

第三章 DPBMN 在不同極性溶液中的光譜及動力學

我們首先測量DPBMN分子在各種不同極性溶劑（正己烷、四氫呋喃、二氯甲烷，丙酮、二甲基亞砷及乙腈）中的吸收及螢光光譜，我們發現其螢光光譜的放光位置及強度會因為溶解在不同溶劑中而有所不同。DPBMN是一個類似於DMABN擁有強拉及強推電子基的分子，因此我們預期DPBMN有電荷轉移(charge transfer)的特性。電荷轉移特性會產生一個電荷轉移能階(charge transfer state)，此能階很容易受到溶劑極性的影響因而改變其能階的能態位置。為了瞭解DPBMN分子在激發態上緩解的過程，我們利用本實驗室的時間相關單光子計數系統（TCSPC）進行時間-解析螢光光譜的量測，並且也藉由本實驗室的超快雷射時間解析螢光光閘系統（FOG）來觀測TCSPC所無法解析的更快過程。經由比較DPBMN分子在不同溶劑中所測得的時間-解析螢光光譜發現，溶劑的極性對於樣品分子在激發態上的動力行為具有極大的影響。

3-1 DPBMN之吸收及螢光光譜

由圖3-1可得知DPBMN的吸收光譜在各個不同極性的溶液中，並沒有太大的差異，所觀測到的吸收峰分別在(A)正己烷為426nm(B)四氫呋喃為433nm(C)二氯甲烷為443nm(D)丙酮為433nm(E)二甲基亞砷為438nm(F)乙腈為433nm，如表3-1所示。我們利用435 nm的二極體雷射作為激發光源，來觀測其螢光光譜。我們所觀測到螢光放光的峰值分別在(A)正己烷為490nm(B)四氫呋喃為623nm(C)二氯甲烷為655nm(D)

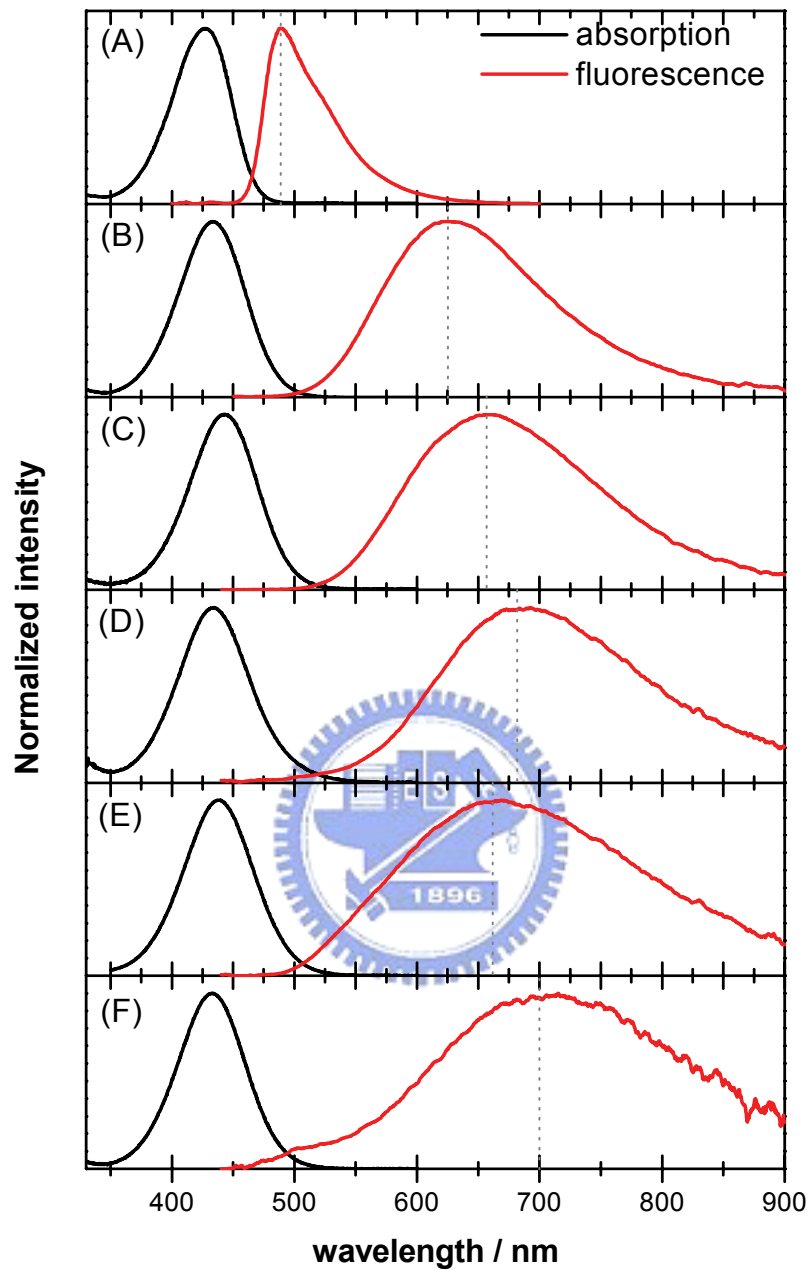


圖 3-1. DPBMN 在 (A) 正己烷(n-hexane)溶液 (B) 四氫呋喃(THF)溶液 (C) 二氯甲烷(dichloromethane)溶液 (D) 丙酮(acetone)溶液 (E) 二甲基亞砷(DMSO)溶液及 (F) 乙腈(Acetonitrile)溶液的吸光及螢光光譜。樣品濃度為 $5 \times 10^{-5} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 435 nm。

丙酮為693nm(E)二甲基亞砜為668nm(F)乙腈為710nm，如表3-1所示。表3-2為所使用溶劑的特性(折射率n、介電常數 ϵ 、黏度 η)，我們將折射率與介電常數以公式1-6換算為 Δf ，列於表3-2。圖3-2是 Δf 對波數的作圖，我們以線性擬合處理，結果顯示螢光受 Δf 變化影響較大。

在DPBMN的系統中，史托克位移(Stokes Shift)受極性的影響非常明顯，如表3-2所示。因此我們將史托克位移對 Δf 變數作圖(圖3-3)，可以發現史托克位移與 Δf 呈現一個正比的關係。由3-3節DPBMN基態理論計算的結果，我們可以得到DPBMN的分子半徑大約為7Å與 $\mu_G=11.92$ D，配合圖3-3所得到的斜率(19299.17cm^{-1})代入式1-3來估算CT 能階的激發態偶極距(μ_E)與基態偶極距(μ_G)的差值。

表3-1 DPBMN在不同溶劑的吸收及螢光位置和史托克位移(Stokes Shift)

No.	Solvents	DPBMN		
		λ_{abs} /nm	λ_{em} /nm	$\Delta\nu^a$ / cm^{-1}
1	n-Hexane	426	490	3066
2	Tetrahydrofuran	433	623	7043
3	Dichloromethane	443	655	7306
4	Acetone	433	693	8664
5	Dimethyl Sulfoxide	438	668	7861
6	Acetonitrile	433	710	9010

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$ °

我們可以得到 $\mu_E - \mu_G = 25.65 \text{ D}$ 、 $\mu_E = 37.57 \text{ D}$ 。我們將 μ_E 與DMABN的 $\mu_E = 23 \text{ D}$ 比較，可以發現DPBMN的CT能階更容易受到溶劑的影響，使得溶劑極性越大史托克位移也越大。

在螢光強度方面，我們發現隨著溶劑極性變大，螢光的強度也跟著變化，DPBMN在丙酮、二甲基亞砜、乙腈中的螢光強度相對於其他溶劑明顯衰弱很多，在3-2節會對其量子產率做探討。

表3-2 溶劑特性 ⁴⁵

No.	Solvents	n^a	ϵ^b	Δf^c	η^d (mPa)
1	n-Hexane	1.372	1.881	-0.0001	0.326
2	Tetrahydrofuran	1.404	7.425	0.209	0.47
3	Dichloromethane	1.421	8.93	0.218	0.43
4	Acetone	1.3559	20.493	0.284	0.32
5	Dimethyl Sulfoxide	1.4773	46.826	0.263	2.14
6	Acetonitrile	1.3416	35.668	0.305	0.316

^a n : reflective index 。 ^b ϵ : dielectric constant 。 $\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ 。

^d η : viscosity 。

⁴⁵ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed.; Weast, R. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.

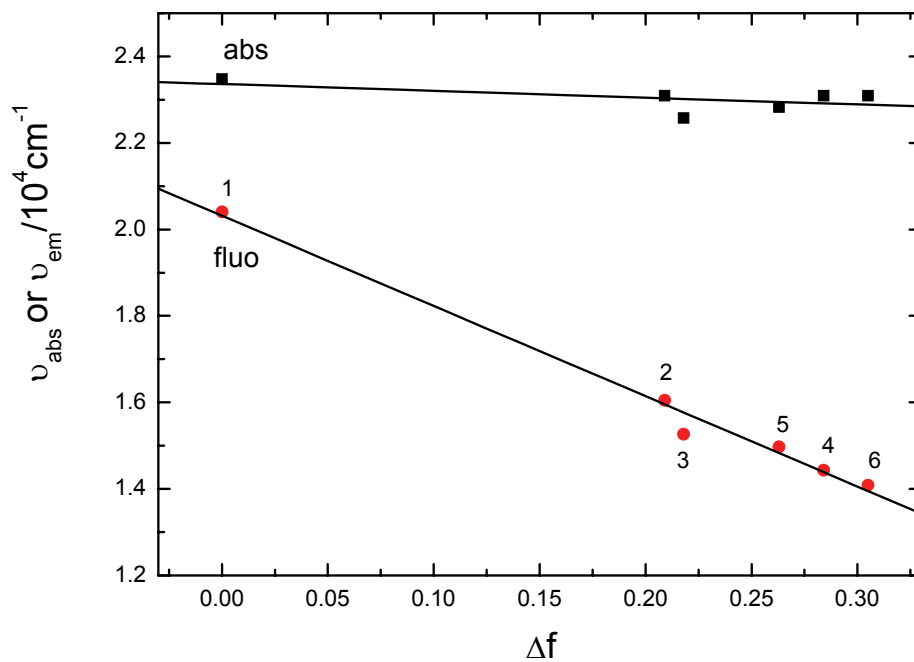


圖 3-2. DPBMN 的吸收最大位置與螢光放光最大位置對不同極性下所產生的變數 Δf 作圖。溶劑為(1) n-Hexane (2)THF(3) Dichloromethane(4) Acetone(5)DMSO (6)Acetonitrile。

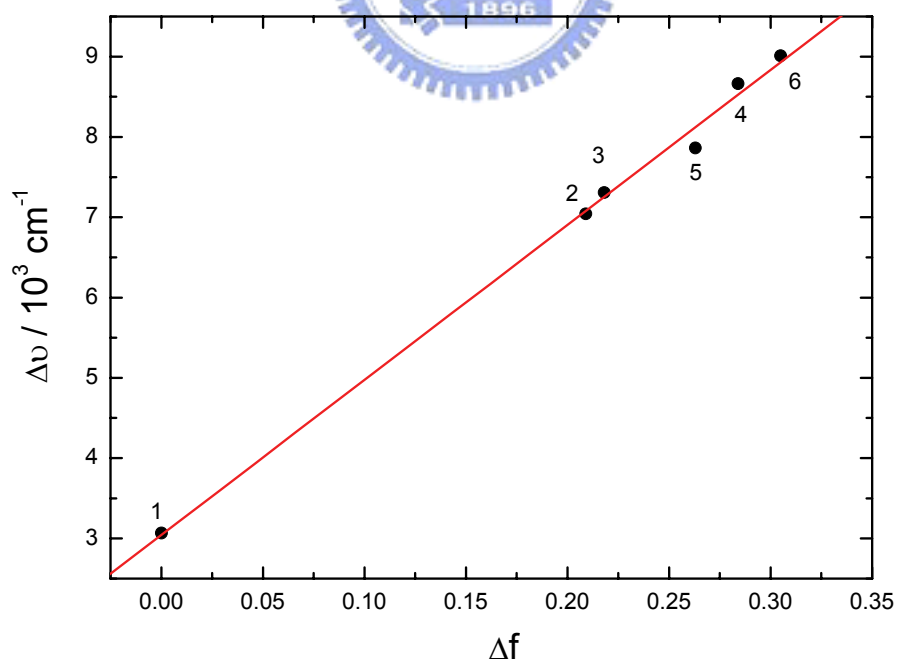


圖 3-3. DPBMN 的史托克位移對不同極性下所產生的變數 Δf 作圖。溶劑為(1) n-Hexane (2)THF(3) Dichloromethane(4) Acetone(5)DMSO (6)Acetonitrile。

3-2. 螢光量子效率(Fluorescence Quantum Yield)

DPBMN在不同溶劑中的螢光強度皆不相同，因此我們可以利用steady state的吸收及螢光光譜經由式 3-1⁴⁶以及式 3-2⁴⁶來推算DPBMN的螢光量子效率。

在式 3-1 中， n 為溶劑的折射率，分子為螢光光譜的積分，分母為對激發位置吸收度所做的校正。我們將表 3-2 所列溶劑的折射率代入式 3-1，而所有螢光光譜所使用的激發波長都為 435 nm，因此我們將 DPBMN 在不同溶劑在 435nm 的吸收度代入校正螢光光譜的積分可以得到相對的量子效率比值。

$$\Phi_F \propto n^2 \times \frac{\int_0^{\infty} I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{1 - 10^{-A(\lambda_E)}} \quad (\text{式 3-1})$$

我們利用式子 3-2，來計算 DPBMN 在 n-hexane 的絕對螢光量子效率，其中 Φ_F 代表樣品的量子效率， Φ_{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($n_{\text{Hex}} = 1.3749$ ， $n_{\text{Water}} = 1.3328$)， 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 400nm，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。經由計算我們可以得到 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中的絕對量子效率為 8.1%。

$$\frac{\Phi_F}{\Phi_{FR}} = \frac{n^2}{n_R^2} \times \frac{\int_0^{\infty} I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^{\infty} I_{FR}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1 - 10^{-A_R(\lambda_E)}}{1 - 10^{-A(\lambda_E)}} \times \frac{I_0(\lambda_{ER})}{I_0(\lambda_E)} \quad (\text{式 3-2})$$

⁴⁶ Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp161.

我們將利用式 3-1 所得到的 DPBMN 在不同溶劑中的相對量子效率與經由式 3-2 所得到的 DPBMN 在 n-hexane 的絕對量子效率可以得到 DPBMN 在不同溶劑中的絕對螢光量子效率，列於表 3-3。

表 3-3 DPBMN 在不同溶劑中的絕對螢光量子效率

Solvents	n-hexane	THF	CH ₂ Cl ₂	Acetone	DMSO	Acetonitrile
Φ_F	8.1%	33%	14%	0.25%	1%	0.15%

由表 3-3 我們可以將 DPBMN 的螢光量子效率排列如下：

四氫呋喃 > 二氯甲烷 > 正己烷 > 二甲基亞砜 > 丙酮 > 乙腈。



3-3 DPBMN 之激發態生命期的量測

我們利用時間相關單光子計數系統(TCSPC)與螢光光柵系統(FOG)進行時間-解析螢光光譜的量測。在 TCSPC 系統中皆以 435nm 的二極體雷射光源來激發在不同極性溶劑環境下的 DPBMN 分子。在 FOG 系統中則是以 425nm 之飛秒雷射光源來激發在正己烷溶劑中的 DPBMN 分子，或以 445nm 與 450nm 雷射光源分別激發在四氫呋喃、二甲基亞砷及乙腈溶劑環境下的 DPBMN 分子。以上都是藉激發 DPBMN 的 S_1 激發態的位置，來探討其激發態螢光緩解的光物理過程。

3-3-1 DPBMN 在正己烷(n-hexane)溶劑中之激發態生命期的量測

DPBMN 在非極性溶劑—正己烷中，我們推論沒有電荷轉移能階的形成，因此我們藉由時間-解析光譜所量測到皆是由區域性激發態(local excited state, 簡稱 LE state)所緩解的過程。在 TCSPC 時間-解析光譜中，我們是利用 435 nm 的二極體雷射激發 DPBMN 分子至激發態，偵測螢光波長從 450 nm 到 640 nm，如圖 3-4 所示。我們可以發現隨著偵測波長的改變，其螢光時間的衰減並沒有很大的變化。我們利用 FluoFit 軟體對瞬態光譜進行擬合，所使用的動力學模型皆為單一指數 (single exponential) 模型，亦即使用 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 的模型進行擬合。擬合的結果如圖 3-5 所示。雖然時間常數 τ_1 隨著偵測波長增加而略為增加，但是變化不大，因此我們指派時間常數 $\tau_1 \sim 0.22$ ns。在這裡，我們推測時間常數 τ_1 為 DPBMN 在 LE(S_1) state 緩解到 LE(T_1) state 的系統間轉換(intersystem crossing)的過程，此與 DMABN 分子在非極性溶劑中所量測到的生命期約為 3 ns 是非常不同的。

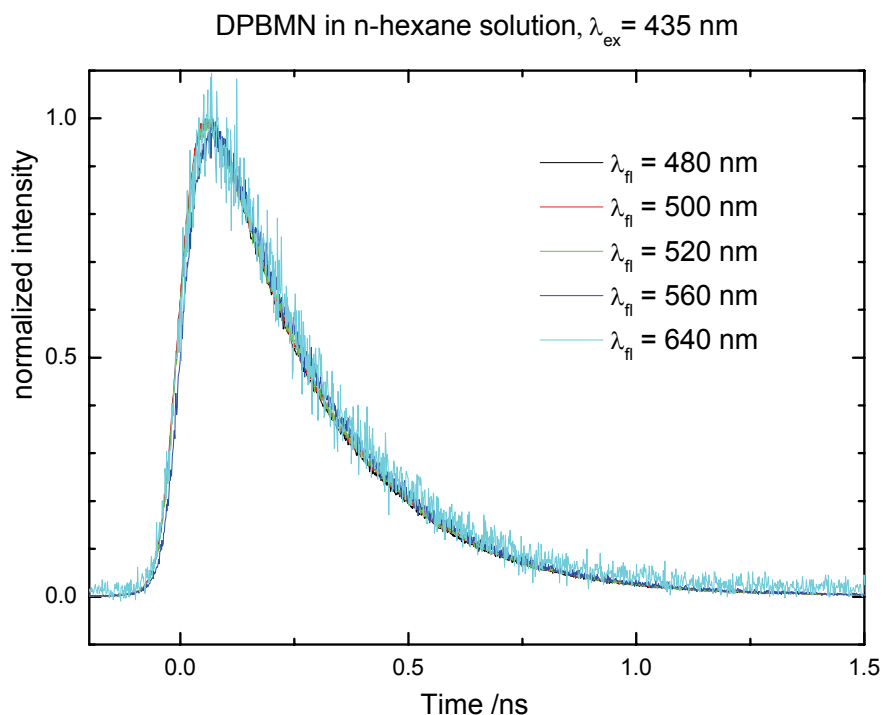


圖 3-4. DPBMN 在 n-hexane 溶劑中的時間解析光譜圖。



我們也針對 DPBMN 分子在正己烷(n-hexane)溶劑中使用飛秒螢光上轉換的技術來進行量測。圖 3-6 所示為利用 425 nm 的飛秒脈衝雷射激發樣品所放出波長 520 到 580 nm 的螢光經由與光閘脈衝雷射 (850 nm) 和頻產生訊號所偵測到的螢光光閘時間-解析光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 520 到 580 nm 所使用的動力學模型為連續指數的動力學模型，即使用 $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ 的模型進行擬合，時間常數 τ_2 為依據 TCSPC 結果將其值定在 220 ps 而進行時間常數 τ_1 的擬合，擬合的結果如圖 3-6 所示。

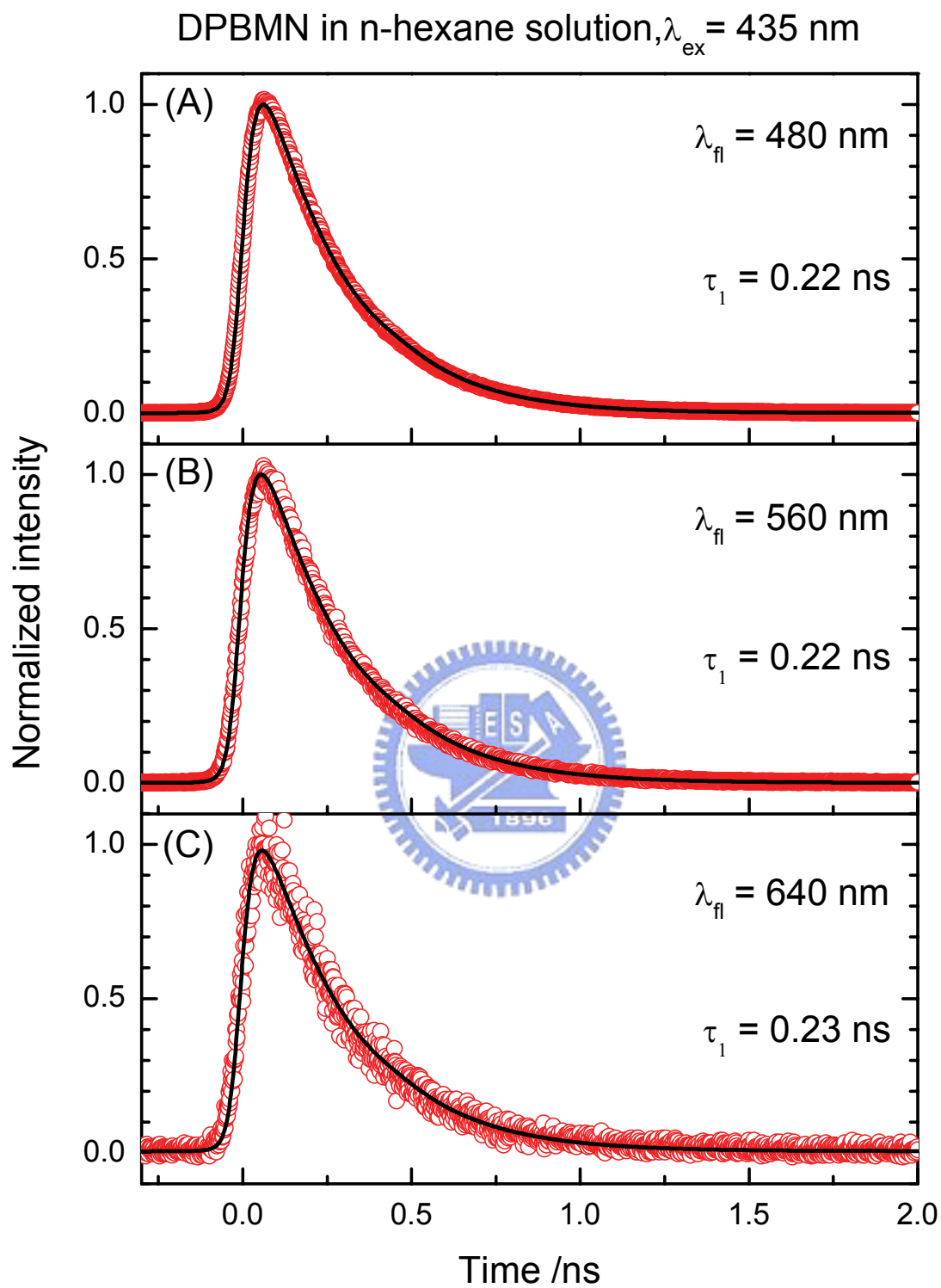


圖 3-5. 激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 560 及 (C) 640 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果。

