

第一章 序論

1-1 研究動機

芴酮 (9-Fluorenone, 9F) 是一種光物理性質易受到環境影響的芳香羰基化合物 (aromatic carbonyl compound), 其結構如圖 1-1 所示。以芴酮為主架衍生的分子也被廣泛的應用在許多方面; 例如, 生物活性試劑 (physiologically active agents)、^[1-2] 生物鹼 (alkaloids) ^[3] 以及發光材料 (light-emitting materials)。^[4] 而芴酮分子本身在一些光化學反應中也扮演著光起始劑 (photoinitiators) 的功能。^[5] 因此, 對於芴酮及其衍生物的光譜性質、光物理、化學反應與動力學過程的了解變得益發重要。

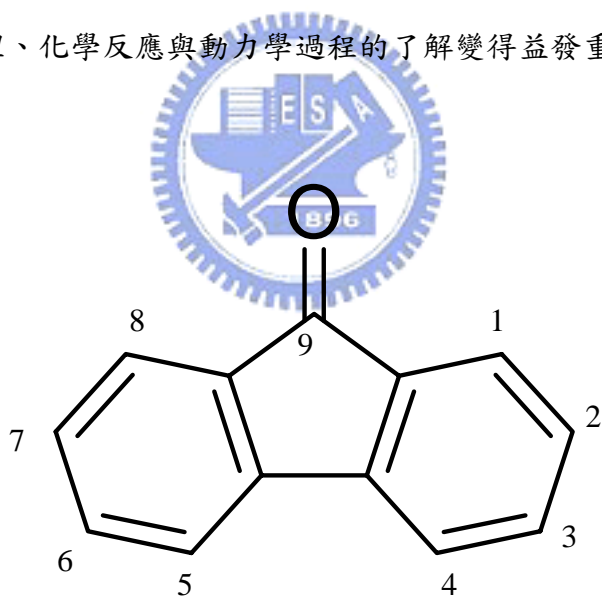


圖 1-1. 芴酮的分子結構及原子標號。

[1] Han, Y.; Bisello, A.; Nakamoto, C.; Rosenblatt, M.; Chorev, M. *J. Pept. Res.* **2000**, *55*, 230-239.

[2] Greenlee, M. L.; Laub, J. B.; Rouen, G. P.; DiNinno, F.; Hammond, M. L.; Huber, J. L.; Sundelof, J. G.; Hammond, G. G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 3225-3230.

[3] Perry, P. J.; Read, M. A.; Davies, R. T.; Gowan, S. M.; Reszka, A. P.; Wood, A. A.; Kelland, L. R.; Neidle, S. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2679-2684.

[4] Kulkarni, A. P.; Kong, X. X.; Jenekhe, S. A. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 8689-8701.

[5] Mark, H. F.; Othmer, D. F.; Overberger, C. G.; Seaberg, G. T. *Encyclopedia Chem. Technol.* **1982**, *17*, 703.

在本實驗中，我們觀測到笏酮分子在不同極性溶劑中，其靜態光譜和動態動力學有很大的不同，分別如圖 1-2 及 1-3 所示。在靜態光譜部份，吸收光譜其吸收峰皆相近約

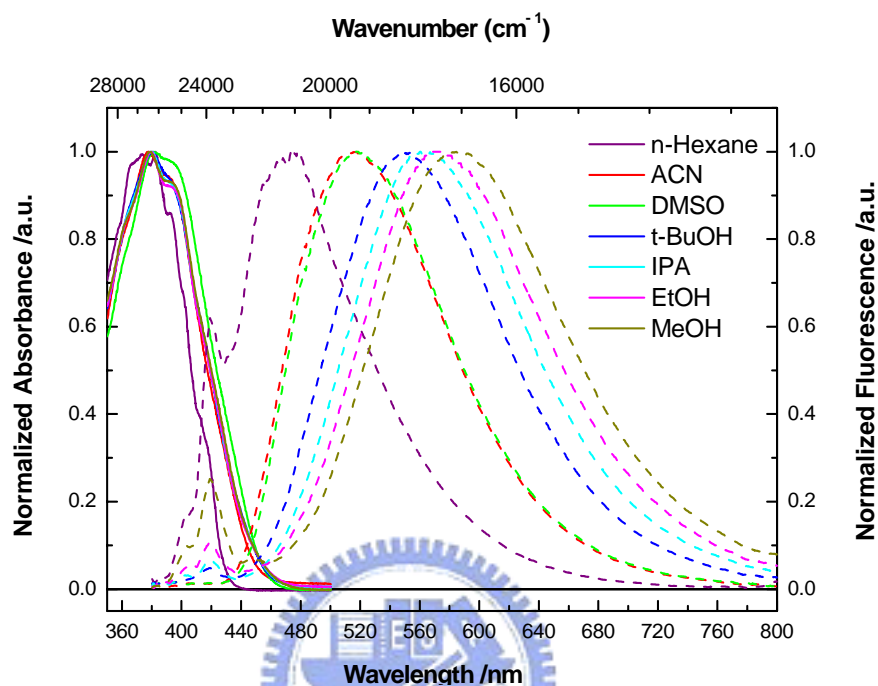


圖 1-2. 笏酮分子在不同溶劑中的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $2 \times 10^{-3} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm。

