

УДК 539.233

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛЭНГМЮРОВСКИХ МОНО- И МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Блинов Л. М.

Дан обзор физико-химических и физических свойств моно- и мультимолекулярных структур, полученных методом Лэнгмюра — Блоджетт. Основное внимание уделено рассмотрению микроскопической картины явлений, лежащих в основе применения этих структур в опто- и микроэлектронике.

Библиография — 122 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1263
II. Физико-химические аспекты и техника получения моно- и мультислоев	1264
III. Электрические свойства лэнгмюровских пленок	1274
IV. Оптика моно- и мультислоев	1278
V. Эффекты, обусловленные наличием спонтанной электрической поляризации	1286
VI. Фотоэлектрические и фотохимические свойства	1288
VII. Задачи молекулярного зодчества: реальность и перспектива	1293

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассматривается проблема создания сложных молекулярных ансамблей путем последовательного переноса с поверхности воды на твердые подложки одного мономолекулярного слоя органических молекул за другим. Таким образом получается трехмерная мультимолекулярная структура, свойства которой по крайней мере вдоль одного направления (перпендикулярно плоскости слоев) заданы по желанию экспериментатора. Поразительно, но за исключением одного, и к тому же заметно устаревшего перевода статьи [1], на русском языке, по-видимому, нет обзоров на эту тему. Между тем за последние два десятилетия по данному вопросу опубликовано около тысячи работ, в том числе несколько десятков обзоров (см., например, [2—12]), специальный выпуск журнала *Thin Solid Films* (т. 68, № 1, 1980) и монография [13]¹. Молекулярное или надмолекулярное (supermolecular) конструирование [9], молекулярная инженерия [11], молекулярная и биоподражательная (biomimetic) электроника [8], создание синтетических «организаторов» (organizates) [6] — вот, по-видимому, еще не полный перечень названий новому направлению исследований в данной области физики и химии органического вещества. Мы будем называть это направление русским термином «молекулярное зодчество», который, по нашему мнению, полностью отражает существо дела.

История этих исследований начинается еще с работ Франклина (см. [4, 14]), который делал количественные оценки площади масляной пленки, растекающейся по поверхности воды, наблюдая за вызванным пленкой успокоением волн в небольшом озере. Результаты первых систематических исследований поверхностного натяжения воды, загрязненной органическими веществами, были получены Поккельс [15]. Впоследствии сам Релей выполнил ряд исследований загрязненной поверхности воды, прийдя к следующему принципиальному выводу [16]: «Очевидно, что наблюдаемые явления выходят за рамки лапласовской теории, в которой среда считается континуальной, и их объяснение требует молекулярного подхода».

¹ См. также *Thin Sol. Films*, 1983, v. 99, № 1—3, p. 1.

Заслуга в установлении мономолекулярной природы слоев на границе раздела жидкость — газ принадлежит Лэнгмюру. Он же впервые установил возможность переноса монослоев с поверхности воды на твердые подложки [17]. В дальнейшем Блоджетт усовершенствовала эту технологию и разработала метод получения многослойных структур [18, 19]. В настоящее время термины «лэнгмюровские пленки» или «пленки Блоджетт — Лэнгмюра» являются общепринятыми и относятся к моно- и мультимолекулярным слоям, перенесенным с поверхности воды на твердую подложку.

Идея молекулярного зодчества, т. е. создания сложных молекулярных ансамблей заранее заданной архитектуры для получения определенных электрических и оптических характеристик, принадлежит, по-видимому, Куну. Под его руководством в Геттингене в 60—70 годах выполнены обширные исследования оптических [2, 3] и фотоэлектрических [5—7] исследований лэнгмюровских мультиструктур, включающих в себя молекулы красителей и люминофоров. В самые последние годы активные исследования в области создания молекулярных ансамблей ведутся фирмой Ксерокс (Канада) [9, 12], в ряде английских университетов [10, 11], а также в Японии [8]. Имеются и советские публикации на эту тему (см., например, [20—23]).

Сегодня молекулярное зодчество затрагивает интересы исследователей в самых различных областях науки. С точки зрения физики оно открывает возможности изучения свойств двумерных твердых и жидкокристаллических структур, исследования микроскопических процессов взаимодействия молекул на строго контролируемых расстояниях друг от друга и при строго контролируемой взаимной ориентации. С точки зрения химии интересна возможность рассматривать анизотропию реакционной способности молекул, а также проводить химические реакции с молекулами, фиксированными в специально подобранной матрице. Для биологии моно- и мультимолекулярные структуры — это прежде всего системы, моделирующие клеточные мембранны. Инженерам, работающим в области электроники, молекулярное зодчество открывает путь к созданию принципиально новых приборов с пространственным разрешением на молекулярном уровне по аналогии с биологическими структурами [7, 8]. При этом лэнгмюровский метод (а также его разновидность, использующая адсорбцию молекул из раствора) на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных путей создания сложных молекулярных ансамблей и ему без сомнения принадлежит большое будущее.

В настоящем обзоре основное внимание уделено свойствам моно- и мультимолекулярных слоев, нанесенных на твердые подложки. Поэтому мы почти не обсуждаем поведение монослоев на поверхности воды и общие проблемы применения поверхности-активных веществ. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографии [24]. Мы не касаемся также свойств искусственных липидных бислоев, которым посвящена обширная литература [25—26]. Мы старались уделить больше места обсуждению новых идей, относящихся непосредственно к молекулярному зодчеству, избегая цитирования многочисленных работ частного характера. Вместо этого широко используются уже упомянутые обзоры [2—12].

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ТЕХНИКА ПОЛУЧЕНИЯ МОНО- И МУЛЬТИСЛОЕВ

1. Амфи菲尔ные соединения

Для получения лэнгмюровских пленок из какого-либо вещества прежде всего необходимо, чтобы оно образовывало стабильные мономолекулярные слои на поверхности воды. Этому условию, как правило, удовлетворяют молекулы, имеющие полярную гидрофильную «головку» и длинный углеводородный липофильный (т. е. жирорастворимый или гидрофобный) «хвост». Такие молекулы называются бифильными или амфи菲尔ными.

Классическими примерами амфи菲尔ных соединений являются жирные кислоты (см., например, (I), таблица) или их соли (мыла) (II). Полярные головки этих молекул легко «вписываются» в локальную структуру воды (имеется в виду ближний структурный порядок). В то же время углеводородные гидрофобные хвосты не вписываются в нее, так как водородные связи в жидкой воде в этом случае должны перестроиться, чтобы не попасть в область, занятую углеводородным хвостом; такая перестройка структуры уменьшает энтропию системы и потому невыгодна. Таким образом, гидрофобный эффект не предполагает наличия каких-то специальных сил отталкивания между молекулами воды и углеводородов, а появляется скорее из-за взаимного притяжения молекул воды, приводящего «к выдавливанию» углеводорода наружу [27]. В результате на поверхности воды возникает монослои из молекул амфи菲尔ного вещества, углеводородные хвосты которых «выжаты» в газовую фазу, а полярные головки находятся в жидкой. Небольшая часть молекул при этом находится в объеме жидкости, так как растворимость амфи菲尔ных соединений в воде обычно составляет 10^{-6} — 10^{-10} моль/л в зависимости от длины углеводородного хвоста: удлинение хвоста на два атома углерода снижает растворимость примерно на порядок величины.

Помимо жирных кислот и их солей, стабильные монослои на поверхности воды образуют эфиры [28], фосфолипиды, применяемые для получения искусственных бислойных мембран [29, 30], некоторые диацетилены, способные к полимеризации [10, 11], а также ряд красителей [31—33], ароматических соединений [34] и автокомплексов [35] самой разной структуры, но практически всегда обладающих длинной углеводородной цепью (исключение составляет квинквитиенил [85]). Примеры соответствующих соединений приведены в таблице (см. (III) — (XII)).

Имеется также ряд биологически активных соединений, таких как холестерин, хлорофилл, различные протеины и т. д., образующих мономолекулярные слои, которые могут быть перенесены с поверхности воды на твердые подложки [1]. Многие соединения, не образующие монослоев сами по себе, легко «вписываются» в структуру лэнгмюровских монослоев других соединений, в частности жирных кислот. Примеры красителей такого типа приведены в обзоре [2].

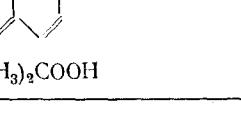
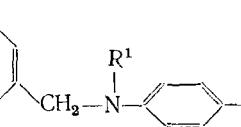
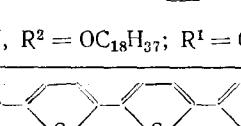
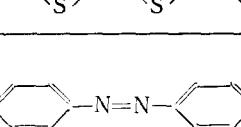
2. Полиморфизм монослоев

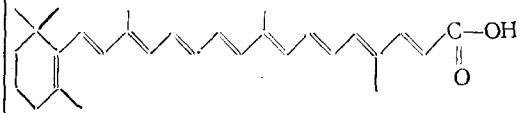
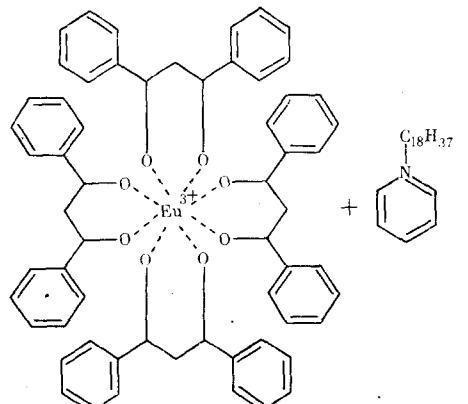
При небольшой концентрации амфи菲尔ного соединения на поверхности воды мономолекулярный слой не является сплошным (рис. 1, а). Молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, их хвосты над поверхностью воды ориентированы произвольно, и такую фазу по аналогии с обычной газообразной фазой можно считать двумерным газом. Если с помощью плавучего барьера уменьшить площадь поверхности, занимаемую амфи菲尔ными молекулами, то сначала они сблизятся, оставаясь хаотически ориентированными (рис. 1, б). Такую фазу можно назвать двумерной жидкостью. При увеличении давления со стороны плавучего барьера амфи菲尔ные молекулы приобретают ориентационную упорядоченность, сохраняя возможность перемещений в плоскости слоя. При этом дальнего позиционного порядка не существует, и новая фаза является двумерным жидким кристаллом (рис. 1, в), эквивалентным одному (причем полярному) слою смектического жидкого кристалла [36, 37]. Дальнейшее увеличение поверхностного давления приведет к «сминанию» монослоя или коллапсу. В некоторых случаях после коллапса возможно образование двух-, трех- или четырехслойных структур [38].

Последовательность фазовых переходов или полиморфизм монослоя можно исследовать, наблюдая за соотношением между величиной поверхностного давления и площадью, занятой монослоем. Здесь имеется аналогия с уравнением состояния обычного трехмерного вещества, и обычно измеряют изотермы π — σ , где π — поверхностное давление в динах на единицу длины плавучего барьера, а σ — площадь, приходя-

Некоторые соединения, используемые в молекулярном зодчестве

Номер	Химическая формула	Название	Ссылки	Примечание
(I)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	жирная кислота	[1]	классические объекты для получения лэнгмюровских пленок
(II)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}-\text{Ba}^{2+}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}$	стеарат бария	[1]	то же
(III)	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_3$	метилстеарат	[28]	стабильные лэнгмюровские пленки
(IV)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-\text{CH}_2$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2(\text{PO}_3)-\text{O}$	дипальмитоилфосфатидилхолин (искусственный лецитин)	[29, 30]	модельное соединение для искусственных бислойных мембран
(V)	$(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	производные диацетилена	[10, 11]	соединения, полимеризующиеся при УФ-облучении
(VI)		3,3'-диоктадецилоксацианин	[2, 6, 33]	1) энергетический донор; 2) дихроизм на сколе кристаллического гипса
(VII)		3,3'-диоктадецилтиацианин	[6]	энергетический акцептор, электронный донор

(VIII)		9-бутил-10-антрилпропионовая кислота	[34]	электролюминофор
(IX)	 $R^1 = H, R^2 = OC_{18}H_{37}; R^1 = C_{14}H_{29}, R^2 = H$	автокомплексы на основе 1,4-нафтохинона	[35]	донорно-акцепторные свойства, внутримолекулярный перенос заряда
(X)		квинквитиенил	[85]	дихронизм
(XI)		3- <i>o</i> -ацил-1- <i>o</i> - ω -(N-метил-4'-нитрофенилазофениламино)ацилгли-церин	[5, 32]	конформационные переходы
(XII)		12-(4'-диметиламино-4-нитроазо-3-бензоил)стеариновая кислота	[31, 32]	«молекулярный проводник»

Номер	Химическая формула	Название	Ссылки	Примечание
(XIII)		транс- β -апо-8'-каротиновая кислота	[56]	то же
(XIV)		смесь N-октадецилпиридина с ди-бензоилоктановым комплексом европия	[3]	люминесценция
(XV)	$C_{18}H_{37}O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ R = SO_2NH_2 , COOH, CN и др.	<i>n</i> -замещенные производные октадецилоксизобензола	[23]	наличие «спонтанной» поляризации

(XVI)		[бис-(3 - стеарилбензоксазол-(2)]- trimетинцианин	[6, 31]	энергетический акцептор
(XVII)		3,3'-dioctadecyl - 9-этилтиакарбоцианин	[33]	дихроизм на сколе кристалла
(XVIII)		[бис-(3-stearylbenzoxazol-2)]trimethinium	[1]	энергетический акцептор
(XIX)		m-октадецилоксифенол	[80]	пироэффект
(XX)		соль дистеарилпиридилия (виологен)	[6]	электронный акцептор
(XXI)		N,N'-октадецил-3,3'-диэтил -5,5',6,6'-тетрахлорбензимидокарбоцианин	[2]	электронный донор

Номер	Химическая формула	Название	Ссылки	Примечание
(XXII)		N,N'-октадецил-3,3'-диэтилбензопиразиномидокарбоцианин	[6]	электронный акцептор
(XXIII)		ω-1-пиренилпальмитиновая кислота	[5]	электронный акцептор
(XXIV)		лейкостеарилен синий	[5]	электронный донор
(XXV)		5-[1'-(3''-октадецилбензотиазолилиден-2'')-этилен-2'-пропионил]-3-уксусная кислота	[87]	сенсибилизатор фотопроводимости
(XXVI)		N,N'-диоктадецилиндокарбоцианин	[54]	электронный донор

щаяся на одну молекулу. Примеры таких изотерм приведены на рис. 2 для арахиновой кислоты (см. (I) в табл. 1, $n=18$) и красителя (VII), имеющего две углеводородные цепочки, присоединенных к хромофору сбоку. Из рис. 2 хорошо видно, что молекулы арахиновой кислоты с самого начала занимают площадь, примерно равную поперечному сечению углеводородной цепочки ($\sim 20 \text{ \AA}^2$), т. е. фактически «стоят» на поверхности воды вертикально. При этом переход из «газообразной» фазы в «жидкокристаллическую» происходит фактически сразу, минуя «жидкую» фазу. Для красителя (VII) ситуация иная: прежде чем углеводородные хвосты встанут перпендикулярно поверхности (чему соответствует значение $\sigma=50 \text{ \AA}^2$), наблюдается постепенный рост поверхностного

Рис. 1. Молекулы амфи菲尔ного соединения на поверхности воды: *а* — в двумерной «газообразной» фазе, *б* — в двумерной «жидкой» фазе, *в* — в двумерной «жидкокристаллической» фазе

