

第三章 笏酮及其衍生物在溶液中的光譜及動力學

我們首先測量 9F 及 1-HOF 分子溶解在不同極性溶劑（正己烷及二甲基亞砷）中的吸收及螢光光譜，再利用本實驗室的時間相關單光子計數系統（TCSPC）進行時間-解析螢光光譜的量測，以瞭解分子在激發態上緩解的過程。並且也藉由本實驗室的超快雷射時間解析儀器，螢光光柵系統（FOG）來觀測時間相關單光子計數系統所無法解析的更快過程。經由比較 9F 和 1-HOF 分子在正己烷溶液及二甲基亞砷溶液中所測得的時間-解析螢光光譜發現，溶劑極性對於樣品分子在激發態上的動力學具有極大的影響。藉由 1-HOF 分子本身具有之分子內氫鍵（intra-molecular hydrogen bonding）^[1-3] 限制住分子的羰基非平面振動運動（C=O out of plane bending motion）的研究，可以證實羰基非平面振動路徑對於 9F 分子在正己烷溶液中所造成激發態緩解過程的影響。同時再經由高階理論計算配合時間-解析螢光光譜實驗上的結果，我們可以合理地推測出 9F 及 1-HOF 分子在正己烷及二甲基亞砷溶液中的激發態動力學機制。

3-1 9F 及 1-HOF 之吸收及螢光光譜

由圖 3-1 (A) 及 (B) 可得知 9F 的吸收光譜在非極性正己烷溶液及極性二甲基亞砷溶液中並沒有太大的差異，所觀測到的吸收峰皆在 380 nm 波長位置。我們利用 375 nm 的二極體雷射作為激發光源，觀測到螢光放光的峰值分別在 480 nm 及 520 nm。而此分子在非極性正己烷溶液的螢光光譜在 420 nm 位置上的頻帶，則為溶劑本身碳-氫伸展拉

[1] Manoj K. Nayak.; S.K. Dogra. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, *169*, 79-88

[2] Manoj K. Nayak.; S.K. Dogra. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, *169*, 299-307

[3] Guy, J.; Jürgen, L. *Helvetica Chimica Acta.* **1986**, *69*, 1469-1485

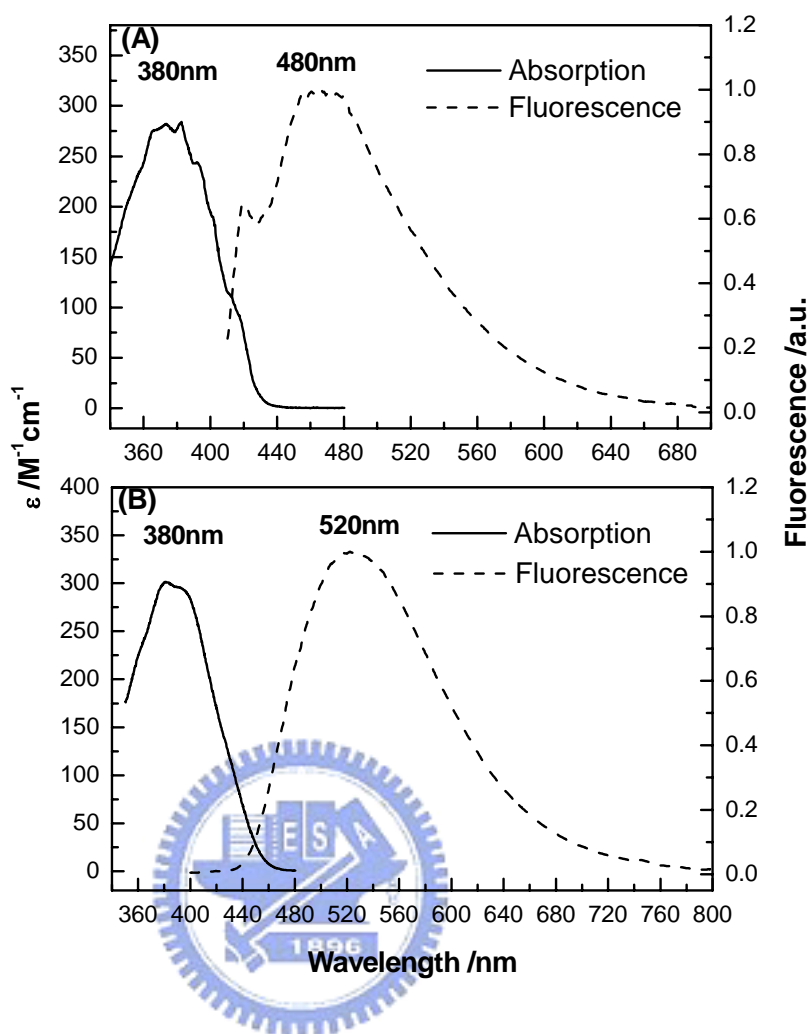


圖 3-1. (A) 9F 正己烷溶液及 (B) 9F 二甲基亞砷溶液的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $2 \times 10^{-3} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm。

曼散射 (C-H stretching Raman scattering) 的干擾。

由圖 3-2 可得知 1-HOF 的吸收光譜在非極性正己烷溶液中所觀測到的吸收峰約在 355 nm 波長位置。我們利用 375 nm 的二極體雷射作為激發光源，觀測到 1-HOF 在非極性正己烷溶液中螢光放光位置的峰值在 465 nm。

