

# 聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 纳米复合材料的光致电子转移效应

孙建平<sup>1,2</sup>, 马琳璞<sup>1</sup>, 林 婷<sup>1</sup>

1. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007
2. 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007

**摘 要** 采用原位脱氯化氢缩合聚合法制备了聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ )纳米复合材料。红外光谱证实了在  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  表面的包覆层为 PMOCOPV。紫外-可见吸收光谱表明与 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的最大吸收峰发生红移且强度提高。荧光光谱研究表明 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的最大发射波长发生红移且强度提高, 荧光寿命得到增强,  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  与 PMOCOPV 之间形成了光致电子转移体系, 使得  $\pi$  电子离域程度增加, 并且导致荧光量子效率提高。根据  $E_g$  与入射光子能量  $h\nu$  的关系, 拟合了 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  薄膜的光学禁带宽度, 发现  $E_g$  减小。采用简并四波混频方法测试它们的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 结果发现与 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合体的非线性光学响应逐渐增强, 进一步说明 PMOCOPV 与  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  之间形成了分子间光致电子转移体系, 产生了复杂的分子间离域  $\pi$  电子非线性运动。

**关键词** 聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔;  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ; 纳米复合材料; 光致电子转移

**中图分类号**: TQ325 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0013-05

## 引 言

近年来,随着纳米材料领域研究的不断深入,在共轭聚合物材料的研究中,一个重要的研究方向是共轭高分子/无机纳米复合材料的研制。通过纳米复合技术,综合共轭高分子和无机纳米材料的优点,通过纳米颗粒的加入来改善共轭高分子材料的光学、电学和磁学等性能。其中,聚对苯乙炔 (PPV)/无机纳米复合材料是研究热点之一,如 PPV/CdSe<sup>[1]</sup>, PPV/TiO<sub>2</sub><sup>[2-4]</sup>, PPV/SiO<sub>2</sub><sup>[5, 6]</sup> 和 PPV/ZnS<sup>[7]</sup> 等纳米复合材料。

稀土纳米材料集稀土特性和纳米特性于一体已成为当前的一个研究热点。纳米稀土氧化物是稀土纳米材料的重要组成部分,由于其具有特殊的物理化学性质、固有的纳米结构效应及丰富的光学性能,稀土氧化物纳米材料已成为 21 世纪的新材料。纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  是一种重要的稀土发光材料,其一维尺度的纳米结构具有特殊的理化性能,是未来纳米器件的基本组成单元。近年来,  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米结构和性能的

研究日趋活跃<sup>[8, 9]</sup>。将纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  与聚对苯乙炔复合,有望获得具有多种功能特性的新材料。

本文采用原位脱氯化氢缩合聚合法成功制备了聚(2-甲氧基-5-辛氧基)对苯乙炔/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ )纳米复合材料。利用傅里叶红外光谱、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱对 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的光学性能进行了研究,采用简并四波混频研究了其三阶非线性光学性能,探讨了 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料中的激子离化和电荷传输过程以及共轭聚合物 PMOCOPV 与  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  之间的光致电子转移效应。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  购于广东惠州瑞尔化学科技有限公司,纯度  $\geq 99.9\%$ ,粒径  $\leq 50$  nm; 对羟基苯甲醚、溴代正辛烷为化学纯试剂; 甲醛、多聚甲醛、浓盐酸、叔丁醇、四氢呋喃 (THF)、三氯甲烷、1,4-二氧六环以及乙醇等皆为市售分

收稿日期: 2008-12-02, 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20874012, 20471015), 福建省自然科学基金项目(2008J0143), 福建省科技重大专项(2005HZ01-5), 医学光电科学与技术教育部重点实验室开放课题(JYG0811)和福建省高分子材料重点实验室开放课题(200707)资助

