

第四章 多苯蔥衍生物之光譜與動態學研究

第三章所討論到的樣品以強的藍光發光體蒽為母體，再對稱導入不同取代基，作為主發光體。本章中承接上一章的主題，將導入二種不同取代基形成不同主發光體的概念延伸到另一種發光性強的藍色螢光材料：9,10-二苯基蔥（9,10-diphenylanthracene 簡稱 DPA，圖 4-1(A)）；在母體蔥的 C-2 位置導入一 *tert*-butyl 取代基防止 DPA 的平面堆疊，並於 DPA 外接苯環的 C-4 再對稱地接入 2,2-二苯烯基（2-*tert*-butyl-9,10-bis（4-（2,2-diphenylvinyl）phenyl）anthracene，簡稱 ANDP）或 1,2,2-三苯烯基（2-*tert*-butyl-9,10-bis（4-（1,2,2-triphenylvinyl）phenyl）anthracene，簡稱 ANTP），由圖 4-1（B）、（C）可得知其化學結構。

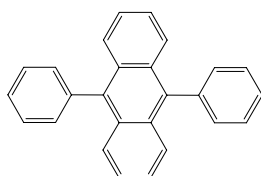


圖 4-1 (A) DPA 結構。

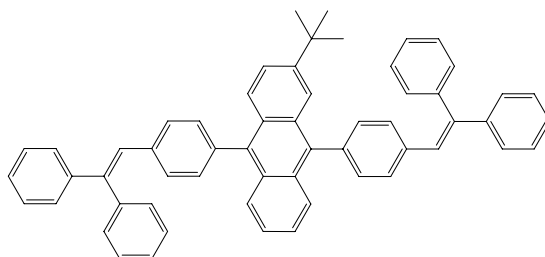


圖 4-1 (B) ANDP 結構。

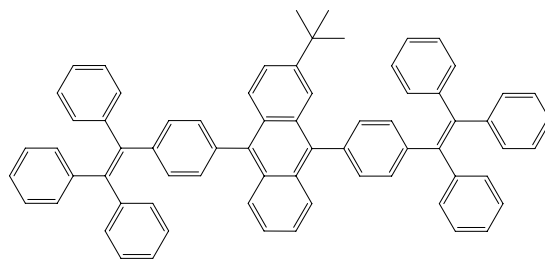


圖 4-1 (C) ANTP 結構。

我們首先測量此三個樣品在溶液態下的吸收光譜、螢光光譜與量子效率，以比較其光物理特性。發現溶液態下，ANDP及 ANTP發光強度差異很大，計算其量子效率 $ANDP > ANTP$ ，且比值達 $\sim 13.6 \pm 2.7$ ，推論溶液態下的 ANTP具有一有效的非放光去活化 (nonradiative deactivation) 過程；於是，為了要釐清是否為 ANTP分子在溶液態下，光激發後其分子結構改變，影響到分子的相對能階位置，而可能造成的非放光去活化過程^{[1]-[9]}，我們再利用真空蒸鍍方法將此二樣品做成薄膜，測量其薄膜狀態下之穩態光譜，並利用 TCSPC測量溶液態及薄膜態兩種狀態下的時間-解析螢光光譜。結果支持在溶液態下，激發態 ANTP分子內部 (intramolecular) 之雙鍵結構扭曲 (twist) 造成其單重態能階交會 (crossing)，激發態分子大部分以不發光的內轉換 (internal conversion) 方式消耗其內能，僅有少部分以放光形式緩解；至於 ANDP沒有因結構改變而造成螢光淬熄，推測應是因為其立體阻障小，結構扭曲程度較 ANTP低，使得其激發態能階未交會的緣故。

^[1] Robert W. J. Zijlstra, P. Th. van Duijnen, B. L. Feringa, T. Steffen, K. Duppen, and D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 9828

^[2] Piotr Piotrowiak, *Chem. Phys. Lett.*, 241, **1995**, 387

^[3] R. A. Caldwell, D. J. Unett, J. J. Vipond, *Photochemistry and Photobiology*, 65, **1997**, 530

^[4] Jangseok Ma, G. B. Dutt, D. H. Waldeck, and M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**, 10619

^[5] Jangseok Ma, and M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 9723

^[6] J. Morais, Jangseok Ma, and M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem.*, 95, **1991**, 3885

^[7] M. B. Zimmt, *Chem. Phys. Lett.*, 160, **1989**, 564

^[8] C. -W. Chang, Y. -T. Kao, and Eric W. -G. Diau, *Chemical Physics Letters*, 374, **2003**, 110

^[9] T. -T. Wang, S. -M. Chung, F. -I. Wu, C. -F. Shu, and Eric W. -G. Diau, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 23827

4-1 DPA、ANDP 及 ANTP 之環己烷溶液的穩態光譜

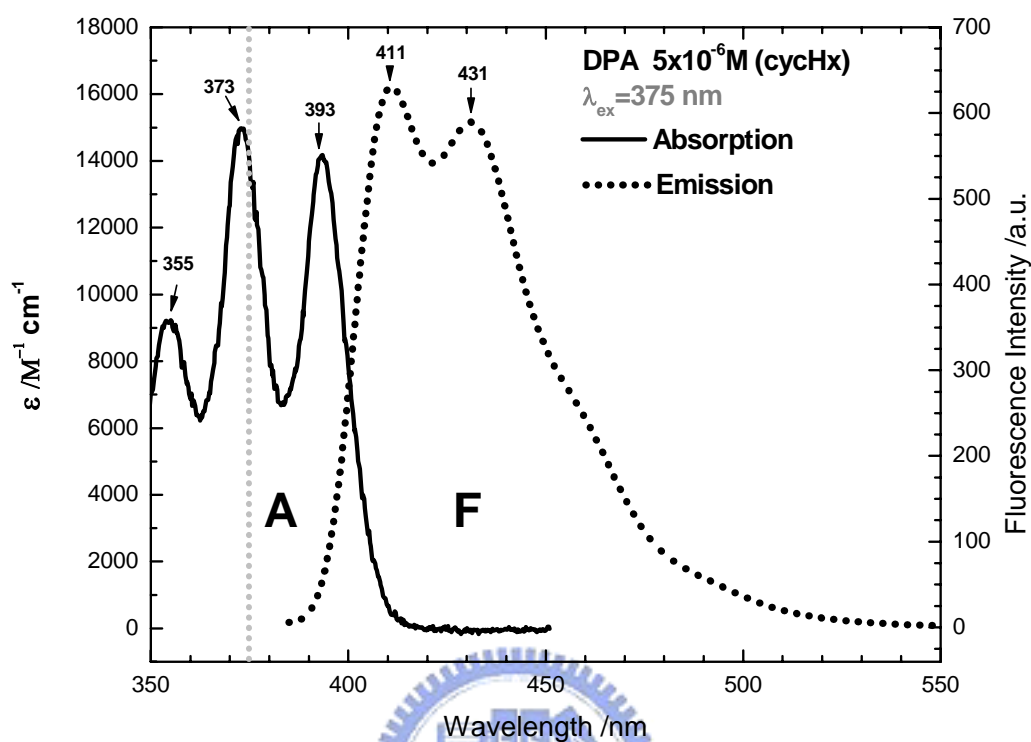


圖 4-2. 溶在環己烷中之 DPA 溶液的吸收 (A) 與螢光 (F) 光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長為 375 nm，DPA 濃度為 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 。

9, 10-二苯基蒽^{[10][11]}是發藍色螢光的有機染料，其穩態光譜如圖 4-2 所示，最大吸收峰分別位於 355 nm、373 nm 與 393 nm，此處的吸收光譜構造是分子 S_1 的振動態 (vibrational structure) 分布；而以 375 nm 的光激發後，其最大放光位置分別在 411 nm 及 431 nm，對應至吸收光譜發現與 393 nm 與 373 nm 處之吸收成鏡像 (mirror image) 分布，由此可以得知 DPA 分子其基態和激發態之結構並沒有太大的差異。

