

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.228.5 + 539[.19.097+.233]

ЛЭНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ*Л. М. Блинов***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	443
2. Монослой на поверхности воды	444
2.1. Амфифильные молекулы. 2.2. Фазовые переходы в монослое. 2.3. Свойства поверхностных монослоев.	
3. Перенос монослоев на твердые подложки	452
3.1. Метод Лэнгмюра — Блоджетт. 3.2. Другие методы. 3.3. Структурные особенности пленок на твердых подложках.	
4. Оптика моно- и мультислоев	457
4.1. Волноводные свойства. 4.2. Дихроизм и другие спектральные особенности. 4.3. Молекулярная ассоциация. 4.4. Миграция энергии возбуждения.	
5. Нецентросимметричные мультислой	463
5.1. Замечания о структуре. 5.2. Макроскопическая («спонтанная») поляризация, пирозэффект и пьезоэффект. 5.3. Фотоиндуцированная поляризация. 5.4. Эффект Штарка. 5.5. Нелинейно-оптические явления.	
6. Электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства пленок Лэнгмюра — Блоджетт	468
6.1. Электрические и магнитные свойства. 6.2. Фотоэлектрические процессы. 6.3. Фотохимические превращения.	
7. Заключение. Лэнгмюровские пленки и молекулярная электроника	474
Список литературы	475

1. ВВЕДЕНИЕ

Для современной физики характерен повышенный интерес к материалам со сложной молекулярной структурой. Все чаще физик заимствует объекты исследования у химика или биолога. Синтетические красители, скажем, оказались уникальной средой для перестраиваемых лазеров. Органические металлы служат моделями для исследований механизмов сверхпроводимости. Жидкие кристаллы заставили по-новому взглянуть на проблему фазовых переходов в системах с пониженной размерностью. Некоторые органические кристаллы, в частности аминокислоты, обладают уникальными нелинейно-оптическими свойствами. И вот теперь возрождается интерес еще к одной необычной молекулярной системе — лэнгмюровским пленкам.

Сначала о терминологии, еще не вполне устоявшейся. Под лэнгмюровскими пленками чаще всего понимают мономолекулярные слои поверхностно-активных органических веществ, находящиеся на границе раздела жидкой (как правило, это вода) и газообразной (воздух) фаз. Если же эти монослои переносить на твердую подложку, то получится твердая мономолекулярная или мультимолекулярная пленка, называемая пленкой Лэнгмюра — Блоджетт. В данном обзоре мы в общем-то следуем этой терминологии, однако употребляем термин «лэнгмюровская пленка» еще и в более широком смысле, охватывая им как собственно лэнгмюровские пленки, так и пленки Лэнгмюра — Блоджетт.

В истории изучения лэнгмюровских пленок можно проследить три этапа. С древнейших времен люди наблюдали за растеканием масла по поверхно-

сти воды, использовали в практических целях эффект успокоения морских волн пленкой масла, а Б. Франклин в 1774 г. сделал даже первый полуколичественный опыт¹, оценив площадь, на которую растекалась ложка оливкового масла. С работ А. Поккельс и лорда Рэля^{2,3} в конце XIX века начинается второй этап, для которого характерны детальные исследования монослоев на поверхности воды и их переноса на твердые подложки. Решающий вклад при этом внес И. Лэнгмюр, установивший мономолекулярную природу поверхностных пленок и предложивший (вместе с К. Блоджетт) метод их переноса на твердую подложку^{4,5}. Подробно результаты этих исследований изложены в монографии Дж. Гейнса⁶. Заметный вклад в изучение электрических свойств границы раздела и реологии поверхностных слоев на этом этапе внесли советские исследователи А. Н. Фрумкин⁷ и А. А. Трапезников⁸. Начало третьего этапа, по-видимому, можно отсчитывать от серии работ Г. Куна и его школы^{9,10}. Основной идеей этих работ является принцип молекулярного зодчества, т. е. создания на основе пленок Лэнгмюра — Блоджетт молекулярных ансамблей заранее заданной архитектуры. Последние годы ознаменовались бурным ростом числа публикаций на эту тему. Повсюду развернулись исследования лэнгмюровских пленок самыми современными физическими методами^{11,12}. Это обусловлено, в частности, и резко возросшим интересом к данным системам со стороны техники. Технология получения тонких и сверхтонких пленок, предложенная Лэнгмюром и Блоджетт, оказалась наиболее перспективной для создания устройств молекулярной электроники.

Мономолекулярные пленки на границе раздела фаз и многослойные твердые структуры (мультислои), перенесенные на твердые подложки, обладают весьма нетривиальными структурными особенностями и уникальным набором физических свойств. Сейчас появилась возможность изучения свойств двумерных (или квазидвумерных) твердых и жидкокристаллических структур, исследования взаимодействия молекул на строго контролируемых расстояниях при строго заданной взаимной ориентации. Более того, просматриваются пути изучения процессов самоорганизации материи с помощью тонких физических методов. Исследование лэнгмюровских пленок стало тем перекрестком, к которому с четырех сторон почти одновременно подошли физика, химия, биология и электроника.

В литературе имеется ряд обзоров, посвященных различным аспектам проблемы. Кроме уже цитированных источников^{6,9–12} можно упомянуть монографии^{13,14}, где обсуждаются физико-химические свойства монослоев на воде, а также обзоры^{15–17}, делающие акцент на приложения твердых мультислоев. Подробного обзора, охватывающего по возможности весь круг физических проблем, насколько известно автору, пока нет. Данная статья и является попыткой восполнить этот пробел. В ней в сильной степени использованы материалы двух международных конференций по пленкам Лэнгмюра — Блоджетт, труды которых опубликованы в нескольких томах журнала «Thin Solid Films» (т. 99 и 132–134), чем и объясняется сравнительно частое цитирование этого, довольно специального, журнала.

2. МОНОСЛОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

2.1. А м ф и ф и л ь н ы е м о л е к у л ы

Издавна известно, что «подобное растворяется в подобном». Сравним, например, растворимость органических веществ в таких различных средах, как вода и углеводороды. Вода — сильно полярный растворитель (ее статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$), и в ней легко растворяются органические кислоты, их соли и другие вещества, легко диссоциирующие на ионы. Например, некоторые хорошо известные органические красители, такие как кристалл-виолетт (обычные фиолетовые чернила) или брил-

лиантовый-зеленый (медицинская «зеленка»), представляет собой соли. При диссоциации ионы легко вступают в кулоновское взаимодействие с протонами (H^+) и гидроксидными (OH^-) ионами воды, чем и обусловлена высокая растворимость этих солей в воде. Такие соединения гидрофильны, т. е. «любят воду». С другой стороны, существует обширный класс органических соединений, легко растворяющихся в неполярных растворителях, таких как, скажем, CCl_4 , гексан или другие углеводороды. Кулоновские взаимодействия здесь не играют серьезной роли, а дисперсионные силы не особенно чувствительны к деталям молекулярного строения, так что растворимое вещество легко заменяет собой молекулы растворителя. Из-за легкой растворимости в жирах (липидах) соединения этого класса называются липофильными. Другое их название, гидрофобные соединения, подразумевает «боязнь» воды. На самом деле скорее вода их «боится», поскольку встраивание их в структуру воды сопровождается разрывом многочисленных водородных связей, без какой бы то ни было энергетической компенсации.

Итак, одни органические молекулы гидрофильны, а другие гидрофобны. Но это еще не все. Существуют сложные молекулы, разные части которых обладают в этом отношении разными свойствами, а молекула в целом называется амфифильной. Например, в молекуле стеариновой кислоты, показанной на рис. 1, имеется полярная головка, образованная группой — $COOH$, которая может отдать свой протон воде, а сама зарядиться отрицательно. Головка, таким образом, будет удерживаться в воде силой кулоновского притяжения. В то же время гидрофобный углеводородный хвост — $C_{17}H_{35}$ выталкивается из воды. Компромиссным является расположение молекулы на границе раздела жидкой и газовой фазы. Именно поэтому вещества такого типа называются еще и поверхностно-активными.

Не следует думать, что амфифильные вещества — это какая-то экзотика. Во-первых, мы с ними ежедневно встречаемся в быту (мыла — это соли жирных кислот). Кроме того, это жизненно необходимые соединения (фосфолипиды), из которых строятся биологические мембраны. И, наконец, методами химического синтеза можно создавать амфифильные соединения с самой различной молекулярной структурой. Последнее очень важно для предмета нашей статьи. Действительно, можно взять практически любой класс органических молекул со всеми присущими ему полезными свойствами и модифицировать соответствующие молекулы, «пришив» к ним гидрофобный хвост, а иногда и полярную головку. С некоторыми примерами искусственно созданных амфифильных соединений мы познакомимся далее (обширные таблицы имеются в ^{9,11}). Существенно, что многие из них могут быть полимеризованы, что дает особо прочные пленки.

2.2. Фазовые переходы в монослое

Что получится, если попытаться смешать с водой некоторое количество амфифильного вещества? Конечно, какая-то часть все-таки растворится (порядка, скажем, 10^{-6} моль/м³). Другая часть молекул «вынырнет» на поверхность воды. Третья часть будет собираться в сферические агрегаты-мицеллы, стараясь спрятать свои гидрофобные хвосты внутрь мицелл (рис. 2). Дальнейшее увеличение концентрации приведет к образованию цилиндри-

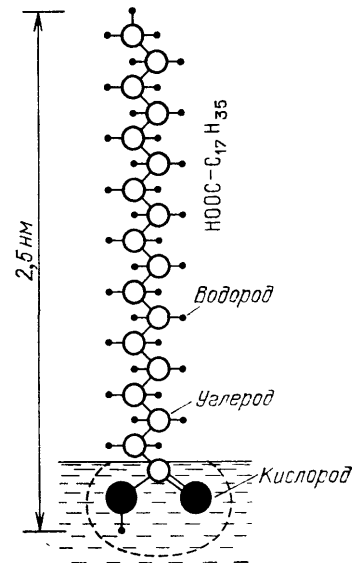


Рис. 1. Модель молекулы стеариновой кислоты и ее химическая формула

ческих мицелл, а затем и слоистой (ламеллярной) жидкокристаллической фазы. На поверхности воды при этом образуется сплошной мономолекулярный слой амфифильных молекул. Свойства лиотропных жидкокристаллических фаз неоднократно обсуждались ранее^{18,19}, здесь же нас интересуют свойства монослоя, лежащего на границе раздела фаз. Его, кстати, можно получить и более «чистым» путем, так, чтобы существенно не изменить свойства водной среды. С этой целью амфифильное соединение растворяют в легколетучем растворителе (например, в бензоле), и этот раствор распыляют по

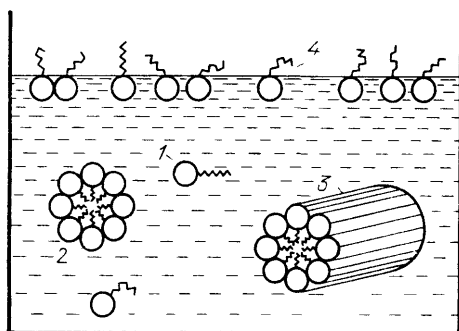


Рис. 2. Образование мицелл и поверхностного монослоя амфифильными молекулами.

1 — молекула в растворе; 2 — сферическая мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — поверхностный монослой

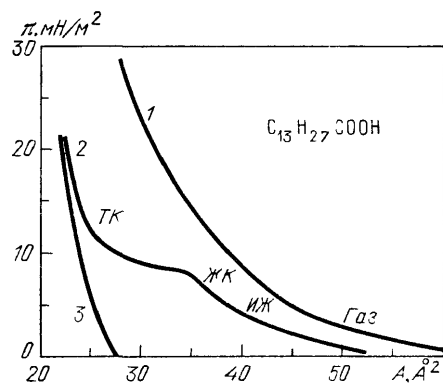


Рис. 3. Изотермы «поверхностное давление π — площадь, приходящаяся на одну молекулу A », для миристиновой кислоты²⁰.

T (°C) = 34,4 (1), 14,1(2) и 2,5 (3)

водной поверхности. Летучий растворитель испаряется, а амфифильное соединение образует на поверхности воды пленку. Количество вещества нужно заранее рассчитать так, чтобы при заданной площади поверхности воды пленка получилась бы не толще одного мономолекулярного слоя.

Термодинамику монослоя поверхностно-активных молекул обычно изучают с помощью лэнгмюровской ванны, основными элементами которой являются плавающий барьер, изменяющий площадь водной поверхности, занятую веществом, и весы для определения поверхностного давления. Поверхностное давление, т. е. сила, нормированная на единицу длины барьера, равно разности поверхностных натяжений чистой воды (σ_0) и воды с поверхностной пленкой, $\pi = \sigma_0 - \sigma$ Н/м. Кроме весов Лэнгмюра используются также и весы Вильгельми, непосредственно измеряющие поверхностные натяжения σ_0 и σ . Зная полное число амфифильных молекул и записывая значения площади монослоя при движении барьера, можно построить $\pi - A$ -изотерму, где A — площадь, приходящаяся на одну молекулу, или, как говорят, ее посадочная площадка. Такая изотерма содержит информацию как об универсальных эффектах межмолекулярного взаимодействия в монослое, так и о специфике поведения сложной амфифильной молекулы при изменении поверхностного давления (ее переориентации, конформационных перестройках и т. д.). Пример $\pi - A$ -изотерм простейшего типа показан на рис. 3. Они получены для миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOH$ ²⁰, молекулы которой с изменением поверхностного давления могут лишь приобретать более вытянутую конформацию и менять ориентацию относительно нормали к поверхности монослоя.

В общем случае мы можем представить себе следующую цепочку фазовых переходов в жирных кислотах. При высоких температурах (кривая 1) или очень малых поверхностных давлениях амфифильные молекулы не взаимодействуют друг с другом (рис. 4, а). Пленка представляет собой

двумерный идеальный газ, подчиняющийся уравнению

$$\pi A = kT; \quad (1)$$

здесь π и A выражены в Н/м и в м⁻² соответственно и учтены лишь две степени свободы для поступательного движения молекул. С увеличением давления за счет перемещения плавучего барьера уравнение (1), разумеется, нарушается. Так же, как и в трехмерном случае, с известной осторожностью можно и здесь применить двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса²¹,

$$\left(\pi + \frac{a}{A^2}\right)(A - b) = kT, \quad (2)$$

где коэффициент a учитывает поправку к давлению из-за взаимодействия амфифильных молекул друг с другом, а коэффициент b соответствует минимальной площади, занятой молекулой в сплошном монослое. Коэффициент a .

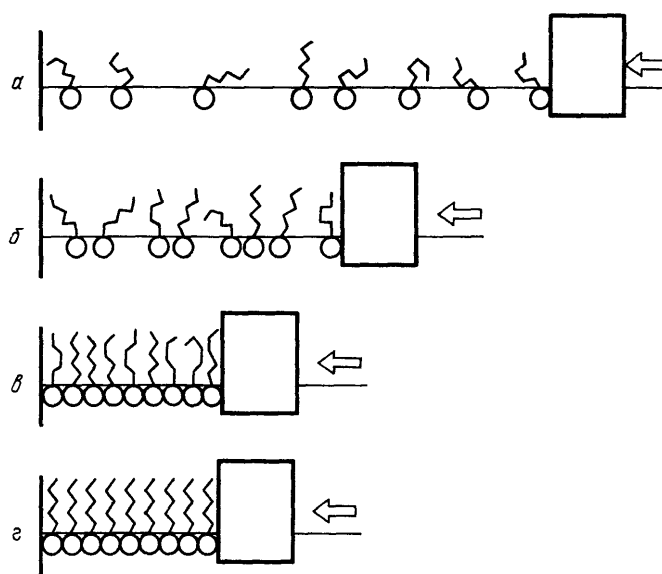


Рис. 4. Фазовые состояния монослоя жирной кислоты при различных поверхностных давлениях.

a — Двумерный газ, b — Жидкость, δ — Жидкий кристалл, ε — Кристалл

учитывает как дисперсионное притяжение между углеводородными хвостами, так и кулоновское отталкивание между заряженными головками. Во всяком случае, ход изотермы сильно зависит от степени ионизации амфифильных молекул, которой можно управлять подкислением воды (изменением рН). Экспериментальные $\pi - A$ -изотермы в области больших A (газовая фаза) идут заметно ниже предсказываемых уравнениями (1), (2). Теорию удастся согласовать с экспериментом, если учесть ассоциацию амфифильных молекул друг с другом (образование димеров, тримеров и т. д.)²¹. Это приводит к уменьшению числа частиц, образующих двумерный газ, и соответственно к снижению теоретических значений π . К такому же эффекту приводит и образование макроскопических островков твердой фазы при малых π ^{23б}.

При более низкой температуре (кривая 2 на рис. 3) увеличение поверхностного давления приводит к переходу газообразной фазы в двумерную изотропно-жидкую фазу (ранее ее называли «растянутой» жидкостью). В этой фазе молекулы уже сильно взаимодействуют друг с другом, но их ориентационная упорядоченность практически отсутствует (рис. 4, б). Углеводородные хвосты принимают самые разнообразные конфигурации, но их свобода уменьшается с уменьшением площади монослоя. Сжимаемость монослоя, определяемая выражением

$$\delta = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T, \quad (3)$$

здесь значительно меньше, чем в газовой фазе.

Передвигая барьер еще дальше влево, мы переведем монослой в анизотропно-жидкую, т. е. жидкокристаллическую, фазу (рис. 4, в). Теперь углеводородные хвосты ориентированы в среднем вдоль нормали к поверхности, сохраняя все-таки достаточную гибкость. Расчеты²² показывают, что параметр ориентационного порядка отдельных звеньев углеводородной цепи

$$S_i = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta_i \rangle - 1) \quad (4)$$

(здесь θ_i — угол ориентации i -й —С—С-связи относительно нормали к монослою) сохраняется постоянным ($S = 0,25$) для первых 5–10 звеньев, считая от полярной головки, за счет стерических взаимодействий между цепочками. При дальнейшем продвижении вдоль цепочки величина S падает до нуля, свидетельствуя о хаотичности движения кончиков углеводородных хвостов.

