

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

具推拉電子基之新穎紫質分子在溶液中與奈米  
薄膜上的飛秒螢光動力學研究

Femtosecond Fluorescence Dynamics of Novel  
Push-Pull Zinc Porphyrins in  
Solutions and on Nanocrystalline Thin Films

研究生：徐凡軒

指導教授：刁維光 教授

中華民國九十七年十一月

# 具推拉電子基之新穎紫質分子在溶液中與奈米薄膜上的飛秒螢光動力學研究

學生：徐凡軒

指導教授：刁維光 博士

國立交通大學分子科學所碩士班

## 摘要

本論文研究具推拉電子基的紫質分子分別在溶液與固相奈米薄膜上的緩解動力學。我們利用飛秒螢光上轉移技術對 ZnP1 與 ZnP2 的緩解過程作時間的解析，其中 ZnP2 具有二苯胺作為推電子基，ZnP1 則為對照組，二者的去激化過程有十分明顯的差異。在溶液中，ZnP1 的緩解過程與 Zewail 所發表的 ZnTPP 十分類似，但是具有二苯胺作為推電子基的 ZnP2 則出現了分子內電荷轉移的過程。

固相奈米薄膜實驗中，我們比較二者在二氧化鈦與氧化鋁上的衰減速率，藉此計算出二者電子注入的量子產率，並與製成元件後的轉換效率比較，希望能夠有所聯結。同時我們還加入共吸附劑 CDCA，希望能夠控制分子間的堆疊，以降低分子間能量轉移的速率，而結果顯示 CDCA 確實能夠抑制堆疊的產生，並且增加電子注入的量子產率。

Femtosecond Fluorescence Dynamics of Novel Push-Pull Zinc Porphyrins in  
Solutions and on Nanocrystalline Thin Films

Student : Fan Hsuan Hsu

Advisor : Dr. Eric Wei-Guang Diao

Institute of Molecular Science  
National Chiao Tung University

**Abstract**

The excited-state relaxation dynamics of zinc porphyrins with electron withdrawing and donating group were studied in this thesis. With the application of fluorescence up-conversion technique, the relaxation processes of ZnP1 and ZnP2 upon S<sub>2</sub> excitation were reported. In ZnP1, the dynamics is similar to the results reported by Zewail et. al. In ZnP2, the result suggests that an additional intramolecular charge transfer occurs between porphyrin moiety and acid group, which causes the significant change of transient

We calculate electron injection yield by comparing excited-state lifetime of each zinc-porphyrins on both TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid nanocrystalline films, the relationship between injection yield and efficiency is discussed. Mixing coadsorbate CDCA, which lowering the rate of intermolecular energy transfer, also controls aggregation of porphyrins on solid nanocrystalline films. The results show higher electron injection yield with higher concentration of CDCA.

# 謝誌

在我研究的過程中受到許多人的幫忙，寫謝誌的時候一一浮現於腦海中，真的非常感謝。感謝刁老師對我碩士論文的指導及實驗方向的諸多指點；感謝光譜組的各位同仁，一起做實驗與討論的過程非常愉快，也十分懷念與各位一起 Meeting 的時光；感謝元件組的同仁，提供我實驗所需的材料及效率的測量，我知道他們真的很辛苦，感激不盡。最後特別感謝人在美國的志煒學長，跟著他做實驗的那段日子十分充實使我獲益良多；感謝葉鎮宇及洪政雄兩位幫我口試的老師，很仔細地閱讀我的論文並且給予寶貴的意見。很榮幸能夠在刁老師實驗室完成我的碩士學位，謝謝大家。

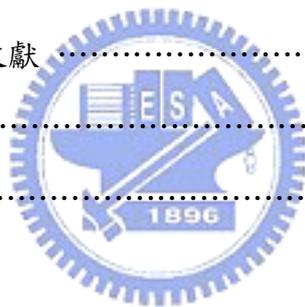


## 目錄

第一章	序論	1
1-1	太陽能電池的發展起源	1
1-2	染料敏化太陽能電池的研究	3
1-2-1	染料敏化太陽能電池的發展回顧	3
1-2-2	染料敏化太陽能電池的結構原理	4
1-3	敏化染料的研究	9
1-3-1	鈦錯合物在染料敏化太陽能電池上的應用	9
1-3-2	質在染料敏化太陽能電池上的應用	11
1-3-2-1	紫質分子的光譜原理	12
1-3-2-2	紫質分子的相關研究	15
1-3-2-3	紫質分子的聚集(aggregation)	18
1-4	本論文的研究	20
1-5	第一章的參考文獻	21
第二章	實驗測量與儀器原理	23
2-1	紫外-可見光吸收光譜儀	23
2-2	螢光光譜儀	23
2-2-1	CCD(Charge-Coupled Device)光譜儀	24
2-3	時間相關單光子計數系統(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC)	25
2-3-1	時間相關單光子計數系統的裝置圖及工作原理	25
2-3-2	時間相關單光子計數系統的組成元件	28
2-4	飛秒時間解析螢光上轉移技術(femtosecond fluorescence up-conversion)	32
2-4-1	飛秒雷射系統	32

2-4-1-1	摻鈦藍寶石雷射光譜 .....	32
2-4-1-2	超短脈衝雷射震盪器 .....	33
2-4-1-3	脈衝選擇系統 .....	38
2-4-1-4	自動校正儀 .....	39
2-4-2	螢光上轉移技術 .....	41
2-4-3	螢光光柵系統 .....	43
2-5	數據分析 .....	45
2-6	第二章的參考文獻 .....	49
第三章	鋅紫質衍生物在溶液中的光譜與動力學研究 .....	50
3-1	相關研究回顧 .....	50
3-2	鋅紫質衍生物的名稱與結構 .....	52
3-3	鋅紫質衍生物在溶液中的穩態光譜 .....	53
3-3-1	ZnP1與ZnP2在甲苯溶液中的穩態吸收及螢光光譜 .....	54
3-3-2	ZnP2在多種溶劑中的穩態吸收及螢光光譜 .....	55
3-4	ZnP1與ZnP2在溶液中的緩解動力學 .....	58
3-4-1	ZnP1在甲苯溶液中的激發態生命期測量 .....	58
3-4-2-1	ZnP2在甲苯溶液中的激發態生命期測量 .....	62
3-4-2-2	ZnP2在乙腈溶液中的激發態生命期測量 .....	68
3-5	ZnP2在溶液中的緩解動力學討論 .....	73
3-6	第三章的參考文獻 .....	77
第四章	鋅紫質衍生物在固相薄膜上的光譜與動力學研究 .....	78
4-1	ZnP1 在固態薄膜上的緩解過程研究 .....	79
4-1-1	ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜 .....	81
4-1-2	ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的瞬態光譜 .....	83
4-1-2-1	第二激發態的緩解動力學 .....	83
4-1-2-2	第一激發態的緩解動力學 .....	84

4-1-3	ZnP1 在氧化鋁固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜 .....	86
4-1-4	ZnP1 在氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜 .....	87
4-1-4-1	第二激發態的緩解動力學.....	87
4-1-4-2	第一激發態的緩解動力學.....	88
4-1-5	ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算 ...	90
4-2	ZnP2 在固態薄膜上的緩解過程研究 .....	93
4-2-1	ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜 .....	93
4-2-2	ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的瞬態光譜 .....	95
4-2-3	ZnP2 在氧化鋁固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜 .....	97
4-2-4	ZnP2 在氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜.....	100
4-2-5	ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算...	102
4-3	鋅紫質衍生物在二氧化鈦固相薄膜上的介面電子轉移機制.....	107
4-4	第四章的參考文獻 .....	109
第五章	結論.....	110
附錄 A	.....	112



## 圖目錄

圖 1-1	染料敏化太陽能電池結構示意圖.....	5
圖 1-2	染料敏化太陽能電池電子轉移過程示意圖，其中 $S^*$ 為染料的激發態， $S$ 為染料的基態， $S^+$ 為染料的氧化態。CB 和 VB 分別為 $TiO_2$ 的導帶與價帶.....	7
圖 1-3	三種釷-多吡啶錯合物的分子結構.....	10
圖 1-4	紫質環分子的基本結構 .....	11
圖 1-5	(a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構.....	12
圖 1-6	(a) $H_2TPP$ (b) $ZnTPP$ 的分子結構及在苯溶劑中的吸收、靜態螢光光譜.....	13
圖 1-7	四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列)，藍色與紅色分別表示不同相之 $\pi$ 軌域.....	15
圖 1-8	紫質中電子在不同 (a)軌域 (b)能態 間的躍遷示意圖.....	15
圖 1-9	Zewail 等人提出的(a) $H_2TPP$ (b) $ZnTPP$ 在苯溶劑中的去激化動力學模型.....	17
圖 1-10	聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角 $\theta$ .....	18
圖 1-11	激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖 .....	19
圖 1-12	$ZnP1$ 與 $ZnP2$ 鋅紫質衍伸物的結構.....	20
圖 2-1	CCD 光譜儀內部結構示意圖.....	24
圖 2-2	時間相關單光子計數系統工作原理 .....	26
圖 2-3	Fluo Time 200 儀器配置圖.....	27
圖 2-4	時間相關單光子計數系統模組訊號計時運作流程 .....	28
圖 2-5	時間鑑別器根據門檻電壓判別訊號類別 .....	29
圖 2-6	TAC 偵測單一光子的計時機制.....	30
圖 2-7	摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜.....	33

圖 2-8	超快雷射脈衝震盪器 Mira900D 裝置圖.....	34
圖 2-9	克爾透鏡鎖模示意圖 .....	36
圖 2-10	群速分散補償裝置示意圖 .....	37
圖 2-11	脈衝選擇器結構示意圖 .....	39
圖 2-12	自動校正儀裝置圖 .....	40
圖 2-13	非線性光學晶體上的混頻現象 .....	42
圖 2-14	螢光上轉移的原理示意圖 .....	43
圖 2-15	FOG100 螢光光柵系統結構 .....	44
圖 3-1	T. Peltola 等人提出的 $ZnTPPS^{4-} - MV^{2+}$ 錯何物電子轉移動力學模型， 其中 $k_{ic}$ 為內轉換過程的速率， $k_2$ 、 $k_1$ 分別為 $S_2$ 與 $S_1$ 電子轉移速率， $k_r$ 為電子回傳速率 .....	51
圖 3-2	ZnTPP-PI 與 ZnTPP- $\beta$ -PhPI 的分子結構.....	52
圖 3-3	Osuka 等人發表之電子轉移速率與能距在四種溶劑中的關係趨勢	52
圖 3-4	ZnP1 與 ZnP2 紫質衍生物分子的名稱與結構.....	53
圖 3-5	(a)ZnP1 與 (b)ZnP2 在甲苯中的穩態吸收及螢光光譜，溶液濃度為 $1 \times 10^{-5} M$ ， 激發波長為 435 nm .....	54
圖 3-6	ZnP2 在各種溶劑中的吸收及螢光光譜，藍色線條為吸收光譜，紅色 線條為螢光光譜，溶液濃度為 $1 \times 10^{-5} M$ ，螢光測量激發波長為 435 nm.....	57
圖 3-7	ZnP2 在不同溶劑中的史托克位移對該溶劑 $\Delta f$ 的變化關係圖.....	57
圖 3-8	ZnP1 在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，觀測波長 為 480nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線 為原始數據與擬合結果之差值 .....	59
圖 3-9-1	ZnP1 在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈 為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態 的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值 .....	60

- 圖3-9-2 ZnP1在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值 …………… 61
- 圖3-10 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，觀測波長為480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，黑色虛線為空白溶劑的測量結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 63
- 圖3-11-1 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 65
- 圖3-11-2 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 66
- 圖3-11-3 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 67
- 圖3-12 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，觀測波長為480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 69
- 圖3-13-1 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 70
- 圖3-13-2 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 71

- 圖3-13-3 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各能態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 72
- 圖3-14 ZnP1在苯溶液中的緩解動過程示意圖，激發波長為430 nm……………73
- 圖3-15 ZnP2在(a)甲苯 (b)乙腈 溶液中的緩解動力學模型示意圖。其中  $\tau_{IC}$ 、 $\tau_{VR}$ 、 $\tau_{ISC}$ 、 $\tau_{CT1}$ 及  $\tau_{CT2}$ 分別為內轉換、振動緩解、系統間交叉、 $S_1$ 能態及 $S_2$ 能態的電子轉移過程時間常數……………76
- 圖 4-1 二氧化鈦、氧化鋁與 ZnP1、ZnP2 的絕對能階圖…………… 79
- 圖 4-2 (a)二氧化鈦(b)氧化鋁 固相薄膜的 SEM 照片…………… 80
- 圖 4-3 ZnP1 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜 虛線 為 螢 光 光 譜 ， 與 CDCA 的 莫 耳 濃 度 比 (a)1:0(b)1:2(c)1:10……………82
- 圖 4-4 ZnP1 吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，觀測波長為 480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值…………… 84
- 圖 4-5 ZnP1 在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值… 85
- 圖 4-6 ZnP1 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜 虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比(a)1:0(b)1:2(c)1:10…86
- 圖 4-7 ZnP1 吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，觀測波長為 480 nm，藍色、紅色、綠色分別表示 ZnP1 與 CDCA 的濃度比為 1:0、1:2 與 1:10，圖形為原始數據，實線為擬合結果 ……88
- 圖 4-8 ZnP1 在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色

為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值...89

- 圖 4-9 ZnP1 吸附在氧化鋅薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，分別比較  $S_2$  的衰減與  $S_1$  的上升過程，藍色、紅色、綠色分別表示 ZnP1 與 CDCA 的濃度比為 1:0、1:2 與 1:10，圖形為原始數據，實線為擬合結果..... 90
- 圖 4-10 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比 (a)1:0(b)1:2(c)1:10(d)1:30 ..... 94
- 圖 4-11 ZnP2 陽離子在二氧化鈦薄膜上於(a)黑暗中(b)照光(c)經由 Ferrocene 還原的吸收特徵峰表現 ..... 95
- 圖 4-12 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值.....96
- 圖 4-13 ZnP2 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比 (a)1:0(b)1:2(c)1:10(d)1:30 ..... 97
- 圖 4-14 ZnP2 在(a)二氧化鈦(b)氧化鋁 固態薄膜上的穩態螢光強度比較.....100
- 圖 4-15 ZnP2 在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值.....101
- 圖 4-16 ZnP2 在(a)二氧化鈦(b)氧化鋁 薄膜上不同觀測波長的生命期比較.....103

- 圖 4-17-1 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上不同觀測波長的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值……………104
- 圖 4-17-2 ZnP2 在氧化鋁薄膜上不同觀測波長的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值……………105
- 圖 4-18 鋅紫質衍伸物以 430 nm 激發光源激發至  $S_2$  能態後的緩解機制示意圖……………107



## 表目錄

表 2-1	標準偏差的衍伸計算 .....	48
表3-1	各種溶劑的 $\Delta f$ 值與 ZnP2 在其中的吸收螢光位置及史托克位移...	57
表3-2	ZnP1 在甲苯溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果 .....	62
表3-3	ZnP2 在甲苯溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果 .....	68
表3-4	ZnP2 在乙腈溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果 .....	73
表 4-1	ZnP1 的電子注入速率常數與量子產率 .....	92
表 4-2	ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜與螢光光譜特徵峰位置...	94
表 4-3	ZnP2 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜與螢光光譜特徵峰位置 .....	98
表 4-4	ZnP2 在二氧化鈦薄膜上電子注入過程的量子產率 .....	99
表 4-5	ZnP2 的電子注入速率常數與量子產率 .....	102
表 4-6	ZnP2 在不同觀測波長的電子注入速率常數與量子產率 .....	106



# 第一章 序論

在這一章節裡面，我們回顧了染料敏化太陽能電池的發展歷史並介紹其結構原理，最後說明紫質(porphyrin)在其中所扮演的角色和功能。

## 1-1 太陽能電池的發展起源

近百年來，人類的經濟活動蓬勃發展。然而在現代化的過程中，伴隨著各種風險，能源危機便是其中之一。從 20 世紀直至今日，由於石化燃料的逐漸短缺加上全球氣候的異變，人們開始注意到能源的問題，因此綠色能源的議題開始在各國之間發酵。

太陽能是綠色能源中最具有潛力的項目之一，普遍、長久、零污染是其無可取代的優勢。太陽能分佈廣闊，取得方便，儘管會有地理以及氣象方面的差異使得各地能夠利用的太陽能資源有所不同，但它不需要開採、運輸，能夠就地利用。此外，太陽能的利用不會產生任何廢料、廢水，亦沒有任何噪音，對於環境沒有傷害，於地球的永續發展有極大的意義。地球接受來自太陽的能量換算成電力有  $1.22 \times 10^{17}$  瓦<sup>1</sup>，這樣的能量比全世界的電力需求量還多了三萬倍，因此太陽能具有非常高的發展價值。

太陽能的利用主要分為三種，光電轉換，光熱轉換以及光化學轉換。三者之中尤以光電轉換的部分最受矚目，因此如何提高光電的轉換效率被廣泛地研究。太陽能電池是太陽能光伏發電的基礎和核心，是一種能把光能轉變成電能的器件(Photovoltaic device)。依照材料能夠分為矽太陽能電池、無機化合物半導體太陽能電池(Inorganic Compound Semiconductor Solar Cell)、有機化合物太陽能電池(Organic Compound Solar Cell)、塑膠太陽能電池以及敏化柵米晶太陽能電池(Sensitized Nanocrystal Solar Cell)，本論文所研究的染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)即屬於此類太陽能電池。

利用適當波長的光照射到某些物質，在其吸收光能後在迴路兩端產生電動勢

稱為光伏效應(Photovoltaic effect)。光伏效應可追溯到西元 1839 年，法國的物理學家 Becquerel 等人發現用光照射電解質後，在電解質中會產生電壓，進而產生電流<sup>2</sup>。1876 年，在硒的全固態系統中也發現類似的現象。1882 年就製成了硒的光伏電池。1928 年又製成了銅-氧化銅(Cu-Cu<sub>2</sub>O)的光伏電池。1929 年建立了固體能帶理論，首次論證了能夠利用太陽電池將太陽能轉化為電能。1939 年，製成矽結(Silicon junction)型電池。雖然在 1941 年就存在著有關矽電池的報導，但是一直到 1954 年 D. M. Chapin 等人在美國貝爾實驗室首次製成了光電轉換效率 6% 的單晶矽太陽電池<sup>3</sup>，光伏發電技術才算真正進入實用階段，並有了矽電池的第一代產品，它的出現象徵著太陽電池研發進度的重大突破。1955 年建立了太陽電池的理論，此後太陽電池在理論上以及製成方面都有非常快速的發展。1956 年人們開始把太陽應用到地面的航標燈、閃光燈和通訊機上，隨後更運用到了太空船以及人造衛星上，此時的矽太陽電池光電轉換效率已經有了顯著的突破。隨著人類探索宇宙的脚步加快，同時也促進了太陽電池的發展。儘管當時太陽電池在航太領域有了十分不錯的成果，但是成本昂貴，生活在地面上的人們對於太陽電池的利用依然十分有限，直到西元 1973 年爆發了石油危機，人類的能源結構產生重大變革，才漸漸地將太陽電池利用於地面日常生活當中。1974 年，Haynos 等人利用矽之非等方性(anisotropic)的蝕刻(etching)特性，慢慢地將太陽電池表面的矽(111)結晶面刻出許多類似金字塔的特殊幾何形狀，能夠有效地改善太陽光在電池表面反射的情況，當時的電池轉換效率已達 17%。1976 年後，整個產界將重心放在降低成本、提高轉換效率以及提高電池穩定性等目標。

在 1990 年之前，太陽電池的材料是以矽基的單晶矽、多晶矽以及非晶矽為主，這是因為矽基材料的製造以及取得比較容易，價格相對上也比較低廉。然而商業化的矽基太陽電池在效率上始終難以突破 13-16% 的限制，因此人們開始嘗試以其他材料製作太陽電池的可能性。以 III-V 族所形成的半導體材料也能夠應用在太陽電池上，如 GaAs, GaInP 等。由於這類半導體材料擁有直接能隙(direct bandgap)使得它們可以達到 30% 以上的轉換效率，而且性質穩定，壽命也相當

長。然而此類太陽電池的價格高出矽晶太陽電池的數十倍，因此並沒有辦法普及化。II-VI 族的化合物半導體同樣也具有直接能隙，所以同樣能運用於太陽電池上，如 CdTe 太陽電池。由於 CdTe 的能隙值為 1.45 eV，正好位於理想太陽電池的能隙範圍之間，因此算是很好的電池材料。然而在環保意識高漲的今日，鎘污染的問題成為了這類電池發展上的隱憂。此外還有 Cu(InGa)Se<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub><sup>4</sup> 等多元化合物在大面積、可撓式等應用領域都有不錯的表現，但是同樣受製成複雜、材料昂貴以及毒性問題的限制。

除了前述幾種半導體太陽電池以外，在過去幾十年間利用光電化學反應所製造的太陽電池也被廣泛地研究著。這類電池的組成分為幾個部分，光導電極(photoelectrode)、氧化還原電解質(redox electrolyte)以及催化用的輔助電極(counter electrode)等。Si、GaAs 等半導體雖然也能夠做為光導電極的材料，但是在光線照射之下，這類電極在電解質中容易發現腐蝕現象，造成電池穩定性不良而限制了發展。寬帶隙半導體，如 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等在電解質溶液中有著高穩定性，但是其吸收範圍只有在紫外光，因此捕獲太陽光的能力非常差，無法直接用太陽能的轉換。科學家們在研究中發現，將與這些寬帶隙半導體之導帶價帶相配的有機染料附著於其上，能夠藉由這些染料對於太陽光的吸收讓整個系統的吸收範圍擴展到可見光區，此現象稱作半導體的染料敏化作用，而以這樣的原理製作而成的太陽電池就叫做染料敏化太陽能電池。

## 1-2 染料敏化太陽能電池的研究

### 1-2-1 染料敏化太陽能電池的發展回顧

半導體染料敏化技術的形成可以追溯到照相術發展的初期。1949 年，Putzeiko 和 Trenin 首次報導了有機光敏染料對半導體的敏化作用<sup>5</sup>。隨後在 70 到 90 年代 R. Memming 和 H. Gerischer 等人大量地研究各種有機敏化劑與半導體薄膜間的光敏作用<sup>6-9</sup>。早期這方面的研究主要是集中在平板電極上，然而這類的電極僅能在表面吸附一層染料分子，由於相對的表面積較小，表面上的單分子層

染料對於光的捕獲能力較差，能量效率大概都在 0.1% 以下。人們試圖利用多層吸附以增加光的捕獲效率，然而內層的染料對外層染料的電子轉移過程會造成阻礙作用而降低光電轉化量子效率。這樣的問題是 20 世紀 90 年代以前限制染料敏化太陽電池發展的主要因素，光電轉換效率始終在 1% 以下，並不實用。

1985 年，瑞士洛桑高等工業學校的 M. Grätzel 利用奈米晶二氧化鈦半導體電極提高了吸附表面積，而克服了平板電極因為吸附表面積小造成光補獲效率差的問題<sup>10</sup>。奈米晶半導體薄膜的多孔性結構使其表面積遠遠大於幾何面積，以 10 mm 厚的二氧化鈦薄膜為例，其總表面積可以增加約兩千倍。1991 年 M. Grätzel 等人首次將金屬鈦有機錯合物作為染料吸附在二氧化鈦的奈米晶多孔膜上製成電池，其光電轉換效率高達 7.1%<sup>11</sup>，此後這種製作簡單、成本低廉的太陽電池因此吸引了眾多研究者的目光。

### 1-2-2 染料敏化太陽能電池的結構原理

染料敏化奈米薄膜太陽電池具有穩定、廉價以及製程簡單的優點，其中主要的半導體薄膜材料是奈米二氧化鈦，由於其具有含量豐富、成本低廉、穩定、無毒和抗腐蝕的優勢，加上電池製作過程採用大面積網印技術和簡單的浸泡方法，所以適用於工業化大面積的生產。在一般的 p-n 結光伏電池中，半導體同時具有捕獲入射光以及傳導光生載流子的兩種作用，但是在染料敏化太陽電池中，這兩種作用的進行是分開的。如圖 1-1 所示，染料敏化太陽能電池是由一吸附著染料的二氧化鈦多孔薄膜作為陽極，與電解質、金屬電極形成了“三明治”的結構。二氧化鈦擁三種晶體結構，板鈦礦、金紅石以及銳鈦礦，其共同的組成基本單元為  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面體。板鈦礦是由氧密堆積而成，鈦原子處於八面體中心位置；金紅石結構也是建立在氧的密堆積上，儘管它的晶體結構不是一種密堆積方式，和板鈦礦一樣相對於理想八面體有些許的變形，並且是以共頂點的方式相連接；銳鈦礦是由八面體共邊結構所組成，實際上可視為一四面體結構，而鈦-氧之間的鍵距也較其他兩相短。板鈦礦是不穩定的晶型，在 650 °C 以上會轉化為紅金

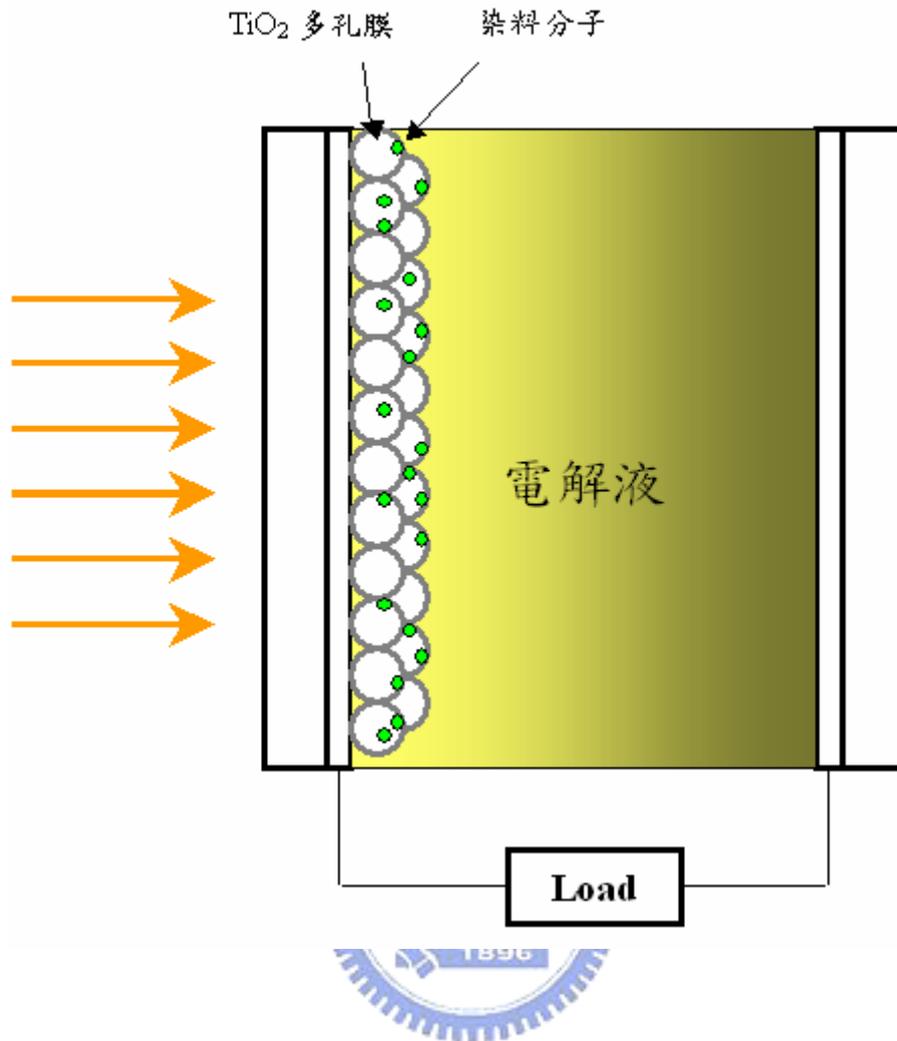


圖 1-1 染料敏化太陽能電池結構示意圖。

石，由於無法合成且在自然界含量有限，所以工業上的應用價值不高。紅金石則是最穩定的結晶型態，在自然界中為數不多，多為人工製造。銳鈦礦在常溫下是穩定的，但在高溫下會轉化為紅金石，由於穩定性不如金紅石，在導帶(Ti 3d)中的軌域重疊比較多，能夠更有效地接受價帶(O 2p)上端所激發出來的電子而擁有更好的光催化活性，因此一般的染料敏化太陽能電池都是使用銳鈦礦相的二氧化鈦。經由半導體的光吸收值( $\lambda_g$ )與能隙寬度( $E_g$ )的關係公式

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

可以得知其吸收主要是在紫外光區，因此入射光的捕獲必須由吸附於半導體薄膜上的染料敏化劑所完成。在受到光的激發以後，染料中的電子從基態躍遷到激發態，接著注入到半導體的導帶中，注入到導帶中的電子可以很快地移動到薄膜與導電玻璃的接觸面而流到外電路中，到達另一端的金屬製陰極，最後透過電解質的傳輸，完成整個迴路。

電解質在染料敏化太陽能電池中有著傳輸電子與還原染料的作用。此外一些研究也指出電解質還具有改變二氧化鈦氧化還原能階的能力<sup>12</sup>，因此對於光電壓的影響很大。目前的電解質主要由碘和碘的化合物(如 LiI、KI 等)溶解在有機溶劑中組成。I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化還原對具有很好的穩定性、可逆性與高的擴散常數，更重要的是在可見光的範圍吸收可忽略，因此備受青睞。

圖 1-2 描述了染料敏化太陽能電池系統的電子轉移過程，藉由這些過程完成

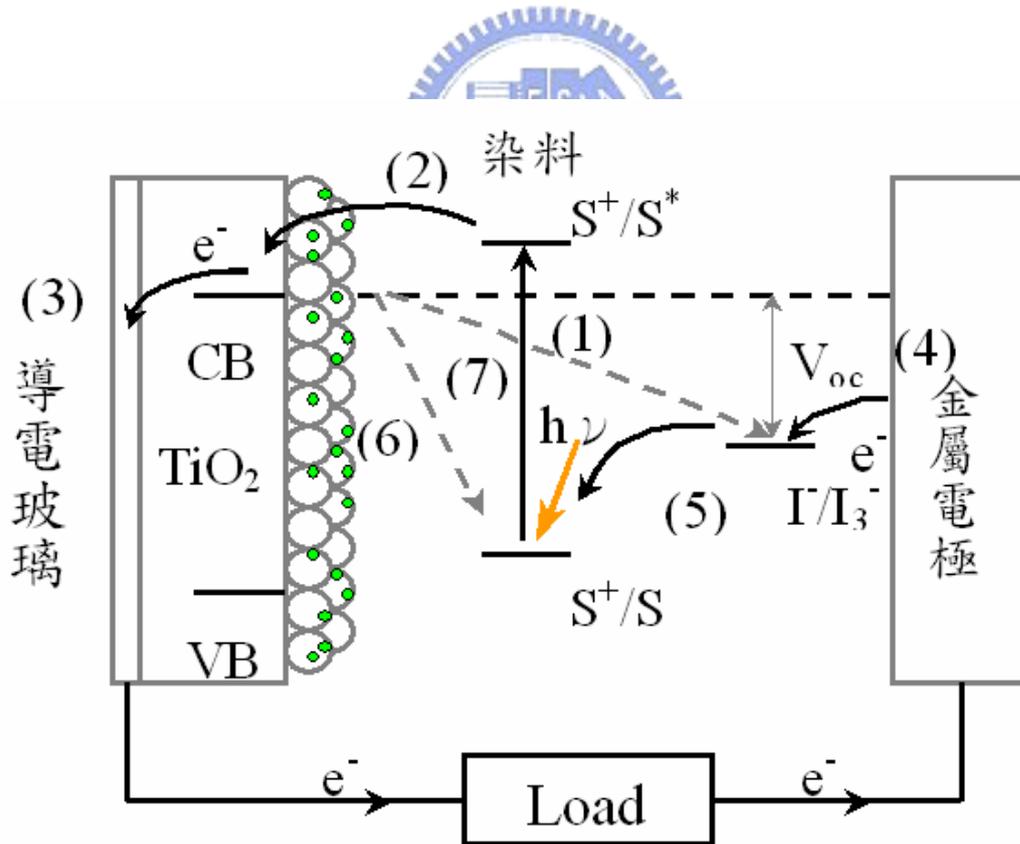
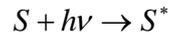


圖 1-2 染料敏化太陽能電池電子轉移過程示意圖，其中  $S^*$  為染料的激發態， $S$  為染料的基態，

$S^+$  為染料的氧化態。CB 和 VB 分別為  $TiO_2$  的導帶與價帶。

光電轉換。其中的電子轉移過程分別為：

- (1) 於可見光照射之下，被以化學吸附於  $\text{TiO}_2$  半導體薄膜上的染料吸收，其電子由基態躍遷至激發態：



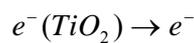
- (2) 由於電子在激發態並不穩定，因此會透過染料分子與  $\text{TiO}_2$  半導體薄膜表面間的化學鍵結或者隔空的穿遂<sup>13</sup> 注入到能量較低的  $\text{TiO}_2$  導帶中，而染料本身因為失去電子而被氧化：



選擇能階匹配的染料與半導體薄膜能有助於此電子注入的過程，更利於迴路的完成。



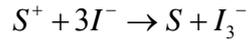
- (3) 一旦電子進入  $\text{TiO}_2$  導帶中將很快地通過  $\text{TiO}_2$  層進入收集電極流向外電路：



- (4) 電解質  $\text{I}_3^-$  被來自  $\text{TiO}_2$  導帶通過外電路而到達陰極的電子還原成  $\text{I}^-$ ：



- (5) 氧化態的染料分子從電解質  $\text{I}^-$  得到電子而恢復為還原態：



至此為一完整的迴路。

除了迴路中的過程以外，同時會有其他的過程降低電池的光電流。

(6)導帶中的電子與氧化態的染料分子複合：



(7)少量被氧化的電解質不經過外電路而直接從導帶上得到電子還原，形成暗電流，因此應該避免電解質與  $TiO_2$  的直接接觸：



通常在染料分子中，電子處於激發態的時間越長，越有利於電子的注入；反之，若是電子在激發態的時間很短，就越可能經由其他非輻射的過程緩解回到基態而來不及注入到  $TiO_2$  的導帶中。過程(2)和(6)分別是電子注入的順與逆反應，二者的速率常數比反映了注入過程的效率好壞。過程(7)是造成電流損失的主要原因之一，因此若是電子在  $TiO_2$  層中的移動速度越快，和電解質的複合過程產生的機會就越小，也就能夠降低電流的損失。由於奈米晶半導體薄膜之中並沒有空間電荷層，因此電荷的有效分離仰賴各反應的速度，也就是說電子注入、染料還原等正向反應的速率應遠大於逆向的複合過程。

電池的開路電壓( $V_{oc}$ )如圖 1-2 所示，由二氧化鈦的導帶與電解質之氧化還原電位的電位差所決定：

$$V_{oc} = (E_{CB, TiO_2} - E_{R/R'}) / q \quad (1-2)$$

其中  $E_{CB,TiO_2}$  為  $TiO_2$  導帶電位， $E_{R/R^-}$  為電解質的氧化還原電位， $q$  為完成氧化還原過程所需要的電子數。

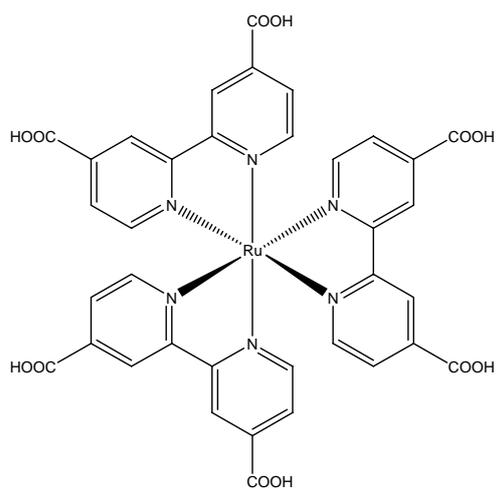
### 1-3 敏化染料的研究

敏化染料能夠藉由可見光的吸收，將被激發的電子傳送到  $TiO_2$  電極的導帶，並同時接受來自電解質的電子而還原。理想的敏化染料須具備下列幾種條件：

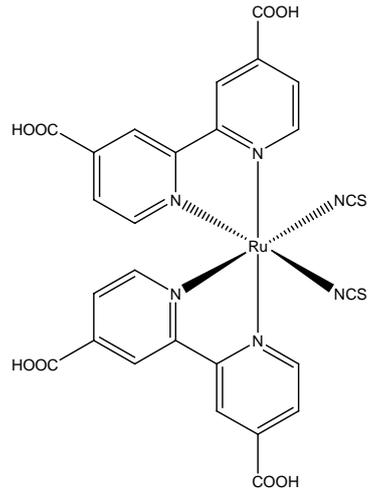
- (1) 在可見光範圍有良好的吸收度。
- (2) 在  $TiO_2$  表面能夠有效吸附而不易脫落，因此染料分子需要具有易與  $TiO_2$  奈米半導體薄膜表面結合的官能基，如  $-COOH$ 、 $-SO_3H$  和  $-PO_3H_2$  等。以  $-COOH$  為例，能夠加強  $TiO_2$  的 3d 軌與染料分子  $\pi$  軌域間之電子耦合，使電子轉移更容易。
- (3) 染料的氧化態 ( $S^+$ ) 和激發態 ( $S^*$ ) 需具有穩定性與高活性。
- (4) 激發態的氧化還原電位要夠高，以確保激發態的電子能有效地轉移至  $TiO_2$ 。
- (5) 激發態的壽命長，不易有其他緩解路徑與電子轉移相競爭。
- (6) 染料分子激發態和  $TiO_2$  導帶的能階需匹配以增進電子轉移的過程。

#### 1-3-1 鈦錯合物在染料敏化太陽能電池上的應用

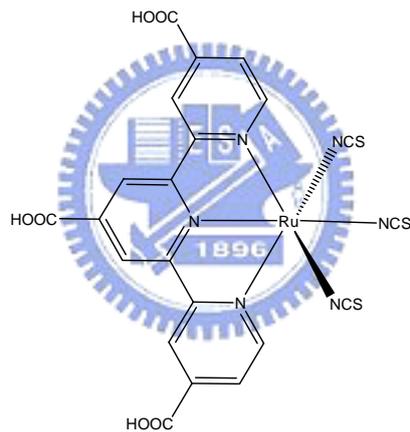
目前應用在染料敏化太陽能電池的各種有機染料之中，以 Grätzel 團隊所發展出來的鈦-多吡啶錯合物使用最為普遍<sup>14,15</sup>。這類的有機染料在可見光範圍有很廣的吸收，又因為它的氧化態穩定耐久度高，優良的光電化學性質，在製成太陽能電池以後能有 10% 以上的轉換效率。圖 1-3 是三種常見的鈦-多吡啶錯合物分子結構：



$\text{Ru(dcbpy)}_3$



**N3 dye** :  $\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{NCS})_2$



**Black dye** :  $\text{Ru(tctpy)}(\text{NCS})_3$

圖 1-3 三種鈦-多吡啶錯合物的分子結構。

其中 N3 與 Black dye 在可見光的吸收範圍都很廣，光電轉換效率也非常好，尤其是 N3 染料，其相關的研究亦十分蓬勃<sup>16-18</sup>。這類染料上的羧基能夠與  $\text{TiO}_2$  薄膜表面形成穩定的化學鍵結，NCS 官能基也有助於可見光的吸收。雖然目前還沒有發展出比鈦錯何物更好的染料，但是在地球上鈦元素的含量十分稀少，加上 N3 染料在合成使用上有專利權的考量，因此我們希望能夠開發出轉換效率接近

N3 且成本較低的染料，讓染料敏化太陽能電池於應用上更為普及也更符合經濟效益。

### 1-3-2 紫質在染料敏化太陽能電池上的應用

紫質(Porphyrin)來自於希臘文 porphura，意思是紫色，其基本結構如圖 1-4 所示，由四個吡咯(pyrrole)以及四個未飽和的碳橋相接而成。雖然紫質環周圍的取代基可以有無數種組合，但是存在於自然界中的形式卻只有少數幾種而已。通常人工的紫質環會在 9~12 的位置加上取代基，而天然形式的紫質環則是在 1~8 的位置被取代。