^[10] C. A. Heller, R. A. Henry, B. A. McLaughlin, and D. E. Bliss, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 19, 1974, 214

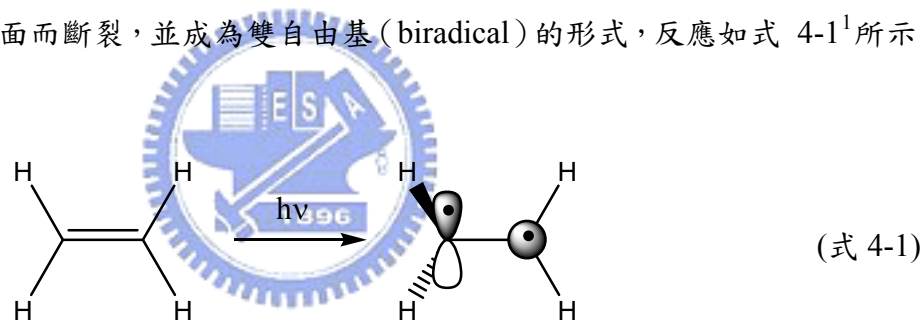
^[11] J. V. Morris, M. A. Mahaney, and J. R. Hubert, *The Journal of Physical Chemistry*, 80, 1976, 969

觀察 ANDP 和 ANTP 結構，我們發現其支鏈都具有以 ethylene 為母體的特色，形成 1,1,2-triphenylethylene 及 tetraphenylethylene 的結構，如圖 4-3 所示。



圖 4-3. (A) 1,1,2-triphenylethylene (B) tetraphenylethylene

我們以 tetraphenylethylene 的母體 ethene 為例，根據光反應 (photoreaction) 理論^[12]，此類分子在氣態下被光激發後，其結構由平面變成扭曲的狀態，而 π 鍵會因為四個氫的位置非共平面而斷裂，並成為雙自由基 (biradical) 的形式，反應如式 4-1¹所示，



而此種結構上的改變則會使得其相對能階位置產生變化，如下頁圖 4-4²，分子處於平面基態時其電子組態為： $S_0(\pi)^2$ ， $T_1(\pi, \pi^*)$ ， $S_1(\pi, \pi^*)$ 與 $S_2(\pi^*)^2$ ^{[13][14]}；當兩個 methylene groups 扭曲角度增大時，其 S_2 、 S_1 與 T_1 能階位置會下降， S_0 能階則會上升；扭曲角度達到 90° 時，其 π 與 π^* 軌域會成為兩個未鍵結 (nonbonding) 的 p 軌域，其波函數各表為 $p_1 + p_2$ 與 $p_1 - p_2$ ，電子組態則為： ${}^3D(p_1, p_2)$ ， ${}^1D(p_1, p_2)$ ， $Z_1(p_1)^2$ ， $Z_2(p_2)^2$ ，其中 Z 是 zwitterionic nature，代表扭曲之乙烯分子已成為電荷分離 (charge separation) 並達

^[12] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, pp170 and pp 217

¹ 參考 *Modern Molecular Photochemistry* 一書中 7.11 及 7.12 式

² 參考 *Modern Molecular Photochemistry* 一書中 Fig. 7.11

^[13] Salem, L., and Rowland, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 10, **1971**, 761

^[14] Salem, L., *Pure Appl. Chem.*, 33, **1973**, 317

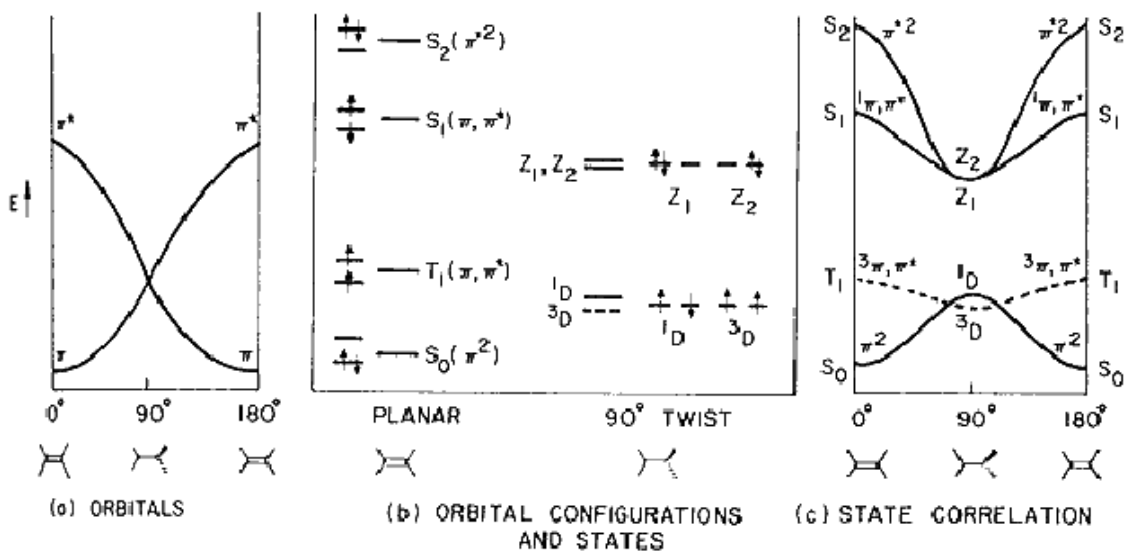


圖 4-4. 扭曲的 π 鍵之 (a) orbital, (b) orbital configuration, (c) state correlation 圖

到平衡之單重態激發態。由此可知，若 ethylene 兩旁所接之取代基增大時，立體阻障增加，將會影響其 π 鍵的鍵結狀態，改變其能階分布及位置。最明顯的例子為 trans-/cis-stilbene^[12]，如圖 4-5，其中，trans-stilbene 與 cis-stilbene 之螢光量子效率各為 0.05 及 ~ 0.00 ，造成這樣明顯差異的原因是由於 cis-stilbene 上取代基所造成的立體阻障，造成其中央 C=C 扭曲， S_1 能階迅速下降，且扭曲使得 S_1 以 radiationless conversion 的形式回到 S_0 。而 trans-stilbene 因為立體阻障較 cis-stilbene 小，造成 C=C 扭曲速率慢，在螢光與內轉換途徑相競爭的情況下，trans-stilbene 的螢光量子效率較 cis-stilbene 高。

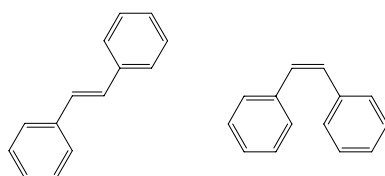
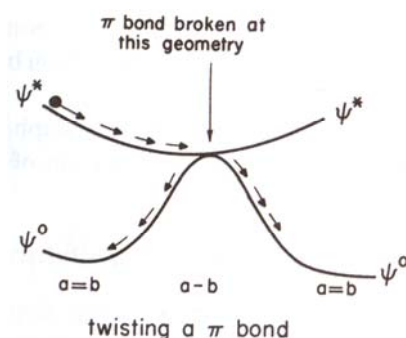


圖 4-5^[12]. trans-stilbene ; cis-stilbene



研究顯示^{[15][16]}， tetraphenylethene在溶劑-溶質交互作用下也會出現結構扭曲造成 π 鍵斷裂的現象，而 Zijlstra 等人則提出其扭曲的 π 鍵之位能面^[1]，除了結構受到扭曲造成單重態能階交會外， tetraphenylethene 龐大的取代基也會降低 ANTP 整體分子的有效共軛長度 (conjugated length)。我們根據盒內粒子定律 (Particle in a box)，如式 4-2 所示：^[17]

