

文章编号 : 0253-2239(2002)08-0916-05

PPV 衍生物的激发态动力学特性研究*

马国宏¹⁾²⁾ 郭立俊¹⁾²⁾ 杨毅¹⁾²⁾ 钱士雄^{1),**} 何谷峰³⁾ 李永舫³⁾

(1), 复旦大学物理系, 上海 200433
(2), 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433
(3), 中国科学院化学研究所, 北京 100080

提要: 利用共振飞秒光学克尔效应研究了 C_{10} -PPV 溶液的非线性光学响应。实验结果表明, 在共振激发条件下, C_{10} -PPV 的光学克尔效应信号表现为快速上升和随后的弛豫过程, 其弛豫过程由两部分组成, 一个 200 fs 的快过程和 一个 400 ps 的慢过程。通过比较 C_{10} -PPV 和掺杂 C_{60} 后的 C_{10} -PPV 荧光光谱, 400 ps 的慢过程可归属为聚合物链内单重态激子在不同共轭段间的迁移过程。

关键词: 共轭聚合物; 激子; 激发态; 激子迁移

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

以 PPV 为代表的一维共轭聚合物具有许多优异的光电特性, 如大的三阶非线性光学极化率、极快的响应时间、高的光致和电致发光效率以及具有高增益的激光行为, 因而受到研究人员的关注^[1~7]。此外, 它为人们研究低维体系而提出的各种理论提供了理想的实验材料^[8]。但到目前为止, 对其光电特性的认识仍未统一, 存在不少分歧, 诸如吸收和荧光峰存在大的斯托克斯位移而其荧光效率却很高、吸收光谱很宽而发射谱相对较窄, 以及发射光谱的位置几乎与激发光的波长没有关系等等^[9,10]。对这些现象的合理解释需要详细考察其激发态的形成和弛豫特性。飞秒激光技术的成熟, 为研究其激发态的超快特性提供了可能。

由于聚合物存在强的电子-声子耦合^[11], 在共振激发情况下, 导致局部分子构型的快速弛豫(约 10^{-13} s), 其结果会形成非线性光学元激发, 如孤子、激子、极化子和双极化子等^[12]。反过来, 分子构型的改变会影响其电子能级结构, 从而导致振子强度的变化, 这样会引起非线性光学响应的增强。时间分辨光学克尔效应是研究材料三阶非线性光学响应的有效手段之一, 当抽运光的波长位于材料的吸收带内时, 由于激发态的参与, 光学克尔效应信号会有

很大的增强; 此外, 由于对光学克尔效应信号贡献的不同机制有其特征响应时间, 利用飞秒脉冲高的时间分辨特性, 可以将各种非线性响应机制分开, 因此利用共振飞秒光学克尔效应技术可以研究材料的激发态超快响应的各种过程。

本文利用共振光学克尔效应方法研究 PPV 的一种衍生物 C_{10} -PPV[聚(2-甲氧基-5-癸氧基-1,4-苯己炔)]的激发态弛豫特性。结果表明, C_{10} -PPV 共振光学克尔效应信号表现为一个很快的上升过程和随后的一个快衰减和一个慢衰减过程。很快的上升过程可归属为激子的形成过程, 随后的快衰减过程来源于 π 电子云的响应和激子-声子的相互作用。结合吸收和荧光光谱结果, 几百皮秒的慢过程可以归属为激子在共轭链间的迁移。

2 实 验

C_{10} -PPV 样品的合成参阅文献^[13], 其平均相对分子质量为 30000 ~ 100000。不同浓度的溶液是将适量的 C_{10} -PPV 溶解于一定体积的氯仿溶剂中, 在室温下搅拌数小时获得。 C_{60} 购买于武汉大学, 其纯度在 99.9% 以上。

