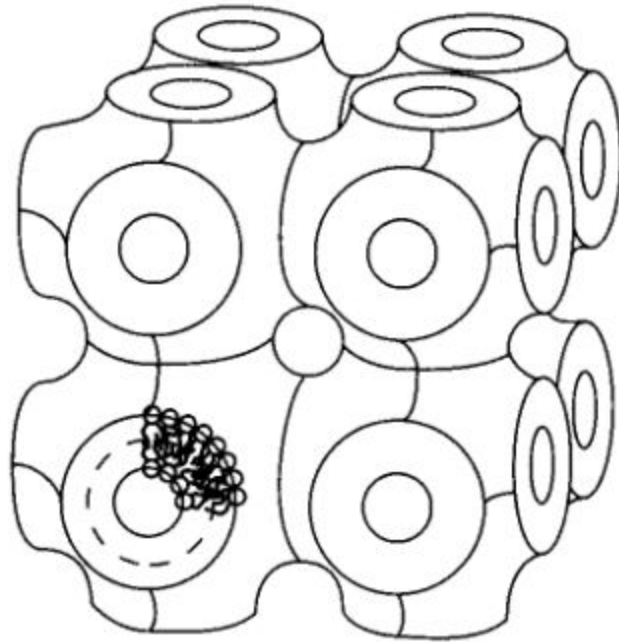


Fig. 2.7.14. Phase diagram and schematic representation of phases of aliphatic chains in water showing micellar solutions, lamellar (L_{α}), and hexagonal columnar $H_{||}$ and H_{\perp} phases [courtesy S. Gruner].

Трехмерно-периодическая лиотропная структура (фоговая фаза)



Минимизируется:

поверхностная энергия;
энергия упругих искажений,
гидратные силы

Plumbers nightmare

Fig. 2.7.15. Schematic representation of a surfactant surface in the triply periodic “plumber’s nightmare” phase [D. M. Anderson, S. M. Gruner, and S. Leibler, *Proc. Acad. Sci. USA* **85**, 5364 (1988)]. This phase has the symmetry of a periodic crystal.

Микроэмульсии

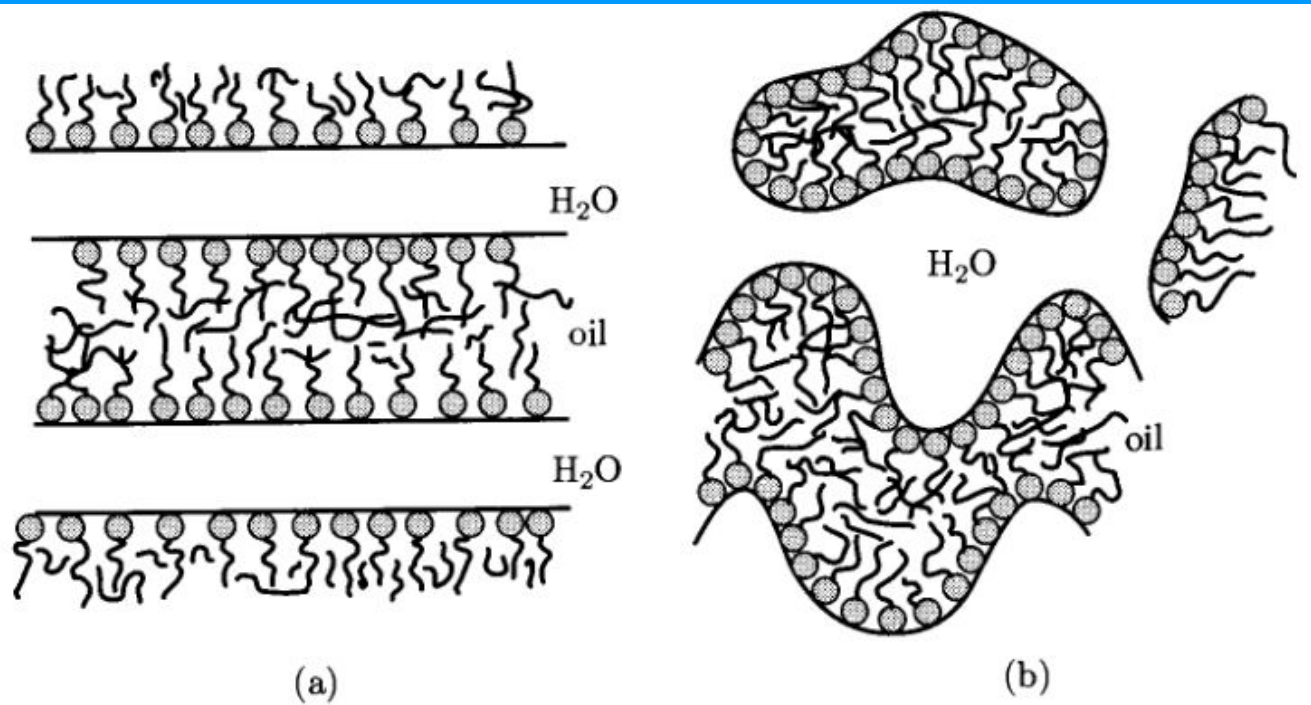


Fig. 2.7.16. (a) A lamellar microemulsion phase with water, oil, and surfactant layers. (b) Schematic representation of a random bicontinuous phase in which there is a random surfactant surface separating oil and water regions.

Схематическое строение биологической мембраны

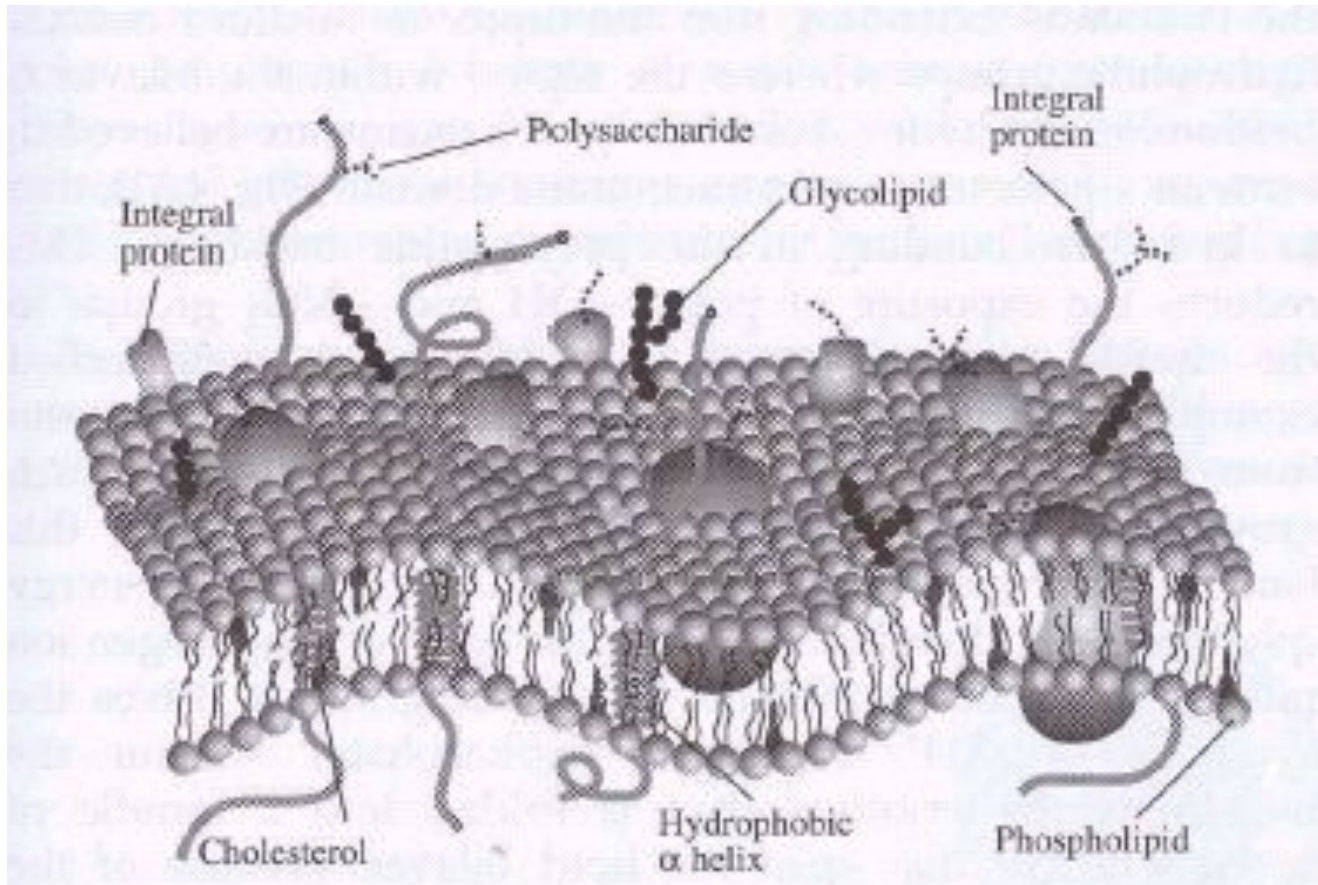


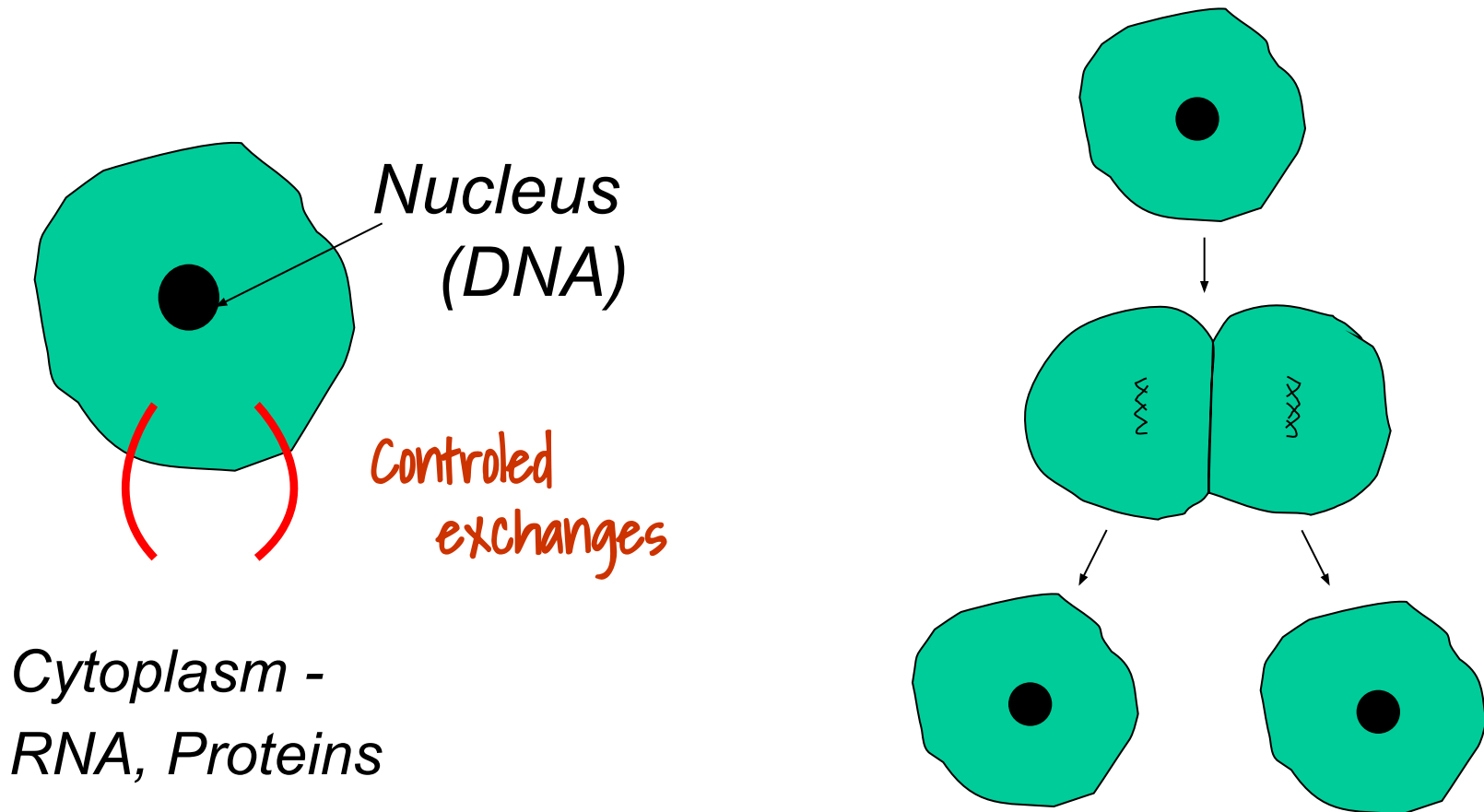
Figure 4.31 Schematic of a cell membrane. [Adapted from D. Voet and J.G. Voet, *Biochemistry*, 2nd Edition, Wiley (1995)]

Биологические системы

Генетически заложенная программа

(кодированная самоорганизация)

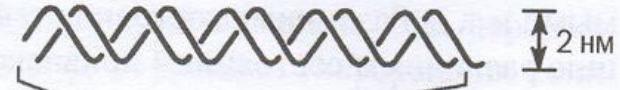
Запускается различного рода воздействиями



Человеческий организм состоит примерно из 100 триллионов (миллион миллионов) *клеток*. Диаметр большинства из них не превышает десятой доли миллиметра. Внутри каждой клетки есть темное уплотненное тело, называемое *ядром*. Полный набор генов называется *геномом*. В ядре содержится два генома — один от матери, другой от отца. (Исключением являются половые клетки, содержащие только один геном, и красные кровяные клетки, вообще лишенные ядра.) Каждый геном содержит приблизительно 60 000–80 000 генов, собранных на разных *хромосомах*. (Как вы помните, у человека 23 хромосомы.) В действительности между генами материнского и отцовского геномов всегда есть некоторые отличия, в результате чего у одних людей глаза голубые, у других — карие. От родителя к ребенку передается только один геном, но до этого между материнскими и отцовскими хромосомами происходит обмен участками — *рекомбинация*.

Укладка ДНК в хромосоме

Двойная спираль ДНК



ДНК намотана на белковые «бусины»



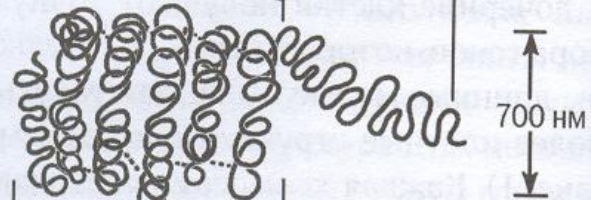
Компактная укладка «бусин», называемая хроматиновым волокном



Петли хроматинового волокна



Укладка петель в хромосоме



Хромосома на одной из стадий деления клетки



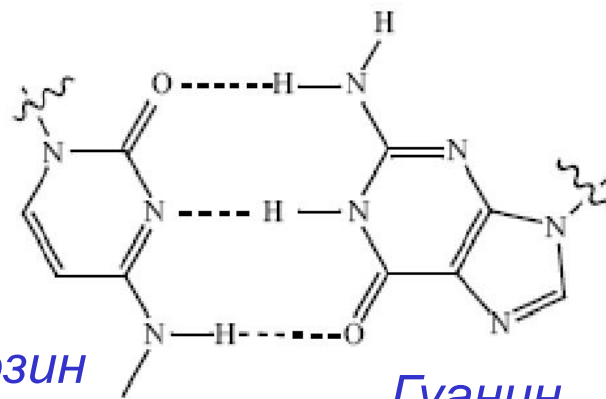
Структура ДНК

(дезоксирибонуклеиновая кислота)

Молекулы ДНК контролируют и передают генетическую информацию в живых организмах

ДНК и РНК, которые контролируют генетическую информацию в живых системах. В этих молекулах четыре основания, аденин, гуанин, цитозин и тимин (в ДНК) или урацил (в РНК), химически присоединены к основной цепи, состоящей либо из рибозы (для РНК), либо из дезоксирибозы (для ДНК). Основания одной цепи образуют водородные связи с основаниями соседней цепи. Здесь опять группы NH служат для водородных связей донорами, а группы C=O — акцепторами. Водородная связь вместе со стерическими эффектами дает в высшей степени специфическое спаривание: цитозин связывается с гуанином, а аденин связывается с тимином в ДНК или с урацилом в РНК (рис. 1.21, а, б). Наилучшее согласование между этими взаимно комплементарными основаниями обеспечивается, когда две соседние цепи закручиваются одна вокруг другой (рис. 1.21, в). Отметим, что направление водородной связи перпендикулярно оси двойной спирали. Последовательность оснований вдоль цепочки сохраняет генетическую информацию, записанную с помощью четырехбуквенного алфавита.

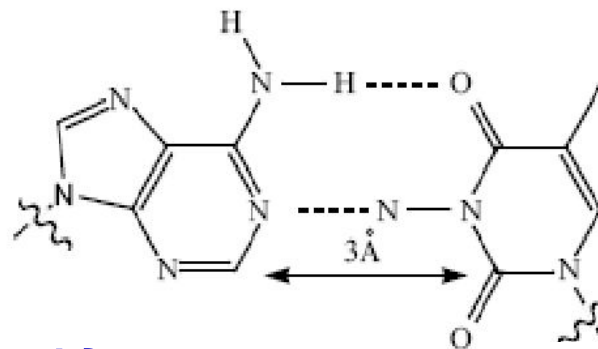
Цитозин



a

3Å

Гуанин



Аденин

3Å

Тимин

б

Малая бороздка

Большая бороздка

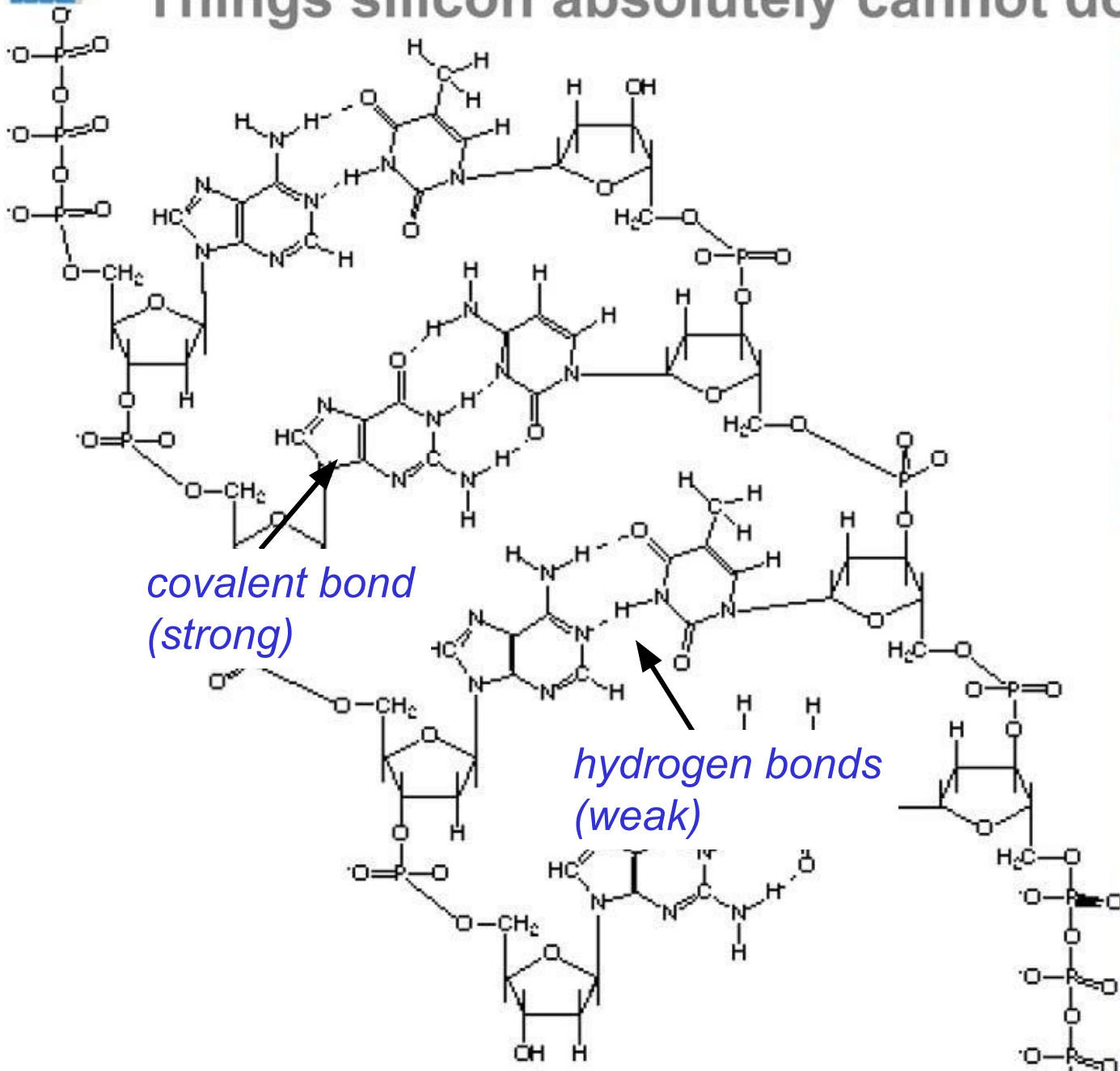


в

Рис. 1.21. Водородные связи между основаниями: цитозин–гуанин (а) и аденин–тимин (б), принадлежащими двум цепочкам, приводят к структуре двойной спирали ДНК (в)

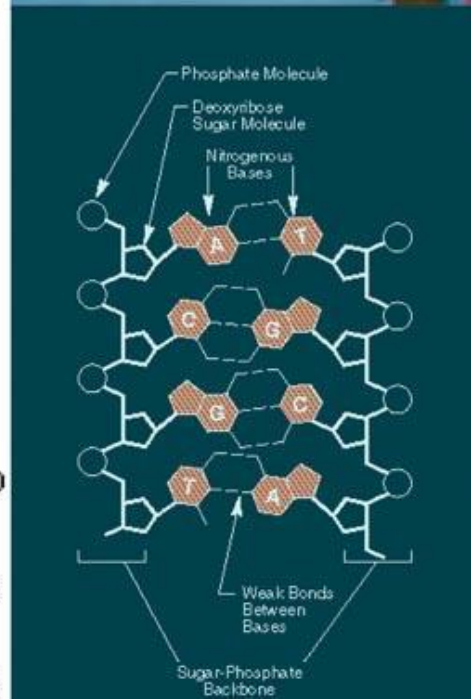
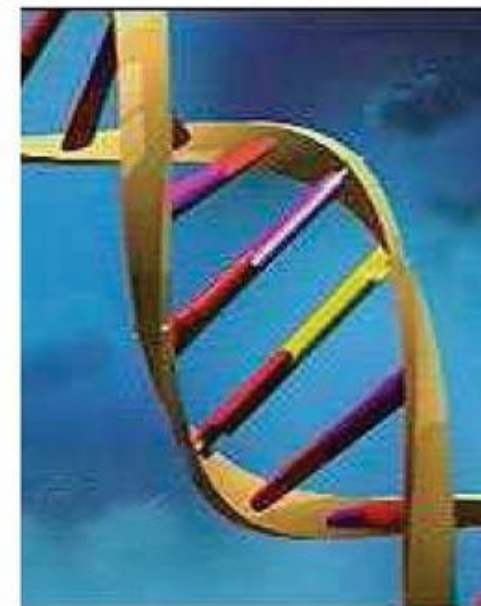


Things silicon absolutely cannot do!



