

第四章 紫質衍生物官能化-二氧化鈦的光譜及動力學

近年來，科學家致力於開發新能源取代石油。他們發現將光敏劑 (photosensitizer) 塗佈到半導體 (semiconductor) 二氧化鈦 (TiO_2) 薄膜上做成元件，應用在將太陽能轉換為光能的儲存上，具有高潛力的發展性。^[1-10] 金屬紫質在可見光範圍內具有很大的吸收值，尤其是在波長 400 到 700nm 之間，是一極佳的光敏劑。在太陽能電池應用上，金屬紫質分子吸收太陽光，電子被激發到激發態上，並經由金屬紫質轉移到 TiO_2 薄膜上。

在本實驗中，我們利用紫質衍生物 ZnCATPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP 當做光敏劑，將其塗佈在 TiO_2 薄膜上，其分子上的羧基以共價鍵形式鍵結到 TiO_2 奈米結構上。以波長為 405、435 nm 的二極體雷射作為激發光源，利用時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的測量，觀測分子間電子及能量轉移的過程。



4.1 H₂CATPP、ZnCATPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP

H₂CATPP 分子的結構為 H₂TPP 的其中一苯環對位位置上接上一羧基結構；ZnCATPP 分子的結構則為 H₂CATPP 分子的紫質環中心位置以一鋅 (II) 離子取代兩個

[1] Kalyanasundaram K., Gratzel M., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 77, 347-414.

[2] Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1586-1598.

[3] Gregg B. A., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4688-4698.

[4] Kalyanasundaram K., Vlachopoulos N., Krishnan V., Monnier A., Gratzel M., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2342-2347.

[5] O'Regan B., Gratzel M., *Nature* **1991**, 353, 737-740.

[6] Hagfeldt A., Gratzel M., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.

[7] Ashbury J. B., Ellingson R. J., Ghosh H. N., Ferrere S., Nozik A. J., Lian T., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3110-3119.

[8] Kay A., Gratzel M., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272-6277.

[9] Kay A., Humphry-Baker R., Gratzel M., *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272-6277.

[10] Jasieniak J., Johnston M., Waclawik E. R., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12962-12971.

氫原子；ZnCAPEBPP 分子的結構為 ZnBPP 第三個 meso 位置上接上一個炔基(ethynyl)和一個苯基(phenyl)，再於苯基對位位置上接上羧基；ZnCA(PE)₂BPP 分子的結構則為將 ZnCAPEBPP 及 TiO₂ 薄膜間的距離以交互接上一炔基和一苯基做延長(如第一章、圖 1-3 所示)。這些紫質分子皆以一共軛雙鍵的側鏈鍵結在 TiO₂ 薄膜上。在此實驗系統中，我們藉以比較該側鏈長度的不同對分子內電子轉移的影響。

4.2 吸收及螢光光譜

圖 4-1 所示為 ZnBPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP 四氫吡喃溶液的吸收、螢光光譜的測量，其激發波長分別為 405、435 及 435 nm。和 ZnBPP 的吸收及螢光光譜相較下，ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP 的光譜有明顯的紅位移。圖 4-2 所示為 ZnTPP 及 ZnCATPP 四氫吡喃溶液的吸收、螢光光譜，其激發波長為 405 nm。圖 4-3 所示為 H₂TPP 及 H₂CATPP 四氫吡喃溶液的吸收、螢光光譜，其激發波長為 405 nm。H₂CATPP 分子的結構為 H₂TPP 的其中一苯環對位位置上接上一羧基結構，由圖 4-3 比較兩者的吸收及螢光光譜發現：其苯環對位位置上的取代基對其光譜產生的影響不大，該取代基並未造成紫質環上共軛 π 電子系統的延伸，其原因歸咎為紫質環及苯環並不在同一平面上，其大的二面角夾角(dihedral angle)使此 π 電子系統不共振。^[11]如圖 4-2 所示，ZnTPP 及 ZnCATPP 的吸收、螢光光譜亦十分相近。

4.3 ZnCATPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP 在溶液中及 TiO₂ 薄膜上的測量結果

利用 435 nm 二極體雷射激發 ZnCAPEBPP 分子到 S₂ 激發態上，並觀測其光緩解的過程。如圖 4-4 所示為 ZnCAPEBPP 溶於四氫吡喃溶劑中所測得的時間-解析螢光光譜，其短時間範圍常數 τ_1 指派為分子由 S₂ 激發態快速緩解到 S₁ 激發態上的過程；其長時間範圍常數 τ_2 則指派為系統間轉換的過程。將 ZnCAPEBPP 分子塗佈在 TiO₂ 薄膜上時，測得長時間範圍過程的貢獻(contribution)銳減。比較在兩個情況下所測得的結

[11] Fleischer E. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1353.

