

Пороговое образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда полупроводникового полимера

О. Д. Паращук¹⁾, А. Ю. Сосоров, В. В. Бруевич, Д. Ю. Паращук

Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 февраля 2010 г.

Обнаружено, что образование межмолекулярного комплекса с переносом заряда (Charge Transfer Complex – CTC) в основном электронном состоянии между модельным сопряженным полимером (поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилоном], МЕН-PPV) и низкомолекулярным органическим акцептором (2,4,7-тринитрофлуороеноном, TNF) происходит скачкообразно при увеличении концентрации акцептора в смеси, что наблюдалось по оптическим спектрам поглощения растворов. Пороговый характер зависимости поглощения CTC приписан скачкообразному изменению концентрации CTC, которое не объясняется стандартной моделью, описывающей оптические характеристики межмолекулярных CTC. Предложена кинематическая модель, объясняющая пороговый рост концентрации CTC: при низких концентрациях акцептора CTC формируется главным образом на поверхности полимерных клубков, в то время как при увеличении доли акцептора в растворе молекулы TNF проникают внутрь полимерных клубков, формируя CTC со звеньями полимера внутри клубка.

Введение. Смеси полупроводниковых (сопряженных) полимеров с низкомолекулярными акцепторами активно исследуют в связи с перспективами их применения в тонкопленочных органических солнечных фотоэлементах. Ранее считалось, что молекулы полупроводниковых полимеров и органических акцепторов не формируют между собой комплекс с переносом заряда (Charge Transfer Complex – CTC) в основном электронном состоянии, что следовало из наблюдавшейся аддитивности спектров оптического поглощения и комбинационного рассеяния изучавшихся смесей [1, 2]. Однако недавние исследования ряда донорно-акцепторных смесей, в которых донором служит сопряженный полимер или олигомер, обнаружили полосы поглощения, обусловленные переносом заряда с полимера на акцептор [3, 4]. Появление такой полосы поглощения является характерным признаком образования CTC. В смесях одного из наиболее изученных полупроводниковых полимеров, МЕН-PPV, с некоторыми низкомолекулярными органическими акцепторами наличие переноса заряда в основном электронном состоянии было также подтверждено данными спектроскопии комбинационного рассеяния: характерные колебательные линии и донора, и акцептора претерпевают сдвиг в этих смесях [5]. Более того, даже в наиболее изученных смесях полупроводниковых полимеров с фуллеренами недавно была выявлена слабая полоса поглощения CTC [6, 7].

Формирование CTC может значительно изменить фотофизические свойства донорно-акцепторной смеси. Полагают, что CTC принимает непосредственное участие в ключевом процессе, обуславливающем работу солнечных фотоэлементов, – разделении экситонов на свободные заряды [6, 8, 9]. Формирование CTC может влиять на разделение фаз донора и акцептора [10] и, следовательно, на морфологию смеси. Кроме того, данные спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что образование CTC может вести к увеличению планарности цепей полимера [5, 11].

В настоящей работе показано, что в растворах смеси сопряженного полимера (МЕН-PPV) и низкомолекулярного органического акцептора (TNF) поглощение CTC испытывает скачкообразное увеличение при увеличении доли акцептора в смеси выше определенной, тогда как в пленках смесей МЕН-PPV:TNF поглощение изменяется монотонно. Показано, что резкое увеличение поглощения CTC может быть вызвано резким ростом концентрации CTC, связанным с особенностями формирования CTC между полимерными клубками и низкомолекулярными акцепторами. В работе представлена кинематическая модель, объясняющая возможную причину порогового характера зависимости поглощения от доли акцептора в смеси. Мы предполагаем, что при низкой концентрации акцептора молекулы акцептора не проникают внутрь полимерного клубка, и CTC формируется главным образом на его поверхности. При увеличении доли акцептора молекулы TNF проникают внутрь клубка образуя CTC с внутренними звеньями полимера.

