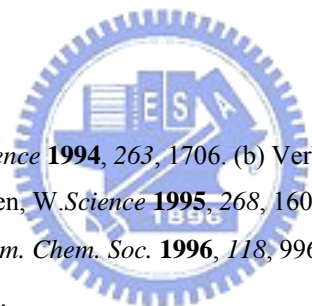


第一章 序論

1-1 前言

在電子激發態會發生分子內電荷轉移(intramolecular charge transfer)的分子，通常擁有推拉電子基的分子結構，這些具推拉電子基的分子被廣泛的應用於許多方面，如非線性光學材料(nonlinear optical material)¹，雙光子吸收染料(two-photon-absorbing chromophores)²，光電開關(optoelectronic switches)³，化學感測器(chemical sensors)⁴以及螢光探針(fluorescence probes)⁵等。

具電荷轉移(charge transfer, CT)特性的分子是以具有推拉電子基的4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile (DMABN)為代表(圖 1-1)。自從 1961 年Lippert



¹ (a) Marder, S. R.; Perry, J. W. *Science* **1994**, *263*, 1706. (b) Verbiest, T.; Burland, D. M.; Jurich, M. C.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Volksen, W. *Science* **1995**, *268*, 1604. (c) Whitaker, C. M.; Patterson, E. V.; Kott, K. L.; McMahon, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9966. (d) Nandi, P. K.; Mandal, K.; Kar, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 230.

² (a) Albota, M.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.-Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Röckel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X.-L.; Xu, C. *Science* **1998**, *281*, 1653. (b) Kogej, T.; Beljonne, D.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 1. (c) Reinhardt, B. A.; Brott, L. L.; Clarson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863. (d) Lee, W.-H.; Lee, H.; Kim, J.-A.; Choi, J.-H.; Cho, M.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10658. (e) Wang, X.; Zhou, Y.; Zhou, G.; Jiang, W.; Jiang, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1847

³ La Clair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3045.

⁴ (a) Morozumi, T.; Anada, T.; Nakamura, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2923. (b) Xiao, Y.; Qian, X. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2087. (c) Yang, J.-S.; Hwang, C.-Y.; Hsieh, C.-C.; Chiou, S.-Y. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 719. (d) Yang, J.-S.; Lin, Y.-D.; Lin, Y.-H.; Liao, F.-L. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3517.

⁵ La Clair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 325.

研究團隊⁶首先發現DMABN在高極性溶劑下的雙螢光(dual fluorescence)現象後，科學家就開始了一連串對CT螢光特性的研究。在文獻中提出了很多不同的反應機制。

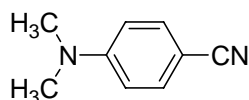


圖 1-1. DMABN 的分子結構

其中包括了(1)扭轉dimehtylamino(donor, D)–benzonitrilo(acceptor, A)之間的C-N單鍵所導致電荷轉移(Twisted intramolecular charge transfer, TICT)⁷⁻¹⁰, (2)藉由CN取代基在平面內的彎曲所造成CN混成改變(Rehybridization by

⁶ (a) Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold-Blankenstein, I. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695. (b) Lippert, E.; Lüder, W.; Boos, H. In *Advances in Molecular Spectroscopy*; Mangini, A., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1962; pp 443.

⁷ (a) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315. (b) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Siemiarczuk, A.; Cowley, D. J. Baumann, W. *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443. (c) Rettig, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971. (d) Rettig, W.; Maus, M. In *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*; Waluk, J., Ed.; Wiley-VCH: New York, 2000; Chapter 1, pp 1-55. (e) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 38991.

⁸ (a) Rettig, W.; Bliss, B.; Dirnberger, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 8-14. (b) Rettig, W.; Zietz, B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 187. (c) Rettig, W.; Lutze, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 263. (d) Dobkowski, J.; Wójcik, J.; Kozminski, W.; Kolos, R.; Waluk, J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2406. (e) Rotkiewicz, K.; Rettig, W.; Detzer, N.; Rothe, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 998. (f) Dobkowski, J.; Michl, J.; Waluk, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1027. (g) Kwok, W. M.; Ma, C.; George, M. W.; Grills, D. C.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1043. (h) Saigusa, H.; Iwase, E.; Nishimura, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3759.

⁹ (a) Mennucci, B.; Toniolo A.; Tomasi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10621. (b) Parusel, A. B. J.; Rettig, W.; Sudholt, W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 804. (c) Jödicke, C. J.; Lüthi, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 252. (d) Jödicke, C. J.; Lüthi, H. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12852. (e) Rappoport, D.; Furche, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1277.

¹⁰ (a) Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Roos, B. O.; Lindh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3189. (b) Jödicke, C. J.; Lüthi, H. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4146. (c) Jödicke, C. J.; Lüthi, H. P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4157.

intramolecular charge transfer, RICT)¹¹, (3)胺基角錐化(Wagged intramolecular charge transfer, WICT)¹², 及(4)平面分子內的電荷轉移(Planar intramolecular charge transfer, PICT)¹³。其中TICT的反應機制被多數學者廣泛的接受, 且近十年來在以上的爭論中得到最多理論上的支持⁷⁻¹³。

1-2 在激發態的電子轉移(Electron Transfer)

我們定義分子在激發態(excited state)的波函數為 Ψ_e , 在基態(ground state)的波函數為 Ψ_g , 這兩個波函數的不同在於電子密度的分佈不同。Th. Forster¹⁴提出推拉性分子(如DMABN)的激發態波函數與基態波函數可以以式 1-1 來表示, 其中 Ψ_N 為自然結構(normal structure, 圖 1-2 a)的波函數, 而高極性中的quinoid結構¹⁵(quinoid structure, 圖 1-2 b)的波函數為 Ψ_Q 。文獻中許多推論都傾向於由於電子密度分佈的改變而導致電子轉移的發生。

$$\Psi_g = c_N \Psi_N + c_Q \Psi_Q \quad \Psi_e = c_Q \Psi_N - c_N \Psi_Q \quad (\text{式 1-1})$$

¹¹ (a) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 428. (b) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 119.

