

MEH-PPV/层状硅酸盐纳米复合物的光物理性质*

景朝俊 陈柳生 史 焱 金熹高**

(北京分子科学国家实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用稳态和时间分辨荧光光谱技术,结合 ^{13}C 固体 NMR 研究了共轭高分子聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基(MEH-PPV)在层状硅酸盐(montmorillonite, MMT)纳米片层受限空间中的聚集态结构、性质和对外场的响应特性. 结果表明, MMT 二维纳米受限空间对 MEH-PPV 自聚集的阻隔作用, 减少了 MEH-PPV 链间近程相互作用较强的 H-聚集, 增加了 J-聚集含量. 结果激发态激子自淬灭的几率降低, 稳态荧光量子产率提高和动态荧光寿命的延长. 通过共轭碳原子的自旋-晶格弛豫时间的测定, 观察了 MMT 对聚合物分子运动的影响, 并由此探讨了 MEH-PPV 凝聚态与光物理性质的关系.

关键词 聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1, 4-亚苯基亚乙烯基, 层状硅酸盐, 纳米复合物, 聚集态, 光物理

含 π - π 共轭结构的导电高分子通常具有优良的光电转换性能和机械性能, 可以制备大面积柔性光电转换器件, 如高亮度软屏显示器、薄膜太阳能电池等, 近年已引发了包括化学合成、物理改性、光电转换机制等很多相关研究^[1]. 影响聚合物发光性能的因素除了聚合物单元的化学结构之外, 还包括聚合物链间相互作用、分子堆砌方式和聚集态的因素. 聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基(MEH-PPV)是 PPV 类聚合物中研究得较多的聚合物之一. 在浓溶液和固体中, MEH-PPV 分子间由于较强的相互作用形成分子聚集体, 发光效率明显降低. 有人试图在共轭的 PPV 主链上引入较大的枝状侧链, 这样虽然可以减少分子间相互作用^[2,3], 但同时也降低了载流子在主链间自由运动所需要的耦合作用, 其发光效率的提高是以减弱电子迁移为代价. 共轭高分子的链间相互作用及聚集态是影响发光性能的重要因素. 因此, 研究光电高分子在溶液中和薄膜中的光谱、分子间相互作用、聚集状态及其影响因素具有重要基础意义和应用价值.

聚合物-无机纳米粒子复合物因微区尺寸小, 比表面积大, 在量子尺寸效应和宏观量子隧道效应的影响下, 通常会表现出一些不同于常规材料的特殊性能. 有关电致发光聚合物-纳米颗粒复合物的光电性能已有不少报道, 硒化镉(CdSe)^[4-6], 二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)^[7], 多孔硅^[8], 多孔磷化镓^[9], 粘土^[10]等纳米颗粒都曾尝试用于制备相应的 MEH-PPV 复合物. 有人发现 MEH-

PPV 与二氧化硅、二氧化钛纳米颗粒复合可以显著提高光子输出效率, 他们认为这些无机纳米颗粒改变了发光聚合物分子形态和电极的微观结构^[7]. MEH-PPV/粘土纳米复合物也能提高光电性能, 其单层发光二极管的外部量子效率高于纯 MEH-PPV^[10].

高分子的化学结构和聚集态与分子间和分子内相互作用是相互关联的. 较普遍的观点认为, 共轭高分子在稀溶液中, 光激发只能产生一种电子态, 即单线态分子内激子(exciton)^[11,12]. 但是在薄膜中, 高分子由于链相互贯穿和紧密堆砌, 电子的激发态相互作用较强, 激发态物种较复杂^[13]. 从稀溶液到浓溶液转变过程中, 分子构象转变与聚合物的结构、形态以及与材料的发光性能之间有着紧密的联系. 在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中, 高分子链部分或全部插入粘土的片层之间, 形成一种在纳米尺度上复合的有机/无机杂化结构. 粘土片层之间的 1~5 nm 的层间距为高分子链提供了一种典型的受限空间, 研究高分子在这种受限空间中的形态、性质和对外场的响应特性, 可以深化理解纳米复合材料中共轭高分子的光物理过程. 通常的聚合物/层状硅酸盐纳米材料中, 纳米粘土含量在 10 wt% 以下(一般为 3~5 wt%)就可以达到相当的刚性、强度、耐热性. 而作为光电材料的共轭高分子, 本文发现在 MEH-PPV/粘土纳米复合物中, 随着纳米粘土含量增加, 或 MEH-PPV 含量减少, 体系发光强度(PL)没有降低反而逐渐增加; 即使粘土的含量高达 90 wt%

时,荧光强度仍有较大幅度增强.我们的研究结果表明,MEH-PPV/粘土纳米复合物的这一异常发光现象与纳米复合物中 MEH-PPV 的聚集态及分子运动性质相关.聚合物与粘土纳米尺度的表面和界面相互作用,使高聚物链间相互作用减少,发色基团间 π -聚集含量增加,有利于荧光寿命延长和电致发光效率提高.

1 实验部分

1.1 材料

MEH-PPV,参照文献[14,15]经改进合成, $M_w = 1.1 \times 10^5$,PDI 2.8;有机蒙脱土(OMMT)由中科院化学所工程塑料实验室提供.

