

УДК 535.31, 535.343.2, 535.555, 539.216.2

**Е. М. Аверьянов****ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК ОДНООСНЫХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

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

Для одноосной пленки сопряженного полимера с макромолекулами в виде наборов субъединиц разной длины установлена связь компонент  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  диэлектрической функции  $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$  с параметром ориентационного порядка  $\sigma$  дипольных моментов молекулярных переходов, отвечающих изолированной полосе поглощения света с поляризацией вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оптической оси пленки. Новые методы определения  $\sigma$  реализованы для пленки полимера P3OT с плоскостной ориентацией субъединиц и известными зависимостями  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в областях прозрачности и низкочастотного электронного поглощения. Учтена анизотропия компонент  $f_j(\omega) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1]$  тензора локального поля. Экспериментальные значения компонент  $L_j$  тензора Лорентца для пленки P3OT определены с использованием зависимостей  $\varepsilon_{1j}(\omega)$  в видимой области прозрачности. Показано совместное влияние длины и ориентационного порядка субъединиц, а также динамических диполь-дипольных взаимодействий между субъединицами (эффектов локального поля) на положение максимумов полос  $\varepsilon_{2j}(\omega)$ .

**Ключевые слова:** сопряженные полимеры, P3OT, анизотропные полимерные пленки, ориентационный порядок, эффекты локального поля.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.53

**Е. М. Aver'yanov****OPTICAL ANISOTROPY AND ORIENTATION ORDER OF UNIAXIAL FILMS OF CONJUGATED POLYMERS**

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

The uniaxial film of conjugated polymer with macromolecules as a set of subunits of different lengths was studied. For this film, the connection between the components  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$  and the orientation order parameter  $\sigma$  was established. The orientation order parameter  $\sigma$  of the dipole moments of molecular transitions corresponds to an isolated absorption band of light with polarization along ( $j = \parallel$ ) and across ( $j = \perp$ ) the optical axis of the film. New methods have been implemented for determining  $\sigma$  of the P3OT polymer film. The P3OT polymer film is characterized by a planar orientation of subunits and known dependences  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  in the regions of transparency and low-frequency electron absorption. The anisotropy of the components  $f_j(\omega) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1]$  of the local-field tensor was taken into account. The experimental values of the components  $L_j$  of the Lorentz tensor for the P3OT film were determined using the dependences  $\varepsilon_{1j}(\omega)$  in the visible transparency region. The combined effect of the length and orientation order of the subunits, as well as dynamic dipole-dipole interactions between subunits (local-field effects) on the position of the maxima of the  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  bands was shown.

**Key words:** conjugated polymers, P3OT, anisotropic polymer films, orientation order, local-field effects.

## Введение

Элементная база современной фотоники и оптоэлектроники включает аморфные одноосные пленки сопряженных полимеров на изотропной подложке с оптической осью  $\mathbf{n}$ , перпендикулярной подложке [1–6]. Такие пленки обычно получают при центробежном растекании гелевого раствора полимера по поверхности вращающейся подложки [1–6] с последующим испарением растворителя. Нанометровые толщины аморфных пленок меньше диаметра статистического клубка макромолекулы в растворе, и жесткоцепные макромолекулы сопряженных полимеров в пленке нельзя считать одноосными. Их реалистичной моделью является представление в виде совокупности линейных сегментов [1] или конформационных субъединиц [7] разного сорта  $\mu$ , которые различаются длиной  $\xi_\mu$  (числом мономеров полимерной цепи, охваченных  $\pi$ -электронным сопряжением) и пространственной ориентацией их продольных осей  $\mathbf{l}_\mu$ . Неоднородность субъединиц по длине  $\xi_\mu$  проявляется в различии их параметров ориентационного порядка  $S_\mu$  относительно  $\mathbf{n}$ ; в неоднородности сил осцилляторов  $F_q(\xi_\mu)$  и частот  $\omega_q(\xi_\mu)$  электронных и колебательных переходов, связанных с субъединицами; в неоднородности тензоров поляризуемости  $\gamma(\xi_\mu)$  субъединиц; в различии анизотропных стерических, дисперсионных и резонансных взаимодействий между субъединицами разного сорта. Все эти особенности проявляются в физических свойствах пленок, адекватное описание которых актуально для понимания и применения данных материалов.

Прежде всего, это касается оптических и спектральных свойств, которые характеризуются компонентами  $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) - i\varepsilon_{2j}(\omega)$  диэлектрической проницаемости и компонентами  $n_j^*(\omega) = n_j(\omega) - ik_j(\omega)$  комплексного показателя преломления пленок в областях прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения света с поляризацией вдоль ( $j = \parallel$ ) и нормально ( $j = \perp$ ) оси  $\mathbf{n}$ . Для фотоники и оптоэлектроники важны видимая область прозрачности и область низкочастотных полос электронного поглощения, которые отвечают электронным  $\pi$ - $\pi^*$ -переходам с дипольным моментом перехода  $\mathbf{d}_\pi$ , близким к направлению оси  $\mathbf{l}_\mu$  субъединицы. Параметрами упорядоченности направлений  $\mathbf{d}_\pi$  относительно  $\mathbf{n}$  служат средние по ансамблю субъединиц величины  $d_{\pi\theta} = \langle |\mathbf{d}_\pi|^2 \sin^2\theta \rangle / \langle |\mathbf{d}_\pi|^2 \rangle$  [1] и  $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ , где  $|\mathbf{d}_\pi(\xi)|$  – матричный элемент

дипольного момента перехода  $\mathbf{d}_\pi(\xi)$ ,  $\theta$  – угол между  $\mathbf{d}_\pi$  и  $\mathbf{n}$ . Для оценок  $d_{\pi\theta}$  и  $S$  обычно используются компоненты  $k_j(\omega)$  в рамках выражений  $d_{\pi\theta}^+ = 2/(D_k + 2)$  [1, 3, 5, 6],  $S^+ = (D_k - 1)/(D_k + 2)$  [2, 3] либо компоненты  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  [4–6] и соотношение  $S^\# = (D_\varepsilon - 1)/(D_\varepsilon + 2)$ . Здесь  $D_k = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$ ,  $D_\varepsilon = \varepsilon_{2\parallel}^{\max}/\varepsilon_{2\perp}^{\max}$ , значения  $k_j^{\max}$  и  $\varepsilon_{2j}^{\max}$  отвечают максимумам полос  $k_j(\omega)$  и  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  для исследуемого электронного перехода.

Выражения для  $d_{\pi\theta}^+$ ,  $S^+$ ,  $S^\#$  не отражают неоднородности субъединиц по длине, ориентационной упорядоченности и спектральным свойствам, а последовательный вывод этих выражений в литературе отсутствует. Далее, эти выражения отвечают модели пленки как ориентированного газа субъединиц, поскольку не учитывают анизотропных взаимодействий между субъединицами и обусловленных этими взаимодействиями поправок на анизотропию локального поля световой волны в анизотропной пленке. Наконец, корректное использование величин  $k_j^{\max}$  для определения  $S$  ограничено полосами низкой интенсивности [8].

В работе [8] были предложены и реализованы для одноосной молекулярной пленки новые методы определения  $S$  с использованием зависимостей  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в области изолированных полос поглощения произвольной интенсивности. Целями данной работы являются: обобщение этих методов для одноосных полимерных пленок в рамках модели макромолекул как совокупности неоднородных субъединиц с учетом эффектов локального поля; демонстрация этих методов для пленки сопряженного полимера *poly(3-octylthiophene)* (P3OT) с известными зависимостями  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в областях прозрачности и низкочастотного электронного поглощения [4].

## Компоненты $\varepsilon_j(\omega)$ для полимерной пленки

Рассмотрим аморфную одноосную полимерную пленку, в единице объема которой находится  $N$  статистически подобных макромолекул, помеченных индексом  $\nu$  и содержащих по  $N_\mu^\nu$  одноосных субъединиц сорта  $\mu$ . Среднее число последних, входящих в макромолекулу, равно  $N_\mu = (1/N)\sum_\nu N_\mu^\nu$ . Среднее число всех субъединиц, входящих в макромолекулу, равно  $N_s = \sum_\mu N_\mu$ .

