

# 第一章 序論

## 1-1 前言

高分子是由分子經由化學鍵之結合串成像項鍊般的長鍊，常見的高分子都是由含碳的分子所組成，我們稱之為有機高分子，常看到的有機高分子例如塑膠、橡膠..等均為絕緣體，其原因在於一般的高分子主鍵是以  $\sigma$  單鍵來彼此相連，因此並不具備可自由移動的電荷，傳統上為使高分子具有導電性，都會摻入金屬粉或導電級碳黑形成高分子複合體。<sup>1</sup> 有機共軛導電高分子則本身就具有導電性值，主要原因是在於高分子的主鍵是由單鍵-雙鍵交替鍵結而成，使主鍵上的  $\pi$  電子可以非定域化(delocalized)，並使形成的能隙縮小。近年來，雖然有機共軛導電高分子因具有獨特的光電、導電、電化學等特性，已被大家廣泛研究跟應用，<sup>2</sup> 但高分子真正的發光機制或其它的特性還不是完全清楚，因此，對於導電高分子的光譜性質與光物理、化學反應，以及分子間能量轉移過程的了解變得相當重要。

## 1-2 導電高分子的發現



在 1970 年初<sup>3</sup>，任教於東京工業大學的日本化學家白川英樹 (Hideki Shirakawa)，原本是研究藉由觸媒控制聚乙炔 (PA) 膜中順式與反式的比例，他的韓國學生有一次誤將觸媒用量多加 1000 倍，結果出乎意料之外，得到的竟是具有銀色光澤的薄膜 (cis-PA)，而非原本預期的黑色，且將此薄膜在真空或惰性氣體中加熱後，顏色變為金黃色 (trans-PA)。當時他並不知道此膜具有導電性，後來和在美國賓州大學任教的化學家麥克戴密 (Alan G. MacDiarmid) 及物理學家希格 (Alan J. Heeger) 合作並進一步處理 PA 膜之後，發現導電性竟然高了十億 ( $10^9$ ) 倍。<sup>4</sup> 由於這樣驚人的發現與重大的貢獻，2000 年諾貝爾化學獎便頒給這三位科學家，獎勵他們在導電高分子的發現及貢獻。

<sup>1</sup> <http://psroc.phys.ntu.edu.tw/bimonth/v23/312.doc>

<sup>2</sup> T. A., Ed., Marcel Dekker, Bredas, J. L., Silbey, R., New York, *Conducting Polymers*, 1986.

<sup>3</sup> <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugenik/history/shirakawa.htm>

<sup>4</sup> H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*

1977, 79. C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098.

### 1-3 導電高分子的光電特性及應用

一般  $\pi$  電子系統的分子軌域結構有兩種：<sup>5</sup>第一種形式如圖 1-1(A)所示，電子在主鍵上共振(resonance)，其鍵結的數目(bond order)是 1.5，隨著碳數的增加而能帶間隙(energy bandgap)一直縮減到  $E_g$  值為 0 eV；第二種形式如圖 1-1(B)所示，單鍵與雙鍵交互鍵結，結構最簡單的共軛高分子為聚乙炔(polyacetylene)，隨著聚合度的增加，能階漸次堆疊成能帶，而能帶間隙之  $E_g$  值隨共軛程度增加而逐漸降低，最終  $E_g$  值約為 1.4 eV。其他共軛高分子之  $E_g$  值則在 1.0–3.5 eV 之間，這正是半導體材料的主要特徵；金屬之  $E_g$  值為 0 eV，而絕緣體之  $E_g$  值則遠大於 3.5 eV。

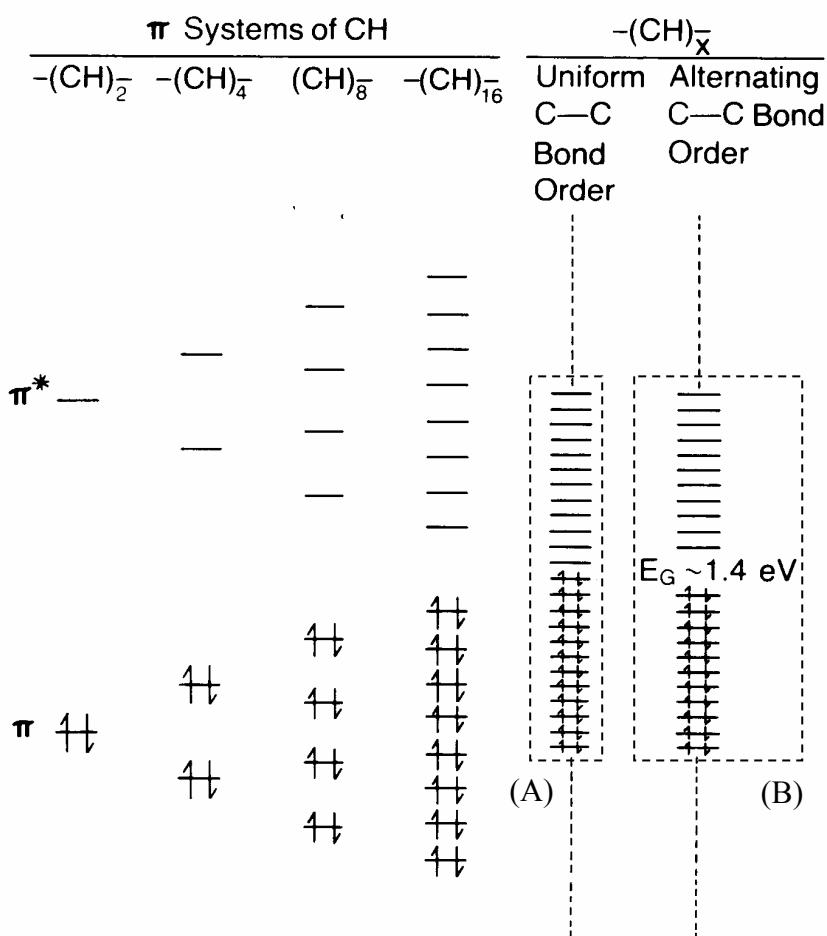


圖 1-1. 聚乙炔分子軌域能階結構

<sup>5</sup> Hans Kuhn, Horst-Dieter Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*; Weinheim; Wiley-VCH, New York, 2000, pp175

常見的導電高分子如圖 1-2 所示，除了聚乙炔( PA )，還有聚噻吩(polythiophene，PT)、聚吡咯( polypyrrole ， PPy )、聚對位苯乙烯( poly(phenylene vinylene ， PPV) 等，各類高分子因有不同電子結構，故各具有不同光電、導電、電化學等特性，因而有不同的應用方向，且因為導電高分子原本就是具有半導體特性，因此可經摻雜成為導體，除此之外，在元件的製作上具有可低溫加工、可大面積化、可撓曲等特性，這些優點將可有效降低製作成本及製造獨特性的產品。

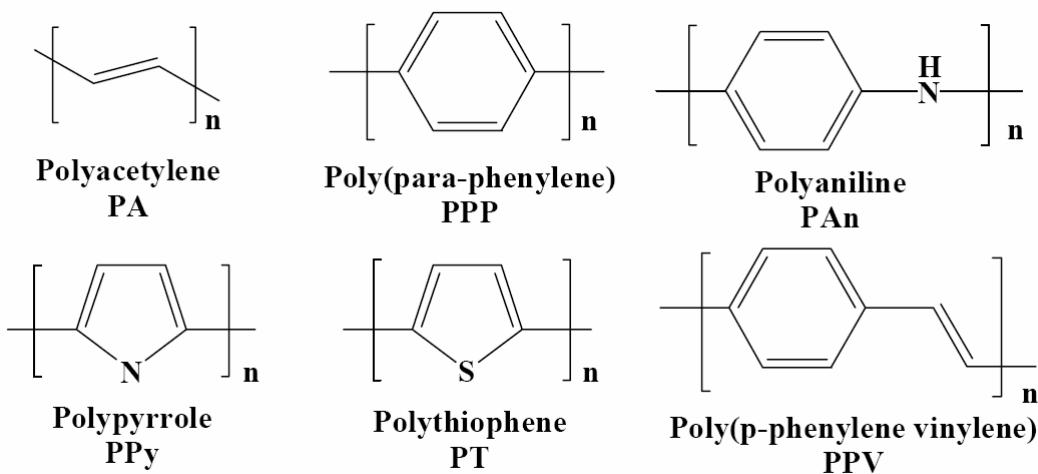


圖 1-2 常見的有機共軛高分子

導電高分子的應用是很廣泛，如果是利用高分子半導體的特性，目前最常看到的就是發光二極體(light-emitting diode，LED)，我們稱之為高分子發光二極體 (PLED)，<sup>6</sup> 在半導體中以電激發產生電子與電洞，經偏壓使電荷載子再結合放出光子的電致發光元件，1990 年，英國劍橋大學 Cavendish Laboratory 的研究群，發現共軛高分子 PPV 具有電致發光的特性，<sup>7</sup>自此高分子發光二極體開始廣泛的被研究。另外也可做為場效電晶體(Field effect transistor, FET)，<sup>8</sup>FET 元件構造以金屬-半導體接面為例，由緊密接觸的金屬層與半導體層所組成，具有整流功能。其它的應用，譬如利用導電高分子吸收可見

<sup>6</sup> D. Braun, A.J.H., *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1982.

<sup>7</sup> H. Burroughes, D.D.C.B., A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend,

P. L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347 , 539.

<sup>8</sup> H. Sirringhaus, N.T., R. Friend, *Science*, **1998**, 280, 1741.

光的特性尚可製成太陽能電池<sup>9</sup>，其結構與發光二極體相近，但運作機制卻相反，發光二極體將電能轉換成光，而太陽能電池則將光能轉換成電能。除此之外，還有許多其它的應用價值，由此也可預期導電高分子在未來的生活將扮演更重要的角色。

#### 1-4 聚噻吩的衍生物

在眾多高分子的種類中，本論文所研究的導電高分子是聚噻吩(PT)。一般常用來調控聚噻吩顏色的方式是改變側鏈基的大小，如圖 1-3 所示，<sup>10</sup>藉由立體障礙來調整共平面的角度，因而改變共軛的程度，因此吸收可見光的波長也不同。還有其它調整光色的方式，例如混環等，目地都是希望能有效控制高分子的顏色。

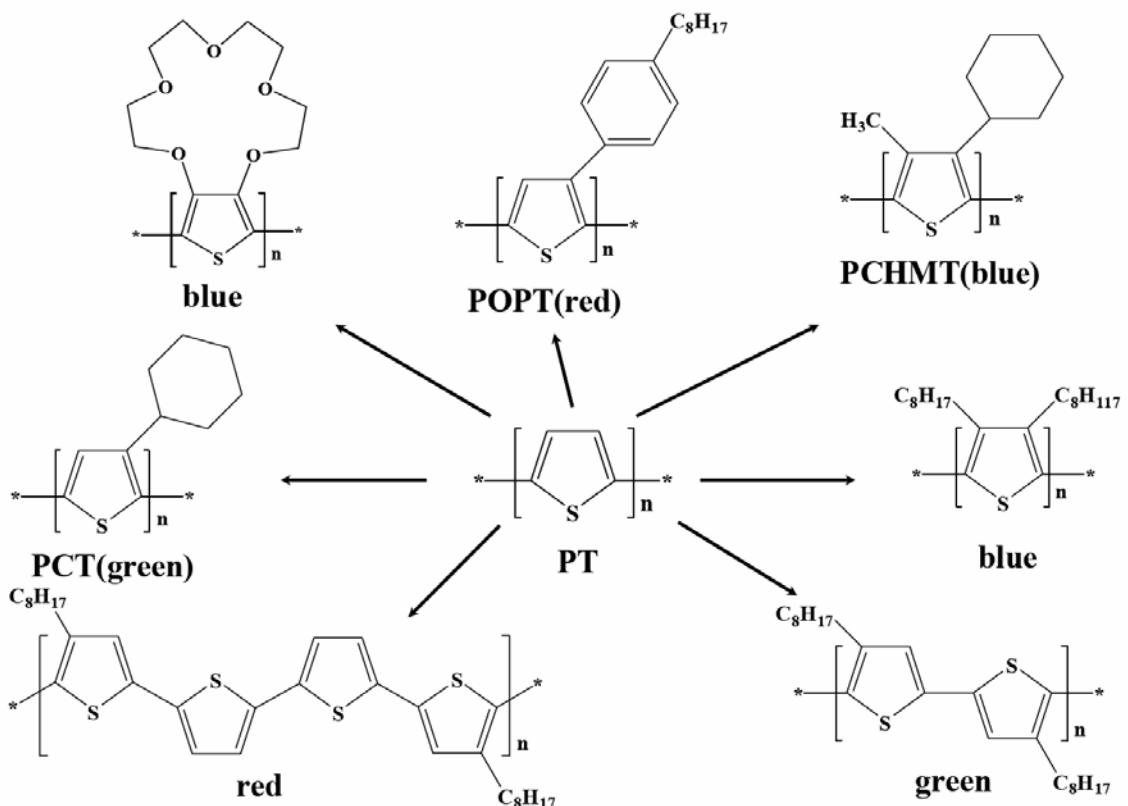


圖 1-3：聚噻吩及其衍生物的顏色

<sup>9</sup> Wendy U. Huynh, J.J.D., A. Paul Alivisatos, *Science*, 2002, 295, 2425.

<sup>10</sup> 張敏忠“高分子有機發光二極體”，2000，特用化學品及材料於電子光電產業應用研討會。

## 1-5 聚噻吩相關的動力學研究

噻吩單體(monomer)先組成寡噻吩(oligothiophene)後才繼續合成高分子聚噻吩，因此在研究高分子之前，我們應該先了解寡噻吩有那些文獻報導，而研究結果顯示，<sup>11</sup>當噻吩的數目由  $n=2$  個增加到  $n=7$  個時(如圖 1-4 所示，簡稱  $\alpha_2-\alpha_7$ )， $\alpha_2-\alpha_7$  形成三重態的量子效率( $\Phi_T$ )由 0.99 降到 0.6，而螢光量子效率( $\Phi_F$ )則由 0.026 增加到 0.36，且螢光的生命期( $\tau_F$ )從 0.046 ns 增加到 0.82 ns，由此可推測  $S_1 \rightarrow T_n$  系統間轉換 (intersystem crossing, ISC) 為系統主要的光物理過程。研究的結果  $k_{ISC}$  確實由  $21 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  減緩到  $0.73 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ，這是一個非常有趣的現象，一般系統間轉換的過程決定於三個因素：<sup>12</sup> (1)自旋與軌域的偶合(Spin-orbit coupling)的程度正比於  $Z^4$ ， $Z$ :原子序；(2)單重態與三重態的偶合程度反比於  $\Delta E^2$ ， $\Delta E$ :能量差距；(3)單重態與三重態的能階密度(density of state)。對於寡噻吩的系統，因為結構中具有硫原子，因此自旋與軌域偶合(spin-orbital coupling)的程度增加，但這還並不足以解釋為什麼  $\alpha_7$  的  $\Phi_T$  值比  $\alpha_2$  還要低。根據相關研究發現，<sup>13</sup>  $\alpha_2$  的  $S_1$  與  $T_2$  幾乎沒有能量差距，隨著噻吩數的增加，兩者能量的差距就越來越大，這也就是造成  $\alpha_7$  的  $k_{ISC}$  速率減緩的原因。

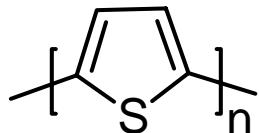


圖 1-4. 寡噻吩( $n=2-7$ ，簡稱  $\alpha_2-\alpha_7$ )的結構

<sup>11</sup> Ralph S. Becker, J. Seixas de Melo, Antonio L. Macüanita, Fausto Elisei, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18683.

<sup>12</sup> Pavol Hrdlovic, Jozef Krajeovic, Daniel Vegh, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**, 144, 73.

<sup>13</sup> W. Paa, J-P. Yang, S. Rentsch, *Synthetic Metals*, **2001**, 119, 525.

在其它文獻中提到改變聚噻吩的側鏈取代基大小時，除了可以調控光色，<sup>14</sup>也會影響激發態的緩解過程及速率，<sup>15</sup>他們發現隨著取代基的立體障礙越大時，主鏈的共平面程度越差時，螢光的量子效率就越低，主要是由於以非輻射形式去活化(nonradiative deactivation)的過程加快時，螢光的生命周期就減少，根據 1-1 方程式，<sup>16</sup>

$$\Phi = \tau_s / \tau_r \quad (式 1-1)$$

$\Phi$  是螢光量子效率， $\tau_s$  是激發態的生命期( $=\tau_F$ )， $\tau_r$  是激發態放光的生命期(radiative lifetime)。當  $\tau_s$  減小而  $\tau_r$  沒變時，量子效率就會降低。作者利用理論計算的方式來說明原因：分子被激發後會由  $S_1$  激發態緩解到近平面構形結構的位置，接近沒有取代基時的結構，他們認為由非共平面轉向近共平面的運動會減少單重激發態和三重激發態之間的能隙，因而促進系統間轉換的過程。此觀點正是我們聚噻吩衍生物研究的重點，這假設也將由我們的實驗及理論計算來加以證實。

## 1-6 聚噻吩的聚集( aggregation )

雖然有些導電高分子在液態的螢光量子效率可能蠻高的，但是做成元件或固態薄膜時發光效率就會降低非常多，或者發光顏色偏移而有雜色產生，<sup>17</sup>這些都導致其應用價值大大降低。究其原因主要是來自於分子的聚集，使激發態的能量大部份藉由分子間的能量傳遞過程以非輻射的形式釋放能量。如圖 1-5 所示，分子的堆疊方式分為兩種，<sup>18</sup>一種是頭和頭相疊，即所謂的 H-type 的聚集，另一種是頭和尾相疊，即所謂的 J-type 的聚集，當二個分子堆疊在一起的時候，其分子軌域會組合且分成兩種不同能量的能階。以傳統模型來看的話，H-type 的聚集因為正電荷與正電荷的排斥力，造成分子吸收較

<sup>14</sup> M. R. Andersson, M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, *Macromolecules* **1995**, 28, 7525.

<sup>15</sup> Mathias Theander, Olle Inganäs, WendImagen Mammo, Thomas Olinga, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7771.

<sup>16</sup> Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, **2002**; pp47.

<sup>17</sup> R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg, *Synth. Met.* **2000**, 114, 61.

<sup>18</sup> Hans Kuhn, Horst-Dieter Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, **2000**; pp803-805.

高的能量，吸收光譜往短波長移動，即藍位移，且是同相(in-phase)吸收而使得吸收值增加；而 J-type 的聚集因為正電荷與負電荷的吸引力，造成分子吸收較低的能量，吸收光譜往長波長移動，即紅位移。但是對於螢光光譜而言，根據 Kasha's rule,<sup>19</sup> 放光是由最低能量的激發態發生，因此對於 H-type 的聚集而言，螢光在較低能量的位置產生，並且是反相(out-of-phase)的螢光，所以螢光往長波長位移即紅位移，且螢光強度減弱；另一方面，對於 J-type 的聚集而言，產生螢光的位置是同相的，因此螢光是紅位移且強度增加。

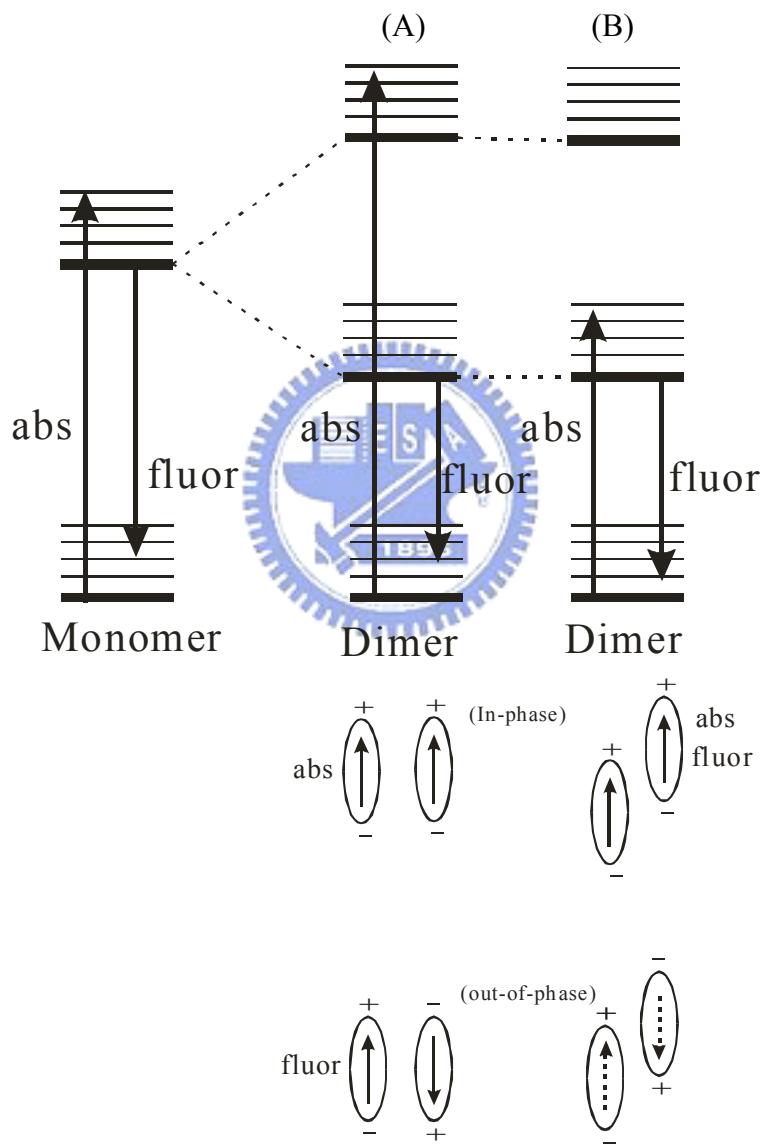


圖 1-5: 分子聚集的能階模型 (A) H-aggregation (B) J-aggregation

<sup>19</sup> Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp148.

從許多的文獻結果顯示，聚噻吩固態薄膜的吸收及螢光都往長波長移動，<sup>20</sup>這是屬於 J-type 的聚集。為了減少聚集造成的能力損失，一般常用的方法是直接加大側鏈的體積，<sup>21</sup>因為立體障礙大的高分子會使分子間的排列不緊密，而形成較接近單層高分子的薄膜，降低能量的損失，因而增加量子效率，另一方面也可以增加溶解度。

在動力學方面，因聚集造成分子間能量傳遞過程的時間常數大都小於 100 ps，這與聚噻吩非輻射的過程( ISC 或 IC )比起來是快上許多，導致在相互競爭的過程中分子間的能量傳遞將成為主導地位。然而聚噻吩固態薄膜激發態緩解過程是很複雜的，除了本身分子內的過程和分子間聚集的因素之外，還有例如三重激發態與氧氣結合，或者電荷再結合其他能量緩解的過程，這些都需要物理化學家去仔細研究。雖然分子聚集看起來似乎只有缺點，但實際上只要控制好分子的大小及周遭環境，很多時候反而可以得到更好的結果。例如在某文獻中<sup>22</sup>作者藉由調控溶液中氯仿/己烷的比例，合成出奈米孔徑大小一維的奈米管，這對未來電子元件的製造將會是很有潛力的材料。



<sup>20</sup> S. Panozzo, O. Stephan, J.-C. Vial, *Journal of Applied Physics*, **2003**, 94, 1693.

<sup>21</sup> A. Ruseckas, E. Namdas, M. Theander, M. Svensson, A. Yartsev, D. Zigmants, M.R. Andersson, O. Inganäs, V. Sundstrom, *Synthetic Metals*, **2001**, 119, 603.

<sup>22</sup> Nataliya Kiriy, Evelin Jahne, Hans-Juergen Adler, Mareike Schneider, Anton Kiriy, Ganna Gorodyska, Sergiy Minko, Dieter Jahnichen, Paul Simon, Andrey A. Fokin, Manfred Stamm, *Nano Letters*, **2003**, 3, 707.

## 1-7 本論文的研究主題

由於聚噻吩的螢光效率不高，因此在主鏈中加吡啶(Pyridine)以增加量子效率，以下便是本論文所研究的聚噻吩衍生物。

Poly(3'-octyl-2,2'bi-thiophene) ( 簡稱POTT )、Poly(3,3'-dioctyl-2,2';5',2"-terthiophene) ( 簡稱 POTTOT )、Poly(2-(3-Octyl-thiophene-2-yl)-pyridine) ( 簡稱 POTPy )、與 Poly(2,6-Bis-(3-octylthiophene-2yl)-pyridine)( 簡稱POTPyOT )及這些高分子的單體 (Monomer) , 3'-octyl-2,2'bi-thiophene ( OTT )、3,3'-dioctyl-2,2';5',2"-terthiophene ( OTTOT )、2-(3-Octyl-thiophene-2-yl)-pyridine( OTPy )、與 2,6-Bis-(3-octylthiophene-2yl)-pyridine ( OTPyOT )，它們都是由中央大學化學所吳春桂教授實驗室所提供的，其分子結構如圖1-6所示。

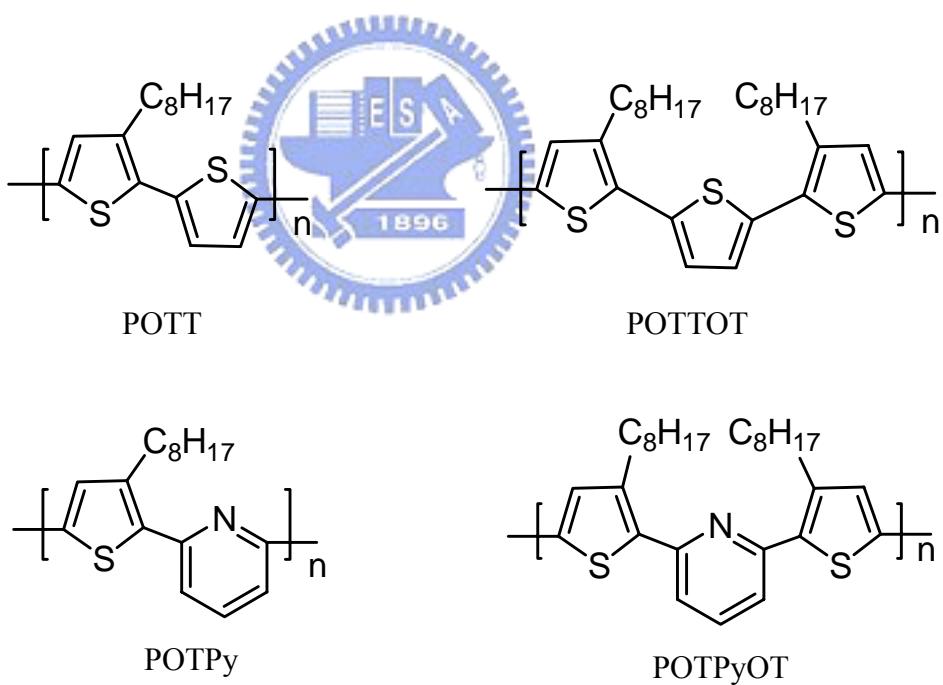


圖 1-6：本論文研究所探討聚噻吩衍生物的分子結構

本論文主要分為五個部份。第一部份，我們研究 POTT、POTTOT、POTP<sub>y</sub> 及 POTPyOT 這四個高分子在液態、薄膜、及混壓克力(polymethyl methacrylate, 簡稱 PMMA) 薄膜這三種不同凝態條件下的吸收及螢光光譜。由於 POTPy 及 POTPyOT 的主鏈內具有吡啶(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。經旋轉塗佈在玻璃片上形成固態薄膜，這四個高分子的吸收及螢光的位置都有紅位移的情形，這主要是來自於 J-type 聚集的吸收及放光。另外，為了解在固態環境下分子內的緩解過程，我們必須除去或降低分子聚集的情形，因此使用一般當做絕緣體材料的 PMMA，這是一種壓克力的高分子，我們用來隔離分子，降低分子聚集，雖然還有部份的高分子無法完全隔離，因而吸收光譜並沒有很大幅度的藍位移，但螢光光譜則有很大程度的藍位移，不過螢光的藍位移並不能完全歸因於分子聚集的減少，還有一個主要的原因是原子核的運動被限制，才導致放短波長的螢光。



第二部份，我們研究 POTT、POTTOT、POTP<sub>y</sub> 及 POTPyOT 在液態環境下動力學的結果一開始出我們意料之外-因為 POTPy 及 POTPyOT 都具有吡啶，但 POTPyOT 得到的結果竟與 POTT、POTTOT 一樣( $\tau_2=0.6$  ns)，然而 POTPy 中螢光生命期卻長很多( $\tau_2=2.0$  ns)，這也就是本論文最重要的研究主題，而原因也將由混壓克力的實驗中得到解答。

第三部份，我們研究這四個聚噻吩衍生物在薄膜及混壓克力薄膜環境下的動力學。雖然我們並沒有做到完全隔離分子，但已經大幅減少分子間作用力的影響，因此可以更清楚地觀察到高分子在固態環境下的動力學。對於 POTPyOT 而言，混 PMMA 薄膜的螢光生命期明顯比液態時還要長，結果與 POTPy 一樣都具有相同的衰減時間常數( $\tau_2=2.0$  ns)，我們推測噻吩間單鍵的旋轉加速 S<sub>1</sub> 到 T<sub>2</sub> 間轉換的速率。

第四部份，為了對高分子本身有更進一步的了解，我們因而研究單體 OTTOT 及 OTPy 的光譜及動力學。OTTOT 在液態及混壓克力薄膜時間解析光譜的結果與 POTPyOT 的結果非常相似，但其混壓克力薄膜的生命期比其在液態時還要長，且都使  $\tau_2$  的值增長到 2.0 ns。另一方面，OTPy 在液態環境下得到的結果與 POTPy 的結果很不一樣：OTPy 的  $\tau_2=0.3$  ns，但 POTPy 的  $\tau_2=2.0$  ns，這主要是因為  $S_1$  和  $T_2$  之間的能隙不同-是 POTPy 比 OTPy 還要大，這可由理論計算的結果來驗證。

第五部份，我們進行相關的理論計算，其結果顯示噻吩間單鍵的旋轉加快  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程，當 POTPyOT 噻吩間共平面角度由  $-26^\circ$  轉至  $0^\circ$  時，此時  $S_1$  與  $T_2$  的能隙是最小的；如果是轉動 POTPy 噻吩與吡啶間的共平面角度，則發現原本基態最穩定的結構就接近  $0^\circ$  了。最後，由一個 OTPy 增加到三個 OTPy 的過程中，我們發現 POTPy 的  $S_1$  和  $T_2$  之間的能隙比 OTPy 還要大，這符合實驗得到的結果：POTPy 的螢光生命期( $\tau_2=2.0$  ns)長於 OTPy 的螢光生命期( $\tau_2=0.3$  ns)。



## 第二章 實驗技術

螢光光譜學一直是物理、化學及生物等領域中一個廣泛被使用的技術，並常結合雷射方面的技術，成為一項更有力的量測工具。一般而言，物質被激發到激發態後，都將快速地緩解( relaxation )至第一激發態，再以幅射或非幅射的方式將能量釋放到基態。這些發生在激發態的過程一般都是很快的，必須利用快速時間解析螢光光譜的技術 ( time-resolved fluorescence spectra techniques ) 來提供幅射衰變過程的資訊。在一個單純的均勻物質中，其激發態的緩解速率是幅射衰變與非幅射衰變之速率總合，其螢光強度對時間的函數是  $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ ，這是單一指數的衰變形式，其中  $I_0$  是時間零點之螢光強度， $\tau = 1/(k_r + k_{nr})$ ，便為激發態的生命期， $k_r$  是幅射衰變速率， $k_{nr}$  是非幅射衰變速率。不同的物質或環境都會對生命期的大小有一定的影響，而利用時間解析螢光光譜來研究，不但可瞭解激發態分子的基本光物理過程，同時也提供一個對環境微量變化相當靈敏的偵測工具。本章節的重點在介紹本論文研究中使用到的相關實驗儀器之作用原理。



