

2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030021

參展科別 化學

作品名稱 五苯萘衍生物的多重螢光響應行為

得獎獎項 大會獎 一等獎
美國 ISEF 正選代表

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 楊吉水、吳淑芳

作者姓名 吳亭羲、李綦尹

關鍵詞 五苯萘衍生物、螢光、刺激響應

作者簡介



大家好，我們是北一女中科學班的吳亭羲、李蓁尹。我們從小就喜歡科學，因緣際會下進入了科學班就讀，並開始了我們的專題研究。這次有幸能站上國際科展的舞台，都要感謝辛苦的指導教授、老師與學長。謝謝您們指導我們進行研究，在我們遇到困難時給予幫助和鼓勵，使我們能在高中留下美好的回憶。

摘要

本研究探討兩種五苯基氟鏈取代衍生物(簡稱 F_5 及 F_9)的刺激響應之特性及應用。 F_5 及 F_9 化合物粉末受到外力研磨以及蒸氣薰致時會產生力致螢光變色(Mechanochromism)及薰致螢光變色(Vapochromism)反應，我們選擇使用 F_5 ，利用放光光譜及 PXRD 對這兩種反應的機制進行探討。

再者，我們利用揮發法把 F_5 及 F_9 粉末製成晶體，以螢光顯微鏡照射 340 – 390nm 的紫外光，觀察 F_5 及 F_9 晶體的光致機械螢光變色(Photomechanofluorochromism)及 F_9 晶體的光機械運動(Photomechanical effect)，並利用放光光譜對其機制進行研究。

另外，我們將 F_5 粉末長時間照射紫外光製備光二聚體(Photodimer)，接著透過加熱使光二聚體熱回復回單體。再利用 NMR 測得各加熱時間下光二聚體與單體的比例，並由此推算出光二聚體熱回復性的反應速率常數。

此外，我們將 F_5 混摻 PEDOT:PSS，用 drop-casting 製成薄膜，觀察螢光變化，並討論其機制。

最後，我們結合力致螢光變色、薰致螢光變色和光致機械螢光變色，應用於多彩螢光繪圖。

Abstract

This study investigates the stimuli-responsive behaviours (Mechanochromism, Vapochromism, Photomechanofluorochromism, the Photomechanical effect, thermal reversibility of photodimers, the fluorescence red-shifted effect of F_5 under polymer confinement) of fluoro-substituted pentaptycene derivatives (abbreviated as F_5 and F_9). When induced with force or fumed with organic vapour, F_5 and F_9 display the properties of Mechanochromism and Vapochromism. We discussed the mechanisms and interactions of these two properties in depth using the emission spectra and PXRD.

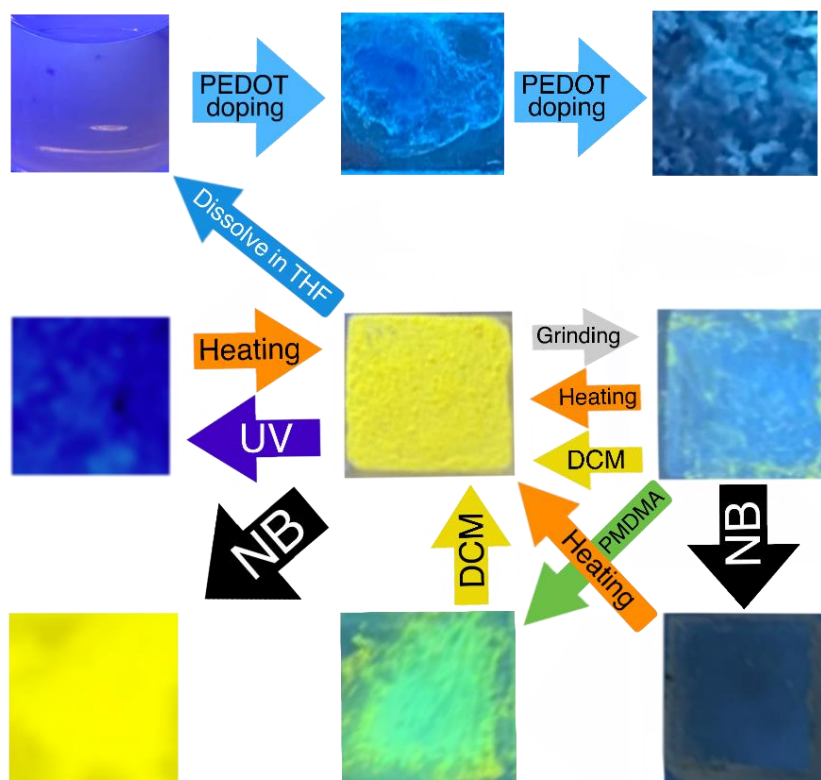
In addition, we prepared crystals of F_5 and F_9 via the slow evaporation method. We observed the changes of F_5 and F_9 crystals in Photomechanofluorochromism and the photomechanical bending of F_9 crystals under UV irradiation. We then discussed the mechanisms of what we have observed using the emission spectra.

We also prepared F_5 Photodimers by prolonged UV irradiation. We heated the Photodimers while

timing, so that the Photodimers could thermally dissociate into monomers. By using the NMR spectroscopy, we figured out the percentage of Photodimers and monomers after specific heating periods, allowing us to calculate the reaction rate constant of the thermal reversing reaction of F₅ Photodimers.

Furthermore, we doped F₅ with PEDOT: PSS in tetrahydrofuran solution, after which we created a thin film on a 1x1 quartz plate via drop-casting.

Last but not least, we created multi-color drawings by applying the properties of Mechanochromism, Vapochromism, and Photomechanofluorochromism.



壹、前言

一、研究動機

近年出現了多種新型的智能材料，其受外界刺激會改變原本分子間作用力，進而促使結構排列改變，且此變化為可逆的。新型智能材料的響應有力致螢光變色（受機械外力而導致螢光變色）、薰致螢光變色（薰蒸氣導致螢光變色）。擁有此兩種特性的材料受外力作用或不同有機蒸氣薰致後，放螢光的強度與波長會改變，造成單一化合物可放出多種不同的螢光顏色。

另外，一些智能材料在紫外光的激發下會產生光二聚化反應，所產生的光二聚體會擠壓鄰近尚未反應的分子，使得未反應的分子-分子間距離改變，進而使螢光的顏色改變，稱為光致機械螢光變色；還有些智能材料在受紫外光激發後，也會因照光使晶體產生機械運動，出現肉眼可見的形變，稱為光機械運動。我們可以用光子操控目標分子，不需實質接觸，且不影響系統其他非目標分子，有此特性的目標分子在材料科學上應用廣泛。

擁有上述四種特性（力致螢光變色，薰致螢光變色、光致機械螢光變色、光機械運動）之智能分子非常少見，五苯萸氟鏈取代衍生物含括這四項特色，而且其剛性以及結構穩定性是很好的材料，可運用於傳感器，顯示器，安全打印和數據儲存設備等多種器材。

因此，本研究希望能深入了解五苯萸氟鏈取代衍生物之上述四種特性，也研究其光二聚體的熱回復性及其他螢光響應特性，並探討其應用。

二、研究目的

F_5 及 F_9 為兩個結構極為類似的化合物，在力致螢光變色、薰致螢光變色、光致機械螢光變色、光二聚體熱回復性方面展現相似的特性，但是 F_9 的合成所需經費多於 F_5 ，因此以上三者的探討，我們僅以 F_5 作為研究對象。而在光機械運動的方面，由於 F_9 粉末較容易養出細長針狀的晶體，因此較適合用來研究光機械運動的特性。所以本研究中，我們以 F_5 研究力致螢光變色、薰致螢光變色、及光二聚體的熱回復性，以 F_5 及 F_9 研究光致機械螢光變色的特性，以 F_9 研究光機械運動的特性。

本研究的研究目的分為以下八點：

（一）探討 F_5 粉末的力致螢光變色之特性

1. 觀察 F₅ 粉末的力致螢光變色的變色途徑
2. 利用放光光譜及 PXRD 了解 F₅ 受鐵刮杓研磨後，為何會產生力致螢光變色現象，及變色過程中分子間作用力與排列的變化

(二) 探討 F₅ 粉末的薰致螢光變色之特性

1. 觀察 F₅ 粉末的薰致螢光變色的變色途徑
2. 利用放光光譜及 PXRD 了解 F₅ 受鐵刮杓研磨後，為何會產生薰致螢光變色現象，及變色過程中分子間作用力與排列的變化

(三) 結合 F₅ 粉末的力致螢光變色及薰致螢光變色之特性，使粉末產生變色循環

(四) 在螢光顯微鏡下觀察(F₅、F₉)晶體的光致機械螢光變色特性

1. 觀察 F₅、F₉ 的光致機械螢光變色的變色途徑
2. 利用放光光譜了解 F₅、F₉ 照紫外光後為何會產生光致機械螢光變色現象，及變色過程中分子間作用力與排列的變化

(五) 在螢光顯微鏡下觀察 F₉ 晶體的光機械運動

1. 了解 F₉ 細長晶體照紫外光後為何會產生光機械運動現象
2. 量測單位時間內晶體彎曲角度，繪出照光時間與晶體彎曲角度的關係圖
3. 觀察單一晶體彎曲現象是否具有重複性

(六) 研究 F₅ 分子照紫外光後所形成的光二聚體

1. 了解單體照紫外光反應成光二聚體及其經加熱轉換回單體的正逆反應原理
2. 利用 NMR 測量不同的加熱時間下所剩光二聚體的比例，找出二者的關係
3. 利用此關係推算光二聚體熱回復性的反應速率常數

(七) 探討 F₅ 摻雜聚合物的螢光響應特性

1. 觀察溶液中 F₅ 摻雜 PEDOT:PSS 後放光的變化
2. 利用光譜了解 F₅ 摻雜聚合物後的放光變色原因與分子間의 交互作用變化
3. 利用光譜了解摻雜聚合物之 F₅ 照紫外光後的螢光響應原理

(八) 以力致螢光變色、薰致螢光變色、及光致機械螢光變色的特性，在 1.0 cm×1.0 cm 的石英片上做多彩繪圖

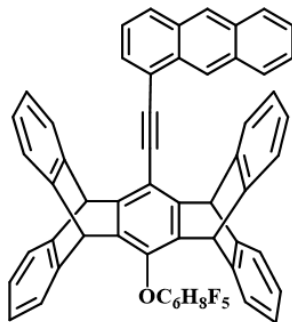
1. 利用 F₅ 粉末的力致螢光變色、薰致螢光變特性繪圖

2. 利用 F_5 粉末的光致機械螢光變色特性繪圖
3. 利用變色途徑豐富的 C_9 粉末之黃色樣態(Yellow form)及綠色樣態(Green form)的光致機械螢光變色特性繪圖

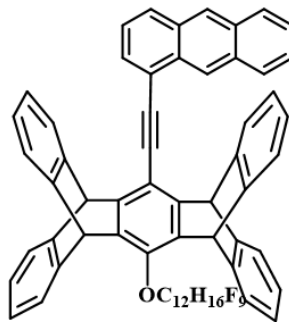
貳、研究方法及過程

一、結構圖

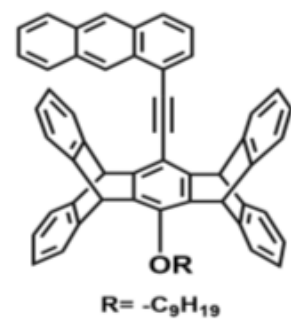
(一) 五苯萘衍生物結構



F_5 的結構

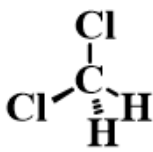


F_9 的結構

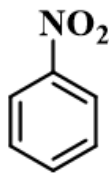


應用於螢光繪圖的 C_9 結構

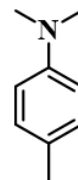
(二) 薰致螢光變色有機蒸氣之結構



Dichloromethane(DCM)

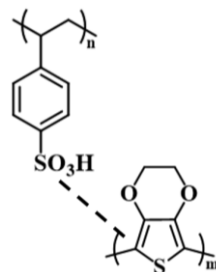


Nitrobenzene(NB)