Концентрация субъединиц сорта  $\mu$  в пленке равна  $x_\mu = N_\mu/N_s$ . Тензор поляризуемости  $\gamma_\mu$  субъединицы в собственной системе координат характеризуется продольной ( $\gamma_\mu^\parallel$ ) и поперечной ( $\gamma_\mu^\perp$ ) компо-

нентами, или средним значением  $\gamma_m^\mu = (\gamma_l^\mu + 2\gamma_t^\mu)/3$  и анизотропией  $\Delta\gamma_\mu = \gamma_l^\mu - \gamma_t^\mu$ . Значения  $N$ ,  $N_\mu^v$ ,  $N_\mu$ ,  $N_s$  зависят от состояния пленки и условий ее приготовления. В системе осей  $j$  эллипсоида рефракции пленки компоненты  $\gamma_j^\mu$ , усредненные по одноосному ансамблю всех субъединиц сорта  $\mu$  в единице объема пленки, имеют вид

$$\gamma_{||}^\mu = \gamma_m^\mu + 2\delta\gamma_\mu/3, \quad \gamma_{\perp}^\mu = \gamma_m^\mu - \delta\gamma_\mu/3. \quad (1)$$

Здесь  $\delta\gamma_\mu = \gamma_{||}^\mu - \gamma_{\perp}^\mu = S_\mu\Delta\gamma_\mu$ ,  $S_\mu = \langle 3\cos^2\theta_\mu - 1 \rangle/2$ ,  $\theta_\mu$  – угол между осями  $\mathbf{l}_\mu$  и  $\mathbf{n}$ . Скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по всем субъединицам сорта  $\mu$  в единице объема пленки. Различие величин  $S_\mu$  для субъединиц разного сорта отражает корреляцию между значениями  $\theta_\mu$  и  $\xi_\mu$ . Можно ожидать, что из-за анизотропных стерических эффектов плотной упаковки субъединиц и анизотропных дисперсионных взаимодействий между субъединицами при аксиальной (плоскостной) ориентации субъединиц в пленке более длинным субъединицам отвечают меньшие значения  $\theta_\mu$  с более высокими значениями  $S_\mu > 0$  (более высокие значения  $\theta_\mu$  с  $S_\mu < 0$ ). Усредненные компоненты поляризуемости, приходящиеся на одну субъединицу в макромолекуле ( $\gamma_j^s$ ) и на одну макромолекулу в пленке ( $\gamma_j$ ), даются соотношениями

$$\gamma_j^s = \sum_\mu x_\mu \gamma_j^\mu, \quad \gamma_j = N_s \gamma_j^s. \quad (2)$$

Величина  $\delta\gamma = \gamma_{||} - \gamma_{\perp} = N_s \sum_\mu x_\mu S_\mu \Delta\gamma_\mu$  является характеристикой анизотропных свойств субъединиц и их ориентационной упорядоченности в пленке.

Одноосная полимерная пленка с неоднородными субъединицами как структурными элементами подобна нематической смеси молекул разного сорта. При анализе проблемы локального поля для полимерной пленки можно использовать подход, развитый и подтвержденный ранее для нематических смесей [9, 10]. Компоненты  $E_j^\mu(\omega) = f_j^\mu(\omega)E_j(\omega)$  локального поля световой волны, действующего на субъединицы сорта  $\mu$ , связаны с компонентами  $E_j(\omega)$  макроскопического поля световой волны в пленке через компоненты

$$f_j^\mu(\omega) = 1 + L_j^\mu[\varepsilon_j(\omega) - 1] \quad (3)$$

тензора локального поля и компоненты  $L_j^\mu$  тензора Лорентца ( $\sum_j L_j^\mu = 1$ ). Компоненты  $\varepsilon_j(\omega)$  для пленки даются выражением

$$\varepsilon_j(\omega) - 1 = 4\pi N N_s \sum_\mu x_\mu \gamma_j^\mu(\omega) f_j^\mu(\omega). \quad (4)$$

Введем для пленки эффективный тензор локального поля с компонентами

$$f_j(\omega) = \sum_\mu x_\mu f_j^\mu(\omega) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1], \quad (5)$$

где компоненты эффективного тензора Лорентца имеют вид

$$L_j = \sum_\mu x_\mu L_j^\mu, \quad \sum_j L_j = \sum_\mu x_\mu (\sum_j L_j^\mu) = 1. \quad (6)$$

Подстановка (3) в (4) с использованием выражений  $\gamma_j^\mu = \gamma_j^s + \delta\gamma_j^\mu$ ,  $L_j^\mu = L_j + \delta L_j^\mu$ ,  $f_j^\mu = f_j + \delta L_j^\mu(\varepsilon_j - 1)$  и компонент (2) при учете  $\sum_\mu x_\mu \delta\gamma_j^\mu = \sum_\mu x_\mu \delta L_j^\mu = 0$  приводит к соотношению

$$\varepsilon_j - 1 = 4\pi N \gamma_j [1 - 4\pi N N_s (\gamma_j^s L_j + \sum_\mu x_\mu \delta\gamma_j^\mu \delta L_j^\mu)]^{-1}. \quad (7)$$

Неравенства  $x_\mu < 1$ ,  $|\delta\gamma_j^\mu| \ll \gamma_j^s$ ,  $|\delta L_j^\mu| \ll L_j$  позволяют пренебречь суммой  $\sum_\mu x_\mu \delta\gamma_j^\mu \delta L_j^\mu$  знакопеременных слагаемых по сравнению с членом  $\gamma_j^s L_j$ . В результате получаем

$$\varepsilon_j(\omega) - 1 = 4\pi N \gamma_j(\omega) [1 - 4\pi N \gamma_j(\omega) L_j]^{-1}. \quad (8)$$

При анализе оптических и спектральных свойств эту формулу удобно использовать в эквивалентной форме

$$\varepsilon_j(\omega) - 1 = 4\pi N \gamma_j(\omega) f_j(\omega) \quad (9)$$

с функцией  $f_j(\omega)$  (5). Формулы (8), (9) совпадают по форме с их аналогами для одноосных молекулярных сред [8–10]. Специфика полимерной пленки отражена в выражениях для  $\gamma_j$  (2),  $f_j$  (5) и  $L_j$  (6).

### Интенсивность полос поглощения, анизотропия локального поля и параметры порядка

Дадим наиболее общий вывод поправок на анизотропию локального поля к интегральному значению  $\alpha_j = \int \alpha_j(\omega) d\omega = (2/c) \int k_j(\omega) \omega d\omega$  коэффициента поглощения полимерной пленки для изолированной полосы поглощения,  $c$  – скорость света в вакууме. Субъединицы имеют одинаковый набор переходов, которые помечены индексом  $q$  и характеризуются частотой  $\omega_q(\xi_\mu)$ , силой осциллятора  $F_q(\xi_\mu)$  и углом  $\beta_q(\xi_\mu)$  между ортом  $\mathbf{d}_q$  дипольного момента перехода и осью  $\mathbf{l}_\mu$ . Для  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов рост длины  $\xi_\mu$  субъединицы ведет к росту  $F_q(\xi_\mu)$  и снижению  $\omega_q(\xi_\mu)$ ,  $\beta_q(\xi_\mu)$  [11, 12]. При одноосном распределении направлений  $\mathbf{d}_q$  относительно оси  $\mathbf{l}_\mu$  имеем

$$\gamma_m^\mu(\omega, \xi_\mu) = (e^2/3m) \sum_q F_q(\xi_\mu) \rho_q(\omega, \xi_\mu),$$

$$\Delta\gamma_\mu(\omega, \xi_\mu) = (e^2/m) \sum_q F_q(\xi_\mu) S_{\beta_q}(\xi_\mu) \rho_q(\omega, \xi_\mu). \quad (10)$$

Здесь  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона,  $S_{\beta_q}(\xi_\mu) = [3\cos^2\beta_q(\xi_\mu) - 1]/2$ , функция

$$\rho_q(\omega, \xi_\mu) = [\omega_q^2(\xi_\mu) - \omega^2 + i\omega\Gamma_q(\xi_\mu)]^{-1} \quad (11)$$