¹² Schuddeboom, W.; Jonker, S. A.; Warman, J. M.; Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10809.

¹³ (a) von der Haar, T.; Hebecker A.; Il'ichev, Y.; Jiang, Y.-B.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *Recl. TraV. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 430. (b) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; von der Haar, T.; Hebecker A.; Il'ichev, Y. V.; Jiang, Y.-B.; Morawski, O.; Kühnle, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 102, 59. (c) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; von der Haar, T.; Hebecker A.; Il'ichev, Y. V.; Morawski, O.; Rückert, I.; Kühnle, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 105, 373. (d) Il'ichev, Y. V.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5670. (e) Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 8. (f) Demeter, A.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 699. (g) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Bosch, W.; Machinek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1705.

¹⁴ Förster, Th. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, 45, 571.

¹⁵ Lippert, E. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1957**, 61, 962.

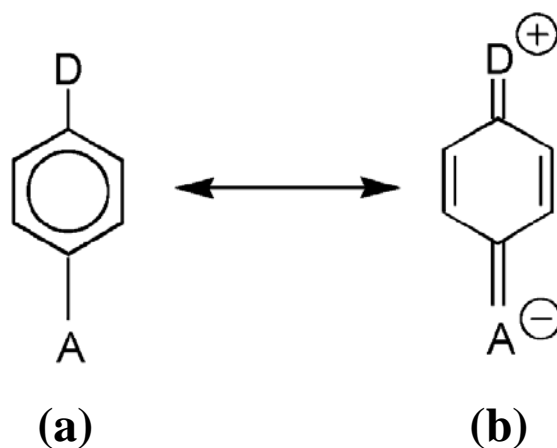


圖 1-2. (a) Normal structure 。(b)Highly dipolar quinoid canonical structure 。^{7(e)}

電子轉移過程經常發生在分子的電子激發態，例如至少一個電子在高能態上，或是激發一個電子使得低能態產生一個電洞，如圖 1-3 所示。在圖 1-3 中，EA 為電子親和力(electron affinity)，IP 為游離能(ionization potential)，而最左邊是基態的電子結構，中間為將電子激發到激發態，右邊為激發態的電子結構。我們可以發現在基態電子的游離能遠大於電子親和力，但如果將一電子激發到激發態則其電子親和力則大過其游離能，因而使得電子轉移的機率則增加。

圖 1-4 為推拉性分子受光激發後的電子轉移過程，我們可以發現如果電子從推電子基(D)轉移到拉電子基(A)，就會產生一個電荷分離 $D^+ \dots A^-$ 的中間產物，無論是激發推電子基或是拉電子基皆然。我們可以以一個波函數來定義電荷分離的能階(CT state)，且此波函數為零級波函數(zero-order wave function)，如式 1-2 所示。

