

Научная статья

УДК: 535.31:535.343.2:535.555: 539.22:539.216.2

МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКАЯ И СТРУКТУРНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ОДНООСНЫХ
МОНОДОМЕННЫХ/ПОЛИДОМЕННЫХ ПЛЕНОК СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА F8BT
С АКСИАЛЬНОЙ/ПЛОСКОСТНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ

Евгений Михайлович Аверьянов*

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 1.02.2023

Одобрена 1.03.2023

Принята 14.03.2023

Ключевые слова:

тонкие полимерные пленки, двумерные поликристаллы, сопряженные полимеры, F8BT, ориентационный порядок, оптическая и спектральная анизотропия

АННОТАЦИЯ

На практике используются одноосные полимерные пленки двух типов: монодоменные пленки на ориентирующих подложках с аксиальной ориентацией макромолекул относительно оптической оси пленки \mathbf{n} , параллельной плоскости подложки (тип O_A); полидоменные пленки на изотропных подложках с плоскостной ориентацией макромолекул и оптической осью \mathbf{n} , нормальной к подложке (тип O_P). Молекулярно-оптическая анизотропия пленки определяется средней по ансамблю анизотропией $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ компонент поляризуемости γ_j мономерных звеньев полимерных цепей для поляризаций световой волны вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оси \mathbf{n} . Структурную анизотропию пленки описывают параметры ориентационного порядка U дипольных моментов \mathbf{m} электронных (колебательных) переходов в мономерных звеньях макромолекул относительно оси \mathbf{n} . Для пленок одного полимера значения параметров $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$ и $R_U = U_A/U_P$ характеризует степень близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу. В данной работе исследованы зависимость $R_{\delta}(\lambda)$ от длины световой волны λ в видимой области прозрачности и параметры порядка $U_{A(P)}$ для дипольного момента длинноволнового электронного перехода в монодоменных и полидоменных пленках сопряженного полимера F8BT. Значения $R_{\delta}(\lambda)$ получены из показателей преломления пленок $n_j(\lambda)$ с учетом компонент $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$ тензора локального поля. Компоненты L_j тензора Лорентца определены с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$. Значения $R_{\delta}(\lambda)$ согласуются с $R_{\delta} = -2$ для двумерного поликристалла, состоящего из одноосных кристаллитов. Параметры $U_{A(P)}$ определены с использованием фоновых величин n_{bj} и максимальных значений k_j^{max} компонент комплексного показателя преломления $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$ пленок в области длинноволновой полосы электронного поглощения при учете фоновых значений $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$. Экспериментальное значение R_U отличается от $R_U = -2$ для двумерного поликристалла, что показывает чувствительность параметра U_P к ориентационному беспорядку мономерных звеньев макромолекул в междоменных областях полидоменных пленок.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.68

Для цитирования:

Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая и структурная анизотропия одноосных монодоменных/полидоменных пленок сопряженного полимера F8BT с аксиальной/плоскостной ориентацией макромолекул // Жидк. крист. и их практич. использ. 2023. Т. 23, № 1. С. 68–77.

*Автор для переписки: aver@iph.krasn.ru

© Аверьянов Е. М., 2023

Research Article

MOLECULAR-OPTICAL AND STRUCTURAL ANISOTROPY OF UNIAXIAL SINGLE-DOMAIN/POLYDOMAIN FILMS OF CONJUGATED POLYMER F8BT WITH AXIAL/PLANAR ORIENTATION OF MACROMOLECULES

Evgeniy M. Aver'yanov*

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 1 February 2023
Approved 1 March 2023
Accepted 14 March 2023

Key words:

thin polymer films,
two-dimensional polycrystals,
conjugated polymers, F8BT,
orientation order,
optical and spectral
anisotropy

Two types of uniaxial polymer films are used in practice. The first type is single-domain film on orienting substrate with axial orientation of macromolecules with respect to the optical axis of the film \mathbf{n} which is parallel to the substrate plane (type O_A). The second type is polydomain film on isotropic substrate with in-plane orientation of macromolecules and the optical axis of the film \mathbf{n} which is perpendicular to the substrate plane (type O_P). The molecular-optical anisotropy of a film is defined by the ensemble-averaged anisotropy $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ of the components γ_j of the polarizability of the monomer units of a polymer for the light-wave polarizations along ($j = \parallel$) and across ($j = \perp$) the optical axis \mathbf{n} . The structural anisotropy of the film is described by the orientation order parameters U of the dipole moments \mathbf{m} of the electronic (oscillatory) transitions in monomer units of macromolecule with respect to axis \mathbf{n} . For films of the same polymer, the values of $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$ and $R_U = U_A/U_P$ characterize the closeness degree of the polydomain film to the ideal two-dimensional polycrystal. In this work, the dependence $R_{\delta}(\lambda)$ on the light-wavelength λ in the visible range and the order parameters $U_{A(P)}$ for the dipole moment of the long-wavelength electronic transition in single-domain and polydomain films of the conjugated polymer F8BT were studied. The values $R_{\delta}(\lambda)$ were determined from the refractive indices $n_j(\lambda)$ of the films with the local-field tensor components $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$. The Lorentz-tensor components L_j were obtained using the dependences $n_j(\lambda)$. The values $R_{\delta}(\lambda)$ are in agreement with $R_{\delta} = -2$ for two-dimensional polycrystal consisted of the uniaxial crystallites. The parameters $U_{A(P)}$ were determined with the use of the background values n_{bj} and maximal values k_j^{max} of the components of the complex refractive indices $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$ of the films in the region of their long-wavelength electronic absorption band, taking into account the background values $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$. The experimental value R_U differs from $R_U = -2$ for two-dimensional polycrystal. This difference reveals the sensitivity of the parameter U_P to the orientation disorder of the monomer units of macromolecules in interdomain regions of polydomain films.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.1.68

For citation:

Aver'yanov E. M. Molecular-optical and structural anisotropy of uniaxial single-domain/polydomain films of conjugated polymer F8BT with axial/planar orientation of macromolecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (1), 68–77 (in Russ.).

