

共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究

秦亚强 陈瑞云 石莹 周海涛 张国峰 秦成兵 高岩 肖连团 贾锁堂

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule

Qin Ya-Qiang Chen Rui-Yun Shi Ying Zhou Hai-Tao Zhang Guo-Feng Qin Cheng-Bing Gao Yan
Xiao Lian-Tuan Jia Suo-Tang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 248201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.248201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.248201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学

Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics

物理学报.2016, 65(21): 218201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.218201>

荧光粉 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 WO_4^{2-} 与 Eu^{3+} 间的能量转递

Energy transfer between WO_4^{2-} groups and Eu^{3+} in $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor

物理学报.2013, 62(18): 183302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.183302>

有机电致发光器件的稳定性

Stability of organic light-emitting device

物理学报.2012, 61(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207802>

共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究*

秦亚强¹⁾²⁾ 陈瑞云^{1)2)†} 石莹¹⁾²⁾ 周海涛¹⁾²⁾ 张国峰¹⁾²⁾ 秦成兵¹⁾²⁾
高岩¹⁾²⁾ 肖连团¹⁾²⁾ 贾锁堂¹⁾²⁾

1)(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

2)(山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2017年7月1日收到; 2017年9月5日收到修改稿)

利用基于宽场显微光学系统的单分子散焦成像技术测量了不同构象 poly[2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)-alt-4, 7-bis(thiophen-2-yl) benzo-2, 1, 3-thiadiazole] (PFO-DBT) 共轭聚合物单分子的光物理与动力学特性. 通过分析共轭聚合物单分子的荧光轨迹和对应的发射偶极取向变化识别共轭聚合物单分子发光单元, 发现延伸构象下的单分子呈现多发色团发光特性, 而折叠构象下的单分子保持高效链间能量转移, 呈现单个发色团发光特性. 共轭聚合物单分子构象对能量转移效率的影响可用于研究基于共轭聚合物的光电器件和分子器件.

关键词: 共轭聚合物, 能量转移, 构象, 散焦成像

PACS: 82.37.-j, 78.66.Qn, 33.50.-j, 36.20.Ey

DOI: 10.7498/aps.66.248201

1 引言

共轭聚合物由于具有光电转换效率高、可塑性好等优点, 在有机光电器件方面具有广阔的应用前景^[1-6]. 共轭聚合物光物理特性决定于其包含的共轭单元, 每个单元由于 π 电子非局域特性形成共轭体系, 表现为独立的发色团. 不同聚合物链上共轭单元或同一聚合物不同共轭单元之间的相互作用会影响共轭聚合物的光物理过程, 如能量转移、基态-激发态的缔合以及电子转移等^[7]. 由于共轭聚合物材料结构的无序性, 使得它的微观光物理特性极其复杂^[7-9]. 研究单个共轭聚合物光物理特性与其构象的关系对共轭聚合物在电子器件, 如有机场效应管、光发射二极管以及太阳能电池中的应用具有重要意义^[2,3,10,11].

共轭聚合物分子研究的复杂性源于不同的共轭聚合物分子具有独特的构象. 不同构象下, 由于

不同共轭单元之间的距离导致共轭聚合物荧光出现较大的差异, 从而影响了基于共轭聚合物的光电器件的发光效率和工作寿命^[12,13]. 共轭聚合物分子的构象取决于溶剂的极性和溶解度^[14]以及共轭聚合物所处的宿主基质.

单分子光谱消除了系综平均效应, 已经成为研究纳米尺度结构和动力学各向异性的有力工具^[15,16]. 单分子光学探测具有纳米量级的空间分辨率、超灵敏性和选择性, 可以获得单个分子多个维度的信息, 如荧光发射动力学、能量转移、偏振、散射等^[17-22]. 单分子光谱可以在不接触样品的情况下非侵入性地研究纳米尺度目标和强非均匀性环境的影响, 在共轭聚合物光物理特性的研究中可使得共轭聚合物单链的构象在实验过程中不受影响.

2000年, Huser小组^[13]利用单分子光谱研究发现通过改变溶剂和宿主等制备条件可以改变共轭聚合物 poly[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金(批准号: 61527824, 11504216, 11374196, 61675119, 11404200, 61605104, U1510133)、长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT13076)和山西省应用基础研究计划(批准号: 201601D021016)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenry@sxu.edu.cn

p-phenylene-vinylene] (MEH-PPV) 单分子的构象, 从而调节荧光发射特性. 2004年, Schroyers等^[21]通过荧光寿命和偏振的同步变化区分单个共轭聚合物链上的不同发色团. 2005年, Barbara小组^[23]发现折叠构象下共轭聚合物单分子中的电子能量转移和激子漏斗过程. 2010年, Vacha小组^[7]利用单分子光谱获得不同构象下的光谱变化特性, 并利用超分辨技术标记了共轭聚合物单分子中的发色团发射位置. 这些研究方法通过光谱、偏振、寿命或超分辨定位获得特定构象共轭聚合物单分子的动力学变化, 但无法揭示不同构象对共轭聚合物单分子光物理特性的影响以及对应的能量转移动力学过程.

本文利用单分子散焦成像技术测量了不同构象共轭聚合物单分子的光物理与动力学特性. 基于散焦成像获得共轭聚合物单分子发射跃迁偶极矩的三维取向特性^[24-27], 通过对比不同构象下共轭聚合物单分子取向变化和荧光轨迹变化实现共轭聚合物单分子发光共轭单元识别, 从而研究单个共轭聚合物链构象对其光物理特性的影响.