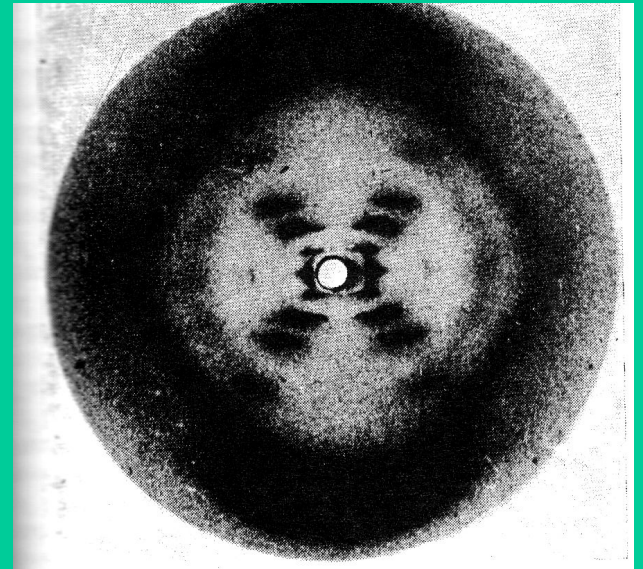
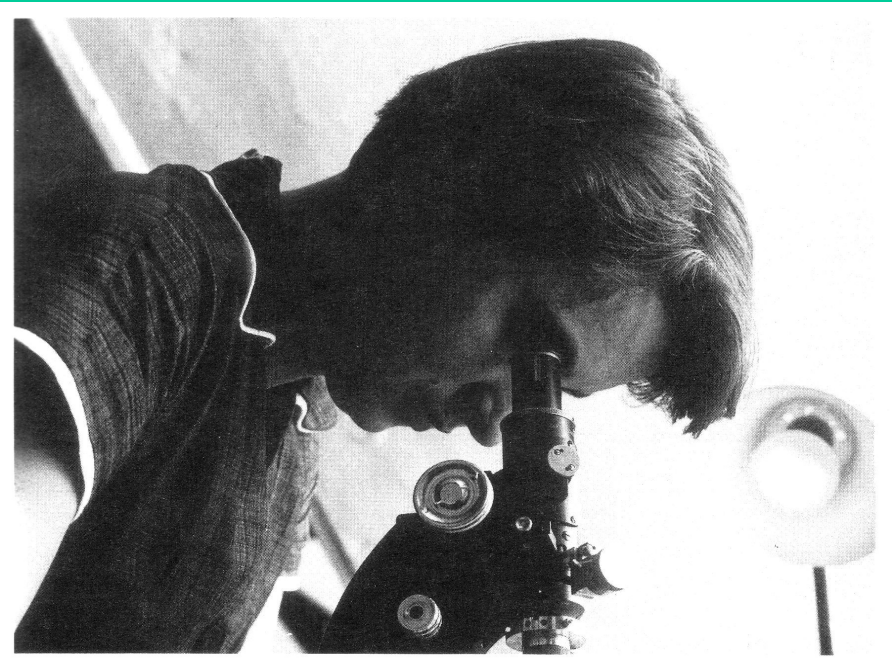
*covalent bond
(strong)*

*hydrogen bonds
(weak)*

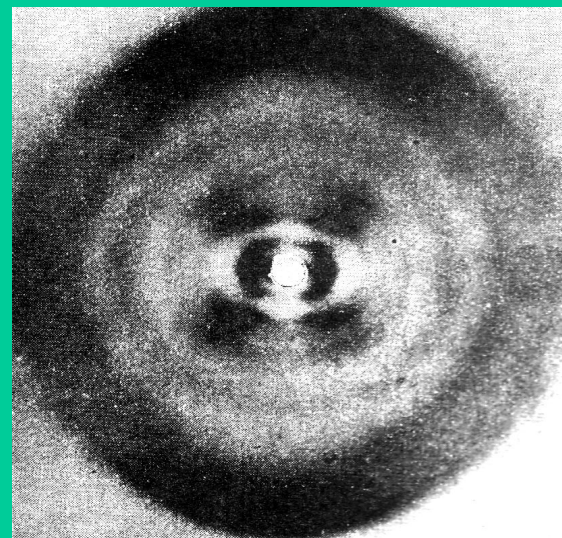
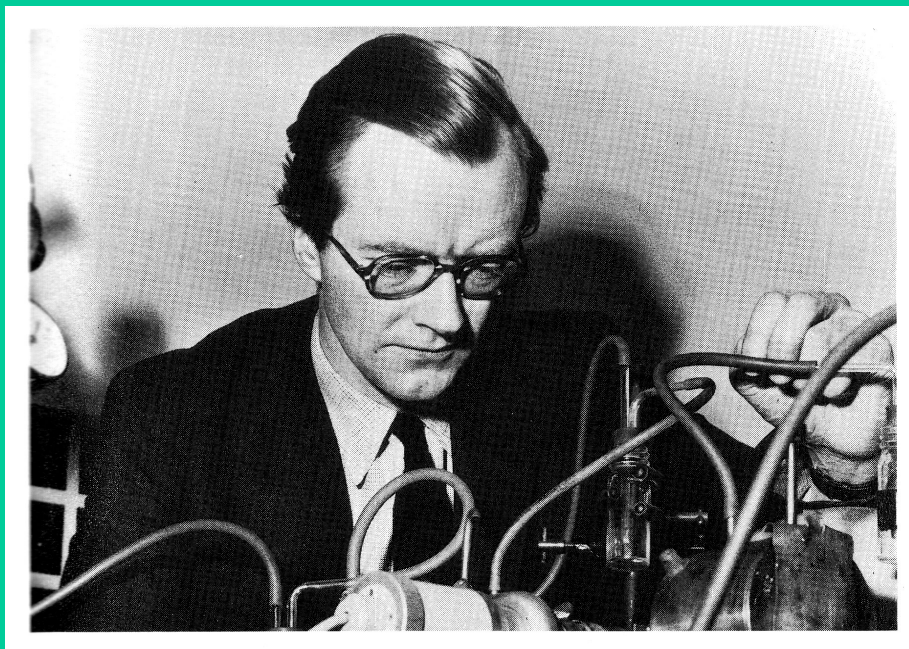


Розалинда Франклин

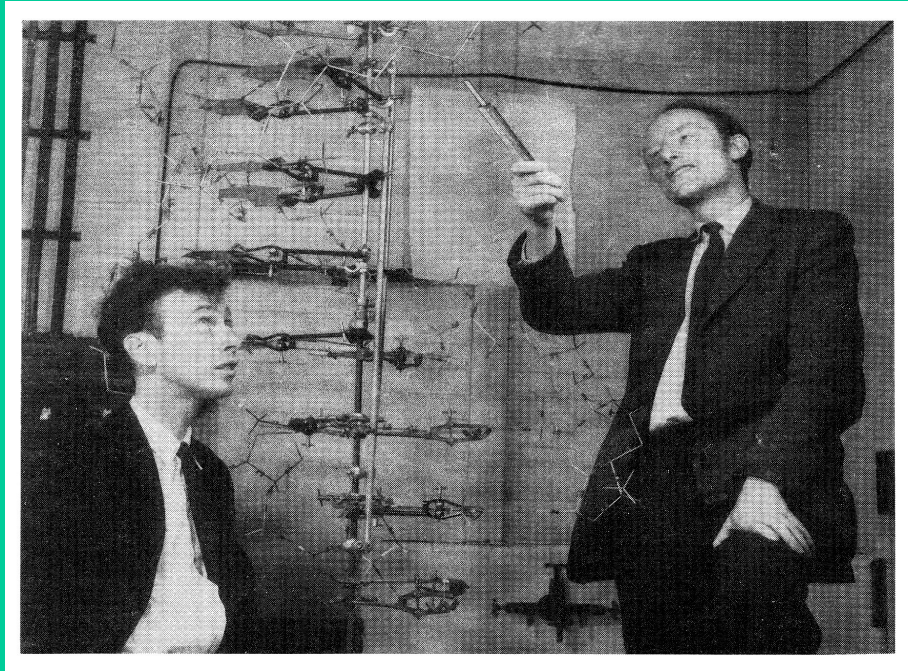
Кэмбридж, Англия, начало пятидесятих годов



Морис Уилкинс

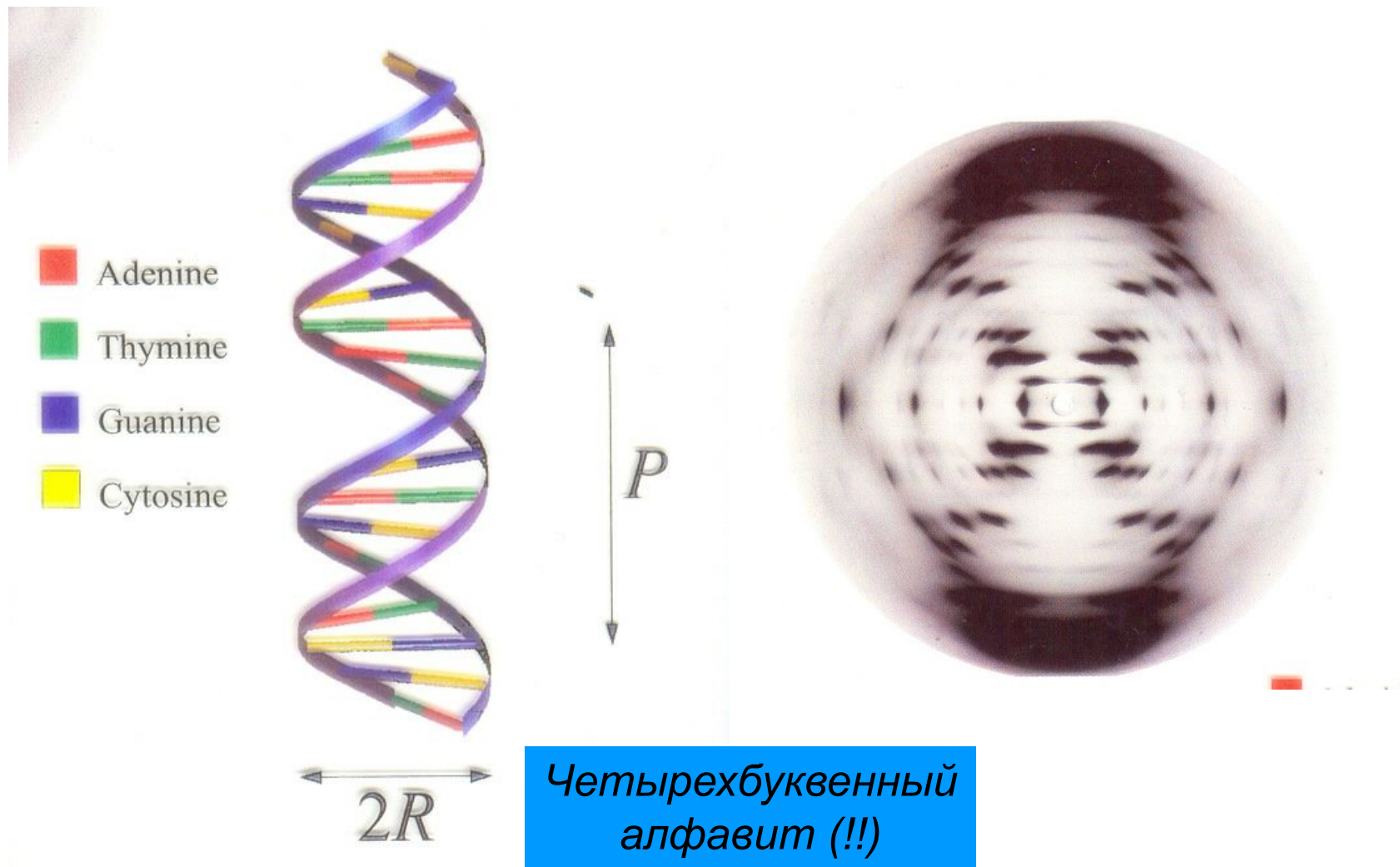


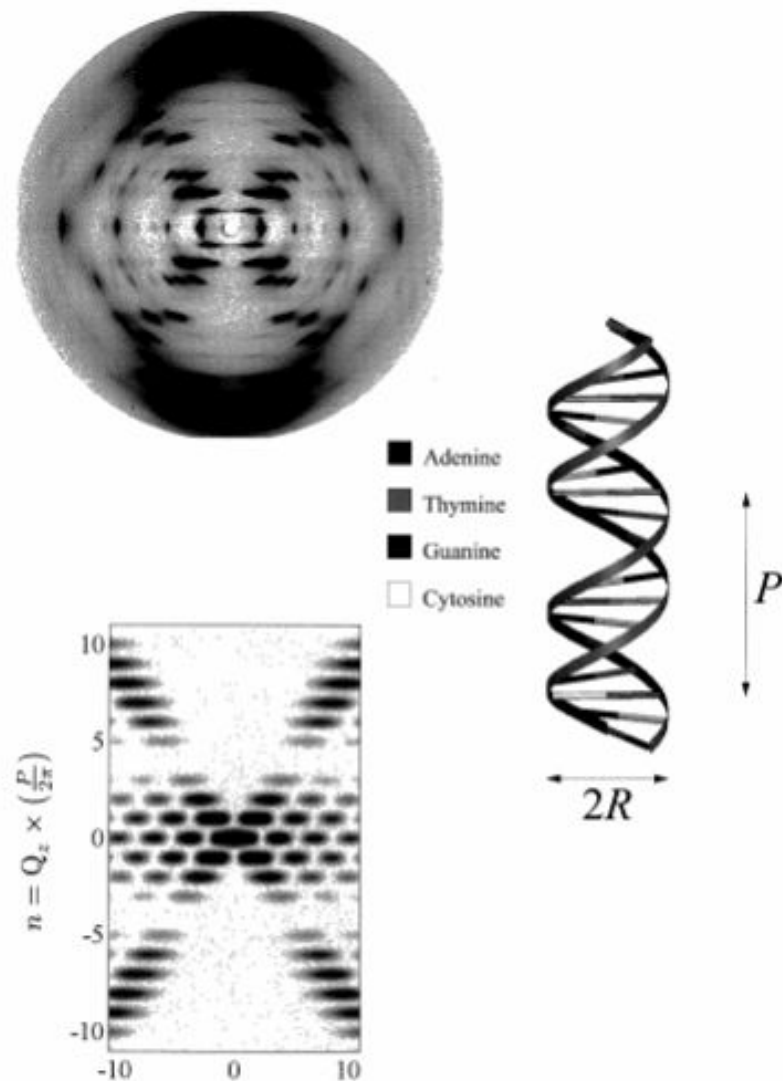
Джеймс Уатсон и Френсис Крик



We wish to suggest a structure for the salt of deoxiribose nucleic acid (D.N.A.). This structure has novel features which are of considerable biological interest

Двойная спираль ДНК





It is evident that the diffraction pattern from DNA possesses some of the features predicted by Cochran et al. for the scattering from a helix. In particular there is a characteristic cross of Bragg peaks. From the position of these peaks along the meridional (vertical) axis the period of the helix is found to be 34 Å, while from the angle of the cross it can be deduced that the radius of the helix is 10 Å. The double nature of the helix is only apparent from a detailed analysis of the pattern. Most tellingly the reflections from the 4'th order layer are missing on the film, although the 3'rd and 5'th order are clearly apparent. Indeed Rosalind Franklin herself was aware that this feature of the diffraction pattern could be explained naturally by assuming that DNA is formed from two intertwined helices as shown in the middle part of Fig. 4.31*. If the two helices are displaced along the common z axis by an amount Δ , then this corresponds to an azimuthal angle $\Psi = 2\pi(\Delta/P)$, and the scattering amplitude becomes

$$A_2(Q_{\perp}, \Psi, Q_z) \propto (1 + e^{i n (\frac{2\pi}{P}) \Delta}) J_n(Q_{\perp} R) \quad (4.65)$$

with $Q_z = n(2\pi/P)$. The waves scattered by the two helices interfere in such a way that the intensity of the 4'th layer reflections becomes vanishingly small when $\Delta/P=1/8, 3/8, 5/8$, etc.

The double helix of DNA. Top: Fibre diffraction data for the B conformation of DNA. (Image provided by Watson Fuller, University of Keele, UK.) Middle: The structure of DNA is formed from two intertwined helices displaced axially by 3/8 of a period. The backbone of the helices is formed from polypeptide chains, and the "steps" from a pairing of hydrogen bonded bases, adenine with thymine, and guanine with cytosine. Bottom: The intensity calculated from Eq. (4.65) for two helices displaced by 3/8'ths of a period.

systems raged on for some time. It was only in 1953 that H. Staudinger was awarded the Nobel Prize in Chemistry for his fundamental studies of macromolecules. The Nobel Prize for 1954 went to Linus Pauling, stressing his



Fig. 7. Sculpture of the double helix by the sculptor Bror Marklund. Photograph by the author.

direction. The two helices going in opposite directions, and thus complementing each other, is a simple consequence of the twofold symmetry with the twofold axis being perpendicular to the axis of the double helix. The other novel feature was the manner in which the two chains are held together by the purine and pyrimidine bases. They are joined in pairs, as a single base from one chain being hydrogen-bonded to

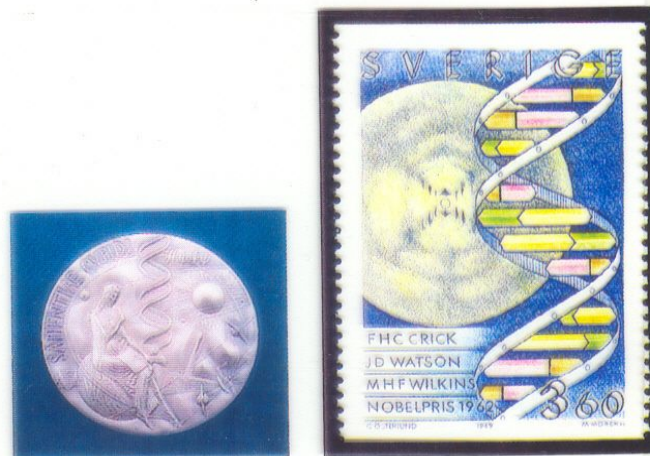
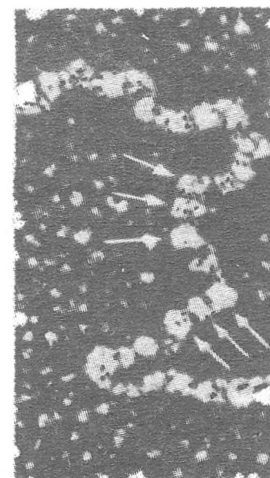
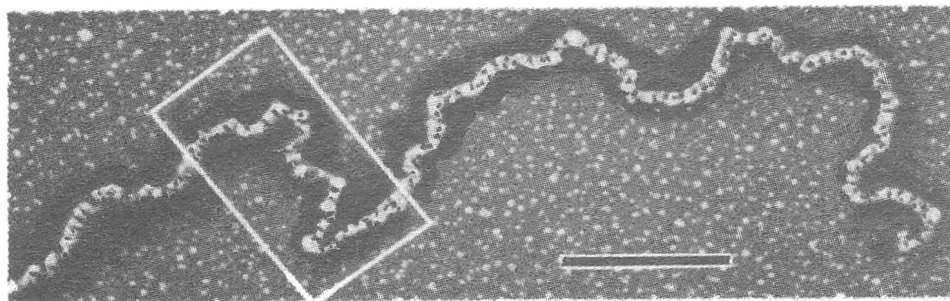


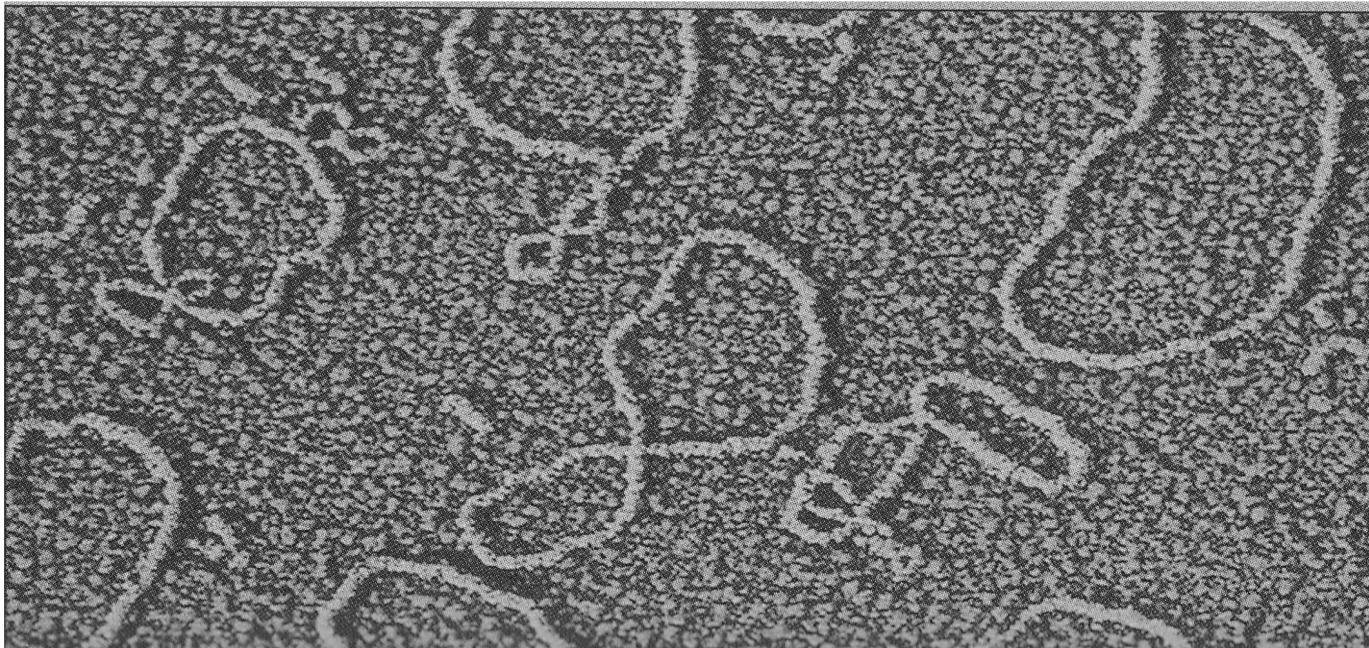
Fig. 8. The double helix on a medal of the Pontifical Academy and on a Swedish stamp.

Fig. 9. Truncated icosahedron sticking out of the wall above the entrance into the 'Hall with the Fountain' at the Topkapi Saray in Istanbul. Photograph by the author.

ДНК – электронная микроскопия

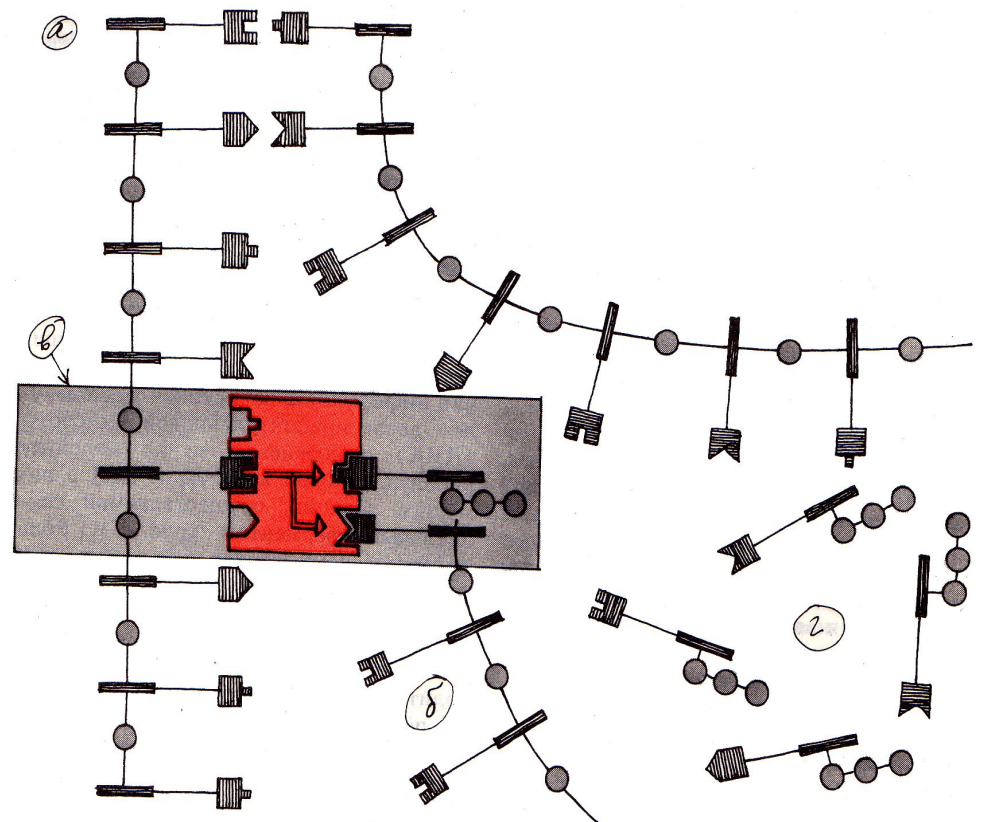
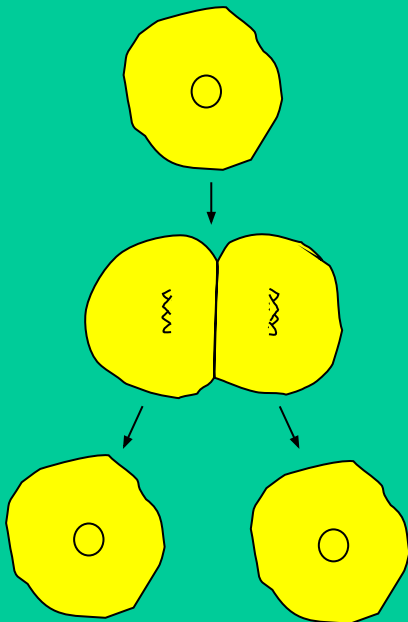


Сложные структуры ДНК



Репликация ДНК

Когда клетка приступает к делению и необходима дополнительная ДНК для дочерних клеток, ферменты начинают «расстегивать» лестницу ДНК, как застежку-«молнию», обнажая индивидуальные основания. Другие ферменты присоединяют соответствующие основания, находящиеся в окружающей жидкой среде, к парным «обнажившимся» основаниям — А к Т, Г к Ц и т. д. В результате на каждой из двух разошедшихся цепей ДНК достраивается соответствующая ей цепь из компонентов окружающей среды, и исходная молекула дает начало двум двойным спиральям.



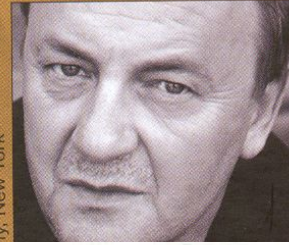
Еще одно отличие состоит в том, что слова в книгах могут иметь разную длину, а каждое «слово» генетического кода всегда имеет длину в три нуклеотида, которые обозначаются следующими буквами: А (аденин), С (цитозин), G (гуанин) и Т (тимин). Кроме того, текст генома записан не на бумагу, а инкрустирован в длинную полимерную цепь остатков сахара рибозы и фосфорной кислоты, известную как ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). Каждая хромосома представляет собой пару длинных (очень длинных) спирально закрученных нитей ДНК, в которых буквы-нуклеотиды выглядят как боковые ответвления, обращенные друг к другу.