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} (N+1) \quad (\text{式 4-2})$$

其中 N 為電子所在軌域的主量子數 (quantum number)， L 為分子鏈中 π 系統的長度， $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ 。當共軛長度 L 變長時，位能差會增大，吸收最大值往長波長移動，即

所謂的紅位移 (red shift)。



^[15] Morais, J.; Ma, J.; Zimmt, M. B. *J. Phys. Chem.*, 95, **1991**, 3885

^[16] Toubanc, D. B.; Fessenden, R. W.; Hitachi, A., *J. Phys. Chem.*, 93, **1989**, 2893

^[17] Hans Kuhn, Horst-Dieter Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, **2000**; pp209

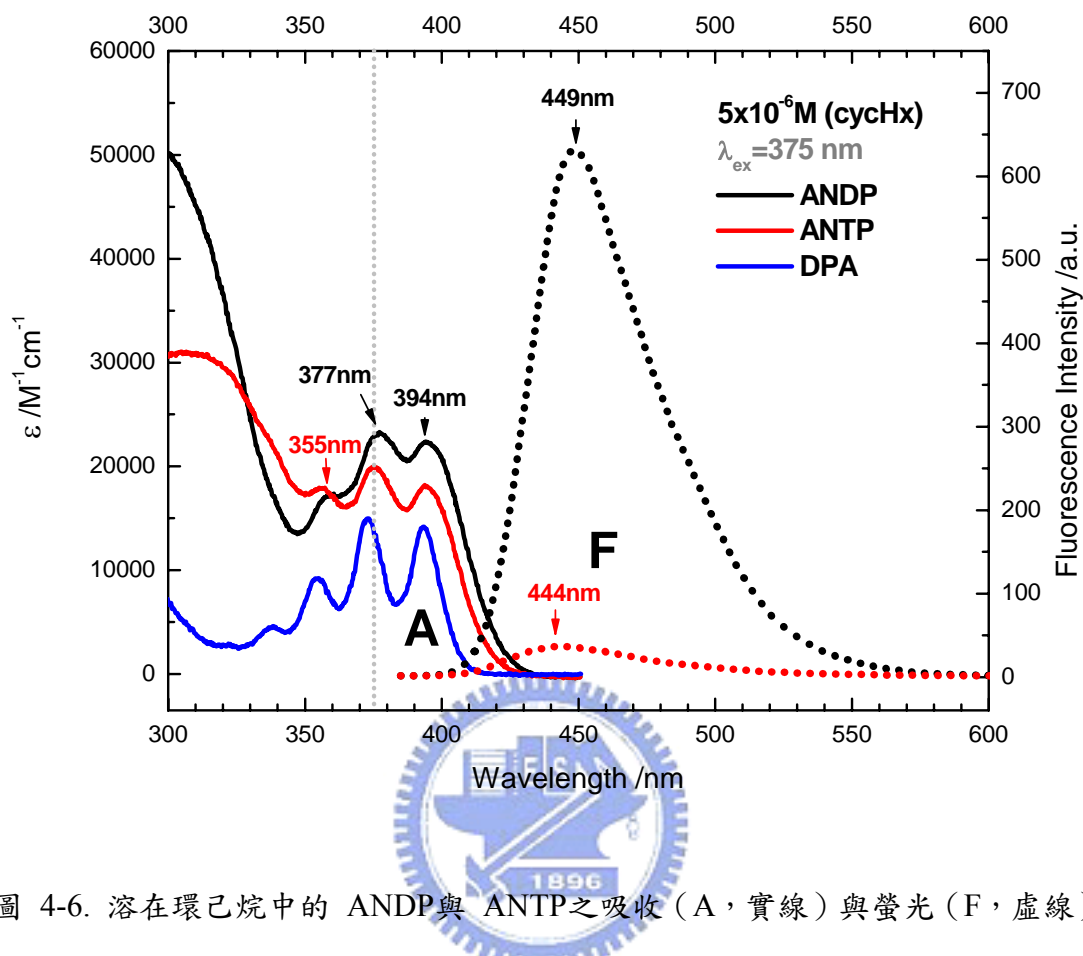


圖 4-6. 溶在環己烷中的 ANDP與 ANTP之吸收 (A, 實線) 與螢光 (F, 虛線) 光譜, 以及 DPA之吸收光譜 (藍色實線)。激發波長為 375 nm, 樣品濃度為 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 。

從圖 4-6 的吸收光譜中, 我們可以清楚地發現 ANDP與 ANTP吸收波長皆在約 355 nm、377 nm與 394 nm附近, 顯示加入具共軛鏈的取代基對吸收光譜的影響不甚明顯;但在螢光光譜中可發現加入共軛取代基對螢光光譜的影響非常明顯,在此 ANDP與 ANTP的最大放光位置都比母體 DPA紅位移約 38 至 33nm(DPA之螢光光譜請參考 83 頁, 圖 4-2), 由此可知, 若加入具有共軛鏈的取代基, 有效共軛長度增加, 則螢光光譜將會出現紅位移的情況。355 nm以下的吸收光譜形狀不一致, 表示此處的吸收應為取代基所貢獻。而螢光光譜只有一個放射峰, 在相關的蔥化物文獻中也均有此現象

[18][19]。且 ANTP之最大放射波長位於 444 nm，比ANDP藍位移 5 nm，我們推測此現象是因為 ANTP支鏈所造成的立體障礙較大，致使其能障較 ANDP大所致。

4-2. ANDP 與 ANTP 溶液的螢光量子效率

由圖 4-6 我們發現雖然吸收光譜相似，但螢光光譜卻相當不同，除了 ANTP較藍位移之外，最大的差異在 ANTP的螢光強度明顯比 ANDP小了許多，為了精確比較它們的螢光強度，我們使用量子效率計算法中的相對校正法^[20]（如式 4-3³）來得出它們的相對強度：

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_{FR}} = \frac{n^2}{n_R^2} \times \frac{I_0(\lambda_{ER})}{I_0(\lambda_E)} \times \frac{\int_0^\infty I_s(\lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_{FR}(\lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1-10^{-A_R(\lambda_{ER})}}{1-10^{-A_s(\lambda_E)}} \quad (\text{式 4-3})$$

其中 Φ_s 為樣品的量子效率， Φ_{FR} 為標準品的絕對螢光量子效率，本實驗使用溶在環己烷中，濃度為 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 之 9, 10-diphenylanthracene (DPA) 溶液當做標準品，其量子效率為 0.90 ± 0.02 。另外， n 代表溶劑之折射率，由於溶劑都是環己烷，故 n 可消去； I_0 代表激發光源的強度， $\int_0^\infty I_s(\lambda_F) d\lambda_F$ 代表螢光面積的積分值， $I_0 [1 - 10^{-A(\lambda_E)}]$ 代表激發時被樣品吸收的光強度 ($I_0 - I$)，由於所使用的激發光源一致，且激發波長都是 375 nm，最後一項激發光源的強度便可以省略不計。此實驗需在稀薄溶液 ($A < 0.05$) 下進行以減少誤差產生。

[18] Y. H. Kim, H. C. J., S. H. Kim, K. Yang, S. K. Kwon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1799.

[19] Youngkyoo Kim, E. O., Dongkwon Choi, Hyuntaek Lim and Chang-Sik Ha, *Nanotechnology* **2004**, 15, 149.

