

Академія наук України
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Лозовський Валерія Зіновійович

ВПЛИВ ЛАТЕРАЛЬНИХ ВЗАЄМОДІЯ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОЛЕКУЛ, ЩО АДСОРБОВАНІ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Спеціальність 01.04.07

Фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Дисертації на пошукання вченого ступеню
доктора фізико-математичних наук

Донецьк- 1994

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00801796 (V)

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті фізики напівпровідників АН України

Офіційні опоненти -

доктор фізико-математичних наук, професор Ф. Г. Басс

доктор фізико-математичних наук, професор Г. С. Плотніков

доктор фізико-математичних наук, ст. н. с. Є. П. Стефановський

Провідна організація - Інститут фізики АН України

AB 29887

Захист відбудеться "7" квітня 1994р. о 9³⁰ годині на засіданні спеціалізованої Ради Д 016.32.01 при Донецькому фізико-технічному інституті АН України, 340114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 72

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Донецького фізико-технічного інституту АН України.

Автореферат розослано "1" 03 1994р.

Вчений секретар спеціалізованої ради,

кандидат фізико-математичних наук *Соловйов* Ю. С. Соловйов

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність теми

Розвиток науки та технологій напівпровідників привів до того, що традиційні електронні пристрої наближаються до своєї фізичної межі по розмірам, швидкодії та щільності зберігання інформації. Таким чином, останнім часом виникає наполеглива потреба розвитку принципово нових підходів та систем для обробки та зберігання інформації. Перспективними напрямками для вирішення цих задач є створення систем молекулярної електроніки та перехід до роботи в оптичному діапазоні частот [1-5]. Це, по-перше, дозволить перенести обробку інформації на молекулярний рівень і дасть змогу різко знизити розміри та енерговитрати нових пристроїв, а також підвищити щільність зберігання інформації. По-друге, це дозволить суттєво підвищити ємність каналів зв'язку та здійснити повний розв'язок різноманітних ланцюгів приладів. Оскільки характерні часи оптичних процесів в молекулах досягають величин 10-100 пс, то частоти переключення елементів можуть досягнути 10^{10} - 10^{11} Гц.

Для вирішення поставлених задач необхідно навчитися керувати оптичними властивостями молекулярних систем. Однак треба мати на увазі, що на перших етапах розробки систем молекулярної електроніки ці системи повинні бути сумісними з вже існуючими напівпровідниковими планарними системами. Для будування систем молекулярної електроніки, що працюють в оптичному діапазоні частот, зручно використовувати молекули органічних бар'яків, оскільки вони характеризуються високими значеннями перетину поглинання світла та квантового виходу люмінесценції [6].

Для систем з органічними барвниками, що адсорбовані на поверхні напівпровідників, методами керування їх властивостями можуть бути, наприклад: а) прикладання зовнішніх полів; б) дія зовнішнього оптичного випромінювання в області частот, що впливають як на стан напівпровідникової підкладки, так і на стан молекули барвника; зміни локального поля на молекулі, що обумовлені переходом адсорбента з одної фази в іншу. Як результат такого впливу можуть бути зміни практично всіх властивостей молекул: розташування та форми ліній поглинання і люмінесценції; широчини цих смуг; перетину поглинання та квантового виходу та ін. Окрім цього, важливим аспектом в практичних застосуваннях є використання нелінійних властивостей систем, що розглядаються. До цих нелінійних явищ, що цікаві з точки зору їх застосування в молекулярній електроніці, в першу чергу слід віднести генерацію другої гармоніки та ефект електромагнітної луни. Перше з цих явищ може наприклад бути дуже корисним при будівництві пристроїв для перетворення сигналів, а друге - в лініях затримки.

Все це визначає актуальність та практичне значення досліджень, що були виконані в цій роботі.

Найпростішими системами молекулярної електроніки можуть бути шари молекул, що адсорбовані на поверхні твердого тіла. Існують два принципово різних механізми утримання молекули біля поверхні - хімічна та фізична адсорбція.

З одного боку при хімічній адсорбції завдяки наявності хімічних зв'язків молекул з поверхнею утворюються достатньо тривкі покриття. Їх геометрія часто визначається розташуванням активних центрів на поверхні. І при спеціально приготованих поверхнях ця

геометрія може бути задана необхідним чином. З іншого боку, хімічна адсорбція означає наявність хімічних реакцій на поверхні при яких молекули втрачають свою індивідуальність. Їх властивості (зокрема їх оптичні властивості) в адсорбованому стані можуть досить істотно відрізнятись від таких у молекул в слабких розчинах. Ці зміни будуть сильно залежати від типу адсорбента та деталей топології поверхні, що при сучасному стані технології є величиною неконтрольованою.

При фізадсорбції, оскільки утримування молекул поблизу поверхні відбувається без утворення хімічних зв'язків, можна говорити про збереження адсорбованими молекулами своєї індивідуальності. Їх властивості в адсорбованому стані будуть не дуже сильно відрізнятись від таких для молекул в слабкому розчині. Треба також мати на увазі що властивості молекул, особливо їх оптичні властивості, добре вивчені для молекул в слабкому розчині. Це також говорить на користь застосування систем з фізично адсорбованими молекулами. З іншого боку, слабкі фізичні зв'язки не дозволяють отримувати зручні в технологічному відношенні механічно тривкі покриття. Однак, розвиток технології покриття плівок Ленгмюра-Блоджетт кремніюорганічними шарами [7] дає надію на подолання цього недоліку. Крім цього, відносна простота систем з фізично адсорбованими молекулами робить їх більш зручними для вивчення. Тому в цій роботі основна увага приділяється розгляду шарів фізично адсорбованих молекул.

Метою дисертаційної роботи є вивчення особливостей властивостей фізично адсорбованих молекул, що обумовлені

взаємодіями молекул всередині шару (латеральні взаємодії), зокрема, їх оптичних властивостей. Згідно цьому, при виконанні дисертаційної роботи було поставлено такі задачі:

1. Розглянути механізми фізичної адсорбції з метою виявлення ролі нелінійних процесів в поляризованості молекули та адсорбенту при формуванні потенціалу фізичної адсорбції. Виявити вплив латеральних взаємодій на потенціал фізичної адсорбції.

2. Побудувати теорію лінійного відгуку на зовнішнє електричне поле шаром молекул, що адсорбовані на поверхні твердого тіла. На основі функції лінійного відгуку вивчити лінійні оптичні ефекти в системах, що розглядаються: поглинання світла та розповсюдження локалізованих електромагнітних хвиль.

3. Оцінити роль зовнішньої підсвітки в ефектах поглинання світла та люмінесценції в шарах молекул, що адсорбовані на поверхні напівпровідника.

4. Дослідити вплив латеральних взаємодій на процеси розсіяння випромінювання, що падає на молекулярну плівку.

5. Дослідити нелінійні оптичні властивості шарів адсорбованих молекул - генерацію другої гармоніки та двоімпульсну електромагнітну луку.

6. Розглянути можливість формування неоднорідних структур в шарі адсорбованих молекул з метою керування властивостями поверхневих хвиль. Побудувати теорію фазових переходів в поляризації підсистемі молекулярного шару та вивчити вплив фазових переходів в адсорбенті на люмінесценцію адсорбованих молекул.

В відповідності з цими задачами, в роботі, проведено дослідження

моделей шарів адсорбованих молекул, використовуються такі наближення:

- Для опису оптичних властивостей молекулярних плівок в довгохвильовому діапазоні (це діапазон видимого світла) використовується електродипольне наближення [8]. Це означає, що: 1) вважається нехтовано малим внесок оптичних переходів більш високі симетрії, ніж електродипольні; 2) урахування короткохвильових компонент локального поля на молекулі проводиться перевизначенням сприйнятливості однієї адсорбованої молекули. [9,10].

В теорії використовується феноменологічний підхід, що заснований на методі функція Гріна. В роботі вважається заданою функція лінійного відгуку однієї адсорбованої молекули $\hat{\alpha}$. Для якісних оцінок використовується вираз для $\hat{\alpha}$, що відповідає системі з однією вузькою лінією поглинання, але загальні співвідношення залишаються вірними для будь якої конкретної моделі, в рамках якої було одержано тензор $\hat{\alpha}$.