### 2-1 時間相關單光子計數系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC ; Fluo Time 200, PicoQuant)

論文中時間解析螢光光譜的研究主要採用 PicoQuant 公司所生產的時間相關單光子計數系統來進行量測。TCSPC 的技術是利用測量單一光子，並比較這光子的到達時間與參考點的時間間隔而得其時間分佈，其儀器裝置如圖 2-1 所示，以二極體雷射當作激發光源，先經由一面反射鏡導向樣品室，光圈 (iris) 可調節進入樣品室的雷射光通量，接著通過一個聚焦透鏡 (focusing lens) 聚焦到樣品上。樣品的放光利用兩面透鏡進行收集，再經由一個光圈調節收集的光通量，及一可選擇垂直 (perpendicular)、水平 (horizontal) 以及魔術角度 (magic angle) 偏振方向的偏振器 (polarizer)，接著通過相減式的雙光柵光譜儀 (subtractive double monochromator)，之後進入多頻道光電倍增管

(micro-channel plate photon-multiplier tube , MCP-PMT) 偵測器。

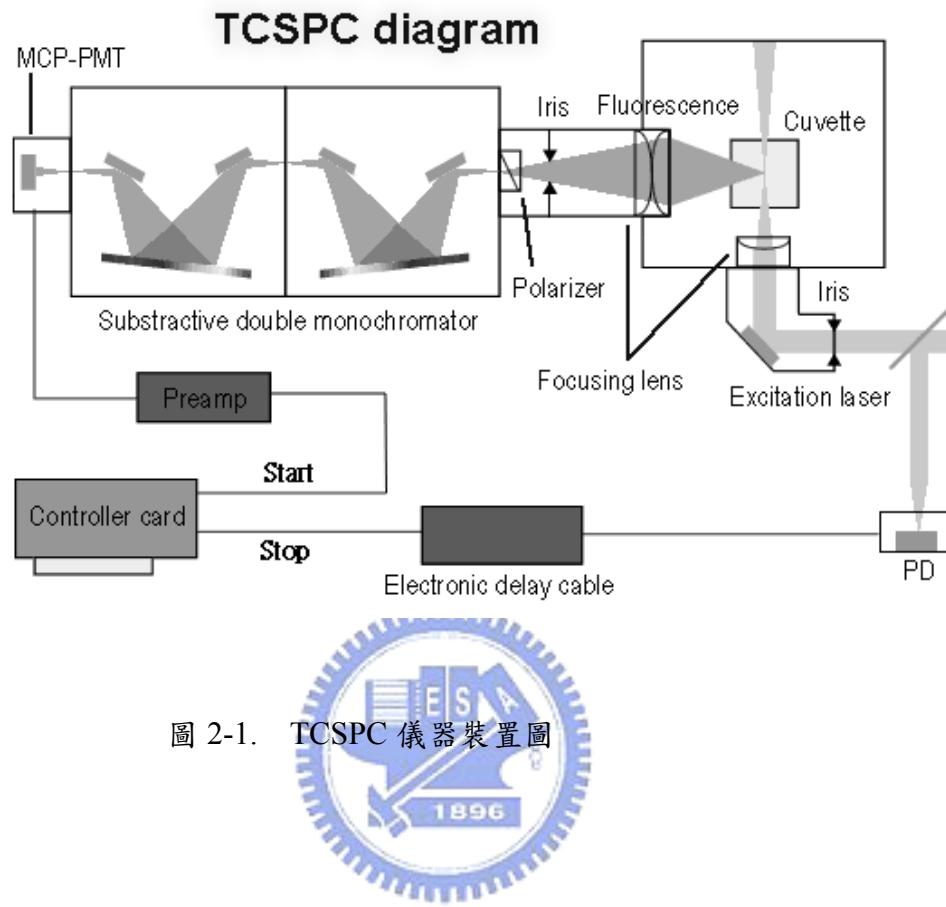


圖 2-1. TCSPC 儀器裝置圖

另一方面，TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序如圖 2-2 所示，激發光源分為兩個路線，第一個路線將雷射光源激發樣品產生螢光，單光儀分光使螢光進入微通道形光電管，再進入時間鑑別器 (constant fractional discriminator , CFD) 當作螢光訊息，第二路線是當雷射輸出時，由光源本身的控制器 (driver ; PDL 800-B , PicoQuant) 送出同步觸發訊號，產生電子訊號到時間鑑別器當作參考訊息。利用兩個分數式鑑別器分別選取螢光及參考訊號到達的時間，兩者再以標準訊號 (NIM) 送入時間-振幅轉換器 (time-to-amplitude converter , TAC) 中。當 TAC 收到螢光訊號，內部的電容便開始充電，直到收到下一發觸發訊號時停止充電，並產生電壓輸出，所輸出的電壓振幅正比於兩訊號輸入 TAC 的相對時間差。最後以類比-數位轉換器 (analog-to-digital converter , ADC) 將電壓振幅轉換為個別的時間頻道 (channel)，再送入多頻道分析儀 (multi-channel

analyzer, MCA) 進行個別時間頻道的累計，如此便完成一次單一光子計時的偵測。藉著重複螢光時間偵測取樣(可達數百萬次以上)，其工作原理如圖 2-3 所示，<sup>23</sup>針對單一光子持續進行計時並累積，可將螢光隨時間的分佈完整再現。

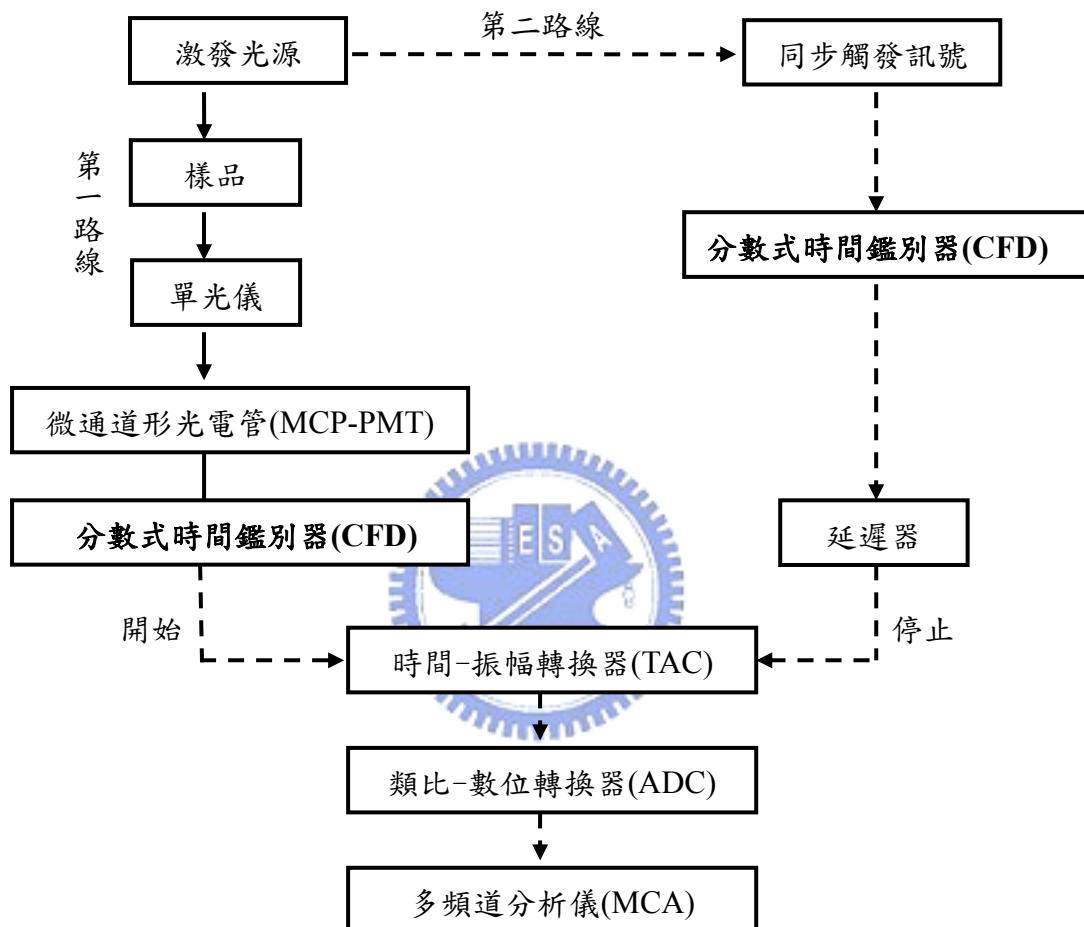


圖 2-2. TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序。

<sup>23</sup> Becker, H. GmbH, Time-Correlated Single Photon Counting Modules Multi SPC Software

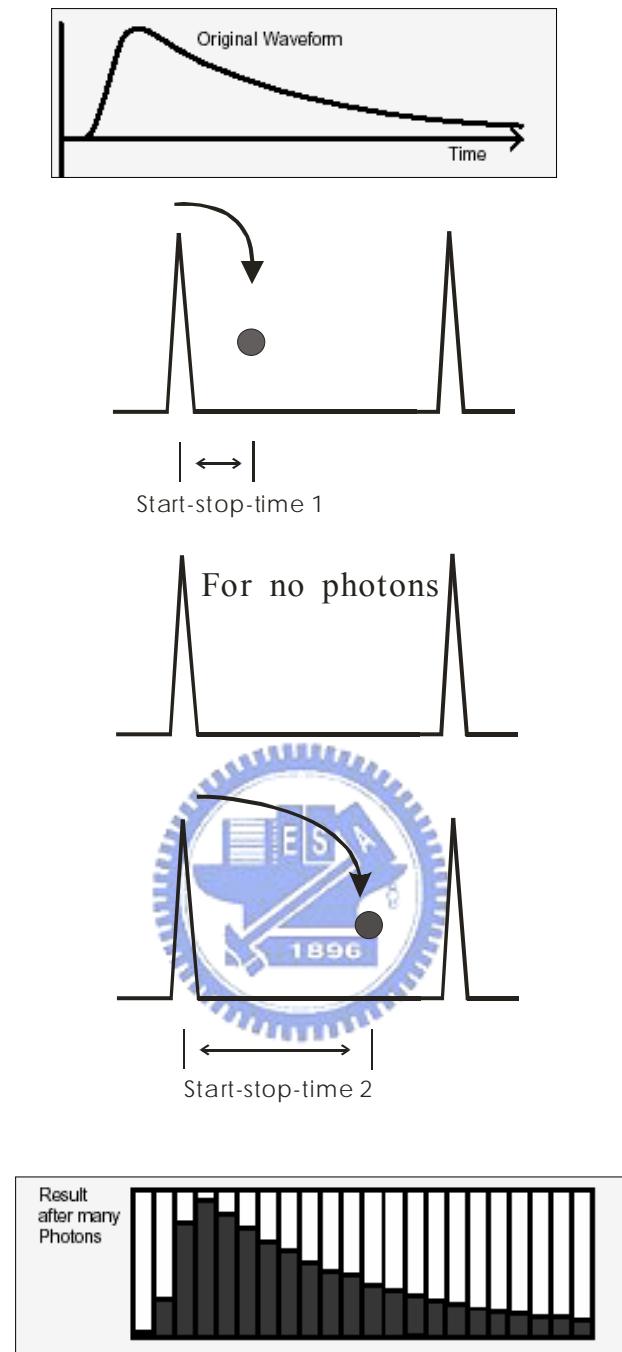


圖 2-3. TCSPC 的工作原理。

由於每次的取樣僅需從螢光中隨機取樣出單一光子，因此這項技術僅須少量的樣品，或者對於螢光效率低的樣品也可進行量測，另外由於TCSPC可大量取樣，因此對於較長生命期但比例小許多的螢光衰變便可被辨識出來，這些優點使得時間相關單光子測量成為近年來被廣泛應用的技術。

## 2-1-1 TCSPC 的元件

### (1) 雙光柵光譜儀

當系統所要求的時間解析度達到數十皮秒時，光路徑所造成的影響就必須列入考慮，其中以單光儀的影響最大，簡述如下：當一平行光束打在光柵不同位置時，其產生的繞射光將因行經不同光程而造成時間上的分布。這可以利用兩個相對的光柵藉由相對轉動對光行進時間上的偏差進行補償。其光柵適用光譜範圍為 350-900 nm，可選擇寬度為 0.5、1.0 及 2.0 毫米（millimeter，mm）的狹縫進行實驗，提供光譜頻寬（spectral bandwidth）為 4、8、16 nm。

### (2) 分數式時間鑑別器（constant fractional discriminator，CFD）

時間鑑別器的作用在於辨別訊號是否為有效，並且判定其到達時間。一般時間鑑別器辨別訊號與否的方式為：設定一特定門檻（threshold）的電壓高度，當外來訊號超過所設定的電壓高度時，便可被觸發而認知此訊號。如果輸入鑑別器的訊號低於特定電壓，則視為電路中的雜訊，此訊號將被完全忽略，如圖 2-4 所示。

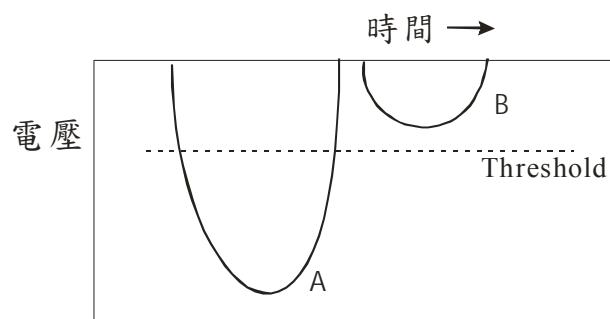


圖 2-4. 時間鑑別器原理，當輸入鑑別器的訊號低於一特定門檻的電壓高度時，則被視為雜訊去除。

### (3) 時間-振幅轉換器 (time-to-amplitude converter, TAC)

這是一電容裝置，功能類似一精確的碼錶，當接收到「開始的訊號」時開始充電，直到接收到「停止的訊號」時停止，並產生一類比輸出電壓，此電壓振幅正比於兩訊號的輸出時間差，如圖 2-5 所示。因此，我們能精確得知當雷射脈衝激發樣品後，此單一光子產生的時間。TAC 有兩種充電模式，一為正常的開始-結束模式 (normal start-stop mode)，以同步觸發訊號為開始的訊號，螢光訊號為停止的訊號。另一種為反轉的開始-結束模式 (reverse start-stop mode)，此時以螢光訊號為開始的訊號，同步觸發訊號作為結束。

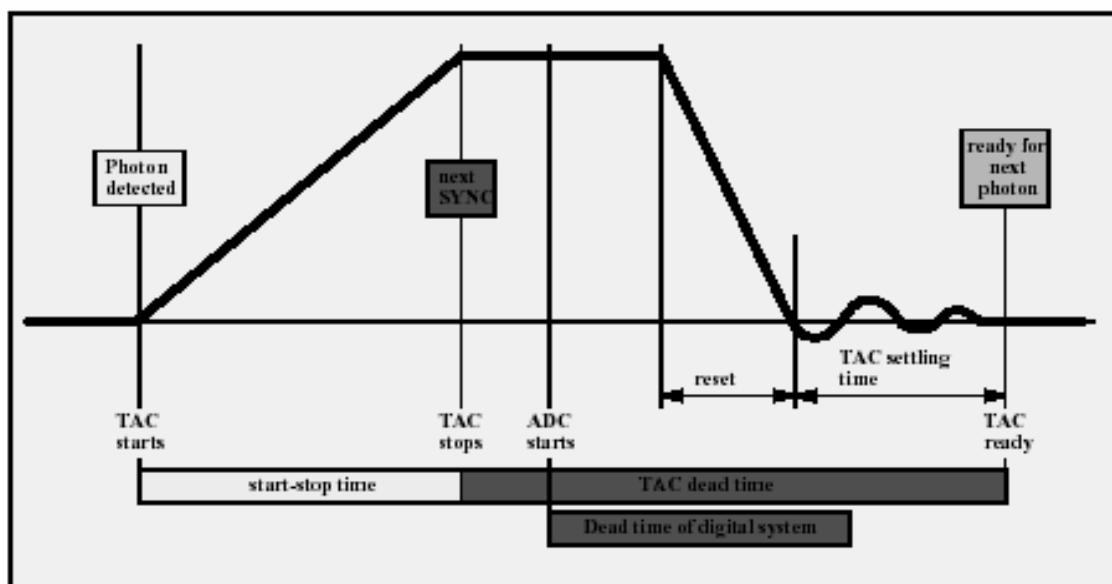


圖 2-5. TAC 偵測單一光子的計時機制。

當單一個脈衝週期中，TAC 接收到兩顆螢光光子時，由於 TAC 在針對第一顆光子進行充電時，對進來的第二顆光子形同「blind」，所以時間較慢的光子將被忽略而造成光譜的變形，因而得到比真正螢光訊號更快的衰減，此現象稱為 multi-photons pileup。為

了避免這個現象，必須確定每個激發脈衝所產生的螢光光子被偵測器偵測到的機率遠小於一，如此可避免在同一個週期中 TAC 接收到兩個光子。一般要求所需偵測的螢光光子數必須小於脈衝重複頻率的 1/100，可藉由控制雷射光的強度及光圈（iris）大小來調整。

為了取得真實的訊號必須降低每週期收到螢光的機率，因此，TAC 以正常的開始-結束模式運作時，在大部分週期內無法接收到光子，整個系統持續空轉。本系統採用相反的 TAC 充電模式，如此可保證 TAC 每次充電皆可收到結束的訊號，減少 dead time（等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間）及提高讀取訊號的速率。

#### (4) 類比-數位轉換器（analog-to-digital converter，ADC）

由 TAC 所產生的電壓接著進入類比-數位轉換器。類比-數位轉換器將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道。



#### (5) 多頻道分析儀（multi-channel analyzer, MCA）

MCA 將每次螢光時間偵測結果紀錄在個別的時間頻道中，藉著重複螢光時間偵測取樣，可將其螢光產生的時間分佈完整再現。時間頻道數目可經由軟體調變，分別可以選擇 4096、1024、256、64 個頻道。

#### (6) 可調節式延遲器（variable delay line）

TAC 所輸出電壓會經由類比-數位轉換器轉換成所對應的時間頻道並進入多頻道分析儀儲存累計。各個頻道代表了不同的電壓值（時間差），但由於頻道的數目有限，所以需要利用延遲器調節觸發訊號送入 TAC 的時間來改變其輸出電壓值，如此可在螢幕上呈現完整的衰減訊號。

(7) 微通道型光電管（micro-channel plate photon-multiplier tube，MCP-PMT；  
R3809U-57，Hamamatsu）

微通道型光電管包含了產生光電子的陰極，毛細管平行堆疊而成的微通道平板，和接收訊號的陽極。在內徑為十微米（micrometer， $\mu\text{m}$ ）的毛細管內鍍上電極材質，在兩端加上高電壓，當電子進入毛細管內，則在管內進行放大，由於放大過程只侷限於相當短的距離內，因此可得到相當好的時間解析度，在此系統可達到 30 ps 以下。由於此單光子偵測器相當敏感，若突然間入射太多光子，其結構相當容易被破壞，因此一般要求即使在不工作時也必須置於陰暗處，工作時的入射光子數也被要求在每秒十萬顆之內。

## 2-2 雷射光源（Laser source）

本實驗使用雷射作為激發光源：PicoQuant 公司所生產的脈衝式二極體雷射及脈衝式光源（pulsed light source），而部分實驗所使用的光源為美國 Coherence 雷射公司所生產的摻鈦藍寶石飛秒雷射系統（femtosecond Ti:sapphire Laser system）。

### (1). 摻鈦藍寶石飛秒雷射系統

自鎖摻鈦藍寶石飛秒雷射系統（Self-mode-locked Ti-sapphire laser，Model 900-D Mira，Coherence）經由一固態二極體激發倍頻 Nd:YVO<sub>4</sub> 雷射（solid-state diode-pumped, frequency-doubled Nd:YVO<sub>4</sub> laser，Verdi<sup>TM</sup> V-10）作為激發光源，其產生波長為 532nm，雷射脈衝重複頻率（repetition rate）為 76 MHz，波長可調變範圍為 700 ~ 1000 nm，輸出脈衝寬度小於 150 fs，平均功率約 1.2 W。之後經由脈衝選擇器（Pulse Picker；Model 9200，Coherence）進行脈衝重複頻率的調變。並且利用超快倍頻產生系統（Ultrafast Harmonic Generation System）上的二階諧波（second-harmonic generation，SHG）及三階諧波（third-harmonic generation，THG）非線性晶體將基頻雷射光藉由滿足相位匹配（phase matching，即動量守恆）及能量守恆的條件產生二倍頻及三倍頻的光，延伸可調變波長的範圍。

摻鈦藍寶石是個可產生夠大頻寬的增益介質（gain medium），由測不準原理（uncertainty principle）可知，時寬( $\Delta t$ )越短的光脈衝其頻寬( $\Delta \nu$ )越大，因此利用摻鈦

藍寶石可得到超短時寬的雷射脈衝。另外，若要達到超短脈衝，必須對雷射做鎖模(mode-locking)，讓雷射震盪器同時工作在許多頻率上，且不同頻率的相位(phase)保持一致，使其互相干涉，讓特定的波峰隨著模式(mode)越多強度越強，而其他沒有規則性的波峰則互相抵消而漸弱到幾乎沒有強度。<sup>24</sup>

鎖模(mode-locking)分為兩種，分別是主動鎖模(Active mode locking)，及被動鎖模(passive mode locking)。首先介紹主動鎖模的原理及作用方式，在共振腔內放置一聲光調變器(acousto-optic modulator)簡稱AOM，如圖2-6所示，並加入無線電波(radio frequency)簡稱RF，當調至 $\Omega = \frac{C}{2L} \times 2\pi$ ，且 $\Delta\nu = \frac{C}{2L}$ ， $\Delta\nu$ 是相鄰兩個模式(mode)的差距，當雷射在來回經過多次之後，就會使特定的模式增強。

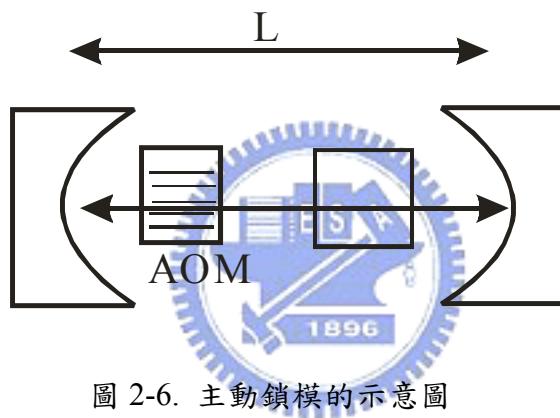


圖 2-6. 主動鎖模的示意圖

在被動式鎖模(passive mode locking)中，AOM被替換成易吸收飽和的材質，通常是有機的染料。此材質吸收弱光，而強光會通過，如圖2-7所示，T代表傳透率。

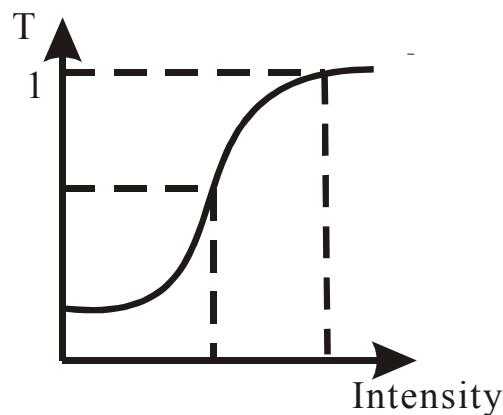


圖 2-7. 被動式鎖模示意圖

<sup>24</sup> Ducasse A., Rulliere C., Couillaud B., *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1998; pp 53-81.

然而 Coherent 的團隊已經成功發展一套飽和吸收的系統(Saturable Absorber System)，重要的是此系統不需染料或液體，因此沒有更新替換染料的問題。其原理是利用狹縫 (slit) 擋掉低強度的空間模態，而高強度的脈衝因為其光束較窄而可以通過，而之所以稱為飽和吸收的系統，是因兩個部份，一個部份是其會讓高強度的光束變窄，另一部份是狹縫會擋掉寬的光束。另外，一般而言介質的折射係數  $n$  會隨著光強度  $I(t)$  而變化，如式 2-1 所示：

$$n = n_0 + \frac{1}{2} n_2 I(t) \quad (\text{式 2-1})$$

其中  $n_0$  是介質的正常折射係數(refraction index)， $n_2$  則為非線性折射係數。由於  $n_2$  值都很小，因此只有在高強度的短脈衝，此非線性效才有明顯的影響，就是所謂的 Kerr effect。其原理是產生所謂之自相位調變 (self-phase modulation) 簡稱 SPM，這將使得脈衝頻寬增加，可使脈衝時寬壓縮到更。<sup>25</sup> 藉由這種特性可以利用狹縫 (slit) 擋掉低強度的光束，如圖 2-8 所示，使得高強度的空間模態能從雷射晶體得到較高的能量，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因而被壓縮的更短。在此實驗系統所使用的脈衝壓縮機制便是克爾透鏡鎖模 (Kerr-lens mode-locking, KLM)。

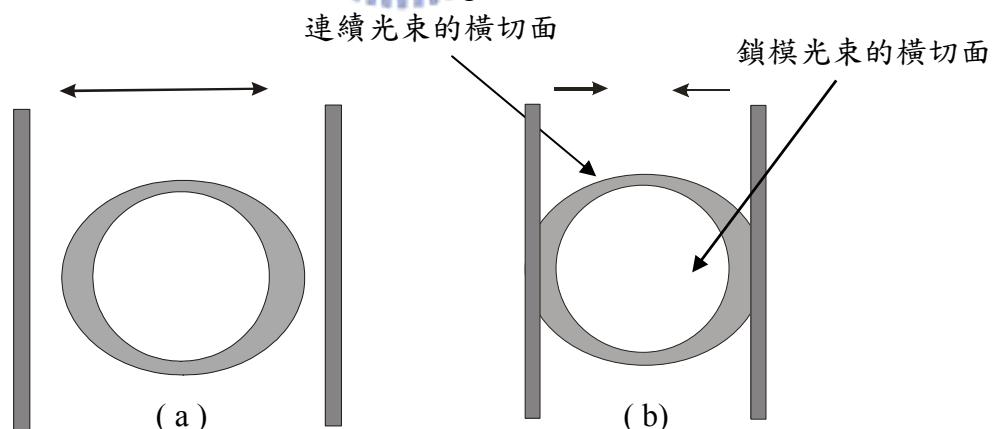


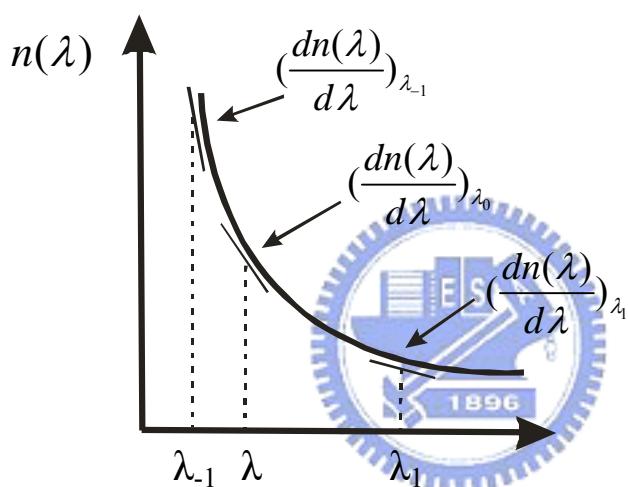
圖 2-8. 克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制的光束橫切面示意圖

- (a) 狹縫打開，沒有任何的損耗或鎖模，輸出為連續波(cw)。
- (b) 調整狹縫以達成鎖模，輸出為飛秒脈衝。

<sup>25</sup> Operator's Manual of The Mira Model 900-F Laser (Coherent)

當雷射脈衝經過增益介質時，由於不同頻率進入介質所對應的折射率  $n$  值不同，如圖 2-9 (A) 所示，低頻的折射率較低，光束在介質中行進的速率  $C = C_0 / n(\lambda)$ ，因此低頻成分(長波長)速率比高頻(短波長)成分快，使其變為一個時寬變大且瞬間頻率隨時間變化的啾頻脈衝 (chirped pulse)，這個現象就稱為群速度色散 (group velocity dispersion, GVD)。當  $GVD > 0$  時稱為正啾頻 (positive chirped)， $GVD < 0$  時稱為負啾頻 (negative chirped)，對於在可見光的位置，其  $GVD > 0$ ，一般補償方式是利用一對稜鏡進行補償，圖 2-9 (B) 所示為利用稜鏡對進行補償的機制，調整適當的間距下，將可補償增益介質所引起的色散現象而將脈衝壓縮回原本時寬。

(A)



(B)

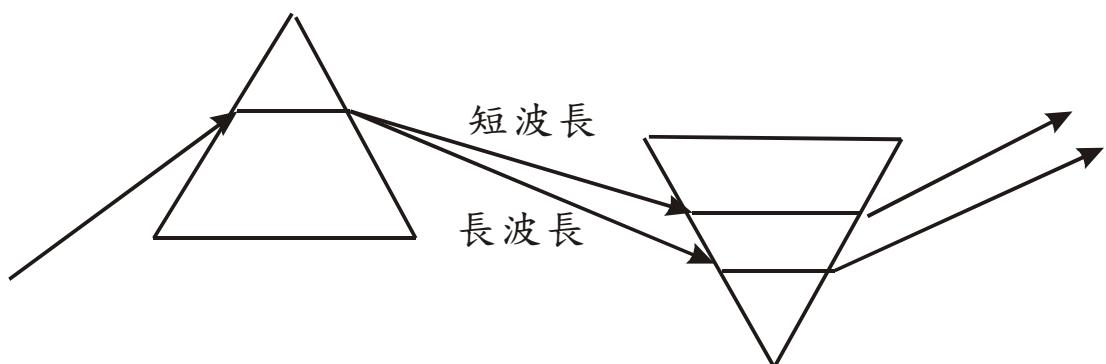
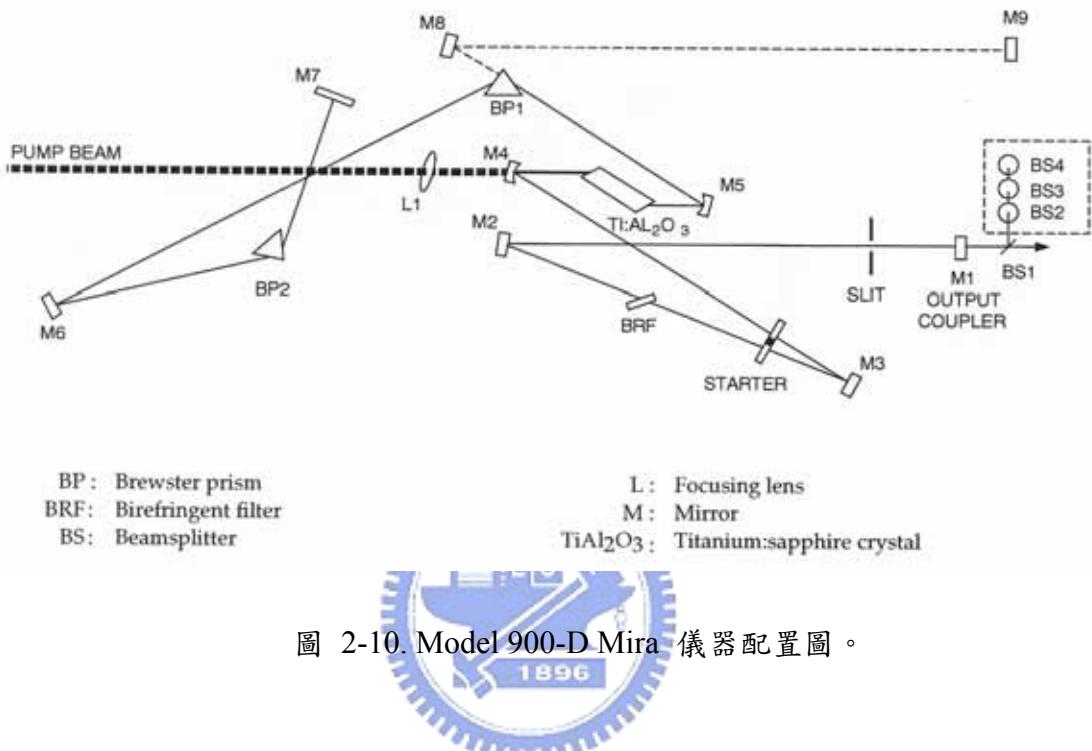


