

# 激子旋转弛豫对低掺杂卟啉侧链聚合物 荧光衰变过程的影响\*

陈志峰<sup>1)</sup> 王 惠<sup>1)†</sup> 张 伟<sup>1)</sup> 沈 涵<sup>1)</sup> 余汉城<sup>2)</sup>  
黄锦汪<sup>2)</sup> 赖天树<sup>1)</sup> 计亮年<sup>1)‡)</sup>

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)

(2007 年 11 月 20 日收到, 2008 年 4 月 11 日收到修改稿)

利用激子旋转扩散理论研究了一类低掺杂卟啉侧链聚合物中卟啉侧链基团的旋转对其发光动力学过程的影响. 研究表明, 卟啉侧链基团的旋转行为是导致激发态无辐射能量弛豫的重要途径. 基团旋转越容易, 能量弛豫速度越快, 这可导致一个快速的荧光衰变动力学过程. 在卟啉低掺杂浓度和聚合物分子链间距离较大的情况下, 卟啉侧链基团的旋转成为影响荧光寿命和发光效率的主要因素. 对实验测得的两种样品的荧光弛豫过程进行了拟合, 理论结果与实验结果符合较好.

关键词: 激子旋转弛豫, 瞬态荧光, 卟啉侧链聚合物

PACC: 8250, 3350

## 1. 引 言

近年来, 聚合物电致发光器件( PLED )的研究取得了很大的进展<sup>[1-3]</sup>. 但是, 要实现大规模商业化生产, 目前公认的电致发光聚合物( 如聚对苯撑乙烯( PPV )等 ), 还存在发光颜色不纯、效率低和寿命短等缺点. 为了改进聚合物的发光性能, 可通过掺杂、共聚的方法将有机发色团与聚合物进行共混或共聚. 通过分子设计控制聚合物的发光性能及颜色纯度<sup>[4,5]</sup>. 卟啉化合物作为一类典型的有机发光材料, 较之其他有机材料, 具有较高的荧光效率<sup>[4]</sup>, 能发射纯度很高的红光. 通过与其他聚合物共混或共聚可制备成各种薄膜. 近年来, 卟啉掺杂聚合物的光致发光和电致发光性能得到了国内外广泛的研究<sup>[4-9]</sup>. 然而至今为止, 与其他聚合物发光材料相比, 卟啉聚合物的发光效率还很低. 这主要是由于卟啉分子间易形成  $\pi$ - $\pi$  堆积, 通常可导致卟啉的发光猝灭<sup>[4,5,7]</sup>. 因此, 要提高卟啉聚合物的发光效率, 需要解决的关

键问题是如何控制卟啉分子间的  $\pi$ - $\pi$  堆积.

为解决上述问题, 可将卟啉小分子通过低掺杂的方法与大分子主链共聚而成卟啉侧链聚合物, 通过增加相邻卟啉发色团间的距离, 减小  $\pi$ - $\pi$  相互作用导致的发光猝灭<sup>[10,11]</sup>. 但是, 最近研究发现在卟啉掺杂浓度很低的情况下, 其发光效率与掺杂浓度成正比, 而有关这方面的机理尚不清楚<sup>[4,5,7-9]</sup>.

卟啉侧链基团具有二维的共轭结构, 其构象相对于分子主链有着高度的灵活性<sup>[12]</sup>. 聚合物分子受激发后, 卟啉环可相对于与主链连接的键作旋转运动. 侧链发色团的旋转行为属于微观动力学过程. 以往的研究表明, 卟啉受到偏振激光激发后, 发射偶极子存在沿激发光偏振方向的取向优势, 导致荧光的偏振. 而通过分子的旋转扩散行为, 可导致其发射偶极取向的均匀化, 从而导致荧光的退偏振过程<sup>[13,14]</sup>.

本文将一般分子旋转行为的理论应用于卟啉侧链基团, 研究了分子旋转弛豫对其激子无辐射弛豫的影响, 在此基础上分析了低掺杂浓度下卟啉侧链聚合物荧光弛豫的动力学过程.

\* 国家自然科学基金( 批准号: 60478013, 20571089 )和广东省自然科学基金重点项目( 批准号: 05101819 )资助的课题.