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

³ F代表 Fluorescence，R代表 Reference，在此為標準品，E代表 Excitation，代表激發光。s為 sample 的縮寫。

計算出的結果列於表 4-1，由表可知，在溶液態下，ANDP 之螢光量子效率較 ANTP 大了約 13.6 倍，代表 ANTP 由激發態緩解至基態時存在有效的非放光的途徑。

表 4-1. $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 之 DPA、ANDP 及 ANTP 之環己烷溶液在 375 nm 光激發下的吸收度、總放光量、量子效率及其比值。

sample	Absorbance ($\lambda_{\text{abs}}=375 \text{ nm}$)	$\int_0^{\infty} I_s(\lambda_F) d\lambda_F$	Φ_s	$\frac{\Phi_{\text{ANDP}}}{\Phi_{\text{ANTP}}}$
DPA	0.06815	435032	0.90±0.02	
ANDP	0.11410968	37503	0.123±0.0030	
ANTP	0.099628319	2851	0.009±0.0002	13.6±2.7

除了 ANTP 分子間堆疊聚集，可能會造成螢光淬熄之外，我們又從 cis-/trans-stilbene 這個例子中得到 ANTP 在溶液態下以光激發後可進行結構上的改變，造成其相對能階位置改變，致使緩解過程中大部份能量會通過內轉換的途徑，造成螢光淬熄的可能性。為了要驗證分子聚集的的假設，我們分別針對 ANDP 及 ANTP 的放光位置（約位於 450、500、550 nm）測量 excitation scan 光譜，對主要峰值進行歸一化處理後，與原本的吸收光譜疊圖，如下頁圖 4-7 所示，excitation scan 所得到的光譜與吸收光譜相比峰寬較大，但圖譜形狀並無顯著差異，因此我們排除分子聚集的因素。

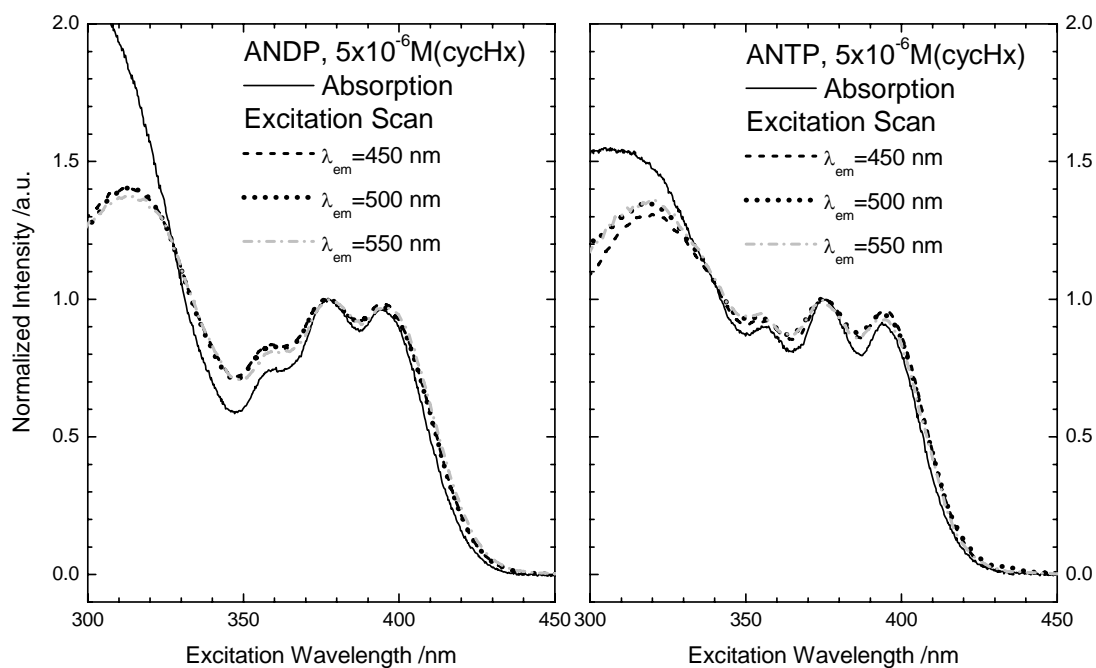


圖 4-7. 溶在環己烷中的 ANDP 與 ANTP 樣品之 excitation scan 光譜。樣品濃度為 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 。



4-3 ANDP 與 ANTP 薄膜之穩態光譜

在溶液態下，具有對稱性的分子可以自由在溶液態下進行單鍵或雙鍵的轉動，轉動力臂即鍵本身。而我們若以光激發分子，使其在溶液態下進行鍵的轉動，造成分子在激發態下構形改變，如此即可能影響其能階之相對高低，並影響到其激發態性質。但若分子處於被束縛的狀態，例如固態下，那麼轉動將會停止。為了釐清我們於 89 頁所提出的分子經過內轉換的途徑，造成螢光淬熄的假設，我們參考這樣的想法，將試樣以真空蒸鍍的方式固定在透明石英片上，並測量其穩態光譜，見下頁圖 4-8 (B)：與溶液態下的光譜做比較，可知薄膜狀態下，兩者之吸收光譜都有紅位移（約 4~6 nm）的現象，且其峰寬皆比溶液態時來得寬。這樣的現象可根據 Kasha 教授所提出的分子之激子耦合模型^[21]（molecular excitonic coupling model）來解釋：由於分子間偶極—偶極間的作

^[21] Kasha, M. *Radiation Research*, **1963**, 20, 55

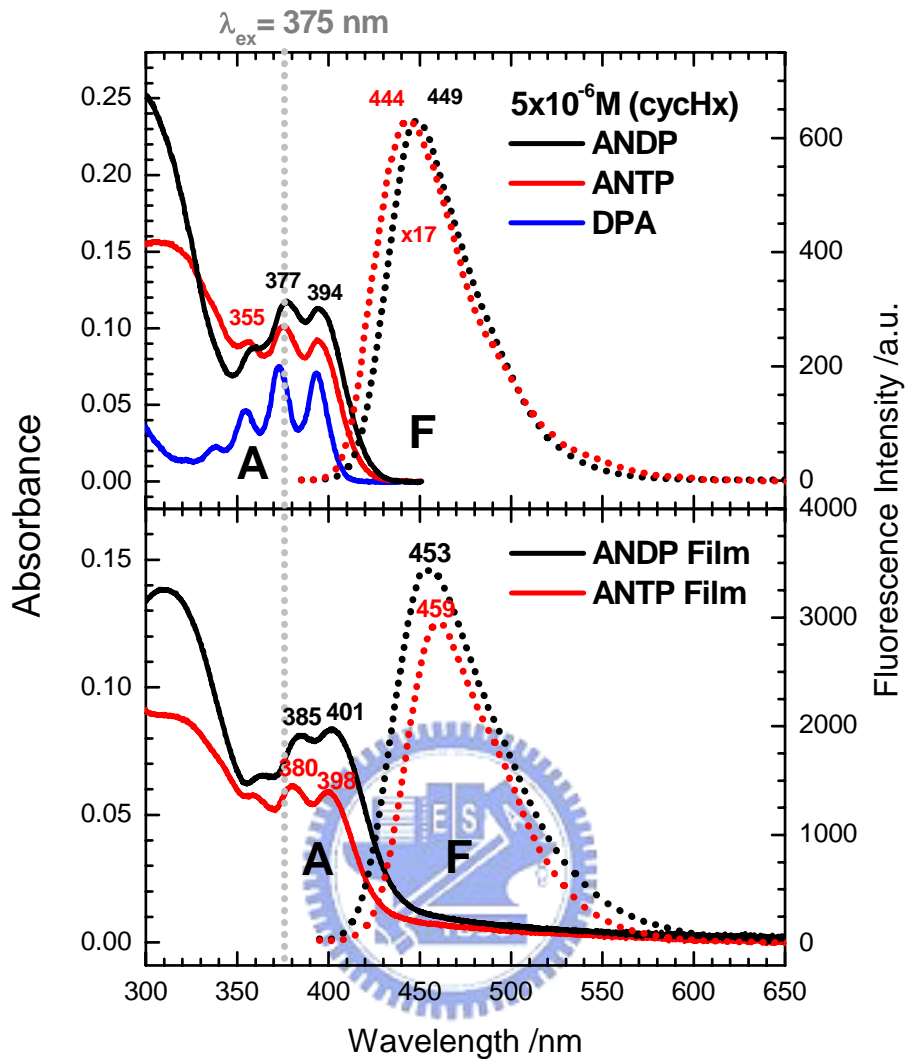


圖 4-8. ANDP與 ANTP在 (A) 溶液狀態下，濃度為 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ ；(B) 薄膜狀態下之吸收與螢光光譜。

