



Anionic Poly (p-Phenylenevinylene)/Layered Double Hydroxide Ordered Ultrathin Films with Multiple Quantum Well Structure: A Combined Experimental and Theoretical Study

افلام رقيقة جدا من الانيونات المتعددة (p-Phenylenevinylene)/هيدروسكيد مزدوج الطبقات ذات تركيب بئر كوانتمي متعدد: دراسة نظرية وعملية مشتركة

Dongpeng Yan, Jun Lu, Jing Ma, Min Wei, Xinrui Wang, David G. Evans, and Xue Duan

المخلص

تم تجميع طبقات متتابعة من Mg-Al هيدروكسيد مزدوج الطبقات (LDH) المقشر (exfoliated) و APPV اي phenylenevinylene polyanion المسلفن (sulfonated) في صورة افلام رقيقة جدا باستخدام طريقة طبقة بطبقة، والتي اظهرت تلالؤ اصفر منتظم. بينت دراسات طيف التلالؤ والامتصاص الطيف المرئي وفوق البنفسجي نمو منتظم للأفلام الرقيقة جدا مع زيادة دورات الترسيب. استخدمت تقنيات يحود اشعة اكس وميكروسكوب القوة الذرية وميكروسكوب الماسح الالكتروني وبينت ان الافلام الرقيقة جدا مرتبة في بنية دورية بسلك 3.3-3.5 nm لكل طبقتين. افلام APPV/LDH عرضت خصائص انبعاث ضوئي مستقطب محدد بدقة مع قمة تلالؤ متمائل 0.3~. علاوة على ذلك اظهرت الافلام الرقيقة جدا متوسط زمن تلالؤ اطول (3-3.85-fold) واستقرار ضوئي اعلى من افلام APPV المصنعة بطريقة الاسقاط والسحب تحت ضوء فوق بنفسجي، مما يقترح ان وجود طبقة LDH الاحادية تعزز الاداء الضوئي للانيون المتعدد APPV. استخدمت دراسة مركبة للكيمياء الكهربائية ونظرية الكثافة الدورية لدراسة التركيب الالكتروني لأنظمة APPV/LDH، وبينت هذه الدراسة ان افلام APPV/LDH الرقيقة جدا هي نوع من تراكيب بئر كوانتمي متعدد (multiple quantum well (MQW)) العضوية والغير عضوية بحزمة طاقة منخفضة 1.7-1.8 eV، حيث ان الكترونات التكافؤ لـ APPV محصورة في فجوات طاقة تكونت بواسطة طبقات LDH الاحادية. ولهذا فان هذا البحث لا تعطي رؤية لطريقة تصنيع جديدة لأفلام تلالؤ رقيقة جدا فقط ولكن هذا البحث ايضا يقدم فهم مفصل للتركيب الهندسي والالكتروني للانيونات المتعددة النشطة ضوئيا والمحصورة بين طبقات LDH الأحادية.



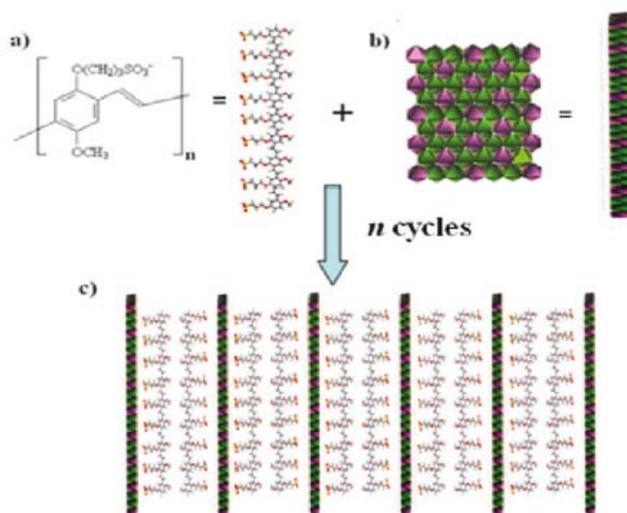
المقدمة Introduction

في العشرون سنة الماضية شهدنا تقدم كبير في البحوث العلمية لتلألؤ بوليمرات π المترافقة (π -conjugated polymers) والتي يرمز لها بـ (π -CP) منذ أول اكتشاف لظاهرة انبعاث الضوء لبوليمر pphenylenevinylene المتعدد والذي يرمز له بـ (PPV) بواسطة الباحث R. H. Friend et al في عام 1990 [1]. اهتمام كبير ركز على التطبيقات الواعدة لـ π -CP في مجال اجهزة الالكترونيات الضوئية (optoelectronic)، مثل الدايبودات باعثة الضوء [2] والخلايا الفوتوفولتية [3]. اداء مواد التلألؤ المعتمدة على افلام π -CP لازالت محدودة بسبب عمرها القصير نسبيا واستقرارها الغير مرضي. علاوة على ذلك تدني خواص التلألؤ بالمقارنة مع المحاليل المكافئة للأفلام [4]، على سبيل المثال، ظاهرة التلألؤ المزاحة ناحية الأحمر، والانتساع وتقليل التلألؤ، التي توجد في العديد من الحالة الصلبة لأفلام π -CP بسبب الميل الكبير لتشكيل تجمعات من الجزيئات المعتمدة على تفاعلات الـ π - π العطرية (aromatic). ان الاهمية الاساسية لاستخدامات تلألؤ افلام π -CP للحصول على خواص بصرية ممتازة وتعزيز استقرارها الحراري والبصري. وبناء على ذلك، بذلت الكثير من الجهود لتصميم وتوليف انواع جديدة من مشتقات π -CP لتقابل هذه المتطلبات [5]. لسوء الحظ، فان عملية التوليف تستنفذ وقتا كبيرا وانتاجها منخفض مما يقلل من التطبيقات الممكنة لها. تستخدم حاليا بشكل كبير تقنية الترسيب الكهروستاتيكية طبقة طبقة (layer-by-layer) (LBL) لتحضير افلام رقيقة من كاتيون متعدد/كاتيون متعدد للتحكم في الخواص البصرية لـ π -CP وضبطها بدقة لسهولة تشغيلها، في حين ان اختراق كبير في الطبقة البينية يحدث بين طبقات البوليمر المجاورة للأفلام المتعددة الطبقات لـ π -CP بواسطة تقنية الترسيب طبقة طبقة [6]، والتي تسبب ضررا للتحسين في خواصها البصرية. ولهذا فانه من المفضل ان نوجد لبنات جديدة لبناء افلام π -CP للتغلب على هذا القصور وتصنيع انظمة تلألؤ مجمعة بشكل منظم ومرتب وعصري، والتي يمكن بفعالية عزل ملونات π -CP (chromophores) وتقليل تكدس π - π .

الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات Layered double hydroxides (LDHs) هي فئة كبيرة من طبقات مواد مستضيفة غير عضوية، والصيغة العامة التي تصفها هي $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{z+}A^{n-}_{z/n} \cdot yH_2O$. M^{II} و M^{III} هي ايونات معدنية ثنائية وثلاثية التكافؤ على التوالي. $An-$ هو انيون ضيف موجود بين طبقات الهيدروكسيد. [7]. حديثا تجميع بديل لطبقات LDH المفردة والانيونات المتعددة العضوية مع تقنية الطبقة طبقة اصبحت واقعا ملموسا بفضل العمل الرائد لـ Sasaki et al. [8] الذي سهل نوع جديد الافلام الرقيقة

جدا ذات وظائف مختلطة (ultrathin films) والتي يرمز لها بـ UTFs مع اتحاد خواص البلميرات العضوية مع تلك الاجزاء الغير عضوية.

المخطط 1. (a) الصيغة الكيميائية لـ APPV، (b) تمثيل لطبقة مفردة من هيدروكسيد مزدوج الطبقة Mg-Al^a (Mg-Al-LDH)^a، و (c) النتيجة (APPV/LDH)_n UTFs.



^a الزهري الداكن، $\text{Al}(\text{OH})_6$ ثماني الاسطح، $\text{Mg}(\text{OH})_6$ ثماني الاسطح

علاوة على ذلك، يمكن ان نتوقع ان الافلام الرقيقة جدا من $\pi\text{-CP/LDH}$ سوف تكون من المواد المتألثة الجديدة بالمزايا التالية: (1) الطبقة الاحادية من LDH تزود الـ $\pi\text{-CP}$ بقساوة وترتيب لعزل سلاسل البوليمر عن بعضها البعض بين الطبقات المتجاورة وبالتالي تمنع تفاعل تكديس الطبقة البينية $\pi\text{-}\pi$. (2) الفضاء المحدد المفروض بواسطة الطبقة الاحادية لـ LDH يمكن ان يقضي على التغيرات الحرارية لـ $\pi\text{-CP}$ المتعلقة بعملية الاسترخاء الغير مشع للمستويات المثارة. (3) وجود طبقة LDH احادية غير عضوية يمكن ان يحسن الاستقرار البصري والحراري للطبقة البينية $\pi\text{-CPs}$ [7c]. تجمع الـ $\pi\text{-CP}$ والـ LDH احادي الطبقة. يمكن ان يتكون في ترتيب دوري من البنية الطبقة نتيجة للخصائص البلورية الاصلية لـ LDH احادي الطبقة. علاوة على ذلك انظمة الافلام الرقيقة جدا يمكن ان تؤدي إلى نوع جديد من تركيب جدار كوانتمي متعدد (MQW) multiple quantum well، بالاعتماد على تطابق مستويات الطاقة لوحدي بناء مثل $\pi\text{-CP}$ و LDH احادي الطبقة. الخواص المذكورة اعلاه ظهرت كخصائص جديدة لأنظمة الافلام الرقيقة جدا



ذات الوظائف المختلطة. ولا يكن الحصول عليها في الافلام الرقيقة جدا من كاتيون متعدد/كاتيون متعدد عادي.

في بحثنا السابق، تم عمل طبقة احادية من LDH وانيون p-phenylene المتعدد (APPP) في فيلم رقيق جدا $(APPP/LDH)_n$ باستخدام تقنية الطبقة بطبقة [9]. ولكن خواص الانبعاث الضوئي والخواص الكيميائية الكهربائية للأفلام الرقيقة جدا تعتمد على عدد الطبقات المزدوجة المجمععة وعلى ما اذا كانت الطبقات الاحادية من LDH يمكن ان تفرض نفس الجهد على النشاط الضوئي لـ π -CPs الغير محدد. هنا في هذا البحث نفيد بان التجميع البديل المرتب لطبقة احادية مسلفنة المتفرعة من poly(5-methoxy-) PPV (APPV/LDH) $_n$ افلام (n=4-32) الرقيقة جدا التي حصلنا عليها (المخطط 1) بطريقة الطبقة بطبقة. (2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene), APPV وتقتشر Mg-Al-LDH احادي الطبقة بطبقة الطبقة بطبقة. افلام (APPV/LDH) $_n$ (n=4-32) الرقيقة جدا التي حصلنا عليها (المخطط 1) تظهر تركيب مرتب طويل جدا وله تلالؤ اصفر واضح. علاوة على ذلك اظهرت هذه المواد فترة زمنية اطول للتلالؤ واستقرار ضوئي اعلى للإشعاع فوق البنفسجي من عينة فيلم APPV التي drop-casting وخواص تلالؤ ضوئي مستقطب لا يعتمد على عدد التجمعات. دراسة مركبة لـ cyclic voltammetry (CV) نع حسابات نظرية للكثافة الدورية بينت ان الافلام الرقيقة من APPV/LDH هي نوع من مزيج من تراكيب MQW العضوية والغير عضوية بحزمة طاقة منخفضة، حيث ان الكترونات التكافؤ في APPV محصورة ومستقرة في حفر الطاقة المتكونة بواسطة الطبقة الاحادية لـ LDH الغير فعالة. وعليه فان هذا البحث يقدم رؤية لمسار تصميم معمارية MQW مع تطبيقات تلالؤ فعالة معتمدة على مركبات الـ π -CP العضوية و LDH الغير عضوية.

التجربة العملية Experimental Section

المركبات والمواد. مادة $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ النقية واليوريا تم شراؤها من شركة بيجين للكيمائيات Co. Ltd. Beijing Chemical. واستخدمت بدون أي تنقية اضافية. كما تم شراء مادة Poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene] (APPV) من شركة سيجما للكيمائيات Sigma Chemical Co. Ltd.