† E-mail: stsw@mail.sysu.edu.cn

## 2. 旋转扩散理论

对于卟啉侧链聚合物, 光激发聚合物后, 卟啉侧链发色基团相对分子主链的旋转可利用处理不对称刚性转子的旋转布朗运动问题的理论方法进行分析. 将卟啉发色基团看作刚性转子, 分子偶极矢量旋转行为可由一个旋转扩散方程<sup>[15]</sup>

$$\frac{\partial f(\Omega, t)}{\partial t} = -Hf(\Omega, t) \quad (1)$$

以及格林函数

$$\alpha(\Omega_0 | \Omega, t) = \sum_n \Psi_n^*(\Omega_0) \Psi_n(\Omega) \times \exp(-E_n t) \quad (2)$$

进行描述. (1) 式中  $f(\Omega, t)$  是分子偶极矢量在时间  $t$  指向欧拉角  $\Omega(\theta, \phi, \phi)$  的概率,  $H$  为哈密顿量.

$$H = \sum_{i,j} L_i D_{i,j} L_j, \quad (3)$$

式中  $L$  是量子力学角动量算符,  $D_{i,j}$  是旋转扩散张量元. (2) 式中  $\Omega_0$  为偶极矢量的初始欧拉角,  $\Psi_n(\Omega)$  与  $E_n$  分别是不对称刚性转子的本征波函数与本征值.

若分子受偏振光激发, 其发光的偏振态会沿激发光的偏振方向存在取向优势, 而分子的旋转行为将导致这种取向优势随时间而减弱, 在实验上可观察到退偏现象<sup>[13,14,16-18]</sup>. 在实验室坐标  $(X, Y, Z)$  系中, 假设激发光的偏振方向沿  $Z$  轴, 则沿  $X$  轴可观察的荧光具有两种偏振分量, 我们将沿  $Z$  方向偏振的荧光强度记为  $I_{//}$ , 沿  $Y$  方向偏振的荧光强度记为  $I_{\perp}$ . 这两种荧光强度分别可表示为

$$I_{//}(t) = \int_{\Omega} P_{e//} F(t) f(\Omega, t) d\Omega, \quad (4a)$$

$$I_{\perp}(t) = \int_{\Omega} P_{e\perp} F(t) f(\Omega, t) d\Omega, \quad (4b)$$

式中  $P_{e//}$ ,  $P_{e\perp}$  分别为荧光分子的发射偶极沿  $Z$  方向、 $Y$  方向的分量,  $F(t)$  表示分子的荧光衰变, 即荧光分子在  $t$  时刻仍保持其激发态的概率. 实验室坐标  $(X, Y, Z)$  与分子坐标  $(x, y, z)$  之间通过  $X = T_x$  进行变换, 其中变换矩阵  $T$  表达了两套坐标间的欧拉角  $\Omega(\theta, \phi, \phi)$  的关系.

$I_{//}$ ,  $I_{\perp}$  与随时间的衰变可展开为<sup>[18]</sup>

$$I_{//}(t) = F(t) \left\{ \frac{1}{9} + \frac{4}{15} q_x q_y \gamma_x \gamma_y \exp[-\lambda(D_z + D)t] + \frac{4}{15} q_x q_z \gamma_x \gamma_z \exp[-\lambda(D_x + D)t] \right.$$

$$\left. + \frac{4}{15} q_z q_y \gamma_z \gamma_y \exp[-\lambda(D_y + D)t] + \frac{1}{15} (B + A) \exp[-\lambda(6D + 2\Delta)t] - \frac{1}{15} (B - A) \exp[-\lambda(6D - 2\Delta)t] \right\}, \quad (5a)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{6} F(t) - \frac{1}{2} I_{//}(t). \quad (5b)$$

