

Анизотропия локального поля в сопряженных полимерах

E. M. Аверьянов¹⁾

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 17 марта 2010 г.

Получены экспериментальные значения компонент L_j тензора Лорентца для одноосных оптически положительных и отрицательных пленок сопряженных полимеров с толщинами в десятки нанометров. Обнаружена корреляция компонент L_j с измеряемым параметром η и установлена аналитическая зависимость $L_j(\eta)$ в согласии с экспериментом.

1. Тонкие анизотропные пленки сопряженных проводящих полимеров широко используются в электронных и оптоэлектронных устройствах: полевых диодах и транзисторах [1, 2], электролюминесцентных диодах [3], полимерных лазерах [4, 5] и оптических усилителях [6]. В исследованиях сопряженных полимеров, направленных на понимание природы их физических свойств и оптимизацию технологических параметров, эффективны методы линейной оптики и спектроскопии. Интерпретация их данных основана на связи компонент линейной восприимчивости $\chi_j = Nf_j\gamma_j$ с усредненными по ансамблю компонентами молекулярной поляризуемости γ_j [7]. Здесь N – число молекул в единице объема, $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ – компоненты тензора локального поля для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси пленки **n**, $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления пленки, L_j – компоненты тензора Лорентца ($\text{Sp}L = 1$). Информация о значениях L_j является одной из ключевых проблем изучения и моделирования свойств сопряженных полимеров [8–11].

Теория их оптических и спектральных свойств [8–10] развита для плотноупакованных линейных макромолекул, параллельных оптической оси **n**. В модели цилиндрической полости Лорентца [8, 9] компонента L_{\perp} дается формулой

$$L_{\perp} = \frac{l}{2(l^2 + D^2)^{1/2}}, \quad (1)$$

где l и D – длина и диаметр цилиндра, вмещающего макромолекулу. Используемые в теории предельные значения $L_{\parallel} = 0$, $L_{\perp} = 0.5$ отвечают условию $l \gg D$ и бесконечной цепи сопряжения мономерных звеньев в линейной макромолекуле. Однако жесткоцепная макромолекула сопряженного полимера состоит из относительно коротких линейных фрагментов – конформационных субъединиц (КС) [12], которые от-

личаются ориентацией и числом входящих в них мономерных звеньев, связанных сопряжением. Это ставит вопрос об области применимости модели (1) для реальных пленок с неидеальной осевой ориентацией макромолекул и их фрагментов. На практике также используются пленки с преимущественным расположением КС в плоскости пленки (плоскостная ориентация) и осью **n**, перпендикулярной этой плоскости. В данном случае модель (1) неприменима, а другие модели расчета L_j отсутствуют.

В данной работе предлагается метод экспериментального определения L_j для одноосных пленок сопряженных полимеров с использованием данных о дисперсии показателей преломления $n_j(\lambda)$ в видимой области. Этот метод, реализованный ранее для одноосных жидких кристаллов (ЖК) с осевой ориентацией молекул [13, 14], здесь обобщен на случай полимерных пленок с осевой и плоскостной ориентациями макромолекул.

2. Рассмотрим одноосную полимерную пленку с осью **n**, параллельной (планарная ориентация) или перпендикулярной (гомеотропная ориентация) плоскости пленки. Предположим, что пленка состоит из одноосных макромолекул, у которых продольная ось **l** совпадает с вектором **h** между концами молекулы. Тензор поляризуемости γ макромолекулы характеризуется средним значением $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$ и анизотропией $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$, где $\gamma_{l,t}$ – продольная и попечная компоненты γ . Для жесткоцепных макромолекул линейные КС разного сорта *i* [12] отличаются числом входящих в них мономерных звеньев, значениями $\Delta\gamma_i$ и $S_i = (3\cos^2\vartheta_i - 1)/2$. Здесь ϑ_i – угол между осью **l** и продольной осью **l_i** КС сорта *i*, а черта означает усреднение по ориентациям КС сорта *i* относительно оси **l**. Анизотропия поляризуемости макромолекулы $\Delta\gamma = \sum_i N_i \Delta\gamma_i S_i > 0$, N_i – число субъединиц сорта *i* в макромолекуле. Ориентационная упорядоченность макромолекул относительно оси **n** характеризуется параметром порядка $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle/2$, где θ – угол между осями **l** и **n**, скобки $\langle \dots \rangle$ означают