Наукова новизна роботи. При вирішенні поставлених задач в роботі вперше отримані такі наукові результати:

- Побудовано теорію фізичної адсорбції багатоатомних молекул, де потенціал притягання зумовлений пом'якшенням одного з електронно-коливальних (або коливальних) рівнів молекули. В рамках цієї теорії показано, що завдяки нелінійності поляризованості молекули та адсорбенту, на малих відстанях від поверхні виникає потенціал відштовхування, що має полеву природу;

- Сформульовано оптичну теорему для функції лінійного відгуку $\hat{\chi}$ ультратонких плівок та субмоношарових покриттів і розраховано

тензор лінійного відгуку, що задовільняє оптичні теоремі;

- Знайдено новий тип електромагнітних хвиль, що локалізовані на молекулярній плівці, які, на відміну від відомих поверхневих поляритонів, можуть існувати в області частот, де діелектрична функція адсорбента позитивна і можуть збуджуватись випромінюванням як р-, так і s- поляризаціі;

- Для молекул, що мають великі значення статичної поляризуємості передбачено ефект розщеплення ліній поглинання світла, обумовлений частотнозалежними латеральними взаємодіями. Цей ефект найбільш яскраво повинен проявитися при адсорбції асоціатив молекул, які мають в спектрі поглинання одну потужну вузьку лінію;

- Передбачено ефект аномального дифузного розсіювання р-поляризованого світла шаром молекул, що адсорбовані на гладкій поверхні твердого тіла;

- Запропоновано нове роз'яснення ефекту підсилення комбінаційного розсіювання s-поляризованого світла молекулами, що адсорбовані на гладкій поверхні твердого тіла;

Положення, які виносяться на захист:

1. Новий механізм фізичної адсорбції багатоатомних молекул на поверхні твердого тіла. Цей механізм полягає в тому, що пов'язується один з коливальних або електронно-коливальних рівнів молекули при взаємодії молекули з твердим тілом в результаті чого у молекули з'являється відмінний від нуля дипольний момент і виникає потенціал притягнення молекули до поверхні.

2. Співвідношення, що пов'язують уявну та дійсну частини відгуку на зовнішнє поле шару адсорбованих молекул, що мають смисл оптичної теоремі.

3. Теорія лінійного відгуку на зовнішнє поле шара адсорбованих молекул, в рамках якої розраховано тензор сприйнятливості молекулярного шару.
4. Теорія еліпсометрії надтонких моно- і суб- моношарових молекулярних покриттів.
5. Ефект розщеплення лінії поглинання шаром адсорбованих молекул (або молекулярних асоціатів), що обумовлення частотнозалежними латеральними взаємодіями. Цей ефект найбільш яскраво повинен проявитися при адсорбції асоціатів молекул, які мають в спектрі поглинання одну потужну вузьку лінію;
6. Новий тип електромагнітних хвиль, що локалізовані на молекулярній плівці на поверхні твердого тіла. Ці хвилі можуть бути збуджені зовнішнім випромінюванням як р-, так і s- поляризації, та на відміну від поверхневих поляритонів можуть існувати в частотному діапазоні де діелектрична функція адсорбенту є позитивною.
7. Ефект аномального дифузного розсіяння світла шаром молекул, що адсорбовані на гладкій поверхні твердого тіла з рівномірним розподіленням молекул в площині шару. Цей ефект полягає в виникненні потоку дифузно розсіяного світла, що направлення під кутом до нормалі до поверхні, який відрізняється від кута падіння на систему р- поляризованого світла.
8. Теорія неоднорідних структур та орієнтаційних фазових переходів по концентрації в суб- моношарових молекулярних покриттях.

Практична цінність роботи. Результати дисертаційної роботи спрямовані на використання в молекулярній електроніці та оптоелектроніці. Застосування методів керування оптичними

властивостями молекулярних систем, що розглянуті в роботі (дія зовнішнього поля, фазові переходи в адсорбенті) дозволить будувати прилади молекулярної електроніки, властивостями котрих можна керувати простими малоенергетичними впливами. Можливість виникнення неоднорідних структур дає змогу побудування керованих періодичних структур для ліній затримки де можливе підсилення поверхневих хвиль електричним струмом, що протікає в підкладці.

Публікації та апробація роботи.

Результати роботи опубліковані в 22 статтях в центральних вітчизняних та зарубіжних журналах (помічені зірочкою в списку цитованої літератури), доповідались та обговорювались на таких міжнародних та вітчизняних конференціях:

- XXI Уральська зимова школа-симпозиум фізиків-теоретиків, 1986р., Нижня Тагіл;

- V Республіканська конференція "Фізичні проблеми МДН-інтегральної електроніки", 1987р., Дрогобич;

- VI Всесоюзна школа-сеінар з питань фізики поверхні напівпровідників, 1987р., Одеса;

- 32 International Wissenschaft Colloquium, 1987, Ilmenau;

- II Всесоюзна школа-сеінар "Взаємодія електромагнітних хвиль з напівпровідниковими та напівпровідниково-діелектричними структурами", 1988р., Саратов;

- IX Республіканський сеінар з фізики та технології тонких плівок, 1988р., Івано-Франківськ;

- II Всесоюзна конференція з ВТНП, 1989р., Київ;

- XXII Всесоюзна конференція з фізики напівпровідників, 1990р., Київ;

- XXIII General Assembly of the International Union of Radio Science (URSI), 1990, Prague;

- International Conference "Physique en Herbe'92", 1992, Marseille;

- International Symposium "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids", 1992, Kazimierz Dolny;

- XI Українська школа-семинар "Спектроскопія молекул та кристалів", 1993р., Харків.

Особистий внесок автора. З 22 друкованих робіт, що лягли в основу цієї дисертації, 19 були написані в співавторстві. В усіх роботах автор приймав участь в постановці задач та особисто проводив аналітичні розрахунки. В експериментальних роботах автор брав участь в обговоренні результатів та побудові фізичних моделей явищ, що вивчалися. Чисельний аналіз був виконаний автором з допомогою к.ф.-м.н. Є.Г.Борщоговського, Ю.В.Демиденка, та С.В.Крюченка.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, шести глав, висновків, додатку та списку цитованої літератури. Робота викладена на 305 сторінках машинописного тексту, включаючи 35 рисунків, 2 таблиці та списку цитованої літератури з 168 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступній частині сформульовано проблематику й мету цього дослідження, подана загальна характеристика роботи, показано її актуальність.

В першій главі - "Механізми фізичної адсорбції молекул на

поверхні твердих тіл" - розглянуто особливості формування потенціалу адсорбції. Оскільки звичайно молекули органічних барвників адсорбуються на поверхні напівпровідників з малою енергією зв'язку, можна говорити про фізичну адсорбцію [11]. Тому в роботі основну увагу приділяється вивченню фізичної адсорбції.

З використанням флуктуаційно-дисипативної теореми одержано загальний вираз для ван-дер-ваальсового компонента потенціала фізичної адсорбції [12]

$$U(l) = - \frac{\hbar}{4\pi^2} \int_0^{\infty} d\omega (\text{cth}\beta) \text{Im} \left[\alpha_{ij}^{(o)}(\omega) \Phi_{j1}(0, l, l, \omega) \right] \quad (1)$$

де $\alpha_{ij}^{(o)}$ - поляризуємость ізольованої молекули, Φ_{j1} - частина функції Гріна G_{ij} адсорбента, яка в далекій хвильовій зоні описує відбиту від поверхні хвилю.

В простому діелектричному наближенні без урахування ефектів просторової дисперсії формула приймає вигляд, відомий в теорії дисперсійних взаємодій [13]

$$U(l) = - \frac{\hbar}{4\pi l^3} \int_0^{\infty} d\omega \alpha_{ij}^{(o)}(\omega) \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} . .$$

Розглянуто новий механізм формування потенціалу фізичної адсорбції, що обумовлений появою "м'якої" моди в енергетичному спектрі молекули. Для адсорбції молекул, що не мають спонтанного дипольного моменту P_o , показано, що існує критична відстань z_k від молекули до поверхні адсорбенту що визначає характер взаємодії молекули з поверхнею [14]. Таким чином на відстанях z від молекули до поверхні адсорбента менших ніж z_k у молекули виникає відмінний від нуля середній дипольний момент. Походження цього дипольного

моменту обумовлено тим, що при взаємодії молекули з адсорбентом один з коливальних рівнів енергії молекули Ω пом'якшується та при $z \rightarrow z_k$, $\Omega \rightarrow 0$. Таким чином, при $z > z_k$ енергія взаємодії молекули з поверхнею, що пов'язана з цим дипольним моментом, дорівнює нулю. Якщо молекула розташована на відстані від поверхні адсорбенту меншій, ніж z_k , у молекули з'являється відмінний від нуля індукційований дипольний момент \vec{P}_0 . Завдяки цьому виникає взаємодія молекули з поверхнею, що обумовлена наявністю \vec{P}_0 . Залежність енергії цієї взаємодії від відстані z описується формулою

$$U(z) = - \frac{(z^3 - z_k^3)^2 z^3}{4\alpha\beta[z^9 + (z_k')^9]} \theta(z_k - z), \quad (2)$$

де $\theta(z)$ - функція Хевисайда, α характеризує лінійну, а β - нелінійну поляризуємості молекули. При формуванні цього потенціалу суттєву роль відіграють нелінійні доданки в вільній енергії системи, що описують процеси нелінійної поляризуємості в молекулі (β) та адсорбенті (z_k').

