

文章编号: 0253-2239(2006)06-0865-4

一种新型卟啉侧链聚合物的飞秒荧光动力学*

王 惠¹ 张 伟¹ 余汉城² 黄锦汪^{1,2} 林位株¹ 计亮年^{1,2}

(¹ 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)
(² 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 研究了一种新型的卟啉侧链聚合物丙烯腈-丙烯酸卟啉酯共聚物 {poly[porphyrin acrylate-acrylonitrile] (p[(por)A-AN])} 的链间和链内的卟啉分子的相互作用对聚合物薄膜发光性质的影响。通过采用飞秒荧光光谱技术测量了 p[(por)A-AN] 薄膜的荧光动力学过程。测量结果表明: 纯 p[(por)A-AN] 薄膜 (~450 ps) 显示出了比混合物薄膜 p[(por)A-AN]/polystyrene (PSE) (~1.3 ns) 快得多的荧光弛豫过程。而 p[(por)A-AN]/PSE 混合物薄膜显示出较纯 p[(por)A-AN] 薄膜增强的荧光效率。增加 p[(por)A-AN] 分子内卟啉侧链基团的浓度导致纯 p[(por)A-AN] 薄膜和 p[(por)A-AN]/PSE 混合物薄膜的荧光效率的增强和寿命 (由近 26 ~ 36 ps) 的增加。分子间和分子内卟啉侧链基团之间的无辐射能量转移和分子内卟啉侧链基团的旋转运动在 p[(por)A-AN] 的荧光动力学过程中起着重要的作用。

关键词: 发光学; 荧光动力学过程; 飞秒技术; 卟啉侧链聚合物

中图分类号: O43 文献标识码: A

Femtosecond Fluorescence Dynamics in a Novel Porphyrin Side-Chain Polymer

Wang Hui¹ Zhang Wei¹ Yu Hancheng² Huang Jinwang² Lin Weizhu¹ Ji Liangnian^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)
(² Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: Effect of interchain and intrachain interactions of porphyrins on the luminescence property of a novel porphyrin side-chain polymer, poly[porphyrin acrylate-acrylonitrile] (p[(por)A-AN]) is studied. By femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy, transient photoluminescence dynamic process in p[(por)A-AN] is measured. The luminescence efficiency and lifetime are decreased upon going from the pure films to the dilute blended films from 450 ps to 1.3 ns for the lifetime, which are enhanced and increased from ~26 ps to ~36 ps for the lifetime by increasing the concentration of the porphyrin sidechain groups from 8% to 15%. The energy transfer without irradiation between the porphyrin chromophores and the rotation of the porphyrin side-chain groups in the p[(por)A-AN] molecules play important roles in the luminescence dynamics in the p[(por)A-AN] films.

Key words: luminescence; fluorescence dynamic process; femtosecond technique; porphyrin side-chain polymer

1 引 言

聚合物发光器件 (PLED) 的研究已取得了很大的进展^[1~3]。然而要实现聚合物发光器件的商业化生产, 还需要解决许多问题^[4]。例如, 现有的聚合物发光材料, 如 PPV 及其衍生物等, 由于膜内分子链具有长度分布的不均匀性的特点, 导致聚合物发光光谱的红移和谱带的展宽^[5,6], 同时, 还导致聚合物

发光的寿命和效率的减小。而将一些有机发色团通过掺杂或共聚的方法与聚合物形成混合物或共聚物则有可能改进聚合物的发光性能及颜色的纯度^[7,8]。卟啉化合物是一类典型的有机发光材料, 与其它有机发光材料相比具有较高的荧光效率^[7], 特别是能发射纯度很高的红光, 有希望用于有机发光器件。然而, 通常的小分子卟啉化合物具有很难制

* 国家自然科学基金(60478013, 20571089)、广东省自然科学基金(05101819)和博士点基金(20040558031)资助课题。

作者简介: 王 惠(1962~), 女, 博士, 主要从事有机和生物光电材料的超快过程和器件研究。E-mail: stsw@zsu.edu.cn

收稿日期: 2005-09-01; 收到修改稿日期: 2005-11-03

备成膜,以及容易形成 $\pi-\pi$ 聚集体而导致固态的卟啉化合物的荧光猝灭^[7,8]的缺点。因此,有关将卟啉化合物用于有机和聚合物发光器件的报道很少。

通过将卟啉分子作为电致发光聚合物 PPV 的侧链基团和作为树枝状大分子的核^[7-9],已制备出一类新型的发光材料,并已观察到纯红色的电致发光,但发光机理不清楚,发光效率与纯 PPV 聚合物相比还较低,材料的可溶性也有待改进。

