Глава 28

Ленгмюр-Блоджетт Фильмы

Хуберт Мотшманн и Гельмут Мовальд

*Институт коллоидов и интерфейсов Макса Планка, Гольм, Германия*

1. [Фильмы Ленгмюра-Блоджетт](#bookmark1)  [629](#bookmark1)
   1. [Что делает фильмы LB привлекательными? *...*](#bookmark7)  [630](#bookmark7)
   2. [Детали процесса осаждения](#bookmark9)  [630](#bookmark9)
   3. Новые типы пленок ЛБ на основе

наночастицы 633

* 1. [Резюме](#bookmark13)  [634](#bookmark13)

1. [Молекулярные сборки](#bookmark15)  [с функциями](#bookmark15)  [635](#bookmark15)
   1. Нелинейно-оптические устройства на основе

эффекты второго порядка 636

[2.1.1](#bookmark19)  [Фон](#bookmark19)  [636](#bookmark19)

[2.1.2](#bookmark21)  [Модели систем](#bookmark21)  [636](#bookmark21)

2.1.3 Гиперполяризуемость и

[компромисс адсорбции](#bookmark23)  [637](#bookmark23)

[2.1.4. Удвоитель частоты для маломощных лазерных диодов](#bookmark25)  [638](#bookmark25)

[2.1.5 Электрооптика](#bookmark27)  [639](#bookmark27)

[2.1.6 Перспективные будущие направления](#bookmark29)  [640](#bookmark29)

* 1. [Датчики](#bookmark31)  [640](#bookmark31)
  2. [Командные поверхности](#bookmark33)  [641](#bookmark33)
  3. [Молекулярная электроника](#bookmark35)  [642](#bookmark35)

[2.4.1 Молекулярный выпрямитель](#bookmark39)  [643](#bookmark39)

[2.4.2 Проблемы и препятствия](#bookmark37)  [643](#bookmark37)

[3 Заключительные замечания](#bookmark41)  [645](#bookmark41)

[4 ссылки](#bookmark43)  [645](#bookmark43)

1. ФИЛЬМЫ ЛЕНГМЮИР-БЛОДЖЕТТ

В 1980-х годах был большой энтузиазм по поводу молекулярных сборок на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Были предложены концепции для следующего тысячелетия, такие как «Молекулярная электроника, в которой органические молекулы выполняют активную функцию в обработке информации, а также в передаче и хранении» (1-3). Эти предложения вызвали много ожиданий. Сейчас, в начале нового тысячелетия, этот обзор будет направлен на критическую оценку достижений и перспектив. В настоящей главе будут рассмотрены приложения, а также некоторые фундаментальные эксперименты, в которых пленки LB служили модельными поверхностями для изучения взаимодействий. Выбор несколько индивидуален, так как невозможно полностью охватить все это поле из-за ограниченного пространства. В этой главе рассматриваются обычные пленки LB, а также новые новые типы, полученные путем организации наночастиц на границе воздух-вода. Метод LB, распространенный на этот класс материалов, позволяет

изготовление упорядоченных массивов квантовых точек из полупроводниковых, металлических или изоляционных частиц и обеспечивает удобную обработку решающих параметров, таких как расстояние между частицами. Пленки ЛБ обладают высоким ориентационным порядком и, по этой причине, присущим им потенциалом для нелинейных оптических устройств, таких как удвоители частоты или модуляторы. Мы подробно обсудим избранные нелинейно-оптические устройства, в которых управление структурой внутреннего слоя на молекулярном уровне использовалось для максимизации эффективности. Эти сборки работают близко к практическому уровню производительности, но сталкиваются с сильной конкуренцией с альтернативными подходами и технологиями. Другим многообещающим приложением является область зондирования, и мы сообщим о последних достижениях в разработке газовых сенсоров. Мы также сообщим о некоторых захватывающих новых достижениях, далеких от практического использования, таких как молекулярный выпрямитель или конструкция командных поверхностей, где одного фотоактивного фрагмента может быть достаточно для определения ориентации объемного жидкого кристалла.

*Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Edited by Krister Holmberg © 2001 John Wiley & Sons, Ltd

* 1. Что делает фильмы LB привлекательными?

Привлекательными свойствами пленок Ленгмюра-Блоджетт являются внутренний контроль структуры внутреннего слоя вплоть до молекулярного уровня и точный контроль толщины полученной пленки. Сложные желоба LB позволяют нам обрабатывать несколько материалов с различными функциональными возможностями и дают возможность настраивать архитектуру слоев в соответствии с требованиями желаемых молекулярно-инженерных органических тонкопленочных устройств. Этот обзор стоит начать с краткого рассмотрения процесса изготовления. Более подробную информацию можно найти в книгах Гейнса (4) или Ульмана (5); последний также представляет собой хорошее введение в инструменты анализа поверхности, которые обычно используются для исследования структуры монослоев и различных физических свойств.

Первым этапом процесса осаждения LB является формирование четко определенного монослоя на границе воздух-вода. Эти так называемые ленгмюровские монослои являются пленкой-предшественником в производстве LB. Процесс подготовки схематично показан на рис. 28.1. Амфифил растворяют в органическом растворителе и затем распределяют на границе воздух-вода. Растворитель испаряется, и затем образуется монослой амфифила на границе воздух-вода. Этими монослоями Ленгмюра можно дополнительно манипулировать с помощью подвижного барьера, который позволяет нам контролировать площадь на молекулу. Монослои на границе воздух-вода были тщательно изучены и обладают богатством фаз и структур. Они служат квазидвумерными модельными системами и, таким образом, привлекли значительное внимание исследователей. Появление сложных инструментов анализа поверхности, таких как методы отражения и рассеяния рентгеновских лучей, вместе с новыми оптическими методами, такими как флуоресцентная микроскопия и микроскопия под углом Брюстера (BAM), предоставили подробную картину общих фазовых диаграмм, структуры и морфологии. Рентгеновская дифракция скользящего падения выявила существование нескольких фаз, в которых алифатическая цепь наклонена относительно нормали к поверхности и в которых азимут наклона принимает четко определенное расположение относительно лежащего в основе порядка ориентации связи (6). . Организация азимута наклона может распространяться на макроскопические размеры и, таким образом, проявляется на изображениях БАМ в различных аспектах, таких как образование доменов с внутренней структурой. Обзорные статьи Mohwald (7), McConnel (8), Knobler and Desai (9), Riviere *et al* . (10) и Knobler and Schwartz (11) являются прекрасными проводниками по огромному количеству публикаций, посвященных монослоям Ленгмюра.

Метод Ленгмюра-Блоджетт использует эти монослои в качестве строительных блоков для изготовления тонких слоев путем переноса монослоя Ленгмюра на твердую подложку. Процесс осаждения контролируется гидрофильностью или гидрофобностью твердого носителя. Монослой на границе воздух-вода может быть перенесен мазком вверх на гидрофильную поверхность (см. рис. 28.1(в)) и мазком вниз на гидрофобную поверхность. Было предложено несколько конструкций желобов, а также коммерчески доступные многокамерные желоба, которые позволяют одновременно обрабатывать различные материалы (как показано на рис. 28.1(d)). На этом рисунке отсек А содержит материал, отличный от отсека В. Оба монослоя могут быть независимо сжаты до целевого давления, а роботизированное управление погружением запрограммировано на желаемую последовательность погружения, которая определяет архитектуру слоя на молекулярном уровне. уровне, а также перевернутой ориентации молекулы (рис. 28.1(д)). Многие приложения, такие как нелинейные оптические устройства, требуют укладки молекул в предопределенном порядке с высоким ориентационным порядком. Пленки LB обладают неотъемлемым потенциалом для таких применений. Однако, к сожалению, довольно часто молекулы ведут себя не так, как их изображают на простых схемах, и процесс осаждения на самом деле оказывается достаточно сложным процессом, определяемым многими параметрами, такими как поверхностная вязкость, поверхностная энергия, гидродинамический поток и вода. дренаж. Поэтому стоит рассмотреть процесс осаждения более подробно.

* 1. Подробности процесса депонирования

Отложение обычно контролируется соответствующим передаточным отношением. Во время переноса монослоя требуется дополнительное сжатие для поддержания постоянного поверхностного давления. Коэффициент переноса определяется как отношение уменьшения площади поверхности ленгмюровского монослоя к площади твердой подложки, на которую нанесено покрытие. Пользователь пытается отрегулировать экспериментальные условия, такие как скорость переноса, температура и субфазный состав (например, индифферентные электролиты), чтобы достичь коэффициента переноса, близкого к единице. Основное предположение состоит в том, что монослой Ленгмюра затем служит простым строительным блоком, напоминающим по своим характеристикам предварительно сформированный монослой на границе воздух-вода. Повторяющиеся циклы погружения просто обеспечивают копии монослоя, и такие монослои, таким образом, позволяют формировать многослойные структуры таким же образом, как кирпичи используются для возведения стены в грунте.

(а)

(б)

(с)

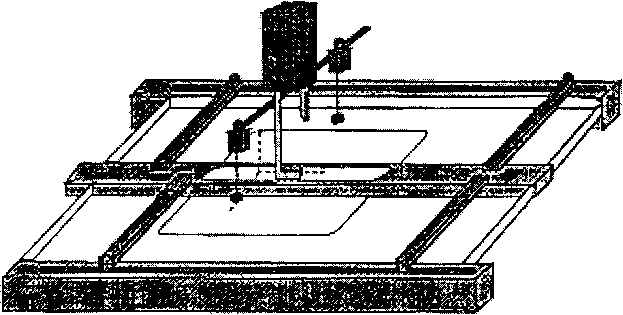
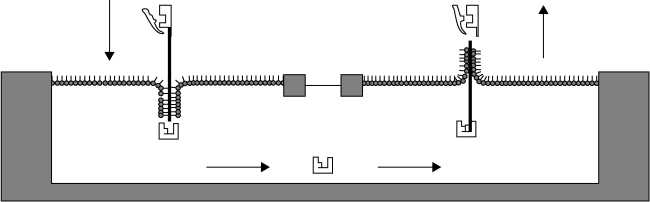
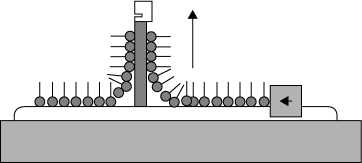
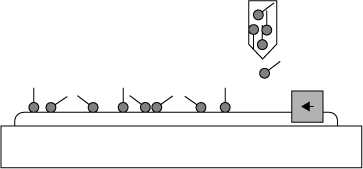
(г)

Сторона

А

Сторона Б

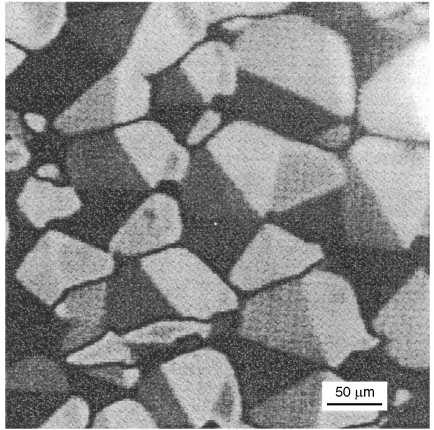
**Рисунок 28.1.** Схема процесса осаждения Ленгмюра-Блогетта. Амфифил растворяют в органическом растворителе и затем распределяют на границе воздух-вода. Растворитель испаряется и остается монослой амфифила на границе воздух-вода (а). Монослоем на границе воздух-вода можно дополнительно управлять с помощью подвижного барьера, позволяющего контролировать площадь на молекулу (b). Монослой Ленгмюра можно переносить движением вверх на гидрофильную поверхность (с) и движением вниз на гидрофобную поверхность. Ванночка с двумя отсеками позволяет одновременно обрабатывать два разных материала (d), а запрограммированная последовательность погружения позволяет определять архитектуру слоя на молекулярном уровне.