¹⁾ e-mail: aver@iph.krasn.ru

усреднение по ансамблю макромолекул. Знак S определяет осевую ($0 < S \leq 1$, тип O_A) или плоскостную ($-0.5 \leq S < 0$, тип O_P) ориентации макромолекул. Процедура определения компонент L_{\perp} , $L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$ зависит от знака $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, который совпадает со знаком произведения $\Delta\gamma S$ [15] и зависит от типа ориентации макромолекул.

*Оптически-положительные пленки с планарной ориентацией **n** на ориентирующих подложках и осевой ориентацией макромолекул* [16, 17]. Для них в видимой области введем параметры $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$, $Q = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$\begin{aligned} r_0 &= 1 - \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \quad b = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_0, \\ b_1 &= \frac{2r_0Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6 + Q)/Q]^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Искомое значение L_{\perp} дается выражением [15]

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} - \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/3(3 + Q)$. Определение величины $L_{\perp}(T)$ при фиксированной температуре состоит в следующем. При известных значениях $n_j(\lambda, T)$ для дискретного набора величин λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области неизвестная функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (4)$$

Величина $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ , и каждой температуре отвечают $m + 2$ неизвестных ($L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m$). Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (3), каждое из которых отвечает одному из значений λ_i . Более высокое приближение в (4) предполагает более высокую точность значений $n_j(\lambda, T)$, иначе система уравнений на ($L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m$) может не иметь физических решений. Критерием адекватности используемого приближения в (4) является согласие значений $L_{\perp}^{(m)}$ с величинами $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$, усредненными по значениям $L_{\perp}^{(m-1)}$, которые отвечают сочетаниям $p - 1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [13, 14].

*Оптически-отрицательные пленки с гомеотропной ориентацией **n** и плоскостной ориентацией макромолекул, полученные при центробежном растекании капли раствора полимера по поверхности врачающейся подложки (the spin-coating technique)* [16, 17].

Для них в видимой области используем параметр $Q_d = (\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\parallel})/(\bar{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$\begin{aligned} r_{0d} &= 1 - \frac{2Q_d^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 - Q_d)(\bar{\varepsilon} + 2)}, \\ d &= \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\varepsilon} + 2)} - r_{0d}, \\ d_1 &= \frac{2r_{0d}Q_d^2}{(3 + Q_d)(3 - 2Q_d)}, \quad d_2 = d_1[(6 - Q_d)/Q_d]^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Они связаны с компонентой L_{\perp} выражением [15]

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= L_{\perp k} + \frac{(\bar{\varepsilon} + 2)}{12(\bar{\varepsilon} - 1)} \times \\ &\times \left[(d_1 d_2)^{1/2} + d - [(d_1 - d)(d_2 - d)]^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где теперь $L_{\perp k} = (3 - 2Q_d)/3(3 - Q_d)$. Для функции $d(\lambda, T)$ используется аппроксимация (4). Значения ($L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m$) находятся аналогично изложенному выше по известным величинам $n_j(\lambda, T)$ для набора значений λ_i ($i = 1 - p$) из системы уравнений (6), каждое из которых отвечает одному из значений λ_i .

3. Структурные формулы мономерных звеньев макромолекул для исследованных здесь полимеров представлены на рис.1. В таблице указаны работы с зависимостями $n_j(\lambda)$ для одноосных пленок этих полимеров с разными типами ориентации макромолекул и толщинами в интервале 50–150 нм. Полученные из этих зависимостей значения $n_j(\lambda_i)$ для пяти длин волн λ_i в видимой области прозрачности каждой пленки позволили определить значения $L_{\perp}^{(3)}$, приведенные в таблице, и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$. Для всех пленок при различном соотношении величин $L_{\perp}^{(3)}$ и $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ они согласуются между собой в пределах ошибки определения $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$, причем для пленок PFO (O_A) и TFB (O_P) [PFB (O_P)] точность $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle$ достигает 0.0001 (0.001).