*Corresponding author: aver@iph.krasn.ru

© Aver'yanov E. M., 2023

Введение

В исследованиях и практических применениях сопряженных полимеров используются их одноосные пленки двух типов: монодоменные пленки на ориентирующих подложках с аксиальной ориентацией макромолекул относительно оптической оси пленки \mathbf{n}_A , параллельной плоскости подложки (тип O_A) [1, 2]; полидоменные пленки на изотропных подложках с плоскостной ориентацией макромолекул и оптической осью \mathbf{n}_P , нормальной к подложке (тип O_P) [1, 3–5]. В устройствах фотоники рабочие параметры пленок определяются компонентами $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ комплексных показателей преломления $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения света с поляризацией электрического вектора световой волны $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$ ($j = \parallel$) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{n}$ ($j = \perp$). Для оптимизации и прогноза рабочих параметров пленок необходимы сведения о связи зависимостей $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ для пленок типа O_P с подобными зависимостями для пленок типа O_A того же полимера, а также о молекулярно-статистической природе величин $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$. Такие данные можно получить при выполнении следующей программы: установление и проверка соотношений макроскопической электродинамики, связывающих зависимости $n_j(\omega)$, $k_j(\omega)$ в областях прозрачности и поглощения света для пленок типов O_A и O_P ; теоретическое и экспериментальное определение молекулярно-статистических параметров, характеризующих оптическую и структурную анизотропию пленок каждого типа $O_{A(P)}$; вывод соотношений, связывающих молекулярно-статистические параметры для пленок типов O_A и O_P ; использование данных соотношений для установления микроскопических критериев близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу.

Первый пункт этой программы включает, в частности, связь $n_{jP}(n_{jA})$ в области прозрачности одноосной полидоменной пленки типа O_P , состоящей из статистически эквивалентных одноосных доменов типа O_A со средним размером a , толщиной h и хаотичной ориентацией оптических осей доменов \mathbf{n}_A в плоскости пленки. Для световых волн с длиной $\lambda \gg a, h$ и волновым вектором $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}_P$

выполняются равенство $n_{\parallel P} = n_{\perp A}$ и следующая связь [6]:

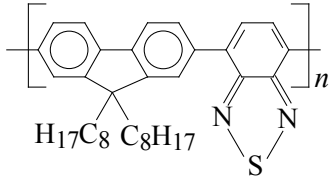
$$n_{\perp P} = (n_{\parallel A} n_{\perp A})^{1/2}. \quad (1)$$

Эта связь подтверждена в видимой области прозрачности для пленок сопряженных полимеров с малым [6], средним [7] и большим двупреломлением $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ [8] при выполнении указанных условий.

В области прозрачности пленки значения n_j определяются средними по ансамблю компонентами γ_j поляризуемости мономерных звеньев макромолекул [9]. Молекулярно-статистическим параметром, характеризующим оптическую анизотропию пленки, служит величина $\delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ [9]. Для корректного определения значений $\gamma_j(\lambda)$ из показателей преломления $n_j(\lambda)$ необходим учет анизотропии компонент $f_j(\lambda) = 1 + L_j[n_j^2(\lambda) - 1]$ тензора локального поля световой волны в пленке [9, 10]. Методы определения компонент L_j тензора Лорентца с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$ в области прозрачности разработаны для пленок обоих типов $O_{A(P)}$ [11].

Молекулярно-статистическими параметрами, характеризующими структурную и спектральную анизотропию одноосной пленки, являются параметры ориентационного порядка $U = \langle 3\cos^2\theta_{\mathbf{dn}} - 1 \rangle / 2$ дипольных моментов $\mathbf{m} = m\mathbf{d}$ электронных (колебательных) переходов в мономерных звеньях макромолекул относительно оси \mathbf{n} . Здесь $\theta_{\mathbf{dn}}$ – угол между направлениями \mathbf{d} и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают статистическое усреднение по ансамблю моментов \mathbf{d} в единице объема пленки. Направления \mathbf{d} связаны с хромофорными группами атомов в мономерном звене полимерной цепи, что позволяет по значениям U судить об ориентационной упорядоченности хромофорных групп и мономерных звеньев относительно \mathbf{n} . В работе [12] разработан метод определения параметра U с использованием максимальных значений k_j^{max} для изолированной полосы поглощения с учетом фоновых (*background*) значений n_{bj} показателей преломления и фоновых компонент $f_{bj} = 1 + L_j(n_{bj}^2 - 1)$ тензора локального поля в пределах данной полосы.

Это позволяет перейти к выполнению остальных пунктов изложенной выше программы относительно величин $\delta\gamma_{A(P)}$ и $U_{A(P)}$ для пленок типов $O_{A(P)}$. Подходящими объектами исследования являются пленки типов $O_{A(P)}$ сопряженного полимера *poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)* (F8BT):



и известными зависимостями $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ в областях видимого диапазона и длинноволнового электронного поглощения [1–5]. Выполнение равенства $n_{\parallel P} = n_{\perp A}$ и связи (1) с высокой точностью в области прозрачности F8BT [7] эквивалентно выполнению макроскопического критерия близости полидоменных пленок этого полимера к идеальному двумерному поликристаллу. Цели данной работы: определение значений $\delta\gamma_{A(P)}$ в области прозрачности и параметров порядка $U_{A(P)}$ для дипольных моментов длинноволнового электронного перехода в пленках F8BT; вывод соотношений для параметров $R_\delta(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$, $R_U = U_A/U_P$ и использование их экспериментальных значений для проверки микроскопических критериев близости полидоменных пленок F8BT к двумерному поликристаллу.