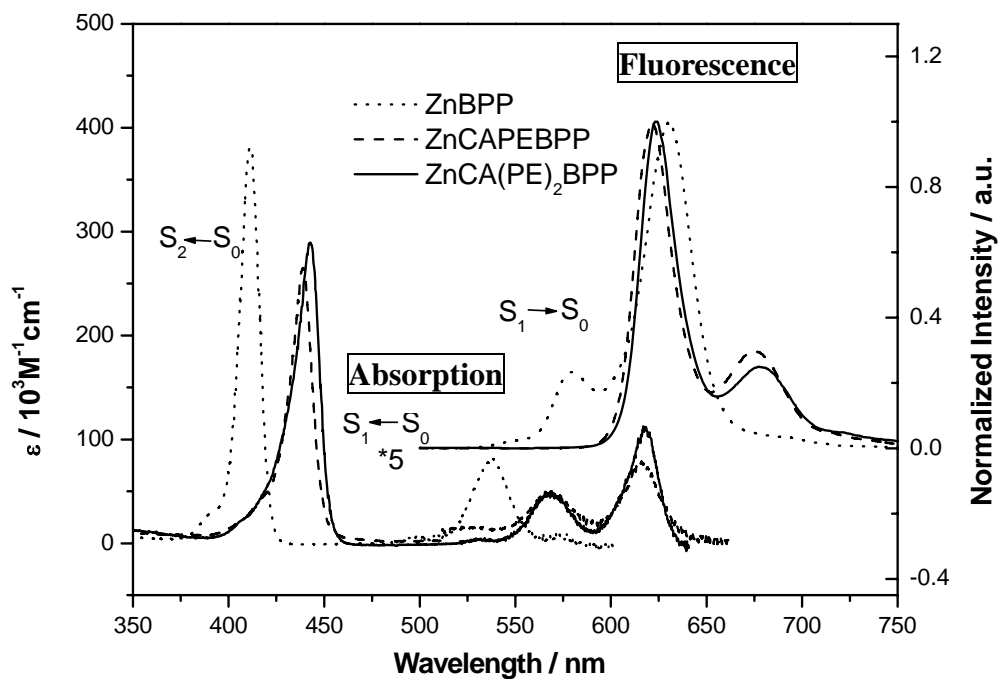


圖 4-1. ZnBPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE)₂BPP 四氫吡喃溶液的吸收、螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，在螢光光譜的測量，其激發波長分別為 405、435 及 435 nm。

