

圆偏振发光高分子的研究

闫家国, 梁 晖*, 卢 江

(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 综合评述了近年来有关圆偏振发光高分子的研究, 包括圆偏振发光高分子的潜在应用及其在发光高分子理论研究上的意义、圆偏振发光高分子的类型与性能表征等, 并提出了三条获得高度圆偏振发光高分子的可能途径。

关键词: 圆偏振发光高分子; 手性光性能

前言

光是一种电磁波, 可用振动的电场及与之垂直的振动磁场来描述, 由于光对分子的作用主要由电场所引起, 因而有时可仅用振动的电场来描述。如果光波的电场在各个可能方向上的振动几率相等即其振动方向漫无规律, 该光波为非偏振光; 振动方向具有一定规则的光波为偏振光, 若光波的振动方向总是沿着一条直线反复振动则为线偏振光; 若光波在其传播途径中具体某一点上只有一个振动方向, 但振动方向随光波的传播而有规律地偏转一定角度但振幅不变, 其电场矢量末端的运动轨迹为螺旋状, 该螺旋的横截面为圆形, 这种偏振光为圆偏振光。偏振光(包括线偏振光和圆偏振光)在光信息的处理、显示和储存等方面都具有重要的应用价值。有关圆偏振光在光器件中的潜在用途已有数篇报道, 如光数据存储^[1]、液晶显示器的背面光^[2]、彩色像投射(color-image projection)、立体显示器(stereoscopic displays)^[3]、可逆光记录材料^[4]等。虽然宽带反射偏振器可在该类器件中用做被动的构件, 但圆偏振光的直接产生在能效和产品成本方面具有显著优势。因此研究圆偏振光的发射源具有重要意义。

电致发光有机高分子材料作为光源, 与相应的无机材料相比, 具有许多优势, 如易制造加工(特别是大面积加工)、柔韧性好、工作电压低、耐形变稳定性高、发光颜色易调节等。因此自从 1990 年 Burroughes 等^[5]首次报道聚(对亚苯基撑乙烯)(PPV)的电致发光以来, 电致发光有机高分子材料已迅速成为应用科学的一个热门新领域, 近年来在其合成方法、加工性能、发光颜色的调控以及器件性能等多方面取得显著进展^[6]。由于有机分子发射光的振动方向与其分子长轴方向一致, 而有机高分子可通过机械方法或分子设计使其采取一定的构象从而获得偏振发光, 这使得电致发光高分子作为偏振光的发射源成为可能。因而偏振发光高分子的研究成为近年来兴起的一个新领域^[2]。线偏振发光高分子(发出的光为线偏振光)主要通过对发光高分子进行机械取向来获得, 如拉伸、摩擦等, 而圆偏振发光高分子(发出的光为圆偏振光)则主要通过分子设计来获得。

圆偏振发光高分子除有重要应用价值外, 在发光分子的光电性能的研究与调控方向也具有

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50103013);

作者简介: 闫家国(1971—), 男, 宁夏石嘴山人, 1994年毕业于武汉大学环境化学专业, 现在中山大学化学与化学工程学院攻读高分子化学与物理专业硕士学位。研究方向为功能高分子合成;

* 通讯联系人。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

重要的理论意义。因为发光高分子的光电性能关键取决于其基态和激发态时高分子链的构象、链的取向、分子链内及分子链间的相互作用等,其机制目前还存在很大的争议。圆偏振发光高分子材料由于在分子链上引入了手性,使得高分子的这些结构特性可以利用手性光技术如圆二色谱(circular dichroism, CD)和圆偏振荧光(circular polarization of luminescence, CPL)来进行研究(这两项技术已被广泛用来分别研究基态和激发态构象^[7]),可获得线性吸收或发光测试中无法获得的有关键间相互作用等的重要信息(如激发子耦合, Davydov 分裂)^[8~12],另一方面,圆二色谱还是研究溶剂性质导致的高分子聚集非常灵敏的研究工具,这对于控制共轭高分子膜的光电性能具有重要意义,因为高分子链在溶液中的构象及其聚集程度在成膜时得以保持^[13],这样共轭高分子膜中链间的相互作用大小及链的形态可通过改变其成膜溶液中链的构象来控制。

