

第一章 緒論

在自然界中及人類體內均存在著紫質 (porphyrin) 的衍生物，例如，人體中負責傳輸氧氣之原血紅素 (Heme) 及自然界中進行光和作用之葉綠素，所以紫質與人類生活密不可分。近幾年來已有相當多關於紫質的研究與應用，例如，光電元件 (optoelectronic device)、分子邏輯元件 (molecular logic device)、太陽能的吸收與儲存 (artificial solar energy harvesting and storage scheme) 以及太陽能電池 (solar cell)。^[1-3]由於紫質具平面結構特性，使得紫質容易產生聚集 (aggregation)。對於紫質的聚集，已有許多相關的研究與應用，例如這些堆疊的分子其結構有足夠的潛力用於超導體 (superconductivity)、光學頻率轉換 (optical frequency conversion)、資料處理 (information processing)、傳動裝置 (transmission) 和電腦的記憶裝置 (storage) 等應用。^[4-8]

1-1 紫質分子的自我組裝 (self assemble)

最近幾年，許多的研究工作專注於建構有規則的紫質及其衍生物的聚集，主要是因為紫質在材料或生物製成方面具有決定性的角色。有許多系統已發展來建構出具有規則性的紫質聚集，例如：微包 (micells)、^[9,10]囊泡 (vesicle)、^[11,12] Langmuir-Blodgett (LB)

[1] Remacle, F.; Speiser, S.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5589.

[2] Van Patten, P. G.; Shreve, A. P.; Lindsey, J. S.; Donohoe, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209.

[3] Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Bruckner, C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151.

[4] Hanack, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *105*, 133

[5] Collman, J. P.; McDeevitt, J. B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, *83*, 4581

[6] Seta, P.; Bienvenue, E.; Mailland, P.; Momenteau, M. *Photochem. Photobiol.* **1989**, *49*, 537

[7] Lamrabte, A.; Janot, J. M.; Bienvenue, E.; Momenteau, M. *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 123

[8] Schouten, P. G.; Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Fox, M. A. *Nature* **1991**, *353*, 736

[9] Maiti, N. C.; Mazumder, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528

[10] Gandini, S. C. M.; Yushmanov, V. E.; Borissevitch, I. E.; Tabak, M. *Langmuir* **1999**, *15*, 6233

[11] Schenning, A. P. H. J.; Hubert, D. H. W.; Feiters, M. S. *Langmuir* **1996**, *12*, 1572

[12] Lahiri, J.; Fate, G. D.; Ungashe, S. B.; Groves, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2347

薄膜^[13-15]及自我組裝單層薄膜 (self-assembled monolayers, SAMs) ,^[16-18]此種製造單層或多層的天然紫質薄膜在生物及化學上有著許多的重要性。2001 年, Zhang及 Imae的研究報告指出ZnPP (Protoporphyrin IX Zinc II, 結構如圖 1-1) 在金的表面上,^[19]利用表面—增強紅外線吸收光譜技術 (surface-enhanced infrared absorption, SEIRA) 及紅外線反射式吸收光譜 (infrared reflection-absorption spectra, IRAS) 證明ZnPP利用其中一個酸基和金的表面形成化學鍵, 而另一個酸基則是和旁邊的ZnPP分子形成氫鍵, 如圖 1-2 所示。

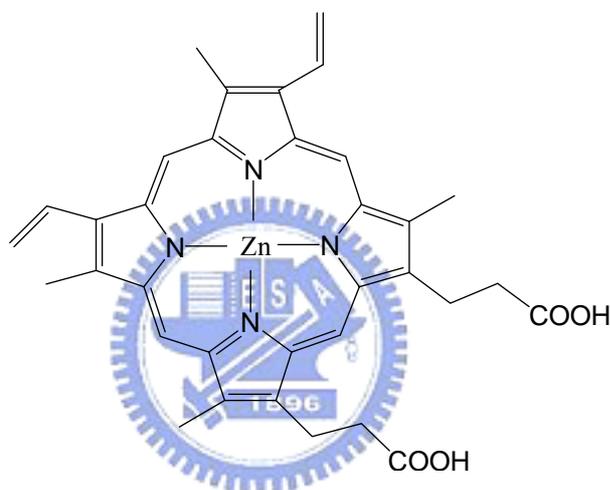


圖 1-1 Protoporphyrin (IX) Zinc (II) 之結構圖。

-
- [13] Song, S.; Miura, M.; Xu, X.; Taylor, K. K.; Majumder, S. A.; Hobbs, J. D.; Cesarano, J.; Shelnut, J. A. *Langmuir* **1996**, *12*, 2019
- [14] Gregory, B. W.; Vaknin, D.; Gray, J. D.; Ocko, B. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2006
- [15] Jin, J.; Li, L. S.; Wang, X.; Li, Y.; Zhang, Y. J.; Chen, X.; Li, Y. Z. *Langmuir* **1999**, *15*, 6969
- [16] Kanayama, N.; Kanbara, T.; Kitano, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 271
- [17] Zhang, Z.; Imae, T.; Sato, H.; Watanabe, A.; Ozaki, Y. *Langmuir* **2001**, *17*, 4564
- [18] Imahori, H.; Hasobe, T.; Yamada, H.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I. *Langmuir* **2001**, *17*, 4925
- [19] Zhang, Z.; Imae, T. *Nano Letters* **2001**, *1*, 241

