

### 3-3-1 9F 法蘭克-康登組態理論計算與吸收光譜之模擬

我們利用B3LYP方法<sup>[7]</sup>和6-31G\*\*的基底函數(basis set)<sup>[5,8]</sup>並加入PCM模型<sup>[5-6]</sup>對9F分子在正己烷及二甲基亞砜溶劑環境下，其基態電子組態結構進行最佳化的計算。再由PBE1PBE泛函<sup>[9-10]</sup>和6-31G\*\*基底函數加入PCM模型進行9F分子在正己烷及二甲基亞砜溶劑環境下的TDDFT<sup>[11-15]</sup>單點激發態能量計算，其計算結果分別參考附錄B-1及B-2，摘要如表3-5及3-6所示，所對應的軌域如圖3-14及3-15所示。由理論計算所得之結果與其靜態吸收光譜藉由高斯分布函數擬合結果相對應比較，可進一步指派各個吸收頻帶的躍遷，如圖3-16(A)及(B)所示。9F分子在正己烷溶液中的靜態吸收光譜在380 nm波長位置的吸收頻帶被指派為具n,  $\pi^*$ 性質的 $S_1 \leftarrow S_0$ 能階躍遷和具 $\pi, \pi^*$ 性質的 $S_2 \leftarrow S_0$ 能階躍遷相攙混。另一方面，9F分子在二甲基亞砜溶液中的靜態吸收光譜在380 nm波長位置的吸收頻帶則為具n,  $\pi^*$ 性質的 $S_2 \leftarrow S_0$ 能階躍遷，而具 $\pi, \pi^*$ 性質的 $S_1 \leftarrow S_0$ 能階躍遷相對於9F分子在正己烷溶液中的380 nm波長位置則紅位移(red-shift)約18 nm至398 nm波長位置。若與經由高斯分布函數擬合所分解成兩個部份的9F二甲基亞砜溶液吸收光譜比較，則 $S_1(\pi, \pi^*)$ 的吸收峰位置在400 nm與理論計算結果一致，但 $S_2(n, \pi^*)$ 的吸收峰位置(~363 nm)則與理論計算的結果(376 nm)相差約13 nm。此差異應在TDDFT理論計算的誤差範圍內。TDDFT的單點激發態計算，我們利用過許多不同的泛函和6-31G\*\*基底函數進行計算，如表3-7及3-8所示。理論計算結果顯示PBE1PBE和MPW1PW91泛函較其它泛函對於9F分子在正己

[7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37(2), 785.

[8] G.A. Peterson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.

[9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

[10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.

[11] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 54648.

[12] R.G. Parr, W. Yang W., *Density-functional Theory of Atoms And Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.

[13] G.A. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *M. J. J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 135.

[14] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casido, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.

[15] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, 21, 255.

表 3-5. 9F 正己烷溶液在基態結構下的 TDDFT 計算結果<sup>a</sup>

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
T <sub>1</sub>	518		2.39	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
T <sub>2</sub>	462		2.68	H-1→L ( $n, \pi^*$ )
T <sub>3</sub>	394		3.14	H-3→L ( $\pi, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>	385	0.000	3.22	H-1→L ( $n, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub>	384	0.006	3.23	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub>	297	0.038	4.17	H-2→L ( $\pi, \pi^*$ )

a. 利用 B3LYP /6-31G\*\* 進行結構最佳化計算 (所得之能量為 -575.45367 Hartrees, 偶極矩為 3.79 Debye) 再進行 PBE1PBE /6-31G\*\* 的 TDDFT 計算。

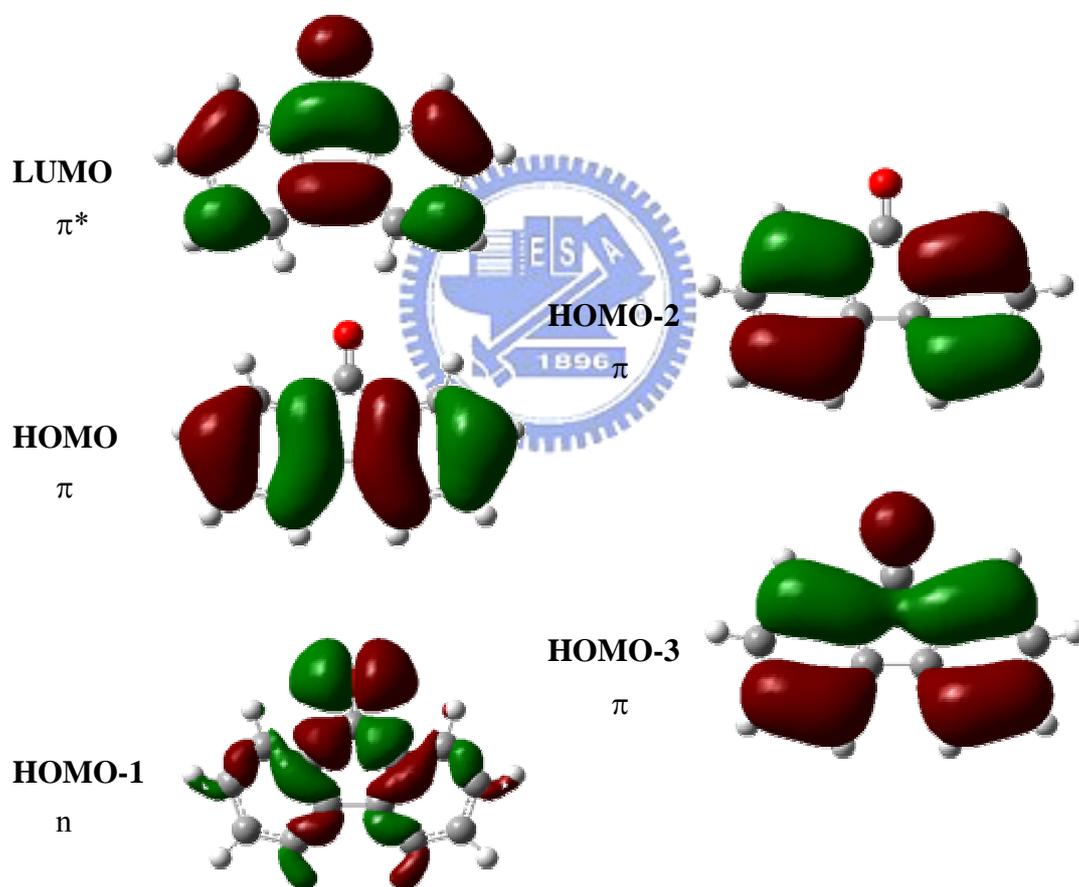


圖 3-14. 由 PBE1PBE /6-31G\*\* 理論計算所得 9F 在正己烷溶液中基態的分子軌域圖。

表 3-6. 9F二甲基亞砜溶液在FC結構下的TDDFT計算結果<sup>a</sup>

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
T <sub>1</sub>	531		2.33	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
T <sub>2</sub>	445		2.79	H-2→L ( $n, \pi^*$ )
T <sub>3</sub>	396		3.13	H-3→L ( $\pi, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>	398	0.005	3.11	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub>	376	0.0	3.30	H-2→L ( $n, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub>	303	0.070	4.09	H-1→L ( $\pi, \pi^*$ )

a. 利用 B3LYP/6-31G\*\*進行結構最佳化計算（所得之能量為-575.46208 Hartrees，偶極矩為 4.87 Debye）再進行 PBE1PBE/6-31G\*\*的 TDDFT 計算。

