

两种可溶性聚乙炔衍生物的 飞秒发光动力学研究*

王 惠

K. S. Wong

(中山大学物理系, 广州 510275) (香港科技大学物理系, 九龙 香港)

摘 要 采用飞秒频率上转换技术测量了两种可溶性聚乙炔衍生物 poly(phenylacetylene) (PPA) 和 poly(1-phenyl-1-butyl) (PPB) 的发光动力学过程. 单取代的聚乙炔衍生物 PPA 显示出超快的发光弛豫(10~ 36 ps) 和大的发光光谱的红移(~ 160 meV). 双取代的聚乙炔衍生物 PPB 显示出较慢的发光弛豫(65~ 125 ps) 和较小的发光光谱的红移(~ 60 meV). 采用非均匀展宽态密度的无规行走理论对上述结果进行了分析.

关键词 聚乙炔衍生物, 飞秒发光, 动力学.

1 引 言

近年来, 聚合物发光二极管的研究引起了人们对一类一维共轭聚合物[如 poly(1-phenylene vinylene) (PPV) 等] 的发光性质的广泛兴趣. 由于聚合物的电致发光和光致发光均来源于激子的复合^[1], 所以, 研究聚合物的光激发的发光弛豫过程是了解这类聚合物中光诱导激子的复合机制以及它与聚合物分子结构和凝聚态结构的关系的重要手段. 到目前为止, 一类电发光性能好的聚合物如 PPV 的光致发光的动力学过程已得到了深入的研究^[1, 2].

本文报道另一类一维共轭聚合物——聚乙炔衍生物的飞秒发光动力学过程的研究. 较其它一维共轭聚合物, 聚乙炔衍生物具有可见区透明度高和环境稳定性较好等优点, 而且, 在一般的溶剂(如甲苯、四氢呋喃等)中具有很好的可溶性. 特别是最近, 聚乙炔衍生物显示了很强的电发光性质^[3]. 但进一步的研究也表明, 聚乙炔衍生物的分子结构特别是侧链的取代基的选取对其发光性质具有很大的影响^[4]. 为了弄清楚这一问题的原因, 本文选取了两种具有不同的侧链取代基的聚乙炔衍生物 PPA 和 PPB 为研究对象, 采用飞秒发光的频率上转换技术, 研究了它们的发光动力学过程, 并对所测的结果进行了讨论.

2 实 验

PPA 和 PPB 粉末状样品由香港科技大学化学系提供. 图 1 显示了这两种样品的分子结构. 实验中将 PPA 和 PPB 粉末分别溶于甲苯中, 浓度均为 20 mg/ml.

* 本论文全部实验在香港科技大学完成.

收稿日期: 1997-11-19; 收到修改稿日期: 1998-03-05

飞秒发光动力学过程的测量采用频率上转换技术^[5, 6]. 其中, 激光光源是一台克尔透镜锁模的钛宝石激光器, 其输出的激光通过啁啾脉冲放大获得脉宽约为 150 fs、光子能量为 1.62 eV 和重复频率为 1 kHz 的脉冲激光. 将此脉冲激光分成两束, 一束通过倍频作为激发光脉冲作用于样品, 其功率约为 300 μ W. 另一束作为参考光. 样品发出的荧光由两个抛物面镜收集后与参考光重叠聚焦于一和频晶体 BBO 上, 上转换信号由一单色仪收集, 通过锁相放大器存于计算机. 测量时, 通过改变参考光束的延迟时间获得瞬态发光信号. 实验中样品溶液置于一个厚度为 1 mm 的样品池中.