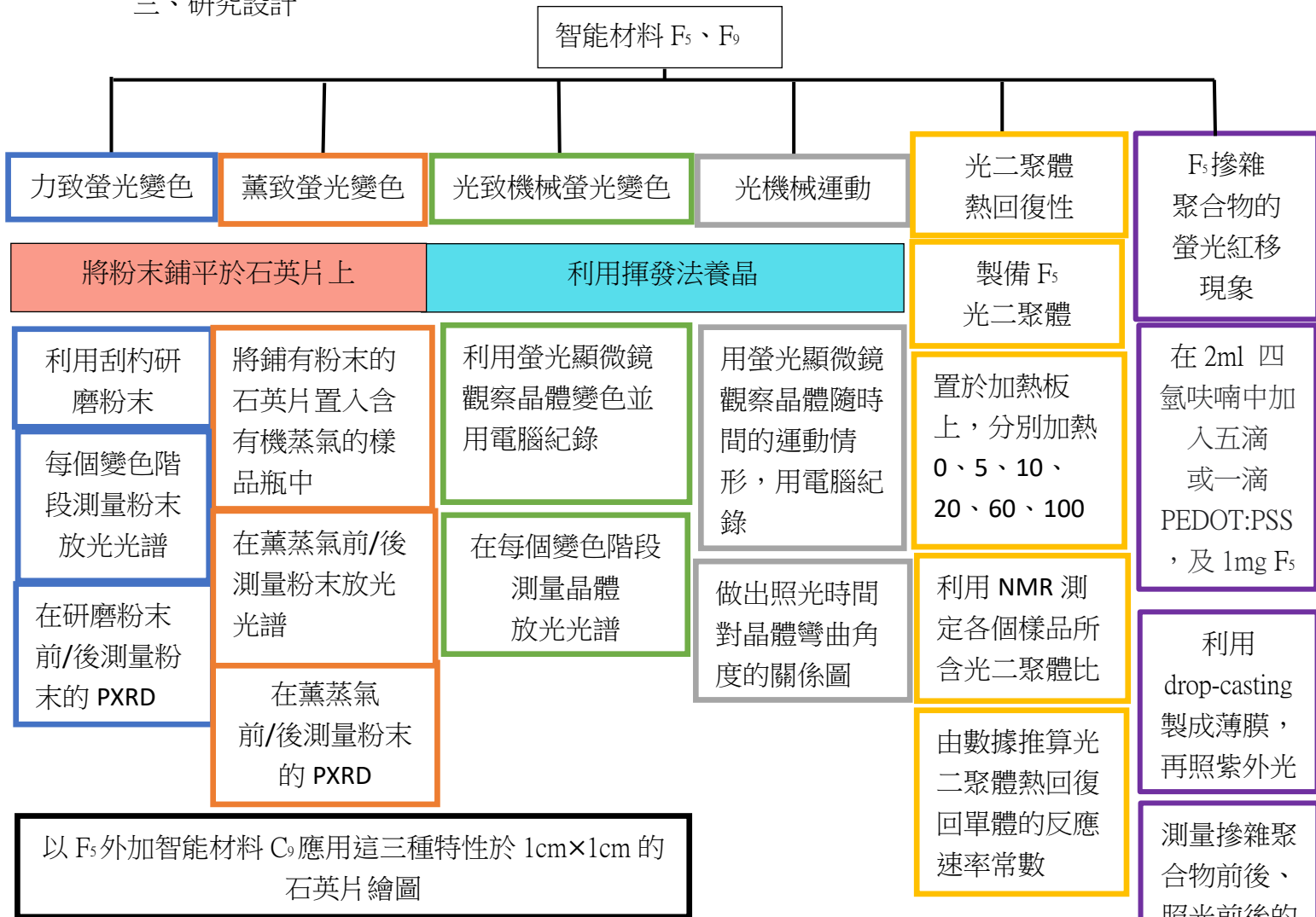
4-methyl-N,N-dimethylaniline(PMDMA)

(三) 摻雜聚合物的結構



poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)

三、研究設計



四、實驗流程

(一) 力致螢光變色實驗

1. 將 F₅ 粉末鋪平於石英片上並利用甲醇固定
2. 測量粉末的放光光譜、PXRD
3. 利用刮杓研磨粉末
4. 測量粉末的放光光譜、PXRD

(二) 薰致螢光變色實驗

1. 將 F₅ 粉末鋪平於石英片上並利用甲醇固定
2. 測量粉末的放光光譜、PXRD
3. 利用刮杓研磨粉末
4. 測量粉末的放光光譜、PXRD

5. 將石英片放入含有機蒸氣(DCM、PMDMA、NB)的樣品瓶中薰蒸氣
6. 測量粉末的放光光譜、PXRD

(三) 光致機械螢光變色實驗

1. 以雙溶劑揮發法養晶
2. 利用甲醇將晶體固定於石英片上，置於螢光顯微鏡下照紫外光(340-390nm)
3. 測量晶體放光光譜

(四) 光機械運動實驗

1. 以探針從 F₉ 樣品瓶內挑選細長針狀的晶體，利用凡士林將晶體黏於針頭上
2. 將針頭置於螢光顯微鏡載物台上，晶體對準物鏡
3. 將移動式紫外光管線固定在顯微鏡載物台上對準晶體，開始照紫外光
4. 利用電腦錄影紀錄晶體隨照光時間的彎曲角度
5. 晶體彎回直線後，轉換入射光源方向，觀察晶體是否能重複先前的彎曲現象

(五) 光二聚體的熱回復性實驗

1. 將 F₅ 粉末置於樣品瓶，加入甲醇(難溶)，使粉末分散於其中
2. 利用迴旋濃縮機將甲醇抽乾，使粉末均於附著於樣品瓶壁
3. 將樣品瓶置於紫外光照射儀器內，連續照光兩天，使 F₅ 粉末的單體因照紫外光而形成光二聚體
4. 精秤六組 1.5 毫克的粉末至六片石英片上，滴上少量甲醇以固定粉末
5. 將此六片石英片放於加熱版中央，分別加熱 0、5、10、20、60、100 分鐘
6. 將加熱完畢的六組粉末分別以少量 Chloroform-d 溶解，測 NMR
7. 選用 5.73 ppm 光二聚體橋頭氫上的訊號，與 5.69 ppm 單體橋頭氫上的訊號作為定量依據，測量此六組 NMR 數據，得知每組樣品中光二聚體與單體的比例
8. 以時間對 $\ln\left(\frac{[\text{光二聚體}]}{[\text{光二聚體}] + \frac{[\text{單體}]}{2}}\right)$ 作圖，求出光二聚體熱回復速率常數

(六) 探討 F₅ 摻雜聚合物的螢光響應特性

1. 在兩樣品瓶內分別滴入 1 滴、5 滴 PEDOT:PSS，THF 各 2 毫升，分別製成未飽和溶液和飽和溶液

2. 利用微量天秤量取兩份 1mg F₅ 粉末，分別加入新的樣品瓶中
3. 從步驟一的兩瓶溶液中分別吸取 1ml 溶液，分別加入步驟二的兩個樣品瓶內
4. 利用超音波震盪儀使步驟樣品瓶內溶質完全溶解
5. 分別以玻璃滴管吸取步驟四的兩瓶溶液，滴加至兩片石英片上
6. 等待溶劑自然揮發，揮發後將形成 F₅ 混摻 PEDOT:PSS 的薄膜。此製造薄膜的方法即稱為 drop-casting
7. 以手提 UV 燈檢查，若薄膜放光強度不足，可重複步驟五、六
8. 測量薄膜的激發光譜及放光光譜
9. 將 F₅ 混摻飽和 PEDOT:PSS 的薄膜以螢光顯微鏡照射高強度紫外光
10. 觀察到明顯變化後，測量步驟九薄膜之激發光譜、放光光譜

(七) 利用力致螢光變色、薰致螢光變色、光致機械螢光變色在石英片上繪圖

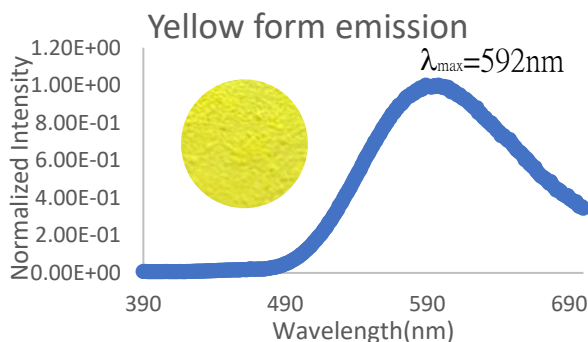
1. 以 F₅ 結合力致螢光變色及薰致螢光變色特性進行繪圖
2. 以 F₅ 光致機械螢光變色特性進行繪圖
3. 以 C₉ 的黃樣態及綠樣態結合光致機械螢光變色進行繪圖

參、研究結果與討論

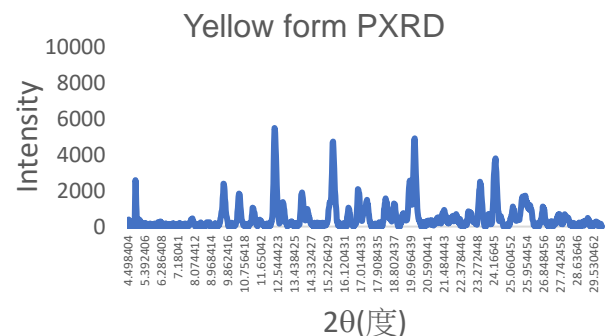
一、力致螢光變色

【研究結果】

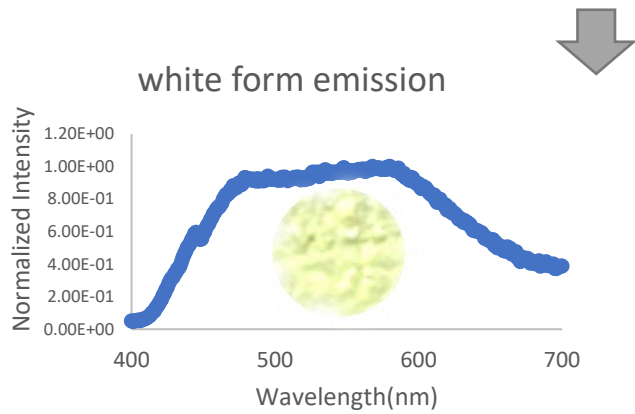
(一) Yellow form to White form to Blue white form 放光變化及 PXRD 圖



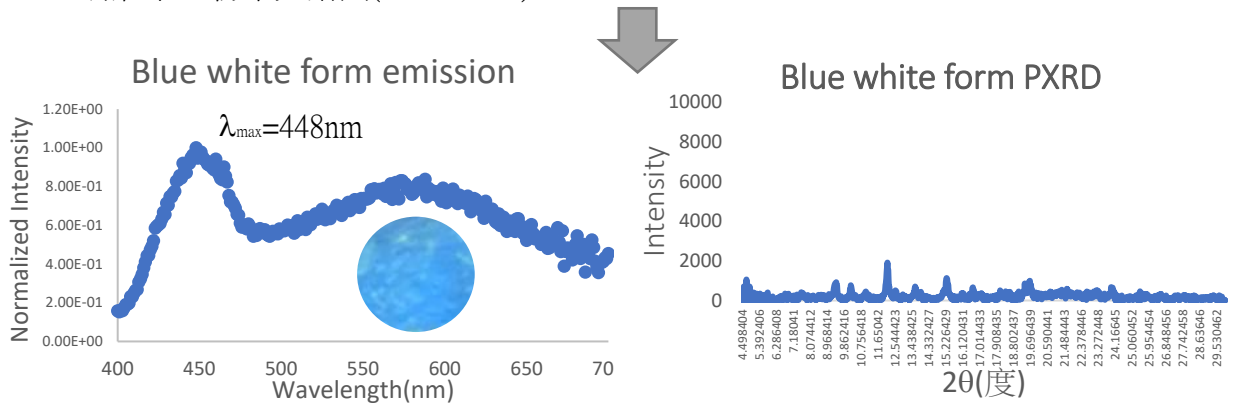
研磨前 F₅ 粉末光譜圖(Yellow form)



研磨前 F₅ 粉末 PXRD(crystalline)



研磨中 F₅ 粉末光譜圖(White form)



研磨後 F₅ 粉末光譜圖(Blue white form)

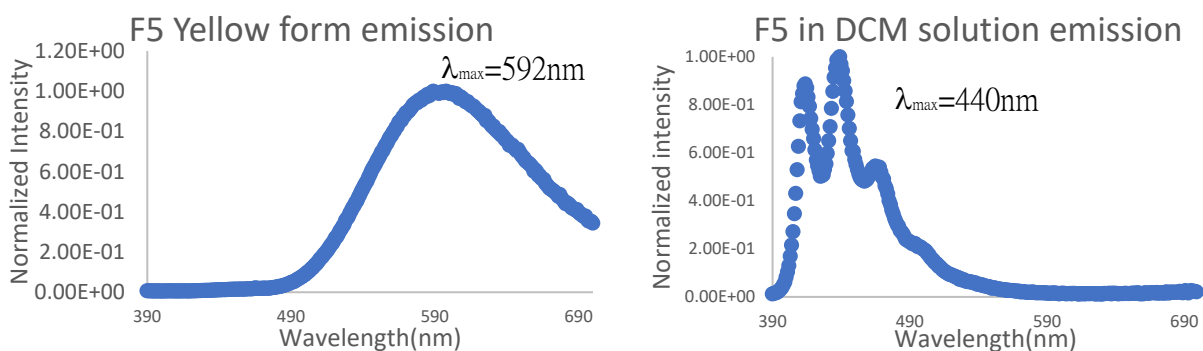
研磨後 F₅ 粉末 PXRD (amorphous)

