

УДК 535.31, 535.343.2, 535.555, 539.22, 539.216.2

Е. М. Аверьянов

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА ОДНООСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50, строение № 38, 660036 Красноярск, Россия.
E-mail: aver@iph.krasn.ru

Установлена связь компонент $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ диэлектрической функции $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$ для одноосной молекулярной пленки в области изолированной полосы поглощения света, поляризованного вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси пленки, с параметром ориентационного порядка S дипольных моментов молекулярных переходов, отвечающих данной полосе поглощения. Развита новые методы определения S , подтвержденные для пленки органического полупроводника PTCDA нанометровой толщины с известными зависимостями $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ в областях прозрачности и низкочастотного электронного поглощения. Показано влияние ориентационного порядка и анизотропии динамических диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий (эффектов локального поля) на положение максимумов полос $\varepsilon_{2j}(\omega)$.

Ключевые слова: тонкие молекулярные пленки, органические полупроводники, PTCDA, ориентационный порядок, эффекты локального поля.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.41

Е. М. Aver'yanov

NEW METHODS FOR STUDYING THE ORIENTATION ORDER OF UNIAXIAL MOLECULAR FILMS ON THE BASE OF OPTICAL DATA

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,
50 Akademgorodok, building № 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia.
E-mail: aver@iph.krasn.ru

The components $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ of the dielectric function $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$ for uniaxial molecular film in the region of an isolated absorption band of the light polarized along ($j = \parallel$) and across ($j = \perp$) the film optical axis were considered. The connection of the components with the orientation order parameter S of the dipole moments of molecular transitions corresponding to a given absorption band was established. New methods for determining S are developed. They are confirmed for the organic semiconductor PTCDA film of nanoscale thickness with the known dependences $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ in the transparency and low-frequency electron absorption regions. The effect of the orientation order and anisotropy of dynamic dipole-dipole intermolecular interactions (local-field effects) on the maxima position of the $\varepsilon_{2j}(\omega)$ bands was shown.

Key words: molecular thin films, organic semiconductors, PTCDA, orientation order, local-field effects.

Введение

В последнее время актуальным объектом исследований [1] и применений в фотонике и оптоэлектронике [2, 3] стали одноосные аморфные молекулярные пленки органических полупроводников, напыленных в вакууме на изотропные подложки. Эти пленки имеют плоскостную ориентацию удлинённых (стержнеобразных или планкообразных) молекул и оптическую ось \mathbf{n} , нормальную к подложке. С физической точки зрения эти пленки интересны тем, что имеют такую же симметрию, как одноосные каламитные термотропные нематика, для которых термодинамически стабильно состояние с аксиальной ориентацией удлинённых молекул относительно \mathbf{n} в гомеотропно-ориентированных образцах, а состояние с плоскостной ориентацией удлинённых молекул нестабильно [4] и не наблюдается в природе. Физические и технические свойства пленок определяются характером и степенью ориентационного порядка молекул относительно \mathbf{n} [1–3]. Поэтому развитие методов исследования ориентационного порядка анизотропных пленок становится актуальной повесткой дня.

Для этой цели естественно использовать компоненты $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$ диэлектрической проницаемости и компоненты $n_j^*(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ комплексного показателя преломления пленки в областях прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения света, поляризованного вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оси \mathbf{n} . Низкочастотные полосы электронного поглощения органических пленок отвечают электронным π - π^* -переходам, для которых дипольный момент перехода \mathbf{d}_π направлен вдоль выделенной оси сопряжения молекулярных фрагментов. Параметром порядка направлений \mathbf{d}_π относительно \mathbf{n} служит средняя по молекулярному ансамблю величина $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$, θ – угол между \mathbf{d}_π и \mathbf{n} . Для оценок S обычно используются компоненты $k_j(\omega)$ или компоненты $\alpha_j(\omega)$ коэффициента поглощения пленок в рамках выражений $S^* = (D - 1)/(D + 2)$ [2] или $S^{**} = 1 - \alpha_{\perp}^{\max}/\alpha_{\parallel}^{\max}$ [3]. Здесь $D = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$, значения k_j^{\max} , $\alpha_{\perp,j}^{\max}$ отвечают максимумам полос $k_j(\omega)$, $\alpha_{\perp,j}(\omega)$ для анизотропного и изотропного состояний пленки. Однако перевод напыленной анизотропной пленки в изотропное состояние не позволяет вернуть ее в исходное анизотропное состояние в отличие от нематика с переходами из гомеотропно ориентированного состояния в изотропную жидкость и обратно. Кроме того,