吸收光谱由 UV3101-PC 分光光度计测量; 荧光光谱在 SPEX F212 双光栅荧光光谱仪上测量。激发光源为 500 W 的氙灯, 氙灯发出的连续的白光经光栅分光后作为激发光照射到样品上, 样品发射的荧光经过另一光栅色散后被光电倍增管接收, 光

* 国家自然科学基金(69977008、29890216)资助课题。

** E-mail: sxqian@fudan.edu.cn

收稿日期: 2001-05-21; 收到修改稿日期: 2001-07-05

电倍增管的输出信号由计算机采集并处理。

双色光学克尔效应实验装置:钛宝石激光器输出的激光脉冲持续时间为 120 fs,中心波长为 800 nm,平均功率 400 mW 经 0.5 mm 厚的 BBO 晶体倍频后由一束分束器分成两束光。透射的 400 nm 的倍频光作为抽运光经一光学延迟器后由一焦距为 5 cm 的透镜会聚到样品上。反射的探测光(800 nm)经起偏器 P_1 后与抽运光一同由透镜会聚到样品的同一点。透过样品的探测光经过一个与 P_1 偏振方向正交的检偏器 P_2 后由光电倍增管接收,光电倍增管输出的电信号经锁相放大器放大后由计算机存储。抽运光和探测光的偏振方向间的夹角为 45° ,通过光学延迟线可以调节两束光程的相对延迟,从而得到飞秒时间分辨的光学克尔效应信号。其光学克尔效应实验光路安排和两束光的偏振方向的设置分别如图 1(a)和图 1(b)所示。

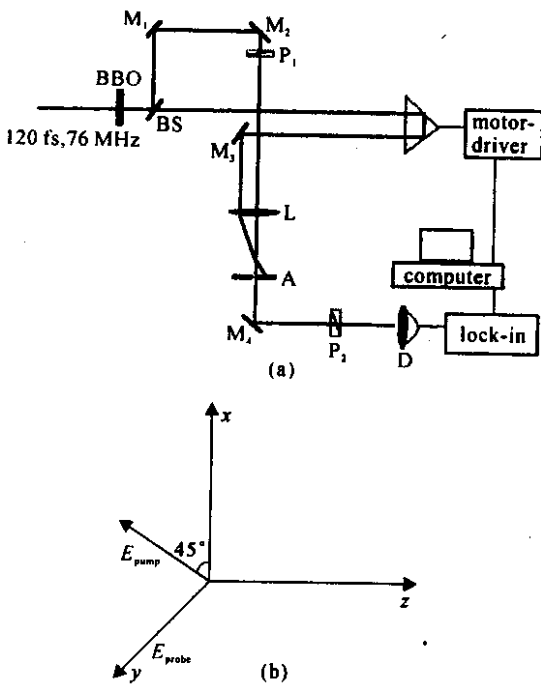


Fig.1 (a) The experimental setup of resonant OKE. A: reflective mirror; BS: beam splitter; P: polarizer; L: focal lens; A: aperture; D: detector; (b) The polarization configuration of pump and probe beam

光学克尔效应的实验装置中,探测器前放置一检偏器,其偏振方向与探测光的偏振方向垂直,由于抽运光诱导介质的各向异性^[14],当探测光通过该介质时,其偏振方向发生变化而可以透过检偏器产生光学克尔效应信号,其信号强度 I_s 与三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的模平方成正比,也与入射光强 I_i 的三次方成正比,其关系式如(1)式所示^[5]:

$$I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_i^3 [(1 - e^{-\alpha L}) (\alpha L)^2 e^{-\alpha L} n^4]. \quad (1)$$

其中 L 为样品的有效长度, n 和 α 分别为样品的折射率和线性吸收系数。

实验中通常利用标准样品作参比,则样品的 $\chi^{(3)}$ 的模可由(2)式进行计算^[16]:

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} (I_s/I_r)^{3/2} (n_s/n_r) (L_r/L_s) R, \quad (2)$$

$$R = \exp(-\alpha L/2) [1 - \exp(-\alpha L)] \alpha L, \quad (3)$$

其中 $\chi^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}$, I 为时间零点处光学克尔效应信号的强度, R 为考虑到材料的线性吸收而引入的修正系数,下标 r 和 s 分别代表参考样品 CS_2 和 C_{10} -PPV。如 $\chi_r^{(3)}$ 为 CS_2 的三阶非线性光学极化率。

3 结果和讨论

C_{10} -PPV 的分子结构和吸收光谱如图 2 所示。从其分子结构上可以看出, C_{10} -PPV 为三个苯环和一羰基的共聚物,苯环之间通过共轭键相连,这种结构决定了 C_{10} -PPV 分子链具有较弱的刚性,分子的主链容易折叠导致平均共轭长度较短。在共轭聚合物中,各种有效共轭(共轭段)并不相同,而是存在一定的分布而形成态密度分布,不同的长度共轭段会吸收频率不同的光子^[15],共轭段长度越长,其吸收光的频率就越低,因而聚合物的吸收光谱一般比较宽。图 2 的吸收光谱可看出, C_{10} -PPV 的吸收位于近紫外,表明这种分子的共轭段的长度较短。此外,其吸收光谱并不是连续的而是有结构的,各个峰的位置分别为 243 nm、294 nm 和 344 nm。相邻两吸收峰位置差均为 2000 cm^{-1} ,来源于基态 $C=C$ 振动。由于其分子主链的刚性较弱,导致基态的 $C=C$ 振动较强,从吸收光谱上已经可以清楚地分辨出来。在一些刚性较弱的梯型共轭聚合物中,也观察到类似的基态 $C=C$ 振动而引起的吸收光谱的结构^[16]。

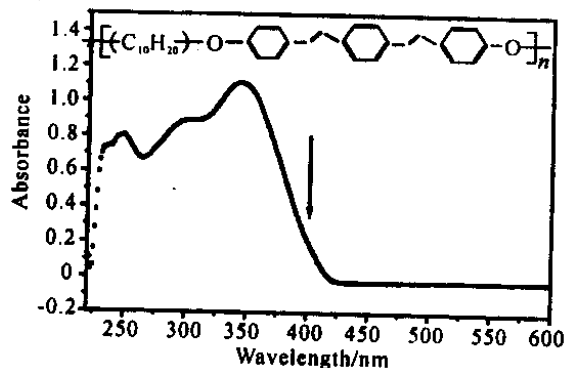


Fig.2 The absorption spectrum of C_{10} -PPV solution in chloroform, the molecular structure is shown in the figure

图 3 是 C_{10} -PPV 氯仿溶液双色光学克尔效应的实验曲线, W 为质量分数, 图中同时给出了溶剂氯仿和纯 C_{10} -PPV 的光学克尔效应(C_{10} -PPV 溶液减去氯仿)响应曲线。氯仿的光学克尔效应响应曲线表现为几乎对称的结构, 为快的上升和快的下降过程, 而 C_{10} -PPV 则表现为一根快的上升过程, 然后是一个快的弛豫过程和一个慢的弛豫过程, 其中快过程为 200 fs 左右, 慢过程的时间常数为 400 ps。由于激发光的波长为 400 nm, 位于 C_{10} -PPV 的吸收带内, 因而对光学克尔效应信号的贡献主要来源于激发态粒子的布居。很快的上升沿是激发态的形成过程, 快的弛豫过程来源于两个部分的贡献: 共轭的 π 电子云和电子-声子的相互作用。共轭聚合物中 π 电子对光场的响应一般在飞秒量级, 在非共轭光学克尔效应实验中, 该部分的贡献起主要作用。由于 C_{10} -PPV 聚合物分子中声子振动很强, 存在极强的电子-声子耦合, 这种耦合很快退激到电子的平衡态而形成电子-空穴对, 即激子, 也有可能形成带电的极化子或极化子对。这种电子-声子耦合对非线性光学激发的贡献其它文献中也有报道。

