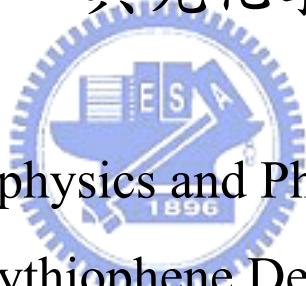


國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

聚噻吩衍生物在不同凝態環境下之光物理  
與光化學



Photophysics and Photochemistry of  
Polythiophene Derivatives  
in Various Environments

研究生：黃健源

指導教授：刁維光 博士

中華民國九十四年七月

聚噻吩衍生物在不同凝態環境下之光物理與光化學  
Photophysics and Photochemistry of Polythiophene Derivatives  
in Various Environments

研究生：黃健源

Student : Chien-Yuan Huang

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diau

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Department of Applied Chemistry  
College of Science  
National Chiao Tung University  
1896  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of  
Master of Science  
In

Applied Chemistry

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

# 聚噻吩衍生物在不同凝態環境下之光物理與光化學

學生：黃健源

指導教授：刁維光博士

國立交通大學應用化學所碩士班

## 摘要

本論文利用時間相關單光子技術 (Time-Correlated Single Photon Counting ; TCSPC) 來研究聚噻吩衍生物 (POTT、POTTOT、POTPy 及 POTPyOT) 在三種不同凝態環境下 (溶液、薄膜、混 PMMA 薄膜) 的光譜與動態學。我們以超短脈衝雷射光源分別激發這些高分子到第一單重態激發態 ( $S_1$ ) 上，並觀測其緩解過程以了解它們在激發態的動力行為。POTPy 及 POTPyOT 主鏈的結構內具有吡啶 (Pyridine)，導致共軛鏈的長度縮短，因此在吸收及螢光光譜的位置都比 POTT、POTTOT 還要藍位移。在動力學量測方面，POTT、POTTOT 及 POTPyOT 在溶液的結果是相似的，系統間轉換過程的衰減時間常數都是  $\tau_{ISC} \sim 0.6$  ns，然而在 POTPy 溶液中  $\tau_{ISC} \sim 2.0$  ns，我們推測噻吩與噻吩之間單鍵的旋轉運動加速了系統間轉換的過程，而這個假設將由 PMMA 薄膜及理論計算的結果來加以證實。另外，我們也研究在薄膜及 PMMA 薄膜中分子聚集對光譜及動力學造成的影响。

理論計算的結果顯示當轉動噻吩間的共平面角度，由原本基態最穩定的角度  $-26^\circ$  往兩個相反方向轉動，發現當轉至共平面角度  $0^\circ$  時， $S_1$  和  $T_2$  之間的能量間距是最小的。由能隙理論的觀念來看可以說明噻吩間單鍵的旋轉會加速系統間轉換的過程。另外我們計算 1-3 個數量 OTPy 的激發態，結果顯示隨著增加 OTPy 的數目， $S_1$  和  $T_2$  之間的能量間距越來越大，這也可以解釋為什麼我們觀測到 OTPy 單體的  $\tau_{ISC}$  却短至 0.3 ns，而 POTPy 的  $\tau_{ISC}$  為 2.0 ns。

# The Photophysics and Photochemistry of Polythiophene Derivatives in Various Environments

Student : Chien-Yuan Huang

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diau

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Picosecond time-resolved studies using time-correlated single photon counting technique (TCSPC) were performed for four Polythiophene derivatives (POTT、POTTOT、POTP and POTPyOT) under three different conditions (Solution、Film and PMMA Film). After excitation to the  $S_1$  state, subsequent possible electron relaxation processes were examined. Because POTPy and POTPyOT contain pyridine in the main chain, their conjugation length is shorter than that of POTT and POTTOT, leading to the UV and fluorescence spectra of the former are blue-shifted with respect to those of POTT and POTTOT. We found that the time coefficients of POTT、POTTOT and POTPyOT in solution are the same ( $\sim 0.6$ ns) due to Intersystem crossing (ISC). However, the decay ISC time coefficient is 2.0ns for POTPy. We propose that rotation of the single bond between adjacent thiophenes enhances the rate of ISC. The results of these compounds in PMMA films and theoretical calculations confirm this mechanism. Moreover, we studied the effect of aggregation affecting the spectra and dynamics of those molecules in film and PMMMA films.