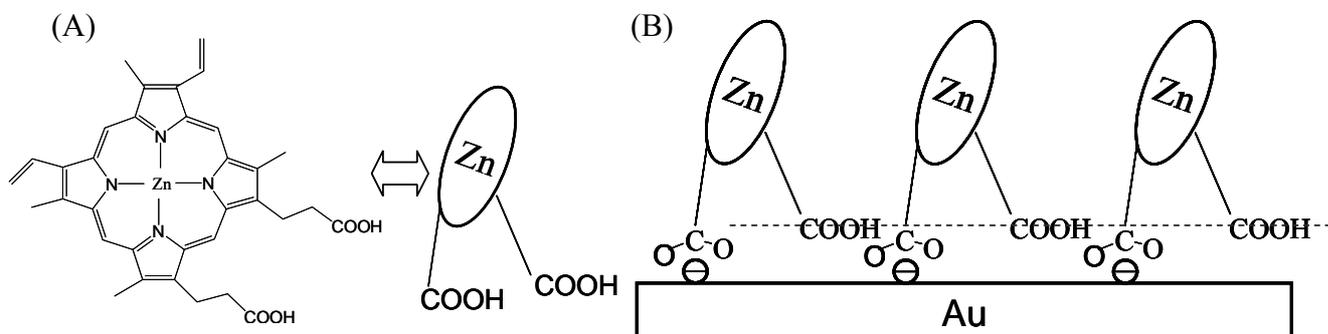


圖 1-2 ZnPP利用酸基和金的表面形成化學鍵之示意圖。[19]

1-2. 紫質的分子間作用力

紫質的結構為一大環，像是一個堅固且具疏水性的盒子 (hydrophobic box)，並且擁有特殊的堆疊性質，此盒子之大小約為 $0.7 \times 0.7 \times 0.35 \text{ nm}^3$ (圖 1-3)。[20] 因為紫質擁有高密度的 π 電子及帶正電的中心環，使得其容易以側面位移的方式堆疊成雙體 (dimer)。例如，一個含有豐富電子的吡咯環 (pyrrol ring) 的紫質會向另一個紫質的中心靠近 (圖 1-3)，[21-23] 此種穩定的雙體多存在於溶液中、晶體 (crystal) 結構及構成水溶液中高聚集分子的基本單元。

[20] Fuhrhop, J. H.; Demoulin, C.; Boettcher, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4159

[21] Huntter, C. A.; Sander, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525

[22] Huntter, C. A.; Sander, J. K. M.; Stone, A. J. *Chem. Phys.* **1989**, *113*, 395

[23] Smith, K. M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 374

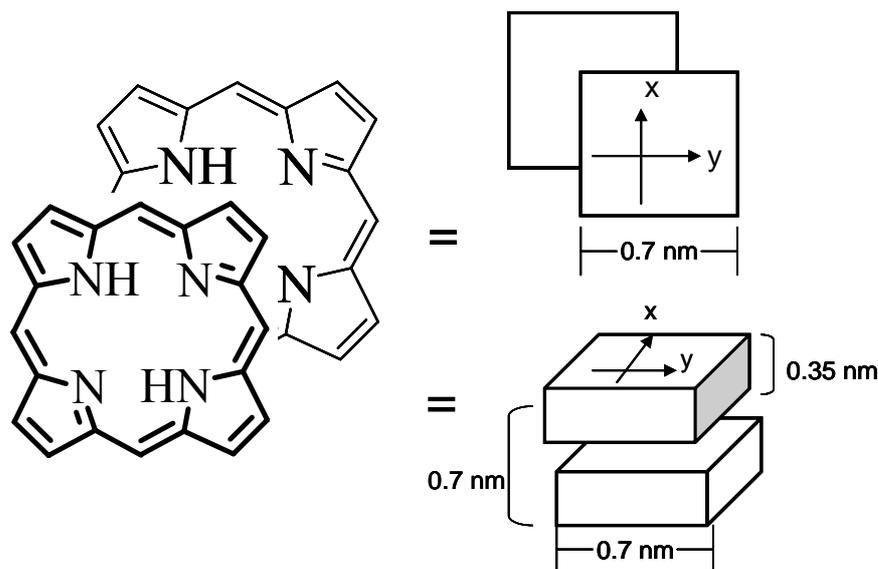


圖 1-3 紫質—紫質大環之間的作用力示意圖。[20]

此種雙體的形成有助於兩側親水 (amphiphilic) 的紫質形成雙層結構，而 protoporphyrin(IX) 為最重要的兩側親水紫質，其結構 (圖 1-4) 為帶有兩個丙酸基 (propionic acid) 的吡咯環，若其溶於水後形成穩定的雙體，則此雙體之結構應為其中一個紫質旋轉 180° 並與另一個紫質相錯，使他們的親水端呈現對稱性分佈，如圖 1-5 所示。[20]

此種 π - π 作用力的產生，主要為分子間的 σ - π 作用力克服 π - π 斥力所得的結果，而此作用力便是造成紫質聚集的主要因素。[22] 此外，文獻指出紫質若和金屬形成共價則會使 π - π 作用力增強，但並不會改變它的結構，亦即紫質和金屬間的分子內偏極化 (polarization) 越強，則兩個紫質間的 π - π 作用力則越強，且金屬亦增加紫質中心的正電荷使得另一個紫質其吡咯環上的 π 電子更容易靠近，因而更易形成聚集。[24]