2 实验

2.1 样品制备

实验中采用的样品为 poly[2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole](PFO-DBT, 重均分子量 $M_W \approx 10000-50000$, 购于 Sigma-Aldrich 公司), 它的最强吸收波长为 550 nm, 最强荧光发射波长为 675 nm, 化学结构如图 1 所示. PFO-DBT 聚合物单体的分子量为 686, 平均每个共轭聚合物链上约有几十个 PFO-DBT 单体. PFO-DBT 样品首先分别溶解在甲苯和氯仿中, 然后分别与相同溶剂制备的 poly[methyl methacrylate] (PMMA, $M_W = 15000$, 购于 Sigma-Aldrich 公司) (20 g/L) 混合, 制备分子浓度 1×10^{-9} mol/L 的混合液, 混合液以 3000 r/min 的转速分别旋涂在经过丙酮、超纯水超声清洗的玻璃片上. 在旋涂过程中, 样品始终保持在氮气环境下. 旋涂得到的聚合物薄膜放入真空烘干箱中, 加热至聚合物玻璃点温度以上 (PMMA 玻璃点温度 315 K) 进行淬火处理, 以消除残留溶剂和旋转涂覆引起的薄膜表面张力. 将 PFO-DBT 掺杂于 PMMA 基质中阻止了链主干的

扭转运动^[13,28,29]. 这里玻片为惰性表面, PMMA 将玻片和共轭聚合物隔离, 从而基底不会产生对共轭聚合物构象的影响.

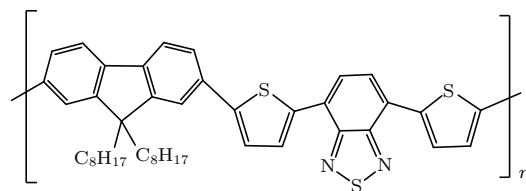


图 1 PFO-DBT 的化学结构式

Fig. 1. Chemical structure of PFO-DBT.

2.2 实验装置

利用宽场荧光显微系统实现单分子的荧光成像. 宽场荧光显微系统基于一个倒置的荧光显微镜 (IX71, Olympus), 实验装置图如图 2 所示. 半导体激光器 (Shanghai Laser, SDL-532-LN-300T) 产生的 532 nm 波长激光束经过 1/2 波片和 1/4 波片, 将激光器产生的线偏光变成圆偏光, 之后经过一个 10 倍扩束器扩束, 再经一个窄带激发滤光片 (ZET532/10 \times , Chroma) 滤光. 滤光后激光经长焦距透镜, 并被二向色镜 (ZT532 rdc, Chroma) 反射聚焦到显微镜物镜 (Olympus, 100 \times oil, $NA = 1.3$) 后焦面, 物镜出射的平行光激发样品. 单分子被激发后发出的荧光通过相同的物镜收集, 然后经过二向色镜和一个长通发射滤光片 (ET542lp, Chroma) 滤除残余激发光和背景荧光, 最后经一个 3.3 倍成像透镜放大进入电子倍增电荷耦合器件 (EMCCD, Princeton Instruments, ProEM512B) 进行单分子成像. EMCCD 为 512 \times 512 像素的二维阵列, 每个像素物理尺寸 16 $\mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$. 整个成像系统的放大倍率为 330 倍, EMCCD 的像素被完全利用后可以成像的样品区域约为 24.6 $\mu\text{m} \times 24.6 \mu\text{m}$.

当样品处于物镜焦平面时, 获得的单分子荧光成像为强度服从高斯分布的光斑. 将物镜从焦平面位置向样品方向移动约 1 μm 的距离, 即可获得单分子的散焦成像. 每个分子成像光斑具有特定强度分布, 对应于分子的不同偶极取向. 成像的曝光时间为 100 ms. 基于 Richards 和 Wolf 等关于高数值孔径光学系统的成像特性的基本理论^[26,30], 计算得到不同取向电偶极子辐射对应的散焦图像理论模型, 实验测到的散焦图像匹配最接近的理论模型, 得到单分子的偶极取向角度. 通过对每一帧图

像相同位置同一单分子成像强度的提取可以获得单分子荧光强度随时间的变化,即单分子荧光轨迹.样品在整个实验过程中置于高纯的氮气环境中以减少单分子的光漂白.

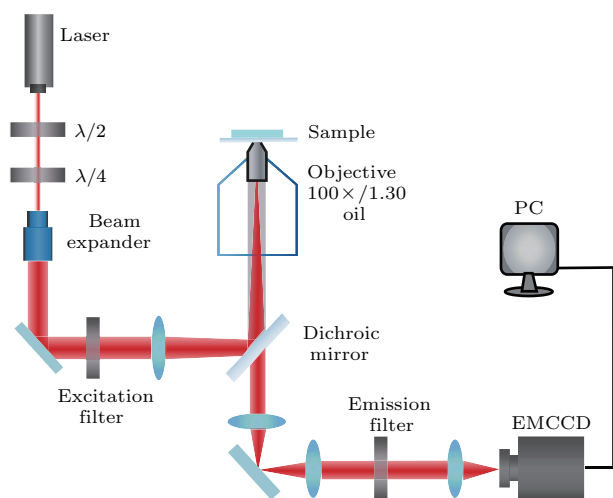


图2 (网刊彩色) 实验装置图

Fig. 2. (color online) Schematic of the experimental setup.