这里

$$B = q_x^2 \gamma_x^2 + q_y^2 \gamma_y^2 + q_z^2 \gamma_z^2 - \frac{1}{3} = \cos^2 \beta - \frac{1}{3}, \quad (6)$$

$$A = (D_x/\Delta) \{ q_y^2 \gamma_y^2 + q_z^2 \gamma_z^2 - 2q_x^2 \gamma_x^2 + \gamma_x^2 + q_x^2 \} + (D_y/\Delta) \{ q_z^2 \gamma_z^2 + q_x^2 \gamma_x^2 - 2q_y^2 \gamma_y^2 + \gamma_y^2 + q_y^2 \} + (D_z/\Delta) \{ q_x^2 \gamma_x^2 + q_y^2 \gamma_y^2 - 2q_z^2 \gamma_z^2 + \gamma_z^2 + q_z^2 \} - (2D/\Delta), \quad (7)$$

$$D = \frac{1}{3} (D_x + D_y + D_z), \quad (8)$$

$$\Delta = (D_x^2 + D_y^2 + D_z^2 - D_x D_y - D_y D_z - D_z D_x)^{1/2}, \quad (9)$$

式中  $q_i (i = x, y, z)$  和  $\gamma_i (i = x, y, z)$  分别为发射偶极  $P_e$  和吸收偶极  $P_a$  在分子坐标轴上的归一化分量,  $\beta$  为发射偶极矢量与吸收偶极矢量间的夹角,  $D_i (i = x, y, z)$  为转动扩散张量的对角化张量元. (5a) (5b) 式描述的是不对称分子旋转发光的情形, 根据不同的分子对称性, 其偏振发光将因为旋转而具有 1—5 个指数衰变项.

卟啉侧链聚合物是由卟啉侧链基团通过共价键与主链相连而成. 由于卟啉发色团的二维共轭构象相对于分子主链的高度灵活性, 就发色团而言, 其绕主链的旋转与发光分子在溶液环境中所作的旋转布朗运动具有很大的相似性, 故可将卟啉侧链发色团看作发光小分子, 应用以上处理分子旋转扩散的理论进行分析.

根据卟啉发色团的共轭构象, 可近似认为其旋转扩散具有各向同性, 因此有

$$D_x = D_y = D_z = D. \quad (10)$$

并且分子坐标系的选择与旋转扩散无关. 令  $\gamma$  沿  $z$  方向, 即  $\gamma_z = 1$ ,  $\gamma_x = \gamma_y = 0$ , 于是 (5a) 式中只余下后

两个旋转扩散项,且有

$$\Delta = \alpha = 0. \quad (11)$$

因而(5a)与(5b)式成为<sup>[18]</sup>

$$I_{//}(t) = F(t) \left[ \frac{1}{9} + \frac{2}{15} \times \left( \cos^2 \beta - \frac{1}{3} \right) \exp(-6Dt) \right], \quad (12a)$$

$$I_{\perp}(t) = F(t) \left[ \frac{1}{9} - \frac{1}{15} \times \left( \cos^2 \beta - \frac{1}{3} \right) \exp(-6Dt) \right]. \quad (12b)$$

样品发出的荧光在实验室坐标系中可分解为沿  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  方向的三种偏振分量,其中沿  $Y$  方向偏振的分量与激发光偏振方向平行,故总的荧光强度可表示为

$$I(t) = I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t), \quad (13)$$

而沿  $X$  轴只能观察到沿  $Y$ ,  $Z$  方向偏振的荧光,因此无偏振测量可得荧光强度为

$$I_{mp}(t) = I_{//}(t) + I_{\perp}(t). \quad (14)$$

通常的卟啉小分子化合物具有单指数的荧光衰变<sup>[19,20]</sup>.对于卟啉侧链聚合物,当掺杂浓度和侧链卟啉浓度足够低,分子链间与链内相邻卟啉发色团的距离较远时, $\pi$ - $\pi$ 堆积、双激子猝灭等相互作用可以忽略.此时仍以荧光寿命表征荧光的衰变,

$$F(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (15)$$

其中  $\tau$  为卟啉发色团的荧光寿命.将(12a)(12b)式代入(14)式,并令

$$\Phi = \frac{1}{6D}, \quad (16)$$

可得

$$I_{mp}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \times \left[ \frac{1}{9} + \frac{1}{15} \left( \cos^2 \beta - \frac{1}{3} \right) \exp\left(-\frac{t}{\Phi}\right) \right]. \quad (17)$$