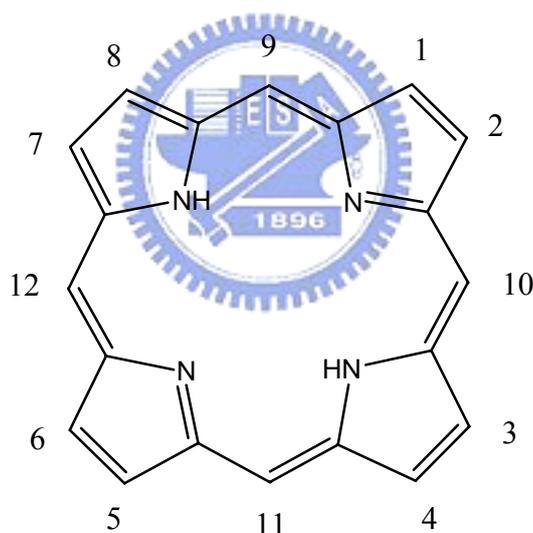


圖 1-4 紫質環分子的基本結構。

如果在紫質環分子的中央以氮原子上的孤對電子與金屬離子嵌合形成錯合物，我們稱作為金屬離子紫質(metal ion porphyrin)，而這類反應也是紫質最顯著的化學特性。大多數具有生理功能的紫質都是屬於金屬離子紫質，例如以二價的鐵離子為中心的金屬離子紫質稱作原血紅素(Heme)，存在於血紅素及肌紅蛋白

中；而若是以二價鎂離子為中心則稱為葉綠素(Chlorophyll)，存在於高等植物的葉肉細胞中，參與光合作用，如圖 1-5。

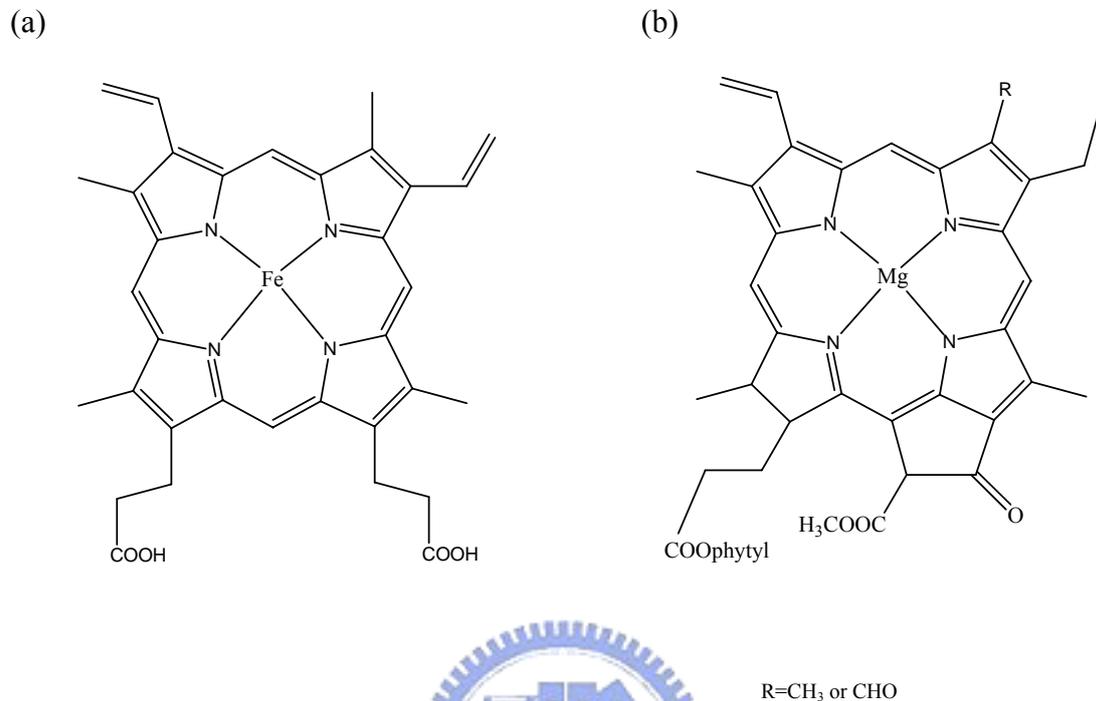


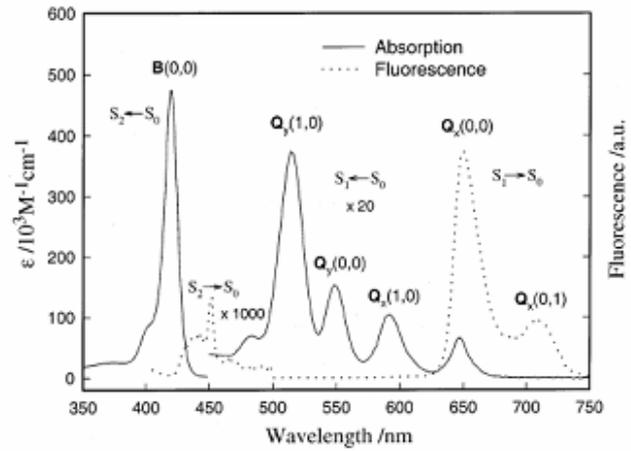
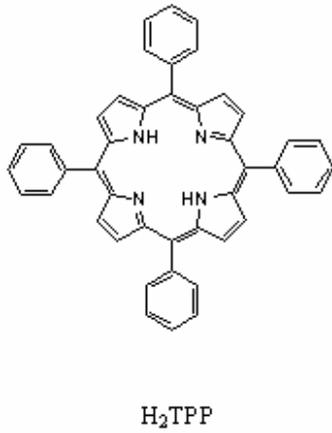
圖 1-5 (a)原血紅素 (b)葉綠素的分子結構。

由於過渡金屬通常擁有許多的氧化態，因此這類金屬所形成的金屬離子紫質在激發態的去激化過程中可能包含了各種氧化態的緩解過程以及電子轉移，太過於複雜而不利於非輻射緩解過程及電子轉移方面的研究，因此我們選擇了只有單一氧化態(+2 價)的鋅金屬離子紫質及其衍生物作為研究的對象。

### 1-3-2-1 紫質分子的光譜原理

紫質的吸收光譜是由一個較強的 B 頻帶(或者稱作 Soret 頻帶)，以及另一較弱的 Q 頻帶組成，二者的位置大約分別在 400 nm 及 550 nm 附近(依取代基而有所不同)，如圖 1-6。

(a)



(b)

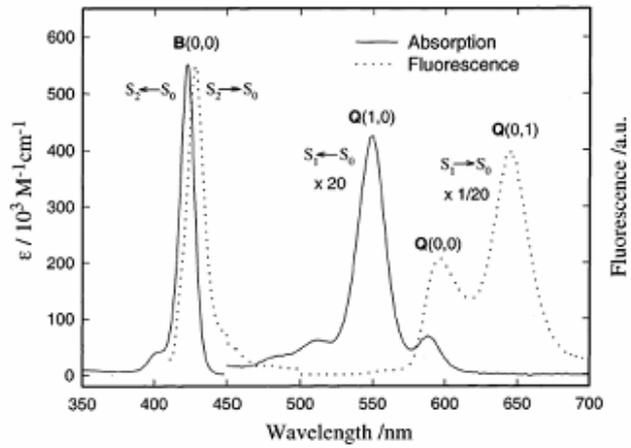
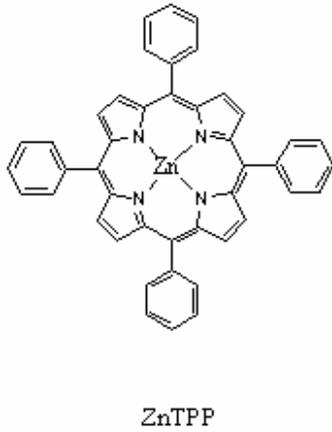
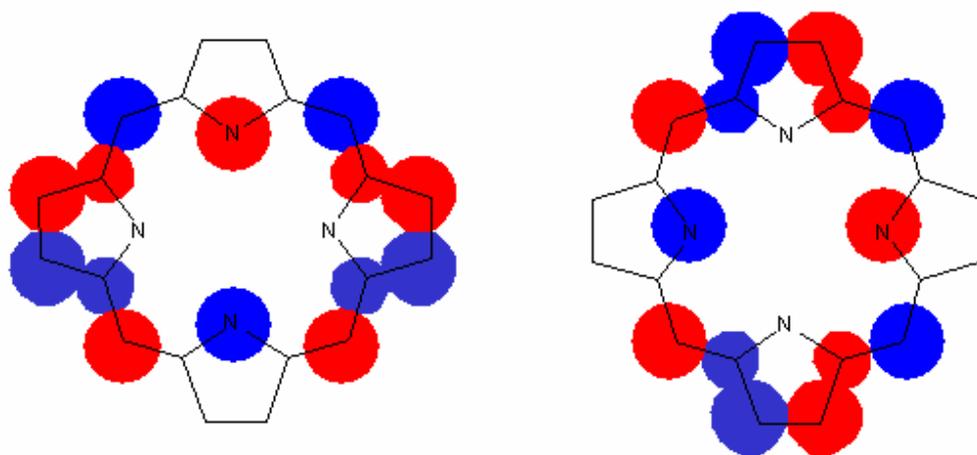


圖 1-6 (a)H<sub>2</sub>TPP (b)ZnTPP 的分子結構及在苯溶劑中的吸收、靜態螢光光譜。

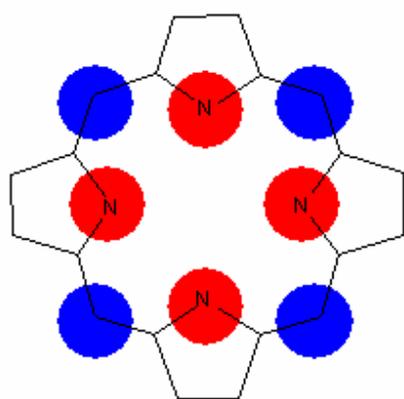
紫質環是一含有 18 個  $\pi$  電子的共軛系統，其吸收躍遷與共軛環多烯(cyclic polyene)類似屬於  $\pi - \pi^*$  躍遷。Gouterman 在 1961 年提出了四軌域模型(four-orbital model)來解釋紫質的吸收光譜特徵<sup>19</sup>，所謂的四軌域指的是兩個 HOMO 及兩個 LUMO 軌域，圖 1-7 為四個分子軌域的對稱性示意圖：

LUMOs

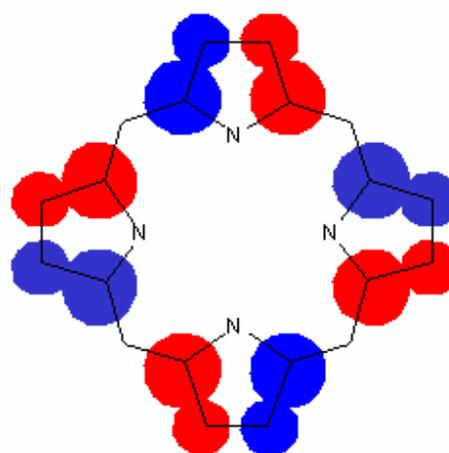


$e_g$

HOMOs



$a_{2u}$



$a_{1u}$

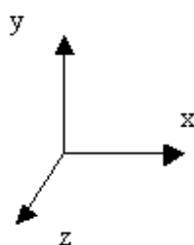


圖 1-7 四軌域模型中紫質的 LUMOs(上列)及 HOMOs(下列)，藍色與紅色分別表示不同相之  $\pi$  軌域。

如圖所示，HOMO 的軌域對稱性有  $a_{2u}$  及  $a_{1u}$  兩種，而 LUMO 則均為  $e_g$ ，紫質的吸收來自於電子在這四個軌域間的躍遷，如圖 1-8(a)。吸收躍遷經由線性組合後在能量上產生分裂而得到兩個對稱性均為  $E_u$  的能態，較高的能態其振子強度 (oscillator strength) 也較強，對應的吸收峰即為 B 頻帶；另一較低能的能態振子強度較低，吸收峰為 Q 頻帶，如圖 1-8(b)。

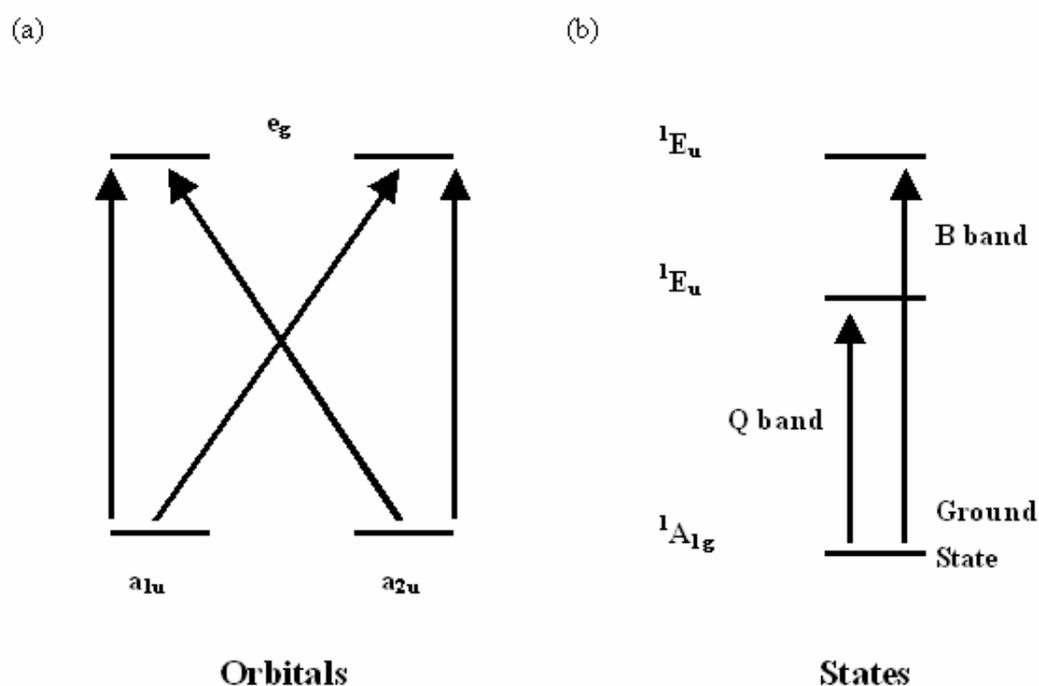


圖 1-8 紫質中電子在不同 (a)軌域 (b)能態 間的躍遷示意圖

### 1-3-2-2 紫質分子的相關研究

1880 年，Seyler 從血紅素中製得 hematoporphyrin，並且在 chlorophyll 中分離得到 phylloporphyrin，發現兩種錯合物在去掉中心金屬離子以後有著類似的分子結構<sup>20</sup>。1902 年，Zelaki 首次合成二價的銅與鋅金屬離子紫質<sup>21</sup>，此後化學上的研究進展突飛猛進，例如三明治夾心結構的稀土金屬離子紫質<sup>22</sup>、酞菁<sup>23</sup>等，為紫質的研究應用開闢了許多不同的領域。

1987年，隨著飛秒級超快脈衝雷射的問世，動力學的研究進入了飛秒化學(femtosecond chemistry)的新領域，皮秒(picosecond)與飛秒級的超快速光物理化學反應漸漸能夠被人們解析出來。1997年，Gurzadyan等人利用螢光上轉換技術(fluorescence up-conversion，見第二章)觀察ZnTPP在乙醇溶劑中的S<sub>2</sub>螢光衰減過程發現了其時間常數為2.35 ps<sup>24</sup>，而此值與S<sub>1</sub>螢光的上升(rise)過程的時間常數一樣，因此推測這個過程是由S<sub>2</sub>->S<sub>1</sub>的內轉換過程(internal conversion，IC)。

2000年Mataga等人同樣對於ZnTPP在乙醇溶劑中的螢光衰減過程作觀察而得到了類似的S<sub>2</sub>->S<sub>1</sub>內轉換過程時間常數2.3 ps，同時他們還在較短的觀測波長發現了屬於S<sub>1</sub>的高振動態衰減過程，比起S<sub>1</sub>低振動態的衰減過程快上許多，因此提出了電子由S<sub>2</sub>內轉換到達S<sub>1</sub>以後，能夠有兩種緩解途徑的可能模型：一是緩解至接近S<sub>1</sub>最低振動態附近的態，另一則是經由分子內電子振動重新分配(intramolecular vibronic redistribution，IVR)來到高振動態，接著再與其他態耦合緩解<sup>25</sup>。

2002年Zewail的研究團隊分別對H<sub>2</sub>TPP及ZnTPP在苯溶劑中的螢光緩解過程作了詳細的研究<sup>26,27</sup>。首先是H<sub>2</sub>TPP的研究，他們藉由激發B、Q<sub>y</sub>以及Q<sub>x</sub>頻帶分離出各個態所發生的過程，而得到電子從S<sub>2</sub>態緩解至基態的完整過程。他們提出的動力學模型如圖1-9(a)所示，當電子被激發到S<sub>2</sub>激發態以後，經由內轉換到達Q<sub>y</sub>態，這個過程的時間常數小於50飛秒，接著再以小於100飛秒的速度到達Q<sub>x</sub>態，這時候會產生分子內電子振動重新分配，其時間常數約為100到200飛秒之間，之後藉由溶質與溶劑間的碰撞產生振動緩解(vibrational relaxation，VR)過程，由於他們觀察到兩種時間常數，因此推測是非彈性與彈性碰撞所致，其值分別是1.4皮秒與10到20皮秒。在到達處於熱平衡的Q<sub>x</sub>態以後，經由12奈秒的系間轉換(intersystem crossing，ISC)到T<sub>1</sub>態，最後回到基態。

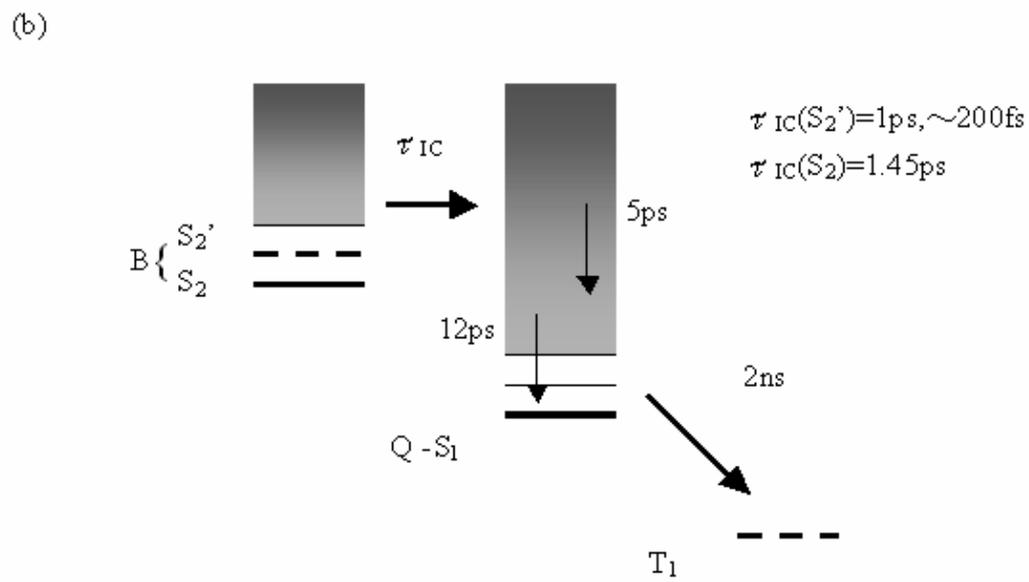
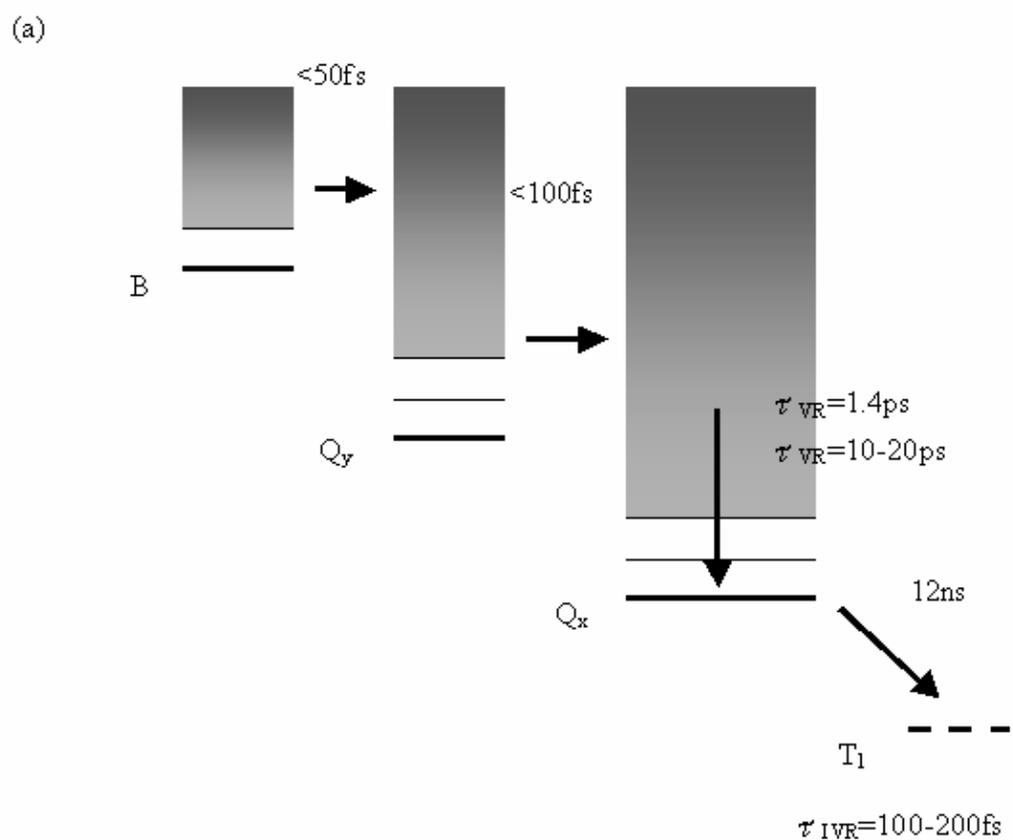


圖 1-9 Zewail 等人提出的(a) H<sub>2</sub>TPP (b)ZnTPP 在苯溶劑中的去激化動力學模型。

在 ZnTPP 中，金屬離子能夠改變紫質的能階及分子對稱性，因此其緩解的過程與 H<sub>2</sub>TPP 並不相同。如圖 1-9(b)所示，因為 x 軸與 y 軸簡併所以 Q 能態並沒有分裂。他們利用不同的激發波長 397 nm、550 nm 分別激發 B 和 Q 頻帶，觀察電子在 S<sub>2</sub> 及 S<sub>1</sub> 能態的緩解過程。在 S<sub>2</sub> 能態他們發現一個 1.45 皮秒的衰減過程，而在 S<sub>1</sub> 能態所看到的上升過程比 1.45 來得快，因此他們推測有更高的能態 S<sub>2</sub>' 存在，於是利用 550 nm 雷射光源所產生的雙光子(two photon)吸收嘗試將電子激發到更高的激發態，在同樣的觀測波長下他們看到了不同於 1.45 皮秒的雙指數衰減(bi-exponential)過程，其時間常數分別是 200 飛秒及 1 皮秒，故而更確定了 S<sub>2</sub>' 存在的可能性。S<sub>2</sub>' 及 S<sub>2</sub> 中的電子經過內轉換以後分別到達 S<sub>1</sub> 中不同的振動能態，因此在 S<sub>1</sub> 的觀測中可以看到兩種振動緩解的過程，時間常數分別是 5 皮秒與 12 皮秒，隨後藉 2 奈秒的系間轉換過程到 T<sub>1</sub> 能態。

### 1-3-2-3 紫質分子的聚集(aggregation)

當紫質分子互相靠近時，會因為  $\pi$ - $\pi$  間的作用力形成聚集體。根據 Kasha 所提出的理論<sup>28</sup>，當兩個分子的躍遷偶極矩以平行的方式排列時，二分子中心的連線會與偶極矩間會形成一個夾角  $\theta$ ，如圖 1-10 所示。

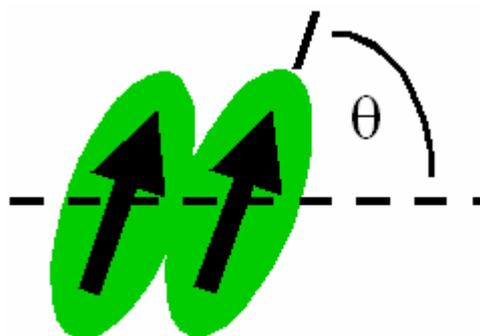


圖 1-10 聚集體偶極矩與分子中心連線間的夾角  $\theta$ 。

當  $\theta > 54.7^\circ$  時，分子是屬於面對面(face-to-face)的排列，稱作 H 聚集體，此時的吸收光譜相較於單體分子會有藍位移(blue shifted)的現象；若是  $\theta < 54.7^\circ$ ，屬於頭對尾(head-to-tail)的排列，稱為 J 聚集體，而其吸收光譜則是會有紅位移(red-shifted)產生。無論是藍位移或者紅位移，其位移的程度均取決於分子間的  $\pi - \pi$  作用力，我們能用激子模型(exciton model)來描述這樣的現象<sup>29</sup>。所謂的激子指的就是聚集體的激發態，圖 1-11 為激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階及躍遷示意圖：

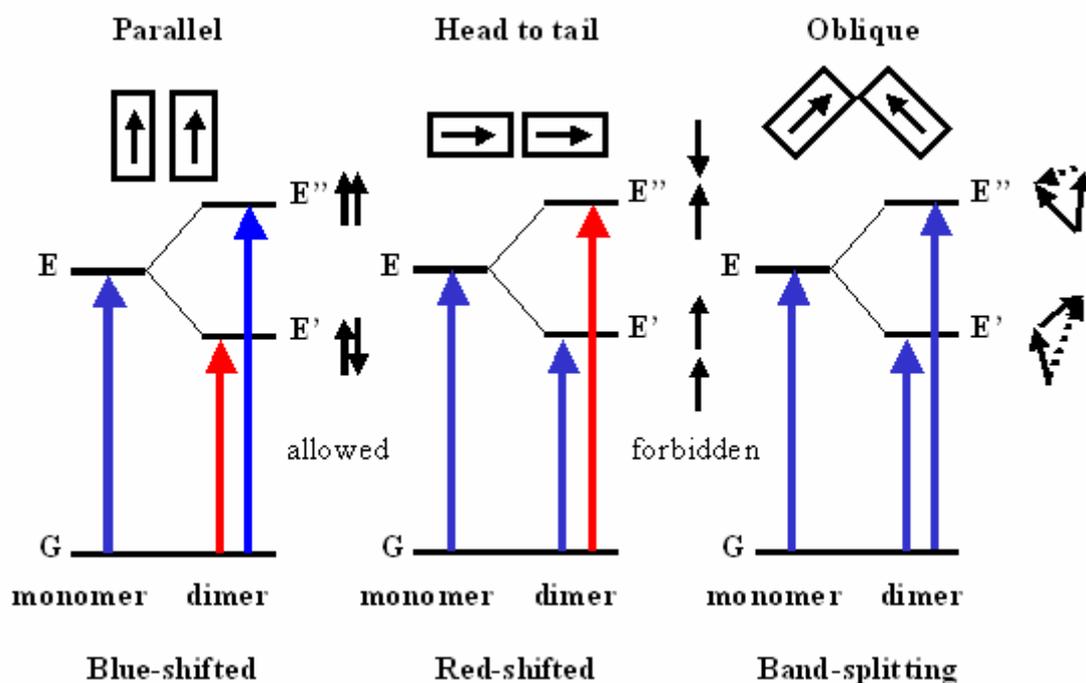


圖 1-11 激子模型中各種排列方式的雙分子聚集體能階圖。

當雙分子的偶極矩是以平行(parallel)的方式排列時，偶極矩方向相反的組合在能量上較為穩定，而方向相同的組合能量則較高，但由於前者的躍遷屬於禁制(forbidden)躍遷，而後者為允許(allowed)躍遷，因此吸收光譜會有藍位移產生；而在頭對尾的排列中，方向相同的組合能量較低與平行排列相反，因此會有紅位移；若是雙分子排列介於二者之間時，二種排列均為允許躍遷，因此其吸收光譜

會出現兩個吸收峰。

#### 1-4 本論文的研究

本論文研究鋅紫質衍生物 ZnP1 與 ZnP2 在不同環境下的緩解動力學，研究的目的是希望了解其在二氧化鈦固相薄膜上的介面電子轉移機制，其中 ZnP1 為 ZnP2 的對照組，二者的結構如圖 1-12 所示，

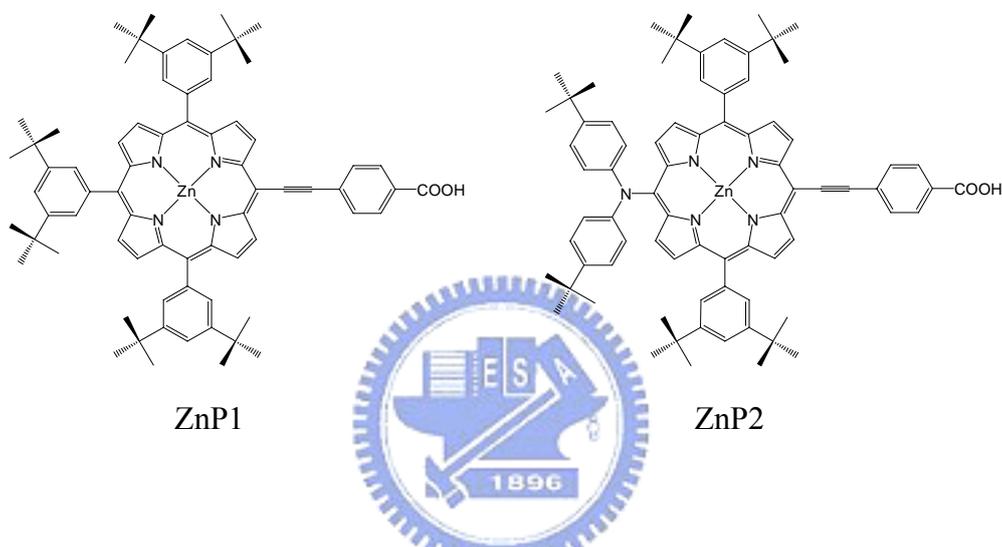


圖 1-12 ZnP1 與 ZnP2 鋅紫質衍伸物的結構。

在溶液的實驗中，我們藉由二者的光譜比較與改變不同溶劑，希望探討 ZnP2 是否有分子內電荷轉移的現象；在固相薄膜的實驗部分，我們主要針對電子注入與分子間的能量轉移過程進行相關控制實驗，以瞭解二者對緩解過程所造成的影響。

## 1-5 第一章的參考文獻

1. 林明獻, 全華圖書股份有限公司, 2008, 1, 4.
2. E. Becquere; C. R. Acad, *Sci. Paris* **1839**, 9, 561-567.
3. D. M. Chapin; C. S. Fuller; G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, **1954**, 51, 676.
4. H. W. Schockl ; R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2000**, 8, 151-160.
5. E. K. Putseiko; A. N. Terenin; Photosensitization of the internal photoeffect in zinc oxide and other semiconductors by adsorbed dyes, *Zhur. Fiz. Khim.*, **1949**, 23, 676.
6. W. Kautek; H. Gerischer; H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 2472.
7. W. Kautek; H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **1981**, 26, 1771.
8. C. Sinn; D. Meissner; R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 168.
9. K. Tubbesing; D. Meissner; R. Memming; B. Kastening, *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 214, 685.
10. G. Rothenberger; M. Grätzel; J. Moser; N. Serpone; D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8054.
11. B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature*, **1999**, 353, 737.
12. 孟慶波; 林原; 戴松元, *物理*, **2004**, 33, 177.
13. L. Luo; C. W. Chang; C. Y. Lin; W. G. Diao, *Chem. Phy. Lett.*, **2006**, 432, 452-456.
14. M. K. Nazeeruddin; A. Kay, I. Rodicio; R. Humphry-Baker; E. Mueller; P. Liska, N. Vlachopoulos; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382.
15. M. K. Nazeeruddin; S. M. Nazeeruddin; J. J. Lagref; P. Liska; P. Comte; C. Barolo; G. Viscardi; G. Viscardi; K. Schenk; M. Grätzel, *Coor. Chem. Rev.*, **2003**, 248, 1317.
16. Y. Lu, D. Choi, J. Nelson, O. B. Yang, B. A. Parkinson; *Journal of the Electrochemical Society*, **2006**, 153, E131.
17. A. Fillinger, B. A. Parkinson; *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, 146, 4559.
18. T. Stergiopoulos, S. Karakostas, P. Falaras; *J. Photochem. Photobiol.*

- A,**2004**,163,331.
19. M. J. Gouterman; *Mol. Spectroscopy*,**1961**,6,138.
20. G. Y. Kennedy; *Annals of the New York Academy of Sciences*,**1975**,244,662.
21. J. Zelaski, *Z.Physiol.; Chem.*,**1902**,37,54.
22. J. W. Buchler, et al.; *Z.Naturforsch.*,**1983**,B38,1339.
23. J. He, G. Benko, F. Korodi, T. Polyvka, R. Lomoth, B. Akermark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundstrom; *J. Am. Chem. Soc.*,**2002**,124,4922.
24. G. G. Gurzadyan, T. H. Tran-Thi, T. Gustavsson; *J. Chem. Phys.*,**1998**,108 (2),385.
25. N. Mataga, Y. Shibata, H. Chosrowjan, N. Yoshida, A. Osuka; *J. Phys. Chem.*,**2000**,104(17),4001.
26. J. S. Baskin, H. Z. Yu, A. H. Zewail; *J. Phys. Chem. A*,**2002**,106,9837-9844.
27. J. S. Baskin, H. Z. Yu, A. H. Zewail; *J. Phys. Chem. A*,**2002**,106, 9845-9854.
28. E. G. Mdrae, M. Kasha; *Physical processes in radiation biology New York : Academic Press*,**1964**.
29. M. Kasha; *Radiation Research*,**1963**,20,55.