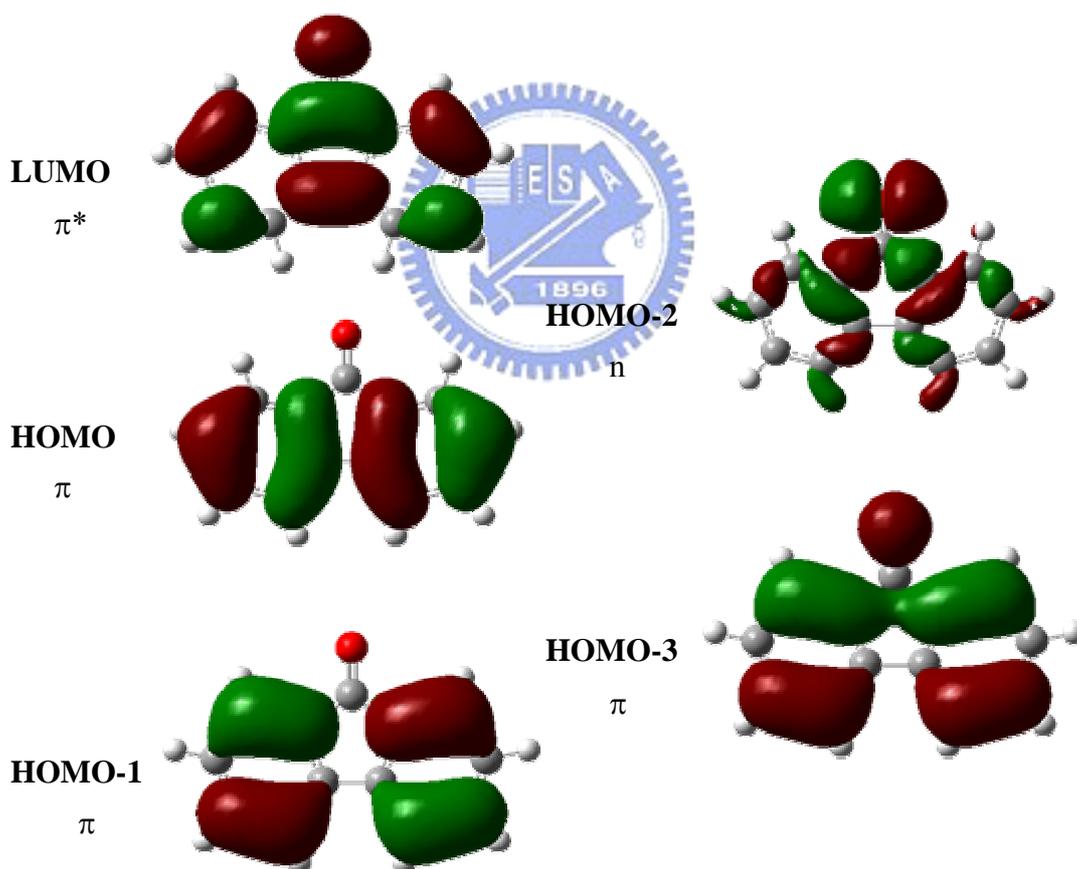


圖 3-15. 由 PBE1PBE/6-31G\*\*理論計算所得 9F 在二甲基亞砜溶液中基態的分子軌域圖。

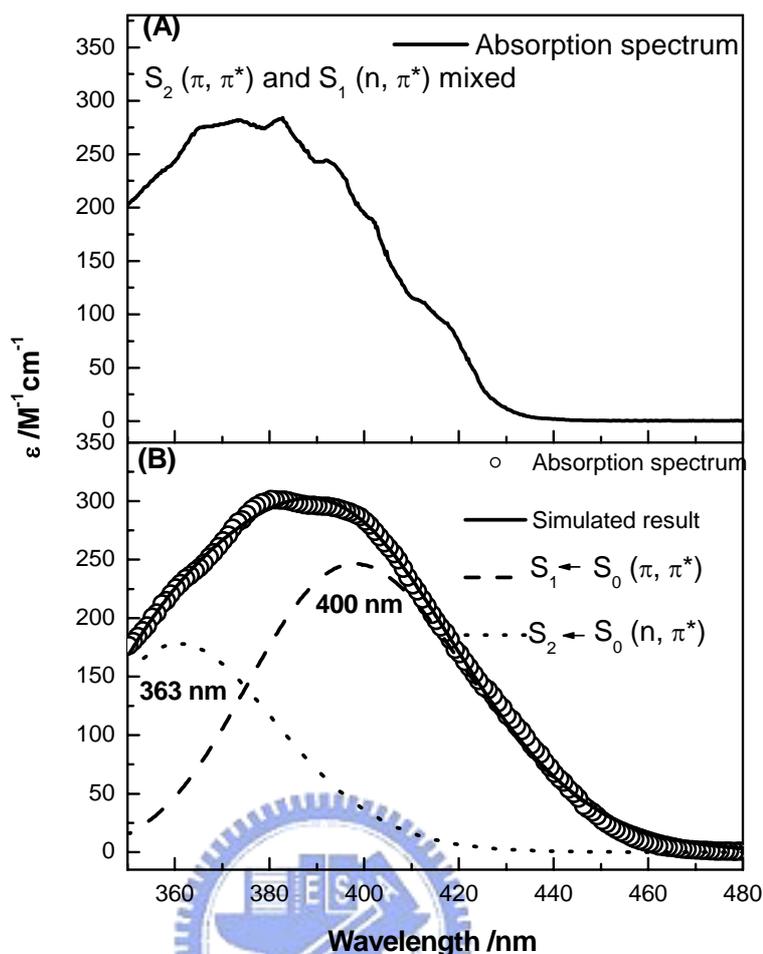


圖 3-16. (A) 9F 正己烷溶液及 (B) 9F 二甲基亞砷溶液的靜態吸收光譜根據理論計算所對應吸收頻帶的躍遷指派圖。

表 3-7. 9F 正己烷溶液在基態結構下利用不同DFT泛函之TD計算結果<sup>a</sup>

DFT Methods	$\lambda_{S1} / \text{nm}$ (Type of transitions)	$\lambda_{S2} / \text{nm}$ (Type of transitions)
B3LYP	396 ( $\pi, \pi^*$ )	391 ( $n, \pi^*$ )
BHandHLYP	347 ( $\pi, \pi^*$ )	338 ( $n, \pi^*$ )
B3PW91	394 ( $\pi, \pi^*$ )	394 ( $n, \pi^*$ )
B1B95	390 ( $n, \pi^*$ )	382 ( $\pi, \pi^*$ )
B1LYP	386 ( $\pi, \pi^*$ )	380 ( $n, \pi^*$ )
MPW1PW91	384 ( $\pi, \pi^*$ )	383 ( $n, \pi^*$ )
B98	392 ( $\pi, \pi^*$ )	387 ( $n, \pi^*$ )
B971	393 ( $\pi, \pi^*$ )	391 ( $n, \pi^*$ )
B972	392 ( $\pi, \pi^*$ )	387 ( $n, \pi^*$ )
PBE1PBE	385 ( $n, \pi^*$ )	384 ( $\pi, \pi^*$ )

a. 基底含數為 6-31G\*\*

表 3-8. 9F二甲基亞砜溶液在基態結構下利用不同DFT泛函之TD計算結果<sup>a</sup>

DFT Methods	$\lambda_{S_1}$ /nm (Type of transitions)	$\lambda_{S_2}$ /nm (Type of transitions)
B3LYP	412 ( $\pi, \pi^*$ )	380 ( $\pi, \pi^*$ )
BHandHLYP	360 ( $\pi, \pi^*$ )	329 ( $n, \pi^*$ )
B3PW91	410 ( $\pi, \pi^*$ )	384 ( $n, \pi^*$ )
B1B95	397 ( $\pi, \pi^*$ )	380 ( $n, \pi^*$ )
B1LYP	401 ( $\pi, \pi^*$ )	369 ( $n, \pi^*$ )
MPW1PW91	399 ( $\pi, \pi^*$ )	374 ( $n, \pi^*$ )
B98	407 ( $\pi, \pi^*$ )	377 ( $n, \pi^*$ )
B971	408 ( $\pi, \pi^*$ )	380 ( $n, \pi^*$ )
B972	423 ( $\pi, \pi^*$ )	375 ( $n, \pi^*$ )
PBE1PBE	398 ( $\pi, \pi^*$ )	376 ( $n, \pi^*$ )

a. 基底含數為 6-31G\*\*

烷及二甲基亞砜溶劑環境下所得之 $S_1$ 吸收峰位置與實驗上的吸收光譜具有較良好的對應關係。我們參考日本的Kobayashi及Nagakura研究組在1976年所發表文獻中推得的笏酮分子在極性和非極性溶液的能階圖，笏酮分子在極性溶劑中， $S_1$ 為 $\pi, \pi^*$ 特性。然而，在非極性溶劑中， $S_1$ 卻呈現 $n, \pi^*$ 特性，<sup>[16]</sup>與我們利用PBE1PBE泛函所得出的計算結果一致。故在本論文中，我們選用PBE1PBE泛函的結果加以討論。

由上述理論計算結果所指派的9F分子在溶液中之靜態吸收光譜的吸收頻帶躍遷，可以解釋9F分子在正己烷溶液中，由於 $S_1 \leftarrow S_0$ 能階躍遷為 $n, \pi^*$ 性質且和具 $\pi, \pi^*$ 性質的 $S_2 \leftarrow S_0$ 能階躍遷相攙混，故最大消滅係數 $\epsilon$  (extinction coefficient) 較其 $S_1 \leftarrow S_0$ 能階躍遷為 $\pi, \pi^*$ 性質的二甲基亞砜溶液中數值低一些。<sup>[17]</sup>我們的理論計算也說明了 $\pi, \pi^*$ 受極性溶劑的影響而呈現紅位移現象，而 $n, \pi^*$ 在極性溶劑中則呈現反向的藍位移與文獻中所報導的現象一致。<sup>[18-20]</sup>

[16] T. Kobayashi ; S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 43, 429.

[17] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp20-27.

[18] Wassam, W. A., Jr.; Lim, E. C. *J. Mol. Struct.* 1978, 47, 129.

[19] Wassam, W. A., Jr.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 433.

### 3-3-2 9F 之激發態位能面掃描計算

我們為了闡述 9F 分子在激發態的光譜與動力行為也利用 CIS 方法<sup>[6,21]</sup>和 6-31G\*\* 的基底函數，對 9F 分子在氣態中的  $S_1$  結構進行最佳化的理論計算，再進行 9F 分子在正己烷及二甲基亞砜溶液中（藉由 PCM 模型）的 TDDFT（PBE1PBE /6-31G\*\*）理論計算，其計算結果分別參考附錄 B-1 及 B-2，摘要如表 3-9 及 3-10 所示，所對應的軌域分別如圖 3-17 及 3-18 所示。我們比較在  $S_1$  (min) 理論計算所得之結果與上述在 FC 理論計算結果最大的不同點為，9F 分子在正己烷溶液中  $S_1 \leftarrow S_0$  能階躍遷和  $S_2 \leftarrow S_0$  能階躍遷，其能階順序的反轉。9F 分子在基態結構下 (FC state)  $S_1 \leftarrow S_0$  能階躍遷為  $n, \pi^*$  性質而  $S_2 \leftarrow S_0$  能階躍遷為  $\pi, \pi^*$  性質；但在  $S_1$  (min) 結構下的  $S_0 \leftarrow S_1$  能階躍遷具  $\pi, \pi^*$  的性質而  $S_0 \leftarrow S_2$  能階躍遷具  $n, \pi^*$  性質。