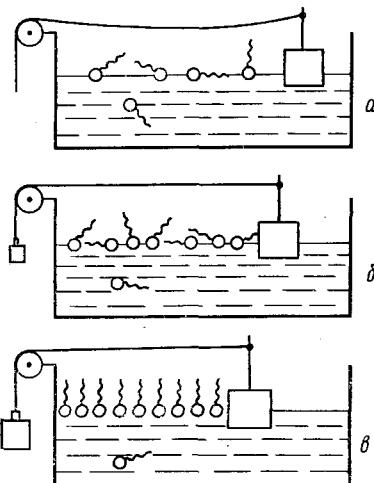


Рис. 2. Изотермы $\pi-\sigma$ для арахиновой кислоты (кривая 1) и красителя (VII) (кривая 2) [2]

Рис. 3. Полиморфизм монослоя поверхности-активного азокрасителя (XIII). Прямоугольник — азофрагмент, кружки — эфирные группы, извилистые линии — углеводородные цепочки [32]

Рис. 1

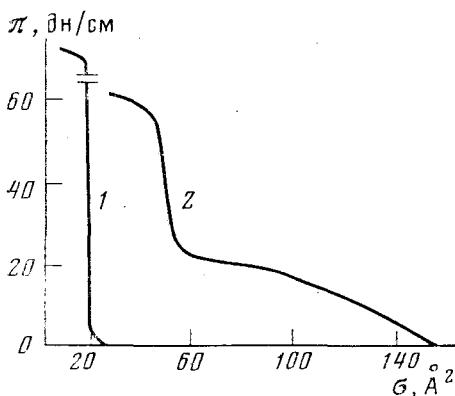


Рис. 2

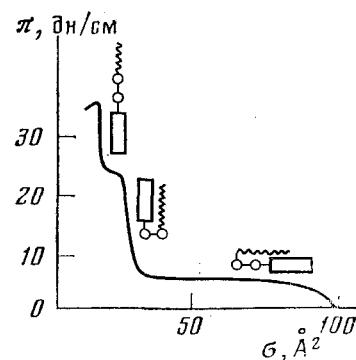


Рис. 3

давления, отражающий взаимодействие еще не ориентированных молекул («жидкая» фаза). Фактически на изотерме для красителя (VII) видны два фазовых перехода, один при значении $\sigma=150 \text{ \AA}^2$, которое приближенно равно площади молекулы с углеводородными цепочками, лежащими на поверхности воды, а другой при величине $\sigma=50 \text{ \AA}^2$, которая соответствует площади поперечного сечения двух вертикально ориентированных цепочек. Кроме того, на кривой 2 (рис. 2) при $\sigma=30 \text{ \AA}^2$ виден коллапс монослоя.

Более сложный пример полиморфизма показан на рис. 3. По мнению автора [32], можно видеть перестройку конформации молекулы азокрасителя (XI) при увеличении поверхностного давления. Геометрия молекулы схематически показана на рис. 3 в соответствующей ей области изотермы.

При заданной температуре можно получить нужное фазовое состояние монослоя, задавая определенную величину поверхностного давления. Это можно сделать автоматически, установив электрическую связь между мотором, передвигающим барьер, и измерителем поверхностного давления. В качестве последнего обычно используют весы Вильгельми, которые измеряют поверхностное натяжение (поверхностное давление есть разность поверхностных натяжений чистой водной поверхности и поверхности, покрытой монослоем поверхностно-активного вещества).

3. Метод Блоджетт — Лэнгмюра

Для получения монослоя поверхностно-активное вещество растворяют в легколетучем растворителе (например, в хлороформе) и по каплям наносят на поверхность специально очищенной бидистиллированной воды. Раствор растекается по поверхности, а растворитель улетучивается. Оставшееся поверхностно-активное вещество поджимается плавучим барьером до получения сплошной пленки. Момент достижения

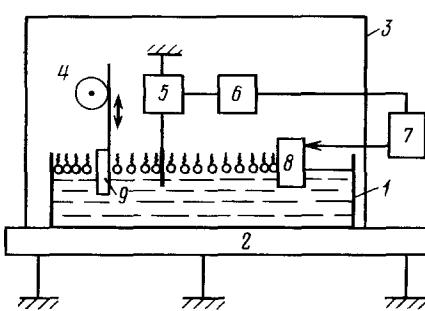
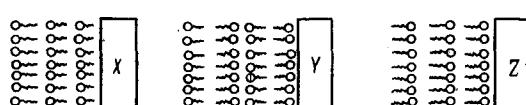


Рис. 4. Устройство для нанесения пленок Блоджетт — Лэнгмюра: 1 — ванна, 2 — станина на амортизаторах, 3 — защитный кожух (прозрачный), 4 — механизм подъема и опускания подложек (9), 5 — электрические весы Вильгельми, 6 — схема управления мотором, 7 — мотор, управляющий плавучим барьером (8)

жидкокристаллического фазового состояния монослоя можно зафиксировать по весам Вильгельми; после этого осуществляют последовательный перенос на твердую подложку одного монослоя за другим. Для этого необходимо применить механическое устройство, медленно (со скоростью несколько мм в минуту) опускающее или поднимающее твердую подложку сквозь поверхность монослоя [17, 18]. По мере последовательного осаждения монослоев на подложку количество вещества на поверхности воды, разумеется, уменьшается, и плавучий барьер необходимо передвигать автоматически, добиваясь постоянства поверхностного давления. Общая схема соответствующей установки показана на рис. 4.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослои можно получать лэнгмюровские пленки различной ориентации. Обычно различают три типа слоев: два полярных, X и Z , и один симметричный, неполярный слой типа Y (рис. 5). Для нанесения первого монослоя типа

Рис. 5. Типы мультислоев, получаемые в соответствии с направлением движения пластиинки сквозь водную поверхность



X или Z подложка должна быть гидрофобной или гидрофильной соответственно. Следует отметить, что мультислои типа X или Z не всегда удается получить по желанию экспериментатора. В ряде случаев, например при попытках получить слои X -типа с жирными кислотами, получаются Y -слои. Это означает, что в процессе нанесения монослоя молекулы могут «опрокидываться». Механизм такого опрокидывания пока не известен, хотя его рассмотрению посвящено значительное число исследований [1, 39]. Вообще техника получения лэнгмюровских пленок пока еще требует от экспериментатора большого мастерства, поскольку на качество пленок влияет слишком много факторов, из которых важ-

нейшими являются: а) очистка воды и общая чистота установки; б) значение pH буферного (т. е. водного) раствора; в) температура; г) подготовка подложки; д) скорость нанесения и вариации поверхностного давления; е) отсутствие механических вибраций в системе.

Рентгеновские и электронографические исследования показывают, что лэнгмюровские пленки часто имеют твердокристаллическую структуру [1, 40]. Это означает, что в процессе нанесения пленки вещество, как правило, кристаллизуется, хотя оно может оказаться и в стеклообразном состоянии. Однако ориентационный порядок, существовавший в жидкокристаллической фазе, в том числе и полярный, сохраняется в твердокристаллической (за исключением упомянутого случая опрокидывания молекул). Таким образом, в конечном счете получаются твердые мультислои заранее заданного состава, толщины и ориентации. В этом состоит уникальность и ценность техники Блоджетт — Лэнгмюра.

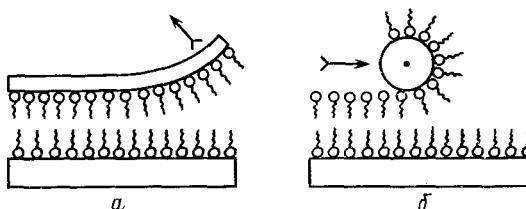
В последние годы лэнгмюровский метод заметно усовершенствован. Делаются, например, успешные попытки получения мультислоев из различных молекул. Для этого разработаны двойные [41] и даже многосекторные [42] ванны, позволяющие осуществлять автоматический перенос подложек из одного раствора в другой и обратно. Это резко повышает производительность установки и, кроме того, позволяет избежать загрязнений образцов.

4. Другие способы получения мультислойных структур

Стабильные мономолекулярные слои на твердых подложках можно также получать методом адсорбции поверхностно-активных молекул из жидкой фазы [43]. Так, например, твердые пленки жирных кислот или перфторированных жирных кислот легко адсорбируются на стекло, покрытое алюминием или никелем и погруженное в раствор этих кислот в гексадекане [5]. Адсорбцией можно также получать монослои *n*-оксадецилтрихлорсилана. Повторяя последовательно ту же процедуру, можно создать мультимолекулярный слой. Этот способ технически проще лэнгмюровского, однако предъявляет более жесткие требования к структуре соответствующих молекул. Мономолекулярные слои жирных кислот на твердых подложках можно в принципе получать и методом термического распыления [4].

Введение поверхностно-активных красителей в раствор, где уже имеются молекулы жирных кислот, позволяет получить смешанные монослои, в которых молекулы красителя вкраплены в матрицу жирных кислот. С помощью другого растворителя можно избирательным образом «вымывать» из монослоя молекулы красителя, оставляя так называемый скелетизированный монослой. Скелетизированные монослои обладают «памятью» о своей первоначальной структуре; эта структура может быть восстановлена с помощью повторной адсорбции того же самого или другого, подходящего по молекулярной геометрии, красителя.

Рис. 6. Иллюстрация принципа отрыва (а) и контактного нанесения (б) монослоя [7]



Моно- и мультислои, приготовленные по лэнгмюровской технологии, можно переносить с одной твердой подложки на другую контактным способом, схематически показанным на рис. 6 [6, 7]. В качестве второй подложки удобно использовать, например, гибкую пленку поливинилового спирта [2]. Интересно, что информация, записанная на одной подложке (в виде, например, некоторого распределения димеров и мономеров) может быть «переписана» на другую пластину [7].

III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЭНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК

1. Диэлектрические характеристики

Изучению диэлектрических свойств мультимолекулярных слоев посвящено довольно большое число работ, что связано с широким использованием этих слоев в качестве калиброванных диэлектрических прокладок в транзисторах на основе структур металл — диэлектрик — полупроводник [11]. При этом к диэлектрическим прокладкам предъявляются высокие требования по воспроизводимости величины их емкости, стабильности, стойкости к электрическому пробою.

Диэлектрические свойства лэнгмюровских пленок обычно изучаются в сэндвичевых структурах с нижним алюминиевым электродом. Алюминий наносится вакуумным распылением на стеклянную подложку, а затем на нее наслаживается мультимолекулярный слой, после чего вакуумным напылением наносится верхний металлический электрод. В качестве нижнего электрода можно применять также напыленные пленки олова [44] или прозрачные полупроводниковые слои двуокиси олова [23], а также другие полупроводниковые материалы [11]. Применение других металлов (кроме олова и алюминия) часто приводит к невоспроизводимым результатам. По отношению к благородным металлам лэнгмюровские пленки имеют очень плохую адгезию.

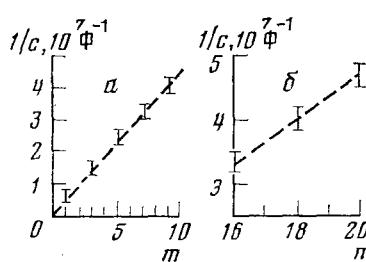


Рис. 7. а — Зависимость емкости мультислойной структуры пальмитиновой кислоты (число углеродных атомов $n=16$) от числа монослоев [8]; б — зависимость емкости семислойной структуры от длины молекул жирных кислот с $n=16-20$ (частота 10^{-2} Гц, 300 К) [8]

Тщательно приготовленные (бездефектные) сэндвичевые структуры обычно выдерживают приложенные к ним электрические поля до $5 \cdot 10^6$ В/см, что характерно для лучших из известных диэлектриков [45, 46]. Величина обратной емкости (C^{-1}) сэндвичевых структур линейно зависит от суммарной толщины мультислоя, вне зависимости от того, варьируется ли число монослоев (рис. 7a) или толщина каждого монослоя (рис. 7b).

Абсолютные значения диэлектрической проницаемости на низких частотах составляют для жирных кислот $\epsilon=2,5-2,9$ при температурах 77—295 К [43]. Близкие к приведенным значениям ϵ ожидаются и в случае красителей с углеводородными хвостами. Для перфторированных жирных кислот значения диэлектрической проницаемости заметно выше ($\epsilon=2,9-3,5$ при $T=77-295$ К) [43].

С изменением частоты наблюдается дисперсия ϵ , которую можно связать с релаксационными процессами разного типа. На частотах ниже 1 Гц за механизм релаксации ϵ в случае жирных кислот, по-видимому, отвечают медленные движения полярных групп —COOH, а на частотах более 1 Гц — процессы, связанные с прыжковыми движениями электронов от одного монослоя к другому [47, 48]. Наличие остаточной воды в мультислое приводит к дополнительному механизму диэлектрических потерь [49].

2. Электропроводность

На сегодняшний день нет твердо установленных представлений о механизмах протекания электрического тока через структуры металл — диэлектрик — металл, где роль диэлектрика играет лэнгмюровская пленка. При заданном напряжении на электродах величина тока резко зависит от толщины мультислоя, материала электродов, температуры, окружающей атмосферы и, разумеется, от материала самого мульти-

слоя. В последнем случае существенную роль играет наличие или отсутствие в мультислое молекул с протяженной цепочкой сопряженных связей.

По-видимому, более простым является случай чрезвычайно тонких пленок, толщиной в один или два монослоя (что составляет 25—50 Å для жирных кислот). Большинство авторов считает, что доминирующим механизмом протекания тока при температуре от комнатной и ниже является туннелирование электронов сквозь монослои [45, 46, 50—52]. На рис. 8 показаны случаи туннельного перехода электрона от одного электрода к другому через потенциальный барьер при напряжении на электродах, меньшем и большем, чем высота барьера [52]. Для туннельного механизма характерно отсутствие зависимости величины тока от

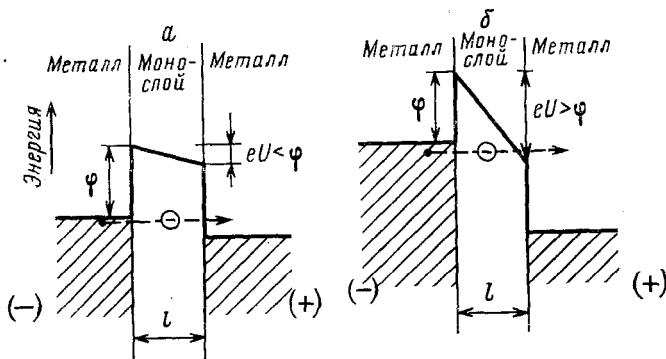


Рис. 8. Туннелирование электрода сквозь потенциальный барьер при напряжении на электродах $U < \varphi/e$ (а) и $U > \varphi/e$ (б); φ — высота барьера, l — толщина монослоя

температуры и экспоненциальное уменьшение тока с увеличением толщины монослоя; последнюю можно изменять, переходя от низших гомологов жирных кислот ($n=14$) к более высоким ($n=20$). Толщина монослоя при этом меняется от 21 до 28 Å, а эффективная электропроводность уменьшается примерно на 5 порядков величины [50]. На величину туннельного тока существенно влияет также наличие пленки окисла на поверхности металла; учет этого влияния необходим при расчете характеристик энергетического барьера для туннелирующих электронов [46].