(17)式即为考虑侧链发色团旋转行为后,沿垂直于激发光偏振矢量的方向,可测量得到的无偏振荧光强度随时间衰变的表达式,其中  $\Phi$  为旋转扩散时间.因为  $I_{mp}(t)$  需经归一化,利用系数  $C$  (17)式可写成

$$I_{mp}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left[ 1 + C \exp\left(-\frac{t}{\Phi}\right) \right]. \quad (18)$$

图1为  $C=0.4$  (即  $\beta=0$ ),  $\Phi$  取不同值时的荧光衰变曲线.从图1可以看出:随着  $\Phi/\tau$  值的减小,荧光强度初始的衰变加快.当  $\Phi \ll \tau$  时(如  $\Phi/\tau =$

0.01),在  $t \ll \tau$  的初始阶段,指数项  $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  近似等于常数,荧光的衰变便主要取决于  $\Phi$ .而在  $t \gg \Phi$  的后期阶段,指数项  $\exp\left(-\frac{t}{\Phi}\right)$  已接近于零,荧光的衰变则主要取决于  $\tau$ .此时曲线明显分成两段,分界点的强度约等于  $\frac{1}{1+C} I_{mp}(0)$ .由此可知,一个较小的  $\Phi$  值会造成测量曲线初始的快速衰变.

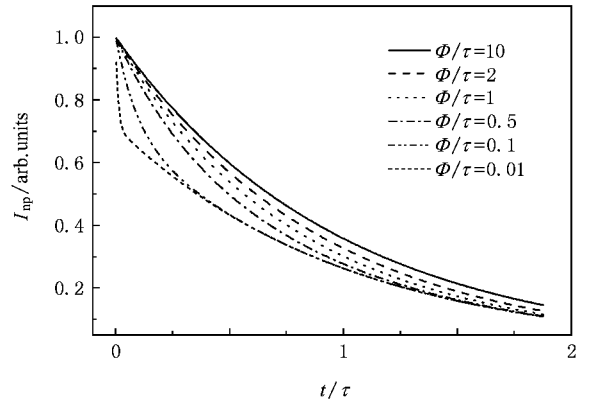


图1 取不同  $\Phi$  值时的荧光衰变曲线

### 3. 实 验

为检验上述理论的正确性,我们对卟啉丙烯酸酯-丙烯腈共聚物 (poly [ porphyrin acrylate-acrylonitrile ],简记为  $H(\text{por})\text{A-AN}$ ) 与卟啉丙烯酸酯-苯乙烯共聚物 (poly [ porphyrin acrylate-styrene ],简记为  $H(\text{por})\text{A-S}$ ) 两种新型的低掺杂卟啉侧链聚合物做了瞬态荧光测量.图2所示为两种侧链聚合物的分子结构式, $R$  代表  $\text{CN}$  时为  $H(\text{por})\text{A-AN}$ , $R$  代表  $\text{C}_6\text{H}_5$  时为  $H(\text{por})\text{A-S}$ .选择将卟啉侧链聚合物以 10% 的质量分数掺入到有机玻璃 (PMMA) 中,在此情况下链间的相互作用较小,可以忽略.侧链卟啉的摩尔分数取值如下:  $H(\text{por})\text{A-AN}$  分别取 0.15% 和 0.21%,  $H(\text{por})\text{A-S}$  分别取 0.1% 和 0.27%.

瞬态荧光实验采用主动锁模的钛宝石激光器,其脉冲宽度为 100 fs,重复频率为 80 MHz,中心波长为 800 nm,偏振矢量与实验光路平面垂直.经过倍频后,以中心波长 400 nm、平均功率约为 6 mW 的激光脉冲激发样品.样品所发荧光经透镜组收集,用一台飞秒条纹相机探测记录.