我們也進行 9F 分子在  $S_1$  沿羰基非平面振動角度 ( $\alpha$ ) 路徑的掃描計算。 $\alpha$  從  $0^\circ$  開始每間隔  $5^\circ$  掃掠至  $60^\circ$ ，再利用 PBE1PBE 泛函和 6-31G\*\* 基底函數加入 PCM 方法對溶劑效應做校正進行 TDDFT 的單點計算，得出其在正己烷及二甲基亞砜溶液中沿著  $\alpha$  路徑的位能曲線圖，其結果如圖 3-19 及 3-20 所示。9F 分子在  $S_1$  隨  $\alpha$  路徑掃描位能曲線圖中可發現，9F 分子在正己烷溶劑環境下，當  $\alpha = 0^\circ$  時  $T_2$  的能量低於  $S_1$  而當  $\alpha = 45^\circ$  時  $S_1$  與  $T_2$  有能階交錯 (curve crossing) 的現象產生 (圖 3-19)。而當 9F 分子在二甲基亞砜溶劑環境下 (圖 3-20)，由於溶劑極性的作用導致具有  $\pi, \pi^*$  性質的  $T_1$  能階能量被穩定下來，而具有  $n, \pi^*$  性質的  $T_2$  能階能量被提升，造成了  $T_2$  能階能量較  $S_1$  能階能量還要高的現象產生。9F 在正己烷及二甲基亞砜溶劑環境下的非平面振動角度掃描位能曲線圖中，我們觀測到  $\alpha$  在  $35^\circ$  至  $50^\circ$  間  $T_3$  及  $T_2$  位能曲線非平滑地延伸。對此我們也藉由小角度掃描從  $30^\circ$  每間隔  $1^\circ$  掃描至  $49^\circ$  再進行 TDDFT 的單點計算，分別如圖 3-21 及 3-22 所示。計算結果顯示  $\alpha$  在  $35^\circ$  至  $36^\circ$  間  $T_3$  及  $T_2$  位能曲線會突然陡降，這現象是由於 9F 分子的  $S_1$  結構在此段角度範圍內有極大改變而導致 (C=O 鍵長由  $1.24\text{\AA}$  大幅增長為  $1.25\text{\AA}$ )，如圖 3-23 所示。

[20] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp221-222.

[21] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135.

表 3-9. 9F 正己烷溶液在  $S_1$  (min) 結構下的 TDDFT 計算結果<sup>a</sup>

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
$T_1$	790		1.57	H $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$T_2$	521		2.38	H-1 $\rightarrow$ L ( $n, \pi^*$ )
$T_3$	428		2.90	H-3 $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$S_0-S_1$	504	0.015	2.46	H $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$S_0-S_2$	426	0.0	2.91	H-1 $\rightarrow$ L ( $n, \pi^*$ )
$S_0-S_3$	355	0.017	3.49	H-2 $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )

a 利用 CIS /6-31G\*\* 進行 9F 在氣態環境下結構最佳化計算 (所得之能量為 -571.82332 Hartrees, 偶極矩為 3.93 Debye) 再進行 PBE1PBE /6-31G\*\* 的 TDDFT 計算。

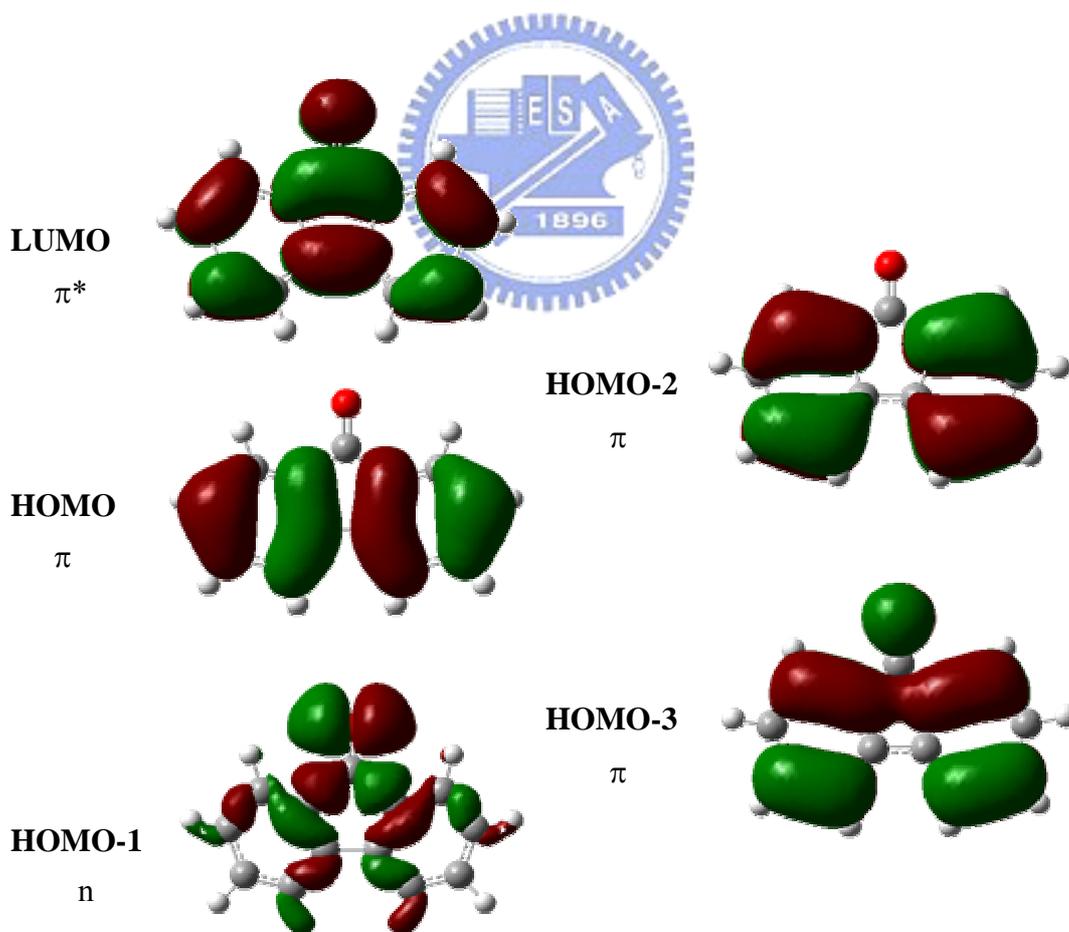


圖 3-17. 由 PBE1PBE /6-31G\*\* 理論計算所得 9F 在正己烷溶液中  $S_1$  (min) 的分子軌域圖。

表 3-10. 9F 二甲基亞砜溶液中在  $S_1$  ( $\text{min}$ ) 結構下的 TDDFT 計算結果

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
$T_1$	814		1.52	H $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$T_2$	494		2.51	H-1 $\rightarrow$ L ( $n, \pi^*$ )
$T_3$	425		2.92	H-3 $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$S_0$ - $S_1$	523	0.013	2.37	H $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )
$S_0$ - $S_2$	410	0.0	3.02	H-1 $\rightarrow$ L ( $n, \pi^*$ )
$S_0$ - $S_3$	355	0.035	3.49	H-2 $\rightarrow$ L ( $\pi, \pi^*$ )

a 利用 CIS /6-31G\*\* 進行 9F 在氣態環境下結構最佳化計算 (所得之能量為 -571.82332 Hartrees, 偶極矩為 3.93 Debye) 再進行 PBE1PBE /6-31G\*\* 的 TDDFT 計算。

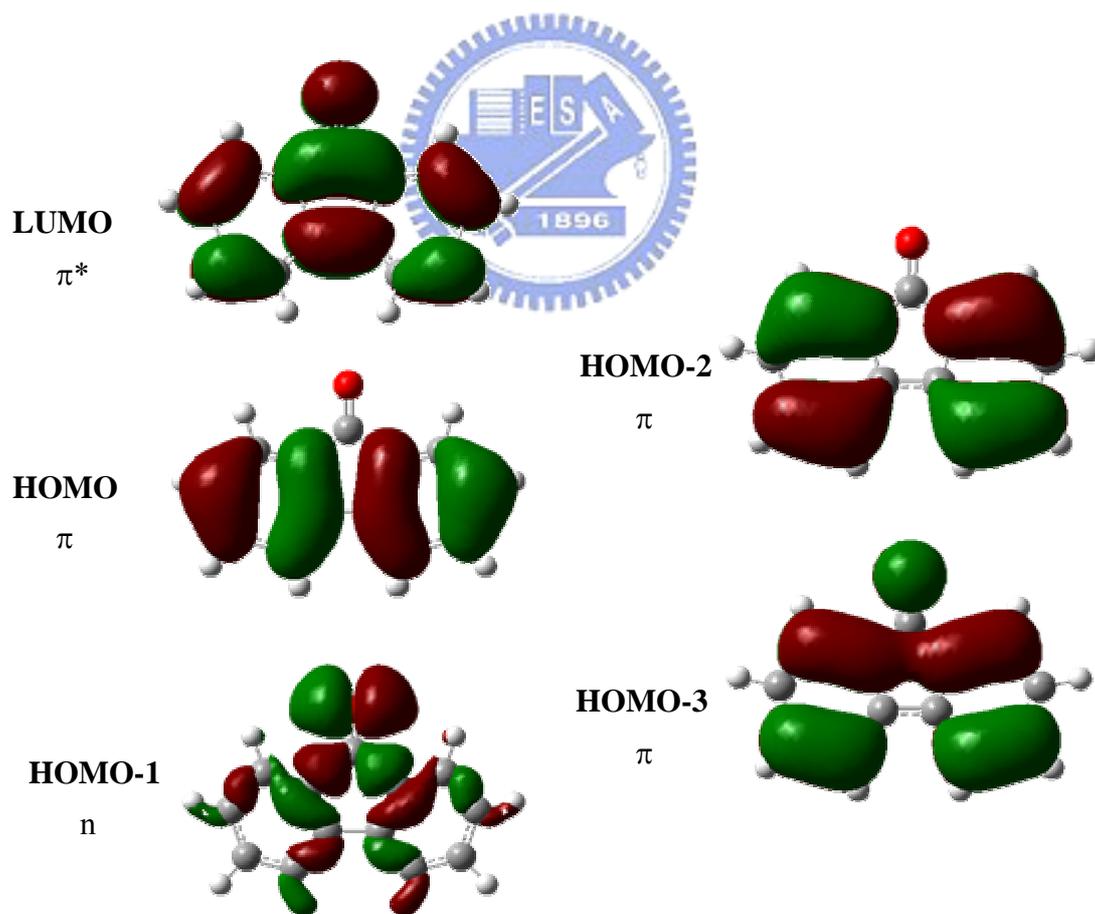


圖 3-18. 由 PBE1PBE /6-31G\*\* 理論計算所得 9F 在二甲基亞砜溶液中  $S_1$  ( $\text{min}$ ) 的分子軌域圖。

