

# 國立交通大學

應用化學系

博士論文

紫質在溶液中、生物與奈米環境下的光譜與  
緩解動力學研究



Spectroscopy and Relaxation Dynamics of  
Porphyrins in Solutions and under Biological and  
Nanostructural Environments

研究生：駱立揚

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十五年十月

紫質在溶液中、生物與奈米環境下的光譜與緩解動態學研究  
Spectroscopy and Relaxation Dynamics of Porphyrins in Solution  
and under Biological and Nanostructural Environments

研究生：駱立揚

Student : Liayng Luo

指導教授：刁維光博士

Advisor : Dr. Wei-Guang Diao

國立交通大學  
應用化學研究所  
博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Doctor of Philosophy

In

Applied Chemistry

October 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年十月

# 紫質在溶液中、生物與奈米環境下的光譜與緩解動態學研究

學生：駱立揚

指導教授：刁維光博士

國立交通大學應用化學所博士班

## 中文摘要

本論文利用時間相關單光子技術與飛秒螢光上轉移技術來研究紫質分子在溶液中與固相薄膜上的緩解動態學。在液相溶液中的紫質分子之研究，主要為 ZnBPP 和 H<sub>2</sub>BPP 及其溴化物衍生物。ZnBPP 在 S<sub>1</sub> 態的緩解過程可以分成兩種，第一種屬於高能態緩解過程，另一種為低能態的緩解過程。高能態的緩解過程主要發生在 540-570 nm 的螢光光區，而低能態的緩解則發生在 580 nm 以後的光區。對於溴化鋅離子的紫質與原紫質分子的研究，我們發現分子內的重原子效應會影響 S<sub>2</sub> 與 S<sub>1</sub> 態上的緩解過程或 Q<sub>x</sub> 態上的分子內振動能重新分配與其他的振動弛緩過程。另一方面，ZnPP 在緩衝溶液中易形成聚集體，其在 S<sub>1</sub> 態的緩解過程的生命期小於 100 fs，但 ZnPP-Mb 錯合物生成，則因蛋白質使得 ZnPP 免於在緩衝溶液中產生聚集體，而觀測到 ZnPP 單體在蛋白質中的 S<sub>1</sub> 態的緩解過程。因 ZnPP-Mb 激發後的振動能量易使蛋白質改變本性，由  $\alpha$  螺旋結構變成鏈型結構，而使得內部的 ZnPP 裸露在緩衝溶液中，故我們亦觀測到部分聚集體的衰減過程。

在固相中的研究則以 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 與 ZnCATPP 為主，此分子利用羧基化學吸附在 TiO<sub>2</sub> 的奈米粒子上。因為紫質分子易在固相薄膜中產生聚集體，故我們利用大量的 PMMA 聚合物來使紫質分子均勻地分散在聚合物中，其所測得的結果與在溶液中的緩解過程相似。當紫質分子直接塗布在玻璃上時，其螢光瞬態光譜顯示有兩組去激化過程，其主要以 J-聚集體猝滅為主。若紫質分子吸附在二氧化鈦奈米晶相薄膜上時，其光譜訊號衰減速率變快，因為其過程中包含了介面電子轉移過程。此外我們亦發現紫質分子與二氧化鈦之間的介面電子轉移過程包含經由化學鍵傳遞或經由空間穿遂的方式來達成。經由化學鍵的介面電子轉移與紫質分子上  $\pi$  電子是否為定域化有關，而空間穿遂的電子轉移則與激發電子的態和聚集體或分子與二氧化鈦粒子間的距離有關。

# Spectroscopy and Relaxation Dynamics of Porphyrins in Solution and under Biological and Nanostructural Environments.

Student : Liyang Luo

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diao

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The excited-state relaxation dynamics of zinc and free-base porphyrins in solutions and on solid films were measured with time-correlated single photon counting and femtosecond fluorescence up-converted techniques. ZnBPP, H<sub>2</sub>BPP and its bromides were studied the dynamics of the excited states in solution. The relaxation processes of the S<sub>1</sub> excited state of ZnBPP involve two types of relaxations. One is due to the hot-relaxations which were obtained at 540-570 nm and another is due to the cold-relaxations which were obtained above 580 nm. We also found intramolecular heavy-atom effect that affects relaxations of the S<sub>2</sub> and S<sub>1</sub> excited states in zinc bromo-porphyrins. In addition, the intramolecular heavy-atom effect also influences the intramolecular vibrational energy redistribution and other relaxations of the Q<sub>x</sub> excited state for free-base bromo-porphyrins. Besides ZnBPP and its derivatives, we also measured fluorescence transients of ZnPP-Mb in buffer solution. The transients show two components of relaxations, one component is contributed to a unfolding protein which enables a ZnPP molecule to form H-aggregate and another component is contributed to the relaxations of a folding ZnPP-Mb complex.

ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP and ZnCATPP were studied on solid films. To avoid aggregating, we used a lot of PMMA polymers to mix with zinc porphyrins. The transients of ZnCAPEBPP/PMMA show the dynamics which is like that in THF. However, the transients of porphyrin/glass are different from that in THF or PMMA. The relaxations of porphyrin/glass are assigned to H- and J-aggregation quenchings, but the major quenching is J-aggregates. According to the transients of porphyrin/TiO<sub>2</sub>, the interfacial electron transfers (IET) are complicated. The interfacial electron transfer contain two ways that are through chemical bond or space tunneling. IET by way of chemical bond is concerned with the delocalized  $\pi$  electrons on porphyrin, however, IET by way of space tunneling is concerned with the distance between porphyrin and TiO<sub>2</sub> and the energy of an excited electron.

## 誌 謝

首先感謝共同研究者：暨南大學應化系林敬堯教授與其研究生提供紫質化合物；交通大學生物科技系吳東昆教授與張晉豪同學提供紫質-蛋白質錯告物。感謝指導教授刁維光教授在學識及研究上的指導使我受益良多。感謝研究室內所有伙伴們在研究上與生活上的幫助。

感謝口試委員鄭博元教授、吳東昆教授、洪政雄教授、胡景瀚教授與葉鎮宇教授的精闢見解讓論文的内容更為嚴謹與充實。

最後感謝我的家人在讀博士學位過程中的支持與鼓勵



## 目錄

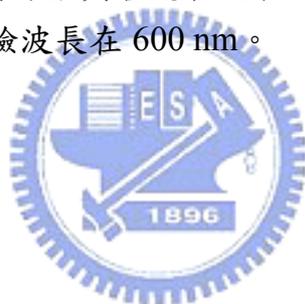
中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	vii
圖目錄	.....	viii
Chapter 1	緒論.....	1
1-1	染料敏化太陽能電池的發展.....	1
1-2	奈米晶相二氧化鈦的結構與鈦錯合物在 DSSC 上的應用.....	2
1-3	紫質分子在染料敏化太陽能電池之相關研究回顧	3
1-3-1	紫質分子的吸收光譜原理.....	4
1-3-2	紫質分子的聚集原理與種類.....	10
1-4	飛秒量級的超快動態.....	12
1-5	第一章的參考資料.....	13
Chapter 2	實驗儀器與測量方法.....	18
2-1	樣品的製備.....	18
2-2	紫外-可見光吸收光譜儀.....	18
2-3	螢光光譜儀.....	19
2-4	時間相關單光子計數系統.....	19
2-4-1	時間相關單光子計數系統原理與裝置圖.....	19
2-4-2	時間相關單光子計數系統單電子元件.....	21
2-4-2-1	分數式時間鑑別器.....	21
2-4-2-2	時間-振幅轉換器.....	21
2-4-2-3	類比-數位轉換器.....	22
2-4-2-4	多頻道分析儀.....	22
2-4-2-5	可調節式延遲器.....	23
2-4-2-6	雙光柵光譜儀.....	23
2-4-2-7	二極體雷射光源.....	23
2-5	皮秒時間—解析螢光非等向性光譜技術.....	23
2-5-1	非等向性原理.....	23
2-5-2	時間解析非等向性螢光光譜.....	26

2-6	飛秒雷射系統.....	27
2-6-1	摻鈦藍寶石雷射光譜.....	28
2-6-2	超快雷射脈衝振盪器.....	28
2-6-3	自動校正儀.....	32
2-7	飛秒時間解析螢光上轉移技術.....	33
2-8	資料分析.....	35
2-9	第二章的參考資料.....	36
Chapter3	紫質分子在溶液與蛋白質中的光譜與動力學研究...	38
3-1	原紫質分子與鋅離子紫質分子的光譜與動力學研究回顧.....	38
3-2	ZnBPP、ZnBPPBr 和 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在溶液中的光譜與動力學研究.....	42
3-2-1	ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在苯液中的穩定吸收與螢光光譜.....	42
3-2-2	ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在第二激發態上的動力學研究.....	44
3-2-3	ZnBPP 在第一激發態的瞬態螢光光譜研究.....	45
3-2-4	ZnBPPBr 與 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在第一激發態的瞬態螢光光譜研究.....	49
3-3	H <sub>2</sub> BPP、H <sub>2</sub> BPPBr 和 H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub> 在溶液中的光譜與動力學研究.....	52
3-3-1	H <sub>2</sub> BPP、H <sub>2</sub> BPPBr 和 H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub> 在苯液中的靜態吸收光譜與螢光光譜.....	53
3-3-2	H <sub>2</sub> BPPBr 與 H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub> 在第二激發態與第一激發態上的動力學研究.....	54
3-4	ZnPP 在四氫吡喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的光譜與動力學研究.....	58
3-4-1	ZnPP 在四氫吡喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的靜態吸收光譜、螢光光譜與旋光光譜.....	59
3-4-2	ZnPP 在四氫吡喃與脫輔基肌紅蛋白中的時間解析-螢光非等向性光譜.....	63
3-4-3	ZnPP 在四氫吡喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的瞬態飛秒時間解析螢光光譜.....	64
3-5	第三章之參考文獻.....	69

Chapter 4	鋅離子紫質衍生物在奈米晶相二氧化鈦上的光誘導電子轉移與其動態學之研究.....	72
4-1	染料敏化奈米晶相光電化學太陽能電池之簡介與其動態學相關文獻回顧.....	72
4-2	鋅離子紫質衍生物分子的結構與名稱.....	75
4-3	ZnCAPEBPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCAPEBPP/TiO <sub>2</sub> 之介面電子轉移機制.....	77
4-3-1	ZnCAPEBPP 在液相與固薄膜之靜態吸收與螢光光譜.....	77
4-3-2	ZnCAPEBPP 在四氫呋喃溶液中的緩解動力學.....	78
4-3-3	ZnCAPEBPP/PMMA 在固相薄膜中的緩解動力學.....	79
4-3-4	ZnCAPEBPP 在固相薄膜中的緩解動力學.....	81
4-3-5	ZnCAPEBPP 在奈米晶相 TiO <sub>2</sub> 薄膜中的介面電子轉移過程與其緩解動力學.....	83
4-4-5	ZnCAPEBPP 在液相與固相中的動態學結論.....	88
4-4	ZnCATPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCATPP / TiO <sub>2</sub> 之介面電子轉移機制.....	89
4-4-1	ZnCATPP 在液相中之靜態吸收與螢光光譜.....	90
4-4-2	ZnCATPP 在在固相薄膜中的緩解動力學.....	91
4-4-3	ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 在二氧化鈦粒子上的介面電子轉移機制.....	94
4-5	ZnCA(PE) <sub>1-4</sub> BPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCA(PE) <sub>1-4</sub> BPP/TiO <sub>2</sub> 之介面電子轉移機制.....	100
4-6	第四章的參考資料.....	104
Chapter 5	結論.....	107
5-1	ZnBPP 在苯溶液中的緩解動態過程.....	107
5-2	雙苯基鋅離子紫質分子的分子內重原子效應.....	107
5-3	雙苯基原紫質分子的分子內重原子效應.....	107
5-4	ZnPP 在脫輔基肌紅蛋白中的緩解動態過程.....	108
5-5	ZnCAPEBPP 在固相薄膜上的去激化過程.....	108
5-6	ZnCATPP 在固相薄膜上的去激化過程.....	108
5-7	ZnCA(PE) <sub>1-4</sub> BPP 在二氧化鈦奈米晶相薄膜上的介面電子轉移過程.....	108
附錄	.....	110

## 表目錄

表 3-1	ZnPP 在苯液中以 400 nm 激發後，利用螢光上轉移技術所測量到的各緩解過程之生命期與其相對振幅強度。	48
表 3-2	原紫質分子衍生物在苯液中的吸收及螢光光譜之頻帶位置	52
表 3-1	H <sub>2</sub> BPPBr 與 H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub> 在苯液中，以 417 或 422 nm 激發至 S <sub>2</sub> 能態，利用螢光光轉移技術所測量到各緩解過程之生命期	57
表 4-1	ZnCAPEBPP 在三種不同環境下的螢光上轉移光譜擬合結果之衰減時間係數與各過程之相對強度大小。激發波長在 430 nm 與偵驗波長在 620 nm。	93
表 4-1	ZnCATPP 在三種不同環境下的螢光上轉移光譜擬合結果之衰減時間係數與各過程之相對強度。激發波長在 430 nm 與偵驗波長在 600 nm。	93



## 圖目錄

圖 1-1	三種常見鈣離子多吡啶錯合物結構	3
圖 1-2	紫質分子的基本骨架圖。	3
圖 1-3	環 18 碳共軛多烯的自由電子模型(free electron model)與電子在 HOMO 與 LUMO 之間的躍遷形式圖。	5
圖 1-4	四苯基紫質在的吸收光譜。左圖為原四苯基紫質(H <sub>2</sub> TPP)，右圖為鋅離子四苯基紫質(ZnTPP)。	5
圖 1-5	紫質分子的四軌域理論之分子軌域。藍色與紫色為 $\pi$ 軌域之不同的相位，其對稱的節面以虛線表之。	6
圖 1-6	在金屬離子四苯基紫質中，以不同的金屬離子來取代所得的振子強度(Oscillator strength, f)對 Q(0,0)頻帶的能量之相關圖。	7
圖 1-7	原紫質分子的結構圖。	7
圖 1-8	金屬離子紫質與原紫質的電子躍遷概念圖，圖中藍色線為 y 軸偏振方向的電子激發躍遷，而紅色線為 x 軸偏振方向的電子激發躍遷。	8
圖 1-9	D <sub>4h</sub> 的特徵標表。	10
圖 1-10	不同形態之聚集體與其躍遷偶極力矩的五種排列方式。	11
圖 1-11	激子偶和模型所預測的雙體在不同排列方式下之能階圖。	12
圖 2-1	時間相關單光子計數的工作原理	19
圖 2-2	Fluo Time 200 儀器配置圖。	20
圖 2-3	當輸入鑑別器的訊號低於一特定門檻的電壓高度時，則被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。	21
圖 2-4	TAC 偵測單一光子的計時機制。	22
圖 2-5	單分子被 z 軸方向的偏振光激發後，在 y 軸的位置上所觀測到的平行與垂直於激發光電場之螢光強度概念圖。	24
圖 2-6	當激發光的偏振方向為 z 軸方向，溶液中被激發的分子的分布圖(假設此分子的激發躍遷矩與螢光躍遷矩是同方向的)。	25
圖 2-7	測量螢光非等向性光譜之實驗示意圖	27
圖 2-8	摻鈦藍寶石晶體的吸收與螢光光譜。	28
圖 2-9	超快雷射脈衝振盪器(Mira900D)。	29

圖 2-10	克爾透鏡鎖模示意圖。	30
圖 2-11	群速分散補償裝置示意圖。	31
圖 2-12	自動校正儀裝置圖。	32
圖 2-13	螢光上轉移的原理示意圖。	34
圖 2-14	CDP-FOG100 螢光上轉移偵測系統圖。	34
圖 3-1	H <sub>2</sub> TPP 與 ZnTPP 的結構圖	38
圖 3-2	H <sub>2</sub> TPP(A)與 ZnTPP(B)的吸收與螢光光譜。	39
圖 3-3	ZnTPP 的去激化機制圖。	40
圖 3-4	H <sub>2</sub> TPP(A)與 ZnTPP(B)在苯液中的去激化機制圖。	41
圖 3-5	ZnBPP、ZnBPPBr 和 ZnBPPBr <sub>2</sub> 的分子結構與名稱。	42
圖 3-6	ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在苯液中的吸收光譜與螢光光譜。	43
圖 3-7	ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr <sub>2</sub> 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 400 和 422 nm。偵測波長為 435 與 457 nm。圓圈表示原始數據，實線為用單指數函數擬合之結果，虛線代表激發脈衝的干擾訊號。	45
圖 3-8	ZnBPP 苯溶液中的擬合短時間尺度(0-1000 fs)下之 3D-螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長 540-680 nm。	46
圖 3-9	ZnBPP 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長為 580 (A)與 640 nm (B)。圓圈表示原始數據，實線為用單指數函數擬合之結果，點線、虛線和點虛線則代去迴旋積分之後的各緩解過程的訊號曲線。	47
圖 3-10	ZnBPP 苯溶液中的擬合長時間尺度(0-120 ns)下之 3D-螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長 540-680 nm。	48
圖 3-11	ZnBPP 在苯溶液中的 Jablonski diagram。	49
圖 3-12	ZnBPPBr 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 422 nm。偵測波長為 593 與 640 nm。圓圈表示原始數據，實線為用 A→B→C→D 的連續反應動力學模型擬合之結果，點線、虛線和點虛線則代去迴旋積分之後的各緩解過程的訊號曲線。	50
圖 3-13	ZnBPPBr <sub>2</sub> 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 422 nm。偵測波長為 607 與 659 nm。圓圈表示原始數據，實線為用 A→B→C 的連續反應動力學模型擬合之結果。	51
圖 3-14	H <sub>2</sub> BPP、H <sub>2</sub> BPPBr 和 H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub> 的分子結構、名稱與簡稱。	52

圖 3-15	$H_2BPP$ 、 $H_2BPPBr$ 與 $H_2BPPBr_2$ 在苯液中的吸收光譜與螢光光譜。	53
圖 3-16	$H_2BPPBr(A)$ 與 $H_2BPPBr_2(B)$ 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長各為 417 與 422 nm。偵測頻帶在 $Q_x(0,0)$ 頻帶上，插圖為 B 頻帶與 $Q_x(0,1)$ 頻帶的螢光瞬態光譜。圓圈表示原始數據，實線為用連續反應動力學模型擬合之結果。	55
圖 3-17	$H_2BPPBr$ (A 和 B)與 $H_2BPPBr_2$ (C 和 D)在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長各為 417 與 422 nm。其偵測波長為(A) 649 nm；(B) 680 nm；(C) 663 nm 和(D)710 nm。圓圈表示原始數據，黑實線為用連續反應動力學模型擬合之結果，藍、綠、橘和洋紅色實線為去迴旋積分後的擬合曲線。	56
圖 3-18	$H_2BPPBr$ 在苯溶液中的 Jablonski diagram。	57
圖 3-19	ZnPP 的分子結構與重組新成的 ZnPP-Mb 人工蛋白質結構示意圖。	58
圖 3-20	ZnPP 在三種不同環境下的吸收光譜，這些環境分別為：ZnPP-Mb/buffer 溶液(實線)、ZnPP/buffer 溶液(虛線)、ZnPP/THF 溶液(點線)。	59
圖 3-21	ZnPP 在三種不同環境下的螢光光譜，這些環境分別為：ZnPP-Mb/buffer 溶液(實線)、ZnPP/buffer 溶液(虛線)、ZnPP/THF 溶液(點線)。激發波長為 435 nm。	60
圖 3-22	ZnPP-Mb 在緩衝溶液中被 430 nm 雷射光照射不同時間下的吸收光譜圖。	61
圖 3-23	ZnPP-Mb 在緩衝溶液中被 430 nm 雷射光照射不同時間下的旋光光譜。a-e 光譜為 ZnPP-Mb/buffer 在激發時間各為：(a) 0 min，(b) 5 mins，(c) 30 mins 與(d) 60 mins。f 光譜為 ZnPP/buffer。	62
圖 3-24	ZnPP/THF(圓圈)與 ZnPP-Mb/buffer(三角形)的時間解析-螢光非等向性光譜。激發波長為 435 nm，而偵測波長為 590nm，兩者的溫度均在 25°C。	63
圖 3-25	ZnPP 與 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的螢光去偏極化機制圖。	64

- 圖 3-26 ZnPP 在四氫呋喃溶液之飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分之後的結果。其激發波長為 430 nm，偵測波長為(A)588 nm 和(B)638 nm。 65
- 圖 3-27 ZnPP 在緩衝溶液之飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分之後的結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。其激發波長為 430 nm，偵測波長為(A)598 nm 和(B)655 nm。 66
- 圖 3-28 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分的結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。其激發波長均為 430 nm，偵測波長為(A)600 nm 和(B)680 nm。 68
- 圖 4-1 染料敏化太陽能電池的簡單示意圖，圖中的染料分子為 N3 染料。 72
- 圖 4-2 染料敏化太陽能電池的循環機制。 73
- 圖 4-3 鋅離子紫質分子的結構、名稱與簡稱。 76
- 圖 4-4 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃中收光與螢光光譜，其濃度為  $2.6 \times 10^{-6}$  M。實線表示吸收光譜，虛線表示螢光光譜。插圖為 ZnCAPEBPP 直接鍍在玻璃上(點線)、鍵結在二氧化鈦薄膜上(虛線)與壓克力混合(1:5000 = ZnCAPEBPP:PMMA)後旋轉塗布在玻璃上(實線)的相對吸收光譜，其相對吸收光譜以 Soret 頻帶之最大吸收值做歸一化。 78
- 圖 4-5 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃中螢光瞬態光譜，其濃度為  $1 \times 10^{-5}$  M。其偵測波長各是在 470 nm(圓圈)、620 nm(方形)與 675 nm(三角形)，黑色實線為擬合結果，墨綠色實線與桃紅色實線各表示分析後各組成的擬合結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。 79

- 圖 4-6 ZnCAPEBPP 與 PMMA 混合後塗布在玻璃上的螢光瞬態光譜，其混合重量比為 1:5000 = ZnCAPEBPP : PMMA。其偵測波長各是在 460 nm(圓圈)、620 nm(方形)與 680 nm(三角形)，黑色實線為擬合結果，墨綠色實線與桃紅色實線各表示分析後各組成的擬合結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。 80
- 圖 4-7 ZnCAPEBPP/glass 的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 470 nm，激發波長為 420 nm，圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，虛線代表 ZnCAPEBPP / PMMA 在 S<sub>2</sub> 態上的螢光瞬態光譜的擬合曲線。 81
- 圖 4-8 ZnCAPEBPP/glass 的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 620(A)、640(B)、660(C)與 680(D) nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合曲線，藍色與墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。綠色線為原始資料與擬合結果之差。 82
- 圖 4-9 ZnCAPEBPP 敏化在奈米二氧化鈦薄膜上的吸收光譜。將奈米二氧化鈦薄膜浸泡在  $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線)、 $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線)與  $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線)。其浸泡溶液為共溶液(THF : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:14 (v:v))。 83
- 圖 4-10 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 470 nm，激發波長為 420 nm，圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，點線表示為空白的奈米二氧化鈦薄膜。 84
- 圖 4-11 ZnCAPEBPP 敏化太陽能電池在不同的激發光下之光能轉換效率圖。 85
- 圖 4-12 三種不同濃度之 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 620 nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後各別的緩解過程曲線。 86
- 圖 4-13 三種不同濃度之 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 620 nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後各別的緩解過程曲線。 87

圖 4-14	ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極在 Q(0,0)與 Q(0,1)態上的衰減過程與介面電子轉移過程之機制圖。	88
圖 4-15	ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極被激發至 S <sub>2</sub> 能態後，其緩解途徑與介面電子轉移過程之機制示意圖。	89
圖 4-16	ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的結構圖。	90
圖 4-17	ZnCAPEBPP(A)與 ZnCATPP(B)在 THF 中的靜態吸收(黑實線)與螢光(紅色虛線)光譜。插圖為兩紫質分子在二氧化鈦奈米晶相薄膜中的吸收光譜。	91
圖 4-18	ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長各別為 620 與 600 nm。綠色代表鋅離子紫質分子在四氫呋喃溶液中；紅色代表鋅離子紫質分子塗布在玻璃上；藍色代表鋅離子紫質分子吸附在二氧化鈦奈米晶相薄膜上。圓圈為原始數據，實線為擬合的結果。	92
圖 4-19	ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的理論計算之分子結構。利用 B3LYP/LANL2MB 來計算兩鋅離子紫質分子在基態的最低能量結構。上圖為分子結構俯視圖，下圖為由羧基方向來看的側面圖。藍色球代表氮原子，紅色球代表氧原子，黑色球代表碳原子和白色球代表氫原子，紫質環的中央為鋅離子。	93
圖 4-20	ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)在 Q(0,1)頻帶的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長各別為 680 與 650 nm。紅圓圈為原始數據，黑色實線為擬合曲線，藍色、墨綠色與洋紅色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。	95
圖 4-21	ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的理論計算之分子軌域圖。利用 B3LYP/LANL2MB 來計算兩鋅離子紫質分子在基態中的最低能量結構，以此結構來顯示紫質分子在基態與激發態的分子軌域。左圖為 HOMO 的分子軌域圖，右圖為 LUMO 的分子軌域圖。	96
圖 4-22	ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)在 Q(0,0)頻帶的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長各別為 620 與 600 nm。紅圓圈為原始數據，黑色實線為擬合曲線，藍色、墨綠色與洋紅色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。	97
圖 4-23	紫質分子與二氧化鈦之間經由空間穿遂傳遞電子的相對位能示意圖。	98

- 圖 4-24 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 敏化太陽能電池的 IPCE 與 APCE 圖。 99
- 圖 4-25 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 的吸收光譜圖。 100
- 圖 4-26 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPPP 在四氫呋喃溶液中的螢光瞬態光譜。 101  
左圖的偵測波長是均在 460 nm，激發波長為 420 nm；右圖的偵測波長為 680 nm，激發波長為 430 nm。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。
- 圖 4-27 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 470 nm，激發波長為 420 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。 102
- 圖 4-28 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 680 nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。 103



# 第一章 緒論

## 1-1 染料敏化太陽能電池的發展

自 18 世紀工業革命以來，人類對能源的需求日益增加。目前，能源的消耗主要來自化石燃料，由此引發的能源危機和環境汙染成為極待解決的嚴重問題。20 世紀 70 年代的石油危機使這一矛盾更加突出。因此，各種可再生能源包括生質能源、生物能、風能、水能、核能以及太陽能成為解決全球性的能源危機和環境問題的幾個重要途徑。這其中，太陽能作為一種可再生能源，具有其他能源所不可比擬的優點：與化石燃料相比，太陽能取之不盡，用之不竭；與核能相比，太陽能更為安全，其應用不會對環境造成任何汙染；與水能、風能相比，太陽能利用的成本較低，而且不受地理條件的限制。

太陽每年向地球輻射的能量大約為  $5.4 \times 10^{24} \text{ J}^1$ 。全世界每年需要的最終能源相當於  $8 \times 10^9$  噸的煤，也就是  $1.09 \times 10^{20} \text{ J}$  的能量(1 噸的煤大約可產生  $2.93 \times 10^{10} \text{ J}$  的能量)<sup>2</sup>。如果地球上一小部分的太陽能被利用的話，許多能源問題都可以迎刃而解。因此利用太陽能的研究和應用受到世界各國政府的重視。目前，太陽能的轉換主要有四種形式：太陽能轉換成熱能、太陽能轉換成熱電能、光電太陽能轉換與化學太陽能轉換。其中光電太陽能轉換是將太陽能直接轉成電能，其為世界各國最重視的研究課題之一。

光伏效應可追溯到 166 年前。1839 年，Becquerel 等人將兩個電極放在電解液裏，光照其中的一個電極，能夠檢測到光電壓的產生<sup>3</sup>。在此後相當長的時間裏，光伏效應僅僅是一種現象而已，沒有實用化器件的產生。五十年代以來，以矽為代表的半導體材料得到迅速的發展。1954 年，轉換效率為 6% 的 p-n 型太陽能電池在貝爾實驗室誕生<sup>4</sup>，這是一個實用化的光電轉換器件。從此，半導體矽太陽能電池得到蓬勃的發展，並且廣泛應用於衛星、航空、軍事以及偏遠地區的通訊和電力供應。由於這種光電轉換系統非常穩定，開始人們很少關心它的生產成本。70 年代，工業國家發生石油危機，人們更加重視光伏電池作為陸地電力供應的可能性。目前，提高效率、降低成本以及提高穩定性是太陽能電池三個主要核心課題。

與此同時，人們也在積極尋找更為廉價的光電轉換系統。各種光電太陽能電池應運而生，如  $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInGaSe}_5$ 、 $\text{CdTe}^6$  等以及染料敏化太陽能電池<sup>7</sup>。對於前三種太陽能電池是屬於三五族的光伏電池，其面臨的主要問題是它們的劇毒以及對環境的汙染。染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell, DSSC)雖然目前光電轉換效率相對較低，穩定性需要進一步提高，但是由於它的綠色環保、價格低廉而受到各國研究者的高度重視。第一個染料增強的光伏效應可以追溯到 19 世紀，也就是 Becquerel 發現光伏效應半個世紀之後，Vienna 大學的 Moster 報導了第一個染料敏化的光電效應，這些結果很快被應用到成像領域，並最終促進了彩色成像的形成。然而經過了一個世紀之後，染料敏

化的光電效應才在光伏領域展開了研究。1976 年 Tshubomura 使用多晶 ZnO 粉末代替單晶半導體增加電極的表面積，並將電極浸泡在染料溶液中，其光電轉換效率可達 1.5%，並且他們發現  $I/I^3$  氧化還原電對是實現電極電效率的有效電解體系<sup>8</sup>。

染料敏化太陽能電池早期的研究工作發現：由一個低功函金屬、一個有機層和一個高功函金屬(或導電玻璃)組成夾心式電池，便會觀察到光伏效應。電池器件通常的結構為：玻璃/ITO(三氧化銻)/染料/金屬電極。用於染料敏化太陽能電池的有機染料通常具有以下特性：

- (1) 製備成本低，容易提純，比較穩定。
- (2) 在可見光區域內有較高的吸收係數。
- (3) 在適當環境中，其基態和激發態可以發生氧化還原反應。

太陽光首先透過透明電極(導電玻璃)照射到有機薄膜上；有機薄膜吸收光之後，產生許多電子/電洞對(即正負電荷對)，稱之為激子；這種電子/電洞在薄膜中遷移到界面或某個表面；激子發生分離(即正負電荷分離)，正電荷向負極移動，負電荷向正極移動，這種已經分離的電荷統稱電荷載流子，電荷載流子到達電極提供外電路時，表現為電流。

## 1-2 奈米晶相二氧化鈦的結構與鈦錯合物在 DSSC 上的應用

二氧化鈦有三種晶體結構，這些結構的共同點是其組成結構的基本單元是  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面體。這些結構的區別在於，是由  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面體通過共同頂點還是共邊組成骨架。金紅石的結構是建立在氧的最密堆積，儘管它的結構不是一種最密堆積；板鈦礦的結構也是由氧最密堆積而成的，鈦原子處在八面體中心位置，不同於金紅石結構。而銳鈦礦結構是由  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面體共邊組成，而金紅石和板鈦礦結構則是由  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面體共頂點且共邊組成。銳鈦礦的結構實際上可以看做一種四面體結構，而金紅石和板鈦礦的結構則是晶格稍有畸變的八面體結構。由於銳鈦礦的結構不如金紅石穩定，因此銳鈦礦具有良好的光催化活性。二氧化鈦晶體的導電帶與價帶之間的能隙為 3.0 eV(金紅石相)和 3.2 eV(銳鈦礦相)。半導體的光吸收值( $\lambda_g$ )與能隙寬度( $E_g$ )的關係為公式 1-1 所示：

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)} \quad (1-1)$$

我們研究染料敏化太陽能電池中所使用的二氧化鈦是銳鈦礦相，而且是奈米級大小。因此奈米級銳鈦礦相二氧化鈦的最大吸收峰的位置小於 387 nm 是屬於紫外光區，但是在地球上的太陽光譜在紫外光區的光線因被臭氧層所吸收，所以紫外光強度很小無法直接利用太陽光來產生光電流，所以利用染料分子來當光敏化劑來吸收可見光與紅外光範圍的波段，有機染料由於分子小，消光係數(extinction coefficient)大、成本低，則有良好的實用性。現今最常使用的染料分子為鈦的多吡啶之錯合物<sup>9</sup>如圖 1-1 所示。尤其以 N3 染料為最熱門的光敏化染料，其相關的研究與報導非常的多<sup>10-16</sup>。雖然其化合物的光電轉換效率高，但是因為鈦元素在地球上的含量非常稀少，使得合成鈦錯合物的成本較

高，因此有許多科學家還在尋找或試驗其他的有機染料分子與無機量子點<sup>17, 18</sup>來代替N3染料。

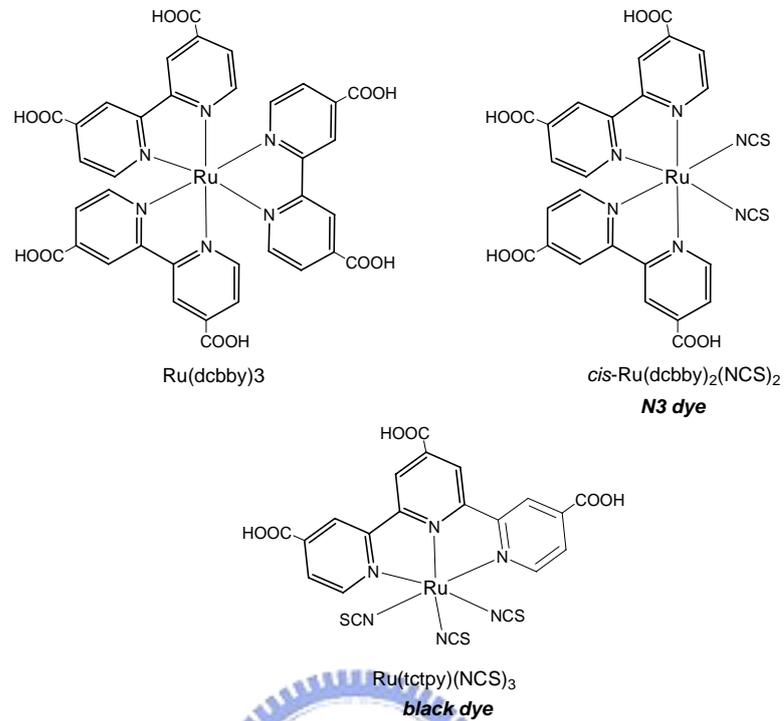


圖 1-1 三種常見鈦離子多吡啶錯合物結構

### 1-3 紫質分子在染料敏化太陽能電池之相關研究回顧

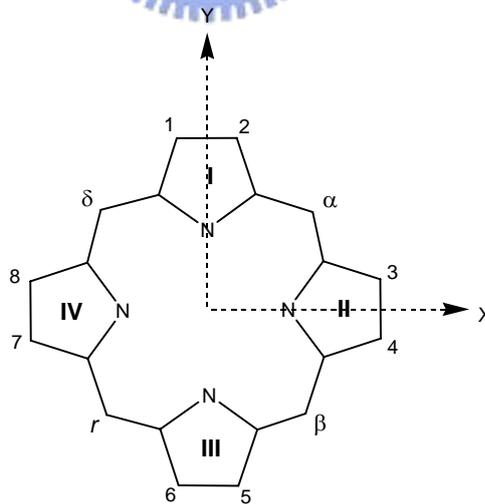


圖 1-2 紫質分子的基本骨架圖。

在自然界中紫質(porphyrin)的衍生物扮演著重要的角色，如光合作用中的葉綠素與血液中的原血紅素等。紫質分子的基本結構如圖1-2所示，是由四個吡咯(pyrrole)以四個未飽合碳橋相連接而成。若在紫質環中II與IV(或I與III)的氮原子上有接氫原子，我們稱

這種紫質分子為原紫質(free base porphyrin)；假如紫質環的中央利用氮原上的孤對電子嵌合住金屬離子，我們稱此種紫質為金屬離子紫質(metal ion porphyrin)，金屬離子紫質的種類有很多，像葉綠素的金屬離子為鎂離子，而原血紅素中的金屬離子為鐵離子。大部分的金屬離子紫質中的金屬為過渡元素，有些金屬離子紫質在基態上的氧化還原過程就非常的複雜，如鐵離子紫質，可瞭解到其激發態的去激化過程中會包含許多不同氧化態之間的緩解過程或電子轉移，不利於瞭解紫質在固相中的非輻射緩解與電子轉移過程。因為鋅離子的氧化態只存在+2價，沒有其他的氧化態干擾，所以我們選擇鋅離子紫質衍生物來研究光激介面電子轉移與其在激發態的去激化機制與衰減時間係數。

利用紫質分子來當DSSC中的光敏化物質之相關研究在近幾年才開始展開<sup>19-39</sup>，雖然有一些紫質分子的光電轉換效率不錯，但為什麼效率高的原因並不清楚，而且紫質分子與TiO<sub>2</sub>之間的介面電子轉移與其相關動態學的研究卻非常稀少<sup>40-42</sup>。G. Ramakrishna等人利用TPP與TiO<sub>2</sub>奈米粒子結合來研究兩者之間的介面電子移轉。他們發現了正向的電子轉移過程與逆向電子轉移過程，但是其過程無法擬合在染料敏化太陽能電池的條件中，因為TPP-TiO<sub>2</sub>的系統是在水溶液中並非是在固相的薄膜中<sup>40</sup>。另外，Naoto Tamai教授等人利用TPPS在水溶液中與TiO<sub>2</sub>結合，並利用酸鹼值來控制紫質分子的聚集狀態，主要是在探討逆向的電子轉移過程<sup>41</sup>。Yasuhiro Tachibana等人測量了鈎錯合物與紫質分子在二氧化鈦薄膜上的電子轉移過程，發現這兩種化合物的電子轉移速度是相似的，均為小於100 fs的時間尺度上<sup>42</sup>，其相關的動態學與機制於第四章節討論之。

為了系統化的研究紫質分子在不同的環境下的動態學與介面電子轉移過程，我們以雙苯基鋅離子紫質(ZnBPP)的衍生物來討論不同的取代基與取代基長度之間的關係。在紫質環上的取代基位置有1-8與 $\alpha$ - $\delta$ 的位置， $\alpha$ - $\delta$ 的位置亦稱之為meso位置，本研究所有的紫質衍生物分子除了ZnPP以外，均在meso位置上有苯環或在苯環上再接共軛的直鏈取代基與羧基，其結構圖在第三章與第四章中。

### 1-3-1 紫質分子的吸收光譜原理

紫質分子的光譜原理首先來自於共軛環多烯類(cyclic polyene)，對於紫質環上的共振結構可分為兩類，這兩類的共軛結構為類似16碳與18碳的環共軛多烯化合物而且紫質的吸收躍遷與共軛環多烯類相同為 $\pi\pi^*$ 躍遷，由圖1-3左圖可知，因為有18個 $\pi$ 電子，因此照能階順序填之後，發現最高填滿電子的軌域(HOMO)的磁量子數為 $\pm 4$ ，而最低未填電子的軌域(LUMO)的磁量子數為 $\pm 5$ 。因此電子的躍遷只會發生兩個簡併的HOMOs與兩個簡併的LUMOs，其電子躍遷方式如圖1-3右圖所示。但是如果紫質分子的軌域能量如共軛環多烯類的話，其吸收光譜在紫外光區的Soret頻帶亦稱之為B頻帶的吸收強度與可見光區的Q頻帶的吸收度強度應該相同，不會像在meso位置上有四個苯基之紫質分子(H<sub>2</sub>TPP與ZnTPP)如圖1-4所示<sup>43</sup>，其莫耳消光係數在Soret頻帶峰比較大，而且對於H<sub>2</sub>TPP而言，Q頻帶分裂成Q<sub>x</sub>與Q<sub>y</sub>兩頻帶。此現象是無法用共軛多烯的自由電

子模型來解釋的。

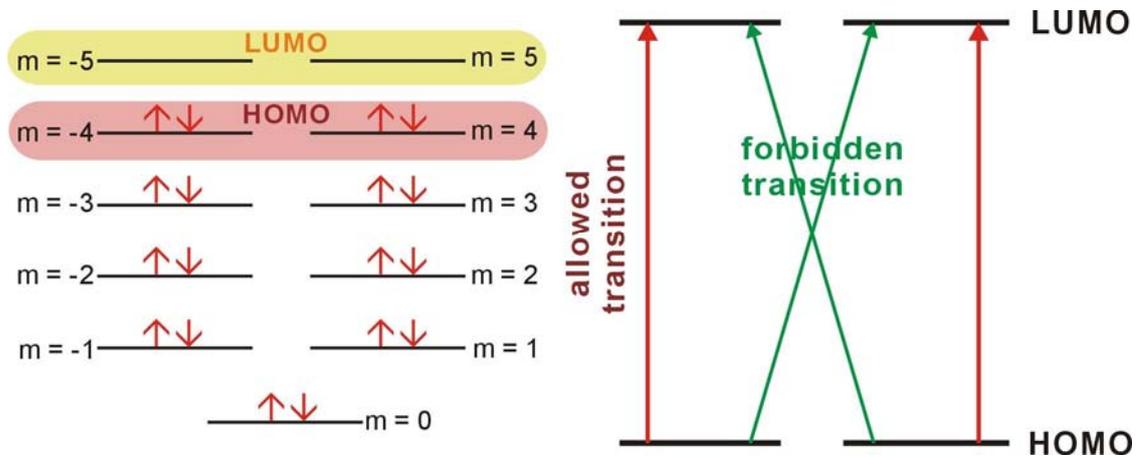


圖 1-3 環 18 碳共軛多烯的自由電子模型(free electron model)與電子在 HOMO 與 LUMO 之間的躍遷形式圖。

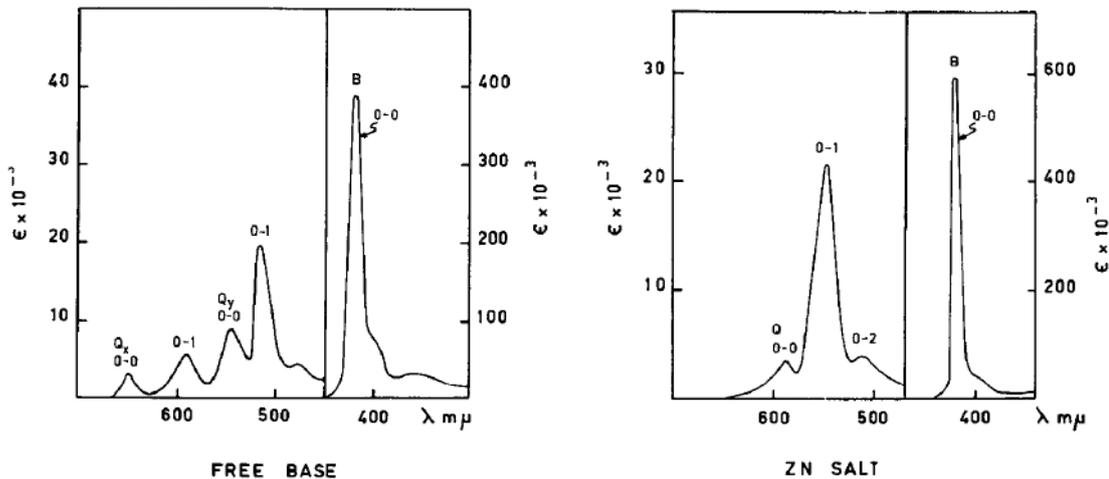


圖 1-4 四苯基紫質在的吸收光譜。左圖為原四苯基紫質(H<sub>2</sub>TPP)，右圖為鋅離子四苯基紫質(ZnTPP)<sup>43</sup>。

因此 Gouterman 在 1961 年發展了四軌域理論(four-orbital-theory)來說明紫質分子的吸收光譜特徵<sup>44</sup>。四軌域指的是紫質的 HOMOs 與 LUMOs 這四個分子軌域，其分子軌域的對稱性與其  $\pi$  電子的相位圖如圖 1-5 所示。HOMO 的兩個分子軌域的對稱性分別為  $a_{2u}$  與  $a_{1u}$ 。我們將  $a_{2u}$  對稱的分子軌域的代號指定為  $b_1$ ， $a_{1u}$  對稱的分子軌域的代號指定為  $b_2$ 。另外，LUMO 的分子軌域的對稱性為  $e_g$ ，將具有 x 軸的對稱面的分子軌域指定為  $c_1$ ，另一個具有 y 軸對稱面的分子軌域指定為  $c_2$ 。 $b_1$  與  $b_2$  的分子軌域有四個節面， $c_1$  與  $c_2$  的分子軌域有五個節面，因此  $c_1$  與  $c_2$  的分子軌域的能量比較高。從理論計算的結果中， $b_1$  軌域的能量比  $b_2$  軌域高，所以 Soret 或 B 頻帶是電子由  $b_2$  軌域激發到  $c_1$  或  $c_2$  軌域的躍遷，而 Q 頻帶的吸收是由電子由  $b_1$  軌域激發到  $c_1$  或  $c_2$  軌域的躍遷。對於金屬離子紫質而言，金屬離子以自身的 p 軌域電子與紫質環上的  $\pi$  電子發生共軛現象<sup>45</sup>，由圖 1-5 可知，金屬離子的 p 軌域的電荷密度會影響  $a_{2u}$  對稱軌域的能量，若金屬離子的

正電荷性質愈強，則會使得  $a_{2u}$  對稱軌域( $b_1$ )的能量被提高，因此會造成 Q 頻帶紅位移如圖 1-6 所示<sup>45</sup>。

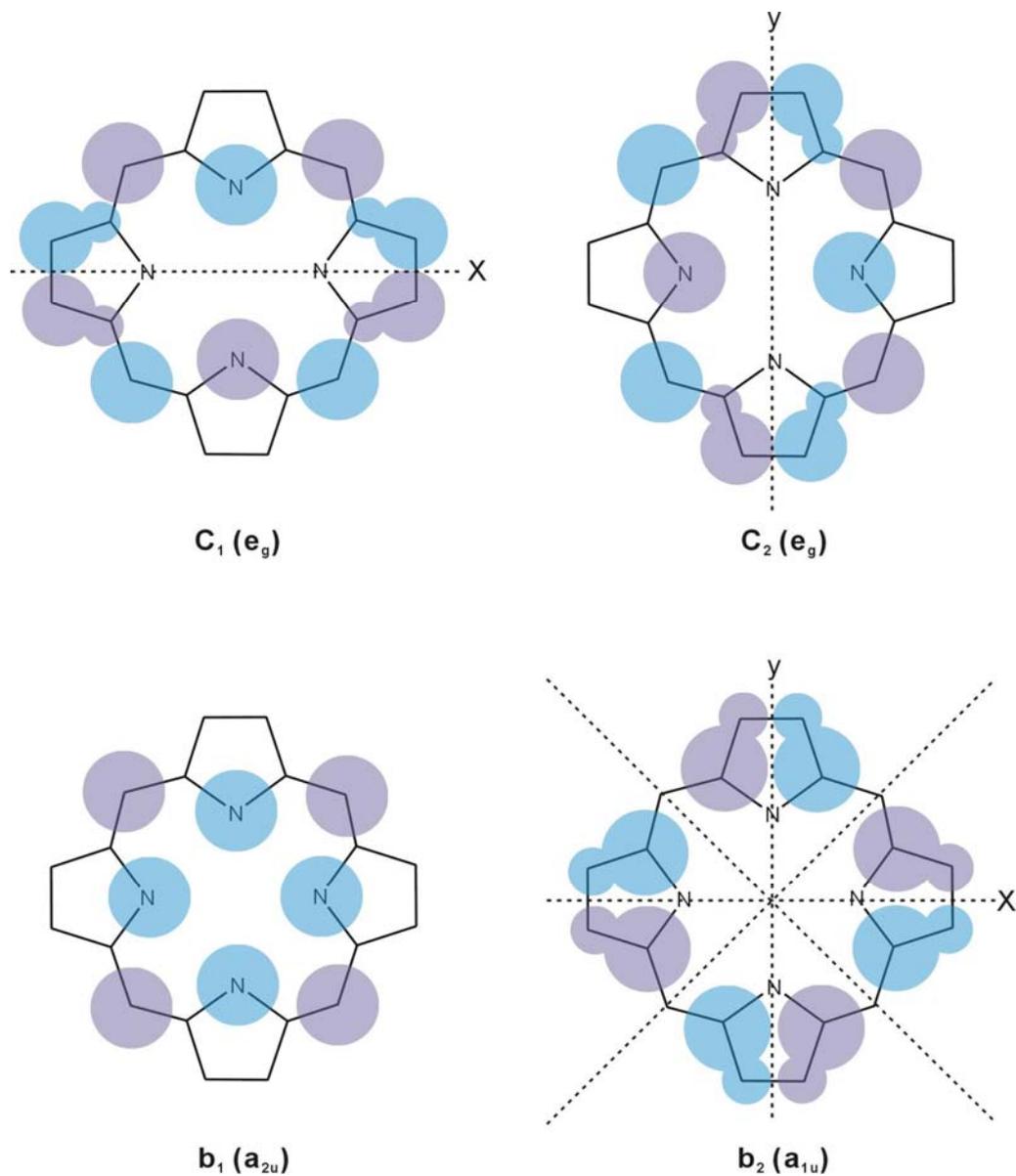


圖 1-5 紫質分子的四軌域理論之分子軌域。藍色與紫色為  $\pi$  軌域之不同的相位，其對稱的節面以虛線表之。

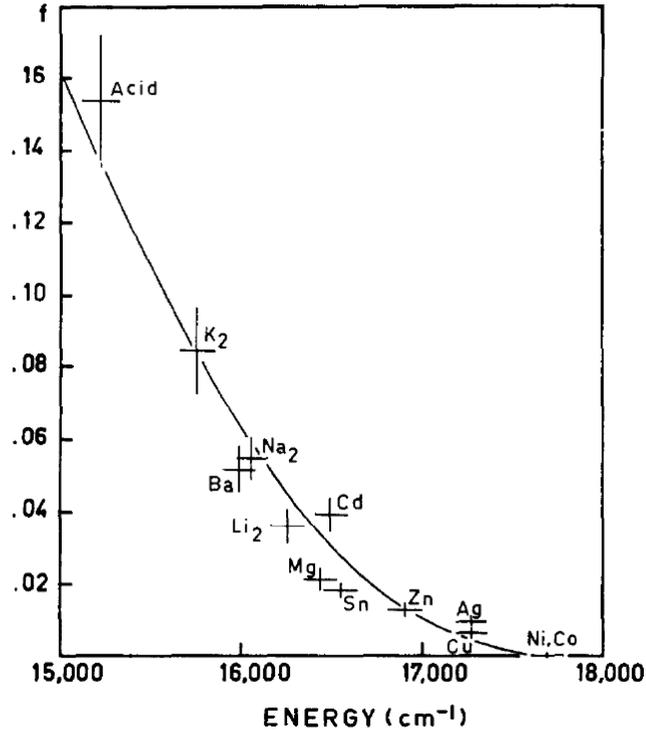


圖 1-6 在金屬離子四苯基紫質中，以不同的金屬離子來取代所得的振子強度(Oscillator strength,  $f$ )對  $Q(0,0)$  頻帶的能量之相關圖<sup>45</sup>。

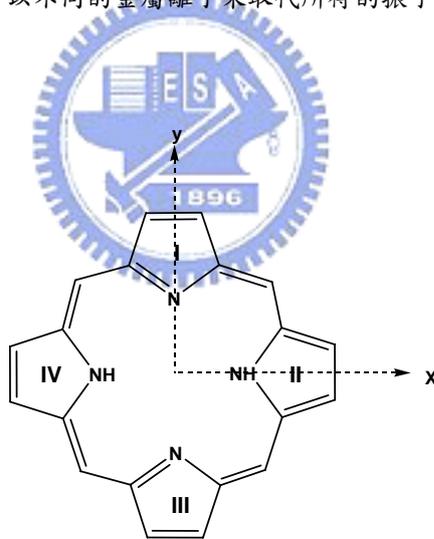


圖 1-7 原紫質分子的結構圖。

在靜態光譜的研究中，Weigl 利用螢光去偏振(fluorescence depolarization)的實驗中發現  $Q_x$  的螢光偏振方向與  $Q_y$  的螢光偏振方向互相垂直<sup>46</sup>。Rimington 等人以非常純的原紫質在低溫下，發現 Soret 頻帶分裂成  $B_x$  與  $B_y$  兩頻帶<sup>47</sup>。以上現象均可以四軌域理論來解釋。對於原紫質分子而言，其中兩個氮上接有氫原子，在理論計算中，不管是 I 與 II 的吡咯上為相鄰的氫或是在 II 與 IV 吡咯上的相對位置的氫之間的能量是相同的，但是若原紫質中氮上的氫原子在第 II 與 IV 的吡咯上，也就是在 x 軸上(如圖 1-7)，會造成  $Q_x$  頻帶的能量比  $Q_y$  頻帶的能量比較低，其原因可由四軌域理論來解釋。因為氫的位置在 II 與 IV 吡咯的氮上，所以將  $c_2$  軌域能量降低下來(因為  $c_2$  軌域的  $\pi$  電子定域化在 x

軸方位的氮，但是  $c_1$  軌域的  $\pi$  電子則是定域在  $y$  軸方位的氮上)，造成原紫質分子之四軌域的能階與金屬離子紫質的不相同，其相對的分子軌域能階如圖 1-8 所示。

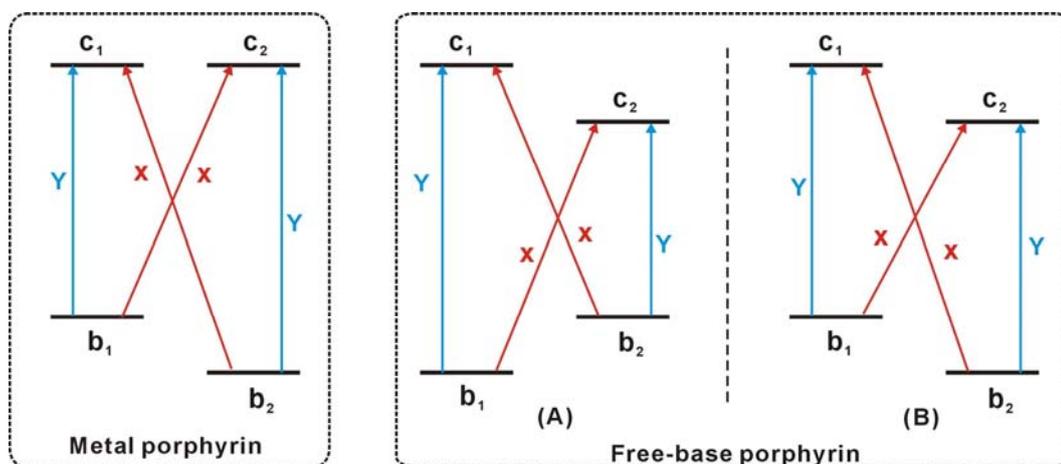


圖 1-8 金屬離子紫質與原紫質的電子躍遷概念圖，圖中藍色線為  $y$  軸偏振方向的電子激發躍遷，而紅色線為  $x$  軸偏振方向的電子激發躍遷。

原紫質分子的吸收躍遷以線性組合的方式來產生  $B_{x,y}^0$  與  $Q_{x,y}^0$  態的能量，其公式如 1-2 與 1-3 所示：

$$\left. \begin{matrix} B_x^0 \\ Q_x^0 \end{matrix} \right\} = [(b_1c_2) \pm (b_2c_1)] / \sqrt{2} \quad (1-2)$$

$$\left. \begin{matrix} B_y^0 \\ Q_y^0 \end{matrix} \right\} = [(b_1c_1) \pm (b_2c_2)] / \sqrt{2} \quad (1-3)$$