Дополнительное сжатие монослоя переводит его в двумерную кристаллическую фазу (в терминах жидких кристаллов это переход смектик А — смектик В^{23а}) (рис. 4, г). Углеводородные хвосты теряют гибкость, их конфигурации становятся строго фиксированными, причем положения атомов в молекулах-соседях коррелированы. Для миристиновой кислоты (кривая 2 на рис. 3) это фазовый переход I рода, и проявляется он в виде небольшого плато изотермы. В области плато твердая и жидкокристаллическая двумерные фазы сосуществуют. Дальнейшее уменьшение площади монослоя сопровождается резким увеличением давления (кривые 2 и 3 на рис. 3) из-за низкой сжимаемости твердой фазы. Твердокристаллических двумерных фаз, в принципе, может быть несколько²³.

Двумерному давлению, скажем, в 50 мН/м соответствует трехмерное давление на торец монослоя порядка 250 атм. Разумеется, монослой не выдерживает такой нагрузки и ломается (коллапс монослоя). В ряде случаев наблюдается явление другого рода: при определенном давлении монослой теряет целостность и начинает наползать сам на себя, образуя регулярную многослойную структуру²⁴. Такое поведение особенно типично для молекул, склонных к образованию трехмерных жидкокристаллических фаз^{25,26}.

Физика фазовых переходов в монослоях на поверхности воды изучена еще недостаточно. Это связано с тем, что фактически еще нет возможности получать информацию о структуре двумерных фаз классическими методами рентгеноструктурного анализа (работы²¹³ пока остаются исключением из правила) и электронной микроскопии. О типе фазовых переходов можно судить либо из термодинамических данных, либо их рассмотрения теоретических моделей. В частности, указывается на существование трикритических точек на линиях фазовых переходов изотропная жидкость — газ²⁷ и анизотропная жидкость — твердая фаза²³. Обобщенная фазовая диаграмма, отражающая современную точку зрения на природу фазовых переходов в монослоях простых липидов на поверхности воды приведена в²⁸.

Строго говоря, поверхностный монослой не является двумерной системой. Сам факт переориентации молекул означает, что «дверь в третье измерение» для них не закрыта. В некоторых случаях возможен и уход молекул с поверхности в объем воды. Возможно, этим объясняется негоризонтальность плато на рис. 3. Наконец, существуют молекулы, сильно изменяющие свою конформацию с изменением поверхностного давления. Так происходит, например, с биполярными молекулами, имеющими на концах две полярные головки, соединенные гидрофобной углеводородной цепочкой. В этом случае на π — **A-изотерме** появляется широкое плато, соответствующее сильному изменению площади, приходящейся на одну молекулу²⁹. Феноменологически это трактуется как переход I рода³⁰, а микроскопическая картина состоит в том, что вначале молекулы изгибаются дугой, удерживая полярные головки в воде, а затем одна из головок все-таки покидает поверхность, и молекула становится вертикально. Эту переориентацию можно также заре-

гистрировать по изменению электрического потенциала поверхности. Область его резкого роста приблизительно соответствует началу отрыва полярных головок от поверхности.

Столь же явно выраженные плато наблюдаются и на π — A -изотермах достаточно громоздких молекул амфифильных красителей и особенно для полимерных молекул^{31,32}.

Теории фазовых переходов в монослоях на границе раздела вода — воздух посвящено довольно большое число работ, однако проблема еще далека от количественного решения. Дело в том, что взаимодействия амфифильных молекул друг с другом сами по себе достаточно сложны. Здесь приходится учитывать стерические отталкивательные и дисперсионные притягивающие силы между углеводородными цепочками, а также кулоновские и диполь-дипольные силы взаимодействия между полярными головками. Это, однако, еще не все. Амфифильные молекулы сильно взаимодействуют с водой, образуя водородные связи и двумерные кристаллогидраты. К тому же и сама структура прилегающего к поверхности слоя воды меняется под действием амфифильных молекул. И, наконец, растворенные в воде ионы сильно влияют на электрический потенциал двойного электрического слоя у поверхности, а тем самым — и на термодинамику фазовых переходов.

В связи с этим большое распространение получили приближенные методы расчета, в частности метод среднего поля²³ и скейлинга³³, другие феноменологические подходы³⁴, метод Монте-Карло³⁵, различные решеточные модели^{27,36} и другие микроскопические рассмотрения³⁷. Многочисленные литературные ссылки на соответствующие теоретические работы можно найти в

2.3. Свойства поверхностных монослоев

Для наших целей наибольший интерес представляют механические, оптические и электрические свойства. Механические свойства тесно связаны с наличием и видом трансляционного порядка в плоскости монослоя, и в отсутствие прямых рентгеноструктурных и электронографических измерений они могут дать ценную информацию о структурных превращениях в монослое. Кроме того, механические свойства определяют возможность переноса монослоя на твердую подложку. По оптическим свойствам можно судить о параметрах ориентационного порядка тех или иных молекулярных фрагментов. Этот порядок часто сохраняется при переносе монослоя на твердую подложку, на чем и зиждется принцип молекулярного зодчества. По электрическим же свойствам монослоя (поверхностный потенциал) можно судить о направлениях молекулярных диполей, распределении зарядов по сечению монослоя и т. д.

Как уже говорилось, о структурных перестройках монослоя можно судить по особенностям π — A -изотерм ($T = \text{const}$). В ряде случаев более удобным оказывается рассмотрение T — A -изохор ($\pi = \text{const}$) или измерения сжимаемости монослоя (3)²³. И все-таки эти методы недостаточно чувствительны к структуре монослоя, так как довольно трудно отличить сжимаемость, скажем, двумерной жидкости от сжимаемости двумерного жидкого или твердого кристалла. Еще в классических работах А. А. Трапезникова⁸ было показано, что измерения поверхностной вязкости монослоя выявляют ряд дополнительных структурных особенностей.

Поверхностная вязкость η_s (в единицах $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$, называемых поверхностными пуазами) вводится по аналогии с объемной вязкостью⁶ как коэффициент пропорциональности между тангенциальной силой (на единицу длины), действующей вдоль оси x , и градиентом скорости течения монослоя, направленным вдоль оси y (x, y — плоскость монослоя):

$$\frac{dF}{dx} = \eta_s \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (5)$$

При измерении поверхностной вязкости используются два типа вискозиметров — каналный и торсионный. В первом типе под действием поверхностного давления монослой вытекает на свободную поверхность воды через узкий канал и измеряется скорость его вытекания (аналог пуазейлева капилляра); во втором варианте на монослой сверху накладывается легкий диск, подвешенный на кварцевой нити, и изучается затухание колебаний этого торсиона. Измерения поверхностной вязкости монослоев жирных кислот обоими методами³⁹ показывают, что с удлинением числа звеньев алкильной цепи от $n = 17$ до $n = 23$ величина η_s увеличивается примерно на два порядка, при этом модуль упругости на сжатие δ (3) также увеличивается примерно вдвое. Сам по себе этот факт еще не говорит о каких-то перестройках структуры монослоя с увеличением длины алкильной цепочки, но отражает усиление взаимодействия между соседними цепями.

Пожалуй, самым чувствительным к структуре монослоя параметром является поверхностный модуль сдвига, связывающий тензор упругих напряжений с тензором сдвиговой деформации. В общем случае это тензор четвертого ранга, зависящий от времени. Для двумерного изотропного монослоя, подвергнутого сдвиговой деформации в своей собственной плоскости, вязко-упругие свойства можно описать единственным комплексным модулем сдвига⁶

$$G_s^* = G_s + j\omega\eta_s. \quad (6)$$

Появление ненулевой действительной компоненты G_s сдвигового модуля может служить критерием перехода в двумерное твердокристаллическое состояние. Детальные исследования зависимости G_s от поверхностного давления проведены в работах^{40–42} для ряда жирных кислот, их спиртов, а также фосфолипидов. В этих работах использовался торсионный вискозиметр для измерения комплексного модуля сдвига G_s^* , а также техника регистрации рассеяния света поверхностными капиллярными волнами для определения величины поверхностного давления. При этом монослой имел центрально-симметричную форму и давление изменялось за счет подъема и опускания уровня жидкости в ванне, имеющей форму воронки⁴³.

Результаты, полученные группой Абрахамса, оказались довольно неожиданными. В случае жирных спиртов общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$ в области давлений порядка 20 мН/м наблюдается излом π — А-изотермы (рис. 5). Традиционно этот излом связывают с переходом из жидкой (или жидкокристаллической) фазы в твердую при увеличении давления. Эта интерпретация подтверждается лишь для гомолога с $n = 18$. Напротив, в гомологе с $n = 20$ излом изотермы соответствует плавлению твердой фазы с увеличением давления. Для гомолога с $n = 21$ наблюдается так называемый «возвратный» полиморфизм: с ростом π твердая фаза плавится, а затем вновь затвердевает. Соответствующая зависимость модуля сдвига от поверхностного давления показана на рис. 6. И, наконец, в самом длинноцепочечном из исследованных гомологов ($n = 22$) излом изотермы соответствует переходу между двумя твердокристаллическими модификациями.

Таким образом, полиморфные превращения монослоя на воде оказываются намного богаче, чем это полагали ранее, и в ближайшем будущем весь экспериментальный материал по фазовым переходам в монослоях должен быть переосмыслен с большей степенью детализации. В этой связи весьма важным представляется учет упругих напряжений, возникающих при кристаллизации монослоя⁴⁴. Отметим также, что в последнее время предложен ряд оптических методов измерения динамических модулей упругости и коэффициентов вязкости для деформаций различной геометрии^{28,45}.

Оптические свойства монослоев на водной поверхности изучать довольно трудно из-за их весьма малой оптической плотности. Даже в случае сильно поглощающих свет амфифильных красителей оптическая плотность монослоя составляет 10^{-2} при благоприятной ориентации поглощающего осцил-

лятора относительно вектора поляризации света. Тем не менее в последние годы развита техника исследования поглощения и отражения света от поверхностных монослоев^{46,47}, эллипсометрии⁴⁸, наблюдения люминесценции^{49,50} и даже генерации второй оптической гармоники⁵¹.

Методом абсорбционной или отражательной спектроскопии в основном наблюдают за ориентацией молекулярных хромофоров (фрагментов, поглощающих свет) относительно водной поверхности. Эти наблюдения хорошо сочетаются с измерениями удельной площади, занимаемой молекулой на поверхности⁴⁷.

При изменении поверхностного давления конформация сложной амфифильной молекулы может изменяться, приводя к фазовой перестрой-

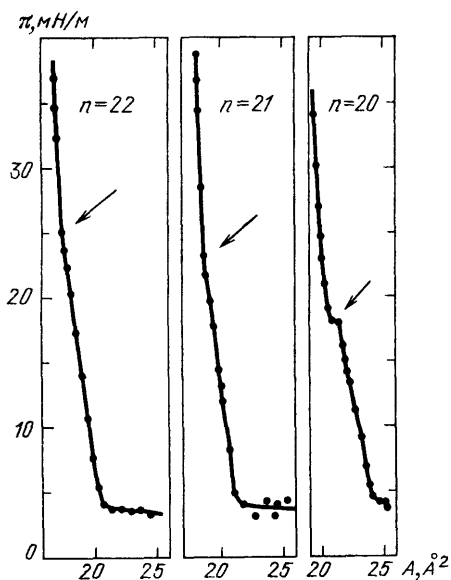


Рис. 5. π — A -изотермы жирных кислот $C_n H_{2n+1} OH$ для $n = 20, 21$ и 22 ⁴¹. Места излома изотерм указаны стрелками

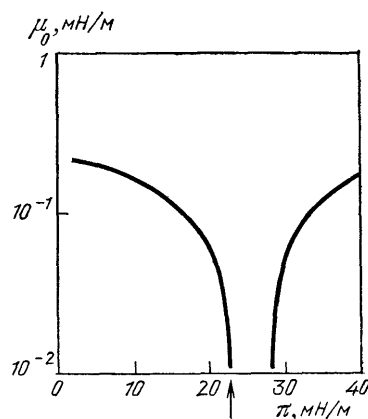


Рис. 6. Зависимость статического модуля сдвига монослоя жирной кислоты $C_{21}H_{43}OH$ от поверхностного давления⁴¹.

Стрелкой указано положение излома изотермы на шкале давлений (см. рис. 5)

ке монослоя, которую можно наблюдать по изменению спектра поглощения монослоя⁴⁶. С помощью люминесцентных измерений удобно следить за агрегатным состоянием монослоя, процессами молекулярной ассоциации, расслоением фаз и т. д. Дело в том, что спектр и квантовый выход люминесценции весьма чувствительны к характеру межмолекулярных взаимодействий. При изучении полиморфизма монослоев люминесцентные методы можно сочетать с электронографическими исследованиями монослоев, перенесенных на твердые подложки⁴⁸.

Наблюдение генерации второй оптической гармоники позволяет, в принципе, судить об отсутствии центра инверсии в монослое и устанавливать корреляции между соответствующей нелинейной восприимчивостью $\chi^{(2)}$ и величиной параметра полярного упорядочения. Такая программа пока не реализована. В работе⁵¹ впервые был зарегистрирован сам факт удвоения частот света монослоем сильно полярного соединения на поверхности воды и определен коэффициент $\chi^{(2)}$.

За ориентацией молекулярных электрических диполей в монослое можно следить по скачку электрического потенциала на нем. Обычно скачок потенциала регистрируется методом вибрирующего электрода по Кельвину^{6,52,53}. В самой примитивной модели монослоя, состоящего из набора невзаимодействующих дипольных моментов ($\mu = ql$, где l — толщина монослоя), одинаково направленных вдоль нормали к поверхности, скачок поверхностного потенциала (в вольтах) записывается так (n_s — число диполей на

единицу площади):

$$\Delta U = \frac{\mu}{\epsilon \epsilon_0 A} = \frac{\mu}{\epsilon \epsilon_0} n_s. \quad (7)$$

Серьезной проблемой, однако, оказывается правильный выбор значения диэлектрической проницаемости монослоя, так как фактически дипольные фрагменты разнесены вдоль молекулярного скелета. Кроме того, на границе с водой имеется двойной электрический слой, дающий свой вклад ($\Delta\psi$) в скачок поверхностного потенциала. И, наконец, следует учитывать взаимодействие диполей как внутри монослоя, так и с водной поверхностью. Все это делает связь между параметрами μ и ΔU крайне неоднозначной. Тем не менее тщательные экспериментальные исследования зависимости ΔU от рН раствора, а также от длины алкильной цепи амфифильной молекулы позволяют судить об ориентации дипольных моментов (в частности, донорно-акцепторных комплексов и автокомплексов⁵⁴) и в некоторых случаях даже строить профиль электрического потенциала на монослое^{55,56}.

В заключение этого раздела упомянем пока единственную работу по измерению электропроводности монослоя на границе раздела газ — жидкость⁵⁷. На водной (или ртутной⁵⁸) поверхности такие измерения практически невозможны, поэтому изучался монослой амфифильных донорно-акцепторных комплексов на поверхности глицерина. Глицерин обладает невысокой электропроводностью и поэтому авторам удалось наблюдать проводимость вдоль плоскости монослоя, имеющую величину порядка десятых долей $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$.

3. ПЕРЕНОС МОНОСЛОЕВ НА ТВЕРДЫЕ ПОДЛОЖКИ

3.1. Метод Лэнгмюра — Блоджетт

Вплоть до настоящего времени этот метод сохранился в том виде, в каком был предложен более полувека назад^{4,59}. Идея состоит в том, чтобы, сформировав монослой на поверхности воды в подходящем фазовом состоянии, многократно провести сквозь него твердую подложку, ориентированную вертикально. Замечено, что лучше всего переносятся слои, образующие двумерную жидкокристаллическую фазу. Перенос может осуществляться при движении подложки как вверх, так и вниз; при этом твердая поверхность должна быть соответственно гидрофильной или гидрофобной.

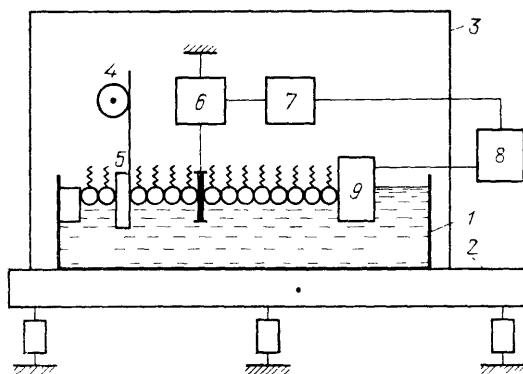


Рис. 7. Схема установки для нанесения пленок Лэнгмюра — Блоджетт.

1 — ванна; 2 — станина на амортизаторах; 3 — прозрачный защитный кожух; 4 — механизм подъема и опускания подложки; 5 — электрические весы Вильгельми; 6 — схема управления мотором; 7 — мотор, управляющий подвижным барьером 9

Технически процесс осуществляется следующим образом. Вначале на поверхность дистиллированной воды или слабого водного раствора кислоты или щелочи с нужным значением рН впрыскивают раствор амфифильного соединения в легколетучем растворителе (бензол, толуол, CCl_4). Количество

растворяемого вещества подбирается так, чтобы площадь его монослоя не превысила площадь рабочей поверхности ванны Лэнгмюра. Затем с помощью плавучего барьера (рис. 7) задают поверхностное давление, с тем чтобы перевести монослой в жидкокристаллическое состояние. Это давление регистрируется весами Вильгельми или другим методом, например по фазовой скорости капиллярных волн⁴³. Далее, с помощью автоматической микрометрической

кой подачи подложка опускается или поднимается сквозь монослой, при этом скорость ее движения можно задавать от нескольких см·мин⁻¹ до нескольких см·с⁻¹⁶⁰. При движении подложки в мениске жидкости происходит осаждение монослоя на твердую поверхность, поэтому площадь, занятая монослоем на воде, уменьшается на величину ΔS . Для количественной оценки процесса вводится коэффициент переноса $k = \Delta S/S_n$, где S_n — площадь подложки. Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически передвигается влево (см. рис. 7) так, чтобы сохранить заданную величину давления.