1.2 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物制备

一定量 MEH-PPV/氯仿溶液和蒙脱土/氯仿悬浊液在容器中混合,超声振荡约 30 min,并用机械搅拌 12~14 h,然后挥发溶剂得到固体粉末.根据粘土与 PPV 的相对含量(重量比),所得纳米复合物分别标记为 OMMT1/PPV9, OMMT3/PPV7, OMMT5/PPV5, OMMT7/PPV3, OMMT9/PPV1 等.固体薄膜在石英片上由旋转涂膜方法制备,厚度 100 nm 左右.

1.3 测试和表征

稳态荧光光谱在 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上进行,激发光波长为 480 nm,狭缝 5 nm/2.5 nm,纳米复合物不同浓度的分散液和薄膜样品均采用表面反射方式测定,检测角度与样品池或薄膜表面法线成 30° [16].X 衍射在 Rigaku D/Max-2500 X-衍射仪上进行.室温下的荧光寿命在皮秒分辨条纹相机 Hamamatsu C-2909 streak camera 上测定.

固体 NMR ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间(t_1)用交叉极化反转恢复方法(CPX- T_1 IR)在 Bruker DMX-300 脉冲傅立叶变换核磁共振仪上测定.

2 结果与讨论

2.1 插层复合物的结构

图 1 是 OMMT 和 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物的 X 衍射谱.在 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物中,OMMT 的 001 面衍射峰对应的层间距达到 3.9 nm,比复合前扩大了 2.0 nm 左右.对于不同比例的 MEH-PPV/OMMT 复合物,OMMT 层间距 d 没有明显差异,均在 3.7~3.9 nm 之间.

2.2 MEH-PPV/粘土纳米复合物的发射光谱

图 2 是 OMMT (a),MEH-PPV (b)和 MEH-PPV/

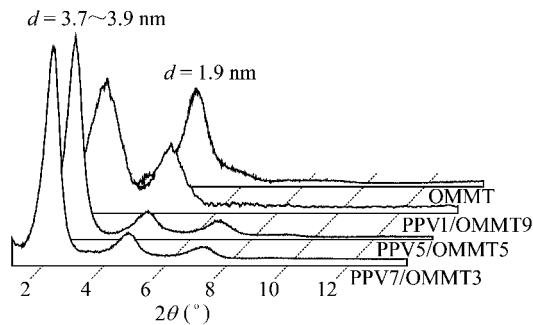


Fig. 1 Wide angle X-ray diffraction patterns of organo-montmorillonite (OMMT) and MEH-PPV/OMMT nanocomposites with the MEH-PPV to OMMT weight ratio of 1/9, 5/5 and 7/3, respectively

OMMT 纳米复合物在 $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$ 激发时的荧光发射光谱,MEH-PPV 与 OMMT 的重量比分别为 9:1 (c), 7:3 (d), 5:5 (e), 3:7 (f), 1:9 (g).由于导电高分子边带振动与跃迁的非均匀展宽,即次能级的多层次性,使得聚合物薄膜的发光光谱较宽.不同样品的发射谱形状基本相同,在 $\lambda = 570 \text{ nm}$ 有最大发射.从图 2 可以看出,MEH-PPV/OMMT 体系发射峰的强度明显随聚合物含量变化,MEH-PPV 含量减少,其特征荧光峰强度(在 $\lambda = 570 \text{ nm}$ 附近,对 MEH-PPV 含量归一化)反而有明显增加的趋势,即使 MEH-PPV 含量仅为 10 wt%,其荧光强度接近纯 MEH-PPV 的 30 倍以上(OMMT 比例过大,膜的机械性能差,OMMT 90% 以上难以成膜).

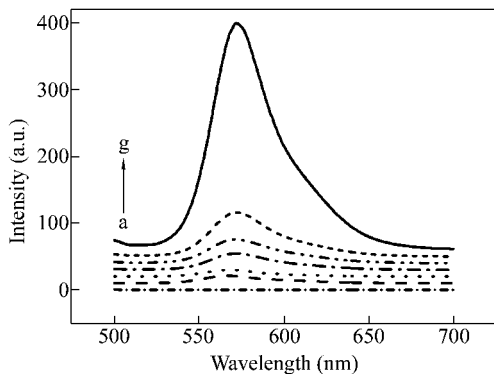


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of MEH-PPV/OMMT nanocomposites, ($\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$)

a) OMMT, non-emission observed; b) MEH-PPV; c) MEH-PPV: OMMT = 9:1; d) MEH-PPV: OMMT = 7:3; e) MEH-PPV: OMMT = 5:5; f) MEH-PPV: OMMT = 3:7; g) MEH-PPV: OMMT = 1:9, W/W

OMMT 是非光学活性物质,它们在紫外光激发下无荧光发射.与 MEH-PPV 复合导致其发光性能提高,显然与聚合物的聚集态和分子运动有关.

有人通过改变混合溶剂中良溶剂与不良溶剂的比例研究了 MEH-PPV 在溶液中的构象变化^[17]. 结果表明,随着良溶剂减少并达到一定比例时,MEH-PPV 溶液的荧光发射光谱会在长波方向出现一个新峰. 新峰的出现源于生成了更大共轭结构的发光体. 对 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物而言,为了在实验上观测这种纳米粘土受限空间对高分子链间相互作用的影响,我们通过改变分散液浓度来调节聚合物链间聚集作用. 在浓度相同情况下,改变 OMMT 含量,来调节 OMMT 与 MEH-PPV 间的相互作用.