Геном — это очень «умная» книга. При благоприятных условиях она может самостоятельно копироваться и читаться без чьего-либо участия. Копирование генома называется *репликацией*, а считывание «рецептов» для приготовления белков — *трансляцией*. Репликация возможна благодаря важному свойству нуклеотидов — способности образовывать пары: А и Т тяготеют друг к другу, так же ведут себя G и С. В результате одноцепочечная молекула ДНК может быть затравкой для образования своей комплементарной копии: к нуклеотиду А прикрепляется нуклеотид Т, к Т — А, к G — С, а к С — G. Затем парные нуклеотиды сшиваются в новую цепь ДНК. Именно в виде *двойной спирали* исходной и комплементарной цепей ДНК представлена в хромосомах.

*Научный проект «геном человека»
(старт в 1988 г.)*

*Определение полной последовательности
нуклеотидов в геноме человека*

Геном человека



Януш Леон Вишневский — один из самых популярных писателей современной Польши. Был моряком рыболовного флота, затем окончил университет, получил степень доктора информатики и доктора химических наук. Живет во Франкфурте-на-Майне, занимается молекулярной биологией. Дебютировал в литературе романом «Одиночество в Сети» — историей виртуальной любви,

Как ты несомненно знаешь, ген — это не что иное, как последовательность около 3,5 миллиардов простых органических оснований, которые располагаются подобно ступенькам лестницы между двумя нитями из фосфата и сахара. Эти тончайшие нанометрические нити свиваются в знаменитую двойную спираль, о которой нынче у каждого есть что сказать.

Благодаря химическим связям основания образуют пары, составляющие ступеньки лестницы, которые соединяют обе нити. У этих оснований есть названия: гуанин, цитозин, аденин и тимин. Но куда известней их инициалы — Г, Ц, А, Т. Расшифровка генома состоит всего лишь в установлении очередности пар АТ и ЦГ в этой лестнице. Не более того. Необходимо установить очередность около 3,5 миллиардов пар букв АТ или ЦГ. Много ли это? Если бы каждая буква А, Т, Г и Ц была шириной всего один миллиметр, то после расположения всего генома в ряд он оказался бы длинней голубого Дуная. А это как-никак самая длинная река в Европе. Чтобы прочесть их все, потребовалось бы более ста лет. Немало, да?

Как получать данные о последовательности оснований в ДНК, придумали, разумеется, биологи и генетики. Пятнадцать добровольцев в США, которым гарантировали сохранение анонимности, дали согласие на извлечение нитей ДНК из ядер клеток их крови и спермы. Нити эти ввели в клетки любимой биологами-экспериментаторами бактерии *E. coli*, и клетки эти, содержащие человеческую ДНК, размножаются в сногшибательном темпе. Колонии *E. coli* производят ДНК, как маленькие фабрики. Над

этими колониями перемещаются роботы, которые проверяют размноженные бактериями *E. coli* нити ДНК, отбирают лучшие экземпляры, а также делят нить на 60 миллионов коротких фрагментов. Каждый такой фрагмент содержит не более 10 тысяч пар АТ или ЦГ. Фрагменты эти отправляются в капиллярные трубки, составляющие часть технологически изощренных устройств для дешифровки генома.

Капиллярные трубки засасывают кусочки нитей ДНК. Они перемещаются вдоль стенок капилляров вверх и ступенька за ступенькой выходят наружу. АТЦГЦГАТ... и так далее. Каждая такая ступенька или пара оснований, как только она выходит из капилляра, тут же освещается сильным лучом лазерного света. А поскольку ступенька — это основание, то есть химическое соединение, она испускает флюоресцирующий свет определенного спектра. Спектр пары оснований, вышедших наружу из капилляра, тотчас преобразуется в численную величину и передается в компьютер для анализа.

The Diffraction Limit (a quick reminder)

Diffraction limit

- Predicted by Ernst Abe more than a century ago
- Put in mathematical form by Raleigh

$$\Delta r \geq \frac{1.22\lambda}{2n \sin \theta}$$

Where Δr = minimum resolvable distance between two objects

λ = wavelength of light

n = refractive index of the medium

θ = semi-angle of the objective used for collecting the light

- High quality microscopes $\Delta r \approx \lambda/2 \approx 250$ nm for visible light

!!

- Criterion was established assuming propagating waves
- Can criterion can be circumvented by going to the near-field of an object? (!)

Near-field Optical Measurements: "Tapping into the near-field"

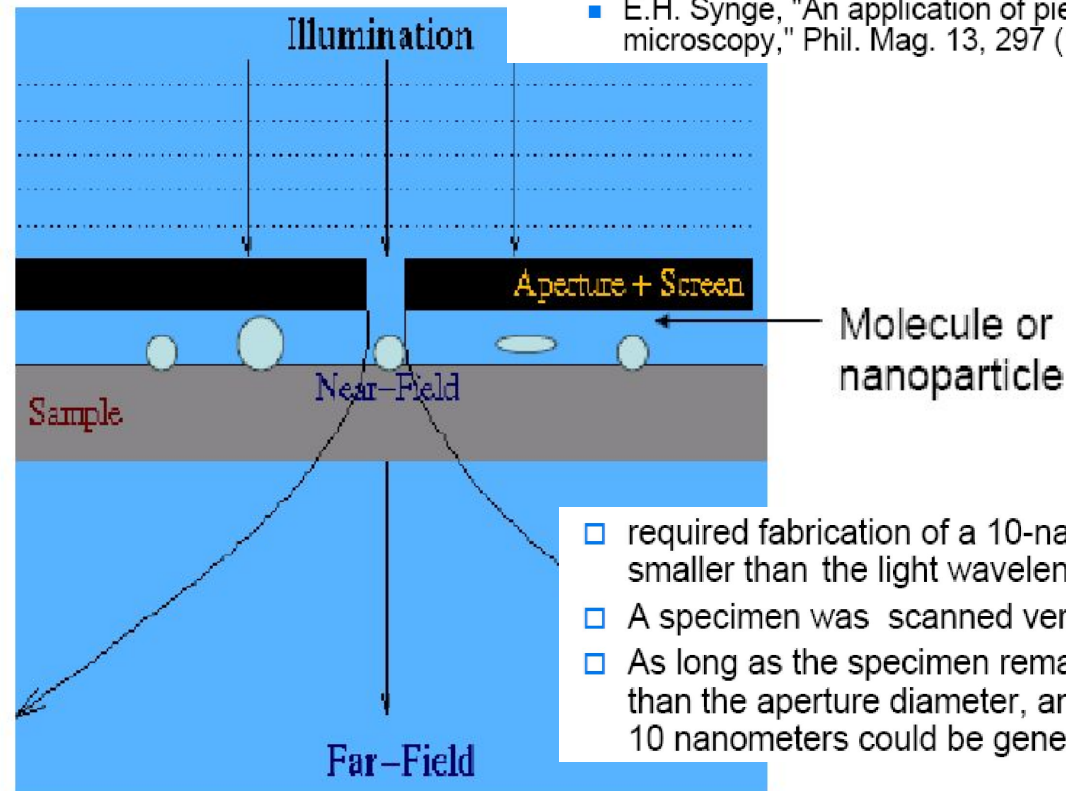
Near-field optical detection

- Concept 1928 by Edward Hutchinson Syng

E.H. Syng Phil. Mag. 6, 356 (1928)

- Conception of an instrument

- E.H. Syng, "A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region," *Phil. Mag.* 6, 356 (1928).
- E.H. Syng, "An application of piezoelectricity to microscopy," *Phil. Mag.* 13, 297 (1932).

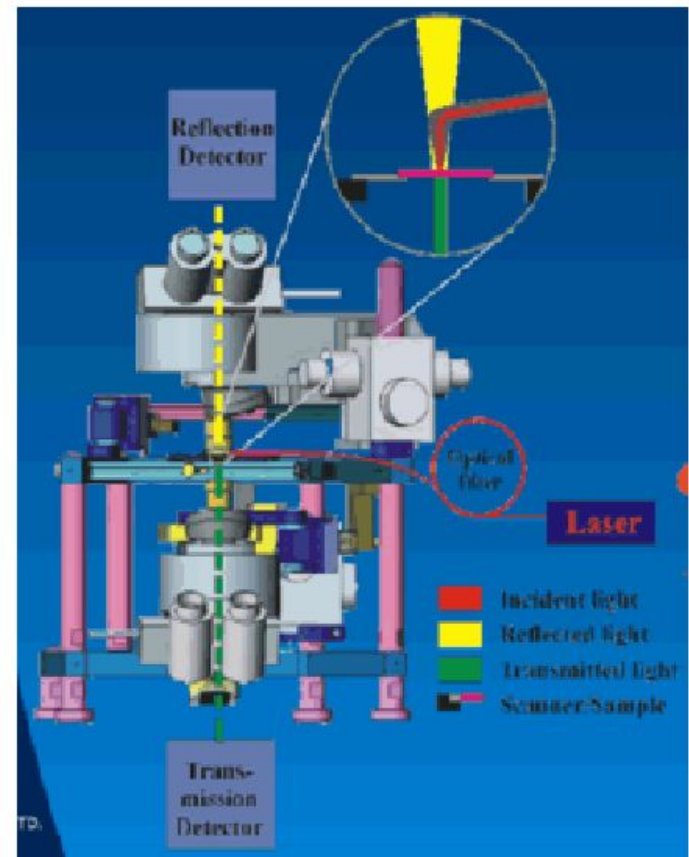
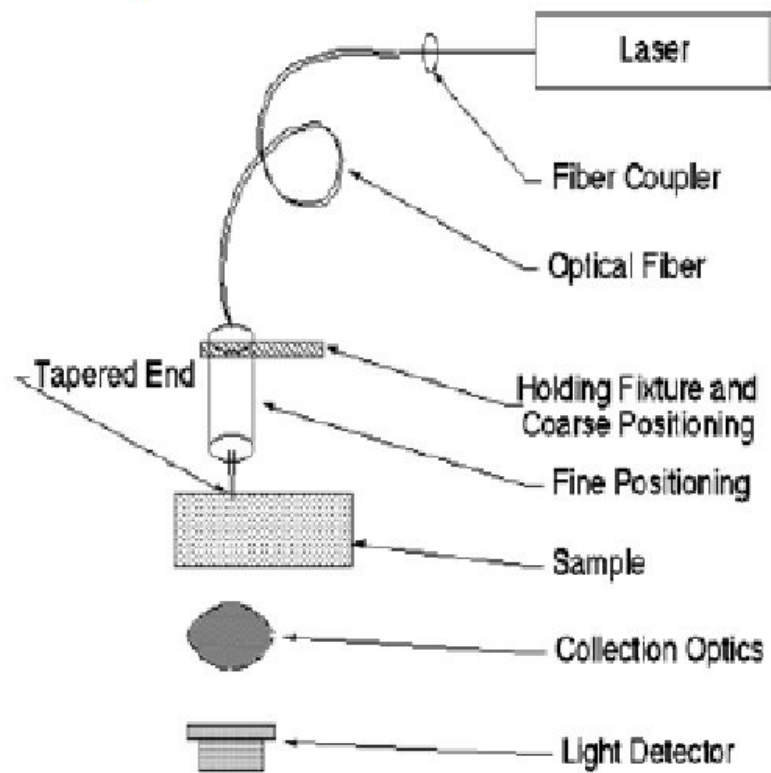


- required fabrication of a 10-nanometer aperture (much smaller than the light wavelength) in an opaque screen
- A specimen was scanned very close to the aperture
- As long as the specimen remained within a distance less than the aperture diameter, an image with a resolution of 10 nanometers could be generated.

- Experimental realization much later: 1983 (technological advances: laser, piezomotor, etc)

Pohl, D.W., et al, M. Appl. Phys. Lett. 44, 651–653 (1984).

NSOM Instrumentation / Idea



Оптика внутри дифракционного предела: принципы, результаты, проблемы

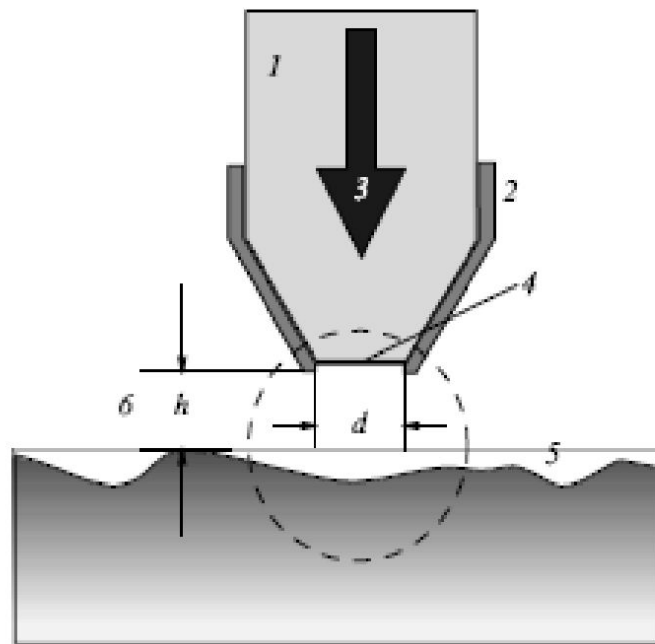


Рис. 1. Схема волоконно-оптического ближнепольного зонда: 1 — заостренное оптическое волокно, 2 — металлическое покрытие, 3 — проходящее через зонд излучение, 4 — выходная апертура зонда ($d \ll \lambda$), 5 — поверхность исследуемого образца, 6 — расстояние h между исследуемой поверхностью и апертурой зонда ($h \ll \lambda$). Пунктиром очерчена область ближнепольного контакта.

Подобная идея была предложена еще в 1928 г. [1], но она намного опередила технические возможности своего времени и осталась практически незамеченной. Ее первое подтверждение было получено в опытах с микроволнами [2]. В начале 80-х годов группа исследователей из Цюрихской лаборатории IBM "проникла внутрь дифракционного предела" и продемонстрировала разрешение $\lambda/20$ на приборе, работающем в видимом оптическом диапазоне и получившем название "ближнепольный сканирующий оптический микроскоп" (БСОМ) [3]. Несколько раньше в той же лаборатории был создан первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), принесший ей всемирную известность.

$$d \ll \lambda$$
$$h \ll \lambda$$

Разрешение порядка $\lambda/20$

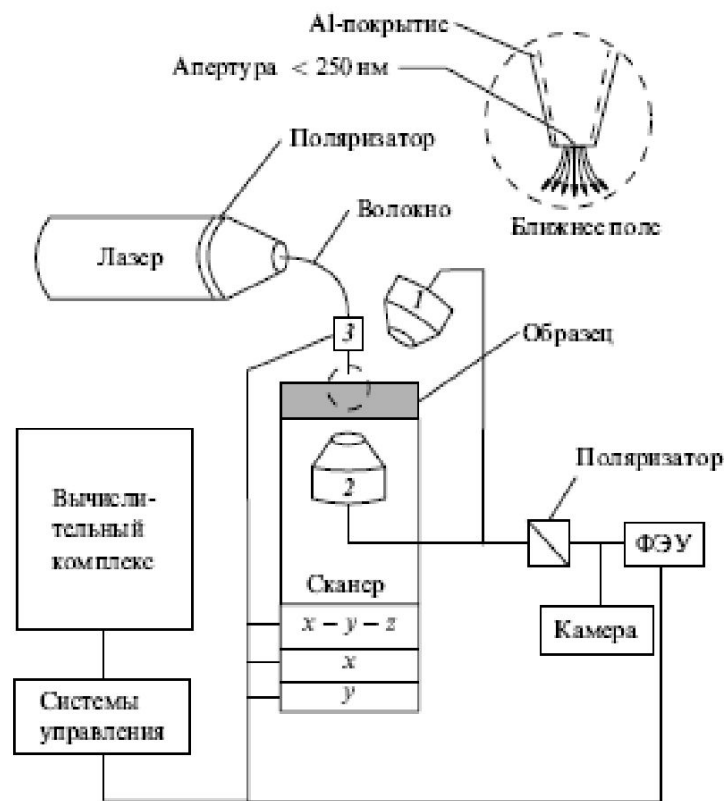


Рис. 2. Блок-схема ближнепольного микроскопа: 1 — микрообъектив, работающий в отраженном свете, 2 — микрообъектив, работающий в проходящем свете, 3 — пьезодвигатель для перемещения зонда. Пунктиром очерчена область ближнепольного контакта.

Для биологов большой интерес представляет возможность обнаружения с помощью БСОМ люминесцентных меток, обладающих избирательной способностью к сцеплению с различными элементами внутриклеточной структуры или участками ДНК.

Критерий Рэлея является одной из иллюстраций принципа неопределенности Гейзенберга, согласно которому любая попытка повысить степень локализации или точность определения положения Δx источника света приводит к возрастанию неопределенности Δp_x — сопряженного импульса фотонов. При рассеянии фотонов в максимальном диапазоне углов $-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2$ $\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = 4\pi\hbar/\lambda$ (\hbar — постоянная Планка, k_x — x -компонента волнового вектора \mathbf{k}) и $\Delta x \geq \lambda/2$. Возмож-

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2}$$

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k_x \approx \hbar (2k_x) = \hbar (4\pi/\lambda) = 2h/\lambda$$

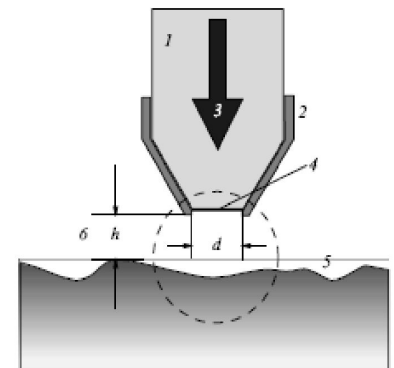
$$\Delta x \geq \lambda/2$$

Следует, однако, иметь в виду, что соотношение неопределенности в самом общем виде относится к положению частицы в импульсно-координатном пространстве. Поэтому, ограничивая одну из компонент волнового вектора, оно позволяет варьировать другие. Можно принять, например, $k_y = 0$, $k_z = -i\gamma$, где γ — вещественное положительное число. Тогда $k_x = (k^2 - k_z^2)^{1/2} = (k^2 + \gamma^2)^{1/2} > k$. При $\gamma \rightarrow \infty$ область допустимых значений k_x неограниченно растет, а Δx может быть сколь угодно малым.

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k_x \approx \hbar (2k_x)$$

$$\Delta x \geq h / \Delta p_x \approx 1 / k_x$$



«Ближнее поле»

Мы можем теперь уточнить понятие "ближнее поле", ассоциируя его с областью существования затухающих и, следовательно, нерадиационных волн, амплитуда которых меняется с расстоянием z от границы раздела сред или малого рассеивающего объекта по закону $E(z) = E(0) \exp(-\gamma z)$, где $\gamma > 0$. Величина γ^{-1} характеризует глубину проникновения затухающей волны и по порядку соизмерима с размерами субволнового рассеивателя. В частности, для диафрагмы радиусом a в тонком проводящем экране $\gamma^{-1} \approx 2a$. Для поверхности со слож-

$$\gamma^{-1} \approx 2a$$

Решение задачи о прохождении света через диафрагму радиусом $a \ll \lambda$ в бесконечно тонком проводящем экране было впервые получено Бете [8]. Оказалось, что диафрагма такого размера пропускает значительно меньше света, чем можно ожидать, экстраполируя результаты расчета при $a > \lambda$. В частности, сечение рассеяния σ неполяризованного света связано с величиной a и волновым числом $k = 2\pi/\lambda$ соотношением

$$\sigma = \frac{64}{27\pi} k^4 a^6 \left(1 - \frac{3}{8} \sin^2 \theta \right), \quad (1)$$

где θ — угол падения излучения.

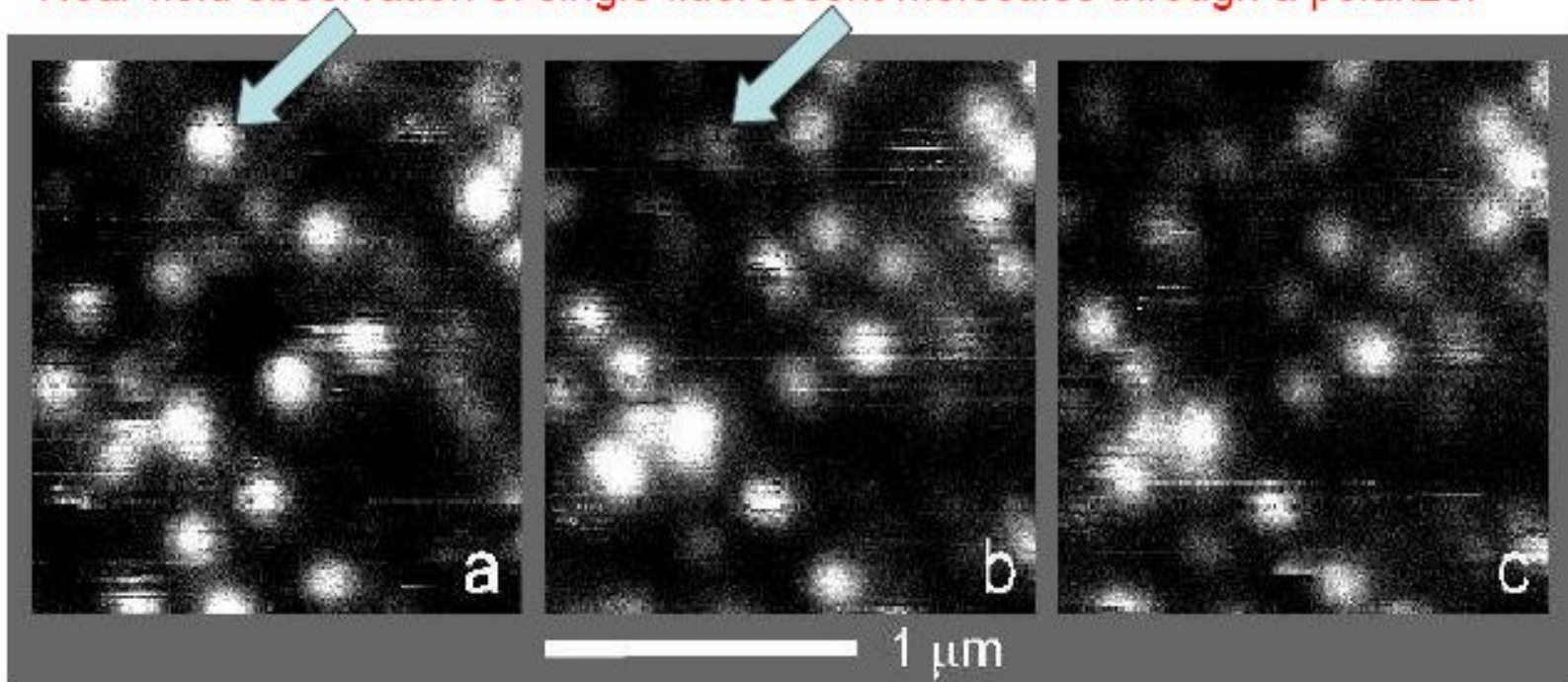
В реальной ситуации из-за конечной проводимости металлического экрана (покрытия) минимальный эффективный радиус диафрагмы определяется толщиной δ скин-слоя. С учетом этого ожидаемое предельное разрешение для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра составляет $\Delta x_{\min} \approx \approx 2\delta \approx 13$ нм, что соответствует лучшим экспериментальным результатам

На практике чаще всего используют диафрагмы с $a \approx 50$ нм, исходя из компромисса между желаемым разрешением и допустимым уровнем отношения сигнал/шум.

$$a \approx 20 \div 50 \text{ nm}$$

Example: NSOM images of single fluorescent molecules

Near-field observation of single fluorescent molecules through a polarizer

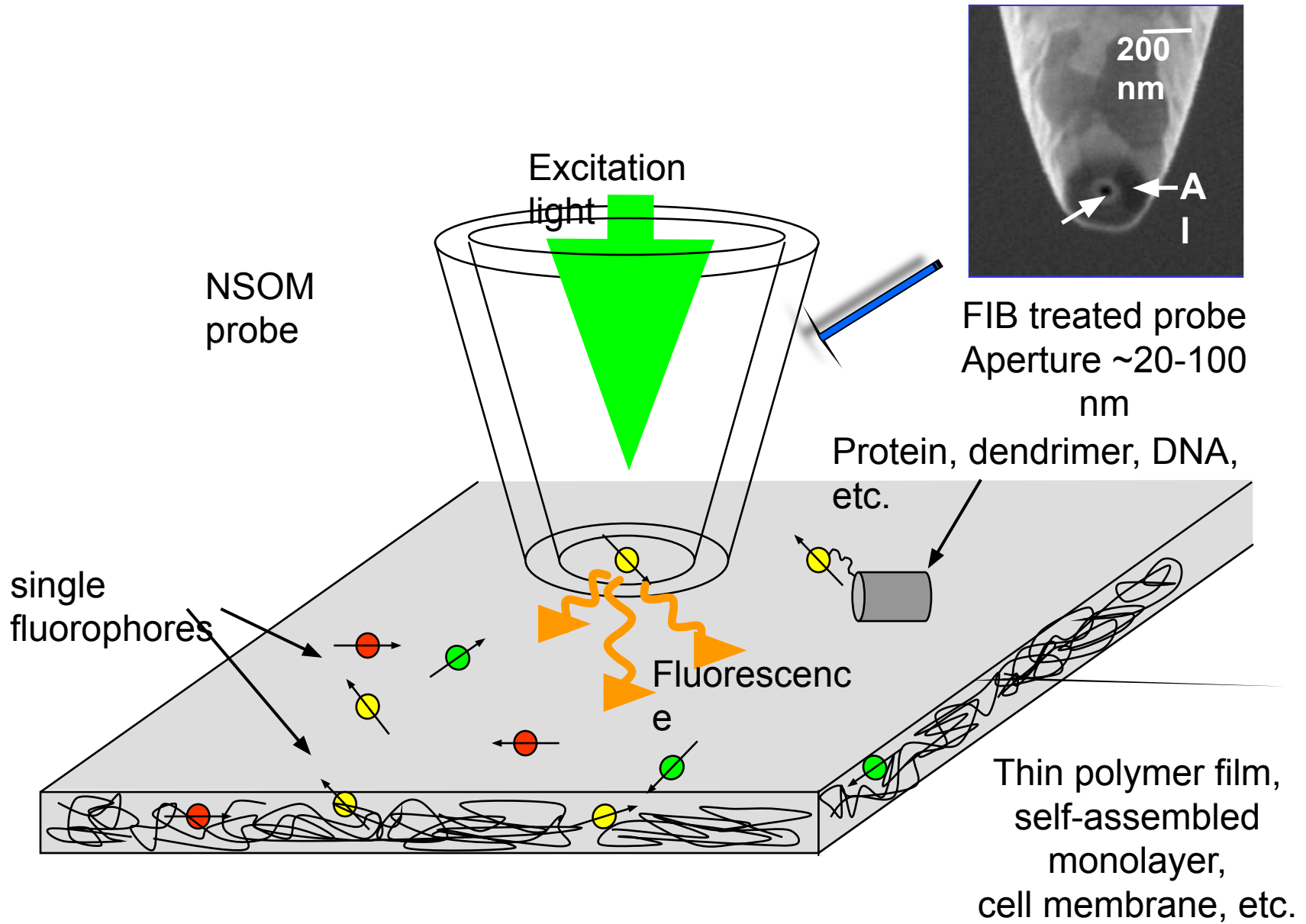


- Dipole axis of molecules in solution rotates over time
 - ➡ Molecules seem to light up and go dark over time

