

УДК 539.1

ПОРОГ МИГРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ: ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИ(п-ФЕНИЛЕНА)

М. А. Дробижев, В. П. Сакур¹, М. Н. Сапожников

Изучена зависимость спектра люминесценции тонких пленок поли(п-фенилена) при комнатной температуре от частоты монохроматического возбуждения ω_{ex} . Обнаружено, что ниже пороговой частоты $\omega_{loc} = 22060 \text{ см}^{-1}$ возбуждение становится селективным и спектр начинает смещаться при сканировании ω_{ex} . Построена теоретическая модель, описывающая миграцию электронных возбуждений в неупорядоченных полимерных системах. Получено аналитическое выражение, связывающее порог локализации возбуждений с радиусом Ферстера и концентрацией оптических центров.

Исследования оптических свойств сопряженных полимеров привлекают внимание в связи с их использованием для создания плоских низковольтных электролюминесцентных дисплеев [1].

В работах [2 – 5] было обнаружено, что спектр люминесценции поли(фениленвинилена) (PPV), поли(фенилфениленвинилена) и других полимеров при гелиевой температуре не зависит от частоты возбуждения, если она превышает некоторую эффективную частоту локализации экситонов ω_{loc} , а при возбуждении ниже этой частоты спектр смещается с частотой возбуждения.

¹Институт химической физики РАН.

Мы наблюдали аналогичный эффект и осуществили селективное возбуждение люминесценции сегментов полимерной цепочки в тонкой пленке поли(п-фенилена) (PPP) не только при гелиевой, но и при комнатной температуре [6, 7].

В настоящей статье предложена теоретическая модель миграции энергии электронного возбуждения по неоднородному ансамблю оптических центров, возбуждаемых монохроматическим излучением. Получено аналитическое выражение, связывающее частоту локализации возбуждений с ферстеровским радиусом и концентрацией сегментов-хромофоров при их диполь-дипольном взаимодействии. На основании сравнения теории с экспериментом оценены параметры миграции энергии в тонкой пленке PPP.

Теоретическая модель. Рассмотрим неоднородный ансамбль оптических центров в твердом теле, между которыми может происходить перенос электронной энергии при оптическом возбуждении.

Каждый оптический центр характеризуется пространственной координатой \mathbf{r} и частотой чисто электронного перехода ω_0 . Предполагается, что распределение по \mathbf{r} непрерывно и не зависит от распределения по частотам ω_0 . Последнее задается функцией неоднородного распределения (ФНР) $G(\omega_0)$, нормированной соотношением $\int d\omega_0 G(\omega_0) = 1$. Пусть $W(\omega'_0, \omega_0)$ есть плотность вероятности того, что квант света, поглотившись центром ω_0 , совершит миграцию по неупорядоченной системе центров и излучится центром ω'_0 ($\int d\omega'_0 W(\omega'_0, \omega_0) = 1$).

Тогда спектр люминесценции $F(\omega)$ неоднородного ансамбля, возбуждаемого монохроматическим излучением на частоте ω_{ex} , описывается выражением

$$F(\omega) = \int d\omega'_0 \int d\omega_0 f(\omega - \omega'_0) W(\omega'_0, \omega_0) G(\omega_0) a(\omega_{ex} - \omega_0), \quad (1)$$

где $a(\omega - \omega_0)$ и $f(\omega - \omega_0)$ — однородные спектры поглощения и люминесценции отдельного оптического центра, соответственно.

Рассчитаем зависимость положения спектра люминесценции (1) от частоты возбуждения ω_{ex} . Для этого вычислим его первый момент, который имеет вид

$$M_1 = M_0^{-1} \int d\omega \omega F(\omega) \equiv \mu_1 + M_0^{-1} \int d\omega'_0 \int d\omega_0 \omega'_0 W(\omega'_0, \omega_0) G(\omega_0) a(\omega_{ex} - \omega_0), \quad (2)$$

где

$$M_0 = \int d\omega F(\omega) = \int d\omega_0 G(\omega_0) a(\omega_{ex} - \omega_0), \quad \text{а } \mu_1 = \frac{\int d\omega \omega f(\omega)}{\int d\omega f(\omega)}$$

– первый момент спектра излучения отдельного центра в "собственной" системе координат (т.е. с началом отсчета в точке ω_0).