В последнее время разработаны различные варианты лэнгмюровских ванн, полностью автоматизированных и управляемых компьютерами^{61,62}.

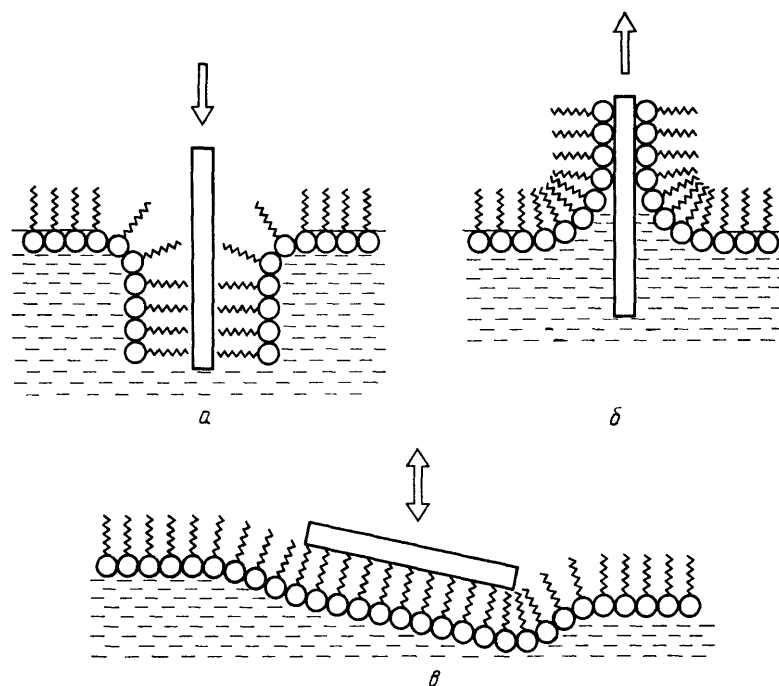


Рис. 8. Получение монослоев X (а)- и Z (б)-типа по Лэнгмюру — Блоджетт и монослоев X-типа по Лэнгмюру — Шеферу (в)

Ряд фирм осуществляют промышленное производство лэнгмюровских ванн: предложены ванны с несколькими отделениями для получения гетерогенных мультислоев^{63–65}. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от многих факторов, важнейшие из которых — температура и рН раствора, поверхностное давление и скорость вытягивания подложки. Работа⁶⁶ может служить хорошим примером, где мастерство получения пленок Лэнгмюра — Блоджетт поднято почти до научного уровня.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой можно получить пленку Лэнгмюра — Блоджетт с различной молекулярной ориентацией. При движении подложки вниз на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой, в котором гидрофобные хвосты молекул ориентированы к подложке. Соответствующий мультимолекулярный слой (рис. 8) называют структурой X-типа. При движении гидрофильной подложки сквозь монослой вверх формируется мультислой Z-типа, в котором к подложке «смотрят» полярные головки молекул. Мультислой X- и Z-типа не обладают центром инверсии. Их полярная ось направлена к нормали или от нормали к подложке в зависимости от направления молекулярного дипольного момента⁶⁷. Поочередное прохождение подложки сквозь монослой сверху

вниз и снизу вверх дает мультислою Y-типа, аналогичный по структуре липидным бислоям биологических мембран. Эти мультислою неполярны, они обладают центром инверсии.

При получении Y-структуры автоматически выполняется условие гидрофильности или гидрофобности подложки для каждого последующего переносимого монослоя, поэтому технологически мультислою Y-типа получать легче всего. При нанесении же мультислоев X- или Z-типа зачастую происходит опрокидывание молекул в области мениска, так что вместо желаемой структуры, например X-типа, получается Y-структура. Этот механизм подробно исследован в работах^{68–70} с помощью наблюдения за краевым углом жидкости, смачивающей (или не смачивающей) твердую подложку. Особенно удобно следить за опрокидыванием молекул по радиоактивным меткам, введенным в амфифильную молекулу. Тогда о местоположении метки можно судить, например, по поглощению вылетающих из нее оже-электронов другими молекулярными фрагментами⁷¹. В настоящее время можно считать установленным, что опрокидывание молекул происходит в мениске жидкости именно в момент осаждения монослоя на твердую подложку. Более того, методом рентгеноструктурного анализа показано, что и структура предыдущего монослоя, уже находящегося на подложке, может перестроиться при нанесении следующего монослоя⁷².

В ряде случаев наблюдается эпитаксиальное нанесение последующего монослоя на предыдущий⁶⁰ с сохранением дефектов структуры первого монослоя во всем, иногда довольно толстом (порядка 100 монослоев) мультислое. Все это свидетельствует о том, что монослой переносится на подложку не просто за счет сил адгезии. На самом деле в мениске жидкости идет сложный кристаллизационный процесс с наращиванием монослоя на ступеньке роста. Как показано в⁷³, переход молекулы на твердую подложку термодинамически выгоден, но требует преодоления потенциального барьера и соответственно затраты времени. Именно поэтому процесс Лэнгмюра — Блоджетт не удается проводить с очень высокими скоростями. Эти представления хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в^{60,74}.

3.2. Другие методы

Монослой, находящийся на поверхности воды в двумерной твердой фазе, можно перенести на твердую подложку методом Лэнгмюра — Шефера⁷⁵. В этом случае гидрофобные хвосты амфифильных молекул просто прилипают к гидрофобной подложке (см. рис. 8) за счет сил адгезии. Если перекристаллизации монослоев не происходит, то процесс получения мультиструктуры X-типа можно осуществить очень быстро, используя многократные касания подложкой ненарушенного поверхностного монослоя. Метод Шефера был в дальнейшем усовершенствован (метод «горизонтального лифта»^{76,77}), и с его помощью, в принципе, можно получать как X-, так и Z-структуры. В последнем случае подложка подводится к монослою снизу из воды⁷⁸. Интересно, что иногда и в методе Шефера вместо ожидаемых мультислоев X-типа получают Y-слои⁷⁹. По-видимому, структурная перестройка возможна в том случае, если монослой (в частности, полимерный) на воде не находится в твердокристаллической фазе.

Кроме методов Блоджетт и Шефера в книге Гейнса⁶ описано еще несколько способов переноса монослоев с поверхности воды на твердую подложку, в частности с использованием потока, вызванного градиентом поверхностного натяжения. Стабильные мономолекулярные слои на твердых подложках можно также получать и прямой адсорбцией поверхностно-активных молекул из жидкой фазы⁸⁰. Чтобы получить мультислою, эту процедуру нужно повторять, проводя химическую обработку предыдущего монослоя так, чтобы он смог принять на себя следующий монослой⁸¹. Для биологических молекул разработаны специальные приемы получения монослоев⁷⁸.

Составом монослоя на твердой подложке можно управлять с помощью процесса «скелетизации» пленки^{3,82}. Для этого в исходный монослой, например, солей жирных кислот на водной поверхности вводят другие амфифильные молекулы, которые после переноса на твердую подложку будут «вымыты» из монослоя специальным растворителем. Останется «скелет» монослоя, состоящий из солей жирных кислот. Далее на этот «скелет» можно снова нарастить уже другие амфифильные молекулы. Свойства монослоя теперь будут другими, но «память» о предыдущей структуре останется. Этим методом можно управлять, например, коэффициентом преломления пленки⁸³.

Моно- и мультислои можно переносить с одной твердой подложки на другую контактным способом^{84,85}. В качестве второй подложки удобно использовать гибкую полимерную пленку, которая накладывается на мультислои, а затем отщепляется вместе с прилипшим к ней верхним монослоем. В дальнейшем отделенный монослой таким же контактным методом можно перенести на другую поверхность.

3.3. Структурные особенности пленок на твердых подложках*)

В связи с обсуждением структуры моно- и мультимолекулярных слоев, перенесенных с поверхности воды на твердую подложку, возникает ряд вопросов принципиального характера.

1) Являются ли монослои квазидвумерными системами или имеется корреляция в расположении молекул в соседних монослоях? Этот вопрос тесно связан с проблемой двумерных (гексатических) и трехмерных жидкокристаллических смектиков^{86,87}, и ответ на него могут дать исследования корреляционных функций плотности в плоскости монослоя.

2) В какой степени структура пленок Лэнгмюра — Блоджетт наследует структуру своего предшественника — монослоя на водной поверхности? От ответа на этот вопрос зависит понимание процесса осаждения (роста) пленки на твердой подложке.

3) Равновесна ли вообще структура пленок Лэнгмюра — Блоджетт? Если пленки метастабильны, то возникает вопрос о динамике их структурной перестройки, о механизме потери структурной устойчивости.

Разумеется, если бы методами рентгеновской или электронной дифракции можно было определять координаты всех атомов, образующих элементарную ячейку пленки Лэнгмюра — Блоджетт и монослоя на водной поверхности, ответы на все эти вопросы были бы получены. Однако на этом пути встречаются практически непреодолимые трудности как экспериментального (тонкие пленки, сильный фон подложки), так и принципиального (частично упорядоченная система) характера. Поэтому к рассмотрению структуры моно- и мультислоев подходят упрощенным образом, аппроксимируя молекулы стержнями, цепочками и т. д. и вводя различные параметры порядка, описывающие упорядочение молекул по разным трансляционным и ориентационным степеням свободы (иногда с учетом конформационных изменений молекулы).

Различные виды трансляционного порядка, скажем поперек мультислоя или в его плоскости, изучаются рентгеноструктурным методом^{88–91} или по дифракции электронов^{92–96}. Ориентационный порядок изучают, как правило, оптическими методами, включающими измерения дихроизма (в электронных⁹⁶ и колебательных⁹⁷ спектрах, а также спектрах комбинационного рассеяния⁹⁸) и линейного эффекта Штарка^{99,100}. В последнее время для исследования структуры пленок Лэнгмюра — Блоджетт применяется нейтронный анализ¹⁰¹ и метод рентгеновской стоячей волны¹⁰², в том числе и при возбуждении образцов синхротронным излучением¹⁰³.

*) Подробно этот вопрос изложен в только что вышедшем обстоятельном обзоре Ю. М. Львова и Л. А. Фейгина²⁰⁵.

При создании многослойных структур особую актуальность приобретает контроль за распределением локальной плотности $\rho(z)$ вдоль нормали к мультислою. По функции $\rho(z)$ можно судить о характере ориентации молекул в монослоях, определять толщину отдельного монослоя и корреляционную

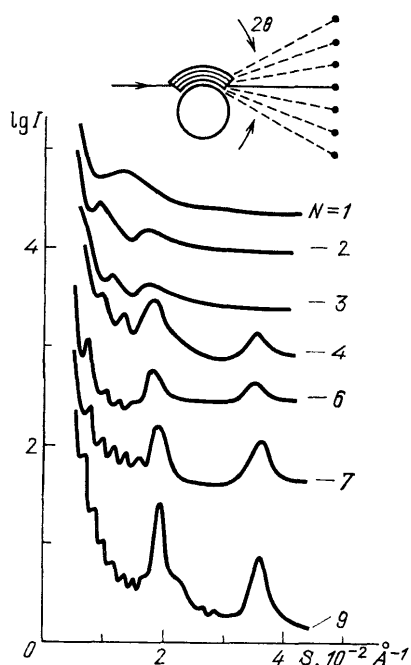


Рис. 9. Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от угла рассеяния для пленок бегената теллура, состоящей из различного числа слоев $N^{90,205}$.

Вверху — схема съемки пленки на цилиндрической подложке. Параметр $s = 2 \sin \varphi / \lambda$, где λ — длина волны, 2φ — угол рассеяния. Электронная дифракция (в режиме на пропускание) на пленке, состоящей из 21 монослоя жирной кислоты ⁷⁴.

длину, свидетельствующую о степени дальнего порядка вдоль нормали к мультислою. В рентгеновском эксперименте используют геометрию, показанную на вставке к рис. 9⁹⁰. По интенсивности пиков рассеяния восстанавливают функцию $\rho(z)$, а ширина пиков обратно пропорциональна корреляционной длине δ_z . Из рисунка хорошо видно, как смазываются пики рассеяния с уменьшением числа монослоев в пленке. Кроме того, между основными пиками видна тонкая структура рассеяния, обусловленная конечным числом монослоев, участвующих в дифракции. Ранее такая структура наблюдалась только в оптических экспериментах с холестерическими жидкими кристаллами¹⁰⁴. В работе⁸⁹ с помощью такой же техники удалось найти функцию $\rho(z)$ для амфифильных донорно-акцепторных комплексов, легированных иодом (и, в частности, установить позиции атомов иода).

К сожалению, эксперименты в данной геометрии не дают сведений о наличии или отсутствии корреляций в положениях отдельных молекул, принадлежащих разным монослоям. Для выяснения этого вопроса требуется изучать контуры дифракционных отражений при облучении пленки вдоль ее нормали. При наличии подложки приходится использовать дифракцию отраженного рентгеновского луча, падающего под очень малым углом к поверхности пленки. В таком эксперименте на стеарате свинца были зарегистрированы очень расплывчатые дифракционные пятна, что, по мнению авторов⁸⁸, позволяет считать пленку Лэнгмюра — Блоджетт стопкой квазидвумерных некоррелированных слоев.

Более удобным для исследования структуры в плоскости пленки является метод дифракции электронов. На просвет можно получить хорошие дифракционные картины, по которым можно судить о виде двумерной кристаллической структуры^{93,94}. О межслойных корреляциях можно судить, проанализировав профиль распределения интенсивности электронного рассеяния по дифракционному пятну. Такой анализ, выполненный в⁹⁵ для стеарата бария, показал, что в плоскости пленки Лэнгмюра — Блоджетт, как и в гексатической фазе жидких кристаллов, нет истинного дальнего трансляционного порядка, а есть лишь порядок в ориентации связей, точнее, направлений от одной молекулы к другой.

Согласно⁹⁵ дальний трансляционный порядок в плоскости мультислоя нарушен из-за некоторого произвола в направлениях ориентации и наклона углеводородных хвостов молекул. Наличие наклона хвостов подтверждается и оптическими методами (стеариновая кислота,⁹⁷). Оптическими же методами удается определить и вид функции распределения определенных фрагментов молекул по ориентации относительно нормали к пленке $f(\theta)$. Для

этого необходимо измерить параметры порядка P_n ($n = 1, 2, 3, 4$), определяющие разложение $f(\theta)$ по полиномам Лежандра. Функция P_2 определяется по измерениям дихроизма⁹⁶, P_4 можно найти из спектров комбинационного рассеяния⁹⁸, а нечетные параметры полярного порядка P_1 и P_3 можно, в принципе, определить, лишь применяя какой-то вид полярного воздействия на пленку, например регистрируя сдвиги полос оптического поглощения пленки в электрическом поле (эффект Штарка)⁹⁹. В целом на измеренных системах (амфифильные азокрасители) параметры ориентационного порядка P_n невелики. Они соизмеримы с соответствующими (четными) параметрами нематических жидких кристаллов, вероятно, вследствие мозаичной структуры лэнгмюровских пленок.

4. ОПТИКА МОНО- И МУЛЬТИСЛОЕВ

У пленок Лэнгмюра — Блоджетт есть три особенности, определяющие их уникальные оптические свойства. Во-первых, пленки составлены из монослоев строго определенной толщины (с точностью до нескольких ангстрем). Это дает возможность путем варьирования оптических свойств с шагом, скажем, в 20 ангстрем, создавать сверхструктуры с нужным профилем коэффициентов преломления и поглощения света, диэлектрические прослойки калиброванной толщины и т. д. Во-вторых, пленки имеют явно выраженную оптическую анизотропию $\Delta n = n_e - n_o \approx 0,01 - 0,3$, зависящую от молекулярной структуры (n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн). Последнее очень важно при изучении нелинейных взаимодействий с полем (электрооптика, нелинейная оптика). В-третьих, вариация молекулярного состава как в пределах одного монослоя, так и в соседних монослоях открывает возможность исследования разнообразных эффектов межмолекулярных взаимодействий, миграции энергии и квазичастиц и т. д.

Оптическим свойствам пленок Лэнгмюра — Блоджетт посвящена обширная литература. Они изучались традиционными методами абсорбционной и отражательной спектроскопии, эллипсометрии, интерферометрии, люминесценции и т. д. Эти результаты подробно освещены в обзорах⁹⁻¹², поэтому здесь мы постараемся сделать упор на работы последних лет.

4.1. Волноводные свойства

Волноводный режим осуществляется при прохождении световой волны вдоль пленки с меньшим показателем преломления, чем у прилегающих к ней сред, так что реализуется эффект полного внутреннего отражения от границ волновода. Лэнгмюровская пленка может быть использована, во-первых, как световодная среда¹⁰⁵⁻¹⁰⁹, во-вторых, в качестве среды, прилегающей к волноводу, сделанному из стекла или полимерного материала¹¹⁰, и, в-третьих, в качестве среды, покрывающей дифракционную решетку, через которую осуществляется интегрально-оптический ввод излучения¹¹¹.