作者简介: 孙建平, 1975 年生, 福建师范大学化学与材料学院副教授 e-mail: jpsun@fjnu.edu.cn

析纯试剂;叔丁醇钾由实验室自制;THF经CaH<sub>2</sub>回流后蒸馏收集恒沸馏分,密封充N<sub>2</sub>保存。

Nicolet5700型FTIR红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司),KBr压片;Unity500型核磁共振谱仪(美国Varian公司),CDCl<sub>3</sub>为溶剂,TMS为内标;Vario EL III型元素分析仪(德国Elementar公司)测C、H含量,氧瓶燃烧法测Cl含量;Lambda900型紫外-可见漫反射光谱仪(美国Perkin-Elmer公司);FLS920型稳态/瞬态荧光光谱仪(英国Edinburgh Instruments公司);TU-1900型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测吸收光谱并计算禁带宽度 $E_g$ ;三阶非线性极化率测试采用标准后向式相位共轭筒并四波混频系统,光源为美国Spectra-Physic公司生产的Nd:YAG激光器,波长为532 nm,激光脉冲宽度为35 ps,重复频率为10 Hz。

## 1.2 PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料的制备

### 1.2.1 1-甲氧基-4-辛氧基苯的制备

将3.0 g金属钠与100 mL无水乙醇反应制备出C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH混合溶液,然后加入12.4 g对羟基苯甲醚,在N<sub>2</sub>保护下回流约1 h,然后滴加21 mL溴代正辛烷的乙醇溶液,90 °C下回流反应约20 h,经分离和提纯,最后用乙醇重结晶,得到白色晶片状双醚产物1-甲氧基-4-辛氧基苯。产量为18.4 g,产率78%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)测试得 $\delta$ : 6.82(s, 4H, ph-H), 3.908~3.882(t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.759(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.748~1.565(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.283(s, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.885~0.871(d, 3H, CH<sub>3</sub>)。C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>元素分析实测值(计算值)%: C 75.74(76.27), H 10.15(10.17)。

### 1.2.2 1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-辛氧基苯的制备

将上述制备的双醚7.2 g溶于20 mL的1,4-二氧六环中,同时加入26 mL的浓HCl,22 mL甲醛和少量多聚甲醛,通入HCl气体,在100 °C下反应约6 h,然后用甲醇进行重结晶,即得到白色双氯苯产物1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-辛氧基苯。产量为5.0 g,产率50%。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)测定得 $\delta$ : 6.923~6.912(d, 2H, ph-H), 4.642~4.624(d, 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 3.980~3.916(t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.851(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.793(s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.292(s, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.889(s, 3H, CH<sub>3</sub>)。C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>元素分析实测值(计算值)%: C 63.16(61.26), H 8.55(7.81), Cl 19.54(21.32)。

### 1.2.3 PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料的制备

取1.4 g金属钾在N<sub>2</sub>保护下与精制的叔丁醇反应制备叔丁醇钾,并溶于THF溶剂中,加入0.05 g的白色Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米颗粒,超声分散30 min,通N<sub>2</sub>保护,然后向该混合溶液滴加1 g的1,4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-辛氧基苯的THF溶液,回流反应7 h,经分离、洗涤和真空干燥得到Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>质量分数为5%的红色PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图1是PMOCOPV和PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复

合材料的红外光谱图,如图中曲线b所示,在PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料中出现了PMOCOPV的特征振动吸收峰:967 cm<sup>-1</sup>为反式亚乙烯基中的CH面外弯曲振动吸收峰;3 050 cm<sup>-1</sup>附近处为CH伸缩振动吸收峰;860 cm<sup>-1</sup>附近出现1,2,4,5-四取代苯环的面外弯曲振动吸收峰;1 500 cm<sup>-1</sup>为苯环C—C的伸缩振动吸收峰。与纯PMOCOPV比较,PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料出现了一些新的变化:在1 400 cm<sup>-1</sup>附近出现了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的OH弯曲振动吸收峰;800 cm<sup>-1</sup>以下出现的吸收带为Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征吸收带<sup>[10]</sup>。

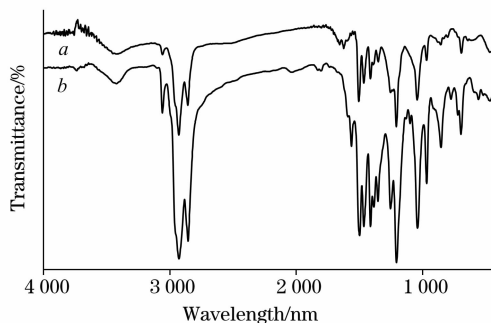


Fig. 1 Infrared spectra of PMOCOPV (a) and PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocomposite (b)