圖一、Yellow form to White form to Blue white form 放光光譜與 PXRD 圖

由圖一可知，原本放黃色($\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$)螢光的 Yellow form F₅ 粉末經由研磨後，可變為放黃色與藍色混合螢光的 White form，再持續研磨後，可變為由藍色($\lambda_{\max} = 448 \text{ nm}$)螢光主導放光的 Blue white form。研磨前 F₅ 粉末的 PXRD 圖有許多明顯的特徵峰，為晶相粉末；而研磨後 F₅ 粉末的 PXRD 圖特徵峰強度明顯降低，為非晶相粉末

【研究討論】

由於 F₅ 在 Solid state 最大強度放光波長 $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$ 比起在溶液態的 $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ 紅移 152 nm，因此推測在 Solid state 的 Yellow form 粉末有分子間的作用力，放的螢光屬於激發雙體(Excimer)的放光。而溶液態的 F₅ 分子放的螢光屬於單體(Monomer)的放光。



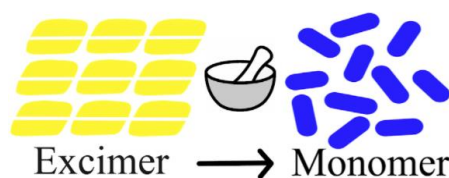
Yellow form F₅ 粉末放光光譜

溶液態 F₅ 粉末放光光譜

圖二、F₅ 固態粉末及溶液態粉末的放光光譜

由圖一可知，F₅ 粉末在研磨的過程中放光越來越藍移，由 $\lambda_{\max} = 592\text{nm}$ 藍移至 $\lambda_{\max} = 448\text{nm}$ 又研磨後 F₅ 粉末的 $\lambda_{\max} = 448\text{nm}$ 與溶液態的 $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$ 接近，因此推測研磨後 F₅ 粉末放的螢光屬於單體(Monomer)的放光。Yellow form 粉末的分子放的螢光為激發雙體(Excimer)的放光，蔥環間距離較近，有顯著的 $\pi - \pi$ interaction；而在研磨的過程中，外力對於分子施加能量，蔥環與蔥環的距離變遠， $\pi - \pi$ interaction 減弱，放光由激發雙體的放光藍移為單體的放光。研磨前的 F₅ 粉末有許多特徵峰，屬於晶相粉末(crystalline)；研磨後的 F₅ 粉末沒有特徵峰，屬於非晶相粉末(amorphous)。由於施力給系統能量，因此研磨會打亂原本排列整齊的分子，破壞分子與分子間的 $\pi - \pi$ interaction，使粉末由晶相變為非晶相。

統整以上的發現，可知研磨使 F₅ 在激發態下由激發雙體的放光變為單體的放光，使最大強度放光波長藍移，令分子距離變遠，分子間 $\pi - \pi$ interaction 減弱，使分子排列由晶相變為非晶相。



圖三、研磨 Yellow form 到 Blue white form 示意圖

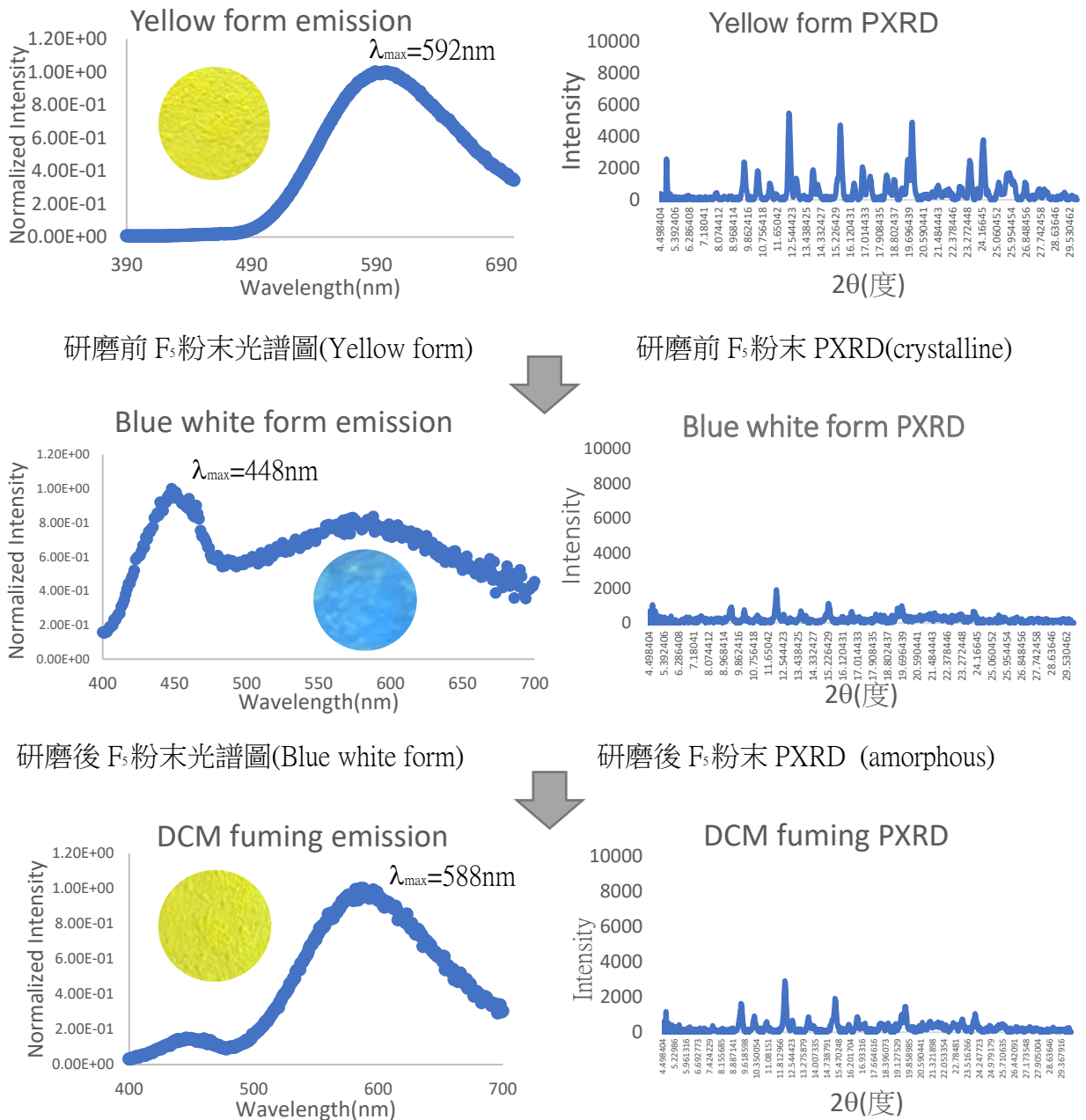
表一、Yellow form 與 Blue White form 比較

	激發態下 放光形式	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	分子距離	$\pi - \pi$ interaction	分子排列
Yellow form	激發雙體	592	近	強	晶相
Blue white form	單體	448	遠	弱	非晶相

二、薰致螢光變色

【研究結果】

(一) Yellow form to Blue white form to Yellow form 放光變化與 PXRD 圖



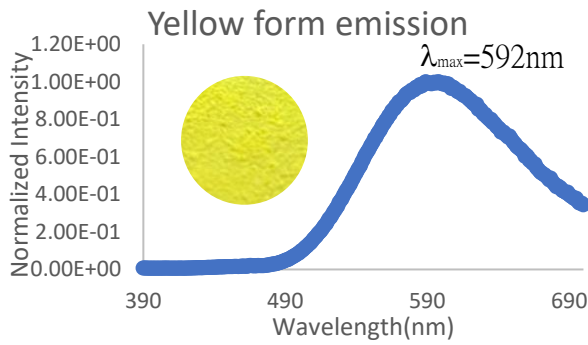
薰 DCM 2 分鐘的 F₅ 粉末光譜圖(Yellow form) 薰 DCM 2 分鐘的 F₅ 粉末 PXRD(crystalline)

圖四、Yellow form to Blue white form to Yellow form 放光光譜與 PXRD 圖

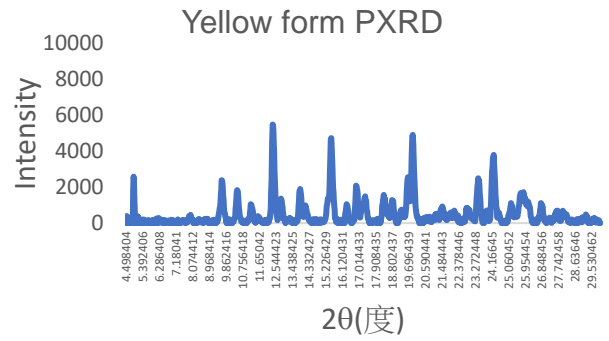
由圖四可知，原本放黃色($\lambda_{\max}=592\text{nm}$)螢光的 Yellow form F₅ 粉末經由研磨後，可變為由藍色($\lambda_{\max}=448\text{nm}$)螢光主導放光的 Blue White form。再將 Blue White form 粉末以 DCM 蒸氣薰後，又會得到本來的 Yellow form F₅ 粉末。研磨前 F₅ 粉末的 PXRD 圖有許多明顯特徵峰，為晶相粉末；而研磨後 F₅ 粉末的 PXRD 圖特徵峰強度明顯降低，為非晶相粉末。若將研磨後的非晶相粉末薰 DCM 蒸氣，則可以使非晶相粉末再結晶，再次

形成有較明顯特徵峰的晶相粉末。

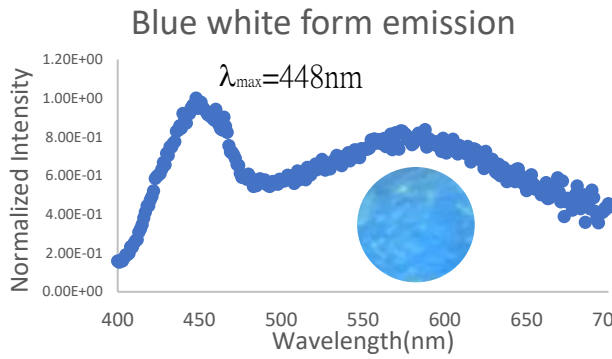
(二) Yellow form to Blue white form to Green form to Yellow form 放光變化與 PXRD 圖



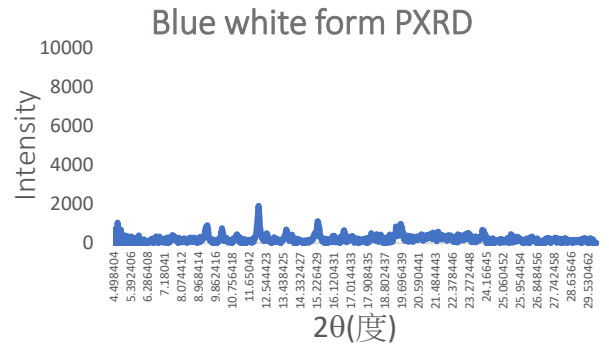
研磨前 F₅ 粉末光譜圖 (Yellow form)



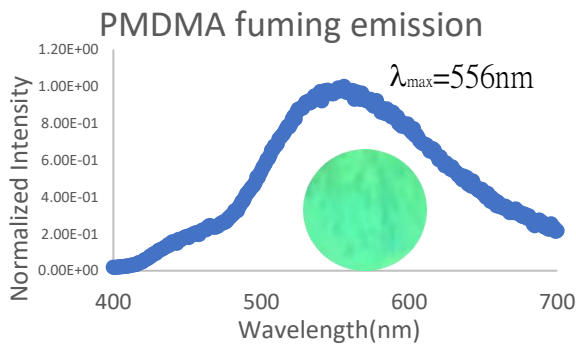
研磨前 F₅ 粉末 PXRD (crystalline)



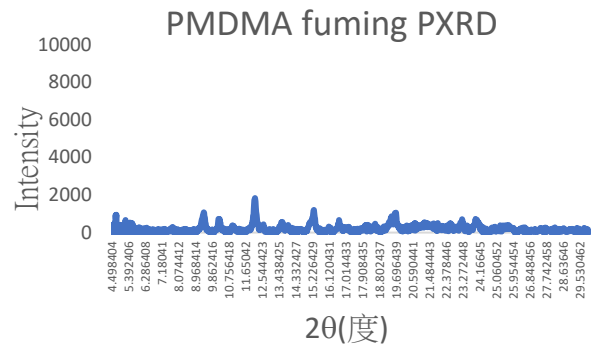
研磨後 F₅ 粉末光譜圖 (Blue white form)



研磨後 F₅ 粉末 PXRD (amorphous)