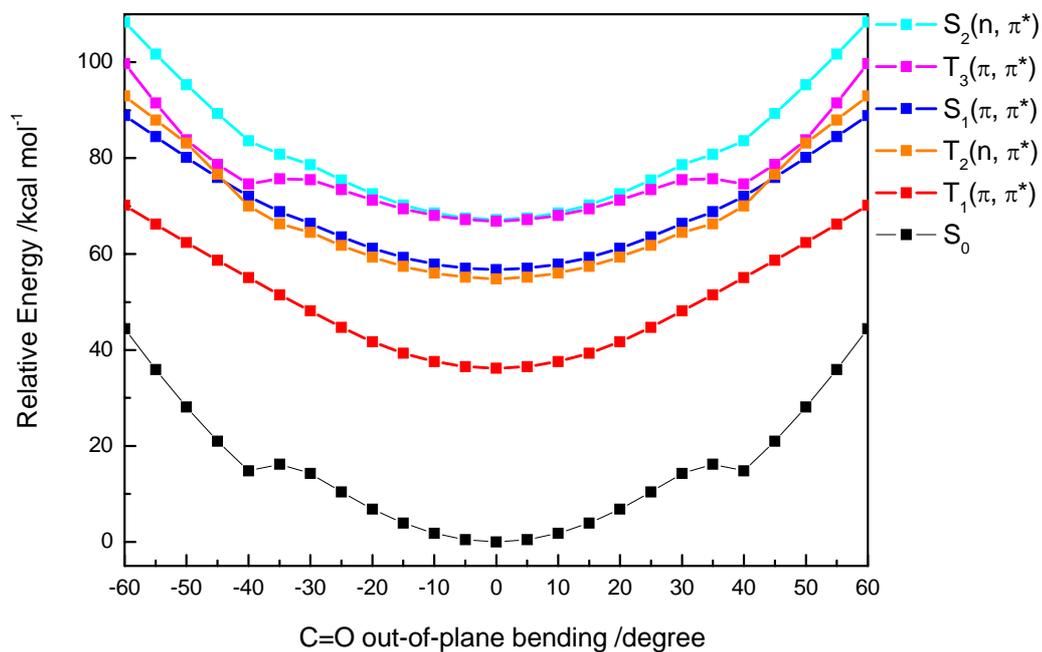


圖 3-19. 9F 在正己烷溶液中，沿著羰基非平面振動路徑位能曲線圖。

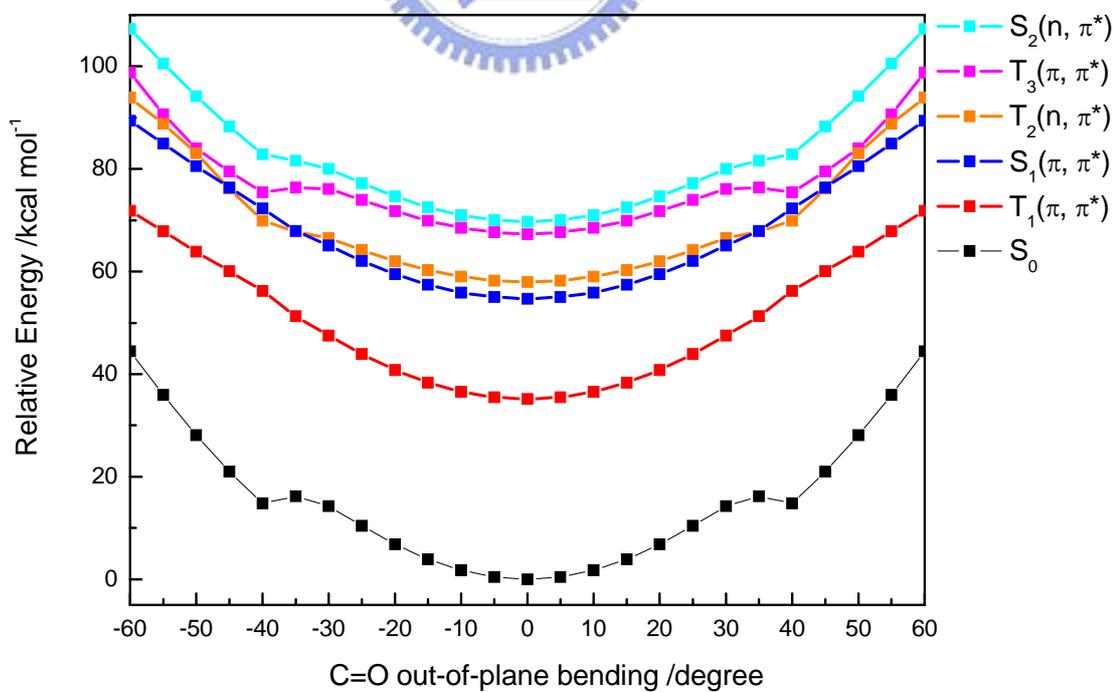


圖 3-20. 9F 在二甲基亞砷溶液中，沿著羰基非平面振動路徑位能曲線圖。

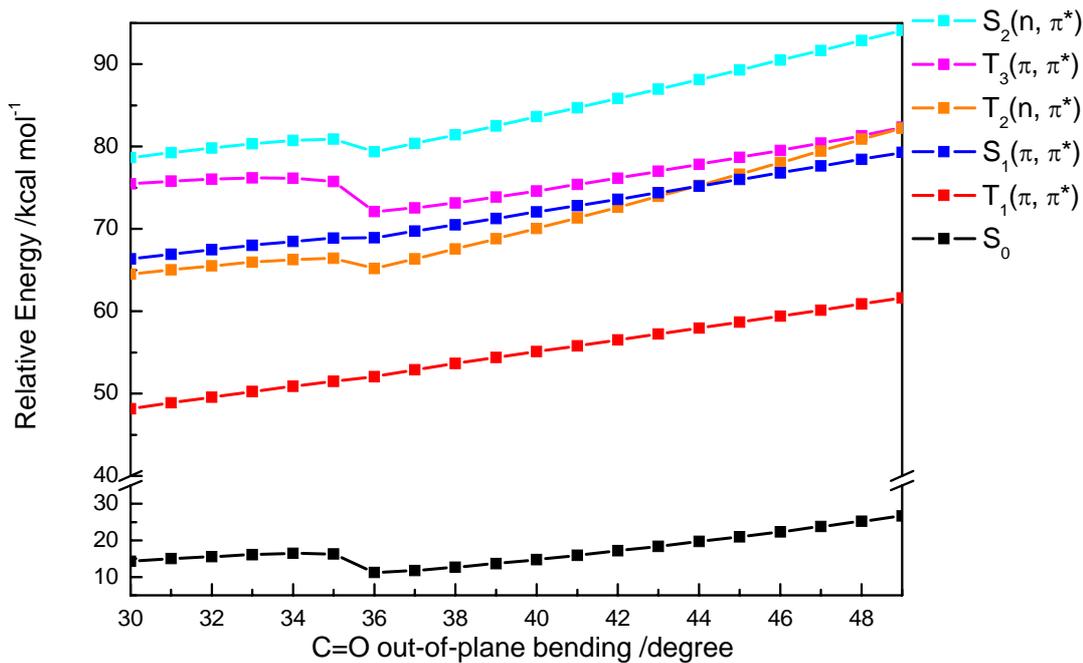


圖 3-21. 9F 在正己烷溶液中，沿著羰基非平面振動路徑 ( $\alpha$  從  $30^\circ$  每間隔  $1^\circ$  至  $49^\circ$ ) 位能曲線圖。

