

# 第四章 DPAMN 在正己烷溶液中的光譜及動力學

DPAMN 與 DPBMN 在分子結構上最大的不同點是在於，DPBMN 的中心結構為苯環(Benzene)而 DPAMN 為蒽(Anthracene)<sup>58</sup>的結構。然而當初設計此兩分子是為了比較電荷轉移速率會不會因為中心結構的共軛性不同而有所影響，或者是因為立體障礙而影響。在 DPBMN 分子，利用 TCSPC 我們觀測到在非極性溶劑中的螢光衰減全部皆為一個指數性的衰減，而在 THF 中則在偵測短波長觀測到快速的電荷轉移過程而長波長則觀測到發生在 CT state 的過程，因為在不同極性的溶液下，其動力學的差異很明顯，這是類似 DMABN 的電荷轉移動力學現象。然而 DPAMN 分子我們利用兩種極性差異極大的溶劑(正己烷、乙腈)來做比較，我們同樣使用相關單光子計數系統 (TCSPC) 進行時間-解析螢光光譜的量測，我們在光譜上看不到相似的現象。因此我們同樣利用 TCSPC 技術與 FOG 技術來針對 DPAMN 在正己烷溶劑中做時間解析光譜的量測與動力學的討論。

## 4-1 DPAMN之吸收及螢光光譜

圖 4-1 為 DPAMN 在正己烷與乙腈中的吸收及螢光光譜，我們所觀測到的吸收光譜可以發現到有幾個不同的吸收峰，非常複雜並不像 DPBMN 較為單純。DPAMN 在正己烷中的吸收位置分別在 494nm、430nm、380nm、362nm，可以發現這幾個吸收峰的吸收度不高，因為其主要的吸收是在更短波長的位置(250 nm)。DPAMN 在乙腈中的吸收位置分別在 471nm、415nm、379nm、360nm，吸收位置比在正己烷中稍微藍位移。我們分別激發 DPAMN 的 400 nm 與 490 nm 的吸收位置，來觀測 DPAMN 在兩溶劑中的螢光光譜。使用 400 nm 激發光源時，DPAMN 在正己烷中的螢光放光峰值在 500 nm (460 nm 的波峰為正己烷溶劑的拉

<sup>58</sup> S. Muralidharan, Hemany K. Sinha, and Keith Yayas *J. Phys. Chem.* **1991** 95, 8517

曼散射光)而使用 490 nm 的光源激發時，波峰位置並無改變。DPAMN 在乙腈中以 400 nm 激發時的螢光波峰位置在 545 nm，而以 490 nm 激發時螢光位置稍微紅位移到 550 nm。

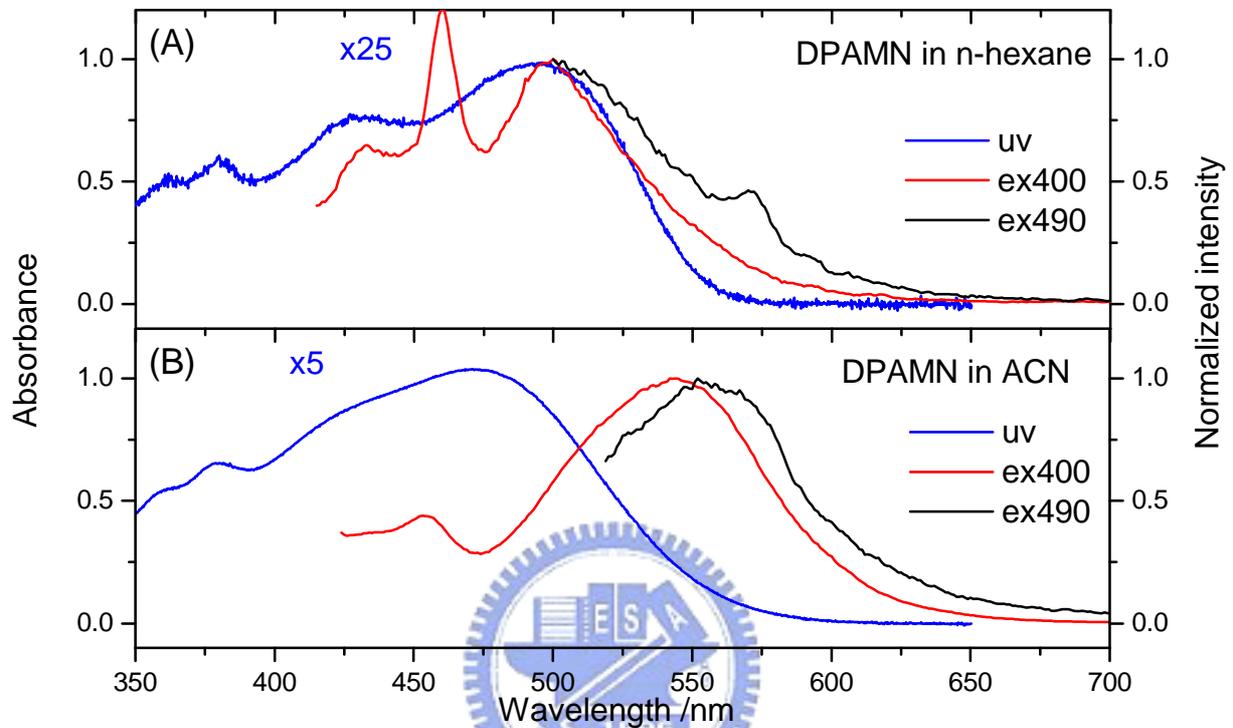


圖 4-1. DPAMN 在(A)正己烷與(B)乙腈中的吸收及螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長為 400 nm 與 490 nm 所得到螢光光譜分別為紅線與黑線所示。

比較 DPAMN 在正己烷中的吸收與螢光光譜發現，螢光光譜與吸收有非常大的重疊，因此我們推論 DPAMN 在 500 nm 的放光為高能量態  $S_2$  所發出的螢光，而其  $S_1$  可能是一個不放光的態。我們以不同激發波長，激發波長從 375 nm 到 560 nm，分別激發 DPAMN 在正己烷與乙腈溶劑，所得到的螢光光譜如圖 4-2、圖 4-3 所示。由圖 4-2 中我們發現無論如何改變激發波長 DPAMN 在正己烷中主要的放光位置還是在 500 nm，但是隨著激發波長變長螢光強度也隨之下降，而圖 4-3 中，DPAMN 在乙腈中的螢光位置雖然有因為激發波長不同而稍微紅位移但位移程度不大。