Величина $L_{\perp}^{(3)}$ весьма чувствительна к точности значений $n_j(\lambda_i)$ и зависимостей $n_j(\lambda)$, отражающих изменения химической структуры мономеров, молекулярного веса полимера, технологии получения и термической обработки пленок. Для пленок PPV [18], BiEN-PPV [19] и МЕН-PPV [20] с близкой толщиной и плоскостной ориентацией макромолекул различие значений $L_{\perp}^{(3)}$ отражает влияние боковых заместителей мономерного звена на электронную структуру полимерных молекул, их ориентационную упорядоченность и зависимость $n_j(\lambda)$. Для полимера МЕН-PPV шестикратное снижение молекулярного веса от $1.6 \cdot 10^6$ г/моль [20] до $2.8 \cdot 10^5$ г/моль [21] приводит к двукратному росту $L_{\perp}^{(3)}$. Для пленок PFO [16] и PF2/6 [17] с осевой или плоскостной ориентацией

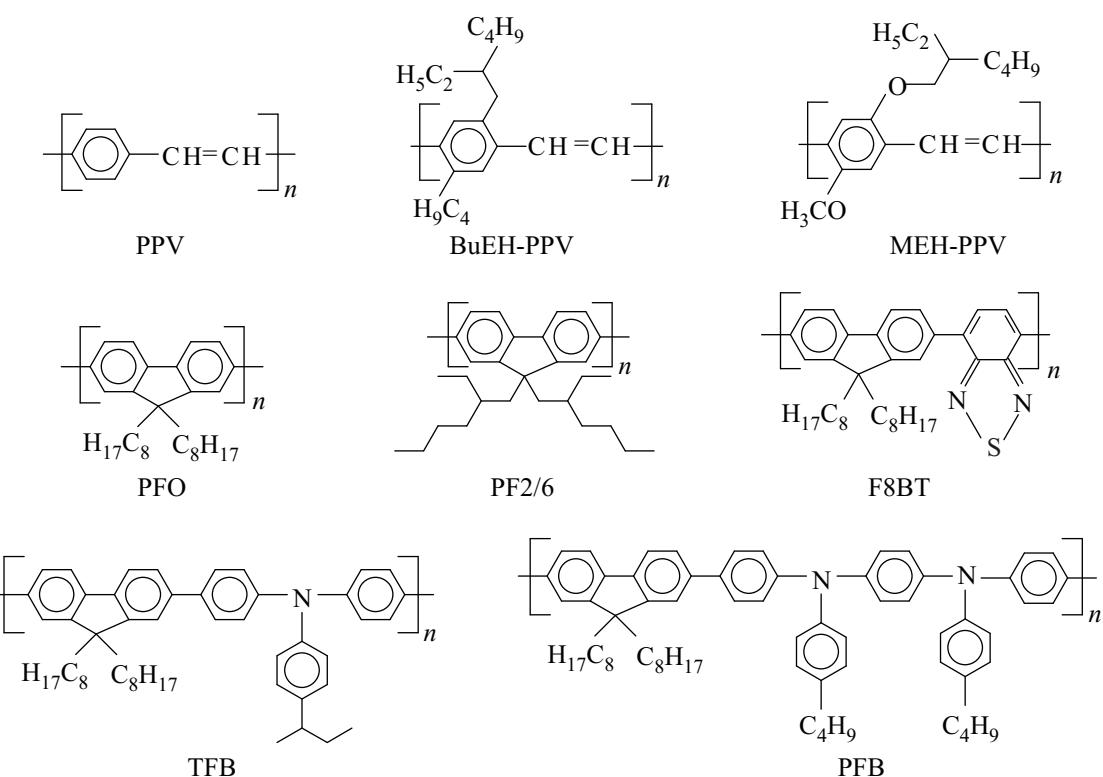


Рис.1. Структурные формулы мономеров для исследованных сопряженных полимеров

Значения λ_i (нм), $L_{\perp}^{(3)}$ и η для пленок указанных полимеров с осевой (O_A) и плоскостной (O_P, O_P^*) ориентациями макромолекул для неотожженных (O_P) и отожженных (O_P^*) образцов