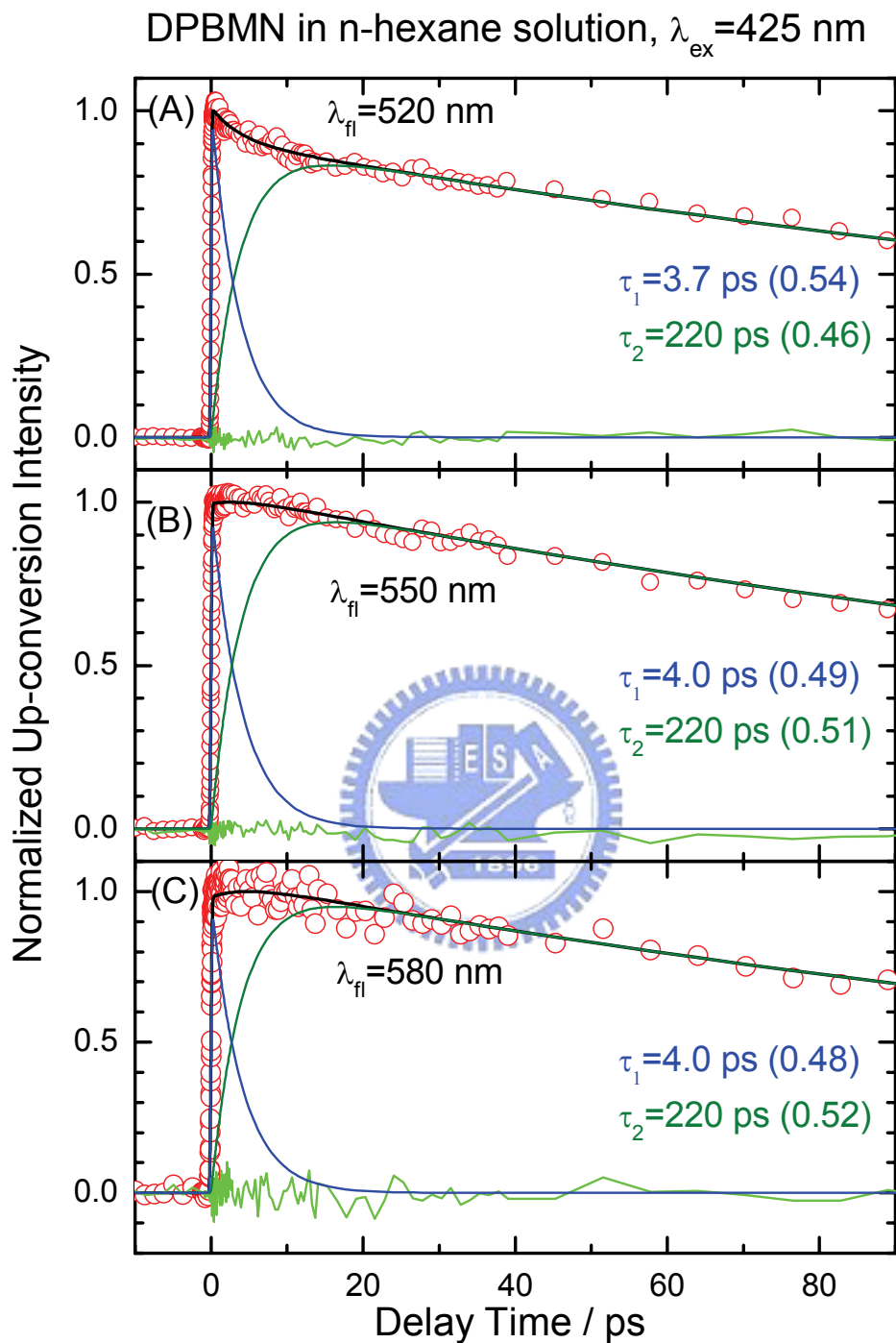


圖 3-6. 激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 520、(B) 550 及 (C) 580 nm 的螢光光柵時間-解析螢光光譜，激發波長為 425 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差(residual)，括弧內為振幅所佔比值。

3-3-2 DPBMN 在四氫呋喃(THF)溶劑中之激發態生命期的量測

以 DMABN 在 THF 中的 dual fluorescence 為例，DPBMN 在 THF 中的 steady-state 螢光光譜中是看不見 LE state 的螢光而完全是 CT state。我們利用 TCSPC 來做時間-解析光譜的量測，並使用 435 nm 的二極體雷射為激發光源，偵測的螢光波長從 460 到 720 nm，如圖 3-7 所示。我們可以發現隨著偵測波長的改變，從短波長到長波長，螢光生命期也隨之明顯變長。我們利用 Fluofit 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍從 460 到 530 nm 所使用的動力學模型為平行的模型，即 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 、 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 的模型進行擬合，然而長波長範圍 540 nm 之後到 720 nm，使用 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 單一指數的動力學模型來進行擬合，就可以描述得很好，擬合結果如圖 3-8 所示；所得到的時間常數列於表 3-4。

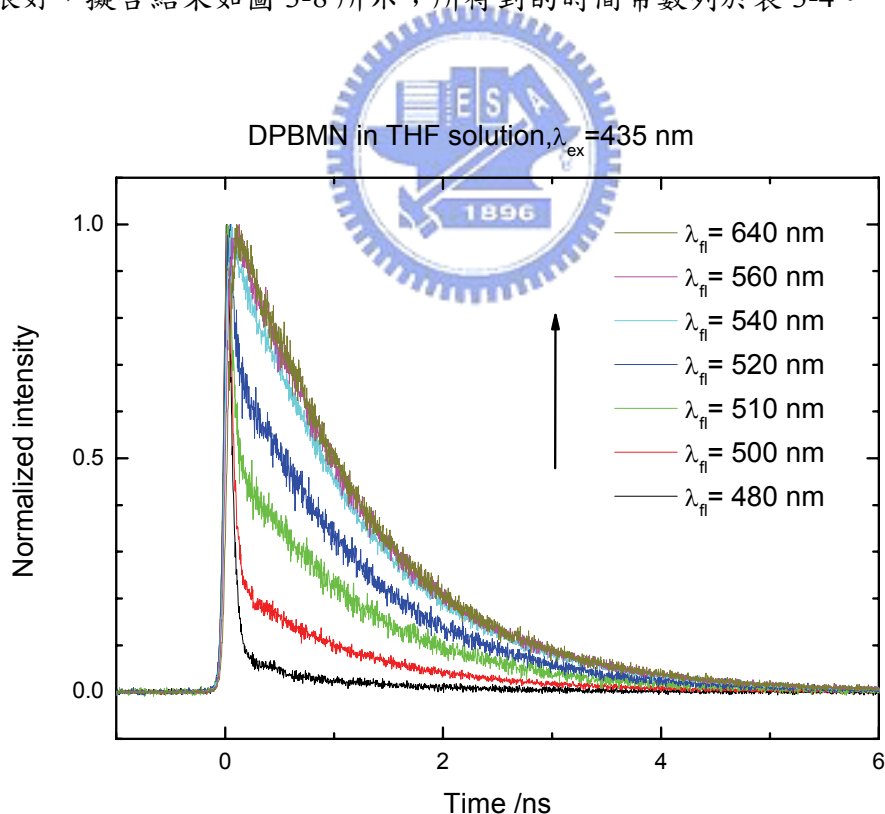


圖 3-7. DPBMN 在 THF 溶劑中的時間解析光譜圖。

DPBMN in THF solution, $\lambda_{ex} = 435 \text{ nm}$

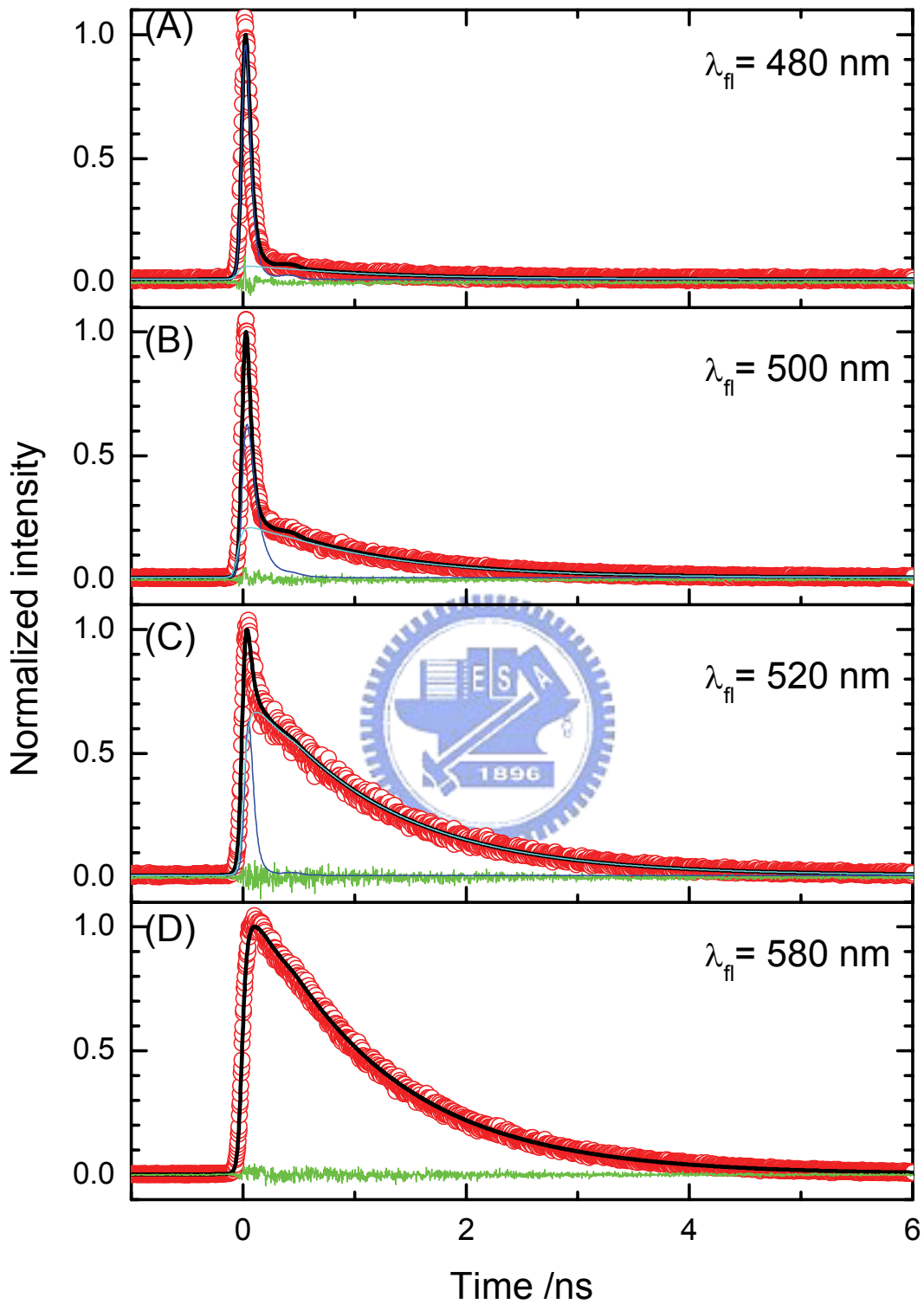


圖 3-8. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C) 520 及 (D) 580 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual。

表 3-4. DPBMN 四氫呋喃溶液的 TCSPC 擬合結果

λ_{fl} /nm	τ_1 /ns	τ_2 /ns
460 – 530 ^{a,c}	<50	1.2
540 – 720 ^{b,c}		1.2

^a 連續模型擬合。^b 單一指數模型擬合。^c 激發波長為 435 nm。

由於時間常數 τ_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，我們指派 τ_1 是包含了從高能量的 LE state 電荷轉移到較低能量 CT state 的過程與發生在高能量 LE state 與 CT state 的震動緩解(Vibration Relaxtion)的過程，而我們無法從 TCSPC 所得到的時間常數資料中分辨出這兩個過程；時間常數 $\tau_2 = 1.2$ ns，我們推測其為發生在 CT 態經由內轉換(Internal Conversion)緩解至基態的衰減常數。

由於在 TCSPC 無法解析在短波長所發生的過程，因此我們使用飛秒螢光上轉換 (Fluorescence up-conversion) 的技術來對 DPBMN 分子在 THF 溶劑中進行量測。我們利用 445 nm 的飛秒脈衝雷射激發樣品，並收集螢光(500 nm 到 720 nm) 與光閘脈衝雷射 (890 nm) 所產生的和頻訊號，所得到的螢光光閘時間-解析光譜圖，如圖 3-9-1~3-9-3 所示。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 500 到 520 nm 所使用的動力學模型為平行模型 ($A \xrightarrow{\tau_1} B$ 及 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 120\sim 300$ fs，其相對振幅由 0.8 減少到 0.7，時間常數 $\tau_2 = 0.6\sim 1.2$ ps，其相對振幅由 0.2 增加到 0.3；而在 530 nm~550 nm 波長範圍內，由於有一個很長的螢光衰減漸漸產生，所以必須使用 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 $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$)，所得到的時間

常數 $\tau_1 = 500\sim 900$ fs，其相對振幅由 0.75 至 0.73，時間常數 $\tau_2 = 2\sim 3.2$ ps，其比例由 0.24 至 0.23，時間常數 $\tau_3 = 1.2$ ns，則是依據 TCSPC 結果將其值定在 1.2 ns，其相對振幅由 0.01 至 0.04。波長從 570 nm 至 690 nm，由於顯現出上升 (rising) 特徵，於是使用連續加平行模型 ($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_3} C$, $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$) 來進行擬合，時間常數 τ_0 為上升 (rising) 的時間，我們固定時間常數 $\tau_3 = 1.2$ ns 而擬合出 $\tau_0 = 240\sim 900$ fs，時間常數 τ_3 的相對振幅由 0.17 增加至 0.85，而時間常數 $\tau_2 = 2.2\sim 5$ ps，其相對振幅由 0.83 減少到 0.15。波長位置 720 nm 則是使用連續的模型 ($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_3} C$) 就可以完整描述，上升的時間常數 $\tau_0 = 1$ ps。所有的擬合結果如圖 3-9-1~3-9-3 及表 3-5 所示。

表 3-5. DPBMN 四氫呋喃溶液的 FOG 擬合結果^a

λ_n /nm	τ_0 /fs	τ_1 /fs	τ_2 /ps	τ_3 /ns ^e
500 - 520 ^b		120~300	0.6~1.2	
530 - 550 ^b		500~900	2.0~3.2	1.2
570 - 690 ^c	240~900		2.2~5.0	1.2
720 ^d	1.0			1.2

^a室溫下進行實驗，激發波長為 445 nm。^b平行模型擬合。^c連續加平行模型擬合。

^d連續模型擬合。^e時間常數 τ_3 為依據 TCSPC 結果將其值定在 1.2 ns 進行擬合。

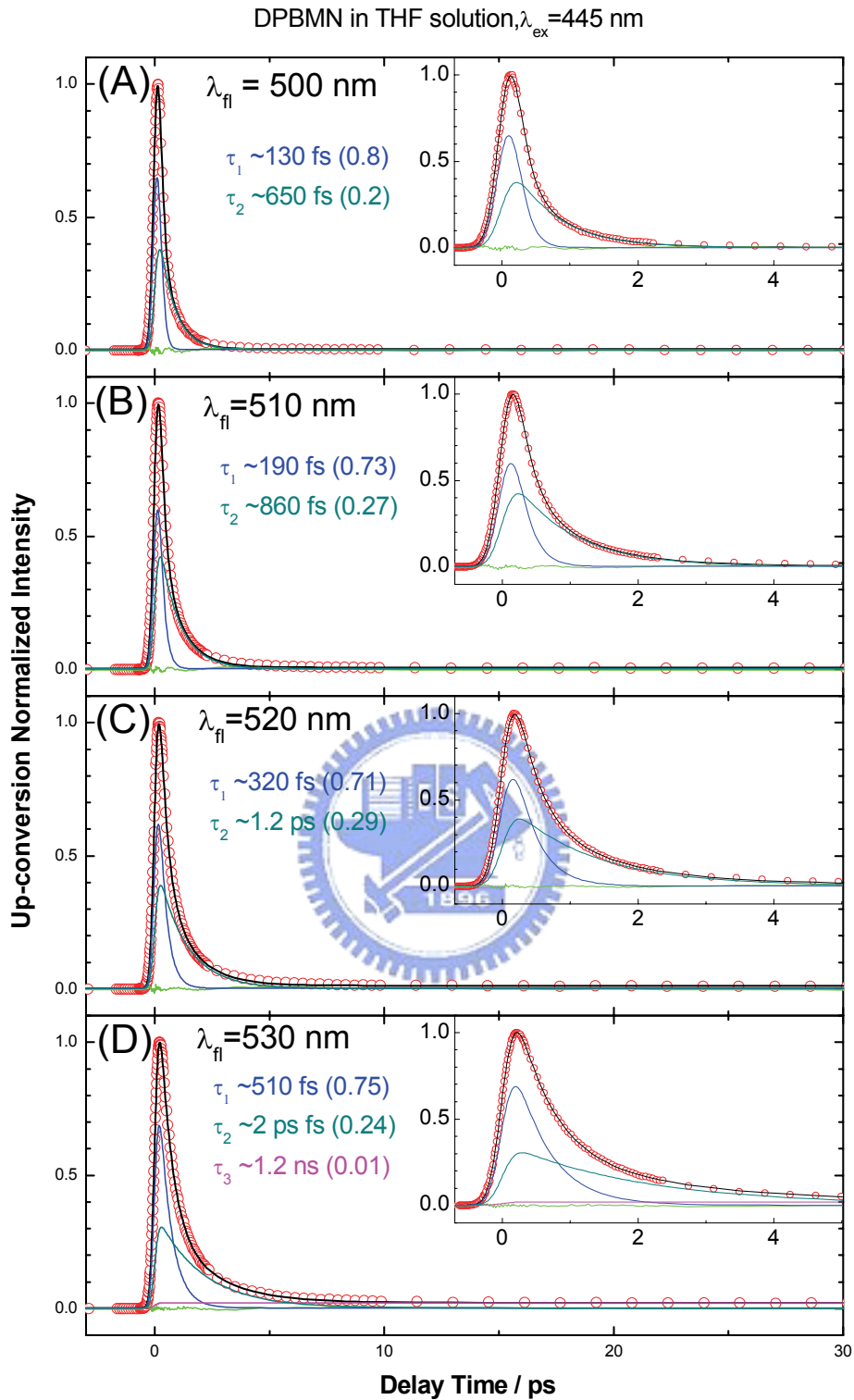


圖 3-9-1. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C) 520 及 (D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in THF solution, $\lambda_{ex} = 445 \text{ nm}$

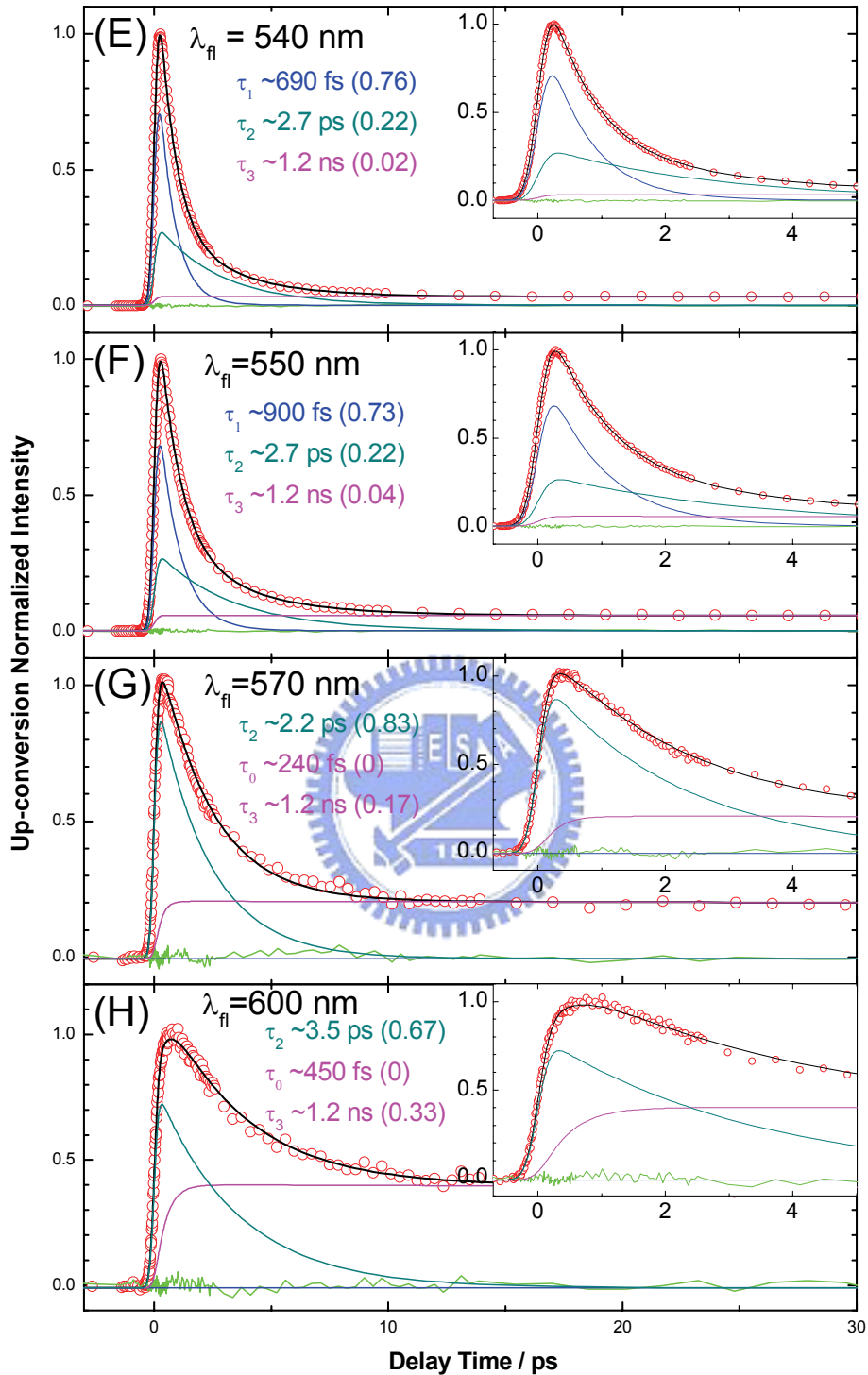


圖 3-9-2. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G) 570 及 (H) 600 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

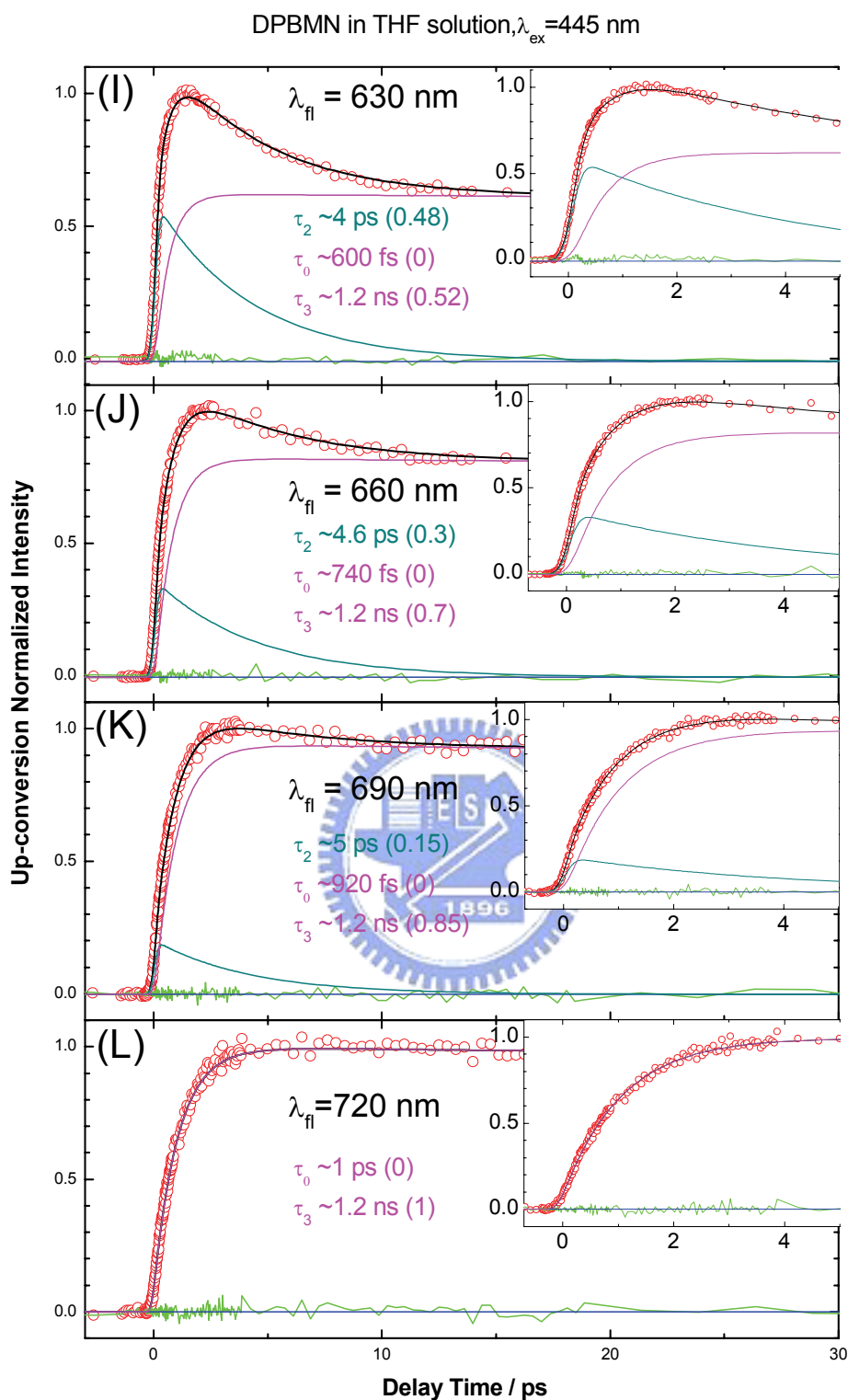


圖 3-9-3. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (I) 630、(J) 660、(K) 690 及 (L) 720 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