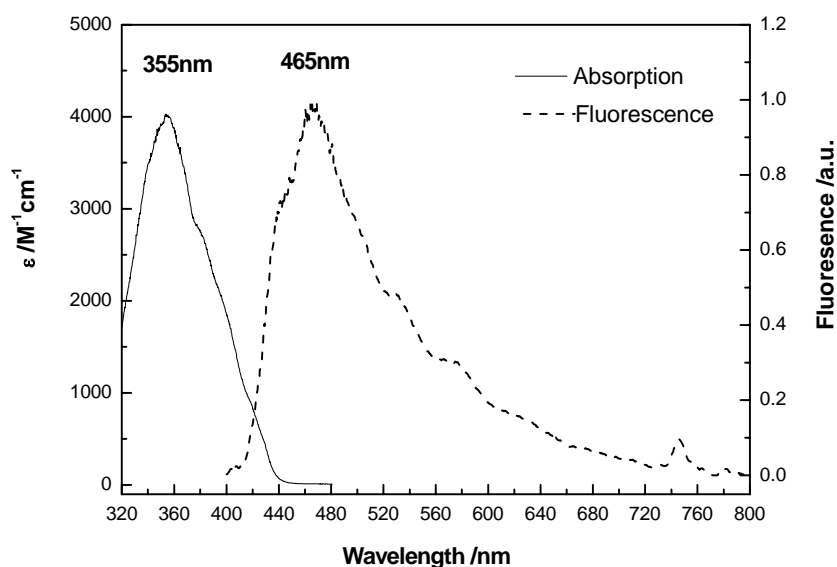


圖 3-2 1-HOF 正己烷溶液的吸收及螢光光譜。樣品濃度為 $5 \times 10^{-4} M$ ，測量螢光光譜所使用的激發波長為 375 nm。



我們也對上述分子進行不同濃度的光譜量測以檢視是否有分子聚集 (aggregation) 的現象發生。圖 3-3、3-4 及 3-5 所示分別為測量不同濃度之 9F 正己烷溶液、9F 二甲基亞砷溶液及 1-HOF 正己烷溶液的吸收及螢光光譜。我們在上述三種分子的不同濃度情況下所觀測到吸收光譜的振動頻帶特徵 (feature) 幾乎一致，只有強度上的不同而已。而 1-HOF 正己烷溶液在高濃度 ($5 \times 10^{-4} M$) 情況下由於激發光源內部濾光效應 (excitation inner filter effect) ^[4] 故造成放光頻帶強度上的衰減。因此由吸收及螢光光譜的量測，9F 正己烷溶液、9F 二甲基亞砷溶液及 1-HOF 正己烷溶液分別在濃度範圍 $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4} M$ 和 $5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5} M$ 下，並未觀測到分子聚集的現象。

[4] Valeur, B., *Molecular Fluorescence*; Weinheim ;Wiley-VCH, New York, 2002; pp162.

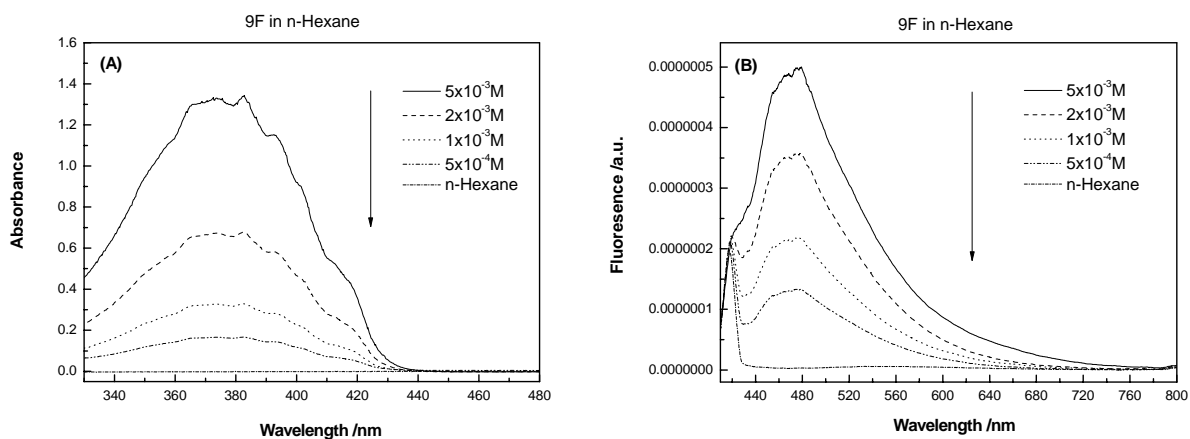


圖 3-3. 在不同濃度下測得 9F 正己烷溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm。

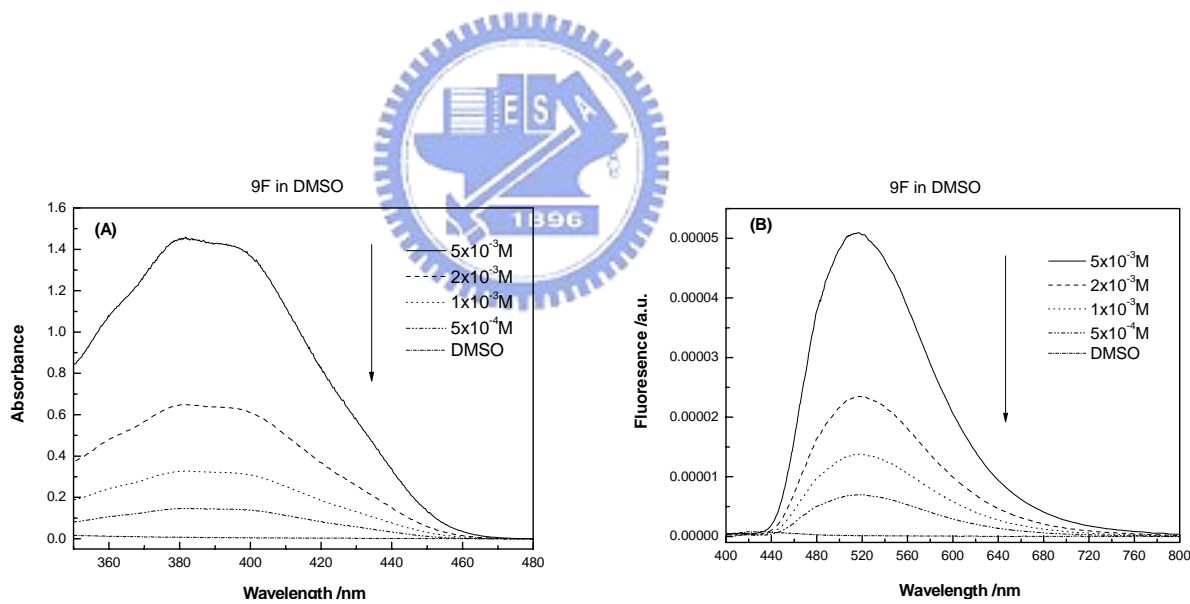


圖 3-4. 在不同濃度下測得 9F 二甲基亞砜溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm。

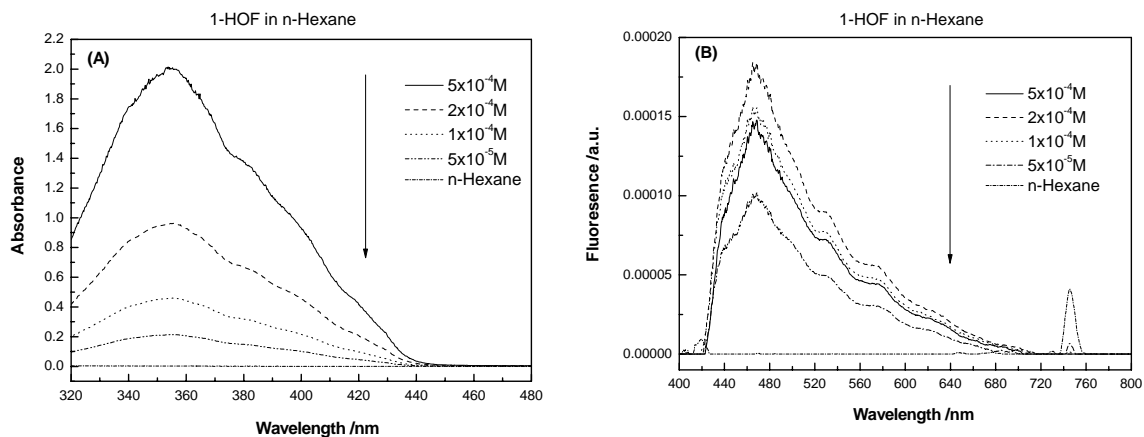


圖 3-5. 在不同濃度下測得 1-HOF 正己烷溶液的 (A) 吸收光譜及 (B) 螢光光譜。測量螢光光譜所使用的激發波長皆為 375 nm。

3-2 9F 及 1-HOF 之激發態生命期的量測

我們利用時間相關單光子計數系統進行時間-解析螢光光譜的量測。以波長為 375 nm、405 nm 及 435 nm 的二極體雷射光源分別激發 9F 及 1-HOF 分子在正己烷和二甲基亞砜溶劑環境中，來探討分子在激發態的光物理行為。