макроскопический мир. Однако различие локальной среды на твердом основании и на границе раздела воздух-вода может привести к определенным структурным изменениям. Для переноса требуется дренаж пленки, и свойства монослоя также будут частично определяться гидродинамическим потоком во время переноса. Пленка может реорганизоваться, и существует высокая вероятность того, что осажденная пленка не достигнет своего локального термодинамического минимума и вместо этого останется в неравновесном состоянии. Перенос является решающим этапом в технике LB, и многие экспериментальные группы изучали взаимосвязь между монослойной структурой пленки-предшественника на границе воздух-вода и структурой, наблюдаемой на твердой подложке. Это не уникальная картина и есть примеры, когда изменений не наблюдается, а также примеры с резко отличающимися структурой и особенностями между монослоями на границе воздух-вода и на твердой подложке.

Типпманн-Крайер *и др* . (12) исследовали монослойную структуру арахидата кадмия на границе воздух-вода и на гидрофильной подложке с помощью рентгеновской дифракции скользящего падения. В обоих случаях они наблюдали очень похожую гексагональную структуру с алифатическими цепями, ориентированными перпендикулярно поверхности. Ши *и др* . (13) исследовали структуру монослоев жирных кислот (генейкозановой кислоты), перенесенных на стеклянные подложки из трех различных фаз монослоя на границе воздух-вода, также используя рентгеновскую дифракцию скользящего падения. Во всех случаях перенесенные пленки принимают одну и ту же структуру с вертикальной ориентацией и гексагональной упаковкой, независимо от структуры монослойной фазы, даже если ленгмюровский монослой принимает искаженную гексагональную упаковку, в которой молекулы наклонены в сторону их соседи. По-видимому, вертикальная гексагональная упаковка представляет собой локальный энергетический минимум углеводородных цепей. Дурбин *и др* . (14) провели детальное рентгенодифракционное исследование процесса осаждения *in situ .* Экспериментальная установка позволяла исследовать монослой Ленгмюра, а также свежеприготовленную пленку LB в одной и той же закрытой среде с регулируемой температурой. Монослои жирных кислот осаждались из трех различных фаз. Во всех случаях такая же структура наблюдалась и на твердом носителе сразу после осаждения. Монослой выдержал перенос; однако эти авторы сообщают о некоторых структурных изменениях, происходящих спустя длительное время после осаждения в результате процесса сушки. Полученные данные свидетельствуют о возможности сохранения структуры ленгмюровского слоя при тщательном подборе условий нагрева и сушки. Гелерт *и др* . . (15) показали, что домены конденсированных монослойных фаз могут быть перенесены на твердую подложку без каких-либо изменений в морфологии. Домены конденсированной фазы некоторых сложных эфиров глицерина обладают «звездчатой текстурой», которая является результатом наклонной организации в макроскопическом масштабе. Такая же организация наклона обнаружена на твердой опоре. В прекрасном эксперименте эти слои использовались в качестве командных слоев, определяющих закрепление и ориентацию объемной фазы нематических жидких кристаллов (16). Обычного микроскопа достаточно, чтобы визуализировать текстуру, как показано на рис. 28.2.

Во время осаждения LB может возникать такое замечательное явление, как нестабильность смачивания, которая проявляется в формировании правильных полос на подложке (17). Лежащий в основе механизм, вероятно, вызван обратной связью между высотой мениска, определяемой контактным углом, и изменениями работы адгезии на подложке, вызванными изменениями плотности упаковки в монослое (18). Статическая высота мениска определяется поверхностным натяжением и выше, чем плоская поверхность воды. Переход на твердую подложку определяется преобладающим взаимодействием амфифила и твердой поверхности. Сильное взаимодействие приводит

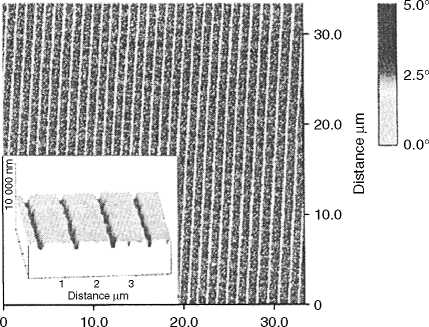


**Рисунок 28.2.** Монослои амфифильного 1-монопальмитоил-(±)-глицерина на границе воздух-вода собираются в домены, в которых азимут молекулярного наклона организован в виде «звездообразных» узоров. Такой порядок можно сохранить при переносе на твердую опору. Монослои LB этого материала использовались для закрепления нематических жидких кристаллов. Порядок внутри монослоя определяет порядок внутри объемной фазы нематического жидкого кристалла (ЖК). На изображении здесь показана ЖК-ячейка между скрещенными поляризаторами. (Из J. Fang, U. Gehlert, R. Shashidar and C. Knobler, *Langmuir* (1999), **15** , 297)

к быстрому слипанию молекул, что, в свою очередь, снижает поверхностную энергию и приводит к увеличению краевого угла, как описывается уравнением Юнга (19). Как следствие, высота мениска уменьшается. С другой стороны, высота мениска будет стремиться превысить его равновесную высоту во время непрерывного движения твердой подложки вверх, что приведет к ускоренной адсорбции. Таким образом, динамическое поведение мениска определяется двумя противодействующими процессами, проявляющимися в колебаниях мениска. Глейхе и Чи. (20) недавно продемонстрировали, что можно получить довольно равномерно расположенные полосы с каналами размером 200-300 нм, как показано на рис. 28.3.

* 1. Новые типы пленок ЛБ на основе наночастиц

Производство размерно-квантованных полупроводниковых и металлических наночастиц привлекло большое внимание (21-23) из-за их новых оптических и электрических свойств и привлекательных характеристик в качестве моделей для фундаментальной науки. Процесс осаждения LB, первоначально разработанный для амфифилов, также может быть расширен.



Расстояние ц т

**Рисунок 28.3.** Дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) переносился на твердую подложку с достаточно высокой скоростью переноса 1000 цт /с при боковом поверхностном давлении 3,0 мН/м - 1 . Изображения динамической сканирующей силовой микроскопии (ССМ) свидетельствуют об образовании регулярно структурированной поверхности, выявляя каналы шириной около 200 нм, разделенные полосами мономолекулярной пленки шириной 800 нм. На основном рисунке показаны фазовая и врезная (4 х 4 ц т 2 ) изображения топографии. Монослой готовили на чистой воде при комнатной температуре; Изменение температуры влияет на периодичность. (Из М. Глейхе и Л. Ф. Чи), *Nature* , **403** , 2000, 173)

к наночастицам. Было продемонстрировано, что наночастицы с надлежащим покрытием могут быть организованы на границе воздух-вода с помощью процедуры, аналогичной той, что показана на рис. 28.1. Соответствующие пленки обладают поразительным сходством с наблюдаемыми для классических ленгмюровских монослоев. Покрытие наночастицы является решающим фактором способности таких частиц образовывать монослои с четко определенными *n* , *A* -изотермами. Когда гидрофобность слишком низкая, частицы тонут, тогда как частицы имеют тенденцию прилипать к нежелательным агрегатам, если покрытие слишком гидрофобно. Фендлер и его коллеги продемонстрировали, что различные частицы металлов или оксидов металлов могут быть надлежащим образом покрыты и обработаны на границе воздух-вода, например, сульфид кадмия (24), диоксид титана (25, 26), магнитный оксид железа. (27) и несколько частиц благородных металлов (28, 29). Кроме того, было продемонстрировано, что пленки наноразмерных частиц на границе раздела воздух-вода также могут быть перенесены на твердую подложку с использованием установленного стандартного метода погружения в LB или методов горизонтального подъема, первоначально разработанных Ленгмюром и Шафером (30). ). Во многих случаях может быть достигнут коэффициент передачи, близкий к единице. Кроме того, экспериментально доказано, что толщина слоя правильно спроектированных систем изменяется линейно в зависимости от количества нанесенного слоя, что позволяет создавать довольно сложные сверхрешетки из различных частиц.

Хит *и др* . . (31) подробно исследовали фазовые диаграммы давление/температура органически пассивированных нанокристаллов Ag и Au диаметром 20-75 A. Частицы самоорганизуются на границе раздела воздух-вода, и исследованы структуры наблюдаемых фаз. методом просвечивающей электронной микроскопии соответствующих пленок Ленгмюра-Блоджетта. Были рассмотрены роли размера частиц, распределения по размерам и размера пассивирующего органического лиганда. Признаки могут быть классифицированы в соответствии с избыточным объемом, доступным лиганду, поскольку он простирается от поверхности частицы. При больших избыточных объемах наблюдаются структуры низкой плотности с цепочечной и кольцевой морфологией, а при более высоких поверхностных давлениях наблюдаются пенообразные фазы, которые могут быть дополнительно сжаты в двумерную закрытую упаковку, перед переходом к необратимой неравновесной структуре. наблюдается. Кристаллический порядок внутри плотноупакованной фазы ограничен шириной распределения частиц.

Привлекательной особенностью LB-осаждения наночастиц является возможность генерировать упорядоченные массивы металлических квантовых точек с новыми свойствами благодаря преобладающему ограничению. Ширина запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц сильно зависит от размера, в то время как оптическое поглощение металлических наночастиц зависит от размера и расстояния между частицами. Метод LB и выбор пассивирующего органического слоя обеспечивают контроль над последним и позволяют настраивать электронные свойства. Хит и его коллеги измерили линейные и нелинейные отклики нескольких монодисперсных частиц серебра диаметром 2-7 нм, покрытых алкантиолами с различной длиной цепи (32). Металлические точки располагались на границе раздела воздух-вода, а оптические свойства контролировались в зависимости от расстояния между частицами. На последнем расстоянии менее 5 *А* отклик генерации второй гармоники (ГВГ) демонстрирует резкий скачок, а линейные коэффициенты отражения и поглощения напоминают характеристики тонких металлических пленок, что указывает на переход изолятора в металл (32). ). В линейном отклике преобладает поверхностный плазмонный резонанс, *ш* sp , который напоминает физические размеры частицы (33). При меньших расстояниях между частицами диэлектрическая среда между частицами модифицируется присутствием проводящих сфер, и возникает квантово-механическая связь, которая позволяет делокализации носителей заряда по нескольким частицам. В результате плазмонный резонанс смещается в сторону меньших значений, напоминающих особенности тонких металлических пленок в случае полной делокализации. Прямые доказательства обратимого перехода металл-изолятор были получены при измерениях импедансной спектроскопии на той же системе (34). При сжатии монослоя нанокристаллов комплексный импеданс пленок претерпевает переход от параллельной емкостно-резистивной эквивалентной схемы (RC) к индуктивной. При больших расстояниях между частицами частицы сохраняют свою индивидуальную электронную идентичность, и пленка является изолирующей, тогда как при большем покрытии она напоминает черты тонкого металла. Между тем, в тонких ансамблях металлических нанокристаллов были идентифицированы четыре различных электронных сигнатуры, которые зависят от расстояния между частицами и порядка внутри пленки (35). Исследование этих систем позволяет также понять влияние беспорядка в сверхрешетках нанокристаллов на соответствующие электронные свойства. Таким образом, понимание лежащих в основе взаимосвязей позволяет нам целенаправленно настраивать электронные свойства.

