

單分子光譜量測技術於共軛高分子 光物理機制之探討

Ten Years of Single Molecule Spectroscopy— Instrumentation and Application to Conjugated Polymer Photophysics

楊禮綾、陳信良、袁勁揚、林宗欣、黃一芳、梁君致、白小明

Li-Ling Yang, Hsin-Liang Chen, Ching-Yang Yuan, Tsong-Shin Lim, Yi-Fang Huang, Jun-Jih Liang,
Jonathon David White

單分子量測技術近年來受到廣泛的重視與應用，尤其在生物分子與螢光分子的研究上。范文祥博士致力於共軛高分子發光機制的研究，其主要結合單分子探測與光譜學。本文主要介紹范老師在此一領域的重要貢獻，以及共焦顯微術操作上的基本概念。

The last decade has seen the widespread development and application of single-molecule detection techniques, especially in the research of biomolecules and fluorescent polymers. Dr. Wunshain Fann played a key role in this area, developing sophisticated instruments for single molecule spectroscopy in order to understand and elucidate the underlying mechanisms of luminescent conjugated polymer photo-physics. Here we introduce this instrumentation and summarize the picture of conjugated polymers resulting from the research of Dr. Fann's group.

一、引言

1. 動機—發光共軛高分子之光物理機制

近年來發光共軛高分子受到廣泛的研究並引起各界重視，這是由於其在軟性發光元件的特性與發展太陽能電池上的潛力。相較於傳統電子元件使用硬質矽基板或平面玻璃，以撓式塑膠或薄金屬為基板的軟性電子元件具有製程便宜、重量輕、成本低廉、耐摔與耐衝擊等特性。共軛高分子由於其主

鏈上有非定域化 (delocalized) 的電子結構，因此具有特殊的光、電性質。這些電子雲形成準一維的電子結構，這類電子結構主宰了共軛高分子基本的光、電物理性質，更重要的是，這類有機半導體之能帶 (energy band gap) 可透過化學結構的變化調整其吸收 (absorption) 或發射 (emission) 光譜，進而影響能帶。以平板顯示器為例，相較於傳統的 LCD 顯示器，自發螢光的共軛高分子具有較佳的發光效率，並提供較低的背光強度與增廣視角之優勢。儘

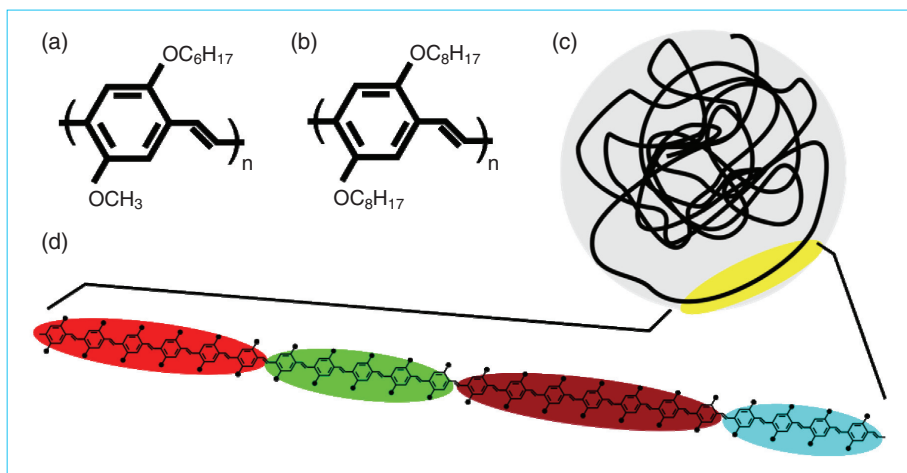


圖 1. (a) MEH-PPV 之化學結構，(b) DOO-PPV 之化學結構，(c) 高分子構形示意圖，(d) 鏈上發光單元示意圖。

管這類線型高分子在顯示科技上的應用舉足輕重，其基本的光物理機制仍相當複雜且隱晦不明，因此共軛高分子 (conjugated polymer) 在薄膜態與液態溶劑中光電性質的探討逐漸受到重視。

共軛高分子薄膜中存在著數種型態的激發模式，其中最常見的型態為激子 (excitons)，其又可進一步分為兩類。第一類為單鏈內 (intrachain) 的激子，此成因於高分子主鏈上的 π -鍵與 σ -鍵的交錯排列，造成 π -鍵上的孤電子得以非定域化 (delocalization)；第二類則是由於空間中相鄰的高分子鏈片段間的交互作用，使得其共軛結構得以跨鏈，也稱作自鏈間 (interchain) 的激子。這類激子可以存在不同高分子鏈或是長單鏈間因自體糾纏而相鄰或相交的片段，如圖 1(c) 所示。

為解釋實驗中觀察到的高分子光電性質，許多理論模型相繼提出。在本文討論中以激子的模型為主軸，此模型提供了我們在探討一開展的高分子鏈片段 (圖 1(c)，黃色部分) 的性質之基本思考架構。在開展的高分子鏈片段內 (圖 1(d))，主鏈上的幾何構形 (conformation) 變化 (如扭轉或彎曲) 或單鍵 (σ -bond) 介入交替的單雙鍵排列，因此共軛結構的連續性受到阻礙，而劃分為數個不同的發光單元 (chromophore)。每一個發光單元皆可獨立吸收或放出光子，其對應波長即隨著其共軛結構的長度 (conjugated length) 而增加，如圖 1(d) 所示。這些獨立發光單元的基本性質以及彼此之間的相互作用—「能量移轉 (energy transfer)」，為發光共軛高分子物理研究中重要的議題。