## 第二章 實驗測量與儀器原理

在本章節裡我們對於實驗中所使用的各種儀器及其原理加以說明，從紫外-可見光的吸收光譜及穩定態(steady state)螢光光譜，到皮秒與飛秒的時間解析測量系統，最後是樣品的處理及數據的分析方法。

### 2-1 紫外-可見光吸收光譜儀

在本實驗當中我們使用 Varian 公司的產品型號為 Cary50 的紫外-可見光光譜儀來測量吸收光譜。儀器中所使用的光源為氘燈，其光區範圍是 190~1100 nm，我們所使用的掃描速度為每秒 1200 nm，其解析度為 0.25 nm。

本實驗的樣品可以分為液態溶液及固態薄膜兩種。液態的溶液部分，為了避免在測量上出現吸收飽和的情況，我們視情形使用 1 mm 及 1 cm 的石英比色管，而溶液濃度均控制在  $10^{-5}$  M 左右。測量前我們使用與該溶液相同的溶劑吸收光譜作為基底線(baseline)，因此所測得的吸收光譜會將其視為背景值而扣除。

在固態的薄膜測量上，由於兩種奈米級的固態薄膜( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ )均有很好的透光性，因此同樣使用穿透式的方法測量。相同地我們使用空白的半導體薄膜作為基底線，在測得的吸收光譜中將其扣除。

### 2-2 螢光光譜儀

本實驗的螢光光譜測量使用脈衝式的二極體雷射作為激發光源，在打入樣品後於  $90^\circ$  方向上收光，並且加上必要的 long pass filter 以除去激發光源本身的干擾。激發後產生的螢光經過透鏡收集進入光纖傳遞到 CCD 光譜儀(USB2000-FLG, Ocean Optics)加以分光及偵測。偵測的波長範圍是 378~1050 nm，入射孔徑為 200  $\mu\text{m}$ ，解析度為 10 nm，偵測器為 2048-圖素線性 CCD 陣列(2048-element linear CCD array)。

## 2-2-1 CCD(Charge-Coupled Device)光譜儀

本實驗所使用的 CCD 光譜儀是由 Ocean Optics 所生產的 USB2000-FLG，圖 2-1 為該光譜儀內部結構示意圖<sup>1</sup>：

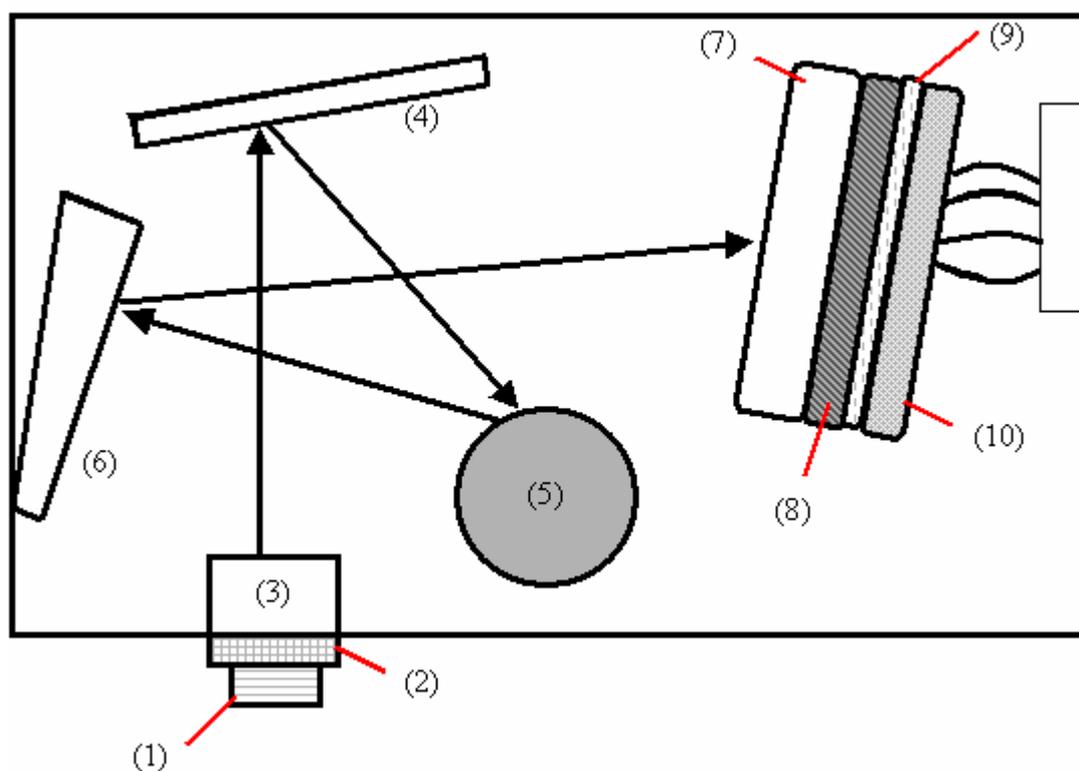


圖 2-1 CCD 光譜儀內部結構示意圖。

其中各個元件的功能介紹如下：

- (1) SMA905 連接器(connector)，用以連接 CCD 和光纖，讓螢光能夠精確地進入 CCD 中。
- (2) 固定的狹縫(slit)，控制光通量。
- (3) 吸收濾鏡(absorbance filter)，其功能為過濾掉二級或者三級的入射光，及色彩平衡。
- (4) 準直鏡(collimating mirror)，將原本發散的入射光經由此鏡反射後成為準直的光束進入光柵。
- (5) 光柵(grating)，能夠將入射光按照波長區分開。

- (6) 聚焦鏡(focus mirror)，將第一級反射的入射光聚焦後再反射至偵測器(detector)。
- (7) L2 偵測器收集透鏡(L2 detector collection lens)，能夠增加光的收集效率。
- (8) OFLV 濾鏡，能夠避免二級或者三級反射光進入偵測器。
- (9) UV2 升級偵測器(UV2 detector upgrade)，增加光譜儀的偵測範圍。
- (10) 偵測器，由一線性的 CCD 陣列(array)所組成。

入射光會依(1)~(10)的路徑傳送到偵測器之中，最後轉換成數位訊號送入電腦中得到我們要的螢光光譜。

## 2-3 時間相關單光子計數系統(Time-Correlated Single Photon Counting , TCSPC)

在本實驗中對於時間解析的螢光衰減過程我們利用兩套系統來測量，時間相關單光子計數系統是其中之一，從 50 皮秒到奈米尺度的過程都能夠用這套系統重現出來。



### 2-3-1 時間相關單光子計數系統的裝置圖及工作原理

我們所使用的時間相關單光子計數系統是由 PicoQuant 公司所生產的 Fluo Time 200，其工作原理如圖 2-2 所示<sup>2</sup>。藉由週期性的脈衝雷射將樣品激發並對單一的光子加以收集，透過與雷射同步觸發的訊號(synchronization, SYNC trigger)間的比較得到一相對時間，接著將每個光子到達的相對時間加以累計就能夠重現出一螢光對著時間衰減的波形圖案。由於偵測器在每個週期都只會偵測到最快到達的光子，因此如果在一個週期內出現兩個以上的光子會造成波形的改變而失真，此現象稱作 pileup effect<sup>3</sup>。所以實驗的條件必須是”每個週期中所偵測到的光子數目遠小於 1”才能夠準確地重現出樣品螢光隨著時間衰減的過程。

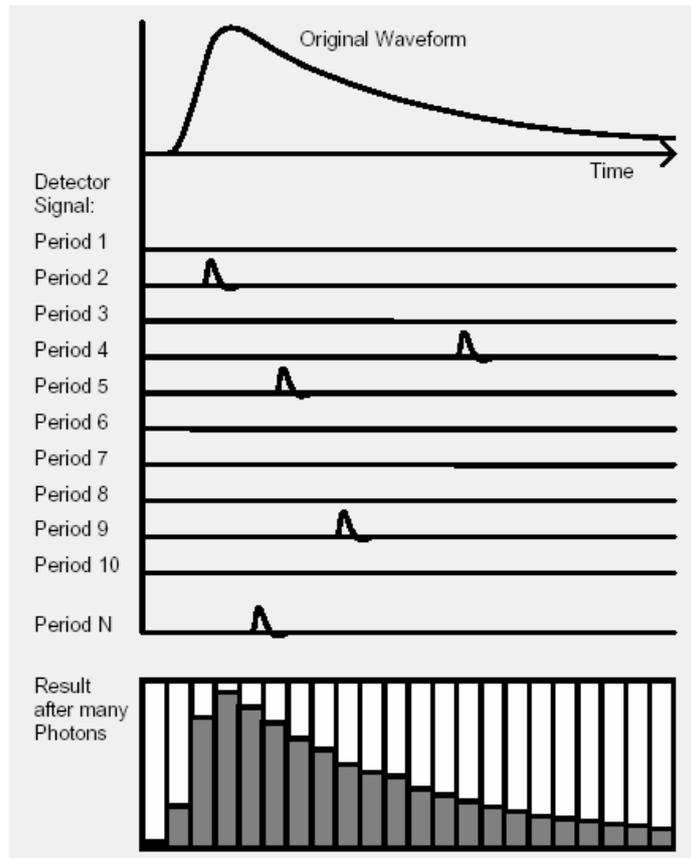


圖 2-2 時間相關單光子計數系統工作原理

時間相關單光子計數系統的儀器配置圖如圖 2-3 所示，我們所使用的激發光源為脈衝式的二極體雷射(pulsed diode laser)，每個脈衝波的半高寬(full width half maximum, FWHM)約是 50 皮秒。在雷射輸出的同時，光源本身的控制器(driver ; PDL 800-B,PicoQuant)會送出一同步觸發訊號，經過分數式時間鑑別器(constant fractional discriminator, CFD)判別訊號的有效與否，接著由可調節式延遲器(variable delay line ; 425A, ORTEC)調整進入時間相關單光子計數系模組(SPC630 ,PicoQuant)的延遲時間。雷射激發源經過一光圈(iris)進入系統，藉由調整光圈的大小能夠控制雷射光的通量，接著通過一面反射鏡與聚焦透鏡(focusing lens)將光源聚焦進入樣品槽(sample chamber)，而在反射鏡面上有兩個旋鈕用以控制雷射光的入射方向。樣品的放光利用兩面透鏡加以收集後，通過一光圈調節收集光的通量，以及一偏振器(polarizer)，能夠調整收集光的偏振方向，如垂直

(perpendicular)、水平(horizontal)及魔術角度(magic angle)等，最後經過相減式的雙光柵光譜儀(subtractive double monochromator ; 9030DS, Sciencetech)後進入偵測器。

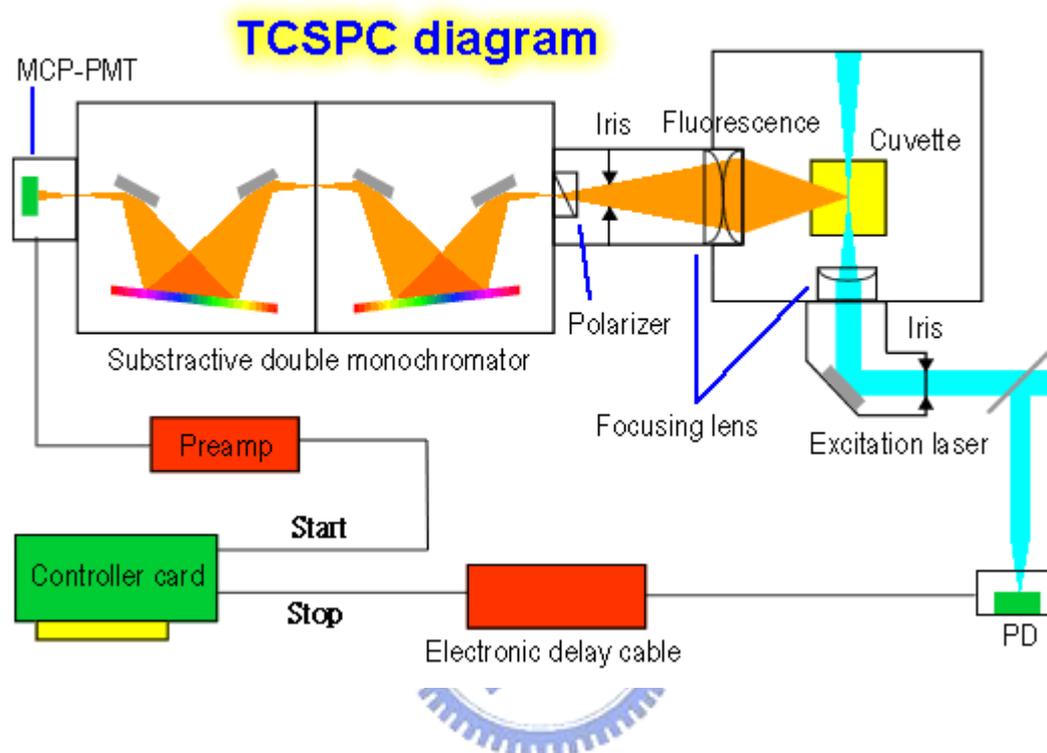


圖 2-3 Fluo Time 200 儀器配置圖。

偵測器為微頻道光電倍增管(micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT ; R3809U-57, Hamamatsu)，其輸出的電流經由一前置放大器(pre-amplifier)將訊號轉換成正電壓值並放大達到時間相關單光子計數系統模組可以接受的範圍，接著進入時間相關單光子計數系統模組進行訊號的計時工作。

圖 2-4 為時間相關單光子計數系統模組進行訊號計時的運作流程。利用兩個分數式鑑別器分別判別螢光以及訊號有效與否並決定其到達的時間，再以標準訊號(NIM)送入時間-振幅轉換器(time-to-amplitude converter, TAC)中。在 TAC 收到螢光訊號以後，內部的電容便開始充電，直到下一個觸發訊號到達時才將充電停止，並產生電壓輸出，所輸出的電壓正比於兩訊號輸入 TAC 的相對時間差。

最後以類比數位轉換器(analog-to-digital converter, ADC)將電壓振幅轉換為個別的時間頻道(channel), 送入多頻道分析儀(multi-channel analyzer, MCA)進行個別時間頻道的累計, 完成一次單一光子的偵測。重複上述的步驟將單一光子持續地計時與累積, 便可將螢光隨著時間改變的過程完整重現。

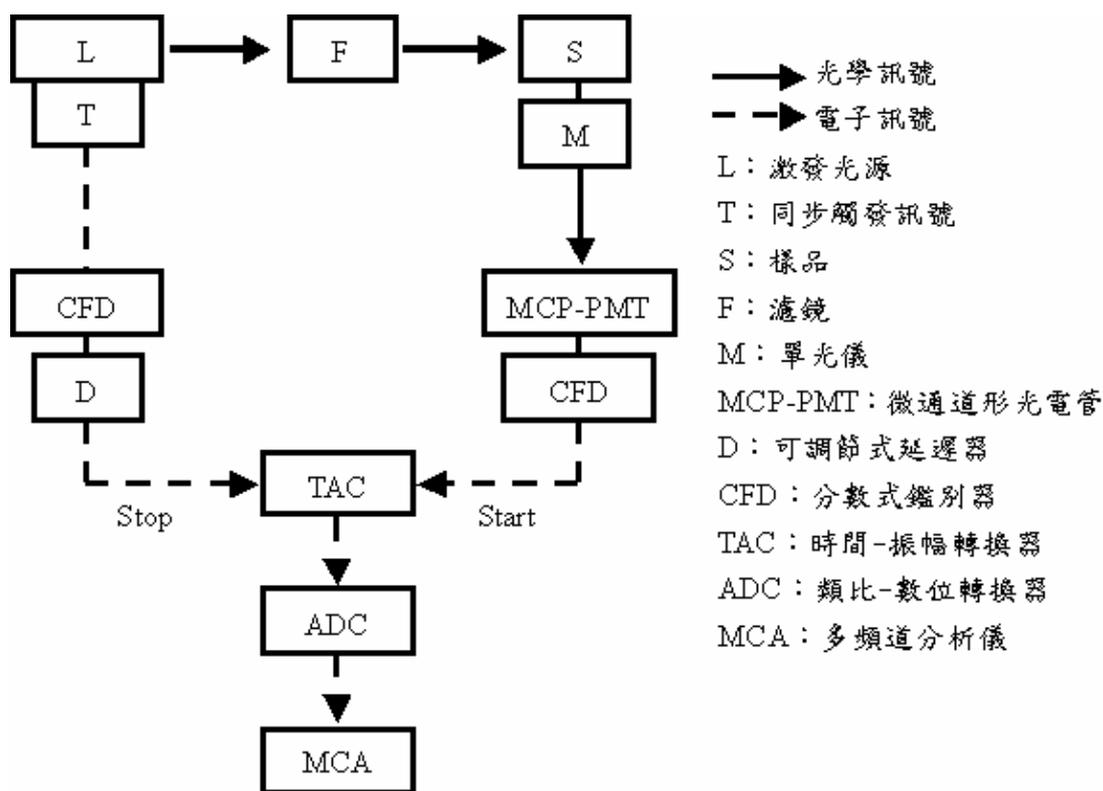


圖 2-4 時間相關單光子計數系統模組訊號計時運作流程。

## 2-3-2 時間相關單光子計數系統的組成元件

### 1. 激發光源-皮秒二極體雷射(picosecond diode laser)

我們進行時間相關單光子計數系統相關實驗時所使用的激發光源為 Picoquant 公司所生產的脈衝式二極體雷射 LDH-P-C 435, 激發波長在 435 nm, 脈衝波的半高寬為 59 皮秒。可由控制器選擇脈衝的重複率(2.5 MHz~40 MHz)及調整雷射輸出強度。

## 2. 分數式時間鑑別器

時間鑑別器的作用在於辨別訊號是否有效，並且判定其到達的時間。一般的时间鑑別器會設定一個門檻電壓(threshold)作為判別的標準，當外來的訊號強度高過所設定的電壓時，便可被處發而被視為有效訊號；反之，如果輸入的訊號小於該門檻電壓時，則會被視為電路中的雜訊而忽略之，如圖 2-5 所示。

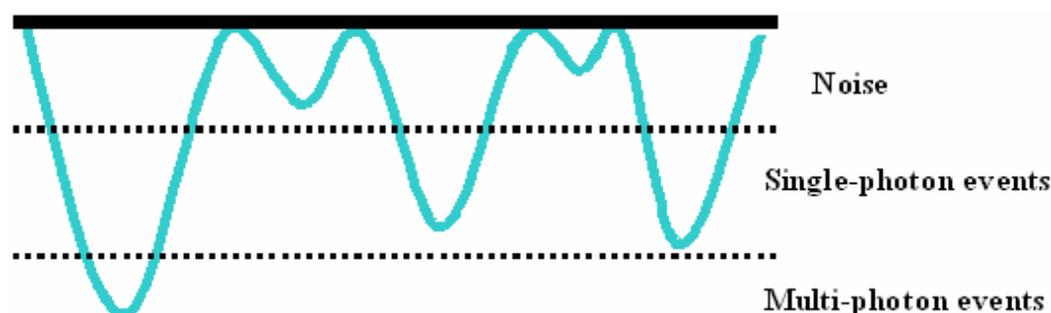


圖 2-5 時間鑑別器根據門檻電壓判別訊號類別。

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

## 3. 時間-振幅轉換器

TAC 是一種電容裝置，功能類似精確的碼表，能夠精確地得到樣品被脈衝雷射激發後，產生的單一光子到達時間。其作用機制如圖 2-6 所示，在接受到「開始訊號」時開始充電，直到接受到「停止訊號」時停止，並產生一類比輸出電壓，此電壓振幅正比於兩訊號的輸出時間差。

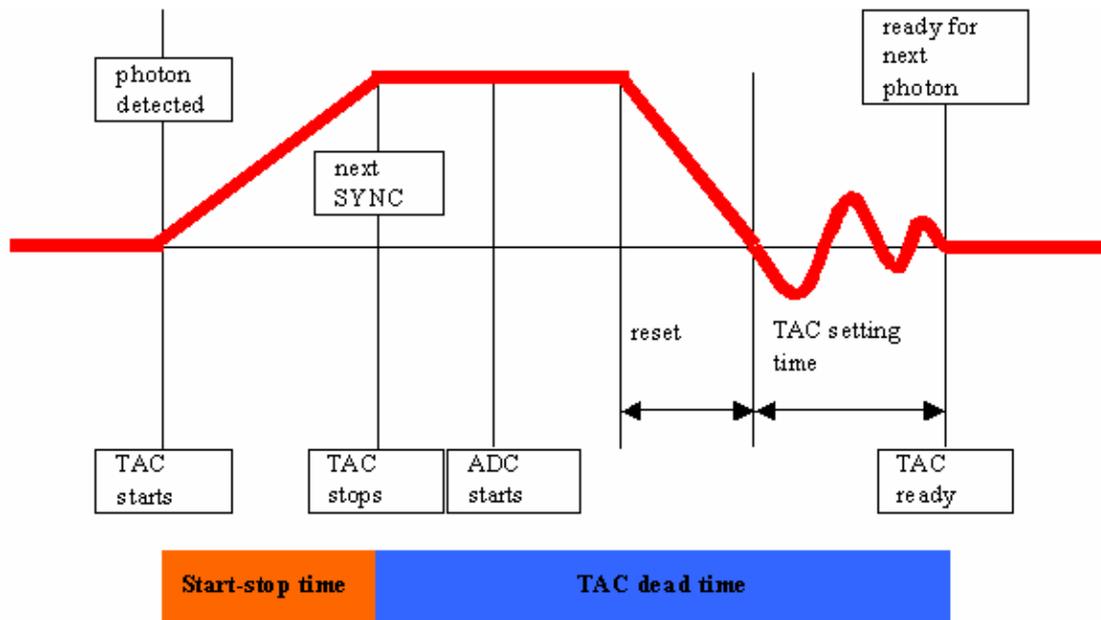


圖 2-6 TAC 偵測單一光子的計時機制

在單一個脈衝週期中若是出現兩個光子，TAC 在接受到第一個光子後就會開始充電，此時的 TAC 形同「blind」，因此無法接受到第二個較慢到達的光子，致使光譜不能完整地紀錄到實際的光子分佈而變形，相較於真實的光譜，在這種情況下所得到的會是較快的衰減過程，為了避免發生這樣的情形，必須確定每個激發脈衝所產生的螢光光子被偵測到的機率遠小於一，這樣才能避免 TAC 在同一個週期中接收到兩個光子。因此，時間相關單光子計數系統的實驗條件必須使螢光光子數小於脈衝重複頻率的  $1/100$ ，可藉由控制雷射光的強度及光圈(iris)大小來調整。

TAC 有兩種充電模式：一種為正常的開始-結束模式(normal start-stop mode)，其開始訊號為同步觸發訊號，停止訊號則是螢光訊號。另一種為反轉的開始-結束模式(reverse start-stop mode)，此時則反過來以螢光訊號為開始訊號，同步觸發訊號作為結束。為了取得真實的訊號必須降低每個週期接收到光子的機率，如果 TAC 使用正常的開始-結束模式，在大多數的週期中都無法接收到光子而處於空轉的狀態。本系統使用相反的 TAC 充電模式，如此可保證在每次充電

以後都能夠接收到結束的訊號，減少 dead time(等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間)及提高讀取訊號的速率。

#### 4. 類比-數位轉換器

類比-數位轉換器的功能是将 TAC 所產生振幅正比於光子到達時間的電壓轉換為相對應的時間頻道(數位訊號)。

#### 5. 多頻道分析儀

MCA 能夠將每次的螢光時間偵測結果紀錄在個別的時間頻道中，藉著重複螢光時間偵測取樣，可將樣品螢光產生的時間分佈完整再現。時間頻道數目可經由軟體調整，分別可以選擇 4096、1024、256、64 個頻道。

#### 6. 可調節式延遲器

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

#### 7. 微通道型光電管

微通道型光電管包含了產生光子的陰極，毛細管平行堆疊而成的微通道平板，以及接收訊號的陽極。在內徑為十微米(micrometer,  $\mu\text{m}$ )的毛細管內鍍上電極材質，並在兩端加上高電壓，當電子進入毛細管內，則在管內進行放大，由於放大過程只侷限於相當短的距離內，因此可得到相當好的時間解析度，在此系統可達到 30 皮秒以下。由於此單光子偵測器相當敏感，若突然間入射太多光子，其結構相當容易被破壞，因此一般要求即使在不工作時也必須置於陰暗處，工作時的入射光子數也被要求在每秒十萬以內。

## 8. 雙光柵光譜儀

如果系統所要求的時間解析度到達數十皮秒的範圍內，就必須考慮到光的路徑所造成的影響，而此因素對於單光儀的影響尤其明顯。當一光束打在光柵不同的位置時，其所產生的繞射光將因行經不同的光程而造成時間上的差異，為此利用兩個光柵藉由相對的轉動以補償光行進時在時間上所產生之偏差。光柵適用的波長範圍是 350-900 奈米，可選擇寬度為 0.5、1.0 及 2.0 毫米(millimeter, mm)的狹縫進行實驗，提供光譜頻寬(spectral bandwidth)為 4、8 及 16 奈米。

### 2-4 飛秒時間解析螢光上轉移技術(femtosecond fluorescence up-conversion)

#### 2-4-1 飛秒雷射系統

“*Laser*”是 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation 的首字母縮略字。意即：藉由受激所引發的放射來進行光放大作用。因為雷射是一種震盪放大的光，所以具有高亮度(brightness)、高方向性(directionality)、單色性(monochromatity, 意即頻寬非常的窄)，以及高相干性(coherent)。所謂高相干性，可以解釋成它所輸出的光相位(phase)是相同的。基於上述的特性讓雷射成為一種相當有用的光源和偵測工具。超快雷射脈衝是指其輸出雷射的脈衝半高寬(Full Width Half Maximum, FWHM)小於一皮秒( $10^{-12}$  秒)。由於飛秒雷射可以具有高時間解析度，因此被廣泛地應用在超快動力學研究領域中，包括化學、物理和材料科學等等。

##### 2-4-1-1 摻鈦藍寶石雷射光譜

摻鈦藍寶石雷射(Ti : sapphire laser)是一典型的固態雷射，以 Ti :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體為增益介質(gain medium)，由 P. F. Moulton 博士於 1982 年在美國麻省理工學院 Lincoln 實驗室首先製造出來<sup>4,5</sup>。摻鈦藍寶石屬於六方晶系，比重 3.98，硬度 9，折射率 1.76(在 800 nm)，在 Ti :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體裡以  $\text{Ti}^{3+}$  離子取代  $\text{Al}^{3+}$  離子，濃度為 0.03%~0.3%， $\text{Ti}^{3+}$  離子的 3d 電子在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體環境中的能階，決定了它的光學性

質。摻鈦藍寶石雷射具有兩項特點：(1)輸出雷射光頻率可在 700 至 1000 nm 之間調變；(2)它可以產生大約 100 飛秒超短脈衝(甚至更短)，而且每一個脈衝都具有高能量。前一特點使它迅速地將染料雷射取代，因為不需要使用流動的染料，在方便性、穩定性、安全性方面都優越許多。第二個特性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 2-7 顯示摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜。UV-Vis 吸收光譜的範圍在 400~600 nm 之間，螢光放光的範圍則是在 600~1000 nm 之間。

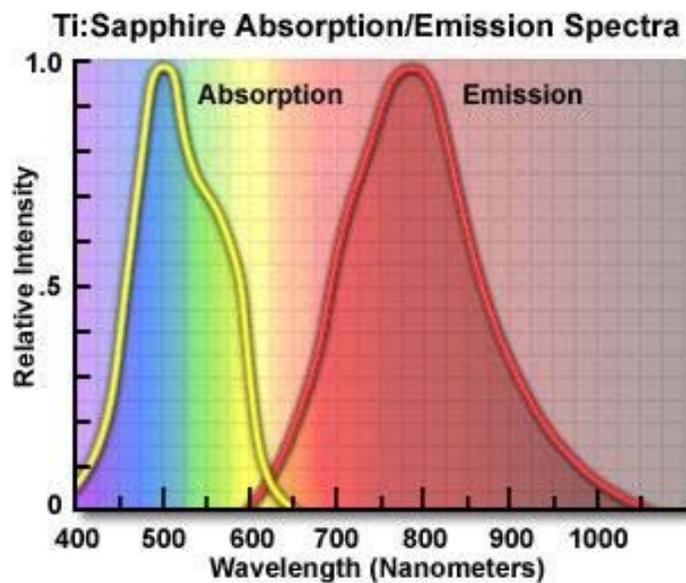
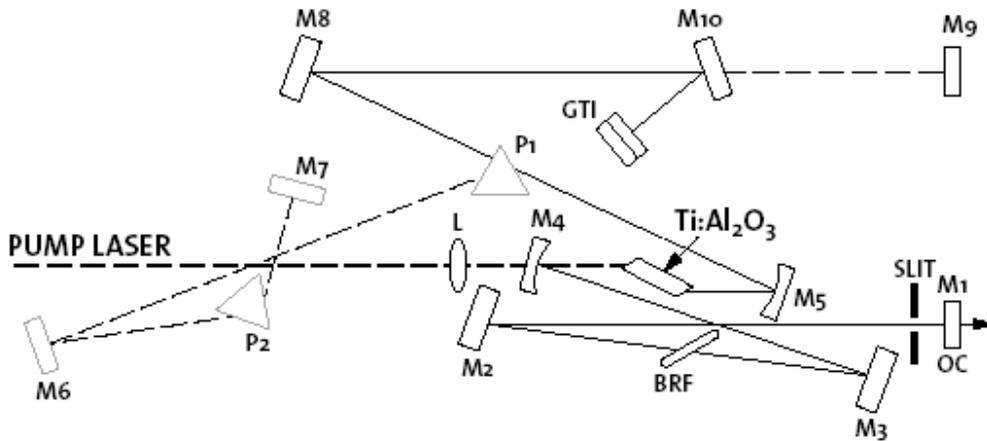


圖 2-7 摻鈦藍寶石晶體的 UV-Vis 吸收光譜與螢光光譜<sup>6</sup>。

#### 2-4-1-2 超短脈衝雷射震盪器

由圖 2-8 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分散(Group Velocity Dispersion, GVD)補償系統。產生超短脈衝雷射具有三個關鍵因素首先要有寬頻範圍夠大的雷射增益介質；第二

是適當的鎖模機制；第三為精確的色散補償。三者兼備才能夠達到產生超短雷射脈衝的條件。



P : Brewster prism                      M : Mirror  
BRF : Birefringent filter              L : Focusing lens

圖 2-8 超快雷射脈衝震盪器 Mira900D 裝置圖<sup>7</sup>。

(1) 寬頻雷射增益介質：由傅立葉轉換(Fourier transform)可知，脈衝時寬越短，其光脈衝頻寬越大<sup>8</sup>。所以若要得到超短時寬的雷射脈衝，增益介質的放射光譜(emission spectrum)必須要有夠大的頻寬，如此才能提供足夠的頻率成分來合成超短脈衝。目前最普遍被使用的增益介質是摻鈦藍寶石(Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。在圖 2-7 中可看出，放射光譜的頻寬範圍在近紅外光波段高達 300 nm，非常適合作為飛秒脈衝雷射的增益介質。不但如此，由於 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有高損壞閾值(damage threshold=23 GW/cm<sup>2</sup> at 200 ps)，可使用高功率光原來激發不會損壞；並且其飽和通量(saturation fluence)高達 0.9 J/cm<sup>2</sup>，能夠有效地轉換激發光源所輸入的能量；同時又具備良好的導熱性(thermal conductivity=0.42 W/cm K)，可以在高功率、高重複率(repetition rate)的條件下運作而不會損壞。

因此摻鈦藍寶石適用於作為超短脈衝雷射盪放大器的增益介質。

- (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，迫使原本共振腔的穩定雷射光由一小擾動開始成長而形成超短脈衝。由頻域(frequency domain)觀點來看，藉由強迫雷射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。

目前在固態雷射，尤其是摻鈦藍寶石雷射，應用最為廣泛的技術為克爾透鏡鎖模技術(Kerr lens mode locking, KLM)<sup>9</sup>。在雷射發明之前，材料的光折射率  $n$  與照光強度無關。直到雷射發明後，有了足夠的光強度才可以觀測到材料值折射率的變化。在一級近似下，材料的光折射率  $n$  與照光強度關係如公式 2-1：

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2-1)$$

其中  $n_0$  為與光強度無關的折射率， $n_2$  為折射率的非線性係數，這個數值非常小且與材料本身的性質有關， $I$  為照光強度。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  $n_2$  會導致自聚焦效應而改變其空間模態。

利用這種特性我們可以設計雷射共振腔如圖 2-9，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)，而低強度的空間模態則有比較小的增益(或是比較大的損失)，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因此被壓縮得更短。由於這種鎖模機制是利用克爾效應所引起的自然聚焦現象，故稱之為克爾透鏡鎖模。在選擇適當的雷射盪腔體參數和功率條件下，可以產生皮秒或者飛秒等級的超短光脈衝。

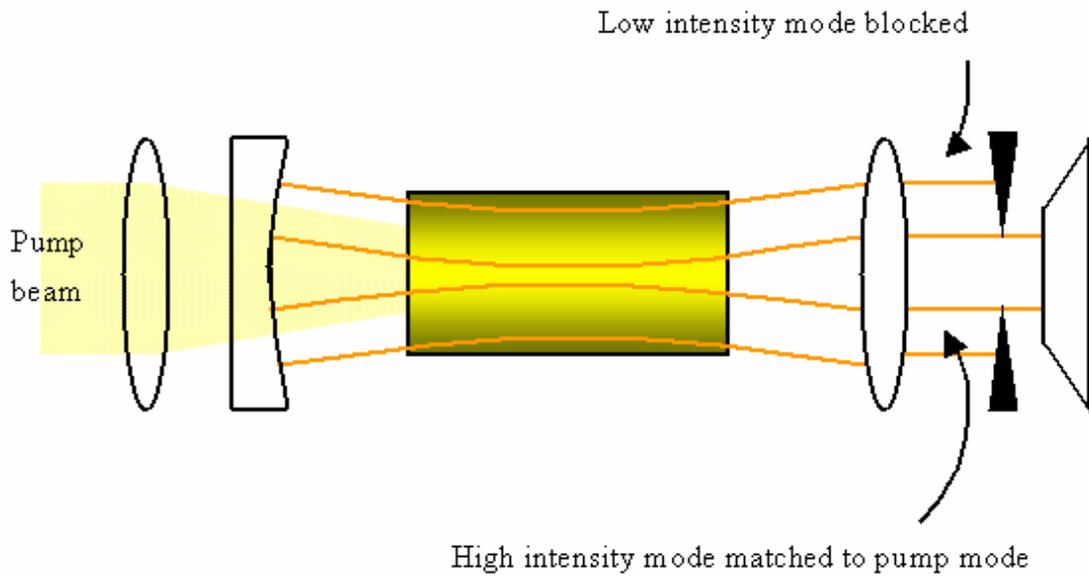


圖 2-9 克爾透鏡鎖模示意圖。

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

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

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，因而造成不同波長的光在介質內的傳播速度不同，而使得超短雷射脈衝時寬變得比進入該介質前還要寬，這種現象稱為群速分散(GVD)。在一般的光學材料，長波長的光折射率要比短波長光還要小，使得長波長光以較快的速度通過該介質，造成脈衝的前端為長波長的光子，後面則是短波長的光子，稱為正的群速分散。反之，如果長波長光通過該介質較慢，則是負的群速分散。以中心波長 800 nm，脈衝寬度 25fs 的轉換轉換極限脈衝為例，在

通過長度為 5 mm 的  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  晶體後，其時寬將延長為 40fs，這表示在共振腔內材料色散若沒有得到精確的補償，超短雷射脈衝將無法穩定存在。

目前最簡單的補償方式是利用稜鏡對(prism pair)來引入負值的色散，其原理如圖 2-10 所示，由於低頻成分通過稜鏡對的有光程(optical path)較高頻成分長，在適當的稜鏡材料與稜鏡距離下，將可補償增益介質所引入的材料色散而將脈衝壓縮回原本的時寬。目前已經很少人使用四塊稜鏡的方式，取而代之的是如 Mira900 裝置圖(圖 2-8)中，使用兩塊稜鏡加上一面反射鏡。也可以使用光柵取代稜鏡達到將群速分散壓縮的目的。

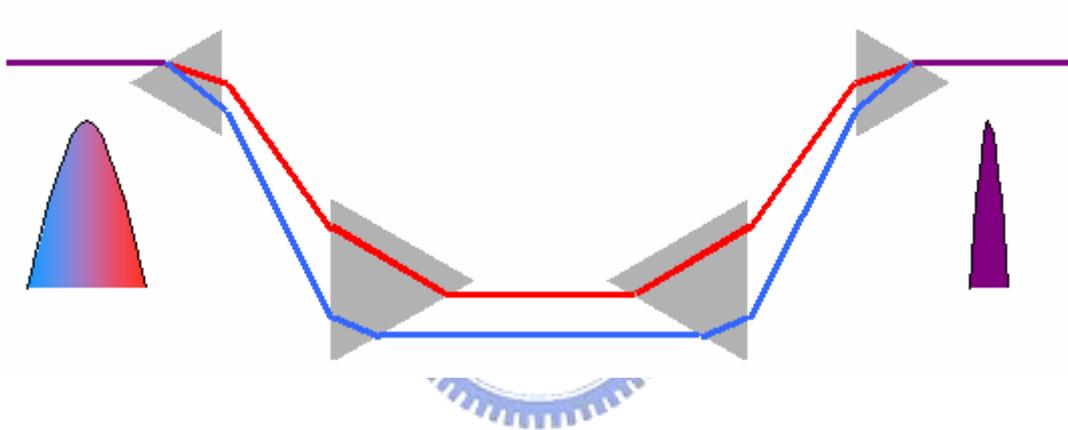


圖 2-10 群速分散補償裝置示意圖。

在我們的實驗中所使用的超快雷射是屬於商業化的產品，由 Coherent 公司所生產的 Mira900D 型，使用摻鈦藍寶石作為增益介質的鎖模雷射。其調控輸出波長的範圍約是 700~1000 nm 之間，使用克爾透鏡鎖模技術達到鎖模的目的。該雷射的腔體設計能夠讓摻鈦藍寶石晶體裡產生光學克爾效應而達到自聚焦的結果。自聚焦在鎖模操作中可造成更高的來回增益(round trip gain)。在 Mira900D 雷射中，光抽運(pumping)來源是由 Coherent 公司所生產的二極體雷射(型號為 Verdi V10)，使用時正常輸出功率為 10 瓦。Mira900D 雷射輸出的脈衝半高寬約在 100~200 fs 之間。在波峰為 800 nm 平均輸出功率是 1.6

瓦。重複速率接近 76 MHz。在雷射腔體的輸出端，包含一個可以微調的狹縫 (slit) 置於 output coupler 之前。藉由調整該狹縫的寬度，可以讓雷射鎖模的操作更為容易，鎖模後也更穩定。Mira900D 使用雙折射濾光片 (birefringent filter) 作為波長選擇裝置，當光束進入雙折射晶體後，會分離成兩個具有不同相位的部分，分別是 ordinary 和 extraordinary。當這兩部分重新結合在一起後，會造成極化方向的改變。如果將雙折射晶體的厚度稍作改變，只有兩個相位差符合整數的波長光束能夠通過該晶體，而該光束的極化方向則沒有改變，在雷射腔體中，雙折射濾光片設置符合 Brewster's angle。藉由這些技術，Mira900D 摻鈦藍寶石雷射可以調整輸出光的波長介於 700 到 1000 nm 之間。

### 2-4-1-3 脈衝選擇系統

本實驗所使用的脈衝選擇系統 (pulse picker) 為 Coherent 公司所生產的 Model 9200，其為 Mira900D 摻鈦藍寶石雷射的附件，能夠將雷射脈衝的重複頻率調控在 4.75 MHz~76 MHz 的範圍內。

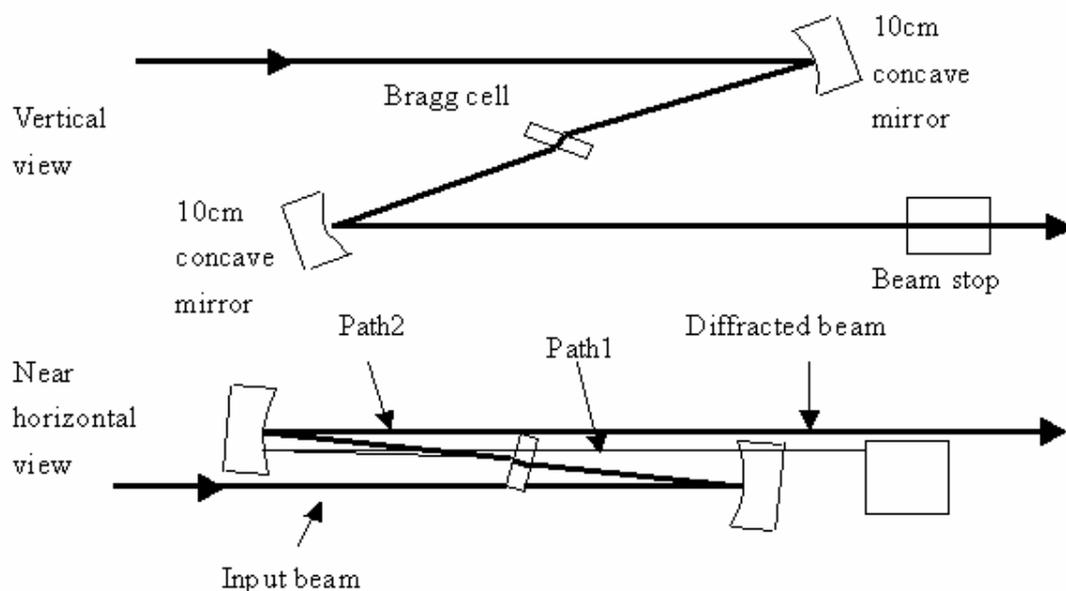


圖 2-11 脈衝選擇器結構示意圖。

圖 2-11 為脈衝選擇器內部構造的示意圖，其中 Bragg cell 是一聲光調變器 (acousto-optic modulator)，由一壓電聲光轉換器 (piezoelectric acousto-optic transducer) 及  $\text{TeO}_2$  晶體所組成，能夠週期性地從脈衝序列中擷取出單一的脈衝，以降低雷射重複頻率<sup>9</sup>。當壓電聲光轉換器未接受到外來的 RF 脈衝時，雷射光的行進路線如 path1 所示，此時雷射光會受到 beam stop 的阻擋而無法通過脈衝選擇器；若是控制提供一短時寬 RF 脈衝作用在壓電聲光轉換器，壓電聲光轉換器便能將其轉換為一短時寬聲波進入  $\text{TeO}_2$  晶體，並在晶體上形成駐波，當聲波擠壓介質時，會改變介質的密度，進而使折射率改變，此時的晶體猶如一光學相位光柵 (optical phase grating)，使通過的雷射光受到光柵的繞射而改變其行進方向，如 path2 所示，因此能夠通過脈衝選擇器。經由上述的過程，我們知道能夠藉由控制 RF 脈衝的頻率來決定雷射光的重複頻率。本系統的繞射效率 (diffraction efficiency) 大於 60%，而適用的波長範圍是 700~1000 nm。由於在時間相關單光子計數系統中我們所測量的是 50 皮秒到奈秒尺度的衰減過程，若是使用重覆頻率為 76 MHz 的 Mira900D 作為激發光源，會造成在一個衰減過程中出現多個激發脈衝的情形，因此能夠利用脈衝選擇器適度地降低光源重複頻率，配合在入射光徑上所架設的光二極體 (photodiode) 發送同步觸發訊號，將 Mira900D 的光源使用在單光子計數系統的實驗測量上，相較於皮秒二極體雷射能夠有更強的強度及更短的脈衝時寬。

#### 2-4-1-4 自動校正儀

自動校正儀 (auto-correlator) 能夠測量超快雷射輸出脈衝寬度，是當前最常被使用的技術之一。這個技術由 Maier 等人於 1966 年所提出<sup>10,11</sup>。圖 2-12 為自動校正儀的基本架構，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。用一塊分光鏡 (Beam splitter) 將入射的雷射光分成兩束強度各半的光束，其中一束雷射光經過不同的延遲距離，再將兩束雷射光聚焦到一塊二階非線性光學晶體產生二倍頻。藉由改變不同

的延遲距離能夠造成脈衝波在二倍頻晶體上的時間分佈產生產生差異，因此會得到不同強度的訊號，再將光程差換算成光行進的時間差( $\Delta t$ )，如此可以描繪出訊號強度對時間的關係圖<sup>12</sup>。