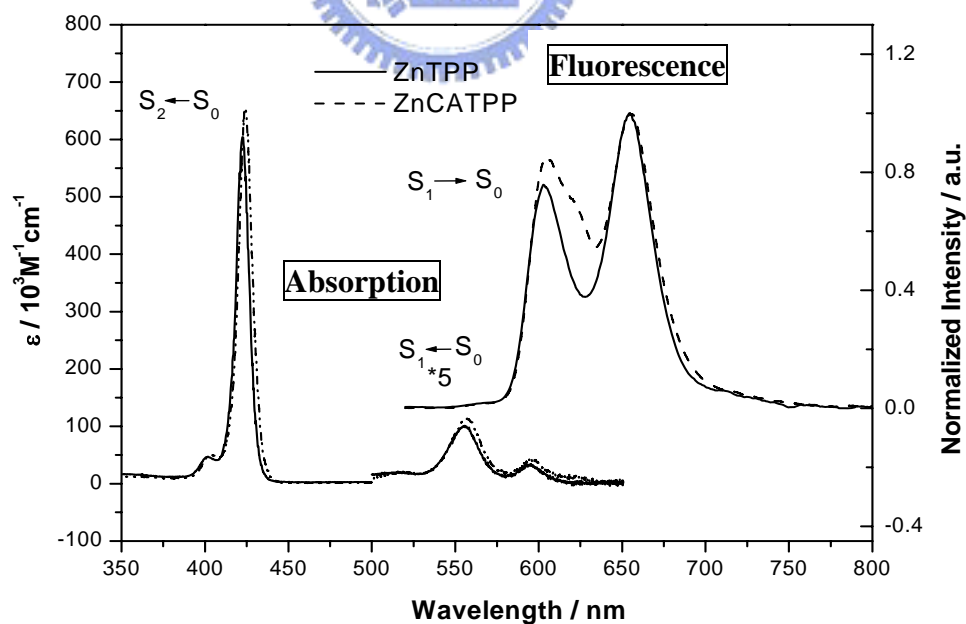


圖 4-2. ZnTPP 及 ZnCATPP 四氫吡喃溶液的吸收、螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，螢光光譜的測量，其激發波長為 405 nm。

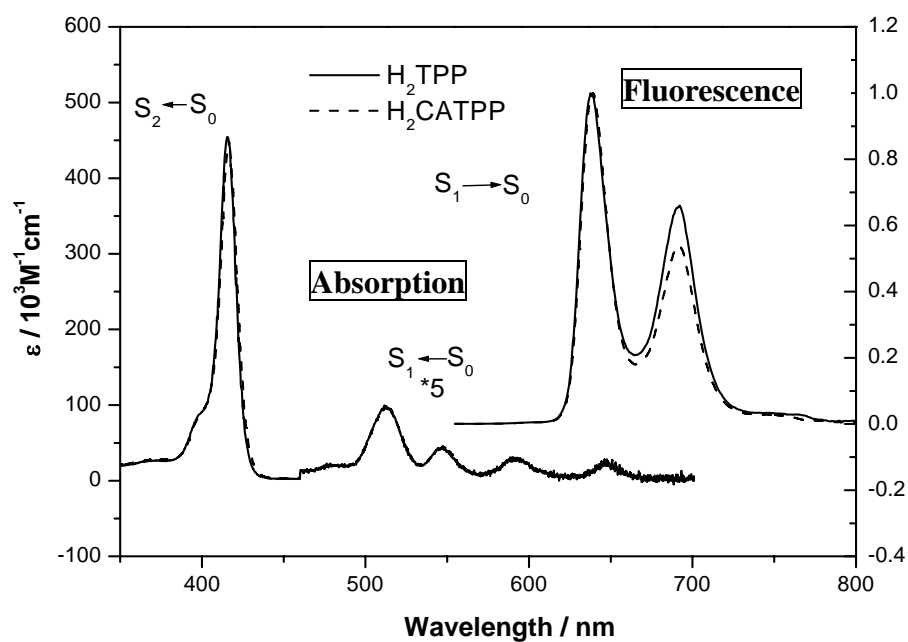


圖 4-3. H_2TPP 及 H_2CATPP 四氫呋喃溶液的吸收、螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，螢光光譜的測量，其激發波長為 405 nm 。

