

# 第三章 紫質在有機溶液中及陽極氧化鋁奈米環境下的光譜及動力學

在本章中，我們首先介紹本論文研究的兩個主題：(1)由 ZnPP 分子在 THF 溶液中之靜態光譜及時間—解析螢光光譜，來瞭解紫質在溶液中是以何種形式存在（例如單體、雙體或聚集分子）；(2)藉由改變浸泡溶液之濃度及奈米管孔徑大小來控制紫質分子的聚集形式，並由其靜態及瞬態光譜的變化來更進一步地確認紫質在氧化鋁奈米管內之聚集行為。紫質之聚集隨著環境不同所表現出來之光譜及動力學行為亦不同，我們試著從不同環境中所獲得的光譜動力學數據來分析它們之間的關連性。

## 3-1 ZnPP 在 THF 溶液中之吸收及螢光光譜

紫質分子的聚集會隨著溶液濃度、酸鹼值而變化，因而導致吸收光譜、螢光光譜、螢光量子效率及螢光生命期的改變。首先，我們觀測到 ZnPP 在不同濃度下，因產生聚集而造成靜態光譜上的改變。圖 3-1 所示為其在不同濃度下之吸收光譜，根據紫質的相關文獻記載，我們可以指派其中主要的吸收為 B 頻帶，<sup>[1,2]</sup>即相當於  $S_2 \leftarrow S_0$  的能階躍遷，吸收峰在 417 nm 波長位置。另一個吸收特徵為 Q 頻帶，即相當於  $S_1 \leftarrow S_0$  的能階躍遷，其中包含的兩個吸收峰分別為 Q(1,0) 及 Q(0,0)，位置在 545 nm 及 583 nm。我們發現 ZnPP 的吸收光譜隨著濃度越濃並無明顯的改變。圖 3-2 所示為其在不同濃度下之歸一化螢光光譜，所使用之激發波長為 405 nm，其放光位置主要有兩個頻帶，分別在 587 nm 及 641 nm。由低濃度到高濃度發現位於 587 nm 之頻帶位置並未隨濃度增加而改變，但當濃度為  $4.8 \times 10^{-4}$  M 時，由於濃度過高使得在 587 nm 位置之頻帶發生自我吸收 (self absorption)，而位於 641 nm 位置之頻帶，其相對強度隨濃度增加而增大。

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

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

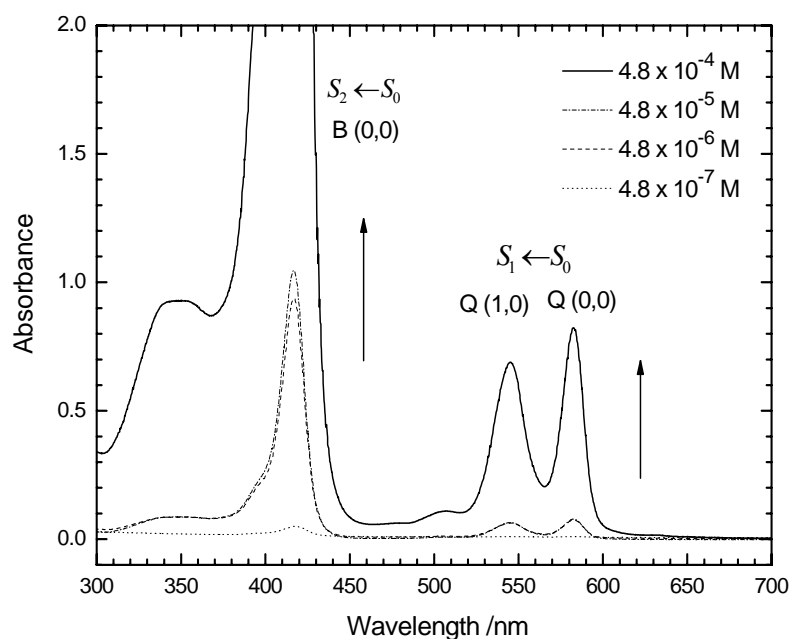


圖 3-1 ZnPP 在 THF 溶液中，不同濃度下的吸收光譜。(其中  $4.8 \times 10^{-4}$  M 及  $4.8 \times 10^{-5}$  M 的光譜使用 1mm 的樣品槽測得，而  $4.8 \times 10^{-6}$  M 及  $4.8 \times 10^{-7}$  M 的光譜由 1cm 的樣品槽測得。)