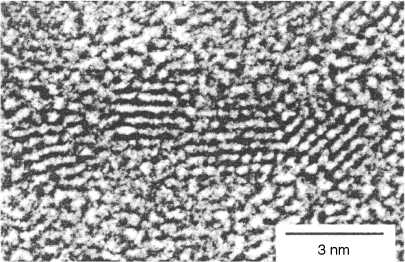
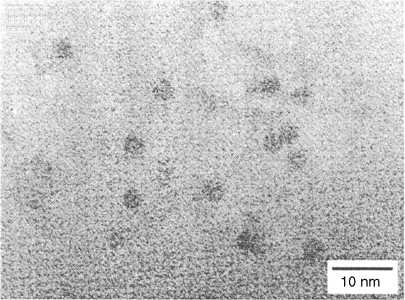
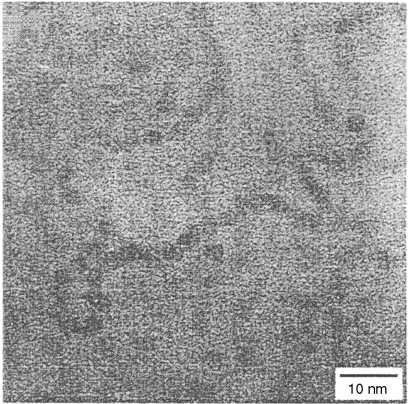
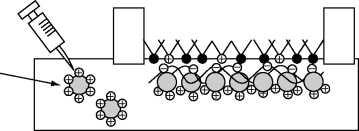
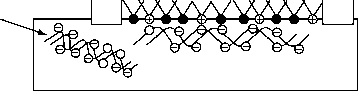
Аналогичные исследования были проведены для монодисперсных магнитных частиц, осевших на поверхности воды (36). Полученные структуры являются результатом баланса между ван-дер-ваальсовыми и магнитными диполь-дипольными взаимодействиями.

Подробные знания, полученные за последние несколько десятилетий об организации амфифилов на границе воздух-вода, также могут быть использованы для разработки подходящих шаблонов для организации наночастиц. Хороший пример был недавно приведен Torimoto *et al* . (37).

Готовили и прессовали до заданного состояния ленгмюровский монослой смеси катионного амфифильного алкилтриметиламмонийпропана (ДОТАП) и фосфолипида (OPPC). Ленгмюровский монослой обладает положительным суммарным зарядом, а двойные нити ДНК, введенные в субфазу, легко адсорбируются на границе раздела благодаря электростатическому притяжению между фосфатными группами ДНК и четвертичными аммониевыми группами ДОТАП (см. рис. 28.4( а)). Полученную сборку затем подвергали воздействию очень разбавленного раствора положительно заряженных частиц CdS. Эти частицы адсорбируются и иммобилизуются вдоль цепей ДНК благодаря преобладающему электростатическому взаимодействию (рис. 28.4(б)). Сборку перенесли на сетку электронного микроскопа и охарактеризовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На изображениях видна плотная упаковка наночастиц вдоль цепи ДНК с шириной линии, равной диаметру частицы. На рис. 28.4(в — д) показаны соответствующие изображения.

* 1. Резюме

На этом этапе читатель должен знать, что процесс переноса регулируется многими параметрами, а принятая структура является результатом тонкого взаимодействия различных взаимодействий. Коэффициент переноса, равный единице, не означает, что слой Ленгмюра и осажденный слой будут иметь одинаковую структуру. Это может иметь место, хотя соответствующие структуры также могут быть совершенно другими. Вероятность структурных изменений во время осаждения связана с жесткостью системы. Структурные изменения чаще происходят в менее жестких структурах, которые довольно чувствительны к деталям местной среды. Жесткие конструкции лишены такой чувствительности, и, следовательно, менее вероятны структурные изменения при осаждении. Однако чрезвычайно сложно разработать надлежащие условия осаждения для жестких систем, и пленки LB из таких материалов обычно имеют довольно большое количество дефектов, таких как домены или границы зерен. Выход из этой кажущейся дилеммы открывает использование полимерных слоев ЛБ, образующих достаточно гладкие и бездефектные пленки. Обычно LB-слои полимерных материалов довольно нечувствительны к местной среде и могут быть перенесены на твердую подложку с небольшими изменениями или без изменений по сравнению с пленкой-предшественником на границе раздела воздух-вода. Структура, принятая на твердом носителе, также может быть заморожена в неравновесном состоянии, а не в своем локальном энергетическом минимуме. Это также может быть причиной некоторых противоречий между результатами в разных лабораториях. Более подробную информацию можно найти в статье Schwartz (38). Использование

Методика LB требует тщательного выбора *всех* параметров, что, к сожалению, может быть довольно утомительным занятием.

(b)

(a) : OPPC у: DOTAP

10 mN m-1 +

DNA

Deposition of DNA on a monolayer

CdS

Addition of CdS nanoparticles

(d)

(c)

**Figure 28.4.** A mixed monolayer of a cationic amphiphile DOTAP and a phospholipid (OPPC) was prepared at the air-water interface. DNA readily adsorbs at the monolayer due to the electrostatic interaction (a). CdS nanoparticles can then organize as a chain along the DnA strands (b), as revealed in the TEM images (c-e). (From T. Torimoto, M. Yamashita, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama, The Journal of Physical Chemistry B; (1999) **103(42)**; 8799)

(e)

Было предпринято несколько попыток модифицировать желобное оборудование, чтобы модернизировать LB-осаждение с лабораторного масштаба до масштаба промышленного пилотного проекта, который требовал полной автоматизации всех основных процедур. Желоба в этом случае полностью отличаются от обычных желобов с движущимися барьерами и вместо этого используют напряжение, создаваемое текущей субфазой для сжатия монослоя (39). Результаты, представленные O. Albrecht *et al* . в Canon (40) обнадеживают, показывая, что действительно возможно довести технологию LB до состояния, совместимого с необходимой надежностью, производительностью и качеством для массового производства, при условии, что все параметры хорошо отрегулированы.

1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СБОРКИ С ФУНКЦИЯМИ

Ранее были определены два приложения, в которых пленки LB могут иметь большой потенциал, а именно нелинейные оптические устройства, основанные на эффекте второго порядка, и датчики. Исследования по этим темам достаточно продвинулись, и в настоящее время доступны тонкопленочные сборки, которые уже близки к практическому уровню производительности. Одной из долгосрочных целей является применение в качестве устройств молекулярной электроники, что обсуждается в разделе 2.4 ниже.

* 1. Нелинейные оптические устройства на основе эффектов второго порядка

2.1.1 Предыстория

Нелинейные оптические (НЛО) эффекты являются результатом взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом. Напряженность электрического поля, создаваемого интенсивным лазерным импульсом, сравнима с внутренними атомными электрическими полями. В результате электрическое поле индуцирует нелинейную поляризацию. Нелинейное взаимодействие приводит к двум удивительным эффектам, неизвестным в линейной оптике, а именно: фотоны могут разделяться на две части или сливаться вместе. Хорошее введение в эту область можно найти в текстах Бойда (41) или Шена (42). Аспектами преобладающей нелинейности являются генерация новых частот, например, при удвоении частоты или генерации суммарной частоты, модуляция света внешним электрическим или магнитным полем посредством эффектов Поккельса или Фарадея или возможность влиять на «свет с помощью света». », что является основным препятствием для полностью оптической обработки сигналов. Было предложено несколько фотонных устройств, которые используют эти эффекты. Для объема настоящего обзора достаточно краткого феноменологического рассмотрения, чтобы ввести некоторые основные термины и уравнения и познакомить читателя с некоторыми концепциями устройства. Взаимодействие между внешним электрическим полем **E** и результирующей поляризацией **P** носит нелинейный характер и может быть представлено в виде степенного ряда следующим образом:

**P** = *e 0 (x (* 1 *)* **E** + *x ' 2)* **EE** + *x ' 3)* **EEE** + ••• *) (* 28 *•* 1 *)*

Распространяющаяся электромагнитная волна сопровождается волной нелинейной поляризации, которая, в свою очередь, может действовать как источник излучения на новых частотах. Это используется для расширения частотного диапазона источников лазерного излучения (43). Все эффекты второго порядка определяются квадратичным членом по **Е** , и их использование требует максимизации величины макроскопического тензора восприимчивости второго порядка *х ( ' 2 ) .* Связь *x ( ' 2 )* с соответствующими молекулярными величинами обеспечивается моделью ориентированного газа, которая успешно описывает, несмотря на некоторые упрощающие допущения, тонкопленочные ансамбли органических молекул следующим образом:

*Х 2 )* а £ *в* « *N ( в ) (* 28 *•* 2 *)*

молекулы

Уравнение (28.2) утверждает, что макроскопическая восприимчивость *X ( 2 )* пропорциональна сумме всех гиперполяризуемостей *в* всех молекул, где *в* представляет собой молекулярную зависимость от *X ' 2 )* и связывает индуцированный дипольный момент с квадратичным членом локального поля, действующего на молекулу. В качестве альтернативы это может быть выражено числовой плотностью *N* активной единицы и ориентационным средним значением *в* (обозначается угловыми скобками). Очевидно, *X ' 2 )* обращается в нуль, если молекулы принимают центросимметричное расположение, даже если молекулы обладают высоким значением *в* . Уравнение (28.2) описывает требования к структурам с высоким *X ' 2 )* • Молекулы с высокой гиперполяризуемостью *в* должны быть расположены нецентросимметрично с высокой и равномерной ориентацией. Кроме того, числовая плотность активной единицы должна быть максимальной.

Молекулы с высоким *в* имеют некоторые общие структурные элементы. Все они обладают расширенной *n -* системой, дополнительно модифицированной группами, «выталкивающими» и «тянущими» электронную плотность молекул (44-46). *n электронов обеспечивают требуемую высокую поляризуемость, а двухтактная* система обеспечивает нецентросимметрию в молекулярном масштабе, необходимую для неисчезающей гиперполяризуемости *в* . Чрезвычайно высокие значения эффективной гиперполяризуемости были зарегистрированы для органических молекул (44, 47, 48), и эти результаты мотивируют дальнейшие прикладные исследования. В настоящее время основным препятствием на пути создания эффективных устройств является не доступность подходящих хромофоров, а изготовление подходящей макроскопической структуры, которая должна одновременно удовлетворять многим требованиям, таким как высокая *Х* 2 *) ,* достаточная термическая и механическая стабильность, и возможность включения фазового согласования. Многие из этих вопросов будут обсуждаться далее. Пленки LB имеют неотъемлемый потенциал для этих применений благодаря внутреннему порядку ориентации и возможности точно настроить толщину и структуру внутреннего слоя.

2.1.2 Модельные системы

Органические молекулы могут быть адаптированы в соответствии с конкретными требованиями, и в одну молекулу могут быть включены различные желаемые функциональные возможности (5, 44). Чтобы иметь возможность обрабатывать материал методом LB, хромофор NLO должен быть включен в амфифил ­. Нежелательным побочным эффектом является растворение активной единицы внутри сборки. Нецентросимметричное расположение дополнительно требует, чтобы активный материал NLO чередовался с совместимыми прокладочными материалами. Для изготовления требуется двухкамерный желоб. Активная единица по-прежнему собрана нецентросимметричным образом с высокой ориентацией, в то время как осаждение по-прежнему определяется термодинамически стабильными схемами «голова-голова» и «хвост-хвост» между активным и неактивным материалом (см. рис. 28.1).

Много исследований по-прежнему посвящено идентификации и проектированию подходящих модельных систем, отвечающих требованиям, предъявляемым как методом ЛБ, так и нелинейной оптикой. Целью данной работы является получение однородной пленки с высокой нелинейной восприимчивостью. Кроме того, качество пленки не должно ухудшаться с увеличением количества циклов осаждения. Установленный и довольно чувствительный тест основан на исследовании связи между интенсивностью генерации второй гармоники (ГВГ), измеренной при отражении или пропускании, и номером слоя. Квадратичная зависимость экспериментально свидетельствует о том, что свойства бислоя не меняются при осаждении. Следовательно, бислой из активного материала NLO и спейсера можно рассматривать как простой строительный блок для создания сложных молекулярных ансамблей.

