

目 錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章、序論.....	1
1.1 紫質在生物系統的作用.....	1
1.1.1 原血紅素.....	1
1.1.2 葉綠素.....	3
1.2 紫質及鋅紫質的靜態光譜及動態學相關研究.....	3
1.2.1 H ₂ TPP 及 ZnTPP 的吸收、螢光光譜及量子效率.....	3
1.2.2 H ₂ TPP 及 ZnTPP 的動態學相關研究.....	4
1.2.3 重原子效應.....	6
1.2.4 電子轉移現象.....	7
1.2.5 紫質的聚集.....	8
1.3 本論文的研究.....	9
第二章、實驗技術.....	11
2.1 時間相關單光子計數系統.....	11

2.1.1	雷射光源.....	14
2.1.2	雙光柵光譜儀.....	23
2.1.3	電子元件.....	23
2.2	紫外-可見光光譜儀.....	27
2.3	螢光光譜儀.....	27
2.4	低溫系統.....	27
2.5	資料分析.....	28
2.6	樣品處理.....	31
第三章、紫質及其衍生物在溶液中的光譜及動力學.....		32
3.1	H ₂ BPP 及 ZnBPP 之吸收及螢光光譜.....	32
3.2	H ₂ BPP 及 ZnBPP 之 S ₁ 激發態生命期的測量.....	36
3.3	氧致螢光淬熄效應.....	41
3.4	重原子效應.....	48
3.5	溫度效應.....	50
3.6	分子內重原子效應的驗證：H ₂ BPPBr、H ₂ BPPBr ₂ 、ZnBPPBr 及 ZnBPPBr ₂	56
3.7	溴取代紫質衍生物的吸收及螢光光譜.....	56
3.8	溴取代紫質衍生物的 S ₁ 激發態生命期的測量.....	56
3.9	激發態紫質分子在溶液中的光物理過程.....	60
第四章、紫質衍生物官能化-二氧化鈦的光譜及動力學.....		61
4.1	H ₂ CATPP、ZnCATPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE) ₂ BPP.....	61
4.2	吸收及螢光光譜.....	62

4.3	ZnCATPP、ZnCAPEBPP 及 ZnCA(PE) ₂ BPP 在溶液中及 TiO ₂ 薄膜上的測量結果.....	62
	第五章、結論.....	68



表 目 錄

	頁次
表 3.1 ZnBPP 去氧苯溶液的 TCSPC 擬合結果.....	39
表 3.2 H ₂ BPP 去氧苯溶液的 TCSPC 擬合結果.....	41
表 3.3 H ₂ BPP 在不同溶劑中所測得 S ₁ 激發態生命期.....	44
表 3.4 不同氧氣濃度下所測得 H ₂ BPP 苯溶液的 k_{ISC}^{obs} 值.....	45
表 3.5 ZnBPP 在不同溶劑中所測得 S ₁ 激發態生命期.....	47
表 3.6 不同溫度下 H ₂ BPP 四氫呋喃溶液的 S ₁ 激發態生命期.....	53
表 3.7 不同溫度下 ZnBPP 四氫呋喃溶液的 S ₁ 激發態生命期.....	53
表 3.8 紫質衍生物的吸收及螢光頻帶位置.....	58
表 4.1 ZnCAPEBPP 的 TCSPC 擬合結果.....	67
表 4.2 ZnCA(PE) ₂ BPP 的 TCSPC 擬合結果.....	67
表 4.3 ZnCATPP 的 TCSPC 擬合結果.....	67

圖 目 錄

	頁次
圖 1.1 (A) 紫質； (B) 原血紅素； (C) 葉綠素的分子結構。.....	2
圖 1.2 (A) H ₂ TPP 及 (B) ZnTPP 的分子結構及吸收、螢光光譜。.....	5
圖 1.3 紫質衍生物的結構。.....	9
圖 2.1 TCSPC 的工作原理。.....	12
圖 2.2 Fluo Time 200 儀器配置圖。.....	12
圖 2.3 TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序。.....	13
圖 2.4 克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制： (A) 光束幾何圖形； (B) 光束橫切面示意圖。.....	16
圖 2.5 (A) 不同波長的電磁波通過介質時，所對應的折射率 n 值不同。 (B) 群速度色散的補償。.....	16
圖 2.6 Model 900-D Mira 儀器配置圖。.....	17
圖 2.7 脈衝選擇器示意圖。.....	18
圖 2.8 自相干儀工作原理示意圖。.....	20
圖 2.9 自相干儀儀器配置圖。.....	21
圖 2.10 (A) LDH-P-C 400 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 130 mW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 54 ps。 (B) LDH-P-C 435 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 0.5 mW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 63 ps。 (C) LDH-P-C 635B 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 0.53 mW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 88 ps。 (D) PLS 500 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 20 μW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 635 ps。.....	22