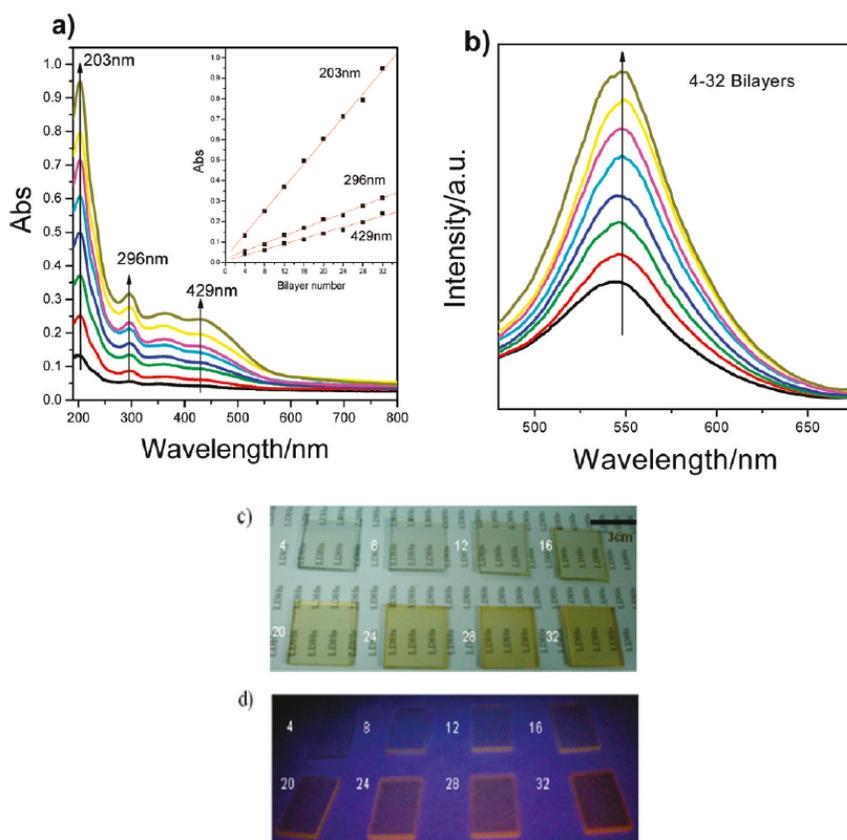
تصنيع افلام (APPV/LDH) $_n$ الرقيقة جدا. عملية تصنيع وتقتشير Mg-Al-LDH كانت مشابهة لتلك التي وصفت من قبل في بحثنا السابق [9]. كمية كلية من Mg-Al-LDH مقدارها 0.1 g رجت في 100



cm³ من محلول الفورماميد formamide لمدة 24 ساعة للحصول على محلول معلق (colloidal suspension) من صفائح نانوية من Mg-Al-LDH. تم تنظيف شريحة من زجاج الكوارتز لاستخدامها كقاعدة للتريسيب في محلول NH₃ و 30% H₂O₂ بنسبة (3:7) لمدة 30 دقيقة ومن تنظيفها في محلول H₂SO₄ لمدة 30 دقيقة اخرى. ومن ثم تم غسل شريحة الزجاج بعناية بماء مؤين. ثم اسقطت شريحة الزجاج في المحلول المعلق بمعدل 1 g dm⁻³ من صفائح LDH النانوية لمدة 10 دقائق اتبعت بعد ذلك عملية غسل ومن ثم تم معالجة الشريحة بـ 100 mL من محلول مائي من APPV تركيزه (0.025wt%) لمدة 10 دقائق وعملية الغسيل في APPV كانت نفسها لصفائح LDH النانوية التي سبق توضيحها. تم تصنيع افلام متعددة الطبقات من (APPV/LDH)_n بترسيب صفائح LDH النانوية المعلقة ومحلول APPV لعدد n دورة. الافلام الناتجة تم تجفيفها في تيار من غاز النيتروجين لمدة دقيقتين عند درجة حرارة 25°C. عينة المقارنة من افلام الـ APPV المصنوعة بتقنية الاسقاط والسكب (drop-casting) بطريقة تبخير المحاليل بينت نتائج شدة تألؤ مشابهة مع افلام (APPV/LDH)₁₆ الرقيقة جدا.

فحص العينات. قياسات طيف الامتصاص المرئي وال فوق بنفسجي اجريت في المدى من 190 إلى 800nm بواسطة جهاز قياس الطيف Shimadzu U-3000 spectrophotomete ، بشريحة اتساعها 1.0 nm. تم دراسة طيف التألؤ بواسطة مقياس التألؤ الطيفي RF-5301PC fluorospectrophotometer باستخدام اثاره بطول موجي 429 nm. تم قياس طيف انبعاث التألؤ في المدى من 450 إلى 700nm، وتم تثبيت فتحة الاثارة والانبعاث على 3 nm. تم قياس التألؤ لقدرة مقاومة ضوء الفوق بنفسجي للأفلام بفتحة سمكها 10 nm لكل من الاثارة والانبعاث. قياسات التألؤ الضوئي المستقطب في الحالة المستقرة لافلام APPV/LDH سجلت بواسطة جهاز FLS 920 لقياسات طيف التألؤ. كما تم قياس اضمحلال التألؤ لأفلام APPV/LDH بواسطة مقياس الطيف LifeSpec-ps بإثارة شعاع ليزر طوله الموجي 372 nm، وتم حساب العمر الزمني للاضمحلال باستخدام برنامج F900 Edinburgh Instruments software. نماذج حيود اشعة اكس X-ray diffraction (XRD) لأفلام APPV/LDH الرقيقة جدا تم تسجيلها بواسطة Rigaku 2500 VB2+PC diffractometer باستخدام اشعاع Cu K α طوله الموجي $\lambda=0.154056$ nm واستخدام 40 kV و 50 mA بطريقة مسح خطوة خطوة وكانت كل خطوة (2 θ) 0.04° في المدى من 2 إلى 12° باستخدام زمن قراءة هو 10s/step. تم دراسة مورفولوجي الافلام الرقيقة باستخدام ميكروسكوب المسح الالكتروني (SEMHitachi S-3500) مزود بأداة EDX (EDX Oxford Instrument Isis 300)، وتطبيق جهد تعجيل مقداره 20kV. خشونة السطح وسماكة الفيلم تم قياسها

باستخدام ميكروسكوب القوة الذرية (AFM) المزود ببرنامج (Digital Instruments, version 6.12). القياسات الكيمائية الكهربائية تمت بواسطة المحلل الكيمائي الكهربي (CH Instruments) باستخدام الكترود تشغيل من indium tin oxide (ITO) والكترود مساعد من البلاتينيوم والكترود مرجعي من Ag/Ag^+ . قياسات Cyclic voltammetry (CV) لأفلام $(APPV/LDH)_n$ حيث $n=4-32$ المترسبة على شريحة ITO بمعدل مسح 100 mv/s ومحلول N,N-dimethylformamide يحتوي على 0.1 M من Bu_4NBF_4 كالكترود داعم. باستخدام بداية الجهود الكهربي في منحنيات CV، يمكن تعيين كل من مستويات الطاقة LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) أي المدارات الجزيئية الأدنى الغير مشغولة، ومستويات الطاقة HOMO (highest occupied molecular orbital) أي المدارات الجزيئية الأعلى المشغولة.



الشكل 1. دراسة خصائص افلام $(APPV/LDH)_n$ (n= 4-32) الرقيقة جدا: (a) طيف الامتصاص المرئي وال فوق بنفسجي (الدليل في الشكل يوضح الامتصاص عند 203، 296، و 429 nm مع n)، (b) طيف التلألؤ، (c) و (d) صور الافلام الرقيقة جدا بعدد مختلف من الطبقات في الضوء العادي وضوء فوق بنفسجي طوله الموجي 365nm على التوالي.