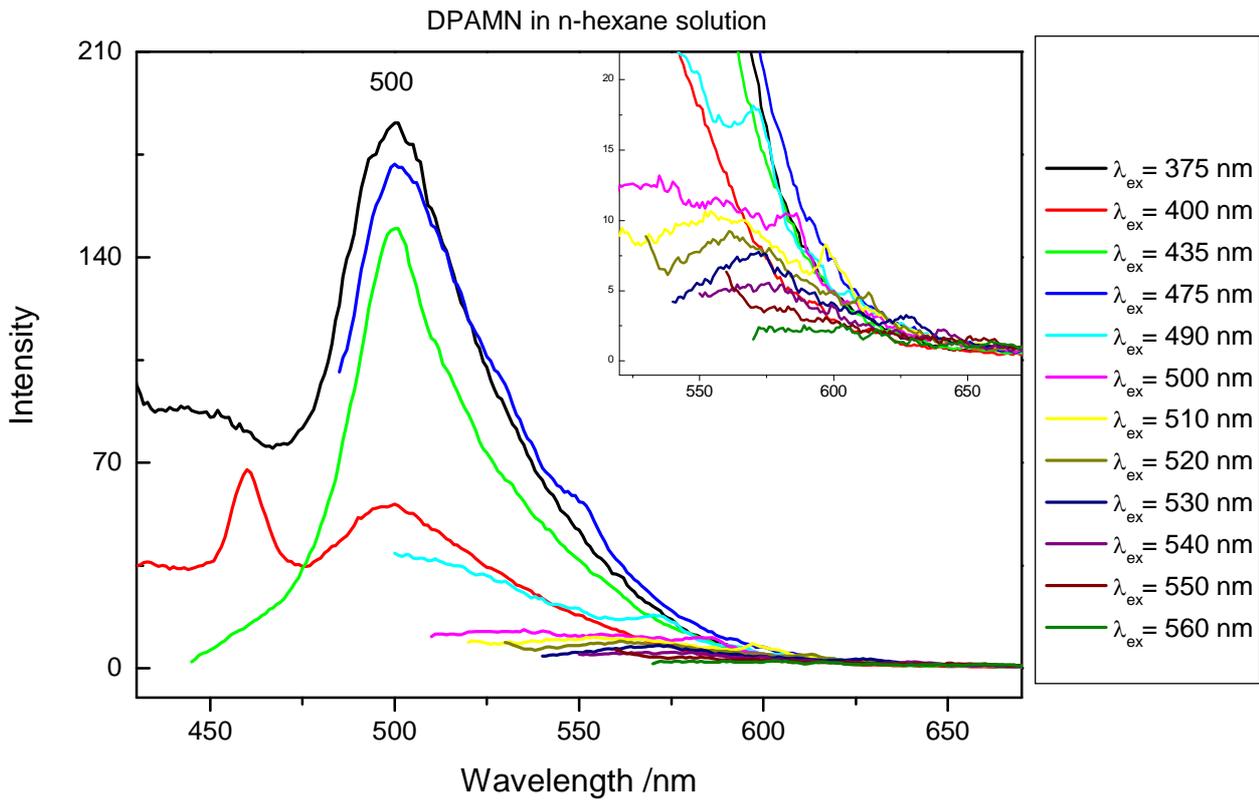


圖 4-2. 使用不同激發波長(375-560 nm)來激發 DPAMN 分子在正己烷中的螢光光譜。

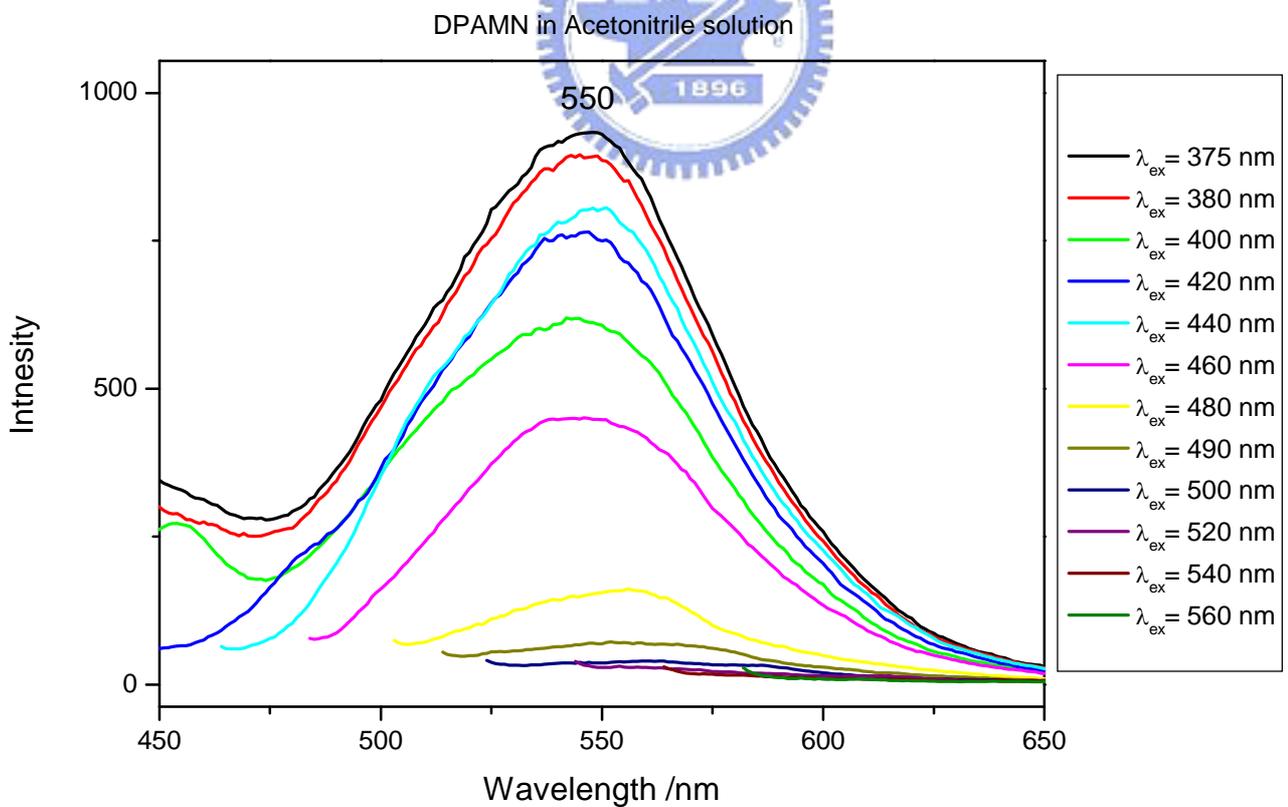


圖 4-3. 使用不同激發波長(375-560 nm)來激發 DPAMN 分子在乙腈中的螢光光譜。

## 4-2 DPAMN 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)與螢光光閘系統(FOG)進行時間-解析螢光光譜的量測。在 TCSPC 系統中分別以 405 nm 的二極體雷射光源與 490 nm 的雷射光源來激發在正己烷與乙腈溶劑環境下的 DPBMN 分子。在 FOG 系統則是以 400 nm 雷射光源激發在正己烷溶劑的 DPBMN 分子。