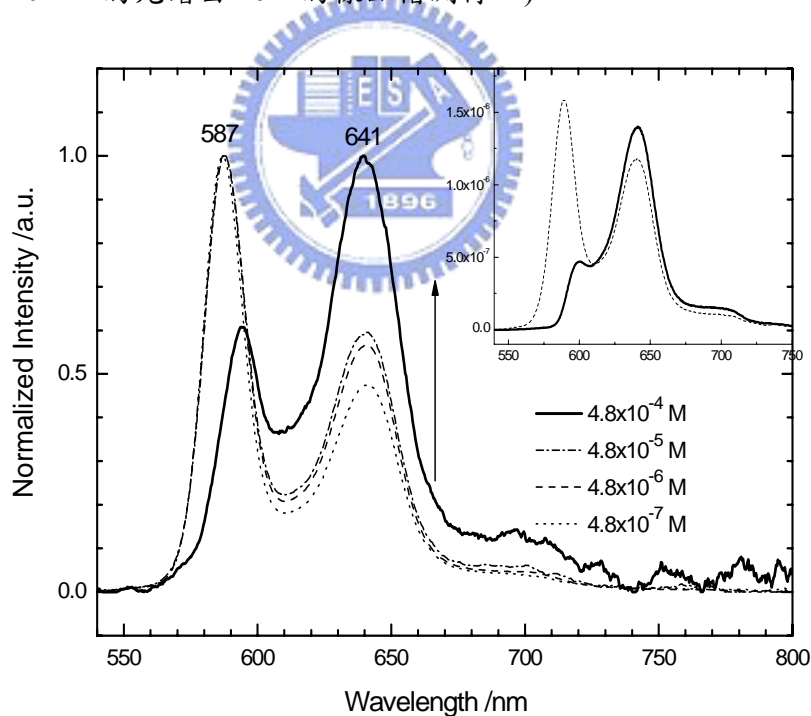


圖 3-2 ZnPP 在 THF 溶液中，不同濃度下的歸一化螢光光譜。插圖為溶液濃度  $4.8 \times 10^{-4}$  M 及  $4.8 \times 10^{-5}$  M 未歸一化的螢光光譜光譜。激發波長為 405 nm。(其中  $4.8 \times 10^{-4}$  M 及  $4.8 \times 10^{-5}$  M 的光譜使用 1mm 的樣品槽測得，而  $4.8 \times 10^{-6}$  M 及  $4.8 \times 10^{-7}$  M 的光譜由 1cm 的樣品槽測得。)

當我們以較長波長的雷射 435 nm 激發時得到圖 3-3 之歸一化螢光光譜，發現除了原有的兩個頻帶外，在此兩頻帶中間的位置多了一個新的頻帶，而位於 641 nm 的頻帶其相對強度仍然隨著濃度增加而增大。