Для молекул, що мають спонтанний дипольний момент, адсорбція по механізму типу "пом'якшена мода" відбувається трохи інакше [15]. На відміну від потенціалу адсорбції неполярної молекули, потенціал взаємодії полярної молекули з поверхнею твердого тіла, залежить від орієнтації віся молекули відносно нормалі до цієї поверхні і є не рівним нулю на будь-яких великих (але скінченних) відстанях від молекули до поверхні ($U(z) \neq 0$ при $z \rightarrow \infty$). В цьому разі, так же як для випадку адсорбції неполярної молекули, в формуванні цього потенціалу суттєву роль відіграють нелінійні доданки в вільній енергії системи.

Друга глава роботи - "Латеральні взаємодії молекул в шарі адсорбату" - присвячена вивченню загальних підходів при урахуванні латеральних взаємодій при дослідженні оптичних властивостей молекулярних шарів. Знайдено вираз для тензора лінійного відгуку молекулярного шару [16,17] (n - концентрація молекул)

$$\chi_{kl}(\vec{k}, \omega) = \left[\alpha_{kl}^{-1}(\omega) - n G_{lk}(\vec{k}, \omega, l, l) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Сформульовані загальні співвідношення, що пов'язують діяльність частини компонент тензору лінійного відгуку для систем, що розглядаються. Ці співвідношення мають смисл оптичної теореми і виражають собою закон зберігання енергії при перевипромінюванні молекулярною плівкою електромагнітних хвиль [10,18-20]. Це означає, зокрема, що тензор $\chi_{ij}(\vec{k}, \omega)$ повинен задовільняти оптичній теоремі. Вираз для сприйнятливості, що одержано в главі (див.(3)), задовільняє оптичній теоремі.

Оскільки при побудові функції $\chi_{ij}(\vec{k}, \omega)$ важливим моментом є знання поляризованості однієї адсорбованої молекули $\alpha_{ij}(\omega)$, в главі аналізується проблема побудови такої функції. З проблемою знаходження поляризованості $\alpha_{ij}(\omega)$ пов'язані еліпсометричні дослідження молекулярних плівок. Тому в главі побудовано теорію еліпсометрії молекулярних плівок [21,22]. Крім того, на основі отриманого тензора сприйнятливості молекулярного шару для рівномірного розподілення молекул в площині шару, вивчено вплив латеральних взаємодій на формування потенціалу фізичної адсорбції. Розглянуто два випадка такого впливу латеральних взаємодій - на ван-дер-ваальсову частину потенціалу притягнення та на потенціал адсорбції по механізму "пом'якшення моди". Виявилось, що

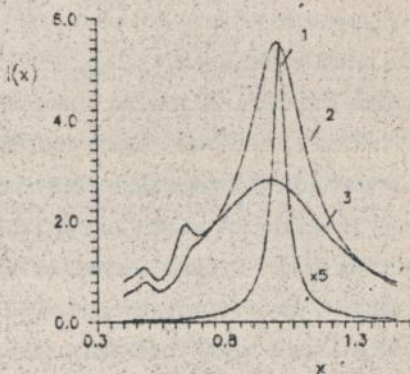
латеральні взаємодії можуть привести до достатньо великої зміни (на величини $\approx 20\%$) енергії зв'язку адсорбованих молекул.

В третій главі - "Лінійні оптичні ефекти в шарі адсорбованих молекул" - з використанням отриманого в другій главі виразу для сприйнятливості $\hat{\chi}$ проаналізовано вплив латеральних взаємодій на форму лінії поглинання світла шаром молекул [17]

$$I(\omega) = \text{Im} \left[\alpha_{11}^{-1}(\omega) - nG_{11}(\vec{k}, \omega, l, l) \right]^{-1}.$$

Показано, що коли молекула або молекулярний асоціат можуть бути описаними за допомогою однорезонансної моделі, для випадку, коли

вони мають великі значення статичної поляризуємості такий вплив є суттєвим - лінія не тільки розширюється, а можуть також з'являтися додаткові піки (див. рис. 1, де показано залежність форми лінії поглинання світла від ступеню покриття θ поверхні ZnS гіпотетичними молекулами з резонансною частотою $\omega_0 = 2\omega_{T0}$, ω_{T0} - частота



поперечного оптичного фону, $x = \omega/\omega_0$). Поява додаткових піків пов'язується з додатковими (в порівнянні з рішенням $\omega = \omega_0$) рішеннями дисперсійного рівняння

$$\det \left[\alpha_{kl}^{-1}(\omega) - nG_{lk}(\vec{k}, \omega, l, l) \right] = 0, \quad (4)$$

що обумовлені латеральними взаємодіями.

Розглянуто вплив зовнішньої оптичної накачки на люмінесцентні властивості молекул, що адсорбовані на поверхні напівпровідника [23]. Виявилось, що квантовий вихід люмінесценції $\eta = \int d\omega I(\omega)$ зменшується при збільшенні інтенсивності накачки. Зменшення η зі збільшенням інтенсивності накачки визначається, в основному, змінами умов внутрішньомолекулярної конверсії, що викликані змінами локального поля на молекулі. Однак форма лінії поглинання (люмінесценції) молекули з адсорбентом може визначатись полемим механізмом взаємодії молекули з адсорбентом. Як було показано числовим аналізом, зміни $\eta_{\max} / \eta_{\min}$ за рахунок внутрішньомолекулярної конверсії не перевищують одиниць, в той час, коли величини $\eta_{\max} / \eta_{\min}$, що спостерігаються на експерименті, можуть досягати десятків. Для пояснення отриманих результатів необхідно враховувати безпосередню взаємодію молекул з екситонною підсистемою, що може дати змогу додаткового каналу перенесення енергії збудженої молекули в підкладинку. З іншого боку відомо, що значний внесок в процеси тушіння люмінесценції дає концентраційний механізм, що обумовлений міграцією енергії прдовж шару адсорбату. Тому в главі також проаналізовано внески від різних механізмів релаксації енергії в процеси її перенесення та розглянуто вплив перенесення енергії на квантовий вихід люмінесценції молекул. Показано, що на відміну від добре вивчених випадків перенесення енергії серед молекул в розчині процес перенесення енергії вздовж шару молекул, що адсорбовані на поверхні твердого тіла вміщає нові механізми з урахуванням поверхневих збуджень в адсорбенті [24]. Цей новий механізм веде до того, що функція $F(R)$, що визначає швидкість перенесення енергії, на відміну від відомого випадку

індукційно-резонансного механізму Декстера-Ферстера, де

$$F(R) = (R_0/R)^n \quad (5)$$

з $n = 6, 8, 10$, може перейти в суму таких виразів з показниками 1, 1.5 та 2 (R_0 - критичний радіус перенесення, коли швидкість перенесення енергії дорівнює швидкості спонтанної дезактивації). Експериментально показано, що для молекул родаміна В, що адсорбовані на поверхні CdS, швидкість перенесення енергії описується величиною (5) з показником ≈ 3 . Це означає, що поряд зі стандартним в таких системах механізмом диполь-дипольної взаємодії суттєву роль відіграє непряме перенесення енергії поверхневими збудженнями в адсорбенті.