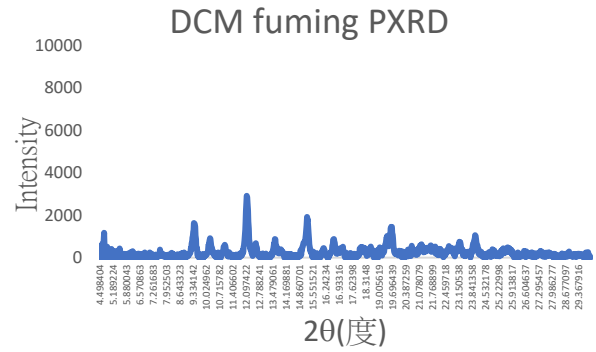
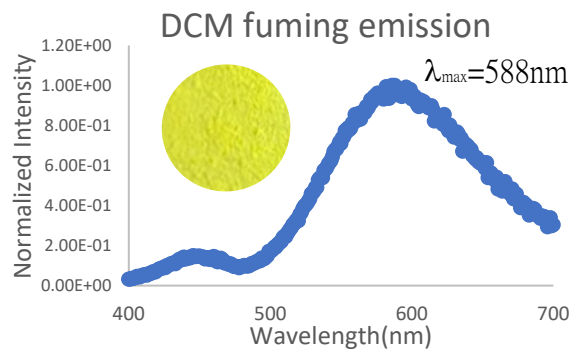


薰 PMDMA 1 分鐘 F₅ 粉末光譜圖 (Green form)



薰 PMDMA 1 分鐘 F₅ 粉末 PXRD (crystalline)





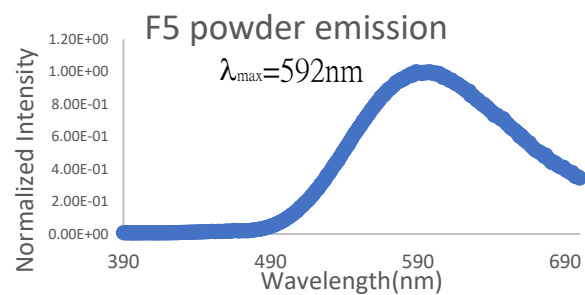
薰 DCM 2 分鐘的 F₅ 粉末光譜圖(Yellow form) 薰 DCM 2 分鐘的 F₅ 粉末 PXRD(crystalline)

圖五、Yellow form to Blue white form to Green form to Yellow form 放光光譜與 PXRD 圖

由圖五可知，原本放黃色($\lambda_{\max}=592\text{nm}$)發光的 Yellow form F₅ 粉末經由研磨後，可變為由藍色($\lambda_{\max}=448\text{nm}$)發光主導放光的 Blue White form。將 Blue white form 粉末以 PMDMA 蒸氣薰後，F₅ 粉末放光紅移，變為放綠色($\lambda_{\max}=556\text{nm}$)發光的 Green form。再將 Green form 粉末以 DCM 蒸氣薰後，又會得到本來的 Yellow form F₅ 粉末。

由圖可知，研磨前的 F₅ 粉末為具有明顯特徵峰的晶相粉末，而研磨後的 F₅ 粉末特徵峰強度明顯降低，為非晶相粉末。將研磨後的 F₅ 粉末以 PMDMA 薰後，F₅ 粉末又變為有特徵峰的晶相粉末，但是特徵峰的位置與研磨前的粉末有些不同。接著再以 DCM 薰 F₅ 粉末，又會得到與研磨前 F₅ 粉末有相似特徵峰的粉末。

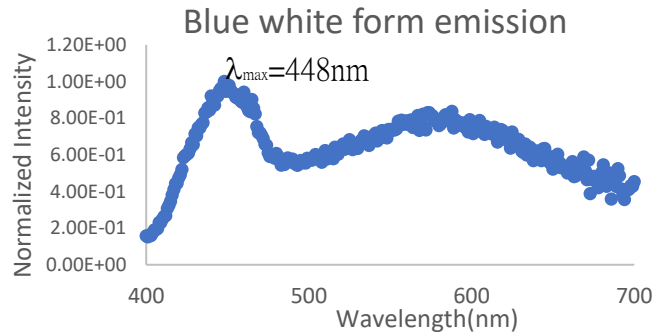
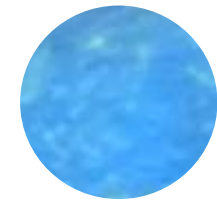
(三) Yellow form to Blue white form to Black form 放光變化



研磨前 F₅ 粉末(Yellow form)

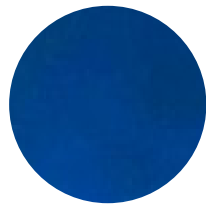
研磨前 F₅ 粉末光譜圖(Yellow form)



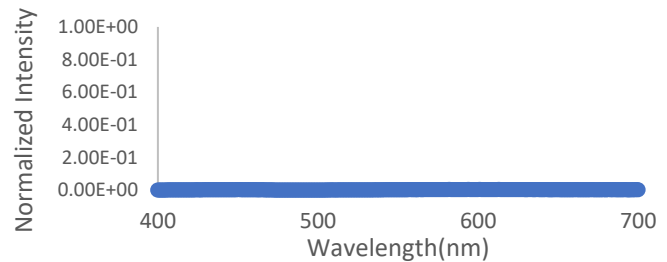


研磨後 F₅ 粉末
(Blue white form)

研磨後 F₅ 粉末光譜圖
(Blue white form)



NB fuming emission



薰 NB 2 分鐘的 F₅ 粉末
(Black form)

薰 NB 2 分鐘 F₅ 粉末光譜圖
(Black form)

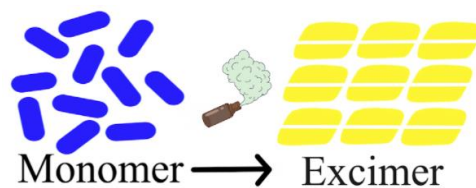
圖六、Yellow form to Blue white form to Black form 放光變化

由圖可知，原本放黃色($\lambda_{\max} = 592\text{nm}$)螢光的 Yellow form F₅ 粉末經由研磨後，可變為由藍色($\lambda_{\max} = 448\text{nm}$)螢光主導放光的 Blue White form。將 Blue white form 粉末以 NB 蒸氣薰後，F₅ 粉末產生螢光淬滅，放出螢光強度大幅降低。

【研究討論】

(一) Yellow form to blue white form to Yellow form

由圖四光譜圖可知，以 DCM 薰研磨過的 Blue white form F₅ 粉末會使 F₅ λ_{\max} 由 448nm 紅移至 588nm，且以 DCM 薰研磨過的非晶相 Blue white form F₅ 可再次形成晶相的 Yellow form F₅ 粉末。這是由於 DCM 蒸氣使 F₅ 粉末產生再結晶的現象。

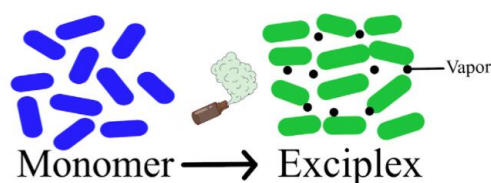


圖七、薰 DCM Blue white form 到 Yellow form 示意圖

(二) Yellow form to Blue white form to Green form to Yellow form

由圖五光譜圖可知，以 PMDMA 薰研磨過的 Blue white form F_5 粉末會使 F_5 λ_{max} 由 448nm 紅移至 556nm，且研磨過的 Blue white form F_5 粉末與以 PMDMA 薰後的 Green form 粉末的特徵峰有些不同。因此推測薰 PMDMA 的過程中，PMDMA 分子進入 Blue white form F_5 分子間空隙，PMDMA 的苯環上連接的氮原子擔任 Electron Donor， F_5 擔任 Electron Acceptor，兩者形成 Exciplex 系統，有 Host-guest interaction，因此 F_5 粉末放光紅移，形成 Green form 類激發雙體(Excimer-like) F_5 粉末。

在實驗中，曾嘗試過以 PMDMA 薰研磨前的 Yellow form F_5 粉末，發現並沒有產生紅移或任何顏色變化。此現象也支持上述的推測，因為研磨前的 Yellow form F_5 粉末分子是晶相排列，排列較整齊，分子間距離較小，所以氣體分子較難卡入分子間隙與 F_5 形成 Exciplex。相對的，Blue White form F_5 粉末分子是非晶相排列，排列較凌亂，分子間距離較大，所以氣體分子較易卡入分子間隙與 F_5 形成 Exciplex，使粉末放光紅移。

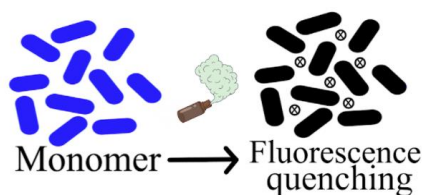


圖八、薰 PMDMA Blue white form 到 Green form 示意圖

最後，Green form F_5 粉末薰 DCM 可以產生再結晶現象，得到 Yellow form F_5 粉末。

(三) Yellow form to Blue white form to Black form

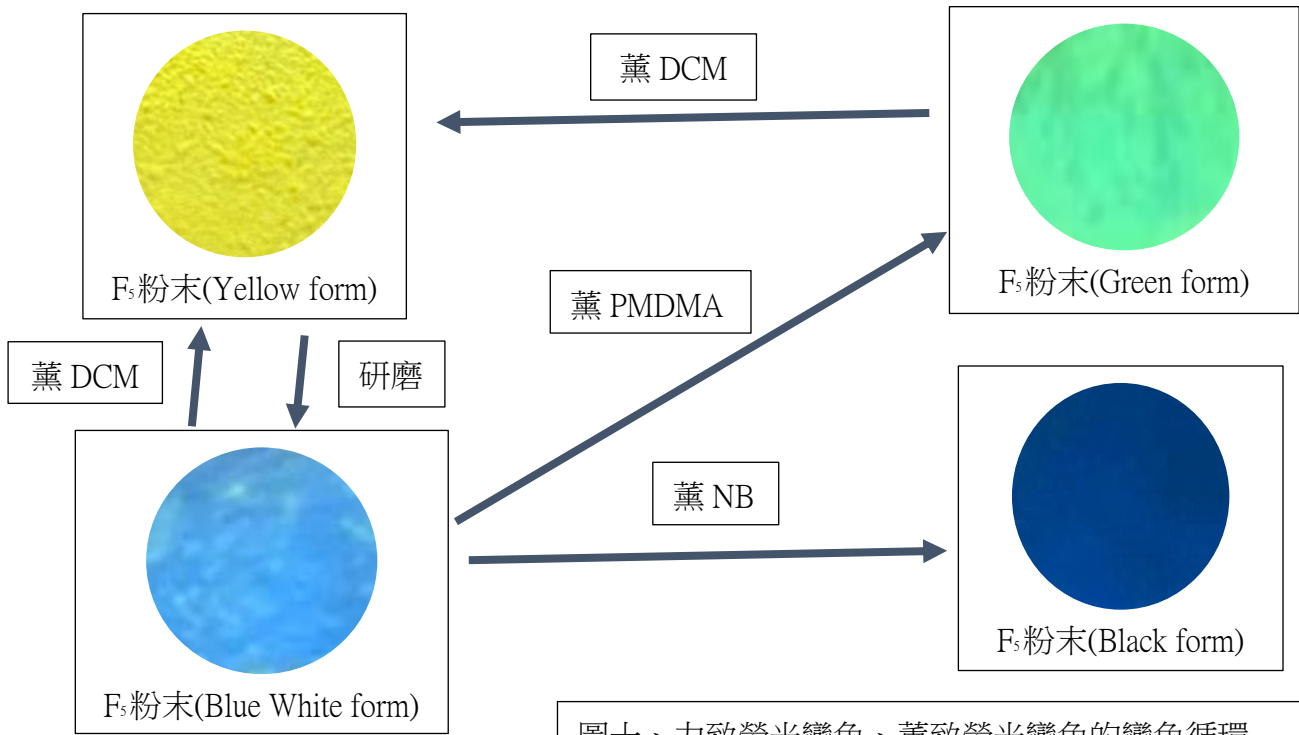
由圖六光譜圖可知，以 NB 薰 Blue white form 的 F_5 粉末會使 F_5 的放光強度大幅降低，產生螢光淬滅的現象。推測是因為薰 NB 時，NB 氣體分子卡入 F_5 的分子間隙，當照射紫外光時，會使 F_5 單體的激發態能量轉移至 NB。能量流失後， F_5 電子才再回到基態，因此放出的螢光比未薰 NB 的 F_5 弱許多，產生螢光淬滅的現象。