Связь параметров $\delta\gamma_A$ и $\delta\gamma_P$

В качестве системы координат мономерного звена полимерной цепи выберем собственную систему координат тензора поляризуемости γ мономерного звена с компонентами γ_{ii} ($i = x, y, z$). Ось z образует меньший угол с осью, связывающей центры тяжести соседних звеньев цепи. В этой системе анизотропия тензора γ характеризуется параметрами

$$\Delta\gamma = \gamma_{zz} - (\gamma_{xx} + \gamma_{yy}), \quad \Delta\gamma' = \gamma_{xx} - \gamma_{yy}. \quad (2)$$

Пленка типа O_A представляет фазу с одноосным порядком дуосных мономерных звеньев макромолекул. Ориентационный порядок мономерных звеньев относительно оптической оси \mathbf{n}_A характеризуется компонентами матрицы Заупе

$$S_{ik} = \langle 3\cos\theta_{iA}\cos\theta_{kA} - \delta_{ik} \rangle / 2, \quad (i, k = x, y, z), \quad (3)$$

где θ_{iA} – угол между осями i и \mathbf{n}_A , скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю мономерных звеньев в единице объема пленки. Величина $\delta\gamma_A$ дается выражением [9, 10]

$$\delta\gamma_A = S\Delta\gamma + G\Delta\gamma'/2 \quad (4)$$

с независимыми параметрами ориентационного порядка $S = S_{zz}$, $G = S_{xx} - S_{yy}$.

Рассмотрим одноосную полидоменную пленку типа O_C в плоскости подложки XY с оптической осью Z . Пленка состоит из статистически эквивалентных одноосных доменов типа O_A со средним размером a , у которых оптические оси \mathbf{n}_A составляют углы θ_{AZ} с осью Z при хаотичной ориентации проекций \mathbf{n}_A на плоскость XY . Ориентационный порядок осей \mathbf{n}_A относительно Z характеризуется параметром порядка $S_Z = \langle 3\cos^2\theta_{AZ} - 1 \rangle / 2$. Для поляризаций электрического вектора $\mathbf{E} \parallel Z$ и $\mathbf{E} \perp Z$ световой волны с длиной $\lambda \gg a$ величина $\delta\gamma_C = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ дается выражением

$$\delta\gamma_C = S_Z\delta\gamma_A. \quad (5)$$

При $\theta_{AZ} = \pi/2$ пленка типа O_C эквивалентна пленке типа O_P , для которой выполняется соотношение

$$R_\delta = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P = -2. \quad (6)$$

Это один из микроскопических (молекулярно-статистических) критериев близости полидоменной пленки к идеальному двумерному поликристаллу. Наличие менее упорядоченных мономерных звеньев в междоменных областях реальных пленок [6, 13] может привести к отличию R_δ от (6).

В области прозрачности пленки с компонентами ϵ_j тензора диэлектрической проницаемости введем параметры $\epsilon_m = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, $Q = \Delta\epsilon/(\epsilon_m - 1)$ и $\gamma_m = (\gamma_{\parallel} + 2\gamma_{\perp})/3$, которые определяют связь [10]

$$\delta\gamma/\gamma_m = Q(1 + \sigma). \quad (7)$$

Здесь σ – поправка на анизотропию $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$. При малой объемной доли междоменных областей можно пренебречь слабым различием величин γ_m для пленок типов O_A и O_P . Тогда из (7) следует выражение

$$R_\delta = R_Q R_\sigma. \quad (8)$$

Здесь $R_Q = Q_A/Q_P$, $R_\sigma = (1 + \sigma_A)/(1 + \sigma_P)$, $\sigma_{A(P)}$ – поправки на анизотропию $\Delta f_{A(P)}$ в пленках типов $O_{A(P)}$. При $\epsilon_j = n_j^2$ соотношению (1) отвечают выражения [6]

$$\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel}\varepsilon_{A\perp})^{1/2} < (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2, \quad (9)$$

Приближению $\varepsilon_{P\parallel} = \varepsilon_{A\perp}$, $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2$ соответствуют равенства $\varepsilon_{Pm} = \varepsilon_{Am}$, $\Delta\varepsilon_P = -\Delta\varepsilon_A/2$, $R_Q = -2$. Сравнение последнего с (6), (8) дает $R_\sigma = 1$.

Для пленок полимера F8BT типов $O_{A(p)}$ с толщиной $h = 100 - 130$ нм графические зависимости $n_j(\lambda)$ измерены методами эллипсометрии в работах, указанных в табл. 1. Из этих зависимостей получены величины $n_j(\lambda_q)$ при реперных значениях λ_q . Значения $n_j(\lambda_q)$ использованы здесь для определения компонент L_\perp , $L_\parallel = 1 - 2L_\perp$ и поправок $\sigma(\lambda_q)$ в рамках процедур [11], зависящих от знака $\Delta\varepsilon$.