Протекание тока последовательно через два монослоя, по-видимому, также обусловлено туннельным механизмом, по крайней мере при низких температурах [29]. При большом числе монослоев начинают играть заметную роль другие процессы. Наиболее вероятным из них является прыжковый механизм переноса электрона. Суть его заключается в следующем. Считается, что на границах монослоев имеется большое число поверхностных энергетических состояний. Поэтому электрон продвигается через мультислой от отрицательного электрода к положительному не с помощью одного сквозного туннельного перехода (что было бы крайне маловероятно уже при числе монослоев, превышающем 3), а отдельными мелкими прыжками (прыжок — это туннелирование, сопровождаемое термическим возбуждением) через каждый монослой по очереди (рис. 9). В данной модели величина тока экспоненциально падает с увеличением толщины каждого монослоя в отдельности, но с увеличением числа одинаковых монослоев понижается лишь по линейному закону. Этот вывод находится в полном согласии с экспериментом [8, 53]. Картина, показанная на рис. 9, заметно усложняется, если учесть искривление формы барьера за счет зарядов, связанных на границах между монослоями; этот эффект учитывается в [54].

Наряду с прыжковой проводимостью заметный вклад в ток могут дать инжектированные носители, связанные с эмиссией электронов из электрода в объем мультислоя через приконтактный потенциальный барьер [52]. Этим механизмом (эмиссией Шоттки) можно, по-видимому, объяснить сильное влияние материала контактов на проводимость

системы металл — лэнгмюровская пленка — металл. Не исключена также возможность ионизации электрическим полем примесных молекул, находящихся в объеме мультислоя (механизм Пула — Френкеля) [52]. Последний эффект может играть доминирующую роль в относительно толстых мультислоях (десятки монослоев).

В мультислоях, образованных молекулами замещенного антрацена (см., например, (VIII)), наблюдается резкая анизотропия электропроводности. При одних и тех же значениях напряженности электрического поля проводимость в плоскости мультислоя может на 8 порядков превышать проводимость, измеренную в перпендикулярном направлении. Авторы работы [55] объясняют эту анизотропию специальным типом

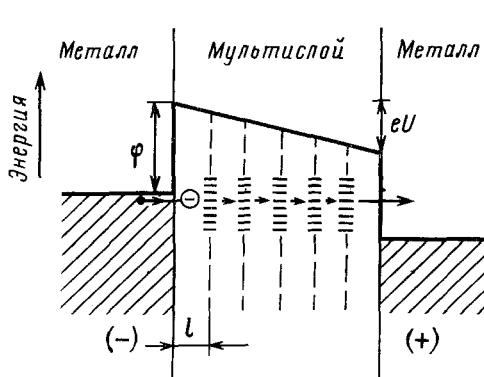


Рис. 9

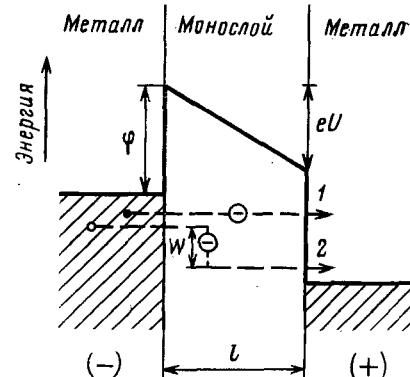


Рис. 10

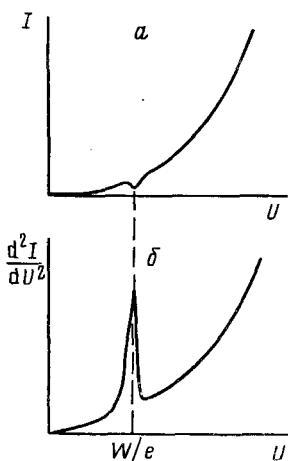


Рис. 11

Рис. 9. Прыжковый механизм электропроводности мульти-слоев (l — толщина монослоя)

Рис. 10. Упругое (1) и неупру-
гое (2) туннелирование элек-
трона сквозь монослой

Рис. 11. Выявление особен-
ности туннельного «спектра» с
помощью дифференцирова-
ния вольт-амперной характе-
ристики

упаковки молекул соединения (VIII) в монослое (по типу карточной колоды), облегчающем перенос электронов от молекулы к молекулам в плоскости монослоя. Следует, однако, учитывать и возможность проводимости по межслойным поверхностным состояниям, отмеченную в [8]. Прохождение тока вдоль монослоя в последнем случае не требует активационных перескоков электронов через относительно широкие барьеры, и величина тока должна быть существенно больше для направления поля в плоскости монослоев.

Введение молекул, обладающих протяженной цепочкой сопряженных связей, в качестве примесей к монослою жирной кислоты приводит к увеличению туннельного тока через монослой. Такой эксперимент выполнен в работе [56] с использованием каротиновой кислоты (XIII). Молекулы этой кислоты, образно говоря, играют роль тонких «проводников», которые частично «закорачивают» монослои жирной кислоты, поскольку имеют свободный электронный уровень, находящийся ниже

уровня энергии электрона в вакууме и облегчающий туннелирование электрона. Фактически молекулы с сопряженными связями снижают высоту потенциального барьера для туннельного перехода. Подобным же образом влияют на проводимость и молекулы азокрасителей (XII), сопряженная цепь которых ориентирована перпендикулярно плоскости монослоя [31].

Как указано выше, адсорбированные монослои [43, 57] могут быть «скелетизированы» за счет десорбции молекул красителя, предварительно введенных в монослои. Образовавшиеся дырки ответственны за сильное (примерно на порядок величины) возрастание туннельного тока через монослои [51], хотя короткого замыкания не происходит вследствие «зарастания» дырок слоем окислившегося материала электрода.

3. Неупругое туннелирование и туннельные спектры

Прямыми доказательством туннельного механизма прохождения тока через отдельные лэнгмюровские слои является наблюдение туннельных спектров примесных состояний. На рис. 10 показаны процессы упругого (1) и неупругого (2) туннелирования электрона через диэлектрическую прослойку. В последнем случае туннелирующий электрон при прохождении через пленку теряет свою энергию, возбуждая молекулу основного вещества диэлектрика или примеси. Обычно речь идет о колебательных возбуждениях молекул [58], $W \approx 0,1$ эВ, так как значения энергии туннелирующих электронов (в эВ) численно не превышают напряжений (в В), приложенных к электронам. Могут, однако, возбуждаться и электронные переходы с энергией $W \approx 1-2$ эВ [59]; при этом потеря электроном энергии дает небольшую ($\sim 1\%$) аномалию на вольт-амперной характеристике при напряжении на электродах $U = W/e$ (рис. 11, а). Если с помощью электронной схемы дважды проинферионировать кривую $I(U)$, аномалия выявляется весьма отчетливо (рис. 11, б). При наличии большого числа различных энергетических состояний внутри монослоя кривая d^2I/dU^2 представляет собой богатый спектр полос.

Туннельные спектры могут отражать электронную структуру не только диэлектрика, но и металла. На спектрах, в частности, выявляется энергетическая щель, характерная для сверхпроводника, если хотя бы один из электродов — сверхпроводник (эксперимент ведется при температуре ниже критической). Такие наблюдения сделаны с применением монослоя стеарата бария в качестве диэлектрической прокладки [60]. Колебательные спектры монослоя стеариновой кислоты, полученные недавно методом туннельной спектроскопии, хорошо согласуются с инфракрасными спектрами и спектрами комбинационного рассеяния [61]. Не исключено, что метод туннельной спектроскопии окажется пригодным и для изучения электронных спектров молекул с сопряженными связями, образующих лэнгмюровские или адсорбированные монослои или являющихся примесями в них, поскольку такие монослои при низких температурах не пробиваются напряжениями вплоть до 4 В [51, 60], а электронные спектры соответствуют энергиям ≥ 1 эВ.

Достаточно подробный обзор электрических свойств лэнгмюровских пленок, включающий обсуждение механизмов их электропроводности и пробоя, приведен в [62].

4. Асимметричные структуры и молекулярный выпрямитель

Если электроды мультислойной структуры сделаны из разных металлов, то даже в случае симметричных мультислоев Y -типа (см. рис. 5) за счет разных работ выхода электрона из металла на образце появляется разность потенциалов. Такая разность потенциалов может возникнуть даже и при наличии одинаковых (например, алюминиевых) электродов, за счет различных свойств окисной пленки на нижнем и верхнем контактах [63]. Величина разности потенциалов, обусловленная

разностью работ выхода, обычно составляет десятые доли вольта. Если соединить последовательно ~ 200 таких образцов, то с полученной таким образом батареи можно снять напряжение в 50 В [60].

Авторы работы [54] утверждают, что разность работ выхода приводит к электрическому пробою сэндвичей даже в отсутствие внешнего поля, если они состоят из одного монослоя жирной кислоты между алюминиевым и бариевым электродами.

Другой тип асимметрии может быть создан путем последовательного нанесения монослоев различного состава; при этом материал электродов может быть одинаковым. В [64], например, теоретически предсказана особая форма туннельной вольт-амперной характеристики, соответствующая прохождению тока через трехслойную структуру лишь в одном направлении. Существенно, что в этом случае один из монослоев должен быть образован поверхностно-активными донорными молекулами, а другой — акцепторными, так что мультислой фактически является аналогом комплекса с переносом заряда, в котором донор и акцептор разделены узким нейтральным мостиком (хорошими моделями являются молекулы автокомплексов (IX)). По цепочке акцептор — нейтральный мостик — донор ток электронов идет из одного электрода в другой с неупругим туннелированием в нейтральном мостике. Обратный ток имеет значительно меньшую величину и, таким образом, авторы [64] предсказывают эффект выпрямления тока.

Насколько нам известно, экспериментальных данных по наблюдению предсказанного эффекта в литературе не имеется, по-видимому, из-за трудностей наблюдения туннельного тока в трехслойной, т. е. относительно толстой структуре. Однако эффект выпрямления отмечен в случае фототока в асимметричных донорно-акцепторных мультислоях [54].

Попытки целенаправленного создания выпрямляющих, а в дальнейшем и транзисторных мультиструктур могут служить классическими примерами молекулярного зодчества.

IV. ОПТИКА МОНО- И МУЛЬТИСЛОЕВ

1. Показатели преломления

Лэнгмюровские пленки особенно интересны с точки зрения создания многослойных структур для изучения различных интерференционных явлений, поскольку толщина одного монослоя строго фиксирована (для стеарата бария, например, она составляет 24,5 Å [1]). Исследованию оптических свойств мультимолекулярных слоев, образованных солями жирных кислот, посвящено большое число работ [1, 3]. При этом широко использовались методы эллипсометрии, измерения оптического пропускания и отражения, интерферометрии, а в последнее время — интегрально-оптическая техника [10]. Надежно установлена оптическая анизотропия мультислоев: показатель преломления для света с вектором поляризации, лежащим в плоскости мультислоя (n_o), всегда меньше показателя преломления в случае поляризации, направление которой совпадает с нормалью к пленке (n_e). Оптическая анизотропия для пленок арахината кадмия, например, довольно значительна ($\Delta n = n_e - n_o \approx 0,04$). Систематические исследования частотной дисперсии n_e и n_o практически отсутствуют, надежные данные имеются лишь для мультислоев арахината кадмия (рис. 12) [65].

Существует две возможности подгонки n_e и n_o к заранее заданным значениям на какой-то конкретной длине волны света. Во-первых, меняя состав буферного раствора, можно получать пленки солей различных металлов (Cd, Ba, Mn) или использовать пленки из молекул жирных кислот с различной длиной углеводородной цепи. При этом наличие атомов более тяжелых металлов приводит к увеличению обоих коэффициентов n_o и n_e , а удлинение углеводородной цепи приводит в основном к увеличению n_e . Величина pH буферного раствора также играет существенную роль, определяя концентрацию ионов металлов в лэнгмюровской пленке [10]. Можно вводить различные красители в

мультислои жирных кислот и их солей, что также изменяет значения коэффициентов преломления. Второй способ состоит в скелетизации лэнгмюровских пленок. Образование «дырок» молекулярного масштаба снижает величины n_e и n_o пропорционально площади, занятой этими

Рис. 12. Дисперсионные кривые показателей преломления для арахината кадмия [65]
 Рис. 13. «Лестница» Куна. Каждая «ступенька» — 20 монослоев стеариновой кислоты. Один монослой флуоресцирующего красителя покрывает сразу все «ступеньки». Пучности стоячей световой волны (см. схему справа) визуализируются с помощью флуоресценции; интенсивность флуоресценции условно показана длиной вертикальных стрелок [2]

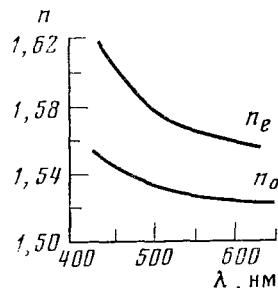


Рис. 12

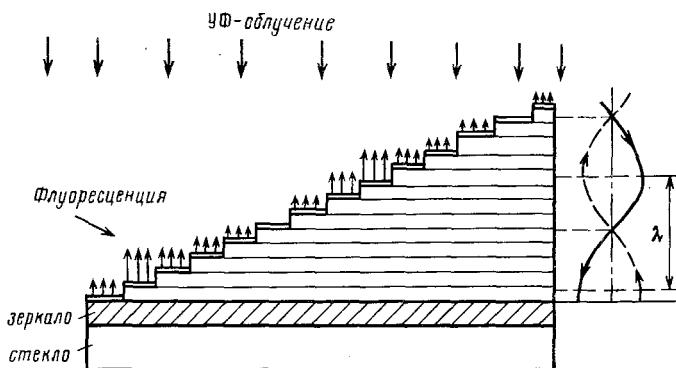


Рис. 13

«дырками». Оба способа перспективны для целенаправленного конструирования интерференционных покрытий, интегрально-оптических элементов и т. д.

2. Волноводные свойства пленок

Известно, что световой луч, распространяющийся в какой-либо среде с показателем преломления n_1 , испытывает полное внутреннее отражение на границе с другой, оптически менее плотной средой ($n_2 < n_1$), если угол падения превышает некоторое критическое значение. Поэтому световой луч, введенный в тонкую пленку под определенным углом, распространяется вдоль нее, как по волноводу, испытывая многократные внутренние отражения на границах пленки с воздухом или с другой средой, удовлетворяющей условию $n_2 < n_1$. Это явление позволяет реализовать весьма компактные (пленочные) оптические элементы, используемые в современной интегральной оптике [66].

Возможность целенаправленного варьирования коэффициентов преломления и четкая фиксация толщины делают лэнгмюровские пленки весьма удобным материалом для этих целей. Основная трудность заключается в получении бездефектных пленок высокого оптического качества, так как в противном случае луч света, распространяющийся вдоль пленки, сильно рассеивается на дефектах, теряя свою интенсивность. Наилучшие результаты на сегодняшний день достигнуты на пленках стеарата кадмия [10, 21]. Такая пленка (показатели преломления $n_o = 1,53$ и $n_e = 1,56$ на длине волны $\lambda = 633$ нм) наносится на кварцевую подложку ($n_2 = 1,4571$), а сверху покрывается жидким слоем из остеариновой кислоты ($n_3 = 1,4573$). Свет вводится в пленку с помощью призменного устройства и распространяется вдоль нее с зату-

ханием 1 дБ на 1 см длины пленки (т. е. ослабляется в 10 раз на расстоянии 10 см).

Введение дополнительных монослоев, поглощающих свет определенного спектрального интервала за счет присутствия поверхностно-активных красителей, позволяет осуществлять выделение определенных пространственных [67] или спектральных [68] составляющих излучения.