[24] Abraham, R. J.; Eivazi, F.; Pearson, H.; Smith, K. M. *J. Am. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 699

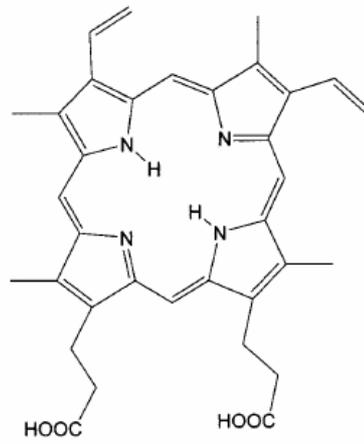


圖 1-4 Protoporphyrin (IX)的結構圖。

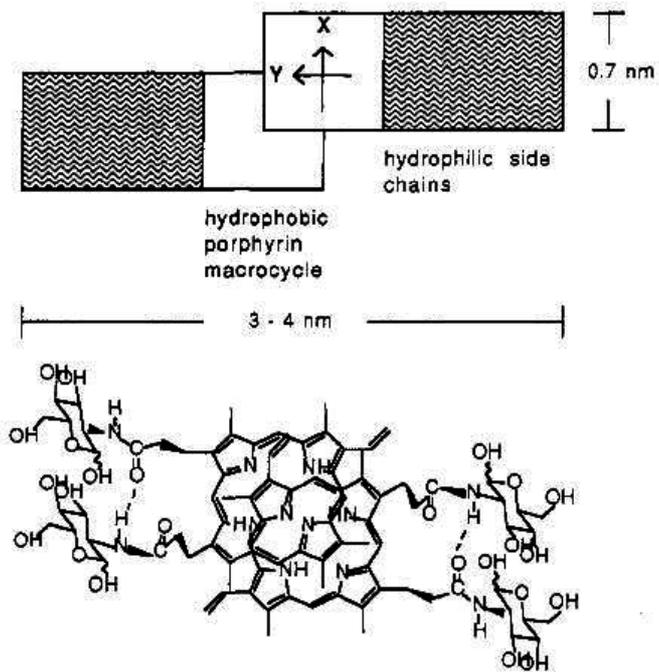


圖 1-5 兩側親水性紫質的雙體結構。^[20]
此圖中以 D-Glu-Protoporphyrin 為例。

1-3 紫質的聚集形式

紫質聚集的形式主要有兩種：邊對邊 (side-to-side) 的 H-聚集和頭對尾(head-to-tail) 結構的 J-聚集。以下分別介紹此兩種聚集。

1-3-1 H-聚集

此類型的聚集，在吸收光譜上表現出頻帶變寬且藍位移的特徵，在螢光光譜上，則是頻帶紅位移。^[25]以 Protoporphyrin (IX) 為例，其外環的結構和自然界中最常見的紫質—血晶質 (Hemin) 相同，差別在於其中心沒有金屬而是 H_2 ，以下簡稱 H_2PP 。

1991 年，Isamu Inamura 等人觀測 H_2PP 分子的聚集，^[26]以層析法(gel chromatographic elution) 的方式證明了 H_2PP 在不同酸鹼環境下存在的形式，其中包括單體、雙體及聚集分子。2002 年，Maria Allegrini 等人對於 H_2PP 分子的聚集行為做了更有系統的探討。^[27]他們改變溶液的 pH 值，所得到之吸收及螢光光譜如圖 1-6 所示：在 pH=1 的時候，吸收光譜 (1-6 A 圖) 上觀測到頻寬較窄的吸收頻帶，螢光光譜 (1-6 C 圖) 上得到最強的放光；在 pH=12 時，吸收光譜上觀測到頻寬變寬且藍位移的頻帶，螢光光譜上則是得到強度較弱且位置在 pH=1 放光頻帶的中間；在 pH=4.8 時，吸收光譜上觀測到非常寬的頻帶，而螢光則是完全沒有訊號，根據三種狀態之吸收、螢光及共振光分散光譜(Resonance Light Scattering, RLS)，作者指派在 pH=1 時為 H_2PP 的單體 (monomer)，pH=12 時為 H_2PP 的雙體 (dimer)，而 pH=4.8 時為 H_2PP 的聚集分子。

整體而言， H_2PP 有三種存在的形式：在酸性溶液中為單體，中性溶液中為聚集分子，而在鹼性溶液中為雙體。關於 H_2PP 的雙體，其在鹼性環境中吡咯環上的丙酸基會解離成帶負電的丙酸根離子 ($C_2H_4COO^-$)，使得其吸收光譜藍位移。作者根據激子耦合 (excitonic coupling) 理論，推論此為 H-聚集的結果，其可能的排列結構如圖 1-7 所示，^[27]兩個紫質分子以頭對尾 (head-to-tail) 上下排列的方式堆疊，間隔距為 3.5-3.6 Å，彼此的中間環有四分之一重合，而帶負電的酸基則是分開在不同邊。此種堆疊方式可以降低

[25] Bohn, P. W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 37

[26] Inamura, I.; Uchida, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2005

[27] Scolaro, L. M.; Castriciano, M.; Romeo, A.; Allegrini, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2453

