

# 第三章 紫質及其衍生物在溶液中的光譜及動力學

我們首先測量 H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 分子的吸收及螢光光譜，並藉由改變樣品濃度觀測分子聚集的情形。時間-解析螢光光譜的測量是利用本實驗室的時間相關單光子計數系統所進行。利用波長為 405、635 nm 的雷射光源分別激發分子到 S<sub>2</sub> 及 S<sub>1</sub> 激發態，監測分子在激發態上緩解的過程。經由比較 H<sub>2</sub>BPP 分子在樣品除氧及未除氧的情況下所測得的螢光光譜發現：樣品中存在的氧氣將使 S<sub>1</sub> 激發態上的分子更快的緩解到 T<sub>1</sub> 激發態上，造成螢光淬熄的現象，可以得到分子由 S<sub>1</sub> 激發態藉由系統間轉換過程到 T<sub>1</sub> 激發態的證據；並且藉由將樣品溶於不同的鹵素溶劑中，氯、溴、碘等重原子的存在加速 S<sub>1</sub> 激發態緩解的結果，可以得到更有力的證實。最後進行 H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 的低溫實驗以研究其在低溫狀態下的光物理性質，進而與常溫下所得到的結果相比較。



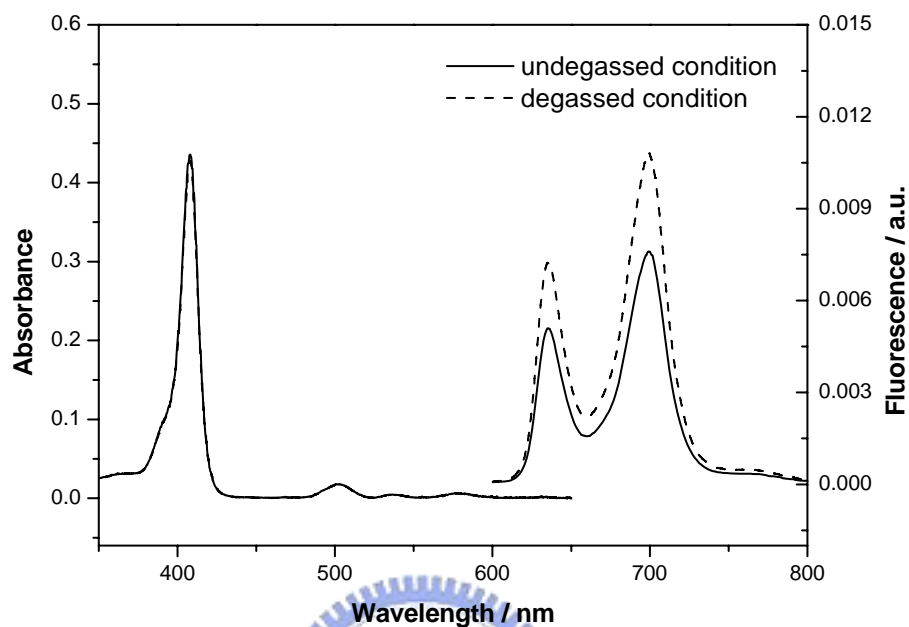
## 3-1 H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 之吸收及螢光光譜

H<sub>2</sub>BPP 分子的結構為紫質環的兩個相對 meso 位置上的氫原子由兩個苯基取代；H<sub>2</sub>BPP 分子以一鋅(II)離子為其中心配位金屬時則為 ZnBPP 分子。(見第一章，圖 1-3)

由圖 3-1 (A) 比較在除氧及未除氧情況下 H<sub>2</sub>BPP 溶於苯中所得到的吸收及螢光光譜。在吸收光譜上，並沒有太大的差異，而在螢光光譜上，可以明顯發現 Q<sub>x</sub> 頻帶螢光強度變弱；而比較 ZnBPP 分子在樣品除氧及未除氧的情況下所測得的吸收及螢光光譜，則發現氧氣並未對其造成太大的影響，如圖 3-1 (B) 所示。為了防止氧致螢光淬熄 (oxygen-induced fluorescence quenching) 的現象發生，樣品在進行測量前，先經由三次『冷凍-抽氣-解凍』的過程，以消除氧氣對分子 S<sub>1</sub> 激發態的影響。<sup>[1]</sup>

[1] Quimby, D. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111.

(A)



(B)

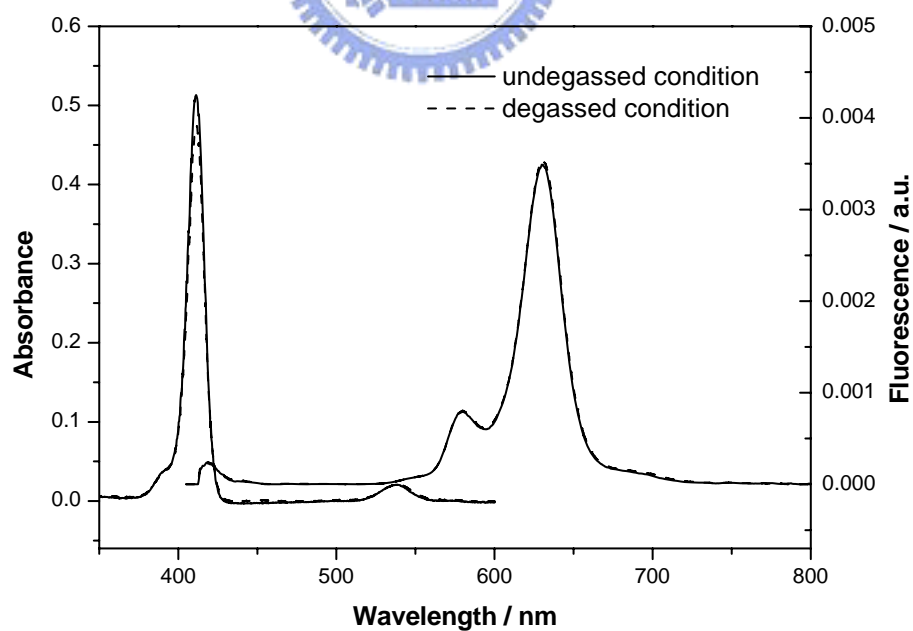


圖 3-1. 在除氧及未除氧的情況下，所測得 (A) H<sub>2</sub>BPP 及 (B) ZnBPP 的吸收及螢光光譜。樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 405 nm。

我們利用吸收光譜所測得各吸收頻帶的消滅係數  $\epsilon$  (extinction coefficient) 與文獻進行比對，可進一步指派各個吸收頻帶的躍遷。<sup>[2,3]</sup>圖 3-2 (A) 實線部分為 ZnBPP 苯溶液的吸收光譜。其吸收光譜具有兩個強的吸收頻帶，其一為 B 吸收頻帶，即  $S_2 \leftarrow S_0$  能階躍遷，吸收峰在 411 nm 波長位置，其最大消滅係數為  $3.81 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ ；其二為 Q 吸收頻帶， $S_1 \leftarrow S_0$  能階躍遷，具有兩個吸收峰分別為 Q (1,0) 及 Q (0,0)，波長為 538 及 573 nm。圖 3-2 (A) 虛線部份為 ZnBPP 苯溶液中的螢光光譜。由於  $S_2$  激發態的量子效率低，而且 B 吸收頻帶具有極大的消滅係數，且光譜的 Stoke shift 不大，因此螢光的自身吸收現象將導致 B 螢光頻帶的變形。為了得到正確的  $S_2$  激發態螢光放光，我們使用較低濃度 ( $5 \times 10^{-6} M$ ) 以及較薄的樣品槽 (1 毫米寬) 進行實驗，以避免螢光的再吸收現象，其激發波長為 390 nm，激發分子的 B 吸收頻帶。<sup>[2]</sup> $S_2$  激發態的螢光放光位置為 422 nm，而在 441 nm 位置上的頻帶則為溶劑本身碳-氫振動拉曼散射 (C-H stretching Raman scattering) 的干擾。 $S_1$  激發態的螢光放光分別為波長位置 579 nm 的 Q (0,0) 螢光頻帶以及 630 nm 的 Q (0,1) 螢光頻帶。

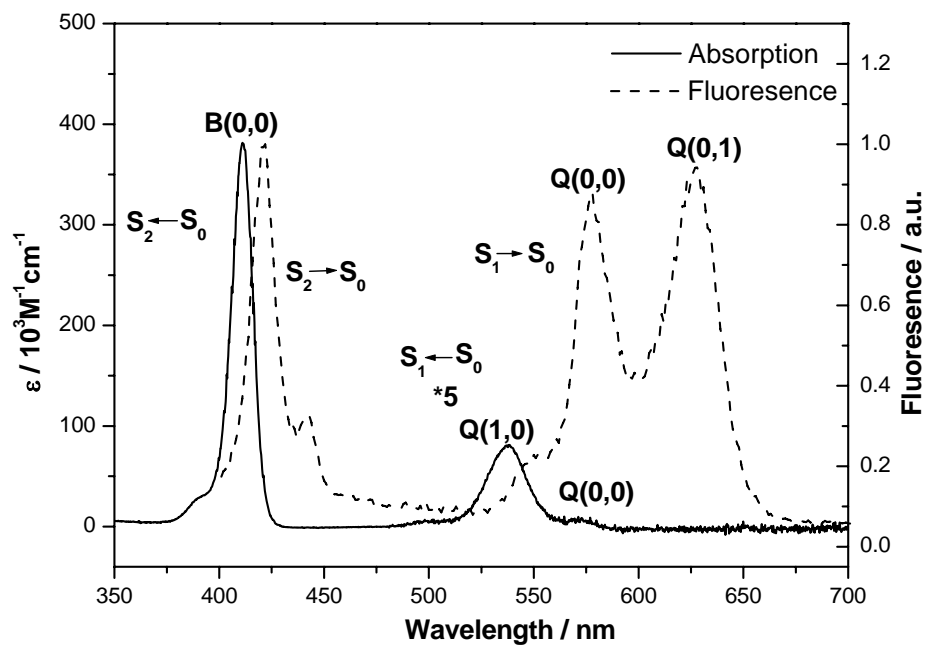
圖 3-2 (B) 實線部分為  $H_2BPP$  苯溶液的吸收光譜。B 吸收頻帶，其最大消滅係數為  $3.82 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ ；Q 吸收頻帶具有四個吸收峰，分別指派為  $Q_y (1,0)$ 、 $Q_y (0,0)$ 、 $Q_x (1,0)$  及  $Q_x (0,0)$ 。這些吸收峰的波長分別為 408、501、534、576 及 634 nm。圖 3-2 (B) 虛線部份為  $H_2BPP$  苯溶液的螢光光譜，樣品濃度為  $5 \times 10^{-6} M$ ，盛裝於 1 毫米寬的樣品槽進行測量，其激發波長為 390 nm，激發分子的 B 吸收頻帶。在此情況下， $S_2$  激發態的螢光放光並未被偵測到，在 441 nm 的位置上所觀測到的頻帶為溶劑本身的 C-H 振動拉曼散射。 $S_1$  激發態的螢光放光位置分別為 634 nm 的  $Q_x (0,0)$  螢光頻帶及 696 nm 的  $Q_x (0,1)$  螢光頻帶。

分子堆疊的情形隨著紫質的結構與濃度、溶劑以及溫度而不同，將導致吸收及螢光光譜、量子效率及螢光生命期的改變。紫質在高濃度情況下容易產生聚集的現象，若利用含有單體 (monomer)、雙體 (dimer) 及更高堆疊形式的混合溶液進行測量，則量測

[2] Yu, H.-Z.; Baskin, S; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9845.