значения S^* , S^{**} не учитывают поправок на анизотропию локального поля световой волны в анизотропной пленке и соответствуют модели пленки как ориентированного молекулярного газа, а корректное использование величин k_j^{\max} , $\alpha_{i,j}^{\max}$ для определения S ограничено полосами поглощения низкой интенсивности [5].

Целью данной работы является развитие новых методов определения S для одноосных молекулярных пленок с использованием зависимостей $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ в области изолированных полос поглощения произвольной интенсивности и демонстрация этих методов для пленки с известными зависимостями $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$.

Связь зависимостей $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ с параметром S

В области изолированной полосы поглощения с частотой ω_0 молекулярного перехода функция $\varepsilon_j(\omega)$ для пленки имеет вид [5]

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + A_j/(\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega). \quad (1)$$

Здесь фоновые компоненты ε_{bj} обусловлены другими молекулярными переходами, $A_j = F_j(\omega_p f_{bj})^2$, $F_{\parallel} = F(1 + 2S)/3$, $F_{\perp} = F(1 - S)/3$, F – сила осциллятора перехода, $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$, N – число молекул в единице объема, e и m – заряд и масса электрона, $f_{bj} = 1 + L_j(\varepsilon_{bj} - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля для данной полосы поглощения, L_j – компоненты тензора Лорентца, $\omega_j^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2 f_{bj} L_j F_j$. Из формулы (1) следуют выражения

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1j}(\omega) &= \varepsilon_{bj} + A_j(\omega_j^2 - \omega^2)/[(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2], \\ \varepsilon_{2j}(\omega) &= A_j\Gamma\omega/[(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2]. \end{aligned} \quad (2)$$

Корни $\omega_{1j}^{\pm} = (\omega_j^2 \pm \Gamma\omega_j)^{1/2}$ уравнения $d\varepsilon_{1j}(\omega)/d\omega = 0$ позволяют определить величины

$$\begin{aligned} 2\omega_j^2 &= (\omega_{1j}^+)^2 + (\omega_{1j}^-)^2, \\ \kappa_j &= \Gamma/2\omega_j = [(\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2]/4\omega_j^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Корням ω_{1j}^{\pm} отвечают значения

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1j}^{\max} &= \varepsilon_{1j}(\omega_{1j}^-) = \varepsilon_{bj}[1 + 2a_j/(1 - \kappa_j)], \\ \varepsilon_{1j}^{\min} &= \varepsilon_{1j}(\omega_{1j}^+) = \varepsilon_{bj}[1 - 2a_j/(1 + \kappa_j)], \end{aligned} \quad (4)$$

где $a_j = A_j/(4\Gamma\omega_j\varepsilon_{bj})$. Отсюда получаем

$$\varepsilon_{bj} = [\varepsilon_{1j}^{\max} + \varepsilon_{1j}^{\min} - \kappa_j(\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})]/2, \quad (5)$$

$$a_j = (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})(1 - \kappa_j^2)/4\varepsilon_{bj}. \quad (6)$$

Использование формулы (5) для определения ε_{bj} более предпочтительно, чем использование соотношения $\varepsilon_{1j}(\omega_j) = \varepsilon_{bj}$ при известном из (3) значении ω_j из-за сильной дисперсии $\varepsilon_{1j}(\omega)$ в окрестности ω_j .