用力，使得激發態下的分子對具有一力矩，此力矩將影響分子躍遷 (transition) 選擇率，當力矩為零時為禁制 (forbidden) 躍遷，會造成吸收光譜的藍位移，而當力矩不為零時則為容許 (allowed) 躍遷。因此，當分子以聚集的型態存在時，其力矩以總和的方式視之，並由分子的排列方式所決定；當聚集分子為平行排列時，其總和力矩為零，稱為 H 型聚集 (H-aggregate)，而當其以頭對尾 (head-to-tail) 的方式排列則稱為 J 型聚集 (J-aggregate)，會造成吸收光譜紅位移。

由激子耦合模型可知，我們的實驗顯示在薄膜態下 ANDP與 ANTP可能有形成 J型聚集，但是，此分子已於最初設計時加入巨大的取代基防止堆疊情況發生，並且在製作為元件後幾乎不結晶，($T_g(\text{ANDP}) = 114\text{ }^\circ\text{C}$ ， $T_g(\text{ANTP}) = 153\text{ }^\circ\text{C}$) 我們則推測在薄膜態中分子除了有 J型聚集現象產生之外，其有效共軛長度亦比溶液態時長，使得螢光光譜出現非常顯著的紅位移現象。

我們也以 excitation scan 光譜來說明聚集現象，如圖 4-9 所示，與吸收光譜相比，形狀有些微差異；對於圖譜形狀方面，較高峰值代表對此位置的放光有較大的貢獻。故我們判斷在薄膜態下的聚集效果較溶液態時明顯。

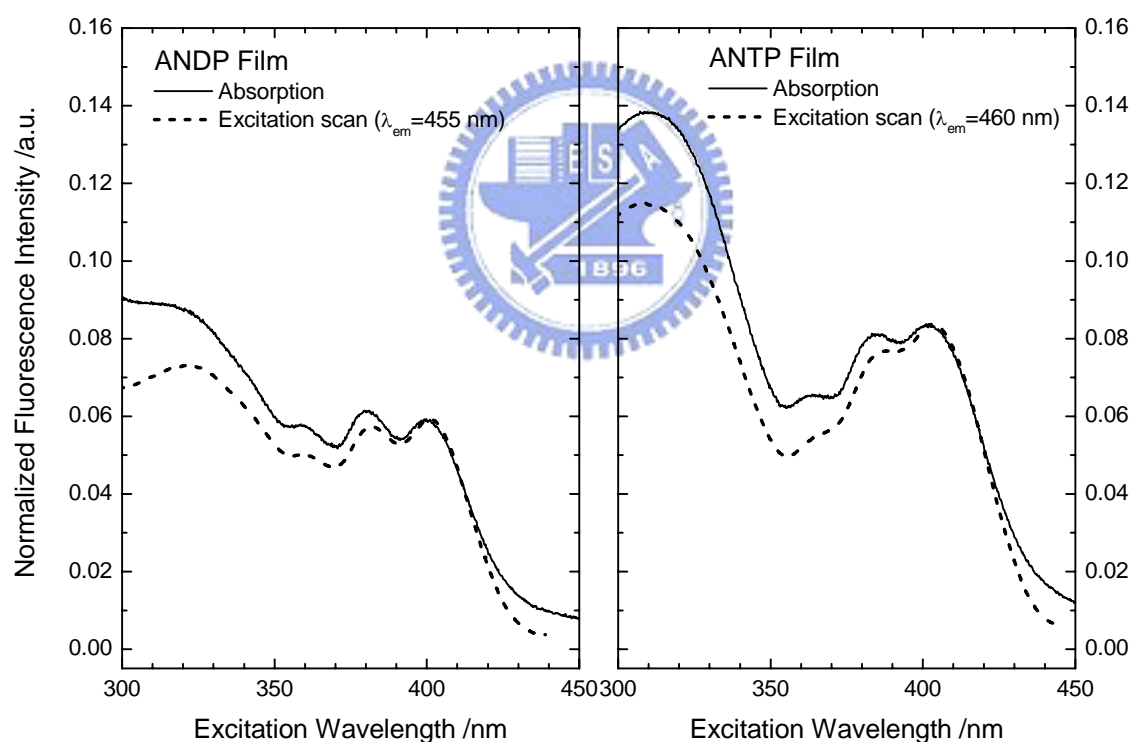


圖 4-9. ANDP 與 ANTP 薄膜樣品之 excitation scan 光譜。

再觀測到圖 4-8 (B) 的螢光部分， ANDP 及 ANTP 兩者之螢光強度差異並不如在溶液態時明顯，且螢光光譜形狀幾乎一致。ANDP 與 ANTP 之最大放光位置分別為 453 nm 及 459 nm，較溶液態時紅位移。ANDP 的紅位移約 4 nm，而 ANTP 的紅位移則約 15 nm，明顯的 ANTP 的紅位移較大。在這裡，由於 ANTP 之立體阻障較 ANDP 為大，其因堆疊造成之紅位移情況應比 ANDP 輕微。故此結果表示將樣品製成薄膜後，有效共軛長度對分子之螢光光譜的影響較顯著，且對 ANTP 的影響尤其巨大。於是我們以時間-解析螢光光譜來觀測它們在激發態時的動態學行為。