$$\Psi_{CT} = \Psi_D \Psi_A \quad (\text{式 1-2})$$

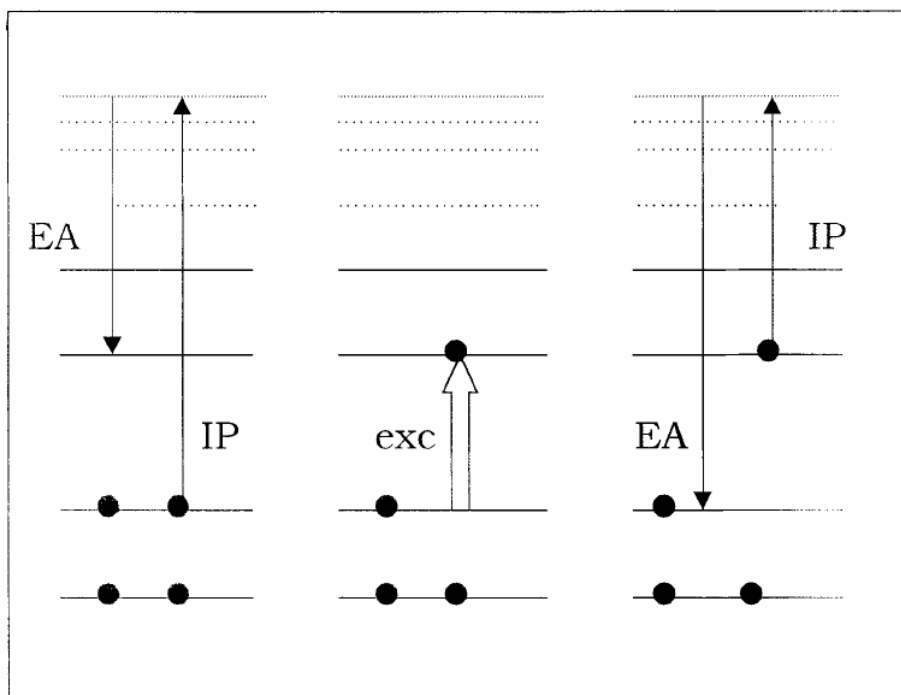


圖 1-3. 簡單的軌域模型來表示電子親和力與游離能在基態與激發態的改變^{7(e)}

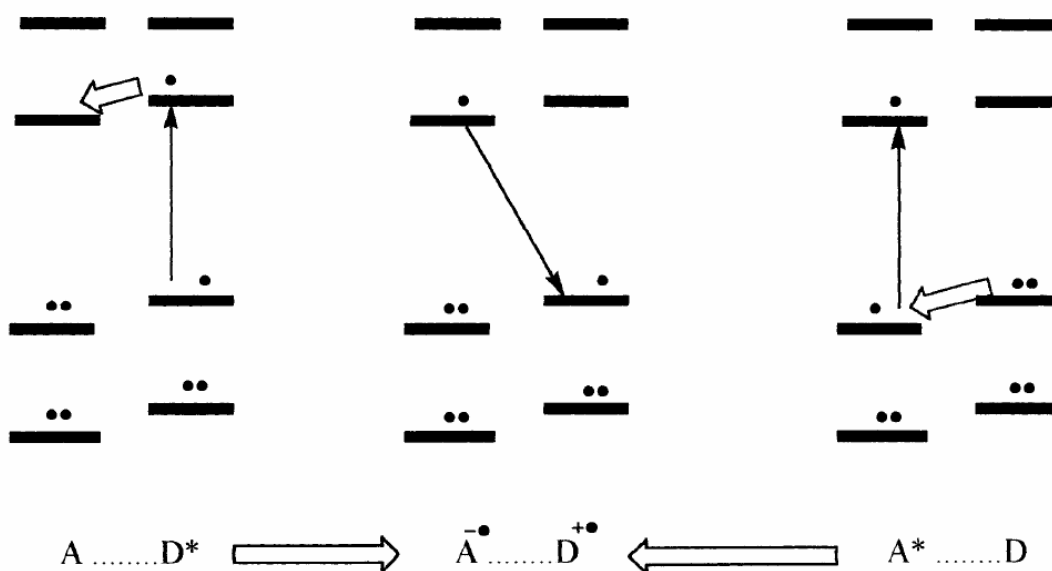


圖 1-4. 推拉性分子受光激發而發生電荷轉移過程的電子分佈圖^{7(e)}

1-3 單鍵連接的 D-A 分子—DMABN

如果推拉電子基只有經由一個單鍵做連接，則單鍵的扭轉(torsional motion or twist)則扮演著很重要的角色。扭轉的角度則與 D^+ 與 A^- 的距離相關，在共平面的狀態下，分子擁有很強的共軛性質(conjugation property)，如圖 1-2 b所示。如果D-A扭轉成90度，連接 D^+ 與 A^- 的單鍵長度比一般情況下的單鍵長度短，這是因為正負電荷間的庫倫吸引力(Coulombic attraction)所致。因此 D^+ 與 A^- 其中一個的電子結構與位置的改變都會導致其與整個分子電荷系統的脫離。

DMABN是第一個被廣泛的研究與最多人討論的單鍵連接D-A分子。DMABN最早被發現時是令人驚奇的，因為他的螢光光譜具有雙螢光譜帶，如圖 1-5 所示¹⁵，在當時沒有其他的分子的放光也是擁有這種特性，且無任何的理論來解釋這個現象。這兩個螢光譜帶的特性與溶劑極性(solvent polarity)¹⁶及溫度¹⁷有密切的關聯性。在非極性的溶劑中只有一個螢光譜帶，此螢光是發生在 1L_b 的能階，或是區域性激發態(local excited state，簡稱LE state)，在不同的期刊的作者對此激發態有不同的稱呼，如 F_B (B fluorescence)、 F_N (Normal fluorescence)。在極性溶劑中，多了在長波長位置CT state的螢光(稱為A fluorescence， F_A)，而其相對於LE 的螢光強度則隨著溶劑極性的增大而增加。然而 F_A/F_B 的比值也受溫度的影響，從低溫加熱到高溫時其比值會上升到一最大值，最後其值隨著激發態的平衡而減小。

溶劑的極性對於 F_A 譜帶的史托克位移(Stoke's Shift)的影響是比較大的，如圖 1-6 所示。Lippert等人根據圖 1-6 計算出長波長螢光的激發態偶極距， $\mu_A^* = 23 \text{ D}$ ¹⁶，並指派此激發態 1L_a 為比 1L_b 更具極性的第二單重態，並推測此激發態的結構