Параметр $a_j \propto A_j \propto F_j$ характеризует интенсивность полос поглощения. Величины $a_j \ll 1$ соответствуют полосам поглощения низкой интенсивности. Значения $a_j = (1 + \kappa_j)/2$ отвечают полосам средней интенсивности с $\varepsilon_{1j}^{\min} = 0$. При $\kappa_j \ll 1$ величины $a_j \approx 1$ характерны для полос высокой интенсивности с $\varepsilon_{1j}^{\min} < 0$ и $|\varepsilon_{1j}^{\min}| \approx \varepsilon_{1j}^{\max}/3$. Дополнительные возможности определения a_j представляют корни ω_{cj}^{\pm} уравнения $\varepsilon_{1j}(\omega) = 0$. Они выражаются формулой

$$(\omega_{cj}^{\pm})^2 = \omega_j^2 + \Gamma\omega_j[v_j \pm (v_j^2 - 1)^{1/2}], \quad (7)$$

где $v_j = 2a_j - \kappa_j$. Зависимости $n_j(\omega)$ и $k_j(\omega)$ касаются в точке $\omega_{cj}^- = \omega_{cj}^+ = \omega_{1j}^+$ при $a_j = (1 + \kappa_j)/2$, $\varepsilon_{1j}^{\min} = 0$. Более высоким значениям a_j отвечает интервал частот $\omega_{cj}^- < \omega < \omega_{cj}^+$, в котором $n_j(\omega) < k_j(\omega)$ и $\varepsilon_{1j}(\omega) < 0$. Комбинация корней ω_{cj}^{\pm} и формул (3) дает соотношение

$$v_j = \frac{(\omega_{cj}^+)^2 + (\omega_{cj}^-)^2 - (\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2}{(\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2} \quad (8)$$

для определения v_j и a_j .

Связь $a_j \propto F_j(S)$ позволяет использовать для определения S измеряемые величины, пропорциональные величине a_j . Использование отношения $R_1 = (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min}) / (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})$ с учетом (6) дает

$$S_1 = \frac{R_1 g_1 - 1}{R_1 g_1 + 2}, \quad g_1 = \frac{\omega_{||}(1 - \kappa_j^2) f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}(1 - \kappa_j^2) f_{b||}^2}. \quad (9)$$

Максимум ω_{2j} полосы $\varepsilon_{2j}(\omega)$ выражается формулой

$$\omega_{2j}^2 = (\omega_j^2/3)[1 - 2\kappa_j^2 + 2(1 - \kappa_j^2 + \kappa_j^4)^{1/2}]. \quad (10)$$

При $\kappa_j^2 \ll 1$ отсюда следует

$$\omega_{2j} = \omega_j(1 - \kappa_j^2)^{1/2}. \quad (11)$$

В том же приближении для $\varepsilon_{2j}^{\max} = \varepsilon_{2j}(\omega_{2j})$ имеем

$$\varepsilon_{2j}^{\max} = 4a_j \varepsilon_{bj} / (1 - \kappa_j^2)^{1/2}. \quad (12)$$

С учетом (11), (12) отношение $R_2 = \varepsilon_{2j}^{\max} / \varepsilon_{2\perp}^{\max}$ дает

$$S_2 = \frac{R_2 g_2 - 1}{R_2 g_2 + 2}, \quad g_2 = \frac{\omega_{2j} f_{b\perp}^2}{\omega_{2\perp} f_{b||}^2}. \quad (13)$$

Соответствие значений S_1 и S_2 определяется точностью связи

$$\varepsilon_{2j}^{\max} = (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})(1 - \kappa_j^2)^{1/2}, \quad (14)$$

следующей из (6), (12). Используя равенство $\varepsilon_{2j}(\omega_j) = 4a_j \varepsilon_{bj}$ и отношение $R_3 = \varepsilon_{2j}(\omega_{||}) / \varepsilon_{2\perp}(\omega_{\perp})$, получаем

$$S_3 = \frac{R_3 g_3 - 1}{R_3 g_3 + 2}, \quad g_3 = \frac{\omega_{||} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp} f_{b||}^2}. \quad (15)$$