利用这些手性光技术还可研究发光高分子的纳米级和可见级超分子组织化^[14]。可见圆偏振发光高分子手性光性能的研究对于了解和控制发光高分子相关的结构特性和相互作用,并进而提高其光电性能具有重要意义。

1 圆偏振发光高分子手性光性能的表征

圆偏振发光高分子的手性光性能可通过圆二色谱(CD)和圆偏振荧光(CPL)等手性光技术来表征。CD 反映基态的结构特性,可用已得到广泛应用的商业化 CD 谱仪测定。圆偏振发光高分子的 CD 谱测试的是左旋光、右旋光的吸收之差,通常用左旋光和右旋光的吸收系数 ϵ_L 和 ϵ_R 之差 $\Delta\epsilon$ 来描述,即 $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ 。通常圆偏振发光高分子的 CD 谱在其吸收波长范围内呈现为一个正负双峰,可利用其正负双峰中正峰和负峰的能量差来估算其 Davydov 分裂的大小^[8]。

CPL 反映的则是发光激发态的结构特性,测试的是左旋发光和右旋发光的差别,一般是测定左旋发光强度(I_L)和右旋发光强度(I_R)之差,也可以将左旋发光和右旋发光分离后分别测定^[3]。圆偏振荧光仪目前尚未商品化,可通过对一般偏振荧光仪加以改进获得,其关键是在发光样品和光电探测器前的线偏振器之间插入圆偏振调制器。最简单的方法是插入一个发光波长范围内的四分之一波长晶片,经校准后便可粗略地将左旋和右旋发光强度分别测出。比较精确的圆偏振荧光仪则是用光弹性调制器(photoelastic modulator, PEM)作为它的圆偏振调制器^[7,14],如图 1,其中的 PEM 和线偏振器 P_2 组成圆形分析器, P_2 的晶轴与调制器的晶轴成 45° ,PEM 的驱动频率通常为 50kHz,相当于一个振荡的四分之一晶片,结果使得右旋和左旋圆偏振光分别转化为相应的线偏振光,经线偏振器过滤后,发射波长由单色仪(MC)解析,最后由光电倍增管检测。

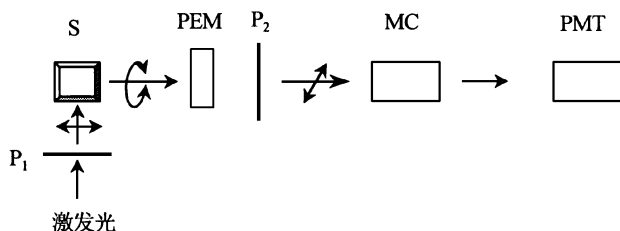


图 1 圆偏振荧光光谱仪示意图

P_1 、 P_2 —线偏振器; S —样品; PEM —光弹性调节器; MC —单色仪; PMT —光电倍增管;

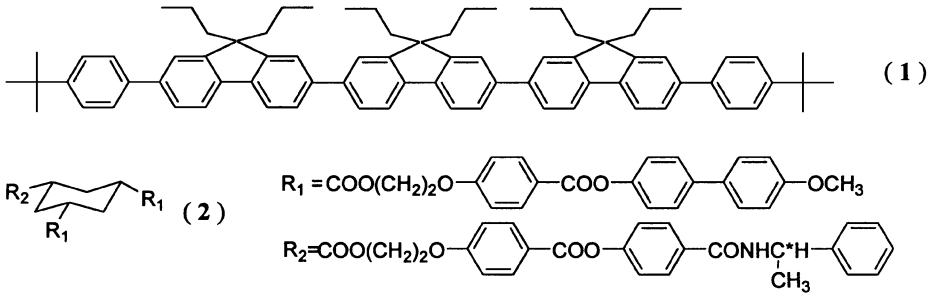
P_2 的偏振方向与 PEM 的晶轴方向成 45° 角

衡量圆偏振性能的一项重要指标是圆偏振度。圆偏振度通常用不对称因子 g 来定量, 吸光不对称因子定义为 $g_{\text{abs}} = 2(\epsilon_L - \epsilon_R) / (\epsilon_L + \epsilon_R)$ (其中 ϵ_L 和 ϵ_R 分别为左旋和右旋吸光强度), 发光不对称因子定义为 $g_{\text{lm}} = 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R)$ (其中 I_L 和 I_R 分别为左旋和右旋发光强度), 不对称因子 $g=0$ 表示非偏振光, $g = \pm 2$ 表示完全的圆偏振光(一值为右旋, + 值为左旋)。