характеризует форму полосы поглощения для  $q$ -го перехода. Используем величины (10) в формулах (1), (2) и рассмотрим изолированную полосу поглощения, которой отвечает переход с функцией  $\rho(\omega, \xi_\mu)$  и параметрами  $F(\xi_\mu)$ ,  $S_\beta(\xi_\mu)$ ,  $\omega_0(\xi_\mu)$ ,  $\Gamma(\xi_\mu)$ . В окрестности этой полосы компоненты  $\gamma_j(\omega)$  можно представить в виде

$$\gamma_j(\omega) = \gamma_{bj} + [\omega_p^2/4\pi N] \langle F_j(\xi) \rho(\omega, \xi) \rangle, \quad (12)$$

где фоновые значения  $\gamma_{bj}$  обусловлены другими переходами,  $\omega_p = (4\pi N N_s e^2/m)^{1/2}$ . Здесь и далее для произвольной функции  $Y(\xi_\mu)$  полагаем  $\langle Y(\xi) \rangle = \sum_\mu x_\mu Y(\xi_\mu)$ . Компоненты  $F_j(\xi_\mu)$  даются выражением

$$F_j(\xi_\mu) = F(\xi_\mu) [1 + c_j S_\mu(\xi_\mu) S_\beta(\xi_\mu)]/3, \quad (13)$$

где  $c_{||} = 2$ ,  $c_{\perp} = -1$ . Введем фоновые значения  $\varepsilon_{bj} = 1 + 4\pi N \gamma_{bj} f_{bj}$ ,  $f_{bj} = 1 + L_j(\varepsilon_{bj} - 1)$ , и с учетом (9) преобразуем формулу (12) к следующему виду

$$[\varepsilon_j(\omega) - 1]/f_j(\omega) = (\varepsilon_{bj} - 1)/f_{bj} + \omega_p^2 \langle F_j(\xi) \rho(\omega, \xi) \rangle. \quad (14)$$

Отсюда следует выражение

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \langle F_j(\xi) \rho(\omega, \xi) \rangle}{1 - u_j \langle F_j(\xi) \rho(\omega, \xi) \rangle}, \quad (15)$$

где  $u_j = \omega_p^2 f_{bj} L_j$ . Используя здесь представление  $\rho = \rho_1 - i\rho_2$ , получаем

$$\varepsilon_{1j}(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \{ \langle F_j \rho_1 \rangle - u_j [ \langle F_j \rho_1 \rangle^2 + \langle F_j \rho_2 \rangle^2 ] \}}{[1 - u_j \langle F_j \rho_1 \rangle]^2 + [u_j \langle F_j \rho_2 \rangle]^2}, \quad (16)$$

$$\varepsilon_{2j}(\omega) = \frac{\omega_p^2 f_{bj}^2 \langle F_j \rho_2 \rangle}{[1 - u_j \langle F_j \rho_1 \rangle]^2 + [u_j \langle F_j \rho_2 \rangle]^2}.$$

Показатель преломления  $n_j(\omega)$  связан с этими функциями соотношением

$$n_j = (1/2)^{1/2} [ \varepsilon_{1j} + (\varepsilon_{1j}^2 + \varepsilon_{2j}^2)^{1/2} ]^{1/2}. \quad (17)$$

Функции  $\rho_{1,2}$  имеют вид

$$\rho_1(\omega, \xi_\mu) = \frac{\omega_0^2(\xi_\mu) - \omega^2}{[\omega_0^2(\xi_\mu) - \omega^2]^2 + \omega^2 \Gamma^2(\xi_\mu)},$$

$$\rho_2(\omega, \xi_\mu) = \frac{\omega \Gamma(\xi_\mu)}{[\omega_0^2(\xi_\mu) - \omega^2]^2 + \omega^2 \Gamma^2(\xi_\mu)}. \quad (18)$$

При  $\omega \gg \omega_0(\xi_\mu)$  имеем  $\langle F_j \rho_1 \rangle \approx -\langle F_j \rangle/\omega^2$ ,  $\langle F_j \rho_2 \rangle \approx \langle F_j \Gamma \rangle/\omega^3$  и  $|\langle F_j \rho_1 \rangle| \gg \langle F_j \rho_2 \rangle$ . Учет этих соотношений в (16), (17) дает для данной области частот зависимость

$$n_j(\omega) = n_{bj} - (\omega_p f_{bj})^2 F_j / (2\omega^2 n_{bj}). \quad (19)$$

Здесь  $n_{bj} = (\varepsilon_{bj})^{1/2}$  и  $F_j = \langle F_j(\xi) \rangle$ . С другой стороны, функции  $n_j(\omega)$  и  $\alpha_j(\omega)$  связаны соотношением Крамерса – Кронига, которое в области выбранной полосы можно представить в виде [9]

$$n_j(\omega) = n_{bj} + \frac{c}{\pi} P \int \frac{\alpha_j(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (20)$$

Здесь главное значение интеграла берется в пределах исследуемой полосы поглощения. При  $\omega \gg \omega_0(\xi_\mu)$  и  $\omega \gg \omega_{aj}$ , где  $\omega_{aj}$  – максимум полосы  $\alpha_j(\omega)$ , соотношение (20) сводится к следующему

$$n_j(\omega) = n_{bj} - c\alpha_j/(\pi\omega^2). \quad (21)$$

Сравнение формул (19) и (21) дает связь

$$\alpha_j = \frac{\pi\omega_p^2 f_{bj}^2}{2cn_{bj}} F_j, \quad (22)$$

не зависящую от формы и положения полос  $\alpha_j(\omega)$ . Компоненты  $F_j$  имеют вид

$$F_{||} = F(1 + 2\sigma)/3, \quad F_{\perp} = F(1 - \sigma)/3. \quad (23)$$

Параметр порядка

$$\sigma = \langle F(\xi) S(\xi) S_\beta(\xi) \rangle / F \quad (24)$$

учитывает корреляцию между ориентационным порядком направлений  $\mathbf{d}$  и силой осциллятора исследуемого перехода для субъединиц разной длины  $\xi$ ,  $F = \langle F(\xi) \rangle$  – среднее значение силы осциллятора данного перехода для анизотропной пленки. Покомпонентное суммирование выражений (22) с учетом (23) дает

$$F = \frac{2c}{\pi\omega_p^2} \left( \frac{n_{b||}}{f_{b||}^2} \alpha_{||} + \frac{2n_{b\perp}}{f_{b\perp}^2} \alpha_{\perp} \right). \quad (25)$$

В изотропном состоянии пленки значения  $N_{\mu i}$  ( $N_{si}$ ) и  $x_{\mu i}$  могут отличаться от  $N_\mu$  ( $N_s$ ) и  $x_\mu$ . Для этого состояния величина  $F_i = \langle F(\xi) \rangle_i = \sum_\mu x_{\mu i} F(\xi_\mu)$  дается выражением

$$F_i = \frac{6cn_{bi}}{\pi\omega_{pi}^2 f_{bi}^2} \alpha_i. \quad (26)$$

Здесь  $\omega_{pi} = (4\pi N_i N_{si} e^2/m)^{1/2}$ ,  $N_i$  – число макромолекул в единице объема изотропной пленки,  $n_{bi} = (\varepsilon_{bi})^{1/2}$ ,  $f_{bi} = (\varepsilon_{bi} + 2)/3$ ,  $\alpha_i = \int \alpha_i(\omega) d\omega$ .

Отношения  $D_1 = \alpha_{||}/\alpha_{\perp}$  и  $D_2 = \alpha_{\perp}/\alpha_i$  определяют связь

$$F/F_i = (D_1 g_1 + 2) D_2 g_2 / 3 \quad (27)$$

с поправками

$$g_1 = \frac{n_{b\perp} f_{b\perp}^2}{n_{b\perp} f_{b||}^2}, \quad g_2 = \frac{n_{b\perp} N_i N_{si} f_{bi}^2}{n_{bi} N N_s f_{b\perp}^2}. \quad (28)$$

Отношение  $N_i/N$  равно отношению плотностей этих сред. В качестве первого приближения в (28) можно принять  $N_s \approx N_{si}$ . Значения  $D_{1,2}$  позволяют определить параметр  $\sigma$  из следующих выражений

$$\sigma' = \frac{D_1 g_1 - 1}{D_1 g_1 + 2}, \quad \sigma'' = 1 - \frac{F_i}{F} D_2 g_2. \quad (29)$$

Равенство  $\sigma' = \sigma''$  выполняется при корректных значениях  $g_{1,2}$  и  $F_i/F$  [9]. Приближение  $g_{1,2} = 1$  приводит к заметному различию  $\sigma' \neq \sigma''$  [9], которое является нефизическим и указывает на некорректность этого приближения.