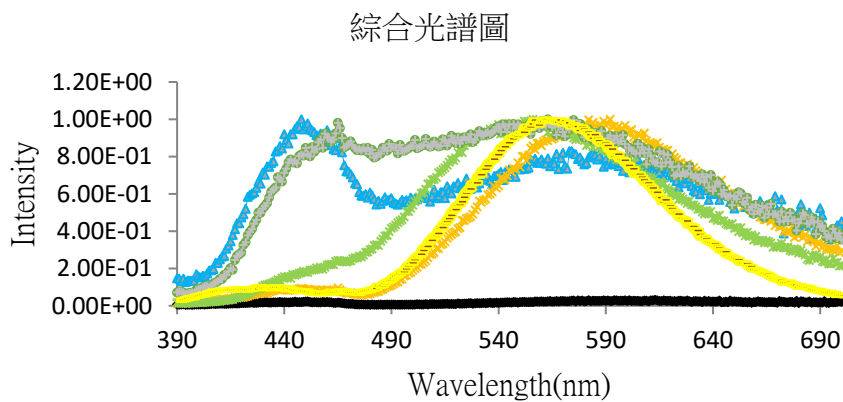
圖九、薰 NB Fluorescence quenching 示意圖

三、力致螢光變色、薰致螢光變色的變色循環

由上述多種力致螢光變色與薰致螢光變色的變色途徑，可以組合成一個變色循環(圖十)，且因薰 DCM 後可以使 F₅ 粉末再結晶，回到原本 Yellow form 激發雙體的型態，因此 Yellow form to Blue white form to Green form to Yellow form 具有重複性。只要石英上還存在 F₅ 粉末，就可以不斷重複這個變色循環。



圖十、力致螢光變色、薰致螢光變色的變色循環



圖十一、綜合光譜圖

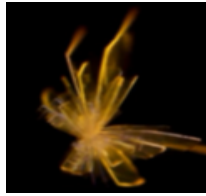
圖例：

- 橘: F₅ 粉末 (Yellow form)
- 黃: 薰 DCM 後 (Yellow form)
- 綠: 薰 PMDMA 後 (Green form)
- 灰: 研磨中 (White form)
- 藍: 研磨後 (Blue White form)

四、光致機械螢光變色

【研究結果】

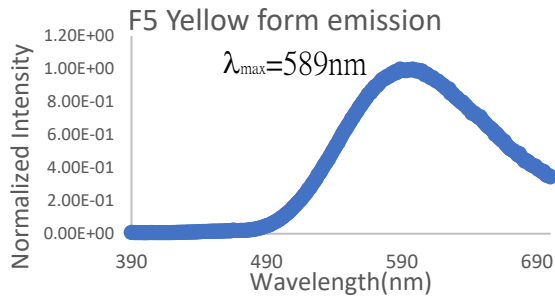
(一) F₅ 的光致機械螢光變色



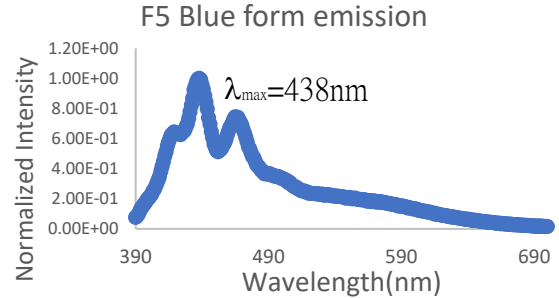
照紫外光前 F₅ 晶體
(Yellow form)



照紫外光(340 - 390 nm)10 分鐘
後的 F₅ 晶體(Blue form)



照光前 F₅ 晶體放光光譜 (Yellow form)



照光紫外光(340 - 390 nm)10 分鐘後
的 F₅ 晶體放光光譜 (Blue form)

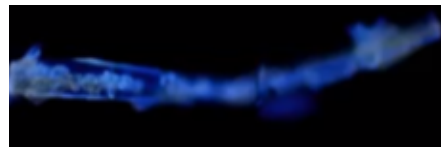
圖十二、F₅ 的光致機械螢光變色的晶體變化及放光光譜

由圖十二可知，F₅ 晶體在照紫外光前，是放黃色($\lambda_{\max}=589\text{nm}$)螢光的 Yellow form，在螢光顯微鏡下照紫外光(340 - 390 nm)10 分鐘後，F₅ 晶體變成放藍色($\lambda_{\max}=438\text{nm}$) 螢光的 Blue form。

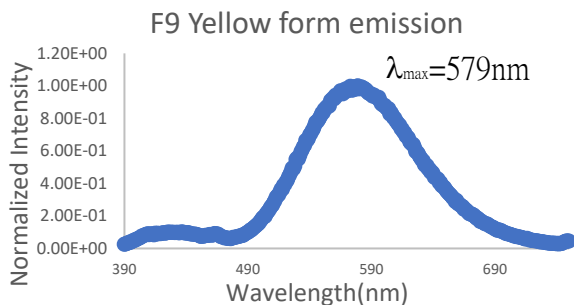
(二) F₉ 的光致機械螢光變色



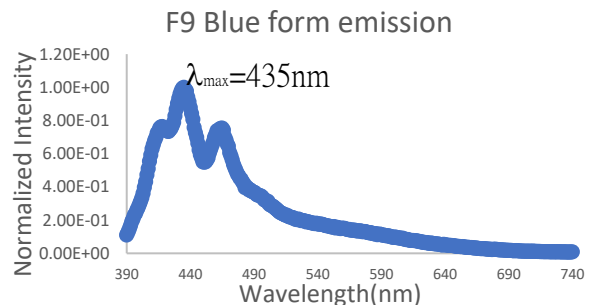
照紫外光前 F₉ 晶體
(Yellow form)



照紫外光(340 - 390 nm)
5 分鐘後的 F₉ 晶體(Blue form)



照光前 F₉ 晶體放光光譜 (Yellow form)



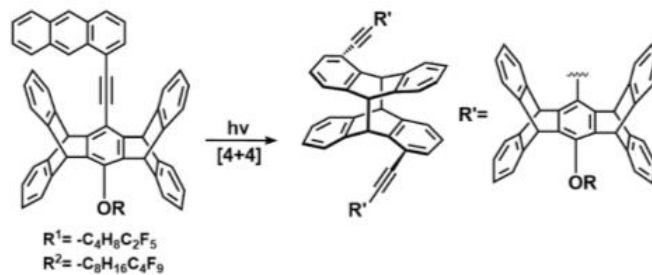
照光紫外光(340 - 390 nm)5 分鐘後 F₉ 晶體
放光光譜 (Blue form)

圖十三、F₉ 的光致機械螢光變色的晶體變化及放光光譜

由圖十三可知，F₉晶體在照紫外光前，是放黃色($\lambda_{\max} = 579\text{nm}$)螢光的 Yellow form，在螢光顯微鏡下照紫外光(340 – 390 nm)5 分鐘後，F₉晶體變成放藍色($\lambda_{\max} = 435\text{nm}$) 螢光的 Blue form。

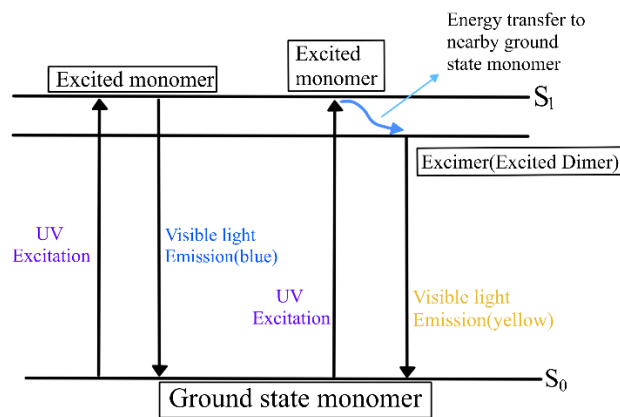
【研究討論】

Yellow form 粉末分子照紫外光放出激發雙體(Excimer)的放光，蔥環與蔥環的距離較近，有顯著的 $\pi-\pi$ interaction；照光時兩個蔥環會發生[4+4]光二聚化反應，形成光二聚體(Photodimer)。光二聚體不會放出可見光，但會推擠鄰近分子使其蔥環與蔥環的距離拉長。



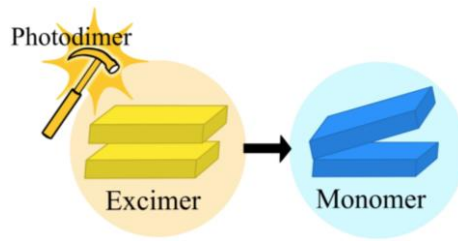
圖十四、 [4+4]光二聚化反應

由位能圖可知，照射紫外光時，基態的單體(ground state Monomer)會吸收紫外光，形成激發態的單體(excited Monomer)。此時，若蔥環間的距離較遠，能量較難以非輻射形式傳遞出，因此放出能量較高的可見光。但是若兩蔥環距離較近，則激發態單體的能量可傳遞給鄰近的基態單體，形成激發雙體。激發雙體僅需放出能量較低的可見光即可回到基態。



圖十五、單體與激發雙體的位能圖

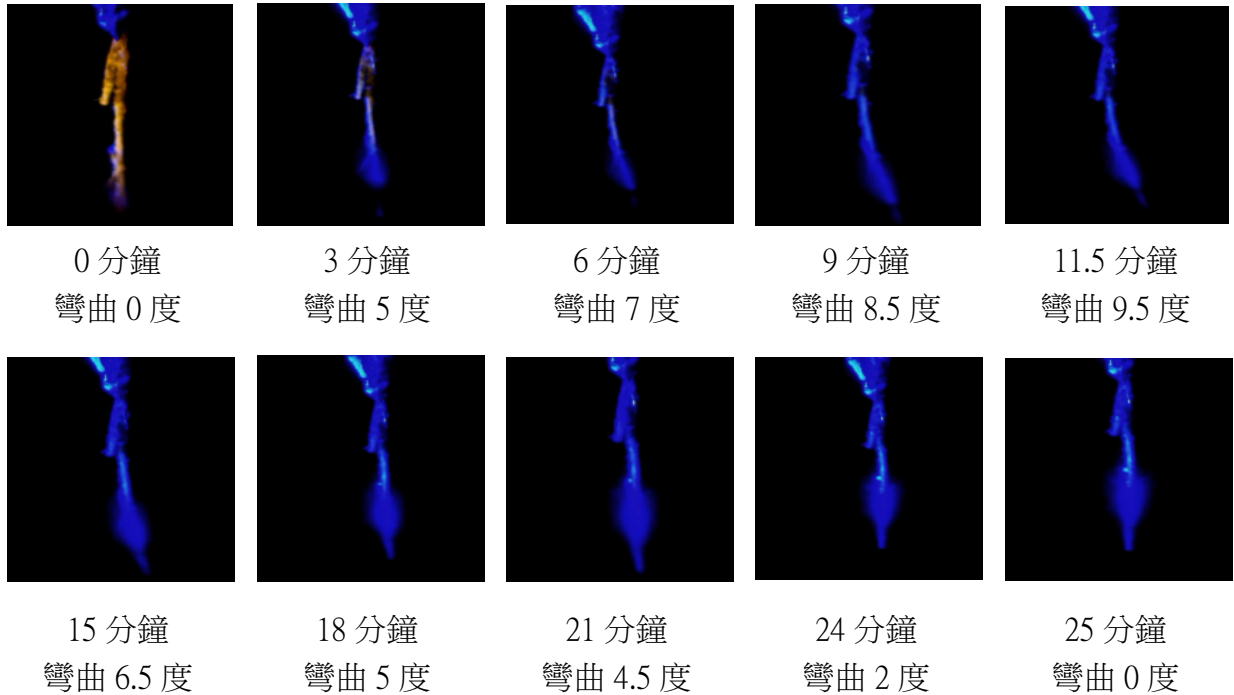
統整以上推論，照紫外光前，蔥環與蔥環間的距離較近，放的是激發雙體的黃色螢光，而照紫外光後，形成光二聚體，使鄰近分子蔥環與蔥環距離較遠，放的是單體的藍色螢光，放光藍移。



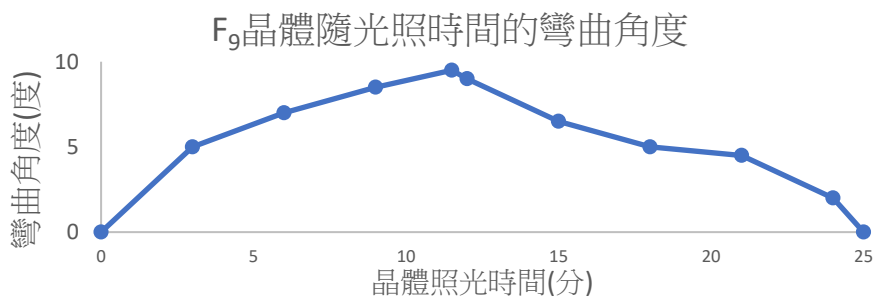
圖十六、照光 Yellow form 到 Blue form 示意圖

五、光機械運動

【研究結果】



圖十七、照光時間對應晶體彎曲角度



圖十八、晶體隨光照時間的彎曲角度

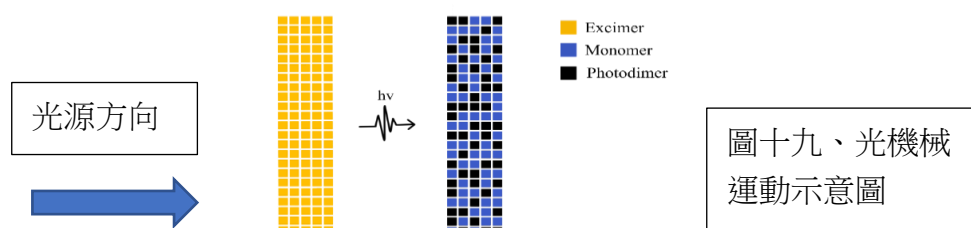
由圖十七、十八可知，照射紫外光(340-390nm)前，彎曲角度為 0 度。照射紫外光 0 到 11.5 分鐘的過程，晶體不斷背離光源彎曲，直到彎曲 9.5 度(最大彎曲角度)。而照射紫外光 11.5 到 25 分鐘的過程，晶體從彎曲 9.5 度慢慢彎回一直線。