$(b_1c_2)$  代表  $b_1$  軌域到  $c_2$  軌域的電子單重態躍遷，同理， $(b_2c_1)$ 、 $(b_1c_1)$  與  $(b_2c_2)$  各代表  $b_2 \rightarrow c_1$ 、 $b_1 \rightarrow c_1$  與  $b_2 \rightarrow c_2$  的躍遷。如果  $b_1$  與  $b_2$  的能量相同，而且  $c_1$  與  $c_2$  的能量也相同的話，則  $B^0$  (Soret) 頻帶的躍遷矩不為零，為允許躍遷 (allowed transition)，其振子強度 (oscillator strength) 幾乎等於 1，但是  $Q^0$  頻帶的躍遷矩為零，為禁制躍遷 (forbidden transition)，其理論上振子強度為零。對於金屬離子紫質而言 (圖 1-8)，因為  $c_1$  與  $c_2$  的軌域能量是相等的，所以  $b_1c_2 + b_2c_1 = b_1c_1 + b_2c_2$ ，因此  $B_x^0$  與  $B_y^0$  是相同能量的，造成吸收光譜上只能看見一個 B 頻帶而沒有分裂成  $B_x$  與  $B_y$  兩頻帶，又因電子組態的交互作用 (configuration interaction, C.I.) 下 B 頻帶為  $B_x$  與  $B_y$  的線性混合，所以對於金屬離子的 B 頻帶的躍遷偶矩的極化方向具有  $x$  與  $y$  軸兩個方向。此外，對於 Q 頻帶的吸收躍遷也因為  $b_1c_2 - b_2c_1 = b_1c_1 - b_2c_2$ ，所以亦沒有分裂成  $Q_x$  與  $Q_y$  兩頻帶，如同 B 頻帶的原理，經 CI 後所產生的 Q 頻帶的躍遷偶矩的極化方向也具有  $x$  與  $y$  軸兩個方向。若未經微擾因素的話，吸收光譜上 B 頻帶因為允許躍遷吸收，故其莫耳消光係數大，但是 Q 頻帶為禁制躍遷故應無法看見，但是真實的吸收光譜中我們可以觀察到 Q 頻帶的吸收，這是因為微擾理論 (perturbation theory) 或電子振動耦合 (vibronic coupling) 的效應，使得 Q 頻帶並非完全禁

制躍遷。其微擾的公式如下所示：

$$Q_x = Q_x^0 + \lambda_x B_x^0 \quad (1-4)$$

$$Q_y = Q_y^0 + \lambda_y B_y^0 \quad (1-5)$$

$$\lambda_x = \{[\varepsilon(c_2) - \varepsilon(b_1)] - [\varepsilon(c_1) - \varepsilon(b_2)]\} / 2\Delta \quad (1-6)$$

$$\lambda_y = \{[\varepsilon(c_1) - \varepsilon(b_1)] - [\varepsilon(c_2) - \varepsilon(b_2)]\} / 2\Delta \quad (1-7)$$

其中  $\Delta$  為允許躍遷頻帶( $B_x$  或  $B_y$ )與禁止躍遷頻帶( $Q_x$  或  $Q_y$ )的能量差， $\varepsilon(x)$ 代表  $x$  軌域的能量， $Q_x$  與  $Q_y$  頻帶的吸收強度與  $\lambda_x^2$  和  $\lambda_y^2$  成正比。

對於原紫質而言，因為兩個氫原子放在  $x$  軸方位上的氮上，造成了  $c_2$  軌域的能量小於  $c_1$  軌域的能量，因無法判別  $b_1$  與  $b_2$  軌域的能量相對大小，所以其電子激發的躍遷圖與其軌域能量的相對關係圖如 1-8 所示，(A)圖為當  $b_1$  軌域能量小於  $b_2$  軌域的能量，四軌域之間的相對關係；(B)圖與(A)圖相反，為  $b_2$  軌域的能量小於  $b_1$  軌域的能量。不管是圖(A)或圖(B)，由於  $b_1c_2 + b_2c_1 = b_1c_1 + b_2c_2$  所以對於 B 頻帶依然沒有分裂，但是  $b_1c_2 - b_2c_1 \neq b_1c_1 - b_2c_2$ ，所以 Q 頻帶分裂成  $Q_x$  與  $Q_y$  兩頻帶。如果原紫質的軌域相對能量大小如圖 1-8(A)所示的話，因為  $x$  極化方向的電子躍遷  $b_1 \rightarrow c_2$  與  $b_2 \rightarrow c_1$  的能量相似，又  $Q_x = b_1c_2 - b_2c_1$ ，所以  $Q_x$  頻帶的吸收度比  $Q_y$  頻帶的吸收度弱。若其軌域能量的相對大小如圖 1-8(B)的話，就會造成  $Q_x$  頻帶的吸收度比  $Q_y$  頻帶的吸收度強。

由圖 1-4 可知， $Q_x$  頻帶的吸收度比  $Q_y$  頻帶的吸收度弱，所以  $H_2TPP$  的四軌域能階的分布應如圖 1-8(A)所示， $b_2$  軌域的能量比  $b_1$  軌域的能量小。利用四軌域理論亦可解釋當紫質環上有取代基時，會影響到光譜吸收的變化，例如在紫質環上 1、2、5、6 的位置上放置烷基或在 3、4、7、8 的位置上放置烷基，前者會造成  $c_2$  軌域的能量提升，後者會造成  $c_1$  軌域的能量提升。

在此也利用群論的概念來說明紫質分子吸收光譜，允許躍遷必須要瞬態偶極力矩 (transient dipole moment) 不為零，而瞬態偶極力矩的計算公式如 1-8 所示：

$$\mu_{fi,z} = \langle f | \mu_z | i \rangle = -e \int \psi_f^* z \psi_i d\tau \quad (1-8)$$

其中  $\mu_z$  為電子偶極矩， $\Psi_f$  與  $\Psi_i$  各為  $f$  態的波函數與  $i$  態的波函數，因為波函數相常的複雜，故以群論的觀點，當瞬態偶極矩不為零時， $\Gamma(\Psi_f) \otimes \Gamma(\mu_z) \otimes \Gamma(\Psi_i)$  以其群軌域的對稱操作，應可約簡成全對稱元素(A1)。對於金屬離子紫質的對稱為  $D_{4h}$ ，其 HOMO 的軌域對稱性為  $a_{2u}$  與  $a_{1u}$ ，LUMO 的軌域對稱性為  $e_g$ ，所以其基態(ground state)

的對稱性元素( $\Gamma(\Psi_i)$ )為  $A_{1g}$ (因基態的電子組態為  $a_{2u}^2 a_{1u}^2$ , 由圖 1-9 中的特徵標表可算出)。

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$	
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(xz, yz)$	
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1			
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1			
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$		

圖 1-9  $D_{4h}$  的特徵標表。

其激發態的電子組態有兩種，一為  $a_{2u}^1 e_g^1$ ，另一為  $a_{1u}^1 e_g^1$ 。因此  $a_{2u}^1 e_g^1$  與  $a_{1u}^1 e_g^1$  的對稱性元素( $\Gamma(\Psi_f)$ )均為  $E_u$  對稱。由 1-9 可知電子偶極矩的對稱元素( $\Gamma(\mu_z)$ )為  $A_{2u}$  與  $E_u$ 。將  $\Gamma(\Psi_f) \otimes \Gamma(\mu_z) \otimes \Gamma(\Psi_i)$  三者的對稱元素相乘之後可得：

$$\Gamma(\Psi_f) \otimes \Gamma(\mu) \otimes \Gamma(\Psi_i) = \left\langle E_u \left| \begin{array}{c} A_{2u} \\ E_u \end{array} \right| A_{1g} \right\rangle = E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$$

因此，金屬離子紫質在  $x$  與  $y$  軸的瞬態偶極矩是不為零，也就是允許之躍遷。

### 1-3-2 紫質分子的聚集原理與種類 (Theory and type for porphyrin-aggregates)

$\pi$  共軛分子在高濃度、薄膜和晶體中可通過分子間的  $\pi$ - $\pi$  互相作用形成聚集體。和稀溶液的單體光譜相比，這種聚集體的光譜均會發生位移。根據 Kasha 公式<sup>48</sup>，如果發色團平面排列使其躍遷矩平行排列時，連接發色團中心的連線和躍遷矩之間的夾角  $\alpha > 54.7^\circ$  時，其吸收頻帶會藍位移(blue-shifted)，但是若  $\alpha < 54.7^\circ$  時則其吸收頻帶會紅位移(red-shifted)。當夾角  $\alpha > 54.7^\circ$  時發色團分子是屬於面對面(face-to-face)的排列，形成所謂的 H-聚集體；夾角  $\alpha < 54.7^\circ$  時，發色團分子是頭對尾(head-to-tail)的排列，形成所謂的 J-聚集體。與單體相比 H-聚集體的藍位移幅度愈大，表示面對面的  $\pi$ - $\pi$  相互作用力愈強；J-聚集體的紅位移幅度愈大，表示頭對尾的  $\pi$ - $\pi$  相互作用力愈強。

聚集體之分子間作用力可以電子和聚集分子的原子核間庫倫型 (coulomb type) 位能表示，但其中牽扯到許多複雜的數學計算。為了簡化計算，一般利用激子偶合模型 (exciton coupling model) 理論來解釋分子聚集在吸收光譜上所造成的變化<sup>49</sup>。激子偶合模型為描述一聚集的系統被激發後，其激發態彼此間之共振作用力(resonance interaction)，隨著不同系統而有不同的形式。例如，考慮系統為原子、離子或分子單元，並考慮外在作用力的干擾、分子間的作用力、聚集分子的結構、及激發態間的作用力等等。此理論之主要目的是希望藉簡單的古典力學模型來描述聚集分子的激發態行為。

根據激子偶和的模型，當一堆聚集的分子一起被激發後，這些聚集分子的激發態稱為激子 (exciton)<sup>49</sup>。激子偶合主要分為以下三種：強型偶合(strong coupling)、弱型偶合(weak coupling)及中間型偶合(intermediate coupling)<sup>50</sup>。其中強型偶合使得聚集分子之光譜有極明顯變化，而造成如此大的變化，可用分子間的偶極—偶極作用力(dipole-dipole interaction)來解釋。如圖 1-10(A)、(B)和(C)所示，一組分子對中其躍遷偶極力矩 (transition dipole moment) 以相同方向的方式排列 (包括 card-pack pair 和 head-to-tail pair)；另外，圖 1-10(D)與(E)中表示分子群的躍遷偶極力矩以相異方向的方式來排列。其中聚集體的躍遷選擇率(selection rule)則是由分子對的躍遷偶極力矩的總和來決定，總和若不為零即為允許躍遷，反之若總和為零，則為禁制躍遷<sup>51</sup>。因此圖 1-10(A)、(B)和(C)的分子偶極力矩的排列方式可以產生躍遷，但是圖-10(D)與(E)兩個分子偶極力矩加起來為零則為禁制躍遷。圖 1-11 為激子偶和模型所預測的雙體在不同排列方式下之能階圖<sup>49</sup>。由此圖可以知當分子的偶極力矩排列為平行 (parallel) 時，因為分子間偶極力矩較穩定的排列為禁制(forbidden)的躍遷，但是分子間偶極力矩為同方向(分子間為偶極排斥力，其能量較高)為允許之躍遷，所以造成吸收光譜藍位移；而當分子的排列方式為頭對尾(head-to-tail)時則剛好相反，使得吸收光譜紅位移；最後當分子的排列介在兩者之間時，則為 oblique 型，由於兩種排列方式均為允許(allowed)的躍遷，使得其吸收光譜之頻帶會產生兩個吸收峰的情況。目前已有許多的研究利用此模型理論來解釋分子的聚集<sup>52-56</sup>。由激子偶和模型可知分子群的偶和力矩平行時，分子的聚集體堆疊方式屬於 H-聚集體( $\alpha < 54.7^\circ$ )，造成吸收頻帶藍位移；若分子的偶和力矩為頭對尾時，此時分子群的排列為 J-聚集體( $\alpha > 54.7^\circ$ )，會造成吸收光譜紅位移。

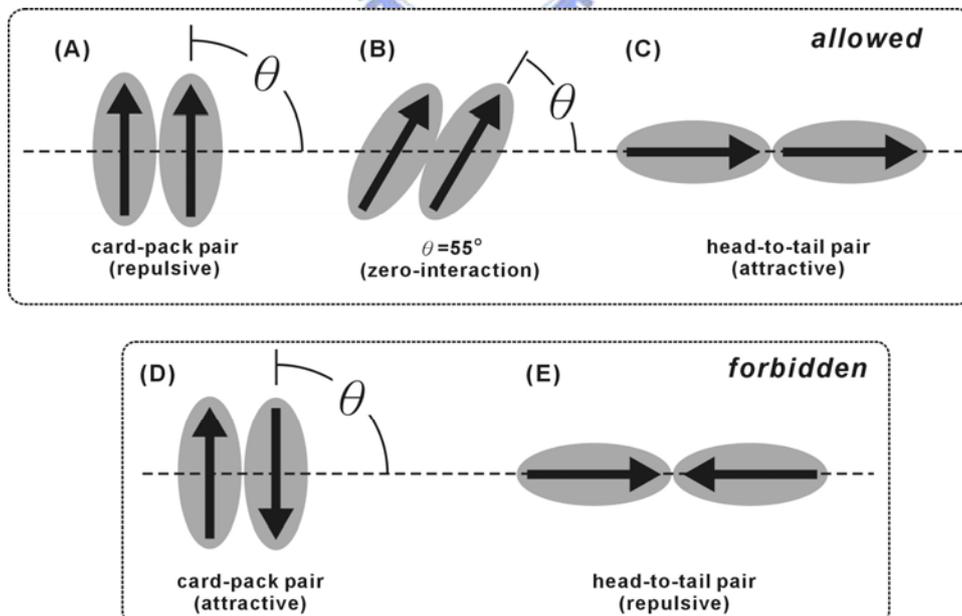


圖 1-10 不同形態之聚集體與其躍遷偶極力矩的五種排列方式。

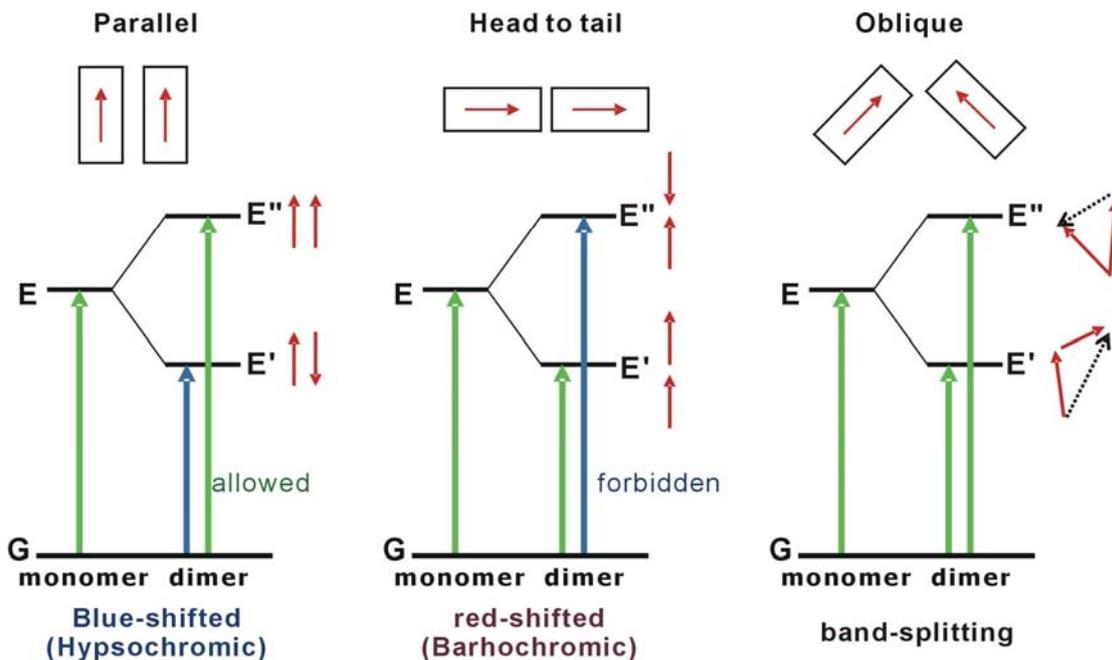


圖 1-11 激子偶和模型所預測的雙體在不同排列方式下之能階圖。

#### 1-4 飛秒量級的超快動態學

化學反應中的過渡態、光化學動力學、生物光合作用和染料敏化電池中的電子轉移過程等都是屬於分子體系處於運動變化之中的過程，有些是皮秒和飛秒量級的超快過程，需要用超快瞬態光譜方法才能研究。1987年，隨著飛秒脈衝雷射的出現，Zewail 教授等科學家開創了分子化學反應動力學的一個新的研究領域—飛秒化學(femtosecond chemistry)。人們開始真正的觀測到分子內原子的運動，甚至試圖控制分子化學反應和生物化學反應中的斷鍵、成鍵、質子轉換和電子轉移過程等基本過程，飛秒化學為分子化學反應動力學打開了新的大門<sup>57-60</sup>。

當有機分子被光激發到電子激發態後，所發生的光物理(photophysics)和光化學(photochemistry)過程可分為兩大類。一是分子內(intramolecular)的過程，即斷鍵、生成鍵、電荷遷移(charge transfer, CT)、電子態間的內轉移(internal conversion, IC)、系間交叉(intersystem crossing, ISC)、不同振動能階間的能量再分配(intramolecular vibrational relaxation, IVR)和振動弛緩(vibrational relaxation, VR)等。其二為分子間(inter-molecular)的過程，即分子間的能量轉移(energy transfer)與電子轉移(electron transfer)、氫鍵作用、偶極-偶極相互作用及激發態的溶劑效應等。這兩類的過程往往會同時發生造成激發態衰減行為的複雜化。

飛秒化學研究是利用超快雷射光脈衝獲得飛秒時間解析的瞬態光譜。隨著飛秒雷射光技術的迅速發展，獲得飛秒時間解析光譜的方法愈來愈多。例如螢光上轉移

(fluorescence up-conversion)<sup>61, 62</sup> 技術、飛秒激發-偵測(Femtosecond pump-probe)技術<sup>63</sup>、瞬態拉曼光譜(transient raman spectroscopy)<sup>64</sup> 等。這些方法各有其特點，但對雷射系統與探測設備的要求都很高。

我們主要以飛秒時間解析螢光上轉移與皮秒時間解析-時間相關單光子技術來測量激發態紫質分子在凝態相中的緩解過程與紫質分子和二氧化鈦的奈米粒子間的介面電子轉移過程的速率常數，藉此研究來發展出高光電轉換效能的紫質敏化太陽能電池。

### 1-5 第一章的參考資料 (Reference for chapter one)

1. Sorensen, B., *Renewable Energy*. London, 1979.
2. Winter, C.-J.; Sizmann, R. L.; Vant-Hull, L. L., *Solar Power Plants*. Springer-Verlag.: Berlin, Heidelberg, 1991.
3. Becquere, E.; Acad, C. R., *Sci. Paris* **1839**, 9, 561.
4. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L., *J. Appl. Phys.* **1954**, 51, 676.
5. Schock, H. W.; Noufi, R., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, 8, 151.
6. Meyers, P.; V Albright, S. P., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, 8, 161.
7. Regan, B. O.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353, 737.
8. Tsubomura, H.; Matsumura, M.; Nomura, Y.; Amamiya, T., *Nature (London)* **1976**, 261, 402.
9. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (14), 6382.
10. Jang, S. R.; Vittal, R.; Lee, J. W.; Jeong, N.; Kim, K. J., *Chemical Communications* **2006**, (1), 103.
11. Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takano, S.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (15), 4818.
12. Lu, Y. F.; Choi, D. J.; Nelson, J.; Yang, O. B.; Parkinson, B. A., *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, 153, (8), E131.
13. Murai, M.; Furube, A.; Yanagida, M.; Hara, K.; Katoh, R., *Chemical Physics Letters* **2006**,

- 423, (4-6), 417.
14. Persson, P.; Lundqvist, M. J., *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (24), 11918.
15. Stergiopoulos, T.; Karakostas, S.; Falaras, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2004**, 163, (3), 331.
16. Walter, B. J.; Elliott, C. M., *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, (23), 5924.
17. Landi, B. J.; Castro, S. L.; Ruf, H. J.; Evans, C. M.; Bailey, S. G.; Raffaele, R. P., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 87, (1-4), 733.
18. Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P. V., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (7), 2385.
19. Akiyama, T.; Matsushita, M.; Kakutani, K.; Yamada, S.; Takechi, K.; Shiga, T.; Motohiro, T.; Nakayama, H.; Kohama, K., *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2005**, 44, (4B), 2799.
20. Fritsch, C.; Homey, B.; Stahl, W.; Lehmann, P.; Ruzicka, T.; Sies, H., *Photochemistry and Photobiology* **1998**, 68, (2), 218.
21. Fungo, F.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N., *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, (3), 645.
22. Fungo, F.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N., *Dyes and Pigments* **2001**, 50, (3), 163.
23. Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (49), 14962.
24. Jasieniak, J.; Johnston, M.; Waclawik, E. R., *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, (34), 12962.
25. Kim, H. S.; Kim, C. H.; Ha, C. S.; Lee, J. K., *Synthetic Metals* **2001**, 117, (1-3), 289.
26. Milanesio, M. E.; Gervaldo, M.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N., *Journal of Physical Organic Chemistry* **2002**, 15, (12), 844.
27. Saha, S.; Flood, A.; Griffiths, K.; Tseng, H. R.; Stoddart, J. F.; Bonet, F.; Dunn, B.,

- Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2004**, 227, U141.
28. Schaafsma, T. J., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1995**, 38, (1-4), 349.
29. Takahashi, K.; Hashimoto, K.; Komura, T.; Murata, K., *Chemistry Letters* **1994**, (2), 269.
30. Takahashi, K.; Higashi, M.; Tsuda, Y.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Ito, S.; Murata, K., *Thin Solid Films* **1998**, 333, (1-2), 256.
31. Takahashi, K.; Nakajima, I.; Imoto, K.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Murata, K., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 76, (1), 115.
32. Takahashi, K.; Nakamura, J.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Ito, S.; Murata, K., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, (6), 991.
33. Takahashi, K.; Nakatani, S.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Ito, S.; Murata, K., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1997**, 45, (2), 127.
34. Takahashi, K.; Nakatani, S. I.; Matsuda, T.; Nanbu, H.; Komura, T.; Murata, K., *Chemistry Letters* **1994**, (11), 2001.
35. Takahashi, K.; Nanbu, H.; Komura, T.; Murata, K., *Chemistry Letters* **1993**, (4), 613.
36. Takahashi, K.; Takano, Y.; Yamaguchi, T.; Nakamura, J.; Yokoe, C.; Murata, K., *Synthetic Metals* **2005**, 155, (1), 51.
37. Takechi, K.; Shiga, T.; Motohiro, T.; Akiyama, T.; Yamada, S.; Nakayama, H.; Kohama, K., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, 90, (9), 1322.
38. Wamser, C. C.; Kim, H. S.; Lee, J. K., *Optical Materials* **2003**, 21, (1-3), 221.
39. Wamser, C. C.; Kim, H. S.; Lee, J. K., *Optical Materials* **2004**, 25, (4), 445.
40. Ramakrishna, G.; Verma, S.; Jose, D. A.; Kumar, D. K.; Das, A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (18), 9012.
41. Yang, X. J.; Dai, Z. F.; Miura, A.; Tamai, N., *Chemical Physics Letters* **2001**, 334, (4-6), 257.
42. Trachibana, Y.; Haque, S. A.; Mercer, I. P.; Durrant, J. R.; Klug, D. R., *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (6), 1198.

43. Dorough, G. D.; Miller, J. R.; Huennekens, F. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4315.
44. Gouterman, M., *J. Mol. Spectroscopy* **1961**, 6, 138.
45. Gouterman, M., *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1139.
46. Meigl, J. W., *J. Mol. Spectroscopy* **1957**, 1, 133.
47. Rimington, C.; Mason, S. F.; Kennard, O., *Spectrochim. Acta* **1958**, 12, 65.
48. Mdrae, E. G.; Kasha, M., *Physical processes in radiation biology* New York : Academic Press, 1964.
49. Kasha, M., *Radiation Research* **1963**, 20, 55.
50. Zhang, Z.; Imae, T., *Nano Letters* **2001**, 1, 241.
51. Kasha, M., *In Physical and Chemical Mechanisms in Molecular Radiation Biology*. Plenum Press:New York, 1991.
52. Zimmermann, J.; Siggel, U.; Fuhrhop, J. H.; Roder, B., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6019.
53. Gusev, A.; Rodgers, M. A., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1985.
54. Kim, Y. H.; Jeong, D. H.; Kim, D.; Jeoung, S. C.; Cho, H. S.; Kim, S. K.; Aratani, N.; Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 76.
55. Hwang, I. W.; Kamada, T.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Nakamura, T.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16187.
56. Cho, H. S.; Song, N. W.; Kim, Y. H.; Jeoung, S. C.; Hahn, S.; Kim, D., *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3287.
57. Dantus, M.; Kim, S. B.; Williamson, J. C.; Zewail, A. H., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (11), 2782.
58. Herek, J. L.; Materny, A.; Zewail, A. H., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, (1-3), 15.
59. Williamson, J. C.; Zewail, A. H., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (11), 2766.
60. Zewail, A. H., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1994**, 207, 40.
61. Liu, Q. L.; Wang, J. K.; Zewail, A. H., *Nature* **1993**, 364, (6436), 427.
62. Zewail, A. H., *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, (48), 12427.

63. Wang, Q.; Schoenlein, R. W.; Peteanu, L. A.; Mathies, R. A.; Shank, C. V., *Science* **1994**, 266, (5184), 422.

64. Lenz, K.; Pfeiffer, M.; Lau, A.; Elsaesser, T., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, (4-5), 340.



## 第二章 實驗儀器與測量方法

### 2-1 樣品的製備

本研究的紫質衍生物是由國立暨南大學應用化學系林敬堯教授實驗室所提供，將紫質衍生物溶解在光譜級的溶劑中。為避免自我吸收的效應發生，吸收光譜與螢光光譜的測量均使用 2 mm 的石英比色管，並將其濃度配製在小於  $1 \times 10^{-5}$  M 的濃度內。

敏化奈米二氧化鈦薄膜的製備是採用溶膠-凝膠(sol-gel)法<sup>1,2</sup>，溶膠-凝膠法在形成薄膜和大塊固體方面有顯著的優點，在 1997 年 Gratzel 發表染料敏化的奈米晶體太陽能電池的優異光電轉換效率，其二氧化鈦奈米晶體薄膜的製備也是利用溶膠-凝膠法，其奈米粒子的平均大小為 10-20 奈米<sup>3</sup>。本實驗採用的溶膠-凝膠法的步驟如下所示：(1)先取異丙基鈦酸鹽(titanium isopropoxide, 97%, Aldrich) 25 mL 慢慢滴入 149 mL 去離子水與 1 mL 的硝酸(70%)中，此時會在稀硝酸溶液中形成雪花般的白色二氧化鈦聚集體；(2)將此溶液加熱至 60~70 °C，並維持此溫度 8 小時後，將其乳白色溶液裝至迴旋濃縮儀中，將其溶液體積濃縮至原體積的 1/3；(3)將濃縮後的二氧化鈦膠態溶液加入等量體積的聚乙炔基甘油(polyethylenglycol 600, Merck)，並將其混合均勻；(4)將其混合膠態溶液取適當的量滴至 ITO 玻璃上，放至在旋轉鍍膜儀上，使其轉速為 4000 rpm，旋轉 30 秒後放置入 450 °C 烤箱中加熱 40 分鐘；(5)重複(4)的步驟 9 次，在 ITO 玻璃上總鍍上 10 層二氧化鈦粒子薄膜；(6)將鍍好的二氧化鈦薄膜片放入 0.1 M 的氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )的水溶液中半小時後，用純氮氣將其表面吹乾，再放入 450 °C 烤箱中加熱 30 分鐘；(7)將製備完的奈米二氧化鈦薄膜片靜置在已配製好的紫質溶液中 4 小時，然後再用溶劑將其表面洗淨，放入乾燥箱中避免水氣與光線的照射。

### 2-2 紫外-可見光吸收光譜儀

本實驗之吸收光譜量測方法主要有兩部分，一部份為液態樣品的量測；另一部份則為固相染料敏化奈米二氧化鈦薄膜樣品的量測，以下分別論述。

樣品的吸收光譜之測量是使用 Varian 公司，型號為 Cary50 的紫外-可見光光譜儀。使用光源為氫燈，其光區範圍為 190 ~ 1100 nm，實驗所使用的掃描速率為每秒 1200 nm，光譜解析度為 0.25 nm。對於液相樣品的參考樣品，使用與溶液樣品相同的溶劑當做參考樣品；而對於染料敏化奈米二氧化鈦薄膜的測量，則以空白的奈米二氧化鈦薄膜來當作參考樣品，因為敏化奈米二氧化鈦薄膜的穿透性良

好，故以穿透式的方式來測量其吸收光譜。

## 2-3 螢光光譜儀

本實驗螢光光譜的測量利用脈衝式二極體雷射為激發光源，經由光纖打入樣品，在  $90^\circ$  方向上以光纖收集樣品的放光並傳送到 CCD 光譜儀 (USB2000-FLG, Ocean Optics) 進行光譜的偵測。偵測波長範圍 378-1050 nm，入射孔徑為 200  $\mu\text{m}$ ，解析度為 10 nm，偵測器為 2048-圖素線性 CCD 列陣。

## 2-4 時間相關單光子計數系統

### 2-4-1 時間相關單光子計數系統原理與裝置圖

本實驗主要利用 PicoQuant 公司所生產的時間相關單光子計數系統來進行時間-解析螢光光譜 (time-resolved fluorescence spectra) 的測量。其工作原理如圖 2-1 所示<sup>4</sup>，茲簡述如下。利用脈衝光源週期性激發樣品以進行單一光子的偵測，精確的記錄所偵測到的光子訊號與雷射同步觸發訊號 (synchronization trigger, SYNC trigger) 的相對時間，並對單一光子所測得的相對時間進行累計，以重建螢光訊號波形。由於“pile up”的效應<sup>5</sup>，TCSPC 技術所要求的實驗條件為“每個週期所偵測到的光子數目遠小於 1”，在此偵測條件下才可正確地重現實際放光訊號的時間波形 (temporal profile)。

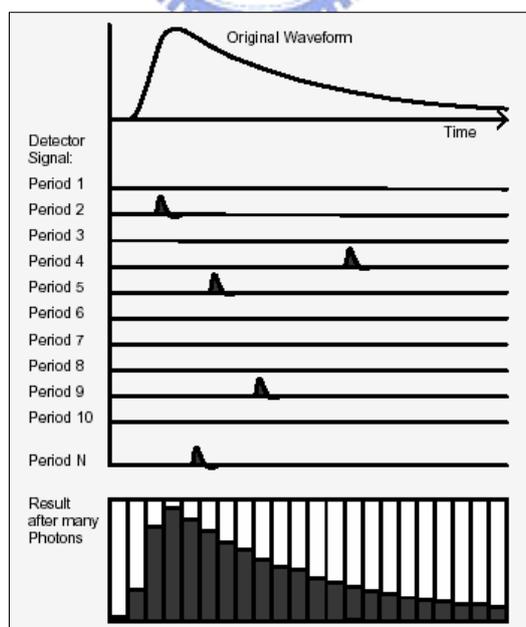


圖 2-1. 時間相關單光子計數的工作原理

TCSPC 之儀器配置如圖 2-2 所示。所使用之激發光源為脈衝式的二極體雷射 (pulsed diode laser)，其最小半高寬 (full width half maximum, FWHM) 約為 80 ps 的脈衝。當雷射輸出時，由光源本身的控制器 (driver; PDL 800-B, PicoQuant) 送出同步觸發訊號，經由分數式時間鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 判別訊號有效與否並設定訊號到達時間，再由可調節式延遲器 (variable delay line; 425A, ORTEC) 調整進入 TCSPC 模組 (SPC630, PicoQuant) 的延遲時間。激發光源經由一面反射鏡導向樣品室 (sample chamber)，可經由調整鏡面上的兩個旋鈕控制導向樣品的雷射光方向，反射鏡前具有一光圈 (iris) 可調節進入樣品室的雷射光通量，接著通過一個聚焦透鏡 (focusing lens) 聚焦到樣品上。樣品的放光利用兩面透鏡進行收集，再經由一個光圈調節收集的光通量及一可選擇垂直 (perpendicular)、水平 (horizontal) 或魔術角度 (magic angle) 偏振方向的偏振器 (polarizer)，接著再通過相減式的雙光柵光譜儀 (subtractive double monochromator; 9030DS, Scientech)，而進入偵測器。

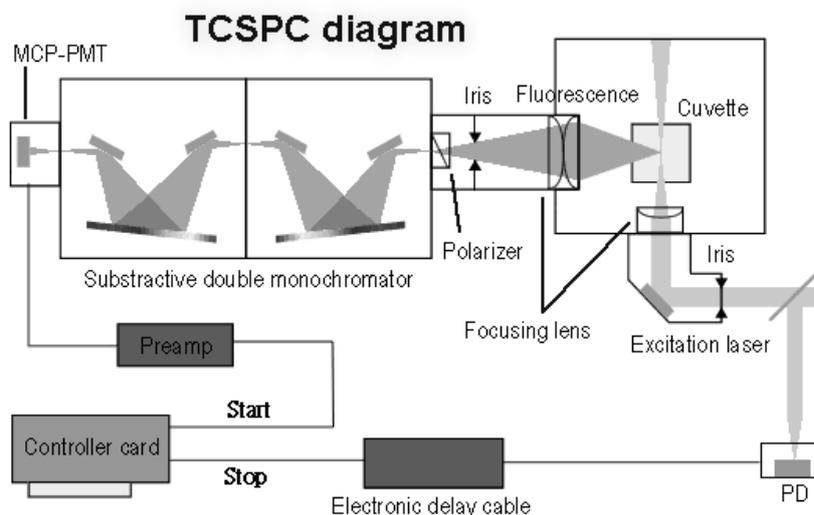


圖 2-2. Fluo Time 200 儀器配置圖。

偵測器為微頻道光電倍增管 (micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT; R3809U-57, Hamamatsu)，其輸出的電流值經由一個前置放大器 (Pre-Amplifier) 將訊號轉換成正電壓值並放大以達到 TCSPC 模組可以接受的範圍，接著進入 TCSPC 模組進行訊號計時的工作。

利用兩個分數式鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 分別判別螢光及觸發訊號有效與否並決定其所到達的時間，再以標準訊號 (NIM) 送入時間-振幅轉換器 (time-to-amplitude converter, TAC) 中。當 TAC 收到螢光訊號後，內部的電容便開始充電，直到收到下一發觸發訊號時停止充電，並產生電壓輸出，所輸出的電壓振幅正比於兩訊號輸入 TAC 的相對時間差。最後以類比-數位轉換器

(analog-to-digital converter, ADC) 將電壓振幅轉換為個別的時間頻道 (channel), 再送入多頻道分析儀 (multi-channel analyzer, MCA) 進行個別時間頻道的累計, 完成一次單一光子計時的偵測。針對單一光子持續進行計時並累積, 可將螢光隨時間的分佈完整重現。

## 2-4-2 時間相關單光子計數系統單電子元件

### 2-4-2-1. 分數式時間鑑別器

時間鑑別器的作用在於辨別訊號是否為有效, 並且判定其到達時間。在一般的時間鑑別器中, 其判別方式如下所述: 設定一特定門檻 (threshold) 的電壓高度, 當外來訊號超過此特定之電壓高度時, 便可被觸發而認知此訊號。如果輸入鑑別器的訊號低於此特定電壓, 則視為電路中的雜訊, 此訊號將被完全忽略, 如圖 2-3 所示。

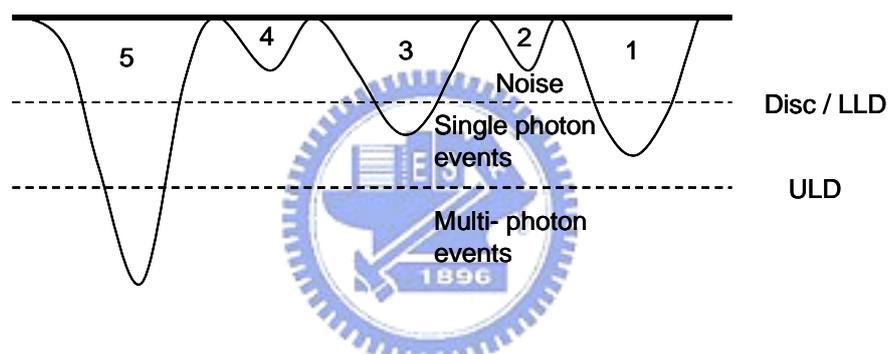


圖 2-3 當輸入鑑別器的訊號低於一特定門檻的電壓高度時, 則被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。

分數式時間鑑別器判讀訊號到達時間的方式則如下所述: 將輸入的脈衝訊號分成兩部分, 其中之一的電壓振幅以一固定比例縮小; 另一個電壓則以訊號反轉 (invert) 的方式並且延遲  $T_d$  時間, 此時前者的振幅出現在後者前緣相同振幅的位置上, 接著再將處理後的訊號加總, 將電壓值為零的時間作為原始脈衝的到達時間。

### 2-4-2-2. 時間-振幅轉換器

TAC 是一電容裝置, 功能類似精確的碼錶, 利用 TAC 可精確得知雷射脈衝激發樣品後, 產生之單一光子的時間。其作用機制為: 接收到「開始的訊號」時開始充電, 直到接收到「停止的訊號」時停止, 並產生一類比輸出電壓, 此電壓振幅正比於兩訊號的輸出時間差, 如圖 2-4 所示。

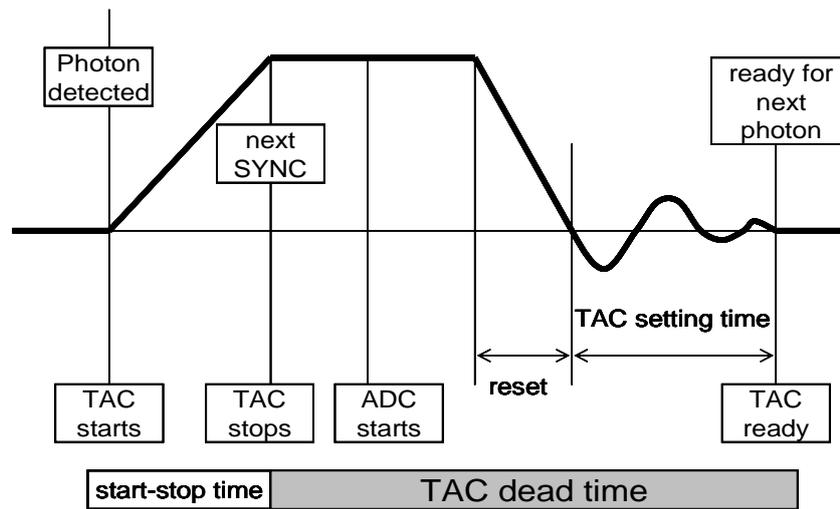


圖 2-4 TAC偵測單一光子的計時機制。

在單一個脈衝週期中，若 TAC 同時接收到兩個螢光光子，此時 TAC 在針對第一顆光子進行充電時，對進來的第二顆光子形同「blind」，因此時間較慢的光子將被忽略使得光譜的形狀變形，造成所得到的螢光訊號比真實的螢光訊號更快的衰減，為了避免此現象，必須確定每個激發脈衝所產生的螢光光子被偵測器偵測到的機率遠小於一，如此可避免 TAC 在同一個週期中接收到兩個光子。因此，TCSPC 之實驗條件則需要螢光光子數必須小於脈衝重複頻率的 1/100，可藉由控制雷射光的強度及光圈(iris)大小來調整。

TAC有兩種充電模式：一為正常的開始-結束模式（normal start-stop mode），以同步觸發訊號為開始的訊號，螢光訊號為停止的訊號；另一種則為反轉的開始-結束模式（reverse start-stop mode），此時以螢光訊號為開始的訊號，同步觸發訊號作為結束。為了取得真實的訊號必須降低每週期收到螢光的機率，而TAC若以正常的開始-結束模式運作，則在大部分週期內無法接收到光子，使得整個系統不斷地空轉。本系統採用相反的TAC充電模式，如此可保證TAC每次充電皆可收到結束的訊號，減少dead time（等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間）及提高讀取訊號的速率。

### 2-4-2-3. 類比-數位轉換器

由 TAC 所產生的電壓後，進入類比-數位轉換器，此類比-數位轉換器之功能為將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道。

### 2-4-2-4. 多頻道分析儀

MCA 將每次螢光時間偵測結果紀錄在個別的時間頻道中，藉著重複螢光時間

偵測取樣，可將其螢光產生的時間分佈完整再現。時間頻道數目包括 4096、1024、256、64 個頻道，可經由軟體調變，選擇最適合的頻道數目。

#### 2-4-2-5. 可調節式延遲器

TAC 所輸出電壓會經由類比-數位轉換器轉換成所對應的時間頻道並進入多頻道分析儀儲存累計。各個頻道代表了不同的電壓值（時間差），但由於頻道的數目有限，所以需要利用延遲器調節觸發訊號送入 TAC 的時間來改變其輸出電壓值，如此可在螢幕上呈現完整的衰減訊號。

#### 2-4-2-6 雙光柵光譜儀 (Double Monochromator)

當系統所要求的時間解析度達到數十皮秒時，此時則需考慮光路徑所造成的影響，其中影響最大的即為單光儀，簡述如下：當一平行光束打在光柵不同位置時，其產生的繞射光將因行經不同的光程而造成時間上的差異，為此利用兩個相對的光柵藉由相對轉動對光行進時間上的偏差進行補償。光柵適用光譜範圍為 350-900 nm，可選擇寬度為 0.5、1.0 及 2.0 毫米 (millimeter, mm) 的狹縫進行實驗，提供光譜頻寬 (spectral bandwidth) 為 4、8、及 16 nm。

#### 2-4-2-7 二極體雷射光源

本實驗使用 PicoQuant 公司所生產的脈衝式二極體雷射 LDH-P-C 400、LDH-P-C 435，其激發波長分別為 405 及 435nm，半高寬為 80 ps，可由控制器選擇脈衝的重複率 (2.5 MHz ~ 40 MHz) 及調整雷射輸出的能量。

### 2-5 皮秒時間—解析螢光非等向性光譜技術

#### 2-5-1 非等向性原理

螢光非等向性的原理可由單分子來推導出，假設其分子的吸收與發射躍遷矩 (transition moment) 是互相平行的。令其分子放置在相對於 Z 軸為  $\theta$  角和相對於 Y 軸為  $\phi$  角的位置，如圖 2-5 所示。在基態時，分子在溶液中是等向性 (isotropic) 的。已知螢光的行為像發光偶極 (radiating dipole)。其螢光強度正比於發光偶極在觀測位置上的投影大小的平方。另外螢光的偏極方向是與躍遷矩平行，因此其強度大小是經過偏振片 (polarizer) 後正比於發光偶極的電場投影在與可通過偏振片之平行或垂直方向上大小的平方值，在平行方向上的螢光強度以  $I_{\parallel}$  來表示，而垂直方向上的螢光強度，則以  $I_{\perp}$  來表示。這兩方向上的大小如下公式 2-1 與 2-2 所示：

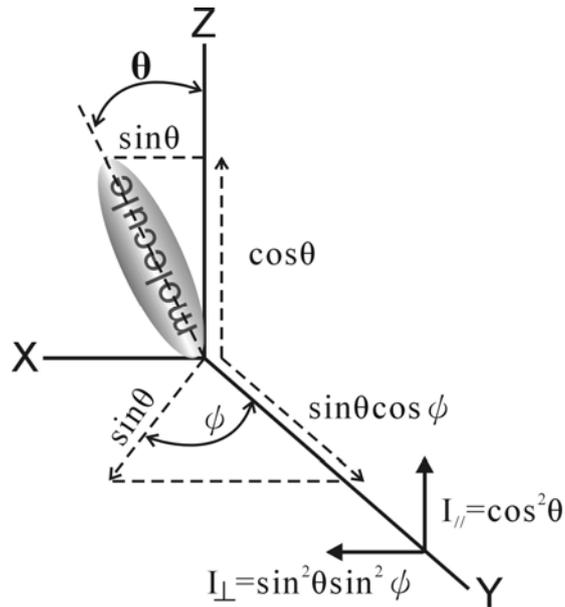


圖 2-5 單分子被z軸方向的偏振光激發後，在y軸的位置上所觀測到的平行與垂直於激發光電場之螢光強度概念圖。

$$I_{//}(\theta, \phi) = \cos^2 \theta \quad (2-1)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (2-2)$$

因為分子在溶液中的分布是隨機分布的，當分子相對於y軸有 $\phi$ 角的位置上，以z軸為對稱線，在相對的位置所分子存在的機率是相同的，以z軸旋轉 $\phi$ 角由0- $2\pi$ 內的平均值 $\langle \sin^2 \phi \rangle = 1/2$ ，所以在水平方位與垂直方位的螢光強度就如同公式2-4與2-5所示：

$$\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \quad (2-3)$$

$$I_{//}(\theta) = \cos^2 \theta \quad (2-4)$$

$$I_{\perp}(\theta) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta \quad (2-5)$$

又因為非等向值(anisotropy,  $r$ )的定義如公式2-6所示，將公式2-4與2-5中的 $I_{//}$ 與 $I_{\perp}$ 代入，可得公式2-7。這表示若 $\theta$ 角為 $0^\circ$ 時，也就是激發與螢光躍遷矩為共同方向時，非等向值( $r$ )為1.0；若激發與螢光躍遷矩之間的夾角為 $90^\circ$ 時，此時的非等向值則為-0.5。公式2-7為分子的吸收躍遷矩完全與激發光的電場同方向所推導出來的，但是大部分的分子的吸收躍遷矩並非與激發光的電場完全平行，因此必須考慮激發選擇(excitation photon selection)的效應。

$$r = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + 2I_{\perp}) \quad (2-6)$$

$$r = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2-7)$$

當分子的吸收躍遷矩與激發光的電場振動方向平行時，此分子的吸收激發光的機率最大，分子吸收光子的機率是由吸收躍遷矩與激發光電場振動方向之間的夾角( $\theta$ )有關，其吸收光子的機率正比於  $\cos^2\theta$ 。因此，激發一偏振光(假設激發光的電場振動方向為 z 軸)，被激發的分子之分布如圖 2-6 所示。此現象就稱之為激發選擇。由圖中可知，大部分的分子的激發躍遷矩都是在 z 軸的方向，只有非常少的分子其激發躍遷矩的位於 x-y 平面。因此即使以 z 軸的方位之激發光來激發某一固定住的分子(此分子的激發躍遷矩與螢光躍遷矩平行)，我們還是可觀測到與激發光垂直的螢光訊號，這就是激發選擇效應。對於溶液中，分子的位向分布是隨機分布，因此分子在  $\theta$  與  $\theta+d\theta$  之間出現的數量機率分布正比於  $\sin\theta d\theta$ ，所以被 z 軸偏振光所激發的分子之機率分布為  $f(\theta)d\theta$ 。其  $f(\theta)d(\theta)$  的公式如 xx 所示

$$f(\theta)d(\theta) = \cos^2\theta \sin\theta d\theta \quad (2-8)$$

若將激發選擇效應考慮到非等向值中，公式中的  $\langle \cos^2\theta \rangle$  則變成公式 2-9 所示。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) d\theta} \quad (2-9)$$

若激發躍遷矩與螢光躍遷矩是同方向的話，則  $\langle \cos^2\theta \rangle = 3/5$ ，因此非等向( $r$ )的最大值為 0.4。

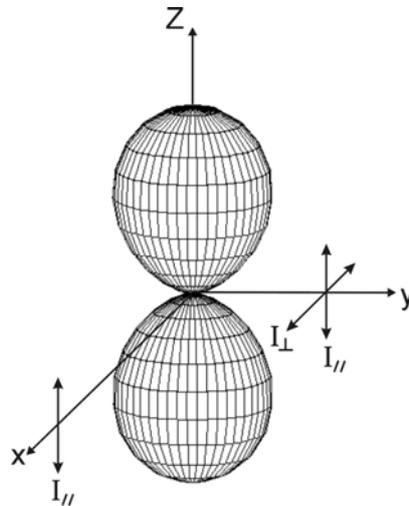


圖 2-6 當激發光的偏振方向為 z 軸方向，溶液中被激發的分子的分布圖(假設此分子的激發躍遷矩與螢光躍遷矩是同方向的)。

若我們將激發躍遷矩與螢光躍遷矩之間的夾角定為 $\beta$ 時，而且考慮激發選擇效應的話，可將公式 2-7 改寫成公式 2-10。

$$r_0 = \frac{2}{5} \left[ \frac{3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \right] \quad (2-10)$$

$r_0$  是指當去偏極化過程(depolarizing)均不存在時的非等向性值，也就在激發態的生命期當中，螢光躍遷矩的方位改變會造成此非等向性的減少，即使得螢光去偏極化 (depolarization)，而造成螢光去偏極化的原因有以下四種：吸收的躍遷矩和放光的躍遷力矩的方向不同( $\beta \neq 0$ )、分子結構扭曲震動 (torsional vibrations)、布朗運動 (Brownian motion) 以及分子間的能量轉移 (resonant energy transfer)。螢光極化的測量可以提供一些資訊，例如分子變動性 (molecular mobility)、大小、形狀及彈性 (flexibility) 等。

### 2-5-2 時間解析非等向性螢光光譜

TCSPC 除了可以測量瞬態螢光光譜外，還可藉由改變光的偏極性及偏振器之偏振方向來得到樣品之時間解析螢光非等向性光譜，以下簡單介紹此技術的原理及實驗方法。公式 2-11 定義時間相關非等向性  $r(t)$  與總螢光強度  $I(t)$ ：

$$r(t) = \frac{I_{//}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{//}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (2-11)$$

$$I(t) = I_{//}(t) + I_{\perp}(t) \quad (2-12)$$

由公式 2-11 與 2-12 可以推導出其相對關係式 2-13 和 2-14。

$$I_{//}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 + 2r(t)] \quad (2-13)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 - r(t)] \quad (2-14)$$

實驗上的作法為藉由偏極性的雷射激發樣品，在另一側的方向上收集不同偏極方向的瞬態光譜，如圖 2-7 所示。首先，我們先將雷射光的電場偏振方向藉由偏振器調成垂直方向( $E_V$ )與  $z$  軸平行，收集兩組偏振方向的螢光光譜，分別是與  $z$  軸平行( $I_{VV}$ )及垂直( $I_{VH}$ )；而後，將雷射的偏振方向改為水平與  $z$  軸垂直，再收集垂直( $I_{HV}$ )和水平方向( $I_{HH}$ )的偏振螢光光譜。由於單光儀對於不同偏振方向的光會有不同的反射效率，因此我們需定義一個數值來校正單光儀，此數值稱為  $G$  校正值( $G$  factor)，計算方法如公式 2-15 所示。

(公式 2-5)

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (2-15)$$

再經由公式 2-16 的計算可得出具有時間解析的螢光非等向性光譜：

$$r(t) = \frac{I_{VV}(t) - GI_{VH}(t)}{I_{VV}(t) + 2GI_{VH}(t)} \quad (2-16)$$

將  $r(t)$  以一個或多個指數函數擬合，可得到螢光去偏極化過程之時間常數。

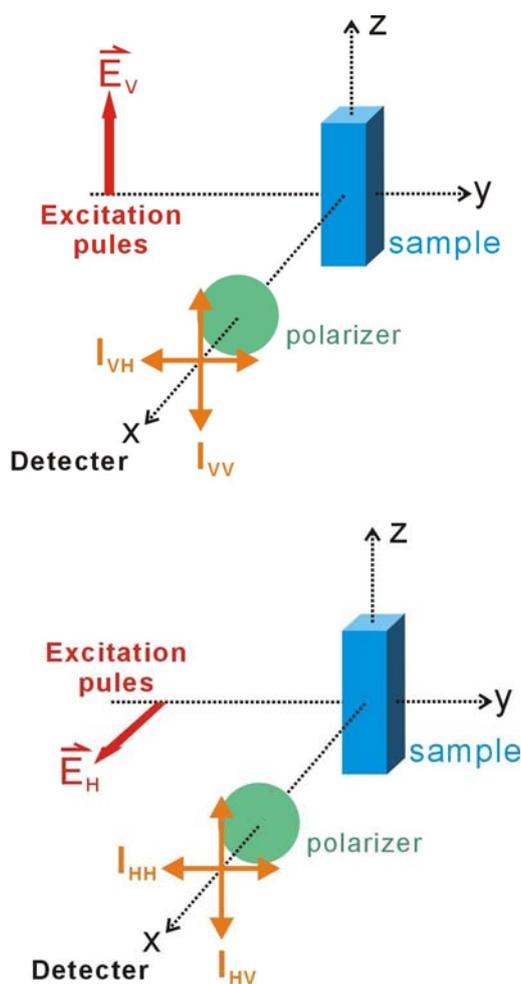


圖 2-7 測量螢光非等向性光譜之實驗示意圖。

## 2-6 飛秒雷射系統

“*Laser*” 是 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的首字母縮略字。意即：藉由受激所引發的放射來進行光放大作用。因為雷射是一種震盪放大的光，所以具有高亮度 (Brightness)、高方向性 (Directionality)、單色性 (monochromatity)，意即頻寬非常的窄，以及高相干性 (Coherent)。所謂高相干性，

可以解釋成它所輸出的光相位是相同的。這樣這些特性使得雷射成為一種相當有用的光源和偵測的工具。超快雷射脈衝是指其輸出雷射的脈衝半高寬(Full Width Half Maximum; FWHM)小於  $10^{-12}$  秒。由於飛秒雷射可以具有高時間解析度，因此被廣泛的應用在超快動力學的研究上，包括：化學、物理和材料科學等等。

### 2-6-1 摻鈦藍寶石雷射光譜

摻鈦藍寶石雷射(Ti:sapphire laser)是一典型的固態雷射，以  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體最為增益介質(gain medium)。由 P. F. Moulton 博士於 1982 年在美國麻省理工學院 Lincoln 實驗室首先製造出來<sup>6,7</sup>。摻鈦藍寶石屬於六方晶系，比重 3.98，硬度 9，折射率 1.76(在 800nm)，在  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體裡以  $\text{Ti}^{3+}$  離子取代  $\text{Al}^{3+}$  離子，濃度為 0.03~0.3%， $\text{Ti}^{3+}$  離子的 3d 電子在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體環境中的能階，決定了它的光學性質。摻鈦藍寶石雷射具有兩項特點：(i)輸出雷射光頻率可在 700 至 1,000 nm 之間調變；(ii)它可以產生大約 100 fs 的超短脈衝(甚至更短)，而且每一個脈衝都具有高能量。前一特點使它迅速取代染料雷射，因為不必使用流動的染料，在方便性、穩定性、安全性方面都優越多了。第二個特點與該晶體的非線性本質有關，在化學動力學研究上，可達到分子運動等級的解析度。

由於摻鈦藍寶石晶體具有很寬的增益帶，所以結合鎖模技術後能夠提供非常窄的脈衝寬度。圖 2-8 顯示  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜。UV-Vis 吸收光譜的範圍在 400~600nm 的範圍，螢光放光的範圍在 600~1000nm。

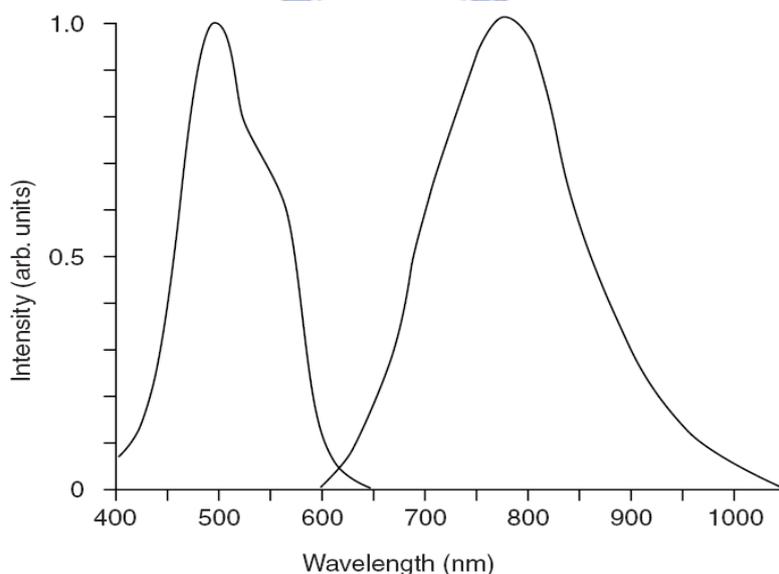


圖 2-8 摻鈦藍寶石晶體的吸收與螢光光譜。

### 2-6-2 超快雷射脈衝振盪器

由圖 2-9 可以看出，超短脈衝雷射有兩個主要的部分，分別是增益的部分以及群速彌散補償系統。而要產生超短脈衝雷射具有三個關鍵因素。首先是要有足夠寬頻的雷射增益介質(gain medium)，第二是適當的鎖模機制，第三是精確的色散補償。三者兼備才能達成超短雷射脈衝的產生。