Для расчета функции спектральной миграции $W(\omega'_0, \omega_0)$ системы пространственно и спектрально неупорядоченных оптических центров воспользуемся диаграммной техникой, развитой в работах [8, 9]. Расчет проведем в предположении, что вероятность (в единицу времени) переноса возбуждения с центра с координатами \mathbf{r} , ω_0 на центр с координатами \mathbf{r}' , ω'_0 равна

$$W(\mathbf{r}\omega_0|\mathbf{r}'\omega'_0) = \frac{C(\omega_0 - \omega'_0)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6} \quad (3)$$

(диполь-дипольный механизм переноса). В двухчастичном приближении для массового оператора функции Грина, описывающей процесс переноса энергии в неупорядоченной системе [9], получаем следующую систему уравнений:

$$W(\omega'_0, \omega_0) = \frac{g(\omega_0)}{\tau} \delta(\omega'_0 - \omega_0) + \int d\omega''_0 Q(\omega'_0, \omega''_0) W(\omega''_0, \omega_0), \quad (4)$$

где

$$Q(\omega'_0, \omega_0) = \frac{2\pi^2}{3} \rho G(\omega'_0) g(\omega'_0) \frac{C(\omega_0 - \omega'_0)}{\sqrt{C(\omega_0 - \omega'_0)g(\omega_0) + C(\omega'_0 - \omega_0)g(\omega'_0)}}, \quad (5)$$

ρ – концентрация оптических центров в образце,

$$g(\omega_0) = \tau - \frac{2\pi^2}{3} \rho \tau g(\omega_0) \int \frac{d\omega'_0 G(\omega'_0) C(\omega_0 - \omega'_0)}{\sqrt{C(\omega_0 - \omega'_0)g(\omega_0) + C(\omega'_0 - \omega_0)g(\omega'_0)}} \quad (6)$$

– среднее время жизни возбуждения на отдельном центре с частотой ω_0 с учетом миграции и τ – собственное время жизни возбуждения, одинаковое для всех центров.

В общем случае система уравнений (4) – (6) может быть решена лишь численным способом. Однако при $T = 0$ решение системы принимает простой вид. В этом случае $C(\omega_0 - \omega'_0) \neq 0$, только если $\omega_0 \geq \omega'_0$. При расчетах мы будем использовать наиболее простой вид функции для этого случая, а именно, $C(\omega_0 - \omega'_0) = C_0 \Theta(\omega_0 - \omega'_0)$, где C_0 – не зависящая от частоты константа, а

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (7)$$

– ступенчатая функция Хевисайда.

Опуская промежуточные выкладки, приведем окончательный результат для $M_1(\omega_{ex})$ в случае ФНР гауссового вида $G(\omega_0) = [1/(2\pi)^{1/2}\sigma] \exp[-(\omega_0 - \omega_m)^2/2\sigma^2]$:

$$M_1(\omega_{ex}) = \mu_1 + \omega_m + \sqrt{2}\sigma \frac{\int_{-\infty}^{\bar{\omega}_{ex} - \bar{\omega}_m} dz A(\omega_{ex} - \omega_m - \sqrt{2}\sigma z) \xi(z)}{\int_{-\infty}^{\bar{\omega}_{ex} - \bar{\omega}_m} dz A(\omega_{ex} - \omega_m - \sqrt{2}\sigma z) e^{-z^2}}, \quad (8)$$

где $\bar{\omega}_{ex} = \omega_{ex}/\sqrt{2}\sigma$, $\bar{\omega}_m = \omega_m/\sqrt{2}\sigma$,

$$\xi(z) = z e^{-z^2} - 2e^{-z^2} e^{\gamma(z)} \int_{-\infty}^z dz' \gamma(z') e^{-\gamma(z')}, \quad (9)$$

$$\gamma(z) = \chi(z) [\sqrt{1 + \chi^2(z)} - \chi(z)], \quad (10)$$

$$\chi(z) = \frac{\epsilon}{2} [1 + \operatorname{erf}(z)], \quad (11)$$

$$\epsilon = \frac{\pi}{4} V_F \rho \quad (12)$$

— среднее число центров в объеме V_F , ограниченном сферой радиуса Ферстера R_F , определяемого равенством $C_0\tau/R_F^6 = 1$.