### 4-2-1 DPAMN 在正己烷(n-hexane)溶劑中之激發態生命期的量測

我們分別激發 DPAMN 在非極性溶劑—n-hexane 中的 405 nm 與 490 nm 的吸收位置，來比較不同激發能量上的動力學變化。我們藉由 TCSPC 時間-解析光譜來解析 DPAMN 在不同激發態上所發生的緩解過程而發現了長波長有一個快速的螢光衰減產生，這與 DPBMN 在正己烷溶劑中所觀測到的螢光衰減是不同的。在 TCSPC 時間-解析光譜中，我們先利用 405 nm 的二極體雷射激發 DPAMN 分子至激發態，偵測螢光波長從 480 nm 到 650 nm，如圖 4-4 所示，我們可以發現隨著偵測波長的增加，其螢光生命期變短。我們利用 Scientist 軟體對光譜進行擬合，在波長 480nm 與 500 nm，我們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  $\tau_1=1.4\sim 1.5$  ns，其相對振幅由 0.65 減少到 0.43，時間常數  $\tau_2=6.5$  ns，其相對振幅由 0.35 增加到 0.57；在波長 520 nm，由於有一個快的螢光衰減出現，因此我們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  $\tau_1=1.8$  ns，時間常數  $\tau_2=6.5$  ns，時間常數  $\tau_3<50$  ps，小於 TCSPC 的儀器解析度。從波長 540 nm 到 580 nm，我們只需使用兩個平行模型就可以完整擬合數據( $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$  及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，所得到的時間常數  $\tau_2=4.6\sim 3.7$  ns，其相對振幅由 0.14 減少到 0.02，而時間常數  $\tau_3<50$  ps，其相對振幅由 0.86 增加到 0.98，所有擬合結果列於

表 4-1，且如圖 4-5-1、4-5-2 所示。

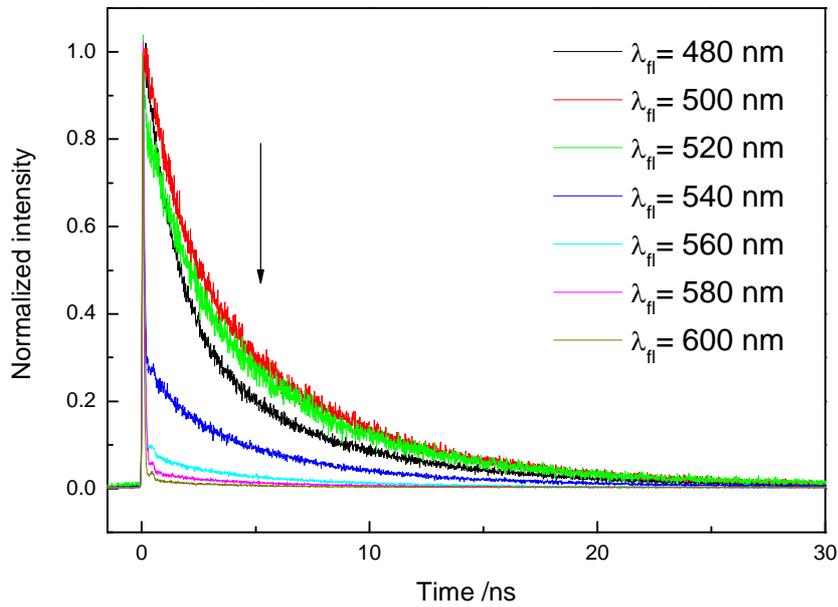


圖 4-4. DPAMN 在 n-hexane 溶劑中的時間解析光譜圖。



我們再利用 490 nm 的雷射激發 DPAMN 分子來與 405 nm 激發的時間解析光譜做比較，偵測螢光波長從 520 nm 到 600 nm。我們利用 Scientist 軟體對光譜進行擬合，所有波長我們只需使用兩個平行模型就可以完整擬合數據( $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$  及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，所得到的時間常數  $\tau_2 = 2.9 \sim 2.5$  ns，其相對振幅由 0.08 減少到 0.01，而時間常數  $\tau_3 < 50$  ps，其相對振幅由 0.92 增加到 0.98，所有擬合結果列於表 4-1 且如圖 4-6-1、4-6-2 所示。

DPAMN in n-hexane solution,  $\lambda_{ex} = 405 \text{ nm}$

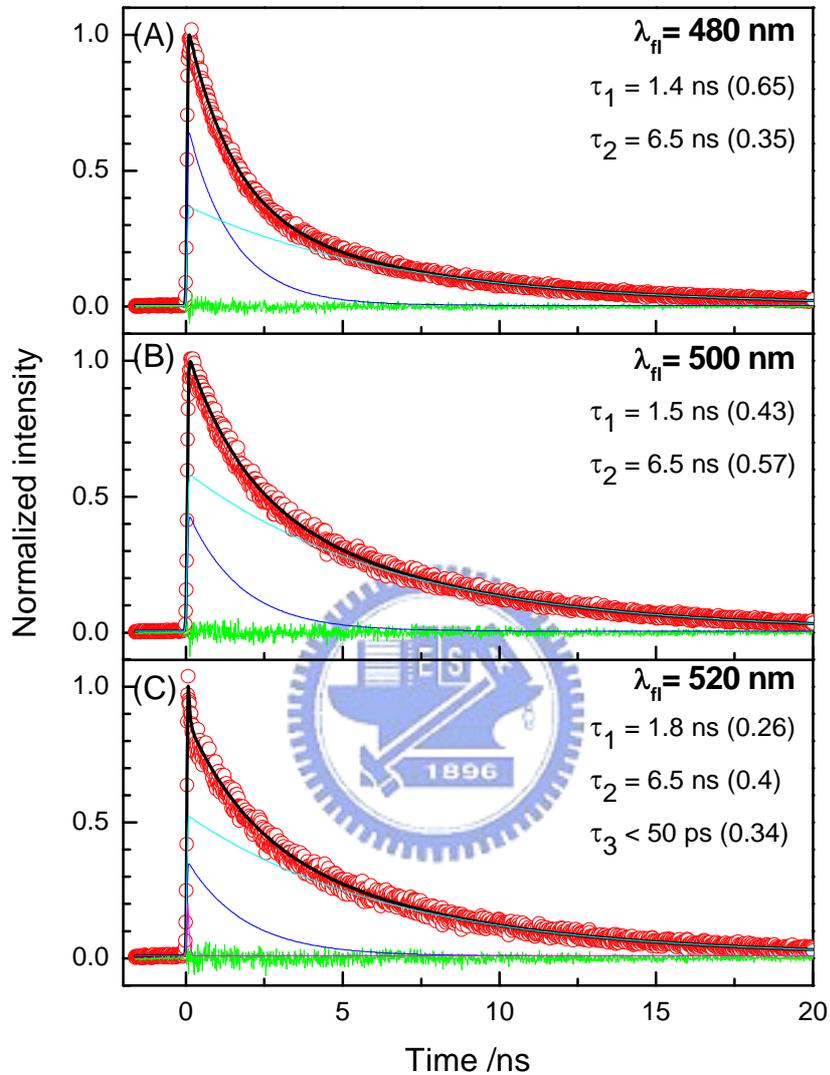


圖 4-5-1. 激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測螢光波長為 (A) 480、(B) 500、(C) 520 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅。