Лэнгмюровские пленки используются также в качестве наружных обкладок световодных пленок, выполненных, например, из стекла или полиметилметакрилата [65]. В этом случае геометрические свойства луча в световоде (модовый состав) содержат информацию о коэффициентах преломления лэнгмюровских пленок, состоящих из малого числа монослоев. Еще более чувствительным к оптическим характеристикам отдельных монослоев является метод, основанный на измерении затухания поверхностных электромагнитных волн, распространяющихся вдоль границы диэлектрика и металла. Такие волны могут возбуждаться излучением видимого [68] или инфракрасного [69—71] диапазона.

3. Молекулы «перед зеркалом»

Молекулярное зодчество открывает чрезвычайно интересную возможность изучения самых разнообразных оптических интерференционных эффектов. В самом деле, мы можем по заранее намеченному плану чередовать излучающие, отражающие и поглощающие свет слои, каждый раз строго фиксируя их толщину. Если толщины соответствующих слоев соизмеримы с длиной волны света, можно наблюдать целую гамму новых явлений, обусловленных интерференцией и дифракцией света [3].

Пусть, например, на зеркальную металлическую поверхность падает луч света (рис. 13). Отраженная волна интерферирует с падающей и образуется стоячая волна, узлы и пучности которой расположены в фиксированных точках пространства. Представим себе теперь, что молекулы флуоресцирующего красителя располагаются на различных расстояниях от зеркальной поверхности. Тогда молекулы, находящиеся в пучностях стоячей волны, будут флуоресцировать сильно, а те из них, которые находятся в узлах, не будут флуоресцировать совсем. Такой эксперимент позволяет выявить расположение узлов стоячей волны, зависящее от фазы отраженного от зеркала луча. Классические опыты такого рода были выполнены еще в прошлом веке Друде и Нернстом с использованием фотографических эмульсий в качестве индикаторов интенсивности (т. е. квадрата амплитуды) стоячей волны. С использованием лэнгмюровских пленок такие эксперименты можно выполнять с гораздо более высокой степенью точности.

На рис. 13 показана схема эксперимента Куна [2]. На серебряное зеркало, нанесенное на стеклянную подложку, осаждены монослои (например, арахината кадмия) так, что каждый последующий монослои занимает меньшую площадь, чем предыдущий; в результате образуется «лестница» из этих монослоев. Затем на всю мультиструктуру наносится один монослои поверхностно-активного флуоресцирующего красителя (например, (VI)). Освещение мультислоя сверху ультрафиолетовым светом с $\lambda = 366$ нм приводит к возникновению очень красочной полосчатой картины флуоресценции красителя на тех участках «лестницы», которым соответствуют пучности стоячей волны [72].

Интерферировать может и свет, испускаемый флуоресцирующими молекулами, расположенными на определенном расстоянии от зеркала. При этом характер интерференции зависит от природы излучателя. Как известно, излучать может электрический диполь, магнитный диполь, электрический квадруполь и т. д. Каждая полоса флуоресценции красителя обязана своему собственному излучателю, поэтому возможна трансформация сложного спектра флуоресценции красителя за счет интерференционных эффектов. Пример такого изменения спектра показан на рис. 14 [3]. Дибензоилоктановый комплекс европия (XIV) образует

монослоем, отделенный от золотого зеркала определенным числом монослоев арахината кадмия. Вся мультиструктура погружается в иммерсионную жидкость, чтобы избежать отражений от ее поверхности. При возбуждении комплекса ультрафиолетовым светом он флуоресцирует. Из рис. 14 видно, что простое отражение от зеркала меняет форму спектра. Значит, слабая полоса флуоресценции с максимумом при 592 нм, в отличие от полосы при 615 нм, не может быть приписана электрическому дипольному излучателю [3]. Близость молекулярного излучателя к металлическому зеркалу приводит еще к одному замечательному эффекту: время затухания флуоресценции начинает зависеть от расстояния до зеркала. Эта зависимость вследствие интерференции волн носит осциллирующий характер; при непосредственной близости излучателя к зеркалу ($0 < d < 500 \text{ \AA}$) время затухания асимптотически стремится к нулю.

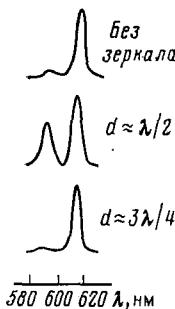


Рис. 14

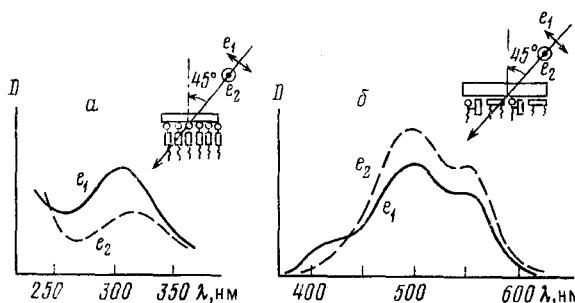


Рис. 15

Рис. 14. Спектр флуоресценции комплекса европия в зависимости от расстояния (d) молекулярных излучателей до золотого зеркала

Рис. 15. Дихроизм красителей с различной ориентацией хромофоров: *а* — перпендикулярная ориентация для азокрасителя (XV) с $R = \text{SO}_2\text{NH}_2$ [73], *б* — спектры для смешанных монослоев азокрасителей (XII) и полиметинового красителя (XVI) с хромофором, ориентированным параллельно подложке [31]. На вставках — геометрия опыта; прямогольниками изображены молекулярные хромофоры

Чередуя лэнгмюровские монослои с металлическими зеркалами, напыленными в вакууме, можно создать сверхрешетку, имеющую два периода, один из которых равен толщине одного монослоя, а другой — произвольно заданному расстоянию между металлическими зеркалами. Спектральные свойства таких сверхрешеток согласуются с теоретически рассчитанными [22].

В обзорах [2, 3] приведены многочисленные другие примеры интерференционных эффектов, наблюдавшихся в оптическом пропускании и отражении света при различных положениях поглощающего или люминесцирующего монослоя в мультимолекулярной структуре. Метод целенаправленного конструирования таких мультислоев позволяет выяснить природу электронных осцилляторов в молекулах.

4. Дихроизм красителей

Выше упоминалось об анизотропии показателей преломления лэнгмюровских пленок. Рассмотрим вопрос об ориентации хромофорных цепей молекул красителей, которые либо образуют эти пленки, либо введены в монослои жирных кислот в качестве примесей. При обычном методе переноса монослоев с поверхности воды на стеклянную или металлизированную поверхность монослоем или мультиструктура на твердой поверхности оказывается изотропной относительно вращения образца вокруг нормали к слою z ; ось z является единственной выделенной осью. Когда в такую мультиструктуру введены красители, свет погло-

щается независимо от направления его поляризации, если пучок падает строго перпендикулярно поверхности мультислоя.

В то же время хромофорные цепи красителя могут располагаться по-разному, ориентируясь в среднем либо перпендикулярно подложке, либо в плоскости подложки. Какая ситуация реализуется на самом деле, можно выяснить, исследуя анизотропию поглощения света для слоев, поставленных под некоторым углом к падающему свету (примеры приведены на рис. 15). У молекулы азокрасителя (XV) аллоксильный «хвост» присоединен в *para*-положение к азосистеме, и вся молекула ориентируется перпендикулярно плоскости монослоя. Соответственно свет, поляризованный в плоскости падения (с электрическим вектором e_1 , см. вставку к рис. 15), поглощается сильнее, чем свет с лежащим в перпендикулярной плоскости вектором e_2 , так как в первом случае имеется составляющая, параллельная цепи сопряжения молекулы (рис. 15, a). На рис. 15, б широкая полоса поглощения с $\lambda_{\max} \approx 500$ нм обязана полиметиновому красителю (XVI), хромофоры которого лежат в плоскости подложки. В этом случае сильнее поглощается свет с вектором e_2 , также лежащим в плоскости подложки. Дополнительно введенный азокраситель (XII), поглощающий в области $\lambda \approx 415$ нм, имеет дихроизм другого знака (слабое плечо поглощения в коротковолновой области), что соответствует перпендикулярной ориентации хромофора, как и в случае, изображенном на рис. 15, a. Перпендикулярная ориентация хромофоров наблюдалась также и для других красителей, не имеющих алкильных хвостов и введенных в качестве примесей в лэнгмюровские мультислои жирных кислот [72]. Такая же ориентация хромофоров азокрасителей (XII) в мономолекулярном слое, находящемся на поверхности воды (т. е. до переноса на подложку), установлена в [32].

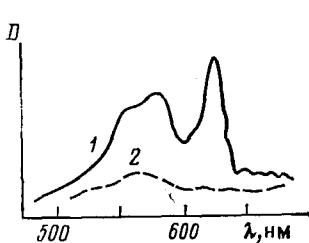


Рис. 16

Рис. 16. Дихроизм красителя (XIV) на поверхности скола кристаллического гипса; вектор поляризации параллелен (1) и перпендикулярен (2) оси *a* [33]

Рис. 17. Равновесие мономеров ($\lambda_{\max} = 490$ нм) и димеров ($\lambda_{\max} = 460$ нм) красителя (XVIII) в монослое арахината кадмия при молярном соотношении между ними 1:100 (1), 1:10 (2) и 1:1 (3) [2]

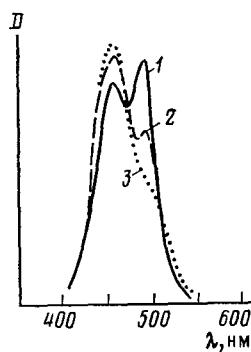


Рис. 17

Замечательный пример дихроизма другого типа продемонстрирован в работе [33], где в качестве подложки при нанесении монослоев использована анизотропная поверхность (скол кристаллического гипса). В этом случае молекулы поверхности-активных красителей (VI) и (XVII) располагаются своими хромофорами не просто в плоскости подложки, а вдоль определенного направления на этой плоскости, совпадающего с ориентацией одной из кристаллических осей гипса. Дихроизм таких моно- и мультислоев легко наблюдается и при нормальном падении света на образец (рис. 16). Свет с поляризацией, параллельной оси *a* кристалла гипса, поглощается гораздо сильнее, что свидетельствует об ориентации хромофора красителя (XVII) именно вдоль оси *a*. Работа [33] открывает таким образом возможность молекулярного зодчества во всех трех измерениях.

Теоретическое рассмотрение оптических свойств поглощающих мультислоев требует учета анизотропии преломления и поглощения света; для одноосных структур (с выделенной осью z) такое рассмотрение проведено в работах [74, 75]. Для трехмерных структур приходится использовать математический аппарат теории кристаллооптики.

5. Спектральные особенности

В зависимости от концентрации красителя в монослое поверхностноактивного вещества, от вида упаковки хромофоров в монослое, а также от наличия или отсутствия влияния соседних монослоев спектры поглощения и флуоресценции красителя претерпевают существенные изменения. Это обусловлено прежде всего образованием различных ассоциатов. На рис. 17 показана трансформация спектра поглощения красителя (XVIII) при увеличении его молярной концентрации в монослое арахината кадмия от 1:100 до 1:1. Хорошо заметно возрастание интенсивности полосы, обусловленной поглощением димеров (460 нм), за счет подавления полосы поглощения мономеров.

Дальнейшее увеличение концентрации красителя (например, использование его в чистом виде, без примеси жирных кислот) приводит к еще более заметному эффекту агрегации. На рис. 16, например, хорошо виден узкий пик поглощения ($\lambda=625$ нм), обычно приписываемый параллельной упаковке хромофоров по типу «кирпичной кладки» (*J*-агрегат). Колебания электронных осцилляторов отдельных молекул происходят синфазно и складываются, обеспечивая интенсивное поглощение света в узком спектральном интервале.

На спектральные свойства красителя, находящегося в некотором монослое, влияют молекулы такого же или другого красителя, находящиеся в соседнем монослое. Степень этого влияния определяется расстоянием между соответствующими хромофорами. Например, если в одном монослое находится краситель (VII), а в другом упомянутый выше краситель (XVIII), и их хромофоры разделены алкильными цепочками, то суммарный спектр поглощения двух красителей является простой суперпозицией индивидуальных спектров. Если же хромофоры этих двух красителей контактируют друг с другом, то суммарный спектр заметно изменяется, т. е. возникают экситонные эффекты [2]. В ряде случаев в спектрах флуоресценции таких систем с контактирующими хромофорами наблюдаются широкие длинноволновые полосы, обусловленные образованием возбужденных димеров (эксимеров). Эффекты взаимодействия молекул (в частности, хлорофилла), находящихся в соседних монослоях, легко наблюдаются также и по инфракрасным спектрам поглощения [76].

Интересный пример зависимости спектра поглощения лэнгмюровских мультислоев от поляризации света дает рис. 15, а. Для света с поляризацией e_1 максимум поглощения сдвинут в коротковолновую область по сравнению с максимумом для поляризации e_2 . Это обусловлено, с одной стороны, взаимодействием статических диполей молекул друг с другом, а с другой, — отклонениями от идеальной ориентации молекул азокрасителя в мультислое. Тогда свет с поляризацией e_1 «выбирает» молекулы, ориентированные в среднем вдоль нормали к слою, а с поляризацией e_2 — молекулы, отклоненные от идеальной ориентации. Если статические дипольные моменты основного (μ_o) и возбужденного (μ_v) состояний молекулы красителя различны (для азокрасителей (XV) их разность составляет величину $\Delta\mu=\mu_v-\mu_o\approx 3D$ [77], то спектральный сдвиг оказывается пропорциональным произведению $\mu_o \cdot \Delta\mu$ и зависящим от углового разброса молекул по ориентациям [73].

6. Передача энергии возбуждения и «фотонная воронка»

Одним из наиболее впечатляющих достижений молекулярного зодчества явилось выяснение вопроса о механизмах передачи энергии возбуждения от одной молекулы (сенсибилизатора или энергетического

донора) к другой (энергетическому акцептору). Вопрос этот имеет давнюю историю и весьма важен в практическом отношении, поскольку от его решения зависит разработка способов сенсибилизации фотографических и других фоточувствительных материалов.