Асимптотики функции $M_1(\omega_{ex})$ при $\omega_{ex} \rightarrow -\infty$ и $\omega_{ex} \rightarrow +\infty$ характеризуют зависимость положения спектра люминесценции неоднородного ансамбля оптических центров от частоты монохроматического возбуждения ω_{ex} при низкочастотном и высокочастотном возбуждении. Из формул (8) – (12) находим

$$M_1(\omega_{ex} \rightarrow -\infty) = \mu_1 + \omega_{ex}, \quad (13)$$

$$M_1(\omega_{ex} \rightarrow +\infty) = 2(\mu_1 + \omega_m + \Delta\omega)\gamma(\infty) + [1 - 2\gamma(\infty)]M_1(\omega_{ex} \rightarrow +\infty, \epsilon = 0), \quad (14)$$

где $\Delta\omega$ определяется из универсального интегрального уравнения

$$\int_{-\infty}^{\Delta\bar{\omega}} dz \gamma(z) e^{-\gamma(z)} = \int_{\Delta\bar{\omega}}^{\infty} dz [\gamma(\infty) e^{-\gamma(\infty)} - \gamma(z) e^{-\gamma(z)}], \quad (15)$$

где $\Delta\bar{\omega} = \Delta\omega/\sqrt{2}\sigma$ и $\gamma(\infty) = \epsilon(\sqrt{1 + \epsilon^2} - \epsilon)$.

Из формул (14) и (13) следует, что при высокочастотном возбуждении положение спектра люминесценции не зависит от частоты возбуждения ω_{ex} , а при низкочастотном возбуждении спектр должен линейно смещаться при сканировании ω_{ex} . Пересечение

линейных асимптотик (13) и (14) дает эффективную частоту (порог) локализации возбуждений ω_{loc} , которая и наблюдалась в экспериментах [2 – 7].

При возбуждении выше ω_{loc} происходит быстрая миграция энергии между оптическими центрами, в результате которой система релаксирует в нижнее локализованное экситонное состояние, из которого затем наблюдается люминесценция. Поэтому монохроматическое возбуждение не является селективным и положение спектра люминесценции не зависит от ω_{ex} . В области частот ниже частоты локализации ω_{loc} , расположенной на длинноволновом крыле ФНР достаточно далеко от ее центра, плотность электронных состояний низкая и поэтому скорость миграции становится меньше, чем скорость радиационного распада возбужденных центров. Монохроматическое возбуждение в этой области становится селективным и спектр начинает смещаться при сканировании ω_{ex} , так как наблюдаемая люминесценция связана с непосредственно возбуждаемыми центрами [2 – 7].

Для наиболее актуальной ситуации $\epsilon > 3$ с большой точностью можно положить $\gamma(\infty) = 1/2$. Тогда, приравнявая (13) к (14), получаем для частоты локализации экситонов

$$\omega_{loc} = \omega_m + \Delta\omega. \quad (16)$$

Численное решение интегрального уравнения (15) представлено на рис. 1. Кривая на рис. 1 описывает связь между произведением радиуса Ферстера на концентрацию оптических центров $(\pi^2/3)R_F^3\rho$ и безразмерным длинноволновым смещением $\Delta\omega/\sigma$ частоты локализации экситонов относительно максимума ФНР.