【研究討論】

晶體照射紫外光時，兩個蔥環會發生[4+4]光二聚化反應，形成光二聚體(Photodimer)。

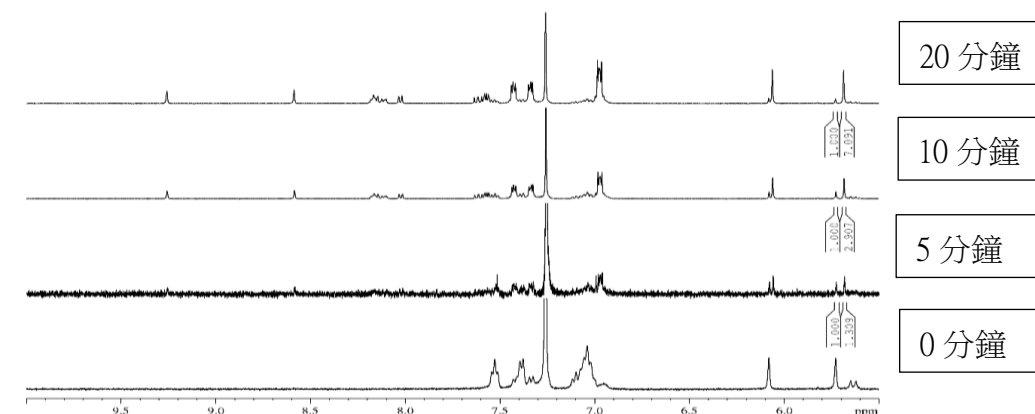
由於光源由單一方向入射，因此朝向光源側的光二聚體較多，而背向光源側的光二聚體較少。以 F_9 晶體為例，照光後形成的光二聚體會推擠鄰近的激發雙體，使分子間距離增加，因此在照射紫外光後，光二聚體較多的面向光源側長度會比背向光源側長，進而使晶體背向光源方向彎曲，如圖十七中的第 0~11.5 分鐘；而照光一段時間後，面向光源側的分子大多已反應完畢，背向光源側的光二聚體數量逐漸接近面向光源側，因此可以觀察到晶體彎回來的現象，如圖十七中的第 11.5~25 分鐘。

實驗中，我們嘗試在晶體完成一次彎曲再彎回後改變入射光源的方向，觀察晶體是否重複前一次彎曲的現象。但是實驗發現，晶體只能來回彎曲一次，並不能重複彎曲。推測是由於 F_9 的光二聚化反應性過高，當照光使晶體彎曲再彎回一次後，大部份分子都已反應成光二聚體，無法再進一步形成更多的光二聚體改變分子間的距離，使晶體再次彎曲。

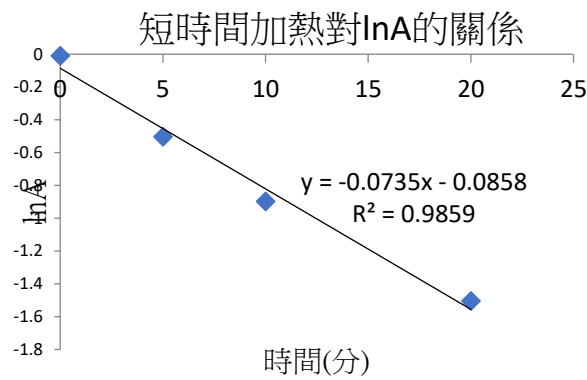


六、 F_5 光二聚體的熱回復性

由於兩 F_5 分子的蔥環結合成的光二聚體可經加熱回復到單體，我們分別將 1.5 毫克 F_5 的光二聚體粉末鋪於六片石英片上(1.0 cm× 1.0 cm)，在 200°C 加熱板上加熱 0,5,10,20,60,100 分鐘，再由 NMR 量測光二聚體與單體比例。我們選用 5.73 ppm 光二聚體橋頭氫上的訊號，與 5.69 ppm 單體橋頭氫上的訊號作為定量依據。

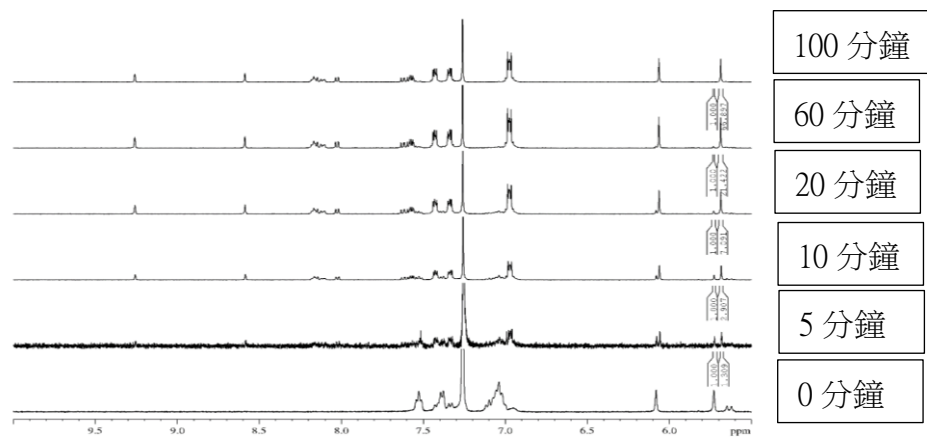


圖二十、加熱 0、5、10、20 分鐘的 ^1H NMR 圖

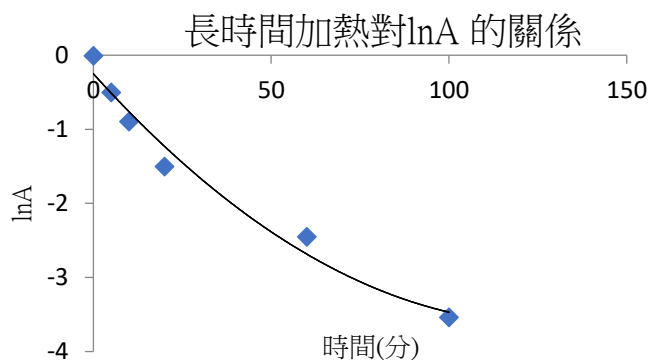


圖二十一、短時間加熱對 $\ln A$ 的關係 ($A = \frac{[\text{光二聚體}]}{[\text{光二聚體}] + \frac{[\text{單體}]}{2}}$)

由圖二十一可知，加熱時間越久，光二聚體(Photodimer)的比例越低，單體(Monomer)的比例越高。且以時間對 $\ln \left(\frac{[\text{光二聚體}]}{[\text{光二聚體}] + \frac{[\text{單體}]}{2}} \right)$ 作圖後，在短時間（20 分鐘）範圍內，可證實 F_5 光二聚體的熱回復反應為一級反應，且速率常數 $k=0.0735 \text{ 1/min}$ 。



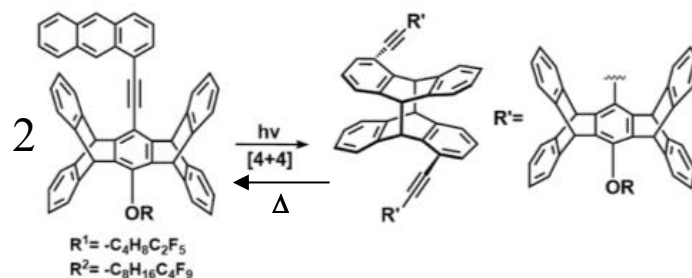
圖二十二、加熱 0、5、10、20、60、100 分鐘的 ^1H NMR 圖



圖二十三、長時間加熱對 $\ln A$ 的關係 ($A = \frac{[\text{光二聚體}]}{[\text{光二聚體}] + \frac{[\text{單體}]}{2}}$)

由圖二十三可知，雖然短時間內，光二聚體的熱回復反應為標準的一級反應，但是延長加熱時間後，反應偏離標準一級反應。

【研究討論】



圖二十四、[4+4]光二聚化反應與光二聚體的熱回復反應

如圖二十四，兩個單體經由紫外光照射後，會產生[4+4]光二聚化反應，形成光二聚體。而加熱可以打斷光二聚體蔥環與蔥環間的共價鍵，使其熱回復成兩個單體。

由參考文獻五可知，類似 F_5 的化合物光二聚體熱回復反應為一級反應，因此假設 F_5 的熱回復反應為一級反應，則可推得以下列式：

$[D]_0$ = 光二聚體(Photodimer)初始濃度

$[D]$ = 該時刻光二聚體(Photodimer)濃度

$[M]$ = 該時刻單體(Monomer)濃度

$$r = -\frac{d[D]}{dt} = k[D], \quad \frac{d[D]}{dt} = -k[D], \quad \frac{d[D]}{[D]} = -kdt, \quad \int_{[D]_0}^{[D]} \frac{d[D]}{[D]} = -\int_0^t kdt, \quad \ln \frac{[D]}{[D]_0} = -kt$$

$$[D]_0 = [D] + \frac{[M]}{2}, \quad \ln \frac{[D]}{[D] + \frac{[M]}{2}} = -kt, \quad \ln \frac{[D]}{[D] + \frac{[M]}{2}} = A$$

因此若以加熱時間 t 為 x 軸， $\ln A$ 為 y 軸作圖，則可得圖二十一，其中趨勢線斜率的絕對值即為光二聚體熱回復反應的速率常數 k 。

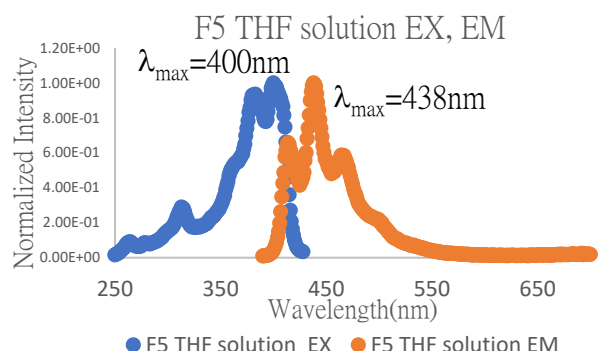
由圖二十一、圖二十三可知，在 20 分鐘以內，反應符合一級反應，且速率常數 $k=0.0735$ 1/min，但是當反應時間拉長至 100 分鐘，則發現反應不再是標準的一級反應。隨著反應的時間拉長，圖二十三的趨勢線斜率越來越平緩，這代表實際生成的單體數目少於預期生成的單體數目。我們初步推測由於加熱溫度過低等原因，光二聚體反應回單體時，分子無法完全回到單體時所排列的樣貌，因此復原後的單體排列凌亂，所佔空間較大，因此有少部分光二聚體已沒有空間復原回單體，使熱回復反應無法完全。

七、聚合物摻雜造成 F_5 的螢光紅移現象

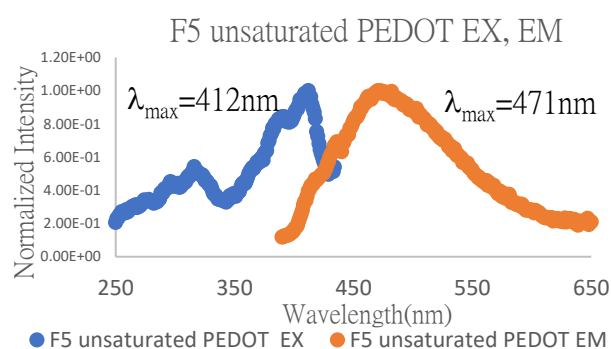
我們嘗試多方法，探討 F_5 是否具有力致螢光變色、薰致螢光變色、光致機械螢光變色以外的螢光響應行為。這些方法包含：將 F_5 溶解於不同有機溶劑、改變 F_5 於特定溶劑中的

濃度、摻雜聚合物等等。實驗後發現，F₅ 僅對於摻雜聚合物有螢光響應行為，而改變溶劑、改變濃度並不會造成 F₅ 的螢光變化，因此以下內容只討論摻雜聚合物對 F₅ 螢光的影響。