Наиболее простым механизмом передачи энергии от одной молекулы, возбужденной квантом света, к другой, невозбужденной, 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 Ферстери; 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 энергия переменного

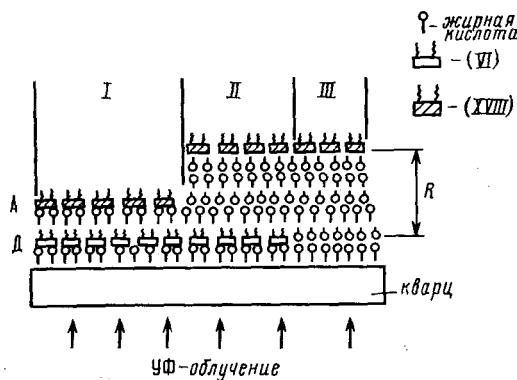


Рис. 18. Схема эксперимента Куна [2] по выяснению механизма передачи энергии возбуждения от молекул сенсибилизатора Д к молекулам акцептора А

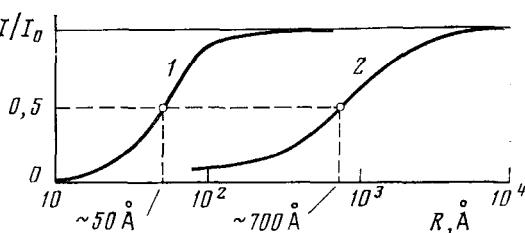
электрического поля может передаваться соседнему осциллятору. Такую передачу энергии принято считать безызлучательной, хотя вероятность этого процесса пропорциональна величине перекрытия полосы люминесценции донора и полосы поглощения акцептора. Третий, также безызлучательный, механизм передачи энергии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

На рис. 18 показана схема эксперимента Куна [2] по выяснению механизма передачи энергии между монослоями. Монослой молекул-сенсибилизаторов Д нанесен на прозрачную кварцевую подложку (изолирующий монослой жирной кислоты играет вспомогательную роль). В качестве молекул Д использован оксацианиновый краситель (VI) в смеси с арахинатом кадмия. Монослой акцепторных молекул А (краситель (XVIII), также в смеси с арахинатом кадмия) отделен от слоя сенсибилизатора несколькими монослоями арахината кадмия. Число этих монослоев можно произвольно варьировать. Освещение сенсибилизатора сквозь подложку ультрафиолетовым излучением приводит к следующей картине. В правой части III, где нет сенсибилизатора, поле наблюдения темное, так как акцепторы не поглощают УФ-излучение. В области II, где молекулы акцептора находятся на большом расстоянии от монослоя Д, наблюдается синяя флуоресценция сенсибилизатора, поглащающего УФ-свет. При этом молекулы А мало поглощают слабое само по себе излучение флуоресценции Д, что практически не меняет спектрального состава последнего. В области I акцепторные молекулы интенсивно флуоресцируют в желтой области спектра. Ясно, что они получают энергию от молекул Д безызлучательным образом. Изменяя число монослоев, разделяющих монослои Д и А, и измеряя интенсивность флуоресценции акцептора А, можно проверить теорию, развитую для механизма Ферстера. На рис. 19 показана соответствующая кривая (кривая I) [3]. Видно, что резонансный безызлучательный перенос энергии эффективен на расстояниях $\sim 50-100$ Å и менее.

Обширные исследования механизма передачи энергии возбуждения через диэлектрические монослои, проведенные Куном и Дрексхаге [2, 3], подтвердили справедливость механизма Ферстера не только для электрического дипольного осциллятора, но также и для излучателей типа магнитный диполь и электрический квадруполь. Безызлучательная передача энергии может происходить как из синглетных, так и из триплетных состояний сенсибилизатора [78].

Абсолютно иная ситуация имеет место, когда акцепторная молекула, близкая по структуре к донорной, введена в сплошной монослой, образованный донорными молекулами. Как уже говорилось, плотно упакованные хромофоры (в данном случае, молекул-доноров) образуют упорядоченные ассоциаты, коллективно поглощающие и излучающие свет в узких спектральных интервалах (J -агрегаты). Молекулы-акцепторы, введенные в тот же монослой, эффективно поглощают энергию J -агрегатов, переводя ее в излучение своей собственной люминесценции. На рис. 20 показан спектр флуоресценции смешанного монослоя, в котором

Рис. 19. Зависимость флуоресценции молекул акцепторов от расстояния R между монослоем акцепторов и слоем сенсибилизатора (на рис. 18) (1) и между молекулами акцептора внутри одного монослоя (см. рис. 20) (2)



на каждые 250 молекул сенсибилизатора имеется всего одна молекула акцептора (триметиновый и пентаметиновый поверхностно-активные цианиновые красители [79]). 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. Это свидетельствует о том, что энергия света, поглощенногом большим числом молекул-доноров, концентрируется на одной молекуле-акцепторе, т. е. реализуется принцип «фотонной воронки».

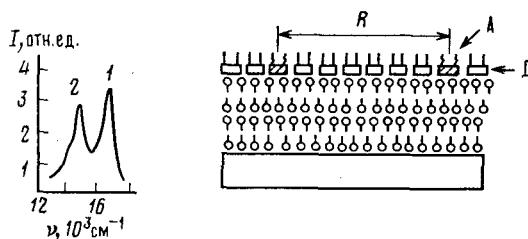


Рис. 20. Спектр флуоресценции смешанного монослоя молекул-доноров и молекул-акцепторов; 1 — спектральный максимум донора, 2 — акцептора

Точно такой же эксперимент был проведен недавно с красителями (VI) и (VII) в качестве донора и акцептора соответственно [5]; при этом варьировалась концентрация молекул (VII) в монослое красителя (VI). Была построена зависимость интенсивности флуоресценции молекул-акцепторов от среднего расстояния между ними (см. рис. 20 и кривую 2 на рис. 19). Из рис. 19 видно, что характерное расстояние, с которого акцептор собирает энергию, в данном случае соответствует $\sim 700 \text{ \AA}$, а число молекул-доноров, образующих «фотонную воронку», составляет $5 \cdot 10^4$. Такая цифра согласуется с экситонным механизмом передачи энергии: за время жизни экситона ($\sim 10^{-9} \text{ с}$) он совершает $\sim 10^4$ перескоков с молекулой на молекулу и отдает свою энергию молекуле-акцептору, если она встретится на его пути [6].

Рассмотренный принцип «фотонной воронки», как показали опыты последних лет, играет ключевую роль в механизме фотосинтеза, где одна молекула-ловушка собирает энергию примерно с 300 молекул хлорофилла [6].

V. ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ «СПОНТАННОЙ» ПОЛЯРИЗАЦИИ

1. «Спонтанная» поляризация²

Совершенно новым направлением в молекулярном зодчестве является создание асимметричных структур, не обладающих центром инверсии. В таких структурах проявляется целый комплекс новых свойств. Мы уже говорили об идее создания молекулярного выпрямителя; в следующей главе мы обсудим векториальный перенос электрона под действием света, а сейчас рассмотрим вопрос о наличии суммарного дипольного момента единицы объема моно- или мультислоев, т. е. «спонтанной» поляризации P .

Обратившись к рис. 5, заметим, что при наличии продольного молекулярного дипольного момента (μ) у поверхностно-активных молекул слои типа X и Z должны иметь суммарный дипольный момент $P = \mu n$, где $n = N_A \rho / M$ — число молекул в единице объема (ρ — плотность, M — молекулярная масса). В слоях типа Y , где суммарные дипольные моменты монослоев скомпенсированы, $P = 0$. Численная величина поляризации для слоев типа X и Z составляет $P \approx 10^6$ Кл·см⁻² при $\mu = 6D$ и $M = 400$ г/моль [23]. Для экспериментального определения «спонтанной» поляризации нужно преодолеть по крайней мере две трудности. Во-первых, нужно получить слои типа X или Z , что не всегда удается; в частности, молекулы жирных кислот имеют тенденцию укладываться в слои типа Y при любом способе нанесения. Во-вторых, «спонтанная» поляризация, равная плотности поверхностного заряда на мультислое, обычно скомпенсирована свободными зарядами за счет проводимости образца или других утечек. Поэтому на опыте удается измерять не абсолютную величину P , а ее изменения, например, при изменении температуры (пироэффект) или давления (пьезоэффект). Значение P можно получить и расчетным путем через величину молекулярного диполя, если есть независимый метод проверки состояния ориентации этих диполей (например, по линейному эффекту Штарка, см. ниже). Приведенная выше оценка P получена в [23] именно последним способом для азосоединения (XV).

2. Пиро- и пьезоэффекты

Пироэлектрический эффект впервые наблюдался на мультислоях X - и Z -типа для азосоединений (XV) и замещенных бензола (XIX) [80]. Для наблюдения эффекта мультислой, состоящие из 10—100 монослоев, освещались импульсами лазера с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм. Свет поглощался в полупрозрачном алюминиевом электроде и прогревал мультислой. При этом на электродах возникал импульс напряжения, характеризуемого величиной пирокоэффициента $\gamma = dP/dT$. Знак этого импульса был противоположным для мультислоев X - и Z -типов; на слоях Y -типа пиросигнал не наблюдался. Этот факт, а также кинетика нарастания и спада сигнала позволили установить его пироэлектрическую природу. Рассчитанные значения γ для 100-слойной структуры X -типа (XV) с $R = \text{SO}_2\text{NH}_2$ составляют $3 \cdot 10^{-10}$ Кл·см⁻²·К⁻¹, что примерно на порядок ниже пирокоэффициента пленочных пироэлектриков [114].

Пьезоэлектрический эффект можно наблюдать весьма наглядным способом, если использовать многократные отражения звуковой волны в стеклянной подложке, на которую нанесен мультислой X - или Z -типа [23]. Эту волну можно получить оптоакустическим путем, если стекло (например, светофильтр СЗС-21) поглощает импульс излучения лазера с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм. Возникшая акустическая волна и ее многократные повторения (эхо) возбуждает в мультислое импульсы пьезоэффекта, которые можно наблюдать на экране осциллографа, используя напыленные металлические электроды, один из которых нанесен на стекло (под слоем), а другой — на мультислой. Знак пьезоэффекта различен для слоев X - и Z -типов; на слоях Y -типа эффект не обнаружен.

² Точнее речь идет о макроскопической поляризации, обусловленной процессом приготовления мультислоев.

3. Линейный эффект Штарка

Наблюдение линейного по полю спектрального сдвига электронных полос поглощения во внешнем электрическом поле является мощным количественным методом исследования полярной структуры лэнгмюровских пленок. Пусть молекула имеет дипольный момент возбужденного состояния μ_v , не совпадающий с дипольным моментом основного состояния μ_o , т. е. $\Delta\mu = \mu_v - \mu_o \neq 0$. Тогда в электрическом поле E основной и возбужденный энергетические уровни сдвинутся на величину $(\mu_o E)$ и $(\mu_v E)$ соответственно, а сдвиг полосы поглощения составит $\Delta h\nu = (\mu_v - \mu_o)E$ (для простоты предполагается, что поле направлено вдоль векторов μ_v , μ_o и $\Delta\mu$). Направление спектрального сдвига определяется знаком $\Delta\mu$. Если молекулярные диполи в пленке направлены в одну сторону, сдвиг полосы поглощения пленки соответствует сдвигу полосы поглощения молекулы. В противном случае происходит усреднение спектральных сдвигов в длинноволновую и коротковолновую стороны

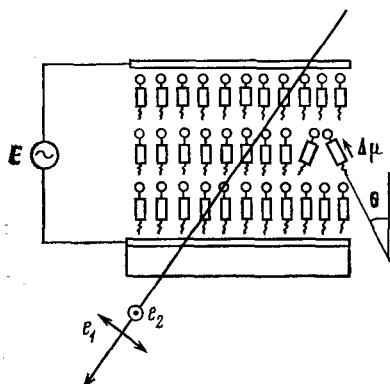


Рис. 21

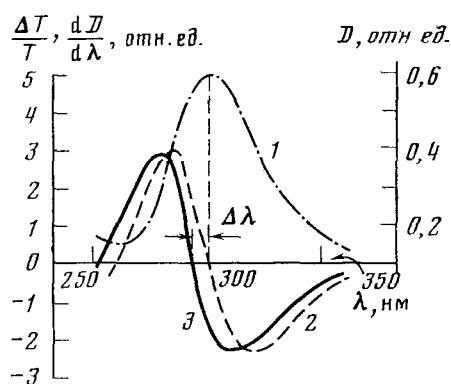


Рис. 22

Рис. 21. Измерение линейного эффекта Штарка для мультислойной структуры. Молекулы (XV) имеют хромофорную азосистему (прямоугольники) и акцепторную группу R (кружочки). На кварцевой подложке — прозрачный электрод из SnO_2 , поверх мультислоя — полупрозрачный электрод из Al

Рис. 22. Кривые оптической плотности D (1), ее первой производной по длине волн $dD/d\lambda$ (2) и сигнала Штарк-эффекта $\Delta T/T$ (3) для мультислоя X-типа соединения (XV) с $R = \text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [81]

из-за разброса в углах между направлениями векторов E и $\Delta\mu$. Спектральный сдвиг полосы в поле означает изменение оптического пропускания на заданной длине волны. Амплитуда относительного изменения пропускания $\Delta T/T$ оказывается пропорциональной значению $\langle \cos \theta \rangle$, где θ — угол между векторами $\Delta\mu$ и E . Обычно в эксперименте по наблюдению линейного эффекта Штарка (рис. 21) вектор электрического поля направлен вдоль нормали к пленке. Если направление вектора $\Delta\mu$ совпадает с молекулярной осью, как это имеет место в случае азосоединений (XV), то угол θ есть угол отклонения оси молекул от нормали. Таким образом, амплитуда $\Delta T/T$ является мерой приближения молекул к идеальной ориентации (при которой $\langle \cos \theta \rangle = 1$).

На рис. 21 изображена схема эксперимента по наблюдению линейного эффекта Штарка в мультислое Z-типа, образованном азосоединениями (XV) [23]. Поляризация света может быть любой, если имеется разброс молекул по углам θ ; в противном случае свет с обычной поляризацией не поглощается. Изменения оптического пропускания пленки при наложении внешнего поля показаны на рис. 22. Спектр $\Delta T/T$ повторяет форму спектра $dD/d\lambda$, если отвлечься от небольшого ($\Delta\lambda \approx 10 \text{ нм}$) взаимного смещения этих кривых, обусловленного различными видами усреднения оптических и электрооптических вкладов отдельных молекул [81]. Из амплитуды $\Delta T/T$ рассчитывается значение $\langle \cos \theta \rangle$.

Знак штарковского сигнала $\Delta T/T$ противоположен для пленок X- и Z-типов; на Y-слоях амплитуда $\Delta T/T$ примерно в 30 раз меньше и обусловлена неполной компенсацией дипольных моментов соседних монослоев [23].

Отметим, что комбинация методов дихроизма [73], линейного [81] и квадратичного [82] эффекта Штарка позволяет оценить для лэнгмюровских пленок не только $\langle \cos \theta \rangle$, но и следующие три члена разложения функции распределения молекул по ориентациям ($\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$) [82]. Измерения линейного эффекта Штарка наряду с пиро- и пьезоэффектами убедительно доказывают полярную структуру пленок X- и Z-типов.

4. Генерация второй гармоники света и фотогальванический эффект

Полярная структура слоев X- и Z-типов должна с необходимостью приводить еще к двум эффектам, к настоящему времени пока не обнаруженным на опыте. Во-первых, соображения симметрии разрешают в данном случае генерацию второй гармоники света по дипольному механизму (речь идет об удвоении частоты мощного светового луча). Во-вторых, внутримолекулярный перенос заряда от донорного заместителя к акцепторному (например, в азосоединениях) должен приводить к возникновению разности потенциалов на электродах мультиструктуре, показанной на рис. 21, при ее освещении (фотогальванический эффект). Эта разность потенциалов должна быть пропорциональна величине $\Delta \mu$ и числу молекул, возбужденных светом в полосе внутримолекулярного переноса заряда, которое в свою очередь пропорционально интенсивности света и времени жизни молекул в возбужденном состоянии.

VI. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Перенос электрона

Исследование фотоэлектрических и фотохимических свойств искусственно созданных мультимолекулярных структур является, пожалуй, важнейшим направлением в молекулярном зодчестве. Речь идет о моделировании процессов фотосинтеза, фотолиза воды, создания преобразователей солнечной энергии и т. д. Ключевым моментом всех этих проблем является реализация направленного (векториального) переноса электрона от одной молекулы к другой.