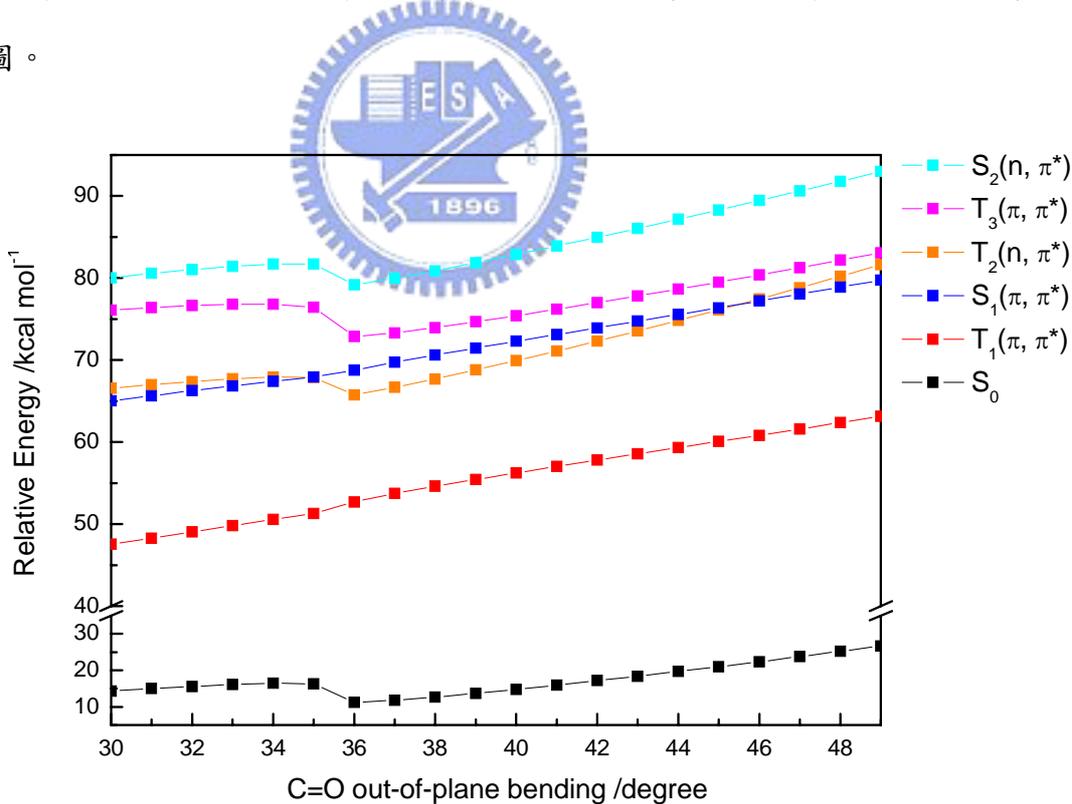


圖 3-22. 9F 在二甲基亞砷溶液中，沿著羰基非平面振動路徑 ( $\alpha$  從  $30^\circ$  每間隔  $1^\circ$  至  $49^\circ$ ) 位能曲線圖。

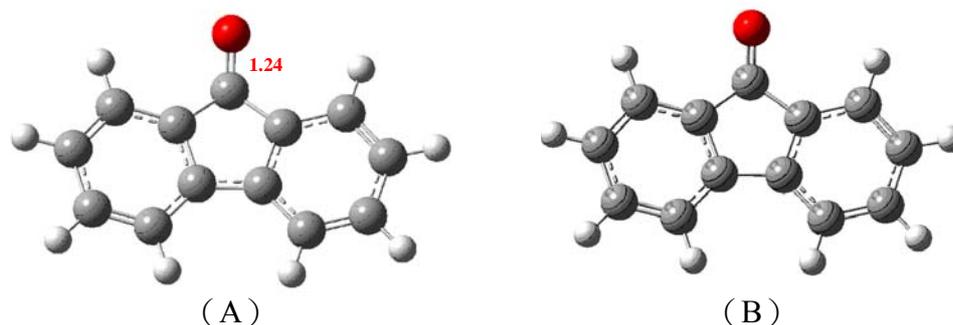


圖 3-23. 9F的 $S_1$ 結構在 (A)  $\alpha = 35^\circ$ 與 (B)  $\alpha = 36^\circ$ 時，差異最大之處。

### 3-3-3 1-HOF 之法蘭克-康登組態理論計算與吸收光譜之模擬

1-HOF分子具有兩種旋轉異構體 (rotamers)，如圖 3-24 所示。我們利用B3LYP方法和 6-31G\*\*的基底函數加入PCM模型對此兩種旋轉異構體在正己烷溶劑環境下的基態電子組態結構進行最佳化的計算，計算結果分別參考附錄B-3 及B-4，摘要如表 3-11 所示。由計算結果可知 1-HOF-a較 1-HOF-b能量上約低 6.7 kcal mol<sup>-1</sup>。這是由於羰基上氧原子的孤電子對與其鄰近羥基的氫原子間之分子內氫鍵作用影響而導致。

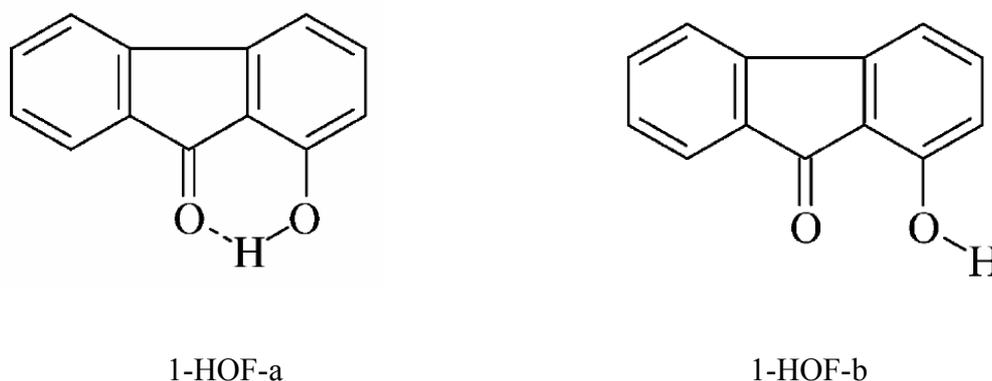


圖 3-24. 1-HOF 的兩種旋轉異構體。

表 3-11. 1-HOF 旋轉異構體正己烷溶液的基態結構最佳化的比較

Characteristics	1-HOF-a	1-HOF-b
B3LYP/6-31G**		
E/Hartrees	- 650.68553	- 650.67484
$\mu_g/D$	3.9393	4.3788

我們也利用 PBE1PBE /6-31G\*\*加入 PCM 的方法，對 1-HOF-a 在正己烷溶劑環境下進行 TDDFT 的單點計算而得出激發態各電子躍遷組態的能階高低，計算結果參考附錄 B-3，摘要如表 3-12 所示，所對應的軌域如圖 3-25 所示。

由理論計算所得之結果與 1-HOF 分子在正己烷溶液中經高斯分布函數擬合分解成三個部份的靜態吸收光譜相對應，可進一步指派各個吸收頻帶的躍遷，如圖 3-26 所示。1-HOF 分子在正己烷溶液中的靜態吸收光譜可分解為，具  $\pi, \pi^*$  性質的  $S_3 \leftarrow S_0$  能階躍遷 ( $\lambda \sim 350 \text{ nm}$ )、具  $n, \pi^*$  性質的  $S_2 \leftarrow S_0$  能階躍遷 ( $\lambda \sim 360 \text{ nm}$ ) 及具  $\pi, \pi^*$  性質的  $S_1 \leftarrow S_0$  能階躍遷 ( $\lambda \sim 390 \text{ nm}$ )。

### 3-3-4 1-HOF 之激發態理論計算

我們為了闡述 1-HOF 分子在激發態的光譜與動力行為也利用 CIS 方法和 6-31G\*\* 的基底函數，對 1-HOF 分子在氣態中的  $S_1$  結構進行最佳化的理論計算，再進行 1-HOF 分子在正己烷溶液中（藉由 PCM 模型）的 TDDFT (PBE1PBE /6-31G\*\*) 理論計算，其計算結果如表 3-13 所示，所對應的軌域分別如圖 3-27 所示。

表 3-12. 1-HOF 正己烷溶液在基態結構下的 TDDFT 計算結果

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
T <sub>1</sub>	526		2.36	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
T <sub>2</sub>	452		2.75	H-1→L ( $\pi, \pi^*$ )
T <sub>3</sub>	418		2.97	H-2→L ( $n, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>	390	0.02	3.18	H→L ( $\pi, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>2</sub>	359	0.0	3.45	H-2→L ( $n, \pi^*$ )
S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub>	348	0.14	3.57	H-1→L ( $\pi, \pi^*$ )

a. 利用 B3LYP /6-31G\*\* 進行結構最佳化計算 (所得之能量為 -650.68553 Hartrees, 偶極矩為 3.94 Debye) 再進行 PBE1PBE /6-31G\*\* 的 TDDFT 計算。