由于光致发光与电致发光均来源于单激子的辐射复合过程。所以,通过研究聚合物光致发光过程。可以了解和掌握激子弛豫的动力学过程以用于改进聚合物电致发光的性能。本文报道一种新型的卟啉侧链聚合物炳烯腈-丙烯酸-卟啉酯共聚物 poly[porphyrin acrylate-acrylonitrile](p[(por)A-AN])的光致发光动力学过程研究。通过分子设计和掺杂等方法,主要研究 p[(por)A-AN]分子链间的距离和分子内卟啉侧链基团之间的距离对 p[(por)A-AN]薄膜的发光性能的影响。研究表明:随着分子链间距离的增加,p[(por)A-AN]薄膜的发光寿命和效率明显有所提高。而随着 p[(por)A-AN]分子内卟啉侧链基团之间的距离增加,p[(por)A-AN]薄膜的荧光寿命和效率却明显降低。讨论了上述动力学过程的来源以及作为聚合物发光器件的应用前景。

2 实 验

p[(por)A-AN]由中山大学化工学院化学系提供,通过卟啉(porphyrin)和丙腈(acrylonitrile)共聚形成聚合物。其中,卟啉侧链基团是通过共价键与主链相连接,卟啉基团沿分子主链的摩尔分数分别取 15%和 8%。图 1 所示是 p[(por)A-AN]的分子结构式。纯的 p[(por)A-AN]薄膜是将 p[(por)A-AN]粉末状样品溶解于 N-N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide)(DMF)中,通过甩胶成膜。p[(por)A-AN]/polystyrene 混合物薄膜是将 p[(por)A-AN]与聚苯乙烯(polystyrene,缩写为 PSE)按质量比 1:9溶于 DMF 中,然后通过甩胶成膜。所有薄膜样品的膜厚约为 2 μm 。

飞秒荧光动力学测量中所用光源是一台主动锁模的钛宝石激光器。脉冲宽度 100 fs,重复频率 80 MHz和波长 800 nm 的激光脉冲,经过倍频后获得波长为 400 nm、平均功率约为 6 mW 的激光脉冲用来激发样品。样品所发荧光通过一组透镜收集后由一台飞秒条纹相机记录。

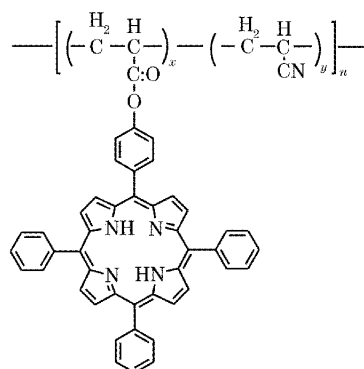


图 1 p[(por)A-AN]的分子结构示意图

Fig. 1 Structure of the p[(por)A-AN] molecule

3 结果和讨论

图 2 为纯 p[(por)A-AN]和 p[(por)A-AN]/PSE 混合物薄膜的吸收光谱。由图可看出,两种样品显示出完全相同的吸收光谱,即在 413 nm 附近有一个窄的吸收峰。此外,在 510 nm,550 nm,590 nm,648 nm 处,存在四个弱的吸收峰。

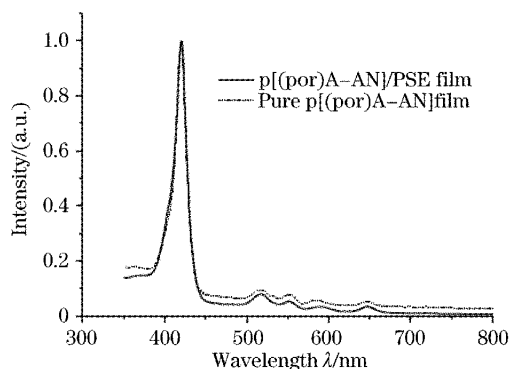


图 2 纯 p[(por)A-AN]和 p[(por)A-AN]/PSE 混合物薄膜的吸收光谱

Fig. 2 Linear absorption spectra of pure p[(por)A-AN] and p[(por)A-AN]/PSE films

纯 p[(por)A-AN]和 p[(por)A-AN]/PSE 混合物薄膜的稳态荧光光谱如图 3 所示。在波长为 650 nm 附近有一个较强的荧光峰。此外,在 720 nm 附近,还存在一个较弱的荧光峰。两种样品的荧光光谱结构与卟啉单体化合物的光谱结构完全类似^[9]。这说明所研究样品的荧光发射均来源于卟啉侧链基团。由图 3 可以看出 p[(por)A-AN]/PSE 薄膜比纯 p[(por)A-AN]薄膜有更强的荧光效率。而随着分子内卟啉侧链基团浓度的减少,荧光发射效率却明显减少。