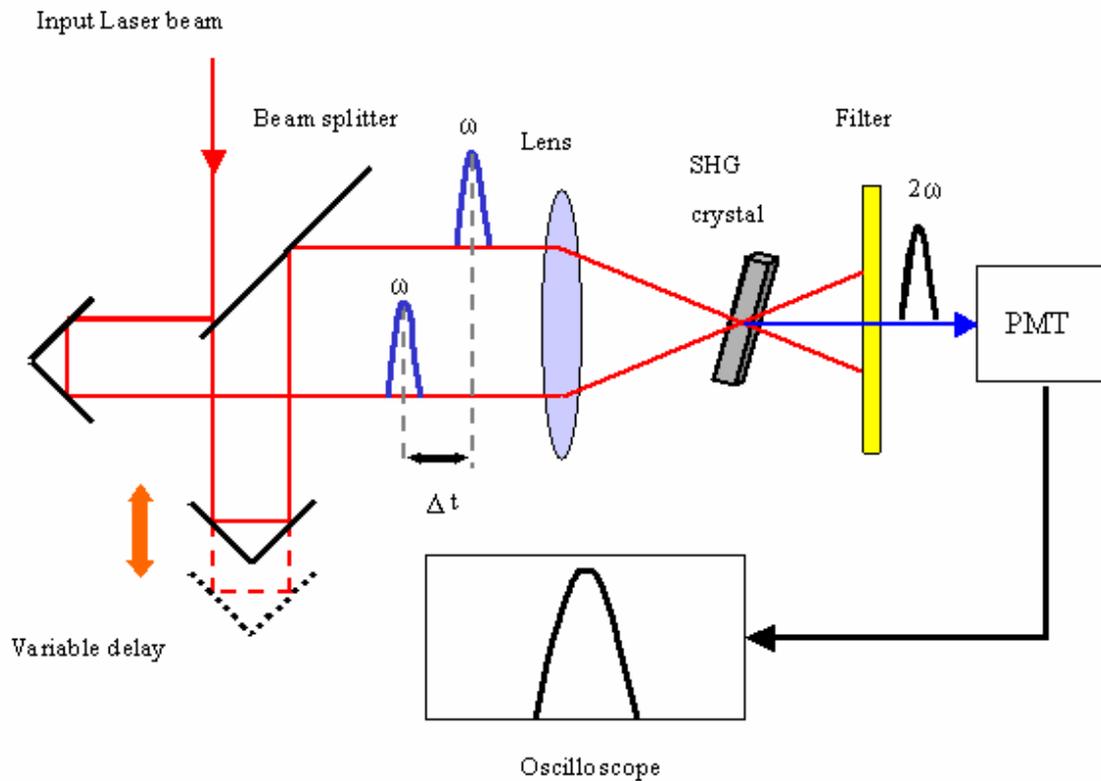


圖 2-12 自動校正儀裝置圖。

在這裡，我們可以假設兩個相同的脈衝在相差時間  $\tau$  上所呈現的強度分別是  $I(t-\tau)$  和  $I(t)$  函數，則  $I(t)$  的自動校正函數如公式 2-3 所示：

$$A_{ac}(\tau) = I(t) \otimes I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt \quad (2-3)$$

因為訊號經由自動校正的處理後必然是左右對稱的函數，所以其缺點在於有關脈

衝形狀的資訊相當有限，無法確定原始的脈衝形狀是否對稱。為了決定脈衝的寬度，最普遍的做法是假設脈衝形狀為一高斯函數(Gaussian function,  $G(t)$ )，經由擬合(fitting)，找出自動校正函數的半高寬(FWHM)，進而反推得知雷射脈衝的真實半高寬。但由於自動校正儀僅能測到脈衝雷射剛從系統中射出時的半高寬(和我們架設的位置有關)，再經過許多光學元件後，其 GVD 效應會讓雷射的半高寬變寬，因此在實驗中我們亦會使用螢光上轉移技術測量激發光的三倍頻訊號以求得真實的半高寬。

### 2-4-2 螢光上轉移技術<sup>13</sup>

在 2-3 節中我們所介紹的時間相關單光子計數系統擁有 50 皮秒左右的時間解析度，這是目前電子裝置的極限<sup>14,15</sup>，因此若欲觀測更快速的反應過程，就必須得利用其他的方法代替傳統的電子裝置。

螢光上轉移技術(fluorescence upconversion)配合飛秒雷射脈衝，利用非線性的光學原理，能夠達到數十飛秒的時間解析度。此一技術與 2-4-1-4 中所述的自動校正儀原理類似，讓螢光與另一束閘門雷射脈衝(gating pulse)於時間和空間上都重疊在一塊非線性光學晶體上產生混頻(sum frequency)如圖 2-13，藉著偵測混頻出來的光束與調整閘門脈衝的到達時間來紀錄螢光隨著時間的衰減過程。

根據能量守恆原理，我們能夠利用公式 2-4 與 2-5 來計算混頻光束的頻率：

$$\omega_{sum} = \omega_{fluorescence} + \omega_{gate} \quad (2-4)$$

$$\frac{1}{\lambda_{sum}} = \frac{1}{\lambda_{fluorescence}} + \frac{1}{\lambda_{gate}} \quad (2-5)$$

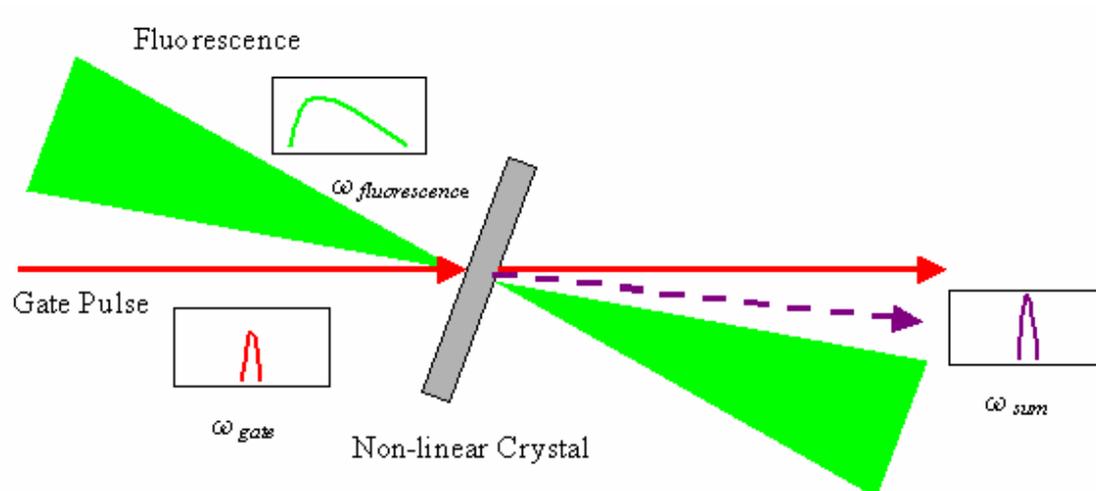


圖 2-13 非線性光學晶體上的混頻現象。

如圖 2-14 所示，螢光上轉移的原理是利用螢光與閘門脈衝在非線性的光學晶體 (如 BBPO) 上交會產生混頻，我們能夠藉由控制兩者的光程差改變閘門脈衝到達晶體的延遲時間( $\Delta t$ )，進而得到混頻的訊號強度隨著延遲時間改變的關係圖。混頻的訊號強度( $I_{sum}(\Delta t)$ )可由公式 2-6 表示。

$$I_{sum}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluorescence}(t) I_{gate}(t - \Delta t) dt \quad (2-6)$$

由於螢光的放光曲線會與激發的雷射脈衝形狀有關，特別是短時間的螢光衰減過程，其形狀是螢光與激發雷射脈衝經迴旋積分(convolution)而成，因此必須經由去迴旋積分(deconvolution)的數學方法處理後才能夠得到真實的螢光衰減函數<sup>8</sup>。

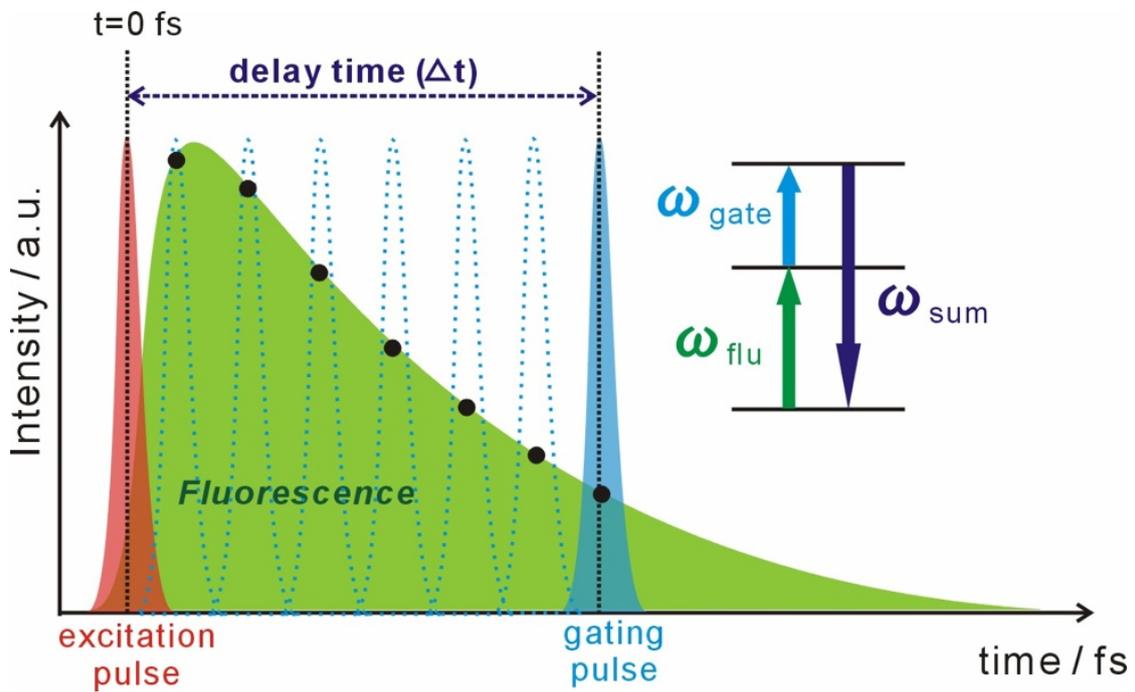


圖 2-14 螢光上轉移的原理示意圖。



### 2-4-3 螢光光柵系統

螢光光柵系統(Fluorescence Optically Gated, FOG)是利用螢光上轉移技術所設計出來的光學測量系統。本實驗所使用的螢光光柵系統為 CDP 所生產的 FOG100，使用的激發光源為鎖模摻鈦藍寶石雷射(Mira900D, Coherent)，其雷射可調波長範圍為 700~1000 nm 之間，重複頻率是 76 MHz，每個脈衝的能量約為 10nJ，從系統射出時由自動校正儀鎖測得的半高寬約為 150~200 fs。FOG100 的系統結構如圖 2-15 所示，由 Mira900D 所輸出的脈衝雷射，先聚焦到一厚度為 0.8 mm 的非線性晶體 LBO(Type I)上產生二倍頻，亦可視情況選擇其他晶體產生三倍頻，之後使用二色鏡(dichroic mirror, BS1)將兩種不同波長的光分開，其中二倍頻光束被反射作為激發樣品之用，在到達樣品之前，會經過一 Berek 補償器，其功能為調整激發光源的偏極化方向，在一般的情況下我們將它設定在魔術角度(magic angle)54.7°，其校正可以藉由三倍頻(Third Harmonic Generation, THG)

在不同極化角度的強度測量來完成。

## Experimental Setup for Femtosecond Fluorescence Up-conversion

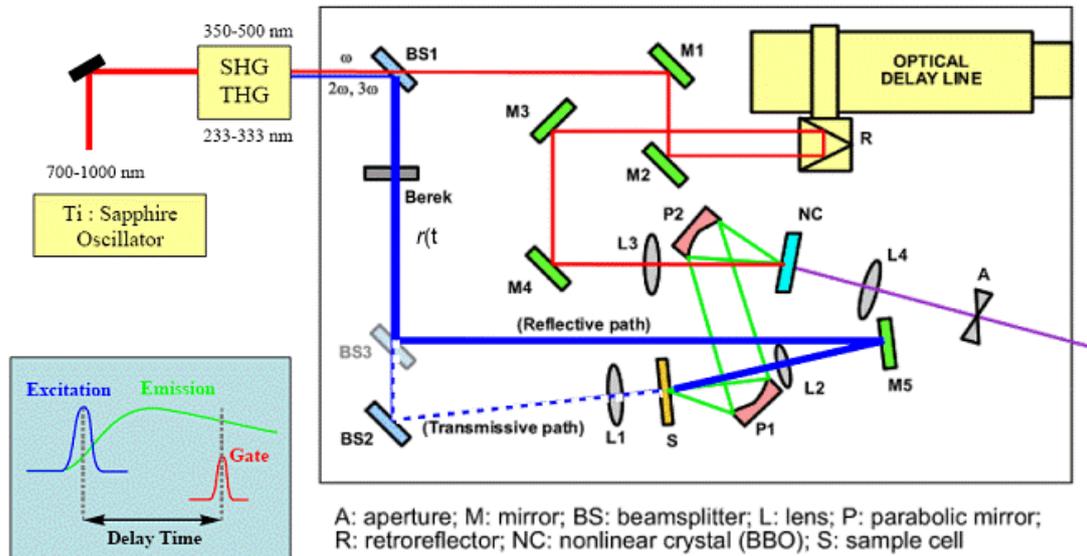


圖 2-15 FOG100 螢光光柵系統結構。

由於本實驗的樣品有兩種狀態，一種為溶液樣品，另一種為固態薄膜樣品，如  $\text{TiO}_2$  film。前者因為擁有良好的透光性，因此激發光源可以經由穿透路徑 (Transmissive path) 將樣品激發；而固態薄膜樣品由於透光性較差，激發光源必須經由反射路徑 (Reflective path) 激發才能夠將樣品所放出的螢光收集。樣品槽 (sample cell) 為圓形可旋轉，其厚度是 1 mm。樣品被激發後所放出的螢光藉由兩面拋物面鏡 P1 和 P2 收集且聚焦到非線性光學晶體 NC(BBO) 上。基頻的閘門脈衝在穿過二色鏡後，會經由 M1、M2 反射鏡前往光學延遲平台 (optical delay line) 上的倒退反射鏡 (retroreflector)，其功能為控制閘門脈衝與螢光間的光程差以改變延遲時間，我們能夠藉由電腦控制光學延遲平台的前後位置，並且確保其在不同位置時入射反射光均為平行。光學延遲平台所反射出來的光束經過 M3、M4 到達一透鏡將其聚焦到非線性光學晶體 NC(BBO) 上，與螢光產生混頻訊號，最後

通過一透鏡聚焦到達偵測器光電倍增管(PMT)轉換成電子訊號。

當我們需要校正光學延遲平台上的反射鏡與 M2、M3 間的光路是否平行時，會在 M3 到 M4 間架設一反射鏡，將光線導引致約 3 公尺外處，並以記號紀錄光點位置，此時將光學延遲平台分別往左右的極限位置移動，並觀察觀點位置是否有偏離記號，若有則表示光路不平行，當光學延遲平台靠左側(靠近 M2)時我們可藉由調整 M2 將光點調整至記號位置，若是在右側(遠離 M2)則調整 M1 改變光點位置至記號處，如此來回數次後就能夠使 M2→光學延遲平台(R)→M3 的光路保持平行。

## 2-5 數據分析

在本實驗中我們利用單光子計數系統及螢光光柵系統取得樣品的螢光瞬態光譜，可提供我們有關樣品在激發態上的去激化過程相關訊息，而這些訊息是頻譜所無法測得的。藉由對瞬態光譜的擬合(fitting)分析，我們能夠得到螢光生命期與其他去激化過程的時間常數，反映了樣品本身即其所處環境的各種光學物化性質。

我們使用兩套資料分析軟體，分別對螢光光柵系統及單光子計數系統的數據作分析。在螢光光柵系統的瞬態光譜數據處理上，我們使用的軟體是由 Micromath 公司所發行的數據分析軟體 Scientist V2.01，該軟體提供自由編輯動力學模型的功能，在選擇模型以後根據該模型的描述以 Levenberg-Marquardt 方法(亦可稱為 Marquardt 方法)擬合出生模型中的命期與其振幅強度。

在實驗中我們所測得的螢光強度  $I(t)$  並非真正的螢光衰減函數  $F(t)$ ，而是由  $F(t)$  與  $R(s)$  (Instrument Response Function, IRF) 所迴旋積分(convolution)而得到的<sup>16</sup>，如公式 2-7 所示：

$$I(t) = \int_0^t R(s)F(t-s)ds \quad (2-7)$$

而真正的螢光衰減函數  $F(t)$ ，是使用  $\delta$  形狀的脈衝將分子激發，在一瞬間完成激發的動作。然而現實中我們無法創造出  $\delta$  形狀的脈衝，在 Mira900D 系統中所產生的是高斯函數形狀的脈衝波，因此螢光訊號被激發到最大值的過程會與該高斯函數的半高寬有關，在擬合過程中我們必須考慮 IRF 本身的形狀半高寬，藉由已知的 IRF 將真實的螢光訊號擬合出來。在時間相關單光子計數系統中由於實際上的 IRF 形狀並不是一高斯函數，因此我們使用 FluoFit 軟體來進行擬合，藉由測量激發脈衝的散射光我們能夠的到 IRF 的波型，使 FluoFit 能夠根據測量到的 IRF 形狀經由去迴旋積分(deconvolution)擬合出真實的螢光訊號。

在動力學中去激化的過程可以分為兩類，一為平行反應模型(parallel reaction model)另一為連續反應模型(consecutive reaction model)。平行反應所描述的是電子被激到  $A_i$  態後，經由  $N$  種輻射或者非輻射方式緩解到  $B_i$  態，其生命期為  $\tau_i$ 。



當這些過程表現在我們所觀測的螢光訊號  $I(t)$  中時，該訊號可視為多個單指數衰減函數的集合，如公式 2-8 所示：

$$I(t) = \sum_{i=1}^N I_i(t) = \sum_{i=1}^N I_i \exp(-t / \tau_i) \quad (2-8)$$

其中  $I_i(t)$  為第  $i$  個螢光單指數衰減過程， $I_i$  為其振幅強度(amplitude)， $\tau_i$  則為其

衰減時間常數(decay time coefficient)。

在連續反應模型中，以  $A \rightarrow B \rightarrow C$  為例，其中 A、B 及 C 為三種能態，電子在受到激發後到達 A 能態，經由衰減時間常數  $\tau_1$  到達 B 能態，再以時間常數  $\tau_2$  到達 C 能態。當我們將觀測波長放在 A 能態時，我們所看到的螢光訊號會以公式 2-9 的方式呈現：

$$A(t) = A_0 \exp(-t/\tau_1) \quad (2-9)$$

若是我們將觀測波長放在 B 能態，則可以看到一時間常數為  $\tau_1$  的上升過程，其來自於 A 能態的衰減，接著是一時間常數為  $\tau_2$  的衰減過程，如公式 2-10 所示：

$$B(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} A_0 [\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)] \quad (2-10)$$

在得到擬合結果的同時，也會伴隨著誤差，我們以標準偏差(standard deviation,  $s$ )表示之，其定義如公式 2-11，反映出實驗數據與擬合結果的差距大小：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2-11)$$

其中  $x_i$  為實驗數據， $\bar{x}$  為擬合結果， $n$  為實驗數據的數量。

當我們將數個擬合結果彼此加以運算時，會衍伸出新的標準偏差(propagation of standard deviation)，因此我們根據表 2-1 計算出新的標準偏差<sup>17</sup>。

表 2-1

Function	Standard Deviation
$y = x_1 + x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$
$y = x_1 - x_2$	$s_y = \sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}$
$y = x_1 x_2$	$\%s_y = \sqrt{\%s_{x_1}^2 + \%s_{x_2}^2}$
$y = x_1 / x_2$	$\%s_y = \sqrt{\%s_{x_1}^2 + \%s_{x_2}^2}$

表中的  $s_{x_1}$ 、 $s_{x_2}$  與  $\%s_{x_1}$ 、 $\%s_{x_2}$  分別為  $x_1$ 、 $x_2$  的標準偏差和相對標準偏差，其中相對標準偏差等於標準偏差除上擬合結果。



## 2-6 第二章的參考文獻

1. Product Catalog(Ocean Optics).
2. Becker, H. GmbH; *Time-Correlated Single Photon Counting Modules*.
3. B. Valeur; *Molecular Fluorescence:Principles and Applications*. Wiley-VCH:New York,**2002**,175.
4. P. F. Moulton; *Optics News*,**1982**,9,8.
5. P. F. Moulton; *Journal of the Optical Society of America B*,**1986**,3,125-133.
6. Web site: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/lasers/tsunami/index.html>.
7. Web site: <http://www.CoherentInc.com>.
8. J. Kauppinen, J. Partanen; *Fourier Transforms in Spectroscopy*. John Wiley&Sins,**2002**,p271.
9. Operator's Manual of The Model 9200 Pulse Picker(Coherent).
10. M. Maiser, W. Kaiser, J. A. Giordmane; *Physical Review Letters*,**1966**,17,1275.
11. J. C. Diels, W. Rudolph; *Ultrashort laser pulse phenomena : fundamentals ,techniques,and applications on a femtosecond time scale*.Academic Press : San Diego : **1995**.
12. G. R. Fleming; *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*.Oxford University Press : New York,**1986**.
13. H. Mahr, M. D. Hirsch; *Opt. Commun*,**1975**,13,96.
14. D. V. O'Connor, D. Phillips; *Time-Correlated Single Photon Counting*, Academic Press : New York,**1984**.
15. D. J. S. Birch, R. E. Imhof; *Topic in Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press : New York,**1991**,1,1-95.
16. Z. Mouyan, R. Unbehauen; A Deconvolution Method for Spectroscopy, *Measurement Science & Technology*,**1995**,6,482.
17. D. C. Harris; *Quantitative Chemical Analysis* : New York,**1999**,2,63.

# 第三章 鋅紫質衍生物在溶液中的光譜 與動力學研究

在本章節中，我們研究 ZnP1 與 ZnP2 紫質衍生物在溶液環境下的緩解過程，試圖瞭解其單分子的行為表現。由於在 ZnP2 的 meso 位置上接有一推電子基 diphenylamine，我們預期會有電荷分離態(charge separation state, CS state)或者電荷轉移態(charge transfer state, CT state)的出現，藉由與 ZnP1 的結果比較與改變不同的溶劑並測量其穩態光譜及瞬態光譜，觀察其電荷轉移的過程。

## 3-1 相關研究回顧

推拉電子基對於紫質的影響已經被廣泛地研究，科學家們將各種電子受體連接至紫質分子上，試圖瞭解在各個能態中的電子轉移過程，其中包括  $C_{60}^{1-3}$ 、Imide<sup>4,5</sup> 及 viologen<sup>6</sup> 等。

T. Peltola 等人於 1999 年發表他們對於 Porphyrin-Viologen 電子轉移過程的研究<sup>6</sup>。由於 free 的 Zinc-meso-tetrakisulfonatophenyl-porphyrin (ZnTPPS<sup>4-</sup>) 在水溶液中會與 methyl viologen (MV<sup>2+</sup>) 形成錯合物，他們發現 ZnTPPS<sup>4-</sup> - MV<sup>2+</sup> 與 ZnTPPS<sup>4-</sup> 去激化的過程有很明顯的不同。他們利用 425 nm 的激發光源，藉由瞬態吸收的技術在 390~450 nm 的觀測波長發現 ZnTPPS<sup>4-</sup> 由 S<sub>2</sub> 到 S<sub>1</sub> 的內轉換過程時間常數約為 1.3 ± 0.2 ps，而在 430~650 nm 的 S<sub>1</sub> 放光範圍也可以觀察到電子由 S<sub>2</sub> 緩解到 S<sub>1</sub> 的現象；同時他們也對 ZnTPPS<sup>4-</sup> - MV<sup>2+</sup> 錯合物作同樣的觀測，發現 S<sub>2</sub> 的衰減時間常數變得很小(小於他們儀器的 IRF)，他們認為處於 S<sub>2</sub> 能態的電子會發生電子轉移因此加速了他們所觀察到的衰減速率，此外由於過去的文獻指出 viologen radical 的吸收特徵峰在 396 nm 的位置<sup>7</sup>，因此當他們將觀測波長設定在 390 及 407 nm 時(激發波長分別為 424 nm 及 407 nm) 能夠看到一很快的生成過程和一 0.8 ± 0.1 ps 的衰減過程，他們認為這衰減過程是電子由電荷轉移態回到紫質基態(back electron transfer)

所造成。他們歸納出的動力學模型如圖3-1所示。

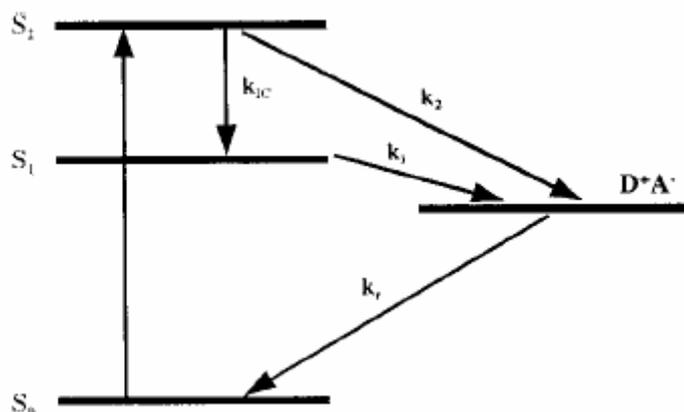


圖 3-1 T. Peltola 等人提出的  $\text{ZnTPPS}^{4-} - \text{MV}^{2+}$  錯合物電子轉移動力學模型，其中  $k_{1c}$  為內轉換過程的速率， $k_2$ 、 $k_1$  分別為  $S_2$  與  $S_1$  電子轉移速率， $k_r$  為電子回傳速率。

2004 年 Wasielewski 等人利用 pyromellitimide(PI)作為電子受體並分別將其連接在 ZnTPP 的 meso(ZnTPP-PI)及  $\beta$ (ZnTPP- $\beta$ -PhPI)的位置上如圖 3-2，同時他們也使用兩種溶劑 toluene 及 MTHF，試圖找出二者對於電子轉移速率的影響<sup>4</sup>。由於 PI 在 720 nm 附近有一吸收峰且不與 ZnTPP 的 Q 頻帶重疊，有利於瞬態吸收技術對於電荷轉移態的生成與消失進行觀察進而作動力學的分析。由於兩種分子的  $S_2$  與  $S_1$  態緩解速率均比 ZnTPP 來得快，因此可藉由該速率差計算出發生各態的電子轉移過程速率，他們發現在 MTHF 中 ZnTPP-PI 分子無論在  $S_2$  與  $S_1$  的電子轉移速率均比 ZnTPP- $\beta$ -PhPI 快，表示電子受體連接在 meso 的位置其電子轉移效率會比連接在  $\beta$  位置好，當他們將溶劑換成 toluene 也有類似的趨勢，不過二者的電子轉移速率皆下降，可知極性溶劑能夠加速電子轉移的過程。

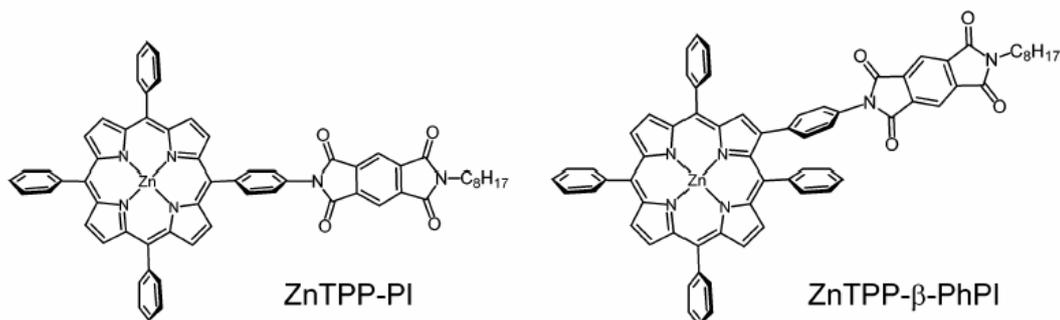


圖 3-2 ZnTPP-PI 與 ZnTPP-β-PhPI 的分子結構。

隔年，日本的 Osuka 等人對於 porphyrin-imide 分子在  $S_2$  能態電子轉移過程之自由能與其速率間的關係做了一系列的研究<sup>5</sup>。他們藉由不同的取代基結構改變紫質的  $S_2$  能態與電荷轉移態之間的能距(energy gap)，與其對應的電子轉移速率比較後作圖得到一類似 bell 形狀的趨勢，如圖 3-3 所示，因此稱作 bell-shaped energy gap law。

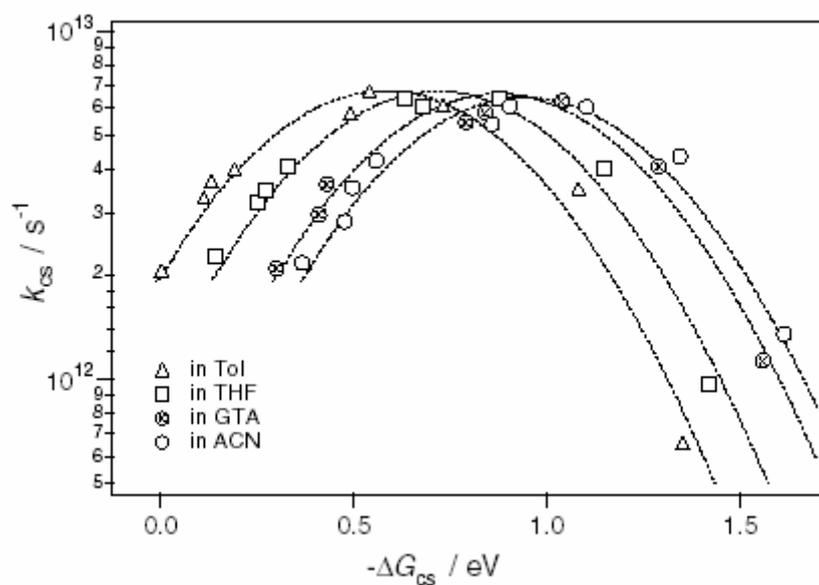


圖 3-3 Osuka 等人發表之電子轉移速率與能距在四種溶劑中的關係趨勢。

### 3-2 鋅紫質衍生物的名稱與結構

本實驗所使用的鋅紫質衍伸物分子 ZnP1 與 ZnP2 為國立中興大學化學系葉鎮宇教授實驗室所提供，ZnP2 的結構與 ZnP1 相似，但是在 meso 的位置接上一二苯胺(diphenyl amino group)作為推電子基，由於紫質必須依靠羧基吸附在半導體薄膜上，所以在另一端 meso 的位置上經由乙炔加上一羧基，而在 ZnP2 溶液環境下的實驗中我們也發現羧基扮演著電子受體的角色；同時為了防止染料在吸附時的堆疊所以在周圍的苯環上加上了 t-butyl 官能基。ZnP1 與 ZnP2 的結構與名稱如圖 3-4 所示。

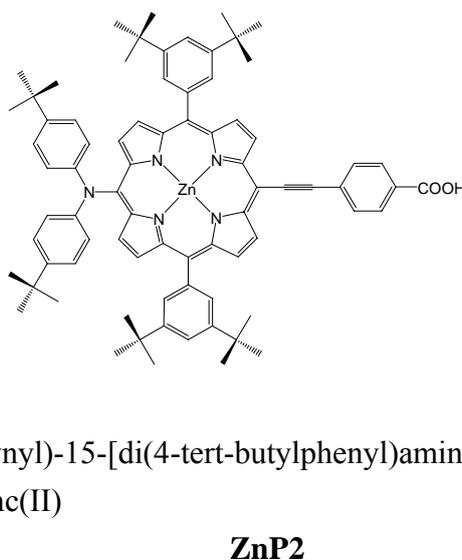
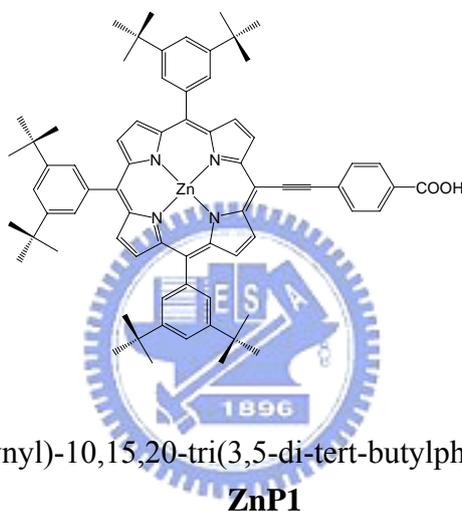


圖3-4 ZnP1與ZnP2紫質衍伸物分子的名稱與結構

ZnP1是ZnP2的對照組，在實驗中我們會將二者的結果相比較。

### 3-3 鋅紫質衍生物在溶液中的穩態光譜

#### 3-3-1 ZnP1與ZnP2在甲苯溶液中的穩態吸收及螢光光譜

我們將樣品加入甲苯中製成濃度 $1 \times 10^{-5}$  M的溶液，並用超音波震盪持續5分鐘以確保染料分子完全溶解，接著將溶液置入1 cm×1 cm的石英比色槽中，測量其穩態吸收及螢光光譜，結果如圖3-5所示。

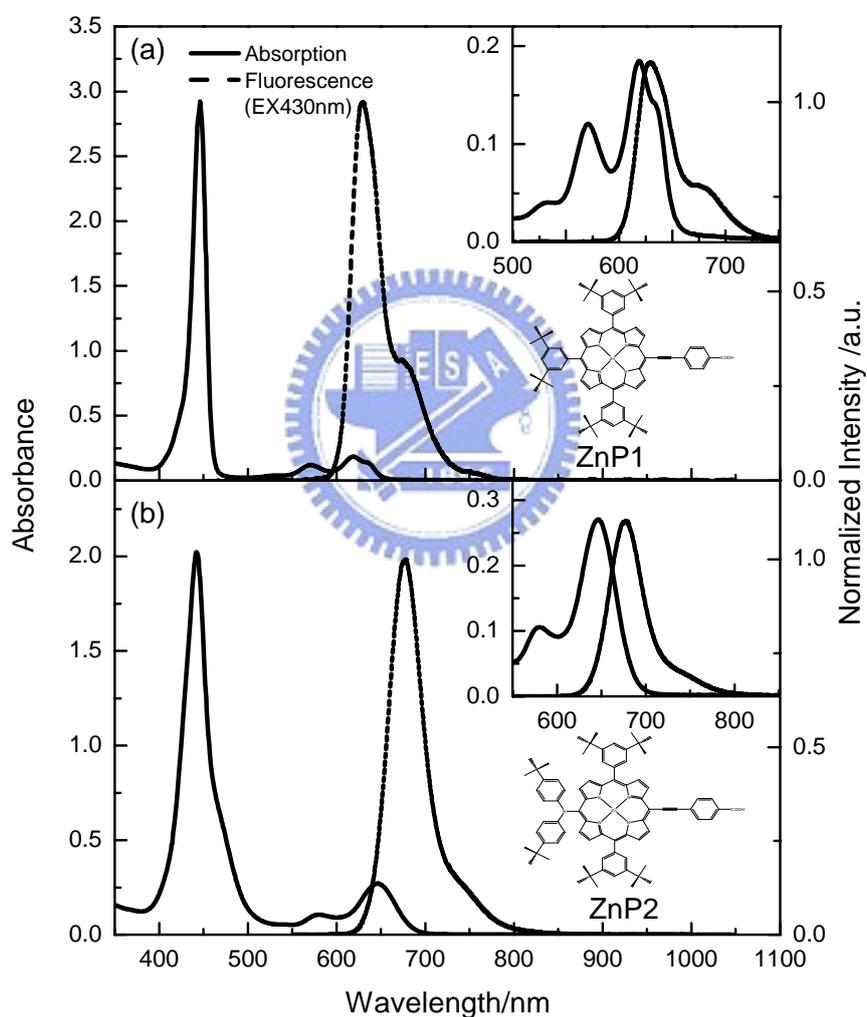


圖3-5 (a)ZnP1與(b)ZnP2 在甲苯中的穩態吸收及螢光光譜，溶液濃度為 $1 \times 10^{-5}$  M，激發波長為435 nm。

在ZnP1的吸收光譜中有三個明顯的特徵峰，其位置分別在446 nm、571 nm及619 nm，我們依序指定為B頻帶、Q(1,0)及Q(0,0)頻帶，其中B頻帶為 $S_0 \rightarrow S_2$ 的吸收躍遷，因為屬於允許躍遷(allowed transition)因此其消光係數(extinction coefficient)較高；Q(1,0)與Q(0,0)頻帶為 $S_0 \rightarrow S_1$ 的吸收躍遷，屬於禁制躍遷(forbidden transition)，括弧內的數字為其震動能階。此外，在Q(0,0)旁邊約632 nm的位置多了一個特徵峰，我們認為這是ZnP1分子堆疊所造成的吸收峰，由於ZnP1在甲苯中的溶解度並不很好造成有部份的分子產生堆疊，我們發現該特徵峰的強度會隨著溶液的濃度增加而增強，類似的現象也發生在固態薄膜的吸附上(見第四章)。相較於ZnP1的吸收光譜，ZnP2在Q頻帶的位置上有些許的紅位移，且其B頻帶比ZnP1來得稍寬，其特徵峰分別是B頻帶 442 nm、Q(1,0) 578 nm及Q(0,0) 644 nm，推測是由於紫質分子與二苯胺官能基之間形成部分電子共軛的結果，此現象與暨南大學鄭淑華教授發表過的結果類似<sup>8</sup>，他們將三苯胺連接至紫質分子上，在其吸收光譜中發現B頻帶往紅位移的方向變寬。

在螢光光譜中，我們利用435 nm的激發光源將電子激發至 $S_2$ 能態，因此理論上能夠同時看到屬於 $S_2 \rightarrow S_0$ 及 $S_1 \rightarrow S_0$ 所放出的螢光，但由於紫質在 $S_2$ 能態的衰減速率很快(見3-4)，因此在穩態螢光光譜中的強度十分微弱不易觀測，僅能觀察 $S_1 \rightarrow S_0$ 的放光。ZnP1的螢光有兩個特徵峰，位置在630 nm與678 nm，分別對應的是Q(0,0)與Q(0,1)放射頻帶；ZnP2則只能看見Q(0,0)放射頻帶，其位置在677 nm。

### 3-3-2 ZnP2在多種溶劑中的穩態吸收及螢光光譜

由於ZnP2具有二苯胺推電子基，為了確定其在受到激發以後是否會有電荷轉移態出現，因此我們希望藉由Lippert-Mataga公式計算出ZnP2分子在激發前與激發後的偶極矩差。Lippert -Mataga公式能夠用來描述溶劑對分子的作用，如公式3-1所示：

$$hc\Delta\nu = hc(\nu_A - \nu_F) = \frac{2\Delta f}{a^3}(\mu_E - \mu_G)^2 + cons \quad (3-1)$$

式中  $\Delta\nu$  為吸收和螢光波峰位置的波數位移， $\mu_E$  與  $\mu_G$  分別為激發態與基態的偶極矩， $a$  為分子半徑， $\Delta f$  為方向極化能力(orientation polarizability)，其計算方式如公式3-2：

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (3-2)$$

其中  $\varepsilon$  與  $n$  分別為溶劑的介電常數與折射率。我們從公式3-1中可以知道  $\Delta\nu$  與  $\Delta f$  會成一正比關係，可藉由二者的關係做圖斜率計算出  $\mu_E$  與  $\mu_G$  的差值。

我們使用不同的溶劑分別測量 ZnP2 在該環境下的穩態吸收及螢光光譜。所使用的溶劑為甲苯(toluene)、四氫呋喃(THF)、二甲基亞砷(DMSO)、乙醇(EtOH)、乙腈(acetonitrile)及乙二醇(ethylene glycol)，濃度均為  $1 \times 10^{-5}$  M，激發光源波長為 435 nm，測量結果如圖3-6及表3-1所示。

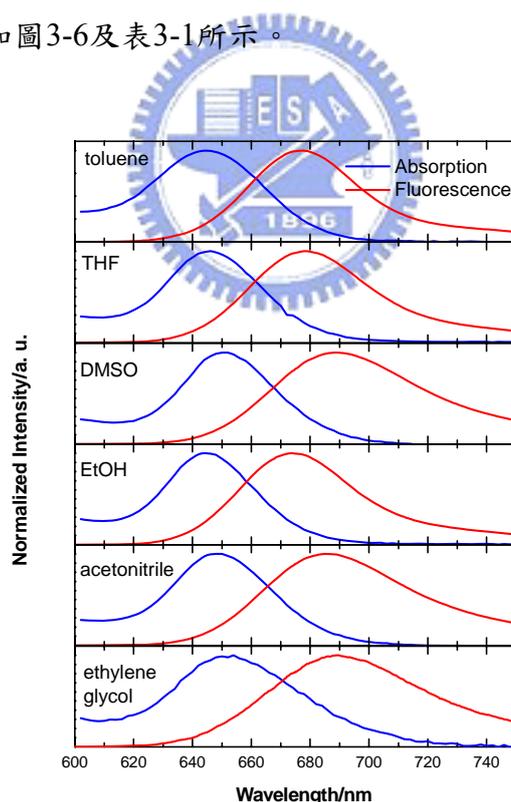


圖3-6 ZnP2在各種溶劑中的吸收及螢光光譜，藍色線條為吸收光譜，紅色線條為螢光光譜，溶液濃度為  $1 \times 10^{-5}$  M，螢光測量激發波長為 435 nm。