我們同樣利用 Scientist 軟體進行資料處理，但使用連續的模型來擬合，在偵測波長範圍 500 到 520 nm 所使用的動力學模型為連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 130 \sim 370$ fs，其相對振幅由 0.87 減少到 0.86，時間常數 $\tau_2 = 0.67 \sim 1.6$ ps，其相對振幅由 0.13 增加到 0.14；而在 530 nm~550 nm 波長範圍內，由於有一個很長的螢光衰減漸漸產生，所以使用連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C \xrightarrow{\tau_3} D$) 才可完整擬合數據，所得到的時間常數 $\tau_1 = 500 \sim 900$ fs，其相對振幅由 0.83 至 0.8，時間常數 $\tau_2 = 2 \sim 3.2$ ps，其比例皆為 0.16，時間常數 $\tau_3 = 1.2$ ns，則是依據 TCSPC 結果將其值定在 1.2 ns，其相對振幅由 0.01 至 0.04。波長從 570 nm 至 720 nm，由於顯現出上升 (rising) 特徵，於是使用連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_2} C \xrightarrow{\tau_3} D$) 來進行擬合，時間常數 τ_0 為上升 (rising) 的時間，我們固定時間常數 $\tau_3 = 1.2$ ns 而擬合出 $\tau_0 = 150 \sim 1100$ fs，時間常數 τ_2 的相對振幅由 0.15 增加至 0.49，而時間常數 $\tau_2 = 2.2 \sim 5$ ps，其相對振幅由 0.85 減少到 0.51。所有的擬合結果如圖 3-10-1~3-10-3 所示。



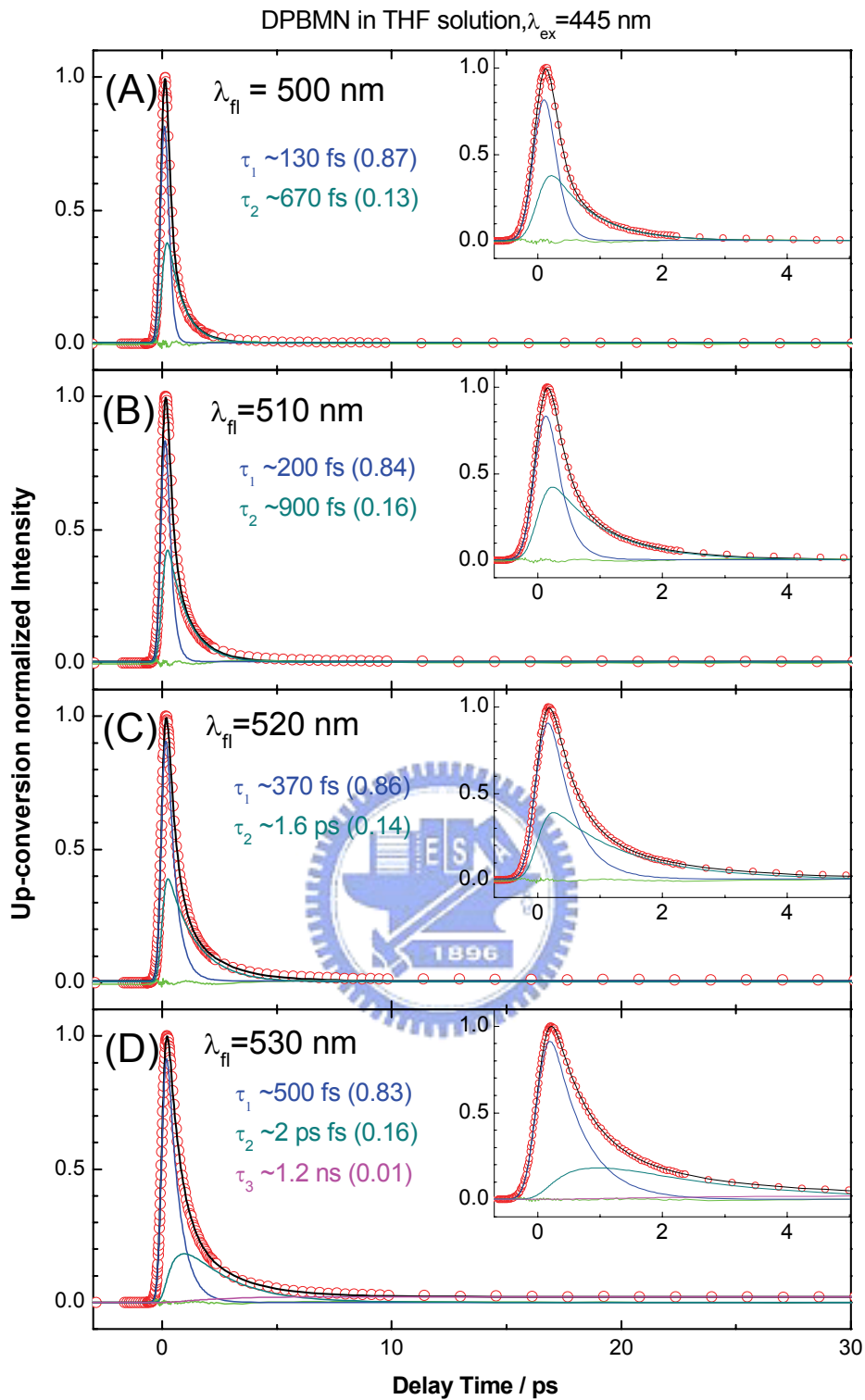


圖 3-10-1. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C) 520 及 (D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

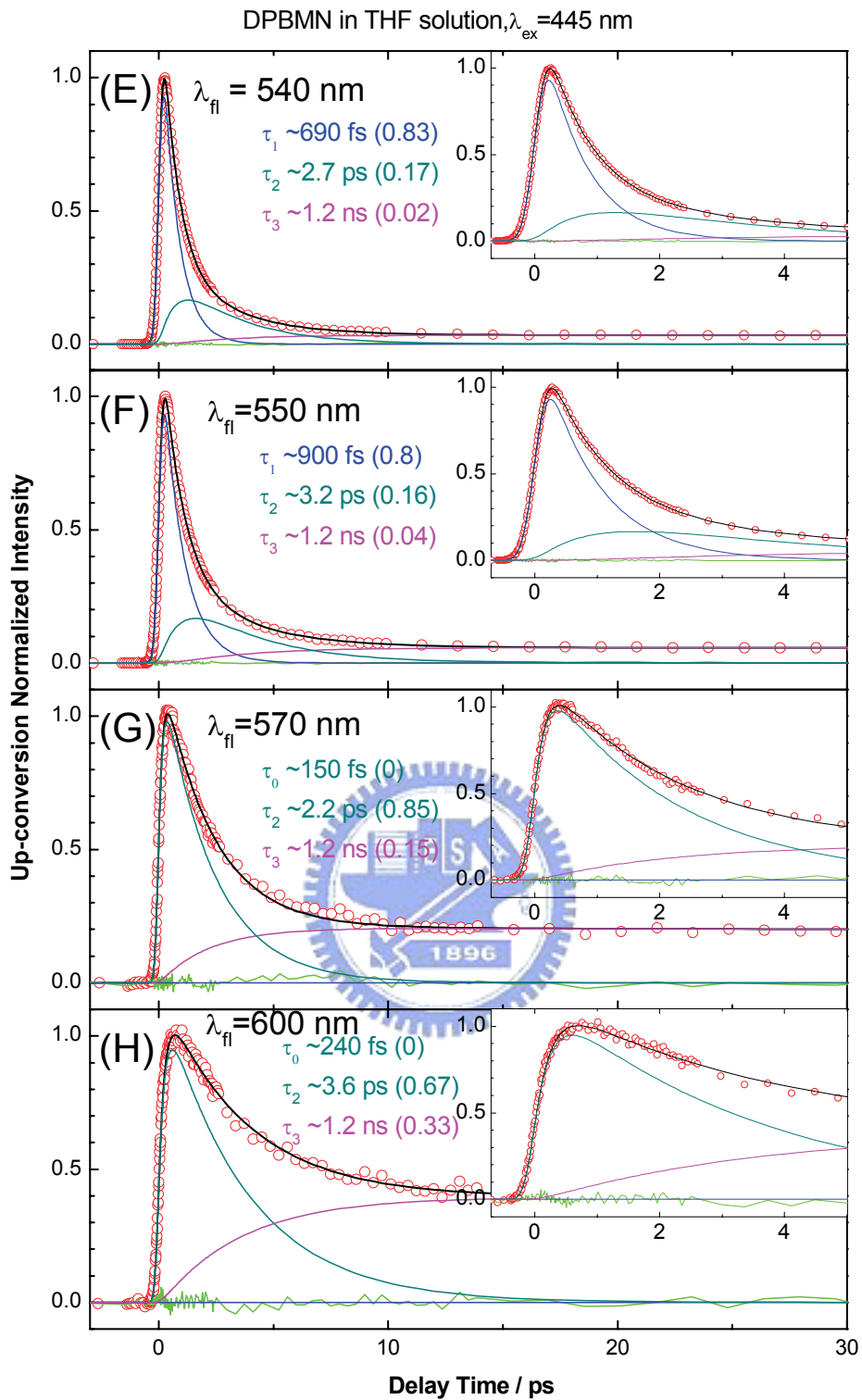


圖 3-10-2. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G) 570 及 (H) 600 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in THF solution, $\lambda_{ex} = 445 \text{ nm}$

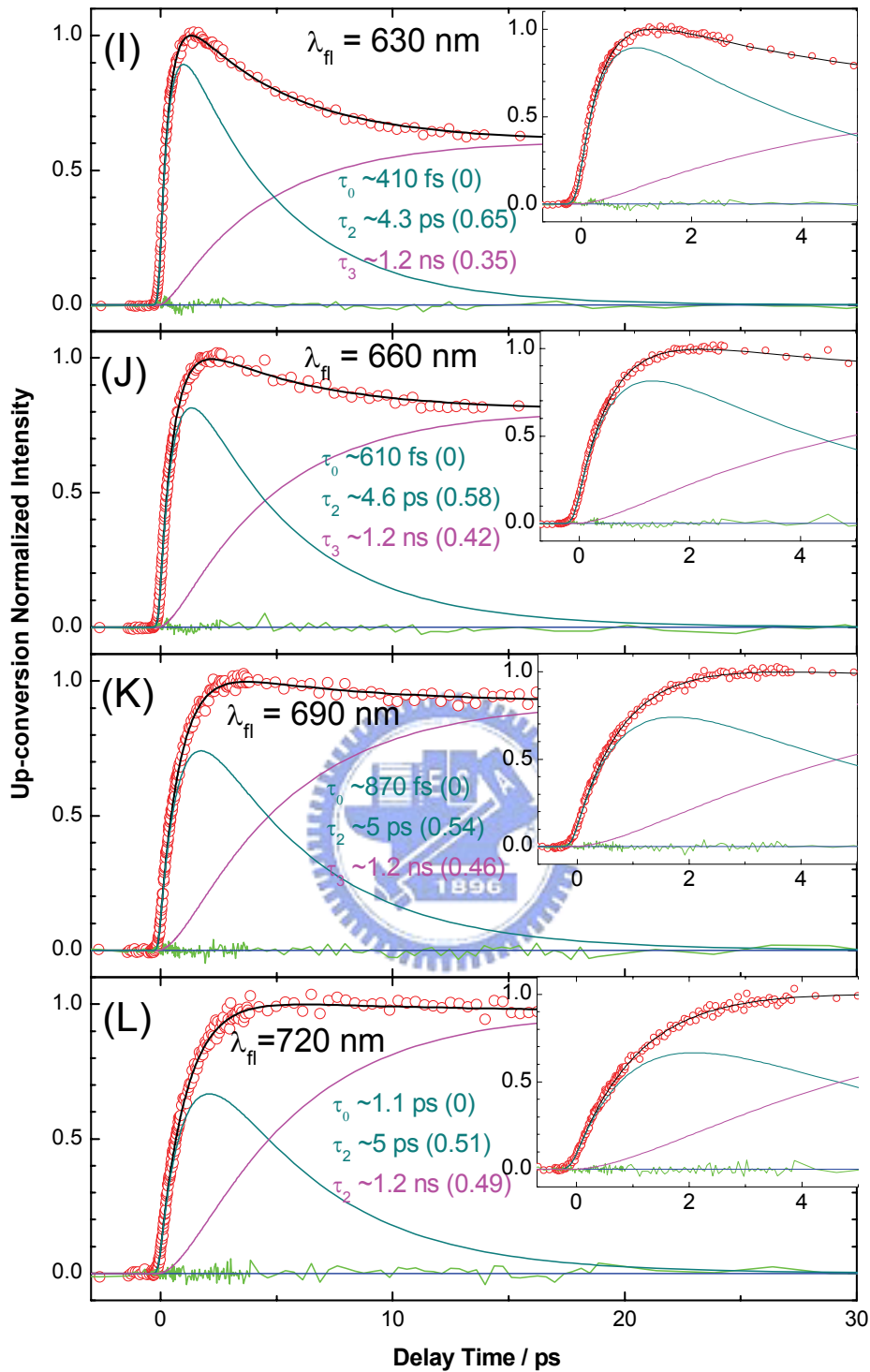


圖 3-10-3. 激發 DPBMN 在 THF 溶劑中，螢光波長為 (I) 630、(J) 660、(K) 690 及 (L) 720 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

3-3-3 DPBMN 在二氯甲烷(Dichloromethane)溶劑中之激發態生命期的量測

DPBMN 在二氯甲烷溶劑中，由於其極性與四氫呋喃溶劑相近，因此我們預期會與 DPBMN 在 THF 溶劑中所發生的過程類似。我們同樣使用 TCSPC 來做時間-解析光譜的量測，並以 435 nm 的二極體雷射來激發樣品，偵測的螢光波長從 480 到 720 nm，如圖 3-11 所示。我們也發現隨著偵測波長的改變，從短波長到長波長，螢光生命期也隨之變長，與在 THF 溶劑中所觀測到的現象類似。我們利用 Fluofit 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍從 480 到 530 nm 所使用的動力學模型為平行指數的模型，即 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 、 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 的模型進行擬合，然而長波長範圍 540 nm 之後到 720 nm，使用 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 單一指數的動力學模型來進行擬合，擬合結果如圖 3-12 所示；所得到的時間常數列於表 3-7。時間常數 $\tau_1 < 30\text{ps}$ ，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，與在 THF 中相同，我們指派 τ_1 是包含了 LE state 到 CT state 的電荷轉移過程與震動緩解的過程；而時間常數 $\tau_2 = 0.7\text{ ns}$ ，我們推測為發生在 CT state 的內轉換緩解至基態的過程。這裡我們可以發現時間常數 τ_2 比在 THF 中短，我們推論可能是由於溶劑極性的增加，使得 CT state 被穩定且能量更接近基態(S_0)，因此加速了內轉換緩解的過程。

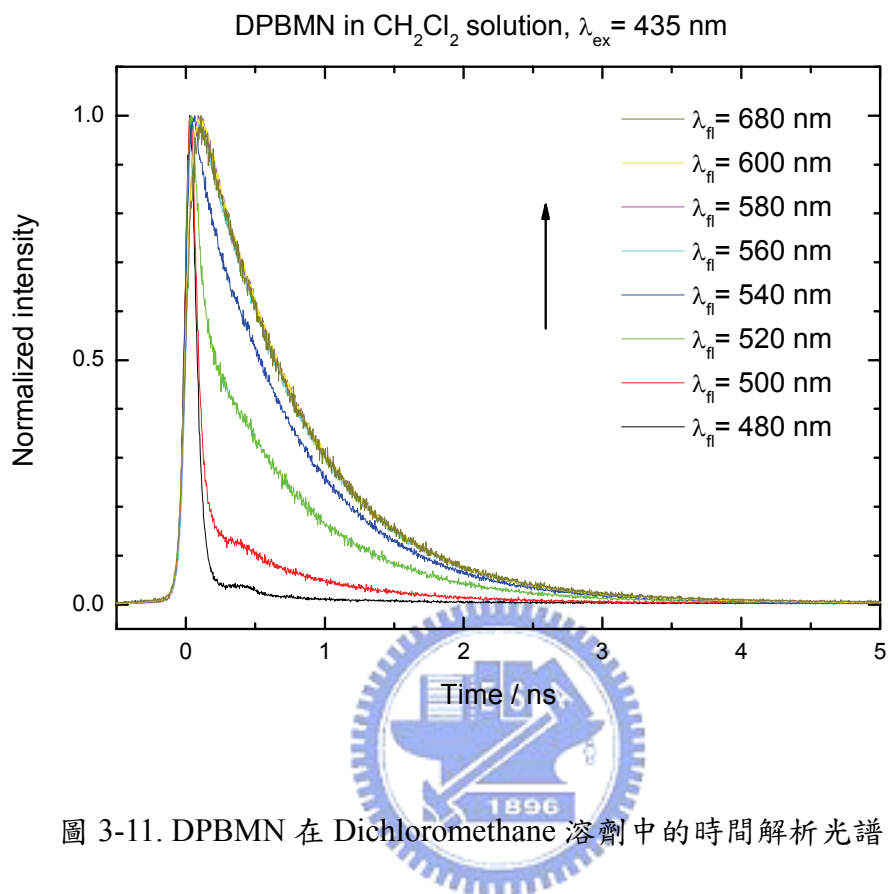


圖 3-11. DPBMN 在 Dichloromethane 溶劑中的時間解析光譜圖。

表 3-6. DPBMN 二氯甲烷溶液的 TCSPC 擬合結果

λ_{fl} /nm	τ_1 /ps	τ_2 /ns
480 – 530 ^{a,c}	<30	~0.7
540 – 720 ^{b,c}		~0.7

^a 連續模型擬合。^b 單一指數模型擬合。^c 激發波長為 435 nm。

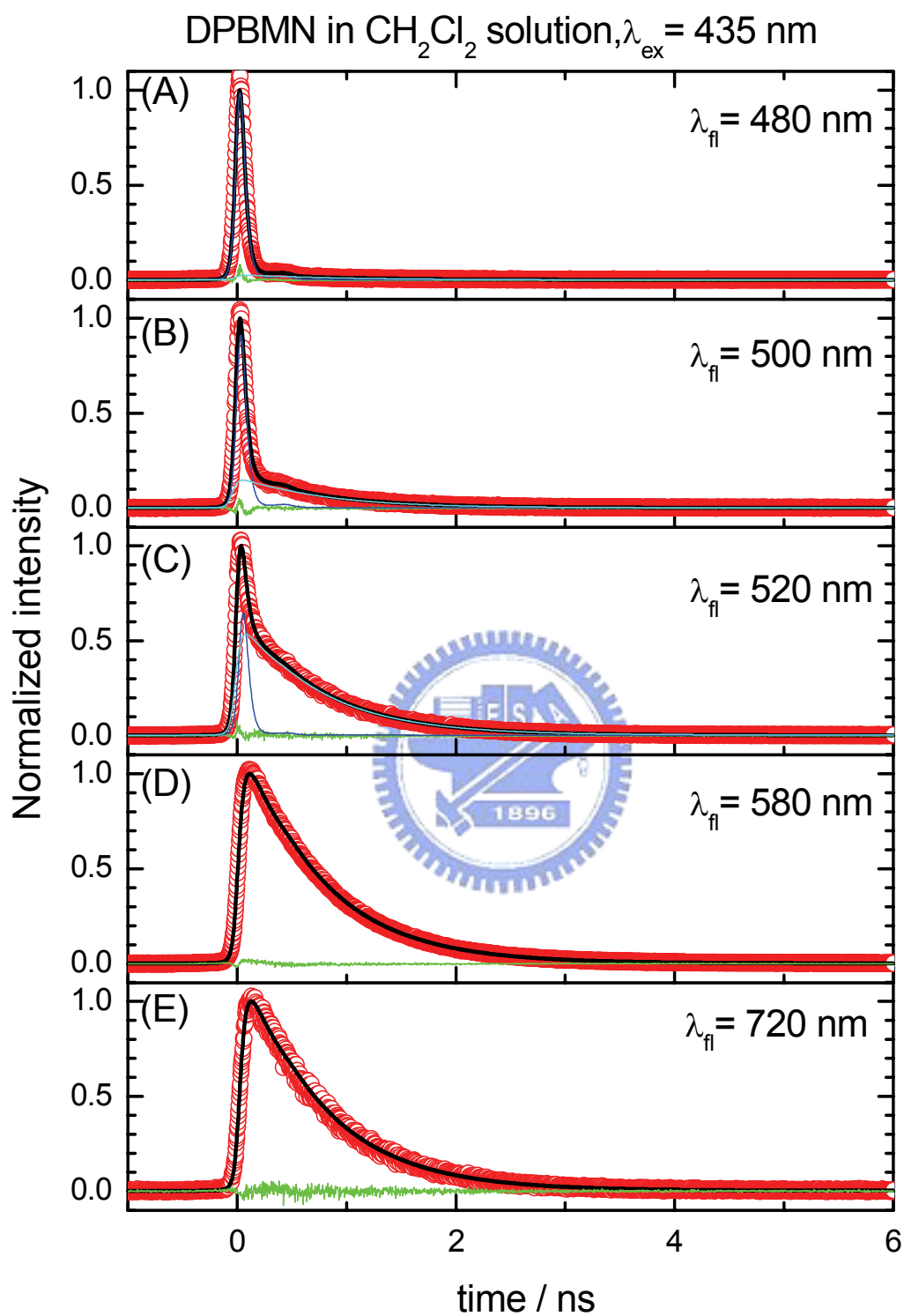


圖 3-12. 激發 DPBMN 在 Dichloromethane 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C) 520、(D) 580 nm 及 (E) 720 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual。

3-3-4 DPBMN 在丙酮(Acetone)溶劑中之激發態生命期的量測

丙酮溶劑，它的介電常數為 20.93，比四氫呋喃溶劑還要大上許多，從 DPBMN 在丙酮溶劑中的螢光光譜可以發現，其螢光位置(693 nm)比在四氫呋喃溶劑更紅位移，且螢光強度也相對下降，因此我們預期其在 CT state 會有不一樣的光物理現象發生。我們使用 TCSPC 來做時間-解析光譜的量測，並以 435 nm 的二極體雷射來激發樣品，偵測的螢光波長從 560 到 720 nm，如圖 3-13 所示。我們發現 DPBMN 在 Acetone 溶劑中的螢光衰減比先前在 THF、Dichloromethane 中所量測的來的快。由於所得到的螢光衰減接近激發雷射脈衝的半高寬，因此我們利用 FluoFit 軟體進行資料處理；在偵測波長範圍從 560 到 720 nm 所使用的為單一指數的模型，即 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 的模型進行擬合，擬合結果如圖 3-14 所示；所得到的時間常數列於表 3-8。時間常數 $\tau_1 = 50 \sim 80\text{ps}$ ，我們推測為發生在 CT state 的 Internal Conversion 過程變的非常有效率。