Этим вопросам посвящены многочисленные исследования, и было выявлено множество систем, обладающих этими свойствами. Эшвелл и его коллеги исследовали две разные системы, все из которых проявляют квадратичную зависимость и не обнаруживают никаких признаков деградации во время осаждения многих слоев (49-52). Результаты, полученные с кумариновым красителем, чередующимся с инертным спейсерным красителем, замечательны (53). Эти авторы сообщают о чрезвычайно высокой восприимчивости *X* f *=* 190 ± 30 пм/Кл. Это самая высокая восприимчивость, зарегистрированная на сегодняшний день. Однако это значение было измерено при резонансном усилении, и к нему следует относиться с некоторым скептицизмом. Нецентросимметрия требует обработки двух материалов, и в большинстве исследований используется активный и неактивный материал, что приводит к нежелательному разбавлению активной единицы. Эта проблема была рассмотрена и описана в работах (54) и (55). Вместо использования активных и неактивных материалов были обработаны два разных НЛО-хромофора. Ориентация хромофора у одного амфифила перевернута по отношению к таковой у второго амфифила. Таким образом, стабильные конфигурации «голова к голове» и «хвост к хвосту» все еще сохраняются, в то время как хромофор принимает однородное нецентросимметричное расположение. В обоих экспериментах использовался полимерный материал с активным звеном в боковой цепи. Модельные системы подчинялись модели ориентированного газа и приводили к значительному увеличению эффективности ГВГ в результате более высокой плотности.

О новом подходе к нелинейным материалам второго порядка сообщили Verbiest *et al* . (56) в котором хиральность играет ключевую роль. Эти авторы исследовали пленки Ленгмюра-Блоджетта хиральных гелицен, в которых отсутствуют признаки, обычно связанные с высоким откликом ГВГ. Молекулы принимают спиральную структуру на твердом носителе, и такое хиральное надмолекулярное расположение повышает восприимчивость к NLO второго порядка в 30 раз по сравнению с соответствующей рацемической смесью. Адекватное описание отклика ГВГ в хиральной системе требует дополнительных тензорных элементов. Было предоставлено экспериментальное доказательство того, что те тензорные элементы, которые разрешены только в хиральной среде, доминируют в отклике гелиценовой системы на ГВГ.

Подводя итог этим достижениям, можно сказать, что было разработано несколько модельных систем, которые позволяют формировать достаточно толстые слои с достаточно высокой восприимчивостью для удовлетворения требований, предъявляемых приложением. Однако, несмотря на то, что все еще предпринимаются усилия, направленные на проектирование новых модельных систем, сложной задачей в настоящее время является интеграция структур с высоким значением *X (* 2 *)* в фотонные устройства.

2.1.3 Компромисс между гиперполяризуемостью и адсорбцией

Обсуждение многих фотонных устройств можно найти в книге Прасада и Уильямса (44). Многообещающими являются модуляторы, использующие электрооптический эффект или свойства удвоителя частоты для расширения частотного диапазона источников лазерного излучения. В частности, высокоэффективные преобразователи, способные удвоить непрерывный (CW) свет лазерных диодов ближнего инфракрасного диапазона, имеют огромный потенциал рынка. Появление синих лазерных диодов желательно для увеличения плотности хранения оптических запоминающих устройств. Плотность хранения связана с длиной волны света, используемого для устройств «чтения» и «записи». Удвоение частоты увеличивает емкость памяти в четыре раза. Это мотивировало интенсивные исследования в этой области с использованием различных стратегий. Одним из них является удвоение частоты непрерывных маломощных лазерных диодов с помощью надмолекулярных органических структур, и это также дает хороший пример того, как молекулярная сборка может выполнять новые желаемые функции.

Показатель качества для всех устройств, основанных на эффекте второго порядка, определяется отношением восприимчивости *X (* 2 *)* и показателя преломления *n* как *X (* 2 *)* 2 */ п* 3 . Органические материалы обладают более низким показателем преломления ( *n &* 1,4-1,6 *) ,* чем неорганические материалы ( *n &* 2,2-3,5 ) *,* и это также дает им в этом отношении преимущество перед их неорганическими аналогами *.*

Все практические приложения требуют использования волноводного формата. Оптический волновод — это область с повышенным показателем преломления, в которой свет ограничен одним или двумя измерениями. Распространение света можно описать в лучевой картине полным отражением. Свет распространяется строго определенными модами, характеризующимися специфическим распределением поля с несколькими узловыми плоскостями. Формат волновода преодолевает дифракцию и позволяет поддерживать высокую мощность на большой длине взаимодействия. Формат волновода также совместим с другими концепциями интегрированной оптики (58), и в нескольких работах успешно продемонстрирована интеграция органических пленок с полупроводниковыми устройствами (59, 60). Однако необходимость в волноводном формате накладывает несколько сложностей. Толщина волновода сравнима с длиной волны света, поэтому требуется нанесение нескольких сотен бислоев. Кроме того, волновод должен быть прозрачным на всех распространяющихся длинах волн, чтобы предотвратить быструю фотодеградацию из-за преобладающих высоких плотностей мощности.

Требование прозрачности сопровождается значительной потерей значения гиперполяризуемости *в* молекулы. Риккен с сотрудниками (61, 62) исследовали сопряженные зависимости молекулярных оптических гиперполяризуемости и нашли связь между максимумом линейного спектра адсорбции и соответствующей гиперполяризуемостью *в* .Исследован широкий спектр различных компонентов, включая бензол, стильбен, дифенилацетилен, различные фенилвиниловые гетероциклы, олигомерный полифенил, *а -* фенилполиен и *а,ш -* дифенилполиен, а также другие пролонгированные производные фенилвинила. Измерения генерации второй гармоники (EFISH) и генерации третьей гармоники (THG) постоянным электрическим полем использовались для определения гиперполяризуемости. Экспериментальное открытие в классе родственных производных может быть описано степенными законами, *т.е.* ' х *Ä* 4 — *Д* 9 . Таким образом, требование синей прозрачности для конструкции удвоителя частоты маломощных диодов сопровождается значительной потерей гиперполяризуемости. Эта потеря эффективности может быть компенсирована только большой длиной взаимодействия, при которой основная и вторая гармоники распространяются с одинаковой скоростью.

2.1.4. Удвоитель частоты для маломощных лазерных диодов

Конструкция реального устройства отнюдь не тривиальна, так как одновременно должен выполняться ряд критериев эффективности, т. е. высокая нелинейность, прозрачность, волновод с малыми потерями и создание условий фазового синхронизма. Многочисленные материалы соответствуют и оптимизируют одно свойство; однако одновременное выполнение всех требований по-прежнему остается проблемой. Пеннер *и др* . . (57) сообщили об изготовлении оптического волновода с малыми потерями, изготовленного методом LB, в котором точный контроль толщины пленки вместе с инверсией нелинейной восприимчивости поперек пленки используются для одновременного достижения фазового синхронизма и улучшения перекрытие оптических полей между распространяющимися волноводными модами (основной и второй гармоники). Полученная структура эффективно преобразует маломощный лазерный свет ближнего инфракрасного диапазона в синий свет. Производительность в этом случае достигла практического уровня производительности. Используемая сборка изображена на рис. 28.5. Точный контроль толщины пленки до значения, определяемого линейными оптическими константами, обеспечивает синхронизацию по фазе между модой нулевого порядка основной волны и модой первого порядка волны второй гармоники. Модовая дисперсия волновода позволяет добиться фазового синхронизма только между модами разного порядка, но не между модами одного порядка. Моды разного порядка имеют разительно различное распределение поля, что приводит к низкой общей эффективности из-за близкого к нулю значения интеграла перекрытия. Последнее является особенностью формата волновода и определяется произведением распределения поля взаимодействующих мод на восприимчивость и интегрированным по площади поперечного сечения волновода. Поскольку согласование фаз может быть достигнуто только между модами разного порядка, результирующие интегралы перекрытия будут довольно низкими. Однако если в узловой плоскости моды первого порядка поменять знак *x* 2 на противоположный, интеграл перекрытия также будет максимальным. Обратное может быть достигнуто перевернутой ориентацией активного блока NLO. Такое устройство может достичь практического уровня производительности и способно преобразовывать маломощный непрерывный свет в синий свет.

Короче говоря, эти статьи демонстрируют значительные достижения и жизнеспособность органических тонкопленочных устройств для нелинейной оптики. Они также демонстрируют возможность настраивать характеристики органической молекулы и устанавливать новые функции внутри молекулярной сборки. Такие устройства используют контроль над архитектурой внутреннего слоя на молекулярно-определяемом уровне. Однако, несмотря на эти замечательные достижения, необходимо также учитывать сильную конкуренцию других подходов, и эти альтернативные подходы могут в конечном итоге стать коммерчески успешными. Обсуждения и реалистическая оценка потенциала техники ЛБ в этом контексте не могут игнорировать огромный прогресс.

Materials

(а) Структура пленки 490 слоев (0,88 ц т)

( х 140)

( х 103)

О

II

HO-(CH2 ) 2O - C- CH3

О

II

С 10 Ж 21 С

II О

N-(СН2 ) 6 - С-СН

Ч. 3

(б)

Воздух

СН 3 я

О II

СН 3- С —О —С —С — СН 3

1 В

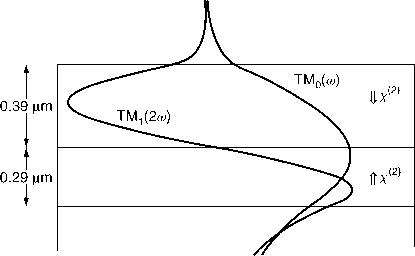
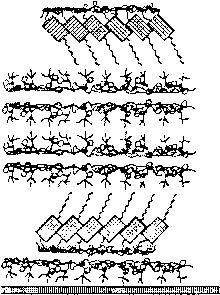
Ч 3 1

волновод ЛБ

Низкий индекс

буфер

**Рисунок 28.5.** (а) Структура оптического слоя волновода, полученного методом LB-осаждения. Толщина была отрегулирована для достижения фазового согласования между модой нулевого порядка основной гармоники и модой первого порядка генерируемой второй гармоники с использованием модовой дисперсии ведущей волны. Точная толщина определяется линейными оптическими константами, при этом допустимы только низкие допуски в диапазоне нанометров. Часть (b) показывает распределение электрического поля для моды нулевого порядка основной частоты на 900 нм и моды первого порядка второй гармоники света. Ограничение мощности превышало 80%. Синхронизация фаз может быть достигнута только между модами разного порядка, что ограничивает значение интеграла перекрытия, где последний определяется произведением распределения поля взаимодействующих мод, умноженного на нелинейную восприимчивость. Смена знака нелинейной восприимчивости в узловой плоскости максимизирует значение интеграла перекрытия. Смена знака достигается за счет макроскопической перевернутой структуры. Архитектура уровня схематически представлена на (а), где NLO-активный блок в верхней части изобретен по отношению к нижней части. Производительность системы, масштабируемой до канального волновода, близка к практическому уровню производительности. (Из TL Penner, HR Motschmann, NJ Armstrong, MC Enzenyilimba и DJ Williams, *Nature* , **367** , 49 (1994))



других технологий, таких как недавние достижения в области лазерных диодов прямого синего излучения.