首先,将 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物分散在氯仿溶剂中,当分散液浓度足够稀,如 1.0×10^{-4} mg/mL (约 10^{-8} mol/L),使高分子之间、高分子与

纳米粘土之间有充足的分散空间以至不能产生分子间相互作用,不同组成的 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物的荧光发射峰的形状和波长完全相同(见图 3a). 逐渐增大复合物浓度,但在聚合物链缠结浓度以下($10^{-3} \sim 10^{-1}$ mg/mL),从发射光谱上(图 3b,3c,3d) 可以看到,MEH-PPV 的发射峰逐渐发生红移,尽管其程度不是很大. 纳米复合物浓度继续增大,聚合物链与纳米粘土片层之间,聚合物链链之间距离均达到相互作用范围 ($1 \sim 10$ mg/mL),发射峰红移也随之增大(图 3e,3f). 我们还注意到,在相同浓度时,OMMT 含量最大的样品,红移最显著(见图 3b ~ 3f). 这可能是因为蒙脱土纳米片层含量越多,受限作用越大,对共轭高分子聚集结构的影响增大.

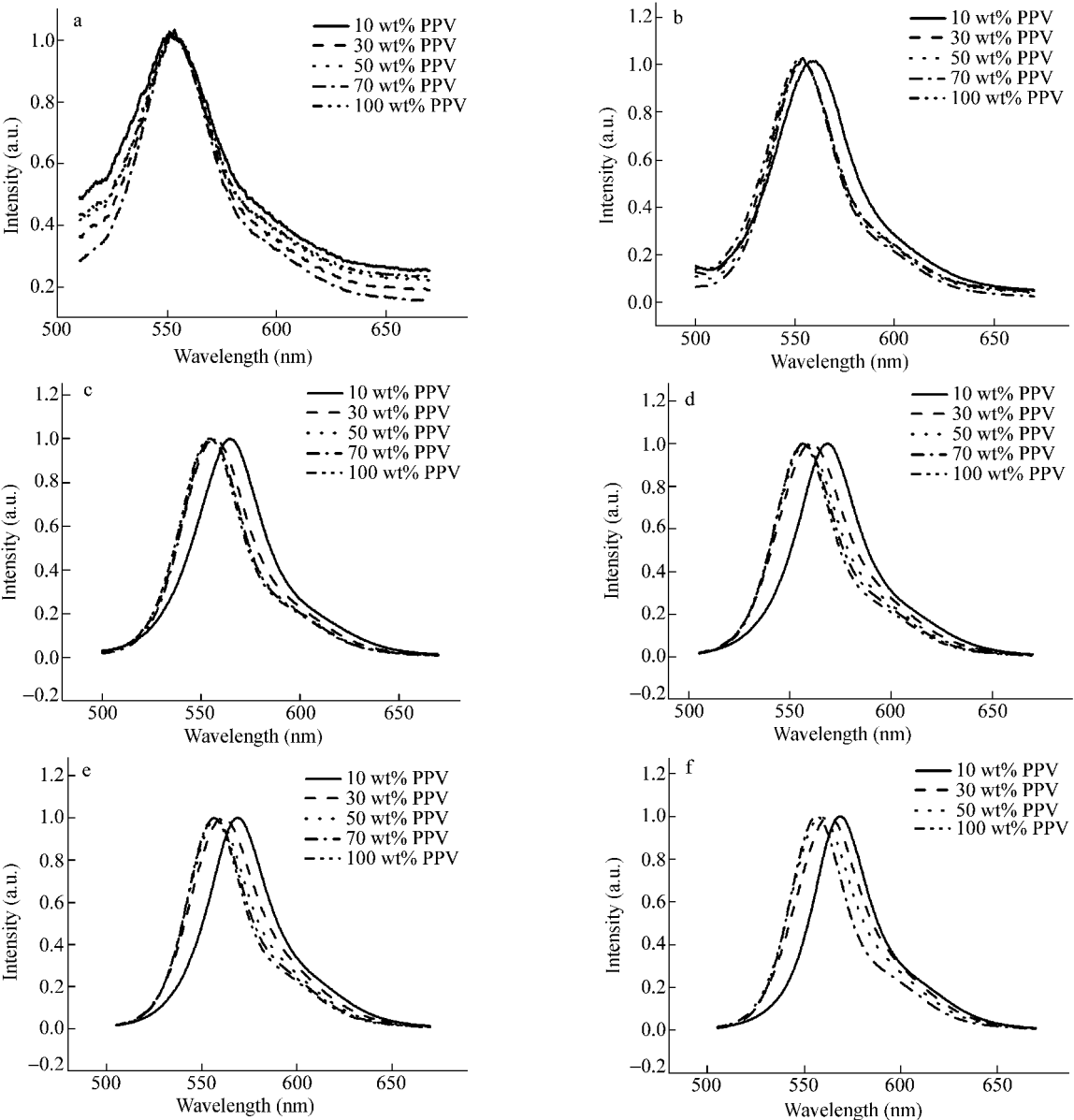


Fig. 3 Fluorescence emission spectra of MEH-PPV/OMMT nanocomposites with different concentrations
a) 0.0001 ; b) 0.001 ; c) 0.01 ; d) 0.1 ; e) 1 ; f) 10 (mg/mL), in chloroform