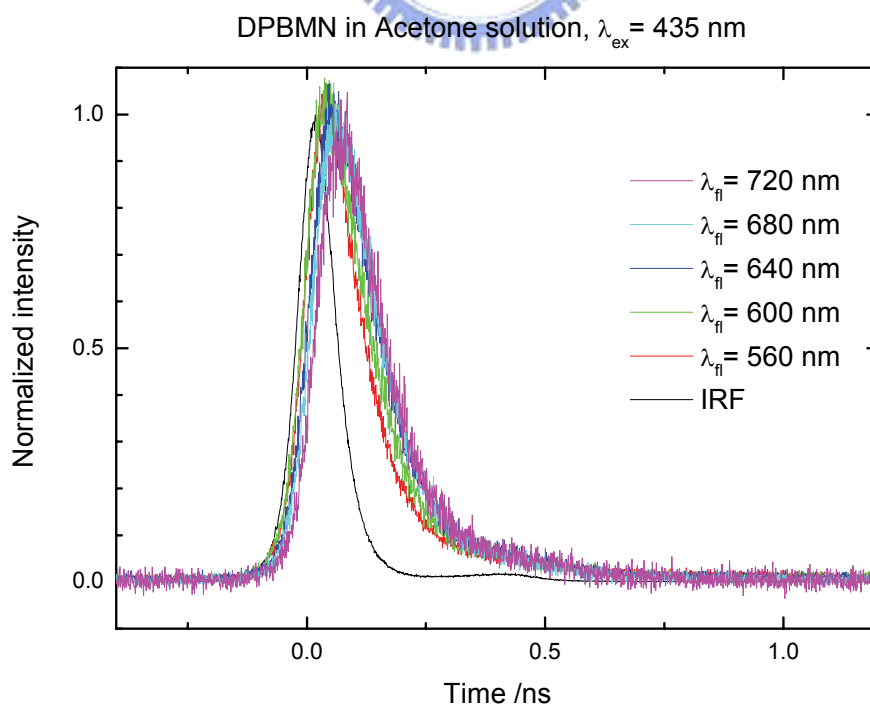


圖 3-13. DPBMN 在 Acetone 溶劑中的時間解析光譜圖。

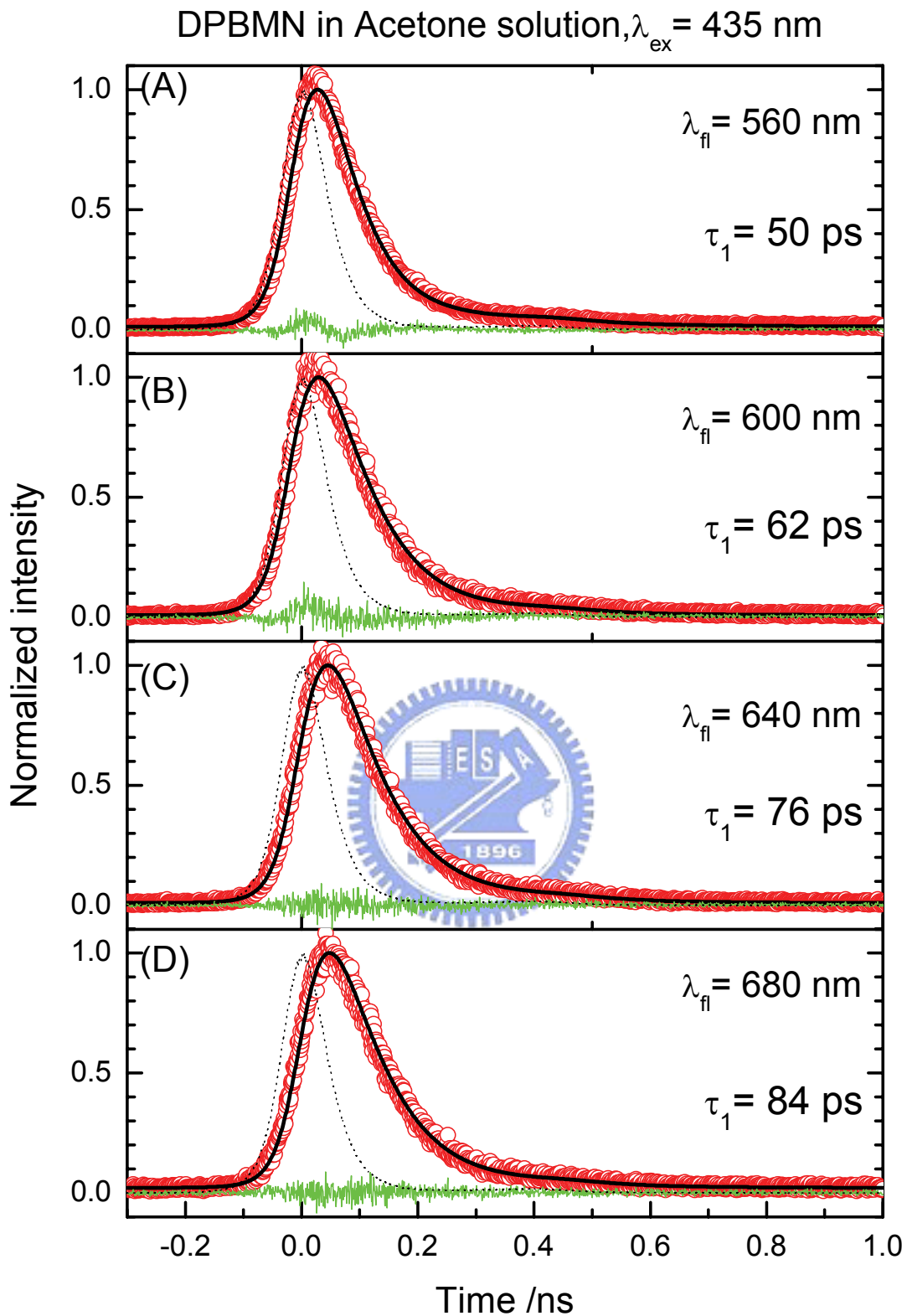


圖 3-14. 激發 DPBMN 在 Acetone 溶劑中，螢光波長為 (A) 560、(B) 600、(C) 640 及 (D) 680 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，黑色虛線為 IRF。

3-3-5 DPBMN 在二甲基亞砜(DMSO)溶劑中之激發態生命期的量測

我們使用了高極性的二甲基亞砜來當作溶劑，由於溶劑極性會穩定 CT state，因而會影響 CT 能態的位置，所以我們預期在二甲基亞砜溶劑中，DPBMN 的 CT state 的動力學會與在其他溶劑中有很大的區別。我們可以由圖 3-1 發現，DPBMN 在 DMSO 中的螢光位置除了紅位移之外，螢光強度由 3-2 節的量子產率計算約為在 THF 中的 1/200，所以我們可以推測在其 CT state 的非放光過程非常重要。我們利用 TCSPC 來做時間-解析光譜的量測，並以 435 nm 的二極體雷射來激發樣品，偵測的螢光波長從 480 到 750 nm，如圖 3-15 所示。由於所得到的螢光衰減，接近激發雷射的半高寬，因此我們利用 FluoFit 軟體進行資料處理；在偵測波長範圍從 480 到 750 nm 皆使用的為單一指數的模型，即 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 的模型進行擬合，擬合結果如圖 3-16 所示。時間常數 τ_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。

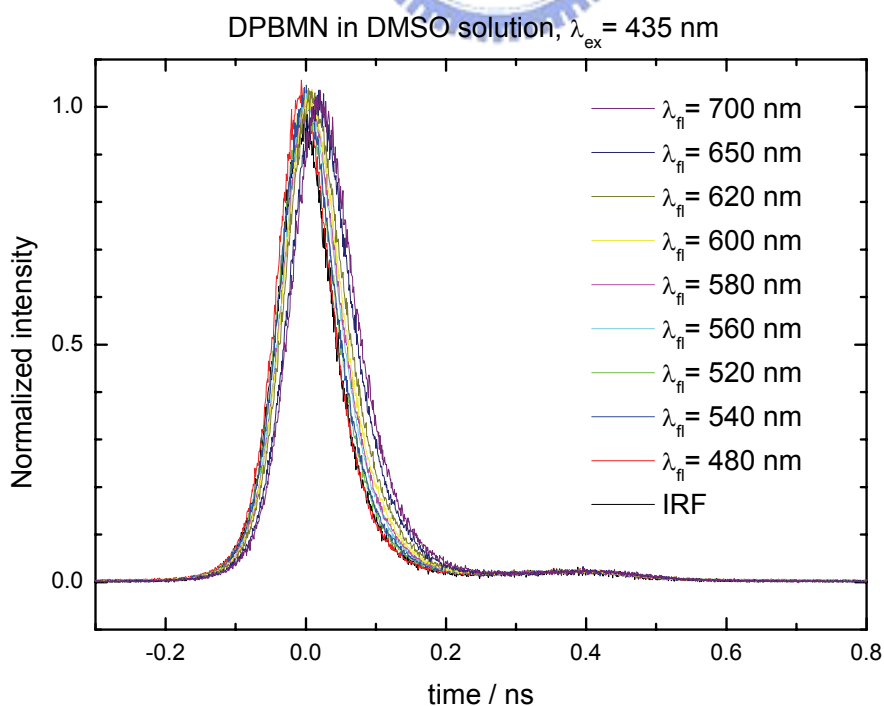


圖 3-15. DPBMN 在 DMSO 溶劑中的時間解析光譜圖。

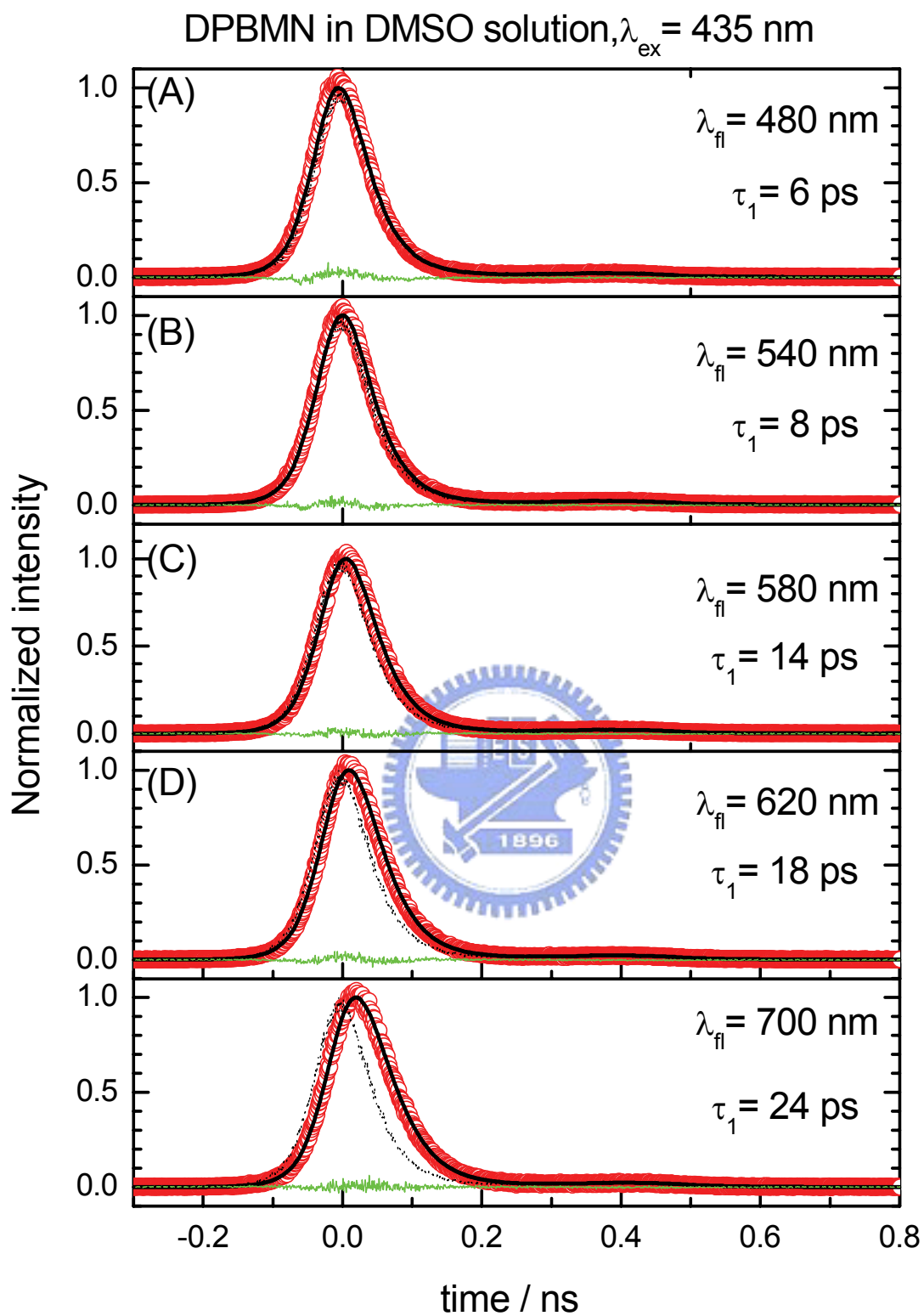


圖 3-16. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 480、(B) 540、(C) 580 及 (D) 620 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，黑色虛線為 IRF。

由於在 TCSPC 無法解析出我們所需要的時間常數，因此我們使用飛秒螢光上轉換的技術來對 DPBMN 分子在 DMSO 溶劑中進行量測。我們利用 450 nm 的飛秒脈衝雷射激發樣品，並收集螢光(500 nm 到 730 nm)與光閘脈衝雷射(900 nm)所產生的和頻訊號，所得到的螢光光閘時間-解析光譜圖，如圖 3-17-1~3-17-5 所示。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 500 到 540 nm 所使用的動力學模型為平行模型($A \xrightarrow{\tau_1} B$ 及 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 65 \sim 240$ fs，其相對振幅由 0.9 減少至 0.64，時間常數 $\tau_2 = 0.6 \sim 1.4$ ps，其相對振幅由 0.1 增加到 0.36；在 550 nm~570 nm 波長範圍內，使用三個平行的模型來擬合數據($A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ ，及 $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 200 \sim 400$ fs，其相對振幅由 0.48 減至 0.31，時間常數 $\tau_2 = 1 \sim 1.6$ ps，其相對振幅由 0.47 增至 0.59，時間常數 $\tau_3 = 5 \sim 7.2$ ps，其相對振幅由 0.05 增加至 0.1。波長從 580 nm 至 620 nm，我們使用兩個平行模型($A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 及 $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$)就能完整擬合數據，所得到的時間常數 $\tau_2 = 1.6 \sim 3$ ps，其相對振幅由 0.75 微增至 0.79，時間常數 $\tau_3 = 6.8 \sim 12$ ps，其比例由 0.25 微降至 0.21。從波長 630 nm 之後到 700 nm，由於瞬態光譜顯現出上升特徵，於是使用連續加平行模型($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_3} C$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$)來進行擬合，時間常數 τ_0 為 rising 的時間常數，所擬合出的時間常數 $\tau_0 = 320 \sim 730$ fs 和時間常數 $\tau_3 = 12.5 \sim 17.5$ ps，時間常數 τ_3 的相對振幅由 0.25 增加至 0.62，而時間常數 $\tau_2 = 3 \sim 5.2$ ps，其相對振幅由 0.75 減少到 0.38。波長位置 730 nm 則是使用連續的模型($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_3} C$)就可以完整描述，上升的時間常數 $\tau_0 = 710$ fs，而衰減的時間常數 $\tau_3 = 17.5$ ps。所有的擬合結果如圖 3-17-1~3-17-5 及表 3-7 所示。

DPBMN in DMSO Solution, $\lambda_{ex} = 450$ nm

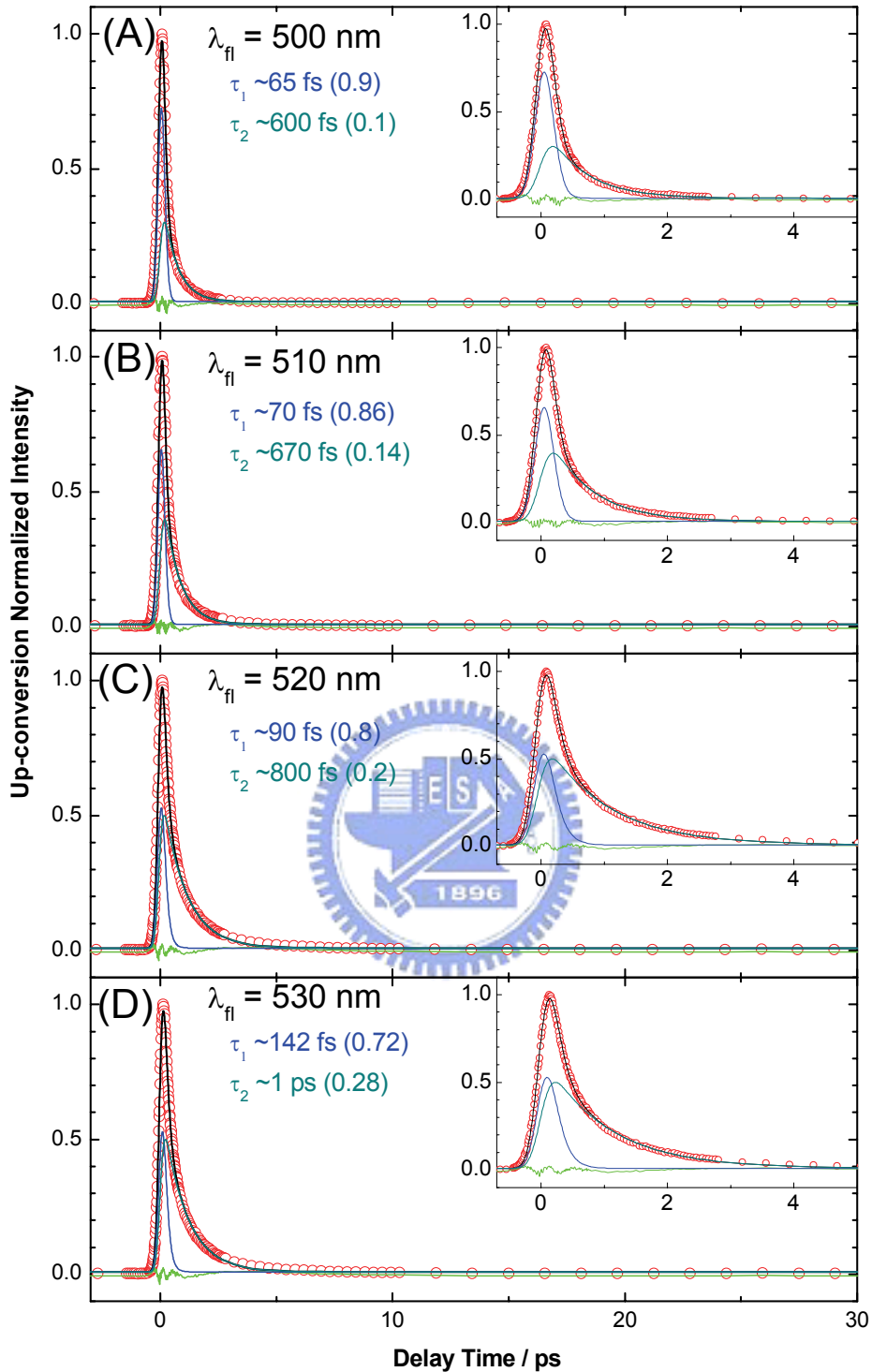


圖 3-17-1. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C) 520 及 (D) 530 nm 的螢光光開時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO Solution, $\lambda_{ex}=450\text{ nm}$

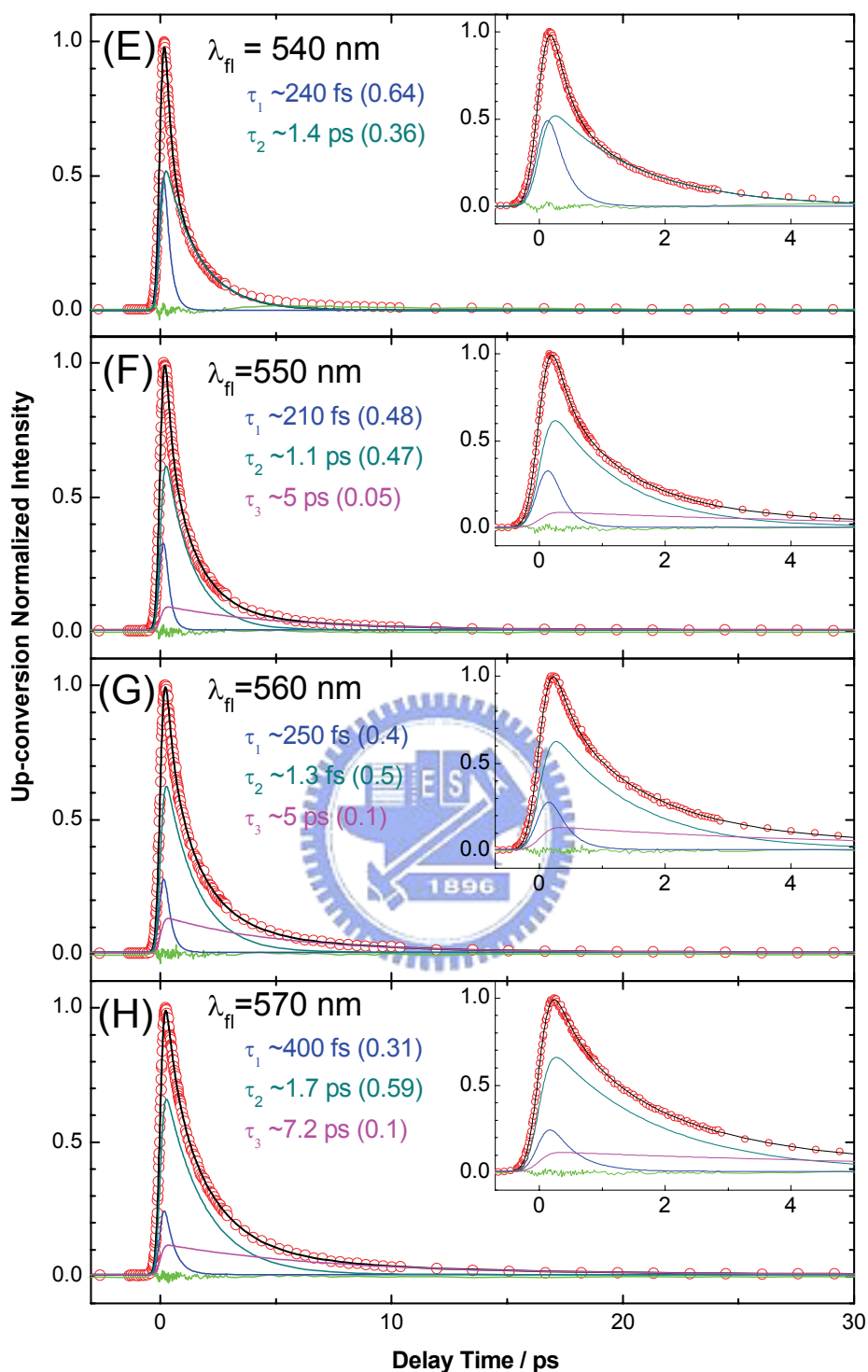


圖 3-17-2. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G) 560 及 (H) 570 nm 的螢光光開時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution , $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$

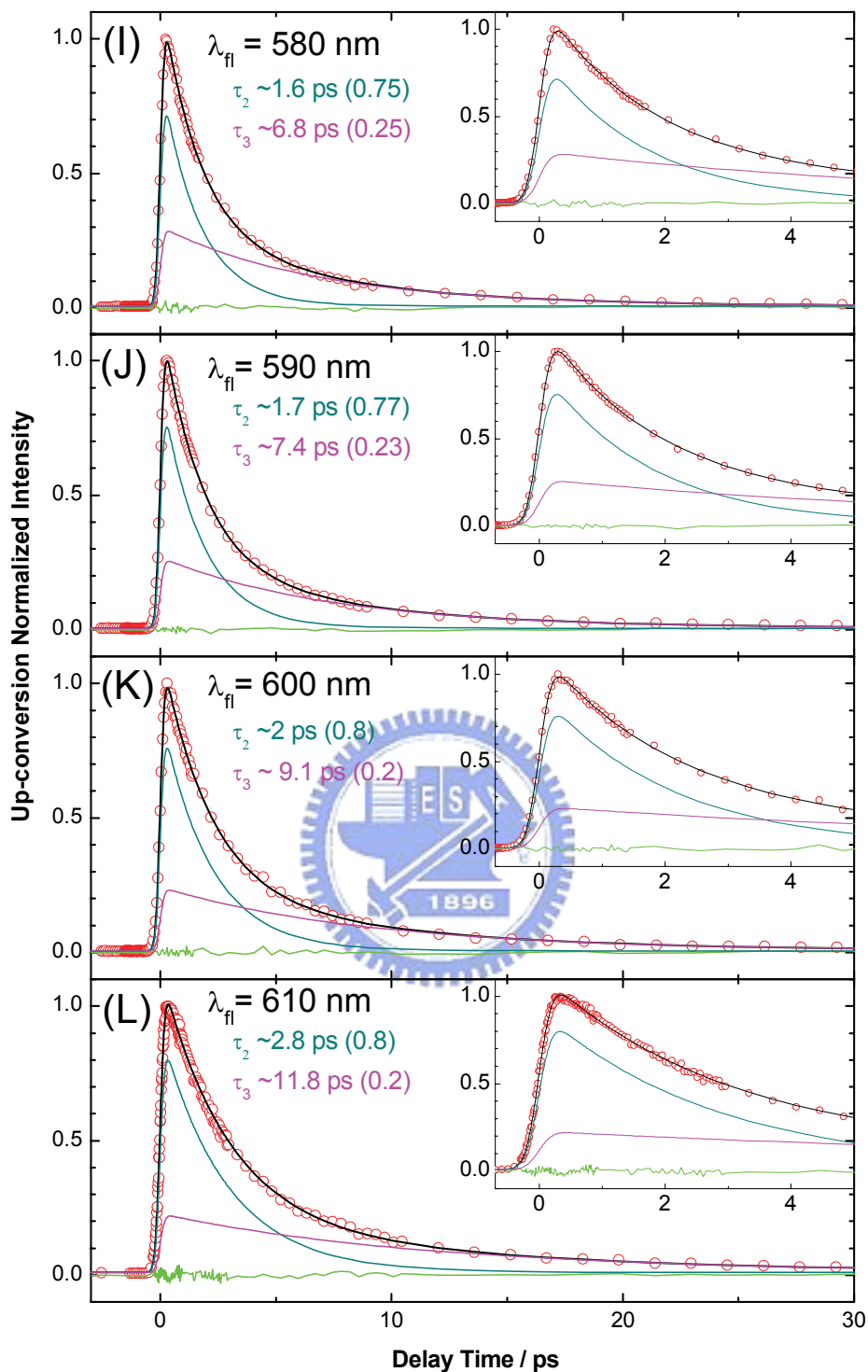


圖 3-17-3. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (I) 580、(J) 590、(K) 600 及 (L) 610 nm 的螢光光閏時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$