范文祥老師的研究團隊近年來致力於釐清此一基本而重要的議題，而以上所示圖例皆摘自參考文獻 1 與 2。除了上述的激子模型外，仍有許多相關的理論提出，以解釋高分子的光電性質，其或衍生自無機半導體模型，抑或基於小分子模型。然而目前的理論多立基於單鏈的假設 (以激子模型為例)，而難與傳統的系綜 (ensemble) 量測的結果進行比較。在圖 2 中我們例示了固定激發強度下，四種不同型態的分子鏈所對應的螢光強度對時間的變化⁽³⁾，其中個別分子的行為皆有所不同，並各有其獨特性，就小分子 DiI (1,1'-dioctadecyl-3,3',3'-tetramethylindocarbocyanine perchlorate) 而言，其

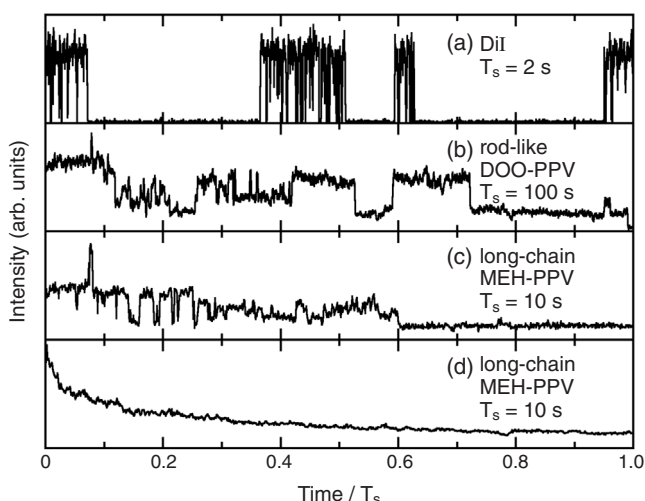


圖 2. 螢光強度變化圖。(a) 單一 DiI 分子，(b) 短鏈棒狀 DOO-PPV，(c) 與 (d) 兩種不同行為之長鏈 MEH-PPV。

波長，然後經過雙色分光鏡 (dichroic mirror, DM1) 的反射，最後經由物鏡聚焦在樣品上。樣品發射出的螢光亦經由同一物鏡收光，並可穿過雙色分光鏡 (DM1)；長波長濾片或帶通濾片 (EM) 的使用可濾除激發光，第二面透鏡再將螢光聚焦到光纖，其開口可經由二維移動平台 (XY-stage) 而調整至共焦點上。我們使用單光子計數模組 (single photon counting module, SPCM) 作為探測器，其主要目的是將光子訊號轉為電子訊號。單分子影像的整合主要是透過數據擷取卡、精密的閉迴路壓電移動平台 (closed loop piezo-electronic stage) 與 LabVIEW 軟體 (圖 4)。樣品固定於利用壓電移動的平台上，經由軟體控制依序移動至指定位置，單光子計數模組再將此位置上的光子數轉為電訊號傳至數據擷取卡，透過軟體的整合便可得到樣品影像。經過影像判斷各個分子的所在位置，再針對個別分子擷取其螢光對時間的行為，圖 4 下方例示為一單分子螢光強度在兩個不同波長範圍之變化。圖 3 中所示紅光氬一氟雷射與目鏡主要為確認聚焦點位置時使用，透過 DM2 可選擇參考光或樣品激發光。一般而言，單一高分子的激發光強度通常在約 $1 \mu\text{W}$ (1000 W/cm^2 聚焦時)，而其相對應的螢光光子量約為每秒 10^6 。因此，儘管是少量的背景光，如拉曼散射光

(Raman scattering)、濾光片或油鏡油的自發螢光、激發光的散射光與同在激發區下其他分子的螢光等，皆可能降低訊噪比。

大致來說，低光量螢光偵測的考量可分為三部分：(1) 最佳化螢光收光效率，(2) 降低其他背景光的產生與 (3) 避免可能的背景光進入收光系統。為了增加螢光的收光效率，使用高數值孔径 (numerical aperture) 值的油鏡 (NA = 1.4) 與低雜訊且高量子效率 (QE) 的光子偵測器。另一方面，為降低背景光的影響，同時從空間與光譜上著手。在空間上，共焦點上的光纖開口有效阻擋非激發區的散射光的進入，同時也限制有效激發區的大小。由於大部分的激發光 (> 90%) 並未被分子吸收，這些激發光有部份會被反射往原入射的方向，故藉由帶通濾片 (band-pass filter) 或高通濾片 (long-pass filter) 的使用，以有效降低反射的激發光與其他背景光的進入。為此，使用無限聚焦物鏡 (infinity focus objective)，以保證額外加入光路的濾片不會影響最後螢光聚焦的位置。最後透過限制激發區的範圍，以降低其他背景光的產生。