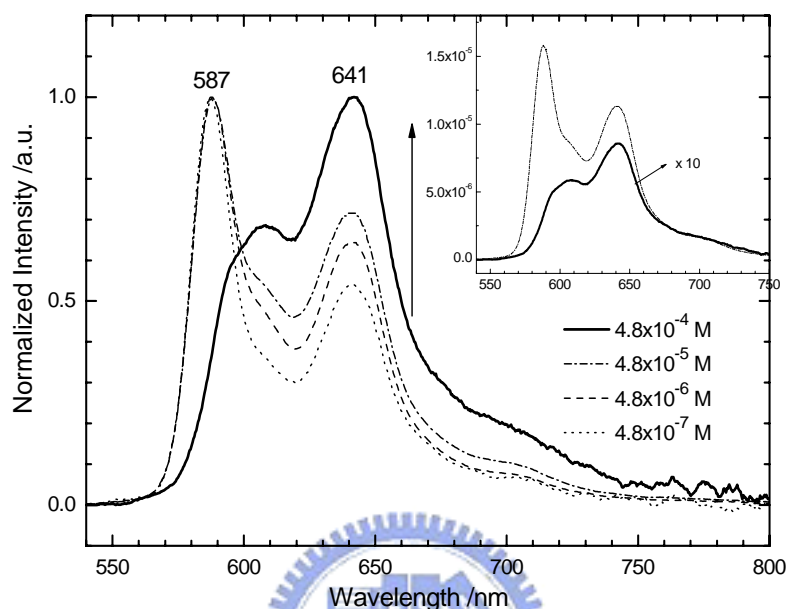


圖 3-3 ZnPP 在 THF 溶液中，不同濃度下的歸一化螢光光譜。插圖為溶液濃度  $4.8 \times 10^{-4}$  M 及  $4.8 \times 10^{-5}$  M 未歸一化的螢光光譜光譜。激發波長為 435 nm。(其中  $4.8 \times 10^{-4}$  M 及  $4.8 \times 10^{-5}$  M 的光譜使用 1mm 的樣品槽測得，而  $4.8 \times 10^{-6}$  M 及  $4.8 \times 10^{-7}$  M 的光譜由 1cm 的樣品槽測得。)

為了瞭解 ZnPP 分子在溶液中的存在形式，我們更進一步的解析所得到的螢光光譜。假設每一個放光頻帶為一高斯函數 (Gaussian function) 分佈，如公式 3-1 所示。

$$y(x) = Ae^{-\frac{(x-x_c)^2}{2w^2}} \quad (\text{公式 3-1})$$

其中 A 為頻帶的高度， $x_c$  為頻帶的位置，w 為頻帶的半高寬 (Full width at half maximum, FWHM)。圖 3-4 所示為我們擬合得到的結果，如圖所示，當激發波長為 405 nm 時，螢光光譜可以解析出四個頻帶，其峰值分別為 587 nm (藍色線)、641 nm (藍色線)、