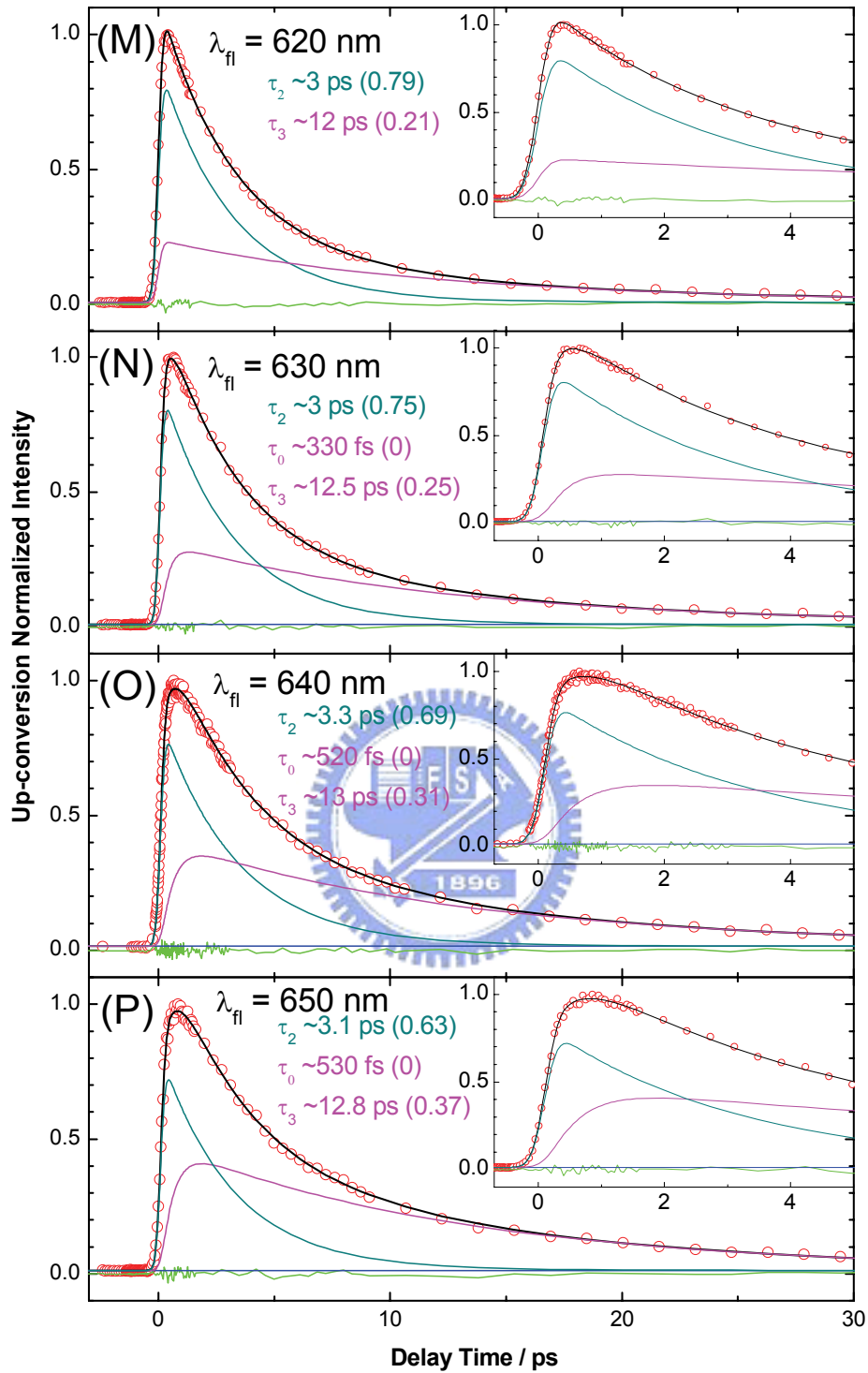


圖 3-17-4. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (M) 620、(N) 630、(O) 640 及 (P) 650 nm 的螢光光開時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex}=450$ nm

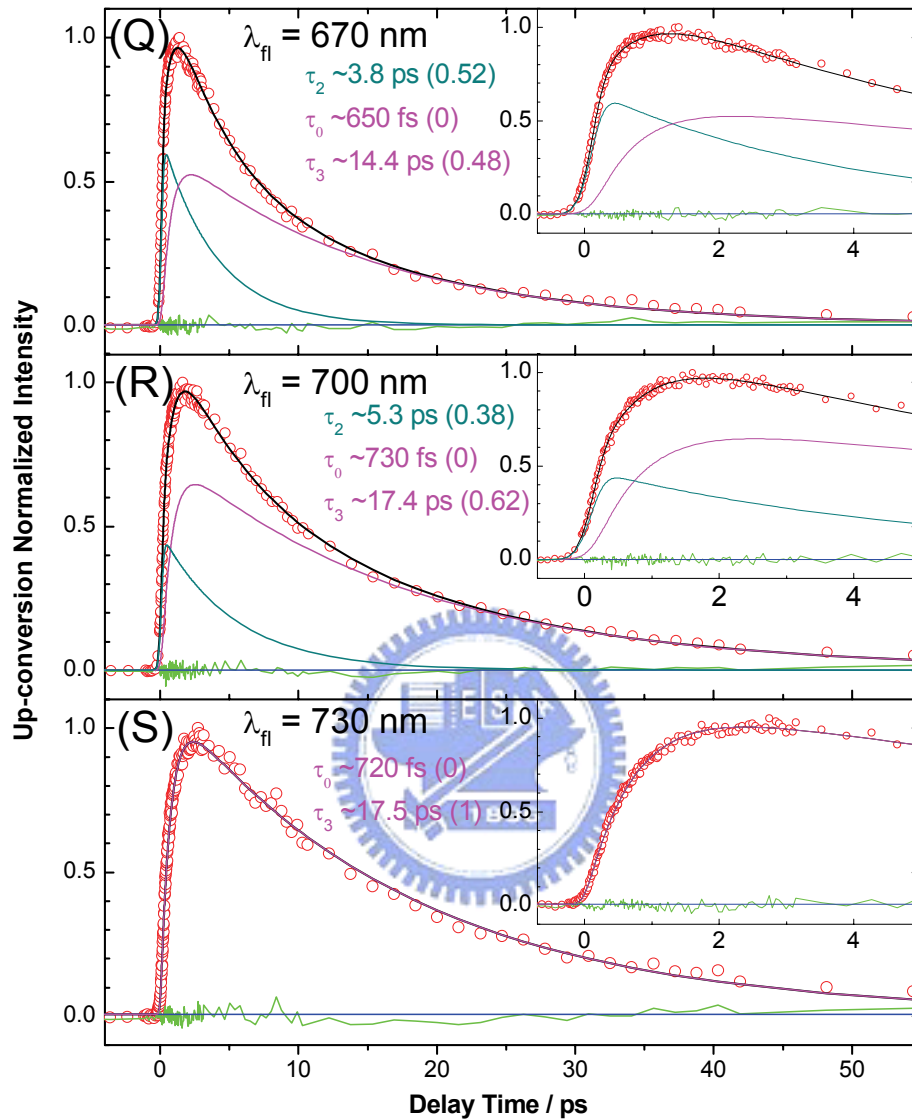


圖 3-17-5. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (Q) 670、(R) 700、及(S) 730 nm 的螢光光開時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

表 3-7. DPBMN 二甲基亞砷溶液的 FOG 擬合結果^a

λ_n /nm	τ_0 /fs	τ_1 /fs	τ_2 /ps	τ_3 /ps
500 - 530 ^b		65~240	0.6~1.4	
540 - 570 ^b		200~400	1.0~1.6	5.0~7.2
580 - 620 ^b			1.6~3.0	6.8~12
630 - 700 ^c	320~730		3~5.2	12.5~17.5
730 ^d	710			17.5

^a室溫下進行實驗，激發波長為 450 nm。^b 平行模型擬合。^c 連續加平行模型擬合。

^d 連續模型擬合。



我們一樣利用 Scientist 軟體進行資料處理，但是使用連續模型來擬合。在偵測波長範圍 500 到 530 nm 所使用的動力學模型為連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 65 \sim 140$ fs，其相對振幅由 0.92 減少至 0.8，時間常數 $\tau_2 = 0.6 \sim 1$ ps，其相對振幅由 0.08 增加到 0.2；在 540 nm~620 nm 波長範圍內，使用連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C \xrightarrow{\tau_3} D$) 來擬合數據，所得到的時間常數 $\tau_1 = 210 \sim 290$ fs，其相對振幅由 0.73 減至 0.41，時間常數 $\tau_2 = 1.1 \sim 2.8$ ps，其相對振幅由 0.25 增至 0.5，時間常數 $\tau_3 = 4.6 \sim 12$ ps，其相對振幅由 0.02 增加至 0.09。從波長 630 nm 之後到 730 nm，由於瞬態光譜顯現出上升特徵，於是使用連續模型 ($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_2} C \xrightarrow{\tau_3} D$) 來進行擬合，時間常數 τ_0 為 rising 的時間常數，所擬合出的時間常數 $\tau_0 = 160 \sim 720$ fs 和時間常數 $\tau_3 = 12.5 \sim 17.7$ ps，時間常數 τ_3 的相對振幅由 0.16 增加至 0.4，而時間常數 $\tau_2 = 3.3 \sim 5.3$ ps，其相對振幅由 0.84 減少到 0.6。所有的擬合結果如圖 3-18-1~3-18-5 所示。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$

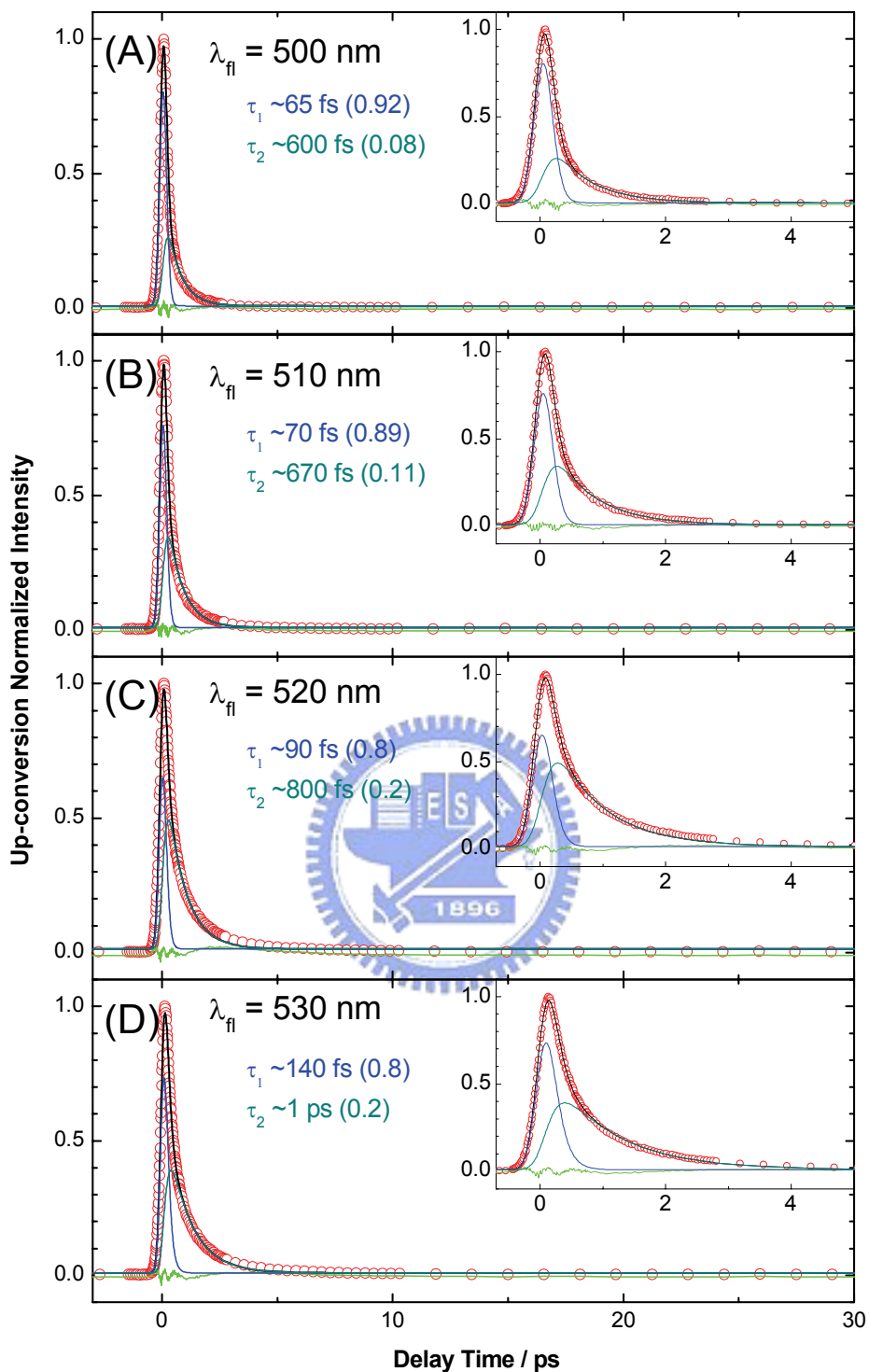


圖 3-18-1. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 510、(C) 520 及 (D) 530 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex} = 450$ nm

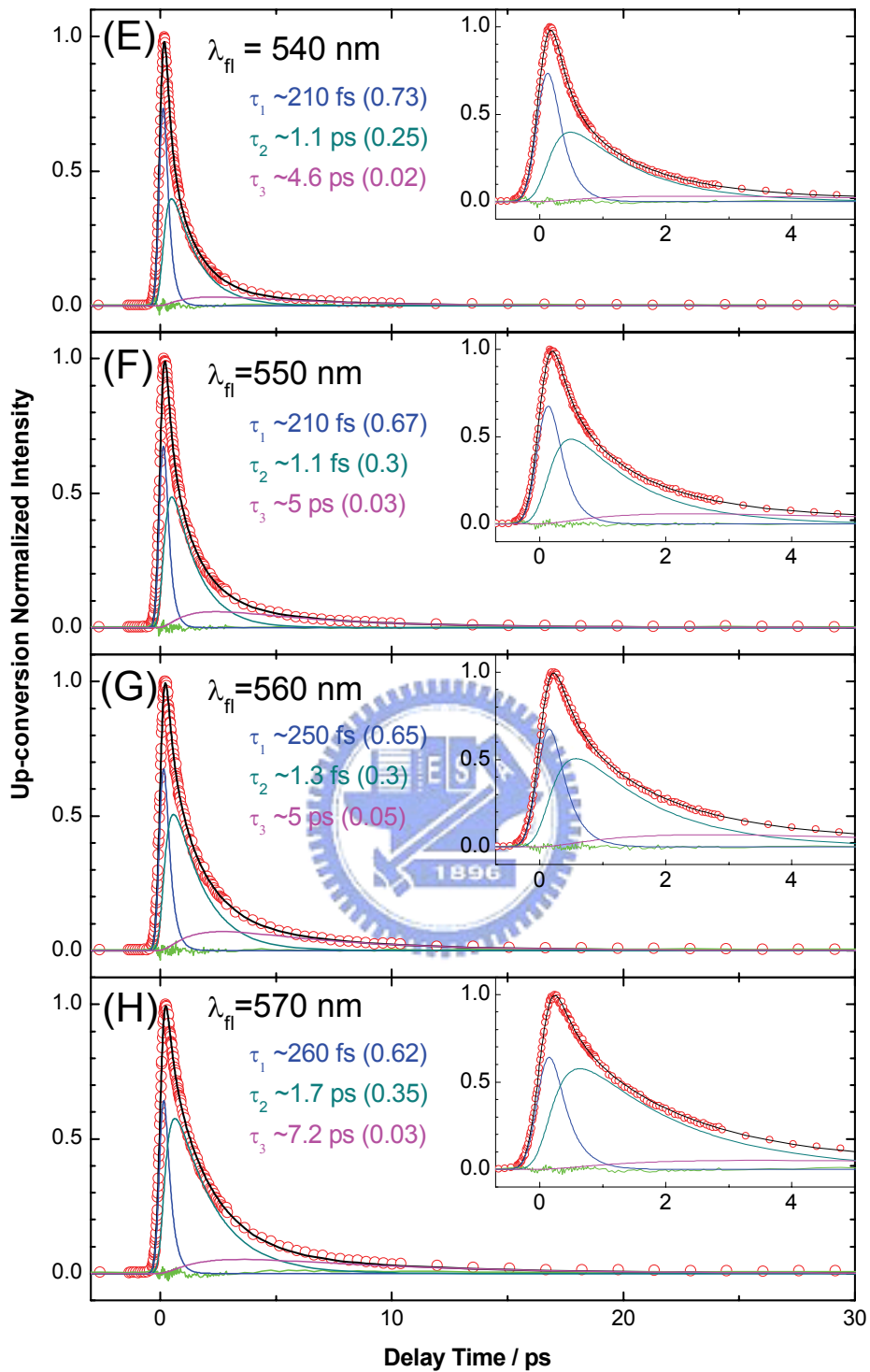


圖 3-18-2. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (E) 540、(F) 550、(G) 560 及 (H) 570 nm 的螢光光開時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$

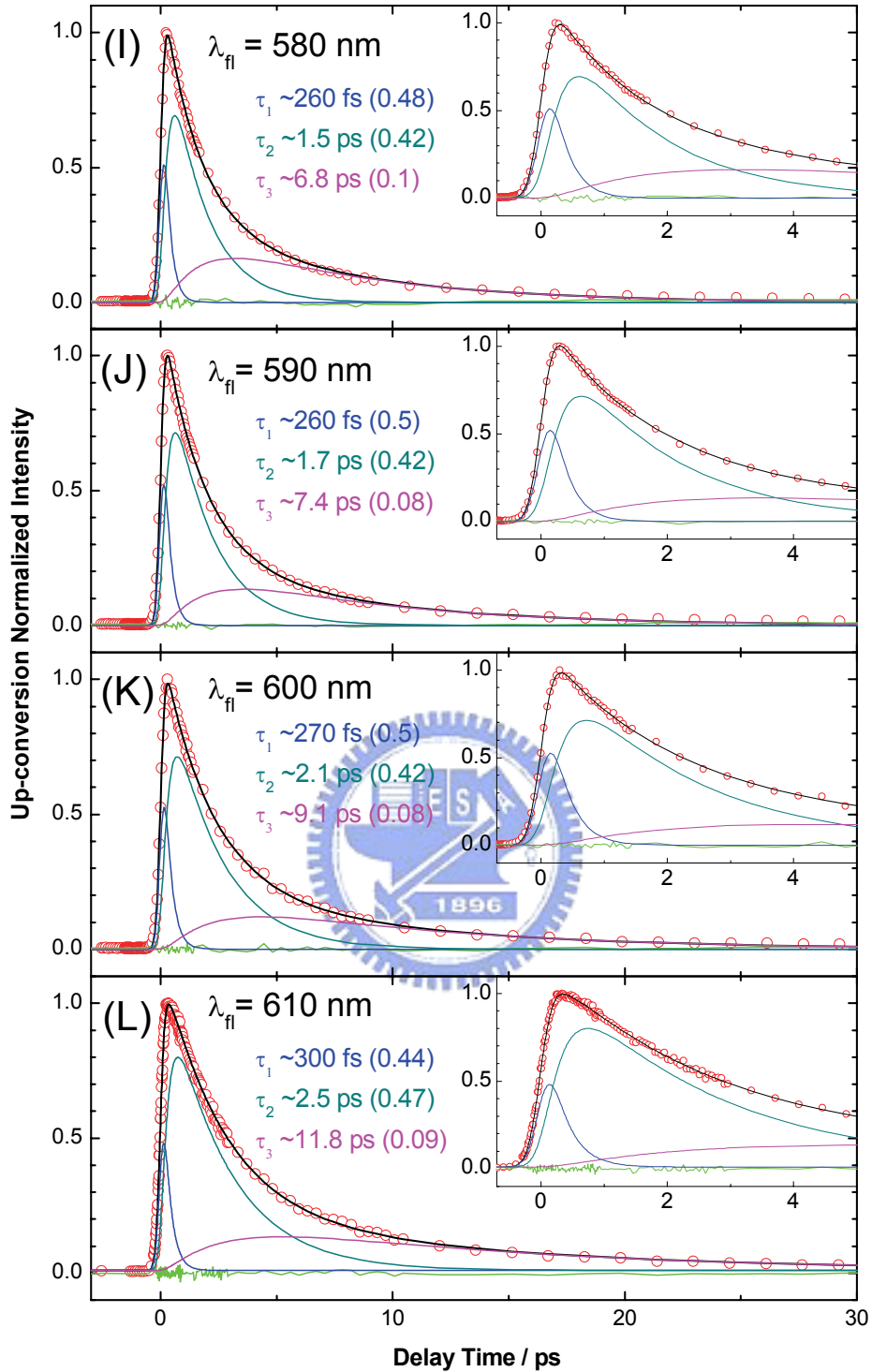


圖 3-18-3. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (I) 580、(J) 590、(K) 600 及 (L) 610 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$

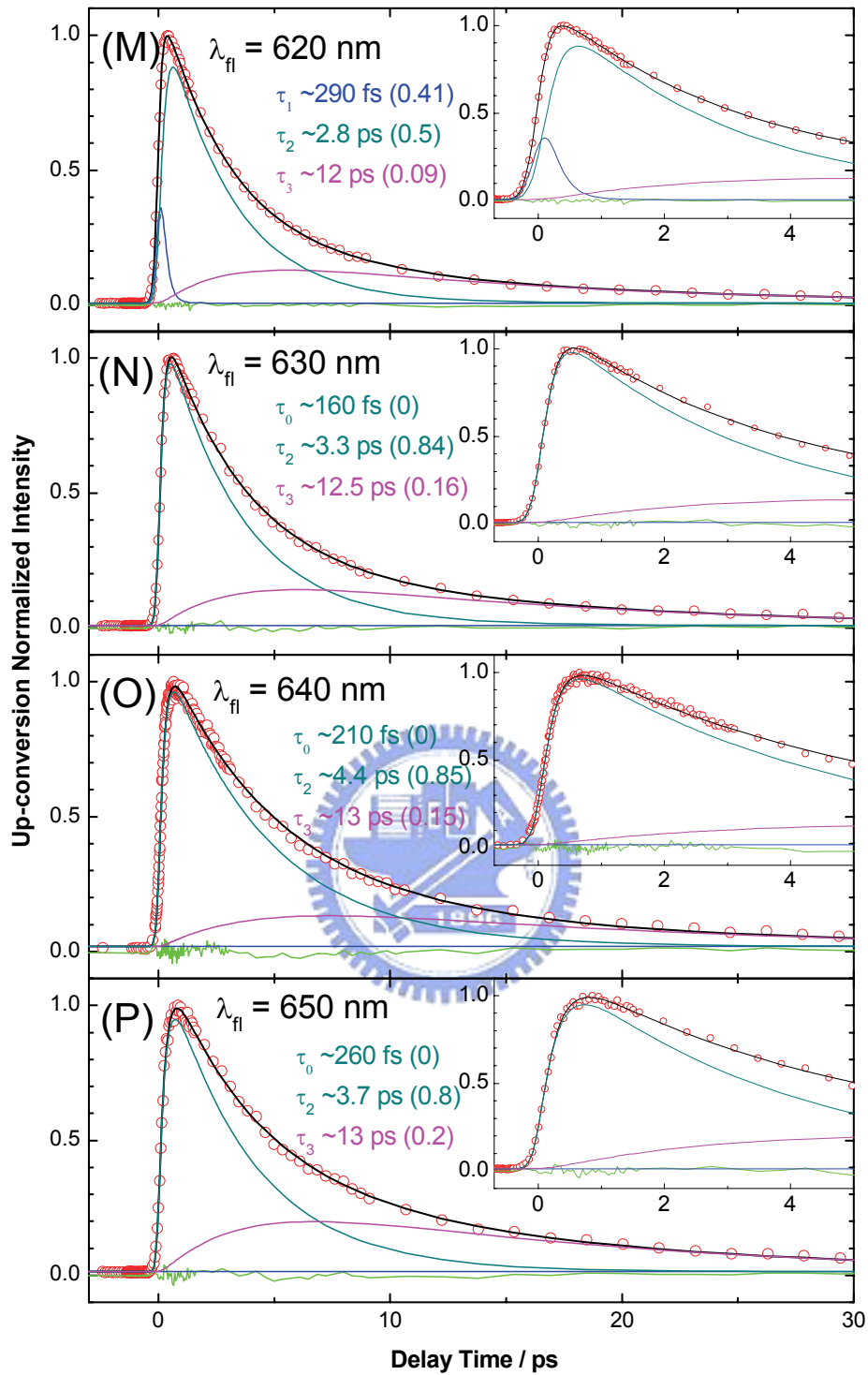


圖 3-18-4. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (M) 620、(N) 630、(O) 640 及 (P) 650 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