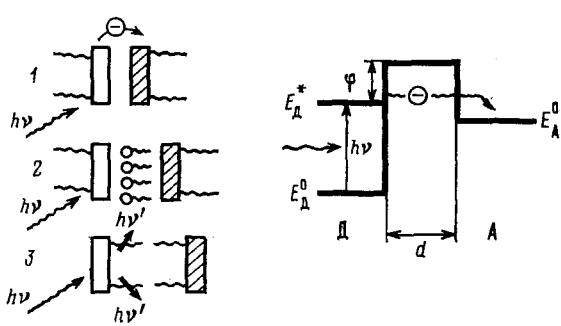


Рис. 23. Перенос электрона с фотовозбужденного состояния молекулы-донора на верхнюю незанятую орбиталь молекулы-акцептора. Молекулы донора — светлые прямоугольники, акцептора — темные прямоугольники; v' — частоты флуоресценции; в случае (2) имеется промежуточный монослой молекул жирной кислоты [6]

Векториальный перенос электрона под действием кванта света моделируется двухслойной структурой, образованной монослоем молекул красителя-донора электрона и монослой молекул-акцепторов электрона (рис. 23) [6]. В качестве донора может служить тиацианиновый краситель (VII), в качестве акцептора — соль пиридилия (XX) (виологен). При освещении этой двухслойной системы светом с длиной волн в полосе поглощения молекул донора возбужденный электрон, поднятый на верхний уровень молекулы донора, может туннелировать через диэлектрическую прослойку на верхний незанятый уровень молекулы-ак-

цептора. Следить за этим переходом можно по тушению флуоресценции донора. Передача энергии по механизмам, обсуждавшимся в предыдущей главе, здесь исключена, так как соединение (XX) не имеет полос поглощения в спектральной области флуоресценции красителя (VII). Интенсивность этой флуоресценции чрезвычайно сильно зависит от расстояния между хромофорными цепями молекул донора и акцептора. Так, в случае 1 (рис. 23) флуоресценция тушится полностью, в случае 2 — уменьшается примерно вдвое, в случае 3 — практически не меняется.

Столь сильная зависимость интенсивности флуоресценции от ширины диэлектрической прослойки согласуется с туннельным механизмом перехода электрона сквозь потенциальный барьер. Количественной проверкой этого положения служат проведенные в работах [5, 6] эксперименты, в которых изменялась ширина туннельного барьера, т. е. толщина монослоя жирной кислоты, показанного на схеме 2 (рис. 23), путем замены одного гомолога жирной кислоты на другой (число атомов углерода увеличивалось от 14 до 22). При этом интенсивность флуоресценции уменьшалась экспоненциально в соответствии с теорией туннельных токов (рис. 24).

Степень тушения флуоресценции донора зависит не только от ширины барьера, но и от взаимного расположения энергетических уровней донора и акцептора. В частности, снижение потенциала ионизации донора увеличивает вероятность туннелирования электрона и усиливает эффект тушения [83]. Тушение усиливается и в случае образования *J*-агрегатов молекулами-донорами [84].

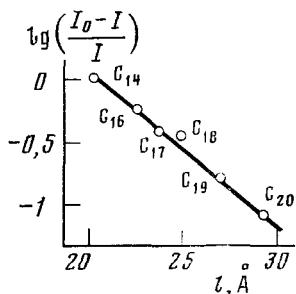


Рис. 24

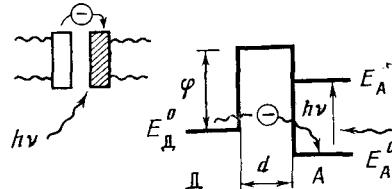


Рис. 25

Рис. 24. Тушение интенсивности флуоресценции донора I в зависимости от ширины туннельного барьера; I_0 — интенсивность в отсутствие слоя акцепторных молекул [6]

Рис. 25. Перенос электрона при фотовозбуждении молекулы-акцептора. Молекула-донор электрона — светлый прямоугольник, акцептор — темный прямоугольник [6]

Второй пример фотоиндуцированного переноса электрона показан на рис. 25. В этом случае свет возбуждает акцепторную молекулу, и электрон переходит с наивысшей занятой орбитали молекулы-донора на освободившееся место на нижнем уровне акцептора. Примерами таких молекул-доноров и -акцепторов электронов служат соединения (XXI) и (XXII) соответственно. В этом случае наблюдение за переносом электрона от (XXI) к (XXII) ведется по тушению флуоресценции красителя (XXII) [2, 6].

2. Электронный «насос»

Фотоиндуцированный векториальный перенос электрона от молекулы-донора к акцептору, показанный на рис. 23, сопровождается и обратным (темновым) процессом туннелирования электрона сквозь барьер от А к Д. Можно, однако, скомбинировать обе схемы (рис. 23 и 25), если возбуждать светом краситель, являющийся акцептором электрона по отношению к одной молекуле и в то же время донором — по отноше-

нию к другой. Такая схема показана на рис. 26. В качестве фоточувствительной молекулы удобно взять поверхностно-активное соединение (ХХIII). При освещении монослоя этих молекул происходит фотоиндуцированный перенос электрона на акцептор — соль дистеарилпиридилия (ХХ). На место ушедшего электрона приходит электрон с красителя-источника (лейкоформы красителя стеарилена синего (ХХIV)).

Таким образом, мультиструктура, показанная на рис. 26, осуществляет двухступенчатый перенос электрона от молекулы-источника И к молекуле-акцептору; промежуточный слой играет роль фотокатализатора ФК. В результате такого переноса энергия электрона повышается. Следовательно, данная структура осуществляет перекачку электронов с более низких уровней энергии на более высокие, т. е. играет роль молекулярного «насоса» для электронов.

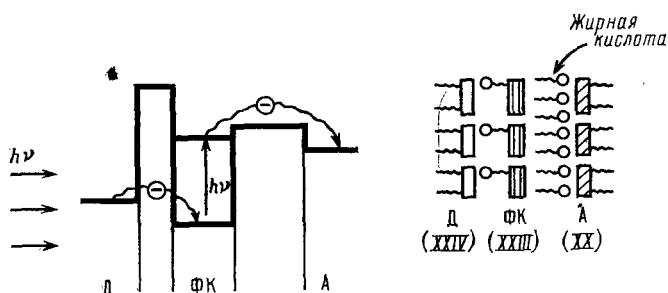


Рис. 26. Схема «электронного насоса»; Д — молекула-источник электронов, ФК — фотокатализатор, А — акцептор электронов

Работу этого «насоса» можно, в принципе, контролировать по появлению окисленной (синей) формы красителя (ХХIV) или восстановленной (также синей) формы виологена (ХХ). Однако на опыте это оказывается затруднительным. Более эффективным способом обнаружения радикала виологена является наблюдение за тушением флуоресценции

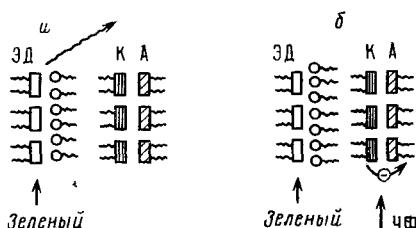


Рис. 27. Иллюстрация комбинированного эффекта фотопереноса электрона от красителя К к акцептору А и передачи энергии возбуждения от энергетического донора ЭД к А

добавленных в мультиструктуру специальных молекул (энергетических доноров), выбранных так, чтобы полоса их флуоресценции совпадала с полосой поглощения радикала виологена. Тогда в отсутствие переноса электрона в паре краситель — акцептор (виологен) (рис. 27, а) энергетический донор (ЭД) под действием видимого света флуоресцирует, например, в красной области. Освещение УФ-излучением красителя К приводит к переносу электрона от молекулы красителя на акцептор, при этом виологен превращается в радикал, поглощающий свет также в красной области спектра. Начинает действовать безызлучательный (ферстеровский) механизм передачи энергии от ЭД к А, что, действительно, наблюдается на опыте по тушению красной флуоресценции энергетического донора [5].

3. Фотопроводимость и фотоэдс

Векториальный фотоперенос электрона можно исследовать и чисто электрическим путем, измеряя фототок во внешней цепи при различных полярностях приложенного к образцу поля или величину фотоэдс, ин-

дуцированную на электродах образца. Исследование фотопроводимости лэнгмюровских пленок, сенсибилизированных красителями, посвящено довольно большое число работ. Физический механизм первичного процесса появления фотоэлектрона в образце рассмотрен в работе [85] на примере мультислойной структуры, в которую введен монослой, содержащий молекулы квинквитиенила (X), электронные осцилляторы которых перпендикулярны плоскости слоев (рис. 28). Монослой квинквитиенила располагается среди слоев арахината кадмия, и его положение (точнее, координату x) можно изменять по желанию. Между ртутным и алюминиевым электродами приложено напряжение U , которое «наклоняет» диаграмму потенциальной энергии системы. Под действием света электроны переходят с высшей занятой орбитали молекулы квинквитиенила на низшую незанятую; оттуда электроны туннелируют сквозь барьер (или переходят через него) и оказываются в одном

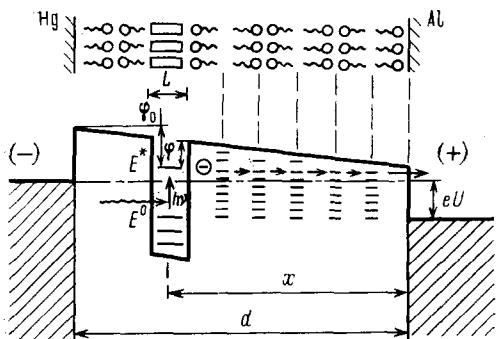


Рис. 28

Рис. 28. Модель, поясняющая механизм фотопроводимости в мультислойном арахинате кадмия, очувствленном монослоем квинквитиенила (X) [85]

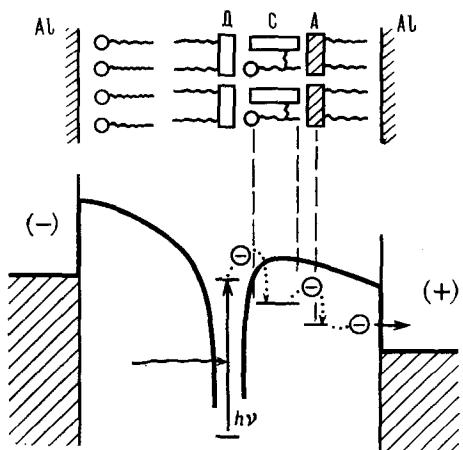


Рис. 29

Рис. 29. Модель, поясняющая электронные переходы в системе донор Д — молекулярный проводник С — акцептор А — положительный электрод [54]

из связанных энергетических состояний на поверхности между соседними моносолями арахината кадмия, рис. 9. Далее электроны движутся к положительному электроду по рассмотренному в гл. III прыжковому механизму. Первая стадия преодоления барьера лимитирует величину фототока. Если до наложения внешнего электрического поля потенциал ионизации квинквитиенила составлял величину Φ_0 , то из простых геометрических соображений ясно, что в поле он понизится до величины $\Phi = \Phi_0 - eU \frac{L/2}{d}$, где L — длина молекул соединения (X). Ток во внешней цепи должен быть пропорционален вероятности ухода электрона с молекул квинквитиенила на положительный электрод (т. е. фактору $\exp(-\Phi/kT)$) и времени прохождения расстояния x . Действительно, на опыте наблюдался экспоненциальный рост величины тока с напряжением и линейная зависимость от положения слоя соединения (X) в мультиструктуре [85]. Результаты работы [86] также подтверждают обсуждаемую модель.

В структурах типа показанной на рис. 28 можно наблюдать не только поперечную (поперек мультислоя), но и продольную (в плоскости слоев) составляющую фотопроводимости. Это удается сделать с помощью фотосенсибилизаторов нового типа, включающих роданиновый фрагмент (XXV) [87]. Фотопроводимость продольного типа на 2—3 порядка превышает поперечную и имеет температурный ход другого ви-

да, что согласуется с ранее рассмотренной прыжковой моделью поперечной проводимости и безактивационным механизмом продольной [8].

Поперечную фотопроводимость можно значительно увеличить, если вместо простого сенсибилизатора, показанного на рис. 28, использовать более сложную, «фотосинтетическую», систему [88], состоящую из монослоев донора и акцептора электрона и «молекулярного проводника» между ними [31, 54]. Такая «конструкция» сенсибилизатора позволяет повысить вероятность его фотоионизации. Соответствующая мультиструктура и энергетическая диаграмма показаны на рис. 29.

В данном случае прямоугольная потенциальная яма для красителя-донора (индокарбоцианиновый краситель (XXVI)) заменена более реалистичным кулоновским потенциалом. Туннельный или термоактивационный переход электрона с фотовозбужденного состояния донора на свободную орбиталь акцептора (XX) облегчается наличием «молекулярного проводника» С, содержащего сопряженную цепь азо-хромофора соединения (XII). Наличие этой цепи уменьшает ширину потенциального барьера, который должен быть преодолен электроном, стремящимся попасть на акцептор, а затем на электрод. Во всяком случае отсутствие молекул С приводит к понижению фототока на порядок величины [54]. Изменение полярности приложенного напряжения приводит к заметной разнице в величине фототока. Поскольку электроды в данном случае одинаковы, это частичное «выпрямление» тока обусловлено исключительно асимметрией «фотосинтетической» единицы.

Искусственно созданная асимметрия мультислоя является необходимым атрибутом для получения фотоэлектродвижущей силы на электродах при его освещении. Ранее для получения фотоэдс использовались искусственные мембранны, погруженные в раствор, причем противоположные поверхности мембран контактировали с растворами разных типов. Этим путем удавалось получать значения фотоэдс порядка долей вольта при освещении мембран стандартными источниками света [89, 90]. Примерно такие же значения фотоэдс наблюдаются и на асимметричных лэнгмюровских мультислоях [54, 91]. При этом дополнительным фактором, способствующим повышению фотоэдс, являются асимметричные контакты, сделанные, например, из металлов с различной работой выхода электрона [54] или с использованием окисных пленок, в последнем случае значения фотоэдс достигают нескольких вольт [92].

4. Фотохимические аспекты

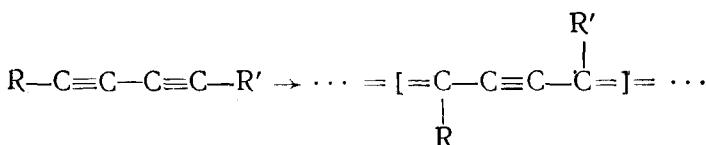
Существует довольно большое число работ, посвященных исследованию фотохимических реакций в монослоях на поверхности воды, а также в лэнгмюровских мультиструктурах. Подробное их рассмотрение выходит за рамки данного обзора. Отметим лишь некоторые из направлений, наиболее близкие самой идее молекулярного зодчества. В частности, особый интерес для создания искусственных структур, моделирующих оптические запоминающие устройства, представляют фоточromные соединения. В монослоях поверхностно-активных фотохромных соединений под действием облучения светом изменяется поверхностный потенциал и площадь, приходящаяся на одну молекулу, что может быть измерено с помощью весов Вильгельми [93, 94].

Обширные исследования различных фотохимических реакций в лэнгмюровских моно- и мультислоях проведены в лаборатории Уиттена (см., например, [95–98]). Было исследовано образование фотодимеров и эксимеров, процессы фотоокисления и фотовосстановления (в частности, порфиринов), фотоизомеризации олефинов, фотопреакции кетонов и поверхностно-активных производных стирола и другие реакции [12]. Как оказалось, структура монослоя оказывает в ряде случаев решающее влияние не только на скорости протекания реакций, но и на вид конечных продуктов. Как правило, более предпочтительными оказываются такие продукты, строение которых более совместимо с симметрией

их окружения. Отмечается [97, 99], что соединения, связанные лэнгмюровской матрицей, могут служить более эффективными реагентами, а также катализаторами химических реакций, чем находящиеся в изотропном растворе.