¹⁾ e-mail: olga_par@physics.msu.ru

Методика измерений. Растворы полимера МЕН-PPV (Sigma-Aldrich, $M_n = 86000$, $M_w = 420000$) и акцептора TNF в хлорбензоле были приготовлены в диапазоне исходных концентраций 1.5–4 г/л. Путем смешивания растворов чистых донора и акцептора при исходных концентрациях $C^0 = C_A^0 = C_D^0$ в различных мольных соотношениях акцептора и донора (от 0.1 до 8 молекул акцептора на полимерное звено) были приготовлены несколько серий донорно-акцепторных смесей. Для приготовления пленок растворы наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования. Спектры поглощения смесей регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометра (Avantes). Спектры поглощения растворов измерялись в кварцевой кювете с длиной оптического пути 100 мкм.

Результаты. На рис.1 (вставки) приведены спектры поглощения смесей МЕН-PPV:TNF в растворах ($C^0 = 2.5$ г/л) и в пленках, приготовленных из этих растворов, при различных мольных долях акцептора $x = C_A^M / (C_D^M + C_A^M)$, где C_D^M и C_A^M – мольные концентрации донора и акцептора в смеси, соответственно. В работах [10,12] было показано, что рассеяние света в пленках этих смесей при $x < 0.3$ несущественно по сравнению с поглощением. Широкая полоса поглощения, появляющаяся при добавлении TNF, в области спектра, в которой чистые полимер и акцептор прозрачны (то есть для длин волн более 600 нм), является характерной чертой формирования СТС в основном электронном состоянии между молекулами МЕН-PPV и TNF. На рис.1 показаны зависимости коэффициента поглощения растворов (а) и оптической плотности пленок (б) смесей от мольной доли акцептора x на длине волны 635 нм. На этой длине волны поглощение СТС велико, а поглощение полимера практически отсутствует. Длинноволновый сдвиг полосы поглощения полимера ($\lambda_{\max} \approx 500$ нм) при образовании СТС составляет не более 15 нм. Данный сдвиг не оказывает существенного влияния на поглощение на рассматриваемой длине волны 635 нм.

Как видно из рис.1, в пленках и в растворах зависимость поглощения СТС от x имеет качественно различный вид. В пленках поглощение плавно увеличивается с возрастанием x , в то время как в растворах наблюдается резкое увеличение поглощения при определенной мольной доле акцептора. Данное значение x будем называть пороговой мольной долей акцептора x_t .

Обычно поглощение СТС в смеси описывается известной модельной зависимостью [13, 14] коэффициента поглощения СТС α от C_D^M и C_A^M :

$$\alpha_{СТС}(C_D^M, C_A^M) = \frac{\varepsilon_{СТС}}{2} \left[C_A^M + N \cdot C_D^M + \frac{N}{K_a} - \sqrt{\left(C_A^M + N \cdot C_D^M + \frac{N}{K_a} \right)^2 - 4 \cdot N \cdot C_A^M \cdot C_D^M} \right], \quad (1)$$

где K_a – константа ассоциации СТС, $\varepsilon_{СТС}$ – коэффициент молярной экстинкции СТС, а N – стехиометрия СТС, то есть количество молекул акцептора, вовлеченных в СТС в расчете на мономерное звено полимера. Отметим, что формула (1) представлена для случая $N \leq 1$, поскольку число полимерных звеньев, вовлеченных в СТС, может быть значительно больше, чем число звеньев, находящихся в непосредственном контакте с акцептором [12].