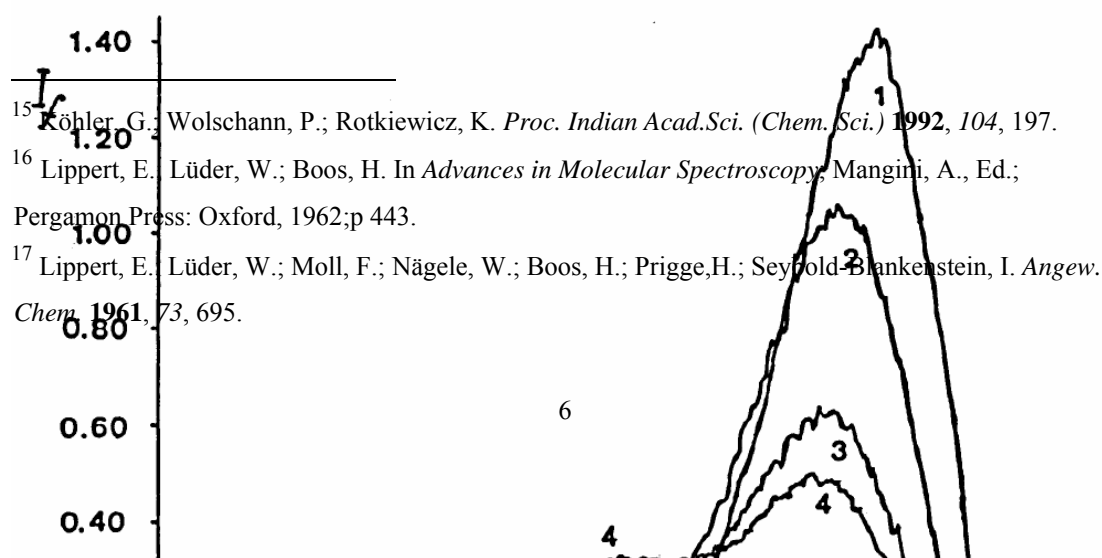


圖 1-5. DMABN在不同溶劑下的螢光光譜:(1)n-hexane,(2)dibutyl ether,(3)diethyl ether,(4)butyl chloride,(5)acetonitrile。¹⁵

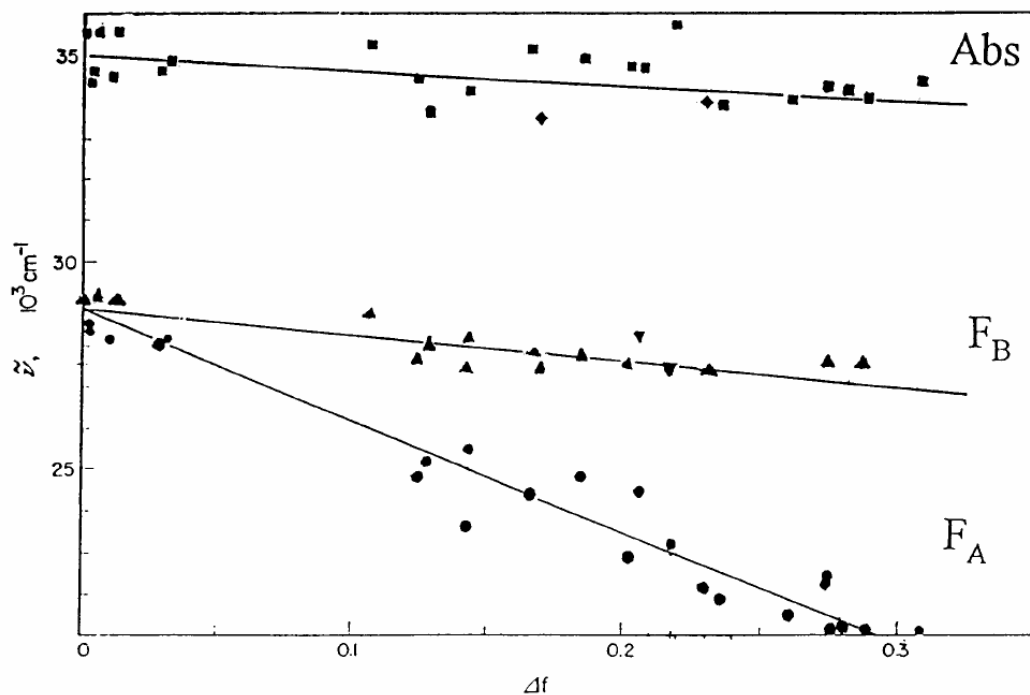


圖 1-6 溶劑極性對各光譜位置的影響：Abs 1L_a 的最大吸收位置， F_B 和 F_A 為兩個螢光譜帶。^{7(e)}

為quinoid結構(圖 1-2b)。Lippert的假說提出，分子會隨著極性溶劑分子的重排，

激發態能階會反轉¹⁶，使得 1L_a 變成最低的激發態能階，如圖 1-7 所示，電子需要跨過一個能量障礙 E_{ba} 才能到達 1L_a 。在長波長放出的螢光為 F_A 短波長則是 F_B 。從 1970 年早期，Lippert提出此模型解釋DMABN的雙螢光現象後，陸續也有許多具雙螢光現象的分子被發現，並有更多的假說與理論被提出。