图 4 汇总了 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物的发射峰红移程度 Δ (nm) 随浓度及粘土含量的变化情况. 以 1.0×10^{-4} mg/mL 浓度下纯 MEH-PPV 的发射峰位置作参照, 在极稀浓度下 (如 10^{-4} mg/mL), OMMT 组分不会引起发射光谱位移. 即使 OMMT 含量不同, 也是如此. 浓度增加 (如 10^{-3} 或 10^{-2} mg/mL), 发射谱带开始出现红移. 且 OMMT 含量很高的样品红移程度增加显著, 如 90% OMMT 样品在 10^{-3} mg/mL 时, 红移 5 nm; 在 10^{-2} mg/mL 时, 则红移 12 nm. 对于较浓的体系, 如 0.1 或 1 mg/mL, 纯 MEH-PPV 红移稳定在 5 nm 左右, 而纳米复合物的红移程度表现出随 OMMT 含量有连续的增大趋势. 到了 10 mg/mL 的时候, 则表现出近似线性的增加.

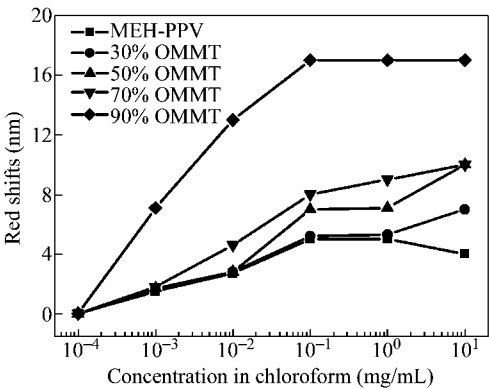


Fig. 4 Concentration dependence of emission red shifts Δ (nm) in MEH-PPV/OMMT nanocomposites

相同 MEH-PPV/OMMT 组成的纳米复合物在不同浓度情况下发射谱位移的变化曲线反映了高分子链间相互作用随浓度的变化; 不同组成的纳米复合物在同一个浓度下的发射谱位移则反映了纳米粘土与 PPV 高分子相互作用的演变. MEH-PPV 在氯仿稀溶液中呈扩张线团形态, 由于分子分散而不存在链间相互作用, 在稀溶液的浓度范围内, 线团的平均空间密度没有浓度依赖性, 因而链上的发色基团的空间密度也没有浓度的依赖性, 不同 OMMT 含量的发射光谱均没有产生红移. 但是高分子与 OMMT 片层间有空间受限和对高分子的阻隔作用, 所以相同粘土含量的复合物样品会在较高浓度时发生红移, 并且随着粘土含量增加逐步增大. 另一方面, 随着浓度的增加, 高分子的形态开始受相邻分子的影响, 其结果是链段的空间密度增大, 链内非相邻生色团间形成聚集的几率增加, 红移程度会随着 OMMT 含量的增

加而增加.

2.3 MEH-PPV/粘土纳米复合物的荧光寿命

用皮秒分辨脉冲单光子计数技术测定了 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物薄膜的荧光衰减光谱. 根据在复合物表面测定的动态衰减曲线进行拟合, 所得荧光寿命结果见表 1. 纳米复合物的激发态荧光寿命都比纯 MEH-PPV ($\tau_1 = 22.8$ ps) 长, 而且随粘土含量增加有递增趋势. OMMT1/PPV9 的 τ_1 是 26.5 ps, 而 OMMT3/PPV7 的 τ_1 延长到 43.1 ps, OMMT7/PPV3 和 OMMT9/PPV1 的 τ_1 更长, 分别为 49.2 和 70.2 ps, 荧光强度最强的样品 OMMT9/PPV1, 荧光寿命也最长 (70.2 ps).

Table 1 Fluorescence lifetimes of MEH-PPV/OMMT nanocomposites		
Sample code	MEH-PPV (wt %)	τ_1 (ps)
PPV10	100	22.8
OMMT1/PPV9	90	26.5
OMMT3/PPV7	70	43.1
OMMT5/PPV5	50	37.3
OMMT7/PPV3	30	49.2
OMMT9/PPV1	10	70.2

为了进一步理解 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物固体膜中的光物理过程和荧光猝灭机制, 用 Stern-Volmer (S-V) 关系式来对荧光寿命进行分析.

$$1/\tau = 1/\tau_0 + K[Q]$$

这里, τ_0 是无扰荧光寿命, τ 是观测到的荧光寿命, K 是猝灭常数, $[Q]$ 是聚合物的浓度. 通常, S-V 关系式常被表述为发光效率 (Φ_0/Φ) 或发光强度 (M_0/M) 同猝灭剂浓度的线性关系. 对于发光效率或发光强度, 粗糙的纳米复合物固体膜的表面会不可避免的带来较大的测量误差, 而时间分辨的荧光衰减测量, 即荧光寿命分析, 可以克服这方面不足. 以 $1/\tau$ 对 $[Q]$ 作图, 可以得到近似的线性关系, 对于 $\lambda = 570$ nm 和 $\lambda = 590$ nm 的荧光寿命进行分析, 可以得到类似的结果 (图 5).