樣品面上的激發區域範圍主要由物鏡與激發波長決定，而下列公式為水平與軸向的激發範圍與波長和數值孔径值的關係。 ω_0 和 z 分別為水平方向

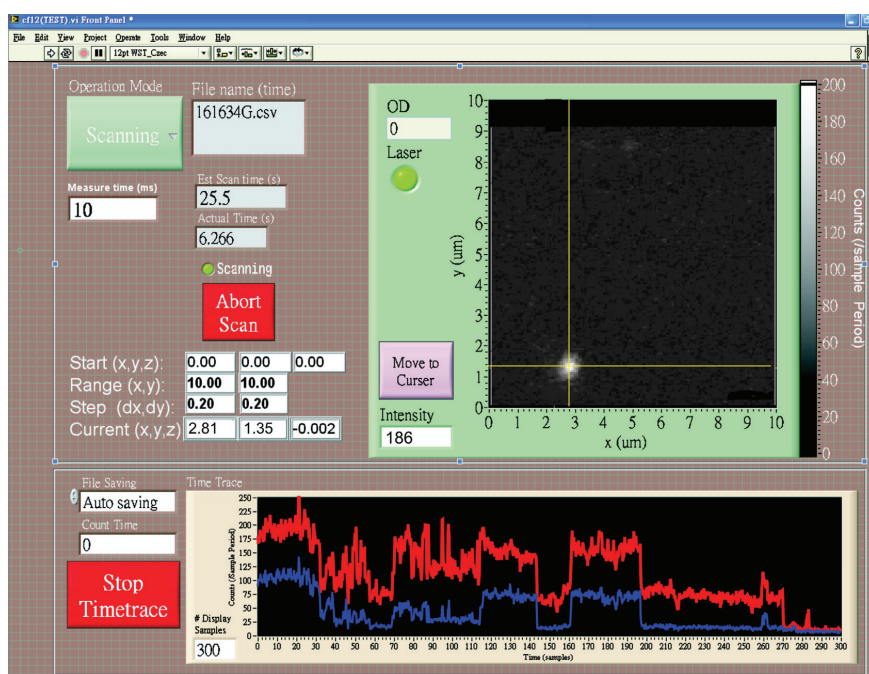


圖 4. 共焦顯微鏡影像掃描與定點光強度對時間變化之控制介面。

與軸向的空間解析度；而 λ 為激發光波長。高數值孔徑值物鏡的使用可有效降低激發區域的大小至繞射極限。下列公式分別為水平面上與軸上的繞射極限，假設入射光波長為 488 nm，油鏡的數值孔徑值為 1.4：

$$\omega_0 \approx \frac{0.61\lambda}{NA} = \frac{0.61 \times 488}{1.4} \approx 200 \text{ nm}$$
$$z \approx \frac{2\lambda\eta}{NA^2} = \frac{2 \times 488 \times 1.5}{1.4^2} \approx 750 \text{ nm}$$

值得注意的是，為達到繞射極限，使用的入射激發光需為高斯光束，即 TEM_{00} 模。為濾掉其他的模態，選用單純的單模雷射或於多模雷射光源，並在其進入顯微鏡前加入空間濾波器 (spatial filter)。針對共軛高分子的單分子實驗，將樣品製備為薄膜狀 (< 100 nm)，以降低有效激發區域，進而減少背景光的干擾。在研究共軛高分子的光物理性質的實驗裡，另一重要的考量為如何避免氧氣分子與高分子的作用，這會大大地降低其穩定性，且減少觀測時間。為避免氧氣的影響，單分子樣品需在氮氣環境下製備 (氮氣箱) 成膜，並密封於特製的樣品台 (圖 3 左下角) 上，以保持無氧的環境^(9,10)。

3. 研究主題－聚對位苯基乙烯 (PPV) 衍生共軛高分子

在眾多發光共軛高分子中，聚對位苯基乙烯 (PPV) 的衍生共軛高分子特別受到重視，此亦為范文祥博士在過去十年的研究重點，不論是高分子在溶劑中的性質或薄膜狀中各單分子的發光行為，皆為其研究標的。在所有衍生共軛高分子中，我們專注於其中最重要的兩類：MEH-PPV (圖 1(a)) 與 DOO-PPV (圖 1(b))，其受到注目的原因為在於顯示科技上的應用潛力。相對於各自的側鏈 (side-chain)，前者為對稱型，反之，後者為反對稱型。首先，著眼於短鏈且呈棒狀結構的 DOO-PPV 的光學性質，其光譜與光學性質皆較為簡單；接下來再更進一步探討長鏈高分子 MEH-PPV 的光學特性。MEH-PPV 由於其鏈長，因而有複雜且交錯的三維構型，這使得高分子自身鏈之間可產生交互作用 (intra-chain interaction)。

二、回顧－最初的實驗

范文祥博士的實驗室是於 1999 年 4 月開始進行單一共軛高分子光學性質的研究，係由加拿大籍的白小明博士 (筆者之一) 與范博士共同合作⁽¹¹⁾。當時白博士帶著甫接受乳癌治療手術的台灣籍夫人從中國返回台灣待產，范老師體諒他亟需在台的工作機會，因而安排參與單分子光譜量測 (single molecule spectroscopy) 的計畫，而第一步便是架設尚未普及的共焦顯微鏡 (confocal microscopy)。當時受限於資源不足，故最初的共焦顯微鏡是將不同儀器的個別部分拆開，並加以組裝而成。首先，將螢光顯微鏡拆除內透鏡組，加上原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 開放式迴路 (open-loop) 的微移動平台 (piezo-stage)，而單光子探測儀則用以偵測光強度。