Note: resolution below the diffraction limit

A.G.T. Ruiter et al., J. Phys. Chem. A, 101, p 7318 (1997)

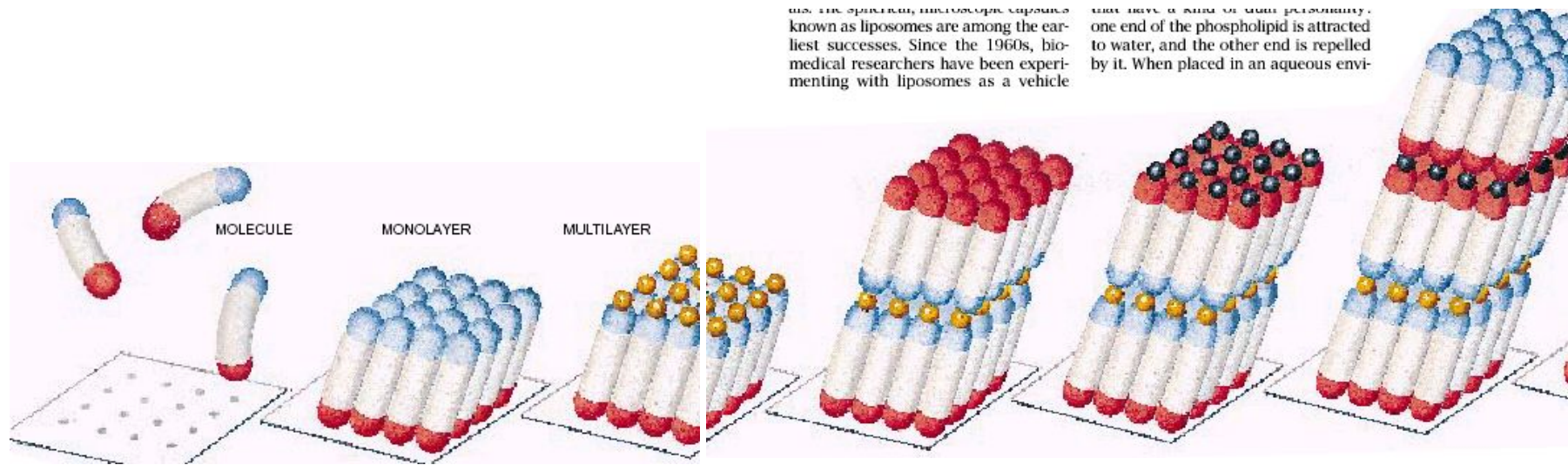
Transmission of light through a near-field tip



Мозг наш на редкость сложно устроен, в этом причина несовершенства человеческой жизни. Поэтому не стоит ожидать, что наша жизнь когда-нибудь станет идеальной.

Пленки Ленгмюра-Блоджет

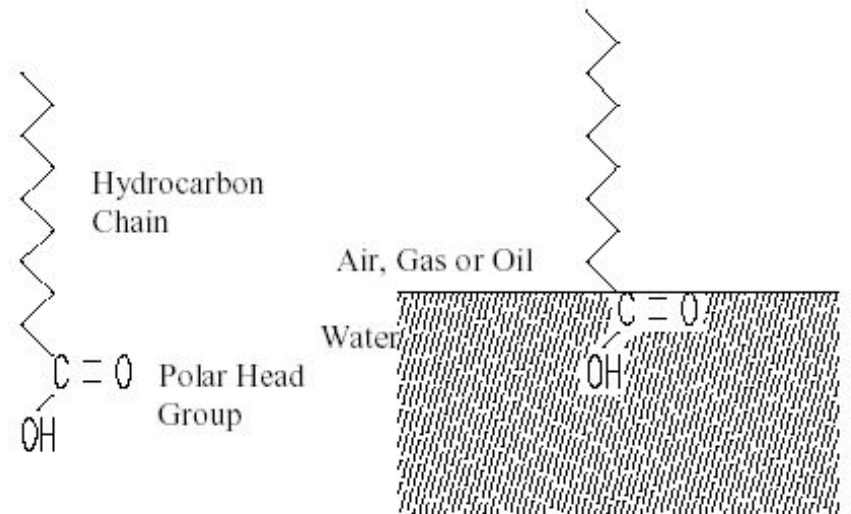
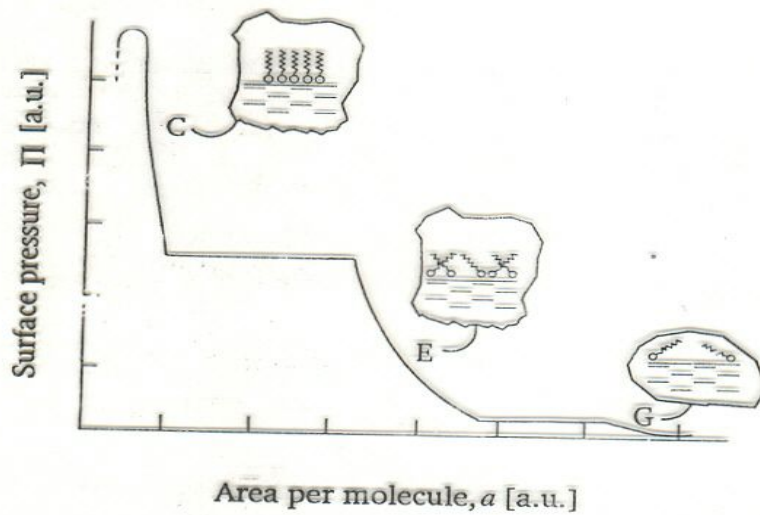
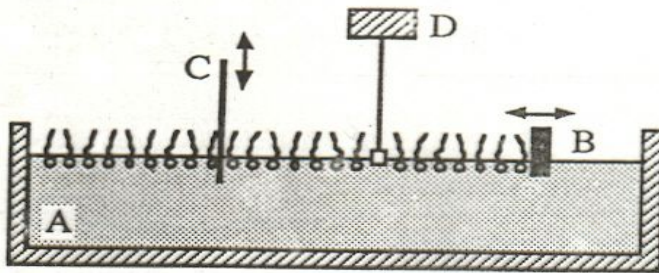
Молекулярное конструирование



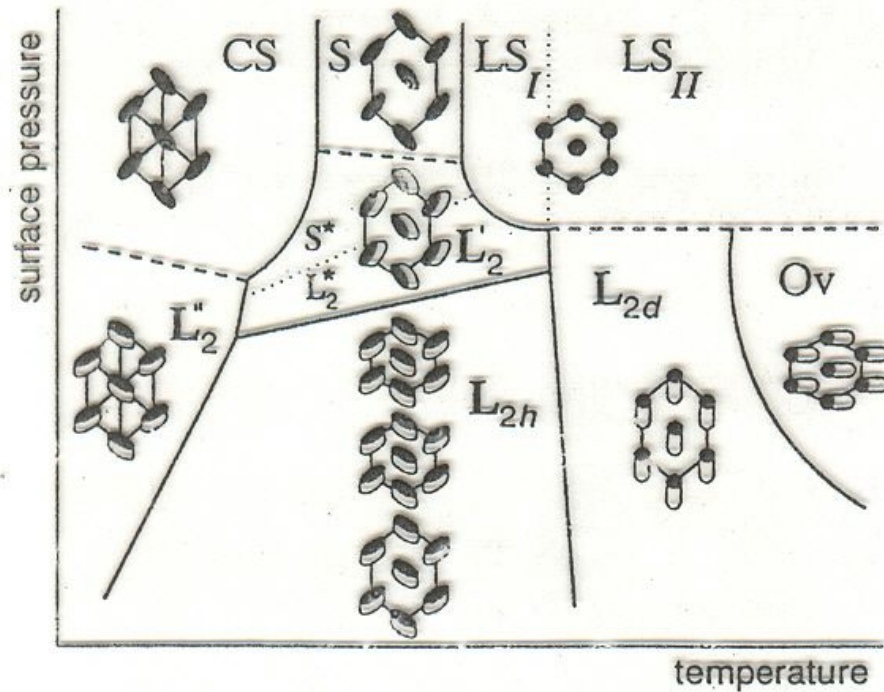
As the vesicles, phospholipid spheres known as liposomes are among the earliest successes. Since the 1960s, biomedical researchers have been experimenting with liposomes as a vehicle

that have a kind of dual personality: one end of the phospholipid is attracted to water, and the other end is repelled by it. When placed in an aqueous envi-

Ленгмюровские монослои



Фазовая диаграмма Ленгмюровского монослоя солей жирных кислот



1. 1. A generic phase diagram of fatty acid monolayers. The shapes of the unit cells in different phases determined in the x-ray diffraction experiments are shown. Solid lines represent first-order transitions and broken ones second-order. Dotted lines are due to phase transitions unrelated to symmetry changes.

Ленгмюровская ванна

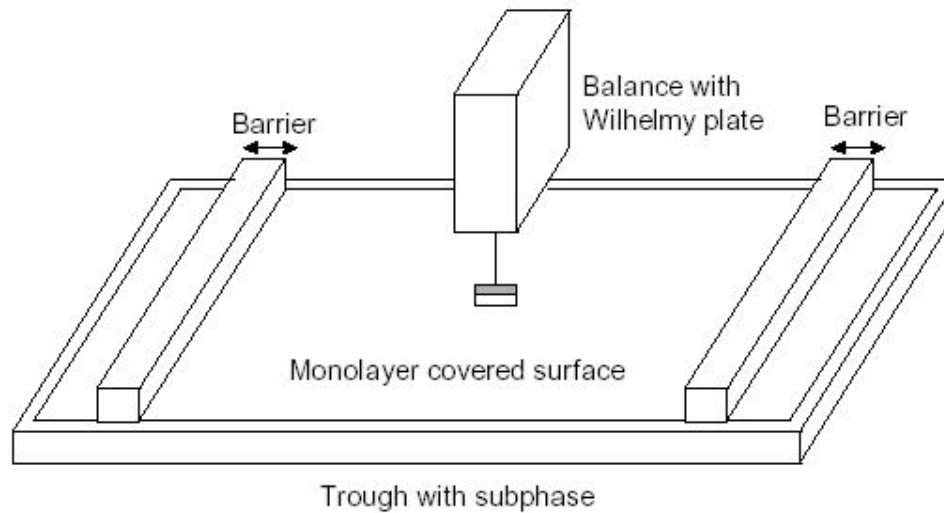
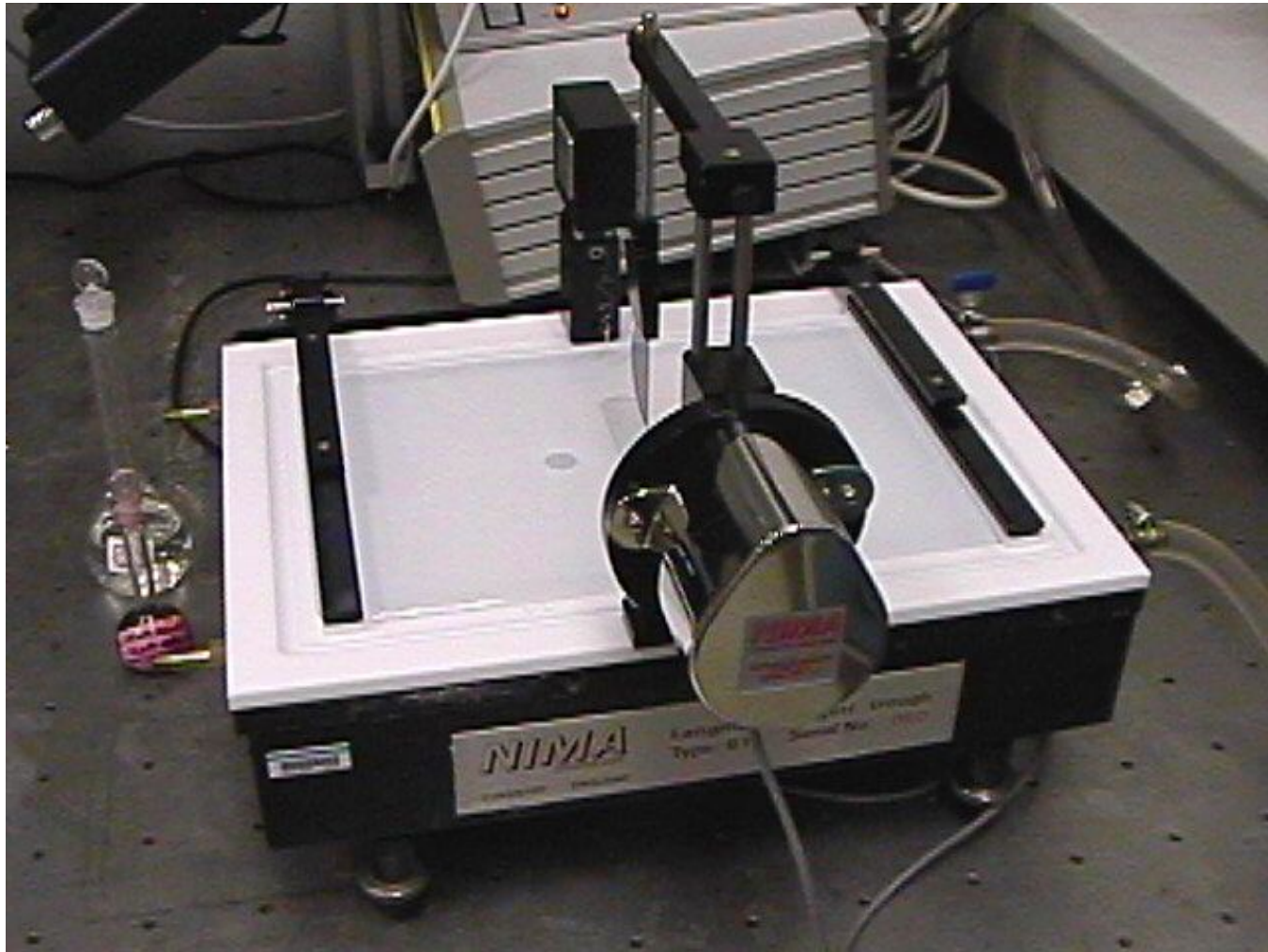


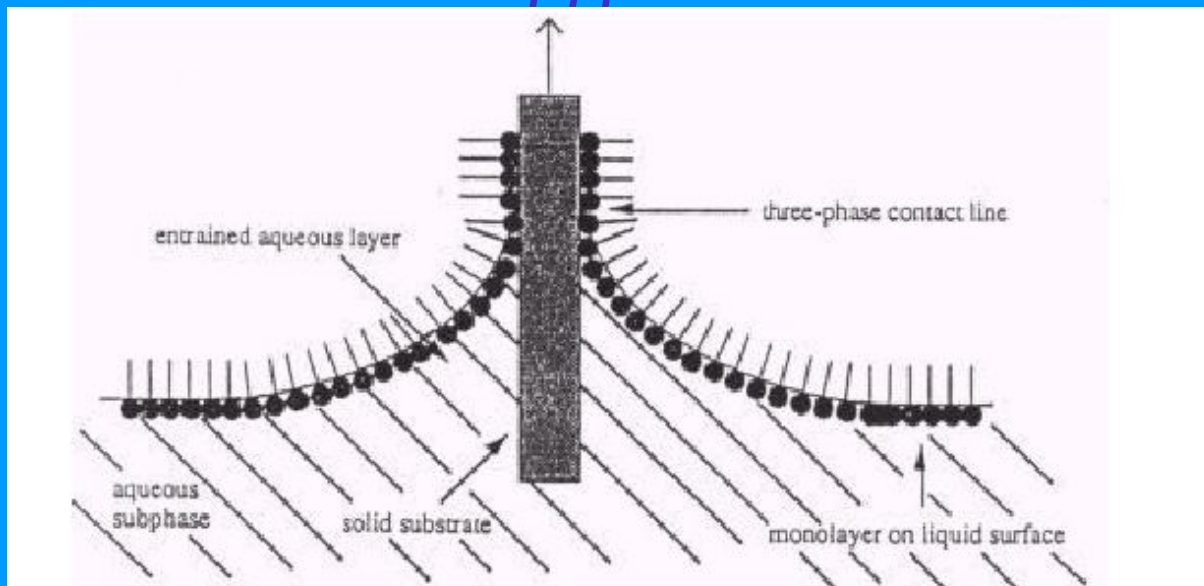
Figure 4. Schematic illustration of a Langmuir film balance with a Wilhelmy plate electrobalance measuring the surface pressure, and barriers for reducing the available surface area.

The Instrument

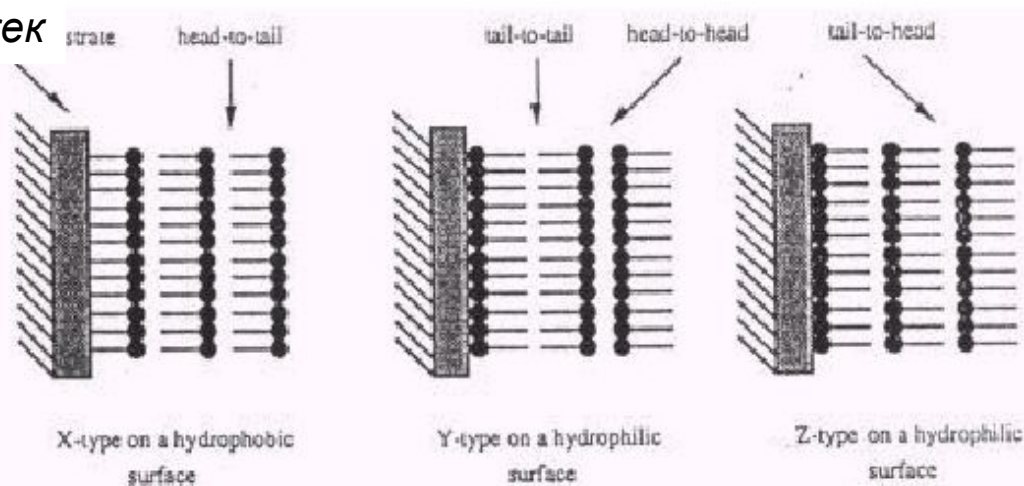


Получение пленок Ленгмюра-Блоджетт

(1)



Предварительная
подготовка подложек



Получение пленок Ленгмюра-Блоджет (2)

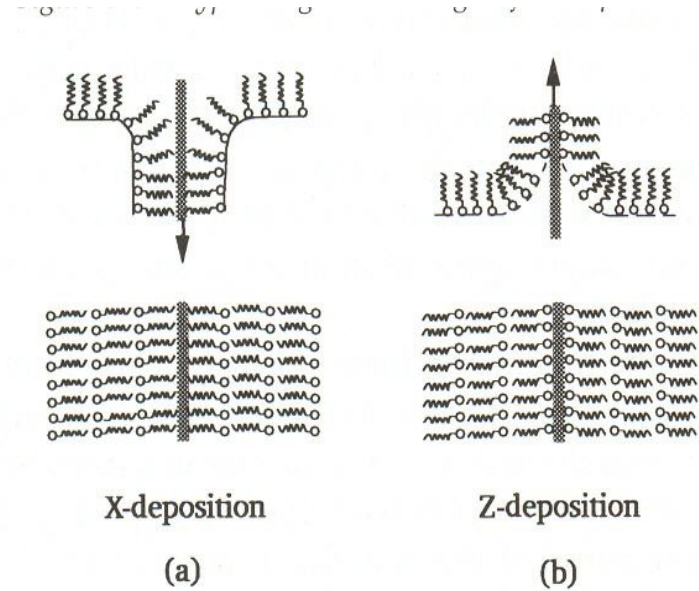
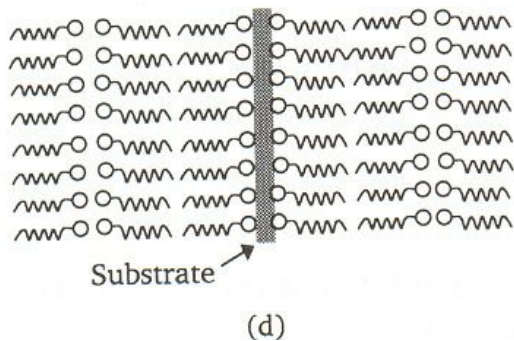
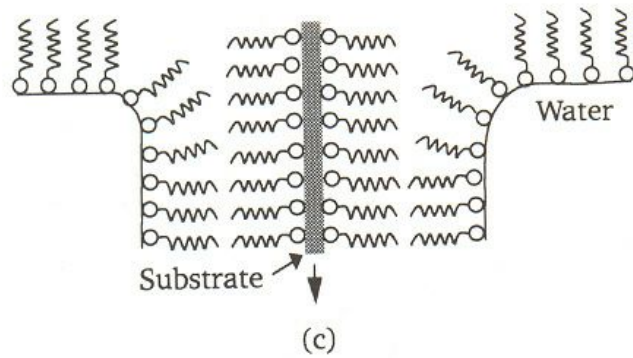
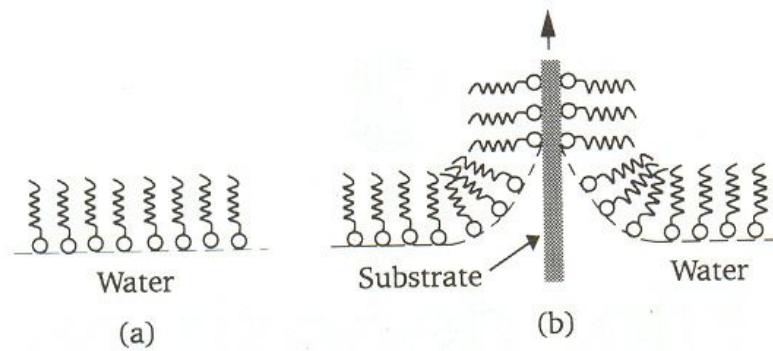
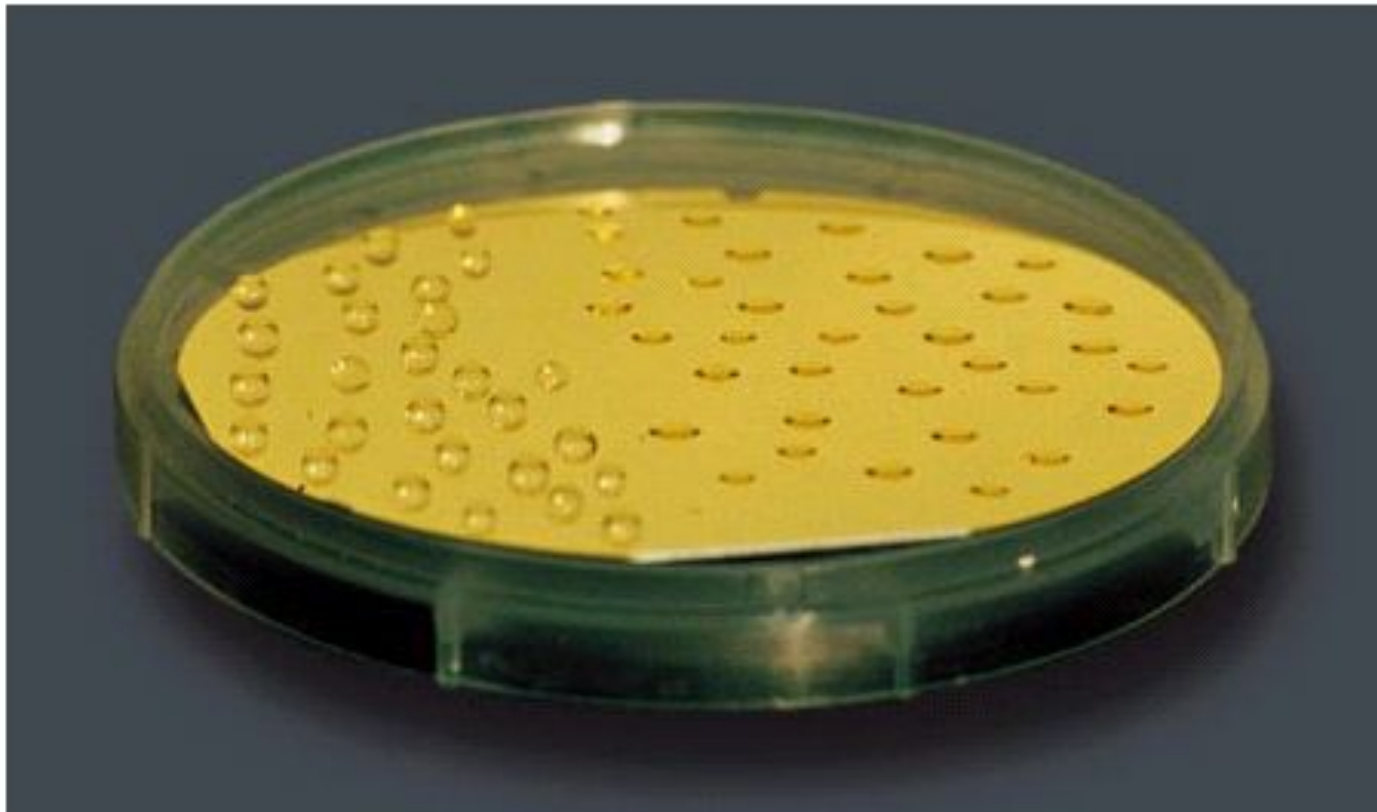


Figure 3.2 (a) X-type deposition; (b) Z-type deposition.