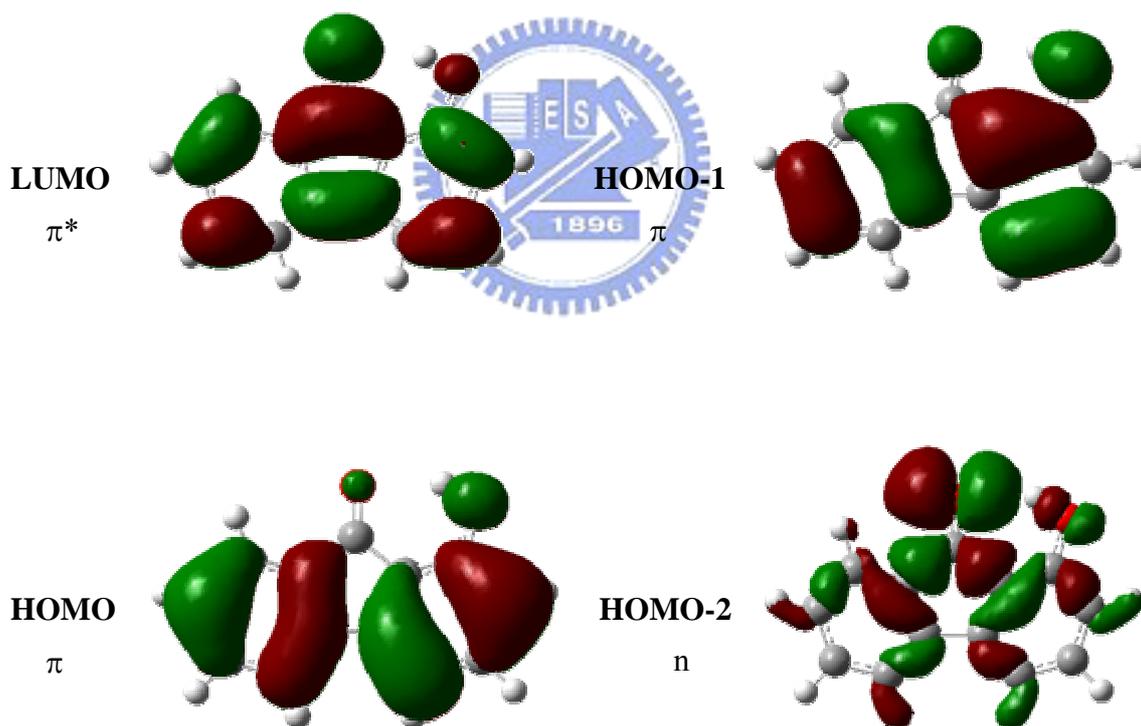


圖 3-25. 由 PBE1PBE /6-31G\*\* 理論計算所得 1-HOF 在正己烷溶液中基態的分子軌域圖。

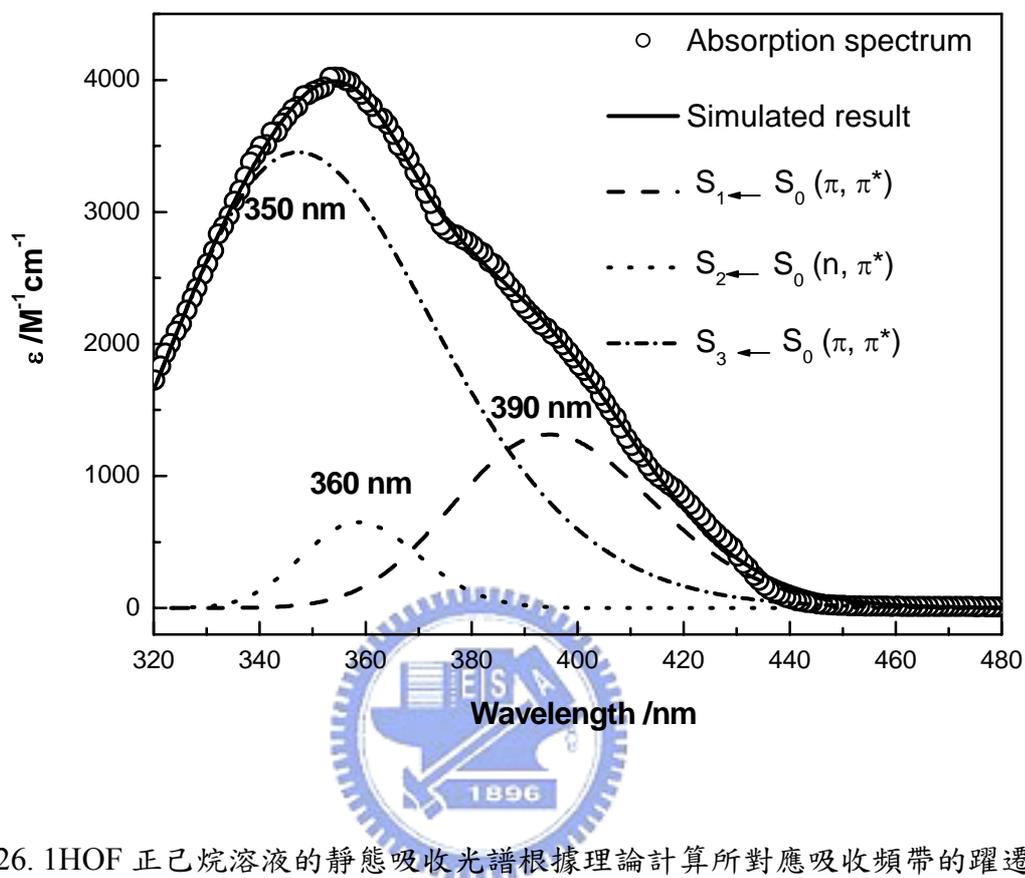


圖 3-26. 1HOF 正己烷溶液的靜態吸收光譜根據理論計算所對應吸收頻帶的躍遷指派圖。

表 3-13. 1-HOF 正己烷溶液在  $S_1$  (min) 結構下的 TDDFT 計算結果

Electronic States	$\lambda$ /nm	Oscillator Strength (f)	Excitation Energy /eV	Type of Transitions
$T_1$	801		1.55	$H \rightarrow L (\pi, \pi^*)$
$T_2$	500		2.48	$H-1 \rightarrow L (\pi, \pi^*)$
$T_3$	467		2.66	$H-2 \rightarrow L (n, \pi^*)$
$S_0-S_1$	511	0.0168	2.42	$H \rightarrow L (\pi, \pi^*)$
$S_0-S_2$	396	0.000	3.13	$H-2 \rightarrow L (n, \pi^*)$
$S_0-S_3$	377	0.1374	3.29	$H-1 \rightarrow L (\pi, \pi^*)$

a. 利用 CIS /6-31G\*\* 進行結構最佳化計算 (所得之能量為 -649.93109 Hartrees, 偶極矩為 4.07 Debye) 再進行 PBE1PBE /6-31G\*\* 的 TDDFT 計算。

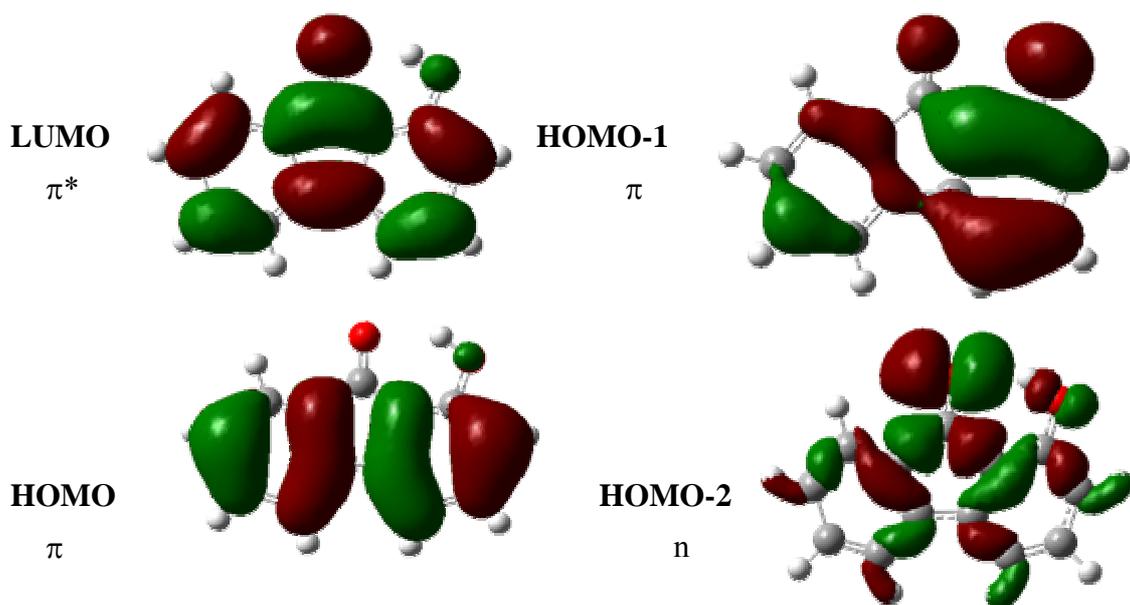


圖 3-27. 由PBE1PBE /6-31G\*\*理論計算所得 1-HOF在正己烷溶液中 $S_1$  (min) 的分子軌域圖。

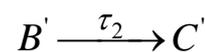
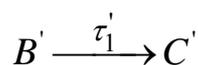
### 3-1 討論

我們將上述時間解析的結果歸納如表 3-14 所示，再分別探討 9F 在不同極性溶液中及 1-HOF 在非極性溶液中之激發態緩解機制。

表 3-14. 9F 及 1-HOF 在溶液中激發態光物理過程時間常數

Characteristics	Time coefficients				
	$\pi^*^c$	$\tau_0$ /ps	$\tau_1$ /ns	$\tau_1'$ /ps	$\tau_2$ /ps
9F in n-Hexane <sup>a</sup>	-0.08		1.5	~ 110	
in DMSO	1.00		15		
1-HOF in n-Hexane <sup>b</sup>	-0.08	1 - 3	1.1		2.5 - 10

a. kinetic model:  $A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_1} C$  b. kinetic model:  $A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_1} C$



c. Kamlet和Taft所制定的溶劑極性參照指標。<sup>[22-23]</sup>

[22] Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877.

[23] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp200-206.