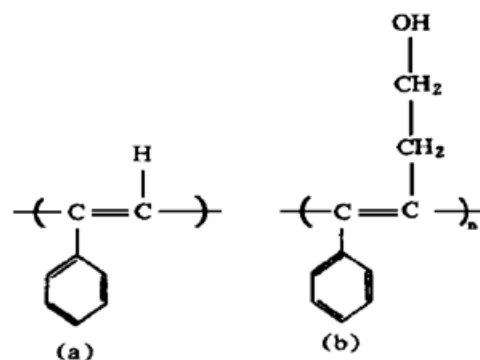


Fig. 1 Molecular structure of the materials studied: (a) poly (phenylacetylene), (b) poly (1-phenyl-1-butyne)

3 结果和讨论

图 2 显示了 PPA 和 PPB 的稳态发光光谱, 其中 PPA 显示了较宽的发光谱带, 并且相对 PPB 有约 0.16 eV 的红移.

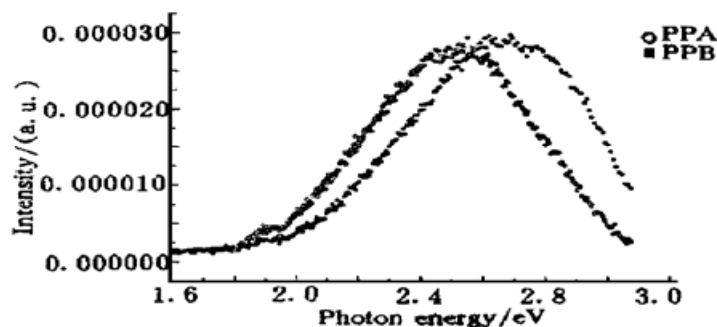


Fig. 2 Photoluminescence spectra of PPA and PPB excited at 3.23 eV

同时, 瞬态发光光谱的峰明显红移. 本文将瞬态发光光谱的峰作为延迟时间的函数, 给出了如图 4 所示实验曲线. 由图可见随着延迟时间变化, PPA 的最大红移显然为 160 meV, 远远大

图 3(a) 和图 3(b) 分别显示了 PPA 和 PPB 在不同延迟时间的发光光谱. 由图可见, 在激光脉冲作用时间内, PPA 和 PPB 均显示出了较强的发光, 表明随着光激发存在超快的振动弛豫, 其时间常数远远小于本实验所用激光脉冲的时间分辨率(300 fs). 随着延迟时间的增加, PPA 和 PPB 的瞬态发光光谱形状趋于稳态发光光谱. 同