GEORGE W. WHITESIDES

GOLD-COATED SILICON WAFER is often used in studying self-assembled monolayers. In this experiment the left half was covered with a monolayer having a **hydrophobic** surface, the right half with one presenting a **hydrophilic** surface. Drops of water **flattened** on the hydrophilic side but formed **round beads** that **minimized** contact with the surface on the hydrophobic side. The behavior shows that the **outermost part** of the self-assembled monolayer controls the wettability of the surface. The same strategy can be used to control **adhesion, friction and corrosion**.

Получение сверхструктур

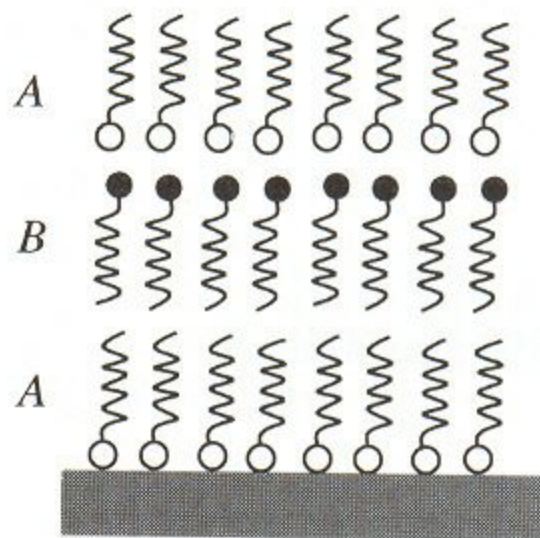


Figure 3.3 An alternate-layer Langmuir-Blodgett film built up from monolayers of compound A and monolayers of compound B.

Активный элемент, полученный по ЛБ технологии

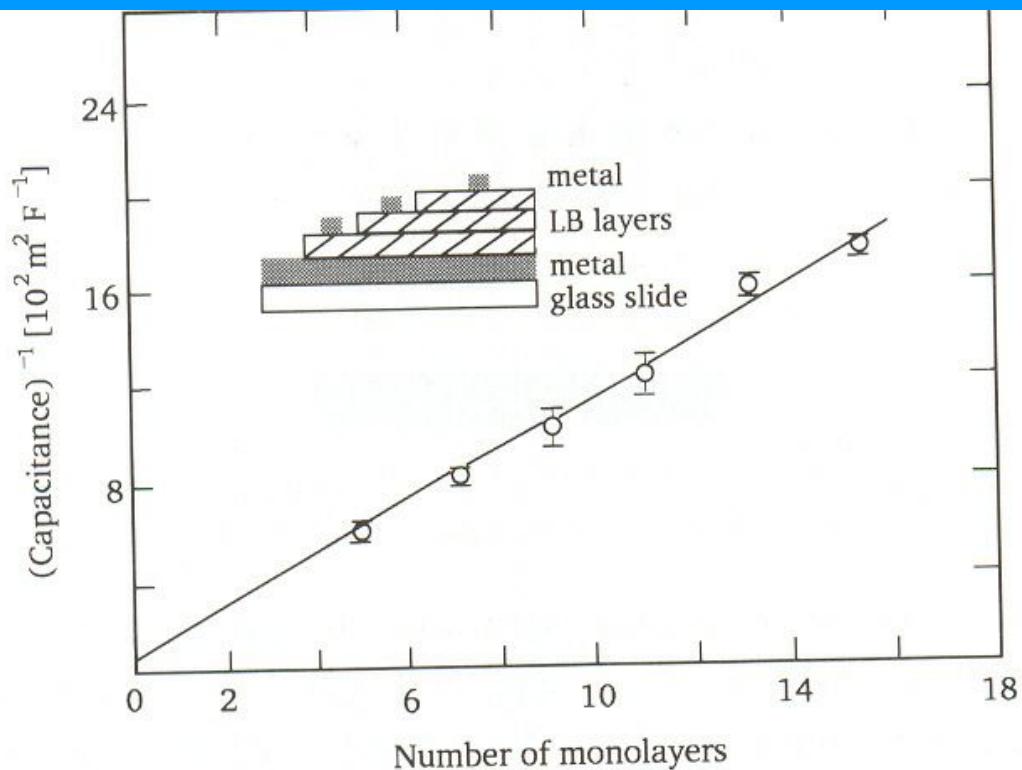
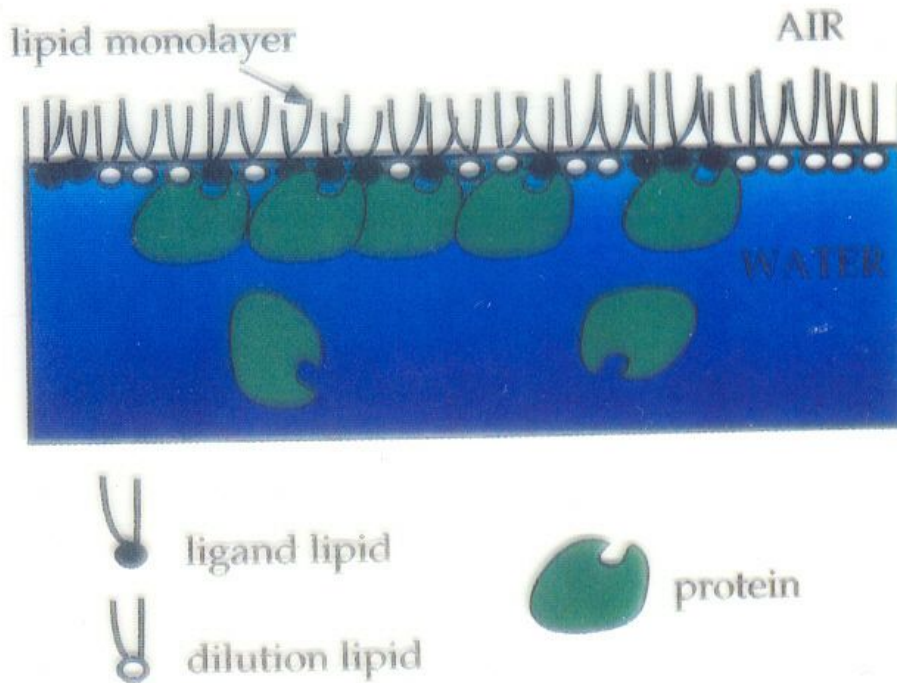


Figure 3.4 Reciprocal capacitance per unit area versus number of monolayers for Au/cadmium stearate/Al structures. The inset shows the structure of the metal/LB film/metal capacitors. (After Batey, 1983.)

Двумерная кристаллизация белков

Hydrosoluble proteins may be adsorbed at the surface of water by specific interactions with a monolayer of

Самосборка
по принципу
ключ-замок

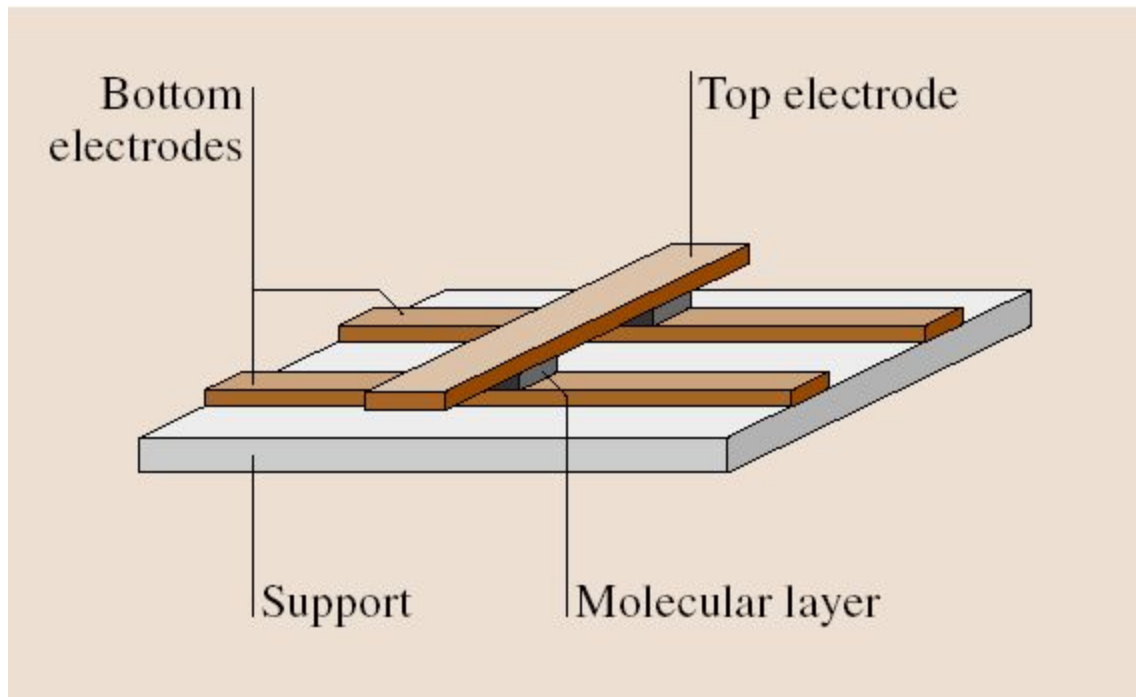


Прототип
биологических
мембран

Fig. 24: Sketch of adsorption and of two-dimensional crystal growth of hydrosoluble proteins bound to insoluble ligand lipids at the air-water interface.

Применение ЛБ пленок

Electrode / molecular monolayer / electrode junction



*Arrays of interconnected **electrode / monolayer / electrode tunneling junctions** can be assembled combining the Langmuir–Blodgett technique with electron beam evaporation.*

Газовые сенсоры, искусственный «нос»

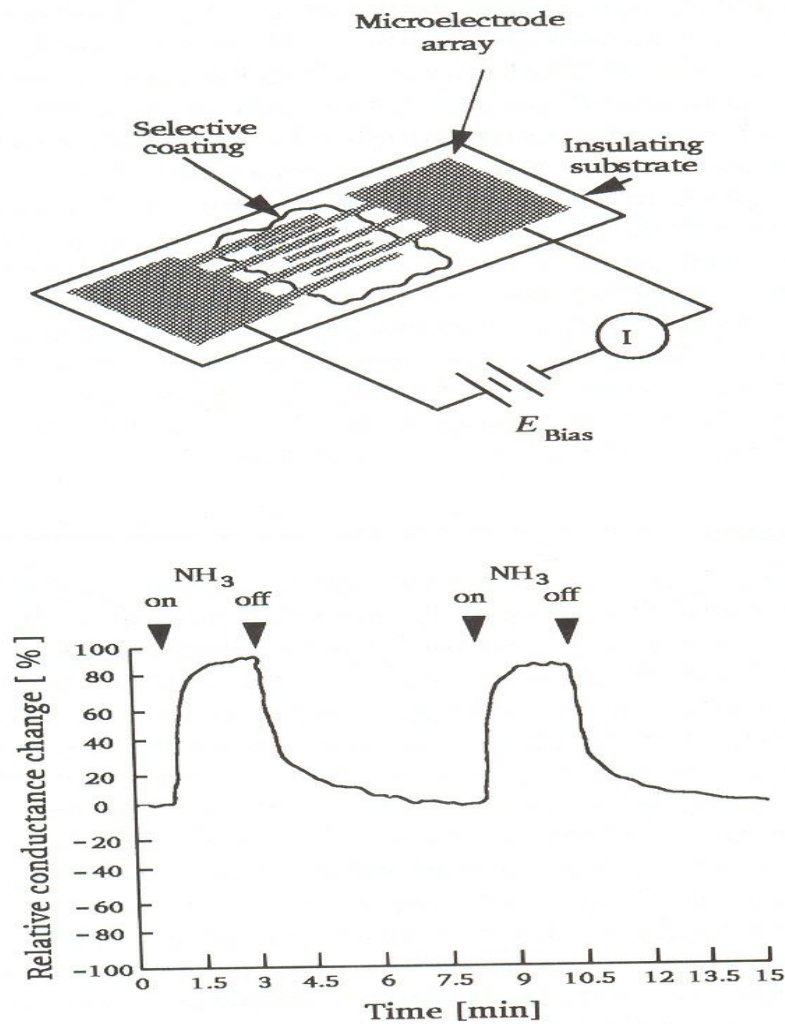


Figure 6.17 Response of a 45-layer copper phthalocyanine LB film to pulses of 2 p.p.m. ammonia. The LB film is deposited onto a planar interdigitated electrode array, as shown above. (After Wohltjen et al., 1985. © 1988 IEEE.)

Тонкопленочные полевые транзисторы

Подзатворный
диэлектрик

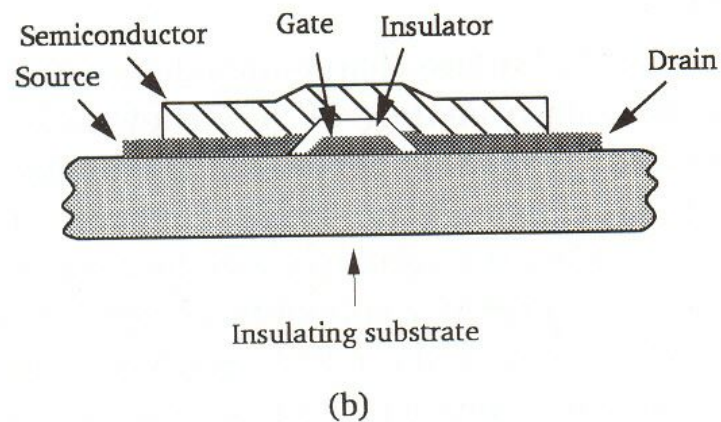
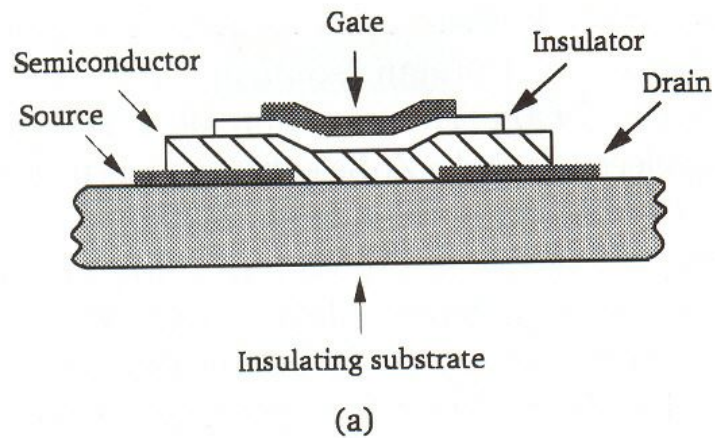


Figure 6.25 Alternative structures for a thin film field effect transistor.

Другие применения:

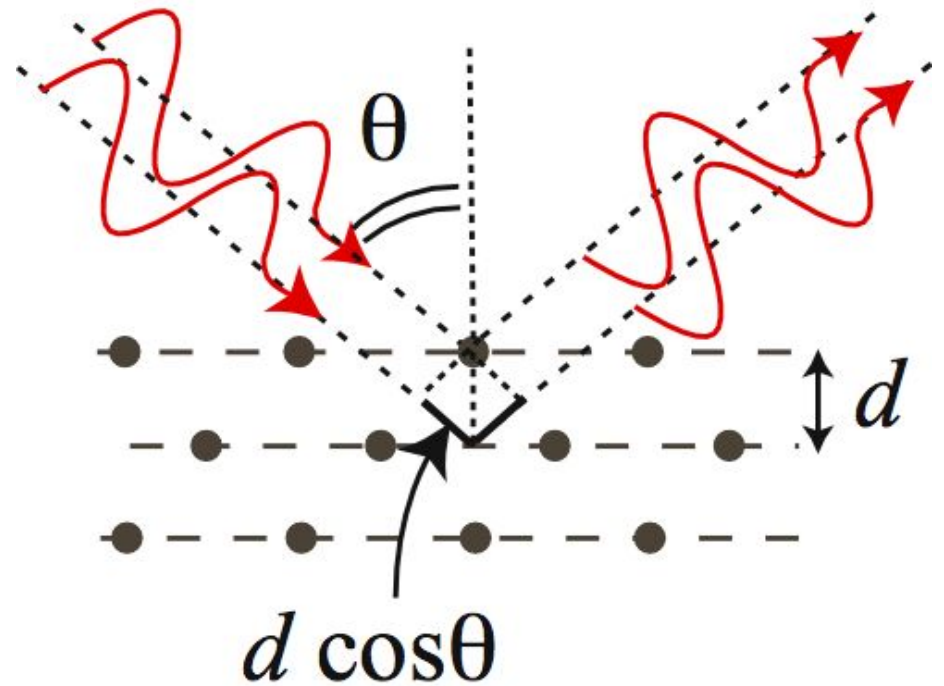
- 1. Отражательные дифракционные решетки для спектрометров рентгеновского диапазона.*
- 2. Покрытия (избирательные фильтры) для солнечных батарей.*

Bragg mirror

Antireflection coatings (Fresnel equations)

Bragg's law:

$$2n_{\text{average}}d\cos(\theta) = m\lambda$$



Полимеры

1.5.1. Синтетические полимеры

Полимеры (или макромолекулы) — это молекулы, имеющие большую молекулярную массу и состоящие из многих малых структурных единиц (элементарных звеньев), соединенных сильными ковалентными связями. Естественными полимерами являются белки, целлюлоза и резина. Полимеры, образованные одинаковыми структурными единицами, называются *гомополимерами*, тогда как *сополимеры* содержат одного типа звеньев в цепи. Геометрия макромолекулы зависит от валентной структуры самих структурных единиц. В простейшем случае *линейных полимеров*, каждое звено соединено только с двумя соседями, как в линейном полиэтилене на рис. 1.13, *а*; структурной единицей является $-\text{CH}_2-$. В разветвленных макромолекулах некоторое число структурных единиц имеет валентность, большую чем два, и они соединены с тремя соседями или более (рис. 1.13, *б*). И, наконец, некоторые полимеры имеют структуру, в которой звенья взаимно связаны в трехмерном пространстве — сшитые полимеры, или полимерные сетки (рис. 1.13, *в*). Вулканизация резины дает пример линейного полимера, «сшитого» атомами серы в полимерную сетку.

полиэтилен

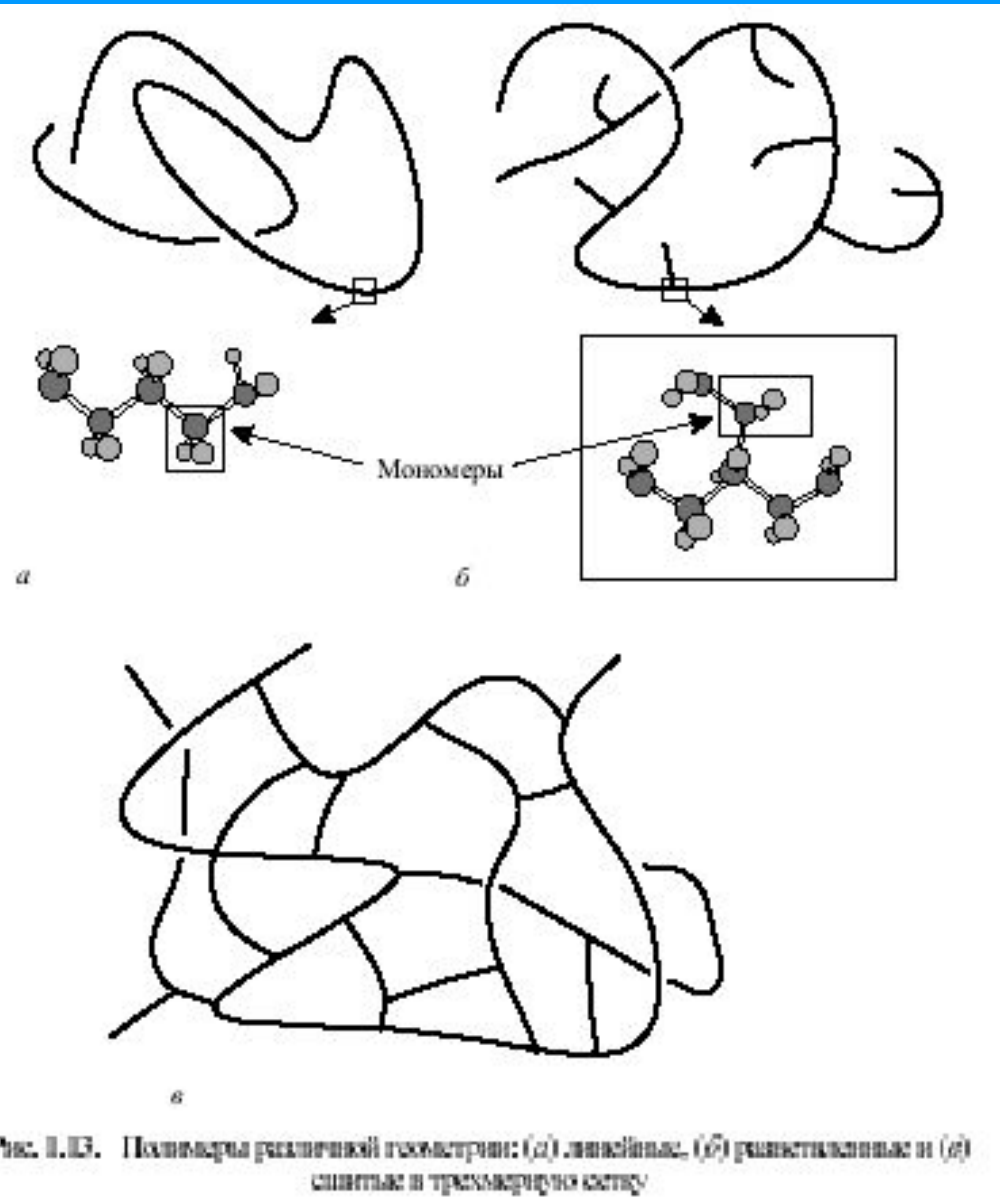
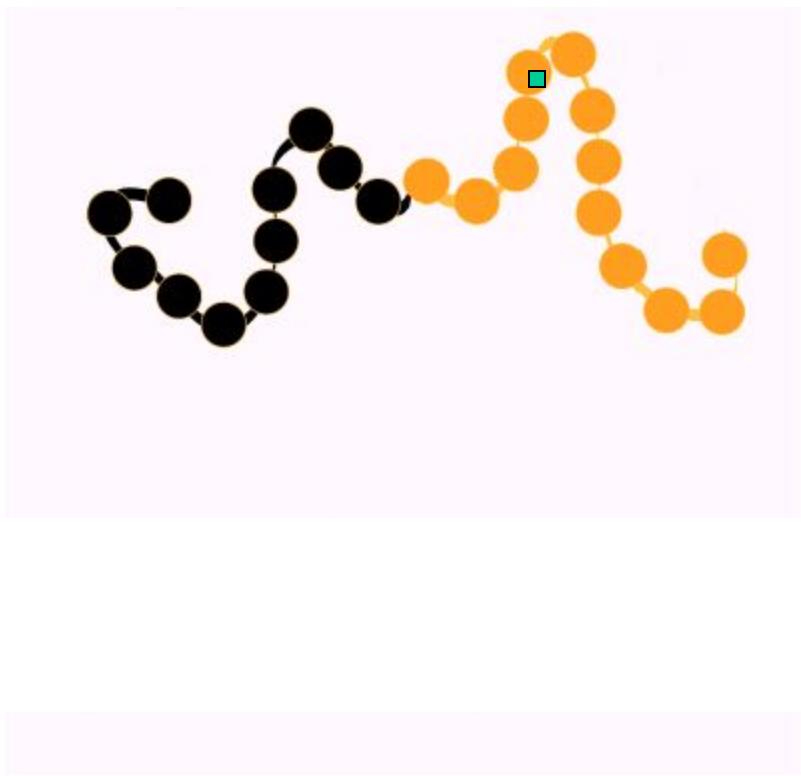