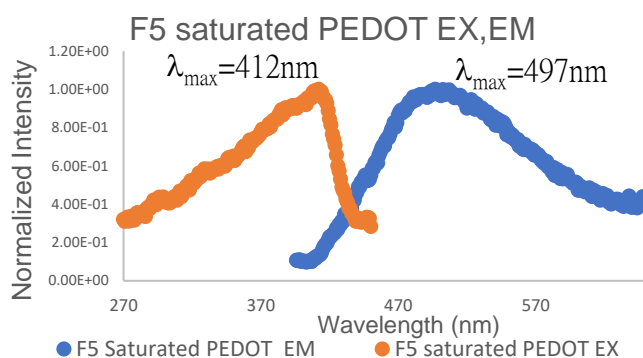
【研究結果】



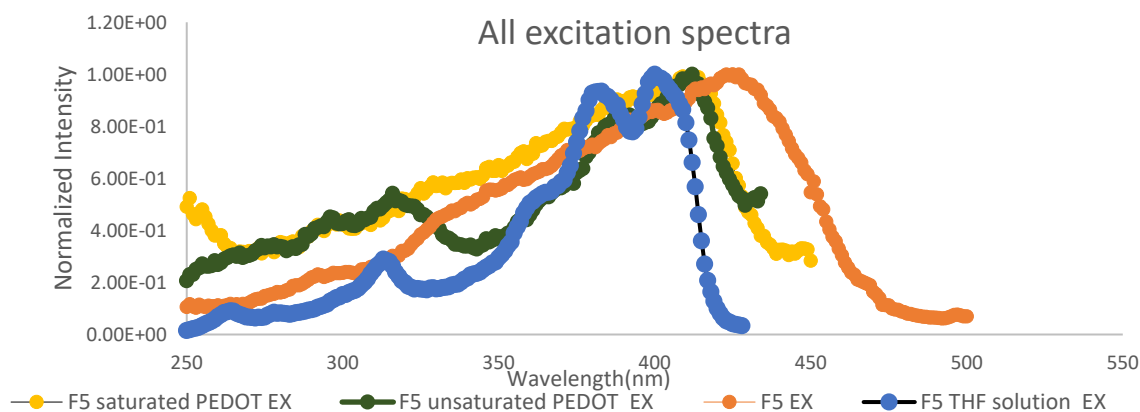
圖二十五、F₅ 溶於 THF (簡稱 F₅(THF)) 的激發光譜及放光光譜



圖二十六、F₅ 溶於 THF 摻雜未飽和的 PEDOT:PSS (簡稱 F₅(UP)) 之激發及放光光譜



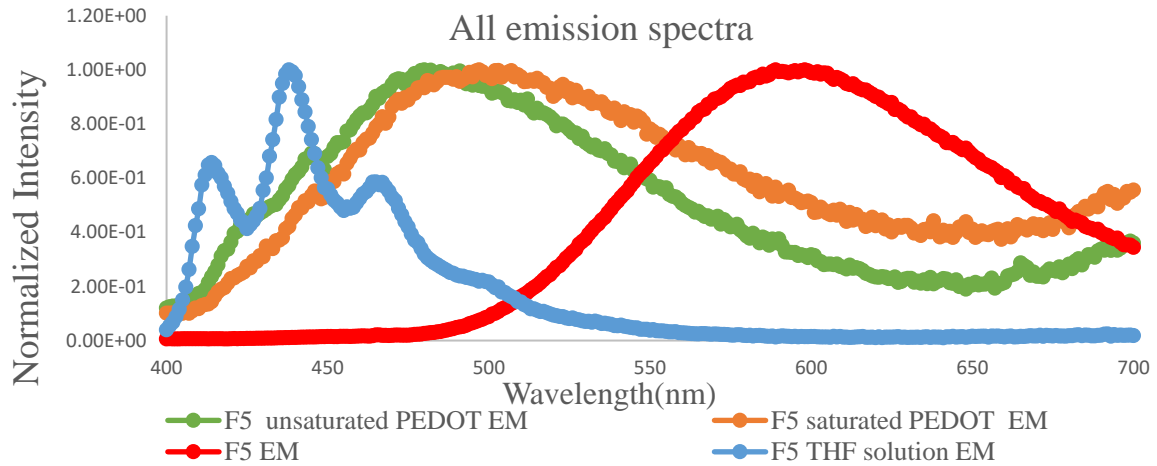
圖二十七、F₅ 溶於 THF 摻雜飽和的 PEDOT:PSS (簡稱 F₅(SP)) 之激發光譜及放光光譜



圖二十八、F₅(THF)、F₅(UP)、F₅(SP)、F₅(Y) 之激發光譜

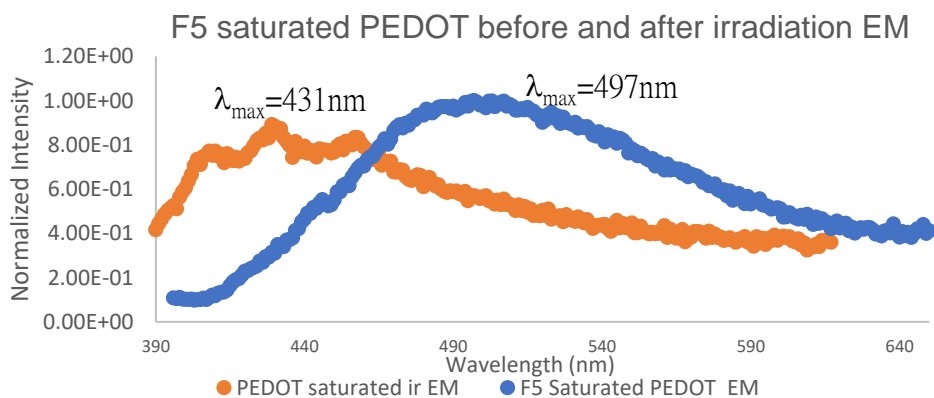
觀察圖二十八的激發光譜，比較其間的波形差異，會發現 F₅ 摻雜未飽和 PEDOT:PSS (F₅(UP)) 之波形較接近溶液態 F₅，都屬較具有震動結構的波形；而 F₅ 摻雜飽和 PEDOT:PSS (F₅(SP)) 之

波形較接近黃色螢光粉末態的 F₅，都屬較不具震動結構的波形。若比較激發光譜間的最大強度放光波長，則發現 F₅(THF)之 $\lambda_{\max}=400\text{nm}$ ，波長最短，F₅(UP)之 $\lambda_{\max}=412\text{nm}$ ，F₅(SP)之 $\lambda_{\max}=412\text{nm}$ ，兩者的波長相等，F₅(Y)之 $\lambda_{\max}=589\text{nm}$ ，波長最長。



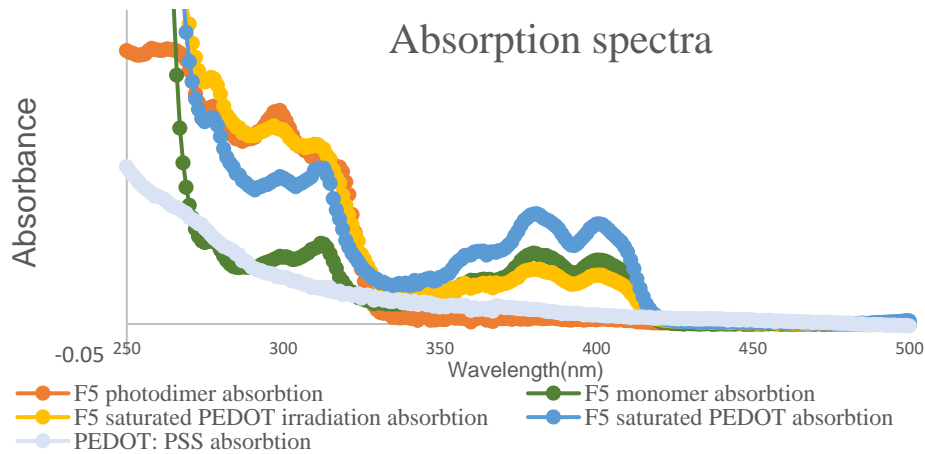
圖二十九、F₅(THF)、F₅(UP)、F₅(SP)、F₅(Y)之放光光譜

觀察圖二十九的放光光譜，比較其間的波型差異，會發現 F₅(UP)、F₅(SP)、F₅(Y)之波型類似，都屬較不具震動結構的放光，而 F₅(THF)則屬較具震動結構的放光。若比較放光光譜間的最大強度放光波長，則發現 F₅(THF)之 $\lambda_{\max}=438\text{nm}$ ，F₅(UP)之 $\lambda_{\max}=471\text{nm}$ ，F₅(SP)之 $\lambda_{\max}=497\text{nm}$ ，F₅(Y)之 $\lambda_{\max}=589\text{nm}$ 。從 F₅(THF)的狀態開始，隨著摻雜越多 PEDOT:PSS，放光漸漸紅移，但是仍無法比 F₅(Y)的放光更紅移，推測摻雜聚合物無法達到激發雙體的放光。



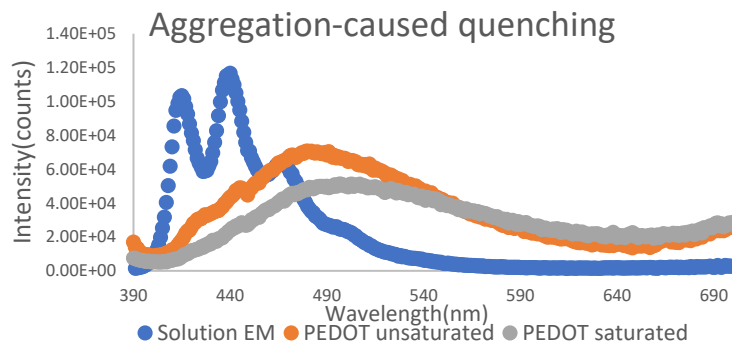
圖三十、F₅(SP)與 F₅(SP)照射紫外光 12 分鐘後(簡稱 F₅(SPI))的放光光譜

由此圖可知，照紫外光使最大強度放光波長由 $\lambda_{\max}=497\text{nm}$ 藍移至 $\lambda_{\max}=431\text{nm}$ ，也伴隨放光光譜由原本不具震動結構的放光轉換成具震動結構的放光。



圖三十一、F₅ photodimer、F₅(THF)、F₅(SPI)、F₅(SP)、PEDOT:PSS 的吸收光譜

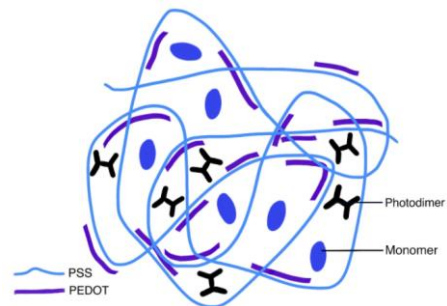
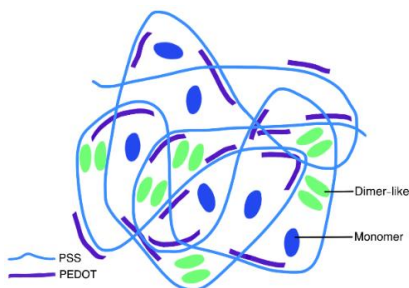
由吸收光譜可知，F₅(THF)、F₅(SPI)、F₅(SP)都具有 381nm、401nm 兩處的吸收峰，而 F₅ photodimer、PEDOT:PSS 在此兩波長則沒有特徵峰。比較 300nm、313nm 兩處的吸收度時，會發現 F₅(THF)、F₅(SP)在 313nm 處大於 300nm 處，但是對於 F₅(SPI)、F₅ photodimer 則是 300nm 處大於 313nm 處。PEDOT:PSS 則在 300nm 或 313nm 都無吸收峰。



圖三十二、F₅(THF)、F₅(UP)、F₅(SP)之未標準化放光光譜

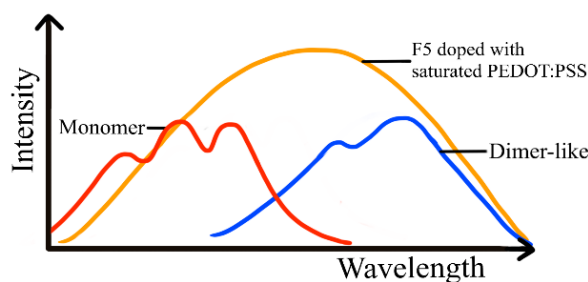
由圖三十二可知，從 F₅(THF)的狀態開始，會隨著摻雜越多 PEDOT:PSS，放光強度逐漸減弱。這個現象稱為 Aggregation-caused quenching(ACQ)。