### 3-4-1 9F 在不同極性溶液中之激發態緩解機制

9F 分子在非極性正己烷和極性二甲基亞砜溶液中的時間解析螢光光譜所得到的時間常數有很大的不同，如圖 3-28 所示。9F 分子在非極性正己烷溶液中的時間-解析螢光光譜，不論是利用較高能量的 375 nm 二極體雷射光源激發或較低能量的 405 nm 二極體雷射光源激發，所得到的時間解析結果皆需具有兩個平行過程的時間常數才能擬合，其中較短的時間常數 ( $\tau_1'$ ) 約為 110 ps，較長的時間常數 ( $\tau_1$ ) 約為 1.5 ns。而該分子在極性二甲基亞砜溶液中所得到的時間-解析螢光光譜，則由一個比在正己烷溶液中長很多的时间常數 (~15 ns) 來表徵。綜合上述時間解析與理論計算結果我們做出以下的推論：9F 分子在非極性正己烷溶液中由基態被激發到  $S_1$  後，經由兩個過程緩解，其一為沿著羰基非平面振動路徑從  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) 與  $T_2$  ( $n, \pi^*$ ) 能階交錯處緩解下來，時間常數約 110 ps 的過程；另一時間常數 1.5 ns 則為從  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) 緩解到  $T_2$  ( $n, \pi^*$ ) 經由一個允許的系統間轉換過程所造成，如圖 3-29 所示。而 9F 分子在極性二甲基亞砜溶液中的光物理反應機制則為從  $S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) 經由一個禁制的系統間轉換過程緩解到  $T_1$  ( $\pi, \pi^*$ )，其時間常數約為 15 ns，如圖 3-30 所示。因此，芴酮分子在極性及非極性溶液中的光物理過程皆能合理解釋。

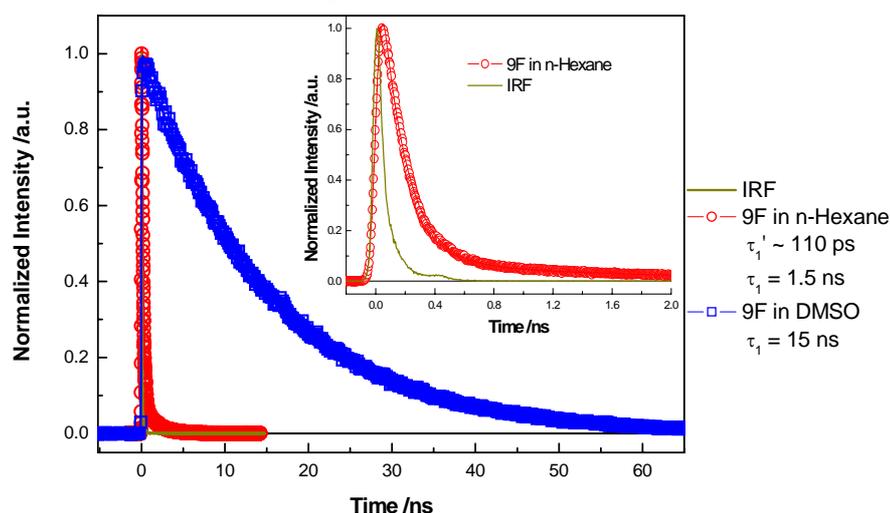


圖 3-28. 9F 分子在不同溶劑環境下，偵測波長位置 520 nm 所測得的 TCSPC 螢光光譜。樣品濃度為  $2 \times 10^{-3} M$ ，激發波長為 405 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。右上縮圖，為 9F 正己烷溶液瞬態光譜的局部放大。

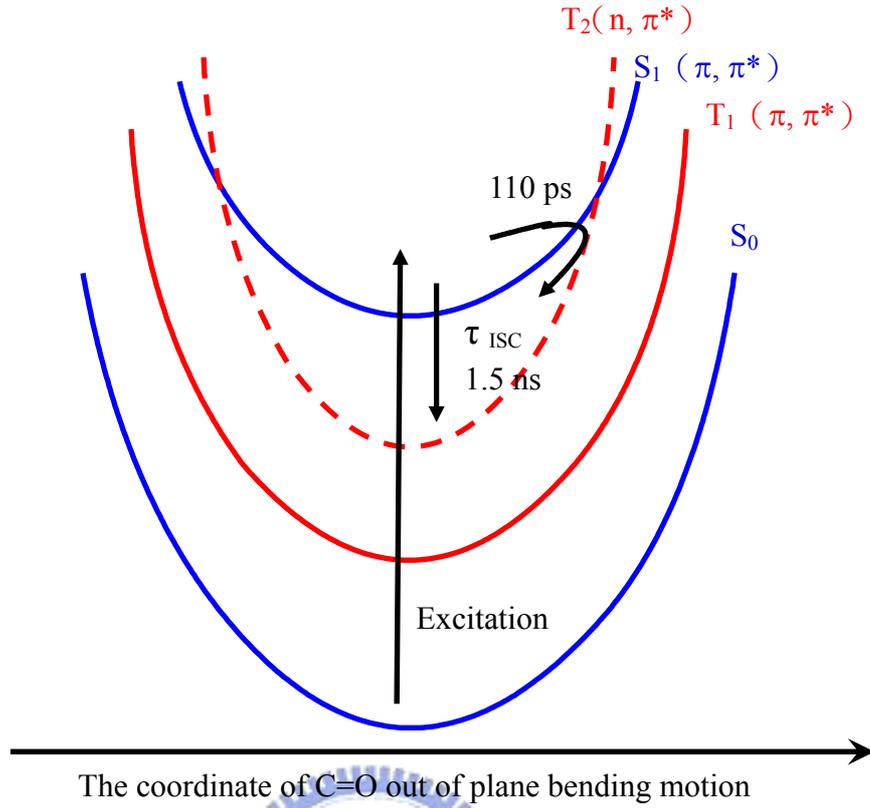


圖 3-29. 9F 分子在非極性正己烷溶液中的光物理反應機制。

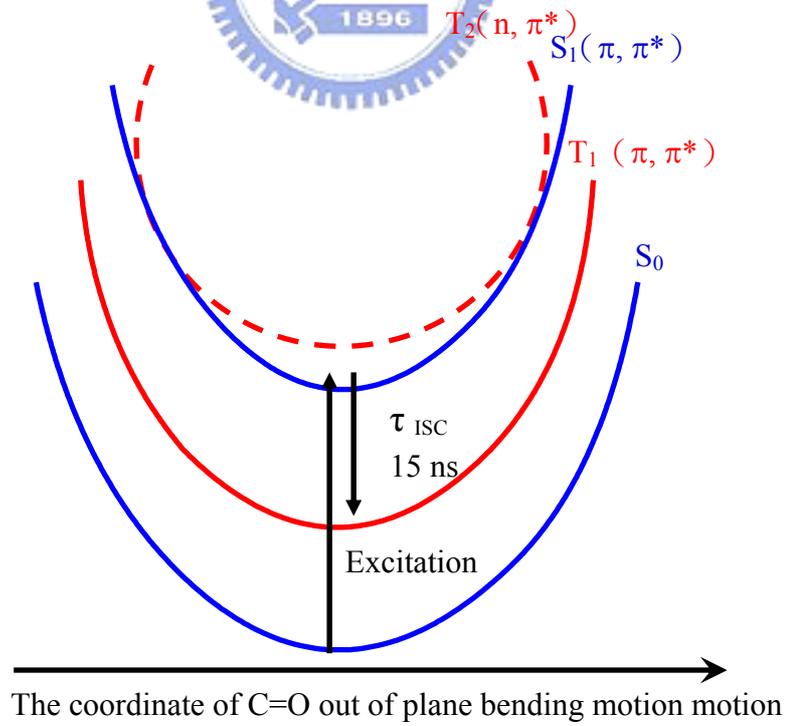


圖 3-30. 9F 分子在極性二甲基亞砷溶液中的光物理反應機制。

對於笏酮分子在正己烷溶液中的光物理過程，也可能有另一種推論，即 9F 分子在非極性正己烷溶液中可能從基態激發到 $S_1$ 及 $S_2$ （由其基態電子組態結構進行TDDFT計算結果得知 $S_1$ 和 $S_2$ 能階能量相當接近，如表 3-5 所示），再分別從這兩個激發態緩解。

然而，或許有人會質疑笏酮分子在極性溶液中的光物理過程，可能是由於二甲基亞砜溶劑本身黏度（viscosity,  $\eta$ ）（ $\eta_{\text{DMSO}} = 1.987 \text{ mPa s}$ ）太大而不利笏酮分子的羰基非平面振動運動，因而造成沒觀測到笏酮分子在正己烷溶液中（ $\eta_{\text{n-Hexane}} = 0.300 \text{ mPa s}$ ）時間常數  $\sim 110 \text{ ps}$ 的過程。我們測量笏酮分子在乙腈溶液中的時間-解析光譜，擬合結果參考附錄A-9 至A-12，摘要如表 3-15 及圖 3-31 所示。我們發現笏酮分子在此極性大但黏度不大（ $\eta_{\text{ACN}} = 0.369 \text{ mPa s}$ ）的溶劑中並沒有 $\sim 110 \text{ ps}$ 時間常數的衰減過程而顯現出與笏酮分子在二甲基亞砜溶液中相近的結果（ $\tau = 16 \text{ ns}$ ）。因而我們是認為溶劑的極性而非黏度，會對笏酮分子溶液中的光物理過程具有很大的影響。

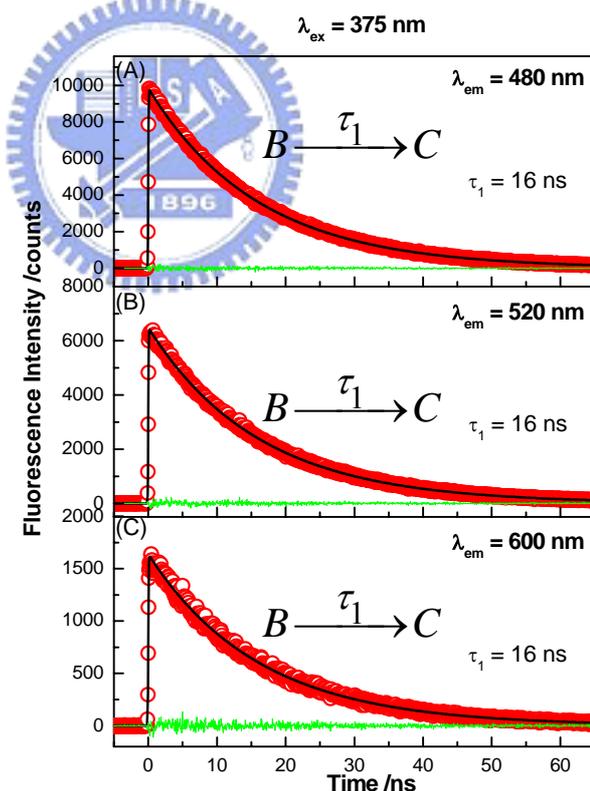


圖 3-31. 激發 9F 乙腈溶液( $C_M = 5 \times 10^{-4} M$ )，偵測波長為(A) 480、(B) 520 及(C) 600 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 375 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