Таким образом, при наличии миграции возбуждения частота локализации экситонов сдвинута на частоту $\Delta\omega$ в длинноволновую область относительно центра функции неоднородного распределения (так как $\Delta\omega < 0$, как следует из решения интегрального уравнения (15), см. рис. 1).

Эксперимент и интерпретация. Полимерные пленки PPP толщиной 100 нм на кварцевых подложках приготавливались вакуумным напылением [10] и были любезно предоставлены В. М. Кобрянским (ИХФ РАН). Исследованные образцы имели длину полимерной цепи $N = 40$ [10] (рис. 2).

Люминесценция возбуждалась отдельными линиями непрерывного аргонового лазера (Lexel, 4 Вт) в области от 19436 до 21839 $см^{-1}$ (восемь линий) и регистрировалась на спектрометре ДФС-52 с разрешением 0,1 нм. В области 24390 – 33330 $см^{-1}$ люминесценция возбуждалась на различных длинах волн излучением ксеноновой лампы

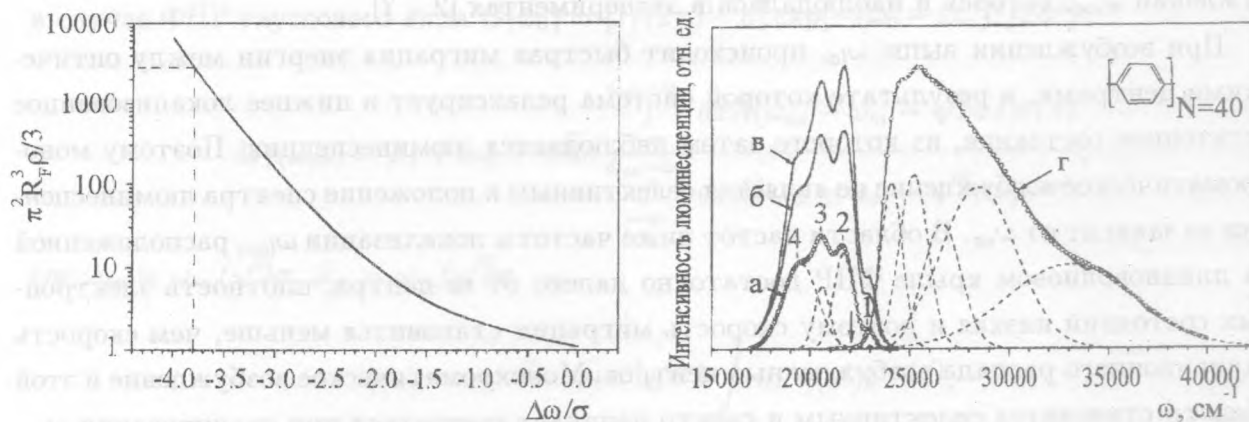


Рис. 1. Теоретическая связь между произведением радиуса Ферстера на концентрацию оптических центров $(\pi^2/3)R_F^3\rho$ и безразмерным смещением $\Delta\omega/\sigma$ частоты локализации экситонов относительно максимума ФНР. Пунктиром показаны значения этих величин, соответствующие экспериментам с пленками PPP.

Рис. 2. Спектры люминесценции (а – в) и возбуждения люминесценции (г) PPP. Люминесценция возбуждалась на частотах 32260 (а), 28570 (б) и 26316 см^{-1} (в). Спектр возбуждения люминесценции регистрировался на частоте 20620 см^{-1} . Пунктиром показано разложение спектров на гауссовы компоненты, кружками – аппроксимация спектров (а) и (г) суммой гауссианов. Стрелка указывает положение частоты локализации экситонов $\omega_{loc} = 22060 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Справа сверху приведена структурная формула PPP.

(150 Вт), выделяемым монохроматором спектрофлуориметра JY3 (Jobin Yvon), и регистрировалась на этом спектрофлуориметре с разрешением 2 нм. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре с тем же разрешением.