3 结果与讨论

3.1 不同构象共轭聚合物单分子的荧光轨迹

图3(a)为宽场系统中样品处于物镜聚焦平面时采集到的PFO-DBT共轭聚合物单分子荧光成像.成像区域为 $24.6\ \mu\text{m} \times 24.6\ \mu\text{m}$.图中每个亮

点代表PFO-DBT单分子.图3(b)和图3(c)清楚地显示了不同溶剂制备的PFO-DBT单分子荧光轨迹的差异.图3(b)为利用甲苯溶剂制备的PFO-DBT单分子的荧光轨迹,可以发现整个链的荧光轨迹呈现单步闪烁和单步漂白的强度变化.图3(c)为利用氯仿溶剂制备的PFO-DBT单分子的荧光轨迹,整个链的荧光强度呈现指数衰减,与甲苯作为溶剂制备的样品的荧光轨迹截然不同.氯仿溶剂制备的分子样品体现出典型的多发色团行为,随着激光连续激发,多个发色团逐渐被荧光漂白.不同溶剂制备的共轭聚合物单分子样品呈现不同的光物理特性是源于分子构象的差异,在溶解性好的极性溶剂中,聚合物链和溶剂间的相互作用强,共轭聚合物链呈现延伸构象;相反,在溶解性差的非极性溶剂中,聚合物链和溶剂的相互作用弱,共轭聚合物链呈现折叠构象^[31].图3(d)显示了折叠链的构象模型,图3(e)显示了延伸链的构象模型.折叠构象下单分子链不同部分的共轭单元紧缩在一起,由于偶极-偶极作用导致在不同共轭单元间形成高效的能量转移(链间能量转移)^[32],在能量最低的共轭单元发光.延伸构象下单分子链的不同部分的共轭单元接触较少,单元之间相互作用弱,链内能量转移占主导地位.链内能量转移发生在很短的空间尺度下,只对应几个共轭段^[12,33-35],从而导致整个链分成若干部分,形成多发色团系统,由于发色团的逐渐漂白,荧光轨迹出现指数衰减.

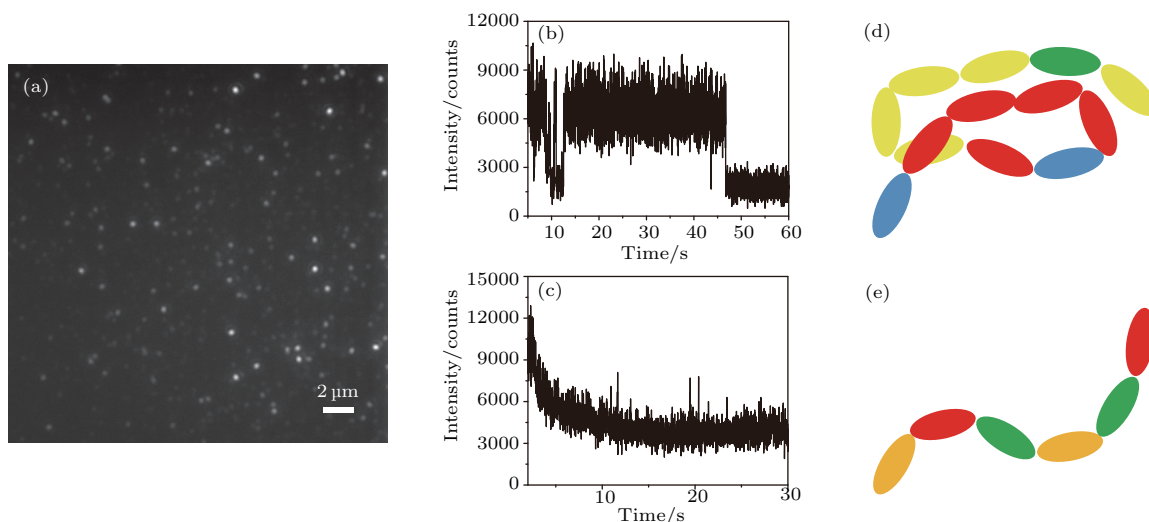


图3 (网刊彩色) (a) PFO-DBT单分子聚焦宽场成像图; (b), (c)分别为典型的利用甲苯溶剂制备的单个PFO-DBT单分子的荧光轨迹和利用氯仿溶剂制备的单个PFO-DBT单分子的荧光轨迹; (d)折叠构象模型; (e)延伸构象模型

Fig. 3. (color online) (a) Focused wide-field imaging of single PFO-DBT molecules; (b) and (c) the fluorescence trajectories of single PFO-DBT prepared by dissolving in toluene solvent and chloroform solvent, respectively; (d) model of folded chain conformation; (e) model of extended chain conformation.

对于 PFO-DBT, 溶解在甲苯溶液中的链呈现折叠的构象, 溶解在氯仿中的链呈现延伸构象, 在单分子聚合物链与宿主基质一起旋涂在玻璃基片上时仍会保留下来. 延伸构象会限制共轭聚合物链能量转移的效率, 从而导致多个发色团同时发光. 在折叠构象中, 链上发色团结合更为紧密, 有效的能量转移导致单个发色团发光. 这种荧光轨迹能定性地反映共轭聚合物分子的构象信息.