图3和图4分别显示了  $P[(\text{por})\text{A-AN}]$  和

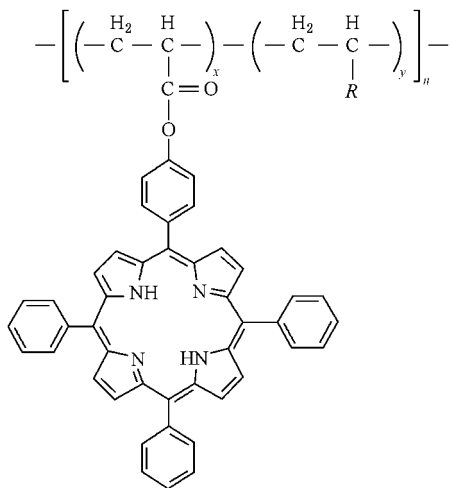


图 2 H ( por )A-AN 和 H ( por )A-S 的分子结构图

H ( por )A-S 的飞秒瞬态荧光弛豫过程, 每种样品都分别以不同的侧链卟啉浓度做了测试. 从图 3 和图 4 可以看出, 侧链卟啉浓度较低的样品具有较快的荧光衰变.

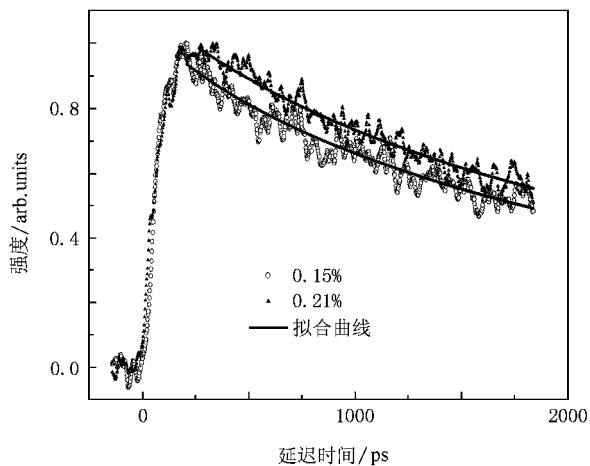


图 3 侧链卟啉摩尔分数分别为 0.15% 和 0.21% 的 H ( por )A-AN 薄膜的瞬态荧光衰变过程 测量波长为 650 nm

因为卟啉侧链聚合物的掺杂浓度和侧链卟啉浓度都很低, 卟啉发色团间的  $\pi$ - $\pi$  堆积等相互作用可以忽略. 采用 (18) 式对上述衰变过程进行拟合, 结果如图 3 和图 4 中的实线所示, 有关的时间常数与系数在表 1 中列出. 从两种样品的拟合结果都可看到, 侧链卟啉浓度较低时  $\Phi$  值也较小. 由于旋转扩散时间  $\Phi$  是与发色团所处环境的旋转阻力有关的参数, 因此随着分子侧链卟啉浓度的降低, 卟啉侧链基团间距离的增大, 相互间的转动势垒随之降低, 各发色团的旋转将变得容易. 在链间距离较大的情况下, 由

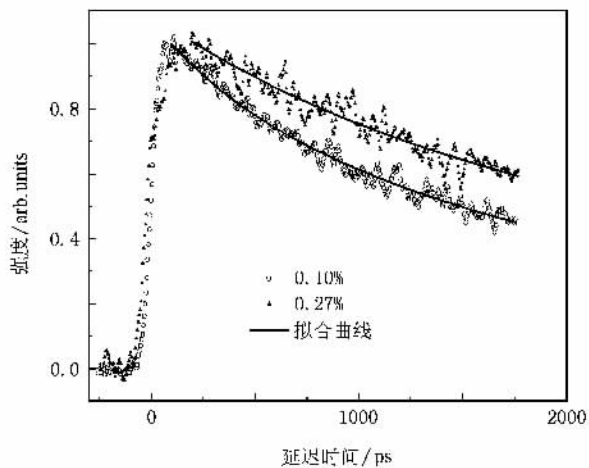


图 4 侧链卟啉摩尔分数分别为 0.1% 和 0.27% 的 H ( por )A-S ] 薄膜的飞秒瞬态荧光衰变过程 测量波长为 650 nm

于  $\Phi$  具有皮秒量级, 比荧光寿命  $\tau$  要小很多, 这使得测量得到的荧光曲线具有快速的初始衰变. 这种超快的旋转行为可导致卟啉分子的荧光寿命缩短 (一般情况下, 小分子卟啉化合物处于第一激发态的自发辐射寿命约为  $10 \text{ ns}^{[19, 20]}$ ).