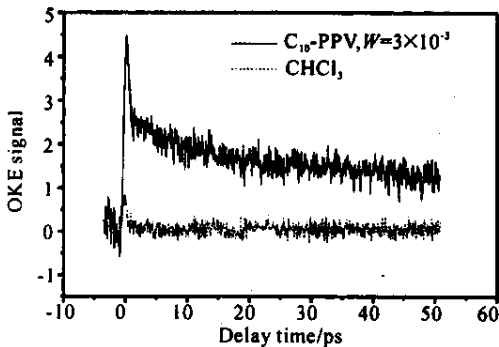


Fig. 3 The OKE response of C_{10} -PPV solution and solvent (chloroform)

对于共轭聚合物, 光激发下, 可以形成各种元激发, 如孤子、极化子和极化子对、激子及三重态激子等。这些元激发都会对图 3 中光学克尔效应响应的慢过程有贡献。孤子作为元激发可以排除, 因为 C_{10} -PPV 的基态是非简并的, 这不符合孤子形成的条件。对于一些基态简并的共轭聚合物, 如聚乙炔 (PA), 反式-PA 的单键和双键互换形成 A 相和 B 相, 而 A 相、B 相的基态能量完全一样, 即其基态是简并的。而顺式-PA 中的 A 相、B 相的能量不等, 人们已经从理论和实验角度较详细地讨论了反式和顺式-PA 中的激发态特性, 并推广到一般的共轭聚合物中, 即当基态有简并时, 激发态可以出现孤子, 而

基态没有简并时, 激发态不可能出现孤子, 而只可能出现极化子和激子等元激发粒子^[17-19]。激发态三重态作为元激发也可以排除, 因为形成三重态需要一定的时间(在 PPV 的衍生物中一般需要几百皮秒), 三重态形成来源于单重激发态至三重激发态的系间交叉 (ISC) 过程, 因而三重态的形成时间取决于单重激发态到三重激发态间的系间交叉速率, 这可以通过分析单重激发态的寿命得到。我们对多种 PPV 的时间分辨荧光的测量结果表明单重激子态的寿命一般在数百皮秒^[20], 而光学克尔效应极快的上升沿表明三重态不可能形成如此之快, 故可以排除三重态的影响。因此, 慢过程只可能来源于单重态激子或极化子的贡献。极化子和极化子对一般来源于聚合物分子间的相互作用而导致分子间的电荷转移所形成。一般认为在聚合物薄膜中, 由于聚合物分子间距离较近, 其间的相互作用较强而容易引起分子间的电荷转移, 故极化子和极化子对在聚合物薄膜中产生。在我们的实验中, C_{10} -PPV 的氯仿溶液的浓度约为 2 mg/ml, 在溶液中 C_{10} -PPV 分子可以认为是孤立的, 它们之间不存在相互作用或相互作用很小, 因而可以排除极化子和极化子对光学克尔效应信号的贡献。通过以上分析, 我们认为, 对光学克尔效应信号的贡献主要来源于分子内的单重态激子。其几百皮秒的各向异性弛豫时间是缘于单重态激子在分子链间迁移的过程, 即激子由具有高能量的短的共轭段迁到能量低的长的共轭段。

当入射光的波长处于 C_{10} -PPV 的吸收带内时, 只有吸收相应于该波长的 C_{10} -PPV 共轭段被激发, 随后激发态粒子向长的共轭段迁移, 这种激子迁移过程一直继续下去, 直至达到能量的最低点而以辐射跃迁形式复合或经系间交叉过程转移至三重态, 所以发射峰相对于吸收峰会相当大的红移。激子在共轭链间的迁移过程中, 如果遇到缺陷, 则激子会以无辐射跃迁形式复合。在聚合物链间引入大量的缺陷将会导致聚合物荧光的淬灭, 而且, 激子在复合前的迁移路程会缩短, 导致聚合物荧光发射峰的蓝移。因此, 通过对聚合物进行掺杂并观察其荧光发射峰的移动可以进一步证实激子迁移的假设。已经证明, C_{10} 分子和 PPV 聚合物之间存在效率极高的激发传递过程^[3, 21], 因此, 我们选用 C_{60} 分子对 C_{10} -PPV 进行掺杂, 以证明 C_{10} -PPV 分子中激子迁移过程的存在。