将图 5 所得拟合曲线外推到 $[Q]$ 为零, 还可以得到无扰猝灭常数 K 以及单线态激子的荧光寿命 τ_0 . 对于 $\lambda = 570$ nm 和 $\lambda = 590$ nm, 其 τ_0 和 K 分别是 103 ps, $3.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 和 101 ps, $3.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Samuel 等测定过 MEH-PPV 在稀溶液中的 τ_0 和 K , 分别为 330 ps 和 $3.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ [18]. 即稀溶液中 MEH-PPV 的 K 比固体薄膜小一个数量级, 表明在固体薄膜中更容易发生荧光猝灭.

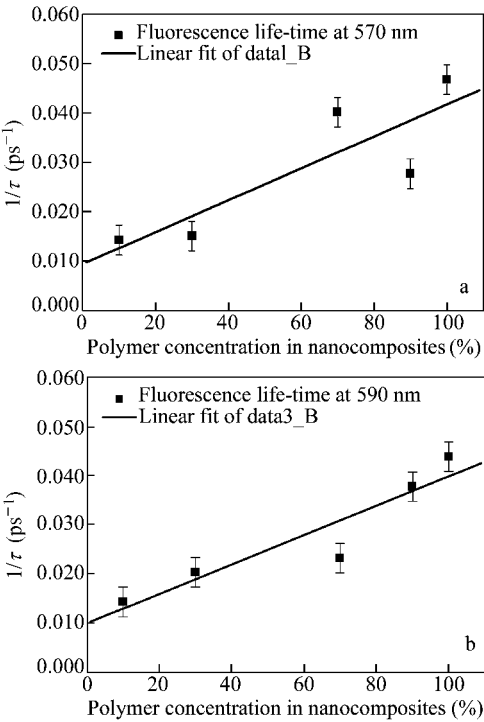


Fig. 5 Relationship between $1/\tau$ and polymer concentration in MEH-PPV/OMMT nanocomposites

2.4 MEH-PPV/粘土纳米复合物中的光物理过程

发射光谱的变化有多种结构因素. 一是新的发光体结构的生成. 随着浓度增加, 发光基团之间相互作用增加, 会生成新的发光体, 如激基缔合物

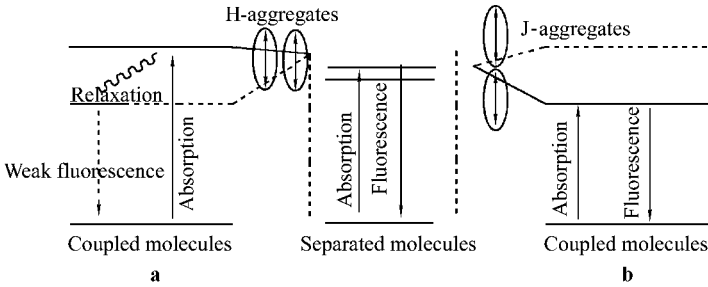


Fig. 6 H-aggregation and J-aggregation^[22]

MEH-PPV 是以苯环-碳碳双键相连的长链共轭高分子, 发光单元包括 10 ~ 15 个单体单元^[24], 因此, 从光物理过程来看, 共轭长度比分子链长更重要. 我们认为单个 PPV 分子链可以看作许多发光单元的 J-聚集体, 在稀溶液中通常以孤立分子存在, 没有分子间的 H-聚集, 由于分子链的刚性, 分子内的 H-聚集几率也极小, 如图 7(a) 所示, 因此激子在重新结合之前只需移动很短的距离, 发生活性中心碰撞猝灭的机率很小, Samuel^[18] 等测定了 MEH-PPV 在稀溶液中的荧光寿命, 长达 300

或激基复合物. 另外是由于外场条件变化, 如降低温度^[19], 抑制了沿着高分子主链的自由转动和扭曲, 提高了分子链的共平面性, 有效共轭链增长, 光谱红移. 还有一种是分子聚集态结构的改变, 在固体状态下, 这一因素很重要. 如 H-聚集向 J-聚集的转变会降低链间能量转移, 减少荧光的自猝灭^[20], 光谱红移.

对于小分子发光物质, 其分子聚集状态不同, 光物理性质会有明显的差别. H-聚集和 J-聚集的概念很早就被提出来定义有机染料小分子的聚集^[21], 对于两个分子的聚集体, 如果跃迁的瞬间两个分子的发色基团(跃迁距)彼此平行而且垂直于它们的轴, 称之为 H-聚集; 两个分子的跃迁距以头-尾取向排列, 称为 J-聚集, 如图 6 所示. H-聚集体中邻近分子间有较强的相互作用, 激子在分子间的迁移成为可能, 增加了激发态通过非辐射跃迁回到基态的机率, 即加快了荧光衰减过程, 缩短了荧光寿命, 同时降低了发射效率, 即量子产率降低. J-聚集体中, 激子只能沿着分子轴向迁移, 有利于提高光量子产率, 衰减变慢, 荧光寿命延长. 此外, 在 H-聚集体中, 吸收和跃迁许可的能级能量较高, 其光谱在短波区; 对于 J-聚集体, 跃迁和吸收许可的能级较低, 发射光谱出现在长波区^[22,23], 即发射带有红移现象.