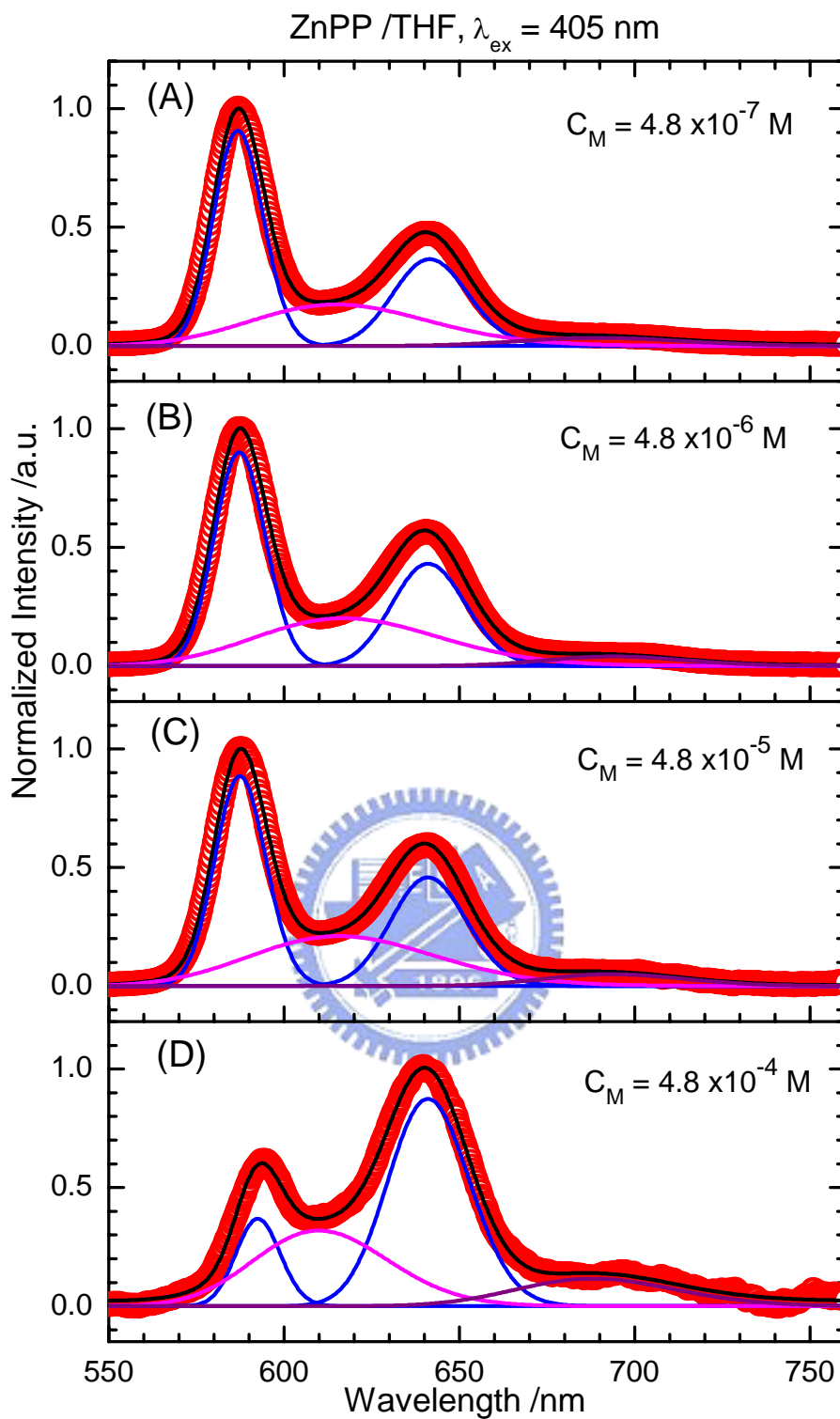


圖 3-4 ZnPP 在 THF 溶液中的螢光光譜，經由高斯函數擬合的結果，紅色線為實驗值，黑色線為擬合結果，藍色線為單體，桃紅色線為雙體，紫色線為聚集體。激發波長為 405 nm。溶液濃度分別為：(A)  $4.8 \times 10^{-7} \text{ M}$  (B)  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  (C)  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$  (D)  $4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