Исследование распространения световых волн по пленочному волноводу, сделанному по технологии Лэнгмюра — Блоджетт, позволяет с высокой точностью определять оптические константы пленки. Так, в¹⁰⁸ определена толщинная зависимость эффективных показателей преломления различных мод для пленки стеарата кадмия на подложке из плавленого кварца. Излучение He — Ne лазера вводилось в пленку с помощью призмы и исследовался модовый состав излучения при изменении числа монослоев в пленке. Из рис. 10 видно, что с увеличением толщины пленки эффективные значения показателей преломления для ТМ₀- и ТЕ₀-мод стремятся к показателям преломления n_e и n_o . При этом предполагается, что пленка оптически одноосна. В¹¹² модовый состав излучения в волноводе исследован для пленок 22-трикозановой кислоты (полимеризующийся материал) и установлено, что пленки

этого материала обладают некоторой оптической двуосностью. Частотная дисперсия показателей преломления n_e и n_o пленок арахината кадмия измерена в ¹¹⁰.

К сожалению, пленочные волноводы, сделанные по технологии Лэнгмюра — Блоджетт, обладают сравнительно сильным затуханием. Это связано с поликристаллическостью структуры пленок, обсуждавшейся выше. Затухание сильно зависит от технологии получения пленок ¹⁰⁹. В лучших образцах затухание не превышает 1 дБ/см ¹⁰⁶. Следует отметить, однако, что технология постепенно улучшается, осваиваются новые материалы, в частности, на основе гребнеобразных полимеров ¹¹³, и есть надежда на серьезное улучшение качества пленочных световодов.

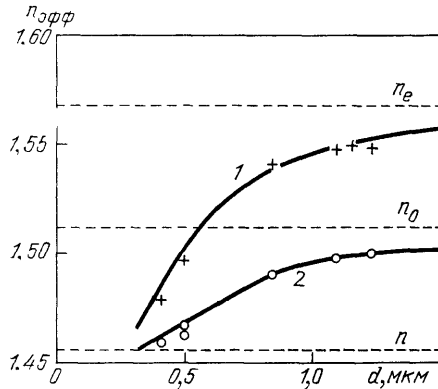


Рис. 10. Зависимость эффективных показателей преломления волноводных мод TM_0 (1) и TE_0 (2) от толщины пленки Лэнгмюра — Блоджетт ¹⁰⁸.

n_e , n_o — главные значения показателей преломления пленки стеарата кадмия; n — показатель преломления кварцевой подложки

Отдельного разговора заслуживает возможность вариации профиля коэффициентов преломления и поглощения. Изменять коэффициент преломления монослоев, переносимых с водной поверхности на твердую подложку, можно за счет изменения концентрации ионов тяжелых металлов (Ba, Pb, Tl) в водном растворе. Эти ионы связываются амфифильным соединением, и коэффициенты преломления монослоя увеличиваются. Другой способ состоит в использовании эффекта скелетизации пленок, упомянутого в разделе 3.2.

Кроме того, в промежутках между монослоями прозрачного материала можно вводить поглощающие свет пленки. Тогда осуществляется селекция тех волновых мод, для которых поглощающая пленка попала в узел стоячей волны, и на этом принципе предлагается строить спектральные фильтры ^{107,114}.

Эффект селекции волновых мод за счет анизотропно поглощающей лэнгмюровской пленки обнаружен в ¹¹⁵. На модифицированный ионами цезия кварцевый волновод нанесена диацетиленовая обкладка, поглощающая свет с вектором поляризации, направленным вдоль молекулярных осей, т. е. перпендикулярно плоскости пленки. В результате TE-волна затухает слабее, чем TM-волна, и таким образом отбирается для дальнейшего использования. Для нелинейной оптики особый интерес представляют волноводы с заданным профилем нелинейной восприимчивости, теоретически рассмотренные в ¹¹⁶.

4.2. Дихроизм и другие спектральные особенности

В конце предыдущего раздела мы впервые упомянули о молекулах, поглощающих свет (диацетилен). Простые амфифильные молекулы типа стеариновой кислоты (см. рис. 1) имеют только насыщенные —C—C— связи, и их электронная система поглощает излучение лишь в области коротких, ультрафиолетовых волн. Разумеется, характеристические колебания атомов и целых молекулярных фрагментов дают соответствующие полосы и в инфракрасной области спектра. Существует, однако, обширный класс молекул с ненасыщенными (двойными и тройными) связями. Особенно важен случай, когда ненасыщенные и насыщенные связи чередуются, образуя протяженную цепочку сопряженных связей. Вдоль этой цепочки избыточные π -электроны делокализованы; они находятся в просторной потенциальной яме, и

поэтому расстояние между их энергетическими уровнями мало. Такие молекулы поглощают свет сравнительно длинноволнового диапазона (красители, некоторые полимеры типа полидиацетилена и т. п.), причем поглощающий осциллятор направлен в среднем вдоль цепи сопряжения.

Ясно, что если молекула поглощает свет анизотропно, то и лэнгмюровская пленка с заданной ориентацией молекул будет поглощать свет анизотропно. При этом нужно различать два вида анизотропии. В первом, наиболее типичном случае ^{46,96} имеется цилиндрическая симметрия структуры относительно нормали к пленке. Тогда нормаль является единственным выделенным направлением, и, чтобы увидеть анизотропию, нужно освещать пленку под некоторым углом к нормали. Такой случай показан на рис. 11 ⁹⁶, где также изображена геометрия опыта и типичная молекула красителя с системой сопряженных связей. Амфифильные молекулы-стержни ориентированы перпендикулярно плоскости пленки, и оптическая плотность увеличивается пропорционально произведению $e\mu_{ij}$, где e — вектор поляризации света, а μ_{ij} — вектор дипольного момента соответствующего оптического перехода.

Если бы мы имели дело с цилиндрически симметричной системой молекул-дисков, лежащих в плоскости пленки, и при этом поглощающий свет осциллятор лежал бы в плоскости дисков, тогда картина зависимости оптической плотности от направления вектора поляризации света была бы противоположна той, что показана на рис. 11. Этот вариант реализуется на практике с дискообразными молекулами фталоцианинов и порфиринов ^{47,117}. К последним, в частности, относится хлорофилл и другие биологически важные соединения.

Второй, совершенно особый случай соответствует оптической анизотропии в плоскости пленки Лэнгмюра — Блоджетт. Такая анизотропия может быть создана, например, самим процессом вытягивания подложки сквозь поверхность согласованный наклон в направлении вытягивания, что видно по дихроизму ИК-поглощения даже при пропускании света вдоль нормали к пленке ⁹⁷. Другой причиной отклонения структуры пленки от цилиндрической симметрии может служить влияние подложки. Например, пленка амфифильного красителя, нанесенного на скол кристалла гипса, обладает очень сильным дихроизмом при ее освещении вдоль нормали ¹¹⁸. В данном случае реализовано упорядочение молекул по всем трем координатам: упорядочение плоскостей, характерное вообще для всех пленок Лэнгмюра — Блоджетт, и порядок в плоскости пленки, навязанный ее эпитаксиальным ростом на анизотропной подложке.

При изучении структуры лэнгмюровских пленок чрезвычайно остро стоит вопрос о чувствительности различных экспериментальных методов. Как уже говорилось, один монослой очень трудно изучать методами рентгеноструктурного анализа или электронной микроскопии. В последние годы, однако, предложен целый набор спектральных методов, обладающих достаточно высокой чувствительностью, чтобы изучать свойства одного и часто даже не сплошного монослоя. Во всех этих методах в той или иной форме использован эффект усиления электрического поля световой волны вблизи поверх-

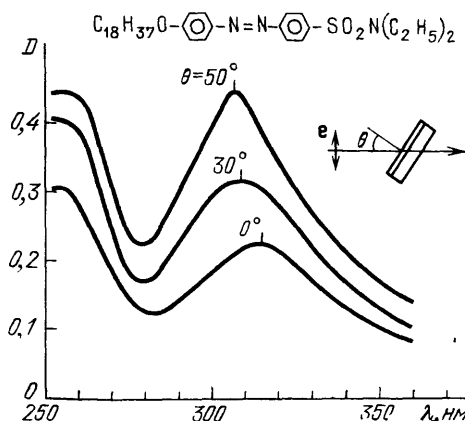


Рис.11. Спектры поглощения мультислой азокрасителя с ориентацией осциллятора перпендикулярно подложке в зависимости от угла падения света β (e — вектор поляризации)

ности металла за счет возбуждения локальных плазменных колебаний или поверхностных поляритонов¹¹⁹.

В видимой области спектра, как правило, изучается гигантское комбинационное рассеяние (КР) света¹²⁰. В этом случае исследуемая пленка наносится на дифракционную решетку из металла (скажем, решетка Ag с шагом порядка сотен нм), и интенсивность КР измеряется для различных углов падения на пленку возбуждающего лазерного луча. При различных углах падения селективно усиливается рассеяние от тех или иных молекулярных колебаний, взаимодействующих с плазменными колебаниями в металлической пленке. Сравнивая интенсивность разных пиков, можно судить о степени ориентационного порядка углеводородных цепей^{121,122}.

Интенсивность КР резко усиливается, если частота возбуждающего излучения находится вблизи частоты электронного перехода (резонансное КР), причем усиливается только те линии КР, которые отвечают колебаниям, сильно взаимодействующим с π -электронной системой. Этим методом изучены спектральные особенности первого монослоя, контактирующего с металлом¹²³, различия колебательных частот в основном и электронно-возбужденном состоянии¹²⁴, а также изменения в спектрах красителя, введенного в липидный монослой в очень малой концентрации¹²⁵. В последнем случае особо высокая чувствительность достигается за счет комбинации резонансного эффекта с эффектом усиления КР металлической поверхностью.

Особенности строения ближайшего к подложке монослоя можно изучать и по ИК-спектрам. Для этого применяют фурье-спектроскопию нарушенного полного отражения¹²⁶. В^{127, 128} с использованием техники скользящего отражения ИК-излучения изучались структурные перестройки соответственно при нагреве и полимеризации пленок Лэнгмюра — Блоджетт. Следует также отметить возможность изучения структуры колебательных полос одного или нескольких мономолекулярных лэнгмюровских слоев в ИК-области спектра с использованием распространяющихся поверхностных электромагнитных волн^{129,130}.

Бриллюэновское рассеяние в пленках Лэнгмюра — Блоджетт стали исследовать только в самые последние годы^{131,132}. Выяснилось, что мультислои обладают аномально низким отношением модуля сдвига к модулю сжатия, т. е. просматривается близкое родство лэнгмюровских мультислоев с жидкокристаллической смектической В-фазой.

4.3. Молекулярная ассоциация

Органические молекулы слишком сложны, чтобы можно было рассчитывать их энергетический спектр и предсказывать электронные свойства с достаточной точностью. Это тем более верно для молекул, взаимодействующих друг с другом в растворе или твердой фазе. Информация о межмолекулярных взаимодействиях поступает главным образом из спектроскопических исследований. Если речь идет об изучении электронных процессов, то, как правило, исследуются спектры поглощения и флуоресценции в видимой и УФ-областях спектра. Лэнгмюровские пленки открывают уникальную возможность изучения межмолекулярных взаимодействий при строго заданной взаимной ориентации молекул и четко определенном расстоянии между ними. Не вдаваясь в обсуждение конкретных особенностей тех или иных молекулярных систем, мы рассмотрим сейчас несколько типичных примеров ассоциации, характерных для молекул красителей⁹.

Пусть, например, молекула состоит из хромофорной группы, обеспечивающей поглощение видимого света (именно в хромофорной части делокализованы π -электроны), и двух углеводородных хвостов, придающих ей амфифильность (рис. 12, а). Это, например, может быть цианиновый краситель, имеющий достаточно широкие спектры поглощения и флуоресценции из-за сильного взаимодействия электронной и колебательной подсистем индивидуа-

льной молекулы. Если же на поверхности воды приготовить монослой этого красителя в смеси (1 : 1) с одним из жирных спиртов (например, октадеканолом), то оптимальной окажется упаковка хромофоров по типу кирпичной кладки (при виде на монослой сверху). Углеводородные хвосты при этом торчат вверх (в сторону наблюдателя) (рис. 12, б), а хвосты октадеканола просто заполняют лишние пустоты. При такой упаковке возникает сильное взаимодействие между хромофорами красителя, их электронные осцилляторы объединяются как бы в единый протяженный осциллятор, в спектрах поглощения и флуоресценции появляется очень интенсивная узкая полоса (рис. 12, в). Упаковка хромофоров по типу кирпичной кладки называется J-агрегацией^{133,134}. J-агрегаты могут быть образованы и смесью разных красителей¹³⁵. Ясно, что возникновение узкой полосы связано с изменением характера электрон-фононной связи в J-агрегате по сравнению с индивидуальной молекулой красителя. Об этом можно судить, детально анализируя частотную зависимость края полосы поглощения. Результаты такого анализа дают для константы электрон-фононной связи цифру, характерную для двумерных систем¹³⁶, что согласуется с двумерным характером экситонного процесса в монослое.

В некоторых случаях молекулярная ассоциация возникает только в электронно-возбужденном состоянии молекул красителя. Образование молекулярных пар в возбужденном состоянии (эксимеров) сопровождается сильным уширением полосы флуоресценции⁹. Флуоресценция эксимеров имеет свою собственную кинетику затухания, по которой можно судить о геометрии ассоциата¹³⁷.

Отдельно следует сказать о взаимодействии молекул, находящихся в соседних монослоях пленки Лэнгмюра — Блоджетт. Энергия этого взаимодействия зависит от геометрии расположения хромофоров¹³⁸, и в случае однотипных молекул в общем-то невелика. Другое дело, когда в соседних монослоях оказываются соответственно донорные и акцепторные молекулы. Первые имеют низкий потенциал ионизации, а вторые — высокое сродство к электрону. В такой системе электрон спонтанно переходит с донора на акцептор, и образуется так называемый комплекс с переносом заряда. Электронный спектр комплекса резко отличен от суммы спектров его компонент. При этом меняется и ИК-спектр, а в спектре электронного парамагнитного резонанса появляется характерная для свободных радикалов триплетная структура¹³⁹.

4.4. М и г р а ц и я э н е р г и и в о з б у ж д е н и я

О механизме передачи энергии в лэнгмюровских пленках мы однажды уже писали¹¹. Учитывая, однако, важность этого вопроса для демонстрации самой сути принципа молекулярного зодчества на лэнгмюровских пленках, а также эстетическую сторону дела, связанную с постановкой этих опытов⁹, мы повторим здесь кратко соответствующие рассуждения.

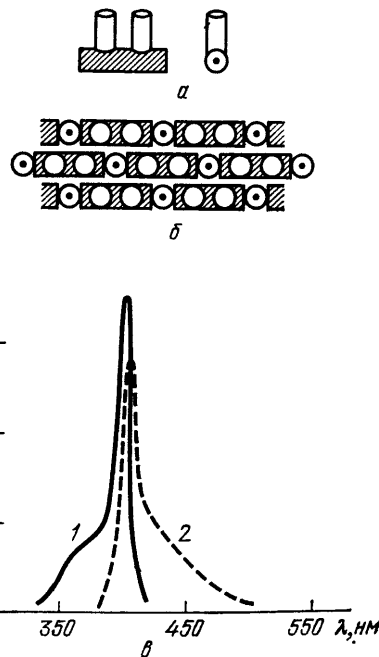


Рис. 12. Образование J-агрегатов.

a — Схемы молекул цианинового красителя (слева) и жирной кислоты. *б* — Упаковка молекул красителя и кислоты в J-агрегат. *в* — Спектр поглощения (1) и флуоресценции (2) J-агрегата

Вопрос о механизмах передачи энергии от одной молекулы (энергетического донора) к другой (энергетическому акцептору) имеет давнюю историю. Наиболее простым механизмом является излучательный перенос, когда молекула-акцептор просто поглощает свет, излученный люминесцирующей молекулой-донором. В лэнгмюровских пленках малой толщины этот механизм практически не работает из-за слабого поглощения света одним или несколькими монослоями красителя. Вторым возможным механизмом является передача энергии по Ферстеру — Галанину^{140,141}; этот механизм работает в том случае, когда молекула-акцептор находится на небольшом расстоянии от молекулы-донора. Известно, что в ближней зоне, т. е. на расстояниях $R \ll \lambda$, электрическое поле излучающего диполя убывает пропорционально R^{-3} . В этой зоне электрическая волна еще не сформировалась, хотя

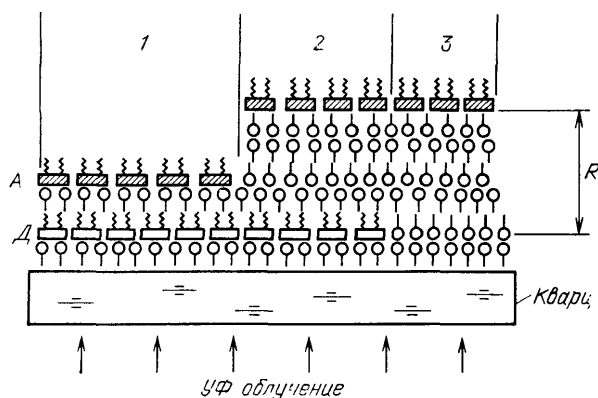


Рис. 13. Схема эксперимента Куна⁹ по доказательству безизлучательной передачи энергии от возбужденного донора (светлые прямоугольники) к акцептору (заштрихованные прямоугольники)

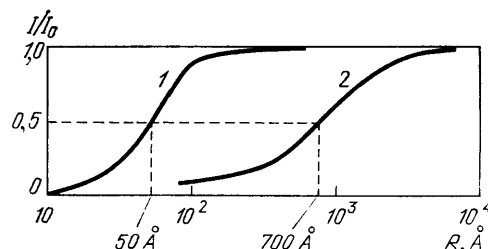
энергия переменного электрического поля может передаваться соседнему осциллятору. Такую передачу энергии принято считать безизлучательной, хотя вероятность этого процесса пропорциональна величине перекрытия полосы люминесценции донора и полосы поглощения акцептора. Третий, также безизлучательный, механизм передачи энергии с помощью экситонных возбуждений возможен лишь в случае плотной упаковки молекул-доноров и акцепторов.