3-2-1 9F 之激發態生命期的量測

我們針對 9F 分子在正己烷溶液中，螢光波長範圍從 430 nm 到 600 nm 之間每間隔 10 nm 進行量測。圖 3-6 及 3-7 所示分別為利用 375 nm 及 405 nm 的二極體雷射激發，偵測螢光波長分別為 440、520 及 600 nm 的時間-解析螢光光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用的動力學模型為平行 (parallel) 模型，亦即使用 $B \xrightarrow{\tau_1} C$ 的模型進行擬合，擬合結果參考附錄 A-1 至 A-5，摘要如表 3-1 所示。我們指派時間常數 τ_1' (~ 110 ps) 為具有較高內能 (hot) 的 S_1 分子經由羰基非平面振動路徑緩解到 T_1 所

$\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$

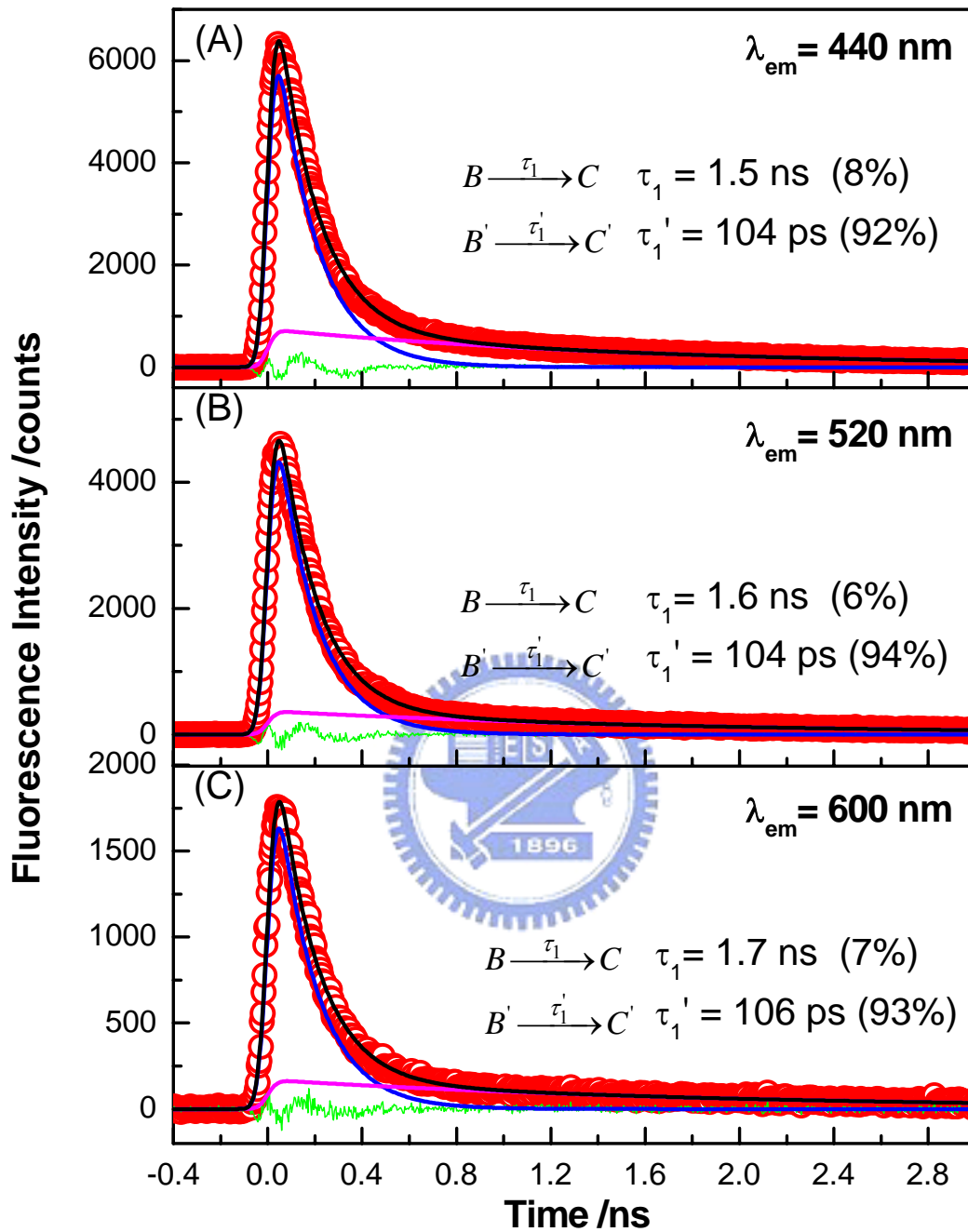


圖 3-6. 激發 9F 正己烷溶液($C_M = 2 \times 10^{-3} M$)，螢光波長為 (A) 440、(B) 520 及(C) 600 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 375 nm(利用 Scientist 軟體)。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