圖 2-9. 群速色散的示意圖 (A) 不同波長的電磁波通過介質時，所對應的折射率  $n$  值不同。 (B) 群速度色散的補償。

本系統的儀器配置如圖 2-10 所示。由 Nd:YVO<sub>4</sub> 雷射激發摻鈦藍寶石進行克爾透鏡鎖模，並由雙折射濾光鏡（birefringent filter，BRF）進行波長的改變以及兩個稜鏡組進行 GVD 的補償，產生的雷射光通過狹縫輸出。



## (2) 脈衝選擇系統 (Pulse Picker ; Model 9200 , Coherence)

脈衝選擇系統為 Model 900-D Mira 自鎖模摻鈦藍寶石雷射的附件。脈衝選擇系統將 Mira 共振腔內之光二極體 (photodiode) 所輸出的訊號作為同步觸發訊號，其可調變脈衝重複頻率範圍為 4.75 MHz 到 73 kHz。

其內部構造如圖 2-11 所示，其中 Bragg cell 是一聲光調變器 (AOM) 由一壓電聲光轉換器 (piezoelectric acousto-optic transducer) 及 TeO<sub>2</sub> 晶體所組成，用來週期性由脈衝序列中擷取單一脈衝，以降低雷射重複頻率。<sup>26</sup> 當未外加 RF 脈衝時，雷射光光徑如 path1 所示，此時雷射光會受到 beam stop 的阻隔而無法通過脈衝選擇系統；而當控制器提供一夠短時寬 RF 脈衝作用在壓電聲光轉換器上時，壓電聲光轉換器會將 RF 脈衝轉換為一短時寬聲波進入 TeO<sub>2</sub> 晶體，並在晶體上形成聲波駐波，當聲波擠壓介質時，會

<sup>26</sup> Operator's Manual of The Model 9200 Pulse Picker ( Coherent )

使介質密度發生改變，進而使得折射率產生改變，此時在晶體上會形成一光學相位光柵 (optical phase grating)，使通過的雷射光受到光柵的繞射而改變其行進方向如 path2 所示，而能夠通過脈衝選擇系統。由上可知，施加 RF 脈衝與否即決定了雷射光能否通過脈衝選擇系統，因此我們可藉由控制 RF 脈衝的頻率來決定雷射光的重複頻率。使用  $\text{TeO}_2$  晶體之系統下，繞射效率 (diffraction efficiency) 大於 60%，對比率 (contrast ration) 大於 500 : 1，而適用的波長範圍為 700 – 1000 nm。

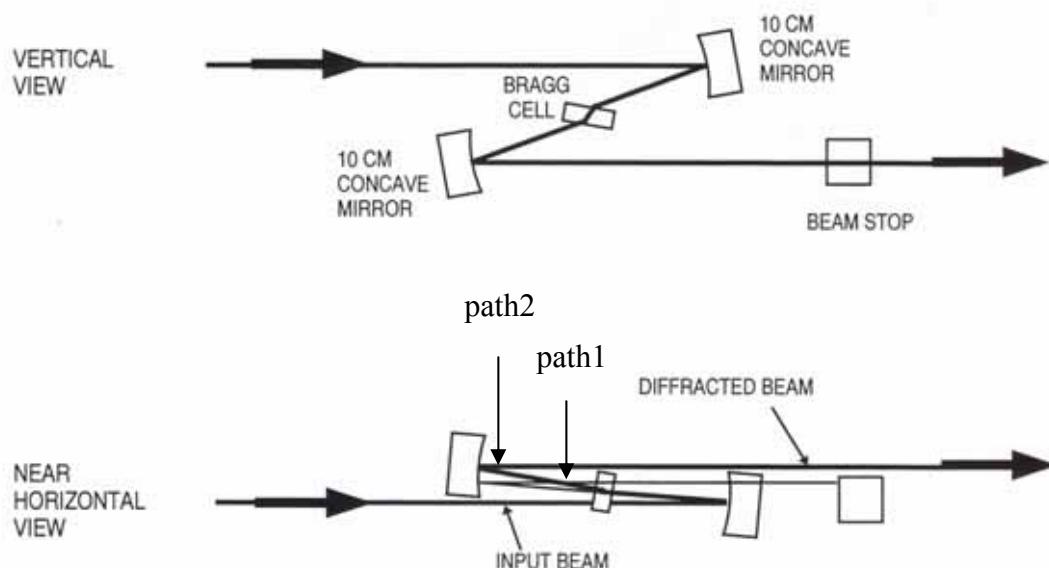


圖 2-11. 脈衝選擇器示意圖。

### (3) 超快倍頻產生系統 (Ultrafast Harmonic Generation System ; Model 5-050, Inrad)

二倍頻光的產生是由基頻雷射光 (fundamental pulse) 經由拋物面鏡聚焦於LBO非線性光學晶體上產生倍頻雷射光 (SHG)，利用分光鏡 (beam splitter, BS) 將基頻光與倍頻光分離，其中倍頻光經由半波片 (half-wave plate) 調整光波相位，經由手動式移動鏡組控制基頻的光程差，使同時聚焦在另一個LBO非線性光學晶體以產生三倍頻光。此系統理論上將可調變波長延伸至二倍頻光350到500 nm及三倍頻光233到333 nm範圍。

#### (4) 自相干儀 (Autocorrelator ; Mini , Inrad)

一般電子偵測的方式最好也只能到幾十 ps，因此在飛秒雷射系統中，無法利用電子元件測量脈衝時間寬度，而必須藉由光學的方法。自相干儀是一使用光學方法量測雷射脈衝時間寬度的重要工具，其工作原理如圖 2-12 所示，將入射脈衝分成兩道，其中一道當成參考光束並相對於另一光束延遲時間  $\tau$  值，將兩光束聚焦於 SHG 非線性晶體上，產生倍頻光，強度為  $I_\tau$ 。<sup>27</sup>

在此系統中，利用一可前後移動位置的反射鏡造成兩道光的光程差  $\Delta l = 2\Delta S$ ，且由光程差造成時間延遲  $\tau = \Delta l / c$ ， $c$  為光速，以空間換取時間，經由掃描延遲時間  $\tau$ ，可以得到雷射脈衝的自相干函數 (autocorrelation function, ACF)，且當雷射脈衝為高斯函數時，其自相干函數的半高寬值為雷射脈衝半高寬值的  $\sqrt{2}$  倍。

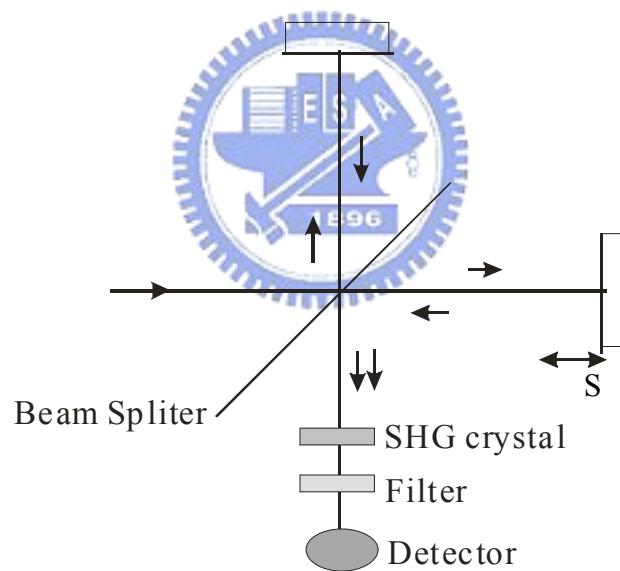


圖2-12. 自相干儀工作原理示意圖

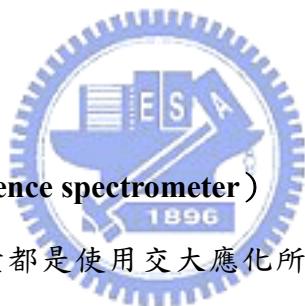
<sup>27</sup> Steinmeyer G., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2003**, R1–R15

## (5) 皮秒二極體雷射 (picosecond diode laser)

本實驗使用 PicoQuant 公司所生產的脈衝式二極體雷射 LDH-P-C 375、LDH-P-C 400 及 LDH-P-C 435B，激發波長分別為 375 nm、406 及 435 nm，半高寬為 53、54 及 59 ps。<sup>28</sup> 可由控制器選擇脈衝的重複率 (2.5 MHz ~ 40 MHz) 及調整雷射輸出的能量。

## 2-3 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis spectrometer)

溶液樣品的吸收光譜之測量是使用 Varian 公司的 Cary50 紫外-可見光光譜儀。使用光源為氳燈，其光區範圍為 190 - 1100 nm，實驗所使用的掃描速率為每秒 1200 nm，光譜解析度為 0.25 nm。



## 2-4 螢光光譜儀 (Fluorescence spectrometer)

本實驗螢光光譜的測量都是使用交大應化所李耀坤老師實驗室的螢光儀，是由 Hitachi 公司生產的型號 F-4500 螢光儀，其儀器配置圖如圖 2-13 所示，使用光源是氳燈，經過兩個透鏡聚焦後，單光儀分光，再經過一些光學原件的反射後激發到樣品產生螢光，最後螢光收集到 PMT。

此螢光儀的規格，150W 的 Xe 燈，單光儀的 diffraction grating 解析度是 900 lines/mm，偵測波長的準確性是  $\pm 2.0 \text{ nm}$ ，狹縫的寬度 1.0, 2.5, 5, 10 nm (激發方面)，而放光方面的狹縫寬度的選擇性是 1.0, 2.5, 5, 10, 20 nm，儀器解析度 1.0 nm，激發波長由 200 nm 到 730 nm，收集螢光的範圍是 200 nm 到 900 nm 之間。

<sup>28</sup> Operator's Manual of The Light Sources and Technical Data (PicoQuant)

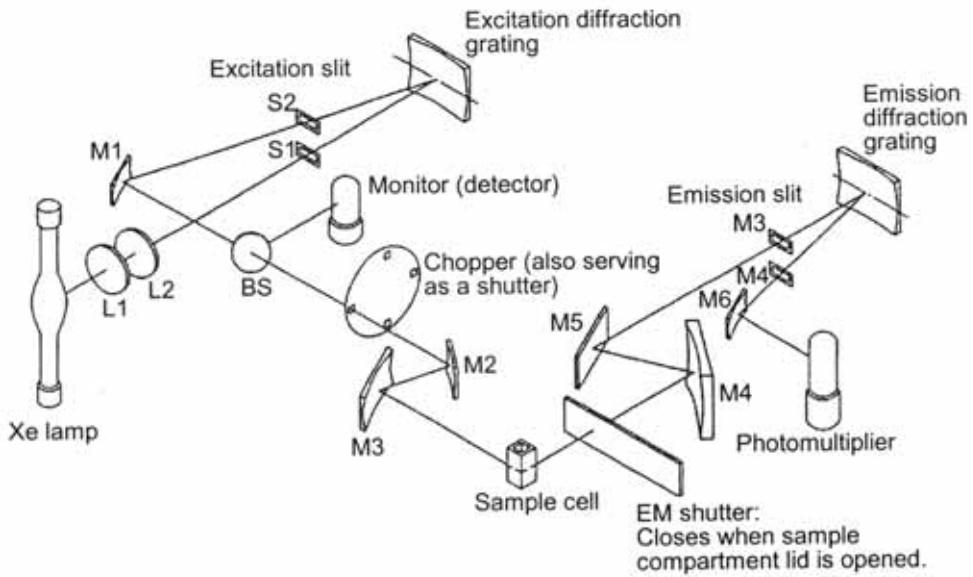


圖 2-13. 螢光儀配置圖

## 2-5 量子效率( $\Phi_F$ )

$\Phi_F$  的決定有兩個方法:相對校正法及絕對生命期法,關於相對校正法,必須先選用適當的標準品當作參考點,使用式子 2-2 計算出樣品的螢光量子效率<sup>29</sup>,

$$\frac{\Phi_F}{\Phi_{FR}} = \frac{n^2}{n_R^2} \times \frac{\int_0^\infty I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_{FR}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1 - 10^{-A(\lambda_E)}}{1 - 10^{-A(\lambda_E)}} \times \frac{I_0(\lambda_{ER})}{I_0(\lambda_E)} \quad (\text{式子 2-2})$$

其中  $\Phi_F$  代表樣品的量子效率,  $\Phi_{FR}$  代表標準品的絕對量子效率, 本實驗使用 Quinine sulfate dehydrate 溶在 0.5 M 硫酸水溶液當做標準品, 其量子效率是 0.546。另外,  $n$  代表溶劑的折射率,  $I_0$  代表激發光源的強度,  $\int_0^\infty I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F$  代表螢光面積的積分值,  $1 - 10^{-A(\lambda_E)}$  代表激發時被吸收的光強度( $I_0 - I$ ), 而由於本實驗的激發波長都是 375nm, 因此最後一項激發光源的強度便可以省略不計。還有本實驗需在稀薄溶液( $A < 0.05$ )下進行以減少誤差。

絕對生命期法可依據式 2-3 來達成, 根據 Strickler-Berg relaxation<sup>30</sup>的式子, 我們可以藉由吸收及螢光光譜估算在溶液時

$$\frac{1}{\tau_r} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F_{\bar{v}}(\bar{v}_F) d\bar{v}_F}{\int \bar{v}_F^{-3} F_{\bar{v}}(\bar{v}_F) d\bar{v}_F} \int \frac{\mathcal{E}(\bar{v}_A) d\bar{v}_A}{\bar{v}_A} \quad (\text{式子 2-3})$$

<sup>29</sup> Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim; Wiley-VCH, New York, 2002; pp161.

<sup>30</sup> S. J. Strickler and Robert A. Berg, *Journal of Chemical Physics*, **1962**, 37, 814.

分子輻射的生命期( $\tau_r$ )，其中 $\int F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F)d\bar{\nu}_F$ 代表螢光的積分值， $\varepsilon(\bar{\nu}_A)$ 代表介電常數，我們使用此式估算共軛高分子的 $\tau_r$ 。但此公式有幾個限制：第一，分子的幾何結構必須不容易改變(rigid structure)；第二，如果有溶劑效應(Solvent effect)則此公式不適用。

此外由時間解析螢光光譜得到生命期 $\tau_s$ ，並與式子2-2得到的量子效率一起代入式子2-4中，最後就可以估算 $\tau_r$ 的大小，並比較由Strickler-Berg relaxation得到的 $\tau_r$ 。

$$\Phi = \tau_s / \tau_r \quad (式子2-4)$$

## 2-6 樣品處理 (Sample handling)

實驗所研究的聚噻吩衍生物POTT、POTTOT、POTP<sub>y</sub>及POTP<sub>y</sub>OT是由中央大學吳春桂老師實驗室所合成，使用的氯仿為光譜級，溶液濃度的估算以單體的分子量代替高分子；壓克力薄膜是將高分子與聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate)(簡稱PMMA)以重量比1:1000的比例混合後，加入溶劑氯仿，並藉由旋轉塗佈法在石英片上形成透明的多層薄膜。由於PMMA本身吸收的範圍是在375nm以下，如圖2-13所示，因此要用來混PMMA的化合物就會有部份的限制，就是化合物本身主要的吸收範圍不能短於375nm，否則光譜及動力學會受到PMMA很大的干擾。

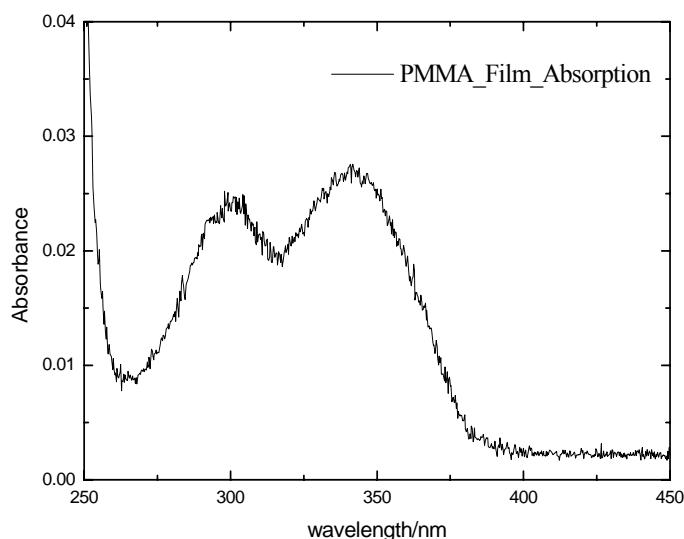


圖 2-14 PMMA 薄膜的吸收光譜

## 2-7 資料分析

螢光衰減曲線提供了頻譜所無法得到的資訊。螢光生命期可以提供樣品與週遭環境的光物理及光化學性質。經由 TCSPC 所取得的螢光衰減曲線可利用兩種資料分析軟體進行生命期 (lifetime) 的取得：一種為 Scientist，一種為 FluoFit。

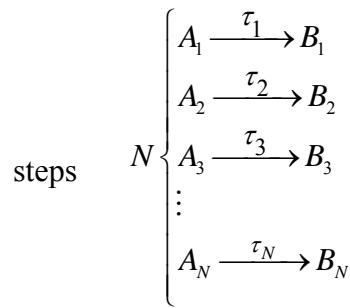
由於激發脈衝本身具有時間的分布且經由儀器造成色散的結果，因此我們所觀測到的螢光衰減曲線  $I(t)$  為儀器相關函數 (instrument response function, IRF)  $G(t')$  及分子相關函數 (molecular response function)  $f(t-t')$  的迴旋積分 (convolution)，如式 2-5 所示。

$$I(t) = \int_{-\infty}^t G(t')f(t-t')dt' \quad (\text{式子 2-5})$$

在 Scientist 軟體中，提供一高斯函數 (Gaussian function) 作為儀器相關函數，在 FluoFit 軟體中則經由偵測光源的散射光求得儀器相關函數進行擬合。另一方面，脈衝寬度並不為一高斯函數 (Gaussian function) 分佈。在螢光生命期很短情況下，利用高斯函數作為儀器相關函數將造成擬合結果的誤差，此時需利用 FluoFit 來進行資料分析，如此才可以在短時間位置的放光時得到好的擬合結果。

分子相關函數可分為平行模型 (parallel model) 及連續模型 (consecutive model)。FluoFit 軟體利用平行模型進行擬合，最多提供四個指數函數的加總來針對螢光衰減曲線進行擬合，Scientist 軟體則可藉由輸入平行或連續模型提供軟體進行擬合。

**(1) 平行模型：**當分子被激發後，電子由  $A_i$  能階經由  $N$  個輻射或非輻射方式緩解到  $B_i$  能階，其生命期為  $\tau_i$ ，此  $N$  個緩解途徑為平行過程，其反應式由  $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$  表示，此時  $i = 1, 2, \dots, N$ ，各代表不同的緩解途徑。



此時，分子相關函數如式 2-6 所示。

$$f_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N A_i(t) = \sum_{i=1}^N a_i \exp(-t/\tau_i) \quad (\text{式子 2-6})$$

此時， $A_i(t)$  為第  $i$  個指數組成的螢光時間表現； $a_i$  為第  $i$  個指數組成的振幅 (amplitude)； $\tau_i$  為第  $i$  個指數組成的衰減時間常數 (decay time coefficient)。



(2) 連續模型：當分子被激發後，電子由  $A$  能階緩解到  $B$  能階，再經由  $B$  能階緩解到  $C$  能階，此連續緩解過程的生命期分別為  $\tau_1$ 、 $\tau_2$ ，其反應式由  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$  表示。

此時，分子相關函數如式 2-7 所示。

$$f_{tot}(t) = A(t) + B(t) \quad (\text{式 2-7})$$

$$A(t) = ae^{-t/\tau_1}; \quad B(t) = \frac{b\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2})$$

此時， $A(t)$  為  $A$  能階的螢光時間表現， $a$  代表振幅， $\tau_1$  為  $A \rightarrow B$  的衰減時間常數； $B(t)$  為  $B$  能階的螢光時間表現； $\tau_2$  為  $B \rightarrow C$  的衰減時間常數。

## 2-8 理論計算

量子化學計算的發展再加上近年來電腦技術的精進，藉由理論計算來模擬分子激發態的軌域及能量已不是一項耗費多時的工作，而量子計算的基礎在於解 Schrödinger equation:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ， $\hat{H}$  是 Hamiltonian operator，將其作用在分子的波函數  $\Psi$  上會得到能量  $E$ ，另外  $\hat{H} = T_e + T_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne}$ ，其中  $T_e$  為電子的動能， $T_N$  為原子核的動能， $V_{NN}$  為原子核間的排斥力， $V_{ee}$  為電子和電子的排斥力， $V_{Ne}$  則為原子核與電子間的吸引力，而根據 Born-Oppenheimer Approximation 原子核相對於電子是靜止不動的，因此在解電子的波函數時假設  $T_N = 0$  及  $V_{NN} = \text{定值}$ 。

理論計算基本上分為三種方式，第一種是經驗式( Empirical )，完全以實驗的參數為計算的依據，用共價鍵的方式解力常數(Force constant)，這常應用在生化領域中模擬分子模型；第二種是半經驗式( Semi-empirical )，需要部份實驗的參數去解 Schrödinger 方程式；最後一種是純粹理論計算的方式，主要有兩種方式達成，一種是高階的全始( ab initio )計算，完全沒有任何實驗的參數作為計算的依據，所以需耗費大量的系統資源與時間；另外一個是密度泛函( density functional theory, DFT )計算，是目前被廣泛使用兼具效率及精確度的計算方法之一。其原本是物理學家用來做固態的計算，後來才應用在化學上。密度泛函計算是在完全沒有任何假設的前提下，純粹以電子的密度來代表電子與電子間的波函數，而計算出來的結果與高階全始計算的結果接近，且耗費的時間只有高階全始計算的  $1/10$ ，雖然密度泛函是個非常方便的計算方法，但實際上必須參考實驗的結果才能知道計算的結果是否正確，如果算不準則將束手無策，不過基本上密度泛函計算還是量子化學計算上最理想的選擇。本論文理論計算的以 2-3 個單體數目代替高分子真正的結構，以減少計算的時間，但整體的原子數量還是很多，因此用半經驗法中的 AM1 來最佳化基態的結構，接著使用依時密度泛函理論( Time-dependent DFT )計算在此結構下的激發態，方法則是 TD B3LYP/6-31+G(d)，B3LYP 代表的是計算的泛函( exchange functional 及 correlation functional)，6-31+G(d) 則代表所使用的基底函數(basis function)，計算出來的結果將與實驗吸收光譜做比對。

## 第三章 結果與討論

我們測量 POTT 、 POTTOT 、 POTPy 、以及 POTPyOT 在三種不同環境下的吸收和螢光光譜，這三種環境分別是溶液態、薄膜、以及 PMMA 薄膜，而 PMMA 可以明顯地降低薄膜裡分子聚集的情形。<sup>31</sup>在 POTPy 和 POTPyOT 的結構中吡啶(Pyridine)降低共軛的程度，因此造成吸收及螢光光譜都比在 POTT 及 POTTOT 中還要藍位移。另外對於 POTT 、 POTTOT 及 POTPyOT 而言，因為噻吩間單鍵的旋轉在此系統中加快  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的速率，這個推論可從比較 POTPy 和 POTPyOT 在溶液和 PMMA 薄膜中結果的比較來說明此過程的重要性。另外薄膜中分子嚴重聚集的情形將加速分子間能量傳遞的過程，並使激發態經由非放光的方式緩解，因而造成螢光的淬熄 (Quenching)，<sup>32</sup>，<sup>33</sup>，<sup>34</sup>這個現象可藉由比較在薄膜和 PMMA 薄膜中的光譜及生命期來加以驗證。

### 3-1 聚噻吩衍生物(POTT、POTTOT)之吸收和螢光光譜

POTT 和 POTTOT 都是由噻吩構成主鍊的共軛有機高分子，兩者間之差別在於側鏈基取代的位置不同，造成立體障礙的不同，如此也直接影響共軛鍊的長度；在化學結構上，POTTOT 的立體障礙大於 POTT，導致 POTTOT 噻吩間的共平面角較大，這將稍微減短共軛鍊的長度，根據盒內粒子定律( Particle in a box )，如式子 3-1 所示：<sup>35</sup>

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N+1) \quad (式 3-1)$$

其中  $N$  為  $\pi$  電子的數目， $L$  為  $\pi$  系統的長度，在此  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

<sup>31</sup> Yan Ren, Yongqiang Dong, Jacky. W.Y. Lam, Ben Zhong Tang, Kam Sing Wong, *Chemical Physics Letters*, **2005**, 402, 468.

<sup>32</sup> C.M. Heller, I.H. Campbell, B.K. Laurich, D.L. Smith, D.D.C.Bradley, P.L. Burn, J.P. Ferraris, K. Müllen, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 5516.

<sup>33</sup> R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg, *Synth. Met.*, **2000**, 114, 61.

<sup>34</sup> B. Xu, S. Holderoft, *Macromol.*, **1993**, 26, 4457.

<sup>35</sup> Hans Kuhn, Horst-Dieter Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*; Weinheim; Wiley-VCH, New York, 2000; pp209.

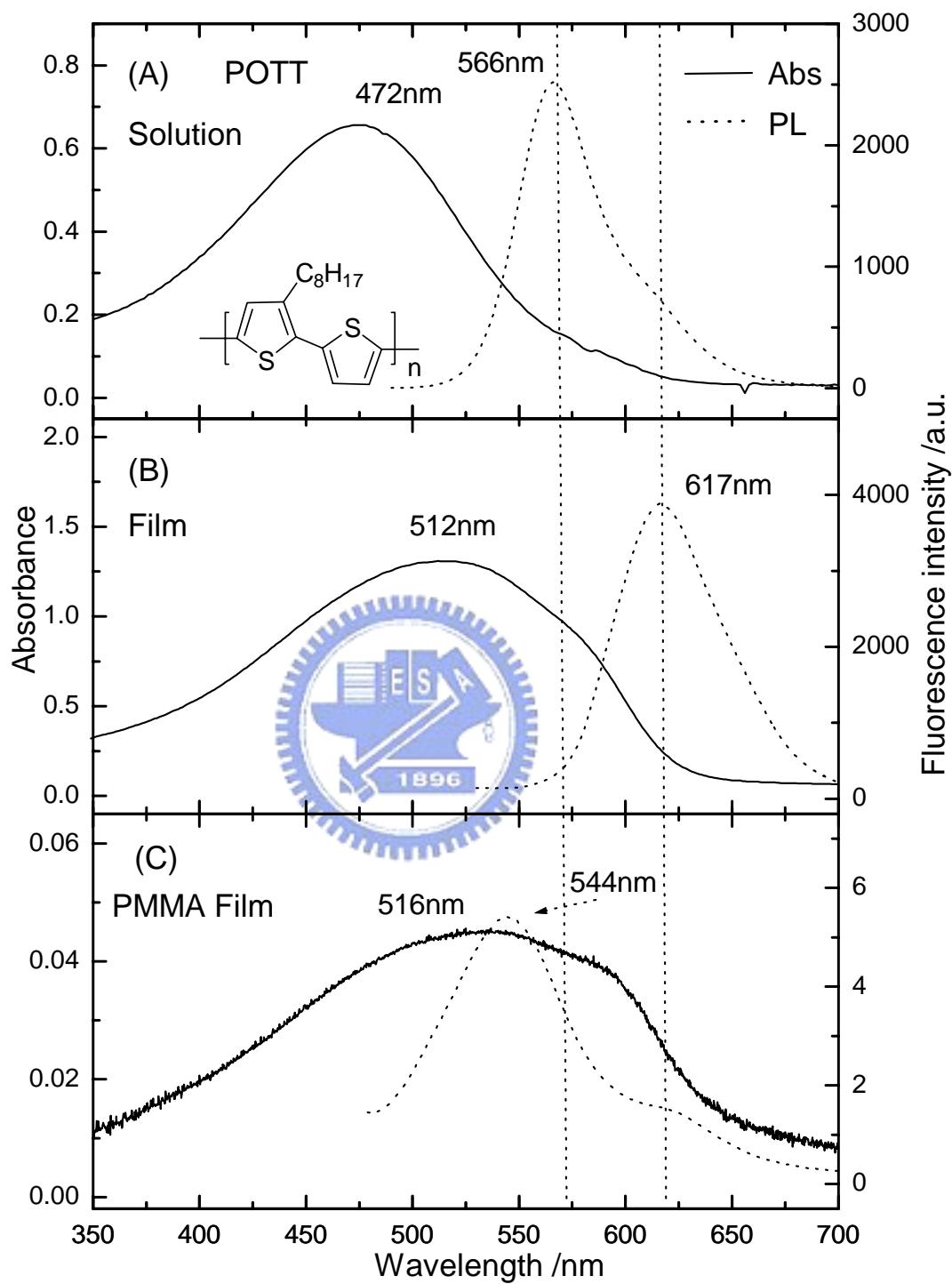


圖 3-1. POTT 在(A)溶液態( $C = 10^{-5}\text{M}$ )、(B)薄膜、以及(C) PMMA 薄膜(1:1000)三個不同環境下的吸收和螢光光譜

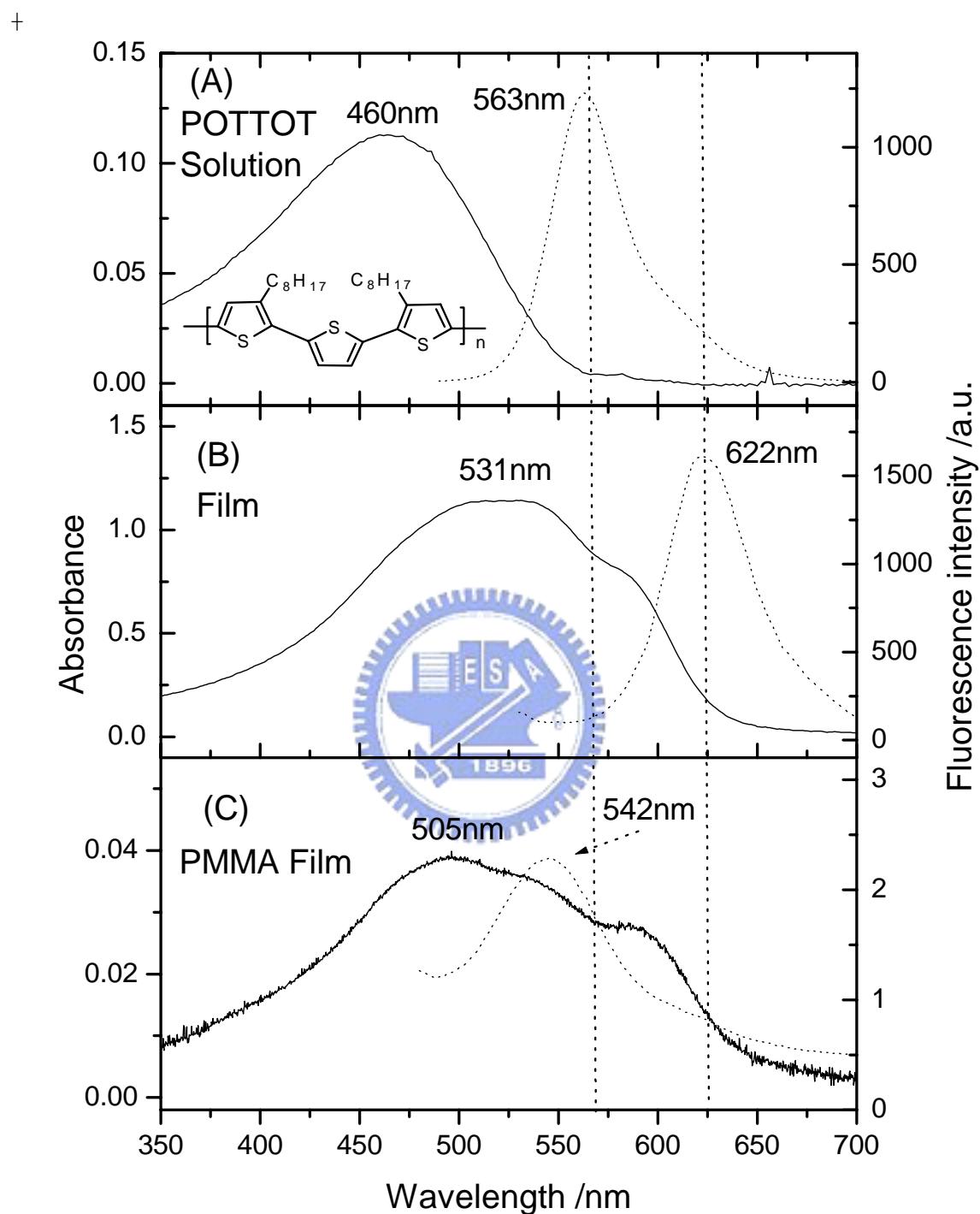


圖 3-2. POTTOT 在(A)溶液態( $C = 10^{-5} \text{M}$ )、(B)薄膜、以及(C) PMMA(1:1000)薄膜三個不同環境下的吸收和螢光光譜

當共軛的長度( $L$ )縮短時，位能差會變大，吸收最大值往短波長移動，即所謂的藍位移(blue shift)。如圖 3-1 (a)及圖 3-2 (a)所示，POTT 在溶液中( $\pi-\pi^*$ )的吸收最大值在 472 nm，然而 POTTOT 則出現在較短波長的位置(460nm)，這表示 POTTOT 在基態的共軛程度確實比 POTT 還要差。<sup>36</sup>在測量螢光光譜方面，POTT 和 POTTOT 在溶液中螢光最大值都是在 565 nm 左右，這表示雖然這兩個高分子在基態的共軛程度不同，但是激發態的放光機制相近，且都在較平面結構下放光。<sup>37</sup>

將 POTT 及 POTTOT 藉由旋轉塗布在玻璃上，由於分子聚集的因素，<sup>38</sup>造成吸收和螢光光譜都比在液態的時候還要紅位移(red-shift)，主要由 J-type 的聚集(J-aggregation)所造成。如圖 3-1 (b)及 3-2 (b)所示，POTT 的吸收由  $\lambda = 472$  nm(solution)紅位移到  $\lambda = 512$  nm(film)，POTTOT 的吸收則由  $\lambda = 460$  nm(solution)紅位移到  $\lambda = 530$  nm(film)，而兩者螢光的位置紅位移到  $\lambda = 620$  nm 左右。

由於分子的聚集不只會嚴重影響光譜的位置，還會明顯地影響螢光的生命期，<sup>39</sup>因此我們利用 PMMA 來分離高分子以降低聚集的程度。如圖 3-1 (c)及 3-2 (c)所示，在 PMMA 薄膜的螢光位置已經比在薄膜時的結果還要藍位移，但因高分子是一種具有長鏈狀的化合物，因此就算是處在 PMMA 薄膜中，還是會出現少部份聚集的情形，導致吸收光譜和在固態薄膜時很相似。螢光光譜方面，在  $\lambda = 620$  nm 左右同樣有聚集分子的螢光，但相對強度的比例已比在薄膜中明顯小了許多。而在 PMMA 薄膜中螢光最大值(540nm)比在溶液態中(560 nm)還要藍位移，主要是因為當高分子由基態被激發到激發態時，不管是在溶液態或混 PMMA 薄膜的環境中，在被激發的一瞬間，其結構都和基態的結構是相同的，<sup>40,41</sup>但是接下來激發態的緩解過程將受到激發態分子週遭環境巨大

<sup>36</sup> M. R. Andersson., M. Berggren, O. Inganans., G. Gustafsson., J. C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. yjertberg, and O. Wennerstrom., *Macromolecules* **1995**, 28, 7525-7529.