Полимер	Ориент.	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	$L_{\perp}^{(3)}$	η
PPV	O_P [18]	550	600	700	800	900	0.116	0.242
BuEH-PPV	O_P [19]	525	535	545	560	590	0.136	0.270
MEH-PPV	O_P^* [20]	590	620	663	775	1000	0.120	0.262
MEH-PPV	O_P [21]	633	700	800	900	1000	0.203	0.296
PFO	O_A [16]	466	500	600	700	850	0.453	0.394
PFO	O_P [16]	466	500	600	700	850	0.267	0.319
PF2/6	O_A [17]	425	450	500	600	750	0.475	0.397
PF2/6	O_P^* [17]	450	475	500	600	750	0.231	0.309
F8BT	O_A [16]	550	576	650	750	850	0.470	0.399
F8BT	O_P^* [22]	532	615	696	777	858	0.186	0.292
F8BT	O_P [23]	565	646	727	808	889	0.183	0.295
F8BT	O_P^* [23]	565	646	727	808	889	0.214	0.293
TFB	O_P [23]	484	565	646	727	808	0.297	0.321
PFB	O_P [23]	484	565	646	727	808	0.299	0.320

ми макромолекул малое различие в боковых заместителях мономерного звена проявляется в различии значений $L_{\perp}^{(3)}$. В то же время различия в химической структуре мономеров TFB и PFB [23] не влияют на значения $L_{\perp}^{(3)}$. Величина $L_{\perp}^{(3)}$ различается для одной и той же неотожженной (O_P) и отожженной (O_P^*) пленки F8BT [23].

Взаимосвязь L_{\perp} с молекулярными свойствами характеризует корреляция L_{\perp} с параметром $L_{\perp k}$. Для пленок разных полимеров с одним типом ориентации макромолекул из выражений $L_{\perp k} - 1/3 = Q/[3(3 + Q)]$, $Q \propto \Delta\gamma S/\bar{\gamma}$ [15] следует, что величина $L_{\perp k} - 1/3$ является индикатором анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ и ориентационной упорядоченности мак-

ромолекул и их субфрагментов. Для пленок с осевой (плоскостной) ориентацией макромолекул в видимой области с ростом λ функция $L_{\perp k}(\lambda)$ монотонно и слабо убывает (возрастает). Это обусловлено нормальной дисперсией $\Delta n(\lambda)$ и поляризацией длинноволнового электронного $\pi - \pi^*$ -перехода вдоль цепи сопряжения мономерных звеньев, входящих в КС, то есть вдоль продольной оси КС l_i и продольной оси l макромолекулы. С учетом слабого изменения $L_{\perp k}(\lambda)$ будем использовать значение $\eta = \langle L_{\perp k}(\lambda) \rangle$, усредненное по интервалу $\lambda_1 - \lambda_5$.

На рис.2 приведены значения L_{\perp} , η для сопряженных полимеров и ряда других объектов [24]: диско-

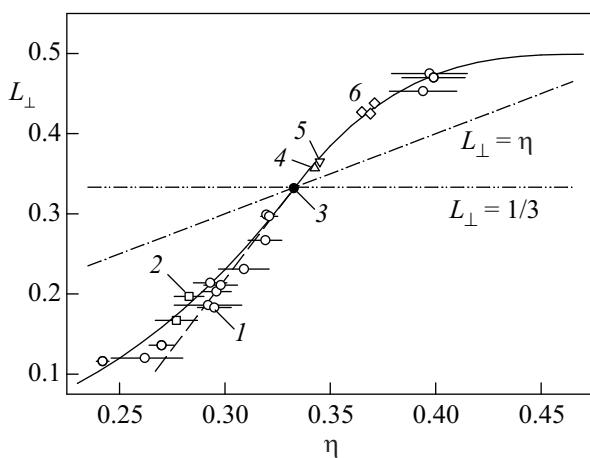


Рис.2. Корреляция величин $L_{\perp} = L_{\perp}^{(3)}$ со значениями η для сопряженных полимеров (1), дискотических ЖК Ру и Бр (2), пленки PVA (3), лэнгмюровской пленки Cd-A (4) [24], смектической фазы А для ЖК ECh8 (5) [14] и МНРОВС (6) [24]. Линии соответствуют зависимостям (9), (10) (сплошная) и (7) (штриховая) с приведенными в тексте коэффициентами, а также $L_{\perp} = \eta$ и $L_{\perp} = 1/3$