紫質尾端之負電離子彼此間的排斥力，增大紫質環堆疊的作用力。

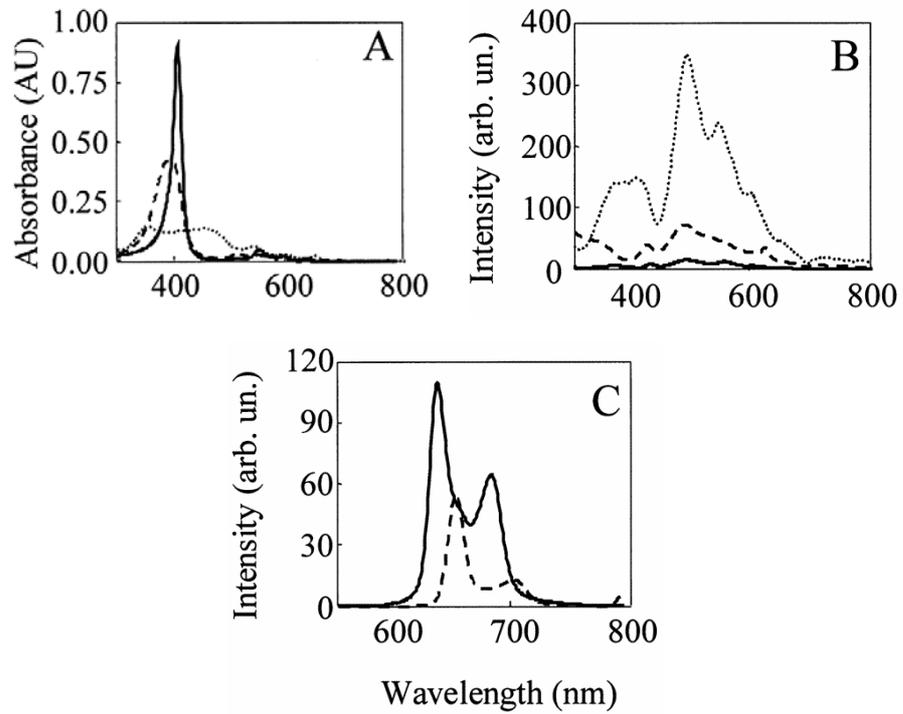


圖 1-6 H₂PP之(A)吸收光譜、(B) RLS光譜及(C)螢光光譜。
實線、點線及虛線分別為在pH=1、4.8及12之實驗條件下所得之結果。^[27]

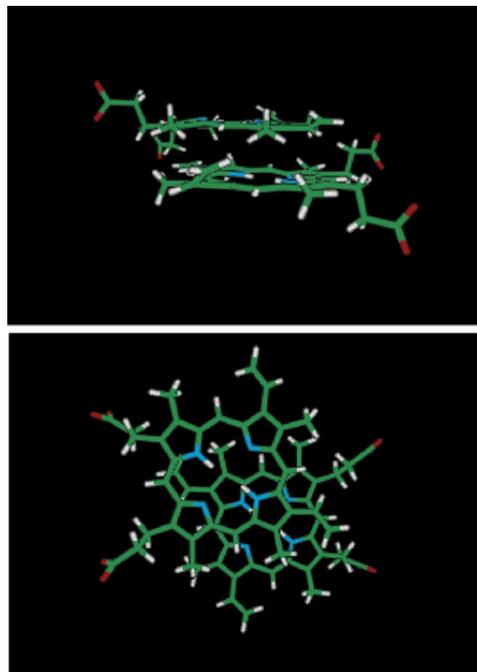


圖 1-7 H₂PP 形成H型雙體的分子模型。^[27]

H₂PP的聚集形式如圖 1-8 所示。^[27]在pH = 4.8 時，每一個分子內僅一個酸基解離，和其他分子之未解離的酸基形成氫鍵 (hydrogen bond)，構成如圖所示之上下堆疊的結構。

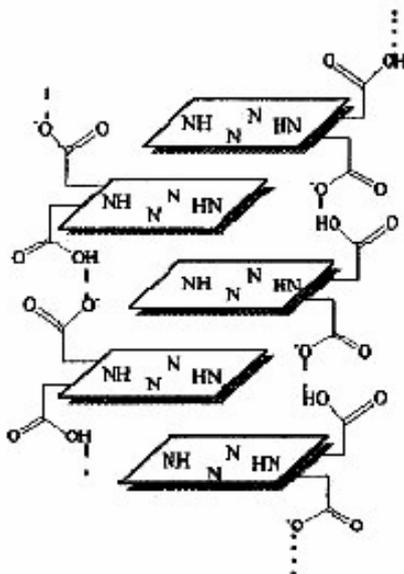


圖 1-8 H₂PP 形成聚集的分子模型。^[27]



1-3-2 J-聚集

此類型的聚集在吸收光譜上的特徵是在較長波長的位置，多了一個頻帶，且此頻帶的頻寬通常比較窄，^[28]而螢光光譜通常是頻帶的紅位移。以 1996 年，Akins 等人所發表的研究工作說明如下。^[29]圖 1-9 所示為此文章所研究的分子，紫質環以類似的苯取代基取代，圖 1-10 所示為各紫質衍生物吸收光譜。由圖可知當加入 10% 的三氟醋酸 (trifluoroacetic acid) 後，所有的紫質吸收光譜均往長波長移動，其中TCPPH₂及TSPPH₂的光譜出現雙吸收峰現象。螢光光譜如圖 1-11 所示，其放光的位置在加入三氟醋酸後明顯與原來的不同，其中TCPPH₂及TSPPH₂ 以更長的波長激發時，放光則位移到更長波長的位置。