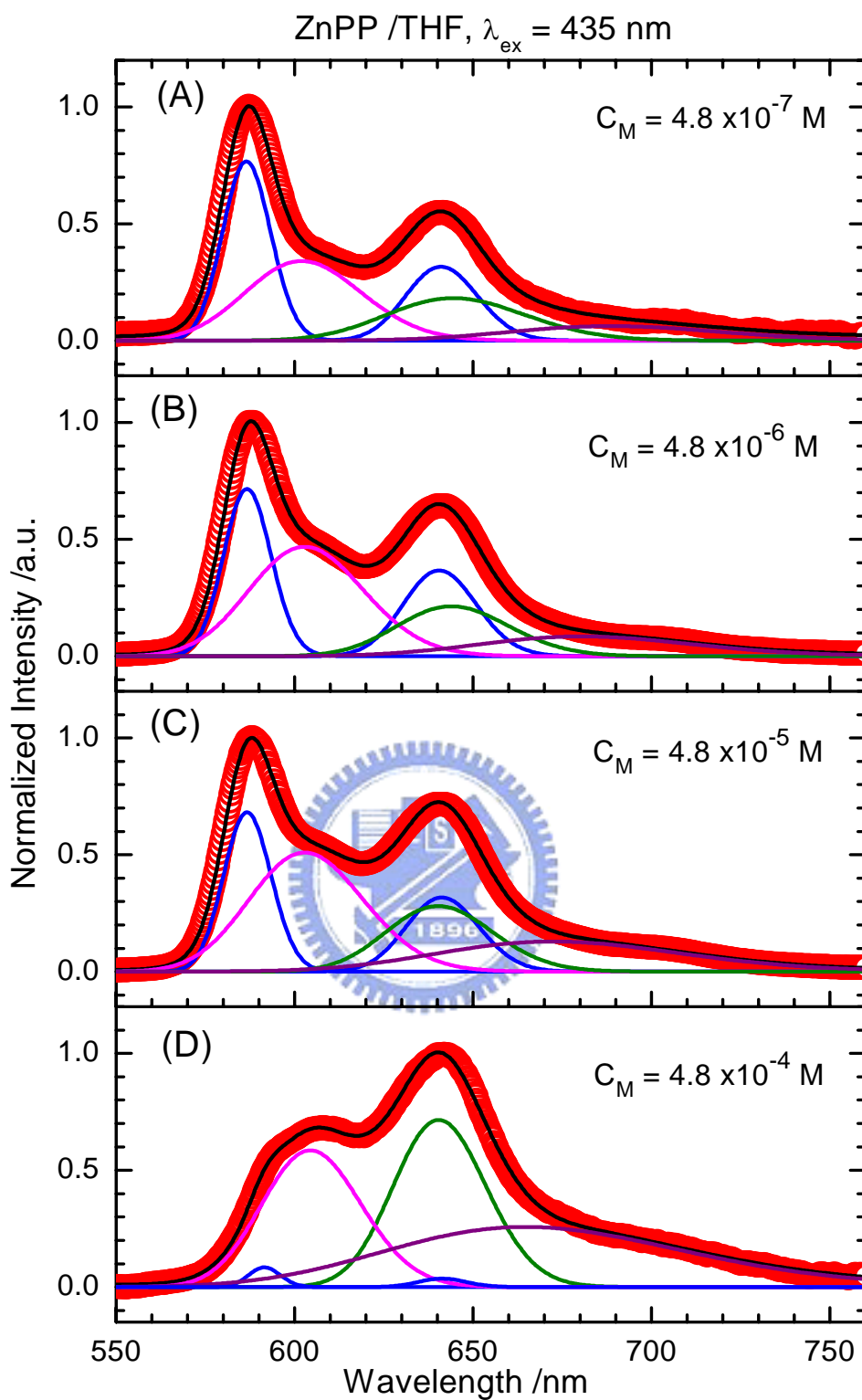


圖 3-5 ZnPP 在 THF 溶液中的螢光光譜，經由高斯函數擬合的結果，紅色線為實驗值，黑色線為擬合結果，藍色線為單體，桃紅色線為雙體，綠色線及紫色線為聚集體。激發波長為 435 nm。溶液濃度分別為：(A)  $4.8 \times 10^{-7} \text{ M}$  (B)  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  (C)  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$  (D)  $4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

615 nm (桃紅色線) 及 694 nm (紫色線)；當激發波長為 435 nm 時，如圖 3-5 所示，螢光光譜可以解析出五個頻帶，其峰質分別是 587 nm (藍色線)、641 nm (藍色線)、603nm (桃紅色線)、643 nm (綠色線)及 680 nm (紫色線)，其中因 587 nm 及 641 nm 位置的放光未隨濃度變化而改變，所以被指派為紫質單體的放光，而 615 nm、694 nm、643 nm 及 680 nm 則被指派為聚集分子的放光。我們推測在激發波長為 435 nm 時所解析的 603 nm 放光頻帶，應為 ZnPP 雙體 (dimer)的放光。<sup>[3]</sup> 表 3-1 摘要擬合所得的結果。