2 圆偏振发光高分子类型

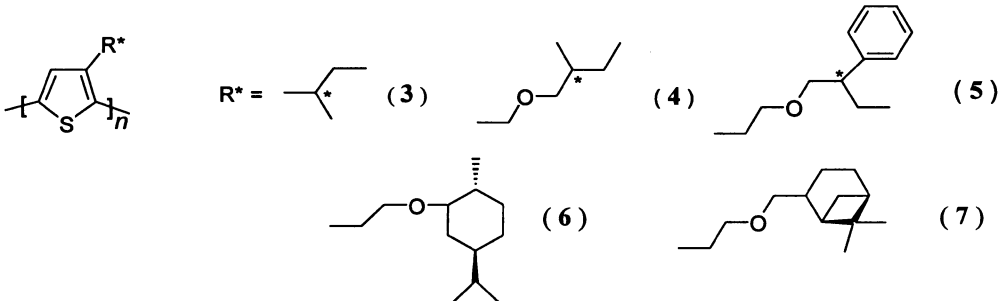
目前已报道的获得圆偏振发光高分子的方法主要有两种。

(1) 在手性基体中嵌入常见的发色团。如 Chen 等把商品化的芴低聚物(式 1) 嵌入玻璃态手性向列型液晶基体(式 2)中^[3], 当(式 1)的掺杂量为 0.2% 时, 在液晶选择性反射的波长范围内, 其光致发光的不对称因子可以高达 1.8。



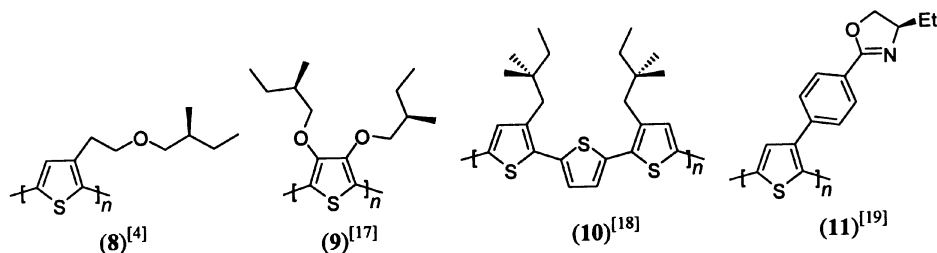
其发光的光学活性归功于其膜中每个向列型子层局部产生的线偏振光通过双折射手性向列型液晶膜时转变为圆偏振光。由于这种效应的非定域本性, 其发光的不对称因子随着手性向列型膜厚度的降低而剧烈下降。因此, 这种方法获得的高不对称因子通常都是在厚度达数微米的膜上获得的, 而有机发光二极管(light-emitting diodes, LED)中活性层的厚度通常为 50~200nm。同时这种共混体系会存在相容性以及分散均匀性、发色团的掺杂量有限等问题, 因此相信这种体系很难在发光二极管上获得重要应用。

(2) 通过对熟知的发光高分子进行改性, 在其主链上引入手性侧基。这类带手性侧基共轭高分子的合成最早见于 1988 年 Lemaire 等^[15] 和 Kotkar^[16] 等的报道。他们分别通过手性单体的电聚合合成了手性聚噻吩(PT)(式 3~7)。其中(式 7)的旋光度非常高($\alpha_{22}^D = +3000$ 和 -3000)^[19]。



