

國立交通大學

應用化學系

博士論文

偶氮苯在各種不同凝態環境下的
光致順反異構化動力學研究

Femtosecond Photoisomerization Dynamics of
Azobenzene in Various Environments

研究生：盧盈志

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十五年十月

偶氮苯在各種不同凝態環境下的光致順反異構化動力學研究

Femtosecond Photoisomerization Dynamics of Azobenzene in Various Environments

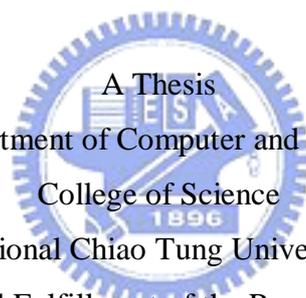
研究生：盧盈志

Student : Ying-Chih Lu

指導教授：刁維光 博士

Advisor : Dr. Eric 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 Computer and Information Science

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

偶氮苯在各種不同凝態環境下的光致順反異構化動力學研究

學生：盧盈志

指導教授：刁維光博士

摘 要

在這篇論文裡，我們介紹利用飛秒螢光上轉移方法研究偶氮苯在激發態的光致順反異構化動力行為。研究主題包括：(i)偶氮苯在不同有機溶劑中的 $S_1(n,\pi^*)$ 激發態螢光動力學行為；(ii)偶氮苯在低和高的黏性溶劑裡的螢光非等向性動力學；(iii)經由修改化學結構和 (iv)透過偶氮苯被嵌入到環糊精的環境限制，觀察旋轉禁制衍生物(或錯合物)的光致順反異構化動力行為。比較相關的實驗結果和理論，我們做出以下的結論：偶氮苯在低黏滯性環境中， $S_1(n,\pi^*)$ 和 $S_2(\pi,\pi^*)$ 激發態的光致順反異構化是由旋轉機制所主導。其激發態的緩解可以被描述成雙指數衰減的過程，兩個時間常數約150~350 fs 和 2~4ps，其值會隨著偵測螢光波長位置增加而增加。我們也發現當旋轉的路徑在高黏滯性環境中，或化學結構的修飾下限制住時，其他路徑(例如雙反轉機制)將會開啟而有效地達成 $S_1 \rightarrow S_0$ 內轉換的能量緩解過程。

Femtosecond Photoisomerization Dynamics of Azobenzene in Various Environments

Student: Ying-Chih Lu

Advisor: Dr. Eric Wei-Guang Diau

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we study the photoisomerization dynamics of azobenzene in the excited state using femtosecond fluorescence up-conversion method.

The main topics include, (i) the dynamic behavior of $S_1(n,\pi^*)$ excited state of azobenzene in different organic solvents; (ii) the fluorescence anisotropy of azobenzene measured in the low and high viscosity solvents; and the relaxation of excited azobenzene derivatives with the rotation pathway restrained (iii) by modified chemical structure and (iv) by confined environment which azobenzene is embedded into cyclodextrins. By comparing with previous ultrafast experiment results and theoretical calculations, we made the following conclusions: the photoisomerization for both of $S_1(n,\pi^*)$ or $S_2(\pi,\pi^*)$ excitation of azobenzene can take place via rotation mechanism in low viscosity solvent. The fluorescence temporal profiles can be described as bi-exponential decay in subpico- and pico-second time scale. We also found the concerted inversion mechanism can occur when rotational pathway is blocked by high viscosity solvent, or by restricted chemical structure, or by environment confined.

誌 謝

首先感謝指導教授刁維光博士，感謝他在這五年的指導與教誨，使我在各方面獲益良多，在此深表謝意。

感謝論文口試委員吳東昆老師、鄭博元老師、洪政雄老師、胡景瀚老師以及葉鎮宇老師對本論文給予寶貴的意見。

感謝鍾文聖老師以及他的博士班學生朱見和同學在 NMR 測定與圖譜上的指導與幫助，使我在最後一年半的實驗能夠順利完成。

感謝這些年來陪我一起走過來的實驗室同仁：陳建仲博士、駱立揚、張智煒、王載德、呂學沛、陳思成、江佳珍、程士勳、黃建源、鍾思敏、陳鈺菁、李睿勻、黃清輝、李嘉益。還有研究助理：呂政儀、高雅婷、江佩珍、周重光。同時，也感謝許多大學部的學弟學妹們。他們都曾經陪我渡過這不算短的時光。

感謝陳月枝老師實驗室的同學林亞玄博士，他曾經給我很多實驗上與生活上幫助。

感謝曾經一起開會的清交實驗室老師與同學。另外也感謝化學系全體老師和教職員所給予的幫助。

時光荏苒，短短的幾行字無法一一表達在研究生生涯中對所有人的感謝。

最後，僅以此論文現給我的家人親友，感謝他們在各方面所給予的支持，使我可以順利的完成博士學位。

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
第 1 章 簡介	1
1.1 光致變色現象簡介	1
1.2 光化學轉變	4
1.2.1 質子轉移型互變異構物	4
1.2.2 光環化-鍵斷裂生成反應	6
1.2.2.1 spiropyrans	7
1.2.2.2 Fulgides	8
1.2.2.3 Diarylethenes	9
1.2.3 <i>Cis-trans</i> 光致順反異構化	11
1.2.3.1 二苯乙烯	11
1.2.3.2 偶氮苯類光致變色系統	14
1.3 飛秒化學	16
1.3.1 超短脈衝雷射的發展	16
1.3.2 超快化學反應研究	16
1.3.3 化學反應的控制	20
1.4 偶氮苯簡介	22
1.4.1 偶氮苯的吸收光譜	22
1.4.2 偶氮苯的螢光及順反異構化量子產率	23
1.4.3 偶氮苯的異構化機制	28
1.5 結論	36
第 2 章 實驗原理與裝置	37
2.1 螢光光譜簡介	37
2.1.1 Jablonski Diagram 與去激發過程	38
2.1.2 螢光光譜與 Stoke's 位移	40

2.1.3 放光與非放光的躍遷速率.....	41
2.1.4 螢光非等向性(Fluorescence Anisotropy).....	43
2.2 飛秒雷射脈衝與飛秒光學閘門.....	46
2.2.1 摻鈦藍寶石雷射光譜.....	47
2.2.2 超短脈衝雷射振盪器.....	48
2.2.3 Auto-correlation.....	53
2.2.4 螢光上轉移技術.....	55
2.3 數據分析.....	58
第 3 章 反式偶氮苯在溶液中的飛秒螢光動力學研究 60	
3.1 樣品製備.....	61
3.2 反式偶氮苯的第一激發態 $S_1(n,\pi^*)$ 螢光光譜與濃度效應.....	61
3.3 反式偶氮苯在非極性溶液中的動力行為.....	63
3.4 動力學模型與分析.....	66
3.5 溶劑極性對動力學的影響.....	70
3.6 溶劑氫鍵對動力學的影響.....	71
3.7 溶劑黏性對動力學的影響.....	73
3.8 比較其他的研究結果.....	75
3.9 結論.....	76
第 4 章 反式偶氮苯在溶液中的飛秒螢光非等向性動力學研究	77
4.1 反式偶氮苯在非極性溶劑(正己烷)中的第一激發態 $S_1(n,\pi^*)$ 非等向性螢光光譜.....	77
4.2 偶氮苯在 S_1 激發態的螢光非等向性動力學模型與分析.....	81
4.3 結果與討論.....	87
4.3.1 偶氮苯在 S_1 動力學的緩解機制.....	87
4.3.2 強度借用(Intensity-Borrowing).....	90
4.3.3 起始驅動力在超快 S_1 動力學中的效應.....	93
4.4 結論.....	94
第 5 章 旋轉禁制偶氮苯衍生物的光致順反異構化動力學研究	95
5.1 簡介.....	95
5.2 樣品製備.....	97
5.3 結果與討論.....	97
5.3.1 UV-Vis 吸收光譜.....	97
5.3.2 2S-ABP.....	101
5.3.2.1 2S-AB 動力學模型.....	101

5.3.2.2 2S-ABP 時間解析螢光光譜分析	103
5.3.2.3 2S-ABP 的激發光譜	104
5.3.2.4 2S-ABP 的 S ₂ 動力行為	106
5.3.3 DMAB 與 4S-ABP	108
5.3.3.1 S ₂ 動力學	108
5.3.3.2 S ₁ 動力學	110
5.3.4 AB,DMAB,2S-ABP 以及 4S-ABP 的比較	111
5.4 結論	112
第 6 章 偶氮苯與環糊精主客化學之超快動力學研究	114
6.1 環糊精簡介	114
6.2 實驗方法	119
6.2.1 錯合物的製備	119
6.2.1.1 偶氮苯和 α -CD 錯合物的製備	119
6.2.1.2 偶氮苯和 β -CD 以及 γ -CD 錯合物的製備	120
6.2.1.3 流動式樣品液槽	120
6.3 結果與討論	122
6.3.1 Steady State UV-Vis 光譜	122
6.3.2 NMR 光譜	123
6.3.3 光致順反異構化量子產率測量	125
6.3.4 偶氮苯在環糊精中的結構	129
6.3.5 偶氮苯與錯合物的熱順反異構化	131
6.3.6 反式偶氮苯及其錯合物之時間解析螢光光譜	133
6.3.7 順式偶氮苯及其錯合物之時間解析螢光光譜	136
6.4 結論	139
第 7 章 結論	141
附錄 A 光致順反異構化機制	144
附錄 B 反式偶氮苯在不同有機溶劑中的時間解析螢光光譜	146
附錄 C 以 UV-VIS 吸收光譜測量偶氮苯光致順反異構化量子產率	165
附錄 D 偶氮苯與環糊精錯合物的時間解析螢光光譜	176

表目錄

表 1-1 不同形式的顏色改變現象與應用.....	2
表 1-2 常見的幾種光致變色化合物與異構物型態.....	4
表 1-3 SA 的晶格分類與變色特徵.....	6
表 1-4 分子中一些基本週期運動的時間尺度.....	17
表 1-5 偶氮苯在不同激發區域 $S_1(n, \pi^*)$ 和 $S_2(\pi, \pi^*)$ 的光致順反異構化量子產率。.....	24
表 1-6 偶氮苯在不同極性溶劑中的光致順反異構化量子產率.....	25
表 1-7 旋轉禁制偶氮苯化合物的光致順反異構化量子產率.....	27
表 2-1 Auto-correlation 脈衝形狀與其相關參數關係.....	54
表 3-1 反式偶氮苯在正己烷以波長 $\lambda_{ex}=440nm$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期與前置因子比重.....	64
表 3-2 反式偶氮苯在 Acetonitrile 與 DMSO 以波長 $\lambda_{ex}=440nm$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期.....	70
表 3-3 反式偶氮苯在甲醇、乙醇與第三丁醇以波長 $\lambda_{ex}=440nm$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期.....	72
表 3-4 反式偶氮苯在乙二醇 1,3-丙二醇 1,5-戊二醇與甘油中以波長 $\lambda_{ex}=440nm$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜第一組成時間常數 τ_1	73
表 3-5 反式偶氮苯在乙二醇 1,3-丙二醇 1,5-戊二醇與甘油中以波長 $\lambda_{ex}=440nm$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜第二組成時間常數 τ_2	74
表 4-1 在不同激發波長與偵測螢光波長實驗所得到的時間常數擬合值以及相對應的非等向性參數。.....	86
表 5-1 2S-ABP 在不同激發與偵測螢光的波長所擬合得到的時間常數。.....	99
表 5-2 DMAB 和 4S-ABP 在不同激發與偵測螢光的波長所擬合得到的時間常數。.....	100
表 6-1 環糊精分子特性.....	116
表 6-2 S. Monti 測量偶氮苯在不同環糊精中的光致順反異構化量子產率.....	119
表 6-3 偶氮苯在不同有機溶劑，去離子水，以及不同環糊精下的量子產率.....	126
表 6-4 重複 S. Monti 共溶劑系統的實驗以及改變反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例的光致順反異構化量子產率。*實驗條件與 S. Monti 的共溶劑系統完全相同.....	127
表 6-5 <i>trans</i> -AB， <i>trans</i> -AB · α -CD， <i>trans</i> -AB · α -CD(1:200) 和 <i>trans</i> -AB · β -CD 在 S_1 激發的不同時間常數.....	135
表 6-6 <i>cis</i> -AB， <i>cis</i> -AB · α -CD，和 <i>cis</i> -AB · β -CD 在 S_1 激發的不同時間常數.....	137

圖目錄

圖 1-1 光致變色機制.....	2
圖 1-2 SA 光誘導氫質子轉移互變異異構化.....	5
圖 1-3 1,3,5-hexatriene 衍生物經由光環化過程產生 1,3-cyclohexadiene 衍生物.....	6
圖 1-4 幾種典型的藉由光環化過程進行光致變色化合物.....	7
圖 1-5 Spirobenzoyran 的光致變色現象.....	8
圖 1-6 Fulgide 衍生物的光致變色過程.....	9
圖 1-7 Diarylethenes 的光致變色示意圖，與幾種不同的官能基.....	10
圖 1-8 二苯乙烯的光化學反應，順反異構化以及光環化反應.....	12
圖 1-9 二苯乙烯光化學反應位能曲面示意圖.....	13
圖 1-10 偶氮苯類光致變色化合物的光異構化反應.....	15
圖 1-11 ICN 的光解離位能曲面圖與時間解析光激發-光探測圖.....	18
圖 1-12 水楊酸甲酯異構化反應的質子轉移過程.....	19
圖 1-13 NaI 分子解離反應.....	21
圖 1-14 反式偶氮苯溶於正己烷，以及在 306、420、350nm 波長光照射下，達到平衡時的吸收光譜。其中的順式偶氮苯光譜是由反式偶氮苯與 306、350nm 等光譜推導得到.....	23
圖 1-15 Seiji Shinkai 合成的旋轉禁制偶氮苯(1.9)與旋轉禁制二苯乙烯(1.10)分子結構.....	26
圖 1-16 Hermann Rau 合成的旋轉禁制偶氮苯 2S-ABP(1.11)與 4S-ABP(1.12)分子結構.....	27
圖 1-17 反式偶氮苯的光致順反異構化旋轉(Rotation)與反轉(Inversion)機制示意圖.....	29
圖 1-18 由 E. Fischer 所提出的偶氮苯光學異構化過程 Jablonski 圖.....	30
圖 1-19 由 H. Rau 提出的位能曲面圖.....	31
圖 1-20 由 S. Monti 所提出的旋轉位能曲面圖.....	32
圖 1-21 由 S. Monti 所提出的反轉位能曲面圖.....	32
圖 2-1 Jablonski 圖，描述分子在激發後緩解的途徑.....	39
圖 2-2 Stoke's 位移示意圖.....	41
圖 2-3 L-格式螢光非等向性光譜儀.....	44
圖 2-4 Ti:Al ₂ O ₃ 晶體 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜.....	48
圖 2-5 超短脈衝雷射振盪器，Mira900D.....	48
圖 2-6 克爾透鏡鎖模(KLM)示意圖.....	50
圖 2-7 超短雷射脈衝的群速分散(GVD)現象，當雷射脈衝通過介質後，長波長速度快於短波長雷射脈衝，於是造成變寬的現象.....	51
圖 2-8 超短雷射脈衝的群速分散補償裝置，雖然長波長(紅色)所通過的路徑較短波長(藍色)短，但實際上長波長穿過的稜鏡材料較厚，所以有效光程是比較長。使脈衝寬度得以壓縮.....	52
圖 2-9 Auto-correlator 裝置圖.....	54
圖 2-10 螢光上轉移的原理示意圖，螢光與閘門雷射脈衝聚焦在 NLO 晶體後，產生混頻的	

訊號(Up-Conversion signal).....	56
圖 2-11 螢光上轉移系統裝置圖.....	57
圖 3-1 以 TCSPC 重建激發偶氮苯 $S_1(N, \pi^*)$ 區域的穩態螢光光譜.....	62
圖 3-2 (A)偶氮苯在正己烷中，不同濃度下的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)將不同濃度下的時間解析螢光光譜歸一化後所得到的結果.....	63
圖 3-3 以 FWHM=220fs, $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 的脈衝激發溶於正己烷中的偶氮苯，所得到的時間解析螢光光譜圖。偵測波長由上到下分別為 $\lambda_{fl}=520$ 、 560 、 600 、 640 、 680 、 720nm ...	65
圖 3-4 反式偶氮苯溶於正己烷，以 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，在 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 的時間解析螢光光譜，分別使用平行反應(parallel，子圖(A))與連續反應(consecutive 子圖(B))分析的結果.....	67
圖 3-5 偶氮苯動力學偵測螢光視窗模型.....	68
圖 3-6 偶氮苯沿著旋轉反應座標位能曲面緩解過程的動力學模型.....	69
圖 3-7 (A)偶氮苯在正己烷、Acetonitrile 和 DMSO 中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數.....	71
圖 3-8 (A)偶氮苯在甲醇、乙醇和第三丁醇中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數.....	72
圖 3-9 (A)偶氮苯在甲醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇和甘油中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數.....	74
圖 4-1 反式偶氮苯在正己烷中的偏振螢光強度及其非等向性的時間解析圖.....	79
圖 4-2 反式偶氮苯在正己烷與乙二醇中的非等向性時間解析比較圖.....	82
圖 4-3 反式偶氮苯在乙二醇中的全螢光強度與非等向性.....	83
圖 4-4 反式偶氮苯在正己烷中的全螢光強度與非等向性.....	88
圖 4-5 反式偶氮苯在 S_1 激發下沿轉動及雙反轉路徑緩解的動力學示意圖.....	90
圖 4-6 偶氮苯的強度借用機制與對應的點群特徵表.....	91
圖 4-7 使用點群分析旋轉機制的躍遷偶極矩方向示意圖.....	92
圖 5-1 DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的分子結構.....	96
圖 5-2 AB、DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的 UV-Vis 吸收光譜，AB、DMAB 和 2S-ABP 溶於 CH_2Cl_2 。4S-ABP 則溶於苯中，這 4 個吸收光譜都經過歸一化處理以方便比較....	98
圖 5-3 測量 2S-ABP 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)600、(C) 650 以及 (D) 700 nm 的螢光.....	102
圖 5-4 2S-ABP 與 4S-ABP 的緩解動力學模型.....	103
圖 5-5 測量 2S-ABP 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 激發，由上到下分別以(A) 380、(B)400、(C) 440 以及 (D) 480 nm 的雷射脈衝激發.....	105
圖 5-6 測量 2S-ABP 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{ex}=360\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)500 以及(C) 550 的螢光.....	107

圖 5-7	測量並比較 2S-ABP、4S-ABP 與 DMAB 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{ex}=360\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)500、(C)550 以及(D) 600 的螢光.....	109
圖 5-8	測量 2S-ABP 和 DMAB 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$ 激發，由上到下 分別是偵測(A) 550、(B)600、(C) 650 以及 (D) 700 nm 的螢光.....	110
圖 5-9	AB、DMAB、2S-ABP 以及 4S-ABP 在非高黏滯性有機溶劑下，激發波長為 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$ ，偵測螢光波長為 $\lambda_{em}=700\text{nm}$ 。所測得的時間解析螢光光譜.....	112
圖 6-1	α -、 β -、 β -環糊精分子化學結構式.....	115
圖 6-2	α -環糊精腔體結構俯視圖及側視圖.....	115
圖 6-3	反式二苯乙烯嵌入 β -CD 中的鬆散與緊密結構.....	117
圖 6-4	螢光上轉移與流動系統以及光化學反應器液槽結合示意圖.....	121
圖 6-5	(A)、(B)、(C)分別為偶氮苯在去離子水中以及嵌入 α -CD 和 β -CD 等溶液的 UV-Vis 吸收光譜.....	122
圖 6-6	α -CD、 <i>trans</i> -AB· α -CD 與 <i>cis</i> -AB· α -CD 的 NMR 光譜.....	124
圖 6-7	β -CD、 <i>trans</i> -AB· β -CD 與 <i>cis</i> -AB· β -CD 的 NMR 光譜.....	124
圖 6-8	不同條件合成的 <i>trans</i> -AB· α -CD 錯合物 UV-Vis 吸收光譜(A) 反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例為 1:1(B) 反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例為 1:200 (C) 實驗條件與 S. Monti 的共溶劑系統完全相同.....	128
圖 6-9	1:1 與 1:2 的 <i>trans</i> -AB· α -CD 結構.....	130
圖 6-10	<i>trans</i> -AB· β -CD 的緊密與鬆散結構.....	131
圖 6-11	<i>cis</i> -AB 在不同環境下的熱致順反異構化.....	132
圖 6-12	反式偶氮苯、 <i>trans</i> -AB· α -CD 以及 <i>trans</i> -AB· β -CD 在純水中，激發波長為 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長為 $\lambda_{em}=600\text{nm}$ ，所測得的時間解析螢光光譜.....	134
圖 6-13	順式偶氮苯、 <i>trans</i> -AB· α -CD 以及 <i>trans</i> -AB· β -CD 在純水中，激發波長為 $\lambda_{ex}=435\text{nm}$ ， 偵測螢光波長為 $\lambda_{em}=600\text{nm}$ ，所測得的時間解析螢光光譜.....	137

第1章 簡介

在這一章，我們將對光致變色現象作簡單的介紹，包含常見的數種光致變色化合物類型。並對飛秒化學作一些簡單的描述。最後，會以較多的篇幅介紹本論文的主題，偶氮苯(Azobenzene)的光致順反異構化機制，從早期的光化學量子產率實驗量測，到最近的高階理論計算與超快動力學實驗的結果等，揀選重要的文獻作一系列的回顧。

1.1 光致變色現象簡介

從人們對科學作有系統的研究以來，有非常大量的文獻報告是關於光與物質之間的交互作用，牽涉到照光後物理與化學性質的改變。¹其中有一個體系統稱為光致變色現象 (Photochromism phenomena)，該體系的特性是：分子的物理化學性質可以藉由不同波長的光照射後進行可逆的同分異構化的轉換，這樣的特徵可以使用來分辨不同於其他不可逆的光化學反應。美國化學協會，American Chemical Society (簡稱 ACS)，在 2000 年發行的 Chemical Reviews 中做了一系列的專題報導，回顧在 2000 年之前光致變色研究的成果。²光致變色材料通常被應用在光學元件，這些元件一般應用於光學調控上（見表 1-1 不同形式的顏色改變現象與應用）。^{2,3,4,5,6,7} 光致變色現象是一種光化學的過程，化合物在兩種狀態間經由不同波長的光照射進行可逆的改變。在光致變色材料發生光化學反應的過程中，不僅只有吸收波長改變，異構物的其他物理化學性質，如：折射率、介電

-
1. Suppan, P., *Chemistry and light*. Royal society of chemistry: Cambridge, 1994.
 2. Irie, M., Photochromism: Memories and switches - Introduction. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1683-1683.
 3. Feringa, B. L., *Molecular Switch*. Wiley-VCH: Darmstadt, 2001.
 4. Rau, H., *Azo Compounds*. Elsevier: Amsterdam ;Boston 1990; p 165-192.
 5. Rau, H., *Azo Compounds*. Elsevier: Amsterdam ;Boston 2003; p 165-192.
 6. Horspool, W. M., *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*. CRC press,; Boca Raton,, 1995.
 7. Willner, I.; Rubin, S., Control of the structure and functions of biomaterials by light. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, 35, (4), 367-385.

常數、氧化還原電位以及分子的幾何結構等，也會發生變化。如圖 1-1 所示，化合物 A 經由照光後，轉變成另一種結構化合物 B。化合物 B 可再經由另一波長的光照射後轉變回化合物 A。某些化合物 B 也可以經由加熱得到能量轉變回化合物 A，這個過程稱為熱致變色 (Thermochromism)。

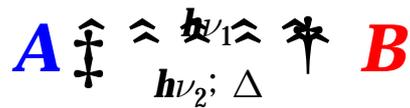


圖 1-1 光致變色反應

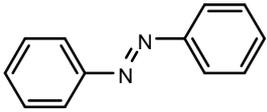
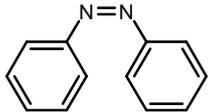
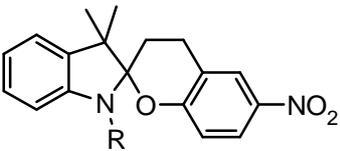
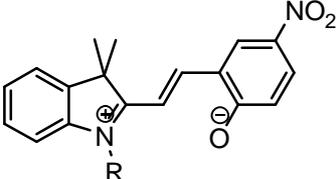
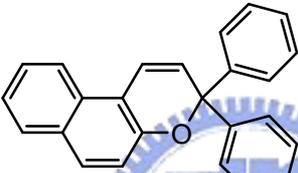
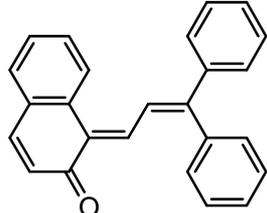
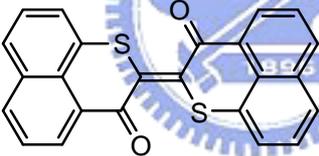
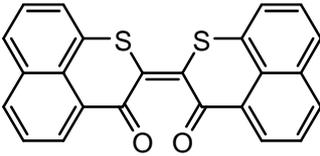
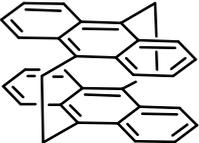
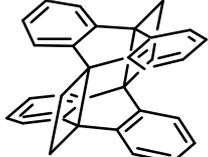
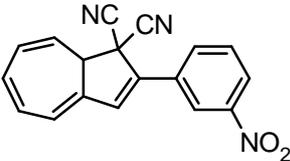
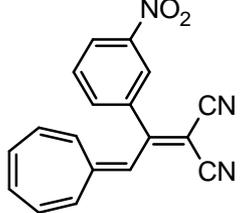
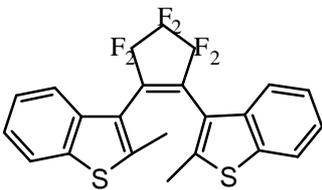
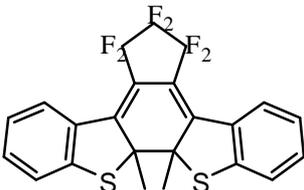
一個理想的有機光致變色材料應該具有下列的特性：

1. 具有良好的熱穩定性。
2. 具有良好的抗疲勞性質(重複循環次數大於 10^4 以上)。
3. 光譜或物裡性質差異大，使其具有高靈敏性及高鑑別可信度。
4. 反應快速，整個過程在皮秒(10^{-12} 秒)等級完成。
5. 在固態下仍具有反應性，以利於加工成光學元件。

現象特性	變色因子	應用
光致變色 (Photochromism)	照光	列印，化妝品，數位光學儲存裝置，記憶體，開關，感測器
熱致變色 (Thermochromism)	加熱	熱致變色染料，溫度計
電致變色 (Electrochromism)	通電	窗戶，鏡子，顯示器
溶劑致變色 (Solvatochromism)	溶劑極性	化學分析，感測器，高分子聚合監控
離子致變色 (Ionochromism)	離子	Colour formers, thermal fax papers, 指示劑，金屬離子探測
酸性致變色 (Halochromism)	pH 值改變	酸鹼指示劑
摩擦致變色 (Tribochromism)	機械性摩擦	
壓力致變色 (piezochromism)	機械性壓力	

表 1-1 不同形式的顏色改變現象與應用

下面的表 1-2 列出一些常被研究的化合物與其光致變色反應。其中前 6 類化合物同時具有熱致變色性質。在下一章節 1.2，我們依照反應機制的不同，分別介紹幾個具有代表性的光致變色化合物。

化合物	結構 A	反應	結構 B
Azobenzene		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Spirobenzopyran		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Naphthopyran		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Thioindigo		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Anthrathcene dimer		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Dihydroazulene		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu, \Delta}$	
Diarylethene		$\rightleftharpoons \xrightarrow{h\nu}$	

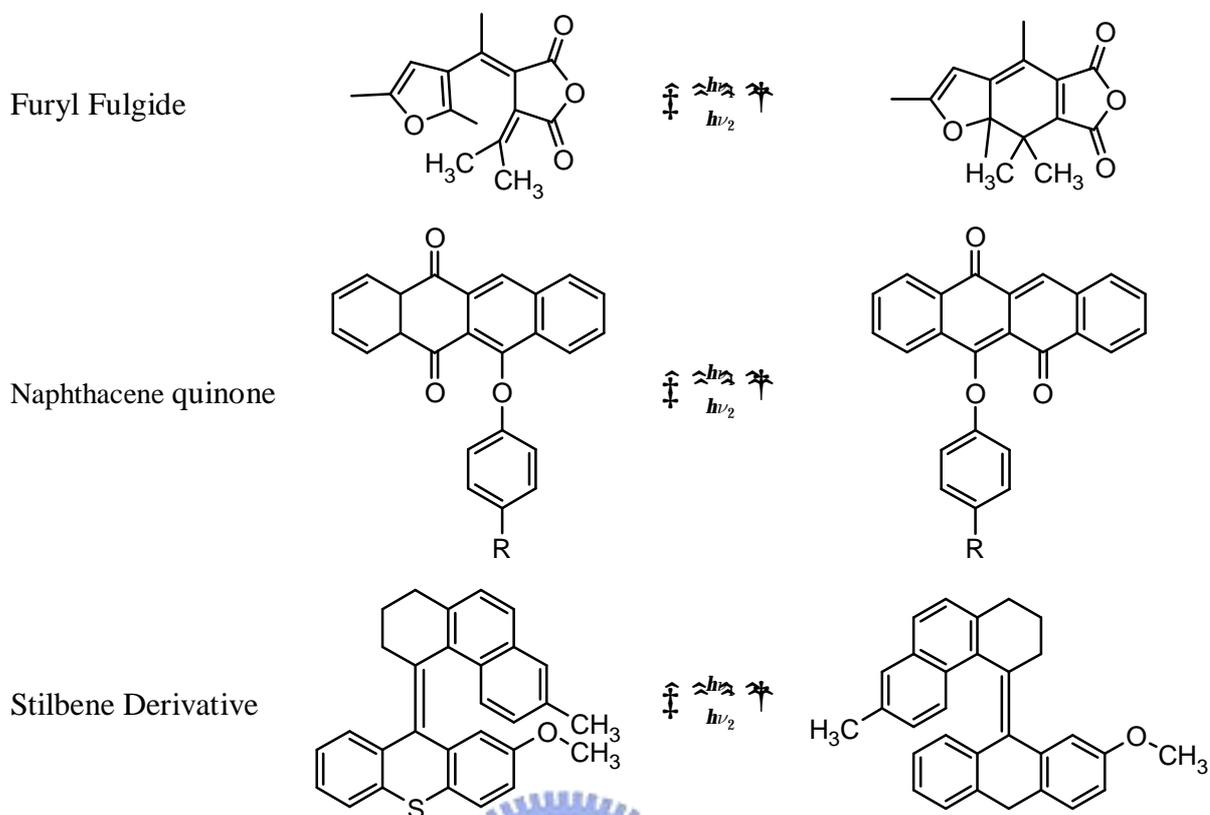


表 1-2 常見的幾種光致變色化合物與異構物型態

1.2 光化學轉變

有機光致變色分子可以依其經照光後轉換結構的方式分成數種類型，這些結構的改變可分為：互變異構物(tautomerization)、電子環化或鍵結生成斷裂(electrocyclic ring closures)、以及順反異構物(*cis-trans* isomerization)。下面幾個典型的化合物是光致變色這些方法代表：salicylidene-anilines、spiropyrans、spirooxazines、diarylethenes、dihydroindolizines 以及 azobenzenes。

1.2.1 質子轉移型互變異構物

一般而言，互變異構物(tautomerization)指的是可逆互變的異構物，在光致變色體系中，指在照光後發生這種分子內型態的轉換。一個很典型的光致變色互變異構化 (photochromic tautomerism)是藉由質子轉移。最常被用來研究進行光誘導氫質子轉移的系統是 salicylidene-anilines (SA；**1.1**)衍生物(圖 1-2)。

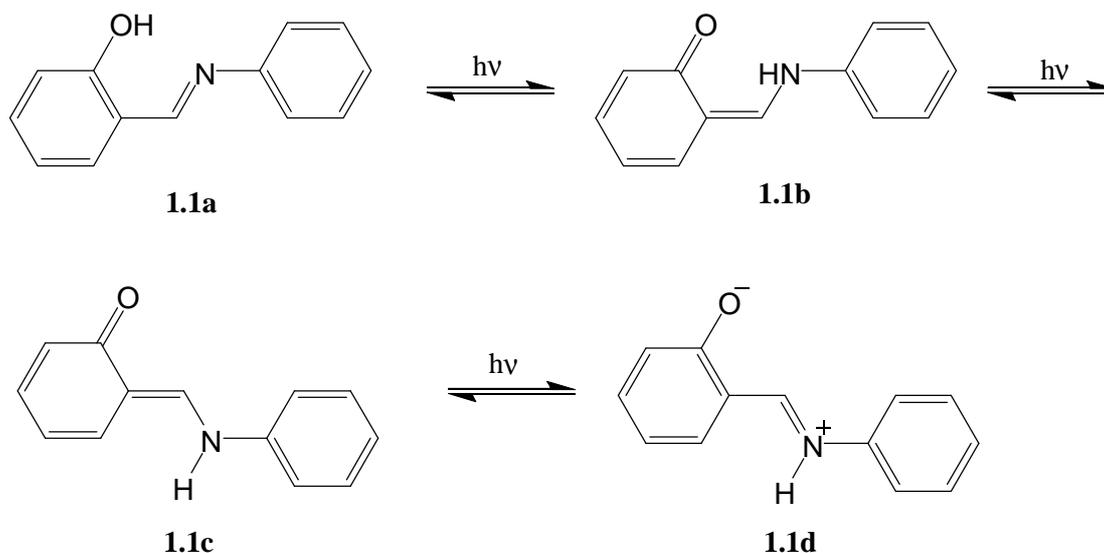


圖 1-2 SA 光誘導氫質子轉移互變異異構化

Cohen 對固體 SA 的光致變色反應作了一系列的研究。⁸ 發現 SA 具有黃色跟紫紅色的兩種不同晶體。根據光譜的測量，可以將這類化合物分成表 1-3 所列的兩種類型。其晶體結構的不同，產生光致變色與熱致變色的分別。當 SA 分子在晶格為非平面的結構(α -類型)，會呈現光致變色的特性，平面結構時(β -類型)則呈現熱致變色的特性。這兩種變色機制都是經由 enol-keto 互變所引起的。平衡趨向 keto 型態，吸收波長會往長波長位移，顏色的改變會由黃色變為橘色或紅色。⁹ SA 在光譜上有另外一個的特性，它不具有 zero-zero 能帶的重疊，zero-zero 能帶的位置相距約 100nm，這一點暗示著 SA 的吸收和放光的結構應該有很大的不同，也因此引起了科學家的興趣紛紛投入研究。雖然理論計算和超快動力學的研究都有研究團隊發表，但是目前為止，SA 的變色機制仍然沒有一個明確的答案。

8. Hadjoudis, E., *Tautomerism by Hydrogen Transfer in Anils, Aci-Nitro and Related Compounds*. Elsevier: Amsterdam ;Boston 1990; p 685-712.
9. Samat, A.; Lokshin, V., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 2, Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*. Plenum Press: New York, 1999; p 415-466.

	α -類型	β -類型
晶格結構	非平面結構	平面結構
照光效應	可逆變色，沒有螢光	不變色，有螢光
加熱效應	不變色	可逆變色
特性	光致變色	熱致變色

表 1-3 SA 的晶格分類與變色特徵

1.2.2 光環化-鍵斷裂生成反應

另一種光致變色是經由光誘發環化機制過程，這個過程也有人歸類為鍵結的生成與斷裂。可以藉由下面的圖 1-3 做簡單的說明。1,3,5-hexatriene 衍生物 (**1.2a**) 經由照光後，進行環化過程，產生 1,3-cyclohexadiene 衍生物(**1.2b**)。該環化過程必須遵守 Woodward-Hoffmann 規則。¹⁰ 依 Woodward-Hoffmann 規則，進行光化學反應時，雙鍵上的軌域會進行同方向的旋轉(conrotatory)，因此 R_1 和 R_2 會呈現反式(*trans*-)的立體結構，如果進行熱化學反應，則雙鍵上的軌域會進行相反方向的旋轉(disrotatory)， R_1 和 R_2 會呈現順式(*cis*-)的立體結構。

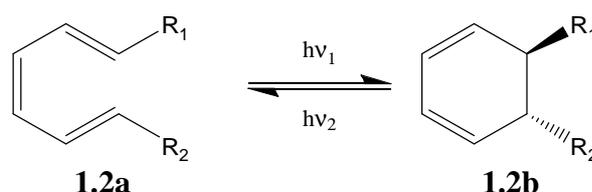


圖 1-3 1,3,5-hexatriene 衍生物經由光環化過程產生 1,3-cyclohexadiene 衍生物

這一類的光致變色化合物有下面幾種典型的化合物：(a) spiropyrans (**1.3**), (b) fulgides (**1.4**) 和 (c) diarylethenes (**1.5**)(如圖 1-4 所示)

10. Barltrop, J. A., *Principles of photochemistry*. Wiley: Chichester, 1978; p 213.

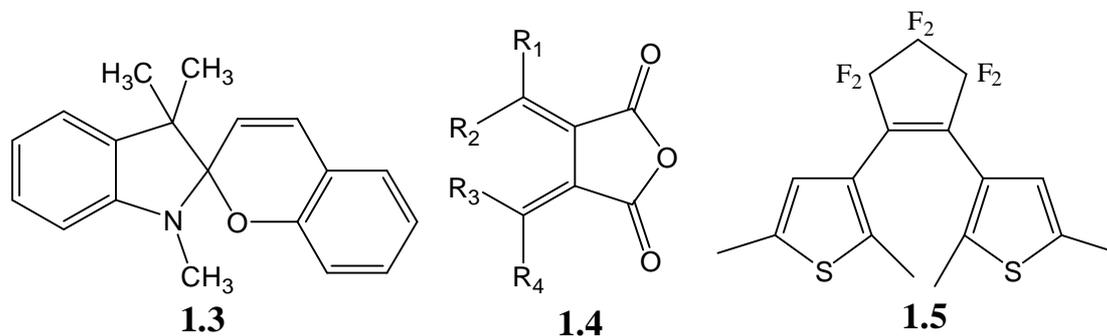


圖 1-4 幾種典型的藉由光環化過程進行光致變色化合物

1.2.2.1 spiropyrans

E. Fischer 等人在 1952 年最先研究 Spiropyran 的光致變色現象。^{11,12} 1956 年，Y. Hirshberg 提出可以將 Spiropyran 應用於光學記憶體後，¹³ Spiropyran 更被重視而且更多人投入研究。其中，Spiropyran 的衍生物 Spirobenzopyran 更是被廣泛研究的光致變色化合物，其結構如圖 1-5 中的 **1.3a** 所示，2*H*-1-benzopyran 與另一個雜環化合物以螺旋型態(spiro-)連結在一起。照光後，2*H*-1-benzopyran 發生鍵結不均勻斷裂而呈現開環狀態 **1.3b**，這個化合物通常稱做 merocyanine 型態，可看出由無色變成有色的改變。**1.3b** 是一個 D- π -A 型的分子，吸收 UV 光發生分子內電荷轉移(Intramolecular Charge Transfer; ICT)躍遷，成為兩性離子化合物 **1.3c**。接下來可以繼續進行順反異構化和鍵結共軛改變成為等化合物 **1.3d** 和 **1.3e**(見圖 1-5)。藉由取代 Spiropyran 上的芳香環，可以合成出大量的衍生物，例如：spirooxazines，^{9,14}這些類似的衍生物，光致變色的機制都相似。

11. E., F.; Y., H., *J Chem. Soc.* **1952**, 4522-4524
12. Bertelson, R. C., *Photochromism*. Wiley-Interscience: 1971.
13. Hirshberg, Y., Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, (10), 2304-2312.
14. M. Irie, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 1, Main Photochromic Families*. Plenum Press: New York, 1999; p 207-222.

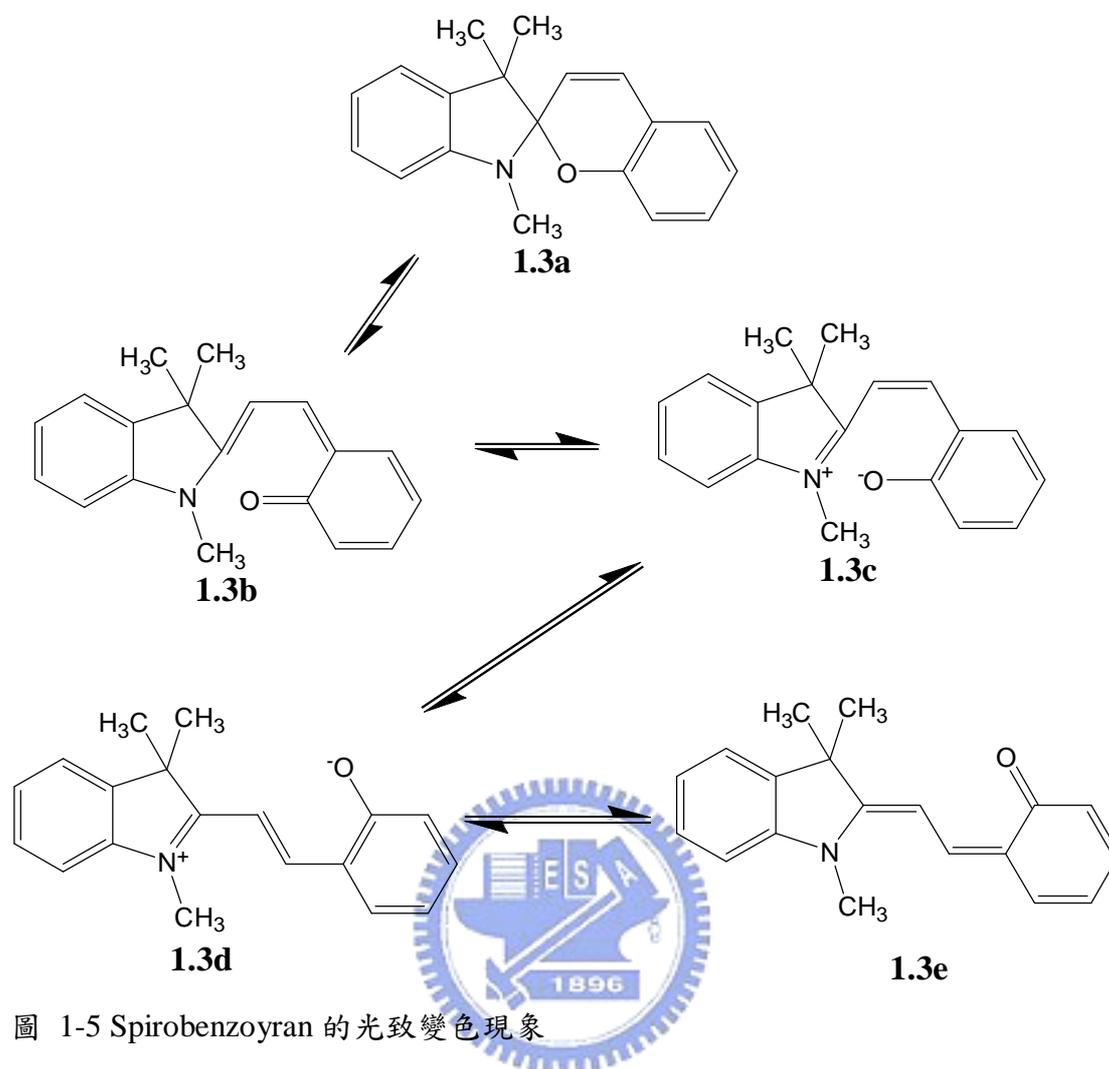


圖 1-5 Spirobenzoyran 的光致變色現象

1.2.2.2 Fulgides

Fulgides (**1.4**)是另一種進行光環化的光致變色分子。^{3,15} 是由 H. Stobbe 首先發現，¹⁵ Fulgide 的取代基中，至少需要一個芳香環接在次甲基(methylene)的碳原子上。Fulgide 照射 UV 光後，會進行異構化，然後再進行環化的反應(圖 1-6)。閉環型態 **1.4c** 的熱穩定性不佳，但是可藉由修飾 R_2 , R_3 等取代基成為 furyl 官能基，或者是芳香環，可得到較佳的熱穩定性。

15. Yokoyama, Y., Fulgides for memories and switches. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1717-1739.

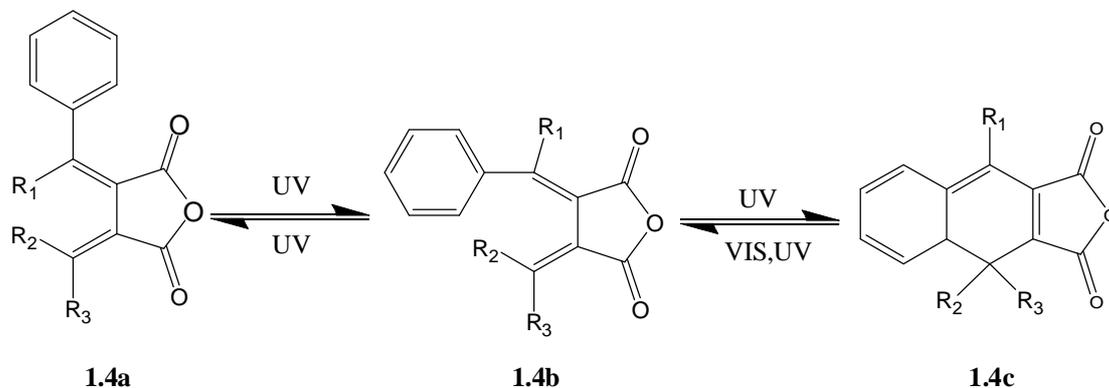


圖 1-6 Fulgide 衍生物的光致變色過程

1.2.2.3 Diarylethenes

Diarylethenes 在化學上是泛指有兩個芳香環接在 C=C 雙鍵的兩端的碳原子上。近年來，在光致變色的化合物中，Diarylethenes 一般是指如圖 1-7 中 **1.5a** 之類的化合物。1988 年，Irie M. 等合成以雜環取代 Stilbene 上苯環類化合物。¹⁶ 從此之後，Diarylethenes 類光致變色化合物成為近年來廣泛研究的一類光致變色系統，由於該類化合物具有良好的光致變色性質、熱穩定性、抗疲勞性與反應時間快等相當多的優點，在可重複讀寫光信息儲存材料和分子光開關元件上有很大的應用潛力。^{14,17,18} 該類化合物的光致變色機制如圖 1-7 所示，是屬於光環化的反應。當照射 UV 紫外光，分子會形成有顏色的閉環異構物，閉環異構物在可見光照射下，會變回開環的異構物。在 C=C 雙鍵的兩端，以 thiophene 取代苯環可得到較佳的熱穩定性，並使雙鍵其中一側環化，以維持兩個 thiophene 為 *cis*-型態的異構物。Diarylethenes 可再依照環化官能基細分成以下幾種類型：

16. Irie, M.; Mohri, M., Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53, (4), 803-808.
17. Irie, M., Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1685-1716.
18. Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Kobatake, S.; Yamada, T.; Kawai, T.; Irie, M., Fatigue mechanism of photochromic 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2000**, 73, (10), 2389-2394.

1.2.3 *Cis-trans* 光致順反異構化

Cis-trans 光學異構化在光化學中是一種很常見的反應。含有 C=C 雙鍵化合物的順反異構化在自然界中，更扮演著重要的角色。當您讀到這一段文字的時候，您眼睛裡的 retinal 正在進行 C=C 雙鍵的光致順反異構化反應。這樣一個簡單的反應引導一系列的化學訊號轉換成電流訊息傳達到腦中。

1.2.3.1 二苯乙烯

二苯乙烯(Stilbene, **1.6**)是在進行順反異構化這一類反應的化合物中較為大家所熟知的分子。^{6,24,25,26,27} 其相關衍生物的光致順反異構化行為更是受到廣泛的研究。²⁸ 藉由照光產生二苯乙烯反式(**1.6a**)及順式(**1.6b**)的異構化過程是可逆的(圖 1-8)。反式-二苯乙烯在 313nm 的莫耳消光係數為 16300，順式-二苯乙烯在 313nm 的莫耳消光係數為 2280，以 313nm 波長的光照射溶於正庚烷中的二苯乙烯，直到平衡後，會有 92% 的順式結構二苯乙烯產生。^{29,30} 順式-二苯乙烯吸收紫外光可以進行 6 π 電子體系的順旋環化反應，形成 dihydrophenanthrene (DHP)。

24. Sigman, M. E.; Barbas, J. T.; Corbett, S.; Chen, Y. B.; Ivanov, I.; Dabestani, R., Photochemical reactions of trans-stilbene and 1,1-diphenylethylene on silica gel: mechanisms of oxidation and dimerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, 138, (3), 269-274.
25. Mitchell, R. H., The Metacyclophanediene-Dihydropyrene Photochromic π Switch. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, (11), 2695-2703.
26. Sension, R. J.; Repinec, S. T.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M., Femtosecond Laser Studies of the Cis-Stilbene Photoisomerization Reactions. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, (8), 6291-6315.
27. Waldeck, D. H., Photoisomerization Dynamics of Stilbenes. *Chemical Reviews* **1991**, 91, (3), 415-436.
28. Papper, V.; Likhtenshtein, G. I., Substituted stilbenes: a new view on well-known systems - New applications in chemistry and biophysics. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2001**, 140, (1), 39-52.
29. Saltiel, J.; Marinari, A.; Chang, D. W.-L.; Mitchener, J. C.; Megarity, E. D., Trans-Cis Photoisomerization of the Stilbenes and a Reexamination of the Positional Dependence of the Heavy-Atom Effect. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 2982-2996.
30. Ho, T. I.; Su, T. M.; Hwang, T. C., A Convenient Method of Measuring Quantum Yields of Photoisomerization of Trans-Stilbene. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1988**, 41, (3), 293-298.

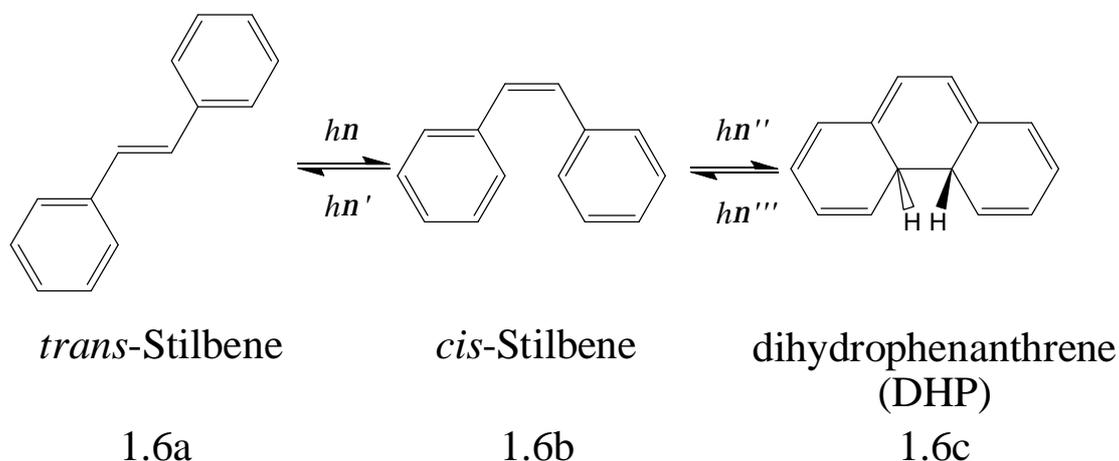


圖 1-8 二苯乙烯的光化學反應，順反異構化以及光環化反應

反式-二苯乙烯的去激發態(de-excitation)方式主要有兩種:放螢光及中間雙鍵的順反異構化反應。藉由各項電子吸收光譜與放射光譜的測量，光化學家得以推論反式-二苯乙烯的光學異構化機制。如圖 1-9 所示， q 為 C=C 雙鍵扭轉的角度， f 為苯環扭轉的角度，反式-二苯乙烯的光學異構化主要經由激發單重態的路徑，C=C 雙鍵扭轉的過程中必須經過約 35 kcal/mol 的能量障礙以達到分子中兩個苯環面互成 90° 的中間激發態，然後會快速地回到具扭曲結構的基態，此時分子會再繼續扭轉成為順式-二苯乙烯，或扭轉回到反式-二苯乙烯。由於雙鍵之扭轉速率極快，因此約 95% 的激發態分子是以 C=C 雙鍵異構化進行能量的衰減，僅約 5% 的分子以放螢光的方式回到基態。激發順式-二苯乙烯，其在激發態的順反異構化反應幾乎沒有能量障礙存在，因此放螢光更無法與之競爭，再加上分子內環化反應的發生，使得順式-二苯乙烯不具有放射螢光的性質。如圖 1-9 所示，約有 70% 激發態的分子經由相同的中間激發態進行光學異構化，其餘 30% 進行分子內環化反應其中只有一半形成二氫菲(dihydrophenanthrene, **1.6c**)，另一半會經由扭轉振動回到基態的順式-二苯乙烯結構。

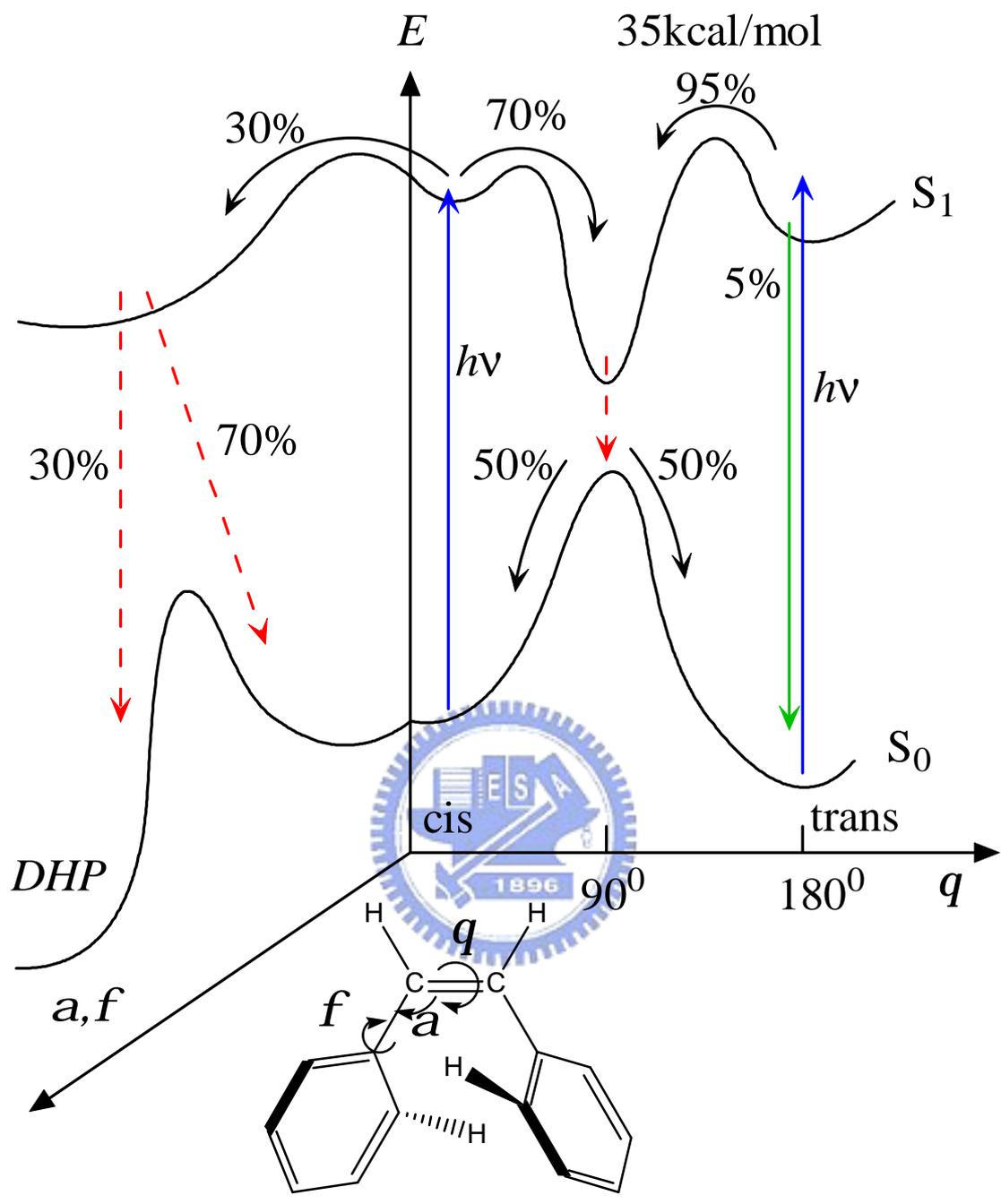


圖 1-9 二苯乙烯光化學反應位能曲面示意圖³¹

31. Repinec, S. T.; Sension, R. J.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M., Femtosecond Laser Studies of the Cis-Stilbene Photoisomerization Reactions - the Cis-Stilbene to Dihydrophenanthrene Reaction. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, (25), 10380-10385.

1.2.3.2 偶氮苯類光致變色系統

另一個具有與二苯乙烯類似的結構的化合物，偶氮苯(1.7)，也是常被研究的對象之一。有關偶氮苯類光致變色化合物的第一篇綜合論述發表在 1955 年，³² 1971 年和 1990 年又先後出版了系統介紹偶氮苯類的光致變色化合物的專書。^{4,33} 偶氮苯類化合物的順反異構化現象最早是由 Hatley 發現的，³⁴ 其光致變色反應如圖 1-10 表示，是藉由照光誘導順反式結構的改變，在光作用下兩種異構化方向都能進行。其缺點是順式結構相對於反式結構較不穩定，可經由熱作用返回反式異構物，不能單純由光來調控。偶氮苯類化合物具有良好的光致變色性質，並具有超高儲存密度和非破壞性信息讀取的優點。偶氮苯化合物應用在光致變色特性上的應用有以下幾種：1. 信息儲存記錄介質、^{35,36,37} 2. 光波導介質、^{38,39} 3. 濾光器與耦合器材料、⁴⁰ 4. 光開關材料，^{41,42,43,44} 以及 5. 光調控的分子剪刀等。^{45,46}

-
32. Wyman, G. M., THE CIS-TRANS ISOMERIZATION OF CONJUGATED COMPOUNDS. *Chemical Reviews* **1955**, 55, 625-657.
 33. J., R. D.; J., B., *Photochromism*. Wiley-Interscience: 1971.
 34. Hartley, G. S., The Cis-Form of Azobenzene and Velocity of Thermal Cis-Trans Conversion of Azobenzene and Some Derivatives. *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
 35. Hagen, R.; Bieringer, T., Photoaddressable polymers for optical data storage. *Advanced Materials* **2001**, 13, (23), 1805-1810.
 36. Natansohn, A.; Rochon, P., Azobenzene-containing polymers: Digital and holographic storage. *Photonic and Optoelectronic Polymers* **1997**, 672, 236-250.
 37. Tamai, N.; Miyasaka, H., Ultrafast dynamics of photochromic systems. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1875-1890.
 38. Sekkat, Z.; Wood, J.; Knoll, W., Reorientation Mechanism of Azobenzenes within the Trans-Double-Right-Arrow-Cis Photoisomerization. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, (47), 17226-17234.
 39. Jung, C. C.; Rutloh, M.; Stumpe, J., Waveguide spectroscopic characterization of 3D anisotropies in conventionally photooriented and annealed films of liquid crystalline and amorphous azobenzene polymers. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (16), 7865-7871.
 40. Paterson, J.; Natansohn, A.; Rochon, P.; Callender, C. L.; Robitaille, L., Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene containing polymers for coupling light into slab waveguides. *Applied Physics Letters* **1996**, 69, (22), 3318-3320.
 41. Iftime, G.; Labarthe, F. L.; Natansohn, A.; Rochon, P., Control of chirality of an azobenzene liquid crystalline polymer with circularly polarized light. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (51), 12646-12650.
 42. Yamada, K.; Otsubo, H.; Yonemura, H.; Yamada, S.; Matsuo, T., Nonlinear optical responses of dialkoxiazobenzene isomers adsorbed to interface between heptane and viologen-modified quartz plates. *Chemistry Letters* **1997**, (5), 451-452.
 43. Jiang, W. H.; Wang, G. J.; He, Y. N.; Wang, X. G.; An, Y. L.; Song, Y. L.; Jiang, L., Photo-switched wettability on an electrostatic self-assembly azobenzene monolayer. *Chemical Communications* **2005**, (28), 3550-3552.
 44. Raymo, F. M.; Tomasulo, M., Fluorescence modulation with photochromic switches. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (33), 7343-7352.

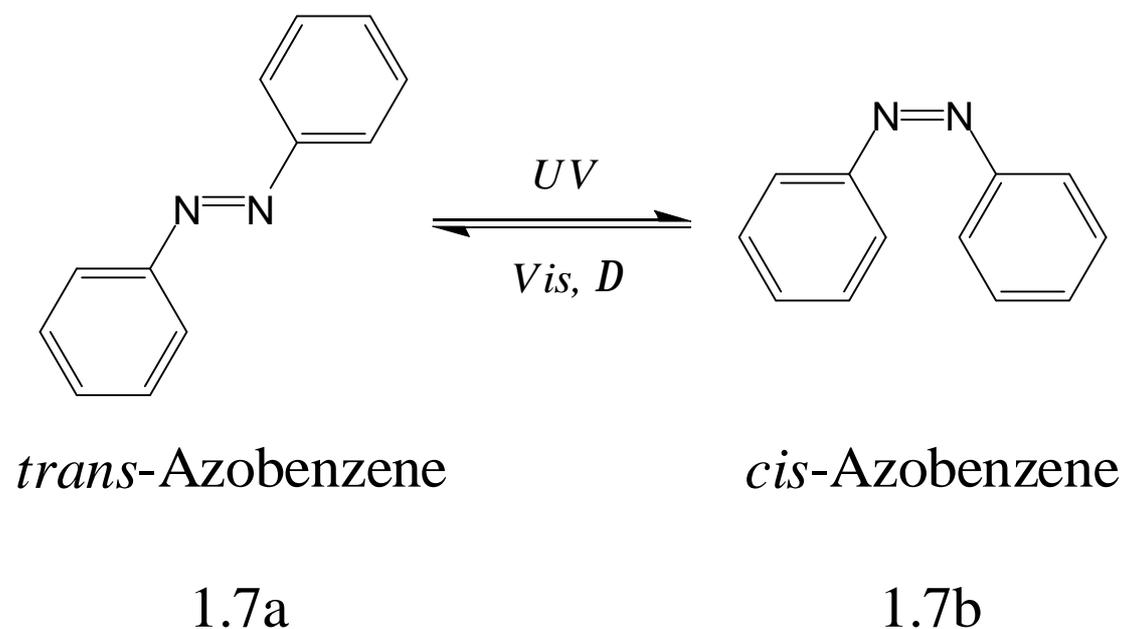


圖 1-10 偶氮苯類光致變色化合物的光異構化反應

有關偶氮苯更詳細的回顧，將會在稍後的章節 1.4 做更進一步的介紹。



-
45. Muraoka, T.; Kinbara, K.; Kobayashi, Y.; Aida, T., Light-driven open-close motion of chiral molecular scissors. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (19), 5612-5613.
 46. Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T., Mechanical twisting of a guest by a photoresponsive host. *Nature* **2006**, 440, (7083), 512-515.

1.3 飛秒化學

1.3.1 超短脈衝雷射的發展

超快雷射，指的是產生的雷射脈衝寬度在皮秒(ps)和飛秒(fs)範圍內。⁴⁷ 在過去十多年來有了重要的進展，它已從只是在專門實驗室才能應用的昂貴複雜的設備，發展成了可靠的商品儀器。利用半導體元件或是利用非線性克爾(Kerr)效應，已經可以做到極短的瞬時分辨率（小於 10 fs），極高的峰值強度（大於 10 TW/cm²）和極快的脈衝重複頻率（大於 100GHz）。

自 1960 年雷射首次問世後，超短脈衝產生的研究也在逐漸發展進行。直到 1980 年末，超短脈衝的產生被染料雷射所主導。直到摻鈦藍寶石(Ti:Sapphire)雷射的出現，其光譜的波峰在 800nm，經外部壓縮後，可產生 3.8fs 的脈衝。飛秒雷射除了超短脈衝之外，另一項特點是具有非常高的瞬間功率。關於飛秒雷射的原理，將在第二章實驗原理與裝置再作介紹。

由於超短脈衝的時間非常短，因此能夠獲得極高的瞬時分辨率。而這樣的時間範圍與分子中的質子或電子運動的速率大致相同，因此能夠測量極快的化學反應動態學。使用飛秒雷射技術，在測量分子解離的動態學和更多複合物的化學反應動態學方面取得重要進展，開拓了飛秒化學研究領域。^{48,49} 在 1999 年，A. H. Zewail 因為在飛秒化學反應動態學領域的卓越貢獻而獲得了 Nobel 化學獎。

1.3.2 超快化學反應研究

超快光譜在物理化學的領域中已成為主要的一種技術。在 1980 和 90 年代，

47. Rulliere, C., *Femtosecond laser pulses :principles and experiments*. Springer: Berlin 1998.

48. Zewail, A. H., Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, (24), 5660-5694.

49. Zewail, A. H., Femtochemistry. Past, present, and future. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, (12), 2219-2231.

