

准一维聚对苯撑的光致发光*

金长清 刘学颜 张新夷

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

在连续激光激发下测量了聚对苯撑 (PPP) 的光致发光光谱及 X 射线衍射强度分布. 结果表明: 非本征发光具有发光峰在 619.0 nm 和 728.1 nm 的宽发光谱带; 本征发光光谱呈现锐发光峰, 位于 436.0 nm 和 466.0 nm; PPP 微晶区域线度较小, 发光主要来自非晶区; 并用极化子和束缚极化子讨论了非本征发光光谱特性.

关键词: 光致发光, 聚对苯撑 (PPP), 极化子.

1 引言

聚对苯撑 (PPP) 是准一维链状有机聚合物, 因其具有非退化基态, 对其发光性质的研究日益受到重视. 经受主或施主杂质掺杂后, PPP 电导率的变化可达十几个数量级, 使其从绝缘体变成半导体, 进而变成导体, 所以, 研究 PPP 的光学性质有明显的 application 前景. 目前, 对 PPP 的电学和磁学性质的研究较多, 而光学性质的研究较少. 通过光学测量可以研究 PPP 光诱导产生的极化子及其相互作用, 以揭示其光学性质的原理和导电机制^[1]. 本文尝试通过 PPP 的发光光谱特性研究 PPP 中光诱导产生的极化子和束缚极化子与发光性能之间的内在联系, 并观测到了 PPP 的发光主要来自 PPP 的非晶区.

2 样品制备和实验方法

我们使用的 PPP 测试样品是采用改进的 Kovacic 方法^[2]合成的. 在合成过程中认真地清洗反应生成物, 并将其置于 N₂ (或 Ar) 气氛中热处理, 以除去部分挥发物质. 测得的样品红外吸收光谱表明: 存在着对应于苯环的 1580、1480 cm⁻¹ 吸收峰和对应于对位取代苯的 1200、1000、810、760、700 cm⁻¹ 吸收峰, 但没有观察到表示邻位或间位取代物的吸收峰, 这与 PPP 结构分子应有的红外吸收峰是一致的. 进行发光测量时, 需将粉末状 PPP 压制成厚度 $d < 1$ mm 的园形薄片, 用 Kr 离子激光器的 530.9 nm 线和 Ar 离子激光器的 413.1 nm 线作激发光源. 光谱分布是用 HG2S 型 (或 GDM-1000 型) 双光栅单色仪、Φ9Y-22 型光电倍增管和 5101 型锁相放大器接收和记录的.

本文 1990 年 7 月 6 日收到, 修改稿 1990 年 10 月 11 日收到.

* 国家自然科学基金资助课题和中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室资助项目.

3 结果和讨论

图 1 中曲线 B 表示在室温下用 Kr 离子激光器 530.9 nm 线激发测量的 PPP 发光光谱,

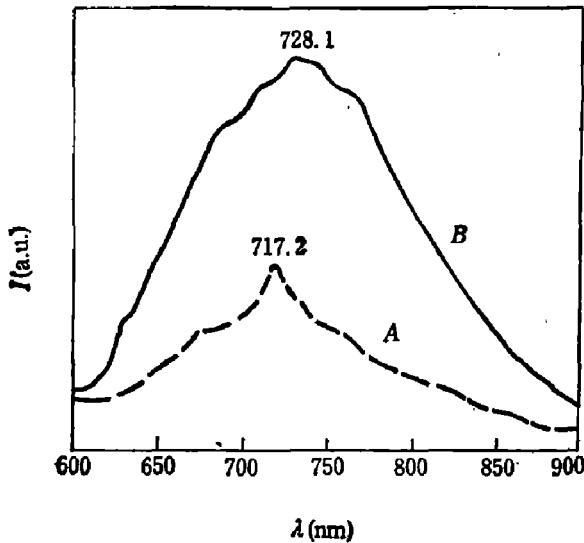


图 1 PPP 的发射光谱 ($\lambda_{ex}=530.9$ nm)