### 2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图2是PMOCOPV和PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料的紫外-可见吸收光谱图。在250~350 nm的紫外区和400~550 nm的可见光区出现两个宽的吸收带,它们分别来自PMOCOPV中苯环上 $p$ 电子发生的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁和聚合物分子主链上乙烯基中的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁。与纯PMOCOPV吸收光谱相比,PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料中代表聚合物分子主链上乙烯基中的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的486 nm处吸收峰红移至494 nm,而且吸收强度大大增强。这主要是由于Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>作为掺杂剂有利于PMOCOPV分子链由缠结状态向伸展状态转化,结构缺陷减少,PMOCOPV与Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>形成了分子间光致电子转移体系,使得 $\pi$ 电子离域程度增加,分子共轭程度提高,从而极子带结构更分散,能隙降低,所以导致最大吸收波长发生红移<sup>[11]</sup>。

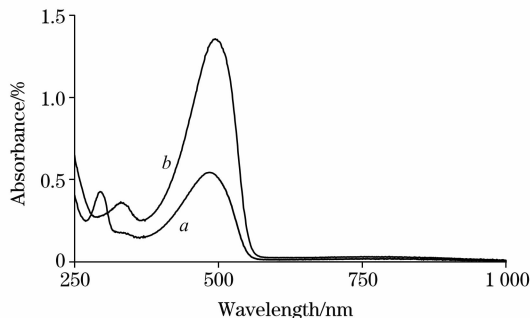


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PMOCOPV (a) and PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocomposites (b)

### 2.3 PMOCOPV/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米复合材料的光致发光性能

图3是激发波长为370 nm时PMOCOPV和PMO-

COPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的固体荧光光谱图。从图中可以看出, PMOCOPV 的最大发射波长位于 640 nm, 而 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的最大发射波长红移至 648 nm, 这说明复合材料的有效共轭程度增加。与 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的荧光强度得到增强, 这主要是由于通过原位增强聚合反应, PMOCOPV 分子被牢固地包覆在  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  表面, 抑制了 PMOCOPV 分子的扭曲、转动等非辐射跃迁,  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  作为掺杂剂有利于 PMOCOPV 分子链由缠结状态向伸展状态转化, PMOCOPV 分子链在  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  基质表面出现一定程度的取向, 因而很可能导致 PMOCOPV 链的有序性和共平面性得以加强<sup>[12]</sup>, 结构缺陷减少, PMOCOPV 与  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  形成了分子间光致电子转移体系, 使得  $\pi$  电子离域程度增加, 分子共轭程度提高, 因而荧光强度得到增强, 荧光量子效率提高<sup>[13, 14]</sup>。

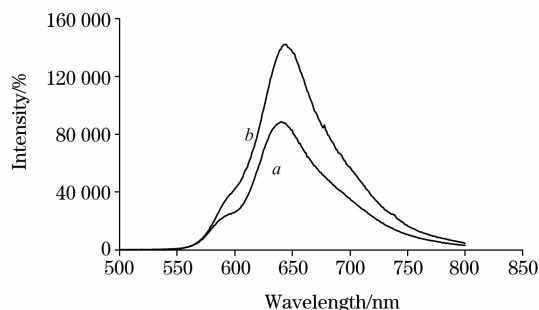


Fig. 3 Photoluminescence spectra of PMOCOPV (a) and PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposites (b)

采用时间相关单光子计数法 (TCSPC) 测定 PMOCOPV 和 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料固体粉末的荧光寿命, 荧光强度衰减曲线及其拟合如图 4 所示。根据图中的衰减拟合曲线可知, PMOCOPV 荧光寿命为 0.75 ns, 而 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料荧光寿命为 1.04 ns, 荧光寿命明显提高, 这主要可能是因为纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的加入, 影响了聚合物基体分子链内或链间的相互作用, 造成了不同的激发态能量转移, 从而使得两者的寿命有所不同。