图 4 是 C_{10} -PPV 和掺杂 5% C_{60} (C_{60} 与 C_{10} -PPV

的质量比)的 C_{10} -PPV 的发射光谱。在 370 nm 光激发下,纯 C_{10} -PPV 的发射峰位于 428 nm、463 nm 和 492 nm, C_{10} -PPV 的相邻两个发射峰位置差分别为 35 nm 和 29 nm, 小于基态 $C=C$ 振动频率(波数约 2000 cm^{-1}), 表明激发态的 $C=C$ 振动频率比基态相应的振动频率为小。此外, 相邻两个发射峰位置之差(35 nm 和 29 nm)并不相等, 这可能是由于激发态 $C=C$ 键的振动受分子的位形影响的结果。而掺杂 5% C_{60} 后的 C_{10} -PPV 的荧光被淬灭了近两个量级, 其发射峰的位置分别为 426 nm、455 nm 和 481 nm, 相对于纯 C_{10} -PPV 分别蓝移了 2 nm、8 nm 和 11 nm。从图 4 中还可以看出 C_{60} 对 C_{10} -PPV 各个发射峰的淬灭效率并不一致, 对长波发射峰(463 nm 和 492 nm)的淬灭效率较高, 尤其是对 492 nm 处的荧光发射峰淬灭更高; 此外, 掺杂 C_{60} 分子后, C_{10} -PPV 各个发射峰的位置也各不相同, 短波发射峰移动较少(428 nm \rightarrow 426 nm), 而长波发射峰移动较多(492 nm \rightarrow 481 nm)。

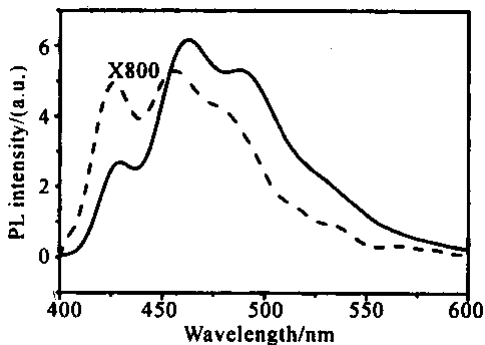


Fig. 4 The photoluminescence spectra of pure C_{10} -PPV (solid line) and 5% C_{60} doped C_{10} -PPV (dot line) solution in chloroform with 370 nm excitation

掺杂 C_{60} 和 C_{10} -PPV 的荧光蓝移表明其激发态粒子在聚合物链间的迁移行为。对于没有缺陷的理想一维共轭聚合物链, 光激发后形成的激发态粒子-激子可以在不同的聚合段之间迁移, 直到能量最低即最长的共轭段处以辐射跃迁的形式复合。所以理想的共轭聚合物虽然存在很大的斯托克斯位移但其发光效率却可以很高。但如果将杂质引入聚合物链, 杂质会成为激子的捕获陷阱而以无辐射跃迁形式复合, 因而激子迁移的路径受到限制引起发射光谱的蓝移并使荧光发射效率明显降低。从图 4 中可以看出, C_{60} 分子对 C_{10} -PPV 发射光谱的影响在长波处要比短波处明显, 如 492 nm 的淬灭效率和蓝移程度都比 426 nm 和 428 nm 处明显, 这更进一步表明了激子在 C_{10} -PPV 链内的迁移情况。