[28] Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528

[29] Akins, D. L.; Zhu, H. R.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420

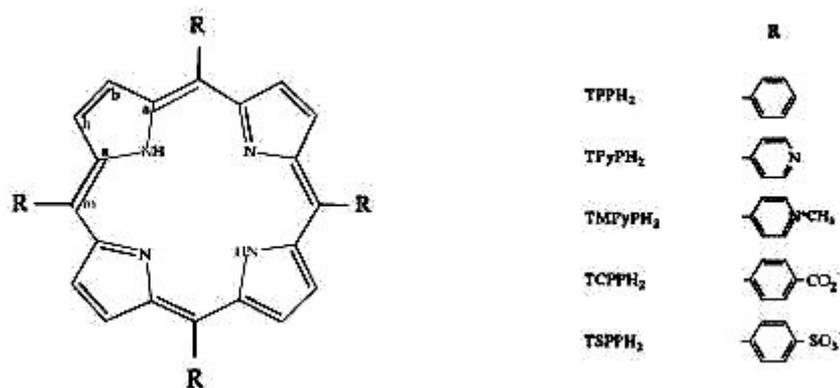


圖 1-9 四個芳香基取代的紫質結構。[29]

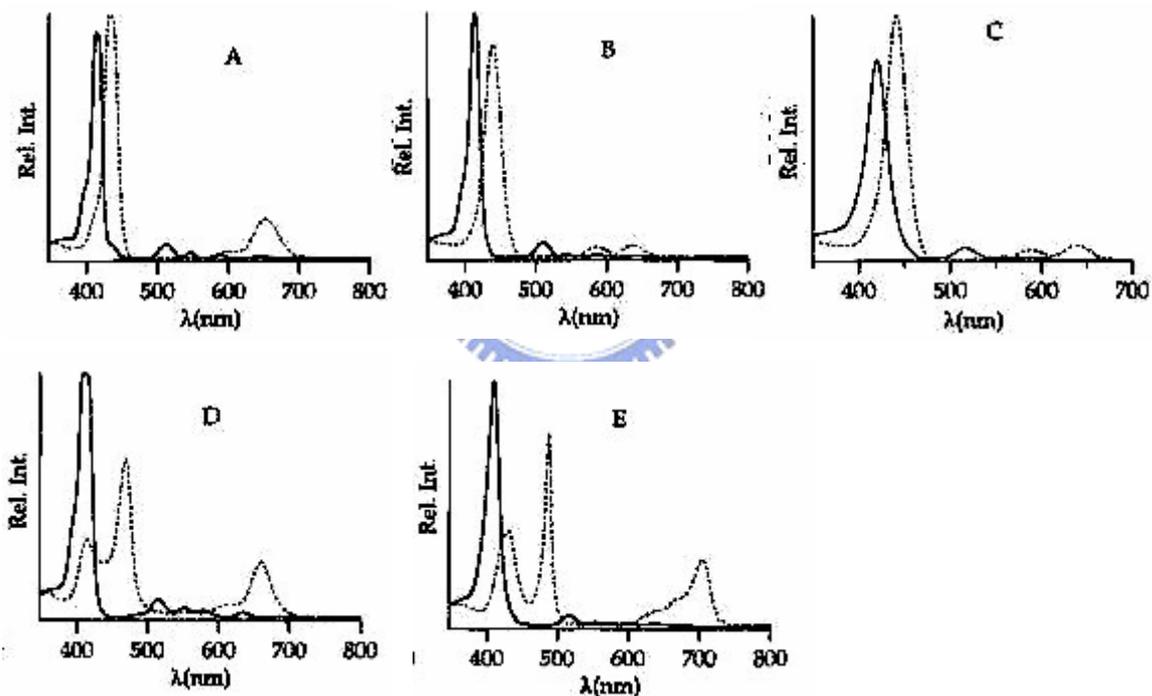


圖 1-10 吸收光譜。(A)為 TPPH_2 ，(B)為 TPyPH_2 ，(C)為 TMPyH_2 ，(D)為 TCPPH_2 ，(E)為 TSPPH_2 ，實線為沒有加三氟醋酸，虛線為加了 10% 的三氟醋酸。[29]