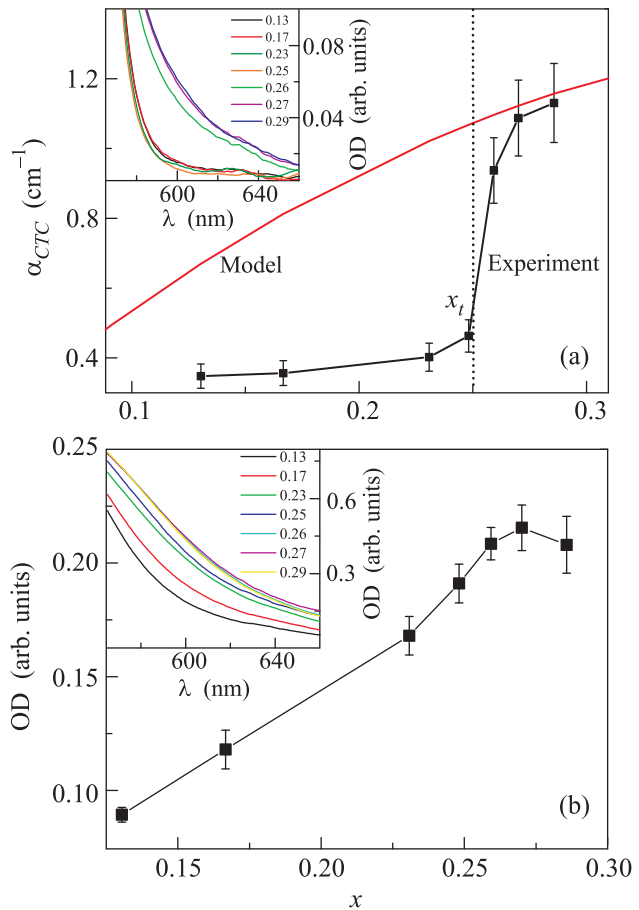


Рис.1. Коэффициент поглощения растворов (а) и нормированная оптическая плотность OD пленок (б) на длине волны $\lambda = 635$ нм как функция мольной доли акцептора. Сплошная кривая на рис.(а) представляет собой аппроксимацию данных по формуле (1), $K_a = 6.5 \text{ M}^{-1}$, $\varepsilon_{СТС} = 12000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $N = 1$. На вставках представлены спектры поглощения смесей МЕН-PPV/TNF в растворе (а) и в пленке (б). Исходная концентрация 2.5 г/л

При заданных исходных концентрациях донора C_D^0 и акцептора C_A^0 зависимость (1) может быть сведена к одномерной $\alpha(x)$. Данная зависимость при любых x является выпуклой, то есть имеет отрицательную вторую производную при любых значениях параметров K_a , $\varepsilon_{СТС}$ и N (рис.1а). С другой стороны, экспериментальные данные в широком диапазоне x отвечают вогнутой кривой (вторая производная положительна). Никакие вариации параметров K_a , $\varepsilon_{СТС}$ и N не могут изменить знак второй производной модельной зависимости, поэтому стандартная модель не может объяснить полученные экспериментальные данные. Если предположить, что в растворе формируется несколько типов (i) не зависящих друг от друга СТС с различными параметрами K_a^i , $\varepsilon_{СТС}^i$ и N^i , то поглощение смеси будет суперпозицией модельных кривых, соответствующих данным параметрам. Однако наличие в смеси СТС с различными параметрами также не меняет знака второй производной модельной зависимости и, следовательно, не объясняет наблюдаемую пороговую зависимость $\alpha(x)$.

На рис.2 представлена зависимость пороговой молярной доли x_t от различных исходных концентра-

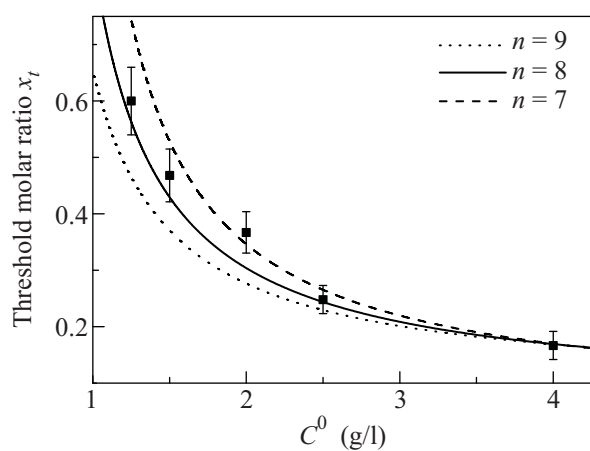


Рис.2. Пороговая молярная доля акцептора в зависимости от исходной концентрации (квадратики). Линии отвечают аппроксимации экспериментальных точек моделью при различных значениях параметров: $n = 7$ (штрихи), $n = 8$ (сплошная линия), $n = 9$ (пунктир)

ций донора и акцептора C_0 . Из графика видно, что, чем ниже исходная концентрация веществ, тем большее количество акцептора требуется для достижения порога.