2.1.5 Электрооптика

Электрооптические устройства не имеют таких жестких допусков, как удвоители частоты, поскольку они не требуют фазового согласования. Последнее требует тщательного контроля толщины пленки направляющей с допусками в области нанометров. Все это не требуется для электрооптического модулятора и открывает путь для гораздо более простых методов подготовки, таких как использование поляризованных полимеров (44). Чаще всего электрооптические модуляторы основаны на интерферометре Маха-Цандера в волноводном формате. Показатель преломления в одном плече этой системы контролируется приложенным электрическим полем, которое замедляет распространение света и вызывает фазовый сдвиг по отношению к свету, распространяющемуся в другом плече интерферометра. Поскольку модуляторы работают на частотах, используемых для телекоммуникаций (1,33 или 1,5 мкш ) *,* можно использовать более высокие значения восприимчивости расширенных *n* -систем. Несмотря на то, что волноводы LB удовлетворяют этим требованиям, более низкие допуски сделают это поле областью более простых методов подготовки. Обзор Рена и Далтона (64) дает хороший обзор последних достижений. Однако следует хотя бы упомянуть о некотором прогрессе в использовании пленок LB, таких как гибридный четырехслойный направляющий (FLG), который включает стеклянный направляющий и 2-докозиламино-5-нитропиридиновую пленку Ленгмюра-Блоджетт, как сообщает Палчетти. *и др* . (63). Этому устройству не требовался интерферометр Маха-Цендера, а вместо этого он полагался на интерференцию управляемого режима.

2.1.6 Перспективные будущие направления

В будущем необходимо будет обрабатывать неуклонно растущий поток информации. Скорость обработки используемой в настоящее время кремниевой технологии почти достигла физического предела, и, следовательно, в будущем потребуются более быстрые альтернативы, такие как полностью оптическая обработка данных (65). Основным препятствием для реализации этого видения является разработка опто-оптического переключателя, в предлагаемых концепциях устройства которого используются нелинейные оптические эффекты третьего порядка *X ' 3* (66) *.* Показатель преломления органических материалов с протяженными *n* -системами можно мгновенно изменить при воздействии на них светом достаточно высокой мощности. Зависимость нелинейного показателя преломления от мощности может использоваться для управления фазой распространяющейся волны и используется в нелинейном интерферометре Маха — Цендера в качестве оптического переключателя. Материалы, подходящие *X* 3 *)* для конструкции оптооптического переключателя в формате волновода, должны удовлетворять множеству критериев, и были введены два коэффициента качества, что позволяет нам судить о качестве материала и величине коэффициента полезного действия. достижимый нелинейный фазовый сдвиг (66). Были предприняты огромные усилия для разработки подходящих материалов, и обзор и оценка могут быть найдены в обзоре Luthor-Davies and Samoc (67). Пока только несколько материалов частично отвечают требованиям, и ни один из них не имеет потенциала для достижения практического уровня производительности, что вызвало некоторое смирение в *3* ) *сообществе* . В последнее десятилетие был найден гораздо более эффективный способ введения нелинейного оптического фазового сдвига, использующий каскадирование нелинейностей второго порядка (68, 69). Сочетание двух нелинейных процессов второго порядка может вызвать нелинейность третьего порядка. Например, сочетание удвоения частоты и смешения разностных частот дает нелинейный фазовый сдвиг, пропорциональный квадрату эффективной нелинейной восприимчивости второго порядка 1/2 *, и* то же самое верно для каскада оптических выпрямление и линейный электрооптический эффект. Хороший обзор каскадных нелинейных взаимодействий второго порядка можно найти в обзоре Bosshard (70). Концепция каскадирования основана на эффектах второго порядка и позволяет использовать высокоразвитые знания в разработке эффективных *X* 2 *)* материалов и их структур в новой перспективной области. Мы верим, что в таких приложениях также остается некоторый потенциал для LB-устройств и что это может быть многообещающей областью для тонкопленочных сборок.

* 1. Датчики

Еще одно многообещающее применение пленок LB — датчики. Основная идея проста и привлекательна: пленки Ленгмюра-Блоджетт преднамеренно функционализированы выбранными фрагментами, которые специфически реагируют на целевые виды, в то время как тонкопленочные сборки обеспечивают быстрое время отклика. Это специфическое взаимодействие или свойства изменения связывания пленок LB затем обнаруживаются и далее количественно оцениваются. Самый простой способ контроля связывания основан на измерении покрытия массы на поверхности с помощью кварцевых микровесов; однако лучшей чувствительности можно добиться, используя методы оптического отражения, такие как эллипсометрия или спектроскопия поверхностных плазмонов (SPS). За последние несколько лет было разработано несколько новых схем детектирования, способных регистрировать субмонослойное покрытие, как, например, в гетеродинной концепции фазового детектирования в SPS, предложенной Нельсоном *и др .* . (71). Обсуждение различных схем обнаружения и оценок их чувствительности, а также различных концепций миниатюризации представлено в обзорной статье Kambhampati и Knoll (72).

В то же время конструкция газовых датчиков достаточно продвинута, что обусловлено растущим осознанием опасностей, вызванных токсичными или легковоспламеняющимися газами. Правила техники безопасности на рабочем месте требуют простых средств надежного обнаружения даже следовых количеств таких газов. Недавний обзор на эту тему можно найти в исх. (73). Многие газовые сенсоры используют свойства металлофталоцианиновых макроциклов (74). Электронные состояния таких макроциклов существенно изменяются при окислении, причем частичное окисление превращает изолятор в проводящий материал. Таким образом, стойкость является функцией концентрации окисляющих веществ, и ее можно использовать для обнаружения окисляющих соединений, таких как диоксид азота, или восстанавливающих соединений, таких как амины. Чувствительность высокая, и сообщалось о значениях около 100 частей на миллион для NO 2 или 30 частей на миллион для NH 3 (75).

Время отклика и чувствительность связаны с порядком внутри пленки ЛБ, а использование смесей различных материалов может значительно улучшить характеристики устройства. Емельянов и Хатко (76) сообщили об улучшении кинетического отклика и чувствительности сенсоров NO на основе пленок Ленгмюра-Блоджетта тетра - *трет -бутилфталоцианина меди* (CuTTBPc). Производительность была значительно улучшена, если вместо одного производного фталоцианина использовалась смесь CuTTBPc с арахиновой кислотой (АК). Де Саджа *и др* . (77) изготовили электронные датчики на основе ЛБ-пленок производных фталоцианина, которые контролируют летучие амины, образующиеся при разложении рыбы и морепродуктов. Датчик состоит из множества блоков с разным функционалом. Удельное электрическое сопротивление каждого отдельного датчика изменяется пропорционально концентрации летучих аминов. Комбинированные отклики такого массива позволили оценить свежесть образцов морепродуктов.

Критической точкой для всех этих сенсоров является специфичность для целевых видов с различными окислителями, например, озоном, O 3 , что приводит к аналогичным изменениям. Специфичность также является критическим вопросом для биосенсоров, но здесь можно использовать принцип «замка и ключа» определенных рецепторов, таких как биотин-стрептавидиновая система (78).

* 1. Командные поверхности

В последние несколько десятилетий фотохромные молекулы привлекли внимание многих исследователей из-за возможности обратимого изменения их свойств под действием света (79). *Фотохромизм* описывает явление, при котором спектры поглощения некоторых молекул изменяются при фотооблучении. Здесь воздействие света определенной длины волны вызывает новую конформацию или форму молекулы, а также новые физические свойства. Тонкопленочные сборки фотохромных систем можно использовать для создания *командной поверхности* , где одного монослоя этих «умных» молекул может быть достаточно для управления свойствами и порядком в соседней объемной фазе.

Наиболее широко изученной фотохромной системой является азобензольный хромофор (см. рис. 28.6). Азобензол имеет две различные конформации, т.е. ( *E* )- и ( *Z* )-состояния. Освещение светом в ближней ультрафиолетовой области (около 350 нм) вызывает фотоизомеризацию ( *E* )-( *Z* ), в то время как воздействие синего света обращает эту изомеризацию вспять. Такая обратимая фотоизомеризация может происходить с небольшой деградацией после тысяч циклов переключения. Азобензольный хромофор может быть включен в амфифил и обработан согласно методике LB. Коммутационные свойства в тонкопленочной сборке сохраняются при наличии достаточного свободного объема. Seki и Ichimura подробно исследовали образование монослоя и отложение LB поли(винилового спирта) (PVA) с азобензольной боковой цепью (80). Эффективность переключения в пленках ЛБ значительно увеличивалась, если слой ЛБ наносился из *цис -* состояния, что объяснялось наличием свободного объема внутри этого слоя.

Эти умные поверхности можно использовать для управления порядком в жидких кристаллах (ЖК). Ичимура продемонстрировал несколько жидкокристаллических систем, управляемых светом, а их обзор и подробное обсуждение представлены в недавней обзорной статье (81). Основной принцип показан на рис. 24.6. Нематический жидкий кристалл заключен в ячейку, поверхность которой модифицирована пленками ЛБ, содержащими азобензольные звенья. Ориентация нематического жидкого кристалла контролируется *цис-* / *транс* -состоянием на поверхности. *Транс* - состояние вызывает гомеотропное выравнивание, тогда как соответствующее *цис -* состояние приводит к параллельному выравниванию жидкого кристалла. Весьма примечательно, что в среднем одной фотохромной молекулы в самом верхнем слое достаточно, чтобы изменить ориентацию 10 4 молекул ЖК, и по этой причине термины «командирские» и «солдатские» молекулы могут правильно описывать такие молекулы. системы. Процесс переключения является обратимым, и угол наклона, принимаемый ЖК-молекулами, можно преднамеренно контролировать с помощью отношения ( *E* )/( *Z* ) азобензола на поверхности, которое контролируется волноводной спектроскопией (82). Систематическое изменение химической структуры командных молекул и их плотности на поверхности было выполнено Aoki *et al* . (83) и было получено новое понимание соответствующих предпосылок для эффективной фоторегуляции ориентации ЖК. Природа и положение заместителя имеют решающее значение, при этом наилучшая эффективность наблюдается для *н* -алкильных цепей в *п -* положении. Кроме того, выгодно отделить азобензол от подложки длинной прокладкой и регулировать плотность азобензольного звена в определенных пределах. Лучше всего работает азобензольная единица площади 0,5-1,3 нм 2 .

Моллер *и др.* использовали этот командный эффект для создания поверхностей с фотоуправляемым поведением смачивания (84). Поверхность кварцевого стекла модифицировали азобензолом, содержащим фторированные алкильные цепи в *п -* положении. *Цис-* и *транс -* поверхности обладают разным поведением при смачивании, что объясняется комбинацией изменений полярности и порядка ориентации фторированного заместителя. Можно было написать довольно тонкие *цис-транс* узоры на поверхности обратимым образом и контролировать образование капель воды с помощью света.

(а)

(б)

л 1

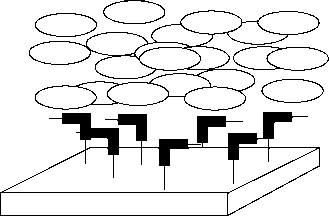
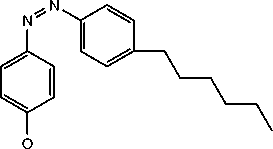
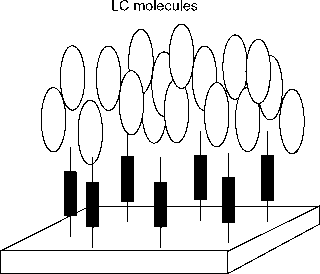
^NN х Ф

О

1

1

Командная поверхность



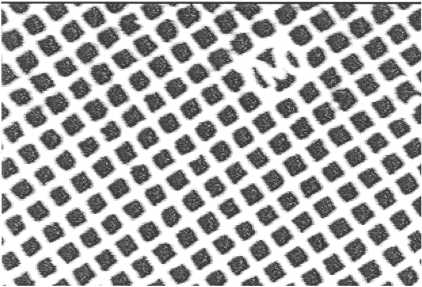
**Рисунок 28.6.** Иллюстрация командного эффекта. (а) Азобензол имеет две различные конформации, т.е. ( *Е* ) и ( *Z* ). Освещение УФ-светом приводит к ( *Z* )-состоянию, тогда как синий свет переключается в ( *E* )-состояние. Этот фотохромный переход обратим. (б) Разной формы обоих состояний достаточно, чтобы изменить ориентацию нематического жидкого кристалла с внеплоскостной на плоскостную. В среднем одной фотохромной молекулы в самом верхнем слое достаточно, чтобы изменить ориентацию 10 4 Молекулы ЖК. (Из К. Ичимура, Супрамолекулярная наука, 3 (1996))

На рис. 24.7 показано микроскопическое изображение такого узора, созданного УФ-светом и маской. Темные области покрыты каплями, которые обеспечивают контрастность изображения.