Отношение $R_4 = I_{||} / I_{\perp}$ интегральных значений $I_j = \int \varepsilon_{2j}(\omega) \omega d\omega = A_j \pi / 2$ позволяет записать

$$S_4 = (R_4 g_4 - 1) / (R_4 g_4 + 2), \quad g_4 = (f_{b\perp} / f_{b||})^2. \quad (16)$$

Отношение $R_5 = (\omega_0^2 - \omega_{||}^2) / (\omega_0^2 - \omega_{\perp}^2)$ связано с величиной S выражениями

$$S_5 = \frac{R_5 g_5 - 1}{R_5 g_5 + 2}, \quad g_5 = \frac{L_{\perp} f_{b\perp}}{L_{||} f_{b||}}. \quad (17)$$

Для установления области применимости значений k_j^{\max} при определении S используем переменную $x = 2(\omega - \omega_j) / \Gamma$ и выражения (2) в следующей форме [5]

$$\varepsilon_{1j}(x) = \varepsilon_{bj} - x \varepsilon_{2j}(x), \quad \varepsilon_{2j}(x) = 4a_j \varepsilon_{bj} / (1 + x^2). \quad (18)$$

Зависимость $k_j(x)$ определяется соотношением

$$2k_j^2(x) = [\varepsilon_{1j}^2(x) + \varepsilon_{2j}^2(x)]^{1/2} - \varepsilon_{1j}(x). \quad (19)$$

Уравнение $dk_j(x)/dx = 0$ сводится к следующему [5]

$$x^3 - 3a_j x^2 - x + a_j = 0. \quad (20)$$

Оно имеет физический корень $x_{kj} = 2(\omega_{kj} - \omega_j) / \Gamma$, который дается выражением

$$x_{kj} = a_j - (2/h_j) \cos[(1/3) \arccos(3h_j a_j^2) + \pi/3], \quad (21)$$

где $h_j = [3/(1 + 3a_j^2)]^{1/2}$. С учетом (21) зависимость $k_j^{\max}(a_j)$ имеет вид

$$k_j^{\max} = 2n_{bj} [a_j x_{kj} / (1 - x_{kj}^4)]^{1/2}, \quad (22)$$

где $n_{bj} = (\varepsilon_{bj})^{1/2}$. При $3h_j a_j^2 \ll 1$, или $a_j \leq 0,25$, справедливы равенство $x_{kj} \approx a_j - 2a_j^3$ и выражение

$$k_j^{\max} \approx 2n_{bj} a_j. \quad (23)$$

Соотношение $k_j^{\max} \propto a_j$ позволяет использовать значения k_j^{\max} для определения S по формулам

$$S_6 = \frac{R_6 g_6 - 1}{R_6 g_6 + 2}, \quad g_6 = \frac{\omega_{||} n_{b||} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp} n_{b\perp} f_{b||}^2}, \quad (24)$$

где $R_6 = D$. При $g_6 = 1$ имеем $S_6 = S^*$. Использование отношения $R_7 = \alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$ интегральных значений $\alpha_j = \int \alpha_j(\omega) d\omega$ для $\alpha_j(\omega) \propto k_j(\omega)\omega$ дает выражения [5]

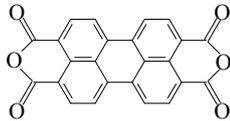
$$S_7 = \frac{R_7 g_7 - 1}{R_7 g_7 + 2}, \quad g_7 = \frac{n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{n_{b\perp} f_{b\parallel}^2}, \quad (25)$$

не зависящие от интенсивности полос поглощения. Отметим аналогию в изменении формы поправок g_d при переходе от S_3 к S_4 и от S_6 к S_7 . При $\omega_{\parallel} = \omega_{\perp}$ имеем $\kappa_{\parallel} = \kappa_{\perp}$, $\omega_{2\parallel} = \omega_{2\perp}$, $g_{1-3} = g_4$ и $g_6 = g_7$.