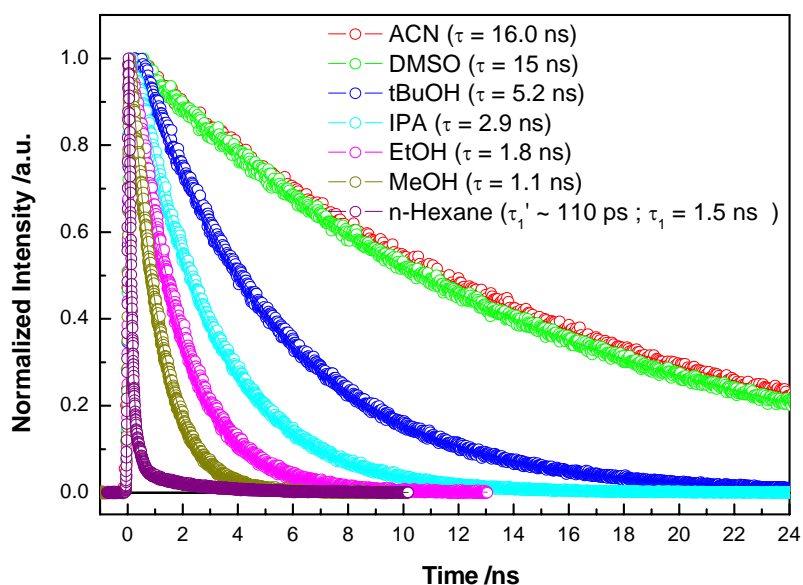


圖 1-3. 笏酮分子在不同溶劑中的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm，偵測波長為 500 nm。圓圈為實驗值，實線為擬合結果。

在 380 nm 的位置。而螢光光譜則大不相同：在非質子性溶劑（aprotic solvent）中，隨著溶劑極性增大，其放光位置從 480 nm（笏酮正己烷溶液）紅位移約 40 nm 至 520 nm 的波長位置（笏酮二甲基亞砜、乙腈溶液）；在質子性溶劑（protic solvent）中，隨著溶劑醇類級數減少（3 級醇、2 級醇至 1 級醇）其放光位置從 550 nm 紅位移約 35 nm 至 585 nm 的波長位置。為了瞭解它們的動態行為，我們利用時間相關單光子計數系統（Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC）進行時間-解析螢光光譜的量測。我們發現在不同極性的非質子性溶劑中，其時間衰減指數（ τ ）隨著溶劑極性增大而有增大的趨勢（在笏酮正己烷溶液中， τ 為~110 ps 和 1.5 ns；在笏酮二甲基亞砜、乙腈溶液中， τ 分別為 15 ns 和 16 ns）。在質子性溶劑中， τ 隨著溶劑醇類級數減少而有減小的趨勢（笏酮叔丁醇溶液中， τ 為 5.2 ns；笏酮異丙醇溶液中， τ 為 2.9 ns；笏酮乙醇溶液中， τ 為 1.8 ns；笏酮甲醇溶液中， τ 為 1.1 ns）。為了更深入的探究笏酮分子在不同極性溶劑中的動力學過程，我們利用時間-解析技術和量子化學理論計算對笏酮分子的光物理及光化學做深入而詳盡的研究。

本論文另一部分的研究與咔唑（carbazole）分子的衍生物有關。咔唑分子屬於共軛有機物質（conjugated organic materials）在有機發光二極體（organic light-emitting diodes, OLED）的應用上，具有發光體（light emitter）性質及價荷輸送（charge transporter）的效能，因而被廣泛的探究。^[6]有機物質由於具有很大放光能隙（band gap）因而可有效地放射高能量的可見藍光。雖然共軛有機物質在現今全彩顯示器的應用上，能夠作為適當的放射藍光來源或作為將能量傳遞至較低能量螢光基團的宿主（hosts），^[7]但也於其放光能隙很大的特性，造成注入價荷至發藍光放射體時有很大的困難，而影響物質組裝成發光二極體元件後所表現的性能。^[8]而以咔唑分子為主體的高分子聚合物（polymer）和小分子，由於在咔唑分子環上的氮原子具有推電子性質，因而此類型的高分子聚合物和小分子在電致發光（Electroluminescence）元件上，常用來作為有效的

[6] C. H. Chen,; J. Shi,; C. W. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *141*, 161.

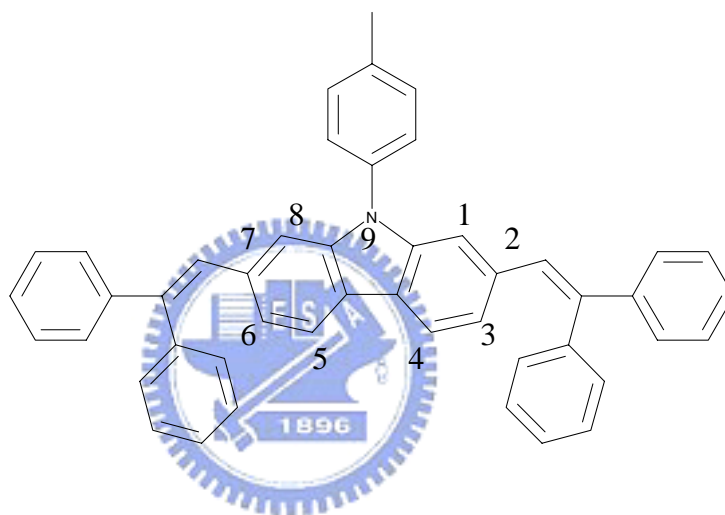
[7] J. Kido,; K. Hongawa,; K. Okuyama,; K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *64*, 815.

[8] C. Adachi,; T. Tsutsui,; S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 531.

電洞傳輸物質。^[9]

在此，我們對於以咪唑分子為主體的兩種衍生物：2,7-乙烯雙苯基-9-鄰位-甲苯基咪唑[2,7-Bis (2,2-diphenylvinyl) -9-p-tolylcarbazole; 簡稱為 2,7-DPVTCz]及 3,6-乙烯雙苯基-9-鄰位-甲苯基咪唑 [3,6-Bis (2,2-diphenylvinyl) -9-p-tolylcarbazole; 簡稱為 3,6-DPVTCz] 進行理論計算的研究。2,7-DPVTCz 與 3,6-DPVTCz 的結構分別如圖 1-4 (A)、(B) 所示。我們最近的研究顯示，^[10] 此二者的螢光量子產率差異很大，我們將藉由量子化學理論計算對此加以探討。

(A)



(B)