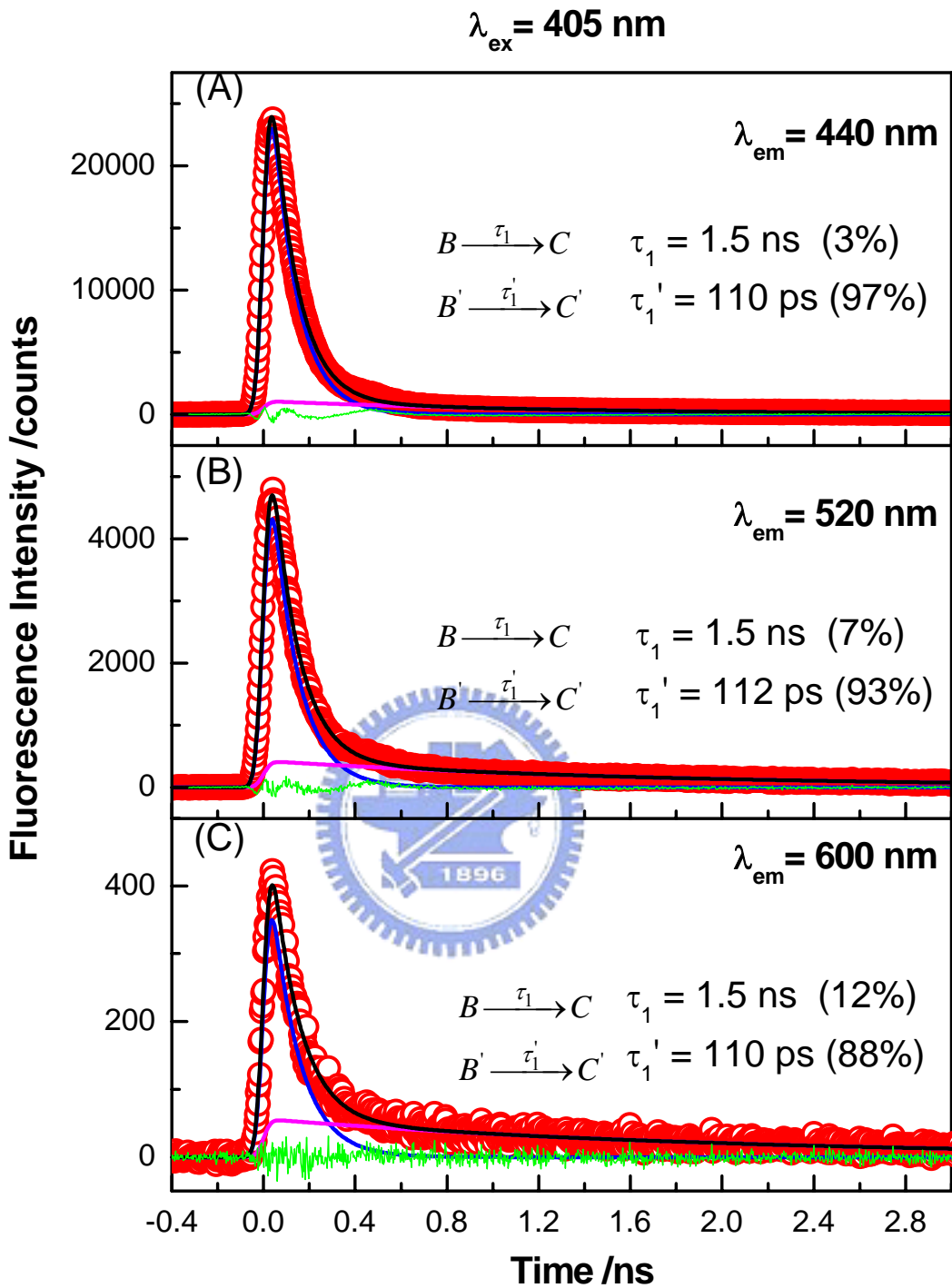


圖 3-7. 激發 9F 正己烷溶液($C_M = 2 \times 10^{-3} M$)，螢光波長為 (A) 440、(B) 520 及(C) 600 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

表 3-1. 9F正己烷溶液的TCSPC擬合結果^{a,b}

λ_{em}/nm	τ_1/ns	τ_1'/ps
430 - 600 ^c	1.5 (5%) ^e	~ 105 (95%) ^e
440 - 600 ^d	1.5 (3% - 12%) ^e	103 - 114 (97% - 88%) ^e

^a樣品濃度為 $2 \times 10^{-3} M$ ，室溫下進行實驗。^b平行模型擬合。^c激發波長為 375 nm。

^d激發波長為 405 nm。^e相對振幅 (amplitude) 所佔百分比。

造成；時間常數 τ_1 (1.5ns) 則指派為具有較低內能 (cold) 的 S_1 分子緩解到 T_1 振動基態所造成。而由圖 3-6 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。我們測量儀器相關函數帶入 FluoFit 軟體對光譜進行擬合，則可得到好的擬合結果，且衰減常數也和 Scientist 軟體所得到的結果相一致，如圖 3-8 所示。

我們針對 9F 分子在二甲基亞砷溶液中，螢光波長範圍從 470 nm 到 680 nm 之間每隔 10 nm 進行量測。圖 3-9 所示為利用 405 nm 的二極體雷射激發分別偵測螢光波長 480、560 及 680 nm 的時間-解析螢光光譜圖。我們利用 Scientist 軟體進行資料處理，所使用的動力學模型為單一指數 (single exponential) 模型，亦即使用 $B \xrightarrow{\tau_1} C$ 的模型進行擬合，擬合結果參考附錄 A-6 至 A-8，摘要如表 3-2 所示。我們指派時間常數 τ_1 (15 ns) 為從 S_1 緩解到 T_1 經由一個禁制的系統間轉換過程 (forbidden ISC) 所造成。

3-2-2 1-HOF 之激發態生命期的量測

我們針對 1-HOF 分子在正己烷溶劑中，螢光波長範圍從 430 nm 到 680 nm 之間每隔 10 nm 進行量測。圖 3-10 及圖 3-11 所示為利用 375 nm 及 435 nm 的二極體雷射激發分別偵測螢光波長 440、540、680 nm 及 460、560、680 nm 的時間-解析螢光光譜圖。