Theoretical calculations for DOTPyOT dimer have shown that energy gap between  $S_1$  and  $T_2$  states decreased gradually when the dihedral angle of adjacent thiophenes changing from  $-26^\circ$  to  $0^\circ$ . On the other hand, the energy gap between  $S_1$  and  $T_2$  states increased gradually when the number of OTPy monomer increases from 1 to 3. This result is consistent with our observation that the lifetime of POTPy is 2.0ns but the lifetime of OTPy monomer is only 0.3ns.

# 誌 謝

感謝指導教授刁維光老師在我兩年的研究所生活中給予的指導，老師在研究工作上嚴謹的態度以及積極的做事態度使我獲益良多，這些都是促使我順利完成論文的主要助力，在此對老師表達最誠摯的謝意。感謝吳春桂教授及陳益佳教授兩位口試委員提供的建議及意見，讓論文的內容更加嚴謹。

感謝智煒學長教導我在實驗上該注意的觀念及細節，還有載德、立揚及盈志學長都曾在實驗上提供我寶貴的意見及經驗，以及感謝我工作上的好夥伴思敏、士勳及鈺菁，我們彼此互相打氣及鼓勵一起度過這兩年的生，還有感謝思成學長幫我解決許多網路及電腦上的問題，以及感謝睿勗及學弟妹們的鼓勵。

最後要感謝我的家人，在我遇到困難的時候給予鼓勵並尊重我自己的決定，就因為有你們的支持才得以讓我專心於研究的工作上。



# 目 錄

	頁 次
中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
第一章、序論	1
1.1    前言	1
1.2    導電高分子的發現	1
1.3    導電高分子的光電特性及應用	2
1.4    聚噻吩的衍生物	4
1.5    動力學相關研究	5
1.6    聚噻吩的聚集	6
1.7    本論文的研究主題	9
第二章、實驗技術	12
2.1    時間相關單光子計數系統	12
2.1.1    TCSPC 的元件	16
2.2    雷射光源	19
2.3    紫外-可見光光譜儀	26
2.4    螢光光譜儀	26

2.5	量子效率	27
2.6	樣品處理	28
2.7	資料分析	29
2.8	理論計算	31
<b>第三章、結果與討論</b>		32
3.1	聚噻吩衍生物(POTT、POTTOT)之吸收和螢光光譜	32
3.2	聚噻吩衍生物( POTPy、POTPyOT )之吸收和螢光光譜	37
3.3	聚噻吩衍生物(POTT、POTTOT)在溶液中的瞬態螢光光譜	41
3.4	聚噻吩衍生物( POTT、POTTOT )在薄膜和 PMMA 薄膜中的瞬態 螢光光譜	44
3.5	聚噻吩衍生物(POTPy、POTPyOT)溶液的瞬態螢光光譜	48
3.6	聚噻吩衍生物(POTPy、POTPyOT)在薄膜及 PMMA 薄膜中的瞬態 螢光光譜	56
3.7	寡噻吩( oligothiophenes )衍生物( OTTOT )在液態及 PMMA 薄膜 環境下的瞬態螢光光譜	70
3.8	寡噻吩衍生物( OTPy )在液態條件下的光譜結果	71
3.9	聚噻吩衍生物在不同環境下的螢光生命期	73
3.10	量子效率	74
3.11	理論計算的結果	75
<b>第四章、結論</b>		81
4.1	聚噻吩衍生物在不同環境下的結果	81
4.2	聚噻吩衍生物在不同環境下激發態的緩解機制	82