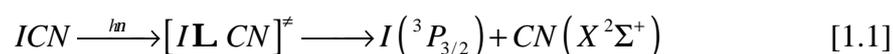
一些研究團隊進行一系列超快光譜在化學領域中的應用，因此產生了一門新的重要的學科：飛秒化學(femtochemistry)。飛秒化學就是利用飛秒激光研究各種化學反應中的動力學過程，諸如化學鍵的形成與斷裂，質子的傳遞與電子的轉移，分子的解離，反應的中間產物。由於分子發生反應的時間只有幾十到幾百飛秒。因此只有在飛秒雷射出現之後才能對這一過程進行直接的觀察與研究。

運動方式	物質的聚集狀態	典型的時間尺度
自由分子的轉動	氣體(10 ⁵ Pa)	10 ⁻¹² ~10 ⁻¹⁰
分子振動	氣體、凝態	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹²
晶格的振動	固體	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹²
電子躍遷與遷移	氣體、凝態	10 ⁻¹⁶ ~10 ⁻¹⁴

表 1-4 分子中一些基本週期運動的時間尺度

分子的基本運動的形式是分子架構的振動與轉動以及電子的運動。這些運動表現為分子中一系列的超快過程，如電子態間的無輻射躍遷：單重態間的內轉換 (Internal Conversion; 10⁻¹² s)，三重態間的內轉換 (10⁻¹² s)，單重態與三重態間的系統間穿越 (InterSystem Crossing; 10⁻⁷ s)，電子態內的振動緩解 (Vibration Relaxation; 10⁻¹³ s)，分子內振動能重新分佈 (Intramolecular Vibrational energy Redistribution; 10⁻¹⁴ ~ 10⁻⁹ s)，質子或氫原子轉移 (Proton Transfer; 10⁻¹⁴ ~ 10⁻⁹ s) 和異構化 (Isomerization; 10⁻¹³ ~ 10⁻¹⁰ s)。一般而言，由於電子比質子輕很多，所以電子轉移比質子轉移快。分子內異構化過程涉及多個原子的重排，所以又比質子轉移慢很多。分子內每一個官能基團間的距離近，電子、質子等移動的距離近，所以一般來說分子內的過程比分子間的過程快。

飛秒化學最早的研究是單分子光解反應。1988 年 Zewail 等人研究的氰化碘的光解，^{48,50} 首次成功的對化學反應做即時的測量。



50. Rosker, M. J.; Dantus, M.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 89, (10), 6113-6127.

其原理如圖 1-11 所示，首先以第一束飛秒雷射脈衝，其波長為 λ_{pump} ，將氰化碘(ICN)激發到解離態，即 V_1 態，然後用探測(Probe)脈衝光束 λ_2 進一步激發分子的過渡態或產物到 V_2 態， V_2 態能產生螢光，用不同波長的 Probe 脈衝光束 λ_2 分別激發到過渡態 $[I...CN]^\ddagger$ 與產物 CN。由圖 1-11 中可以看到，當 λ_2 波長較長(能階差距較小)，會激發到過渡態 $[I...CN]^\ddagger$ ，這個過渡態的生命期約 200fs。當 λ_2 波長移到較短波長區域(能階差距較大)，會觀測到較多的產物。也可以由圖 1-11 看出，隨著時間的增加，產物會逐漸增加到飽和，而過渡態則在特定時間達到最大值，然後逐漸衰減到 0。

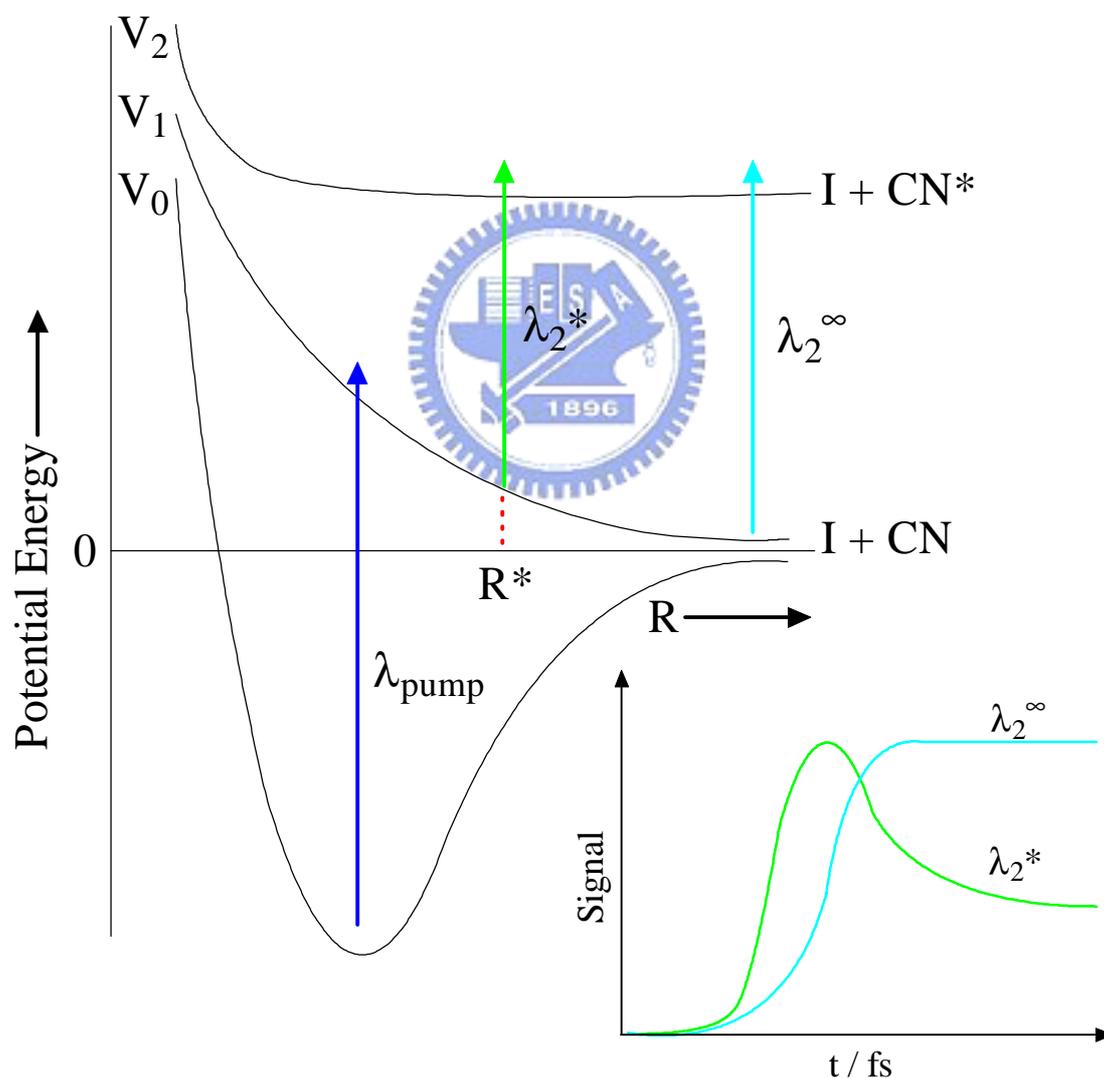


圖 1-11 ICN 的光解離位能曲面圖與時間解析光激發-光探測圖

水楊酸甲酯異構化反應屬於質子轉移過程。⁵¹ 如下圖 1-12 所示，異構化反應由雷射脈衝誘發，測量實驗中反應過渡態的雷射誘發螢光。

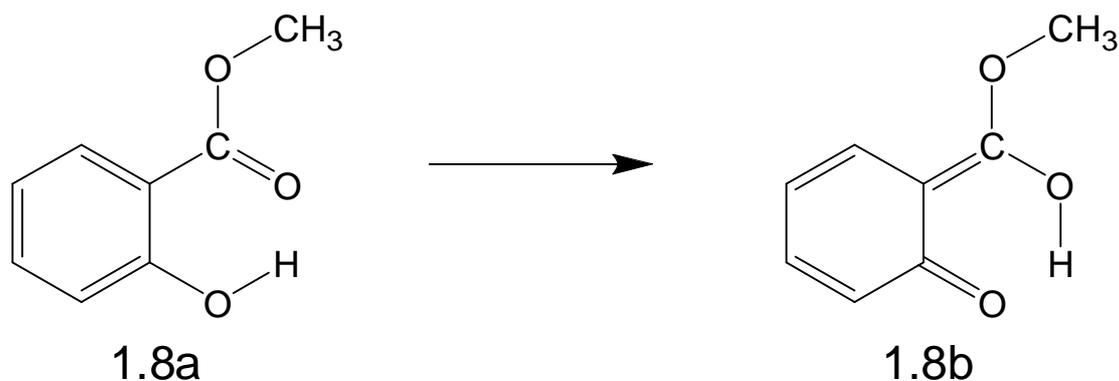
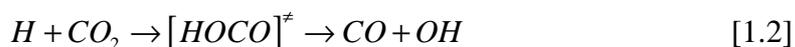


圖 1-12 水楊酸甲酯異構化反應的質子轉移過程

水楊酸甲酯吸收雷射脈衝光後，質子可以從一個氧原子轉移到另一個氧原子上。由於質子比較輕，轉移速度快，因此過渡態的訊號很快就飽和了。這一個過程只要 60 fs 就可以完成。然後整個分子 π 鍵發生斷裂和重組。分子逐漸由過渡態轉移到產物的結構，過渡態的訊號逐漸衰減。這個過程的生命期約 28 ps。

大多數雙分子反應必須要分子之間的碰撞，反應則開始於分子碰撞的瞬間。化學家設計了一個非常巧妙的方法，可以研究幾個特殊的雙分子反應。如 H 與 CO_2 的反應。⁴⁸



先讓碘化氫與二氧化碳透過很弱的分子間作用力結合在一起，形成一個二聚體(dimer)。然後用雷射脈衝光解碘化氫，碘化氫分解產物之一是氫原子。新生成的氫原子可以立即與二氧化碳反應。測量產物 OH 的雷射誘發螢光，可以看出從過渡態解離到 OH 產生的時間總共需要 530 fs。結合理論計算，化學家可以從這樣的光譜圖得到關於雙分子反應的資訊。

51. Herek, J. L.; Pedersen, S.; Banares, L.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions .9. Hydrogen-Atom Transfer. *Ibid.* **1992**, 97, (12), 9046-9061.

1.3.3 化學反應的控制

使用飛秒雷射光脈衝，不但可以觀察化學反應，甚至可以影響或控制化學反應，使反應依照化學家所設計的方向進行。飛秒雷射化學領域裡的許多研究工作都是為了實現化學反應這一個目標。很多反應並非只沿著一個方向進行，而是同時沿著幾個路徑進行，每一個路徑之間互相競爭。利用飛秒雷射脈衝，可以控制化學反應進行的方向。化學家已經能對某些反應進行一定程度上的控制，如對反應物起始狀態的競爭、反應的產率及反應路徑的控制等等。

例如 Zewail 等人研究的 NaI 分子解離反應。NaI 分子被激發到較高的位能曲面上，並在過渡態形成振盪。^{48,52,53} 只有當 NaI 分子振盪到長鍵長的位能曲面時才能發生解離。導入另一束雷射光(控制光) λ_c 。當 NaI 分子振盪到位能曲面的特定位置時，它可以把過渡態激發到更高的位能曲面上，形成高激發態的過渡態，將反應導入另一個反應路徑。如下面方程式所示。

路徑 I :



路徑 II :



其中路徑 I 是簡單光解，路徑 II 因為多吸收了一個控制光的光子，所以產物中的 Na 處於激發態並能產生螢光。改變控制光和激發光之間的時間延遲(Time delay)，就能改變激發到更高能階的過渡態粒子數目，因而改變通過解離路徑 II 所產生的激發態 Na 原子數目，螢光強度也隨著改變。

-
52. Materny, A.; Herek, J. L.; Cong, P.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions .16. Dissociation with Intense Pulses. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, (13), 3352-3360.
53. Herek, J. L.; Materny, A.; Zewail, A. H., Femtosecond Control of an Elementary Unimolecular Reaction from the Transition-State Region. *Chemical Physics Letters* **1994**, 228, (1-3), 15-25.

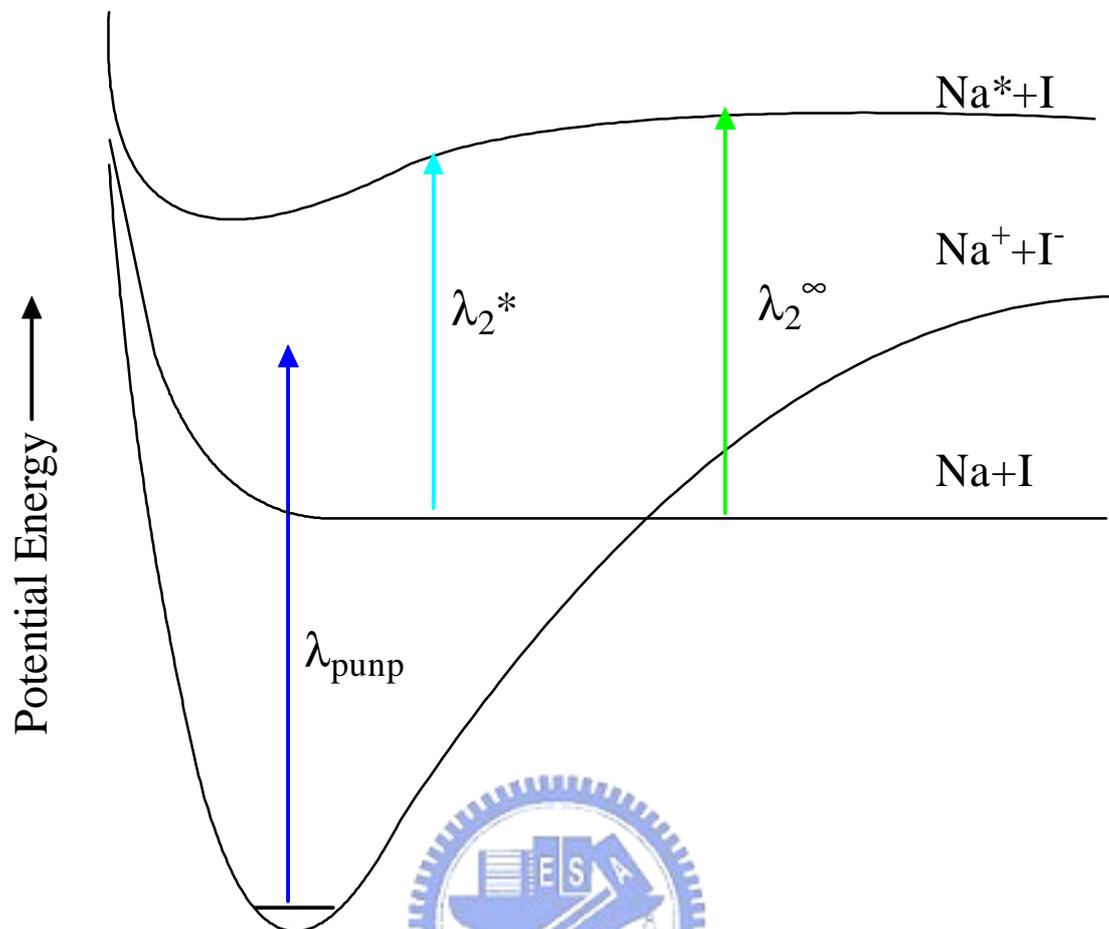


圖 1-13 NaI 分子解離反應

在不同條件下實驗測得的螢光隨控制光時間延遲變化情況。可以看到螢光強度確實能被控制光所影響，說明路徑 II 的產率可以被控制。

1.4 偶氮苯簡介

在前面的章節 1.2.3.2 中，我們曾簡單的介紹偶氮苯在光致變色體系所扮演的角色及其應用。在這一章節中，我們將針對偶氮苯的基本物理化學性質作介紹，同時也回顧最近偶氮苯在理論計算以及超快動力學上的研究。

1.4.1 偶氮苯的吸收光譜

偶氮苯類化合物存在著兩種類型的異構化反應，即光致順反異構化和熱致順反異構化(photoisomerization and thermoisomerization)。一般而言，從反式異構化到順式結構，光反應比熱反應容易進行，而從順式至反式結構則由於立體化學等因素，既可進行光學異構化，也能進行熱異構化。

圖 1-14 所顯示的是順式及反式偶氮苯的吸收光譜，以及在 306、420、352nm 波長光照射下，達到平衡時的吸收光譜。當照射波長為 365nm 的單色光，其光穩態，photostationary state (簡稱 PSS)，會有 91% 的順式轉化為反式。³² 由光譜可以很容易看出反式偶氮苯第一激發態 $S_1(n,\pi^*)$ 吸收相對於第二激發態 $S_2(\pi,\pi^*)$ 是相當微弱的。反式偶氮苯的 HOMO 是 N=N 雙鍵氮上的未鍵結電子對軌域 n，LUMO 則是 π^* 軌域，未鍵結電子對軌域 n 分佈於分子平面上， π 和 π^* 軌域則垂直於分子平面。根據圖 1-14 的偶氮苯吸收光譜，反式偶氮苯在波長 310nm 附近出現強吸收帶，這是由於 $\pi\pi^*$ 躍遷在選擇定律(selection rule)下是允許的。在 440nm 出現弱吸收帶，則是因為 $n\pi^*$ 躍遷在選擇定律是禁制的，雖然吸收是禁制的，但是仍然可以透過強度借用(Intensity Borrowing)機制產生微小的吸收。順式偶氮苯在波長 430 和 280nm 分別出現 $\pi\pi^*$ 和 $n\pi^*$ 的躍遷。反式異構化成順式的結構後，由於共軛性質的破壞， $\pi\pi^*$ 躍遷的吸收降低。 $n\pi^*$ 的躍遷的吸收升高則是因為對稱性的破壞(由 C_{2h} 變成 C_{2v})，使得 $n\pi^*$ 變成允許。

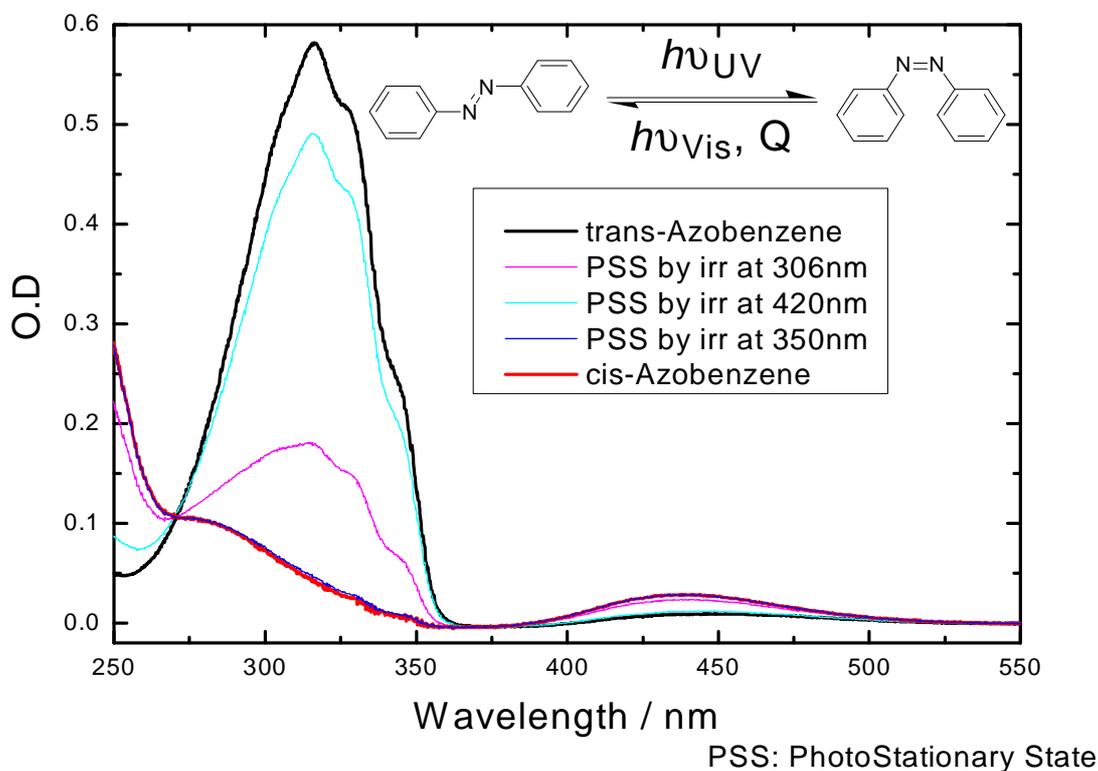


圖 1-14 反式偶氮苯溶於正己烷，以及在 306、420、350nm 波長光照射下，達到平衡時的吸收光譜。其中的順式偶氮苯光譜是由反式偶氮苯與 306、350nm 等光譜推導得到



1.4.2 偶氮苯的螢光及順反異構化量子產率

偶氮苯無論是激發在 $S_1(n,\pi^*)$ 或 $S_2(\pi,\pi^*)$ ，截至目前為止，沒有一個合理的螢光量子產率數值。只有少數的一些文獻報告有提及偶氮苯的螢光量子產率，這些實驗必須使用到輸出功率相當強的雷射，並且偵測系統必須有很高的靈敏度，要能夠偵測到 5×10^{-7} 這麼低的極限。Himai 和 Hirayama 曾在 1984 年發表 S_2 放光回到 S_0 的量子產率為 1.7×10^{-5} ，Fujino 等人則於 2001 年時發表 $S_2 \rightarrow S_0$ 和 $S_1 \rightarrow S_0$ 的螢光量子產率分別為 2.53×10^{-5} 和 7.54×10^{-7} 。⁵⁴

偶氮苯可藉由光激發和加熱來進行異構化，反式的型態比順式還要來得穩

54. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, (35), 8123-8129.

定，標準生成熱分別是 $\Delta H_{0,298} (trans-) = 311 \text{ kJ/mole}$ 和 $\Delta H_{0,298} (cis-) = 367 \text{ kJ/mole}$ 。^{4,5} 由順式型態的偶氮苯經由熱作用回到反式的型態活化能介於 85~100 kJ/mole。在室溫下，半生期大約是 2~3 天。

偶氮苯的光致順反異構化量子產率會隨照射光的波長不同而不同，而量子產率不會因為在溶液中的濃度不同而有所影響。表 1-5 列出偶氮苯在碳氫類的溶劑中不同激發區域的量子產率。^{4,5} S_1 的 $\phi_{t \rightarrow c}$ 大約都是 S_2 的 2 倍左右。

$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Solvent
$\phi_{t \rightarrow c}$	$\phi_{c \rightarrow t}$	$\phi_{t \rightarrow c}$	$\phi_{c \rightarrow t}$	
0.11	0.42	0.27	0.75	Hydrocarbon
0.09	0.4	0.25	0.4	Hydrocarbon
0.1	0.42	0.28	0.55	Hydrocarbon
0.1	0.44	0.2	0.68	Hydrocarbon
0.1	0.44	0.2	0.68	Hydrocarbon
	0.4		0.5	Hydrocarbon
0.11	0.27	0.25	0.56	Hydrocarbon
0.12		0.24		Hydrocarbon

表 1-5 偶氮苯在不同激發區域 $S_1(n, \pi^*)$ 和 $S_2(\pi, \pi^*)$ 的光致順反異構化量子產率。^{4,5}

偶氮苯的光致順反異構化量子產率也會隨溫度的不同而有所差異。Malkin 和 Fischer 測量在 115K 低溫下 S_1 和 S_2 激發的順反異構化量子產率，⁵⁵ $\phi_{t \rightarrow c}$ 的量子產率會隨著溫度的降低而降低， $\phi_{c \rightarrow t}$ 則幾乎不隨溫度改變。這種現象與激發的區域無關，也就是說，不同的激發態與溫度的相關性是相同的。

Bortolus 和 Monti 測量到偶氮苯的光學異構化會受到溶劑極性的影響，⁵⁶ 由表 1-6 可以看出，隨著溶劑極性的增加， $\phi_{t \rightarrow c}$ 會跟著增加，但是 $\phi_{c \rightarrow t}$ 會降低。激發在不同的吸收區域，也明顯的影響到量子產率，無論是 $\phi_{t \rightarrow c}$ 還是 $\phi_{c \rightarrow t}$ ，激發在

55. Malkin, S.; Fischer, E., Temperature Dependence of Photoisomerization .2. Quantum Yields of Cis \longleftrightarrow Trans Isomerizations in Azo-Compounds. *Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66, (12), 2482-2486.
56. Bortolus, P.; Monti, S., Cis-Trans Photoisomerization of Azobenzene - Solvent and Triplet Donor Effects. **1979**, 83, (6), 648-652.

$n\pi^*$ 都比激發在 $\pi\pi^*$ 高約一倍左右。

Solvent	$\phi_{c \rightarrow t}$		$\phi_{t \rightarrow c}$	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
n-Hexane	0.25	0.11	0.56	0.27
ethyl iodide	0.24		0.69	
ethyl bromide	0.26	0.11	0.58	0.25
Ethanol	0.28	0.15	0.51	0.24
acetonitrile	0.31	0.15	0.46	0.21
Water/ Ethanol 80/20 v:v	0.35	0.21	0.41	0.15

表 1-6 偶氮苯在不同極性溶劑中的光致順反異構化量子產率。

早期的光化學家利用化學鍵結限制偶氮苯的旋轉機制。^{57,58,59,60,61} 其中, Seiji Shinkai 為最早進行這方面研究的先驅。^{57, 58} 他將偶氮苯聯結在冠醚類上, 結構如圖 1-15 中的化合物 **1.9**, 限制偶氮苯的旋轉, 測量光異構化量子產率後, 竟然得到相同的數值 0.24, 由於這個數值接近在 S_1 激發的量子產率, 因此他們推論: 由於該衍生物不能進行旋轉的機制, 因此只能夠進行 inversion 來進行異構化, 而 S_2 是經由旋轉來進行異構化, 該路徑被限制後, 就會進行與 S_1 相同的路徑, 因此激發在不同區域都會得到相同的異構化量子產率(0.29)與旋轉路徑不被限制的偶氮苯 S_1 量子產率吻合。然而, Seiji Shinkai 在 1985 年也發表了一篇報告,⁶² 其化合物如圖 1-15 中的化合物 **1.10**, 與化合物 **1.9** 差異僅其中的 $N=N$ 官能基改為 $CH=CH$ 官能基, 他在該文獻中指出, 該化合物是可以進行光致順反異構化。

57. Shinkai, S.; Nakaji, T.; Nishida, Y.; Ogawa, T.; Manabe, O., Photoresponsive Crown Ethers. 1. Cis-Trans Isomerism of Azobenzene as a Tool to Enforce Conformational Changes of Crown Ethers and Polymers'. *J. Am. Chem. SOC* **1980**, 102, 5860-5865.
58. Shinkai, S., Switch-functionalized systems in biomimetic chemistry. *Pure & Appl. Chem* **1987**, 59, (3), 425-430.
59. Rau, H.; Luddecke, E., On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 1616-1620.
60. Rau, H., Further evidence for rotation in the π,π^* and inversion in the n,π^* photoisomerization of azobenzenes. *J. Photochem. Photobiol. A* **1984**, 26, 221.
61. Rau, H.; Yu-Quan, S., Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes. *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, 42, 321.
62. Shinkai, S.; Miyazaki, K.; Nakashima, M.; Manabe, O., Photoresponsive Crown Ethers .15. Synthesis and Properties of a New Photoresponsive Crown Ether with a Fluorescent Stilbene-Cap. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, 58, (3), 1059-1060.

但是 CH=CH 官能基並不能進行反轉的路徑，因此，我們認為會造成化合物 **1.9** 光致順反異構化的原因有二：其一是將二苯乙烯聯結在冠醚類上並不能完全限制住旋轉的路徑，可能只是在旋轉的過程造成一些阻力而已。其二是可能有其他的光異構化途徑產生，如 Robert S. H. Liu 教授早期所提出的 Hula-twist 方式。^{63,64,65} 無論如何，由 Seiji Shinkai 的研究可以看出，將偶氮苯的光致順反異構化假設成與二苯乙烯的光致順反異構化反應類似，極可能會出現錯誤判斷的狀況。

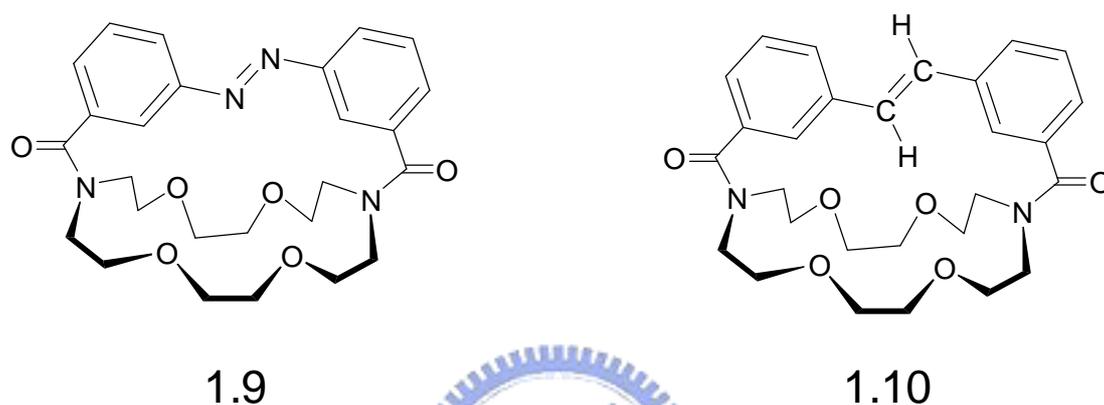


圖 1-15 Seiji Shinkai 合成的旋轉禁制偶氮苯(**1.9**)與旋轉禁制二苯乙烯(**1.10**)分子結構

1982 年，Hermann Rau 使用 azobenzenophanes 來限制偶氮苯的異構化旋轉機制，^{59,65} 其結構如下圖 1-16 所示。將 2 個偶氮苯疊在一起，像二聚體(dimer)一樣，以 2 個碳硫鍵連結在對位，或 4 個碳硫鍵連結在間位，分別簡稱為 2S-ABP(**1.11**) 和 4S-ABP(**1.12**)。測量量子產率，發現無論激發在 S_1 或 S_2 ，量子產率值皆為 0.25。和 Seiji Shinkai 的研究相同，異構化量子產率不會隨著照光波長改變而改變。Hermann Rau 和 Kobayashi 也都發現，在順式結構的 azobenzenophanes 並不會因為熱而變成反式結構。⁵⁹ 由於電子軌域結構的關係，azobenzenophanes 在 S_0 基態只能進行旋轉而不能進行反轉。因此，Hermann Rau 等人斷定偶氮苯在 S_1 是

63. Liu, R. S. H.; Hammond, G. S., Examples of hula-twist in photochemical cis-trans isomerization. *Chemistry-a European Journal* **2001**, 7, (21), 4536-4544.
64. Liu, R. S. H.; Yang, L. Y.; Hirata, C.; Liu, J.; Ho, T. I., Hula-twist. A stereoselective and regioselective photoisomerization reaction mechanism. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2006**, 53, (1), 227-232.
65. Rau, H.; Waldner, I., A non-rotatory isomerization path in ethene derivatives? Investigation of a stilbenophane and protonated azobenzenophanes ("pseudo-stilbenophanes"). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, (10), 1776-1780.

以反轉的方式進行光異構化。

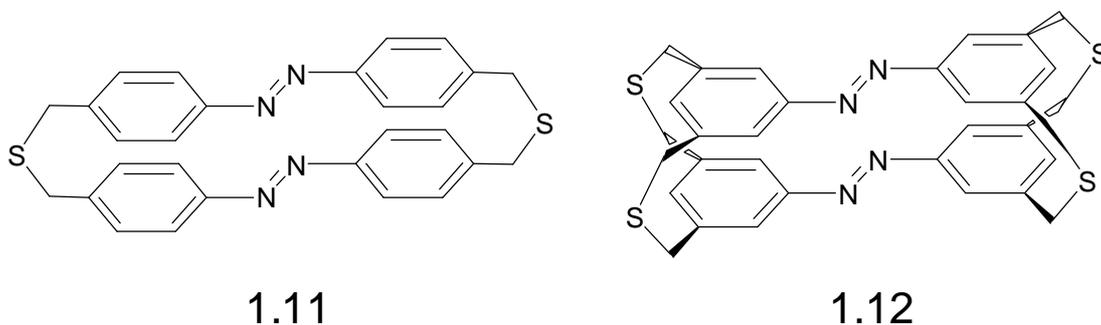


圖 1-16 Hermann Rau 合成的旋轉禁制偶氮苯 2S-ABP(1.11)與 4S-ABP(1.12)分子結構

儘管 Hermann Rau 等人的研究很傑出，這樣的結論看上去似乎很合理。然而，Maurizio Persico 等人在 2005 年使用半經驗法模擬 azobenzenophanes 是不是真的是無法以旋轉的路徑進行異構化。⁶⁶ 他們計算了 S_1 和 S_2 兩個激發態，並只考慮 azobenzenophanes 中只有一個偶氮苯會作異構化。他們結論這樣的分子並不是不能作 $N=N$ 雙鍵旋轉的機制，也認為這樣的結果與刁教授的時間解析螢光光譜結論吻合。⁶⁷

Compound	$\phi_{c \rightarrow t}$		$\phi_{t \rightarrow c}$	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
1.9	0.29	0.29	0.56	0.53
1.11	0.24	0.24		

表 1-7 旋轉禁制偶氮苯化合物的光致順反異構化量子產率

限制偶氮苯周圍的環境，也會對量子產率造成影響。Gegiou 等人發現無論照光在 S_1 或 S_2 ，其黏度效應對量子產率的影響都非常的微小。H. Rau 等人以高分子內的緊密的空間限制偶氮苯的異構化路徑，⁶⁸ 將偶氮苯溶於 MMA(Methyl

66. Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M., Are azobenzenophanes rotation-restricted? *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, (17), 174317
67. Lu, Y. C.; Diao, E. W. G.; Rau, H., Femtosecond fluorescence dynamics of rotation-restricted azobenzenophanes: new evidence on the mechanism of trans \rightarrow cis photoisomerization of azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (10), 2090-2099.
68. Shen, Y. Q.; Rau, H., The Environmentally Controlled Photoisomerization of Probe Molecules Containing Azobenzene Moieties in Solid Poly(Methyl Methacrylate). *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1991**, 192, (4), 945-957.

Methacrylate)單體中，再進行高分子化(polymerization)，將偶氮苯包埋在 PMMA 當中，測量其異構化的量子產率。他們發現激發到 S_2 具有兩個異構化過程，並認為快的過程是偶氮苯分子受到環境限制的影響，進行 internal conversion 到 S_1 後，再以 inversion 的方式進行異構化。慢的過程則是以旋轉的方式進行異構化。 S_1 只有一個過程，即經由 inversion 的方式進行異構化。S. Monti 將偶氮苯嵌入環糊精中，利用環糊精的剛性腔體結構限制偶氮苯旋轉異構化的路徑，在不同激發帶中， $\phi_{t \rightarrow c}$ 都得到一致的結果。 $\phi_{c \rightarrow t}$ 則似乎不受環糊精的影響。

無論是螢光量子產率或者是順反異構化產率，很明顯的，這些實驗結果都不遵守 kasha 規則，這個結論暗示著偶氮苯在不同激發態所進行的光化學過程是經由不同位能面的路徑。

1.4.3 偶氮苯的異構化機制

由於偶氮苯和二苯乙烯都具有非常相似的結構，因此偶氮苯的光異構化機制曾經被假設與二苯乙烯是相同的，其中一個苯環沿著中心的双鍵旋轉到另外一邊形成順式結構。最早在 1971 年，Magee 推測偶氮苯具有不同的光異構化機制，他們假設另一種機制的存在：苯環連接在氮原子的單鍵沿著分子的平面平移。³³ 他們稱這種方式為：lateral shift mechanism。Curtin 則建議以 "inversion" 取代上述的句子。⁶⁹ n 和 σ 的電子再混成可產生平面轉移的狀態，這個過程對 π 電子系統的影響非常的微弱，這樣的機制是建立在 imines 基態的異構化反應上。

關於偶氮苯的光學異構化可以簡單的以圖 1-17 說明。其一是 $N=N$ 雙鍵照光激發後，具有單鍵的性質，進行非平面的旋轉(Rotation)操作，形成順式異構化產物。另一種過程是經由氮和苯之間單鍵的反轉(Inversion)，沿著分子平面將苯環平移至 $N=N$ 雙鍵的另一側。

69. Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; McCarty, C. G., Uncatalyzed syn-anti Isomerization of Imines, Oxime Ethers, and Haloimines. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (12), 2775-2786.

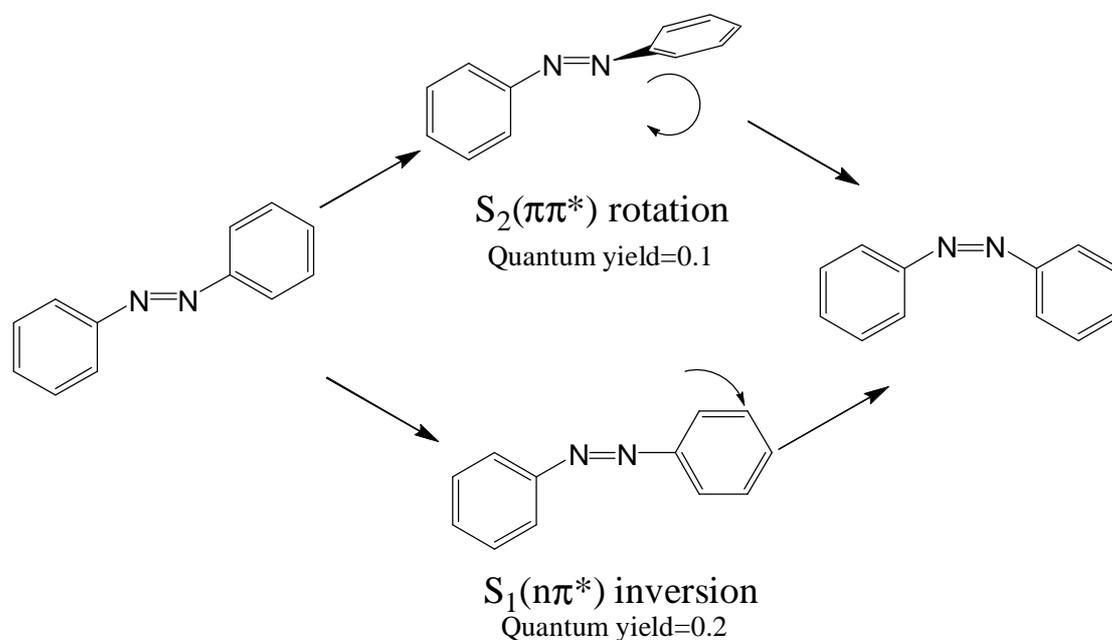


圖 1-17 反式偶氮苯的光致順反異構化旋轉(Rotation)與反轉(Inversion)機制示意圖

由上面的示意圖可知，兩種反應機制各有其過渡態的特徵。對旋轉機制而言，類似二苯乙烯的機制，偶氮苯的其中一個苯環沿著 N=N 雙鍵扭轉，破壞了雙鍵的性質，使其具有單鍵的特徵，過渡態是非平面的。對反轉機制而言，一苯環沿著分子平面平移，達到一個半線性(semi-linear)的過渡態，由於兩個苯環仍然保持共平面，因此 NN 鍵結之間仍然保有雙鍵的性質。然而，截至目前為止，偶氮苯的光學異構化反應機制仍然在爭論當中。

早在 1971 年，Ross 和 Blanc 等人表示對偶氮苯在激發態進行 inversion 的異構化機制質疑。³³ 因此再一次的引起熱烈的探討，而旋轉/反轉的矛盾引起很多理論和實驗的研究。

Fischer 及其同事首先推出了 Joblonski 類型的位能曲面圖(見圖 1-18)。⁷⁰ Ronayette 等人的研究給予更完美的解釋。⁷¹ 首先，對於 *trans*-和 *cis*-兩種型態而言，第一激發態都是(n, π^*)，而第二激發態則為(π , π^*)。其次，他們指出 *trans*-和

70. Fischer, E., Photosensitized Isomerization of Azobenzene. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, (3), 796-797.

71. Ronayette, J.; Arnaud, R.; Lemaire, J., Isomerization Photosensitized by Dyes and Photoreduction of Azobenzene in Solution .2. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1974**, 52, (10), 1858-1867.

cis-兩種型態的異構化都是發生在最低的扭曲態(T_{α}^t 和 T_{α}^c)。第三，對 *trans*-型態而言，第二熱扭曲態 T_{β}^t 95%直接經由非輻射躍遷直接回到 *trans*-型態，只有 5%進行 $T_{\beta}^t \rightarrow T_{\alpha}^t$ 。然而就 *cis*-型態而言，其第二熱扭曲態(T_{β}^c)則是 100%轉化為最低扭曲態(T_{α}^c)。

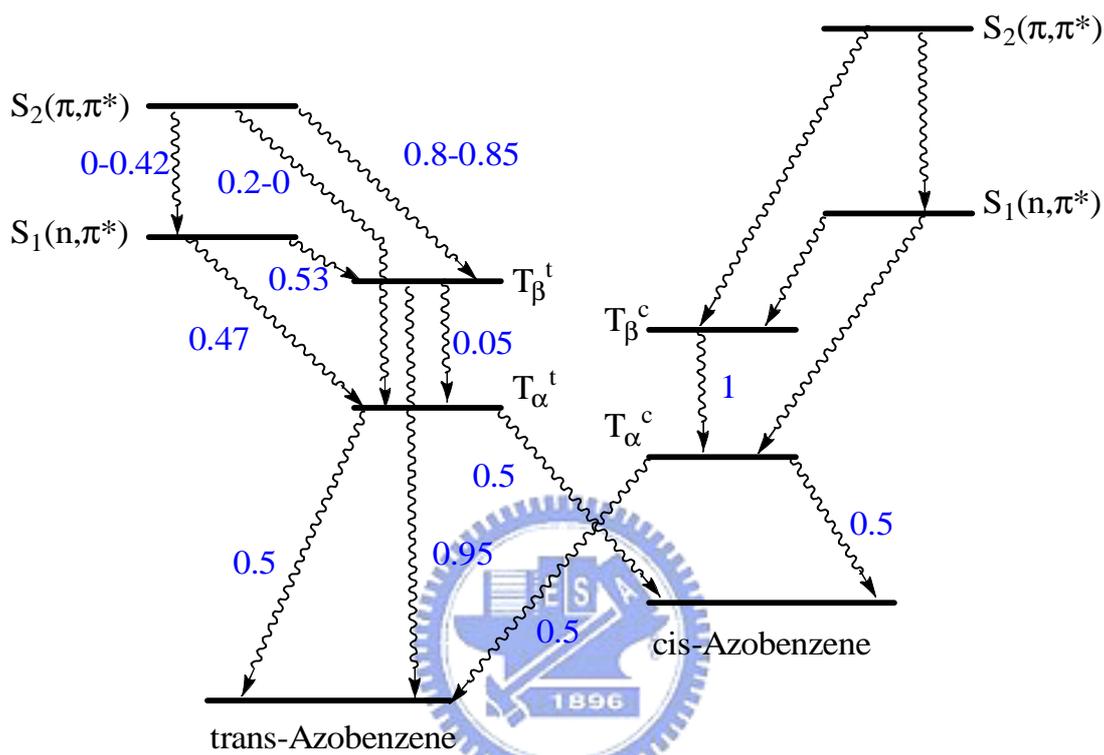


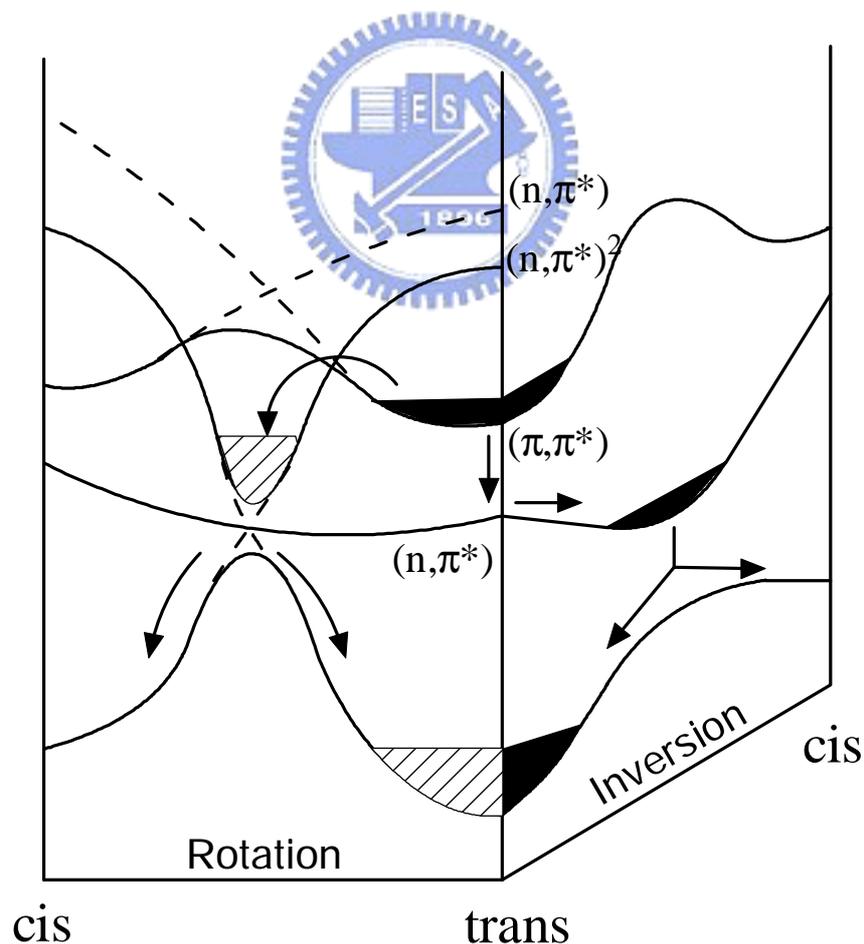
圖 1-18 由 E. Fischer 所提出的偶氮苯光學異構化過程 Jablonski 圖

然而，實際情況則比這種推論還要來得複雜，H. Rau 等人的研究結果指出，在 $N=N$ 雙鍵不能旋轉的化學結構中，也能夠發生光異構化反應。⁶⁰ 因此 Fisher 和 Ronayette 的位能曲面必須要做更進一步的修正。H. Rau 等人提出另一種位能曲面圖(見圖 1-19)，引用了旋轉和反轉兩種異構化相結合的位能曲面。偶氮類的化合物只要最低激發態為 $S_1(n, \pi^*)$ ，無論是 *trans*- \rightarrow *cis*-或 *cis*- \rightarrow *trans*-的過程，都以反轉的機制為主。對 $S_2(\pi, \pi^*)$ 而言，則沒有一定的規則，就旋轉的機制為主，以能量上的觀點較為有利，若經反轉的機制，則必須克服位能障礙。如果一偶氮化合物同時存在兩種機制時，介質的黏度增加，反應溫度降低或在低溫剛性系統中，則有利於反轉機制的進行。

S. Monti 等人在對四種可能的結構(*trans*-、*cis*-、和兩種異構化過程的過渡態)進行理論計算，是以最小的基底函數(3-21G)進行組態交互作用(Configuration interaction)計算之後提出新的位能曲面圖(見圖 1-20 和圖 1-21)，⁷² 這種理論和 H. Rau 等提出的有兩點不同：

1. 對 $S_1(n,\pi^*)$ 激發態而言，在旋轉機制上，無論是單重態(singlet)還是三重態(triplet)扭轉的結果都導致能量的上升。

2. 對 $S_2(\pi,\pi^*)$ 激發態而言，無論是單重態(singlet)還是三重態(triplet)，都有一個淺的能量最低點(shallow minimum)，因此可以通過旋轉的機制以扭曲狀為中間體達到異構化的目的。然而對 (n,π^*) 激發態而言則不可能進行旋轉機制的異構化反應。



72. Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P., Features of the Photochemically Active State Surfaces of Azobenzene. *Chemical Physics* **1982**, 71, (1), 87-99.

圖 1-19 由 H. Rau 提出的位能曲面圖

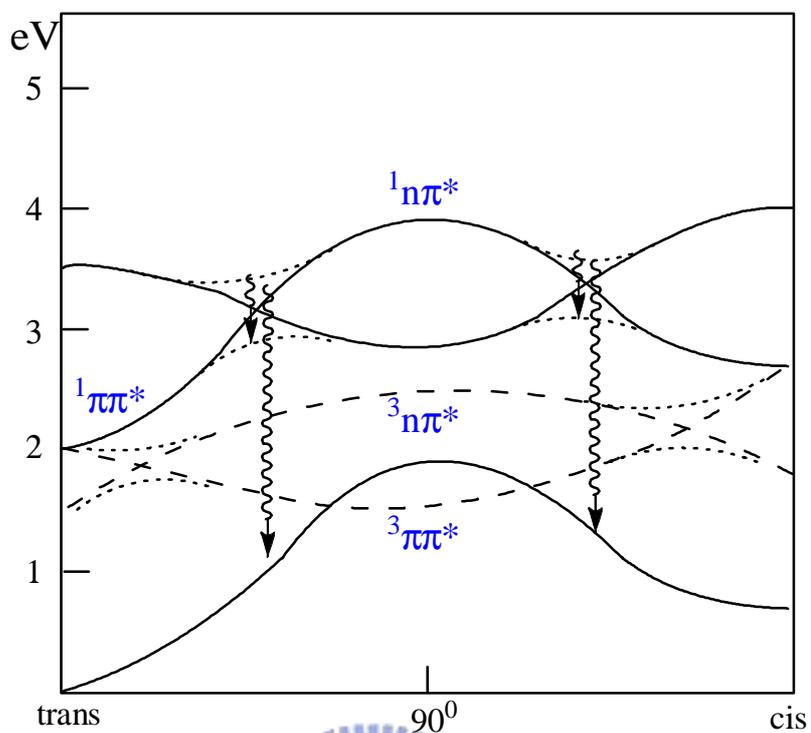


圖 1-20 由 S. Monti 所提出的旋轉位能曲面圖

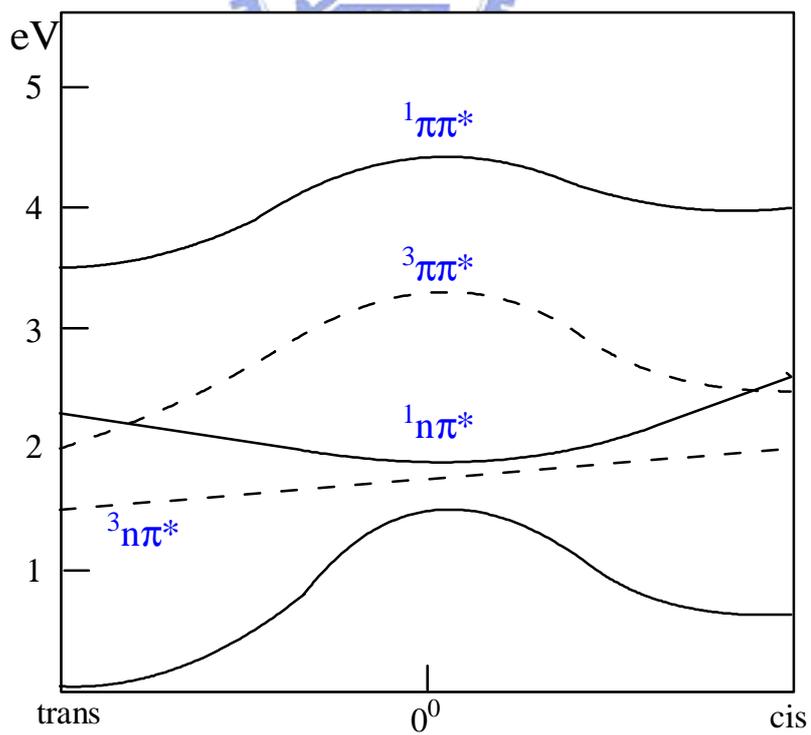


圖 1-21 由 S. Monti 所提出的反轉位能曲面圖

關於反應的激發態是單重態(singlet)還是三重態(triplet)到目前為止仍有很多爭論，很多工作者指出兩種激發態都有可能包括在內。但是 Bortolus 透過直接激發和能量轉移的實驗證明，直接激發的光致順反異構化過程是通過激發單重態進行的。⁷³

早期 H. Rau 和 S. Monti 等人所做的計算，由於計算機的速度慢以及偶氮苯分子較為龐大的關係，都使用較低階的理論計算。由於近年來電腦計算的速度發展快速，使得偶氮苯分子得以進行高階的全初始法(ab initio method)計算，Cattaneo 和 Persico 首先以更高階的計算重複 S. Monti 等人所計算位能曲面，⁷⁴ 並且增加計算的點，在旋轉機制和反轉機制上分別計算了 12 個幾何結構，利用 CASSCF 和 CIPSI 的方法搭配較大的基底函數。他們計算所得到的結果與 H. Rau 的示意圖相近，而且他們發現 S_3/S_2 轉移位置很接近反式結構旋轉的路徑上。並且非常巧的，在 C_2 的幾何結構，位能曲面的交叉點是 conical intersection。因此他們結論異構化在 S_2 激發態是由旋轉機制所引起。至於 S_1 激發態，他們預測是反轉路徑，但是並不排除旋轉。

另一方面，Takeshi Ishikawa 利用 MCSCF 方法計算偶氮苯的異構化的 3D 位能曲面，並否定了反轉路徑的可能性。⁷⁵ 他們預測在 S_1 有一個很快的異構化過程經由 conical intersection 回到 S_0 基態，其位置在旋轉路徑約中間點附近 ($\angle \text{CN} \text{NC} = 88^\circ$ 以及 $\angle \text{CN} \text{N} = 130^\circ$)。他們也同意 Cattaneo 和 Persico 的看法：⁷⁴ 激發在 S_2 ，異構化應該會經過 S_3 的雙激發態($(n, \pi^*)^2$; doubly excited state)，在 90 度結構跟 S_1 和 S_0 作用。但是，他們並沒有確實的討論關於為什麼在 S_1 和 S_2 去激發都經過 S_1 ，卻會有不同的量子產率。

73. Monti, S.; Gardini, E.; Bortolus, P.; Amouyal, E., The Triplet-State of Azobenzene. *Chemical Physics Letters* **1981**, 77, (1), 115-119.

74. Cattaneo, P.; Persico, M., An ab initio study of the photochemistry of azobenzene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, (20), 4739-4743.

75. Ishikawa, T.; Noro, T.; Shoda, T., Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene. *Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, (16), 7503-7512.

刁維光教授以高階的理論計算 CASSCF 提供另一個可能的途徑，⁷⁶ Concerted Inversion Pathway(或雙反轉，dual inversion)，這個方式描述偶氮苯分子的兩個苯環可能同時進行反轉的機制，其第一激發態的位能曲面確實比反轉的途徑容易，在接近成為線性分子的時候，可以經由位能曲面圓錐交叉點(Conical Intesection)回到基態的反式偶氮苯。近年來，這一個機制在實驗上得到一些支持，由於這一個途徑也是另一種光致順反異構化機制，Hula-twist，的第一步驟。因此我們也不排除會以這個方式進行 Hula-twist 的可能性。⁶³⁻⁶⁵ 在附錄 A 中，有 Concerted Inversion 和 Hula-twist 兩種運動方式的說明。

時間解析動態光譜對於瞭解激發態的動力學是非常有用的工具，尤其是在超短脈衝雷射發明之後。Lednev 等人首先以飛秒瞬態吸收光譜(femtosecond transient absorption spectroscopy)解析反式偶氮苯激發到 $S_2(\pi, \pi^*)$ 之後的動力行為，得到兩個生命期分別是 1 皮秒 (ps) 和 11-15 皮秒。⁷⁷ 在基態回復的時間為 13ps。他們指出 S_2 激發態並不是直接回到 S_0 基態，而是經過一個瓶頸過渡態 S_1^\dagger (bottleneck state)，這個狀態約為 13ps。他們直接以 S. Monti 等人所做的計算為依據來做結論，認為偶氮苯經由旋轉的途徑進行異構化。他們也延伸了這個研究主題，使用相同的實驗技術，激發在 S_1 激發態 400nm 和 500nm 的位置，得到了單一時間常數 2.5ps。⁷⁸ 在 S_2 激發，則偵測得到 2 個過程分別是 0.9 和 15ps， S_2 的激發和前一篇報告得到相同的結論。他們也測量旋轉禁制的偶氮苯衍生物 **1.9**，會有一個主要的衰減約 2.6ps，以及同樣的 S_0 基態恢復時間常數(在這裡約 16ps)。⁷⁹

76. Diau, E. W. G, A new trans-to-cis photoisomerization mechanism of azobenzene on the $S_1(n, \pi^*)$ surface. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, (6), 950-956.

77. Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (32), 13338-13341.

78. Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Matousek, P.; Towrie, M.; Foggi, P.; Neuwahl, F. V. R.; Umapathy, S.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength. *Chemical Physics Letters* **1998**, 290, (1-3), 68-74.

79. Lednev, I. K.; Ye, T. Q.; Abbott, L. C.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Photoisomerization of a capped azobenzene in solution probed by ultrafast time-resolved electronic absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, (46), 9161-9166.

Nägele 等人使用飛秒瞬態吸收光譜技術研究順式偶氮苯的光致順反異構化機制，他們發現有一個主要的衰減約 170fs 左右，另一個較弱的衰減大約是 2ps。⁸⁰ 並對照反式偶氮苯的機制，認為順式偶氮苯在第一激發態 S_1 的異構化的過程，是由反轉的途徑所主導。

Hamm 等人使用時間解析紅外光譜，研究偶氮苯在 S_0 基態的振動冷卻過程並下結論：發生分子間能量轉移到周圍的溶劑分子需要約 20ps 左右的時間。⁸¹

Tahara 研究團隊則進行了包含拉曼(Raman)，螢光等一系列的時間光譜解析。^{54,82,83} 在皮秒時間解析拉曼光譜實驗中，經由激發 S_2 來得到關於偶氮苯在激發態分子結構的資訊，⁸² 藉由同位素 ^{15}N 取代，來決定 $\text{N}=\text{N}$ 的伸展頻率(stretching frequency)。並且發現在 S_1 的 $\text{N}=\text{N}$ 的伸展頻率很接近 S_0 基態(在 S_1 為 1428 cm^{-1} ，在 S_0 為 1440 cm^{-1})。因此他們認為偶氮苯在第一激發態時， $\text{N}=\text{N}$ 之間保持雙鍵的結構，及暗示著偶氮苯在 S_1 的過渡態結構仍然維持平面性，因此可能是進行反轉的機制。其生命期會因為溶劑的黏度而有所不同，在正己烷中約為 1ps，在乙二醇中約為 12.5ps。時間解析 anti-Stoke Raman 測量得到偶氮苯在正己烷中關於振動緩解過程的資訊。他們認為振動的 S_0 能階是由 S_1 激發態電子緩解(electronic relaxation)後產生的。具有高振動能階的 S_0 生命期約為 16ps。由於 Tahara 在 S_2 的激發並沒有看到在偶氮苯任何扭曲的結構，因此推測偶氮苯分子的 S_2 激發光異構化的反應機制為經由 S_1 瞬態(transient species)的反轉機制。為了更確定這些結論，Tahara 使用螢光上轉移(femtosecond fluorescence up-conversion)的技術來研究偶氮苯在 S_2 激發的動力行為。⁵⁴ 測量 S_1 和 S_2 的螢光，觀察得到 2 個很快的去激發過程，分別是 110fs 和 550fs。從他們測量的螢光生命期，螢光量子產率，

80. Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J., Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene. *Chemical Physics Letters* **1997**, 272, (5-6), 489-495.

81. Hamm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W., Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, (2), 519-529.

82. Fujino, T.; Tahara, T., Picosecond time-resolved Raman study of trans-azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, (18), 4203-4210.

83. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of trans-azobenzene: Isomerization mechanism following $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ photoexcitation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, (5), 1031-1040.

輻射生命期(由吸收光譜的 oscillator strength 推算)，以及藉由比較經積分後的 $S_2 \rightarrow S_0$ 和 $S_1 \rightarrow S_0$ 的螢光強度。得到 $S_2 \rightarrow S_1$ 的量子產率為 1.07 ± 0.15 。所以他們下結論：偶氮苯分子激發到 $S_2(\pi, \pi^*)$ 後，會以 $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ 的方式進行緩解以及異構化。由之前的 ^{15}N 同位素的拉曼實驗，判斷從 $S_1 \rightarrow S_0$ 的過程是進行反轉的過程，指出由 $S_2 \rightarrow S_1$ 系統內轉移(internal conversion)是一個很快的過程約 110 fs(在之前的時間解析拉曼光譜觀測到的約 200fs)，再經由 $S_1 \rightarrow S_0$ 進行反轉的過程約 550fs。由於這樣的機制，無法解釋傳統光化學觀察到量子產率上的所觀測的矛盾，因此，最後必須假設在高振動能階的 S_1 狀態(vibrational hot state)，有另一個途徑可以回到反式偶氮苯的基態，才可以解釋偶氮苯的光異構化量子產率為何因波長不同而不同。但是這個新的途徑為何，目前仍然無解。

1.5 結論

雖然偶氮苯曾經被很多學者以光化學實驗，理論計算和動力學實驗研究過，但是，偶氮苯的光致順反異構化機制仍然有很大的爭議。由於它在基礎領域上的重要性以及它被預測可以廣泛的應用在分子等級的元件上。也因此，我們對這樣的分子如何進行光致順反異構化，感到相當大的興趣。

第2章 實驗原理與裝置

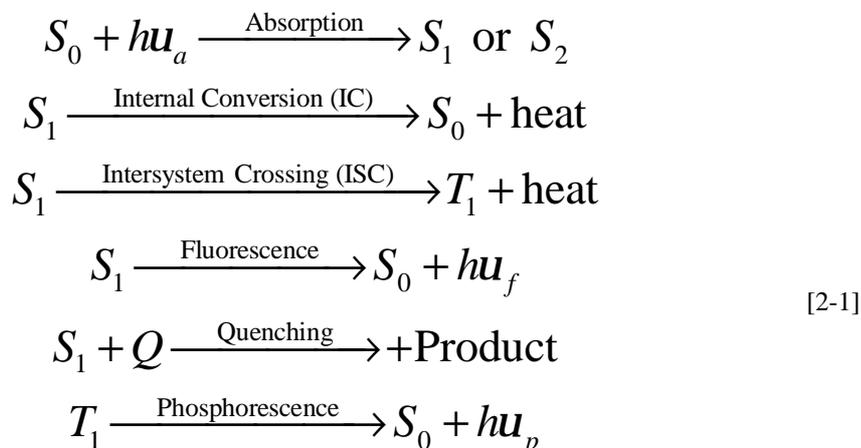
我們在這一章會簡單的介紹螢光光譜原理及技術、飛秒雷射、飛秒化學、飛秒螢光上轉移實驗裝置的架設以及數據分析。

2.1 螢光光譜簡介

螢光光譜對於研究光致變色分子的結構與動力學特徵是一種相當實用的工具。分子被激發至激發態後，可經由放光和非放光的方式回到基態。螢光發色團(chromophores)經由放光的方式放射出光子稱為螢光放射(fluorescence emission)。螢光光子包含了以下的資訊：能量(光波長)、時間、極化方向以及偵測波長的強度。以上每一個螢光光譜的參數都給予了關於螢光基團(fluorophore)周遭環境的資訊。不同的環境會影響吸收與放光波長的位移與強度。因此，螢光的能量(光波長)、時間、極化方向以及偵測波長的強度等參數當可成為量測螢光特性。^{1,2} 時間解析螢光光譜可以比靜態螢光光譜給予更多分子在激發態的訊息，因而被廣泛的使用去觀察分子局部或整體的運動，例如異構化(isomerization)或互異化(tautomerization)的結構不同。這些特性在我們研究分子等級的基礎科學上非常有用。

本論文的研究焦點放在時間解析螢光光譜上，因此，會先對螢光的原理作一番簡介。以飛秒範圍的雷射脈衝激發想要研究的分子。分子在激發態會如同方程式[2-1]所示，以幾種去激發的路徑回到基態 S_0 。在 2.1 的章節中，我們會介紹 Jablonski Diagram 來說明這些去激發的過程，以及一些螢光光譜相關的基礎知識。

1. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic: New York, 1999.
2. Valeur, B., *Molecular fluorescence :principles and applications*. Wiley-VCH: New York, 2002.