表3-1 各種溶劑的 $\Delta f$ 值與ZnP2在其中的吸收螢光位置及史托克位移。

Solvents	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{flu}}(\text{nm})$	$\Delta \nu^{\text{a}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta f$
Toluene	644	677	770	0.013
Tetrahydrofuran	646	679	652	0.209
Dimethyl Sulfoxide	650	689	871	0.265
Ethanol	644	674	691	0.290
Acetonitrile	648	686	855	0.306
Ethylene glycol	652	690	845	0.274

<sup>a</sup>  $\Delta \nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{flu}}$

我們取甲苯以外的溶劑將史托克位移對 $\Delta f$ 作圖，如圖3-7所示。

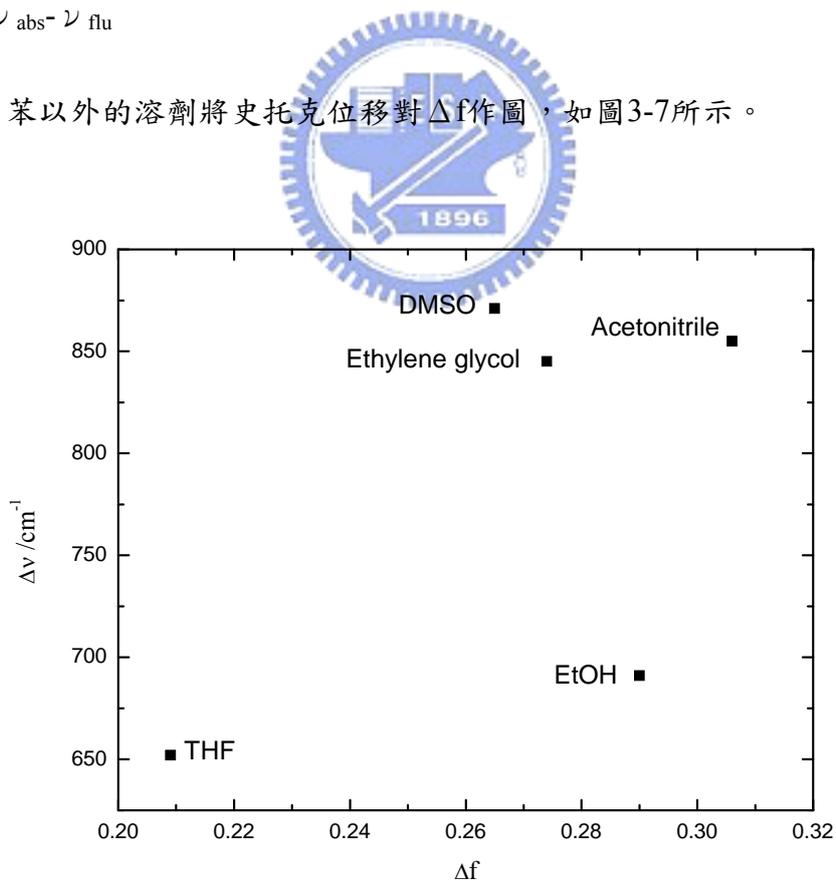


圖3-7 ZnP2在不同溶劑中的史托克位移對該溶劑 $\Delta f$ 的變化關係圖。

在這一實驗中我們並沒有看到如預期有Lippert -Mataga公式的關係存在，在實驗的結果中史托克位移與溶劑的 $\Delta f$ 值並沒有一明顯的關係，表示我們無法藉由這個方法確定電荷轉移態的存在。

### 3-4 ZnP1與ZnP2在溶液中的緩解動力學

在這一節中我們利用時間相關單光子計數系統及螢光上轉移技術兩種方法觀察紫質衍伸物的放光過程。我們同時比較ZnP2在非極性溶劑甲苯(toluene)及極性溶劑乙腈(acetonitrile)中的緩解行為，希望能夠瞭解溶劑極性對ZnP2分子態能帶來的影響。

#### 3-4-1 ZnP1在甲苯溶液中的激發態生命期測量

根據Zewail等人對於ZnTPP時間解析緩解過程的測量結果，其系統間交叉(inter-system crossing)的時間常數約為2 ns，而ZnP1的結構與ZnTPP十分類似，因此我們利用時間相關單光子計數系統觀察奈秒等級的放光過程，結果亦得到時間常數為2 ns的單一衰減過程，與ZnTPP相同。

同時我們利用螢光上轉移技術對ZnP1甲苯溶液較短的放光過程進行測量與解析，使用飛秒脈衝雷射作為激發光源，其脈衝半高寬約為200 fs，即該儀器的IRF。實驗的激發波長設定在430 nm，因此能夠將電子激發至 $S_2$ 態。

當我們將觀測波長設定為480 nm時，所看到的是屬於 $S_2$ 態的去激化過程。藉由時間解析的測量能夠得到一0.8 ps的單指數衰減過程，此為電子由 $S_2$ 態到 $S_1$ 態的內轉換過程，其時間常數與ZnTPP類似，結果如圖3-8所示。

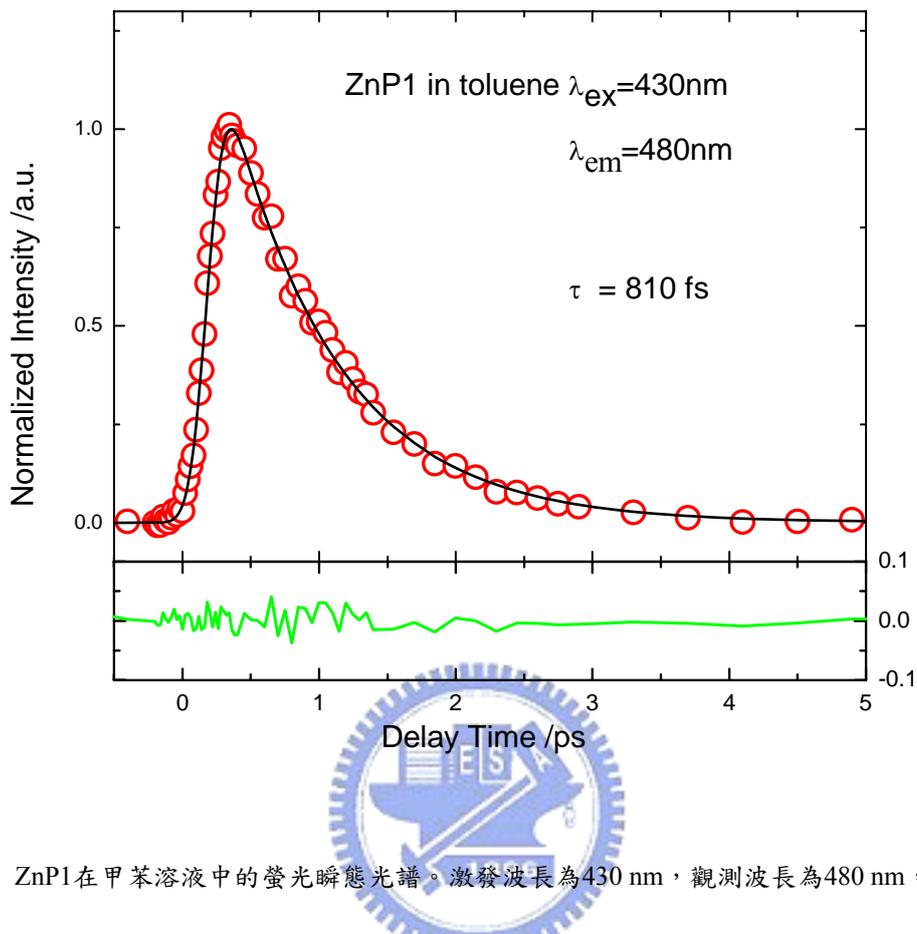


圖3-8 ZnP1在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，觀測波長為480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

接著我們將觀測波長往 $S_1$ 態的放光範圍移動，掃描範圍從580 nm~680 nm，由於放光出現上升(rise)過程，因此我們利用連續的動力學模型進行擬合(A→B→C→D)。我們在620 nm以後的波長發現了一約為1ps的上升過程，與480 nm的衰減相符，為內轉換過程；同時我們又看到另一約為10 ps的過程，也與Zewail所觀察到ZnTPP和溶劑間產生的震動緩解時間常數相近，該過程在640 nm以後轉變為上升過程；系統間交叉的部分我們利用時間相關單光子計數系統的實驗結果進行擬合，其值為2ns，所得結果如圖3-9與表3-2所示。

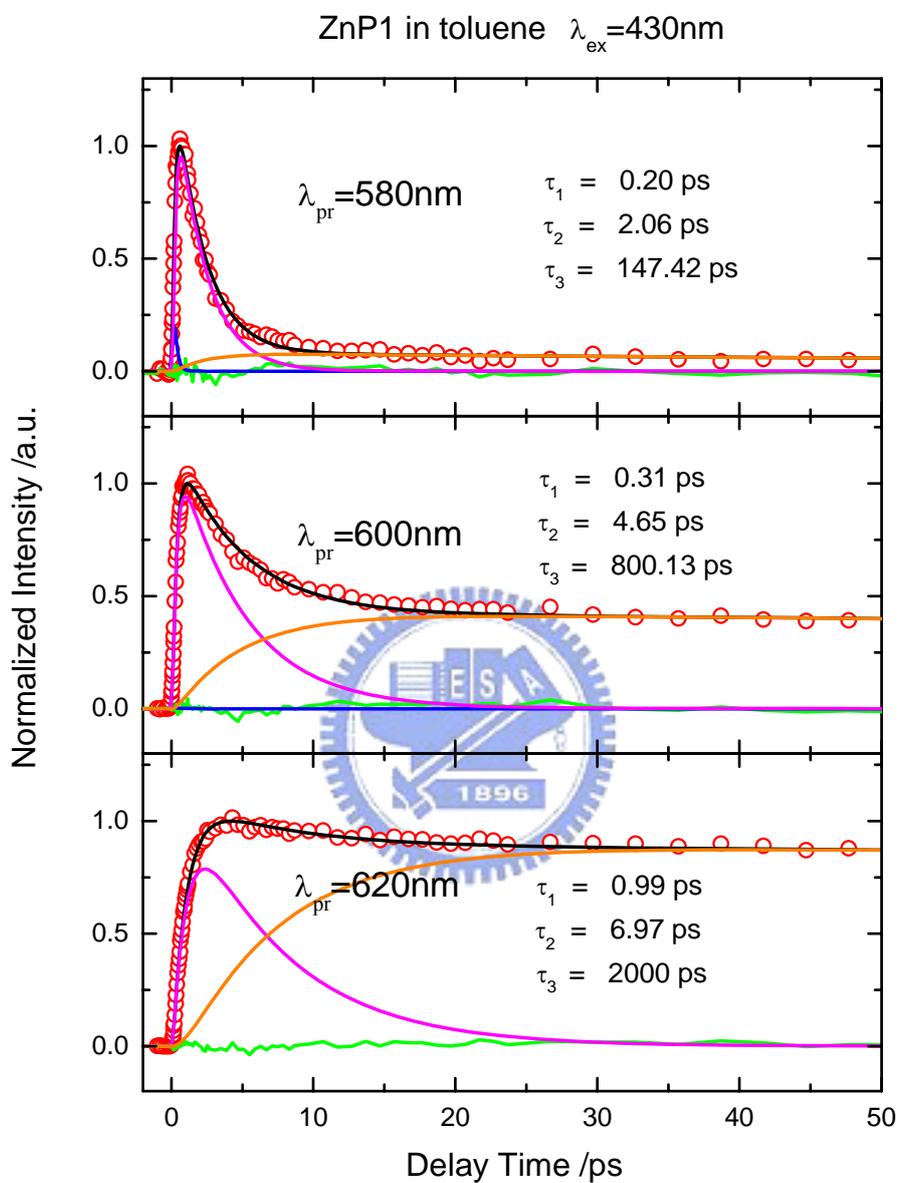


圖3-9-1 ZnP1在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

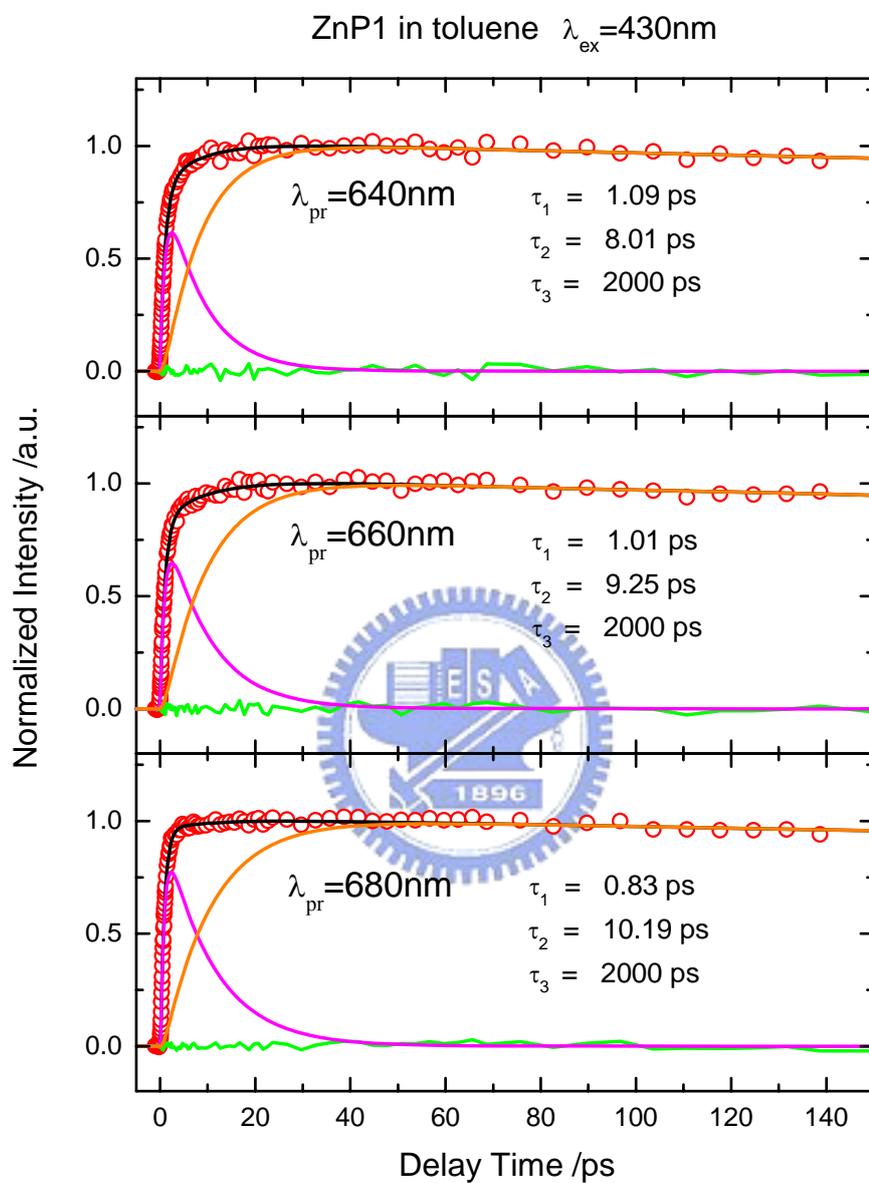


圖3-9-2 ZnP1在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

表3-2 ZnP1在甲苯溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果。

$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$	580	600	620	640	660	680
A <sup>a</sup>	0.42	0.01	0	0	0	0
B <sup>a</sup>	1.24	1.15	1.09	0.84	0.85	0.97
C <sup>a</sup>	0.08	0.42	0.89	1.02	1.02	1.01
$\tau_1(\text{ps})$	0.20	0.31	0.99	1.09	1.01	0.83
$\tau_2(\text{ps})$	2.06	4.65	6.97	8.01	9.25	10.19
$\tau_3(\text{ps})$	147	800	2000 <sup>b</sup>	2000 <sup>b</sup>	2000 <sup>b</sup>	2000 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> 各態的相對振幅強度；<sup>b</sup> 使用時間相關單光子計數系統的擬合結果。

### 3-4-2-1 ZnP2在甲苯溶液中的激發態生命期測量

同樣地我們使用時間相關單光子計數系統測量較長的放光過程，由於ZnP1的系統間交叉(inter-system crossing)時間常數約為2 ns，因此我們預期ZnP2也會有類似長度的放光。我們的觀測波長由600 nm到730 nm，在640 nm以前的波長放光為雙指數衰減，其中有一很快的過程，小於儀器的IRF(~50ps)，而另一個過程時間常數約為1.1 ns；在660 nm以後的波長放光則只剩下1.1 ns的單一指數衰減過程，且該時間常數並不隨著波長有明顯的變化(詳見附錄A)。

我們利用螢光上轉移技術對ZnP2甲苯溶液較短的放光過程進行測量，實驗的激發波長一樣為430 nm，觀測波長設定在480 nm，觀察ZnP2的S<sub>2</sub>放光生命期，我們發現其螢光衰減是一超快的過程，小於儀器的IRF(200 fs)，如圖3-10所示。由於當觀測波長靠近激發波長時可能有溶劑本身產生的拉曼散射光產生，因此我們將空白溶劑作為對照組一起進行觀測，在這次實驗中並沒有發現這樣的干擾。

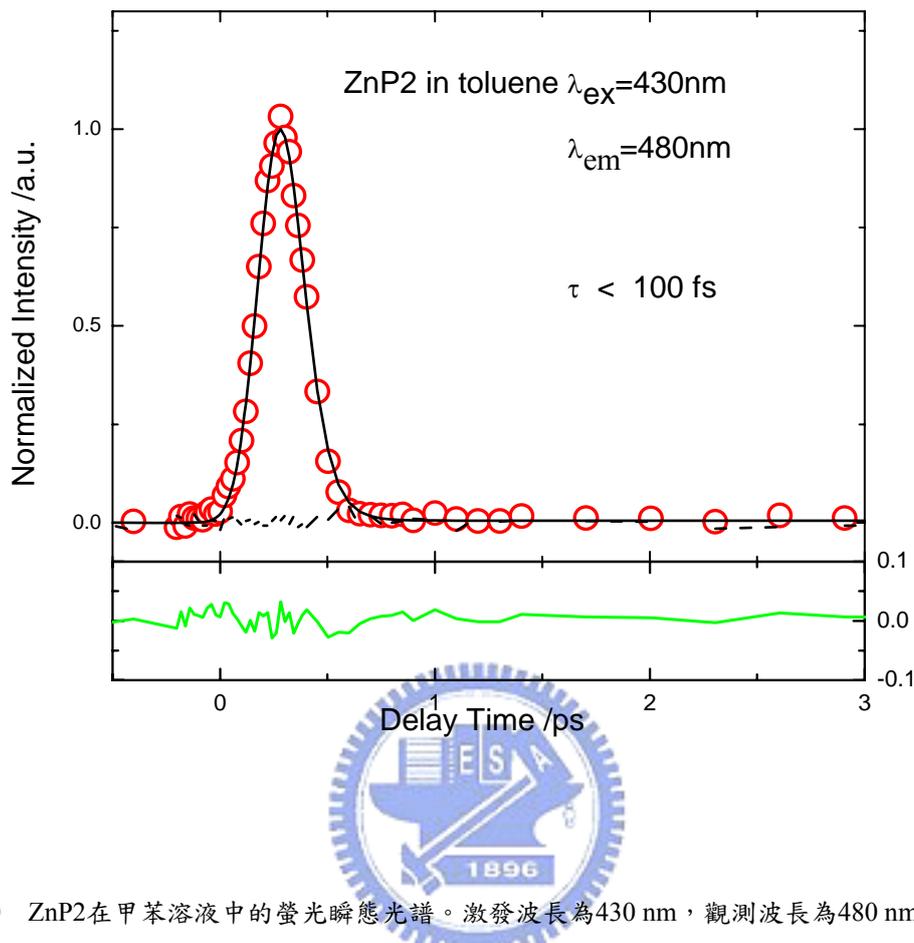


圖3-10 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，觀測波長為480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，黑色虛線為空白溶劑的測量結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

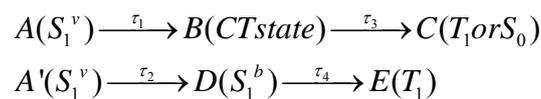
在之前的實驗中，我們得知ZnP1的內轉換過程時間常數約為1 ps，相比之下ZnP2在S<sub>2</sub>能態的衰減速率快上許多，由於在吸收光譜中無論是B頻帶或者Q頻帶ZnP2比起ZnP1都只有些許紅移，在內轉換的速率上並不會有太大的變化，因此我們推測是因為在S<sub>2</sub>能態發生了電子轉移的過程，才加速了我們所看到的整體衰減速率，我們可以利用公式3-3計算出該電子轉移的時間常數。

$$k_{obs} = k_{ic} + k_{ct2} = \frac{1}{\tau_{ic}} + \frac{1}{\tau_{ct2}} \quad (3-3)$$

其中k<sub>obs</sub>為我們實驗所觀測到的速率，k<sub>ic</sub>及k<sub>ct2</sub>則分別為內轉換過程及S<sub>2</sub>能態電荷

分離過程之速率， $\tau_{ic}$ 及 $\tau_{ct2}$ 為二者之時間常數。由於 $\tau_{ic}$ 約為1 ps且我們觀測到的 $\tau_{obs}$ 小於儀器的IRF(~100 fs)因此可以確定 $\tau_{ct2}$ 小於110 fs。

接著我們將觀測波長往 $S_1$ 態的放光範圍移動，掃描範圍從600 nm~730 nm，經過擬合可以發現有三個過程，時間常數分別為0.25~1 ps，2~10 ps及1100 ps，其中第一個過程在短波長較快只有幾百飛秒，隨著波長增加而漸漸減慢，在640 nm以後固定在1 ps左右且於660 nm之後變為上升過程，指派為 $\tau_1$ ；第二個過程同樣在短波長比較快，在660 nm以後固定在10 ps，680 nm變為上升過程，指派為 $\tau_2$ ；第三個過程由於時間常數在奈秒等級因此我們將值鎖定在時間相關單光子計數系統的擬合結果。因為 $S_2$ 態的螢光衰減非常快速，我們認為內轉換過程受到了電荷轉移的加速，所以在 $S_1$ 態無法觀測到對應的上升過程。在擬合模型中我們假設在短波長所觀測到的是高振動能階的 $S_1$ 態，此時所看到的螢光以雙指數(biexponential)衰減，其時間常數分別為 $\tau_1$ 與 $\tau_2$ ，我們認為 $\tau_1$ 為電荷轉移的時間常數， $\tau_2$ 為振動緩解時間常數，因此當我們將觀測波長漸漸往長波長移動，能夠同時觀測到電荷轉移態與低振動能階的 $S_1$ 態，此時的 $\tau_1$ 與 $\tau_2$ 轉變為上升過程，模型如下：



其中A與A'均指高振動能階的 $S_1$ 態，而 $\tau_3$ 與 $\tau_4$ 為我們在時間相關單光子計數系統中所看到的結果~1100 ps，由於二者的時間常數很接近因此儀器無法將兩個過程個別解析出來，擬合結果如圖3-11及表3-3所示。

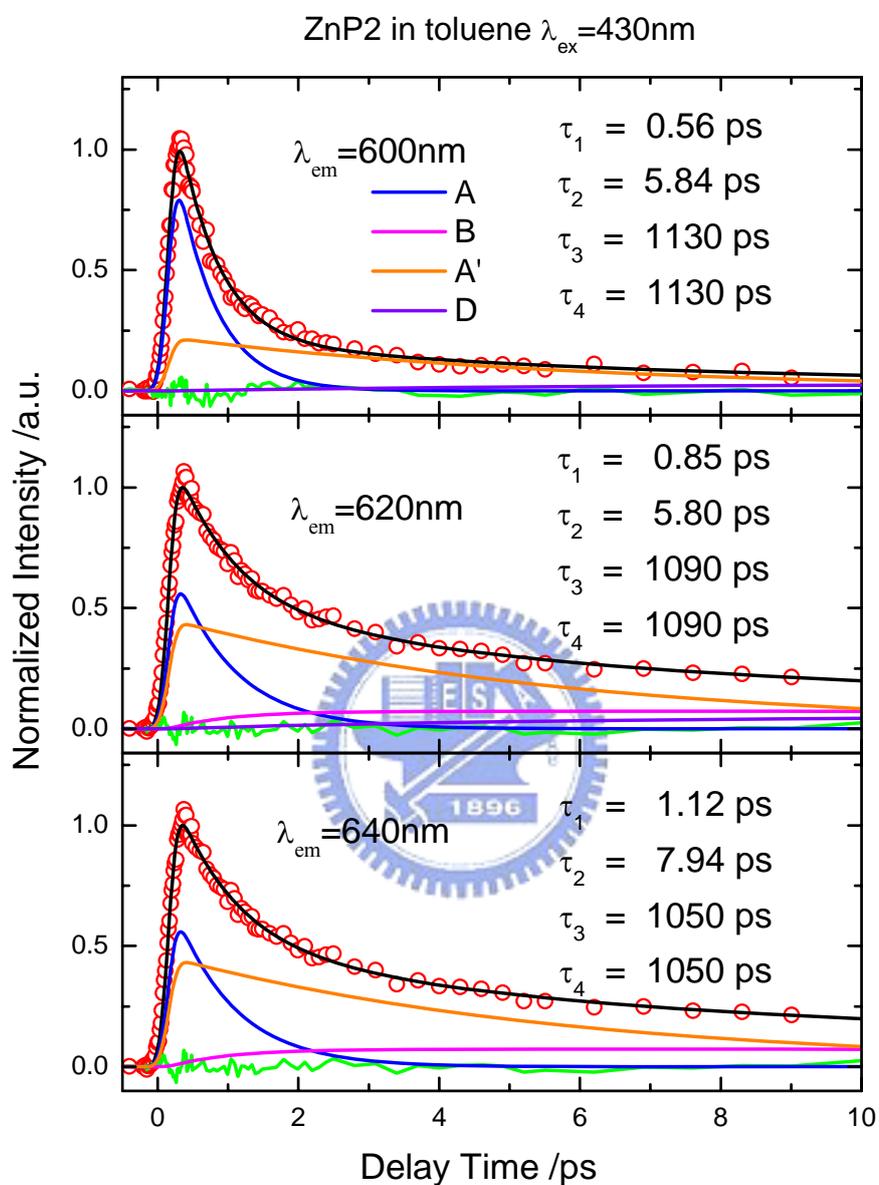


圖3-11-1 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

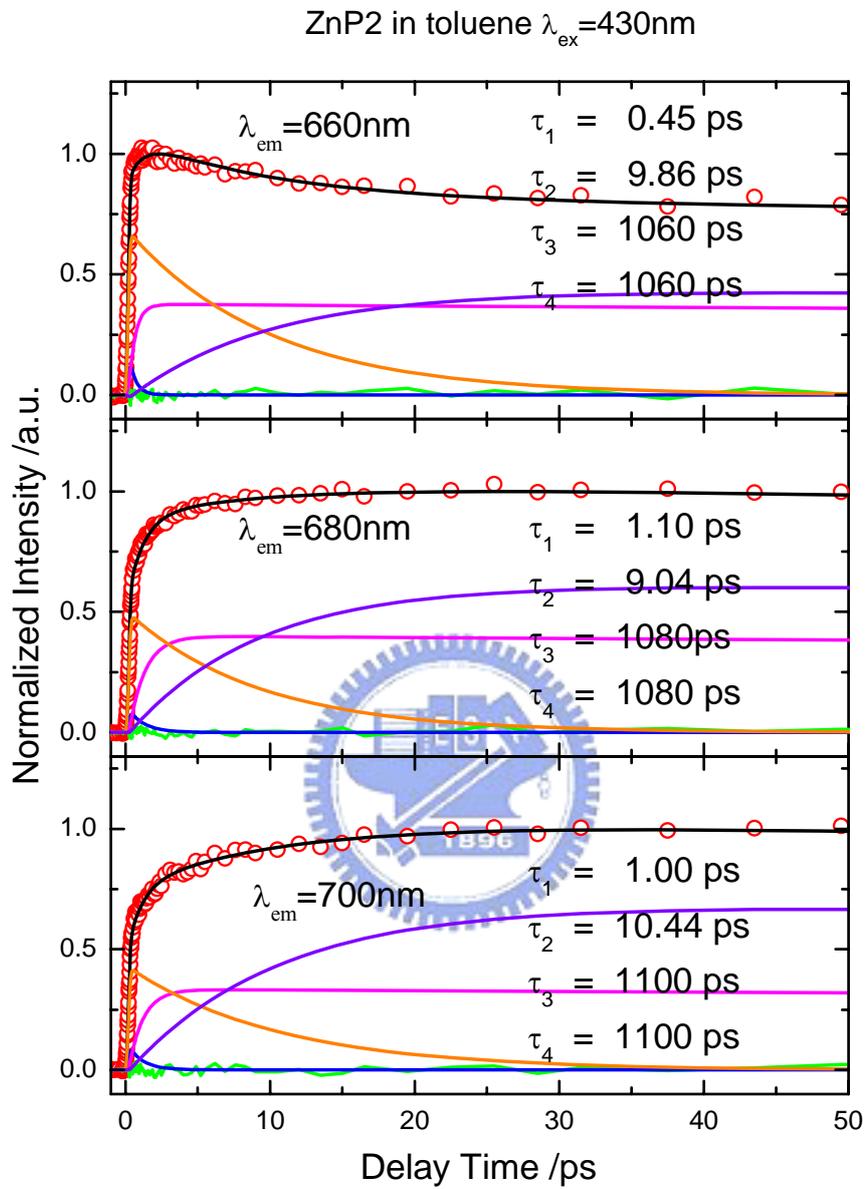


圖3-11-2 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

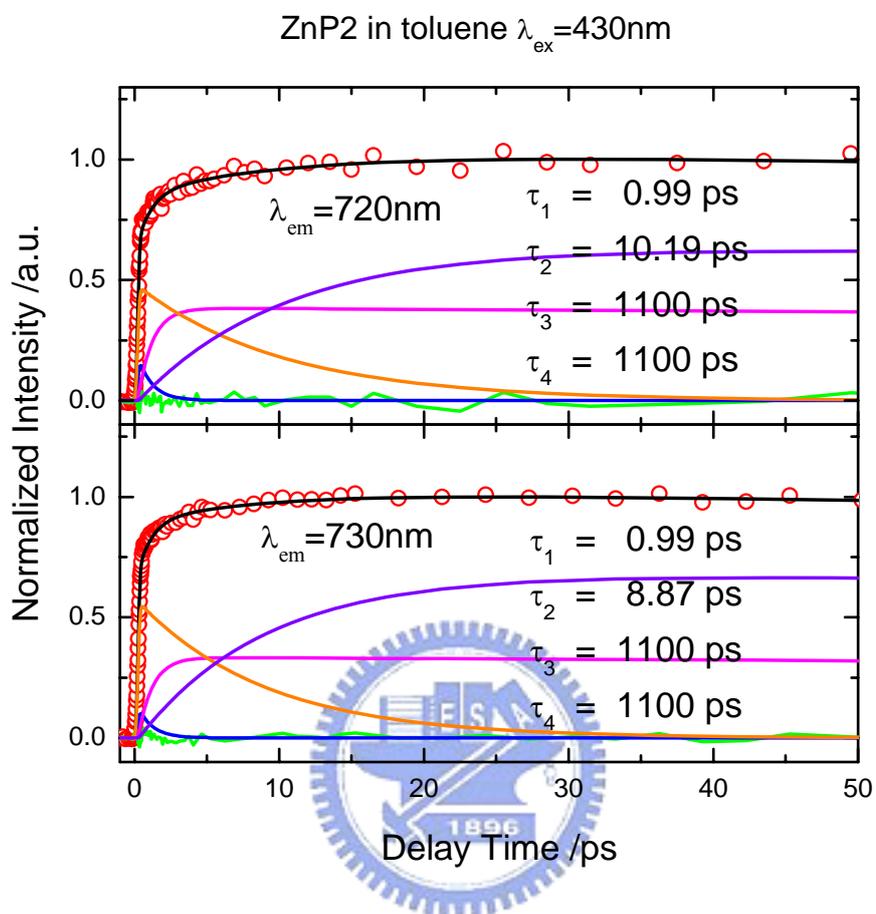


圖3-11-3 ZnP2在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

表3-3 ZnP2在甲苯溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果。

$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$	600	620	640	660	680	700	720	730
A <sup>a</sup>	1.13	0.72	0.44	0.18	0.09	0.10	0.19	0.13
B <sup>a</sup>	0	0.07	0.22	0.38	0.40	0.33	0.38	0.33
A' <sup>a</sup>	0.22	0.45	0.63	0.66	0.49	0.42	0.47	0.56
D <sup>a</sup>	0.03	0.05	0.16	0.44	0.63	0.70	0.65	0.69
$\tau_1(\text{ps})$	0.56	0.85	1.12	0.45	1.10	1.00	0.99	0.99
$\tau_2(\text{ps})$	5.84	5.80	7.94	9.86	9.04	10.44	10.19	8.87
$\tau_3(\text{ps})^b$	1130	1090	1050	1060	1080	1100	1100	1100
$\tau_4(\text{ps})^b$	1130	1090	1050	1060	1080	1100	1100	1100

<sup>a</sup> 各態的相對振幅強度；<sup>b</sup> 使用時間相關單光子計數系統的擬合結果。

### 3-4-2-2 ZnP2在乙腈溶液中的激發態生命期測量

由於乙腈屬於高極性溶劑，我們預期ZnP2在乙腈中的緩解過程會受到溶劑效應的影響。利用時間相關單光子計數系統測量時間常數較長的放光過程，測量波長與在甲苯溶液中相同。測量的結果在620 nm以前的波長為雙指數衰減，由一小於IRF的過程及一約為1.5ns的過程所組成，在640 nm以後只剩下時間常數為1.3~1.4 ns的單一衰減過程，比在甲苯溶液中的1.1 ns稍慢。

同樣地我們也利用螢光上轉移技術對於較短的放光過程進行解析，我們先將觀測波長設定於S<sub>2</sub>態的放光範圍480 nm，看到的結果與在甲苯溶液中一樣為小於IRF的單一超快衰減過程，如圖3-12所示。

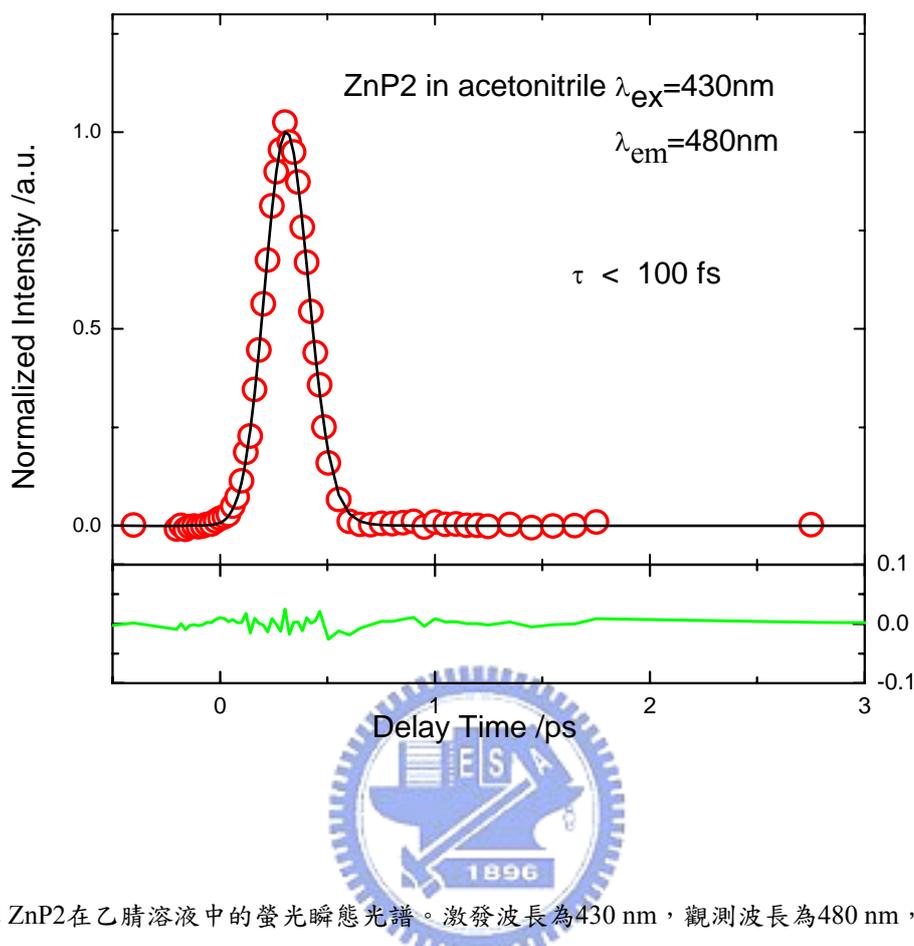


圖3-12 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，觀測波長為480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

同時我們也觀察 $S_1$ 態的放光，掃描波長由600 nm至730 nm，其結果與在甲苯溶液中有明顯的差異。我們使用與在甲苯中同樣的動力學模型擬合，並看到三個過程，其時間常數與在甲苯溶液中雷同，分別為 $\tau_1 = 0.3 \sim 1.3$  ps， $\tau_2 = 2 \sim 10$  ps及 $\tau_3$ 和 $\tau_4 \sim 1400$  ps，其中 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 均隨著波長增加而增加。與甲苯溶液不同的是，在乙腈溶液中態A的相對振幅在長波長的表現依然很高，因此我們並沒有看到 $\tau_1$ 轉變為上升過程，觀測波長一直到730 nm  $\tau_1$ 始終是一衰減過程，結果如圖3-13及表3-4所示。