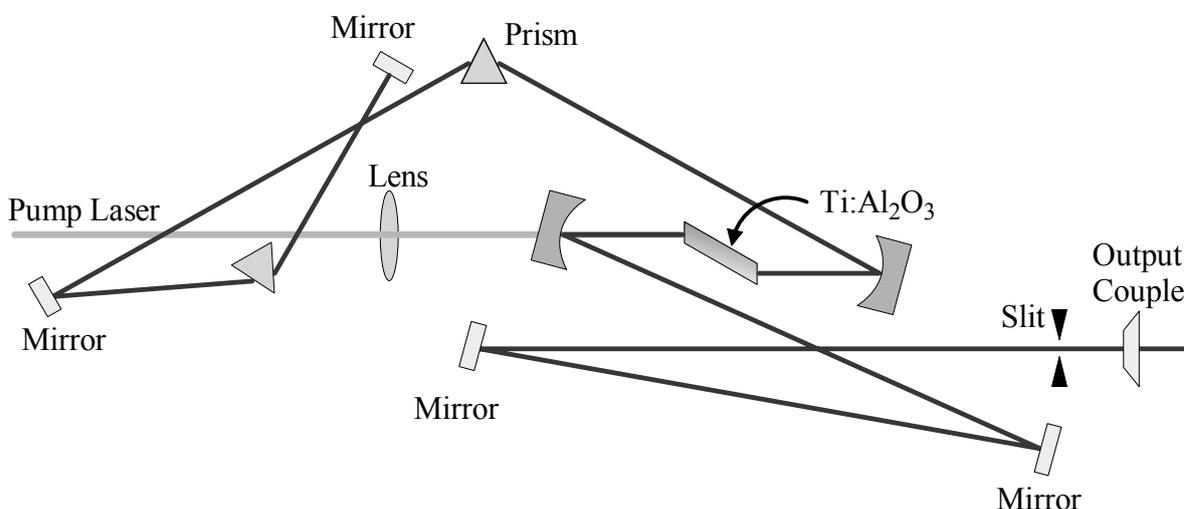


圖 2-9 超快雷射脈衝振盪器(Mira900D)。

(1)寬頻雷射增益介質：由傅立葉轉換 (Fourier transform) 可知，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大<sup>8</sup>。所以若要得到超短時寬的雷射脈衝，增益介質的放射光譜 (emission spectrum) 必須要有夠大的頻寬，如此才能提供足夠的頻率成分來合成超短脈衝。目前最普遍使用的增益介質是摻鈦藍寶石(Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。由前一節的圖 2-8 可看出，放射光譜的頻寬範圍在近紅外光波段高達 300 nm，非常適合做為飛秒脈衝雷射的增益介質。不但如此，由於 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有高損壞閾值 (damage threshold = 23 GW/cm<sup>2</sup> at 200 ps)，可使用高功率光源來激發而不會損壞；並且其飽和通量 (saturation fluence) 高達 0.9 J/cm<sup>2</sup>，能夠有效地轉換激發光源所輸入的能量；同時又具備良好的導熱性 (thermal conductivity = 0.42 W/cm K)，可以在高功率、高重複率 (repetition rate) 的條件下運作而不會損毀。因此摻鈦藍寶石適用於做為超短脈衝雷射振盪放大器系統的增益介質。

(2)要達到超短脈衝輸出，必須在共振腔內加入適當的鎖模機制，迫使原本共振腔內的穩定雷射光由一小擾動開始成長，而形成超短脈衝。由頻域 (frequency domain) 觀點來看，藉由強迫雷射振盪器同時工作在許多頻率上，並且鎖定不同頻率之間的相位，這類機制稱為「鎖模」(mode-locking)。

目前在固態雷射，尤其是摻鈦藍寶石雷射，應用最廣的鎖模技術為克爾透鏡鎖模技術(Kerr lens mode locking, KLM)<sup>9</sup>。在雷射發明之前，材料的光折射率  $n$  與照光強度無關。直到雷射發明後，有了足夠的光強度才可以觀測到材料值折射率的變化。在一級近似下，材料的光折射率  $n$  與照光強度關係如公式 2-17:

$$n = n_0 + n_2 I_n \quad (2-17)$$

其中  $n_0$  為與光強度無關的折射率， $n_2$  為折射率的非線性係數，這個數值非常小，與材料本身的性質有關。當光強度弱時， $n_2 I$  比  $n_0$  小很多，對折射率  $n$  的影響可以忽略，但是對於一高強度的短脈衝而言， $n_2 I$  值很大，由這種折射率的變化所引起的光相位延遲不能忽略。表現在時間上會出現自相位調控 (self-phase modulation)，使得脈衝頻寬增加；表現在空間上，正的  $n_2$  會導致自聚焦 (self-focusing) 效應而改變其空間模態。

利用這種特性我們可以設計雷射共振腔如圖 2-10，使得高強度的空間模態具有比較大的增益(或是比較小的損失)，低強度的空間模態具有比較小的增益(或是比較大的損失)，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因而被壓縮更短。由於這種鎖模機制是利用克爾效應所引起的自聚焦現象，故稱之為克爾透鏡鎖模。在選擇合適的雷射振盪腔體參數和功率的條件下，可以產生皮秒或飛秒的超短光脈衝。

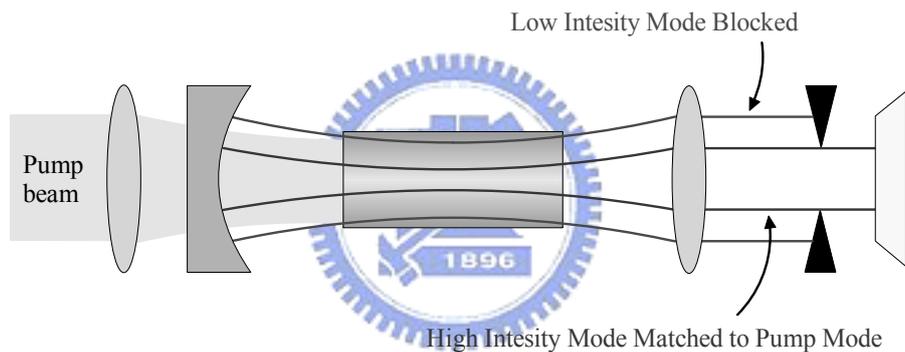


圖 2-10 克爾透鏡鎖模示意圖。

(3)前面提到，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大。換句話說，一個超短脈衝內含有許多不同波長的光子。如果這脈衝通過一個不吸收這些波長的介質，這個介質的折射率( $n$ )與波長( $\lambda$ )有關，即折射率為  $n(\lambda)$ 。則脈衝在介質中的速度  $v(\lambda)$  寫成公式 2-18 所示：

$$v(\lambda) = \frac{c}{n(\lambda)} \quad (2-18)$$

其中  $c$  為光速。也就是說，由於介質材料的折射率對應於不同波長的光有不同的值，因而引起不同波長的光介質內傳播的速度不同，這會使超短雷射脈衝時寬變得比該介質時還要寬，這種現象稱為群速分散 (group velocity dispersion, GVD)。在一般的光學材料，長波長的折射率比短波長還要小，使得長波長通過該介質較快，造成脈衝的前端是長波長的光子，後面則是短波長的光子，稱為正的群速分散。相反的，長波長通過該介質較快慢，則是負的群速分散。以中心波長 800 nm、

脈衝寬度 25 fs 的轉換極限脈衝為例，在通過 5-mm 長度之  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  後，其時寬將延長為 40 fs，這表示在共振腔中材料色散若沒有得到精確的補償，超短雷射脈衝不可能穩定存在。

目前最簡單的補償方式是利用稜鏡對 (prism pair) 來引入負值的色散，其原理如圖 2-11 所示，由於低頻成分通過稜鏡對的有效光程 (optical path) 較高頻成分長，在適當的稜鏡材料與稜鏡間距下，將可補償增益介質所引入的材料色散而將脈衝壓縮回原本時寬。現在使用 4 塊稜鏡的方式已經很少人使用了，大部分的方式是如同 Mira900 裝置圖一般，使用 2 塊稜鏡加上一面反射鏡。也可以使用光柵來取稜鏡來達到在空間上分散與壓縮的目的。

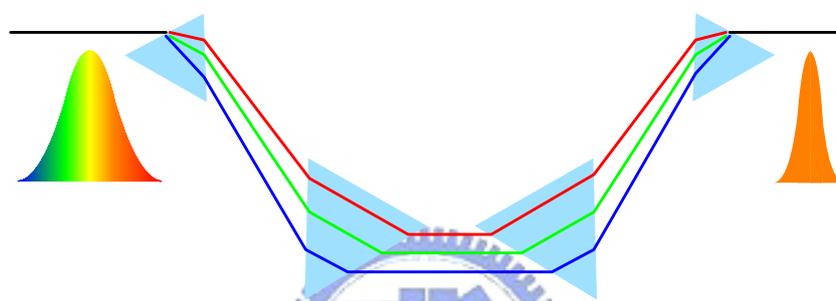


圖 2-11 群速分散補償裝置示意圖。

在本論文中所有需要以超快雷射為光源做實驗的部分，使用的超快雷射都是由商業上直接購得的摻鈦藍寶石雷射。Coherent 公司所生產的 Mira 900D 型雷射是使用摻鈦藍寶石作為增益介質的鎖模雷射。其調控輸出波長的範圍約為 700~1000 nm 之間。使用克爾透鏡鎖模技術達到鎖模的目的。該雷射的腔體是為了在摻鈦藍寶石晶體裡產生光學克爾效應進而達到自聚焦而特別設計過。自聚焦在鎖模操作中可造成更高的來回增益(round trip gain)。在 Mira 900D 雷射中，光抽運(pumping)來源是由 Coherent 公司所生產的二極體雷射(型號為 Verdi V10)，使用時正常輸出功率為 10 W。Mira 900D 雷射輸出的脈衝半高寬約 100 fs 左右。在波峰 800nm 平均輸出功率是 1.6 W。重複速率接近 76 MHz。在雷射腔體的輸出端，包含一個可微調的縫隙 slit 置於 output coupler 之前。藉由調整該狹縫的寬度，可以使進入鎖模的操作更為容易，鎖模後也更穩定。Mira 900 使用雙折射濾光片 (birefringent filter) 作為波長選擇裝置。當一束光穿過雙折射晶體後，該光束的會分開成兩個具有不同相位的部分，分別是 ordinary 和 extraordinary。當這兩部分在重新結合在一起後，會造成極化方向改變。但是當雙折射晶體的厚度做稍許的改變，只有兩個相位差符合整數的波長光束能夠通過該晶體，而該光束的極化方向則沒有改變，在雷射腔體中，雙折射濾光片設置符合 Brewster's angle。藉由這些技術，Mira 900 摻鈦藍寶石雷射可以調整輸出光的波長介於 700 到 1000 nm 之間。

### 2-6-3 自動校正儀(Auto-correlator)

最常使用於測量超快雷射輸出脈衝寬度的技術非自動校正儀莫屬，這個技術是由 Maier 和它的同仁在 1966 年所發展<sup>10,11</sup>。如圖 2-12 所顯示的是自動校正儀的基本架構，類似邁克生(Michelson)干涉儀，使用非線性光學的原理來測量脈衝寬度。用一塊分光鏡(Beam splitter)將入射的雷射光分成兩束強度各半的光束，其中一束雷射光經過不同的延遲距離，再將兩束雷射光聚焦到一塊二階非線性光學晶體產生二倍頻。經過不同的延遲距離，在二倍頻晶體上的時間分佈不同，產生不同強度的信號，藉由距離差可換算光行走的時間差( $\Delta t$ )，記錄時間與信號強度的關係<sup>12</sup>。

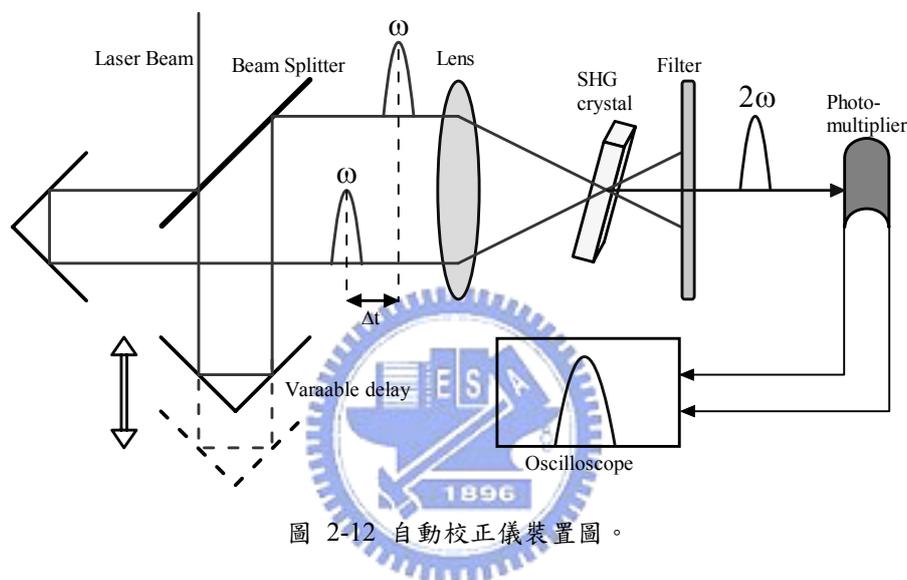


圖 2-12 自動校正儀裝置圖。

在這裡，我們可以假設兩個相同的脈衝在相差時間  $\tau$  上所呈現的強度分別是  $I(t-\tau)$  和  $I(t)$  函數，則  $I(t)$  的自動校正函數如公式 2-19 所示：

$$A_{ac}(\tau) = I(t) \otimes I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (2-19)$$

因為使用自動校正操作後的函數永遠是左右對稱的函數，所以它的缺點在於所提供關於脈衝形狀的資訊相當有限，無從分辨原始的脈衝形狀是否對稱。最常使用決定脈衝寬度的方式是“假設”脈衝的形狀為一個高斯函數(Gaussian function,  $G(t)$ )形狀，經由擬合(fitting)，找出自動校正函數的半高寬(FWHM)，最反推回雷射脈衝真正的半高寬。但由自動校正儀所測的為 Mira900 飛秒雷射系統剛射出的時間解析的雷射半高寬，因經由很多光學儀器之後，其 GVD 效應會使其雷射的半高寬變寬，因此本研究亦利用螢光上轉移技術取其激發光之三倍頻訊號來求得真實之半高寬。

## 2-7 飛秒時間解析螢光上轉移技術

由於超快雷射的脈衝在時間上的解析度約為數百飛秒(~150 fs)而已，一般電子的偵測系統無法偵測到此時間範圍內的訊號變化(一般電子裝置只能達到十幾奈秒(nanosecond)的等級，目前電子裝置的極限是時間相關單光子計數儀(TCSPC)的皮秒時間解析)<sup>13, 14</sup>，所以使用飛秒時間螢光上轉移(femtosecond fluorescence up-conversion)技術，才能得到飛秒時間解析度的瞬態光譜。基於非線性光學的原理，將螢光光子與另一束閘門脈衝(gating pulse)之光子一起會聚在非線性光學晶體上產生混頻(sum-frequency)光子，利用觀測不同偵測時間下混頻光子的數量來記錄整個螢光衰減曲線。

螢光上轉移的原理是利用螢光與另一束閘門脈衝在一非線性光學晶體(如BBO)混頻，藉由延遲不同的閘門雷射脈衝到達非線性光學晶體的時間(相對於螢光)，產生的混頻訊號反應出在不同時間的螢光強度。根據能量守恆原理，混頻光子的頻率可由公式 2-20 與 2-21：

$$\omega_{sum} = \omega_{fluorescence} + \omega_{probe} \quad (2-20)$$

$$\frac{1}{\lambda_{sum}} = \frac{1}{\lambda_{fluorescence}} + \frac{1}{\lambda_{probe}} \quad (2-21)$$

混頻光子的強度( $I_{sum}(\Delta t)$ )可以表示成公式 2-22。

$$I_{sum}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluorescence}(t) I_{probe}(t - \Delta t) dt \quad (2-22)$$

這裡的  $\Delta t$  指的是螢光與閘門雷射脈衝間的時間延遲如圖 2-13 所示。

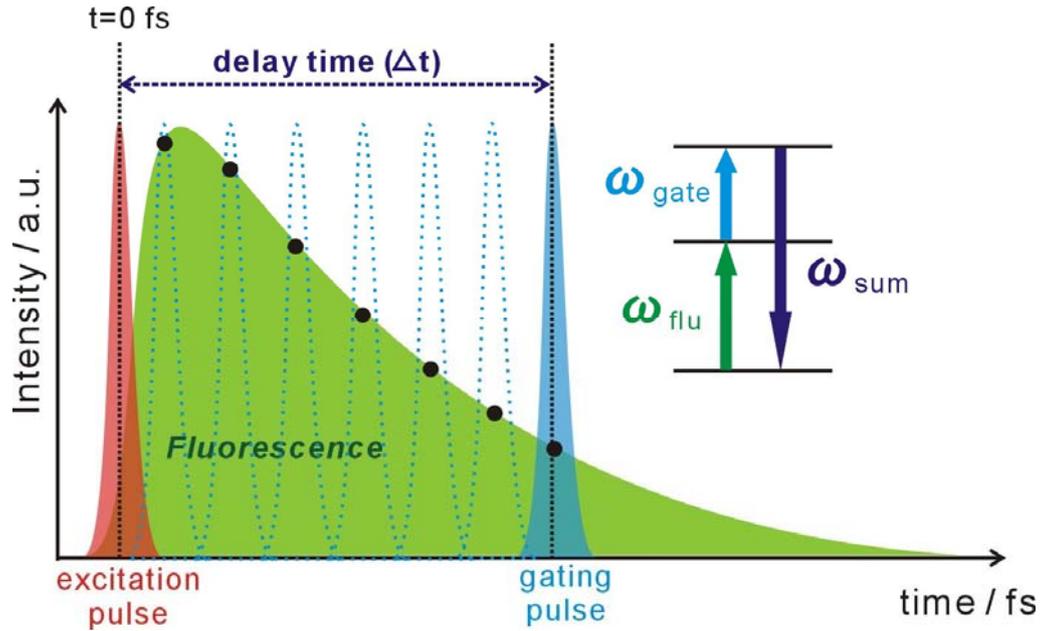


圖 2-13 螢光上轉移的原理示意圖。

螢光放光的曲線會與激發的雷射脈衝形狀有關，短時間的螢光衰減尤其受到影響，其形狀是螢光與激發雷射脈衝迴旋積分(convolution)而成，想要得到正確的螢光衰減函數，必須經由去迴旋積分(deconvolution)的數學方法來得到<sup>8</sup>。

### Experimental Setup

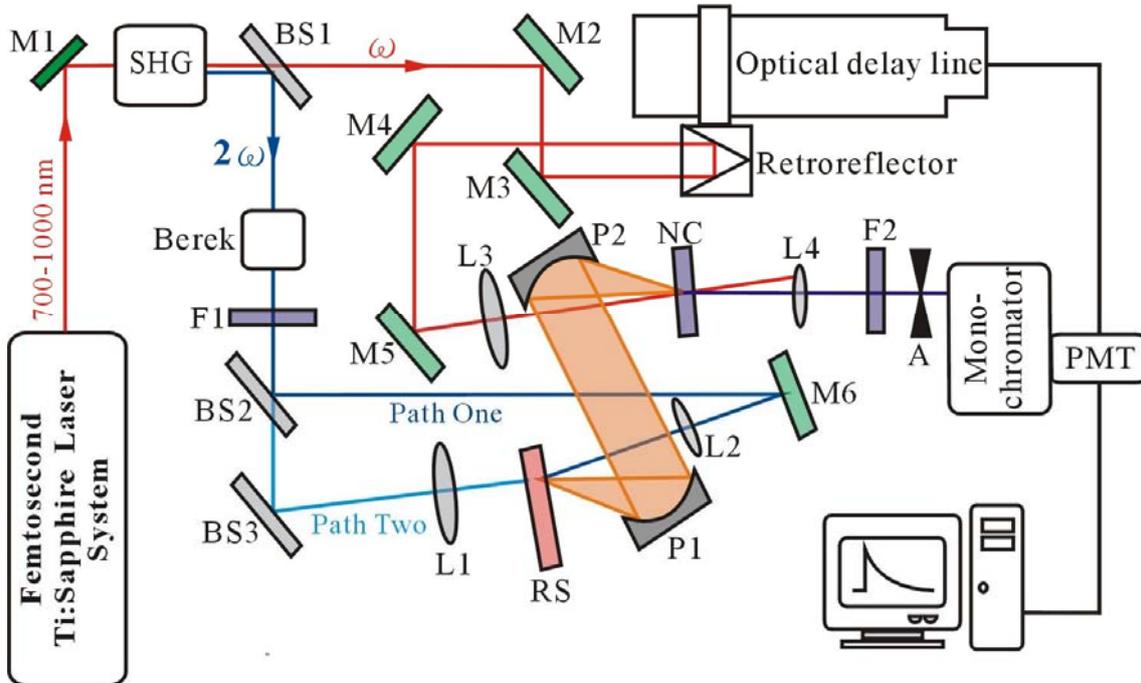


圖 2-14 CDP-FOG100 螢光上轉移偵測系統圖。

本研究之螢光上轉移偵測系統的激發光源是鎖模摻鈦藍寶石雷射(Mira900D, Coherent), 雷射波長的可調範圍在 700~1000 nm 之間, 重複率是 76 MHz, 每個脈衝的能量大約是 10 nJ, 自動校正儀所測得到的半高寬約 150-200 fs。由 MIRA900D 所輸出的雷射, 先聚焦到一塊厚度 0.8 mm 的 LBO(Type I)晶體產生二倍頻的激發光, 在使用二色鏡(dichroic mirror, BS1)將激發脈衝( $2\omega$ )與閘門脈衝( $\omega$ )分開。在激發樣品之前, 先經過一個 Berek 補償器, 可調整激發光的偏極化方向, Berek 補償器在一般狀況下設在魔術角度(Magic angle,  $\theta_M$ ),  $\theta_M = 54.7^\circ$ , 在需要測量螢光非等向性時, 則分別將 Berek 補償器設定在平行與垂直的角度, Berek 補償器設定的校正, 可藉由三倍頻(third harmonic generation; THG)來執行。因為本實驗的樣品有兩種狀態, 一種為溶液樣品, 另一種為固相薄膜樣品。對於溶液樣品, 因它的透光度良好, 所以利用圖 2-14 中的路徑 II(path two)來激發樣品; 對於固相薄膜樣品因為其透光性很差, 則以圖 2-14 中的路徑 I(path one)來激發樣品。樣品室(RS)的厚度是 1mm, 為旋轉式的樣品室。當紫質分子被激發後所放出的螢光用兩個拋物面鏡(P1、P2)收集並且聚焦到非線性光學晶體(NC)上。另一束單頻( $\omega$ )的閘門脈衝通過二色鏡(BS2), 經過 M2 和 M3 鏡片之後, 進入連結在具有步進馬達的光學延遲平台(optical delay line)上的倒退反射鏡(retroreflector), 經由電腦可調控光學延遲的距離, 倒退反射鏡則確保入射光與反射光平行, 然後再經由 M4 和 M5 的反射鏡導入透鏡聚焦到非線性光學晶體(NC), 光學延遲平台則控制閘門脈衝與螢光之間的延遲時間。非線性光學產生的混頻訊號, 聚焦後經過濾光片與單光儀過濾雜訊, 由光電倍增管(PMT)轉換成電子訊號。光學延遲平台可做到最小的延遲移動為 0.195  $\mu\text{m}$ , 相當於光學閘門每次可位移的時間為 6.25 fs。

## 2-8 資料分析

利用 TCSPC 或飛秒時間解析螢光上轉移技術所取得的螢光瞬態光譜, 可提供我們瞭解紫質分子在激發態上去激化的資訊。藉由了解螢光生命期與其他去激化的衰減時間係數, 可以得知樣品與周遭環境的光物理及光化學性質。

本論文中, 飛秒時間解析的瞬態光譜數據都是用 Micromath 公司所發行的數據分析軟體 Scientist V2.01 來擬合。Scientist V2.01 是使用 Levenberg-Marquardt 方法(亦稱之為 Marquardt 方法)來擬合出生命期及每個生命期的振幅強度。由實驗所測量的螢光強度  $I(t)$  可藉由擬合(fitting)得到所有衰減過程的螢光曲線。螢光強度  $I(t)$  並非真是正的螢光衰減函數  $F(t)$ , 其是由  $F(t)$  與  $R(s)$  (Instrument response function, IRF) 所迴旋積分而得的<sup>15</sup>, 其  $I(t)$  的函數如公式 2-23 所示

$$I(t) = \int_0^t R(s)F(t-s)ds \quad (2-23)$$

理想中的螢光衰減的函數  $F(t)$  是使用  $\delta$  函數形狀的脈衝來激發分子，即分子是在一瞬間被激發，再緩慢的由激發態發生去激發的過程包含了輻射緩解與非輻射緩解的過程。因為在飛秒的時間尺度上，我們所使用的激發脈衝並不是  $\delta$  函數脈衝，而是一高斯函數的脈衝，因此螢光訊號被激發至最大值與 IRF 的時間半高寬大小有關，因此必須以 IRF 來擬合螢光訊號。另外，本研究中的 TCSPC 光譜也利用 FloFit 來分析其衰減時間係數。

去激化過程中的動力學過程可分為兩大類，一為平行反應模型 (parallel reaction model) 及連續反應模型 (consecutive reaction model)。平行動力學模型可視多個單指數衰減函的集合，也就是說當分子被激發到  $A_i$  態之後，激發電子由  $A_i$  態經由  $N$  個輻射或非輻射方式緩解到  $B_i$  態，其生命期為  $\tau_i$ ，此  $N$  個緩解途徑為平行過程其反應式以  $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$  表示之，此時  $i=1 \sim N$ ， $N$  為自然數。如果這  $N$  個去激化過程均在某波長的位置放出螢光，則我們所觀測到此螢光訊號 ( $I_{tot}(t)$ ) 可表達成公式 2-24:

$$I_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N I_i(t) = \sum_{i=1}^N I_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2-24)$$

$I_i(t)$  為第  $i$  個去激化過程的螢光時間表現，而每個去激化過程均為單指數衰減函數的行為。 $I_i$  為第  $i$  個指數組成的振幅強度 (amplitude)，即其時間零點的螢光強度； $\tau_i$  為第  $i$  個指數組成的衰減時間常數 (decay time coefficient)。

連續反應模型 (consecutive reaction model) 中以  $A \rightarrow B \rightarrow C$  最簡單，其中  $A \rightarrow B$  的衰減時間常數為  $\tau_1$ ； $B \rightarrow C$  的衰減時間常數為  $\tau_2$ 。若螢光的訊號是來自於  $A$  態，則它的時間相關的變化 ( $A(t)$ ) 如公式 2-25 所示。

$$A(t) = A_0 \exp(-t/\tau_1) \quad (2-25)$$

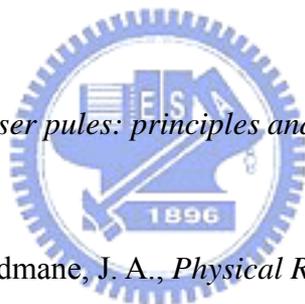
如果螢光訊號來自於  $B$  態，則  $B$  態的螢光訊號 ( $B(t)$ ) 如公式 2-26 所示。

$$B(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} A_0 [\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)] \quad (2-26)$$

觀測  $B$  態的螢光訊號會得到一個上升過程，其時間常數為  $\tau_1$  因為此過程的訊號來自於  $A$  態的衰減，之後才會觀察到以  $\tau_2$  為衰減時間常數的指數衰減過程。

## 2-9 第二章的參考資料

1. Kumar, K. N. P.; Keizer, K.; Burggraff, A., *Nature* **1992**, 358, 48.
2. Kumar, K. N. P.; Kumar, J.; K., K., *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 1396.
3. Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Gratzel, M., *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 3157.
4. Becker, H., *GmbH, Time-Correlated Single Photon Counting Modules Multi SPC Software*.
5. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH: New York, 2002; p 175.
6. Moulton, P. E., *Optics News* **1982**, 9, 8.
7. Moulton, P. E., *Journal of the Optical Society of America B* **1986**, 3, 125.
8. Kauppinen, J.; Partanen, J., *Fourier Transforms in Spectroscopy*. John Wiley&Sons: 2002; p 271.
9. Rulliere, C., *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. Springer: Berlin, 1998; p 309.
10. Maier, M.; Kaiser, W.; Giordmane, J. A., *Physical Review Letters* **1966**, 17, 1275.
11. Diels, J.-C.; Rudolph, W., *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. Academic Press: San Diego: 1995.
12. Fleming, G. R., *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press: New York, 1986.
13. O'Connor, D. V.; Phillips, D., *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press: New York, 1984.
14. Birch, D. J. S.; Imhof, R. E., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press: New York, 1991; Vol. 1, p 1.
15. Mouyan, Z.; Unbehauen, R., *Measurement Science & Technology* **1995**, 6, (5), 482.



### 第三章 紫質分子在溶液與蛋白質中的光譜與動力學研究

本章節中，我們主要介紹與討論三種紫質衍生物的靜態光譜、時間解析的瞬態螢光光譜及其動態學，來瞭解紫質分子內的重原子效應對於激發態的去激化過程的影響和紫質分子在蛋白質內之中的動態學。第一種紫質為雙苯基鋅離子紫質化合物，包含 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub>；第二種紫質為雙苯基原紫質化合物，其中有 H<sub>2</sub>BPPBr 和 H<sub>2</sub>BPPBr；第三種為另一類的鋅離子紫質分子(protoporphyrin IX Zinc II, ZnPP)在脫輔基肌紅蛋白(apomyoglobin, apoMb)中的動力學研究。

#### 3-1 原紫質分子與鋅離子紫質分子的光譜與動力學研究回顧

紫質分子的吸收及螢光性質以及奈秒時間範圍的 S<sub>1</sub> 激發態生命期及毫秒時間範圍的 T<sub>1</sub> 激發態生命期已被廣泛的研究<sup>1,2</sup>。其中，四苯基原紫質(free-base 5,10,15,20-tetraphenylporphine, H<sub>2</sub>TPP) 及四苯基鋅離子紫質(zinc 5,10,15,20-tetraphenylporphine, ZnTPP) 為最常用來研究動態學分子，這兩種分子的結構如圖 3-1 所示。

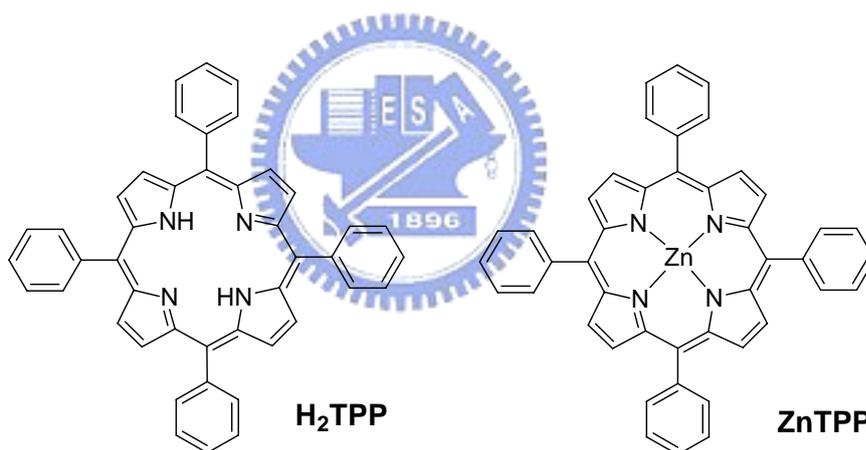


圖 3-1 H<sub>2</sub>TPP 與 ZnTPP 的結構圖

H<sub>2</sub>TPP 溶於苯中的吸收及螢光光譜已有文獻發表，如圖 3-2(A)所示<sup>3</sup>。其吸收光譜具有兩個頻帶，B (或稱 Soret 頻帶，S<sub>2</sub>←S<sub>0</sub> 躍遷) 及 Q 頻帶 (S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 躍遷)，其中最大強度吸收的 Q 頻帶為 Q<sub>y</sub>(1,0)，其括號內的數字分別表示較高及較低電子組態的 Franck-Condon active vibrational mode 的量子數 (quantum number)。其 T<sub>1</sub> 激發態的能階位置低於 Q<sub>x</sub> 激發態。在其螢光光譜上，主要有 Q<sub>y</sub>(0,0) 或 Q<sub>x</sub>(0,0) 兩頻帶，螢光量子效率為 0.11 或 0.13<sup>1,4,5</sup>。然而，B 頻帶螢光放光則不易觀測到，其量子效率預估小於 0.0001<sup>3</sup>。基於非常小的 Stokes shift 可知，H<sub>2</sub>TPP 在苯溶劑中幾乎沒有溶劑效應。H<sub>2</sub>TPP 在 Q<sub>x</sub>(0,0) 頻帶所觀測到的放光生命期經由單光子計數系統 (single photon counting) 偵測為 12.4 ns，主要經由系間交叉過程 (intersystem crossing, ISC) 的過程緩解到 T<sub>1</sub> 激發態上；T<sub>1</sub> 激發態則在除氧的情況下可得到毫秒範圍的生命期<sup>1,2</sup>。

ZnTPP 的吸收及螢光光譜如圖 3-2(B)所示<sup>6</sup>。其吸收光譜具有兩個頻帶，B 及 Q 頻帶，唯一小於  $^1Q(\pi, \pi^*)$  的激發態為  $^3T(\pi, \pi^*)$ 。在其螢光光譜上，為  $S_2 \rightarrow S_0$  及  $S_1 \rightarrow S_0$  躍遷螢光放光。由文獻結果可知  $S_1$  激發態的螢光量子效率為 0.033 或 0.03。<sup>4,5</sup> 由於紫質的剛性結構， $S_2$  激發態的吸收及螢光頻帶之間的 Stokes shift 並不大，使得兩頻帶大部分位置互相重疊，在高濃度溶液的情況下造成螢光放光的自我吸收 (self-absorption) 現象使得  $S_2$  螢光不易進行偵測。1984 年，Kokubun 研究組測得 ZnTPP 在乙腈 (acetonitrile) 溶劑中的  $S_2$  螢光量子效率為  $3.7 \times 10^{-4}$ ，並藉由螢光偏振 (fluorescence polarization) 及 Strickler-Berg 方程式分別估算出  $S_2$  激發態生命期為小於 3 ps 及 240 fs<sup>7</sup>。 $S_1$  激發態的生命期為 2.0 ns，主要經由非放光形式的系間交叉到  $T_1$  能態， $T_1$  激發態的生命期在室溫、除氧的情況下為 1-2 ms，在溫度 77 K、除氧的情況下則為 23-26 ms<sup>1,2</sup>。

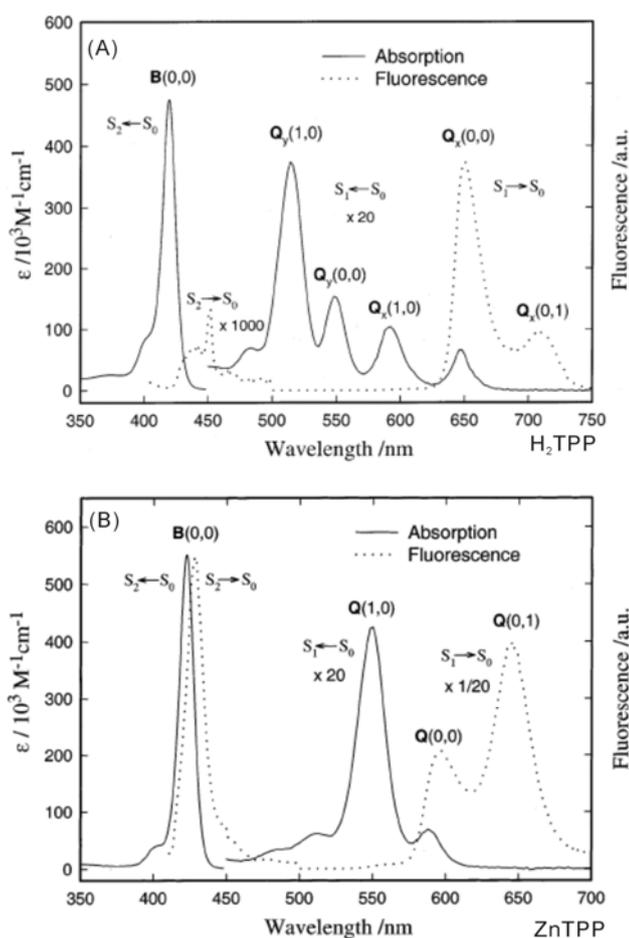


圖 3-2 H<sub>2</sub>TPP(A)與 ZnTPP(B)的吸收與螢光光譜。(取自 ref 3 and 6)

1976 年，Martarno 等人測得 Y(III)、Lu(III)、Th(IV)的 tetraphenylporphine(TPP)錯合物的  $S_2$  螢光量子效率幾乎一致，分別為  $1 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3}$  及  $4 \times 10^{-4}$ 。<sup>8</sup> 這三種原子的原子序各為 39、71、90。由此可知，重原子效應並不會加速  $S_2$  激發態的非輻射衰減過程，因此  $S_2$  能態系間交叉  $S_2 \rightarrow T_n$  的推論並不成立。相對的， $S_1$  激發態的量子效率則分別為 0.006、0.001、~0.0001，這個趨勢與  $S_1 \rightarrow S_0$  躍遷的螢光猝滅 (fluorescence quenching) 現象

主要由  $S_1$  能態經由系間交叉過程到  $T_1$  態的假設相吻合。紫質的系間交叉( $S_1 \rightarrow T_1$ )過程中，重原子效應已被廣泛的研究，藉由取代紫質中不同的中心金屬或在紫質週遭位置以重原子取代來進行研究。Gouterman 等人曾經研究不同的中心金屬及其軸(axial)上的配位基(ligand)的影響，例如氯、溴及碘原子<sup>9</sup>。他們發現自旋-軌域耦合(spin-orbit coupling)的程度受到配位基的影響比中心金屬大。Kim 等人合成了一系列四芳香烴基紫質(tetraarylporphines)，並對其苯基鄰位上的氫進行取代<sup>10</sup>。他們研究了這些化合物的光譜性質並發現某些取代基的存在降低了  $Q(0,0)$  頻帶放光的強度。這個效應尤其以鹵素原子取代時更為有效，鄰位為甲基取代時則幾乎沒有影響。

1998 Gurzadyan 等人利用螢光上轉移系統測量 ZnTPP 在乙醇溶液中  $S_2$  能態的去激化過程，藉由觀測  $S_2$  能態的螢光衰減過程與  $S_1$  能態的螢光上升過程來推論  $S_2$  能態的生命期，他們發現兩過程的時間常數是相同的，而且  $S_2$  能態的衰減時間常數為 2.35 ps<sup>11</sup>。Akimoto 等人也使用螢光上轉移技術來測量 ZnP 與  $H_2P$ <sup>12</sup>。對於 ZnP 的去激化過程有三個，各別的衰減時間常數為 150 fs、600 fs 和 1.5 ns。他們將前兩個過程各別指定為  $S_2$  能態的內轉換過程與  $S_1$  能態的振動弛緩過程，1.5 ns 的去激化過程為系間交叉過程。對於  $H_2P$  而言，亦測得三個去激化的過程，各別為 90 fs、1.5 ps 和 12 ns，90 fs 的去激化過程則為  $Q_y \rightarrow Q_x$  的內轉換過程。ZnP 的內轉換過程比 ZnTPP 快許多，這是因為 ZnP 的紫質環之吡咯上有甲烷基與乙烯基的關係，但是 ZnTPP 的紫質環的吡咯上並無任何取代基。因此 Akimoto 認為內轉換過程變快的原因為吡咯上的取代基效應。

Mataga 教授也研究 ZnTPP 在乙醇中的動態學<sup>13</sup>，他亦測得  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程為 2.3 ps，並且在 600 nm 以後的螢光瞬態光譜中觀測到 2.3 ps 的上升時間常數。然而在 530-580 nm 的螢光範圍中觀測到屬於高振動能之電子激發態的緩解過程，故提出了圖 3-3 的去激發機制。

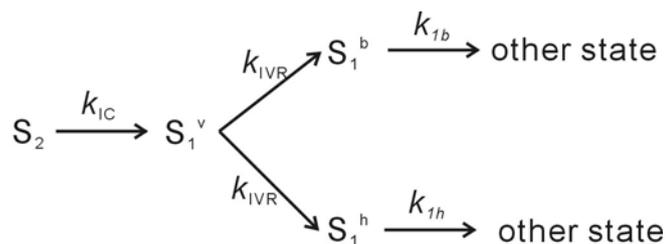


圖 3-3 ZnTPP 的去激化機制圖。

ZnTPP 被激發至  $S_2$  能態後經內轉換至  $S_1^v$  能態， $S_1^v$  能態的緩解過程有兩途徑，一是由  $S_1^v$  能態緩解至  $S_1^b$  能態(接近其  $S_1$  能態的最低振動能階)，再由  $S_1^b$  能態去激化至其他能態，另一條途徑為  $S_1^v$  能態經分子內電子振動重新分配(intramolecular vibronic redistribution)至  $S_1^h$  能態， $S_1^h$  能態是屬於高能振動能階，此能態會與其他的振動態偶合發生緩解，其緩解速率比在  $S_1^b$  能態的緩解速率快許多。此外，Mataga 等人也提出了 ZnDPP 的衍生物的去激化過程與 ZnTPP 相似，但並無提供任何螢光瞬態光譜的資料。

2002 年 Zewail 教授等人發表了 H<sub>2</sub>TPP 與 ZnTPP 在苯液中的超快動態學研究<sup>3,6</sup>，對於 H<sub>2</sub>TPP 而言，其去激化的過程如圖 3-4(A)所示，S<sub>2</sub> 能態→{Q<sub>y</sub>, Q<sub>x</sub>} 能態與 Q<sub>y</sub>→Q<sub>x</sub> 電子激發態的緩解過程為小於 100 fs 的過程，在 Q<sub>x</sub> 能態上觀察到三種不同的去激化過程，第一過程為分子內電子振動的重新分配，其過程約 100-200 fs；第二過程為溶劑分子彈性碰撞造成的振動態的重新分配(vibrational redistribution)，其過程為 1.4 ps；最後為與溶劑之間能量交換的熱平衡過程，其過程約 10-20 ps。對於 ZnTPP 而言，以 397 nm 激發至 S<sub>2</sub> 能態，其內轉換過程為 1.45 ps，但是用 550 nm 雙光子激發(two-photon excitation)的話，則會激發至 S<sub>2</sub>' 能態，而 S<sub>2</sub>' 能態的內轉換有兩生命期，各為 200 fs 與 1.0 ps。由 S<sub>2</sub> 或 S<sub>2</sub>' 能態緩解至 S<sub>1</sub> 能態的高振動能階，其去激化過程可分成兩種緩解過程，一種為偵測在 560-575 nm 的螢光頻帶，顯示其緩解過程來自於 S<sub>2</sub>' 能態，其振動弛緩的過程為 3.7-5.5 ps；另一種為偵測在 600 nm 以後的螢光頻帶，其振動弛緩的過程為 12 ps。

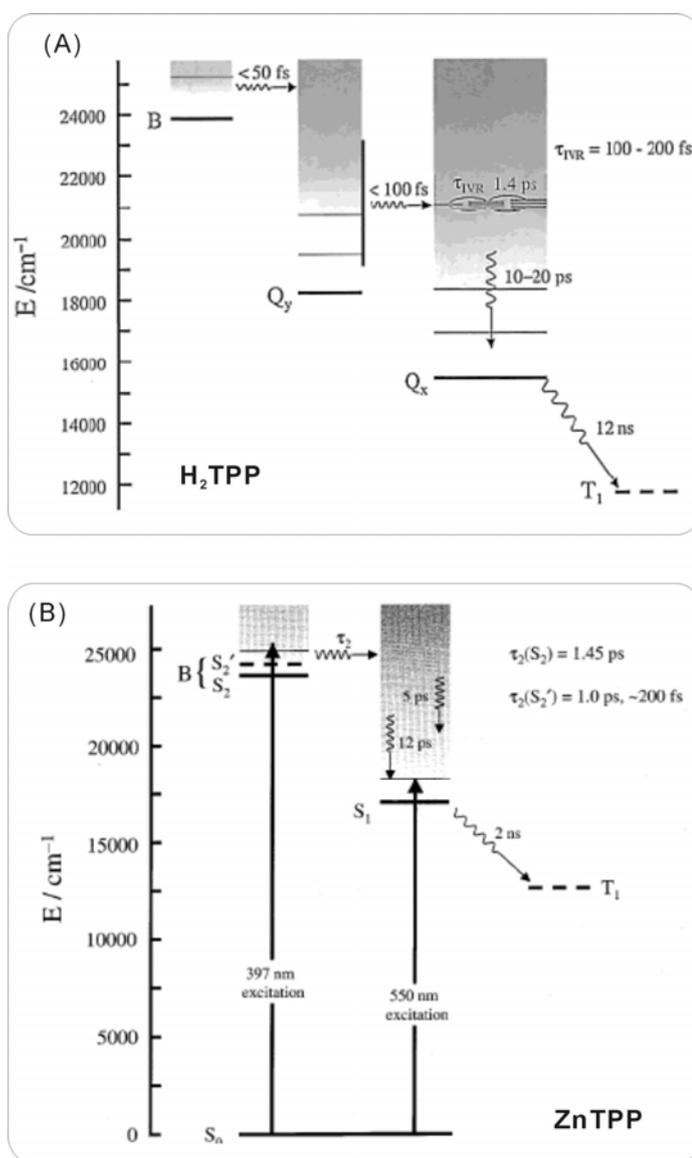


圖 3-4 H<sub>2</sub>TPP(A)與 ZnTPP(B)在苯液中的去激化機制圖。(取自 ref 3 and 6)

### 3-2 ZnBPP、ZnBPPBr 和 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在溶液中的光譜與動力學研究

在此主要討論溴取代基對雙苯基鋅離子紫質的去激化過程之影響，這三個雙苯基鋅離子紫質的結構、名稱與簡稱如圖 3-5 所示。

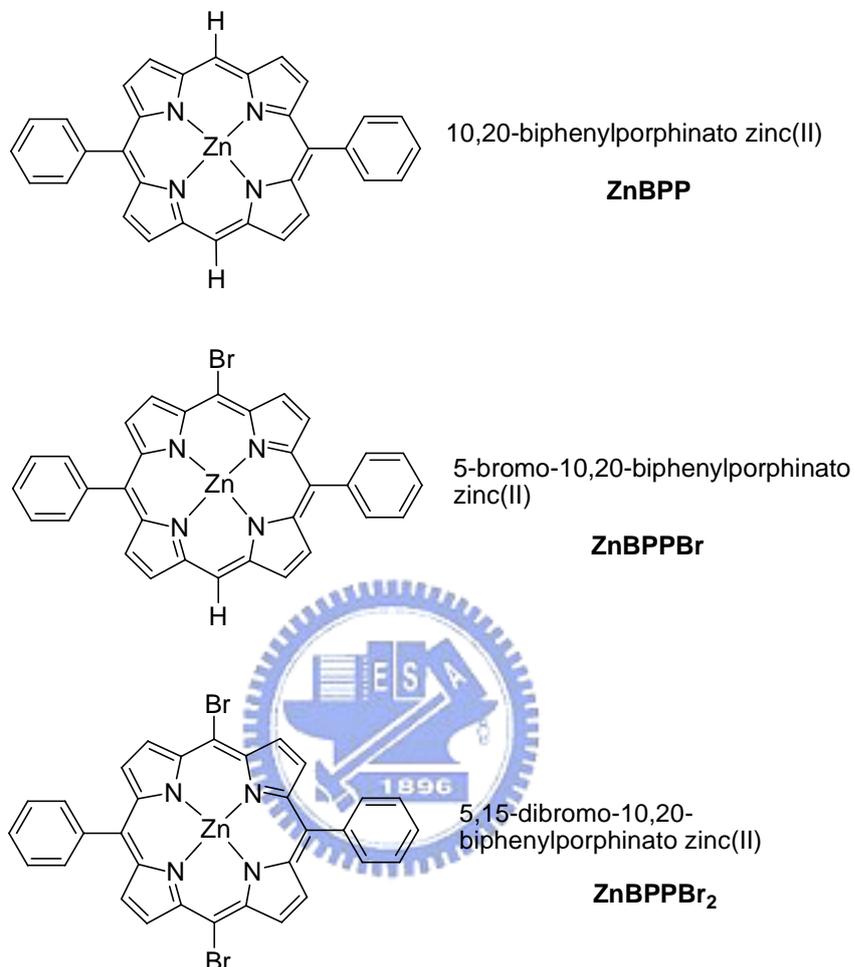


圖 3-5 ZnBPP、ZnBPPBr 和 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的分子結構與名稱。

#### 3-2-1 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在苯液中的穩定吸收與螢光光譜

圖 3-6 為鋅離子紫質分子(ZnBPP)與在間位(meso)位置有溴基之衍生物(ZnBPPBr 和 ZnBPPBr<sub>2</sub>) 在苯溶液中的吸收光譜與螢光發射光譜。由圖 3-6(A)中我們可以發現 ZnBPP 在 411 nm 有一強吸收頻帶(Soret band)，其峰值的莫耳吸收係數約為  $5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，而在 496、538 和 573 nm 有一次弱的吸收帶，這三個吸收峰個別指定為 Q(1,0)、Q(0,0)與 Q(0,1)。如前所述，鋅離子紫質分子在紫光區(400-450 nm)為允許(allowed)躍遷之吸收，所以其莫耳消光係數(molar extinction coefficient)較大，而在綠光至紅光區(~500-650 nm)為禁制(forbidden)躍遷的吸收，因此其莫耳消光係數( $\sim 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )較小。從比較圖 3-6(B)與 3-6(C)，當鋅離子紫質分子在 meso 位置上有溴的取代基時，其 Soret 頻帶的吸收峰位置發生紅移的現象，每增加一個溴取代基約紅移 8 nm，對於 Q 頻帶而言，則每

增加一個溴取代基則紅移 10 nm。這表示若鋅離子紫質具有溴取代基的話，會使得第二 ( $S_2$ ) 或第一激發態 ( $S_1$ ) 與基態 ( $S_0$ ) 之間的能隙變小。另外鋅離子紫質 (ZnBPP) 的第二激發態與第一激發態之間的能隙為  $5.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ，其溴化衍生物 (ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub>) 的能隙個別為  $5.6 \times 10^4$  與  $5.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。這表示溴取代基會造成四軌域理論中的  $c_1$  與  $c_2$  軌域的能量下降，因此造成  $S_2$  與  $S_1$  之間的能隙變小。

此外，圖中亦顯示此三化合物的螢光光譜，對於 ZnBPP 而言，有兩個主要的發射頻帶，個別為 579 和 630 nm，這兩螢光發射頻帶為 Q(0,0) 與 Q(0,1)。ZnBPPBr 則在 594 和 641 nm，ZnBPPBr<sub>2</sub> 則為在 607 和 659 nm。一般而言，鋅離子紫質分子的 Q(0,0) 螢光發射頻帶的強度比 Q(0,1) 頻帶強，如 ZnBPP、ZnTPP、ZnBPPBr 等。然而，對於 ZnBPPBr<sub>2</sub> 其在 Q(0,0) 頻帶的螢光強度與在 Q(0,1) 頻帶相似。

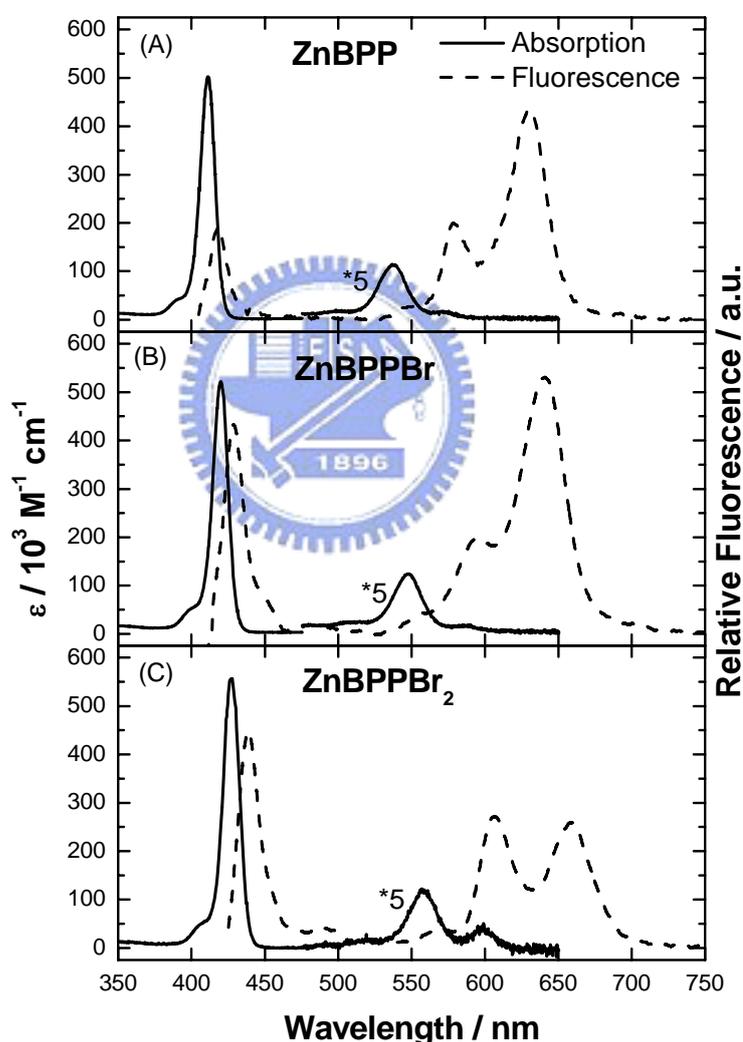


圖 3-6 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在苯液中的吸收光譜與螢光光譜。

此三種紫質利用時間相關單光子計數 (TCSPC) 的技術，於皮秒時間-解析螢光光譜的測量已由本研究室江佳珍同學所研究過，其測量結果發現，對於 ZnBPP 而言，在不同溶劑下如苯、二氯甲烷與二溴甲烷等，溶劑分子所含之重元素的原子序愈重的話，則其

系間交叉(ISC)過程的速率愈快,表示鋅離子紫質分子在系統間轉換的速率受到環境中的重原子效應的影響,此效應為分子間的重原子效應。另外,在苯溶劑中,ZnBPP、ZnBPPBr、ZnBPPBr<sub>2</sub>的皮秒時間-解析的螢光光譜測量顯示,分子內的溴原子數目也會影響其系統間轉換的速率,並且其加速的因子遠大於分子間的重原子效應,此現象表示對於紫質分子的系間交叉過程,分子內的重原子效應比分子間的重原子效應明顯。但是因為江同學的實驗只能測得系間交叉的速率而且 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的螢光瞬態光譜顯示其去激化過程小於 50 ps (時間相關單光子計數儀器的相關函數(IRF)約為 50 ps),對於內轉換(IC)和振動弛緩過程的速率是否會因重原子而影響等均無法以 TCSPC 的技術取得,故以飛秒雷射系統來測量當鋅離子紫質衍生物被激發至第二激發態時,觀測在不同螢光頻帶上的瞬態光譜。

### 3-2-2 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在第二激發態上的動力學研究

利用螢光上轉移技術,我們將 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 各溶在苯液中,以飛秒雷射之紫外光波段來激發此三化合物至第二激發態,當我們將偵測波長設在第二激發態的螢光訊號時,如圖 3-7 所示呈現單指數衰減行為,因為其偵測位置接近激發光的波長,所以有少量的激發雷射散射光的干擾,因此在螢光瞬態光譜中,有一雷射光之訊號(以虛線來表達),我們用高斯函數來比擬此一雷射散射光的訊號。對於 ZnBPP 而言,經內轉換過程由 S<sub>2</sub> 態緩解至 S<sub>1</sub> 態需要 1.91 ps,但是對 ZnBPPBr 和 ZnBPPBr<sub>2</sub> 而言,其內轉換時間常數各為 1.42 ps 與 1.49 ps。基本上影響內轉換速率的因素有五個,第一因素為分子結構的影響,由於分子的振動可以是無輻射躍遷的促進劑和受體,因此剛性的提高將減少分子內的振動態,減慢其內轉換速率;第二因素為能隙大小的影響,發生內轉移時,兩個相關態的能隙會影響到內轉移速率,內轉移速率隨著能隙的增加而成指數下降,也就是兩態之間的能隙愈大,則內轉移的速率就會愈慢,此現象又稱之為能隙定律(energy gap law),但是此兩態的振動重疊積分很小(Franck-Condon factor 很小)的話,能隙定律就不適用;第三因素為重氫同位素的影響,原則上當有機物中的氫原子被重氫取代之後,會使該分子的內轉換速率常數降低。這是因為重氫導致分子內振動減弱,從而不利於無輻射躍遷的發生;第四因素為溫度的影響,溫度升高將增加分子內的振動,因此提高溫度會使得內轉換速率常數變大。但是溫度的改變不大時,溫度對內轉換的影響不大;第五因素為激發態的電子組態,當激發態的電子組態為 ππ\* 態時,其內轉換的過程一般而言比較快,而激發態為 nπ\* 態時,其內轉換過程比較慢。對於 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 而言,其剛性結構與振動態是相同的,而且實驗的條件與激發態的電子組態亦為相同。因此我們推論影響 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的內轉移的主要因素有兩個,一為能隙大小,另一為擬重氫同位素效應。ZnBPP 的 S<sub>2</sub> 與 S<sub>1</sub> 之間的能隙最大(5.7×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>),ZnBPPBr 次之,ZnBPPBr<sub>2</sub> 的能隙最小。假如只有能隙效應的話,其三者的內轉換速率常數的關係應為 k<sub>IC</sub>(ZnBPP) < k<sub>IC</sub>(ZnBPPBr) < k<sub>IC</sub>(ZnBPPBr<sub>2</sub>),但是我們所觀測得結果為 k<sub>IC</sub>(ZnBPP) < k<sub>IC</sub>(ZnBPPBr<sub>2</sub>) < k<sub>IC</sub>(ZnBPPBr) 表示還有其它因素在影響內轉換過程。我們因此推出擬重氫同位素效應,所謂的擬重氫同位