بناء نموذج تركيب نظام APPV/LDH وطرق الحساب. تم تصنيع طبقة LDH مثالية بمجموعة فراغ R3m تحتوي على 12 ذرة MG و 6 ذرات Al. معاملات الشبكة البلورية للطبقة ثنائية الابعاد هي $a=b=3.05 \text{ \AA}$ ، والتي تتطابق مع ما تم نشره في المجلات العلمية [10]. كل طبقة ثمانية الاسطح تحتوي على 18 ذرة معدنية و 36 مجموعة OH، وتم تصنيع خلية فائقة بمعامل شبكة بلورية $a=18.30 \text{ \AA}$ ، و $b=9.15 \text{ \AA}$ ، وفراغ بين الطبقات $c=34 \text{ \AA}$ ، و $\alpha=\beta=90^\circ$ ، و $\gamma=120^\circ$ (ما يكافئ لخلية فائقة $1 \times 3 \times 6$). تم التعامل مع الخلية الفائقة على انها ذات تماثل P1، وتم تطبيق الشرط الحدي الدوري ثلاثي الابعاد. ومن ثم، تم ادخال ممثلا عن APPV، و(C34H39O15S3) مع ثلاثة شحنات سالبة في خلية فائقة افتراضية، بحيث تكون مجموعاتها sulfonatopropoxy عمودية على طبقات LDH. ونتيجة لذلك، فان صيغة التركيب الافتراضي هي $Mg_{12}Al_6(OH)_{36}(C_{68}H_{78}O_{30}S_6)$. تمت كل الحسابات بطريقة نظرية الكثافة الدورية باستخدام نموذج Dmol3 [11a,b]. في برنامج يسمى ستوديو المواد Material Studio [11c]. الترتيب الابتدائي تم تحسينه بالكامل بتثبيت مواقع كل الذرات في الطبقة بواسطة طريقة الميكانيكا الجزيئية الكلاسيكية المستخدمة قوة المجال cff91 [11d-f]، ومن ثم تم تحسينها اكثر باستخدام generalized gradient approximation (GGA) تقريب التدرج العام Perdew-Wang (PW91) [11g] مع مجموعات اعداد اساسية مزدوجة ودارة الاستقطاب. تم معالجة الالكترونات الاساسية للمعادن بواسطة الجهود الاساسية الفعالة (ECP) effective core potentials. كان معيار تقارب SCF (self consistent field) في حدود 1.0×10^{-3} hartee/bohr. ومعيار التقارب لأفضل تركيب كان 1.0×10^{-3} hartee/bohr. تم تجزئة نطاق برليون بـ $1 \times 3 \times 1$ k-points، وكشفت الحسابات ان زيادة نفاط k لا يؤثر على النتائج.

النتائج والمناقشة Results and Discussion

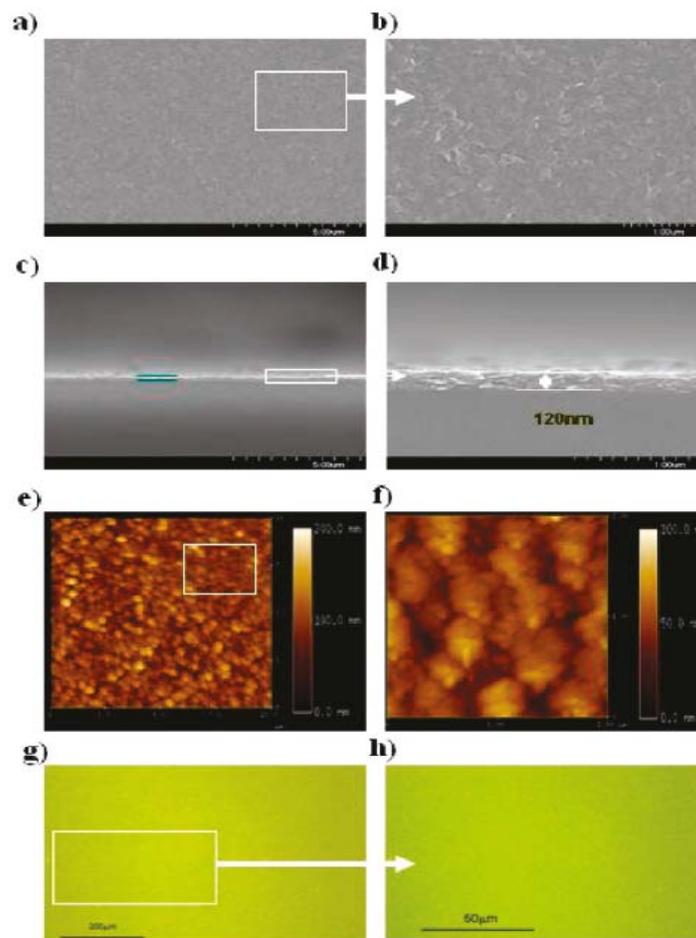
(1) تركيب APPV/LDH UTF. الشكل 1a يوضح العلاقة بين UV للطيف الممتص من $(APPV/LDH)_n$ UTF ثنائية الطبقة بأعداد مختلفة (n) المدخلة في الكواتر. وقد لوحظ أن مناطق الامتصاص عند حوالي 203، 296 (الامتصاص من حلقة phenylene) و 429 نانومتر (الانتقال $\pi-\pi^*$) من APPV توجد بينها علاقة خطية مع n (الشكل 19 الداخلي)، مما يشير إلى أن هناك نموا تدريجيا و منتظما للفيلم الداخلي، والذي تم تأكيده عن طريق تعزيز اللون تدريجيا عند زيادة الطبقات الثنائية (شكل 1c). إن



انتقال القمة الحادة للاستشعاع للفوتون الواحد $(S_1-S_0)^{12}$ عند 2.25 eV (547 نانومتر) من $(APPV/LDH)_n$ UTF يوضح كذلك زيادة مناسبة عند n ، كما في الشكل 1b. ولم يلاحظ وجود إزاحة واضحة نحو الأحمر أو الأزرق لطيف التلألؤ لـ UTF التي تم تحضيرها بطبقات ثنائية مختلفة مقارنة بالمحلول الأصلي من APPV (شكل S1 من المعلومات الداعمة)، والتي تشير لعدم تكون مجموعات APPV خلال عملية التركيب برمتها. وهذا يمكن تصوره عند إضاءة فلم دقيق بالأشعة فوق بنفسجية UV (شكل 1d)، حيث تظهر هذه الأفلام تعزيز منتظم للاستشعاع الأصفر عند الزيادة في n . فترة الحياة للاستشعاع لـ $(APPV/LDH)_n$ UTF تتراوح من 0.66 إلى 0.81 نانوثانية (جدول S1 من المعلومات الداعمة)، بالمقارنة مع تلك لمحلول APPV الأصلي (0.60 نانوثانية). وذلك كله يشير إلى أن LDH الصلبة أحادية الطبقات تفصل سلاسل البلمير عن بعضها البعض. وهكذا تنهي التفاعل بين الطبقات المترابطة II-II.