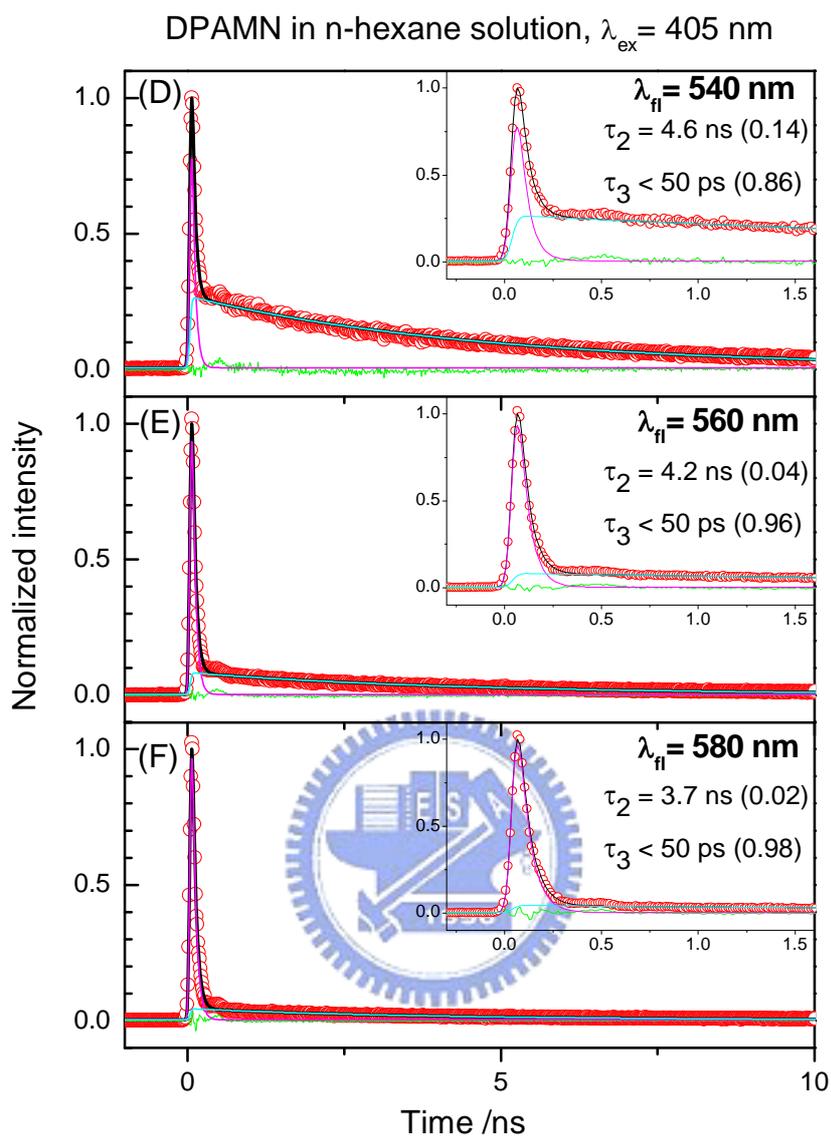


圖 4-5-2. 激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測螢光波長為 (D) 540、(E) 560、(F) 580 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅，右上角插圖為短時間的螢光衰減。

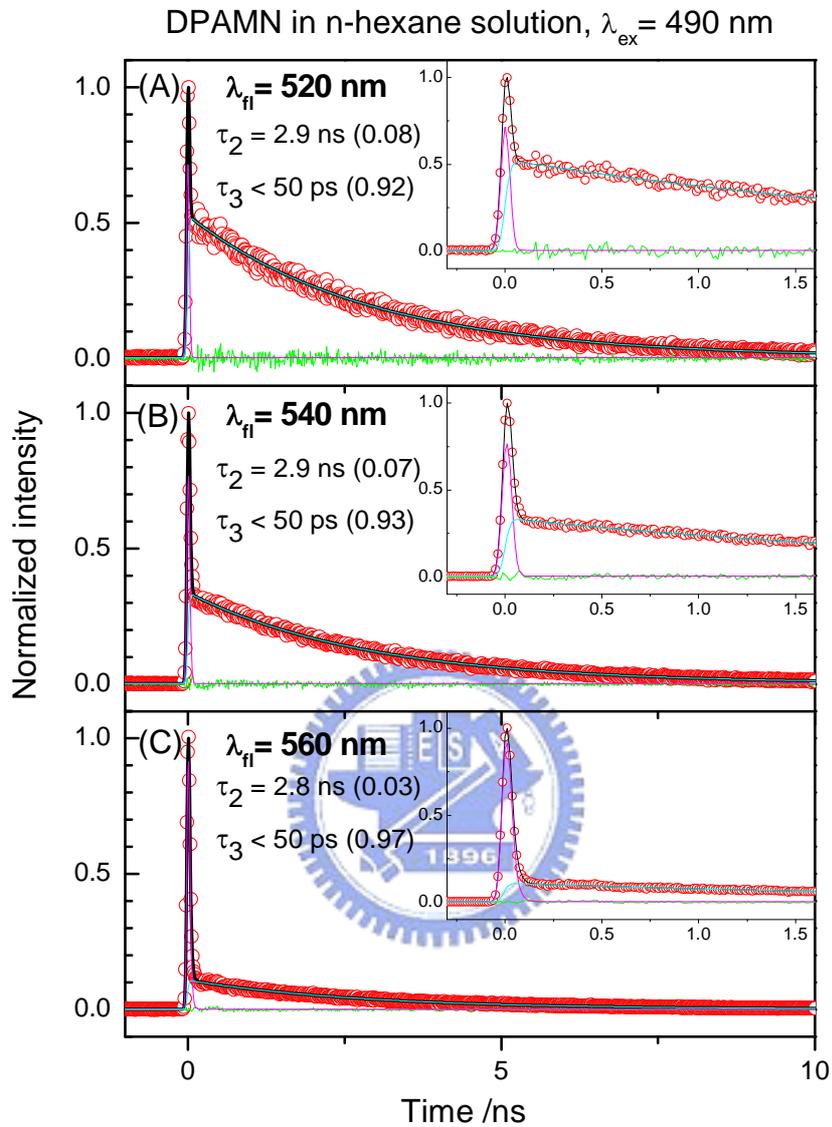


圖 4-6-1. 激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測螢光波長為 (A) 520、(B) 540、(C) 560 nm 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅，右上角插圖為短時間的螢光衰減。

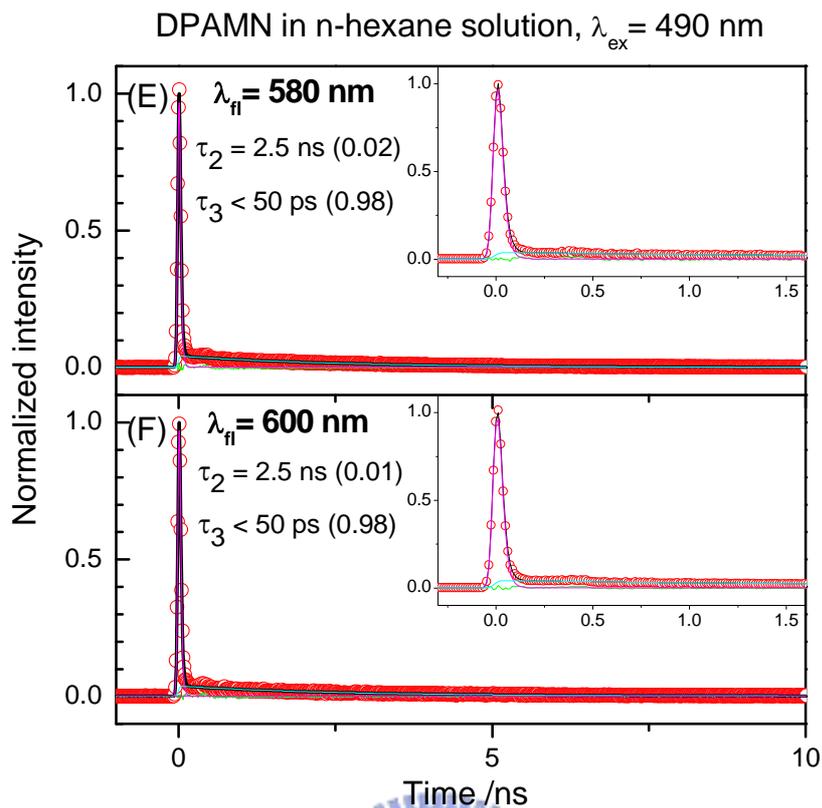


圖 4-6-2. 激發 DPAMN 在 n-hexane 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測螢光波長為 (E) 580、(F) 600 nm 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅，右上角插圖為短時間的螢光衰減。