由於使用開放式迴路的壓電微移動平台 (piezo-stage)，平台的滯後作用 (hysteresis) 造成的飄移 (drift) 增加了定位的困難度。為使雷射光點聚焦於欲偵測的單顆分子上，每次做實驗時總是需要兩人的相互配合，當時范老師便是負責即時擋住雷射入射光，而筆者 (白小明博士) 則趕緊調整移動平台的電流。以現今的角度而言，當時看似笨拙費力的實驗過程卻在筆者心中留下深刻的回憶。對於我們而言，范老師看待實驗的正面態度卻是影響我們最為深遠的！儀器與系統或許不會如願的百分之百完美，但總得試過才知道！他尊重每個人的差異，所以在實驗過程中給予我們極大的自由度，因為他相信成功的方法不只一種，重要的是，清楚地掌握自己的方向。走筆至此，我們彷彿可以再次看見老師做實驗時見到變化那種興奮的神情，這也是我們最懷念他的－那種具感染力的熱情！

三、單分子量測於短鏈共軛高分子研究

由於在一個長鏈的共軛高分子上含有數百個至數千個發光單元，因此即使做的是單分子的實驗，得到的結果也是數百數千個發光單元的「平均」行為，而非單一 (或少數個) 發光單元的行為。為降低系統的複雜度，以清楚地探討螢光高分子中發光單元的動力學行為，我們分別使用短鏈 MEH-PPV

及 DOO-PPV^(12, 13) 高分子作為樣品；每個樣品上估計含有平均 3 至 7 個發光單元。在實驗的量測上，主要使用四種技術，旋轉線偏振激發下光強度對時間變化、光譜位移係數計量，以及螢光半衰期量測 (fluorescence lifetime) 與光子相干實驗 (correlation spectroscopy)。在旋轉線偏振激發光下，光強度對於時間變化可以反映出高分子的構形；而雙埠偵測數據用以計算光譜位移係數隨時間的變化，則可偵測高分子鏈上發光單元之間的能量移轉情況⁽¹³⁾。螢光半衰期的量測亦與發光子能量態相關；再者，由光子相干實驗可以計算單顆分子中獨立發光子的數目，且發光單元間是否有發生能量的移轉也可反映此測量的結果。以下將一一介紹各實驗方法與其對應的物理意義。

螢光發光子可近似為一個理想的吸收偶極 (absorption dipole)；當使用線偏振光去激發樣品時，樣品 (吸收偶極) 吸收激發光的機率正比於 $\cos^2\theta$ ，其中 θ 為線偏振光的偏振方向與吸收偶極的夾角。在共軛高分子中，一個共軛長度 (conjugated length) 的區域就是一個吸收偶極，因此吸收的方向是沿著高分子骨幹 (back bone) 的方向。透過研究吸收偶極方向的分布情況，可一窺高分子的構形，主要是利用偏振方向隨時間緩慢旋轉的線偏振光。先將線偏振連續波 (CW) 雷射光通過一個線偏振片，以確定其線偏振方向，然後導入一電光調制器 (E-O modulator)，其偏振方向與光電調制器主軸夾 45 度。最後再讓雷射光通過一個快軸方向與偏振片主軸方向相同四分之一波片，其所對應的 Jones matrices 為：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

其中， Δ 為可由光電調制器調製的相位差。當頻率為 $2\pi\omega$ 的適當振幅的鋸齒波訊號被加到光電調制器中，則可以在兩個互相垂直的偏振方向產生 180 度的相位差，最後可得到雷射電場的 Jones matrices：

$$\begin{bmatrix} \cos \omega t \\ \sin \omega t \end{bmatrix}$$

光的偏振方向在電光調制器的週期內會在 0 到 π 之間被調制。對於棒狀構形的高分子，在其上的吸收偶極都是沿著同一個方向排列，當偏振方向與高分子的骨幹方向平行時，則吸收機率最大。反之，若偏振方向與高分子骨幹方向垂直，則吸收機率為零，因此我們預期會看到百分之百的調制螢光⁽¹⁾。圖 6(a) 為一個螢光高分子在旋轉的線偏振光激發下螢光強度隨時間變化的情況。由圖可知，此螢光高分子雖然在第一秒前後有不同的發光強度，但在旋轉線偏振光的激發下，其強度調制深度 (modulation depth) 接近百分之百，故推測此螢光高分子的構形為一直線。

為了觀測高分子光譜隨著時間變化的情況，可以在螢光輸出埠裝置一個雙色鏡，使得螢光光譜中大於中心波長的波段會穿透，而低於中心波長的波段則會反射。利用兩個 APD (avalanche photodiode) 同時量測穿透與反射的螢光強度，然後計算光譜位移係數⁽²⁾，

$$s = \frac{I_{\text{穿透}} - I_{\text{反射}}}{I_{\text{穿透}} + I_{\text{反射}}}$$

則可得到光譜隨時間改變的情況。由於螢光是來自數個激子 (excitons)，而每個激子都有不同的光譜，所以當激子數目改變時，整個螢光光譜亦隨之而改變。因此光譜位移係數的分析可反映高分子中激子間能量傳遞的情況。圖 6(b) 上圖為雙埠分別量測的螢光強度隨時間改變，圖 6(b) 下圖為其對應的光譜位移係數隨時間改變，此為一高分子光譜藍移的過程。