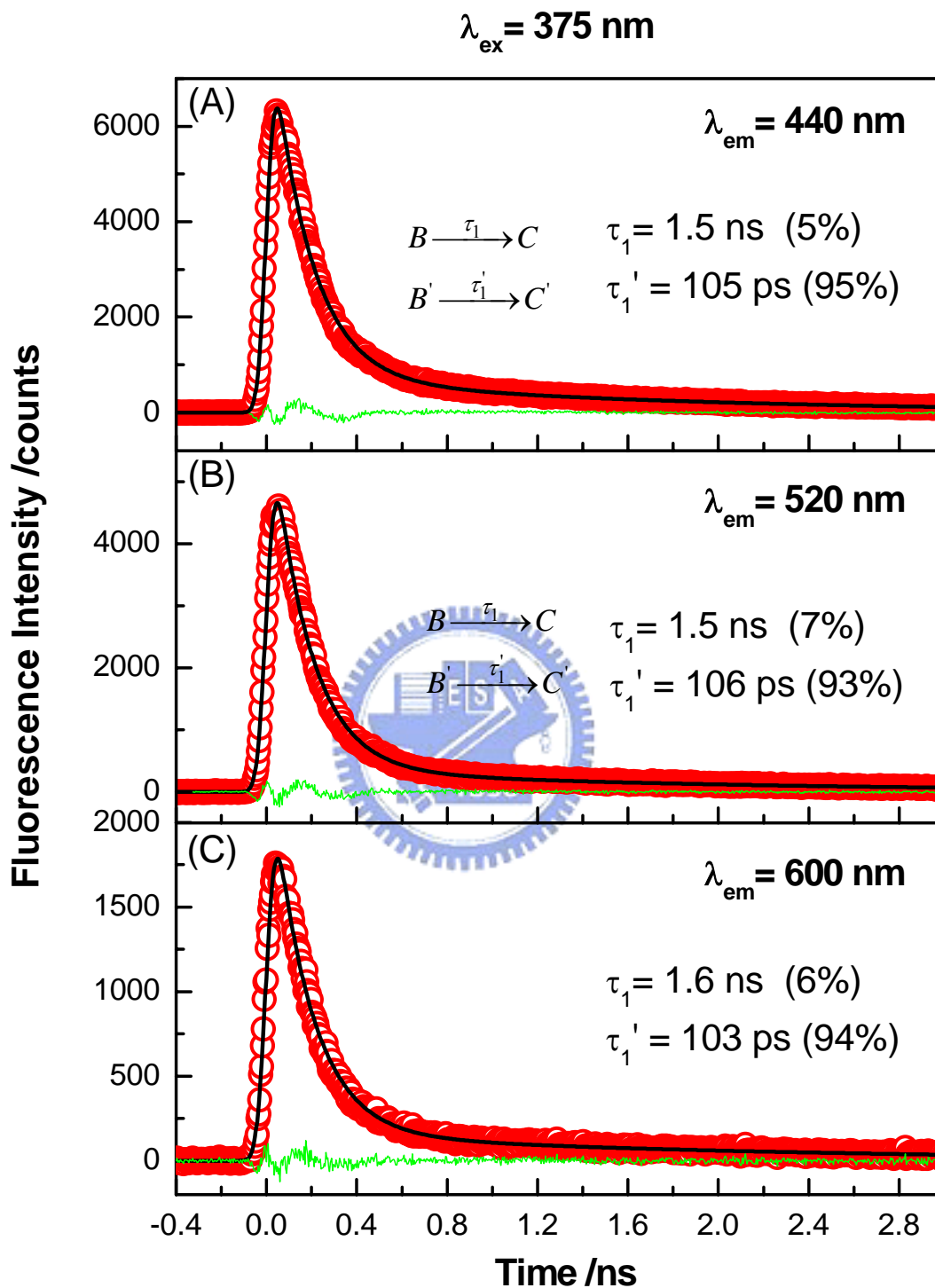


圖 3-8. 激發 9F 正己烷溶液($C_M = 2 \times 10^{-3} M$)，螢光波長為 (A) 440、(B) 520 及(C) 600 nm 的時間-解析螢光光譜(利用 FluoFit 軟體)。激發波長為 375 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

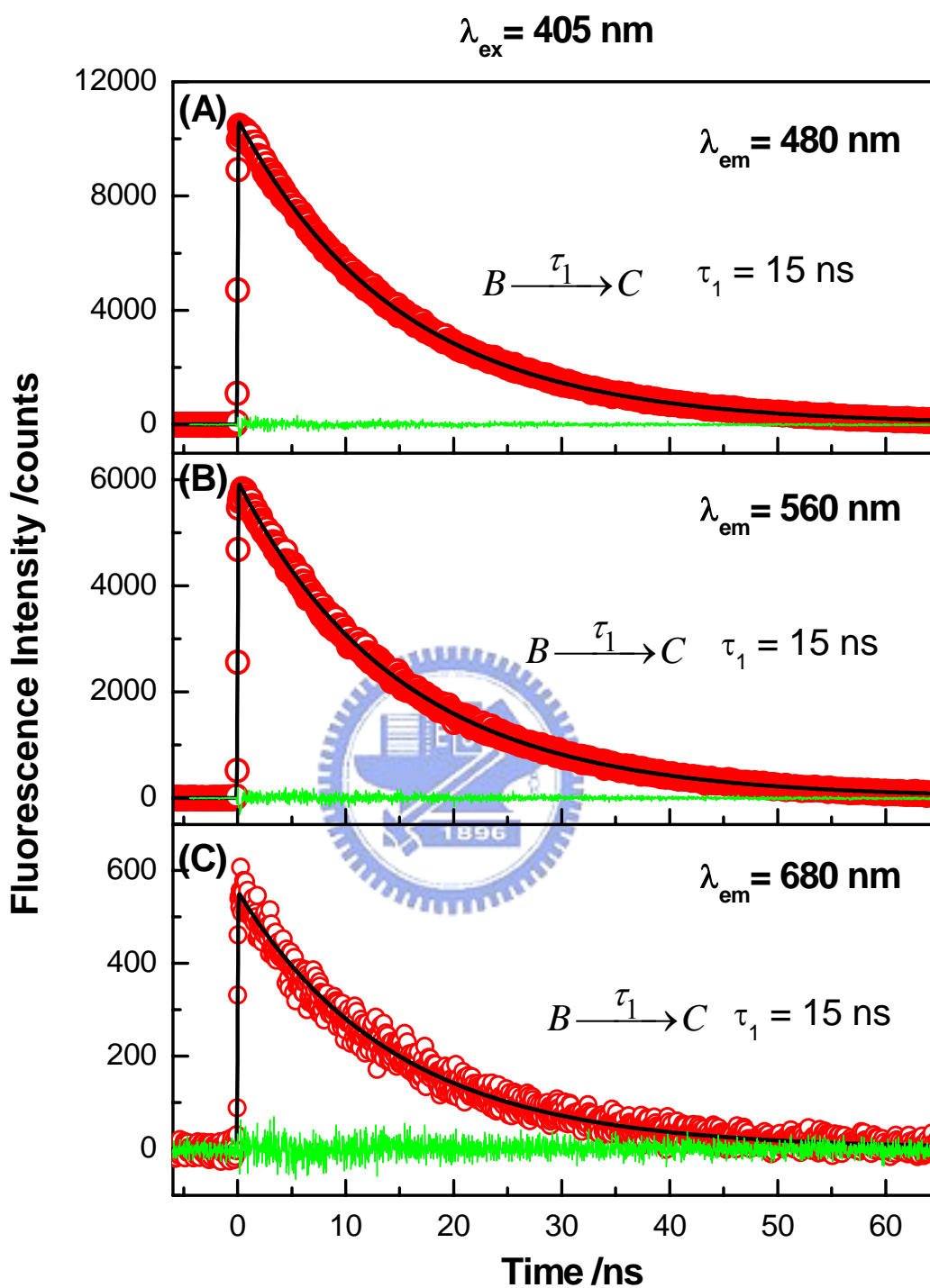


圖 3-9. 激發 9F 二甲基亞砷溶液($C_M = 2 \times 10^{-3} M$)，螢光波長為 (A) 480、(B) 560 及(C) 680 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 405 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