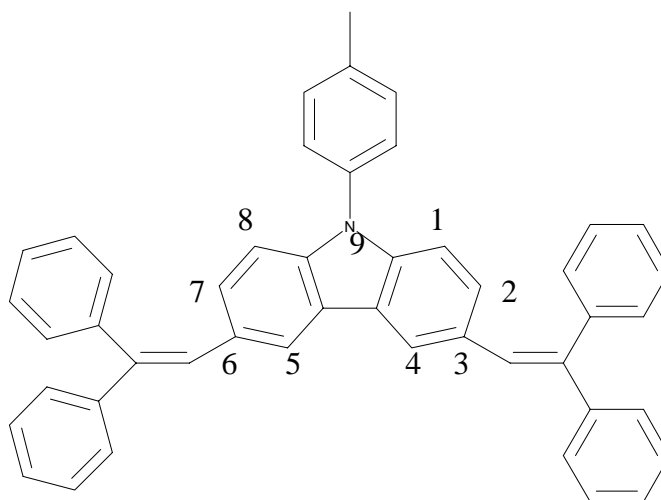


圖 1-4. (A) 2,7-DPVTCz 和 (B) 3,6-DPVTCz 的分子結構及原子標號。

[9] O. Paliulis,; J. Ostrauskaite,; V. Gaidelis,; V. Jankauskas, P. Strohrigl, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1706.

[10] F. -I. Wu,; P. -I. Shih, M. -C. Yuan,; C. -F. Shu,; Z. -M. Chung,; E. W. -G. Diau, *J. Mater. Chem.*, submitted.

1-2 芳香碳氫化合物 (aromatic hydrocarbons) 的基本特性

笏酮及其衍生物在結構上屬具羰基之芳香碳氫化合物，其在光物理以及光化學的特性上，能藉由芳香環上不同官能基的取代以及溶劑極性的改變，造成激態能階在能量排列上的變化，其原因可能是由於溶劑本身性質或是推、拉電子取代基的改變所造成。本論文研究的目的是在於了解它們在激發態的緩解過程。

分子內氫鍵 (intramolecular hydrogen bonds) 對於具取代基的芳香羰基化合物分子的結構、電子組態及非放光躍遷 (radiationless translation) 性質也有所影響。^[11-13] 分子內氫鍵所造成分子性質改變，可有效地利用在紫外光穩定劑 (UV photo-stabilizer)、^[14] 分子能量儲存元件 (molecular energy storage devices)、^[15] 染料雷射 (dye lasers)、^[16] 高能量輻射偵測器 (high-energy radiation detectors)^[17] 及螢光探針 (fluorescent probes)^[18-19] 的發展上。

1-3 發光二極體 (Light-Emitting Diodes, LED) 的基本原理

發光二極體的發光原理為利用材料的特性，當發光物質處於陰極和陽極電極間而外加電壓時，導致激發的電洞及電子分別自電洞傳輸層 (Hole Transport Layer, HTL) 及電子傳輸層 (Electron Transport Layer, ETL) 注入而在發光材料層 (Emitting Material Layer, EML) 結合，此時電子會從激發態降回基態，將兩態間多餘的能量以光子形式釋出，而隨著發光材料層的不同放光的波長也會有不同的變化產生。發光原理與基本結構分別如圖 1-5 所示 (A) 及 (B) 所示。

[11] S. M. Ormson,; R. G. Brown, *Prog.. React. Kinet.* **1994**, *19*, 45.

[12] D. Legourrieve,; S. M. Ormson,; R. G. Brown, *Prog.. React. Kinet.* **1994**, *19*, 211.

[13] M. C. R. Rodriguez,; F. Rodriguez-Prieto,; M. Mosquera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 253.

[14] D. B. O'Connor,; G. B. Scott,; D. R. Coulter,; A. Yavrouln, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 10252.

[15] T. Nishiyaya,; S. Yamuchi,; N. Hirota,; M. Baba,; I. Hamazaki, *J. Chem. Phys.* **1986**, *90*, 5730.

[16] P. T. Chou,; M. L. Martinej, *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, *41*, 373.

[17] L. A. Hauch,; C. L. Renschlar, *Nucl. Instrum. Meth. A* **1985**, *235*, 41.

[18] A. Syntnik,; J. C. Devella, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13208.

[19] S.K. Das,; S. K. Dogra, *J. Colloid Int. Sci.* **1998**, *205*, 443.

電致發光過程如圖 1-6 所示。在電場作用下，陽極將電洞注入到共軛高分子的最高佔有軌域 (HOMO)，陰極則將電子注入到共軛高分子的最低空軌域 (LUMO)，分別產生正、負極子，而正、負極子在聚合物鏈上轉移，最後複合形成單重態激子，單重態激子再經由輻射躍遷放光。