ps, 猝灭常数为 3.3×10^9 /s. 而对于纯 MEH-PPV 薄膜而言, 由自身聚集作用导致其荧光寿命短的多, 猝灭常数比稀溶液中大一个数量级. 这是由于近邻链间的苯环强烈的相互层叠作用, 其分子聚集体相当于较长的 H-聚集状态(如图 7c), 迁移链段长度和机率大大高于稀溶液中单分子状态. 当 MEH-PPV 与粘土以纳米尺度复合时, 粘土的层间距为 3.9 nm, 聚合物的分子直径在 1.5 nm 左右. MEH-PPV 受限於纳米片层之间, 片层的隔离作用将减少 PPV 分子间的 H-聚集作用. 同时, 粘土片

层易诱导高分子链段以取向方式形成聚集,即增加 J-聚集体的相对含量.粘土含量增加,J-聚集的趋势越强,表现为荧光发射光谱的红移,荧光寿命的延长和发光效率的增加,MEH-PPV 在纳米复合物中的聚集态,从分子间相互作用的观点来看,应

介于 MEH-PPV 稀溶液和固体薄膜之间,可以用图 7(b)的模型来描述.由于 J-聚集有利于提高光致发光和电致发光效率^[22],因此我们的实验结果与 Park 等观察到 MEH-PPV/OMMT 具有更高的电致发光效率^[10]是一致的.

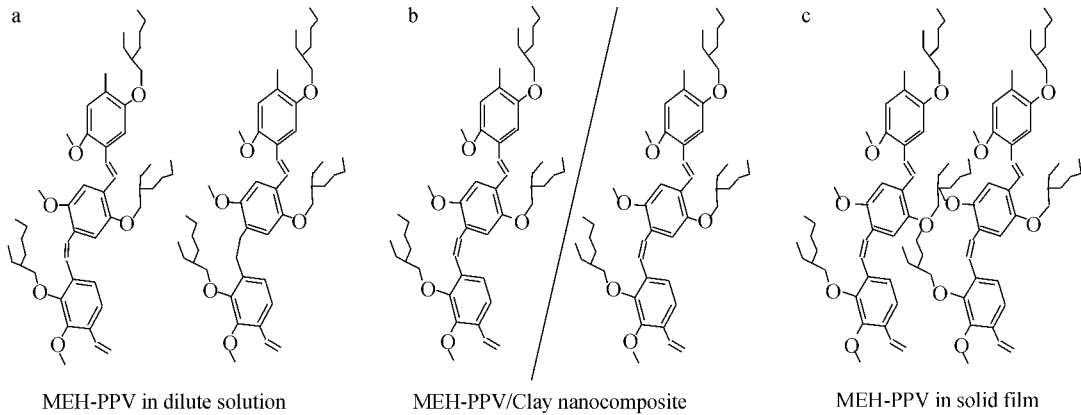


Fig. 7 Schematic aggregations of MEH-PPV in solid, nanocomposite and dilute solution

图 8 是 MEHPPV/OMMT 纳米复合物固体薄膜发射谱,从中可以看到光谱形状随 OMMT 组分含量的变化情况(表面反射测量消除了浓度增大引起的自吸收效应和厚度不均匀的影响).随着 OMMT 含量增加,可以看到红移程度 $\Delta\lambda$ 逐步增大.与此类似, Miyamoto 等发现,有机染料小分子阳离子花青染料与层状钛酸盐插层复合时,呈现 J-聚集形态,偶极矩取向平行于膜的表面^[25].

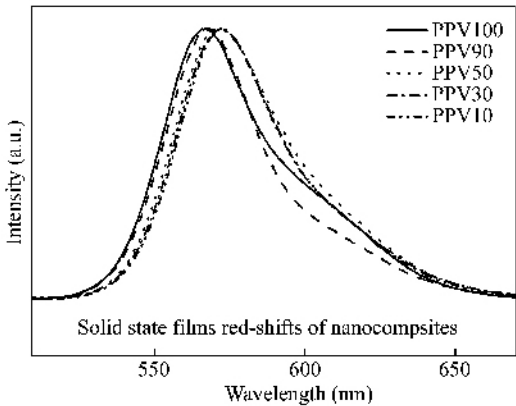


Fig. 8 Steady fluorescence spectra of MEH-PPV/OMMT nanocomposite films, ($\lambda_{ex} = 480 \text{ nm}$)
The emission spectra were normalized to intensity.

2.5 ¹³C 固体 NMR 研究 MEH-PPV 在纳米复合物中的分子运动

固体 NMR 自旋晶格弛豫时间(t_1)是一个对分子局部环境敏感的参数,反映了聚合物链段的

弛豫和运动情况,它与分子间相互作用或聚集态直接相关.我们用固体¹³C-NMR 测定了 MEH-PPV 分子中不同碳原子的 t_1 ,研究了 t_1 随 OMMT 含量的变化情况,由此推断纳米粘土的受限作用对 MEH-PPV 分子间相互作用的影响,结果见图 9.

观察 MEH-PPV 共轭碳原子,包括苯环上和共轭双键上的碳原子,随着纳米粘土含量增加, t_1 值逐渐变小.而非共轭的侧链脂肪碳原子运动随着粘土含量没有明显的变化.较短的自旋晶格弛豫时间意味着较短的相关时间和较大的自由体积,即在纳米复合物中聚合物链段活动能力增加.在 MEH-PPV/OMMT 纳米复合物中,高分子被粘土片层所分离,复合物内纳米尺寸界面作用的存在可以减少共轭高分子链的自聚集.纳米复合物中 OMMT 的含量逐渐增加,共轭碳原子 t_1 值逐渐减小,与光物理的演变过程相一致,并进一步证明纳米粘土对阻止 MEH-PPV 分子形成 H-聚集的作用.