2.1.1 Jablonski Diagram 與去激發過程

當一個分子被電磁波照射(即吸收光子)，分子的能量會增加 ΔE ，這個能量與電磁波的頻率 ν (或波長 λ)有關，可描述成 $E=h\nu$ ，其中 h 為普朗克常數(Plank's number)。芳香族特性的分子，具有在HOMO(highest occupied molecular orbital)和LUMO(lowest unoccupied orbital)之間 π -電子之間躍遷的性質。或者經由組態作用(configuration interaction)在一些線性組合的軌域躍遷。如圖 2-1 所示的Jablonski Diagram，我們可以利用它說明分子在獲得適當的激發能量後，經由放光與非放光回到基態 S_0 的過程。

圖 2-1 Jablonski 圖描述一個分子(Luminance Molecule)吸收一光子後，可以經由不同的去激發路徑回到基態 S_0 的過程。分子在吸收一光子後，由基態(singlet state, S_0)躍遷(transition)到第一激發態(S_1)或更高的第 n 激發態(S_n)。在大多數的情況下，如果分子躍遷到第二激發態 S_2 以上，會先經由內轉移(Internal Conversion; IC)到第一激發態 S_1 ，接著分子在 S_1 的某個振動能階(v_N)振動緩解(Vibrational Relaxation, VR)到 S_1 的最低振動能階(v_0)。然後可以經由幾種可能的途徑回到基態。第一個途徑是螢光放射(Fluorescence emission)，從 S_1 的最低振動能階發射螢光回到基態 S_0 的某個振動能階，再經由振動緩解到基態的最低振動能階。第二種方式是藉由內轉換(Internal Conversion; IC)回到基態(非放光過程)。第三種方式

則是藉由系統間跨越(intersystem crossing; ISC)的方式到三重態(Triplet state; $T_{1,2...n}$)再回到基態 S_0 。內轉換發生在具有相同自旋多重度(multiplicity)的狀態之間，系統間跨越則發生在不同自旋多重度的狀態之間。一般而言，這兩種途徑是非放光而且內能不變的過程。從三重態躍遷回到基態是禁制的，因此這個過程相對於放螢光的過程是非常緩慢的。若從三重態 T_1 放光回到基態 S_0 則稱為磷光放射(Phosphorescence emission)，由於 T_1 的能階比 S_1 低，所以磷光放光的波長位置相對於螢光在更長波長的區域。最後一種方式是淬滅(Quenching)，激發態的分子經由淬滅反應而去激發，淬滅分子 Q 經由能量轉移將激發態分子的能量帶走，進而完成去激發的過程。

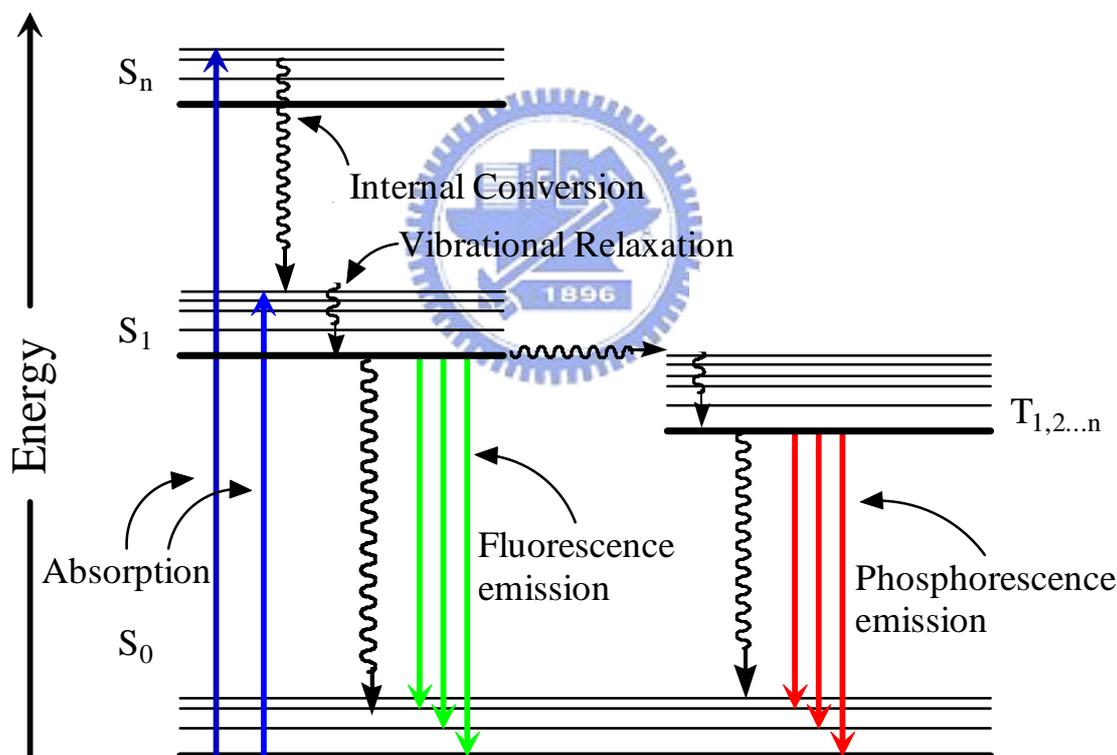


圖 2-1 Jablonski 圖，描述分子在激發後緩解的途徑。

在凝態的系統中，分子在高振動能階進行緩解是非常快的，藉由與週遭的分子碰撞帶走額外的能量大約在 10^{-12} 秒以內的範圍(picosecond scale)。如果激發態分子在沒有其他途徑的競爭下，只單純以放射螢光的方式回到基態，這個過程可長達約數十個 10^{-9} 秒。而磷光則由於兩個狀態是禁制的，放光的時間可由數秒甚

至到數小時。

2.1.2 螢光光譜與 Stoke's 位移

螢光光譜是激發態的重要物理特性之一，可以使用螢光光譜儀測得。並可透過螢光譜得知激發態的相關特性。例如與 UV-Vis 吸收光譜比較後可透過 zero-zero 能帶的位置來確定 S_1 激發態的能量，或可藉由螢光光譜推測激發態分子週遭的環境。²

螢光放射是光吸收的逆過程。螢光光譜與吸收光譜有類似的鏡像關係，但螢光譜相對於吸收光譜發生在較長波長的區域，這個紅位移的現象稱為 Stoke's 位移(見圖 2-2)。發生 Stoke's 位移的原因有兩個：一是激發到高振動能階的激發態分子，以非常快的速率振動緩解到零振動態。二是激發態分子會很快的離開 FC 區域，到一較低能量的穩定態。這兩個原因都會導致分子損失能量，而導致螢光光子的能量低於吸收的光子。在高溫時，有可能觀測的 anti-Stoke's 位移的現象。及螢光光譜移發生在短波長的區域。這是由於高溫使更多的激發態分子處於高振動能階，螢光主要放光的位置是在激發態的高振動能階處。螢光放射光譜的形狀不會因為激發波長改變而改變(Kasha's rule)。這是因為分子激發後，緩解到最低振動能階的速率非常快。另一方面，螢光激發光譜(fluorescence excitation spectrum)也不會隨著偵測螢光位置的不同而有所改變，其光譜形狀會很類似吸收光譜。

Stoke's 位移通常會隨著極性增加而增加，可以使用 Lippert 方程式(方程式 [2-2])描述。^{1, 2} n_a 和 n_f 表示吸收及螢光最強的位置(單位是波數 cm^{-1})，其位移與溶劑的折射率(n)跟介電常數(ϵ)有關。

$$n_a - n_f = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(m^* - m)^2}{a^3} + \text{const} \quad [2-2]$$

式中的 h 是普朗克常數， c 是光速， a 是發光團分子在空間中所佔的半徑， m 、 m^* 分別是分子在基態跟激發態的偶極矩。

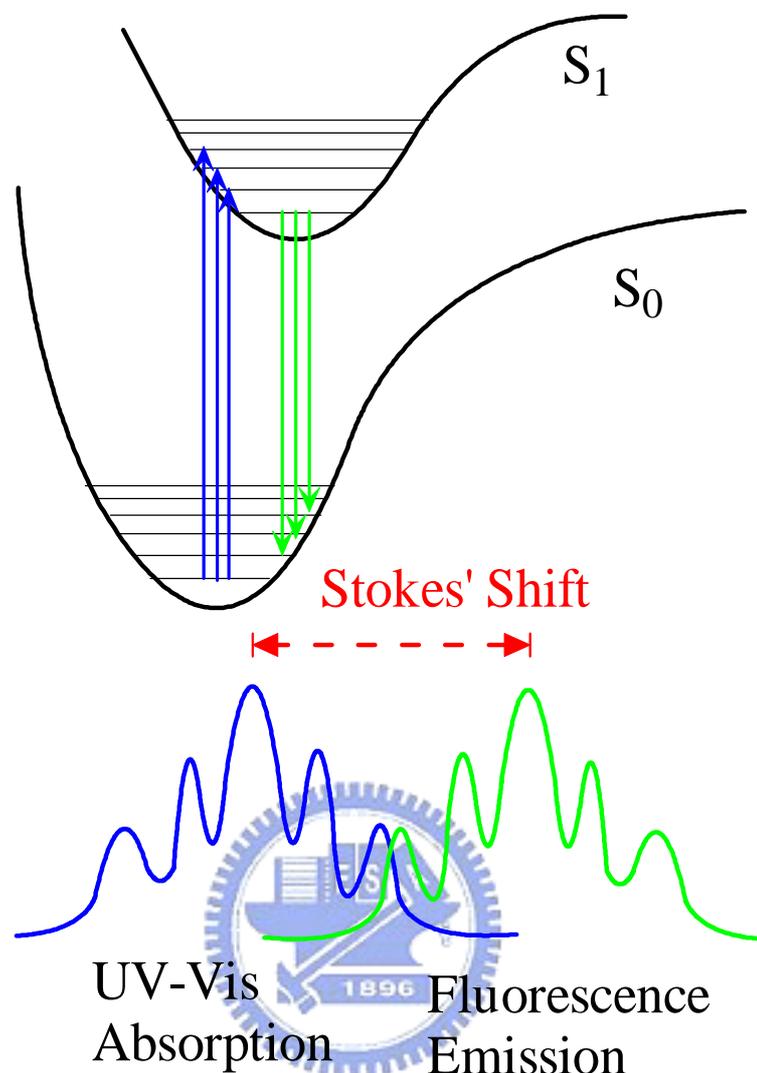


圖 2-2 Stoke's 位移示意圖

2.1.3 放光與非放光的躍遷速率

在章節 2.1.1，我們介紹利用 Jablonski Diagram 可以幫助我們瞭解激發態的光物理過程。S₁ 激發態的分子在放光與非放光的躍遷過程競爭中回到基態 S₀。時間解析螢光光譜技術則提供分子在激發態時，經由不同去激發過程的動力學資訊。隨著超快雷射的發明，使需要飛秒等級解析度的激發態過程的研究題材變得可行。可以使用每個過程的速率常數比較他們發生的機率。³ 在不考慮光化學的反應下，對 S₁ 激發態的螢光放射、內轉換和系統間躍遷等過程的速率常數分別

3. Turro, N. J., *Modern molecular photochemistry*. University Science Books: California, 1991; p 628.

以 k_f 、 k_{IC} 和 k_{ST} 表示。 T_1 激發態的磷光放射則以 k_p 表示，由三重態 T_1 回到 S_0 基態的系統間跨越速率為 k_{TS} 。

經由實驗測定螢光生命期 τ_f 、磷光生命期 τ_p 、螢光量子產率 Φ_f 、系統間跨越量子產率 ϕ_{ST} 和磷光量子產率 ϕ_p 等數值。螢光量子產率 ϕ_f 、相當於是被吸收的光子轉換成螢光光子所佔的比例，同樣的，磷光量子產率 ϕ_p 相當於是被吸收的光子轉換成磷光光子所佔的比例。

τ_f 等於 S_1 激發態去激發過程速率常數總和的倒數。

$$t_f = \frac{1}{k_f + k_{IC} + k_{ST}} \quad [2-3]$$

τ_p 等於 T_1 激發態去激發過程速率常數總和的倒數。

$$t_p = \frac{1}{k_p + k_{TS}} \quad [2-4]$$

ϕ_f 、 ϕ_{ST} 和 ϕ_p 則分別表示成：

$$f_f = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ST}} = k_f t_f \quad [2-5]$$

$$f_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{IC} + k_{ST}} = k_{ST} t_f \quad [2-6]$$

$$f_p = \frac{f_{ST} k_p}{k_p + k_{TS}} = f_{ST} k_p t_p \quad [2-7]$$

時間解析螢光光譜是以螢光的強度對時間作圖。螢光強度 $I(t)$ 呈現單一指數的衰減可以方程式[2-8]表示：

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_f} \quad [2-8]$$

其中 I_0 是初始的強度， τ_f 是螢光生命期。螢光的生命期表示受激發的分子回到基態所需的平均時間。螢光生命期與激發態分子放光(k_f)與非放光($k_{IC} + k_{ST}$)的速率有關(方程式[2-3])。也可以將之轉換為和螢光量子產率 Φ_f 相關的關係式(方

程式[2-5])。由方程式可以看出，螢光量子產率 Φ_f 越高則螢光的生命期 τ_f 越長。

一般而言，在較為複雜的系統中，螢光強度的衰減可能需要一個以上的指數衰減才能描述，因此方程式[2-8]必須重新表示成多指數衰減的方程式[2-9]

$$I(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/t_i} \quad [2-9]$$

這裡的 a_i 和 t_i 指的是在多指數衰減中個別的第 i 個前置因子(pre-exponential factor)和生命期。前置因子通常為正。當系統較為複雜，螢光衰減為多指數函數，其平均生命期正比於螢光衰減曲線下的總面積，其定義如下：

$$t_{av} = \frac{\sum_i a_i t_i}{\sum_i a_i} \quad [2-10]$$

2.1.4 螢光非等向性(Fluorescence Anisotropy)¹

以平面偏振光照射螢光分子時，那些偶極矩方向與激發光偏振方向相同的分子會以光選擇性(photoselection)的激發，光選擇性正比於螢光分子偶極矩方向與激發光偏振方向角度 α 的餘弦值平方($\cos^2\alpha$)。由於激發分子放光的特性，激發分子應該會發射與激發光偏振方向相同的偏振光。但由於分子在溶液中的不規則運動會導致分子偶極矩的方向產生變化，因此激發分子的放光就會發生去偏振的效應(depolarization)。除了分子不規則運動的影響，分子內的運動也會導致去偏振的結果。一般而言，可將螢光非等向性的形成歸因於下面幾個因素：分子激發後電子組態的不同，分子結構扭曲振動(Torsional vibrations)、分子間能量轉移(resonant energy transfer)和布朗運動(Brownian motion)等影響，使得螢光放射的極化方向與原來的不同。因此藉由測量受激發分子的去偏振特性，可以瞭解分子被激發後是如何運動的。螢光非等向性的測量顯示出螢光分子吸收與放射偏振方向

的角度偏移平均值。^{1,2,4}

圖 2-3 為簡單 L-格式(L-format)的實驗裝置圖,¹ 在可測量螢光非等向性螢光光譜儀中最常使用的方式,藉由偏極化的雷射脈衝激發螢光分子,在另一側(90度的位置)收集不同偏極方向的時間解析螢光光譜。

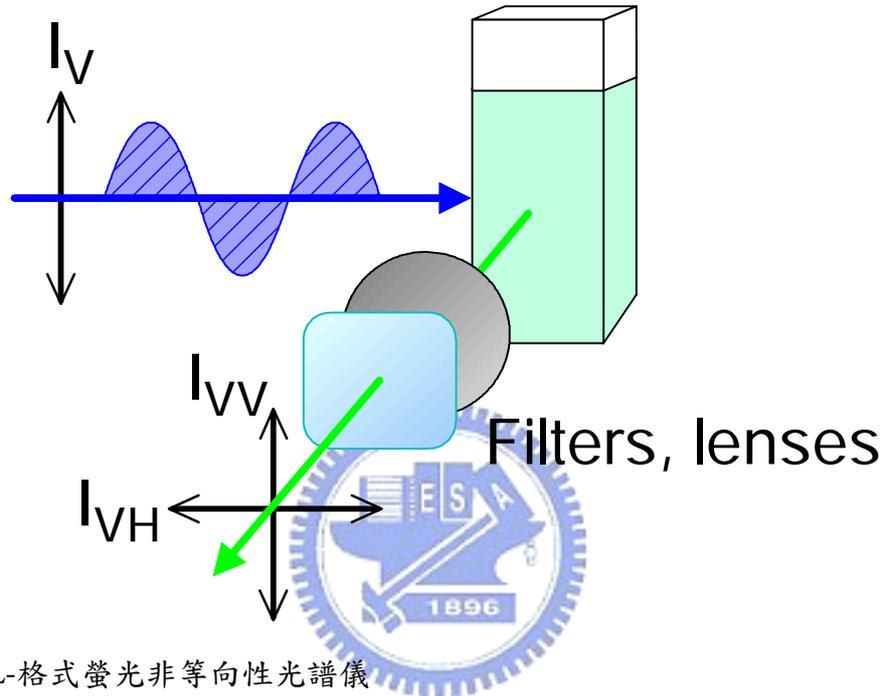


圖 2-3 L-格式螢光非等向性光譜儀

在測量穩態的偏振螢光數據時,可直接測量與激發(入射)偏振光平行和垂直的兩束光的相對強度($I_{//}, I_{\perp}$),再依照方程式[2-11],可以得到穩態螢光非等向性 r_{ss} 。

$$r_{ss} = \frac{I_p - I_{\perp}}{I_p + 2I_{\perp}} \quad [2-11]$$

利用時間解析螢光光譜,也可以測到不同偏極化方向,隨著時間變化的強度,因此方程式[2-11]可改寫成時間的函數,成為時間解析螢光非等向性 $r(t)$ 。

$$r(t) = \frac{I_p(t) - I_{\perp}(t)}{I_p(t) + 2I_{\perp}(t)} = \frac{I_p(t) - I_{\perp}(t)}{I(t)} \quad [2-12]$$

4. Algermissen, J. I.; Weber, T. K.; Maler-Schwartz, K., Polarized picosecond fluorescence measurements of dye molecules with optical upconversion in modified Michelson set-up. *Measurement Science and Technology* **1991**, 2, 1094-1099.

如果螢光強度衰減呈現單一指數函數，參考前一節公式[2-8]，螢光的總強度可表示為：

$$\mathbf{I}(t) = \mathbf{I}_p(t) + \mathbf{I}_\perp(t) = \mathbf{I}_0 e^{-t/\tau} \quad [2-13]$$

在不同極化方向觀測到的時間解析螢光光譜跟螢光總強度 $I(t)$ 以及光非等向性 r 之間的關係可以寫成：

$$\mathbf{I}_p(t) = \frac{1}{3} \mathbf{I}(t) [1 + 2r(t)] \quad [2-14]$$

$$\mathbf{I}_\perp(t) = \frac{1}{3} \mathbf{I}(t) [1 - r(t)] \quad [2-15]$$

非等向性螢光的起始值 r_0 最高是 0.4，這個情形發生在螢光分子吸收和放光的極化方向都在同一直線的狀況下。另外，這一個值遠小於散射(Scattering)所造成的值 1.0，如果測量的非等向性螢光起始值 r_0 高於 0.4，表示收集到的訊號包含散射光。如果螢光分子吸收和放光的極化方向不在同一直線，而是成一個角度 α 的話， r_0 則取決於激發的光選擇性(Photoselection, 2/5)以及偏移的角度 α 。其值在 -0.2~0.4 之間。

$$r_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \quad [2-16]$$

除了散射會影響到螢光非等向性，由於實驗大多以雷射作為光源，必須小心多光子吸收所造成的實驗誤差。近年來，使用多光子激發的螢光非等向性量測技術有增加的趨勢，這是由於這種技術具有較佳的光選擇性。⁵ 例如，在雙光子吸收的螢光非等向性 r_0 的理論值最高為 0.57，如果螢光分子吸收和放光的極化方向不在同一直線，則方程式[2-16]要改寫成下式：

5. Lakowicz, J. R.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Danielsen, E.; Wirth, M. J., Time-Resolved Fluorescence Intensity and Anisotropy Decays of 2,5-Diphenyloxazole by Two-Photon Excitation and Frequency-Domain Fluorometry. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 3000-3006.

$$\mathbf{r}_0 = \frac{4}{7} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) \quad [2-17]$$

對於呈現單一指數衰減的非等向性螢光 $r(t)$ 可以寫成

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad [2-18]$$

如果不只是一個指數衰減，則可表示成

$$\mathbf{r}(t) = \sum_i \mathbf{r}_i e^{-t/\tau} \quad [2-19]$$

非等向性螢光衰減到 0 表示螢光分子在一段時間後，放光的光子極化方向已經分佈為等向。然而，在某些情況下，非等向性螢光的衰減並不會降到 0，例如螢光分子嵌入一個雙層脂質(Lipid Bilayer)，螢光分子偏移的時間可能會大於放螢光的時間，這時候非等向性螢光不會衰減到 0，如果是呈現單一指數的衰減，則可將方程式[2-18]改寫成下面的式子。

$$\mathbf{r}(t) = (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_\infty) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + \mathbf{r}_\infty \quad [2-20]$$

2.2 飛秒雷射脈衝與飛秒光學閘門

“*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(phase)是相同的。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。在第.3 節中，我們已概括的介紹了飛秒化學(Femtochemistry)，在這一節中，我們將簡介超快雷射的原理與螢光上轉移(Fluorescence Up-onversion)技術。

2.2.1 摻鈦藍寶石雷射光譜

摻鈦藍寶石(Ti:Sapphire laser)雷射是一典型的固態雷射，以 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶體做為增益介質(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。^{6,7} 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 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶體裡以 Ti^{3+} 離子取代 Al^{3+} 離子，濃度為 0.03~0.3%， Ti^{3+} 離子的 3d 電子在 Al_2O_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：(1) 輸出雷射光頻率可在 700 至 1,000 nm 之間調變；(2) 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、安全性方面都優越許多。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(Mode locking)技術後能夠提供非常窄的脈衝寬度。圖 2-4 顯示 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 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。

6. Moulton, P. F., Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser. *Optics News* **1982**, 9, 8.

7. Moulton, P. F., Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the Optical Society of America B* **1986**, 3, 125-133.

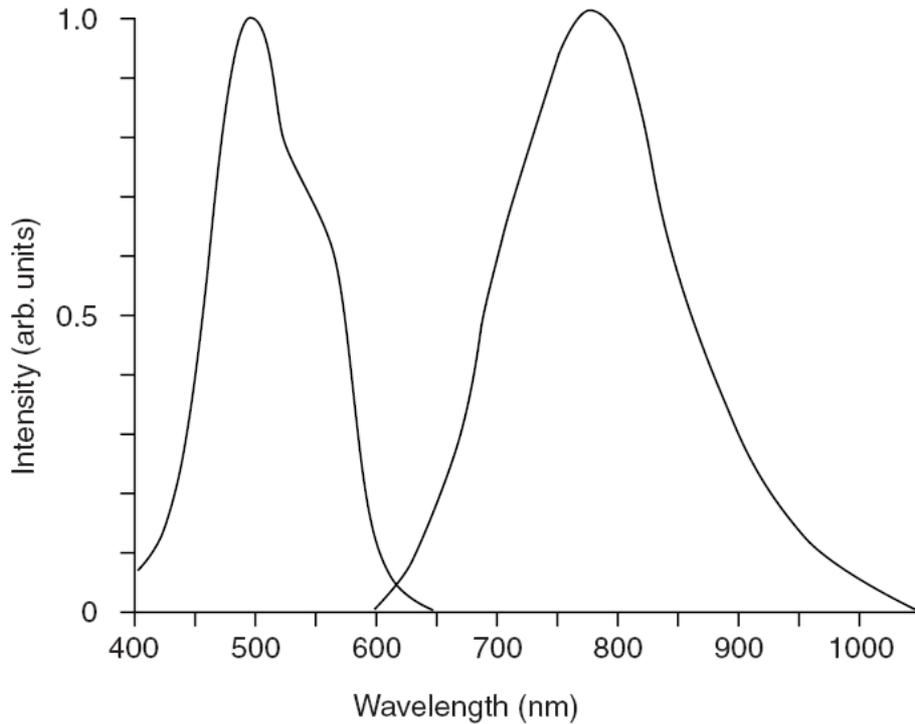


圖 2-4 Ti:Al₂O₃ 晶體 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜⁸

2.2.2 超短脈衝雷射振盪器

由圖 2-5 超短脈衝雷射裝置圖可以看出，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需具有三個關鍵因素。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。

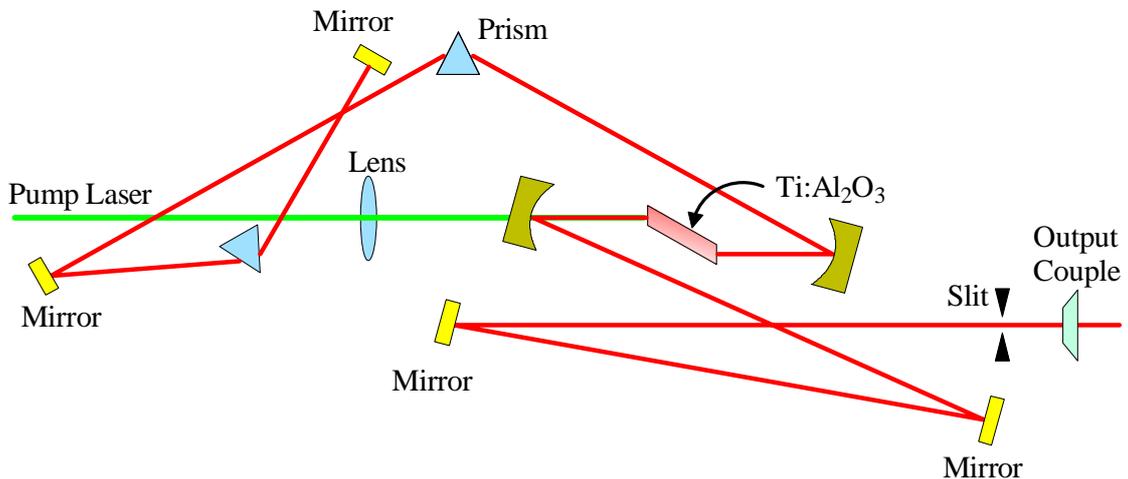


圖 2-5 超短脈衝雷射振盪器，Mira900D。

8. Moulton, P. F., *Laser Focus* **1983**, 83-88.

(1) 寬頻雷射增益介質(gain medium)：

由傅立葉轉換 (Fourier transform) 可知，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大。⁹ 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模組進行鎖模。摻鈦藍寶石(Ti:Al₂O₃)是目前最普遍使用的增益介質。由圖 2-4 可看出，放射光譜的頻寬範圍在近紅外光波段可達 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:Al₂O₃ 具有高損壞閾值 (damage threshold = 23 GW/cm² 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/cm²，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作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) 的觀點來看，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 (Kerr lens)鎖模技術，Kerr lens Mode locking(簡稱 KLM)。¹⁰ 在雷射發明之前，由於光強度不夠高，材料的光折射率與照光強度無關。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 n 的變化。在一級近似下，材料的光折射率 n 與照光強度關係可表示為：

$$n = n_0 + n_2 I \quad [2-21]$$

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

-
9. Kauppinen, J.; Partanen, J., *Fourier transforms in spectroscopy*. John Wiley & Sons: 2002; p 271.
10. Rulliere, C., *Femtosecond laser pulses :principles and experiments*. Springer: Berlin 1998; p 309.

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如圖 2-6，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 picosecond 或 femtosecond 的超短光脈衝。

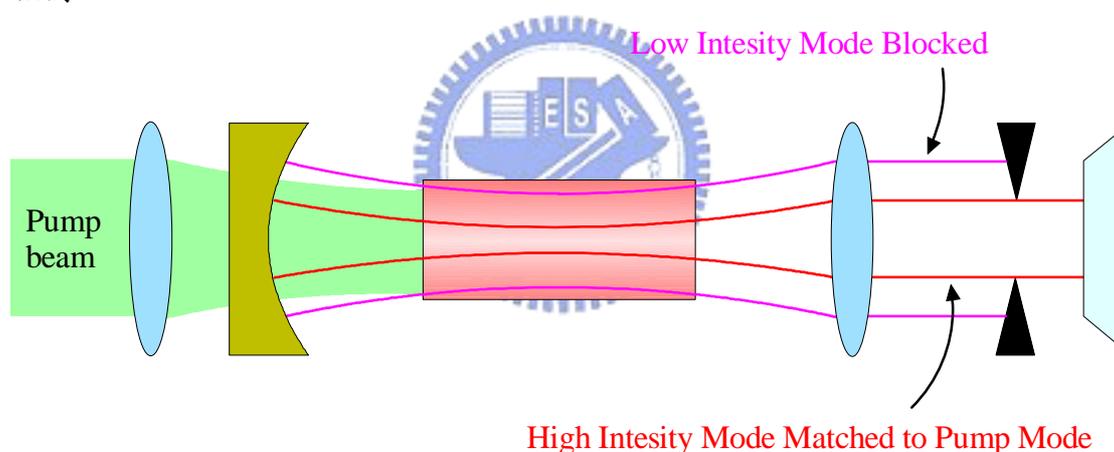


圖 2-6 克爾透鏡鎖模(KLM)示意圖，

(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。如果這個脈衝通過一個不吸收這些波長的介質，而這個介質的折射率 n 與波長 I 有關，即折射率為 $n(I)$ 。則脈衝在介質中的速度 $v(I)$ 可表示為：

$$n(I) = \frac{c}{v(I)} \quad [2-22]$$

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進入增益介質前還要寬，這種現象稱為群速分散(Group Velocity Dispersion，簡稱 GVD)¹⁰。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，就像圖 2-7 所看到的現象。相反的，長波長通過該介質較快，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 Ti:Al₂O₃ 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。

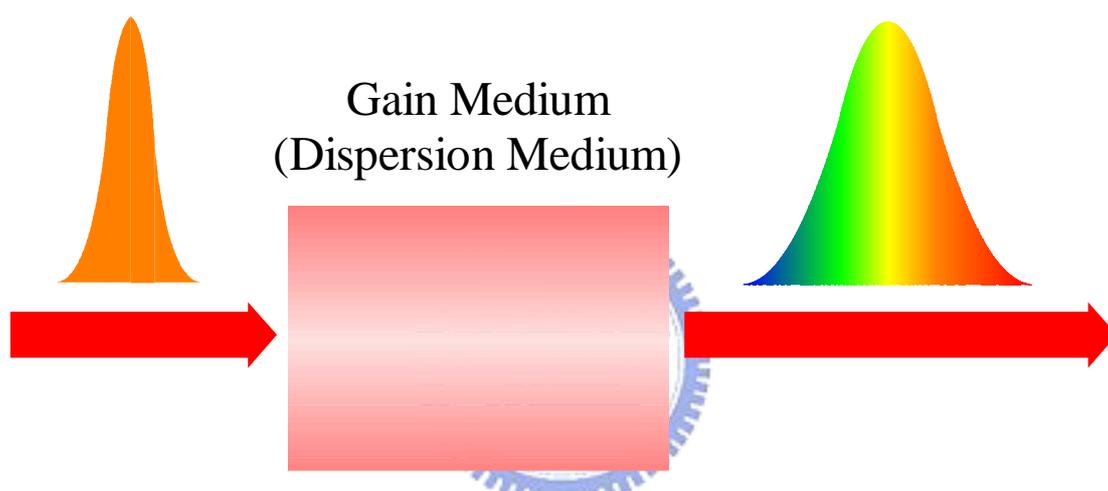


圖 2-7 超短雷射脈衝的群速分散(GVD)現象，當雷射脈衝通過介質後，長波長速度快於短波長雷射脈衝，於是造成變寬的現象。

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 2-8 所示，由於長波長組成通過稜鏡對的有效光程 (optical path) 比短波長組成長，在適當的稜鏡材料與稜鏡間距下，可以補償增益介質所引起的材料色散，而進一步將脈衝壓縮回原本在時域上的寬度。現在已經很少人使用 4 塊稜鏡的方式了，大部分的方式是如同 Mira900D 裝置圖(如圖 2-5)一般，使用 2 塊稜鏡加上一面反射鏡。另外，也可以使用光柵取代稜鏡來達到雷射脈衝在空間上分散與時間上壓縮的目的。

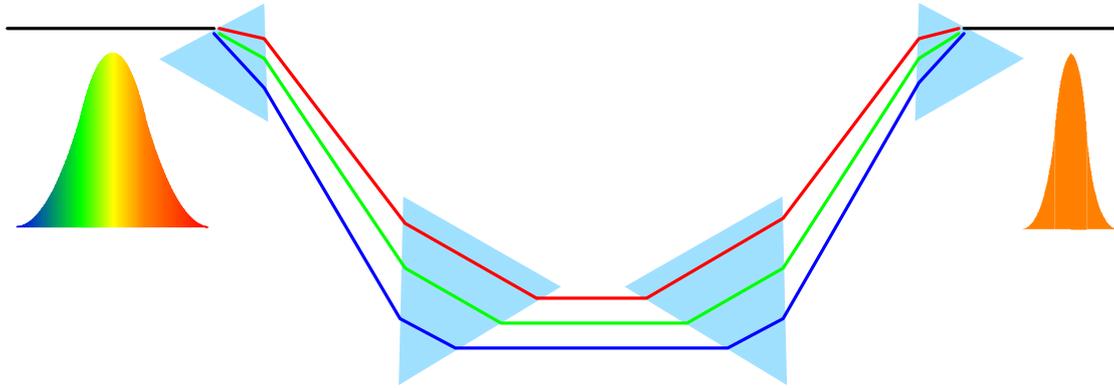


圖 2-8 超短雷射脈衝的群速分散補償裝置，雖然長波長(紅色)所通過的路徑較短波長(藍色)短，但實際上長波長穿過的稜鏡材料較厚，所以有效光程是比較長。使脈衝寬度得以壓縮。

在本論文中所有需要以超快雷射為光源作實驗的部分，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，內部的裝置如圖 2-5 所示。可調控輸出波長的範圍約為 700~1000nm 之間。使用 Kerr Lens Modelocking (KLM) 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 Kerr effect 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 10W。Mira 900D 雷射輸出的脈衝半高寬約 100fs 左右。在波峰 800nm 平均輸出功率是 1.6W。重複速率(Repetition rate)接近 76MHz。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，鎖模後也更加穩定。Mira 900D 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。當這兩部分再重新結合在一起後，會造成極化方向改變。但是當雙折射晶體的厚度作稍許的改變，只有兩個相位差符合整數 λ 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 1000nm 之間。

2.2.3 Auto-correlation

最常使用於測量超快雷射輸出脈衝寬度的技術非 auto-correlation 莫屬，這個技術是由 Maier 和它的同仁在 1966 年所發展。^{11,12} 如圖 2-9 所顯示的是 Auto-correlator 的基本架構，類似 Michelson 干涉儀，使用非線性光學的倍頻 (Second Harmonic generation - SHG) 原理來測量脈衝寬度。用一塊 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產生 t 的時間差，再將兩束雷射光聚焦到一塊非線性光學晶體產生二倍頻。經過不同的延遲距離，在抵達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 Δt ，記錄時間與信號強度的關係。¹³

我們可以假設兩個相同的脈衝在相差時間 τ 上所呈現的強度分別是 $I(t-t)$ 和 $I(t)$ 函數，則 $I(t)$ 的 Auto-correlation 函數為：

$$A_{Ac}(t) = I(t) \otimes I(t-t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-t)dt \quad [2-23]$$

因為使用 Auto-correlation 操作後的函數永遠是左右對稱的函數，所以它的缺點是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 Gaussian 形狀，經由擬合(fitting)，找出 Auto-correlation 函數(Gaussian 函數的 Auto-correlation 函數仍然是 Gaussian 函數)半高寬(FWHM)，最後反推回雷射脈衝真正的半高寬，下

-
11. Maier, M.; Kaiser, W.; Giordmaine, J. A., Intense Light Bursts in the Stimulated Raman Effect. *Physical Review Letters* **1966**, 17, 1275-1277.
 12. Diels, J.-C.; Rudolph, W., *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. Academic Press: San Diego, 1995.
 13. Fleming, G. R., *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press: New York, 1986.

面表 2-1 列出不同脈衝形狀與其相關參數關係。

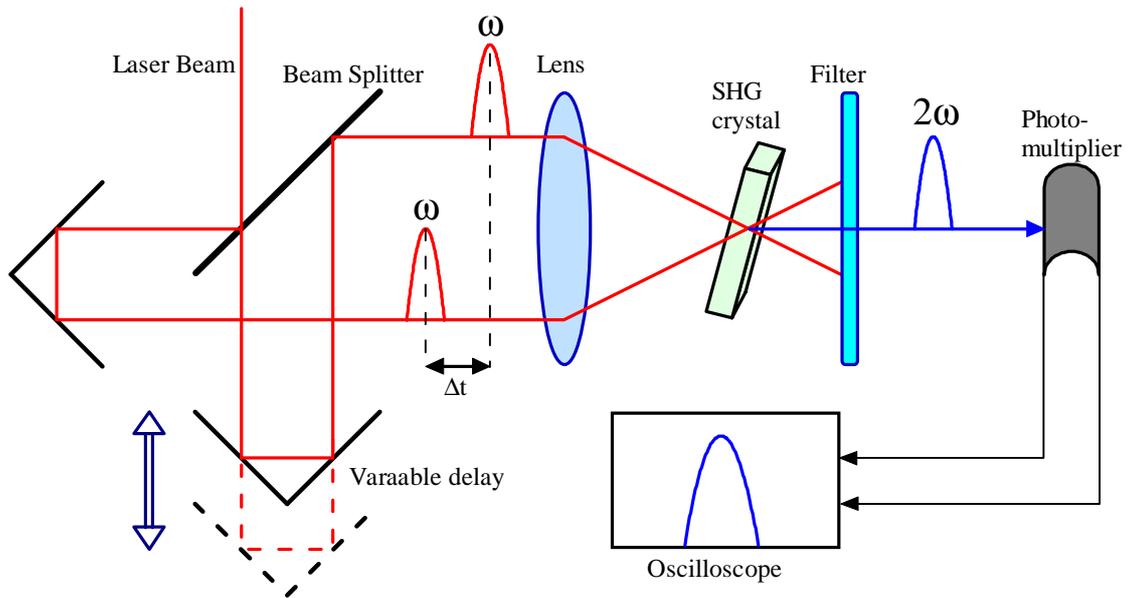


圖 2-9 Auto-correlator 裝置圖

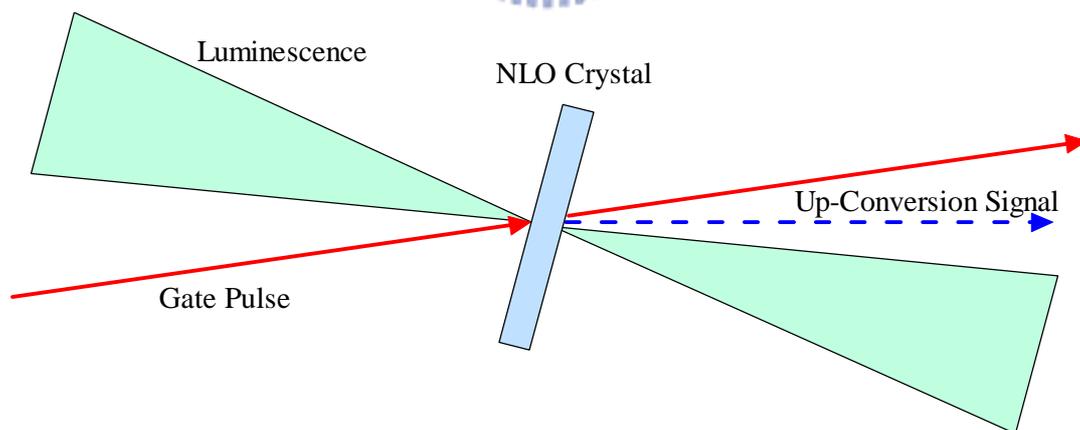
脈衝形狀	$I(t)$	$\Delta\tau/\Delta T$	$\Delta\nu \cdot \Delta T$
Rectangular	$\begin{cases} I_0 & \text{for } 0 \leq t \leq \Delta T \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases}$	1	0.886
Gaussian	$I_0 \exp\left[\frac{-t^2}{(0.36\Delta T^2)}\right]$	1.414	0.441
Secant hyperbolic	$\text{sech}^2\left(\frac{t}{0.57\Delta T}\right)$	1.55	0.315
Lorentz	$\left[1 + \left(\frac{2t}{\Delta T}\right)^2\right]^{-1}$	2	0.221

表 2-1 Auto-correlation 脈衝形狀與其相關參數關係¹⁴

14. Demtroder, W., *Laser spectroscopy :basic concepts and instrumentation*. Springer: New York, 2003; p 987.

2.2.4 螢光上轉移技術¹⁵

由於超快雷射在時間上的解析度相當的窄，一般電子的偵測系統無法達到這樣的要求(一般電子裝置只能達到 ns 的等級，目前電子裝置的極限是時間相關單光子計數儀(Time-correlation single photon counting - TCSPC)的 ps 等級。^{16,17} 所以必須使用螢光上轉移(Fluorescence Upconversion)技術，才能達到 fs 的解析度。這一個技術與上一節 2.2.3 所介紹的 Auto-correlation 相似，是基於非線性光學的原理，將螢光與另一束偵測雷射打到一塊非線性光學晶體上，利用偵測混頻(Sum frequency)出來的光束來記錄整個螢光衰減曲線。藉由搭配超快雷射，使用螢光上轉移技術可以達到數十 fs 的解析度。螢光放光的訊號曲線會與激發的雷射脈衝形狀有關，短時間(相當於雷射脈衝的範圍)的螢光衰減行為尤其受到影響，其形狀是螢光與激發雷射脈衝卷積(convolution)而成，想要得到正確的螢光衰減函數，必須經由去卷積(deconvolution)的數學方法來得到。⁹ 在本章的最後一節，會簡單的介紹數據的分析。



15. Mahr, H.; Hirsch, M. D., *Opt. Commun.* **1975**, 13, 96.
16. O'Connor, D. V.; Phillips, D., *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press: New York, 1984.
17. Birch, D. J. S.; Imhof, R. E., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press: New York, 1991; Vol. 1 p1-95.

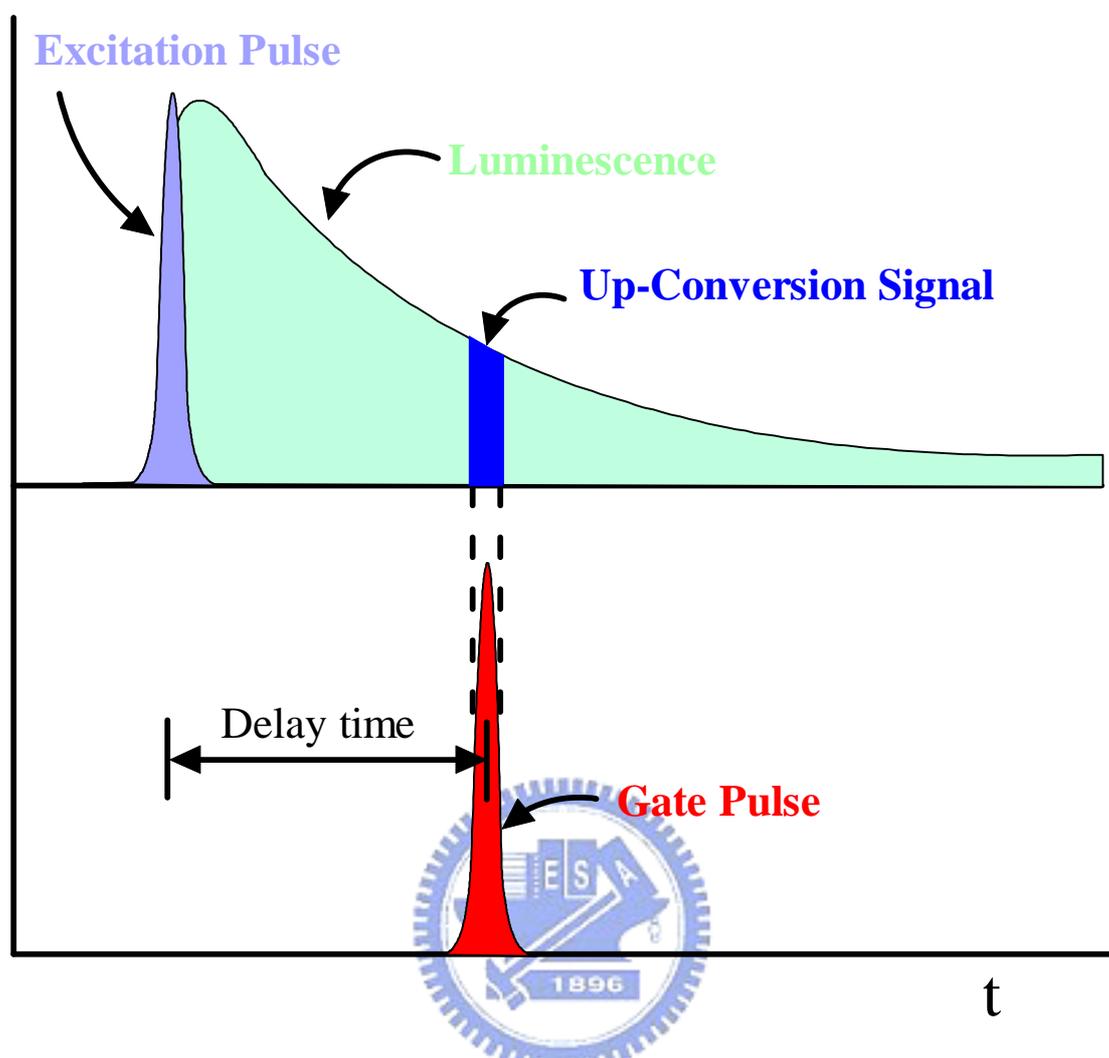


圖 2-10 螢光上轉移的原理示意圖，螢光與閘門雷射脈衝聚焦在 NLO 晶體後，產生混頻的訊號(Up-Conversion signal)。

螢光上轉移的原理如圖 2-10 所示，是利用螢光與另一束閘門雷射脈衝 (gating laser pulse) 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(相對於激發脈衝)，產生的混頻訊號反應出在不同時間螢光的強度。由於混頻訊號強度正比於閘門雷射脈衝和螢光的強度，而閘門雷射脈衝強度相當穩定，可視為常數，因此記錄的混頻訊號與螢光的強度相同。

混頻訊號的頻率可由下面的方程式計算：

$$W_{sum} = W_{fl} + W_{probe} \quad [2-24]$$

或

$$\frac{1}{I_{sum}} = \frac{1}{I_{fl}} + \frac{1}{I_{probe}} \quad [2-25]$$

混頻訊號的強度可以表示成：

$$I_{sum}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fl}(t) I_{probe}(t-t) dt \quad [2-26]$$

這裡的 τ 指的是螢光與閘門雷射脈衝間的時間延遲。

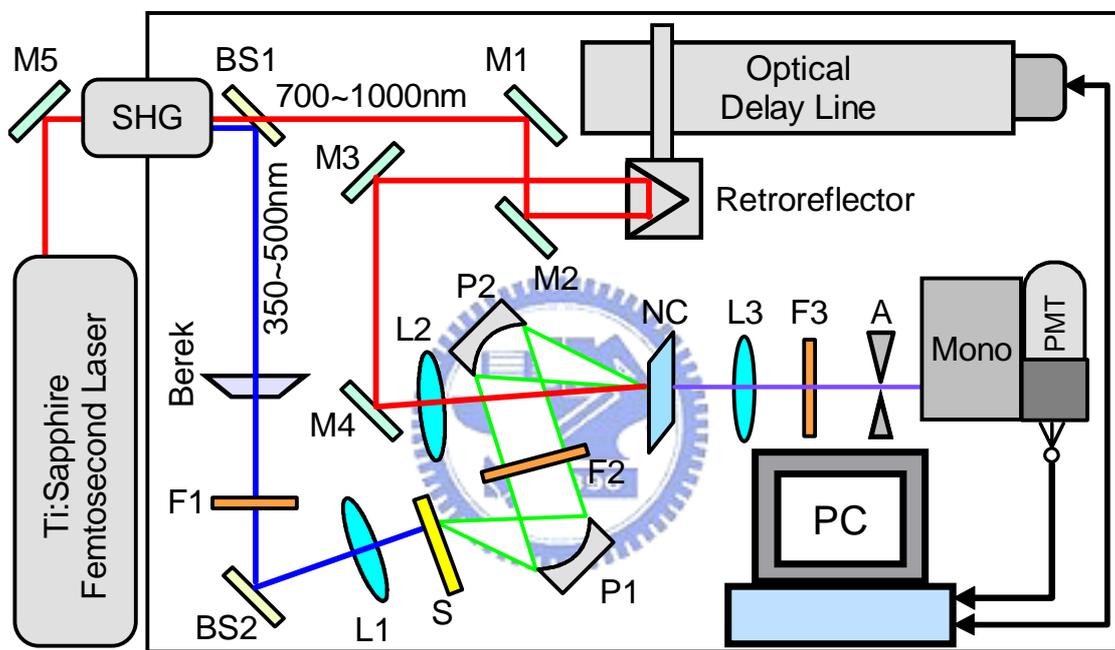


圖 2-11 螢光上轉移系統裝置圖

圖 2-11 顯示我們使用的螢光上轉移裝置示意圖。如果沒有另外說明，本實驗大多數的時間解析螢光光譜測量系統都是使用這一個裝置。

這一套的螢光上轉移系統的激發光源是前面 2.2.2 所提到鎖模摻鈦藍寶石雷射(MIRA900D, Coherent)，雷射波長的可調範圍在 700~1000nm 之間，重複率是 76MHz，每個脈衝的能量大約是 10nJ，Autocorrelator 所得到的半高寬約 200fs，換算成實際的半高寬約 150fs。由 MIRA900D 所輸出的雷射，先聚焦到一塊厚度為 0.8mm 的 LBO(Type I)晶體產生二倍頻，在使用二色鏡(dichroic mirror；BS1)將兩個不同波長的光分開，二倍頻的脈衝光束被反射作為激發樣品分子用。在激

發之前，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)， 54.7° ，在需要測量螢光非等向性時，可分別將 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。樣品液槽(S)的厚度是 1mm，可旋轉以避免樣品分子長時間照光而分解。分子被激發後所放出的螢光用兩個拋物面鏡(P1,P2)收集並聚焦到非線性光學晶體(NC)上。另一束沒有倍頻的閘門雷射脈衝(gating laser pulse)通過二色鏡(BS2)，經過 M1 和 M2 鏡片之後，進入連結在具有步進馬達的光學延遲平台上的倒退反射鏡(Retroreflector)，經由電腦(PC)調控光學延遲的距離，倒退反射鏡可確保入射光與反射光平行，然後在經由 M3 和 M4 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雷射脈衝要與哪一段時間的螢光作混頻。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 PMT (HAMAMAZU)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 6.25fs。



2.3 數據分析

在獲得足夠描述螢光衰減(Fluorescence decay)資訊的光譜後，我們使用去卷積方法(de-convolution method)來決定前置因子與生命期(pre-exponential factors and lifetimes)^{18,19}。由實驗所測量得到的螢光強度 $I(t)$ 可以藉由擬合(fitting)分析得到所有的螢光衰減曲線。螢光強度 $I(t)$ 並非真正的螢光衰減的函數 $F(t)$ ， $I(t)$ 是由 $F(t)$ 和 $R(t)$ (Instrument Response Function - IRF) 所卷積(convolution)而得到的(如方程式[2-27]所示)^{9,20}。

-
18. Ware, W. R.; Doemeny, L. J.; Nemzek, T. L., Deconvolution of Fluorescence and Phosphorescence Decay Curves. A Least-Squares Method. *Journal of Physical Chemistry* **1973**, 77, (17), 2038-2048.
 19. McKInnon, A. E.; Srabo, S. A.; Miller, D. R., The Deconvolution of Photoluminescence Data. *Ibid.* **1977**, 81, (16), 1564-1570.
 20. Mouyan, Z.; Unbehauen, R., A Deconvolution Method for Spectroscopy. *Measurement Science &*

$$I(t) = \int_0^t R(s)F(t-s)ds \quad [2-27]$$

真正的螢光衰減的函數 $F(t)$ ，是使用 δ 函數形狀的脈衝來激發分子，意即假設所有的分子是在一瞬間被激發到激發態，再慢慢的由激發態進行去激發的過程。但是，我們無法創造一個 δ 函數的脈衝光，因此，分子激發到激發態就不是在瞬間完成，而是依賴激發脈衝強度在時間上的分佈狀態。在這裡我們假設激發脈衝強度在時間上的分佈是 Gaussian 函數，因此螢光的放光在前面並不是呈現垂直上升，而是有一點坡度的上升。如果螢光衰減的時間相對於 IRF 而言很長的話，可以忽略這一點微小的誤差。但是，如果受激發分子放螢光的時間非常短，就必須考慮激發脈衝的形狀及寬度，使用一些數學技巧可以幫助我們的到正確的生命期與前置因子等參數。

在本論文中，所有的數據擬合都是由 Micromath 公司所發行的數據分析軟體 SCIENTIST V2.01 來執行，再使用 OriginLab 公司所發行的數據分析繪圖軟體 Origin V7.0 來繪圖。SCIENTIST 是使用 *Levenberg-Marquardt* 方法(一種非線性最小平方法，也稱做 *Marquardt method*)來獲得生命期跟前置因子。使用 χ^2 值來判斷收斂和擬合的好壞， χ^2 值的定義如下面方程式[2-28]所示，好的收斂值其值接近於1。

$$C^2 = \frac{l}{n-l} \sum_{i=1}^n \frac{(F_e(t_i) - F_c(t_i))^2}{S_i^2} \approx 1.0 \quad [2-28]$$

上式中 $F_e(t_i)$ 是在時間 t_i 時，實驗所獲得的時間解析螢光強度， $F_c(t_i)$ 則是同樣在時間 t_i 時擬合出的計算值， n 則是實驗數據的點數， l 是分析中自由參數的數目， σ_i 是跟第 i 個資料點相關的標準偏差， σ_i 定義如下：

$$S_i = \sqrt{F_e(t_i)} \quad [2-29]$$

第3章 反式偶氮苯在溶液中的飛秒螢光

動力學研究

在這一章中，我們將討論反式偶氮苯在不同有機溶劑中的第一激發態 $S_1(n,\pi^*)$ 動力行為，包含：反式偶氮苯在非極性、極性與具有氫鍵特性等有機溶劑中的動力行為。在以往的文獻中，很少有人發表將反式偶氮苯直接激發在第一激發態的動力行為。由於反式偶氮苯的激發態動力行為生命期太短，在超快雷射發展之前，無法估計反式偶氮苯在激發態的行為。1996 年以後才陸續有實驗團隊以超快雷射做實驗，^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} 這些相關文獻在前面的簡介中，都已經在第一章討論過。由於反式偶氮苯的第一激發態吸收小，且螢光強度相當的

-
1. ednev, I. K.; Ye, T. Q.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene in solution. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (32), 13338-13341.
 2. amm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W., Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, (2), 519-529.
 3. agele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J., Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene. *Chemical Physics Letters* **1997**, 272, (5-6), 489-495.
 4. ednev, I. K.; Ye, T. Q.; Abbott, L. C.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Photoisomerization of a capped azobenzene in solution probed by ultrafast time-resolved electronic absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, (46), 9161-9166.
 5. ednev, I. K.; Ye, T. Q.; Matousek, P.; Towrie, M.; Foggi, P.; Neuwahl, F. V. R.; Umapathy, S.; Hester, R. E.; Moore, J. N., Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength. *Chemical Physics Letters* **1998**, 290, (1-3), 68-74.
 6. ujino, T.; Tahara, T., Picosecond time-resolved Raman study of trans-azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, 104, (18), 4203-4210.
 7. ujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene. *Ibid.* **2001**, 105, (35), 8123-8129.
 8. ujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of trans-azobenzene: Isomerization mechanism following $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ photoexcitation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, (5), 1031-1040.
 9. u, Y. C.; Chang, C. W.; Diao, E. W. G., Femtosecond fluorescence dynamics of trans-azobenzene in hexane on excitation to the $S_1(n,\pi^*)$ state. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2002**, 49, (5), 693-701.
 10. chultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martinez, T. J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J. P.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A., Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (27), 8098-8099.
 11. hang, C. W.; Lu, Y. C.; Wang, T. T.; Diao, E. W. G., Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with S_1 excitation: A femtosecond fluorescence anisotropy study. *Ibid.* **2004**, 126, (32), 10109-10118.

弱，所以大多數的實驗團隊都選擇激發在吸收及放光都較強的第二激發態 $S_2(\pi, \pi^*)$ ，本實驗室考量如果直接激發反式偶氮苯的 $S_1(n, \pi^*)$ 吸收帶上，也許能觀察到不同於第二激發態 $S_2(\pi, \pi^*)$ 的結果，或許能為偶氮苯在光致順反異構化機制的爭議提供一些有用的資訊，以釐清偶氮苯在激發態的光化學反應機制。

3.1 樣品製備

反式偶氮苯(99%)是由 Aldrich 公司所購得的，直接將反式偶氮苯溶於正己烷、乙氰、二甲基亞砷，甲醇、乙醇、第三新丁醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇以及甘油等有機溶劑中，濃度為 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 。這些有機溶劑都是光譜級或 HPLC 等級，全購自 Merck 公司。



3.2 反式-偶氮苯的第一激發態 $S_1(n, \pi^*)$ 螢光光譜與濃度效應

從以前的相關文獻以及穩態(Steady State)所測量得到的光譜，不難發現，想要得到在 $S_1(n, \pi^*)$ 激發的螢光光譜，不是一件容易的事，一般的螢光儀無法得到在 $S_1(n, \pi^*)$ 激發的螢光光譜，這也是為什麼很少有關於在 $S_1(n, \pi^*)$ 激發時間解析螢光光譜的文獻。就我們目前所知道的，H. Satzger 在 2003 年發表了在 $S_1(n, \pi^*)$ 激發($\lambda_{\text{ex}}=488\text{nm}$)的 steady state 螢光光譜，¹² 使用 Raman 光譜儀來收集螢光的訊號。在本實驗，為了得到在 $S_1(n, \pi^*)$ 激發的穩態螢光光譜，我們使用時間相關單光子計數儀(Time-correlation Single Photon Counting - TCSPC) 做螢光光譜的重建，將反式偶氮苯溶於正己烷中，置於光徑長為 1mm 的比色槽中，以 $\lambda_{\text{ex}}=435 \text{ nm}$ 波長的光激發，收集到的螢光以空白溶液(正己烷)校正其背景值，得到的光譜螢光光譜範圍約從 510~720nm(見圖 3-1)。我們所得到的光譜與 H. Satzger 所發表

12. atzger, H.; Sporlein, S.; Root, C.; Wachtveitl, J.; Zinth, W.; Gilch, P., Fluorescence spectra of trans- and cis-azobenzene - mission from the Franck-Condon state. *Chemical Physics Letters* **2003**, 372, (1-2), 216-223.

的不同，在 H. Satzger 所發表的光譜， $\lambda_n=900\text{nm}$ 仍然有很強的訊號。時間解析螢光上轉移的實驗掃瞄範圍則以我們重建的光譜為依據，當我們偵測範圍大於 700nm 的時間解析螢光光譜，訊號強度便明顯的降低，與我們在 TCSPC 上重建的光譜較為吻合。

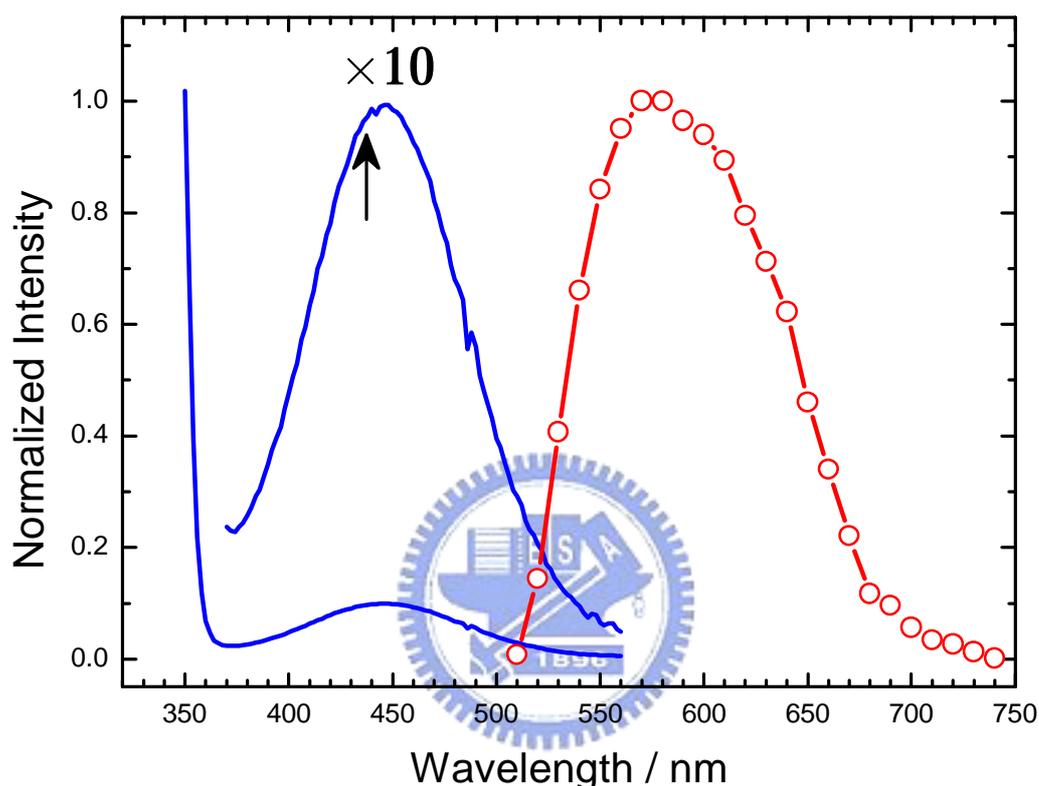


圖 3-1 以 TCSPC 重建激發偶氮苯 $S_1(n,\pi^*)$ 區域的穩態螢光光譜

在第一章的簡介中，我們曾經提到，Fujino 等人於 2001 年時發表 $S_2 \rightarrow S_0$ 和 $S_1 \rightarrow S_0$ 的螢光量子產率分別為 2.53×10^{-5} 和 7.54×10^{-7} 。⁷ 由於偶氮苯的螢光相當的弱，因此我們在進行實驗時，會使用很高的濃度。所以必須先測量濃度對時間解析螢光光譜的影響。將反式偶氮苯溶於正己烷中，以 440nm 的光激發，收集 600nm 的時間解析螢光光譜。在同一天內，相同條件下進行實驗，以利於比較數據。從圖 3-2(A)中，可以看到訊號的強度會隨著濃度增加而增加，為了方便比較，將所有的時間解析光譜做歸一化(Normalize)，並未看到不同的濃度對動力行為有什麼影響(見圖 3-2(B))。關於濃度對時間解析螢光光譜的影響，Tahara 團隊

也報告過相關的研究。⁷ 我們所得到的結果與他們的結論一致：偶氮苯的濃度對時間解析螢光光譜的影響是可以忽略的。

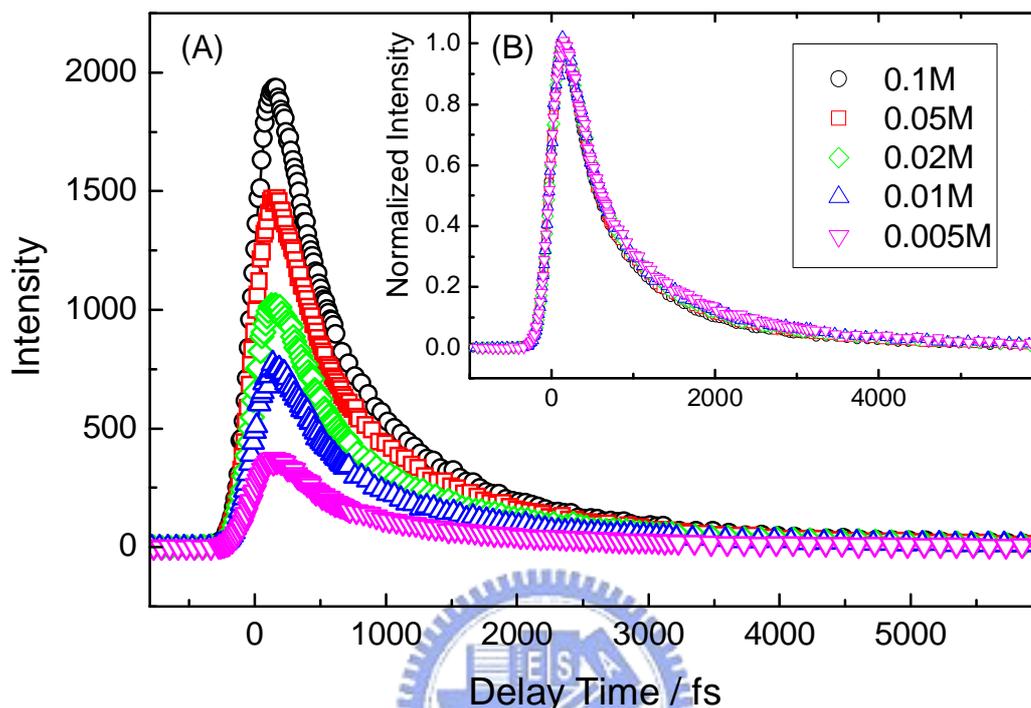


圖 3-2 (A)偶氮苯在正己烷中，不同濃度下的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)將不同濃度下的時間解析螢光光譜歸一化後所得到的結果。

3.3 反式偶氮苯在非極性溶液中的動力行為

首先，我們嘗試測量反式偶氮苯在最簡單的環境中，非極性的介質，激發在第一激發態能階 $S_1(n,\pi^*)$ 所呈現的動力行為。我們使用正己烷做為非極性的介質，非極性的溶劑與待測化合物的作用力較小，所以因為環境因素而造成的影響也比較小。

圖 3-3(A)~(D)顯示反式偶氮苯在正己烷中所量測到的螢光上轉移衰減 (fluorescence upconversion decays)。由圖 3-3 可以很明顯的看出，螢光的衰減行為與所偵測的波長位置有關。每一個螢光衰減曲線可以擬合(fitting)成系統反應函數(IRF)與兩個指數衰減所卷積(convolute)出來的函數。依序分析所偵測的螢光

光譜。激發雷射的脈衝形狀可使用 Gaussian 函數來描述，半高寬(FWHM)約為 200~220fs，在不同偵測螢光波長範圍 520~720nm 之間的前置因子比例與生命期並列於表 3-1 中。由數據可以看出無論是第一組成或第二組成的生命期，都會隨著偵測螢光波長的增加而增加，在我們所偵測的範圍內，第一組成生命期從 130 fs 增加到 530 fs，第二組成生命期則從 0.7 ps 增加到 2.25 ps。第一組成的前置因子比例的比重會隨偵測螢光波長增加而減少，第二個組成前置因子比例的比重則相反。我們將於下一個章節作更進一步的分析比較。

Wavelength (nm)	Amp1 (%)	τ_1 (fs)	Amp2 (%)	τ_2 (ps)
520	79	130	20	0.73
540	78	180	22	0.94
560	78	180	22	1.1
580	78	240	22	1.3
600	77	300	23	1.4
620	75	300	24	1.48
640	75	320	25	1.66
660	74	350	25	1.81
680	73	380	27	1.86
700	75	440	25	2.09
720	75	530	25	2.25

表 3-1 反式偶氮苯在正己烷以波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期與前置因子比重。

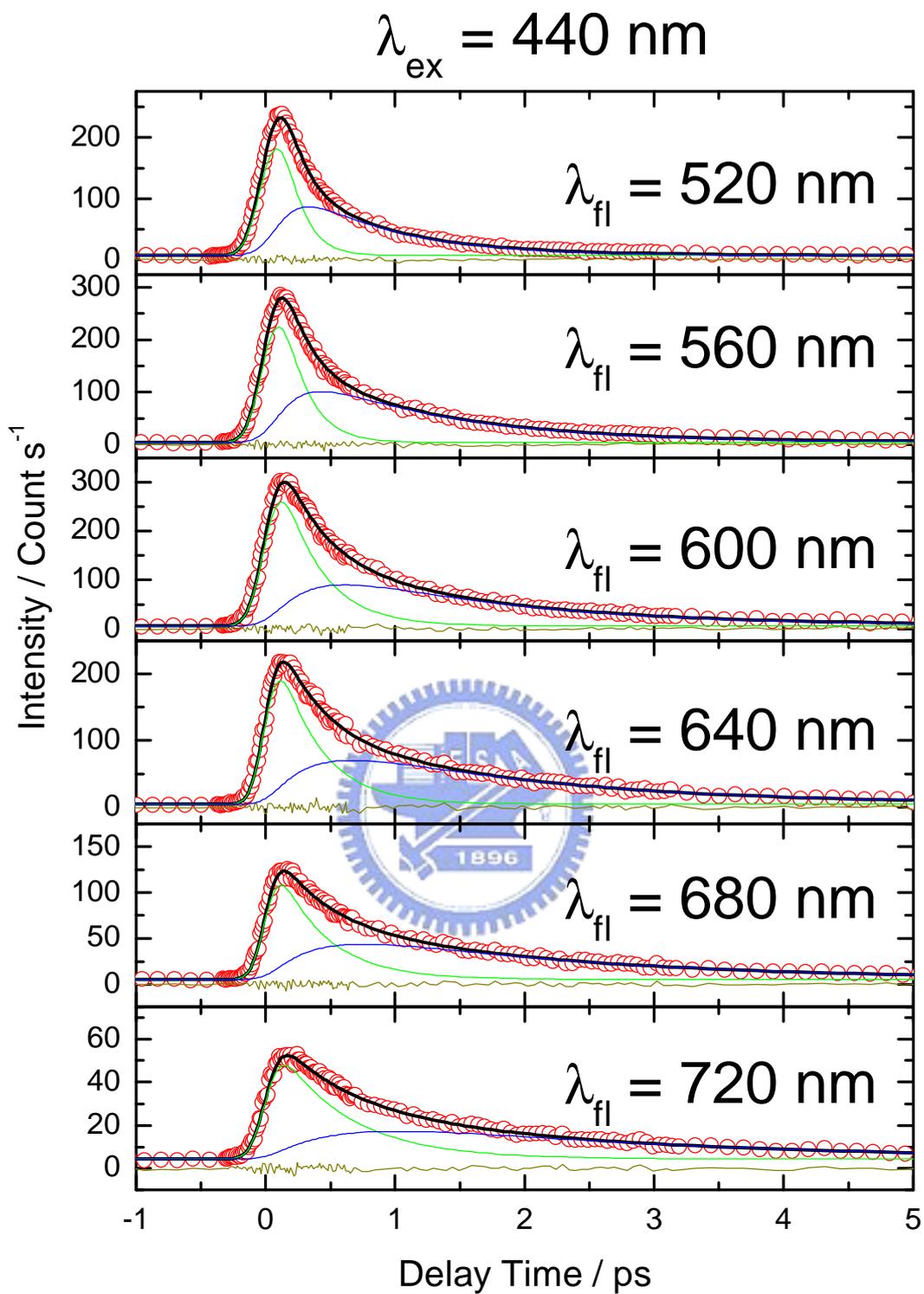


圖 3-3 以 FWHM=220fs, $\lambda_{\text{ex}}=440\text{nm}$ 的脈衝激發溶於正己烷中的偶氮苯，所得到的時間解析螢光光譜圖。偵測波長由上到下分別為 $\lambda_{\text{fl}}=520、560、600、640、680、720\text{nm}$ 。

3.4 動力學模型與分析

由前一節的圖可以看出，使用兩個指數函數衰減，就可以很完整的描述我們的實驗數據，螢光在 10ps 後就衰減到背景水平(background level)。我們可以分別使用兩種模型來描述偶氮苯在第一激發態的螢光衰減行為。這兩種模型分別是平行反應(parallel)與連續反應(consecutive)。這兩種模型分別具有不同的意義，以測量 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 螢光舉例說明。平行反應是描述分子在激發後，可以分別進行兩個不同的路徑，就像圖 3-4(A)所表示的，整個衰減的過程可拆解成兩個獨立過程的組合，分別以生命期為 τ_1 和 τ_2 衰減，變成不同的產物，再作去卷積的數據處理分析，真正的螢光衰減的函數 $F(t)$ 為：

$$F(t) = a \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad [3.1]$$

連續反應則是分子在激發後，只會沿著一個反應路徑進行，這個反應路徑可以拆解成兩個過程，如圖 3-4(B)中所示，分子離開 A 的狀態可以描述成生命期為 τ_1 的指數衰減，而 τ_1 亦是產生狀態 B 所需的時間，再以 τ_2 的時間離開狀態 B 到一個不放螢光的狀態 C，因此在連續反應模型，狀態 B 是用兩個指數衰減函數來描述，如下面的方程式所示。

$$F(t) = a \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad [3.2]$$

兩種不同模型所擬合出來的結果都具有相同的 τ_1 和 τ_2 生命期，但是卻有不同的前置因子。我們參考比較之前文獻的瞬態吸收光譜結果，與我們所得到的時間解析螢光光譜大致吻合，所有的光譜都顯示有 2 個過程，但是瞬態吸收光譜具有

較長的生命期。根據理論計算跟以前的超快動力學實驗文獻，我們選擇以連續反應作為主要的模型並提出合理的解釋。如果偶氮苯以平行反應來進行去激發的過程，兩個反應互相競爭，分子會有較大的機率選擇去激發速度較快的途徑，由圖 3-4(A)所顯示的並非如此，由兩個面積曲線下的面積做比較，較快的途徑並不具有較多放光的分子。

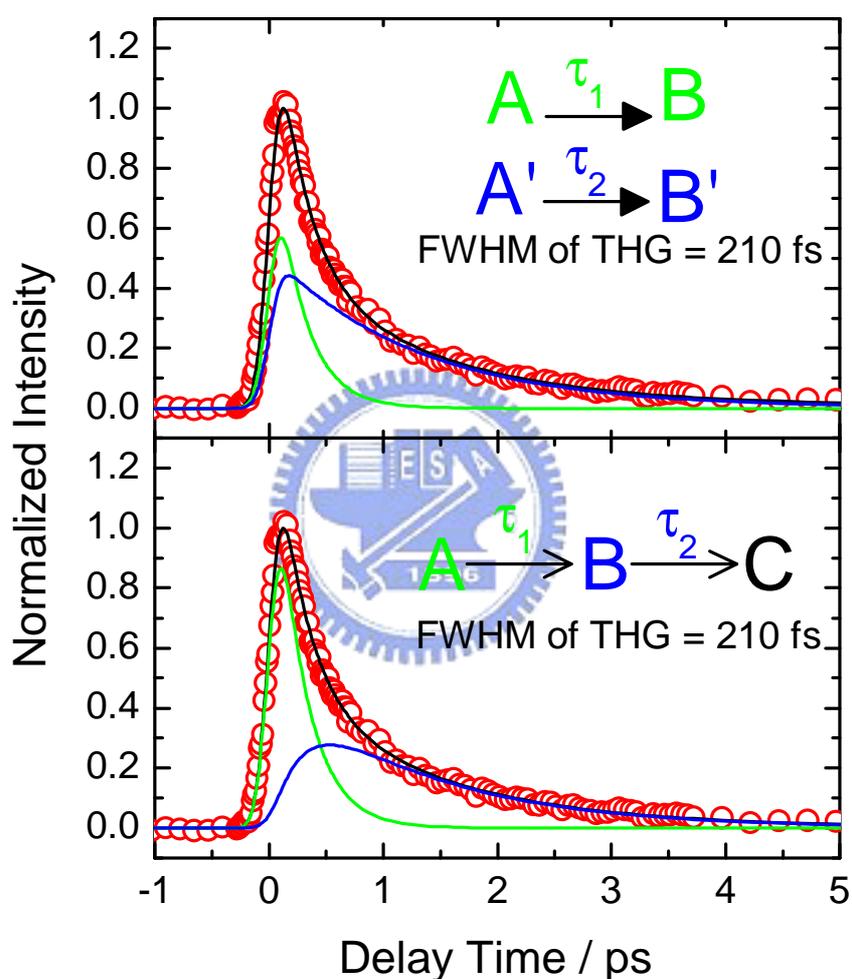


圖 3-4 反式偶氮苯溶於正己烷，以 $\lambda_{\text{ex}}=440\text{nm}$ ，在 $\lambda_{\text{fl}}=600\text{nm}$ 的時間解析螢光光譜，分別使用平行反應(parallel, 子圖(A))與連續反應(consecutive 子圖(B))分析的結果。

由於近年來理論計算的結果與實驗所做的結論不一致，這使得偶氮苯光異構化機制必須再重新檢討。偶氮苯在激發態的時間相當的短，很快就到達不放光的狀態。圖 3-5 顯示根據我們所得到的結果，圖解 S_1 緩解過程中 2 個組成的動力

學模型。分子被激發後，依舊保持分子在最初的狀態的幾何結構，可以很合理的假設第一個很快的組成 A 是受激發分子從 FC(Franck-Condon)區域沿著反應座標 (reaction coordinate) 進行幾何結構的改變，到 S_1 位能區面最低點的一個過程，這一個結構緩解的時間約從 130fs(偵測螢光波長為 $\lambda_{fl}=520\text{nm}$)到 530fs(偵測螢光波長為 $\lambda_{fl}=720\text{nm}$)。而較慢的第二個組成 B 可以考慮以下 2 個動力學的特徵來決定。首先，是前置因子的比例，第二個組成的前置因子比例會隨著偵測螢光波長增加而增加。第二個特徵是 τ_2 也會隨著偵測螢光波長增加而增加。在經過最初的 FC 緩解後，第二個組成 B 在長波長的區域(低能量的部分)相對變得重要(或者說有較高的比重)，顯示如圖 3-5 所示，分子在 S_1 最低的位能曲面，具有較大能階差距的激發分子相對於在 FC 區域減少了，因此具有較長波長的螢光成為主要的放光成分。因此，我們認為第二個組成 B 是在激發態分子在 S_1 最低的位能曲面找到一個 S_0/S_1 conical intersection 回到基態的過程。在 S_0/S_1 conical intersection 是不放光的。當激發態分子通過 S_0/S_1 conical intersection 後，變成為具有高振動能(hot ground state species)的基態分子後，無法再觀察到分子的放光。

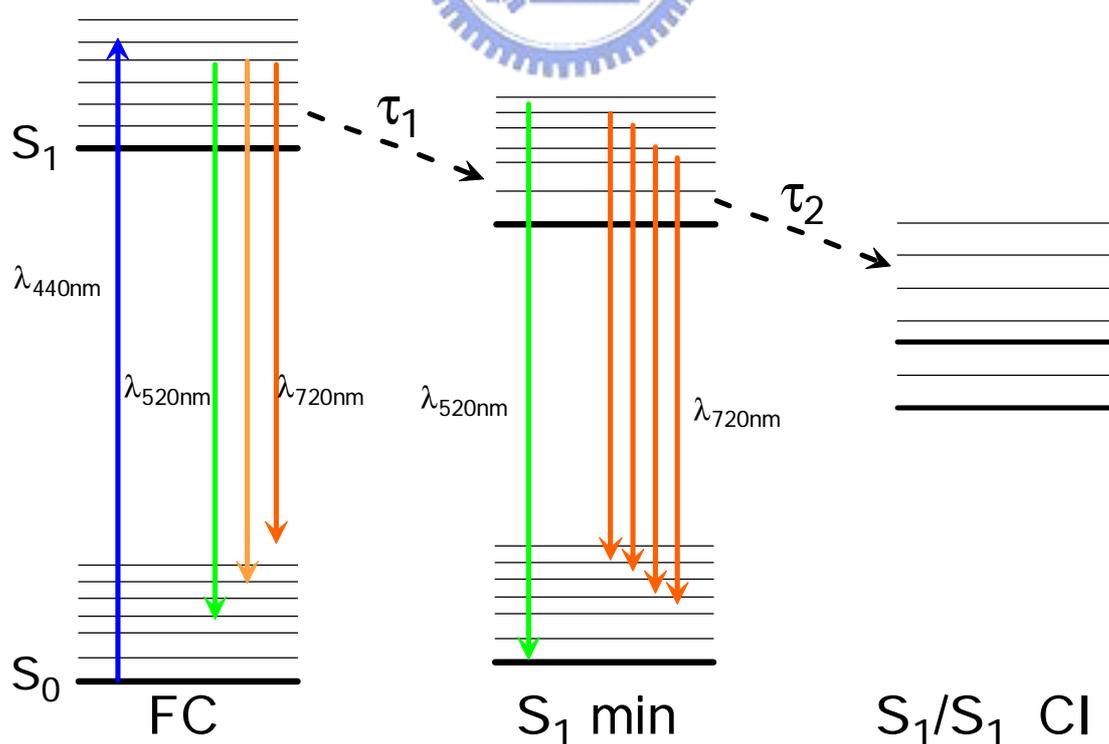


圖 3-5 偶氮苯動力學偵測螢光視窗模型

在這裡，我們綜合實驗結果並藉由理論計算的幫助，提出一個合理的去激發過程(de-excitation process)，如下圖 3-6 所示。反式偶氮苯分子吸收 440nm 的光子躍遷至 S_1 位能曲面後，離開 FC 區域到 S_1 位能曲面最低點(第一個組成，約 300fs)。根據 Cattaneo 跟 Ishikawa 計算的結果，^{13,14} S_1 位能曲面最低點的位置大約在旋轉路徑反應座標上， $\angle \text{CNNC}$ 二面角 $125^\circ \sim 135^\circ$ 之間。Ishikawa 更進一步指出在 $\angle \text{CNNC}$ 約 88° 以及 $\angle \text{CNN}130^\circ$ 的位置有一個 S_0/S_1 conical intersection 存在。¹⁴ 因此，觀測到的較慢的過程(第二組成)是由於在 S_1 位能曲面最低點的位置進行多維度的原子核的運動(意即不只是在 $\angle \text{CNNC}$ 反應路徑上，在其他反應，如 CNN 或其他振動))，找到 S_0/S_1 conical intersection 後，離開 S_1 激發態到順式或回到反式結構，尋找 S_0/S_1 conical intersection 的生命期約 2ps。

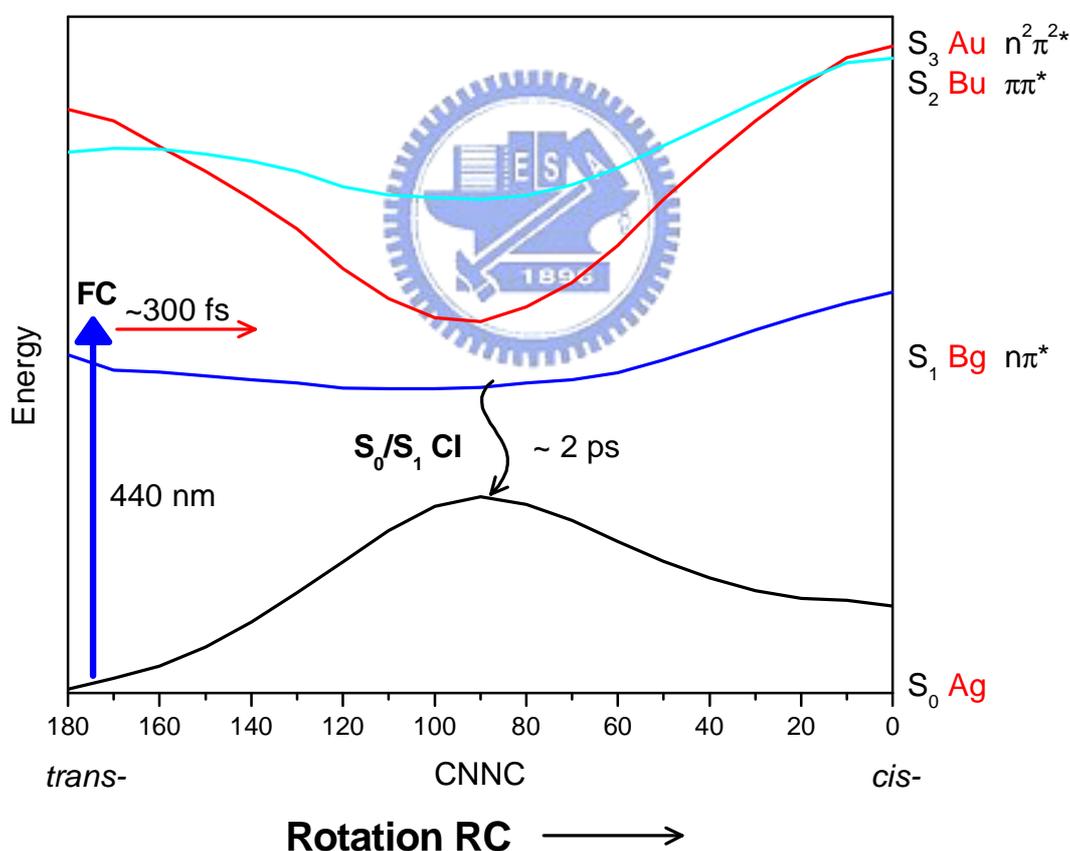


圖 3-6 偶氮苯沿著旋轉反應座標位能曲面緩解過程的動力學模型

13. attaneo, P.; Persico, M., An ab initio study of the photochemistry of azobenzene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, (20), 4739-4743.
14. shikawa, T.; Noro, T.; Shoda, T., Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene. *Journal of Chemical Physics* **2001**, 115, (16), 7503-7512.