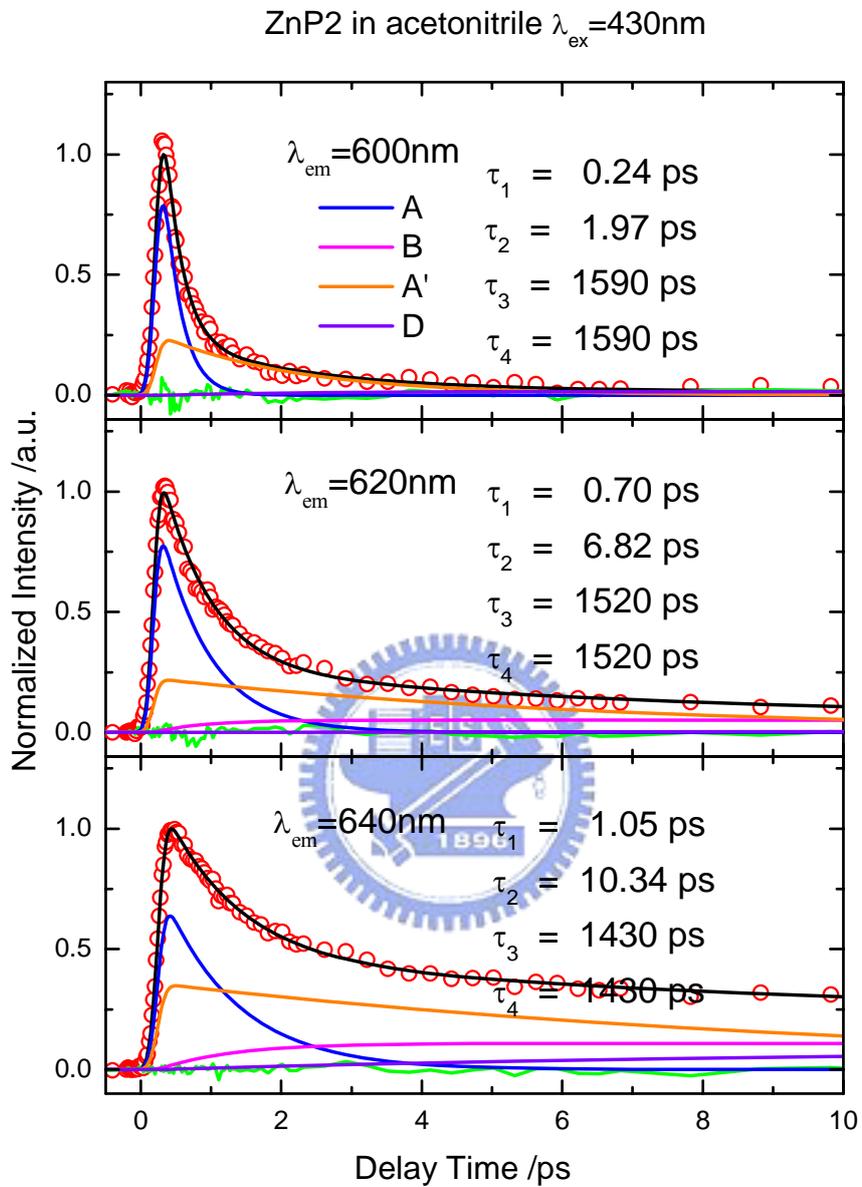


圖3-13-1 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

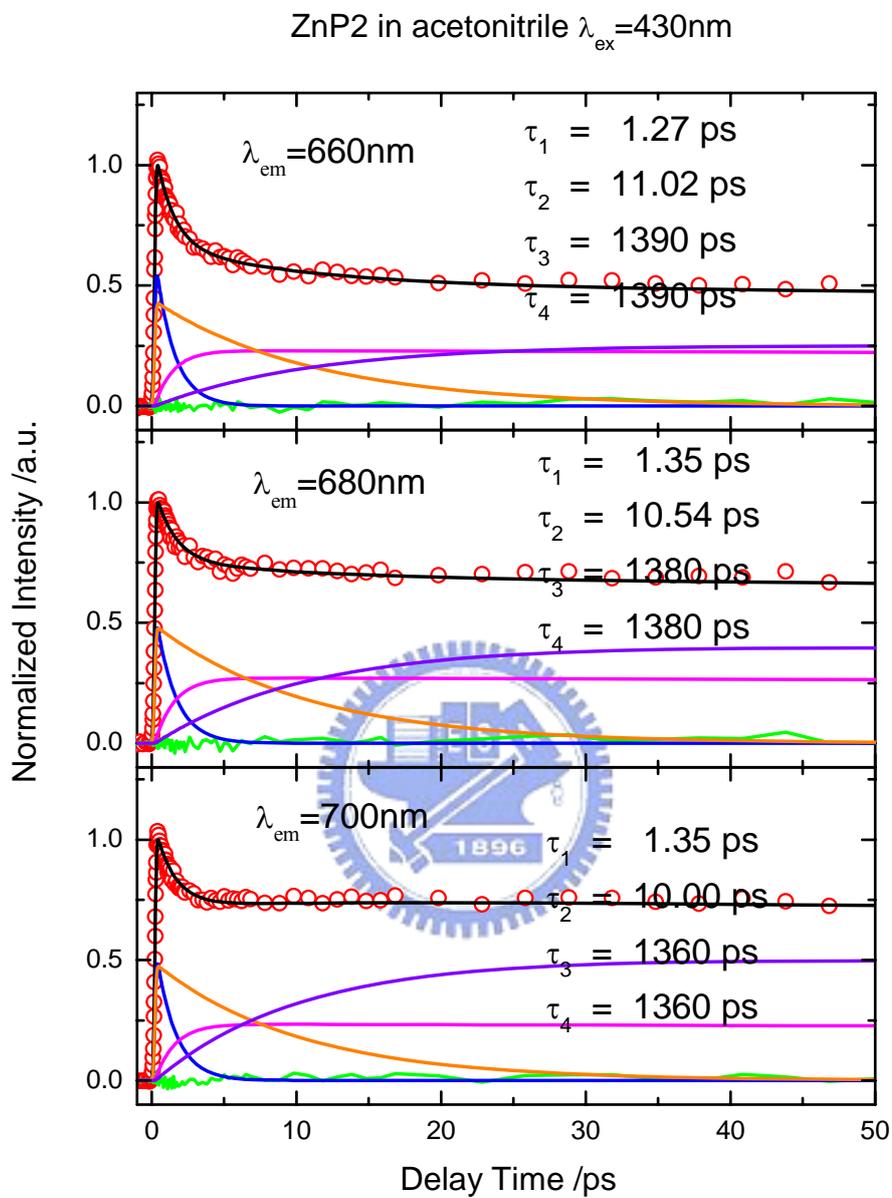


圖3-13-2 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

ZnP2 in acetonitrile  $\lambda_{ex}=430\text{nm}$

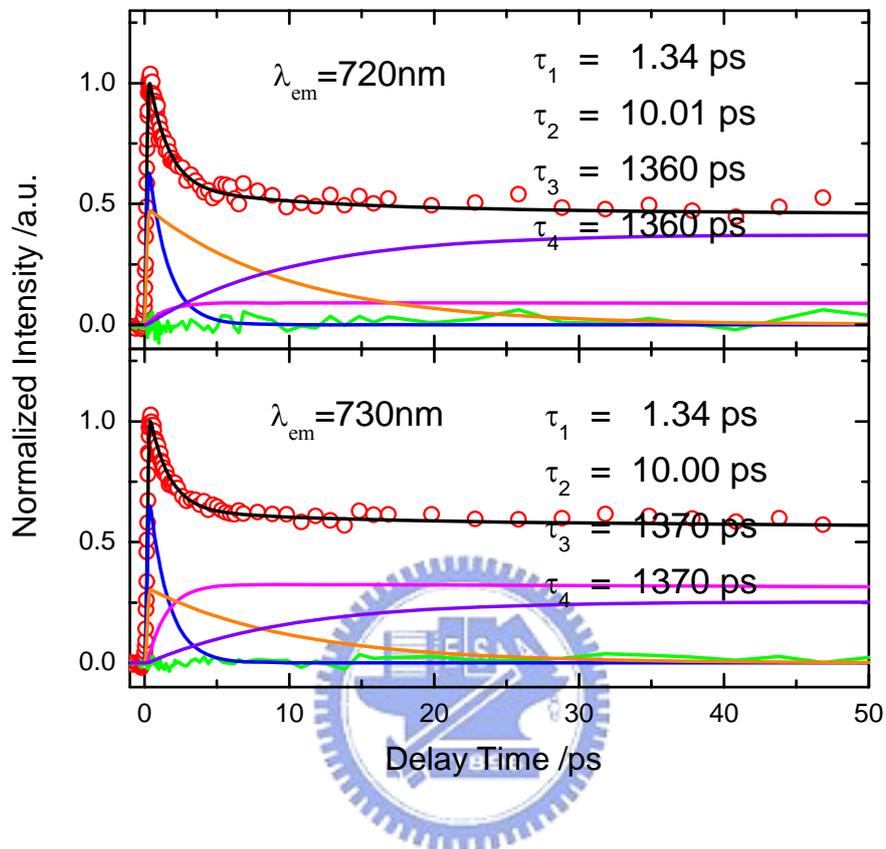


圖3-13-3 ZnP2在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各態的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

表3-4 ZnP2在乙腈溶液中的螢光上轉移瞬態光譜擬合結果。

$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$	600	620	640	660	680	700	720	730
A <sup>a</sup>	1.41	0.99	0.78	0.64	0.57	0.57	0.74	0.77
B <sup>a</sup>	0	0.05	0.11	0.23	0.27	0.23	0.23	0.33
A' <sup>a</sup>	0.24	0.22	0.36	0.43	0.49	0.49	0.35	0.31
D <sup>a</sup>	0.02	0.01	0.09	0.26	0.41	0.51	0.24	0.26
$\tau_1(\text{ps})$	0.24	0.70	1.05	1.27	1.35	1.35	1.34	1.34
$\tau_2(\text{ps})$	1.97	6.82	10.34	11.02	10.54	10.00	10.01	10.00
$\tau_3(\text{ps})^b$	1590	1520	1430	1390	1380	1360	1360	1370
$\tau_4(\text{ps})^b$	1590	1520	1430	1390	1380	1360	1360	1370

<sup>a</sup> 各態的相對振幅強度；<sup>b</sup> 使用時間相關單光子計數系統的擬合結果。

### 3-5 ZnP2在溶液中的緩解動力學討論

圖3-14為ZnP1在溶液中的緩解動力學模型，其結果與2002年Zewail對ZnTPP的研究結果類似(見第一章參考文獻27)。

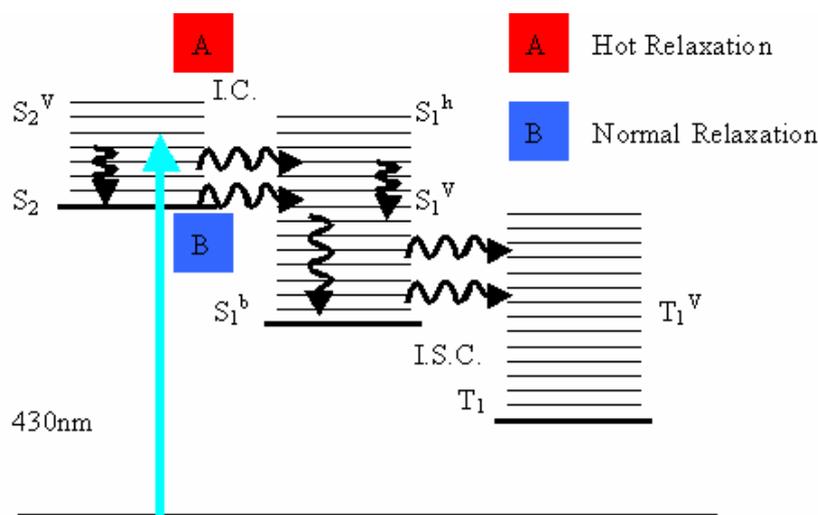


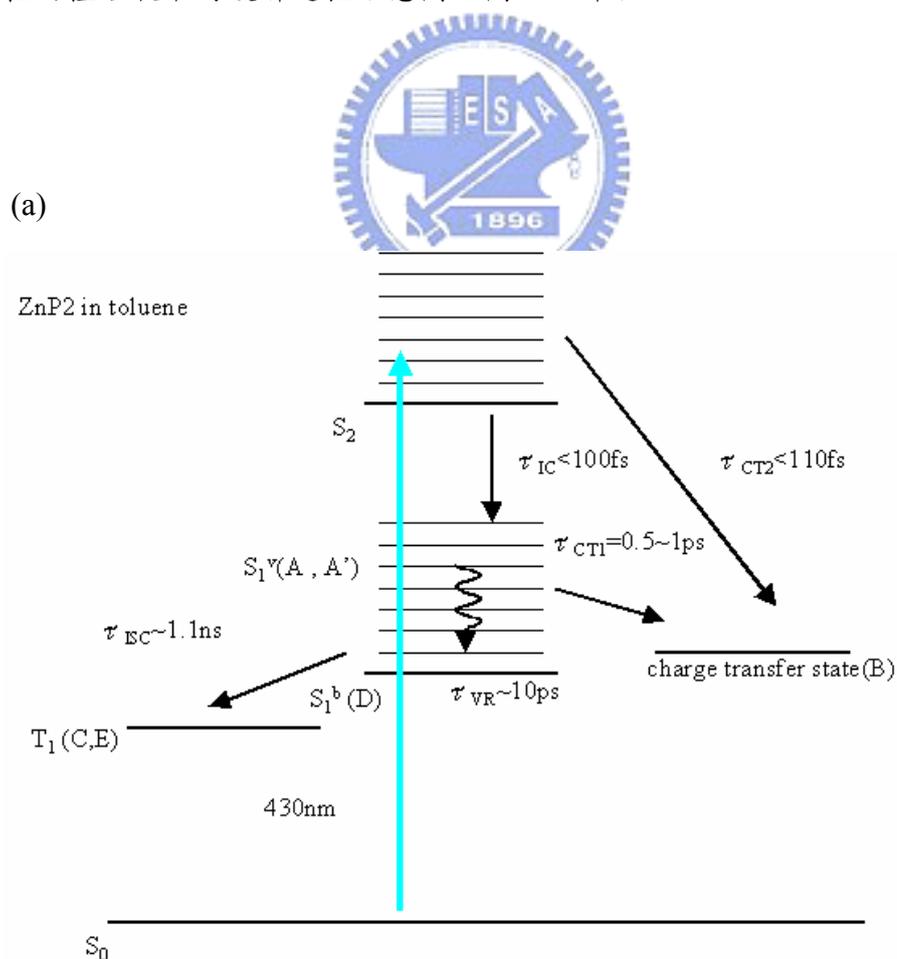
圖3-14 ZnP1在苯溶液中的緩解動過程示意圖，激發波長為430 nm。

其中包含兩種緩解路徑，其一為一般的緩解過程，電子被激發至高振動能階的 $S_2$ 能態( $S_2^V$ )，經由一超快(<200 fs)的內振動能重新分配(I.V.R)緩解至低振動能階，藉由內轉換過程(~1.2 ps)到高振動能階的 $S_1$ 能態( $S_1^V$ )，之後產生與溶劑間的振動緩解(10~13 ps)到低振動能階( $S_1^b$ )，最後由系統間交叉(~2 ns)到 $T_1$ 能態；另一種為較高振動能的緩解過程，電子被激發至 $S_2^V$ 以後直接經由內轉過程至比 $S_1^V$ 有更高振動能的 $S_1^h$ 能態，隨後同樣以振動緩解至 $S_1^V$ 或者 $S_1^b$ 能態，再藉由系統間交叉到達 $T_1$ 能態，這個過程的內轉換及振動緩解均比一般緩解過程快上許多，時間常數分別是0.3 ps及3~7 ps。因此當我們利用連續的動力學模型進行擬合(A→B→C→D)時，A、B、C、D所對應的能態就分別為 $S_2$ 能態(或 $S_2^V$ 能態)、 $S_1^V$ 能態(或 $S_1^h$ 能態)、 $S_1^b$ 能態及 $T_1$ 能態，且 $T_1$ 能態為一不放光能態；而 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 與 $\tau_3$ 分別為內轉換過程、振動緩解過程及系統間交叉過程的時間常數。

在ZnP2的測量結果中，我們同樣擬合出三個過程。當我們利用430nm的激發光源將ZnP2基態電子激發至 $S_2$ 能態後，除了如ZnP1的兩種緩解路徑以外還多了一電荷轉移的過程，因此我們所看到的 $S_2$ 能態放光會受到電荷轉移過程的影響而加速，其速率為內轉換過程及電荷轉移過程之速率和，此結果在前一節中已經討論過，且得到 $S_2$ 能態的電荷轉移時間常數小於110 fs。 $S_2$ 能態的電子經由超快的內轉換過程到達 $S_1$ 能態，因此在溶液中我們無法看到對應的上升過程，而到達高振動能 $S_1$ 能態的電子會有兩種緩解途徑：一為電荷轉移，電子由高振動能 $S_1$ 能態(A)經時間常數 $\tau_1$ 到達電荷轉移態(B)，接著再往不放光能態 $T_1$ 或者基態移動，時間常數為 $\tau_3$ ；另一途徑為與溶劑間的振動緩解，由高振動能 $S_1$ 能態(A')經時間常數 $\tau_2$ 緩解至較低振動能的 $S_1$ 能態(D)，接著經系統間交叉到達不放光能態 $T_1$ (E)，時間常數為 $\tau_4$ 。在短波長(600~620 nm)所看到的 $\tau_1$ 與 $\tau_2$ 較快，我們認為這是屬於高振動能的緩解過程，其值分別為0.25~0.6 ps與2~7 ps；在較長的波長中， $\tau_1$ 與 $\tau_2$ 分別為1~1.3 ps與9~11 ps，屬於一般的緩解過程。 $\tau_3$ 、 $\tau_4$ 為系統間交叉時間常數，在甲苯溶液中為1.1 ns，在乙腈溶液中為1.3 ns，均比ZnP1快。在我們的模型中A與A'能態同樣表示高振動能 $S_1$ 能態，其相對振幅為二個平

行的連續過程彼此競爭的結果，因此實際上高振動能 $S_1$ 態為A與A'態之和，呈雙指數衰減。

在ZnP1的擬合結果中，當觀測波長往紅位移移動時，意味著我們觀測的是屬於低振動能 $S_1$ 態的放光，因此對應於 $S_2$ 態的A態相對振幅強度會趨近於零。而在ZnP2的擬合結果裡，因為內轉換過程小於儀器的觀測極限，因此在擬合中並沒有對 $S_2$ 態加以模擬，在我們的模型中A態對應的是高振動能 $S_1$ 態，其相對振幅強度在長波長依然存再，其中在乙腈溶液中又比在甲苯溶液中高。藉由兩種不同極性的溶劑結果比較，顯示該衰減過程的振幅強度會因為溶劑極性的增加而增加，由於我們知道高極性溶劑能夠降低電荷轉移態的能量，因此我們認為該過程是發生在 $S_1$ 態的電荷轉移，所以在高極性溶劑中會更有效，ZnP2在兩種溶液中的緩解過程示意圖如圖3-15所示。



(b)

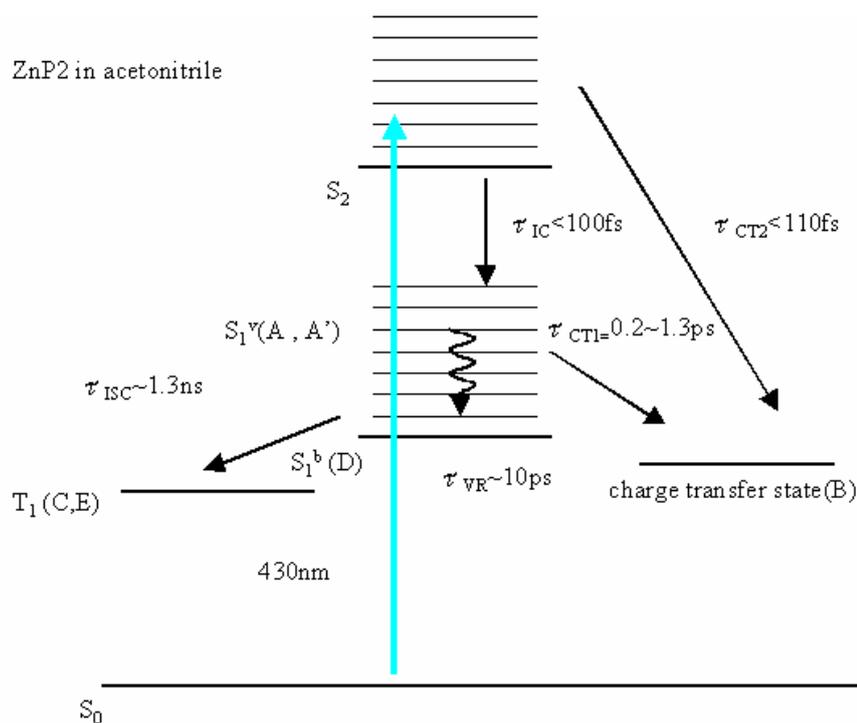


圖3-14 ZnP2在(a)甲苯 (b)乙腈 溶液中的緩解動力學模型示意圖。其中 $\tau_{IC}$ 、 $\tau_{VR}$ 、 $\tau_{ISC}$ 、 $\tau_{CT1}$ 及 $\tau_{CT2}$ 分別為內轉換、振動緩解、系統間交叉、 $S_1$ 能態及 $S_2$ 能態的電子轉移過程時間常數。

在本章的實驗中我們推測ZnP2在 $S_2$ 能態及 $S_1$ 能態均有電荷轉移過程，由紫質轉移至羧基。雖然ZnP1同樣也具有羧基作為電子受體，但是由瞬態光譜的觀測結果我們認為在ZnP1中電子並不會轉移至羧基，推測其電荷轉移態的能量應高於 $S_2$ 能態。

### 3-6 第三章的參考文獻

1. P. A. Liddell, G. Kodis, L. da de la Garza, J. L. Bahr, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gus; *Helvetica Chimica Acta*, **2001**, 84, 2765.
2. N. Armaroli, G. Marconi, L. Echegoyen, J. P. Bourgeois, F. Diederich; *Chem. Eur. J.*, **2000**, 9, 1692.
3. S. A. Vail, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. Isosomppi, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Palkar, L. Echegoyen, X. Chen, J. Z. H. Zhang; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 14155-14166.
4. R. T. Hayes, C. J. Walsh, M. R. Wasielewski; *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 2375-2381.
5. N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, K. Kurotobi; *Chemical Physics Letters*, **2005**, 403, 163-168.
6. M. Andersson, J. Davidsson, L. Hammarstrom, J. K. -Tommola, T. Peltola; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3258-3262.
7. T. Watanabe, K. Honda; *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2617.
8. C. W. Huang, K. Y. Chiu, S. H. Cheng; *Dalton Trans*, **2005**, 2417-2422.

## 第四章 鋅紫質衍生物在固相薄膜上的光譜與動力學研究

在本章節裡，我們將 ZnP1 與 ZnP2 分子在二氧化鈦與氧化鋁二種固相薄膜上的穩態光譜、時間解析瞬態光譜作一系列的比較，試圖了解其電子注入的過程與速率常數。由於在 ZnP2 分子中有推電子基 diphenylamine 連接著紫質環，我們預期它在二氧化鈦固相薄膜上的電子注入過程會比 ZnP1 來得有效，藉由光譜的比較讓我們了解推電子基對紫質分子的緩解動力學所造成之影響及改變。

我們將探討推電子基 diphenylamine 是否對鋅紫質分子在二氧化鈦奈米晶相固態薄膜中的電子注入過程產生任何影響。在穩態光譜中我們發現 ZnP2 相較於 ZnP1 分子在吸收及螢光的特徵峰位置上皆有紅移的現象，而其瞬態光譜也如我們預期，在去激化的過程擁有比較短的時間常數；由於紫質分子吸附在固態薄膜上會因為分子間的  $\pi$ - $\pi$  作用力而堆疊在一起(詳見 1-3-2-3)，因此我們在紫質環周圍的苯環上加了 t-butyl 官能基試圖藉由空間上的立體障礙改善紫質的堆疊問題，不過在實驗中我們發現堆疊的情況依然存在，但是相較於沒有 t-butyl 的分子其堆疊的程度較低<sup>1</sup>。紫質分子在固相薄膜上的堆疊會使分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer) 非常有效，因此其去激化過程相較於溶液中的單分子狀態有很明顯的不同，在此我們利用共吸附劑 (co-adsorbate) CDCA (chendeoxycholic acid) 去控制其堆疊的程度，藉此釐清了堆疊對於紫質去激化過程所造成的影響，無論在穩態光譜或者瞬態光譜中均能看到明顯的不同；為了計算電子注入過程的時間常數，我們希望以絕緣的固態薄膜作為對照組，因此另外將紫質分子吸附氧化鋁奈米晶相固態薄膜上，由於其傳導帶比二氧化鈦來得高，因此限制了紫質的電子注入，藉由測量紫質分子在兩種固態薄膜上的螢光衰減速率差，我們能夠估算出電子注入過程的速率常數與量子產率。

#### 4-1 ZnP1 在固態薄膜上的緩解過程研究

實驗分成兩個部分，首先我們利用共吸附劑 CDCA 來改變紫質吸附在半導體薄膜上的堆疊程度，由於 CDCA 能夠有效地將紫質分子彼此阻隔開，使距離增加，進而讓分子間的能量轉移效果降低，同時我們藉由吸收光譜將薄膜上的染料吸附量控制到接近的程度，確保單位體積上的紫質分子數量相近，透過三到四種的染料-CDCA 濃度比較，我們可以觀察堆疊所造成的影響。

此外，為了瞭解紫質在二氧化鈦薄膜上的介面電子轉移過程，我們利用氧化鋁做為對照組，試圖阻絕電子轉移的發生，由於氧化鋁的還原電位為-4.45 eV，因此當我們利用 430 nm 的激發光源將 ZnP1 與 ZnP2 的基態電子激發至  $S_2$  能態時，其能量並不足以進入氧化鋁的傳導帶，圖 4-1 顯示了各者的絕對能階<sup>2,3</sup>

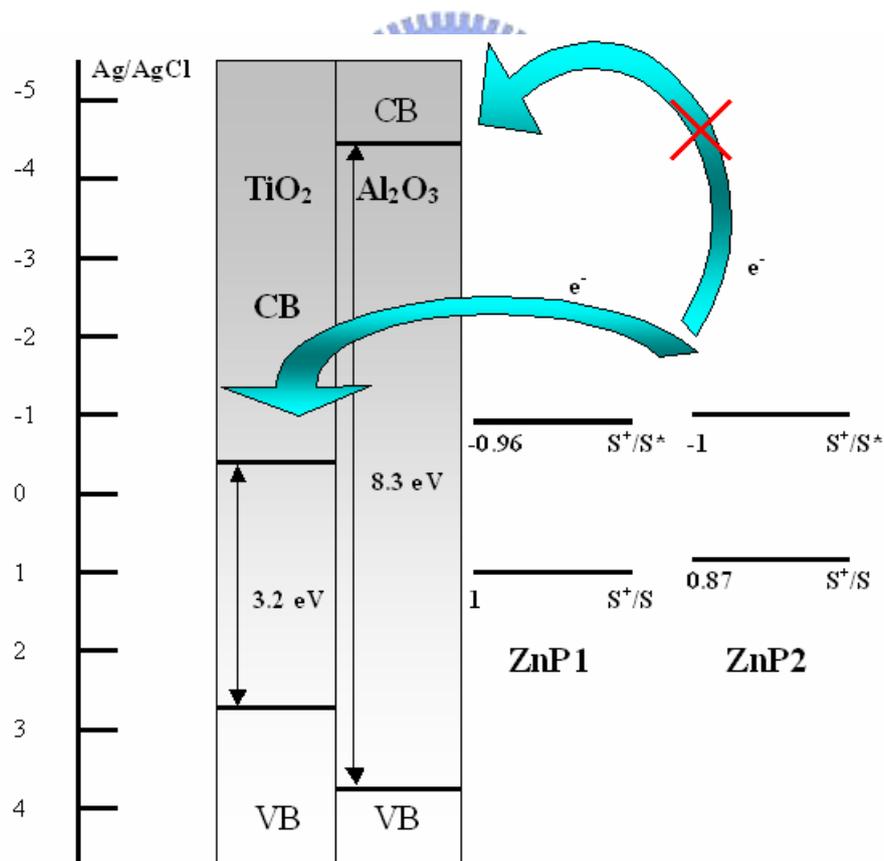
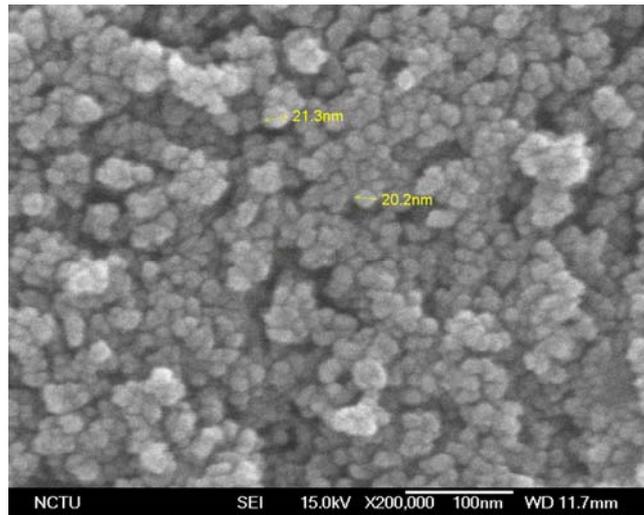


圖 4-1 二氧化鈦、氧化鋁與 ZnP1、ZnP2 的絕對能階圖。

我們希望二氧化鈦與氧化鋁薄膜的條件一樣，使紫質在其上的吸附及堆疊方式均相同，因此將厚度與其奈米顆粒半徑控制到接近，圖 4-2 為我們利用掃描式電子顯微鏡所看到的影像，二氧化鈦的奈米粒半徑約為 20 nm，氧化鋁為 15 nm，而二氧化鈦薄膜的厚度約 4  $\mu\text{m}$ ，氧化鋁約 5  $\mu\text{m}$ 。

(a)



(b)

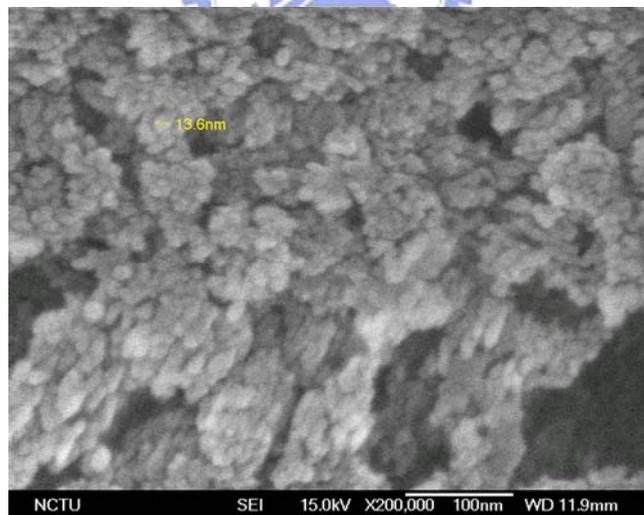


圖 4-2 (a)二氧化鈦(b)氧化鋁 固相薄膜的 SEM 照片。

#### 4-1-1 ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜

我們將空白的二氧化鈦奈米粒薄膜經 80 °C 烘烤去水後浸泡於 ZnP1 酒精溶液( $1 \times 10^{-4}$  M)中，同時在其內添加不同莫耳濃度比例的 CDCA，分別是 1:0、1:2 與 1:10，用以控制 ZnP1 在薄膜上的堆疊程度。

我們利用 616 nm 的 Q(0,0)吸收特徵峰做為吸附量指標，並將各組的該吸收峰控制在 0.4 左右，表示單位體積中的紫質分子數量相同，浸泡時間約 1.5 小時。在穩態吸收光譜與螢光光譜中可以發現各特徵峰的位置會隨著 CDCA 的比例改變而有些微變化，CDCA 的量越少，位置越紅移，表示堆疊會造成光譜紅移。各組的穩態吸收及螢光光譜如圖 4-3 所示



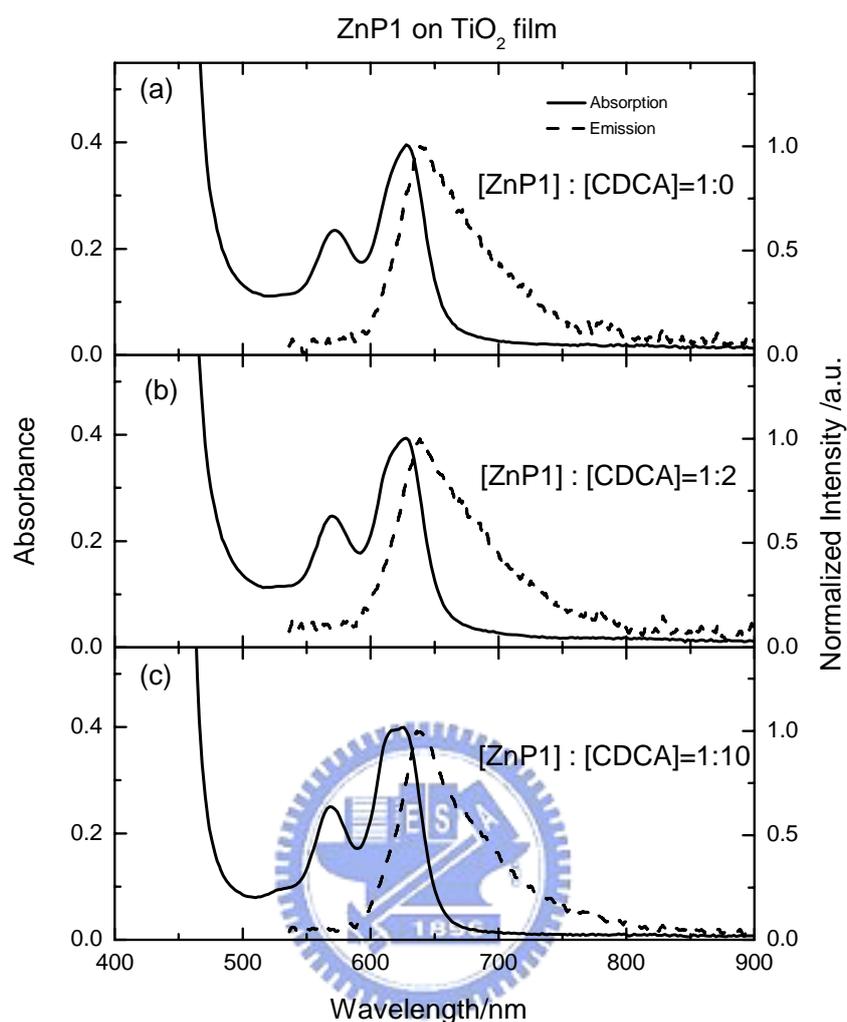


圖 4-3 ZnP1 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比(a)1:0(b)1:2(c)1:10。

與在溶液中相同，ZnP1 的吸收光譜在 Q(0,0)較紅位移的位置多了一個特徵峰，其位置在 626 nm，且該特徵峰的相對強度隨著 CDCA 的濃度增加而降低，因此我們認為該特徵峰是由堆疊所產生，當我們利用 CDCA 降低堆疊的效應以後，單體的吸收峰便相對地增強；各組的螢光光譜並沒有明顯的差異，其特徵峰位置在 640 nm，而在二氧化鈦薄膜上我們並沒有看到明顯的 Q(0,1)特徵峰，由於紫質能夠將被激發的電子注入到二氧化鈦導帶中，因此造成螢光的量子產率降低，使我們所觀察到的訊號十分微弱，同時又因為堆疊使整個螢光光譜變寬，導致我

們無法判定 Q(0,1) 的位置。

#### 4-1-2 ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的瞬態光譜

##### 4-1-2-1 第二激發態的緩解動力學

如圖 4-4 所示我們利用 430 nm 的激發光源將吸附在二氧化鈦固態薄膜上的 ZnP1 分子激發至第二激發態，觀測波長在 480 nm，得到一小於 200 fs 的單一衰減過程。根據圖 4-1 與先前的實驗<sup>4</sup>，我們知道當紫質分子吸附在二氧化鈦薄膜上時，處於 S<sub>2</sub> 態的電子能夠注入到二氧化鈦薄膜上，另外由於觀測波長在 480 nm 十分接近吸收光譜中的 B 頻帶，因此也可能有能量轉移的現象，這些過程均會加速我們所觀察到的 S<sub>2</sub> 螢光衰減速率，其值  $k_{obs}$  為

$$k_{obs} = k_{ic} + k_{et} + k_{inj} \quad (4-1)$$

其中  $k_{ic}$ 、 $k_{et}$ 、 $k_{inj}$  分別為 S<sub>2</sub> 到 S<sub>1</sub> 的內轉換、分子間能量轉移及對二氧化鈦的電子注入過程之速率常數。



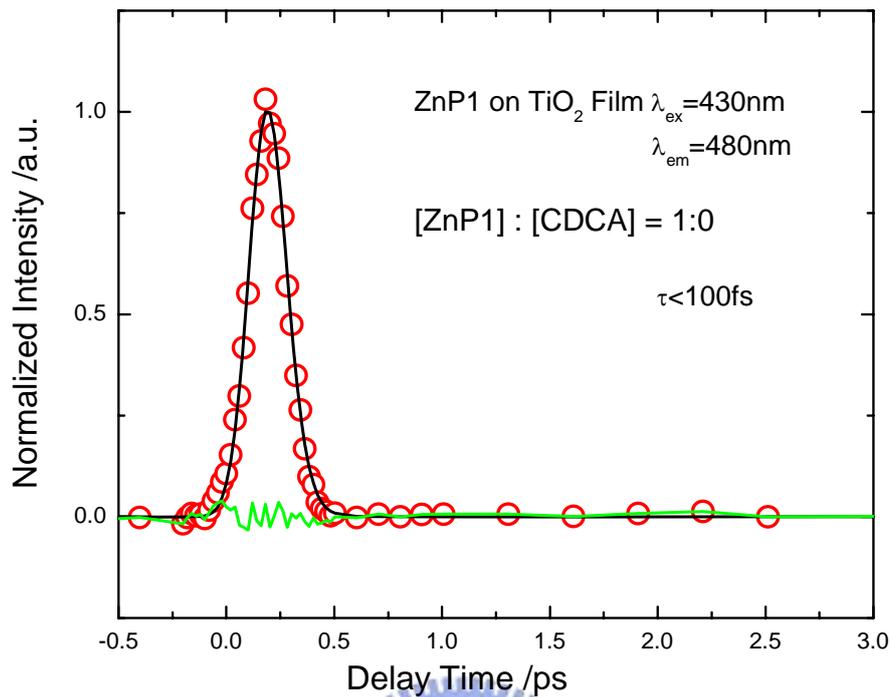


圖 4-4 ZnP1 吸附在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，觀測波長為 480 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

#### 4-1-2-2 第一激發態的緩解動力學

我們使用 430 nm 的激發光源並且將偵測波長設定在穩態螢光光譜的特徵峰位置 640 nm。數據的處理我們使用了 Scientist 軟體中的平行動力學模型進行擬合( $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$ )，我們發現各組的瞬態光譜均由三個平行過程所組成，且其平均的時間常數隨著 CDCA 的濃度增加而增加，擬合結果如圖 4-5 所示。

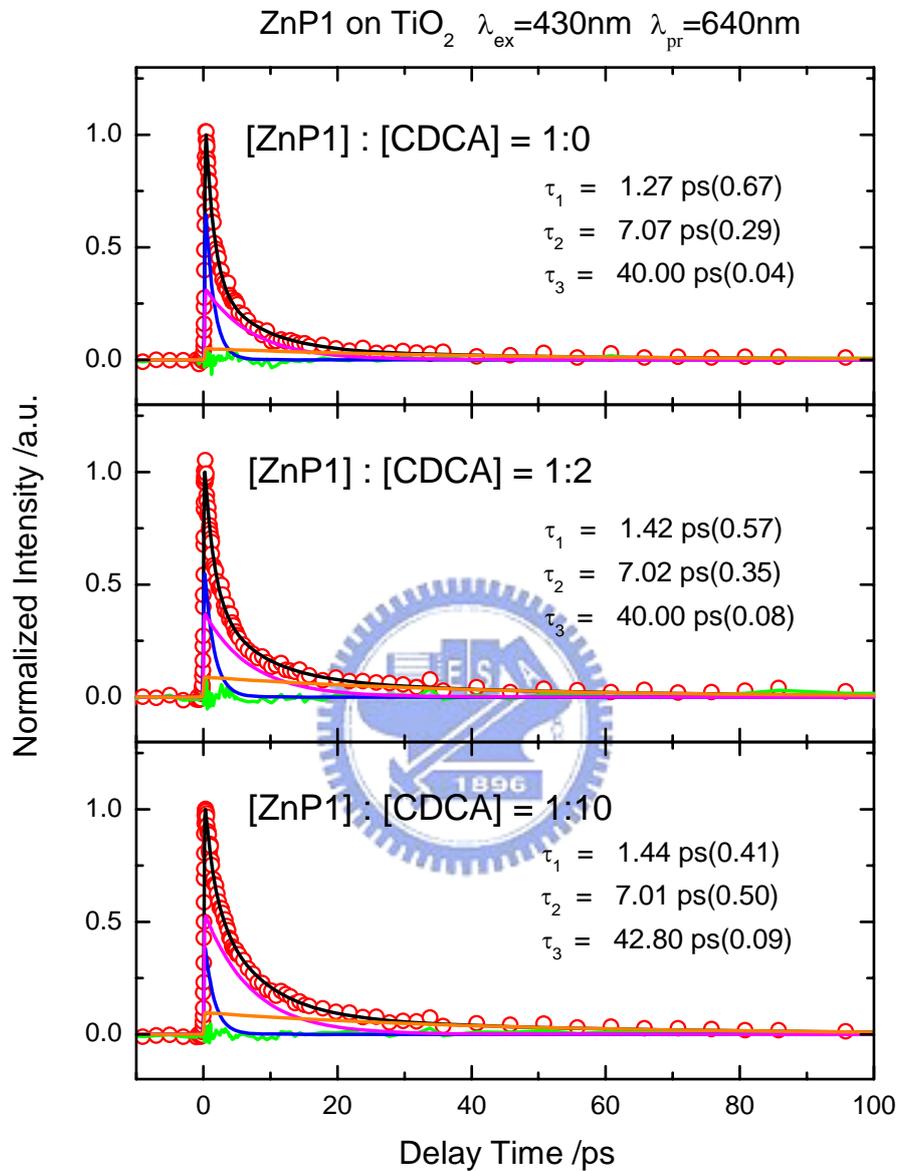


圖 4-5 ZnP1 在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

### 4-1-3 ZnP1 在氧化鋁固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜

我們用同樣的條件及流程將空白氧化鋁薄膜浸泡於含有不同比例 CDCA 的酒精溶液中。相同地，我們以 Q(0,0)吸收特徵峰作為定量標準，並且控制在 0.4 上下，浸泡時間約兩小時，其穩態吸收及螢光光譜如圖 4-6 所示。