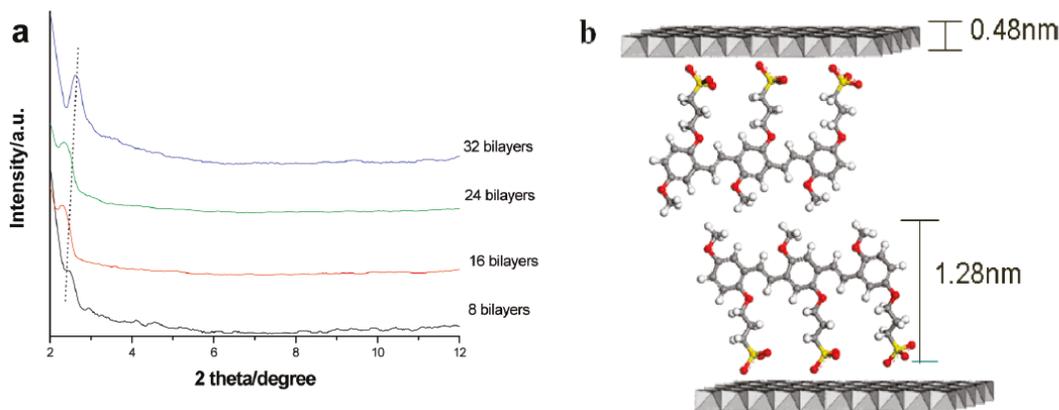
(2) خصائص التركيب والمورفولوجي. إن العملية المدخلة من $(APPV/LDH)_n$ UTF تم رصدها بواسطة ميكروسكوب القوة الذرية وميكروسكوب المسح الإلكتروني (AFM و SEM، شكل S2 من المعلومات الداعمة). مدى خشونة و سمك UTF التي تم تحضيرها ($n=8-32$) توجد في المدى من 6.5 - 12.2 و 36-120 نانومتر على التوالي (أنظر جدول S2 في المعلومات الداعمة). وتؤكد الزيادة الخطية التقريبية للسمك بزيادة عدد الطبقات الثنائية أن UTF توجد تركيب طبقي و منتظم ودوري، وذلك يتفق مع سلوكيات تك كشفها بواسطة الامتصاص وطيف التلألؤ بالأعلى. وبأخذ صورة SEM من الأعلى من $(APPV/LDH)_{32}$ UTF (شكل 2a,b) نلاحظ أن مدى نعومة وانتظام سطح الفلم، علاوة على ذلك، في عرض جانبي لصورة SEM (شكل 2c)، فإن UTF متواصلة و متجانسة مجهرياً وبسمك 120 نانومتر (شكل 2d). وبالتالي فيمك تقدير أن سمك واحدة من $(APPV/LDH)$ ثنائية الطبقة يقدر بحوالي 3.8 نانومتر. وصور AFM الطبوغرافية كما في الأجزاء e ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) و f ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) من الشكل 2 توضح معلومات تشكيل و مدى خشونة UTF، والتي من خلالها يمكن أن نستنتج أن سطح الفلم سلس نسبياً حيث أن مدى الخشونة من أساس الجذر التربيعي من 12.19 نانومتر. بالإضافة إلى ذلك، فقد تم تحليل جزر (كروية) ذات (~330 نانومتر) بوضوح على سطح UTF، والتي يمكن نسبها إلى ترتيب طبقات APPV/LDH الميكروبلورية. كذلك فإن يوضح UTF بريق أصفر متجانس تحت مجهر التلألؤ (شكل 2g,h)، بالإشارة إلى التوزيع المنتظم من APPV الملونة خلال الفلم. وتظهر قمم حيود أشعة إكس من UTF المعدة مسبقاً عند ~2.5-2.7⁰، وحدة القمة تزداد عند زيادة عدد الطبقات الثنائية مما يشير إلى أن

UTF تتكون بانتظام وبشكل دوري في الاتجاه الطبيعي للفلم في الفترة من 3.3-3.5 نانومتر (شكل 3a وجدول S3 من المعلومات الداعمة). وهذه القيمة تتوافق مع زيادة السمك خلال فترة الإدخال التي تم ملاحظتها بواسطة SEM. ويتوافق هذا مع النموذج المثالي لتنظيم الطبقات المزدوجة من الجزئية العليا من APPV/LDH بسمك حوالي 0.48 نانومتر من LDH أحادية الطبقة و1.28 نانومتر من تركيب السلسلة الطويلة من APPV (شكل 3b). التناقص البسيط في قيمة d من UTF (APPV/LDH)₃₂ بالمقارنة مع الأخرى يمكن نسبه إلى أن درجة الإحكام من APPV في بنية LDH يزداد من خلال زيادة عدد الطبقات الثنائية.

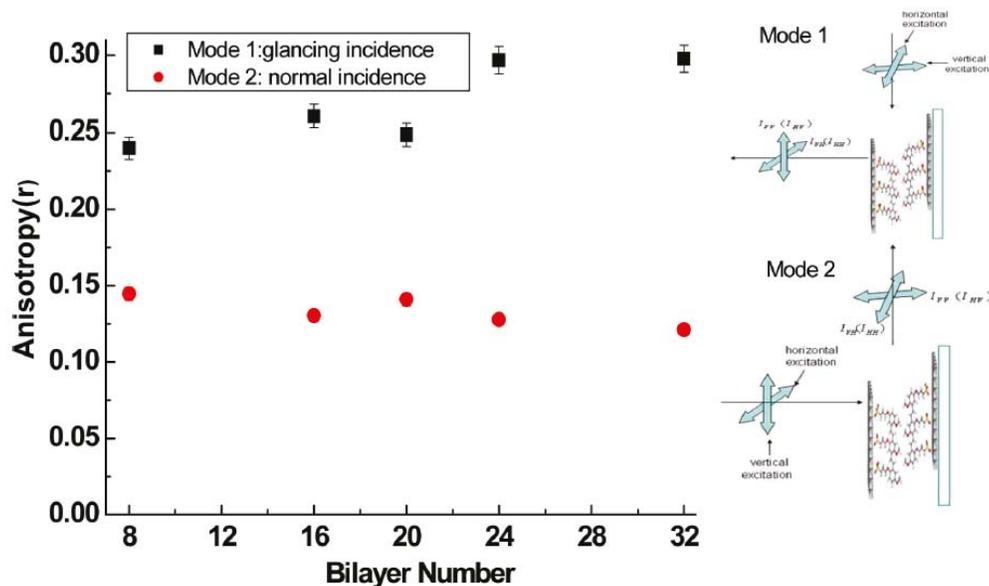


شكل (2) مورفولوجيا UTF (APPV/LDH)₃₂ (a,b) صورة من الأعلى بواسطة SEM، (c,d) صورة جانبية بواسطة SEM، (e,f) وضع التنصت لصورة AFM طوبوغرافية و (g,h) صورة مجهرية للاستشعاع.