[3] Baskin, J. S.; Yu, H.-Z.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9837.

(A)



(B)

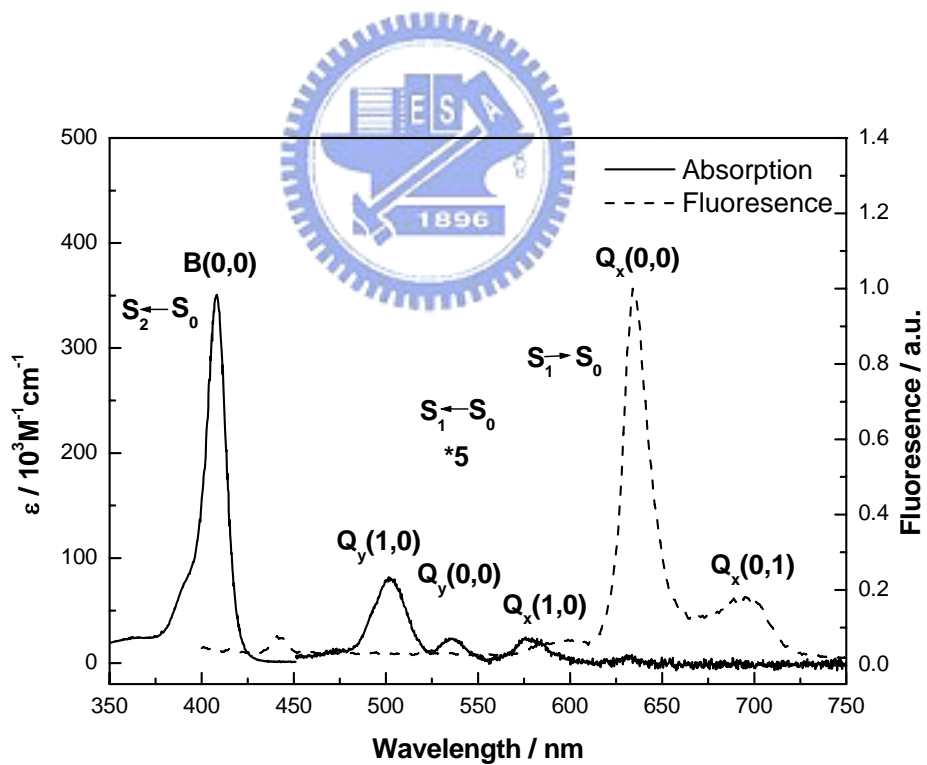


圖 3-2. (A) ZnBPP 及 (B) H<sub>2</sub>BPP 苯溶液的吸光及螢光光譜。樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 390 nm。

出來的光譜現象將相當複雜，難以區分。為了得到單體形式存在的樣品溶液，我們進行不同濃度的光譜測量。圖 3-3 所示為測量不同濃度之 ZnBPP 苯溶液的吸收及螢光光譜，我們所觀測到吸收光譜的振動頻帶特徵 (feature) 幾乎一致，只有吸收值強度上的不同；而螢光光譜上，由於  $S_2$  螢光放光的自身吸收效應，因此在高濃度的情況下造成頻帶的變形。而在  $H_2BPP$  分子的情況下，不同濃度下所測得的吸收及螢光光譜，其光譜的振動頻帶特徵幾乎一致，如圖 3-4 所示。因此，由吸收及螢光光譜的測量，ZnBPP 及  $H_2BPP$  苯溶液在濃度範圍  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} M$  下並未觀測到分子聚集的現象。

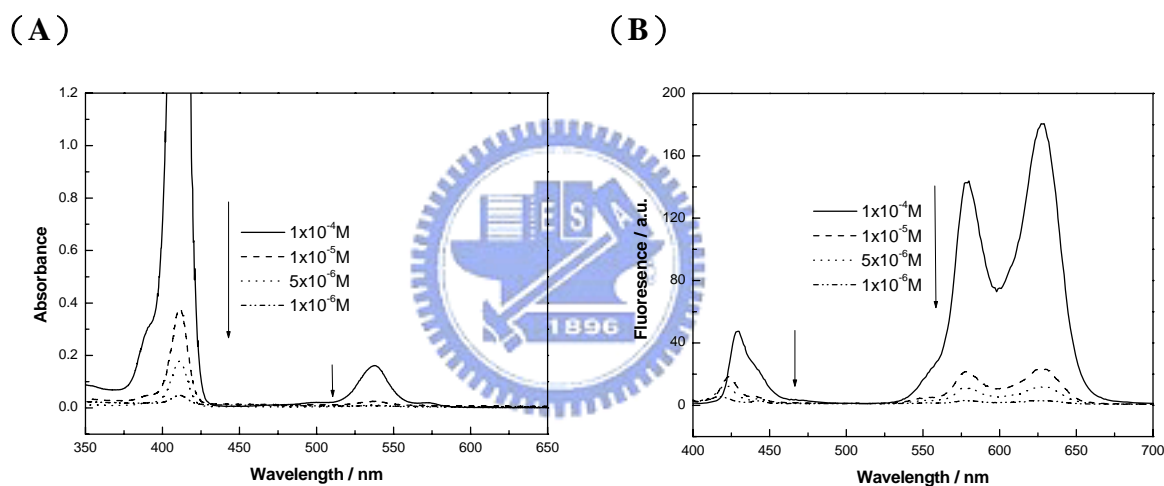


圖 3-3. 在不同濃度下所測得 ZnBPP 苯溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長為 390 nm。

### 3-2 $H_2BPP$ 及 ZnBPP 之 $S_1$ 激發態生命期的測量

我們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。以波長為 405 nm 的二極體雷射光源分別激發  $H_2BPP$  及 ZnBPP 去氧苯溶液 (濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ) 到分子  $S_2$  激發態的位置上，針對分子經由  $S_2$  激發態緩解到基態的光物理行為進行探討。

針對 ZnBPP 分子偵測螢光頻帶 Q (0,0) 及 Q (0,1) 的位置，偵測波長範圍從 520

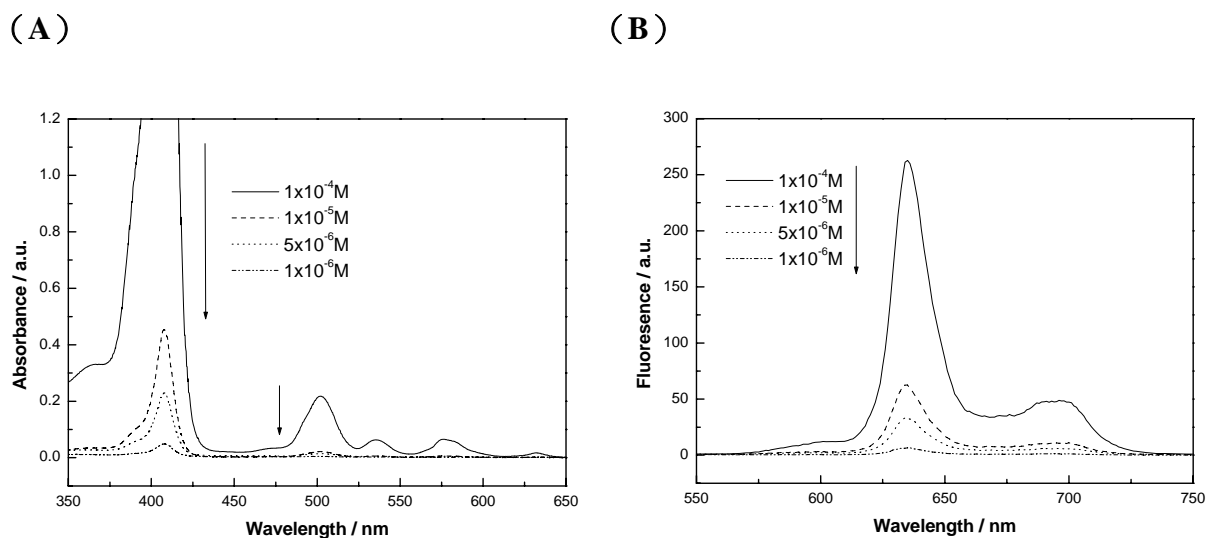


圖 3-4. 在不同濃度下所測得 H<sub>2</sub>BPP 苯溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。螢光光譜的測量，其激發波長皆為 390 nm。

到 700 nm，每間隔 10 nm 進行測量。圖 3-5 所示為分別偵測波長 540、580 及 630 nm 的時間-解析螢光光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用動力學模型為連續模型，在波長範圍 520 到 540 nm，使用  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$  的過程進行擬合，而波長範圍 560 到 700 nm，則使用單一指數進行擬合，擬合結果如表 3-1 所示。其中，時間常數  $\tau_1$  小於儀器相關函數，無法利用時間相關單光子計數系統進行解析，我們指派  $\tau_1$  為分子由 S<sub>2</sub> 激發態經由一連串極快的過程緩解到 S<sub>1</sub> 激發態振動基態的過程；時間常數  $\tau_2$ ，2.5 ns，則指派為 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期。由於分子緩解到 S<sub>1</sub> 激發態後，主要經由系統間轉換過程到 T<sub>1</sub> 激發態上，因此  $\tau_2$  亦即系統間轉換過程的時間常數。<sup>[4]</sup> 而由圖 3-5 可知，在短時間範圍衰減曲線的擬合結果並不理想，這是由於雷射脈衝的時間函數並不為高斯分佈所致，導致分子的再激發現象，我們測量儀器相關函數帶入 FluoFit 對光譜進行擬合，則可得到好的擬合結果，且衰減常數也和 Scientist 所得到的結果相一致。

[4] Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1779.