DPBMN in DMSO solution, $\lambda_{ex}=450$ nm

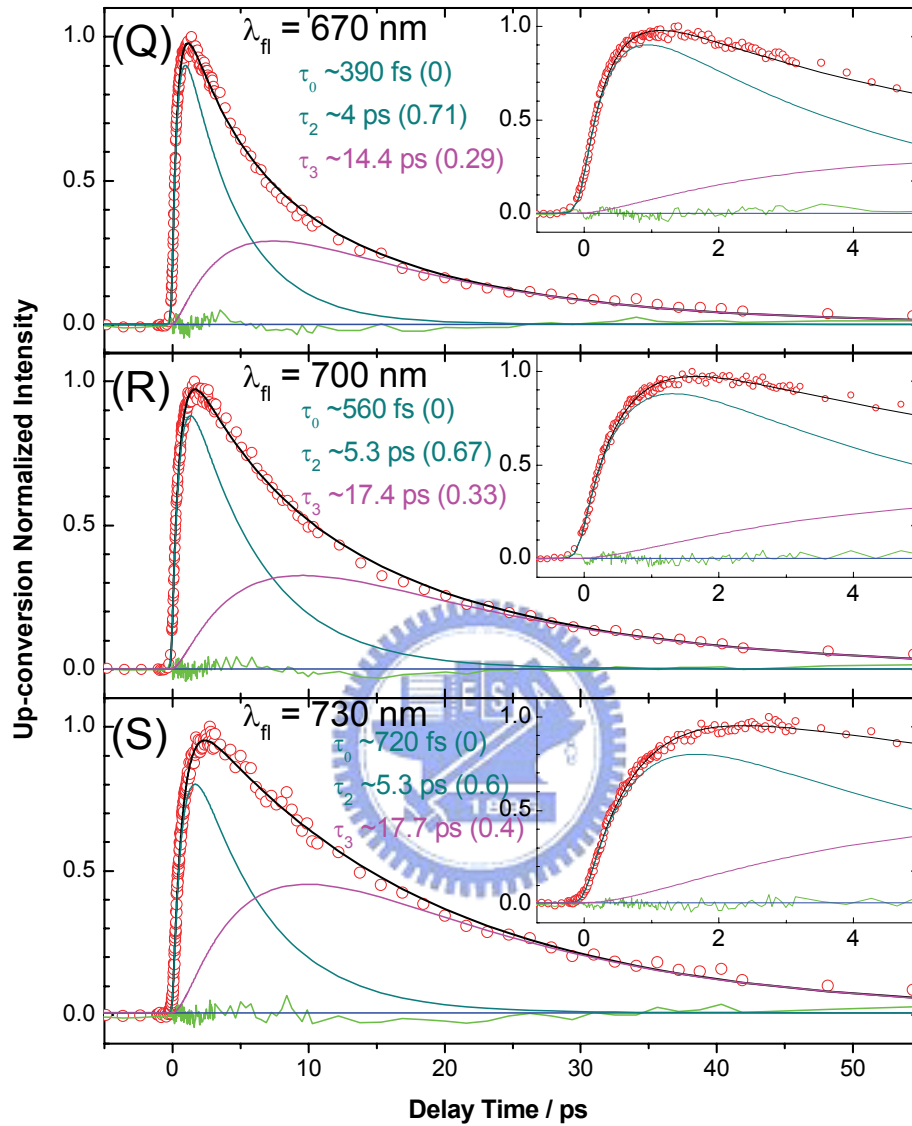


圖 3-18-5. 激發 DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光波長為 (Q) 670、(R) 700、及(S) 730 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 450 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

3-3-6 DPBMN 在乙腈(Acetonitrile)溶劑中之激發態生命期的量測

我們使用二甲基亞砜來當作溶劑時，由於二甲基亞砜除了高極性之外也包含了高黏度的變因，為了排除黏度對動力學所造成的影響，我們使用同樣為高極性但低黏度的乙腈來作為溶劑與二甲基亞砜比較。我們可以由圖 3-1 發現，DPBMN 在乙腈中的螢光 Stokes Shift 最大，且螢光強度也是最低。我們利用 TCSPC 時間-解析光譜的量測，並以 435 nm 的二極體雷射來激發樣品，偵測的螢光波長從 500 到 700 nm，如圖 3-19 所示。由於所得到的螢光衰減，接近激發雷射的半高寬，因此我們利用 FluoFit 軟體進行資料處理；在偵測波長範圍從 460 到 725 nm 皆使用的為單一指數的模型，即 $A \xrightarrow{\tau_1} B$ 的模型進行擬合，擬合結果如圖 3-20 所示。時間常數 τ_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。

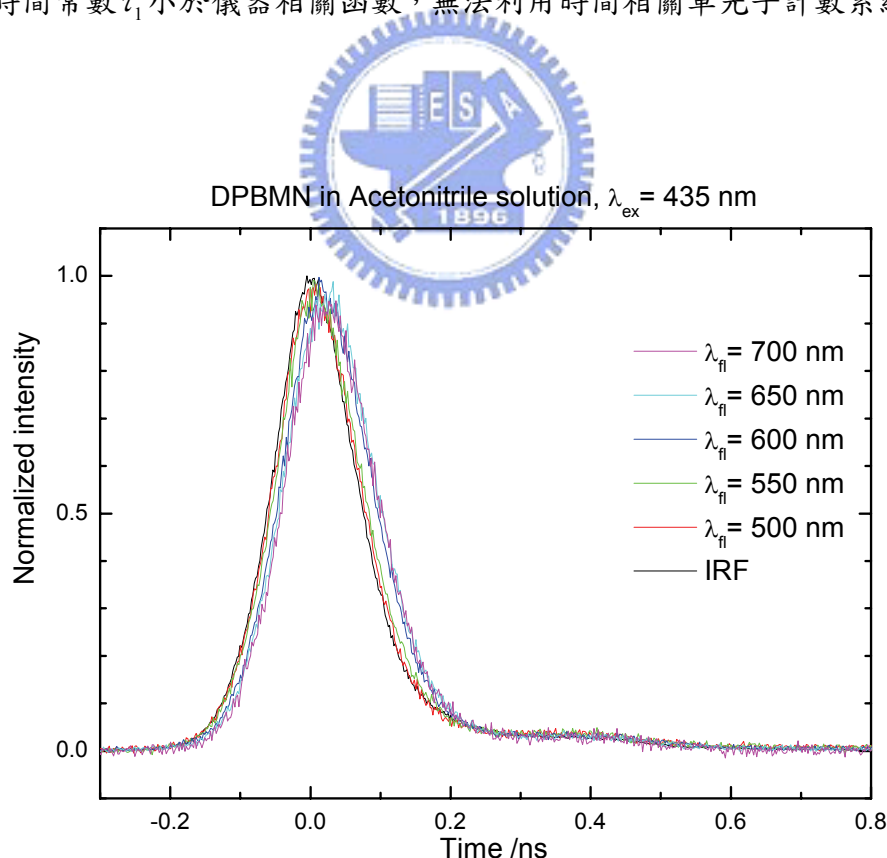


圖 3-19. DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中的時間解析光譜圖。

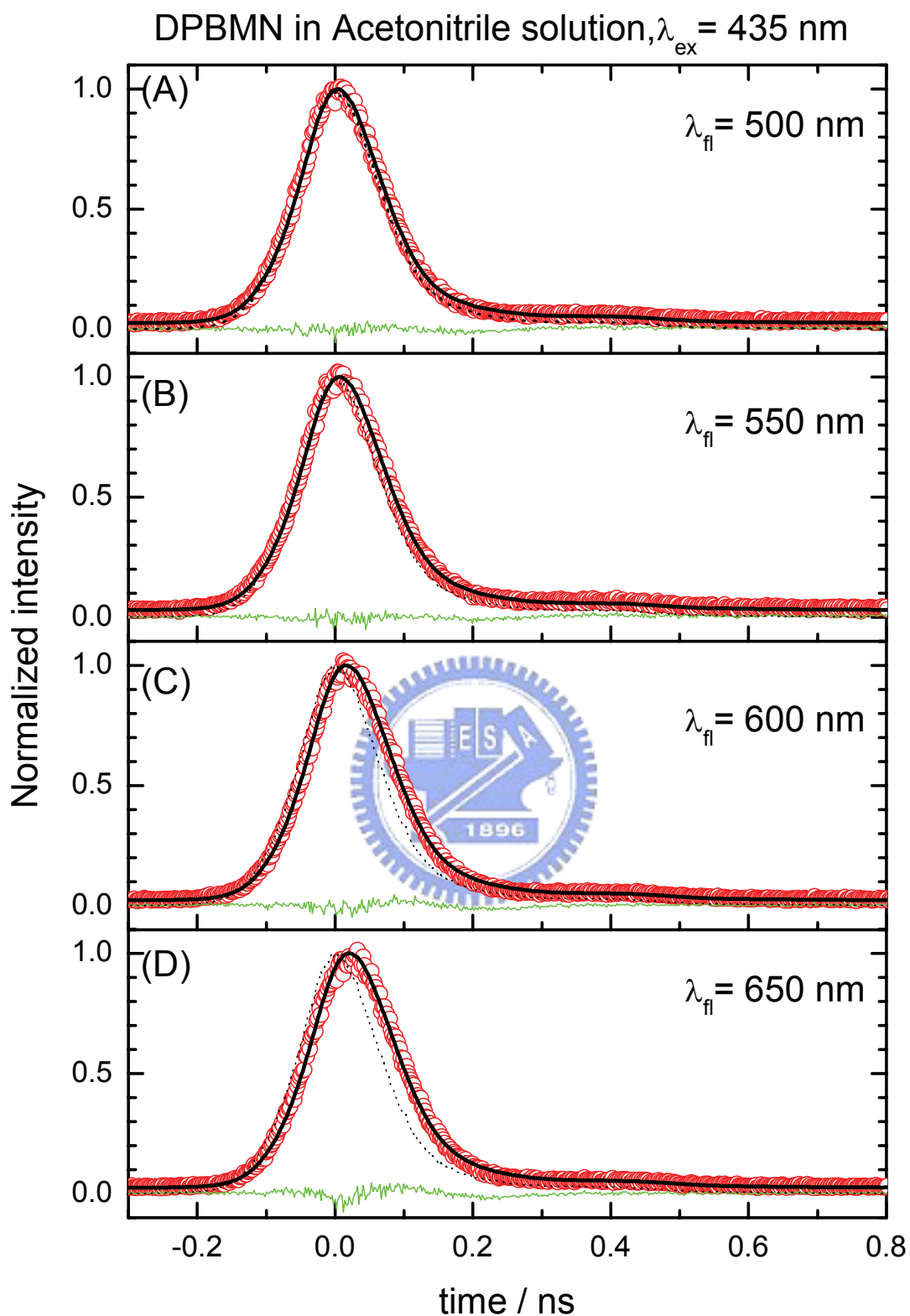


圖 3-20. 激發 DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 550、(C) 600 及 (D) 650 nm 的時間-解析螢光光譜，激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，黑色虛線為 IRF。

由於在 TCSPC 無法解析出我們所需要的時間常數，因此我們也使用飛秒螢光上轉換的技術來對 DPBMN 分子在乙腈溶劑中進行量測。我們利用 445 nm 的飛秒脈衝雷射激發樣品，並收集螢光(550 nm 到 730 nm)與光閘脈衝雷射(890 nm)所產生的和頻訊號，所得到的螢光光閘時間-解析光譜圖，如圖 3-21 所示。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 550 及 600 nm 所使用的動力學模型為平行模型($A \xrightarrow{\tau_1} B$ 及 $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$)，所得到的時間常數 τ_1 分別為 240 及 500 fs，其相對振幅由 0.94 減少至 0.85，時間常數 τ_2 分別為 1.5 及 3.3 ps，其相對振幅由 0.06 增加到 0.15；在 $\lambda_{fl} = 660$ nm 時，使用兩個平行的模型來擬合數據($A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ 及 $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$)，所得到的時間常數 $\tau_2 = 1.2$ ps，其相對振幅為 0.84，時間常數 $\tau_3 = 18$ ps，其 v 為 0.16。在 $\lambda_{fl} = 730$ nm 時，由於顯現出上升特徵，於是使用連續加平行模型($A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_3} C$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$)來進行擬合，時間常數 τ_0 為上升的時間，所擬合出的時間常數 $\tau_0 = 300$ fs 和時間常數 $\tau_3 = 22$ ps，時間常數 τ_3 的相對振幅為 0.34，而時間常數 $\tau_2 = 1.9$ ps，其相對振幅為 0.66。所有的擬合結果如圖 3-21 及表 3-12 所示。

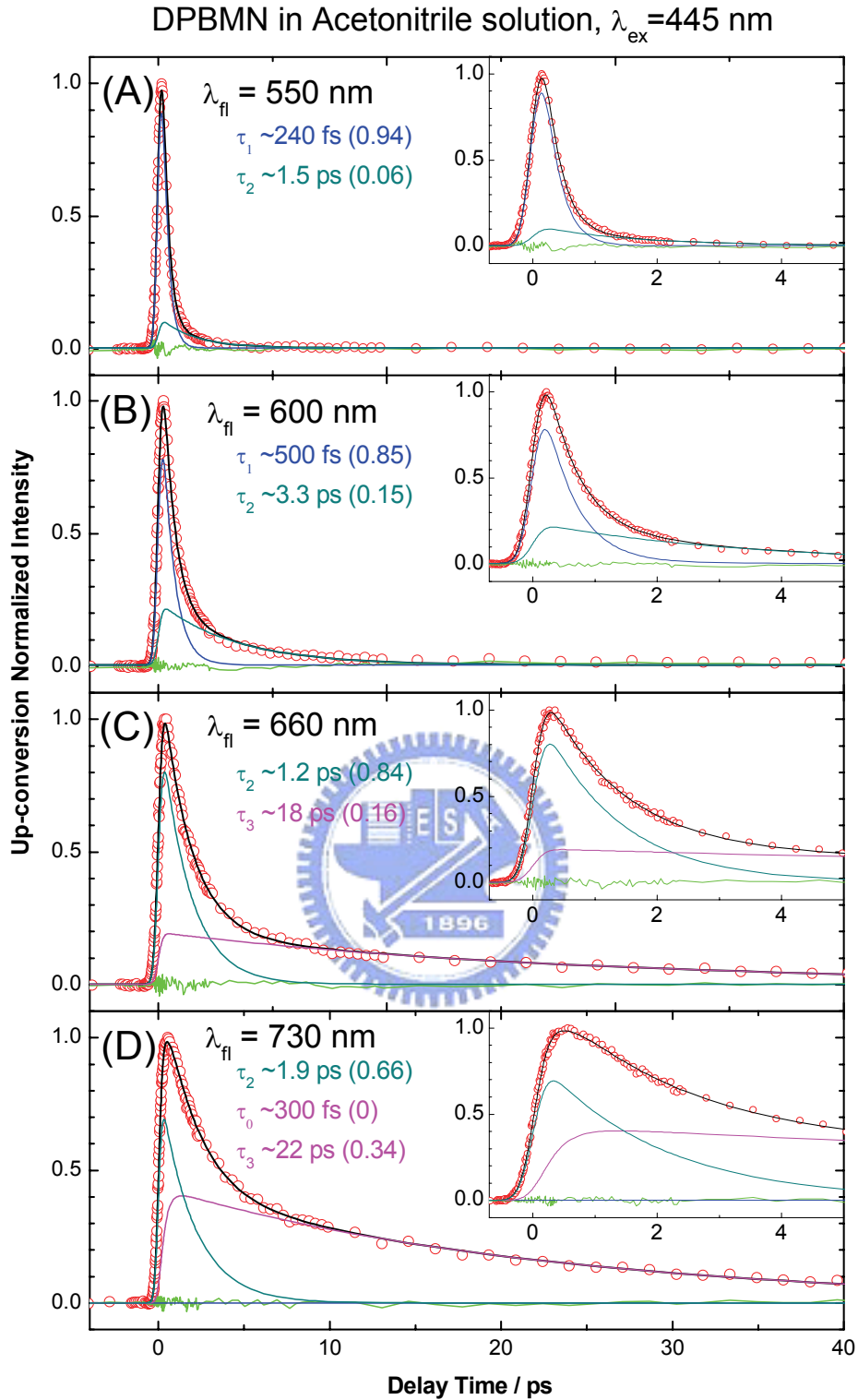


圖 3-21. 激發 DPBMN 在 Acetonitrile 溶劑中，螢光波長為 (A) 550、(B) 600、(C) 660 及 (D) 730 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 445 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為振幅所佔比值。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

表 3-8. DPBMN 乙腈溶液的 FOG 擬合結果^a

λ_n /nm	τ_0 /fs	τ_1 /fs	τ_2 /ps	τ_3 /ps
550 ^b		240	1.5	
600 ^b		500	3.3	
660 ^b			1.2	18
730 ^c	300		1.9	22

^a 室溫下進行實驗，激發波長為 450 nm。^b 平行模型擬合。^c 連續加平行模型擬合。

^d 連續模型擬合。



3-4 DPBMN 的瞬態螢光光譜與溶劑緩解動態學

DPBMN 在螢光波峰的位置上會隨著溶劑極性變大而紅位移，且在時間-解析光譜上我們發現 DPBMN 在極性溶劑中在短波長的螢光瞬時信號呈衰減現象而長波長則呈上升的現象，這是典型的溶劑緩解動態行為的表現，因此我們推論環境(溶劑)對 DPBMN 溶質在動力行為上佔有很大的影響力。

我們已經上節介紹過 DPBMN 在 THF 與 DMSO 溶劑中的時間-解析螢光光譜，所以經由在不同時間下時間-解析螢光光譜，再經過 steady-state 的螢光光譜對每一個偵測波長做強度的校正，可以重建得到在不同時間點的瞬態螢光光譜，分別如圖 3-22、圖 3-23 所示，可以明顯看到光譜隨著時間增加而紅位移。

以 DPBMN 在 THF 中的重建的瞬態螢光光譜為例，時間零點的波峰位置是在 $\sim 18600 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 538 \text{ nm}$)。為了能更定量的描述波峰的位移，我們使用 log-normal⁴⁷ 方程式來擬合所有瞬態螢光光譜數據以求得準確的波峰位置，所有參數列於表 3-9、表 3-10。我們將各時間的波峰位置代入 1-9 節的式 1-7 可以得到一個 $C(t)$ 的衰減，我們使用兩個指數性的衰減就能完整擬合數據，可以將式 1-7 以式 3-3 表示，而擬合結果如圖 3-24 所示。由圖 3-24 我們擬合出兩個時間常數，時間常數 $\tau_1 = 650 \text{ fs}$ ，時間常數 $\tau_2 = 3 \text{ ps}$ ，這兩個時間常數可以反應出分子受到溶劑影響的緩解時間。

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} = A_1 \times e^{-t/\tau_1} + A_2 \times e^{-t/\tau_2} \quad (\text{式 3-3})$$

⁴⁷ Maroncelli, M.; Fleming, G. R., *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 6221.

表 3-9. DPBMN 在 THF 溶液中瞬態螢光光譜的 log-normal^{47,d} 擬合結果

Time /ps	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
G0	1.877	2.631	2.985	2.983	2.817	2.62	2.28
V_{max}^a /cm⁻¹	18669	18640	18537	18403	18274	18162	17976
Bw^b /cm⁻¹	3181	3020	2948	2911	2896	2904	2973
B^c	-0.078	-0.170	-0.214	-0.243	-0.26	-0.293	-0.322

Time /ps	2	3	4	5	10
G0	1.33	1.06	0.925	0.838	0.678
V_{max}^a /cm⁻¹	17209	16851	16583	16389	1601
Bw^b /cm⁻¹	3427	3619	3712	3739	3749
B^c	-0.356	-0.334	-0.292	-0.251	-0.194

^a 波峰位置 ^b 半高寬 ^c 不對稱參數 ^d $S=G0 \times \exp(\ln(2) \times (\ln(1 + 2 \times B \times (V - V_{\max}) / Bw) / B))^2$

表 3-10. DPBMN 在 DMSO 溶液中瞬態螢光光譜的 log-normal^{47,d} 擬合結果

Time /ps	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
G0	1.668	2.24	2.381	2.254	2.069	1.910	1.785
V_{max}^a /cm⁻¹	18601	18403	18116	17804	17532	17316	17144
Bw^b /cm⁻¹	3357	3469	3613	3724	3802	3872	3933
B^c	-0.559	-0.501	-0.438	-0.37	-0.32	-0.279	-0.24

Time /ps	0.7	0.8	0.9	1	1.5	2	3
G0	1.68	1.6035	1.534	1.473	1.248	1.091	0.876
V_{max}^a /cm⁻¹	17003	16883	16779	16686	16326	16062	15692
Bw^b /cm⁻¹	3984	4023	4053	4076	4125	4114	40615
B^c	-0.21	-0.19	-0.18	-0.173	-0.14	-0.13	-0.139

Time /ps	5	7
G0	0.625	0.48
V_{max}^a /cm⁻¹	15215	14825
Bw^b /cm⁻¹	41018	4501
B^c	-0.160	-0.166

^a 波峰位置 ^b 半高寬 ^c 不對稱參數 ^d $S=G0 \times \exp(\ln(2) \times (\ln(1 + 2 \times B \times (V - V_{\max}) / Bw) / B))^2$

圖 3-23 為 DPBMN 在 DMSO 中的重建的瞬態螢光光譜，同樣以式 3-3 擬合數據，擬合出兩個時間常數，分別為時間常數 $\tau_1 = 540$ fs，時間常數 $\tau_2 = 6.1$ ps，相對振幅分別為 49%與 50%，如圖 3-25 所示。

DPBMN 在 THF 溶劑中 $C(t)$ 的衰減，可以使用兩個指數性的衰減就能完整描述，所得到的分別為時間常數 $\tau_1 = 650$ fs，時間常數 $\tau_2 = 3$ ps，相對振幅分別為 20%與 80%，兩時間常數所佔比例上差距很大。我們指派時間常數 τ_1 為 DPBMN 分子電荷分離與在 CT 的溶劑緩解的過程⁴⁸，而時間常數 τ_2 我們推測是溶劑分子受到溶質偶極距(dipole moment)改變的影響而轉動的過程⁴⁹。

經由比較兩個溶劑可以發現時間常數 τ_1 在 THF 與 DMSO 中的時間範圍是相近的，但是比較相對振幅則顯示這個過程在 DMSO 中比較重要，原因我們推測是 DMSO 的溶劑極性較大使得電荷分離的過程顯著所導致。時間常數 τ_2 兩者則差了一倍，我們推論是由於 DMSO 的黏度較大導致轉動的過程變慢。



⁴⁸ Max Glasbeek and Hong Zhang *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1929-1954

⁴⁹ (A) Jarzeba, W.; Walker, G. C.; Johnson, A. E.; Barbara, P. F. *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 57. (b) Horng, M. L.; Gardecki, J.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311.