(3) التلألؤ المستقطب للأفلام الرقيقة جدا UTF. ولمزيد من التحقق للبيئة الميكرونية من بليمرات APPV في UTF كما أعدت بطبقات ثنائية مختلفة، فإن قياسات التلألؤ المستقطب تم توظيفها لفحص قيم التلألؤ المتباينة الخواص r ¹³. وقد تم توظيف نموذجين من إعدادات القياسات من التلألؤ المستقطب (نظرة سريعة و زاوية سقوط طبيعية). كما في الشكل S3 من المعلومات الداعمة) لتحديد قيمة التلألؤ المتباين الخواص r . وقد لوحظ أنه للضوء المثار المستقطب في المستوى، فإن UTF (APPV/LDH)₈ توضح استشعاعا أصفر متباين واضح المعالم بين الاتجاهات العمودية و المتوازية للإثارة المستقطبة (I_{VV} vs I_{VH}) مع قيم مختلفة (r) من 0.3-0.25 (جزئيا أقل من أعلى قيمة 0.4) للنظام بدون محاذاة عينية¹⁴. والنسبة I_{VH}/I_{VV} تساوي 1.88 (الشكل S3a من المعلومات الداعمة)، وهي أكبر من تلك للإثارة الرأسية و الانبعاث الأفقي بحوالي 45% (شكل S3b من المعلومات الداعمة). وتشير قيم r المنتظمة الواقعة بين 500-600 نانومتر إلى أن اندفاع الاستقطاب بالنسبة لانتقال Förster يتناقص في UTF، ويؤكد ذلك أن صلابة القضيب تحد من التمدد من سلاسل APPV داخل البنية.



شكل(3) (a) زاوية صغيرة من نموذج XRD من UTF (APPV/LDH)_n عند الطبقات الثنائية 8، 16، 24 و 32، (b) وضع تركيب من APPV/LDH.

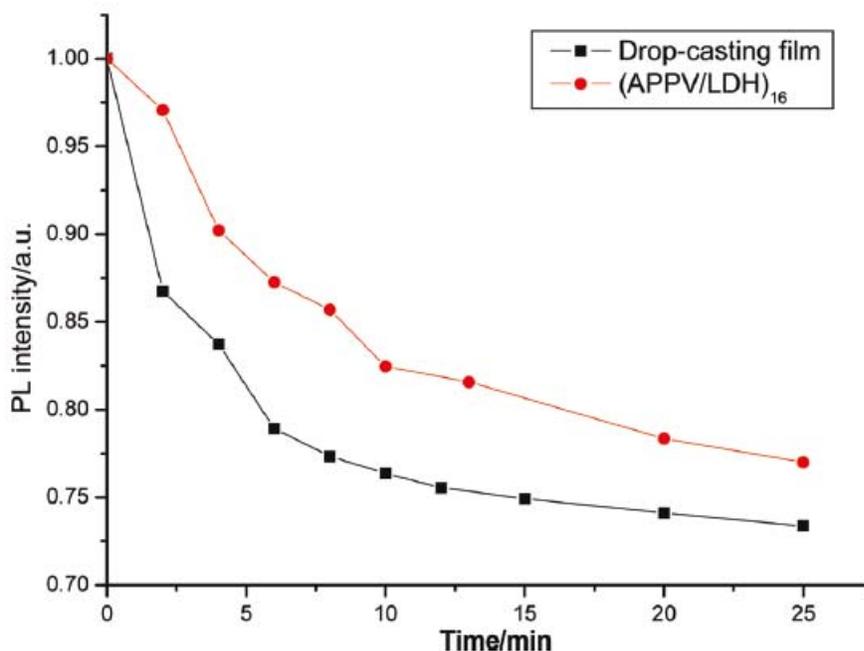


شكل (4) العلاقة بين قيم التلألؤ متباين الخواص (r) من APPV/LDH UTF (في المتوسط عند 500-600 نانومتر) وعدد الطبقات الثنائية في حالتين من القياس (نظرة سريعة وزاوية سقوط طبيعية).

علاوة على ذلك، فإن قيمة r لا تعتمد على عدد الطبقات الثنائية في القياس النموذجي (شكل 4)، وهذا يشير إلى أن سمك الفلم يفرض عدم وجود تأثير واضح على خصائص الإضاءة المستقطبة من APPV/LDH UTF بطبقات ثنائية مختلفة خلال عملية التركيب.

(4) الاستقرار الضوئي للأفلام الرقيقة جدا UTF. ولإلقاء الضوء على مزيد من المقارنة للخصائص الضوئية من APPV/LDH UTF مع فلم APPV الأصلي المعد بواسطة طريقة السكب التقليدية. فبمقارنته مع محلول APPV الأصلي، فإن قمة التلألؤ من الفلم APPV عند السكب المتقطع يتضح أن هناك إزاحة نحو الأحمر حوالي 5-7 نانومتر، والتي يمكن أن تستحث بتفاعل π - π من العمود الفقري للبوليمر APPV. كذلك فقد كانت فترة التلألؤ للفلم في السكب المتقطع (0.21 نانومتر) أقل من تلك لـ APPV/LDH UTF بمعدل 3-3.85، ولزيادة التوضيح فإن عملية استرخاء غير مشع لـ APPV في الحالة المثارة قد تكون مكبوتة عندما تقع بين LDH الصلبة أحادية الطبقات.

(5) الخصائص الكهروكيميائية للأفلام الرقيقة جدا UTF. لقد تمت القياسات الفولتية الدورية من APPV/LDH_n UTF عند ($n=4-32$) لتحليل التركيب الإلكتروني، حيث وجد أن



شكل (5) أقصى اضمحلال كثافة PL بالنسبة للزمن لحساب قدرة مقومة ضوء في UV في فلم السكب المتقطع و (APPV/LDH)₁₆ UTF، كلا منهما أظهر إشعاع UV عند 360 نانومتر تحت نفس الظروف.