3.2 散焦成像与能量转移

共轭聚合物的能量转移效率与共轭聚合物的构象直接相关. 共轭聚合物链的能量转移存在两种主要形式: 一种是链内临近的共轭单元之间发生能量的跳跃; 另一种是折叠链上相互靠近但没有直接连接的共轭单元之间在空间上实现能量转移, 链间能量转移要远远快于链内能量转移. 因此, 折叠的共轭聚合物链更容易通过高效的能量转移实现单个共轭单元发光. 通过识别共轭聚合物单分子中同时发光的共轭单元可以研究共轭聚合物链能量转移的效率 [7].

图 4(a) 为利用甲苯溶剂制备的 PMMA 薄膜中 PFO-DBT 分子的散焦成像图. 散焦成像可以实

时观察单个量子体系的发射跃迁偶极取向. 单个荧光分子是一个偶极天线, 发射的荧光具有各向异性的空间分布, 这意味着单个分子在每一个方向的发射不相同, 并且单分子发射的荧光在探测器平面的投影对于确定的发射跃迁偶极矩有惟一的强度分布. 图中具有双瓣模式的不均匀强度分布的光斑即代表单个分子发射. 图 4(b) 为单分子发射跃迁偶极矩的示意图, 黄色箭头代表发射跃迁偶极取向; z 轴是光束传播方向; θ 是偶极取向与 z 轴的夹角, 称为天顶角; ϕ 是偶极取向在 $x-y$ 平面内的投影与 x 轴的夹角, 称为方位角; 发射跃迁偶极矩可以用这两个角表示. 在实验曝光时间内, 大多数共轭聚合物分子都发生了不可逆转的荧光漂白. 跟踪每个分子的光斑强度分布随时间的变化可获得分子发射偶极取向的变化. 图 4(c) 为典型的 PFO-DBT 单分子的取向随时间变化序列图, 每帧的曝光时间是 100 ms. 图中第二行序列是实验测得的分子散焦图像, 第三行是模拟的结果. 理想情况下单分子散焦图像应该是对称的分布结构, 但由于收集光路不能达到理想状态实现各向均匀收集, 导致散焦成像强度和形状不对称. 从图 4(c) 可以看到, 在发光过程中分子很好地保持了单个发射体的特征, 即双瓣模

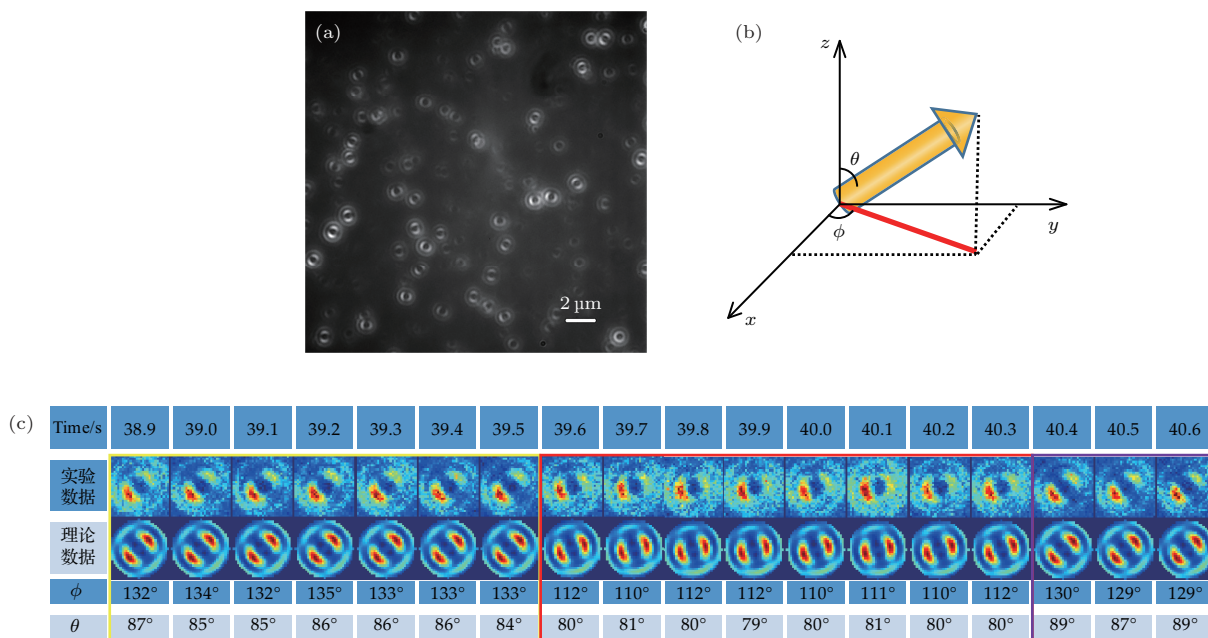


图 4 (网刊彩色) (a) PMMA 薄膜中 PFO-DBT 分子散焦成像图; (b) 单分子发射跃迁偶极矩三维取向示意图, θ 角为天顶角, ϕ 角为方位角; (c) 通过对图 (a) 中单个 PFO-DBT 分子图像拟合得到的角度信息

Fig. 4. (color online) (a) Defocused images of single PFO-DBT molecules embedded in a thin PMMA polymer film; (b) three-dimensional projection of single molecule's emission dipole moment, θ is out-of-plane angle and ϕ indicates the in-plane angle; (c) the angular information obtained by pattern matching the single PFO-DBT molecule in (a).