3.5 溶劑極性對動力學的影響

在這一章節，我們將探討溶劑極性對反式偶氮苯動力學的影響，我們使用乙腈(Acetonitrile)和二甲亞砜(Dimethyl Sulfoxide; DMSO)溶解偶氮苯。表 3-2 是飛秒螢光上轉移技術測量結果的整理，圖 3-7(A)顯示，將三條數據曲線作歸一化重疊在一起後，看不出有什麼很明顯的差異。經過擬合分析後發現，在極性溶劑中只需要 2 個指數函數就可以描述整個螢光衰減，與反式偶氮苯在正己烷中相差不大。由圖 3-7(B)和(C)可以看出，偶氮苯溶於二甲亞砜中，第二部分的放光在較長波長的區域，似乎有較大的時間常數。但是我們認為，這可能是溶劑黏度的影響，關於黏度的影響，會在下面的第 3.7 節提到。這一個影響的程度並不明顯，所以也有可能只是因為在放光比較弱的區域裡，訊號在誤差範圍內所導致。無論如何，我們認為溶劑的極性對偶氮苯在第一激發態的光異構化動力學影響非常小，幾乎可以忽略。



wavelength / nm	τ_1 / fs		τ_2 / ps	
	Acetonitrile	DMSO	Acetonitrile	DMSO
520	180	170	1.0	1.0
540	160	200	1.0	1.0
560	180	250	1.1	1.2
580	220	270	1.3	1.4
600	200	280	1.3	1.5
620	230	320	1.5	1.8
640	260	310	1.7	1.8
660	320	340	2.0	1.9
680	330	380	2.1	2.2
700	360	420	2.2	2.4
720	390	470	2.4	2.9
740		480		3.0

表 3-2 反式偶氮苯在 Acetonitrile 與 DMSO 以波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期。

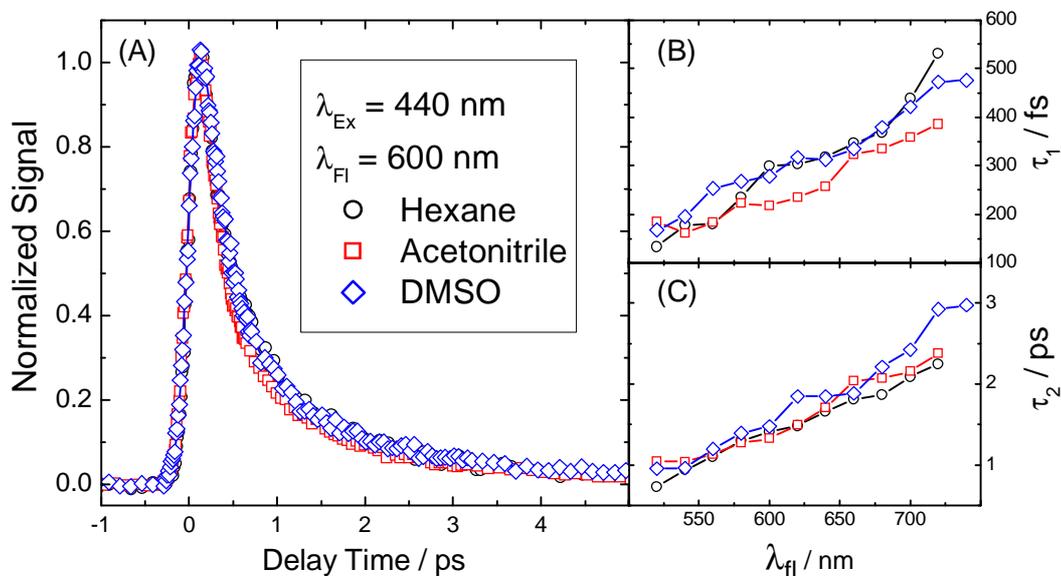


圖 3-7 (A)偶氮苯在正己烷、Acetonitrile 和 DMSO 中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{\text{ex}}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{\text{fl}}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數。

3.6 溶劑氫鍵對動力學的影響

為了更進一步探討極性對偶氮苯動力學的影響，我們使用不同級數的醇類做為研究的對象。我們可以合理的猜測，雖然極性對溶劑的影響不大，但是氫鍵可能對會對偶氮苯的轉動造成影響，主要的原因是因為偶氮苯 N=N 雙鍵上有兩對孤電子對可能會與周圍溶劑醇類上的氫相互作用，產生強烈的氫鍵進而影響到動力學的行為。在實驗的條件中，激發的區域位於 S_1 ，屬於氮原子的孤電子對躍遷，因此，考慮不同級數的醇類所造成的氫鍵對激發態的去激發行為影響有其必要性。

我們選擇使用，甲醇(零級醇)，乙醇(一級醇)，新丁醇(三級醇)，作為溶劑。實驗的設備與分析方法跟前面章節所描述的一樣。圖 3-8(A)顯示這三種醇類環境下，時間解析光譜螢光強度歸一化的結果，很明顯的，無法從這樣的比較看出不同。進一步分析這三種醇類作為溶劑所得到的曲線，仍然只需要 2 個指數函數衰減就能夠描述。同樣的，我們可以看到第一組成和第二組成的生命期會隨著偵

測螢光波長紅移而變長，和前面的極性與非極性溶劑實驗的結果比較，兩個生命期的差異並不大，即使在細節上有微小的差異，但我們仍然認為這仍然在實驗誤差範圍內。因此我們認為溶劑的氫鍵，也不會造成偶氮苯第一激發態 S_1 螢光動力行為的改變。

wavelength / nm	τ_1 / fs			τ_2 / ps		
	Me-OH	Et-OH	t-Bu-OH	Me-OH	Et-OH	t-Bu-OH
520	200	120	90	1.2	0.6	0.5
540	190	160	170	1.0	0.8	0.8
560	210	190	220	1.2	0.9	0.9
580	220	220	280	1.2	1.1	1.2
600	230	250	280	1.3	1.2	1.4
620	290	250	300	1.6	1.3	1.5
640	290	250	310	1.7	1.4	1.6
660	310	260	320	1.8	1.5	1.7
680	310	280	370	1.8	1.5	1.9
700	330	350	350	2.0	1.7	2.0
720	360	430	350	2.1	2.0	1.9
740	270	370	320	1.7	2.0	1.8

表 3-3 反式偶氮苯在甲醇、乙醇與第三丁醇以波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜生命期。

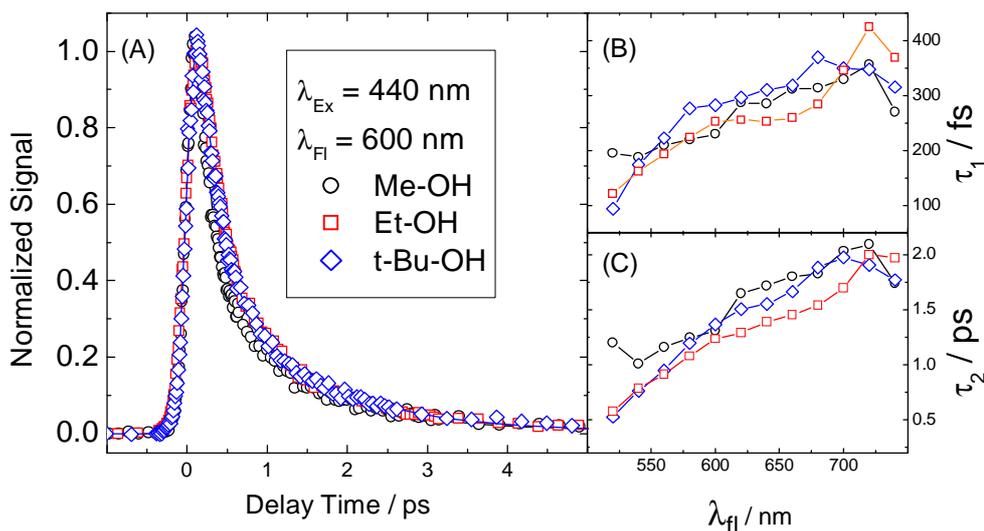


圖 3-8 (A)偶氮苯在甲醇、乙醇和第三丁醇中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數。

3.7 溶劑黏性對動力學的影響

在探討了極性與氫鍵對光異構化作用之後，最後，我們探討黏滯環境對光致順反異構化的影響。由異構化的機制猜測，黏度對旋轉的機制應該會有一定程度的影響。我們由上一個章節的結果得知，無論是幾級醇，對於偶氮苯的旋轉機制都沒有很顯著的影響，因此，我們可以選擇以不同的多元醇進行不同黏度的測試。在這個實驗中，我們選擇使用乙二醇，1,3-丙二醇，1,5-戊二醇和甘油等溶劑來進行實驗比較。

由圖 3-9(A)可以很明顯的看出，使用具有高黏度的多元醇溶劑，對偶氮苯的順反光異構化過程會有顯著影響。在這裡有兩個很明顯的差異存在。首先，高黏度的溶劑會造成第一跟第二組成生命期變長，尤其是在第二組成的生命期。其次，在所有高黏度實驗的時間解析螢光光譜，螢光強度衰減不會到達0，會有一個微弱的放光存在，但由於實驗訊號非常的微弱，無法非常的確定這一個部分的放光生命期有多長，大致上是100~200ps的範圍。

wavelength / nm	τ_1 / fs			
	HO-(CH ₂) ₂ -OH	HO-(CH ₂) ₃ -OH	HO-(CH ₂) ₅ -OH	Glycerol
520	220	80	190	
540	230	170	220	
560	260	230	230	190
580	260	240	260	
600	280	300	250	250
620	290	330	290	
640	330	340	340	400
660	380	390	350	
680	420	460	420	500
700	430	440	420	
720	500	440	470	
740	560	500	540	

表 3-4 反式偶氮苯在乙二醇 1,3-丙二醇 1,5-戊二醇與甘油中以波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜第一組成時間常數 τ_1 。

wavelength / nm	τ_2 / ps			
	HO-(CH ₂) ₂ -OH	HO-(CH ₂) ₃ -OH	HO-(CH ₂) ₅ -OH	Glycerol
520	1.3	0.6	1.2	
540	1.4	1.0	1.3	
560	1.8	1.3	1.5	1.8
580	1.9	1.5	1.8	
600	2.2	1.9	1.8	2.7
620	2.4	2.4	2.2	
640	2.8	2.6	2.7	5.8
660	3.2	3.2	3.1	
680	3.4	3.7	3.6	7.0
700	3.6	3.7	3.5	
720	3.8	3.7	4.1	
740	4.2	4.2	4.5	

表 3-5 反式偶氮苯在乙二醇 1,3-丙二醇 1,5-戊二醇與甘油中以波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 激發，所偵測的時間解析螢光光譜第二組成時間常數 τ_2 。

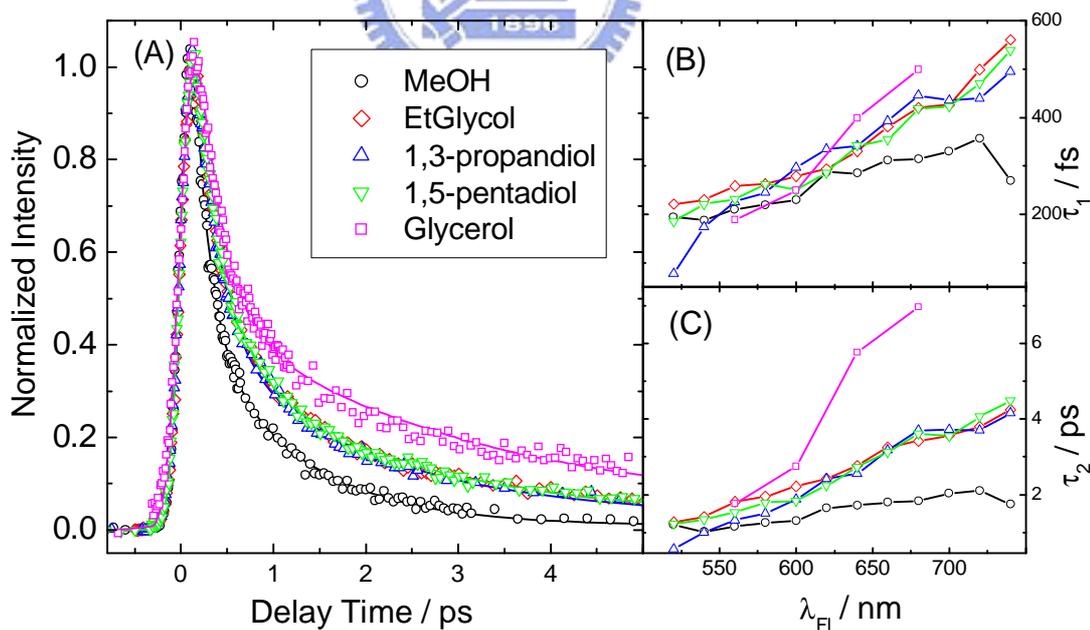


圖 3-9 (A)偶氮苯在甲醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇和甘油中的時間解析螢光光譜，激發波長 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長 $\lambda_{FI}=600\text{nm}$ 。(B)和(C)是偶氮苯在上述的有機溶劑中是第一組成和第二組成的時間常數。

3.8 比較其他的研究結果

在第一章簡介中，我們曾經提到溶劑的極性對光致順反異構化量子產率會有些微的影響。隨著溶劑極性的增加， $\phi_{t \rightarrow c}$ 會跟著增加，但是 $\phi_{c \rightarrow t}$ 會降低。¹⁵ 但是我們發現溶劑的極性與氫鍵並沒有影響到偶氮苯的螢光衰減行為，只有溶劑的黏滯性會使衰減的速率變慢。由於螢光只能觀測到激發態的動力行為，光致順反異構化量子產率既然不會隨著極性而改變，很明顯的，光致順反異構化量子產率是由基態 S_0 的位能曲面所主導。而激發態 S_1 受到溶劑黏度的影響，可見激發態 S_1 緩解模式需要較大的空間，或者是原來的路徑受限制，必須換另外一種位能稍高的緩解模式。

我們所得到的結果與 Lednev 所做的瞬態吸收光譜實驗結果很相似，都發現有 2 個組成。⁵ 無論如何，由瞬態吸收光譜所得到的時間常數都比我們使用飛秒螢光上轉移方法所測量的還要長，這也許是因為瞬態吸收具有較寬的測量視窗。我們掃瞄不同的螢光波長可以得到一個有系統的變化，也與瞬態吸收的趨勢一致。時間常數都會隨測量螢光波長增加而增加。Lednev 認為在瞬態吸收光譜所觀測到快的組成是由振動緩解所引起的，因為在 $\lambda_{ex}=503\text{nm}$ 的激發並沒有觀測到這一個組成。我們排除了這個可能性，Hamm 所觀察到的振動冷卻(vibrational cooling)所需的時間約 10~20ps。因此振動緩解的過程並不能與第一個快速衰減組成相比較。而且這一個組成也影響到第二個慢的 S_1 動力學組成。

Fujino 等人曾經以 $\lambda_{ex}=280\text{nm}$ 激發偶氮苯的 $S_2(\pi,\pi^*)$ 測量其螢光動力學。⁷ 當觀測的波長位置與我們所測量的位置相同時，其結果是相似的。有 2 個指數函數衰減的動力學過程。但是我們所得到的時間常數都比他們的結果還大一些，這也許是他們激發的波長能量比我們的實驗狀況高了很多，分子得到較高的內能，使得激發分子更容易由 S_1 位能曲面最低的位置到達 conical intersection，很快的回

15. ortolus, P.; Monti, S., Cis-Trans Photoisomerization of Azobenzene - Solvent and Triplet Donor Effects. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, (6), 648-652.

到基態 S_0 。

3.9 結論

最後，我們對本章所提及的實驗結果做一個小小的結論。偶氮苯在 S_1 激發態以旋轉 $\angle\text{CNNC}$ 二面角的反應路徑來進行光致順反異構化。在超快時間解析螢光光譜中，我們測量到 2 個放光過程，第一個較快的放光過程是由 FC 離開到 S_1 位能曲面最低點，生命期約 200~400 fs 左右。第二個過程是在 S_1 位能曲面最低點尋找 S_0/S_1 conical intersection。生命期約 1~3 ps 左右。這兩個過程並不會隨著溶劑的極性或氫鍵性質而有顯著的變化。但是溶劑的黏度對這 2 個過程(尤其是第二個過程)則有很明顯的影響。

雖然近幾年來有關於偶氮苯的超快動力學實驗大多傾向偶氮苯在 S_1 是以反轉路徑來進行順反異構化。但我們認為這是因為引用錯誤的理論計算所做的結論。雖然我們的時間解析螢光光譜掃描無法完全證明偶氮苯在 S_1 是以旋轉路徑來進行順反異構化，只有最近的高階理論計算支持這樣的觀點。在下一章中，我們將提出更有力的證明。

第4章 反式偶氮苯在溶液中的飛秒螢光 非等向性動力學研究

利用光的偏極性，可以使時間解析螢光光譜成為更有力分析工具。由於反式偶氮苯有高度的點群對稱性(C_{2h})，我們可以利用點群的理論作更進一步的分析。在第二章中，我們已經簡單的介紹過非等向性螢光光譜，因此，在這一章節中，我們將介紹實驗的結果與分析後的結論。本章節中所有的結果皆已發表於期刊 *Journal of the American Chemical Society*。¹

4.1 反式偶氮苯在非極性溶劑(正己烷)中的第一激發態

$S_1(n,p^*)$ 非等向性螢光光譜

我們利用飛秒螢光非等向動力學(Femtosecond Fluorescence Anisotropy Dynamics)的技術來解析反式偶氮苯在 S_1 激發態緩解過程。在飛秒螢光上轉移(Femtosecond Fluorescence Up-Conversion)的實驗裝置中，利用 Berek 補償裝置改變激發脈衝雷射光的偏極化方向，分別是平行跟垂直於探測(Probe)脈衝光的偏極化方向，由於在螢光上轉移裝置中，產生混頻訊號的非線性光學晶體 BBO 具有方向性，同時變換晶體的方向以及探測(Probe)脈衝光的偏極化方向比較複雜，容易產生實驗誤差。雖然這個方式和一般時間解析的螢光裝置不同，例如時間相關單光子計數技術(Time-Correlation Single Photon Counting Technique)，以 L-format

1. Chang, C. W.; Lu, Y. C.; Wang, T. T.; Diao, E. W. G., Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with S_1 excitation: A femtosecond fluorescence anisotropy study. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (32), 10109-10118.

的方式測量螢光非等向性，但是基本的原理是一樣的。^{2,3} 利用 Berek 補償裝置需要做校正，在這個實驗裡，我們使用 THG (Third Harmonic Generation) 技術來校正平行跟垂直於探測(Probe)脈衝光的偏極化方向，THG 技術對訊號的靈敏度比起使用偏振器(Polarizer)還要高很多，我們相信這樣的校正方式比使用偏振片準確。

如圖 4-1 所示，其中的(A)、(B)和(C)顯示偶氮苯在正己烷中的時間解析螢光光譜，以 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ 波長分別在不同偏極化方向激發，分別收集 $\lambda_{fl}=520$ 、600 以及 680nm 的螢光所得到的時間解析螢光光譜訊號強度。在右上角的子圖顯示經過方程式[4-1]處理後所得到的時間相關螢光非等向性光譜。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I(t)} = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad [4-1]$$

其中 $r(t)$ 是在時間為 t 時的螢光非等向性。 $I_{\parallel}(t)$ 和 $I_{\perp}(t)$ 分別為時間解析螢光光譜的強度，下標 \parallel 和 \perp 符號分別表示激發光的偏極化方向與偵測光(probe beam)的偏極化方向互呈平行或垂直。

從圖 4-1 中的數據可以看出三個重要的特徵：

1. 螢光非等向性 $r(t)$ 在延遲時間 t 等於 0 時，該值相當接近 0.4，這個數值與我們在第二章所提及的理論值相當接近。表示在 $t=0$ 的時候，分子受到光激發和放螢光的偶極矩方向幾乎是平行的；換句話說，因為放光的電子態與激發的電子態相同而分子在開始運動前其躍遷偶極矩(transition dipole moment)並未因其他因素而改變。這同時也顯示我們校正激發脈衝的偏極化方向相當準確。

2. 當 $I_{\parallel}(t)$ 和 $I_{\perp}(t)$ 都衰減到幾乎不放光的時候，其螢光非等向性 $r(\infty)$ 並不是衰減到 0。意味著去偏振(depolarization)的過程是各向相異的(anisotropic)，與一般觀測到因分子整體轉動(molecular rotation)所造成的等向(isotropic)去偏振現象(非等向值衰減至零)是不相同的。

2. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic: New York, 1999.
3. Birch, D. J. S.; Imhof, R. E., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press: New York, 1991; Vol. 1 p1-95.

3. 該螢光非等向性 $r(t)$ 的衰減行為可以使用一個單一指數衰減函數來描述。

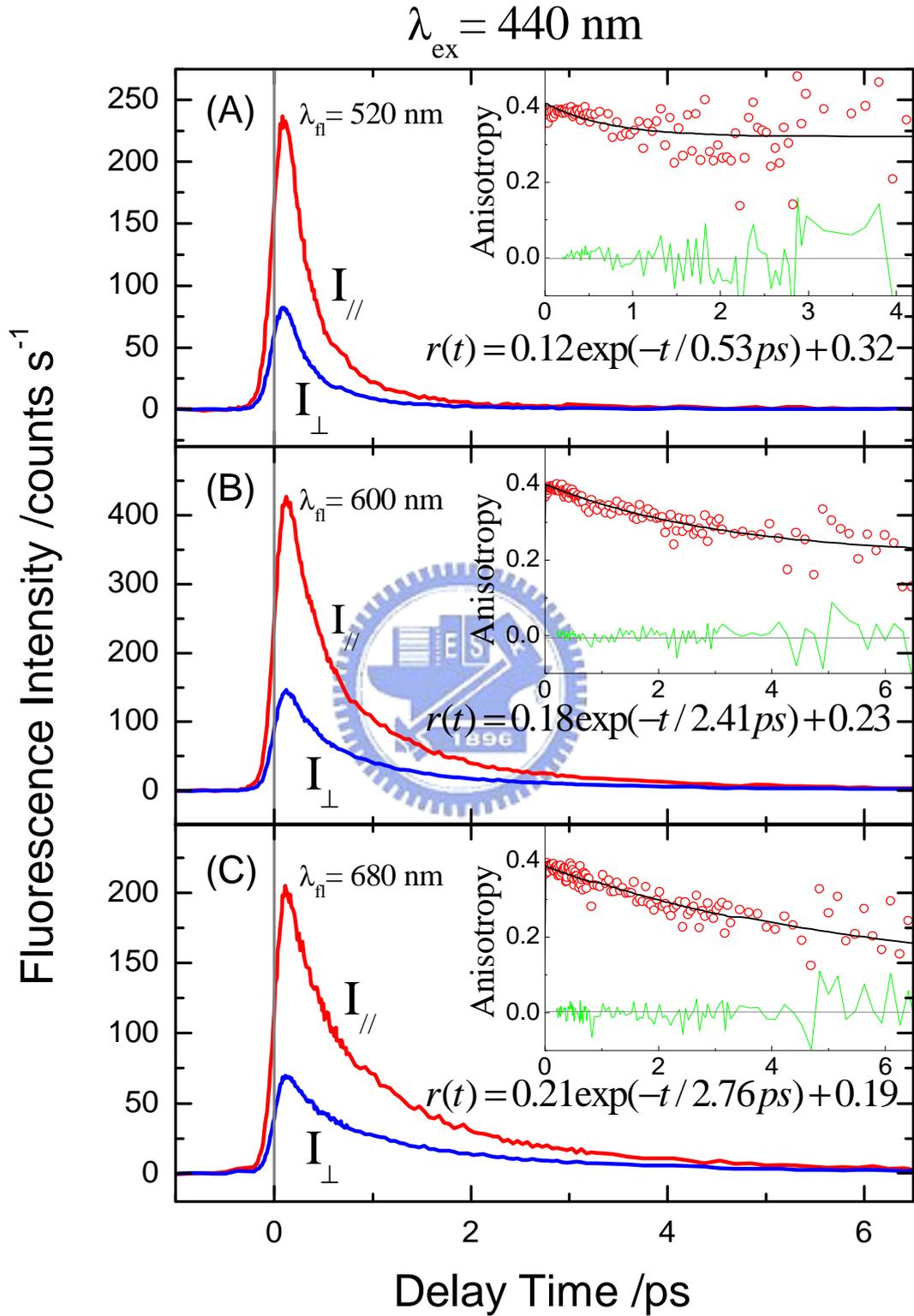


圖 4-1 反式偶氮苯在正己烷中的偏振螢光強度及其非等向性的時間解析圖

綜合上述的第 2 跟第 3 項特徵，我們可以用方程式[4-2]來描述該螢光非等向性 $r(t)$ 的衰減行為：⁴

$$\mathbf{r}(t) = (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_\infty) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{rot}}\right) + \mathbf{r}_\infty \quad [4-2]$$

式中的 τ_{rot} 是系統經由旋轉緩解路徑所造成去偏振的時間函數。衰減時間常數 τ_{rot} 約 1-2 ps。我們在上一章中曾經提過，偶氮苯在正己烷中，螢光衰減行為呈現 2 個指數衰減函數，分別是 200~400 fs 和 1~3ps，會隨著波長增加而增加。⁵而這一個螢光非等向性 $r(t)$ 的衰減行為與時間解析螢光光譜中較慢的衰減時間常數相當接近，另一個在時間解析螢光光譜中較快的衰減過程(約 200-400 fs)並沒有表現在螢光非等向的去偏振過程中。

由於分子激發後因電子組態不同(非平行的吸收與放光躍遷的偏極化方向)、分子間能量轉移(resonant energy transfer)、分子結構扭曲振動(Torsional vibrations)和布朗運動(Brownian motion)等影響，使得螢光放射的極化方向與最初激發的偏極化方向不同，進而影響螢光非等向性 $r(\infty)$ 衰減。⁴ 我們可以排除第一跟第二個原因，因為我們所得到的 r_0 與理論值 0.4 相符。在我們所測量到的 1-3 ps 的非等向衰減時間 τ_{rot} 相當小，分子結構同為平面，而且比偶氮苯小的蔥(Anthracene)在環己烷中螢光非等向性生命期為 8ps，⁶ 也小於相當於此大小的分子在非黏滯溶劑中的整體轉動所需的時間，⁷ 因此布朗運動方式的旋轉也被排除。再加上觀測到非等向信號衰減至非零的漸近值，因此我們推論在螢光非等向信號中所表現出來的動力行為應與該分子的內轉動(internal rotation)或扭曲振動(torsional vibration)有關。

-
4. Valeur, B., *Molecular fluorescence :principles and applications*. Wiley-VCH: New York, 2002.
 5. Lu, Y. C.; Chang, C. W.; Diao, E. W. G., Femtosecond fluorescence dynamics of trans-azobenzene in hexane on excitation to the S-1(n, π^*) state. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2002**, 49, (5), 693-701.
 6. Jas, G. S.; Wang, Y.; Pauls, S. W.; Johnson, C. K.; Kuczera, K., Influence of temperature and viscosity on anthracene rotational diffusion in organic solvents: Molecular dynamics simulations and fluorescence anisotropy study. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 107, (21), 8800-8812.
 7. Toele, P.; Zhang, H.; Glasbeek, M., Femtosecond fluorescence anisotropy studies of excited-state intramolecular double-proton transfer in [2,2'-bipyridyl]-3,3-diol in solution. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, (15), 3651-3658.

4.2 偶氮苯在 S_1 激發態的螢光非等向性動力學模型與分析

由第 4.1 的分析結果做更進一步推論，可以假設所觀測到的分子內轉動為大幅度的 \angle CNNC 扭動，則其動力行為將會受到溶劑黏滯度的影響，也就可以觀測到如同 Tahara 教授在時間解析拉曼光譜研究，⁸ 他們使用皮秒拉曼光譜實驗證明了反式偶氮苯在 S_2 激發下產生具平面結構的 S_1 瞬態(transition state)，這一個平面 S_1 瞬態的緩解過程是與溶劑的黏度(viscosity)有極大的關聯性，在正己烷(n-hexane)與乙二醇(ethylene glycol)中的緩解時間常數分別為~1 ps 與 12.5 ps。為了驗證這一個想法，我們也進行了反式偶氮苯在乙二醇中的螢光非等向動力學測量以便和在正己烷中的結果互相比較，其結果如圖 4-2 所示。

由圖 4-2，我們觀察到偶氮苯在乙二醇中的螢光非等向性曲線幾乎不隨時間而變，很明顯的與偶氮苯在正己烷中的螢光非等向性曲線不同。但是比較偶氮苯在乙二醇中的時間解析螢光光譜訊號卻會隨時間而衰減(如圖 4-3 所示)。

由於這樣的區別，我們可以大膽的推測，反式偶氮苯在乙二醇中的放光行為具有一個不會造成螢光非等向性改變過程，而這個過程振動的模式必須是對稱的。根據這樣的結果，我們必須重新分析在不同偏極化方向的時間解析螢光光譜。由方程式[4-1]，我們可以將不同偏極化方向的時間解析螢光強度與螢光非等向性的關係改寫成下式：

$$I_p(t) = \frac{I(t)}{3} [1 + 2r(t)] \quad [4-3]$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 - r(t)] \quad [4-4]$$

雖然對稱的振動模式不會影響到螢光非等向性的改變，但是仍然會造成不同偏極化方向(\parallel 和 \perp)的時間解析螢光強度的改變，因此方程式[4-3]和[4-4]必須改

8. Fujino, T.; Tahara, T., Picosecond time-resolved Raman study of trans-azobenzene. *Ibid.* **2000**, 104, (18), 4203-4210.

寫成：

$$I_{\text{P}}(t)^{\text{obsd}} = \frac{I_{\text{rot}}(t)}{3} [1 + 2r_{\text{rot}}(t)] + \frac{I_{\text{sym}}(t)}{3} [1 + 2r_{\text{sym}}(t)] \quad [4-5]$$

$$I_{\perp}(t)^{\text{obsd}} = \frac{I_{\text{rot}}(t)}{3} [1 - r_{\text{rot}}(t)] + \frac{I_{\text{sym}}(t)}{3} [1 - r_{\text{sym}}(t)] \quad [4-6]$$

$$\lambda_{\text{fl}} = 680 \text{ nm}$$

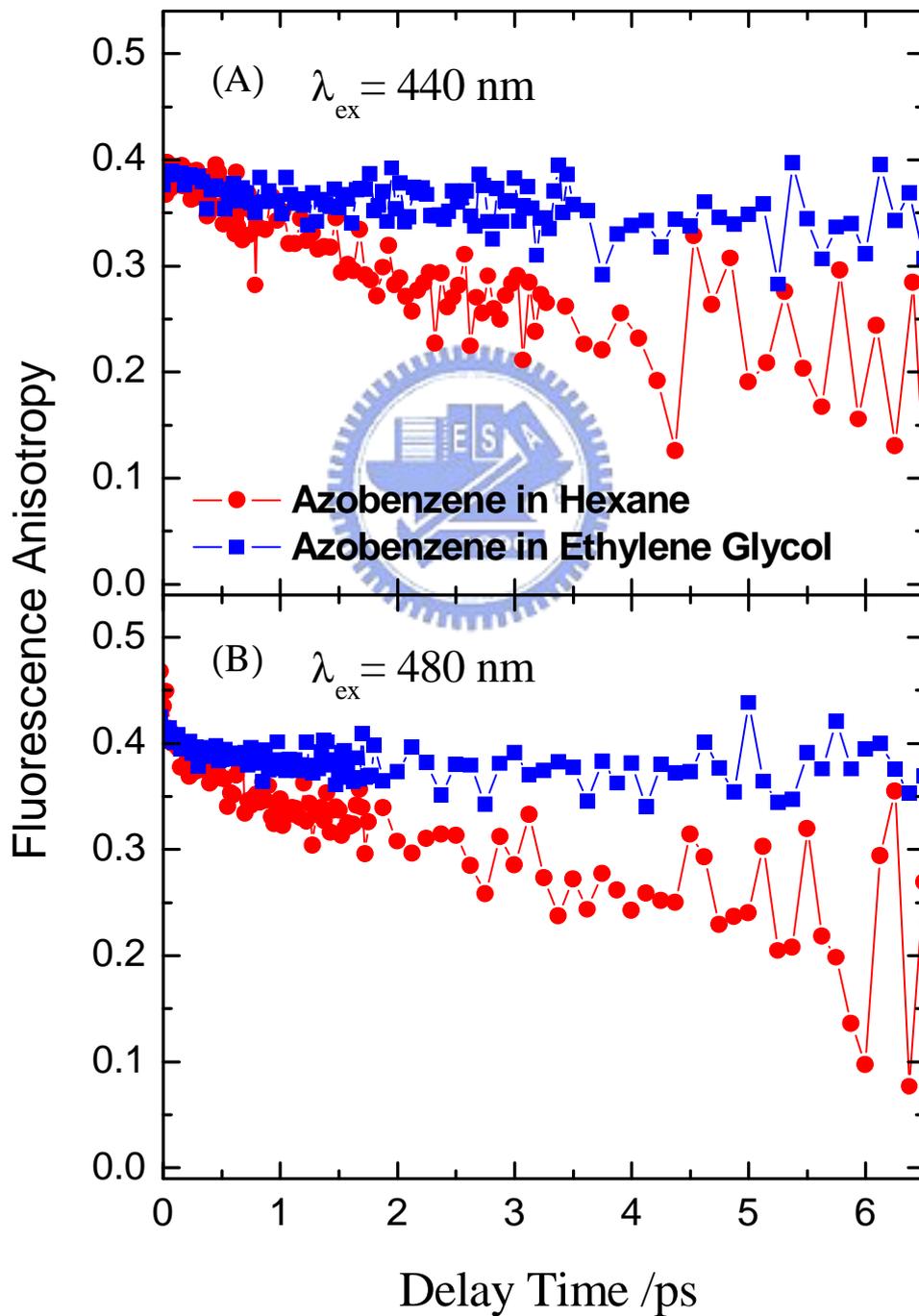


圖 4-2 反式偶氮苯在正己烷與乙二醇中的非等向性時間解析比較圖

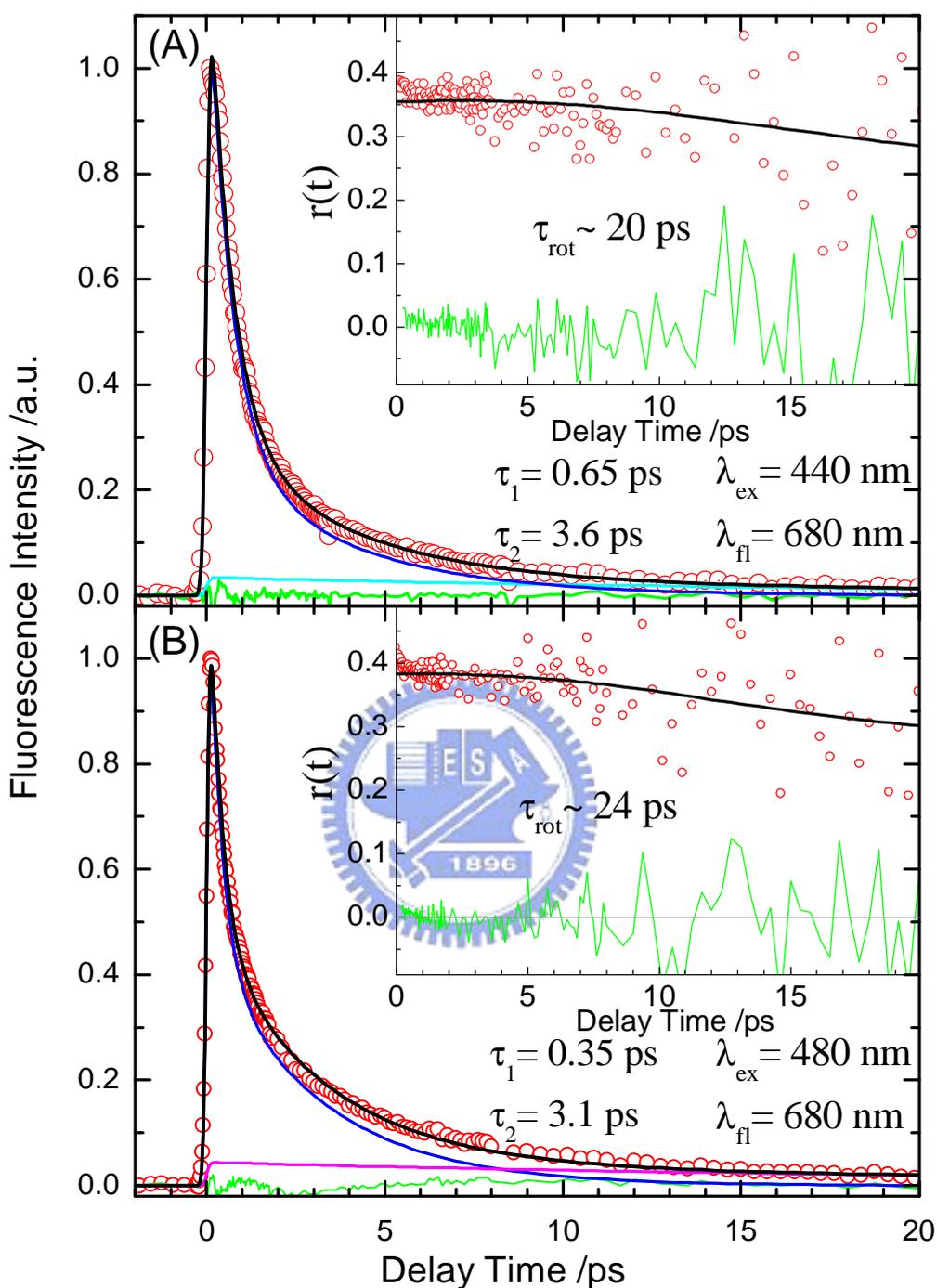


圖 4-3反式偶氮苯在乙二醇中的全螢光強度與非等向性

方程式[4-5]和[4-6]中的 $I_{\parallel}(t)^{obsd}$ 和 $I_{\perp}(t)^{obsd}$ 分別表示實驗所得到的 \parallel 和 \perp 偏極化方向的時間解析螢光光譜訊號強度， $I_{rot}(t)$ 和 $I_{sym}(t)$ 分別表示由旋轉和對稱振動兩個去激發路徑所造成的時間相關螢光強度。 $r_{rot}(t)$ 是依時螢光非等向性，其衰

減為一經由旋轉緩解過程的時間函數，另一個 $r_{sym}(t)$ 則是經由對稱振動緩解過程的時間函數，對稱振動緩解過程的螢光非等向性 $r_{sym}(t)$ 並不會隨時間衰減。

同樣的， $r_{rot}(t)$ 可根據方程式[4-2]定義為

$$\mathbf{r}_{rot}(t) = (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_\infty) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{rot}}\right) + \mathbf{r}_\infty \quad [4-7]$$

依時總和螢光強度 $I_{tot}(t)$ 是不同緩解通道放光強度的總和，因此可以表示成下式：

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{tot}(t) &= \mathbf{I}_{rot}(t) + \mathbf{I}_{sym}(t) \\ &= \mathbf{I}_p(t)^{obsd} + 2\mathbf{I}_\perp(t)^{obsd} \end{aligned} \quad [4-8]$$

由方程式[4-5]~[4-7]，實驗所觀測到的依時螢光非等向性 $r(t)^{obsd}$ ，可以轉換成下式：

$$\begin{aligned} r(t)^{obsd} &= \frac{\mathbf{I}_p(t)^{obsd} - \mathbf{I}_\perp(t)^{obsd}}{\mathbf{I}_{tot}(t)} \\ &= \frac{\mathbf{I}_{rot}(t)}{\mathbf{I}_{tot}(t)} \mathbf{r}_{rot}(t) + \frac{\mathbf{I}_{sym}(t)}{\mathbf{I}_{tot}(t)} \mathbf{r}_{sym}(t) \end{aligned} \quad [4-9]$$

由於 $r_{sym}(t)$ 是不會造成 $r(t)^{obsd}$ 的衰減，意即 $r_{sym}(t)$ 值為不隨時間改變的常數，所以 $r(t)^{obsd}$ 衰減的行為是由 $r_{rot}(t)$ 造成，因此動力行為會呈現像方程式[4-7]一樣的單一指數的衰減。實驗所觀測到的螢光非等向性是分別由兩個不同緩解通道的放光強度比重 ($\frac{\mathbf{I}_{rot}(t)}{\mathbf{I}_{tot}(t)}$ 和 $\frac{\mathbf{I}_{sym}(t)}{\mathbf{I}_{tot}(t)}$) 所決定。也就是說，我們預期在由旋轉所造成的緩解（例如偶氮苯在正己烷中）可以偵測到螢光非等向性 $r(t)^{obsd}$ 明顯的衰減。相反的，由對稱振動所造成的緩解（例如偶氮苯在乙二醇中）則無法觀測到螢光非等向性 $r(t)^{obsd}$ 的衰減。

為了更恰當的描述 $I_{tot}(t)$ ，信號的曲線可以使用 IRF 和分子反應函數 (molecular response function) 一起卷積而成的函數來擬合(請參考第二章數據分析)。

$$I_{tot}(t) = I_{rot}(t) + I_{sym}(t) \\ = \int_{-\infty}^t g(s) [f_{rot}(t-s) + f_{sym}(t-s)] dt \quad [4-10]$$

其中 $g(s)$ 是 Gaussian 函數， $f_{rot}(t)$ 和 $f_{sym}(t)$ 是分別對應於 $I_{rot}(t)$ 和 $I_{sym}(t)$ 的分子反應函數。因為偶氮苯分子在正己烷中的非等向性只是單一指數的函數，並且與時間螢光光譜的第二衰減組成特徵吻合，因此分子反應函數 $f_{rot}(t)$ 可以寫成單一指數函數並且具有衰減生命期為 τ_{rot} 的函數。

$$f_{rot}(t) = a \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right) \quad [4-11]$$

另一個分子反應函數 $f_{sym}(t)$ 的緩解是由對稱振動的模式所引起的，也同樣可表示為一個單一指數和一個時間常數 τ_{sym} 的函數。

$$f_{sym}(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad [4-12]$$

圖 4-2 和圖 4-3 顯示旋轉通道在乙二醇中是很慢的，因此對稱振動通道對緩解的貢獻就變得很重要。然而使用單一指數的反應函數[4-12]描述偶氮苯在乙二醇中的 $I_{tot}(t)$ 是不夠的，因此我們使用雙指數函數描述在圖 4-3 的曲線。方程式[4-12]可以改寫成下式

$$f'_{sym}(t) = a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad [4-13]$$

經由以上的方式有系統地分析八組全螢光強度($I_{||} + 2I_{\perp}$)及其非等向動力學數據(列於表 4-1)。

Solvents	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{fl}} / \text{nm}$	FHWM / fs	$\tau_1 / \text{fs}^{\text{a}}$	τ_2 / ps	$\tau_{\text{rot}} / \text{ps}^{\text{a}}$	r_0^{b}	r_{∞}	r_{inv}
n-Hexane	400	600	230	230 (0.74)		1.5 (0.26)	0.39	0.24	0.39 ^e
	440	520	220	150 (0.76)		0.6 (0.24)	0.41	0.32	0.41 ^e
		600	200	290 (0.69)		1.4 (0.31)	0.41	0.26	0.41 ^e
		680	190	330 (0.59)		1.7 (0.41)	0.40	0.21	0.40 ^e
	480	600	210	120 (0.70)		1.3 (0.30)	0.40	0.25	0.40 ^e
		680	180	240 (0.51)		2.0 (0.49)	0.40	0.22	0.40 ^e
Ethylene glycol	440	680	210	650 (0.75)	3.6 (0.22)	20 (~0.026)	0.40 ^c	0.21 ^c	0.35
	480	680	180	350 (0.62)	3.1 (0.35)	24 (~0.034)	0.40 ^c	0.22 ^c	0.38

表 4-1 在不同激發波長與偵測螢光波長實驗所得到的時間常數擬合值以及相對應的非等向性參數。

^a 括號內為相對的比重。

^b 假設在正己烷中 $r_{\text{sym}} = r_0$ but 但是乙二醇中設定 r_{sym} 為一自由的參數，在 $\lambda_{\text{ex}} = 440$ 和 480 nm 分別為 0.35 和 0.38。

^d 根據在正己烷中相同的激發與螢光波長 (λ_{ex} and λ_{fl})，固定螢光非等向性。

^e 根據 r_0 決定該值，擬合過程中固定該參數。

4.3 結果與討論

我們可以大致歸納出以下的重點。首先，我們可以清楚地解析出偶氮苯在正己烷及乙二醇中的螢光信號皆包括了兩個主要的衰減過程。但是在螢光非等向性光譜中，卻只有一個指數函數的衰減過程。其次，當偶氮苯溶於高黏滯性溶劑中時，旋轉的機制會被限制住，螢光非等向性似乎未能及時衰減，而 S_1 激發態的螢光動力學可以使用 3 個動力學過程描述，主要的動力學緩解過程是經由 2 個指數函數衰減對稱振動。最後，所有偶氮苯在正己烷中 S_1 動力學螢光光譜解析出的衰減時間常數都會隨著所偵測螢光波長的增加而增加。⁵ 但是，這些時間常數和激發波長的關係則和一般典型的趨勢不同。

4.3.1 偶氮苯在 S_1 動力學的緩解機制

偶氮苯在正己烷中的旋轉緩解時間常數約為 0.6~2.0 ps(如表 4-1 所示)，隨著所觀測的螢光波長增加而增加。⁵ 而在乙二醇中觀測到的衰減速率(τ_r^{-1})則是在正己烷中的十分之一左右。其不同可解釋成反映出偶氮苯的 S_1 激發光致順反異構化過程，轉動機制，在高黏滯性的溶劑中該過程會變慢並且變得不明顯。偶氮苯在乙二醇中的時間解析螢光光譜(見圖 4-3)顯示訊號衰減至一個很小但略高於基準值的位置(offset)，前置因子的比重約為 3%。圖 4-3 子圖則顯示出偶氮苯在乙二醇中的去偏振速率極慢，約為(20 ps⁻¹) 左右，與其螢光信號微小 offset 的衰減速率大致相當。比較相同實驗條件下在正己烷中測得的光譜(如下圖 4-4)，在 10ps 後就沒有螢光。我們的結果指出偶氮苯由 S_1 到 S_0 的緩解，在正己烷中主要是經由旋轉的路徑，但在乙二醇中幾乎觀測不到。

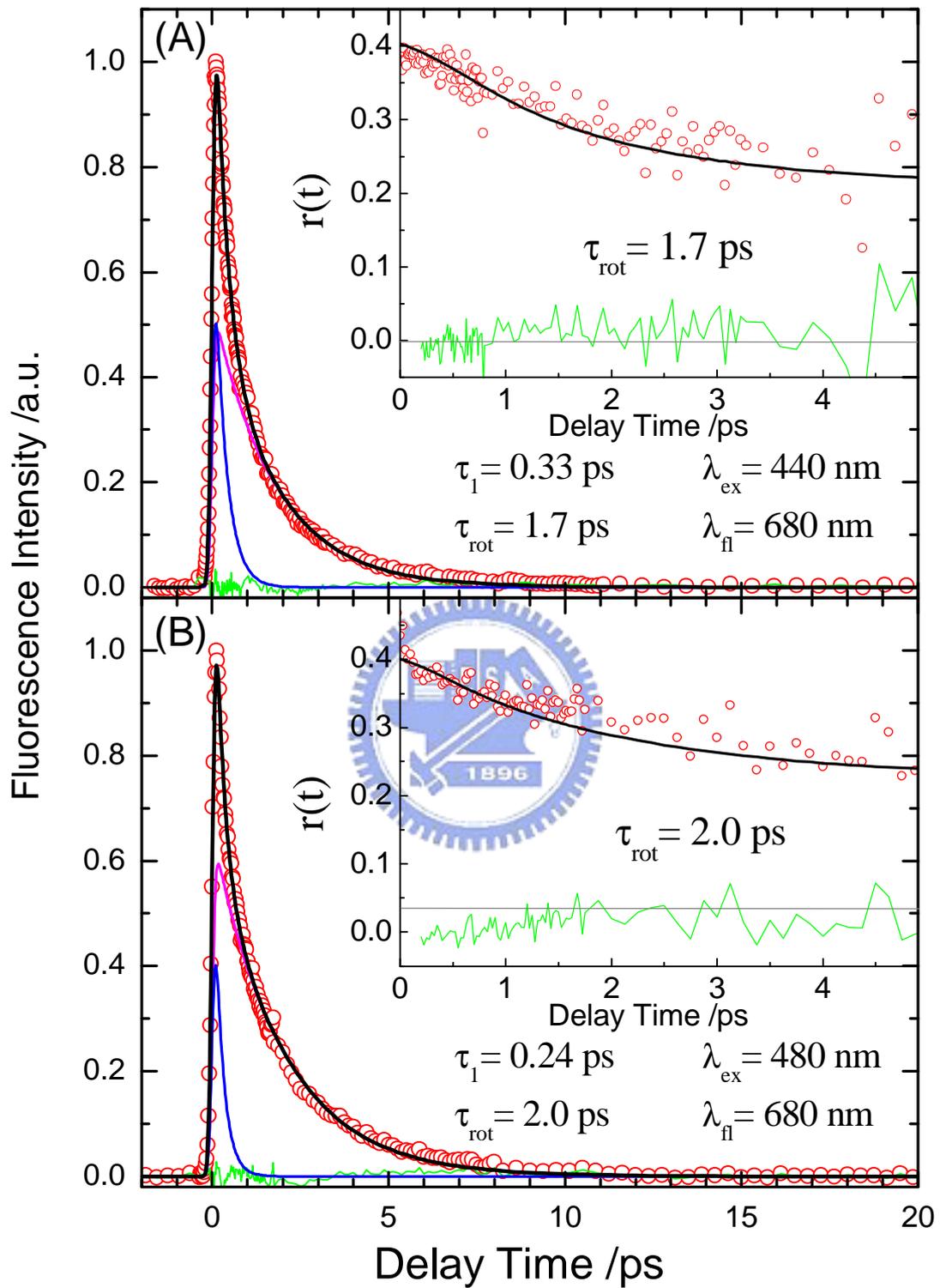


圖 4-4 反式偶氮苯在正己烷中的全螢光強度與非等向性

根據理論計算激發態的結果(見圖 4-5)來說明實驗上所觀測到偶氮苯在 S_1 激發下的動力行為。^{9,10} 在這一個模型中偶氮苯分子首先被激發到 S_1 電子組態，在時間零點時的結構為 FC，接著激發分子將從 FC 沿著雙反轉路徑(根據理論計算所預測的)迅速地移動至 S_1 位能曲面上的最低點附近，其緩解過程(稱之為 FC relaxation)的時間常數為 τ_1 。因為在這個過程中分子結構仍然維持 C_{2h} 的對稱性，所以理論上不會造成任何偶極矩 μ 上的改變而導致去偏振化，這也是為什麼我們無法在螢光非等向曲線上看到其具有以 τ_1 衰減貢獻的原因。當分子到達 S_1 位能曲面最低點附近的時候，繼續沿著雙反轉路徑前進雖可迫近爬坡型 conical intersection (S_0/S_1 CI_inv)但是它將會是一個上坡路段；另一方面，沿著轉動路徑進行則是經由一條無能障的平坦之路去迫近一個能量較低的 conical intersection (S_0/S_1 CI_rot)。實驗上我們觀測到反式偶氮苯在正己烷中的螢光及其非等向信號皆以 τ_{rot} 衰減，這說明了反式偶氮苯分子在非黏滯環境下從原來的雙反轉下坡路徑滑至谷底後轉向為較平坦的轉動路徑而緩解；而當此分子的轉動路徑在乙二醇中阻塞不通時，我們觀測到其非等向信號以時間常數 τ_{rot} 緩解的速率明顯地變得非常慢了，因此推論偶氮苯分子在黏滯環境下應該繼續朝向原來做 FC 緩解的雙反轉路徑進行爬坡型的電子態緩解，這也合理地解釋了我們所觀測到其螢光信號以 τ_2 衰減的主要緩解過程是經由雙反轉路徑進行的，而以 τ_{rot} 衰減的轉動緩解過程則反映在螢光信號的“offset”上，其所佔的比率(約 0.03)是相當低的。

-
9. Diau, E. W. G., A new trans-to-cis photoisomerization mechanism of azobenzene on the S_1 (n,π^*) surface. **2004**, 108, (6), 950-956.
 10. Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M., The photoisomerization mechanism of azobenzene: A semiclassical simulation of nonadiabatic dynamics. *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, (9), 2327-2341.