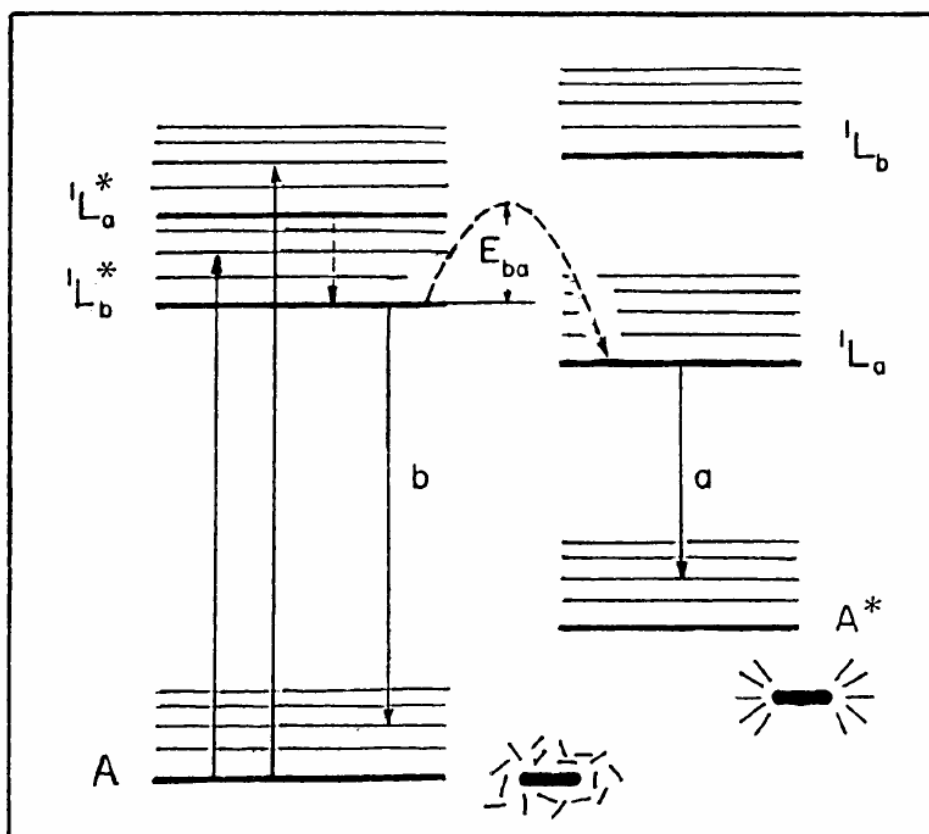


圖 1-7. Lippert所提出的不同極性溶劑下反轉能階的模型^{7(e)}

1-4 Twisted intramolecular charge transfer(TICT)模型

TICT模型為Grabowski⁷等人在1973年所提出，他們的實驗團隊發現DMABN衍生物(圖 1-8 a, b)在乙醚溶劑下，呈現非常不同的螢光光譜。圖 1-8 a的螢光光譜仍然為雙螢光且F_B為主要波峰，然而圖 1-8 b則只有長波長的F_A螢光。這個證據顯示立體障礙會對雙螢光現象造成影響，鄰位的甲基對N-Me₂造成阻礙使得無法形成全平面的結構(quinoid structure, 圖 1-2 b)。這與先前指派圖 1-2 b結構為F_A螢光的理論不符，因此Grabowski等人提出TICT理論。TICT是指派F_B螢光近乎為全平面的結構，而F_A則為CT 激發態的構型的螢光且其結構的NM_{e2}與苯環平面的二面角度呈90度，如圖 1-9 所示。



圖 1-8. DMABN 衍生物

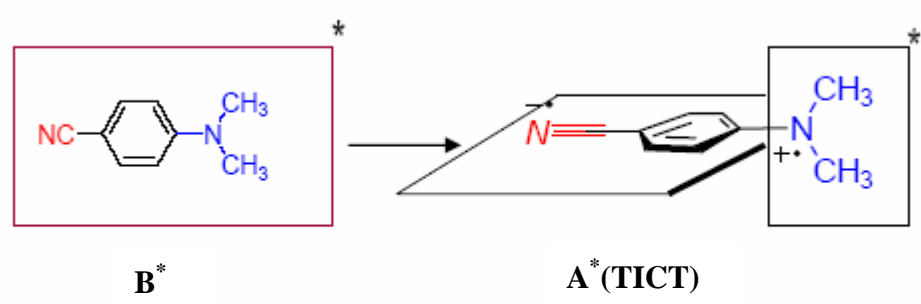


圖 1-9. TICT模型下DMABN的結構¹⁸

圖 1-10 是TICT的模型：A*為在CT 激發態的結構，B*為全平面結構的LE激發

¹⁸王親民 中央大學碩士論文 民國92年

態，從B*到A*必須要跨過一個能量障礙，此能量障礙會受到熱的影響⁷。從A*以F_A螢光形式回到基態，因為CT state的基態能量比LE基態高，所以最後會回到LE的基態。從TICT模型被提出後，陸續有許多的研究來驗證此模型，例如使用時間解析的IR吸收¹⁹或共振拉曼光譜²⁰，以及使用NMR²¹以立體化學的觀點來證明。

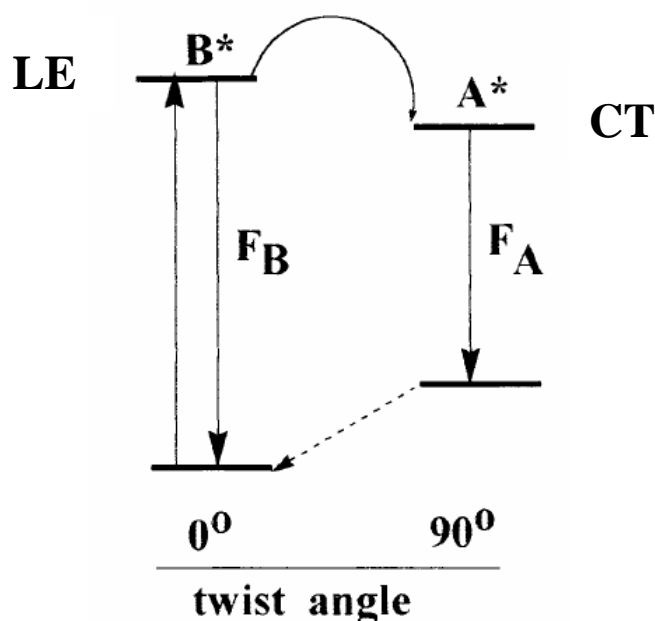


圖 1-10. TICT 模型

1-5 Pseudo-Jahn-Teller Effect : Wagged intramolecular charge transfer (WICT)

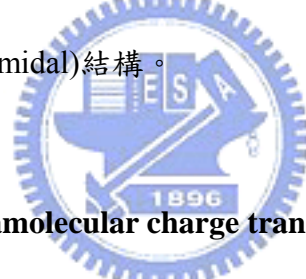
¹⁹ (a) Hashimoto, M.; Hamaguchi, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7875. (b) Chudoba, C.; Kummrow, A.; Dreyer, J.; Stenger, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, E.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 357.