表 4-1. DPAMN 正己烷溶液的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

$\lambda_{ex}$ /nm	$\lambda_{fl}$ /nm	$\tau_1$ /ns	$\tau_2$ /ns	$\tau_3$ /ps
405 <sup>a</sup>	480 – 500	1.4~1.5	6.5	
	520	1.8	6.5	<50
	540 – 600		4.6~3.7	<50
490 <sup>a</sup>	520 – 600		2.9~2.5	<50

<sup>a</sup> 平行模型擬合。

由於在 TCSPC 無法解析在長波長所發生的螢光衰減過程，因此我們使用飛秒螢光上轉換的技術來對 DPAMN 分子在正己烷溶劑中進行量測。我們利用 400 nm 的飛秒脈衝雷射激發 DPAMN 樣品到  $S_2$  激發態，並收集螢光(500 nm 到 640 nm) 與光閘脈衝雷射 (800 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 4-7-1~4-7-2 所示。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 500 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  $\tau_1 = 70$  fs，時間常數  $\tau_2 = 700$  fs；而在 520 nm~560 nm 波長範圍內，使用 3 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  $\tau_1 = 60\sim 125$  fs，其相對振幅由 0.88 至 0.33，時間常數  $\tau_2 = 0.39\sim 1.2$  ps，其相對振幅由 0.09 至 0.3，時間常數  $\tau_3 = 4\sim 9.5$  ps，其相對振幅由 0.03 至 0.37。波長從 580 nm 至 600 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，擬合出  $\tau_2 = 1.5\sim 2.5$  ps，相對振幅由 0.3 減少至 0.22，而時間常數  $\tau_3 = 10$  ps，其相對振幅由 0.7 增加到 0.78。波長位置 640 nm 則是使用單一指數的模型( $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )就可以完整描述，時間常數  $\tau_3 = 10$  ps。所有的擬合結果如圖 4-7-1~4-7-2 及表 4-2 所示。

**表 4-2. DPAMN 正己烷溶液的 FOG 擬合結果<sup>a</sup>**

$\lambda_{em}/nm$	$\tau_1/fs$	$\tau_2/ps$	$\tau_3/ps$
500 <sup>b</sup>	70	0.7	
520—560	60~125	0.4~1.2	4~9.5
580—600		1.5~2.5	10
640			10

<sup>a</sup> 室溫下進行實驗，激發波長為 405 nm。<sup>b</sup> 平行模型擬合。

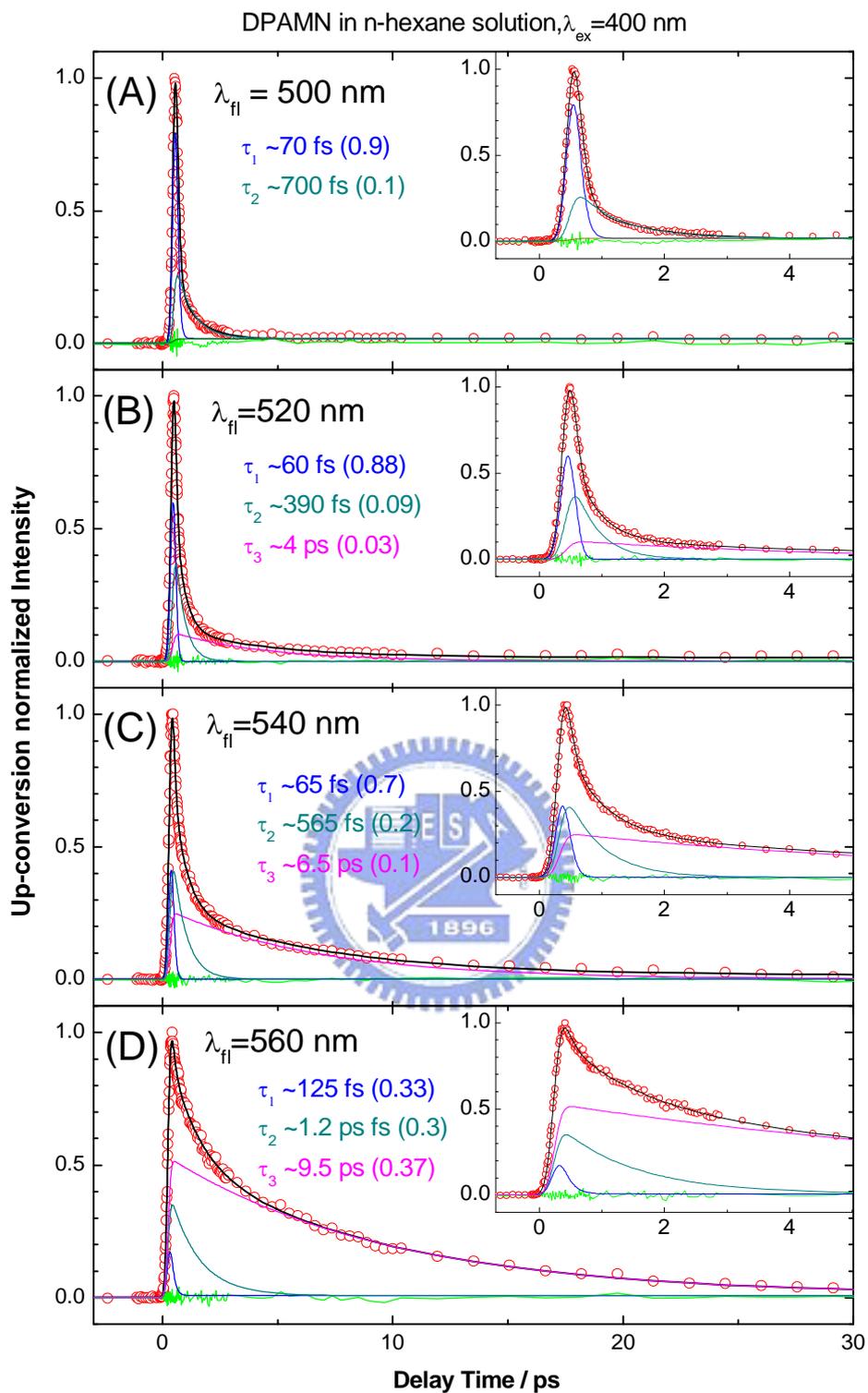


圖 4-7-1. 激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (A) 500、(B) 520、(C) 540 及 (D) 560 nm 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 400 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