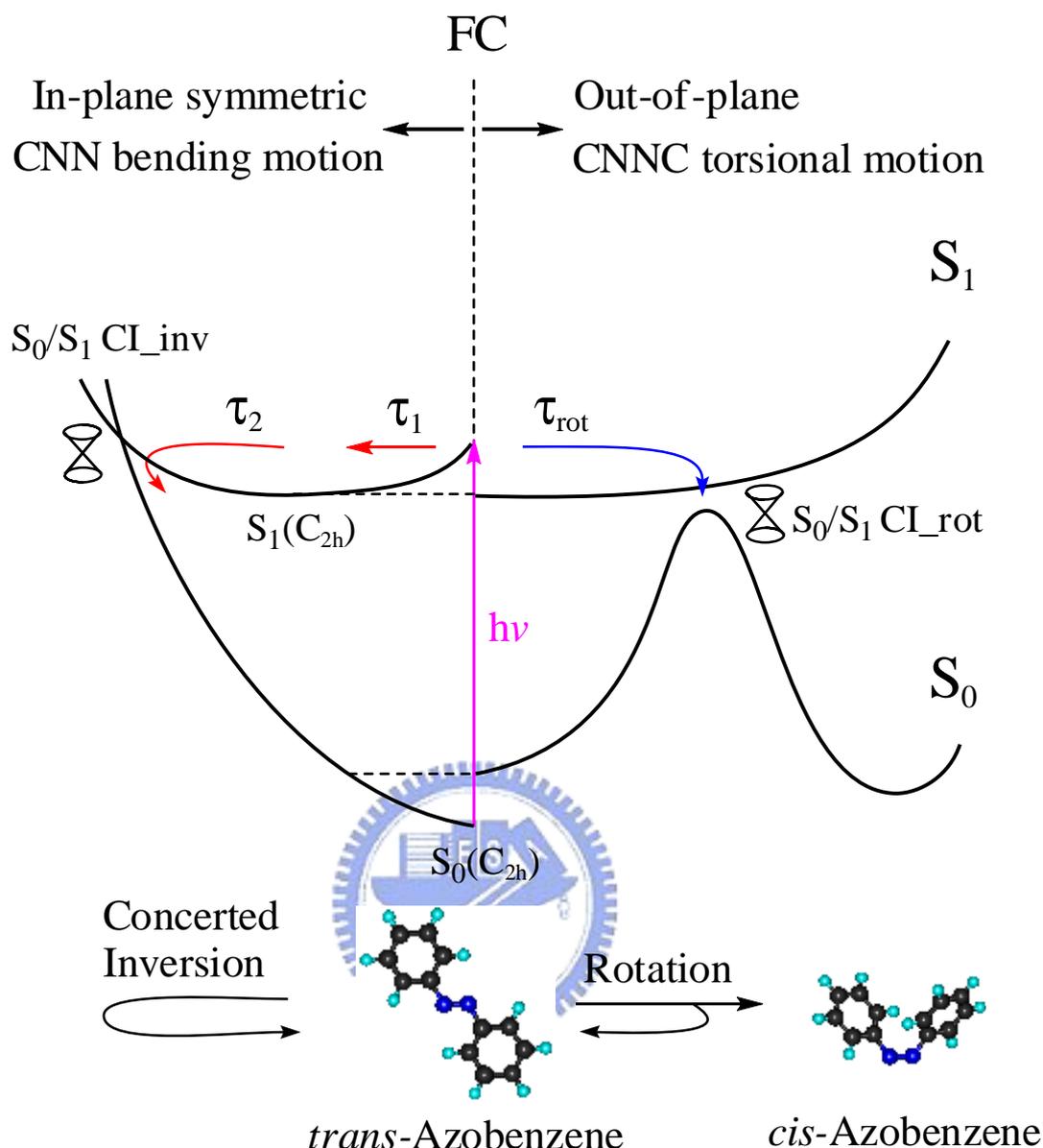


圖 4-5 反式偶氮苯在 S_1 激發下沿轉動及雙反轉路徑緩解的動力學示意圖

4.3.2 強度借用(Intensity-Borrowing)

在這一個章節中，我們將以基於對稱禁制躍遷中的強度借用(Intensity-Borrowing)機制理論來解釋反式偶氮苯在正己烷中的去偏極化(de-polarization)動力學。

由偶氮苯的分子對稱性， $S_1(n,\pi^*)$ 的點群屬於 B_g ， $S_0(A_g) \rightarrow S_1(B_g)$ 電子躍遷是禁制的（根據 selection rule，gerade 和 gerade 之間的躍遷是不允許的），但是我們在 UV-Vis 吸收光譜上，仍然可以看到 $S_1(n,\pi^*)$ 吸收帶上有微弱的吸收，這

是由於振動躍遷(Vibronic transition)的關係。¹¹ 藉由強度借用(Intensity-Borrowing)的機制， $S_1(n,\pi^*)$ 從 $S_2(\pi,\pi^*)$ 借用了一些強度，使 $S_1(n,\pi^*)$ 吸收帶上產生微弱的吸收。

我們可以從圖 4-6 看出，偶氮苯的 π - π^* 躍遷是允許的（g 和 u 之間的躍遷是允許的），根據電子躍遷偶極矩(electronic transition dipole moment)。

$$\langle \mathbf{Ag} | \mu_0 | \mathbf{Bu} \rangle = \mathbf{Ag} \quad [4-14]$$

因此躍遷偶極矩 μ_0 必須是 B_u 對稱，因此最初的躍遷偶極矩 μ_0 方向座落於分子的 xy 平面上。

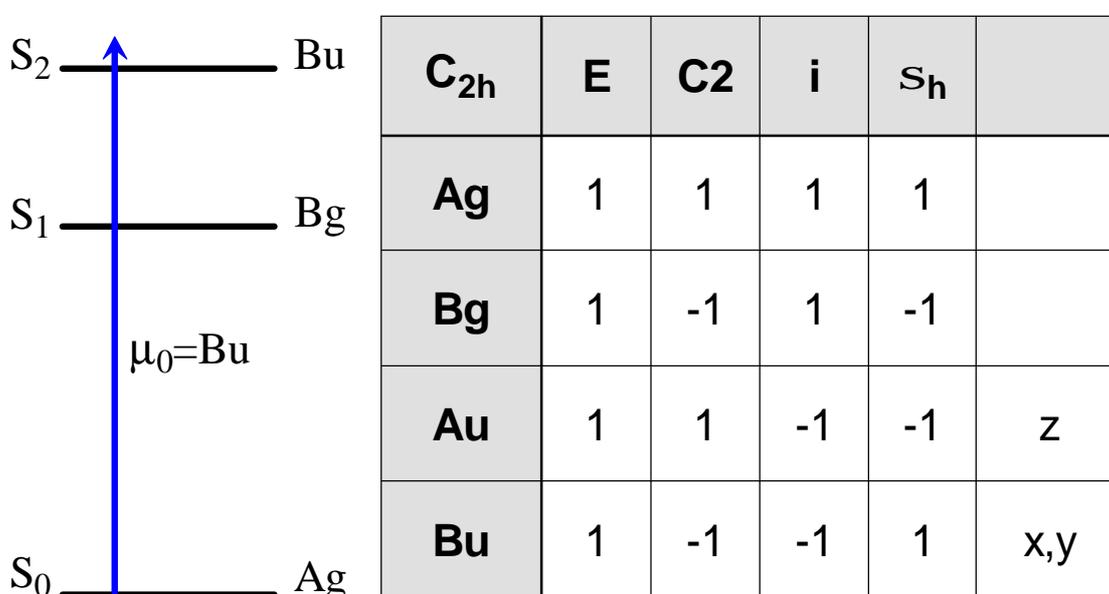


圖 4-6 偶氮苯的強度借用機制與對應的點群特徵表

$S_1(n,\pi^*)$ 吸收帶的吸收，是藉由強度借用(Intensity-Borrowing)的機制。

$$\mu_{S_1 \leftarrow S_0} = \langle S_0 | \mu | S_1 \rangle + \sum_n \mathbf{a}_{S_n}^* \langle S_n | \mu | S_1 \rangle \quad [4-15]$$

由於 $\langle S_0 | \mu | S_1 \rangle$ 為 0，因此 $\mu_{S_1 \leftarrow S_0}$ 主要的貢獻是方程式[4-15]右邊第二項。以 S_2 作為借用的對象，則該方程式可寫為

$$\mu_{S_1 \leftarrow S_0} = \mathbf{a}_{S_2}^* \langle S_2 | \mu | S_1 \rangle \quad [4-16]$$

11. Atkins, P. W.; Friedman, R. S., *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press: New York, 1997; p 545.

其中 $\mathbf{a}_{S_2}^*$ 跟原子核座標有關。後面的積分項必須不為零，表示點群積分後是屬於 A_g 對稱。該積分項可表示成

$$\langle \mathbf{B}g | \mu | \mathbf{B}u \rangle = \mathbf{A}g \quad [4-17]$$

由點群特徵表可知，躍遷偶極矩 μ_{ind} 為 A_u 對稱，因此最初偶極矩 μ_0 的方向座落於分子的 z 軸上。比較偶氮苯三種緩解模式：旋轉，反轉，雙反轉等路徑，只有旋轉的路徑的最初偶極矩 μ_0 方向座落於分子的 z 軸上，反轉的方式最初偶極矩 μ_0 在 XY 平面上，雙反轉路徑則是對稱的振動，並沒有偶極矩 μ_0 的產生。

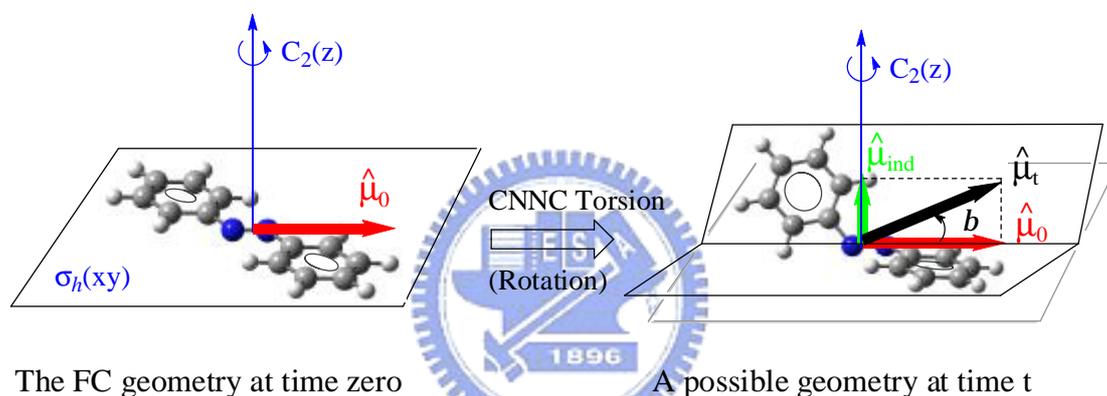


圖 4-7 使用點群分析旋轉機制的躍遷偶極矩方向示意圖

另外，基於下面 2 個理由，偶氮苯在正己烷中所觀測到的 S_1 去偏極化過程可以被考慮成是 \angle CNNC 的扭轉模式。首先，非等向性衰減的旋轉緩解生命期與時間解析螢光光譜中第二組成(較慢)的生命期相同。表示整個系統去極化過程反應出緩解是經由旋轉的路徑。其次，實驗觀測到的非等向性衰減是衰減到一個不為 0 的值，這個值與偵測的螢光波長有關。由圖 4-1 所示，偵測較短波長的螢光具有較大的 $r(\infty)$ 值。隨著偵測的波長越長， $r(\infty)$ 值越小。這是因為偵測的窗口 (detection window)。當偵測的窗口加大，意即我們可以看到更大範圍的 \angle CNNC 扭轉，意味著更大的位移角度能被觀測到， $r(\infty)$ 值也就跟著變小了。

4.3.3 起始驅動力在超快 S_1 動力學中的效應

如前所述，反式偶氮苯在乙二醇中，使用如方程式[4-13]來描述由 S_1 經由雙反轉(Concerted inversion)通道緩解回到 S_0 基態的時間解析螢光光譜。這個動力學過程暗示：在第一個過程的生命期 τ_1 是從 FC 到 S_1 的位能曲面最低點，這個 FC 緩解並不會在螢光去偏極化過程顯示，而且在正己烷中亦是如此。⁵ 因此我們所觀測到的第一組成螢光衰減應該與對稱的原子核運動有關，平面性的振動不會造成去偏極化。其中以對稱的 $\angle CNN$ 鍵角彎曲，CN 鍵長延伸以及 N=N 鍵長伸展等振動方式最為合理可行。根據理論計算，⁹ 反式偶氮苯在 S_1 位能曲面的最低點分子結構的 $\angle CNN$ 角度大於在 FC 下的角度(128.7° vs 116.8°)。而且 CN 鍵長比 FC 短(1.384 \AA vs 1.428 \AA)。因此我們觀察到分子第一組成運動的驅動力應該是沿著對稱 $\angle CNN$ 角度彎曲以及 CN 鍵長伸展等振動的反應座標。理論計算出相對的 $S_1(C_{2h})$ 低於 FC 結構的能量約 12.3 Kcal/mol ，但是只稍高於 S_1 實際最低位能點(C_2 對稱)約 1 Kcal/mol 。⁹

在實驗中所觀測到的以 $\lambda_{ex}=400 \text{ nm}$ 激發的第一組成緩解速率， τ_1^{-1} ，大於在 $\lambda_{ex}=440 \text{ nm}$ 所觀測到的。因為 400 nm 激發能量比 440 nm 高，因此包含了多餘的 IVR 能量，所以這樣的趨勢是一個正常的動力學現象。但是 $\lambda_{ex}=480 \text{ nm}$ 激發能量比 440 nm 低，卻觀察到第一組成緩解速率， τ_1^{-1} ，大於在 $\lambda_{ex}=440 \text{ nm}$ 所觀測到的。這一個相反的趨勢可以被解釋為：吸收 $\lambda_{ex}=480 \text{ nm}$ 的躍遷是經由共平面對稱運動的 Vibronic coupling 效應比吸收 $\lambda_{ex}=440 \text{ nm}$ 的躍遷還要強的緣故。如前所述，對稱的 $\angle CNN$ 彎曲和 CN 鍵長伸展運動可以有效的讓 S_1 位能降低到接近 $S_1(C_{2h})$ 的區域最低能量， $\lambda_{ex}=480 \text{ nm}$ 激發的 FC 分子結構可以預測比 440 nm 激發的 FC 分子結構更接近 $S_1(C_{2h})$ 區域。Vibronic 交互作用包含了平面對稱性振動也預期會有相同的效果，因此激發後反式偶氮苯分子運動方向的驅動力是透過對稱平面振動的 Vibronic coupling 效應。

4.4 結論

藉由直接測量 S_1 激發態飛秒螢光非等向性得到去偏極化與去分佈 (depolarization and depopulation) 動力學，我們釐清了關於反式偶氮苯光致順反異構化機制的矛盾。

在低黏度的正己烷中觀測到的去偏極化可能是偶氮苯分子沿著 \angle CNNC 旋轉路徑結構緩解，引起不同的躍遷偶極矩 μ 方向，最後經由該路徑上的 conical intersection 回到基態 S_0 。相反的，在高黏滯性的乙二醇中，螢光非等向性的改變並不明顯，這是由於受激分子緩解是沿著對稱的 \angle CNN 彎曲位能曲面進行。因此，藉著旋轉引發躍遷偶極矩 μ 改變的機制減少。最後，受激分子在沿著對稱的 \angle CNN 彎曲緩解路徑上的 conical intersection 回到基態 S_0 。這一個在高黏滯性的乙二醇中的雙反轉機制與 Tahara 等人的實驗結果是一致的。^{8,12} 因此，我們可以假設：反式偶氮苯在低黏滯性的有機溶劑中所觀測到的光致順反異構化動力學是以旋轉機制 (Rotation mechanism) 進行，當改變成高黏滯性的有機溶劑後，旋轉路徑即被溶劑所阻礙，雙反轉機制 (Concerted inversion mechanism) 在去激發的過程就變成了主要的方式。無論在穩態或超快動力學的實驗結果，這一個假設的機制是恰當的。¹² 目前的高階理論計算都支持這一個研究結果。^{9,10} 我們深信該研究提供有關偶氮苯在光致順反異構化機制上重要的動力學資訊。

12. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of trans-azobenzene: Isomerization mechanism following $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ photoexcitation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, (5), 1031-1040.

第5章 旋轉禁制偶氮苯衍生物的光致 順反異構化動力學研究

很榮幸的，我們實驗室能與在偶氮苯異構化研究有很傑出成果的 H. Rau 教授合作，他提供兩個典型的旋轉禁制的偶氮苯衍生物 (rotation-restricted azobenzenophanes) 讓我們做更進一步的研究，分別是 19-dithia[3.3](4,4′)-*trans*-diphenyldiazeno-2-phane 以及 2,19,36,39-tetrathia[3.3.3.3](3,3 ϕ ,5,5 ϕ)-*trans*-diphenyldiazeno-4-phane (分別簡稱為 2S-ABP 和 4S-ABP)，其結構如圖 5-1(B)和 (C)所示。¹ 這兩個衍生物的特點是它不容易進行非平面的旋轉機制來達到光異構化的目的。其中，4S-ABP 又比 2S-ABP 更難進行苯環上的旋轉。為了方便比較，反式偶氮苯(AB)與 4,4′-二甲基-反式偶氮苯 4,4′-dimethyl *trans*-azobenzene (簡稱為 DMAB)，結構如圖 5-1(A)所示也在這裡一併做實驗來對照。本章的實驗結果已發表在期刊 *Journal of Physical Chemistry A*。²

5.1 簡介

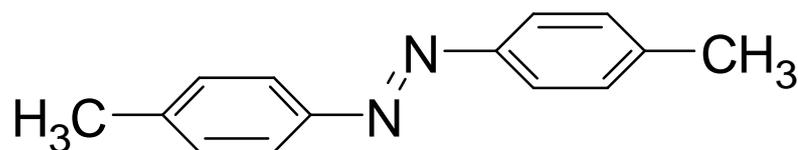
我們曾經在第一章介紹過 H. Rau 教授曾經合成過 2S-ABP 和 4S-ABP 並測量光致順反異構化量子產率。H. Rau 教授認為他們的結果反映出偶氮苯的光致順反異構化過程在 $S_2(\pi,\pi^*)$ 激發是經由旋轉(Rotation)的機制。激發在 $S_1(n,\pi^*)$ 則是經由反轉(Inversion)的機制(詳情請參考第一章的簡介)。

最近，Maurizio Persico 教授使用 semiclassical surface hopping approach 以及 a semiempirical reparametrized quantum mechanics/molecular mechanics

1. Rau, H.; Luddecke, E., On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 1616-1620.
2. Lu, Y. C.; Diao, E. W. G.; Rau, H., Femtosecond fluorescence dynamics of rotation-restricted azobenzenophanes: new evidence on the mechanism of *trans* -> *cis* photoisomerization of azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (10), 2090-2099.

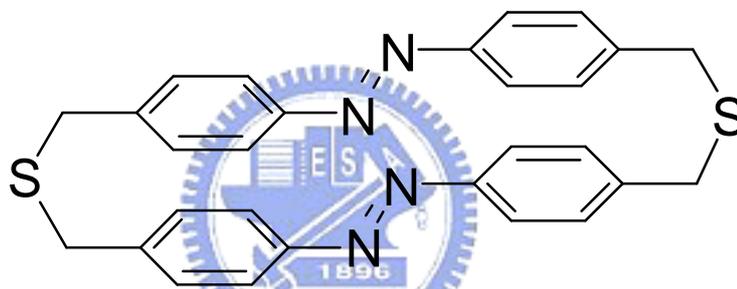
Hamiltonian 等方法，針對 2S-ABP 這個偶氮苯衍生物分別激發到 S_1 和 S_2 進行光致異構化動力學的模擬。³ 他們的結果顯示光致順反異構化反應主要是經由 N=N 雙鍵旋轉所造成的，在激發態緩解的特徵也跟我們最近所發表的時間解析螢光光譜結果大致相同。

(A)



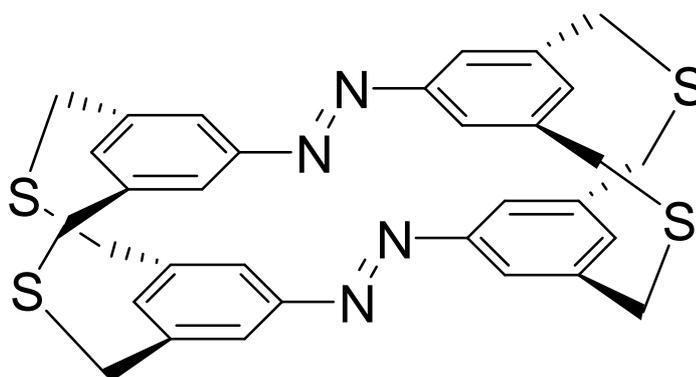
DMAB

(B)



2S-ABP

(C)



4S-ABP

圖 5-1 DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的分子結構。

3. Ciminelli, C.; Granucci, G; Persico, M., Are azobenzenophanes rotation-restricted? *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, (17), -.

5.2 樣品製備

2S-ABP 和 4S-ABP 是由 H. Rau 教授所提供，而 AB(反式偶氮苯)和 DMAB 則是購自藥品商 Sigmaaldrich，純度分別是 99%和 95%。由於 2S-ABP 和 4S-ABP 具有高度堆疊性質和不易扭動的結構，因此很難溶解於大多數的有機溶劑。只能溶於少數高極性的溶劑，而濃度也非常的低。我們使用 CH_2Cl_2 (Merck, pro analysi) 溶解 2S-ABP，並置於超音波振盪器中數日達到飽和濃度(約 $1 \times 10^{-4}\text{M}$)。4S-ABP 則因較容易溶於苯(Merck, pro analysi)而被選擇使用，估計其飽和濃度約為 $2 \times 10^{-5}\text{M}$ 。為了避免未溶解的微小顆粒造成影響，使用孔徑大小約 200nm 的薄膜過濾，可以很明顯的看到溶液由混濁轉為清澄。AB 和 DMAB 則溶於 CH_2Cl_2 (Merck, pro analysi)以方便比較，濃度分別為 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 和 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 。在第三章裡我們曾經說明，偶氮苯的時間解析螢光光譜動力行為與濃度和溶劑的極性無關。所有的時間解析螢光光譜測量都在室溫下($23 \pm 10^0\text{C}$)進行。



5.3 結果與討論

5.3.1 UV-Vis 吸收光譜

圖 5-2 是 AB、DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的 UV-Vis 吸收光譜。其中 2S-ABP 和 4S-ABP 的 UV-Vis 吸收光譜與 AB 和 DMAB 一樣具有對稱禁制的微弱 S_1 吸收與對稱允許的強烈 S_2 吸收。DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的 S_2 激發吸收光譜與 AB 的光譜比較都有紅位移的現象。而 S_1 光譜則似乎沒有紅位移的現象。2S-ABP 的吸收光譜與 DMAB 的光譜特徵相當的契合，可見得硫原子對吸收光譜沒有太大的影響。另外 2S-ABP 和 4S-ABP 的 UV-Vis 吸收光譜顯示在 380nm 附近似乎有額外的吸收使得 S_1 和 S_2 兩個吸收帶的分離顯得不明顯，這一部份額外的吸收也許是因為兩個偶氮苯的 S_2 - S_2 激發子耦合(exciton coupling)的影響。

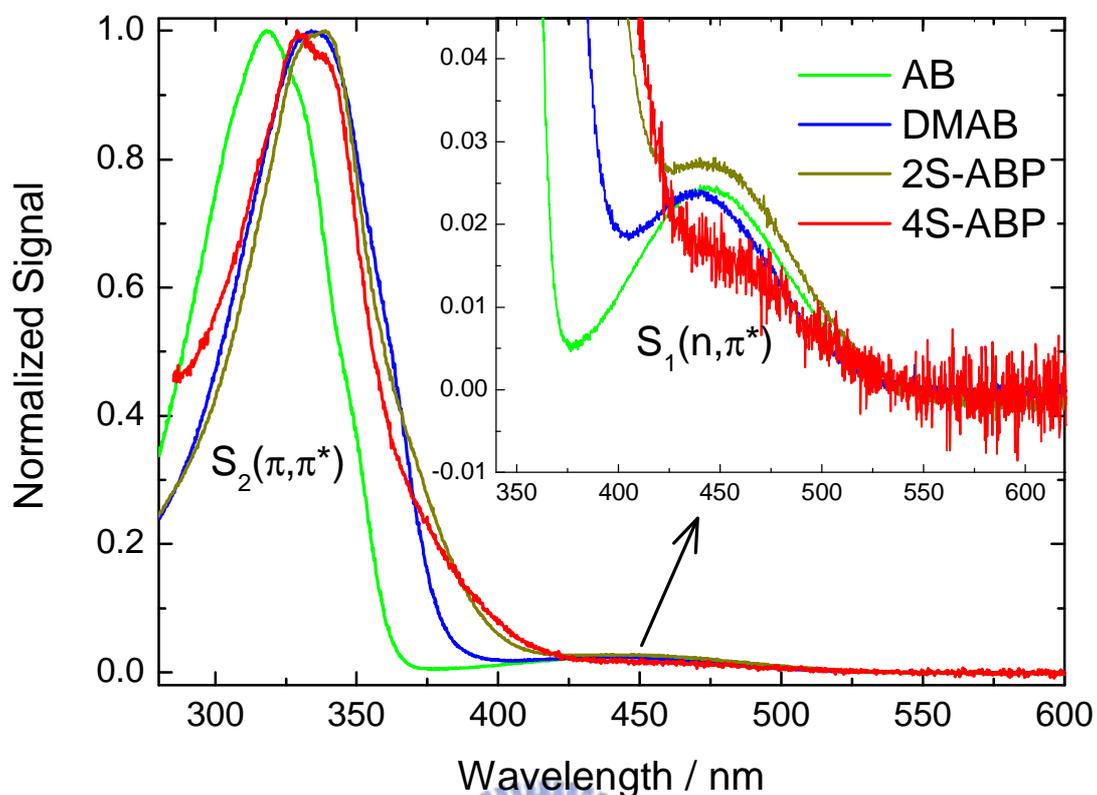
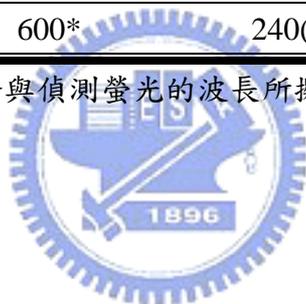


圖 5-2 AB、DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 的 UV-Vis 吸收光譜，AB、DMAB 和 2S-ABP 溶於 CH_2Cl_2 。4S-ABP 則溶於苯中，這 4 個吸收光譜都經過歸一化處理以方便比較。

我們曾試圖使用商業化的穩態螢光光譜儀偵測這 4 個偶氮苯衍生物，但是無法偵測到任何的螢光光譜。因此我們參考第三章螢光上轉移的實驗結果，假設螢光波長的區域相差不遠。很幸運的，我們仍可以偵測到時間解析螢光光譜的訊號。實驗的數據經過分析後，分別列於表 5-1 和表 5-2 以利於比較。

λ_{ex}	Probe Wavelength	τ_1	τ_2
	/ nm	/ fs	/ ps
360	450	110(1.0)	
	500*	100(0.984)	
	550*	110(0.889)	2.5(0.096)
380	600*	160(0.829)	3.2(0.154)
400	500	60(0.984)	1.5(0.016)
	550*	90(0.933)	1.3(0.064)
	600*	185(0.84)	3.1(0.144)
	650*	260(0.769)	5.9(0.206)
430	700*	480(0.738)	5.7(0.256)
440	550	110(0.91)	1.4(0.09)
	600*	340(0.812)	3.5(0.179)
	650	500(0.77)	5.5(0.23)
	700*	590(0.722)	6.0(0.272)
480	600*	240(0.819)	2.9(0.171)

表 5-1 2S-ABP 在不同激發與偵測螢光的波長所擬合得到的時間常數。



Excited wavelength / nm	Probe Wavelength / nm	DMAB			4SABP		
		FWHM / fs	τ_1 / fs	τ_2 / ps	FWHM / fs	τ_1 / fs	τ_2 / ps
360	450	280	80(1.0)		240	100(1.00)	
	500	280	70(0.972)	0.86(0.028)	240	120(0.965)	4.1(0.034)
	550	280	80(0.87)	0.85(0.13)			
	600	280	90(0.699)	1.05(0.301)			
440	550	200	270(0.824)	1.8(0.176)	250	70(0.97)	1.3(0.021)
	600	210	290(0.773)	2.0(0.226)	280	130(0.863)	5.9(0.117)
	650	210	360(0.75)	2.4(0.25)	300	590(0.672)	14.1(0.256)
	700	240	340(0.714)	2.5(0.286)	270	2600(0.663)	56.2(0.296)

表 5-2 DMAB 和 4S-ABP 在不同激發與偵測螢光的波長所擬合得到的時間常數。

5.3.2 2S-ABP

5.3.2.1 2S-AB 動力學模型

我們使用第三章所提到的實驗裝置測量旋轉禁制的 Azobenzophane 在 S_1 激發態下的動力學。圖 5-3 為 2S-ABP 在 CH_2Cl_2 中以 $\lambda_{\text{ex}}=440\text{nm}$ 激發，由上到下分別是 $\lambda_{\text{fl}}=550$ 、600、650、以及 700nm 的時間解析螢光光譜，雖然在 440nm 激發很可能會激發到 $S_2(\pi,\pi^*)$ 的區域，但是我們得到與 AB 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 放光行為類似的結果，稍後，我們也將介紹在 S_2 激發(360nm)所得到的結果(見 5.3.2.4)，經過比較之後，可以很明顯的看出這兩種結果是可以區別的。因此我們相信這些放光的行為主要是由 S_1 激發態所貢獻的。

所有的時間解析螢光光譜都顯示有 2 個衰減的組成，由前 2 章的結論，我們可以大膽的臆測，2S-ABP 反映出 2 個過程。

(i) 第一個快速的衰減行為是在 FC 區域做原子核的振動緩解，到 S_1 位能曲面最低的位置。

(ii) 關鍵的分子運動與第二個組成有關，由 S_1 位能曲面最低的位置通過 conical intersection 緩解到 S_0 的過程，這個過程是由旋轉所主導的，造成較慢的衰減的組成。

相對於 AB 而言，結構較不易彎曲的 2S-ABP 的位能曲面應該要稍加修飾一下。雖然動力學的行為特徵類似分子活動較具彈性的 AB，但不意味著兩者的緩解模式必須一樣。根據最近 Ciminelli 和 Diau 所發表的計算結果，⁴⁵ 我們可以合理的假設所解析得到的動力行為不只是有旋轉路徑的運動，還有 concerted inversion 的機制包含在內，這樣的過程如圖 5-4 所顯示(包含 S_1 和 S_2 的激發)，

4. Ciminelli, C.; Granucci, G.; Persico, M., The photoisomerization mechanism of azobenzene: A semiclassical simulation of nonadiabatic dynamics. *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, (9), 2327-2341.
5. Diau, E. W. G., A new trans-to-cis photoisomerization mechanism of azobenzene on the $S_1(n,\pi^*)$ surface. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, (6), 950-956.

第一個過程的生命期約 0.11~0.6 ps，很快的緩解到 S_1 位能曲面的最低點，再由這個位置到一個具有稍高位能的 conical intersection 回到基態。因此我們可以觀測到比 AB 還慢的衰減組成。

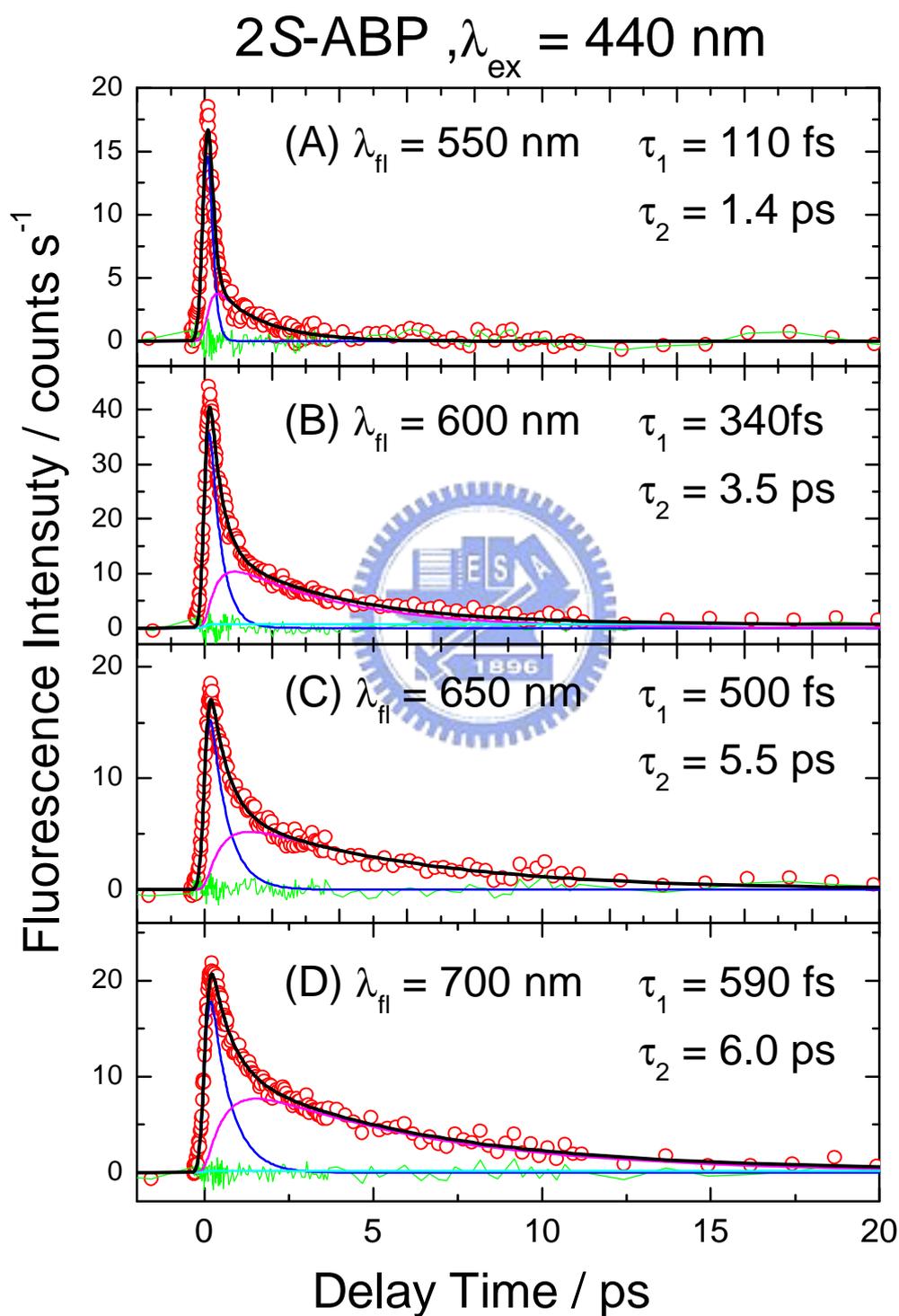


圖 5-3 測量2S-ABP的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{ex}=440$ nm激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)600、(C) 650 以及 (D) 700 nm的螢光。

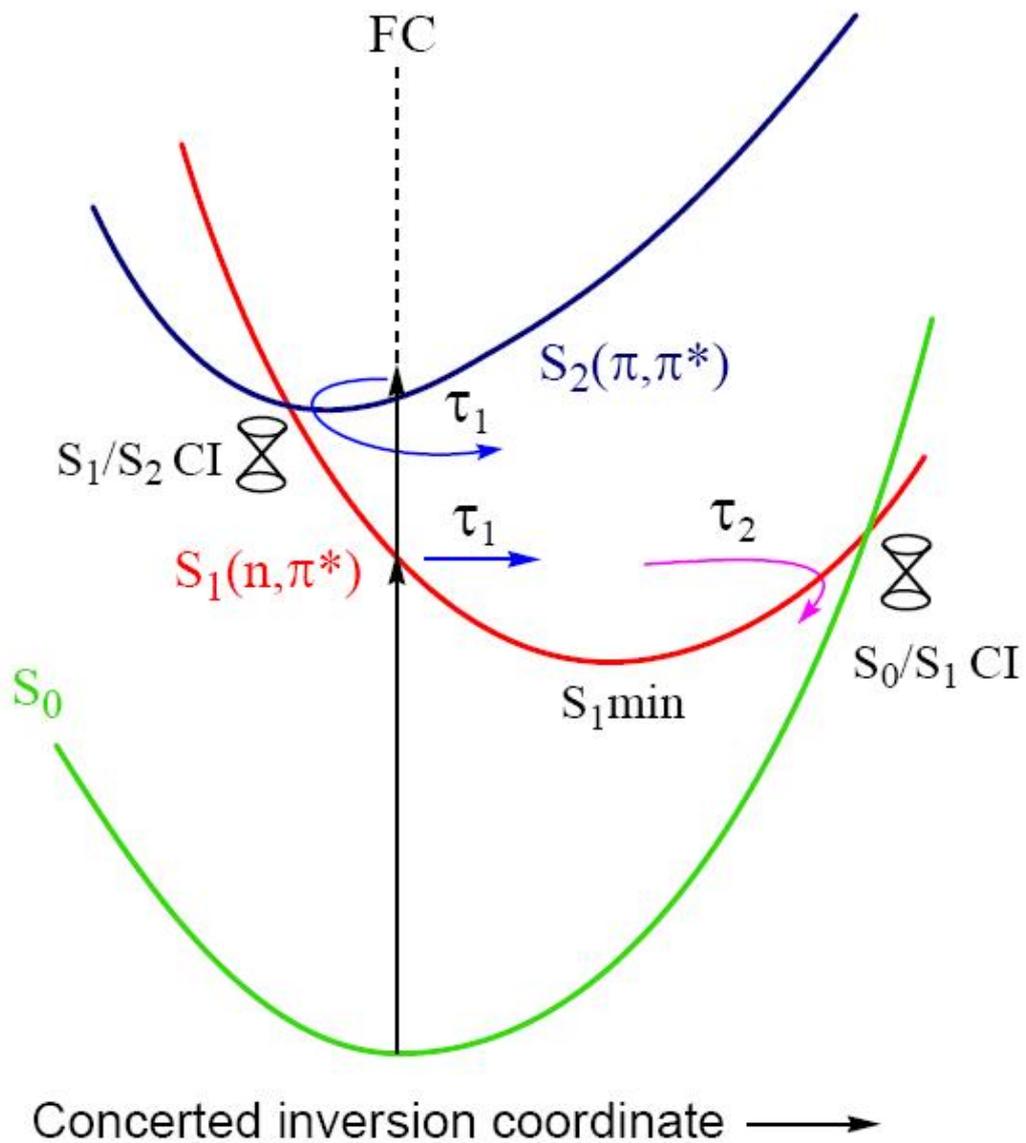


圖 5-4 2S-ABP 與 4S-ABP 的緩解動力學模型

5.3.2.2 2S-ABP 時間解析螢光光譜分析

在圖 5-3 中，顯示 2S-ABP 時間解析螢光光譜中 2 個組成的生命期會隨著偵測螢光波長的增加而增加。另外，第二組成的比重也有相同的趨勢。我們在第三章裡曾經解釋，AB 在短波長的螢光位置偵測視窗(detection window)較窄，相反

的，在長波長的位置則有較寬的偵測視窗。⁶ 在長波長的位置觀測可以觀測到較多的緩解振動態(relaxed vibrational states)，考慮 2S-ABP 不完全是由溶劑引發的振動緩解，如同發生 AB 在溶劑中相同的時間範圍，S₁ 的位能曲面形狀應該被視為是一螢光波長不同而不同。^{7,8} 因為 2S-ABP 分子的旋轉通道是禁止的，因此 S₀-S₁ 能階差可以預期是沿著雙反轉路徑持續的變小(如圖 5-4 所示)。因為τ₁ 的變化幅度非常大，而且第一組成的比重變化幅度也很大。由於偵測視窗的變化造成大幅度變化，也意味著 S₀ 和 S₁ 的能階變化幅度相當大。

5.3.2.3 2S-ABP 的激發光譜

我們也對不同激發能量(激發波長)的影響作了研究，圖 5-5(A)~(D)分別是 2S-ABP 在λ_{fl}=380、400、440 和 480nm 等波長激發，觀測 600nm 螢光的時間解析螢光光譜圖。所有的圖都呈現 2 個指數函數衰減並使用連續模型來描述動力學的行為。其中，第二個組成的生命期與激發的波長無關，這顯示了第二組成的放光是來自相同的 S₁ 位能曲面的局部區域。當受激發的分子緩解到這個局部區域後，就停留在這個區域，與當初在被激發到什麼樣的波長無關。無論如何，τ₁ 會隨著激發波長減小而變短(見圖 5-5 或表 5-2)。因此，2S-ABP 從最初的 FC 區域緩解的速率是與激發波長相關的。而在圖 5-5(D)，λ_{ex}=480nm，τ₁ 的趨勢與在圖 5-5 (A)~(C)是相反的，這也許是第四章所提到的，是經由對稱的 CNN 彎曲的 Vibronic coupling 效應。⁹ 使用 380 和 400nm 波長激發分子也許會激發到分子的

6. Lu, Y. C.; Chang, C. W.; Diao, E. W. G., Femtosecond fluorescence dynamics of trans-azobenzene in hexane on excitation to the S-1(n,π*) state. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2002**, 49, (5), 693-701.
7. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of trans-azobenzene: Isomerization mechanism following S-2(π π*)← S-0 photoexcitation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, (5), 1031-1040.
8. Hamm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W., Vibrational cooling after ultrafast photoisomerization of azobenzene measured by femtosecond infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, (2), 519-529.
9. Chang, C. W.; Lu, Y. C.; Wang, T. T.; Diao, E. W. G., Photoisomerization dynamics of azobenzene in solution with S-1 excitation: A femtosecond fluorescence anisotropy study. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (32), 10109-10118.

S_2 激發態或較低的 S_2 - S_2 激發子耦合態，為了更進一步瞭解 2S-ABP 的 S_2 動力行為是否造成影響，我們必須測量更短波長激發的時間解析螢光光譜。

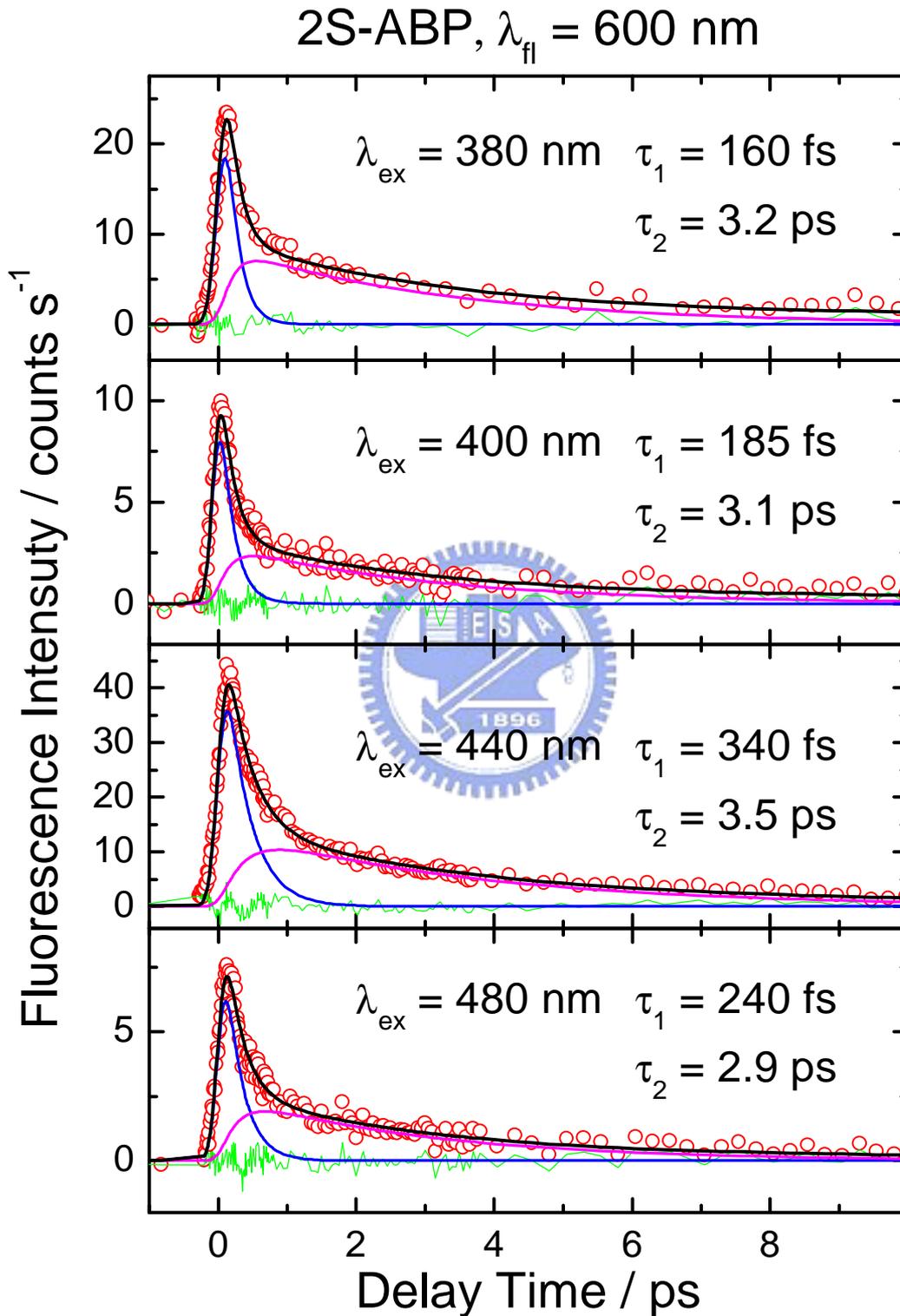


圖 5-5 測量 2S-ABP 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{fl}=600$ nm 激發，由上到下分別以 (A) 380、(B) 400、(C) 440 以及 (D) 480 nm 的雷射脈衝激發。

5.3.2.4 2S-ABP 的 S_2 動力行為

圖 5-6(A)~(C)顯示以 $\lambda_{ex}=360\text{nm}$ 激發，偵測 $\lambda_{fl}=450$ 、 500 和 550nm 的時間解析螢光光譜，其中 $\lambda_{fl}=450\text{nm}$ 的光譜是由 $S_2 \rightarrow S_0$ 的躍遷，整個過程只有大約 100fs 而已，低於實驗激發脈衝的半高寬(約 270fs)因此形狀就像是一個脈衝。 $\lambda_{fl}=550\text{nm}$ 的光譜也顯示出很快的過程約 100fs ，但還有一個略高於背景值的過程，由於螢光的訊號相當的微弱，我們無法精確的解析出確實的過程。

在 $\lambda_{fl}=450\text{nm}$ 和 500nm 的光譜顯示出 $S_2 \rightarrow S_1$ 的貢獻佔主要的部分，在 $\lambda_{fl}=550\text{nm}$ 中，較慢的組成是由 $S_2 \rightarrow S_1$ 所貢獻的，這是與圖 5-5 比較後得到較合理的推論。因此， S_2 的緩解機制就如同圖 5-4 所表示的， $S_2 \rightarrow S_1$ 的緩解過程非常的快，約 110fs ，與 Fujino 所發表 AB 在 $S_2 \rightarrow S_1$ 緩解過程的速度相當；與其他瞬態吸收光譜的實驗結果也大致相同。^{7,10,11} Cimicelli 等人計算 AB 的 S_1/S_2 CI，⁴ 顯示其分子結構與 FC 的幾何結構相差不遠，我們也依此計算認為 2S-ABP 由 $S_2 \rightarrow S_1$ 的分子幾何結構是不變的。

由於觀測到 AB 和 2S-ABP 從 $S_2 \rightarrow S_1$ 的緩解是非常快的過程，因此可以排除 AB 直接由 S_2 激發態直接進行光致順反異構化的說法，換句話說，AB 並非不遵守 Kasha's rule。AB 和 2S-ABP 的光致順反異構化的過程是發生在最低的電子組態(S_1 或 S_0)。

10. Schultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martinez, T. J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J. P.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A., Mechanism and dynamics of azobenzene photoisomerization. *Ibid.* **2003**, 125, (27), 8098-8099.
11. Fujino, T.; Arzhantsev, S. Y.; Tahara, T., Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene. *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, (35), 8123-8129.

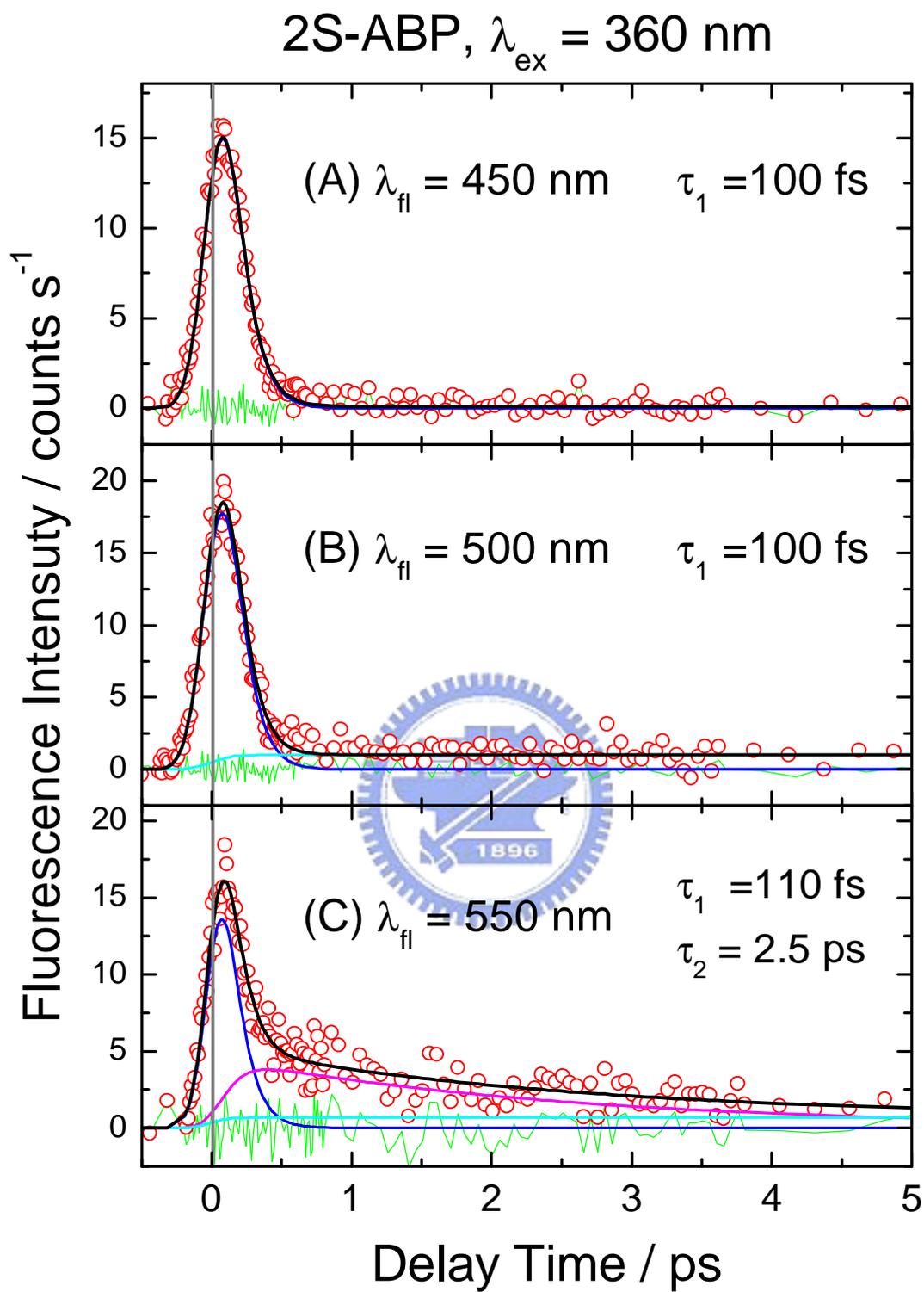


圖 5-6 測量2S-ABP的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{\text{ex}}=360\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)500以及(C) 550的螢光。

5.3.3 DMAB 與 4S-ABP

因為在 2S-ABP 中，旋轉的路徑因化學結構而被禁制，經由雙反轉過程異構化則變得重要，為了要更進一步驗證我們繼續研究了可以自由旋轉運動的 DMAB(有兩個甲基連結在 AB 對位);以及更難以旋轉的 4S-ABP，以便做更進一步的比較。

5.3.3.1 S₂ 動力學

圖 5-7 顯示 DMAB、2S-ABP 和 4S-ABP 在 $\lambda_{ex}=360\text{nm}$ 激發後的時間解析螢光光譜，偵測的波長分別是 $\lambda_{fl}=450$ 、500、550 和 600nm。

DMAB 和 4S-ABP 的 $\lambda_{fl}=450\text{nm}$ 的光譜和 2S-ABP 相同，只有一個超快(約 100fs)的過程。顯是由 S₂→S₁ 的躍遷無論是在可自由旋轉的或旋轉禁制的 AB 衍生物都具有相同的特徵。在 $\lambda_{fl}=500\text{nm}$ 的光譜，可以看出有較慢的過程發生，但是我們無法解析出這個第二組成的生命期。當偵測波長移到 550nm 之後，2S-ABP 和 DMAB 之間的差異就可以很明顯的看出來了。雖然在 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ 的位置，我們受限於化合物的濃度與儀器靈敏度的影響，只能偵測到 DMAB 的訊號。無論如何，我們得到一個不爭的事實，2S-ABP 的 τ_2 比可自由旋轉運動的 DMAB 所測得的 τ_2 長，顯然 2S-ABP 是經由不同通道緩解。

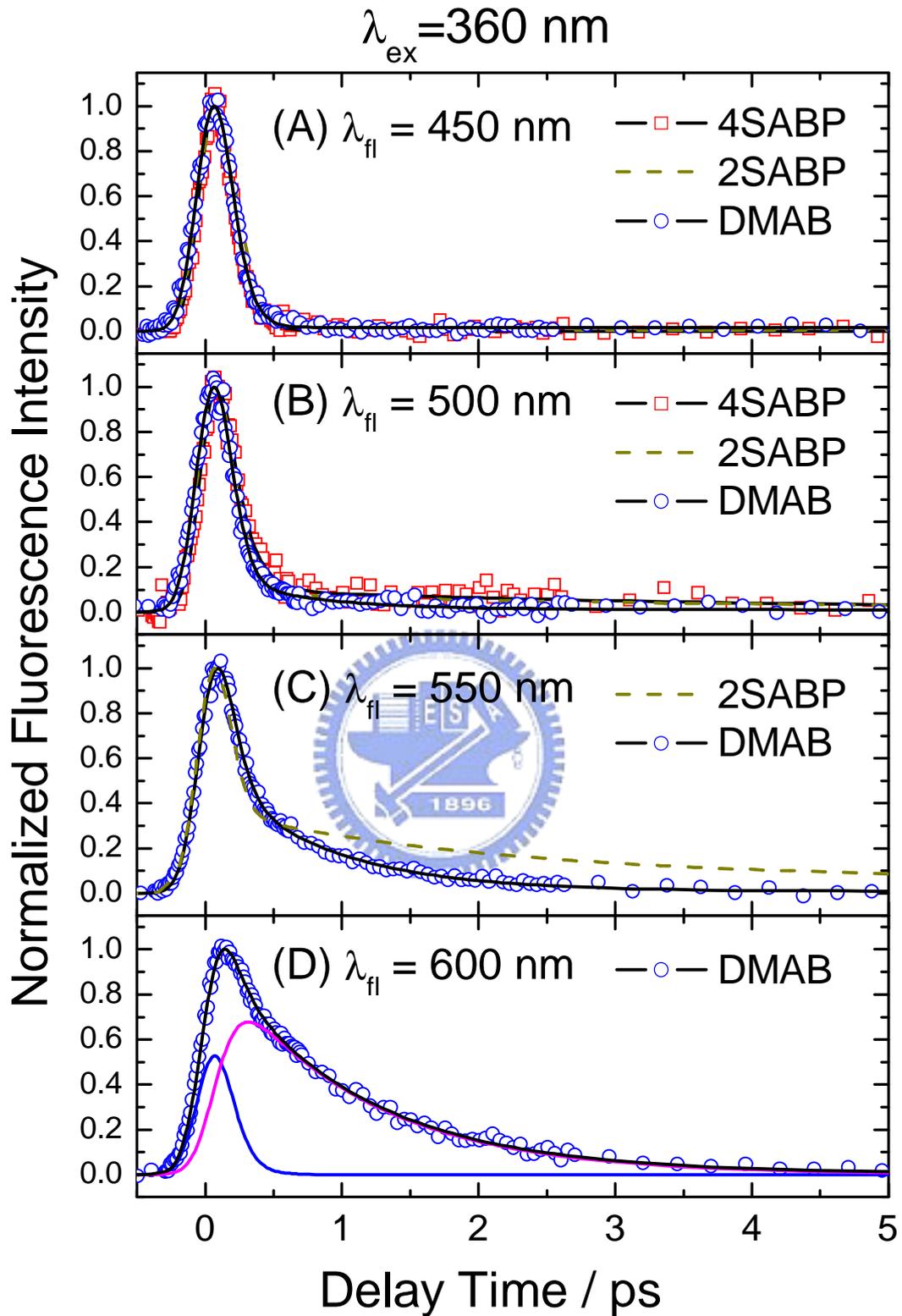


圖 5-7 測量並比較 2S-ABP、4S-ABP 與 DMAB 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{\text{ex}}=360\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)500、(C)550 以及(D) 600 的螢光。

5.3.3.2 S₁ 動力學

圖 5-8(A)~(D)顯示以 430nm 激發 DMAB 和 4S-ABP 後的時間解析螢光光譜，並加以比較。很明顯的具有以下幾個差異：

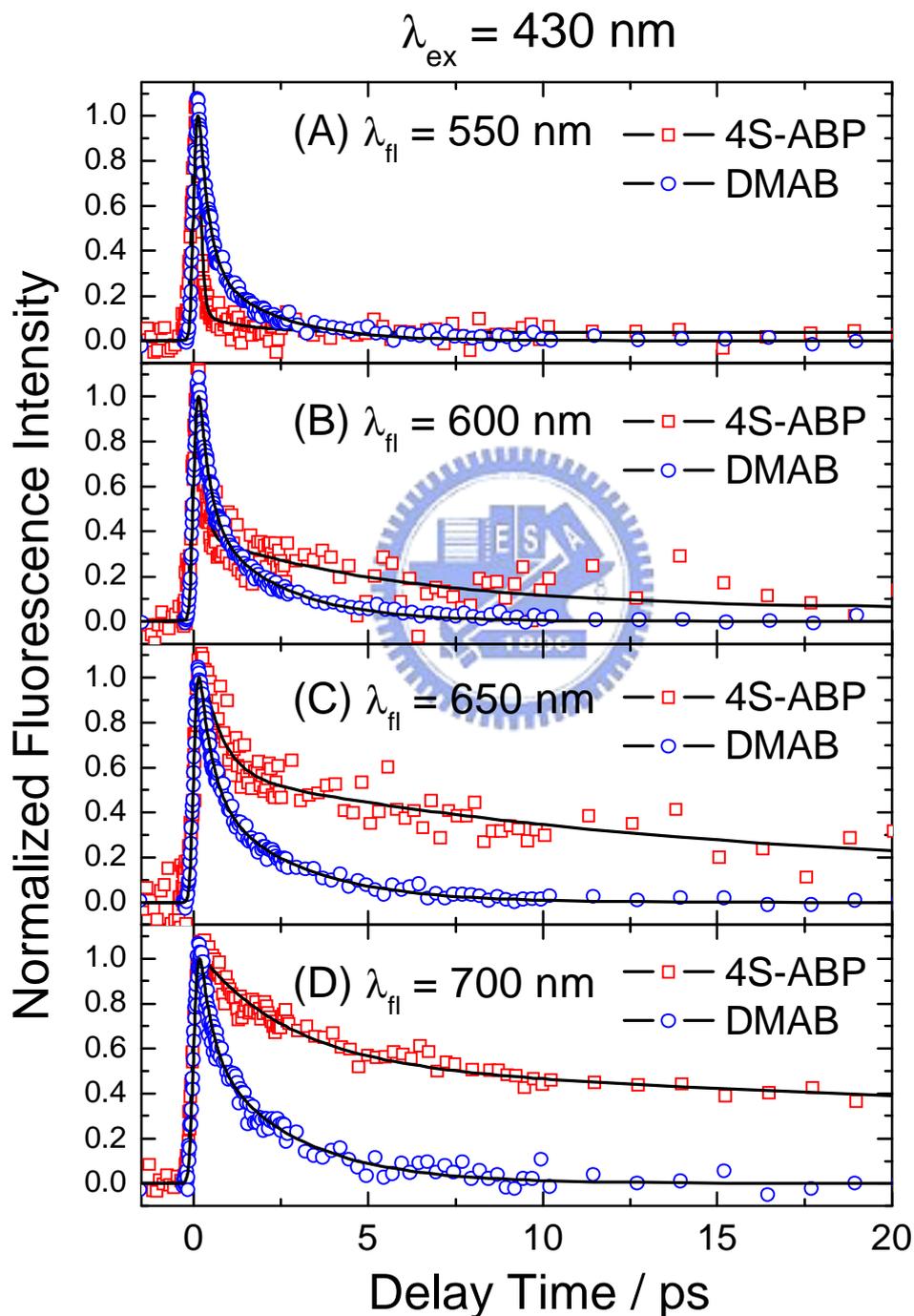


圖 5-8 測量 2S-ABP 和 DMAB 的飛秒螢光上轉移實驗結果，以 $\lambda_{\text{ex}}=430\text{nm}$ 激發，由上到下分別是偵測(A) 550、(B)600、(C) 650 以及 (D) 700 nm 的螢光。

首先，在 $\lambda_{fl}=550\text{nm}$ ，4S-ABP 的第二組成很不明顯，由 UV-Vis 吸收光譜來看，4S-ABP 在 430nm 仍然有 S_2 能帶的吸收，因此我們不排除第一組成比重很大的原因是來自 S_2 的吸收。其次，當偵測波長移到 $S_1 \rightarrow S_0$ 的區域後，4S-ABP 的第二組成大幅度的增加，相反的 DMAB 增加的幅度並不大。第三，4S-ABP 的 τ_1 和 τ_2 會隨著偵測螢光的波長增加而有大幅度的增加(見表 5-2)，而 DMAB 增加的幅度則不明顯。例如：DMAB 的 τ_2 在 $\lambda_{fl}=550\text{nm}$ 是 1.8ps， $\lambda_{fl}=700\text{nm}$ 是 2.5ps，增加了約 40%。而 4S-ABP 的 τ_2 在 $\lambda_{fl}=550\text{nm}$ 是 1.3ps， $\lambda_{fl}=700\text{nm}$ 是 56ps，增加了約 40 倍，除此之外，還有一些小的 offset 產生，其前置因子比重約 1~7%。

很明顯的，這些特徵反映出 DMAB 和 4S-ABP 具有很不一樣的 PES，也證明這兩個 AB 的衍生物從 $S_1 \rightarrow S_0$ 的緩解路徑是很不一樣的。DMAB 是由旋轉的路徑快速的緩解，而 4S-ABP 則是由雙反轉路徑緩解，因此具有慢且第二組成比重很高的特徵。



5.3.4 AB,DMAB,2S-ABP 以及 4S-ABP 的比較

圖 5-9 顯示 AB、DMAB、2S-ABP 以及 4S-ABP 在非高黏滯性有機溶劑下 (AB、DMAB 和 2S-ABP 溶於 CH_2Cl_2 ，4S-ABP 則溶於甲苯)，所測得的時間解析螢光光譜。激發波長為 430nm，偵測螢光波長為 700nm。我們可以很明顯的看出 τ_2 隨著分子的堅固性增加而增加。在 AB 中， τ_2 是 1.9ps，DMAB 是 2.5ps，2S-ABP 是 5.7ps，而 4S-ABP 則高達 56ps。DMAB 的 τ_2 比 AB 的 τ_2 更長，可以很容易理解為那是由於接在對位上甲基取代的影響。這在苯基沿著旋轉路徑運動上造成了少許的阻力，使得 τ_2 變大。在 2S-ABP 和 4S-ABP 等旋轉禁制的 AB 衍生物第二組成的緩解速率 (τ_2^{-1}) 比 AB 小約 3~30 倍左右。4S-ABP 的 $S_1 \rightarrow S_0$ 的緩解速度(無論是第一或第二組成)，都比 2S-ABP 慢了一個數量級，這顯示了苯基的扭轉振動 (twist motion) 對整個緩解過程有很大的影響。最近，T. Pancur, 等人也測量其另

一個旋轉禁制的偶氮苯衍生物 Crown-AB(結構如第一章圖 1-15 的 1.9)，¹² 他們也得到苯基的扭轉振動會對緩解的過程造成影響。我們在第六章中，偶氮苯嵌入環糊精的研究，將再次證明這一個現象。

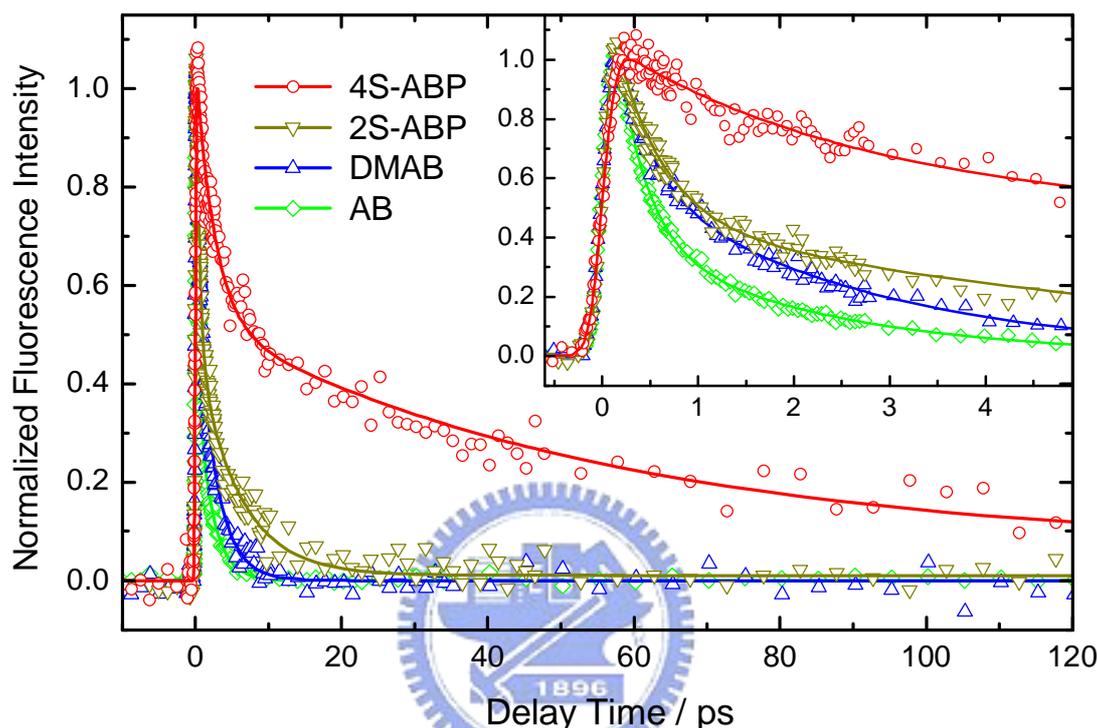


圖 5-9 AB、DMAB、2S-ABP 以及 4S-ABP 在非高黏滯性有機溶劑下，激發波長為 $\lambda_{ex}=430\text{nm}$ ，偵測螢光波長為 $\lambda_{fl}=700\text{nm}$ 。所測得的時間解析螢光光譜。

5.4 結論

我們以飛秒螢光上轉移技術測量旋轉禁制的偶氮苯衍生物分子 2S-ABP 與 4S-ABP 以及可以自由旋轉的偶氮苯衍生物 DMAB 在低黏度有機溶劑中的 S_1 和 S_2 激發的螢光動力學。我們觀測到所有分子被激發到 S_2 之後，從 $S_2 \rightarrow S_1$ 的速度非常的快(約 100fs)。這個結果與先前 Tahara 他們所做的超快研究一致，^{7, 11} $S_2 \rightarrow S_1$ 的量子產率幾乎是百分之百，這個結果顯示無論激發在 S_1 或 S_2 區域，

12. Pancur, T.; Renth, F.; Temps, F.; Harbaum, B.; Kruger, A.; Herges, R.; Nather, C., Femtosecond fluorescence up-conversion spectroscopy of a rotation-restricted azobenzene after excitation to the S_1 state. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, (9), 1985-1989.

trans→*cis* 異構化過程都發生在比較低的電子態。然而，這樣的結果與 H. Rau 的假設不同。

當激發波長移到 S_1 區域，我們觀測到 DMAB 和 2*S*-ABP，4*S*-ABP 的光譜有很大的差異，根據理論計算的結果，可旋轉的偶氮苯分子可以經由旋轉路徑緩解，在 $\angle\text{CNNC}$ 接近 90° 附近找到 Conical intersection 後，回到 S_0 。DMAB 從 $S_1 \rightarrow S_0$ 的緩解速率比旋轉禁制的 Azobenzophane 快很多。這些幾何結構受到限制的旋轉禁制分子引起 S_1 沿著旋轉路徑 PES 往上升。根據理論計算的結果，2*S*-ABP 和 4*S*-ABP 從 $S_1 \rightarrow S_0$ 電子態緩解會經由雙反轉方式進行，沿著這個反應座標所經過的 Conical intersection 位能比旋轉路徑稍高一些。Cimineli 和 Cembran 模擬動力學後建議異構化過程並非單純的經由旋轉，也不是單純的經由反轉，所計算出的軌跡(trajectories)也與 2*S*-ABP 和 4*S*-ABP 緩解速率不一樣。這反映出激發態分子的剛性會影響到緩解動力學的過程。



第6章 偶氮苯與環糊精主客化學之 超快動力學研究

6.1 環糊精簡介

環糊精(cyclodextrin, 簡稱 CD)是澱粉經由酵素 glycosyltransferase 降解後的產物, 其結構為葡萄糖的環狀寡聚物。環糊精是由葡萄糖單元通過 α -1, 4 鍵環狀相互連接(α -1, 4-type glycoside linkage)的化合物(如下圖 6-1 所示), 最常見的有 α -、 β - 與 γ -環糊精,¹ 分別具有 6、7、8 個葡萄糖單元。圖 6-2 所顯示是以 α -CD 為例的俯視圖及側視圖。因為立體結構障礙的存在, 所以少於 6 個葡萄糖單元數目的環糊精是不存在的。環糊精分子是一個兩端開口的環狀腔體結構, 腔體內徑由其組成的葡萄糖單元數目決定。環糊精分子腔體內壁為烴基(C-H group)與葡萄糖醣氧原子(glucosidic oxygens)排列處, 因此在整個環糊精分子中的孔洞內屬於較非極性, 呈疏水性(hydrophobic), 因此具有類似冠醚的效果。腔體內壁也因有較高的電子密度, 因此具有路易士鹼(Lewis-base)的性質。¹ 而兩端開口的部份分別具有一級羥基(primary hydroxyl group; 位於 C-6 上)及二級羥基(secondary hydroxyl group; 在 C-2、C-3 上), 使得空腔周圍與外壁表面為親水性(hydrophilic)。環糊精的腔體在水中可以提供疏水性的剛性環境, 因此具有疏水性質的有機化合物能夠與環糊精系統形成穩定的錯合物(complex), 造成了特殊的環糊精-分析物之主客關係(guest-host relation), 以環糊精本身的腔體為主體(host), 分析物為客體(guest), 環糊精會以不同程度的束縛力, 錯合不同分析物於腔體中, 而形成非共價鍵結構的內包錯合物(inclusion complexes)或主客錯合物

1. Szejtli, J., Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical Reviews* 1998, 98, (5), 1743-1753.

(host-guest complexes), 也因此 在超分子化學、分子辨識或分子元件都有廣泛的應用。² 環糊精(主體)與有機化合物(客體)之間的作用力為何則需以有機化合物的性質決定, 有可能是氫鍵, 也有可能是凡得瓦力或疏水作用所致的交互作用力。環糊精不具有還原性末端, 對酸有一定的穩定性。各種環糊精與碘的顏色反應不同, 比旋光度和溶解度也各不相同。其中以 β -CD 的溶解度最小, 具有易結晶、易分離的特性, 各種環糊精的特性如表 6-1 所示。

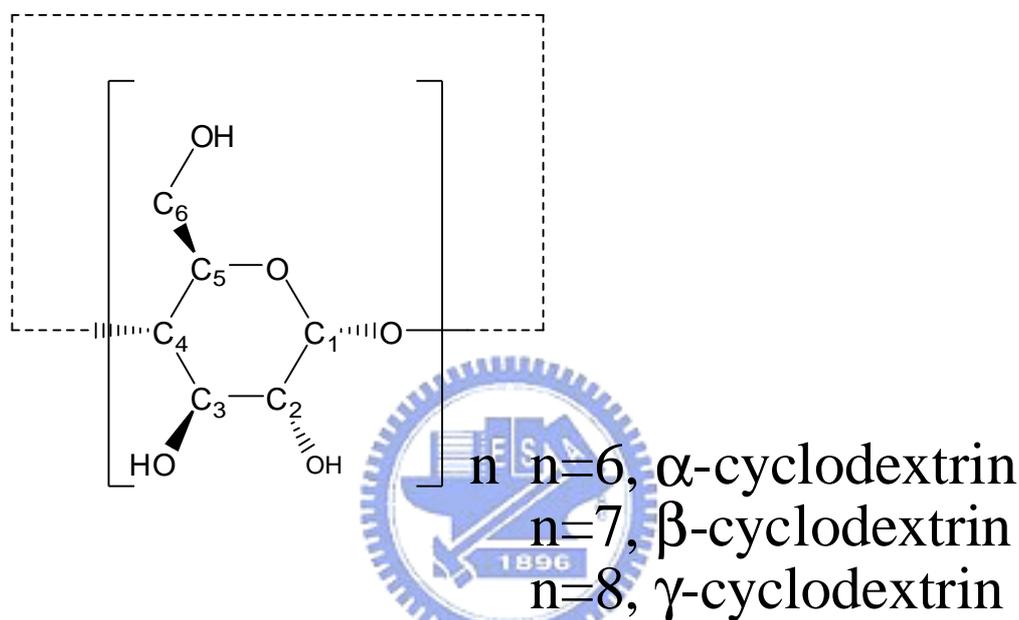


圖 6-1 α -、 β -、 β -環糊精分子化學結構式

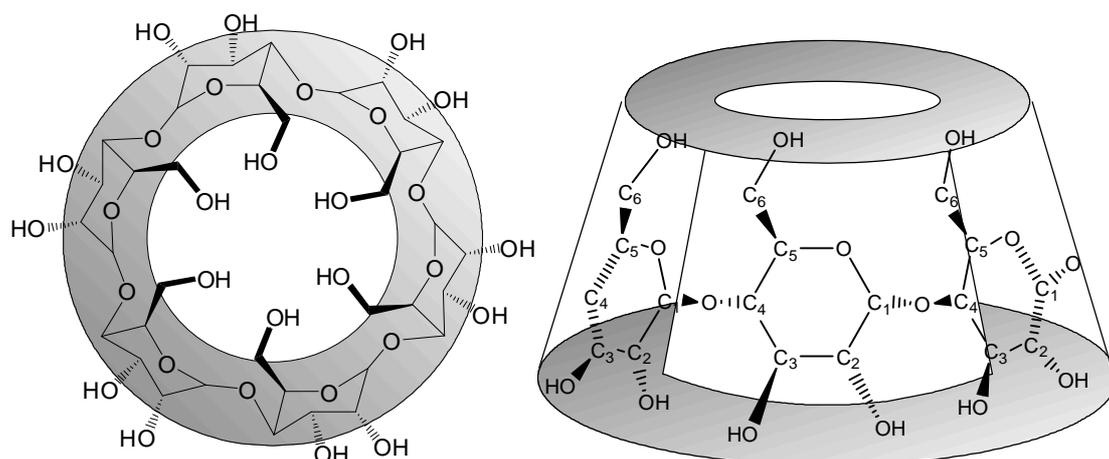


圖 6-2 α -環糊精腔體結構俯視圖及側視圖

2. Harada, A., Cyclodextrin-based molecular machines. *Accounts of Chemical Research* 2001, 34, (6), 456-464.

從光化學已知，一種發光化合物當改變其所處環境時，可引起其發光行為的變化，如非輻射躍遷常會因放光化合物所處空間的變窄而不易緩解。由於空間變窄會迫使化合物的位能停留在 FC 附近的位能面，因此可以降低非輻射緩解的速率，而改經由放光回到基態。³ 另外，當化合物處於受保護的環境內時，也可以防止外部的雜質引起激發態螢光淬滅。換句話說，阻礙激發態分子結構的改變，有利於化合物放光行為的改善。這一個現象，很早已前便由 Cramre 所發現。⁴

	α -CD	β -CD	γ -CD
葡萄糖單體數	6	7	8
分子量 (g/mole)	972	1135	1297
熔點 (K)	551	572	540
密度 (g/cm ³)	1.42~1.45	1.42~1.45	1.42~1.45
腔體內徑 (nm)	0.47~0.52	0.60~0.64	0.75~0.83
腔體外徑 (nm)	1.46±0.05	1.54±0.04	1.75±0.04
腔體高度 (nm)	0.79~0.80	0.79~0.80	0.79~0.80
腔體體積 (nm ³)	0.176	0.346	0.51
腔體內水分子數	5	11	17
水中溶解度(25 ⁰ c, g/100ml)	14.58	1.85	23.2
醇基 pKa 範圍	12.1~12.6	12.1~12.6	12.1~12.6

表 6-1 環糊精分子特性^{1,5}

- Balzani, V.; Sabbatini, N.; Scandola, F., "Second-Sphere" Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds. *Chem. Rev.* 1986, 86, (2), 319-337.
- Cramer, F.; Saenger, W.; Spatz, H.-C., Inclusion Compounds. XIX. The Formation of Inclusion Compounds of α -Cyclodextrin in Aqueous Solutions. Thermodynamics and Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, (1), 14-20.
- Connors, K. A., The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chemical Reviews* 1997, 97, (5), 1325-1357.