Смачивающие свойства структурированных поверхностей привлекли множество исследований, как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения (85), и несколько смачивающих фаз с разнообразной морфологией, таких как капли, каналы или пленки, были предсказаны. Слои LB, содержащие фотохромные фрагменты, являются подходящими и простыми модельными системами для изучения масштабной зависимости предсказанных морфологий смачивания.

* 1. Молекулярная электроника

Одной из долгосрочных целей исследований LB, определенных некоторыми группами, является область молекулярной электроники с перспективой того, что сборки молекул или даже отдельные молекулы могут улучшить определенные функции, необходимые в компьютере. Недавние обзоры на эту тему могут быть



**Figure 28.7.** A *cis-trans* pattern was written in an LB mono- layer containing azobenzene units with fluorinated alkyl chains in the *p*-position. Both corresponding surfaces (*cis* and *trans* ) differ in their wetting behaviours. Water microdroplets are formed on the illuminated regions (*cis* -state) during cooling of the sample in a humid atmosphere. The optical microscope image shows the formation of water droplet at two different stages and magnifications. The width of the bars is 2 pm and the mesh size is 10 pm. The wetting behavior can be controlled by light, and droplet formation is reversible. (From G. Moller, M. Harke, D. Prescher, H. Motschmann, Langmuir, 14, 4955, (1998))

наблюдали асимметрию вольт-амперных измерений внутри монослоев ЛБ в производных бензохалькогеназолия, обладающих донорно- *а* -акцепторной архитектурой. Измерения проводились на макроскопическом Al | фунт | Аль-сэндвичи, а также с помощью наконечника сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Максимальный коэффициент выпрямления составлял 26:1, хотя также наблюдалось быстрое ухудшение характеристик со временем. Полученные измерения тока и напряжения показаны на рис. 28.8 вместе со схемой экспериментальной установки. Брейди *и др* . (95) также сообщили о поведении выпрямления в *(D* - *а* - *А)* молекулы. в данной работе молекулы были собраны в нецентросимметричные многослойные ЛБ-структуры и зажаты между двумя металлическими электродами. Электронная структура была смоделирована с помощью подхода функционала плотности, и результаты были использованы для обсуждения лежащих в основе механизмов проводимости. Таким образом, примерно через 25 лет после того, как он был впервые предложен, механизм Авирама — Ратнера был окончательно проверен экспериментально.

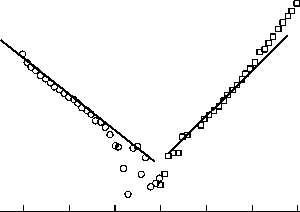
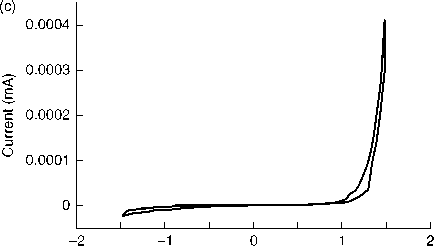
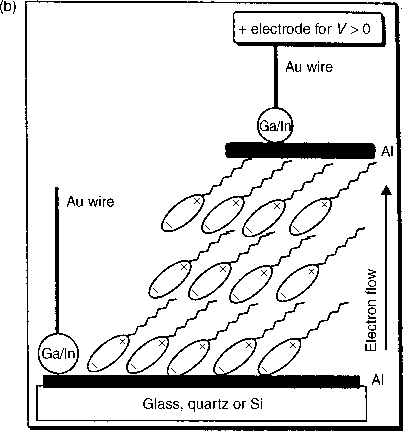
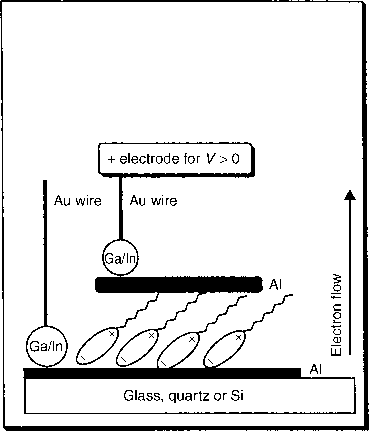
2.4.2 Проблемы и препятствия

найдено в обзорах Мартина и Сэмблса (86) и Мецгера (87).

2.4.1 Молекулярный выпрямитель

Авирам и Ратнер (88) в середине 1970-х предположили, что одна органическая молекула типа *D* - *а* - *A* , с донором электронов *D* и акцептором *A* , разделенными *а* - связь, может работать как выпрямитель электрического тока после правильной сборки между двумя металлическими электродами. Электронная асимметрия между высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) *A* и *D* должна облегчать перенос электронов от *A* к *D* и действовать как туннельный барьер для электронов в противоположном направлении. Следовательно, органическая молекула может выступать в качестве молекулярного выпрямителя. Предложение было сделано как «мысленный эксперимент» и привело к ярким исследованиям, направленным на разработку подходящих молекул и экспериментальную проверку выпрямляющих свойств. В этом контексте стоит упомянуть текущую деятельность в Китае с основанием Лаборатории молекулярной и биомолекулярной электроники, посвященной этим темам (89), и обзор этой деятельности в Китае, представленный в обзоре Wei ( 90). Между тем экспериментально доказано, что многослойные и монослойные ЛБ могут обладать выпрямляющими свойствами (91-93). Мецгер *и др* . . (94) Можно ли в дальнейшем использовать знания, полученные в этой области, для изготовления реальных устройств? Эти авторы не разделяют представлений, предложенных для молекулярной электроники, в том смысле, что отдельные молекулы могут «обгонять» логические функции. Принцип неопределенности — хороший аргумент против чрезмерно восторженных предложений, которые могут даже поставить под угрозу доверие к этой области. Однако небольшие сборки молекул или наночастиц могут заменить функции, необходимые для компьютера. ниже мы изложим наши личные взгляды на то, какие ниши, перспективы и проблемы мы предвидим в этом контексте, а также некоторые вопросы и замечания, которые также относятся к столь модной в настоящее время области нанонауки.

По сути, есть два подхода к проникновению в «микромир», а именно подход «сверху вниз», используемый инженерами, и подход «снизу вверх», заимствованный у природы. Подход «сверху вниз» основан на литографии и связанных с ней методах формирования рисунка. Функциональные микроструктуры изготавливаются с помощью литографии с быстрой тенденцией к созданию все более мелких структур. Ближайшее расстояние между соседними электронными компонентами в интегральной схеме (iC) определяет тактовые циклы и скорость процессора. Текущее поколение чипов основано на 180-нм структурах, которые производятся с помощью фотолитографии. Существует тенденция, известная как закон Мура, который гласит, что масштаб iC уменьшается вдвое каждые 18 месяцев (96). При этом структуры

Около 50 нм были успешно получены с помощью рентгеновских лучей или электронно-лучевой литографии, хотя стоимость и частота отказов чрезвычайно возросли, наряду с серьезными инженерными проблемами, такими как емкостная связь между компонентами или рассеивание тепла (96). Подход «сверху вниз» достигает физических и экономических пределов, и именно здесь подход «снизу вверх» может стать дешевой альтернативой.

(a)

(d)

10-3

E

Voltage (V)

**Figure 28.8.** Schematic representation (a) of the experimental set-up used to verify molecular rectification in a donor-*a*-acceptor molecule; the electrode *(*+*)* for the positive bias and the direction of an easy electron flow for *V>*0 are marked. (b) Demonstration of rectification through a single monolayer sandwiched between Al electrodes. The DC voltage is swept at a rate of 10 mV/s and the DC current versus applied DC voltage is shown on a linear (c) and logarithmic scale (d). (From R. Metzger, B. Chen, U. Hopfner; M. Lakshmikantham, D. Vuillaume; T. Kawai, XL Wu, H. Tachibana, T. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. Cava, L. Brehmer, Journal of the American Chemical Society. 119(43):10455 (1997))

-2

10-4

10-6

7

10-8

10-5

10-

-1 0 1

Voltage (V)

Восходящий подход скопирован с природы и использует глубокие знания, полученные в области самоорганизации молекулярных ансамблей и нанокристаллов. Молекулы и нанокристаллы с различными функциональными возможностями могут быть сконструированы и сложены желаемым образом, чтобы получить сверхрешетки с новыми функциями. Были предоставлены экспериментальные доказательства того, что сборки молекул могут превзойти функции классической области полупроводников. Однако основной проблемой и препятствием для дальнейшего использования является сочетание макроскопического мира с этими наносборками. Молекулярная сборка, выполняющая функцию транзистора, не может найти свое место в микросхемах следующего поколения, поскольку она несовместима с подходом «сверху вниз». Эта связь между двумя мирами является главной проблемой. В конце концов, подход «снизу вверх» может обеспечить дешевые альтернативы производимым в настоящее время устройствам. Однако для использования требуется другая компьютерная архитектура, учитывающая присущее самособирающимся конструкциям несовершенство. В этом направлении также ведутся исследования, и в лабораториях Hewlett Packard проведено интересное исследование на экспериментальном компьютере. Этот компьютер имеет массивно-параллельную архитектуру и был создан для исследования широкого спектра вычислительных архитектур и, в частности, для изучения влияния аппаратных дефектов на общую производительность (97). Машина содержит более 200 000 аппаратных дефектов, и хотя любой из них может быть смертельным для обычного компьютера, она работает намного быстрее, чем «высокопроизводительные» однопроцессорные рабочие станции. Архитектура, устойчивая к дефектам, обусловлена высокой пропускной способностью связи, которая позволяет обходить дефекты. Лежащая в основе философия значительно отличается от обычных идей построения сложных компьютерных систем. Понимание, полученное в результате этих экспериментов, может иметь некоторые важные последствия для будущих компьютеров, основанных на любой наносборке, поскольку концепция построения машины учитывает дефекты как неотъемлемую часть ее конструкции (98).

3 ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Пленки LB были предложены для многих практических применений, охватывающих широкий спектр различных областей от биодатчиков до просветляющих покрытий и полностью оптических процессоров. Были достигнуты значительные успехи в конструировании молекул и LB-структур с функциями, и взаимосвязь между макроскопическими и молекулярными структурами была рассмотрена очень подробно. Тем временем было достигнуто четкое понимание основных принципов, регулирующих упаковку и структуру пленки LB. Однако, несмотря на этот значительный прогресс, пленки LB еще не нашли своего выхода на рынок, а конкурентные подходы оказались более успешными с коммерческой точки зрения. Тем не менее, методы LB остаются потенциально полезными из-за своей простоты и способности создавать молекулярные сборки, определенные на молекулярном уровне. В этом отношении пленки LB будут продолжать служить ценными модельными системами для решения основных научных проблем, таких как смачиваемость, трение и молекулярное распознавание.