В главі розглянуто також електромагнітні хвилі, що локалізовані на молекулярній плівці. Виявилось, що вздовж плівки можуть розповсюджуватись хвилі, що відрізняються від відомих поверхневих поляритонів [25,26]. Ці хвилі можуть збуджуватись як р- (як в разі поверхневого поляритону), так і s- поляризованим зовнішнім випромінюванням. Уже в найпростішому випадку частотно незалежної величини діелектричної проникності підкладки існують три гілки таких хвиль: одна хвиля s- поляризації та дві хвилі р- поляризації. Оскільки ці хвилі існують в області частот, де дійсна частина діелектричної функції адсорбента позитивна, можна говорити про новий тип електромагнітних хвиль, що локалізовані на межі розподілу тверде тіло-зовнішнє середовище при наявності на цій межі шару адсорбованих молекул.

Вплив молекулярної плівки на поверхневі хвилі в адсорбенті проявляється в зсуві кривої закону дисперсії таких хвиль.

наприклад, якщо резонансна частота молекул лежить вище за частоту поперечного оптичного фонону (ω_{TO}) в адсорбенті, то такий зсув буде відбуватись в бік низьких частот. Величина такого зсуву залежить від статичної поляризуємості молекул, їхньої концентрації на поверхні та відстані l від молекулярної плівки до поверхні. На рис.2 показано залежність зсуву дисперсійної кривої поверхневого поляритону в GaAs від l ($\omega_{LO}/\omega_{TO} = 1.253$, ω_{LO} - резонансна частота молекули). Криві 1 та 2 відповідають значенням $l = 10^{-7}$ см, та 10^{-3} см відповідно. Крива 3 відповідає закону дисперсії поверхневого поляритона для вільної поверхні.

В разі резонансної (коли $\omega_{TO} < \omega_0 < \omega_{LO}$ - частота продольного оптичного фонона) взаємодії молекул з адсорбентом в спектрі зв'язаних коливань виникає енергетична щільна (див. рис.3, де $\omega_{LO}/\omega_{TO} = 1.15$; $l = 10^{-7}$ см).

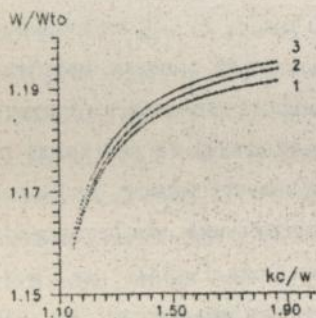


Рис.2

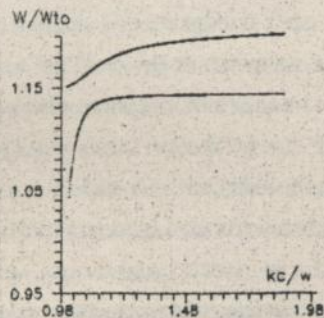


Рис.3

Цей результат узгоджується з відомими дослідженнями [38,39] резонансної взаємодії поверхневого поляритона та фонона в

перехідному шарі на поверхні твердого тіла.

Четверту главу - "Розсіювання світла субмоношаровим покриттям адсорбованих молекул" - присвячено вивченню особливостей процесів розсіювання електромагнітних хвиль системою адсорбованих молекул. Показано, що поряд з розсіюванням на шорсткостях підкладинки в дифузійний компонент розсіяної хвилі може давати внесок також молекулярний компонент, що є обумовлений розузгодженням фаз перевипромінюваного поля молекулами, що знаходяться в різних точках на поверхні адсорбенту [19,27]. Розрахунки потоку енергії когерентної та некогерентної складових розсіяного поля у випадках s - та p - поляризованого падаючого випромінювання показали, що в разі p - поляризованого падаючого випромінювання потік енергії розсіяного електромагнітного поля має напрямок, що відрізняється від нормалі до поверхні. В цьому разі напрямок потоку енергії визначається як характеристиками молекулярного шару і адсорбенту, так і кутим падіння зондуемого випромінювання.

З урахуванням міжмолекулярних взаємодій в шарі, отримано рівняння, що описують комбінаційне розсіювання світла (КРС) молекулами, що адсорбовані на поверхні твердого тіла. Показано, що латеральні взаємодії можуть відігравати суттєву роль при формуванні поля комбінаційно розсіяної хвилі [28]. Наприклад, відношення перерізу КРС молекулярного шару до перерізу КРС поодинокі адсорбовані молекули при s - поляризованій хвилі падаючого на систему випромінювання визначає коефіцієнт підсилення КРС

$$P_S = (\sigma_L / \sigma_M) = \left| \frac{\chi_{yy}(\vec{k}, \omega)}{\alpha_{\parallel}(\omega)} \left[1 + n G_{yy}(\vec{k}, \omega - \Omega) \chi_{yy}(\vec{k}, \omega - \Omega) \right] \right|^2. \quad (6)$$

З цієї формули видно, що існує можливість підсилювання КРС в-поляризованого світла за рахунок вибору частотного діапазону так, щоб робоча частота попадала в область резонансу функції $\chi_{yy}(\vec{k}, \omega - \Omega)$ (хвильовий вектор \vec{k} визначається частотою та кутом падіння хвилі опромінюючого поля). Цей випадок відрізняється від відомого в теорії резонансного КРС, оскільки резонанси функції $\chi_{yy}(\vec{k}, \omega - \Omega)$ визначаються специфікою латеральних взаємодій.

Аналогічно для випадку р-поляризованої хвилі падаючого випромінювання коефіцієнт підсилення перерізу КРС адсорбованими молекулами за рахунок латеральних взаємодій, визначається виразом

$$P_p = W_1 \cdot \left[\left(\beta_{\parallel}^{(-)}(\omega, \Omega) \cos \theta \right)^2 + \left(\beta_{\perp}^{(-)}(\omega, \Omega) \sin \theta \right)^2 \right]^{-2}, \quad (7)$$

$$\text{де } W_1 = \left[\chi_{xx}^{(-)}(\vec{k}, \omega - \Omega, \omega) \cos \theta + \chi_{xz}^{(-)}(\vec{k}, \omega - \Omega, \omega) \sin \theta \right]^2 + \left[\chi_{zx}^{(-)}(\vec{k}, \omega - \Omega, \omega) \cos \theta + \chi_{zz}^{(-)}(\vec{k}, \omega - \Omega, \omega) \sin \theta \right]^2,$$

а $\chi_{1j}^{(-)}(\vec{k}, \omega - \Omega, \omega)$ та $\chi_{1j}^{(+)}(\vec{k}, \omega + \Omega, \omega)$ - тензори відгуку системи на стоксовія та антистоксовія частотах відповідно є визначеними так, що $\langle P_1(\vec{k}, \omega \pm \Omega) \rangle = \chi_{1j}^{(\pm)}(\vec{k}, \omega \pm \Omega, \omega) E_j^{(o)}(\vec{k}, \omega)$.

З цієї формули слідує, що як і в випадку розсіювання в-поляризованого світла, при спеціальному виборі частоти падаючої хвилі можна очікувати підсилювання сигналу КРС за рахунок латеральних взаємодій. Таким чином, зміни перерізу КРС адсорбованими молекулами, що обумовлені латеральними взаємодіями, визначаються поведінкою ефективної сприйнятливості молекул в шарі $\hat{\chi}(\vec{k}, \omega)$. Латеральні

ральні взаємодії можуть також приводити до пригнічення ефекту КРС.

Чисельний аналіз показав, що коефіцієнт підсилення КР в поляризованого світла завдяки латеральним взаємодіям може досягати величин, порядку 10^2 - 10^4 . На поверхні іонного діелектрика коефіцієнти підсилення F_S та F_P можуть досягати кількох десятків. На рис. 4 та 5 показано рельєфи коефіцієнтів підсилення F_S та F_P як функцій ω та $\omega - \Omega$ для молекул з великою статичною поляризуємстю ($\alpha_0 \approx 10^{-17} \text{ см}^3$, $\omega_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$), що адсорбовані на поверхні іонного діелектрика.