Параметры L_\perp , σ_A для пленок типа O_A . При $\Delta\varepsilon > 0$ используются параметры [11]

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\varepsilon_m - 1)}{3(3+Q)(\varepsilon_m + 2)}, \quad b = \frac{3(\varepsilon_m - 1)}{4\pi N\gamma_m(\varepsilon_m + 2)} - r_0,$$

$$b_1 = \frac{2r_0Q^2}{(3-Q)(3+2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6+Q)/Q]^2. \quad (10)$$

Здесь N – число мономерных звеньев в единице объема пленки. Величина L_\perp дается выражением [11]

$$L_\perp = L_{\perp k} - [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times \{ (b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \}. \quad (11)$$

Значение $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ отвечает условию $\Delta f = 0$. При заданном состоянии пленки, помеченном индексом T , в формулы (10) входит функция $b(\lambda, T)$, зависящая от неизвестной функции $\gamma_m(\lambda, T)$. Без априорных предположений о свойствах этой функции можно определить величину L_\perp следующим образом [11]. При известных значениях $\varepsilon_j(\lambda_q, T) = n_j^2(\lambda_q, T)$ для реперов λ_q ($q = 1 - p$) функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (12)$$

Величина $L_\perp(T)$ не зависит от λ , и при заданном λ состоянию пленки T в (11) отвечают $m + 2$ неизвестных $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (11), каждое из которых соответствует одному из реперов λ_q . Критерием адекватности используемого в (12) приближения служит согласие значений $L_\perp^{(m)}$ с величинами $\langle L_\perp^{(m-1)} \rangle$, усредненными по значениям $L_\perp^{(m-1)}$, которые отвечают возможным сочетаниям $p - 1$ реперов λ_q из

набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [11]. Полученные таким образом величины L_\perp для пленок F8BT типа O_A приведены в табл. 1. Отметим, что для набора A_1 значений $n_j(\lambda_q)$ [1] величина $L_\perp^{(3)}$ в пределах ошибки согласуется с $L_\perp^{(2)} = 0,452 \pm 0,020$, а также с величиной $L_\perp^{(2)}$ для набора A_2 значений $n_j(\lambda_q)$ [2], которые отличаются от $n_j(\lambda_q)$ [1] при $\lambda_q = 0,55$ и $0,65$ мкм. Для набора A_2 система пяти уравнений (11) не имеет физических решений для неизвестных $\{L_\perp^{(3)}, a_0 - a_3\}$.

Величина σ_A дается выражением [11]

$$\sigma_A = - \frac{\Delta f_A(3+2Q)(9-Q^2)}{Q[3(3+Q)(\varepsilon_m + 2)r_0 + \Delta f_A(3-Q)(3+2Q)]}. \quad (13)$$

С использованием параметра $A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$ анизотропию Δf_A можно представить в виде [11]

$$\Delta f_A = Q(\varepsilon_m - 1)(1 - A)/3. \quad (14)$$

Для пленок типа O_A в видимой области прозрачности имеем $L_\perp > L_{\perp k} > 1/3$, $A > 1$, $\Delta f_A < 0$ и $\sigma_A > 0$. Приведенные в табл. 1 значения $\sigma_A(\lambda_q)$ не малы и возрастают с ростом λ_q .

Параметры L_\perp , σ_P для пленок типа O_P . При $\Delta\varepsilon < 0$ используются параметры $Q_d = -Q$ и величины [11]

$$r_{0d} = 1 - \frac{2Q_d^2(\varepsilon_m - 1)}{3(3-Q_d)(\varepsilon_m + 2)}, \quad d = \frac{3(\varepsilon_m - 1)}{4\pi N\gamma_m(\varepsilon_m + 2)} - r_{0d},$$

$$d_1 = \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3+Q_d)(3-2Q_d)}, \quad d_2 = d_1[(6-Q_d)/Q_d]^2. \quad (15)$$

Величина L_\perp дается выражением [11]

$$L_\perp = L_{\perp k} + [(\varepsilon_m + 2)/12(\varepsilon_m - 1)] \times \{ (d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \}, \quad (16)$$

где теперь $L_{\perp k} = (3 - 2Q_d)/[3(3 - Q_d)]$. Для функции $d(\lambda, T)$ используется аппроксимация (12). Значения $\{L_\perp^{(m)}, a_0 - a_m\}$ находятся аналогично изложенному выше по известным значениям $n_j(\lambda_q, T)$ для набора реперов λ_q ($q = 1 - p$) из системы уравнений (16), каждое из которых соответствует одному из реперов λ_q . Величины L_\perp для пленок F8BT типа O_P приведены в табл. 1. Для наборов P_{1-4} значений $n_j(\lambda_q)$ по данным разных авторов [3–5] величины $L_\perp^{(m)}$ согласуются между собой в пределах ошибок их определения, несмотря на различие реперов $\{\lambda_q\}$ и значений $n_j(\lambda_q)$ при одинаковых λ_q .

Величина σ_P дается выражением [11]

$$\sigma_P = \frac{\Delta f_P(3-2Q_d)(9-Q_d^2)}{Q_d[3(3-Q_d)(\epsilon_m+2)r_{0d} + \Delta f_P(3+Q_d)(3-2Q_d)]} \quad (17)$$

Знак σ_P совпадает со знаком анизотропии

$$\Delta f_P = Q_d(\epsilon_m - 1)(A - 1)/3. \quad (18)$$

Для пленок типа O_P в видимой области прозрачности имеем $L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$, $A > 1$ и Δf_P , $\sigma_P > 0$. Приведенные в табл. 1 значения $\sigma_P(\lambda_q)$ не малы, возрастают с ростом λ_q , а при одинаковых λ_q выполняется соотношение $\sigma_P > \sigma_A$. Табличные величины $\delta\gamma/\gamma_m$ для пленок обоих типов $O_{A(P)}$ закономерно и монотонно снижаются с ростом λ_q .