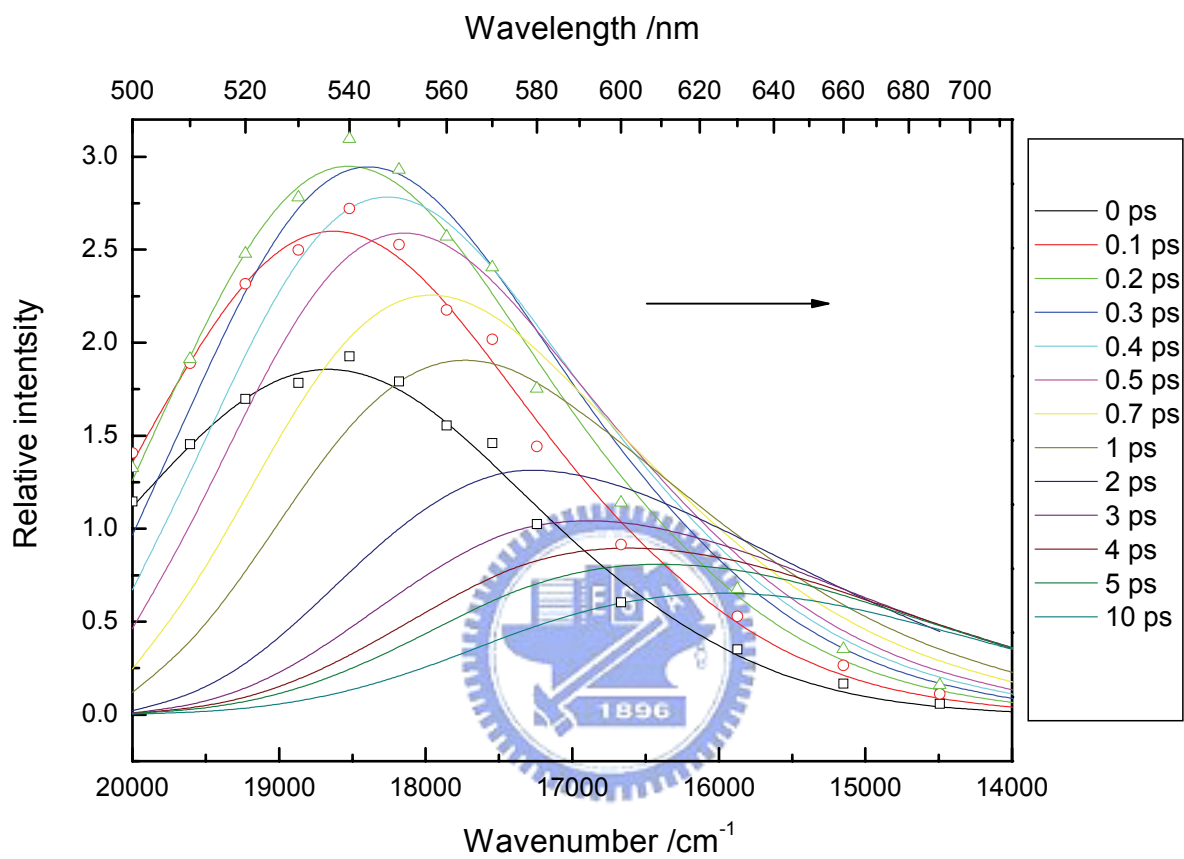


圖 3-22. DPBMN 在 THF 溶劑中在不同時間下的瞬態螢光光譜，空心點為實驗值，實線為擬合之後的結果。

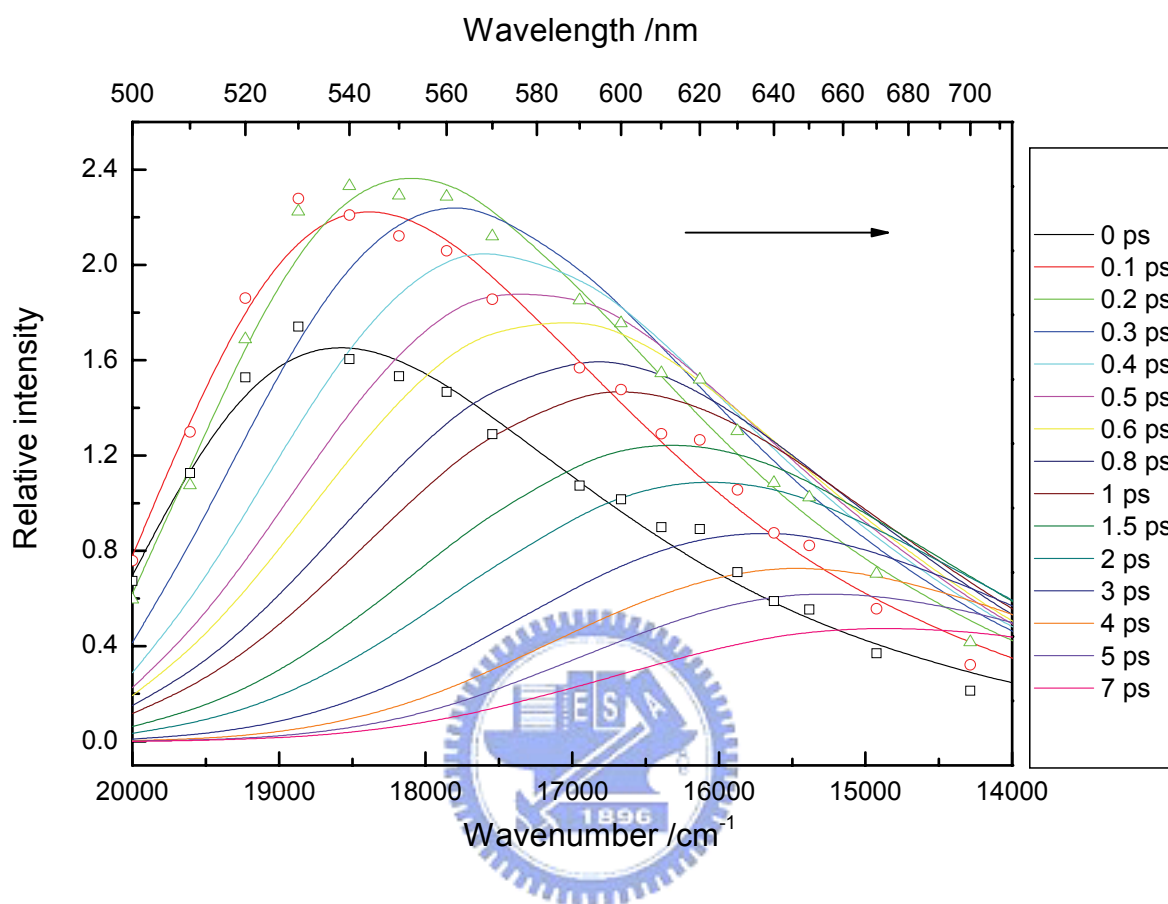


圖 3-23. DPBMN 在 DMSO 溶劑中在不同時間下的瞬態螢光光譜，空心點為實驗值，實線為擬合之後的結果。

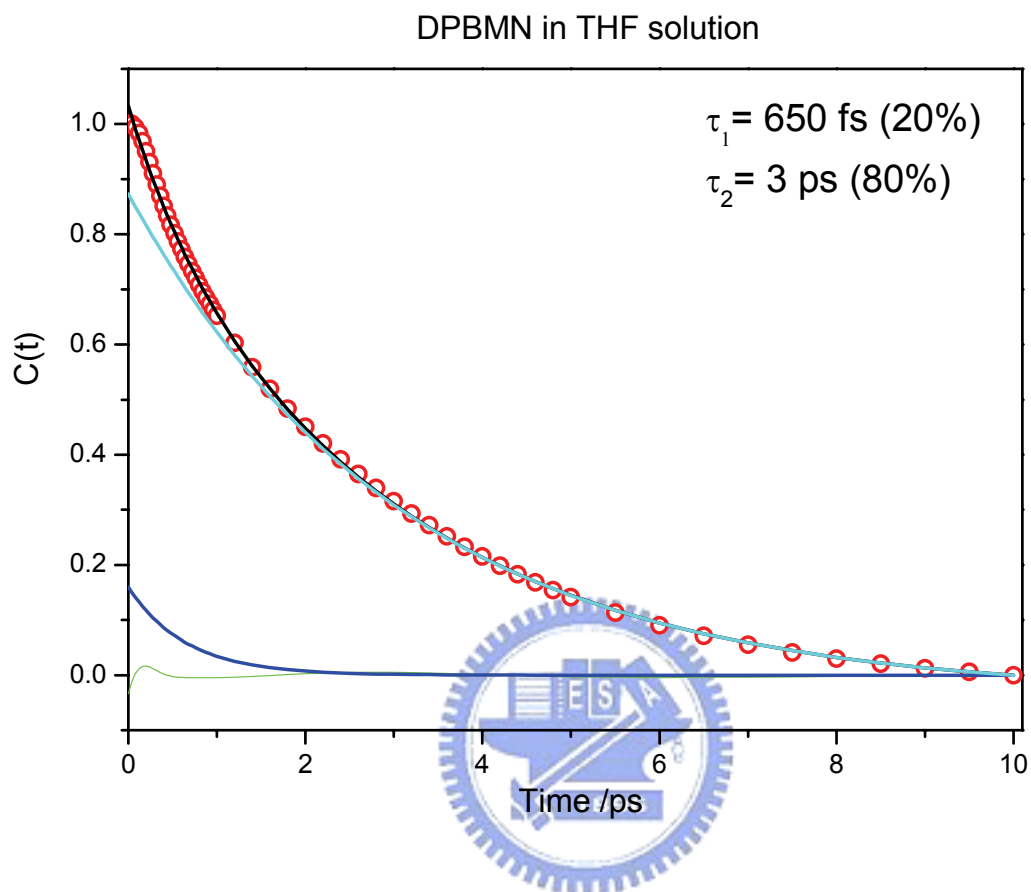


圖 3-24. DPBMN 在 THF 溶劑中的 $C(t)$ 衰減，圓圈為所得到各時間的 $C(t)$ ，黑線為擬合結果，藍線為時間常數 τ_1 的擬合結果，淺藍線為時間常數 τ_2 的擬合結果，綠線所示為 residual。

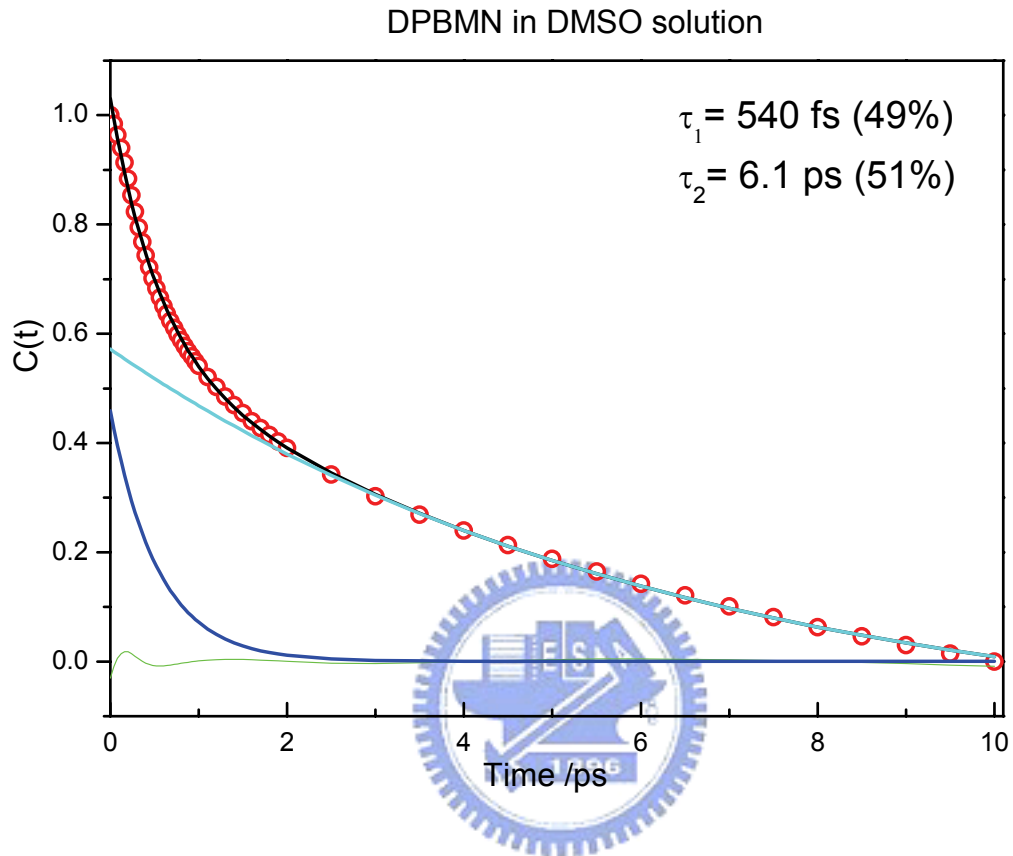


圖 3-25. DPBMN 在 DMSO 溶劑中的 $C(t)$ 衰減，圓圈為所得到各時間的 $C(t)$ ，黑線為擬合結果，藍線為時間常數 τ_1 的擬合結果，淺藍線為時間常數 τ_2 的擬合結果，綠線所示為 residual。

3-5. DPBMN 在正己烷溶劑中的理論計算

為了要瞭解DPBMN分子在正己烷溶劑中LE state的能階分佈，我們使用了Gaussian03 程式⁵⁰，來針對DPBMN分子在正己烷溶劑中進行基態及激發態電子結構和單點激發態能量的理論計算。

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

我們使用B3LYP方法⁵¹和 6-31G*的基底函數 (Basis set)⁵²並加入PCM⁵⁰模型對DPBMN分子在正己烷溶劑環境下，對其基態的電子組態結構進行最佳化的計算，所得到的結構如圖 3-26 所示，C-N兩平面所夾的二面角為 24.3 度。得到基態最佳化結構之後，再使用B3LYP泛函⁵³和 6-311+G**基底函數加入PCM模型，進行DPBMN分子在正己烷溶劑環境下的TDDFT⁵⁴單點激發態能量計算，結果於表 3-11，所對應的軌域如圖 3-27 所示。由理論計算所得之結果與其靜態吸收光譜所做比較，可進一步得知各個吸收頻帶的躍遷。DPBMN在正己烷溶劑中的最大吸收峰位置位於 426 nm，其與理論計算結果(450 nm)相差約 24 nm，此差異應在TDDFT理論計算的誤差範圍內。

⁵⁰ J. B. Foresman, Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd ed.*; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.

⁵¹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37(2), 785.

⁵² G.A. Peterson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.

⁵³ (a)J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.(b)J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.

⁵⁴ (a)A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 54648.(b)R.G. Parr, W. Yang W., *Density-functional Theory of Atoms And Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.(c)G.A. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *M. J. J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 135.(d) M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.(e) E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, 21, 255.

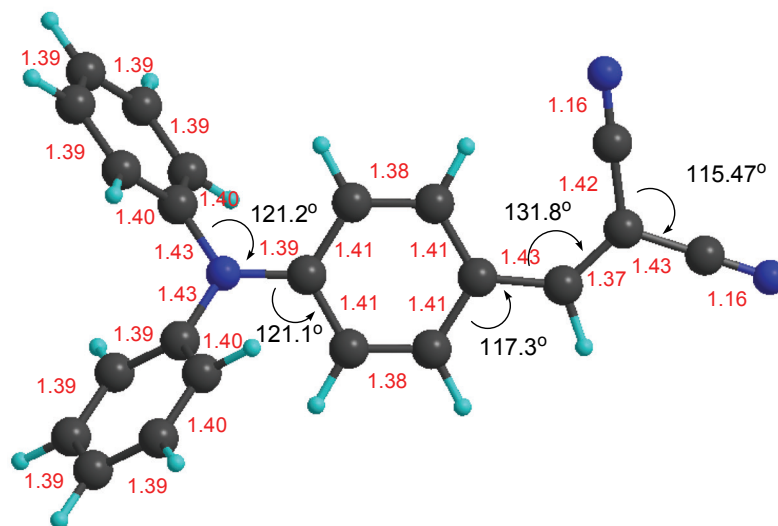
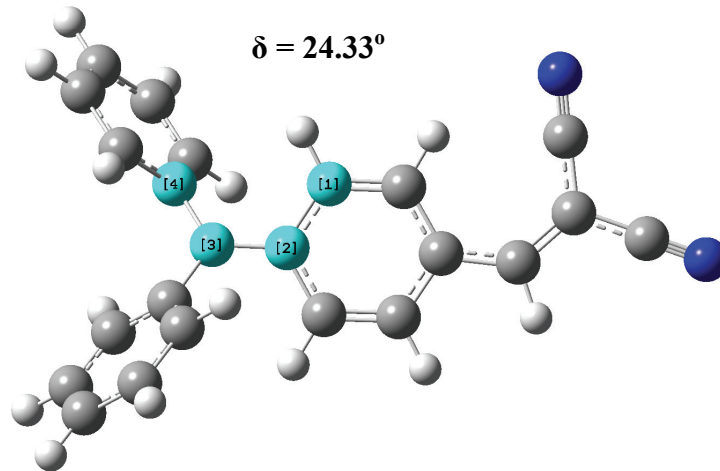


圖 3-26. DPBMN 在正己烷溶劑環境下的基態最佳化的結構

表 3-11 DPBMN 在 n-hexane 中基態 TDDFT 理論計算的結果

Electronic states	$\Delta E / \text{Kcal mol}^{-1}$	λ / nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	0.0 ^a			
S ₁	63.42	450	0.9568	84→85
S ₂	83.92	340	0.0195	84→86
S ₃	84.26	339	0.1531	83→85
S ₄	87.77	325	0.1113	84→87
T ₁	43.85	652		84→85
T ₂	69.49	411		83→85
T ₃	76.35	374		84→86
T ₄	81.55	350		84→86

a. 原始能量為 -1011.84507 Hartress

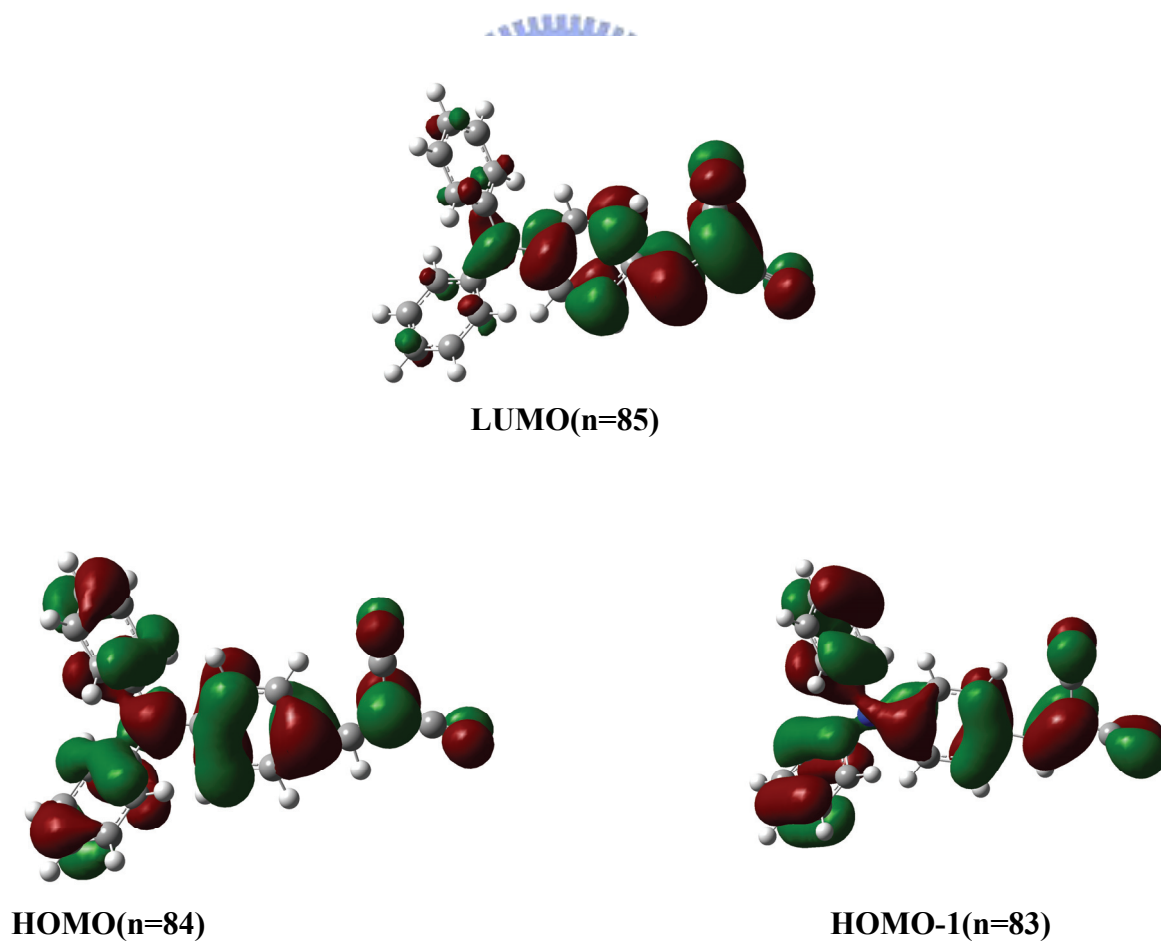


圖 3-27. 由 TDDFT 理論計算所得 DPBMN 在正己烷溶液中基態的分子軌域圖。

3-5-2. DPBMN 在正己烷溶劑中 $S_1(\text{min})$ 激發態單點激發態能量的理論計算

我們利用 CIS 方法⁵⁵和 6-31G* 的基底函數，對 DPBMN 分子在正己烷溶液中的 S_1 結構進行最佳化的理論計算，所得到 S_1 激發態最佳化結構的 CCNC 二面角為 29.9 度，如圖 3-28 所示。我們再以此最佳化結構進行 DPBMN 分子在正己烷溶液中（藉由 PCM 模型）的 TDDFT (B3LYP/6-311+G**) 理論計算，其計算結果摘要如表 3-12 所示，所對應的軌域分別如圖 3-29 所示。我們比較在 $S_1(\text{min})$ 理論計算所得之結果與上述在 FC 理論計算結果發現， S_1 能階下只有一 T_1 能階，因此推測 DPBMN 在正己烷中系統內轉換是由 S_1 回到 T_1 的過程。

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

我們同樣利用 CIS 方法和 6-31G* 的基底函數，但是固定 Diphenylamino group 與苯環的二面角為 90 度，進行最佳化的理論計算，計算結果如圖 3-30 所示。我們再以此最佳化結構，藉由 PCM 模型進行 DPBMN 分子在正己烷溶液中的 TDDFT (B3LYP/6-311+G**) 理論計算，其計算結果摘要如表 3-13 所示，所對應的軌域分別如圖 3-31 所示。我們發現當 CN 單鍵 twist 二面角呈 90 度時， T_1 state 的能量會提升，使得與 S_1 state 更靠近以致於 S_1 到 T_1 的 ISC 的效率會增加。

⁵⁵ J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135.

表 3-12 DPBMN 在 n-hexane 中 S₁ (min) 激發態 TDDFT 理論計算的結果

Electronic states	$\Delta E / \text{Kcal mol}^{-1}$	λ / nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	4.53 ^a			
S ₁	63.86	481	1.0061	84→85
S ₂	86.41	349	0.0148	84→86
S ₃	89.72	335	0.1764	83→85
T ₁	41.98	763		84→85
T ₂	68.80	411		83→85
T ₃	80.73	374		84→87

a. 原始能量為 -1011.837.84 Hartress

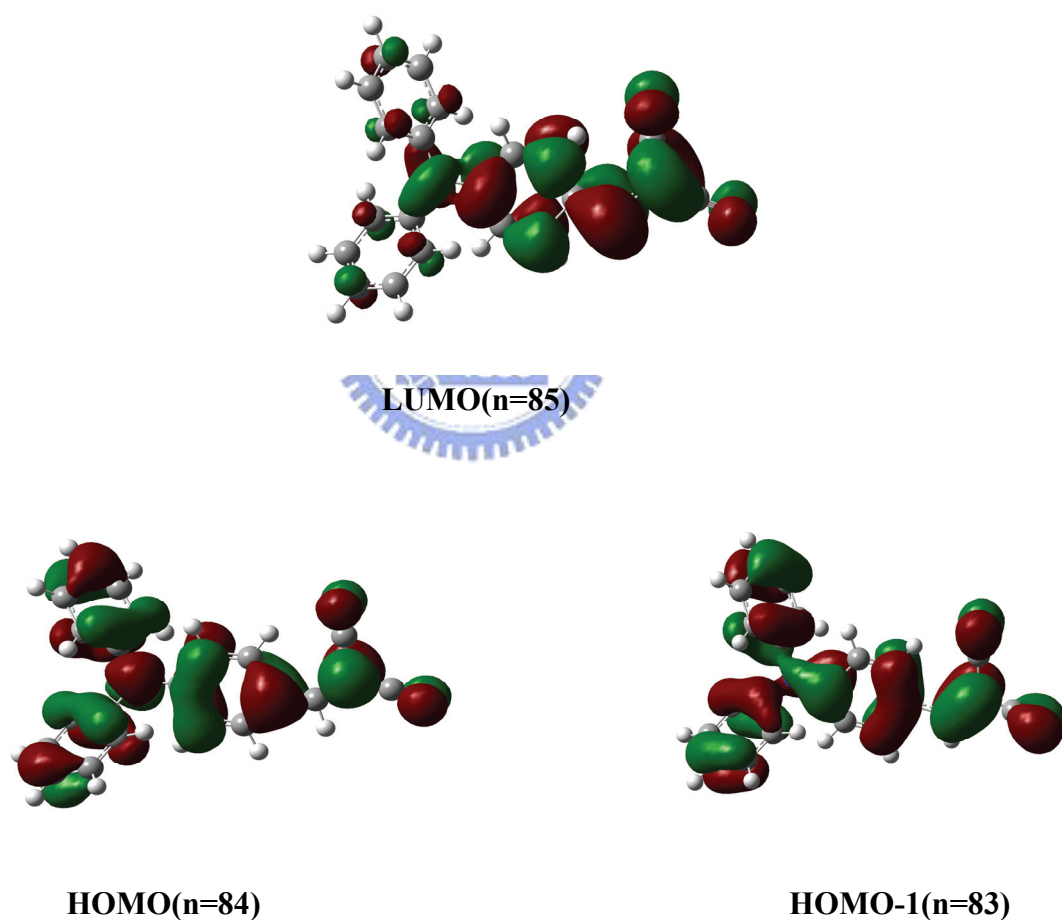


圖 3-29. 由 TDDFT 理論計算所得 DPBMN 在正己烷溶液中 S₁ (min) 的分子軌域圖。

表 3-13 DPBMN 在 n-hexane 中 P 激發態 TDDFT 理論計算的結果

Electronic states	$\Delta E / \text{Kcal mol}^{-1}$	λ / nm	Oscillator Strength (f)	Major transitions
S ₀	19.50 ^a			
S ₁	67.00	601	0.1670	84→85
S ₂	94.85	379	0.0526	83→85
S ₃	98.46	362	0.0230	82→85
T ₁	61.98	673		84→85
T ₂	74.23	522		80→85
T ₃	92.69	390		84→88

a. 原始能量為 -1011.81407 Hartress

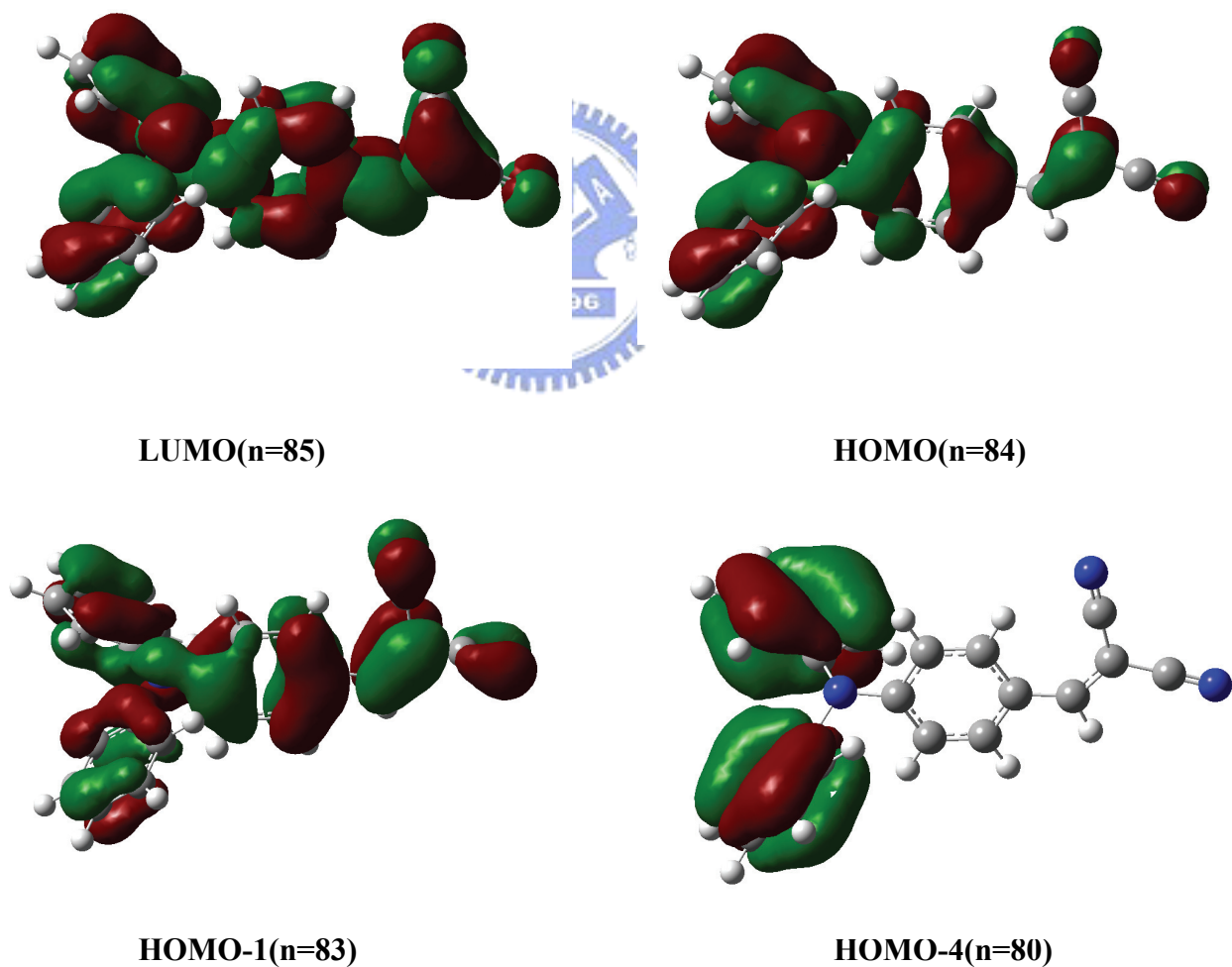


圖 3-31. 由 TDDFT 理論計算所得 DPBMN 在正己烷溶液中 P₁ 的分子軌域圖。

3-5-4 綜合討論

我們藉由上述在 FC state、 S_1 (min)、 P_1 結構所做之 TDDFT 理論計算結果，歸納出 DPBMN 分子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，如圖 3-32 所示。從此激發態位能圖中我們發現 DPBMN 分子在正己烷溶劑下當苯環平面與 Diphenylamino group 的二面角呈 90 度時，其基態與 T_1 state 的能量會上升，使得 T_1 state 會與 S_1 state 更接近，以致於從 S_1 state 到 T_2 state 的 ISC 過程更有效率，因此我們從時間解析光譜上所觀察到的 ISC 過程(220 ps)的過程才會如此快速。