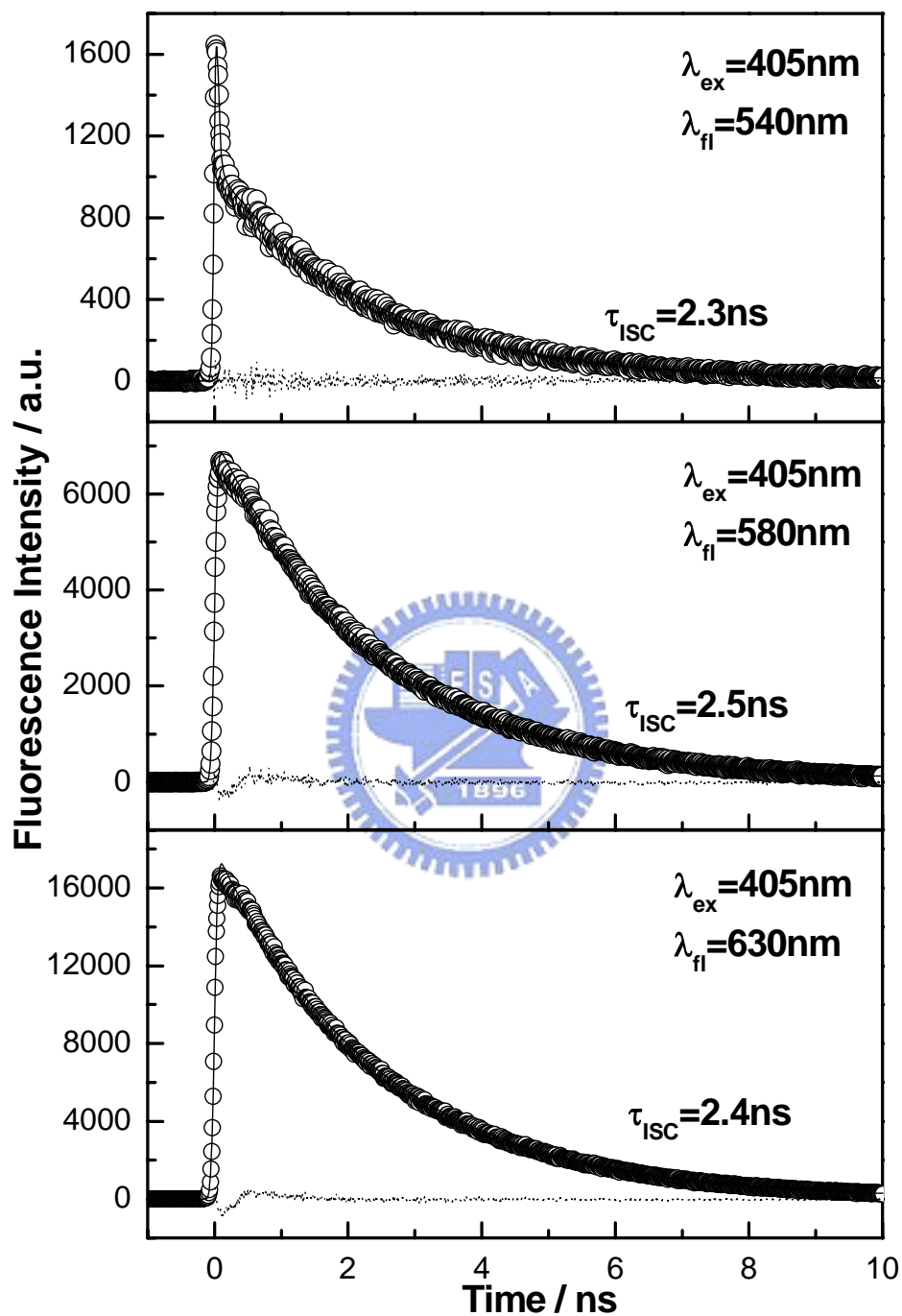


圖 3-5. 激發 ZnBPP 去氧苯溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )到  $S_2$  激發態，偵測波長為 550、580 及 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。

表 3-1. ZnBPP 去氧苯溶液的 TCSPC 擬合結果<sup>a,b</sup>

放光波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ps)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
520 ~ 540	< 60	2.3
560 ~ 700		2.4 ~ 2.6

<sup>a</sup>樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，經過除氧後在室溫下進行實驗。<sup>b</sup>激發波長為 405 nm。

針對 H<sub>2</sub>BPP 分子偵測螢光放光頻帶 Q (0,0) 及 Q (0,1)，偵測波長範圍從 580 到 740 nm，每間隔 10 nm 進行測量。圖 3-6 所示為分別偵測波長 600、630 及 690 nm 的時間-解析螢光光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用動力學模型為連續模型，在波長範圍 580 到 600 nm，使用  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$  的過程進行擬合，而波長範圍 620 到 740 nm，則使用單一指數進行擬合，結果如表 3-2 所示。其中，時間常數  $\tau_1$  小於儀器相關函數，無法利用時間相關單光子計數系統進行解析，我們指派此時間常數為分子由 S<sub>2</sub> 激發態經由一連串極快的過程緩解到 S<sub>1</sub> 激發態振動基態的過程；時間常數  $\tau_2$ ，14.0 ns，則指派為 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期。<sup>[4]</sup>另外，我們也利用 635 nm 二極體雷射光源激發 H<sub>2</sub>BPP 分子到 Q<sub>x</sub> (0,0) 吸收頻帶，測量 Q<sub>x</sub> (0,1) 放光頻帶的時間-解析螢光光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，利用單一指數進行擬合，得到一 13.8 ns 的時間常數，這與激發到 S<sub>2</sub> 激發態的時間常數  $\tau_2$  (~ 14 ns；表 3-2) 一致。由此推論，分子激發到 S<sub>2</sub> 激發態後很快緩解到 S<sub>1</sub> 激發態，經由 S<sub>1</sub> 激發態放光，其 S<sub>1</sub> 生命期約 14.0 ns，亦即系統間轉換過程的時間常數。

我們藉由偵測不同濃度 ZnBPP 去氧苯溶液的 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期，進一步了解分子聚集的情形。激發三個不同濃度 ( $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-6}$  及  $1 \times 10^{-7} M$ ) 的 ZnBPP 去氧苯溶液到 S<sub>2</sub> 激發態，監測 Q (0,0) 及 Q (0,1) 頻帶的螢光生命期。在不同濃度下，求得 S<sub>1</sub>



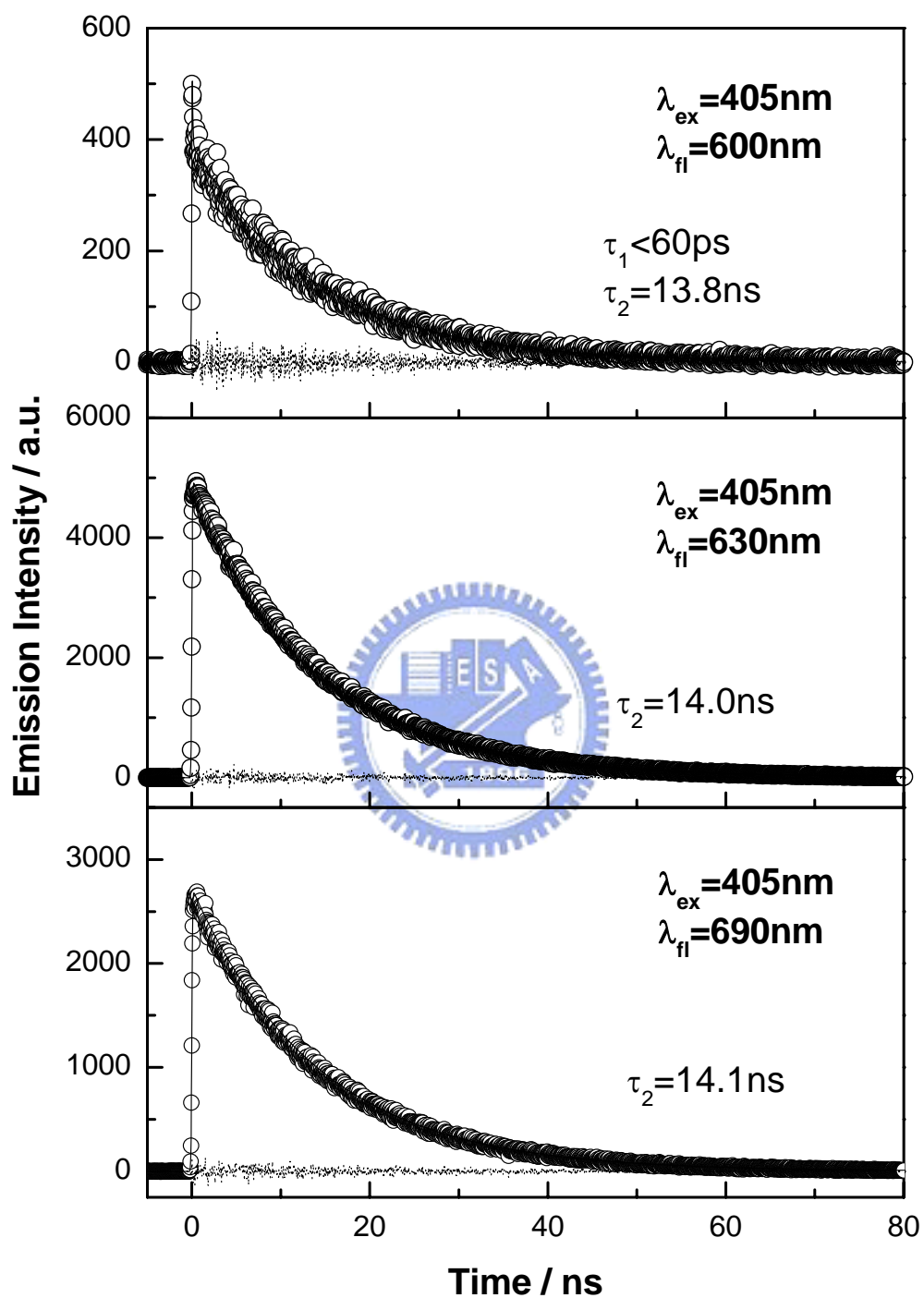


圖 3-6. 激發 H<sub>2</sub>BPP 去氧苯溶液 ( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ ) 到 S<sub>2</sub> 激發態，偵測波長為 600、630 及 690 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。

表 3-2. H<sub>2</sub>BPP 去氧苯溶液的 TCSPC 擬合結果<sup>a, b</sup>

放光波長 (nm)	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ps)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
580 ~ 600	< 60	13.5 ~ 13.8
620 ~ 740		14.0 ~ 14.2

<sup>a</sup> 樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，經過除氧後在室溫下進行實驗。<sup>b</sup> 激發波長為 405 nm。

激發態螢光生命期皆約為 2.4 ns，與相關文獻報導所得到單體形式鋅紫質之 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期的時間常數一致（在 ZnTPP 苯溶液中得到 S<sub>1</sub> 激發態的螢光生命期為 2.0 ns）。

<sup>[4]</sup> 由此進一步證實：ZnBPP 分子在此濃度範圍下（ $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} M$ ）並不進行聚集的現象，而是以單體形式存在。同樣地，激發三個不同濃度（ $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-6}$  及  $1 \times 10^{-7} M$ ）的 H<sub>2</sub>BPP 去氧苯溶液到 S<sub>2</sub> 激發態，分別監測 Q<sub>x</sub>(0,0) 及 Q<sub>x</sub>(0,1) 頻帶的螢光生命期，在不同濃度下，求得 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期，所得到的螢光生命期皆約為 14.0 ns，與相關文獻報導所得到單體形式鋅紫質之 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期的時間常數相一致（在 H<sub>2</sub>TPP 苯溶液中得到 S<sub>1</sub> 激發態的螢光生命期為 12.4 ns）。<sup>[4]</sup> 由此進一步證實：H<sub>2</sub>BPP 分子在此濃度範圍下（ $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} M$ ）並不進行聚集的現象，而是以單體形式存在。

由此我們推測在此紫質衍生物系統下，由於中心紫質環與其 meso 位置上的苯環取代基並不共平面上，兩者之間夾一角度，加大分子與分子間的距離，兩分子紫質環上  $\pi$  電子間的作用力不大，使得分子不易進行聚集，在實驗所配置的樣品濃度下，主要以單體的形式存在。

### 3-3 氧致螢光淬熄效應

我們進一步測量樣品在除氧及未除氧的情況下 S<sub>1</sub> 激發態的螢光生命期。如圖 3-7

(A) 所示，所測得 $S_1$ 激發態的螢光生命期分別為14.0及10.3 ns。由此可知，氧致螢光淬熄也是 $S_1$ 激發態非輻射緩解的一條路徑。表 3-3所示為 $H_2BPP$ 在除氧及未除氧的情況下，不同溶劑環境中所測得 $S_1$ 激發態生命期。

由於氧氣是順磁性 (paramagnetic) 物質，在氧氣存在的情況下，可以誘發  $S_1$  激發態上的電子將能量轉移到氧分子上，而以非輻射形式緩解到  $T_1$  激發態上，如式 3-1 所示。<sup>[5]</sup>



系統間轉換的速率可由下列式子表示：

$$k_{ISC}^{obs} = k_{ISC}^0 + k_{ISC}^{O_2} [O_2] \quad (\text{式 3-2})$$

$k_{ISC}^{obs}$  為所觀測到系統間轉換的速率常數， $k_{ISC}^0$  為無氧狀態下系統間轉換的速率常數， $k_{ISC}^{O_2}$  為氧氣誘發系統間轉換的速率常數。<sup>[6]</sup>一般而言， $k_{ISC}^{O_2}$  值約為 $10^9 \sim 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ ，以一溶氧濃度 $10^{-2} M$ 的溶液為例， $k_{ISC}^{O_2} [O_2]$ 約為 $10^7 \sim 10^8 s^{-1}$ ，由此可知當無氧狀態下螢光生命期大於10 ns ( $k_{ISC}^0 \leq 10^8 s^{-1}$ )的情況下，氧氣誘發螢光淬熄效應變得不可忽略。<sup>[6]</sup>

由式 3-2 可知  $k_{ISC}^{obs}$  的值隨著氧氣的濃度增加而變大。理論上，經由測量不同氧氣濃度下的  $k_{ISC}^{obs}$  值，可以得到  $k_{ISC}^0$  及  $k_{ISC}^{O_2}$  的值。為了進一步求得氧氣誘發-系統間轉換的速率常數  $k_{ISC}^{O_2}$ ，我們製備不同氧氣分壓的樣品進行實驗。初始，樣品經歷至少三次以上『冷凍-抽氣-解凍』程序進行樣品的除氧，在完全去除氧氣後個別加入 50、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600 及 700 Torr 的氧氣，接著加入氮氣使總壓力達到一大氣壓。靜置十二小時使氧氣在氣相及液相間達成平衡，進行時間-解析螢光光譜的

[5] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp72-124.