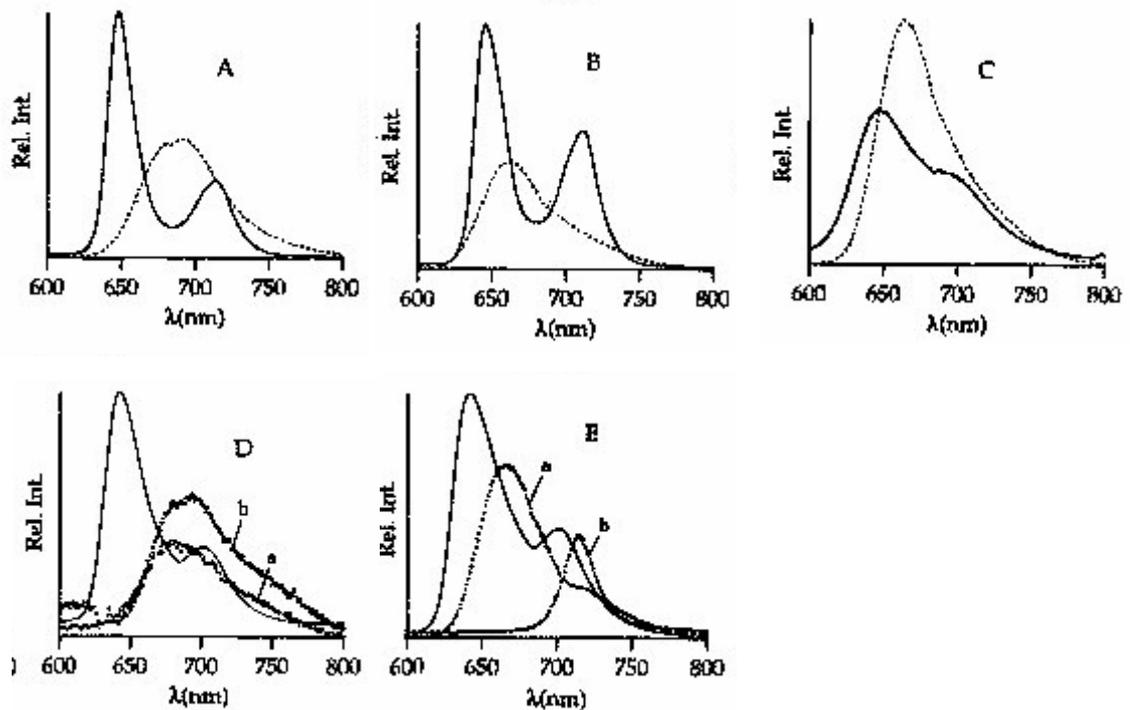


圖 1-11 螢光光譜。(A)為 $TPPH_2$ ，(B)為 $TPyPH_2$ ，(C)為 $TMPyH_2$ ，(D)為 $TCPPH_2$ ，(E)為 $TSPPH_2$ ，實線為沒有加三氟醋酸，虛線為加了10%的三氟醋酸。(A)、(B)、(C)實線之激發波長分別為414nm、413nm、421nm；虛線為433nm、400nm、441nm。(D)圖中實線及標示為a之激發波長為439nm，標示為b之激發波長為467nm。(E)圖實線及標示為a之激發波長為432nm，標示為b之激發波長為490nm。^[29]

作者認為當加了三氟醋酸後，紫質大環上的氮原子和酸中的氫離子結合，形成 $TCPPH_4^+$ 和 $TSPPH_4^+$ 而產生了J-聚集。他們推測的分子模型如圖 1-12，帶負電的尾端和帶正電的中心環以上下排列的方式穩定電荷，形成頭對尾的J-聚集。

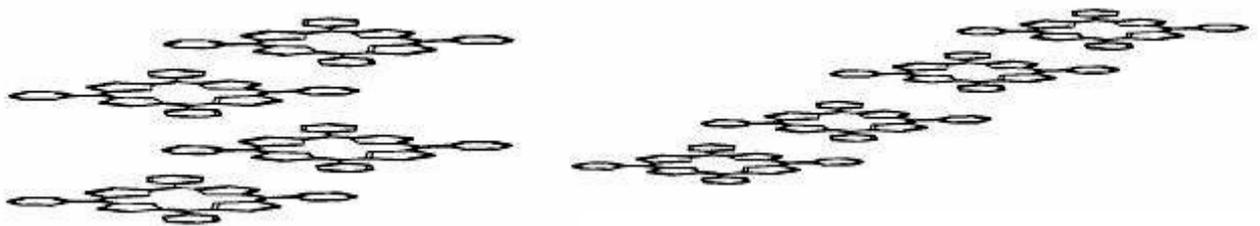


圖 1-12 可能的J-聚集之分子模型。^[29]

1-3-3 分子之激子偶和模型 (Molecular excitonic coupling model)

聚集體之分子間作用力可以電子和聚集分子的原子核間庫倫型 (coulomb type) 位能表示，但其中牽扯到許多複雜的數學計算。為了簡化計算，一般利用激子模型 (exciton model) 理論來解釋分子聚集在吸收光譜上所造成的變化。^[30]激子模型為描述一聚集的系統被激發後，其激發態彼此間之共振作用力 (resonance interaction)，隨著不同系統而有不同的形式，例如，考慮系統為原子、離子或分子單元，並考慮外在作用力的干擾、分子間的作用力、聚集分子的結構、及激發態間的作用力等等。此理論之主要目的是希望藉簡單的古典力學模型來描述聚集分子的激發態行為。

根據激子偶和的模型，當一堆聚集的分子一起被激發後，這些聚集分子的激發態稱為激子 (exciton)。^[30]激子偶和主要分為以下三種：強型偶和 (strong coupling, 圖 1-13 A)、弱型偶和 (weak coupling, 圖 1-13 B) 及中間型偶和 (intermediate coupling, 圖 1-13 C)。^[19]其中強型偶和使得聚集分子之光譜有極明顯變化，而造成如此大的變化，可用分子間的偶極—偶極作用力 (dipole-dipole interaction) 來解釋。假設如圖 1-14 所示，^[31]一個分子對中其躍遷偶極力矩 (transition dipole moment) 以同向的方式排列 (包括 card-pack pair 和 head-to-tail pair)，以及圖 1-15 中所示以不同向的方式排列，^[31]其中產生躍遷的選擇率 (selection rule) 則是由個別分子的躍遷偶極力矩的總和來決定，總和不為零即可產生躍遷。^[31]所以圖 1-14 的排列方式可以產生躍遷，而圖 1-15 兩個偶極力矩加起來為零則不可以產生躍遷。圖 1-16 為激子偶和模型所預測的雙體在不同排列方式下之能階圖。^[30]由此圖可以知當分子的排列為平行 (parallel) 時，因為分子間偶極力矩較穩定的排列為不允許 (forbidden) 的躍遷，所以造成吸收光譜藍位移；而當分子的排列方式為頭對尾 (head-to-tail) 時則剛好相反，使得吸收光譜紅位移；最後當分子的排列有一角度時，則為 oblique 型，由於兩種排列方式均為允許 (allowed) 的躍遷，使得其吸收光譜之頻帶會產生兩個吸收峰的情況。