【研究討論】



圖三十三、照光前 F₅摻雜 PEDOT:PSS 示意圖 圖三十四、照光後 F₅摻雜 PEDOT:PSS 示意圖

在 $F_5(\text{SP})$ 環境中 PEDOT:PSS 濃度極高，聚合物完全圍繞了 F_5 分子。有些 F_5 分子被 PEDOT:PSS 擠壓，使得分子間的蔥環距離縮短，形成 Dimer-like 的結構。Dimer-like 分子對在基態時，分子間距離較 Monomer 狀態為近，分子間有良好的交互作用；而 Dimer-like 於激發態時，能量的共振效應較強，激發態能量相對較 Monomer 低，因此放光比 Monomer 紅移。而另外有些 F_5 分子被 PEDOT:PSS 隔絕，無法與其他 F_5 分子進行交互作用，形成 Monomer，放的是 Monomer 的放光。因此推測，如圖三十五所示， $F_5(\text{SP})$ 放光的 broad band 其實是由 Dimer-like 放光與 Monomer 放光疊加而成的。圖二十八、二十九可進一步佐證我們的解釋，無論是觀察最大強度放光波長的變化，或激發、放光光譜波形的改變，都可以看到隨著摻雜聚合物濃度增加，broad band 內 Monomer 的數量減少和放光比例減少；Dimer-like 的數量和放光比例增加，因此可知薄膜內分子間的環境越來越剛性。



圖三十五、 $F_5(\text{SP})$ 放光光譜由 Monomer 放光與 Photodimer-like 放光疊加而成示意圖

為了進一步釐清照光時 $F_5(\text{SP})$ 如何反應形成 $F_5(\text{SPI})$ ，以及證實我們的推測，我們測量了圖三十一吸收光譜。比較 Monomer($F_5(\text{THF})$)、 $F_5(\text{SP})$ 、 $F_5(\text{SPI})$ 在 381nm、401nm 兩處的吸收峰，顯示 $F_5(\text{SP})$ 、 $F_5(\text{SPI})$ 都含有 Monomer。而比較各個樣品在 300nm、313nm 的吸收度可發現， $F_5(\text{SP})$ 與 Monomer($F_5(\text{THF})$) 一樣，313nm 吸收度大於 300nm。但是 $F_5(\text{SPI})$ 卻跟 F_5 photodimer 一樣，300nm 吸收度大於 313nm。這個現象顯示， $F_5(\text{SP})$ 與 $F_5(\text{THF})$ 一樣，不含有光二聚體，但是 $F_5(\text{SPI})$ 與 F_5 photodimer 一樣，都含有光二聚體。由此發現， $F_5(\text{SP})$ 照紫外光的確可以行 [4+4] 光二聚化反應，形成放光在 UV 波段的光二聚體，但由於 $F_5(\text{SPI})$ 仍有 Monomer 的吸收，且 PEDOT:PSS 濃度高，Monomer 難以與其他 F_5 有交互作用，因此推測照光是使 Dimer-like 分子行成光二聚體，而對 Monomer 沒有太大影響。

根據圖三十二可發現，摻雜聚合物會造成 Aggregation-caused quenching effect，且聚合物濃度越高， F_5 放光強度越弱。這是由於聚合物會使環境較為擁擠，使 F_5 分子間較易產生交互作用。因此接受紫外光激發時，激發態分子容易以非輻射途徑將能量傳遞給鄰近分子，而非以可見光形式放出，造成螢光強度減低。

八、結合力致螢光變色、薰致螢光變色、及光致機械螢光變色應用於多彩繪圖

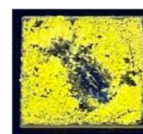
(一) F₅的力致螢光變色結合薰致螢光變色繪圖

1.將 F₅置於 1*1cm 的石英片上以甲醇固定



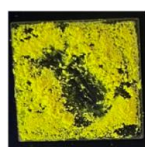
UV 燈下 日光燈

2.將預計要變黑色的部分研磨成藍色



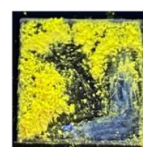
UV 燈下

3.薰 NB 使其藍色區塊螢光淬滅呈現黑色



UV 燈下

4.將預計要變綠色的部分研磨成藍色



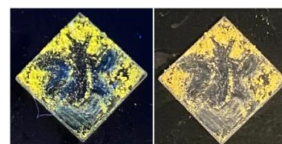
UV 燈下

5.薰 PMDMA 使其藍色區塊呈綠色



UV 燈下

6.將翅膀部份研磨成藍色



UV 燈下 日光燈下

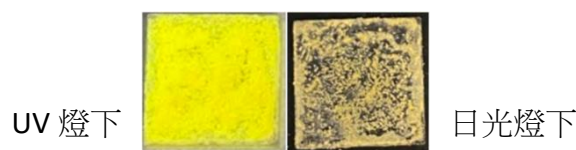
圖三十六、F₅的力致螢光變色結合薰致螢光變色繪圖流程

(二) F₅的光致機械螢光變色繪圖

1.將黑色膠帶剪成圖案，貼在載玻片上



2.將 F₅置於 1*1cm 的石英片上以甲醇固定



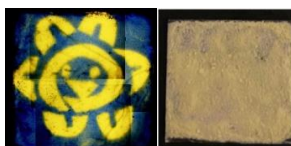
UV 燈下

日光燈下

3.將石英片置於黑色膠帶上，開始照光



照光 1 分鐘 照光 8 分鐘



螢光顯微鏡下 日光燈下

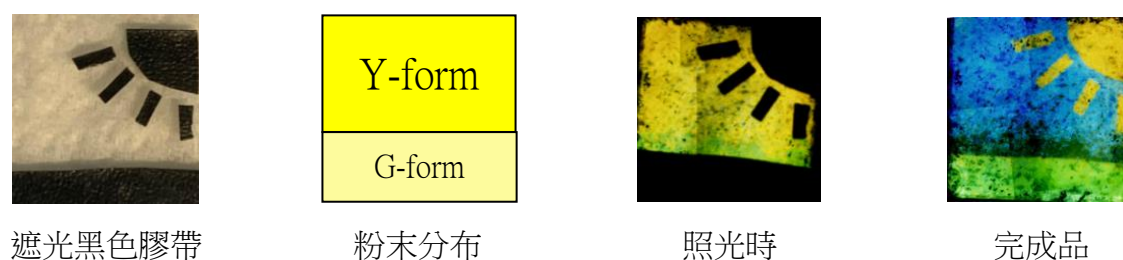
4.移開黑色膠帶

由於螢光顯微鏡的光源由下往上打，因此貼黑色膠帶的區域將會沒有光穿透，使上方被光線被遮蔽處的粉末沒有發生光致機械螢光變色，維持 Yellow form。

圖三十七、F₅的光致機械螢光變色繪圖流程

(三) C₉的光致機械螢光變色繪圖

近期 C₉的光致機械螢光變色特性已被深入研究(參考文獻四)，被發現其綠色樣態(G-form)擁有特殊的變色途徑，照射紫外光後螢光呈現先紅移再藍移的兩段式變色。因此我們想利用 C₉ 這個智能材料做多彩螢光繪圖的應用。理論上的顏色變化：C₉ Y-form：黃→白→藍；C₉ G-form：綠→黃→紅(放光漸暗)→藍(暗)。而在我們的繪圖中，由於 G-form 粉末的照光時間太短，且螢光強度比起 Y-form 粉末和未照光的 G-form 粉末來得弱，因此在螢光顯微鏡下呈深綠色。



圖三十八、C₉的光致機械螢光變色繪圖

肆、結論與應用

一、研究結論

(一) 力致螢光變色

1. 五苯萘衍生物 F₅可透過刮杓研磨從放黃色螢光的 Yellow form 激發雙體變為放藍色螢光的 Blue white form 單體，且分子排列由晶相變為非晶相。

(二) 薰致螢光變色

1. 本實驗的五苯萘衍生物 F₅可透過薰 DCM 從放藍色螢光的 Blue White form 單體變為放黃色螢光的 Yellow form 激發雙體，且分子排列由非晶相變為晶相，這是由於薰 DCM 讓 F₅產生再結晶現象。
2. 本實驗的五苯萘衍生物 F₅可透過薰 PMDMA 從放藍色螢光的 Blue White form 單體變為放綠色螢光的 Green form 類激發雙體，且 PXRD 圖的特徵峰轉變，這是因為 PMDMA 分子與 F₅分子形成 Exciplex，產生 Host guest interaction。
3. 本實驗的五苯萘衍生物 F₅可透過薰 NB 從放藍色螢光的 Blue White form 單體變為放光強度極弱的 Black form，產生螢光淬滅現象，這是因為 NB 卡入單體

間的空隙，F₅單體的激發態能量轉移至 NB。

(三) 光致機械螢光變色

1. F₅、F₉晶體照 340-390nm 的紫外光後，會由放黃色螢光的 Yellow form 激發雙體變為放藍色螢光的 Blue form 單體。這是由於照紫外光使 F₅ 分子蔥環與蔥環間發生[4+4]光二聚化反應，形成的光二聚體會擠壓鄰近的激發雙體，使激發雙體分子間蔥環與蔥環距離拉長，產生放光較藍移的單體。

(四) 光機械運動

1. F₉細長針狀晶體照紫外光(340-390nm)後會背離光源方向彎曲後逐漸彎回直線。這是由於晶體近光源面的光二聚體含量較遠光源面多。光二聚體的佔有的空間較大，所以晶體背離光源彎曲。而長時間照光後兩面光二聚體的含量趨於平均，晶體逐漸彎回直線。
2. 由於 F₉的光二聚化反應性極高，單一 F₉晶體尚無法重複彎曲的現象。

(五) 光二聚體的熱回復性

1. F₅光二聚體經加熱可行[4+4]光二聚化反應之逆反應，轉換回單體，且在短時間(20 分鐘)內是一級反應，反應速率常數 $k=0.0735 \text{ 1/min}$ 。
2. 熱回復反應在延長加熱時間後，單體生成量會比預期的低，且偏離預期的幅度逐漸增加。此現象是由於熱回復形成的單體無法回到原本排列整齊的位置，導致部分光二聚體無空間熱回復成單體。

(六) 聚合物摻雜造成的螢光紅移現象

1. 摻雜聚合物會使 F₅放光由原本的 Monomer 放光轉換成 Monomer 與 Dimer-like 分子的混合放光，且聚合物濃度越高，Monomer 放光越不明顯，而 Dimer-like 放光越明顯，造成放光紅移及光譜波形改變。
2. F₅(SP)照射紫外光時，其中的 Dimer-like 分子會行[4+4]光二聚化反應行成光二聚體，而剩餘的 Monomer 放光則不太受影響，與溶液態 F₅放光類似。

二、研究應用

五苯萘衍生物的多重螢光響應行為除了可應用於多彩螢光繪圖，還可分別應用於以下領域：一、力致螢光變色與薰致螢光變色：可應用於傳感器、顯示器、數據儲

存、防偽裝置、一次性密碼等。二：光致機械螢光變色：可應用於繪圖、防偽裝置等。三：光機械運動：可應用於微型機械、分子馬達、人工肌肉、光致動器等。

伍、參考文獻

- 一、 Matsunaga Y, and Yang JS. (2015) Multicolor Fluorescence Writing Based on Host – Guest Interactions and Force-Induced Fluorescence-Color Memory. *Angew.Chem. Int.Ed.*,**54(27)**, 7985-7989.
- 二、 Kim T, Zhu L, Al-Kaysi RO, and Bardeen CJ. (2014) Organic Photomechanical Materials. *Chemphyschem*.**15(3)**, 400-414.
- 三、 Kitagawa D, Tsujioka H, Tong F, Dong X, Bardeen CJ, and Kobatake S.(2018) Control of Photomechanical Crystal Twisting by Illumination Direction. *J. Am. Chem. Soc.*, **140(12)** 4208-4212.
- 四、 Kuo CZ , Hsu LY, Chen YS, Goto K, Maity S, Liu YH, Peng SM, Kong KV, Shinmyozu T, and Yang JS. (2020) AlkylChainLength- and Polymorph-Dependent Photomechanochromic Fluorescence of Anthracene PhotoPhotodimerization in Molecular Crystals:Roleof the Lattice Stiffness. *Chem. Eur.J.***26**, 11511 – 11521.
- 五、 DonatiD,GuariniG and Sarti-fantoniP. (1971) Thermal Behaviour and Monomerization Kinetics of 9-CN Anthracene and 9-CN, 10-Acetoxy Anthracene Photodimers in the Solid State. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.***17**, 187 – 195.
- 六、 Apsar Pasha, Syed Khasim. (2020) Highly conductive organic thin films of PEDOT – PSS:silver nanocomposite treated with PEG as a promising thermo-electric material. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics volume* **31**, 9185 – 9195.

【評語】 030021

力致發光在材料界是一個全新的研究項目，在這個研究中，設計新的材料，具有新的性質，具有應用的潛力，產生的材料也非常特殊，對研究的付出，值得努力。