利用飞秒荧光上转化方法, Kersting 研究了 PPV 薄膜的激发态动力学行为^[22], 他们报道了飞秒时域内瞬态荧光的红移和激发态寿命依赖于探测波长的实验结果。由此他们认为 PPV 中的元激发是费仑克尔-万尼尔型激子, 而非带电的极化子。瞬态荧光的红移是激子在不同长度的共轭链间迁移所致。Hayes 以及 Kobayashi 等^[23, 8]分别报道了类似的结果。通过选取合适的共轭聚合物, Kobayashi^[8]报道的激子在聚合物链内的迁移时间可以长达几百皮秒。List 等^[24]将染料分子掺杂到一种梯状 PPV 中, 也观察到了 PPV 的荧光峰的蓝移现象。

总之, 利用飞秒共振光学克尔效应方法, 我们研究了 C_{10} -PPV 溶液的超快非线性光学响应。光学克尔效应响应表现为两个不同的弛豫过程: 一个 200 fs 的超快过程可归属为共轭 π 电子响应和电子-声子耦合过程, 而随后 400 ps 的慢过程来源于激发态的贡献。通过对纯 C_{10} -PPV 和掺杂 C_{60} 和 C_{10} -PPV 的荧光光谱的变化的分析, 我们认为, 主导其激发态弛豫过程的主要机制是激子在不同共轭段间的迁移过程。同时, 我们的研究表明, 共振光学克尔效应技术是研究激发态各向异性弛豫过程机制的直接而又灵敏的方法。

参 考 文 献

- [1] Kraabel B, Joffre M, Lapersonne-Meyer C *et al.*. Singlet exciton relaxation in isolated polydiacetylene chains studied by subpicosecond pump-probe experiments. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **58**(7):15777 ~ 15788
- [2] Cerullo G, Stagra S, Nisoli M *et al.*. Excited-state dynamics of poly(p-phenylene)-type ladder polymers at high photoexcitation density. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **57**(20):12806 ~ 12811
- [3] Yu G, Gao J, Hummelen J C *et al.*. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, **270**(5243):1789 ~ 1791
- [4] Brouwer H J, Krasnikov V V, Pham T A *et al.*. Stimulated emission from vacuum-deposited thin films of a substituted oligo(p-phenylene vinylene). *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(5):708 ~ 710
- [5] Pang Y, Samoc M, Prasad P. Third-order nonlinearity and two-photon-induced molecular dynamics: femtosecond time-resolved transient absorption, Kerr gate, and degenerate four-wave mixing studies in poly(p-phenylene vinylene)/sol-gel silica film. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(3):5282 ~ 5290
- [6] Schon J H, Kloc C, Dodabalapur A *et al.*. An organic solid state injection laser. *Science*, 2000, **289**(5479):599 ~ 601