Fig. 1 Emission spectra of PPP

可见其谱带很宽,呈非高斯型分布,其半宽度约为 150 nm,峰值位置为 728.1 nm,两侧没有明显的其它发光峰;曲线 A 表明当温度降到 77 K 时,发光峰变得尖锐,且向兰绿区移动到 717.2 nm. 在近红外区的这种宽谱带分布表明发光是由于 PPP 链中的极化子和束缚极化子造成的^[3],能量从激发多聚物链转移到缺陷分子,进而产生辐射跃迁发光.

图 2 中曲线 B 表示在室温下测得的用 Ar 激光器 413.1 nm 线激发的 PPP 发光光谱,可观察到 431、458、487、521、658 nm 等发光峰,兰绿区的发光峰可清晰地分辨,红区光谱与图 1 中曲线 B 类似,谱带分布很宽. 图 2 曲线 A

表示当温度降到 100 K 时,在兰绿区出现了两个突出的尖峰 436 和 466 nm,而红区部分仍

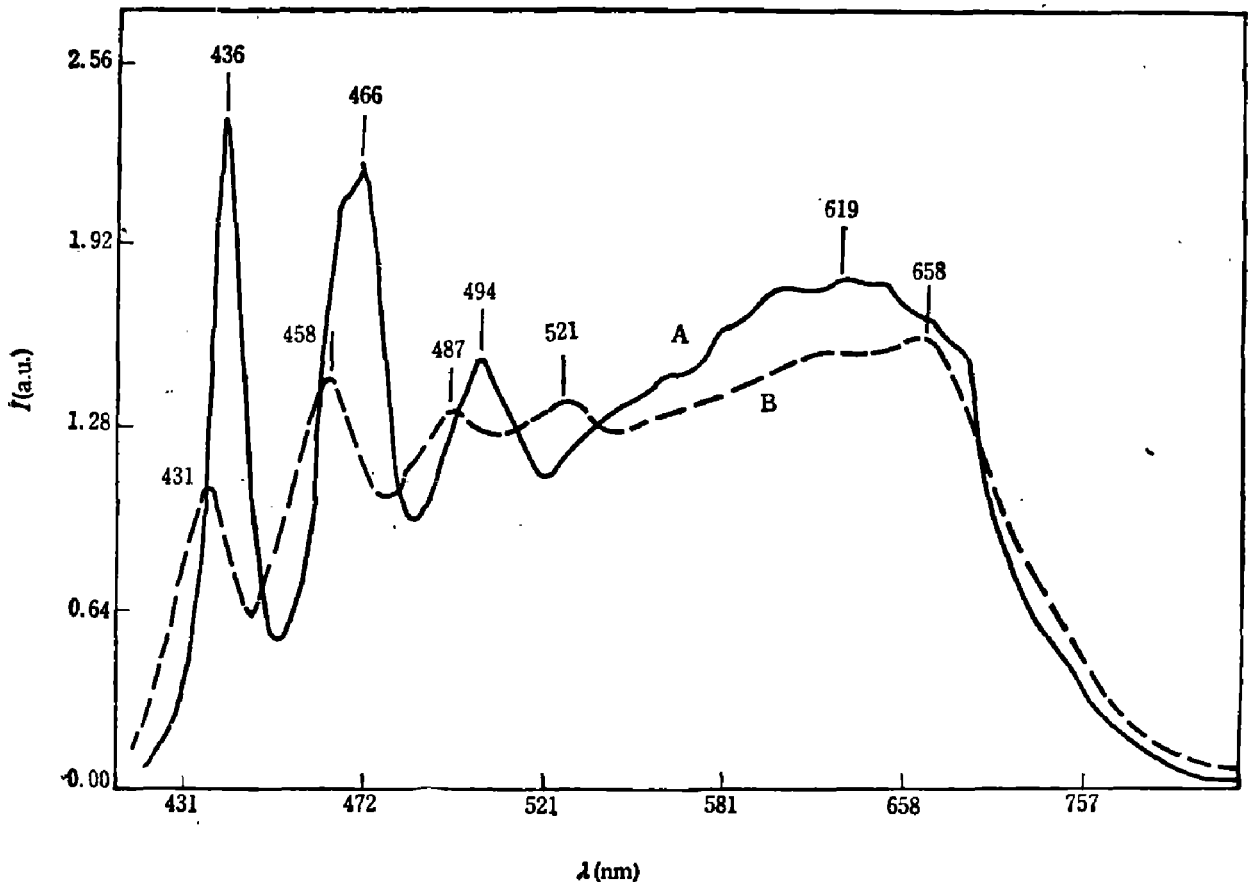


图 2 PPP 的发射光谱 ($\lambda_{ex}=413.1$ nm)

Fig. 2 Emission spectra of PPP

然与室温下测得的光谱分布类似,谱带的分辨不清晰,没有明显的光谱分布结构.这也反映出 PPP 分子链的极化子和束缚极化子传递能量和辐射发光的固有性质.