<sup>37</sup> Nicolas DiCesare., Michel Belletete., Anne Donat-Bouillud., Mario Leclerc., Gilles Durocher., *Journal of Luminescence*, **1999**, 81, 111-125.

<sup>38</sup> Hans Kuhn, Horst-Dieter Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2000; pp803-805.

<sup>39</sup> S. Panozzo., O. Stephan., and J.-C. Vial., *Journal of Applied Physics*, **2003**, 94, 1693.

<sup>40</sup> Becker, R. S., de Melo, J. S., Macanita, A. L., Pure, F. E., *Appl. Chem.* **1995**, 67, 9.

的影響，而溶液相對於 PMMA 薄膜的環境是比較不受限制的，因此在 PMMA 的環境下，噻吩間單鍵的旋轉或者任何藉由原子核運動而緩解的過程在此時將被限制住，這導致無法從激發態緩解到較平面的結構或較低能量的位置來放光，而在較非平面的結構下(共軛鍵短)或高能量的位置放光，因此放出短波長的螢光( $\lambda = 540 \text{ nm}$ )。

另外 PMMA 薄膜螢光最大值( $\lambda = 540 \text{ nm}$ )比在溶液中還要藍位移( $560\text{nm} - 570\text{nm}$ )，我們也排除是因為在 PMMA 膜中聚集的程度少於在溶液中所造成的結果。我們可由在稀釋溶液中的螢光光譜結果來證實此論點。就如圖 3-3 所示，在稀釋 10 倍( $C = 10^{-6} \text{ M}$ )的溶液中，其所測到的螢光光譜位置還是在  $\lambda = 563\text{nm}$ ，並沒有任何的藍位移，由此實驗的結果證實在 PMMA 薄膜中，螢光光譜的位置比溶液中還要藍位移是因為噻吩間單鍵的旋轉或原子核的運動被限制住，而非 PMMA 膜中聚集的程度少於溶液態。

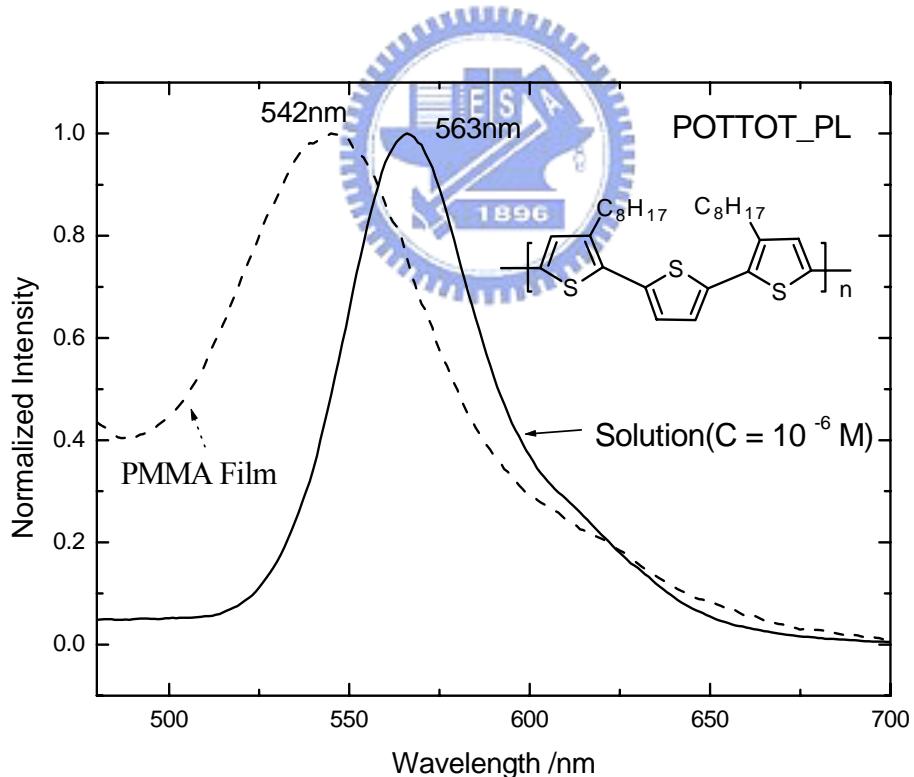


圖 3-3.高分子 POTTOT 溶液稀釋 10 倍( $C = 10^{-6} \text{ M}$ )後與 PMMA 薄膜的螢光光譜圖( $\lambda_{\text{ex}} = 435 \text{ nm}$ )，說明 PMMA 薄膜螢光位置藍位移的原因來自於原子核運動被限制。

<sup>41</sup> Janseen, R. A. J., Smilowitz, L., Sariciftci, N. S., Moses, D., *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1787.

### 3-2 聚噻吩衍生物(POTP<sub>y</sub>、POTP<sub>y</sub>OT)之吸收和螢光光譜

我們也測量另外兩個聚噻吩衍生物 POTPy 和 POTPyOT 的吸收及螢光光譜，這兩個高分子與 POTT 及 POTTOT 最大的不同之處就是在主鏈內混吡啶，因此  $\pi$  電子的共軛就會被部分吡啶打斷。如圖 3-4 所示，POTT 及 POTTOT 的共軛電子可在主鏈上一直連續共軛下去，但是在 POTPy 和 POTPyOT 這兩個高分子， $\pi$  電子的共軛會被侷限在噻吩和吡啶之間，這導致共軛鏈的長度縮短。這個差異將表現在吸收光譜上，POTP<sub>y</sub> 和 POTPyOT 在溶液中吸收的位置比 POTT 及 POTTOT 的結果還要藍位移。如圖 3-5(A) 和圖 3-6(A) 所示，POTP<sub>y</sub> 在溶液中吸收最大值是 365 nm，而 POTPyOT 的吸收最大值是 395 nm。而 POTPy 的位置比 POTPyOT 的位值還要更藍位移約 30 nm，主要是因為 POTPy 的  $\pi$  電子只在一個噻吩和一個吡啶之間共軛，如圖 3-4 所示，然而 POTPyOT 的  $\pi$  電子則是在二個噻吩及一個吡啶之間共軛，多共軛一個噻吩，導致共軛的長度比較長，因此在吸收的位置為較長波長。

我們將這兩個高分子(POTP<sub>y</sub> 和 POTPyOT)藉由旋轉塗布在石英片上，雖然從 POTPy 薄膜的吸收光譜並沒有看到像 POTT 及 POTTOT 因分子聚集而有顯著的紅位移，但這並不表示能排除分子聚集的情形，因為從螢光的結果還是可以明顯看到分子聚集造成影響。如圖 3-5(B) 所示，POTP<sub>y</sub> 的螢光最大值在溶液中(420 nm)比在薄膜中(500 nm)還要紅位移。同樣地，對於 POTPyOT 薄膜而言，如圖 3-6(B) 所示，吸收的位置由  $\lambda = 397$  nm 紅位移到  $\lambda = 415$  nm，此現象表示有 J-type 聚集的形成；而螢光放光最大值則是由  $\lambda = 464$  nm 紅位移到到  $\lambda = 515$  nm 的位置。

由於在薄膜中分子嚴重的聚集，因此我們利用壓克力來隔離高分子。在螢光光譜的量測方面，POTP<sub>y</sub> 在 PMMA 薄膜的螢光最大值和在溶液時的位置差不多，大約在  $\lambda = 420$  nm 左右；POTP<sub>y</sub>OT 混壓克力薄膜之螢光最大值是 477 nm，這也接近在液態中的位置( $\lambda = 464$  nm)，此現象表示在 PMMA 中確實有效降低分子聚集的影響，不過就算混成壓克力薄膜，我們還是沒有完全隔離每個高分子，因此還是會有些微的分子聚集，這個部份在討論動力學過程中勢必要被考慮進去。

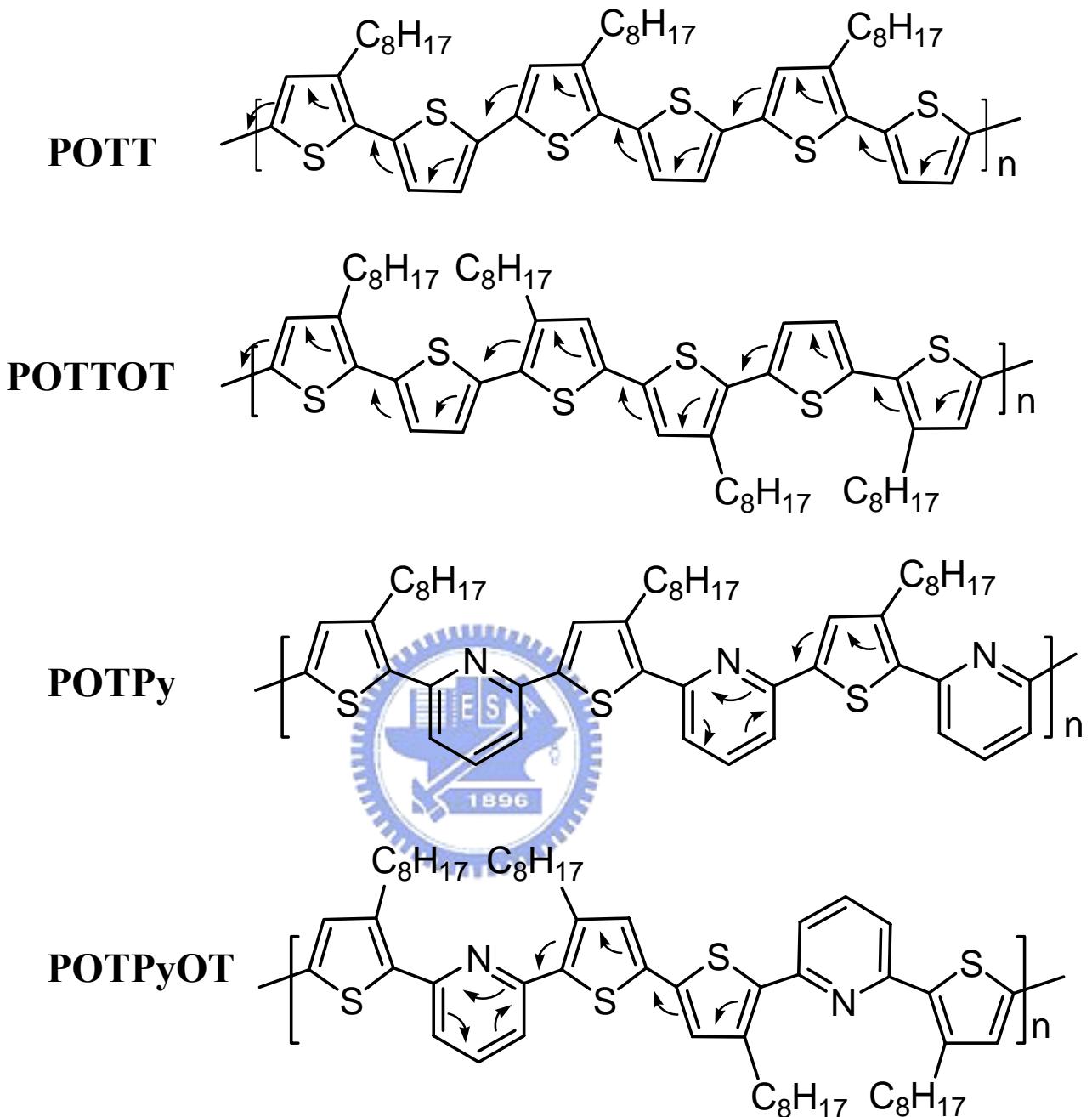


圖 3-4. 聚噻吩衍生物  $\pi$  電子共軛示意圖，POTT 及 POTTOT 整條主鏈可以連續共軛，POTPy 及 POTPyOT 則只能在噻吩及吡啶間共軛，尤其是 POTPy 共軛的長度是最短的。

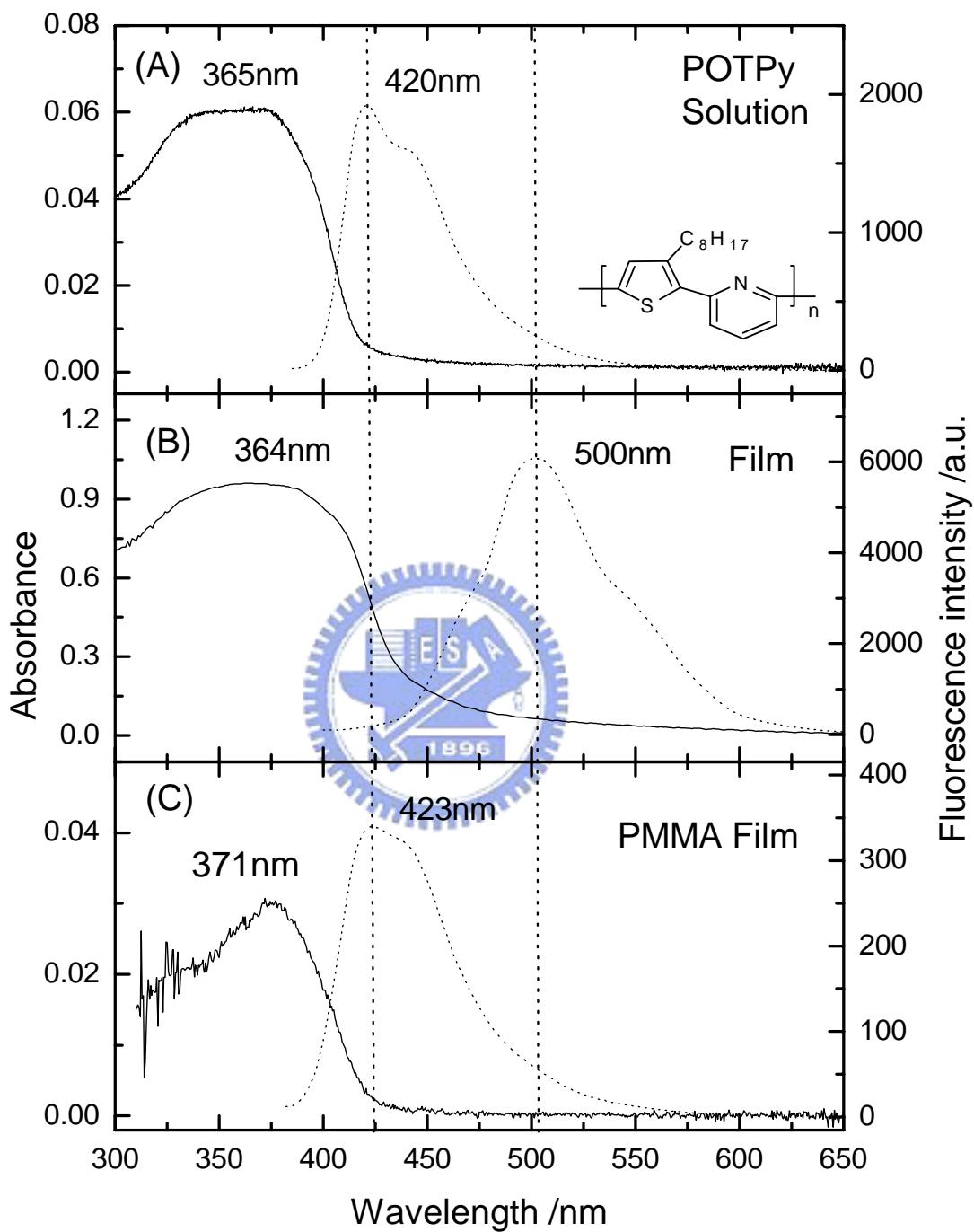


圖 3-5 . POTPy 在(A)溶液態( $C = 10^{-5}M$ )、(B)薄膜、以及(C)PMMA 薄膜三個不同環境下的吸收和螢光光譜。

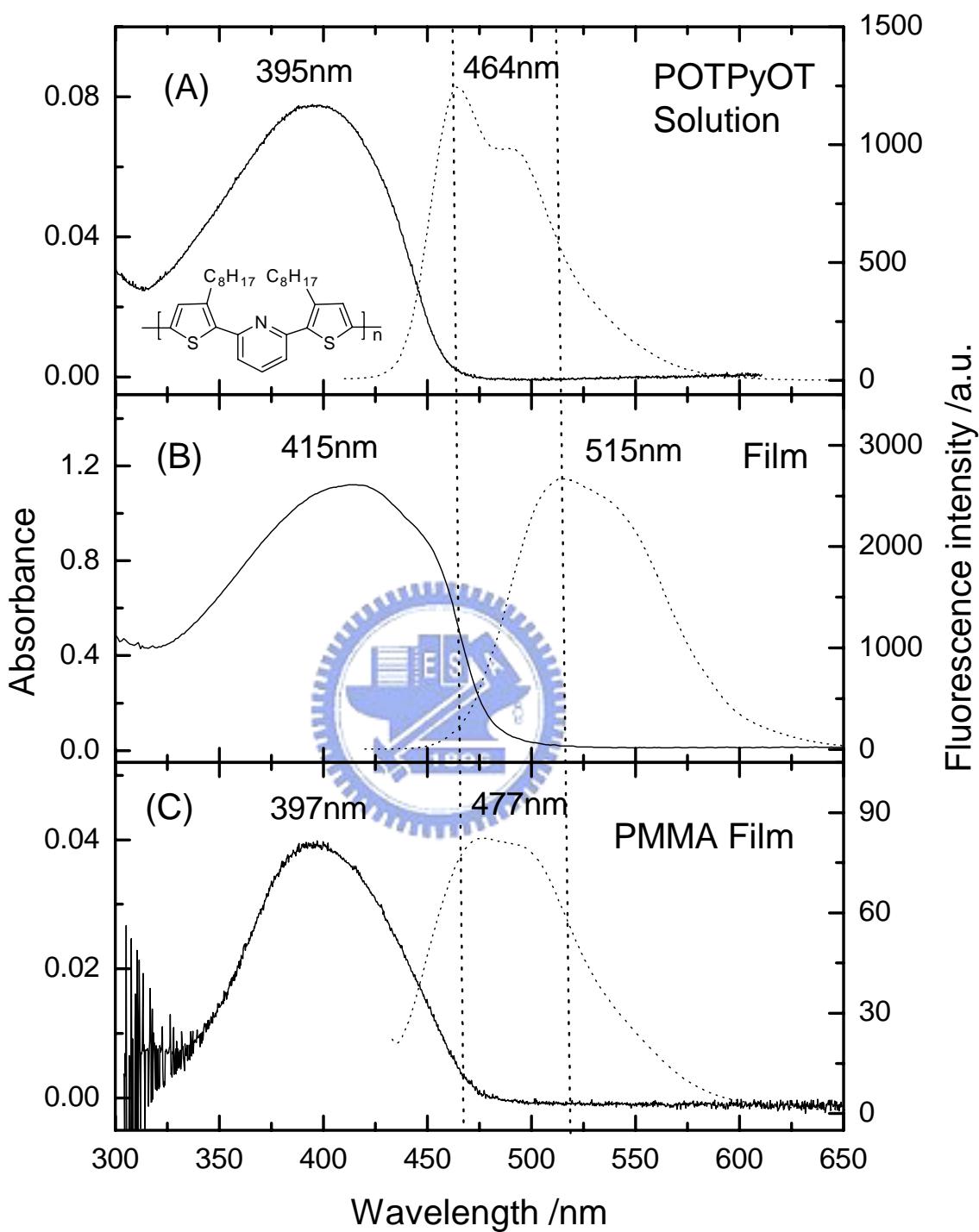


圖 3-6. POTPyOT 在(A)溶液態( $C = 10^{-5}M$ )、(B)薄膜、以及(C)PMMA 薄膜三個不同環境下的吸收和螢光光譜。

### 3-3. 聚噻吩衍生物(POTT、POTTOT)在溶液中的瞬態螢光光譜

我們利用時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的測量，以雷射光源激發溶在氯仿的溶液中的 POTT 及 POTTOT，將分子激發到  $S_1$  激發態的位置上，了解高分子由激發態緩解到基態的光物理。

由於 POTT 及 POTTOT 的共軛主鏈都是由噻吩構成，差異只在側鍊基，因此兩者在激發態的動力學非常類似，如圖 3-7 所示。彼此生命期的值幾乎都一樣，就如圖 3-9 所示。我們激發的波長是 480 nm，偵測螢光範圍從 500 nm 到 700 nm。圖中所示為偵測的波長由短波長至長波長時，我們發現瞬態螢光光譜著生命期越來越長，一直到約 580 nm 左右，在此波長之後所偵測的波長之結果都與 580 nm 差不多。因此我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，而使用動力學模型為連續模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ )，適用在波長範圍位 500 nm 到 540 nm，而在波長 540 nm 之後只需要單一指數的衰減過程就可以描述的很好。POTT 及 POTTOT 擬合結果如表 3-1 及圖 3-9 所示，時間常數  $\tau_1$  小於儀器相關函數，無法利用時間相關單光子計數系統進行解析，我們認為  $\tau_1$  是  $S_1$  之高能階經 FC 緩解或振動緩解(Vibration Relaxation)到  $S_1$  之低能階的過程；而時間常數  $\tau_2 = 0.6\text{ns}$ ，我們認為是  $S_1$  激發態經由系統間轉換的衰減常數。<sup>42,43,44</sup>

---

表 3-1. POTT<sup>a</sup> 及 POTTOT<sup>a</sup> 氯仿溶液的 TCSPC 擬合結果

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ps)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
500–540	< 60	0.6
560–700		0.6

<sup>a</sup> 激發波長為 480 nm

---

<sup>42</sup> Mathias Theander and Olle Inganäs, Wendimagen Mammo, Thomas Olinga, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7771-7780.

<sup>43</sup> G. Rumbles , I.D.W. Samuel ,L. Magnani ,K.A. Murray ,A.J.DeMello ,B. Crystall ,S.C. Moratti ,B.M.Stone , A.B. Holmes ,R.H. Friend , *Synthetic Metals*, **1996** ,76, 47-51.

<sup>44</sup> B. Kraabel , D. Moses, A. J. Heeger, *J.Chem. Phys.* **1995**, 103, 5102.

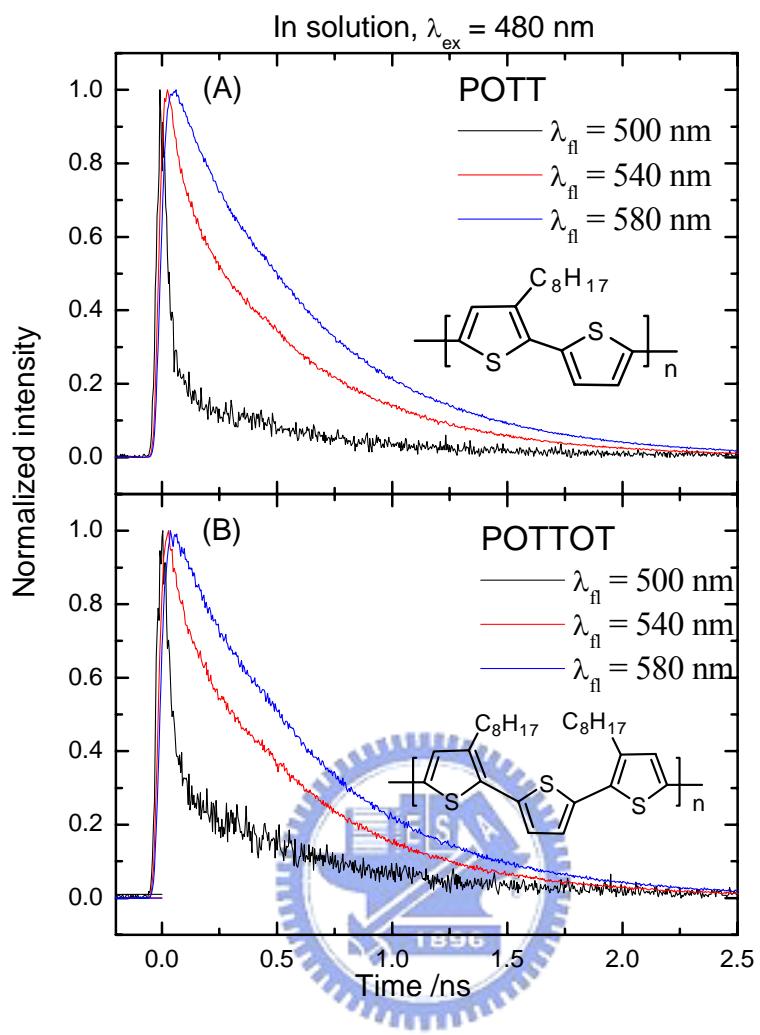


圖 3-7. 高分子(A) POTT 和(B)POTTOT 在溶液中的時間-解析螢光光譜，偵測不同波長的瞬態光譜。

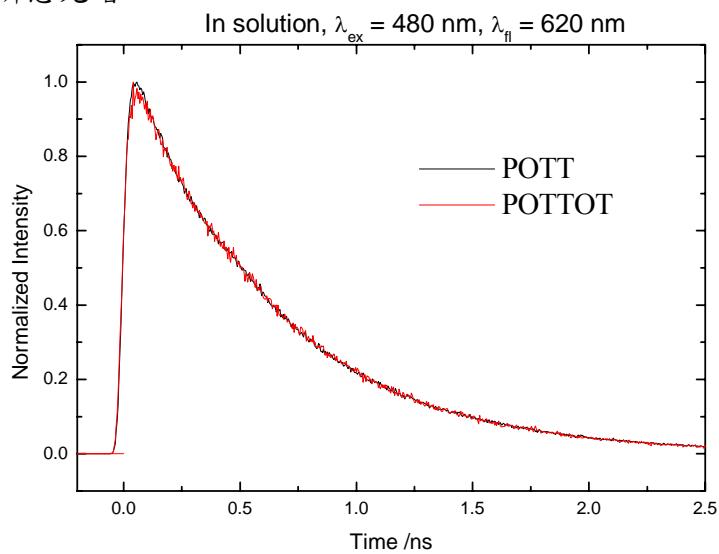


圖 3-8. POTT 及 POTTOT 在偵測波長同為  $\lambda_{\text{fl}} = 620 \text{ nm}$  時，兩者生命期完全相同。

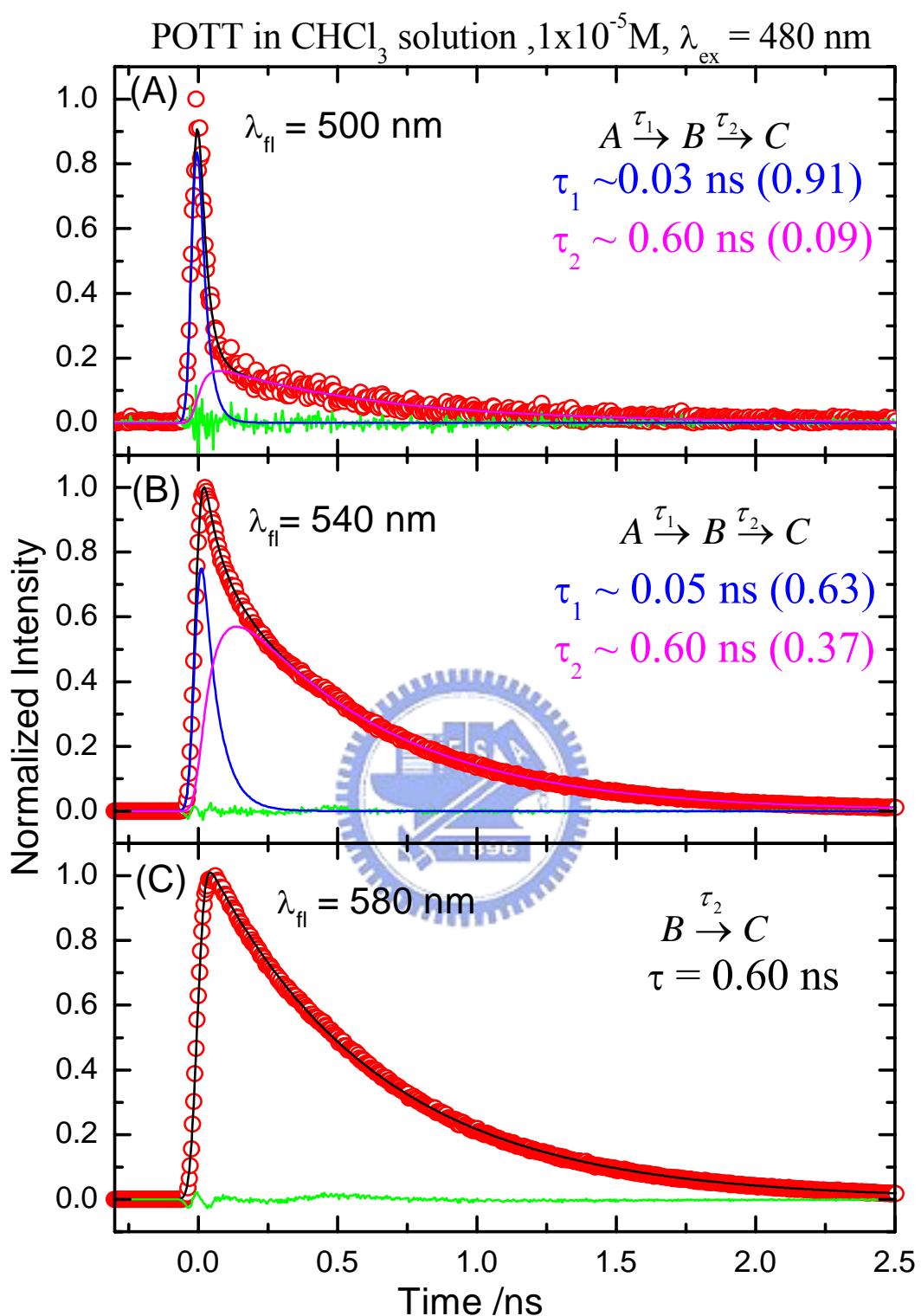


圖 3-9 . POTT 溶液在偵測波長為(A)500 nm、(B)540 nm 及(C)580 nm 的時間解析螢光光譜，圖中所示為擬合的結果。

### 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

由於受到分子聚集的影響，導致在薄膜中吸收和螢光都有明顯的紅位移，研究的結果顯示， $S_1$  激發態的生命期受到嚴重的影響，導致所有偵測波長的生命期都遠短於在溶液態得到的生命期，<sup>45</sup>分子間能量傳遞速率的快慢和分子的堆疊緊密程度有很大的關係。激發態的能量會由高能量往低能量傳遞，而聚集的分子是相對較低能量分子，因此單體被激發之後，能量將會由單體的激發態傳到聚集的分子，<sup>46</sup>並且大部份以非放光的方式去活化，造成螢光效率的降低，以及放光色調的偏差。<sup>47</sup>此現象對應用在元件上將會是個很大的問題，所以為了控制分子間的堆疊的距離，一種方式是直接在分子的結構上做修飾，一般都是將側鏈基換成立體障礙大的取代基，<sup>48</sup>另外一種方式就是將分子混合壓克力材料，藉由 PMMA 直接隔離分子，在我們的實驗中使用方式的是屬於後者。

我們利用 PMMA 來隔離高分子，從螢光光譜看到 PMMA 薄膜螢光最大值相對於薄膜顯著地藍位移，如圖 3-1(C)和圖 3-2(C)所示，然而在螢光波長 620 nm 左右還是存在著些許因聚集分子造成的影響。在時間解析螢光光譜的結果，如圖 3-10 所示，偵測波長在 520 nm 到 580 nm 之間的生命期長於 600 nm 到 700 nm 得到的結果。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，結果如表 3-2 所示，偵測波長在 520 nm 到 580 nm 之間只需要用單一指數進行擬合，時間常數  $\tau = 0.5$  ns，和溶液中的時間常數  $\tau_2 = 0.6$  ns 非常接近，我們推測是  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程。然而偵測波長 600 nm 到 700 nm 所使用動力學模型必需為平行模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ )才可完整擬合。其中時間常數  $\tau_1 = 80$  ps，主要是來自於能量傳遞給聚集分子的過程。另外時間常數  $\tau_2 = 0.5$  ns 是  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程。

將溶液、薄膜及 PMMA 薄膜依不同波長作比較，在偵測波長分別為 520 nm、560 nm 及 620 nm。如圖 3-11 及圖 3-12 所示，PMMA 薄膜在偵測短波長為 520 nm 時的生命期比溶液還要長。另外溶液在偵測短波長時之快的緩解過程( $\tau_1$ )在 PMMA 薄膜中並

<sup>45</sup> Arvydas Ruseckas, Ebinazar B. Namdas, Tapan Ganguly, Mathias Theander, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, Olle Inganäs, and Villy Sundström, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 7624.