[6] Klessinger M., Michl J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995; pp 252-260.

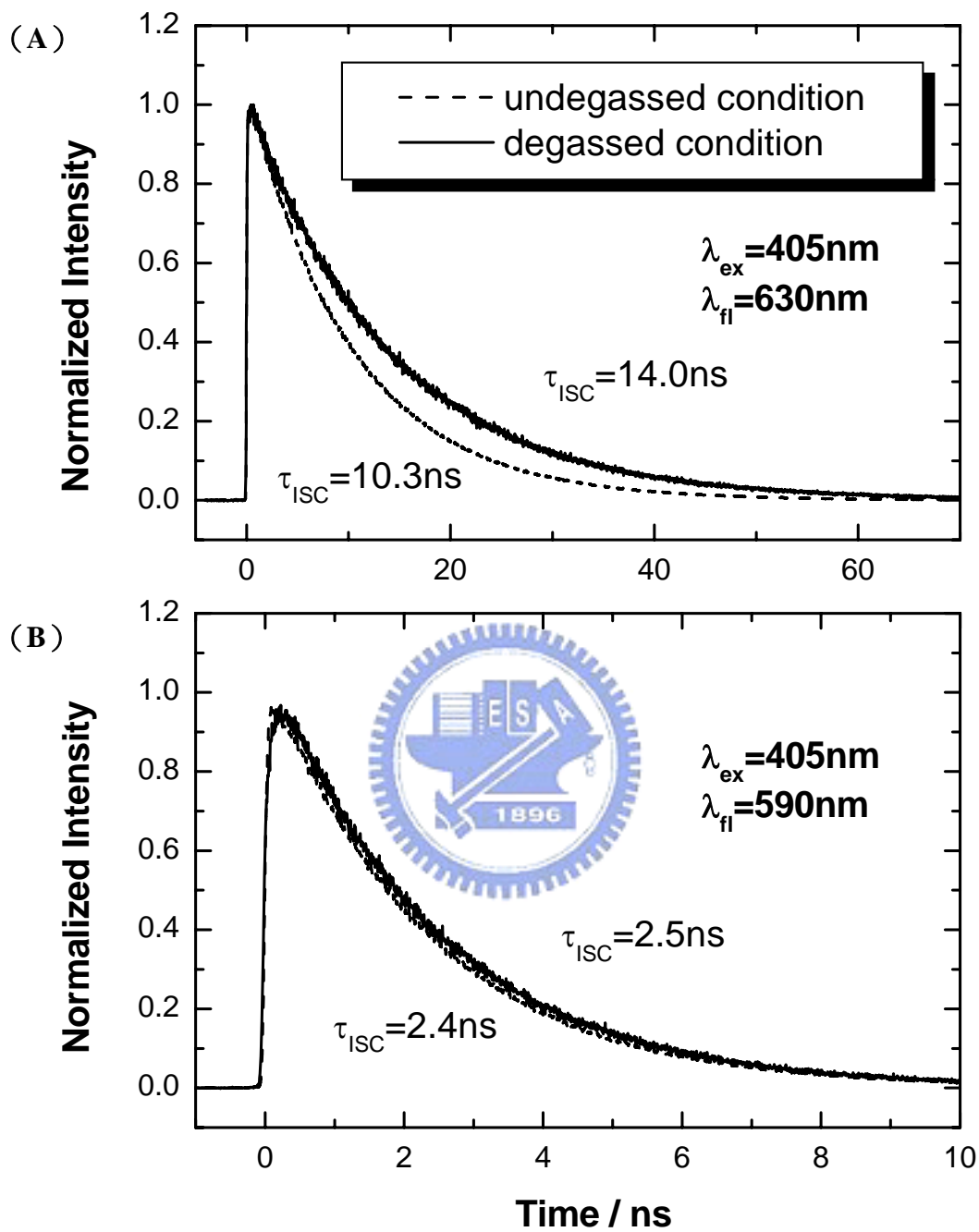


圖 3-7. 在除氧及未除氧的情況下，激發 (A) H<sub>2</sub>BP 及 (B) ZnBPP 苯溶液 ( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ ) 到 S<sub>2</sub> 激發態，偵測 Q(0,0) 頻帶的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。

表 3-3. H<sub>2</sub>BPP 在不同溶劑中所測得 S<sub>1</sub> 激發態生命期

紫質衍生物	溶劑	激發波長 (nm)	S <sub>1</sub> 激發態生命期 (ns)	
			除氧狀態	未除氧狀態
H <sub>2</sub> BPP <sup>a</sup>	Benzene	405	14.0	10.4
	DMSO	405	13.0	12.4
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	405	9.7	9.3
	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	405		0.81
	CH <sub>3</sub> I <sup>b</sup>	635		0.18

<sup>a</sup> 樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，經過除氧後在室溫下進行實驗。<sup>b</sup> 由於碘甲烷吸收 405 nm 波長的光並產生化學反應，因此使用 635 nm 的激發光源進行實驗。



測量，測得不同氧氣濃度下 S<sub>1</sub> 激發態的螢光生命期。表 3-4 列出樣品溶入不同氧氣濃度下所測得的  $k_{ISC}^{obs}$  值，圖 3-8 所示則為在不同氧氣分壓下所測得的  $k_{ISC}^{obs}$  值， $k_{ISC}^{obs}$  值為 S<sub>1</sub> 激發態生命期的倒數。由圖可知，當氧氣分壓超過 400 Torr 時，溶入樣品的氧氣濃度達到飽和，因此， $k_{ISC}^{obs}$  值不再線性增加。如圖 3-9 所示，將  $k_{ISC}^{obs}$  值對氧氣濃度進行線性擬合，可以求得截距為  $k_{ISC}^0$  及斜率為  $k_{ISC}^{O_2}$ 。在本實驗中，我們所使用的溶劑為苯，苯的溶氧量可由氧溶於苯的亨利常數 (Henry's constant, H) 進行計算。在一大氣壓、溫度 20°C 的情況下，氧溶於苯的亨利常數為  $11080 Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ 。<sup>[7]</sup> 根據亨利定律 (Henry's law)，在低濃度的情況下，氣體的溶解度隨氣體分壓增大而增加，如式 3-3 所示。

$$P = H \times C_M \quad (\text{式 3-3})$$

[7] *Solubility Data Series*; Kertes A. S., Ed; Pergamon Press: Oxford, 1981-85; Vol. 7

表 3-4. 不同氧氣濃度下所測得 H<sub>2</sub>BPP 苯溶液的  $k_{ISC}^{obs}$  <sup>b</sup> 值

$P_{O_2} / \text{Torr}^a$	[O <sub>2</sub> ] / M	$k_{ISC}^{obs} / 10^9 \text{s}^{-1}$			
		第一次	第二次	第三次	平均值
0	0	0.071	0.072		0.072
50	0.0006	0.105	0.098		0.102
100	0.0012	0.146	0.130	0.146	0.141
150	0.0018	0.159	0.151	0.185	0.165
200	0.0024	0.186	0.189	0.185	0.187
250	0.0030	0.261	0.252	0.210	0.241
300	0.0036	0.283	0.274	0.267	0.275
350	0.0042	0.297	0.282	0.274	0.274
400	0.0048	0.289			0.289
500	0.0060	0.300			0.300
600	0.0072	0.291			0.291
700	0.0084	0.292			0.292

<sup>a</sup> 加入氮氣使總壓力為一大氣壓。<sup>b</sup>  $k_{ISC}^{obs} = (\tau_2)^{-1}$

此時，

$$\begin{aligned}
 H &= 11080 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 11080 \times \frac{760}{101325} \times 1000 \text{ Torr} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 11080 \times \frac{760}{101325} \times 1000 \text{ Torr} \cdot \text{M}^{-1} \\
 &= 83107 \text{ Torr} \cdot \text{M}^{-1}
 \end{aligned}$$