На рис. 13 показана схема эксперимента Куна⁹ по выяснению механизма передачи энергии между монослоями. Монослой молекул-доноров D нанесен на прозрачную кварцевую подложку (изолирующий монослой жирной кислоты играет вспомогательную роль). Монослой акцепторных молекул A отделен от слоя-донора несколькими монослоями арахината кадмия. Число этих монослоев можно произвольно варьировать. Освещение донора сквозь подложку ультрафиолетовым излучением приводит к следующей картине. В правой части 3, где нет донора, поле наблюдения темное, так как акцепторы не поглощают УФ излучение. В области 2, где молекулы акцептора находятся на большом расстоянии от монослоя D , наблюдается синяя флуоресценция донора, поглощающего УФ-свет. При этом молекулы A мало поглощают слабое само по себе излучение флуоресценции D , что практически не меняет спектрального состава последнего. В области 1 акцепторные молекулы интенсивно флуоресцируют в желтой области спектра. Ясно, что они получают энергию от молекул D безизлучательным образом. Изменяя число монослоев, разделяющих монослой D и A , и измеряя интенсивность флуоресценции акцептора A , можно проверить теорию, развитую для механизма Ферстера — Галанина. На рис. 14 показана соответствующая кривая (кривая 1)⁹. Видно, что резонансный безизлучательный перенос энергии эффективен на расстояниях 50—100 Å и менее.

Совершенно иная ситуация имеет место, когда акцепторная молекула, близкая по структуре к донорной, введена в сплошной монослой, образованный донорными молекулами¹⁴². Как уже говорилось, плотно упакованные

хромофоры (в данном случае молекул-доноров) образуют упорядоченные J-агрегаты, коллективно поглощающие и излучающие свет в узких спектральных интервалах. Молекулы-акцепторы, введенные в тот же монослой, эффективно отнимают энергию у J-агрегатов, переводя ее в излучение своей

Рис. 14. Зависимость интенсивности флуоресценции молекул-акцепторов энергии от расстояния между монослоем акцепторов и слоем донора на рис. 22 (1) и между молекулами акцептора, внедренных в монослой доноров (см. рис. 24) (2)



собственной люминесценции. На рис. 15 показан спектр флуоресценции смешанного монослоя, в котором на каждые 250 молекул сенсibilизатора имеется всего одна молекула акцептора. Несмотря на столь резкую разницу в концентрациях донора и акцептора, интенсивность флуоресценции в длинноволновой полосе (полоса акцептора) почти такая же, а при азотной температуре даже выше, чем в коротковолновой полосе, принадлежащей донору.

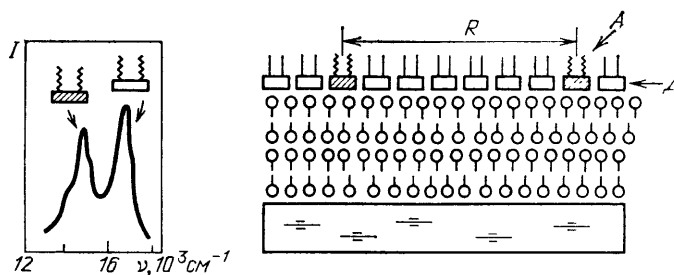


Рис. 15. Спектр флуоресценции энергетических акцепторов и доноров, находящихся в одном монослое¹⁴².
Светлые прямоугольники — доноры, заштрихованные — акцепторы

Это свидетельствует о том, что энергия света, поглощенного большим числом молекул-доноров, концентрируется на одной молекуле-акцепторе, т. е. реализуется принцип «фотонной воронки».

Рассмотренный принцип «фотонной воронки» играет ключевую роль в механизме фотосинтеза, где одна молекула-ловушка собирает энергию примерно с 300 молекул хлорофилла, а также в механизмах фотоочувствления различных материалов¹⁴³.

5. НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫЕ МУЛЬТИСЛОИ

5.1. З а м е ч а н и я о с т р у к т у р е

Первая успешная попытка построить полярную многослойную пленку Лэнгмюра — Блуджетт, обладающую электрической поляризацией и всем набором сопутствующих свойств (пиро- и пьезоэффектом, линейным электрооптическим эффектом и т. п.) реализована в нашей работе⁶⁷. Мы исходили при этом из практически важной задачи создания соответствующих материалов для датчиков тепловых и механических воздействий, нелинейно-оптических преобразователей излучения и т. д. В последние годы, действительно, число работ, посвященных полярным структурам и их применению, интенсивно нарастает.

В разделе 3, обсуждая структурные проблемы, мы отметили тот факт, что принципиальной ясности по вопросу о термодинамической равновесности структуры пленок Лэнгмюра — Блоджетт (в том числе и полярных) пока нет, хотя они вполне могут быть стабильны на временном интервале, исчисляемом годами. Поэтому можно лишь с известной осторожностью говорить

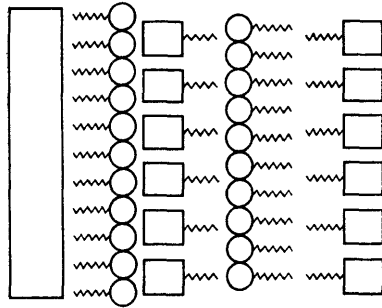


Рис. 16. Мультислои X—Z-типа, составленный из двух различных амфифильных молекул

о наличии в них «спонтанно» поляризованного состояния, хотя, с другой стороны, наращивание мультислоя на подложке может и не иметь принципиальных отличий от роста полярного кристалла, скажем, из раствора. В первых опытах полярные свойства изучались на нецентросимметричных мультислоях X- и Z-типа (см. рис. 8), хотя их достаточно трудно приготовить. Другой вариант нецентросимметричной структуры показан на рис. 16. Мультислои собран из чередующихся монослоев различных молекул, скомбинированных как бы в бислои, и такую структуру удобно называть X—Z (или Z—X)-структурой в зависимости от ориентации первого от подложки монослоя. В тех-

нологии таких систем автоматически обеспечивается гидрофобность или гидрофильность подложки, необходимая для получения каждого последующего монослоя, и поэтому структуры X—Z (Z—X)-типа более стабильны, чем мультислои X- или Z-типа (они в этом смысле ближе к Y-мультислоям). Кроме того, в X—Z-структурах можно использовать донорные и акцепторные молекулы, осуществлять перенос заряда между монослоями и таким образом управлять электрическими характеристиками мультислоя. Получение таких структур описано в ^{63,65}.

5.2. Макроскопическая («спонтанная») поляризация, пирозэффект и пьезоэффект

Для интерпретации скачка поверхностного потенциала на монослое, лежащем на поверхности воды, формула (7) оказывается слишком грубой, чтобы описать реальную ситуацию. Это следствие влияния водной среды. Для монослоя же, перенесенного на твердую подложку, можно непосредственно связать поверхностную плотность заряда σ (или дипольный момент единицы объема p) с величиной статического молекулярного дипольного момента μ_0 :

$$\sigma \equiv p = \frac{1}{V_m} (\mu_0 \mathbf{m}), \quad (8)$$

где \mathbf{m} — вектор нормали к поверхности, V_m — молекулярный объем.

Если M — молекулярный вес, а N_A — число Авогадро, то макроскопическую поляризацию можно выразить через плотность монослоя ρ :

$$p = \frac{N_A}{M} \rho \mu_0 \langle \cos \psi \rangle, \quad (9)$$

где ψ — угол между молекулярным диполем и нормалью к пленке.

При переходе к мультислою значения p отдельных монослоев будут алгебраически складываться, и результирующая макроскопическая поляризация

$$P = \frac{1}{N} \sum_i^N p \quad (10)$$

будет либо сохраняться (для X или Z-типа), либо альтернировать (для Y-типа) с увеличением числа монослоев N . В структурах X — Z-типа, или, как говорят, сверхрешетках, макроскопическая поляризация также отлична от нуля¹⁴⁴, а пироккоэффициент не зависит от числа бислоев¹⁴⁵ и на два порядка выше для сверхрешетки, чем для отдельно приготовленных мультислоев Y-типа из составляющих ее компонент¹⁴⁶.

Эффект альтернирования можно наблюдать, измеряя пироэлектрический коэффициент (γ) мультислоев с различным значением N . Действительно,

$$\gamma = \frac{dP}{dT} = \frac{N_A}{M} \left(\mu_0 \langle \cos \psi \rangle \frac{\partial \rho}{\partial T} + \rho \langle \cos \psi \rangle \frac{\partial \mu_0}{\partial T} + \rho \mu_0 \frac{\partial \langle \cos \psi \rangle}{\partial T} \right). \quad (11)$$

Для X-структуры знак $\langle \cos \psi \rangle$ не меняется от слоя к слою, а для Y-структуры меняется, и соответственно пироэлектрический сигнал в последнем случае альтернирует, рис. 17^{100,147}. Максимальная величина пироккоэффициента монослоя составляет $10^{-6} - 10^{-5}$ Кл·м⁻²·К⁻¹.

Из (11) следует, что причинами пироэффекта могут быть температурный коэффициент расширения пленки ($\partial \rho / \partial T$, это так называемый вторичный эффект), разупорядочение диполей ($\partial \langle \cos \psi \rangle / \partial T$) и температурная зависимость дипольного момента ($\partial \mu_0 / \partial T$). Последней величиной можно управлять, варьируя молекулярную структуру.

Чувствительность пироэлектрического метода достаточно высока, чтобы наблюдать отклик с одного мономолекулярного слоя¹⁴⁸. Фактически это означает, что электрическое напряжение снимается с индивидуальной молекулы, так как молекулярные хвосты и головки находятся на двух эквипотенциальных поверхностях. Такая ситуация, насколько нам известно, может быть реализована только с лэнгмюровскими пленками.

Пьезоэлектрический эффект в полярных мультислоях исследован в работах^{67, 149}. В первой работе для его возбуждения использован импульс гиперзвука, генерируемый в подложке, поглощающей импульс лазерного излучения. Во второй работе пленка деформировалась механическим способом либо путем ее изгиба, либо с помощью давления вдоль нормали к пленке, и сделаны оценки соответствующих пьезомодулей.

5.3. Фотоиндуцированная поляризация

В полярных мультислоях X- и Z-типов величину макроскопической поляризации P можно изменить не только за счет нагрева пленки (пироэффект), но и за счет прямого фотоэлектрического процесса. Для этого молекула выбирается специальным образом. В ней при освещении должен осуществляться квантовый переход с внутримолекулярным пространственным переносом электрона с донорного конца на акцепторный. При этом дипольный момент молекулы изменяется на величину $\Delta \mu = \mu_b - \mu_0$, где μ_b и μ_0 — статические дипольные моменты возбужденного и основного состояний. При стационарном освещении в спектральном диапазоне, где осуществляется такой квантовый переход, макроскопическая поляризация изменяется на величину

$$\Delta P = n_\phi \tau \Delta \mu, \quad (12)$$

где n_ϕ и τ — концентрация и время жизни молекул в фотовозбужденном состоянии. Если мультислоем, скажем, X-типа находится между электродами,

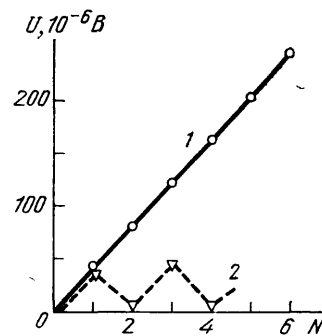


Рис. 17. Зависимость амплитуды пироэлектрического сигнала от числа монослоев в мультислоях X (1)- и Y (2)-типов¹⁴⁷

образующими конденсатор (рис. 18), на его обкладках генерируется напряжение

$$\Delta U = \frac{q}{C} = \frac{\Delta P \cdot S}{C} = \frac{\Delta P l}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (13)$$

где C — емкость конденсатора, l и S — толщина и площадь мультислоя. Разумеется, в стационарном состоянии изменение поляризации компенсируется утечками из-за электропроводности среды, но эффект фотоиндуцированной поляризации наблюдается в переходном режиме¹⁵⁰, причем знак сигнала, как и ожидается, противоположен для мультислоев X- и Z-типа.

Этот эксперимент интересен тем, что впервые с помощью чисто электрических изменений регистрируется внутримолекулярный фотопроект. Раньше это делалось лишь с помощью измерений кинетики люминесценции.

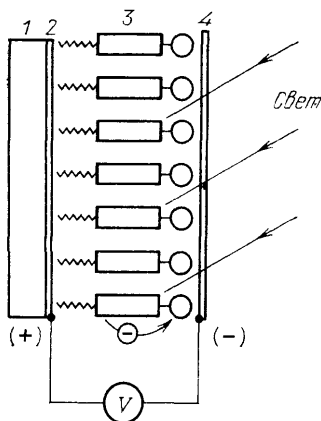


Рис. 18. Эффект фотоиндуцированной поляризации в монослое красителя с внутримолекулярным переносом заряда.

1 — подложка; 2 — алюминиевый электрод; 3 — монослой амфифильного красителя; 4 — полупрозрачный алюминиевый электрод

быть методы, чувствительные к наличию или отсутствию центра инверсии среды. Таких методов два. Один из них — это генерация второй оптической гармоники (см. следующий раздел), а второй — метод штарк-эффекта или электрохромизма^{151,152}. В том и другом методе используется нелинейное взаимодействие поля со средой, только в одном случае (штарк-эффект) поле квазистатическое, а в другом — это поле электромагнитной волны.

Обсудим принцип исследования характера ориентации диполей в мультислое методом штарк-эффекта. Допустим, молекула жестко фиксирована относительно направления поля. В общем случае акт поглощения кванта света сопровождается изменением статического дипольного момента молекулы от величины μ_0 до μ_B . Во внешнем поле энергии основного и возбужденного состояний изменятся в соответствии с рис. 19, и частота оптического перехода сместится линейно с полем:

$$h\Delta\nu_{\text{лин}} = (\Delta\mu E), \quad (14)$$

где $\Delta\mu = \mu_B - \mu_0$ — изменение дипольного момента при переходе. Помимо линейного по полю сдвига полосы (14) имеется еще и квадратичный сдвиг, пропорциональный разности поляризуемостей молекулы в основном и возбужденном

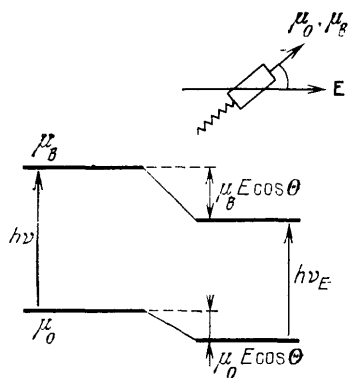


Рис. 19. Индуцированный внешним полем линейный сдвиг энергий основного и возбужденного состояний дипольной молекулы.

Сдвиг частоты перехода пропорционален $\cos \theta$

состоянии $\Delta\alpha = \alpha_B - \alpha_0$:

$$h\Delta\nu_{\text{квадр}} = \frac{1}{2} \Delta\alpha E^2. \quad (15)$$

От квадратичного эффекта мы пока для простоты отвлечемся.

Рассмотрим теперь мультислои X- или Z-типа, в котором все диполи ориентированы в одном направлении (см. рис. 8), и, следовательно, одинаково ориентированы и векторы $\Delta\mu$. Тогда в соответствии с (14) направление спектрального сдвига полосы поглощения всех молекул определяется

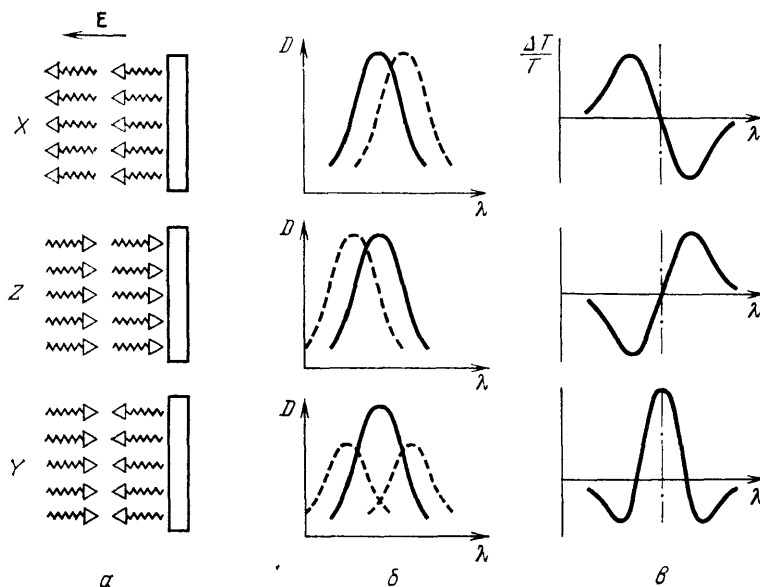


Рис. 20. Спектральный сдвиг полос оптического поглощения в мультислоях Z-, X- и Y-типов.

Справа — разностные спектры, регистрируемые по модуляции оптического пропускания T электрическим полем

величиной $\cos \Theta$, где Θ — угол между E и $\Delta\mu$ (рис. 20, а). При заданном направлении $\Delta\mu$ относительно молекулярного скелета $\cos \Theta$ будет иметь разный знак для мультислоев X- и Z-типов, и их можно различить по направлению спектрального сдвига полосы. На опыте обычно регистрируется глубина модуляции света переменным полем¹⁵³, так что измеряемая «полевая добавка» к спектру (рис. 20, б) пропорциональна производной $dD/d\nu$, где D — оптическая плотность в рассматриваемой полосе поглощения.