Таблица 1. Значения n_j , Q , σ , $\delta\gamma/\gamma_m$ при реперах λ_q (мкм) и компоненты L_{\perp} для пленок полимера F8BT с аксиальной (O_A) и плоскостной (O_P , O_P^*)# ориентациями макромолекул

Table 1. The values n_j , Q , σ , $\delta\gamma/\gamma_m$ at reference points λ_q (μm) and components L_{\perp} for the films of polymer F8BT with axial (O_A) and in-plane (O_P , O_P^*)# orientations of macromolecules

Ориентация	Набор (Литер.)	λ_q	0,550	0,576	0,650	0,750	0,850	L_{\perp}
O_A	A_1 ([1], Рис. 11)	n_{\parallel}	2,250	2,100	1,970	1,890	1,860	$L_{\perp}^{(3)} = 0,470$ $\pm 0,020$
		n_{\perp}	1,600	1,590	1,585	1,580	1,575	
		Q	1,045	0,873	0,695	0,580	0,542	
		σ	0,341	0,447	0,606	0,752	0,808	
		$\delta\gamma/\gamma_m$	1,401	1,264	1,117	1,016	0,980	
	A_2 ([2], Рис. 3, b)	λ_q	0,550	0,600	0,650	0,700	0,780	$L_{\perp}^{(2)} = 0,475$ $\pm 0,023$
		n_{\parallel}	2,181	2,059	1,989	1,956	1,919	
		n_{\perp}	1,619	1,609	1,600	1,595	1,586	
		Q	0,915	0,772	0,689	0,650	0,613	
		σ	0,474	0,591	0,674	0,718	0,760	
O_P^*	P_1 ([3], Рис. 3)	λ_q	0,532	0,615	0,696	0,777	0,858	$L_{\perp}^{(3)} = 0,186$ $\pm 0,010$
		n_{\parallel}	1,600	1,586	1,583	1,580	1,577	
		n_{\perp}	1,940	1,786	1,743	1,718	1,710	
		$-Q$	0,510	0,343	0,286	0,253	0,246	
		σ	0,376	0,752	0,980	1,155	1,195	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,701	0,601	0,566	0,545	0,540	
O_P	P_2 ([4], Рис. 2, a)	λ_q	0,565	0,646	0,727	0,808	0,889	$L_{\perp}^{(3)} = 0,183$ $\pm 0,008$
		n_{\parallel}	1,595	1,587	1,572	1,564	1,554	
		n_{\perp}	1,848	1,765	1,729	1,708	1,693	
		$-Q$	0,410	0,311	0,285	0,268	0,263	
		σ	0,585	0,893	0,994	1,074	1,086	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,650	0,589	0,569	0,555	0,549	
O_P^*	P_3 ([4], Рис. 3, a)	λ_q	0,565	0,646	0,727	0,808	0,889	$L_{\perp}^{(2)} = 0,200$ $\pm 0,007$
		n_{\parallel}	1,602	1,592	1,582	1,567	1,561	
		n_{\perp}	1,866	1,781	1,751	1,728	1,715	
		$-Q$	0,421	0,325	0,300	0,293	0,285	
		σ	0,472	0,723	0,809	0,821	0,852	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,619	0,561	0,543	0,534	0,527	
O_P	P_4 ([5], Рис. 1, c)	λ_q	0,530	0,550	0,600	0,650	0,700	$L_{\perp}^{(2)} = 0,187$ $\pm 0,023$
		n_{\parallel}	1,664	1,648	1,622	1,611	1,608	
		n_{\perp}	1,984	1,904	1,813	1,779	1,760	
		$-Q$	0,458	0,392	0,317	0,288	0,266	
		σ	0,493	0,645	0,874	0,992	1,107	
		$-\delta\gamma/\gamma_m$	0,684	0,644	0,594	0,574	0,560	

O_P – неотожженные (unannealed), O_P^* – отожженные (annealed) пленки

В таблице 2 приведены величины R_δ , R_Q , R_σ для 11 наборов одинаковых или близких значений λ_q . Величины $|R_\delta(\lambda_q)|$ снижаются с ростом λ_q , флуктуируя относительно среднего по этим наборам значения $\langle |R_\delta| \rangle_\lambda = 2,015 \pm 0,075$, которое

согласуется с ожидаемой величиной (6) для идеального двумерного поликристалла. Это соответствует выполнению равенства $n_{||P} = n_{\perp A}$ и связи (1) с высокой точностью для пленок F8BT [7].

Таблица 2. Величины R_δ , R_Q и R_σ (8) при значениях λ_q (мкм) для пленок полимера F8BT

Table 2. The values R_δ , R_Q and R_σ (8) at wavelengths λ_q (μm) for the films of polymer F8BT

λ_q	0,550		0,600	0,650		0,700
Наборы	A_1, P_4	A_2, P_4		A_1, P_4	A_2, P_4	
$-R_\delta$	2,175	2,096	2,067	1,946	2,010	1,995
$-R_Q$	2,666	2,334	2,435	2,413	2,392	2,444
R_σ	0,815	0,896	0,849	0,806	0,840	0,815
λ_q	0,650; 0,646				0,700; 0,696	
Наборы	A_1, P_2	A_1, P_3	A_2, P_2	A_2, P_3	A_2, P_1	
$-R_\delta$	1,896	1,991	1,960	2,057	1,973	
$-R_Q$	2,235	2,138	2,215	2,120	2,273	
R_σ	0,848	0,932	0,884	0,971	0,867	

Значения $R_Q \neq -2$ и $R_\sigma \neq 1$ показывают некорректность приближения $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp})/2$ в (9). Если в (9) положить $\varepsilon_{P\perp} = (\varepsilon_{A\parallel} + \varepsilon_{A\perp} - \xi)/2$, то $\varepsilon_{Pm} = \varepsilon_{Am} - \xi/3$ и выполняется соотношение

$$R_Q = -2 \frac{1 - \xi / [3(\varepsilon_{Am} - 1)]}{1 - \xi / \Delta\varepsilon_A}. \quad (19)$$

В силу неравенств $\varepsilon_{A\perp} > 1$, $3(\varepsilon_{Am} - 1) > \Delta\varepsilon_A$ имеем $|R_Q| > 2$ в согласии с табл. 2. Тогда для выполнения (6) должно быть $R_\sigma < 1$, что отвечает табличным экспериментальным данным. В большинстве случаев при изменении λ_q положительному отклонению величины $|R_Q|$ от среднего значения $\langle |R_Q| \rangle_\lambda = 2,331 \pm 0,152$ соответствует отрицательное отклонение величины R_σ от среднего значения $\langle R_\sigma \rangle_\lambda = 0,866 \pm 0,049$, а произведение $\langle |R_Q| \rangle_\lambda \langle R_\sigma \rangle_\lambda = 2,019$ совпадает с $\langle |R_\delta| \rangle_\lambda$. Различия значений n_j , Q , R_Q при одинаковых λ_q по данным разных авторов для пленок типа O_A [1, 2] или O_P [3–5] не критичны для выполнения критерия (6), поскольку сглаживаются поправками R_σ .