表 3-2. 9F二甲基亞砷溶液的TCSPC擬合結果^{a,b,c}

λ_{em} / nm	τ_1 / ns
470-680	15

^a樣品濃度為 $2 \times 10^{-3} M$ ，室溫下進行實驗。^b單一指數模型擬合。^c激發波長為 405 nm。

我們利用Scientist軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 430 到 600 nm所使用的動力學模型為連續指數（consecutive）模型，亦即使用 $A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_1} C$ 的模型進行擬合。而偵測波長範圍 640 到 680 nm則使用單一指數模型進行擬合，擬合結果參考附錄A-13 至A-18，摘要如表 3-3 所示。其中，時間常數 τ_0 小於儀器相關函數（Instrument Response Function, IRF）故無法利用時間相關單光子計數系統來進行解析，因而我們利用飛秒螢光上轉換（Fluorescence up-conversion）的技術來進行量測。圖 3-12 及圖 3-13 所示為利用 410 nm 的飛秒脈衝雷射激發樣品所放出波長 480 到 580 nm的螢光經由與光柵脈衝雷射（820 nm）和頻產生訊號所偵測到的螢光光柵時間-解析光譜圖。我們利用Scientist軟體進行資料處理，在偵測波長範圍 480 到 540 nm所使用的動力學模型為平行模型，即使用 $B \xrightarrow{\tau_1} C$ 的模型進行擬合，在 560 到 580 nm的螢光光柵時間-解析光譜圖由於顯現出上 $B' \xrightarrow{\tau_2} C'$ 升（rising）特徵，顯示可能有中間物種參與動力學過程因而採用連續指數的動力學模型，即使用 $A \xrightarrow{\tau_0} B \xrightarrow{\tau_1} C$ 的模型進行擬合，時間常數 τ_1 為依據TCSPC結果將其值定在 1.1 ns進行擬合，擬合結果如表 3-4 所示。我們指派 τ_0 是由於“hot” S_1 分子從法蘭克-康登組態（Franck-Condon, FC state）經由一連串快速的溶劑振動緩解（solvent vibration relaxation）到 S_1 振動基態的過程所造成；由於時間常數 τ_2 （2.5 – 10 ps）只有在偵測短波長的螢光範圍內（480 – 540 nm）觀測到，因而我們認為此過程可能是由分子內質子轉移反應（intramolecular proton transfer reaction, IPT）或其它必須跨越能量障礙的內轉換過程（internal conversion, IC）所造成；我們指派時間常數 τ_1 （1.1 ns）是從 S_1 經由一個禁制但能階能量相當接近的系統間轉換過程（forbidden ISC）到 T_2 所造成。

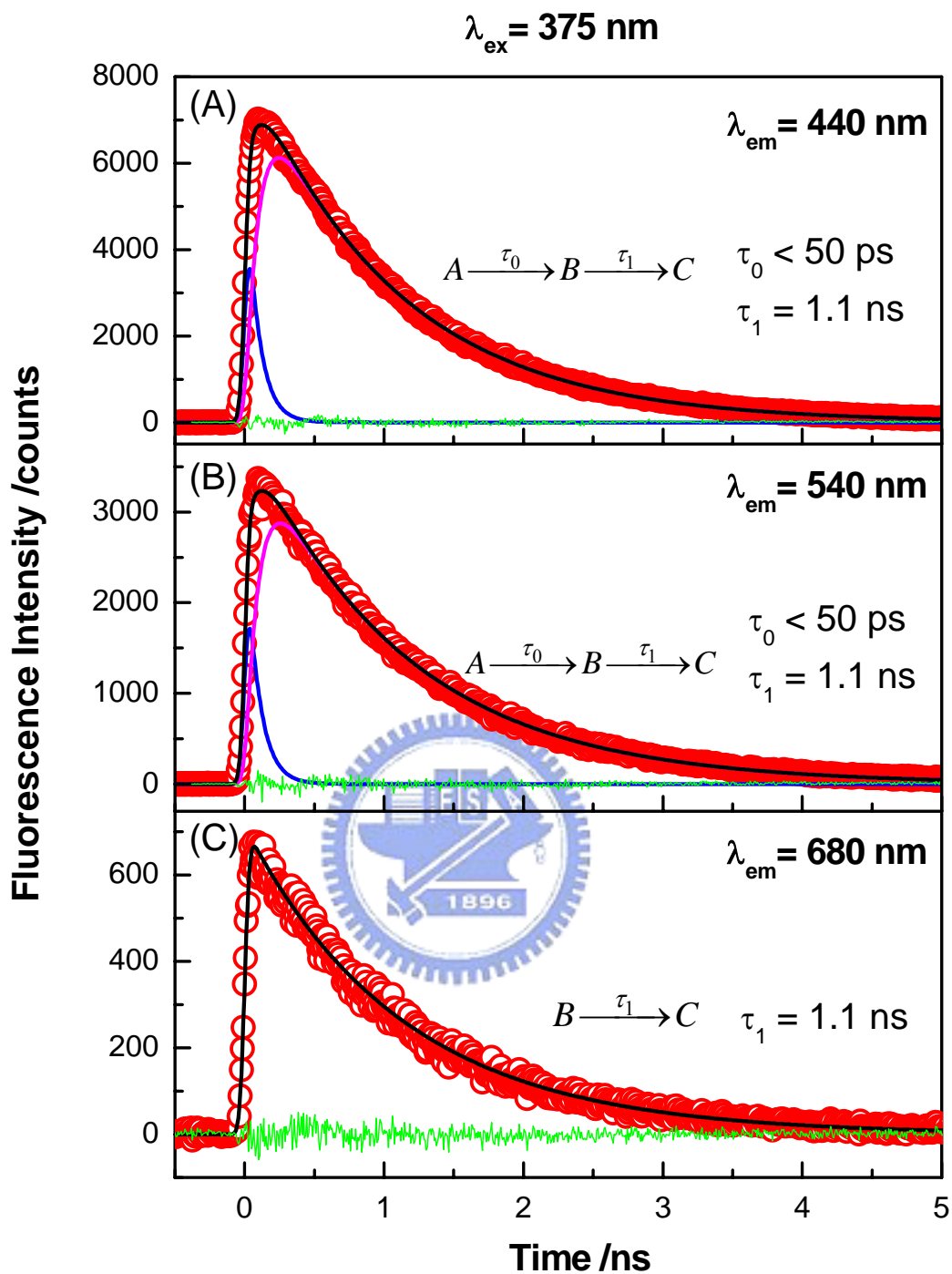


圖 3-10. 激發 1-HOF 正己烷溶液($C_M = 5 \times 10^{-5} M$)，螢光波長為 (A) 440、(B) 540 及(C) 680 nm 的時間-解析螢光光譜。激發波長為 375 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