Коэффициент поглощения СТС определяется соотношением $\alpha_{СТС} = C_{СТС} \cdot \varepsilon_{СТС}$, поэтому его пороговое поведение может быть вызвано зависимостью $C_{СТС}$ и/или $\varepsilon_{СТС}$ от x и C_0 . В следующих разде-

лах будет проведен анализ возможных зависимостей $C_{СТС}(x, C_0)$ и $\varepsilon_{СТС}(x, C_0)$, а также будет обсуждаться возможная зависимость стехиометрии от x .

Обсуждение результатов. Коэффициент экстинкции СТС. Рассмотрим зависимость коэффициента молярной экстинкции СТС от молярной доли акцептора. Так как формы спектра поглощения смеси в растворе и в пленке при $x > x_t$ практически повторяют друг друга (рис.1), можно ожидать, что оптические характеристики СТС в пленке и в растворе при $x > x_t$ аналогичны. Поэтому будем полагать, что зависимости $\varepsilon_{СТС}(x)$ при одинаковых C_0 одинаковы для пленок и растворов. Если скачкообразное изменение поглощения при $x = x_t$ в растворах вызвано изменением $\varepsilon_{СТС}$, это изменение должно было бы наблюдаться и в пленке. Однако поглощение СТС в пленке изменяется с увеличением x плавно (рис.1b), поэтому $\varepsilon_{СТС}$ в растворе также не должен проявлять скачкообразное поведение при изменении x и, соответственно, приводить к порогу в зависимости $\alpha(x)$.

Стехиометрия СТС. Для определения стехиометрии СТС обычно используется метод изомолярных отношений – метод Джоба [14]. Поскольку этот метод основан на стандартной модели (формула (1)), которая не описывает экспериментальные данные, он не может быть использован.

Ранее было показано, что число полимерных звеньев, вовлеченных в СТС, может быть значительно больше, чем число звеньев, находящихся в непосредственном контакте с акцептором [12]. Это связано с тем, что в сопряженных макромолекулах π -орбитали перекрываются между собой, в результате чего π -электроны делокализованы в пространстве на протяжении по крайней мере нескольких полимерных звеньев. При этом при перекрытии молекулярных орбиталей акцептора и звена полимера (то есть образовании СТС) электронная плотность с других звеньев полимера может переноситься на молекулу акцептора [5] за счет π -сопряжения. Таким образом, в смеси могут формироваться СТС различной стехиометрии. Более того, с одним сопряженным сегментом могут образовываться СТС несколько молекул акцептора.

СТС в пленках смесей МЕН-PPV:TNF обладает стехиометрией $0.1 \leq N \leq 0.5$ [5], то есть в комплекс вовлечены по крайней мере два звена полимера в расчете на одну молекулу TNF. Профили спектров поглощения в пленке и в растворе весьма близки при $x > x_t$ (рис.1). Поэтому можно предположить, что перенос заряда между молекулами МЕН-PPV и TNF происходит аналогичным образом в растворе и в пленке по крайней мере при $x > x_t$, так что стехио-

метрия СТС также может принимать близкие значения в растворе и в пленке.

Если бы усредненное по всей смеси значение стехиометрии СТС изменялось в зависимости от x , то должны были бы наблюдаться соответствующие изменения $\varepsilon_{СТС}$. В первом приближении можно считать, что $\varepsilon_{СТС}$ пропорционален количеству молекул акцептора, включенных в СТС в расчете на мономерное звено полимера. Так как полагается, что $\varepsilon_{СТС}$ не зависит от x , можно ожидать, что стехиометрия СТС также одинакова при различных x . Следовательно, можно заключить, что пороговая зависимость поглощения $S_{ТС}$ не связана с его стехиометрией.

Модель порогового образования СТС. Из приведенного выше анализа следует, что ни $\varepsilon_{СТС}$, ни N не меняются в зависимости от x . Следовательно, скачкообразное увеличение поглощения СТС следует приписать зависимости концентрации СТС от x . В данном разделе представлена простая кинематическая модель, объясняющая пороговое поведение концентрации СТС.