Мы обнаружили, что положение спектра люминесценции PPP при комнатной температуре не зависит от частоты монохроматического возбуждения, сканируемой в области от 33330 до 23530 см^{-1} , хотя соотношение интенсивностей его вибронных полос изменяется. На рис. 2 в качестве примера приведены три спектра люминесценции, полученные при возбуждении на частотах 32260 (а), 28750 (б) и 26316 см^{-1} (в). Компьютерное разложение спектров на сумму четырех гауссианов показало, что первые моменты отдельных полос равны $M_1^{(1)} = 23060 \pm 20$, $M_1^{(2)} = 21760 \pm 20$, $M_1^{(3)} = 20640 \pm 20$ и $M_1^{(4)} = 19550 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Расстояние между полосами 1 и 2 составляет 1300 см^{-1} , а между полосами 2 и 3, и 3 и 4 – примерно 1100 см^{-1} .

Спектр возбуждения люминесценции РРР (рис. 2, г) разрешен гораздо хуже, чем спектры люминесценции. Поэтому для его разложения на составляющие мы ввели дополнительное предположение, что расстояние между первой и второй низкочастотными полосами равно 1100 см^{-1} . Компьютерная аппроксимация пятью гауссианами, полученная методом наименьших квадратов при всех остальных свободных параметрах, показана на рис. 2г. В результате были получены значения центральной частоты и ширины самой низкочастотной полосы: $\omega_a = 24100 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_a = 540 \pm 10 \text{ см}^{-1}$.

При возбуждении люминесценции отдельными линиями аргонового лазера в области низкочастотного крыла спектра поглощения пленки РРР спектр люминесценции начинает линейно смещаться при уменьшении частоты возбуждения (рис. 3). Спектр смещается в результате селективного возбуждения подсистемы сегментов – хромофоров полимерной цепочки РРР через однородные фоновые полосы [6, 7].

В этом случае мы не могли регистрировать первую наиболее коротковолновую полосу люминесценции (см. рис. 2) из-за рассеянного света лазера, частота которого лежит в области длинноволнового крыла этой полосы. Поэтому спектры, полученные при низкочастотном возбуждении, моделировались суммой трех гауссианов, соответствующих полосам 2, 3 и 4 на рис. 2. На рис. 3 показано компьютерное разложение спектра люминесценции, возбуждаемого на частоте 21839 см^{-1} , на три гауссиана 2, 3 и 4 с ширинами $\sigma_e = 460, 440, 1150 \text{ см}^{-1}$ и максимумами на частотах $21540, 20275, 19610 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Зависимости положений этих трех полос от частоты ω_{ex} , сканируемой во всем исследованном диапазоне возбуждения от 33330 до 19436 см^{-1} , представлены на рис. 4. Эти зависимости соответствуют формулам (13) и (14).

В низкочастотной области зависимости M_1 от ω_{ex} описываются прямыми с коэффициентами наклона, близкими к 1, постепенно уменьшающимися при увеличении частоты возбуждения (рис. 4). Аппроксимация этих зависимостей функцией (13) в области от 19436 до 20986 см^{-1} методом наименьших квадратов дает $\mu_1^{(2)} = -190 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $\mu_1^{(3)} = -1510 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ и $\mu_1^{(4)} = -2530 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ для полос 2, 3 и 4, соответственно. Из пересечения полученных прямых (13) с постоянными значениями $M_1^{(2)} = 21760 \text{ см}^{-1}$, $M_1^{(3)} = 20640 \text{ см}^{-1}$ и $M_1^{(4)} = 19550 \text{ см}^{-1}$, найденными выше, получены следующие значения частоты локализации: $\omega_{loc} = 21950 \pm 40, 22150 \pm 40$ и $22080 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ для полос 2, 3 и 4, соответственно. Считая, что разброс этой величины обусловлен случайными погрешностями, находим среднее значение $\omega_{loc} = 22060 \pm 40 \text{ см}^{-1}$.