<sup>46</sup> Kang-Yung Peng, Show-An Chen, Wun-Shain Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11388.

<sup>47</sup> Aiping Yang, Masami Kuroda, Yotaro Shiraishi, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8442.

<sup>48</sup> Rahmat H., Akihiko F., Masanori O., Katsumi Y., *J. Appl. Phys.* **2001**, 40, 7103.

未顯現，這說明在溶液中存在之 FC 緩解過程困在 PMMA 中，原子核的運動被限制住而無法達成。而 PMMA Film 在偵測波長 560 nm 的結果與溶液態非常類似，但是因無法完全去除分子聚集，因而偵測長波長 620 nm 的生命期反而減少，出現一個時間常數 80ps 為分子聚集的過程，這與在薄膜中聚集非常嚴重時所看到螢光淬息非常有效的結果是相當一致的。

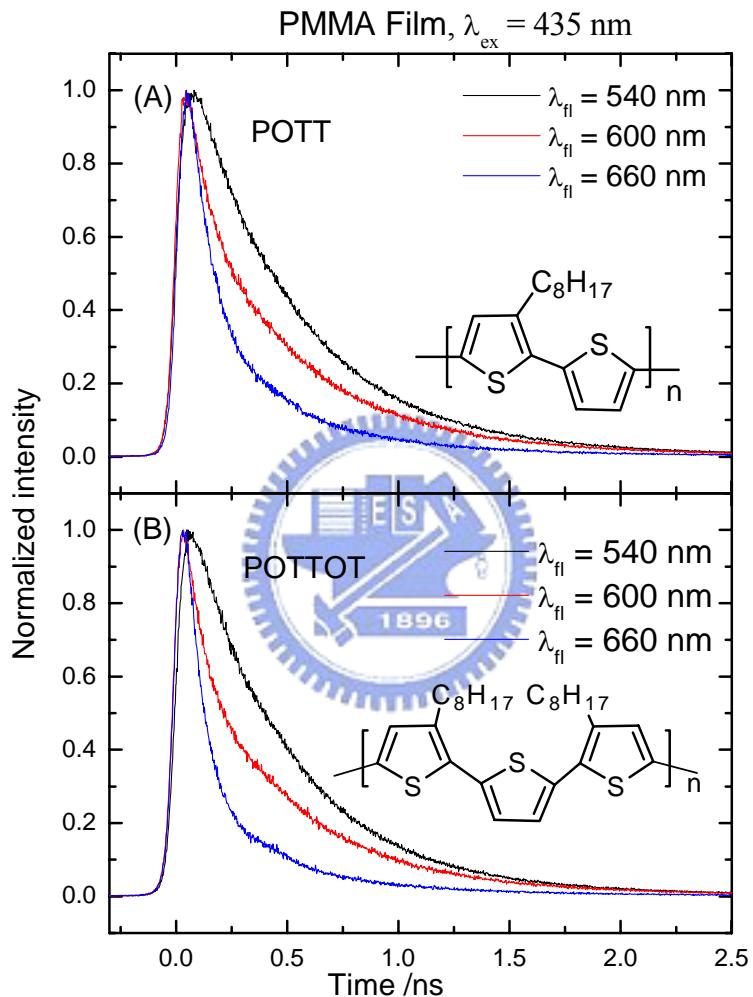


圖 3-10 (A)POTT 及(B)POTTOT 混 PMMA(1:1000)薄膜的時間解析螢光光譜。

表 3-2. POTT<sup>a</sup> 及 POTTOT<sup>a</sup> 混 PMMA 薄膜 TCSPC 擬合結果

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
500–540		0.52
560–700	0.08	0.52

<sup>a</sup> 激發波長為 435 nm

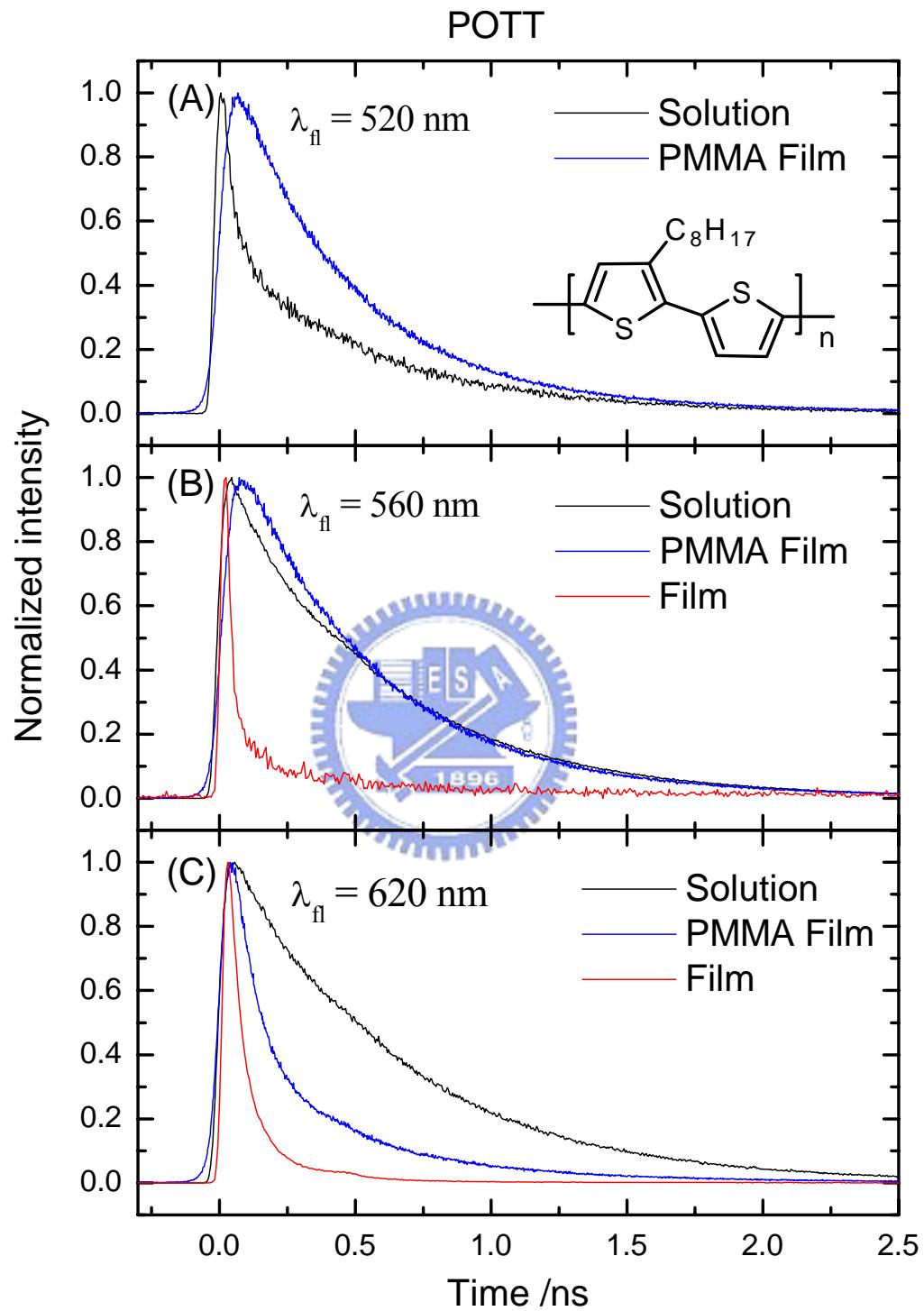


圖 3-11. POTT 在不同環境下的時間解析螢光光譜比較圖，偵測波長為(A)520 nm、(B)560 nm 及(C)620 nm。

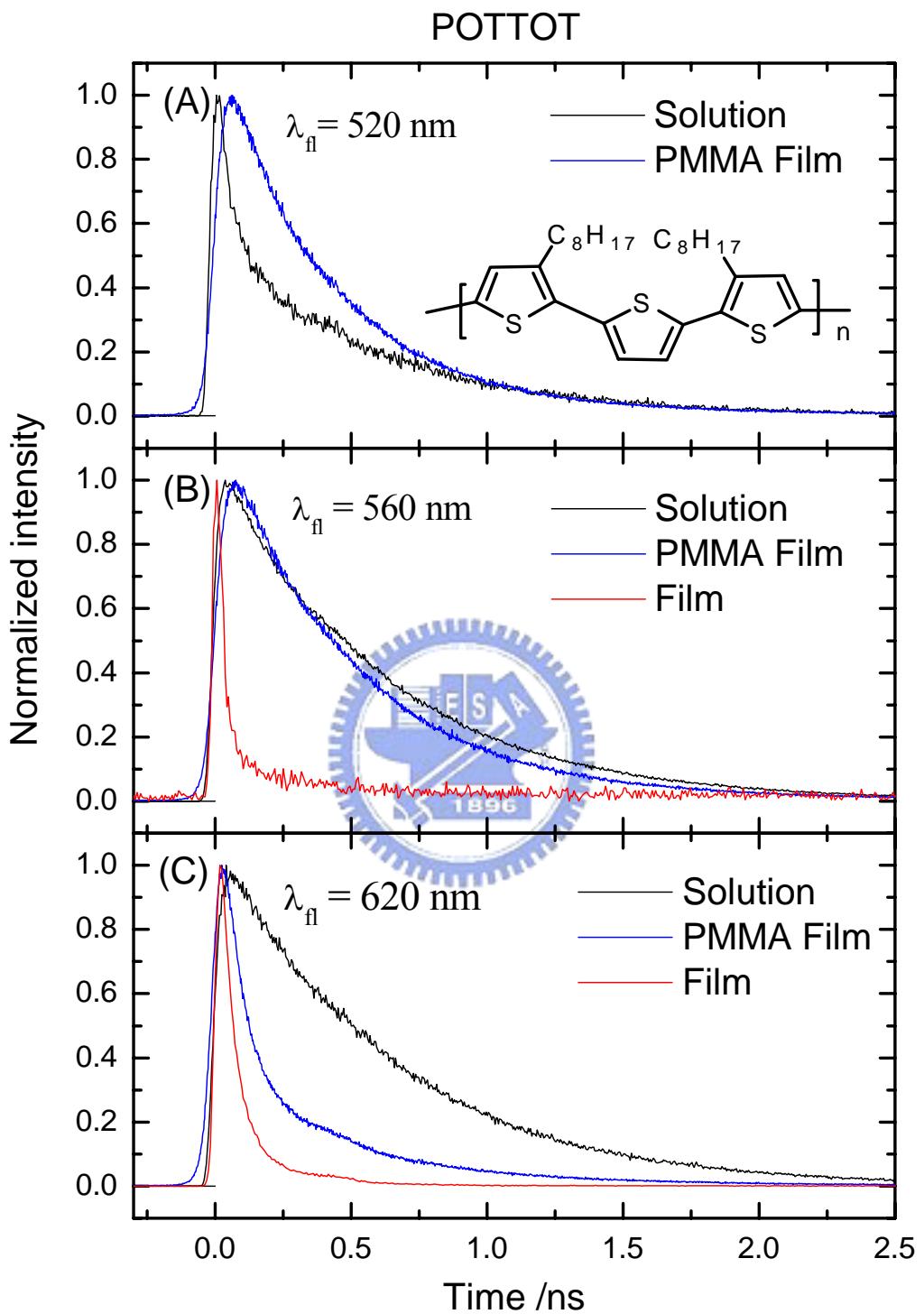


圖 3-12. POTTOT 在不同環境下的螢光解析螢光光譜比較圖，偵測波長為(A)520 nm、(B)560 nm 及(C)620 nm。

### 3-5. 聚噻吩衍生物(POTP<sub>y</sub>、POTP<sub>y</sub>OT)溶液的瞬態螢光光譜

POTP<sub>y</sub> 和 POTPyOT 是在聚噻吩主鏈以吡啶修飾，所以其溶液的吸收及螢光光譜相對於 POTT 和 POTTOT 都藍位移許多，我們藉由時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的量測，目地是了解 POTPy 和 POTPyOT 在 S<sub>1</sub> 激發態的緩解過程。

#### (1) POTPyOT 在溶液中的瞬態螢光光譜

POTP<sub>y</sub>OT 與 POTPy 結構上最大的不同處在於，POTP<sub>y</sub>OT 的主鍊上具有相鄰的噻吩而 POTPy 沒有，如此的差異性除了造成 POTPyOT 吸收及螢光位置都比 POTPy 的結果還要紅位移(參見圖 3-5 及 3-6)，另一方面還將在激發態的緩解過程中扮演重要的角色。我們藉由 405 nm 的二極體雷射激發在氯仿溶液( $C = 10^{-5} M$ )中的 POTPyOT 到激發態，且偵測的螢光波長從 420 nm 到 700 nm，如圖 3-13 所示，我們發現隨著偵測波長的增加，其螢光生命期有逐漸增長的趨勢。

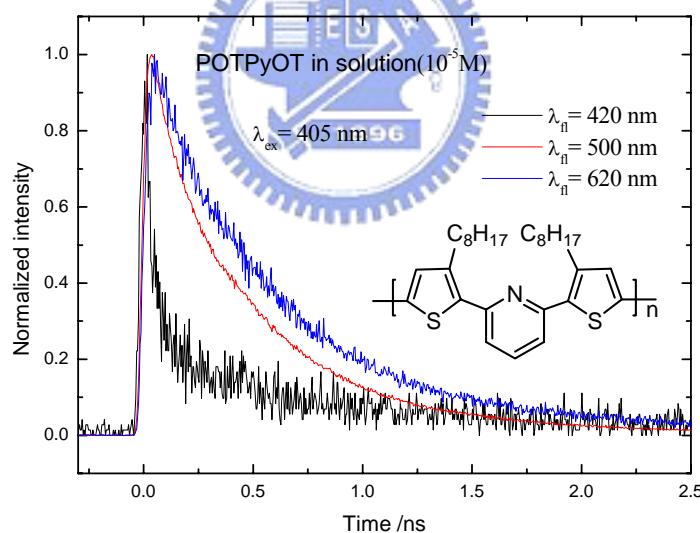


圖 3-13. POTPyOT 在溶液( $C = 10^{-5} M$ )中之時間解析螢光光譜量測的結果。

我們利用 Scientist 軟體對 POTPyOT 溶液的數據進行處理時，在偵測波長從 420 nm 到 580 nm 波長範圍內之瞬態光譜，適用用連續模型進行擬合( $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ )，然而偵測波長由 600 nm 到 700 nm 的波長範圍內，其擬合的模型則是使用單一指數衰減函數就可完整描述。關於擬合的結果如表 3-3 及圖 3-14 所示，結果顯示時間常數

$\tau_1 = 0.03 \text{ ns} - 0.14 \text{ ns}$ ，我們推測  $\tau_1$  是由  $S_1$  之高能階經 FC 緩解或振動緩解到  $S_1$  之低能階的過程所造成；另外時間常數  $\tau_2 = 0.6 \text{ ns}$ ，其主要是由於  $S_1$  激發態經由系統間轉換到  $T_2$  激發態的過程所造成。

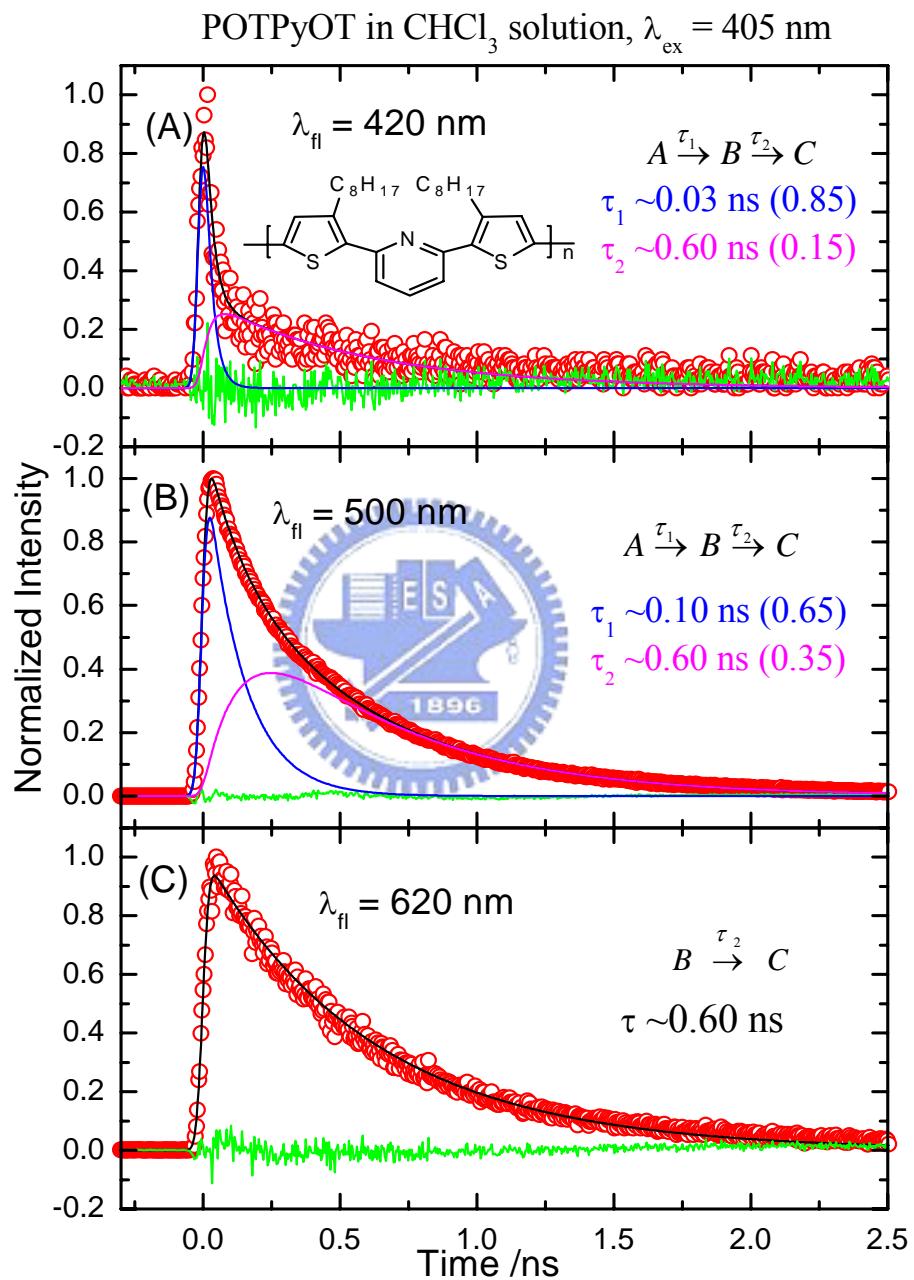


圖 3-14. POTPyOT 溶液的時間解析螢光光譜，偵測波長為(A)420 nm、(B)500 nm 及 (C)620 nm，圖中所示為擬合的結果。

表 3-3. POTPyOT<sup>a</sup> 溶液的 TCSPC 擬合結果

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
420–580	0.03–0.10	0.6
600–700		0.6

<sup>a</sup> 激發波長為 405 nm

## (2) POTPy 在溶液中的瞬態螢光光譜

首先我們將溶在氯仿溶液( $C = 10^{-5}M$ ) 中的 POTPy 藉由波長 375 nm 的二極體雷射激發到  $S_1$  激發態，然後偵測波長由 400 nm 到 530 nm 的瞬態光譜，其結果如圖 3-15 所示隨著偵測波長的增加，POTPy 氯仿溶液的螢光生命期反而是減少的趨勢。這樣的現象類似我們測量薄膜的瞬態螢光光譜之結果。這樣的趨勢若發生在固態薄膜可以將其歸因於分子的聚集，現在我們為了確定由 POTPy 溶液( $C = 10^{-5}M$ )得到的瞬態螢光光譜結果並不受到分子聚集的影響。因此我們將 POTPy 氯仿溶液再稀釋 10 倍( $C = 10^{-6}M$ )之後，以相同的激發波長激發 POTPy 到  $S_1$  激發態，並且偵測其瞬態螢光光譜。我們發現此溶液中偵測不同波長的螢光生命期之趨勢還是和濃度為  $10^{-5}M$  時一樣，如圖 3-16 所示兩者螢光生命期的值完全相同，所以由此實驗結果我們可以排除分子聚集這個因素。

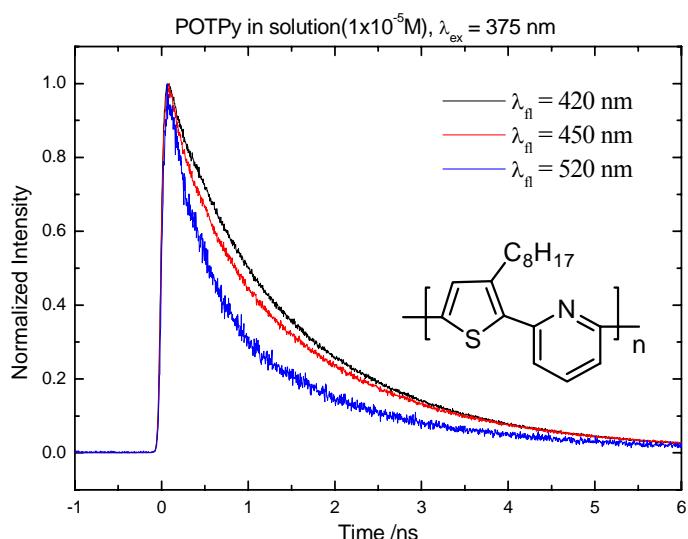


圖 3-15. POTPy 溶液( $C = 10^{-5}M$ )時間解析螢光光譜量測的結果

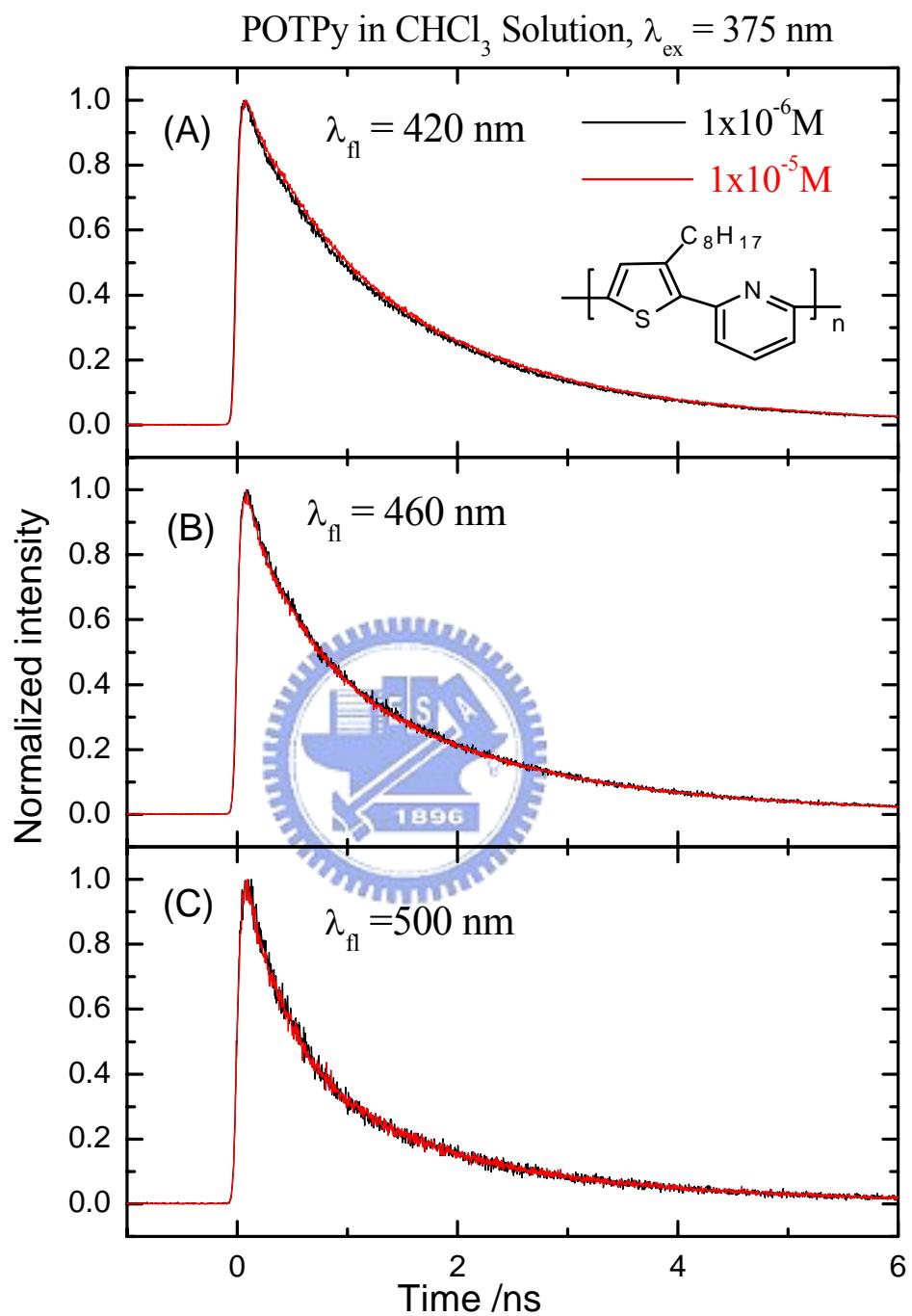


圖 3-16. POTPy 在不同濃度  $10^{-5}\text{M}$  及  $10^{-6}\text{M}$  溶液中偵測波長為(A)420 nm、(B)460 nm 及(C)500 nm 的解析螢光光譜，其比較結果如圖所示。

由觀測到的現象，我們可以確定測量到的結果不具有分子間能量傳遞的過程，而是只有 POTPy 本身在激發態的緩解過程。我們使用平行模型對偵測到的瞬態光譜進行擬合 ( $A \xrightarrow{\tau_1} B$  及  $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ )。擬合的結果如表 3-4 及圖 3-17 所示，時間常數  $\tau_1$  的值隨著偵測波長的增加，由原本 0.6 ns 到 0.5 ns 左右，其振幅的比例卻由 0.4 增加到 0.7，而時間常數  $\tau_2$  的值沒有太大的改變，約 1.9 ns – 2.0 ns，但是所佔的比例由 0.6 降低到 0.3，這說明了偵測的能隙越小，偵測到  $\tau_1$  的比例越多。

表 3-4. POTPy<sup>a</sup> 溶液 TCSPC 擬合結果

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
400–530 nm	0.6–0.5 ns	1.9–2.0 ns
振幅比例的變化	0.4–0.7	0.6–0.3

<sup>a</sup> 激發波長為 375 nm

根據其他相關參考文獻的研究顯示，<sup>49</sup>有些共軛高分子或共軛分子在  $S_1$  激發態的緩解過程中，能量由  $S_1$  激發態傳到  $S_0$  基態，也就是系統內轉換 (IC) 的過程將佔有重要的比例。而這些高分子及分子的化學結構雖然不同，但都具有共軛的主鏈結構不易大幅度改變的特性 (例如：轉動)，<sup>50</sup>所以激發態與基態的結構將不會有巨大的差異，這導致激發態的某個模式(mode)與基態產生偶合，使得系統內轉換更有效率。以 Azulene 為例子，<sup>51</sup>文獻顯示當碳-碳鍵進行擴張，也就是整個環進行擴張運動時，將促使  $S_1$  激發態與  $S_0$  基態產生一個位能圓錐的交叉點 (Conical Interscetion) 簡稱 CI。就像是位能面上的一個漏斗，當  $S_1$  激發態的能量到達此交叉點時，將會以很快的速率 (約 ps) 直接由  $S_1$  傳到  $S_0$ ，因此  $S_1$  的生命期比  $S_2$  的生命期 (2 ns) 還要短很多，在  $S_2$  放光的量子效率則比  $S_1$  還要高，這是一個反 Kasha's 規則 (anti-Kasha's rule) 的例子。<sup>52</sup>

<sup>49</sup> Yi-Fang Huang, Hsin-Liang Chen, Joseph W. Ting, Chien-Shiun Liao, Randy W. Larsen, Wunshain Fann, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9619–9622.

<sup>50</sup> J. Seixas de Melo, H.D. Burrows, M. Svensson, M. R. Andersson, A. P. Monkman, *Journal of Chemical Physics*, **2003**, 118, 1550.

<sup>51</sup> Eric W.-G. Diau, Steven De Feyter, Ahmed H. Zewail, *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110, 9785.

<sup>52</sup> Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp148.