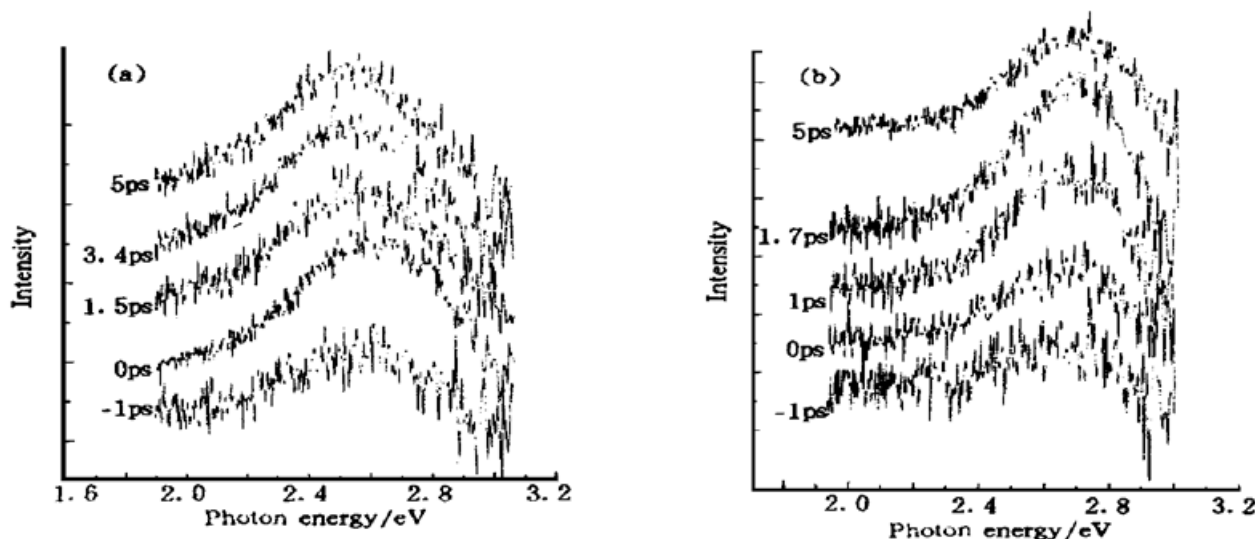


Fig. 3 Time resolved luminescence spectra of PPA (a) and PPB (b) after excitation with 500 fs laser pulses at 3.23 eV

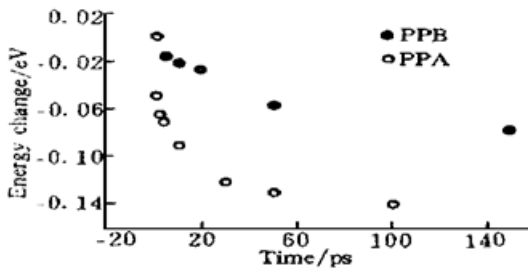


Fig. 4 Peak positions of the luminescence spectra of PPA and PPB versus delay time

于 PPB 的最大红移(~ 60 meV). 此外, 由图 4 可以看出, 两种样品特别是 PPA 的红移主要发生在初始的弛豫过程.

PPA 和 PPB 的发光弛豫过程如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 分别选择稳态发光光谱的峰和峰两侧作为测量的光谱位置, 测量了 PPA 和 PPB 在对应一个光谱位置的发光弛豫过程. 对于 PPA 来说, 发光的弛豫过程明显由两部分组成: 一是开始的快过程, 二是接着的慢过程, 而且随着光子能量的增加(由 $2.3 \rightarrow 2.5 \rightarrow 2.7$ eV),

快过程明显变得更快. 而接着的慢过程并没有显示出明显的对光子能量的依赖关系. 为了比较不同的快过程的快慢, 定义了一个时间常数 τ_0 为发光峰衰变为 $1/e$ 所需的时间. 对应于 2.7 eV、 2.5 eV 和 2.3 eV 的光子能量, τ_0 分别为 10 ps、 20 ps 和 36 ps. 用一个 e 指数形式的函数拟合了慢过程, 对应于上述三个光子能量的时间常数约为 180 ps. 对于 PPB, 没有观察到类似于 PPA 的初始的快过程, 但发光弛豫过程的快慢明显与光子能量成正比, 用一个 e 指数函数形式对这三个过程进行了拟合, 对应光子能量 2.8 eV、 2.7 eV 和 2.5 eV, 衰变时间常数分别为 65 ps、 75 ps 和 105 ps.

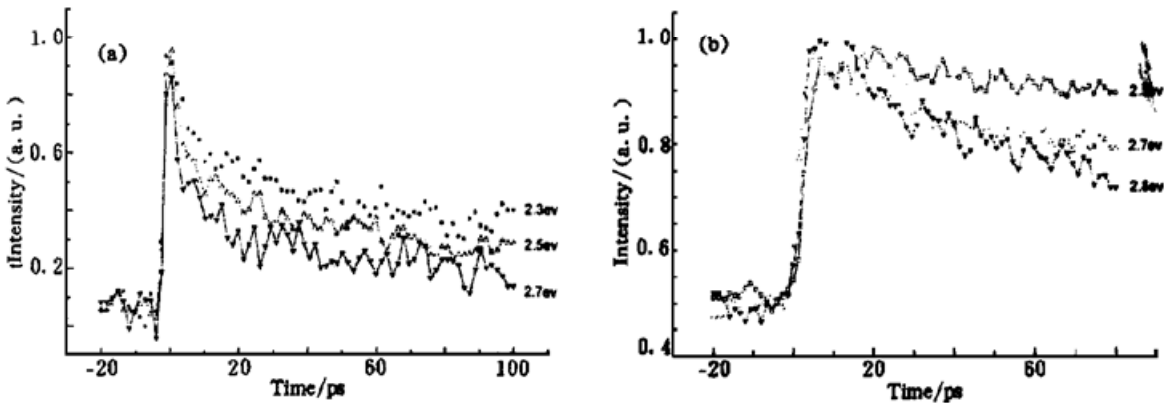


Fig. 5 Transient luminescence decay of PPA (a) and PPB (b) at different luminescence energies