# 表 目 錄

	頁次
表 3.1 POTT 及 POTTOT 氯仿溶液 TCSPC 擬合結果	41
表 3.2 POTT 及 POTTOT 混 PMMA 薄膜 TCSPC 擬合結果	45
表 3.3 POTPyOT 溶液 TCSPC 擬合結果	50
表 3.4 POTPy 溶液的 TCSPC 擬合結果	52
表 3.5 POTPy 薄膜 TCSPC 擬合結果	57
表 3.6 POTPy / PMMA 的 TCSPC 擬合結果	59
表 3.7 POTPyOT 薄膜的 TCSPC 擬合結果	63
表 3.8 POTPyOT / PMMA 薄膜的 TCSPC 擬合結果	65
表 3.9 OTTOT 氯仿溶液及 PMMA 薄膜之 TCSPC 擬合結果	70
表 3.10 OTPY 氯仿溶液中之 TCSPC 擬合結果	72
表 3.11 聚噻吩衍生物在不同環境下的 TCSPC 擬合結果	73
表 3.12 單體 OTTOT 及 OTPY 在不同條件下量測的時間常數	73
表 3.13 聚噻吩衍生物在溶液中的量子效率及生命期(平均和幅射生命期)	74
表 3.14 在聚噻吩衍生物 PMMA 薄膜中的量子效率及生命期	74
表 3.15 DOTPyOT 激發態理論計算的結果	77

# 圖 目 錄

頁次

圖 1.1	聚乙炔分子軌域能階結構	2
圖 1.2	常見的有機共軛高分子	3
圖 1.3	聚噻吩及其衍生物的顏色	4
圖 1.4	寡噻吩( $n=2-7$ , 簡稱 $\alpha_2 - \alpha_7$ )的結構	5
圖 1.5	分子聚集的能階模型(A) H-aggregation (B) J-aggregation	7
圖 1.6	本論文研究所探討聚噻吩衍生物的分子結構	9
圖 2.1	TCSPC 儀器裝置圖	13
圖 2.2	TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序	14
圖 2.3	TCSPC 的工作原理	15
圖 2.4	時間鑑別器原理	16
圖 2.5	TAC 偵測單一光子的計時機制	17
圖 2.6	主動鎖模的示意圖	20
圖 2.7	被動鎖模的示意圖	20
圖 2.8	克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制的光束橫切面示意圖	21
圖 2.9	脈衝選擇器示意圖	20
圖 2.9	群速色散的示意圖	22
圖 2.10	Model 900-D Mira 儀器配置圖	23
圖 2.11	脈衝選擇器示意圖	24
圖 2.12	自相干儀工作原理示意圖	25
圖 2.13	螢光儀配置圖	27
圖 2.14	PMMA 薄膜的吸收光譜	28

圖 3.1	POTT 在(A)溶液、(B)薄膜、以及(C)PMMA 薄膜三個不同環境下的吸收和螢光光譜	33
圖 3.2	POTTOT 在(A)溶液、(B)薄膜、以及(C)PMMA 薄膜三個不同環境下的吸收和螢光光譜	34
圖 3.3	高分子 POTTOT 溶液稀釋 10 倍( $10^{-6}M$ )後與 PMMA 薄膜的螢光光譜圖	36
圖 3.4	聚噻吩衍生物 $\pi$ 電子共軛示意圖	38
圖 3.5	POTP <sub>y</sub> 在不同環境下的吸收及螢光光譜	39
圖 3.6	POTP <sub>y</sub> OT 在不同環境下的吸收及螢光光譜	40
圖 3.7	高分子(A)POTT (B) POTTOT 在溶液中的瞬態螢光光譜	42
圖 3.8	POTT 及 POTTOT 在偵測波長同為 $\lambda_{fl} = 620$ nm 時，兩者生命期相同	42
圖 3.9	POTT 溶液在偵測波長為(A)500nm、(B)540nm 及(C)580nm 的瞬態光譜，圖中所示為擬合的結果。	43
圖 3.10	(A) POTT 及(B) POTTOT 混 PMMA 薄膜時間解析螢光光譜	45
圖 3.11	POTT 在不同環境下的時間解析螢光光譜比較圖，偵測波長為(A) 520nm、(B)560nm 及(C)620nm 。	46
圖 3.12	POTTOT 在不同環境下的瞬態光譜比較圖，偵測波長為(A) 520nm、(B)560nm 及(C)620nm 。	47
圖 3.13	POTP <sub>y</sub> OT 在溶液中之時間解析螢光光譜量測的結果	48
圖 3.14	POTP <sub>y</sub> OT 溶液的時間解析螢光光譜，偵測波長為(A)420nm、(B)500nm 及(C)620nm，圖中所示為擬合的結果。	49
圖 3.15	POTP <sub>y</sub> 溶液時間解析螢光光譜量測的結果。	50
圖 3.16	POTP <sub>y</sub> 在不同濃度 $10^{-5}M$ 及 $10^{-6}M$ 溶液中測量波長為(A)420nm (B)460nm 及 (C)500nm 的瞬態光譜，其比較結果如圖所示。	51
圖 3.17	POTP <sub>y</sub> 溶液在偵測波長為(A)420nm、(B)480nm 及(C)510nm 之時間解析光譜，圖中所示為擬合的結果。	53
圖 3.18	POTP <sub>y</sub> 進行系統內轉換的示意圖	54
圖 3.19	POTP <sub>y</sub> 、POTP <sub>y</sub> OT、POTT 及 POTTOT 在溶液中偵測波長分別為 420nm 及 620nm 的比較圖。	56