表 3-15. 9F 乙腈溶液的 TCSPC 擬合結果<sup>a,b,c</sup>

$\lambda$ /nm	$\tau_1$ /ns
460 - 700	16

<sup>a</sup>樣品濃度為  $5 \times 10^{-4} M$ ，室溫下進行實驗。<sup>b</sup>單一指數模型擬合。<sup>c</sup>激發波長為 375 nm。

### 3-4-2 9F 及 1-HOF 在非極性溶液中之激發態緩解機制

9F 與 1-HOF 分子在正己烷溶液中的時間-解析螢光光譜也具有極大的不同，如圖 3-32 所示。9F 分子在正己烷溶液中的時間-解析螢光光譜在偵測螢光波長範圍內大多以較短的時間常數 ( $\sim 110$  ps) 為主，佔 90% 以上。而 1-HOF 分子在正己烷溶液中的瞬態光譜以一個 1.1 ns 時間常數的衰減過程為主。

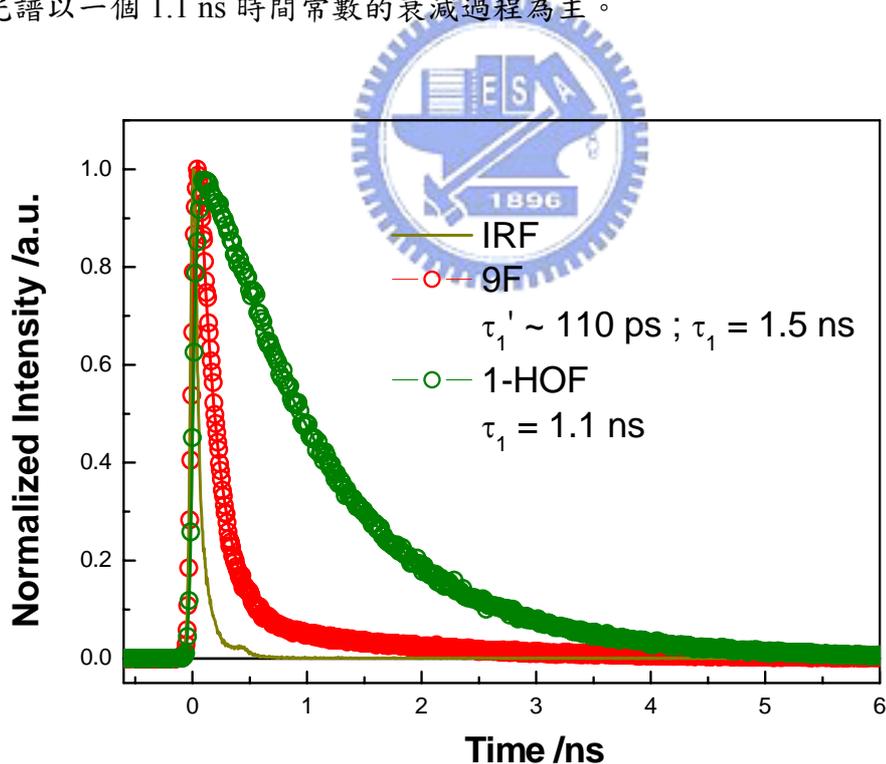


圖 3-32. 在相同溶劑(n-Hexane)環境下，9F 和 1-HOF 分子，偵測波長位置 460 nm 所測得的 TCSPC 時間-解析螢光光譜。樣品濃度分別為  $2 \times 10^{-3} M$  和  $5 \times 10^{-5} M$ ，激發波長為 375 nm。圈圈為實驗值，實線為擬合結果。

我們推論 1-HOF 分子在非極性正己烷溶液中的光物理反應機制如下:其由基態被激發到 $S_1$ 後可經由兩個過程緩解,其一為從須跨越能量障礙的分子內質子轉移反應過程或內轉換過程(時間常數約為 2.5 – 10 ps)緩解下來;另一過程為從法蘭克-康登組態經由一連串快速的溶劑振動緩解到 $S_1(\pi, \pi^*)$ (時間常數約為 1 – 3 ps)再經由一個禁制但能階能量相當接近( $\sim 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ )的系統間轉換過程到 $T_2(\pi, \pi^*)$ 所造成(此時間常數約 1.1 ns),如圖 3-33 所示。

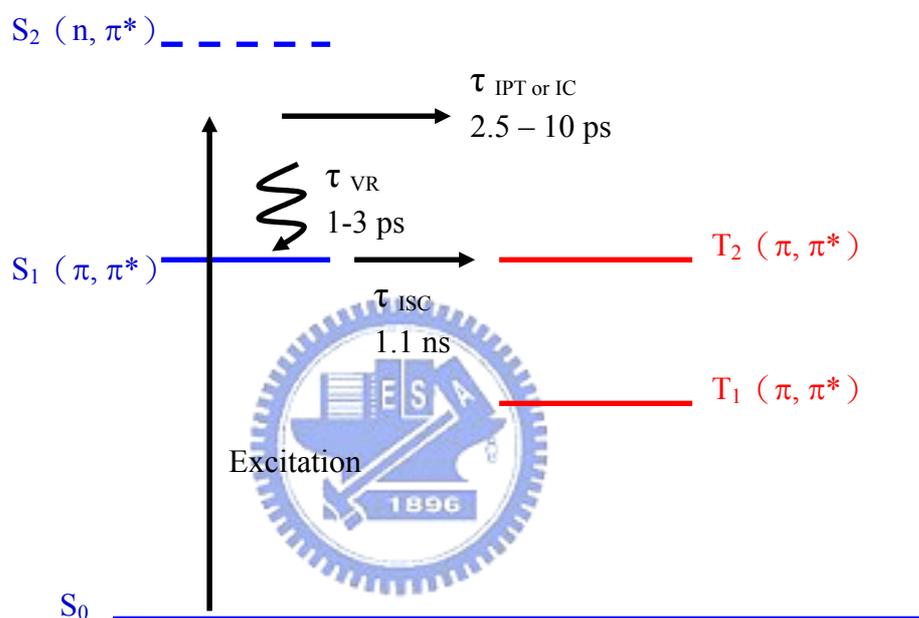


圖 3-33. 1HOF 分子在非極性正己烷溶液中的光物理反應機制。

### 3-5 結論

我們利用時間-解析技術和理論計算方法研究笏酮及其衍生物 1-羥基笏酮在溶液中之光物理性質,其結果歸納如下:

1. 測量笏酮分子在極性正己烷及非極性二甲基亞砷溶液中的時間-解析螢光光譜有很大的不同。在非極性正己烷溶液中,所得到的時間解析結果具有兩個平行過程的時間常數,其主要的螢光衰減過程( $\sim 110 \text{ ps}$ )佔了 90%以上;次要衰減過程的時間

常數約為 1.5 ns。9F 在極性二甲基亞砜溶液中，可由一個衰減時間常數約 15 ns 的過程來描述。

2. 計算笏酮分子在極性正己烷溶劑及非極性二甲基亞砜溶劑環境下沿著羰基非平面振動角度反應路徑所得到的位能面有所不同。9F 分子在極性正己烷溶劑環境下，當角度  $0^\circ$  時  $T_2(n, \pi^*)$  的能量低於  $S_1(\pi, \pi^*)$  的能量，而當角度為  $45^\circ$  時  $S_1(\pi, \pi^*)$  與  $T_2(n, \pi^*)$  有能階交錯現象的產生。9F 在非極性二甲基亞砜溶劑環境下，由於溶劑極性的作用導致  $\pi, \pi^*$  性質的  $T_1$  能階被穩定下來而具  $n, \pi^*$  性質的  $T_2$  能階被提升而造成  $T_2$  能階能量較  $S_1$  能階能量高。
3. 笏酮分子在極性正己烷溶液中，其光緩解過程如下所述。分子經雷射光激發到  $S_1$  激發態後經由兩個過程緩解：其一為沿著羰基非平面振動路徑從  $S_1(\pi, \pi^*)$  與  $T_2(n, \pi^*)$  能階交錯處緩解下來，其緩解時間常數約為 110 ps；另一路徑為從  $S_1(\pi, \pi^*)$  經由允許的系統間轉換過程到  $T_2(n, \pi^*)$ ，其緩解時間常數為 1.5 ns。
4. 笏酮分子在非極性二甲基亞砜溶液中，其光緩解過程如下所述。分子經雷射光激發到  $S_1(\pi, \pi^*)$  經由禁制的系統間轉換過程到  $T_1(\pi, \pi^*)$ ，其緩解時間常數為 15 ns。
5. 由具有分子內氫鍵的 1-羥基笏酮分子在正己烷溶液中所得到的時間-解析結果與 9F 的結果完全不同（前者明顯較慢），此結果更加有利證實羰基非平面振動路徑對於笏酮分子在正己烷溶液中所造成的激發態緩解過程的影響。
6. 由笏酮分子在乙腈溶液中所得到的時間-解析結果顯示，是溶劑的極性而非其黏度為影響笏酮分子溶液中 ISC 緩解過程的主要因素。