獨立發光子 (emitter) 的數目測量是透過記錄任一對螢光光子間的時間差而達成，此又稱為反聚束 (anti-bunching) 實驗⁽²⁾。實驗上我們使用脈衝間隔遠大於螢光半衰期的脈衝雷射來激發樣品，以增加訊噪比。線偏振雷射光通過一個操作在四分之一波片的 Soleil-Babinet 補償器而變成圓偏振光，以確保樣品上不同方向的吸收偶極被激發的機率相同。在共焦式螢光光譜儀的螢光出口放置一 50/50 的分光鏡，讓穿透的和反射的光分別進入兩個不同的 APD 上。而時間相關單光子計數卡 (time-correlated single-photon counting, TCSPC) 則用以量測兩個

APD 偵測到的光子之時間間隔，將所有得到的時間間隔做成統計圖，便得到光子間的相干性。脈衝雷射的使用使得所量測到的時間間隔皆分布在脈衝間隔的整數倍附近。

對於單一發光子來說，在螢光半衰期之內，接連發射兩個光子的機率幾近於零，亦即一個發光子無法同時發射出兩顆光子：當一個光子被發射以後，發光子必須重新被激發，並且在激發態停留一個生命期的時間才會再發出另一個光子。因此在時間間隔為零的位置將沒有數值 (或是很小的數值)。同理，若系統中有兩個、三個或四個發光子，則在時間間隔為零所得到的數值和其他時間間隔為脈衝間隔的整數倍所得到的值之比值分別為 $1/2$ 、 $2/3$ 及 $3/4$ 。圖 7(b) 為 33 個單一短鏈螢光高分子的時間間隔統計圖 (histogram of inter-photon time) 之累加，在一個短鏈螢光高分子中，估計約有 3-4 個發光單元。然而從圖 7(c) 的結果可看出，大部分短鏈螢光高分子只有一個發光子，可見短鏈螢光高分子中激子間的能量移轉非常有效率，能量高的激子可把能量傳到能量最低的發光單元來發光，因此在任何時刻都只有一個能量最低的發光子在發光。

另外，發光子的能量態也表現在螢光半衰期的變化上。根據激子模型理論，發光單元的共軛長度越長，其激發態能量就越低，而螢光半衰期就越短。分子螢光半衰期的量測同樣使用脈衝雷射，並在雷射到達樣品之前，讓雷射光先通過一分光鏡，

使部分的雷射光打在一個矽光偵測器上，以當作參考訊號 (圖 7(a))。同時以時間相關單光子計數卡記錄 APD 所量測的光子訊號與參考訊號的時間間隔，並將這些時間間隔作成統計圖，即為螢光衰變曲線 (fluorescence decay curve)。圖 7(c) 為一個單一螢光高分子的螢光強度以及螢光半衰期隨時間改變的情況，由圖可知，當螢光強度減弱時，螢光半衰期反而隨之變長。這是由於原先為能量較低的發光子在發光光老化後轉而由能量較高的發光子發光，螢光半衰期也因此增加。

上述為實驗分析方法的介紹，以短鏈高分子的行為為例，接下來則是對於更複雜的長鏈高分子的觀察結果與討論。

四、自鏈間之交互作用—長鏈共軛高分子

1. MEH-PPV 的能量轉移

由前述討論可知，短鏈共軛高分子之光強度對時間變化 (fluorescence time trace) 的特徵，其含有數個分離的強度 (如圖 2(b))，其數目與該分子發光單元的數目相當。經由旋轉激發光的偏振方向，觀察螢光強度所受到的調變，得知短鏈共軛高分子主要為棒狀結構，或一些由四面體型的缺陷所造成的彎折結構；在這類系統中激子間的能量移轉效率會變低。