Особо следует отметить реакции полимеризации в твердых лэнгмюровских пленках. Их изучение началось сравнительно недавно [100], но уже сейчас получены важные практические результаты для целого ряда различных соединений [10—12]. В качестве воздействий, инициирующих полимеризацию в мультислоях, применяется ультрафиолетовое излучение, электронный луч и гамма-излучение (в частности, от ^{60}Co -ис-точника).

Примером может служить полимеризация производных диацетилена (V). Под действием УФ-света лэнгмюровские монослои соединения (V), нанесенные на кварцевую или кремниевую подложку, испытывают превращение по схеме [101]:



При этом структура монослоя, определяемая рентгеновским методом, существенно не меняется. Вообще, процесс полимеризации, идущий в плоскости одного монослоя, как правило, не затрагивает молекул другого слоя, что расширяет возможности молекулярного зодчества, позволяя последовательно наносить полимерные слои из разных соединений.

Интересным примером соединения, полимеризующегося под действием электронного луча, является ω -трикозеновая кислота. Молекулы этого соединения в лэнгмюровском монослое ориентированы перпендикулярно подложке, и их сшивка по месту разрыва ненасыщенной связи идет в плоскости монослоя. Этим методом получаются стабильные мультислой, используемые в качестве электронорезистов [102].

Обзор работ, посвященных изучению полимеризации в монослоях, а также получению моно- и мультислоев непосредственно с помощью полимерных молекул недавно опубликован [12].

VII. ЗАДАЧИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОДЧЕСТВА: РЕАЛЬНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВА

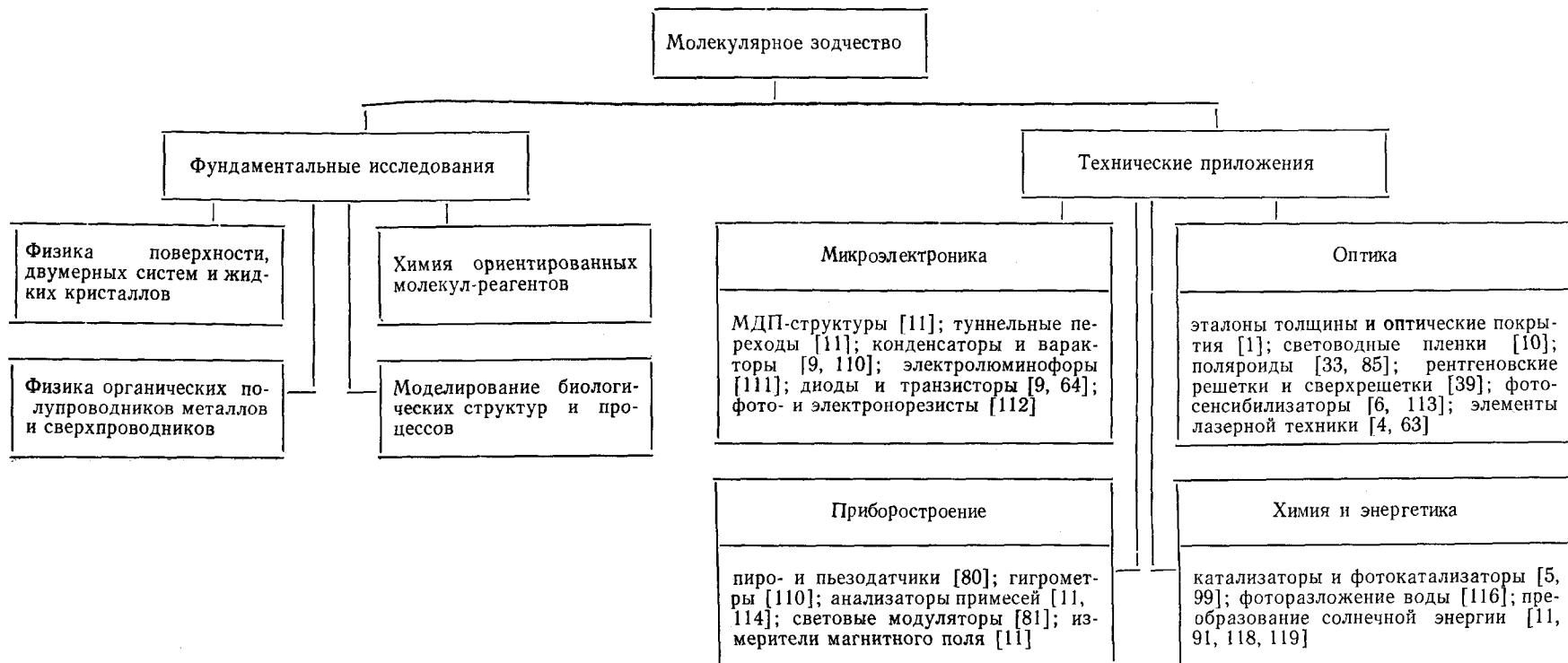
Само по себе молекулярное зодчество, т. е. создание сложных молекулярных ансамблей заранее заданной архитектуры — если отвлечься от технических трудностей — открывает необозримые возможности применения в самых различных областях науки и техники. На схеме показаны только те из них, в которых успехи молекулярного зодчества уже обозначились; в разделе технических применений указаны соответствующие литературные источники.

1. Фундаментальные исследования

Очевидно, что монослой, лежащий на поверхности воды или перенесенный на твердую подложку, может служить прекрасной моделью двумерной конденсированной среды. Исследования структуры таких монослоев стало особенно актуальным в последнее время, когда достигнуты впечатляющие успехи в теории фазовых переходов трехмерных тел, и общее развитие статистической физики конденсированной среды идет в направлении исследования сред с пониженной размерностью. Примером таких исследований могут служить работы [27, 30, 122]. Исследования поверхности твердых и жидкких тел также относятся к данному направлению.

Вопросы, касающиеся структурной организации одного монослоя и корреляций в упаковке молекул, находящихся в соседних монослоях,

Перспективные направления исследований



которые контактируют друг с другом, имеют прямое отношение к физике смектических жидких кристаллов [103], и могут быть решены с помощью модельных систем, какими являются лэнгмюровские слои. С другой стороны, ряд идей физики жидких кристаллов касающихся, например, объяснения механизма сегнетоэлектричества, можно с успехом перенести в физику мембран и искусственных моно- и мультислоев [104].

Молекулярное зодчество в будущем обещает стать стандартным приемом исследования самых различных процессов, идущих в органических твердых телах. Мы уже говорили об успехах спектроскопии сложных органических молекул и различных ассоциатов, о механизмах передачи энергии возбуждения и т. д. (гл. IV). С помощью лэнгмюровских пленок можно изучать и другие экситонные процессы, в частности взаимодействие экситонов с поверхностью кристалла, с примесями или металлическими электродами [7, 105, 106].

Известно, что для экситонного механизма сверхпроводимости органических кристаллов определяющую роль играет взаимное расположение донорных и акцепторных фрагментов молекул (в виде стопок, столбцов и т. д.). Такие структуры в принципе можно строить на основе лэнгмюровских пленок. Эксперименты с производными антрацена указывают на «стопчатое» строение мультислоев, приводящее к сильной анизотропии электропроводности [34]. Такая же структура характерна, например, и для слоев квинквитенила [85]. Для физики органических металлов и сверхпроводников, без сомнения, представляют интерес донорно-акцепторные бислои, образованные, например, поверхностью-активными аналогами таких соединений, как тетратиофульвален и тетрацианохинондиметан (комплексы TTF—TCNQ), а также других соединений такого типа, которые не образуют кристаллов подходящей структуры [9].

Нет необходимости упоминать о том, что проведение химических и фотохимических реакций с соединениями-реагентами, молекулы которых строго ориентированы в пространстве, даст экспериментатору существенно больше «степеней свободы», чем при работе с изотропными растворами. Ясно, что в ориентированном состоянии можно включить в реакцию новые молекулярные фрагменты. Для таких химических реакций можно использовать различные границы (между монослоем и подложкой, монослоем и внешним окружением, а также границы между монослями) [99]. В результате, как уже говорилось, можно менять не только скорости протекания реакций, но и продукты их выхода (примером может служить реакция образования серебряного зеркала на границе раздела монослоя и воды [107]).

Пожалуй, наибольший интерес молекулярное зодчество представляется для моделирования различных биологических процессов, в частности первичных стадий фотосинтеза. Можно считать вполне успешными попытки моделирования молекулярной антенны (или «фотонной воронки» [5, 79]), а также фундаментального процесса фотокаталлизированного переноса электрона от донора к акцептору [5, 6, 108] и процесса репликации информации на молекулярном уровне [7]. Другие модельные биологические исследования, включая моделирование процесса самоорганизации материи [109], по-видимому, дело ближайшего будущего.

2. Техника

Внедрение молекулярного зодчества в технику идет главным образом по четырем направлениям (см. рис. 30). На первое место, по-видимому, можно поставить микроэлектронику, где уже сегодня лэнгмюровские пленки могут быть использованы в серийных приборах. В первую очередь это относится к диэлектрическим прокладкам структур металл — диэлектрик — полупроводник, например полевых транзисторов, где величина тока, идущего по полупроводнику, управляетяется электрическим потенциалом металлического электрода, отделенного от полу-

проводника тонкой диэлектрической прокладкой. В полевых транзисторах на основе кремния роль диэлектрика играет естественный оксидный слой. Другие полупроводники (например, InP или CdTe) не имеют окисной пленки, и необходим дополнительный слой диэлектрика, обладающий высокой электрической прочностью. В качестве таких прокладок используются лэнгмюровские мультислои, например на основе полимеризованных диацетиленов (обычно используется слой калиброванной толщины в несколько десятков монослоев) [11].

Сверхтонкие лэнгмюровские мультислои (толщиной 1–4 монослоя) используются также в качестве туннельных переходов в «холодных катодах», использующих свойства контакта между полупроводником и металлом. На таких контактах обычно формируется потенциальный барьер Шоттки. Под действием света на контакте полупроводника с металлом возникает фотоЗДС, и сама структура является эффективным преобразователем световой энергии в электрическую. Использование дополнительной (туннельной) диэлектрической прокладки между металлом и полупроводником улучшает эффективность преобразования световой энергии в электрическую. Так, эффективность «холодного катода» на теллуриде кадмия *n*-типа увеличивается в 1,4 раза, если на полупроводник нанесены два монослоя замещенного антрацена (VIII) [11].

Благодаря высокой электрической прочности и возможности изготовления пленок строго определенной и очень малой толщины лэнгмюровские моно- и мультислои оказываются весьма удобными диэлектриками для изготовления конденсаторов большой емкости. Емкость достигает значений $0,1 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ при напряженности поля, соответствующей пробою, $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [110]. На лэнгмюровских пленках можно реализовать и конденсаторы, изменяющие емкость под действием внешнего поля (варакторы) [9].

Особый тип упаковки молекул в лэнгмюровских пленках позволяет получить в них высокий квантовый выход люминесценции и электролюминесценции (возникающей при протекании электрического тока) [34, 111]. Электролюминофоры на основе лэнгмюровских пленок могут оказаться перспективными для создания электролюминесцентных устройств отображения информации (цифровых табло, панелей, плоских телевизионных экранов и т. д.). Создание донорно-акцепторных мультислоев, использование поверхностно-активных комплексов и автокомплексов с переносом заряда, а также изготовление твердых мультислоев на основе ион-радикальных солей, по-видимому, в недалеком будущем приведет к созданию молекулярных выпрямителей тока и более сложных транзисторных структур [9, 64].

Вполне конкретные успехи достигнуты в области создания с помощью лэнгмюровских монослоев фото- и рентгенорезистов высокого разрешения. Недавно на основе полимеризующихся пленок ω -трикозеновой кислоты толщиной 900 Å была достигнута чувствительность к электронному лучу $5 \cdot 10^{-7} \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2}$ при контрасте, достигающем 2, и пространственном разрешении $\sim 600 \text{ Å}$ [112]. При этом отмечается, что рентгенорезисты, полученные по технологии Блоджетт — Лэнгмюра, имеют высокую плазмостойкость и хорошую адгезию к алюминию.

Применение лэнгмюровских пленок в оптике (рис. 30) основано прежде всего на возможности вариации их коэффициентов преломления при строго заданной толщине пленки. Отсюда вытекает возможность создания оптических эталонов толщины [1], просветляющих покрытий и интерференционных фильтров, а также рентгеновских дифракционных решеток [39] и сверхрешеток. Отмечается [9], что рентгеновские решетки на основе мультислоев могут быть особенно полезны в будущем при создании лазеров рентгеновского диапазона.

Сильный дихроизм лэнгмюровских монослоев, образованных поверхностно-активными красителями, особенно в агрегированном состоянии [33, 85, 108], позволяет использовать эти структуры для создания эффективных пленочных поляроидов. Избирательное поглощение света

красителями может быть использовано и при разработке пленочных лазеров для выделения определенных спектральных компонент излучения (селекции мод) [63], формирования ультракоротких импульсов [4] и т. д. Можно также ожидать, что нелинейно-оптические свойства полярных мультислоев найдут достаточно широкое применение в ближайшем будущем.

Большой интерес лэнгмюровские пленки представляют для интегральной оптики. Их можно использовать при создании как самих световодных элементов, так и обкладок световодов. При этом техника получения мультислоев позволяет сконструировать необходимый профиль коэффициента преломления поперек интегрально-оптической структуры. Уже сегодня достигнуто достаточно высокое оптическое качество таких структур (затухание световых волн меньше, чем 1 дБ на 1 см пути при толщинах пленок до 5000 Å) [10].

Передачу энергии возбуждения и векториальный перенос электрона можно с успехом использовать для сенсибилизации традиционных фотографических материалов. Эксперименты, проведенные с кристаллами бромистого серебра, показали, что AgBr сенсибилизируется за счет переноса электрона от монослоя возбужденного красителя [6, 7]. Наличие акцептора электронов приводит к подавлению эффекта сенсибилизации. Специально изготовленные мультислои на поверхности фоточувствительного кристалла позволяют одновременно реализовать передачу энергии от одного красителя ко второму (по механизму «фотонной воронки»), который в свою очередь отдает электрон кристаллу [113]. Это приводит к весьма эффективной сенсибилизации фотографического процесса.

Особый интерес для техники представляет новый способ записи и репликации информации на молекулярном уровне, недавно предложенный Куном [7]. Запись на лэнгмюровских пленках может осуществляться с помощью электронного луча, вызывающего какой-либо фотохимический процесс. Перезапись информации с одного монослоя на другой осуществляется контактным путем подобно тому, как осуществляется репликация рибонуклеиновой кислоты в хромосомах клетки.

Первые же попытки создания пироэлектрических элементов на основе полярных мультислоев привели к значениям пирокоэффициента $\sim 10^{-10}$ Кл·см $^{-2}$ ·град [80], что всего лишь на порядок ниже соответствующей величины для лучших пленочных пироэлектриков [114]. Учитывая низкие значения диэлектрической проницаемости, повышающие фактор качества пироэлектрических материалов, можно считать весьма перспективной дальнейшую разработку пироэлектрических датчиков излучения на основе лэнгмюровских мультиструктур. Последнее относится и к пьезоэлектрическим датчикам.

Есть основания полагать, что линейный эффект Штарка, наблюдаемый в полярных пленках поверхностно-активных красителей [81], окажется полезным при разработке быстродействующих тонкопленочных световых модуляторов. Имеются также предложения использовать туннельные переходы в лэнгмюровских монослоях для создания высокочувствительных измерителей магнитного поля [11].