Связь параметров U_A и U_P

Направление дипольного момента перехода $\mathbf{m} = \mathbf{m}\mathbf{d}$ в системе координат мономерного звена полимерной цепи определяется единичным вектором \mathbf{d} , ориентацию которого задают полярный

угол β между осью z и \mathbf{d} и азимутальный угол φ между осью x и проекцией \mathbf{d} на плоскость $xу$. Для спектральных исследований важен симметричный тензор $\mathbf{d}\mathbf{d}$ (диада) с компонентами $d_{ik} = d_i d_k$ ($i, k = x, y, z$). Аналогично выражениям (2) анизотропия тензора d_{ik} характеризуется параметрами $\Delta d = d_{zz} - (d_{xx} + d_{yy})/2$, $\Delta d' = d_{xx} - d_{yy}$, которые связаны с углами β , φ соотношениями [10]

$$S_\beta = (3\cos^2\beta - 1)/2 = \Delta d,$$

$$G_{\beta\varphi} = (3/2)\sin^2\beta\cos 2\varphi = (3/2)\Delta d'. \quad (20)$$

Для пленки типа O_A параметр ориентационного порядка $U_A = \langle 3\cos^2\theta_{dA} - 1 \rangle / 2$ направлений \mathbf{d} относительно оптической оси \mathbf{n}_A можно представить в виде [10]

$$U_A = SS_\beta + GG_{\beta\varphi}/3 \equiv S\Delta d + G\Delta d'/2 \quad (21)$$

подобно выражению (4) для $\delta\gamma_A$. Для полидоменной пленки типа O_C с оптической осью Z параметр порядка $U_C = \langle 3\cos^2\theta_{dZ} - 1 \rangle / 2$ направлений \mathbf{d} относительно оси Z дается выражением

$$U_C = S_Z U_A. \quad (22)$$

При $S_Z = -1/2$ пленка типа O_C эквивалентна пленке типа O_P , для которой имеем

$$R_U = U_A / U_P = -2. \quad (23)$$

Это дополнительный к (6) микроскопический критерий близости полидоменной пленки к двумерному поликристаллу. Наличие менее упорядоченных (по параметрам S , G) мономерных звеньев полимерных цепей в междоменных областях реальных пленок типа O_P может привести к отличию R_U от (23).

Выразим U через измеряемые величины. Для одноосных сред в области поглощения света комплексному показателю преломления $N_j(\omega) = n_j(\omega) + ik_j(\omega)$ соответствует функция $\varepsilon_j(\omega) = [N_j(\omega)]^2 = \varepsilon_{1j}(\omega) + i\varepsilon_{2j}(\omega)$. В окрестности изолированного перехода с частотой ω_0 функция $\varepsilon_j(\omega)$ имеет вид [10]

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{bj} + A_j/(\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega). \quad (24)$$

Здесь фоновые компоненты ε_{bj} обусловлены другими переходами, $A_j = F_j(\omega_j f_{bj})^2$, $F_{\parallel} = F(1 + 2U)/3$, $F_{\perp} = F(1 - U)/3$, F – сила осциллятора перехода, $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$, N – число структурных единиц среды (мономерных звеньев – для полимерной пленки) в единице объема, e и m – заряд и масса электрона, $f_{bj} = 1 + L_j(\varepsilon_{bj} - 1)$ – фоновые компоненты тензора локального поля для данной полосы поглощения, $\omega_j^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2 f_{bj} L_j F_j$. При значении $k_j^{\max} < 1,5$ в максимуме функции $k_j(\omega)$ для рассматриваемой полосы поглощения использование дихроизма $D = k_{\parallel}^{\max}/k_{\perp}^{\max}$ позволяет записать [12]

$$U = \frac{Dg - 1}{Dg + 2}, \quad g = \frac{\omega_{\parallel} n_{b\parallel} f_{b\perp}^2}{\omega_{\perp} n_{b\perp} f_{b\parallel}^2}. \quad (25)$$

Здесь g – поправка на анизотропию локального поля, частота ω_j удовлетворяет соотношению $\varepsilon_{1j}(\omega_j) = \varepsilon_{bj}$ и $n_{bj} = (\varepsilon_{bj})^{1/2}$. Для пленок сопряженных полимеров $\omega_{\parallel}/\omega_{\perp} \approx 1$ [14]. Для пленок типов $O_{A(P)}$ полимера F8BT в области длинноволновой полосы электронного поглощения зависимости $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ измерены методами эллипсометрии и приведены в работах [1–5]. Полученные из этих зависимостей экстремальные значения n_j^{\max} , n_j^{\min} и k_j^{\max} для данной полосы поглощения представлены в табл. 3. Параметры n_{bj} получены из аппроксимации значений $n_j(\lambda_q)$ в табл. 1 выражением [6,7]

$$n_j(\lambda_q) = n_{bj} + G_j \lambda^2 \lambda_j^2 / (\lambda^2 - \lambda_j^2). \quad (26)$$

Значения λ_j хорошо согласуются с максимумами компонент $k_j(\lambda)$ [6, 7]. Для зависимостей $k_j(\lambda)$ с малыми значениями k_j^{\max} из наборов A_2 , $P_{2,3}$ из-за слабой дисперсии $n_j(\lambda_q)$ и невозможности использования (26) взяты величины $n_{bj} = (n_j^{\max} + n_j^{\min})/2$ [12]. Значения n_{bj} приведены в табл. 3. Вместе с компонентами L_j из табл. 1 они использовались для определения компонент f_{bj} и приведенных там же величин g , U .