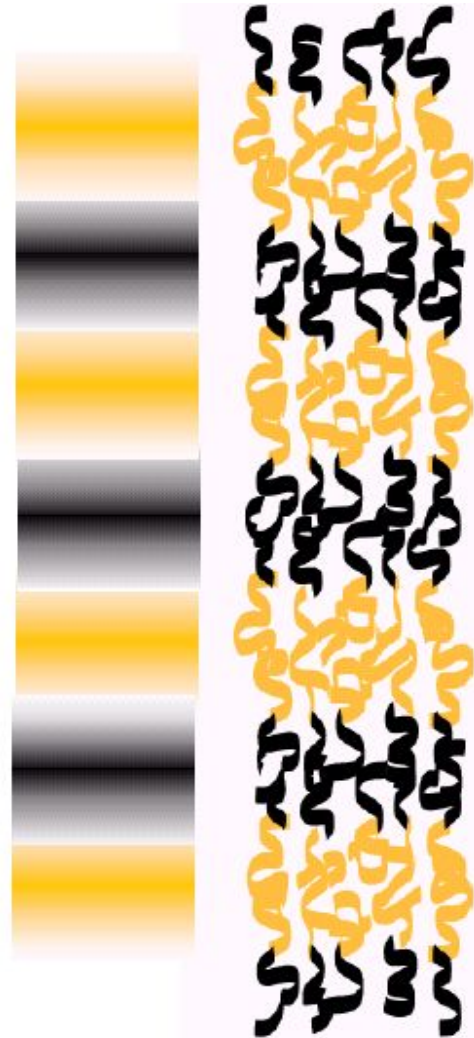
Рис. 1.13. Полимеры различной геометрии: (а) линейные, (б) разветвленные и (в) сшитые и трехмерную сетку

Блок-сополимеры

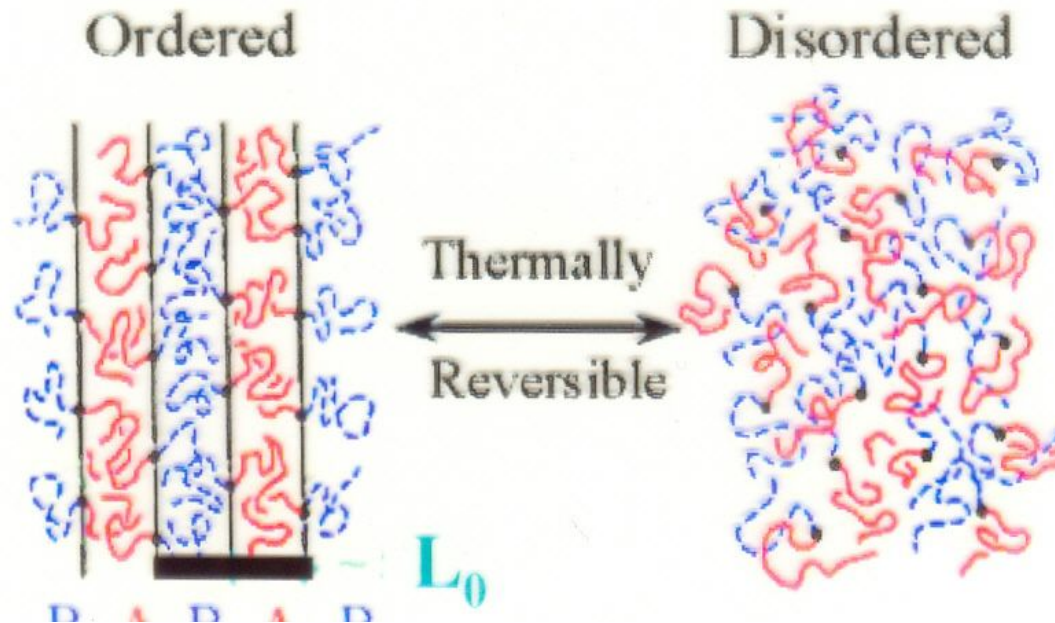
Структура блок сополимеров



Concentration profile $\varphi(r)$



Самоорганизация в блок-сополимерах



Блоки А и В не смешиваются друг с другом и в системе происходит локальное расслоение ниже некоторой температуры T_c .

$$F = U - TS$$

Физика расслоения (разделения фрагментов) макромолекул строится на основе **общей теории упорядочения в бинарных смесях жидкостей (сплавов)**, рассмотренной ранее с помощью **решеточной модели**.

Полномасштабная сегрегация невозможна вследствие ковалентной связи между блоками. Вместо этого происходит **локальное (микрофазное) разделение** фрагментов цепи с образованием областей, обогащенных блоками А или В.

$$\chi = (k_B T)^{-1} [\epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})] \quad - \text{ параметр Флори-Хаггинса};$$

Здесь ϵ_{AB} , ϵ_{AA} и ϵ_{BB} энергии, относящиеся к парным взаимодействиям полимерных звеньев. Тенденция к разделению полимерных блоков:

$$\chi > 0; \chi \sim T^{-1}$$

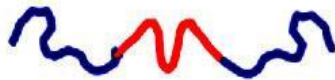
Synthetic self-assembly : block copolymers

monomers : styrene, dienes, acrylates, oxirans, siloxanes

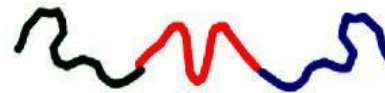
synthesis : mainly living anionic polymerisation $M_w/M_n \approx 1.05$



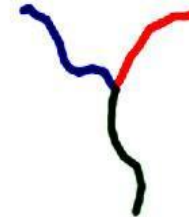
AB diblock



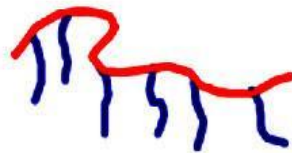
ABA triblock



ABC triblock



ABC star block

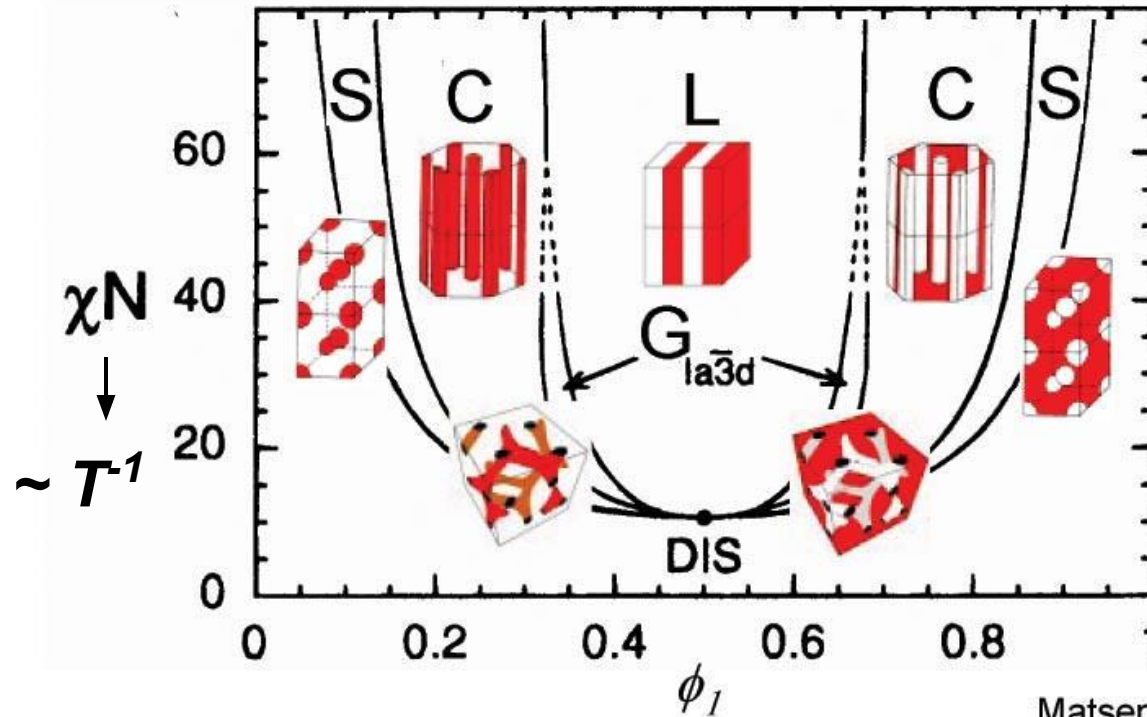


AB_n comb



$(AB)_n$ multiblock⁹

Block Copolymer Phase Behavior



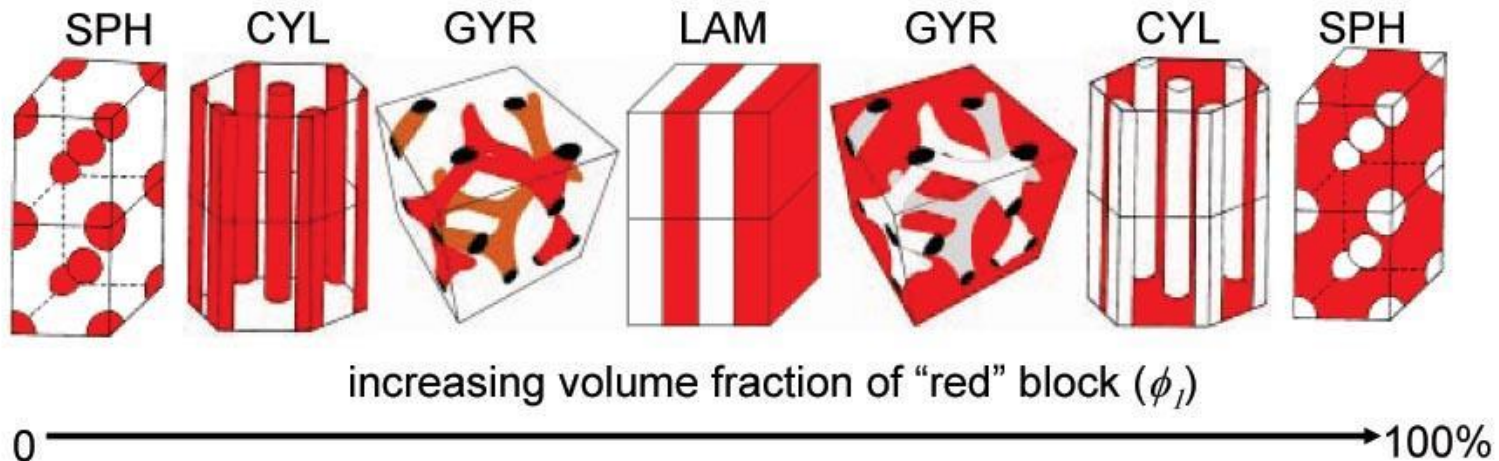
Matsen and Bates (1996)

“ χN ” interblock segregation strength:

- At low χN , block copolymer melt is “disordered” or homogeneous
- At high χN , block copolymer melt is “microphase separated”

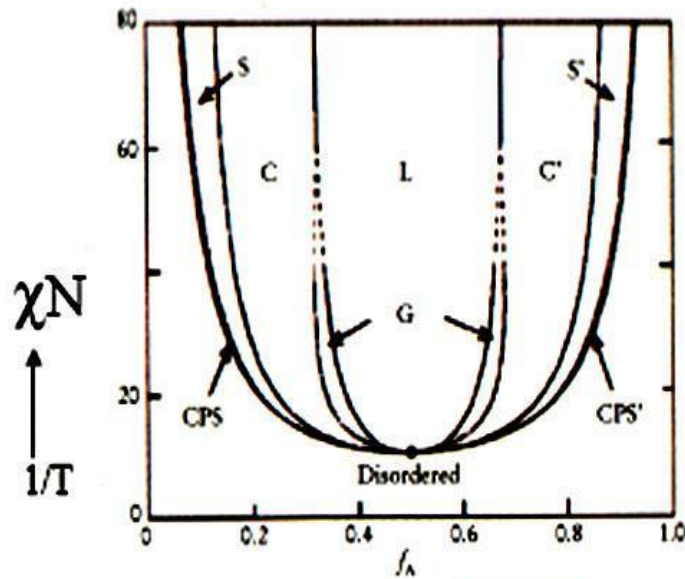
At equilibrium,

- Blends: get macroscopic phase separation of A and B
- Block copolymers: only one component, no macroscopic phase separation, but get A- and B-rich microdomains (comparable to size of block; order ~ 10 nm)

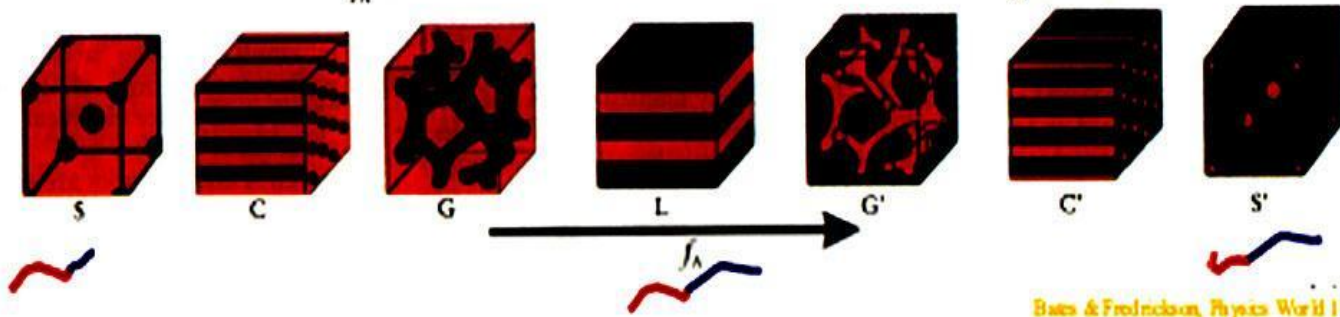
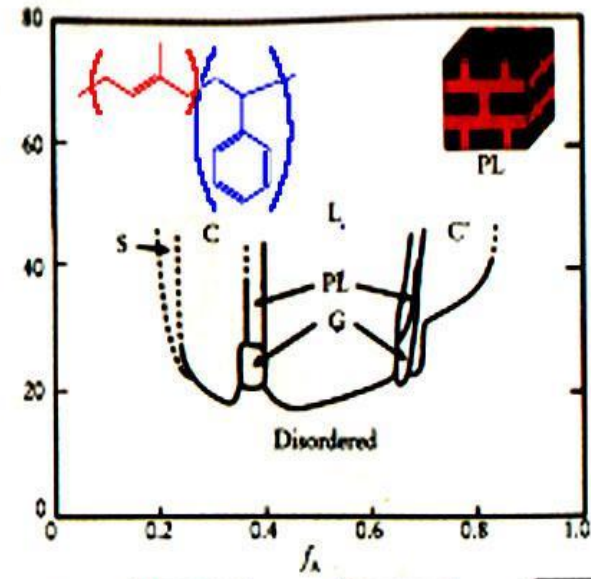


Comparison of theoretical and experimental phase diagrams

Matsen et al Macromolecules 1994,1996



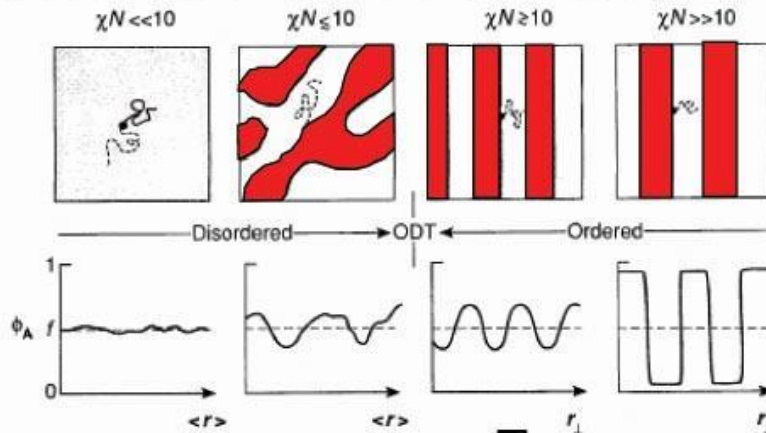
Khandpur et al Macromolecules 1995



Bates & Fredrickson, Physics World 1990

Theoretical Treatment of Block Copolymer Phase Behavior

Composition profile of a block copolymer ($\phi = 0.5$)



Bates, *Science*, 1991.

Weak Segregation Limit (Leibler, 1980)

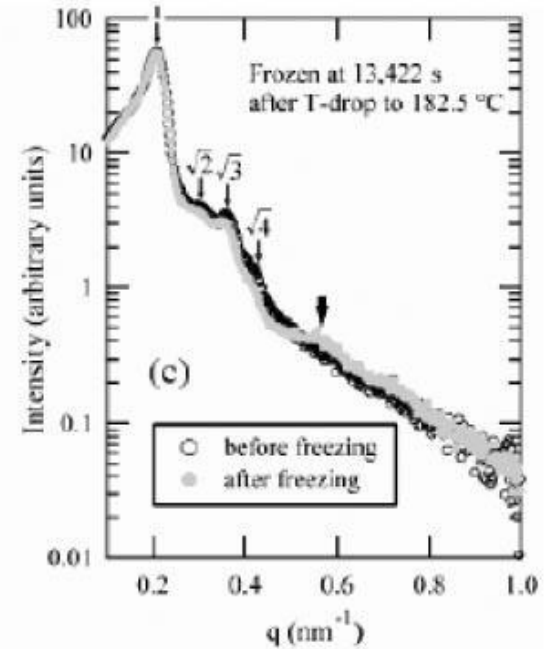
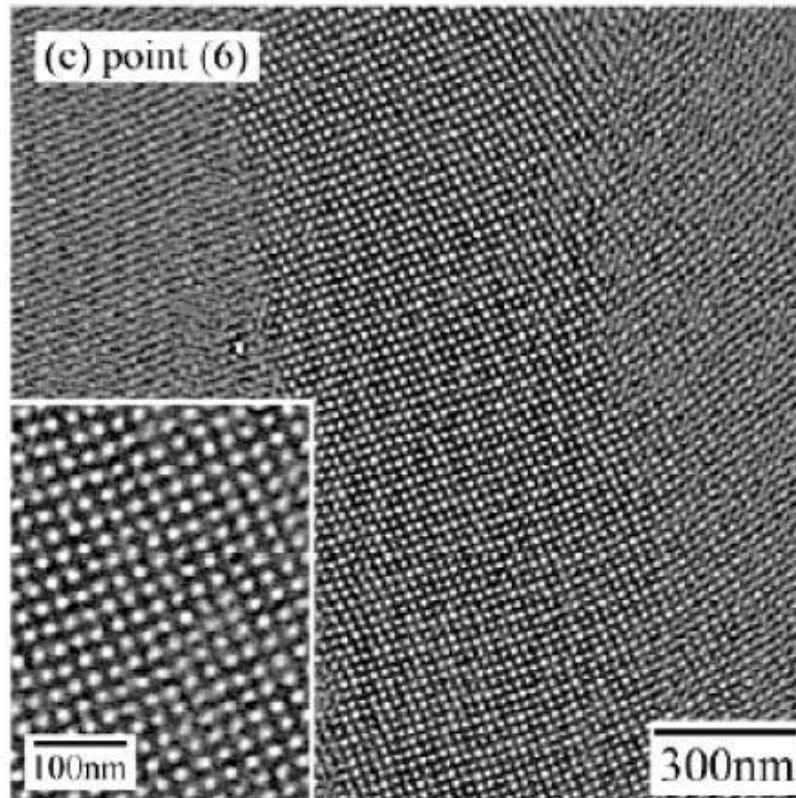
- Valid when $\chi N \sim 10$ (onset of microphase separation)
- Assumes Gaussian random coils but accounts for monomeric interactions
- Predicts $d \sim N^{1/2}$ (similar to that of homopolymer random coils; unstretched)

Strong Segregation Limit (Semenov, 1985)

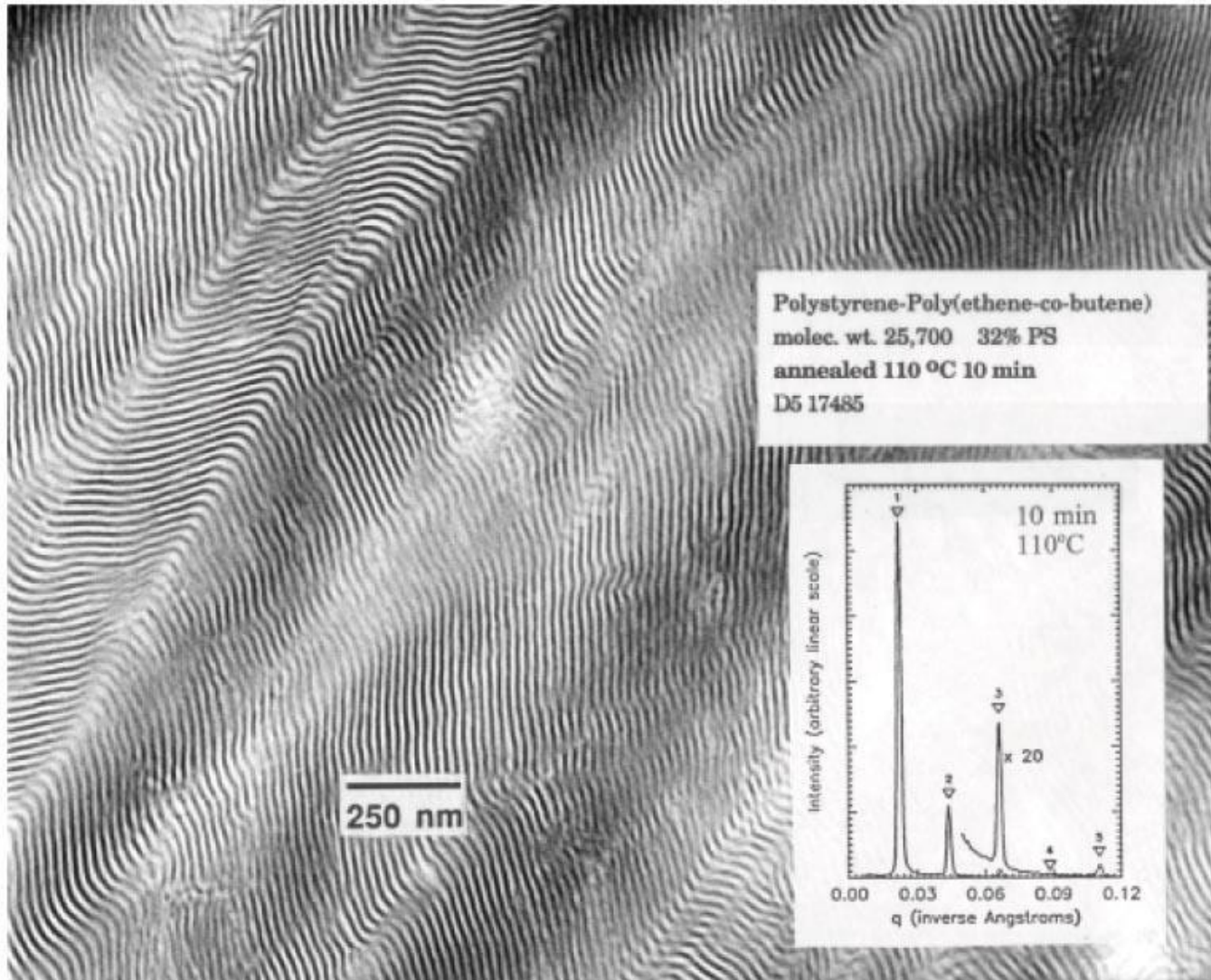
- Valid when $\chi N > 20$
- Square wave profile; assumes small characteristic interfacial thickness
- Predicts $d \sim N^{2/3}$ (chains are more stretched out than when they are in a random coil configuration)



Block Copolymer Morphology: BCC Spheres



Block Copolymer Morphology: Alternating Lamellae

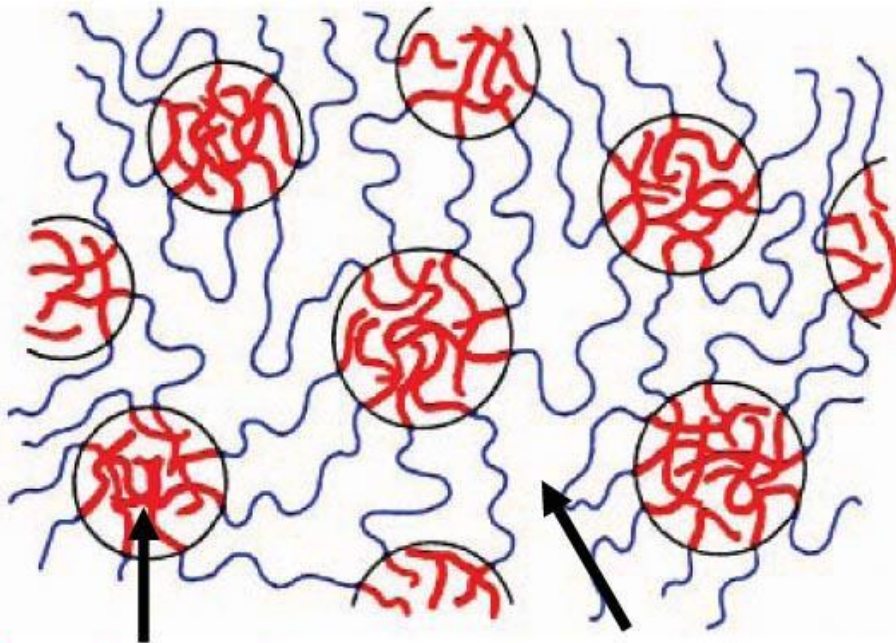


Block Copolymer Applications

AB Diblock



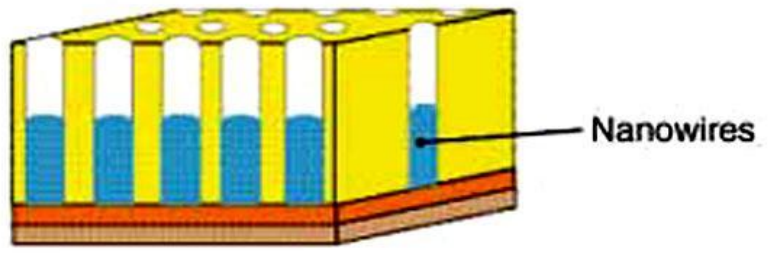
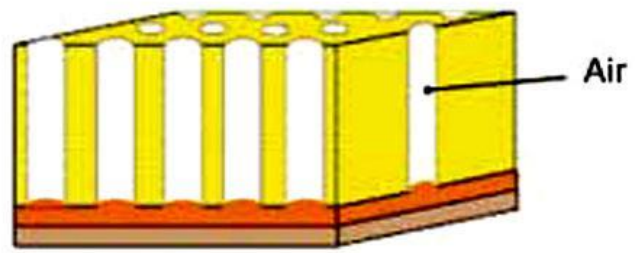
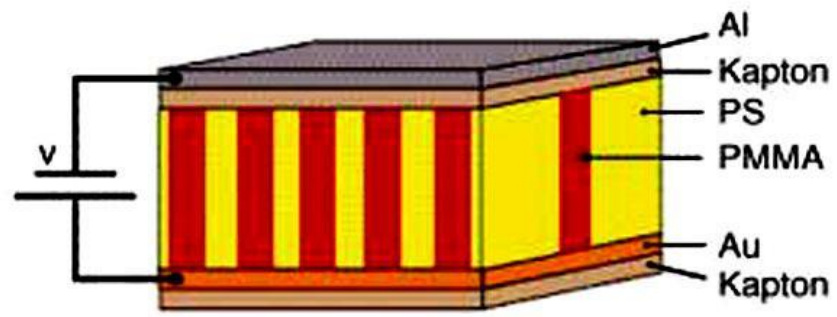
ABA Triblock