4 ССЫЛКИ

1. Робертс Г., *Langmuir-Blodgett Films,* Plenum Press, Нью-Йорк, 1990.
2. Робертс, Г.Г., Прикладная научная перспектива компании Langmuir-Blodgett Films, *Adv. Phys.,* **34** , 475-512 (1985).
3. Петерсон, И.Р., Методы Ленгмюра-Блоджетта, в *Справочнике по молекулярной электронике* , Малер, Г., Мэй, В. и Шрайбер, М. (редакторы), Марсель Деккер, Нью-Йорк, 1994, стр. 47-77.
4. Гейнс Г.Л. *Нерастворимые монослои на границах раздела жидкость-газ . Изд-во* Wiley-Interscience, Нью-Йорк, 1966.
5. Ульманн, А., *Введение в ультратонкие органические пленки: от Ленгмюра-Блоджетта до самосборки* , Academic Press, Сан-Диего, Калифорния, 1991.
6. Каганер, М., Петерсон, И.Р., Кенн, Р., Ши, М., Дурбин, М. и Датта, П., Tiltod phoses монослоев жирных кислот, *J. Chem. физ.* , **102** , 9412-9422 (1995).
7. Mohwald, H., Фосфолипидные и фосфолипидно-белковые монослои на границе воздух/вода, *Annu. Преподобный физ. хим.* , **41** , 441-••• (1990).
8. МакКоннел, Х.М., Структуры и переходы в липидных монослоях на границе раздела воздух-вода, *Annu. Преподобный физ. хим.* , **42** , 171-205 (1991).
9. Ноблер, К.М. и Десаи, Р.К., Фазовый переход в монослоях, *Annu. Преподобный физ. хим.* , **43** , 207-236 (1991).
10. Ривьер С., Хенон С., Менье Дж., Шварц Д.К., Цао М.В. и Ноблер С.М. Текстура и фазовые переходы в ленгмюровских монослоях жирных кислот - сравнительный микроскоп под углом Брюстера и исследование поляризованной флуоресценции, *Дж. хим. физ.* , **101** , 10045-10051 (1994).
11. Knobler, C. и Schwartz D., Ленгмюр и самособирающиеся монослои, *Curr. Мнение Коллоидный интерфейс Sci.* , **4** , 46-51 (1999).
12. Типпманн-Крайер, П., Кенн, Р.М. и Мохвальд, Х., Структура, зависящая от толщины и температуры пленок Ленгмюра-Блоджетта из арахидата Cd, *Thin Solid Films* , **210/211** , 577-582 (1992).
13. Ши, М.С., Пэн, Дж.Б., Хуанг, К.Г. и Датта, П., Структура монослоев жирных кислот, перенесенных на стеклянные подложки из различных фаз монослоя Ленгмюра, Ленгмюр , **9 ,** *776-778* (1993).
14. Дурбин, М.К., Малик, А., Рихтер, А.Г., Хуанг, К.Г. и Датта, П., Рентгенодифракционное исследование *in situ отложений Ленгмюра-Блоджетта, Langmuir* , **13** , 6547-6549 (1997).
15. Gehlert, U., Fang, J. и Knobler C., Связь организации азимута молекулярного наклона с изображениями латеральной силы в монослоях, перенесенных на твердые субстраты, *J. Phys. Chem., B* , **102** , 2614-2617 (1998).
16. Фэнг, Дж., Гелерт, У., Шашидар, Р. и Ноблер, С., Отображение азимутального порядка наклона в монослоях с помощью жидкокристаллического оптического усиления, *Ленгмюр* , **15** , 297-299 (1999).
17. Spratte, K., Chi, L. и Riegler, H., Физисорбционная нестабильность во время динамического ленгмюровского смачивания, *Europhys. лат.* **25** , 211-217 (1994).
18. Спратте К. и Риглер Х. Стационарная морфология и состав смешанных мономолекулярных пленок на границе раздела воздух-вода вблизи трехфазной линии: модельные расчеты и эксперименты, *Ленгмюр* , **10** , 3161-3173 (1994). ).
19. Адамсон, А.В., *Физическая химия поверхностей* , Wiley, Нью-Йорк, 1993.
20. Gleiche, M. и Chi, LF, Наноскопические решетки каналов с контролируемым анизотропным смачиванием, *Nature (London)* , **403** , 173-175 (2000).
21. Климов В.И., Михайловский А.А., МакБранч Д.У., Лезердейл К.А. и Бавенди М.Г., Квантование многочастичных оже-скоростей в полупроводниковых квантовых точках, *Наука* , **287** , 1011-1013 (2000).
22. Мюррей С.Б., Каган С.Р. и Бавенди М.Г., Самоорганизация нанокристаллитов CdSe в трехмерные сверхрешетки с квантовыми точками, *Science* , **270** , 1335-1338 (1995).
23. Collier, BP, Vossmeyer, T. и Heath, JR, Нанокристаллические сверхрешетки, *Annu. Преподобный физ. хим.* , **49** , 371-404 (1998).
24. Kotow, N., Meldrum, F., Wu, C. и Fendler, J., Слой моночастиц и многочастичные слои типа Ленгмюра-Блоджетта кластеров сульфида кадмия с размерным квантованием, *J. Phys. хим.* , **98** , 2735-2738 (1994).
25. Kotow, N., Meldrum, F., Wu, C. and Fendler, J., Слои моночастиц нанокристаллитов диоксида титана с контролируемыми расстояниями между частицами, *J. Phys. хим.* , **98** , 8827-8830 (1994).
26. Cassagneau, T., Fendler, JH и Mallouk, TE, Оптические и электрические характеристики ультратонких пленок, самостоятельно собранных из наночастиц TiO2, покрытых 11-аминоундекановой кислотой, и гидрохлорида *полиаллиламина , Langmuir* , **16** , 241-246 (2000).
27. Мелдрам Ф., Котов Н. и Фендлер Дж. Получение монослоев и мультислоев в виде частиц из наноразмерных магнитных кристаллитов, стабилизированных поверхностно-активным веществом, *J. Phys. хим.* , **98** , 4506-4510 (1994).
28. Мелдрам Ф., Котов Н. и Фендлер Дж., Использование стабилизированных поверхностно-активными веществами коллоидных нанокристаллов серебра в конструировании одно- и многочастичных пленок Ленгмюра-Блоджетт, *Ленгмюр* , **10** , 2035-2040 (1994).
29. Guerin, F., Tian, YC и Fendler, JH, Монослой дигексадецилфосфата, нанесенный на кристаллиты [Ru(bpy) *(* 3 *)* ] *(* 2 + *)* , исследован с помощью сканирующей оптической микроскопии ближнего поля, *J. Phys. Chem., B* , **103** , 7882-7888 (1999).
30. Ленгмюр И. и Шафер В., *J. Am. хим. Soc.,* ***57*** *,* 1С07-»»»» (1938).
31. Хит, Дж.Р., Ноблер, С.М. и Лефф, Д.В., Фазовые диаграммы давления/температуры и сверхрешетки органически функционализированных монослоев металлических нанокристаллов – влияние размера частиц, распределения по размерам и поверхностного пассиванта, *J. Phys. Chem., B* , ***101*** , 189-197 (1997).
32. Collier, P., Saykally, R., Shiang, JJ, Henrichs, SE и Heath, JR, Обратимая настройка монослоя серебряных квантовых точек через переход металл-изолятор, *Science* , ***277*** , 1978-1979 (1997).
33. Борен, К.Ф. и Хаффманн, Д.Р., *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* , Wiley, Нью-Йорк, 1983.
34. Маркович Г., Коллиер С.П. и Хит Дж.Р., Обратимый переход металл-диэлектрик в упорядоченных монослоях металлических нанокристаллов, наблюдаемый с помощью импедансной спектроскопии, *Phys. Преподобный Летт.* , ***80*** , 3807-3810 (1998).
35. Ким С.Х., Медейрос-Рибейро Г., Ольберг Д.А.А., Уильямс Р.С. и Хит Дж.Р., Индивидуальные и коллективные электронные свойства нанокристаллов серебра, *J. Phys. Chem., B* , ***103*** , 10341-10347 (1999).
36. Лефебюр С., Менагер С., Кабуил В., Ассенхаймер М., Галле Ф. и Фламан С., Ленгмюровские монослои монодисперсных магнитных наночастиц, покрытых поверхностно-активным веществом, *J. Phys. Chem., B* , ***102*** , 2733-2738 (1998).
37. Торимото Т., Ямасита М., Кувабата С., Саката Т., Мори Х. и Йонеяма Х. Изготовление цепей наночастиц CdS вдоль двойных цепей ДНК, *J. Phys. Chem., B* , ***103*** , 8799-8803 (1999).
38. Шварц, Д.К., Структура пленки Ленгмюра - Блоджетта, *Surf. науч. Rep.* , ***27*** , 241-334 (1997).
39. Kurthen, C. и Nitsch, W., Пленка Ленгмюра-Блоджетт из водорастворимого амфифильного соединения путем конвективного сжатия монослоя, *Thin Solid Films* , ***188*** , 5-8 (1990).
40. Альбрехт, О., Мацуда, Х., Эгучи, К. и Накагири, Т., Конструкция и использование машин для напыления LB для пилотного производства, *Thin Solid Films* , ***285*** , 152-156 (1996).
41. Бойд, Р.В., *Нелинейная оптика* , Academic Press, Бостон, Массачусетс, 1992.
42. Шен, Р., *Принципы нелинейной оптики* , Wiley, Нью-Йорк, 1984.
43. Кехнер, В., *Твердотельные лазеры* , издательство Springer-Verlag, 1992.
44. Прасад, П. и Уильямс, Д.Дж., *Введение в нелинейные оптические эффекты в молекулах и полимерах* , Вили, Нью-Йорк, 1991.
45. Cai, CZ, Liakatas, I., Wong, MS, Bosch, M., Bosshard, C., Gunter, P., Concilio, S., Tirelli, N. and Suter, UW, Донорно-акцепторно-замещенный фенилэтенил битиофены: высокоэффективные и стабильные нелинейные оптические хромофоры, *Org. лат.* , ***1*** , 1847-1849 (1999).
46. Мардер С.Р., Киппелен Б., Джен А.К.-Ю. и Пейгамбарян, Н., Дизайн и синтез хромофоров и полимеров для электрооптических и фоторефрактивных применений, *Nature (London)* , ***388*** , 845-851 (1997).
47. Williams, DJ, Органические полимерные и неполимерные материалы с большими оптическими нелинейностями, *Angew. хим. Междунар. Эд. англ.* ***23*** , 690-697 (1984).
48. Шрадер С., Заулс В., Дитцель Б., Флуэрару К., Прешер Д., Райхе Дж., Мотшманн Х. и Бремер Л. Линейные и нелинейные оптические свойства Ланг- muir-Blodgett мультислои из хромофорсодержащих полимеров ангидрида малеиновой кислоты, *Матер. науч. англ. С* , **8-9** , 527-537 (1999).
49. Эшвелл, Г.Дж., Чжоу, Д.Дж. и Скьоннеманд, К., Пленки Z-типа двуногого оптически нелинейного красителя, *Mol. Кристалл. жидкость хруст., разд. А* , **337** , 413-416 (1999).
50. Ashwell, GJ, Zhou, DJ и Huang, CH, Пленки Z-типа Ленгмюра-Блоджетта из трехкомпонентного оптически нелинейного красителя, *Colloids Surf., A* , **155** , 47-50 (1999).
51. Эшвелл Г.Дж., Ханда Т. и Ранджан Р., Улучшенная генерация второй гармоники гомомолекулярными пленками Ленгмюра-Блоджетта прозрачного красителя, *J. Opt. соц. Am., B* , **15** , 466-470 (1998).