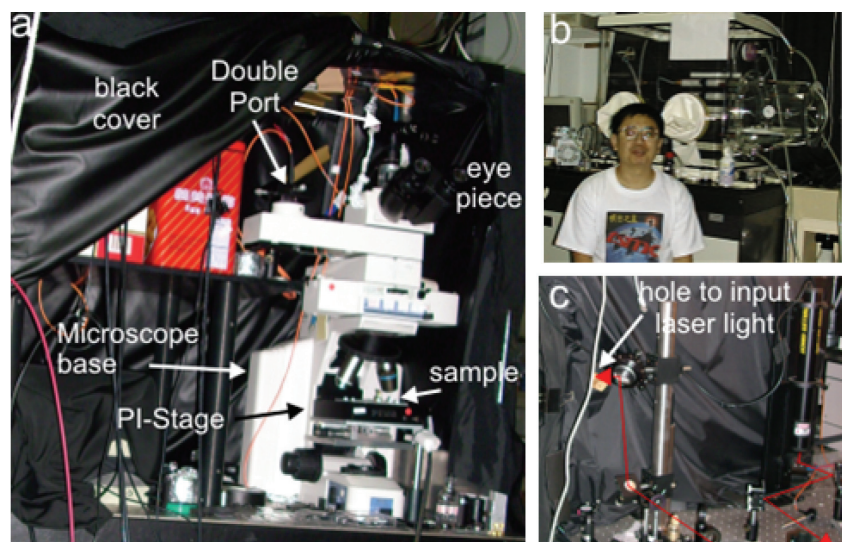


圖 5. (a) 共焦顯微系統之照片，(b) 范文祥博士於氮氣箱前，(c) 光路設計。

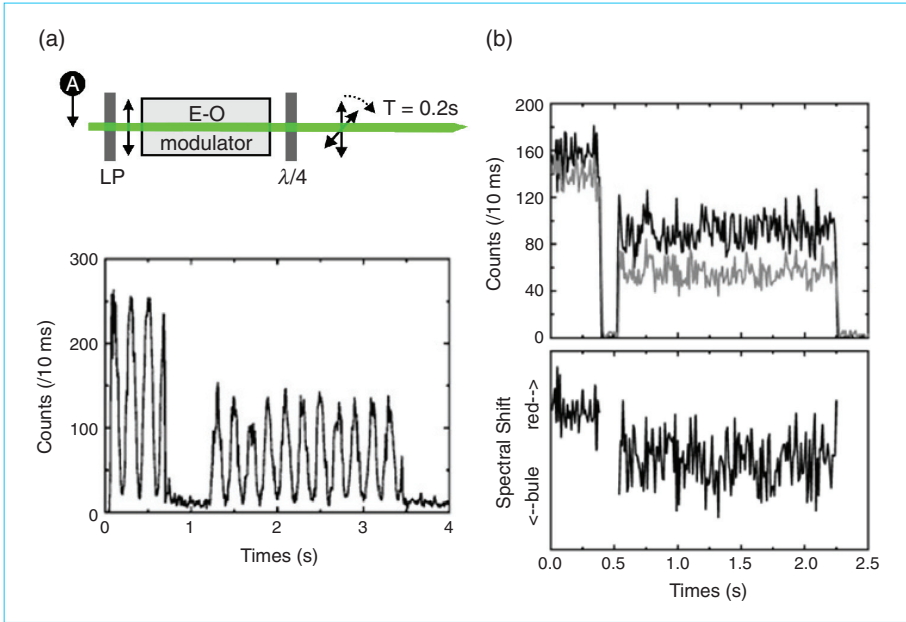


圖 6.
(a) 旋轉線偏振激發下光強度對時間變化與測量系統示意圖，(b) 螢光強度隨時間改變與其對應的光譜位移係數。

然而對於長鏈的共軛高分子，螢光強度對時間變化行為就變得較為複雜，主要可分為光強度陡跳(圖 2(c))和光強度緩降(圖 2(d))兩種行為，但多數情形是兩種行為的疊加。就單一分子而言，即便是同一批製備的樣品，這兩種行為的相對比例，仍可能因個別分子所處的環境不同而有顯著的差異。長鏈 DOO-PPV 單分子與時間無關的偏振光譜結果指出：分子的吸收電偶顯現出相當程度的排列，意味

著長鏈分子既非棒狀或環狀，亦非球狀。而時間相依的偏振光譜則顯示出分子內產生光強度陡跳的區域，其吸收電偶分布的均向性明顯高於產生光強度緩降的吸收電偶之分布。這項結果表示，在單一分子的構形同時存在延展和核心區域(圖 8(a))。其中延展區包含高度非均向性分布的吸收電偶(absorption dipole)，以及為數較多的發光單元；而在核心區，雖然吸收電偶仍然呈現某種程度的規律