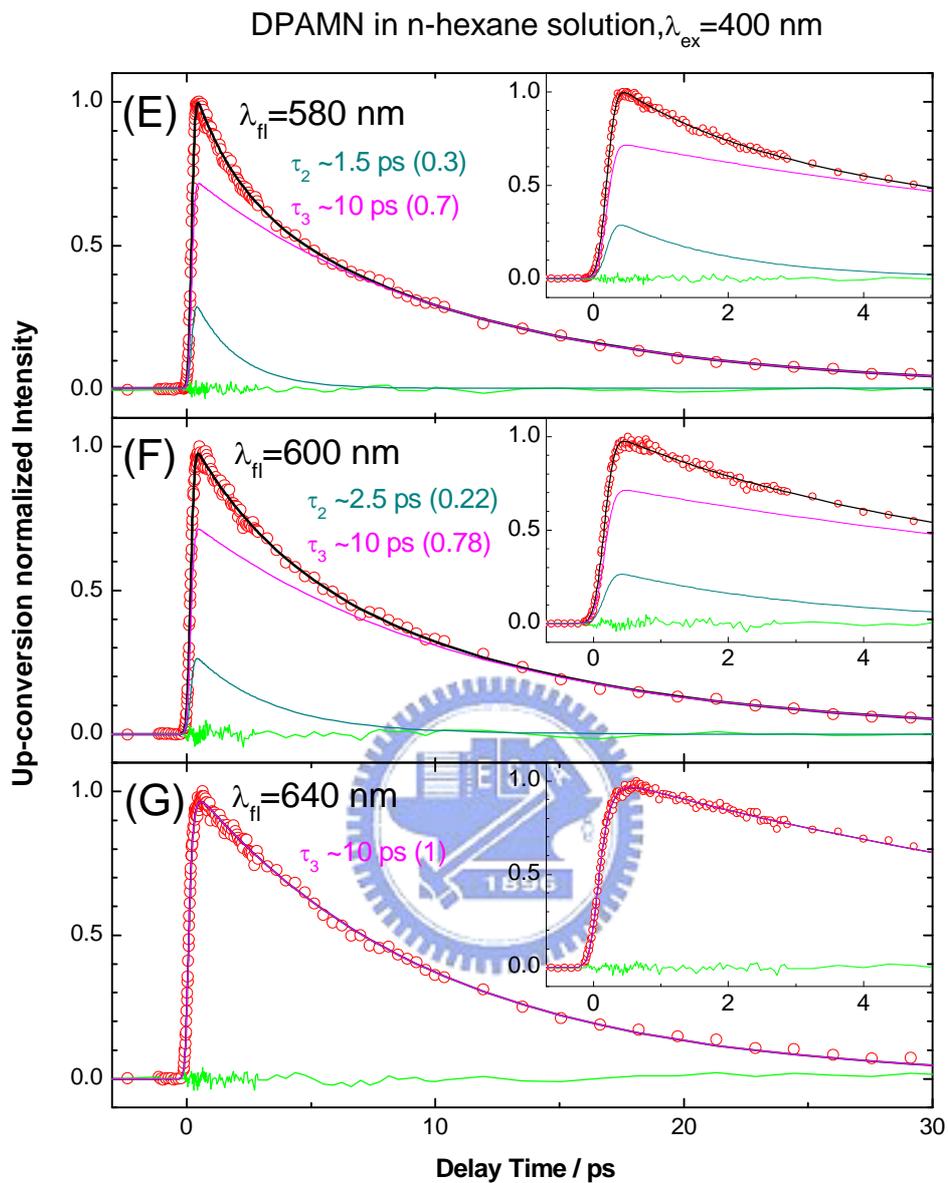


圖 4-7-2. 激發 DPBMN 在 n-hexane 溶劑中，螢光波長為 (E) 580、(F) 600、及 (G) 640 的螢光光閘時間-解析螢光光譜，激發波長為 400 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，括弧內為相對振幅。右上角插圖為短時間範圍的螢光衰減。

#### 4-2-2 DPAMN 在乙腈(Acetonitrile)溶劑中之激發態生命期的量測

我們同樣分別以 405 nm 與 490 nm 的雷射來激發 DPAMN 分子在極性溶劑—Acetonitrile 中。我們藉由 TCSPC 時間-解析光譜來解析 DPAMN 在不同激發態上所發生的緩解過程，同樣發現隨著偵測波長越長，快速的螢光衰減更顯得重要。在 TCSPC 時間-解析光譜中，我們先利用 405 nm 的二極體雷射激發 DPAMN 分子至激發態，偵測螢光波長從 520 nm 到 640 nm。我們利用 Scientist 軟體對光譜進行擬合，所有的波長我們所使用的動力學模型為三個的平行模型 ( $A \xrightarrow{\tau_1} B$ ， $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ ，及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，所得到的時間常數  $\tau_1 = 0.8 \sim 1$  ns，時間常數  $\tau_2 = 16 \sim 17$  ns，時間常數  $\tau_3 < 50$  ps，小於 TCSPC 的儀器解析度，所有擬合結果列於表 4-3，且如圖 4-8 所示。

表 4-3. DPAMN 乙腈溶液的 TCSPC 擬合結果<sup>a</sup>

$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau_1 / \text{ns}$	$\tau_2 / \text{ns}$	$\tau_3 / \text{ps}$
405 <sup>a</sup>	520	0.8	16	<50
	560	1	17.5	<50
	600	1	17	<50
	640	1	17.3	<50
490 <sup>a</sup>	520		6	<50
	560		5	<50
	600		3	<50
	640		2	<50