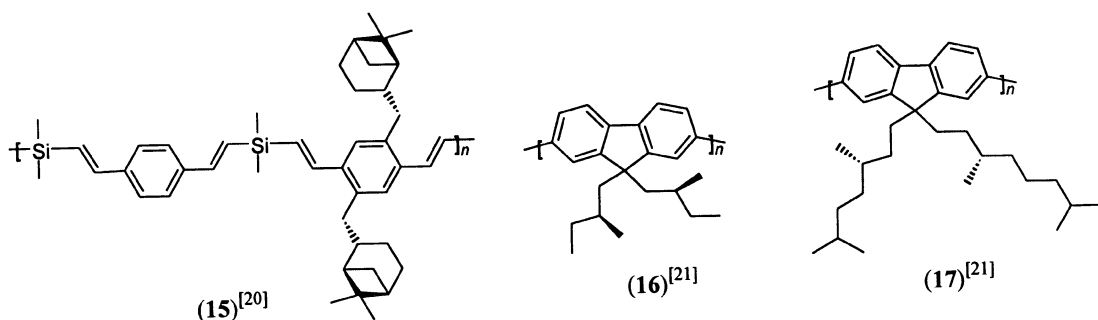
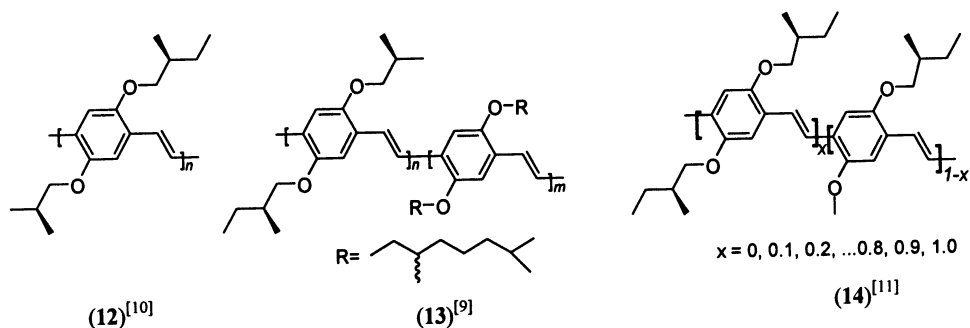
圆偏振发光高分子首先由 Meijer 等报道^[4], 他们还首先报道了圆偏振电致发光 (CP EL)^[9]。目前已报道的手性侧基取代发光高分子主要有以下几类。

(1) 聚噻吩



手性取代基可引入噻吩的 3-或 3, 4 位。值得注意的是, 这类聚合物只有在其链上的取代基位置规整时才表现光学活性, 如 3, 4-位带相同取代基的聚噻吩(式 9), 而聚 3-取代噻吩则只有当单体单元之间的连接方式全为首一尾连接时才表现出光学活性, 这样的首尾连接规整聚噻吩可由 Mc-Cullough 法(式 8)和 CuO 改性的 Stille 交叉偶合法(式 11)来合成。有趣的是, 其中(式 8)具有立体转变性能并可通过其热历史来调节, 显示其在可逆光记录材料方面具有潜在用途。

(2) 聚(对亚苯基撑乙烯)类 (PPV) (包括含 Si 间隔基) (如式 12 ~ 15)



对于 2, 5 位对称取代的聚(对亚苯基撑乙烯)类而言(式 12, 13, 15), 单体单元之间的连接不存在首尾之分, 得到的聚合物总是规整取代的, 在聚集时显示强的 CD 效应。其偏振度与手性侧基的

含量有关,随着平均每个单体单元所含手性基团的减少,圆偏振度下降^[9,11]。如果 2,5 位分别带不同取代基(式 14),则存在首尾之分,其取代规整度对该聚合物的光学活性影响明显。如共在聚物 BMB-PPV-co-MMB-PPV(式 14)的 CD 谱中,CD 信号的强度随着共聚物中不对称单体单元(MMB-PPV)组分的增加显著下降。规整取代的 BMB-PPV 均聚物的 $g_{\text{abs}} = -5.0 \times 10^{-3}$,而非规整取代的 MMB-PPV $g_{\text{abs}} = -3.0 \times 10^{-4}$,低一个数量级。目前还没有关于合成 2,5 位不对称取代首尾连接规整聚(对亚苯基撑乙烯)的报道,因此这类圆偏振发光高分子都是 2,5 位对称取代的。值得注意的是,与其他聚合物不同,式(15)即使在良溶剂(CHCl_3)中也具有较强的 CD 效应。

(3) 聚茚(PF)(如式 16 和式 17)

这些 PF 可通过 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 催化的 Yamamoto 型缩聚反应来合成,它们在升温时都显示主链液晶性,而取代 PPV 通常形成无远程有序性的玻璃态,手性 PF 的高取向膜的电子衍射实验显示,其 PF 主链呈现一个非常有序的六边形堆积的单一螺旋主链构象,这种主链液晶性和螺旋骨架构象的独特组合可强化 PF 链的完好手性堆积。因此这类高分子的吸收和发光圆偏振性不仅来源于手性链间相互作用,还来源于链内的高有序性,因而具有不寻常的高手性光活性。式(16)和式(17)的最高电致发光不对称因子 g_{EL} 值分别为 0.16 和 -0.25,与首次报道的共轭高分子 CPEL^[19] 相比,发光圆偏振度增加了 200 倍。