式的光斑强度分布. 这说明在激光激发过程中, PFO-DBT 分子共轭单元吸收光子后存在高效的能量转移, 使得能量很快转移到最低的共轭单元发光. 但是在某一时刻, 共轭聚合物单分子的散焦光斑强度分布发生了变化, 表示分子的发射偶极取向发生变化. 由于 PMMA 基质的禁锢作用抑制了共轭聚合物分子的平动、转动以及扭曲, 分子发射偶极取向的变化对应能量最低的发光共轭单元的动力学变化. 也就是说, 在分子发光过程中, 能量最低的共轭单元会发生变化. 初始发光的共轭单元发生光漂白或者链内形成光致俘获态会使能量最低共轭单元荧光淬灭. 当初始能量最低的发光共轭单元淬灭后, 另一个能量最低的共轭单元会成为下一个发光单元, 直到发光共轭单元完全漂白或在链上形成永久的俘获态. 由于共轭聚合物分子的复杂构象, 不同的能量最低的共轭单元具有不同的偶极取向.

分别分析了氯仿和甲苯溶剂制备的 PFO-DBT 分子荧光轨迹与其散焦成像的对应关系. 图 5 (a) 为氯仿溶剂制备的 PFO-DBT 单分子典型的荧光轨迹和对应的散焦荧光图像, 图中显示逐渐淬灭的荧光轨迹, 这与图 3 中聚焦测量的荧光轨迹一致. 与荧光轨迹对应的散焦荧光图像在前 5 s 呈现圆环状, 表明荧光来自单个链上的多个发色团同时发光 [36]. 5 s 后, 散焦荧光图像呈现双瓣状, 荧光来自单个链上的单个发色团. 实验结果表明, 延伸构象的链在发光过程中会在同一时刻出现多个共轭单元发光的情况, 多个发光共轭单元在激光激发下依次漂白导致荧光强度逐渐下降. 这个结果也证明了延伸的链构象下能量转移的假设, 即单个链不同部分的单元与单元之间的距离较远, 能量只有沿着链的单元之间由于强耦合发生非相干跳跃 [33], 这时链内能量转移占据主导地位, 链内转移发生在很短的空间尺度, 只对应几个共轭段 [13,37,38].

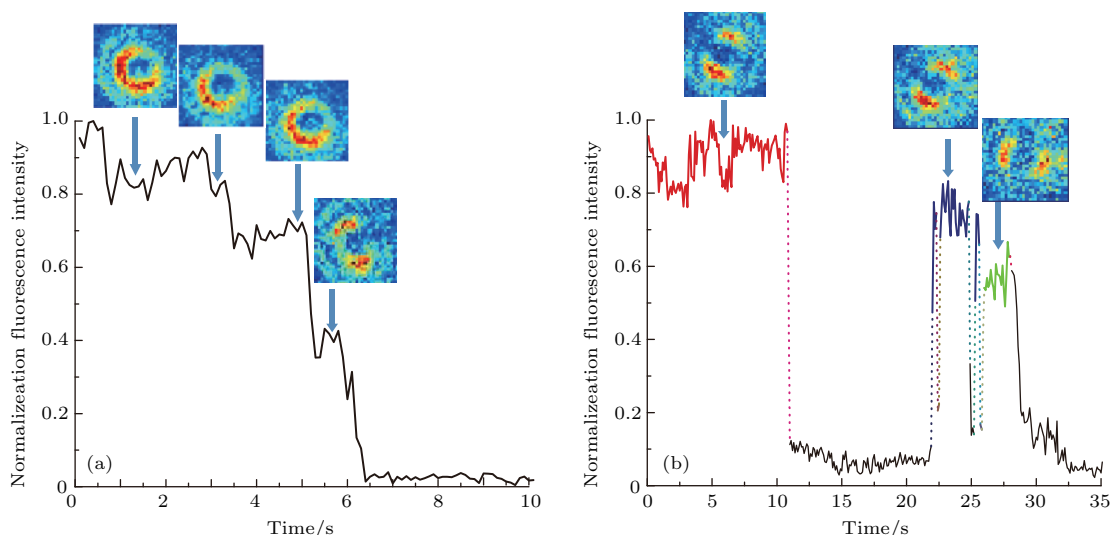


图 5 (网刊彩色) (a) 利用氯仿溶剂制备的延伸构象的单个 PFO-DBT 聚合物链的荧光轨迹和对应的散焦荧光图像; (b) 利用甲苯溶剂制备的折叠构象的单个 PFO-DBT 聚合物链的荧光轨迹和对应的散焦荧光图像

Fig. 5. (color online) (a) The fluorescence trajectory and the corresponding defocused fluorescent images of single PFO-DBT polymer chain with extended conformation prepared with chloroform solvent; (b) the fluorescence trajectory and the corresponding defocused fluorescent images of single PFO-DBT polymer chain with folded conformation prepared with toluene solvent.