光化學家，N. J. Turro，在 1989 年發表了關於反式二苯乙烯 (*trans-stilbene*) 嵌入環糊精中的光致順反異構化行為，限制激發態反式二苯乙烯的結構的改變，使得螢光的衰變行為。⁶該研究指出，反式二苯乙烯嵌入 α -CD 中，其螢光衰減行為呈現一個單指數的衰減(螢光生命期約 137ps)。該過程類似反式二苯乙烯在高黏度溶劑中(正辛醇和正癸醇)的螢光衰減行為。另一方面，當反式二苯乙烯嵌入 β -CD 中，則觀測到 2 個指數函數的螢光衰減：分別是 35 和 450 ps。Turro 教授認為這樣的過程顯示：反式二苯乙烯在 β -CD 中具有兩種不同結構，分別是鬆散與緊密的形式(loose and tight form)，如圖 6-3 所示；其中的 35 ps 螢光衰減行為符合反式二苯乙烯在低黏度溶劑中的螢光衰減行為。而另一個 450ps 的螢光衰減行為則是因為受到 β -CD 限制雙鍵轉動，影響反式二苯乙烯由激發態回到基態的過程。

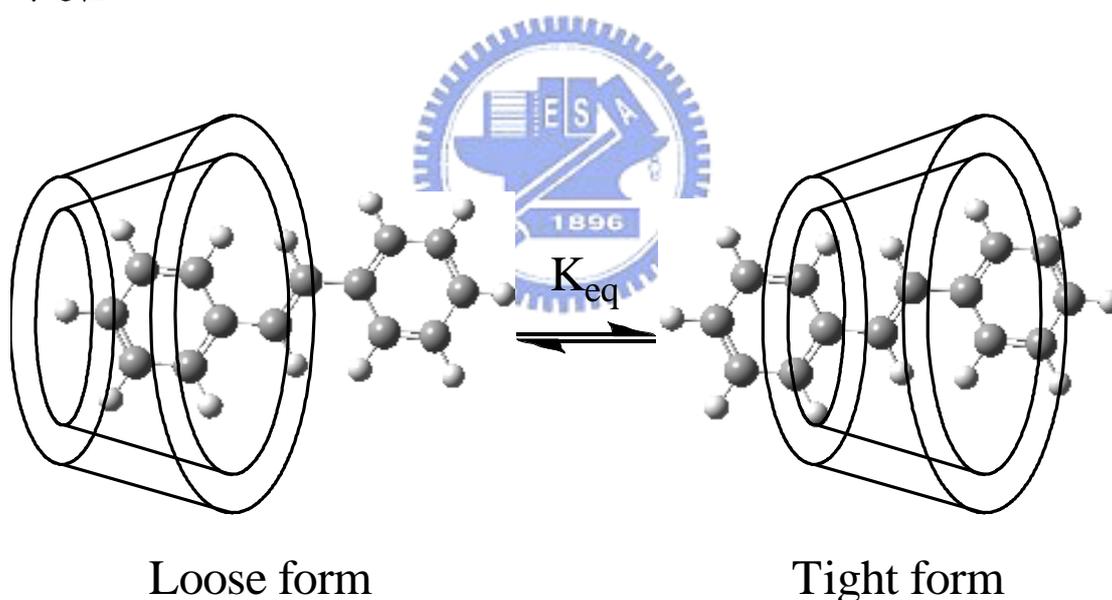


圖 6-3 反式二苯乙烯嵌入 β -CD 中的鬆散與緊密結構

6. Duveneck, G. L.; Sitzmann, E. V.; Eisenthal, K. B.; Turro, N. J., Picosecond Laser Studies on Photochemical-Reactions in Restricted Environments - the Photoisomerization of Trans-Stilbene Complexed to Cyclodextrins. *Journal of Physical Chemistry* 1989, 93, (20), 7166-7170.

S. Monti 利用環糊精具有剛性腔體的構造，試圖將偶氮苯嵌入環糊精中，將旋轉的機制阻斷。⁷ 根據 J. G. Victor 的估算，二苯乙烯或偶氮苯旋轉機制需要的空間約為 0.374 nm³，偶氮苯反轉機制所需的空間約為 0.271 nm³。^{8,9} 依據表 6-1，如果偶氮苯嵌入 α -CD 跟 β -CD 中，轉動的路徑會被限制而無法達到異構化的目的。偶氮苯則會以另一個機制，反轉，來達成異構化。S. Monti 使用共溶劑的方法(co-solvent method)來製備偶氮苯與環糊精的錯合物。首先使用甲醇溶解偶氮苯，再加入大量的高濃度環糊精溶液稀釋偶氮苯溶液，使偶氮苯能均勻分散在共溶劑中。偶氮苯與環糊精的最終比例為 1:200，並做充分的長時間攪拌以利於偶氮苯進入環糊精的腔體。

使用共溶劑的方式雖然可以解決偶氮苯不溶於純水的問題，但也可能會造成偶氮苯溶於共溶劑中的困擾，因此 S. Monti 選擇使用大量的環糊精來跟共溶劑競爭，好將偶氮苯嵌入環糊精。最後以圓二色性(circular dichroism)光譜鑑定偶氮苯是否進入環糊精中。最後，他測得的偶氮苯光異構化的量子產率如表 6-2 所示。這樣的結果與第一章簡介所提到的非旋轉型偶氮苯衍生物順反光異構化量子產率結果似乎不一致。S. Monti 無法給予一個合理的解釋為什麼會有這樣的差異，但是偶氮苯確實是會受到環糊精剛性腔體結構的影響，而改變光異構化的產率。

$S_2(\pi, \pi^*)$	$S_1(n, \pi^*)$
-------------------	-----------------

7. Bortolus, P.; Monti, S., Cis Reversible Trans Photoisomerization of Azobenzene Cyclodextrin Inclusion Complexes. *Ibid.*1987, 91, (19), 5046-5050.

8. Victor, J. G.; Torkelson, J. M., On Measuring the Distribution of Local Free Volume in Glassy Polymers by Photochromic and Fluorescence Techniques. *Macromolecules* 1987, 20, 2241-2250.

9. Shen, Y. Q.; Rau, H., The Environmentally Controlled Photoisomerization of Probe Molecules Containing Azobenzene Moieties in Solid Poly(Methyl Methacrylate). *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 1991, 192, (4), 945-957.

	$\Phi_{t \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow t}$	$\Phi_{t \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow t}$
H ₂ O/CH ₃ OH (80/20 v/v)	0.205	0.4	0.315	0.425
α -CD (10 ⁻² M)	0.11	0.4	0.15	0.41
β -CD (10 ⁻² M)	0.132	0.4	0.138	0.48
γ -CD (10 ⁻² M)		0.4		0.46

表 6-2 S. Monti 測量偶氮苯在不同環糊精中的光致順反異構化量子產率。⁷

在本實驗中，我們將使用純水作為溶劑，以避免共溶劑複雜的環境效應影響，試圖以更簡化的方式來研究偶氮苯嵌入環糊精中的動力行為。然而，在測量時間解析螢光光譜之前，我們必須先區別我們和 S. Monti 製備方法的不同以及比較量子產率是否一致。

6.2 實驗方法



6.2.1 錯合物的製備

首先，所有的環糊精必須再結晶並以冷凍乾燥法將結晶狀的環糊精乾燥，以避免微量的不純物或發色團與環糊精形成錯合物。因為環糊精會增加螢光量子產率，因此微量的不純物或發色團很可能會造成時間解析螢光光譜實驗的誤差。

6.2.1.1 偶氮苯和 α -CD 錯合物的製備

偶氮苯在室溫下溶於水中的飽和濃度約 10⁻⁵M，在加入 α -CD 後其飽和濃度會上升。為了能夠測量時間解析螢光光譜，必須將濃度提高 10 倍。將 0.0091g 的偶氮苯和 0.107g 的 α -CD 共溶於 500ml 的去離子水中（考慮一般狀況下，環糊精會含有約 10%的結晶水），可加熱到 40⁰C，攪拌超過 24 小時，再以孔洞直徑

200nm 的濾紙過濾即可。為避免加熱過高，使 α -CD 水解還原回葡萄糖，不可加熱超過 50°C。

6.2.1.2 偶氮苯和 β -CD 以及 γ -CD 錯合物的製備

β -CD 和 γ -CD 的錯合物以相同方式製備，這兩種錯合物都會在純水中形成沈澱物，因此這兩種錯合物的製備方法與 α -CD 不同，以 β -CD 的錯合物為例，製備步驟如下：

1. 配製 2.5×10^{-3} M 的 β -CD 水溶液，100ml。
2. 將偶氮苯溶於 1ml 的甲醇中，濃度為 0.25M。
3. 將 β -CD 水溶液慢慢滴入偶氮苯溶液中，攪拌 12 小時以上。會產生黃色的懸浮物。
4. 過濾水溶液，以孔洞直徑 200nm 的濾紙過濾。過濾前，除去懸浮物（該懸浮物為未溶解的偶氮苯），過濾後，以去離子水稍微清洗產物，以除去多餘的甲醇跟 β -CD。
5. 以低於 60°C 的溫度烘乾產物，可得橙黃色的粉末，其外觀與結晶狀的反式偶氮苯不同。

6.2.1.3 流動式樣品液槽

在這一個主客化學體系中，除了反式偶氮苯的螢光動力學，我們也對順式偶氮苯的螢光動力學感到興趣，由於偶氮苯在 $S_1(n,\pi^*)$ 激發後，異構化產物的平衡趨向反式偶氮苯（約 90% 以上的反式偶氮苯），因此不能以前面第二章所提到的旋轉樣品液槽來進行實驗。我們曾經試圖使用純順式偶氮苯進行實驗，由於達到平衡的時間很快，因此必須改善超快螢光上轉移實驗裝置。

為此我們設計了一套流動系統接在超快螢光上轉移光譜測量系統上，並結合光化學反應器來完成順式偶氮苯的時間解析螢光光譜的測量。流動系統整體構造如圖 6-4 所示，將原本螢光上轉移系統的旋轉樣品液槽換成光徑長度為 1.0 mm 的流動液槽(Stana 公司，型號為 48-Q-1)，使用蠕動馬達驅動液體流動，並使用特殊型號的塑膠管(Tygon, SE200)以避免產生偶氮苯吸附於管壁上的現象。

將儲存順式偶氮苯(或順式偶氮苯與環糊精的錯合物)的玻璃容器，置於光化學反應器中，以波長 352nm 的螢光燈照射，經由 UV 吸收光譜測量，估算出可以產生約 90~95%的順式偶氮苯化合物(估算的方式請參考附錄)。

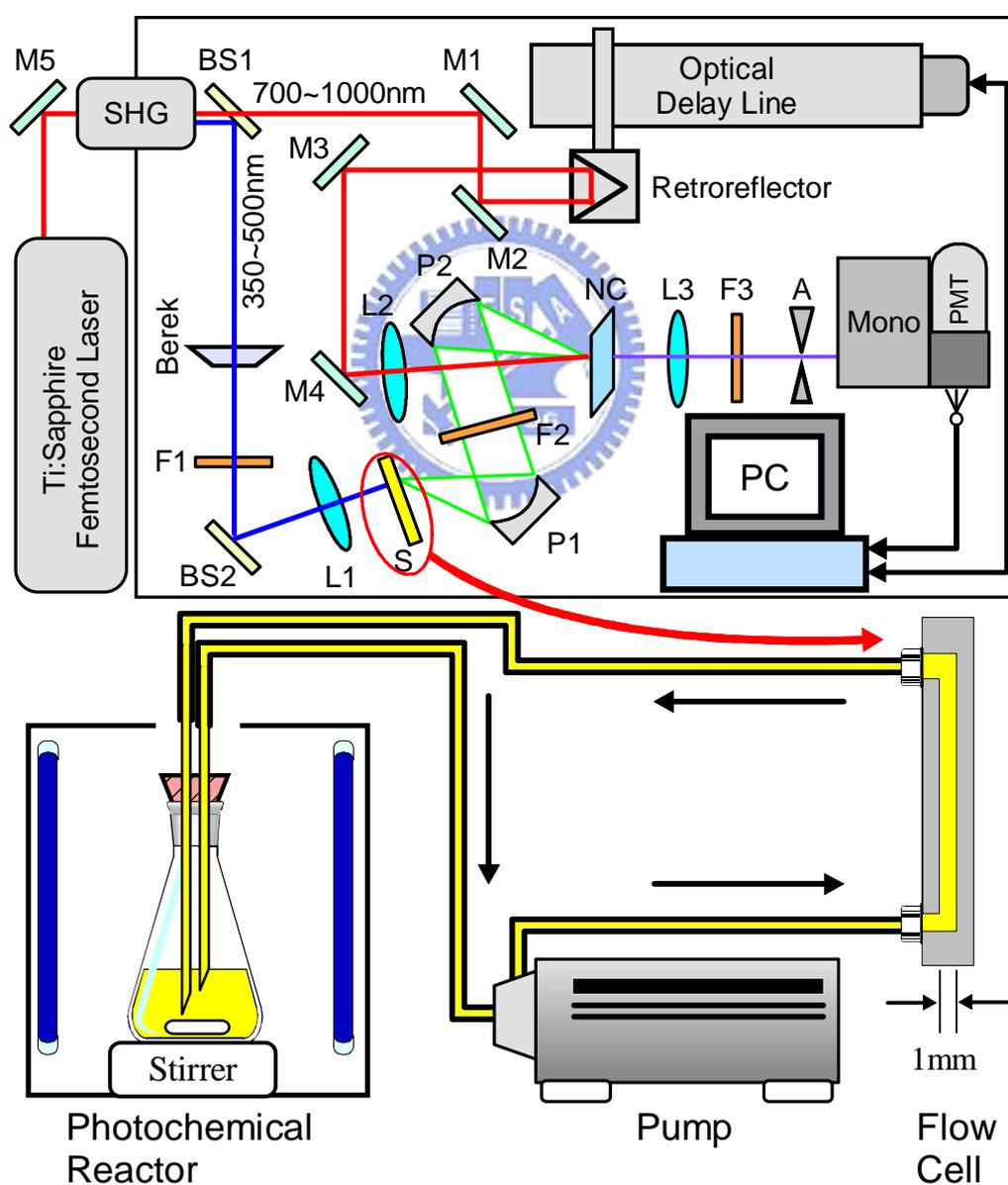


圖 6-4 螢光上轉移與流動系統以及光化學反應器液槽結合示意圖

6.3 結果與討論

6.3.1 Steady State UV-Vis 光譜

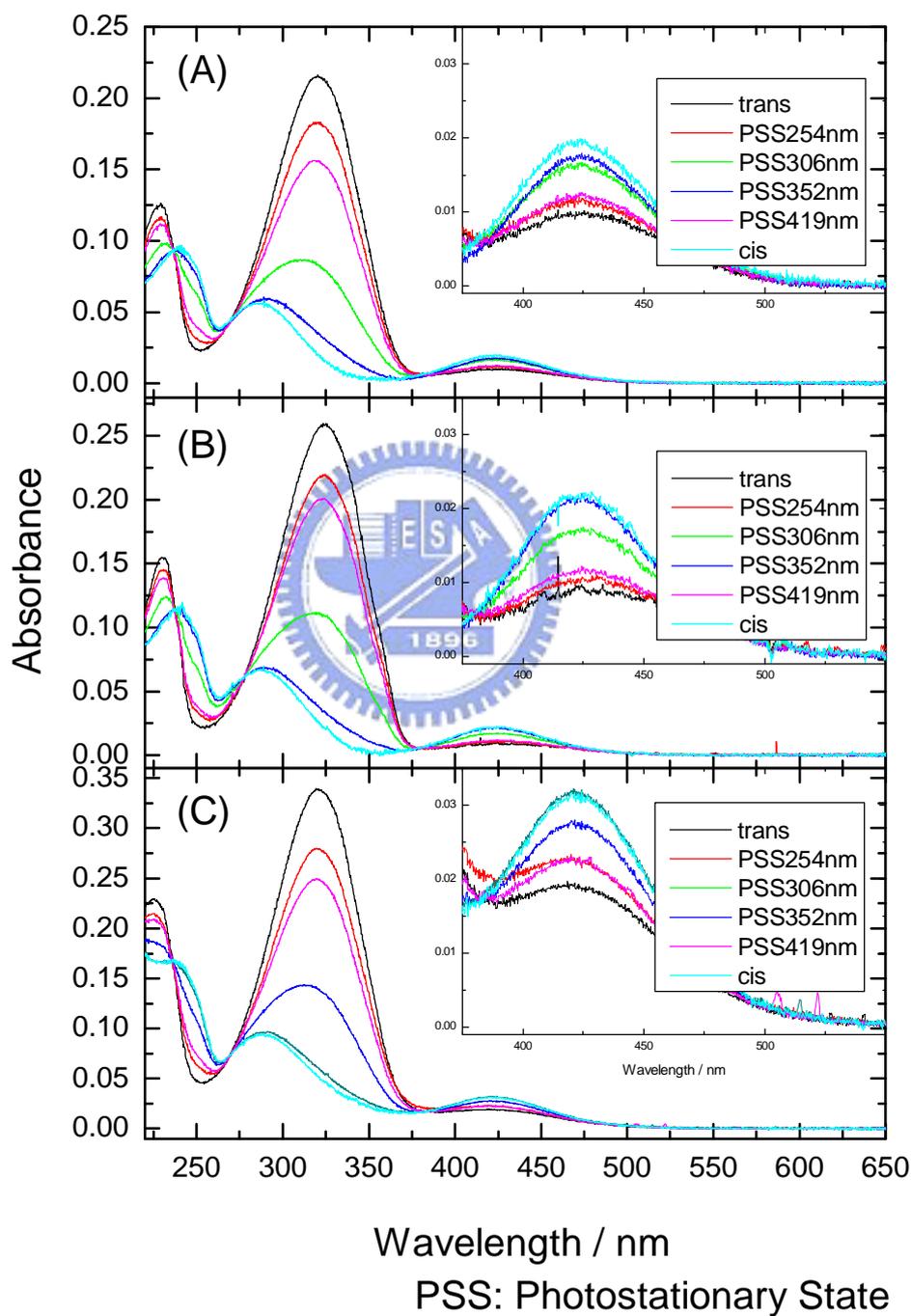


圖 6-5 (A)、(B)、(C)分別為偶氮苯在去離子水中以及嵌入 α -CD 和 β -CD 等溶液的 UV-Vis 吸收光譜。

圖 6-5 中分別顯示偶氮苯在去離子水中以及嵌入 α -CD 和 β -CD 等溶液的 UV-Vis 吸收光譜。這些光譜與偶氮苯溶於有機溶劑一樣，具有類似的特徵。都可以明顯區分 S_1 與 S_2 的吸收帶，經由不同波長的光照射後，會逐漸達到順反異構化的平衡。在 S_2 吸收帶，反式偶氮苯的吸收比順式的還要強，在 S_1 吸收帶則相反。其中較特別的一點是：偶氮苯在 β -CD 中的吸收光譜，在 S_1 和 S_2 的交界處呈現較高的吸收值。

6.3.2 NMR 光譜

相較於 S. Monti 教授使用圓二色性(circular dichroism)光譜來鑑定偶氮苯是否進入環糊精中，我們與本系所的鍾文聖教授實驗室合作，使用 NMR 光譜來確認偶氮苯是否嵌入環糊精的腔體，光譜由鍾老師博士班學生朱見和同學所測量提供。

其原理是利用偶氮苯上的苯環會造成磁場產生遮蔽效應，使得被遮蔽的氫原子在 NMR 光譜中移向較低的化學位移(chemical shift)。環糊精的 3 號跟 5 號碳原子(見圖 6-1)所鍵結的氫原子是位於腔體內部，如果偶氮苯進入環糊精中，則能夠在 NMR 光譜上看到這兩個氫原子因為遮蔽效應由強化學位移而移到較弱的化學位移。

圖 6-6 為 α -CD，以及 $trans$ -AB $\cdot\alpha$ -CD 與 cis -AB $\cdot\alpha$ -CD 的 NMR 光譜，很明顯的， $trans$ -AB $\cdot\alpha$ -CD 的 NMR 光譜和 α -CD 有很明顯的不同，錯合物 $trans$ -AB $\cdot\alpha$ -CD 上環糊精的氫原子化學位移比 α -CD 還要小。但是 cis -AB $\cdot\alpha$ -CD 的 NMR 光譜幾乎與 α -CD 的 NMR 光譜相同，暗示著 $trans$ -AB $\cdot\alpha$ -CD 一旦照光異構化成 cis -AB $\cdot\alpha$ -CD，順式偶氮苯就會跑到 α -CD 外面，但是在時間解析螢光光譜，仍然可以看到 cis -AB $\cdot\alpha$ -CD 與 cis -AB 的差異，因此， cis -AB 的苯環可能是因為立體結構的影響，苯基的位置在 α -CD 的端口，而不是嵌入 α -CD 的腔體內。

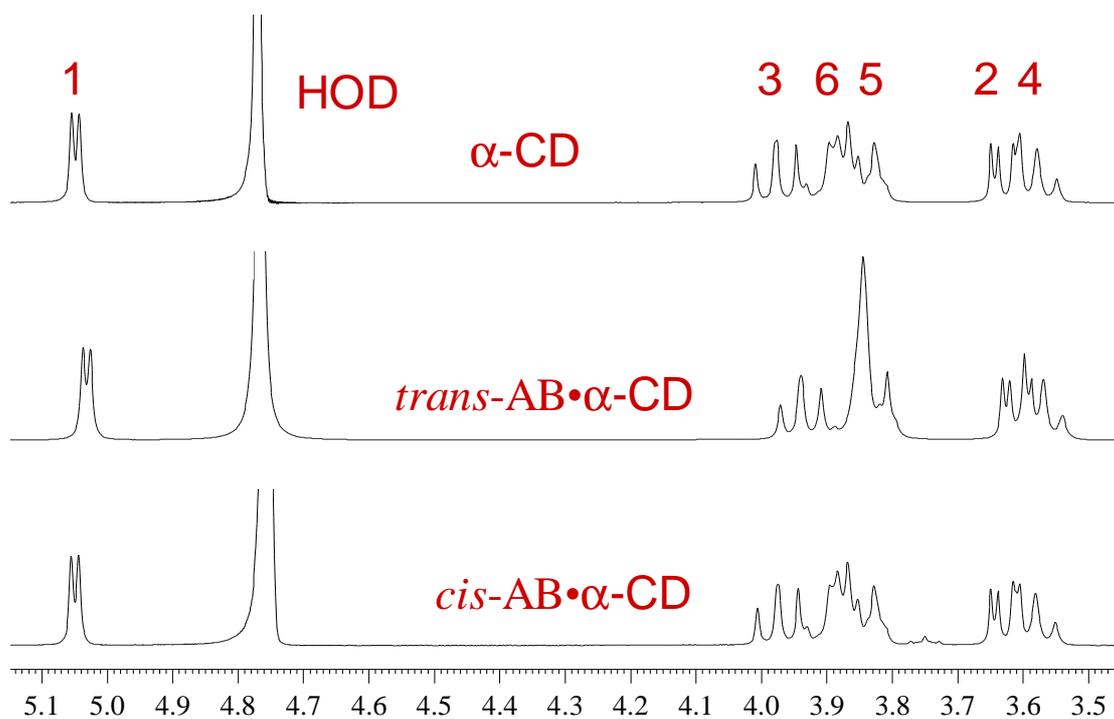


圖 6-6 α -CD、*trans*-AB· α -CD 與 *cis*-AB· α -CD 的 NMR 光譜

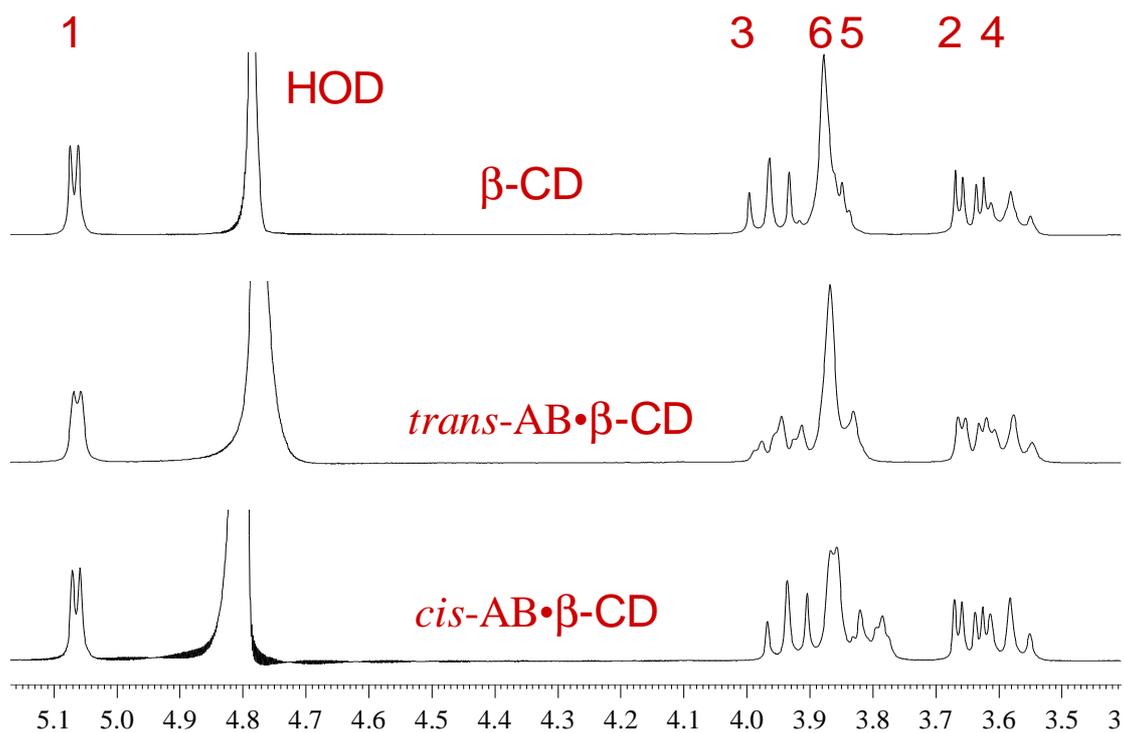


圖 6-7 β -CD、*trans*-AB· β -CD 與 *cis*-AB· β -CD 的 NMR 光譜

圖 6-7 為 β -CD，以及 $trans$ -AB $\cdot\beta$ -CD 與 cis -AB $\cdot\beta$ -CD 的 NMR 光譜，其中， $trans$ -AB $\cdot\beta$ -CD 的 NMR 光譜中，3 號與 5 號碳上氫的化學位移都比 β -CD 還要小，顯示這些氫原子確實受到偶氮苯的苯環所造成的遮蔽效應影響。在 cis -AB $\cdot\beta$ -CD 的 NMR 光譜中，這樣的影響也很明顯。

6.3.3 光致順反異構化量子產率測量

光致順反異構化量子產率的推導與測量相當繁瑣，這些資料可以很輕易的在光化學的書籍與文獻中查到。^{10,11} 如何推導與測量跟本章所要討論的主題相關性不大，因此，我們將推導與測量的部分放在論文最後的附錄。

表 6-3 列出我們所得到的光致順反異構化量子產率，受測的對象包括偶氮苯溶於有機溶劑(正己烷，乙二醇)和純水中，另外還有偶氮苯嵌入 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 的錯合物。由表 6-3 數據顯示，我們所測得 $trans$ -AB $\cdot\alpha$ -CD 和 $trans$ -AB $\cdot\gamma$ -CD 在 S_1 的 $\phi_{t\rightarrow c}$ ，跟偶氮苯溶於純水的量子產率相似，也類似偶氮苯溶於有機溶劑中，只有 $trans$ -AB $\cdot\beta$ -CD 在 S_1 的 $\phi_{t\rightarrow c}$ 明顯地低於其他錯合物。比較表 6-2，很明顯的， α -CD 錯合物 S_1 的 $\phi_{t\rightarrow c}$ 量子產率跟 S. Monti 所發表的結果並不一致。我們的結果指出 α -CD 錯合物在 S_1 激發的 $\phi_{t\rightarrow c}$ 量子產率跟偶氮苯在水中的值相差不大，表示偶氮苯的 S_1 激發 $\phi_{t\rightarrow c}$ 量子產率並不受到 α -CD 的影響。

為了確定我們所使用的技術(如實驗所使用的光源，整體實驗的設計等等)與計算方式是否正確無誤，我們有必要重複 S. Monti 教授的實驗。以相同的方式進行實驗後，發現所得到的結果與 S. Monti 類似(見表 6-4)，這表示不是我們的實驗技術不佳或者計算方式有誤所造成的結果。因此，我們必須考慮我們以純水為

10. Fischer, E., Calculation of photostationary states in systems A - B when only A is known. *Journal of Physical Chemistry* 1967, 71, (11), 3704-3706.

11. Samat, A.; Lokshin, V., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 2, Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*. Plenum Press: New York, 1999; p 415 - 466.

溶劑的實驗與 S. Monti 之間有多少的差異性。在實驗條件，最明顯的差異有三個部分。首先，使用的溶劑不同，為了排除共溶劑的複雜效應，我們使用純水做溶劑。第二，錯合物合成的方式不同，在我們的實驗裡， α -CD 錯合物是使用強迫將偶氮苯溶於純水中的方式進行， β -CD 和 γ -CD 的錯合物是合成出錯合物的粉末後，再溶於純水中。第三，主客化學的比例不同， β -CD 和 γ -CD 的錯合物是將粉末溶於純水中，根據 Ana M. Sanchez 的推論，¹² $trans$ -AB· β -CD 的偶氮苯與 β -CD 比例應該是 1:1，因此我們維持相同的比例合成 α -CD 錯合物。

	$S_1(n,\pi^*)$		$S_2(\pi,\pi^*)$	
	$\phi_{t\rightarrow c}$	$\phi_{c\rightarrow t}$	$\phi_{t\rightarrow c}$	$\phi_{c\rightarrow t}$
<i>trans</i> -AB in Hexane	0.2	0.47	0.1	0.48
<i>trans</i> -AB in EG	0.24	0.49	0.1	0.43
<i>trans</i> -AB in D. I. Water	0.19	0.22	0.1	0.25
<i>trans</i> -AB · α -CD (1:1 water)	0.23	0.28	0.11	0.27
<i>trans</i> -AB · β -CD (1:1 water)	0.12	0.22	0.09	0.36
<i>trans</i> -AB · γ -CD (1:1 water)	0.2	0.26	0.11	0.27

表 6-3 偶氮苯在不同有機溶劑，去離子水，以及不同環糊精下的量子產率

一般而言，使用共溶劑會導致嵌入的偶氮苯離開環糊精腔體，因此在理論上 S. Monti 所得到的量子產率數值會比我們的結果更接近偶氮苯在水中的值，但是我們得到的結果卻跟這樣的推論相反。雖然我們合成錯合物的方式與 S. Monti 不同，但是我們已經使用 NMR 鑑定，偶氮苯確實嵌入環糊精中。因此，我們必須考慮第三個差異性，在 S. Monti 所使用的實驗方式，是以大量的環糊精去跟共溶劑的甲醇競爭偶氮苯分子，以增加偶氮苯分子被環糊精包埋的機會，所以很可能是主客化學上的比例所導致的差異。為了驗證這樣的差異會對偶氮苯的 S_1 激

12. Sanchez, A. M.; deRossi, R. H., Effect of beta-cyclodextrin on the thermal cis-trans isomerization of azobenzenes. *Journal of Organic Chemistry* 1996, 61, (10), 3446-3451.

發 $\phi_{t \rightarrow c}$ 量子產率造成影響，我們做了一系列不同比例的偶氮苯與 α -CD 實驗，所測得的光致順反異構化量子產率值列於表 6-4。很明顯的，當偶氮苯與 α -CD 比例升高，*trans*-AB · α -CD S_1 的 $\phi_{t \rightarrow c}$ 量子產率有降低的趨勢。這證明了 *trans*-AB · α -CD S_1 的 $\phi_{t \rightarrow c}$ 量子產率會因為主客化學的比例而造成差異，這樣的差異是我們與 S. Monti 教授結果有差異的主因。另一個很明顯的證據是 UV-Vis 光譜，圖 6-8(A)~(C)分別顯示 1:1 的 *trans*-AB · α -CD、1:200 的 *trans*-AB · α -CD 以及使用共溶劑的 1:200 的 *trans*-AB · α -CD 的 UV-Vis 吸收光譜，以及在不同波長光照射下達平衡後的 UV-Vis 吸收光譜，當偶氮苯與 α -CD 比例達到 1:200 時，其錯合物的吸收光譜已經非常類似 S. Monti 系統的吸收光譜。

	$S_1(n, \pi^*)$		$S_2(\pi, \pi^*)$	
	$\phi_{t \rightarrow c}$	$\phi_{c \rightarrow t}$	$\phi_{t \rightarrow c}$	$\phi_{c \rightarrow t}$
<i>trans</i> -AB · α -CD (1:200 in co-solvent)*	0.12	0.25	0.09	0.37
<i>trans</i> -AB · β -CD (1:200 in co-solvent)*	0.15	0.25	0.13	0.39
<i>trans</i> -AB · α -CD (1:10 in water)	0.22	0.27		
<i>trans</i> -AB · α -CD (1:50 in water)	0.16	0.25		
<i>trans</i> -AB · α -CD (1:200 in water)	0.14	0.26		

表 6-4 重複 S. Monti 共溶劑系統的實驗以及改變反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例的光致順反異構化量子產率。*實驗條件與 S. Monti 的共溶劑系統完全相同。

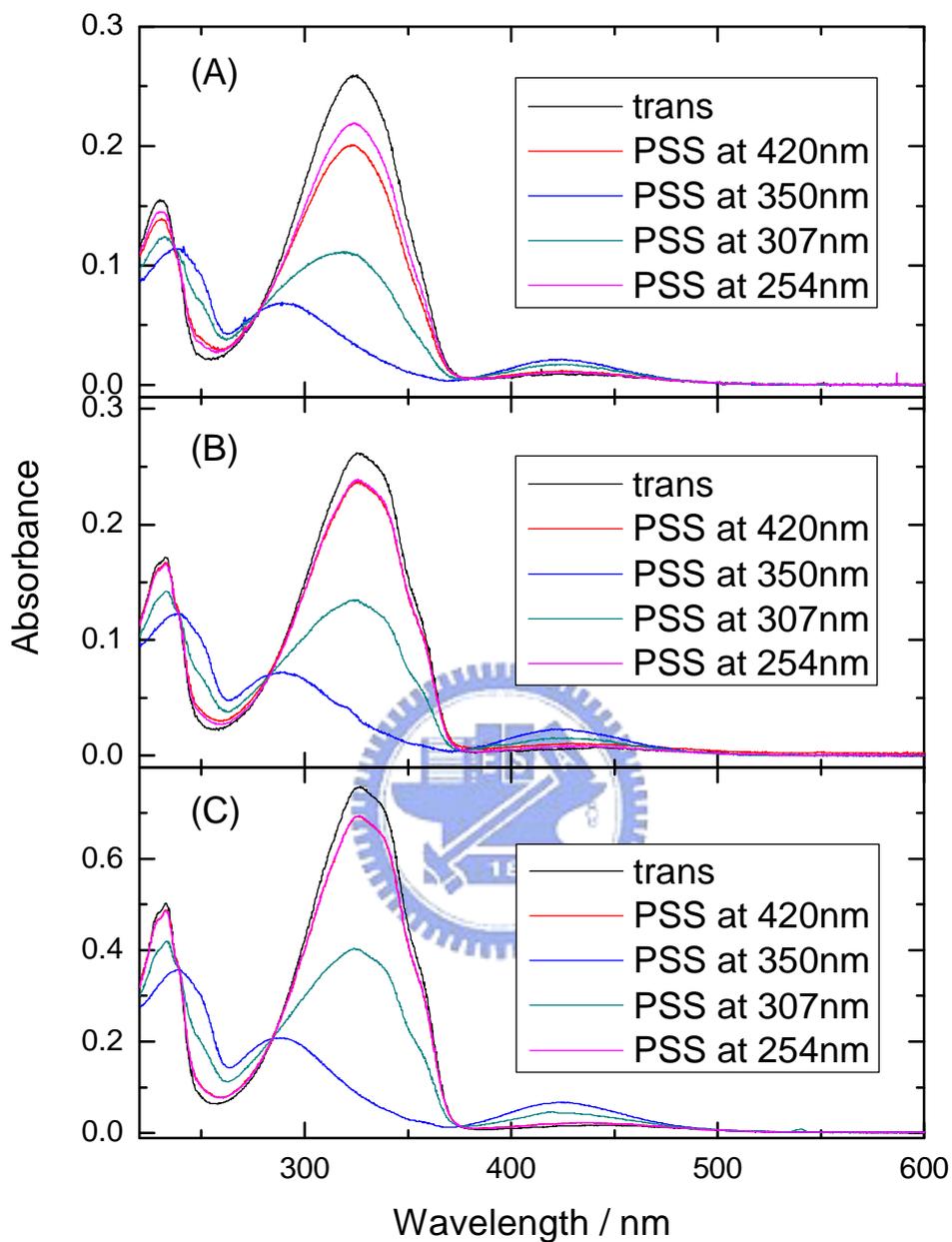
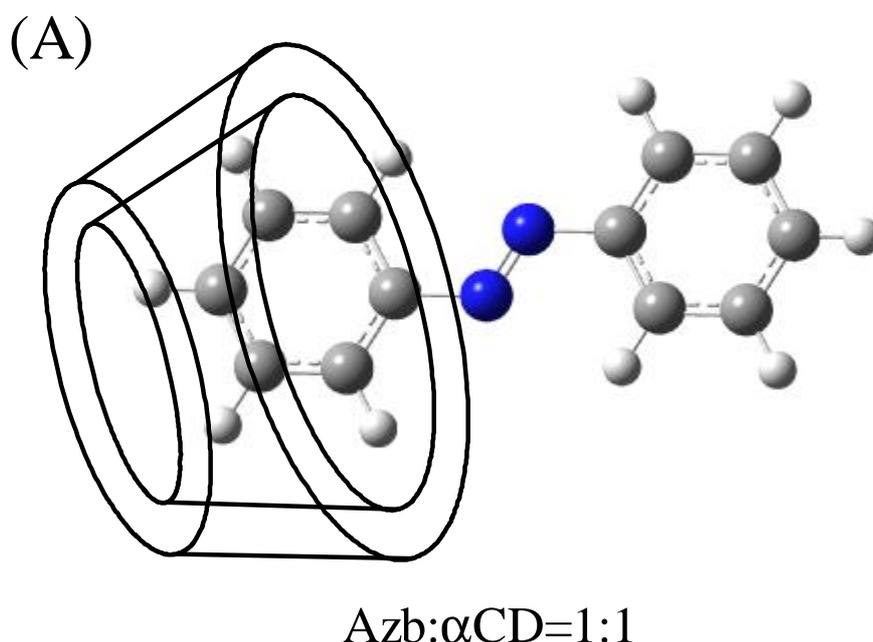


圖 6-8 不同條件合成的 *trans*-AB· α -CD 錯合物 UV-Vis 吸收光譜(A) 反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例為 1:1(B) 反式偶氮苯和 α -CD 濃度比例為 1:200 (C) 實驗條件與 S. Monti 的共溶劑系統完全相同。

6.3.4 偶氮苯在環糊精中的結構

藉由以上 NMR 光譜的分析，以及量子產率的測量，我們得以大膽的推測偶氮苯在環糊精中的結構。

首先，我們知道 *trans*-AB · α -CD 確實在水溶液中形成，因此我們可以知道，但是偶氮苯在 α -CD 哪一個位置，就不得而知了。但是藉由量子產率的測量，我們可以從中得到一些端倪。*trans*-AB · α -CD 量子產率會隨著兩者的比例改變而改變，當 α -CD 和偶氮苯等量溶於純水中，其 $\phi_{t \rightarrow c}$ 幾乎與偶氮苯溶於水中的相同。這表示當 α -CD 的量不多時，對偶氮苯的光順反異構化幾乎沒有影響， α -CD 可能只有包住偶氮苯的其中一個苯環，如圖 6-9(A) 所示，由於另一個苯環仍然能夠自由的轉動(或一些振動模式仍然是自由)，並沒有對旋轉的機制造成任何影響。當 α -CD 的量增加，量子產率會逐漸的減少，因此我們認為主客化學的比例已由 1:1 逐漸轉變為 1:2，如圖 6-9(B) 所示，偶氮苯另一端的苯環顯然已經被另一個 α -CD 包住，兩個苯環都無法自由的振動，繼而影響偶氮苯的光順反異構化過程與量子產率。



(B)

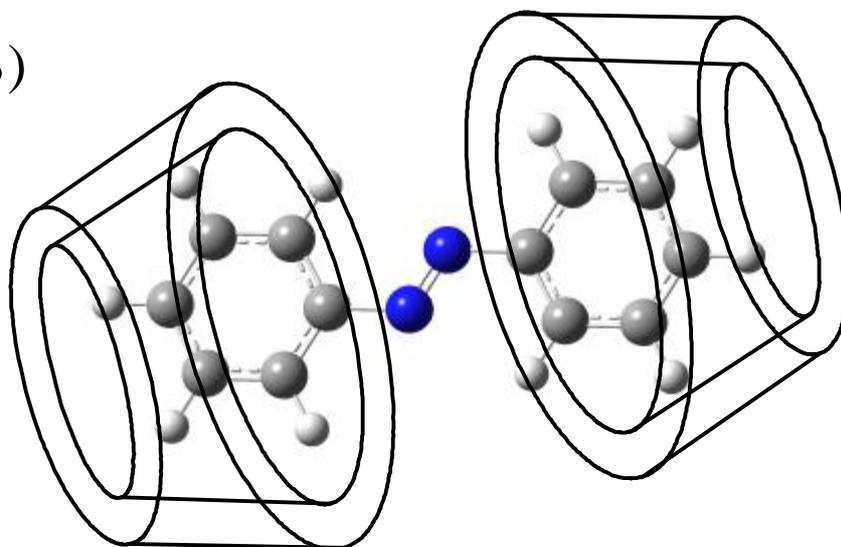


圖 6-9 1:1 與 1:2 的 *trans*-AB · α -CD 結構

同樣的，藉由 NMR 光譜與量子產率的測量，我們確定偶氮苯是嵌入 β -CD 中，但是無法只經由這兩種光譜就確認結構，因此，我們參考 N. J. Turro 教授發表的二苯乙烯與環糊精錯合的結果，對照時間解析螢光光譜的結果(請參考下面 6.3.6)，我們認為偶氮苯嵌入 β -CD 中，也存在著緊密與鬆散這 2 種結構的平衡(見圖 6-10)。這兩種結構主要的區別是 N=N 雙鍵所處的環境。緊密結構表示著偶氮苯嵌入在 β -CD 中的位置較深入，N=N 雙鍵整個被 β -CD 包住，因此造成轉動的機制變得困難，而造成量子產率與時間解析螢光光譜的變化。在鬆散結構，偶氮苯嵌入在 β -CD 中的位置較淺，N=N 雙鍵仍然處於環糊精外。對時間解析螢光光譜的影響較小，測量到的結果就像偶氮苯或 *trans*-AB · α -CD 溶在水中。

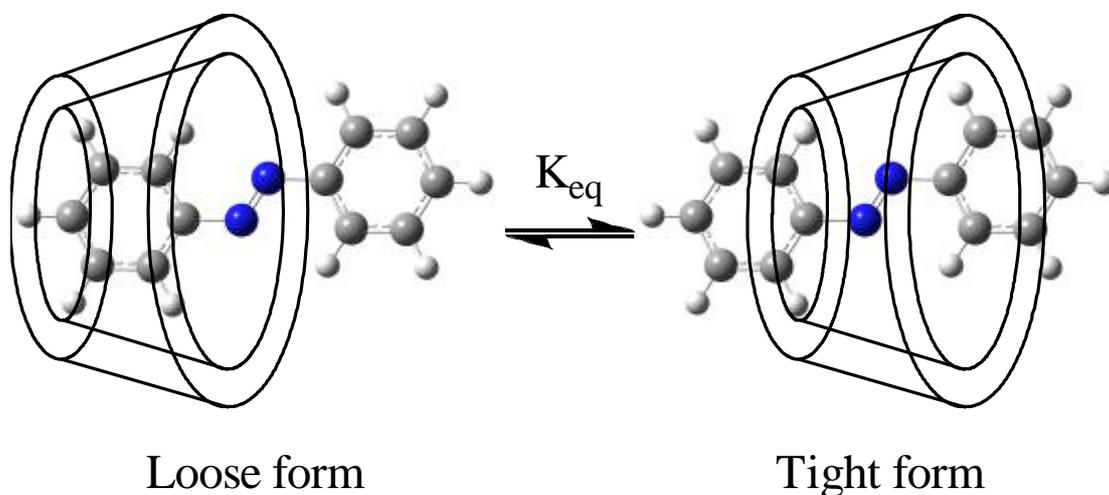


圖 6-10 *trans*-AB · β -CD 的緊密與鬆散結構。

6.3.5 偶氮苯與錯合物的熱致順反異構化

在大多數的有機溶劑中，偶氮苯藉由熱作用，會產生從順式到反式的單向順反異構化反應。由於以純水當作偶氮苯的溶劑實驗，幾乎沒有任何文獻報告，因此，我們也測量這個體系的熱致順反異構化的速率。將偶氮苯分別溶於正己烷與純水中，另外我們也測試 *cis*-AB · α -CD 和 *cis*-AB · β -CD 在純水中的熱致順反異構化。以 350nm 的光持續照射樣品，一直達到 photostationary state 為止，這樣的狀態可達到 90~95% 的順式偶氮苯轉化率，保持在室溫 $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，黑暗的狀態下，設定 UV-Vis 光譜儀(Cary50)每一小時取一次全光譜，持續 12 小時後比較。圖 6-11 為四個樣品從 0 到 12 小時的光譜。

令人驚訝的是，在純水的體系中，*cis*-AB · α -CD 與 *cis*-AB · β -CD 經由熱致順反異構化回到反式偶氮苯的反應速率相當的小，即使是反式偶氮苯溶在純水中也是如此。在我們所搜尋文獻中，發現只有 Chambers, E. J. 提到類似的實驗與結論。¹³ 但是他們使用共溶劑來進行 NMR 的實驗，而且樣品大多是偶氮苯的衍生物。

13. Chambers, E. J.; Haworth, I. S., A Stable Cis-Azobenzene in Aqueous-Solution. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1994, (14), 1631-1632.

這對於要將偶氮苯應用在光開關元件(molecular switch device)，是一個相當重要的資訊，因為偶氮苯在光開關元件應用上的最大缺點，是熱效應會造成順式異構化變回反式結構，就不能單純以光來控制分子。而在純水的體系中，偶氮苯的熱異構化速率非常的低，如果能找到原因並加以改善，相信假以時日，單純只使用光來控制偶氮苯的結構狀態是能做得到的事。

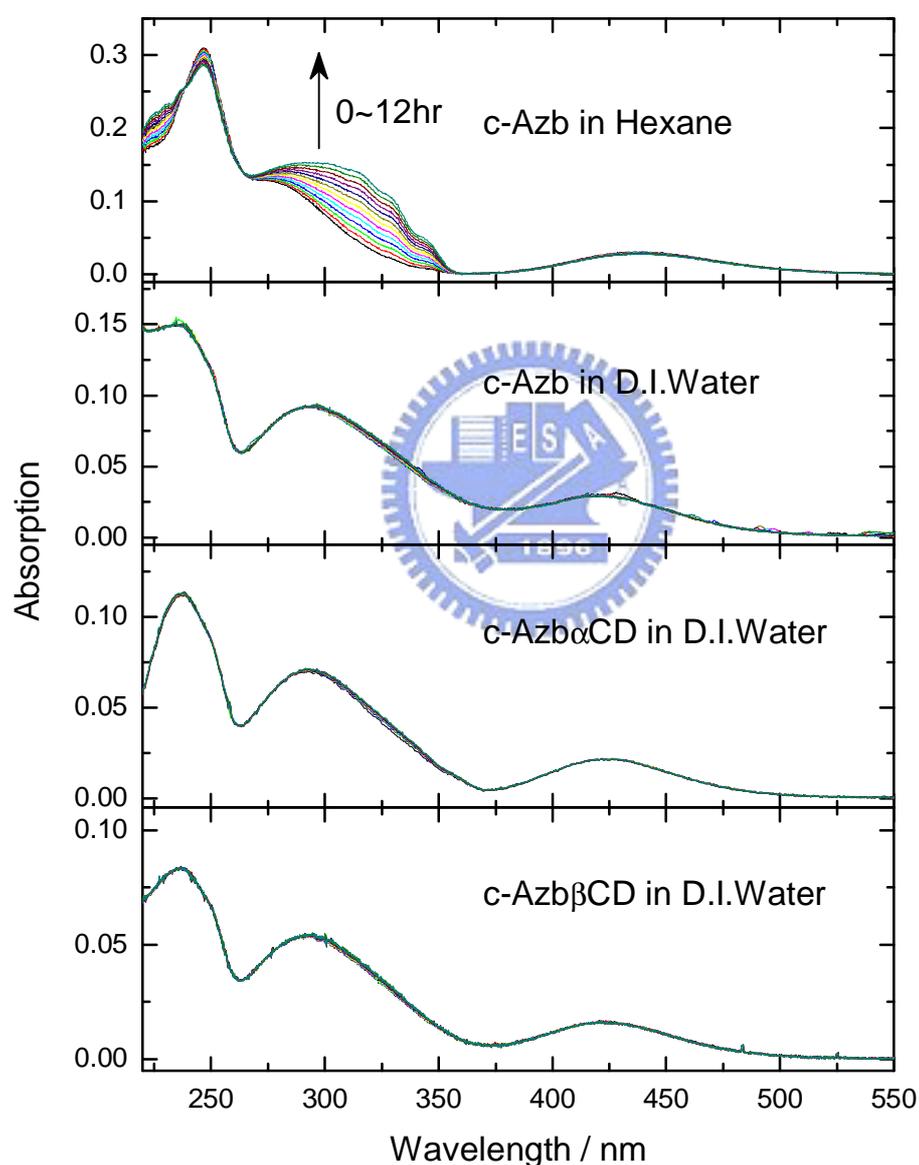


圖 6-11 *cis*-AB 在不同環境下的熱致順反異構化

6.3.6 反式偶氮苯及其錯合物之時間解析螢光光譜

圖 6-12 是反式偶氮苯溶於水以及 $trans\text{-AB} \cdot \alpha\text{-CD}$ 跟 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 的時間解析螢光光譜，為了方便比較，我們將螢光訊號強度歸一化。由於偶氮苯也會溶於水中與錯合物達成一個平衡關係，因此在測量這些錯合物的時間解析光譜時，有偶氮苯的干擾的疑慮產生。在這裡必須稍做說明，由於偶氮苯溶於水中的濃度很低(在這裡的實驗條件是飽和濃度)，因此螢光訊號強度非常的弱。比較在同一天，在相同實驗條件，反式偶氮苯與 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 取得的時間解析螢光光譜訊號。 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 最大強度約為反式偶氮苯的 8 倍，因此我們認為，即使 $trans\text{-AB} \cdot \alpha\text{-CD}$ 跟 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 的溶液中，可能有偶氮苯從環糊精中逸出，但造成的影響應該是可以忽略的。

從圖 6-12 右上角子圖的短時間光譜可以很明顯的看出來， $trans\text{-AB} \cdot \alpha\text{-CD}$ 和 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 的時間解析螢光解析光譜都比反式偶氮苯溶於水中的還要長，很顯然的，反式偶氮苯的轉動異構化過程確實受到環糊精的限制。其中又以 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 最為明顯，使用 2 個指數函數已不足以描述這樣的曲線。因此，我們必須再另外多加一個指數函數衰減來描述長時間的去激發過程。經過適當的擬合後，所有的生命期參數都列表在表 6-5。其時間解析螢光光譜圖放在論文後的附錄 D 中。

我們引用 Turro 教授於 1989 年發表的文章。⁶ Turro 使用二苯乙烯跟環糊精錯合，測量時間解析螢光光譜。指出二苯乙烯跟 $\beta\text{-CD}$ 的錯合物有兩種型態，一種結構式鬆散形式，只有苯環進入 $\beta\text{-CD}$ 的腔體內，C=C 雙鍵則曝露在溶劑中，使得異構化不會受到阻礙，而具有較短的生命期。另一種是緊密形式，C=C 雙鍵完全進入 $\beta\text{-CD}$ 的腔體內，使得二苯乙烯無法順利的進行異構化，因此停留在激發態的時間比較長，具有較長的生命期。我們認為偶氮苯可以引用相同的結論，當 $trans\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 形成的錯合物為鬆散結構時，生命期跟在 $trans\text{-AB}$ 在純水中是相近的，即表 6-5 中的 τ_{R1} 和 τ_{R2} ，這兩個過程如同前幾章所提到的，是以

旋轉機制而回到基態 S_0 。當 $trans\text{-}AB \cdot \beta\text{-}CD$ 的結構為緊密形式時， $N=N$ 雙鍵完全進入 $\beta\text{-}CD$ 的腔體內，因此無法進行旋轉的機制，此時偶氮苯會選擇另一個不受環糊精影響的機制，雙反轉，來進行異構化反應。由於這個反應的位能比較高，所以有較長的生命期，約 40ps 左右。

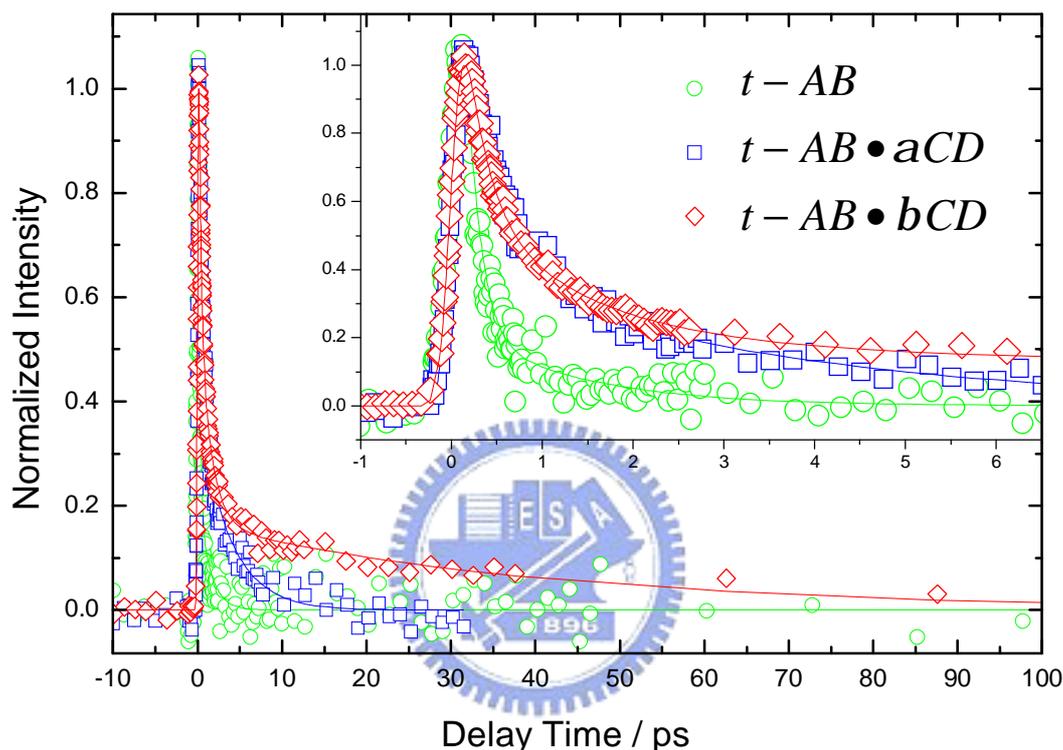


圖 6-12 反式偶氮苯、 $trans\text{-}AB \cdot \alpha\text{-}CD$ 以及 $trans\text{-}AB \cdot \beta\text{-}CD$ 在純水中，激發波長為 $\lambda_{ex}=440\text{nm}$ ，偵測螢光波長為 $\lambda_{fl}=600\text{nm}$ ，所測得的時間解析螢光光譜。

更進一步的分析比較，會發現 $trans\text{-}AB \cdot \alpha\text{-}CD$ 第一生命期比 $trans\text{-}AB \cdot \beta\text{-}CD$ 第一生命期慢。這是由於兩端苯環扭轉運動受到環糊精限制所造成的結果。由以往相關的超快動力學文獻得知，苯環的扭轉運動會影響偶氮苯在第一激發態的動力行為。¹⁴ $\alpha\text{-}CD$ 具有較小的孔徑，相當於是苯環的大小，所以苯環在 $\alpha\text{-}CD$ 中

14. Pancur, T.; Renth, F.; Temps, F.; Harbaum, B.; Kruger, A.; Herges, R.; Nather, C., Femtosecond fluorescence up-conversion spectroscopy of a rotation-restricted azobenzene after excitation to the S-1 state. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2005, 7, (9), 1985-1989.

的扭轉運動會受到限制。相反的， β -CD 孔徑較大，所以苯環的扭轉運動較容易，因此第一生命期 τ_{R1} 較快。而第二生命期 τ_{R2} 與 S_1 最低位能曲面到達 conical intersection 有關，在這一個實驗中，我們可以很明顯的看出偶氮苯嵌入 α -CD 需要較長的時間才會到達 conical intersection。

$\lambda_{ex} = 440\text{nm}$	λ_{fl} / nm	$\tau_{R1} / \text{fs (Amp\%)}$	$\tau_{R2} / \text{ps (Amp\%)}$	$\tau_{CInv} / \text{ps (Amp\%)}$
<i>trans</i> -AB	600	140 (92)	1.3 (8)	
	560	130 (87)	1.4 (13)	
<i>trans</i> -AB • α -CD	600	470 (80)	3.7 (20)	
	640	560 (77)	5.6 (23)	
	680	800 (75)	8.5 (25)	
<i>trans</i> -AB • α -CD (1:200)	560	200(78)	1.4(20)	
	600	600(77)	4.4(20)	
	640	670(74)	6.0(24)	
	680	1000(72)	7.9(27)	
<i>trans</i> -AB • β -CD	560	110 (83)	0.8 (14)	25.8 (3)
	600	250 (72)	1.4 (20)	40.5 (8)
	640	250 (69)	1.5 (22)	40.8 (9)
	680	530 (74)	5.4 (17)	111.6 (9)

表 6-5 *trans*-AB，*trans*-AB • α -CD，*trans*-AB • α -CD(1:200) 和 *trans*-AB • β -CD 在 S_1 激發的不同時間常數。

6.3.7 順式偶氮苯及其錯合物之時間解析螢光光譜

在以往的文獻中，提及順式偶氮苯光順反異構化的報告不多，最早以超快動力學方法研究順式偶氮苯光順反異構化的研究報告是由 Nagele 所提出。¹⁵ 他們使用類似我們所設計的樣品流動系統，只是當時選擇的光化學反應器光源不是很好，使用 1000W 的汞氙燈，加上 2 塊玻璃濾光片，最後只達到 75% 的轉化率。他們發現順式偶氮苯在乙醇溶液中的第一激發態 S_1 動力行為有一個主要的衰減約 170fs 左右，另一個較弱的衰減大約是 2ps。並對照反式偶氮苯的機制，認為順式偶氮苯在第一激發態 S_1 的光異構化的過程，是由反轉的途徑所主導。

H. Satzger 則分別在 2003 和 2004 年分別發表了順式偶氮苯的 steady state 螢光光譜以及經由瞬態吸收測量所推論的激發態動力學。^{16,17} 他們測得順式偶氮苯在 DMSO 溶液中的第一激發態 S_1 動力行為是有 2 個主要的衰減過程，分別是 0.1 ps 和 1.1 ps。他們引用由 H. Rau 提出的位能曲面圖來解釋他們所觀測到的結果。順式偶氮苯在激發到第一激發態 S_1 或第二激發態 S_2 之後，會很快的離開 FC 區域(即第一個主要的衰減 0.1ps)，到達在反轉位能曲面的最低點，然後經由 conical intersection 回到基態 S_0 (即第二個主要的衰減 1.1ps)。

圖 6-13 為順式偶氮苯溶於水以及和 $cis\text{-AB} \cdot \alpha\text{-CD}$ 和 $cis\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 的時間解析螢光光譜，為了方便比較，我們將螢光強度歸一化。很明顯的， $cis\text{-AB} \cdot \alpha\text{-CD}$ 和 $cis\text{-AB} \cdot \beta\text{-CD}$ 有很長的螢光放光行為。

15. Nagele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J., Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene. *Chemical Physics Letters* 1997, 272, (5-6), 489-495.

16. Satzger, H.; Sporlein, S.; Root, C.; Wachtveitl, J.; Zinth, W.; Gilch, P., Fluorescence spectra of trans- and cis-azobenzene - mission from the Franck-Condon state. *Ibid.* 2003, 372, (1-2), 216-223.

17. Satzger, H.; Root, C.; Braun, M., Excited-state dynamics of trans- and cis-azobenzene after UV excitation in the π^* band. *Journal of Physical Chemistry A* 2004, 108, (30), 6265-6271.