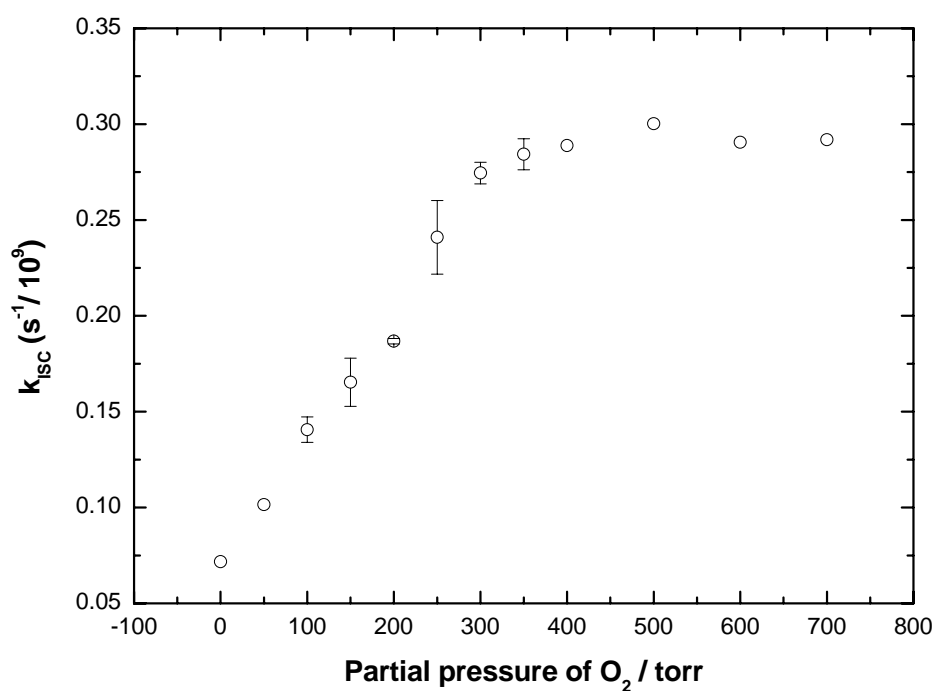


圖 3-8. H<sub>2</sub>BPP 苯溶液在不同氧氣分壓下所測得系統間轉換速率常數值。Error bar 表示標準偏差值。

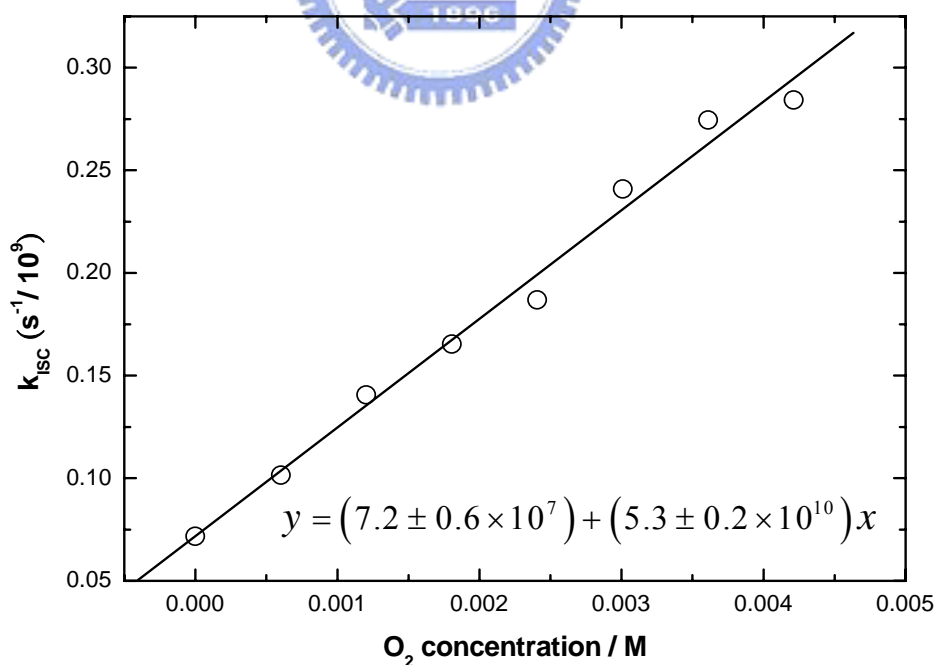


圖 3-9. H<sub>2</sub>BPP 苯溶液在不同溶氧濃度下的系統間轉換速率常數值進行線性擬合的結果。誤差值以兩個標準偏差值表示。

$P$  為溶液表面上氣體的分壓， $H$  為亨利常數， $C_M$  為氣體溶解在溶液中的濃度。已知氣體的分壓及亨利常數，可換算出不同氣體分壓下，溶解於溶液中氣體的濃度。我們求得在無氧狀態下系統間轉換速率常數  $k_{ISC}^0$  為  $7.2 \pm 0.6 \times 10^7 s^{-1}$ ，氧氣誘發系統間轉換速率常數  $k_{ISC}^{O_2}$  為  $5.3 \pm 0.2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ 。

比較 ZnBPP 在除氧與未除氧的情況下所得到的時間-解析螢光光譜，如圖 3-7 (B) 所示，我們發現氧氣並未對  $S_1$  激發態的生命期有太大的影響，我們推論：由於  $k_{ISC}^0 \gg k_{ISC}^{O_2} [O_2]$ ，使得  $k_{ISC}^{obs} \cong k_{ISC}^0$ ，因此氧致螢光淬熄的現象並不明顯。事實上，我們若假設

$k_{ISC}^{O_2} (H_2BPP); k_{ISC}^{O_2} (ZnBPP)$ ，則在大氣壓的空氣下 ( $P_{O_2}; 150Torr$ )，

$$k_{ISC}^{O_2} (ZnBPP) [O_2] = 5.3 \times 10^{10} \times 0.0018 = 9.54 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$$

而  $k_{ISC}^0 (ZnBPP) = (2.5 \times 10^{-9} s)^{-1} = 4 \times 10^8 s^{-1}$ ，其值約為  $k_{ISC}^{O_2} [O_2]$  的四倍以上，與我們的預期相符合。表 3-5 所示為 ZnBPP 分子在除氧及未除氧的情況下，不同溶劑環境中所測得的  $S_1$  激發態生命期。

表 3-5. ZnBPP<sup>a</sup> 在不同溶劑中所測得  $S_1$  激發態生命期

紫質衍生物	溶劑	激發波長 (nm)	生命期 (ns)	
			除氧狀態	未除氧狀態
ZnBPP	Benzene	405	2.5	2.3
	DMSO	405	2.8	2.7
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	405	2.2	2.1
	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	405		0.4

<sup>a</sup> 樣品經由除氧並在室溫中進行實驗。



由此我們可以初步推論 H<sub>2</sub>BPP 分子在氧氣存在情況下的光物理反應機制：H<sub>2</sub>BPP 分子由基態激發到 S<sub>2</sub> 激發態上，經由一些很快而無法解析的過程到達 S<sub>1</sub> 激發態振動基態，此時在未除氧的情況下，分子螢光放光與兩個非放光過程相競爭，其一為無氧狀態下的系統間轉換過程，其二為氧氣誘發系統間轉換過程。由於其系統間轉換過程的速率比螢光放光快，所以主要 S<sub>1</sub> 激發態分子以非輻射形式的系統間轉換過程緩解到 T<sub>1</sub> 激發態上。而在除氧的狀況下，氧氣誘發系統間轉換的路徑消失，可以得到較長的 S<sub>1</sub> 激發態生命期，且螢光放光較強。而 ZnBPP 分子在未除氧的情況下，氧氣誘發系統間轉換的過程並不顯著。

### 3-4 重原子效應

理論上，不同重態 (multiplicity) 間的躍遷是不被允許 (forbidden) 的。然而，經由自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 可使不同重態間的波函數互相影響，使其彼此間性質互相混合，因此可以觀測到微弱的單重態與三重態之間的躍遷。<sup>[5]</sup>自旋-軌域耦合與原子序的四次方 ( $Z^4$ ) 成正比，因此，分子內或環境中重原子的存在將使得系統間轉換的速率增加。<sup>[5]</sup>如表 3-3 所示，H<sub>2</sub>BPP 分子在不同鹵素溶劑環境下所得到的 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期有明顯的不同，此因溶劑中的重原子加速了系統間轉換的速率。

H<sub>2</sub>BPP 分子的 S<sub>1</sub> 激發態螢光生命期在苯、二氯甲烷、二溴甲烷及碘甲烷溶劑環境下分別為 14.0、9.7、0.81 及 0.18 ns，如圖 3-10 所示。其中由於碘甲烷溶劑吸收 405 nm 的激發光後產生副產物，所以改利用 635 nm 二極體雷射光源激發分子的 Q<sub>x</sub> (0,1) 頻帶取得時間-解析螢光光譜。

如表 3-5 所示，ZnBPP 分子在不同鹵素溶劑環境下亦得到明顯系統間轉換速率增大的結果。ZnBPP 分子的 S<sub>1</sub> 激發態生命期在苯、二氯甲烷及二溴甲烷溶劑環境下分別為 2.5、2.2 及 0.4 ns，如圖 3-11 所示。因此溶劑中鹵素原子的原子序越大，系統間轉換的速率越大。

比較 H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 的 S<sub>1</sub> 激發態生命期 (分別為 14.0、2.4 ns)，ZnBPP 分子的

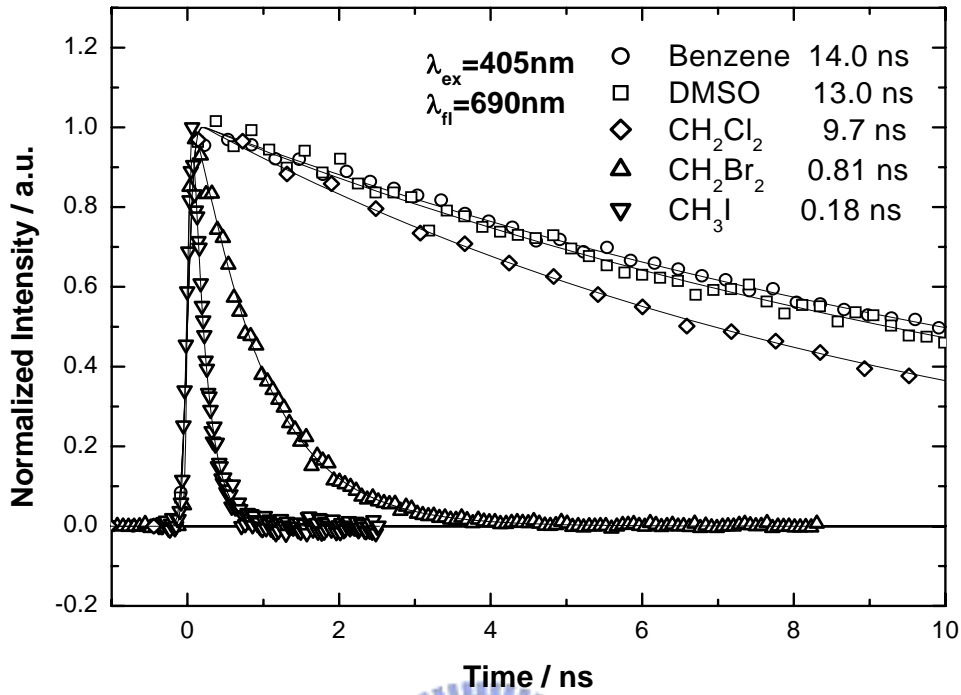


圖 3-10. H<sub>2</sub>BPP 分子在不同溶劑環境下，偵測波長位置 690 nm 所測得的時間-解析螢光光譜。樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。

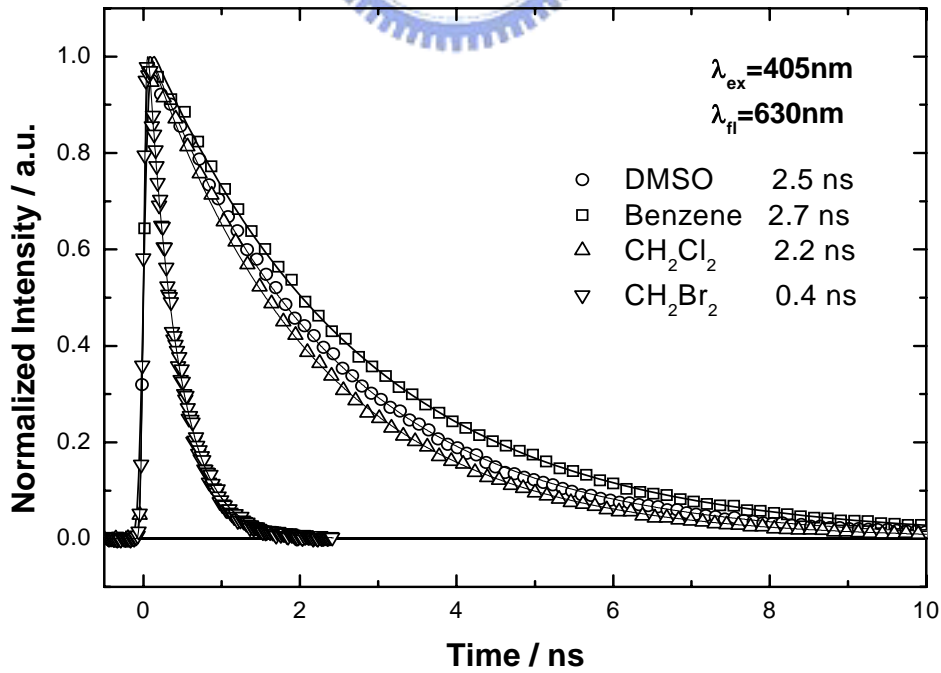


圖 3-11. ZnBPP 分子在不同溶劑環境下，偵測波長位置 630 nm 所測得的時間-解析螢光光譜。樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。

