

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 σ дипольных моментов молекулярных переходов, отвечающих изолированной полосе поглощения света с поляризацией вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси пленки. Новые методы определения σ 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 σ was established. The orientation order parameter σ 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 σ 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 μ , которые различаются длиной ξ_μ (числом мономеров полимерной цепи, охваченных π -электронным сопряжением) и пространственной ориентацией их продольных осей \mathbf{l}_μ . Неоднородность субъединиц по длине ξ_μ проявляется в различии их параметров ориентационного порядка S_μ 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 π - π^* -переходам с дипольным моментом перехода \mathbf{d}_π , близким к направлению оси \mathbf{l}_μ субъединицы. Параметрами упорядоченности направлений \mathbf{d}_π 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 $\mathbf{d}_\pi(\xi)$, θ – угол между \mathbf{d}_π 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 ε_{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 ν и содержащих по N_μ^ν одноосных субъединиц сорта μ . 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 μ в пленке равна $x_\mu = N_\mu/N_s$. Тензор поляризуемости γ_μ субъединицы в собственной системе координат характеризуется продольной (γ_μ^\parallel) и поперечной (γ_μ^\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_μ^v , N_μ , N_s зависят от состояния пленки и условий ее приготовления. В системе осей j эллипсоида рефракции пленки компоненты γ_j^μ , усредненные по одноосному ансамблю всех субъединиц сорта μ 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 $\delta\gamma_\mu = \gamma_{||}^\mu - \gamma_{\perp}^\mu = S_\mu\Delta\gamma_\mu$, $S_\mu = \langle 3\cos^2\theta_\mu - 1 \rangle/2$, θ_μ – угол между осями \mathbf{l}_μ и \mathbf{n} . Скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по всем субъединицам сорта μ в единице объема пленки. Различие величин S_μ для субъединиц разного сорта отражает корреляцию между значениями θ_μ и ξ_μ . 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 θ_μ с более высокими значениями $S_\mu > 0$ (более высокие значения θ_μ с $S_\mu < 0$). Усредненные компоненты поляризуемости, приходящиеся на одну субъединицу в макромолекуле (γ_j^s) и на одну макромолекулу в пленке (γ_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 μ , 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^μ 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 γ_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}_μ . Для π - π^* -переходов рост длины ξ_μ 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}_μ 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 γ_{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 ω_{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 ξ , $F = \langle F(\xi) \rangle$ – 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_μ (N_s) и x_μ . 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 σ 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 π - π^* -переходов с $S_\beta(\xi_\mu) \approx 1$ зависимостью S_β от ξ_μ 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 π - π^* -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 ω_{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 α_j , I_j для исследуемой полосы затруднительно, а при определении σ 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 ω_{0j} и Γ_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 ω_{1j}^{\pm} отвечают значения

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

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 ω_j для определения ε_{bj} более предпочтительно использование формулы (44), чем использование соотношения $\varepsilon_{1j}(\omega_j) = \varepsilon_{bj}$, при известном из выражения (42) значении ω_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 ω_{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 σ 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 ω_{2j} полосы $\varepsilon_{2j}(\omega)$ выражается формулой

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

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 $F(\xi_{\mu}) = \text{const}$.

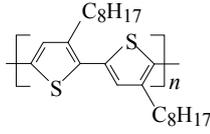
Используя отношение $R_5 = a_{\parallel}/a_{\perp}$, имеем

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

Таким образом, для одноосных пленок сопряженных полимеров рассмотренные методы дают для дипольного момента \mathbf{d}_{π} электронного перехода комбинированный параметр порядка σ (24), который учитывает корреляцию между ориентационным порядком продольных осей \mathbf{l}_{μ} субъединиц, силой осциллятора перехода и ориентацией \mathbf{d}_{π} относительно \mathbf{l}_{μ} , что обусловлено зависимостью этих факторов от длины ξ_{μ} 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 $\varepsilon_{(1,2j)}(E)$ 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 $\varepsilon_{1j}(E) = \varepsilon_j(E)$ 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 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