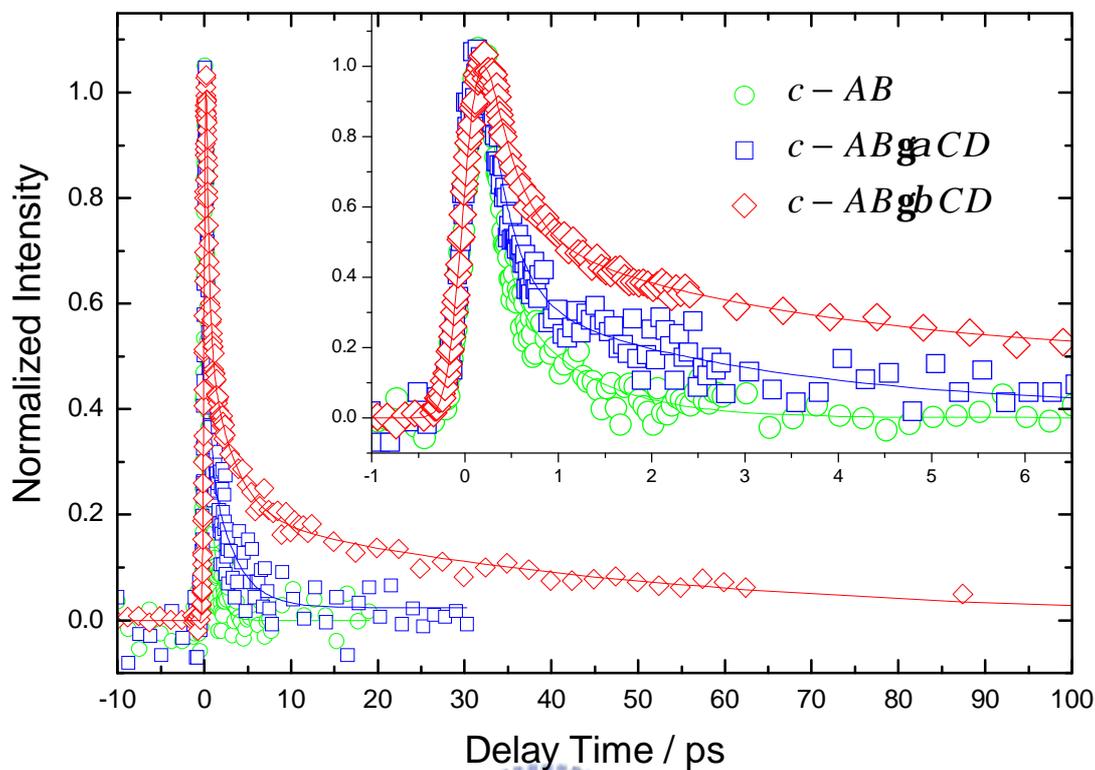


圖 6-13 順式偶氮苯、*cis*-AB · α -CD 以及 *cis*-AB · β -CD 在純水中，激發波長為 $\lambda_{\text{ex}}=435\text{nm}$ ，偵測螢光波長為 $\lambda_{\text{fl}}=600\text{nm}$ ，所測得的時間解析螢光光譜。

$\lambda_{\text{ex}} = 435\text{nm}$	$\lambda_{\text{fl}} / \text{nm}$	$\tau_{\text{R1}} / \text{fs (Amp\%)}$	$\tau_{\text{R2}} / \text{ps (Amp\%)}$	$\tau_{\text{CInv}} / \text{ps (Amp\%)}$
<i>c</i> -AB	600	110 (87)	0.8 (13)	
	560	170 (92)	1.4 (8)	
	600	250 (83)	1.7 (15)	
<i>cis</i> -AB · α -CD	640	300 (77)	3.0 (16)	
	680	510 (74)	5.2 (21)	
	560	270 (78)	1.8 (16)	41.2 (6)
<i>cis</i> -AB · β -CD	600	310 (74)	2.9 (17)	49.8 (9)
	640	370 (74)	3.0 (11)	57.2 (15)
	680	500 (71)	4.7 (15)	62.2 (14)

表 6-6 *cis*-AB，*cis*-AB · α -CD，和 *cis*-AB · β -CD 在 S_1 激發的不同時間常數。

表 6-6是針對順式偶氮苯以及 *cis*-AB · α -CD 和 *cis*-AB · β -CD 做一系列的時
間解析螢光波長掃描，其時間解析螢光光譜圖放在論文後的附錄D中。首先，我
們注意到順式偶氮苯在水中的時間解析螢光光譜(由於螢光相當的弱，因此我們
只掃描一個波長)，可以使用2個指數函數的衰減描述(連續模式，見第三章)，與
以前的文獻比較，生命期相差不大，依然是在很短的時間內訊號就衰減到背景
值。但是，*cis*-AB · α -CD 的2個組成生命期都比在水中的生命期大了一倍，可見
得 α -CD 確實會影響到順式偶氮苯的異構化過程。

根據近幾年的理論計算，我們排除了當初 H. Rau 所提出的模型，因此對於
Nagele 與 H. Satzger 所提出：順式偶氮苯是以反轉的機制做光致順反異構化提出
質疑。在最近的理論計算所得到的位能曲面都顯示反轉過程的 S_1 與 S_0 之間並沒有
conical intersection 的存在。因此，我們認為順式偶氮苯是以旋轉的方式達到
異構化的目的。首先，由順式偶氮苯在純水中的分析可以看出，第一個很快的組
成來自於快速的離開 FC 的區域，來到在旋轉反應座標中位能曲面最低的位置。
其次是該區域中等待經由 conical intersection 緩解，回到 S_0 基態。因此我們觀測
到的順式偶氮苯在 S_1 兩個組成的生命期才會如此的相近，甚至 τ_2 生命期會比反
式的快，這是由於順式 FC 的位置比較高，分子具有較多的內能，有利於更快到
達 conical intersection 緩解回到 S_0 基態。

在 *cis*-AB · α -CD 中，我們觀察到的現象也跟 *trans*-AB · α -CD 的結果相似。
cis-AB · α -CD 的 τ_1 和 τ_2 都比 *trans*-AB · α -CD 快。這是因為 α -CD 只是包住苯基
的部分，甚至無法在 NMR 光譜中很清楚的看到偶氮苯被 α -CD 包起來的證據，所
以，不能夠限制住 N=N 雙鍵的轉動。但是仍然比順式偶氮苯慢很多，也許苯基的
振動會影響緩解的過程， α -CD 限制住苯基的振動，因此找到 conical intersection
需要較多的時間。高比例的 α -CD 在我們的實驗無法進行，當我們嘗試增加 α -CD
的濃度直到飽和濃度(約 0.15M)，在形成 *cis*-的過程，會產生沈澱物造成整個溶液
變得不透明。

cis-AB · β -CD無法只以2個指數衰減過程描述，很明顯的，多了一個衰減很長的過程，因此我們相信，這是由於不同結構所造成的影響，鬆散結構的 *trans*-AB · β -CD異構化後， β -CD會包埋住苯基，因此衰減的過程與*cis*-AB · β -CD中雷同。但是緊密結構的*trans*-AB · β -CD在異構化後， β -CD會包住N=N雙鍵，使苯環在 β -CD兩側，在這個結構下， β -CD對旋轉的路徑造成很大的能障，因此必須以另一種方式緩解，我們可以合理的假設，*cis*-AB · β -CD是經由concerted inversion的過程緩解回到基態，雖然目前沒有任何人作過這方面的理論計算，在刁維光教授所發表的文獻則是*trans*→*cis*的過程，但我們根據這一篇文獻，合理的假設，當偶氮苯的結構呈現C-N=N-C接近直線的，會靠近在雙反轉的conical intersection，進而緩解回到基態 S_0 。

6.4 結論



在這一章中，我們以利用主客化學的方法，將偶氮苯嵌入環糊精中，測量光致順反異構化量子產率以及時間解析螢光光譜。更進一步的，我們排除使用共溶劑的方式使我們的結果更為可信。

在光致順反異構化量子產率實驗中，S. Monti的實驗也被再次檢驗，因此我們確信當初他的實驗是因為主客化學的比例因素，導致無法解釋的結果。當 α -CD在低濃度的時候，*trans*-AB · α -CD是以1:1的比例結合在一起，這僅僅只能包住反式偶氮苯一端的苯基，當 α -CD的濃度提高，光致順反異構化量子產率也會跟著改變，很顯然的，*trans*-AB · α -CD的反式偶氮苯和 α -CD是以1:2的比例結合在一起。而順式偶氮苯與*cis*-AB · α -CD和*cis*-AB · β -CD的熱順反異構化量子產率幾乎為0，相信主要的因素是由於水所造成的影響。

時間解析螢光光譜顯示反式偶氮苯在水中呈現2個指數函數的衰減，而且這2個緩解的過程都很快。由於純水的黏度不高，因此緩解的機制就像是在低黏度的溶劑裡一樣，是藉由旋轉的機制回到基態，第一個過程是離開FC到 S_1 的位能曲

面最低點，然後通過conical intersection回到基態。*trans*-AB· α -CD也是2個過程，雖然這2個過程都比反式偶氮苯慢，無論如何，這是由於反式偶氮苯上的苯基扭轉振動被限制住的結果。*trans*-AB· β -CD則多了一個很長時間的螢光衰減過程。參考Turro以二苯乙烯嵌入 β -CD所得到的結論。*trans*-AB· β -CD具有鬆散和緊密2種形式存在，鬆散形式的緩解機制與反式偶氮苯和*trans*-AB· α -CD的緩解過程相同，有2個很快的生命期(分別是0.2~1和1.2~7.9 ps);另一個長時間的螢光衰減行為(約20~100 ps)則是由緊密結構所引起的，其緩解的機制為concerted inversion。

另外，順式偶氮苯的時間解析螢光光譜也顯示順式偶氮苯和*cis*-AB· α -CD的緩解呈現2個過程。我們參考近代的理論計算，認為以旋轉的機制解釋順式偶氮苯在S₁激發態的行為較為合理。另外，*cis*-AB· β -CD的時間解析螢光光譜具有很長的螢光。經過與順式偶氮苯和*cis*-AB· α -CD的比較分析後，可以合理的認為是由緊密結構的順式*cis*-AB· β -CD所造成的。



第7章 結論

在本論文中，我們以飛秒螢光上轉移技術測量 AB 及其各種衍生物的激發態動力學行為，並藉由高階理論計算輔助，成功的解釋長久以來偶氮苯分子在光致順反異構化問題上的爭議。總括來說，可歸納成下面幾點。

1. 我們盡可能蒐集相關文獻，並說明以化學方法修飾偶氮苯分子來抑制其旋轉路徑，仍可得到異構化產物，並不能證明順反異構化的路徑就是 inversion，如 Shinki 教授所合成的 Crown-AB 和 Crown-Stilbene 比較的結果，可證明當初所量得的量子產率可能只是巧合，之所以能在被鍵結形式限制下異構化的原因，若不是無法完全禁制旋轉的方式，便是有其他光致順反異構化的方式存在，如：Hula-twist 或 Concerted inversion。而近代的高階理論計算都認定，氣態偶氮苯不會以 inversion 方式進行順反異構化，主要的異構化緩解路徑是 Rotation。
2. 偶氮苯在 S_1 的螢光動力學行為，不會受到周圍溶劑的極性與氫鍵等性質所影響，由於光致順反異構化量子產率會因溶劑的不同而不同，因此可以推測基態的位能曲面會隨溶劑的極性而改變，更進一步的去影響偶氮苯的異構化。另外， S_1 的螢光動力學行為會被溶劑的黏度所影響，這顯示偶氮苯在 S_1 的運動需要的自由空間很大，所以在 S_1 激發態異構化的過程很可能是旋轉機制。
3. 偶氮苯在 S_1 的螢光非等向性測量顯示，反式偶氮苯在非黏滯性的有機溶劑中所觀測到的光致順反異構化動力學是以旋轉機制進行，當改變成黏滯性的有機溶劑後，旋轉路徑即被溶劑所阻礙，Concerted inversion 機制在去激發的過程就變成了主要的方式。
4. H. Rau 所合成的 AB 衍生物，2S-ABP 和 4S-ABP，是旋轉禁制的化合物。以飛秒螢光上轉移技術測量 2S-ABP 與 4S-ABP 以及可以自由旋轉的偶

氮苯衍生物 DMAB 在低黏度有機溶劑中的 $S_1(n,\pi^*)$ 和 $S_2(\pi,\pi^*)$ 激發的螢光動力學。所有分子被激發到 S_2 之後，從 $S_2 \rightarrow S_1$ 的速度非常的快。顯示無論激發在 S_1 或 S_2 區域，*trans*→*cis* 異構化過程都發生在比較低的電子態。當激發波長移到 S_1 區域。DMAB 從 $S_1 \rightarrow S_0$ 的緩解速率比旋轉禁制的 2S-ABP 和 4S-ABP 快很多。根據理論計算的結果，2S-ABP 和 4S-ABP 從 $S_1 \rightarrow S_0$ 電子態緩解會經由雙反轉方式進行

5. 我們重新測量 S. Monti 在 1987 年所發表的結果，將偶氮苯嵌入環糊精中的光致順反異構化量子產率，使用不同於 S. Monti 的共溶劑方法，非共溶劑方法，合成偶氮苯嵌入環糊精的錯合物，使用 NMR 光譜鑑定確認這樣的方法是可行的。發現 S. Monti 的推論有誤，並重新詮釋了偶氮苯和環糊精之間的主客化關係與結構。
6. 當 *trans*-AB 和 α -CD 的比例相當時，錯合物 *trans*-AB · α -CD 的主客化學間關係為 1:1，當 α -CD 的濃度遠大於 *trans*-AB 時，*trans*-AB · α -CD 主客化學間的關係為 1:2，除了會影響光致順反異構化量子產率，也會對 S_1 的激發態緩解行為造成些微的影響，在 S_1 激發態的生命期都比 *trans*-AB 還要稍大一些。另外，*trans*-AB · β -CD 的錯合物結構有 2 種形式：鬆散與緊密結構(loose and tight form)。鬆散結構的時間解析螢光光譜呈現 2 個衰減過程，與 *trans*-AB · α -CD 相差不大，都是經由旋轉的路徑緩解。緊密結構則增加了一個長時間的衰減，我們判斷這一個過程是由 Concerted inversion 所造成的。
7. 我們設計了一套樣品流動系統(sample flow system)，結合光化學反應器和螢光上轉移實驗裝置後，可以得到 90~95% 左右的轉化率。測量 *cis*-AB 的 S_1 激發態時間解析螢光光譜，所得到的結果與其他 *cis*-AB 的相關文獻(包含高階理論計算)比較後，我們認為 *cis*-AB 的 S_1 緩解過程是經由旋轉的方式。所以激發態動力學行為類似 *trans*-AB 的體系相似，具有 2 個螢光衰減的過程。*cis*-AB · α -CD 和 *cis*-AB 一樣有 2 個緩解的

過程，只是 τ_1 和 τ_2 比 *cis*-AB 稍大。*cis*-AB· β -CD 除了有和 *cis*-AB· α -CD 一樣的 2 個衰減過程，另外，還有一個長時間的衰減，我們推測這一個過程仍然是由緊密結構的 *trans*-AB· β -CD 照光後變成緊密結構的 *cis*-AB· β -CD 所造成的。光致順反異構化路徑可以合理推測是由 Concerted inversion 所主導的。



附錄 A 光致順反異構化機制

在這一個附錄中，會大致簡介幾種常見的光致順反異構化機制，包括旋轉、反轉、雙反轉、呼啦扭轉等。

1. 旋轉 (Rotation)，如下圖，一個苯環會以非平面方式翻轉到 N=N 的另一邊，N=N 雙鍵在旋轉的過程中是呈現單鍵的性質。

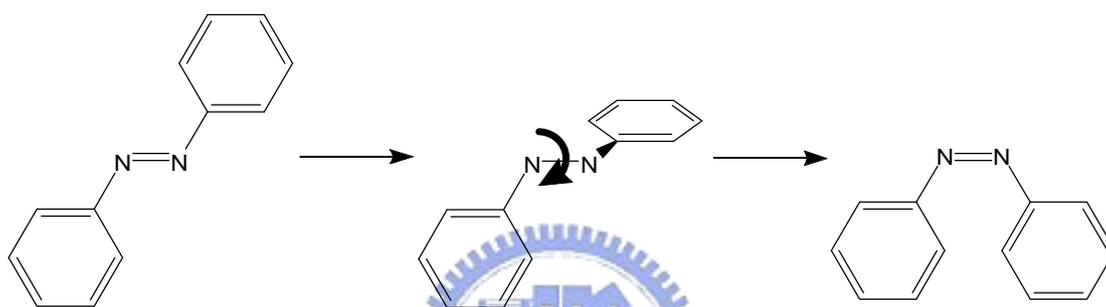


圖 A-1 偶氮苯旋轉機制示意圖

2. 反轉 (Inversion)，如下圖，一個苯環會以平面上平移的方式，移動到 N=N 的另一邊，N=N 雙鍵在旋轉的過程中是保持雙鍵的性質。

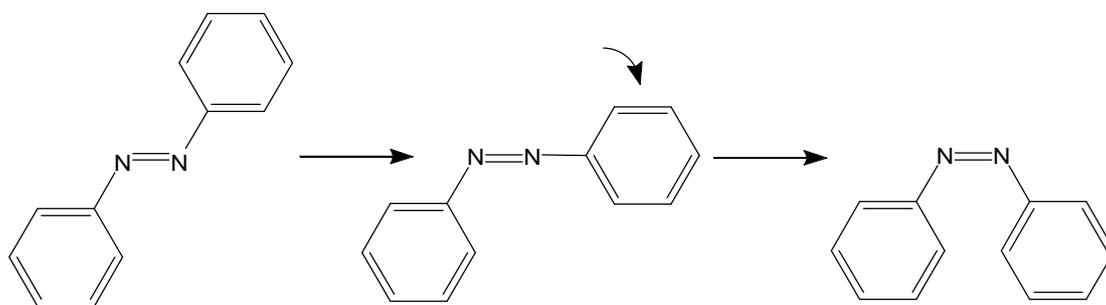


圖 A-2

3. 雙反轉 (Concerted inversion or Dual inversion), 如下圖, 類似反轉的過程, 但是是有 2 個苯環同時在平面上平移

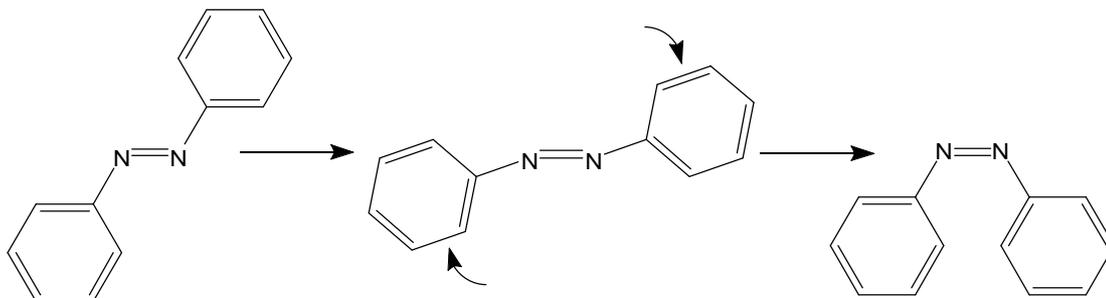


圖 A-3 偶氮苯雙反轉機制示意圖

4. 呼啦扭轉 (Hula-twist), 這個過程較為複雜, 如下圖所示, 首先, $\angle \text{NNC}$ 會撐開, 接近一直線, 這個步驟類似反轉的過程, 但是我們根據理論計算, 認為以雙反轉機制進行這一個步驟能量更低。接下來 2 號 N 原子以非平面翻轉的方式翻到 1 號 N 和 3 號 C 原子的另一邊。最後兩個苯環往同一方向移動, 形成順式結構。

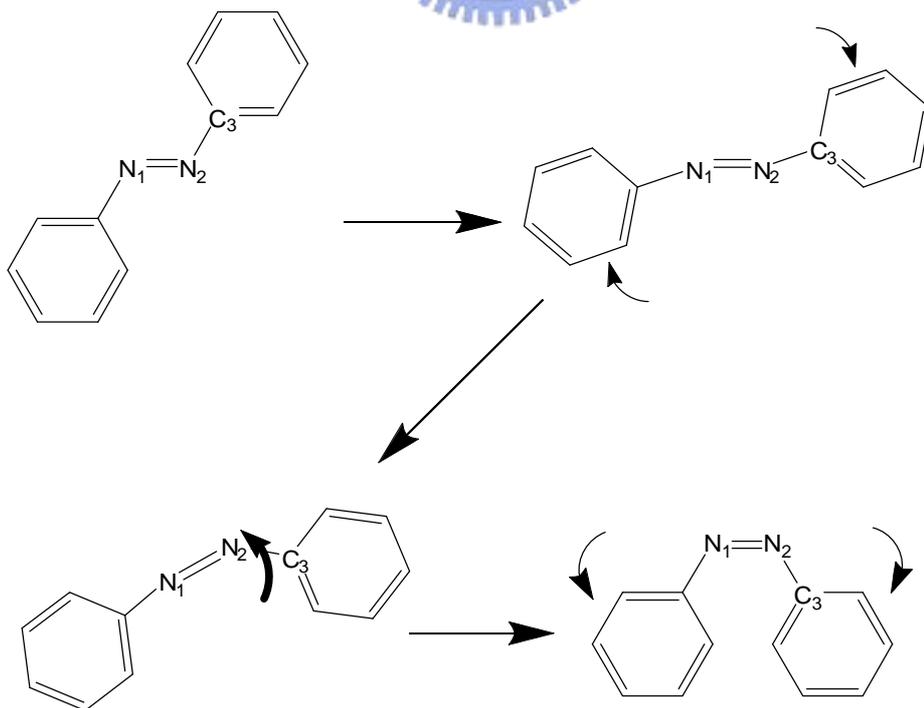


圖 A-4 偶氮苯呼啦扭轉機制示意圖

附錄 B 反式偶氮苯在不同有機溶劑 中的時間解析螢光光譜

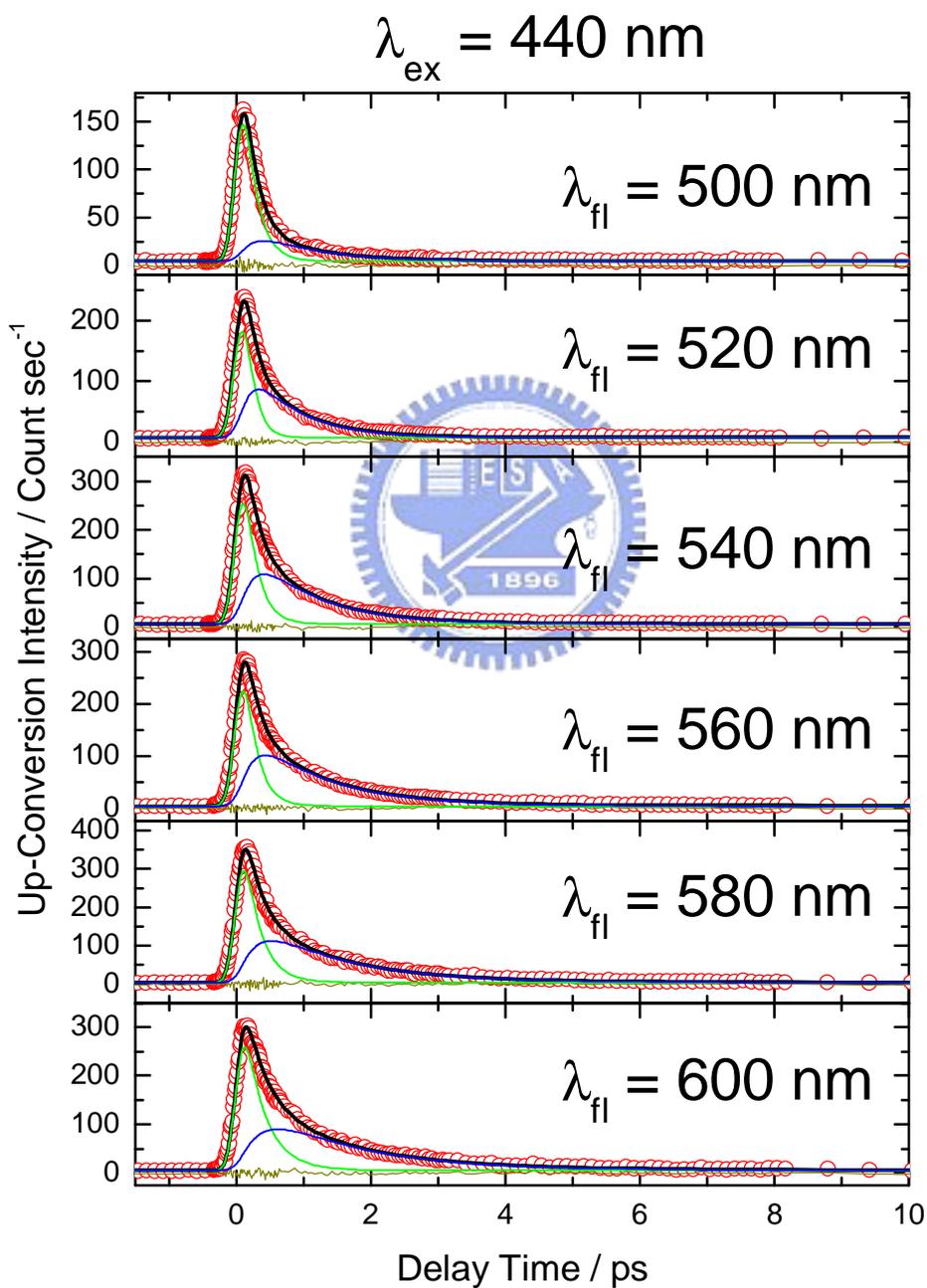
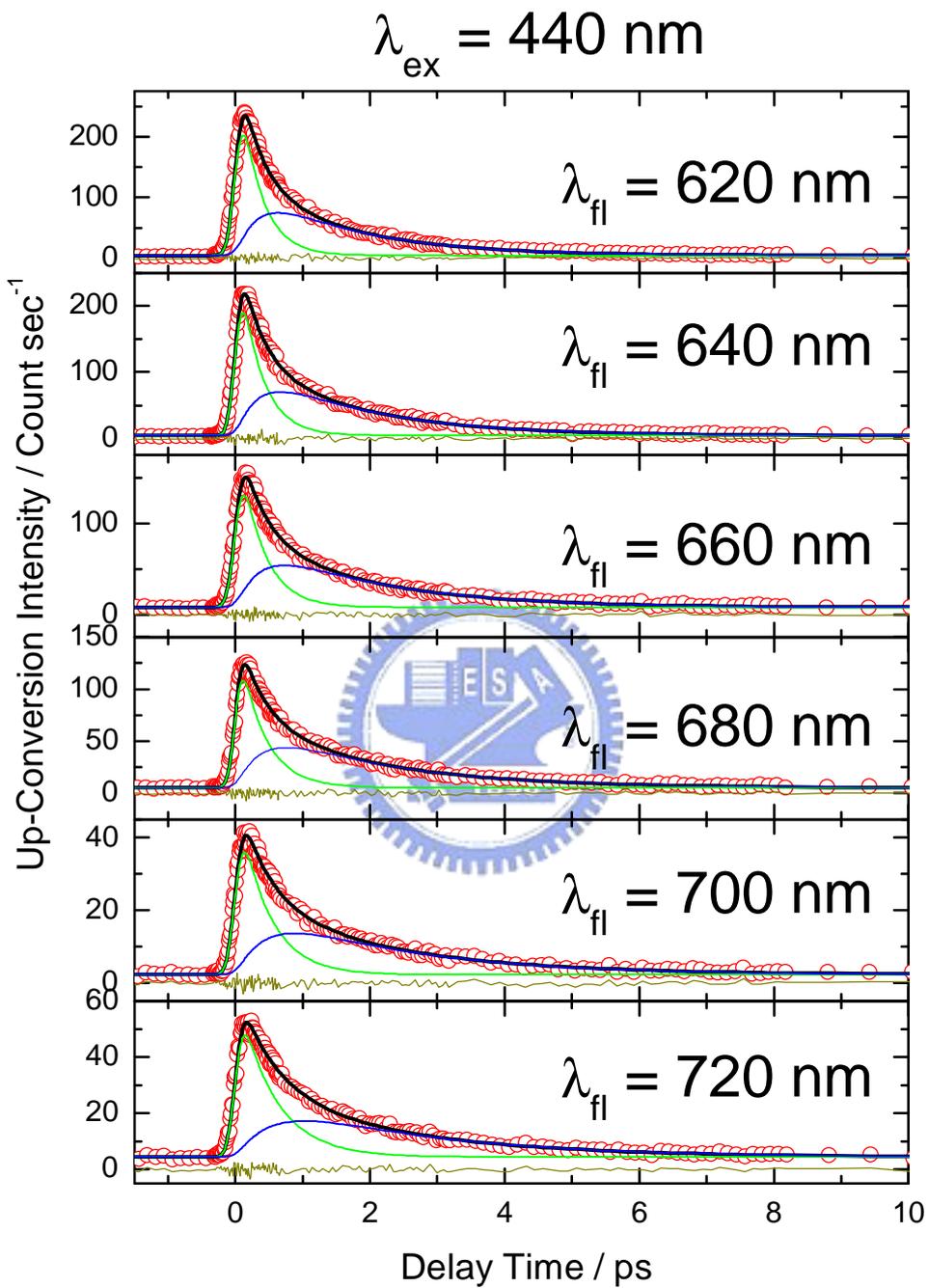


圖 B - 1 反式偶氮苯在正己烷中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 1

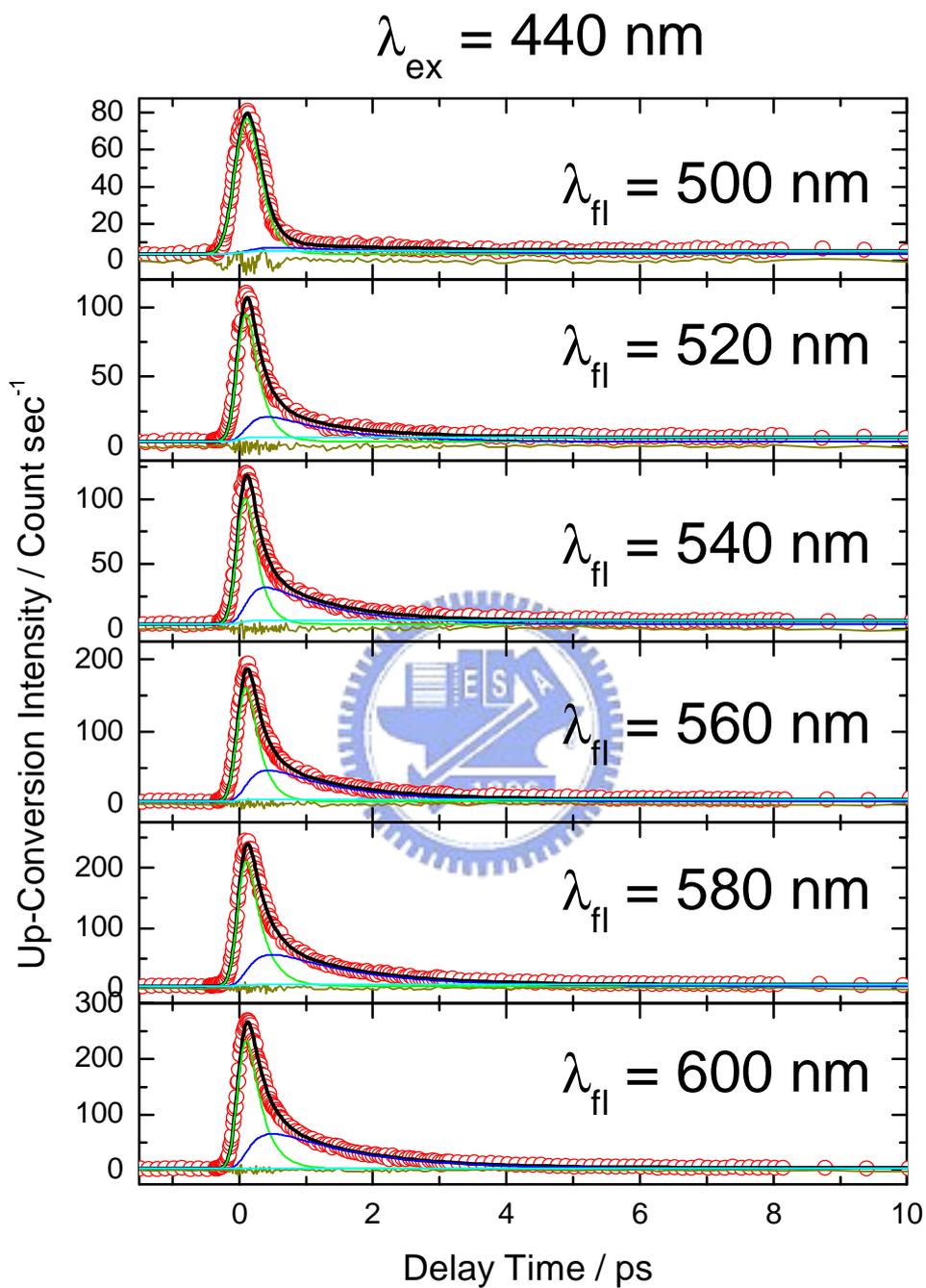
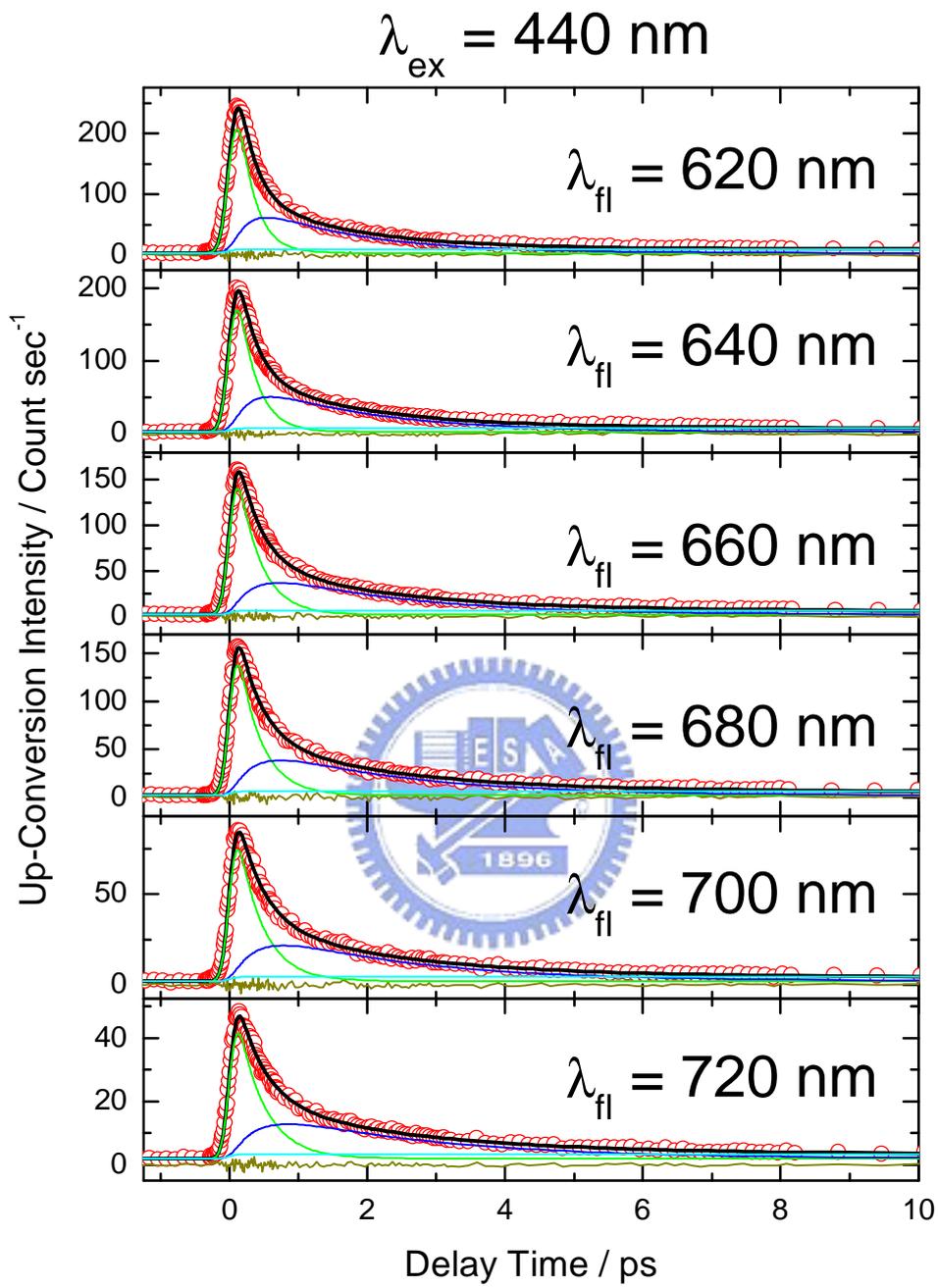


圖 B - 2 反式偶氮苯在 Acetonitrile 中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 2

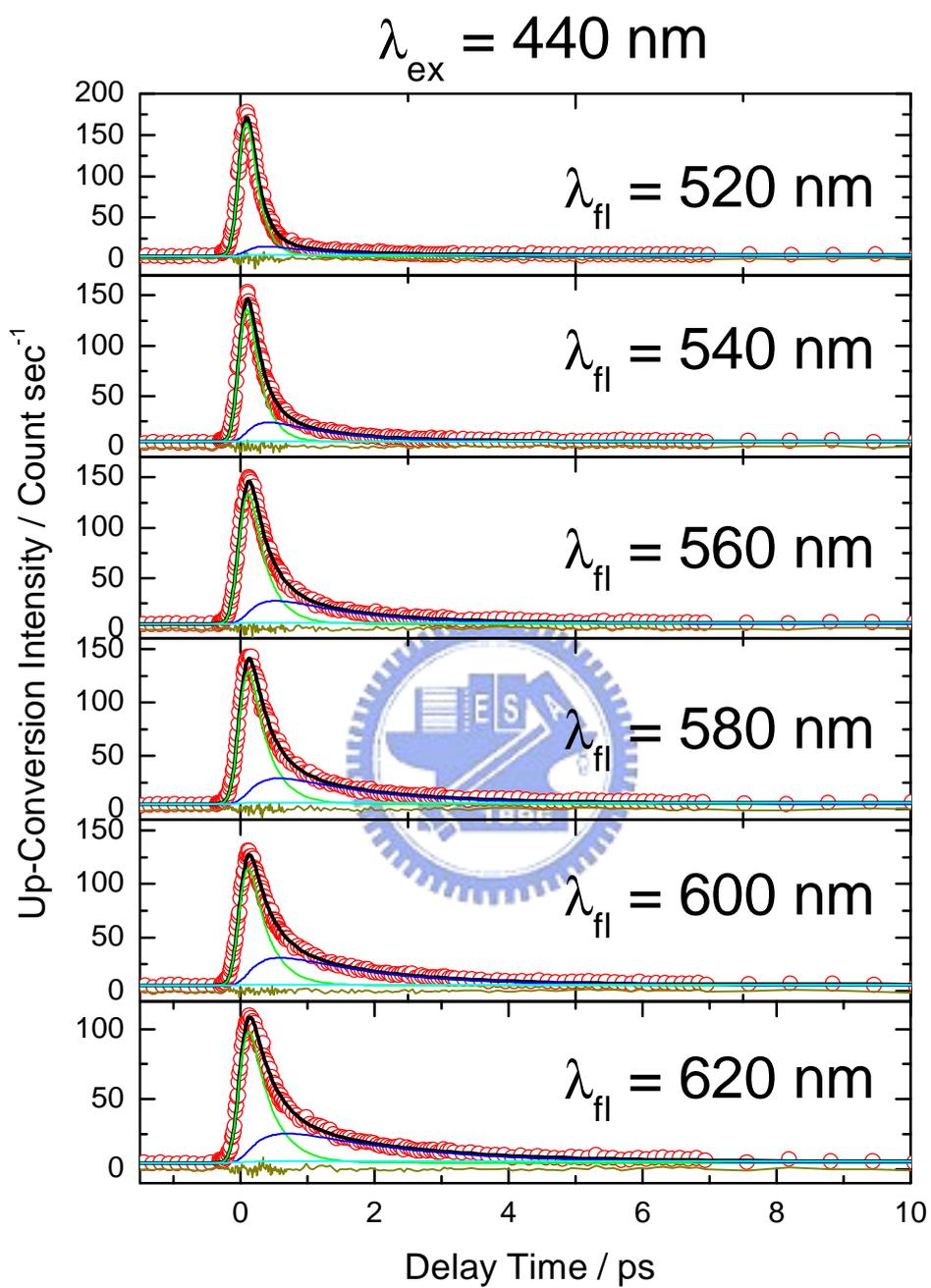
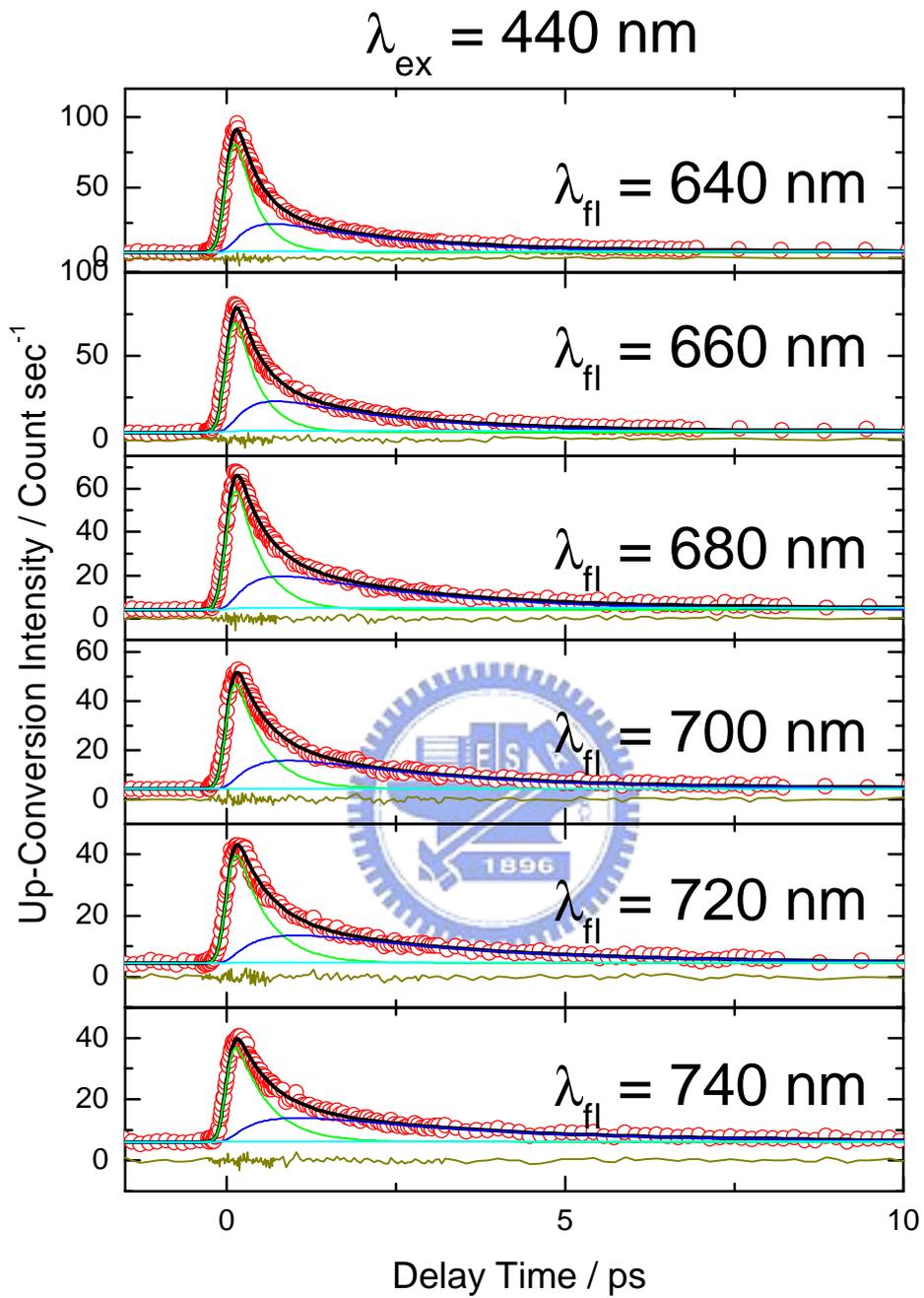


圖 B - 3 反式偶氮苯在 DMSO 中的時間解析螢光光譜



續圖 B-3

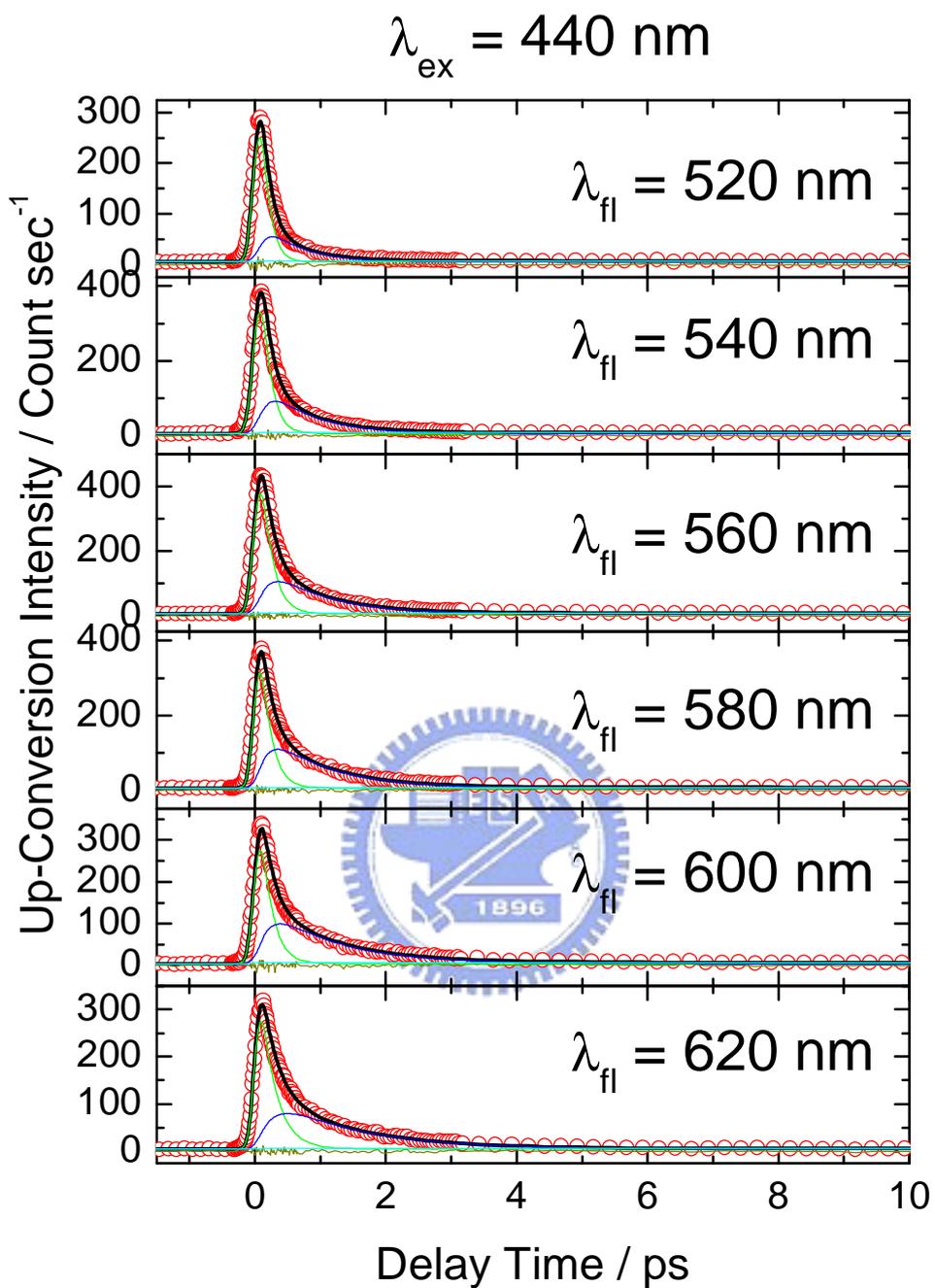
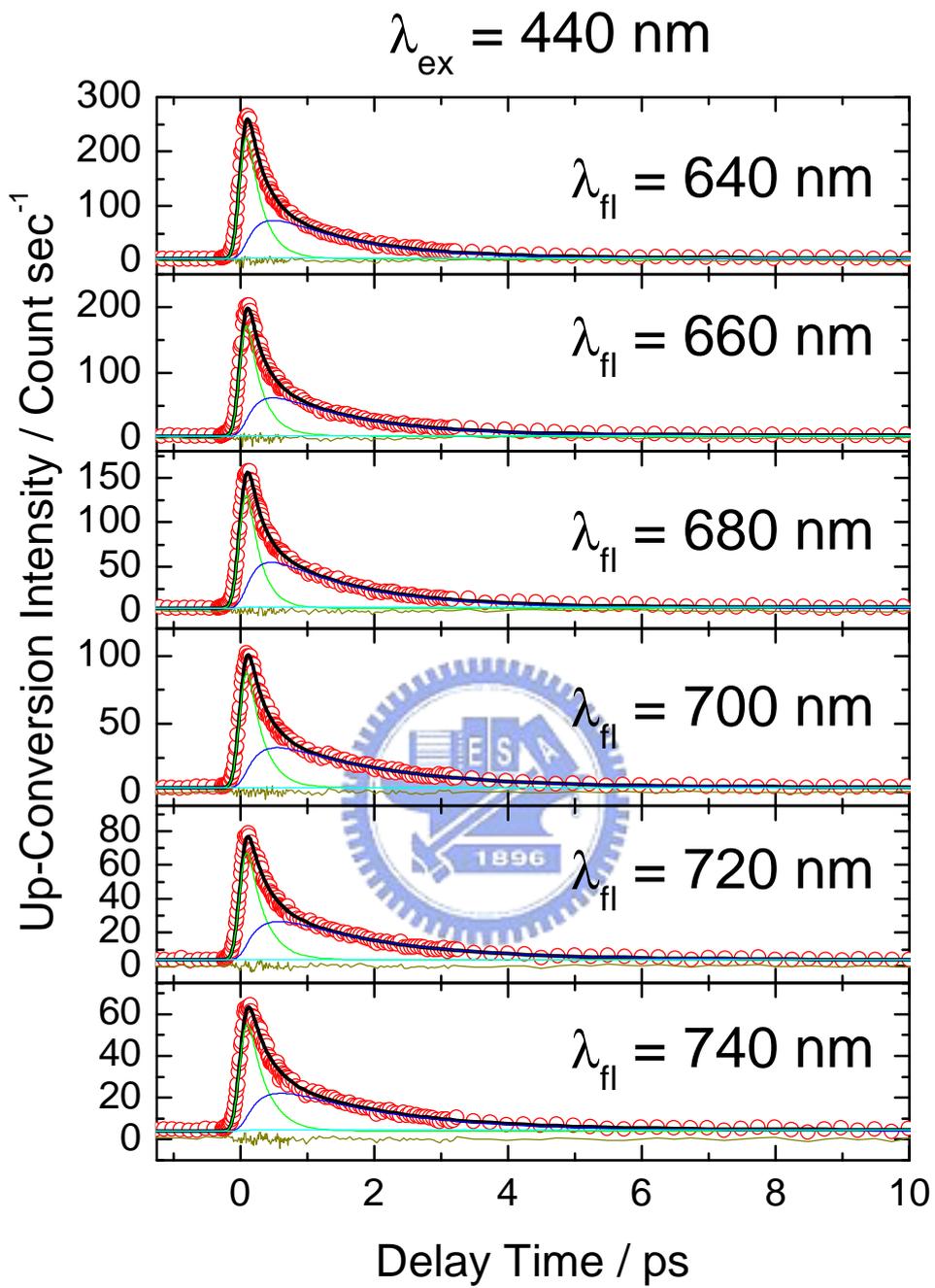


圖 B - 4 反式偶氮苯在甲醇中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 4

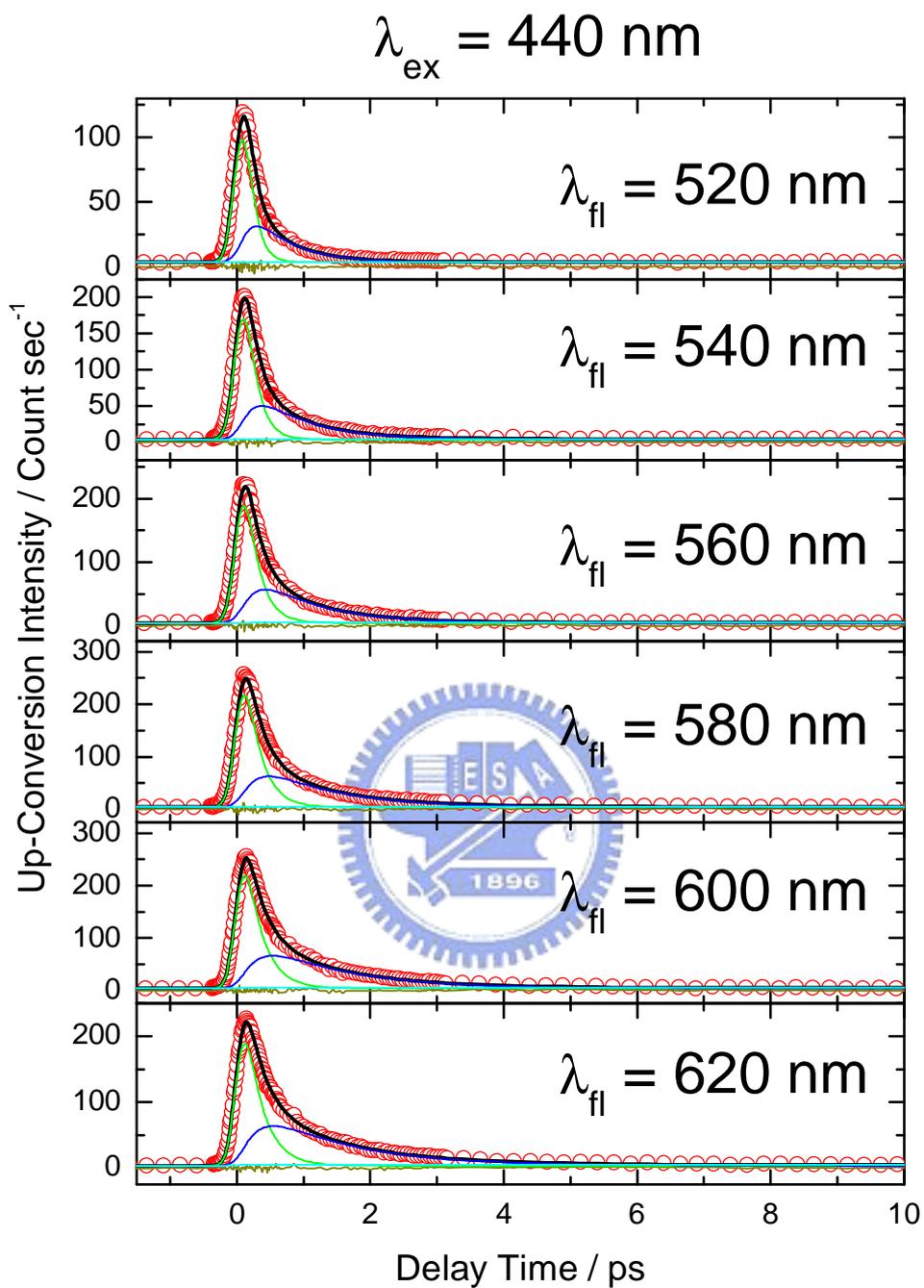
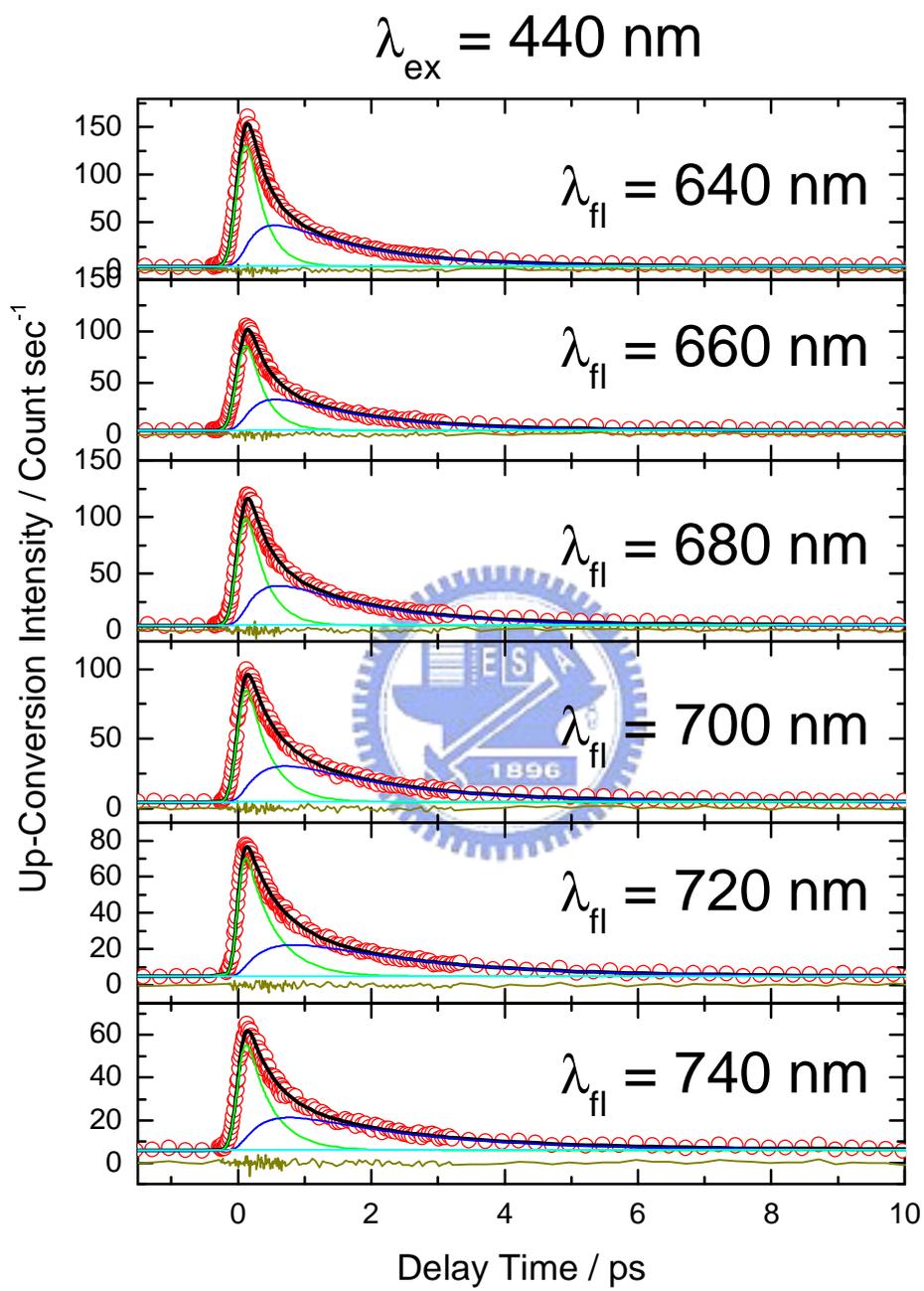


圖 B - 5 反式偶氮苯在乙醇中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 5

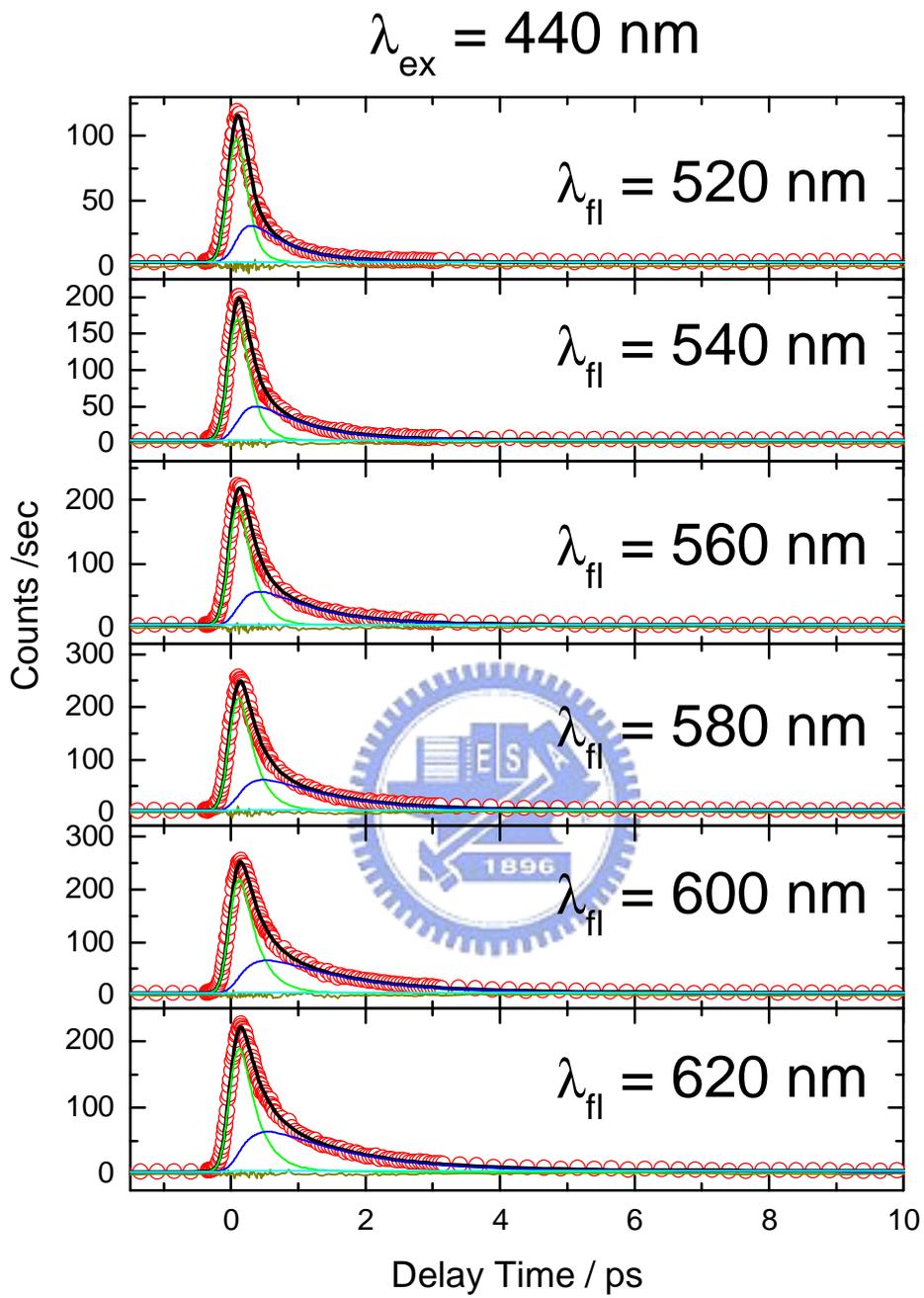
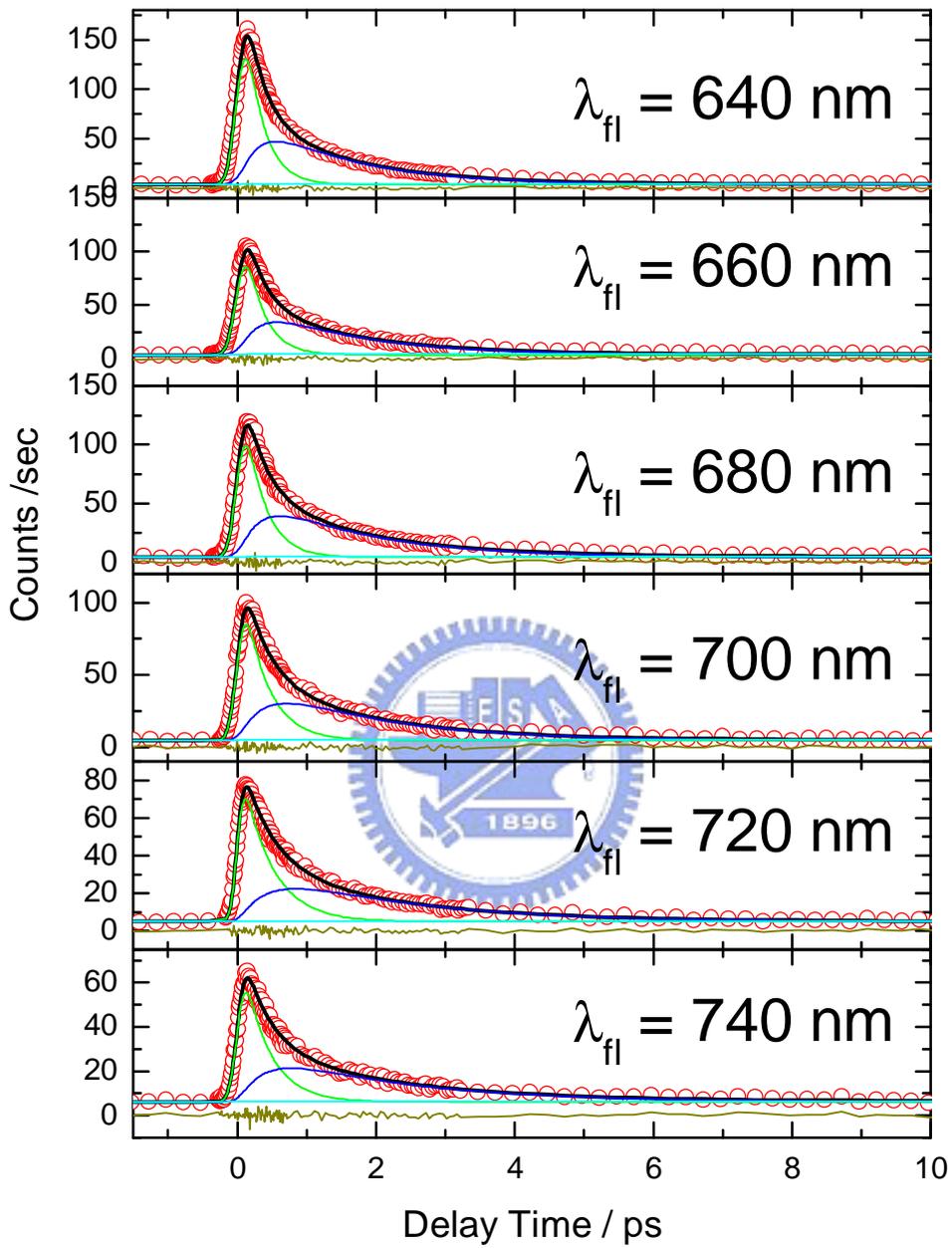


圖 B - 6 反式偶氮苯在第三新丁純中的時間解析螢光光譜

$\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$



續圖 B - 4 圖 B - 6

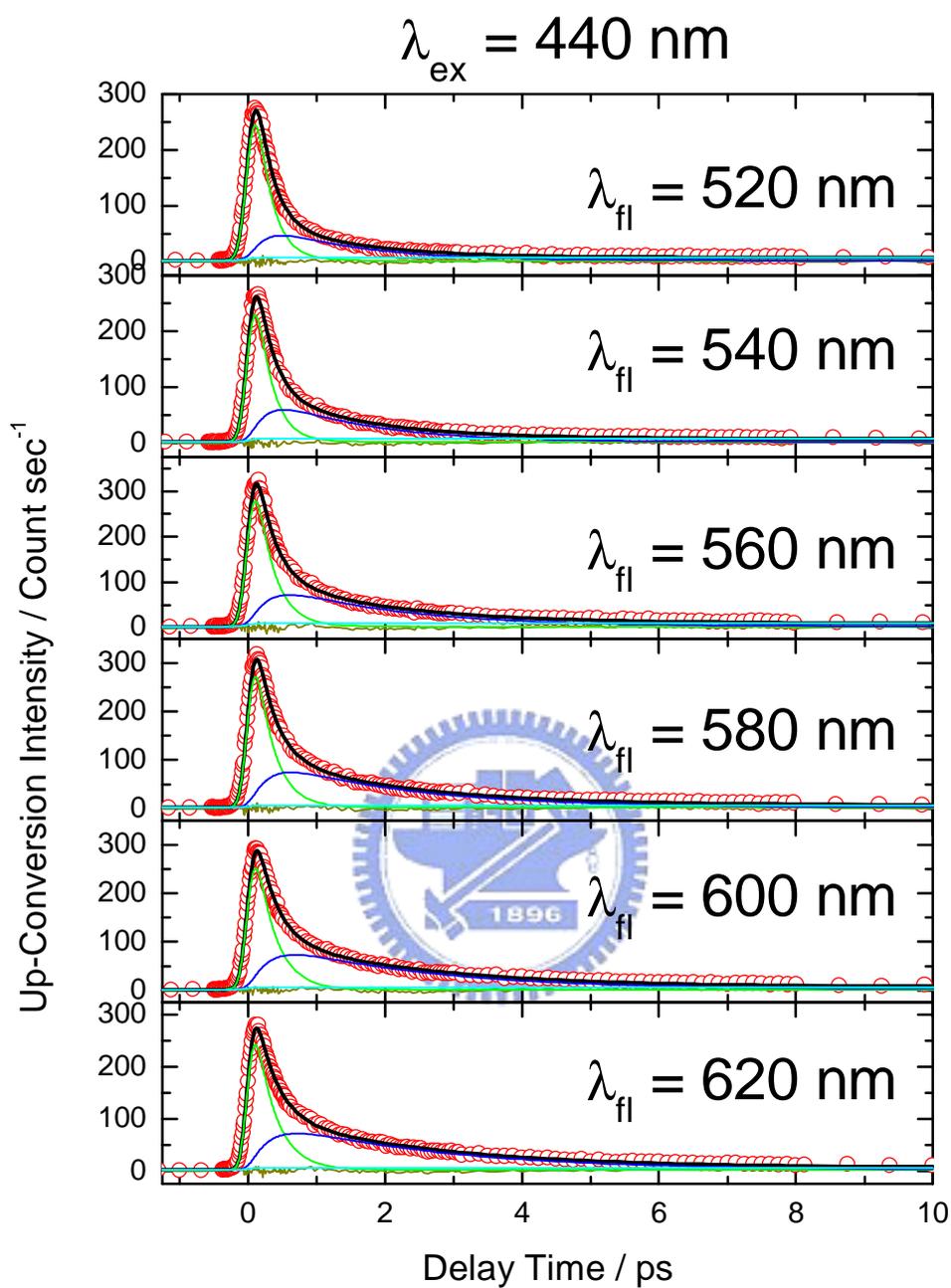
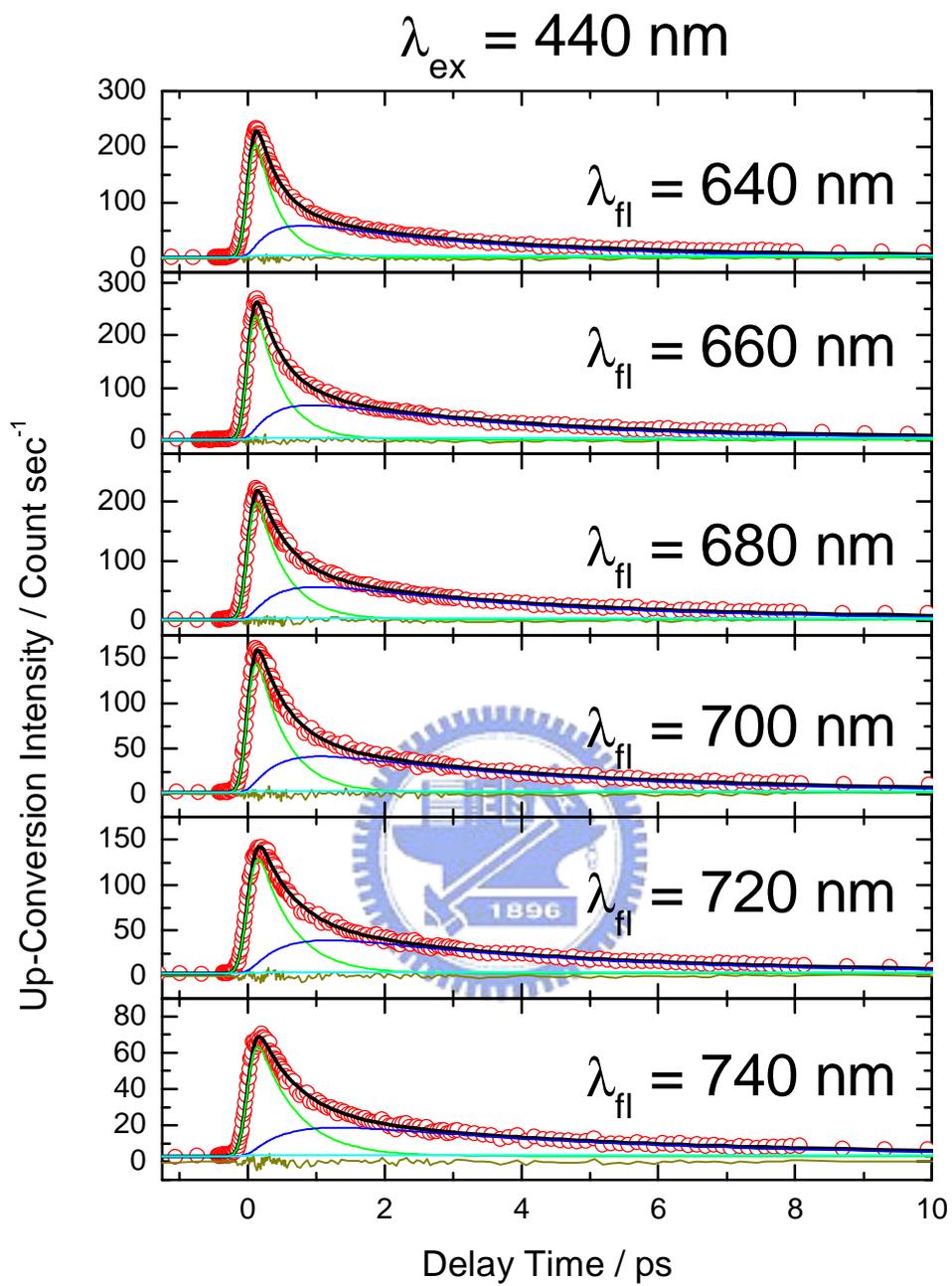