素效應是指比氫原子的質量大的其他原子，如同重氫原子般的效應，造成分子內的振動減弱。在 ZnBPP 中 5、10 的位置上為氫原子，但在 ZnBPPBr 在 5 號的位置上以溴取代氫，因為溴原子的重量遠大於氫原子的重量，所以造成 C-Br 的振動頻率比 C-H 小，造成內轉換速率變慢。因為 ZnBPPBr 的紫質環上有 C-H 與 C-Br 的振動，但 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的紫質環上只有 C-Br 的振動，所以造成雖然 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的 S<sub>2</sub> 與 S<sub>1</sub> 之間的能隙最小，但是其內轉移速率不是最快的。

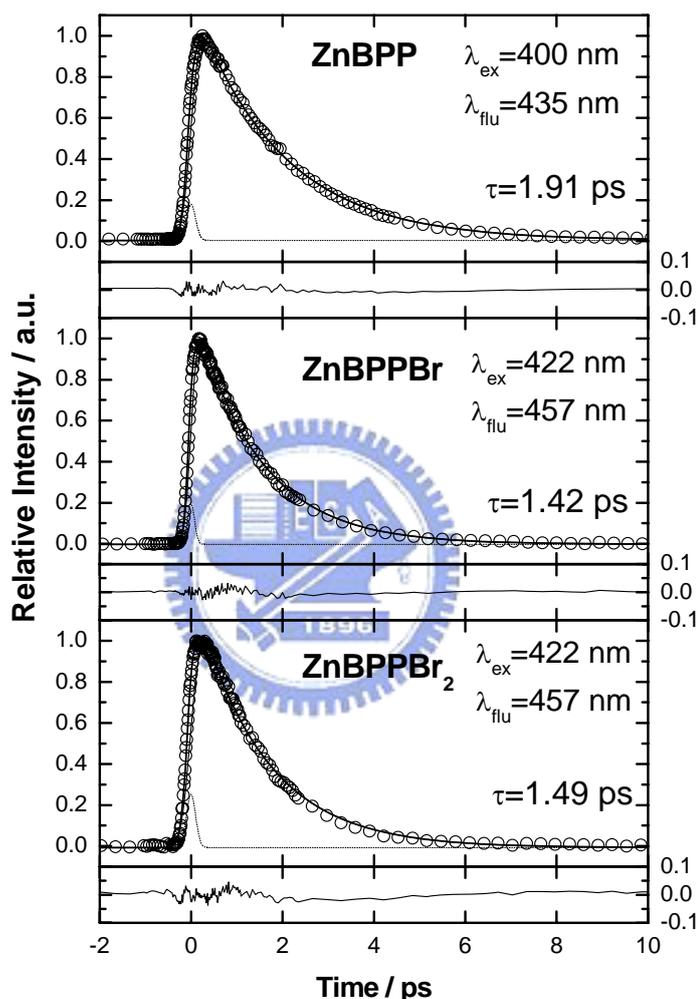


圖 3-7 ZnBPP、ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 400 和 422 nm。偵測波長為 435 與 457 nm。圓圈表示原始數據，實線為用單指數函數擬合之結果，虛線代表激發脈衝的干擾訊號。

### 3-2-3 ZnBPP 在第一激發態的瞬態螢光光譜研究

鋅離子紫質分子在 S<sub>1</sub> 能態上的去激化過程，有人認為先經過分子內振動能的重新分配，然後發生其他的緩解過程，另外有人認為是經過與溶液之間的碰撞產生的振動弛緩過程使得紫質分子的振動能分配到溶劑中，但是均認為在 S<sub>2</sub> 螢光頻帶與 Q(0,0) 頻帶之間觀察到高能態的緩解過程。我們以飛秒螢光上轉移技術來測量 ZnBPP 被 400 nm 的光

激發之後，在 540-700 nm 範圍內的螢光瞬態光譜，圖 3-8 為 ZnBPP 在  $S_1$  能態上的短時間尺度範圍(0-1 ps)內的擬合瞬態光譜，我們可以發現在  $Q(0,1)$  螢光頻帶位置 640 nm 以後的瞬態光譜呈現約 1.91 ps 的上升過程，這與  $S_2$  能態的螢光瞬態光譜的衰減過程是相同的時間常數。在此所有波段的螢光光譜原始數據與擬合結果放在附錄圖 1-7，我們以連續反應( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ )的動力學模型來擬合 ZnBPP 在  $S_1$  能態的瞬態光譜，所以會有三個反應過程的時間常數。此外，我們將第一衰減過程的振幅強度固定為零，這是因為我們認為  $A \rightarrow B$  過程的訊號無法在  $Q(0,1)$  頻帶上觀測到，因 A 能態為  $S_2$  能態，而 B 能態則為高振動能階的  $S_1$  能態( $S_1^v$  能態)， $A \rightarrow B$  為  $S_2 \rightarrow S_1$  的緩解過程，其螢光放光位置在 B 頻帶上，故我們可以在 435 nm 的波長上觀測它的去激化過程如圖 3-7。 $S_1^v$  能態的電子分布是來自於  $S_2$  能態的緩解，所以可觀測到一上升過程的行為如圖 3-9(B)，當電子分布在  $S_1^v$  能態時，經由溶劑分子與紫質碰撞帶走多餘的振動能量，使得其高振動態的電子緩解到  $S_1$  能態的最低振動能階( $S_1^b$  能態)，這振動弛緩的過程( $B \rightarrow C$  或  $S_1^v \rightarrow S_1^b$ )的時間常數約為 11-12 ps。

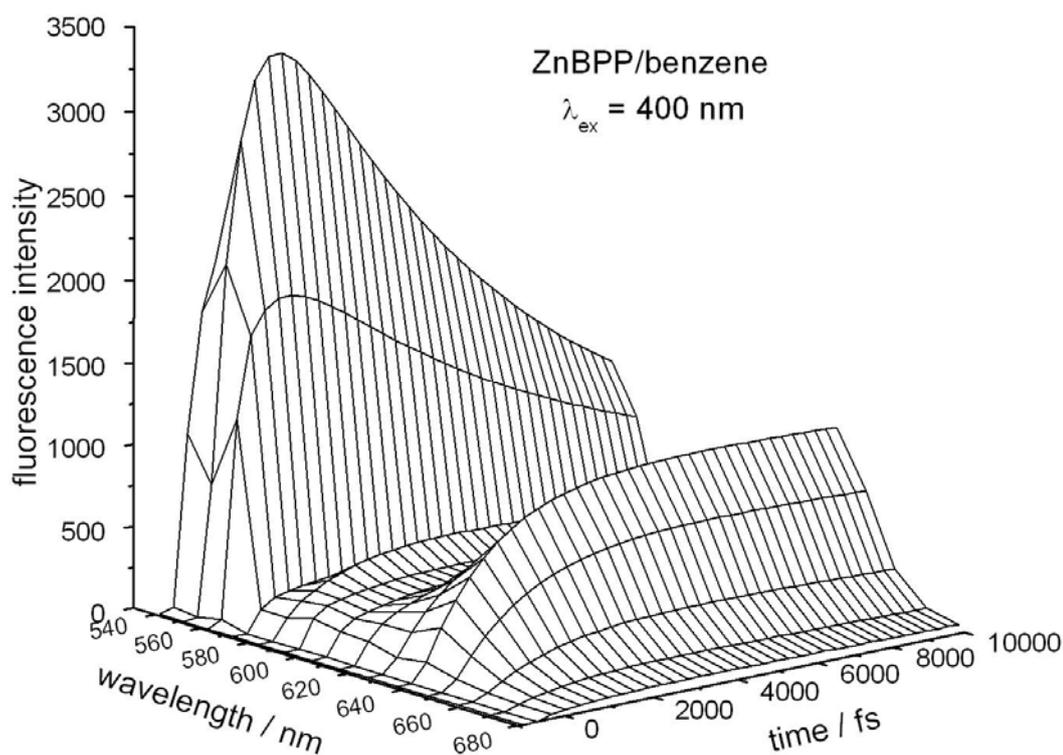


圖 3-8 ZnBPP 苯溶液中的擬合短時間尺度(0-1000 fs)下之 3D-螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長 540-680 nm。

若觀測的位置在 580 nm-620 nm 也就是  $Q(0,0)$  頻帶的波段時，因為其偵測螢光的視窗相對於偵測在  $Q(0,1)$  頻帶是比較高能量的，所以可以觀測到一些高能態的去激化過程的分布，因此我們有測量到  $S_2 \rightarrow S_1^v$  的內轉換過程，但是此過程之訊號強度非常小如圖 3-9(A)。在這範圍的振動弛緩過程的時間常數與  $Q(0,1)$  頻帶範圍的相似，約為 12-13 ps。但是在 580 nm 之前的螢光光譜雖然亦顯示有一上升過程，但是其時間常數約為 0.53 ps，

表示此過程並不是我們在圖 3-7(A)所測量到的內轉移過程。根據之前的文獻經驗，推測應是由高振動能階的  $S_2$  態的內轉換過程，我們以 400 nm 的光激發 ZnBPP 至  $S_2$  態的某一振動能階上，所以由此振動能階直接內轉換到更高振動能階的  $S_1$  態( $S_1^h$  態)是可行的。由此可知當 ZnBPP 的基態電子被 400 nm 的光激發至  $S_2$  態上的某振態能階( $S_2^v$  態)後可能發生兩個緩解過程，一為直接內轉換到  $S_1^h$  態，另一為經振動弛緩的過程緩解到  $S_2$  態上的最低振動態附近的能階，然後才經由 1.91 ps 的內轉換過程至  $S_1^v$  態。 $S_2$  態所發生的振動弛緩過程的時間常數應小於 150 fs，因為我們在  $S_2$  態的螢光瞬態光譜中並無觀測到上升過程(來自於  $S_2^v$  態的訊號)。所以我們在 540-570 nm 所觀測到的螢光光譜是從  $S_1^h$  態的緩解過程，我們將此緩解過程定為高能量的去激化過程。

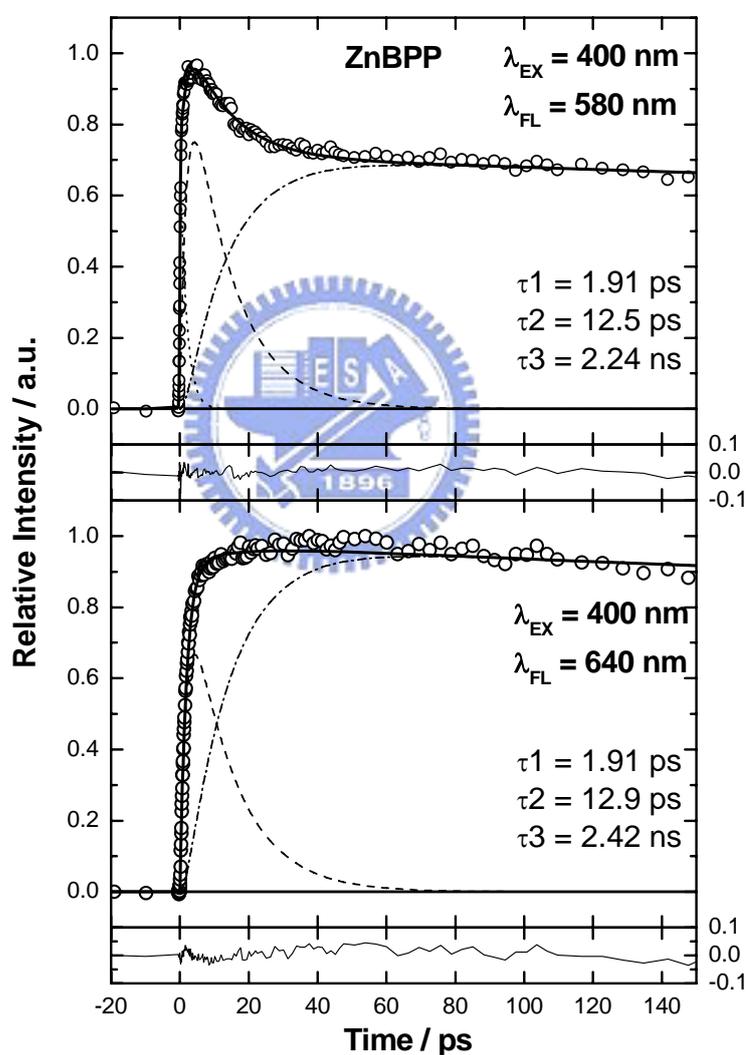


圖 3-9 ZnBPP 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長為 580 (A)與 640 nm (B)。圓圈表示原始數據，實線為用單指數函數擬合之結果，點線、虛線和點虛線則代去迴旋積分之後的各緩解過程的訊號曲線。

因為  $S_1^h$  態的分子含有較高的振動能量，所以其振動弛緩過程的時間常數約為

6.54 ps。S<sub>1</sub><sup>h</sup> 能態的振動弛緩並不是緩解至 S<sub>1</sub> 能態的最低振動能階，它是緩解至比 S<sub>1</sub><sup>b</sup> 能態高一些的振動能階(S<sub>1</sub><sup>v'</sup> 能態)，我們是根據 540-570 nm 的瞬態光譜來推測的，因為其第三衰減時間常數約為 1 ns，這時間常數比在 Q(0,0)與 Q(0,1)頻帶上所觀測到的時間常數(τ<sub>3</sub>~2 ns)小許多，傳統上第三緩解過程(C→D)通常指定為系間交叉過程，是由 S<sub>1</sub><sup>b</sup> →T<sub>1</sub><sup>v</sup> 的緩解過程，像是 ZnTPP 或其他的鋅離子紫質分子的系間交叉過程的時間常數亦為~2 ns。在 540-570 nm 測量到的系間交叉過程則是由 S<sub>1</sub><sup>v'</sup>→T<sub>1</sub><sup>v'</sup> 的去激化過程，亦屬於高能量的緩解過程，其 540-680 nm 的長時間尺度(0-120 ns)的螢光瞬態光譜如圖 3-10 所示，在 580 nm 以前的螢光訊號在 40 ns 以前就完全衰減至零，但是 580 nm 之後的螢光訊號約在 120 ns 後才衰減至零。

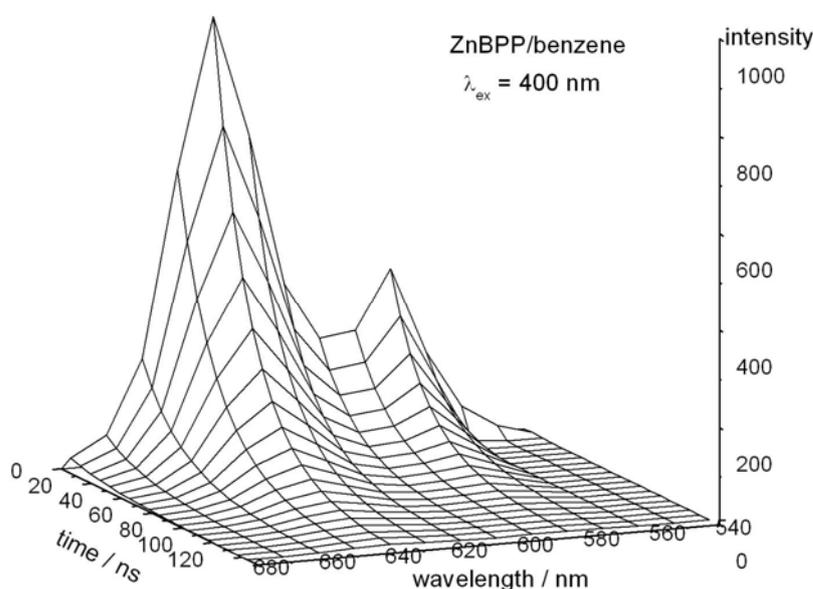


圖 3-10 ZnBPP 苯溶液中的擬合長時間尺度(0-120 ns)下之 3D-螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm。偵測波長 540-680 nm。

表 3-1: ZnPP 在苯液中以 400 nm 激發後，利用螢光上轉移技術所測量到的各緩解過程之生命期。以連續動力學模型(A→B→C→D)來擬合原始數據。

λ <sub>obs</sub> (nm)	生命期(lifetime)		
	τ <sub>1</sub> (A→B) / ps	τ <sub>2</sub> (B→C) / ps	τ <sub>3</sub> (C→D) <sup>b</sup> / ns
435-440 <sup>a</sup>	1.91 ± 0.1		
540-570	0.53~1.1	4.5~13 ps	1.0~2.0
580-620	1.7~1.9	12~19	2.28 ± 0.15
640-680	1.7~1.9	13~17	2.25 ± 0.15

<sup>a</sup> 以單指數函數與一高斯函數來擬合； <sup>b</sup> 此擬合結果來自於時間相關單光子計數技術。

表 3-1 顯示 ZnBPP 在苯液中所有偵測波長在擬合後的各緩解過程的生命期。當 ZnBPP 分子在苯液中以 400 nm 的光激發之後，因為 400 nm 的光的能量大於 B(0,0) 躍遷的能量，因此基態的電子是被激發至  $S_2$  態上的某高振動能階( $S_2^v$ )，而不是  $S_2$  態上的最低振動能階，如圖 3-11 所示。然後在  $S_2^v$  能態上進行兩種去激化途徑，此兩種去激化途徑分別是(A)高能量緩解途徑(hot-relaxation channel)與(B)正常緩解途徑(normal-relaxation channel)。若是由  $S_2^v$  能態直接經內轉換(I.C.)過程至  $S_1^h$  能態屬於高能量緩解途徑；反之若是由  $S_2^v$  能態經一超快過程的振動弛緩至  $S_2$  態上的最低振動能階附近後，再經內轉換緩解至  $S_1^v$  能態，則屬於正常緩解途徑。然後  $S_1^h \rightarrow S_1^v$  與  $S_1^v \rightarrow S_1^b$  均為振動弛緩(V.R.)過程，兩則的差別為  $S_1^h \rightarrow S_1^v$  的衰減時間係數約為 4-13 ps，但  $S_1^v \rightarrow S_1^b$  的衰減時間係數則比較慢為 12-19 ps。最後才各從  $S_1^{v'}$  能態或  $S_1^b$  能態發生系間交叉(I.S.C.)過程到  $T_1^{v'}$  或  $T_1^v$  能態上。在此我們並無法確定 ZnBPP 在  $S_1^h$  態或  $S_1^v$  能態上是否有如 Mataga 教授所提出的緩解機制，在這些高振動能階上發生了分子內振動重新分配(I.V.R.)的過程，因為其過程為小於 100 fs 的緩解過程，在我們的偵測系統下無法將其解析出來。

*Relaxation Dynamics of ZnBPP in benzene*

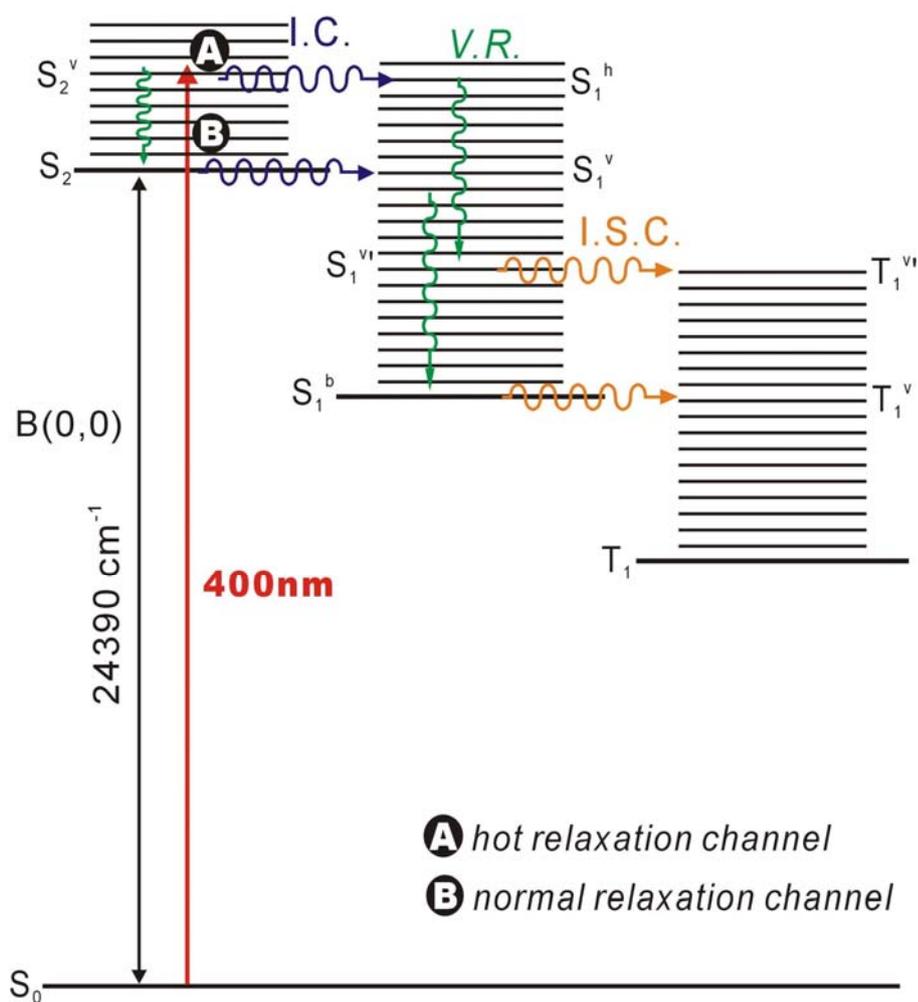


圖 3-11 ZnBPP 在苯溶液中的 Jablonski diagram。

### 3-2-4 ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在第一激發態的瞬態螢光光譜研究

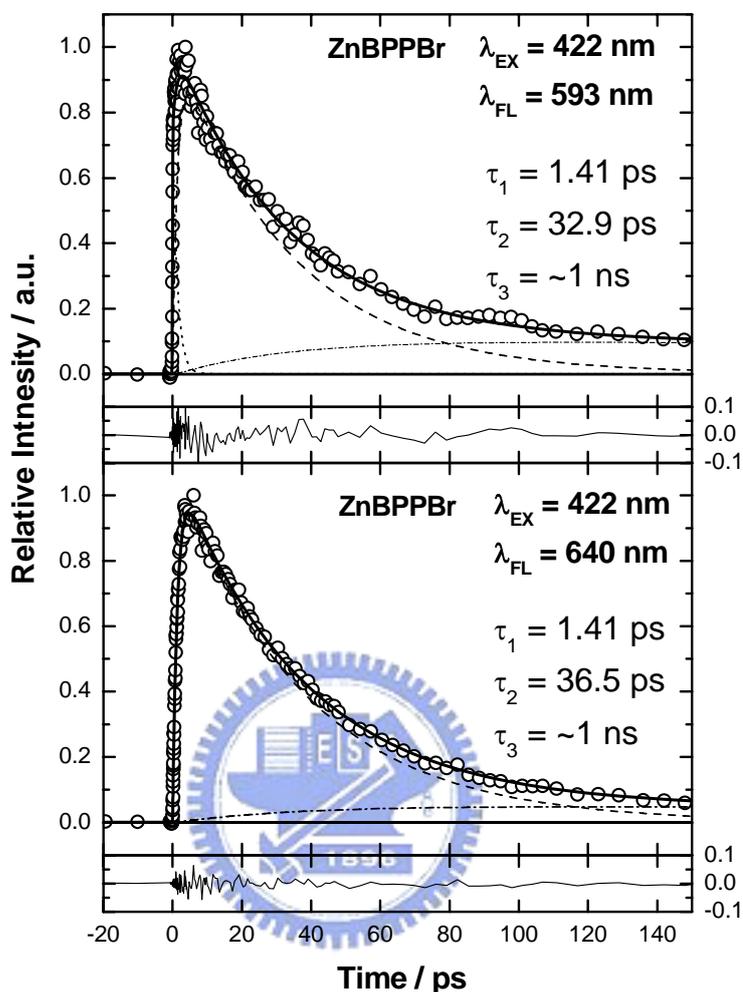


圖 3-12 ZnBPPBr 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 422 nm。偵測波長為 593 與 640 nm。圓圈表示原始數據，實線為用 A→B→C→D 的連續反應動力學模型擬合之結果，點線、虛線和點虛線則代表去迴旋積分之後的各緩解過程的訊號曲線。

當溴原子取代 ZnBPP 紫質環上的 5 和 15 位置上的氫原子，形成 ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub>，此兩化合物為合成 ZnBPP 的前趨物。我們利用溴取代基使得系間交叉的緩解過程加速，有利於我們觀察振動弛緩的過程，由圖 3-9 中可知鋅離子紫質沒有溴取代基時，S<sub>1</sub> 態的緩動弛緩過程易被系間交叉過程的螢光訊號所遮蔽。經由時間相關單光子技術所測量 ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的系間交叉過程的時間常數各為 0.8 ns 與小於 50 ps。圖 3-12 為 ZnBPPBr 在 593 與 640 nm 所偵測的螢光瞬態光譜，與 ZnBPP 相同亦以連續反應動力學模型來擬合其緩解過程的衰減時間係數，擬合模型為 S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub><sup>v</sup>→S<sub>1</sub><sup>b</sup>→T<sub>1</sub><sup>v</sup>。S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub><sup>v</sup> 的內轉換的衰減時間係數為 τ<sub>1</sub>=1.41 ps 與圖 3-7 (B) 允合。有趣的是 ZnBPP 的 S<sub>1</sub><sup>v</sup>→S<sub>1</sub><sup>b</sup> 的振動弛緩約為 12 ps，但是 ZnBPPBr 的振動弛緩過程則長 2 倍以上約為 33-37 ps。ZnBPPBr 的振動弛緩過程減慢的原因可能與紫質環 meso 位置上 C-H 鍵或 C-Br 鍵

的振動頻率有關。ZnBPP 紫質環的 meso 位置具有兩個 C-H 振動，而 ZnBPPBr 則具有 C-H 與 C-Br 兩種振動模式。傳統上，C-H(stretch)的振動能量為 2850-2960  $\text{cm}^{-1}$ ，而 C-Br(stretch)振動能量為 500-600  $\text{cm}^{-1}$ 。若溶劑分子與激發態分子之間的振動弛緩是經由激發態分子的振動能傳至溶劑分子的移動能，則分子內若具有 C-Br 鍵，因其振動能量比較小，所以其振動弛緩速率會變快。但是若其分子之間的振動弛緩來自於激發態分子與苯分子之間的振動能交換，因為苯分子的振動態主要為 C-H 振動，故若紫質分子的 C-H 振動數目減少的话，其振動弛緩速率反而會減慢。根據圖 3-12 的結果，我們發現具有溴取代基的紫質分子的振動弛緩速率較慢，因此其振動弛緩可能來自於振動-振動態之間的交換。

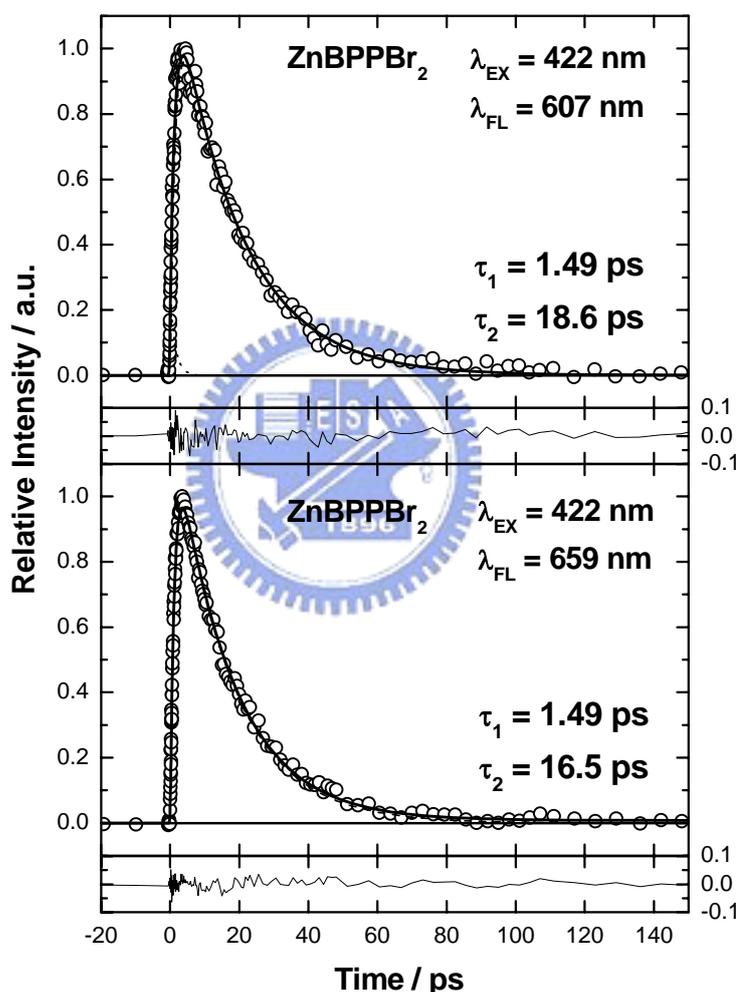


圖 3-13 ZnBPPBr<sub>2</sub> 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 422 nm。偵測波長為 607 與 659 nm。圓圈表示原始數據，實線為用 A→B→C 的連續反應動力學模型擬合之結果。

對於 ZnBPPBr<sub>2</sub> 分子而言，因為紫質環上 C-H 鍵的數量比 ZnBPPBr 少，若振動弛緩的速率是正比於 C-H 鍵的數量，ZnBPPBr<sub>2</sub> 的振動弛緩速率應會比 ZnBPPBr 慢，推論其振動弛緩( $S_1^v \rightarrow S_1^b$ )的時間衰減時間係數為大於 36 ps，但是由圖 3-13 我們並沒有觀測到一個 36 ps 以上的緩解過程。系間交叉過程會因為分子內的重原子導致其速率加快，

這是因為重原子核內的磁場會使得自旋-軌域耦合(spin-orbital coupling)效應增強，造成單重態與三重態之間的躍遷變得比較有效。理論上自旋-軌域耦合的效應與原子序的四次方成正比，溴原子的原子序約為 35，基於理論值，ZnBPPBr 的系間交叉過程的速率應是 ZnBPP 的 1.8 倍。1.8 的數值是因鋅的原子序約為 30，因此 $(35/30)^4$ 約為 1.8，若是以 1.8 倍來計算 ZnBPPBr 的系間交叉過程的生命期為~1.1 ns，此理論值與我們所觀測到的結果( $\tau_3 = 1$  ns)相似。但是對於 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的話，其系間交叉過程被兩個溴原子的重原子效應加速到 16-18 ps 如圖 3-13 所示，ZnBPPBr<sub>2</sub> 的振動弛緩因為太慢( $\tau_{VR} > 36$  ns)，所以無法與系間交叉過程( $\tau_{ISC} = \sim 17$  ps)競爭，因此 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的緩解機制為  $S_2 \rightarrow S_1^V \rightarrow T_1^V$ ，因此在圖 3-13 中的 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的螢光瞬態光譜中只有顯示出兩個緩解過程，第一個為  $S_2 \rightarrow S_1^V$  的內轉換，其衰減時間係數為 1.49 ps，別一個為  $S_1^V \rightarrow T_1^V$  的高振動能階的系間交叉過程，其衰減時間係數為 16.5-18.6 ps。

### 3-3 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 和 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 在溶液中的光譜與動力學研究

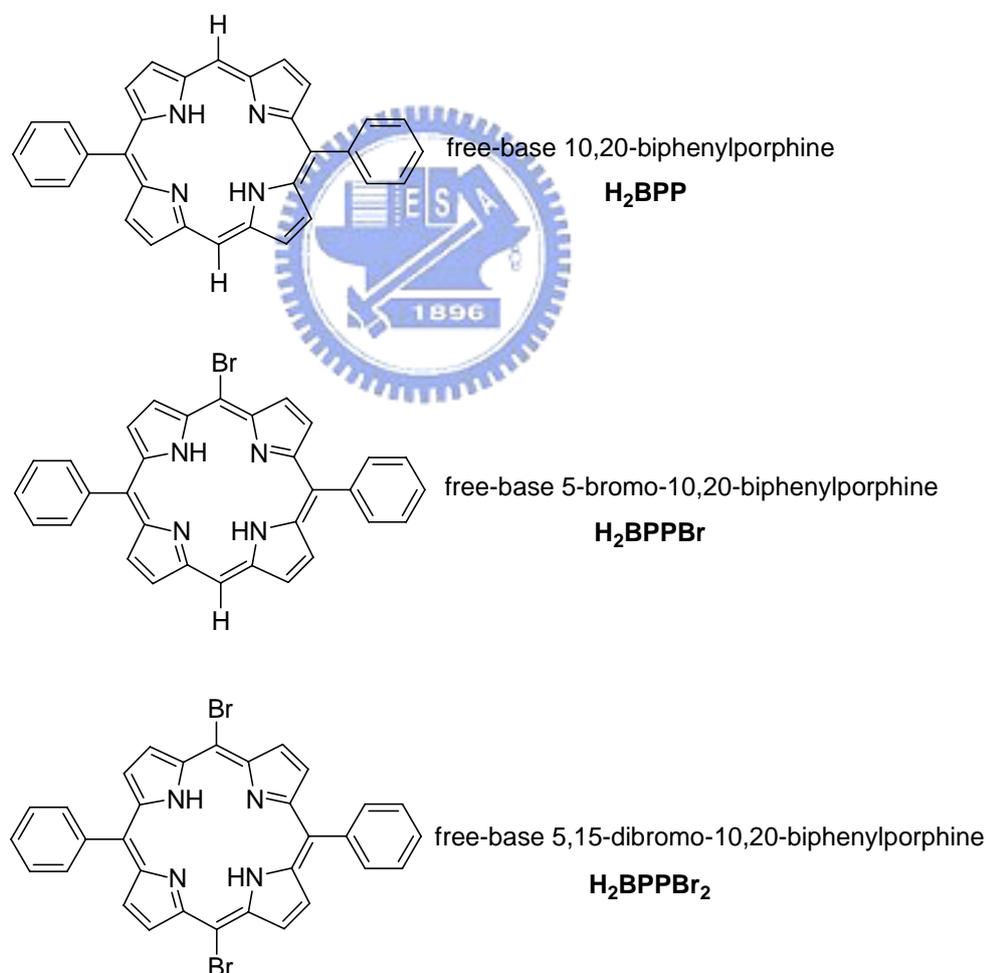


圖 3-14 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 和 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的分子結構、名稱與簡稱。

因為原紫質分子在吡咯上兩相對的氮上有接氫原子，根據四軌域理論，c<sub>1</sub> 與 c<sub>2</sub> 軌域

的能量不同，造成 x 與 y 的吸收振子強度不同，造成 Q 頻帶分裂成  $Q_x$  與  $Q_y$  兩頻帶，此原理已在第一章討論過。此外，因為原紫質分子內沒有金屬離子，故其系間交叉過程的時間係數非常長約為 12 ns，因我們的飛秒雷射光源的重複速率為 76 Mz，換算成時間約為 13 ns，表示每次重複激發的時間就是 13 ns，在此時間尺度下  $H_2BPP$  在苯液中的螢光並未完全衰減至零，因此我們沒有測量  $H_2BPP$  分子在苯液中的螢光瞬態光譜。但是  $H_2BPPBr$  與  $H_2BPPBr_2$  苯液中的螢光生命期因為溴原子所造成的分子內之重原子效應的關係，減少為 0.9 ns 與小於 50 ps，在此衰減時間下，不會發生重複激發的現象。如此，我們就可以量測  $H_2BPPBr$  與  $H_2BPPBr_2$  的螢光瞬態光譜。本實驗之原紫質分子的結構與名稱如圖 3-14 所示。

### 3-3-1 $H_2BPP$ 、 $H_2BPPBr$ 和 $H_2BPPBr_2$ 在苯液中的靜態吸收光譜與螢光光譜

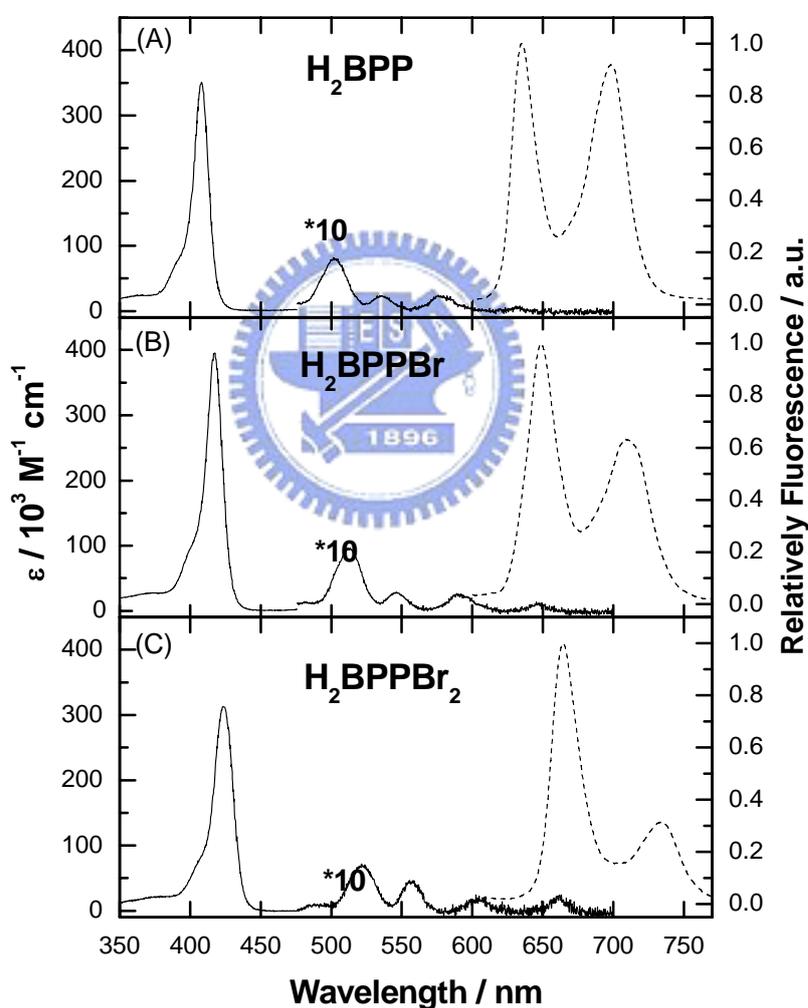


圖 3-15  $H_2BPP$ 、 $H_2BPPBr$  與  $H_2BPPBr_2$  在苯液中的吸收光譜與螢光光譜。

$H_2BPP$  苯溶液的吸收光譜如圖 3-15(A)中。B 吸收頻帶，其最大莫耳消光係數為  $3.28 \times 10^5 M^{-1}cm^{-1}$ ；Q 吸收頻帶具有四個吸收峰，分別指派為  $Q_y(1,0)$ 、 $Q_y(0,0)$ 、 $Q_x(1,0)$  及  $Q_x(0,0)$ 。這些吸收峰的波長分別為 408、501、534、576 及 634 nm。圖 3-14(A)虛線

部份為 H<sub>2</sub>BPP 苯溶液的螢光光譜，樣品濃度為 5×10<sup>-6</sup> M，盛裝於 1 mm 寬的石英比色槽進行測量，其激發波長為 390 nm，激發 H<sub>2</sub>BPP 至 S<sub>2</sub> 能態。S<sub>1</sub> 能態的螢光放光位置分別為 634 nm 的 Q<sub>x</sub>(0,0) 螢光頻帶及 696 nm 的 Q<sub>x</sub>(0,1) 螢光頻帶。圖 3-15(B) 與 (C) 的實線、虛線分別為 H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 在苯溶液的吸收及螢光光譜，其光譜頻帶的位置如表 3-2 所示。比較 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的吸收及螢光光譜發現，其吸收及螢光頻帶有紅位移的現象。此現象與 ZnBPP 系列的分子相似。但是我們無法測量出 S<sub>2</sub> 能態的螢光訊號，因為其溶液的濃度很低而且使用 1 mm 的比色槽來測量，所以可忽略自我吸收效應所造成的影響。原紫質分子在液態中的 S<sub>2</sub> 能態之螢光訊號之所以無法測量到，是因為原紫質分子的 S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>(Q<sub>y</sub>) 與 Q<sub>y</sub>→Q<sub>x</sub> 的內轉換過程的時間係數均小於 100 fs。因 S<sub>2</sub> 能態與 Q<sub>y</sub> 能態的去激化過程非常地快速，以致於這兩激發態的輻射過程無法與之競爭，所以在靜態螢光光譜中無法偵測到 S<sub>2</sub> 能態與 Q<sub>y</sub> 能態的螢光，只能觀測到 Q<sub>x</sub> 能態的螢光放光。

表 3-2. 原紫質分子衍生物在苯液中的吸收及螢光光譜之頻帶位置

原紫質種類	吸收頻帶 / nm				螢光頻帶 / nm	
	B	Q <sub>y</sub> (1,0)	Q <sub>y</sub> (0,0)	Q <sub>x</sub> (1,0)	Q <sub>x</sub> (0,0)	Q <sub>x</sub> (0,1)
H <sub>2</sub> BPP	408	501	534	576	634	699
H <sub>2</sub> BPPBr	418	512	546	590	645	710
H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub>	423	522	556	604	662	735

### 3-3-2 H<sub>2</sub>BPPBr 與 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 在第二激發態與第一激發態上的動力學研究

根據 Zewail 等人在 H<sub>2</sub>TPP 的超快動態學研究<sup>3</sup>，其去激化的過程為 S<sub>2</sub> 能態→{Q<sub>y</sub>，Q<sub>x</sub>} 能態與 Q<sub>y</sub>→Q<sub>x</sub> 電子激發態的緩解過程為小於 100 fs 的過程，在 Q<sub>x</sub> 能態上觀察到三種不同的去激化過程，第一過程為分子內電子振動的重新分配，其過程約 100-200 fs，第二過程為溶劑分子彈性碰撞造成的振動的重新分配(vibrational redistribution)，其過程為 1.4 ps，最後為與溶劑之間能量交換的熱平衡過程，其過程約 10-20 ps。再根據 ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的研究結果，我們可推論 H<sub>2</sub>BPPBr 與 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的 S<sub>2</sub> 能態→{Q<sub>y</sub>，Q<sub>x</sub>} 能態與 Q<sub>y</sub>→Q<sub>x</sub> 電子激發態的緩解過程應與 H<sub>2</sub>TPP 一樣為小於 100 fs 的過程，由圖 3-16(A) 與 (B) 中的插圖可發現兩原紫質分子在 S<sub>2</sub> 能態的螢光瞬態光譜為一針尖似的衰減過程，表示 S<sub>2</sub>→Q<sub>y</sub> 為小於 100 fs。此外，在偵測波長定在 Q<sub>x</sub>(0,1) 的位置時，圖中的瞬態光譜並沒有顯示有一上升過程的行為。

由圖 3-16 中的光譜來比較 Q(0,0) 與 Q(0,1) 之間的相異之處，我們發現在 Q(0,0) 頻帶上的光譜具有一個像 S<sub>2</sub> 能態衰減的過程特徵，但在 Q(0,1) 頻帶上所觀測到的卻沒有此特徵。將偵測波長定在 Q(0,0) 也就是在 649 或 664 nm，不應該觀測到 S<sub>2</sub> 能態的螢光衰減過程，在 ZnBPPBr 與 ZnBPPBr<sub>2</sub> 中所觀測到的 S<sub>2</sub> 能態螢光衰減過程的訊號很小幾乎看

不見，所以我們推論在  $Q(0,0)$  位置上所見的針尖狀訊號應來自  $Q_y \rightarrow Q_x$  的內轉換過程，而非是  $S_2 \rightarrow Q_y$  的內轉換過程。

另外我們也觀測到與  $ZnBPPBr$  與  $ZnBPPBr_2$  相似的最後衰減過程，圖 3-16(A)顯示在 400 ps 之後， $H_2BPPBr$  的螢光訊號還未衰減至零，但是圖 3-16(B)中卻顯示  $H_2BPPBr_2$  的螢光訊號在約 200 ps 之後就完全衰減至零。基於時間相關單光子計數的結果顯示  $H_2BPPBr$  的系間交叉時間為 0.9 ns，因此在 400 ps 還未衰減至零是合理的。另外， $H_2BPPBr_2$  的時間相關單光子計數的結果顯示為小於 50 ps 的衰減過程，將其對應至圖 3-16(B)中的光譜也是合理的。

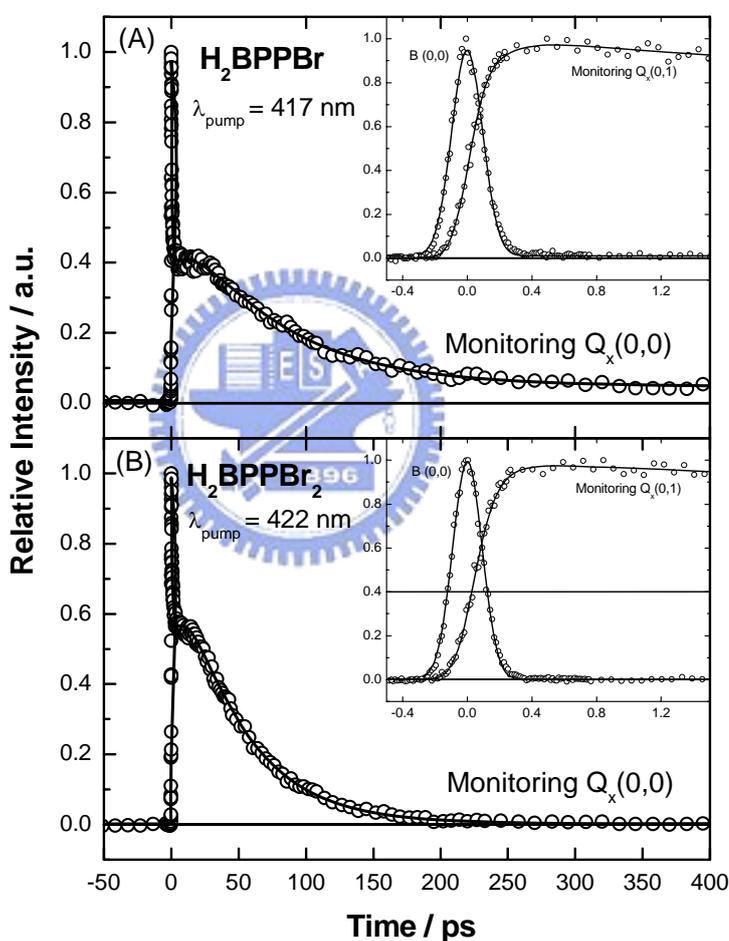


圖 3-16  $H_2BPPBr$ (A)與  $H_2BPPBr_2$ (B)在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長各為 417 與 422 nm。偵測頻帶在  $Q_x(0,0)$  頻帶上，插圖為 B 頻帶與  $Q_x(0,1)$  頻帶的螢光瞬態光譜。圓圈表示原始數據，實線為用連續反應動力學模型擬合之結果。

圖 3-17 為  $H_2BPP$  與  $H_2BPPBr_2$  短時間尺度下的  $Q_x$  能態之螢光瞬態光譜圖，利用  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$  的連續反應動力學模型來擬合其過程，擬合的結果在表 3-3 所示。首先討論圖 3-7(A)，主要的過程為  $A \rightarrow B$  的過程(藍色曲線)，其生命期為 170 fs，此過程為

$Q_y \rightarrow Q_x$  的內轉換過程。接著  $B \rightarrow C$  的過程(綠色曲線)為  $Q_x$  能態的分子內的電子振動重新分布，其生命期為 1.2 ps，然後激發態的  $H_2BPPBr$  分子與溶劑分子彈性碰撞造成的振動能量的重新分配，此過程為  $C \rightarrow D$ (橘色曲線)。最後才是  $H_2BPPBr$  與溶劑分子之間的振動弛緩( $D \rightarrow E$ ，洋紅色曲線)，其生命期為 71 ps，接著在  $Q_x(0,0)$  能態的最低振動能階附近以系間交叉過程至  $T_1$  態上，需 0.9 ns。

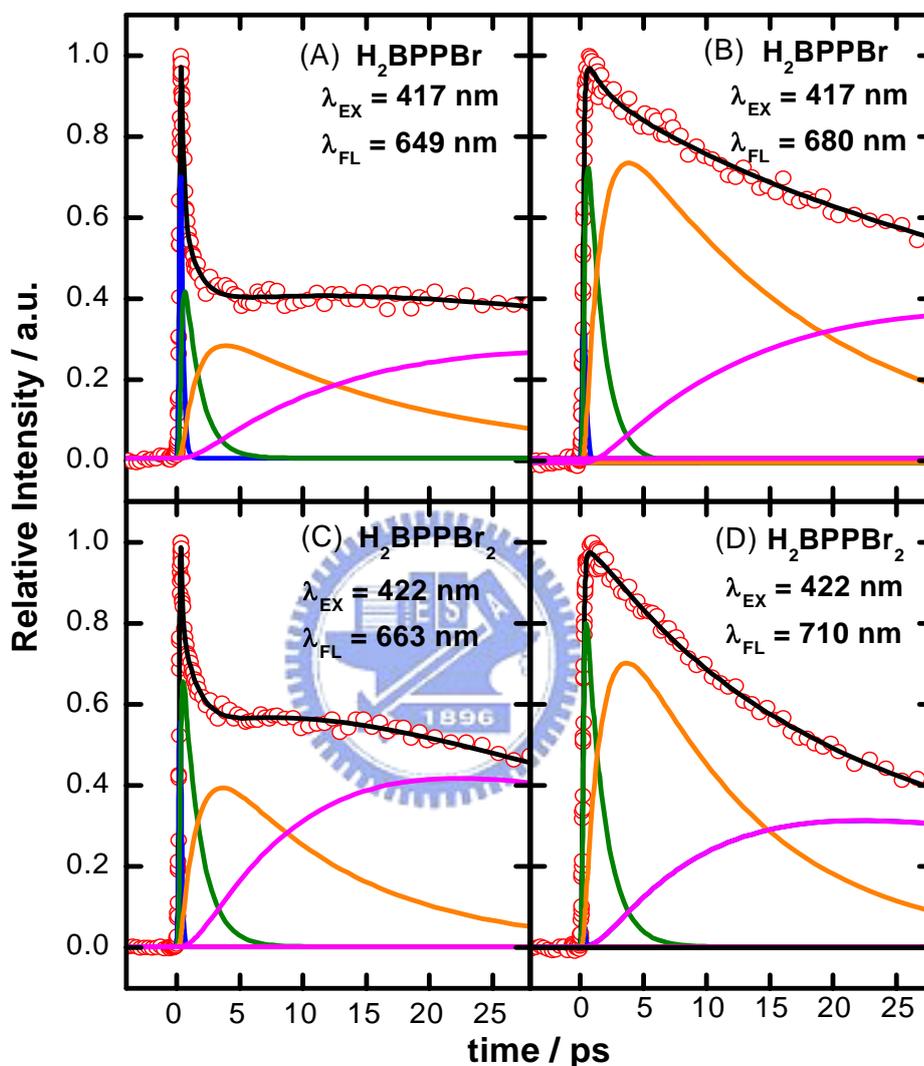


圖 3-17  $H_2BPPBr$  (A 和 B) 與  $H_2BPPBr_2$  (C 和 D) 在苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長各為 417 與 422 nm。其偵測波長為(A) 649 nm；(B) 680 nm；(C) 663 nm 和 (D) 710 nm。圓圈表示原始數據，黑實線為用連續反應動力學模型擬合之結果，藍、綠、橘和洋紅色實線為去迴旋積分後的擬合曲線。

若在 680 nm 的位置偵測  $H_2BPPBr$  的螢光瞬態光譜如圖 3-17(B)，因為偵測的視窗相較於 649 nm 屬於低能量的範圍，所以第一個去激化過程也就是  $Q_y \rightarrow Q_x$  的內轉換過程占全部光譜的比例就下降許多，因此其光譜就沒有像在 649 nm 的光譜那麼明顯有一針尖狀的訊號。在  $H_2TPP$  的研究結果中顯示  $Q_x$  能態的振動弛緩速率為  $5 \times 10^{10} - 1 \times 10^{11} s^{-1}$ 。<sup>3</sup> 但對於  $H_2BPPBr$  而言，其  $Q_x$  能態的振動弛緩速率約為  $1.3 \times 10^{10} s^{-1}$  比  $H_2TPP$  慢約 2-3 倍，

我們推測減慢的因素亦與 ZnBPPBr 相似，主要為 C-Br 鍵的關係使得振動弛緩的速率變慢。

與 C-H 或 C-Br 的振動頻率有關的緩解過程主要為分子內振動重新分配(IVR)與振動弛緩(VR)，由圖 3-17(C)與(D)可發現第二緩解過程的時間常數在 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 中變大，也就是說明了原紫質分子的分子內振動重新分配與紫質環上的取代基振動頻率有關，若取代基的振動頻率小的話，IVR 過程的速率也會隨之減小。此外，如同在討論 ZnBPPBr<sub>2</sub> 的振動弛緩一般，H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的振動弛緩的速率一定比 H<sub>2</sub>BPPBr 慢，但是我們無法在圖 3-17(C)與(D)中解析出大於 70 ps 的去激化過程，這表示可能因 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的振動弛緩過於緩慢，無法與系間交叉的過程競爭，因此 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的光譜中所擬合的最後緩解過程是屬於系間交叉過程而非 Q<sub>x</sub> 態的振動弛緩過程。

表 3-3 H<sub>2</sub>BPPBr 與 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 在苯液中，以 417 或 422 nm 激發至 S<sub>2</sub> 態，利用螢光光轉移技術所測量到各緩解過程之生命期。

$\lambda_{\text{obs}}$ (nm)	H <sub>2</sub> BPPBr		H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub>	
	649	680	663	710
$\tau_1$ (ps)	0.17 <sup>a</sup>	0.16 <sup>a</sup>	<0.15 <sup>a</sup>	<0.15 <sup>a</sup>
$\tau_2$ (ps)	1.2	1.2	1.4	1.5
$\tau_3$ (ps)	17	17	11	11
$\tau_4$ (ps)	71	79	45	46
$\tau_5$ (ns) <sup>b</sup>	0.9	0.9		

<sup>a</sup> 以單指數函數與一高斯函數來擬合；<sup>b</sup> 此擬合結果來自於時間相關單光子計數技術。

對於 H<sub>2</sub>BPPBr 被 417 nm 的光激發至 S<sub>2</sub> 態，S<sub>2</sub> 態以超快的內轉換過程至 Q<sub>y</sub> 態，而且 Q<sub>y</sub>→Q<sub>x</sub> 的內轉換過程亦是超快過程，以上兩過程的時間常數均小於 150 fs。此時的 Q<sub>x</sub> 態是屬於高振動態的，先經分子內振動能量重新分配( $\tau_{\text{IVR}} \sim 1.2$  ps)，再來與溶劑分子以彈性碰撞的方式將振動態重新分布( $\tau_{\text{VR1}} \sim 17$  ps)，接著與溶劑發生能量交換的振動弛緩過程( $\tau_{\text{VR2}} \sim 71-79$  ps)。然後才在最低振動態附近以系間交叉過程( $\tau_{\text{ISC}} \sim 900$  ps)緩解到 T<sub>1</sub> 態。其緩解機制如圖 3-18 所示。

但是對於 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 而言，因雙 C-Br 的效應使其分子與溶劑發生能量交換的振動弛緩過程速率太慢，又因雙溴原子所造成的重原子效應，使得系間交叉的速率加速至快過振動弛緩過程，所以 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 並無發生 VR<sub>2</sub> 的緩解過程，取代的是高振動態上的系間交叉過程。