²⁰ (a) Kwok, W. M.; Ma, C.; Phillips, D.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Towrie, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4188. (b) Kwok, W. M.; Ma, C.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 395. (c) Ma, C.; Kwok, W. M.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *142*, 177.

²¹ Dobkowski, J.; Wójcik, J.; Koźmiński, W.; Kołos, R.; Waluk, J.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2407.

模型

WICT模型由Zachariasse²²等人在1992年所提出，說明CT的產生不一定要經過扭轉(twist)，可以經由胺基(NR₂)的角錐化(sp³)，使得混成改變來產生高極性的激發態，且胺基的角錐化程度與¹L_a - ¹L_b之間的能量差有關。這種胺基角錐化使得¹L_a與¹L_b形成一個混成軌域的過程又稱為Pseudo-Jahn-Teller distortion，會讓激發態電荷的分佈不對稱，使其更容易受到極性溶劑的影響。Zachariasse為了證明WICT模型，將DMABN的胺基(NR₂)上的甲基加長，改為較長鍊的取代基(如ethyl、n-propyl、n-decyl)，來使得胺基的對稱性由sp²變為sp³對稱，並由計算CT/LE的量子產率而發現，如果碳鏈越長，會使得胺基更角錐化，更容易受到極性溶劑的影響而使其CT/LE的量子產率變大¹²。所以WICT模型認為在基態DMABN不是平面結構(sp²)而是角錐(pyramidal)結構。



1-6 Rehybridization by intramolecular charge transfer(RICT)模型

Sobolewski¹²在1996年利用全初始(Ab initio)計算方法，對DMABN與DMABE(圖1-11)進行位能面的能量計算，如圖1-12所示。Sobolewski發現如果將C-CN或C-CC鍵彎曲角度呈123度，以DMABN而言，使得CN混成

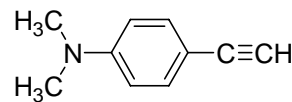
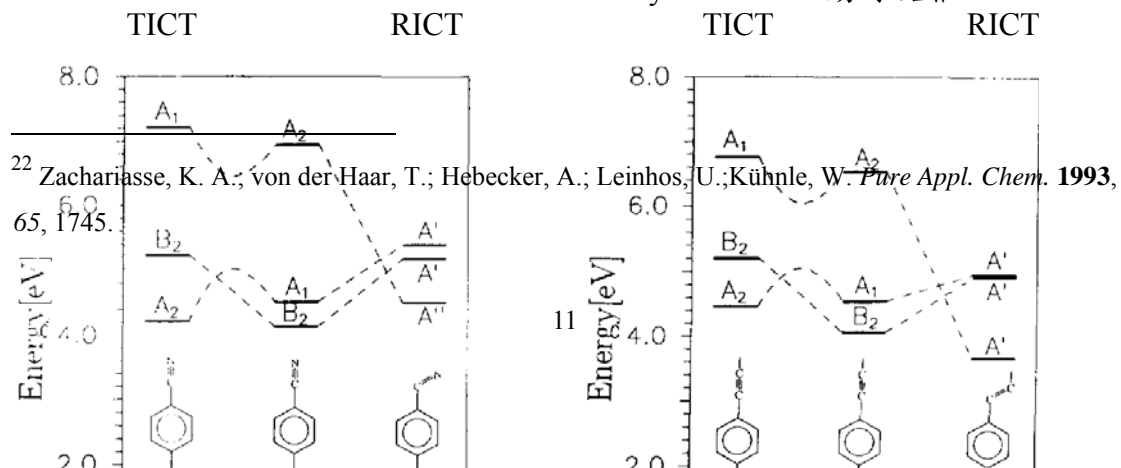


圖 1-11. 4-dimethylamino-benzethyne(DMABE)分子結構



(A)

(B)

圖 1-12. (A)DMABN以CASPT2/DZP所做的位能面計算，右邊是RICT結構的位能面，中間為全平面的結構，左邊則是TICT，(B)為以相同方法對DMABE所做的位能圖。¹¹



從原本的 sp 變為 sp^2 ，所計算出來的位能面會因為整體對稱性的改變(由 C_{2v} 變成 C_s)而改變，因而產生一個新的能階(A'')，Sobolewski定義此能階為RICT state。與TICT不同的是分子不是經由扭轉而是經過混成的改變來產生新的能階，唯一的相同處是兩種能階的偶極距都很大，分別為 14.67 D(TICT)、16.42 D(RICT)，所以都容易受到溶劑極性影響。Sobolewski認為在DMABN中RICT是會與TICT同時存在，而由於能量相近所以會互相競爭。但是在DMABE中由於RICT的能量相對於TICT低的多，所以Sobolewski認為RICT與電荷轉移的過程有關。實驗上的證明只有在Mordzinski²³的分子束實驗中DMABE才看到雙螢光現象。之後 1997年Zachariasse²⁴利用時間解析光譜，認為DMABE在不同極性的溶劑依然沒有雙螢

²³ Mordziński, A.; Sobolewski, A. L.; Levy, D. H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8221.