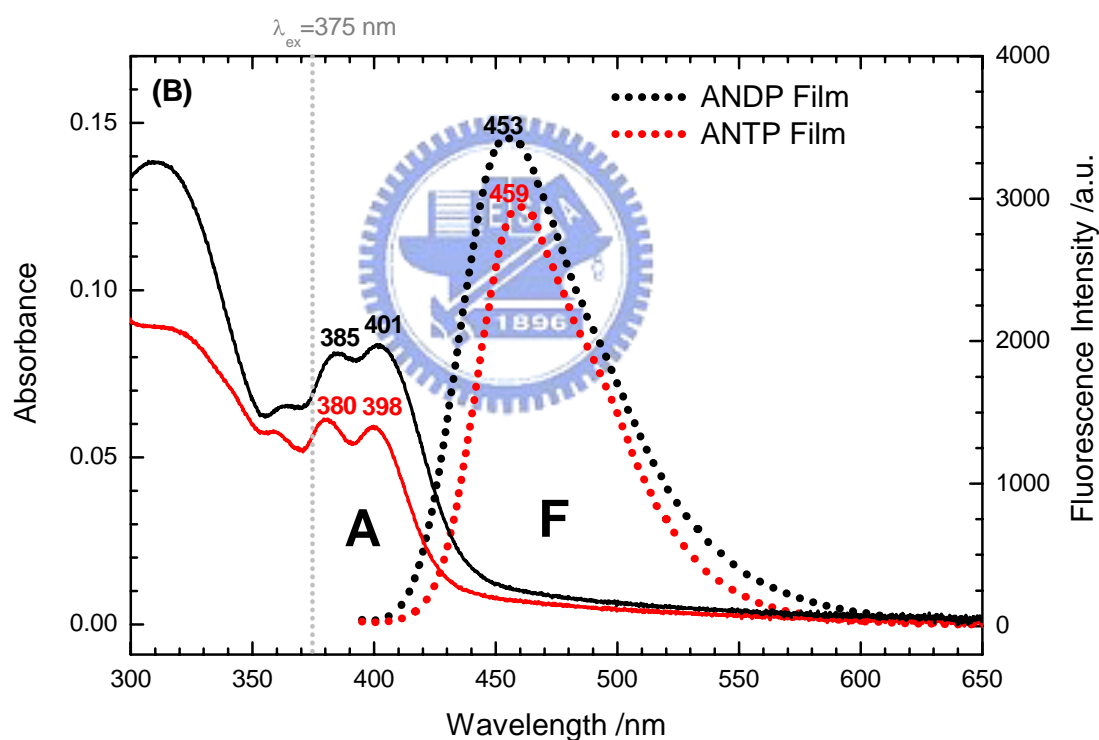


圖 4-8 (B) . ANDP 與 ANTP 在薄膜狀態下之吸收與螢光光譜。

4-4 ANDP 與 ANTP 之瞬態螢光光譜

前面我們已經說明，在薄膜態下分子之螢光光譜產生紅位移現象的原因一部分由分子堆疊聚集而來，另一部分為分子之共軛長度增長所導致。其共軛長度增長的因素推測可能是分子在薄膜態之分子構形與在溶液中分子之激發態構形不同，而薄膜態時共軛長度較長，為了觀測 ANDP 與 ANTP 在激發態時之動態學行為，我們利用時間-解析螢光光譜來偵測 ANDP 及 ANTP 在溶液態及薄膜態下最大放光位置之生命期，如圖 4-10、4-11 所示，所得結果列為表 4-2、4-3。

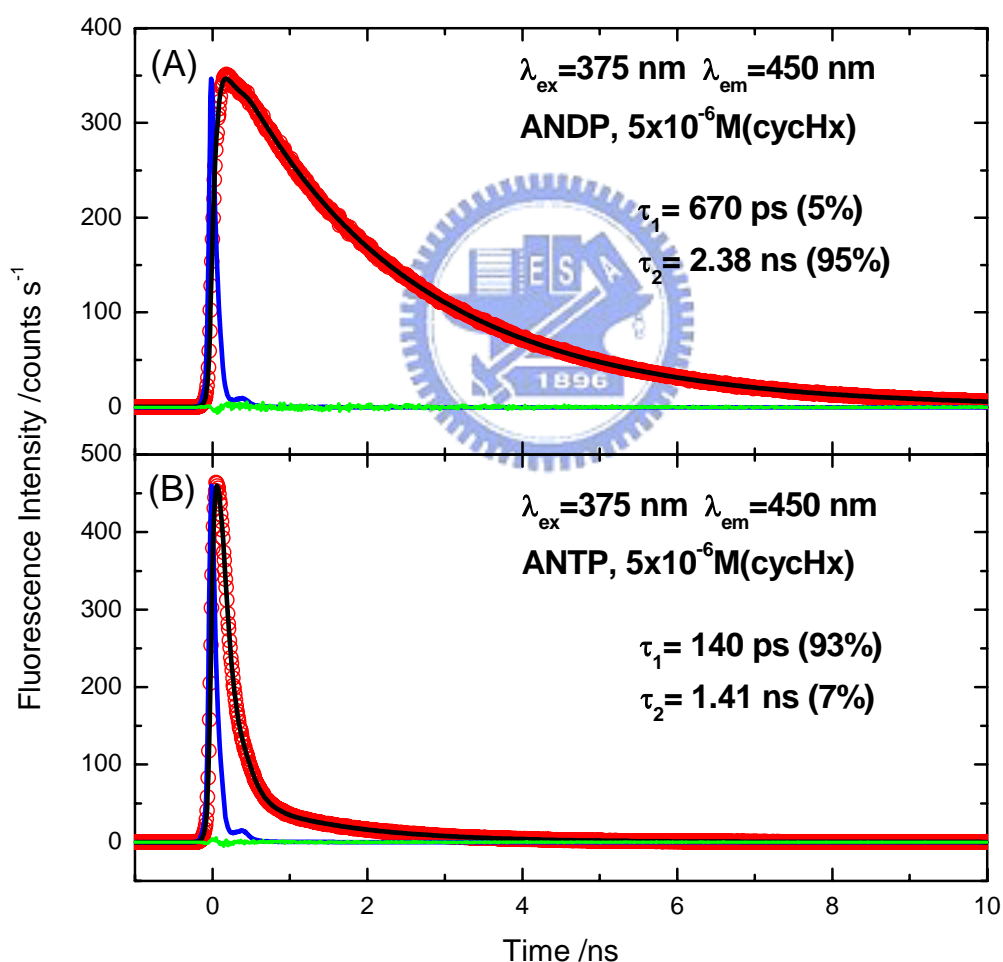


圖 4-10. 溶於環己烷中 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 之 (A) ANDP 與 (B) ANTP 之時間-解析螢光光譜圖。激發波長皆為 375 nm。圓圈為實驗值，黑實線為擬合結果。綠線為擬合值與實驗值之誤差 (Residual)。藍線為 IRF 代表儀器相關函數 (解析度)，在此約為 91 ps。

表 4-2. $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 之 ANDP與 ANTP環己烷溶液的 FluoFit擬合結果。激發波長為 375 nm，偵測波長為 450 nm。

sample	parameters	Amp1 (a.u.)	Amp2 (a.u.)	FWHM ^a (ps)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	$\tau_{\text{avg.}}$ (ns)
ANDP		5%	95%	91	0.67	2.38	2.3
ANTP		93%	7%	91	0.14	1.41	0.22

a. 為 IRF之半高寬

由圖 4-10 可知，在溶液態下，ANDP 之生命期較長，平均為 2.3 ns；但在 ANTP 中，長時間的生命期消失，變成一個很短的過程，其生命期平均值約為 220 ps；此結果證明了在溶液態下 ANTP 的螢光被淬熄，變成一個短的非放光過程，與穩態光譜之螢光光譜結果相同。



我們了解了 ANTP 分子內鍵的轉動造成能階位置改變，因此產生內轉換，造成螢光淬熄，欲以薄膜狀態下的樣品之生命期反證明。下頁圖 4-11 為薄膜狀態下的時間-解析螢光光譜圖，由於固態環境下的分子形態固定無法自由轉動，我們可以發現，ANDP 在薄膜態下之螢光生命期比其在溶液態下的為短，此應為分子堆疊所導致，而 ANDP 與 ANTP 薄膜的生命期幾乎相同（參照表 4-3），推測薄膜狀態下兩者的發光機制是相似的。薄膜樣品在時間解析-螢光光譜的結果與在穩態光譜（見圖 4-9(B)）的結果是非常吻合的。