$S_1$  激發態生命期小於  $H_2BPP$  分子，此因紫質中的重金屬鋅加速了系統間轉換的過程。

### 3-5 溫度效應<sup>[8]</sup>

圖 3-12、13 所示為  $H_2BPP$  四氫吡喃溶液在不同溫度下，偵測 630 及 690 nm 波長位置的時間-解析螢光光譜，樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405 nm，實驗溫度分別為 299 K、150 K、130 K、110 K 及 80 K。表 3-6 所示為不同溫度下的  $S_1$  激發態生命期，樣品在常溫、未除氧的情況下測得  $S_1$  激發態生命期為 11.8 ns，當溫度降為 150 K 時，由於四氫吡喃的熔點為 165.5K，此時溶液凍為固體，樣品中的氧氣無法藉由碰撞與分子進行能量交換，加速系統間轉換的過程，因此，得到  $S_1$  激發態生命期與除氧狀態下時相近，約為 14 ns。

圖 3-14、15 所示為  $ZnBPP$  四氫吡喃溶液在不同溫度下，偵測 590 及 630 nm 波長位置的時間-解析螢光光譜，樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，激發波長為 405 nm，實驗溫度分別為 299 K、150 K、120 K、100 K 及 80 K。表 3-7 所示為不同溫度下的  $S_1$  激發態生命期，樣品在常溫、未除氧的情況下測得  $S_1$  激發態生命期為 2.7 ns，當溫度降為 150 K 時，測得  $S_1$  激發態生命期約為 4 ns，我們推測原因為：由  $S_1$  激發態躍遷到  $T_1$  激發態之間需經過一能量障礙 (energy barrier)，當實驗溫度下降、分子能量降低，無法跨越能量障礙，因此得到較長的  $S_1$  激發態生命期。

---

[8] Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, United States of America, 1991; pp187-188.

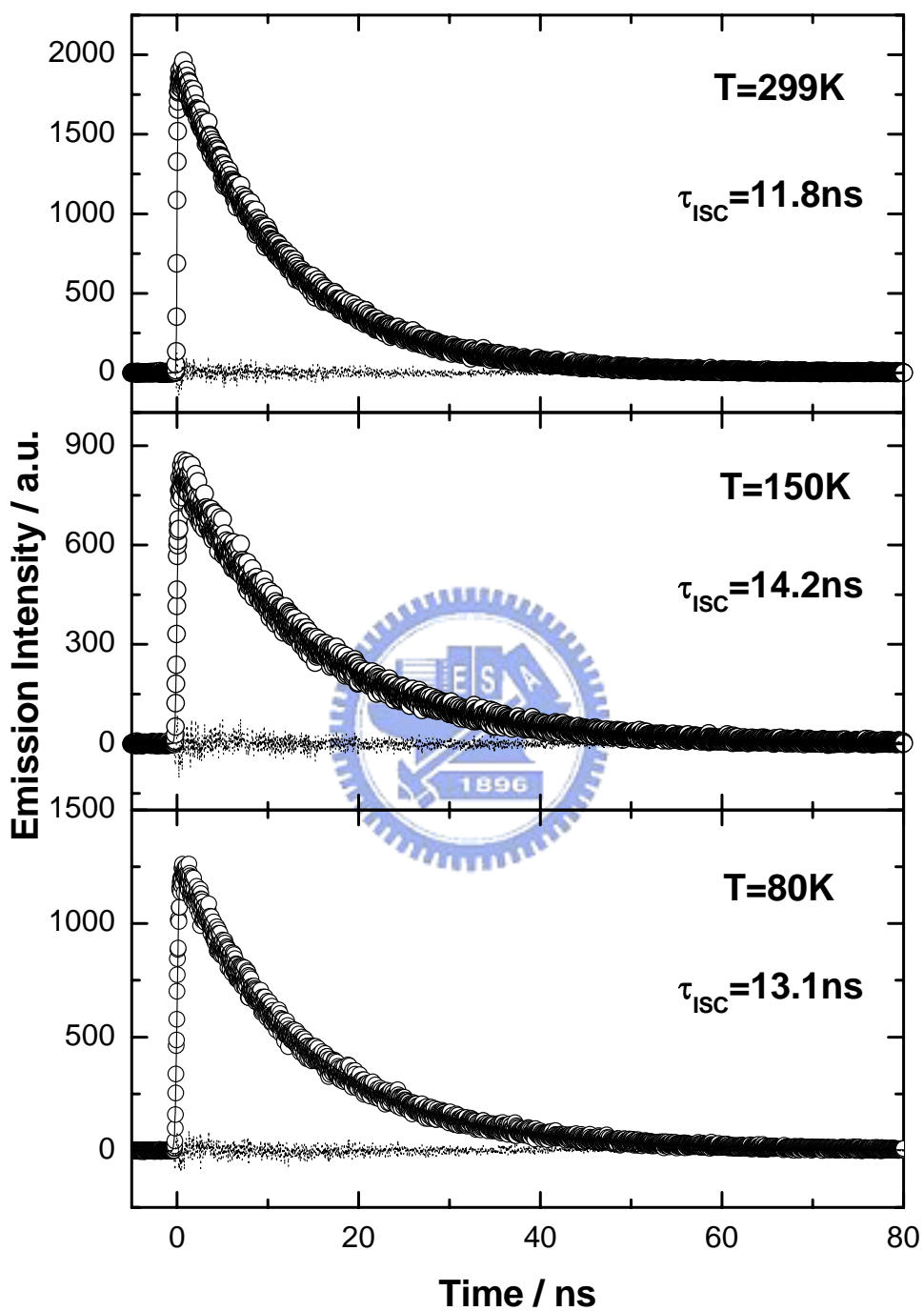


圖 3-12.  $\text{H}_2\text{BPP}$  四氫呋喃溶液 ( $C_M = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 在不同溫度下，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299 K、150 K、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。

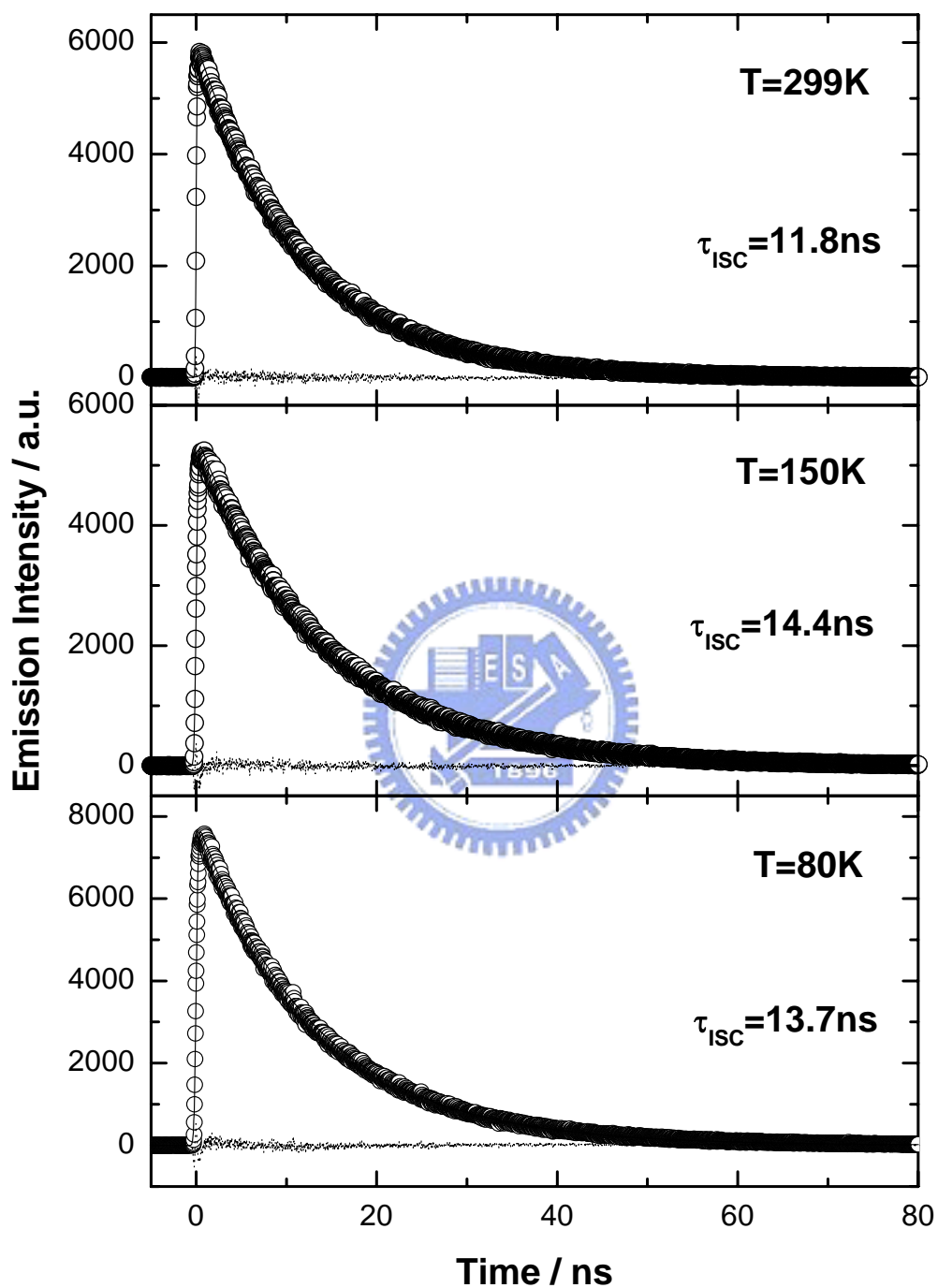


圖 3-13. H<sub>2</sub>BPP 四氫吡喃溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )在不同溫度下，偵測波長位置 690 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299 K、150 K、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。

表 3-6. 不同溫度下 H<sub>2</sub>BPP 四氫吡喃溶液的 S<sub>1</sub> 激發態生命期<sup>a, b, c</sup>

紫質衍生物	溫度 (K)	生命期 (ns)	
		放射波長 630 nm	放射波長 690 nm
H <sub>2</sub> BPP	299	11.8	11.8
	150	14.2	14.4
	130	13.5	13.9
	110	13.2	13.8
	80	13.1	13.7

<sup>a</sup> 樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，在未除氧的情況下進行實驗。<sup>b</sup> 四氫吡喃的熔點為 165.5 K。

<sup>c</sup> 激發波長為 405 nm。



表 3-7. 不同溫度下 ZnBPP 四氫吡喃溶液的 S<sub>1</sub> 激發態生命期<sup>a, b, c</sup>

紫質衍生物	溫度 (K)	生命期 (ns)	
		放射波長 590 nm	放射波長 630 nm
ZnBPP	299	2.7	2.7
	150	4.1	3.4
	120	4.2	3.5
	100	4.2	3.6
	80	4.2	3.6

<sup>a</sup> 樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ ，在未除氧的情況下進行實驗。<sup>b</sup> 四氫吡喃的熔點為 165.5 K。