Скачкообразный характер зависимости поглощения СТС от мольной доли акцептора наблюдается только в растворе, в то время как в пленке поглощение меняется плавно. Известно, что макромолекулы МЕН-РРV образуют клубки в растворе [15], которые при малой концентрации не перекрываются и движутся независимо друг от друга. В пленках, напротив, макромолекулы полимера плотно упакованы. Такая разница между конформацией молекул в пленках и растворах может быть причиной различного характера поглощения СТС в растворе и в пленке.

Из недавних исследований олигомеров МЕН-РРV [16] следует, что угол между соседними звеньями полимера МЕН-РРV может составлять 10° . Поскольку макромолекула МЕН-РРV содержит примерно 300 звеньев, полимерная цепь в растворе может сворачиваться в клубок. Пороговый характер зависимости поглощения от x в растворе возможно является следствием особенностей формирования СТС между клубком полимера и небольшими молекулами акцептора. Можно предположить, что при малых концентрациях акцептора ($x < x_t$) СТС образуются в основном на поверхности клубка, в то время как при высоком содержании акцептора ($x > x_t$) молекулы TNF проникают внутрь клубков МЕН-РРV, формируя комплексы с внутренними звеньями полимера.

На рис.3 представлен изолированный клубок МЕН-РРV, поверхностный слой которого при $x < x_t$ будем считать непроницаемым для молекул акцептора. Пусть имеется некоторое количество N_s звеньев полимера в слое толщиной s под поверхностью клуб-

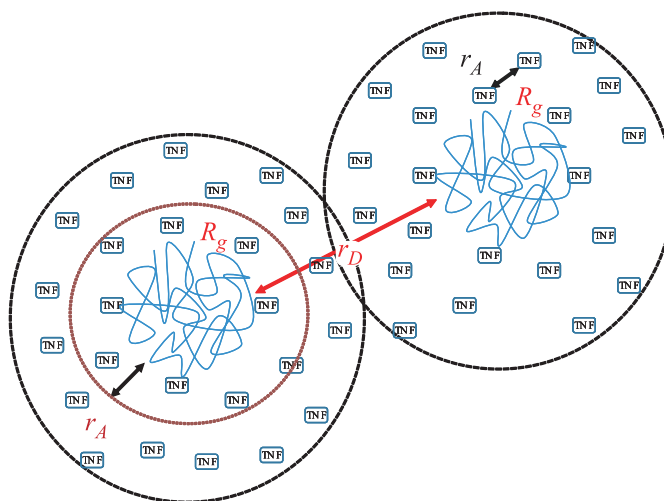


Рис.3. Полимерные клубки радиусом R_g и молекулы акцептора в растворе при концентрации акцептора ниже пороговой концентрации x_t . Пунктирными окружностями обозначен слой раствора, прилегающий к поверхности клубка. Штриховыми окружностями обозначен объем раствора, приходящийся на полимерный клубок

ка, которые могут образовывать СТС с молекулами акцептора, окружающими клубок. Когда мольная доля акцептора достигает пороговой, все N_s звеньев полимера в приповерхностном слое вовлекаются в СТС, и дальнейшее образование СТС на поверхности невозможно. При дальнейшем увеличении концентрации акцептора молекулы акцептора проникают внутрь клубков, и, следовательно, возможно формирование СТС внутри полимерного клубка, что увеличивает $S_{СТС}$.

Предположение о проникновении молекул акцептора внутрь полимерных клубков находится в согласии с увеличением x_t при росте исходной концентрации C_0 (рис.2). Очевидно что, чем ниже концентрация донора и акцептора в смеси, тем больше расстояние между макромолекулами, и тем меньше концентрация акцептора в приповерхностном слое. Следовательно, для того чтобы все полимерные звенья в приповерхностном слое были вовлечены в СТС, необходимо большее значение x_t .

Чтобы занять все доступные “места” в приповерхностном слое клубка в непосредственной близости к поверхности должно находиться определенное количество молекул акцептора. Ниже приведен расчет x_t в зависимости от исходной концентрации C_0 . Значение x_t может быть определено, исходя из следующего условия: число молекул акцептора в непосредственной близости к поверхности равняется числу доступных для него “мест” в приповерхностном слое клубка с учетом стехиометрии СТС. Чтобы найти x_t , сна-

чала оценим расстояния между центрами клубков и объем, занимаемый клубками, исходя из значений радиуса инерции макромолекул R_g . Затем вычислим концентрацию акцептора между клубками и среднее расстояние между молекулами акцептора. Далее получим количество молекул акцептора в непосредственной близости к поверхности и количество звеньев полимера в приповерхностном слое клубка, толщина которого будет единственным параметром аппроксимации рассматриваемой модели.