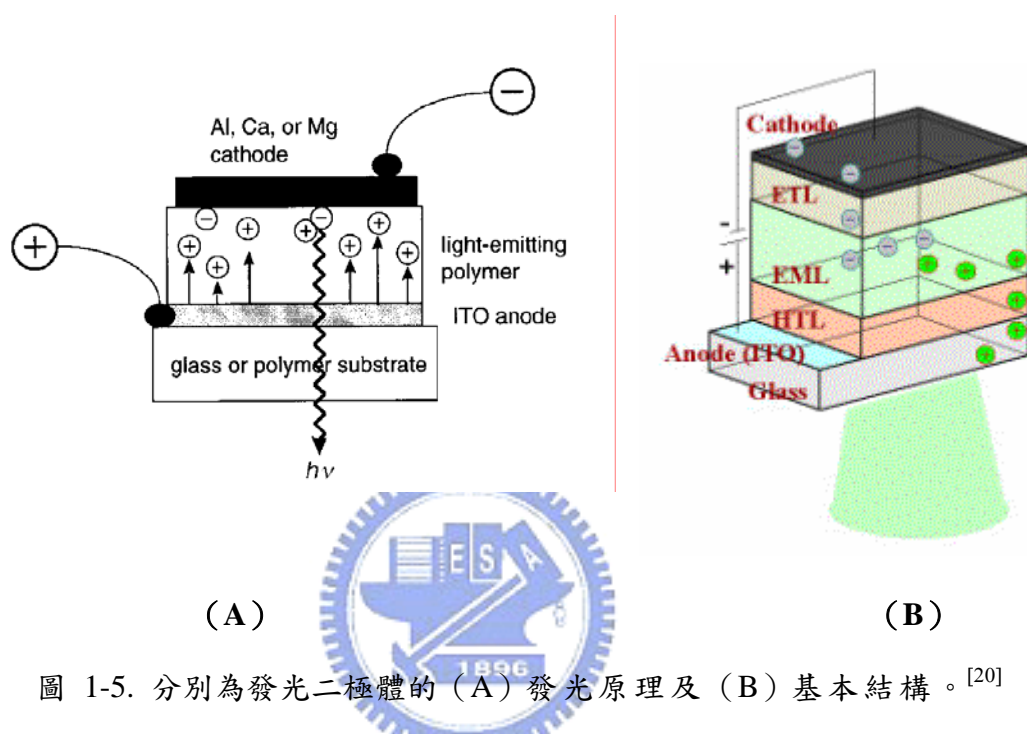


圖 1-5. 分別為發光二極體的 (A) 發光原理及 (B) 基本結構。^[20]

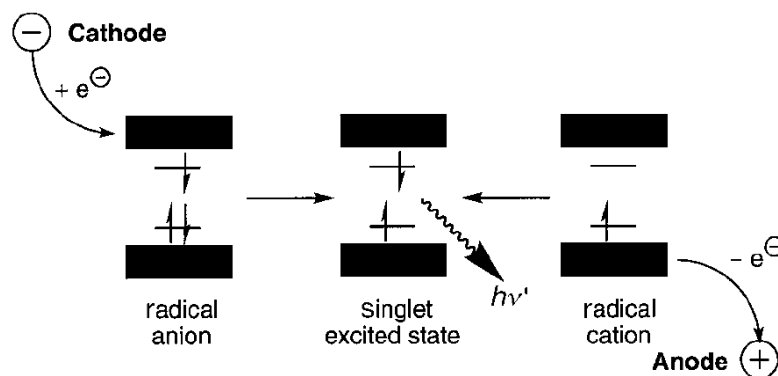


圖 1-6. 電致發光 (Electroluminescence) 過程。^[20]

[20] Arno Kraft,; Andrew C. Grimsdale,; Andrej B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 42-428.

1-4 笏酮及其衍生物的靜態光譜及動態學 (dynamics) 相關研究

笏酮分子本身為一種光物理性質易受到溶劑、取代基影響的分子。因而文獻上對於笏酮分子在不同極性溶劑中、不同溫度環境下以及不同位置接上不同取代基的衍生物皆有廣泛地探討。^[21-26]

1-4-1 笏酮分子的光物理過程

近年來，隨著雷射技術的發展，笏酮分子的一些快速光物理及光化學現象可被清楚的解析出來。以下我們先介紹在文獻中所報導過有關笏酮及其衍生物的光物理及光化學過程。

(1) 溶劑極性的影響

日本的Kobayashi及Nagakura研究組首先利用瞬態吸收 (transient absorption) 技術，進行笏酮分子分別在丙酮 (acetone) 及環己烷 (cyclohexane) 溶劑中皮秒 (picosecond, ps) 的時間解析光譜研究。^[21] 他們藉由皮秒雷射誘發的三重態吸收上升時間 (the rise time of triplet absorption) 的量測，得到笏酮分子在環己烷及丙酮溶劑中激發態生命期分別為 0.14 ± 0.03 、 12.5 ± 0.7 ns。他們也利用觀測光譜推得 S_1 、 S_2 、 S_3 、 T_1 能階的位置，藉由調變SCF-CI方法中的 β 、 γ 參數，計算得出 T_2 能階位置，^[27]並根據一般芳香酮類 (aromatic ketones) 單重態 $S(n, \pi^*)$ 與三重態 $T(n, \pi^*)$ 間能量分隔，估計出 $T_3(n, \pi^*)$ 能階的位置。他們因而推得笏酮分子在極性及非極性溶劑中的激發態能階，如圖 1-7 所示。在此能階圖中顯示，笏酮分子 S_1 激發態的特性隨著溶劑極性的不同會有所改變。在極性溶

[21] T. Kobayashi ; S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett*, **1976**, 43, 429.

[22] L. Biczok,.; T. Berces, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3842.

[23] L. Biczok,.; T. Berces, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8895.

[24] L. Biczok,.; T. Berces, H. Inoue, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 3837.

[25] L. Biczok,.; T. Berces, T. Yatsuhashi, H. Tachibana, H. Inoue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 980.

[26] Manoj K. Nayak, S. K. Dogra, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, 169, 79.

[27] T. Ohta ; H. Kuroda.; T.L. Kunii, *Theoret. Chim. Acta.* **1970**, 19, 167.

劑中， S_1 為 π, π^* 特性。然而在非極性溶劑中， S_1 卻呈現 n, π^* 特性。

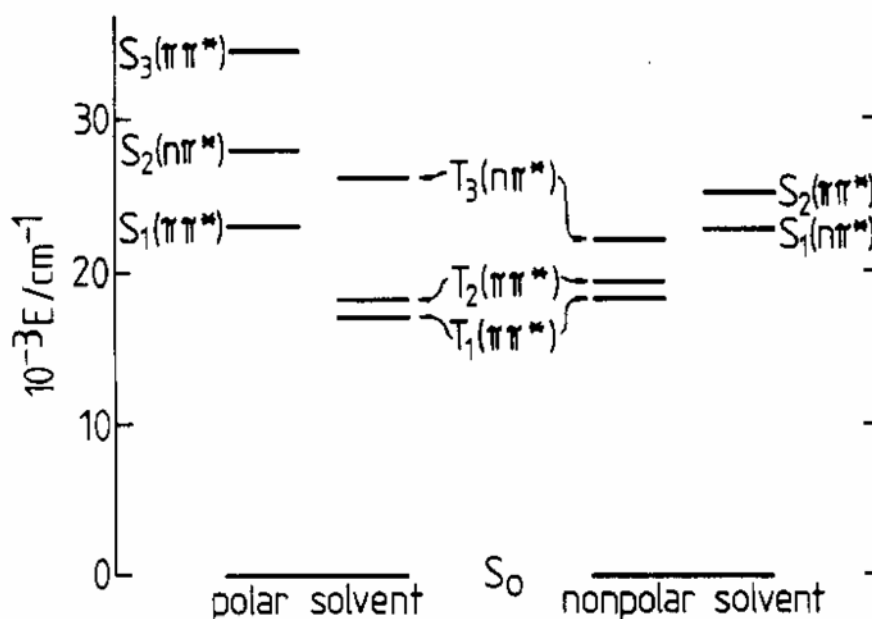


圖 1-7. 芴酮分子在極性和非極性溶液的能階圖。^[21]