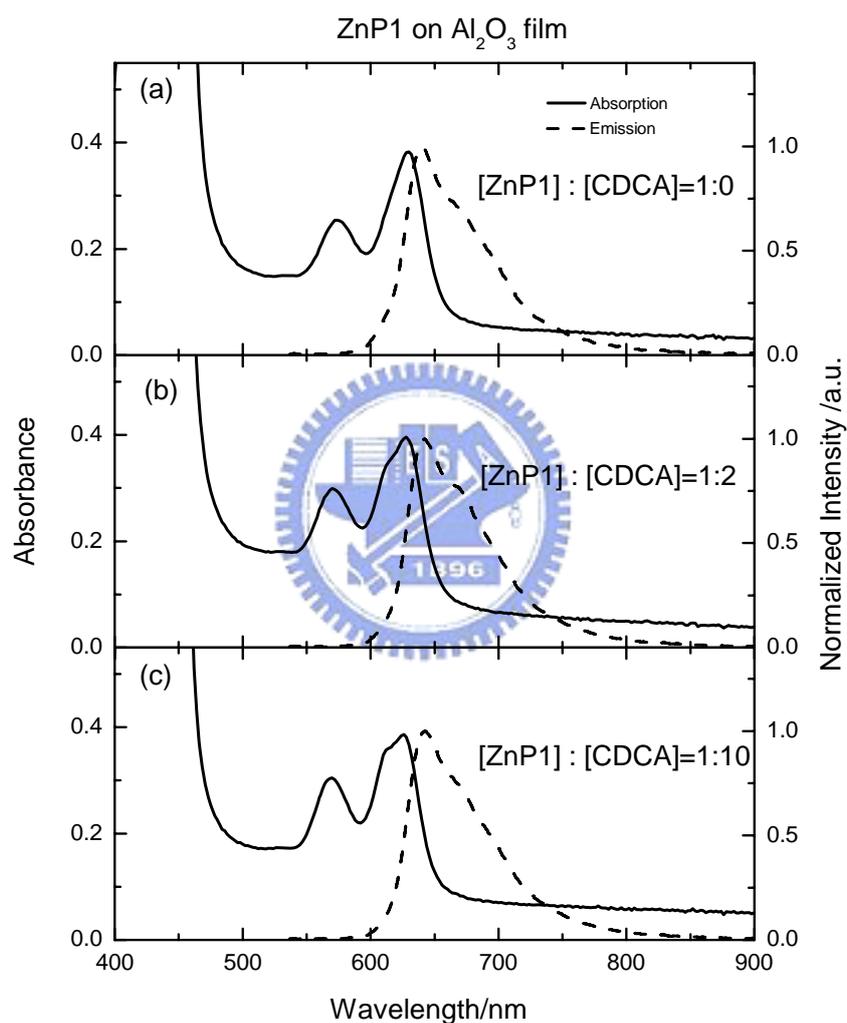


圖 4-6 ZnP1 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比(a)1:0(b)1:2(c)1:10。

如同我們在二氧化鈦薄膜上所看到，吸收特徵峰 Q(0,0)位置在 616 nm 附近，但會隨著 CDCA 濃度增加而有些許藍移，且在 626 nm 處有另一吸收峰，強度隨著

CDCA 濃度增加而減少，是堆疊所產生的吸收峰；螢光光譜的特徵峰位置一樣在 640 nm，由於在氧化鋁上並沒有電子注入的過程，因此螢光訊號較強。

#### 4-1-4 ZnP1 在氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜

##### 4-1-4-1 第二激發態的緩解動力學

我們使用 430 nm 的激發光源，觀測波長在 480 nm，由於 ZnP1 在氧化鋁薄膜上並不會有電子注入產生，因此根據公式 4-1，其  $S_2$  能態的衰減速率常數為內轉換速率常數與分子間能量轉移速率常數之和。在甲苯溶液中我們發現 ZnP1 的內轉換時間常數為 1 ps，而在氧化鋁薄膜上我們看到各組的衰減時間常數均小於 1 ps，且隨著 CDCA 濃度越高，時間常數漸大，如圖 4-7 所示。

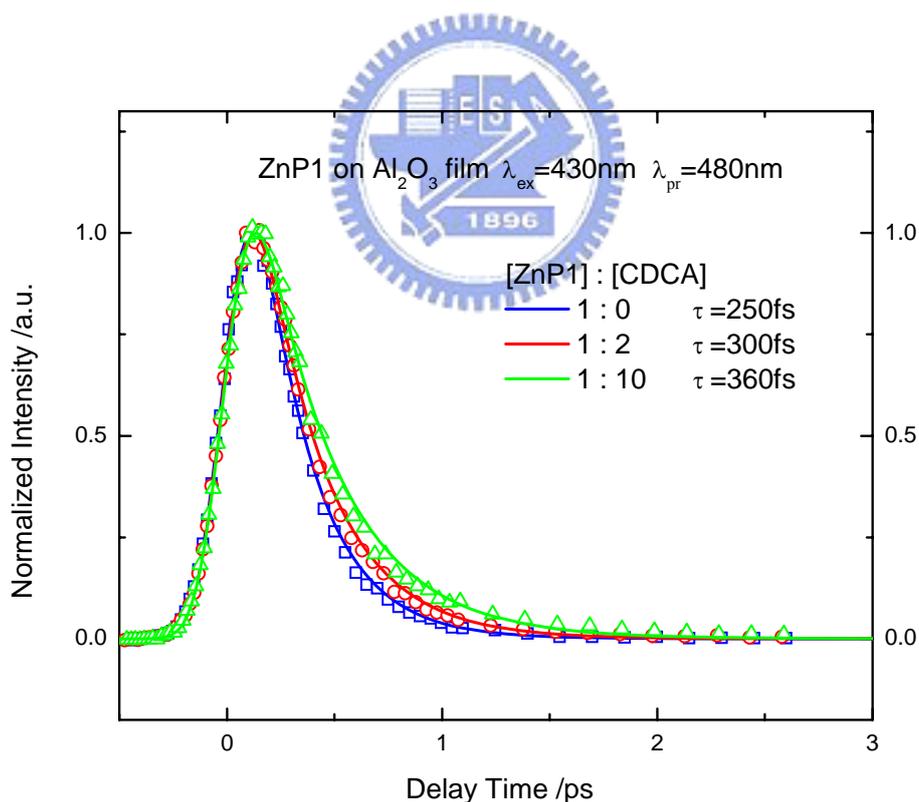


圖 4-7 ZnP1 吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，觀測波長為 480 nm，藍色、紅色、綠色分別表示 ZnP1 與 CDCA 的濃度比為 1:0、1:2 與 1:10，圖形為原始數據，實線為擬合結果。

因此，我們能夠證實  $S_2$  態的衰減速率確實會受到能量轉移的影響，當我們利用 CDCA 降低能量轉移效果，其衰減速率便隨之降低，與我們預期相符。

#### 4-1-4-2 第一激發態的緩解動力學

我們將偵測波長設定在穩態螢光光譜的特徵峰位置 640 nm。數據的處理我們使用了 Scientist 軟體中的平行動力學模型進行擬合( $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$ )。其結果與在二氧化鈦薄膜上有明顯的差異，我們發現在各組皆有上升過程，其時間常數在 250~420 fs 之間；而衰減的部分同樣為三個平行過程，且時間均比在二氧化鈦薄膜上慢了許多，因此我們共使用四個平行過程的模型加以擬合，其結果如圖 4-8 所示。

在各組所看到的上升過程時間常數均與我們在  $S_2$  態看到的衰減時間常數接近，且隨著 CDCA 濃度增加而增加，因此更進一步證實了能量轉移加速了內轉換過程的動力學模型，我們將其疊在一起比較，如圖 4-9。由於內轉換過程為上升過程，且不屬於分子間的能量轉移，因此在計算平均生命期時間常數時我們並不將其納入計算。

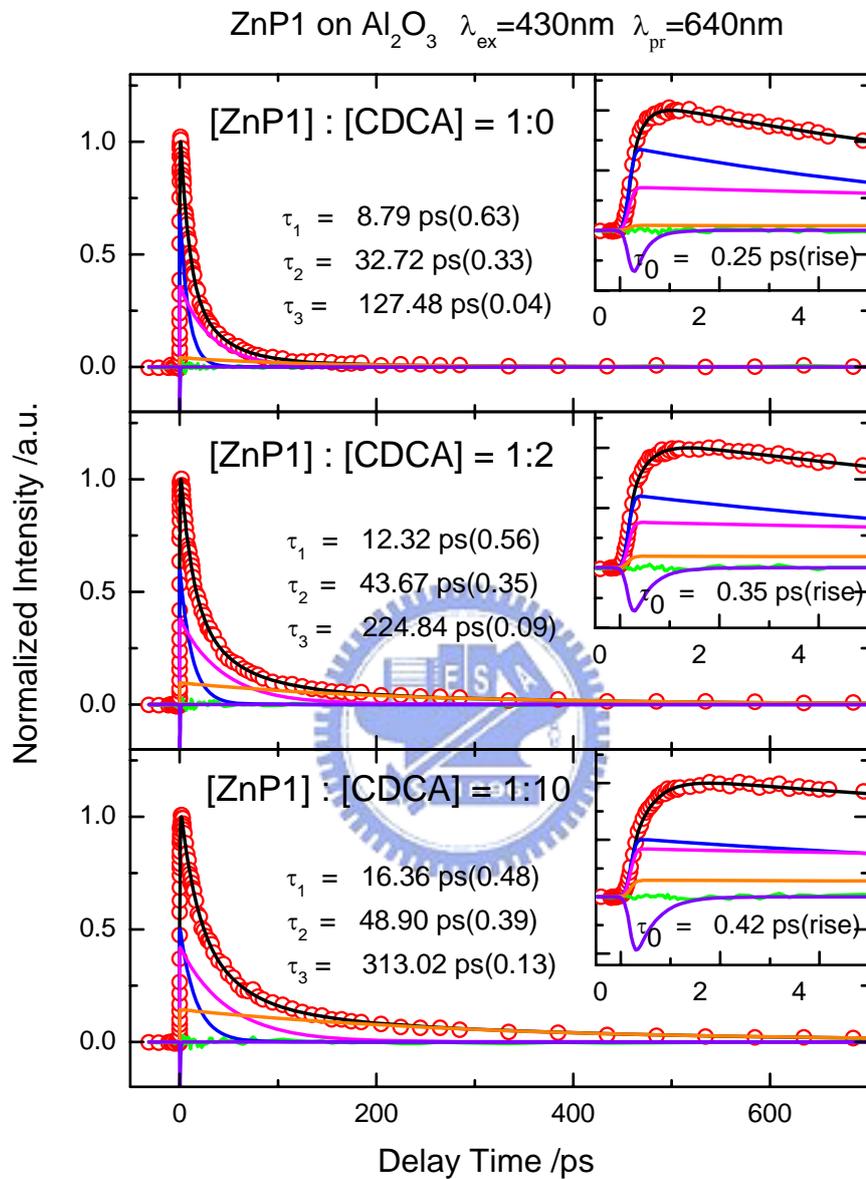


圖 4-8 ZnP1 在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

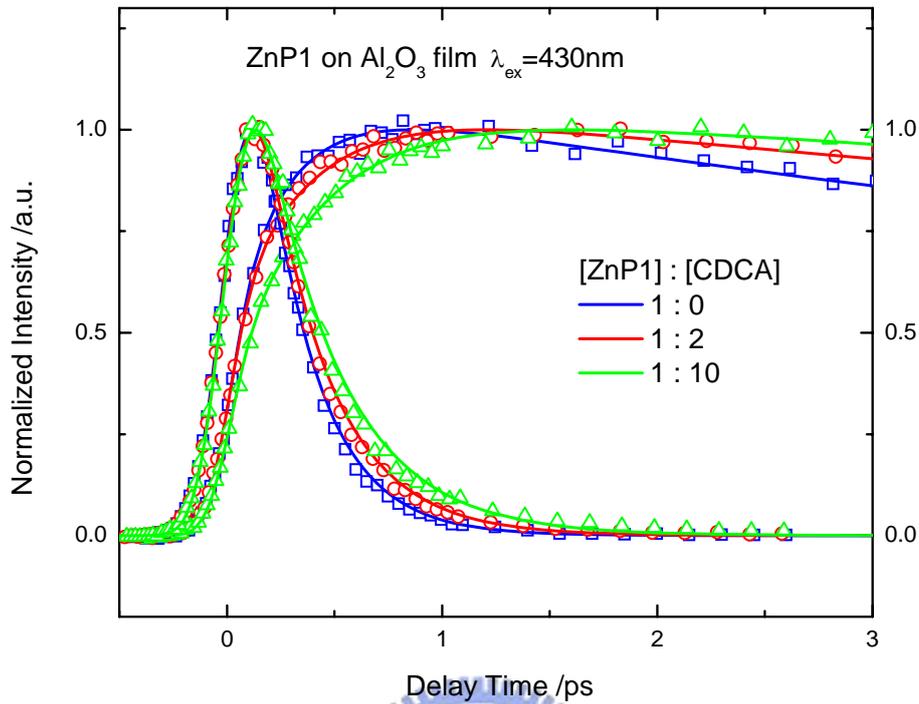


圖 4-9 ZnP1 吸附在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，分別比較  $S_2$  的衰減與  $S_1$  的上升過程，藍色、紅色、綠色分別表示 ZnP1 與 CDCA 的濃度比為 1:0、1:2 與 1:10，圖形為原始數據，實線為擬合結果。

#### 4-1-5 ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算

在此節中我們要計算 ZnP1 在二氧化鈦固態薄膜上的介面電子轉移過程，由於  $S_2$  能態的緩解過程速率都很快，儀器往往無法解析，加上穩態螢光光譜觀測不易，因此我們主要是針對  $S_1$  能態的電子緩解機制作相關研究，並將偵測波長設定在其穩態螢光光譜的特徵峰  $Q(0,0)$  位置。在二氧化鈦薄膜上的 ZnP1 分子，其  $S_1$  能態電子的緩解途徑有下列幾種：電子注入(進入二氧化鈦導帶)、分子間能量轉移、其餘  $S_1 \rightarrow S_0$  的放光與非放光過程，因此我們能夠歸納出公式 4-2 的關係。

$$k_{TiO_2} = k_{et} + k_{inj} + k_r + k_{nr} \quad (4-2)$$

其中  $k_{TiO_2}$  為我們所看到的衰減速率常數， $k_{et}$  與  $k_{inj}$  分別為分子間能量轉移及對二氧化鈦的電子注入過程之速率常數， $k_r$  與  $k_{nr}$  為  $S_1 \rightarrow S_0$  的放光與非放光過程，其值通常遠小於  $k_{et}$  與  $k_{inj}$ ，因此幾乎能夠忽略。當 ZnP1 在氧化鋁薄膜上時，因為電子能量不足以進入氧化鋁導帶，所以不會有電子注入發生，如公式 4-3 所示。

$$k_{Al_2O_3} = k_{et} + k_r + k_{nr} \quad (4-3)$$

若將紫質在二氧化鈦與氧化鋁上的衰減速率常數相減即可得到電子注入的速率常數，如公式 4-4 所示。

$$k_{TiO_2} - k_{Al_2O_3} = k_{inj} \quad (4-4)$$

從我們的實驗結果中發現，電子的注入無法以單一或多個衰減過程解析出來，在二氧化鈦與氧化鋁的瞬態光譜中均能看到三個平行的衰減過程，因此我們藉由公式 4-5 計算出二者的平均速率常數，再將其相減得到  $k_{inj}$ 。

$$k_{inj} = k_{TiO_2} - k_{Al_2O_3} = \frac{1}{\sum_i A_i \times \tau_i} - \frac{1}{\sum_j A_j \times \tau_j} \quad (4-5)$$

其中  $A$  為振幅強度， $\tau$  為時間常數。在得到  $k_{inj}$  以後便能夠根據公式 4-6 計算出電子注入過程的量子產率，其值為  $k_{inj}$  與  $k_{TiO_2}$  之比。

$$\Phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{et} + k_{inj} + k_r + k_{nr}} = \frac{k_{inj}}{k_{TiO_2}} \quad (4-6)$$

我們將計算結果整理於表 4-1

表 4-1 ZnP1 的電子注入速率常數與量子產率

[ZnP1]:[CDCA]	$\tau_{\text{TiO}_2}$ (ps)	$\tau_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (ps)	$k_{\text{TiO}_2}$ ( $10^{11} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{inj}}$ ( $10^{11} \text{ s}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{inj}}$
1 : 0	4.60±0.38	21.13±1.98	2.17±0.18	4.73±0.44	1.70±0.18	0.78±0.11
1 : 2	6.46±0.53	42.05±2.60	1.55±0.13	2.38±0.15	1.31±0.13	0.81±0.11
1 : 10	7.93±0.60	68.67±5.84	1.26±0.10	1.46±0.12	1.12±0.10	0.85±0.10

由實驗結果得知，當 CDCA 的濃度越高時，ZnP1 的電子注入速率越慢，但從各組氧化鋁的數據來看，分子間能量轉移的速率也隨 CDCA 濃度增加而下降，表示 CDCA 確實能將堆疊的情況改善，降低螢光的淬滅。整體而言，我們發現當堆疊情況相對較明顯的時候，電子注入過程的量子產率會稍微偏低，儘管電子注入的速率也跟著提高，但卻伴隨著更為有效的能量轉移。在此我們所計算的量子產率僅為觀測波長在特徵峰位置所看到的過程，由於不同的觀測波長所看到的緩解過程並不相同，因此當我們改變觀測波長時，所看到的電子注入量子產率勢必也會有所不同，在之後的 ZnP2 實驗中我們會對不同波長的量子產率作一比較，並且利用穩態光譜計算出  $S_1$  態全波長的電子注入量子產率。

## 4-2 ZnP2 在固態薄膜上的緩解過程研究

我們進行與 ZnP1 類似的控制實驗，對 ZnP2 作同樣的研究，並且將二者的結果比較，希望能夠與電池的效率作連結<sup>3</sup>。我們同樣使用氧化鋁作為二氧化鈦的對照組，由絕對能階圖可知 ZnP2 在氧化鋁薄膜上也不會有電子注入的過程產生；在此我們也使用 CDCA 控制其堆疊程度，共有四組浸泡溶液，其中 ZnP2 與 CDCA 的莫耳濃度比分別為 1:0、1:2、1:10 與 1:30，部分結果與 ZnP1 十分雷同。

### 4-2-1 ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜

浸泡的方法與 ZnP1 相同，使用  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  的 ZnP2 酒精溶液作為浸泡溶液，並且加入固定莫耳濃度比例的 CDCA。我們使用吸收光譜的 Q(0,0) 特徵峰作為定量標準，將其吸附量控制在 0.5 左右，以使 ZnP2 在各組薄膜上有相同的吸附量。圖 4-10 為 ZnP2 吸附在二氧化鈦固態薄膜上的穩態吸收光譜與螢光光譜，其特徵峰位置與 CDCA 濃度依然息息相關。吸收光譜中 Q(0,0) 的位置約在 648 nm~651 nm 間，隨著 CDCA 濃度越少而漸漸紅移，與 ZnP1 不同的是，在此我們並沒有看到由堆疊所產生的另一特徵峰，但是各特徵峰因為堆疊而產生的位移卻比 ZnP1 明顯，表示 ZnP2 堆疊的分佈比較平均，不像 ZnP1 會因為堆疊分佈不均勻而同時有單體的吸收峰與堆疊吸收峰。此外在 750 nm~900 nm 間有一微弱的頻帶，我們發現該頻帶在照光以後才會出現，且對於光十分敏感，經過 AM1.5 光線照射兩分鐘即顯現，因此我們認為這是 ZnP2 陽離子的吸收峰，在照光後，ZnP2 上處於激發態的電子會往二氧化鈦導帶移動，產生陽離子，若我們使用 Ferrocene 將其還原，該頻帶則消失，如圖 4-11 所示。同樣的情況並沒有發生在 ZnP1 吸附於二氧化鈦薄膜的實驗中，應是 ZnP2 的電子注入較為有效之故，且電子回傳較為不易。螢光光譜中只有看到一特徵峰，位置在 677 nm~681 nm 間，隨著 CDCA 濃度減少而紅移，反映出堆疊的程度與特徵峰位置的關係，各特徵峰位置整理於表 4-2。

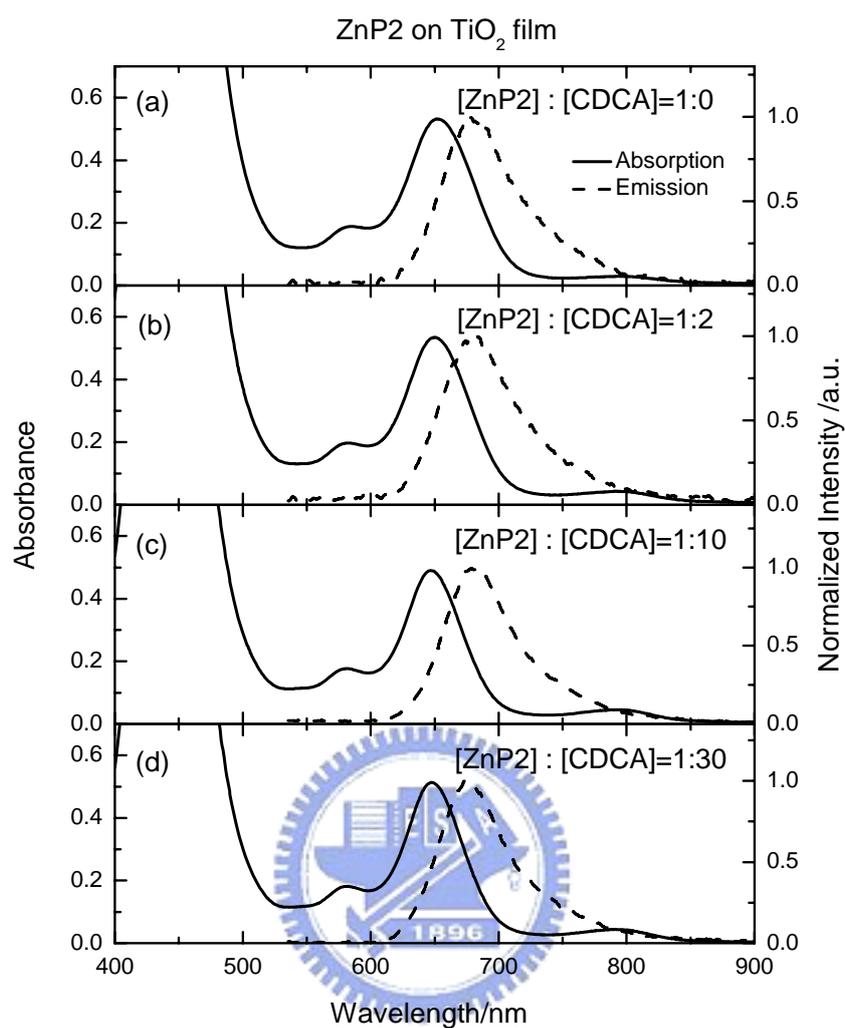


圖 4-10 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比(a)1:0(b)1:2(c)1:10(d)1:30。

表 4-2 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的穩態吸收光譜與螢光光譜特徵峰位置

[ZnP2]:[CDCA]	Absorption /nm		Emission /nm
	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)
1 : 0	586	651	680
1 : 2	583	650	680
1 : 10	581	648	679
1 : 30	581	648	677

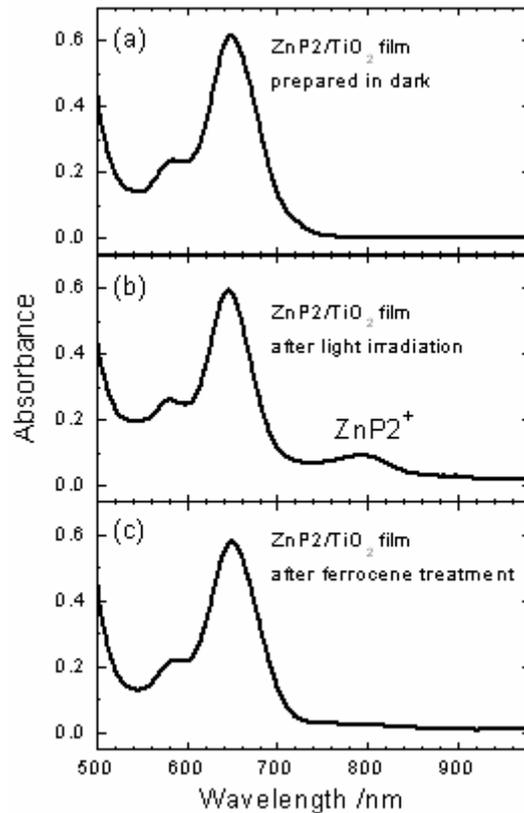


圖 4-11 ZnP2 陽離子在二氧化鈦薄膜上於(a)黑暗中(b)照光(c)經由 Ferrocene 還原 的吸收特徵峰表現。



#### 4-2-2 ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的瞬態光譜

我們將偵測波長設定在穩態螢光光譜的特徵峰位置，分別是 677 nm、679 nm、680 nm 與 680 nm。數據的處理我們使用了 Scientist 軟體中的平行動力學模型進行擬合( $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$ )，結果如圖 4-12 所示。各組的瞬態光譜均能夠用兩個平行過程加以擬合，時間常數也隨著 CDCA 濃度增加而增加，表示螢光的衰減速率隨著堆疊程度增加而加速，而整體的時間常數比起 ZnP1 均快上許多。由於在二氧化鈦薄膜上存在著電子注入過程，因此加速了螢光的衰減，使我們在各組的光譜中均沒有看到任何上升過程。

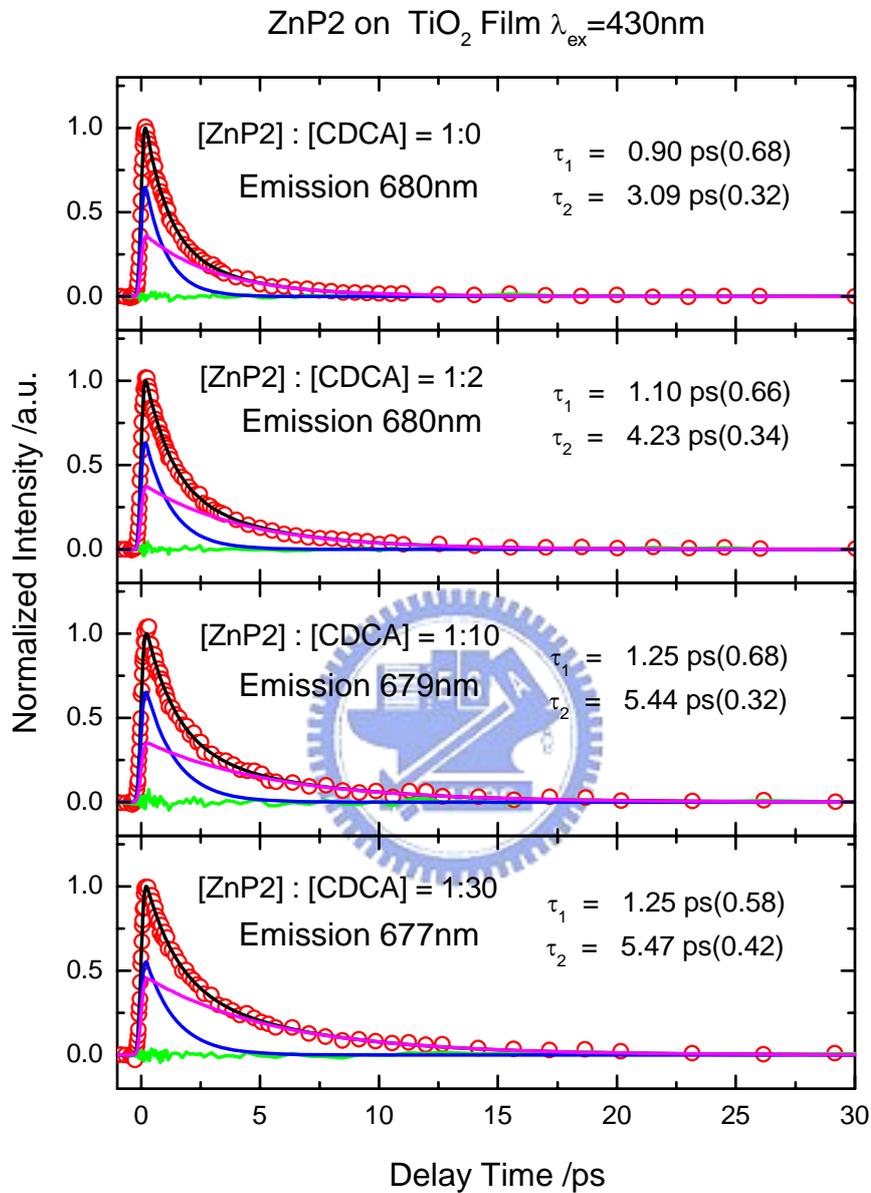


圖 4-12 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

### 4-2-3 ZnP2 在氧化鋁固態薄膜上的吸收與螢光穩態光譜

使用與二氧化鈦薄膜實驗中相同的溶液浸泡，將吸收光譜特徵峰 Q(0,0) 吸附至 0.5，使單位體積內的染料分子數量相同。圖 4-13 為 ZnP2 在氧化鋁薄膜上穩態吸收光譜與螢光光譜

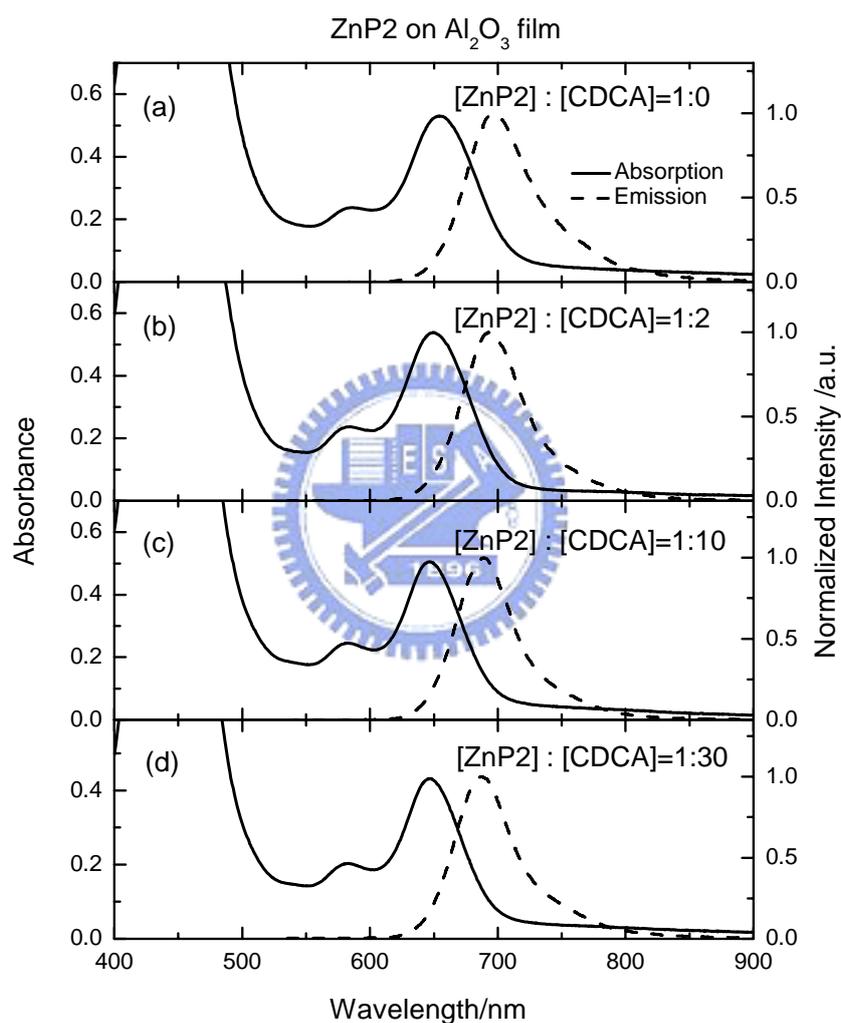


圖 4-13 ZnP2 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜及螢光光譜，實線為吸收光譜虛線為螢光光譜，與 CDCA 的莫耳濃度比(a)1:0(b)1:2(c)1:10(d)1:30。

在吸收光譜中，各特徵峰的位置與在二氧化鈦薄膜上幾乎一樣，Q(0,0)的位置在 647 nm~652 nm 間，不過由於 CDCA 的濃度會影響到染料的吸附，因此在

濃度比為 1:30 的那一組實驗中 ZnP2 吸附於氧化鋁的飽和量不足以使其 Q(0,0) 頻帶到達 0.5。螢光光譜則有比較明顯的紅位移，其位置在 685 nm~697 nm 間，相較於二氧化鈦薄膜的實驗結果，ZnP2 吸附於氧化鋁薄膜上所產生的堆疊情況還是稍微有所不同，造成整體的螢光頻帶均比在二氧化鈦上來得紅移，不過隨著 CDCA 濃度提高，二者的差異就漸漸縮小，各特徵峰位置整理於表 4-3 中。

表 4-3 ZnP2 在氧化鋁薄膜上的穩態吸收光譜與螢光光譜特徵峰位置

[ZnP2]:[CDCA]	Absorption /nm		Emission /nm
	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)
1 : 0	587	652	697
1 : 2	583	651	692
1 : 10	581	648	688
1 : 30	581	647	685

我們能夠利用 ZnP2 在二氧化鈦與氧化鋁薄膜上的穩態螢光光譜來計算出電子注入過程的量子產率。螢光量子產率  $\Phi_F$  可以公式 4-7 表示：

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \tau_s \cdot k_r = \int F(\lambda_F) d\lambda_F \quad (4-7)$$

其中  $k_r$  與  $k_{nr}$  分別為放光和不放光過程的速率常數， $\tau_s$  為  $S_1$  態生命期的時間常數， $F(\lambda_F)$  表示在吸收一光子後於觀測波長  $\lambda$  所能看到的螢光強度。若我們在測量螢光光譜時將所有條件都控制為一樣，即激發光子數量在各組均相同，此時所得到的螢光強度便會正比於  $F_\lambda(\lambda_F)$ ：

$$\int I(\lambda_F) d\lambda_F \propto \int F(\lambda_F) d\lambda_F \quad (4-8)$$

所以

$$\frac{\Phi_F^{TiO_2}}{\Phi_F^{Al_2O_3}} = \frac{\int I_{TiO_2}(\lambda_F) d\lambda_F}{\int I_{Al_2O_3}(\lambda_F) d\lambda_F} = \frac{\tau_{TiO_2}}{\tau_{Al_2O_3}} = \frac{(k_r + k_{nr} + k_{et} + k_{inj})^{-1}}{(k_r + k_{nr} + k_{et})^{-1}} \quad (4-9)$$

其中  $\tau_{TiO_2}$  與  $\tau_{Al_2O_3}$  為 ZnP2 在兩種薄膜上的  $\tau_s$ ，因此我們能夠將電子注入的量子產率表示為公式 4-10：

$$\begin{aligned} \Phi_{inj} &= \frac{k_{inj}}{k_r + k_{nr} + k_{et} + k_{inj}} = (\tau_{TiO_2}^{-1} - \tau_{Al_2O_3}^{-1}) \tau_{TiO_2} = 1 - \frac{\tau_{TiO_2}}{\tau_{Al_2O_3}} \\ &= 1 - \frac{\int I_{TiO_2}(\lambda_F) d\lambda_F}{\int I_{Al_2O_3}(\lambda_F) d\lambda_F} \end{aligned} \quad (4-10)$$

因此將各組螢光光譜的強度對波長積分後，便能夠計算出電子注入的量子產率。圖 4-14 顯示各組的螢光強度，我們將其強度對波長積分的結果與量子產率整理於表 4-4。

表 4-4 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上電子注入過程的量子產率

[ZnP2]:[CDCA]	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Phi_{inj}$
	$\int I(\lambda_F) d\lambda_F$	$\int I(\lambda_F) d\lambda_F$	
1 : 0	4545	66667	0.93
1 : 2	6414	111221	0.94
1 : 10	7117	150183	0.95
1 : 30	7785	227618	0.97

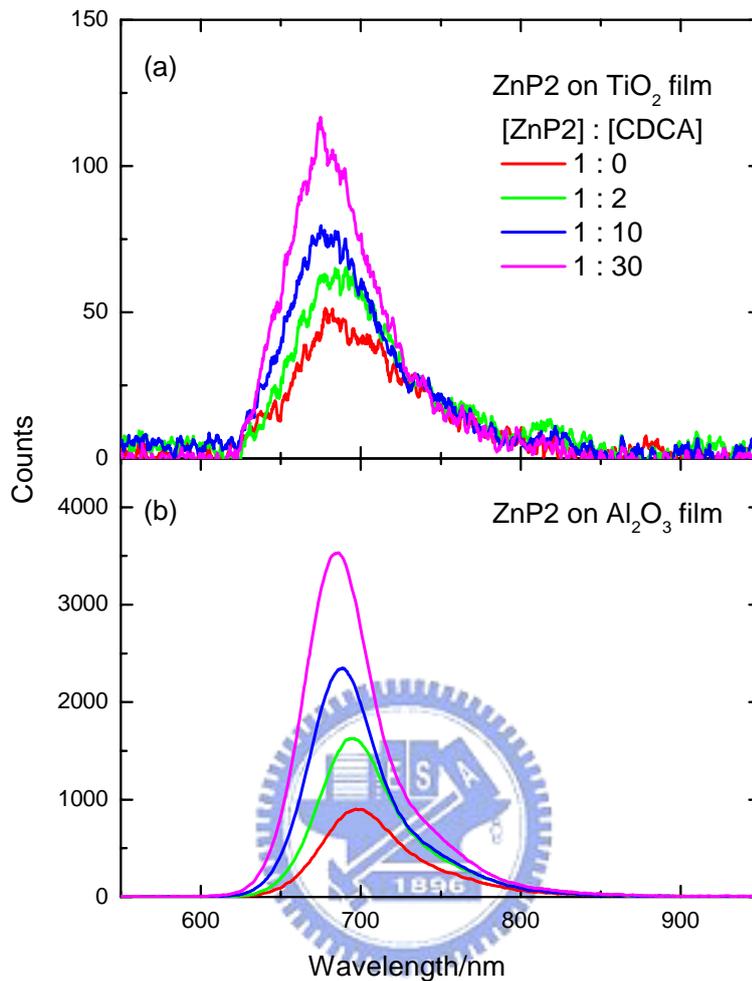


圖 4-14 ZnP2 在(a)二氧化鈦(b)氧化鋁 固態薄膜上的穩態螢光強度比較。

圖中顯示螢光強度會隨著 CDCA 濃度增加而增加，同時在氧化鋁上又比在二氧化鈦上來得強，所計算出的量子產率也隨著 CDCA 濃度增加而有小幅的增加。

#### 4-2-4 ZnP2 在氧化鋁固態薄膜上的瞬態光譜

我們將偵測波長設定在穩態螢光光譜的特徵峰位置，分別是 685 nm、688 nm、692 nm 與 697 nm。數據的處理我們使用了 Scientist 軟體中的平行動力學模型進行擬合( $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$ )，結果如圖 4-15 所示。