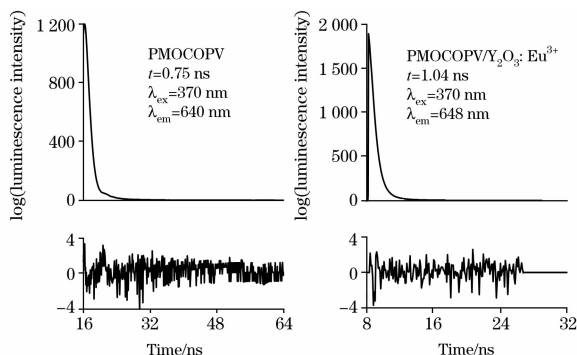


Fig. 4 Fluorescence decay curves of PMOCOPV and PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposites

PMOCOPV 由于富含  $\pi$  电子是电子给体,  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  是电子受体, 根据 Spittler<sup>[15]</sup> 提出的模型, 给体和受体之间电

子转移的概率 ( $j$ ) 可以表示为  $j \propto \exp[-(E_{A/A^-}^0 - E_{D/D^+}^0)^2] / (4\lambda KT)$ , 式中  $E_{A/A^-}^0$  和  $E_{D/D^+}^0$  分别为受体和激发态给体的电位。可见, 激发单重态的 PMOCOPV 分子向  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  导带注入电子的能力取决于两者之间的电位差。为了研究材料的荧光机制, 图 5 给出了 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料有机-无机界面处的激子离化和电荷传输过程示意图。当 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料吸收光子后, 使得电子从 PMOCOPV 转移到  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米晶上, 而空穴从  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米晶转移到 PMOCOPV 上, 这样就造成了电荷分离<sup>[16]</sup>。图 6 给出了光诱导电荷分离和复合在 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料中的电势能级图。由图可知, PMOCOPV 的价带高于纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ , 光生空穴可以从  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  转移到 PMOCOPV 中, 而纳米  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的最低空轨道 LUMO 较 PMOCOPV 低, 光激发电子很容易从 PMOCOPV 转移到  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米晶的表面上。这种界面电荷的转移和分离可以减缓激子的速率, 使得 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的荧光量子效率和荧光强度增加<sup>[17, 18]</sup>。

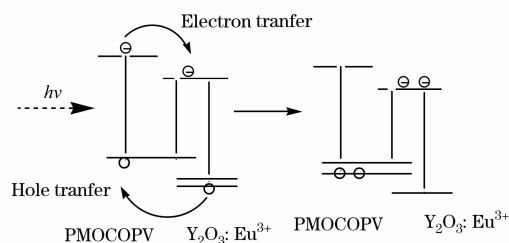


Fig. 5 Schematic illustration of the exciton and charge transfer and exciton dissociation in PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposites

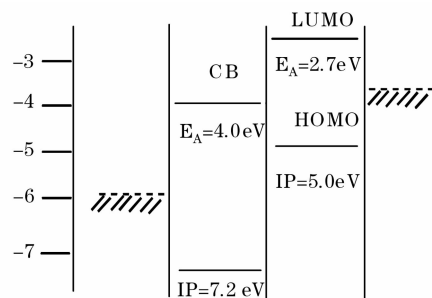


Fig. 6 Potential energy diagram for PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposites

2.4 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的光学禁带宽度  
薄膜的光学禁带宽度  $E_g$  与光子能量  $h\nu$  之间遵循下列关系<sup>[19]</sup>

$$(ah\nu)^r = C(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为薄膜样品的线性吸收系数,  $r$  通常取 1/2, 1 和 2, 对有机聚合物而言,  $r$  通常取 1 和 2, 本文采用  $r=2$  进行计算。利用 Bouguer-Lamber 公式(2), 以  $(ah\nu)^r \sim h\nu$  关系作图, 通过线性拟合, 获得直线在横轴上的截距, 则为材料的光学禁带宽度 ( $E_g$ ), 结果见图 7。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-r_1)(1-r_2)}{T} \quad (2)$$