كلا من الجهد الكهربائي للأكسدة و الاختزال ($E_{onset,red}$ و $E_{onset,ox}$) من APPV/LDH UTF تزداد بانتظام بزيادة عدد الطبقات الثنائية (شكل S5 و S6 من المعلومات الداعمة). وفقا لذلك فإنه على أساس العلاقات التجريبية المقترحة بواسطة Leeuw وآخرين¹⁵، فإن مدارات الطاقة المتاخمة (المدار الجزيئي الأعلى الشاغر (HOMO) والمدار الجزيئي الأقل الغير شاغر (LUMO)) يمكن أن يتم تحديدها كالاتي :

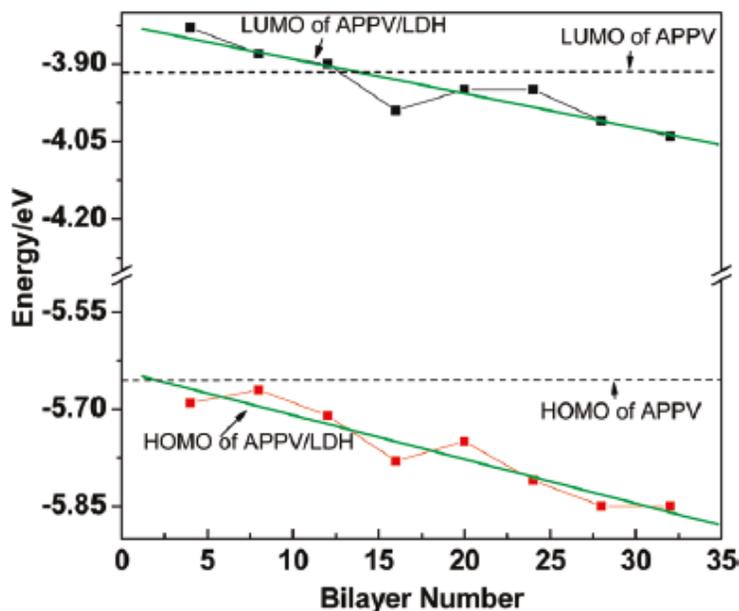
$$E(\text{HOMO}) = -(E_{onset,ox} + 4.39) \text{ (eV)}$$

$$E(\text{LUMO}) = -(E_{onset,red} + 4.39) \text{ (eV)}$$

(6) التركيب الإلكتروني المحسوب. للمزيد من الدراسة للتركيب الإلكتروني للنظام APPV/LDH، فإن الحسابات النظرية الدالية للكثافة الدورانية (DFT) قد تم توظيفها للنموذج المثالي لتركيب APPV/LDH. والشكل الهندسي الأمثل للنظام APPV/LDH تم توضيحه في الأجزاء a و b من الشكل (7) عند عرض



صور من الجنب ومن الأعلى على التوالي. حيث تشغل سلاسل APPV الرئيسية على طول الاتجاه 2-1 [0] في الخلية الفائقة (supercell)، بالتوافق مع اتجاه الشحنات الموجبة الموجودة في LDH المثالية الأحادية الطبقة. ويعطي حساب النطاق (أنظر الشكل S7 من المعلومات الداعمة) أن نظام APPV/LDH يظهر انخفاضا في اتساع النطاق



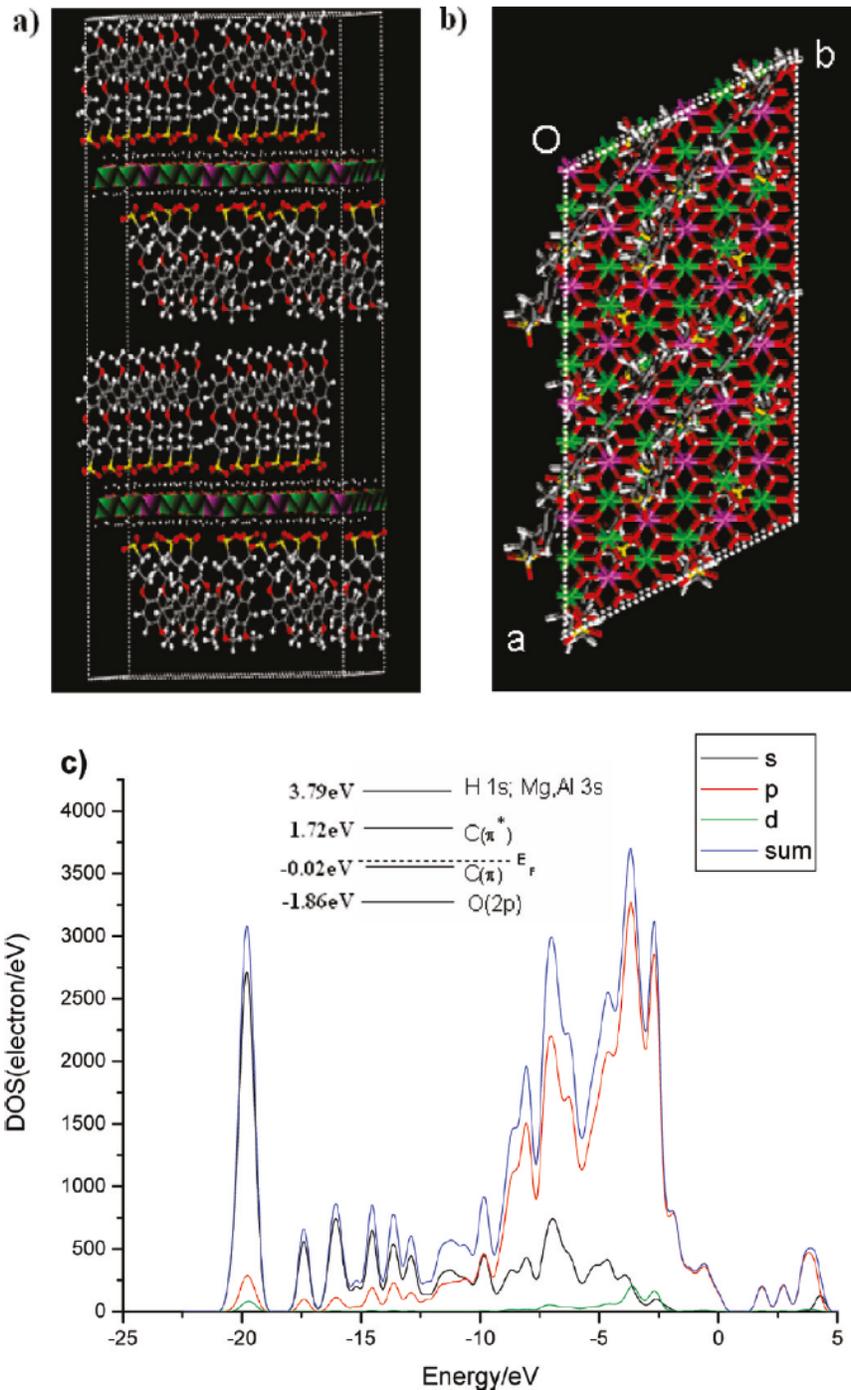
شكل (6) مدارات الطاقة المتاخمة (HOMO و LUMO) من APPV/LDH UTF كدالة في من عدد الطبقات الثنائية التي تم الحصول عليها من قياسات CV. الطاقات المتوافقة مع فلم APPV الأصلي تم رسمها بخطوط متقطعة.