<sup>a</sup> 平行模型擬合。

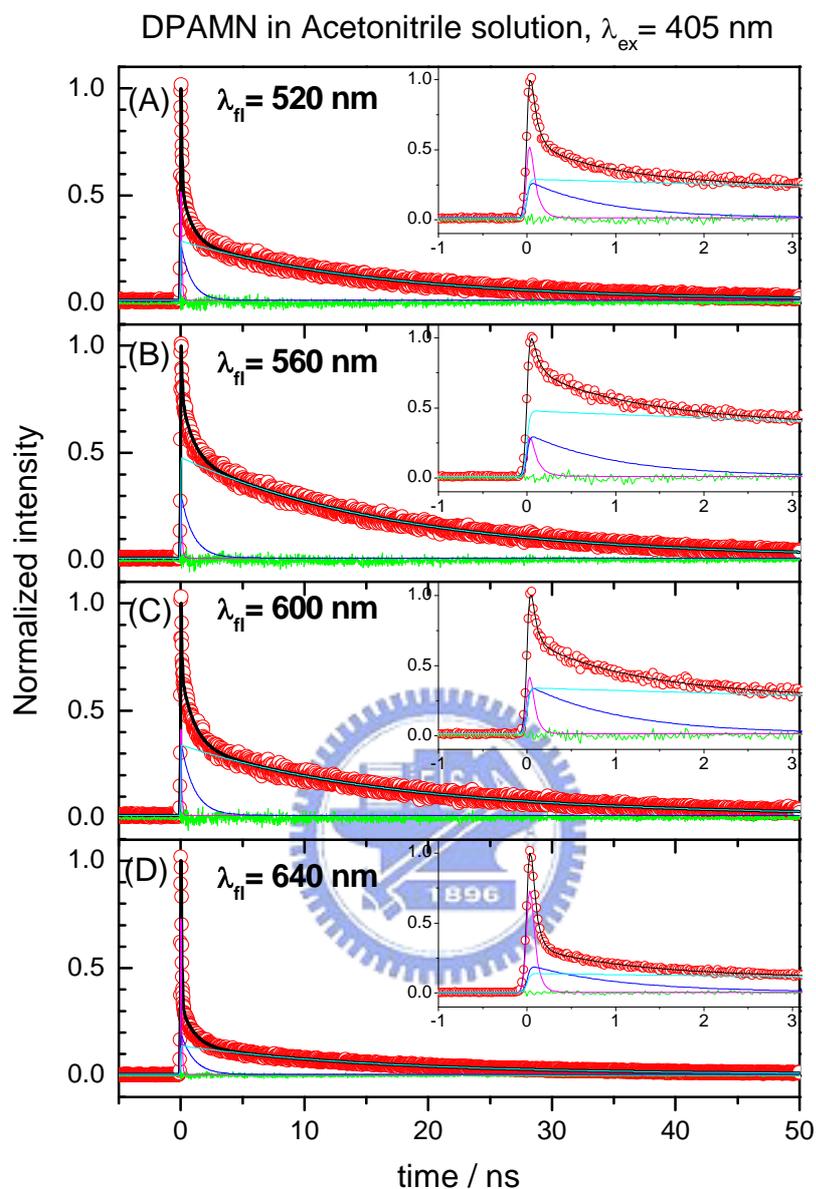


圖 4-8 激發 DPAMN 在 Acetonitrile 溶劑中，激發波長為 405 nm，偵測螢光波長為 (A) 520、(B) 560、(C) 600、(D) 640 nm 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，右上角插圖為短時間的螢光衰減。

我們利用 490 nm 的雷射來激發 DPAMN 分子，偵測螢光波長從 520 nm 到 640 nm。我們利用 Scientist 軟體對光譜進行擬合，所有波長我們只需使用兩個平行模型就可以完整擬合數據( $A' \xrightarrow{\tau_2} B'$  及  $A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )，所得到的時間常數  $\tau_2 = 6 \sim 2$  ns，而時間常數  $\tau_3 < 50$  ps，所有擬合結果列於表 4-3 且如圖 4-9 所示。

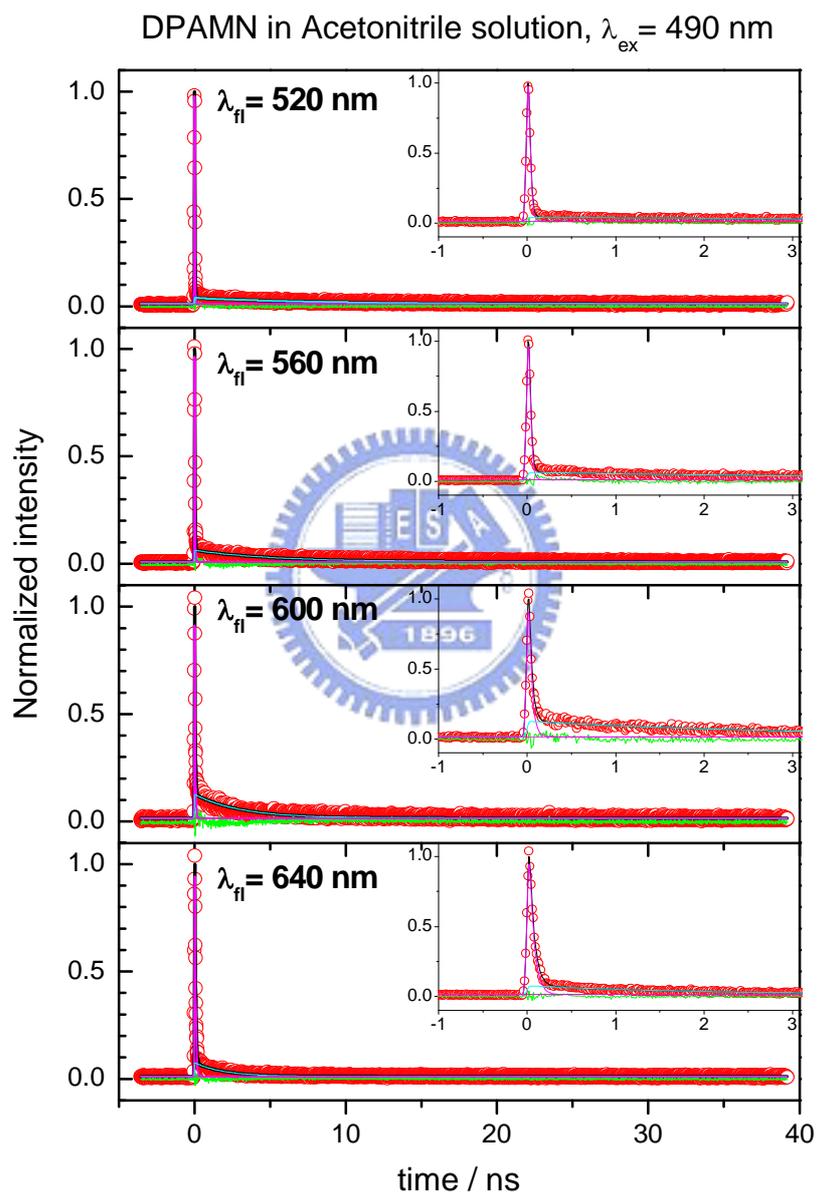


圖 4-9 激發 DPAMN 在 Acetonitrile 溶劑中，激發波長為 490 nm，偵測螢光波長為 (A) 520、(B) 560、(C) 600、(D) 640 nm 的時間-解析螢光光譜。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線所示為 residual，右上角插圖為短時間的螢光衰減。

### 4-3. 討論

DPAMN 在正己烷中的螢光光譜與吸收有非常大的重疊，因此我們推論 DPAMN 在 500 nm 的放光為高能量態  $S_2$  所發出的螢光，而其  $S_1$  可能是一個不放光的能態，此為一個違反 Kasha's rule<sup>59</sup> 的現象。在圖 4-2，4-3 中，我們改變不同激發波長來激發 DPAMN 分子，發現螢光位置並無太大改變，但是激發波長越長螢光強度是越弱的，由此我們可以間接證明在  $S_1$  低能量激發態所發生的過程是一個快速的非放光過程。

在時間解析光譜上，我們在 2-4 節已經解釋兩種測量方法的解析度差異，所以我們在 FOG 與 TCSPC 分別在短波長(480~520 nm)所觀測的螢光衰減分別代表不同的過程。由 DPAMN 在正己烷溶劑中以 400 nm 雷射激發的 TCSPC 時間解析光譜，圖 4-5-1、圖 4-5-2，波長 480~500 nm，時間常數  $\tau_1 = 1.4$  ns 而時間常數  $\tau_2 = 6.5$  ns，我們指派此兩個過程為分別由  $S_2$  的兩個不同的兩個低能態到  $T_1$  與  $T_2$  的系統內轉換過程，而隨著偵測波長的變長時間常數  $\tau_3 < 50$  ps 所佔的相對振幅就變大，因此我們指派  $\tau_3$  為  $S_1$  的內轉換到  $S_0$  的非放光過程與 FOG 上所觀測到的時間常數  $\tau_3$  相同。以 490 nm 雷射來激發在正己烷溶劑的 DPAMN 分子，如圖 4-6-1~圖 4-6-2，我們可以發現在偵測波長 520 nm 的位置，時間常數  $\tau_3$  所佔比例比 400 nm 激發的時間常數  $\tau_3$  所佔比例大，因此我們可以推論用較低能量激發時大部分激發到  $S_1$  的能態與少部分的  $S_2$  能態。時間常數  $\tau_2$  我們指派為  $S_2$  的 ISC 而時間常數  $\tau_3$  為  $S_1$  的 IC。

當使用高極性的乙腈為溶劑時，我們從 400 nm 雷射激發 DPAMN 的 TCSPC 時間解析光譜，圖 4-8 可以發現，在偵測波長 520 nm 中，我們發現快速的螢光衰減過程所佔比例比在正己烷溶劑多，因此我們推論  $S_2$  能態被溶劑穩定至更靠近  $S_1$ <sup>60</sup>，因此使得  $S_2$  到  $S_1$  的 IC 過程變得更有效率。而時間常數  $\tau_1 = 0.8 \sim 1$  ns 與

<sup>59</sup> Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp148.

