

## (一) 計畫中文摘要

本計畫主要將透過改變有機共軛發光高分子的溫度和對其施加壓力兩種方式，有系統地調制其分子間或分子內部原子的交互作用，探討有機材料本身的結構對其電子特性的影響。

共軛發光高分子的光、電物理性質由其主鏈上之非定域 (delocalized) 的 $\pi$ 電子結構所主宰。根據量子化學的計算，分子間的交互作用對共軛發光高分子的光電特性有很大的影響，而由有機材料製成的薄膜的特性也會受影響，進而影響有機光電元件的品質。因此有機材料本身的結構究竟會如何影響其電子特性在有機光電元件的製造上相當重要。

材料本身的結構直接決定了其分子間或分子內部原子的交互作用。一般而言，改變這些交互作用最直接的方法便是改變材料的化學結構；但如此的改變在發光高分子上是不容易的，而且很有可能會破壞材料，使得它不再具有發光的特性。利用金鋼石壓力砧 (diamond anvil cell) 對發光高分子加均方壓 (hydrostatic pressure)，既不需改變材料的化學結構，又可有效地改變其分子形狀進而影響分子間或分子內部原子的交互作用及其電子特性，為一個方便又可信賴的系統式研究。

在常溫下，因為原子震動而產生的擾動雜訊常會干擾材料的微弱光學訊號的測量，使得訊號分析更加困難。本計畫所測量的是很少量在高壓下的樣品，所產生的光學訊號本來就很微弱，藉由降低樣品的溫度，希望可以有效地降低背景雜訊，使微弱的光譜訊號更清晰。

本計畫將藉著施壓於發光高分子和改變樣品溫度這兩種方式，以改變材料本身之分子或原子間的距離，調整其高分子鏈的結構與電子特性，因而產生新的基態 (ground state) 或相變。本計畫將藉由研究發光高分子的各種光學特性，包括吸收光譜 (absorption spectrum)、螢光光譜 (photoluminescence spectrum)、特別是光致吸收光譜 (photo-induced absorption spectrum) 和拉曼散射 (Raman scattering)，在不同溫度和壓力下的變化，以探討材料本身的結構對其電子特性的影響。

## (二) 計畫英文摘要

In this proposal, we are going to systematically tune the inter- and intra-molecular interactions of conjugated luminescent polymers by changing the temperature and applying the pressure. From this work, we would like to investigate the effect of the structure of organic materials to their electronic properties.

Conjugated luminescent polymers are characterized by highly delocalized  $\pi$ -electronic structure along the polymer backbone. Quantum-chemical calculations have shown that inter-molecular interactions strongly affect the electronic and optical properties of conjugated polymer, as well as the organic thin film quality. Thus, the performance of the opto-electronic devices made by these materials will also depend on it. How the material structure changes the electronic properties of organic materials is truly important on making organic opto-electronic devices.

The inter- and intra-molecular interactions are determined by the structure of materials. In general, changing in chemical structure of a material could result in changing its inter- and intra-molecular interactions. However, it is difficult to modify the chemical structure of a luminescent polymer. Besides, the modification in structure is very possible to destroy the polymer and make it no longer luminescent. The application of hydrostatic pressure in a diamond anvil cell is an efficient way to modify the polymer structure without changing their chemical structure. Applying pressure can tune the inter- and intra-chain interactions and provides a convenient and reliable way of systemically study.

At room temperature, the interference of the perturbation noise due to the vibrations of the atoms would make the observation of the weak optical signal very difficult. In this proposal, the origin optical signal from the tiny amount sample in a diamond anvil cell is very weak. By decreasing the temperature of the sample, we hope to low the background noise in order to get a very clear optical signal.

In this proposal we plan to introduce the pressure to luminescent polymers and to change its temperature in order to change the distances between the polymer chains, and therefore to tune the structural and electronic properties, which can lead to new ground states and/or structural phase transitions. We plan to study the optical properties, such as absorption spectrum, photoluminescence spectrum, especially photo-induced absorption spectrum, and Raman scattering, of luminescent polymers under various temperatures and pressures to discover the effect of the structures of polymers to their electronic properties.

### (三) 報告內容

#### 前言

測量凝態物質的光譜已被承認是對探測凝態物質的電子能態結構和晶格特性的一種有效的方法；對於研究凝態物質的物理特性及結構而言，壓力是一個重要的變數，藉著施壓於物質，材料本身之分子或原子間的距離得以改變，進而影響其分子或原子間的交互作用，因而產生新的基態 (ground state) 或相變。因為金剛石的透明性及堅硬度，使金鋼石壓力砧 (diamond anvil cell) 成為對樣品加壓並測量樣品的光學特性一個有力的工具。

在常溫下，所有原子皆因有熱能的緣故而產生震動，因而有聲子的震動頻率，因此而產生的擾動雜訊常會干擾材料的微弱光學訊號的測量，使得訊號分析更加困難。本計畫所測量的是很少量在高壓下的樣品，所產生的光學訊號本來就很微弱，藉由降低樣品的溫度，可以有效地降低背景雜訊[1][2]，使微弱的光譜訊號更清晰。