(band gap) عند 1.74 eV عند نقطة Γ (0,0,0)، في منطقة Brillouin (BZ)، وذلك يطابق الملاحظات التجريبية لكل من APPV الأصلي وفلم APPV/LDH. وتوضح نطاقات الطاقة حول مستويات Fermi أن هناك اعتمادا كليا على موجات موجة الإلكترون k على طول خط ΓZ (اتجاه [001])، بالإشارة أن هناك حجز للإلكترون ذي التكافؤ القوي يمكن أن يؤثر على الطبقة المضيفة في الاتجاه الطبيعي. ويوجد التشتت الأعلى لتكافؤ الإلكترون أساسا على طول الخط ΓN (سلسلة APPV الأساسية)، مما يشير إلى وجود عدم تمركز للإلكترون في سلسلة APPV الأساسية. بالإضافة إلى أن الاعتماد الضعيف على k في نطاق الطاقة على طول الخط ZM (الاتجاه العمودي على سلسلة APPV الأساسية) يشير إلى أن



بليمرات APPV لا تظهر تفاعلا واضحا، وبالتالي تتوزع بشكل متجانس في البنية المتكونة بواسطة LDH أحادية الطبقات.

وبتحليل الكثافات الإلكترونية الكلية للحالات (TDOS) والكثافات الإلكترونية الجزئية للحالات (PPOS) (شكل 7c وشكل S8 من المعلومات الداعمة) يكشف أن قمة نطاق التكافؤ (TVB) وقاع نطاق الاتصال (BCB) يتم السيطرة عليها عن طريق مدارات الكربون الذرية $2p(\pi)$ و $p(\pi)^*$ من جزيئات APPV، على التوالي. وحول مستوى Fermi فإن TDOS تتكون من الكترونات $2p$ لذرات الكربون في APPV. إن مدارات $O 2p$ و $Mg/Al 3s$ و $H 1s$ من LDH أحادية الطبقة تساهم في أسفل TDOS وأعلى TVB و BCB على التوالي، مع الفجوة عند $5.7 eV$. مع ذلك، فإن عملية الإثارة الضوئية توجد في السلسلة الأساسية للجزيء APPV، في حين Mg-Al-LDH أحادية الطبقة تبقى خاملة. وهذا يشير إلى أن تكافؤ الإلكترونات يتمركز في سلاسل APPV الأساسية ويتم حجزها من خلال حظر الطاقة من LDH أحادية الطبقات. مع ذلك، فإن APPV/LDH UTF تعمل كتركيب بئر الكم المتعدد (MQW)، والذي يفيد في استقرار مدارات الطاقة لتكافؤ الإلكترون المداري للبليمرات النشطة ضوئيا، كما وصف في تجربة CV. كذلك بالرغم من أن تركيبات MQW كانت محققة بقوة في النظام الغير عضوي الأصلي ^{16a} والعضوي ^{16b}، وقد وجدت ملاحظات قليلة لمثل هذا التركيب تعتمد على كلا من المكبات العضوية و غير العضوية ^{16c}. هذا العمل يوضح أنه يمكن اعتبار APPV/LDH المبتكرة كهجين MQW عضوي-غير عضوي. بالمقارنة مع NQW الغير عضوية التقليدية، فإن التفاعلات للطبقتين المتبادلتين في MQW العضوي -غير عضوي أساسا كهروستاتيكية و/أو قوة van der Waals، بدون الحاجة لتطابق الشبكية. بالإضافة، فإن MQW عضوية-غير عضوية يمكن أن تظهر ترتيب للتركيب، واستقرارا ضوئيا أفضل من MQW العضوية المبتكرة بواسطة فلم polyanions/polycations.



شكل (7) عرض جانبي و (b) عرض من الأعلى للتركيب الأمثل من DFT لنظام APPV/LDH (a) حسابات الخلية الفائقة (supercell) $1 \times 3 \times 6$ تم إيجازها؛ (c) الكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية للحالة (PDOS) و (DOS) لنظام APPV/LDH. تم ضبط مستوي Fermi (E_F) عند الصفر.



الاستنتاج Conclusions

الخلاصة، في هذا البحث تم تصنيع افلام رقيقة جدا من (APPV/LDH)_n، والذي اظهر تألؤ ضوئي اصفر وفترة تألؤ زمنية مشابهة لمحلول APPV. علاوة على ذلك، وجود الطبقة الاحادية من LDH تؤدي إلى استقرار ضوئي في منطقة الطيف فوق البنفسجي وطاقة الكترونات منخفضة لـ APPV، مما يؤكد على ان الطبقات الأحادية LDH تحسن خواص التألؤ لـ APPV بواسطة منع تكس π - π لداعم البوليمر. حسابات DFT توضح ان الافلام الرقيقة APPV/LDH لها فجوة طاقة منخفضة. لم يحدث عدم تمركز للإلكترونات بين APPV وطبقة LDH الاحادية عند قمة حزمة التكافؤ، مما يشير إلى ان طبقة LDH الاحادية تؤدي وظيفتها بشكل جيد كطبقة منع للطاقة، والتي تمنع تفاعل الطبقات البينية لسلاسل APPV كما لوحظ عمليا. ونتيجة لذلك، فان الافلام الرقيقة جدا يمكن ان تعتبر نوع جديد من بنية MQW الخليط من المواد العضوية والغير عضوية. ويتوقع تركيب وبناء طبقات LDH الاحادية مع بنية معمارية كهروستاتيكية مختلفة، وذات ازدواج لوني وافلام رقيقة جدا تبعث ضوء مزدوج اللون مع تحسين كفاءة الانبعاث الضوئي من خلال التحكم والضبط الدقيق للمركب والتنوع والتوجيه لـ π -CPs في حفر الطاقة المتكونة. علاوة على ذلك فان حاجز طاقة LDH لـ MQW يمكن التحكم في طولها وعرضها من خلال تجميع طبقات احادية من LDH مع كثافة شحنة مختلفة. هذا البحث يفتح طرق جديدة لتصميم وبناء تراكيب MQW عضوية وغير عضوية نادرة لتصنيع π -CP كأساس لأجهزة كهربية ضوئية.

تمت الترجمة بالمركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

7-2-2011