Если же исследуется мультислоем Y-типа, то часть диполей будет ориентирована по полю, а другая часть — против поля. Соответственно спектральные сдвиги у разных монослоев будут разного знака, а в результате произойдет просто уширение суммарной полосы (рис. 20, в). Спектр «полевой добавки» теперь будет пропорционален второй производной $d^2D/d\nu^2$.

Таким образом, измерения штарк-эффекта позволяют судить о характере дипольной ориентации в моно- и мультислоях. Кроме того, этим методом можно делать количественные оценки разупорядочения диполей, т. е. измерять величину $\langle \cos \Theta \rangle$ ¹⁵⁴, а при более строгом анализе спектра — и величину $\langle \cos^3 \Theta \rangle$ ¹⁵⁵. Чувствительность метода штарк-эффекта достаточна для проведения измерений на одном мономолекулярном слое¹⁵⁶.

Обратимся теперь к сверхрешеткам X- и Z-типов (см. рис. 16). Разные молекулы, разумеется, имеют разные полосы поглощения, но их спектральные положения в первом приближении не зависят от ориентации молекул в «подрешетке». При наложении электрического поля это вырождение снимается, одни полосы начинают сдвигаться в длинноволновую сторону, дру-

гие — в коротковолновую и, анализируя спектр штарк-эффекта, можно осуществлять контроль за ориентацией молекул в сверхрешетке. Такая процедура экспериментально осуществлена в ¹⁵⁷.

Отметим, что в последнее время интерес к изучению эффекта Штарка резко возрос ^{158–160} в связи с возможностью управлять с помощью электрического поля положением узких спектральных линий органических молекул при низких температурах. Это особенно актуально в экспериментах с выжиганием спектральных провалов ^{161, 162} с целью записи информации с использованием частотной селекции. По-видимому, в ближайшее время эти методы будут распространены и на лэнгмюровские пленки ¹⁶³.

5.5. Нелинейно-оптические явления

Исследования нелинейно-оптических свойств лэнгмюровских пленок развиваются в двух основных направлениях. В центросимметричных мультислоях изучают генерацию третьей оптической гармоники ^{164, 165}. Дело в том, что органические молекулы с сильно развитой системой сопряженных связей имеют очень высокие коэффициенты нелинейной восприимчивости. В то же время большая оптическая анизотропия лэнгмюровских мультислоев легко позволяет осуществлять режим фазосинхронной генерации. И, наконец, есть шанс осуществить генерацию световых гармоник в интегрально-оптическом варианте. Исследования ^{164, 165} выполнены на пленках полидиацетилена. Получены значения кубической нелинейной восприимчивости, рекордные для органических соединений ($\chi^3 > 10^{-10}$ ед. СГС). Это на два порядка выше, чем, скажем, у кристалла CaCO_3 .

Приложение внешнего электрического поля к центрально-симметричным мультислоям полидиацетилена снимает этот центр инверсии и, таким образом, разрешает генерацию второй оптической гармоники ¹⁶⁶.

В полярных мультислоях вторая оптическая гармоника возбуждается и в отсутствие внешнего поля. Впервые это было показано для отдельного монослоя азокрасителя в работе ¹⁶⁷. Наблюдение второй гармоники осуществлялось в режиме отражения от монослоя, как и в случае генерации второй гармоники монослоем, лежащим на поверхности воды ⁵¹. Увеличение числа монослоев приводило к линейному росту интенсивности второй гармоники ¹⁶⁸ в качественном согласии с экспериментами по пироэлектрическому эффекту, рис. 17. Коэффициент квадратичной нелинейной восприимчивости ($\chi^{(2)} \approx 4 \cdot 10^{-8}$ ед. СГС) соизмерим с соответствующей величиной для ниобата лития, одного из лучших удвоителей частоты света.

Генерация второй оптической гармоники наблюдалась также на отдельном монослое мероцианинового красителя ¹⁶⁹ и сверхрешетках X — Z-типа, составленных либо из генерирующего красителя и промежуточных слоев одной из жирных кислот ¹⁷⁰, либо из двух генерирующих красителей, донорного и акцепторного ¹⁷¹. В последнем случае, как и ожидалось, наблюдалось увеличение значения $\chi^{(2)}$ почти вдвое по сравнению с простой суммой восприимчивостей отдельных компонент.

Обзор работ по применению нелинейных органических материалов в интегральной оптике приведен в ¹⁷².

6. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЭНГМЮРА — БЛОДЖЕТТ

6.1. Электрические и магнитные свойства

Относительно длинный углеводородный хвост — необходимый атрибут амфифильной молекулы, позволяющий формировать и переносить монослой. Поскольку в этом хвосте все или почти все химические связи являются насыщенными, то нет и условий для генерации носителей тока в этой области.

Таким образом, та часть монослоя, которая занята алкильными хвостами, является хорошим диэлектриком. Это подтверждается диэлектрическими измерениями на пленочных структурах-сэндвичах, в которых поле направлено вдоль нормали к пленке. Если удастся избежать коротких замыканий, оказывается, что электрическая емкость обратно пропорциональна числу монослоев в мультислое¹⁷³. Абсолютные значения диэлектрической проницаемости почти всех амфифильных соединений практически стандартны ($\epsilon \approx 2,5-3,5$)¹⁷⁴.

Пленки Лэнгмюра — Блоджетт обладают исключительно высокой диэлектрической прочностью (цифры порядка $10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ для напряженности пробойных полей являются типичными). Интересно, что индивидуальные монослои выдерживают поля вплоть до $10^9 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ и даже выше. Это обусловлено тем, что соответствующее напряжение на монослое не превышает 1—3 В, а следовательно, и энергия носителя заряда, приобретенная от поля, не может превысить 1—3 эВ, что недостаточно для создания дефекта структуры пленки и развития пробоя. Сама же по себе высокая напряженность поля может только вызвать, например, заметные спектральные сдвиги (эффект Штарка) или какие-то поляризационные эффекты, не опасные для целостности образца.

При обсуждении электропроводности пленок целесообразно с самого начала разделить два случая — перенос электрона поперек мультислоя и в плоскости мультислоя. Дело в том, что величины потенциальных барьеров, в этих двух случаях принципиально различны. При движении поперек мультислоя носитель заряда должен преодолевать «диэлектрические прокладки» из углеводородных цепей. В плоскости же мультислоя молекулярная упаковка может быть организована так, чтобы максимально облегчить электронный перенос (тесный контакт хромофорных групп красителей, чередующаяся упаковка донорных и акцепторных компонент и т. п.).

Сначала подытожим то, что известно о поперечной электропроводности пленок Лэнгмюра — Блоджетт. Если мы имеем дело всего лишь с одним монослоем, то ток через него, как правило, обусловлен туннельным механизмом^{175–178}, и формально введенная величина электропроводности при бесконечно малом напряжении экспоненциально зависит от толщины l (n) углеводородной цепочки из n звеньев:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{2}{\hbar} (2m\psi)^{1/2} l(n) \right], \quad (16)$$

где m — масса электрона, а ψ — высота барьера. Туннельный механизм прохождения тока через один монослой подтверждается также прямыми измерениями туннельных спектров^{179, 180} и эффекта Джозефсона¹⁸¹.

Если теперь увеличивать толщину пленки не за счет увеличения толщины монослоя, а за счет числа монослоев, то экспоненциальная зависимость от l сразу же сменится линейной^{173, 182}. Это можно объяснить наличием широкого энергетического спектра поверхностных состояний монослоев в мультислое: в этом случае носитель заряда может туннелировать сквозь каждый монослой по очереди и общее электрическое сопротивление всей структуры складывается из последовательно соединенных сопротивлений туннельных переходов (подробнее об этом см.^{11, 78}).

Наличие цепочки сопряженных (чередующихся двойных и одиночных) связей, ориентированной вдоль нормали к монослою, облегчает перенос электрона через монослой (ширина барьера для туннелирования эффективно сокращается). Это так называемый эффект «молекулярной проволоки», описанный в¹⁸³.

Обсудим теперь возможность создания двумерных молекулярных слоев, проводящих в плоскости монослоя. Проводящие мультимолекулярные структуры такого типа сделаны в последнее время на основе донорно-акцепторных комплексов^{184, 185}. Идея этих опытов состоит в следующем. На

поверхность воды наносится монослой комплекса с переносом заряда, который состоит из амфифильного донорного фрагмента — пиридина (рис. 21) и неамфифильного акцепторного фрагмента — тетрацианхинондиметана. Стабильность монослоя на воде обеспечивается амфифильностью донора, акцептор же притягивается к донору за счет кулоновских сил. Такие системы⁵⁴ можно называть полуамфифильными. С поверхности воды монослои комплексов переносятся на твердую подложку. В каждом монослое электроны с доноров переходят на акцепторы, и таким образом на молекулах акцепторов локализуется лишний электрон, способный образовать зону проводимости.

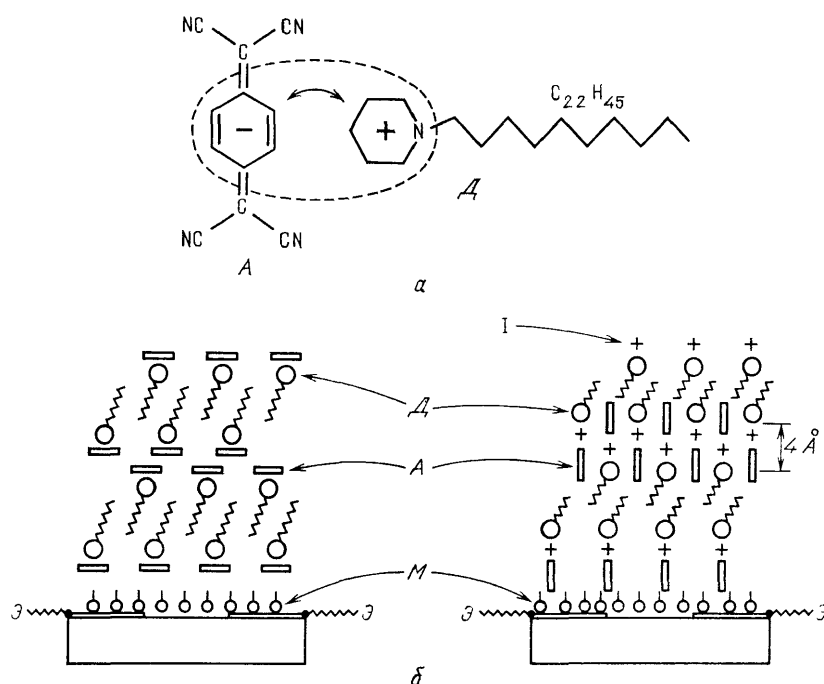


Рис. 21. Молекулярное строение полуамфифильного донорно-акцепторного комплекса (а) и структура проводящих мультислоев на его основе (б) до и после легирования иодом⁸⁹. Д — донор; А — акцептор; I — иод; Э — электроды на подложке; М — монослой жирной кислоты

Однако в силу пайерлсовской неустойчивости в зоне возникает энергетическая щель¹⁸⁶, и для получения металлической проводимости систему нужно легировать (допировать) дополнительной примесью. В работах^{184, 185} легирование проводится с помощью паров иода. Иод встраивается в структуру мультислоя (см. рис. 21)⁸⁹, и в результате получают проводящие молекулярные слои толщиной всего в 4 Å. Проводимость этих слоев находится на уровне $10 \text{ Ом}\cdot\text{м}^{-1}$, однако, вопреки ожиданиям, она носит полупроводниковый характер, хотя энергия активации невелика (порядка 0,15 эВ). Упомянутые работы интересны в принципиальном отношении, так как в них впервые рассматриваются электрические свойства квазидвумерных слоев молекулярной толщины.

С помощью технологии Лэнгмюра — Блоджетт в принципе можно создать двумерную упорядоченную решетку магнитных атомов. Для этого атомы Fe, Ni, Mn должны быть встроены в определенные фрагменты амфифильных молекул и затем перенесены на твердые подложки в виде моно- или мультислоя. В этой связи возникает интересный вопрос о возможности ферромагнитного упорядочения в двумерной системе. Известно, что одномерный магнетизм невозможен, а для двумерного случая разные модели приводят к разным результатам. Первые эксперименты с лэнгмюровскими пленками из стеарата марганца обнаружили наличие ферромагнитного

порядка при низких температурах (вблизи 1 К)^{187,188}. Более поздние эксперименты, выполненные с использованием чувствительного СКВИД-магнитометра¹⁸⁹, показали, что при низких температурах один монослой обладает слабым ферромагнетизмом, который сменяется антиферромагнитным упорядочением при повышении температуры. В целом вопрос о двумерном магнетизме еще не решен окончательно.

6.2. Фотоэлектрические процессы

В этом разделе мы хотим кратко обсудить явления туннельного фотопереноса электрона, фотопроводимости и возникновения фотоэлектродвижущей силы (фото-э.д.с.). При этом хотелось бы подчеркнуть тот факт, что для пленок Лэнгмюра — Блуджетт особенно интересно рассматривать фотопроцессы, развивающиеся в пределах индивидуального монослоя на молекулярном уровне. В исследованиях, скажем, органических полупроводников на основе кристаллов или напыленных в вакууме пленок такая специфика утрачивается, и рассмотрение процессов генерации и транспорта носителей заряда ведется на макроскопическом уровне. Такие исследования проводятся и с лэнгмюровскими пленками. Например, можно попытаться нанести несколько монослоев из молекул донорного типа, а затем несколько слоев из молекул акцепторного типа и рассматривать такую систему как $p-n$ -переход между двумя органическими полупроводниками¹⁹⁰, однако в этом случае теряется возможность следить как за темновым, так и фотоэлектрическим процессами в молекулярном масштабе.

В литературе имеются сообщения об исследованиях таких систем, где местоположение фоточувствительного монослоя строго фиксировано в пространстве. Например, в¹⁹¹ измерялась фотопроводимость мультислоя, состоящего из стопки фотоэлектрически неактивных монослоев жирной кислоты и встроенного в нее единственного фотоактивного монослоя красителя. Свет выбивает носители заряда, скажем электроны, из красителя, и затем они мигрируют к аноду. Величина фототока зависит от расстояния между монослоем красителя и анодом так, как того требует теория фотопроводимости.

Особый интерес представляет изучение туннелирования электрона из фотовозбужденного состояния одной молекулы на один из энергетических уровней другой молекулы^{142, 192}. Процесс этот называется векториальным переносом электрона и чрезвычайно важен в биологических явлениях (фотосинтез, механизм зрения и т. д.). Мы уже однажды подробно обсуждали эту проблему¹¹, поэтому здесь лишь продемонстрируем общий физический принцип векториального переноса. На рис. 22 показана структура из трех монослоев, состоящих из амфифильных молекул с разным потенциалом ионизации и разным химическим сродством к электрону. Пусть свет поглощается центральным монослоем. Электрон из возбужденного состояния может туннелировать сквозь потенциальный барьер, образованный диэлектрической прослойкой, какой является область, занятая углеводородными хвостами. После туннелирования он окажется захваченным молекулой с большим электронным сродством — акцептором. На место ушедшего из центрального монослоя электрона может прийти новый электрон слева, за счет туннельного перехода из основного состояния молекулы-донора. В этом случае обратный переход фотоэлектрона, ушедшего с верхнего состояния, будет невозможен. При стационарном освещении центрального монослоя

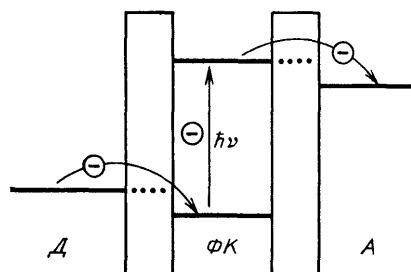


Рис. 22. Схема «электронного насоса».

$Д$ — донор электрона; $ФК$ — фотокатализатор процесса переноса; $А$ — электронный акцептор

электроны будут перекачиваться с низколежащих энергетических уровней электронного донора на высоколежащие уровни акцептора, и вся система действует как фотоэлектронный насос. В дальнейшем высокоэнергетические электроны могут быть использованы в какой-то биохимической реакции. Туннельный механизм переноса электрона подтверждается экспоненциальной зависимостью интенсивности тушения люминесценции донора от толщины диэлектрической прослойки (длины углеводородного хвоста) между донором и акцептором¹⁴².

Для наблюдения фото-э.д.с. необходима полярная асимметрия лэнгмюровского мультислоя в целом, включая и электроды. При симметричных электродах и симметричном фотовозбуждении, когда вся структура освещается равномерно, фото-э.д.с. не наблюдается. В этом случае можно наблюдать лишь нестационарный эффект фотоиндуцированной поляризации¹⁵⁰, описанный выше. Если электроды ячейки, показанной на рис. 18, сделаны из разных металлов, облучение мультислоя ультрафиолетовым светом приводит к появлению фото-э. д. с., спектр которой не зависит от молекулярной структуры пленки. Эта э. д. с. возникает из-за фотоэмиссии электронов из металла в объем пленки¹⁹³. С увеличением толщины мультислоя механизм фото-э. д. с. изменяется. Теперь носители генерируются за счет поглощения в мультислое, а затем разводятся на электроды за счет внутреннего поля, причиной которого является асимметрия приэлектродных потенциальных барьеров¹⁹⁴.

6.3. Ф о т о х и м и ч е с к и е п р е в р а щ е н и я

Литература по фотохимическим процессам в лэнгмюровских пленках достаточно обширна и заслуживает отдельного обсуждения в другом месте. Здесь же мы хотим остановиться только на некоторых идеях, имеющих прямое отношение к физическим свойствам и практическим приложениям пленок Лэнгмюра — Блоджетт.