<sup>60</sup> Bernard Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH, New York, 2002, pp185

時間常數  $\tau_2=17$  ns，我們同樣指派為  $S_2$  的兩個 ISC，由此可以知道  $S_2$  到  $T_2$  被禁止(forbidden)的 ISC 受到溶劑極性影響較大。而時間常數  $\tau_3<50$  ps 我們同樣指派為  $S_1$  的 IC 過程。

將以 490 nm 雷射激發 DPAMN 乙腈溶劑中的 TCSPC 時間解析光譜，圖 4-9 與在正己烷溶劑的圖 4-6-1 比較，我們可以明顯發現 DPAMN 在乙腈溶劑中幾乎全部都是激發在  $S_1$ ，所有的偵測波長都是觀察到時間常數  $\tau_3<50$  ps 的螢光衰減。

在 DPAMN 在正己烷溶劑中的 FOG 時間解析光譜，圖 4-7-1 到圖 4-7-2 中，我們指派時間常數  $\tau_1=70\sim 125$  fs 為 DPAMN 分子從  $S_2$  法蘭克康登激發態(FC)<sup>61</sup>經過結構改變後內轉換(IC)到高能量  $S_1$  的過程與  $S_2$  態的振動緩解(VR)競爭後的時間常數，而我們推測由  $S_2$  高能態必須要跨過一個能礙(energy barrier)才能到達  $S_2$  的低能態，所以  $S_2$  到  $S_1$  的內轉換過程較有效率。時間常數  $\tau_2=700\sim 2.5$  ps 我們指派為  $S_1$  振動緩解到最低能態的過程，而時間常數  $\tau_3=10$  ps 我們推測為發生由  $S_1$  內轉換到  $S_0$  的非放光過程<sup>62</sup>。

#### 4-4. 結論

由以上的結果我們可以歸納出 DPAMN 的緩解機制，如下圖 4-10 所示。由 FOG 所觀察到的時間常數我們可以推論出在高能量  $S_2$  state 所發生的過程，分子被激發到  $S_2$  的 FC state，結構改變後經由內轉換(IC)緩解到  $S_1$  state，同時也經過振動緩解(VR)到  $S_2$  的最低能態，此兩個過程會互相競爭，即為我們在 FOG 觀察到的時間常數  $\tau_1=70\sim 125$  fs。而我們將時間常數  $\tau_2=700\sim 2.5$  ps 推測為發生在  $S_1$  的  $k_{VR}$ ，時間常數  $\tau_3=10$  ps 推測為  $S_1$  到  $S_0$  的 IC。

<sup>61</sup> Bernard Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*; Wiley-VCH, New York, 2002, pp211

<sup>62</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

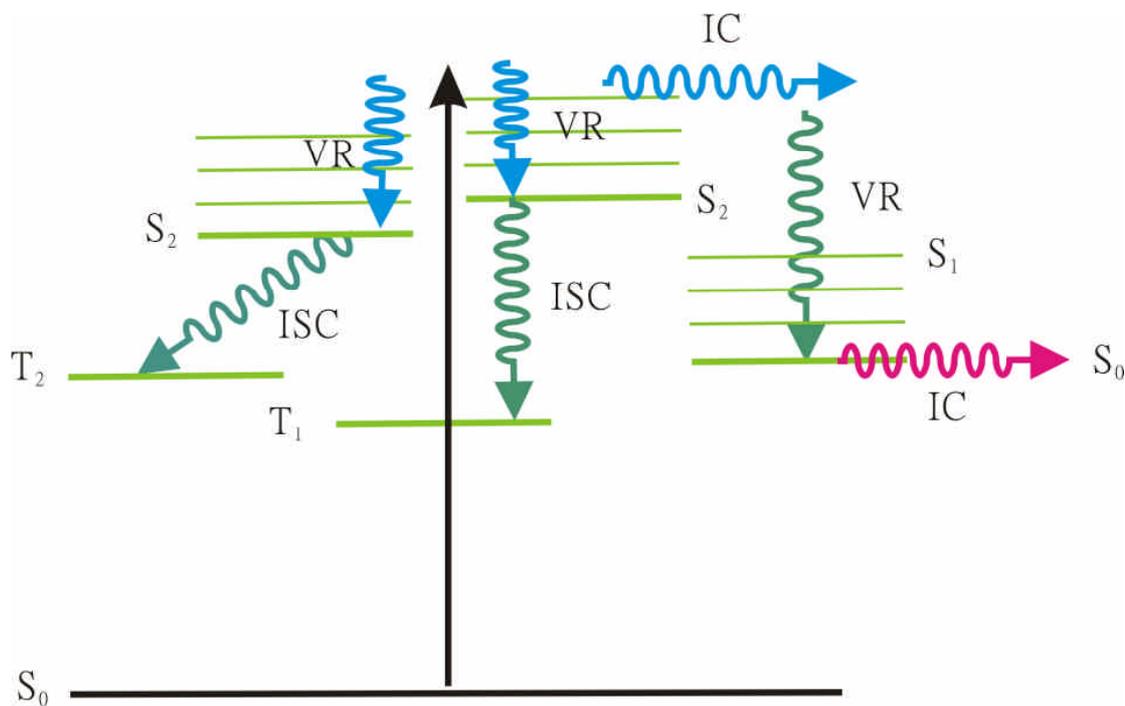


圖 4-10. DPAMN 激發態的緩解機制

而將在 TCSPC 所觀察到的較慢的螢光衰減推測為發生在  $S_2$  state 的 ISC 過程，我們並沒有相關實驗證明，而是從三重態容易受到極性溶劑影響且  $S_2$  到  $S_0$  的 IC 極難發生<sup>63</sup>來做推論。

由這個模型可以發現 DPAMN 為一個違反 Kasha's rule<sup>32</sup> 的分子， $S_1$  是一個非放光的能階，而且在動力學上與 DPBMN 截然不同。在非極性的溶劑中 DPBMN 為在 LE state 的 ISC 且無快速的 IC 產生，而 DPAMN 則是在低能量觀察到一個  $S_1$  至  $S_0$  的 IC 過程。且在極性溶劑 DPBMN 觀察到典型的電荷轉移現象而 DPAMN 則沒有相似的現象發生。

<sup>63</sup> Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp174.