Причиной ограниченной применимости соотношения $k_j^{\max} \propto a_j$ является изменение формы контура $k_j(x)$ с ростом a_j [5]. Как следует из (21), с ростом $a_j > 1$ максимум x_{kj} полосы $k_j(x)$ асимптотически стремится к значению $1/3^{1/2}$ и полоса $k_j(x)$ становится все более асимметричной с крутым низкочастотным крылом и пологим высокочастотным. В результате пропорциональность $k_j^{\max} = k_j(x_{kj}) \propto a_j$ нарушается, а для интегрального значения α_j она сохраняется.

Проверка полученных соотношений

Экспериментальная проверка представленных результатов проведена для пленок 3,4,9,10-*perylenetetracarboxylic dianhydride* (PTCDA) с показанной ниже структурной формулой молекул.



Для этих пленок толщиной 5 нм, напыленных в вакууме на подложку SiO_2 [6], известны зависимости $\varepsilon_{(1,2)}(E)$ от энергии $E = \hbar\omega$ фотона, измеренные методом эллипсометрии в видимой области прозрачности и низкочастотных полос электронного поглощения ([6], Fig. 3).

Определение компонент L_j . Для пленки PTCDA компоненты L_{\perp} , $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$ определялись методом [7] по зависимостям $\varepsilon_{1j}(E) = \varepsilon_j(E)$ в видимой области прозрачности [6]. С учетом соотношения $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$ использовались параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$r = 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 - Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad d = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N \bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r, \\ d_1 = \frac{2rQ^2}{(3 + Q)(3 - 2Q)}, \quad d_2 = d_1[(6 - Q)/Q]^2, \quad (26)$$

где $\bar{\gamma}$ – средняя поляризуемость молекул в пленке.

Искомое значение L_{\perp} дается выражением

$$L_{\perp} = L_{\perp}^* + [(\bar{\varepsilon} + 2)/12(\bar{\varepsilon} - 1)] \times \\ \times \{(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2}\}. \quad (27)$$

Значение $L_{\perp}^* = (3 - 2Q)/[3(3 - Q)]$ отвечает равенству $f_{\parallel} = f_{\perp}$ компонент $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$. При заданном состоянии пленки, помеченном индексом T , в формулы (26) входит неизвестная функция $d(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной функции $\bar{\gamma}(\lambda, T)$, где λ – длина световой волны. При известных значениях $\varepsilon_j(\lambda_i, T)$ для реперов λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области прозрачности функция $d(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$d(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (28)$$

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ , и состоянию T отвечают $m + 2$ неизвестных $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (27), каждое из которых соответствует одному из реперов λ_i . Критерием адекватности используемого в (28) приближения служит согласие значений $L_{\perp}^{(m)}$ с величинами $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$, усредненными по значениям $L_{\perp}^{(m-1)}$, которые отвечают возможным сочетаниям $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [7]. Использование табличных значений $\varepsilon_j(\lambda_i)$ [6] дало величины $L_{\perp}^{(3)} = 0,082$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0,097 \pm 0,016$. Для учета реальной ошибки компонент L_j ниже принято $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$.

Таблица. Реперы λ_i (мкм) и значения $\varepsilon_j(\lambda_i)$ для определения компоненты L_{\perp} , а также экспериментальные величины $E_{1j}^{\pm} = \hbar\omega_{1j}^{\pm}$ (эВ), $\varepsilon_{1\parallel}(E_{1j}^{\pm})$, ε_{2j}^{\max} для пленки PTCDA [6] и параметры, рассчитанные по формулам (3)–(6), (23)