式中  $d$  为薄膜厚度,  $T$  为透射率,  $r_1$  和  $r_2$  分别是空气-薄膜和薄膜-衬底界面的反射率。

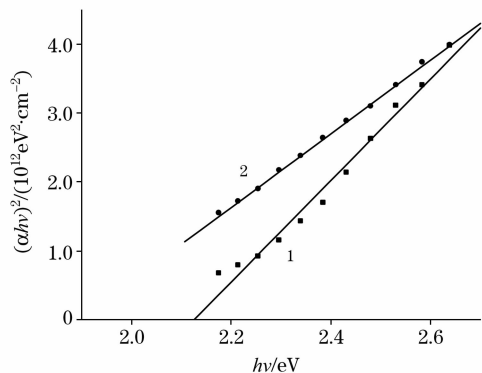


Fig. 7 Band gaps of PMOCOPV (1) and PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposite (2)

根据图 7 拟合结果可得 PMOCOPV 及  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  质量分数为 5% 的 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的光学禁带宽度分别为 2.12 和 1.90 eV, 可以看出与 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的光学禁带宽度减小。这是因为 PMOCOPV 和  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  之间形成了光致电荷转移体系, 光激发后, PMOCOPV 上的  $\pi$  电子向  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  传输, 导致  $\pi$  电子离域程度提高, 分子共轭程度增加, 所以禁带宽度降低。此前, Yoshino 等<sup>[20]</sup>发现共轭聚合物与富勒烯可以形成光致电子转移体系, O'Flaherty 等<sup>[21]</sup>在 PmPV/MWNTs 复合材料体系中也观察到类似现象。

### 2.5 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 纳米复合材料的三阶非线性光学性质

采用简并四波混频系统测量了 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ , 结果见表 1 所示。

从表 1 中可以看出, 当  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  含量达到 5% 时, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的三阶非线性光学系数大幅度提高。这说明  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  和 PMOCOPV 分子之间超快的光致电子转移效应、复杂的分子间离域  $\pi$  电子非线性运动以及

$Y_2O_3 : Eu^{3+}$  之间通过量子隧道效应产生的电子相互作用使得  $\pi$  电子离域程度显著提高, 从而使 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的三阶非线性光学响应大幅度增加<sup>[22]</sup>。

Table 1 Third-order optical nonlinear susceptibility of PMOCOPV and PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanocomposites

Contents of $Y_2O_3 : Eu^{3+} / \%$	0	5
$\chi^{(3)} / 10^{-10}$ esu	6.80	11.36

Sauteret 等<sup>[23]</sup>利用简单的一维导电模型成功地解释了共轭聚合物大  $\pi$  电子对三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  的贡献。模型揭示了沿共轭聚合物分子主链方向的三阶分子微观极化率  $\gamma$  最大, 而且有效的  $\pi$  电子共轭程度越大, 禁带宽度越小, 则  $\gamma$  值越大, 即

$$\gamma_{zzz} \propto (e^{10}/\sigma)(a_0/d)^3(1/E_g^6)$$

式中:  $a_0$  为玻尔半径,  $d$  为 C—C 键平均距离,  $\sigma$  为每个链的横截面积,  $E_g$  为禁带宽度。从前文研究可知  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  和 PMOCOPV 分子之间可以形成光致电子转移体系, 与 PMOCOPV 相比, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  中的  $\pi$  电子离域程度增加, 分子共轭程度提高, 而禁带宽度减小, 因此三阶非线性光学响应大幅度增强。

## 3 结论

采用原位聚合法制备了 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  纳米复合材料, 红外光谱分析表明, PMOCOPV 包覆在  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  表面; PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  在 400~550 nm 存在显著吸收, 最大吸收峰位于 494 nm; 荧光光谱研究表明, PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的荧光发射峰位于 648 nm, 荧光寿命为 1.04 ns, 与 PMOCOPV 相比, 荧光寿命明显提高,  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  与 PMOCOPV 之间形成了超快的光致电子转移体系, 导致荧光光谱红移并造成荧光量子效率提高;  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  和 PMOCOPV 分子之间超快的光致电子转移效应、复杂的分子间离域  $\pi$  电子非线性运动以及  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  之间通过量子隧道效应产生的电子相互作用导致 PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  的光学禁带宽度减小,  $\pi$  电子离域程度显著提高, 三阶非线性光学响应明显增强。