Таблица 3. Экспериментальные значения n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} и величины n_{bj} (26), g и U (25), $U^* = U(g = 1)$ для пленок полимера F8BT

Table 3. Experimental values n_j^{\max} , n_j^{\min} , k_j^{\max} and quantities n_{bj} (26), g and U (25), $U^* = U(g = 1)$ for the films of polymer F8BT

Набор	n_{\parallel}^{\max} (n_{\perp}^{\max})	n_{\parallel}^{\min} (n_{\perp}^{\min})	k_{\parallel}^{\max} (k_{\perp}^{\max})	$n_{b\parallel}$ ($n_{b\perp}$)	g	U (U^*)
A_1	2,697 (1,617)	1,349 (1,526)	1,364 (0,126)	1,686 (1,562)	2,460	$0,895 \pm 0,022$ (0,766)
A_2	2,509 (1,652)	1,373 (1,587)	0,959 (0,070)	1,641 (1,620)	2,703	$0,923 \pm 0,020$ (0,809)
P_1	1,685 (2,130)	1,552 (1,459)	0,210 (0,622)	1,558 (1,585)	0,449	$-0,394 \pm 0,007$ (-0,283)
P_2	1,664 (2,111)	1,556 (1,456)	0,146 (0,600)	1,610 (1,490)	0,401	$-0,430 \pm 0,004$ (-0,337)
P_3	1,665 (2,146)	1,574 (1,470)	0,093 (0,564)	1,620 (1,549)	0,439	$-0,448 \pm 0,003$ (-0,386)
P_4	1,720 (2,148)	1,569 (1,474)	0,140 (0,582)	1,562 (1,638)	0,456	$-0,422 \pm 0,010$ (-0,339)

При близости компонент L_j для наборов параметров $A_{1,2}$ (P_{1-4}) значения g_A (g_P) различаются из-за различия величин n_{bj} . Ошибки определения U в табл. 3 соответствуют ошибкам определения L_{\perp} в табл. 1. Для наборов $A_{1,2}$ низкие значения k_{\perp}^{\max} определяются менее точно и гораздо сильнее различаются между собой, чем определяемые более точно высокие значения k_{\parallel}^{\max} . Для наборов P_{1-4} более точно определяемые высокие значения k_{\perp}^{\max} гораздо ближе между собой, чем определяемые менее точно низкие значения k_{\parallel}^{\max} . Это отражается на точности дихроизма $D_{A(P)}$ и значений $U_{A(P)}$. Сочетания двух табличных значений U_A и четырех значений U_P дают восемь величин $R_U = U_A/U_P$ со средним значением $\langle R_U \rangle_8 = -2,151 \pm 0,114$, которое более отличается от (23), чем $\langle R_{\delta} \rangle_{\lambda}$ от (6). Средние значения $\langle U_A \rangle_2 = 0,91 \pm 0,033$ и $\langle U_P \rangle_4 = -0,424 \pm 0,023$ для пленок типа O_A и O_P дают отношение $\langle U_A \rangle_2 / \langle U_P \rangle_4 = -2,146$, которое совпадает с $\langle R_U \rangle_8$.

Сильное отличие $g_{A(P)} \neq 1$ показывает некорректность приближения $g_{A(P)} = 1$ [1]. Различие знаков Δf_b в формулах (14) и (18) отвечает тому, что анизотропные величины n_{bj} и компоненты f_{bj} совместно повышают (понижают) значения g_A (g_P). Поправки $g_{A(P)}$ повышают значения U_A и $|U_P|$ по сравнению со значениями U_A^* и $|U_P^*|$, полученными в приближении $g = 1$. С учетом табличных данных для $R_U^* = U_A^*/U_P^*$ имеем менее точное, чем $\langle R_U \rangle_8$, и более отличное от (23) значение $\langle R_U^* \rangle_8 = -2,371 \pm 0,293$.

Для одноосной среды с двuosными структурными единицами в окрестности изолированного перехода величина $\delta\gamma$ связана с параметром U для этого перехода соотношением [10]

$$\delta\gamma = \delta\gamma_b + \frac{(e^2 F / m) U}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (27)$$

Здесь фоновое значение $\delta\gamma_b = \gamma_{b\parallel} - \gamma_{b\perp}$ обусловлено вкладами всех других переходов. Из-за наличия $\delta\gamma_b$ величина $\delta\gamma$ в области прозрачности ($\omega < \omega_0$) менее чувствительна, чем значение U , к изменению параметров S , G при переходе от монодоменной к полидоменной пленке с менее упорядоченными междоменными областями. Это объясняет снижение $|R_{\delta}(\lambda_q)|$ с ростом $\lambda_q > \lambda_0$ в табл. 2 при снижении вклада резонансного слагаемого (27) в величину $\delta\gamma_P(\lambda_q)$.

Выводы

Для формирования технологической базы микроэлектроники и фотоники на основе анизотропных, статистически упорядоченных и иерархически организованных молекулярных и полимерных пленок нанометровой толщины необходимо развитие количественных методов исследования структурных элементов (молекул, мономеров полимерных цепей) и их ориентационной упорядоченности с использованием компонент комплексных показателей преломления $N_j(\lambda) = n_j(\lambda) + ik_j(\lambda)$, измеряемых бесконтактными методами эллипсометрии в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения пленок.