Оценим теперь радиус Ферстера из формул (12), (16) и рис. 1. Положение частоты

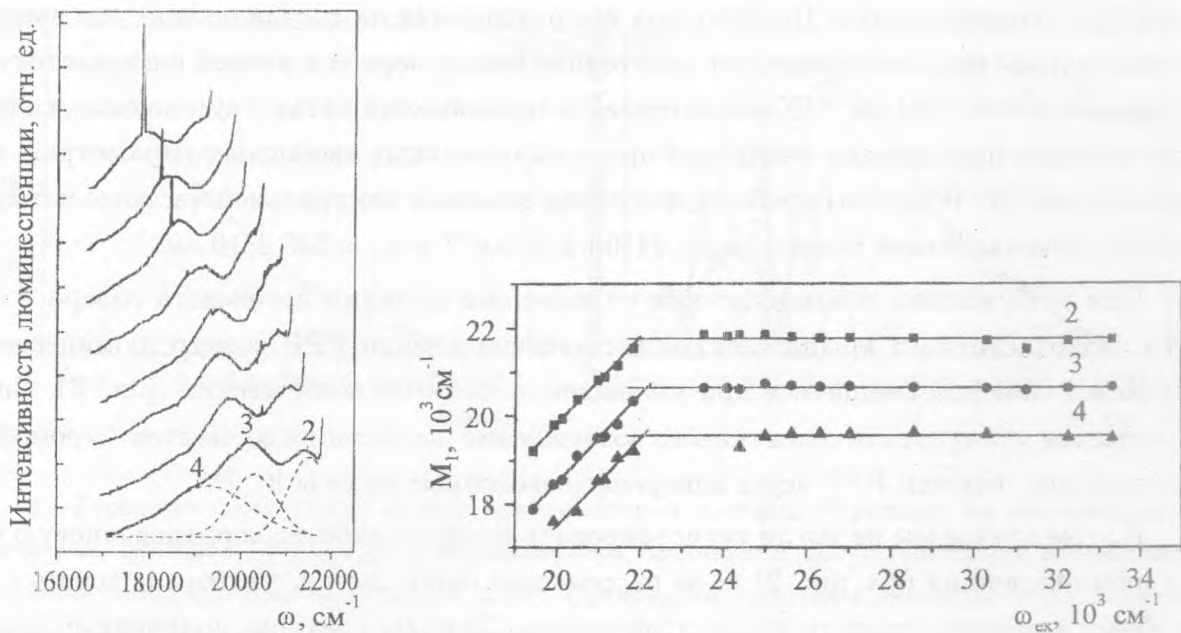


Рис. 3. Смещение селективно возбуждаемых спектров люминесценции PPP с частотой лазерного возбуждения. Спектры возбуждались линиями аргонового лазера на частотах 21839, 21468, 21177, 20986, 20492, 20141, 19932 и 19436 cm^{-1} . Пунктиром показано разложение спектра, возбуждаемого на частоте 21839 cm^{-1} , на три гауссовы компоненты (узкие пики на трех верхних спектрах – линии комбинационного рассеяния лазерного излучения от кварцевой подложки).

Рис. 4. Зависимости первых моментов вибронных полос люминесценции 2, 3 и 4 PPP (рис. 2, спектр (a)) от частоты монохроматического возбуждения. Пересечения горизонтальных и наклонных прямых дают среднюю величину частоты локализации экситонов $\omega_{\text{loc}} = 22060 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

ты локализации $\Delta\omega/\sigma$ относительно центра ФНР ω_m определяем из формулы (16), где $\omega_m = \omega_a - \mu_a$, μ_a – стоксов сдвиг фононного крыла в однородном спектре поглощения. В случае гауссовых контуров ФНР и фононного крыла $\sigma = (\sigma_a^2 - \sigma_p^2)^{1/2}$, где σ_p – ширина фононного крыла. Поскольку значения μ_a и σ_p точно не известны, мы оценим $\Delta\omega/\sigma$, считая, что наблюдаемая ширина полосы поглощения определяется в основном неоднородным вкладом, т.е. $\sigma = \sigma_a$ и $\omega_m = \omega_a$. Можно показать, что при комнатных температурах такое предположение приводит в нашем случае к не-

которому занижению величины $|\Delta\omega|/\sigma$. В результате, подставляя экспериментальные значения $\omega_a = 24100 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{loc} = 22060 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_a = 540 \text{ см}^{-1}$, получаем оценку снизу: $|\Delta\omega|/\sigma \geq (\omega_a - \omega_{loc})/\sigma_a = 3,8 \pm 0,1$.