## 参 考 文 献

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. *Nature*, 1994, 370(4): 354.
- [2] Wang M Q, Wang X G. *Polymer*, 2008, 49(6): 1587.
- [3] Kim S S, Jang J, Chun C, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, 2007, 188(2-3): 364.
- [4] Ravirajan P, Haque S A, Durrant J R, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(4): 609.
- [5] Qu C, Xu Z, Zhang F J, et al. *J. Lumin.*, 2007, 122-123(1-2): 720.
- [6] Yang S H, Nguyen T P, Le Rendu P, et al. *Composites a-Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(4): 509.
- [7] Lee C W, Chou C H, Huang J H, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, 147(2-3): 307.
- [8] Cho J Y, Ko K Y, Do Y R. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7-8): 3373.
- [9] Bae J S, Kim S B, Jeong J H, et al. *Thin Solid Films*, 2005, 471(1-2): 224.
- [10] XING Ming-ming, CAO Wang-he, FU Yao(邢明铭, 曹望和, 付姚). *J. Funct. Mater. (功能材料)*, 2006, 37(9): 1375.
- [11] Allcock H R. *Adv. Mater.*, 1994, 6(2): 106.

- [12] Chang W P, Wang W T. *Polymer*, 1996, 37(19): 4229.
- [13] Burn P L, Holmes A B, Kraft A. *Nature*, 1992, 356(6364): 47.
- [14] Son S, Dodabalapur A, Lovinger A J. *Science*, 1995, 269(5222): 376.
- [15] Sonntag L P, Spittler M L. *Journal of Phys. Chem.*, 1985, 89: 1453.
- [16] TANG Ai-wei, TENG Feng, GAO Yin-hao, et al(唐爱伟, 滕枫, 高银浩, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2006(26)12: 2169.
- [17] Salafsky J S. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(16): 10885.
- [18] Salafsky J S, Lubberhuizen W H, Schropp R E I. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 290(4-6): 297.
- [19] Kamalasanan M N, Chandra S. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(27): 3547.
- [20] Morita S, Zakhidov A A, Yoshino K. *Solid State Commun.*, 1992, 82(4): 249.
- [21] O'Flaherty S M, Murphy R, Hold S V. *Journal of Phys. Chem. B*, 2003, 107(4): 958.
- [22] FENG Wei, YI Wen-hui, FENG Yi-yu, et al(封伟, 易文辉, 冯奕钰, 等). *Acta Phys. Sin. (物理学报)*, 2006, 55(7): 3772.
- [23] Sauteret C, Hermann J P, Frey R. *Phys. Rev. Lett.*, 1976, 36(16): 956.

## Photo-Induced Electron Transfer Effects of Poly(2-Methoxy-5-Octyloxy)-*p*-Phenylene Vinylene/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ Nano-Composites

SUN Jian-ping<sup>1,2</sup>, MA Lin-pu<sup>1</sup>, LIN Ting<sup>1</sup>

1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

2. Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fuzhou 350007, China

**Abstract** The photoelectric nano-composites of poly(2-methoxy-5-octyloxy)-*p*-phenylene vinylene/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ) were prepared by dehydrochlorination in-situ polymerization. The result of Fourier transform infrared spectroscopy indicates that PMOCOPV is coated on the surface of  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ . Compared with PMOCOPV, the absorption of PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  is strengthened, and a red shift of the absorption peak can be clearly observed in the UV-Vis spectrum. Photoluminescence spectroscopy indicates that the maximum emission wavelength of the PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  is red-shifted and the intensity of photoluminescence increases in comparison with PMOCOPV. PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  shows fluorescence increasing, which involved the inter-molecular photo-induced charge transfer process. The optical band gap of PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  decreases. The third-order optical nonlinear susceptibility of PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nano-composites was measured by degenerate four wave mixing. The results show that the third-order nonlinear optical responses of PMOCOPV/ $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nano-composites are enhanced in comparison with PMOCOPV, which can be attributed to inter-molecular photo-induced electron transfer and delocalized  $\pi$  electron coupling between PMOCOPV and  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ .

**Keywords** Poly(2-methoxy-5-octyloxy)-*p*-phenylene vinylene;  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ ; Nano-composites; Photo-induced electron transfer

(Received Dec. 2, 2008; accepted Mar. 6, 2009)