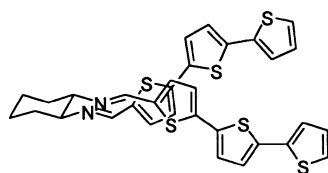
已报道的圆偏振发光高分子还有聚亚噻吩基撑乙烯^[21]、聚(对亚苯)梯形聚合物^[22] 和单股聚合物^[23] 等。

3 结 论

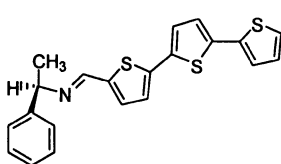
大多数常见的共轭高分子由于其特有的线形刚性伸展主链结构,难以形成螺旋构象,其发光团本身并不是螺旋排列的,因此其发光光学活性并不是由发光团的螺旋排列所致,而是由其手性聚集微区内的链间激发子的偶合产生的,因此其不对称因子都很低,多在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 数量级,并且与常见的手性高分子不同,这些高分子在良溶剂中不表现出光学活性,只在发生微区聚集时才具有光学活性。

圆偏振发光高分子要获得高的理论与实用价值,必须具有高的圆偏振度。虽然聚合物的光学活性(对偏振发光高分子而言表现为偏振度)可通过超分子组织化来显著提高,但是在分子链内引入螺旋构象更有效,如果能象生物高分子那样形成纯单一螺旋结构,则可得到很强的光学活性。如 Meijer 等设计合成两种三噻吩模型化合物式(18,19)^[8],其中式(18)的发光团本身为螺旋排列,而式(19)的光学活性仅由手性取代基引入,结果前者的光学活性比后者大一个数量级。手性聚茚由于其主链是非线形的、可形成螺旋构象,因此可获得高的圆偏振度。再如式(15)的主链结构中由于引入了硅间隔基增大了分子链的柔顺性,因而即使在良溶剂中也有较强的 CD 效应。此外,Angiolini 等在研究光学活性非线性光学高分子时发现^[24],通过手性间隔基将发色团作为丙烯酸酯的酯基连接在聚合物上(式 20),由于其发色团本质上是螺旋排列的,因此即使在良溶剂中也具有高光学活性。

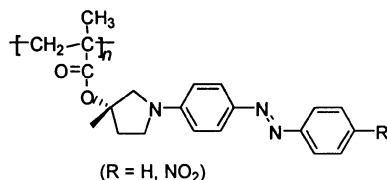
因此获得高度圆偏振发光高分子的关键是,使发光高分子的主链易于形成纯单一螺旋结构,从而使发光团本身呈现螺旋构象。螺旋结构的单一性可通过在分子链中引入手性基团来实现^[25],而为了使发光高分子易于形成螺旋构象,就必须改变其主链的刚性伸直链结构。作者认为至少可通过三方面的努力来实现这一目标:(1)合成带手性侧基具对-间或间-间结构的聚亚苯基撑乙烯类发光高分子,因为间位链节的引入可改变伸直链结构,易于形成螺旋构象^[26]; (2)共轭链段与非共轭



(18)



(19)



(20)

手性链段(或手性间隔基)的交替共聚物。这样不仅可由于非共轭链段的引入降低分子的刚性,使之更易形成螺旋构象,而且可将手性引入高分子的主链结构,势必带来与上述带手性侧基高分子不同的性能;(3)合成非共轭手性高分子上接枝共轭链段(发光团)的发光高分子,Chen 等将发光化合物嵌入手性基材中获得了具高不对称因子的圆偏振发光材料,如果能把发光团接枝到手性高分子上,则可避免上述共混体系中的相容性以及发光化合物在基材中的分散均匀性等问题,同时可使发光团本身呈螺旋排列,从而克服上述嵌入法圆偏振发光的非定域性,相信其性能会更优越。

参考文献:

- [1] (a) Huck N P M, Jager W F, Feringa B L. *Science*, 1996, 273: 1686; (b) Wang C S, Fei H S, Qui Y, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 19.
- [2] Grell M, Bradley D D C. *Adv Mater*, 1999, 11(11): 895.
- [3] Chen S H, Katsis D, Schmid A W, et al. *Nature*, 1999, 397: 506.
- [4] Bouman M M, Meijer E W. *Adv Mater*, 1995, 7: 385.
- [5] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. *Nature*, 1990, 347: 539.
- [6] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, et al. *Nature*, 1999, 397: 121.
- [7] Riehl J P, Richardson F S. *Chem Rev*, 1986, 86: 1.
- [8] Langeveld-Voss B M W, Beljonne D, Shuai Z, et al. *Adv Mater*, 1998, 10: 1343.
- [9] Peeters E, Christiaans M P T, Janssen R A J, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 9909.
- [10] Peeters E, Delmotte A, Janssen R A J, Meijer E W. *Adv Mater*, 1997, 9: 493.
- [11] Peeters E, Janssen R A J, Meijer E W. *Synth Met*, 1999, 102: 1105.
- [12] Langeveld-Voss B M W, Janssen R A J, Meijer E W. *J Mol Struct*, 2000, 521: 285.
- [13] Nguyen T-Q, Doan V, Schwartz B J. *J Chem Phys*, 1999, 110(8): 4068.
- [14] Rexwinkel R B, Shchak P, Meskers S C J, et al. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47: 731.
- [15] Lemaire M, Delboulghise D, Garreau R, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, (10): 658.
- [16] Kokar D, Joshi V, Gosh K. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, (14): 917.
- [17] Langeveld-Voss B M W, Janssen R A J, Christiaans M P T, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 4908.
- [18] Andreani F, Angiolini L, Caretta D, et al. *J Mater Chem*, 1999, 8: 109.
- [19] Yashima E, Goto H, Okamoto Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 7942.
- [20] 梁晖, 卢江, 闫家国, 等. 2001 全国高分子学术论文报告会论文集, a-278.
- [21] a) Oda M, Nothofer H G, Lieser G, et al. *Adv Mater*, 2000, 12: 362; b) Oda M, Meskers S C J, Nothofer H G, et al. *Synth Met*, 2000, 111: 575.
- [22] Cornelissen J J L M, Peeters E, Janssen R A J, Meijer E W. *Acta Polym*, 1998, 49: 471.
- [23] Fiesel R, Huber J, Apel U, et al. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 2623.
- [24] Angiolini L, Caretti D, Giorgini, Salatelli E. *Synth Met*, 2000, 115: 235.
- [25] Green M M, Peterson N C, Sato T, et al. *Science*, 1995, 268: 1860.
- [26] Cuman S A, Ajayan P M, Blau W J, et al. *Adv Mater*, 1998, 10: 1091.

(下转封三)

参考文献:

- [1] 潘祖仁, 于在璋, 自由基聚合, 化学工业出版社, 1983, 北京.
- [2] 潘祖仁主编, 高分子化学(第二版), 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [3] Odian G, Principles of Polymerization(Second Edition), John Wiley & Sons, 1981, New York.

Relationship Among Kinetic Chain Length and Number-average Degree of Polymerization and Radical Life

ZHANG Zi-yong

(*Department of Chemistry, Institute of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

Abstract: Radical chain polymerization is an important content to study the course of “Polymer Chemistry”. There are three significant scientific concepts, kinetic chain length and number-average degree of polymerization and radical life, in the chapter of the radical chain polymerization. A clear understanding for the quantitative relationship among them will conduce to study of the radical chain polymerization knowledge. These contents are discussed in this article.

Key words: Kinetic chain length; Number-average degree of polymerization; Radical life

(上接第 31 页)

Studies on the Circularly Polarized Luminescent Polymers

YAN Jia-guo, LIANG Hui, LU Jiang,

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*)

Abstract: In this paper, the authors reviewed the studies on the circularly polarized luminescent polymers in the recent years. Firstly, two techniques for the investigation of chiroptical properties, circular dichroism (CD) and circular polarization of luminescence (CPL), were introduced. And, three types of circularly polarized luminescent polymers were mainly reviewed, including polythiophenes, polyphenylenevinylenes and polyfluorenes. In the end, the authors proposed three possible ways to obtain highly circularly polarized luminescent polymers.

Key words: Circularly polarized luminescent polymers; Chiroptical properties