Учет пропорциональности  $F(\xi_\mu) \propto |\mathbf{d}_\pi(\xi)|^2$  [11] позволяет выразить параметр  $d_{\pi\theta}$  [1] в виде

$$d_{\pi\theta} = 2(1 - \sigma)/3 = 2/(D_1 g_1 + 2). \quad (30)$$

Соотношение  $d_{\pi\theta}^+ = 2/(D_k + 2)$  [1, 3, 5, 6] отвечает приближениям  $g_1 = 1$  и  $D_1 = D_k$ . Последнее справедливо для полос поглощения достаточно низкой интенсивности [8, 9]. В общем случае имеем

$$\sigma \neq S = \langle S(\xi) S_\beta(\xi) \rangle, \quad d_{\pi\theta} \neq \langle \sin^2 \theta \rangle = 2(1 - S)/3. \quad (31)$$

Равенство  $\sigma = S$  выполняется для переходов с  $F(\xi_\mu) = \text{const}$ . Формула  $S^+ = (D_k - 1)/(D_k + 2)$  [2, 3] отвечает приближениям  $F(\xi_\mu) = \text{const}$ ,  $g_1 = 1$ ,  $D_1 = D_k$ . Для  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов с  $S_\beta(\xi_\mu) \approx 1$  зависимостью  $S_\beta$  от  $\xi_\mu$  в (24) можно пренебречь. Для таких переходов определяется величина  $\sigma = S_\beta \langle F(\xi) S(\xi) \rangle / F$ . Если к тому же  $F(\xi_\mu) = \text{const}$ , то  $\sigma = S = S_\beta \langle S(\xi) \rangle$  с величиной  $\langle S(\xi) \rangle = \sum_\mu x_\mu S_\mu$ . Для  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов в молекулярных пленках при  $N_s = N_{si} = 1$  и  $F = F_i$  имеем  $\sigma = S$ .

### Зависимости $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ и параметры порядка

Для изолированной полосы поглощения можно определить интегральное значение

$$I_j = \int \varepsilon_{2j}(\omega) \omega d\omega = c \int \alpha_j(\omega) n_j(\omega) d\omega. \quad (32)$$

Для получения  $I_j$  с функцией  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  (16) заметим, что при  $\omega \gg \omega_0(\xi_\mu)$ , зависимость  $\varepsilon_{1j}(\omega)$  (16) имеет вид

$$\varepsilon_{1j}(\omega) = \varepsilon_{bj} - (\omega_p f_{bj})^2 F_j / \omega^2. \quad (33)$$

Отсюда следует формула (19). С другой стороны, функции  $\varepsilon_{1j}(\omega)$  и  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  связаны соотношением Крамера – Кронига, которое в области выбранной полосы можно представить в виде [9]

$$\varepsilon_{1j}(\omega) = \varepsilon_{bj} + \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' \varepsilon_{2j}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (34)$$

При  $\omega \gg \omega_{2j}$ , где  $\omega_{2j}$  – максимум полосы  $\varepsilon_{2j}(\omega)$ , соотношение (34) сводится к следующему

$$\varepsilon_{1j}(\omega) = \varepsilon_{bj} - 2I_j / \pi \omega^2. \quad (35)$$

Сравнивая формулы (33) и (35) между собой и с формулой (22), получаем соотношения

$$I_j = \pi (\omega_p f_{bj})^2 F_j / 2 = c n_{bj} \alpha_j. \quad (36)$$

Сравнение правых частей формул (32) и (36) дает выражение

$$n_{bj} = (1/\alpha_j) \int \alpha_j(\omega) n_j(\omega) d\omega, \quad (37)$$

которое также следует при подстановке зависимости (20) в интеграл  $\int \alpha_j(\omega) n_j(\omega) d\omega$ . Используя отношение  $D_3 = I_{\parallel} / I_{\perp}$ , имеем

$$\sigma''' = (D_3 g_3 - 1) / (D_3 g_3 + 2), \quad g_3 = (f_{b\perp} / f_{b\parallel})^2. \quad (38)$$

При перекрытии крыльев исследуемой полосы электронного поглощения с другими полосами определение значений  $\alpha_j$ ,  $I_j$  для исследуемой полосы затруднительно, а при определении  $\sigma$  целесообразно использовать экстремальные значения функций  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в пределах ширины полосы  $\varepsilon_{2j}(\omega)$ . В формуле (15) положим

$$\langle F_j(\xi) \rho(\omega, \xi) \rangle = K_j F_j \langle \rho(\omega, \xi) \rangle_j \equiv K_j F_j \rho_j(\omega) \quad (39)$$

и используем формулу (A13) из раздела статьи «Дополнение» (см. ниже) для функции  $\rho_j(\omega) = (\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega)^{-1}$ , в которой величины  $\omega_{0j}$  и  $\Gamma_j$  даются формулами (A9). В результате имеем

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + A_j / (\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j \omega). \quad (40)$$

Здесь  $A_j = K_j F_j (\omega_p f_{bj})^2$ ,  $\omega_j^2 = \omega_{0j}^2 - \omega_p^2 f_{bj} L_j K_j F_j$ . Из формулы (40) следуют выражения

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1j}(\omega) &= \varepsilon_{bj} + A_j (\omega_j^2 - \omega^2) / [(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2], \\ \varepsilon_{2j}(\omega) &= A_j \Gamma_j \omega / [(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2]. \end{aligned} \quad (41)$$

Подстановка этой функции  $\varepsilon_{2j}(\omega)$  в интеграл (32) и сравнение результата  $I_j = A_j \pi / 2$  с формулой (36) дает  $K_j = 1$ . Корни  $\omega_{1j}^{\pm} = (\omega_j^2 \pm \Gamma_j \omega_j)^{1/2}$  уравнения  $d\varepsilon_{1j}(\omega)/d\omega = 0$  позволяют определить величины

$$\begin{aligned} 2\omega_j^2 &= (\omega_{1j}^+)^2 + (\omega_{1j}^-)^2, \\ \kappa_j &= \Gamma_j / 2\omega_j = [(\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2] / 4\omega_j^2. \end{aligned} \quad (42)$$

Корням  $\omega_{1j}^{\pm}$  отвечают значения

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1j}^{\max} &= \varepsilon_{1j}(\omega_{1j}^-) = \varepsilon_{bj} [1 + 2a_j / (1 - \kappa_j)], \\ \varepsilon_{1j}^{\min} &= \varepsilon_{1j}(\omega_{1j}^+) = \varepsilon_{bj} [1 - 2a_j / (1 + \kappa_j)], \end{aligned} \quad (43)$$

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

$$\varepsilon_{bj} = [\varepsilon_{1j}^{\max} + \varepsilon_{1j}^{\min} - \kappa_j(\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})]/2, \quad (44)$$

$$a_j = (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})(1 - \kappa_j^2)/4\varepsilon_{bj}. \quad (45)$$

Из-за сильной дисперсии  $\varepsilon_{1j}(\omega)$  в окрестности  $\omega_j$  для определения  $\varepsilon_{bj}$  более предпочтительно использование формулы (44), чем использование соотношения  $\varepsilon_{1j}(\omega_j) = \varepsilon_{bj}$ , при известном из выражения (42) значении  $\omega_j$ .

