

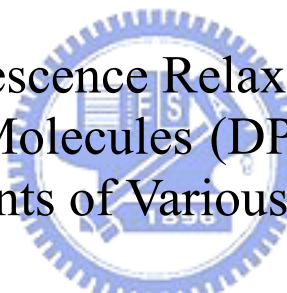
國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

推拉性分子 DPBMN 與 DPAMN 在不同極性
溶劑中的螢光緩解動力學研究

Studies of Fluorescence Relaxation Dynamics of
Donor-Acceptor Molecules (DPBMN and DPAMN)
in Solvents of Various Polarities



研究生：程士勳

指導教授：刁維光 博士

中華民國九十四年十二月

推拉性分子 DPBMN 與 DPAMN 在不同極性溶劑中
的螢光緩解動力學研究

Studies of Fluorescence Relaxation Dynamics of Donor-Acceptor
Molecules (DPBMN and DPAMN) in Solvents of Various Polarities

研究生：程士勳

Student : Shih-Hsun Cheng

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao

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

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of
Master of Science

In

Applied Chemistry

December 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年十二月

摘 要

本論文主要分為兩大主題。第一主題為探討 2-(4(diphenylamino)benzylidene)malononitrile (DPBMN)分子在不同極性溶劑中的電荷轉移現象。我們利用飛秒螢光上轉換技術(Femtosecond fluorescence up-conversion)以及時間相關單光子技術系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) 測量DPBMN在不同極性溶劑中的光譜動力學。實驗結果顯示DPBMN分子在非極性溶劑(正己烷)中的區域性激發態(local excited state, LE state)有兩個非輻射緩解的過程發生, 首先為發生在LE能階的振動緩解($\tau_{VR} \sim 4$ ps), 之後為系統內轉換的過程($\tau_{ISC} \sim 220$ ps)。但是在極性溶劑中(THF), 我們測量到不同於非極性溶劑中的三個非輻射緩解過程, 首先為由LE能階到電荷轉移能階(charge transfer state, CT state)的電荷轉移過程($\tau_{CT} \sim 120-300$ fs), 之後為發生在CT 能階的振動緩解($\tau_{VR} \sim 1-3$ ps), 最後為CT能階內轉換到S₀的過程($\tau_{IC} \sim 1.2$ ns)。然而當我們提高溶劑極性時(例如DMSO), 由於其對CT能階的穩定作用造成LE能階與CT能階之間的能量障礙減小並使得CT能階的能量更接近基態, 因此我們觀測到電荷轉移過程與CT能階的內轉換過程被加速($\tau_{IC} \sim 10-20$ ps)。

第二主題在探討 DPBMN 的衍生物 2-((10-(diphenylamino)anthracen-9-yl)-methylene)malononitrile(DPAMN)分子的光物理動態學。我們利用TCSPC來測量DPAMN在不同極性溶劑中的時間解析光譜, 其所觀測到的螢光衰減極為類似, 此結果顯示DPAMN中並無CT能階的生成。我們從不同波長激發的steady-state螢光光譜可以發現, 當高能量激發時螢光訊號都比低能量激發時高, 且從不同激發波長(400 nm與 490 nm)雷射激發的時間解析螢光光譜, 我們也可以發現當激發較低能量時所測量到的光譜大部分是超快的螢光衰減。因此我們推論DPAMN的螢光主要是由S₂能階所產生, 且S₁為一個不放光的能階, 是一個罕見的違反Kasha's rule 的例子。

ABSTRACT

This thesis contains two subjects. The first subject is to study the phenomenon of charge transfer of 2-(4(diphenylamino)benzylidene)malononitrile(DPBMN) in the solvents of various polarities. The time-resolved fluorescence spectra of DPBMN in polar and non-polar solvents were measured using the techniques of Femtosecond fluorescence up-conversion and Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) . The results of DPBMN in n-hexane solution show that there are two non-radiative processes occurring in the local excited state. The decay time constants of ~ 4 ps and ~ 220 ps are due to vibration relaxation and intersystem crossing processes respectively. However, DPBMN in the polar solvent (THF) the relaxation dynamics were different with those in n-hexane. We observed triphasic fluorescence decay, the femtosecond component is attributed to the charge transfer rate from the LE state to the CT state , the picosecond component is attributed to the vibration relaxation in the CT state and the nanosecond component is attributed to the internal conversion from the CT state to S_0 state. In DMSO, we observed the faster charge transfer rate and the faster internal conversion in the CT state because both the energy barrier between LE and CT state and the energy between CT and S_0 state were decreased by the high polar solvent. For the second subject, we studied the fluorescence relaxation dynamics of the derivatives of DPBMN, 2-((10-(diphenylamino)anthracen-9-yl)-methylene)-Malononitrile (DPAMN) in different solutions. We measured the time-resolved fluorescence spectra with TCSPC. The results show that there is no CT state in DPAMN because similar time-resolved spectras of DPAMN in the polar and non-polar solvents were observed. We found the S_2 fluorescence in the steady-state fluorescence spectra in different excited wavelengths. We suggest that DPAMN is an example of anti-Kasha's rule.