тических ЖК производных пирена (Ру) и бензопиролена (Бр), пленки поливинилового спирта (PVA), мультислойной пленки Лэнгмюра-Блоджетт Cd-A (арахидат кадмия), пленок смектической фазы А для ЖК МНРОВС и ECh8 [14]. Разброс значений η отвечает интервалу изменения $L_{\perp k}(\lambda_i)$.

Для полимерных пленок с плоскостной ориентацией макромолекул и дискотических ЖК имеют место соотношения $L_{\perp} < \eta < 1/3$. Для смектиков А, пленок Лэнгмюра-Блоджетт и полимерных пленок с осевой ориентацией макромолекул $L_{\perp} > \eta > 1/3$. Росту η отвечает рост L_{\perp} , а в окрестности $\eta = 1/3$ выполняется линейная корреляция

$$L_{\perp} = A_p \eta + B_p. \quad (7)$$

В интервале $0.28 < \eta < 1/3$ имеем $A_p = 3.473$, $B_p = -0.826$ и $(1 - A_p)/3 = -0.824 \approx B_p$, откуда следует

$$A_p = (L_{\perp} - 1/3)/(\eta - 1/3) = \text{const}. \quad (8)$$

Можно ожидать выполнения (7), (8) для сопряженных полимеров и при $\eta > 1/3$, как это имеет место в интервале $1/3 < \eta < 0.37$ для пленок Cd-A, ECh8, МНРОВС с коэффициентами $A_l = 2.770$, $B_l = -0.591$ и $(1 - A_l)/3 = -0.590$. Тогда при Q , $Q_d \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1/3$ имеем $L_{\perp} \rightarrow 1/3$. Для оптически-отрицательных пленок с использованием отношения $A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3)$ анизотропию $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$ можно представить в виде $\Delta f_d = Q_d(\bar{\varepsilon} - 1)(A - 1)/3$. В видимой области прозрачности этих пленок справедливы соотношения $L_{\perp} < L_{\perp k} < 1/3$, $A > 1$ и $\Delta f_d > 0$. Изменению $Q_d \rightarrow 0$ за счет изменения химической структуры мономерных звеньев макромолекул при незначительном изменении A отвечает тенденция $\Delta f_d \rightarrow 0$. При $\eta < 0.28$ связь $L_{\perp}(\eta)$ нелинейна и снижению η отвечает снижение $A_p(\eta)$, причем значения $L_{\perp}(\eta)$ для пленок сопряженных полимеров хорошо согласуются с теми же для дискотических ЖК Ру и Бр. При $(\varepsilon_{\perp} - 1) \gg (\varepsilon_{\parallel} - 1)$ величина Q_d близка к $Q_d^{\max} = 1.5$, которой отвечают значения $L_{\perp k} = \eta = 0$. При ограничениях $0 < L_{\perp} < \eta$ и $\eta \rightarrow 0$ имеем $L_{\perp}(\eta) \rightarrow 0$, $A_p(\eta)$, $A \rightarrow 1$ и $\Delta f_d \rightarrow 0$. Значение $\eta = 0$ ($\varepsilon_{\parallel} = 1$) недостижимо, поскольку отвечает поляризации всех молекулярных переходов вдоль осей КС l_i , соосности $l_i \parallel l$ всех КС и их совершенному упорядочению с $l \perp n$.