Параметр  $a_j \propto A_j \propto F_j$  характеризует интенсивность полос поглощения и особенности изменения функций  $\varepsilon_{1j}(\omega)$ ,  $n_j(\omega)$  и  $k_j(\omega)$  в области этих полос. Величины  $a_j \ll 1$  соответствуют полосам поглощения низкой интенсивности с  $\varepsilon_{1j}^{\min} > 0$ . Корни  $\omega_{cj}^{\pm}$  уравнения  $\varepsilon_{1j}(\omega) = 0$  выражаются формулой

$$(\omega_{cj}^{\pm})^2 = \omega_j^2 + \Gamma_j\omega_j[v_j \pm (v_j^2 - 1)^{1/2}], \quad (46)$$

где  $v_j = 2a_j - \kappa_j$ . Полосам средней интенсивности отвечают значения  $v_j = 1$  и  $a_j = (1 + \kappa_j)/2$ , при которых зависимости  $n_j(\omega)$  и  $k_j(\omega)$  касаются в точке  $\omega_{cj}^- = \omega_{cj}^+$  с  $\varepsilon_{1j}^{\min} = 0$ . Более высоким значениям  $a_j$  отвечает интервал  $\omega_{cj}^- < \omega < \omega_{cj}^+$ , в котором  $n_j(\omega) < k_j(\omega)$  и  $\varepsilon_{1j}(\omega) < 0$ . При  $\kappa_j \ll 1$  величины  $a_j \approx 1$  характерны для интенсивных полос поглощения с  $\varepsilon_{1j}^{\min} < 0$  и  $|\varepsilon_{1j}^{\min}| \approx \varepsilon_{1j}^{\max}/3$ .

Связь  $a_j \propto A_j(\sigma)$  позволяет использовать для определения  $\sigma$  измеряемые величины, пропорциональные величине  $a_j$ . Использование отношения  $R_1 = (\varepsilon_{1\parallel}^{\max} - \varepsilon_{1\parallel}^{\min})/(\varepsilon_{1\perp}^{\max} - \varepsilon_{1\perp}^{\min})$  с учетом (45) дает

$$\sigma_1 = \frac{R_1 p_1 - 1}{R_1 p_1 + 2}, \quad p_1 = \frac{\omega_{\parallel}\Gamma_{\parallel}(1 - \kappa_{\parallel}^2)f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}\Gamma_{\perp}(1 - \kappa_{\perp}^2)f_{b\parallel}^2}. \quad (47)$$

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

$$\omega_{2j}^2 = (\omega_j^2/3)[1 - 2\kappa_j^2 + 2(1 - \kappa_j^2 + \kappa_j^4)^{1/2}]. \quad (48)$$

При  $\kappa_j^2 \ll 1$  отсюда следует

$$\omega_{2j} = \omega_j(1 - \kappa_j^2)^{1/2}. \quad (49)$$

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

$$\varepsilon_{2j}^{\max} = 4a_j\varepsilon_{bj}/(1 - \kappa_j^2)^{1/2}. \quad (50)$$

С учетом этого отношение  $R_2 = \varepsilon_{2\parallel}^{\max}/\varepsilon_{2\perp}^{\max}$  позволяет записать

$$\sigma_2 = \frac{R_2 p_2 - 1}{R_2 p_2 + 2}, \quad p_2 = \frac{\omega_{\parallel}\Gamma_{\parallel}(1 - \kappa_{\parallel}^2)^{1/2} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}\Gamma_{\perp}(1 - \kappa_{\perp}^2)^{1/2} f_{b\parallel}^2}. \quad (51)$$

Соотношения  $\sigma_2^* = \sigma_2(p_2 = 1) = S^{\#} \neq S$  проясняют смысл параметра  $S^{\#}$ , который соответствует параметру порядка  $S$  для переходов с  $F(\xi_{\mu}) = \text{const}$ . Согласие значений  $\sigma_{1,2}$  определяется точностью связи

$$\varepsilon_{2j}^{\max} = (\varepsilon_{1j}^{\max} - \varepsilon_{1j}^{\min})(1 - \kappa_j^2)^{1/2}, \quad (52)$$

следующей из (45), (50). Равенство  $\varepsilon_{2j}(\omega_j) = 4a_j\varepsilon_{bj}$  и отношение  $R_3 = \varepsilon_{2\parallel}(\omega_{\parallel})/\varepsilon_{2\perp}(\omega_{\perp})$  дают

$$\sigma_3 = \frac{R_3 p_3 - 1}{R_3 p_3 + 2}, \quad p_3 = \frac{\omega_{\parallel}\Gamma_{\parallel}f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}\Gamma_{\perp}f_{b\parallel}^2}. \quad (53)$$

Соотношение  $k_j^{\max} \propto a_j$  выполняется при значениях  $a_j \leq 0,25$  [8], когда справедливо выражение

$$k_j^{\max} \approx 2n_{bj}a_j. \quad (54)$$

С отношением  $R_4 = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$  получаем

$$\sigma_4 = \frac{R_4 p_4 - 1}{R_4 p_4 + 2}, \quad p_4 = \frac{\omega_{\parallel}\Gamma_{\parallel}n_{b\parallel}f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}\Gamma_{\perp}n_{b\perp}f_{b\parallel}^2}. \quad (55)$$

Выражения  $\sigma_4^* = \sigma_4(p_4 = 1) = S^+ \neq S$  показывают, что параметр  $S^+$  соответствует по смыслу (но не по величине) параметру порядка  $S$  для переходов с  $F(\xi_{\mu}) = \text{const}$ .

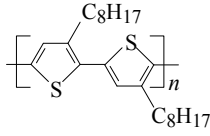
Используя отношение  $R_5 = a_{\parallel}/a_{\perp}$ , имеем

$$\sigma_5 = \frac{R_5 p_5 - 1}{R_5 p_5 + 2}, \quad p_5 = \frac{\omega_{\parallel}\Gamma_{\parallel}\varepsilon_{b\parallel}f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp}\Gamma_{\perp}\varepsilon_{b\perp}f_{b\parallel}^2}. \quad (56)$$

Таким образом, для одноосных пленок сопряженных полимеров рассмотренные методы дают для дипольного момента  $\mathbf{d}_{\pi}$  электронного перехода комбинированный параметр порядка  $\sigma$  (24), который учитывает корреляцию между ориентационным порядком продольных осей  $\mathbf{l}_{\mu}$  субъединиц, силой осциллятора перехода и ориентацией  $\mathbf{d}_{\pi}$  относительно  $\mathbf{l}_{\mu}$ , что обусловлено зависимостью этих факторов от длины  $\xi_{\mu}$  субъединиц.

### Проверка полученных соотношений

Экспериментальная проверка представленных результатов проведена для пленок сопряженного полимера *poly(3-octylthiophene)* (РЗОТ) с показанной ниже структурной формулой мономера:



Для этих пленок толщиной 38–72 нм, полученных методом центрифугирования раствора полимера (*spin coating*) на подложках Si [4], известны зависимости  $\varepsilon_{(1,2)}(E)$  от энергии  $E = \hbar\omega$  фотона, измеренные методом эллипсометрии в видимой области прозрачности и низкочастотных полос электронного поглощения ([4], Fig. 1).

**Определение компонент  $L_j$ .** Для пленки РЗОТ компоненты  $L_{\perp}$ ,  $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$  определялись методом [13] по зависимостям  $\varepsilon_{ij}(E) = \varepsilon_j(E)$  в видимой области прозрачности [4]. С учетом соотношения  $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$  использовались параметры  $\varepsilon_m = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ ,  $Q = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})/(\varepsilon_m - 1)$  и величины

$$r = 1 - \frac{2Q^2(\varepsilon_m - 1)}{3(3 - Q)(\varepsilon_m + 2)}, \quad d = \frac{3(\varepsilon_m - 1)}{4\pi N\gamma_m(\varepsilon_m + 2)} - r,$$

$$d_1 = \frac{2rQ^2}{(3 + Q)(3 - 2Q)}, \quad d_2 = d_1[(6 - Q)/Q]^2. \quad (57)$$

Здесь  $\gamma_m = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$  – средняя поляризуемость макромолекулы в пленке. Искомое значение  $L_{\perp}$  дается выражением

$$L_{\perp} = L_{\perp}^* + [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times \{(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2}\}. \quad (58)$$