<sup>c</sup> 激發波長為 405 nm。

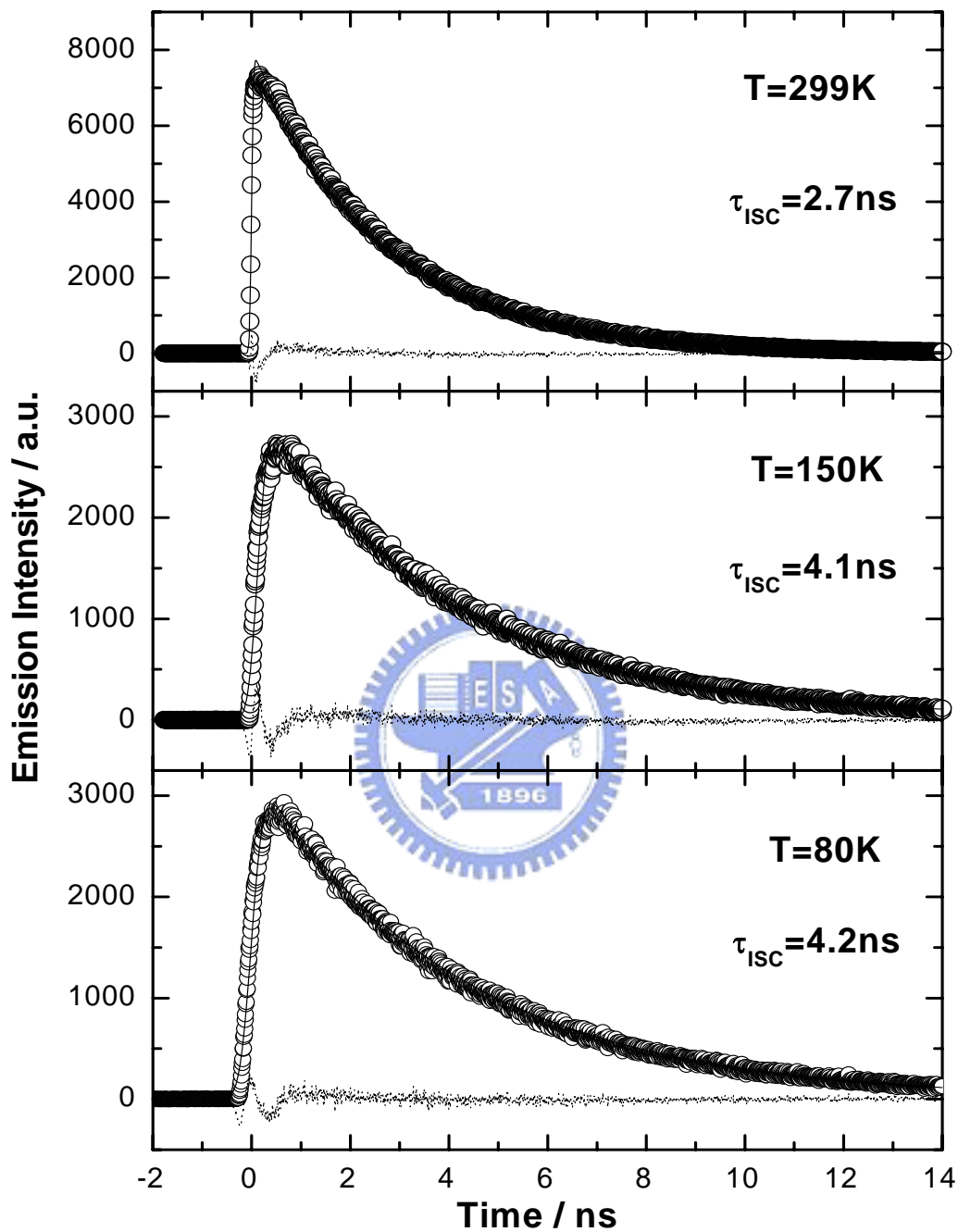


圖 3-14. ZnBPP 四氫呔喃溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )在不同溫度下，偵測波長位置 590 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299 K、150 K、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。

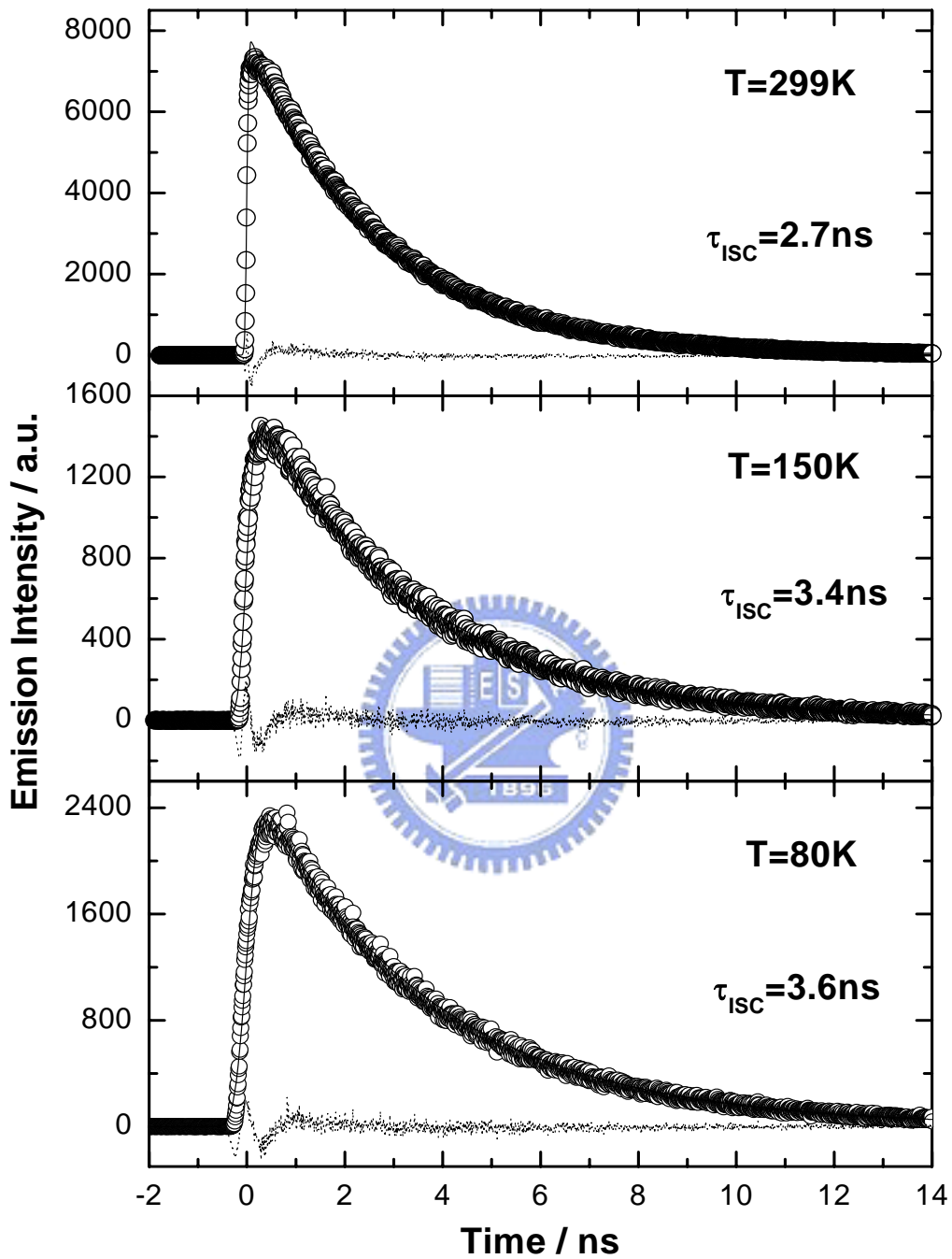


圖 3-15. ZnBPP 四氫呋喃溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )在不同溫度下，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。實驗溫度分別為 299 K、150 K、80 K。圈圈為實驗值，實線為擬合結果，點線為兩者之差。



### 3-6 分子內重原子效應的驗證：H<sub>2</sub>BPPBr、H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub>、ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub>

分子由 S<sub>1</sub> 激發態躍遷到 T<sub>1</sub> 激發態上的系統間轉換速率取決於自旋-軌域耦合。而自旋-軌域耦合的程度與原子序的四次方 (Z<sup>4</sup>) 成正比，因此，分子內或環境中重原子的存在將使得系統間轉換的速率增加。在這部分，我們觀測分子內的重原子加速系統間轉換的過程。

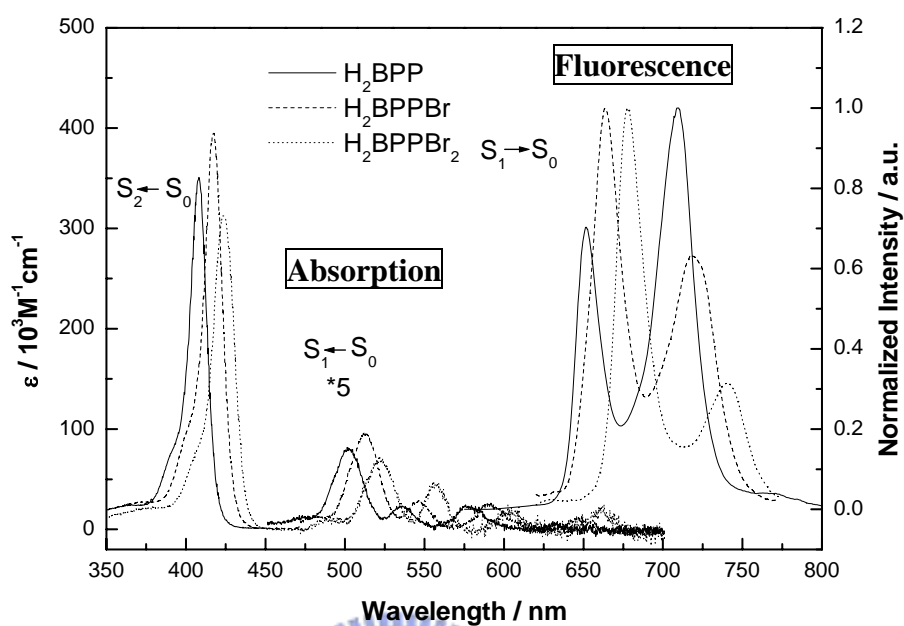
### 3-7 溴取代紫質衍生物的吸收及螢光光譜

圖 3-16 (A) 的實線、虛線及點線部份分別為 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 苯溶液的吸收及螢光光譜。圖 3-16 (B) 的實線、虛線及點線部份分別為 ZnBPP、ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub> 苯溶液的吸收及螢光光譜。其吸收及螢光頻帶位置如表 3-8 所示。由圖 3-16 (A) 比較 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 的吸收及螢光光譜發現：其吸收及螢光頻帶有紅位移的現象。由於溴原子上的未鍵結電子與紫質環上的 π 電子進行共振，使 π 電子共軛系統延伸，因此光譜產生紅位移的現象，由圖 3-16 (B) 也發現一致的結果。且分子上溴原子的存在使螢光淬熄的現象被觀測到。

### 3-8 溴取代紫質衍生物的 S<sub>1</sub> 激發態生命期的測量

以 405 nm 雷射光源激發分子 S<sub>2</sub> 激發態，偵測 H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 螢光放光頻帶 Q<sub>x</sub>(0,0) 及 Q<sub>x</sub>(0,1) 位置的放光。如圖 3-17 所示為偵測 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 分子波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。此時利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用動力學模型為連續模型  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ ，擬合結果如表 3-9 所示。其中時間常數  $\tau_1$  為一極快過程 (小於儀器相關函數)，無法利用 TCSPC 進行解析，我們指派此時間常數為分子由 S<sub>2</sub> 激發態經由一連串極快的過程緩解到 S<sub>1</sub> 激發態振動基態的過程。時間常數  $\tau_2$  則指派為系統間轉換的過程，且經由分子內重原子效應使得此過程加速，在 H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 分子系統間轉換過程的時間常數分別為 0.9 ns 及小於儀器相關函數。