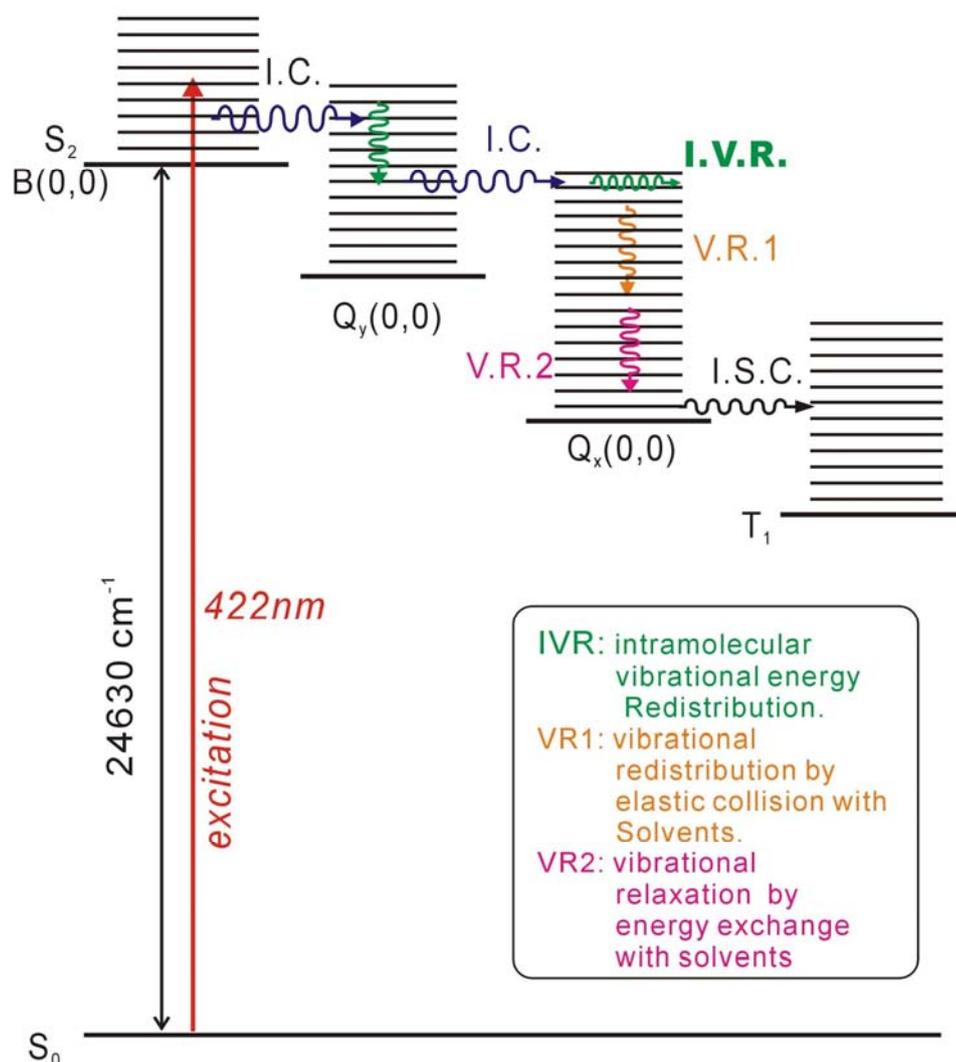


圖 3-18  $H_2BPPBr$  在苯溶液中的 Jablonski diagram。

### 3-4 ZnPP 在四氫吡喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的光譜與動力學研究

結合電子組件與生物分子形成新的光電材料應用在照相<sup>14</sup>、量子點材料<sup>15</sup>、光催化反應<sup>16,17</sup>與光能電池<sup>18-20</sup>的方面，近年來光驅動光敏化分子與奈米半導體粒子之間的電子轉移的研究已成為一熱門的課題<sup>21</sup>。金屬離子紫質在生物反應中心與在光電應用上扮演重要的角色<sup>22-24</sup>，鋅離子紫質(ZnPP, zinc protoporphyrin IX)是由生物體內的金屬離子紫質經新陳代謝與光激發後的中間產物，其中包括血球中缺鐵離子而需血液透析的病人和人造光合作用系統的設計。近十幾年來，許多紫質的研究論文集中在了解 ZnPP 或其衍生物的光物理過程與其聚集現象<sup>3,6,25</sup>，然而對於 ZnPP 與蛋白質之間的作用力與長距離的光誘導電子轉移過程的研究卻是很少<sup>26-29</sup>。由於 ZnPP 在水溶液中易發生聚集，為了改善 ZnPP 分子的聚集，利用蛋白質和紫質的重新組成為鋅離子紫質-脫輔基肌紅蛋白之錯合物(ZnPP-Mb)來將 ZnPP 分子孤立在蛋白質中，使其無法聚集，ZnPP 分子結構與

ZnPP-Mb 的結構如圖 3-19 所示。ZnPP-Mb 錯合物的研究是與本校生物科技學系吳東昆教授合作，用來與 ZnPP 錯合之蛋白質為脫輔基肌紅蛋白(apomyoglobin, apoMb)。此實驗的脫輔基肌紅蛋白是取自抹香鯨的肌紅蛋白(myoglobin, Mb)<sup>30</sup>，肌紅蛋白的內部鍵結一個亞鐵血紅素(heme)，將 ZnPP 取代肌紅蛋白中的亞鐵血紅素，就形成了 ZnPP-Mb 錯合物。為了瞭解 ZnPP 在不同環境下的光譜與動態行為，我們將 ZnPP 溶在四氫呋喃溶液、緩衝溶液、與 ZnPP-Mb 溶在緩衝溶液中，來相互比較其靜態與瞬態光譜，進而瞭解 ZnPP 與蛋白質之間的光化學與光物理過程。其樣品的配置是由本校生物科技學系張晉豪同學來配置，並儲存在 8°C 的環境中。

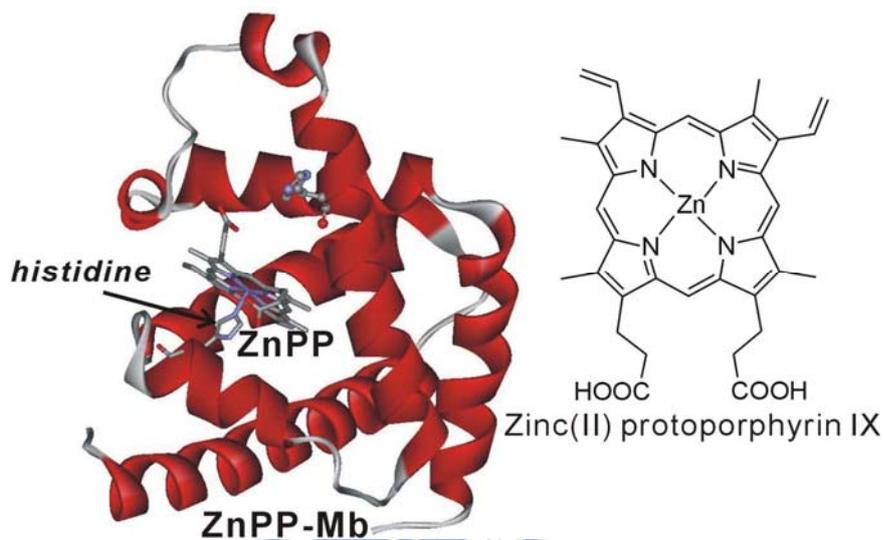


圖 3-19 ZnPP 的分子結構與重組新成的 ZnPP-Mb 人工蛋白質結構示意圖。

### 3-4-1 ZnPP 在四氫呋喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的靜態吸收光譜、螢光光譜與旋光光譜

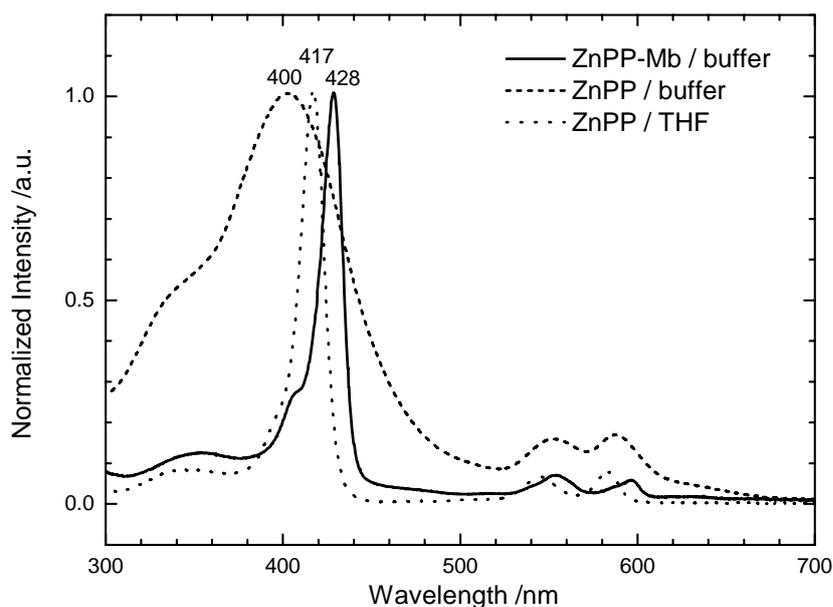


圖 3-20 ZnPP 在三種不同環境下的吸收光譜，這些環境分別為：ZnPP-Mb/buffer 溶液(實線)、ZnPP/buffer 溶液(虛線)、ZnPP/THF 溶液(點線)。

圖 3-20 中顯示 ZnPP 在四氫呋喃(點線)、直接溶於(虛線)或包覆在脫輔基肌紅蛋白中形成錯合物(ZnPP-Mb)(實線)之後溶在 100 mM 緩衝溶液的吸收光譜。與其他的鋅離子紫質類似，在四氫呋喃溶液中，其 Soret 頻帶的吸收峰在 417 nm，而 Q(1,0)與 Q(0,0)兩頻帶的吸收峰則在 545 與 583 nm。<sup>31</sup> 若 ZnPP 在緩衝溶液中時，我們將其光譜與在四氫呋喃溶液中比較後發現有兩個相異之處，一為 Soret 與 Q 頻帶的半高寬變寬，另一為 Soret 頻帶的吸收峰位置有明顯的藍位移(~17 nm)。造成這現象的原因為 ZnPP 在四氫呋喃的溶液中為單分子狀態，但在緩衝溶液中因溶解度降低與溶液中的離子效應使得 ZnPP 在緩衝溶液中易形成聚集體。根據吸收光譜的藍位移，我們了解到 ZnPP 的聚集體在緩衝溶液中大部分是屬於 H 種類(H-type)的聚集體也就是頭對頭型(head-to-head type)<sup>32, 33</sup>，並且經由變寬之頻帶來判斷，其聚集體可能是由數個 ZnPP 所聚集而成，並非只是雙聚集體<sup>34-37</sup>。有趣的是，若利用脫輔基肌紅蛋白來包覆 ZnPP 的話，雖然 ZnPP-Mb 依然在緩衝溶液中，但是其吸收光譜的頻帶寬與在四氫呋喃中相同，將此結果與文獻的結果相比較則是一致的<sup>38</sup>。表示 ZnPP-Mb 在緩衝溶液因為脫輔基肌紅蛋白將 ZnPP 包覆其中故無產生聚集體，ZnPP-Mb 的 Soret 頻帶吸收在 428 nm，Q 頻帶亦與 Soret 頻帶類似相對在四氫呋喃中紅位移了約 11 nm。因為鋅離子紫質光譜的吸收頻帶均為  $\pi\pi^*$  的躍遷，傳統上  $\pi\pi^*$  的躍遷若在高極性的溶劑環境下，激發態的能量因溶劑效應的關係而大幅的降低，但是基態的能量卻沒有降低許多，因此在高極性的溶劑中  $\pi\pi^*$  的吸收頻帶會比在低極性溶劑中往紅位移，藉由 ZnPP-Mb 的吸收頻帶紅位移，我們推測 ZnPP 在脫輔基肌紅蛋白環境中的極性比在四氫呋喃還大。

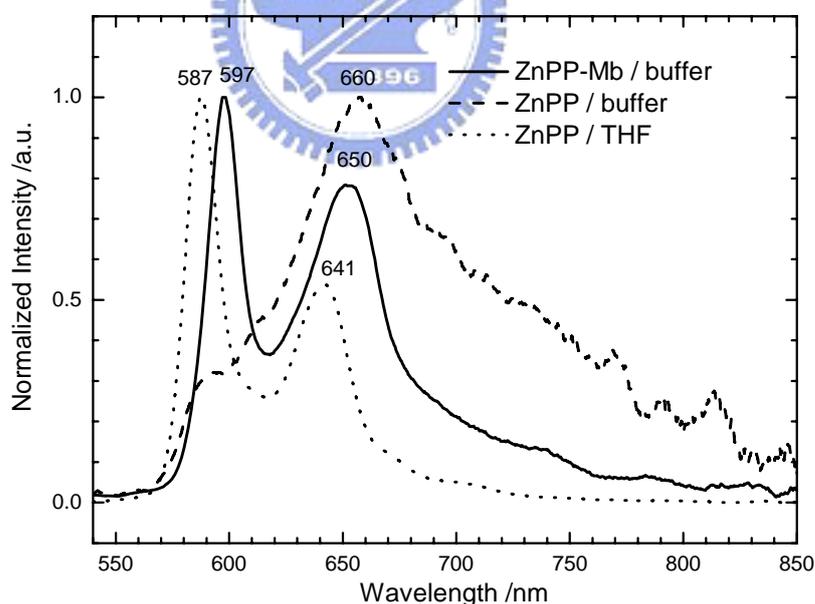


圖 3-21 ZnPP 在三種不同環境下的螢光光譜，這些環境分別為：ZnPP-Mb/buffer 溶液(實線)、ZnPP/buffer 溶液(虛線)、ZnPP/THF 溶液(點線)。激發波長為 435 nm。

圖 3-21 為 ZnPP 在這三種不同的環境下的螢光光譜，其螢光光譜均只有在 Q 能態( $S_1$  能態)放光，我們無法量測到第二激發態的靜態螢光訊號。這與 ZnBPP、其衍生物和 ZnTPP 相異，ZnBPP 及其衍生物可測量到  $S_2$  能態的靜態螢光訊號，雖然文獻中有提到

因紫質分子在 Soret 頻帶的莫耳消光係數很大，當紫質溶液的濃度很大時，很容易因自我吸收(self-quenching)效應，導致  $S_2$  態的靜態螢光無法偵測。因此，我們為了避免自我吸收效應的干擾，均將紫質溶液的濃度控制在  $1 \times 10^{-5}$  M 以下並且用 1 mm 或 2 mm 的石英比色管來測量靜態螢光光譜，所以在本實驗的條件下，可將自我吸收的因素排除。ZnPP 的  $S_2$  態的靜態螢光無法偵測的原因可能像  $H_2BPP$  與其衍生物相似，因為由  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程非常的快，所以測量不到  $S_2$  態的靜態螢光訊號。我們亦利用飛秒雷射螢光上轉移的技術來量測其內轉換的過程是否如我們預測的結果，其相關結果在 3-4-3 章節中討論。Akimoto 等人在 1999 年提出了紫質環上的取代基會加速  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換速率<sup>39</sup>，根據文獻中紫質分子的取代基來對照 ZnPP，我們發現兩紫質環上的取代基非常類似。Q(0,0) 頻帶的最大值位置在 587 nm，而 Q(0,1) 頻帶則為 641 nm。根據 ZnPP 在四氫吡喃的光譜，我們亦測量 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的螢光光譜，與吸收光譜相似均比在四氫吡喃溶液中紅位移了約 10 nm。若將 ZnPP 直接溶解在緩衝溶液中，其螢光訊號強度明顯減弱而且在 Q(0,0) 頻帶上的相對強度亦減弱許多，造成螢光強度在 Q(0,0) 波長上減弱的原因，可能是因為其螢光頻帶與吸收頻帶重疊，因此造成分子間的能量轉移效應。另外，因為 ZnPP 在緩衝溶液中的吸收光譜變寬使得吸收與螢光光譜在  $S_1$  態上的重疊積分比在四氫吡喃下更大，所以 Q(0,0) 的螢光會被其他的聚集體所吸收，造成 Q(0,0) 頻帶的螢光強度減弱。

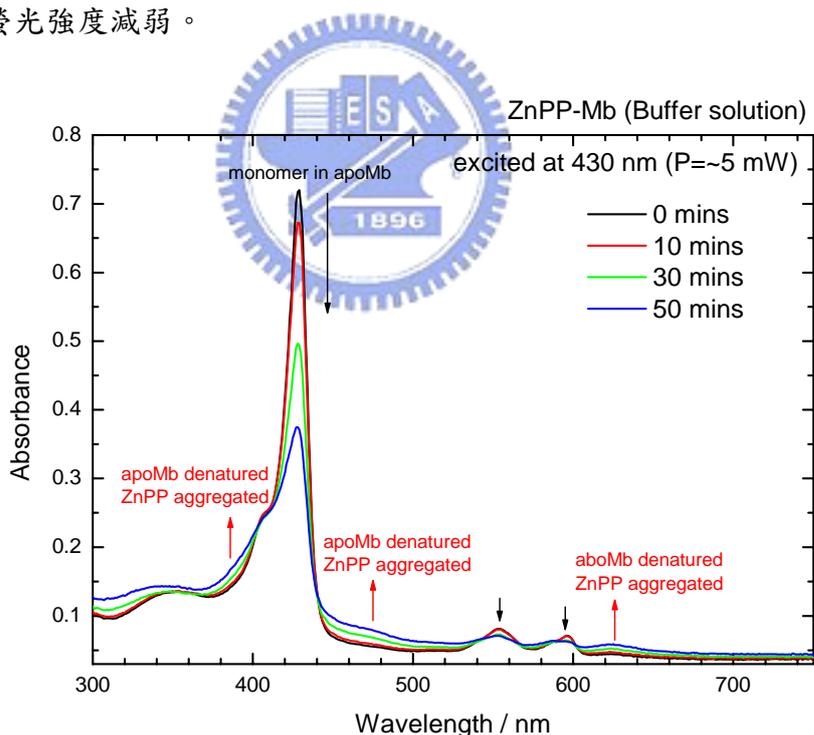


圖 3-22 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中被 430 nm 雷射光照射不同時間下的吸收光譜圖。

為了研究 ZnPP-Mb 的構形穩定性，我們利用飛秒雷射光源( $\lambda=430$  nm,  $P \approx 5$  mW)並激發旋轉式的樣品室，以模擬在飛秒螢光上轉移系統時的環境，將激發不同的時間來觀測其吸收光譜是否會隨著激發時間的長短而改變其吸收波形與吸收度。圖 3-22 為不同的激發時間下，ZnPP-Mb 在緩衝溶液的吸收光譜。我們觀測到在 Soret 與 Q 頻帶的吸收

峰會隨著激發時間增長而變小；但是在主吸收頻帶附近兩側位置如在 390 與 470 nm，其吸收值會隨激發時間增長而變大。根據吸收光譜所示，ZnPP 在緩衝溶液中因聚集效應的關係，其 Soret 頻帶的吸收峰在 400 nm。雖然 ZnPP-Mb 吸收光子後的吸收光譜顯示 ZnPP 可能由脫輔基肌紅蛋白中脫離並造成 ZnPP 聚集在一起使得頻帶變寬，但是其 Soret 頻帶並無藍移，這表示兩者的聚集體型式並非完全相同。我們推測雖然蛋白質改變本質 (denatured) 使得 ZnPP 裸露在外，但是 ZnPP 亦可能依然鍵結在展開的蛋白質上沒有直接溶在緩衝溶液內，故其聚集狀況不同。

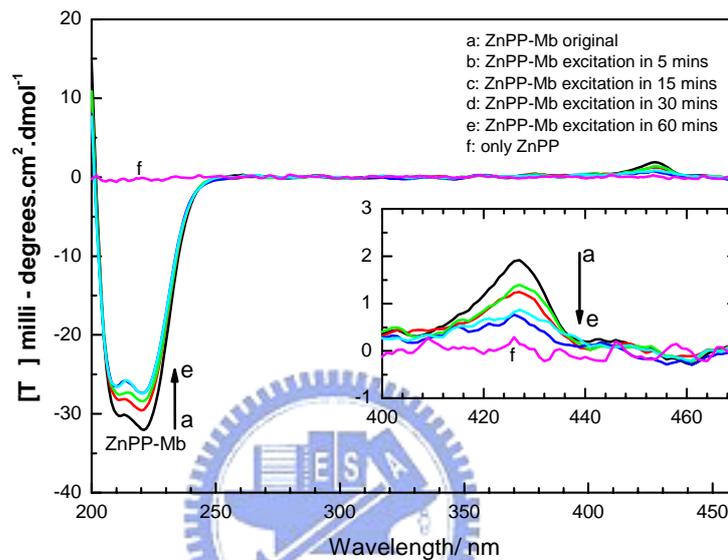


圖 3-23 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中被 430 nm 雷射光照射不同時間下的旋光光譜。a-e 光譜為 ZnPP-Mb/buffer 在激發時間各為：(a) 0 min，(b) 5 mins，(c) 30 mins 與 (d) 60 mins。f 光譜為 ZnPP/buffer。

我們由吸收光譜中瞭解到當光子激發 ZnPP-Mb 時可能會發生蛋白質的構形改變，所以利用旋光光譜(circular dichroism spectrum)儀來測量 ZnPP-Mb 在不同的照光時間下的旋光光譜如圖 3-23。根據 Euripedes 等人的研究肌紅蛋白上  $\alpha$ -螺旋狀構形的旋光光譜特徵在 211 與 221 nm 的波段上有兩個負的橢圓率訊號<sup>40</sup>。除了在 211 與 221 nm 的波段上的訊號外，ZnPP-Mb 在 428 nm 有一正的橢圓率訊號。當照射時間變長時，此三個訊號強度均隨時間增長而變小。Fandrich 等人證實當環境的溫度上升超過 40°C 時，肌紅蛋白的  $\alpha$ -螺旋狀結構會逐漸地消失變成鍊狀的結構<sup>41</sup>。根據我們所觀測到的結果，當旋光光譜在 211 與 221 nm 的訊號強度隨著雷射激發的時間大小的改變，表示激光亦會使得脫基輔肌紅蛋白的  $\alpha$ -螺旋狀結構逐漸地變成鍊狀結構，造成其訊號強度減弱。重新組成的 ZnPP-Mb 被激發之後，由 ZnPP 吸收其能量，然後經過能量轉移的過程由紫質傳至蛋白質或水分子中，造成蛋白質的振動能量增大或環境中的熱量變大使得其溫度上升，讓褶疊(folding)的蛋白質變成伸展(unfolding)的蛋白質。此外，由旋光光譜在 428 nm 的訊號中主要來自於 ZnPP，表示 ZnPP 在 Soret 頻帶對於右旋光的吸收大於左旋光的吸收。但是 ZnPP 在緩衝溶液中的旋光光譜顯示在 428 nm 的波長下並沒有任何訊號如圖 3-23

中的(f)曲線，因此我們可推論當 ZnPP 在緩衝溶液中形成聚集體，而此聚集體對左右旋光的吸收並無選擇性造成橢圓率為零。當 ZnPP-Mb 被激發至  $S_2$  能態時，有一部分的 ZnPP 脫離蛋白質而形成聚集體，隨著照光時間愈長，改變本性後的蛋白質的量愈來愈多，使得 ZnPP 的聚集體亦也愈來愈多。

### 3-4-2 ZnPP 在四氫呋喃與脫輔基肌紅蛋白中的時間解析-螢光非等向性光譜

因為四氫呋喃溶劑分子能有效的將紫質分子分離，使得 ZnPP 在 THF 中為單分子狀態，因此 ZnPP 在四氫呋喃中的時間解析光譜能提供單分子在溶液中有效的動力學資訊。從陳鈺菁的論文結果顯示 ZnPP 在飽和空氣的四氫呋喃溶液中之系間交叉過程約為 2 ns<sup>42</sup>，若將 ZnPP 溶在中性的緩衝溶液中，ZnPP/buffer 的去激化過程則小於 50 ps，雖然 ZnPP-Mb 也是溶在緩衝溶液中，但是其系間交叉過程亦如 ZnPP/THF 相同為 2 ns 的過程。這些結果均顯示脫輔基肌紅蛋白能有效地保護 ZnPP，防止 ZnPP 在緩衝溶液中聚集在一起。圖 3-24 中所顯示當 ZnPP/THF 與 ZnPP-Mb/buffer 的時間解析-螢光非等向性光譜。根據光譜的結果，ZnPP/THF 與 ZnPP-Mb/buffer 所測得的  $r_0$  值均為 0.1 表示其激發躍遷距與螢光躍遷矩之間的夾角為  $45^\circ$ 。

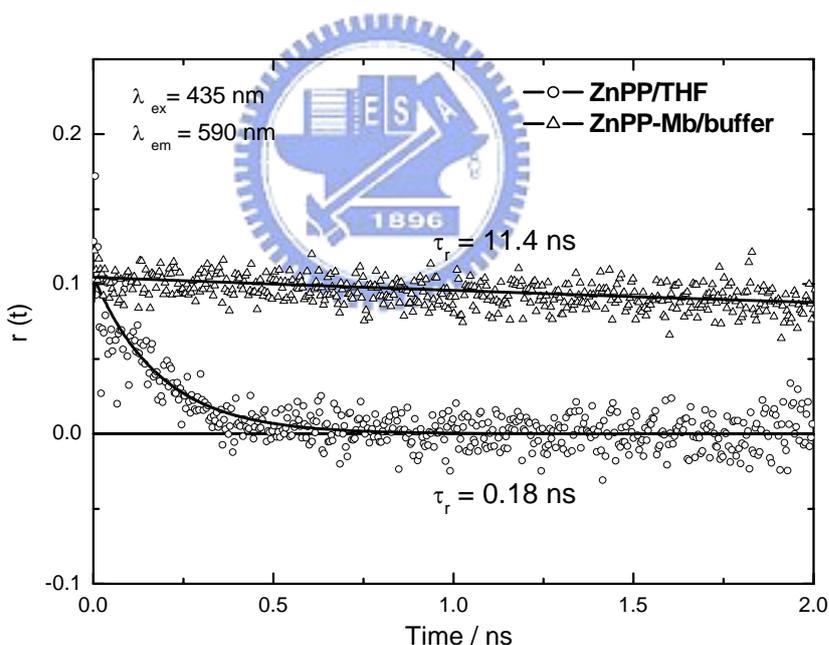


圖 3-24 ZnPP/THF(圓圈)與 ZnPP-Mb/buffer(三角形)的時間解析-螢光非等向性光譜。激發波長為 435 nm，而偵測波長為 590nm，兩者的溫度均在 25°C。

對 ZnTPP 而言，因為其在 x 與 y 軸的方向是等向的，所以其激發態的能量是相等的也就是簡併(degeneracy)而且只有少量的環境因素可微擾其偶極，因此發射振盪子(emission oscillator)可以在 x 或 y 軸上平均分布，故其  $\langle \cos^2 \beta \rangle = 1/2$  可推得  $\beta = 45^\circ$ <sup>43</sup>。Maiti 與共同研究者也測量了 ZnPP 在四氫呋喃溶液中激發在 580 nm 的時間解析-螢光非等向性光譜<sup>44</sup>，他們也推論 ZnPP 的兩個簡併 LUMO 能態上的吸收或放射偶矩互相垂直，也

就是說其中一態的偶矩方向在 x 軸方向，另一則在 y 軸方向上，因此其  $\beta$  角亦為  $45^\circ$ 。此外，我們利用單指數函數來擬合 ZnPP/THF 的時間解析-非等向性光譜得到去偏極化時間係數約為 0.18ns 與 Maiti 所得到的結果相同，這表示 ZnPP 在四氫呋喃的溶液中的旋轉相關時間(rotation correlation time)約為 0.18 ns。比較有趣的是我們的激發能量是在  $S_2$  態而 Maiti 等人所激發的是在  $S_1$  態上，因此對 ZnPP 而言，不管是激發至  $S_2$  或  $S_1$  態在皮秒的時間解析下其  $r_0$  值與其非等向性光譜的生命期是相同的。

我們亦以單指數函數來擬合 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的時間解析-螢光非等向性光譜，其分析的結果顯示 ZnPP-Mb 的旋轉相關時間為 11.4 ns。Lakowicz 等人利用頻域相位調控(frequency-domain phase modulation)技術測量 TNS-apoMb 在  $2^\circ\text{C}$  下的去偏極化時間係數為 20.5 ns。<sup>45</sup> 已知旋轉相關時間( $\tau_R$ )的定義如公式 3-1 所示：

$$\tau_R = \frac{\eta V}{RT} = \frac{\eta M}{RT} (\bar{v} + h) \quad (3-1)$$

$\eta$  為溶液黏滯係數， $R$  為氣體常數， $T$  為絕對溫度， $V$  為旋轉物質的體積， $M$  為蛋白質的分子量， $\bar{v}$  為蛋白質的特殊體積， $h$  為水合(hydration)係數。假如我們實驗的溶液的黏滯係數與 Lakowicz 所用的緩衝溶液相同，換算成  $25^\circ\text{C}$  下的旋轉相關時間為  $20.5 \times (275 / 298) = \sim 19$  ns 與我們的測量的結果有些相異，其原因可能為兩者溶液的黏滯係數不同或 ZnPP-Mb 中發生了分子內的能量轉移而造成去偏極速率增快。圖 3-25 為 ZnPP 單體分子與 ZnPP-Mb 錯合物的螢光去偏極化過程的示意圖，在 ZnPP 的單體中，螢光的去偏極化的原因為單體分子的自由旋轉所造成，因為 ZnPP 的分子比較小，所以其自由旋轉所需要的相關時間比較少，我們估計為  $\sim 0.2$  ns，但是 ZnPP-Mb 的總體積較大，在溶液中旋轉所需要的時間比較長，故其所需時間為  $\sim 11$  ns。

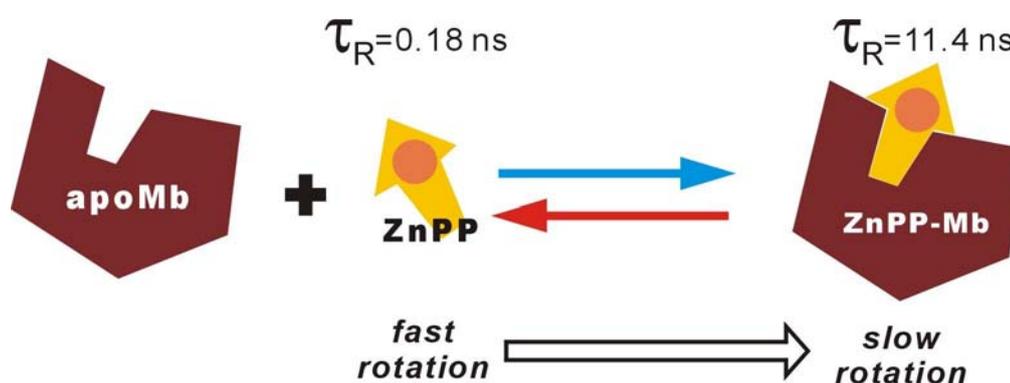


圖 3-25 ZnPP 與 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的螢光去偏極化機制圖。

### 3-4-3 ZnPP 在四氫呋喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的瞬態飛秒時間解析螢光光譜

由於 ZnPP 在緩衝溶液中的去激化過程無法以 TCSPC 技術來解析而且 ZnPP/THF 與 ZnPP-Mb/buffer 的振動弛緩與其他的去激化過程亦無法由 TCSPC 的光譜中獲得資訊。因此利用螢光上轉移的技術來觀測 ZnPP 在四氫呋喃、緩衝溶液、與脫輔基肌紅蛋白中的非輻射緩解過程的路徑與生命期。

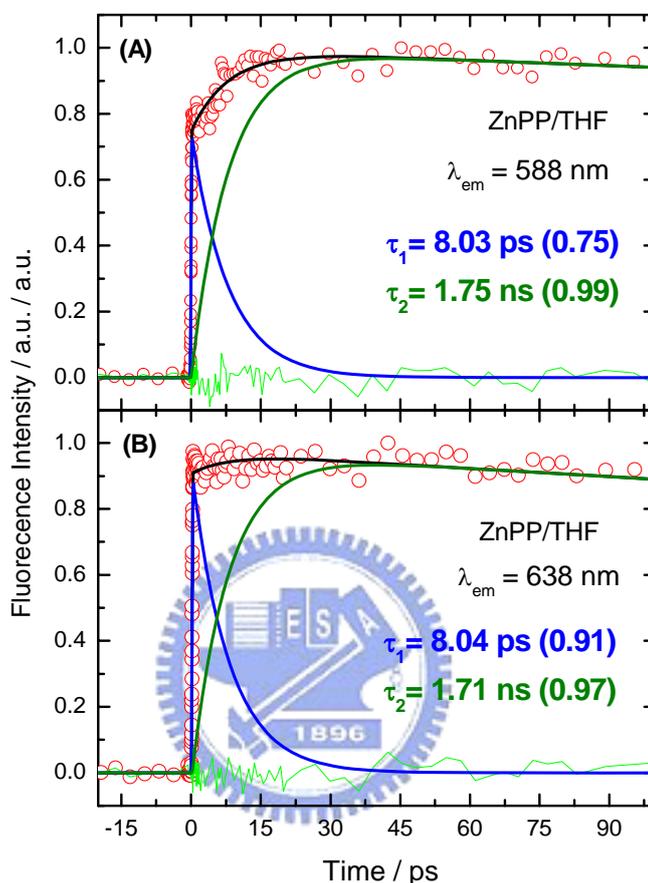


圖 3-26 ZnPP 在四氫呋喃溶液之飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分之後的結果。其激發波長為 430 nm，偵測波長為(A)588 nm 和(B)638 nm。

ZnPP 在 25°C 的四氫呋喃溶液中被 430 nm 光激發之後，在 588 (Q(0,0))與 638 nm (Q(0,1))波段所測量的飛秒時間解析的瞬態螢光光譜如圖 3-26(A 與 B)所示，圖中的數據以連續的動力學模型(consecutive kinetic model,  $A \rightarrow B \rightarrow C$ )來做數據分析，其瞬態螢光光譜顯示一極短時間(<100 fs)的上升曲線，此現象與 ZnBPP 衍生物或 ZnTPP 衍生物相異。對於 ZnBPP 的衍生物而言，當我們觀測  $S_1$  能態的螢光波段時，會觀測到一個需要約幾個皮秒時間的訊號上升過程，這過程在 ZnTPP 之相關文獻亦有提到並且指定其過程為  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程<sup>11, 13</sup>。當 ZnPP 被激發到  $S_2$  能態時，理應由內轉換過程至  $S_1$  能態，但是我們並未觀測到約為幾個皮秒的上升過程。為了確認 ZnPP 的內轉換過程是否為超快過程(ultrafast process,  $\tau < 50 \text{ fs}$ )，我們亦在  $S_2$  能態的波段上觀測  $S_2$  能態的瞬態螢光光譜，其結果為一像針尖似的螢光衰減訊號，表示 ZnPP 在  $S_2$  能態所發生的內轉換過程的確是個超快過程，超快的內轉換可能是因為 ZnPP 在紫質環上的取代基不同所造成。根

據 ZnP 的研究結果<sup>39</sup>，其光譜亦顯示 ZnP 具有超快  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程，研究者解釋因為 ZnP 的紫質環的  $\beta$  位置上有甲基或乙烯基的關係使得  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換速率加快。從 ZnPP 的結構來看，ZnPP 中紫質環上的  $\beta$  位置亦有乙烯基，因此  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換加速來自於紫質環上的  $\beta$  位置的乙烯基振動所造成的結果。

因已瞭解 ZnPP 的  $S_2 \rightarrow S_1$  之內轉換為超快緩解過程，所以我們所觀測到的  $S_1$  瞬態螢光光譜中的 A 組成為  $S_1$  能態的高振動能階而 B 組成為  $S_1$  能態的最低振動能階，因此  $A \rightarrow B$  的過程為振動弛緩(vibrational relaxation)的過程，經由與 THF 分子碰撞帶走振動能量，其過程所需的時間為 8.03 ps。另外，C 組成為  $T_1$  能態，所以  $B \rightarrow C$  的過程為系間交叉過程，其所需時間為 2.2 ns。因為在飛秒時間的範圍內奈秒緩解過程看起來就像是一平行線，所以其系間交叉的生命期的測量是以 TCSPC 技術所量測的結果為主。

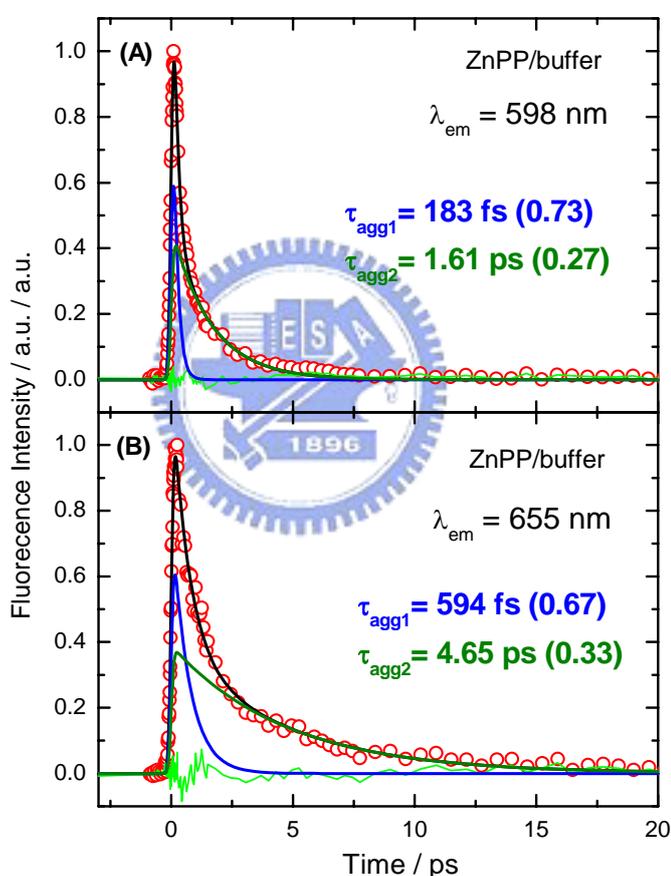


圖 3-27 ZnPP 在緩衝溶液之飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分之後的結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。其激發波長為 430 nm，偵測波長為(A)598 nm 和(B)655 nm。

圖 3-27 中顯示 ZnPP 在緩衝溶液中同樣被 430nm 的雷射光激發至  $S_2$  能態之瞬態螢光光譜，圖(A)和(B)的偵測波長各別在 598 與 655 nm。其原始資料以兩過程的平行動力學模型(parallel kinetic model)來分析，這兩個緩解過程分別為  $A_1 \rightarrow B_1$ (藍色線)與  $A_2 \rightarrow B_2$ (墨綠色線)。若偵測波長為 598 nm 時，其第一過程的生命期為 183 fs，第二過程的生

命期為 1.61 ps，但是將偵測波長設在 655 nm 時，其第一與第二緩解過程均減慢為 594 fs 和 4.65 ps。造成此現象的原因有二點，第一為當我們將偵測波長定在 598 nm，此波長為 Q(0,0)的螢光頻帶，對紫質分子而言，Q(0,0)的螢光頻帶與 Q(0,0)的吸收頻帶兩者之間的光譜重疊大，相對的 Q(0,1)的螢光頻帶與 Q(0,0)的吸收頻帶之間的光譜重疊面積較小，對於輻射能量轉移(radiative energy transfer)，其能量轉移速率與光譜重疊積分有關，所以  $A_1 \rightarrow B_1$  與  $A_2 \rightarrow B_2$  的去激化過程均屬於輻射能量轉移；第二因素為 ZnPP 在緩衝溶液中的溶解度比較小因而易發生聚集現象，我們發現在其吸收光譜中 Q 頻帶寬因聚集效應而變大使得吸收光譜與螢光光譜的重疊面積比在四氫吡喃中大許多，如此造成 ZnPP 在緩衝溶液中的 Q(0,0)靜態螢光強度因自我吸收且因聚集猝滅(aggregate quenching)過程而減弱。比較 ZnPP 在四氫吡喃與緩衝溶液之後可發現 ZnPP 在四氫吡喃的非放光緩解過程並不隨著偵測波長而變，反之，ZnPP 在緩衝溶液中的緩解過程會隨著偵測波長而改變。由以上的證據我們可推論 ZnPP 在緩衝溶液中的緩解過程應為聚集體所造成的輻射能量轉移過程，所觀測到的兩個緩解過程可能為兩種不同聚集體的能量轉移過程。

經由吸收光譜與旋光光譜的結果，我們已知 ZnPP-Mb 被激發之後會造成蛋白質的變性，由於我們的偵測系統無法將其樣品溶液控制在低溫( $T \sim 8^\circ\text{C}$ )的環境下，只能在室溫的條件下取得光譜數據，為了取得非變性的 ZnPP-Mb 螢光瞬態光譜，我們在每一次循環取數據時，就換新鮮  $8^\circ\text{C}$  的 ZnPP-Mb 溶液以確保每一次所偵測的 ZnPP-Mb 樣品中的 ZnPP-Mb 未因熱而分解或改變其結構。每一次循環的偵測時間約為 10 分鐘，由圖 3-22 的吸收光譜我們可以確定在此時間內的變性的 ZnPP-Mb 錯合物分子數量不多。此外，在附錄圖 8 中我們顯示偵測循環六次的結果，其瞬態光譜的重複性良好顯示每一次偵測的未變性的 ZnPP-Mb 的分子數均相似。

由圖 3-28 中，我們以兩成分來擬合 ZnPP-Mb 的螢光瞬態光譜，其一為藍色曲線以單指數函數來擬合；另一為綠色曲線以連續的動力學模型來擬合。首先討論第一過程(圖中藍色曲線)，這個過程在 ZnPP/THF 的螢光瞬態光譜並沒有出現。若此去激化過程是由部分已展開蛋白質褶疊結構的 ZnPP-Mb 錯合物(unfolding-ZnPP-Mb)，使得 ZnPP 由脫輔基肌紅蛋白中脫離至緩衝溶液中進而產生聚集體的話，其去激化過程在 600 nm 觀測的結果應為 570 fs(此生命期是由圖 3-27(A)的估算的聚集體猝滅過程的平均去激化時間係數)，而我們所觀測的結果顯示 ZnPP-Mb/buffer 在 600 nm 的去激化過程時間係數為 670 fs；根據 ZnPP-Mb/buffer 瞬態光譜的原始數據，我們可計算出開始擷取飛秒時間尺度的去激化過程(藍色曲線)的螢光訊號是發生在起始數據擷取~7 分鐘後，並且藉由圖 3-22 的吸收光譜來估算，在這段時間內 ZnPP-Mb / unfoding-ZnPP-Mb 的比例應很小。若是此去激化過程是來自於 unfoding-ZnPP-Mb 的話，其藍色曲線/綠色曲線的去激化過程的比例應為 0.5 以下，但由圖 3-28(A)中的藍色曲線/綠色曲線的去激化過程的比例為  $40\%/60\% = 0.67$ 。另一方面，由圖 3-27(B)中可計算出，在 655 nm 的偵測視窗上所測量到的聚集體猝滅的平均生命期為 1.9 ps。若將偵測波長調至 680 nm 的話，聚集體猝滅過程的平均生命期應大於 1.9 ps，可是圖 3-28(B)卻顯示其衰減時間係數為 950 fs 與我們所估計的聚

集體猝滅生命期相差太多，因此我們推論在飛秒時間尺度下的去激化過程應可能不是源自於 ZnPP 聚集體的猝滅過程。此外，有文獻指出紫質分子與蛋白質所形成的錯合物中，會發生經由化學鍵的能量轉移而且其過程的生命期在幾百個飛秒時間範圍內<sup>46</sup>。經由以上論點，我們所觀測到在飛秒時間尺度下的去激化過程可能來自於 ZnPP 藉由組氨酸 (histidine) 將其振動能量傳至脫輔基肌紅蛋白上的能量轉移過程。ZnPP 將其激發態的能量傳至脫輔基肌紅蛋白後，造成蛋白質內的振動能提高並使其構形改變。

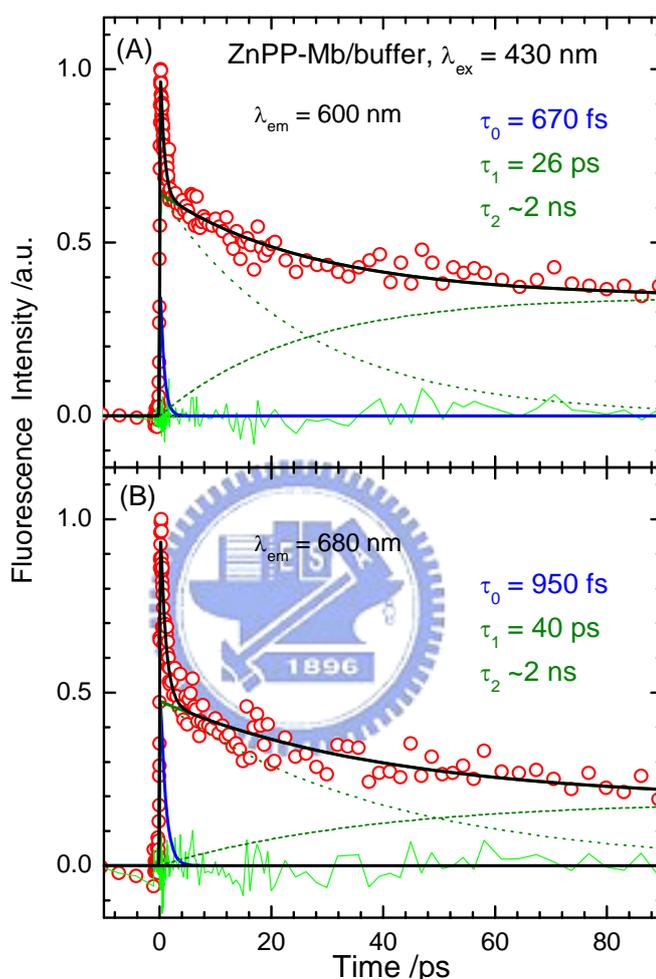


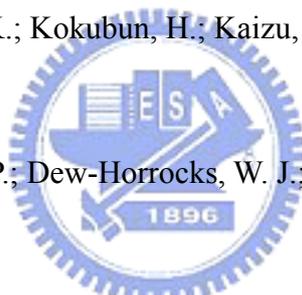
圖 3-28 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中的飛秒時間解析螢光瞬態光譜，紅圓圈為原始數據，黑線為擬合的結果，藍色與墨綠色線為去迴旋積分的結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。其激發波長均為 430 nm，偵測波長為(A)600 nm 和(B)680 nm。

接下來討論圖中綠色曲線的去激化過程，我們以 A→B→C 來擬合其緩解過程並將此過程指定為 ZnPP 在蛋白質內單體分子的緩解過程，其緩解過程類似 ZnPP 在四氫吡喃中，A 為高振動能階之 S<sub>1</sub> 能態，B 為最低振動能階之 S<sub>1</sub> 能態，而 C 則為 T<sub>1</sub> 能態。ZnPP 在蛋白質中的內轉換過程應與在四氫吡喃中相同，其為一超快過程( $\tau_{IC} < 100$  fs)，由高振動之 S<sub>1</sub> 能態緩解至低振動之 S<sub>1</sub> 能態需要 27-40 ps，A→B 過程(圖 3-28 中的墨綠色點線)的緩解速率比在四氫吡喃中( $\tau = 8$  ps)慢許多，振動弛緩過程變慢的原因可能為 ZnPP 在

蛋白質中的效應。當 ZnPP 在蛋白質中，水分子無法完全地將 ZnPP 包圍而且水分子在蛋白質中亦不易擴散進出，因此水分子無法有效地將 ZnPP 的振動能量猝滅下來，故其振動緩解速率變慢。此外，ZnPP-Mb 的系間交叉過程(圖 3-28 中的墨綠色虛線)與 ZnPP/THF 相同，其生命期約為 2 ns。

### 3-5 第三章之參考文獻

1. Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H., *J. Phys. Chem.* **1985**, 82, 1779.
2. Pekkarinen, L.; Linschitz, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2407.
3. Baskin, J. S.; Yu, H. Z.; Zewail, A. H., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (42), 9837.
4. Seybold, P. G.; Gousterman, M., *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, 31, 1.
5. Quimby, D. J.; Longo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5111.
6. Yu, H. Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (42), 9845-9854.
7. Kurabayashi, Y.; Kikuchi, K.; Kokubun, H.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1308.
8. Martarno, L. A.; Wong, C. P.; Dew-Horrock, W. J.; Goncalves, A. M. P., *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2389.
9. Gousterman, M.; Schwarz, F. R.; Smith, P. D.; Dolphin, D., *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 676.
10. Kim, J. E.; Leonard, J. J.; Longo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3986.
11. Gurzadyan, G. G.; Tran-Thi, T. H.; Gustavsson, T., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, (2), 385.
12. Akimoto, S.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; Osuka, A., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, (3-4), 177.
13. Mataga, N.; Shibata, Y.; Chosrowjan, H.; Yoshida, N.; Osuka, A., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (17), 4001.
14. Gould, I. R.; Lenhard, J. R.; Muentner, A. A.; Godleski, S. A.; Farid, S., *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, (3), 455.
15. Meier, A.; Selmarten, D. C.; Siemoneit, K.; Smith, B. B.; Nozik, A. J., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (12), 2122.



16. Fox, M. A.; Dulay, M. T., *Chem. Rev.* **1993**, 93, (1), 341.
17. Lewis, L. N., *Chem. Rev.* **1993**, 93, (8), 2693.
18. O'Regan, B.; Grätzel, M., *Nature* **1991**, 353, (6347), 737.
19. Yutaka, A.; Tasuku, K., *Biosens. Bioelectron.* **2004**, 19, (8), 843.
20. Grätzel, M., *Chem. Lett.* **2005**, 34, (1), 8.
21. Koval, C. A.; Howard, J. N., *Chem. Rev.* **1992**, 92, (3), 411.
22. Gouterman, M., In *The Porphyrins*. In *The Porphyrins*, Dolphin, D., Ed., Ed. Academic Press: New York, 1978; Vol. 3, p 1.
23. White, I. N. H., *Biochem. J.* **1978**, 174, (3), 853.
24. Kalyanasundaram, K., *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*. Academic Press: London, **1992**.
25. Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Villari, V.; Angelini, N.; Micali, N.; Scolaro, L. M., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (24), 12086.
26. Peterson-Kennedy, S. E.; McGourthy, J. L.; Kalweit, J. A.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, (8), 1739.
27. Gingrich, D. J.; Nocek, J. M.; Natan, M. J.; Hoffman, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, (12), 7533.
28. Therien, M. J.; Bowler, B. E.; Selman, M. A.; Gray, H. B.; Chang, I. J.; Winkler, J. R., *Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems 12/17/1989* **1991**, 228, 191.
29. Hu, Y. Z.; Tsukiji, S.; Shinkai, S.; Oishi, S.; Hamachi, I., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (2), 241.
30. Nelson, D.; Cox, M. M.; Lehninger, *Principles of Biochemistry*; Worth, New York **2000**, 206.
31. EI-Nahass, M. M.; Zeyada, H. M.; Aziz, M. S.; Makhlof, M. M., *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, 61, (13-14), 3026.

32. Kasha, M., *Radiation Research* **1963**, 20, 55.
33. Kasha, M., *In Physical and Chemical Mechanisms in Molecular Radiation Biology*. New York, 1991.
34. Udaltsov, A. V.; Tosaka, M.; Kaupp, G., *J. Mol. Struct.* **2003**, 660, (1), 15.
35. Nüesch, F.; Gratzel, M., *Chem. Phys.* **1995**, 193, (1-2), 1.
36. Scolaro, L. M.; Castricianom, M.; Romeo, A.; Patane, S.; Cefali, E.; Allegrini, M., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2453.
37. Scolaro, L. M.; Romeo, A.; Castriciano, M. A.; Micali, N., *Chem Commun (Camb)*. **2005**, (24), 3018.
38. Papp, S.; Vanderkooi, J. M.; Owen, C. S.; Holtom, G. R.; Philip, C. M., *Biophys. J.* **1990**, 58, 177.
39. Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Takaichi, S.; Mimuro, M., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, (1-2), 63-68.
40. Euripedes, A.; Ribeiro, J.; Wiliam, C. B. R.; Ljubica, T.; Carlos, H. I. R., *Protein Expr. Purif.* **2003**, 28, (1), 202.
41. Fandrich, M.; Forge, V.; Buder, K.; Kittler, M.; Dobson, C. M.; Diekmann, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, 100, (26), 15463.
42. Chen, Y.-C., Spectroscopy and Relaxation Dynamics of Protoporphyrin(IX) Zinc(II) in Solution, inside AAO Nanotubes and in Combination with Apomyoglobin. National Chiao Tung University, Hsinchu, 2005.
43. Gouterman, M.; Stryer, L., *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, (10), 2260.
44. Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10708.
45. Lakowicz, J. R.; Gratton, E.; Cherek, H.; aliwal, B. P.; Laczko, G., *J. Biol. Chem.* **1984**, 259, (17), 10967.
46. Bu, L.; Straub, J. E., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (44), 12339.