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 (57) входит неизвестная функция  $d(\lambda, T)$ , зависящая от неизвестной функции  $\gamma_m(\lambda, T)$ , где  $\lambda$  – длина световой волны. При известных значениях  $\varepsilon_j(\lambda_i, T)$  для реперов  $\lambda_i$  ( $i = 1 - p$ ) в видимой области прозрачности функция  $d(\lambda, T)$  в интервале  $\lambda_1 - \lambda_p$  аппроксимируется полиномом

$$d(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_s(T)\lambda^s. \quad (59)$$

Величина  $L_{\perp}(T)$  не зависит от  $\lambda$  и состоянию  $T$  отвечают  $s + 2$  неизвестных  $\{L_{\perp}^{(s)}, a_0 - a_s\}$ . Они находятся из системы  $s + 2 = p$  уравнений (58), каждое из которых соответствует одному из реперов  $\lambda_i$ . Критерием адекватности используемого в (59) приближения служит согласие значений  $L_{\perp}^{(s)}$  с величинами  $\langle L_{\perp}^{(s-1)} \rangle$ , усредненными по значениям  $L_{\perp}^{(s-1)}$ , которые отвечают возможным сочетаниям  $p - 1$  реперов  $\lambda_i$  из набора  $\lambda_1 - \lambda_p$  [13]. Для пленки РЗОТ

приведенные в таблице реперы  $\lambda_i$  отвечают значениям  $E_i = 1,9; 1,8; 1,7; 1,5$  и  $1,2$  эВ. Использование табличных значений  $\varepsilon_j(\lambda_i)$  [4] дало величины  $L_{\perp}^{(3)} = 0,1$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0,141 \pm 0,022$  [14]. Различие  $L_{\perp}^{(3)}$  и  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  составляет около двух стандартных отклонений величин  $L_{\perp}^{(2)}$  от  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  и показывает, что значение  $s = 3$  в формуле (59) завышено. Ввиду этого далее принято адекватное значение  $L_{\perp} = \langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$  с соответствующей ошибкой.

**Таблица. Реперы  $\lambda_i$  (мкм) и значения  $\varepsilon_j(\lambda_i)$  для определения компоненты  $L_{\perp}$ ; экспериментальные значения  $E_{1j}^{\pm} = \hbar\omega_{1j}^{\pm}$ ,  $E_{2j} = \hbar\omega_{2j}$  (эВ),  $\varepsilon_{\parallel}(E_{1j}^{\pm})$ ,  $\varepsilon_{2j}^{\max}$  для пленки РЗОТ [4] и параметры, рассчитанные по формулам (42) – (45), (54)**

**Table. Reference points  $\lambda_i$  ( $\mu\text{m}$ ) and values of  $\varepsilon_j(\lambda_i)$  for determining of the component  $L_{\perp}$ ; experimental values  $E_{1j}^{\pm} = \hbar\omega_{1j}^{\pm}$ ,  $E_{2j} = \hbar\omega_{2j}$  (eV),  $\varepsilon_{\parallel}(E_{1j}^{\pm})$ ,  $\varepsilon_{2j}^{\max}$  for the РЗОТ film [4], and parameters calculated by the equations (42) – (45), (54)**

$\lambda_i$	0,653	0,689	0,729	0,827	1,033
$\varepsilon_{\parallel}$	2,481	2,451	2,422	2,374	2,354
$\varepsilon_{\perp}$	3,830	3,471	3,267	3,053	2,937
$E_{1\parallel}^-$	$E_{1\parallel}^+$	$E_{\parallel}$	$\kappa_{\parallel}$	$E_{2\parallel}$	$\hbar\Gamma_{\parallel}$
2,18	2,90	2,58	0,139	2,55	0,72
$\varepsilon_{1\parallel}^{\max}$	$\varepsilon_{1\parallel}^{\min}$	$\varepsilon_{b\parallel}$	$a_{\parallel}$	$\varepsilon_{2\parallel}^{\max}$	$k_{\parallel}^{\max}$
2,595	2,289	2,421	0,031	0,300	0,096
$E_{1\perp}^-$	$E_{1\perp}^+$	$E_{\perp}$	$\kappa_{\perp}$	$E_{2\perp}$	$\hbar\Gamma_{\perp}$
2,12	2,70	2,43	0,119	2,35	0,58
$\varepsilon_{1\perp}^{\max}$	$\varepsilon_{1\perp}^{\min}$	$\varepsilon_{b\perp}$	$a_{\perp}$	$\varepsilon_{2\perp}^{\max}$	$k_{\perp}^{\max}$
3,957	1,617	2,648	0,218	2,100	0,710

Усреднение величин  $L_{\perp}^*(\lambda_i)$  по пяти реперам  $\lambda_i$  дает параметр  $\eta = \langle L_{\perp}^*(\lambda_i) \rangle$  [14], 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 [14]. При этом значения  $\eta$  и вид функции  $L_{\perp}(\eta)$  зависят от плотности заполнения плоскости подложки структурными элементами пленки. Для пленок известных сопряженных полимеров с жесткими стержнеобразными макромолекулами корреляция  $L_{\perp}(\eta)$  хорошо аппроксимируется функцией [14]

$$P_1^*(\eta) = 1/3 + 3,473(\eta - 1/3). \quad (60)$$

Для пленки РЗОТ с подобными макромолекулами и значением  $\eta = 0,276 \pm 0,014$  формула (60) дает величину  $L_{\perp} = 0,134 \pm 0,049$ , близкую к  $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ .

*Определение значений  $\sigma_n$ .* Полосе вибронного поглощения пленки РЗОТ с  $\hbar\omega_{2\parallel} = E_{2\parallel} = 2,55$  и  $\hbar\omega_{2\perp} = E_{2\perp} = 2,35$  эВ [4] и указанными в таблице значениями  $\varepsilon_{2j}^{\max} = \varepsilon_{2j}(E_{2j})$  отвечает направление  $\mathbf{d}_\pi$  вдоль цепи сопряжения мономеров в субъединице. Зависимости  $\varepsilon_{1j}(E)$  в области этой полосы характеризуются представленными в таблице экспериментальными значениями  $E_{1j}^{\pm}$  и  $\varepsilon_{1j}(E_{1j}^{\pm})$ , для которых по формулам (42)–(45) рассчитаны приведенные там же параметры  $E_j$  и  $\hbar\Gamma_j$  (эВ),  $\kappa_j$ ,  $\varepsilon_{bj}$ , и  $a_j$ . Полученные величины  $a_j \leq 0,25$  позволили использовать формулу (54) для расчета приведенных в таблице значений  $k_j^{\max}$ .

Полученным значениям  $L_j$  и табличным величинам для пленки РЗОТ отвечают значения  $p_{1-3} = 0,489 \pm 0,058$ ;  $p_4 = 0,469 \pm 0,058$  и  $p_5 = 0,449 \pm 0,050$ . Их существенное отличие от  $p_n = 1$  в модели ориентированного газа показывает неадекватность последней, что проявляется в различии величин  $\sigma_n^* = \sigma_n(p_n = 1)$  для разных  $n$  и заниженных значениях  $|\sigma_n^*|$ . В результате имеем  $\sigma_{1,3}^* = -0,408$ ;  $\sigma_{2,5}^* = -0,400$  и  $\sigma_4^* = -0,405$ , тогда как совпадающие значения  $\sigma_{1,3-5} = -0,454 \pm 0,005$  согласуются с  $\sigma_2 = -0,449 \pm 0,006$ .

При  $R_n \approx 0,13 - 0,14$  ( $n = 1 - 5$ ) для рассматриваемой полосы поглощения РЗОТ значения  $\sigma_n$  отличаются от  $\sigma_n^*$  на 11–13 %. Для полос с более высокими  $R_n$  это различие может стать значительным. Для функций  $\sigma_n(R_n, p_n)$  одинакового вида разность  $\delta\sigma_n = \sigma_n - \sigma_n^*$  дается выражением

$$\delta\sigma_n = \frac{3R_n(p_n - 1)}{(R_n + 2)(R_n p_n + 2)}. \quad (61)$$

Для сильно поляризованных полос поглощения с  $R_n \ll 2$ , как для пленки РЗОТ, величина  $\delta\sigma_n \approx 3R_n(p_n - 1)/4$  возрастает с ростом  $R_n$  и снижением  $p_n < 1$ . Для слабо поляризованных полос с  $R_n \approx 1$  из (61) следует  $\delta\sigma_n \approx (p_n - 1)/(n + 2)$  и учет реальных поправок  $p_n \neq 1$  может качественно изменить интерпретацию природы этих полос по сравнению с интерпретацией в рамках приближения  $p_n = 1$ .