表 1 两种卟啉侧链聚合物瞬态荧光衰减的拟合结果以及对应的  $\beta$  角

侧链卟啉浓度/mol%	H ( por )A-AN ]		H ( por )A-S ]	
	0.21	0.15	0.27	0.1
旋转扩散时间 $\Phi$ /ps	886	632	1185	539
荧光寿命 $\tau$ /ns	3.46	3.12	3.87	2.70
系数 C	0.218	0.197	0.221	0.254
发射与吸收偶极夹角 $\beta$ ( $^\circ$ )	33.4	35.6	33.1	29.6

从表 1 可知, 侧链卟啉浓度更低的样品除具有更小的  $\Phi$  值外, 同时也具有较短的荧光寿命  $\tau$ . 这表明对于低掺杂、侧链卟啉浓度较低的情况, 发色团的旋转成为影响卟啉侧链聚合物荧光寿命的主要因素. 发色团的旋转为处于激发态的分子提供了一种无辐射能量弛豫的途径, 旋转越容易, 弛豫速度越快. 我们的拟合结果与以往的实验报道结果<sup>[13, 14]</sup>一致.

由上述讨论可知, 发色团的旋转通过两个方面导致了实验荧光曲线的快速衰变. 其一为指数项  $\exp\left(-\frac{t}{\Phi}\right)$ , 这是旋转扩散本身对测量曲线的影响; 其二为指数项  $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ , 这是由发色团旋转导致的激发态寿命缩短所产生的影响. 发色团的旋转正

是导致聚合物荧光衰变随侧链卟啉基团浓度降低而加快的原因<sup>[8,9]</sup>。

此外,通过拟合得到系数  $C$  的值,进一步可算出发射偶极矢量与吸收偶极矢量间的夹角  $\beta$ ,如表 1 所列.在不同主链或不同侧链卟啉浓度的条件下,发色团的  $\beta$  角不相同,这可能与主链对侧链发色团的作用等因素有关.

卟啉侧链基团的旋转可导致激子的无辐射弛豫过程的增强,从而使激子的寿命  $\tau$  缩短.根据

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

可知,辐射速率常数  $k_r$  只与激子的自然辐射过程有关,因此  $\tau$  的减小应该来源于无辐射速率常数  $k_{nr}$  的增大.又根据发光量子效率

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

可知,  $k_{nr}$  的增大可导致  $\eta$  的减小<sup>[21,22]</sup>.因此,激子的旋转弛豫可导致其发光效率的降低.

## 4. 结 论

本文将一般分子旋转行为的理论应用于聚合物的卟啉侧链基团,并用于分析两种新型卟啉侧链聚合物  $[(\text{por})\text{A-AN}]$  和  $[(\text{por})\text{A-S}]$  的飞秒瞬态荧光弛豫的实验结果,解释了聚合物荧光衰变随链内卟啉侧链基团浓度的降低而加快的实验现象.研究表明,卟啉侧链基团的旋转行为是导致分子激发态能量无辐射弛豫的重要途径.侧链基团浓度越低,基团旋转越容易,能量弛豫速度越快,从而导致更短的荧光寿命和更低的发光效率.当掺杂浓度和侧链卟啉浓度均较低时,侧链基团的旋转成为影响荧光寿命和发光效率的主要因素.本文的研究表明,发色团的旋转弛豫是导致低掺杂聚合物发光器件发光效率降低的原因.因此,限制发色团的旋转,是提高聚合物发光器件发光效率的有效方法.此研究结果可能对改善新型有机发光器件的性能具有重要意义.