圖 B - 7 反式偶氮苯在乙二醇中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 7

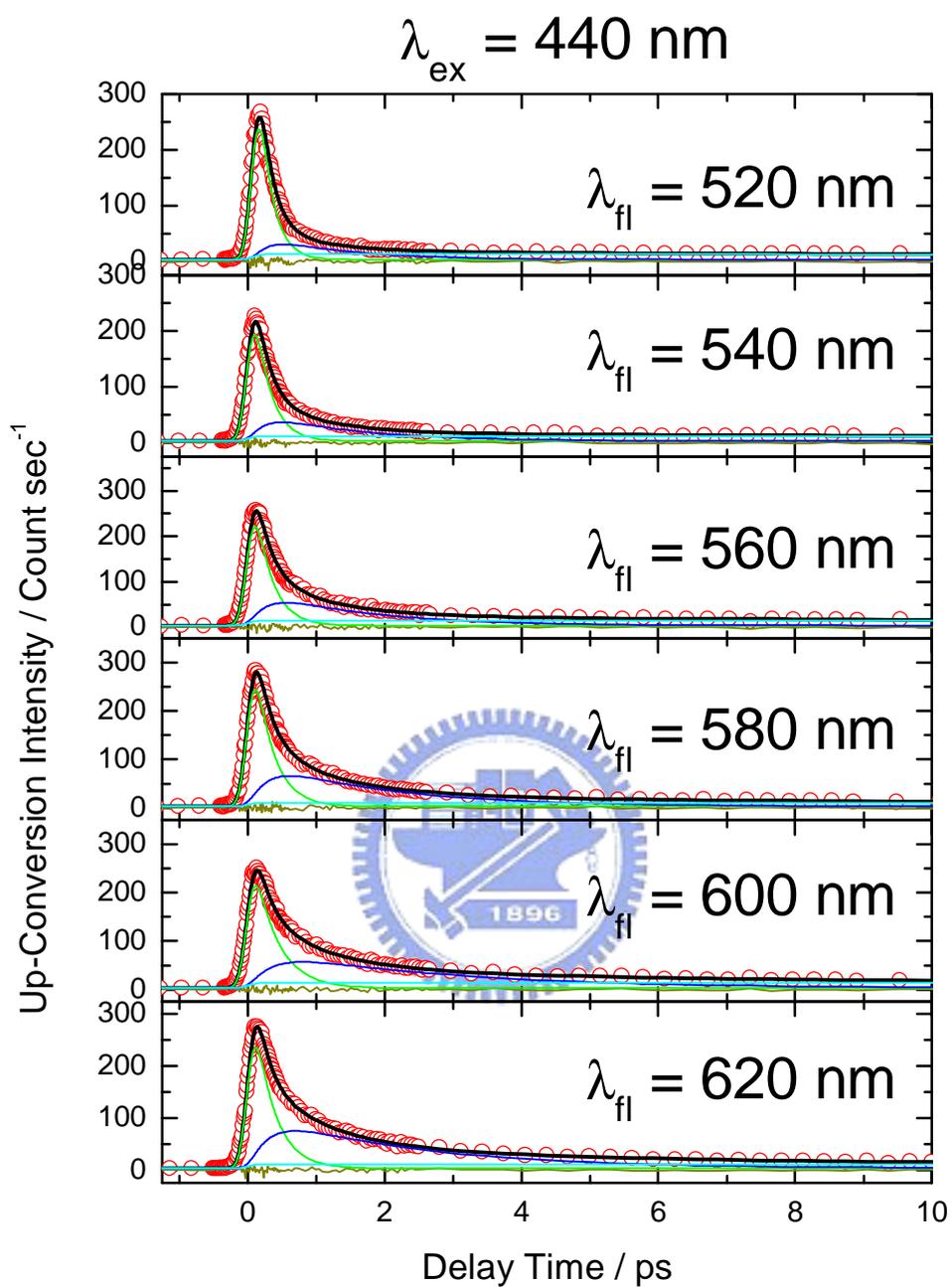
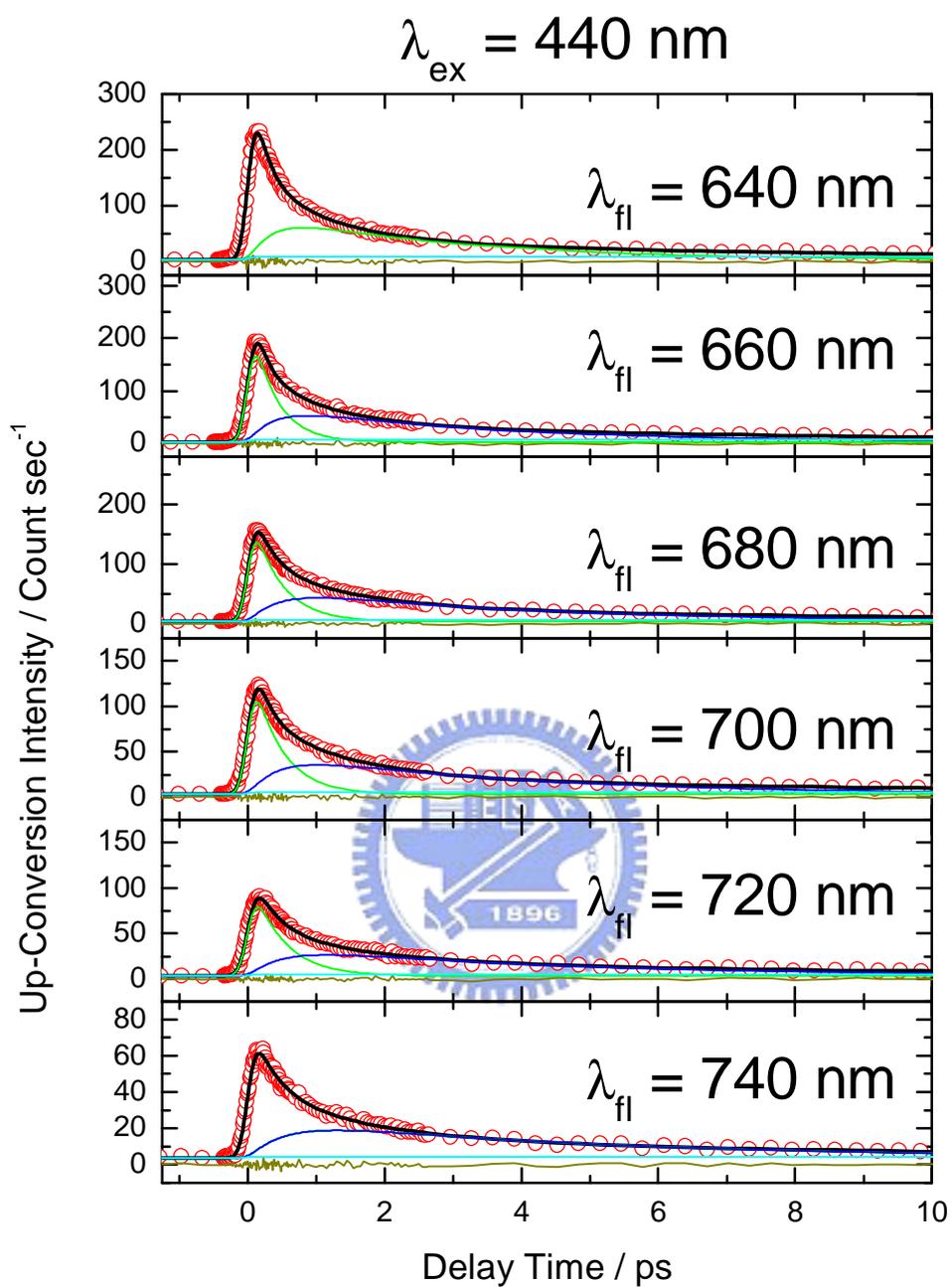


圖 B - 8 反式偶氮苯在 1,3-丙二醇中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 8

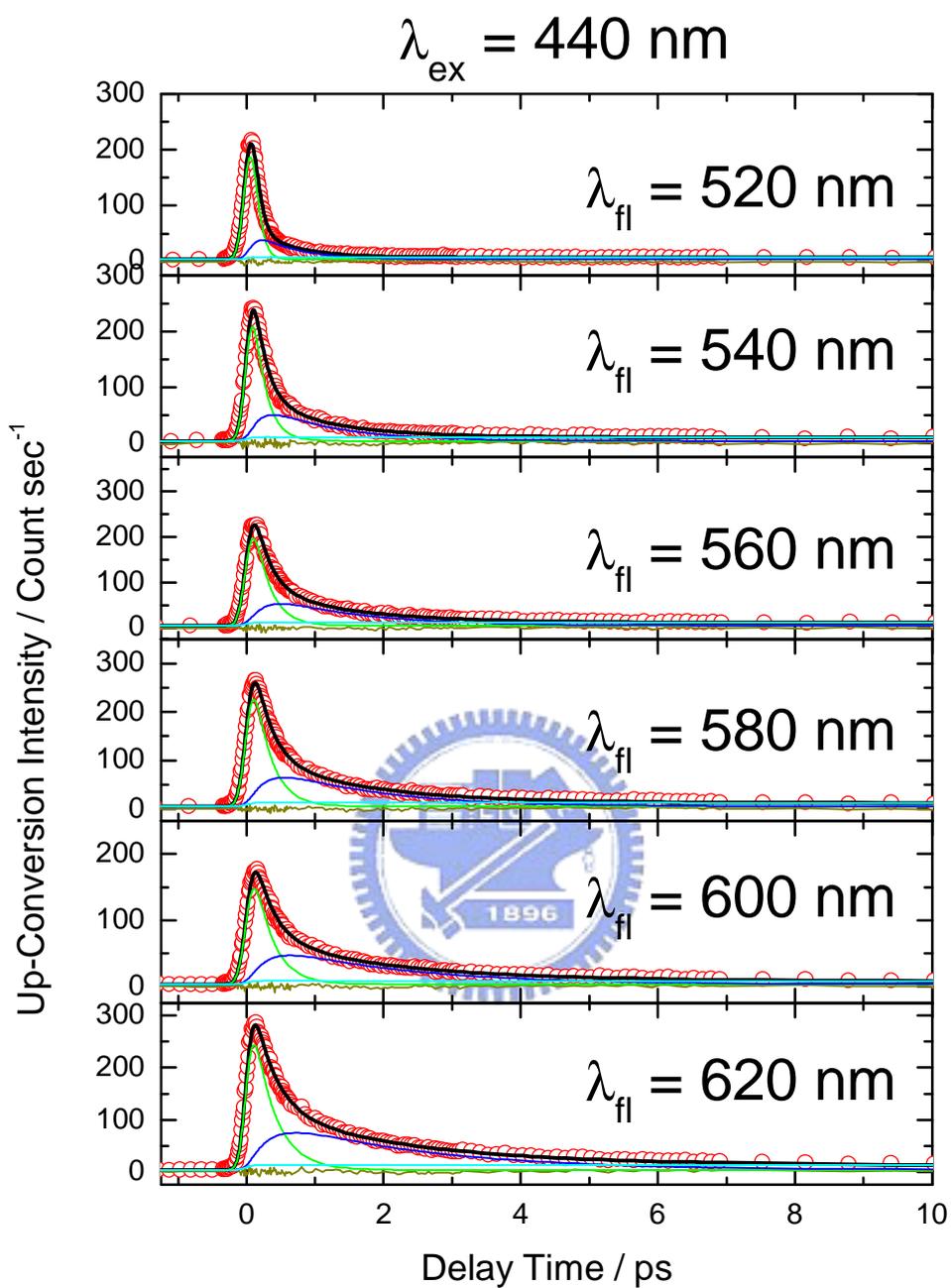
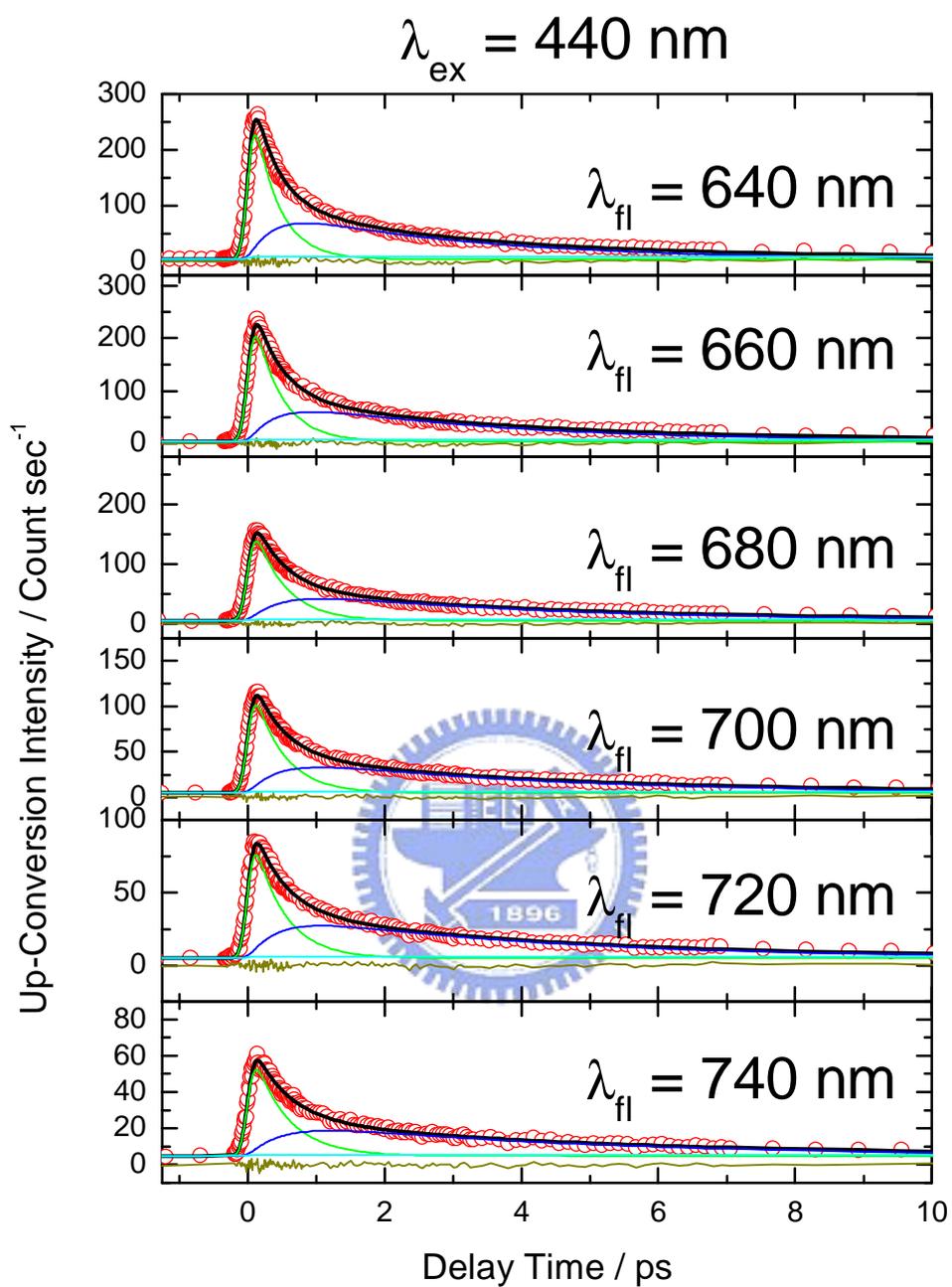


圖 B - 9 反式偶氮苯在 1,5 戊二醇中的時間解析螢光光譜



續圖 B - 9

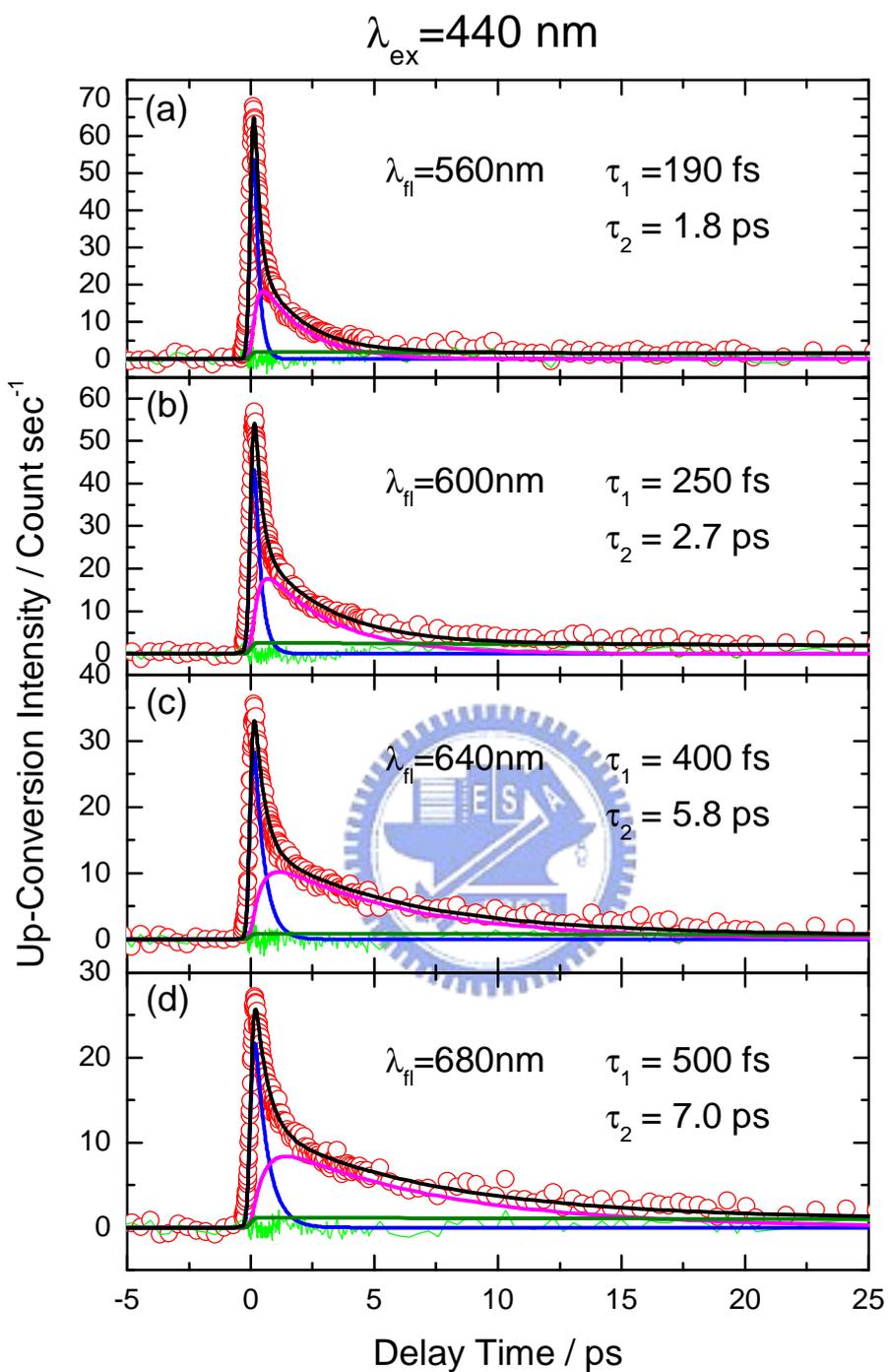


圖 B - 10 反式偶氮苯在甘油中的時間解析螢光光譜

附錄 C 以 UV-Vis 吸收光譜測量偶氮

苯光致順反異構化量子產率

光致順反異構化量子產率 ϕ 的定義：

$$\phi = \frac{\text{產生異構化的分子數}}{\text{吸收的光子數}} \quad [\text{C-1}]$$

這一個附錄說明以偶氮苯為例子，偶氮苯會產生光致順反異構化，在測量量子產率之前，必須先得到順式及反式結構的吸收光譜，以及順式→反式量子產率與反式→順式量子產率的比例($\phi_{c \rightarrow t} / \phi_{t \rightarrow c}$)。我們參考 E. Fischer 在 1967 年時，發表在 J. Phys. Chem. 上的文章。直接測量並算出以上所提到的值。

在這裡，以 E 和 Z 分別代表反式和順式結構的濃度。當溶液持續照射單色光 λ_1 ，最終達到平衡(Photostationary state)，可以以下面的方程式表示之：

$$\left(\frac{\text{E}}{\text{Z}} \right)_{\lambda_1} = \left(\frac{\phi_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}}{\phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}} \right)_{\lambda_1} \left(\frac{\epsilon_{\text{Z}}}{\epsilon_{\text{E}}} \right)_{\lambda_1} = \left(\frac{\phi_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}}{\phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}} \right)_{\lambda_1} \left(\frac{\mathbf{A}_{\text{Z}}}{\mathbf{A}_{\text{E}}} \right)_{\lambda_1} \quad [\text{C-2}]$$

另一個單色光 λ_2 達到平衡(Photostationary state)時則表示為：

$$\left(\frac{\text{E}}{\text{Z}} \right)_{\lambda_2} = \left(\frac{\phi_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}}{\phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}} \right)_{\lambda_2} \left(\frac{\epsilon_{\text{Z}}}{\epsilon_{\text{E}}} \right)_{\lambda_2} = \left(\frac{\phi_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}}{\phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}} \right)_{\lambda_2} \left(\frac{\mathbf{A}_{\text{Z}}}{\mathbf{A}_{\text{E}}} \right)_{\lambda_2} \quad [\text{C-3}]$$

根據 Kasha's rule，量子產率不會因照射光的波長改變而改變，所以可以取

方程式[C-2]跟[C-3]的比值，將 $\left(\frac{\phi_{\text{Z} \rightarrow \text{E}}}{\phi_{\text{E} \rightarrow \text{Z}}} \right)$ 消掉。

$$\frac{\left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{Z}}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{Z}}\right)_{\lambda 2}} = \frac{\left(\frac{\mathbf{A}_Z}{\mathbf{A}_E}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{\mathbf{A}_Z}{\mathbf{A}_E}\right)_{\lambda 2}} \quad [\text{C-4}]$$

以 α 表示在某一波長照射下由 E→Z 的轉化率。可以以下式表示之：

$$\left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{Z}}\right)_{\lambda} = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)_{\lambda} \quad [\text{C-5}]$$

因此方程式[C-4]可改寫為：

$$\frac{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)_{\lambda 2}} = \frac{\left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{Z}}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{Z}}\right)_{\lambda 2}} \quad [\text{C-6}]$$

而溶液吸收度為反式與訓示吸收度的的總和 A，

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_E(1-\alpha) + \mathbf{A}_Z\alpha \quad [\text{C-7}]$$

在這裡，我們引進一個新的參數 Δ ，它表示由純反式偶氮苯開始照光，直到 Photostationary state 後，吸收度的變化量。

$$\Delta = \mathbf{A}_{\text{PSS}} - \mathbf{A}_E \quad [\text{C-8}]$$

重新整理[C-7]與[C-8]，可得

$$\mathbf{A}_Z = \mathbf{A}_E + \frac{\Delta}{\alpha} \quad [\text{C-9}]$$

將方程式[C-9]代入方程式[C-6]，可得到

$$\frac{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)_{\lambda 2}} = \frac{\left(\frac{\mathbf{A}_Z}{\mathbf{A}_E}\right)_{\lambda 1}}{\left(\frac{\mathbf{A}_Z}{\mathbf{A}_E}\right)_{\lambda 2}} = \frac{\left(\frac{\mathbf{A}_{E,\lambda 1} + \Delta_{\lambda 1}/\alpha_{\lambda 1}}{\mathbf{A}_{E,\lambda 1}}\right)}{\left(\frac{\mathbf{A}_{E,\lambda 2} + \Delta_{\lambda 2}/\alpha_{\lambda 2}}{\mathbf{A}_{E,\lambda 2}}\right)} = \frac{\left(1 + \frac{\Delta_{\lambda 1}/\alpha_{\lambda 1}}{\mathbf{A}_{\lambda 1}}\right)}{\left(1 + \frac{\Delta_{\lambda 2}/\alpha_{\lambda 2}}{\mathbf{A}_{\lambda 2}}\right)} \quad [\text{C-10}]$$

為了簡化計算，方程式中的 A_{E,λ_1} ，最後以取代 A_{λ_1} 。在這裡， Δ/A 表示以波長照射達到 Photostationary state 後，觀測在 λ 波長的吸收度的相對變化值。

將方程式[C-10]中的兩個轉化率 α 值相比可得到一個 n 值 ($n = \alpha_{\lambda_1}/\alpha_{\lambda_2}$)，由方程式[C-9]可知， Δ 正比於 α ，所以 n 值可以很容易的由測量到的光譜轉換後得到。因此，方程式[C-10]可改寫成

$$\frac{1 - n\alpha_{\lambda_2}}{n(1 - \alpha_{\lambda_2})} = \frac{\left(1 + \frac{\Delta_{\lambda_1}/A_{\lambda_1}}{n\alpha_{\lambda_2}}\right)}{\left(1 + \frac{\Delta_{\lambda_2}/A_{\lambda_2}}{\alpha_{\lambda_2}}\right)} \quad [\text{C-11}]$$

顯而易見的，方程式[C-11]中 α_{λ_1} 已經被 $n\alpha_{\lambda_2}$ 取代了。在方程式[C-11]的右邊，分子分母同乘上 α_{λ_2} 。



$$\frac{1 - n\alpha_{\lambda_2}}{n(1 - \alpha_{\lambda_2})} = \frac{\left(\alpha_{\lambda_2} + \frac{\Delta_{\lambda_1}/A_{\lambda_1}}{n\alpha_{\lambda_2}}\right)}{\left(\alpha_{\lambda_2} + \frac{\Delta_{\lambda_2}/A_{\lambda_2}}{\alpha_{\lambda_2}}\right)} \quad [\text{C-12}]$$

最後，重新整理方程式[C-12]，可得：

$$a_{I_2} = \frac{\left(\frac{\Delta_{I_1}}{A_{I_1}} - \frac{\Delta_{I_2}}{A_{I_2}}\right)}{1 + \frac{\Delta_{I_1}}{A_{I_1}} - n\left(1 + \frac{\Delta_{I_2}}{A_{I_2}}\right)} \quad [\text{C-13}]$$

只要有了轉化率 α_{λ_2} ，順式的吸收光譜，以及量子產率的比值都可以算出。下面簡單的使用偶氮苯溶於正己烷中做一範例。

首先，測量反式偶氮苯的 UV-Vis 吸收光譜，然後照射不同單色光，直到達成平衡後(亦即吸收光譜不再有變化，稱為 Photostationary state，簡稱 PSS)，測量 UV-Vis 吸收光譜，在本實驗室中以 420、350 和 307nm 波長的光照射，可以得到下圖。

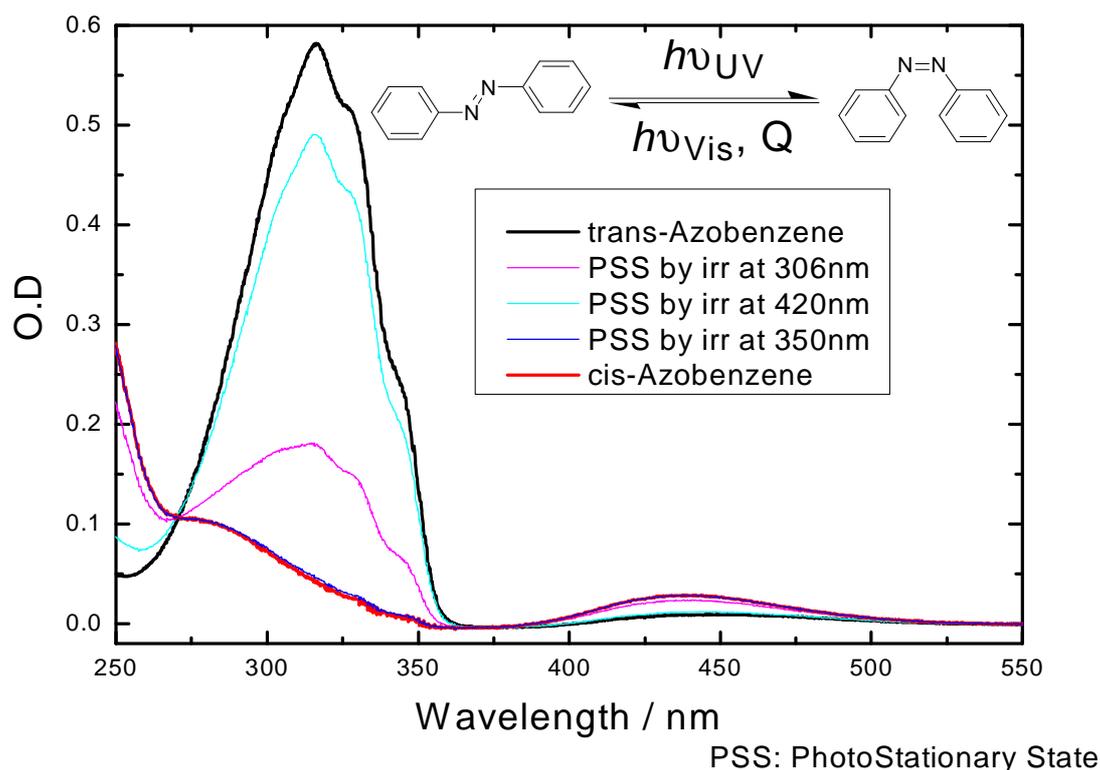


圖 C-1 反式偶氮苯溶於正己烷，以及在 306、420、350nm 波長光照射下，達到平衡時的吸收光譜。其中的順式偶氮苯光譜是由反式偶氮苯與 306、350nm 等光譜推導得到。

我們取其中 PSS 在 350nm 和 307nm 的數據來計算。由方程式[C-13]可知，必須還要有 Δ 值與 n 值才能算出轉化率。

在這一個範例中，要特別注意，因為 420nm 屬於 S_1 激發，量子產率跟 S_2 激發不同，所以不能以 420nm 搭配其他波長的數據來計算。下圖是根據方程式[C-8]所計算出來的 Δ 值。

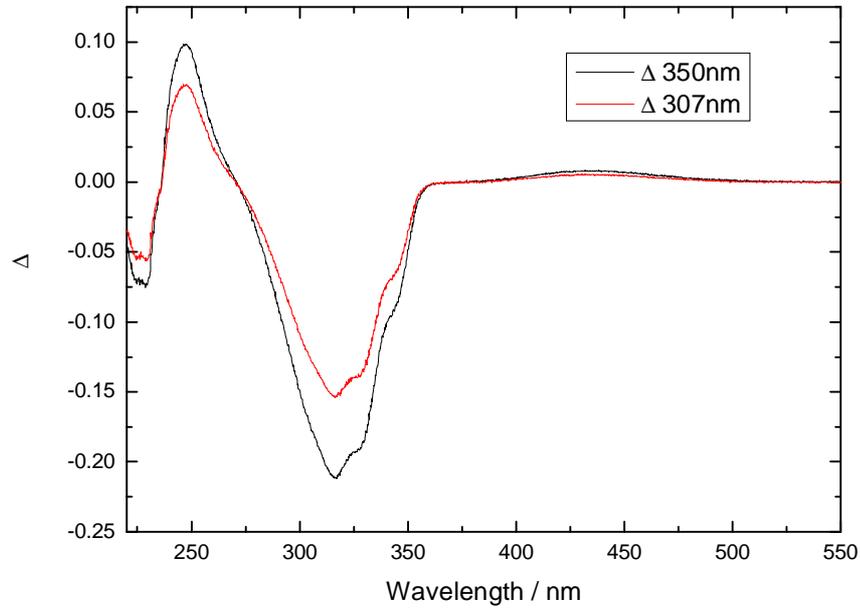


圖 C-2 由方程式[C-8]所求得在不同波長的 305nm 和 307nm。

而 n 值如前面所提到的，是轉化率 α 的比值，也是 Δ 值的比值，因此可由上圖中的兩條現相除而得到下圖， n 值應該是 0.752。

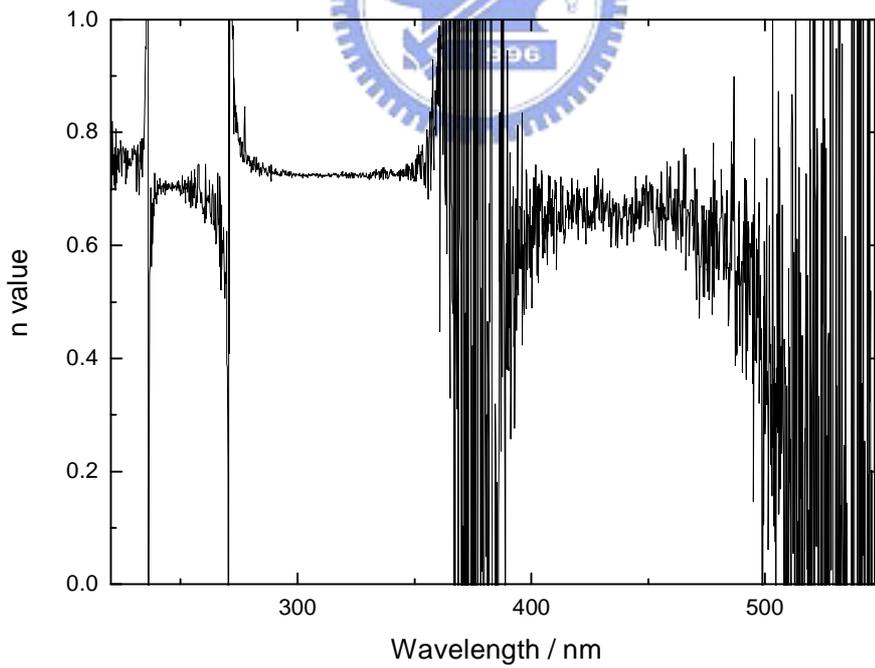


圖 C-3 由圖-2 所求得的 n 值。

如此一來，方程式[C-13]右邊的所有數據都齊全了，即可代入，得到照射 350nm 的單色光轉化率 α_{350} 為 0.93，另一個照射 307nm 的單色光轉化率 α_{307} 為 0.67。在經由式子[C-9]可得到純順式結構的偶氮苯 UV-Vis 吸收光譜，下圖是計算所得的純順式結構偶氮苯 UV-Vis 吸收光譜，兩條光譜分別由兩個 PSS 光譜所推導得到，其結果相當一致，與文獻對照，相當一致，並沒有太大的差別。

量子產率比例($\phi_{c \rightarrow t} / \phi_{t \rightarrow c}$)可由方程式[C-2]得到，經計算約為 4.77 和 3.16，與以往的文獻值比較，相差不遠。

有了順式跟反式的吸收光譜，便可以由照光在 420nm 的 PSS 光譜，得到其轉化率 α_{420} 為 0.128，S1 的量子產率比例($\phi_{c \rightarrow t} / \phi_{t \rightarrow c}$)為 2.365。

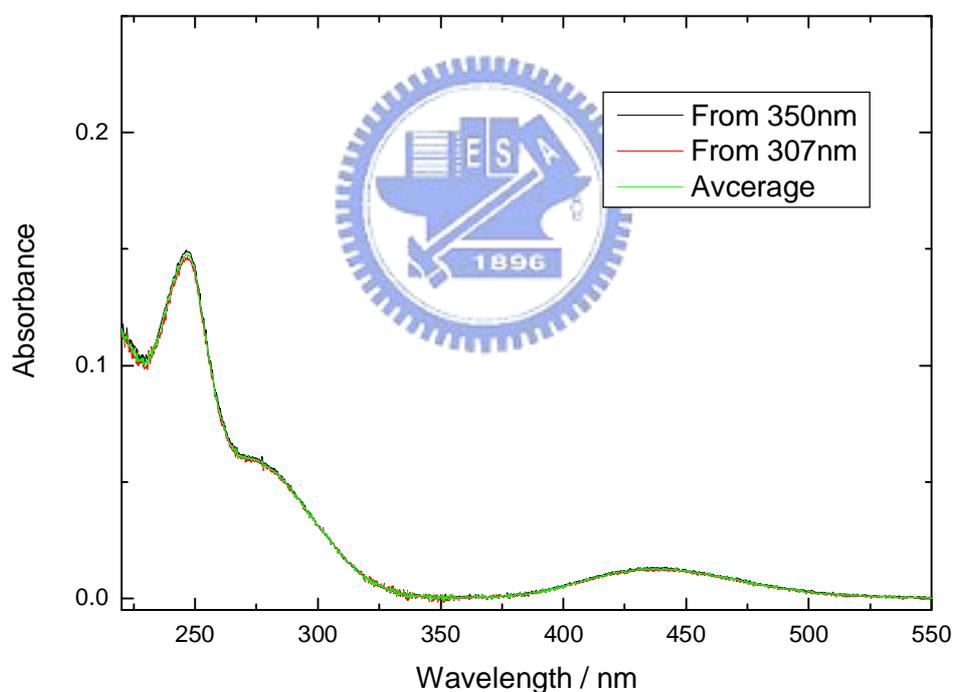


圖 C-4 理論推導得到的順式偶氮苯的吸收光譜。

由以上的方式，我們只能得到量子產率的比值，但是無法得到正確的量子產率，由量子產率的定義[C-1]，我們必須要知道有多少光子被整個系統所吸收。而且整個 UV-Vis 光譜會隨著照光持續的改變。因此我們必須尋求以動力學的方法得到量子產率的正確值。

首先，我們考慮較為簡單的一不可逆系統，即照光後，反應物 R 變成產物 P，產物 P 照光後，不會發生光化學變化。



在這個系統，反應物 R 照光變成激發態的 R*，R* 可能產生光化學變化變成產物 P，或者不發生任何變化回到基態。考慮這些物種的數量變化可表示成下面的式子。



其中方程式[C-15]的 I_R^λ 表示反應物 R 吸收波長為 λ 的光子強度(或數量)，其單位為 $\text{mole/l} \cdot \text{s}$ ，當整體吸收度很小時，這個值可以假設正比於整個系統的吸收度， A_{R+P}^λ 。

$$I_R^\lambda = \left(\frac{A_R^\lambda}{A_{R+P}^\lambda} \right) I_{R+P}^\lambda = \left(\frac{A_R^\lambda}{A_{R+P}^\lambda} \right) I_0^\lambda (1 - 10^{-Abs_{R+P}^\lambda}) \quad [\text{C-18}]$$

由於 R* 處於激發態，一般而言，生命期相對於由起始濃度到達平衡態的時間是非常的短(激發態的生命期通常是 $10^{-10} \sim 10^{-8}$ 秒，很少超過 10^{-6} 秒)。因此 R* 的濃度非常的低，可以假設為 0 (quasi-stationary state)。

$$\frac{d[\mathbf{R}^*]}{dt} = I_R^\lambda - (k_d + k_r)[\mathbf{R}^*] \approx 0 \quad [\text{C-19}]$$

由質量守恆關係，可知

$$\frac{d[\mathbf{R}]}{dt} + \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} + \frac{d[\mathbf{R}^*]}{dt} = 0 \text{ (conservation of matter)} \quad [\text{C-20}]$$

結合以上兩個方程式，可得

$$-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_r [R^*] = I_R^\lambda \left(\frac{k_r}{k_d + k_r} \right) = I_R^\lambda \phi_{R \rightarrow P} \quad [C-21]$$

其中 $k_r / (k_d + k_r) = \phi_{R \rightarrow P}$

將方程式[C-18]代入方程式[C-21]，可得到速率方程式為

$$\begin{aligned} -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} &= \phi_{R \rightarrow P} \left(\frac{A_R^\lambda}{A_{R+P}^\lambda} \right) I_R^\lambda (1 - 10^{-A_{R+P}^\lambda}) \\ &= \phi_{R \rightarrow P} I_0^\lambda \epsilon_R^\lambda I [R] \frac{(1 - 10^{-A_{R+P}^\lambda})}{A_{R+P}^\lambda} \\ &= \phi_{R \rightarrow P} I_0^\lambda \epsilon_R^\lambda I [R] F^\lambda \end{aligned} \quad [C-22]$$

方程式[C-22]可分成三部分，(i) $\phi_{R \rightarrow P} I_0^\lambda \epsilon_R^\lambda I$ 為常數，(ii) $[R]$ 為變數，反應物的濃度，(iii) F^λ 是 Photokinetic factor，定義為：

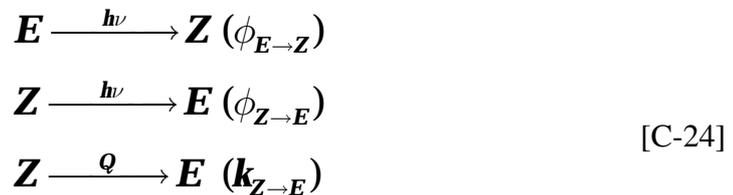
$$F^\lambda = \frac{(1 - 10^{-A_{R+P}^\lambda})}{A_{R+P}^\lambda} \quad [C-23]$$

由於 Photokinetic factor 的關係(這個因子跟 R 和 P 的濃度有關)，該微分式不能得到一個正確的積分解，若需要非常正確的值，必須以數值分析的方法得到。

在短時間內，吸收度變化不大時， F^λ 可代入一個平均的數值，當作是常數來積分。

上面的推導，適用於不可逆的光化學反應，由於偶氮苯屬於光致變色體系，具有可逆性，因此必須將另一個方向的量子產率也考慮進去。

偶氮苯的光學異構化速率必須考慮下面三個化學方程式：



第一跟第二項是由照光所引起的，第三項是由熱引起的，因為順式比反式不穩定，會經由加熱(即使在室溫下)變回反式的結構。

由質量守恆，可知道

$$[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + [\mathbf{Z}] \quad [\text{C-25}]$$

由方程式[C-24]可知，反式濃度變化的速率方程式可寫成

$$-\frac{d[\mathbf{E}]}{dt} = \phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{Z}} \mathbf{I}_{\mathbf{E}} - \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \mathbf{I}_{\mathbf{Z}} - \mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} [\mathbf{Z}] \quad [\text{C-26}]$$

由前面不可逆反應的例子，我們可一相同方式推導得到

$$\begin{aligned} -\frac{d[\mathbf{E}]}{dt} &= \left\{ \mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} + (\phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{Z}} \varepsilon_{\mathbf{E}}^{\lambda} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda}) \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda} \right\} [\mathbf{E}] \\ &\quad - \left\{ \mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda} \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda} \right\} [\mathbf{E}]_0 \end{aligned} \quad [\text{C-27}]$$

為簡化方程式，可代入另一個邊界條件，當達到平衡後， $d[\mathbf{E}]/dt = 0$ ，可得到下面的方程式

$$[\mathbf{E}]_{\text{PSS}} = \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda} \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda}}{\mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} + (\phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{Z}} \varepsilon_{\mathbf{E}}^{\lambda} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda}) \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda}} [\mathbf{E}]_0 \quad [\text{C-28}]$$

將方程式[C-28]代入方程式[C-27]可得到

$$-\frac{d[\mathbf{E}]^{\lambda}}{dt} = \left\{ \mathbf{k}_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} + (\phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{Z}} \varepsilon_{\mathbf{E}}^{\lambda} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda}) \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda} \right\} ([\mathbf{E}] - [\mathbf{E}]_{\text{PSS}}) \quad [\text{C-29}]$$

將微分的變數由濃度轉換成吸收度，並積分後，可得到

$$\ln \frac{\mathbf{A}_{\text{PSS}} - \mathbf{A}}{\mathbf{A}_{\text{PSS}} - \mathbf{A}_0} = -(\phi_{\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{Z}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda} + \phi_{\mathbf{Z} \rightarrow \mathbf{E}} \varepsilon_{\mathbf{Z}}^{\lambda}) \mathbf{I}_0^{\lambda} \mathbf{F}^{\lambda} t \quad [\text{C-30}]$$

以偶氮苯溶於正己烷中，照射 307nm 的光為例，實驗的裝置如下圖

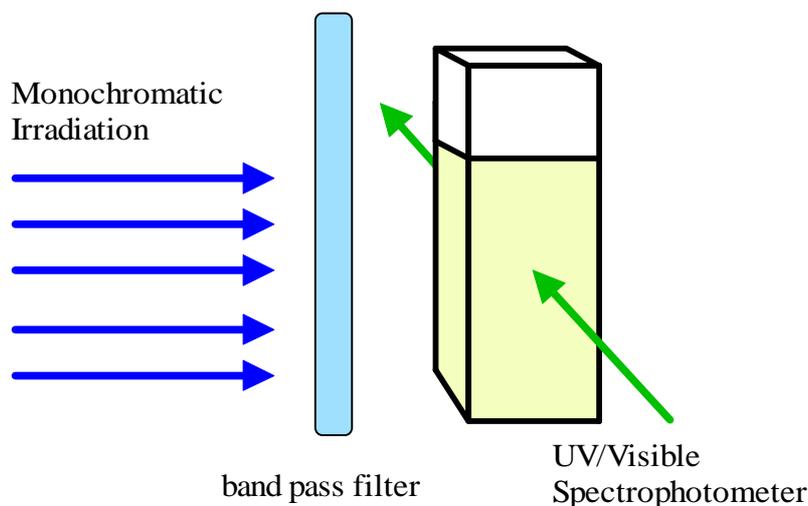


圖 C-5 藉由 UV-Vis 吸收光譜測量偶氮苯光致順反異構化量子產率裝置

將濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ 偶氮苯溶液，置於光學液槽中，最好能夠有攪拌裝置。將液槽直接置於 UV-Vis 吸收光譜儀(Cary 50)中，一邊照光，一邊做即時的吸收度測量。光源可選擇汞燈為線性光源，或者是市售波長範圍窄的螢光燈作為光源，搭配適當的 band pass 濾光片使照光波長的範圍更窄，並可有效降低照光的強度，避免太強的光導致樣品變質。光譜儀則選擇以 Scanning Kinetics 模式進行測量，本實驗的光譜範圍從 650nm 到 220nm。解析度為 0.5nm。每一次測量的間隔為 30 秒。照光一直持續到整個反應平衡為止。可以得到如下圖的實驗光譜圖。

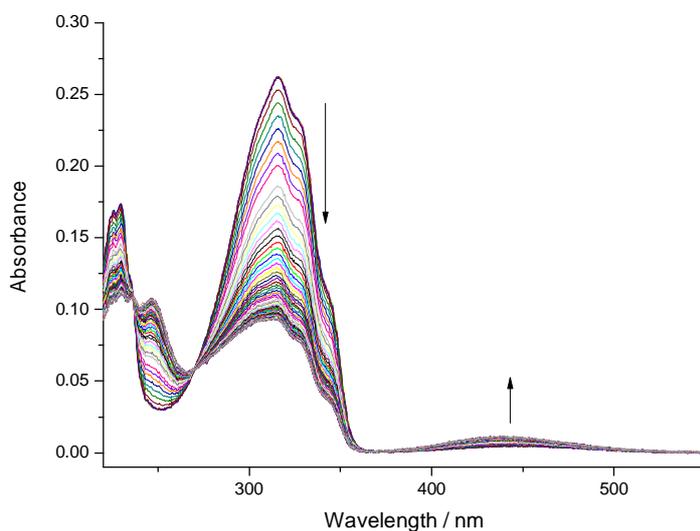


圖 C-6 使用 Scanning Kinetics 模式測量偶氮苯隨照光時間吸收度的變化

將數據以方程式[C-30]分析，選擇波峰附近的範圍分析，可以得到較好的結果，因此，選擇 310~330nm 之間的數據，總共可以做出 41 條曲線來加以分析，可以得到下面的圖，

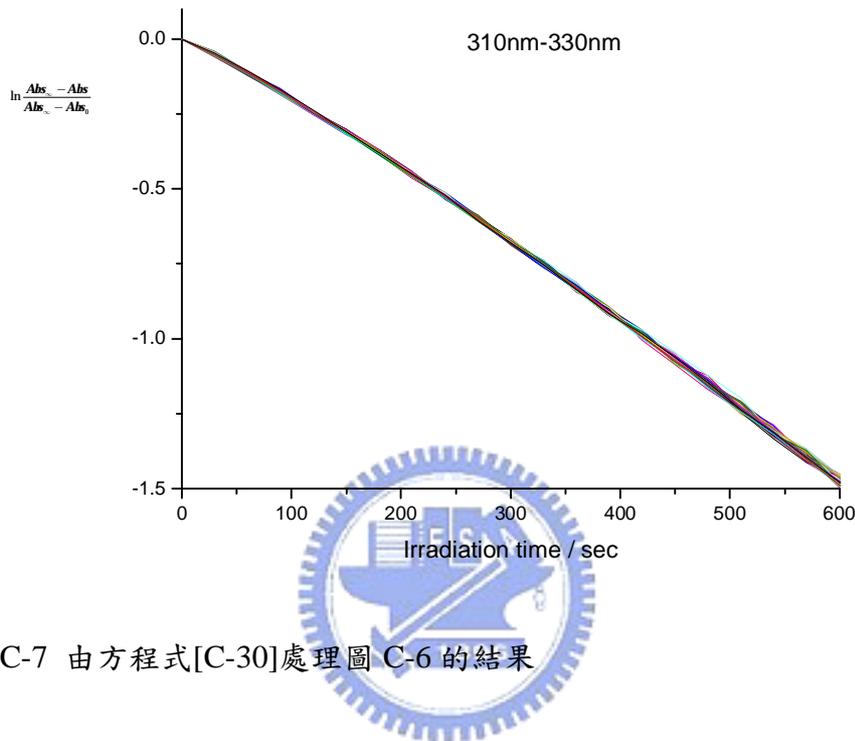


圖 C-7 由方程式[C-30]處理圖 C-6 的結果

由此圖可以看出，這些曲線都呈現線性的關係，並且都得到相當一致的結果。我們只擷取前面 600 秒(共 21 個點)來作分析就已經足夠，後面的點數震盪較大，亦即標準偏差大，因此可以不予考慮。另外，只取前 600 秒的點數，可以減少因照光太久引起其他光化學反應的干擾，以及避免 Photokinetics factor 因吸收範圍過大，不易決定的困擾。

附錄 D 偶氮苯與環糊精錯合物的時間解析螢光光譜

間解析螢光光譜

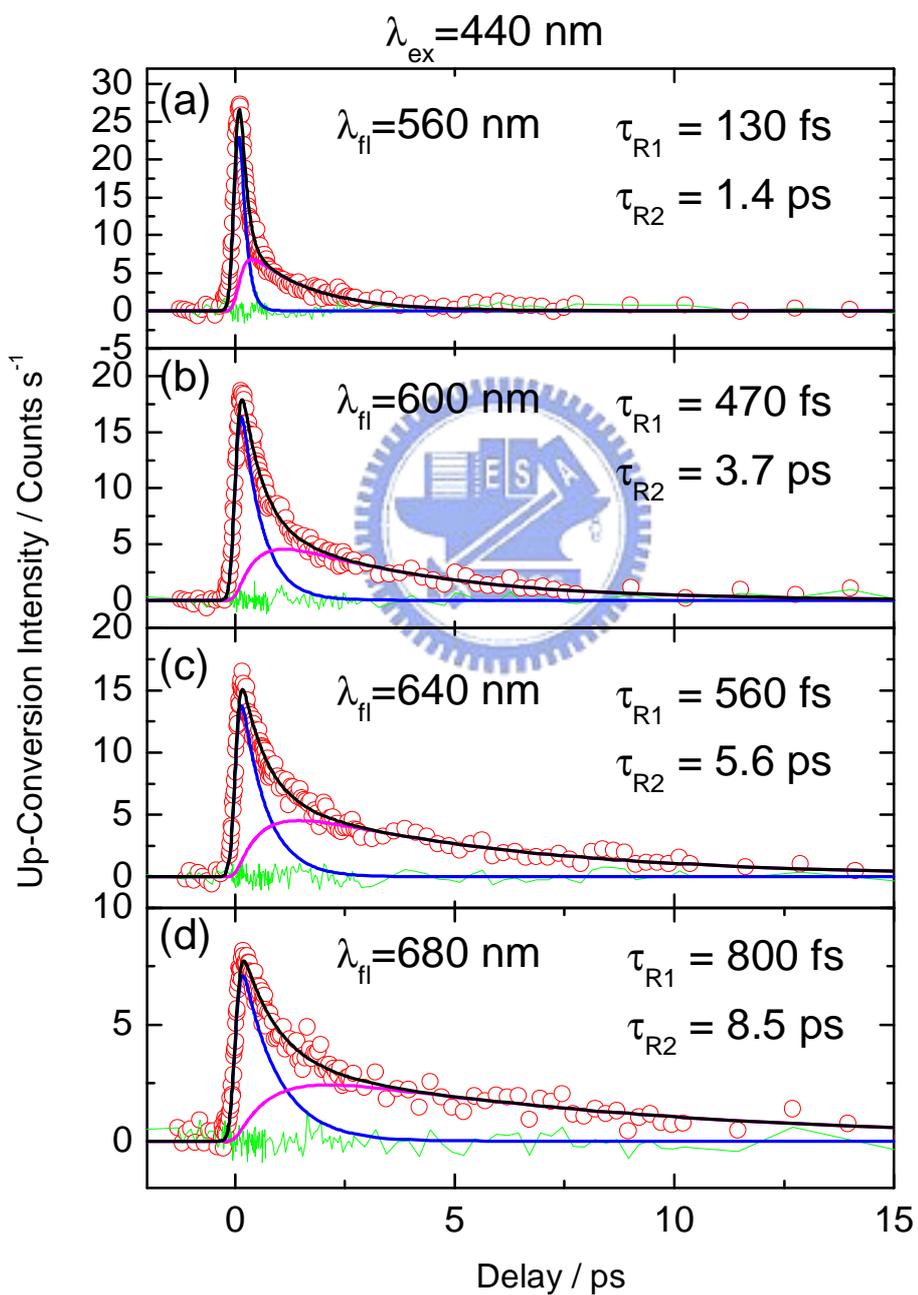


圖 D-1 *trans*-AB · α -CD 的時間解析螢光光譜

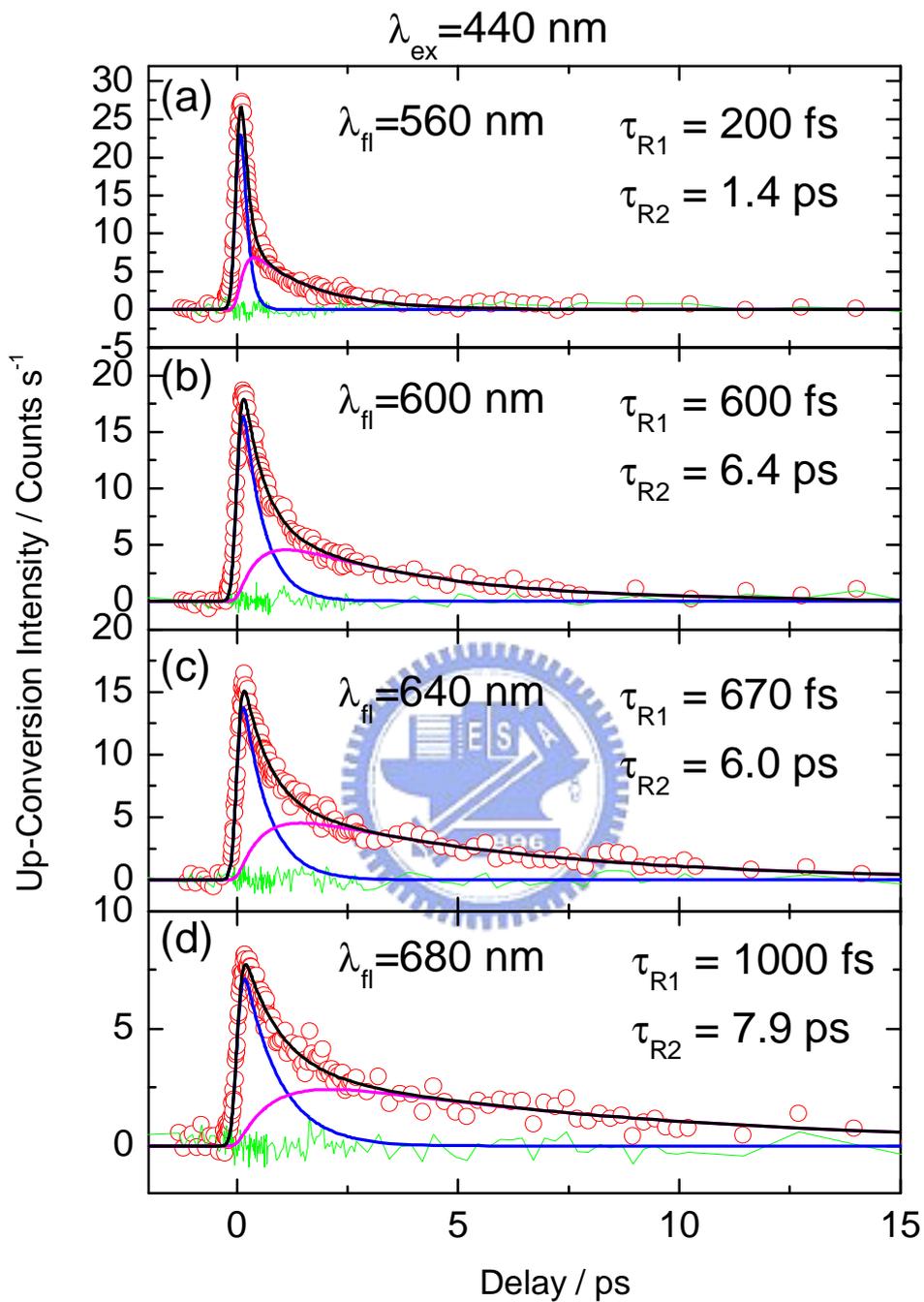


圖 D-2 *trans*-AB · α -CD (1:200)的時間解析螢光光譜

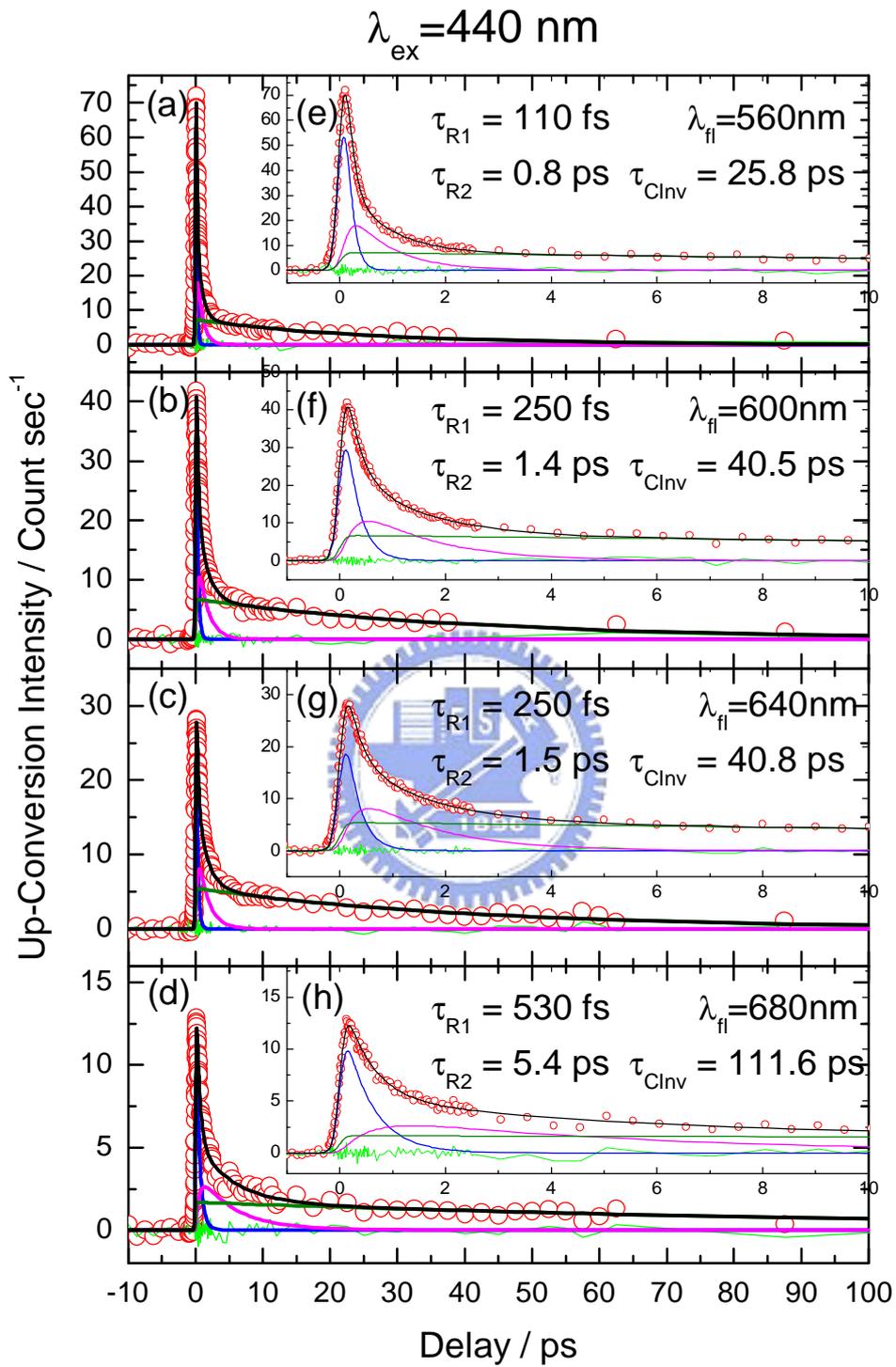


圖 D-3 *trans*-AB · β -CD 的時間解析螢光光譜

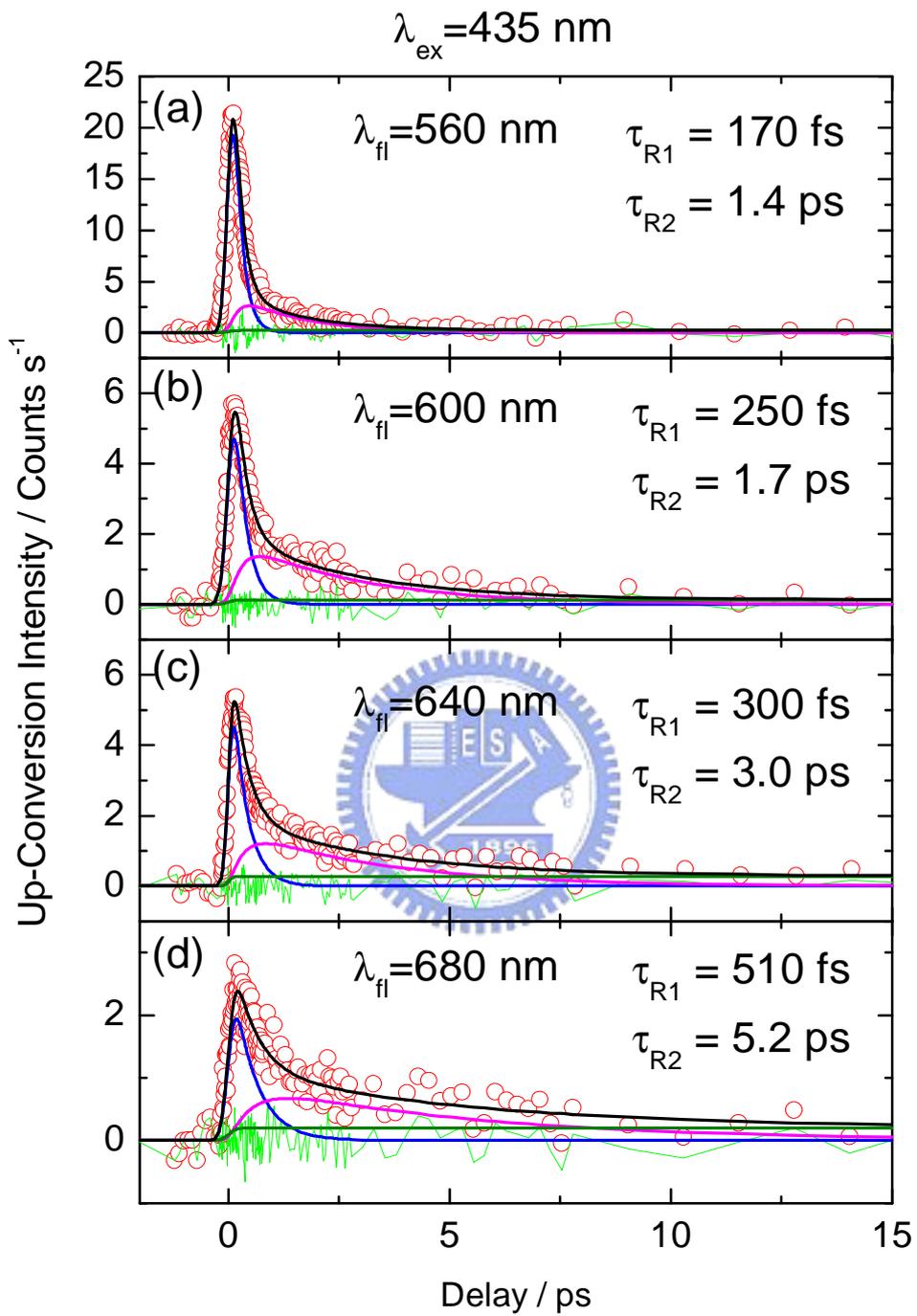


圖 D-4 *cis*-AB · α -CD 的時間解析螢光光譜

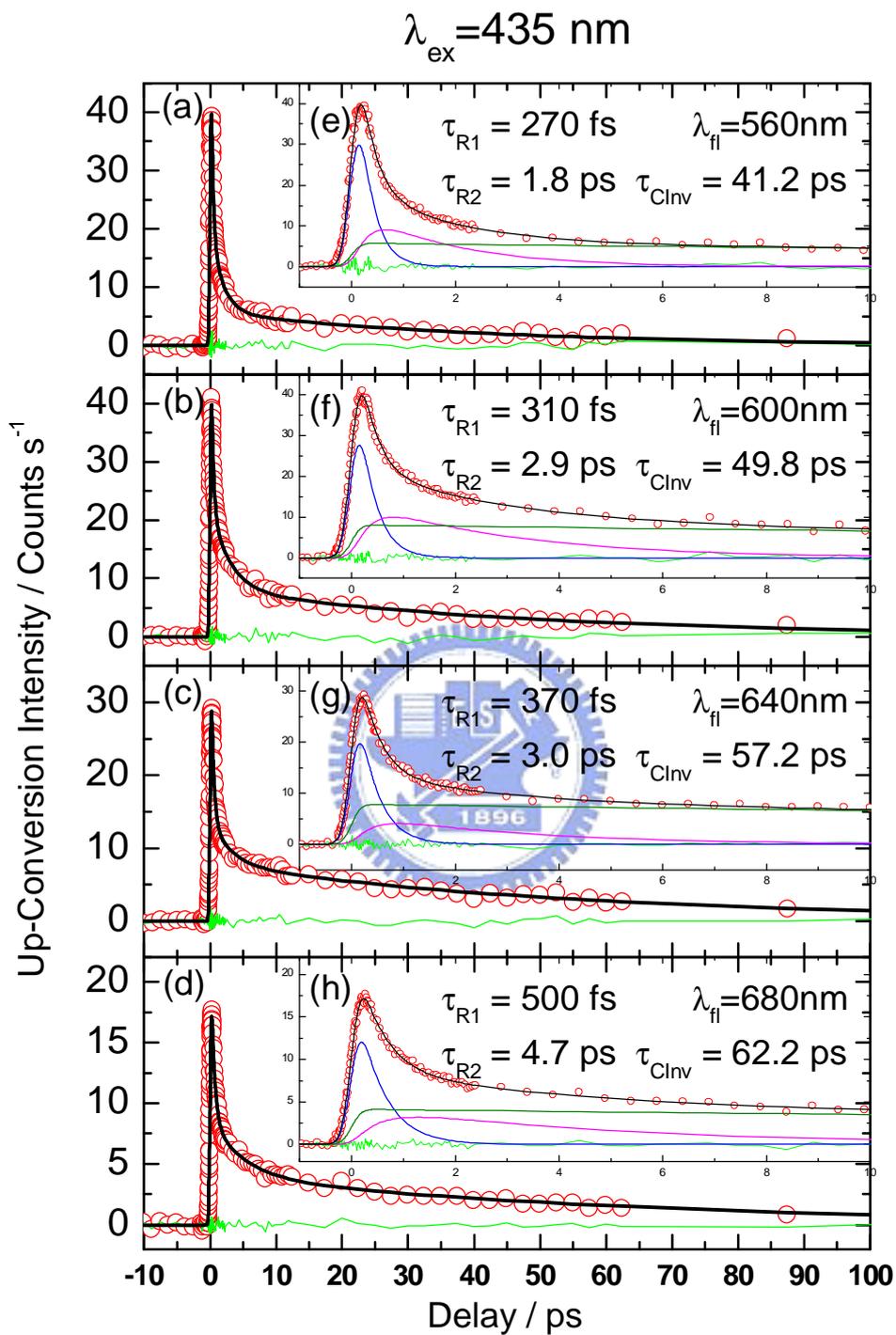


圖 D-5 *cis*-AB · β -CD 的時間解析螢光光譜