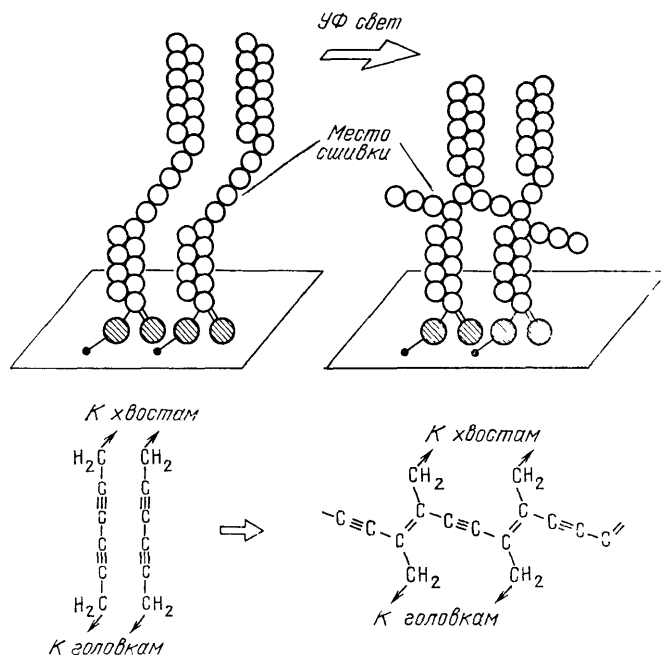


Рис. 23. Полимеризация монослоя амфифильного диацетилена ультрафиолетовым светом.

Внизу — структурные формулы фотохимически активных фрагментов

Начнем с полимеризации. Если в углеводородном хвосте или другом фрагменте амфифильной молекулы имеется ненасыщенная (двойная или тройная) химическая связь, то ее можно разорвать ультрафиолетовым излу-

чением, электронным лучом или химическим реагентом. После выключения внешнего воздействия образуются новые связи, но уже не внутри-, а межмолекулярные (рис. 23), и мономолекулярный слой, а иногда и мультислой фактически превращаются в сплошную полимерную молекулу. Полимеризацию можно провести и в монослой, лежащем на водной поверхности¹⁹⁵, а затем перенести его на твердую подложку; можно, наоборот, полимеризовать уже перенесенные монослои, причем либо по очереди, либо все сразу¹⁹⁶. В результате структурная организация мультислоя оказывается зависящей от способа его получения. В случае послойной полимеризации корреляция в расположении молекул в соседних монослоях практически отсутствует, а при полимеризации всего мультислоя сразу фиксируется его кристаллическая структура. В любом случае полимеризованные слои обладают высокой механической и химической стабильностью, что важно для практических приложений¹⁹⁷, и к тому же могут быть отделены от подложки.

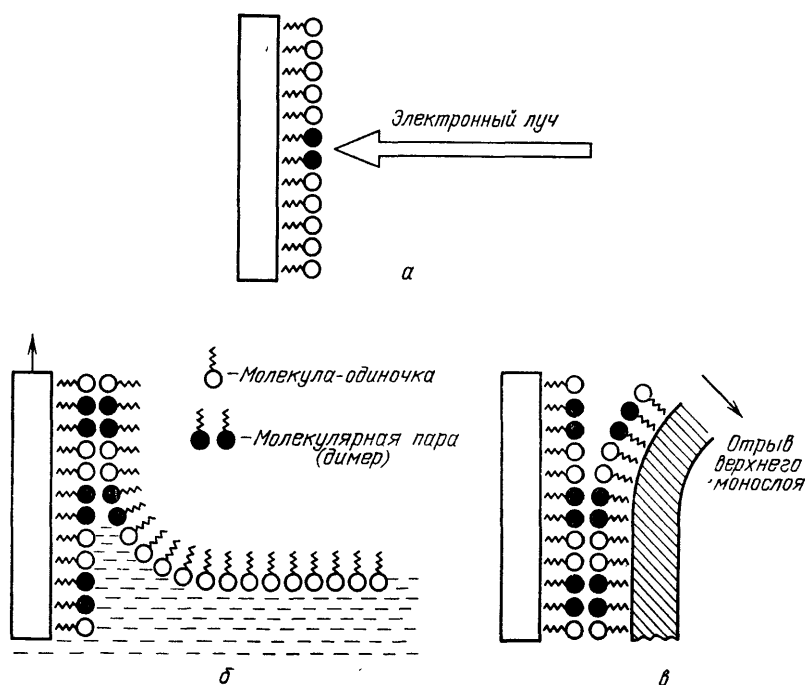


Рис. 24. Процесс репликации двумерного массива информации, записанного электронным лучом по монослою Лэнгмюра — Блоджетт¹⁹⁸.
a — Запись информации. *б* — Формирование реплики. *в* — Отрыв копии

Молекулы некоторых амфифильных красителей под действием электронного луча образуют димеры, т. е. молекулярные пары. Оптические свойства димеров отличаются от свойств индивидуальных молекул и, таким образом, электронный луч записывает на пленке Лэнгмюра — Блоджетт информацию, которую можно считывать оптическим способом. Физико-химические свойства димеров также отличны от свойств индивидуальных молекул, и последнее обстоятельство дает возможность репликации записанной информации, т. е. переноса копии картины, нарисованной электронным лучом, на следующий монослой (рис. 24)¹⁹⁸. Дело в том, что при переносе монослоя красителя с поверхности воды на подложку, покрытую монослоем того же красителя, находящегося в форме как индивидуальных молекул, так и димеров, процесс наращивания нового монослоя идет таким образом, что к димерам примыкают новые димеры, а к индивидуальным молекулам — такие же молекулы. В результате информационная картина, в которой роль логической единицы играет димер, а роль нуля — индивидуальная молекула, воспроизводится

на верхнем монослое. Более того, верхний монослой можно отделить от нижнего, получив молекулярную копию. Этот процесс вполне аналогичен репликации длинноцепочечных молекул РНК на матрице ДНК в хромосоме клетки, только в данном случае копируется не одномерный, а двумерный массив информации.

Некоторые амфифильные органические молекулы, в частности из класса спиропиранов, претерпевают обратимую структурную перестройку под действием ультрафиолетового и видимого излучения. При этом спектр поглощения молекулы сильно изменяется. Такой эффект называется фотохромизмом. Фотохромный эффект наблюдался и на монослоях, лежащих на водной поверхности¹⁹⁹, и в пленках Лэнгмюра — Блоджетт²⁰⁰. В последнем случае в результате облучения бесцветной формы красителя ультрафиолетовым светом формируются J-агрегаты типа показанных на рис. 12, с сильной полосой поглощения в красной области спектра и большим временем жизни. Следовательно, реализуется эффект оптической памяти.

Оптическую память можно осуществить и на эффекте ориентационного фотодихроизма²⁰¹. В этом случае молекулы красителя не меняют своей химической структуры, а только изменяют ориентацию в пространстве под действием поляризованного света. Микроскопическая природа этого эффекта пока еще не выяснена, однако ясно, что его проявления связаны с особенностями кристаллической структуры пленок Лэнгмюра — Блоджетт²⁰². Эффект деструкции J-агрегатов под действием облучения также может быть использован для записи информации на лэнгмюровских пленках^{203, 204}.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

ЛЭНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Здесь, конечно, не место описывать все возможные практические приложения лэнгмюровских пленок. Этим вопросам посвящены специальные обзоры^{15, 16} и отчасти^{11, 17, 205}. Но несколько соображений самого общего характера все-таки стоит высказать.

Для фундаментальных исследований наиболее важной является возможность изучения самых различных межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда и расстояние между молекулами и их взаимная ориентация строго фиксированы. Именно эта ситуация и реализуется в лэнгмюровских пленках. Можно изучать спектральные проявления взаимодействий молекул как внутри одного монослоя, так и в соседних монослоях. Более того, уже ведутся исследования направленных химических реакций (в частности, полимеризации) в лэнгмюровских мультислоях.

В пленках Лэнгмюра — Блоджетт можно изучать анизотропию процессов генерации и транспорта различных элементарных возбуждений, характерных для органического твердого тела, на их основе удастся также создавать сверхрешетки с заранее заданным профилем потенциального рельефа для носителей заряда. Монослои на поверхности воды или стопки твердых монослоев, слабо взаимодействующих друг с другом, служат прекрасными моделями для изучения фазовых переходов в системах с пониженной размерностью. Как уже говорилось, с помощью лэнгмюровских пленок можно моделировать и различные биологические явления (фотосинтетические процессы, репликацию информации, работу рецепторов и т. д.).

С освоением технологии лэнгмюровских пленок переосмысливается и проблема создания материалов для электроники. Развивается новая область — молекулярная электроника²⁰⁶, ставящая одной из своих задач создание элементов с размерами, характерными для молекул. На этом пути предполагается решить серьезные физические проблемы, ограничивающие применение полупроводниковых интегральных схем^{207, 208}.

Уже сегодня полимеризующиеся пленки Лэнгмюра — Блоджетт используются для электронно-лучевой литографии сверхвысокого разрешения,

а также в качестве диэлектрических покрытий в структурах металл — диэлектрик — металл. В последнем случае лэнгмюровская пленка может не только выполнять функцию высокопрочного (в механическом, химическом и электрическом смысле) диэлектрика, но и быть активным элементом, чувствительным к внешним воздействиям, например тепловому (пироэлектрик), механическому (пьезоэлектрик) или имеющему химическую природу (химический сенсор). Весьма перспективным представляется также использование пленок Лэнгмюра — Блоджетт в качестве оптических волноводов, особенно в том случае, когда соответствующий материал обладает еще и нелинейно-оптическими свойствами.

С учетом более отдаленной перспективы и даже с некоторым элементом научной фантастики сегодня ставится вопрос о создании элементной базы электроники на биологических материалах^{209, 210}. Принципиальной особенностью биоструктур является возможность их работы на других логических принципах, отличающихся от простого переключения «да»—«нет», как это делается в логических элементах сегодняшних программируемых ЭВМ. Биологические системы, например ферменты, под действием поступающих сигналов могут осуществлять непрерывное изменение своей структуры и таким образом «обучаться» по ходу дела²¹¹. Кроме того, завтра медицина поставит проблему создания микропроцессоров, вживляемых в человеческий организм и берущих на себя функции поврежденных участков мозга. Думается, что приборы, основанные на принципах биоэлектроники, лучше подходят для этих целей, чем традиционные схемы, а получение лэнгмюровских пленок вполне может послужить базовой технологией для создания таких приборов. Возможно, что в эту технологию должен быть включен и принцип самосборки биологических структур²¹².

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franklin B. // *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1774. V. 64. P. 445.
2. Rockels A. // *Nature.* 1981. V. 43. P. 437.
3. Rayleigh, F. R. S. // *Phil. Mag.* 1899. V. 48. P. 321.
4. Langmuir I. // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. V. 39. P. 1848.
5. Blodgett K. B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. P. 1007.
6. Blodgett K. B., Langmuir I. // *Phys. Rev.* 1937. V. 51. P. 964.
7. Gaines G. L. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces.*— New York: Interscience, 1966.
8. Frumkin A. N. // *Zs. Phys. Chem.* 1925. Bd 116. S. 466. 485.
9. Трапезников А. А. // *ДАН СССР.* 1941. Т. 30. С. 319; *ЖФХ.* 1945. Т. 19. С. 229.
10. Kuhn H., Möbius D., Bucher H. // *Techniques of Chemistry/Eds A. Weissberger, V. W. Rossiter.*— New York; Toronto: Wiley, 1972.—V. 1, pt. IIIB. P. 507.
11. Кунн Н. // *Thin Sol. Films.* 1983. V. 99. P. 1.
12. Блинов Л. М. // *Усп. химии.* 1983. Т. 52. С. 1263.
13. Drexhage K. H. // *Progress in Optics/Ed. T. Wolf.*— Amsterdam: North-Holland, 1974.—P. 163.
14. Adamson A. V. *The Physical Chemistry of Surfaces.*— New York: Interscience, 1960.
15. Абрамзон А. А. *Поверхностно-активные вещества (свойства и применение).*— Л.: Химия, 1981.
16. Roberts G. G. // *Contemp. Phys.* 1984. V. 25. P. 109.
17. Roberts G. G. // *Adv. Phys.* 1985. V. 35. P. 475.
18. Кунн Н. // *Proc. of Intern. Symposium on Future Electronic Devices.*— Tokyo, 1985.— P. 1.
19. Де Жен П. *Физика жидких кристаллов.*— М.: Мир, 1977.
20. Веденов А. А. *Физика растворов.*— М.: Наука, 1984.
21. Adam N. K., Jessop G. // *Proc. Roy. Soc. London. Ser. V.* 1926. V. 112. P. 364.
22. Stoeckly B. // *Phys. Rev. Ser. A.* 1977. V. 15. P. 2558.
23. De Gennes P. G. // *Phys. Lett. Ser. A.* 1974. V. 47. P. 123.

23. a) Albrecht O., Gruler H., Sackmann E.//*J. de Phys.* 1978. Т. 39. P. 301.
б) Fischer A., Sackmann E.//*J. Colloid. and Interface Sci.* 1986. V. 112. P. 1.
24. Kawabata Y., Sekiguchi T., Tanaka M., Nakamura T., Komizu H., Matsumoto M., Manda E.//*Thin. Sol. Films.* 1985. V. 133. P. 175.
25. Diep-Quang H., Ueberreiter K.//*Polymer. J.* 1981. V. 13. P. 623.
26. Daniel M. F., Lettington O. C., Small S. M.//*Thin. Sol. Films.* 1983. V. 99. P. 61.
27. Bell G. M., Wilson G. L.//*Physica Ser. A.* 1982. V. 115. P. 85.
28. Mann J. A.//*Langmuir.*, 1985. V. 1. P. 10.
29. Vogel V., Möbius D.//*Thin Sol. Films.* 1985. V. 132. P. 205.
30. Legre J. P., Albinet G., Caille A.//*Can. J. Phys.* 1982. V. 60. P. 893.
31. Heeseman J.//*J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2167.
32. Kawaguchi T., Nakahara H., Fukuda K.//*Thin Sol. Films.* 1985. V. 133. P. 29.
33. Халатур П. Г.//*Коллоид. ж.* 1982. Т. 44. С. 611.
34. Lösche M., Helm C., Mattes H. D., Möhwald H.//*Thin. Sol. Films.* 1985. V. 133. P. 51.
35. Халатур П. Г.//*ЖФХ.* 1984. Т. 58. С. 1743.
36. Bell G. M., Combs L. L., Dunne L. J.//*Chem. Rev.* 1981. V. 81. P. 15.
37. Cantor R. S., Dill K. A.//*Langmuir.* 1986. V. 2. P. 231.
38. Nagle J. F.//*Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980. V. 31. P. 157.
39. Вуһаенко М. Р., Goodwin J. W., Richardson R. M., Daniel M. F.//*Thin. Sol. Films.* 1985. V. 134. P. 217.
40. Abraham B. M., Miyano K., Xu S. Q., Ketterson J. B.//*Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1643.
41. Abraham B. M., Miyano K., Ketterson J. B., Xu S. Q.//*Ibidem.* 1983. V. 51. P. 1975.
42. Abraham B. M., Ketterson J. B.//*Langmuir.* 1985. V. 1. P. 708.
43. Abraham B. M., Miyano K., Xu S. Q., Ketterson J. B.//*Rev. Sci. Instr.* 1983. V. 54. P. 213.
44. Авиллов В. В., Никомаров Е. С.//*ЖЭТФ.* 1984. Т. 87. С. 570.
45. Earnshaw J. C.//*Thin Sol. Films.* 1983. V. 99. P. 189.
46. Heeseman J.//*J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2176.
47. Möbius D., Orrit M., Grüniger H., Meyer H.//*Thin. Sol. Films.* 1985. V. 132. P. 41.
48. Ducharme D., Salesse Ch., Leblanc R. M.//*Ibidem.* P. 83.
49. Duschl C., Lösche M., Miller A., Fischer A., Möhwald H., Knoll W.//*Ibidem.* V. 133. P. 65.
50. Lösche M., Möhwald H.//*Rev. Sci. Instr.* 1984. V. 55. P. 1968.
51. Guyot-Sionnest P., Hsiung H., Shen J. R.//*Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 2963.
52. Бабаков А. А., Мягков И. В., Сотников П. С., Терехов О. П.//*ЖФХ.* 1972. Т. 46. С. 1813.
53. Tredgold R. H., Smith G. W.//*Thin Sol. Films* 1983. V. 99. P. 215.
54. Мягков И. В.//*Коллоид ж.* 1985. Т. 47. С. 967.
55. Davies I. T., Rideal E. K. *Interfacial Phenomena.*— New York: Academic Press, 1961.
56. Мягков И. В., Студнев Ю. Н.//*Коллоид. ж.* 1985. Т. 47. С. 715.
57. Barraud A., Lelour I., Lesieur P.//*Thin Sol. Films.* 1985. V. 133. P. 113.
58. Elison A. H.//*J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. P. 1867.
59. Blodgett K. B.//*J. Am. Chem. Soc.* 1934. V. 56. P. 495.
60. Peterson I. R., Russel G. J.//*Brit. Polym. J.* 1985. V. 17. P. 364.
61. Albrecht O.//*Thin. Sol. Films.* 1983. V. 99. P. 227.
62. Peterson I. R.//*Ibidem.* 1985. V. 134. P. 135.
63. Holcroft B., Petty M. C., Roberts G. G., Russel G. J.//*Ibidem.* P. 83.
64. Fromherz P.//*Rev. Sci. Instr.* 1975. V. 46. P. 1380.
65. Barraud A., Vandevuyver M.//*Thin Sol. Film.* 1983. V. 99. P. 221.
66. Biddle M. B., Rickert S. E., Lando J. B.//*Ibidem.* 1985. V. 134. P. 121.
67. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Лазарев В. В., Юдин С. Г.//*ФТТ.* 1982. Т. 24. С. 2686.
68. Янклович А. И., Кузьмина Т. А., Топорков С. Р., Чернобережский Ю. М.//*Вестн. Ленингр. ун-та,* 1980. № 10. С. 79.
69. Янклович А. И., Чернобережский Ю. М.//*Ibidem.* № 16. С. 84.
70. Peng J. B., Abraham B. M., Dutta P., Ketterson J. B.//*Thin Sol. Films.* 1985. V. 134. P. 187.