## 第四章 鋅離子紫質衍生物在奈米晶相二氧化鈦上的光誘導電子轉移與其動態學之研究

### 4-1 染料敏化奈米晶相光電化學太陽能電池之簡介與其動態學相關文獻回顧

自 80 年代以來，瑞士科學家 Grätzel 小組致力於發展一種價格低廉的染料敏化奈米晶相太陽能電池。1991 年，他們在 Nature 上報道了這一領域的突破性進展<sup>1</sup>。其採用奈米級的二氧化鈦作為電極材料，聯吡啶鈦(II)錯合物作為光敏化劑，使用 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 為電解液，在模擬太陽光的照射下，獲得了 7.1~7.9% 的光電轉換效率(photo-electron conversion efficiency)。1993 年，這種太陽能電池的效率達到了 10%<sup>2</sup>。這時，這種電池被稱之為“Grätzel”電池。從此，全世界就掀起了研究染料敏化太陽能電池的熱潮。另外在 2001 與 2003 年，Grätzel 小組報導了 10.6% 的新的轉換效率的記錄。<sup>3,4</sup>

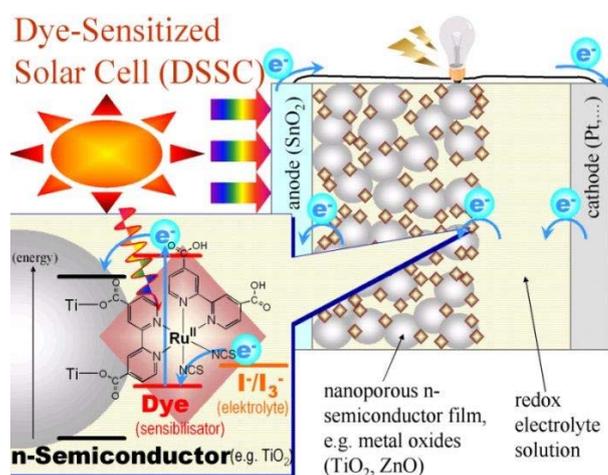


圖 4-1 染料敏化太陽能電池的簡單示意圖，圖中的染料分子為 N3 染料。

染料敏化奈米晶相光電化學太陽能電池(dye-sensitized solar cells)簡稱為 DSSC。其示意圖如圖 4-1 所示。DSSC 主要由三部分組成。負極是染料敏化的多孔奈米晶氧化物半導體膜電極，它是這體系的核心部分。氧化物半導體最常用的是二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)，其他的氧化物如 ZnO<sup>5,6</sup>、SnO<sub>2</sub><sup>7,8</sup>、NbO<sub>2</sub><sup>9,10</sup> 和 SrTiO<sub>3</sub><sup>10</sup> 等也被廣泛的研究。正極則是鍍上鉑的導電玻璃，鉑能夠催化電解質中的氧化還原反應<sup>11</sup>。在兩極之間填充的是含有氧化還原對的電解質，最常用的氧化還原對的是 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>，以目前的研究，電解質有液態，膠態與固態這三種。

與傳統 p-n 結合之固態太陽能電池不同的是，在 DSSC 電池中光的吸收與光生電荷的分離是分開的。在半導體電極中只有光生電子，而沒有光生電洞。圖 4-2 是 DSSC 電池的能階分布和其工作原理。在入射光的照射之下，染料分子從基態躍遷至激發態。光激生電子可以從激發態的染料分子轉移至半導體的導電帶上。半導體的導電帶上的一部分光生電子可以將被氧化的染料分子還原或者將電解質中的 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 還原，這兩個步驟是

DSSC 電池中的兩個重要的電荷復合過程。另一部分光生電子穿過半導體膜電極，通過外電路到正極上把電解質中的  $I_3^-$  還原成  $I^-$ 。同時，電解質中的  $I^-$  將氧化的染料分子還原回來。

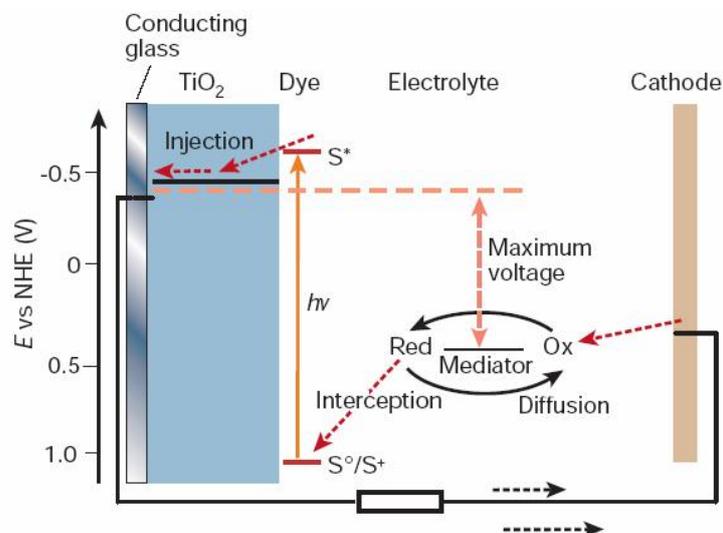


圖 4-2 染料敏化太陽能電池(DSSC)的電子循環機制。

染料分子是 DSSC 的光捕獲天線，它的性能是決定 DSSC 轉換效率的重要因素之一。從分子工程的角度來說，理想的染料分子需要滿足以下要求。<sup>12</sup>

- (1) 光敏化染料分子能夠吸收 420 nm 以下的光，這樣才能充分利用太陽光。
- (2) 光敏化染料分子應該帶有羧基、磷酸基等官能團，這樣染料分子才能牢固地連接在氧化物半導體的表面。
- (3) 光敏化染料分子的激發態的能階與半導體的導電帶能階必須匹配，盡量可能減少電子轉移過程中的能量損失，量子產率應該接近於 1。
- (4) 光敏化染料分子的氧化還原電位應該與電解液殿的氧化還原電對的電極電位匹配，以保染料分子的再生。
- (5) 染料分子應該具有非常高的光穩定性。

染料分子可以物理吸附或化學吸附至半導體膜電極的表面。其中化學吸附(即整合成鍵)為染料分子和半導體之間的電子轉移提供電子轉移通道，因此對 DSC 的效率起著重要作用<sup>13</sup>。羧基是優先選擇的吸附官能基團，它可以保證染料分子化學吸附到  $TiO_2$  的表面，使染料分子的最低空軌域(LUMO)與半導體的 3d 軌域(導體)發生電子雲重疊。

目前大部分的 DSSC 電池中，以聯吡啶的 4 和 4' 位置帶羧基(-COOH)的  $[Ru(II)(bpy)_3]^{2+}$  錯合物或其衍生物為光敏化劑。羧基與  $TiO_2$  奈米晶表面的 OH 基反應，生成吸附染料晶  $TiO_2$  奈米得電極材料。銻錯合物吸收太陽光的可見光後，發生 MLCT 躍遷，躍遷到聯吡啶環上的光電子轉移到  $TiO_2$  的導帶，在  $[Ru(II)(bpy)_3]^{2+}$  錯合物的光誘導電荷分離過程中， $[Ru(II)(bpy)_3]^{2+}$  錯合物充當電子給予體激發態( $D^*$ )時， $E(D^+/D^*) = -0.83V$ ，比  $TiO_2$  的導帶電位(-0.70V vs. SCE)，所以  $[Ru(II)(bpy)_3]^{2+}$  錯合物的  $D^*$  能量高於

TiO<sub>2</sub> 的導電帶，因此 D<sup>\*</sup> 的光生電子可以注入到 TiO<sub>2</sub> 的導帶電，並且由於 E(D<sup>+</sup>/D) = 1.29V 比 E(I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>) 偏正，所以 [Ru(II)(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 錯合物可以被 I<sup>-</sup> 還原成 [Ru(II)(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 錯合物，I<sup>-</sup> 則被氧化成 I<sub>3</sub><sup>-</sup>。

紫質和酞菁(phthalocyanines)亦是重要的光敏化染料分子。紫質的結構與自然界中參與光合過程的物質結構類似，而酞菁在光化學和光治療方向受到廣泛的關注。Gratzel 小組使用四羧酸基鋅酞菁(ZnTcPc)敏化TiO<sub>2</sub>電極加入抑制劑來抑制酞菁在電極表面的聚集，在近紅外區得到高達45%的 IPCE值<sup>14</sup>。另外，Shen<sup>15</sup>與Yu<sup>16</sup>小組亦也利用ZnTcPc來當光敏化染料，但是其IPCE值確沒有像Grätzel小組所測量的高。Sundstrom小組合成了一系列氨基酸取代的鋅酞菁，用它來敏化TiO<sub>2</sub>電極，在690 nm可得到高達24%的IPCE值，總能量轉換效率為0.54%<sup>17</sup>。在2005年Grätzel小組利用鋅離子紫質分子來當光敏化劑，在450 nm與600 nm的波段上得到高達70-80%的IPCE值，其效率比酞菁分子還好。

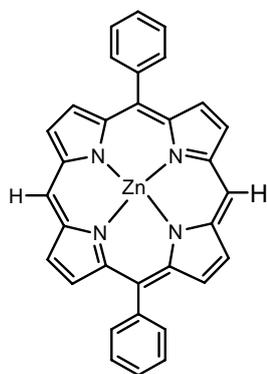
在 DSSC 中的電子轉移，除了正向電子轉移(forward electron transfer)外，還有逆向電子轉移(backward electron transfer)，正向電子轉移和逆向電子轉移是互相競爭的。Tachibana 小組為第一個利用飛秒時間解析瞬態吸收 (fs-transient absorption) 技術來測量染料的激發態電子注入到 TiO<sub>2</sub> 的動態學過程，他們發現其過程有兩個過程，一為超快過程(<150 fs)，另一為較慢過程發生在 1.2 ps<sup>18</sup>。此外，Lian 與其共同研究者利用飛秒瞬態紅外光譜去研究染料敏化奈米晶 TiO<sub>2</sub> 薄膜的電子轉移過程<sup>19</sup>，他們所研究的樣品為 Grätzel 小組所發展的 N3/TiO<sub>2</sub> 系統(N3 染料是聯吡啶鈦(II)錯合物的衍生物)與其他類似的染料敏化半導體系統<sup>20-22</sup>，他們發現正向的電子轉移過程為一小於 100 fs 的超快過程，而較慢的電子轉移過程為樣品的狀態有關，如 N3 染料在不同的半導體上的介面電子轉移(interfacial electron transfer, IET)速率隨著 TiO<sub>2</sub>>SnO<sub>2</sub>>ZnO，此現象指出半導體導電帶與染料分子之間的電位差會影響到電子轉移的速率，還有溶液的 pH 值與激發能量亦會影響到 IET 過程。因此二能態電子注入模型被提出來，第一能態為非熱力學的激發態，其 IET 過程<100 fs，另一能態為熱力學激發態，其 IET 過程為皮秒時間範圍。

Sundstrom 與其共同研究者利用紫外光/可見光區瞬態吸收光譜來研究 N3/TiO<sub>2</sub> 的 IET 過程<sup>23-30</sup>。他們所觀測到的結果與 Lian 類似也是得到兩個明顯的過程，他們認為第一個超快過程為電子由 N3 的 <sup>1</sup>MLCT 態轉移至 TiO<sub>2</sub> 的導帶上，然而 1-10 ps 的 IET 過程是由 N3 的 <sup>3</sup>MLCT 態轉移到 TiO<sub>2</sub> 的導帶上。Kuciauskas 小組利用鈦與鐵的錯合物來當光敏化劑去支持其二能態機制<sup>31</sup>，但是 Sundström 的研究體系因為其染料分子並無鍵結在半導體上，而且其激發態是局限在配基上，因此他們所觀測到的皮秒緩解過程為配基之間(interligand)的電子轉移過程。Kallioninen 等人比較了前人的研究與其動力學數據發現以強的光激發在暴露在空氣中的染料敏化薄膜會觀測到不同的皮秒緩解過程，可能的原因為染料分子被光激發之後產生老化的效應<sup>28</sup>。此外，有文獻指出 IET 過程為一複雜的過程，其中亦有可能由低的染料激發態的電子傳至較高的傳導帶，稱之為 upstream 電位能量路徑<sup>23</sup>。

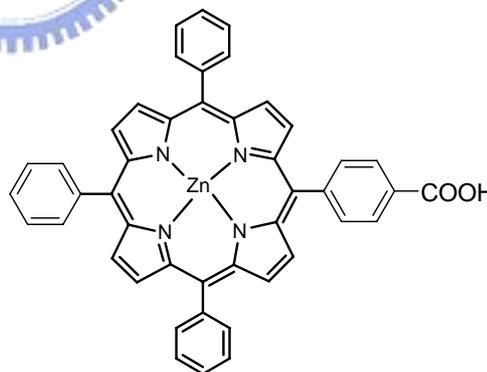
超快的 IET 過程在許多的有機染料中發生已被相關文獻所討論<sup>32-40</sup>，但是對於皮秒時間尺度的 IET 過程仍有許多不明的地方，例如 Wenger 小組認為所觀測到的皮秒尺度的 IET 來自於染料的聚集體<sup>41</sup>。有文獻指出紫質分子在 TiO<sub>2</sub> 上的 IET 速率與 N3/TiO<sub>2</sub> 系統相似<sup>42</sup>，這表示紫質分子有當光敏化劑的潛力。此外，紫質分子在 DSSC 上的應用亦有相當不錯的表現。由於大部分的科學家集中在研究鈦錯合物與奈米半導體之間的 IET，對於紫質方面的研究卻是非常稀少，有鑑於此我們利用一系列的鋅離子紫質衍生物與奈米二氧化鈦晶相薄膜系統來研究紫質分子在固相中的動態學與 IET 過程。因為有紫質分子在液相中的研究結果，有利於幫助我們來分析與討論其在固相中的緩解過程；另外，傳統上以飛秒尺度的瞬態吸收光譜來研究 DSSC 中的 IET 過程，因為染料在 DSSC 中不易放光，但是往往得到的訊號裏包含了許多離子或中間物的吸收訊號，易造成誤解與混淆。所以我們利用飛秒時間尺度的螢光上轉技術來觀測紫質分子在激發態上的生命期，進而推論出其 IET 過程。

#### 4-2 鋅離子紫質衍生物分子的結構與名稱

此鋅離子紫質分子為 ZnBPP 的衍生物，均由暨南大學應用化學系林敬堯教授與其學生提供，總共有六種紫質分子分成兩大類在此討論，第一類為 ZnCA(PE)<sub>x</sub>BPP 系列，利用苯乙炔基來連接不同長度的取代基並以羧基鍵結在 TiO<sub>2</sub> 上。第二大類為 ZnCATPP 以四苯取代基接在 meso 位置上而且在其中一苯環的對位上以羧基用來鍵結在 TiO<sub>2</sub>。這六種紫質分子的名稱與其簡稱如圖 4-3 所示。



10,20-biphenylporphinato zinc(II)  
ZnBPP



5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphinato zinc(II)  
ZnCATPP

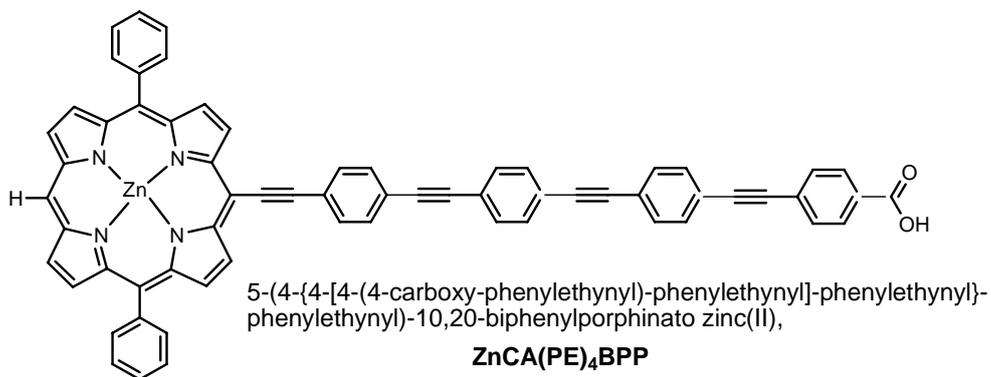
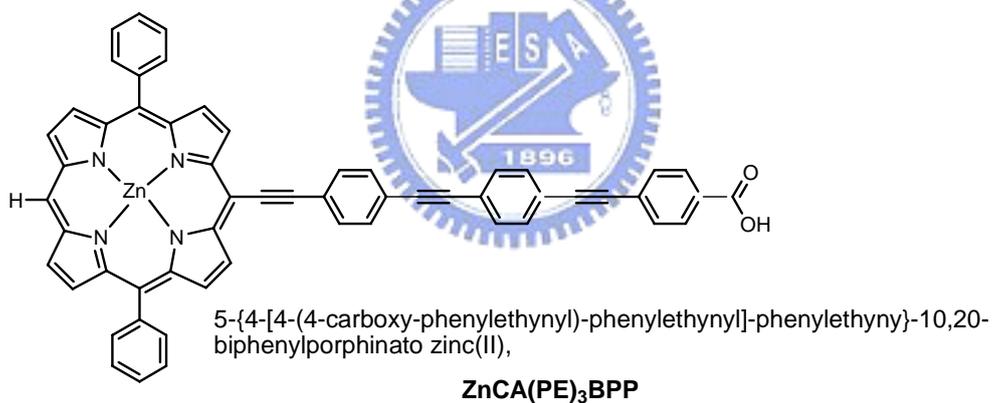
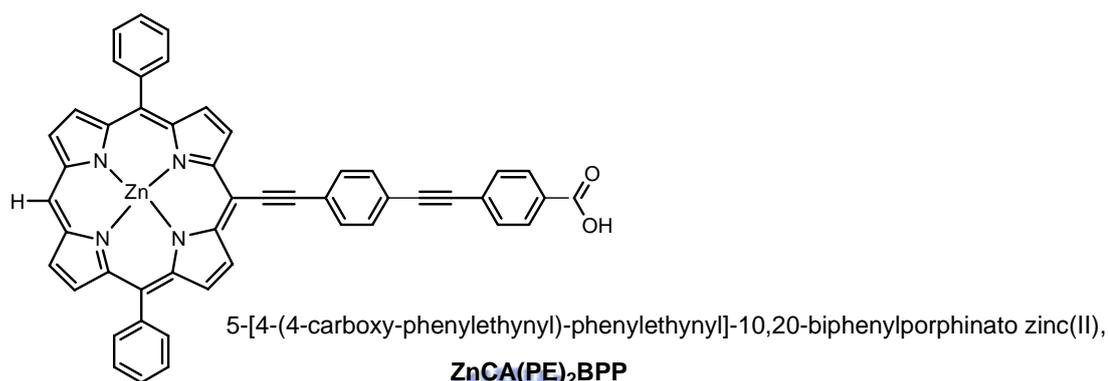
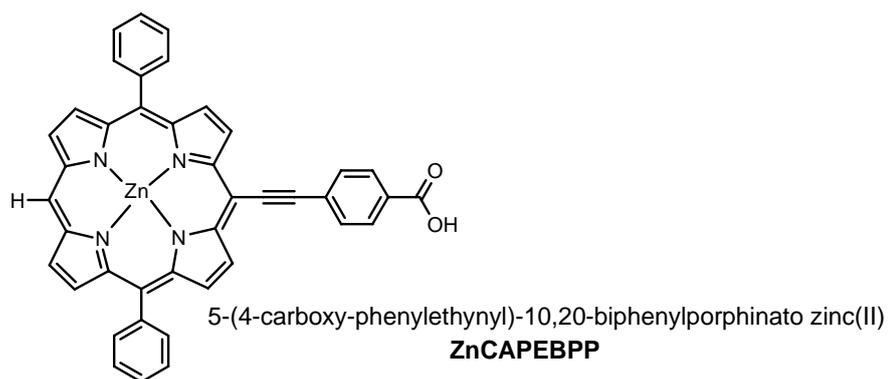


圖 4-3 鋅離子紫質分子的結構、名稱與簡稱。

### 4-3 ZnCAPEBPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 之介面電子轉移機制

為了瞭解鋅離子紫質分子與二氧化鈦之 IET 過程，我們首先研究 ZnCAPEBPP 在 THF 與在固相薄膜的動態學，因為紫質分子在液相與固相的光物理過程有很大的不同，在液相之中紫質分子被溶劑所包圍，故在液相中紫質常為單分子狀態，它的激發態動力學也比較簡單。但是紫質分子在固相中因其分子間的作用力強，常形成雙體或多體，使得分子之間的能量轉移非常的有效，此現象在前一章節我們已有討論過一些。在自然界中紫質分子就扮演著傳遞能量的角色，如在光合作用的機制中。雖然已有科學家研究過紫質分子在固相方面的動力學過程，但是不同的紫質分子常有不同的光物理過程與緩解機制，因此我們將測量 ZnCAPEBPP 在不同的條件下的靜態光譜與瞬態光譜來比較其不同，進而瞭解紫質分子與 TiO<sub>2</sub> 之間的 IET 過程。

#### 4-3-1 ZnCAPEBPP 在液相與固薄膜之靜態吸收與螢光光譜

在圖 4-4 中我們看到 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃的吸收與螢光光譜，在 THF 中的吸收光譜包含了兩組特徵頻帶，一為 B 或 Soret 頻帶，此頻帶為 S<sub>2</sub>←S<sub>0</sub> 的躍遷；另外一組為 Q 頻帶，為 S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 的躍遷。在 B 頻帶的波峰位置在 438 nm 比 ZnBPP (412 nm) 紅位移了 26 nm，這是因為 ZnCAPEBPP 在紫質環上 meso 位置有苯乙炔基(PE)，使得取代基上的 π 軌域與紫質環上的 π 軌域發生耦合現象。Milgrom 指出在紫質環上的 meso 位置若接有 π 共振系統的取代基，則吸收光譜的峰值會紅移<sup>43</sup>。在 Q 頻帶的波峰位置有兩個，一個為 Q(1,0)態其峰值在 568 nm，另一為 Q(0,0)態其峰值為 615 nm。ZnCAPEBPP 在 Soret 頻帶的最大莫耳消光係數(ε)有約 2.6×10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>，而在 Q(0,0)則 ε 值約 1.2×10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>。與大部分的紫質分子類似，在 Soret 頻帶為允許之躍遷但在 Q 頻帶為禁制之躍遷。其螢光光譜顯示 S<sub>2</sub> 態的螢光峰在 447 nm，S<sub>1</sub> 態的螢光有兩頻帶各為 Q(0,0)與 Q(0,1)，其螢光峰各在 621 與 670 nm。

插圖中為 ZnCAPEBPP 在固態薄膜上的相對吸收光譜，ZnCAPEBPP 在玻璃上的樣品是利用真空抽氣鍍膜的方法來製得的，將 ZnCAPEBPP 的溶液均勻的滴在玻璃片上，後放入自製的真空抽氣瓶中，然後接上真空系統緩慢地抽氣，將玻璃片上的溶劑抽乾即得 ZnCAPEBPP 在玻璃上的樣品。另外 ZnCAPEBPP 與膠態的壓克力溶液(溶劑為 CHCl<sub>3</sub>)以重量比為 1:5000 的比例混合均勻後，用旋轉塗布的方法將其混合物塗布在玻璃上，在陰暗處放置 4 小時待溶劑揮發。ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 的薄膜是以第二章的 TiO<sub>2</sub> 製配法來製得，將 TiO<sub>2</sub> 薄膜浸泡在 ZnCAPEBPP 的溶液中 4 小時後將其拿出，並以光譜級的溶劑沖洗表面以除去未鍵結的紫質分子。

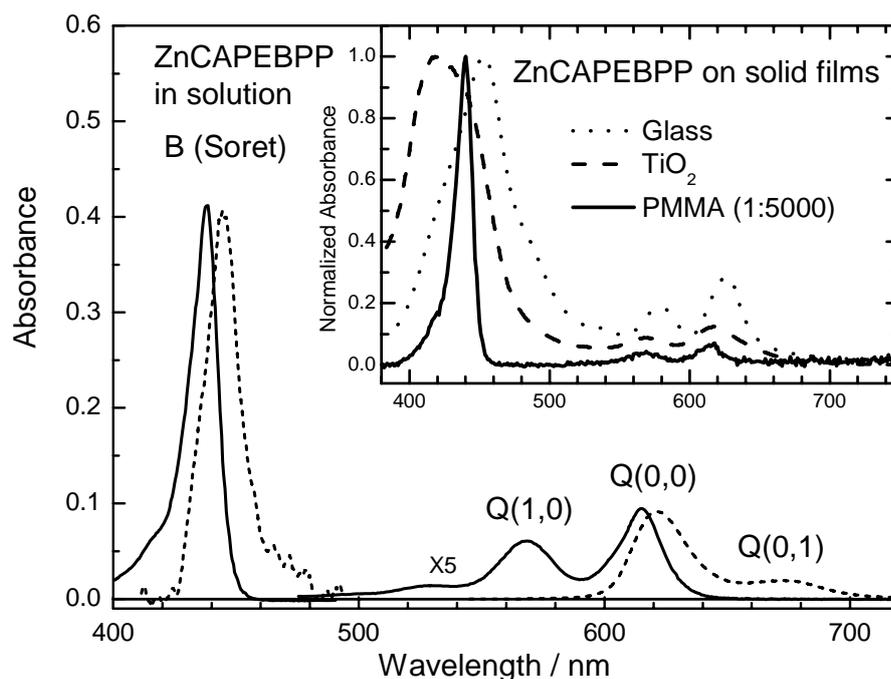


圖 4-4 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃中收光與螢光光譜，其濃度為  $2.6 \times 10^{-6}$  M。實線表示吸收光譜，虛線表示螢光光譜。插圖為 ZnCAPEBPP 直接塗布在玻璃上(點線)、鍵結在二氧化鈦薄膜上(虛線)與壓克力混合 (1:5000=ZnCAPEBPP:PMMA)後旋轉塗布在玻璃上(實線)的相對吸收光譜，其相對吸收光譜以 Soret 頻帶之最大吸收值做歸一化。

因為聚集效應，ZnCAPEBPP 在玻璃上與在二氧化鈦上的 Soret 頻帶都變寬，不同之處在於其 Soret 頻帶吸收峰的位置，ZnCAPEBPP/glass 比 ZnCAPEBPP/THF 的吸收峰往紅位移，這表示 ZnCAPEBPP 在玻璃上的聚集體主要為 J 種類(J type)的聚集體。而 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 的吸收峰則是藍位移，與在玻璃上不同是屬於 H 種類的聚集體。此外，為了研究 ZnCAPEBPP 在固相中的非輻射緩解過程但又不能使紫質分子在玻璃上產生聚集體，因此以 PMMA 與紫質分子互相混合，利用長鍊型聚合物(PMMA)使紫質分子能有效的分離開來，從插圖中的實線我們觀測到當 ZnCAPEBPP 與 PMMA 混合後其吸收光譜與 ZnCAPEBPP 在 THF 非常相似，這表示 ZnCAPEBPP 與 PMMA 混合後能有效防止產生聚集體。

#### 4-3-2 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃溶液中的緩解動力學

四氫呋喃溶劑能有效地使紫質分子在其中分離開來<sup>44</sup>，所以我們將 ZnCAPEBPP 溶解在四氫呋喃中並且利用螢光上轉移的技術來測量 ZnCAPEBPP 單分子狀態的動態學。圖 4-5 中為 ZnCAPEBPP/THF 以 420 nm 激發的三個螢光瞬態光譜，這三個螢光瞬態光譜個別是在 470、620 和 675 nm 的波長下偵測，對照靜態螢光光譜可知 470 nm 的波長是屬於 S<sub>2</sub> 態所放出的螢光頻帶，而 620 和 675 nm 則分別屬於 Q(0,0)與 Q(0,1)的螢光波峰。由圖 4-5(A)中，圓圈代表偵測波長在 470 nm 而且其螢光瞬態光譜以單指數函數

來擬合，其生命期為  $910 \pm 10$  fs (其不準度為 2 個標準偏差)，另外方形與三角形各別表示偵測波長是在 620 與 675 nm，其瞬態光譜中可發現有一上升過程，經過擬合後發現其上升時間係數與在 470 nm 的衰減時間係數相同，這表示由  $S_2$  態的緩解過程與在  $S_1$  態上的上升過程是相同的，由之前所做的紫質分子的結論來推斷，ZnCAPEBPP 在  $S_2$  態上的緩解過程也是屬於內轉換(IC)過程，而  $\tau_{IC} = 910$  fs。ZnCAPEBPP 經由 IC 過程至  $S_1$  高振動態態後，由圖 4-5(B)與(C)可得知，經由振動弛緩(vibrational relaxation)至  $S_1$  低振動態態上，此過程需 8.6-8.5 ps，然後再經系間交叉(ISC)過程至  $T_1$  態，所測得的  $\tau_{ISC} = \sim 2$  ns。ZnCAPEBPP 在 THF 中的緩解過程與我們測過的 ZnBPP、其衍生物與 ZnTPP<sup>45-47</sup> 在溶液中是相似的，均是 IC 過程為幾皮秒，振動弛緩為數十皮秒，而系間交叉約為  $\sim 2$  ns。

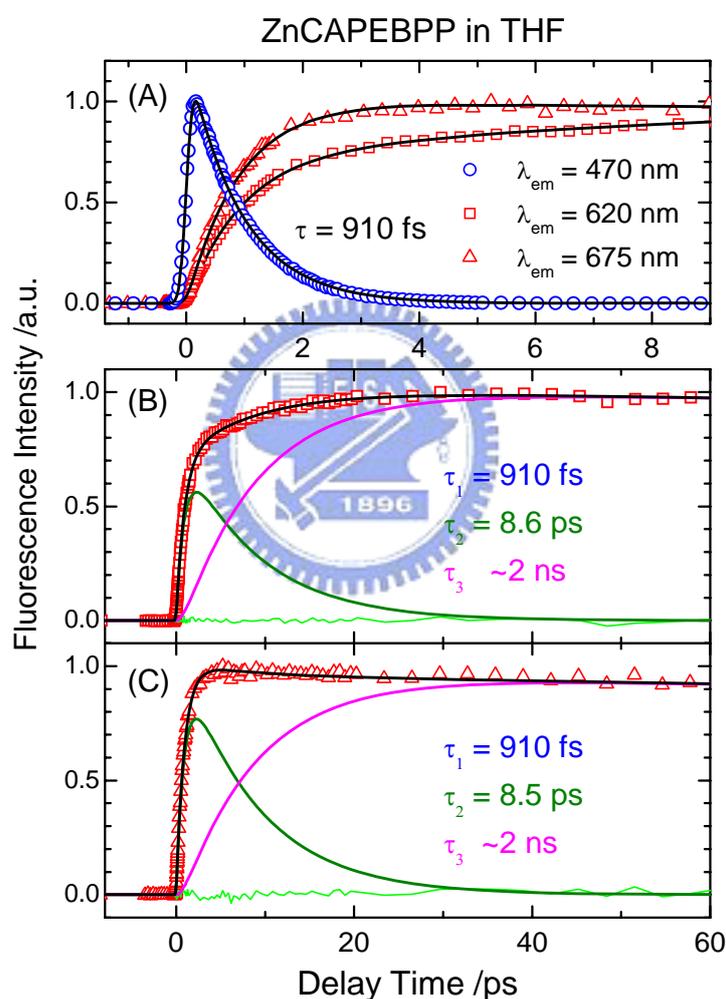


圖 4-5 ZnCAPEBPP 在四氫呋喃中螢光瞬態光譜，其濃度為  $1 \times 10^{-5}$  M。其偵測波長各是在 470 nm (圓圈)、620 nm (方形) 與 675 nm (三角形)，黑色實線為擬合結果，墨綠色實線與桃紅色實線各表示分析後各組成的擬合結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。

### 4-3-3 ZnCAPEBPP/PMMA 在固相薄膜中的緩解動力學

由上一節我們了解 ZnCAPEBPP 單體在 THF 中的非放光緩解過程，為了瞭解紫質

分子在固相的緩解動態過程，我們測量 ZnCAPEBPP/PMMA 固相薄膜中的螢光瞬態光譜，激發波長為 420 與 430 nm。圖 4-6 (A) 中顯示 460 nm 的瞬態光譜的衰減過程與 THF 中所觀察到的光譜相似，相異之處有兩點，第一為其衰減時間，ZnCAPEBPP/PMMA 的衰減時間係數為 690 fs 比 ZnCAPEBPP/THF ( $\tau = 910$  fs) 小，造成此現象的原因可能為 ZnCAPEBPP 在壓克力中被限制住，其結構不易振動與改變所以被 420 或 430 nm 的光激發至高振動能階的  $S_2$  態，無法有效的緩解到低振動能階的  $S_1$  態，因為其衰減過程是電子由高振動能階的  $S_2$  態經由內轉換過程至高振動能階的  $S_1$  態上，所以其  $\tau_{IC}$  在 ZnCAPEBPP/PMMA 比在 ZnCAPEBPP/THF 快；第二點不同處在於，Soret 頻帶觀測之 ZnCAPEBPP/THF 的瞬態光譜是直接衰減至零，但在 ZnCAPEBPP/PMMA 中我們觀測到一小的水平訊號(其生命期約數十個皮秒)，其水平訊號的物理意義在於有一些紫質分子並沒有經內轉換過程至  $S_1$  態，這亦是因為 ZnCAPEBPP 在壓克力中無法有效地振動其分子結構所造成的。

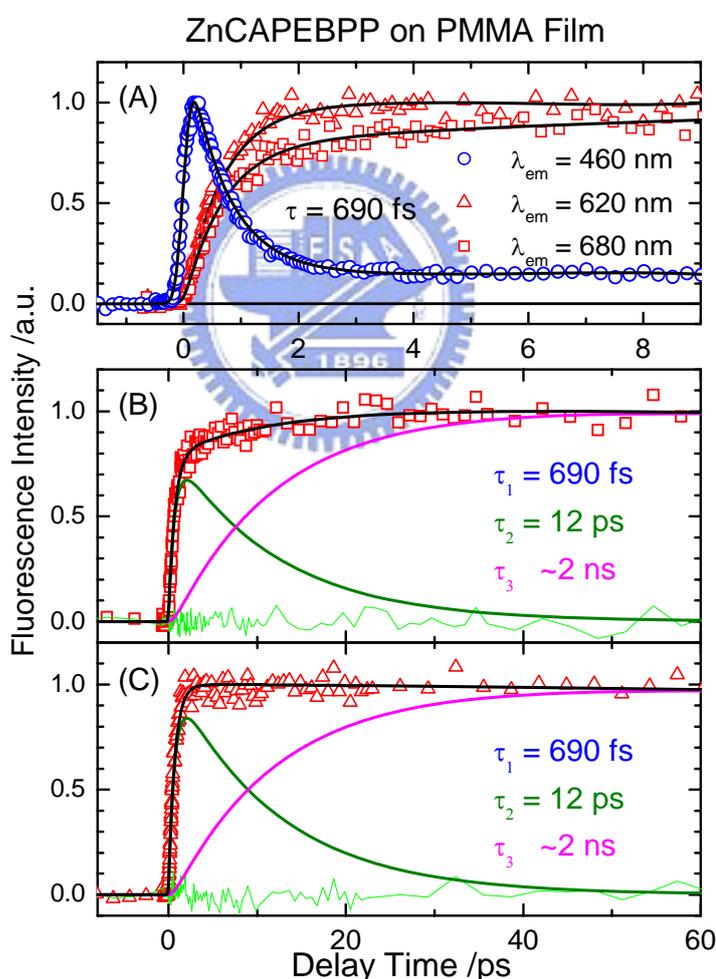


圖 4-6 ZnCAPEBPP 與 PMMA 混合後塗布在玻璃上的螢光瞬態光譜，其混合重量比為 1:5000 = ZnCAPEBPP : PMMA。其偵測波長各是在 460 nm(圓圈)、620 nm(方形)與 680 nm(三角形)，黑色實線為擬合結果，墨綠色實線與桃紅色實線各表示分析後各組成的擬合結果，綠色線為原始資料與擬合結果之差。

此外與在 THF 中相似，在偵測波長為 620 nm 和 675 nm 時，其螢光瞬態光譜顯示其上升過程的時間係數與在  $S_2$  態的螢光瞬態光譜的衰減時間係數相同，這也是表示在  $S_2$  態上的電子分布經由內轉換過程至  $S_1$  態上。但由於能量守恆，經內轉換過程後的  $S_1$  態為高振動能階，圖 4-6(B)與(C)中的擬合曲線表示其動力學亦為連續過程即  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ ，已知 A 代表  $S_2$  態，B 代表高內能的  $S_1$  態，C 為低內能的  $S_1$  態，而 D 代表  $T_1$  態。在偵測波長為  $Q(0,0)$ 與  $Q(0,1)$ 的頻帶時，我們看到的訊號來自於 B 與 C 兩態，其圖如 4-6(B)和(C)所示。ZnCAPEBPP 的激發態在壓克力中由高內能的  $S_1$  態經振動弛緩至低內能的  $S_1$  態，其衰減時間約為 12 ps，然後再經系間交叉至  $T_1$  態，其過程約需 2 ns。振動弛緩的過程中我們可發現在壓克力中亦因紫質分子已被聚合物限制住，無法像在四氫呋喃中可以自由的振動，因此 ZnCAPEBPP/PMMA 的振動弛緩過程變得比較慢。

#### 4-3-4 ZnCAPEBPP 在固相薄膜中的緩解動力學

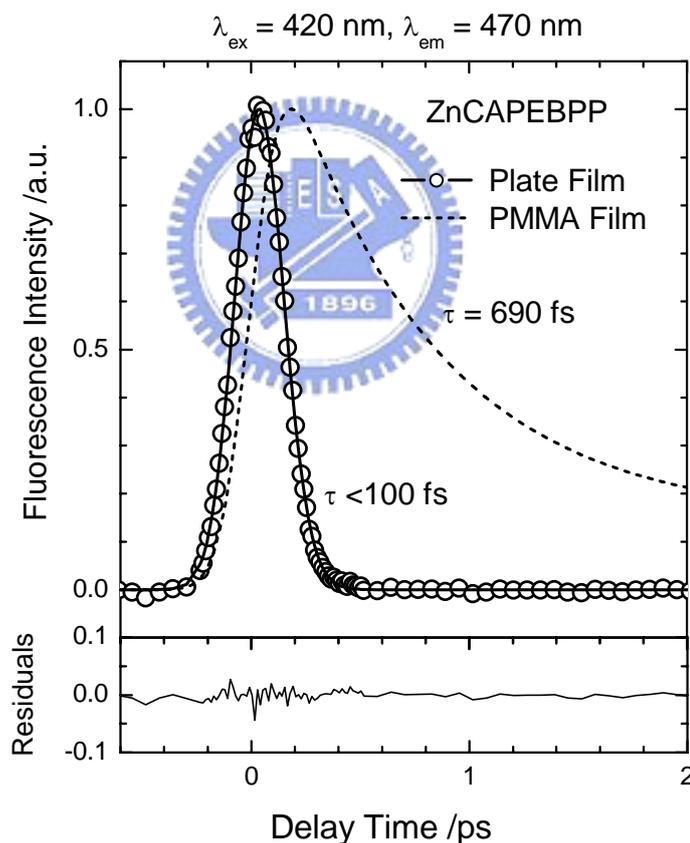


圖 4-7 ZnCAPEBPP/glass 的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 470 nm，激發波長為 420 nm，圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，虛線代表 ZnCAPEBPP/PMMA 在  $S_2$  態上的螢光瞬態光譜的擬合曲線。

在圖 4-7 中的瞬態光譜中可以看到當 ZnCAPEBPP 鍍在玻璃後，以 420 nm 激發至  $S_2$  態，並在  $S_2$  態的螢光頻帶 ( $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$ ) 上偵測，得到一個如針尖般的瞬態光譜圖形，如圖 4-7 所示。這表示 ZnCAPEBPP/glass 由  $S_2$  態經內轉換至  $S_1$  態為一超快

過程，其衰減時間係數( $\tau$ )小於 100 fs。將其與 ZnCAPEBPP/PMMA 的  $S_2$  能態的螢光瞬態光譜(圖 4-7 中以虛線表之)來相比較的話，可以發現雖然兩者皆為固態，但是 ZnCAPEBPP/PMMA 利用聚合物將 ZnCAPEBPP 分子隔開，使其不易發生聚集，而 ZnCAPEBPP/glass 的環境下沒有聚合物將其分子隔開而且分子之間的強作用力之下，所以形成了聚集體，又從靜態的吸收光譜得之，此聚集體的主要形式為 J 種類。故得到鋅離子(II)紫質分子的聚集體的內轉換速率由  $\tau_{\text{PMMA}} = 690$  fs 變成  $\tau_{\text{glass}} < 100$  fs，因此無法在靜態螢光光譜中看見 ZnCAPEBPP/glass 在 Soret 頻帶的螢光訊號。

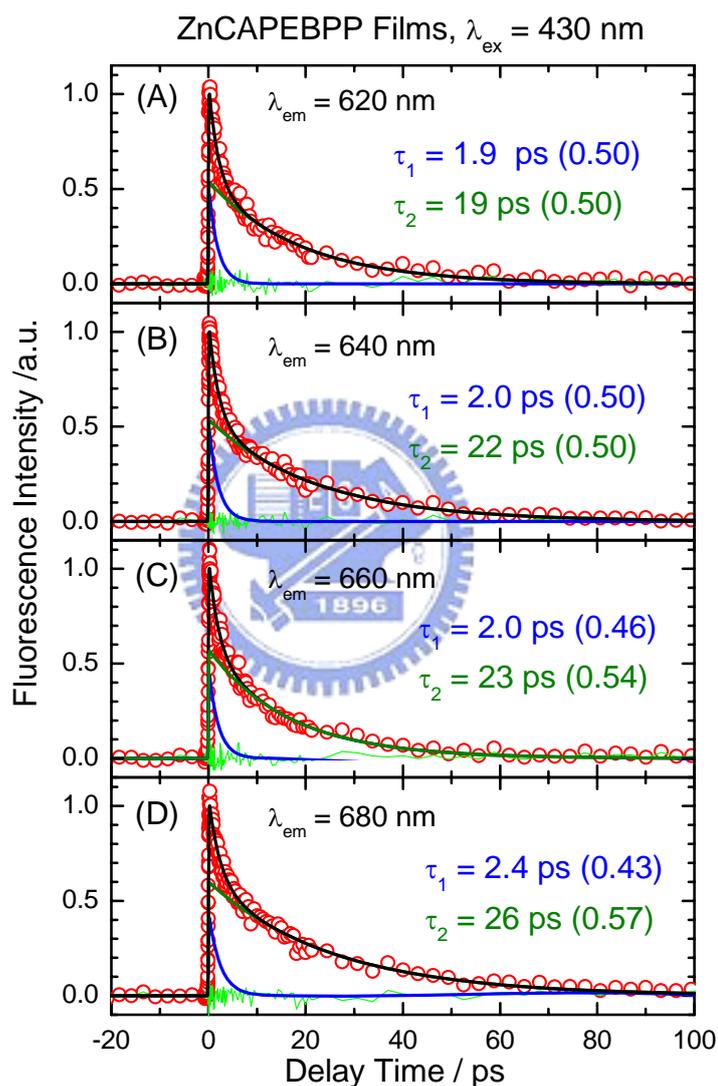


圖 4-8 ZnCAPEBPP/glass 的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 620(A)、640(B)、660(C)與 680(D) nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合曲線，藍色與墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。綠色線為原始資料與擬合結果之差。

ZnCAPEBPP 在 J 聚集體中經超快過程由  $S_2$  能態至高振動能階的  $S_1$  能態，因此當我們將偵測波長定在 Q 頻帶上也就是  $S_1$  能態時(如圖 4-8 所示)，並無看見如 ZnCAPEBPP/PMMA 或在 THF 溶液中的上升過程的特徵，這也證明了  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換為小於 100 fs

之過程，因此我們的實驗儀器下無法解析出。此外， $S_1$  能態的螢光瞬態光譜以兩平行動力學模型來擬合，發現在  $\lambda_{em} = 620$ 、 $640$ 、 $660$  和  $680$  nm 均有兩個緩解過程，第一個較快的緩解過程，其衰減時間係數為  $1.9$ - $2.4$  ps；第二個較慢的緩解過程，其衰減時間係數為  $19$ - $26$  ps。由於 ZnCAPEBPP 在玻璃上可能有兩種聚集狀態，因此我們觀察到兩個因聚集效應造成的分子間的能量轉移過程。從瞬態光譜中也發現了其衰減時間係數，隨著愈靠近  $Q(0,0)$  頻帶，其能量轉移過程的速率就愈快，這代表了此聚集體的能量轉移速率與其吸收和螢光光譜的重疊面積大小有關，顯示此能量轉移與輻射機制有關。此外，ZnCAPEBPP 的螢光瞬態光譜中完全沒有看見奈秒時間尺度的衰減過程，因為在奈秒時間尺度的緩解過程為系間交叉過程，因為聚集猝滅的過程太快，系間交叉過程無法與其相競爭。

#### 4-3-5 ZnCAPEBPP 在奈米晶相 $TiO_2$ 薄膜中的介面電子轉移過程與其緩解動力學

我們已經了解到 ZnCAPEBPP 在固相薄膜中的聚集體扮演著重要的能量猝滅角色，因此當 ZnCAPEBPP 吸附在奈米晶相  $TiO_2$  時，亦會形成聚集體。因此，我們製備了三種不同濃度的 ZnCAPEBPP/ $TiO_2$  薄膜，來探討紫質聚集體如何影響介面電子轉移過程。

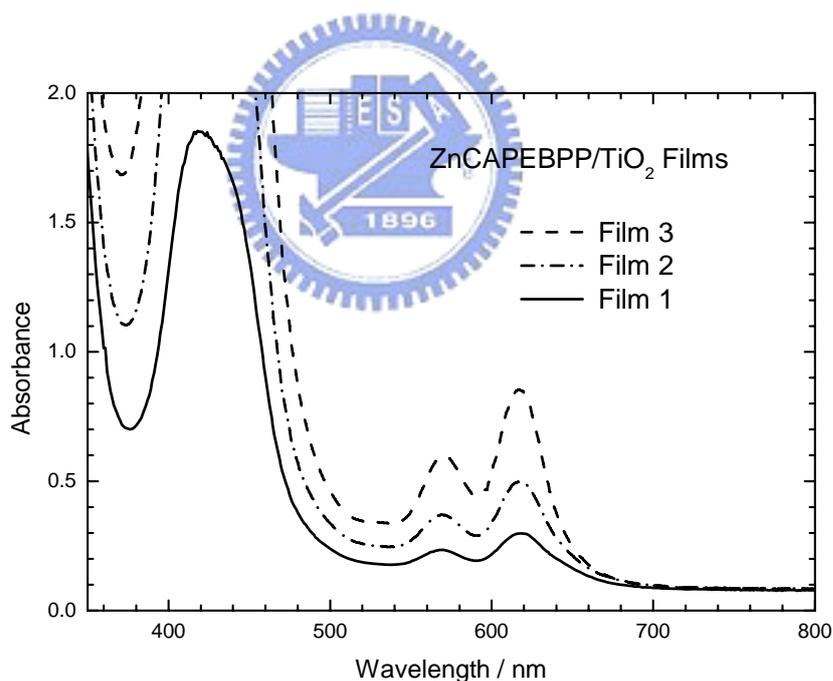


圖 4-9 ZnCAPEBPP 敏化在奈米二氧鈦薄膜上的吸收光譜。將奈米二氧鈦薄膜浸泡在  $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線)、 $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線) 與  $3.7 \times 10^{-5}$  M (黑色曲線)。其浸泡溶液為共溶液 (THF :  $CH_2Cl_2 = 1:14$  (v:v))。

由圖 4-4 中 ZnCAPEBPP/ $TiO_2$  薄膜之吸收光譜顯示 ZnCAPEBPP 在  $TiO_2$  奈米粒上的聚集體主要為 H-聚集體 (因為其光譜藍位移)，由第一章的光譜原理介紹中我們已經若 ZnCAPEBPP 的  $\pi$ - $\pi$  相互作用力愈強的話，光譜的位移會愈大。但是由圖 4-9 的吸收光譜中，雖然這三個 ZnCAPEBPP/ $TiO_2$  薄膜的紫質分子的吸附量不相同，但其 Q 頻帶的吸

收帶的形狀和光譜波長均相同，並沒有隨著濃度增加而光譜更往藍位移。這表示三者的聚集體程度是相同的，但是聚集體的數目不同而已，其現象與 Kamat 等人以甲基紫(cresyl violet)吸附在金屬氧化物的表面上所觀測到的結果相似<sup>48, 49</sup>。

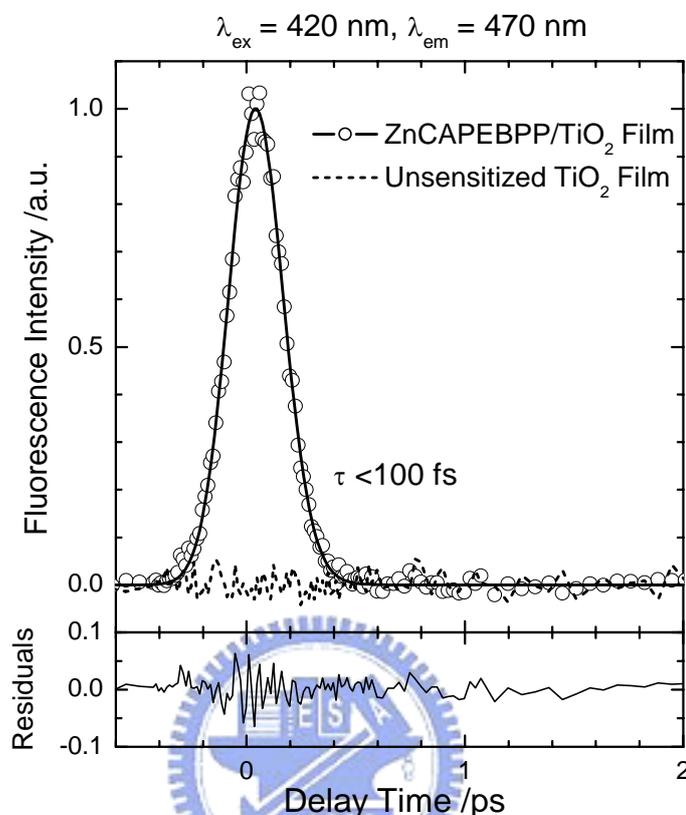


圖 4-10 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是在 470 nm，激發波長為 420 nm，圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，點線表示為空白的奈米二氧化鈦薄膜。

圖4-10為ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>在S<sub>2</sub>態觀測下的瞬態螢光光譜，點線表示空白的TiO<sub>2</sub>奈米晶相薄膜，在圖中觀測不到其訊號，顯示在此偵驗波長下沒有激發光源的干擾而且當TiO<sub>2</sub>奈米晶相薄膜上沒有紫質分子時，並不會有其他雜訊干擾其光譜圖。由圖中我們發現ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>在S<sub>2</sub>態的瞬態螢光光譜很像ZnCAPEBPP/glass在S<sub>2</sub>態的瞬態螢光光譜均為一超快衰減過程(時間小於我們的偵測極限，IRF≈~100 fs)，我們在解釋ZnCAPEBPP/glass在S<sub>2</sub>態的衰減過程是因為不同種類的聚集體造成紫質分子由S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub>的內轉換過程被加速，但是在ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>的系統下造成超快衰減的過程並非只有聚集體效應的因素，因為我們將ZnCAPEBPP/ TiO<sub>2</sub>半電極製成ZnCAPEBPP敏化太陽能電池，用400-700 nm的光源激發ZnCAPEBPP敏化太陽能電池可以發現，ZnCAPEBPP敏化太陽能電池在Soret頻帶激發之後的光電轉換效率比在Q頻帶激發的光電轉換效率更高如圖4-11所示，這表示在激發光子數相同的條件之下，ZnCAPEBPP的電子被激發至S<sub>2</sub>態上所產生的光電流比激發至S<sub>1</sub>態上還大。若ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>被激發至S<sub>2</sub>態上時，只因聚集效應使得S<sub>2</sub>態上的電子經內轉換過程緩解到S<sub>1</sub>態上，然後才從S<sub>1</sub>態將電子轉移至TiO<sub>2</sub>的導帶上，則S<sub>2</sub>態激發的光電轉換效率應與S<sub>1</sub>態激發的光電轉

換效率相等。但是事實上並非如此，ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>被激發至S<sub>2</sub>態時，必發生激發電子經由紫質的S<sub>2</sub>態直接轉移至TiO<sub>2</sub>的導帶上，而且S<sub>2</sub>態的介面電子轉移過程也是超快過程( $\tau_{\text{ET},S_2} < 100$  fs)，不然無法與聚集體之內轉換過程競爭。所以圖4-10的瞬態光譜顯示的是兩個衰減過程的合併結果，只不過因為我們的激發脈衝與偵測脈衝的時間寬度只有150 fs無法將其解析出來。故ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>的電子激發至S<sub>2</sub>態上時，聚集體誘導的內轉換過程與S<sub>2</sub>態之介面電子轉移過程為互相競爭的緩解過程。

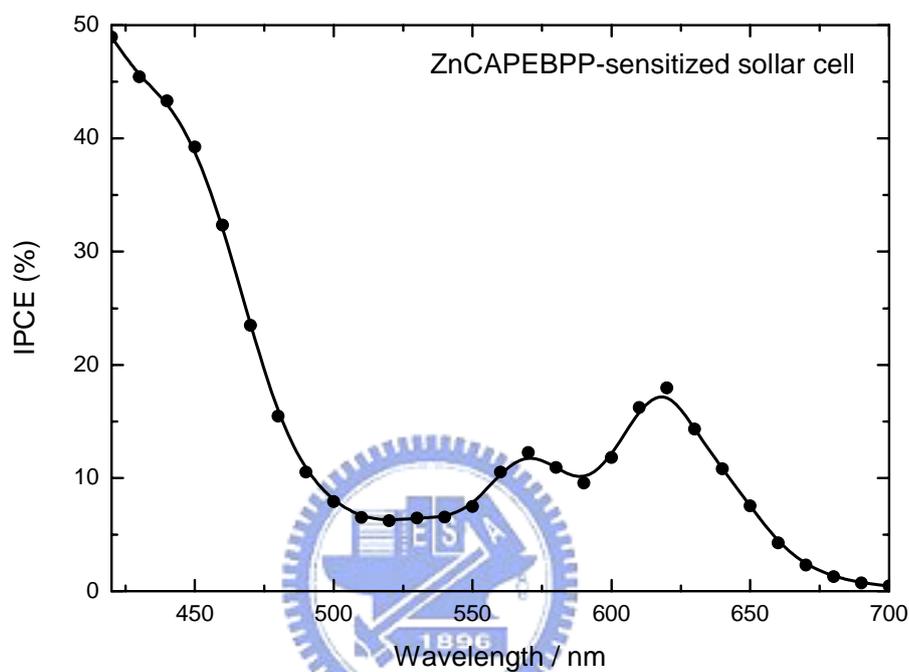


圖 4-11 ZnCAPEBPP 敏化太陽能電池在不同的激發光下之入射光電轉換效率圖。

ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>的三種不同濃度在S<sub>1</sub>態的螢光瞬態光譜如圖4-12所示，其光譜的偵測波長在680 nm。680 nm的螢光波長為Q(0,1)頻帶，此頻帶與吸收頻帶並無重疊，經由聚集體所造成的分子間能量轉移效應比較小，我們由ZnCAPEBPP/glass的實驗中，瞭解ZnCAPEBPP在Q(0,0)頻帶的聚集猝滅速率大於在Q(0,1)頻帶。此三瞬態光譜以三個平行動力學模型來擬合，第一衰減過程的時間衰減係數( $\tau_1$ )不因薄膜濃度而改變，約為290-300 fs，第二個衰減過程的時間衰減係數( $\tau_2$ )與薄膜的濃度成正相關，因為film 1的表面分子濃度最小，所以其 $\tau_2$ 值最大為3.7 ps，film 2的濃度次之，其 $\tau_2$ 值為2.9 ps，而film 3的濃度最大，所以其 $\tau_2$ 值為1.9 ps。另外我們也觀測到一個緩慢的過程以水平過程來表示，水平過程的百分比量也顯示與薄膜上紫質分子的密度有關，分子密度越大則水平過程的百分比就越小。根據以上的結果，我們推論第一衰減過程與薄膜上紫質分子密度無關，其過程可能為由S<sub>1</sub>態上發生的介面電子轉移過程，其速率約為 $3.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。第二與第三衰減過程為聚集體所造成的分子間能量轉移，而且我們在圖4-9的吸收光譜中發現其吸收頻帶的位置與波形不變，表示我們所觀測到的不是單分子與單分子之間的能量轉移，而聚集體與聚集體之間的能量轉移。另外，將圖4-12中 $\tau_2$ 的與圖4-8中的 $\tau_1$ 比較，

我們發現兩者的時間係數相當類似。這表示了圖4-12的第二衰減過程與圖4-8的第一衰減過程是屬於H-聚集體的能量轉移過程( $\tau_{H-agg} = 1.9-3.7$  ps)，而圖4-13的水平衰減過程與圖4-8的第二過程應是屬於J-聚集體之間的能量轉移過程( $\tau_{J-agg} = 19-26$  ps)。接著從各衰減過程的相對強度(表示激發電子經由此衰減路徑的機率)來看, ZnCAPEBPP / TiO<sub>2</sub>的瞬態光譜顯示經由第二衰減過程的相對強度為0.19-0.22, 經由水平衰減過程的相對強度為0.01 - 0.05, 能量轉移過程大部分來自於第二衰減過程, 表示以H-聚集體猝滅為主。但是 ZnCAPEBPP/glass的瞬態光譜卻顯示經由第一衰減過程的相對強度為0.43 - 0.55, 經由第二衰減過程的相對強度為0.50 - 0.57, 由此可知其能量轉移的過程主要來自於19-26 ps的衰減過程, 以J-聚集體猝滅為主。因此由吸收光譜中可見, ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>以H-聚集體為主, 有少量的J-聚集體, 光譜呈現藍位移而且光譜寬度變寬。同理, ZnCAPEBPP/glass以J-聚集體為主, 含有一部分的H-聚集體, 其光譜則呈現紅外移並且光譜的寬度也變寬。

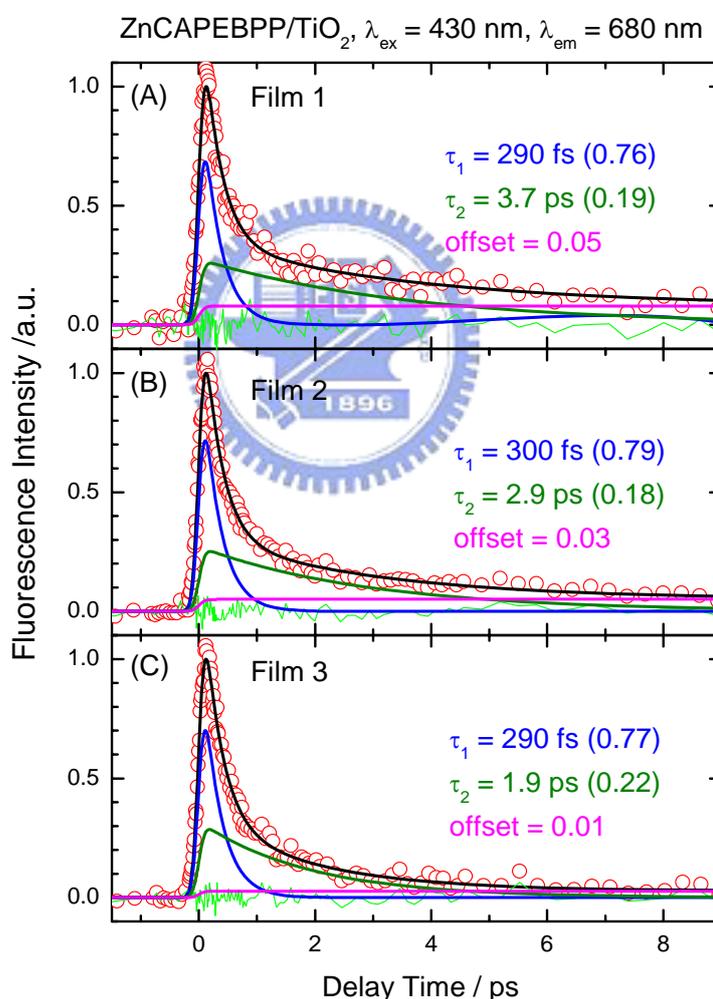


圖 4-12 三種不同濃度之 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 680 nm, 激發波長為 430 nm, 紅色圓圈為原始數據, 為黑色實線為擬合結果, 藍色、墨綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後各別的緩解過程曲線。