Приборостроение остро нуждается в высокочувствительных датчиках, позволяющих анализировать малые концентрации примесей различных газов, паров воды, ионных примесей в растворах и т. д. Имеются сообщения [110] о разработке гигрометров на основе мультислоев бегената кадмия с электродом из пленки золота, пропускающей молекулы воды. Емкость такой структуры зависит от количества воды, проинфундированной сквозь золотой электрод. Избирательность по отношению к различным примесям можно обеспечить с помощью специально изготовленных мультислоев, нанесенных на открытую поверхность полевого транзистора, чувствительную к посторонним примесям [115]. Мультислои могут включать в себя различные биологически активные молекулы, обеспечивающие избирательный транспорт молекул примесей (например, по механизму действия ионофоров в мембранах).

Сейчас уже имеются сообщения о создании приборов, регистрирующих такие газы, как аммиак, окись углерода и водород [11, 111].

Весьма оптимистически оцениваются возможности молекулярного зодчества в химии и энергетике. На преимущества направленного синтеза на лэнгмюровских матрицах указано выше. Остановимся теперь на результатах современных исследований в области преобразования солнечной энергии в электрическую. Одним из путей реализации этого преобразования является фоторазложение воды на кислород и водород; фотокатализатором при этом могут служить поверхностно-активные комплексы некоторых металлов. В работе [116] сообщается об успешной попытке фоторазложения воды с помощью монослоя комплекса рутения, однако последующие работы [83, 117] выявили ряд принципиальных трудностей. Другой путь преобразования энергии заключается в создании солнечных батарей по аналогии с полупроводниковыми $p-p$ -переходами [88]. О барьерах Шоттки упоминалось выше. Кроме того, могут применяться твердые лэнгмюровские мультислои, образованные донорными и акцепторными соединениями [54, 91], а также электролитические ячейки, в которых лэнгмюровские монослои нанесены на твердую подложку с оптически прозрачным электродом. В первом случае (хлорофилл-а в комбинации с хинонами) эффективность преобразования достигает лишь сотых долей процента при квантовом выходе фототока порядка десятых долей процента [91]; во втором варианте (слой хлорофилла на электроде из SnO_2) квантовый выход фототока может достигать 12–16% [118, 119]. Соответствующая эффективность преобразования энергии более чем на порядок ниже эффективности, характерной для полупроводниковых солнечных батарей. Следует отметить, однако, что лэнгмюровские слои очень дешевы и технологичны. Последнее обстоятельство весьма существенно, когда речь идет о необходимости «сбора» солнечной энергии с больших площадей. Кроме того, можно использовать принцип «фотонной воронки» для сбора световой энергии с помощью комбинации красителей в схеме преобразователя с электролитической ячейкой. Это должно дать заметный выигрыш в эффективности преобразования [120, 121].

В заключение обзора подчеркнем, что молекулярное зодчество вступает сейчас в период своего расцвета, и мы вправе ожидать от этого нового направления новых научных открытий и важных практических приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сривастава В. К. В кн.: Физика тонких пленок, т. 7. Ред. Хаас Дж., Франкомб М. Х., Гофман Р. У., М.: Мир, 1977, с. 340.
2. Kuhn H., Möbius D., Bucher H. In: Techniques of Chemistry, v. 1, pt. III B. Ed. Weissberger A., Rossiter B. W. N. Y.—Toronto: Wiley Intersci., 1972, p. 507.
3. Drexhage K. H. Progress in Optics, v. 12. Ed. Wolf T. Amsterdam: North-Holland, 1974, p. 163.
4. Agarwal V. K. Thin Sol. Films, 1978, v. 50, p. 3.
5. Möbius D. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 848.
6. Kuhn H. J. Photochem., 1979, v. 10, p. 111; Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 341.
7. Kuhn H. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 2105.
8. Sugi M., Fukui T., Iizima S., Iriyama K. Bull. Electrotechn. Lab., 1979, v. 43, p. 625.
9. Vincett P. S., Roberts G. G. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 135.
10. Pitt C. W., Walpita L. M. Ibid., p. 101.
11. Roberts G. G. In: Insulating Films on Semiconductors. Ed. Schulz M., Pensl G. Berlin—Heidelberg—New York: Springer Verlag, 1981, p. 56.
12. Brelon M. J. Macromol. Sci., 1981, v. C21, p. 61.
13. Gaines G. L. (Jr) Insoluble Monolayer on a Liquid—Gas Interface. New York: Wiley Intersci., 1966.
14. Трернит Г. В кн.: Мономолекулярные слои. Ред. Таубман А. Б. М.: Изд. ин. лит., 1956, с. 1.
15. Pockels A. Nature, 1891, v. 43, p. 437.
16. Rayleigh F. R. S. Philosoph. Mag., 1899, v. 48, p. 321.
17. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc., 1917, v. 39, p. 1848.
18. Blodgett K. B. Ibid., 1935, v. 57, p. 1007.
19. Blodgett K. B., Langmuir I. Phys. Rev., 1937, v. 51, p. 964.
20. Стафеев В. И., Кузнецова В. В., Молчанов В. П., Серов С. С., Постелов В. В., Каракушан Э. И., Айрапетянц С. В., Гасанов Л. С. Физика и техника полупроводников, 1968, т. 2, с. 767.

21. Самойленко А. Д., Новак В. Р., Самойленко В. Д. Микроэлектроника, 1979, т. 8, с. 274.
22. Алексеев Ю. А., Водяной В. Я., Гутман А. И., Чистяков Е. А. Физика тв. тела, 1976, т. 18, с. 3529.
23. Блинов Л. М., Давыдова Н. Н., Лазарев В. В., Юдин С. Г. Там же, 1982, т. 24, с. 2686.
24. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества (свойства и применение). Ленинград: Химия, 1981.
25. Кругляков П. М., Ровин Ю. Г. Физико-химия черных углеводородных пленок (бимолекулярные липидные мембранны). М.: Наука, 1978.
26. Ивков В. Г., Берестецкий Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981.
27. Pershan P. S. J. de phys., 1979, т. 40, Colloq. C 3, р. С 3-423.
28. Fukuda K., Shiozawa T. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, р. 55.
29. Procarione W. L., Kauffman J. W. Chem. Phys. Lipids, 1974, v. 12, p. 251.
30. Albrecht O., Gruler H., Sackmann E. J. de phys., 1978, т. 39, р. 301.
31. Polymeropoulos E. E., Möbius D., Kuhn H. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 3918.
32. Heeseman J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2167.
33. Bird G. R., Debuch G., Möbius D. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2657.
34. Roberts G. G., McGinnity M., Barlow W. A., Vincent P. S. Solid. State Communs, 1979, v. 32, p. 683.
35. Мякков И. В., Редченко В. В., Фрейманис Я. Ф., Дргегерис Я. Я., Швец А. Е. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, с. 777.
36. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
37. Ковшев Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 753.
38. Diep-Quang H., Ueberreiter K. Polymer J., 1981, v. 13, p. 623.
39. Янкович А. И., Чернобережский Ю. М. Вестник ЛГУ, 1980, № 16, с. 84.
40. Pomerantz M., Segmüller A. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 33.
41. Kapil A. K., Srivastava V. K. J. Coll. Interface Sci., 1979, v. 72, p. 342.
42. Fromherz P. Rev. Sci. Instr., 1975, v. 46, p. 1380.
43. Sagiv J., Polymeropoulos E. E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 883.
44. Nathoo M. H. Thin Sol. Films, 1973, v. 16, p. 215.
45. Mann B., Kuhn H. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 4398.
46. Гакель В. Р., Юдин С. Г., Дорошенко В. С., Давыдова Н. Н. XII Всес. совещ. по органическим полупроводникам. Пасанаури, 1982; Поверхность, 1983, в печати.
47. Careem M., Jonscher A. K. Philosoph. Mag., 1977, v. 35, p. 1489.
48. Millany H. M., Jonscher A. K. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 257.
49. Marc G., Messier J. Ibid., p. 275.
50. Polymeropoulos E. E. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2404.
51. Polymeropoulos E. E., Sagiv J. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1836.
52. Careem M. A., Hill R. M. Thin Sol. Films, 1978, v. 51, p. 363.
53. Sugi M., Fukui T., Iizima S. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 50, p. 183.
54. Polymeropoulos E. E., Möbius D., Kuhn H. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 173.
55. Roberts G. G., McGinnity T. M., Barlow W. A., Vincent P. S. Ibid., p. 223.
56. Yamamoto N., Ohnishi T., Hatakeyama M., Usubomura H. Bull. Chem. Sos. Japan, 1978, v. 51, p. 3462.
57. Sagiv J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 92.
58. Keil R. G., Graham T. P., Roenker K. P. Appl. Spectroscopy, 1976, v. 30, p. 1.
59. Cheveigne S. de, Klein J., Leger A., Belin M., Defourneau D. Phys. Rev., 1977, v. 15B, p. 750.
60. Leger A., Klein J., Belin M., Defourneau D. Thin Sol. Films, 1971, v. 8, p. R51.
61. Ginnai T. M., Oxley D. P., Pritchard R. G. Ibid., 1980, v. 68, p. 241.
62. Agarwal V. K. Electrocomp. Sci. and Technol., 1975, v. 2, pt. 1, p. 1; pt. 2, № 2, p. 75.
63. Kapil A. K., Singal C. M., Srivastava V. K. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 2856.
64. Aviram A., Ratner M. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 277.
65. Swalen J. D., Rieckhoff K. E., Tacke M. Opt. Communs., 1978, v. 24, p. 146.
66. Гончаренко А. М., Редько В. П. Введение в интегральную оптику. Минск: Наука и техника, 1975.
67. Самойленко В. Д., Ахметдиев Н. Н. Опт. спектр., 1979, т. 46, с. 127.
68. Wähling G., Raether H., Möbius D. Thin Sol. Films, 1979, v. 58, p. 391.
69. Hjorlsberg A., Chen W. P., Burstein E., Pomerantz M. Opt. Communs., 1978, v. 25, p. 65.
70. Zhizhin G. N., Morozov N. N., Moskalova M. A., Sigarov A. A., Shomina E. V., Yakovlev V. A., Grigos V. I. Thin Sol. Films, 1980, v. 70, p. 163.
71. Жижин Г. Н., Шомина Е. В., Морозов Н. Н., Яковлев В. А., Москалева М. А., Григоров В. И., Сигарев А. Д. Опт. спектр., 1980, т. 48, с. 181.
72. Bücher H., Drexhage K. H., Fleck M., Kuhn H., Möbius D., Schaffer F. P., Sondermann J., Sparling W., Tillmann P., Wiegand J. Mol. Cryst., 1967, v. 2, p. 199.
73. Блинов Л. М., Дубинин Н. В., Румянцев В. Г., Юдин С. Г. Опт. спектр. 1983, в печати.
74. Schopper H. Z. Phys., 1952, B. 132, S. 146.
75. Engelsen D. den J. Opt. Soc. Am., 1971, v. 61, p. 1460.
76. Chapados C., Leblanc R. G. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 49, p. 180.
77. Блинов Л. М., Лазарева В. Т., Юдин С. Г. Опт. спектр., 1982, т. 53, с. 652.
78. Inacker O., Kuhn H. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 27, p. 317.

79. *Ruadel-Teixier A., Vandevyver M.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 129.
80. Блинов Б. М., Береснев Л. А., Юдин С. Г. В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М.: Изд. Московского дома научно-технической пропаганды им. Дзержинского, 1981, с. 144.
81. Блинов Л. М., Дубинин Н. В., Юдин С. Г. Отт. спектр., 1983 (в печати).
82. Юдин С. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Ин-т кристаллографии АН СССР, 1983.
83. *Seefeld K. P., Möbius D., Kuhn H.* Helv. Chim. Acta, 1977, v. 6, p. 2608.
84. *Möbius D.* Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 52, p. 235.
85. *Schoeler U., Tews K., Kuhn H.* J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 5009.
86. Yamamoto N., Ohnishi T., Hatakeyama M., Tsubomura H. Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 191.
87. *Sugi M., Iizima S.* Ibid., p. 199.
88. *Calvin M.* Science, 1974, v. 184, p. 375.
89. *Tien H. T., Verma S.* Nature, 1970, v. 227, p. 1232.
90. *Mountz J. M., Tien H. T.* Photochem. Photobiol., 1979, v. 29, p. 93.
91. *Janzen A. F., Bolton J. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6342.
92. *Holoyda J., Kannewurf C. R., Kauffman J. W.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 205.
93. *Möbius D., Bücher H., Kuhn H., Sondermann Y.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B. 73, S. 845.
94. *Gruler H., Vilanov R., Rondelez F.* Phys. Rev. Letters, 1980, v. 44, p. 590.
95. *Quina F. H., Möbius D., Carroll F. A., Hopf F. R., Whitten D. G.* Z. phys. Chem., 1976, B. 101, S. 151.
96. *Quina F. H., Whitten D. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 877.
97. *Whitten D. G., Eaker D. W., Horsey B. E., Schmehl R. H., Worsham P. R.* Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 858.
98. *Merser-Smith J. A., Whitten D. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6620.
99. *Barraud A., Rosilio C., Ruadel-Teixier A.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 7.
100. *Cemel A., Fort T., Lando J. B.* J. Polym. Sci., 1972, v. 10, A-1, p. 2061.
101. *Lieser G., Tieke B., Wegner G.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 77.
102. *Barraud A., Rosilio C., Ruadel-Teixier A.* Ibid., p. 91.
103. *Litster J. D.* In: Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order. Ed. Heffrich W., Heppke G., Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1980, p. 65.
104. Береснев Л. А., Блинов Л. М., Ковшев Е. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 210.
105. *Killesreiter H., Baessler H.* Phys. Stat. Sol., 1972, v. 51, с. 210.
106. *Killesreiter H., Baessler H.* Ibid., v. 53, p. 193.
107. Сладков А. М., Сотников П. С., Банников В. С., Гольдина И. Г., Васнева Н. А. Тр. XII Всес. Совещ. по органическим полупроводникам, Пасанаури, 1982, в печати.
108. *Möbius D.* Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 63.
109. *Kuhn H., Waser J.* Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 495.
110. *Electronics*, 1978, v. 51, p. 76.
111. *Roberts G. G., Vincett P. S., Barlow W. A.* Phys. in Technol., 1981, v. 12, p. 69.
112. *Barraud A., Rosilio C., Ruadel-Teixier A.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 99.
113. *Möbius D.* Photogr. Sci. Eng., 1974, v. 18, p. 413.
114. Аносов В. Н., Баннов В. С., Плещков Г. М., Чаянов Б. А. В кн.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. М.: Изд. Московского дома научно-технической пропаганды им. Дзержинского, 1975, с. 59.
115. *Bergveld P., De Rooij N. F., Zemel J. N.* Nature, 1978, v. 273, p. 438.
116. *Sprintzschik G., Sprintzschik H. W., Kirsh P. P., Whitten D. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2337.
117. *Sprintzschik G., Sprintzschik H. W., Kirsh P., Whitten D. G.* Ibid., 1977, v. 99, p. 4947.
118. *Miyasaka T., Watanabe T., Fijishima A., Honda K.* Ibid., 1978, v. 100, p. 6657.
119. *Iriyama K., Yoshira M., Mizutani F.* Thin Sol. Films, 1980, v. 68, p. 47.
120. Рубин Л. Б., Брагинская О. В., Пшежецкий В. С., Бартенев В. Я. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1472.
121. Брагинская О. В., Рубин Л. Б., Пшежецкий В. С., Сотская И. Н., Бартенев В. Я., Пащенко В. З. Там же, 1981, т. 261, с. 1244.
122. *Physics Today*, 1981, № 1, p. 20.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и
красителей, Москва