Для пленок Cd-A, ECh8, МНРОВС и сопряженных полимеров с осевой ориентацией макромолекул в области прозрачности справедливы соотношения $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3$, $A > 1$ и $\Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - A)/3 < 0$. Изменению $Q \rightarrow 0$ за счет изменения химической структуры мономерных звеньев макромолекул при незначительном изменении A отвечает тенденция $\Delta f \rightarrow 0$. При $\eta > 0.35$ связь $L_{\perp}(\eta)$ нелинейна и с ростом η величина $A_p(\eta)$ снижается. При $(\varepsilon_{\parallel} - 1) \gg (\varepsilon_{\perp} - 1)$ величина Q близка к $Q_{\max} = 3$, которой отвечают значения $L_{\perp k} = \eta = 0.5$. При ограничениях $0.5 > L_{\perp} > \eta$ и $\eta \rightarrow 0.5$ имеем $L_{\perp}(\eta) \rightarrow 0.5$, $A_p(\eta)$, $A \rightarrow 1$ и $\Delta f \rightarrow 0$. Значение $\eta = 0.5$ ($\varepsilon_{\perp} = 1$) недостижимо по указанным выше условиям поляризации молекулярных переходов, соосности $l_i \parallel l$ всех КС и их совершенному упорядочению с $l \parallel n$.

4. Получим полиномиальные аппроксимации $P_1(\eta)$ ($0 \leq \eta \leq 1/3$) и $P_2(\eta)$ ($1/3 \leq \eta \leq 0.5$) для функции $L_{\perp}(\eta)$. Равенства $P_r(\eta) = L_{\perp}(\eta) = \eta$ при $\eta = 0, 1/3$ и 0.5 дают

$$P_1(\eta) = \eta + \eta(\eta - 1/3)F_1(\eta),$$

$$P_2(\eta) = \eta + (\eta - 1/3)(0.5 - \eta)F_2(\eta).$$

При $\eta = 1/3$ имеем $dP_r/d\eta = A_p$, откуда следует $F_1(1/3) = 3(A_p - 1)$ и $F_2(1/3) = 6(A_p - 1)$. Используя эти условия для функций $F_r(\eta) = \alpha_r + \beta_r\eta$ низшего порядка, получаем

$$P_1(\eta) = \eta + \eta(\eta - 1/3)[\alpha_1 + 3\eta(3A_p - \alpha_1 - 3)], \quad (9)$$

$$\begin{aligned} P_2(\eta) = \eta + (\eta - 1/3)(0.5 - \eta) \times \\ \times [\alpha_2 + 3\eta(6A_p - \alpha_2 - 6)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Требования $1 > dP_r/d\eta \geq 0$ при $\eta = 0$ и 0.5 налагают ограничения $0 < F_1(0) \leq 3$ и $0 < F_2(0.5) \leq 6$, которым с учетом $A_p = 3.473$ отвечают соотношения $0 < \alpha_1 \leq 3$ и $32.514 \leq \alpha_2 < 44.514$. Функция (9) имеет минимум -0.0025 ($\eta_{min} \approx 0.072$) при $\alpha_1 = 3$, максимум и минимум при $2.724 = \alpha_1^* < \alpha_1 < 3$ и монотонно возрастает при $\alpha_1 \leq \alpha_1^*$ ($\eta_1^* \approx 0.047$). Функция (10) имеет максимум 0.5012 ($\eta_{max} \approx 0.464$) при $\alpha_2 = 32.514$, максимум и минимум при $32.514 < \alpha_2 < 33.617 = \alpha_2^*$ ($\eta_2^* \approx 0.477$) и монотонно возрастает при $\alpha_2 \geq \alpha_2^*$. С учетом требования монотонности функций $P_r(\eta)$ можно в (9), (10) принять $\alpha_1 = \alpha_1^*$, $\alpha_2 = \alpha_2^*$. Как видно из рис.2, при этих параметрах функции (9), (10) хорошо аппроксимируют зависимости $L_\perp(\eta)$ для пленок сопряженных полимеров и низкомолекулярных соединений со слоистой смектической структурой.

Для пленок PFO, PF2/6 и F8BT (O_A) величины L_\perp близки к значению 0.5 в модели (1) при $l \gg D$. И хотя модель (1) не учитывает установленной здесь корреляции $L_\perp(\eta)$ и того, что равенство $L_\perp = \eta = 0.5$ реально недостижимо, из рис.2 видно, что предельные значения $L_\parallel = 0$, $L_\perp = 0.5$ [8, 9] можно использовать для объектов с $\eta > 0.4$.