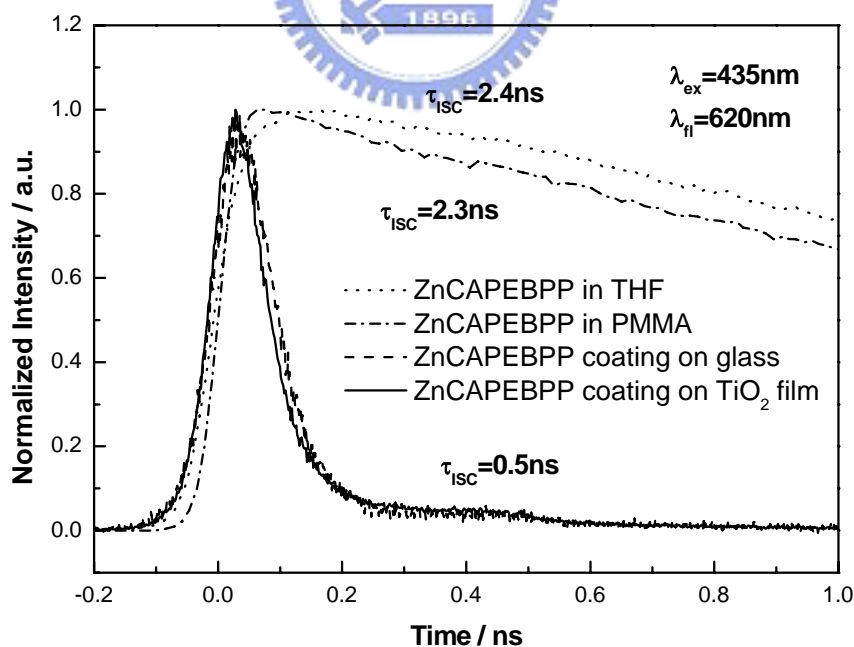


圖 4-4. $ZnCAPEBPP$ 在四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 及 TiO_2 薄膜上的時間-解析螢光光譜比較。激發波長為 435 nm ，偵測波長位置為 620 nm 。

果：ZnCAPEBPP 在四氫呋喃溶液中所測得系統間轉換過程為 2.4 ns，在 TiO₂ 薄膜上則為 0.5 ns，當分子塗佈在 TiO₂ 薄膜上時，後面過程的生命期變短，我們推測原因有二：一為電子由 S₂ 激發態轉移到 TiO₂ 薄膜上；一為分子產生聚集而導致分子間能量轉移的現象發生。

由於將紫質分子塗佈在玻璃上，可以排除電子轉移的過程，因此我們將紫質分子塗佈在玻璃上進行時間-解析螢光光譜的測量，如圖 4-4 所示，我們由光譜觀測到：系統間轉換過程的生命期仍然銳減，因此，我們推測原因為：分子在固態情況下產生聚集，因此產生分子間能量轉移的現象。

另一方面，我們參考本實驗室駱立揚學長的實驗結果：將樣品混於聚合物 poly(methyl methacrylate) (以下簡稱 PMMA) 後塗佈在玻璃上所測得的光物理性質。^[12] 將紫質分子與 PMMA 充分混合後，分子不易形成聚集，均勻分散於 PMMA 的環境中，此時測得系統間轉換過程的生命期為 2.3 ns，與在溶液中所測得結果相一致，由此證實：當紫質分子塗佈在 TiO₂ 薄膜及玻璃上時，分子容易進行堆疊，分佈較為緊密，產生分子間能量轉移的現象，因此光譜中觀測到系統間轉換過程的生命期銳減。

然而，電子被激發到 S₂ 激發態後，電子轉移到 TiO₂ 薄膜上的過程，發生在短時間的衰減常數，無法經由 TCSPC 進行解析，需利用時間解析度更高的儀器進行實驗，這部分的研究由本實驗室駱立揚學長所進行。^[12]

圖 4-5、6 所示為將 ZnCA(PE)₂BPP 及 ZnCATPP 配置於溶液中以及塗佈在 TiO₂ 薄膜上的時間-解析螢光光譜，也得到相類似的結果。其擬合結果如表 4-1、4-2、4-3 所示。