综上所述,用稳态和时间分辨荧光光谱技术,结合¹³C 固体 NMR 研究了共轭高分子 MEH-PPV 在层状硅酸盐纳米片层受限空间中的聚集态结构、性质和对外场的响应特性.结果表明 MMT 二维纳米受限空间对 MEH-PPV 自聚集的阻隔作用,减少了 MEH-PPV 链间近程相互作用较强的 H-聚集,增加了 J-聚集含量.结果激发态激子自淬灭的几率降低,稳态荧光量子产率提高和动态荧光寿

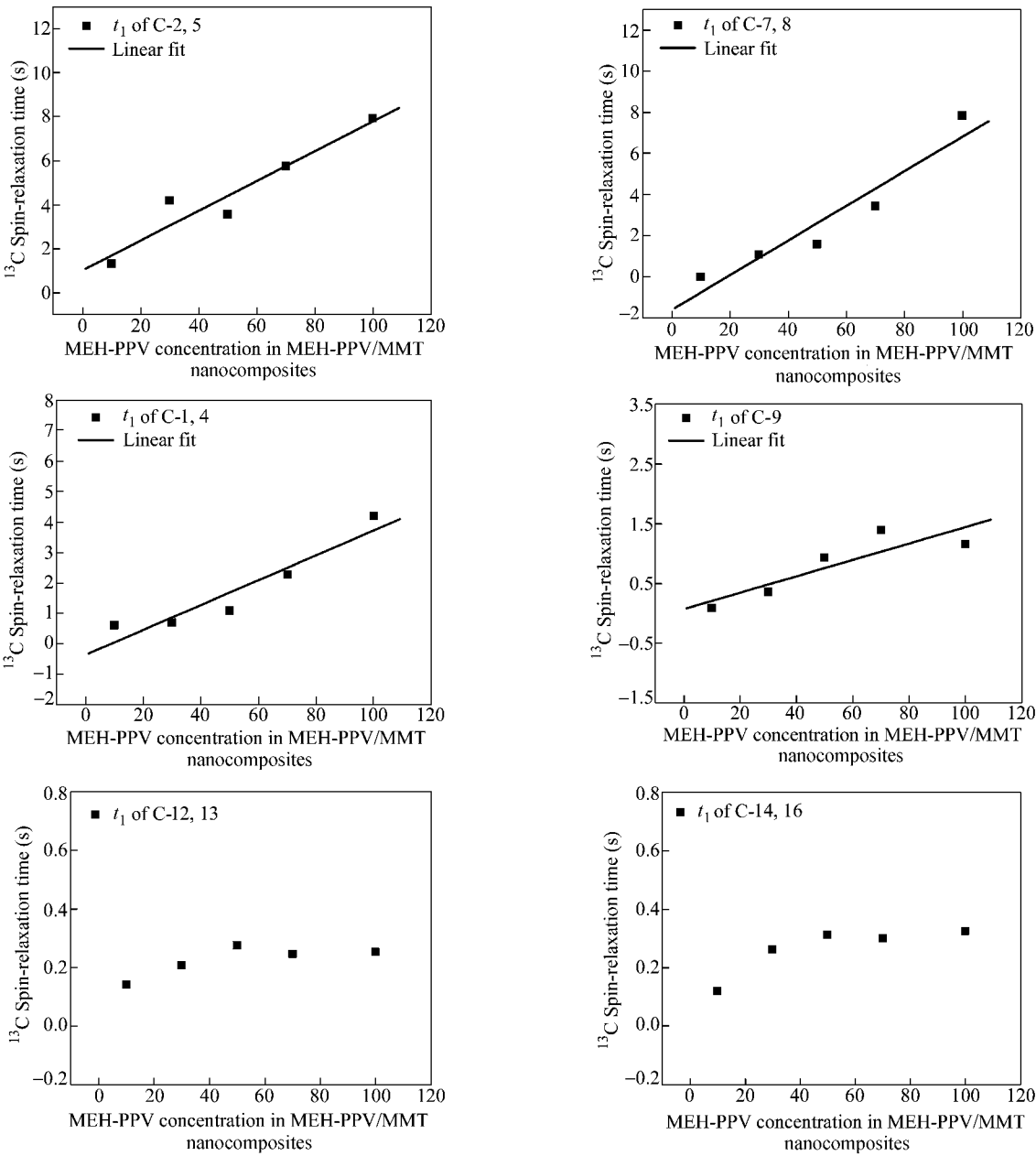
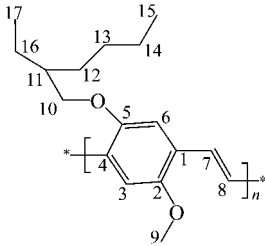


Fig. 9 Compositional dependence of spin-lattice relaxation time (t_1) for the individual carbon atoms of MEH-PPV in MEH-PPV/clay nanocomposites. The code number of the individual carbon atoms inserted in the figures corresponds to that labeled on the molecular formula of MEH-PPV as the following scheme :



命的延长 通过共轭碳原子的自旋-晶格弛豫时间的测定,观察了 MMT 对聚合物分子运动的影响,并由此探讨了 MEH-PPV 凝聚态与光物理性质的关系.