圖 3.20	POTP <sub>y</sub> 薄膜的時間解析螢光光譜，其結果如圖所示。	57
圖 3.21	POTP <sub>y</sub> 薄膜在偵測波長為(A)440nm(B)520nm(C)600nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。	58
圖 3.22	POTP <sub>y</sub> / PMMA 薄膜時間解析螢光光譜的量測	59
圖 3.23	POTP <sub>y</sub> / PMMA 薄膜在偵測波長為(A)420nm(B)460nm(C)540nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。	60
圖 3.24	POTP <sub>y</sub> 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中偵測波長為(A)440nm(B)500nm 的瞬態光譜，其比較結果如圖所示。	61
圖 3.25	POTP <sub>y</sub> OT 在薄膜中的時間解析螢光光譜。	62
圖 3.26	POTP <sub>y</sub> OT 薄膜在偵測波長為(A)460nm(B)520nm(C)580nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。	64
圖 3.27	POTP <sub>y</sub> OT / PMMA 薄膜時間解析螢光光譜的量測。	65
圖 3.28	POTP <sub>y</sub> OT / PMMA 薄膜在偵測波長為(A)440nm(B)520nm(C)600nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。	66
圖 3.29	POTP <sub>y</sub> OT 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中偵測波長為(A)480nm(B)620nm 瞬態光譜，其比較結果如圖所示。	68
圖 3.30	POTP <sub>y</sub> 和 POTPyOT 溶液偵測螢光波長分別為 420nm 及 580nm 的比較圖。	69
圖 3.31	POTP <sub>y</sub> 和 POTPyOT / PMMA 薄膜在偵測螢光波長分別為 420nm 及 580nm 的比較圖。	69
圖 3.32	OTTOT 在溶液和 PMMA 薄膜中偵測螢光波長為 550nm 的比較圖。	71
圖 3.33	單體 OTP <sub>y</sub> 在溶液中的吸收及螢光光譜。	72
圖 3.34	OTP <sub>y</sub> 在溶液中時間解析螢光光譜量測的結果。	72
圖 3.35	DOTPyOT 激發態理論計算的分子軌域結果。	78
圖 3.36	DOTPyOT 不同共平面角度下激發態的理論計算之位能圖。	79
圖 3.37	DOTPy 不同共平面角度下激發態的理論計算之位能圖。	79
圖 3.37	由 1~3 個單體( OTP <sub>y</sub> ) 激發態理論計算的結果，隨著單體的數量增加， $S_1$ 和 $T_2$ 之間的差距漸漸擴大。	80
圖 4.1	POTT 及 POTTOT 在溶液中激發態的緩解機制。	82
圖 4.2	POTT 及 POTTOT 在 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制。	83

圖 4.3	POTPOT 在溶液中激發態的緩解機制	83
圖 4.4	POTPOT 在 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制。	84
圖 4.5	POTPOT 在溶液及 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制。	84

附錄 A 在高分子及單體中的瞬態光譜及其擬合結果。 A1 ~A28