我们测得的 PPP 样品的 X 射线衍射强度 I 随衍射角 2θ 的分布如图 3 所示,从图 3 明显地只能观察到衍射面(110)、(020)和(120)所对应的衍射峰,而且峰的半宽度较大.衍射强度的这种分布表明在 PPP 样品中,只有很小区域的结晶度较高,而其余大部分区域为非晶区.根据 Scherrer 方程,并在使用铜靶($\text{CuK}\alpha$)的实验条件下,我们算得微晶区域的线度为 5.97 nm(对应于(110)衍射面)和 8.96 nm(对应于(020)衍射面).所以,我们认为发光主要应来自非晶区.

假定 PPP 分子链上每一个重复单元苯式结构与醌式结构之间的能量差为 0.31 eV,对应图 1、2 中的发光峰,我们计算了缺陷束缚的极化子延展的苯环数目 n ,结果列于表 1^[4].从

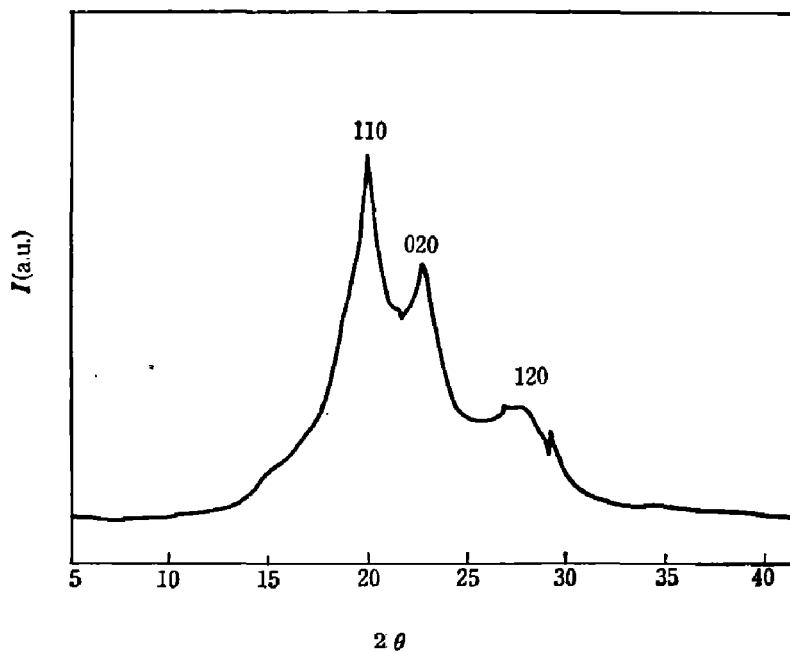


图 3 PPP 的 X 射线衍射光谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of PPP

表 1 缺陷态苯环数目 n

Table 1 The benzenoid ring number n in the defect states.