5. Изложенное выше показывает возможность определения компонент L_j с высокой точностью для полимерных пленок нанометровых толщин с планарной или гомеотропной ориентациями оптической оси. Это позволило выявить тонкие особенности изменения L_j в зависимости от химической структуры мономеров, молекулярного веса полимера, технологии получения и термической обработки пленок. Зависимости (9), (10) решают задачу определения величин $L_\perp(\eta)$ по экспериментальным значениям $n_j(\lambda)$ и η без какой-либо информации о структуре макромолекул, их ориентационном порядке и конформации.

Экспериментальные величины L_j дают новые возможности: получение значений S для макромолекул из дихроизма поляризованных полос $\alpha_j(\lambda)$ коэффициента электронного поглощения пленок [7]; восстановление дисперсионных зависимостей реальной $\gamma'_j(\lambda)$ и

мнимой $\gamma''_j(\lambda)$ частей компонент $\gamma_j(\lambda)$ для исследования электронной структуры сопряженных полимерных молекул [12]; объяснение различия $\lambda_\parallel \neq \lambda_\perp$ максимумов компонент $\alpha_j(\lambda)$ для пленок с осевой и плоскостной ориентациями макромолекул [16, 17, 20]; исследование эффектов смешивания электронных возбуждений в сопряженных полимерах за счет межмолекулярных резонансных диполь-дипольных взаимодействий (эффектов локального поля) [7, 25].

1. H. Siringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 406 (2000).
2. M. O'Neil and S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **15**, 1135 (2005).
3. R. H. Friend, R. W. Gimer, A. B. Holmes et al., *Nature* **397**, 121 (1999).
4. M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **12**, 1655 (2000).
5. Y. Yang, I. D. W. Samuel, and G. A. Turnbull, *Adv. Mater.* **21**, 3205 (2009).
6. D. Amarasinghe, A. Ruseckal, A. Vasdekis et al., *Adv. Mater.* **21**, 107 (2009).
7. Е. М. Аверьянов, *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов*, Новосибирск: Наука, 1999.
8. C. Cojan, G. P. Agrawal, and C. Flitzanis, *Phys. Rev. B* **15**, 909 (1977).
9. D. Comoretto, G. Dellepiane, G. F. Musso et al., *Phys. Rev. B* **46**, 10041 (1992).
10. D. Comoretto, G. Dellepiane, F. Marabelli et al., *Phys. Rev. B* **62**, 10173 (2000).
11. C. Soci, D. Comoretto, F. Marabelli, and D. Moses, *Phys. Rev. E* **75**, 075204 (2007).
12. G. D. Scholes and G. Rumbles, *Nature Materials* **5**, 683 (2006).
13. Е. М. Аверьянов, ЖК и их практ. испл. № 4, 26 (2008).
14. Е. М. Аверьянов, Письма в ЖЭТФ **89**, 381 (2009).
15. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **135**, 194 (2009).
16. M. Campoy-Quiles, P. G. Etchegoin, and D. D. Bradley, *Phys. Rev. B* **72**, 045209 (2005).
17. B. P. Lyons and A. P. Monkman, *J. Appl. Phys.* **96**, 4735 (2004).
18. W. M. V. Wan, N. C. Greenham, and R. H. Friend, *J. Appl. Phys.* **87**, 2542 (2000).
19. E. K. Miller, M. D. McGehee, M. Diaz-Garsia et al., *Synth. Met.* **102**, 1091 (1999).
20. M. Tammer and A. R. Monkman, *Adv. Mater.* **14**, 210 (2002).
21. K. Koinov, A. Bahyiar, T. Ahn et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3792 (2004).
22. S. M. Ramsdale and N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **14**, 212 (2002).
23. S. M. Ramsdale and N. C. Greenham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, L29 (2003).
24. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **137**, 705 (2010).
25. Е. М. Аверьянов, ЖЭТФ **108**, 258 (1995).