謝 誌

感謝這兩年多來所有幫助及陪伴我的人

首先感謝指導教授刁維光老師在我的碩士生涯給予我學業上及實驗態度上所有的指導，有您的教導使得我在學識上獲益良多。感謝四位博士班學長：盈志、智煒、載德、及立揚學長，在我實驗上遇到困難能夠細心的幫我解惑，沒有你們我無法完成碩士學業、非常感謝。謝謝我實驗上的工作伙伴：健源、思敏、鈺菁，兩年來我們互相討論解決了課業、實驗上的無數困難，感謝實驗室助理，邦昱學長提供了我許多寶貴的經驗，以及謝謝學妹睿云以及畢業的學長姐思成、佳珍在實驗上的協助。感謝王念夏實驗室：翔暘學長、嘉瑜、宗儒以及文忠，這兩年多來的陪伴使得我的生活充滿樂趣。

謝謝口試委員鄭博元教授及胡景翰教授對我論文的指導使得內容更為完善。

最後感謝我的家人對我的支持，一直陪伴我直到完成碩士學業。



目 錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	ix
圖目錄	xi
第一章、序論	1
1-1 前言	1
1-2 在激發態的電子轉移	3
1-3 單鍵連接的 D-A 分子—DMABN	6
1-4 Twisted intramolecular charge transfer(TICT)模型	9
1-5 Wagged intramolecular charge transfer (WICT)模型	11
1-6 Rehybridization by intramolecular charge transfer(RICT)模型	11
1-7 Planar intramolecular charge transfer(PICT)模型	13
1-8 DMABN 模型總結	13
1-9 Lippert 方程式與溶劑緩解動態學	14
1-10 本論文的研究主題	17



第二章、實驗技術	19
2-1 螢光光柵系統	19
2-1-1 Up-conversion 原理	21
2-2 雷射光源	22
2-3 時間相關單光子計數系統	29
2-4 Up-conversion 技術 和 TCSPC 間的差異	32
2-5 紫外-可見光光譜儀	36
2-6 螢光光譜儀	36
2-6-1 CCD 光譜儀	36
2-7 資料分析	37
2-8 理論計算	39
2-9 樣品處理	40
第三章、DPBMN 在不同極性溶液中的光譜及動力學	41
3-1 DPBMN 之吸收及螢光光譜	41
3-2 螢光量子效率	46
3-3 DPBMN 之激發態生命期的量測	48
3-3-1 DPBMN 在正己烷溶劑中之激發態生命期的量測	48
3-3-2 DPBMN 在四氫呋喃溶劑中之激發態生命期的量測	52
3-3-3 DPBMN 在二氯甲烷溶劑中之激發態生命期的量測	63
3-3-4 DPBMN 在丙酮溶劑中之激發態生命期的量測	66
3-3-5 DPBMN 在二甲基亞砷溶劑中之激發態生命期的量測	68
3-3-6 DPBMN 在乙腈溶劑中之激發態生命期的量測	82
3-4 DPBMN 的瞬態螢光光譜與溶劑緩解動態學	87

3-5	DPBMN 在正己烷溶劑中的理論計算	94
3-5-1	DPBMN 在正己烷溶劑中基態單點激發態能量的理論計算	94
3-5-2	DPBMN 在正己烷溶劑中激發態單點激發態能量的理論計算	97
3-5-3	DPBMN 在正己烷溶劑中沿氮碳鍵轉動路徑之垂直構型結構 (P)的理論計算	97
3-5-4	綜合討論	102
3-6	討論	103
3-7	結論	107
第四章、DPAMN 在正己烷溶液中的光譜及動力學		110
4-1	DPAMN 之吸收及螢光光譜	110
4-2	DPAMN 之激發態生命期的量測	113
4-2-1	DPAMN 在正己烷溶劑中之激發態生命期的量測	113
4-2-2	DPAMN 在乙腈溶劑中之激發態生命期的量測	122
4-3	討論	125
4-4	結論	126
附錄		128