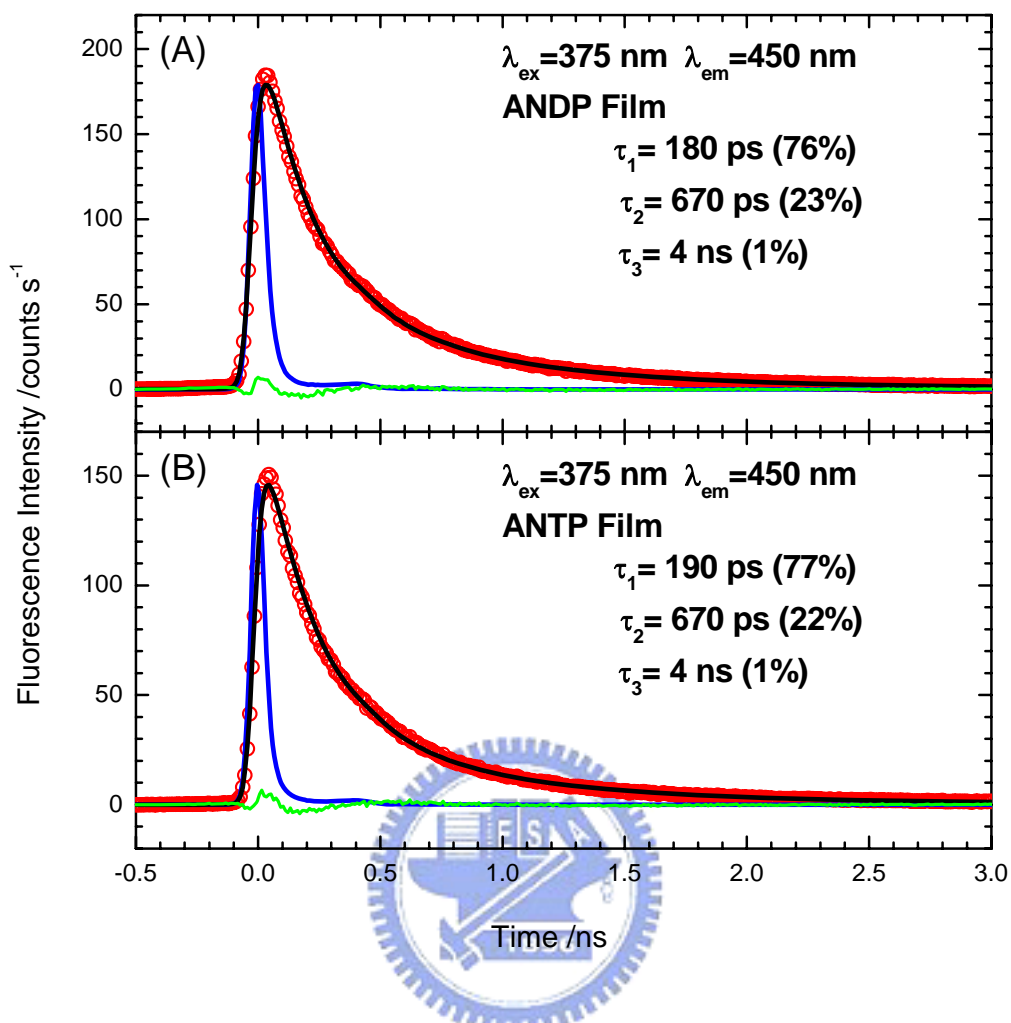


圖 4-11. (A) ANDP與 (B) ANTP薄膜之時間-解析螢光光譜圖。激發波長皆為 375 nm，觀測波長皆為 450 nm。儀器相關函數之半高寬約為 60 ps。

表 4-3. ANDP與 ANTP薄膜之 FluoFit擬合結果。激發波長為 375 nm，偵測波長為 450 nm。

sample	parameters	Amp1	Amp2	Amp3	FWHM ^a	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ns)	$\tau_{avg.}$ (ps)
		(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)	(ps)				
ANDP		76%	23%	1%	63	180	670	4.2	320
ANTP		77%	22%	1%	57	190	670	4.0	320

定性上，我們已經證明穩態光譜與時間解析螢光光譜的結果互相吻合。所以，我們進一步以定量計算的方式與瞬態螢光光譜相比對。參考 4-2 節中，我們利用相對校正法求出分子在溶液態下的螢光量子效率；關於相對校正法，必須先選用適當的標準品當作參考點，才能計算出樣品的螢光量子效率（如式 4-3）。除了相對校正法，量子效率的計算亦可根據 Strickler-Berg relation^[22]，搭配時間解析螢光光譜的結果來達成，如式 4-4 所示：

$$\frac{1}{\tau_r} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F_{\bar{\nu}_F}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F}{\int \bar{\nu}_F^{-3} F_{\bar{\nu}_F}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}_A) d\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_A} \quad (\text{式 4-4})$$

Strickler-Berg relation 係藉由吸收及螢光光譜估算溶液態分子輻射的生命期 (τ_r)，其中 $\int F_{\bar{\nu}_F}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F$ 代表螢光的積分值， $\varepsilon(\bar{\nu}_A)$ 代表介電常數，由於所使用的激發波長為 375 nm，所以我們使用如式 3-6 之複何高斯函數預先對吸收光譜做擬合，再針對 375 nm 處之吸收頻帶積分。我們使用此式估算 ANDP 與 ANTP 的 τ_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。本實驗所使用的溶劑為環己烷，其極性小，故溶劑效應可不計。我們已知環己烷之折射率為 1.4266。表 4-4 為計算結果，此表顯示溶液態下的 ANDP 及 ANTP 分子之輻射生命期幾乎相同，由此我們推斷 ANDP 與 ANTP 兩者之發光團相同，只是由於 ANTP 緩解過程中另存在一非輻射路徑與放螢光路徑相競爭，使得部分能量沿此路徑轉移至他處造成螢光減弱。

^[22] S. J. Strickler and Robert A. Berg, *Journal of Chemical Physics*, **1962**, 37, 814

表 4-4. $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 之 ANDP 與 ANTP 環己烷溶液的 Strickler-Berg relation 參數。

parameters samples	$\int F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F$	$\int \bar{\nu}_F^{-3} F_{\bar{\nu}}(\bar{\nu}_F) d\bar{\nu}_F$	$\int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}_A) d\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_A}$	$\frac{1}{\tau_r}$
ANDP	1.75×10^6	1.75×10^{-7}	895	4.68×10^7
ANTP	1.27×10^5	1.39×10^{-8}	902	4.84×10^7

如此可得到 $\frac{1}{\tau_r}$ ，我們並可由時間解析-螢光光譜得到螢光生命期 τ_s ，連同 $\frac{1}{\tau_r}$ 代入式 4-5 中，可以得到溶液態下的螢光量子效率：ANDP 約為 0.11，ANTP 約為 0.011。與表 4-1 之 Φ_s 非常接近。

$$\Phi = \frac{\tau_s}{\tau_r} \quad (\text{式 4-5})$$

我們並可由利用式 4-5 推得式 4-6，並將表 4-1 之 Φ_s 代入式 4-6 得到 $\frac{1}{\tau_r}$ ，比較直接由 Strickler-Berg relation 推得的 $\frac{1}{\tau_r}$ 與穩態光譜之量子效率得到的 $\frac{1}{\tau_r}$ 是否相符。

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{\Phi}{\tau_s} \quad (\text{式 4-6})$$

表 4-5. 比較由 Strickler-Berg relation 及螢光量子效率所計算出之 $\frac{1}{\tau_r}$ 值。

sample	method	Strickler-Berg relation	$\frac{\Phi}{\tau_s}$
1	ANDP	4.68×10^7	5.24×10^7
τ_r	ANTP	4.84×10^7	4.11×10^7

由表 4-5 可以看出由 Strickler-Berg relation 和 $\frac{\Phi}{\tau_s}$ 所計算出之 $\frac{1}{\tau_r}$ 值相差不遠，所以經過比較之後顯示靜態光譜與時間解析-螢光光譜的結果相符合。