Гидродинамический радиус макромолекулы МЕН-РРV с молекулярным весом $M_w = 535000$ г/моль в хлорбензоле составляет величину $R_h = 17 \pm 2$ нм при $C_D = 1.5 - 4$ г/л [17]. Учитывая известную зависимость $R_h \propto M_w^{1/2}$, находим, что для используемого полимера с $M_w = 420000$ г/моль $R_h = 15 \pm 2$ нм. Из соотношения $R_g/R_h = 1.4$ получим радиус инерции: $R_g = 21 \pm 3$ нм [15]. Данному значению R_g соответствует концентрация перекрытия 5 г/л [18], так что исследуемые нами растворы, в которых концентрация полимера лежит в диапазоне 1–4 г/л, можно считать разбавленными. Будем аппроксимировать клубки шарами, что значительно упрощает расчеты. Данное приближение не окажет значительного влияния на точность расчета, поскольку результат зависит от площади поверхности клубка, а не от его формы.

В первую очередь вычислим среднее расстояние между поверхностями клубков (рис.3):

$$r_D = 2 \cdot (\sqrt[3]{3V_p/4\pi} - R_g), \quad V_p = N_u/C_D^M \cdot N_A, \quad (2)$$

где V_p – объем раствора, приходящийся на клубок, N_u – среднее число звеньев в цепи, N_A – число Авогадро.

Так как полагается, что при $x < x_t$ молекулы TNF не проникают внутрь полимерных клубков, расстояние между молекулами акцептора равно:

$$R_A = 2 \cdot \sqrt[3]{3/4\pi V_A}, \quad V_A = \frac{(V_p - V_c) \cdot C_D^M}{C_A^M \cdot N_u}, \quad (3)$$

где V_c – объем полимерного клубка, а V_A – обратная концентрация акцептора. Далее оценим количество звеньев полимера N_s , которые могут образовывать комплекс с молекулами акцептора, находящимися вблизи поверхности. Данная величина может быть оценена как количество звеньев полимера в приповерхностном слое толщиной $s = n \cdot d$, где d – длина звена, а n – параметр аппроксимации. Тогда N_s может быть легко найдено:

$$N_s = N_u \frac{R_g^3 - (R_g - n \cdot d)^3}{R_g^3}. \quad (4)$$

Также необходимо оценить количество молекул акцептора в непосредственной близости к поверхности клубка, то есть в слое над поверхностью толщиной r_A , равной среднему расстоянию между молекулами акцептора (рис.3):

$$N_{TNF} = \frac{4\pi [(R_g + r_A)^3 - R_g^3]}{3 V_A}. \quad (5)$$

В рамках данной модели именно это число молекул акцептора проникает в приповерхностный слой полимерного клубка и формирует СТС при $x < x_t$. Наконец, учитывая стехиометрию N , можно найти пороговую мольную долю акцептора x_t , исходя из условия отсутствия свободных полимерных звеньев в приповерхностном слое:

$$N \cdot N_{TNF} = N_s. \quad (6)$$

Дальнейшее увеличение концентрации акцептора ведет к проникновению молекул акцептора внутрь полимерных клубков.

Из выражений (2)–(6), было вычислено значение x_t как функции исходных концентраций C_0 с использованием следующих значений: $R_g = 21 \pm 3$ нм, $d = 0.65$ нм, $M_u = 276.4$, $M = 315$, число мономерных звеньев в цепи $N_u = 310$, максимальное значение стехиометрии $N = 0.5$. Если использовать $N < 0.5$, значение пороговой мольной доли акцептора x_t будет меньше. Поэтому рассчитанные значения x_t дают оценку сверху.