但是對於ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub>的系統而言，主要的衰減過程還是介面電子轉移過程占了76-79%。Tachibana等人發表ZnTCPP在S<sub>1</sub>態上的電子轉移過程是屬於三個時間尺度的過程，第一過程的衰減時間係數為小於100 fs(37%)，第二與第三過程的衰減時間各別為~1 ps(19%)與~10 ps(51%)<sup>42</sup>。因此根據Tachibana的實驗結果來計算第一與第二的介面電子轉移的平均衰減係數( $\tau_{av1-2}$ )為227 fs，此衰減時間與我們所觀測到的介面電子轉移速率( $\tau_1 \sim 290$  fs)相似，因此我們所觀測到的介面電子轉移過程為超快( $\tau < 100$  fs)與~1 ps的兩種電子轉移過程的合併結果，但是我們並無觀測到約10 ps的電子轉移過程。

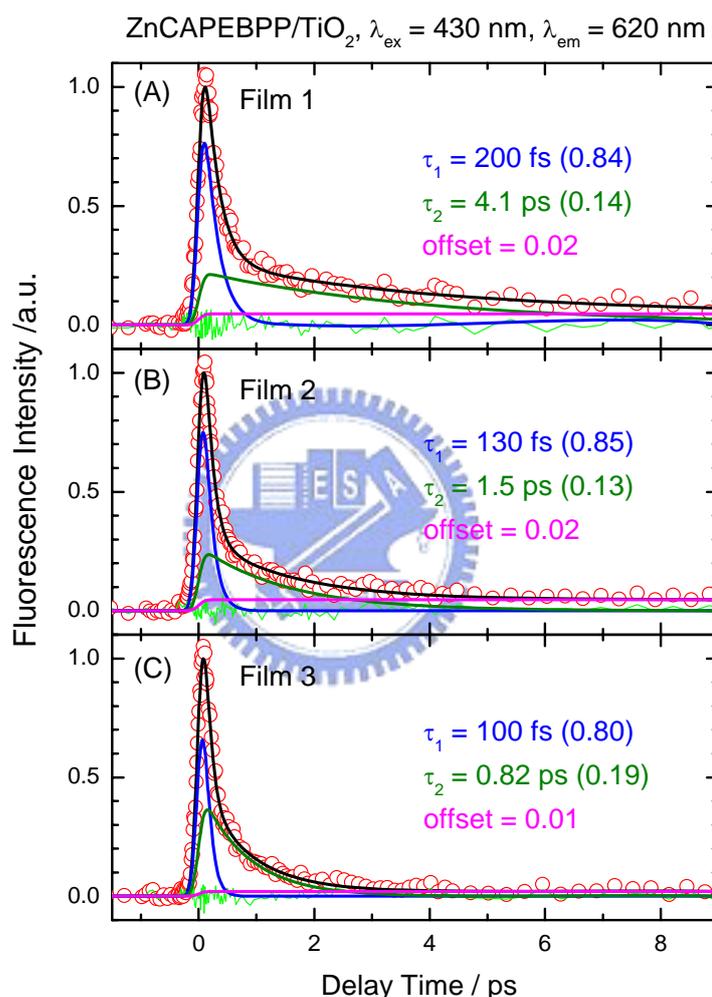


圖4-13 三種不同濃度之ZnCAPEBPP敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在620 nm，激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後各別的緩解過程曲線。

當我們將偵測波長移至Q(0,0)頻帶時，可看見第一與第二的衰減過程均比在Q(0,1)頻帶上所觀測的結果更快，如圖4-13所示。偵測螢光開在620 nm的位置時，所觀測的分子能量是屬於高振動態(與偵驗螢光位置在680 nm相比較)，又因為在Q(0,0)頻帶的位置其吸收光譜與螢光光譜的重疊面積比較大，因此聚集體之間的能量轉移在Q(0,0)頻帶

上比在Q(0,1)頻帶上有效許多，造成我們在620 nm所觀測到的 $\tau_2$ 均小於在680 nm所觀測到的結果。此外，第二過程的衰減速率亦隨著薄膜上分子密度增大而大幅度地加快。對於在620 nm所測得的第一衰減過程的時間衰減係數也隨著薄膜上分子密度增大而變小與在680 nm的結果不同(不會與薄膜上分子密度有關)，我們覺得造成此現象的因素可能是在620 nm觀測到的第一衰減過程為高能態的介面電子轉移過程，此過程與聚集體的數量有關，也就是當TiO<sub>2</sub>上的聚集體密度變大時，有部分的聚集體會非常地靠近TiO<sub>2</sub>的奈米粒子又因其聚集體上的激發態電子具有高內能，所以此時可以克服經由空間(through space)的電子轉移過程之能障，因此在620 nm上所觀測到的介面電子轉移過程包含兩種途徑，一種是經由化學鍵(與聚集體密度無關)，另一種為經由空間的電子轉移(與聚集體密度有關)。但若是在680 nm觀測時，因其內能不足所以無法發生空間上的電子轉移，其偵測到介面電子轉移都是經由化學鍵的電子轉移與薄膜上的分子密度無關。其去激化過程以圖4-14說明之。

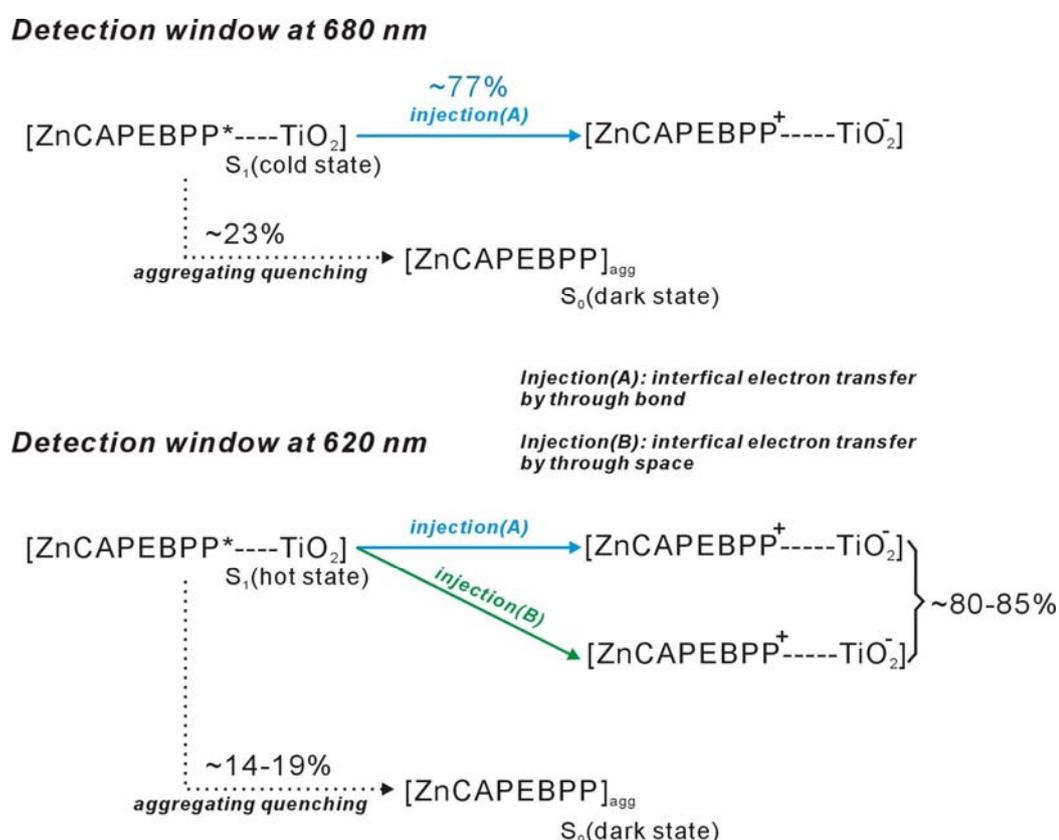


圖 4-14 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極在 Q(0,0) 與 Q(0,1) 態上的衰減過程與介面電子轉移過程之機制圖。

#### 4-3-6 ZnCAPEBPP 在液相與固相中的動態學結論

ZnCAPEBPP 在 THF 中被激發至  $S_2$  能態後，經由內轉換過程至高振動能階的  $S_1$  能態，此過程需要 0.9 ps，然後經振動弛緩( $\tau_{VR} = \sim 8.6$  ps)至最低振能階的  $S_1$  能態，接著以

系間交叉( $\tau_{ISC} = \sim 8.6$  ps)至  $T_1$  能態。若 ZnCAPEBPP 與 PMMA 混合後，其內轉換過程為高內能的  $S_2 \rightarrow S_1$  的過程( $\tau_{IC} = \sim 0.7$  ps)，因為被 PMMA 所限制住，其振動弛緩過程變慢為  $\tau_{VR} = \sim 12$  ps。ZnCAPEBPP/glass 與 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 在  $S_2$  能態上的衰減過程均為小於 100 fs，但 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 經由光電流的實驗得知在  $S_2$  能態上有發生介面電子轉移過程。此外 ZnCAPEBPP/glass 在  $S_1$  能態的衰減過程為聚集體之間的能量轉移過程，但是 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 在  $S_1$  能態的衰減過程除了聚集猝滅，還有從  $S_1$  能態發生的介面電子轉移過程，而且其電子轉移過程包含了經由化學鍵與空間這兩種途徑，其動態學機制如圖 4-15 所示。

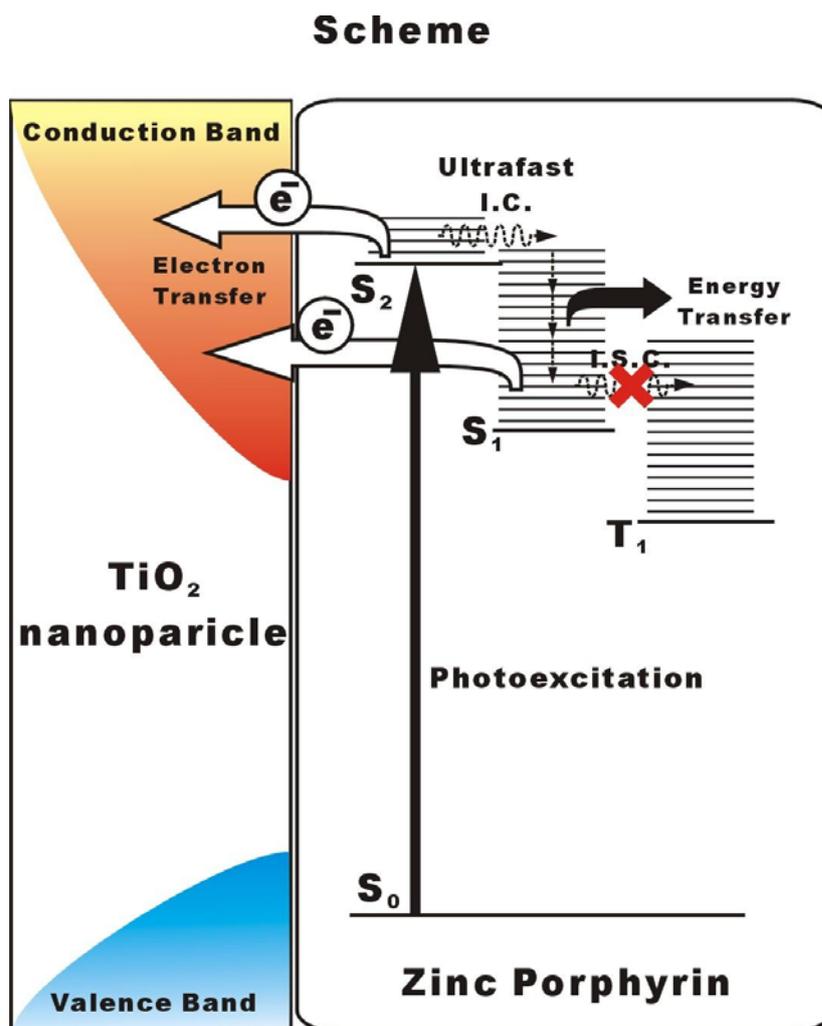


圖 4-15 ZnCAPEBPP 敏化奈米二氧化鈦半電極被激發至  $S_2$  能態後，其緩解途徑與介面電子轉移過程之機制示意圖。

#### 4-4 ZnCATPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 的介面電子轉移機制

瞭解 ZnCAPEBPP 與 TiO<sub>2</sub> 之間的介面電子轉移過程之後，我們想瞭解取代基與介面電子轉移速率之間的關係，因此我們拿 ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 來做比較。若以紫質環中心的鋅離子到羧基(-COOH)之間的距離來算，ZnCATPP 到 TiO<sub>2</sub> 之間的距離為 0.94

nm，而 ZnCAPEBPP 的距離則比較長為 0.12 nm。兩鋅離子紫質分子的結構如圖 4-16 所示。

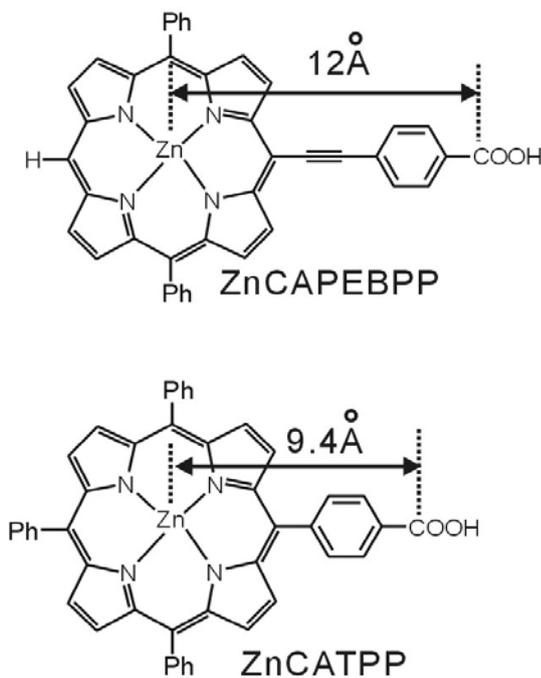


圖 4-16 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的結構圖。

#### 4-4-1 ZnCATPP 在液相中之靜態吸收與螢光光譜

圖 4-17 為 ZnCATPP(B)與 ZnCAPEBPP(A)在四氫吡喃中的靜態吸收與螢光光譜圖，由圖中可知 ZnCATPP 的 Soret 頻帶的吸收峰值為 424 nm，Q(1,0)與 Q(0,0)頻帶的吸收峰值則各為 556 與 597 nm。ZnCATPP 的吸收頻帶比 ZnCAPEBPP 的吸收頻帶藍位移了約 10 nm，另外，兩者的螢光頻帶也與吸收光譜相似，ZnCATPP 的螢光頻帶的波長也比較高能量，其 Q(0,0)與 Q(0,1)螢光頻帶峰值各別是在 606 nm 和 653 nm。此外，ZnCATPP 的 Q 頻帶的吸收光譜波形也與 ZnCAPEBPP 不同，ZnCATPP 的 Q(1,0)頻帶的莫耳消光係數比 Q(0,0)頻帶的大，但是 ZnCAPEBPP 的 Q 頻帶之吸收光譜則是 Q(0,0)的莫耳消光係數比 Q(1,0)的大。圖 4-17 中的插圖為 ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 兩鋅離子紫質吸附在二氧化鈦奈米晶相薄膜上的吸收光譜，因為在 Soret 頻帶的吸收值均大於 2 以上，所以只在插圖顯示 Q 頻帶的吸收值，我們將兩者的 Q 頻帶的吸收值控制在相同的吸收值以比較兩者的螢光瞬態光譜與其光電轉換效率之比較。此外，我們由插圖中的吸收光譜發現 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 在 475~575 nm 的範圍有一廣泛的吸收帶(比 ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 的吸收值大許多)，此吸收頻帶主要來自於 B 頻帶，因此可推測 ZnCAPEBPP 在 TiO<sub>2</sub> 薄膜上的聚集程度比 ZnCATPP 嚴重。

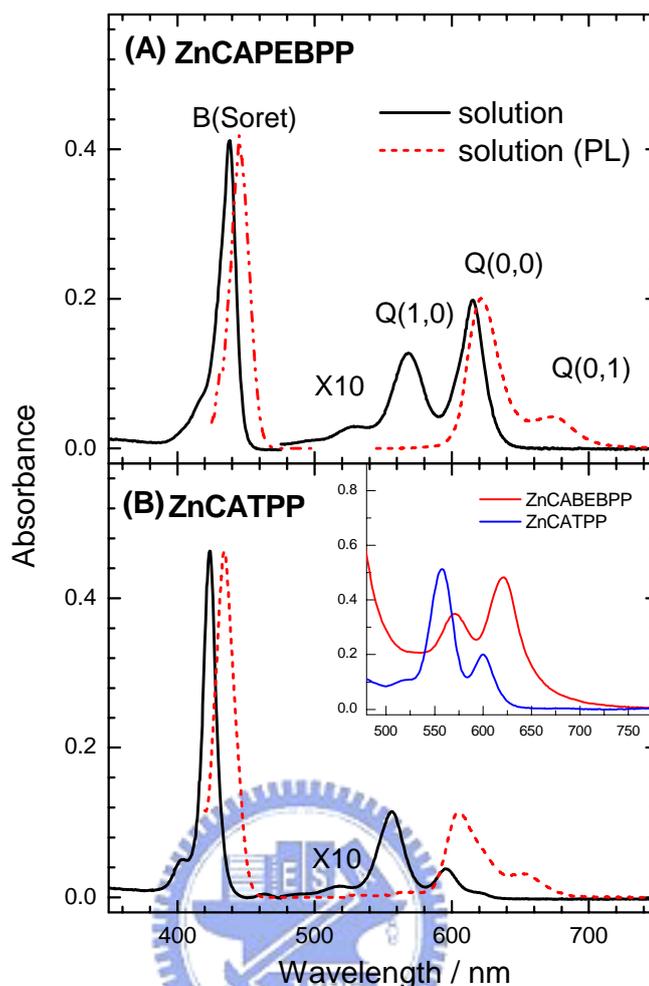


圖 4-17 ZnCAPEBPP(A)與 ZnCATPP(B)在 THF 中的靜態吸收(黑實線)與螢光(紅色虛線)光譜。插圖為兩紫質分子在二氧化鈦奈米晶相薄膜中的吸收光譜。

#### 4-4-2 ZnCATPP 在在固相薄膜中的緩解動力學

圖 4-18 中顯示兩紫質分子在三種環境中的螢光瞬態光譜。在四氫呋喃溶液中的螢光瞬態光譜以連續反應的動力學模型來擬合，而在玻璃上與奈米二氧化鈦薄膜上的光譜均以平行反應的動力學模型來擬合之。其擬合後的各過程的衰減時間係數以表 4-1 與表 4-2 表示。當兩紫質分子在四氫呋喃溶液中，被激發至  $S_2$  能態之後，ZnCAPEBPP 的內轉換過程需要 910 fs，但是 ZnCATPP 的  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程則需要 2.2 ps，這表示取代基會影響紫質分子的內轉換過程。在緩解至高振動能  $S_1$  能態後，兩者的振動弛緩時間各為  $\tau_{\text{ZnCAPEBPP}} = 8.6 \text{ ps}$  和  $\tau_{\text{ZnCATPP}} = 18 \text{ ps}$ ，兩者的系間交叉過程均為約 2 ns。

根據上一章節的經驗，已知 ZnCAPEBPP 的分子在玻璃上會聚集成兩種聚集體型態，一為 H-聚集體，H-聚集體的能量轉移過程需要 2 ps，其相對強度大小為 0.28。另一種為 J-聚集，其能量轉移過程的衰減時間為 28 ps 而且相對強度大小為 0.66。ZnCATPP 的分子在玻璃上依然會形成兩種聚集體，它的 H-聚集體的能量猝滅過程需要 2.6 ps，而

J-聚集體的能量猝滅過程則需要 99 ps，其各相對強度大小各為 0.24 與 0.76。對於 H-聚集體而言，兩者的能量猝滅速率相似，但 ZnCATPP 的比較慢一些。差異比較大的是 J-聚集體的能量猝滅速率，ZnCATPP 的能量猝滅速率比 ZnCAPEBPP 的能量猝滅速率約慢三倍。

從圖(A)與(B)中 porphyrin/glass 與 porphyrin/TiO<sub>2</sub> 比較後可發現紫質分子鍵結在二氧化鈦奈米晶相薄膜之後其螢光猝滅速率包含了介面電子轉移過程，使得兩紫質在 S<sub>1</sub> 激發態上的生命期縮短。兩紫質化合物在 S<sub>2</sub> 態的螢光瞬態光譜圖亦如 4-10 所示，為一針尖狀的訊號圖形，代表 ZnCATPP 在 S<sub>2</sub> 態的內轉換過程與 S<sub>2</sub> 態上所發生的介面電子轉移過程亦與 ZnCAPEBPP 相同，其兩過程的衰減時間係數均小於 100 fs。兩紫質分子在三種不同環境下的衰減時間係數如表 4-1 與 4-2 所示。

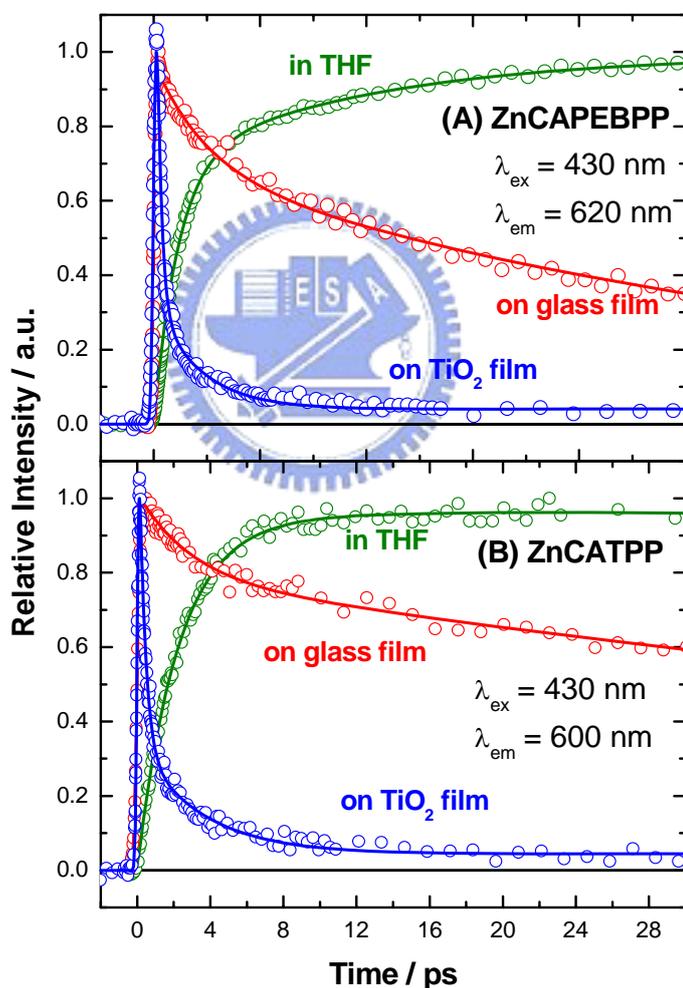


圖 4-18 ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長各別為 620 與 600 nm。綠色代表鋅離子紫質分子在四氫呋喃溶液中；紅色代表鋅離子紫質分子塗布在玻璃上；藍色代表鋅離子紫質分子吸附在二氧化鈦奈米晶相薄膜上。圓圈為原始數據，實線為擬合的結果。

表 4-1: ZnCAPEBPP 在三種不同環境下的螢光上轉移光譜擬合結果之衰減時間係數與各過程之相對強度大小。激發波長在 430 nm 與偵驗波長在 620 nm。

環境	衰減時間係數 (相對強度大小)			
	fwhm / fs	$\tau_1$ / ps ( $A_1$ )	$\tau_2$ / ps ( $A_2$ )	$\tau_3$ / ns ( $A_3$ )
THF	255	0.91 (0)	8.6 (0.73)	1.9 (1.0)
glass	160	2.0 (0.28)	28 (0.66)	
TiO <sub>2</sub>	180	0.16 (0.82)	1.7 (0.16)	0.02

表 4-2: ZnCATPP 在三種不同環境下的螢光上轉移光譜擬合結果之衰減時間係數與各過程之相對強度。激發波長在 430 nm 與偵驗波長在 600 nm。

環境	衰減時間係數 (相對強度大小)			
	fwhm / fs	$\tau_1$ / ps ( $A_1$ )	$\tau_2$ / ps ( $A_2$ )	$\tau_3$ / ns ( $A_3$ )
THF	250	2.2 (0)	18 (0.94)	~2 (0.98)
glass	250	2.6 (0.24)	99 (0.76)	
TiO <sub>2</sub>	220	0.34 (0.76)	3.5 (0.21)	0.03

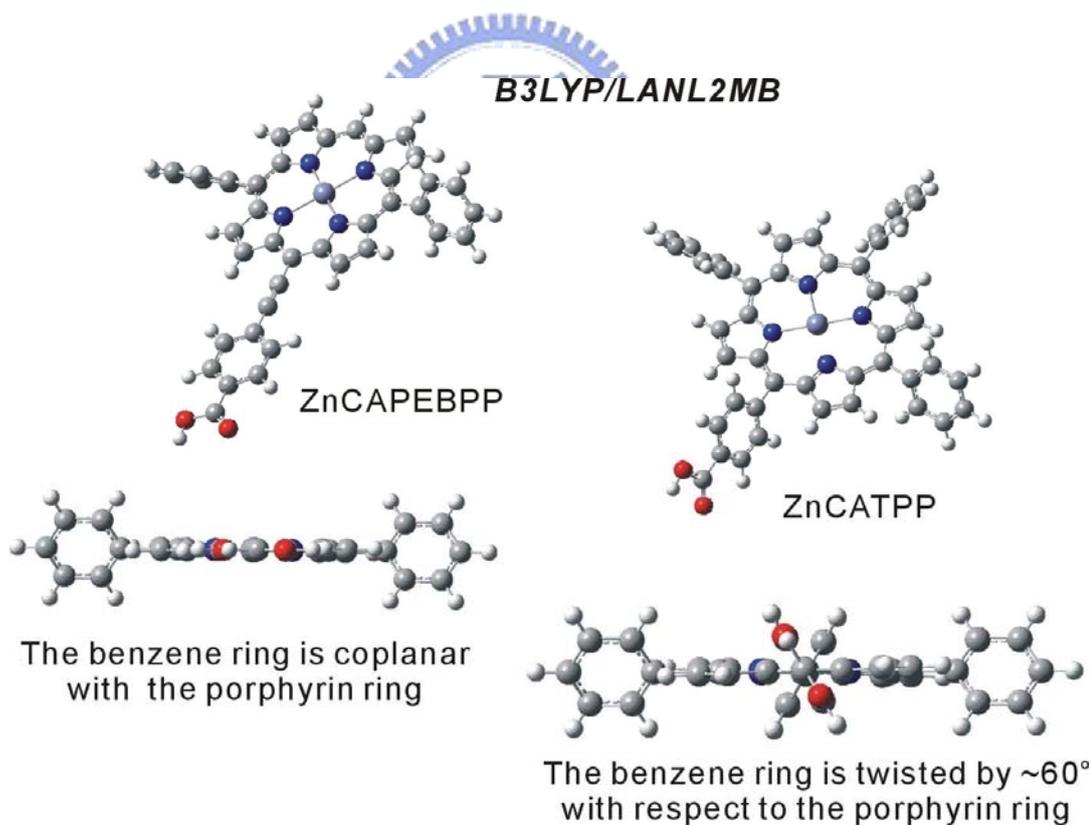


圖 4-19 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的理論計算之分子結構。利用 B3LYP/LANL2MB 來計算兩鋅離子紫質分子在基態的最低能量結構。上圖為分子結構俯視圖，下圖為由羧基方向來看的側面圖。藍色球代表氮原子，紅色球代表氧原子，灰色球代表碳原子和白色球代表氫原子，紫質環的中央為鋅離子。

以 B3LYP/LANL2MB 來計算 ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 兩化合物在基態時最穩定的結構，發現 ZnCATPP 紫質環上的四個苯基(phenyl group)沒有與紫質環共平面，苯基與紫質環之間的夾角約為  $60^\circ$ ，如圖 4-19 所示。因此 ZnCAPEBPP 上的苯基亦與紫質環有一夾角，但是苯乙炔基(phenylethylene group)與紫質環是共平面的。從理論計算的結果，可知 ZnCATPP 的分子在聚集時，紫質分子之間不易靠近在一起，因為有四個苯基的立體效應造成聚集體不易形成，但是因為 ZnCAPEBPP 只有兩個苯基，所以立體效應並無像 ZnCATPP 明顯，所以 ZnCAPEBPP 比 ZnCATPP 易形成聚集體，而且其聚集體的堆疊數也比較多。由圖 4-18 中兩者在玻璃上的螢光瞬態光譜可知 ZnCATPP 的聚體猝滅速率比較慢的原因就是因為 ZnCATPP 的苯基使得它的聚集體堆疊不像 ZnCAPEBPP 那麼緻密，而且聚集體之間的距離也比較長。

#### 4-4-3 ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 在二氧化鈦粒子上的介面電子轉移機制

接著我們比較 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 與 ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 在 Q(0,1)與 Q(0,0)頻帶上的螢光瞬態光譜。根據圖 4-20 中的瞬態光譜顯示有三個去激化過程，這三個去激化過程是以平行反應動力學模型來擬合， $A_1 \rightarrow B_1$ 、 $A_2 \rightarrow B_2$  和一個衰減時間較長的水平去激化過程。 $A_1 \rightarrow B_1$  為鋅離子紫質分子之  $S_1$  激發態的電子經介面電子轉移過程到二氧化鈦的導電帶； $A_2 \rightarrow B_2$  為 H-聚集體所造成的聚集體之間的能量轉移過程，最後的水平去激化過程為 J-聚集體的聚集體猝滅過程。在 Q(0,1)的頻帶觀測這個去激化過程可以避免量測到高振動態的電子轉移過程，也就是紫質分子的激發態電子經由空間穿隧方式將其電子傳至二氧化鈦的表面上，因為此方式的電子轉移需要克服較高的能障，只有具有高振動能量的分子才能發生。經由化學鍵的電子轉移對於 ZnCAPEBPP 為 280 fs，ZnCATPP 卻需要 610 fs 是 ZnCAPEBPP 的兩倍多。雖然 ZnCATPP 的分子長度比較短，但是其電子轉移過程卻是比較慢，這是因為 ZnCATPP 的激發態電子經過的苯基上的  $\pi$  軌域無法與紫質環上的  $\pi$  軌域形成穩定的共振式，當 ZnCATPP 的分子被激發之後，其激發態的電子大部分局限在紫質環上，只有少部分的電子分布在苯基的  $\pi$  軌域中，如圖 4-21 中所示，此分子軌域是利用 B3LYP/LANL2MB 的理論計算出的。從理論計算出的結果發現 ZnCAPEBPP 的苯乙炔基(phenylethylene group)是與紫質分子共平面，使得紫質環上的  $\pi$  電子能共振到苯乙炔基的  $\pi$  軌域，但是 ZnCATPP 的苯基與紫質環呈  $60^\circ$  角，因此其共振強度就減弱許多。我們可以將此紫質分子想成激發態紫質環靈電子給予體(electron donor)，二氧化鈦為電子接受體(electron acceptor)，兩者之間的取代基如導電般扮演電子傳遞的角色。傳統上電子轉移速率隨著(i)電子給予體與電子接受體之間的距離(d)和(ii)電子傳遞過程的能障( $E_{\text{barrier}}$ )呈指數衰減關係，其公式如 4-1 與 4-2 所示， $m_e$  代表電子的質量、 $h$  為蒲朗克常數。

$$k_{ET} \sim \exp(-bd) \quad (4-1)$$

$$b = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e E_{\text{barrier}}} \quad (4-2)$$

如果 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 在電子傳遞過程中的能障大小是相等的，兩者之間的相對電子傳遞速率應該是 ZnCATPP 的電子轉移速率比較快。因此對於此系統而言，電子給予體與電子接受體之間的距離並非為主要影響電子轉移速率的因數，影響比較大的因素為電子傳遞過程中的能障大小，從理論計算的結果我們瞭解 ZnCATPP 因苯基未與紫質環共平面，使得在紫質環上的激發態電子不容易經由苯基轉移至二氧化鈦的導帶，也就是說 ZnCATPP 在電子傳遞過程中的能障是比 ZnCAPEBPP 大許多，導致圖 4-20 中顯示 ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 經化學鍵的介面電子轉移速率比較慢。

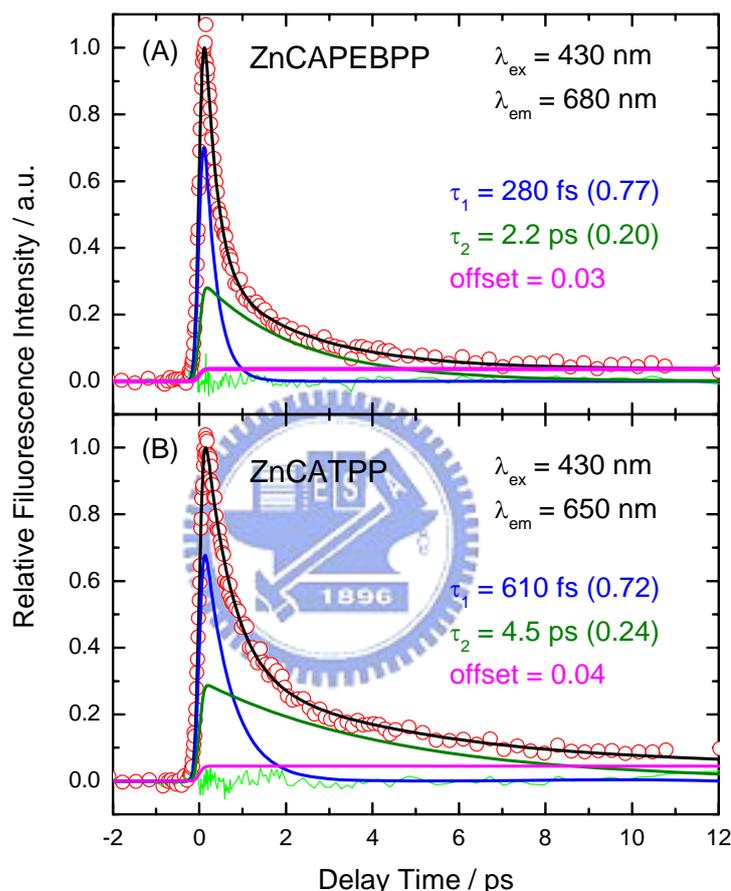


圖 4-20 ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)在 Q(0,1)頻帶的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長分別為 680 與 650 nm。紅圓圈為原始數據，黑色實線為擬合曲線，藍色、墨綠色與洋紅色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。

另外  $A_2 \rightarrow B_2$  過程指定為 H-聚集體的之間的能量轉移過程，因為 ZnCATPP 的苯基的關係造成立體障礙效應，所以 ZnCATPP 聚集體中的分子與分子之間的距離沒有像 ZnCAPEBPP 分子群靠得近，若聚集體中的分子與分子間的距離愈小的話， $\pi$ - $\pi$  相互作用力就愈大，造成聚集體的猝滅速率加快；反之，則聚集體猝滅速率就減慢。因此對於 ZnCATPP 的聚集體之間的能量轉移速率較慢的原因為其分子結構上所造成立體阻礙。同理，因水平衰減過程亦是基於聚集體的緣故，所以 ZnCATPP 的水平衰減過程的時間係數應比 ZnCAPEBPP 的大，但其相對振幅強度的大小(0.04)比較大的原因為 ZnCATPP

的電子轉移速率慢，在  $S_1$  能態的去激化過程中聚集體猝滅過程易與電子轉移過程競爭，如此造成其振幅強度比較大。簡而言之，ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 在  $S_1$  能態的去激化過程中包含了介面電子轉移過程(0.72%)、H-聚集體猝滅過程(24%)和 J-聚集體猝滅過程(4%)

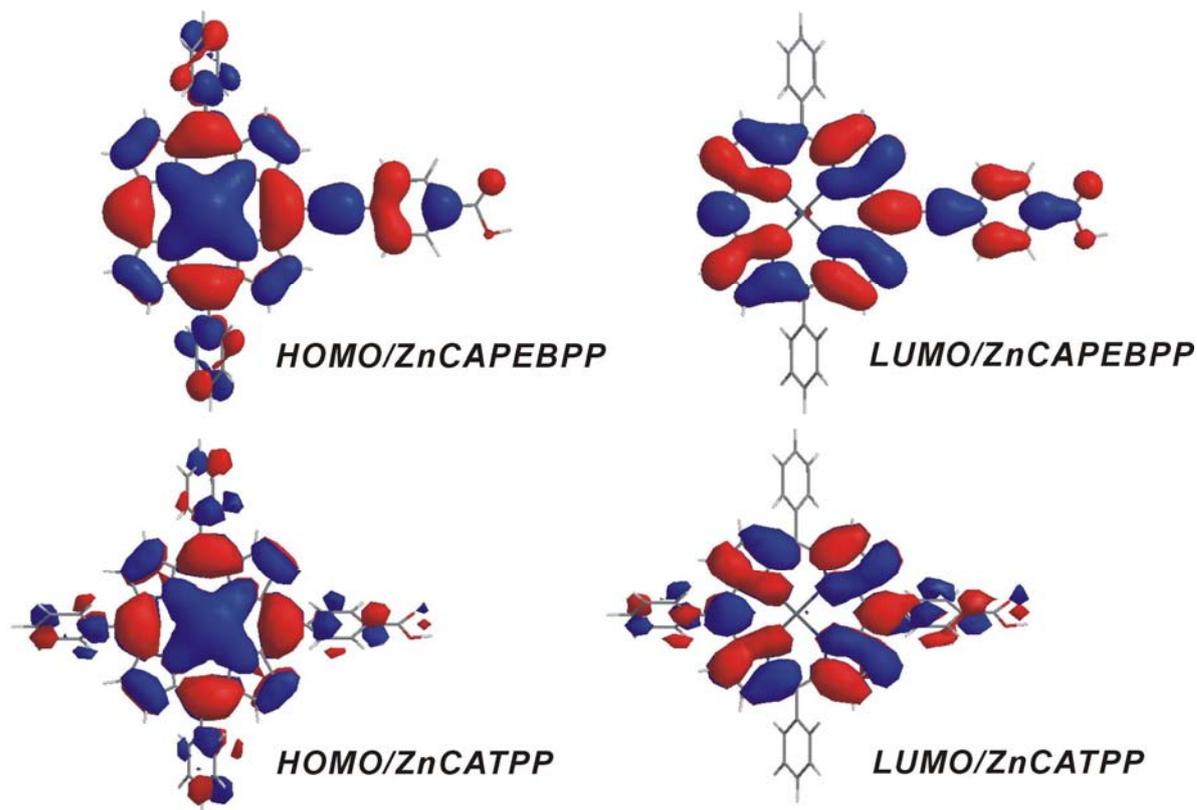


圖 4-21 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 的理論計算之分子軌域圖。利用 B3LYP/LANL2MB 來計算兩鋅離子紫質分子在基態中的最低能量結構，以此結構來顯示紫質分子在基態與激發態的分子軌域。左圖為 HOMO 的分子軌域圖，右圖為 LUMO 的分子軌域圖。

當我們將偵測波長定在  $Q(0,0)$  頻帶時，ZnCATPP/TiO<sub>2</sub> 的瞬態光譜如之前所觀測到的相似，因為  $Q(0,0)$  的螢光頻帶和吸收頻帶的光譜重疊面積變大，使得輻射放光過程的速率增快，因此 ZnCATPP 與 ZnCAPEBPP 的第二去激化過程的衰減時間係數均變得比較快，ZnCATPP 的 H-聚集體猝滅速率由  $2.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  變為  $2.9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。比較有趣的是兩者的介面電子轉移速率的變化，ZnCAPEBPP 的介面電子轉移速率由  $3.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  變為  $6.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ，而 ZnCATPP 的介面電子轉移速率由  $1.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  變為  $2.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。ZnCAPEBPP 的介面電子轉移速率增加了  $3.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ，但 ZnCATPP 的介面電子轉移速率卻只增加了  $1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。我們之前推測在  $Q(0,0)$  頻帶上所偵測的分子具有較高的內能，在此狀態下所觀測到的介電子轉移過程包括經由化學鍵與空間穿隧的兩種電子轉過程。因此若激發態的電子若具有較高的能量的話，則此兩種電子轉移過程均會被加速，尤其是經由空間中的電子轉移速率影響會比較大。對於經由空間中傳遞電子的過程，我們將其簡化成粒子在盒子裏 (particle-in-a-box) 的模型如圖 4-23 所示，但是電子並不是在

一個無限位能井中，而是在一個能障為  $U_0$  大小，而且其寬度為  $L$ 。 $E$  代表紫質分子激發態的電子能量，激發態的電子經由穿隧空間中的能障到二氧化鈦的導帶上，根據理論，電子的穿隧係數與其他因素的相對關係如公式 4-3 所示。

$$T = 16 \frac{E}{U_0} \left( 1 - \frac{E}{U_0} \right) \exp \left( - \frac{2\sqrt{2m_e(U_0 - E)}}{\hbar} L \right) \quad (4-3)$$

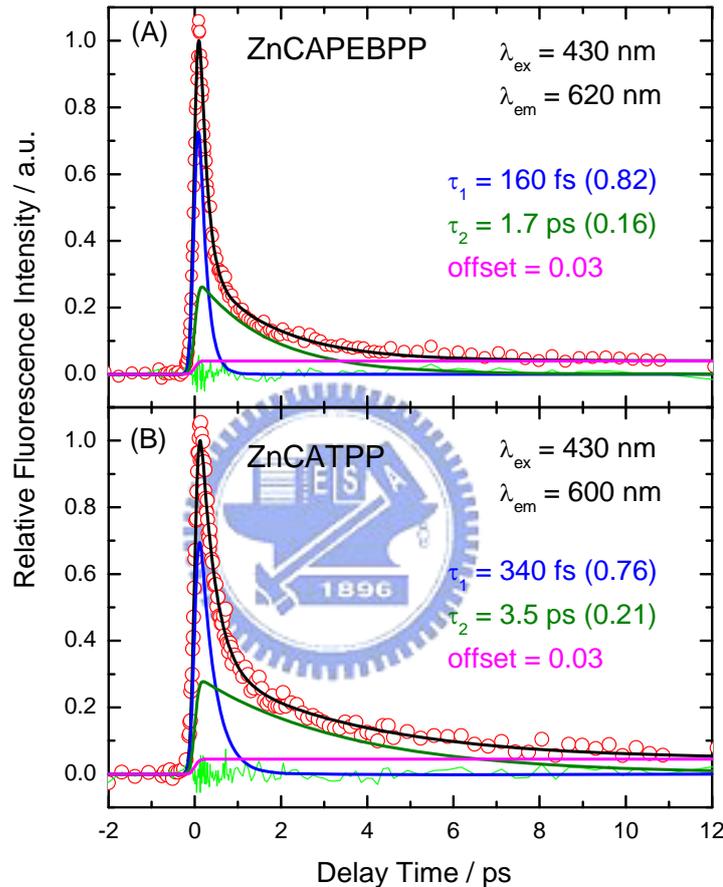


圖 4-22 ZnCAPEBPP (A)與 ZnCATPP (B)在 Q(0,0)頻帶的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，偵測波長各別為 620 與 600 nm。紅圓圈為原始數據，黑色實線為擬合曲線，藍色、墨綠色與洋紅色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。

我們把將其激發態電子套用在一維的粒子在盒子中的模型計算電子波函數在不同能障大小與其寬度的改變結果，其波函數圖與穿隧係數(tunneling coefficient, T)顯示在圖 4-23(A)、(B)和(C)中，比較(A)與(B)圖可發現當激發態電子的能量快要接近能障時，穿隧效應才明顯，圖(A)中的激發態電子的能量約為圖(B)中激發態電子的能量 2 倍，但是其穿隧係數相差了 44 倍。這說明了當激發能的電子所具的內能不足時，無法以空間穿隧的方式來傳遞電子，這也就是為什麼我們在 Q(0,1)態上的螢光瞬態光譜中顯示電子轉移速率較慢的原因，在 Q(0,0)態上所觀測的激發態分布是屬於高振動態的去激化過程。

此外，從圖(A)和圖(C)中，雖然兩者的激發態電子的能量相同，能障大小亦相同，但是能障的寬度如果變大的話，則其穿遂係數隨之變小。在圖(A)中的能障寬度為 1 nm，其穿遂係數為 0.024；圖(C)的能障寬度為 2 nm，此時的穿遂係數為 0.00029 與圖(A)的結果相差了 83 倍。這表示了紫質分子與二氧化鈦之間的距離(L)在空間中傳遞電子的過程中扮演了重要的角色，從中可瞭解 ZnCATPP 分子的立體障礙效應一方面使得其聚集體不易堆疊，另一方面使得 ZnCATPP 不易與 TiO<sub>2</sub> 靠近造成其分子與二氧化鈦之間的距離(L)無法縮小，但是 ZnCAPEBPP 的立體障礙比 ZnCATPP 小，因此 ZnCAPEBPP 與 TiO<sub>2</sub> 之間的距離可以靠得比較近，這也說明了我們在圖 4-22 所觀測到的結果。

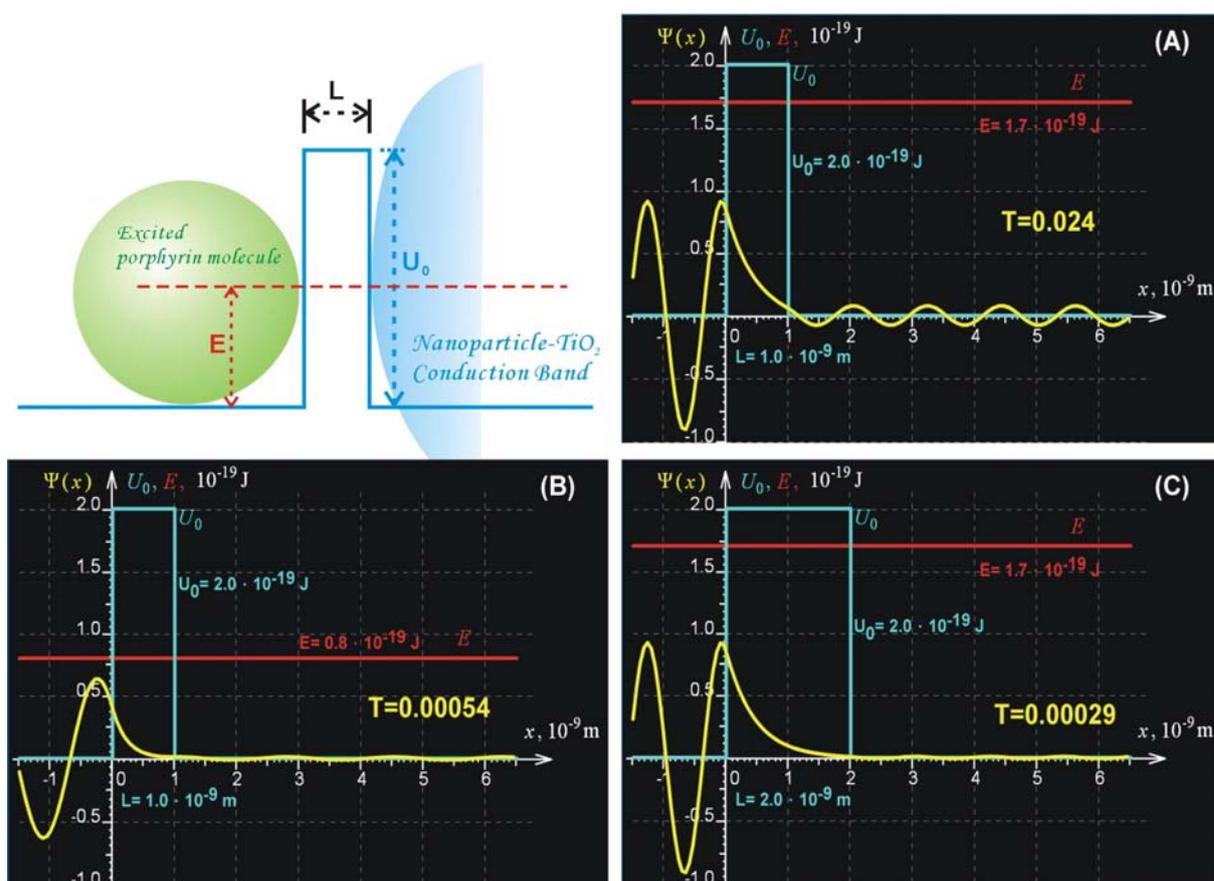


圖 4-23 紫質分子與二氧化鈦之間經由空間穿遂傳遞電子的相對位能示意圖。

圖 4-24 中為 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 敏化太陽能電池的 IPCE 值與 APCE 值。IPCE 值為在某波長的激發光下的光電轉換效率(%), IPCE 值如公式 4-4 所示。

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \times I_{sc} (A/cm^2)}{\lambda(nm) \times P(W/cm^2)} \times 100 \quad (4-4)$$

$I_{sc}$  為短路電流， $\lambda$  為入射光波長， $P$  為入射光的光功率大小。但是因為 IPCE 值與染料的吸收度、電子注入的效率與二氧化鈦表面的導帶電子注入到導電玻璃的效率等有關。

為了將染料分子的吸收度的因素除去，因此將 IPCE 值換算成 APCE 值，其公式如 4-5 所示，Abs 為某波長下染料分子的吸收度。

$$APCE(\%) = \frac{IPCE(\%)}{(1 - 10^{-Abs})} \quad (4-5)$$

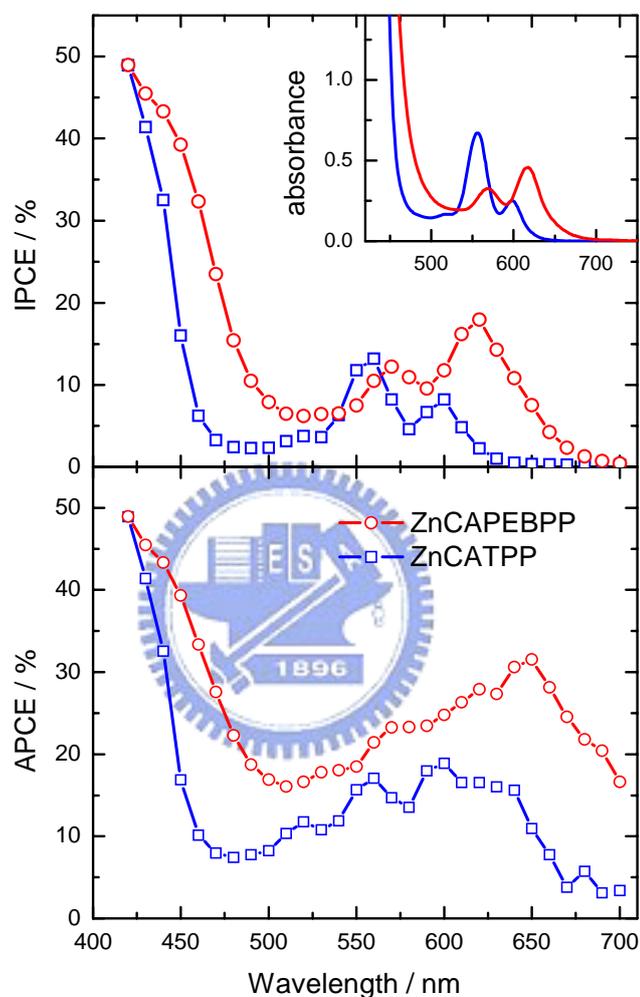


圖 4-24 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 敏化太陽能電池的 IPCE 與 APCE 圖。

將 ZnCAPEBPP 與 ZnCATPP 當光敏化物質，兩者均在 430 nm 附近的光電轉換效應最高，這是因為 430 nm 是激發至  $S_2$  能態，電子被激發至  $S_2$  能態上後可以在  $S_2$  能態發生界面電子轉移也可以緩解至  $S_1$  能態上再發生電子轉移過程，因此其光電轉換效率最高。比較這兩紫質的 IPCE 與 APCE 值可知，ZnCAPEBPP 整體的光電轉換效率是比 ZnCATPP 高，這與我們所觀測到的螢光瞬態光譜結果符合，ZnCAPEBPP 因苯乙炔基與紫質環共平面造成共振效果好，因此其電子轉移速率較快，而 ZnCATPP 的苯基與紫質環上的  $\pi$  電子共振差，其電子轉移速率慢，造成光電轉換效率低。

#### 4-5 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 在液相與固薄膜之動態學與 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 之介面電子轉移機制

把 ZnCAPEBPP 分子延長為 2-4 個苯乙炔基(phenylethyne, PE)，其目的在研究化學鍵的長短是否會影響介面電子轉移的速率。圖 4-24 為 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 分子吸附在二氧化鈦奈米晶相薄膜上的後的吸收光譜。我們先將其溶液配製成相同的濃度，再將空白的二氧化鈦奈米晶相薄膜放入溶液中並保持浸泡時間相同，由圖 4-25 中的 Q 頻帶的吸收值，我們可以推論這四種紫質分子在二氧化鈦的聚集狀態與其吸附量是相似的。

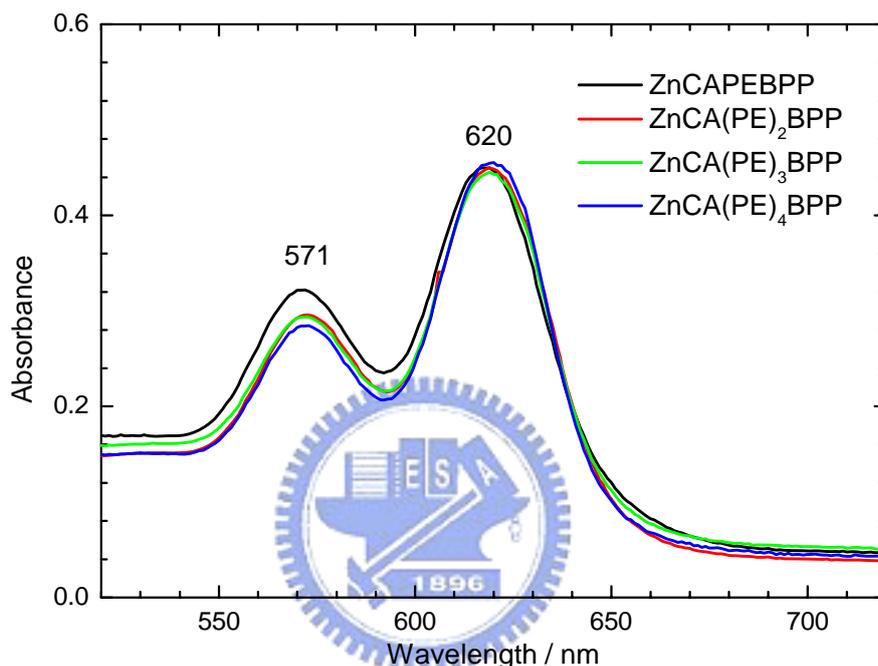


圖 4-25 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 的吸收光譜圖。

ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 在四氫吡喃中的 S<sub>2</sub> 態(左)與 Q(0,1)態(右)之螢光瞬態光譜如圖 4-26 所示，S<sub>2</sub> 態的光譜均以單指數函數來擬合，其結果顯示隨著苯乙炔基的增加，S<sub>2</sub> → S<sub>1</sub> 態的內轉換過程的速率也隨之變快。從吸收光譜中可知，ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 的 S<sub>2</sub> 態與 S<sub>1</sub> 態之間的能隙大小由 5.14×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (ZnCAPEBPP)、5.00×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (ZnCA(PE)<sub>2</sub>BPP)、5.00×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (ZnCA(PE)<sub>3</sub>BPP)至 4.95×10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (ZnCA(PE)<sub>4</sub>BPP)。S<sub>2</sub> 與 S<sub>1</sub> 之間的能隙變化並沒有隨著苯乙炔基的增加有明顯的改變。ZnCA(PE)<sub>1-3</sub>BPP 的內轉換過程速率顯示與苯乙炔基的數目有關，但是在 3 個以上時，ZnCA(PE)<sub>4</sub>BPP 的內轉換速率是與 ZnCA(PE)<sub>3</sub>BPP 的速率相同，這表示雖然苯乙炔基的數目只是稍微地改變 S<sub>2</sub> 和 S<sub>1</sub> 態之間的能隙，但是 3 個以下的苯乙炔基可能與紫質環有偶合效應，第四個苯乙炔基因距離太遠，無法與紫質環偶合，所以無法加速內轉換速率。