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

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ 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 λ_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 λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [13]. Для пленки РЗОТ

приведенные в таблице реперы λ_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 λ_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), $\varepsilon_{1\parallel}(E_{1j}^{\pm})$, ε_{2j}^{\max} для пленки РЗОТ [4] и параметры, рассчитанные по формулам (42) – (45), (54)

Table. Reference points λ_i (μm) and values of $\varepsilon_j(\lambda_i)$ for determining of the component L_{\perp} ; experimental values $E_{1j}^{\pm} = \hbar\omega_{1j}^{\pm}$, $E_{2j} = \hbar\omega_{2j}$ (eV), $\varepsilon_{1\parallel}(E_{1j}^{\pm})$, ε_{2j}^{\max} for the P3OT film [4], and parameters calculated by the equations (42) – (45), (54)

λ_i	0,653	0,689	0,729	0,827	1,033
ε_{\parallel}	2,481	2,451	2,422	2,374	2,354
ε_{\perp}	3,830	3,471	3,267	3,053	2,937
$E_{1\parallel}^-$	$E_{1\parallel}^+$	E_{\parallel}	κ_{\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}	κ_{\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 λ_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 η 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 σ_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}_{π} 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), κ_j , ε_{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 $\sigma_{1,3}^* = -0,408$; $S_{2,5}^* = -0,400$ 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 σ_n отличаются от σ_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 δ_0 отражает зависимость $\omega_0(\xi_{\mu})$ и корреляцию между переменными ξ_{μ} и θ_{μ} для субъединиц сорта μ , 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 δ_1 определяется анизотропией динамических диполь-дипольных взаимодействий между субъединицами и отражает баланс факторов, которые зависят от поляризации перехода (знак и величина S_{β}), 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}_{π} электронных переходов на ω_{\perp} , чем на ω_{\parallel} , что обусловлено плоскостной ориентацией субъединиц и моментов \mathbf{d}_{π} 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}_{π} параметра ориентационного порядка σ , который учитывает корреляцию ориентационного порядка продольных осей \mathbf{I}_{μ} субъединиц с силой осциллятора перехода и ориентацией \mathbf{d}_{π} относительно \mathbf{I}_{μ} ;
- установление связи σ с интегральными компонентами α_j коэффициента поглощения пленки и экстремальными значениями функций $\varepsilon_{(1,2)j}(\omega)$, что дает основу новых методов определения σ ;
- выяснение смысла используемых в литературе параметров ориентационного порядка для моментов \mathbf{d}_{π} ($d_{\pi 0}$ 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 σ 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 $\hbar\omega_j$, $\hbar\Gamma_j$, κ_j , ε_{bj} , a_j для исследованной полосы поглощения пленки РЗОТ;
- значения σ для низкочастотного электронного перехода РЗОТ с учетом анизотропии компонент L_j , ε_{bj} , f_{bj} , Γ_j , κ_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 ξ , пренебрегая зависимостью $\Gamma(\xi)$ на фоне существенной зависимости $\omega_0(\xi)$ для π - π^* -переходов в сопряженных полимерах и их олигомерах [11, 12]. Соответствие между ξ и $\omega_0(\xi)$ для рассматриваемого перехода позволяет в формуле (39) заменить усреднение $\langle \rho(\omega, \xi) \rangle_j$ по распределению ξ 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 δ_j для направлений j вдоль и нормально оси \mathbf{n} для анизотропной аморфной пленки учитывает наличие корреляции между переменными ξ_μ и θ_μ для субъединиц сорта μ . 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 θ_μ с более высокими $S_\mu > 0$ (более высокие значения θ_μ с $S_\mu < 0$). Это приводит к различию значений w_j и δ_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 ξ и частоте $\omega_0(\xi)$ перехода проявляется в смещении максимума ω_{0j} функции $\rho_j(\omega)$ и изменении ее полуширины Γ_j при сохранении формы зависимости от ω .

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 π -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