²⁴ (a) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; Tauer, E. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 372. (b) Zachariasse, K.

光現象，且只有 LE的螢光呈單一指數衰減，所以大膽推測在DMABE中RICT的模型與CT無關。

1-7 Planar intramolecular charge transfer(PICT)模型

Zachariasse在 1997 年修改了他對DMABN的模型¹³，提出PICT模型，且終止先前提出的WICT模型。他回歸到最早Lippert提出的假說， $S_2(^1L_a)$ 能階會反轉成為 $S_1(^1L_a CT)$ ，如圖 1-7。在逆轉的能階上形成高極性平面的quinoid結構(圖 1-2b)。

1-8 DMABN 模型總結

許多作者提出很多模型來解釋DMABN的電荷轉移，但沒有一種模型能完全解釋所有的拉推性分子，一定都有許多例外。Isabel Gomez²⁵等人在 2005 年用計算的方法算出DMABN從 LE到CT並不需要經過轉動而是經由一個Conical intersection以胺基的非平面的擺動由 S_2 到 S_1 ，所以陸續還是有新的文獻在研究推拉性的分子。

1-9 Lippert 方程式與溶劑緩解動態學(solvation dynamics)

Lippert方程式²⁶ (式 1-3)可以用來描述溶劑對分子的作用，也就是溶劑效應

A.; Yoshihara, T.; Druzhinin, S. I. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6325

²⁵ Gomez, I.; Reguero, M.; Boggio-Pasqua, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 7119

²⁶ Joseph R.. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum

(solvent effect)。式 1-3 中， $\Delta\nu$ 是吸收和螢光波峰位置波數的位移， Δf 為方向極化能力(orientation polarizability)， μ_E 、 μ_G 分別是激發態與基態的偶極距， a 為分子的半徑。

$$hc\Delta\nu = hc(\nu_A - \nu_F) = \frac{2\Delta f}{a^3}(\mu_E - \mu_G)^2 + cons. \quad (\text{式 1-3})$$

f 稱為溶劑的極化能力(polarizability)²⁶，包括電子在溶劑中的移動性與溶劑分子的偶極距， $f(n)$ 是高頻率的極化能力，如式 1-4 所示，通常影響分子吸收位置的改變。低頻率極化能力為 $f(\epsilon)$ ，其為與介電常數相關的函數，如式 1-5 所示。 Δf 方向極化能力則是 $f(\epsilon)$ 與 $f(n)$ 的差，如式 1-6 所示。

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{式 1-4})$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (\text{式 1-5})$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{式 1-6})$$



溶劑緩解(solvent relaxation)為溶劑之極性對激發態分子影響的過程。當分子被激發後，其放光的能階和原始被激發上去之能階(稱為Franck-Condon state)不

同，在大部分的例子裡，激發態分子之偶極矩 μ_e (dipole moment)和基態(ground state) 之偶極矩 μ_g 也不一樣，而在極性溶液中由於分子間的電荷轉移 (intramolecular charge transfer) 使得 $\mu_e > \mu_g$ 。

圖 1-13 顯示一個典型的溶劑效應的動力學模型²⁷，分子由基態(A state)被激發至Franck-Condon state (B state)，在很短的時間內，原子核還來不及改變其偶極矩，而電子已重新分佈，隨後，溶劑也開始調整其電子分佈，最後分子和溶劑達到平衡處於緩解態(relaxed state)(C state)，在此處放光(F')。一般說來，溶劑的極性越大，緩解態的能量越低，在螢光光譜上可以看到越大的紅位移。

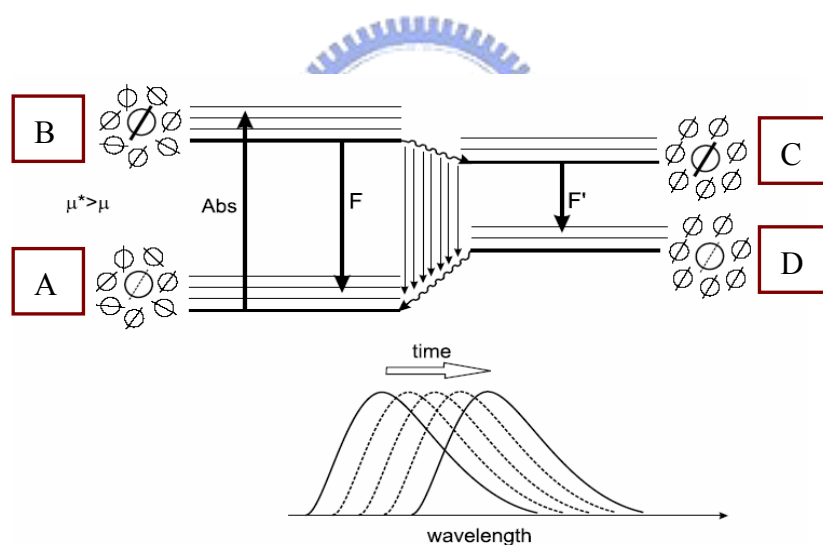


圖 1-13. 溶劑效應的動力學模型²⁷

溶劑緩解動態學(solvation dynamics)²⁸通常包含了電子電荷的重新分布

²⁷ Bernard Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH, New York, 2002, pp206