Biczok和Berces研究組在 1988 年發表的文獻中，對芴酮分子溶在甲基環己烷 (methylcyclohexane)、甲苯 (toluene)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)、丙酮及乙腈 (acetonitrile) 等不同極性溶劑中進行單重態生命期 (singlet lifetime) 的量測。^[22]他們還藉由已知螢光量子產率 (fluorescence quantum yield) 的參考樣品求得螢光量子產率，並使用雷射閃光光解 (laser flash photolysis) 和三重態-三重態吸收 (T-T absorption) 的技術測得三重態產率 (triplet yield)。他們在研究中發現，隨著溶劑極性增加，芴酮分子的單重態生命期及螢光量子產率也會隨著增加。然而，三重態產率卻隨之減少。他們認為單重態生命期和三重態產率，隨著溶劑極性改變有著相反變化的趨勢，暗示著溶劑極性對於芴酮分子單重態至三重態系統間躍遷 (Intersystem crossing, ISC) 速率的光物理過程有著重大的影響，由此推論可能是激發態能階由於溶劑極性改變，造成能階排列上改變的影響。

(2) 溫度的影響

Biczok和Berces研究組也同時藉由改變溫度（180 K到 340 K）對芴酮分子在上述不同極性溶劑中的單重態生命期、螢光量子產率和三重態產率進行量測。他們發現在極性溶劑環境中，螢光量子產率和單重態生命期並不會隨溫度變化而有所改變。在輕微極性溶劑或非極性溶劑時，螢光量子產率和單重態生命期隨著溫度降低，有增加的趨勢。然而，不論在極性或非極性溶劑中，三重態產率隨著溫度變化並沒有顯著的變化。利用動力學關係式，他們推得芴酮分子溶在不同極性溶劑中的螢光速率常數（rate coefficients for fluorescence, k_F ）、單重態至三重態系統間轉換速率常數（rate coefficients for intersystem crossing, k_{ISC} ）及內轉換速率常數 k_{IC} （rate coefficients for internal conversion, k_{IC} ）。在極性溶劑環境下，動力學速率係數皆不隨溫度變化而改變；在非極性及輕微極性溶劑環境中，當溫度高於 220 K時，系統間轉換速率常數隨著溫度增加會有增快趨勢，但在低溫時其並不隨著溫度改變而有所變化。因而，他們認為芴酮分子的單重態至三重態系統間轉換過程可經由與溫度無關和與溫度有關的兩條路徑而產生。其中，與溫度無關係系統間轉換過程是從 S_1 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 以及 $T_2(\pi, \pi^*)$ 的一個放熱躍遷(exothermic transition)過程，而與溫度有關係系統間轉換過程為從 S_1 到 $T_3(n, \pi^*)$ 的一個吸熱躍遷(endothermic transition)過程。根據Kobayashi and Nagakura研究組所推測的能階圖（圖 1-7），^[21]在非極性及輕微極性溶劑中，因為 T_3 能量與 S_1 能量相近而使得 S_1 至 T_3 的躍遷為一主要的非放光去活化路徑（non-radiative deactivation）。在極性溶劑中，因 T_3 能量較 S_1 能量高而不利此 S_1 至 T_3 的躍遷過程，故造成芴酮分子在極性溶劑中只被觀測到從 S_1 經由系統間轉換至 T_1 和 T_2 的放熱過程。

(3) 取代基的影響

Biczok和Berces研究組在 1993 年所發表的文獻中又更進一步探討推、拉電子取代基對芴酮分子光物理過程的影響。^[23]他們觀測芴酮分子在 2 號位置分別接上具拉電子取代基氟原子（Fluorine）的 2-氟芴酮分子（2-Fluorofluorenone）及具推電子取代基甲氧基（methoxyl）的 2-甲氧基芴酮分子（2-methoxyfluorenone）溶在甲基環己烷、甲苯、

四氫呋喃、丙酮、乙腈這些不同極性溶劑中及改變溫度條件下的光物理性質。結果發現，2-氟芴酮分子所表現的光物理性質與芴酮分子相似。然而，2-甲氧基芴酮分子由於其2號位置上甲氧官能基的推電子基作用，導致即使在非極性溶劑環境下，其 S_1 激發態也為 $\pi\pi^*$ 特性，這個結果顯示2-甲氧基芴酮與芴酮、2-氟芴酮分子在光物理性質上有很大的不同。藉由Lippert-Mataga方程式^[29]他們推得2-氟芴酮及2-甲氧基芴酮分子在激發態與基態偶極矩差異 ($\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$) 分別為5.9及10.2 Debye，由此可見2-甲氧基芴酮分子激發態本身具有高偶極矩極性特質。