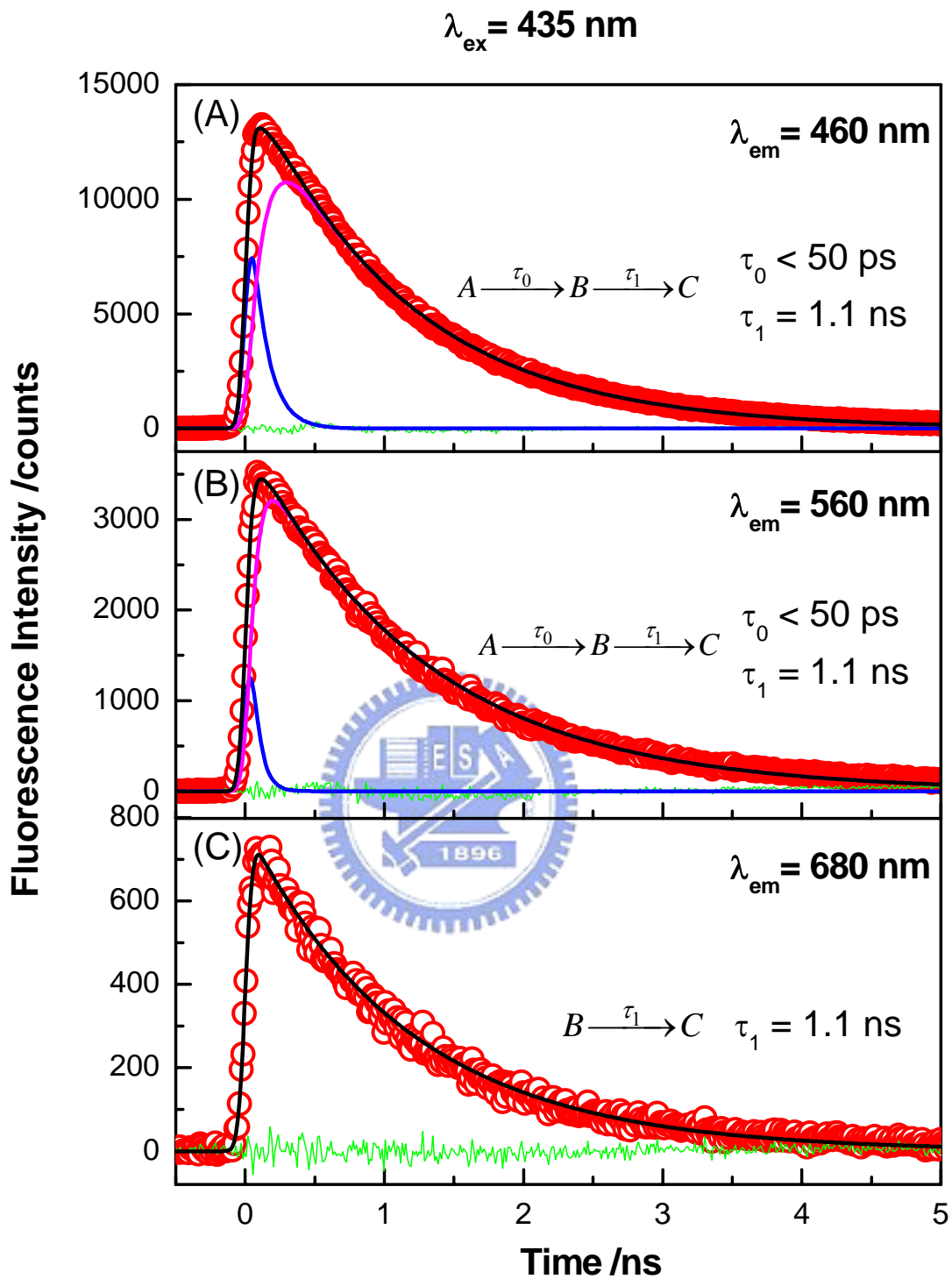


圖 3-11. 激發 1-HOF 正己烷溶液($C_M = 5 \times 10^{-4} M$)，螢光波長為 (A) 460、(B) 560 及(C) 680 nm 的的時間-解析螢光光譜。激發波長為 435 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

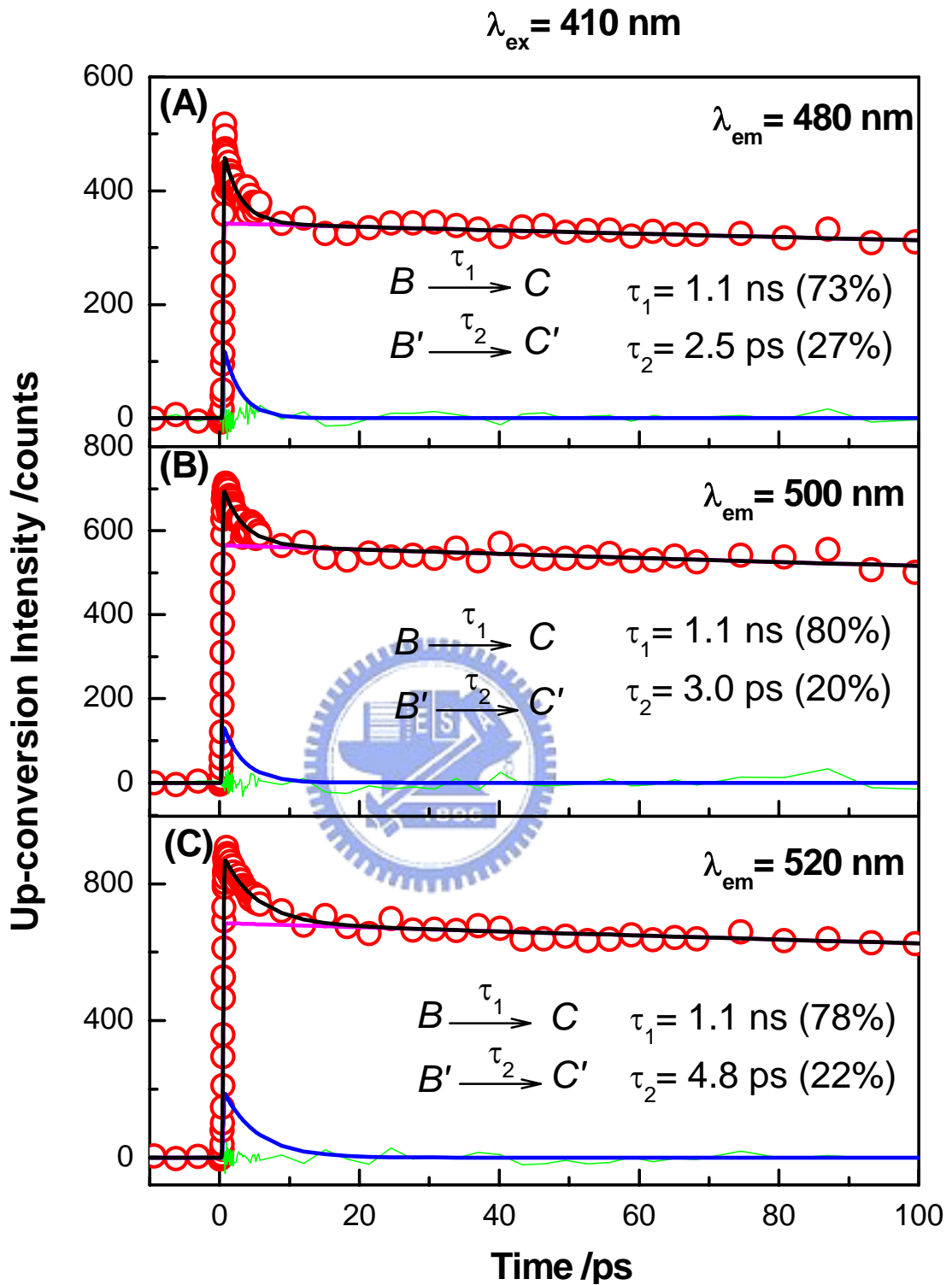


圖 3-12. 激發 1-HOF 正己烷溶液($C_M = 5 \times 10^{-4} M$)，螢光波長為(A) 480、(B) 500 及(C) 520 nm 的螢光光柵時間-解析螢光光譜。激發波長為 410 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