Из рис. 1 при $|\Delta\omega|/\sigma = 3,8$ получаем соответственно нижнюю границу $\epsilon_{min} = \pi^2 R_F^3 \rho / 3 \approx 3000$. Следовательно, $R_F^3 \rho \geq 900$. Для ферстеровского радиуса получаем оценку $R_F \geq (900/\rho)^{1/3}$. Поскольку концентрация центров миграции точно не известна, мы выберем максимально возможную ее величину, определяемую как обратный объем $\rho_{max} = 1/v$ элементарной ячейки кристаллического PPP при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки PPP известны [11]: $7,8 \times 5,5 \times 4,3 \text{ \AA}$, поэтому $v = 184 (\text{ \AA})^3$. Такой выбор может также только занижить оценку минимального ферстеровского радиуса, следовательно, $R_F > 55 \text{ \AA}$. Полученная нижняя граница оказывается сравнимой с максимальными известными ферстеровскими радиусами ($\approx 50 \text{ \AA}$) в растворах обычных ароматических молекул [12]. По нашему мнению это может быть связано с достаточно большой длиной локализации N_1 волновой функции в полимерной цепи, что приводит к повышению силы осциллятора перехода и, следовательно, ферстеровского радиуса.

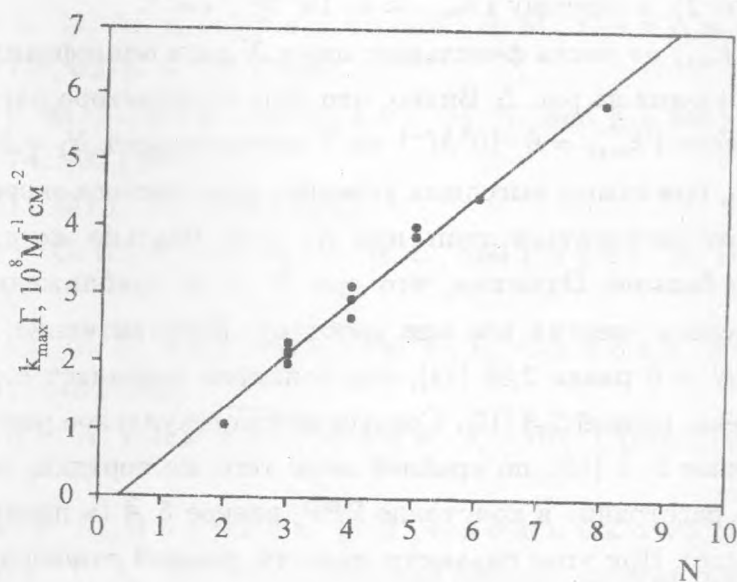


Рис. 5. Зависимость Γk_{max} от числа фенильных колец N ряда олигофениленов, построенная по данным [13] (см. текст).

Оценим, какова должна быть длина локализации, чтобы было $R_F = 55 \text{ \AA}$. Фер-

стеровский радиус связан с молярным десятичным коэффициентом поглощения $k(\omega)$ известным соотношением [12]

$$R_F^6 = 5,9 \cdot 10^{-25} \frac{\eta_0}{n^4} \int F(\omega) \kappa(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}, \quad (17)$$

где η_0 – квантовый выход люминесценции, а n – показатель преломления среды. Спектр люминесценции $F(\omega)$ в (17) нормирован по площади на 1. Для оценки снизу коэффициента экстинкции k_{max} в максимуме спектра поглощения будем считать, что $\eta_0 = 1$, а перекрытие спектров в (17) оптимальное (интеграл максимален). В этом случае получаем для гауссовых контуров спектров поглощения и люминесценции

$$\int F(\omega) \kappa(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} = \frac{\kappa_{max}}{\sqrt{2} \langle \omega \rangle^4}, \quad (18)$$