温度(K)	激发能量(eV)	发射能量(eV)	苯环数(n)
300	2.34	1.70	2.0
78	2.34	1.73	2.0
300	3.00	2.88	0.4
300	3.00	2.71	1.0
300	3.00	2.55	1.5
300	3.00	2.38	2.0
300	3.00	1.89	3.6
100	3.00	2.85	0.5
100	3.00	2.66	1.1
100	3.00	2.51	1.6
100	3.00	2.00	3.2

表 1 可见: n 值愈小, 发射能量愈大. 这种情况下的发光可用 $\pi-\pi^*$ 跃迁模型来解释, 即 n 值愈大, 发射能量愈小, 这时发光应来源于极化子和束缚极化子. 根据孤子理论^[5], PPP 的基态是非简并的, 在光诱导下, PPP 不能形成孤子元激发, 只能形成极化子(孤子-反孤子束缚态). 根据禁闭效应可知, 禁闭吸引的势能与孤子-反孤子之间的距离成正比, 并且孤子-反孤子总是束缚在一起的. 也就是说, 当 PPP 吸收光子后, 形成极化子, 即孤子-反孤子不能相互分离的束缚态, 因而复合几率较大, 有较强的发光. 事实上, 我们观察到 PPP 样品确实有较大的发光产额, 例如远远大于基态非简并的顺式聚乙炔的发光产额($\sim 10^{-3}\%$), 而基态简并的反式聚乙炔则基本不发光.

PPP 的发光可分为本征发光(蓝绿区)和非本征发光(红区)两部分. 从图 1、2 可知: 非本征发光谱带很宽, 光谱分布无结构. 这种来源于 PPP 链中极化子和束缚极化子的发光已得到 EPR 实验结果的证实. 反映缺陷固有性质的这种发光与本征性发光不同, 后者是用电子-空穴对的光激发来解释的^[6], 其发光峰位置的不同和移动也反映了 PPP 链的共轭长度和禁带宽度的不同. 尽管如此, 两者都存在本征发光和非本征发光. 红外光谱的研究结果表明: 增加链的长度, n 值变大, 发光红移; 反之, n 值变小, 发光蓝移.

致谢: PPP 的部分发光测试由法国南特大学晶体物理实验室的 E. Rzepka 博士协助完成, PPP 的 X 射线衍射强度分布由本所刘维娜先生协助测试, 并进行了有益的讨论, 在此一并表示衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 Heim A, Leising G, Kahlert H. *J lum.*, 1984; **31/32**: 573
- 2 Kovacic P, Dziomek J. *J. Org. Chem.*, 1964; **29**: 100
- 3 Froyer G, Maurice F, Bernier P et al. *Polymer*, 1983; **23**: 1103
- 4 Leising G, Leitner O, Aldrian F et al. *Synt. Met.*, 1987; **17**: 635
- 5 孙鑫, 物理学进展, 1986; **6**: 1
- 6 Rzepka E, Jin C Q, Lefrant S et al. *Synt. Met.*, 1989; **29**: E23

PHOTOLUMINESCENCE OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL POLYPARAPHENYLENE*

JIN CHANGQING, LIU XUEYAN, ZHANG XINYI

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun, Jilin 130021, China)

By excitation with CW laser the photoluminescence of the polyparaphenylene (PPP) has been measured. The crystallinity of the as-prepared polymer PPP is demonstrated by X-ray diffraction. The results indicate that the extrinsic luminescence is the broad red luminescence which peaks around 619.0 nm and 728.1 nm, whereas the intrinsic luminescence has the sharp luminescence peaks which appear around 436.0 nm and 466.0 nm. The luminescence is mainly from non-crystalline region of PPP. The origin of the extrinsic luminescence is discussed.

Key words: photoluminescence, polyparaphenylene (PPP), polarons.

* Project supported by National Natural Science Fund of China and the Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, Academia Sinica.