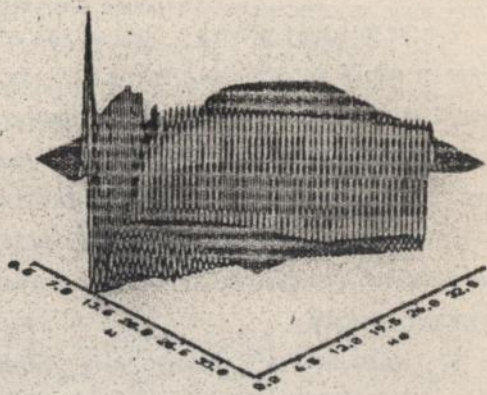


Рис. 4

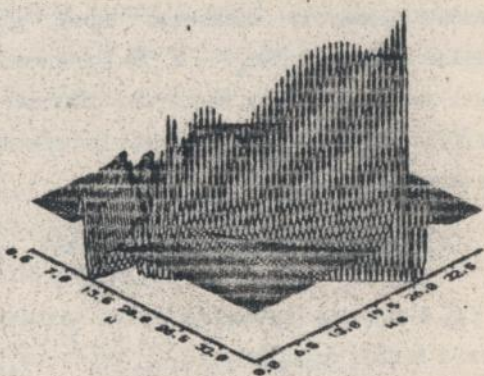


Рис. 5

Таким чином, окрім плазмонних механізмів в ефект підсилення

КРС можуть давати внесок латеральні взаємодії в шарі адоорбованих молекул.

В п'ятій главі роботи - "Нелінійні оптичні властивості молекулярних шарів на поверхні твердого тіла" - вивчені деякі нелінійні оптичні властивості шарів молекул, що адоорбовані на поверхні твердого тіла, таких як от ефекти генерації другої гармоніки та двоімпульсної електромагнітної луни.

Розраховано функцію нелінійного відгуку Σ на частоті другої гармоніки та розглянуто відбиття світла системою на другій гармоніці. Тензор

$$\Sigma_{ijk}(\omega, 2\omega, \theta) = -\chi_{iz}(2\omega)\chi_{1j}(\omega)\chi_{1k}(\omega)a(\theta)B^{-1}(\omega, \theta) \quad (8)$$

відіграє роль поляризуємості шару молекул на частоті другої гармоніки [29] $P_1(2\omega) = \Sigma_{ijk}(\omega, 2\omega, \theta)E_j^{(o)}(\omega)E_k^{(o)}(\omega)$. Існують області частот поблизу резонансів функції $\Sigma_{ijk}(\omega, 2\omega, \theta)$ (ці резонансні частоти позначимо через ω_a), що визначаються співвідношенням $Re B(\omega_a) = 0$, де поляризація молекул $P_1(2\omega)$ має великі значення. В цих частотних областях істотно підвищується амплітуда випромінюваного на другій гармоніці сигналу, електричне поле якого має вигляд

$$E_1(\vec{r}, z, 2\omega) = \frac{2n}{\pi} \int d\theta R(\theta) \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} G_{1j}(\vec{k}, l, l, 2\omega) P_j(\vec{k}, 2\omega),$$

де $R(\theta)$ є функція розподілу кутів нахилу дипольних моментів молекул в шарі адоорбату.

На основі такого підходу запропоновано удосконалення метод визначення орієнтації одновісних молекул в шарі адоорбату по генерації другої гармоніки.

Проаналізовано особливості формування сигналу двоімпульсної електромагнітної луни. Одержано вираз для поля сигналу луни, що є сформованим субмоношаровим покриттям адсорбованих молекул, що мають достатньо велике значення гіперполяризуємості, як відгук на два зондуєчих прямокутних імпульси [30]

$$E_1(\vec{r}, \omega) = n \left[\exp(i\vec{k}_1 \vec{r}) G_{1j}(\vec{k}_1, \omega) \Phi_j^{(2)}(\omega) \right], \quad (9)$$

де

$$\Phi_1(\omega) = 2410 \sigma_{sj \cdot k \cdot l} \cdot E_n^{(1)} E_p^{(2)} \int d\Omega F(\Omega, \Omega_L) \left\{ \theta_{j'm}^{(L)} [Q_{k'n}^{(L)} Q_{l'p}^{(L)}] \right\} \cdot \\ \cdot \exp(-2i\omega_1 \tau) \chi_{1j} \left[\vec{k}_1, -\Omega_L - 3i\Gamma_L \right] \exp(-4\Gamma_L \tau).$$

Тут $\hat{\sigma}$ є коефіцієнтом розкладу вільної енергії адсорбованої молекули по ступеням індукційованого дипольного моменту, що визначає нелінійну поляризуємость третього порядку, $F(\Omega, \Omega_L)$ є функцією розподілу резонансних частот молекул, що характеризує неоднорідне розширення, τ - час між двома імпульсами зовнішнього поля, $E^{(1)}$ - амплітуда n -тої компоненти 1-го імпульсу.

$$\theta_{1j}^{(L)} \{ Q_{1j}^{(L)} \} = \Delta_{1j} (\Omega_L - i\Gamma_L) \sin(\Omega_L - \omega_0 - i\Gamma_L) \tau_{1(2)} \left[2\Omega_L (\Omega_L - \omega_0 - i\Gamma_L) \right]^{-1}$$

τ_1 та τ_2 - тривалості першого та другого імпульсів відповідно. При цьому вважається, що адсорбовані молекули мають в своєму спектрі N смуг з центральними частотами Ω_L та напівширинами Γ_L кожна. В цьому випадку лінійний відгук на зовнішнє поле може бути представленим у вигляді $\chi_{1j}(\omega) = \sum_L \Delta_{1j}^{(L)}(\omega) \left[-\omega^2 + \Omega_L^2 - i\omega\Gamma_L \right]^{-1}$,

де параметри Δ_{1j} , Ω_L та Γ_L визначаються через тензори $\hat{\alpha}$, $\hat{G}(\omega)$, та концентрацію молекул в шарі.

Обговорено можливість підвищення часу життя збудженого стану

адсорбованої молекули $t = \Gamma_L^{-1}$ за рахунок її взаємодії з адсорбентом [31]. Показано, що формування заднього фронту сигналу відгуку при ефекті луни в системах, що розглядаються, визначаються часом життя поверхневих збуджень в адсорбенті.

В шостій главі - "Фазові переходи в системах із вмістом шарів адсорбованих молекул" - для систем субмоношарових покриттів слабонелінійних молекул, що адсорбовані на поверхню ізотропного твердого тіла, з урахуванням нелокального характеру взаємодії молекул в площині шару, записано вираз для функції вільної енергії:

$$F = \frac{1}{2} P^2 \left\{ \frac{1}{2} \beta P^2 + \alpha_n^{-1} - nG_n(z_0) + [\Delta\alpha^{-1} - n\Delta G(z_0)] \cos^2\theta \right\}, \quad (10)$$

де $G_{11}(z_0) = G_{11}(k=0, z_0)$, $G_{xx} = G_{yy} = G_n$, $G_{zz} = G_1$; $\Delta\alpha^{-1} = \alpha_1^{-1} - \alpha_n^{-1}$, $\Delta G(z_0) = G_1(z_0) - G_n(z_0)$; $P_z = P \cos\theta$; $P_x = P \sin\theta \cos\phi$; $P_y = P \sin\theta \sin\phi$, де $P = |P|$, ϕ і θ - відповідно азимутальний та полярний кути. Тут враховувалось також, що для ізотропних молекул при адсорбції їх на ізотропну підкладку $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_n$, $\alpha_{zz} = \alpha_1$.

Простий аналіз функції (10), як функції двох змінних P та θ , показав, що в однорідно поляризованому молекулярному шарі є змога існування двох орієнтаційних фаз поляризації по концентрації молекул в шарі [32,33]: I. $\theta = \pi/2$ - легкоплосинна, та II. $\theta = 0$, π - легковісна. Таким чином, в однорідно поляризованому молекулярному шарі є змога існування орієнтаційного фазового переходу по концентрації молекул. Це означає що при $n < n_p$ статичні дипольні моменти молекул орієнтовані нормально до поверхні адсорбенту, а при $n > n_p$ - паралельно, де $n_p =$

$\frac{1}{4\pi} \int_{\text{в}} \text{div} \vec{G}_{\text{в}}(\vec{k}, z_0) / 4\pi$. Для моделі з такими параметрами: розмір молекули $a \sim 20 \text{ \AA}$, відстань від молекул до поверхні $z_0 \sim 10 \text{ \AA}$ (статична діелектрична проникність адсорбенту $\epsilon_2 = 1.4$), можна отримати оцінку $n_p \approx 10^{13}$ молекул/см². Цей орієнтаційний перехід відбувається як фазовий перехід другого роду. Орієнтаційні переходи в шарі адсорбату при змінюванні концентрації молекул спостерігалися експериментально [34,35] при адсорбції родаміну В на поверхню CdS. Вільна енергія, що пов'язана з неоднорідною частиною поляризації

$$F_H = - (P_{\text{Ос}}^4 \beta / 4L) \int_{-L/2}^{L/2} dx p_s^4(x), \quad (11)$$

де $p_s(x)$ визначається з рівняння

$$\begin{aligned}
 & -n \int dx' G_s(x-x') p_s(x') + \alpha^{-1} p_s(x) + \\
 & + \beta P_{\text{Ос}}^2 \left\{ p_s^3(x) + 3p_s^2(x) + 3p_s(x) \right\} = 0. \quad (12)
 \end{aligned}$$

Рішення рівняння (12) шукається в вигляді ряду

$$p_s(x) = A_s \cos(q_s x) + B_s \cos(2q_s x) + C_s \cos(3q_s x) + \dots,$$

при цьому, для довгоперіодичної структури визначальним в (12) буде доданок, пропорційний A_s . Амплітуда неоднорідного стану $A_s^2 \approx 4G_s(q_s) [3\beta P_{\text{Ос}}^2]^{-1}$. Доданок до вільної енергії, що пов'язаний з виникненням неоднорідного розподілення дипольного моменту молекул в площині XOY є $F_H = n^2 G_s^2(q_s) (3\beta)^{-1}$.