表 3-1 ZnPP / THF 溶液在不同濃度下之螢光光譜以高斯函數擬合的結果<sup>a,b</sup>

	Monomer / nm ( FWHM / cm <sup>-1</sup> )	Dimer / nm ( FWHM / cm <sup>-1</sup> )	Aggregates / nm ( FWHM / cm <sup>-1</sup> )
4.8 x 10 <sup>-7</sup> M	586 (196)	602 (447)	644 (468)
	641 (245)		688 (618)
4.8 x 10 <sup>-6</sup> M	586 (193)	603 (438)	644 (375)
	641 (249)		680 (636)
4.8 x 10 <sup>-5</sup> M	586 (193)	603 (438)	640 (363)
	641 (248)		672 (749)
4.8 x 10 <sup>-4</sup> M	591 (127)	604 (380)	640 (315)
	642 (163)		664 (935)

<sup>a</sup> 激發波長為 435nm。

<sup>b</sup> 括號內表示頻帶之半高寬。

[3] Scolaro, L. M.; Castriciano, M.; Romeo, A.; Patane, S.; Cefali, E.; Allegrini, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2453.

### 3-2 ZnPP 在 THF 溶液中之 S<sub>1</sub> 激發態生命期

我們利用 TCSPC 來進行瞬態光譜的量測。分別以波長 435 nm 及 405 nm 的二極體雷射光源激發 ZnPP / THF 溶液，將其激發至 S<sub>2</sub> 激發態上，觀測分子經由 S<sub>2</sub> 激發態緩解到基態的動力學。

圖 3-6 為我們以 435 nm 波長激發所得的瞬態光譜，利用 FluoFit 軟體來進行資料處理，其所使用之動力學模型為平行模型 ( $A \xrightarrow{\tau_1} B; A' \xrightarrow{\tau_2} B'$ )，擬合結果得到之時間常數  $\tau_1 \sim 0.45$  ns，及  $\tau_2 \sim 2.1$  ns。根據紫質的文獻報導，<sup>[4]</sup>我們指派  $\tau_2$  為 ZnPP 分子之 S<sub>1</sub> 激發態的螢光生命期，即當分子被激發至 S<sub>2</sub> 激發態後，經由緩解到 S<sub>1</sub> 激發態，再經由系統間的轉換過程至 T<sub>1</sub> 激發態上，所以  $\tau_2$  亦代表 ZnPP 在 THF 溶液中的系統間轉換過程的時間常數。我們根據不同濃度下所得的靜態光譜，可以知道 ZnPP 在溶液中會形成聚集，為了更進一步探討  $\tau_1$  是否為分子聚集造成螢光淬熄 (Fluorescence quenching) 所產生，我們也測量了 ZnPP 在不同濃度下之瞬態光譜，所得到之結果如圖 3-7 所示。以及表 3-2 摘要其擬合的結果，我們發現瞬態光譜的偵測波長在 590 nm 時，其衰減時間常數 ( $\tau_2 \sim 2.1$  ns) 不會隨濃度改變而變化，但在其他的偵測波長則隨著濃度越高，螢光之衰減亦越快，並且隨波長越長此現象越明顯。其動力學擬合的結果在時間常數上沒有太大的差別，但  $\tau_1$  及  $\tau_2$  所佔的相對比例則明顯不同： $\tau_1$  成分隨著波長越長及濃度越高其所佔之相對比例越大，此現象可以說明  $\tau_1$  的產生是因為聚集體分子間能量轉移 (intermolecular energy transfer) 所造成。