另外，我們亦可以量子效率相除的方式來驗證穩態光譜與時間解析螢光光譜的結果，式 4-7、4-8 各為 ANDP 及 ANTP 在溶液態之量子效率，兩者相除後可得量子效率的比值（見式 4-9）；由於薄膜樣品之濃度不可得，且產生聚集程度亦各有差異，單一式子的相對校正方法無法得到正確的量子效率，故此方法更可用於薄膜態下之樣品。

$$\frac{\Phi_{\text{ANDP}}}{\Phi_{\text{FR}}} = \frac{n^2}{n_{\text{R}}^2} \times \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{ANDP}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}}{\int_0^{\infty} I_{\text{FR}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}} \times \frac{1 - 10^{-A_{\text{FR}}(\lambda_{\text{E}})}}{1 - 10^{-A_{\text{ANDP}}(\lambda_{\text{E}})}} \times \frac{I_0(\lambda_{\text{ER}})}{I_0(\lambda_{\text{F}})} \quad (\text{式 4-7})$$

$$\frac{\Phi_{\text{ANTP}}}{\Phi_{\text{FR}}} = \frac{n^2}{n_{\text{R}}^2} \times \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{ANTP}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}}{\int_0^{\infty} I_{\text{FR}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}} \times \frac{1 - 10^{-A_{\text{FR}}(\lambda_{\text{E}})}}{1 - 10^{-A_{\text{ANTP}}(\lambda_{\text{E}})}} \times \frac{I_0(\lambda_{\text{ER}})}{I_0(\lambda_{\text{F}})} \quad (\text{式 4-8})$$

$$\frac{\text{式 4-6}}{\text{式 4-7}} = \frac{\Phi_{\text{ANDP}}}{\Phi_{\text{ANTP}}} = \frac{\int_0^{\infty} I_{\text{ANDP}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}}{\int_0^{\infty} I_{\text{ANTP}}(\lambda_{\text{F}}) d\lambda_{\text{F}}} \times \frac{1 - 10^{-A_{\text{ANTP}}}}{1 - 10^{-A_{\text{ANDP}}}} \quad (\text{式 4-9})$$

而由生命期亦可推得量子效率的比值，如式 4-10 所示

$$\therefore \Phi_{\text{F}} = \frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}}}$$

$$\therefore \frac{\Phi_{\text{ANDP}}}{\Phi_{\text{ANTP}}} = \frac{\frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}}}}{\frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}}} = \frac{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}}{k_{\text{r}} + k_{\text{nr}}} = \frac{\tau_{\text{s}}^{\text{ANDP}}}{\tau_{\text{s}}^{\text{ANTP}}} \quad (\text{式 4-10})$$

我們將穩態光譜與時間-解析螢光光譜所得之量子效率的比值整理如表 4-6，由此表也可證明穩態光譜與瞬態螢光光譜結果相近，而誤差推測最大可能是來自於測量吸收度時所用石英管不同，致使吸收度基準點稍微不同所致。

表 4-6. 以穩態光譜及時間-解析螢光光譜所求得之 ANDP 及 ANTP 溶液及薄膜的量子效率比值。

sample	results	Steady-state result	Time-resolved result
	Φ_{ANDP}	Solution	13.6±2.7
Φ_{ANTP}	Film	1.10	1.0

由表 4-6 可以知道穩態光譜所得之比值皆較高，由於由穩態光譜所計算出之量子效率值最大的影響來自於吸收度，故我們推測這樣的誤差來自於測量的吸收度稍弱使得 S/N 變動較高，另一原因是此公式的前提在於入射光強度以及光點大小皆一致，些許不同皆會造成誤差產生；但大致來說，兩方面的結果是互相吻合的。

4-5 ANDP 與 ANTP 之簡易能階分佈模型

根據實驗的結果，我們再參考理論計算所得的數據⁴，可以推得 ANDP 與 ANTP 之簡單的能階模型，如圖 4-12 所示，ANDP 及 ANTP 的溶液被 375 nm 的雷射激發到 S_1 之後，先藉由振動緩解的過程到 S_1 的較低位置，接著由於光激發造成溶液態下分子內結構的改變，致使 ANDP 與 ANTP 能階之相對位置改變，ANTP 之 S_1 能階與 S_0 能階交會，

⁴ 理論計算的結果由本實驗室張智煒學長提供，模擬氣態下，與 ANDP 及 ANTP 相似的分子：9,10-bis(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)anthracene 以及 9,10-bis(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)anthracene。

於是大部分能量循著內轉換的過程被消耗掉，少部份再以輻射緩解的方式回到基態。而 ANDP 及 ANTP 薄膜因分子固定，以光激發後結構無法扭曲，於是直接由 $S_1 \rightarrow S_0$ 。ANDP 與 ANTP 發光團幾乎相同且結構無法轉動，故在薄膜態下的螢光量子效率相差不多。

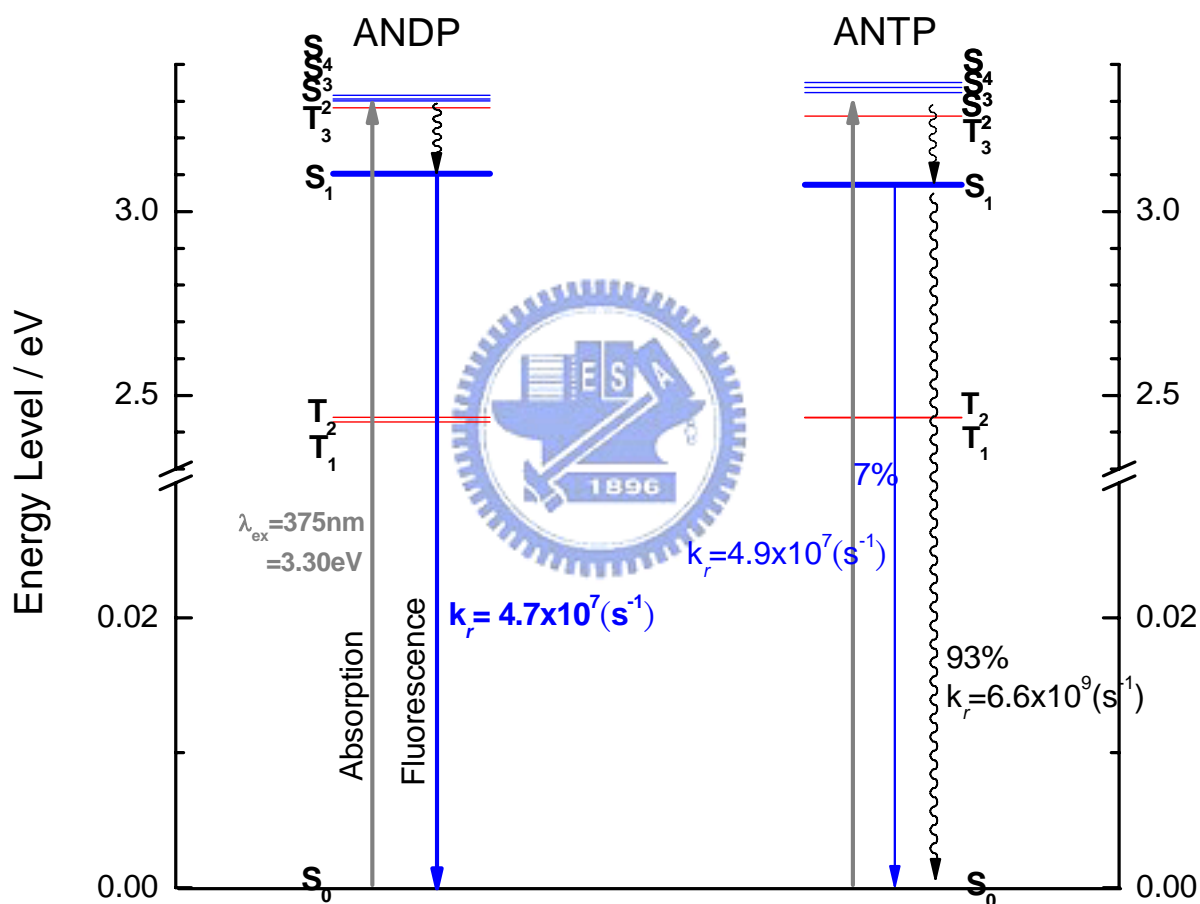


圖 4-12. 溶液態下，ANDP 與 ANTP 的簡易能階分佈圖、內轉換機制。其中藍色與紅色橫線各為單重態與三重態能階位置，激發波長皆為 375 nm。