图 5 (b) 为甲苯溶剂制备的 PFO-DBT 单分子的荧光轨迹和对应的散焦光斑, 图中显示荧光轨迹有三个强度水平, 分别标记为 I, II, III; I 用红色表示, II 用蓝色表示, III 用绿色表示. I 对应的偶极取向为 $\theta \approx 77^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 158^\circ \pm 3^\circ$, II 对应的偶极取向为 $\theta \approx 74^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 147^\circ \pm 3^\circ$, III 对应的偶极取向为 $\theta \approx 86^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 253^\circ \pm 3^\circ$. 基于实验

中的角度分辨率, 发现从 I 到 II 阶段分子取向发生了变化, 荧光轨迹强度处于两个水平. II 阶段存在短暂的荧光闪烁, 但是闪烁之后强度也保持在初始值, 恢复到原来的取向方向. II 到 III 阶段, 分子取向再次发生转变, 两个阶段的荧光强度水平明显不同. 在 II 到 III 的转变过程中, 单个共轭聚合物分子荧光发生闪烁, 对比荧光轨迹和散焦成像发现, 取

向变化是由于前一能量最低的发光共轭单元漂白, 另一个能量最低的共轭单元递补所造成的, 两个共轭单元具有不同的发射偶极取向. 整个过程中散焦图像始终呈现双瓣状, 表明单个PFO-DBT链漂白之前始终保持单个共轭单元发光. 实验结果表明, 折叠构象下, 单个链不同部分的共轭单元之间发生Förster转移, 链间形成高效的链间能量转移^[7,26], 整个链可视为单一的发色团, 而且发色团淬灭会导致整个链的淬灭, 从而导致单个PFO-DBT链的荧光轨迹呈现单步的闪烁和单步的光漂白.

对折叠构象下的单个PFO-DBT分子的取向进行了跟踪, 如图6所示. 图6(a)为典型的PFO-DBT单分子的取向时间序列图. 图中显示0—10.8 s, 取向角度为 $\theta \approx 77^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 158^\circ \pm 3^\circ$; 21.9—26 s时, 取向角度变为 $\theta \approx 74^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 147^\circ \pm 3^\circ$; 26.1—28 s分子取向又发生改变, 取向角度变为 $\theta \approx 86^\circ \pm 3^\circ$, $\phi \approx 253^\circ \pm 3^\circ$. 图6(b)为图6(a)中拟合参数在球坐标系中的表示, 其中蓝色轴线代表光轴方向. 图中显示PFO-DBT分子偶极取向最初在蓝色区域, 保持一段时间后跳到粉色区域, 最后又跳到红色区域. 偶极取向在整个过程中虽然有些波动, 但大体分布在三个方向. 从图6中

可以发现, PFO-DBT单分子发光过程中, 激子产生后能量会转移到局部能量最低的共轭单元(能量势阱)发射光子^[23], 聚合物链虽然体现出单个发射体的发光特性, 但产生的激子会转移到三个局部能量最低的能量势阱.

统计200个具有折叠构象的PFO-DBT共轭聚合物单分子包含的发色团数量, 结果如图7所示. 发现大约35%的单分子在光漂白之前包含一个发光共轭单元, 大约46%的聚合物包含两个发光共轭单元, 以及19%的聚合物链包含3个或更多的发光共轭单元. 结果表明单个共轭聚合物链呈现的单分子荧光特性并不总是由一个发色团导致的, 而是由几个发色团依次发光. 换句话说, 激子转移路径不是单一的, 发光过程中激子转移路径会不断改变. PFO-DBT链可以容纳一个到几个不同的发光位点. 这些位点在折叠的单链中是动态变化的——单个位点可以开启或关闭. 根据之前的估算, 实验中所用的PFO-DBT样品约含有几十个PFO-DBT单体, 由于折叠构象下高效的链间能量转移, 导致具有多个发色团体系的共轭聚合物呈现出单个发射体的荧光光物理特性.

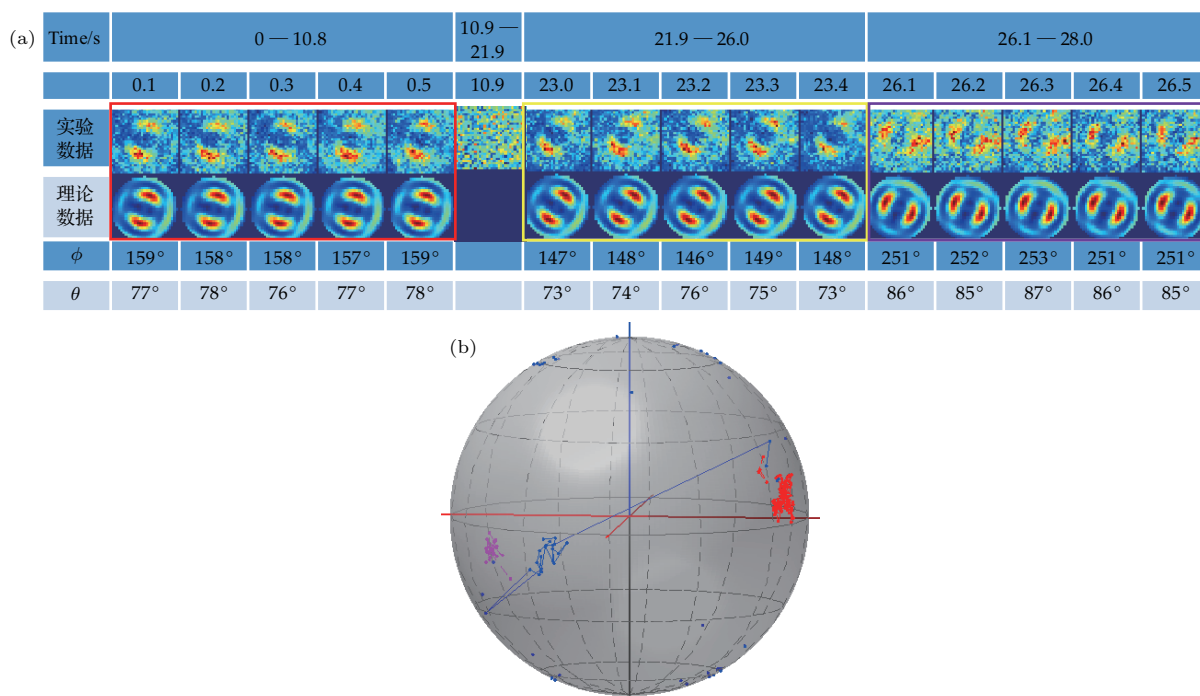


图6 (网刊彩色) (a) 通过单个PFO-DBT分子的散焦图像拟合得到分子发射取向角度变化; (b) 单分子的取向变化的极坐标表示

Fig. 6. (color online) (a) The angular information obtained by pattern matching the defocused images of single PFO-DBT molecule; (b) polar plots showing the time evolution of the orientation of a single molecule.