- [7] Hide F , Diaz-Garcia M A , Schwartz B J *et al.*. Semiconducting polymers : A new class of solid-state laser materials. *Science* ,1996 ,**273**(5283):1833 ~ 1836
- [8] Kobayashi T , Hamazaki J , Arakawa M *et al.*. Self-trapped exciton dynamics in highly ordered and disordered films of polythiophene derivative. *Phys. Rev. (B)* ,2000 ,**62**(13) :8580 ~ 8583
- [9] Nguyen T Q , Doan V , Schwartz B J. Conjugated polymer aggregates in solution : Control of interchain interactions. *J. Chem. Phys.* ,1999 ,**110**(8) :4068 ~ 4078
- [10] Kraabel B , McBranch D W. Subpicosecond study of excitons in a phenylenevinylene conjugated polymer : exciton-exciton interactions and infrared photoinduced absorption fractures. *Chem. Phys. Lett.* ,2000 ,**330**(3 ~ 4) :403 ~ 409
- [11] Kohler A , dos Santos D A , Beljonne D *et al.*. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature* ,1998 ,**392**(6679) :903 ~ 906
- [12] Rakhmanova S V , Conwell E M. Polaron dissociation in conducting polymers by high electric fields. *Appl. Phys. Lett.* ,1999 ,**75**(11) :1518 ~ 1520
- [13] Burn P L , Kraft A , Baigent D R *et al.*. Chemical tuning of the electronic properties of poly(p-phenylenevinylene)-based copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* ,1993 ,**115**(12) :10117 ~ 10124
- [14] Shen T R. *Principles of Nonlinear Optics* (非线性光学原理). Gu Shijie Transl. . Beijing :Science Press ,1987. 317 ~ 320
- [15] Brunner K , Tortschanoff A , Warmuth C *et al.*. Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in π -conjugated polymers. *J. Phys. Chem. (B)* ,2000 ,**104**(16) :3781 ~ 3790
- [16] Kersting R , Mollay B , Rusch M *et al.*. Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly (phenylenevinylene) : Luminescence dynamics and lifetime spectra. *J. Chem. Phys.* ,1997 ,**106**(7) :2850 ~ 2864
- [17] Kohler B E , Woehl J C. Effect of electrostatic fields and potentials on the electronic energies of conjugated organic molecules. *J. Phys. Chem. (A)* ,1999 ,**103**(14) :2435 ~ 2445
- [18] Yan M , Rothberg L J , Papadimitrakopoulos F *et al.*. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Phys. Rev. Lett.* ,1994 ,**73**(5) :744 ~ 747
- [19] Kobayashi T , Yoshizawa M , Stamm U *et al.*. Relaxation dynamics of photoexcitations in polydiacetylenes and polythiophene. *J. Opt. Soc. Am. (B)* ,1990 ,**7**(8) :1558 ~ 1578
- [20] Ma Guohong , Qian Shixiong , Lei Hong *et al.*. Investigations of singlet exciton migration in conjugated polymer by picosecond time-resolved photoluminescence. *Chin. Phys. Lett.* ,2001 ,**18**(4) :944 ~ 947
- [21] Guo Lijun , Ma Guohong , Shan Fukai *et al.*. Photoinduced charge transfer in MBB-PPV/C₆₀ composite films. *Chin. Phys. Lett.* ,2000 ,**17**(4) :829 ~ 831
- [22] Kersting R , Lemmer U , Mahrt R F *et al.*. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.* ,1993 ,**70**(24) :3820 ~ 3823
- [23] Hayes G R , Samuel I D W. Excitons dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Phys. Rev. (B)* ,1995 ,**52**(16) :R11569 ~ R11572
- [24] List E J W , Creely C , Leising G *et al.*. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. *Chem. Phys. Lett.* ,2000 ,**325**(1 ~ 3) :132 ~ 138

Investigations of Excited State Dynamics of a PPV Derivative Using Ultrafast Kerr Spectroscopy

Ma Guohong¹⁾²⁾ Guo Lijun¹⁾²⁾ Yang Yi¹⁾²⁾ Qian Shixiong¹⁾ He Gufeng³⁾ Li Yongfang³⁾
 (1) , Physics Department , Fudan University , Shanghai 200433
 (2) , National Lab. of Applied Surface Physics , Fudan University , Shanghai 200433
 (3) , Institute of Chemistry , The Chinese Academy Sciences , Beijing 100080

(Received 21 May 2001 ; revised 5 July 2001)

Abstract : Nonlinear optical response of C₁₀-PPV solution was investigated by using the resonant femtosecond optical Kerr effect (OKE) method. The experimental results revealed that the OKE signal showed an ultrafast rising followed by a fast and a slow relaxation process with time constant of 200 fs and 400 ps , respectively. By analysing the photoluminescence spectra of C₁₀-PPV and C₁₀-PPV doped with C₆₀ , it is suggested that the 400 ps slow component can be assigned to the singlet exciton migration among different conjugated segments inside polymer.

Key words : conjugated polymer ; exciton ; excited state ; exciton migration