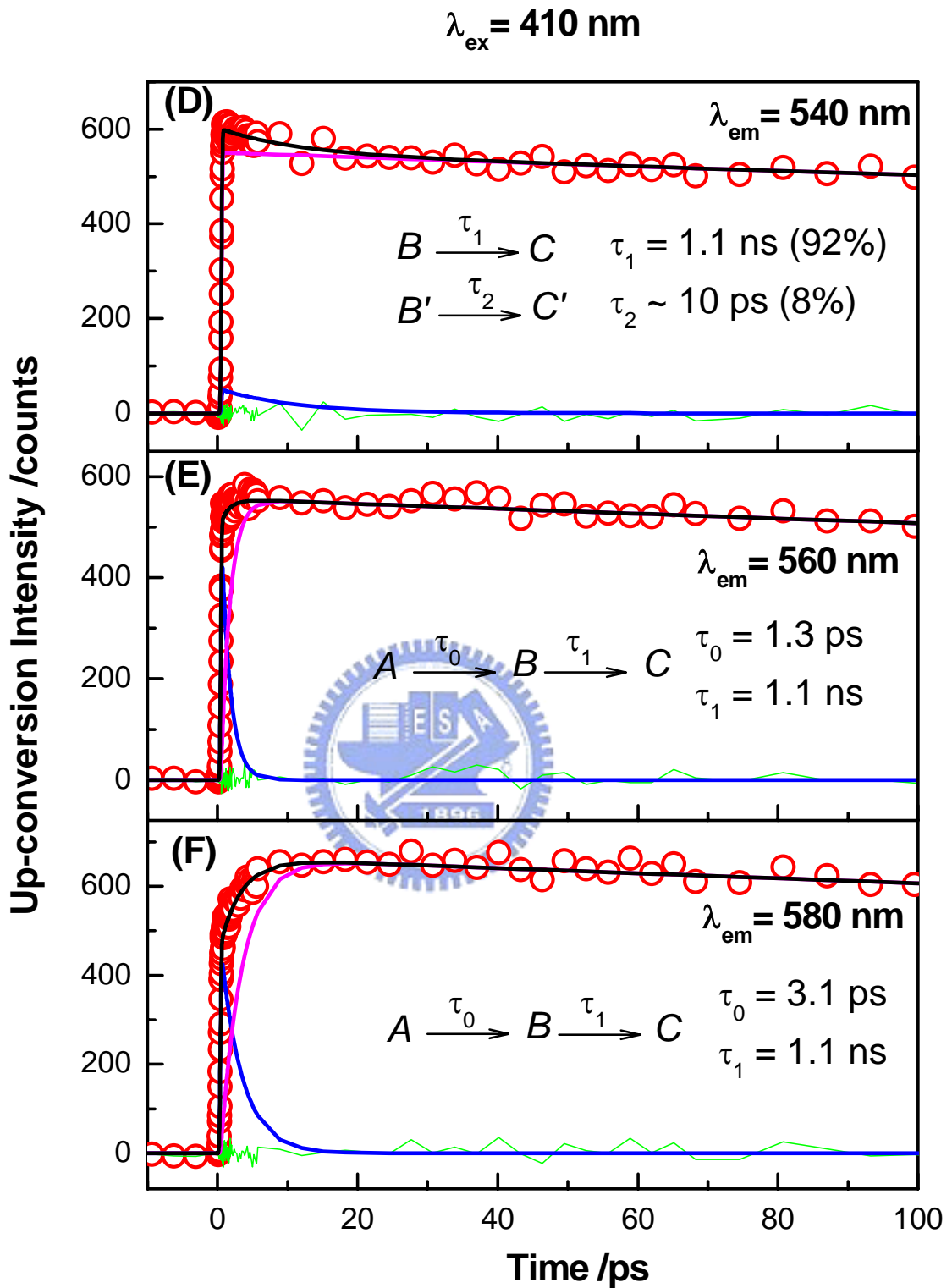


圖 3-13. 激發 1-HOF 正己烷溶液($C_M = 5 \times 10^{-4} M$)，螢光波長為(D) 540、(E) 560 及(F) 580 nm 的螢光光柵時間-解析螢光光譜。激發波長為 410 nm。圓圈為實驗值，黑線為擬合結果，綠線為兩者之差。

表 3-3. 1-HOF 正己烷溶液的 TCSPC 擬合結果

$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ_0 / ps	τ_1 / ns
375	430 - 600 ^{a,c}	< 50	1.1
	640 - 680 ^{b,c}		1.1
435	460 - 600 ^{a,d}	< 50	1.1
	640 - 680 ^{b,d}		1.1

^a連續模型擬合。^b單一指數模型擬合。^c樣品濃度為 $5 \times 10^{-5} M$ ，室溫下進行實驗。

^d樣品濃度為 $5 \times 10^{-4} M$ ，室溫下進行實驗。

表 3-4. 1-HOF 正己烷溶液的 FOG 擬合結果^a

$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ_0 / ps	$\tau_1 / \text{ns}^{\text{d}}$	τ_2 / ps
480 - 540 ^b		1.1 (73% - 92%)	2.5 - 10 (8% - 27%)
560 - 580 ^c	1 - 3	1.1	

^a樣品濃度為 $5 \times 10^{-4} M$ ，室溫下進行實驗，激發波長為 410 nm。^b平行模型擬合。^c連續模型擬合。^d時間常數 τ_1 為依據 TCSPC 結果將其值定在 1.1 ns 進行擬合。

3-3 9F 及 1-HOF 之理論計算

我們利用 Gaussian03 程式，^[5-6]分別對 9F 及 1-HOF 分子在正己烷及二甲基亞砜溶劑環境下進行基態及激發態電子結構和激發態位能面 (potential energy surface, PES) 的理論計算。

[5] Aileen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. *Gaussian03 User's Reference*; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.

[6] J. B. Foresman, Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd ed.*; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.