A -- glassy spheres
(e.g., polystyrene)

B -- rubbery matrix
(e.g., polybutadiene)

- thermoplastic elastomers
- hot-melt adhesives
- toughening additives for plastics
- surfactants/rheology modifiers
- asphalt modifiers
- sealants and coatings
- nanostructured materials



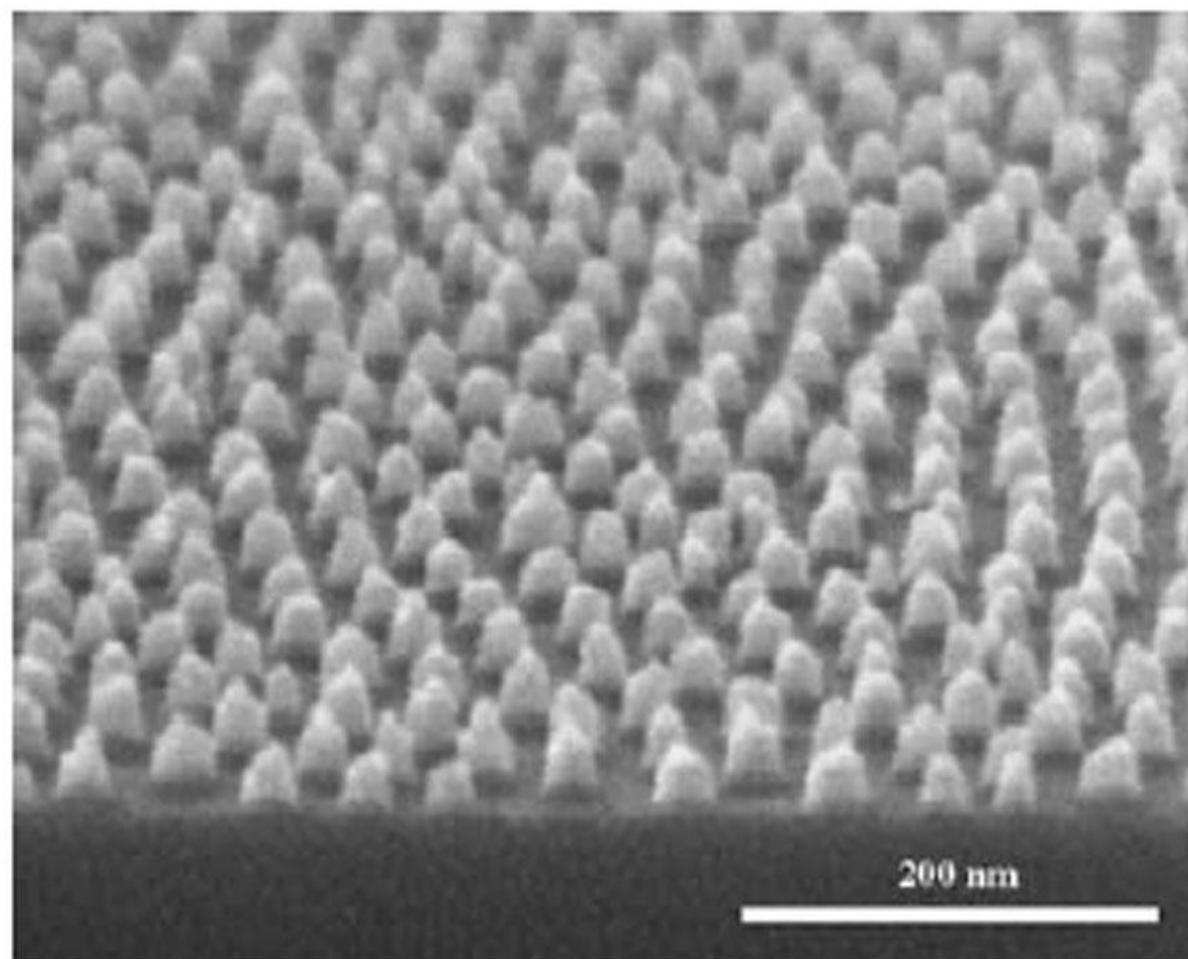
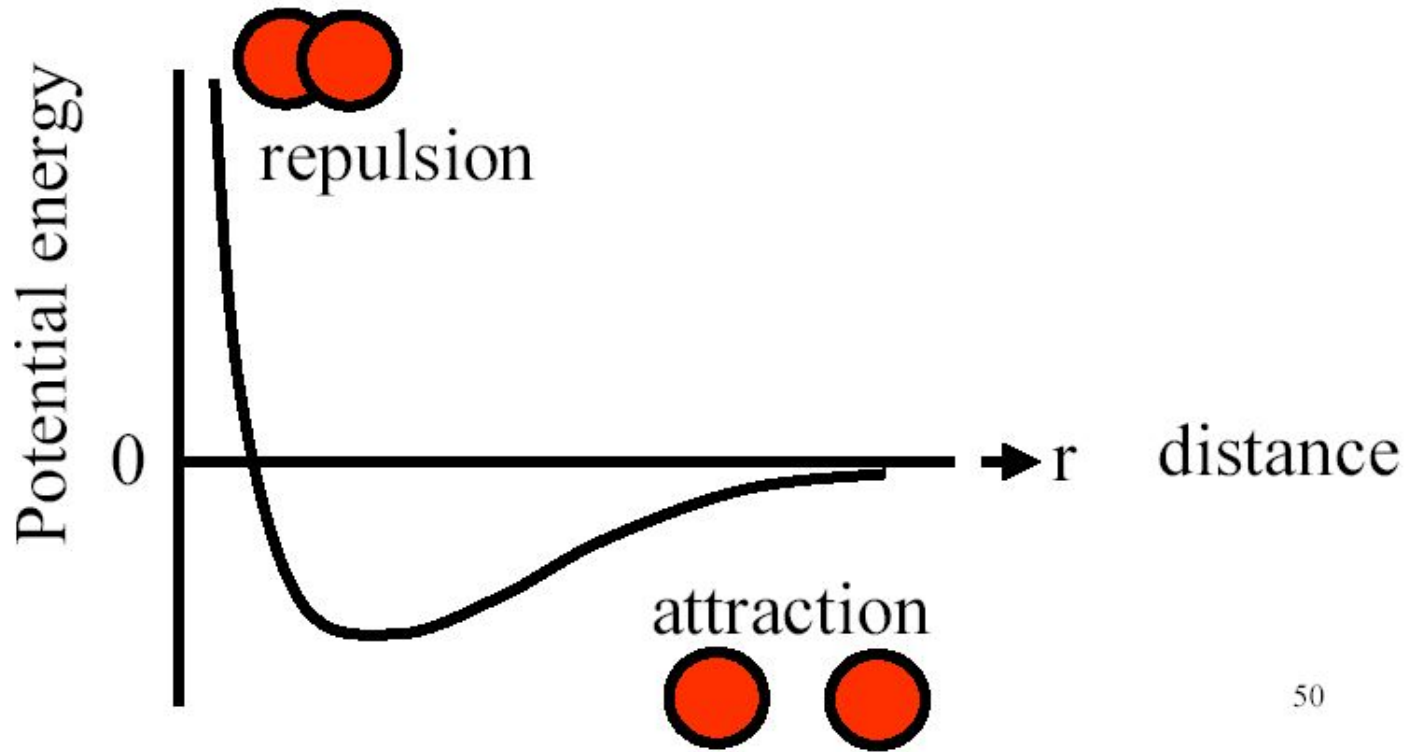


Figure 16. SEM image of PS-PFS mask, after the PS has been removed

Коллоидные кристаллы

Взаимодействие коллоидных частиц в растворе

Typical molecular interaction curve



Примеры коллоидных частиц

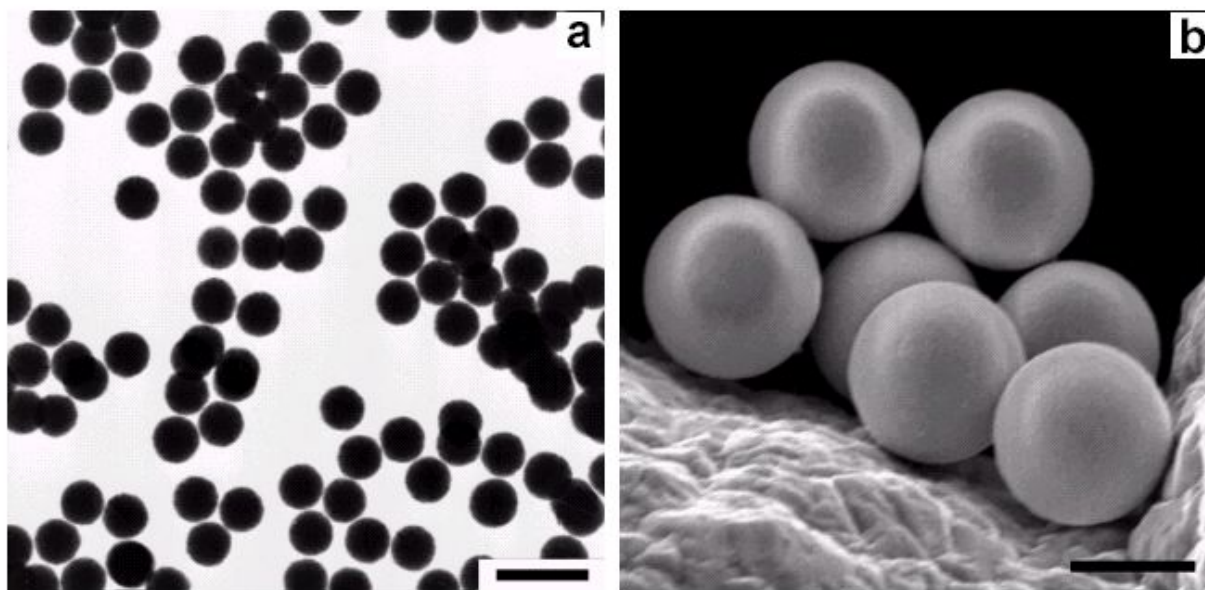


Figure II.1-1 Transmission (TEM **a**) and scanning (SEM **b**) electron micrographs of spherical monodisperse ZnS particles obtained through homogeneous precipitation-aggregation from aqueous solutions of zinc nitrate demonstrating the range of sizes possible: (**a**) Sample 55SN, $R = 103$ nm, $\delta = 3\%$, scale bar 400 nm; (**b**) Sample 13, $R = 1.414$ μm , $\delta = 1\%$, scale bar 2 μm . The size and polydispersity were determined by TEM.

Самосборка из коллоидного раствора

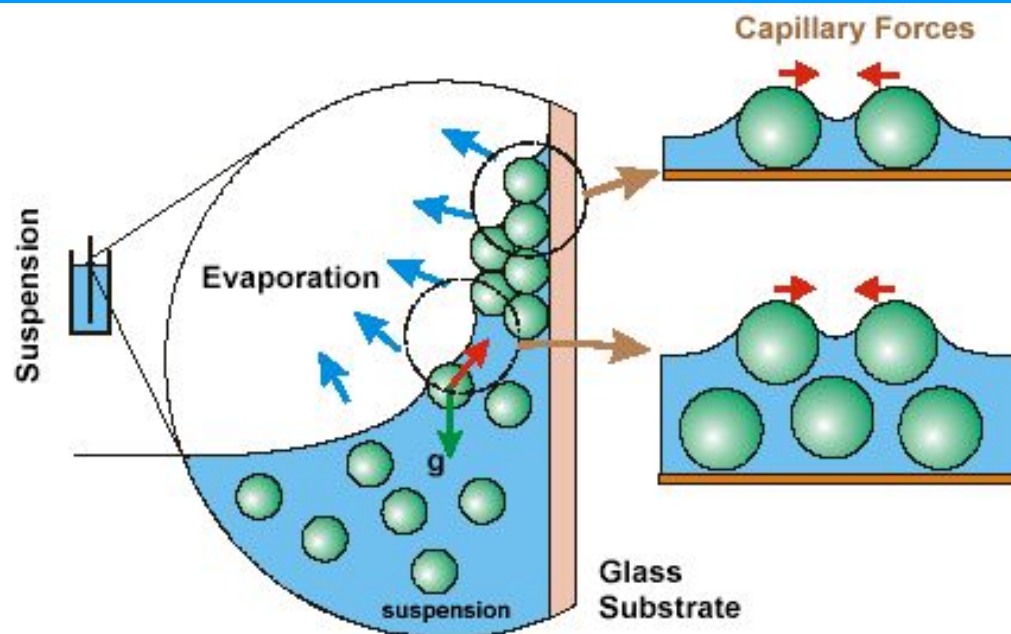
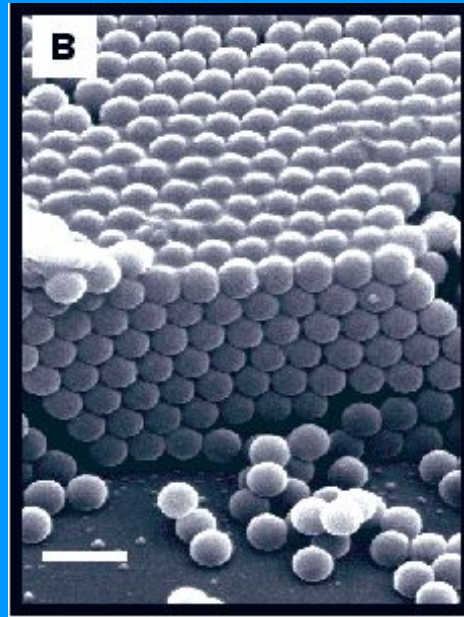
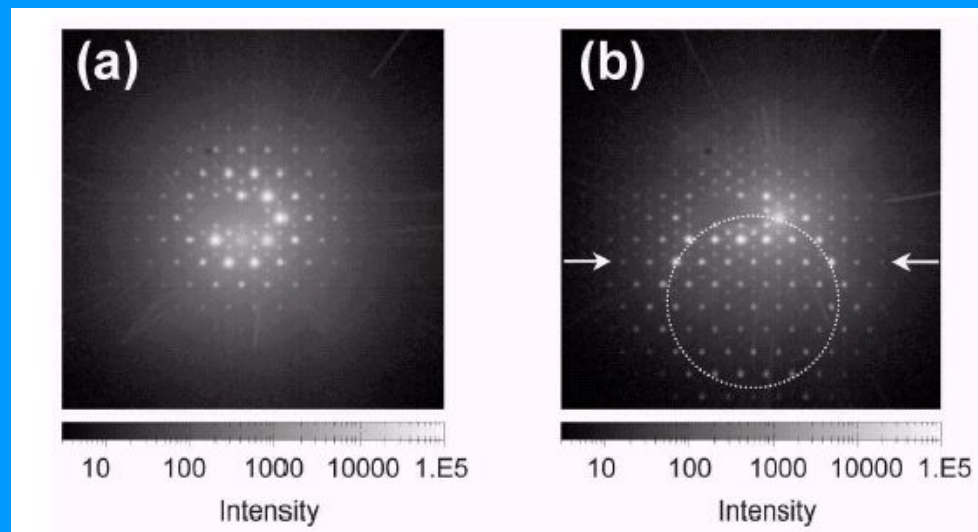
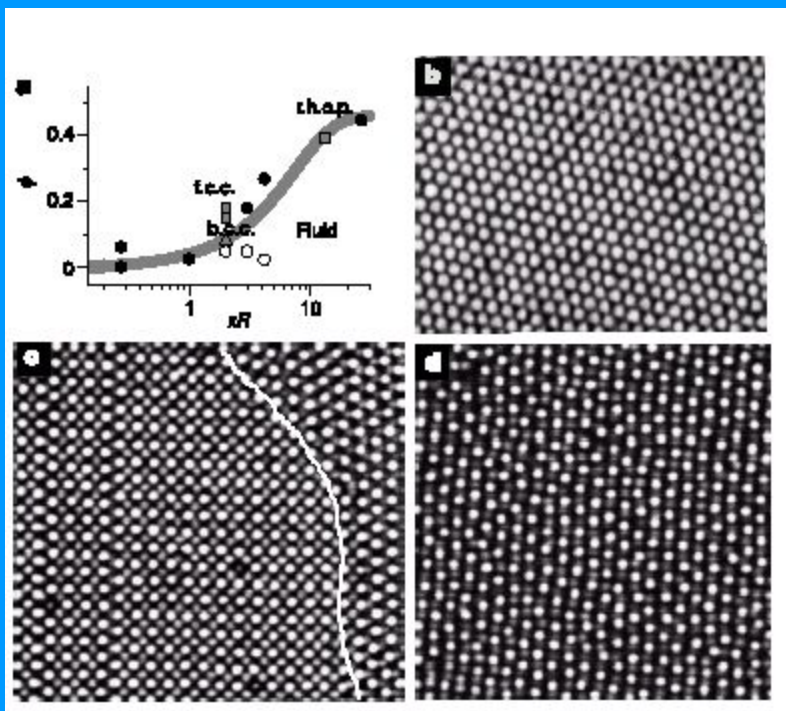


Figure I.4-1 Schematic representation of the vertical control drying method. Particles are transported towards the drying front by a flow that is the result of the evaporation, and crystallized under the action of capillary forces and other surface tension effects.

Коллоидный кристалл



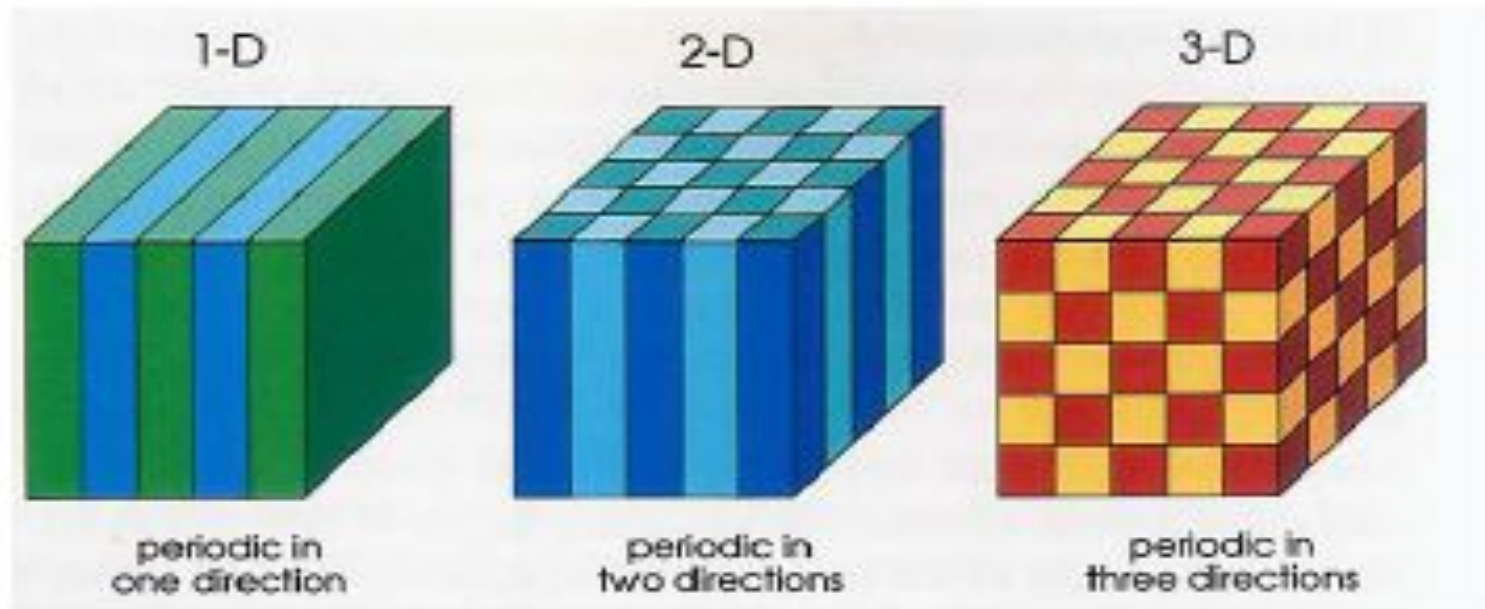
Дифракция рентгеновских лучей на коллоидных кристаллах



Фотонные кристаллы

Основные определения

A photonic crystal is a **periodic arrangement** of a **dielectric material** that exhibits **strong interaction** with light

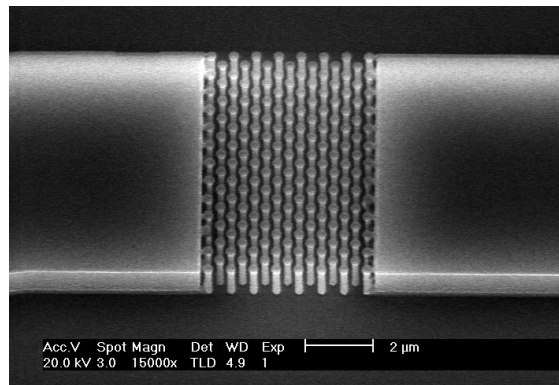


Lattice constants comparable to the wavelength of light in the material.