Для решения этой задачи в данной работе сформулирована и для одноосных монодоменных (тип O_A) и полидоменных (тип O_P) пленок полимера F8BT экспериментально реализована следующая программа:

- введены молекулярно-статистические параметры $\delta\gamma_{A(P)}$ и $U_{A(P)}$, характеризующие оптическую и структурную анизотропию пленок типов $O_{A(P)}$ с учетом анизотропии локального поля световой волны;
- значения $\delta\gamma_{A(P)}$ и параметры локального поля (компоненты тензора Лорентца) определены из зависимостей $n_j(\lambda)$ в области прозрачности пленок;
- значения $U_{A(P)}$ получены из зависимостей $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ в области длинноволновой полосы электронного поглощения пленок с учетом поправок на анизотропию локального поля;
- введены параметры $R_{\delta}(\lambda) = \delta\gamma_A/\delta\gamma_P$ и $R_U = U_A/U_P$, установлены их предельные значения $R_{\delta} = -2$ и $R_U = -2$ для полидоменной пленки в виде идеального двумерного поликристалла;
- экспериментальные значения $R_{\delta}(\lambda)$, R_U использованы в качестве микроскопических критериев близости пленок типа O_P к двумерному поликристаллу;
- для пленок полимера F8BT обнаружены следующие эффекты: $|R_U| > |R_{\delta}(\lambda)|$, снижение $|R_{\delta}(\lambda)|$ с ростом λ , близость $\langle |R_{\delta}| \rangle_{\lambda} \approx 2$;
- установлена связь параметров $\delta\gamma$ и U , объясняющая эти эффекты.

Эти результаты могут служить методической основой получения новой информации о молекулярно-статистических характеристиках упорядоченности структурных элементов в одноосных

молекулярных и полимерных пленках с использованием зависимостей $n_j(\lambda)$, $k_j(\lambda)$ в областях прозрачности и электронного (инфракрасного) поглощения.

Список литературы / References

1. 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.
2. Zhu D.-X., Shen W.-D., Zhen H.-Y. Anisotropic optical constants of in-plane oriented polyfluorene thin films on rubbed substrate. *Appl. Phys.* 2009, **106** (8), 084504. DOI: 10.1063/1.3245328.
3. Ramsdale C.M., Greenham N.C. Ellipsometric determination of anisotropic optical constants in electroluminescent conjugated polymers. *Adv. Mater.* 2002, **14** (3), 212. DOI: 10.1002/1521-4095(20020205)14:3<212::AID-ADMA212>3.0.CO;2-V.
4. Ramsdale C.M., Greenham N.C. The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, **36** (1), L29. DOI: 10.1088/0022-3727/36/4/101.
5. Winfield J.M., Donley C.L., Kim J.-S. Anisotropic optical constants of electroluminescent conjugated polymer thin films determined by variable-angle spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys.* 2007, **102** (6), 063505. DOI: 10.1063/1.2778744.
6. Аверьянов Е. М. Эффективный показатель преломления двумерного поликристалла // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 101, № 10. С. 761–765. [Aver'yanov E.M. Effective refractive index of a two-dimensional polycrystal. *JETP Letters*. 2015, **101** (10), 685–689. DOI: 10.1134/S0021364015100033].
7. Аверьянов Е. М. Эффективный показатель преломления квазидвумерной полидоменной пленки сопряженного полимера // *ФТТ*. 2016. Т. 58, № 1. С. 154–157. [Aver'yanov E.M. Effective refractive index of a quasi-two-dimensional polydomain film of a conjugated polymer. *Phys. Sol. St.* 2016, **58** (1), 160–163. DOI: 10.1134/S1063783416010042].
8. Аверьянов Е. М. Влияние размерности поликристаллической пленки и оптической анизотропии кристаллитов на эффективную диэлектрическую проницаемость пленки // *ФТТ*. 2016. Т. 58, № 8. С. 1580–1586. [Aver'yanov E.M. Influence of the dimension of a polycrystalline film and the optical anisotropy of crystallites on the effective dielectric constant of the film. *Phys. Sol. St.* 2016, **58** (8), 1634–1641. DOI: 10.1134/S1063783416080035].
9. Аверьянов Е. М. Молекулярно-оптическая анизотропия тонких пленок полифенил-хиноксалинов с плоскостной ориентацией макромолекул // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2018. Т. 18, № 4. С. 48–56. [Aver'yanov E.M. Molecular-optical anisotropy of poly(phenylquinoxaline) thin films with in-plane orientation of macromolecules. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (4), 48–56 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.48].
10. 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].
11. 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].
12. Аверьянов Е. М. Комплексные показатели преломления и ориентационный порядок молекул в органических пленках с вакуумным напылением // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2021. Т. 21, № 2. С. 82–91. [Aver'yanov E.M. Complex refractive indices and orientation order of molecules in vacuum-deposited organic films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (2), 82–91 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.82].
13. Liu Y., Goa S., Zhang X., Xin J.H., Zhang S. Probing the nature of charge carriers in one-dimensional conjugated polymers: a review of the theoretical models, experimental trends, and thermoelectric applications. *Mater. Chem. C* 2023, **11** (1), 12–47. DOI: 10.1039/d2tc03574j.
14. Аверьянов Е. М. Оптическая анизотропия и ориентационный порядок одноосных пленок сопряженных полимеров // *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2020. Т. 20, № 1. С. 53–63. [Aver'yanov E.M. Optical anisotropy and orientation order of uniaxial films of conjugated polymers. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (1), 53–63 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.53].

Аверьянов Е. М. – <https://orcid.org/0000-0002-8245-8589>

Поступила 1.02.2023, одобрена 1.03.2023, принят а 14.03.2023
Received 1.02.2023, approved 1.03.2023, accepted 14.03.2023