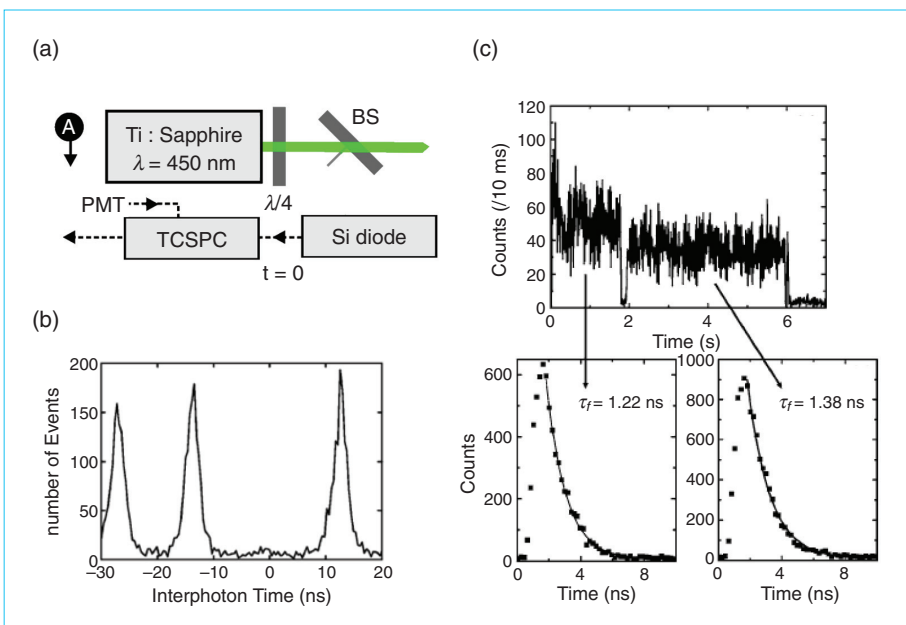


圖 7.
(a) 螢光半衰期測量系統示意圖，A 為雷射激發光；(b) 單一短鏈螢光高分子的時間間隔統計圖；(c) 單分子光強度對時間的變化及其對應的螢光半衰期。

排列，但它分布的均向性相對而言是比較高的。在核心區域中因發光單元堆疊較緊密，高效率的三維能量移轉將能量從眾多的吸收端傳遞到少數幾個能斗 (energy funnel) 底部的發射端。再者，單一分子其核心區與延展區大小的相對比值受到該分子所處環境極大的影響；即便為同一批製備的長鏈樣品，不同分子的比值亦不盡相同。

溶液的極性亦會影響單一共軛高分子的構形。例如 MEH-PPV 在非極性的 toluene 溶液中，分子為高摺疊的構形；而在極性的 chloroform 溶液中，其構形便較為延展。因此不同極性的溶液可製備不同單分子構形的樣品。高摺疊構形的分子中，可由數以百計的吸收端獲得的能量，並在未發光之前便迅速地移轉少數幾個能量的低點。同短鏈高分子的實驗分析分法，可得知此長鏈高分子的能景圖貌 (energy landscape)，其與共軛長度分布以及共軛片段排列高度相關。其次，能斗是造成螢光共軛聚合分子在光老化過程中發生光強度陡降的主因，而這些能斗相對於共軛長度的不同，則呈現「寬」分布而非「深」分布 (圖 8(b))。實驗結果顯示，製備樣品所使用溶液的極性會影響長鏈分子的位能景圖貌和光物理行為，但其並非唯一原因。再者，光譜藍移並不必然伴隨能斗的抑制，這也暗示了在單一聚合分子內存在多個無交互作用、能量分布相當的核心區域，這個觀察亦與 DOO-PPV 所得的結論一致 (圖 8(a))。

五、結語—PPV 共軛高分子的構形與能景圖像

根據實驗結果，對於共軛高分子的能量移轉與構形、鏈長和周圍環境 (主要是溶液) 極性間的關係，可以由圖 8 得到一個概略的圖像。實際上為複雜的三維情況藉由一維的簡單示意圖呈現其背後的光物理機制。對於極短鏈的共軛高分子內含一至兩個發光單元，各自獨立吸收或發光，呈現其螢光亮暗閃爍的行為，而且光暗時為全暗的狀態，光強度為零，如圖 2(a) 所示。當分子的單元逐漸增多，形成短鏈的分子時，其幾何結構形式呈現棒狀，分子上的缺陷亦會使分子彎折。發光單元的數目約在五

至七個左右，各發光單元間的一維能量移轉效率很低，且其螢光呈強弱閃爍的行為，因為所有發光單元同時暗滅的機率很低，光強度只有階梯狀強弱的變化，如圖 8(b) 所示；此時分子的能景圖像約如圖 8(b) 左側藍色區域所示。隨著分子鏈繼續增長時，多次彎折的構形逐漸形成捲曲狀，在分子鏈密集重疊的核心區域，發光單元間可進行效率較高的三維能量移轉，使能量移轉到能斗。而在非密集重疊的延展區，各發光單元間的行為與短鏈的情形相似。這樣的構形使得長鏈分子的螢光在光老化的過程中，顯現出光強度陡跳 (核心區的能斗被螢光抑制) 和緩降 (延展區的單一發光區被螢光抑制) 疊加的行為。長鏈分子的一維能景示意圖，沿著分子鏈由外圍的延展區穿過核心區延伸到另一延展區 (如圖 8(a) 中黃色虛線所示，即是圖 8(b) 所呈現樣貌。

高分子中的能量移轉不僅在研究聚合分子的領域中是一項重要的課題，其在生物分子的研究中，如蛋白質的研究等也有著重要的意義。共軛高分子因其自發螢光的優點，可提供一理想的模型系統以簡化討論；且其亦可被製備成不同鏈長和構形，以利於從事對照實驗。