在改變溫度的實驗中，他們觀測到2-氟芴酮分子在非極性及輕微極性溶劑中，其主要的物理過程為與溫度有關及與溫度無關的系統間轉換過程。其中，與溫度無關系統間轉換過程為從 $S_1(n, \pi^*)$ 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 以及 $T_2(\pi, \pi^*)$ 一個放熱躍遷過程。與溫度有關系統間轉換過程為從 $S_1(n, \pi^*)$ 到 $S_2(\pi, \pi^*)$ 再到 $T_3(n, \pi^*)$ 根據El-Sayed's規則^[30-34]此過程為有利的系統間轉換路徑，而非直接從 $S_1(n, \pi^*)$ 到 $T_3(n, \pi^*)$ 。在極性溶劑中，由於溶劑極性作用，導致 π, π^* 特性能階能量被穩定下來，因而 S_1 為 π, π^* 特性。這造成從 $S_1(\pi, \pi^*)$ 到 $T_1(\pi, \pi^*)$ 以及 $T_2(\pi, \pi^*)$ 此與溫度無關的系統間轉換路徑，由於自旋-軌域偶合作用 (spin-orbit coupling) 很弱，因此ISC不再有效。與溫度有關的系統間轉換路徑為從 $S_1(\pi, \pi^*)$ 到 $S_2(n, \pi^*)$ 再到 $T_3(n, \pi^*)$ ，也由於 S_1 與 T_3 間能量差異的增大，造成此路徑同樣地不有效。因而，在輕微極性溶劑及極性溶劑環境下2-氟芴酮分子主要的物理過程是從 S_1 激發態到 S_0 基態的內轉換路徑 (Internal conversion, IC)。

2-甲氧基芴酮分子其主要的物理過程，在非極性及輕微極性溶劑中為與溫度有關

[29] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum: New York, 1999.

[30] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1992**, *36*, 573.

[31] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2462.

[32] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.

[33] M.A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 573.

[34] Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp165-170.

及與溫度無關的內轉換過程，而其在極性溶劑中，只有與溫度無關內轉換過程。Biczok及Berces研究組分別以兩種解釋來推論 2-甲氧基芴酮分子的激發態光物理過程。^[23]其一為依據 1982 年 Lim 的研究結果。^[35-36]Lim 的研究組發現氮原子異環化合物 (N-heterocyclic compounds) 及補骨脂素 (psoralens) 之 S_1 至 S_0 的內轉換速率，隨著溫度增加而增加。利用”鄰近效應” (proximity effect) 來解釋，他們推測 2-甲氧基芴酮分子的激發態光物理過程為由熱激發誘導甲氧基振動行為所導致之激發態與基態振動能階的重疊，因而加速激發態的非放光去活化路徑。其二為，在非極性及輕微極性溶劑中，價轉移激發態 (charge-transfer state) 在能量上較具 π, π^* 特性的 S_1 激發態高，但此兩者激發態在能量上很接近。因而在高溫環境下，熱激發從 S_1 激發態至價轉移激發態，再躍遷至 S_0 基態的振動能階，此即為與溫度有關的內轉換過程。然而，在極性溶劑中，由於價轉移激發態與 S_1 激發態在能量排序上的轉換 (價轉移激發態能量較 S_1 激發態為低)，因而就無法觀測到與溫度有關的內轉換過程。

Biczok和Berces研究組在 1999 及 2001 年更進一步發表胺基 (amino group) 在芴酮分子 1 號、2 號、3 號及 4 號位置取代的研究。^[24-25]其結果發現 2-、3-及 4-胺基芴酮分子的主要去活化路徑為 S_1 激發態至 S_0 基態的內轉換過程，且內轉換速率常數依據能隙定律 (Energy-gap law)，具有良好的對應關係，但系統間轉換路徑卻是一個很慢的過程。然而對於 1-胺基芴酮分子而言，系統間轉換過程反而為其主要的去活化路徑。

1-4-2 羥基芴酮分子的光物理過程

Mayak及Dogra等人藉由理論計算，探討在芴酮分子 1 號位置接上羥基 (OH) 取代基的 1-羥基芴酮分子 (1-Hydroxy-9-Fluorenone)，其電子組態構型以及激發態分子內質子轉移反應過程 (excited state intramolecular proton transfer reaction, ESIPT)。^[26]他們利用半經驗 (semi-empirical) AM1 計算法^[37]，及密度泛函理論 (density functional theory)

[35] Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6770.

[36] Lai, T. I.; Lim, B. T.; Lim, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7631.

[37] M. J. S. Dewar, E. G. Zeoblish, E. F. Healy, J. J. F. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.

[38–39] B3LYP方法^[40]和 6-31G**的基底函數 (basis set)^[41–42]，分別對 1-羥基芴酮分子其旋轉異構體 (rotamers) 1-HOF-a、1-HOF-b及互變異構體 (tautomer) 1-HOF-T (如圖 1-8 所示)，進行基態電子組態結構的最佳化計算。他們發現，不論是利用半經驗或密度泛函理論計算法，所得的結果皆一致：具分子內氫鍵的 1-HOF-a構型其基態電子組態結構最為穩定。

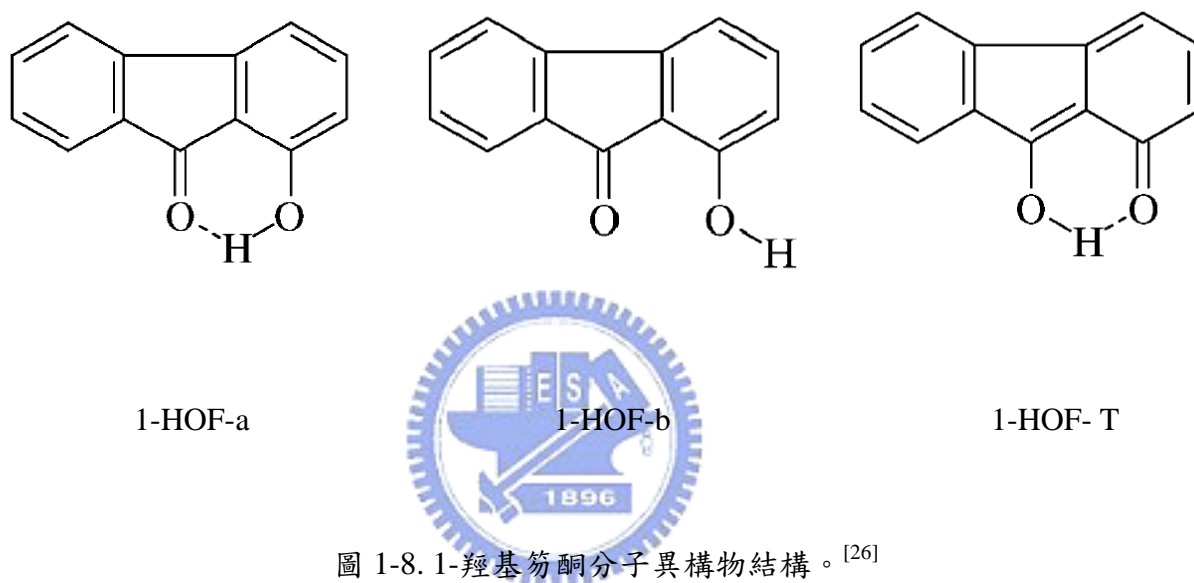


圖 1-8. 1-羥基芴酮分子異構物結構。^[26]

一般來說，當分子其基態結構本身之酸基 (-OH, -NH₂) 和鹼基 (-C=O, =NH-) 間

[38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 54648.