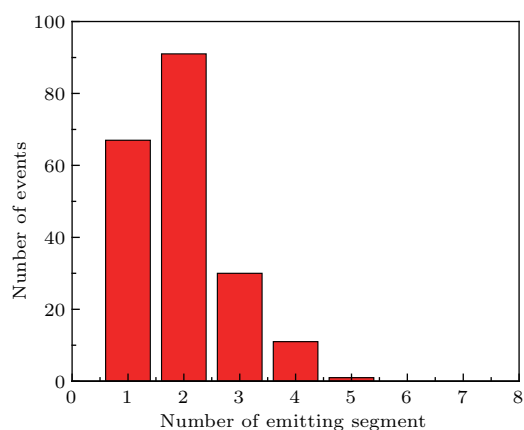


图7 (网刊彩色) 单个聚合物链包含的发光共轭单元数量的统计图

Fig. 7. (color online) Histogram of the number of emitting conjugated segment per polymer chain.

4 结 论

利用单分子散焦成像以及单个共轭聚合物分子荧光轨迹, 实现了共轭聚合物单分子发光单元的识别. 研究发现折叠构象下单个共轭聚合物链存在高效的链间能量转移, 整个链呈现单个发射体特性. 在发光过程中, 最低能量发光单元会发生改变. 延伸构象下单个共轭聚合物链缺乏高效的链间能量转移, 链内转移由于距离短, 导致各个局部成为一个整体, 出现同一时刻多发色团发光的现象. 研究结果反映了共轭聚合物链的不均匀特性会促进共轭聚合物中结构单元之间的能量转移. 研究结果可用于基于共轭聚合物的光电器件和分子器件的制备.

参考文献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Liu C W, Zhou X, Yue W J, Wang M T, Qiu Z L, Meng W L, Chen J W, Qi J J, Dong C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038804 (in Chinese) [刘长文, 周讯, 岳文瑾, 王命泰, 邱泽亮, 孟维利, 陈俊伟, 齐娟娟, 董超 2015 物理学报 **64** 038804]
- [3] Nikolka M, Nasrallah I, Rose B, Ravva M K, Broch K, Sadhanala A, Harkin D, Charmet J, Hurhangee M, Brown A, Illig S, Too P, Jongman J, McCulloch I, Bredas J L, Sirringhaus H 2017 *Nat. Mater.* **16** 356
- [4] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lüssem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
- [5] Senanayak S P, Yang B Y, Thomas T H, Giesbrecht N, Huang W C, Gann E, Nair B, Goedel K, Guha S, Moya X, McNeill C R, Docampo P, Sadhanala A, Friend R H, Sirringhaus H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1601935
- [6] Zhao W C, Qian D P, Zhang S Q, Li S S, Inganäs O, Gao F, Hou J H 2016 *Adv. Mater.* **28** 4734
- [7] Vacha M, Habuchi S 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 134
- [8] Tretiak S, Saxena A, Martin R L, Bishop A R 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 097402
- [9] Ebihara Y, Habuchi S, Vacha M 2009 *Chem. Lett.* **38** 1094
- [10] Niu Q L, Zhang Y, Fan G H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8630 (in Chinese) [牛巧利, 章勇, 范广涵 2009 物理学报 **58** 8630]
- [11] Wang D D, Wu Z X, Lei X L, Zhang W W, Jiao B, Wang D W, Hou X 2013 *Phys. Stat. Sol.* **210** 2556
- [12] Collini E, Scholes G D 2009 *Science* **323** 369
- [13] Huser T, Yan M, Rothberg L J 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 11187
- [14] Nguyen T Q, Martini I B, Liu J, Schwartz B J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 237
- [15] Chen R Y, Zhang G F, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2016 *Laser Optoelectr. Prog.* **53** 020003 (in Chinese) [陈瑞云, 张国峰, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2016 激光与光电子学进展 **53** 020003]
- [16] Chen R Y, Wu R X, Zhang G F, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2014 *Sensors* **14** 2449
- [17] Moerner W E, Kador L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535
- [18] Orrit M, Bernard J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2716
- [19] Kulzer F, Orrit M 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 585
- [20] Moerner W E, Fromm D P 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3597
- [21] Schroyers W, Vallée R, Patra D, Hofkens J, Habuchi S, Vosch T, Cotlet M, Müllen K, Enderlein J, de Schryver F C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 14310
- [22] Han B P, Zheng Y J 2008 *Phys. Rev. A* **78** 015402
- [23] Barbara P F, Gesquiere A J, Park S J, Lee Y J 2005 *Acc. Chem. Res.* **38** 602
- [24] Li B, Zhang G F, Jing M Y, Chen R Y, Qin C B, Gao Y, Xiao L T, Jia S T 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 218201 (in Chinese) [李斌, 张国峰, 景明勇, 陈瑞云, 秦成兵, 高岩, 肖连团, 贾锁堂 2016 物理学报 **65** 218201]
- [25] Uji-i H, Melnikov S M, Deres A, Bergamini G, de Schryver F, Herrmann A, Müllen K, Enderlein J, Hofkens J 2006 *Polymer* **47** 2511
- [26] Böhmer M, Enderlein J 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 554
- [27] Habuchi S, Oba T, Vacha M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 7001
- [28] Yu J, Hu D H, Barbara P F 2000 *Science* **289** 1327
- [29] Lee Y J, Kim D Y, Grey J K, Barbara P F 2005 *ChemPhysChem* **6** 2404
- [30] Richards B, Wolf E 1959 *Electromagnetic Diffraction in Optical Systems. II. Structure of the Image Field in an Aplanatic System* (London: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences) pp358–379