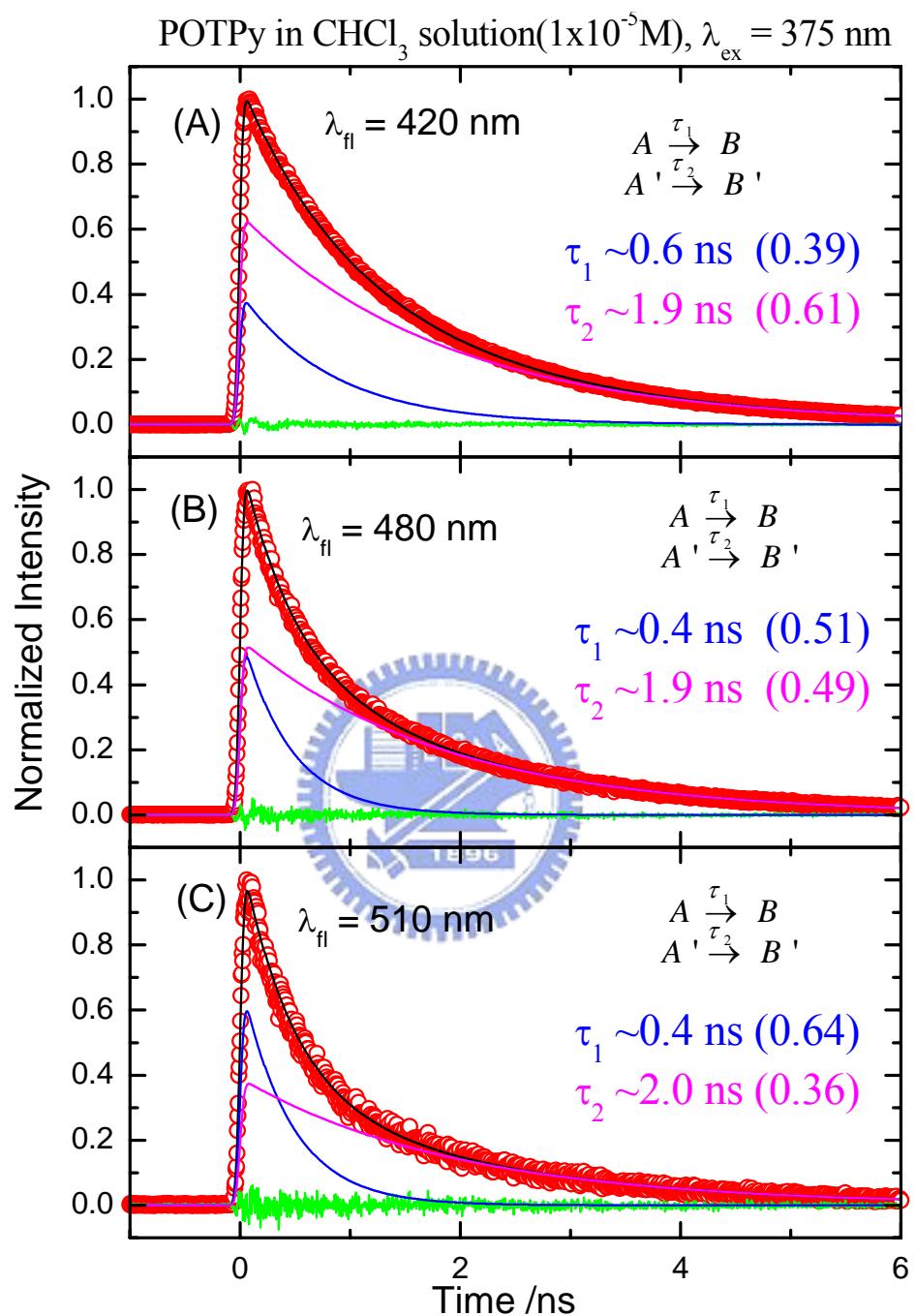


圖 3-17 . POTPy 溶液在偵測波長為(A)420 nm、(B)480 nm 及(C)510 nm 之時間解析螢光光譜，圖中所示為擬合的結果。

根據以上這些文獻所做的研究，我們可用來解釋 POTPy 氯仿溶液在時間解析螢光光譜得到的結果。擬合的結果顯示時間常數  $\tau_1 = 0.6\text{--}0.5\text{ ns}$ ，如表 3-3 所示。另外由於我們激發的能量 ( $\lambda_{\text{ex}} = 375\text{ nm}$ ) 還不足以直接到達 CI，如圖 3-18 所示，因而不會偵測到跨越 CI 的過程，因為若偵測到經由 CI 而緩解過程的速率都在小於 ps 內就完成，而我們偵測到 POTPy 之系統內轉換過程為 800 ps–400 ps 的時間範圍。而當偵測波長愈長，偵測的能隙越小時，系統內轉換過程就愈快且觀測到的比例也越高，我們因而推測這個現象是來自於環的擴張運動導致  $S_1$  位能面與  $S_0$  位能面的間距減小所致。而由於環的擴張運動是一種原子核的運動，其會受到外圍環境之障礙程度的影響，當 POTPy 混 PMMA 形成薄膜時，此時原子核的運動將被限制住，我們將從混 PMMA 薄膜的時間解析螢光光譜結果來驗證此假設(參見章節 3-6)。

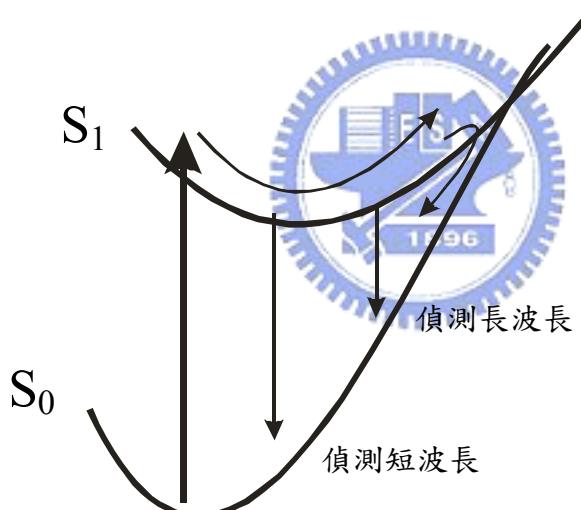


圖 3-18. POTPy 進行系統內轉換的示意圖，因  $S_0$  與  $S_1$  位能圓錐的交叉點( Conical Interscetion)在很高能量的位置，我們激發的能量 ( $\lambda_{\text{ex}} = 375\text{ nm}$ ) 為較低的位置，因而不會偵測到跨越此點的過程，而是偵測到較慢的系統內轉換過程 ( $S_0$  到  $S_1$ )。

在 POTPy 溶液的擬合結果中還有另一個時間常數為  $\tau_2 = 1.9\text{--}2.0\text{ ns}$ ，我們推測  $\tau_2$  是  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程，值得注意的是在 POTPy 溶液中的結果(1.9–2.0ns)比在 POTT、POTTOT 及 POTPyOT 中得到的結果(0.6 ns)還要長。

### (3) POTPy、POTPyOT、POTT 及 POTTOT 在溶液中生命期之比較

這四種高分子它們之間最大的差異性在於 POTPy 的化學結構中不具有沒有相鄰的噻吩結構，當我們將 POTT、POTTOT 、POTPyOT 和 POTPy 在氯仿溶液中的瞬態光譜做比較後，結果發現在 POTPy 中  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程(1.9–2.0 ns)遠慢於其他三種高分子得到的結果(0.6 ns)，這也使 POTPy 整體的螢光生命期比其它三者得到的結果還要長，就如圖 3-19 所示。另外值得一提的是，在 POTPyOT 結構中雖然也具有吡啶，但是其螢光生命期的大小與 POTT、POTTOT 相近，且都小於在 POTPy 得到的結果。

關於這樣的現象，有文獻顯示出噻吩間單鍵的旋轉將加速  $S_1$  到  $T_2$  系統間轉換的過程，<sup>53,54</sup>在此我們將利用這樣的一個假設來說明我們得到的結果；由於在 POTPy 中的化學結構裡並沒有相鄰的噻吩結構，也就沒有噻吩間單鍵的旋轉來加速系統間轉換的過程，因此在 POTPy 中的系統間轉換過程才會比 POTT 及 POTTOT 還要慢，這樣的推測可以由 POTPyOT 和 OTTOT( POTTOT 的單體)分別在溶液態及 PMMA 薄膜實驗中所得到的結果來加以驗證(參見章節 3-6 及 3-7)。接下來的章節將介紹 POTPy 和 POTPyOT 在薄膜及 PMMA 薄膜中之激發態動力學結果，目的是瞭解這兩種高分子在受到週遭 PMMA 束縛活動之後，其激發態緩解所受到的影響。

<sup>53</sup> W. Paa, J.-P. Yang, S. Rentsch, *Appl. Phys. B*, **2000**, 71, 443.

<sup>54</sup> Nicolas DiCesare, Michel Belletete, Anne Donat-Bouillud, Mario Leclerc, Gilles Durocher, *Journal of Luminescence*, **1999**, 81, 111.

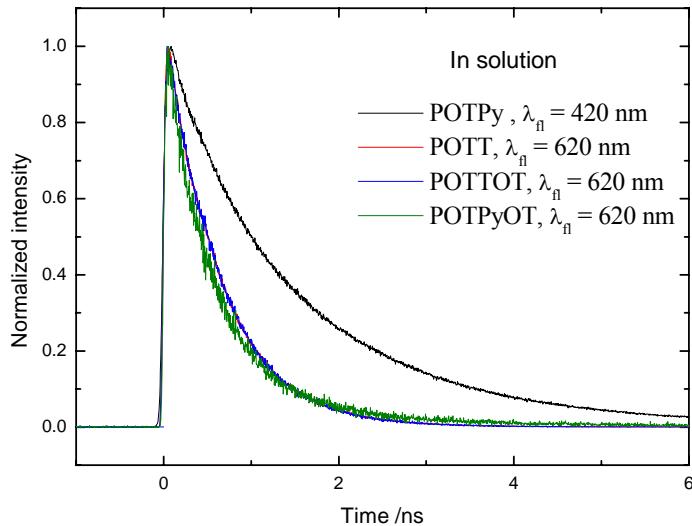


圖 3-19. POTPy、POTPyOT、POTT 及 POTTOT 在溶液中偵測螢光波長分別為 420 nm 及 620 nm 的比較圖。由於在 POTPy 中偵測長波長時的生命期較短於在偵測短波長時得到的結果，因此我們才將偵測波長為 420nm 的瞬態光譜與其它三個高分子在偵測波長為 620 nm 時做比較。

### 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

為了降低分子聚集對我們實驗造成的影响，我們將 POTPy、POTPyOT 與 PMMA 混合製成薄膜，並瞭解高分子在受到環境的限制下的激發態動力學過程。

#### (1) POTPy 在薄膜中的瞬態螢光光譜

我們利用雷射將在薄膜中的 POTPy 激發到  $S_1$  激發態之後，利用 TCSPC 測量在激發態的瞬態光譜，偵測波長由 420 nm 到 640 nm，其結果顯示隨著偵測波長的增加，其螢光生命期有增長的趨勢，如圖 3-20 所示。處理數據方面，在 420 nm–450 nm 波長範圍內適用兩個平行的模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ )，而在 460 nm–640 nm 波長範圍內須使用 3 個平行的模型才可完整擬合數據( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ ，及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，擬合的結果如圖 3-21 及表 3-5 所示。擬合結果顯示在 420 nm–450 nm 波長範圍內之時間常數  $\tau_1 < 60$  ps(比例變化 0.94–0.9)，而  $\tau_2 = 0.3$  ns(比例變化 0.2–0.6)。另外在 460 nm–640 nm 波長範圍內之時間常數  $\tau_1 < 60$  ps(比例變化 0.83–0.29)，而  $\tau_2 = 0.3$  ns–0.4 ns(比例變化 0.15–0.61)，以及時間常數  $\tau_3 = 1.4$  ns–2.0 ns(比例變化 0.02–0.2)。

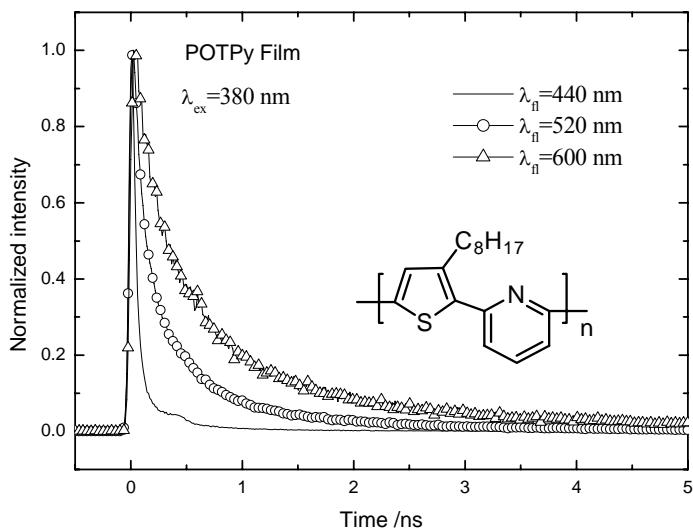


圖 3-20. POTPy 薄膜的時間解析螢光光譜，其結果如圖所示。

表 3-5. POTPy<sup>a</sup> 薄膜的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	衰減常數 $\tau_1$ (ps)	衰減常數 $\tau_2$ (ns)	衰減常數 $\tau_3$ (ns)
420–450	<60 ps	0.2–0.6 ns	
振幅比例變化	0.94–0.9	0.3	
460–640	<60 ps	0.3–0.4 ns	1.4–2.0 ns
振幅比例變化	0.83–0.29	0.15–0.51	0.02–0.2

<sup>a</sup> 激發波長為 380 nm

許多的文獻顯示在薄膜中高分子聚集的程度分為較緊密及較鬆散，<sup>55</sup>在時間解析光譜上可以觀測這樣的現象。將 POTPy 薄膜之生命期與在溶液中的結果(參見章節 3-5)做比較之後，我們推測時間常數  $\tau_1$  是堆疊較緊密的分子或是高分子間聚集所造成的，這是一個快速分子間能量傳遞的過程；而時間常數  $\tau_2$  有可能是堆疊較鬆散的分子或單一高分子內聚集或系統內轉換過程所造成的，而因為兩者的衰減速率差不多，所以我們無法在 POTPy 薄膜中將兩者區分出來；另外我們推測時間常數  $\tau_3$  是系統間轉換過程，且和在溶液中得到的結果相近(1.9–2.0 ns)，但是在偵測短波長時所佔的振幅比例小到可以省略，其主要是因為受到嚴重分子聚集的影響。

<sup>55</sup> Kang-Yung Peng, Show-An Chen, Wun-Shain Fann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11388.

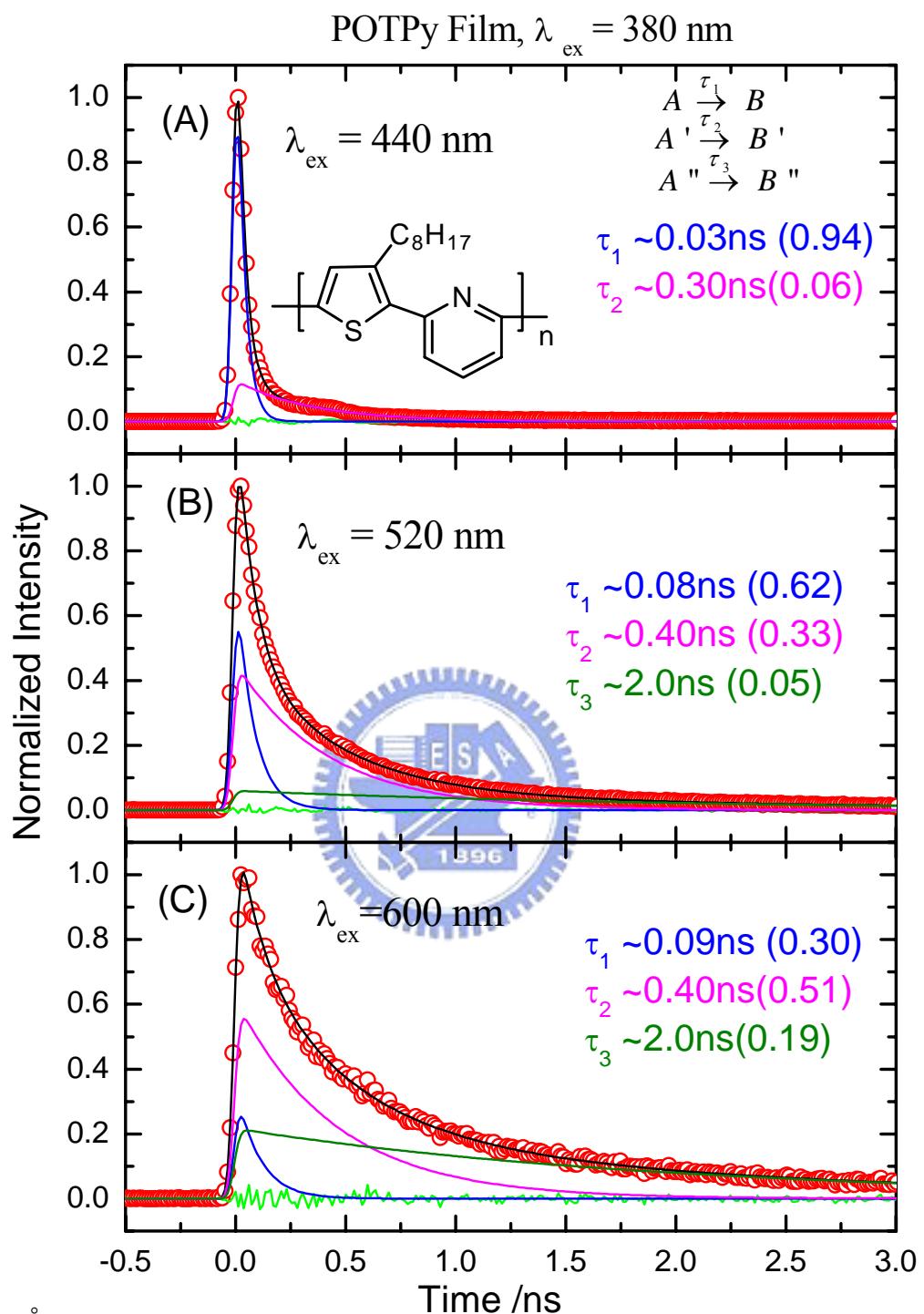


圖 3-21. POTPy 薄膜在偵測波長為(A)440 nm、(B)520 nm 及(C)600 nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。

## (2) POTPy 在 PMMA 薄膜中的瞬態螢光光譜

我們從 POTPy 在 PMMA 薄膜中的吸收及螢光光譜(參見圖 3-5 及 3-6)可推測出受到分子間聚集的影響是很小的。我們藉由時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的量測，偵測波長從 420 nm 到 620 nm，且我們發現其螢光生命期不隨偵測波長的增加而有所改變，如圖 3-22 所示。

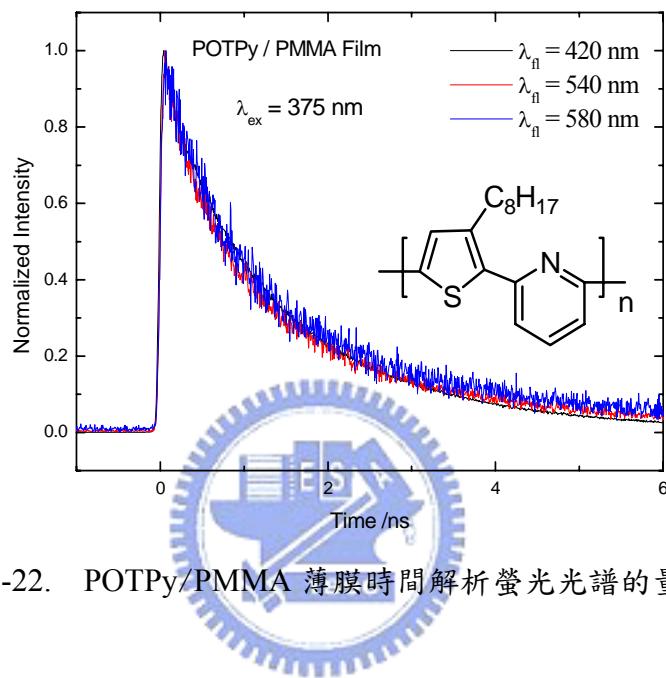


圖 3-22. POTPy/PMMA 薄膜時間解析螢光光譜的量測。

我們使用兩個平行的模型進行數據的擬合，( $A \xrightarrow{\tau_1} B$  及  $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ )，擬合的結果如表 3-6 及圖 3-23 所示。擬合結果顯示時間常數  $\tau_1 = 0.5 - 0.4$  ns，其振幅比例保持在 0.4 左右，而時間常數  $\tau_2 = 2.0$  ns，其振幅比例等於 0.6，也不隨著偵測波長的增加而有所變化。

表 3-6. POTPy 混 PMMA 的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
420–620	0.5–0.4	2.0
振幅比例變化	0.4	0.6

<sup>a</sup> 激發波長為 375 nm

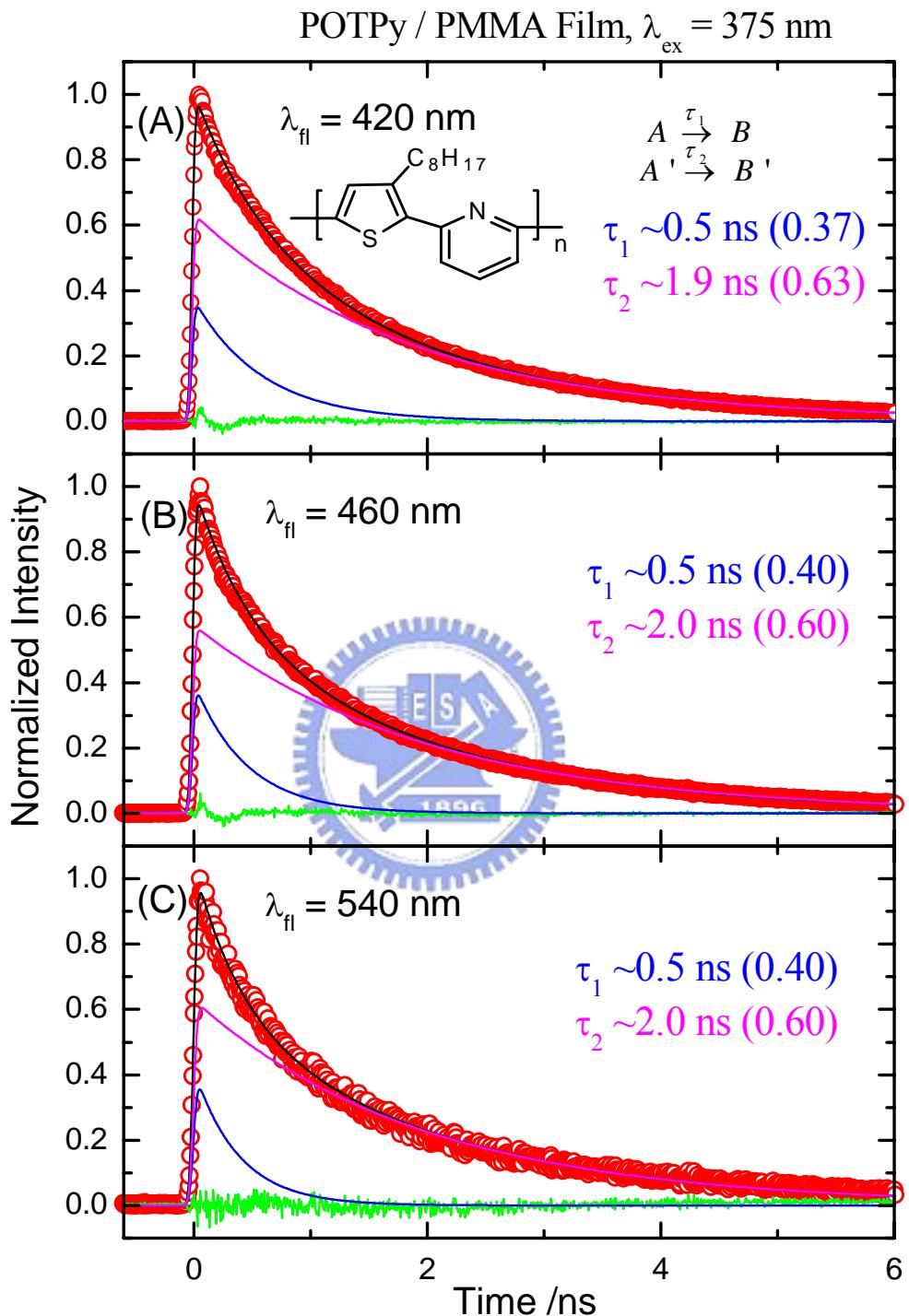


圖 3-23. POTPy/PMMA 薄膜在偵測波長為(A)420 nm、(B)460 nm 及(C)540 nm 的瞬態光譜，擬合的結果如圖所示。

我們將 POTPy / PMMA 薄膜中擬合的結果與在薄膜中得到的結果(參見表 3-5)作比較之後，兩者間的差距在於薄膜中因受到嚴重的分子間聚集而有一個很快速的分子間能量傳遞過程( $<60$  ps，振幅比例 0.93–0.29)，以及另一個時間常數(0.3–0.4 ns，振幅比例 0.06–0.3)由堆疊較鬆散或分子內的聚集或系統內轉換的過程所造成的。然而在 POTPy / PMMA 薄膜中分子被隔離，此分子聚集程度大幅地降低，所以在擬合結果中沒有很快速的分子間能量傳遞過程。而在 PMMA 薄膜中得到時間常數  $\tau_1 = 0.5 - 0.4$  ns (比例 0.4)，此和在溶液中得到的結果(0.6–0.4 ns)差不多，我們推測是系統內轉換的過程。另一方面我們推測在 PMMA 薄膜中時間常數  $\tau_2 = 2.0$  ns(比例 0.6)是系統間轉換所造成的過程，此過程在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中都有被偵測到，並且其速率大小都差不多。

### (3) POTPy 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中瞬態螢光光譜之比較

我們將 POTPy 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中偵測到的瞬態螢光光譜做比較，其結果如圖 3-24 所示。

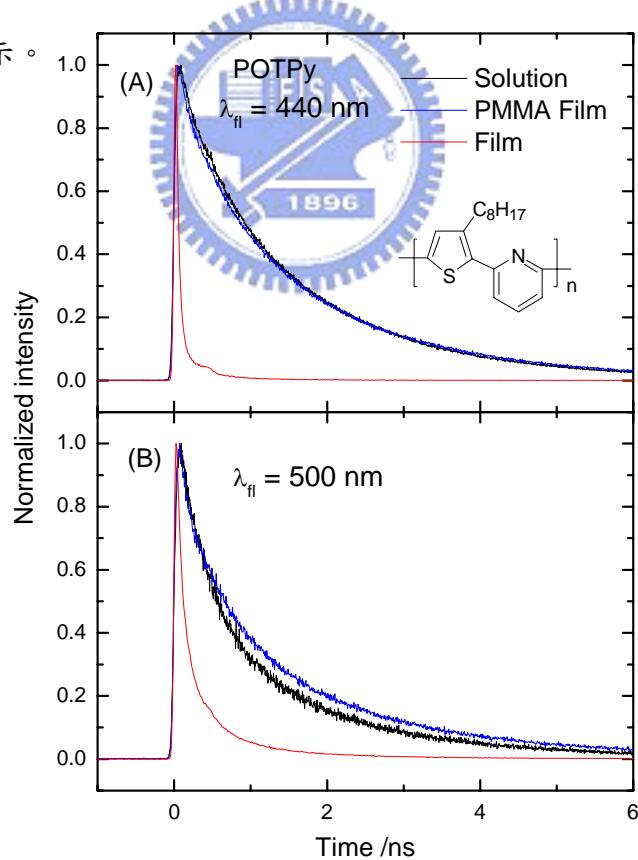
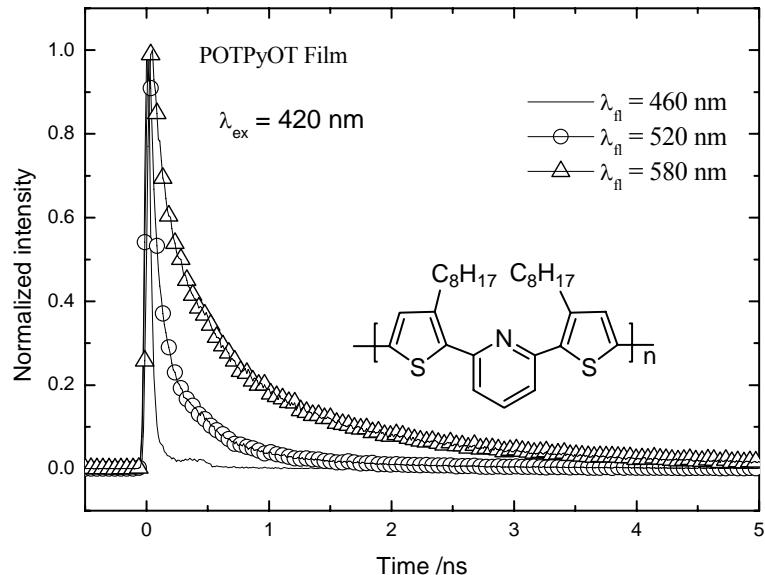


圖 3-24. POTPy 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中偵測波長為(A)440 nm(B)500 nm 的瞬態光譜，其比較的結果如圖所示。

我們可以發現在比較短波長(440 nm)的生命其時，POTP<sub>y</sub>/PMMA 薄膜的生命期和在溶液中相同，但是當比較長波長(500 nm)的瞬態光譜時，溶液的生命期比在 PMMA 薄膜中的結果還要短。我們將兩者的擬合結果做比較之後，可以發現時間常數 $\tau_1$ 在溶液中的比例在偵測長波長時變大，這主要是因為環擴張運動將加速系統內轉換的過程。然而在 PMMA 薄膜的環境下，POTP<sub>y</sub>受到周遭環境的限制，環擴張運動也將受到束縛，導致系統內轉換的過程受限制而不被加速，因此 $\tau_1$ 的比例由短波長到長波長都差不多。另外，時間常數 $\tau_2 = 1.95$  ns 左右，我們推測是 S<sub>1</sub> 到 T<sub>2</sub> 系統間轉換的過程，其比例由短波長到長波長也沒多大變化，此現象表示在 POTPy 中系統間轉換過程與核運動沒有關聯。

#### (4) POTPyOT 在薄膜中的瞬態螢光光譜

我們利用雷射(420 nm)將在薄膜中的 POTPyOT 激發到激發態，並且使用時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的量測，偵測波長由 440 nm 到 640 nm，其結果如圖 3-25 所示。我們發現其生命期隨著偵測波長的增加有遞增的趨勢。



我們使用平行的模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B$  及  $A \xrightarrow{\tau_2} B'$ )擬合 440 nm–540 nm 範圍內的瞬態光譜，擬合的結果如表 3-7 及圖 3-26 所示。其顯示時間常數  $\tau_1 < 60$  ps，且振幅比例為 0.98 到 0.7；另外時間常數  $\tau_2$  由 0.2 到 0.6 ns，而振幅比例為 0.02–0.3。在偵測波長為 460 nm–540 nm 的範圍內需使用三個平行的模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ ，及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，才能完整擬合，結果顯示時間常數  $\tau_1 < 60$  ps，其比例變化則為 0.57–0.2；而時間常數  $\tau_2$  由 0.4 到 0.6 ns，其比例變化則為 0.35–0.5；另外時間常數  $\tau_3$  由 1.6–2.0 ns，其比例變化為 0.08–0.26。

表 3-7. POTPyOT 薄膜的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	衰減常數 $\tau_1$ (ps)	衰減常數 $\tau_2$ (ns)	衰減常數 $\tau_3$ (ns)
440–540	<60 ps	0.2–0.6	
振幅比例變化	0.98–0.7	0.02–0.3	
550–640	<60 ps	0.4–0.6	1.6–2.0
振幅比例變化	0.57–0.24	0.35–0.5	0.08–0.26