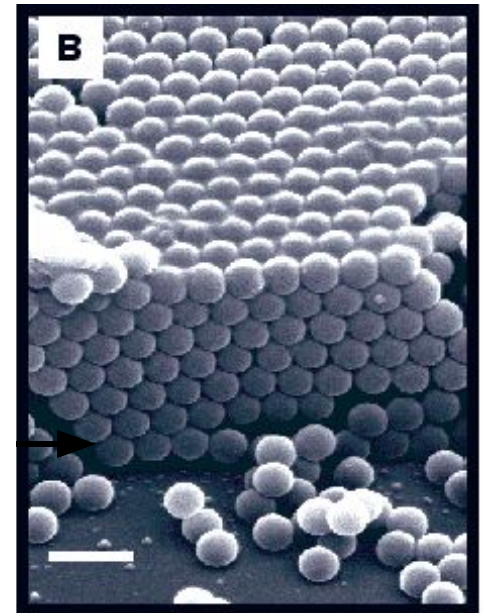
Примеры:



1D: Bragg Reflector

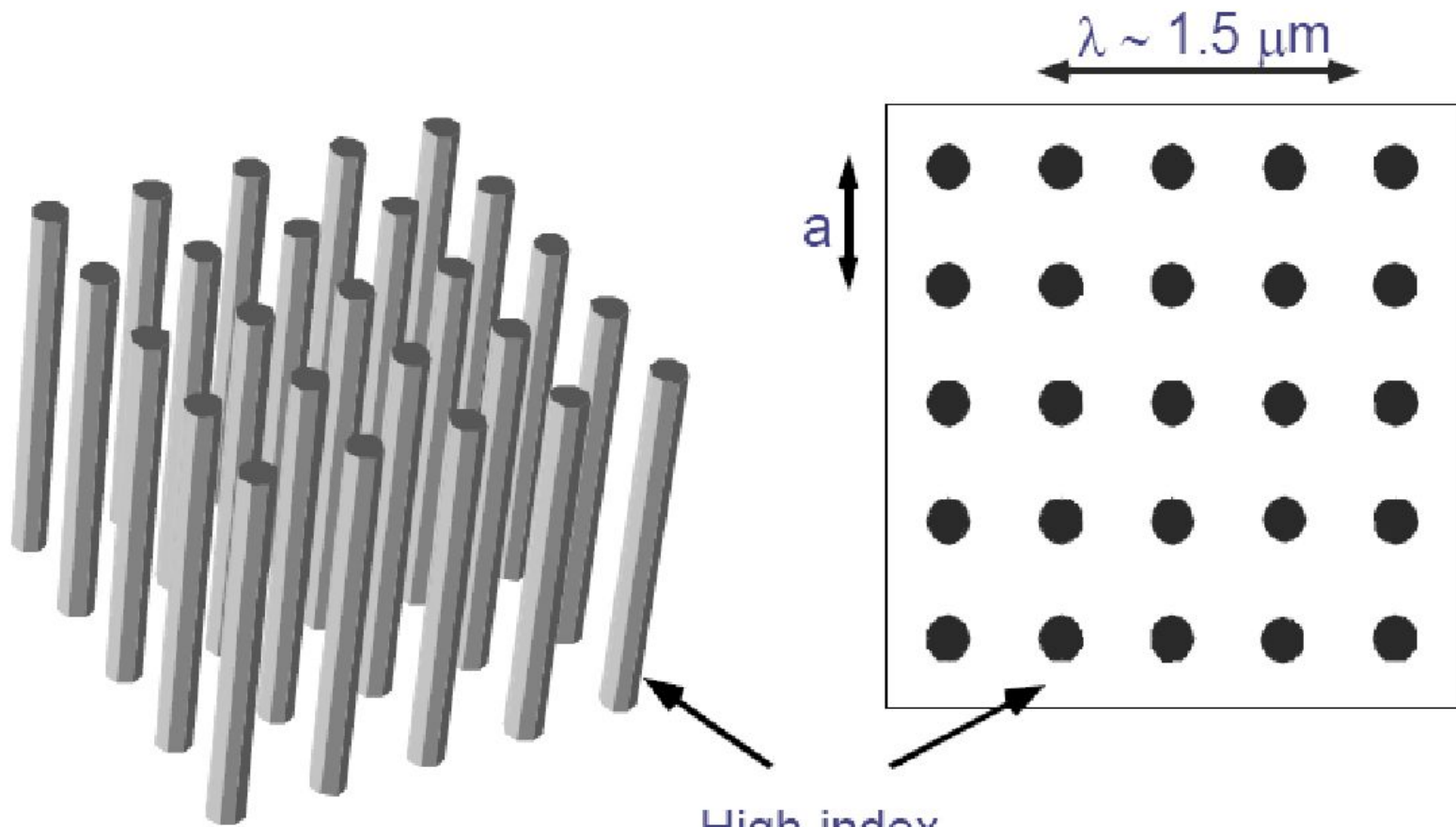


2D: Si pillar crystal



3D: colloidal crystal

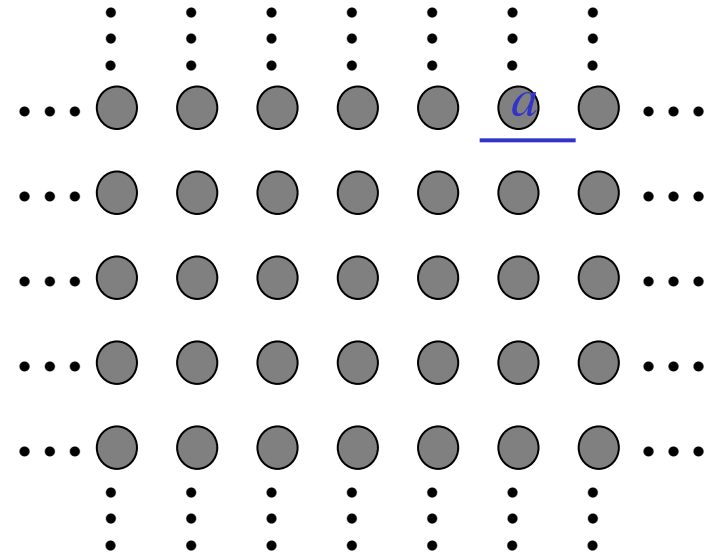
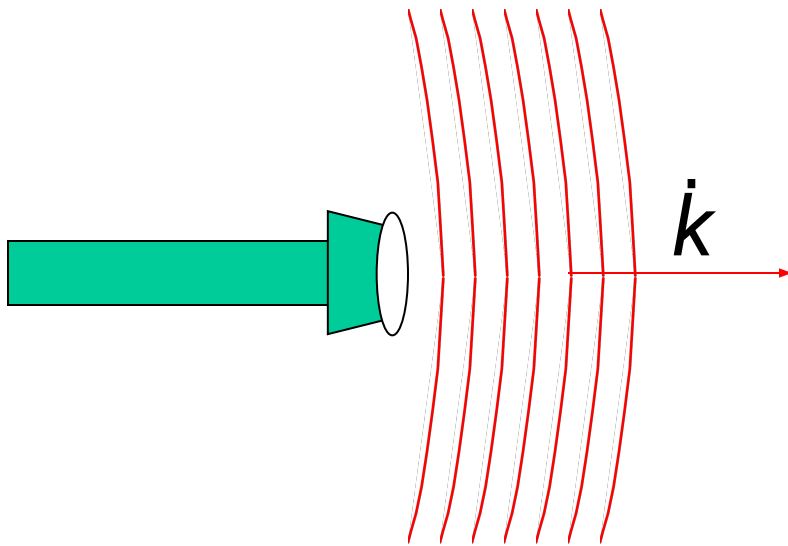
Two-dimensional photonic crystal



High-index
dielectric material,
e.g. Si or GaAs

Morpho butterfly





planewave

$$\dot{E}, \dot{H} \sim e^{i(k \cdot x - \omega t)}$$

$$|\dot{k}| = \omega / c = \frac{2\pi}{\lambda}$$

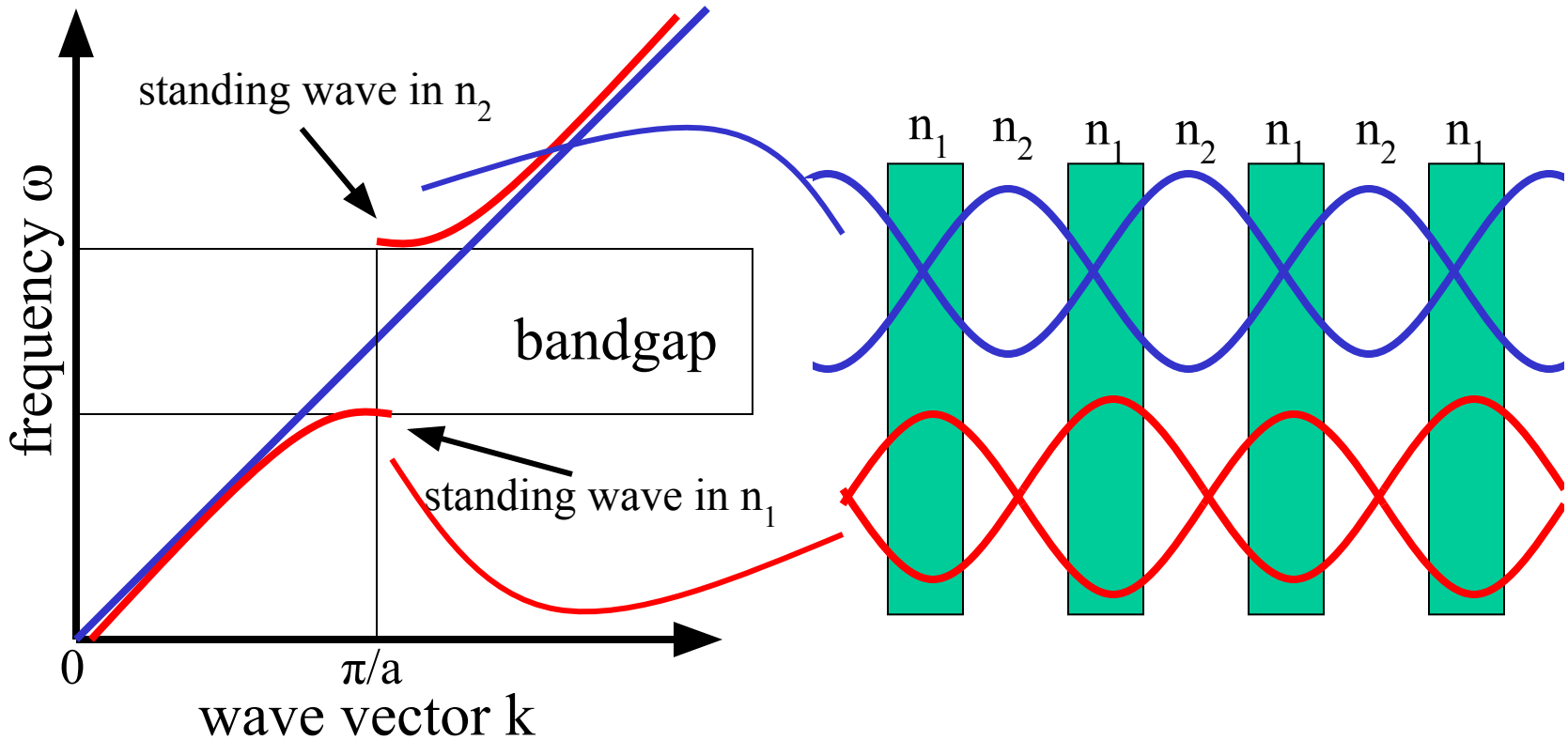
for **most** λ , beam(s) propagate through crystal **without scattering** (scattering cancels **coherently**)

...but for **some** λ ($\sim 2a$), no light can propagate: **a photonic band gap**

Dispersion relation

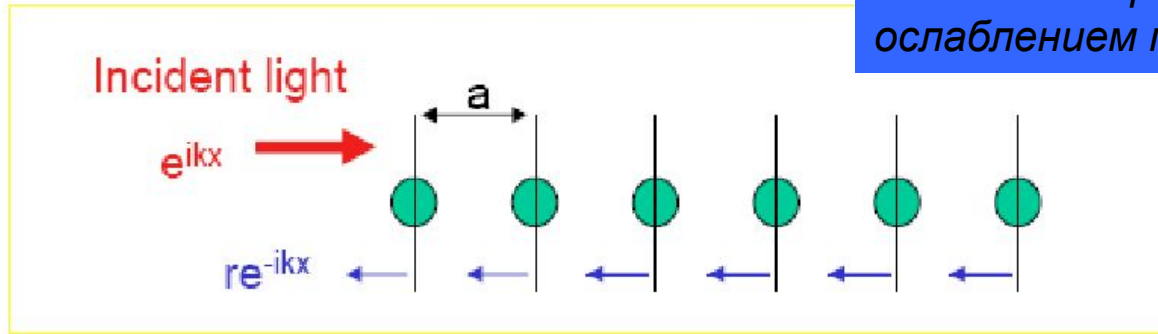
$$\omega = ck$$

n_1 : high index material
 n_2 : low index material



Bragg scattering

*Кинематический подход –
отражение настолько мало,
что можно пренебречь
ослаблением первичной волны*



Regardless of how small the reflectivity r is from an individual scatter, the total reflection R from a semi infinite structure:

$$R = re^{-ikx} + re^{-2ika}e^{-ikx} + re^{-4ika}e^{-ikx} + \dots = re^{-ikx} \frac{1}{1 - e^{-2ika}}$$

Diverges if

$$e^{2ika} = 1 \quad k = \frac{\pi}{a}$$

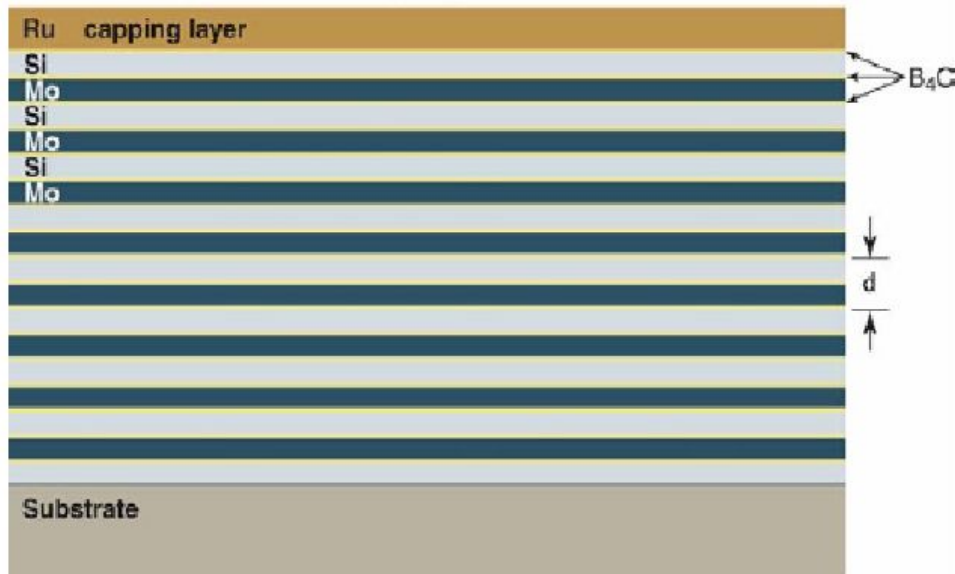
← Bragg condition

Light can not propagate in a crystal, when the frequency of the incident light is such that the Bragg condition is satisfied



Origin of the photonic band gap

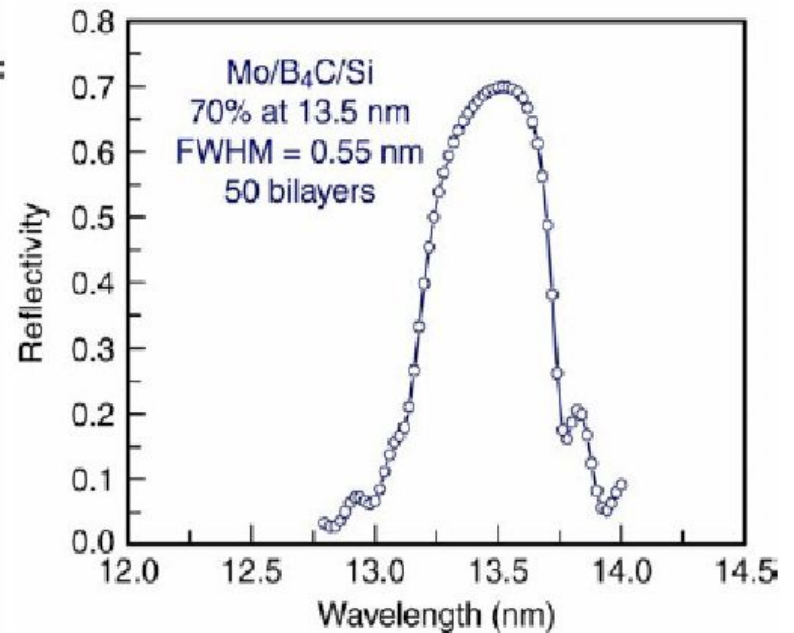
High Reflectivity, Thermally and Environmentally Robust Multilayers Coatings for High Throughput EUV Lithography



$\lambda = 13.4 \text{ nm}$

Ru (1.70 nm)	} $d = 6.88 \text{ nm}$
Si (4.14 nm)	
B_4C (0.25 nm)	
Mo (2.09 nm)	
B_4C (0.40 nm)	

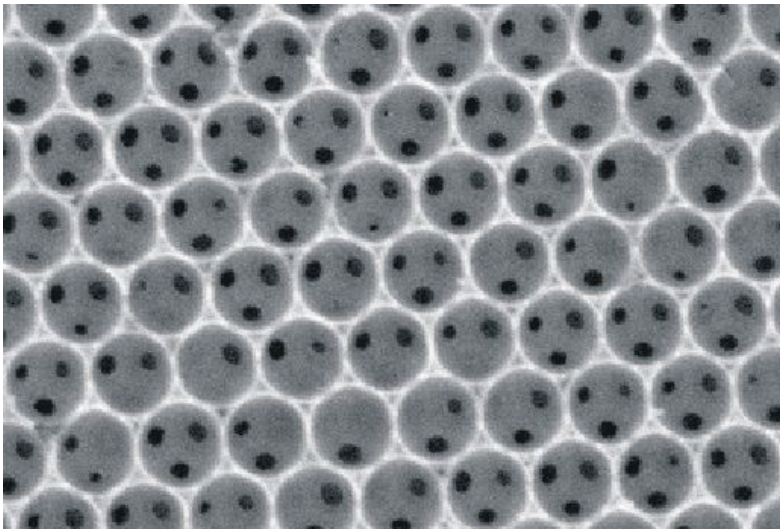
$\Gamma = 0.34$



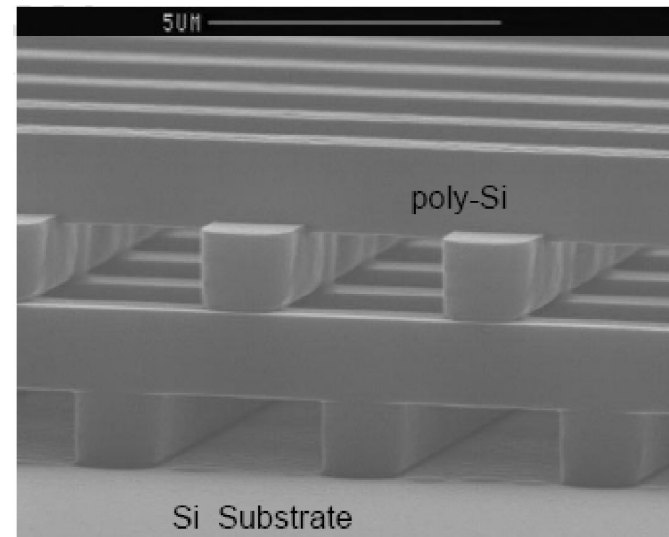
3D Photonic Crystals

- Woodpile structures
- Colloidal crystals
- Inverse opals
- Focused Ion Beam
- ...

Photonic Bandgap: No propagation of light with frequencies within the bandgap for three directions !

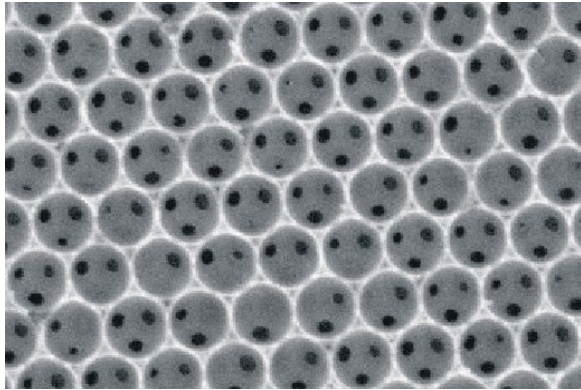


W.L. Vos [AMOLF]



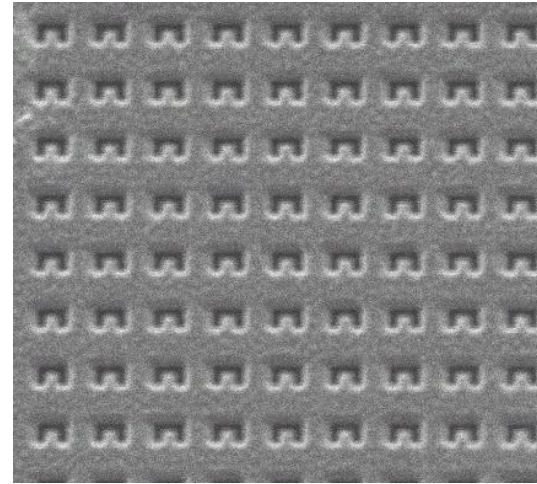
S.Y. Lin et al, Nature **394** (1998) 251

Nanophotonics examples



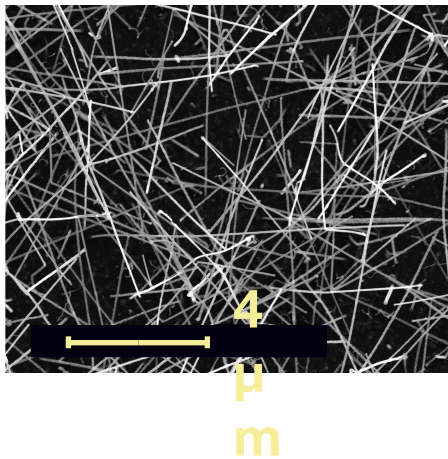
W.L. Vos
AMOLF

Trapping light in
photonic crystals



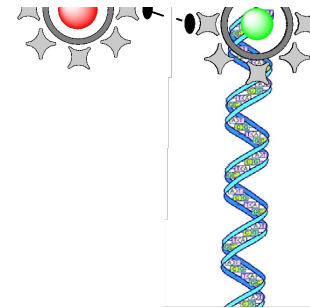
K. Kuipers
AMOLF

Anomalous transmission
through nanohole arrays



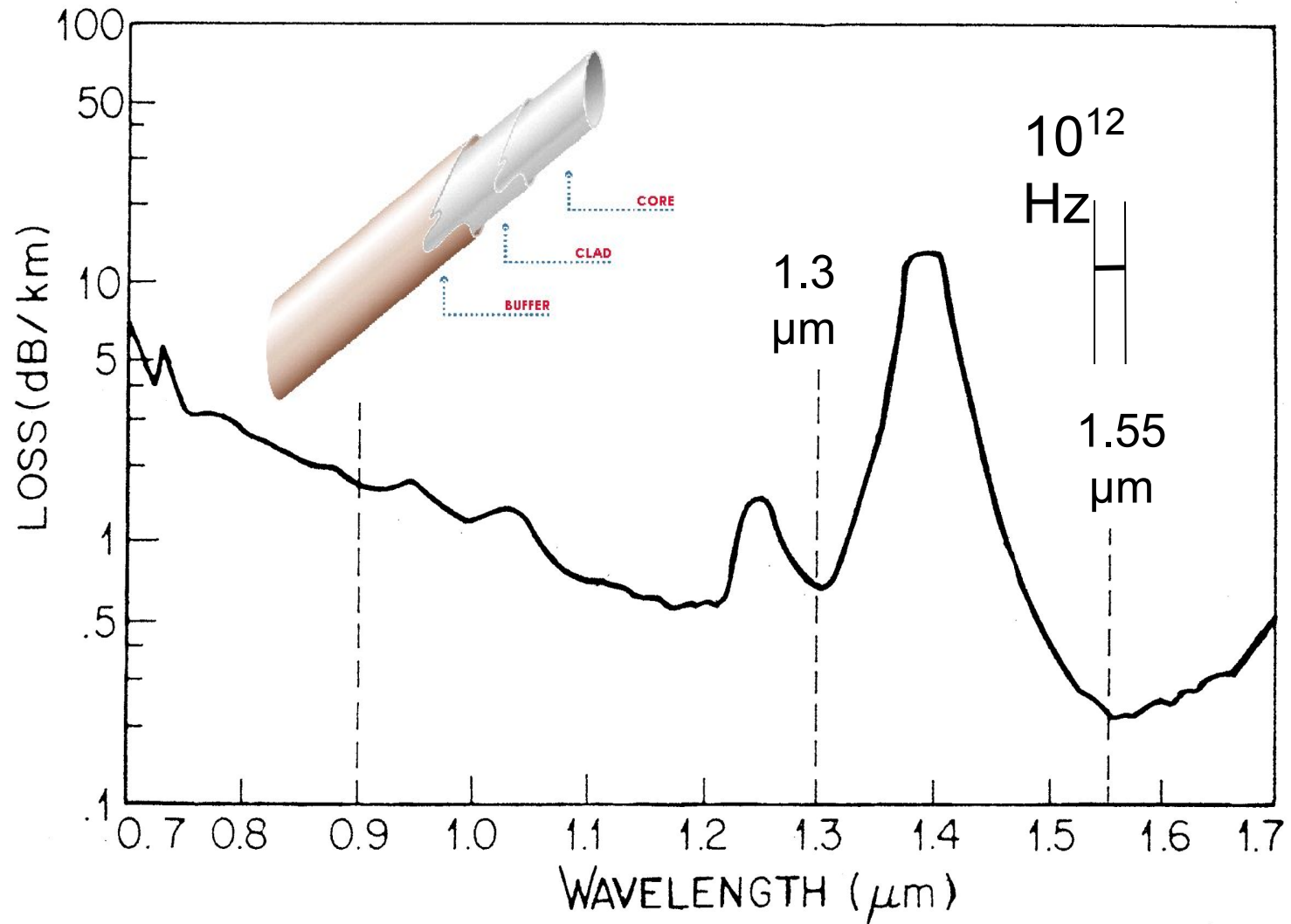
Photonic nanowires

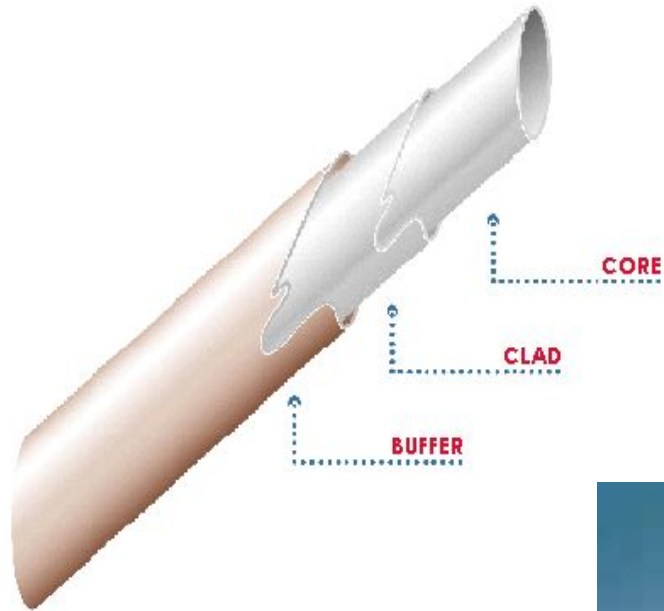
J. Gomez
Rivas
AMOLF,
Philips



DNA-templated quantum dots

Silica fiber transparent at 1.55 μm





Optical fiber:
long distance communication