表 目 錄

	頁次
表 3-1 DPBMN 在不同溶劑的吸收及螢光位置和史托克位移	43
表 3-2 溶劑特性	44
表 3-3 DPBMN 在不同溶劑中的螢光量子效率	47
表 3-4 DPBMN 四氫呋喃溶液的 TCSPC 擬合結果	54
表 3-5 DPBMN 四氫呋喃溶液的 FOG 擬合結果	55
表 3-6 DPBMN 二氯甲烷溶液的 TCSPC 擬合結果	64
表 3-7 DPBMN 二甲基亞砷溶液的 FOG 擬合結果	76
表 3-8 DPBMN 乙腈溶液的 FOG 擬合結果	86
表 3-9 DPBMN 在 THF 溶液中瞬態螢光光譜的 log-normal 擬合結果	88
表 3-10 DPBMN 在 DMSO 溶液中瞬態螢光光譜的 log-normal 擬合結果	88
表 3-11 DPBMN 在 n-hexane 中基態 TDDFT 理論計算的結果	96
表 3-12 DPBMN 在 n-hexane 中 S_1 (min) 激發態 TDDFT 理論計算的結果	99
表 3-13 DPBMN 在 n-hexane 中 P 激發態 TDDFT 理論計算的結果	101
表 4-1 DPAMN 正己烷溶液的 TCSPC 擬合結果	118
表 4-2 DPAMN 正己烷溶液的 FOG 擬合結果	119
表 4-3 DPAMN 乙腈溶液的 TCSPC 擬合結果	122

圖 目 錄

	頁次
圖 1-1 DMABN 的分子結構	2
圖 1-2 (a) Normal structure (b)Highly dipolar quinoid canonical structure	4
圖 1-3 簡單的軌域模型來表示電子親和力與游離能在基態與激發態的改變	5
圖 1-4 推拉性分子受光激發而發生電荷轉移過程的電子分佈圖	5
圖 1-5 DMABN 在不同溶劑下的螢光光譜	7
圖 1-6 溶劑極性對各光譜位置的影響	7
圖 1-7 Lippert 所提出的不同極性溶劑下反轉能階的模型	8
圖 1-8 DMABN 衍生物	9
圖 1-9 TICT 模型下 DMABN 的結構	9
圖 1-10 TICT 模型	10
圖 1-11 4-dimethyl-amino-benzethyne(DMABE)分子結構	11
圖 1-12 DMABN 與 DMABE 以 CASPT2/DZP 所做的位能面計算	12
圖 1-13 溶劑效應的動力學模型	15
圖 1-14 DPBMN 與 DPAMN 的分子結構	17
圖 2-1 FOG100 儀器配置圖	20
圖 2-2 在非線性光學晶體上的混頻現象	21
圖 2-3 光學柵門示意圖	21
圖 2-4 主動鎖模的示意圖	23
圖 2-5 被動式鎖模示意圖	23
圖 2-6 克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制的光束橫切面示意圖	24

圖 2-7	群速色散的示意圖	25
圖 2-8	Model 900-D Mira 儀器配置圖	26
圖 2-9	脈衝選擇器示意圖	27
圖 2-10	自相干儀工作原理示意圖	28
圖 2-11	TCSPC 的工作原理	30
圖 2-12	Fluo Time 200 儀器配置圖	31
圖 2-13	TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序	32
圖 2-14	(A)利用 up-conversion 技術所得到的 DPAMN 時間解析光譜原始數據。(B)由 TCSPC 所得到的 DPAMN 原始數據	33
圖 2-15	(A) 加上亂數背景值所模擬的 up-conversion 訊號。(B) 加上亂數背景值所模擬的 TCSPC 訊號	35
圖 2-16	CCD 光譜儀之內部結構示意圖	37
圖 3-1	DPBMN 的 UV 與螢光光譜	42
圖 3-2	DPBMN 的吸收最大位置與螢光放光最大位置對不同極性下所產生的變數 Δf 作圖	45
圖 3-3	DPBMN 的斯托克位移對不同極性下所產生的變數 Δf 作圖	45
圖 3-4	DPBMN 在 n-hexane 溶劑中的時間解析光譜圖	49
圖 3-5	激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 560 及(C) 640 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm	50
圖 3-6	激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 520、(B) 550 及(C) 580 nm 的螢光光柵時間-解析螢光光譜，激發波長為 425 nm	51
圖 3-7	DPBMN 在 THF 溶劑中的時間解析光譜圖	52
圖 3-8	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C)520 及(D) 580 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm	53
圖 3-9-1	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C)520 及(D) 530 nm 的螢光光柵時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm	56

圖 3-9-2	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G)570 及(H) 600 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm	57
圖 3-9-3	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (I) 630、(J) 660、(K)690 及(L)720 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm	58
圖 3-10-1	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C)520 及(D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，連續模型	60
圖 3-10-2	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G)570 及(H) 600 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，連續模型	61
圖 3-10-3	激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (I) 630、(J) 660、(K)690 及(L)720 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，連續模型	62
圖 3-11	DPBMN 在 Dichloromethane 溶劑中的時間解析光譜圖	64
圖 3-12	激發 DPBMN 在 Dichloromethane 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C)520、(D) 580 nm 及(E) 720 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm	65
圖 3-13	DPBMN 在 Acetone 溶劑中的時間解析光譜圖	66
圖 3-14	激發 DPBMN 在 Acetone 溶劑中，螢光波長為 (A) 560、(B) 600、(C)640 及(D) 680 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm	67
圖 3-15	DPBMN 在 DMSO 溶劑中的時間解析光譜圖	68
圖 3-16	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 540、(C) 580 及(D) 620 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm	69
圖 3-17-1	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C)520 及(D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm	71
圖 3-17-2	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G)560 及(H) 570 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm	72