На рис.2 приведено сопоставление экспериментальных значений $x_t(C^0)$ и модельных кривых $x_t(C^0)$ для различных значений n , то есть различной толщины приповерхностного слоя $n \cdot d$. Теоретическая кривая при $n \approx 8$ лучше всего аппроксимирует экспериментальные данные. Следовательно, толщина приповерхностного слоя равна 5.2 нм, что составляет четверть R_g . Отметим, что вычисленная толщина близка к эффективной длине сопряжения МЕН-РРV [19, 20]. Таким образом, предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Рассмотренная выше модель является кинематической и связывает данные наблюдений с параметрами полимерного клубка и концентрациями донора и акцептора. В рамках данной модели динамическая природа различия характера комплексообразования внутри и на поверхности клубка не рассматривается. Это различие может быть вызвано нелинейными эффектами, которые могут влиять на структуру клубка. Например, при образовании СТС может измениться конформация цепи полимера, что, в

свою очередь, может изменить свойства СТС. Анализ динамики комплексообразования требует отдельных исследований.

Заключение. Обнаружено, что формирование межмолекулярного комплекса с переносом заряда в основном электронном состоянии в растворе смеси полупроводникового полимера и низкомолекулярного органического акцептора носит пороговый характер при увеличении концентрации акцептора. Показано, что стандартная модель, описывающая низкомолекулярные СТС, не согласуется с экспериментальными данными. Скачкообразное увеличение поглощения СТС приписано пороговому росту концентрации СТС, который может быть вызван особенностями формирования СТС между полимером и низкомолекулярным акцептором в растворе. Предложена кинематическая модель, согласно которой при низком содержании акцептора СТС формируется в основном в приповерхностном слое клубка, тогда как при высоких концентрациях акцептора молекулы акцептора проникают внутрь полимерных клубков, вовлекая в СТС внутренние звенья, что ведет к резкому увеличению концентрации СТС.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и педагогические кадры инновационной России” (госконтракт # 02.740.11.5155).

1. C. H. Lee, G. Yu, D. Moses et al., *Synth. Met.* **69**, 429 (1995).
2. R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, N. S. Sariciftci et al., *Synth. Met.* **70**, 1345 (1995).
3. P. Panda, D. Veldman, J. Sweelseen et al., *J. Phys. Chem. B* **111**, 5076 (2007).
4. A. A. Bakulin, A. N. Khodarev, D. S. Martyanov et al., *Synth. Met.* **147**, 221 (2004).
5. V. V. Bruevich, T. S. Makhmutov, S. G. Elizarov et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 104905/1 (2007).
6. J. J. Benson-Smith, L. Goris, K. Vandewal et al., *Adv. Funct. Mater.* **17**, 451 (2007).
7. L. Goris, K. Haenen, M. Nesladek et al., *J. Mater. Sci.* **40**, 1413 (2005).
8. K. Vandewal, A. Gadisa, W. D. Oosterbaan et al., *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2064 (2008).
9. T. Drori, C. X. Sheng, A. Ndobe et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037401 (2008).
10. S. G. Elizarov, A. E. Ozimova, D. Y. Paraschuk et al., *Proc. SPIE* **6257**, 293 (2006).
11. V. V. Bruevich, M. O. Osotov, and D. Y. Paraschuk, *J. Chem. Phys.* **131**, 094906/1 (2009).
12. D. Y. Paraschuk, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev et al., *JETP Letters* **81**, 467 (2005).
13. S. A. Grebenyuk, I. F. Perepichka, and A. F. Popov, *Spectrochimica Acta Part A* **58**, 2913 (2002).
14. D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, and N. I. Sokolov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 537 (1997).
15. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 1673 (1994).
16. K. Becker, E. Da Como, J. Feldman et al., *J. Phys. Chem. B* **112**, 4859 (2008).
17. T. Q. Nguyen, V. Doan, and B. J. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **110**, 4068 (1999).
18. W. Brown and T. Nicolai, *Colloids & Polymer Science* **268**, 977 (1990).
19. T. P. Nguye, V. H. Tran, P. Destruel et al., *Synthetic Metals* **101**, 633 (1999).
20. B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, and K. Mullen, *J. Chem. Phys.* **95**, 3191 (1991).