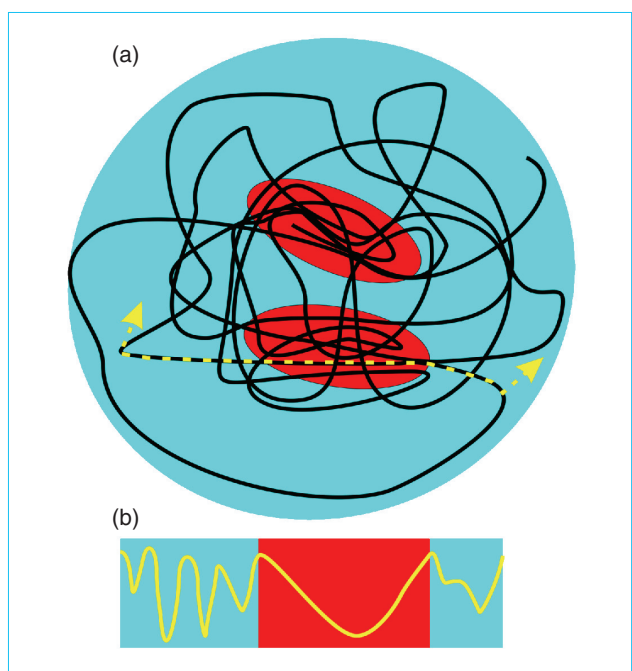


圖 8. (a) 長鏈高分子構形示意圖，紅色部分為能量轉移效率高的區域；(b) 對應之能斗示意圖。

參考文獻

1. J. H. Hsu, J. D. White, W. S. Fann, S. C. Yang, G. Y. Pern, and S. A. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **338**, 263 (2001).
 2. K. D. Weston, M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Muller, D. P. Herten, and M. Sauer, *Anal. Chem.*, **74**, 5342 (2002).
 3. J. J. Liang, J. D. White, Y. C. Chen, C. F. Wang, J. C. Hsiang, T. S. Lim, W. Y. Sun, J. H. Hsu, C. P. Hsu, M. Hayashi, W. S. Fann, K. Y. Peng, and S. A. Cheng, *Phys. Rev. B*, **74**, 085209 (2006).
 4. D. Hu, J. Yu, and P. F. Barbara, *Science*, **289**, 1327 (2000).
 5. Y. F. Huang, C. W. Chang, D. M. Smilgies, U. S. Jeng, A. R. Inigo, J. D. White, K. C. Li, T. S. Lim, T. D. Li, H. Y. Chen, S. A. Chen, W. C. Chen, and W. S. Fann, *Advanced Materials*, **21**, 1 (2009).
 6. C. C. Chang, A. R. Inigo, W. Fann, J. D. White, Y. S. Huang, U. S. Jeng, H. S. Sheu, K. Y. Peng, and S. A. Chen, *Advanced Materials*, **17**, 1835 (2005).
 7. A. R. Inigo, C. C. Chang, K. C. Lee, C. F. L. C. W. C. T. S. L. S. H. C. Y.-F. Huang, *Advanced Functional Materials*, **17**, 2902 (2007).
 8. J. D. White, A. V. Zvyagin, and M. Ohtsu, *Opt. Lett.*, **22**, 955 (1997).
 9. J. H. Hsu, J. D. White, C. F. Wang, Y. C. Chen, R. C. Hsiang, S. C. Su, W. Y. Sun, and W. S. Fann, *Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei)*, **49**, 669 (2002).
 10. W. Y. Sun, J. D. White, S. C. Su, J. H. Hsu, T. S. Lim, and W. S. Fann, *J. Lumin.*, **98**, 45 (2002).
 11. J. H. Hsu, J. D. White, S.-C. Yang, and W. S. Fann, *J. Chem. Phys.*, **114**, 3848 (2001).
 12. J. C. Hsiang, T. S. Lim, J. D. White, J. H. Hsu, Y. L. Fan, K. F. Lin, and W. S. Fann, *Phys. Rev. B*, **75**, 165204 (2007).
 13. J. D. White, C. F. Wang, T. S. Lim, J. H. Hsu, S. C. Yang, W. S. Fann, K. Y. Peng, and S. A. Chen, *Phys. Rev. B*, **67**, 035202 (2003).
-
- 楊禮綾小姐為國立台灣大學物理博士，現任中央研究院物理研究所與生物化學研究所博士後研究員。
 - 陳信良先生為國立台灣大學物理博士，現任中央研究院生物化學研究所博士後研究員。
 - 袁勁揚先生現為元智大學電機工程學系碩士班學生。
 - 林宗欣先生為國立成功大學物理博士，現任東海大學物理學系助理教授。
- 黃一芳先生為國立中山大學材料與光電科學博士，現任國立成功大學材料科學及工程學系博士後研究員。
 - 梁君致先生為德國維爾茲堡物理博士，現任輔仁大學物理學系助理教授。
 - 白小明先生為加拿大麥克曼絲特大學物理博士，現任元智大學電機工程學系副教授。
 - Li-Ling Yang received her Ph.D. in physics from National Taiwan University. She is currently a postdoctoral fellow in the Institutes of Physics and Biological Chemistry at Academia Sinica.
 - Hsin-Liang Chen received his Ph.D. in physics from National Taiwan University. He is currently a postdoctoral fellow in the Institute of Biological Chemistry at Academia Sinica.
 - Ching-Yang Yuan is currently a M.S. student in the Department of Electrical Engineering at Yuan Ze University.
 - Tsong-Shin Lim received his Ph.D. in physics from National Chen Kung University. He is currently an assistant professor in the Department of Physics at Dong-Hie University.
 - Yi-Fang Huang received his Ph.D. in materials and optoelectronic science from National Sun Yat-sen University. He is currently a postdoctoral fellow in the Department of Materials Science and Engineering at National Cheng-Kung University.
 - Jun-Jih Liang received his Ph.D. in physics from Physikalisches Institut der Universität Würzburg, Germany. He is currently an assistant professor in the Department of Physics at Fu Jen University.
 - Jonathon David White received his Ph.D. in physics from McMaster University, Hamilton, Canada. He is currently an associate professor in the Department of Electrical Engineering at Yuan Ze University.