Таким чином, при низьких концентраціях адсорбовані молекули утворюють неоднорідну поляризаційну фазу з періодом T , що дорівнює $2\pi^2 n (\epsilon + 1) / (|\alpha_1^{-1}| - 4\pi/a)$. При збільшенні концентрації період зростає і при концентрації $n = n_{1p}$ стає нескінченним, що відповідає однорідному стану. При подальшому збільшенні

концентрації до величини n_p відбувається фазовий перехід з легкої однорідної фази в легкоплосинну.

Вплив періодичної структури на дисперсію поверхневих поляритонів вивчається для молекул, адсорбованих на поверхні іонного діелектрика. Показано, що в цьому разі виникають додаткові гілки спектру. Оскільки періодична структура формується в поляризаційній підсистемі, це призводить до залежності від координат поляризованості адсорбованої молекули. Цей факт сприяє появі заборонених областей хвильових векторів, або щілин (по k) в спектрі поверхневих хвиль. На рис. 6 та 7 показано дисперсійні криві локалізованих хвиль в системі, де поляризованість молекули має залежність від координати x (хвильовий вектор \parallel до осі Ox) для s - та p -поляризованих хвиль відповідно. При розрахунках вважалося, що $Q_0/\omega_{TO} = 10$ (Q_0 - вектор оберненої ґратки).

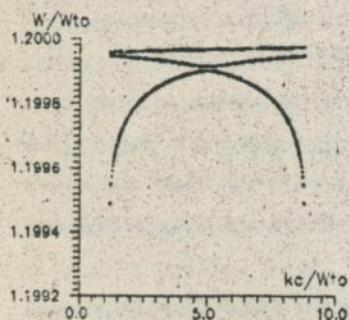


Рис.6

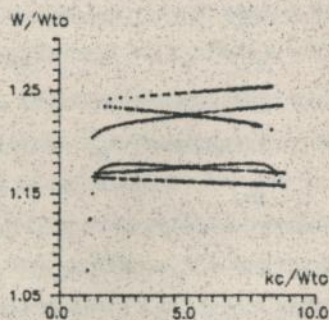


Рис.7

Вплив фазових переходів в адсорбенті на люмінесцентні

властивості адсорбованих молекул вивчалось на прикладі молекул еритрозину, що адсорбовані на поверхні надпровідника [36,37]. Завдяки дальності адсорбована молекула відчуває поле, що формується не тільки приповерхневою областю твердого тіла, але й його об'ємом. Це означає, що локальне поле на молекулі визначається діелектричною функцією адсорбента. В загальному випадку діелектрична функція характеризується корелятором типу "струм-струм". Але при фазових переходах кореляційні довжини становляться аномально великими, що приводить до аномальної поведінки кореляторів $\langle jj \rangle$. В такому випадку завдяки сильній залежності функції лінійного відгуку адсорбованої молекули від діелектричної функції адсорбенту виникає змога тестування змін локального поля на молекулі при фазовому переході в адсорбенті. Тоді внесок будуть давати і об'єм, і приповерхневі області адсорбенту.

Для теоретичного аналізу такої ситуації необхідно як найменше знати поведінку кореляторів типу "струм-струм" в критичній області температур. При цьому важливою виявляється поведінка їх динамічних властивостей. Окрім того, важливим аспектом при розгляді поведінки цих кореляторів повинно вважатися наявність межі розподілу. Все це робить неможливим коректний теоретичний аналіз такої задачі, принаймні, в наш час. З цих причин в роботі обговорюються експериментальні аспекти такої проблеми на прикладі фазових переходів в системах де параметр порядку не зберігається (молекули еритрозину, що адсорбовані на поверхні надпровідників, включаючи ВТНП), та робиться спроба феноменологічного опису отриманих експериментальних результатів.

Якщо припустити, що фазовий перехід в адсорбенті відбувається двома стадіями - спочатку в приповерхневій області, а потім - в об'ємі, то для адсорбенту, де фазовий перехід характеризується параметром порядку, що не зберігається квантовий вихід люмінесценції адсорбованих молекул задовільняє формулі

$$\eta(T) \approx K_1 \tau_v + K_2 \tau_s, \quad (13)$$

де K_1 та K_2 є параметрами, що залежать від діелектричної функції адсорбенту та сприйнятливості молекули при $T = T_c$, а $\tau_1 = |T - T_1| / T_1$, де $T_1 = T_{c(s)}$ - температура переходу в стан надпровідності в об'ємі та приповерхневому шарі адсорбенту відповідно. Експеримент з молекулами еритрозину, що адсорбовані на поверхню надпровідників NbN, Y-Ba-Cu-O та Bi-Sr-Ca-Cu-O показав, що поблизу критичної температури люмінесценція молекул достатньо добре описується формулою (13).

ВИСНОВКИ

Таким чином, в цій дисертаційній роботі вирішено поставлені задачі та отримано такі результати:

1. На базі флуктуаційно-дисипативної теореми знайдено загальний вигляд ван-дер-ваальсового компонента потенціалу адсорбції. Показано, що такий потенціал може бути вираженим через компоненти тензора сприйнятливості ізольованої молекули та електродинамічної функції Грина адсорбенту. Показано, що міжмолекулярні взаємодії в шарі молекул можуть змінювати енергію зв'язку молекули з поверхнею на величину порядку 20%.
2. Побудовано феноменологічну теорію фізичної адсорбції

багатоатомних молекул на поверхню твердого тіла. На відміну від традиційних напівемпіричних потенціалів типу Морзе та Леннард-Джонса, показано можливість появи потенціалу притягання завдяки наявності м'якої моди в енергетичному спектрі молекули. Механізм адсорбції оснований на пом'якшенні одного з енергетичних рівнів багатоатомної молекули під впливом локального поля внаслідок взаємодії молекули з поверхнею адсорбенту.

3. Показано, що в такому разі існує критична відстань z_c від молекули до поверхні адсорбенту, що визначає характер взаємодії молекули з адсорбентом. На відстанях, менших від z_c , у молекули виникає відмінний від нуля дипольний момент, що взаємодіє зі своїм зображенням і приводить до виникнення потенціалу притягання. Таким чином, при $z > z_c$ енергія взаємодії молекули з поверхнею, що пов'язана з наявністю цього дипольного моменту дорівнює нулю. Якщо молекула підходить до поверхні на відстань меншу, ніж z_c , у молекули з'являється відмінний від нуля індукційований дипольний момент та виникає взаємодія молекули з поверхнею, що обумовлена наявністю \vec{P} .

4. Показано можливість формування додаткового потенціалу відштовхування, що має польову природу. Формування такого потенціалу обумовлено нелінійними поляризуемостями молекул та адсорбенту. Оскільки потенціал відштовхування має польову природу, то його формування відбувається на відстанях, що перевищують характерні відстані, на яких формуються потенціали відштовхування, що обумовлені антив'язуючими орбіталями при хімічній взаємодії між молекулою та адсорбентом.

5. Показано, що на відміну від потенціалу адсорбції неполярної

молекули, потенціал взаємодії полярної молекули з поверхнею твердого тіла суттєво залежить від орієнтації вісесі молекули відносно нормалі до поверхні адсорбенту. Він відрізняється від нуля на будь-яких великих відстанях від молекули до поверхні ($U(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$). В цьому разі, так же як і в випадку адсорбції неполярної молекули, в формуванні цього потенціалу суттєву роль відіграють нелінійні поляризованості молекули та адсорбенту.