圖 2.11	當輸入鑑別器的訊號低於一特定門檻的電壓高度時，則被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。.....	23
圖 2.12	將輸入的訊號分成兩部分，並將其一反轉並延遲一時間後進行加總。將電壓值為零的時間作為原始脈衝的到達時間。.....	24
圖 2.13	TAC 偵測單一光子的計時機制。.....	25
圖 2.14	恆溫器構造圖。.....	29
圖 3.1	在除氧及未除氧的情況下，所測得 (A) H ₂ BPP 及 (B) ZnBPP 的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長為 405 nm。.....	33
圖 3.2	(A) H ₂ BPP 及 (B) ZnBPP 苯溶液的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 390 nm。.....	35
圖 3.3	在不同濃度下所測得 ZnBPP 苯溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長為 390 nm。.....	36
圖 3.4	在不同濃度下所測得 H ₂ BPP 苯溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。螢光光譜的測量，其激發波長皆為 390 nm。.....	37
圖 3.5	激發 ZnBPP 去氧苯溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 到 S ₂ 激發態，偵測波長為 550、580 及 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	38
圖 3.6	激發 H ₂ BPP 去氧苯溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 到 S ₂ 激發態，偵測波長為 600、630 及 690 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	40
圖 3.7	在除氧及未除氧的情況下，激發 (A) H ₂ BPP 及 (B) ZnBPP 苯溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 到 S ₂ 激發態，偵測 Q (0,0) 頻帶的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。.....	43

圖 3.8	H ₂ BPP 苯溶液在不同氧氣分壓下所測得系統間轉換速率值。Error bar 表示標準偏差值。.....	46
圖 3.9	H ₂ BPP 苯溶液在不同溶氧濃度下的系統間轉換速率常數值進行線性擬合的結果。.....	46
圖 3.10	H ₂ BPP 分子在不同溶劑環境下，偵測波長位置 690 nm 所測得的時間-解析螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。.....	49
圖 3.11	ZnBPP 分子在不同溶劑環境下，偵測波長位置 630 nm 所測得的時間-解析螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。.....	49
圖 3.12	H ₂ BPP 四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 在不同溫度下，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299、150、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	51
圖 3.13	H ₂ BPP 四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 在不同溫度下，偵測波長位置 690 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299、150、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	52
圖 3.14	ZnBPP 四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 在不同溫度下，偵測波長位置 590 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299、150、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	54
圖 3.15	ZnBPP 四氫呋喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 在不同溫度下，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299、150、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。.....	55

圖 3.16	(A) H_2BPP 、 H_2BPPBr 、 H_2BPPBr_2 及 (B) $ZnBPP$ 、 $ZnBPPBr$ 、 $ZnBPPBr_2$ 苯溶液的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $1 \times 10^{-6} M$ ，螢光光譜的測量，其激發波長皆為 405 nm。.....	57
圖 3.17	激發 H_2BPP 、 H_2BPPBr 及 H_2BPPBr_2 苯溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 到 S_2 激發態上，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405nm。	59
圖 3.18	激發 $ZnBPP$ 、 $ZnBPPBr$ 及 $ZnBPPBr_2$ 苯溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 到 S_2 激發態上，偵測波長位置 590 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405nm。	59
圖 3.19	H_2BPP 及 $ZnBPP$ 分子的光物理反應機制。.....	60
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。.....	63
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。.....	63
圖 4.3	H_2TPP 及 H_2CATPP 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。.....	64
圖 4.4	$ZnCAPEBPP$ 在四氫吡喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 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。.....	64
圖 4.5	$ZnCA(PE)_2BPP$ 在四氫吡喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 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。...	66
圖 4.6	$ZnCATPP$ 在四氫吡喃溶液 ($C_M = 1 \times 10^{-6} M$) 及 TiO_2 薄膜上的時間-解析螢光光譜比較。激發波長為 405 nm，偵測波長位置為 620 nm。.....	66