Table. Reference points λ_i (μm) and values of $\varepsilon_j(\lambda_i)$ for determining of the component L_{\perp} ; experimental values $E_{1j}^{\pm} = \hbar\omega_{1j}^{\pm}$ (eV), $\varepsilon_{1\parallel}(E_{1j}^{\pm})$, ε_{2j}^{\max} for the PTCDA film [6] and parameters calculated by the equations (3)–(6), (23)

| | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------|
| λ_i | 0,60 | 0,65 | 0,80 | 1,20 | 1,60 |
| ε_{\parallel} | 1,971 | 1,941 | 1,912 | 1,897 | 1,890 |
| ε_{\perp} | 3,824 | 3,411 | 3,088 | 2,912 | 2,867 |
| E_{1j}^{-} | E_{1j}^{+} | E_j | κ_j | E_{2j} | $\hbar\Gamma$ |
| 2,38 | 2,82 | 2,61 | 0,084 | 2,57 | 0,44 |
| $\varepsilon_{1\parallel}^{\max}$ | $\varepsilon_{1\parallel}^{\min}$ | $\varepsilon_{b\parallel}$ | a_{\parallel} | $\varepsilon_{2\parallel}^{\max}$ | k_{\parallel}^{\max} |
| 2,044 | 1,691 | 1,853 | 0,047 | 0,296 | 0,128 |
| $\varepsilon_{1\perp}^{\max}$ | $\varepsilon_{1\perp}^{\min}$ | $\varepsilon_{b\perp}$ | a_{\perp} | $\varepsilon_{2\perp}^{\max}$ | k_{\perp}^{\max} |
| 3,735 | 1,323 | 2,428 | 0,247 | 2,352 | 0,770 |

Усреднение величин $L_{\perp}^*(\lambda_i)$ по пяти реперам λ_i дает параметр $\eta = \langle L_{\perp}^*(\lambda_i) \rangle$ [8], характеризующий молекулярно-оптическую и структурную анизотропию пленки в видимой области прозрачности. Корреляция $L_{\perp}(\eta)$ позволяет упорядочить экспериментальные значения L_{\perp} для одноосных сред различной природы [8]. При этом значения η и вид функции $L_{\perp}(\eta)$ зависят от плотности заполнения молекулами плоскости подложки. Для пленок дискотических жидких кристаллов с гомеотропной ориентацией директора \mathbf{n} и гексагональной упаковкой дискообразных молекул в плоскости подложки, а также для молекул известных сопряженных полимеров с плоскостной ориентацией достаточно гибких макромолекул, имеющих фрагменты $-\text{CH}=\text{CH}-$ в основной цепи и достаточно плотно заполняющих плоскость подложки, значения η лежат в интервале $0,25 \leq \eta < 1/3$, а корреляция $L_{\perp}(\eta)$ описывается функцией [8]

$$P_1(\eta) = \eta + \eta(\eta - 1/3)(2,727 + 14,085\eta). \quad (29)$$

Пленке РТСДА с малыми и плоскими молекулами, достаточно плотно заполняющими плоскость подложки, отвечает значение $\eta = 0,228 \pm 0,015$, для которого формула (29) дает величину $L_{\perp} = 0,086 \pm 0,021$, среднюю между $L_{\perp}^{(3)}$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$.

Определение значений S_q . Полосе вибронного поглощения пленки РТСДА с $\hbar\omega_{2\parallel} = E_{2\parallel} = E_{2\perp} = 2,57$ эВ отвечает направление \mathbf{d}_{π} вдоль продольной оси симметрии C_2 молекулы РТСДА. Зависимости $\varepsilon_{ij}(E)$ в области этой полосы характеризуются приведенными в таблице экспериментальными значениями $E_{1\parallel}^+ = E_{1\perp}^+$, $E_{1\parallel}^- = E_{1\perp}^-$, $\varepsilon_{1j}(E_{1j}^{\pm})$ и $\varepsilon_{2j}^{\max} = \varepsilon_{2j}(E_{2j})$, для которых по формулам (3)–(6), (23) рассчитаны представленные там же параметры. При табличных значениях $E_{\parallel} = E_{\perp}$ экспериментальные величины $R_{2,3}$ совпадают, а $R_5 = 1$. Полученные по формулам (5), (6) значения $a_j \leq 0,25$ позволили использовать формулу (23) для расчета табличных величин k_j^{\max} .