6. Сформульовано загальні співвідношення, що пов'язують дійсну та уявну частини компонент тензора лінійного відгуку для систем, що розглядаються. Ці співвідношення мають зміст оптичної теореми та виражають особу закон зберігання енергії при перевипромінюванні електромагнітних хвиль молекулярною плівкою. Співвідношення оптичної теореми можуть бути використані для перевірки виразів для сприйнятливості молекулярного шару, що отримано в тому, чи іншому наближенні. Крім того, поряд з співвідношеннями Крамерса-Кроніга, співвідношення оптичної теореми можуть бути корисними для здобуття компонент сприйнятливості по експериментальним даним.

Із співвідношень, що утворюють суть оптичної теореми, зокрема, слідують два важливі висновки. По-перше, тензор лінійного відгуку $\hat{\chi}$ шару молекул завжди вміщує і дійсну і уявну частини в тому разі і зовні області поглинання однієї адсорбованої молекули. По-друге, тензор $\hat{\chi}$ є нелокальним і в разі, коли нелокальність взаємодія в адсорбенті не приймається до уваги.

7. Побудовано теорію еліпсометриї суб- та моношарових молекулярних покриттів. Оскільки в даний час доцільно використовувати прості феноменологічні вирази для тензора відгуку однієї

адсорбованої молекули $\hat{\alpha}$, пропонується знаходити параметри, що визначають тензор $\hat{\alpha}$, з еліпсометричних вимірювань. 8. Розраховано тензор лінійного відгуку $\hat{\chi}$ молекулярного шару і показано, що його компоненти задовільняють оптичні теоремі.

9. Вивчено вплив латеральних взаємодій на форму ліній поглинання світла молекулярним шаром, що визначається явною частиною тензора $\hat{\chi}$. На прикладі простої моделі "дворівневої" адсорбованої молекули показано, що латеральні взаємодії можуть приводити і до розширення і до розщеплення ліній поглинання. Поява додаткових піків в лінії поглинання пов'язується з додатковими рішеннями дисперсійних рівнянь. Оскільки латеральні взаємодії приводять до появи двох додаткових типів електромагнітних хвиль на плівці, то можуть з'являтися два додаткових піки в лінії поглинання.

10. Експериментально вивчено вплив зовнішньої оптичної підсвітки на квантовий вихід люмінесценції молекул, що адсорбовані на поверхні напівпровідника. Показано, що зовнішня оптична накачка підвищуючи концентрацію носіїв в адсорбенті приводить до зменшення квантового виходу люмінесценції. Показано, що польові механізми не можуть приводити до великих змін відносного квантового виходу люмінесценції при наявності зовнішньої накачки.

11. Показано можливість розповсюдження нового типу електромагнітних хвиль, локалізованих поблизу поверхні адсорбенту. Ці хвилі можуть бути збуджуваними як р-, так і s- поляризованими зовнішнім випромінюванням і існувати в частотному діапазоні, де діелектрична функція адсорбенту позитивна. Вплив молекулярної плівки на дисперсію поверхневого поляритону особливо суттєвий в разі резонансної взаємодії (коли резонансна частота молекули

потрапляє в діапазон між ω_{TO} та ω_{LO}). В цьому разі відбувається розщеплення спектру поверхневої хвилі і з'являється енергетична щилина.

12. Поряд з розсіюванням на шорсткостях підкладки, в дифузний компонент розсіяної хвилі може давати внесок молекулярний механізм, що обумовлений розузгодженням фаз перевипромінованого поля молекулами, що розташовані в різних точках поверхні. Розрахунки потоку енергії такого компонента дифузно розсіяного світла показав, що цей внесок може бути достатньо великим. Показано, що у випадку опромінення молекулярного шару р-поляризованим світлом, потік енергії дифузно розсіяного світла має напрям, що відрізняється від нормального до поверхні. Кут, під яким спрямовано цей потік енергії залежить від кута падіння опромінюючого світла та від характеристик системи "адсорбент-молекули".

13. Показано, що латеральні взаємодії відіграють суттєву роль в формуванні поля комбінаційно розсіяної хвилі. При цьому, окрім плазмонних механізмів в ефект підсилення КРС дають внесок латеральні взаємодії. Зокрема, явище значного підсилення КР при розсіянні s-поляризованого світла можна пояснити впливом латеральних взаємодій.

14. З урахуванням латеральних взаємодій отримано вираз для тензора нелінійного відгуку $\hat{\epsilon}$ на другій гармоніці. Розраховано поле хвилі, що розсіяна молекулами на частоті другої гармоніки. Запропоновано використовувати резонансний характер функції $\hat{\epsilon}$ для підвищення сигналу на другій гармоніці при визначенні орієнтації

молекул в шарі адсорбату.

15. Побудовано феноменологічну теорію формування сигналу двоімпульсної електромагнітної луни шаром слабонелінійних молекул, що адсорбовані на поверхні твердого тіла. Особливістю теорії є урахування нелокального характеру межмолекулярних взаємодій. Показано можливість підвищення часу життя збудженого стану адсорбованої молекули за рахунок її взаємодії з адсорбентом. На основі цього пропонується використовувати ефект луни при конструюванні ліній затримки сигналу в системах молекулярної електроніки, що мають працювати в оптичному діапазоні частот. Показано, що формування заднього фронту сигналу відгуку при ефекті луни в системах, що розглядаються визначається часом життя поверхневих збуджень в адсорбенті. Цей ефект пов'язаний з нелокальністю межмолекулярних взаємодій. Як відомо, задній фронт сигналу в системах з локальною взаємодією визначається дисперсією власних частот нелінійних осциляторів (що пов'язана з неоднорідним розширенням), що формують сигнал луни.

16. Запропоновано самоузгоджений підхід до вивчення спонтанного виникнення неоднорідних поляризаційних структур в субмоносарових покриттях слабонелінійних молекул, що адсорбовані на поверхню твердого тіла. В рамках цього підходу указано на можливість виникнення періодичних поляризаційних структур. Для простої моделі (адсорбція сферично симетричних неполярних молекул на ізотропну плоску поверхню діелектрика) оцінені інтервали концентрації де можуть існувати неоднорідні структури. Проведені розрахунки показують, що в області високих концентрацій молекул на поверхні $n_p > 10^{-13}$ мол. см⁻² неоднорідні періодичні структури не виникають, а

стабільним є однорідний стан з дипольним моментом паралельним площині поверхні адсорбенту. В області концентрація $n < n_{p1} = (1/4)n_p$ реалізується неоднорідний стан з орієнтацією дипольних моментів нормально до поверхні адсорбенту і промодульованою величиною дипольного момента. В інтервалі концентрація ln_{p1}, n_p реалізується однорідний стан з нормальною до поверхні адсорбенту орієнтацією дипольних моментів молекул. Цей стан є стійким по відношенню до виникнення спонтанних неоднорідностей в системі. Ці результати пояснюють експерименти по вимірюванню поляризації світла, що поглинається молекулами при зміні концентрації молекул в шарі наявності орієнтаційного фазового переходу по концентрації.

17. Вивчено вплив неоднорідної періодичної структури на формування дисперсії поверхневих хвиль в системі. Чисельно розраховані дисперсійні криві таких хвиль для моделі адсорбції молекулярних асоціатів, що мають одну потужну лінію в спектрі поглинання світла.

18. Експериментально вивчено вплив фазового переходу з нормального в надпровідний стан в адсорбенті на квантовий вихід люмінесценції адсорбованих молекул барвника. На основі аналізу одержаних результатів робиться висновок про існування поверхневого фазового переходу, що характеризується своєю критичною температурою, що відрізняється від об'ємної.