*Соотношение величин  $\omega_{\parallel,\perp}$ .* При  $\kappa_j^2 \ll 1$  соотношение величин  $\omega_{2\parallel,\perp}$  в формулах (48), (49) определяется соотношением значений  $\omega_{\parallel,\perp}$ . Разность  $\delta\omega = \omega_{\parallel} - \omega_{\perp} = \delta_0 + \delta_1$  характеризуется слагаемыми

$$\delta_0 = (\omega_{0\parallel}^2 - \omega_{0\perp}^2)/(\omega_{\parallel} + \omega_{\perp}),$$

$$\delta_1 = \frac{\omega_p^2 F}{3(\omega_{\parallel} + \omega_{\perp})} [L_{\perp} f_{b\perp} (1 - \sigma) - L_{\parallel} f_{b\parallel} (1 + 2\sigma)]. \quad (62)$$

Величина  $\delta_0$  отражает зависимость  $\omega_0(\xi_\mu)$  и корреляцию между переменными  $\xi_\mu$  и  $\theta_\mu$  для субъединиц сорта  $\mu$ , или зависимость  $S_\mu(\xi_\mu)$ . Значение  $\delta_0 \neq 0$  может иметь место при малой концентрации примесных макромолекул сопряженного полимера в анизотропной (растянутой) полимерной матрице с аксиальным или плоскостным одноосным ориентационным порядком субъединиц, когда динамическими (резонансными и квазирезонансными) диполь-дипольными взаимодействиями субъединиц можно пренебречь.

Значение  $\delta_1$  определяется анизотропией динамических диполь-дипольных взаимодействий между субъединицами и отражает баланс факторов, которые зависят от поляризации перехода (знак и величина  $S_\beta$ ), характера и степени дальнего ориентационного порядка субъединиц (знак и величина  $\langle S(\xi) \rangle$ ), анизотропии координационного окружения субъединиц на мезоскопических масштабах ( $L_j$ ) и анизотропии действующего на них локального поля ( $L_j, f_{bj}$ ). При  $\langle S(\xi) \rangle \neq 0$  для переходов с  $S_\beta = \sigma = 0$  величина  $\delta_1 \neq 0$  определяется анизотропией компонент  $L_j$  и  $f_{bj}$ . С другой стороны, при  $\sigma \neq 0$  и взаимной компенсации слагаемых в квадратных скобках (62) возможно  $\delta_1 = 0$ , что отмечалось ранее для полосы электронного перехода в напыленной на подложку анизотропной молекулярной пленке с гомеотропной ориентацией  $\mathbf{n}$  [8].

С учетом выражений для  $a_j$  и (42) получаем

$$\frac{\omega_p^2 F}{3} = \frac{B_j \Gamma_j \omega_j}{f_{bj}^2 (1 + c_j \sigma)} = B_j \frac{(\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2}{2 f_{bj}^2 (1 + c_j \sigma)}. \quad (63)$$

Здесь  $B_j = 4a_j \varepsilon_{bj}$ ,  $c_{\parallel} = 2$ ,  $c_{\perp} = -1$ . Табличные данные и экспериментальные значения  $L_j$ ,  $\sigma_{1,3-5}$  при обеих поляризациях  $j$  дают для пленки РЗОТ одну величину  $\hbar\delta_1 = 0,035$  эВ. С учетом  $\hbar\delta\omega = E_{\parallel} - E_{\perp} = 0,15$  эВ получаем  $\hbar\delta_0 = 0,115$  эВ, так что динамические диполь-дипольные взаимодействия вносят небольшой вклад в значения  $\hbar\delta\omega$  и  $E_{2\parallel} - E_{2\perp} = 0,2$  эВ для пленки РЗОТ.

Можно также определить вклад этих взаимодействий в разность  $\omega_j - \omega_j \approx (\omega_j^2 - \omega_j^2)/(2\omega_j)$ . С учетом (63) имеем



$$\omega_{0j} - \omega_j = B_j L_j \frac{(\omega_{1j}^+)^2 - (\omega_{1j}^-)^2}{4\omega_j f_{bj}}. \quad (64)$$

С данными таблицы отсюда получаем  $\hbar(\omega_{0\parallel} - \omega_{\parallel}) = 0,038$  и  $\hbar(\omega_{0\perp} - \omega_{\perp}) = 0,076$  эВ. Соотношение этих величин отражает более сильное влияние резонансных взаимодействий дипольных моментов  $\mathbf{d}_{\pi}$  электронных переходов на  $\omega_{\perp}$ , чем на  $\omega_{\parallel}$ , что обусловлено плоскостной ориентацией субъединиц и моментов  $\mathbf{d}_{\pi}$  в пленке РЗОТ.

### Выводы

Представленные результаты дополняют современные методы исследования структуры и свойств анизотропных полимерных пленок новыми методами определения их ориентационного порядка и количественной интерпретации спектральных проявлений межсегментных взаимодействий с использованием зависимостей  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в областях прозрачности и электронного или инфракрасного поглощения без ограничений на интенсивность полос поглощения.

К новым результатам для одноосных пленок сопряженных полимеров с макромолекулами в виде наборов субъединиц, неоднородных по длине и спектральным свойствам, относятся:

- выражения для компонент  $\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$  тензора диэлектрической проницаемости, компонент  $f_j(\omega) = 1 + L_j[\varepsilon_j(\omega) - 1]$  тензора локального поля и компонент  $L_j$  тензора Лорентца;
- введение для дипольных моментов переходов  $\mathbf{d}_{\pi}$  параметра ориентационного порядка  $\sigma$ , который учитывает корреляцию ориентационного порядка продольных осей  $\mathbf{I}_{\mu}$  субъединиц с силой осциллятора перехода и ориентацией  $\mathbf{d}_{\pi}$  относительно  $\mathbf{I}_{\mu}$ ;
- установление связи  $\sigma$  с интегральными компонентами  $\alpha_j$  коэффициента поглощения пленки и экстремальными значениями функций  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ , что дает основу новых методов определения  $\sigma$ ;
- выяснение смысла используемых в литературе параметров ориентационного порядка для моментов  $\mathbf{d}_{\pi}$  ( $d_{\pi 0}$  и  $d_{\pi 0}^+$  [1, 3, 5, 6],  $S^+$  [2, 3] и  $S^{\#}$  [4–6]) и приближений, которые неявно используются при определении этих параметров;
- вывод зависимостей  $\omega_j(\omega_{0j}, L_j, f_{bj}, \sigma)$  и  $\omega_{2j}(\omega_j, \kappa_j)$ .

Проверка предложенных методов определения  $\sigma$  для анизотропной пленки сопряженного полимера РЗОТ с известными зависимостями  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  [4] в видимой области прозрачности и низкочастотных полос электронного поглощения подтвердила эффективность этих методов. Новые результаты для данной системы включают:

- значения компонент  $L_j$  и констатацию согласия величины  $L_{\perp}(\eta)$  с зависимостью (60) для анизотропных пленок других сопряженных полимеров с жесткими макромолекулами;
- значения  $\hbar\omega_j$ ,  $\hbar\Gamma_j$ ,  $\kappa_j$ ,  $\varepsilon_{bj}$ ,  $a_j$  для исследованной полосы поглощения пленки РЗОТ;
- значения  $\sigma$  для низкочастотного электронного перехода РЗОТ с учетом анизотропии компонент  $L_j$ ,  $\varepsilon_{bj}$ ,  $f_{bj}$ ,  $\Gamma_j$ ,  $\kappa_j$ ;
- разделение и количественное определение двух вкладов в расщепление  $\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}$  ( $\omega_{2\parallel} - \omega_{2\perp}$ ), обусловленных зависимостью  $\omega_j(\xi)$  от длины субъединиц и резонансными диполь-дипольными взаимодействиями между субъединицами.