這四紫質分子在 Q(0,1)態中的螢光瞬態光譜如圖 4-26 右所示，亦如 ZnCAPEBPP 在四氫吡喃中的 S<sub>1</sub> 態的瞬態光譜(圖 4-5)一樣，以連續反應動力學模型(S<sub>2</sub>→S<sub>1</sub><sup>v</sup>→S<sub>1</sub><sup>b</sup>→

$T_1^v$ )來擬合，因為在  $Q(0,1)$  頻帶上偵測，螢光訊號來自於  $S_1^v$  能態與  $S_1^b$  能態，如之前所示，亦量測到上升過程的行為與  $S_2$  能態的衰減時間相符合。ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 在四氫呋喃中的振動緩解為 5-8 ps，其系間交叉過程約為 2 ns。

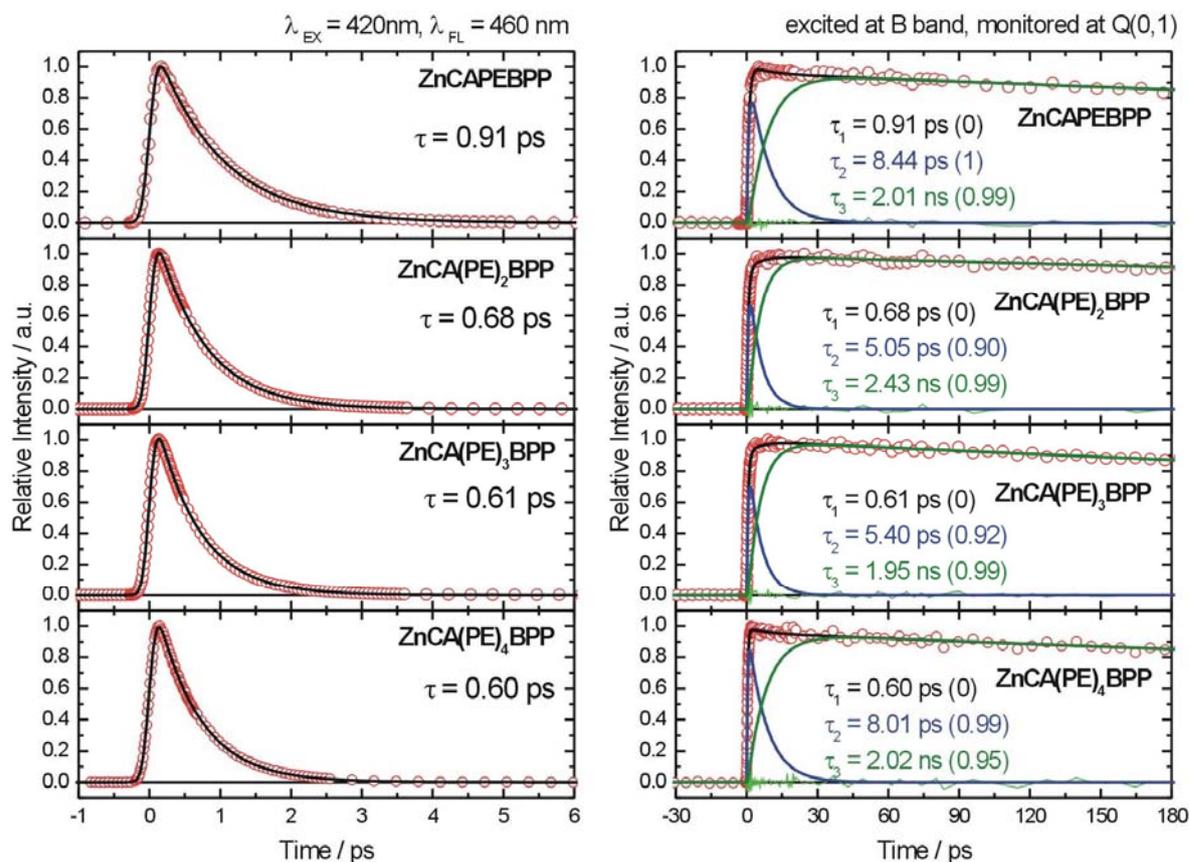


圖 4-26 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 在四氫呋喃溶液中的螢光瞬態光譜。左圖的偵測波長是均在 460 nm，激發波長為 420 nm；右圖的偵測波長為 680 nm，激發波長為 430 nm。紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。

ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 被 420 nm 的光激發之後，在  $S_2$  能態的去激化過程亦如 ZnCATPP 一樣，為超快衰減過程( $\tau < 100$  fs)，其瞬態光譜呈現針尖狀和一個非常微小的衰減訊號如圖 4-27。其結果顯示 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 與二氧化鈦之間的距離增長，其去激化過程因為包含了  $S_2$  態的介面電子轉移、 $S_2$  能態的聚集體猝滅與因聚集體效應而加速的內轉換過程，這三個去激化過程的總和生命期小於 100 fs。此外我們發現圖中的微小衰減訊號的大小與二氧化鈦奈米晶相薄膜上的紫質分子密度有關，當分子密度大時，其光譜就會像圖 4-10，只有針尖般的訊號。所以微小的衰減訊號應來自於未聚集的紫質分子所產生的，但由於其振幅的強度非常的小，表示幾乎 95% 以上的紫質分子都已形成聚集體。對於  $S_2$  態的介面電子轉移速率我們無法將其解析出來，因此我們無法將紫質分子與奈米二氧化鈦粒子間的距離和  $S_2$  能態上所發生的介面電子轉移兩者之關係顯示出來。

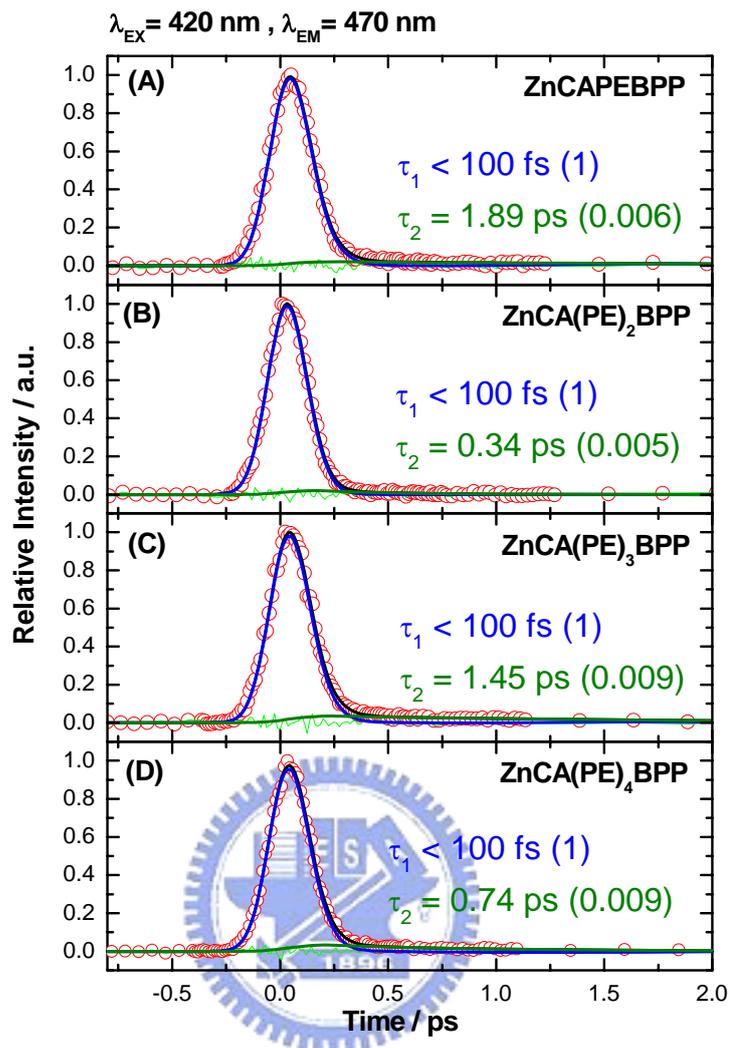


圖 4-27 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 470 nm，激發波長為 420 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、墨綠色曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。

因為 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 的 S<sub>2</sub> 能態去激化過程無法解析，所以我們在 S<sub>1</sub> 能態上來觀測其去激化過程，圖 4-28 中為 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 被 430 nm 光激發之後，在 680 nm 的位置(Q(0,1)頻帶)上所測量的螢光瞬態光譜。由於 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 分子的苯乙炔基均與紫質環共平面，所以推測這四種紫質分子在傳遞電子的過程中的能障(E<sub>barrier</sub>)應該是相等的，不同在電子給予體(激發態的紫質環)與電子接受體(二氧化鈦的導帶)之間的距離，對於 ZnCAPEBPP 與 TiO<sub>2</sub> 之間的距離為~1.16 nm，隨著苯乙炔基的數目增加而增長，因此 ZnCA(PE)<sub>4</sub>BPP 與 TiO<sub>2</sub> 之間的距離就增長為~3.15 nm。若在 S<sub>1</sub> 能態經化學鍵的介面電子轉移過程如公式 4-11 的話，電子轉移速率應與距離的長度呈單指數反比關係，則 ZnCAPEBPP 的電子轉移速率最快，而 ZnCA(PE)<sub>4</sub> 的電子轉移速率則最慢。有趣的是圖 4-27 的擬合結果顯示，第一去激化過程的生命期( $\tau_1$ )並無與苯乙炔基的數目有關聯，這表示 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 的 S<sub>1</sub> 能態之電子可能並不是局限在紫質環上的  $\pi$  軌域上，而是

紫質環上  $\pi$  軌域與苯乙炔基的  $\pi$  軌域共振造成  $\pi$  電子的非定域化，真正的瓶頸過程為激發態的電子由羧基傳至奈米二氧化鈦粒子上的導帶過程，換句話說， $S_1$  激發態的電子由紫質環傳遞至奈米二氧化鈦粒子上的導帶過程可視為兩步驟的過程，先由紫質環上的電子分布到羧基上，此過程為超快過程 ( $\tau < 100$  fs)，然後電子才由羧基轉移至二氧化鈦的導帶上。另一可能的原因為紫質分子在 680 nm 的螢光訊號主要來自於紫質環的貢獻，若激發態的電子由紫質環傳到苯乙炔基時，我們就無法偵測到其螢光訊號，如此亦會造成其瞬態光譜中的第一去激化過程與苯乙炔基的數目無關。

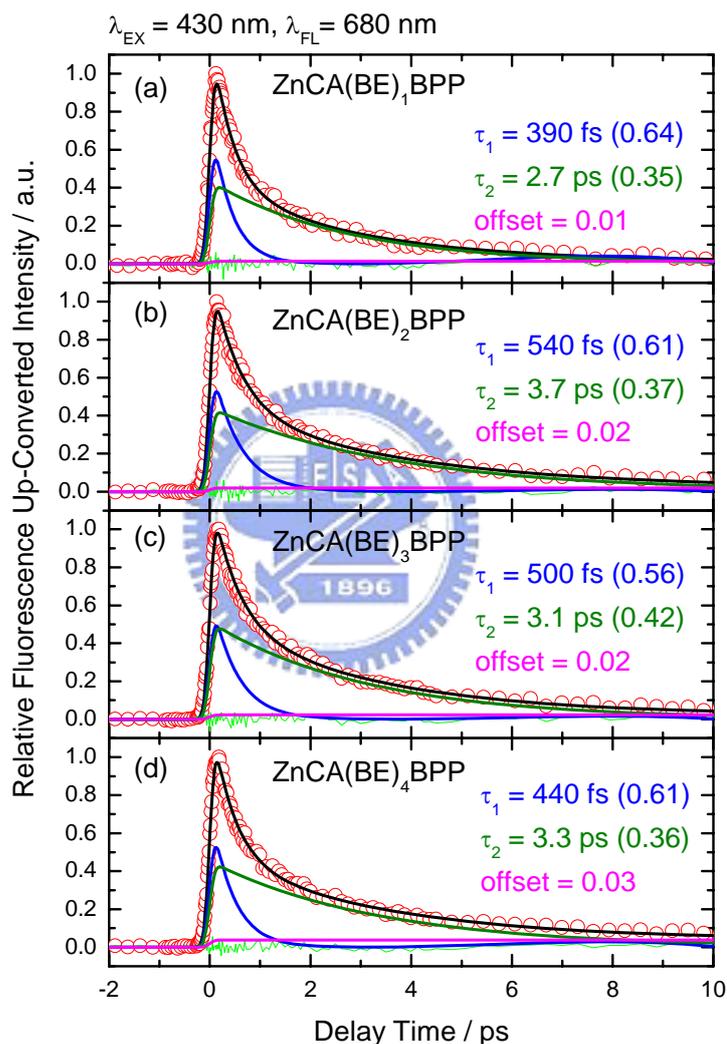


圖 4-28 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPPP 敏化奈米二氧化鈦半電極的螢光瞬態光譜。其偵測波長是均在 680 nm，激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，為黑色實線為擬合結果，藍色、綠色與粉紅曲線為去迴旋積分後個別去激化過程。

ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP/TiO<sub>2</sub> 的 H-聚集體所造成的分子間的能量轉移如前所述，因為 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 的分子結構大致上是相似的，因此其立體障礙的效果也相似。所以其第二去激化過程的生命期也與苯乙炔基的數目無關，約為 2.7-3.7 ps。

#### 4-6 第四章的參考資料 (References for Chapter 4)

1. O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353, 737.
2. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (14), 6382.
3. Gratzel, M., *Nature* **2001**, 414, (6861), 338.
4. Gratzel, M., *Nature* **2003**, 421, (6923), 586.
5. Hoyer, P.; Weller, H., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14096.
6. Rensmo, H.; Keis, K.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2598.
7. Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4900.
8. Chappel, S.; Zaban, A., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, 71, 141.
9. Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3825.
10. Lenzmann, F.; Kruger, J.; Burnside, S.; Brooks, K.; Gratzel, M.; Gral, D.; Ruhle, S.; Cahen, D., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6347.
11. Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Gratzel, M., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (3), 876.
12. Gratzel, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2003**, 4, (2), 145.
13. Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347.
14. Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.; Woehrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, 3, (3), 230.
15. Shen, Y. C.; Deng, H.; Fang, J.; Lu, Z., *Colloids and Surfaces A* **2000**, 175, 135.
16. Wang, X.; Yu, J. C., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1414.
17. He, J. J.; Benko, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Akermark, B.; Sun, L. C.; Hagfeldt, A.; Sundstrom, V., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (17), 4922-4932.

18. Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 20056.
19. Asbury, J. B.; Ellingson, R. J.; Ghosh, H. N.; Ferrere, S.; Nozik, A. J.; Lian, T., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3110.
20. Asbury, J. B.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H. N.; Hirendra, N. G.; Lian, T., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4545.
21. Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14414.
22. Ai, X.; Guo, J.; A., A. N.; Lian, T., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12795.
23. Benkő, G.; Kallioninen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 489.
24. Kallioninen, J.; Benkő, G.; Sundström, V.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4396.
25. Pan, J.; Benkő, G.; Xu, Y.; Poscher, T.; Sun, L.; Sundström, V.; Polívka, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13949.
26. Benkő, G.; Myllyperkiö, P.; Pan, J.; Yartsev, A. P.; Sundström, V., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1118.
27. Benkő, G.; Kallioninen, J.; Myllyperkiö, P.; Trif, F.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2862.
28. Kallioninen, J.; Benkő, G.; Myllyperkiö, P.; Khriachtchev, L.; Skårman, B.; Wallenberg, R.; Tuomikoski, M.; Korppi-Tommola, J.; Sundström, V.; Yartsev, A. P., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 6365.
29. Pan, J.; Xu, Y.; Sun, L.; Sundström, V.; Polívka, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3066.
30. Pan, J.; Xu, Y.; Benkő, G.; Feyziyev, Y.; Styring, S.; Sun, L.; Akermark, B.; Yartsev, A. P.; Sundström, V., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12904.
31. Kuciauskas, D.; Monat, J. E.; Villahermosa, R.; Gray, H. B.; Lewis, N. S.; McCusker, J. K., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9347.

32. Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9577.
33. Cherepy, N. J.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. Z., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9342.
34. Martini, I.; Hodak, J. H.; Hartland, G. V., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9508.
35. Hilgendorff, M.; Sundström, V., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10505.
36. Huber, R.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6494.
37. Pelet, S.; Grätzel, M.; Moser, J.-E., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3215.
38. Biju, V.; Micic, M.; Hu, D.; Lu, H. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9374.
39. Ramakrishna, G.; K., S. A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4775.
40. Xiang, J.; Rondonuwu, F. S.; Kakitani, Y.; Fujii, R.; Watanabe, Y.; Koyama, Y.; Nagae, H.; Yamano, Y.; Ito, M., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17066.
41. Wenger, B.; Grätzel, M.; Moser, J.-E., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12150.
42. Tachibana, Y.; Haque, S. A.; Mercer, I. P.; Durrant, J. T.; Klug, D. R., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1198.
43. Milgrom, L. R., *The Color of Life*. Oxford university: New York, 1997; p 85.
44. Nappa, M.; Valentine, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, (100), 5075.
45. Gurzadyan, G. G.; Tran-Thi, T.-H.; Gustavsson, T., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 385.
46. Mataga, N.; Shibata, Y.; Chosrowjan, H.; Yoshida, N.; Osuka, A., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4001.
47. Yu, H.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9845.
48. Liu, D.; Kamat, P. V., *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 965.
49. Martini, I.; Hartland, G. V.; Kamat, P. V., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4826.

## 第五章 結論

### 5-1 ZnBPP 在苯溶液中的緩解動力學

當 ZnBPP 分子在苯液中被激發至  $S_2$  能態上，因為 400 nm 的光的能量大於 B(0,0) 躍遷的能量，因此基態的電子是被激發至  $S_2$  能態上的某高振動能階( $S_2^v$ )，而不是  $S_2$  能態上的最低振動能階。然後在  $S_2^v$  能態上進行兩種途徑，這兩種緩解途徑各別是高能量緩解途徑(hot-relaxation channel)與正常緩解途徑(normal-relaxation channel)。若是由  $S_2^v$  能態直接經內轉換(I.C.)過程至  $S_1^h$  能態屬於高能量緩解途徑；反之若是由  $S_2^v$  能態經一超快過程的振動弛緩至  $S_2$  能態上的最低振動能階附近後，再經內轉換緩解至  $S_1^v$  態，則屬於正常緩解途徑。然後  $S_1^h \rightarrow S_1^v$  與  $S_1^v \rightarrow S_1^b$  均為振動弛緩(V.R.)過程，兩則的差別為  $S_1^h \rightarrow S_1^v$  的時間常數約為~6 ps，但  $S_1^v \rightarrow S_1^b$  的時間常數則比較慢為~12 ps。最後才各從  $S_1^v$  態與  $S_1^b$  態發生系間交叉(I.S.C)過程到  $T_1^v$  或  $T_1^b$  態上。

### 5-2 雙苯基鋅離子紫質分子的分子內重原子效應

對於雙苯基鋅離子紫質分子而言，分子內重原子效應影響到三個緩解過程。首先是  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程，溴取代基降低了  $S_2$  與  $S_1$  之能隙，但因 IC 緩解的過程有一部分來自 C-Br 鍵的振動緩解，所以當溴取代基只有一個時，主要影響 IC 速率的是能隙大小，但是溴取代基兩個時，影響 IC 速率的因素變成兩個，一為能隙，另一為 C-Br 鍵的振動。接著影響的是振動弛緩過程，因為 C-Br 鍵的振動頻率很小無法，造成 ZnBPPBr 的振動弛緩變慢。最後是系間交叉過程，對於 ZnBPPBr<sub>2</sub> 因為有二個溴原子，造成系間交叉過程加速至~17 ps，使得其振動弛緩過程無法與系間交叉過程競爭。

### 5-3 雙苯基原紫質分子的分子內重原子效應

對於 H<sub>2</sub>BPPBr 被 417 nm 的光激發至  $S_2$  能態， $S_2$  能態以超快的內轉換過程至  $Q_y$  能態，而且  $Q_y \rightarrow Q_x$  的內轉換過程亦是超快過程。此時的  $Q_x$  能態是屬於高振動能態的，先經分子內振動能量重新分配( $\tau_{IVR} = \sim 1.2$  ps)，再來與溶劑分子以彈性碰撞的方式將振動態重新分布( $\tau_{VR1} = \sim 17$  ps)，接著與溶劑發生能量交換的振動弛緩過程( $\tau_{VR2} = \sim 71-79$  ps)。然後才在最低振動能階附近以系間交叉過程( $\tau_{ISC} = \sim 900$  ps)緩解到  $T_1$  能態。

但是對於 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 而言，因雙 C-Br 的效應把其分子與溶劑發生能量交換的振動弛緩過程速率太慢，又因雙溴原子所造成的重原子效應，使得系間交叉的速率加速至快過振動弛緩過程，所以 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 並無發生與溶劑發生能量交換的振動弛緩過程，取代得是高振動態上的系間交叉過程。

#### 5-4 ZnPP 在脫輔基肌紅蛋白中的緩解動態過程

從 ZnPP-Mb 的旋光光譜與時間解析非等向性光譜均顯示 ZnPP 與 apoMb 結成合一錯合物，ZnPP 在 THF 中的旋轉相關時間約為 0.18 ns，但是 ZnPP-Mb 的旋轉相關時間增長為~11 ns。ZnPP-Mb 的螢光瞬態光譜顯示有兩組去激化過程，一個來自 ZnPP-Mb 中的 ZnPP 將其振動能量經由組氨酸傳遞至脫輔基肌紅蛋白的能量轉移過程，其衰減時間係數約為 670-980 fs；另一個去激化過程來自於未變性的 ZnPP-Mb 在溶液中 ZnPP 單分子的緩解過程，此過程包含了振動弛緩與系間交叉過程，但因水分子在蛋白質不易與 ZnPP 碰撞使其振動弛緩時間變慢。

#### 5-5 ZnCAPEBPP 在固相薄膜上的去激化過程

ZnCAPEBPP 與壓克利(PMMA)混合之後的固相薄膜中顯示其在  $S_2$  與  $S_1$  能態的去激化過程相似，但是 ZnCAPEBPP 在玻璃上的  $S_2$  能態的去激化過程為超快過程，表示  $S_2 \rightarrow S_1$  的內轉換過程的生命期由~1ps 加速為小於 100 fs。另外在  $S_1$  能態的去激化過程變成兩種聚集態的分子間能量轉移，生命期為~2 ps 的屬於 H-聚集體猝滅；生命期為~23 ps 的則屬於 J-聚集體。由這兩個去激化過程的比例可知，ZnCAPEBPP 塗布在玻璃上的聚集體型態主要為 J-聚集體。

#### 5-6 ZnCATPP 在固相薄膜上的去激化過程

ZnCATPP 的分子立體阻礙造成聚集體堆疊不易，使得其聚集體的猝滅速率變慢。另外由於苯基與紫質環非共平面，使得  $\pi$  電子局限在紫質環上不易傳遞電子至二氧化鈦的導帶，所以造成 ZnCATPP 的介面電子轉移的速率變慢。由 IPCE 與 APCE 值的結果， $S_1$  能態的光電轉換效率顯示出 ZnCATPP 比 ZnCAPEBPP 低。

#### 5-7 ZnCA(PE)<sub>1-4</sub>BPP 在二氧化鈦奈米晶相薄膜上的介面電子轉移過程

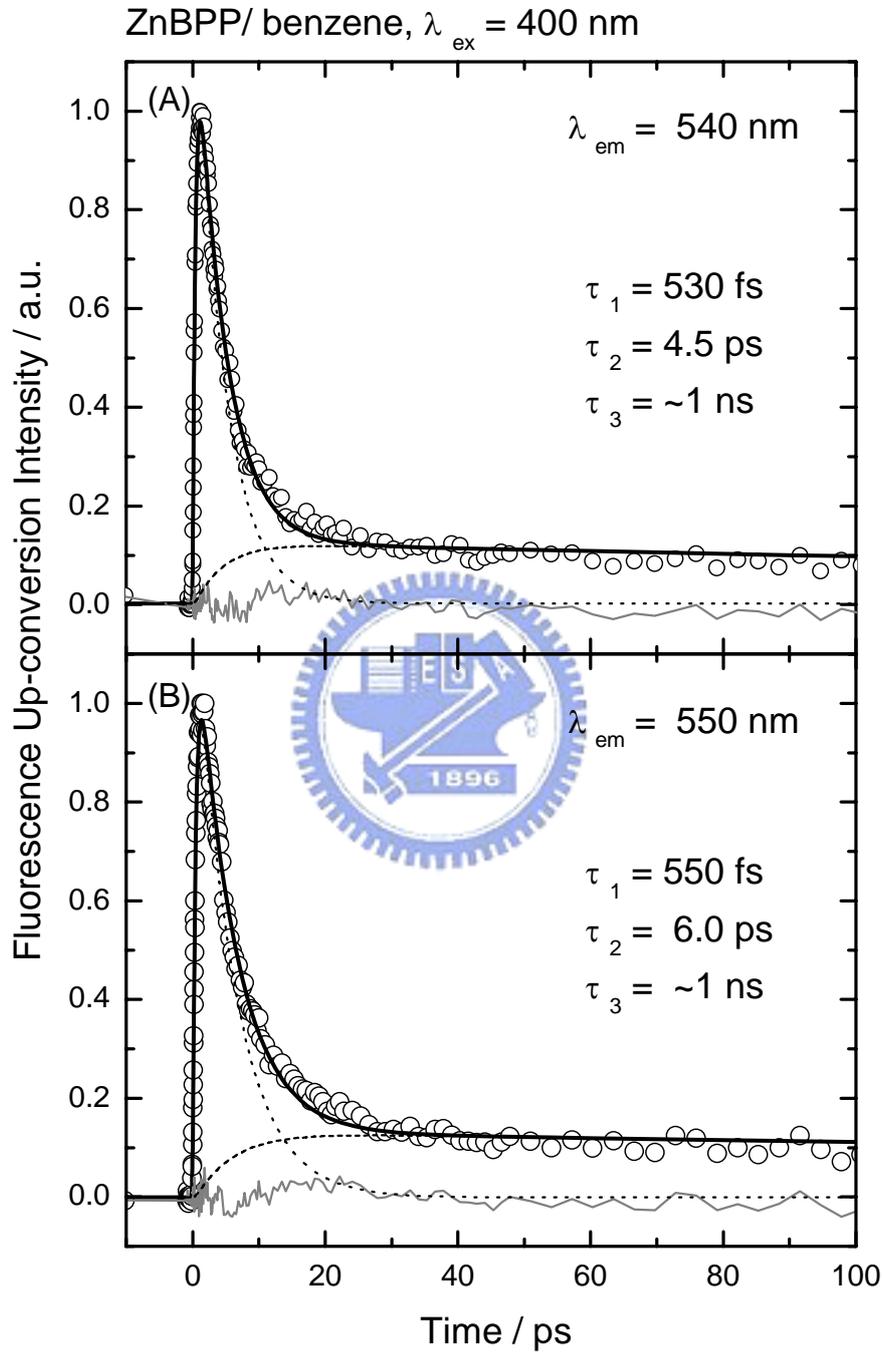
對於 ZnCAPEBPP/TiO<sub>2</sub> 的系統，主要的衰減過程還是介面的電子轉移過程占了 76-79%。其次才是聚集猝滅過程。當偵測螢光開在 Q(0,0) 能態的位置時，所觀測的分子能量是屬於高振動能態，又因為在 Q(0,0) 頻帶的位置其吸收光譜與螢光光譜的重疊面積比較大，因此聚集體之間的能量轉移在 Q(0,0) 頻帶上比在 Q(0,1) 頻帶上有效許多，造成我們在 Q(0,0) 所觀測到的  $\tau_2$  均小於在 Q(0,1) 態所觀測到的結果。此外，第二過程的衰減速率亦隨著薄膜上分子密度增大而大幅度地加快。此現象可能是因為在 Q(0,0) 態觀測到的第一衰減過程為高能態的介面電子轉移過程，此過程與聚集體的數量有關，也就是當 TiO<sub>2</sub> 上的聚集體密度變大時，有部分的聚集體會非常地靠近 TiO<sub>2</sub> 的奈米粒子又因其聚集體上的激發態電子具有高內能，所以此時可以克服經由空間(through space)的電子轉移過程之能障，因此在 Q(0,0) 態上所觀測到的介面電子轉移過程是有兩種，一種是經

由化學鍵，另一種為經由空間的電子轉移。

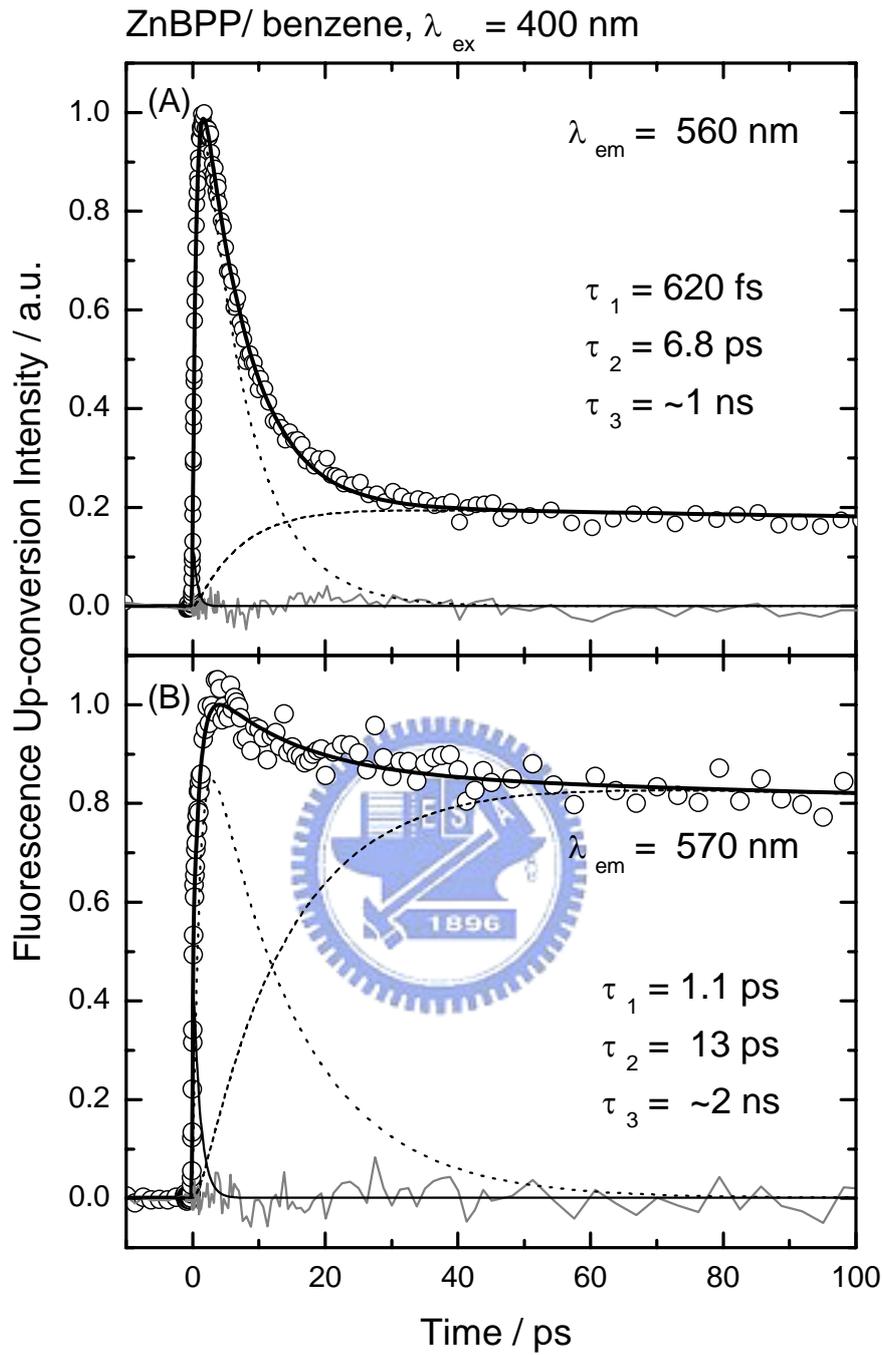
另外，由  $\text{ZnCA(PE)}_{1.4}\text{BPP/TiO}_2$  的螢光瞬態光譜的結果得知， $S_1$  激發態的電子由紫質環傳遞至奈米二氧化鈦粒子上的導帶過程可視為兩步驟的過程，先由紫質環上的電子分布到羧基上，此過程為超快過程( $\tau < 100$  fs)，然後電子才由羧基轉移至二氧化鈦的導帶上。我們在光譜中所看見的介面電子轉移則是激發電子由羧基轉移至二氧化鈦的導帶上的過程，所以測量的結果顯示與苯乙炔基的數目無關。但對於  $\text{ZnCATPP}$ ，因為紫質環上的電子分布到羧基上的過程中有一能障(因為苯基未與紫質環共平面，造成  $\pi$  軌域共振差)，所以推測其激發態電子由紫質環傳遞至羧基上的速率會變慢，造成測量到的介面電子轉移速率為  $1.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ( $\tau = 610$  fs)。



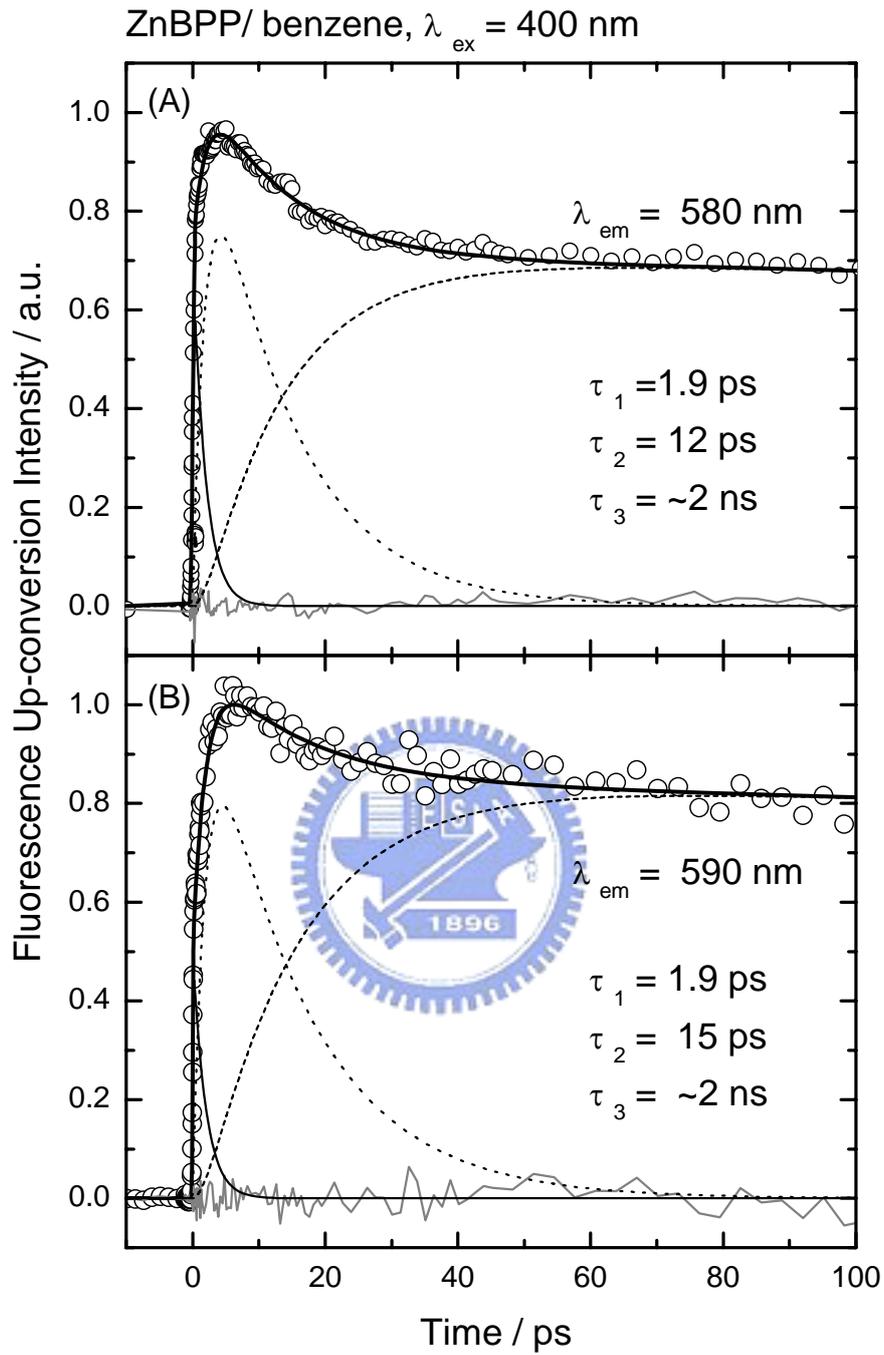
附錄



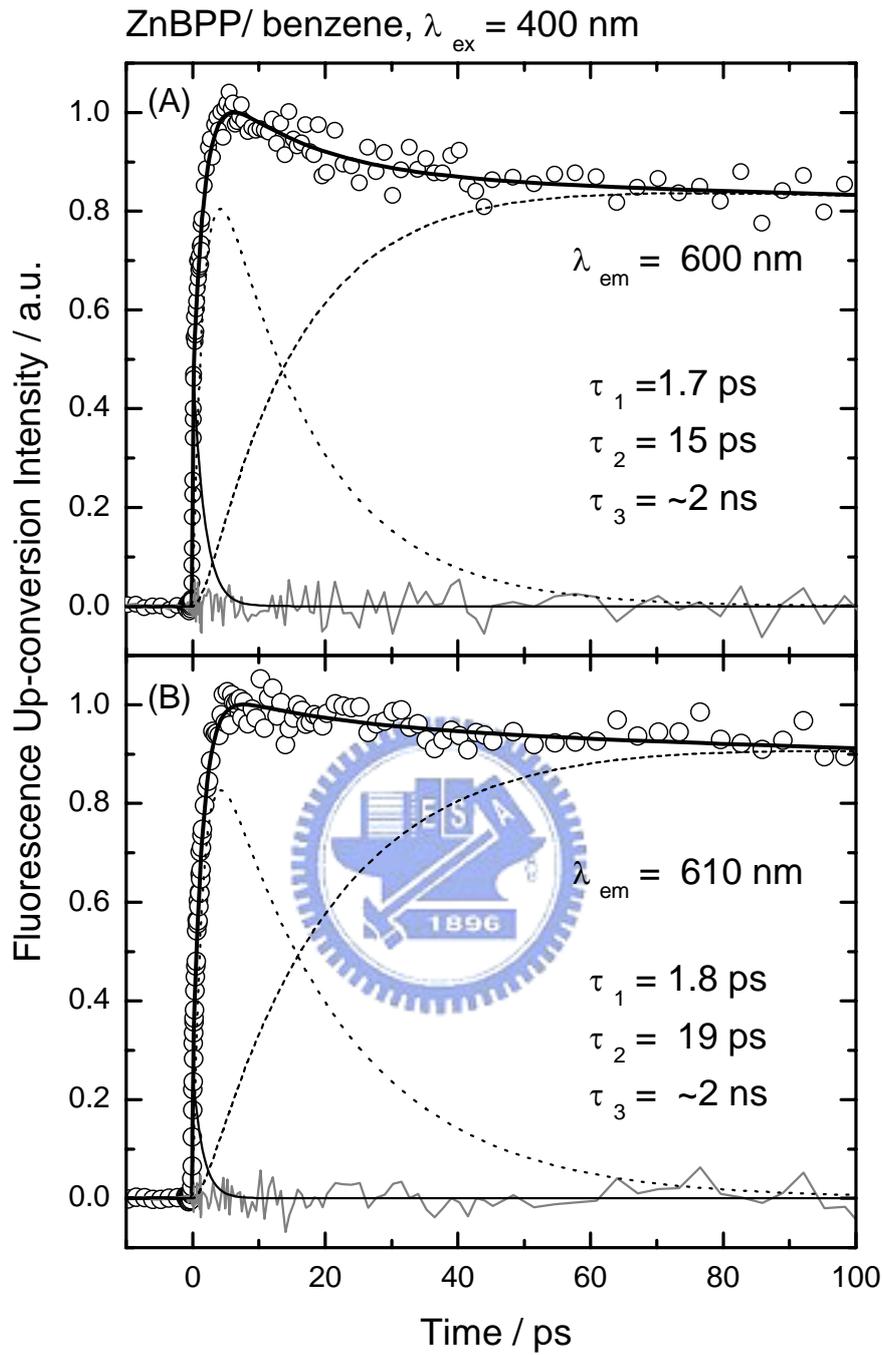
附錄 圖 1 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 540 nm 與 (B) 550 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



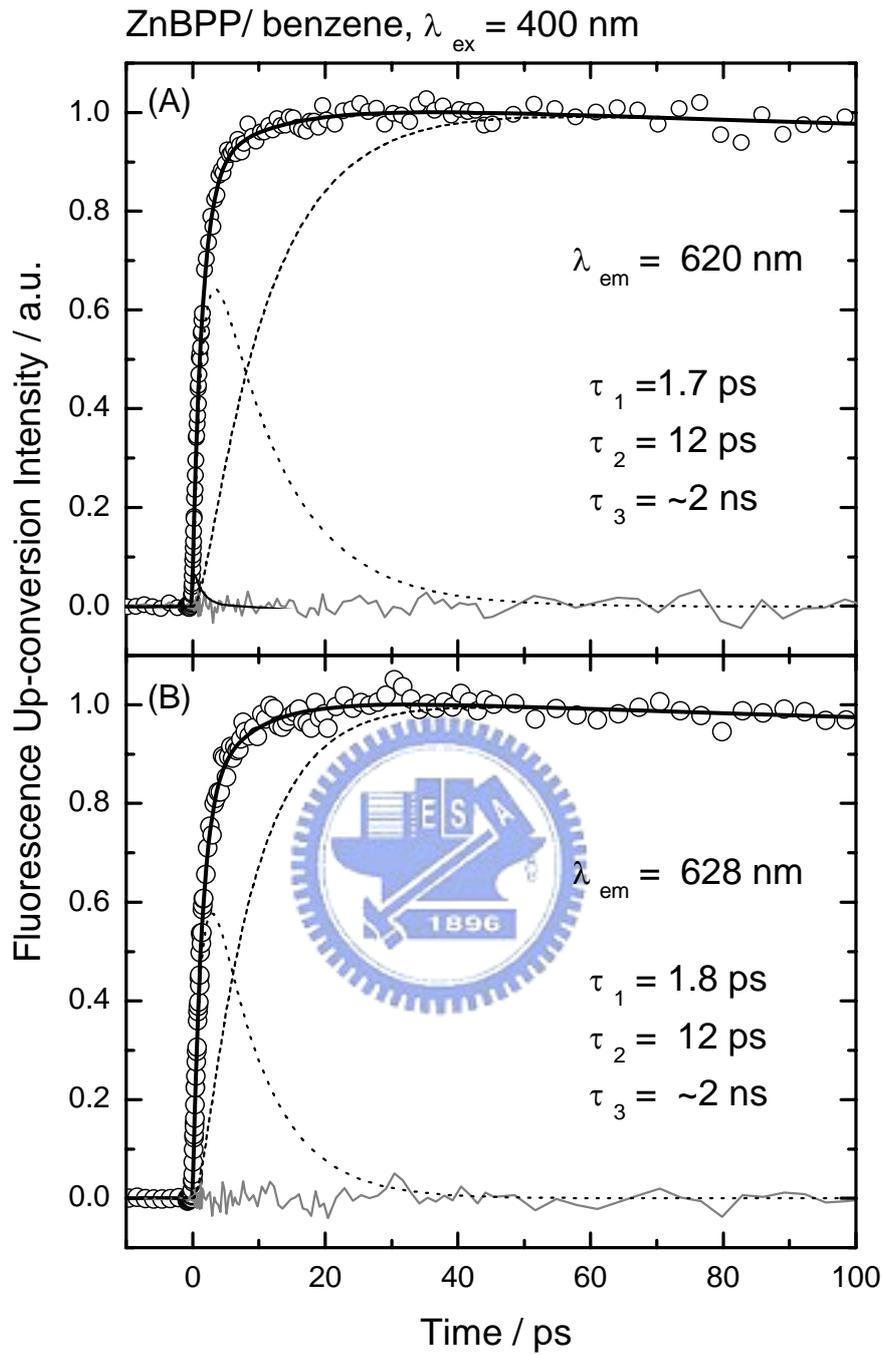
附錄 圖 2 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 560 nm 與 (B) 570 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



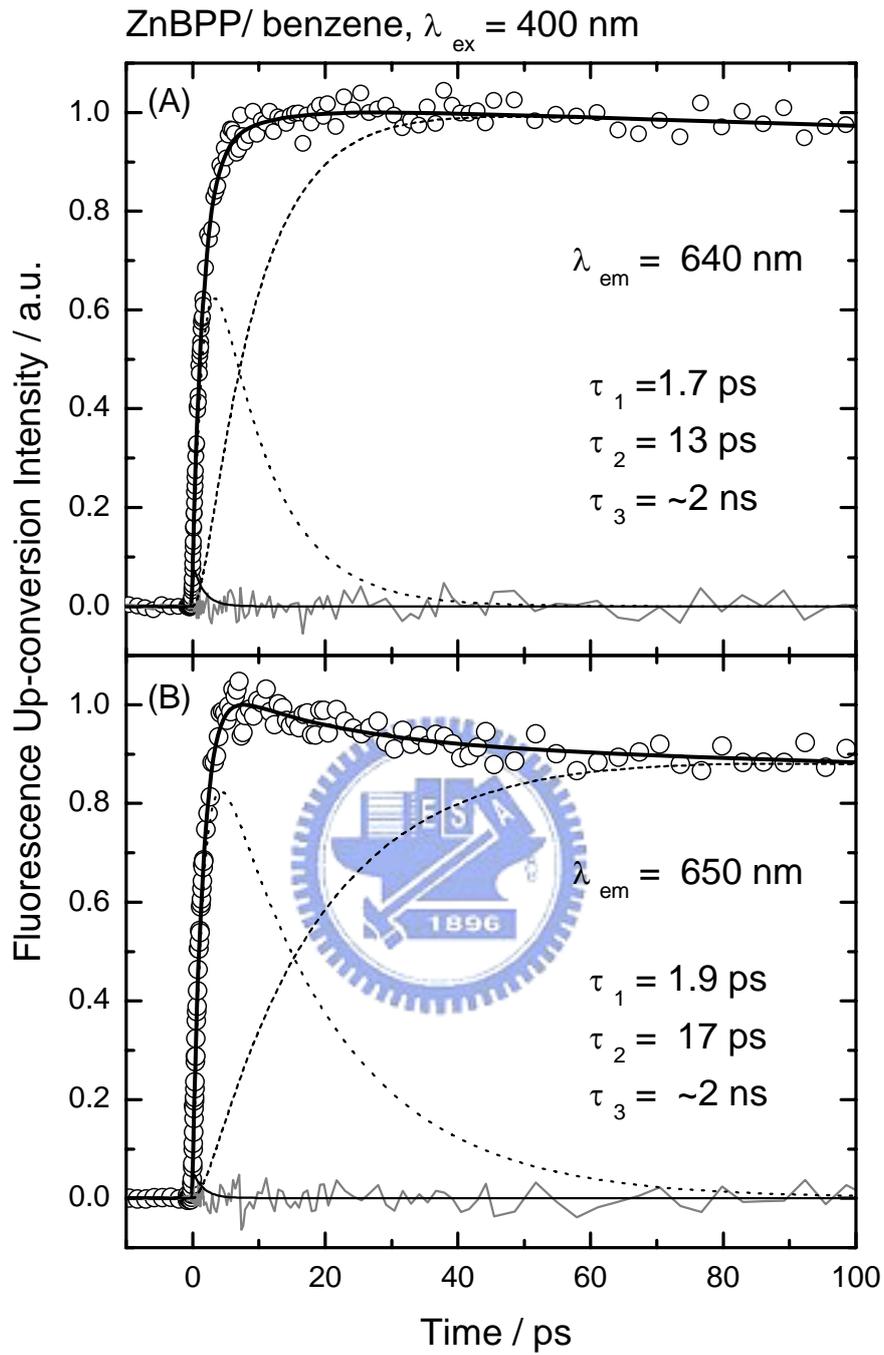
附錄 圖 3 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 580 nm 與 (B) 590 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



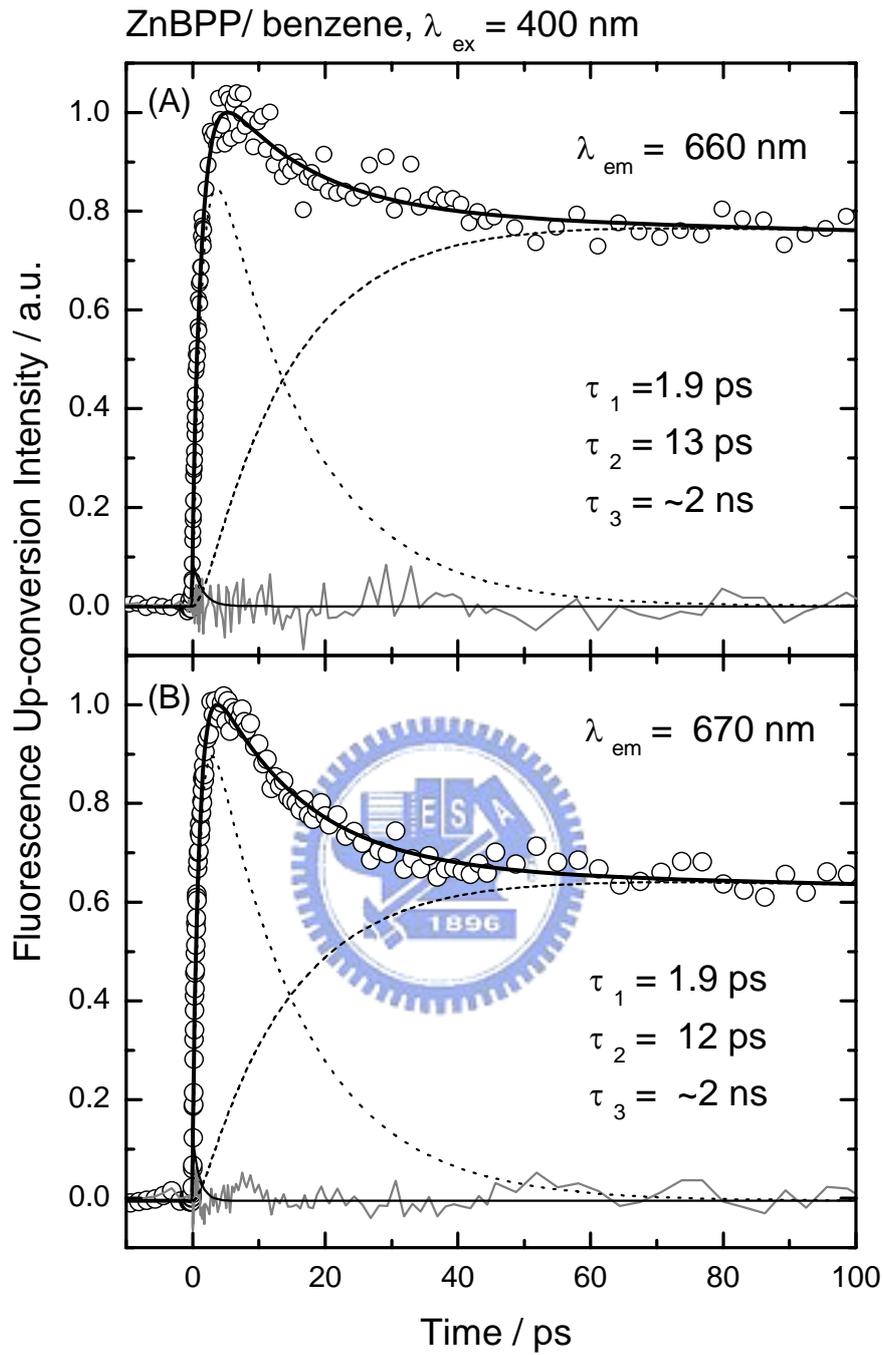
附錄 圖 4 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 600 nm 與 (B) 610 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



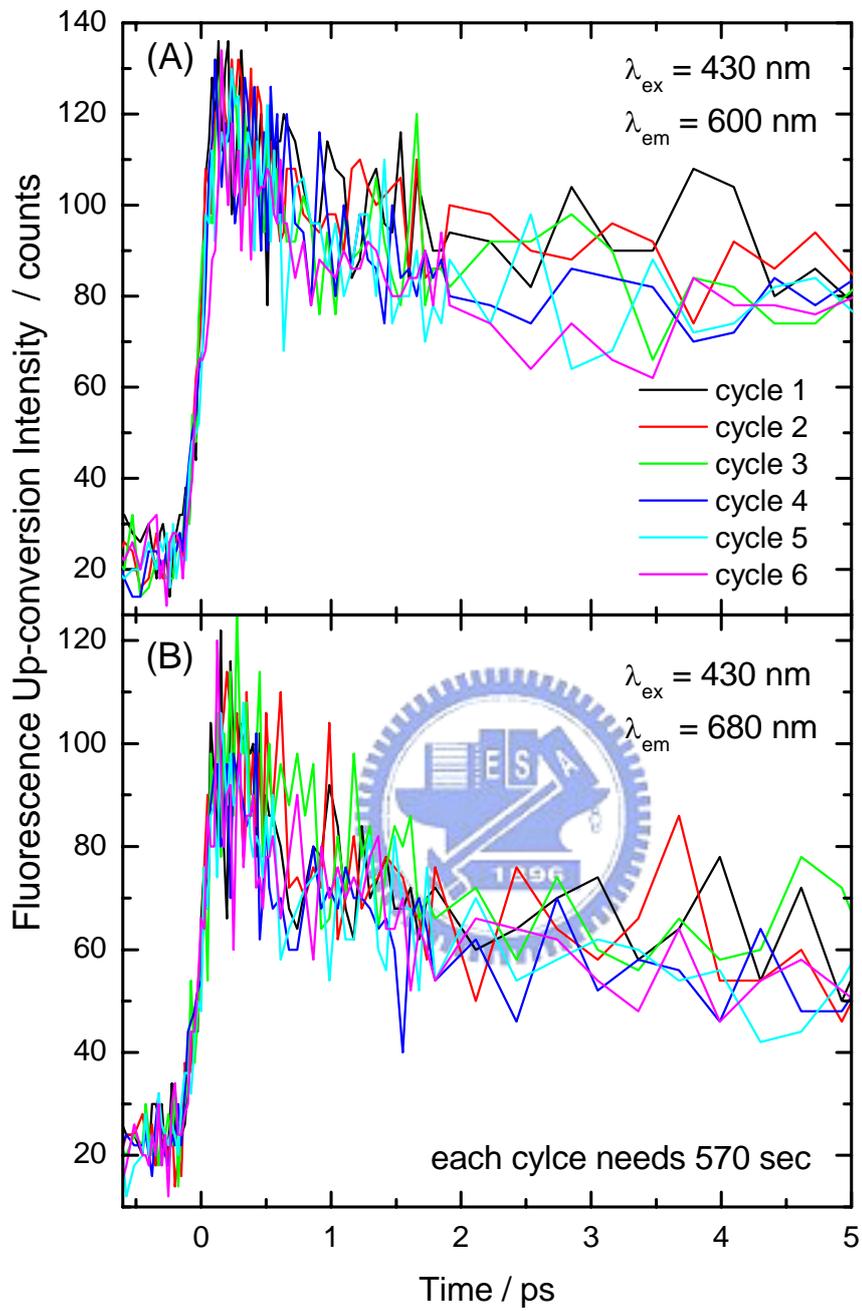
附錄 圖 5 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 620 nm 與 (B) 628 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



附錄 圖 6 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 640 nm 與 (B) 650 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



附錄 圖 7 ZnBPP/benzene 之飛秒螢光瞬態光譜。激發波長為 400 nm，偵測波長為 (A) 660 nm 與 (B) 670 nm。圓圈為原始資料，實線為以連續動力學模型擬合之結果，點線與虛線為去迴旋積分之後的擬合曲線。



附錄 圖 8 ZnPP-Mb 在緩衝溶液中之飛秒螢光瞬態光譜原始數據。激發波長為 430 nm，偵測波長為(A) 660 nm 與(B) 680 nm。