#### 研究目的

共軛發光高分子的光、電物理性質由其主鏈上之非定域 (delocalized) 的 $\pi$ 電子結構所主宰 [3]。根據量子化學的計算，分子間的交互作用對共軛高分子的光電特性有很大的影響 [4][5]。本計畫預期透過測量發光高分子在低溫和高壓下的各種光學特性，研究分子結構對其光學特性的影響，以期對分子間或分子內的交互作用如何影響發光高分子的電子特性有更多的了解，進而對有機光電元件的製作有所助益。

#### 研究方法

本計畫的主要內容是藉由研究發光高分子的各種光學特性，包括光吸收光譜 (absorption spectrum)、螢光光譜 (photoluminescence spectrum)、特別是光致吸收光譜 (photo-induced absorption spectrum) 和拉曼散射 (Raman scattering) 光譜在不同溫度和壓力下的變化，以探討材料本身的結構對其電子特性的影響。藉著金鋼石壓力砧可均勻施壓於發光高分子 (luminescent polymer) 上，在不需改變材料本身的化學構造的情況下改變材料分子或原子間的距離，以調整高分子鏈與鏈之間的交互作用，進而影響其電子特性；並且當壓力被釋放後，材料本身即可恢復其原狀態，使我們可以重覆使用同一材料於不同的實驗，方便我們對材料作有系統的研究。

本計畫與先前計畫的最大不同點為在此計畫中，我們計畫在壓力之外增加溫度這個變數。根據之前的研究發現，在測量拉曼光譜時，樣品本身散射出來的螢光會形成高背景訊號，而干擾或覆蓋拉曼光譜，使得頻率較高的拉曼光譜訊號難以分辨，雖然使用波長較長的激發光源降低激發的螢光背景，但由於對樣品施加

壓力而導致拉曼光譜產生紅位移的結果，因此仍有部分的拉曼光譜訊號被樣品所發出的螢光覆蓋而無法觀察其行為。我們希望藉由降低樣品的溫度，以降低背景雜訊，使微弱的拉曼光譜訊號更清晰。另外，因光致吸收光譜本身的強度遠較螢光小約  $10^3$  到  $10^5$  個數量級，在測量上原本就不容易；又是取自小體積的樣品，因此更是困難，除了使用放大率較大的鎖相放大器 (lock-in amplifier)、及低雜訊的偵測器並用較長的訊號收集時間外，降低樣品溫度以減少雜訊的干擾[6]才是最有效的方法。故在本計畫中除了可以利用溫度的變化做為改變樣品結構的另一個方法外，也希望能透過降低溫度的方式降低雜訊，以得到清晰的各種光譜。

本計畫除繼續上一年的研究外，希望建立能測量在不同壓力及不同溫度下的有機發光高分子的各種光譜，分析所有實驗數據，利用本系原有的計算系統預測發光高分子在高壓下的特性，與實驗對照，以了解有機發光高分子的結構對其光學特性的影響。

### 結果與討論

由於經費的限制，本實驗室於計畫執行期間只購買了低溫系統所需之乾式幫浦；承蒙本校之補助，終於於日前將低溫系統之主要設備備齊。截至目前為止，已於本實驗室內架設好一組可以測量樣品在低溫下的螢光光譜和拉曼散射光譜的系統，現在正在進行在不同的壓力及溫度下的有機發光高分子的光譜之研究，以觀測樣品結構對其光學特性的影響，預計在六個月內會有完整的結果。屆時將再和本實驗室先前之已完成的資料對照，希望能有更具體的結論。

### Reference

- [1]. S. Guha, W. Graupner, R. Resel, M. Chandrasekhar, H.R. Chandrasekhar, R. Glaser, G. Leising, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3625 (1999).
- [2]. S. Guha, W. Graupner, R. Resel, M. Chandrasekhar, H.R. Chandrasekhar, R. Glaser, and G. Leising, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6203 (2001).
- [3]. R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, 1955.
- [4]. N.S. Sariciftci, *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model*, World Scientific, Singapore, 1996.
- [5]. J. Cornil, A.J. Heeger, and J.L. Bredas, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 463 (1997).
- [6]. B.A. Rockwell, *Pressure Effects on Strained-Layer Heterojunctions*, Ph.D. Dissertation, University of Missouri – Columbia (UMC), 1991.

#### (四) 計畫成果自評

本計畫原本預計用三年的時間來執行，預期在三年內建立一套高解析度的光譜測量系統；但由於貴單位只核定一年之經費，且金額不足以負擔整套低溫系統，以致影響低溫系統的架設進度。本計畫之實際進度已於“報告內容”部分詳細敘述。本人認為至目前為止，本計畫之研究內容與原計畫相符合；但由於經費的限制，再加上本人懷孕生產，故進度稍有落後，目前只能夠測量樣品分別在低溫或不同壓力下的螢光光譜和拉曼散射光譜，尚無論文發表。本人希望能在短期內能完成在不同壓力及不同溫度下的有機發光高分子的螢光和拉曼光譜的測量，並發表論文，了解有機發光高分子的結構對其光學特性的影響。