52. Zhou, DJ, Ashwell, GJ и Huang, CH, Улучшенная генерация второй гармоники из монослоев Ленгмюра-Блоджетта ионно-комбинированного бис-хромофорного цинкового комплекса, *Chem. лат.* , 7-8 (1997).
53. Эшвелл, Г.Дж., Уокер, Т.В., Лисон, П., Груммт, У.В. и Леманн, Ф., Улучшенная генерация второй гармоники из пленок Ленгмюра-Блоджетта, *Ленгмюр* , **14** , 1525-1527 (1998).
54. Мотшманн Х., Пеннер Т., Армстронг Н. и Энзенилимба М. Аддитивные нелинейные восприимчивости второго порядка в мультибислоях Ленгмюра-Блоджетта: проверка модели ориентированного газа *// J. Phys. хим.* , **97** , 3933-3936 (1993).
55. Wijekoon, WMKP, Wijaya, SK, Bhawalkar, JD, Prasad, PN, Penner, TL, Armstrong, NJ, Ezenyilimba, MC and Williams, DJ, Генерация второй гармоники в многослойных пленках Ленгмюра-Блоджетта из синих прозрачных органических полимеров , *Дж. Ам. хим. соц.* , **118** , 4480-4483 (1996).
56. Вербист, Т., Эльшохт, С.В., Кауранен, М., Хеллеманс, Л., Снауварт, Дж., Наколлс, К., Кац, Т. и Персонс, А., Сильное улучшение нелинейных оптических свойств за счет надмолекулярной хиральности, *Наука* **282** , 913-915 (1998).
57. Пеннер, Т.Л., Мотшманн, Х.Р., Армстронг, Н.Дж., Энзенилимба, М.С. и Уильямс, Д.Дж., Эффективная синхронизированная по фазе генерация второй гармоники синего света в органическом волноводе, *Nature (London)* , **367** , 49-51 (1994).
58. Далтон Л.Р. Полимерные электрооптические модуляторы. от дизайна хромофора до интеграции с полупроводниковой и кварцевой волоконной оптикой, *Ind. Eng. хим. Рез.* , **38** , 8-33 (1999).
59. Каллури С., Зиари М., Чен А., Чуянов В., Штайер В.Х., Чен Д., Джатали Д., Феттерманн Х.Р. и Далтон Л.Р., Монолитная интеграция волноводных полимерных электрооптических модуляторы на схемах СБИС, *ИЭЭ Фотон. Тех. лат.* , **8** , 644-646 (1996).
60. Cheng, D., Fettermann, HR, Steier, WH, Dalton, LR, Weng, W. and Shi, Y., Демонстрация электрооптического полимерного модулятора 110 ГГц, *Appl. физ. лат.* , **70** , 2082-2084 (1997).
61. Ченг, Л.-Т., Там, В., Мардер, С.Р., Стигман, А.Э., Риккен, Г. и Спенглер, К.В. Экспериментальные исследования нелинейной оптической поляризуемости органических молекул. II. Исследование зависимостей сопряжения, *J. Phys. хим.* , **95** , 10643-10652 (1991).
62. Ченг Л.-Т., Там В., Стивенсон С.Х., Мередит Г.Р., Риккен Г. и Мардер С.Р. Экспериментальные исследования нелинейной оптической поляризуемости органических молекул. I. Методы и результаты для производных бензола и стильбена, *J. Phys. хим.* , **95** , 10631-10643 (1991).
63. Палчетти Л., Соттини С., Грандо Д., Джорджетти Э., Риччери Р. и Габриелли Г.И. Электрооптическая модуляция света лазерного диода интерференцией мод в многослойном волноводе, включающем 2-докозиламино- 5-нитропиридин Ленгмюра - пленка Блоджетт, *Appl. физ. лат.* , **72** , 873-875 (1998).
64. Рен, А. и Далтон, Л.Р. Электроактивные полимеры, включая нелинейно-оптические полимеры, *Curr. Мнение Коллоидный интерфейс Sci.* , **4** , 165-171 (1999).
65. Halvorson, C. and Heeger, AJ, Поглощение двух фотонов и сверхбыстрые оптические вычисления, *Synth. Встретились.* , **71** , 1649-1652 (1995).
66. Stegeman, G. и Torruellas, W., Нелинейные материалы для обработки информации и связи, *Philos. Транс. Р. Соц. Лонд., физ. науч. англ.* , **354** , 754-756 (1996).
67. Лютер-Дэвис, Б. и Самок, М., Нелинейные оптические органические материалы третьего порядка для фотонного переключения, *Curr. Мнение Solid State Mater. науч.* , **2** , 213-219 (1997).
68. Ван З., Хаган Д., ВанСтриленд Э., Зисс Дж., Видаковик П. и Торруэллас В. Каскадные эффекты второго порядка в *N* -4-нитрофенил- L - пролиноле в молекулярном монокристалл, *J. Opt. соц. Am., B* , **14** , 76-86 (1997).
69. Baek, Y., Schiek, R., Stegeman, G., Krijnen, G., Baumann, I. и Sohler, W., Полностью оптическое интегрированное переключение Маха-Цендера из-за каскадных нелинейностей, *Appl. физ. лат.* , **68** , 2055-2057 (1996).
70. Босхард, К., Каскадирование нелинейностей второго порядка в полярных материалах, *Adv. Матер.* , **8** , 385-392 (1996).
71. Нельсон, С.Г., Джонстон, К.С. и Йи, С.С., Высокочувствительный датчик поверхностного плазмонного резонанса на основе обнаружения фазы, *Sensors Actuators, B* , **35/36** , 187-199 (1996).
72. Kambhampati, D. и Knoll, W., Поверхностная плазмонная оптика, *Curr. Мнение Коллоидный интерфейс Sci.* , **4** , 273-280 (1999).
73. Guillaud, G., Simon, J. и Germain, JP, Металлофталоцианины - газовые датчики, резисторы и полевые транзисторы, *Coord. хим. Rev.* , **180** (2), 1433-1484 (1998).
74. Лезнофф, С.С. и Левер, А.Б., *Фталоцианины, свойства и применение* , тома 1-4, VCH, Нью-Йорк, 1989-1996.
75. Арнольд Д.П., Манно Д., Микоччи Г., Серра А., Тепоре А. и Валли Л. Димеры порфиринов, связанные сопряженным алкиновым мостиком – новые фрагменты для роста Ленгмюра – Пленки Блоджетт и их применение в газовых датчиках, *Ленгмюр* , **13** , 5951-5956 (1997).
76. Емельянов И.Л., Хатко В.В. Газочувствительные свойства композиционных пленок Ленгмюра-Блоджетт: влияние толщины пленки и концентрации Cd 2 + дополнение к подэтапу, *Sensors Actuators, B* , **60** , 221-227 (1999).
77. де Саха, Р., Соуто, Дж., Родригес-Мендез, М.Л. и де Саха, Дж.А., Матрица сенсоров бис-фталоцианина лютеция для обнаружения триметиламина, *Mater. науч. Eng., C* , **8-9** , 565-568 (1999).
78. Zislperger, M. и Knoll, M., Многоточечный параллельный онлайн-мониторинг реакций межфазного связывания с помощью поверхностной плазмонной микроскопии, *Prog. Коллоидный полим. науч.* , **109** , 244-253 (1998).
79. Дурр, Х. и Лоран, Б., *Фотохромизм: молекулы и системы* , издательство Elsevier, Амстердам, 1991.
80. Секи, Т. и Ичимура, К., Формирование и осаждение Ленгмюром-Блоджетт монослоев поли(винилового спирта), имеющих азобензольные боковые цепи, *Polym. коммун.* , **30** , 108-110 (1989).
81. Ичимура, К., Поверхностная фоторегуляция молекулярных ансамблей как молекулярных систем командир/солдат, *Supramol. науч.* , **3** , 67-73 (1996).
82. Knobloch, H., Orendi, H., BUchel, M., Seki, T., Ito, S. и Knoll, W., Индуцированное фотохромной поверхностью переключение жидкокристаллических оптических волноводных структур, *J. Appl. Phys.,* ***77*** *,* 481-487 (1995).
83. Аоки К., Секи Т., Судзуки Ю., Тамаки Т., Хосоки А. и Ичимура К. Факторы, влияющие на фотоиндуцированную ориентацию нематических жидких кристаллов молекулярными пленками азобензола, *Ленгмюр* ***8*** , 1007–1013 (1992).
84. MOller, G., Harke, M., Prescher, D. и Motschmann, H., Управление образованием микрокапель светом, *Langmuir* , ***14*** , 4955-4958 (1998).
85. LipOwsky, R., Lenz, P. и Swain, PS, Смачивание и удаление влаги из структурированных и отпечатанных поверхностей, *Colloids Surfaces, A* , ***161*** , 3-22 (2000).
86. Мартин, А.С. и Сэмблз, Дж.Р., Молекулярная ректификация, фотодиоды и симметрия, *Nanotechnology* , ***7*** , 401-405 (1996).
87. Мецгер, Р. М., Электрическое выпрямление молекулой: появление унимолекулярных электронных устройств, *Acc. хим. Рез.* , ***32*** , 950-957 (1999).
88. Aviram, A. и Ranter, M., *Chem. физ. лат.* , ***29*** , 277-283 (1974).
89. Вэй, Ю., Лу, З., Юань, К. и Ган, К., Молекулярная электроника: стратегии и прогресс в Китае, *IEEE Eng. Мед. биол.* , ***16*** , 53-61 (1997).
90. Вей Ю. Молекулярная электроника – будущее биоэлектроники // *Супрамол. науч.* , ***5*** , 723-731 (1998).
91. Полимерополос Э., Мобиус Д. и Кун Х., Молекулярные сборки с функциональными единицами сенсибилизирующих и проводящих молекулярных компонентов: фотонапряжение, темновая проводимость и фотопроводимость, *Thin Solid Films* , ***68*** , 173-179 (1980).
92. Геддес, Н.Дж., Сэмблс, Дж.Р., Джарвис, Д., Паркер, В. и Сандман, Д.Дж., Изготовление и исследование асимметричных вольт-амперных характеристик структуры металл/Ленгмюр-Блоджетт/металл, *Appl. физ. лат.* , ***56*** , 1916 - 1919 (1990).
93. Ashwell, GJ, Sambles, JR, Martin, AS, Parker, WG и Slablewski, M., Выпрямляющие характеристики пленок Mg/C 16 H 33 -Q 3 C LB/структур Pt, *J. Chem. соц., хим. Комм.* , 1374-1376 (1990).
94. Мецгер Р.М., Чен Б., Хопфнер У., Лакшмикантам М., Вийом Д., Каваи Т., Ву Х.Л., Татибана Х., Хьюз Т., Сакураи Х., Болдуин, JW, Hosch, C., Cava, M. и Brehmer, L., Унимолекулярная электрическая ректификация в трицианохинодиметаниде гексадецилхинолиния, *J. Am. хим. соц.* , ***119*** , 10455-10466 (1997).
95. Брэди, А.С., Ходдер, Б., Мартин, А.С., Сэмблз, Дж.Р., Юэлс, С.П., Джонс, Р., Бриддон, П.Р., Муса, А.М., Панетта, К.А.Ф. и Маттерн, Д.Л., Молекулярная ректификация с вертикальной перемычкой *М.* ( пленка *D* -sigma- *A* LB) вертикальные стержневые соединения *M* , *J. Mater. хим.* , ***9*** , 2271-2275 (1999).
96. Шаллер, Р.Р., Закон Мура: прошлое, настоящее и будущее, *IEEE Spectrum* , ***34*** (6) 52-56 (1997).
97. Кларк Д., TERAMAC — путь к реальным нанотехнологиям, *IEEE Comput. науч. англ.* , ***5*** , 88-90 (1998).
98. Хит, Дж., Кукес, П., Снайдер, Г. и Уильямс, Р., Архитектура компьютера, устойчивая к дефектам: возможности для нанотехнологий, *Наука* , ***280*** , 1716-1721 (1998).