图 4 显示了两种样品的飞秒瞬态荧光弛豫过程。由图可看出:纯 p[(por)A-AN]膜显示出比

$p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 更快的荧光弛豫。而随着分子链内卟啉浓度的增加, $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 的瞬态荧光弛豫却变得较慢。

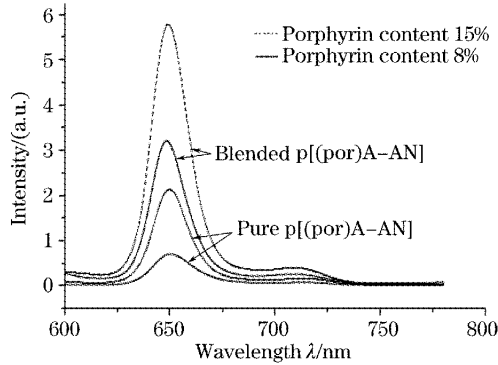


图 3 纯 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 和 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 混合物薄膜的稳态荧光光谱

Fig. 3 Steady-state luminescence spectra of pure $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ and $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ films

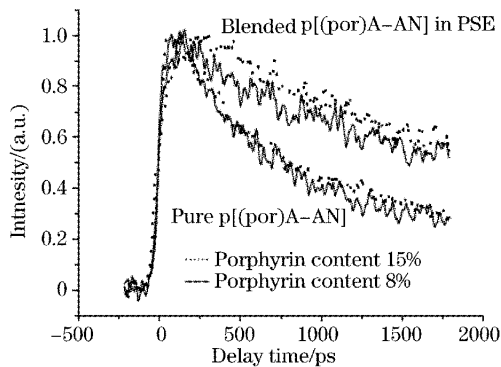


图 4 纯 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 和 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 膜的飞秒瞬态荧光弛豫过程

Fig. 4 Femtosecond transient luminescence decays of pure $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ and $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ films at 650 nm

采用一个三指数函数对上述过程进行了拟合。有关时间常数 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 如表 1 所示。 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 薄膜的荧光衰变过程可以分为三个部分,即初始的快过程 τ_1 和接着的两个慢过程 τ_2 和 τ_3 。比较纯 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 薄膜与 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 混合物薄膜的荧光衰变过程可看出随着 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 的浓度减少,平均衰变时间由约 450 ps (纯薄膜) 增加为约 1.3 ns (混合物薄膜)。这说明 τ_2 主要来源于分子链之间卟啉侧链基团之间的相互作用。而随着分子链内卟啉浓度的减少,平均衰变时间明显由约 36 ps (卟啉摩尔分数为 15%) 减少为 26 ps (摩尔分数约为 8%)。表明 τ_1 主要来源于分子链内卟啉侧链基团之间的相互作用。

表 1 纯 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 和 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 膜的飞秒瞬态荧光弛豫的时间常数

Table 1 Time constant of femtosecond transient luminescence decay in $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ and $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ films at the main emission peak

	8% porphyrin content		
	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ns
Pure film	28.22	439.77	2.28
10% blended film	24.46	1088.07	4.97
	15% porphyrin content		
	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ns
Pure film	38.55	453.83	3.10
10% blended film	35.33	1434.24	5.56

对于小分子卟啉化合物来说,光激发后处于第一激发态的单激子自发辐射的寿命通常约为十几纳秒^[10,11]。而在 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 薄膜中,由于分子间和分子内的卟啉发色团之间的相互作用,导致了无辐射的激子弛豫,使得 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 的荧光发射寿命大大缩短。 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 的平均寿命 τ_3 约为 2.6 ns。

$\pi-\pi$ 堆积是卟啉发色团的属性之一^[7,8],这种卟啉发色团之间的 $\pi-\pi$ 相互作用可以导致无辐射能量转移^[12],使得固态小分子卟啉聚集体的荧光淬灭^[7,8]。而对于 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]/\text{PSE}$ 薄膜来说,通过将 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 掺入到 PSE 中大大增加了相邻分子中卟啉侧链基团之间的距离,减少了卟啉发色团之间的无辐射能量转移,增加了 $p[(\text{por})\text{A}-\text{AN}]$ 的荧光寿命和效率。此外,以往的研究表明,卟啉基团沿分子主链的排列,通常为间同立构^[8],即相邻卟啉发色团分别位于分子主链的两侧,这种排列方式通常导致相邻聚合物分子的卟啉侧链基团之间为面对面的空间取向。有利于聚合物分子之间卟啉发色团的 $\pi-\pi$ 堆积^[9],但不利于聚合物分子内卟啉发色团的 $\pi-\pi$ 堆积^[8]。