71. Mizuno M., Mori C., Noguchi H., Watanabe T.//Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. P. 808.
72. Skita V., Richardson W., Filipkowski, Garito A., Blasie J. K.//J. de Phys. 1986. T. 47. P. 1849.
73. Мягков И. В.//V конференция социалистических стран по жидким кристаллам. Тезисы.— Одесса, 1983.— Т. 2. Ч. I. С. 221.
74. Peterson I. R., Russel G. J., Roberts G. G.//Thin Sol. Films. 1983. V. 109. P. 371.
75. Langmuir I., Schaefer V. J.//J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1351.
76. Nakahara H., Fukuda K.//J. Colloid. and Interface Sci. 1976. V. 54. P. 430.
77. Nakahara H., Fukuda K.//Thin Sol. Films. 1983. V. 99. P. 45.
78. Sugi M.//J. Mol. Electron. 1985. V. 1. P. 3.
79. Furuno T., Sasabe H., Nagata R., Akaike T.//Thin Sol. Films. 1985. V. 133. P. 141.
80. Sagiv J., Polymeropoulos E. E.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1978. Bd 82. S. 883.
81. Romerantz M., Segmüller A., Netzer L., Sagiv J.//Thin Sol. Films. 1985. V. 132. P. 153.
82. Бобров Ю. А.//ЖФХ. 1984. Т. 58. С. 1550.
83. Hasmonay H., Dupeyrat M., Dupeyrat R.//Opt. Acta 1976. V. 23. P. 665.
84. Inacker O., Kuhn H., Debuch G.//Zs. Phys. Chem. 1976. Bd 101. S. 337.
85. Kuhn H.//Pure and Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 341.
86. Литстер Дж., Биржено Р. Фазы и фазовые переходы//Физика за рубежом— 83.— М.: Мир, 1983.— С. 21.
87. Пиндак Р., Монктон Д. Двумерные системы//Ibidem. С. 104.
88. Prakash M., Dutta P., Ketterson J. B., Abraham B. M.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. P. 395.
89. Belbeoch B., Roulliaud M., Tougnarie M.//Thin Sol. Films. 1985. V. 134. P. 89.
90. Львов Ю. М., Фейгин Л. А.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 751.
91. Skita V., Filipkowski M., Garito A. F., Kent-Blasie J.//Phys. Rev. Ser. B. 1986. V. 34. P. 5826.
92. Russel G. J., Petty M. C., Peterson I. R., Roberts G. G., Lloyd J. P.//J. Mater. Sci. 1984. V. 3. P. 25.
93. Peterson I. R., Russel G. J.//Thin Sol. Films. 1985. V. 134. P. 143.
94. Троицкий В. Н.//Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 997.
95. Garoff S., Deckmann H. W., Dunsmuir J. H., Alvarez M. S.//J. de Phys. 1986. T. 47. P. 701.
96. Блинов Л. М., Дубинин Н. В., Румянцев В. Г., Юдин С. Г.//Опт. спектр. 1983. Т. 55. С. 679.
97. Chollet P. A., Messier J.//Thin. Sol. Films. 1983. V. 99. P. 197.
98. Vendevuver M., Ruaudel-Teixier A., Brehamet L., Lutz M.//Ibidem. P. 41.
99. Блинов Л. М., Дубинин Н. В., Юдин С. Г.//Электроника органических материалов/Под ред. А. А. Овчинникова.— М.: Наука. 1985.— С. 149.
100. Blinov L. M., Dubinin N. V., Mikhnev L. V., Yudin S. G.//Thin Sol. Films. 1984. V. 120. P. 161.
101. Highfield R. R., Thomas R. K., Gummins P. G., Gregory D. P., Mingins J., Hayter J. B., Schärft O.//Ibidem. 1983. V. 99. P. 165.
102. Nakagiri T., Sakai K., Iida A., Ishikawa T., Matsushita T.//Ibidem. 1985. V. 133. P. 219.
103. Matsushita T., Oyanagi H.//¹⁷.— P. 35.
104. Elser W., Egnault R. D.//Advances in Liquid Crystals/Ed. G. H. Brown.— New York: Academic Press, 1976.— V. 2. P. 73.
105. Pitt C. W., Walpita L. M.//Electron. Lett. 1976. V. 12. P. 479.
106. Pitt C. W., Walpita L. M.//Thin Sol. Films. 1980. V. 68. P. 101.
107. Ахмедиев Н. Н., Самойленко В. Д.//Опт. спектр. 1978. Т. 46. С. 127.
108. Самойленко А. Д., Новак В. Р., Самойленко В. Д.//Микроэлектроника. 1979. Т. 8. С. 274.
109. Новак В. Р.//Микроэлектроника. 1983. Т. 12. С. 181.
110. Swalen J. D., Rieckhoff K. E., Tacke M.//Opt. Commun. 1978. V. 24. P. 146.
111. Carter G. M., Chen Y. J., Tripathy S. I. C.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. P. 891.
112. Barnes W. L., Sambles J. R.//Surface Sci. 1986. V. 177. P. 399.

113. Vichers A. J., Tredgold R. H., Hodge P., Knoshdel E., Girling I.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 134. P. 43.
114. Ахмедиев Н. Н., Новак В. Р.//Опт. и спектр. 1984. Т. 57. С. 1086.
115. Grunfeld F., Pitt C. W.//Thin Sol. Films. 1983. V. 99. P. 249.
116. Ахмедиев Н. Н., Новак В. Р.//Опт. спектр. 1985. Т. 58. С. 913.
117. Miller A., Knoll W., Möhwald H., Ruaudel-Teixier A.//Thin Sol. Films. 1985. V. 133. P. 83.
118. Bird G., Debuch G., Möbius D.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2657.
119. Кособукин В. А.//Поверхность. 1983. № 12. С. 5.
120. Гигантское комбинационное рассеяние: Сб. пер. под ред. В. М. Аграновича. — М.: Мир, 1984.
121. Knoll W., Philpott M. R., Golden W. G.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 249.
122. Knoll W., Rabe J., Philpott M. R., Swalen J. D.//Thin. Sol. Films. 1983. V. 99. P. 173.
123. Diella D. P., Barger W. R., Snow A. W., Smardzewski R. R.//Ibidem 1985. V. 133. P. 207.
124. Lyall T. R. J., Batchelder D. N.//Brit. Polym. J. 1985. V. 17. P. 372.
125. Uphaus R. A., Cotton T. M., Möbius D.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 132. P. 173.
126. Kimura F., Umemura J., Takenaka T.//Langmuir. 1986. V. 2. P. 96.
127. Naselly C., Rabe J. P., Rabolt J. F., Swalen J. D.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 134. P. 173.
128. Rabe J. P., Rabolt J. F., Brown C. A., Swalen J. D.//Ibidem. V. 133. P. 153.
129. Hjortsberg A., Chen W. P., Burstein E., Pomerantz M.//Opt. Commun. 1978. V. 25. P. 65.
130. Жижин Г. Н., Шомина Е. В., Морозов Н. Н., Яковлев В. А., Москалева М. А., Григос В. И., Сигарев А. Д.//Опт. спектр. 1980. Т. 48. С. 181.
131. Zannoni R., Naselli C., Bell J., Stegeman G. I., Sprague R., Seaton C., Lindsay S.//Thin Sol. Films. 1985. V. 134. P. 179.
132. Zannoni R., Naselli C., Bell J., Stegeman G. I., Seaton C. T.//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2838.
133. Scheibe G., Mareis A., Ecker H.//Naturwissenschaften. 1937. Bd 25. S. 474.
134. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967.
135. Penner T. L., Möbius D.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 132. P. 185.
136. Inoue T.//Ibidem. P. 21.
137. Kinnunen P. K. J., Virtanen J. A., Tulkki A. P., Ahuja R. C., Möbius D.//Ibidem. P. 193.
138. Czikkely V., Dreizler G., Försterling H. D., Kuhn H., Sondermann J., Tillmann P., Wiegand J.//Zs. Naturforsch. 1969. Bd. 24. S. 1821.
139. Barraud A., Lesieur P., Richard J., Ruaudel-Teixier A., Vandevuyver M.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 133. P. 125.
140. Förster Th.//Zs. Naturforsch. 1949. Bd 4a. S. 321.
141. Галанин М. Д.//ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 126.
142. Möbius D.//Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. Bd. 82. S. 848.
143. Kuhn H.//J. Photochem. 1979. V. 10, P. 111; Thin Sol. Films. 1983. V. 99. P. 1.
144. Christie P., Roberts G. G., Petty M. C.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 1101.
145. Jones C. A., Petty M. C., Roberts G. G.//Proc. of IEEE Conference on Ferroelectrics. — Lehigh, USA, 1986. — P. 1.
146. Smith G. W., Daniel M. F., Barton J. W., Ratcliffe N.//Thin Sol. Films. 1985. V. 132. P. 125.
147. Блинов Л. М., Михнев Л. В., Юдин С. Г.//Поверхность. 1984. № 10. С. 45.
148. Блинов Л. М., Михнев Л. В., Соколова Э. Б., Юдин С. Г.//Письма ЖТФ. 1983. Т. 9. С. 1494.
149. Новак В. Р., Мягков И. В.//Ibidem. 1985. Т. 11. С. 385.
150. Блинов Л. М., Лазарева В. Т., Михнев Л. В., Юдин С. Г.//ДАН СССР. 1986. Т. 287. С. 367.
151. Липтей В.//Современная квантовая химия. Сб. пер./Под ред. О. Синаноглу. М.: Мир, 1968. — С. 274.
152. Дубинин Н. В., Блинов Л. М.//Фотоника органических полупроводников. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 63.

153. Блинов Л. М., Палто С. П., Юдин С. Г. // *Метрология*. 1986. № 11. С. 27.
154. Блинов Л. М., Дубинин Н. В., Юдин С. Г. // *Опт. спектр*. 1984. Т. 56. С. 280.
155. Дубинин Н. В., Юдин С. Г., Блинов Л. М. // *Ibidem*. 1985. Т. 59. С. 92.
156. Bücher H., Kuhn H. // *Zs. Naturforsch.* 1970. Bd. 25. S. 1323.
157. Блинов Л. М., Палто С. П., Юдин С. Г. // *Опт. спектр*. 1986. Т. 60. С. 756.
158. Самойленко В. Д., Разумова Н. В., Персонов Р. И. // *Ibidem*. 1982. Т. 52. С. 346.
159. Агранович В. М. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. С. 2757.
160. Meixner A. J., Repp A., Bucher S. E., Wild U. P. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 6777.
161. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. // *Письма ЖЭТФ*. 1974. Т. 20. С. 216.
162. Kharlamov B. M., Personov R. I., Bykovskaya L. A. // *Opt. Commun.* 1974. V. 12. P. 191.
163. Vogner U., Röska G., Graf F. // *Thin Sol. Films*. 1983. V. 99. P. 257.
164. Kajzar F., Messier J., Zyss J., Ledoux I. // *Opt. Commun.* 1983. V. 45. P. 133.
165. Kajzar F., Messier J. // *Thin. Sol. Films*. 1985. V. 132. P. 11.
166. Cholet P. A., Kajzar F., Messier J. // *Ibidem*. P. 1.
167. Акципетров О. А., Ахмедиев Н. Н., Мишина Е. Д., Новак В. Р. // *Письма ЖЭТФ*. 1983. Т. 37. С. 175.
168. Акципетров О. А., Ахмедиев Н. Н., Баранова И. М., Мишина Е. Д., Новак В. Р. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 89. С. 911.
169. Girling I. R., Cade N. A., Kolinsky P. V., Montgomery C. M. // *Electron. Lett.* 1985. V. 21. P. 169.
170. Girling I. R., Kolinsky P. V., Cade N. A., Earls J. D., Peterson I. R. // *Opt. Commun.* 1985. V. 55. P. 289.
171. Neal D. B., Petty M. C., Roberts G. G., Ahmad M. M., Feast W. J., Girling I. R., Cade N. A., Kolinsky P. V., Peterson I. R. // *Electron. Lett.* 1986. V. 22. P. 460.
172. Ziss J. // *J. Mol. Electron.* 1985. V. 1. P. 25.
173. Sugi M., Fukui T., Iizima S., Iriyama K. // *Bull. Electrochem. Lab.*, 1979. V. 43. P. 625.
174. Sagiv J., Polymeropoulos E. E. // *Ber Bunsenges. phys. Chem.* 1978. Bd 82. S. 883.
175. Mann B., Kuhn H. // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 4328.
176. Гакель В. Р., Юдин С. Г., Дорошенко В. С., Давыдова Н. Н. // ⁹⁹ — С. 173.
177. Polymeropoulos E. E. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 2404.
178. Sugi M., Iizima S. // *Appl. Phys. Lett.* 1979. V. 34. P. 290.
179. Leger A., Klein J., Belin M., Defourneau D. // *Thin Sol. Films*. 1971. V. 8. P. R51.
180. Ginnai T. M., Thurstans R. E., Oxley D. P. // *Proc. of the 8th Intern. Vacuum Congress. — Cannes, France, 1980. — V. 1. P. 435.*
181. Larkins G. L., Thompson E. D., Ortiz E., Burkhardt C. W., Lando J. B. // *Thin Sol. Films*. 1983. V. 99. P. 277.
182. Sugi M., Iizima S. // *Phys. Rev. Ser. B*. 1977. V. 15. P. 574.
183. Polymeropoulos E. E., Möbius D., Kuhn H. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. P. 3918.
184. Ruaudel-Teixier A., Barraud A., Vandevyver M., Belbeoch B., Roulliauy M. // *J. Chim. phys.* 1985. T. 82. P. 711.
185. Vandevyver M., Lesieur P., Richard J., Ruaudel-Teixier A., Barraud A. // *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.* 1986. V. 134. P. 337.
186. Schriffer R. // *Proc. of Intern. School on Physics «Enrico Fermi». Course 89. — Amsterdam: North-Holland, 1985. — P. 300.*
187. Pomerantz M. // *Phase Transitions in Surface Films/Eds. J. G. Dash, J. Ruvalds. — New York: Plenum Press, 1980. — P. 317.*
188. Haseda T., Yamakawa H., Ishizuka M., Okuda Y., Hata M., Amaya K. // *Sol. State Commun.* 1977. V. 24. P. 599.
189. Asaolu I. A., Blott B. H., Khan W. I., Melville D. // *Thin Sol. Films*. 1983. V. 99. P. 263.
190. Sakai K., Saito M., Sugi M., Iizima S. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. P. 863.
191. Schoeler U., Tews K., Kuhn H. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 5009.
192. Polymeropoulos E. E., Möbius D., Kuhn H. // *Thin. Sol. Films*. 1980. V. 68. P. 173.

193. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Михнев Л. В., Юдин С. Г.// Поверхность. 1985. № 6. С. 141.
194. Blinov L. M., Mikhnev L. V., Palto S. P., Yudin S. G.//IVth School on Condensed Matter Physics.— Varna, Bulgaria, 1986; Molecular Electronics/Ed. M. Borissov.— Singapore: World Scientific, 1987.—P. 575.
195. Berovic G., Rasing T., Shen Y. R.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 7374.
196. Yoshioka Y., Nakahara H., Fukuda K.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 133. P. 11.
197. Christie P., Petty M. C., Roberts G. C., Richards D. H. Service D., Stewart M. J.//Thin Sol. Films. 1985. V. 134. P. 75.
198. Kuhn H.//Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2105.
199. Vilanova R., Hervet H., Gruler H., Rondelez F.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 825.
200. Ando E., Miyaazaki J., Morimoto K., Nakahara H., Fukuda K.//Thin Sol. Films. 1985. V. 133. P. 21.
201. Непорент Б. С., Столбова О. В.//Опт. и спектр. 1963. Т. 14. С. 624.
202. Козенков В. М., Юдин С. Г., Катыхшев Е. Г., Палто С. П., Лазарева В. Т., Барачевский В. А.//Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1267.
203. Imazeki S., Takeda M., Tomioka Y., Kakuta A., Mukoh A., Nagahara T.//Thin. Sol. Films. 1985. V. 134. P. 27.
204. Ishimoto S., Tomimuro H., Seto J.//Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 1677.
205. Львов Ю. М., Фейгин Л. А.//Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 802.
206. Molecular Electronic Devices/Ed. F. L. Carter.— New York; Basle: Marcell Dekker. 1982.
207. Гуляев Ю. В., Сандомирский В. Б., Суханов А. А., Ткач Я. Ю. УФН. 1984. Т. 144. С. 475.
208. Айрапетянц С. В. Предельные возможности молекулярных электронных приборов.— Препринт ИЦБИ АН СССР.— Пущино, 1987.
209. Tucker J. B.//High Technology. 1984. № 2. P. 36.
210. Гильманшин Р. И., Лазарев П. И. Биомолекулярная электроника: предпосылки возникновения и перспективы развития: Препринт ИЦБИ АН СССР.— Пущино, 1987.
211. Conrad M.//Commun. ACM. 1985. V. 28. P. 464.
212. Kuhn H., Waser J.//Experientia. 1983. V. 39. P. 834.
213. Kjaer K., Als-Nielsen J., Helm C. A., Laxhuber L. A., Møh-wald H.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2224.
- Dutta P., Peng J. B., Lin B., Ketterson J. B., Prakash M., Georgopoulos P., Ehrlich S.//Ibidem. P. 2228.