[39] R.G. Parr, W. Yang W., *Density-functional Theory of Atoms And Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.

[40] C. Lee, W. Yang. R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37(2), 785.

[41] Aileen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. *Gaussian03 User's Reference*; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.

[42] G.A. Peterson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.

具有分子內氫鍵的特性，以及在 S_1 激發態分子其酮-烯醇 (keto-enol) 的互變異構體間具有適當能量，則可能會有激發態分子內質子轉移反應的發生。然而，他們不管是利用 AM1 或含時密度泛函理論計算法 (TDDFT)，進行變動 1-羥基芴酮分子 1 號位置上之羥基取代基的氫氧鍵距離的結構最佳化位能面 (potential energy surface, PES) 計算，所得之結果皆顯示，1-HOF-a 構型藉由分子間轉換 (inter-conversion) 至 1-HOF-T 構型的能量障礙相當大，如圖 1-9(A)、(B) 所示。利用 AM1 計算法所得之能量障礙為 $159.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；由密度泛函理論計算法所得之能量障礙則為 218 kJ mol^{-1} 。同時，他們利用 CNDO/S-CI 計算法，^[43] 得到 1-羥基芴酮分子其羰基上氧原子的電荷密度 (charge density) 在基態和激發態的改變幾乎為零。這些結果說明了 1-羥基芴酮分子不太可能進行激發態分子內質子轉移反應。

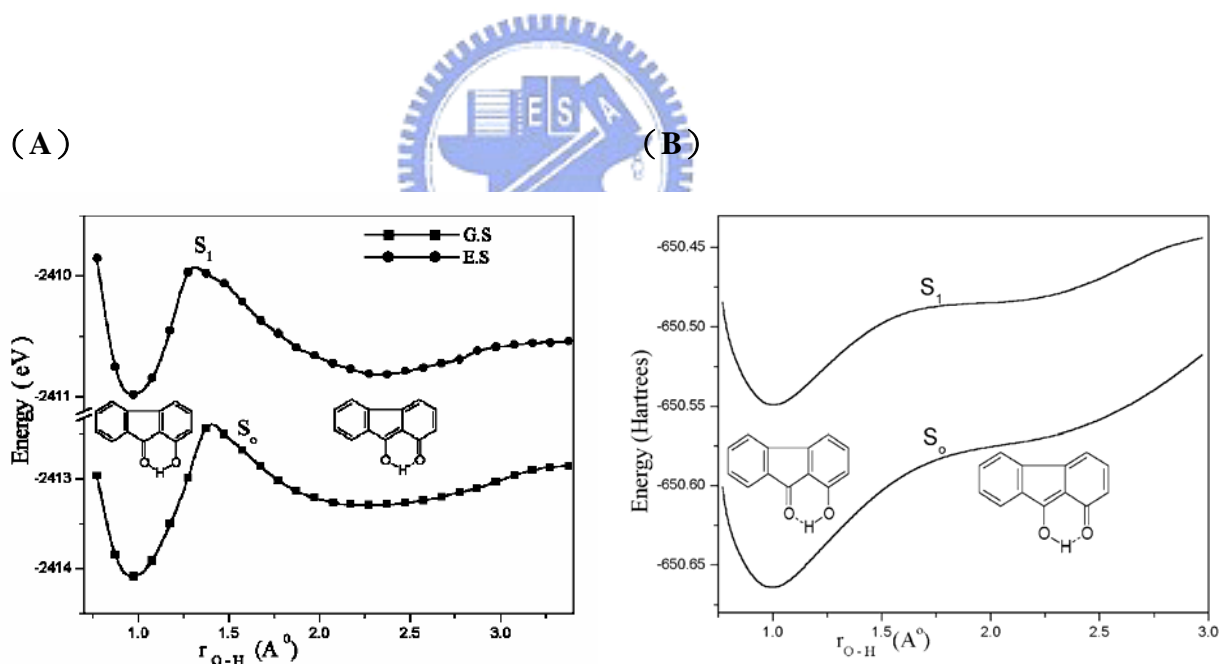


圖 1-9. 1-羥基芴酮分子在 S_1 及 S_0 分子內質子轉移過程位能曲線示意圖。(A) 利用 AM1 計算法 (B) 利用 TDDFT 理論計算法。^[26]

1-5 本論文的研究

[43] M. M. Balamurali, S. K. Dogra, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *154*, 81.

本論文主要分為兩大主題。第一主題為芴酮分子及其衍生物 1-羥基芴酮分子在不同極性溶劑中的光物理與光化學研究，主要分為三部份。第一部分研究芴酮分子在非極性及極性溶液中的光譜及其動力學。利用雷射光源激發 9F 分子到 S_1 激發態，藉由時間相關單光子計數系統偵測放光頻帶隨時間衰減的螢光放光光譜。9F 在非極性（正己烷）及極性（二甲基亞砒）溶液中，分別呈現雙指數及單一指數衰減的螢光瞬態光譜。在正己烷溶液中，主要的螢光衰減過程佔總體 90% 以上，擬合產生的時間常數 (τ_1') 約為 110 ps，次要過程的衰減時間常數 (τ_1) 則為 1.5 ns。我們分別指派時間常數 τ_1' 及 τ_1 為 9F 分子之羰基進行非平面振動 (out-of-plane bending motion) 及系統間轉換過程所造成。在二甲基亞砒溶液中，9F 分子的螢光瞬態光譜具單一指數衰減 ($\tau_1 = 15$ ns) 之特性，我們指派此時間常數為系統間轉換過程所造成。