<sup>a</sup> 激發波長為 420 nm

由於是在薄膜的環境中，因此我們可以推測時間常數  $\tau_1$  是由堆疊較緊密的高分子或分子間聚集所造成的過程。而我們也推測時間常數  $\tau_2$  是由堆疊較鬆散的高分子分子內聚集所造成的過程。最後我們推測時間常數  $\tau_3$  是 POTPyOT 本身系統間轉換的過程，將其與在溶液中的結果做比較之後，我們發現 POTPyOT 系統間轉換過程在薄膜中 (1.6–2.0 ns) 比溶液中 (0.6 ns) 還要緩慢。這樣的現象表示 POTPyOT 中的系統間轉換過程與核運動是有關聯的，因此當被環境限制運動的時候，此系統間轉換的速率則將會被減緩。

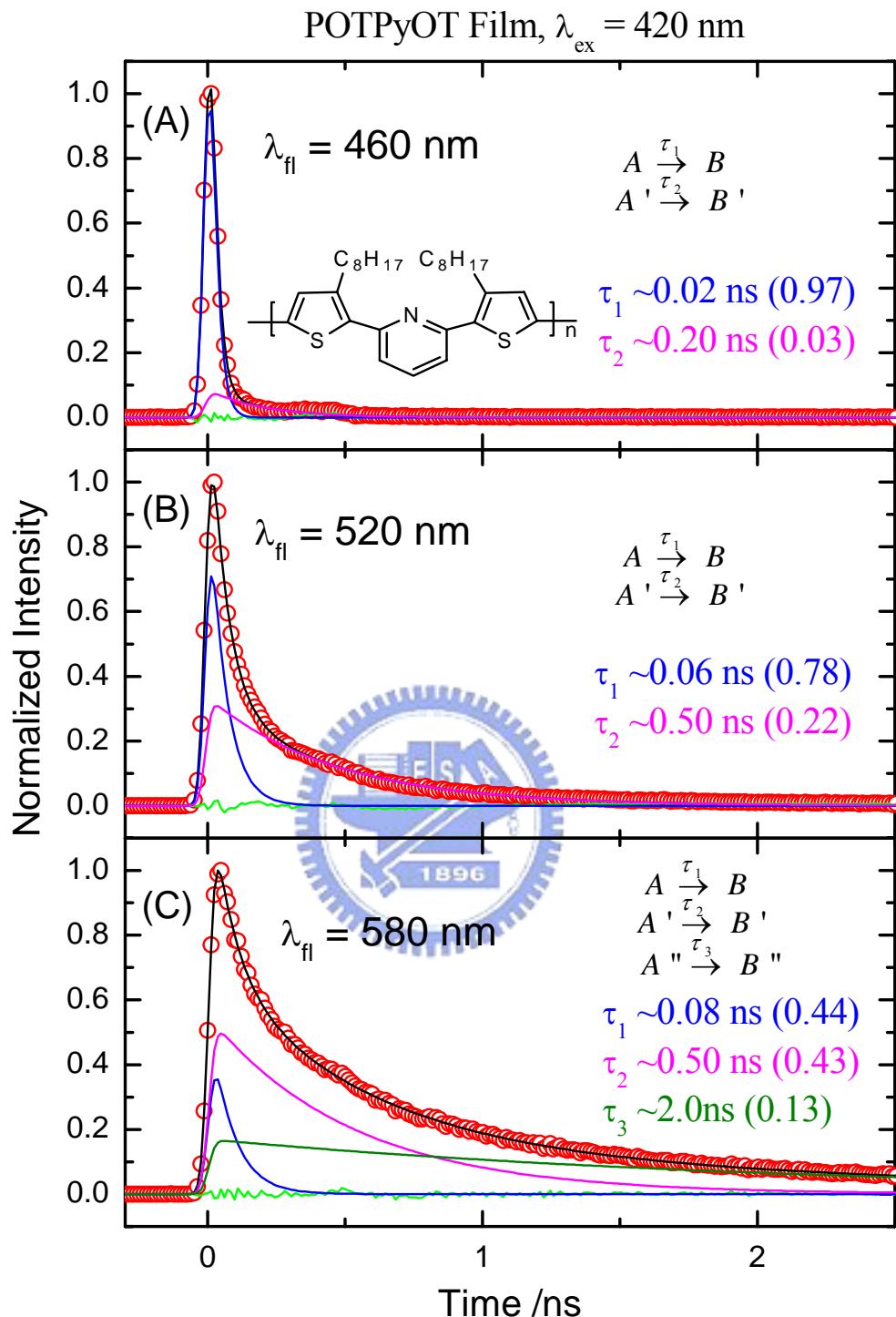


圖 3-26. POTPyOT 薄膜在偵測波長為(A)460nm、(B)520nm 及(C)580nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。

## (5) POTPyOT 在 PMMA 薄膜中的瞬態螢光光譜

我們將 POTPyOT 混在 PMMA 中製成薄膜，並且使用 405 nm 的二極體雷射激發樣品到激發態，而偵測波長為 440 nm 到 640 nm，如圖 3-27 所示。結果顯示隨著偵測波長的增加，螢光生命期的值也隨之增加。

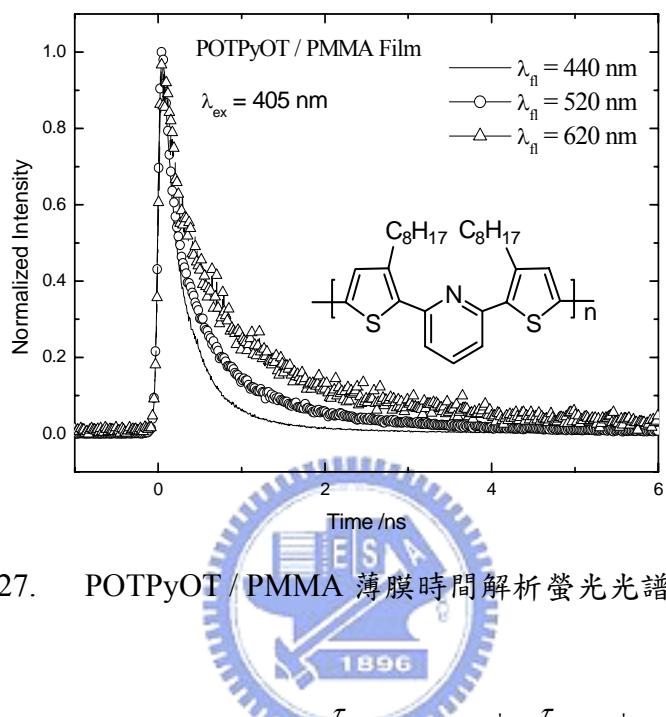


圖 3-27. POTPyOT / PMMA 薄膜時間解析螢光光譜的量測。

我們需使用三個平行的模型( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ ，及 $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )才能完整擬合，結果如表 3-8 及圖 3-28 所示。其擬合結果顯示時間常數  $\tau_1 < 60$  ps，其比例由 0.44 減少到 0.30；而時間常數  $\tau_2$  由 0.3ns 增加到 0.4ns，其比例則由 0.53 減少到 0.45；另外時間常數  $\tau_3$  為 1.8 ns–2.0 ns，比例則由 0.03 增加到 0.25。

表 3-8. POTPyOT / PMMA 薄膜的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	衰減常數 $\tau_1$ (ps)	衰減常數 $\tau_2$ (ns)	衰減常數 $\tau_3$ (ns)
440–640	<60 ps	0.3–0.4	1.8–2.0
振幅比例變化	0.44–0.30	0.53–0.45	0.03–0.25

<sup>a</sup> 激發波長為 405 nm

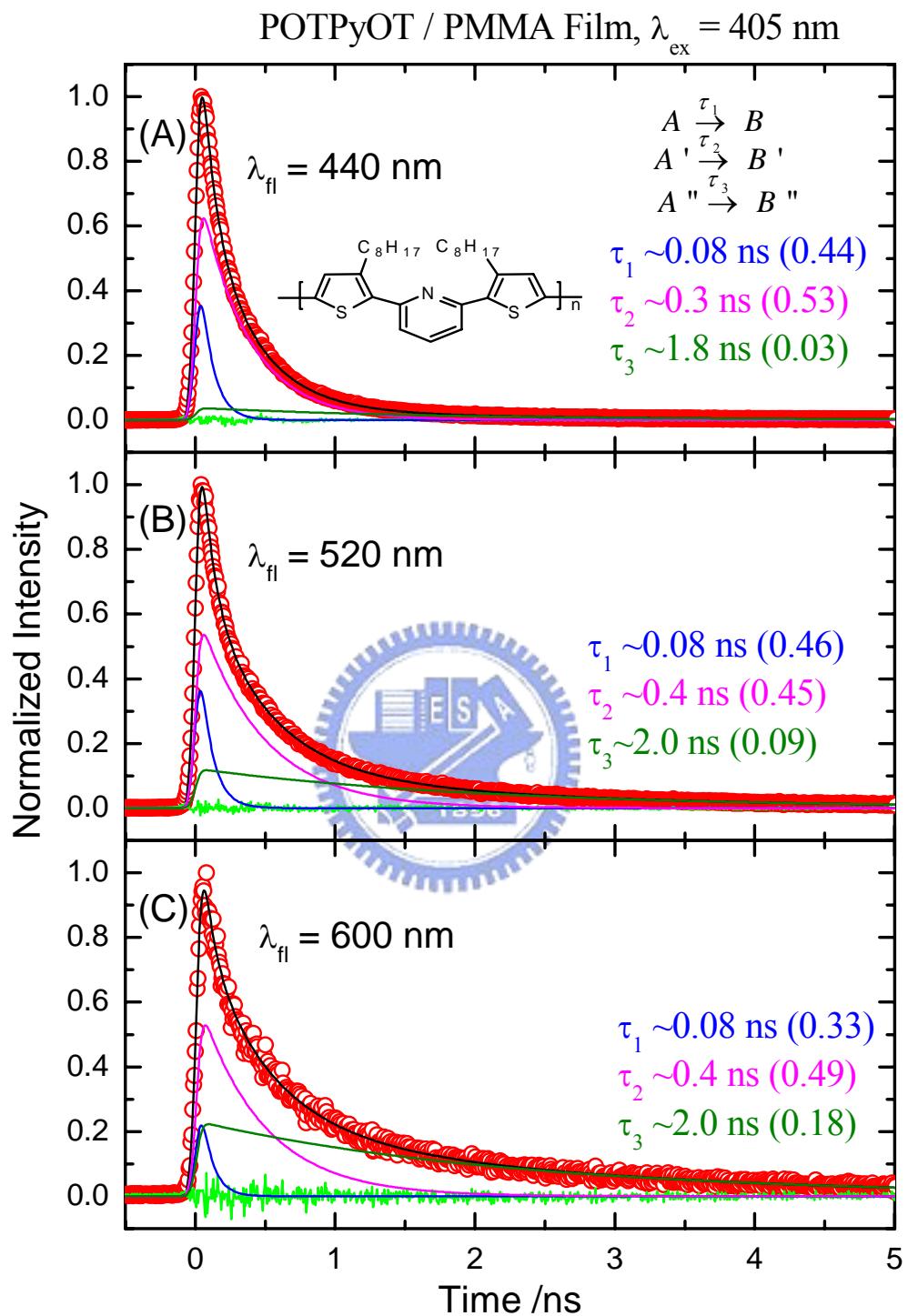


圖 3-28. POTPyOT / PMMA 薄膜在偵測波長為(A)440 nm、(B)520 nm 及(C)600 nm 時的瞬態光譜，其擬合結果如圖所示。

我們將 POTPyOT/ PMMA 薄膜中擬合的結果(參見表 3-8)與在薄膜中得到的結果(參見表 3-7)作比較之後。我們發現時間常數  $\tau_1$  及  $\tau_2$  在不同環境下(在 PMMA 薄膜中的聚集程度較低)，它們在不同螢光波長裡佔有的比例會因為分子聚集程度的高低而有不同(在薄膜中  $\tau_1$  的比例為 0.98–0.7、 $\tau_2$  的比例為 0.02–0.5；然而在 PMMA 中  $\tau_1$  的比例為 0.44–0.3、 $\tau_2$  的比例為 0.53–0.4)。另外對於時間常數  $\tau_3$  而言，在不同波長裡佔有的比例趨勢在不同環境的薄膜中都相同(在薄膜中  $\tau_3$  的比例為 0.08–0.26，而在 PMMA 中  $\tau_3$  的比例為 0.03–0.25)。由我們觀測到的現象，其結果可以說明時間常數  $\tau_1$  及  $\tau_2$  是分子間能量傳遞的過程，且這是由兩種不同程度的分子堆疊所造成的結果。我們可以推測  $\tau_1$ (小於 60 ps)是來自於堆疊較緊密的分子所造成的，而  $\tau_2$ (0.3–0.4 ns)則是來自於堆疊較鬆散的分子所造成的。另一方面，我們推測時間常數  $\tau_3$  是 POTPyOT 系統間轉換的過程。並且值得注意的是 POTPyOT 在 PMMA 薄膜及薄膜中得到的值(2.0 ns)都遠長於在溶液中(0.6 ns)得到的值。這個現象說明了在 POTPyOT 中系統間轉換的過程與核運動是有關聯性的，在受到環境的限制之下，其系統間轉換的速率會被減緩。



#### (6) POTPyOT 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中瞬態螢光光譜之比較

我們將 POTPyOT 在三種不同環境下的瞬態光譜做比較，其結果如圖 3-29 所示。在偵測波長為 480nm 的瞬態光譜說明了薄膜及 PMMA 薄膜還受到不同程度分子聚集的影響，因此才導致此偵測波長在溶液中的生命期長於在薄膜及 PMMA 薄膜中得到的結果。然而在偵測波長為 620 nm 時的瞬態光譜中顯示出不同的現象，偵測波長為 620 nm 的生命期在薄膜及 PMMA 薄膜中長於在溶液中得到的結果。我們可經由在 PMMA 薄膜中分析的結果瞭解到 POTPyOT 系統間轉換的過程與核運動是有相關的，那麼究竟是那種運動所造成的，我們可由比較 POTPy 及 POTPyOT 在溶液及 PMMA 薄膜環境下之螢光生命期的結果來加以說明。

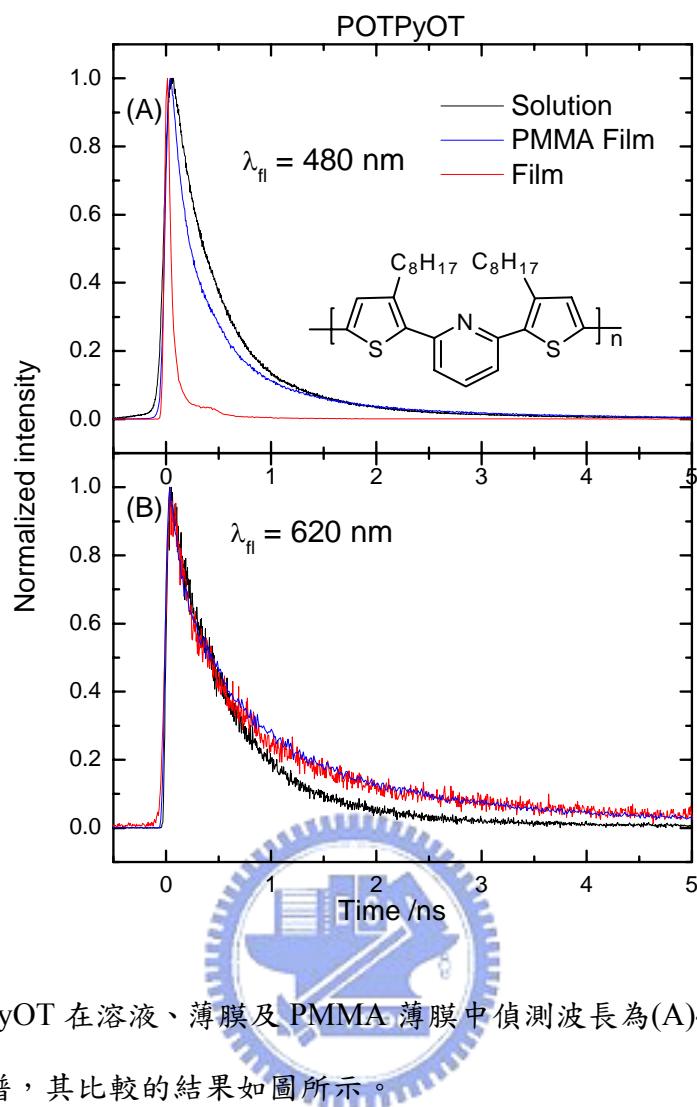


圖 3-29. POTPyOT 在溶液、薄膜及 PMMA 薄膜中偵測波長為(A)480 nm(B)620 nm 的瞬態光譜，其比較的結果如圖所示。

#### (7) POTPy 及 POTPyOT 在溶液及 PMMA 薄膜兩種環境中瞬態螢光光譜之比較

我們將 POTPy 及 POTPyOT 在溶液及 PMMA 薄膜中的結果來做比較，其結果如圖 3-30 及圖 3-31 所示。結果顯示 POTPy 在溶液中的生命期遠長於 POTPyOT 在溶液中得到的結果，然而將兩個高分子製成 PMMA 薄膜時，POTPy 與 POTPyOT 在 PMMA 薄膜中生命期的差距已被縮短許多。在結構上 POTPyOT 比 POTPy 多了相鄰的噻吩，且由前面章節的分析結果表示，在 POTPyOT 中系統間轉換過程和核的運動有關(在溶液中是 0.6 ns，而在 PMMA 薄膜中是 2.0 ns)，然而在 POTPy 中系統間轉換過程與核的運動無關(在溶液及 PMMA 薄膜中都是 2.0 ns)。因此我們可以推測在 POTPyOT 中相鄰噻吩單鍵的旋轉會加速系統間轉換過程的速率，而在 PMMA 薄膜中由於此旋轉運動被

限制住，所以導致減緩系統間轉換的過程。這個假設將由我們所做的理論計算來加以驗證。

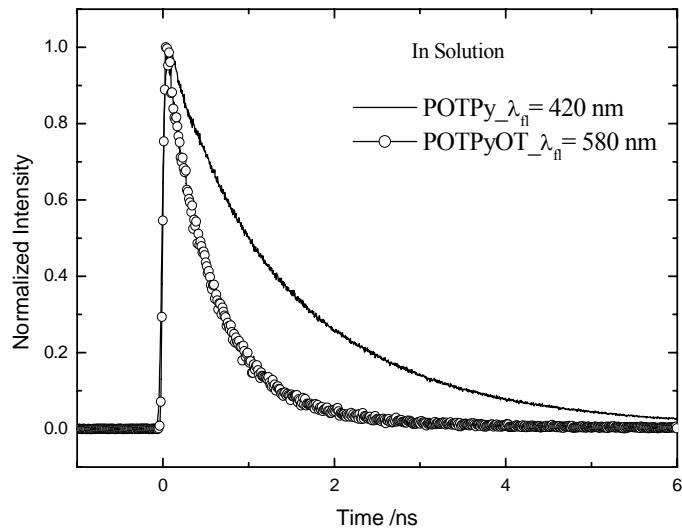


圖 3-30. POTPy 和 POTPyOT 溶液在偵測螢光波長分別為 420 nm 及 580 nm 的比較圖。

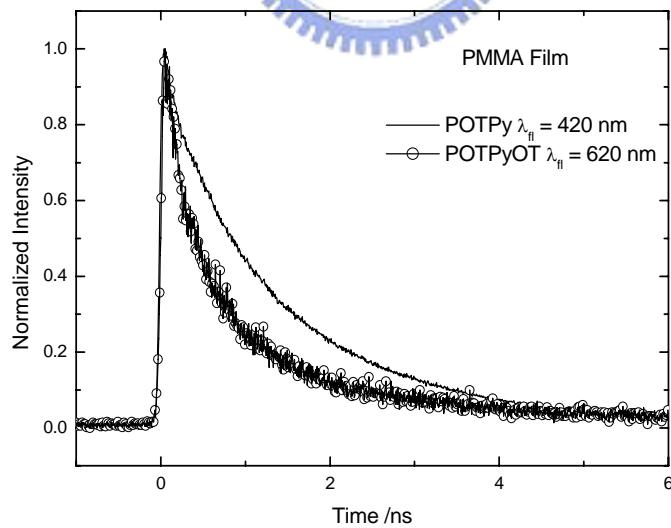


圖 3-31. POTPy 和 POTPyOT 混 PMMA 薄膜在偵測螢光波長分別為 420 nm 及 580 nm 的比較圖。

### 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

根據高分子 POTPyOT 在溶液及 PMMA 薄膜中的結果，我們可以推測噻吩間單鍵的旋轉會加速系統間轉換的過程。雖然從其它兩個高分子(POTT、POTTOT)在液態及 PMMA 薄膜中偵測短波長( 500 nm、520 nm)的結果似乎也可以驗證此論點，但是受到分子聚集的影響，在偵測長波長的結果則無法用來解釋此論點。因此我們另外又做了 POTTOT 的單體(OTTOT)在溶液及 PMMA 薄膜中的實驗，我們預期將會有和 POTPyOT 類似的結果出現。我們利用 PMMA 來隔離 OTTOT 分子，且偵測在 PMMA 薄膜中的瞬態螢光光譜，我們將結果與在溶液中作比較，如圖 3-32 所示。OTTOT 在偵測波長為 550 nm 時，其 PMMA 薄膜的生命期長過在溶液中得到的結果，如表 3-9 所示。我們可以清楚地看到  $\tau_2$  的值由溶液中時的 0.16 ns(和文獻值相近)<sup>56</sup>增長到在 PMMA 薄膜中的 0.8–2.0 ns。而我們推測  $\tau_2$  是系統間轉換的過程，另外  $\tau_1$  是 S<sub>1</sub> 之高能階經 FC 緩解或振動緩解到 S<sub>1</sub> 之低能階所造成的過程。在 PMMA 薄膜中時間常數  $\tau_2$  增長為 0.8–2.0 ns，這樣的現象和在 POTPyOT 中觀察到的結果是一樣的，因此從 OTTOT 的實驗也證實了相同的論點，噻吩間單鍵的旋轉確實會加速系統間轉換的過程。

表 3-9 OTTOT 在氯仿溶液及 PMMA 薄膜中之 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
溶液	0.03	0.16
PMMA 薄膜	0.1–0.2	0.8–2.0

<sup>a</sup> 激發波長為 375 nm

<sup>56</sup> Wolfgang Paa, Ji-Ping Yang, Matthias Helbig, Joachim Hein, Sabine Rentsch. *Chemical Physics Letters*, 1998, 292, 607.

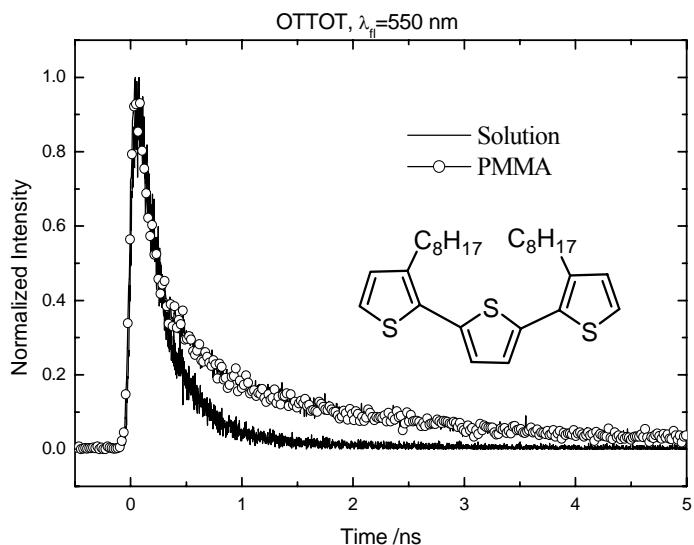


圖 3-32. OTTOT 在溶液和 PMMA 薄膜中偵測螢光波長為 550 nm 的比較圖。

### 3-8. 寡噻吩衍生物( OTPy )在液態條件下的光譜結果

我們除了研究高分子 POTPy 的光物理，還研究單體 OTPy 的性質，兩者比較後，結果顯示吸收及螢光如預期的，單體 OTPy 的光譜( $\lambda_{max}^{Abs} = 300\text{ nm}$ 、 $\lambda_{max}^{PL} = 364\text{ nm}$ )比高分子( $\lambda_{max}^{Abs} = 365\text{ nm}$ 、 $\lambda_{max}^{PL} = 420\text{ nm}$ )還要藍位移，如圖 3-33 所示，這是因為形成高分子之後共軛鏈長度增加，導致高分子的光譜會處在長波長的位置。

且單體 OTPy 時間解析螢光光譜的結果與高分子 POTPy 的很不一樣，我們使用 300 nm 的雷射激發單體分子到激發態，偵測從激發態緩解的過程，如圖 3-34 及表 3-10 所示，偵測短波長 300 nm 的分析結果  $\tau_1 = 0.03\text{ ns}$ ，推測是  $S_1$  之高能階經振動緩解到  $S_1$  之低能階的過程，但是  $\tau_2$  的值不管偵測那個波長都是 0.3 ns 左右，這和 POTPy 得到的結果( $\tau_1 = 0.84 - 0.44\text{ ns}$  代表  $S_1 \rightarrow S_0$  的過程、 $\tau_2 = 1.86 - 1.95\text{ ns}$  代表  $S_1 \rightarrow T_2$  的過程)，是非常不一樣的，在此我們推測 OTPy 得到的  $\tau_2$  是  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程，這主要是根據理論計算的結果來做判斷，我們使用依時密度泛函理論計算(TD-DFT)進行激發態的計算，我們計算 1-3 個單體(OTPy)結合而成的激發態，用此來預測單體以及模擬高分子激發態能量的排列情形，甚至可以到位能面的計算。另外，由於 OTPy 的吸收位置與 PMMA 的位置重疊，這會對光譜及動力學造成很大的干擾，因此就沒有 OTPy 混 PMMA 的數據圖。

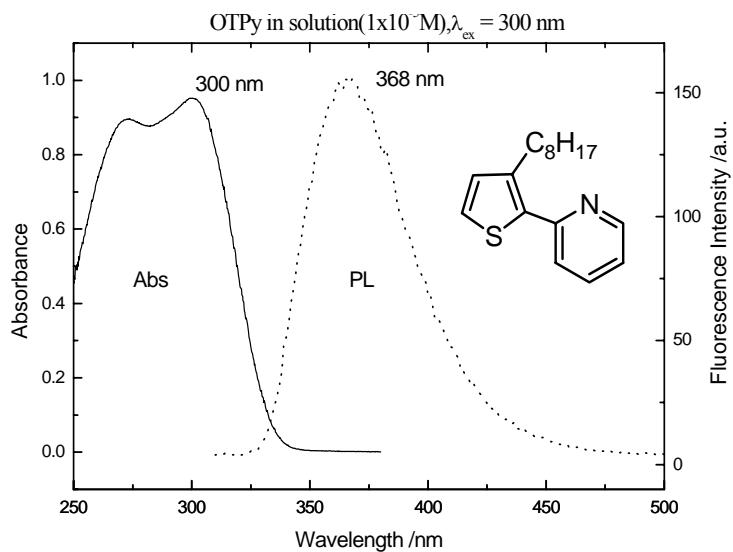


圖 3-33. 單體 OTPy 在溶液( $C=10^{-5}M$ )中的吸收及螢光光譜。

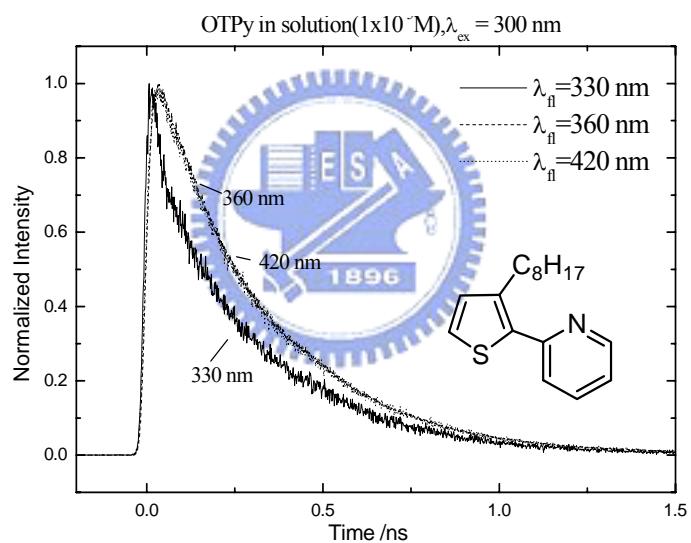


圖 3-34. OTPy 在溶液中時間解析螢光光譜量測的結果。

表 3-10 OTPy 在氯仿溶液中 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

偵測波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ns)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
330 nm	0.03	0.3
340–510 nm		0.3

<sup>a</sup> 激發波長為 300 nm

### 3-9. 聚噻吩衍生物在不同環境下的螢光生命期

我們已經使用時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的測量，有 4 種聚噻吩衍生物在三種條件下的結果，時間常數的整理結果如表 3-11 所示，以及 2 種單體的實驗結果，如表 3-12 所示。

表 3-11 聚噻吩衍生物在不同環境下的 TCSPC 擬合結果(單位:ns)

	POTT	POTTOT	POTP <sub>y</sub>	POTP <sub>y</sub> OT
Solution	$\tau_1 = 0.05$ $\tau_2 = 0.6$	$\tau_1 = 0.05$ $\tau_2 = 0.6$	$\tau_1 = 0.8-0.5$ $\tau_2 = 1.9-2.0$	$\tau_1 = 0.03-0.14$ $\tau_2 = \mathbf{0.6}$
PMMA(Film)	$\tau_1 = 0-0.05$ $\tau_2 = 0.5$	$\tau_1 = 0-0.05$ $\tau_2 = 0.5$	$\tau_1 = 0.5$ $\tau_2 = 2.0$	$\tau_1 = 0.08$ $\tau_2 = 0.4$ $\tau_3 = \mathbf{1.8-2.0}$
Film	$\tau_1 = 0-0.05$ $\tau_2 = 0.3$	$\tau_1 = 0-0.05$ $\tau_2 = 0.3$	$\tau_1 = 0.09$ $\tau_2 = 0.45$ $\tau_3 = 1.5-2.0$	$\tau_1 = 0.08$ $\tau_2 = 0.4$ $\tau_3 = \mathbf{1.5-2.0}$

表 3-12 單體 OTTOT 及 OTP<sub>y</sub> 在不同環境下的 TCSPC 擬合結果(單位:ns)

	OTTOT	OTPy
Solution	$\tau_1 = 0.03$ $\tau_2 = \mathbf{0.16}$	$\tau_1 = 0.03$ $\tau_2 = 0.3$
PMMA Film	$\tau_1 = 0.1-0.2$ $\tau_2 = \mathbf{0.8-2.0}$	

### 3-10 量子效率(Quantum Yield)

利用相對以及絕對的計算方式來估算量子效率，方程式參見章節 2-5。我們也根據 Strickler-Berg relaxation 的式子，估算在溶液中的  $\tau_r$ ，最後將高分子在溶液的結果總整理在表 3-13， $\tau_r^R$  代表是由實驗的相對量子效率( $\Phi$ )及平均的生命期( $\tau_s$ )估算的輻射生命期， $\tau_r^{SB}$  代表由 Strickler-Berg relaxation 估算的輻射生命期，從結果顯示  $\tau_r^R$  及  $\tau_r^{SB}$  兩者間的差異性不大，而 POTPy 是平均生命期最長以及量子效率(23%)最高的高分子。

表 3-13. 聚噻吩衍生物在溶液中的量子效率及生命期(平均和輻射生命期)

Solution	POTT	POTTOT	POTPy	POTPyOT
$\Phi$ (量子效率)	3.6%	4.4%	23%	9.5%
$\tau_s$ (平均生命期)(ns)	0.57	0.58	1.33	0.39
$\tau_r^R$ (由 $\Phi$ 、 $\tau_s$ 估算的輻射生命期)	15.6	13.1	5.78	4.12
$\tau_r^{SB}$ (SB-eq 估算的輻射生命期)	14.4	12.2	5.63	3.57

另外我們假設在混 PMMA 薄膜中的  $\tau_r^R$  是不變的，因此可以藉由  $\Phi = \tau_s / \tau_r$  估算混 PMMA 薄膜的量子效率，結果在表 3-14，由於在 PMMA 薄膜中還是有分子聚集的干擾，尤其對於 POTT 及 POTTOT 而言，其導致螢光量子效率比在溶液時還低，其中量子效率最高的還是 POTPy 的混 PMMA 薄膜，高達 24%。