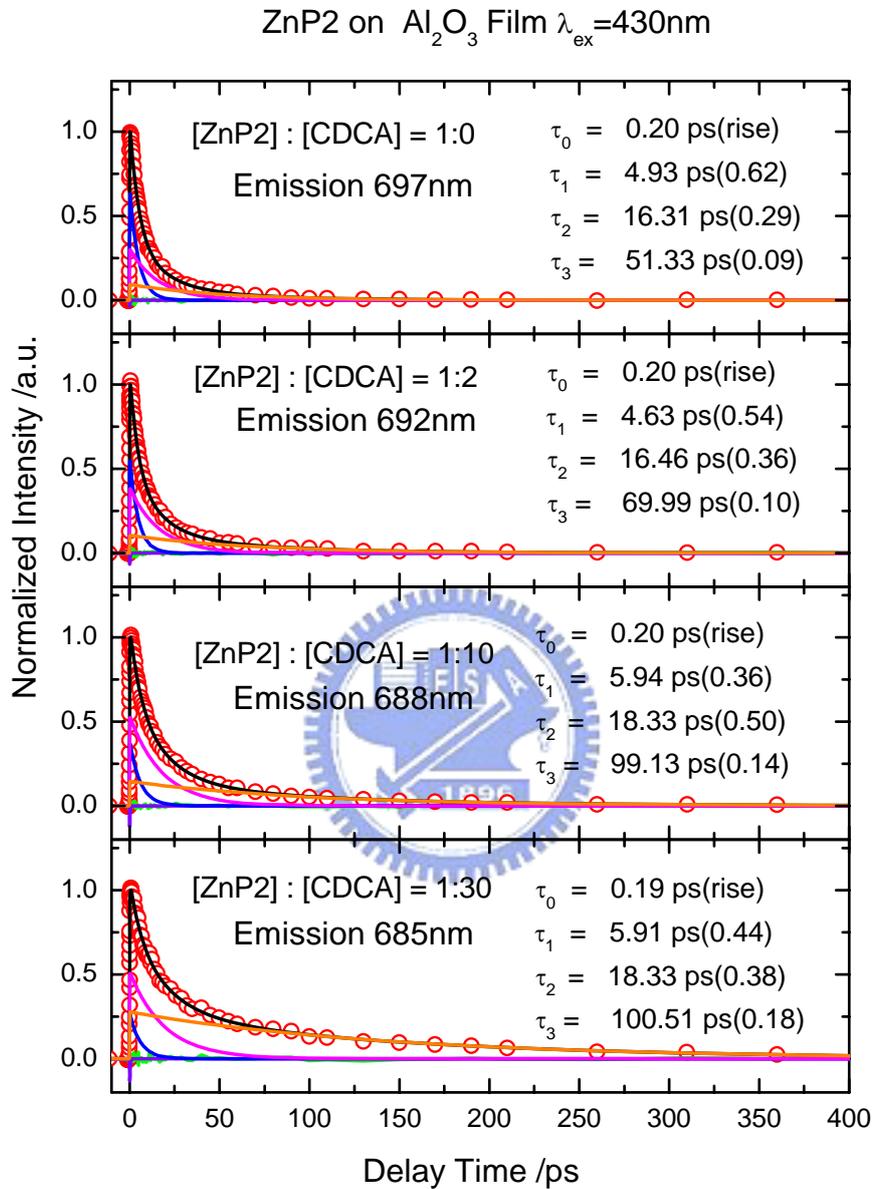


圖 4-15 ZnP2 在氧化鋁薄膜上的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

我們使用四個平行過程來擬合，而每一組均可以看到一~200 fs 的上升過程與三個衰減過程，衰減時間常數隨著 CDCA 濃度增加而增加，主要為分子間的能量轉移，不過比起 ZnP1 在氧化鋁薄膜上的衰減速率，ZnP2 明顯快上許多。目前並沒有任何證據顯示 ZnP2 的分子間能量轉移比 ZnP1 有效，我們認為 ZnP2 在氧化鋁薄膜上 S<sub>1</sub> 態生命期之所以比較短，主要是受到分子內電荷轉移加速所致，在第三章中我們發現 ZnP2 就算在非極性的溶劑中，也會有電荷轉移的情況，且因為電荷轉移態不放光，因此在瞬態光譜中能夠看到衰減的過程，同樣地在半導體薄膜上單分子的行為並不會因為堆疊而消失，因此整體的生命期時間常數就比 ZnP1 來得快。

#### 4-2-5 ZnP2 在二氧化鈦固態薄膜上的電子注入速率常數與產率計算

我們利用公式 4-5 與 4-6 計算出各組的電子注入速率常數與其量子產率，結果整理於表 4-5。



表 4-5 ZnP2 的電子注入速率常數與量子產率

[ZnP2]:[CDCA]	$\tau_{\text{TiO}_2}$ (ps)	$\tau_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (ps)	$k_{\text{TiO}_2}$ ( $10^{11} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ( $10^{10} \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{inj}}$ ( $10^{11} \text{ s}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{inj}}$
1:0	1.61±0.09	12.29±3.68	6.23±0.35	8.13±2.44	5.41±0.43	0.87±0.08
1:2	2.17±0.14	15.28±2.08	4.61±0.29	6.54±0.89	3.96±0.30	0.85±0.08
1:10	2.58±0.26	24.87±2.16	3.88±0.39	4.02±0.35	3.47±0.39	0.90±0.13
1:30	3.01±0.21	49.08±5.79	3.32±0.23	2.04 ±0.24	3.12±0.23	0.94±0.10

在 ZnP2 的計算結果中我們發現電子注入的速率常數和量子產率均比 ZnP1 來得高，同時二者也隨著 CDCA 濃度增加而提高，與 ZnP1 相同。這部分實驗所得到的量子產率為觀測波長在螢光特徵峰位置的緩解結果，我們希望瞭解不同觀測波長是否會有不同的量子產率，因此我們選擇了[ZnP2] : [CDCA]=1:2 的實驗條件，將觀測波長往螢光特徵峰兩側距離 40 nm 的位置移動，觀察不一樣的緩解過程對於量子產率的影響。在二氧化鈦部分觀測波長為 640 nm、680 nm 與 720 nm，氧化鋁部分則為 652 nm、692 nm 和 732 nm，結果如圖 4-16 及 4-17 所示。

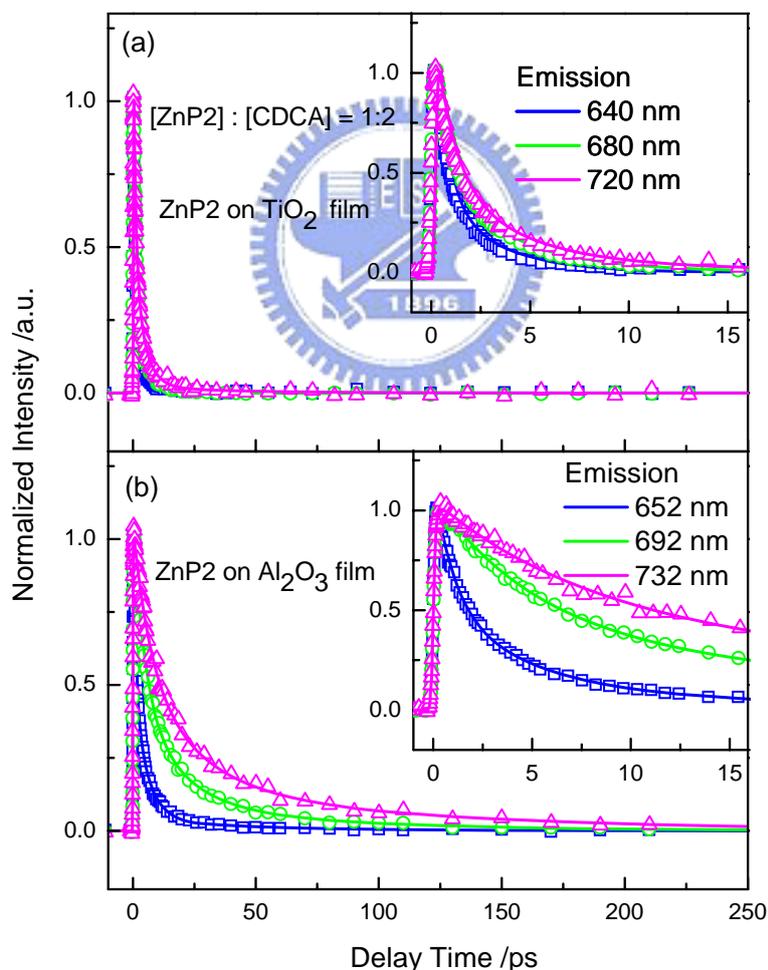


圖 4-16 ZnP2 在(a)二氧化鈦(b)氧化鋁 薄膜上不同觀測波長的生命期比較。

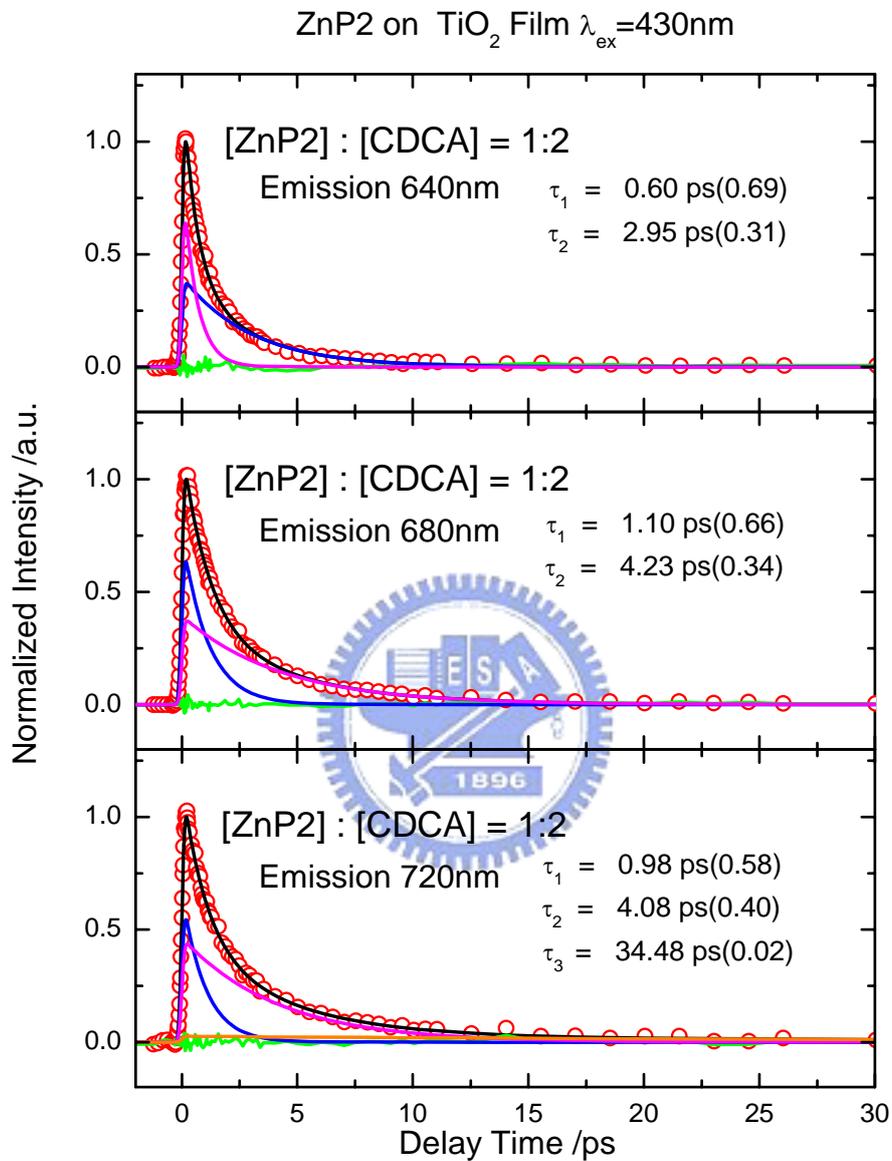


圖 4-17-1 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上不同觀測波長的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

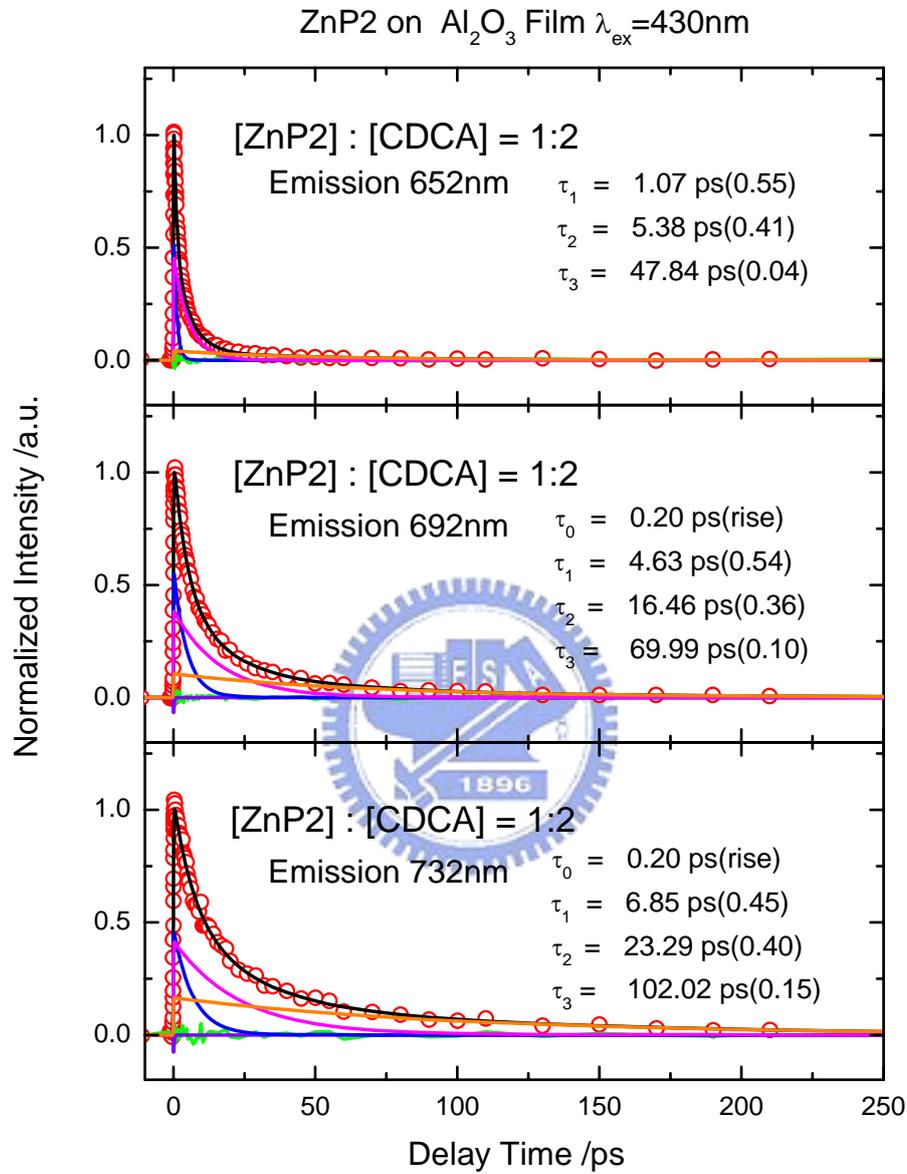


圖 4-17-2 ZnP2 在氧化鋁薄膜上不同觀測波長的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，紫色、藍色、粉紅色及橘色為各組成的模擬結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

無論是在二氧化鈦或者氧化鋁薄膜上均能發現 ZnP2 的螢光生命期隨著波長增加而漸漸變長，由於吸收光譜的 Q(0,0)特徵峰位置在 650 nm 附近，因此距離較近的波長分子間能量轉移相對上會比較有效，當我們將觀測波長往紅位移方向移動，所看到的能量轉移效果便會漸漸降低；同時我們也發現電子注入的速率常數隨著波長增加而降低，表示電子在較高的振動能階時注入速率也會比較高，但是相較於能量轉移在 650 nm 附近十分有效，電子注入的速率增加幅度相對上比較有限，因此量子產率也不如長波長高，結果整理於表 4-6。

表 4-6 ZnP2 在不同觀測波長的電子注入速率常數與量子產率

$\lambda_{\text{obs}} / \text{nm}$	$\tau_{\text{TiO}_2} (\text{ps})$	$\tau_{\text{Al}_2\text{O}_3} (\text{ps})$	$k_{\text{TiO}_2} (10^{11} \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{Al}_2\text{O}_3} (10^{10} \text{ s}^{-1})$	$k_{\text{inj}} (10^{11} \text{ s}^{-1})$	$\Phi_{\text{inj}}$
$\lambda_{\text{max}}-40$	1.34±0.09	4.54±1.07	7.47±0.50	22.01±5.17	5.27±0.72	0.71±0.11
$\lambda_{\text{max}}$	2.17±0.14	15.28±2.08	4.61±0.29	6.54±0.89	3.96±0.30	0.85±0.08
$\lambda_{\text{max}}+40$	2.96±0.29	28.20±9.09	3.38±0.33	3.55±1.14	3.03±0.35	0.90±0.14

### 4-3 鋅紫質衍生物在二氧化鈦固相薄膜上的介面電子轉移機制

在公式 4-2 中，由於  $k_r$  與  $k_{nr}$  遠小於  $k_{inj}$  和  $k_{et}$ ，幾乎可忽略不計，因此 ZnP1 與 ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的緩解過程主要為電子注入和分子間能量轉移，如圖 4-17。

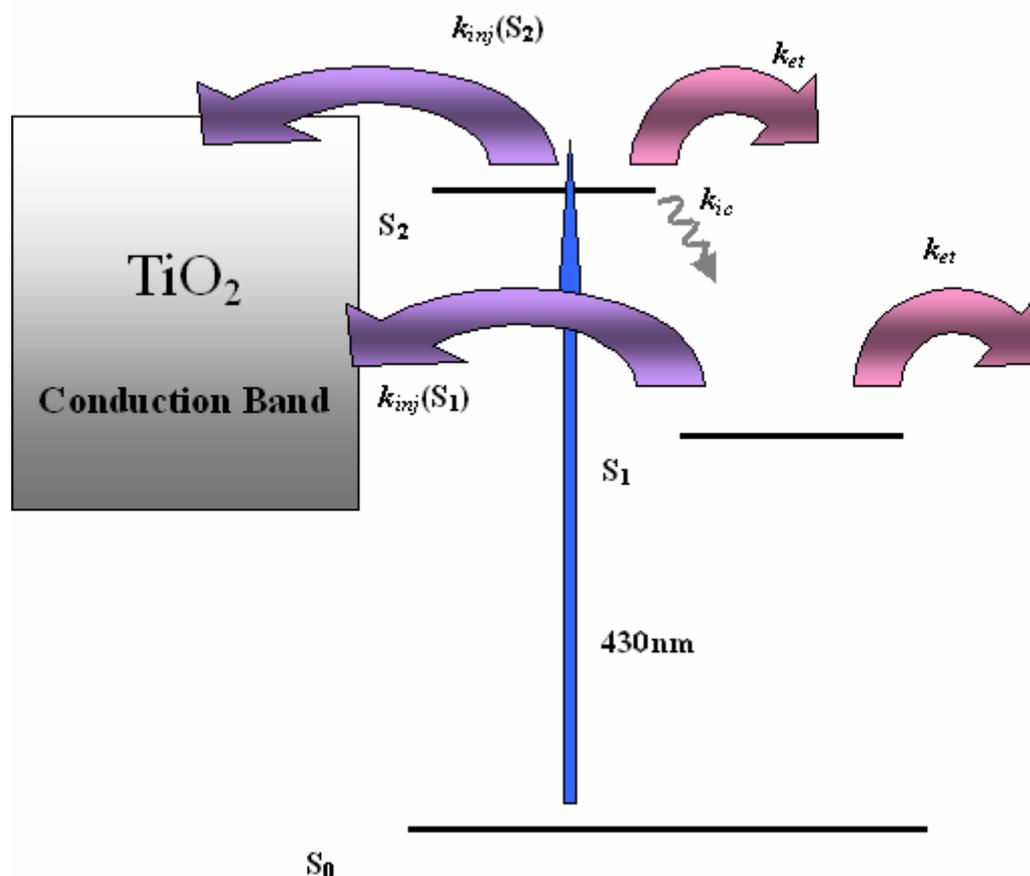


圖 4-18 鋅紫質衍生物以 430 nm 激發光源激發至  $S_2$  能態後的緩解機制示意圖。

在 ZnP1 吸附於氧化鋁薄膜的實驗中，我們發現  $S_2$  能態的生命期會隨著 CDCA 濃度增加而增加，表示分子間的能量轉移能夠影響其速率，但是在二氧化鈦薄膜的實驗裡，各組就只能看到小於偵測極限的超快速過程，證明在  $S_2$  能態會有電子注入過程，使各組的  $S_2$  能態生命期受到加速而縮短；ZnP2 則可能還有另一分子內的電荷轉移過程，因此其  $S_2$  能態生命期無論在二氧化鈦或者氧化鋁

薄膜上均小於偵測極限。

處於  $S_2$  態的電子有一部分會經由內轉換過程到達  $S_1$  態，在氧化鋁實驗中當我們將觀測波長設定在  $S_1$  放光範圍時，ZnP1 能夠看到明顯的上升過程，時間常數與  $S_2$  態生命期接近，證明其為內轉換過程，但由於受到能量轉移的加速，因此會比在溶液中來得快。 $S_1$  態的衰減主要來自於分子間的能量轉移，因此我們利用 CDCA 改變分子的吸附密度便能夠對該過程的有效與否加以控制；在二氧化鈦薄膜上則多了電子注入的途徑，加速了內轉換過程與  $S_1$  態的衰減生命期，其平均生命期比在氧化鋁上短了許多。

ZnP2 在氧化鋁上也能看到上升過程，但是幾乎接近儀器的偵測極限因此無法將各組的差異解析。我們認為其緩解的路徑與 ZnP1 相同，但是電子注入更為有效，同時在氧化鋁上的生命期也比 ZnP1 短，應是分子內的電荷轉移所致。

根據我們計算的結果，當吸附分子密度越小時，會同時降低分子間能量轉移與電子注入的速率，這表示我們不能以單一分子間的行為來解釋，而必須以堆疊群聚體(cluster)作為單位來描述此現象。在此我們看到的電子注入為群聚體的注入速率，而能量轉移則可發生於群聚體間或者群聚體內，CDCA 的功能在於控制群聚體的大小，越大的群聚體擁有越高的電子注入速率，但同時也伴隨著更為有效的能量轉移。依照我們對於量子產率的計算結果，小的群聚體依然擁有較高的電子注入量子產率。

#### 4-4 第四章的參考文獻

1. 李佳益;2008,國立交通大學分子所刁維光實驗室碩士論文
2. E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,125,475.
3. C. W. Lee, H. P. Lu, C. M. Lan, Y. L. Huang, Y. R. Liang, W. N. Yen, Y. C. Liu, Y. S. Lin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh; *Chem. Eur. J.* ,**2008**, in press.
4. 駱立揚;2006,國立交通大學分子所刁維光實驗室博士論文.



## 第五章 結論

本論文研究二苯胺取代基對鋅紫質衍伸物在各種環境下的緩解過程影響，希望與電池效率作一連結(效率測量部分見第四張參考文獻 3)，因此我們比較 ZnP1 與 ZnP2 在溶液中與固相薄膜上之穩態光譜及瞬態光譜，所得結果如下：

1. ZnP1 在溶液中的去激化過程與 ZnTPP 十分類似，我們利用 430 nm 激發光源將 ZnP1 激發至  $S_2$  能態，發現其內轉換過程、與溶劑間的振動緩解和系間交叉過程的時間常數均和 Zewail 所發表之 ZnTPP 非常接近。
2. ZnP2 在溶液中的瞬態光譜顯示無論在甲苯溶液或者乙腈溶液中，均會有電荷轉移過程，且在  $S_2$  能態比  $S_1$  能態有更高的速率，而在乙腈溶液中該過程的相對振幅比甲苯溶液更為明顯。
3. 使用 ZnP1 與 ZnP2 酒精溶液浸泡之半導體薄膜，在染料吸附過程中會產生堆疊，而 CDCA 共吸附劑能夠有效地控制堆疊程度，進而減少分子間能量轉移的產生；我們同時發現鋅紫質衍伸物在二氧化鈦薄膜上的電子注入過程也隨著 CDCA 濃度增加而降低，表示該過程亦受到分子堆疊程度的影響，因此我們認為計算的結果是群聚體的電子注入過程，而非單一分子，而 CDCA 的功能在於控制群聚體的大小，越大的群聚體電子注入速率越快，但同時能量轉移過程也更加有效，二者競爭的結果，在較小的群聚體中電子注入之量子產率依然高於較大的群聚體，因此在電池製作過程中加入適量的 CDCA 能夠有效地增加其轉換效率。
4. ZnP2 在二氧化鈦薄膜上的電子注入速率常數比 ZnP1 快，但是在氧化鋁薄膜上的衰減速率也較快，可能是受到分子內電荷轉移加速所致。二者的電子注入量子產率差異並不大，但是 ZnP2 製作成電池以後的轉換效率卻幾乎是 ZnP1 的兩倍，我們認為造成此差距的原因很可能在於染料與電池中電解液間的氧化還原反應表現有差，而本論文的研究的範圍僅在染料與半導體薄膜間

的介面電子轉移機制，是以對上述過程並無探討。

5. 電子注入的量子產率會隨著觀測波長增加而增加，當觀測波長漸漸遠離吸收 Q 頻帶，分子間的能量轉移效果也會隨之下降，因此使電子注入更為有效。在本實驗中利用瞬態光譜能夠計算出特徵峰位置之電子注入量子產率，而我們也利用穩態光譜計算出全波長的量子產率，其結果與上述結果十分接近。



# 附錄 A

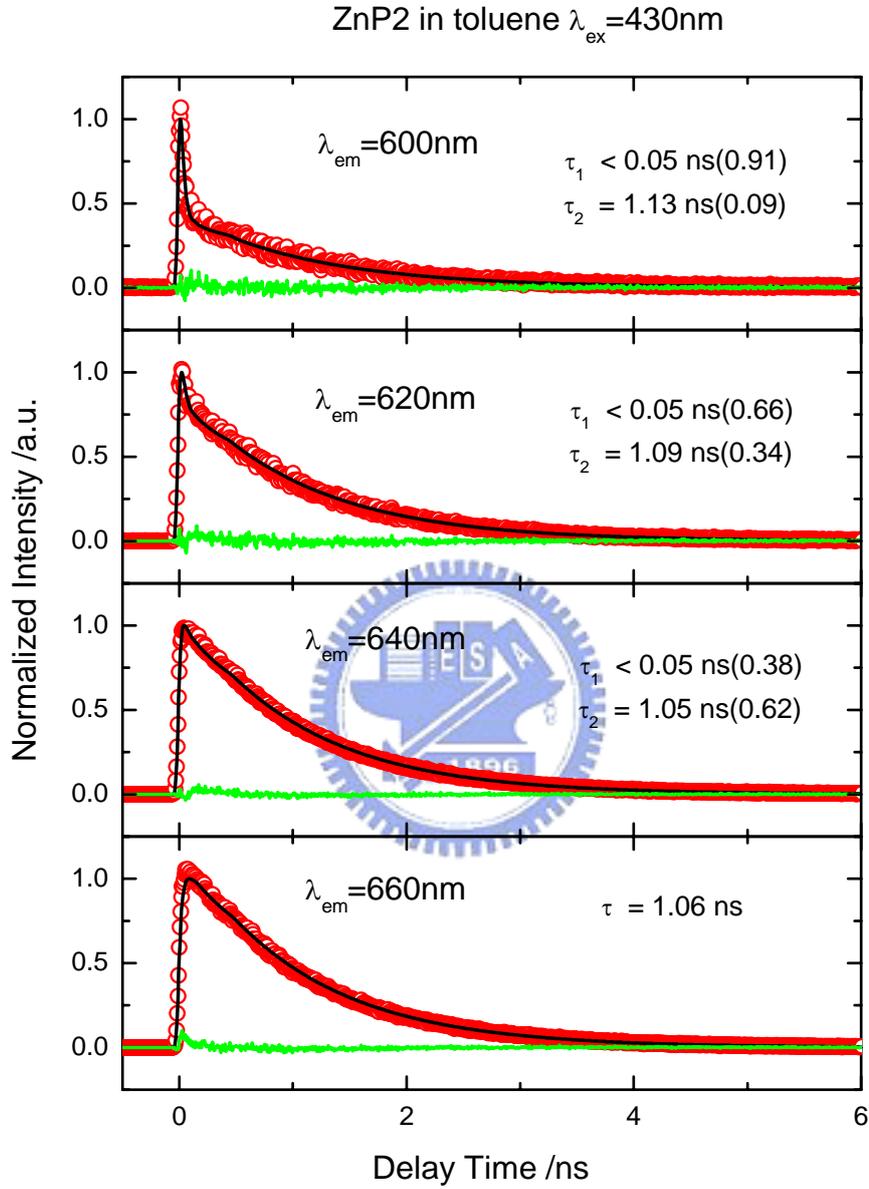


圖 A-1 ZnP2 在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

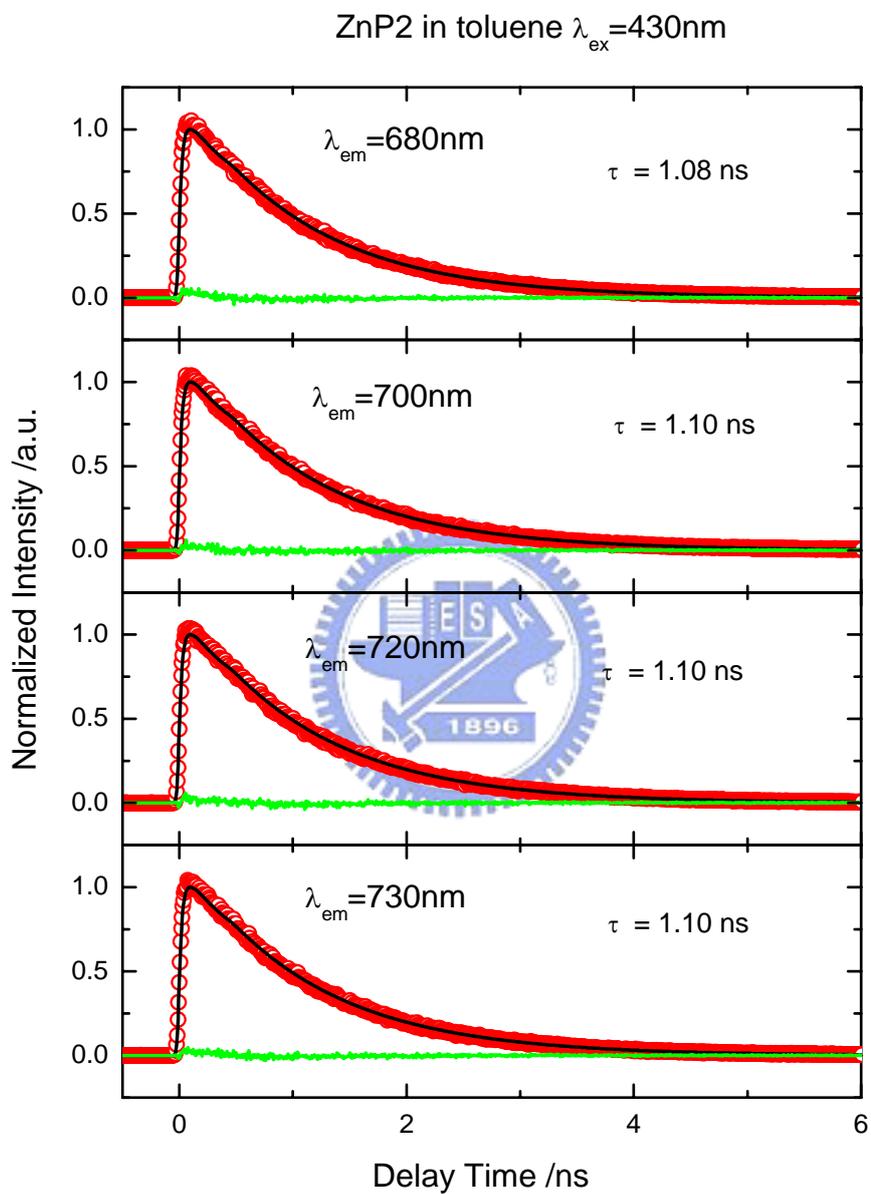


圖 A-2 ZnP2 在甲苯溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

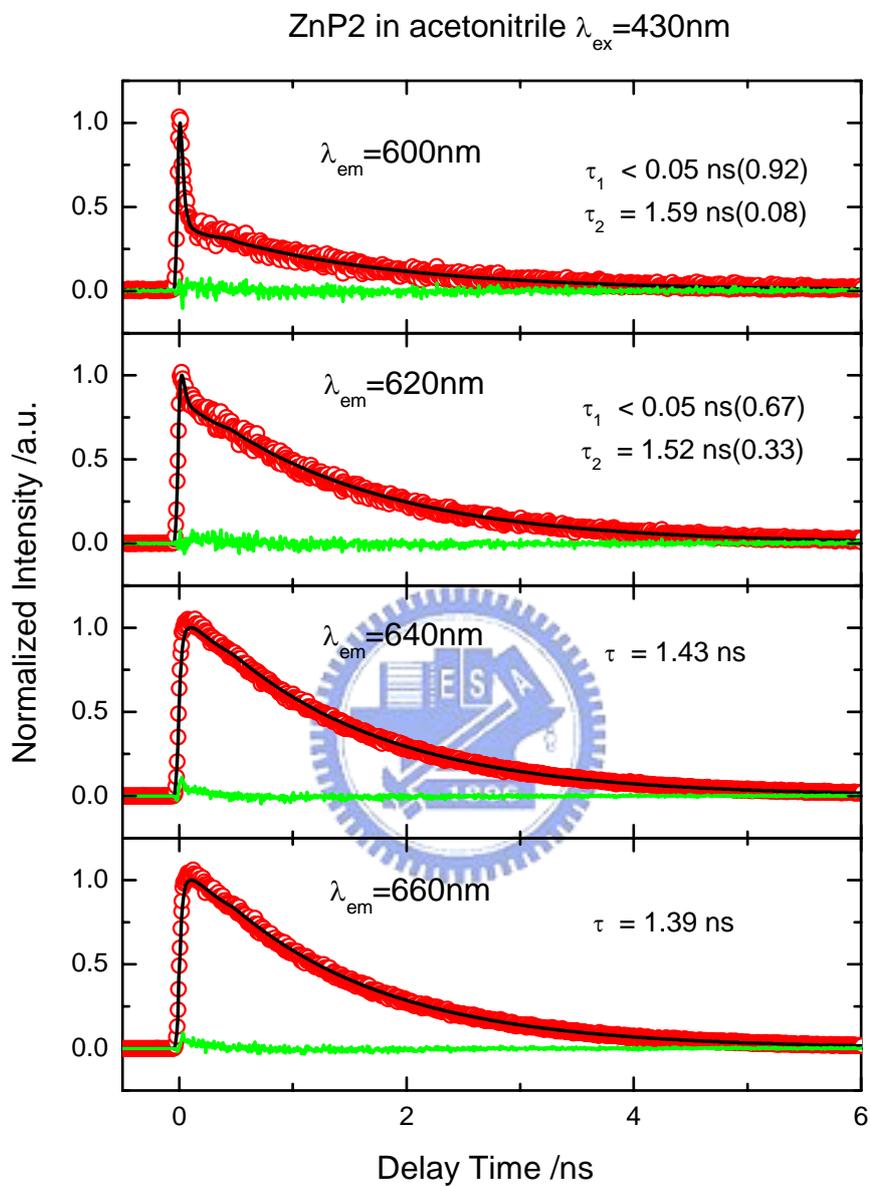


圖 A-3 ZnP2 在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。

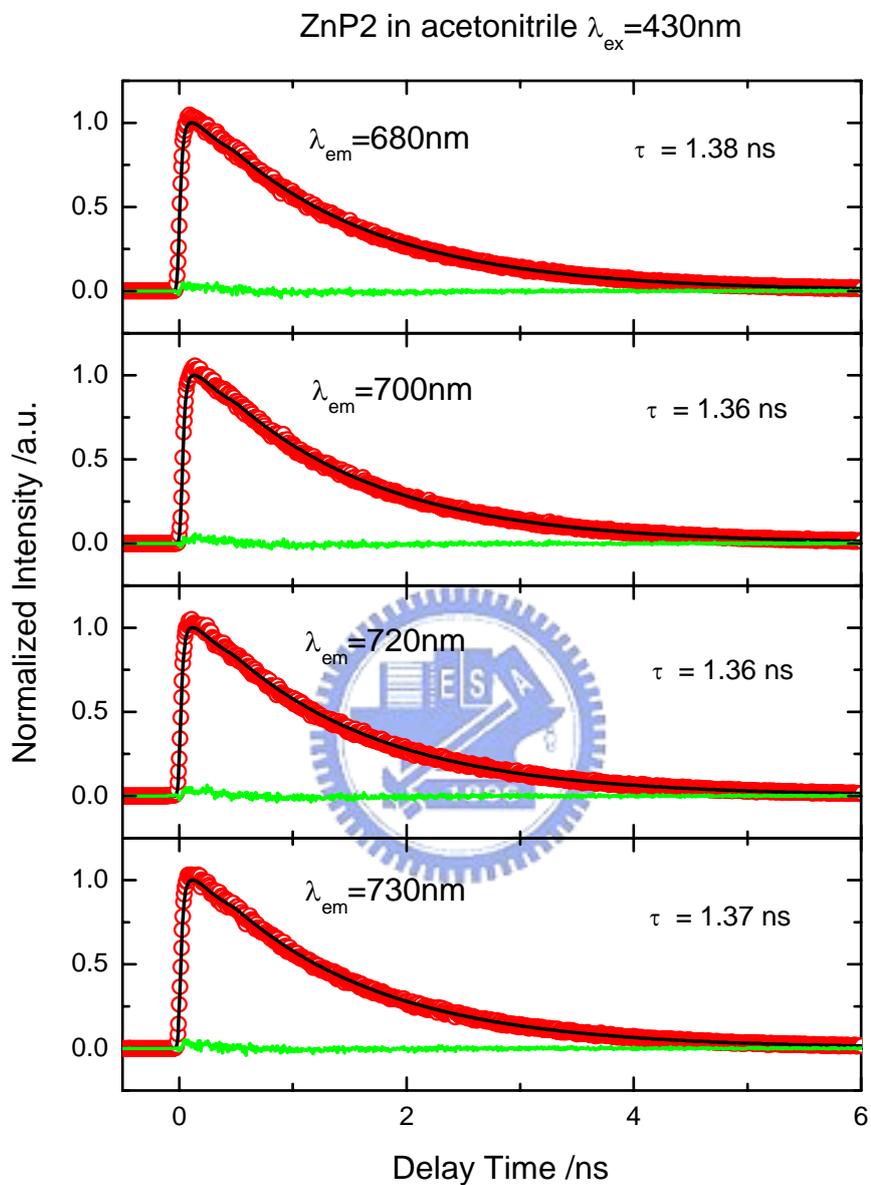


圖 A-4 ZnP2 在乙腈溶液中的螢光瞬態光譜。激發波長為 430 nm，紅色圓圈為原始數據，黑色實線為擬合結果，綠色實線為原始數據與擬合結果之差值。