基于高聚物发光弛豫过程的非均匀展宽态密度(DOS)中的无规行走理论^[7], 本实验所用的 PPA 和 PPB 具有较高浓度(20 mg/ml), 导致分子聚集体的形成^[8]. 而分子聚集体中分子分布的无序化, 可导致光激发所形成的激子从共轭长度较短(能量高)的分子弛豫到共轭长度较长(低能量)的分子, 如此, 激子的迁移必然导致该材料瞬态发光光谱的红移, 同时, 这种激子的无辐射衰变还会加快高能量分子的发光弛豫. 这由图 4 和图 5 可以看出.

PPA 和 PPB 发光动力学过程的差别主要来源于两者不同的侧链的长度. 对于 PPB, 分子的侧链较长, 从而导致分子的间隙较大, 其结果将阻碍激子在分子间的迁移, 这与实验上观察到 PPB 较小的红移和慢的发光弛豫过程完全符合.

总之, PPA 和 PPB 的发光动力学过程的研究结果表明, 聚乙炔衍生物的发光性质强烈地受其分子侧链的长度的影响. 侧链较长的 PPB 具有比 PPA 长得多的发光寿命, 因而应当具有更高的发光效率. 进一步的实验和理论研究将为开发一类新型的发光材料提供依据.

参 考 文 献

- [1] Lemmer U, Mahrt R F, Wada Y *et al.*. Time-resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(22) : 2827~ 2829
- [2] Kersting R, Lemmer U, Mahrt R F *et al.*. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(24) : 3820~ 3823
- [3] Sun R, Masuda T, Kobayashi T. Green electroluminescent emission from substituted polyacetylenes. *Jpn. Appl. Phys.*, 1996, **35**(11A) : L1434~ L1437
- [4] Sun R, Masuda T, Kobayashi T. Blue electroluminescence of substituted polyacetylenes. *Jpn. Appl. Phys.*, 1996, **35**(3) : L1673~ L1676
- [5] Shah J, Damen T C, Deveaud B *et al.*. Subpicosecond luminescence spectroscopy using sum frequency generation. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(19) : 1307~ 1309
- [6] Shah J. Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **QE-24**(2) : 276~ 288
- [7] Alexander S, Bernasconi J, Schneider W R *et al.*. Excitation dynamics in random one-dimensional systems. *Rev. Mod. Phys.*, 1981, **53**(2) : 175~ 198
- [8] Chen Jutao, Yu Zhenxin. Picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy study of aggregation of porphyrin derivative Mn(3, 4-OMETPPO) 11. *Appl. Phys. (B)*, 1990, **13**(50) : 313~ 318

Femtosecond Study of Luminescence Dynamics of Two Kinds of Soluble Polyacetylene Derivatives

Wang Hui

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

K. S. Wong

(Department of Physics, Hongkong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hongkong)

(Received 19 November 1997; revised 5 March 1998)

Abstract Femtosecond luminescence dynamics of poly (phenylacetylene) (PPA) and poly (1-phenyl-1-butyl) (PPB) were investigated. PPA shows much larger red shift (~ 160 meV) of luminescence spectrum than PPB (~ 60 meV). Ultrafast energy-dependent luminescence decay was observed in PPA, but it is absent for PPB. We attribute the luminescence dynamics observed in PPA and PPB to the exciton migration within the inhomogeneous distribution of conjugated chains. The length of side groups plays an important role in the luminescence dynamics of substituted polyacetylenes.

Key words substituted polyacetylenes, femtosecond luminescence dynamics.