(A)



(B)

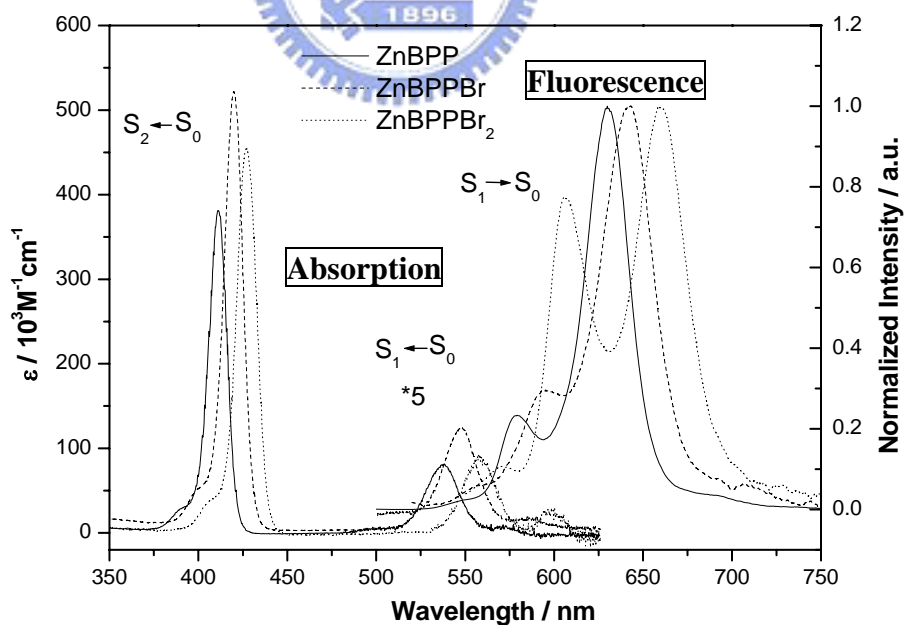


圖 3-16. (A) H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr、H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 及 (B) ZnBPP、ZnBPPBr、ZnBPPBr<sub>2</sub> 苯溶液的吸光及螢光光譜。樣品濃度為  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，螢光光譜的測量，其激發波長皆為 405 nm。

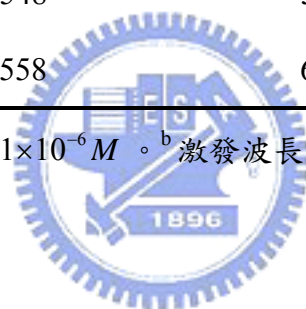
表 3-8. 紫質衍生物的吸收及螢光頻帶位置<sup>a, b</sup>

紫質 衍生物	吸收頻帶 / nm					螢光頻帶 / nm	
	B	Q <sub>y</sub> (1,0)	Q <sub>y</sub> (0,0)	Q <sub>x</sub> (1,0)	Q <sub>x</sub> (1,0)	Q <sub>x</sub> (1,0)	Q <sub>x</sub> (0,0)
H <sub>2</sub> BPP	408	501	534	576	634	635	699
H <sub>2</sub> BPPBr	418	512	546	590	645	649	710
H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub>	423	522	556	604	662	664	735

紫質 衍生物	吸收頻帶 / nm			螢光頻帶 / nm	
	B	Q (1,0)	Q (0,0)	Q (1,0)	Q (0,0)
ZnBPP	411	538	573	579	630
ZnBPPBr	419	548	590	594	641
ZnBPPBr <sub>2</sub>	426	558	600	607	659

<sup>a</sup> 樣品溶於苯溶劑中，濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ 。<sup>b</sup> 激發波長為 405 nm。



以 405 nm 雷射光源激發分子 S<sub>2</sub> 激發態，偵測 ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub> 螢光放光頻帶 Q(0,0) 及 Q(0,1) 位置的放光。如圖 3-18 所示為偵測 ZnBPP、ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub> 分子波長位置 590 nm 的時間-解析螢光光譜。此時利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用動力學模型為連續模型，擬合結果如表 3-9 所示。其中時間常數  $\tau_1$  為一極快過程(小於儀器相關函數)，無法利用 TCSPC 進行解析，我們指派此時間常數為分子由 S<sub>2</sub> 激發態經由一連串極快的過程緩解到 S<sub>1</sub> 激發態振動基態的過程。時間常數  $\tau_2$  則指派為系統間轉換的過程，且經由分子內重原子效應使得此過程加速，ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub> 分子的系統間轉換過程的時間常數分別為 0.8 ns 及小於儀器相關函數。

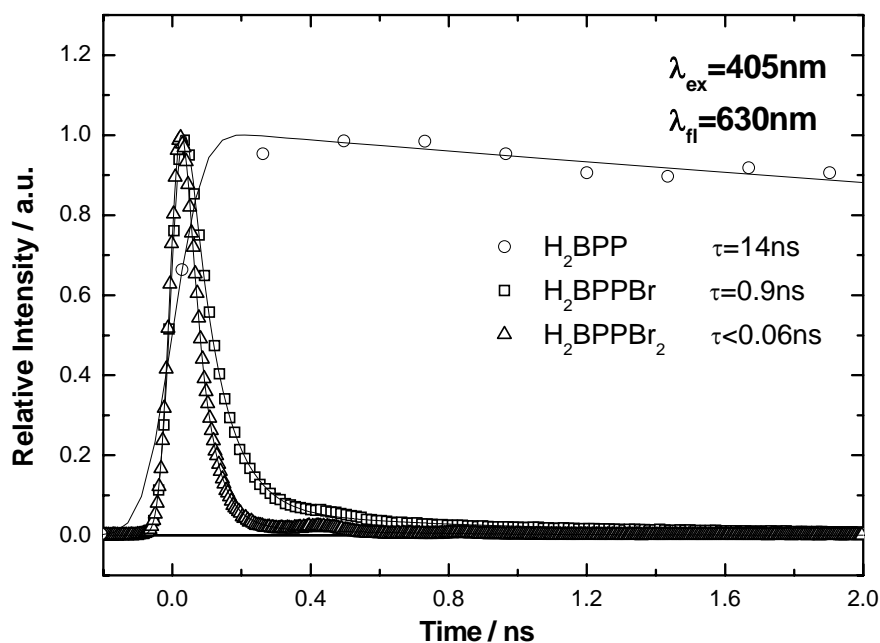


圖 3-17. 激發 H<sub>2</sub>BPP、H<sub>2</sub>BPPBr 及 H<sub>2</sub>BPPBr<sub>2</sub> 苯溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )到 S<sub>2</sub> 激發態上，偵測波長位置 630 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405nm。

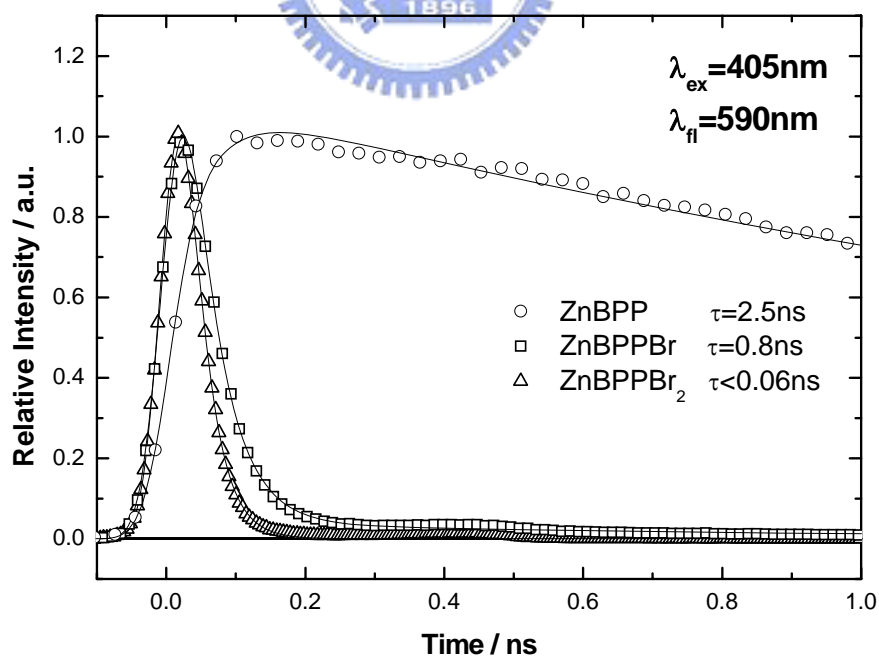


圖 3-18. 激發 ZnBPP、ZnBPPBr 及 ZnBPPBr<sub>2</sub> 苯溶液( $C_M = 1 \times 10^{-6} M$ )到 S<sub>2</sub> 激發態上，偵測波長位置 590 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405nm。

表 3-9. 紫質衍生物的 TCSPC 擬合結果<sup>a, b</sup>

紫質衍生物	FWHM / ps	短時間衰減常數 $\tau_1$ (ps)	長時間衰減常數 $\tau_2$ (ns)
H <sub>2</sub> BPPBr	65	84	0.9
H <sub>2</sub> BPPBr <sub>2</sub>	60	53	
ZnBPPBr	61	46	0.8
ZnBPPBr <sub>2</sub>	54	26	

<sup>a</sup> 樣品溶於苯溶劑中，濃度為  $1 \times 10^{-6} M$ 。<sup>b</sup> 激發波長為 405 nm。

### 3-9 激發態紫質分子在溶液中的光物理過程

至此，我們可以推論 H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 分子的光物理反應機制，如圖 3-19 所示。

當 H<sub>2</sub>BPP (ZnBPP) 分子由基態被激發到 S<sub>2</sub> 激發態，經由一連串快而無法解析的過程（小於儀器相關函數）到 S<sub>1</sub> 激發態振動基態的位置上，經由系統間轉換的過程到 T<sub>1</sub> 激發態上，後面系統間轉換過程可由氧致螢光淬熄現象、分子內及分子間重原子效應得到證實。

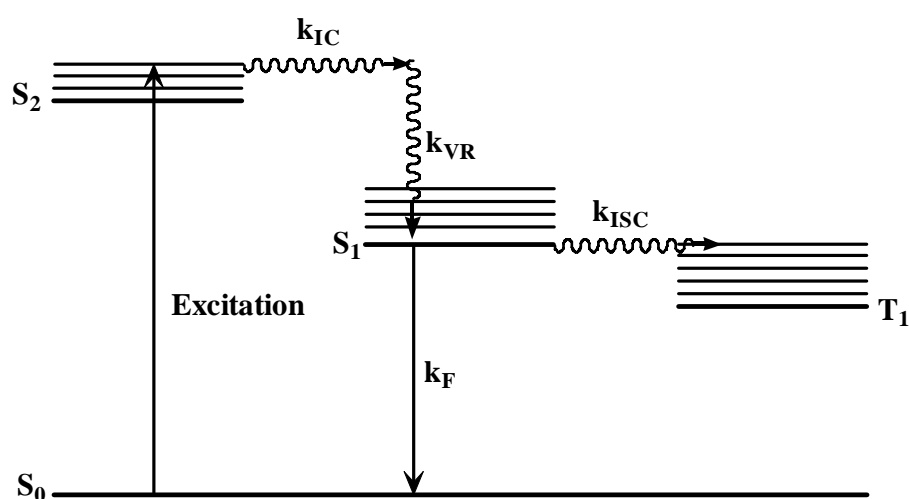


圖 3-19. H<sub>2</sub>BPP 及 ZnBPP 分子的光物理反應機制。