²⁸ Max Glasbeek; Hong Zhang *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1929

(electronic charge redistribution)²⁹、分子內的扭轉運動(intramolecular torsional motions)³⁰以及分子內與分子間的振動緩解(intramolecular and intermolecular vibrational relaxation)³¹，通常這些緩解的過程的時間範圍都在幾十飛秒到幾百皮秒之間，因此我們必須利用超短脈衝的雷射來解析。

時間相關的史托克位移(Time-dependent Stokes-shift)反映出極性溶劑分子對溶質激發態位能面 (Potential Energy Surface, PES)的影響程度。我們可以利用式 1-7 來做定量的描述，其中 $\nu(t)$ 、 $\nu(0)$ 、 $\nu(\infty)$ 分別代表分子被激發後經過時間 t 、時間零點以及時間無限大(到達緩解態)中瞬態螢光光譜波峰位置(其單位為波數)。C(t)為一個時間的函數，其代表的是在各時間點 t 對平衡時光譜的位移波數差，且對整體光譜位移的總波數作校正，如式 1-7 所示。


$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (\text{式 1-7})$$

1-10 本論文的研究主題

²⁹ (a)Barbara, P. F.; Jarzeba, W. *Adv. Photochem.* **1990**, *15*, 1.(b) Bagchi, B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115.(c) Yoshihara, K. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *107*, 371

³⁰ Rettig, W.; Maus, M. Conformational changes accompanying intramolecular excited-state electron transfer. In *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*; Waluk, J., Ed.; Wiley-VCH: New York, 2000.

³¹ (a) Stratt, R. M.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.(b) Deng, Y.; Stratt, R. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1735.(c) Owrutsky, J. C.; Raftery, D.; Hochstrasser, R. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519.(d) Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *47*, 487.

本論文主針對兩個推拉性分子 2-(4(diphenylamino)benzylidene)malononitrile (DPBMN)與 2-((10-(diphenylamino)anthracen-9-yl)methylene)malononitrile (DPAMN)，分子結構如圖 1-12(A)(B)所示，以時間解析螢光光譜對其光物理所做的研究。論文的第一個部分在探討 DPBMN 分子在不同極性溶劑下的光譜動力行為，第二個部分則在研究 DPAMN 分子在不同溶劑中的光譜動力學。

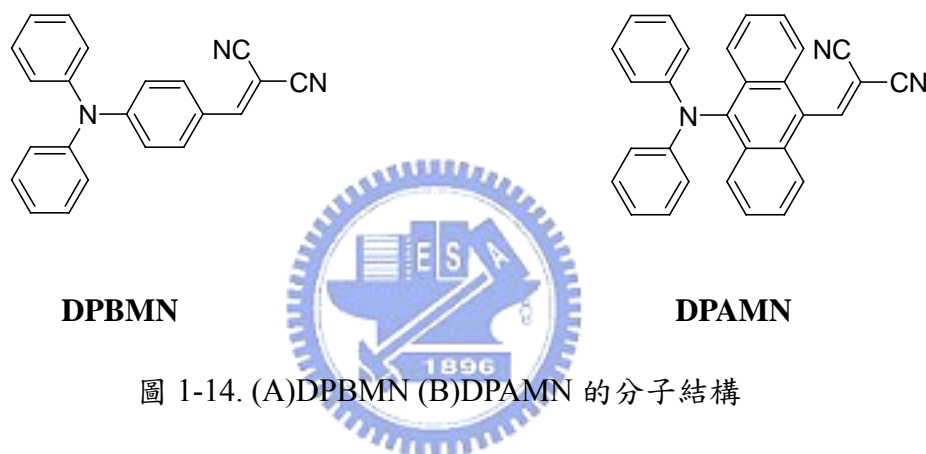


圖 1-14. (A)DPBMN (B)DPAMN 的分子結構

研究 DPBMN 與 DPAMN 分子，原先是為了比較這兩個分子在極性溶劑中的電荷轉移速率，但在時間解析光譜下沒有觀測到 DPAMN 的電荷轉移過程的證據，因而推論兩者的動力學是截然不同的。

論文的第一個部分研究 DPBMN。在螢光光譜上我們觀測 DPBMN 在極性溶劑下雙螢光現象並不明顯，而且隨著溶劑極性的增加光譜會隨之紅位移但螢光量子產率下降。我們藉由時間相關單光子計數系統與超快雷射螢光上轉換系統來偵測 DPBMN 螢光的衰減。當 DPBMN 溶在非極性（正己烷）溶劑中，我們在時間解析光譜只觀測到單一指數的螢光衰減且其衰減時間常數為 220 ps，這是與 DMABN 在正己烷中(2 ns)的差異是很大的。DPBMN 在 THF 中的衰減時間常數為 1.2 ns，但是在其他極性大於 THF 的溶劑中則是隨著極性的變大，時間常數

隨之變小。在溶劑緩解動力學中，我們觀察到 DPBMN 在 DMSO 中的電荷分離過程比在 THF 中重要，且溶劑分子在 DMSO 中轉動重排的時間比較長。

第二部分為 DPAMN 在溶劑中的光譜及動力學研究，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。我們同樣利用超快雷射螢光上轉換系統來解析超快的螢光衰減，分析發生在 S_2 能階與 S_1 能階的動力過程。我們推論 DPAMN 的螢光主要是由 S_2 能階所產生，且 S_1 為一個不放光的能階，是一個罕見的違反 Kasha's rule 的例子。