[12] 本實驗室未發表結果。

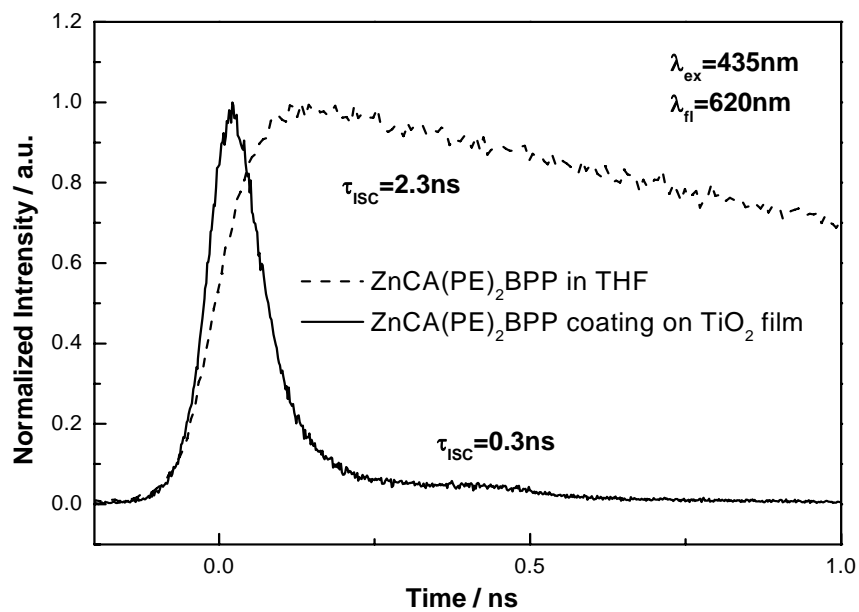


圖 4-5. ZnCA(PE)₂BPP 在四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 及 TiO₂ 薄膜上的時間-解析螢光光譜比較。激發波長為 435 nm，偵測波長位置為 620 nm。

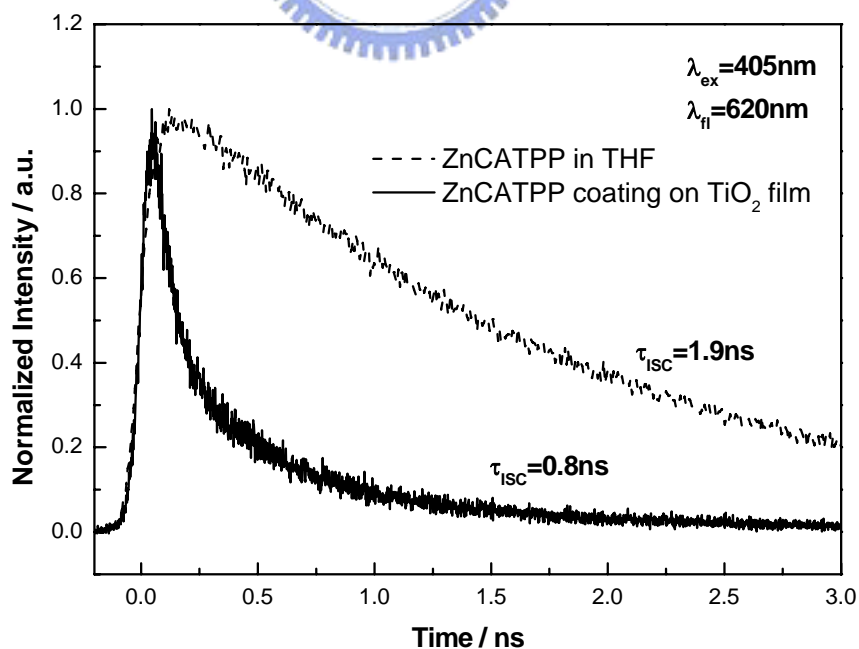


圖 4-6. ZnCATPP 在四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 及 TiO₂ 薄膜上的時間-解析螢光光譜比較。激發波長為 405 nm，偵測波長位置為 620 nm。

表 4-1. ZnCAPEBPP 的 TCSPC 擬合結果^a

ZnCAPEBPP	短時間的衰減常數 τ_1 (ps)	長時間的衰減常數 τ_2 (ns)
在四氫呋喃溶液中 ^b	< 90	2.4
在 TiO ₂ 薄膜上	< 90	0.5
塗佈在玻璃上	< 90	
PMMA 塗佈在玻璃上 ^c	< 90	2.3

^a 激發波長為 435 nm，輻射波長為 620 nm。^b 樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ 。^c 參考本實驗室駱立揚學長的實驗結果。

表 4-2. ZnCA(PE)₂BPP 的 TCSPC 擬合結果^a

ZnCA(PE) ₂ BPP	短時間的衰減常數 τ_1 (ps)	長時間的衰減常數 τ_2 (ns)
在四氫呋喃溶液中 ^b	< 90	2.3
在 TiO ₂ 薄膜上	< 90	0.3

^a 激發波長為 435 nm，輻射波長為 620 nm。^b 樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ 。

表 4-3. ZnCATPP 的 TCSPC 擬合結果^a

ZnCATPP	短時間的衰減常數 τ_1 (ps)	長時間的衰減常數 τ_2 (ns)
在四氫呋喃溶液中 ^b	< 70	1.9
在 TiO ₂ 薄膜上	< 70	0.8

^a 激發波長為 405 nm，輻射波長為 620 nm。^b 樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ 。