Таким чином, можна сформулювати новий научний напрям, що розвивається в роботі - це є дослідження внеску латеральних взаємодій в фізичні властивості молекулярних шарів, що адсорбовані на поверхні твердого тіла. В роботі зроблено перший крок в цьому

напрямі: на основі експериментальних даних побудовано феноменологічну теорію впливу латеральних взаємодія на фізичні властивості складних молекул, що адсорбовані на поверхні твердого тіла.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. F.L.Carter Molecular Electronics: an Opportunity for a Biotechnical Synergism // Nonlinear Electrodynamics in Biological System / Ed. W.R.Adey, A.F.Lawrence, N.Y.: Plenum Press.- 1984.- P.243-273.
2. R.C.Haddon, A.A.Lamola The Molecular Electronics Device and the Bioship computer: the Present Status // Proc. Nat. Acad. Sci. USA.- 1985.- V.82.- P.1874-1878.
3. Y.Hanazato, M.Nakako, M.Maeda and S.Shiono Glucose Sensor Based on a Field Effect Transistors with a Photolithographically Patterened Glucose Oxidase Membrane // Annal. Chim.Acta.- 1987.- V.193.- P.87-96.
4. Н.С.Лидоренко Введение в молекулярную электронику // М.: Энергоатомиздат.- 1984.- 320С.
5. Л.М.Блинов Лэнгмюровские пленки // УФН.- 1988.- Т.155, вып.3.- С.443-480.
6. Е.А.Тихонов, М.Т.Шпак Нелинейные оптические явления в органических соединениях // К.: Наукова думка.- 1979.- 393С.
7. H.Yasuda, Plasma Polymerization // Academic Press: N.Y.- 1985
8. Р.Лоудон Квантовая теория света // М.: Мир.- 1976.-488С.
9. В.М.Агранович, В.Л.Гинзбург Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов // М.: Наука.- 1979.- 432С.
- 10.* А.Ф.Журавлев В.З.Лозовский, И.В.Назаренко, Б.И.Худик Электро-

динамика тонких поверхностных переходных слоев // Поверхность: физика, химия, механика.- 1990.- №.- С.5-12.

11.* О.М.Гецко, В.З.Лозовский, О.В.Снитко, И.А.Юрченко О кинетике адсорбции молекул красителя на поверхности сульфида кадмия // УФЖ.- 1986.- Т.31, №10.- С.1550 - 1555.

12.* В.З.Лозовский Вклад латеральных взаимодействий в ван-дер-ваальсову часть потенциала адсорбции // УФЖ.- 1991.- Т.36, №3.- С.1247-1255

13. А.Адамсон Физическая химия поверхностей // М.: Мир.- 1979.

14.* V.Z.Lofovski and B.I.Khudik The New Mechanism of Physical Adsorption on Solid Surface. I. Adsorption of Nonpolar Molecules // Phys.stat.sol.(b).- 1990.- V.158, N2.- P.511-519.

15.* V.Z.Lofovski and B.I.Khudik The New Mechanism of Physical Adsorption on Solid Surface. II. Adsorption of Polar Molecules // Phys.stat.sol.(b).- 1990.- V.160, N1.- P.137-142.

16.* V.Z.Lofovski The Role of Nonlinear Interaction for Formation Adsorption Potentials and Optical Properties of the Submonolayers of Adsorbed Molecule / In Abstracts of Paper of the Internat. Sympos. "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids". Kazimierz Dolny, Poland, 1992.- P.34

17.* А.Ф.Журавлев, В.З.Лозовский, Б.И.Худик Поглощение электромагнитного излучения слоем адсорбированных молекул // УФЖ.- 1992.- Т.37, №.- С.1151-1159.

18.* А.Ф.Журавлев, В.З.Лозовский, Б.И.Худик Законы сохранения в электродинамике тонких и ультратонких пленок // ИТФ-87-139Р, (препринт ИТФ АН УССР), Киев.- 1987.- 21С.

- 19* B.I.Khudik, V.Z.Lofovski and A.F.Zhuravlev Optical Theorem in Ultra-Thin Film Electrodynamics // Phys.stat.sol.(b).- 1989.- V.151, N1.- P.111-119.
20. V.Z.Lofovski Optical Properties of Molecular Layers Adsorbed on the Surface of Solids./ In "Physique en Herbe'92", Proceedings, CRMC2-CNRS, Marseille, France.- 1992.
- 21* В.З.Лозовский К теории эллипсометрии субмонослойных адсорбционных покрытий // Оптика и спектроскоп.- 1988.- Т.65, №6.- С.1373-1377.
- 22* Е.Г.Борщоговский, О.М.Гецко, В.З.Лозовский, Б.И.Худик Эллипсометрия ультратонких пленок // Оптика и спектроскоп.- 1989.- Т.66, №6.- С.1345-1350.
23. Ж.В.Гуменюк-Сичевская, В.З.Лозовский, С.А.Шило, И.А.Юрченко Особенности в поглощении электромагнитного излучения молекул, адсорбированных на поверхности полупроводников / В кн. "XII Вс. конф. по физике полупроводников", Тез. докл., Киев, 23-25 окт., 1990, ч.2, С.206.
- 24* Е.Г.Борщоговский, О.М.Гецко, В.З.Лозовский, О.В.Снитко, И.А.Юрченко О переносе энергии вдоль слоя молекул, адсорбированных на поверхности твердого тела // УФЖ.- 1987.- Т.32, №10.- С.1503-1508
- 25* Ир.В.Барьяхтар, Ю.В.Демиденко, В.З.Лозовский Электромагнитные волны в системах с адсорбированными молекулами // УФЖ.- 1993.- Т.38, N10.- С. 1501-1507.
- 26* B.I.Khudik, V.Z.Lofovski and I.V.Nazarenko-Baryakhtar Mesoscopic Electrodynamics of Ultra-Thin Films // Phys.status solidi (b).- 1989.-V.153, N1.- P.167-177.

- 27* В.И.Худик, В.З.Лозовский и А.Ф.Журавлев Diffuse Scattering of Light on Molecules Adsorbed at a Solid Surface // Phys.stat. sol. (b).- 1990.- V.162, N1.- K127-K130.
- 28* В.З.Лозовский Влияние латеральных взаимодействий на комбинационное рассеяние света молекулами, адсорбированными на поверхности твердого тела. I. Основные уравнения // УФЖ.- 1992.- Т.37, №.- С.346-356.
- 29* В.З.Лозовский Об определении ориентации молекул в слое адсорбата методом генерации второй гармоники // Поверхность.- 1990.- №.- С.43-48.
- 30* А.Ф.Журавлев, В.З.Лозовский, Б.И.Худик Двухимпульсное электромагнитное эхо в системах, содержащих слои субмонослойных адсорбционных покрытий // УФЖ.- 1991.- Т.36, №11.- С.1642-1651.
- 31* В.З.Лозовский, Б.И.Худик Эффективная поляризуемость молекулы, адсорбированной на поверхности твердого тела // ИТФ-86-65Р (Препринт ИТФ АН УССР), Киев.- 1986.- 15С
- 32* В.З.Лозовский, Б.И.Худик Феноменологическая теория физической адсорбции // ИТФ-86-164Р (Препринт ИТФ АН УССР), Киев.- 1987.- 40С.
- 33* Ю.В.Демиденко, В.З.Лозовский Неоднородные состояния суб-монослойных покрытий адсорбированных молекул // УФЖ.- 1993.- Т.38, №7.- С.1097-1105.
34. Е.Г.Боршаговский, О.М.Гецко, В.З.Лозовский, О.В.Снитко, Б.И.Худик, И.А.Юрченко Адсорбция родамина В на поверхности CdS // Институт физики АН УССР, Препринт, Киев.- 1987.- 32С.
35. О.М.Гецко, О.В.Снитко, И.А.Юрченко Исследование поверхности

CdS оптическими методами при адсорбции органических красителей // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1985.- №7.- С.51-56.

36.* И.А.Юрченко, В.З.Лозовский, С.А.Шило, О.М.Гецко Влияние сверхпроводящего перехода на квантовый выход люминесценции адсорбированного красителя // Письма в ЖЭТФ.- 1988.- Т.48, Вып.2.- С.89-91.

37.* E.G.Bortchagovski, V.Z.Lofovski, S.A.Shilo and I.A.Yurchenko The Method of Molecular Luminescent Markers on Solids in the Study of Superconducting and Structural Phase Transitions // Physica C.- 1990.- V.165.- P.308-314.

38. V.M.Agranovich and A.G.Malshukov, Surface polariton spectra in the resonance with the transition layer vibration exist // Opt. Commun.- 1974.- V.11, N.2.- P.169-171.

39. Г.Н.Жижин, М.А.Москалева, В.Г.Назин, В.А.Яковлев, Резонанс поверхностного поляритона подложки с продольным фононом тонкой пленки фтористого лития // ЖЭТФ.- 1977.- Т.78, N.2.- С.687-691.

AB 29.887