Все это открывают перспективы более глубокого исследования структуры и свойств анизотропных пленок сопряженных полимеров при использовании зависимостей  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$ .

### Дополнение

Рассмотрим следствия неоднородности распределения субъединиц по длине  $\xi$ , пренебрегая зависимостью  $\Gamma(\xi)$  на фоне существенной зависимости  $\omega_0(\xi)$  для  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов в сопряженных полимерах и их олигомерах [11, 12]. Соответствие между  $\xi$  и  $\omega_0(\xi)$  для рассматриваемого перехода позволяет в формуле (39) заменить усреднение  $\langle \rho(\omega, \xi) \rangle_j$  по распределению  $\xi$  усреднением по частотам  $w = \omega_0(\xi)$  с функцией распределения Лорентца

$$P_j(w) = (\delta_j/2\pi)[(w - w_j)^2 + \delta_j^2/4]^{-1}. \quad (A1)$$

Эта функция упрощает процедуру усреднения по сравнению с функцией распределения Гаусса и дает аналитический результат в удобной для последующего использования форме. К тому же различие этих функций распределения на удаленных от их максимума крыльях несущественно для интересующих нас особенностей изменения  $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$  в пределах ширины полосы  $\varepsilon_{2j}(\omega)$ .

Различие максимумов  $w_j$  и полуширин  $\delta_j$  для направлений  $j$  вдоль и нормально оси  $\mathbf{n}$  для анизотропной аморфной пленки учитывает наличие корреляции между переменными  $\xi_\mu$  и  $\theta_\mu$  для субъединиц сорта  $\mu$ . Более длинным субъединицам с более низкими значениями  $w$  для переходов с  $S_\beta(\xi_\mu) \approx 1$  при аксиальной (плоскостной) ориентации субъединиц в пленке отвечают меньшие значения  $\theta_\mu$  с более высокими  $S_\mu > 0$  (более высокие значения  $\theta_\mu$  с  $S_\mu < 0$ ). Это приводит к различию значений  $w_j$  и  $\delta_j$  для разных направлений  $j$ .

Усредненная функция  $\rho_j(\omega) = \langle \rho(\omega, w) \rangle_j$  дается выражением

$$\rho_j(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P_j(w) (w^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)^{-1} dw \quad (A2)$$

и определяется методом вычетов при переходе к комплексной переменной  $z = w$  и представлению

$$\rho_j(\omega) = (\delta_j/2\pi) \oint \Phi(z) dz \quad (A3)$$

с функцией  $\Phi(z) = 1/h(z)$ , где

$$h(z) = (z^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega)[(z - w_j)^2 + \delta_j^2/4]. \quad (A4)$$

Выберем контур интегрирования в (A3), охватывающий действительную ось и верхнюю полуплоскость. Выразим функцию  $\Phi(z)$  в виде  $\Phi(z) = \sum_k [(z - z_k)h'(z_k)]^{-1}$  через корни  $z_k$  уравнения  $h(z) = 0$  и значения производной  $h'(z_k)$  в этих точках. Интеграл

$$\oint \Phi(z) dz = (2\pi i) \sum_k \text{Res}_{z=z_k} \Phi(z) \quad (A5)$$

определяется суммой вычетов

$$\text{Res}_{z=z_k} \Phi(z) = 1/h'(z_k) \quad (A6)$$

функции  $\Phi(z)$  в точках  $z_k$ . В верхней полуплоскости лежат значения

$$z_1 = w_j + i\delta_j/2, \quad z_2 = -(\omega^2 - i\Gamma\omega)^{1/2}. \quad (A7)$$

В результате получаем

$$h'(z_1) = i\delta_j[w_j^2 - \delta_j^2/4 - \omega^2 + i(w_j\delta_j + \Gamma\omega)]. \quad (A8)$$

В области  $\omega \approx w_j$  можно в круглых скобках формулы (A8) положить  $w_j = \omega$  и использовать обозначения

$$\omega_{0j}^2 = w_j^2 - \delta_j^2/4, \quad \Gamma_j = \delta_j + \Gamma. \quad (A9)$$

С учетом этого имеем

$$h'(z_1) = i\delta_j(\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega). \quad (A10)$$

Выражение

$$h'(z_2) = -2(\omega^2 - i\Gamma\omega)^{1/2} [w_j^2 + \delta_j^2/4 + \omega^2 + 2w_j(\omega^2 - i\Gamma\omega)^{1/2} - i\Gamma\omega] \quad (A11)$$

при  $(\Gamma/\omega)^2 \ll 1$  и  $(\omega^2 - i\Gamma\omega)^{1/2} \approx \omega - i\Gamma/2$  сводится к следующему

$$h'(z_2) = -(2\omega - i\Gamma)[(w_j + \omega)^2 + \delta_j^2/4 - 2i\Gamma\omega]. \quad (A12)$$

При  $(\delta_j/w_j)^2 \ll 1$  в области  $\omega \approx w_j \approx \omega_{0j}$  выполняется соотношение  $h'(z_2) \gg h'(z_1)$  и можно пренебречь вычетом при  $z = z_2$  по сравнению с вычетом при  $z = z_1$ . В результате имеем

$$\rho_j(\omega) = (\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega)^{-1}. \quad (A13)$$

Таким образом, неоднородность распределения субъединиц полимерных цепей по длине  $\xi$  и частоте  $\omega_0(\xi)$  перехода проявляется в смещении максимума  $\omega_{0j}$  функции  $\rho_j(\omega)$  и изменении ее полуширины  $\Gamma_j$  при сохранении формы зависимости от  $\omega$ .

#### Список литературы / References

- McBranch D., Campbell I.H., Smith D.L., Ferraris J.P. Optical determination of chain orientation in electroluminescent polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (10), 1175–1177. DOI: 10.1063/1.113848.
- Sturm J., Tasch S., Niko A., Leising G., Toussaere E., Zyss J., Kowalczyk T.C., Singer K.D., Scherf U., Huber J. Optical anisotropy in thin films of a blue electroluminescent conjugated polymer. *Thin Solid Films*, 1997, **298** (1–2), 138–142. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09159-6.
- Campoy-Quiles M., Etchegoin P.G., Bradley D.D.C. On the optical anisotropy of conjugated polymer thin films. *Phys. Rev. B*. 2005, **72** (4), 045209. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.045209.
- Zhokhavets U., Goldhahn R., Gobsch G., Schlierfke W. Dielectric function and one-dimensional description of the absorption of poly(3-octylthiophene). *Synth. Met.*, 2003, **138** (3), 491–495. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00502-7.
- Gurai M.C., DeLongchamp D.M., Vogel B.M., Lin E.K., Fisher D.A., Sambasivan S., Richter L.J. Measuring molecular order in poly(3-alkylthiophene) thin films with polarizing spectroscopies. *Langmuir*, 2007, **23** (2), 834–842. DOI: 10.1021/la0618972.
- DeLongchamp D.M., Klin R.J., Fisher D.A., Richter L.J., Toney M.F. Molecular characterization of organic electronic films. *Adv. Mater.*, 2011, **23** (5), 319–337. DOI: 10.1002/adma.201001760.
- Scholes G.D., Rumbles G. Excitons in nanoscale systems. *Nature Mater.*, 2006, **5** (9), 683–696. DOI: 10.1038/nmat1710.
- Аверьянов Е. М. Новые методы исследования ориентационного порядка одноосных молекулярных пленок на основе оптических данных // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 1. С. 41–46. [Aver'yanov E.M. New methods for studying the orientation order of uniaxial molecular films on the base of optical data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 41–46. DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.41].

- 
- 
9. 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].
  10. Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия нематической смеси E7 // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 1. С. 42–51. [Aver'yanov E.M. Molecular-optical and structural anisotropy of the nematic mixture E7. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 42–51. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.42].
  11. Barford W. Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers. Oxford : Clarendon Press, 2005, 262 p.
  12. Gierschner J., Cornil J., Egelhaaf H.-J. Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory. *Adv. Mater.*, **19** (1), 173–191. DOI: 10.1002/adma.200600277.
  13. 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].
  14. 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 7. 02.2020 г.

Received 7.02.2020

Принята 21.02.2020 г.

Accepted 21.02.2020