MEH-PPV 与纳米粘土插层复合可以改变光电高分子的聚集态,诱导高分子向有利于电致发光的聚集态转变,从而提高材料发光性能.这种方法不改变发光聚合物的化学结构,简便、易控,在

光电子器件领域有良好的应用前景. 目前,仍然有许多现象和问题值得进一步探索,如改变纳米受限空间的种类和几何形状,改变纳米尺度的表面和界面性质对发光性能的影响规律等问题都有待深入研究.

致谢 感谢本所分子动态与稳态国家重点实验室张建平研究员协助测定固体荧光寿命.

REFERENCES

1 Burroughes J S H,Bradley D D C,Brown A R,Mackay K,Friend R H,Burns P L,Holmes A B. *Nature*,1990,347 539 ~ 541

2 Hsieh B R,Yu Y,Forsythe E W,Schaaf G M. *J Am Chem Soc*,1998,120 231 ~ 232

3 Gettenger C L,Heeger A J,Drake J M,Pine D J. *J Chem Phys*,1994,101 1673 ~ 1678

4 Greenham N C,Peng X G,Alivisatos A P. *Phys Rev*,1996,B54(17) 628 ~ 637

5 Colvin V,Schlamp M,Alivisatos A P. *Nature*,1994,370 354 ~ 357

6 Dabbousi B O,Bawendi M G,Onitduka O,Rubner M F. *Appl Phys Lett*,1995,66 1316 ~ 1318

7 Carter S A,Scott J C,Brock P J. *Appl Phys Lett*,1997,71 1145 ~ 1147

8 Delgado G R,Lee H W H,Pakbaz K. *Mater Res Soc Symp Proc*,1997,452 669 ~ 674

9 Nguyen T P,Rendu P L,Tran V H,Parkhutik V,Esteve R F. *J Porous Materi*,2000,7 393 ~ 396

10 Lee T W,Park O O,Yoon J Y,Kim J J. *Adv Mater*,2001,13 (3) 211 ~ 214

11 Yan M,Rothberg L J,Kwock E W,Kwock E W,Miller T M. *Phys Rev Lett*,1995,75 1992 ~ 1995

12 Schwatz B J,Hide F,Anderson M,Heeger A J. *J Chem Phys Lett*,1997,265 327 ~ 333

13 Jakubiak R,Collison C J,Wan W C,Rothberg L J. *J Phys Chem A*,1999,103 2394 ~ 2398

14 Wudl F,Allemand P M,Srdanov G,Ni Z,Mcbranch D. *ACS Symp Ser*,1991,455 683 ~ 686

15 Neef C J,Ferraris J P. *Macromolecules*,2000,33 2311 ~ 2314

16 Jin X G,Jiang Z,Ni M,Bao F L,Qian R Y. *Chin J Polym Sci*,2000,18 465 ~ 468

17 Zhang H,Liu X,Li Y,Ai X,Zhang X,Yang G. *J Photochem Photobiol, A* 15 ~ 23

18 Samuel I D W,Crystal B,Rumbles G,Burn P L,Holmes A B,Friend R H. *Chem Phys Lett*,1993,213 472 ~ 478

19 Zheng M,Bai F L,Zhu D B. *J Photochem Photobiol*,1998,116 143 ~ 145

20 Malyukin Y V,Sorokin A V,Yefimova S L,Lebedenko A N. *J Lumin*,2005,112 429 ~ 433

21 Herz A H. *Adv Colloid Interf Sci*,1977,8 237 ~ 298

22 Andre M,Roger C H. *Polym Int*,2004,53 1397 ~ 1412

23 Schmidt-Mende L,Fechtenkotter A,Mullen K,Moons E,Friend R H,MacKenzie J D. *Science*,2001,293 1119

24 Hu D,Yu J,Barbara P F. *J Am Chem Soc*,1999,121 6936 ~ 6937

25 Miyamoto N,Kuroda K,Ogawa M. *J Mater Chem*,2004,14 165 ~ 170

PHOTOPHYSICS OF MEH-PPV/OMMT NANOCOMPOSITES

JING Chaojun, CHEN Liusheng, SHI Yi, JIN Xigao

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The photoluminescence behaviors of poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV)/organoclay (OMMT) nanocomposites in both solvent and solid were investigated in this paper. The results demonstrated that nano-layered silicates may enhance the luminescent performance of MEH-PPV primarily based on structural and conformational modulation. The appearance of OMMT could induce more J aggregates other than H aggregates of MEH-PPV, which result in a red-shift of the emission and higher electroluminescence efficiency. To understand the mechanism of the luminescent enhancement for the nanocomposites, the measurements of steady fluorescence emission, fluorescence lifetime (τ) and spin-lattice relaxation time (t_1) of the individual carbon atoms in MEH-PPV for the nanocomposite films were carried out. It is obviously that with increasing OMMT content in the nanocomposites, the Stokes shift together with the fluorescence lifetime showed a prolonging tendency, and the t_1 of the conjugated carbon atoms in MEH-PPV backbone shortened linearly. All of the results indicated that, with the increase of OMMT content, the interchain interaction and π - π^* transition decreased, the proportion of J-aggregation and the mobility of the conjugated segments increased. Consequentially, both the self-aggregation of the polymer chains and the self-quenching of luminescent emission reduced.

Key words MEH-PPV, Clay, Nanocomposite, Aggregation, Photophysics