	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (I) 580、(J) 590、	
圖 3-17-3	(K)600 及(L) 610 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm	73
	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (M) 620、(N) 630、	
圖 3-17-4	(O)640 及(P) 650 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm	74
圖 3-17-5	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (Q) 670、(R) 700、及(S) 730 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm	75
圖 3-18-1	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C)520 及(D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm，連續模型	77
圖 3-18-2	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G)560 及(H) 570 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm，連續模型	78
圖 3-18-3	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (I) 580、(J) 590、(K)600 及(L) 610 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm，連續模型	79
圖 3-18-4	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (M) 620、(N) 630、(O)640 及(P) 650 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm，連續模型	80
圖 3-18-5	激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (Q) 670、(R) 700、及(S) 730 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm，連續模型	81
圖 3-19	DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中的時間解析光譜圖	82
圖 3-20	激發 DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 550、(C) 600 及(D) 650 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。	83
圖 3-21	激發 DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中，螢光波長為 (A) 550、(B) 600、(C)660 及(D) 730 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。	85
圖 3-22	DPBMN 在 THF 溶劑中在不同時間下的瞬態螢光光譜	90
圖 3-23	DPBMN 在 DMSO 溶劑中在不同時間下的瞬態螢光光譜	91
圖 3-24	DPBMN 在 THF 溶劑中的 C(t)衰減	92

圖 3-25	DPBMN 在 DMSO 溶劑中的 C(t)衰減	93
圖 3-26	DPBMN 在正己烷溶劑環境下的基態最佳化的結構	95
圖 3-27	由 TDDFT 理論計算所得 DPBMN 在正己烷溶液中基態的分子軌域圖	96
圖 3-28	DPBMN在正己烷溶劑環境下的S ₁ (min) 的最佳化結構	98
圖 3-29	由TDDFT理論計算所得DPBMN在正己烷溶液中S ₁ (min) 的分子軌域圖。	99
圖 3-30	DPBMN 在正己烷溶劑環境下的 P 的最佳化結構。	100
圖 3-31	由 TDDFT 理論計算所得 DPBMN 在正己烷溶液中 P 的分子軌域圖。	101
圖 3-32	DPBMN 分子正己烷溶劑下沿著連接苯環平面與 Diphenylamino group 的 CN 單鍵進行單一轉動的位能示意圖。	102
圖 3-33	DPBMN 在 n-hexane 中的激發態的緩解機制	107
圖 3-34	DPBMN 在 THF 中的激發態的緩解機制	108
圖 3-35	DPBMN 在二甲基亞砷(DMSO)中的激發態的緩解機制	109
圖 4-1	DPAMN 在(A)正己烷與(B)乙腈中的吸收及螢光光譜	111
圖 4-2	使用不同激發波長(375-560 nm)來激發 DPAMN 分子在正己烷中的螢光光譜。	112
圖 4-3	使用不同激發波長(375-560 nm)來激發 DPAMN 分子在乙腈中的螢光光譜。	112
圖 4-4	DPAMN 在 n-hexane 溶劑中的時間解析光譜圖	114
圖 4-5-1	激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C) 520 的時間-解析螢光光譜	115
圖 4-5-2	激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測螢光波長為 (D) 540、(E) 560、(F) 580 的時間-解析螢光光譜	116
圖 4-6-1	激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測螢光波長為 (A) 520、(B) 540、(C) 560 nm 的時間-解析螢光光譜。	117
圖 4-6-2	激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測螢光波長為 (E) 580、(F) 600 nm 的時間-解析螢光光譜	118

	激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 520、	
圖 4-7-1	(C)540 及(D) 560 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 400 nm	120
	激發 DPAMN 在正己烷 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (E) 580、	
圖 4-7-2	(F)600、及(G)640 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 400 nm。	121
	激發 DPAMN 在 Acetonitrile 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測	
圖 4-8	螢光波長為 (A)520、(B) 560、(C)600、(D)640 nm 的時間-解析螢光光譜	123
	激發 DPAMN 在 Acetonitrile 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測	
圖 4-9	螢光波長為 (A)520、(B) 560、(C)600、(D)640 nm 的時間-解析螢光光譜	124
圖 4-10	DPAMN 激發態的緩解機制	127