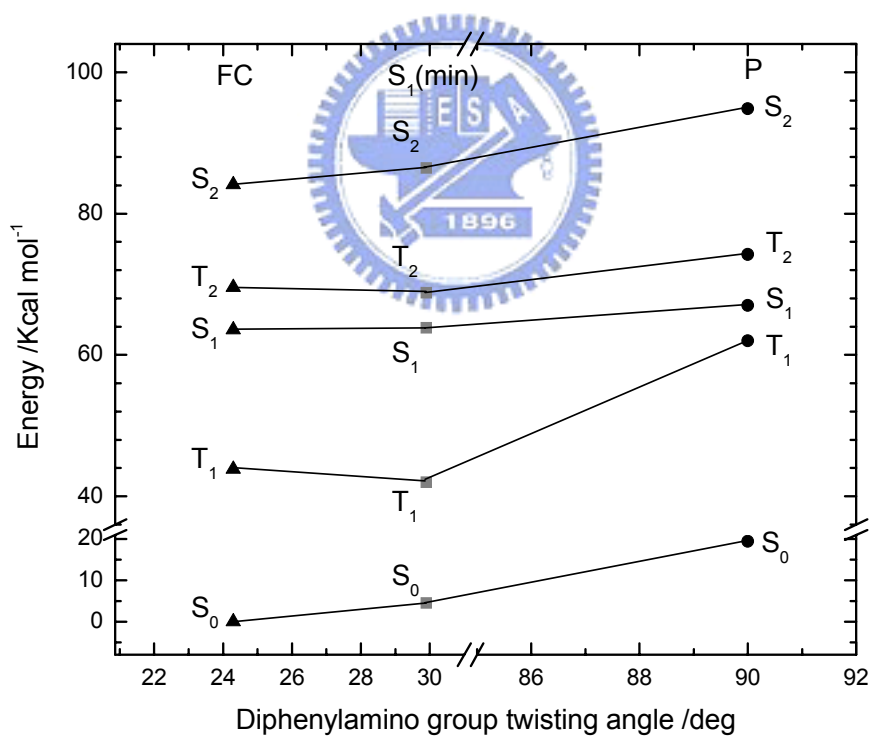


圖 3-32. DPBMN 分子正己烷溶劑下沿著連接苯環平面與 Diphenylamino group 的 CN 單鍵進行單一轉動的位能示意圖。

3-6. 討論

我們由 steady-state 的光譜，圖 3-1，可以發現 DPBMN 螢光光譜的波峰位置會隨著極性變大而紅位移，由於 DPBMN 是一個與 DMABN 類似的分子，同樣擁有拉推電子基，因此我們推測 DPBMN 在非極性的正己烷所放出的螢光是在 LE state 所發生的螢光。與 DMABN 的螢光光譜最大的不同處是在於 DMABN 在極性的溶劑中有雙螢光(dual fluorescence)的發生，而 DPBMN 在極性溶劑中雙螢光的現象不明顯，我們由此可以推測 DPBMN 在極性溶劑中 LE 到 CT 的電子轉移過程很有效率，所以大部分的螢光都發生在 CT state。

在 TCSPC 的時間-解析光譜上，DPBMN 在不同溶劑中的緩解時間常數有一個有趣的趨勢變化，除了在正己烷中是 220 ps，在其他的極性溶劑中則是隨著極性的變大，時間常數隨之變小。DPBMN 在非極性的 n-hexane 中，我們發現其螢光衰減從短波長到長波常都是一個指數性的衰減，與在 THF 與 CH₂Cl₂ 中觀察到，在短波長有一很快的過程發生，而越往長波長則有慢的過程產生是明顯的不同。我們經由理論計算，可以推測 DPBMN 在正己烷中的時間常數 220 ps 可能是發生在 LE state 的系統內轉換(ISC)，從 S₁ 到 T₂ state 的過程。而在 THF 等極性溶劑中，我們在短波長觀察到的時間常數，將其推測為 LE state 緩解到 CT state 的過程，而在長波長發生的過程，由於 DPBMN 在 CT state 電荷被分離成為 zwitterions，因此 CT state 不會有三重態(triplet state)的產生，所以我們推測此過程為在 CT state 經由內轉換(internal conversion)回到 S₀ 的過程。

在具飛秒解析度的超快時間-解析光譜中我們可以更清楚的解析 DPBMN 在不同溶劑下的動力學。在正己烷溶劑中，我們在螢光波長 520 nm 觀察到一個 4 ps 的過程發生(圖 3-6)，我們指派時間常數 τ_1 (3.7–4 ps) 是 DPBMN 分子從高能量的區域性激發態(hot LE state)經由一連串快速的振動緩解 (VR) 到較低能量的 LE 振動基態(cold LE state)的過程所造成；而時間常數 $\tau_2 \sim 220$ ps 我們皆推測為 DPBMN 在“cold” LE state 的 S₁ 緩解到 T₂ state 的 ISC 的過程。

DPBMN 在 THF 溶劑中，我們由靜態螢光光譜所獲得的訊息可以將我們所觀察到的超快時間解析光譜分為兩個部分來探討，在短波長的範圍(500~600 nm)所觀察到的為在 LE state 發生的過程或是較高能量的 CT state 所發生的過程，而長波長(600 nm 之後)則大部分是發生在 CT state 的過程。在波長範圍 500~530 nm(圖 3-9-1)，我們擬合出兩個時間常數，時間常數 $\tau_1 = 120\sim 300$ fs，其相對振幅由 0.8 減少到 0.7，時間常數 $\tau_2 = 0.6\sim 1.2$ ps，其相對振幅由 0.2 增加到 0.3，時間常數 τ_1 我們指派為從 LE state 經過電荷轉移到 CT state 的過程，時間常數 τ_2 則是發生在 LE state 或是高能量的 CT state 的振動緩解的過程；在 530 nm~550 nm 波長範圍內，由螢光光譜可以觀察出這裡屬於 LE state 與 CT state 交錯的態，我們由 FOG 可以測量到一個很長的螢光衰減漸漸產生，於是加入 TCSPC 上的時間常數 $\tau_3 = 1.2$ ns 來幫助擬合數據，此過程我們指派為在 CT state 經由 IC 回到 S_0 的過程，而時間常數 $\tau_1 = 500\sim 900$ fs，時間常數 $\tau_2 = 2\sim 3.2$ ps，則與上面所指派的 τ_1 、 τ_2 相同，分別為電荷轉換與振動緩解的時間常數。在波長範圍 570 nm~690 nm，所擬合出上升的時間函數， $\tau_0 = 240\sim 900$ fs 為在 CT state 所觀測到的一部份是從 LE state 電荷轉移的過程與一部分為 CT state 的振動緩解。時間常數 $\tau_2 = 2.2\sim 5$ ps 為在 CT state 的振動緩解。而在波長 720 nm，只觀察到一個上升的時間函數 $\tau_0 = 1$ ps 與 1.2 ns 的螢光衰減，這裡的 τ_0 為 CT state 的振動緩解，1.2 ns 則是發生在 CT state 的 IC 過程。

DPBMN 在 DMSO 溶劑中，螢光量子產率變低，在 TCSPC 中我們量測到的螢光衰減太快超過儀器解析度，我們推測是在 CT state 的 IC 變快所導致。在飛秒時間解析光譜中，偵測的波長範圍 500 到 540 nm(圖 3-17-1)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 65\sim 240$ fs，時間常數 $\tau_2 = 0.6\sim 1.4$ ps，與 THF 中的 τ_1 比較，我們可以得知在 DMSO 中的 τ_1 比較快，接近 FOG 的儀器解析度，因此我們推測 DPBMN 在 DMSO 中的電荷轉移的速率較快。而時間常數 τ_2 我們指派為發生在 LE state 或是高能量的 CT state 的振動緩解的過程，時間範圍則與在 THF 中類似。在 550

nm~570 nm(圖 3-17-2)波長範圍內，使用三個平行的模型來擬合數據，所得到的時間常數 $\tau_1 = 200\sim 400$ fs，時間常數 $\tau_2 = 1\sim 1.6$ ps，時間常數 $\tau_3 = 5\sim 7.2$ ps，我們分別指派此三個時間常數為發生在 LE state 的電荷轉移過程，CT state 的振動緩解和經由 CT state 的內轉換 IC 回到 S_0 的過程。波長從 580 nm 至 620 nm(圖 3-17-3)，我們使用兩個平行模型就能完整擬合數據，所得到的時間常數 $\tau_2 = 1.6\sim 3$ ps，時間常數 $\tau_3 = 6.8\sim 12$ ps，由於我們無法分辨電荷轉移與振動緩解的速率，此兩速率已經包含在同一時間常數 τ_2 之中，而 τ_3 仍是發生在 CT state 的 IC。從波長 630 nm 之後到 700 nm(圖 3-17-4)，我們得到時間常數 $\tau_0 = 320\sim 730$ fs 為上升的時間常數，此時間常數與在 550 nm~570 nm 的時間常數 τ_1 接近，因此可以推論 τ_0 為在 CT state 觀察到由 LE state 發生的電荷轉移過程。而時間常數 $\tau_2 = 3\sim 5.2$ ps，時間常數 $\tau_3 = 12.5\sim 17.5$ ps 則與之前所指派的過程相同。波長位置 730 nm(圖 3-17-5)，上升的時間常數 $\tau_0 = 710$ fs，衰減時間常數 $\tau_3 = 17.5$ ps，因為我們此時的偵測波長在很低能量的位置，所以我們只觀察到發生在 CT state 緩解與內轉換。

我們比較 DPBMN 在 DMSO($\eta = 2.14$ mPa) 與 Acetonitrile($\eta = 0.316$ mPa) 中的超快時間解析光譜，可以比較出黏度對動力學的影響。DPBMN 在乙腈溶劑中在偵測波長範圍 550 與 600 nm(圖 3-21)，所得到的時間常數 $\tau_1 = 240\sim 500$ fs，時間常數 $\tau_2 = 1.5\sim 3.3$ ps。在 660 nm 波長範圍所得到的時間常數 $\tau_2 = 1.2$ ps，時間常數 $\tau_3 = 18$ ps。在波長 730 nm，所擬合出的時間常數 $\tau_0 = 300$ fs 和時間常數 $\tau_3 = 22$ ps，時間常數 $\tau_2 = 1.9$ ps。經過比較我們可以發現，大致上所有的時間常數是與在 DMSO 中相似的，只是在乙腈中我們在最長波長的偵測窗口(730 nm)下，仍然看到發生在 CT 的 VR(時間常數 τ_2)，無法看到只有一個指數性的衰減的過程，原因我們推論是因為 DPBMN 在乙腈中的螢光光譜更加紅位移所致。由以上比較我們可以推論黏度可能對 DPBMN 的電荷轉移的動力學影響不明顯。由以上結果與 DMABN 在乙腈中的動力學作比較。DMABN 在乙腈中，Sergey⁵⁶ 團隊利用 TCSPC 所觀測到

⁵⁶ Sergey I. Druzhinin, Nikolaus P. Ernsting, Sergey A. Kovalenko, Luis Perez Lustres, Tamara A. Senyushkina, and Klaas A. Zachariasse *J.Phys. Chem. A.* **2005** in press

的時間常數為 4 ps 與 3 ns 的螢光衰減，且使用 femtosecond transient absorption 的偵測到 4 ps 的過程，他們推測時間常數 4 ps 為 LE 到 CT 的電荷轉移，此與我們觀測到 DPBMN 電荷轉移 ($\tau_1 = 240\text{-}500$ fs) 的速率顯然慢的多，且 DMABN 由 CT 回到基態的時間為 3 ns 也與 DPBMN 在 22 ps 的 IC 過程不同。我們推測 DPBMN 的 CT state 的耦極距大於 DMABN 因此使得 CT state 受極性溶劑穩定到非常接近 S_0 所導致。

DPBMN 的溶劑緩解動力學的結果，我們量測到 DPBMN 在 DMSO 中時間常數 $\tau_1 = 540$ fs，時間常數 $\tau_2 = 6.1$ ps，相對振幅分別為 49% 與 50%，而在 THF 溶劑中時間常數 $\tau_1 = 650$ fs，時間常數 $\tau_2 = 3$ ps，相對振幅分別為 20% 與 80%，兩時間常數所佔比例上差距很大。以上時間常數都是發生在 CT state 的 solvent relaxation 的過程，也就是縱向的過程。我們可以發現在 DMSO 中時間常數 τ_1 的相對振幅較大且時間較快，這與我們在瞬態時間解析光譜中所觀察到在 DMSO 電荷轉移過程較快、較為顯著的結果吻合。從時間常數 τ_2 與在瞬態時間解析光譜中量測到的 CT state 的 VR 過程比較，我們可以發現時間範圍是接近的，而此過程也包含了溶劑分子本身的轉動，所以 DMSO 的黏度較大因此時間常數 τ_2 較慢。

3-7. 結論

由以上的結果我們可以歸納出 DPBMN 在不同溶劑中的緩解機制，如下圖 3-33、圖 3-34、圖 3-35 所示。在圖 3-33 中，DPBMN 分子在非極性的正己烷中 CT state 在能量比較高的位置因此從 LE 到 CT 的電荷轉移不會發生，所以分子被激發到 S_1 之後先經過振動緩解到較低能量的 LE state，約 4 ps。由理論計算的結果我們可以發現 CN 單鍵的轉動，使得 S_1 到 T_1 的 ISC 可能發生，時間常數約 220 ps。

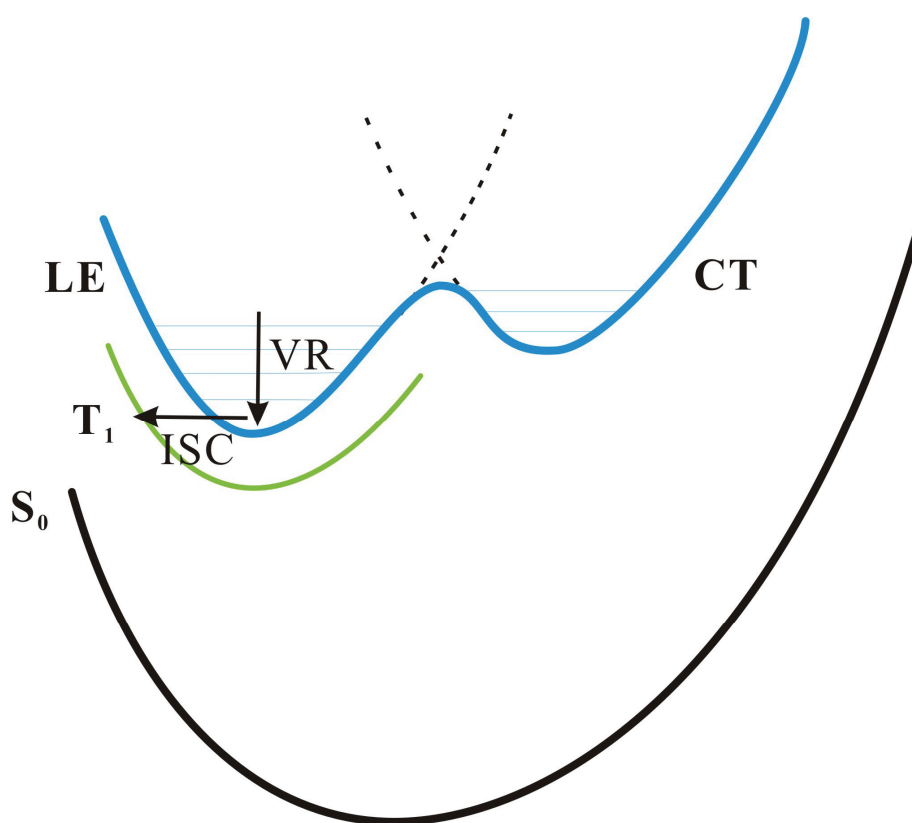


圖 3-33. DPBMN 在 n-hexane 中的激發態的緩解機制。

圖 3-34 為 DPBMN 在四氫呋喃中的激發態的緩解機制，CT state 被穩定，所以會發生電子轉移(ET)將電子由 LE state 傳到 CT state，由於 ET 效率很高，因此 ISC 不會發生。DPBMN 先經過 120~300 fs 的電荷轉移過程，跨過高能量的障礙(barrier)到達 CT state，再經過 1~3 ps 在 CT state 的振動緩解(VR)，最後經由 1.2 ns 內轉換(IC)回到基態。

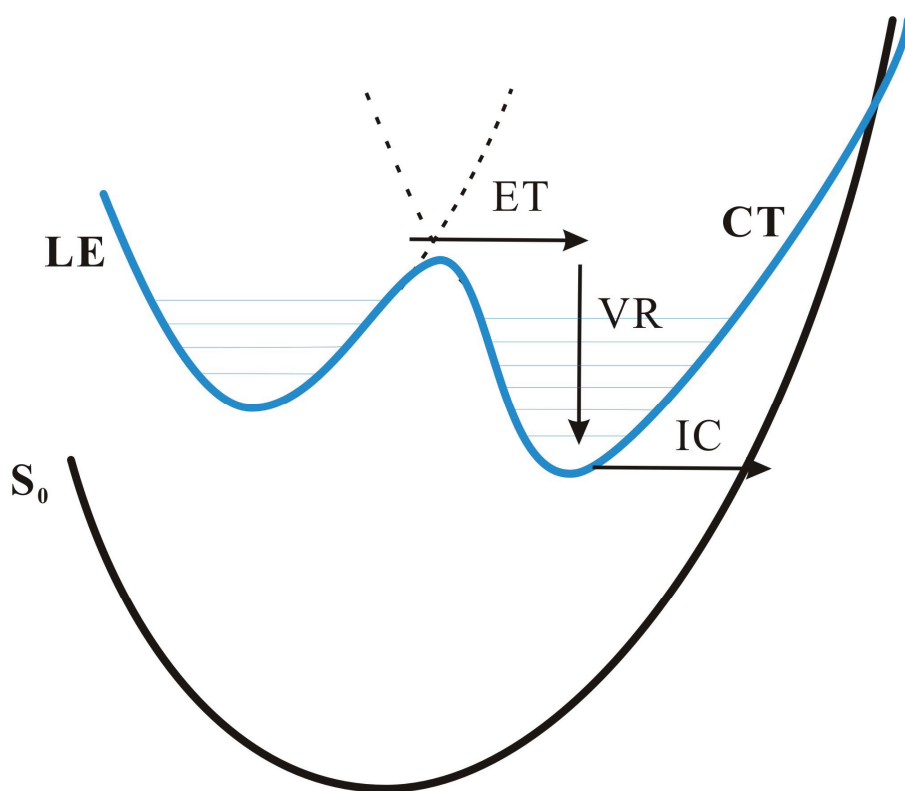


圖 3-34. DPBMN 在 THF 中的激發態的緩解機制。

DPBMN在DMSO中，我們推測其CT state被更穩定到更低能量，如圖 3-35所示。在DMSO中LE與CT state的能量障礙減低，因此我們觀察到比在THF中更有效率的電荷轉移，時間常數約 65~240 fs。且根據能隙定律(Energy Gap Law)⁵⁷在CT state的內轉換也變快許多，約 17 ps。

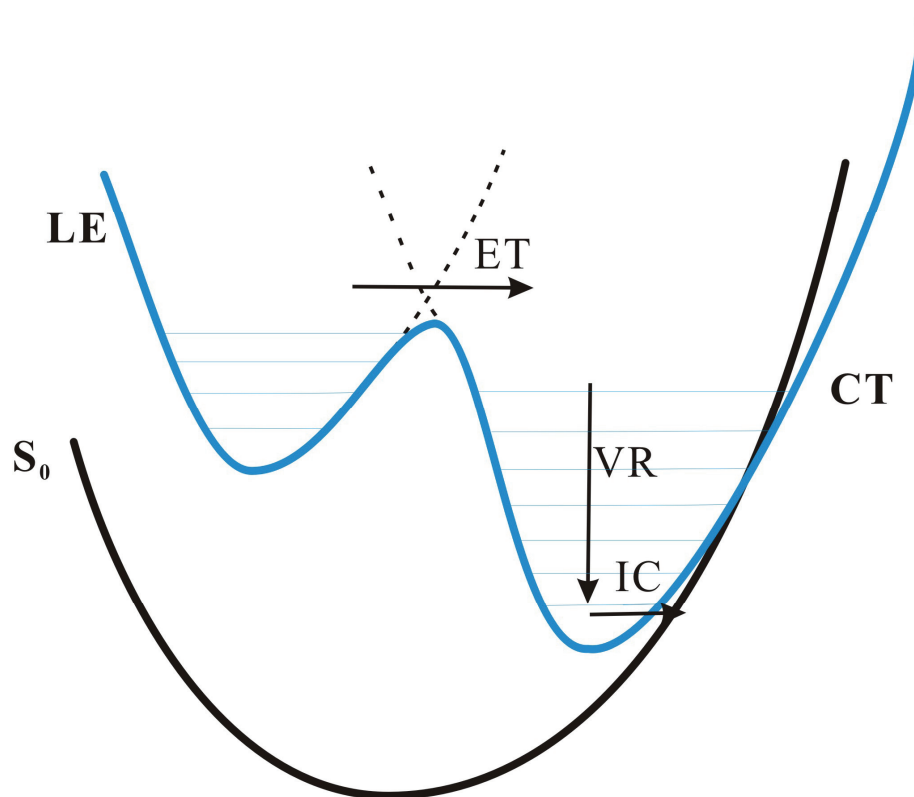


圖 3-35. DPBMN 在二甲基亞砷(DMSO)中的激發態的緩解機制。

⁵⁷ Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp183.