[30] Kasha, M. *Radiation Research* **1963**, 20, 55

[31] Kasha, M. In *Physical and Chemical Mechanisms in Molecular Radiation Biology*; Plenum Press: New York, 1991

目前已有許多的研究利用此模型理論來解釋分子的聚集，例如以合成的方法連接紫質等研究論文。^[32-36]

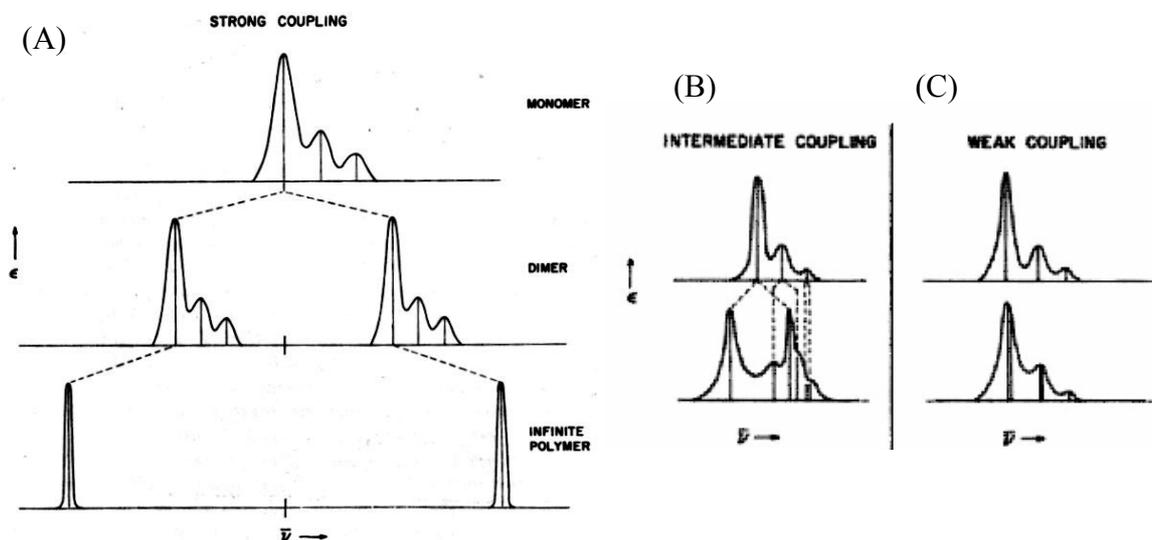


圖 1-13 (A) 強型偶和之光譜示意圖，(B) 中型偶和之光譜示意圖，(C) 弱型偶和之光譜示意圖。^[30]



圖 1-14 躍遷偶極力矩同向的排列方式。^[31]

[32] Zimmermann, J.; Siggel, U.; Fuhrhop, J. H.; Roder, B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6019

[33] Gusev, A.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1985

[34] Kim, Y. H.; Jeong, D. H.; Kim, D.; Jeoung, S. C.; Cho, H. S.; Kim, S. K.; Aratani, N.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 76

[35] Hwang, I. W.; Kamada, T.; Ahn, T. K.; Ko, D. M.; Nakamura, T.; Tsuda, A.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16187

[36] Cho, H. S.; Song, N. W.; Kim, Y. H.; Jeoung, S. C.; Hahn, S.; Kim, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3287

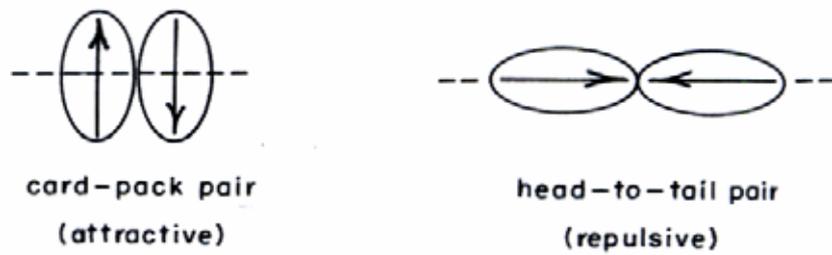


圖 1-15 躍遷偶極力矩不同向的排列方式。^[31]