- [31] Nguyen T Q, Doan V, Schwartz B J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4068
- [32] Hu D H, Yu J, Wong K, Bagchi B, Rossky P J, Barbara P F 2000 *Nature* **405** 1033
- [33] Scholes G D, Rumbles G 2006 *Nat. Mater.* **5** 683
- [34] Schwartz B J 2003 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54** 141
- [35] Beljonne D, Pourtois G, Silva C, Hennebicq E, Herz L M, Friend R H, Scholes G D, Setayesh S, Müllen K, Brédas J L 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 10982
- [36] Dedecker P, Muls B, Deres A, Uji-i H, Hotta J i, Sliwa M, Soumillion J P, Müllen K, Enderlein J, Hofkens J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1079
- [37] Diehl F P, Roos C, Duymaz A, Lunkenheimer B, Köhn A, Basché T 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 262
- [38] Yan M, Rothberg L J, Papadimitrakopoulos F, Galvin M E, Miller T M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 744

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule*

Qin Ya-Qiang¹⁾²⁾ Chen Rui-Yun^{1)2)†} Shi Ying¹⁾²⁾ Zhou Hai-Tao¹⁾²⁾ Zhang Guo-Feng¹⁾²⁾
Qin Cheng-Bing¹⁾²⁾ Gao Yan¹⁾²⁾ Xiao Lian-Tuan¹⁾²⁾ Jia Suo-Tang¹⁾²⁾

1) (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 1 July 2017; revised manuscript received 5 September 2017)

Abstract

Study of the relationship between conformation and photophysics of individual π -conjugated polymer chain is one of the most important problems in polymer nanoscience and nanotechnology, which will facilitate the application of conjugated polymer in a range of electronic devices such as organic field-effect transistors, light-emitting diodes, and solar cells. Single-molecule spectroscopy has emerged as a powerful tool to unravel structure and dynamic heterogeneities that are hidden in ensemble average. Identification of the emitting segments through fluorescence of single conjugated polymer molecules and their dependence on the conformation can help reveal the mechanism and the extent of energy transfer process in a single polymer chain. In this paper, the photophysical properties of individual poly[2, 7-(9, 9-dioctylfluorene)-alt-4, 7-bis(thiophen-2-yl) benzo-2, 1, 3-thiadiazole] (PFO-DBT) conjugated polymer molecules are measured based on the defocused wide-field microscopy of single molecules. The single PFO-DBT molecules are prepared on cleaned glass coverslips by spin-coating solution of poly[methyl methacrylate] (PMMA) containing 1×10^{-9} mol/L PFO-DBT molecules in chloroform and toluene, respectively. Defocused imaging of single conjugated polymer molecule is performed based on a wide-field fluorescence microscope system. The change of defocused patterns of individual polymer chain maps the angular distribution of emitted chromophore and thus the emitting dipole orientation. Fluorescence trajectory and corresponding emission dipole moments of single conjugated polymer molecules are analyzed to identify the emitting conjugated segments. It is found that single PFO-DBT conjugated polymer molecules prepared by chloroform solvent show extended conformation. The intrachain energy transfer is dominant in the single conjugated polymer molecules that take extended conformation, which leads to photophysical properties of multiple chromophores. In contrast, single

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61527824, 11504216, 11374196, 61675119, 11404200, 61605104, U1510133), the Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT13076), and the Applied Basic Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 201601D021016).

† Corresponding author. E-mail: chenry@sxu.edu.cn

PFO-DBT conjugated polymer molecules prepared by toluene solvent hold folded conformation, which exhibit emission from single chromophore due to efficient interchain energy transfer. The emitting chromophore is not constant in a single PFO-DBT conjugated polymer molecule with folded conformation. About 35% of the single conjugated molecules prepared with toluene show only one constant emitting chromophore before photobleaching. However, about 65% of single conjugated polymer molecules prepared with toluene show two or more sequentially emitting chromophores. It can be concluded that the energy transfer properties of single PFO-DBT conjugated polymer molecule is greatly dependent on the conformation, which can be reflected in its photophysical properties. The study on the influence of single conjugated polymer conformation on energy transfer efficiency can provide the reference for the preparation and performance of optoelectronic devices and molecular devices based on conjugated polymer.

Keywords: conjugated polymer, energy transfer, conformation, defocused imaging

PACS: 82.37.-j, 78.66.Qn, 33.50.-j, 36.20.Ey

DOI: [10.7498/aps.66.248201](https://doi.org/10.7498/aps.66.248201)