表 3-14. 聚噻吩衍生物在 PMMA 薄膜中的量子效率及生命期

混 PMMA 薄膜	POTT	POTTOT	POTPy	POTPyOT
$\tau_s$ (ns)	0.42	0.35	1.37	0.39
$\tau_r^R$	15.6	13.1	5.78	4.12
$\Phi$	2.7%	2.7%	24%	9.5%

### 3-11.理論計算的結果

近年來，由於電腦硬體及軟體方面的技術快速進步，使得電腦的模擬計算有更大一步的突破，電腦的運算量及速度都有巨大的成長，因此，理論模擬計算已經成為化學、物理、生命科學及材料科學研究所不可或缺之一部分，更能深入問題的核心來做探討，而我們在此也將利用理論計算來解釋實驗得到的結果，使用的是依時密度泛函理論(TD-DFT)的方法。

根據之前高分子及單體的分析結果，我們可以規納出幾點激發態緩解過程中重要的假設，而且我們已可以使用理論計算來做解釋，第一，噻吩間單鍵的旋轉會加速  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程，在此我們會以 POTPyOT 和 POTPy 為例，利用理論計算來更進一步的驗證；第二，單體 OTPy 的  $\tau_2$  值，也就是  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程比 POTPy 的結果快上許多，這同樣藉由理論計算來說明原因。

由於依時密度泛函理論是個需要配合實驗結果做為比對的方法，有鑑於此，我們使用了許多的方法來做理論計算，最後找到一個合適的方法，就是 B3LYP/6-31+G(d)，，而此方法算出來的結果( $S_1$  激發態的能量)與實驗結果(吸收光譜最大值)是最接近的，因此，之後我們所有的計算都是用這個方法。

首先，以 POTPyOT 做為計算模擬的分子，但因為高分子的分子量太龐大了，我們無法以實際的大小及數目來做計算，退而求其次，我們以兩個相連的單體來模擬高分子，且將原本側鏈的取代基  $C_8H_{17}$  換成  $C_2H_5$ ，主要是因為換成較小的取代基可以減少許多計算量，並且又可以維持立體障礙，讓環與環之間不會是共平面，使其接近取代基為  $C_8H_{17}$  的分子結構；雖然我們只用兩個相連的單體 OTPyOT，也就是雙體(dimmer)，做為模擬的分子，這樣可能會稍嫌不足，但正好因為分子結構中的吡啶會阻斷共軛鏈，因此，雙體計算出來的結果就已經和實驗值(吸收光譜)非常接近了。

依時密度泛函理論適用於激發態能量的單點計算，也就是先將分子基態的結構算好之後，接著算在此結構下所得到的激發態能量，因此若想要真正模擬分子激發態的位能面，必須先確定要以那個運動為掃描的座標軸之後，才開始調整結構，並且算每個調整結構下的激發態，再將各個基態、激發態的點連接起來，這樣才是真正的位能圖。而由於我們想要利用計算來證實噻吩間單鍵的旋轉會加速  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程，因此掃描的座標軸便是噻吩間單鍵的旋轉，我們將調整噻吩間的共平面角度，再去計算激發態。

我們先將 OTPyOT 雙體在基態最低能量的結構算出來，並使用依時密度泛函理論計算激發態，得到軌域的排列方式，進而對照單重態及三重態的激發態是屬於何種躍遷。如表 3-15 所示， $S_1$  是由 157 軌域躍遷到 158 軌域，如圖 3-35 所示，157 軌域是所謂的 HOMO 軌域，158 則是 LUMO 軌域，而依照電子的排列方式，157 軌域是  $\pi$  軌域，158 是  $\pi^*$  軌域，因此  $S_1$  激發態是  $\pi - \pi^*$  跃遷，同樣地， $T_1$  也是  $(\pi - \pi^*)$ ，根據 El-Sayed's Rule，<sup>57</sup> 系統間轉換過程  $S_1 \square T_1$  的躍遷，如果是  $^1(n, \pi^*) \square ^3(\pi, \pi^*)$ ，躍遷是允許的，但是如為  $^1(\pi, \pi^*) \square ^3(\pi, \pi^*)$  或者是  $^1(n, \pi^*) \square ^3(n, \pi^*)$  則是不被允許躍遷的，根據此法則，由於我們計算的結果顯示， $S_1$  和  $T_1$  都是  $(\pi - \pi^*)$ ，所以  $S_1 \square T_1$  是不會進行的，但是因為  $T_2$  激發態是從 156 軌域躍遷 159 軌域，和  $S_1$  及  $T_1$  的  $(\pi - \pi^*)$  是不同的，因此  $S_1 \square T_2$  的過程是可以進行的。

由以上的說明之後，我們了解  $S_1 \square T_2$  是可以進行的，因此在調整調整噻吩間的共平面角度，並計算激發態後，將去了解  $S_1$  和  $T_2$  之間的變化，如圖 3-36 所示，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， $S_1$  的能量為最低，且和  $T_2$  的能量間距是最接近的一點，根據 Energy gap law (能隙法則)，<sup>58</sup> 跃遷的快慢正比於  $\langle H \rangle^2 / \Delta E^2$  的值， $\Delta E$  代表兩者之間能量的差距，由此法則，在噻吩間的共平面角度  $0^\circ$  時， $S_1$  和  $T_2$  的差距是最小的，因此，

<sup>57</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp168.

<sup>58</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp42.

在共平面角度  $0^\circ$  時  $S_1 \rightarrow T_2$  的速率是最快的。此理論計算結果證實我們的假設，也說明我們實驗上得到的結果，且文獻上也有相似的理論計算結果，<sup>59,60</sup>都是計算出接近平面時  $S_1$  和  $T_2$  的差距最小。而在 POTPyOT 壓克力薄膜所得到的結果( $\tau_2 = 1.75 - 2.0 \text{ ns}$ )比液態得到的結果( $\tau_2 = 0.6 \text{ ns}$ )還要長，這確實是因為噻吩間單鍵的旋轉會加速  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程。

另外為了證實是噻吩間單鍵的旋轉運動加速系統間轉換的過程，而不是噻吩與吡啶間單鍵的旋轉所造成，我們也轉了 POTPy 中噻吩與吡啶間的單鍵，且做了激發態的計算，同樣是以 OTPy 的雙體做為模擬的分子，結果如圖 3-37 所示，在基態時，噻吩與吡啶間的共平面角度就已經接近  $0^\circ$ ，經過我們轉動共平面角度，並作激發態的計算之後，發現同樣在角度  $0^\circ$  時， $S_1$  和  $T_2$  的差距是最小的，且差距的值(0.5 ev)比 POTPyOT 在  $0^\circ$  時的插距(0.3 ev)大，而因為 POTPy 原本在基態最穩定的結構就是接近  $0^\circ$ ，因此當被激發到  $S_1$  時就已經是接近  $0^\circ$ ，自然就不需要額外作旋轉的運動來接近  $0^\circ$ ，因此我們才會在 POTPy 的液態和壓克力薄膜中得到相同的結果( $\tau_2 = 2.0 \text{ ns}$ )。此情形和 POTPyOT 非常不一樣。因此，從噻吩與吡啶間單鍵的旋轉計算結果更加證實是由於噻吩間單鍵的旋轉加速  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程。

表 3-15 DOTPyOT 激發態理論計算的結果

DOTPyOT		
Singlet	$S_1$	$S_2$
	<b>157 -&gt;158</b>	<b>157 -&gt;159</b>
Energy	402 nm	364 nm
	f=1.2873	f=0.0128
Triplet	$T_1$	$T_2$
	<b>157 -&gt;158</b>	<b>156 -&gt;159</b>
Energy	592 nm	462 nm

<sup>59</sup> Nicolas Di Cesare, Michel Belletete, Francois Raymond, Mario Leclerc, and Gilles Durocher, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 776.

<sup>60</sup> Nicolas Di Cesare, Michel Belletete, Francois Raymond, Mario Leclerc, and Gilles Durocher, *Journal of Luminescence*, **1999**, 81, 111.

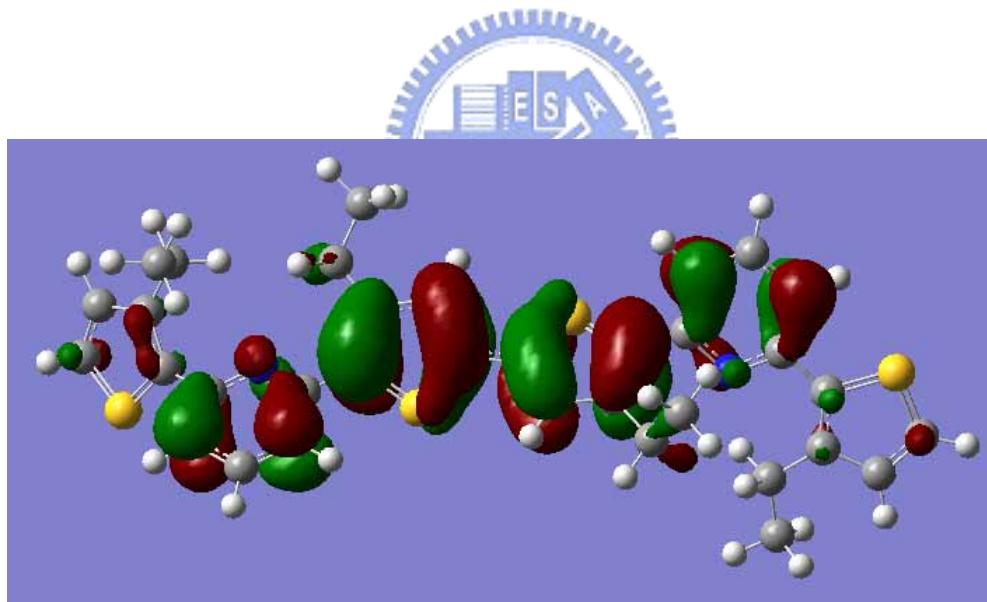
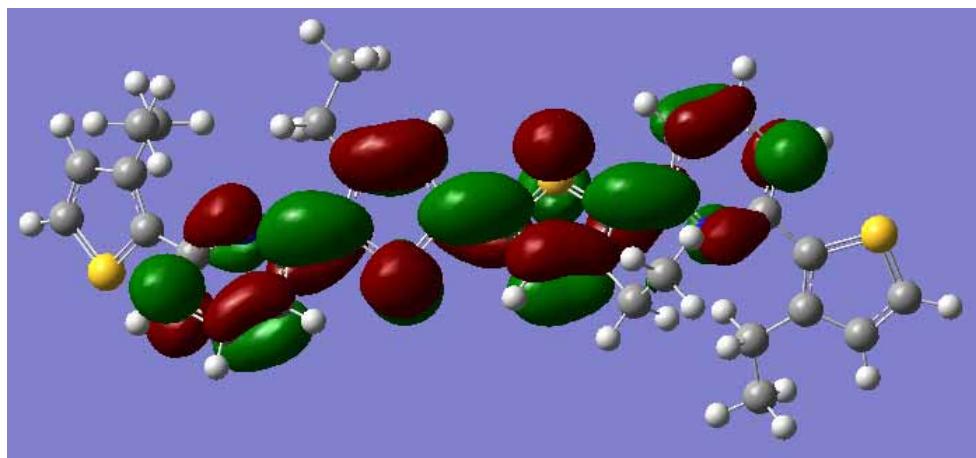


圖 3-35. DOTPyOT 激發態理論計算的分子軌域結果，從電子的分佈可以判斷出 157 軌域( HOMO ) 是個  $\pi$  軌域，而 158 ( LUMO )是  $\pi^*$  軌域。

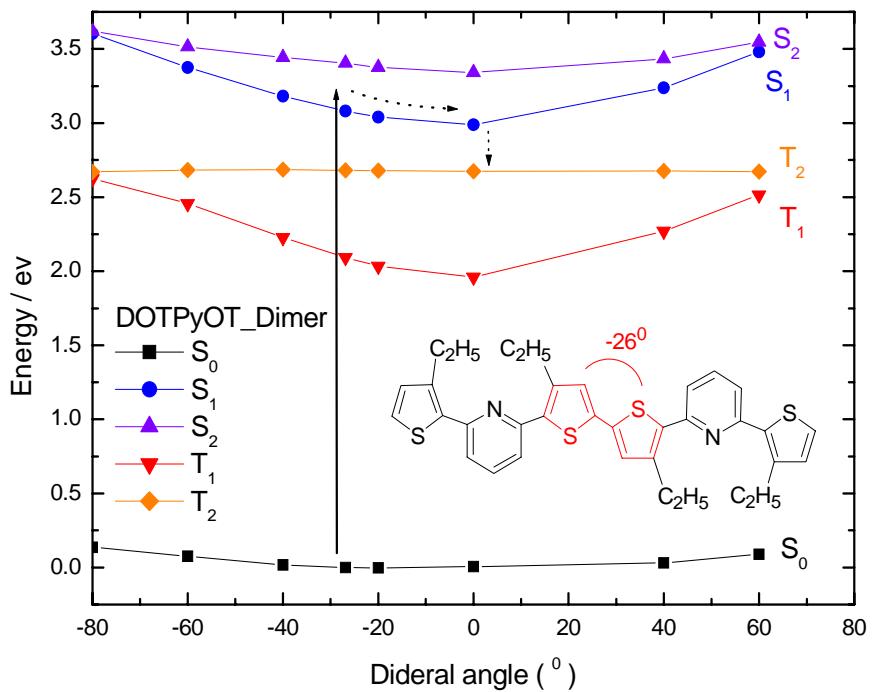


圖 3-36. DOTPyOT 不同共平面角度下激發態的理論計算之位能圖，當角度接近  $0^\circ$  時， $S_1$  和  $T_2$  之間的差距是最小的，原本基態最穩定的結構是  $-26^\circ$ ，因此需藉由轉動到達  $0^\circ$  時的結構。

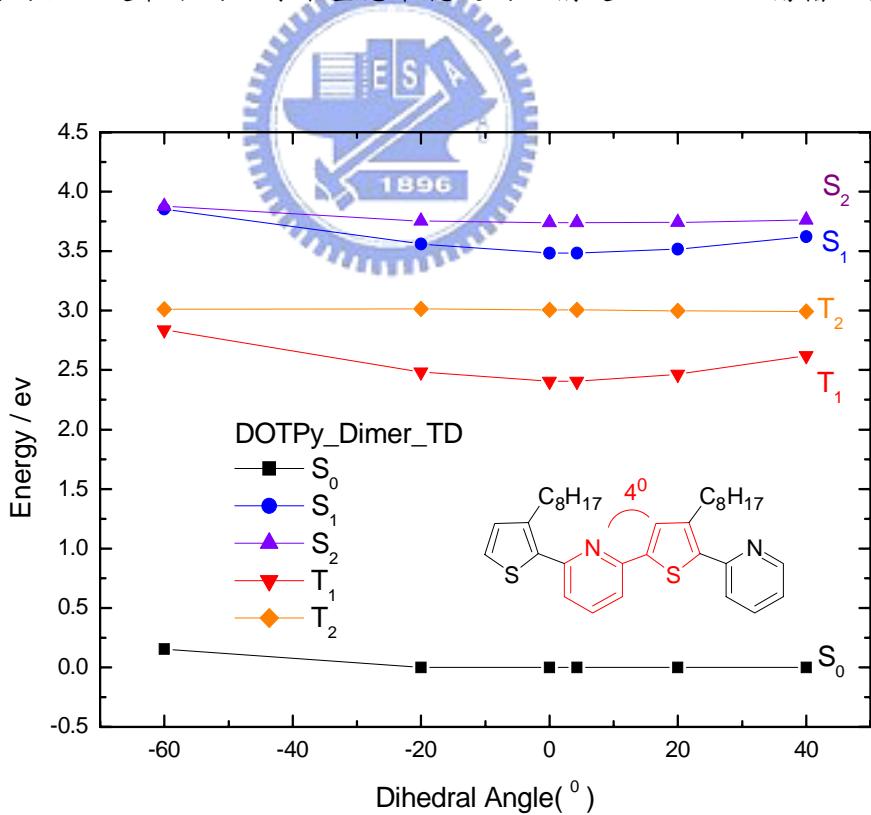


圖 3-37. DOTPy 不同共平面角度下激發態的理論計算之位能圖，同樣當角度接近  $0^\circ$  時， $S_1$  和  $T_2$  之間的差距是最小的，但在基態時最穩定的結構就已經接近  $0^\circ$ ，因此不需要藉由轉動的過程到達  $0^\circ$  的結構。

前面有提到將利用理論計算來解釋為何 POTPy 的  $\tau_2 = 2.0$  ns 大於 OTPy 得到的  $\tau_2 = 0.3$  ns，因此，我們計算不同數量 OTPy 的激發態，從 1–3 個，在這裡我們將側鏈取代基  $C_8H_{17}$  完全拿掉，是因為不管有沒有加側鏈，共平面的角度都幾乎是  $0^\circ$ ，且根據之前計算的結果顯示噻吩與吡啶間單鍵的旋轉不是造成系統間轉換的原因，還有就是不加側鏈的計算量會減少很多，更能減少計算的時間。如圖 3-38 所示，當單體的數目由 1 個增加到 3 個的時候， $S_1$  和  $T_2$  之間的差距漸漸被擴大，根據 Energy gap law， $\Delta E$  愈大，躍遷的速率愈慢，所以這也說明同樣是  $S_1 \leftrightarrow T_2$  系統間轉換的過程，POTPy 的  $\tau_2 = 2.0$  ns 大於 OTPy 得到的  $\tau_2 = 0.3$  ns。

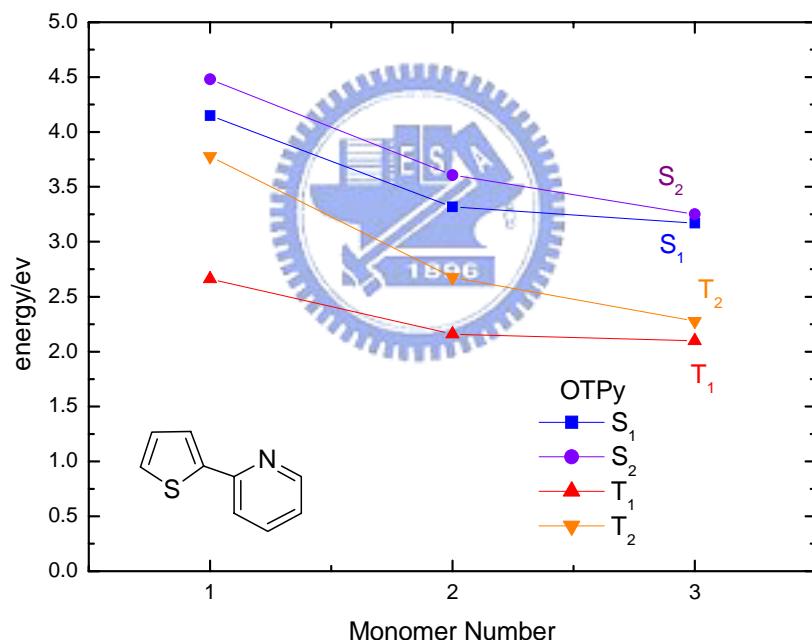


圖 3-38. 由 1–3 個單體( OTPy ) 激發態理論計算的結果顯示隨著單體的數量增加， $S_1$  和  $T_2$  之間的差距漸漸擴大。

# 第四章 結論

## 4-1. 聚噻吩衍生物在不同環境下的結果

本論文研究聚噻吩衍生物在溶液、固態薄膜及 PMMA 薄膜這三種環境下的光譜及光物理性質，其結果的歸納如下：

1. POTPy 及 POTPyOT 的結構中具有呡啶，縮短共軛鏈的長度，導致在溶液環境下的吸收及螢光光譜都比 POTT 及 POTTOT 還要藍位移。螢光生命期量測方面，POTPyOT 、POTT 及 POTTOT 的結果是相似的( $\tau_{ISC} = 0.6 \text{ ns}$ )，這是不同於在 POTPy 中得到的( $\tau_{ISC} = 2.0 \text{ ns}$ )，我們推測這是因為噻吩間單鍵的旋轉加速系統間轉換的過程。
2. POTPy 在液態環境下的緩解過程主要是系統內轉換的過程( $\tau_1 = 0.6\text{--}0.5 \text{ ns}$ )( $S_1 \rightarrow S_0$ )以及系統間轉換的過程( $\tau_2 = 1.9\text{--}2.0 \text{ ns}$ )，當偵測越長波長時，系統內轉換過程的速度越快且比例也越高，我們推測是由於環的擴張運動促使  $S_1$  和  $S_0$  之間的能隙縮小。
3. 固態薄膜中 J-type 聚集造成吸收及螢光比液態時還要紅位移，螢光生命期因分子間能量的傳遞而縮短許多。在 PMMA 薄膜中明顯降低分子聚集的程度，POTT 及 POTTOT 在 PMMA 薄膜中的螢光光譜比液態中還要藍位移，這是因為經由噻吩間單鍵的旋轉或原子核運動來去活化的途徑被限制住，因此才放出短波長的螢光。
4. 在 POTPyOT 混 PMMA 薄膜的動力學方面，我們發現系統間轉換的過程( $\tau_2 = 1.8\text{--}2.0 \text{ ns}$ )比在液態時( $\tau_2 = 0.6 \text{ ns}$ )還要慢，這是因為噻吩間單鍵的旋轉被限制住。另外在 POTPy 混 PMMA 薄膜中的系統內轉換過程也不隨偵測波長的改變而有變化，主要是因為環的擴張運動被限制，因此就無法藉由此運動縮小  $S_1$  和  $S_0$  之間的能隙。
5. 在單體 OTTOT 混 PMMA 薄膜中的生命期比在液態時還要長，這主要是由於在 PMMA 薄膜中系統間轉換的過程( $\tau_2 = 0.8\text{--}2.1 \text{ ns}$ )比液態時( $\tau_2 = 0.16 \text{ ns}$ )慢，這個現象更加驗證噻吩間單鍵的旋轉的確會加速系統間轉換過程的速率。

6. 單體 OTTPy 在溶液下得到的生命期比在形成高分子時短了許多，主要是 OTTPy 在溶液下系統間轉換的過程( $\tau_2 = 0.3$  ns)比高分子得到結果( $\tau_2 = 1.9\text{--}2.0$  ns)快了許多，根據激發態理論計算的結果，單體 OTPy 的  $S_1$  與  $T_2$  之間的能隙比高分子 POTPy 的結果還要小很多。
7. 我們利用依時密度泛函理論作激發態的計算來解釋實驗上的結果，當轉動 POTPyOT 噻吩間的單鍵，將共平面角度由 $-26^\circ$ 轉至 $0^\circ$ 時，結果顯示  $S_1$  與  $T_2$  之間的能隙是最小的時候，這樣結果促使系統間轉換的過程加快。另外，由 1–3 個單體 OTTPy 的計算顯示出在 3 個單體中  $S_1$  與  $T_2$  之間的能隙比一個單體還要大許多。

#### 4-2. 聚噻吩衍生物在不同條件下激發態的緩解機制

根據前面的分析，我們可以推測高分子在激發態的緩解機制，如圖 4-1 所示，POTT 及 POTTOT 的溶液被雷射激發到  $S_1$  之後，先藉由振動緩解的過程到  $S_1$  低能階的位置，衰減時間常數約 0.05 ns，接著是  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程，約 0.6 ns。

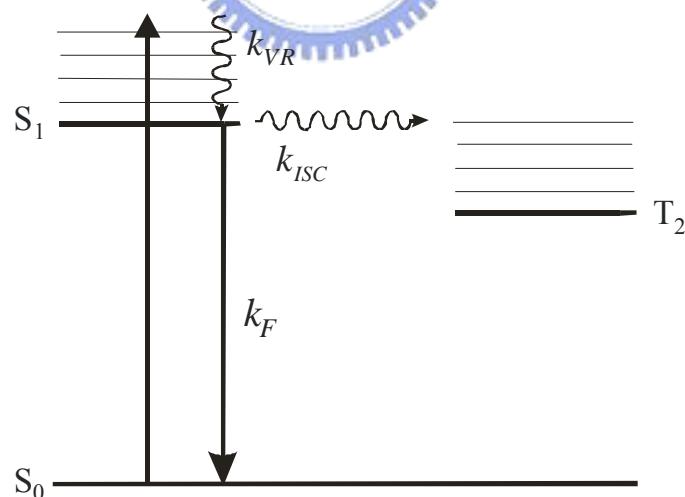


圖 4-1. POTT 及 POTTOT 在溶液中激發態的緩解機制。

我們推測 POTT 及 POTTOT 混 PMMA 形成薄膜時的光物理，如圖 4-2，因受到部份聚集分子的影響，所以有一個快的衰減過程是來自於分子間能量的傳遞，約 0.08 ns，另一個過程則是系統間轉換的過程，約 0.6 ns。

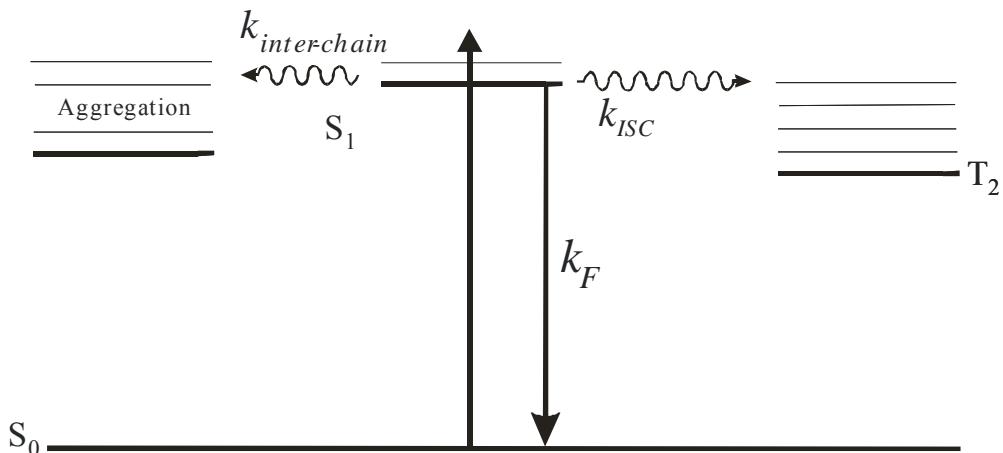


圖 4-2. POTT 及 POTTOT 在 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制

POTPyOT 溶液的光物理過程如圖 4-3 所示，先藉由振動緩解的過程到  $S_1$  低能階的位置，衰減時間常數約 0.03 – 0.14 ns，接著是  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程，約 0.6 ns，和 POTT 及 POTTOT 溶液的光物理過程很相近。

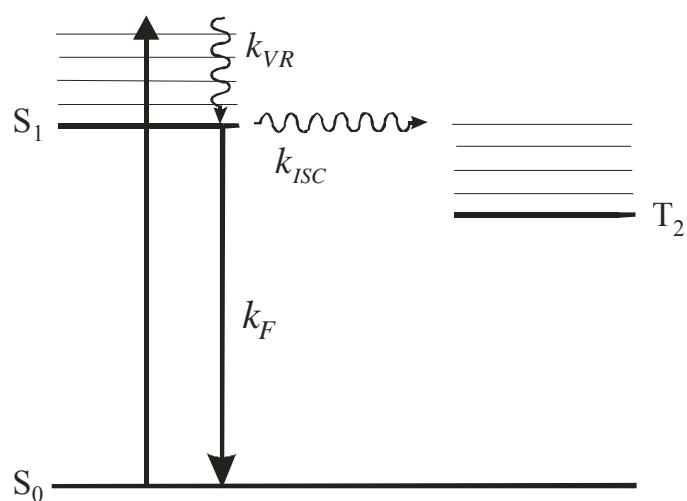


圖 4-3. POTPyOT 在溶液中激發態的緩解機制。

我們推測 POTPyOT 在 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制，如圖 4-4 所示。因受到部份聚集分子的影響，所以有二個過程是來自於分子間能量的傳遞，一個快速的過程 (0.08 ns)是由於堆疊較緊密的分子所造成的，另外一個是由堆疊較鬆散的分子所造成的 (0.4 ns)；接著是系統間轉換的過程(約 1.5–2.0 ns)，此過程的速率明顯比在溶液中時還慢，這主要是因噻吩間單鍵的旋轉被限制住，則無法藉由單鍵的旋轉來加速系統間轉換的過程。

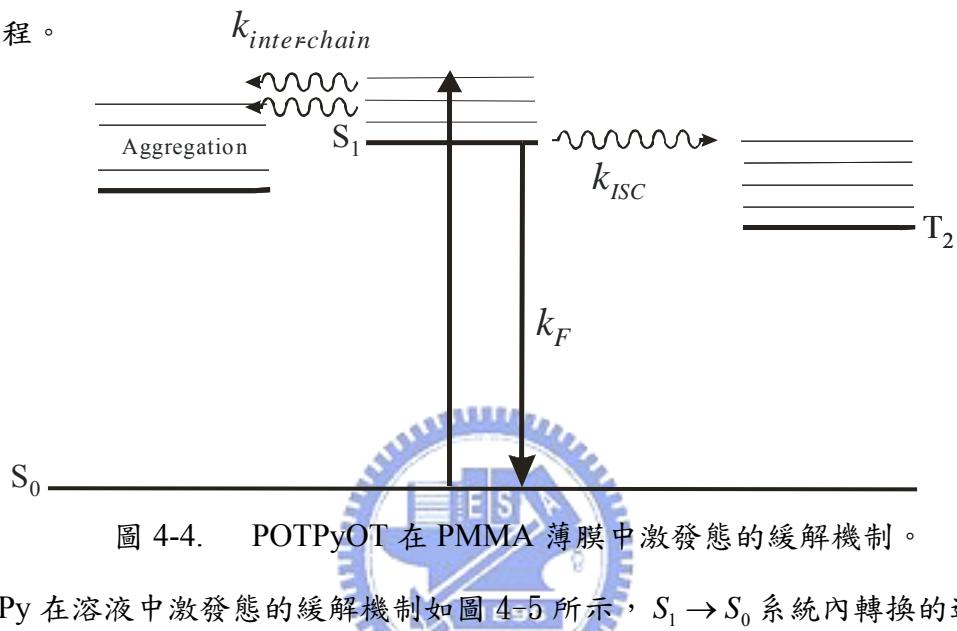


圖 4-4. POTPyOT 在 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制。

POTPy 在溶液中激發態的緩解機制如圖 4-5 所示， $S_1 \rightarrow S_0$  系統內轉換的過程 (0.8–0.5 ns)，另一個過程是  $S_1 \rightarrow T_2$  系統間轉換的過程 (1.9–2.0 ns)。而 POTPy 在 PMMA 薄膜中受到聚集分子的影響非常小，我們將排除分子間能量傳遞的過程，因此 POTPy 混 PMMA 薄膜的光物理過程 ( $\tau_{IC} = 0.5\text{ns}$ ， $\tau_{ISC} = 2.0\text{ns}$ ) 跟溶液時幾乎一樣。除了  $S_1 \rightarrow S_0$  系統內轉換的過程不一樣快，主要是因為環擴張運動被限制，導致溶液中 IC 過程的比例比在 PMMA 薄膜中還高。

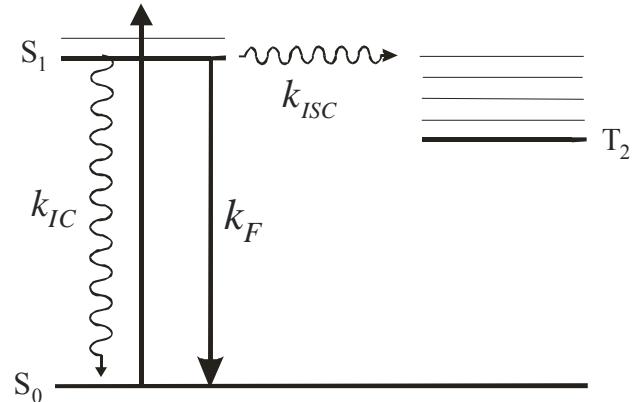


圖 4-5. POTPy 在溶液及 PMMA 薄膜中激發態的緩解機制