- [1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dossantos D A, Bredas J L, Logdlund M, Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121
- [2] Wu Y Z, Zhu W Q, Zheng X Y, Sun R G, Jiang X Y, Zhang Z L, Xu S H 2005 *Acta Opt. Sin.* **25** 719 (in Chinese) [吴有智、朱文清、郑新友、孙润光、蒋雪茵、张志林、许少鸿 2005 光学学报 **25** 719]
- [3] Wang H, Wong K S 1999 *Acta Opt. Sin.* **19** 360 (in Chinese) [王 惠、Wong K S 1999 光学学报 **19** 360]
- [4] Bassler H, Brandl V, Deussenet M, Gobel E O, Kersting R, Kurz H, Lemmer U, Mahrt R F, Ochse A 1995 *Pure Appl. Chem.* **67** 377
- [5] Frampton M J, Magennis S W, Pillowet J N G, Burn P L, Samuel I D W 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 235
- [6] Wang H, Deng L, Huang Y P 2004 *Chin. J. Lasers* **31** 140 (in Chinese) [王 惠、邓 莉、黄亚萍 2004 中国激光 **31** 140]
- [7] Lo S C, Burn P L 1999 *Synth. Mater.* **102** 1089
- [8] Wang H, Zhang W, Yu H C, Huang J W, Lin W Z, Ji L N 2006 *Chin. Phys.* **15** 2347
- [9] Wang H, Zhang W, Yu H C, Huang J W, Lin W Z, Ji L N 2006 *Acta Opt. Sin.* **26** 865 (in Chinese) [王 惠、张 伟、余汉城、黄锦汪、林位株、计亮年 2006 光学学报 **26** 865]
- [10] Cleave V, Tessler N, Yahioglu G, Barny P L, Facchetti H, Boucton H, Friend R H 1999 *Synth. Met.* **102** 939
- [11] Morgado J, Cacialli F, Iqbal R, Moratti S C, Holmes A B, Yahioglu G, Milgrom L R, Friend R H 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 278
- [12] Schweitzer G, DeBelder G, Latteriniet L, Karni Y, Rowan A E, Nolte R J M, De-Schryver F C 1999 *Chem. Phys. Lett.* **303** 261
- [13] Paulo P M R, Gronheid R, Schryver F C D, Costa S M B 2003 *Macromolecules* **36** 9135
- [14] Maiti N C, Ravikanth M, Mazumdar S, Periasamy N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 17192
- [15] Favro L 1960 *Phys. Rev.* **119** 53
- [16] Crutzen M, Ameloot M, Boens N, Negri R, De-Schryver F 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 8133
- [17] Gryczynski I, Johnson M L, Lakowicz J R 1994 *Biophys. Chem.* **52** 1
- [18] Chuang T J, Eisenthal K B 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 5094
- [19] Samuel I D W, Rumbles G, Collison C J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 11573
- [20] Gradyushko A T, Seuchenko A N 1970 *Photochem. Photobiol.* **11** 387
- [21] Yu G, Yin S W, Liu Y Q, Chen J S, Xu X J, Sun X B, Ma D G, Zhan X W, Peng Q, Shuai Z G, Tang B Z, Zhu D B, Fang W H, Luo Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 6335
- [22] Mario N B, Eduardo J N P, Jose M G M 1997 *J. Phys. Chem.* **107** 10480

# Effect of exciton rotational relaxation on luminescence decay of low-doped porphyrin side-chain polymers<sup>\*</sup>

Chen Zhi-Feng<sup>1)</sup> Wang Hui<sup>1)†</sup> Zhang Wei<sup>1)</sup> Shen Han<sup>1)</sup> Yu Han-Cheng<sup>2)</sup>  
Huang Jin-Wang<sup>2)</sup> Lai Tian-Shu<sup>1)</sup> Ji Liang-Nian<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Chemistry Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*

( Received 20 November 2007 ; revised manuscript received 11 April 2008 )

## Abstract

Effect of rotational motion of porphyrin molecules on the luminescence dynamic of low-doped porphyrin side-chain polymers has been studied by using the theory of exciton rotational diffusion. It is shown that the rotational motion of porphyrin molecules is an important way that induces the nonradiative relaxation of excitons. The more easily porphyrins rotate, the more rapidly energy decays, therefore, the faster the luminescence decay process. In the case of low doping concentration of porphyrins and long interchain distance, the rotational motion of porphyrin molecules is the main reason of fast luminescence decay and low luminescence efficiency. The transient luminescence relaxation processes of two kinds of polymers were fitted with the theoretical expression, the theoretical analysis are in good agreement with the experimental results.

**Keywords** : exciton rotational relaxation, transient luminescence, porphyrin side-chain polymer

**PACC** : 8250, 3350

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60478013, 20571089 ) and the Key Program of the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China ( Grant No. 05101819 ).

<sup>†</sup> E-mail :stsw@mail.sysu.edu.cn