Равенству $E_{\parallel} = E_{\perp}$ для пленки РТСДА отвечают значения $g_{1-4} = 0,455 \pm 0,033$ и $g_{6,7} = 0,397 \pm 0,030$. Их существенное отличие от $g_q = 1$ в модели ориентированного газа показывает неадекватность последней, что проявляется в различии величин $S_q^* = S_q(g_q = 1)$ для разных q и заниженных значениях $|S_q^*|$. В результате имеем $S_1^* = -0,398$, $S_{2,3}^* = -0,411$, $S_6^* = -0,385$, тогда как совпадающие значения $S_{1,6} = -0,452 \pm 0,004$ согласуются с $S_{2,3} = -0,458 \pm 0,004$.

При $R_q \approx 0,13 - 0,17$ ($q = 1 - 3, 6$) для рассматриваемой полосы поглощения РТСДА значения S_q

отличаются от S_q^* на 11–17 %. Для полос с более высокими R_q это различие может стать значительным. Для выражений S_{1-7} с одинаковой зависимостью $S_q(R_q, g_q)$ разность $\delta S_q = S_q - S_q^*$ имеет вид

$$\delta S_q = \frac{3R_q(g_q - 1)}{(R_q + 2)(R_q g_q + 2)}. \quad (30)$$

Для сильно поляризованных полос поглощения с $R_q \ll 2$ ($q = 1-4, 6, 7$), как для пленки РТСДА, величина $\delta S_q \approx 3R_q(g_q - 1)/4$ возрастает с ростом R_q и снижением $g_q < 1$. Для слабо поляризованных полос с $R_q \approx 1$ из (30) следует $\delta S_q \approx (g_q - 1)/(g_q + 2)$ и учет реальных поправок $g_q \neq 1$ может качественно изменить интерпретацию природы этих полос по сравнению с интерпретацией в рамках приближения $g_q = 1$. Аналог этой ситуации реализуется для пленки РТСДА при использовании формул (17). Значению $R_5 = 1$ отвечает величина $\delta S_5 = S_5 = (g_5 - 1)/(g_5 + 2) = -0,441 \pm 0,014$, которая определяется поправкой $g_5 = 0,082 \pm 0,019$, зависящей только от анизотропии компонент L_j, f_{bj} .

Соотношение величин $\omega_{\parallel, \perp}$. Разность $\Delta\omega = \omega_{\parallel} - \omega_{\perp}$ дается выражением

$$\Delta\omega = \frac{\omega_p^2 F}{3(\omega_{\parallel} + \omega_{\perp})} [L_{\perp} f_{b\perp}(1 - S) - L_{\parallel} f_{b\parallel}(1 + 2S)]. \quad (31)$$

Знак $\Delta\omega$ определяется соотношением слагаемых в квадратных скобках, которое отражает тонкий баланс факторов, зависящих от характера и степени дальнего ориентационного порядка молекул (знак и величина S), анизотропии их координационного окружения на мезоскопических масштабах (L_j) и анизотропии динамических диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий (L_j, f_{bj}). От соотношения величин $\omega_{\parallel, \perp}$ зависит соотношение значений $\omega_{2\parallel, \perp}$ в (10), (11). Для пленки РТСДА согласие величин $S_{1-3,6}$ и S_5 в пределах их точности показывает, что причиной наблюдаемых равенств $E_{\parallel} = E_{\perp}$, $E_{2\parallel} = E_{2\perp}$ является уникальное равенство $L_{\perp} f_{b\perp}(1 - S) = L_{\parallel} f_{b\parallel}(1 + 2S)$, которое показывает проявление анизотропии компонент L_j, f_{bj} и корректность их экспериментальных значений.