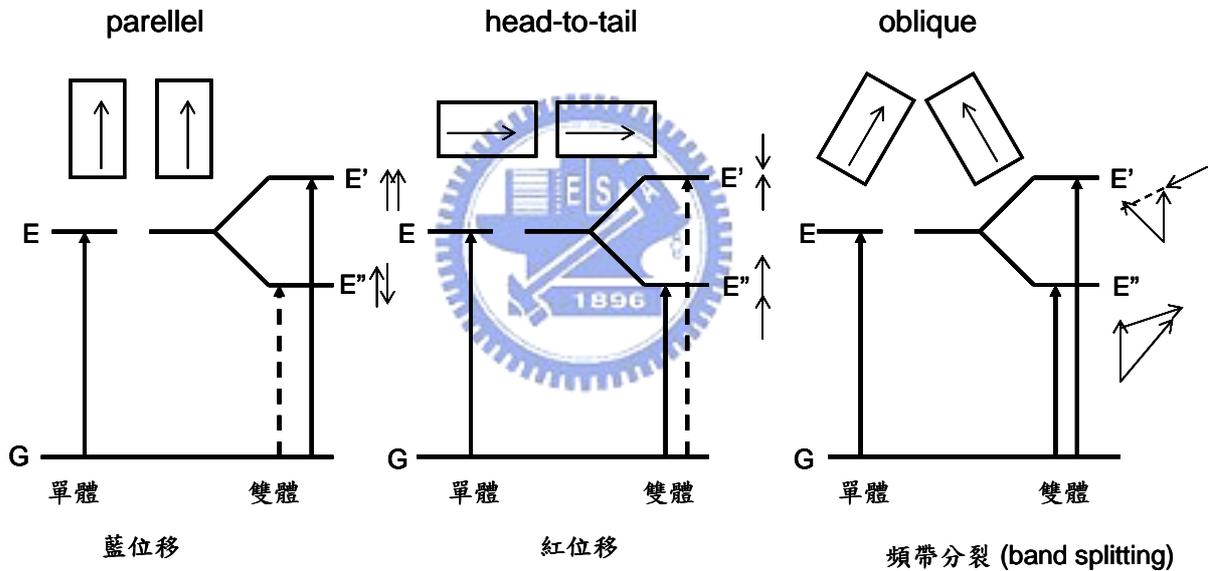


圖 1-16 激子偶和模型所預測的雙體在不同排列方式下之能階圖。

1-4 氧化鋁奈米材料的應用

近幾年來，不論是在基礎研究或科技應用方面，奈米材料的製備已是大家非常重視且感興趣的領域，特別是控制大小或組成材質的技術，其中以模板的合成方法

(template synthesis method) 較易控制奈米材料的大小。以氧化鋁 (alumina) 材質的模版為例，對於其詳細的結構或製備方式已有許多相關的研究記載。^[37-39]為了得到陣列 (array) 式的奈米材料，以電鍍 (anodization) 的方式形成氧化鋁奈米多孔性材料 (nanoporous) 為近代最常用的方法。^[40-44]在空氣或電解液中之鋁 (aluminum) 其表面上會覆蓋著一層薄薄的氧化鋁；而在適當的電解液下加一適當的正電壓，鋁的表面則會生成不規則的孔洞，^[44]在特殊的條件下，即可製備出接近完美且有規則性的六角形 (hexagonal) 陽極氧化鋁 (anodic aluminum oxide, AAO) 奈米多孔性材料。AAO除了在校板上的應用外，還可用於生成奈米尺度的元件，例如磁學 (magnetics)、電子學 (electronics)、光電子學 (optoelectronics)、生物感測 (bio-sensing) 等元件的製備。^[45]大多數的研究利用高純度 (99.999%) 的鋁試片，控制電壓、電極pH值及溶液之組成來製備有規則性的奈米多孔材料。^[38,46]

1-5 本論文的研究

由於結構的因素使得紫質容易產生聚集，在紫質溶液內一旦產生聚集，將造成吸收光譜的位移且頻寬增大、螢光光譜頻帶位移，以及螢光生命期的減少。瞭解紫質的聚集行為對於紫質在其他方面的應用是有幫助的。

本論文主要分成三部分。第一部份在研究ZnPP分子在有機溶劑中的光譜及動力行為。我們觀測ZnPP在不同濃度下因產生聚集所造成在靜態光譜 (steady state spectrum)

[37] Thompson, G. E.; Furneaux, R. C. *Corrosion Sci.* **1978**, *10*, 481

[38] Li, J.; Papadopoulos, C. *Nature*, **1999**, *402*, 253

[39] Fukuda, K.; Masuda, H. *Science*, **1995**, *268*, 1466

[40] Keller, R.; Hunter, F. J. *Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411

[41] Lewis, H.; Plumb, L. J. *Electrochem. Soc.* **1958**, *105*, 496

[42] Hill, M. *Nature* **1978**, *272*, 433

[43] Thompson, G. E.; Wood, G. C. *Nature* **1981**, *290*, 230

[44] Masuda, H.; Yamada, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2770

[45] Chen, C. C.; Chen, J. H.; Chao, C. G. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 1529

[46] Masuda, H.; Hasegawa, J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 127

上的變化，並藉由時間相關單光子計數器 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) 偵測 S_1 激發態之生命期，探討聚集對於紫質生命期的影響。

第二部分是將 ZnPP 分子附著於 AAO 氧化鋁奈米管內，觀測紫質在奈米管內的靜態光譜及其動力學。我們改變不同的實驗條件，包括了紫質溶液的濃度、奈米管的孔徑大小及浸泡奈米管的時間，藉由實驗條件的改變來控制紫質聚集的程度，並探討 ZnPP 聚集在不同環境下的光譜及動力學。

第三部分的主題是將 ZnPP 和蛋白質結合，以期改善其容易聚集的特性，觀測紫質在蛋白質環境下的光譜及動力學。並藉由改變溶液之 pH 值，探討溶液 pH 值對於 ZnPP 聚集在光譜及動力學方面的影響。