具有二维共轭结构的卟啉发色团,其构象相对于分子主链具有高度的灵活性^[13]。光激发后卟啉环可绕连接主链的单键发生旋转,而这种旋转通常发生在几十皮秒的时间范围内^[14,15],可导致处于第一激发态的单激子的一个快速的无辐射弛豫。这种旋转随着分子链内的卟啉浓度的减少,即卟啉侧链基团之间距离的增加,会变得更加容易,加快了激子的无辐射弛豫过程。

4 结 论

采用飞秒荧光光谱技术,测量了一种卟啉侧链

聚合物 p[(por)A-AN]薄膜的瞬态荧光动力学过程,测量结果表明:通过将 p[(por)A-AN]掺入到 polystyrene 中,可以减少相邻的 p[(por)A-AN]分子的卟啉侧链基团之间的相互作用,可以增加 p[(por)A-AN]的荧光寿命和提高 p[(por)A-AN]荧光效率。相反,减少分子内卟啉侧链基团的浓度,可使得 p[(por)A-AN]薄膜的荧光寿命和效率减小。卟啉发色团之间的无辐射能量转移和分子链内卟啉发色团的旋转运动对 p[(por)A-AN]荧光动力学过程都具有重要的影响。研究结果对于改进和发展新型有机发光器件具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holme *et al.*. Electroluminescence in conjugated polymers[J]. *Nature*, 1999, **397**(6715): 121~122
- 2 Wu Youzhi, Zhu Wenqing, Zheng Xinyou *et al.*. High efficient bright red organic electrophosphorescent device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5):719~720 (in Chinese)
吴有智,朱文清,邓新友等. 高效率高亮度红色有机电致磷光器件[J]. *光学学报*, 2005, **25**(5): 719~720
- 3 Hui Wang, K. S. Wong. Femtosecond Study of luminescence dynamics of two kinds of polydiacetylene derivatives[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(3): 360~362 (in Chinese)
王 惠,K. S. Wong. 两种聚乙炔衍生物的飞秒发光动力学研究[J]. *光学学报*, 1999, **19**(3): 360~362
- 4 Vicki Cleave, Goghan Yahioglu, Pierre Le. Barny *et al.*. Harvest singlet and triplet energy in polymer LEDs[J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(4): 285~287
- 5 Frank A. Hegmann. Ultrafast carrier dynamics in conjugated polymers and organic molecular crystals[J]. *Physics in Canada*, 2003, **59**(2): 127~137
- 6 R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt *et al.*. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(24): 3820~3823
- 7 H. Bässler, V. Brandl, M. Deussen *et al.*. Excitation dynamics in conjugated polymers[J]. *Pure & Appl. Chem.*, 1995, **67**(3): 377~385
- 8 Michael J. Frampton, Steven W. Magennis, Jonathan N. G. Pillow *et al.*. The effect of intermolecular interactions on the electro-optical properties of porphyrin dendrimers with conjugated dendrons[J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**: 235~242
- 9 S. C. Lo, P. L. Burn. Synthesis of a porphyrin/polymer hybrid[J]. *Synth. Mater.*, 1999, **102**: 1089~1090
- 10 I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison. Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(16): R11573~R11576
- 11 A. T. Gradyushko, A. N. Seuchenko, K. N. Solouyv *et al.*. Energy of photophysical processes in chlorophyll-like molecules[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1970, **11**(6~8): 387~400
- 12 Wang Hui, Deng Li, Huang Yaping *et al.*. Investigation of the excited state dynamics of a novel porphyrin side-chain polymer[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(suppl.): 140~142 (in Chinese)
王 惠,邓 莉,黄亚萍等. 一种新型卟啉侧链聚合物的超快激发态动力学研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(增刊): 140~142
- 13 G. Schweitzer, G. DeBelder, L. Latterini *et al.*. Dynamic process in hexameric benzo-porphyrin studied by femtosecond transient absorption[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **303**(3~4): 261~267
- 14 S. Venugopal Rao, N. K. M. Maiya, Reji Philip *et al.*. Studies of third-order optical nonlinear absorption in tetra tolyl porphyrins using degenerate four wave mixing and Z-scan[J]. *Opt. Commun.*, 2000, **182**(1~3): 255~264
- 15 Hui Wang, Yaping Huang, Zhigang Liu *et al.*. Time resolved photoluminescence investigation of polyacetylene derivatives[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(11): 3394~3396