Выводы

Представленные результаты дополняют арсенал современных методов исследования структуры анизотропных молекулярных сред новыми методами определения их ориентационного порядка с использованием зависимостей $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ в областях

прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения без ограничений на интенсивность полос поглощения. Объективная проверка предложенных методов для пленки PTCDA нанометровой толщины, полученной вакуумным напылением на подложку SiO₂, с известными зависимостями $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ [6] подтвердила эффективность этих методов и показала ограниченность широко используемого приближения ориентированного газа при количественном анализе оптических данных.

Результаты настоящей работы открывают перспективы более глубокого исследования анизотропных молекулярных сред различной природы при использовании накопленного для них богатого материала по зависимостям $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$. При этом оказываются задействованными зависимости $\varepsilon_{1j}(\omega) = \varepsilon_j(\omega)$ в области прозрачности (определение компонент L_j) и зависимости $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ в области исследуемой полосы поглощения (определение величин ω_j , Γ , κ_j , ε_{bj} , a_j , S_q), т. е. реализуется принцип «безотходной технологии» оптических измерений. Использование параметра a_j позволяет классифицировать полосы поглощения по их интенсивности и установить область применимости величин k_j^{\max} для определения S .

К новым результатам работы для исследованной системы относятся следующие.

- Значения компонент L_j для молекулярной пленки с вакуумным напылением и констатация согласия величины $L_{\perp}(\eta)$ для этой системы с универсальной зависимостью (29) для других анизотропных сред иной природы.
- Значения $\hbar\omega_j$, $\hbar\Gamma$, κ_j , ε_{bj} , a_j для исследованной полосы поглощения пленки PTCDA.
- Значения $S_{1-3,6}$ для молекул PTCDA на подложке SiO₂ с учетом анизотропии компонент L_j , ε_{bj} , f_{bj} .
- Микроскопическое объяснение экспериментально наблюдаемых соотношений $\omega_{\parallel} = \omega_{\perp}$, $\omega_{2\parallel} = \omega_{2\perp}$ для пленки PTCDA на основе установленных зависимостей $\omega_j(L_j, f_{bj}, S)$, $\omega_{2j}(\omega_j, \kappa_j)$ и полученных значений L_j , f_{bj} , S .

Список литературы / References

1. Gujral A., Yu L., Ediger M.D. Anisotropic organic glasses. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.*, 2018, **22** (1), 49–57. DOI: 10.1016/j.cossms.2017.11.001.
2. Yokoyama D. Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21** (48), 19187–19202. DOI: 10.1039/c1jm13417e.
3. Sakai Y., Shibata M., Yokoyama D. Simple model-free estimation of orientation order parameters of vacuum-deposited and spin-coated amorphous films used in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Expr.*, 2015, **8**, 096601/1–4. DOI: 10.7567/APEX.8.096601.
4. De Gennes P.G., Prost J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993, 597 p.
5. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск : Наука, 1999, 552 с. [Aver'yanov E.M. Effects of local field in optics of liquid crystals. Novosibirsk : Nauka, 1999, 552 p. (in Russ.). DOI: 10.13140/RG.2.1.4720.6882].
6. Gordan O.D., Sakurai T., Friedrich M., Akimoto K., Zahn D.R.T. Ellipsometric study of an organic template effect: H₂PC/PTCDA. *Org. Electr.*, 2006, **7** (2), 521–527. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.07.008.
7. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля световой волны в квазидвумерных объектах «мягкой материи» // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137, № 4. С. 705–720. [Aver'yanov E.M. Local-field anisotropy of a light wave in quasi-two-dimensional soft-matter objects. *JETP*, 2010, **110** (4), 622–636. DOI: 10.1134/S1063776110040102].
8. Аверьянов Е. М. Анизотропия локального поля в анизотропных пленках сопряженных полимеров // *ФТТ*. 2011. Т. 53, № 9. С. 1832–1840. [Aver'yanov E.M. Anisotropy of the local field in anisotropic films of conjugated polymers. *Phys. Sol. St.*, 2011, **53** (9), 1933–1942. DOI: 10.1134/S1063783411090046].

Поступила 12.12.2019 г.

Received 12.12.2019

Принята 20.01.2020 г.

Accepted 20.01.2020