第二部分，我們研究 9F 衍生物的激發態動力學。在 9F 分子的 1 號位置上以一個羥基官能基取代氫原子產生 1-羥基芴酮分子 (1-Hydroxy-9-Fluorenone, 以下簡稱 1-HOF)。我們利用雷射光源激發 1-HOF 到 S_1 並藉由 TCSPC 測量其激發態的生命期。我們發現 1-HOF 在非極性（正己烷）溶液中呈現由兩個（連續動力學模型）指數函數總合的螢光衰減曲線。其一為儀器無法解析的過程（小於 50 ps），其二為 S_1 生命期，其時間常數為 1.1 ns。我們分別指派時間常數 (< 50 ps 及 1.1 ns) 為溶劑緩解及系統間轉換的過程。我們推測，由於 1-HOF 分子其羰基上氧原子的孤電子對與鄰近羥基的氫原子間產生分子內氫鍵作用限制住羰基非平面振動的核運動，故無法觀測到 9F 分子在非極性正己烷溶液中，經由此過程的時間常數 (~ 110 ps)。

第三部分，我們利用高階理論計算對 9F 及 1-HOF 分子在不同溶劑環境下進行結構最佳化及 TDDFT 的理論計算。我們對 9F 分子在正己烷及二甲基亞砒溶劑中沿著羰基非平面振動角度做掃描計算。我們的結果可以驗證 9F 分子在非極性（正己烷）及極性（二甲基亞砒）溶液中所觀測到的激發態光物理過程。

第二主題為藉由量子化學計算，來加以合理解釋 2,7-DPVTcZ 及 3,6-DPVTcZ 分子在螢光量子產率上所觀測到極大差異的現象。內容主要分為兩部份。第一部分的計算為

咪唑分子的單取代衍生物。在咪唑分子 2-和 3-位置，接上單取代基的 2-DMVECz、3-DMVECz和 3-EECz分子（如圖 1-10 (A)、(B) 及 (C) 所示），沿著咪唑分子主體連接取代基的碳碳單鍵進行二面角（dihedral angle, δ ）位能面掃描的計算。我們發現當取代基具有共軛特性時，在 $\delta = 90^\circ$ 處可能有單重態和三重態的能階交錯，造成激發態有效地去活化過程的發生。

第二部分的計算為咪唑分子的雙取代衍生物，亦即分別在 2,7-及 3,6-位置接上雙甲基乙烯基（dimethylvinyl groups）的 2,7-DMVECz和 3,6-DMVECz分子（如圖 1-10 (D) 及 (E) 所示），在法蘭克-康登組態（Franck-Condon, FC state）、 S_1 (min) 和過渡組態的含時密度泛函理論計算結果顯示，當 π 電子共軛取代基接在咪唑的 3,6-位置時其激發態的去活化過程較其接在 2,7-位置時更為有效，故可以合理解釋造成 2,7-DPVTCz及 3,6-DPVTCz分子在螢光量子產率上極大差異的現象。

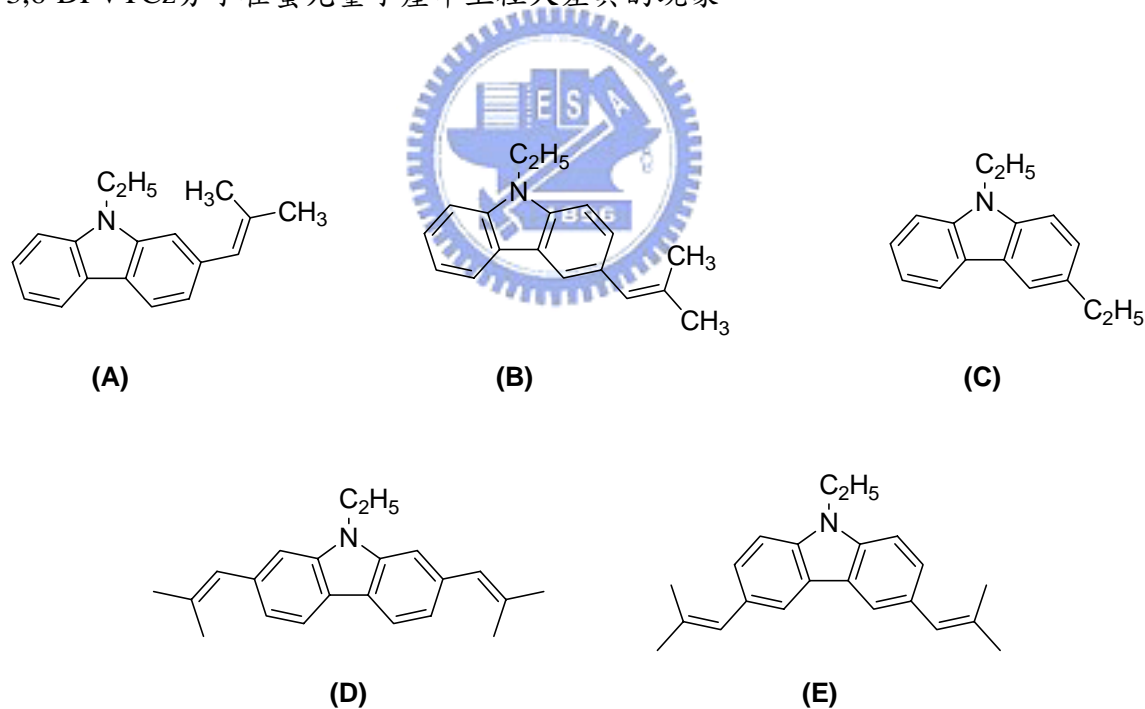


圖 1-10. (A) 2-DMVECz (B) 3-DMVECz (C) 3-EECz
(D) 2,7-DMVECz 及 (E) 3,6-DMVECz 的分子結構。