где $\langle \omega \rangle$ – характерная частота, находящаяся между 0 – 0 переходами в поглощении и люминесценции. Подставляя (17) в (18) и полагая $\langle \omega \rangle = 23000 \text{ см}^{-1}$, $n^4 = 4$ и $R_F = 55 \text{ \AA}$, получим $k_{max} \geq 73000 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Сила осциллятора пропорциональна величине Γk_{max} , где Γ – полная ширина полосы поглощения на высоте k_{max}/e . Для РРР ширина $\Gamma = 8300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), и поэтому $\Gamma k_{max} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

Зависимость Γk_{max} от числа фенильных колец N ряда олигофениленов, построенная по данным [13], показана на рис. 5. Видно, что сила осциллятора растет почти линейно с ростом N . Значение $\Gamma k_{max} = 6 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-2}$ соответствует $N_1 = 8$.

Таким образом, при самых выгодных условиях для переноса энергии ферстеровский радиус 55 \AA может достигаться лишь при $N_1 \geq 8$. Реально же длина локализации, по-видимому, еще больше. Отметим, что при $N = 10$ приближение точечных диполей в теории переноса энергии все еще работает. Действительно, сила осциллятора олигофенилена с $N = 6$ равна 2,56 [14], что примерно совпадает с силой осциллятора молекулы антрацена, равной 2,3 [15]. Среднее межмолекулярное расстояние в кристалле антрацена, равное 9 \AA [15], по крайней мере того же порядка, что и минимальное межмолекулярное расстояние в кристалле РРР, равное 6 \AA (в пленке оно может быть существенно больше). При этом параметр малости, равный отношению дипольного момента перехода к межмолекулярному расстоянию, составляет для кристалла антрацена 0,14 [15].

Следует подчеркнуть, что полученная величина N_1 является лишь грубой оценкой в силу большого количества допущений, принятых при теоретическом рассмотрении и сравнении с экспериментом. Тем не менее, она по порядку величины соответствует

величинам, полученным для полимера МЕН-PPV [16] и для исследованной пленки PPP, найденным из положения максимума спектра возбуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект N 96-03-32568а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., et al. *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [2] Rauscher U., Schutz L., Greiner A., and Bassler H. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 9751 (1989).
- [3] Rauscher U., Bassler H., Bradley D. D. C., and Hennecke M. *Phys. Rev. B*, **42**, 9830 (1990).
- [4] Heun S., Mahrt R. F., Greiner A., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 247 (1993).
- [5] Elschner A., Mahrt R. F., Pautmeier L., et al. *Chem. Phys.*, **150**, 81 (1991).
- [6] Дробижев М. А., Кобрянский В. М., Сапожников М. Н. *Письма в ЖЭТФ*, **63**, в. 3, 171 (1996).
- [7] Drobizhev M. A., Sapozhnikov M. N., and Kobryanskii V. M. *J. Lumin.*, **72-74**, 490 (1997).
- [8] Сакун В. П. *ФТТ*, **14**, 2199 (1972).
- [9] Gochanour C. R., Andersen H. C., and Fayer M. D. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2015 (1982).
- [10] Frankevich E. L., Zorinants G. E., Chaban A. N., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 545 (1996).
- [11] Kawaguchi A. and Petermann J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **133**, 189 (1986).
- [12] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*, Л., Наука, 1977.
- [13] Berlman I. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, New York, Academic Press, 1970.
- [14] Berlman I. V. *Mol. Cryst.*, **4**, 157 (1968).
- [15] Давыдов А. С. *Теория молекулярных экситонов*, М., Наука, 1968.

- [16] Hagler T. W., Rakbaz K., and Heeger A. J. Phys. Rev., B, **49**, 10968 (1994).

Поступила в редакцию 28 августа 1998 г.