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

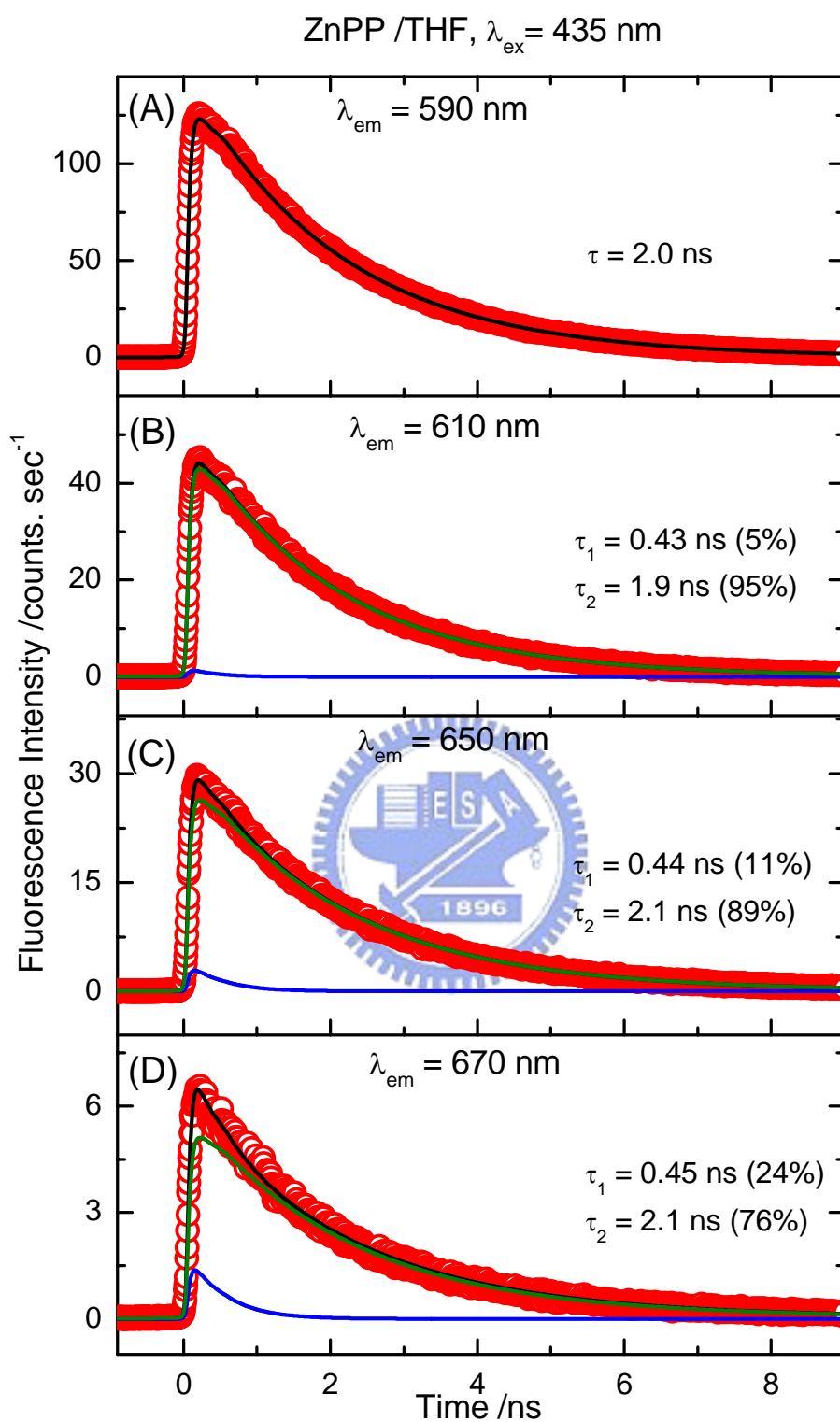


圖 3-6 ZnPP 在 THF 溶液中的螢光瞬態光譜，偵測波長分別為：(A)590 nm (B)610 nm (C)650 nm (D)670 nm。圈圈為實驗值，黑線為擬合結果，藍色線為 $\tau_1$ 的模擬結果，綠色線為 $\tau_2$ 的模擬結果。激發波長為 435 nm，濃度為  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。



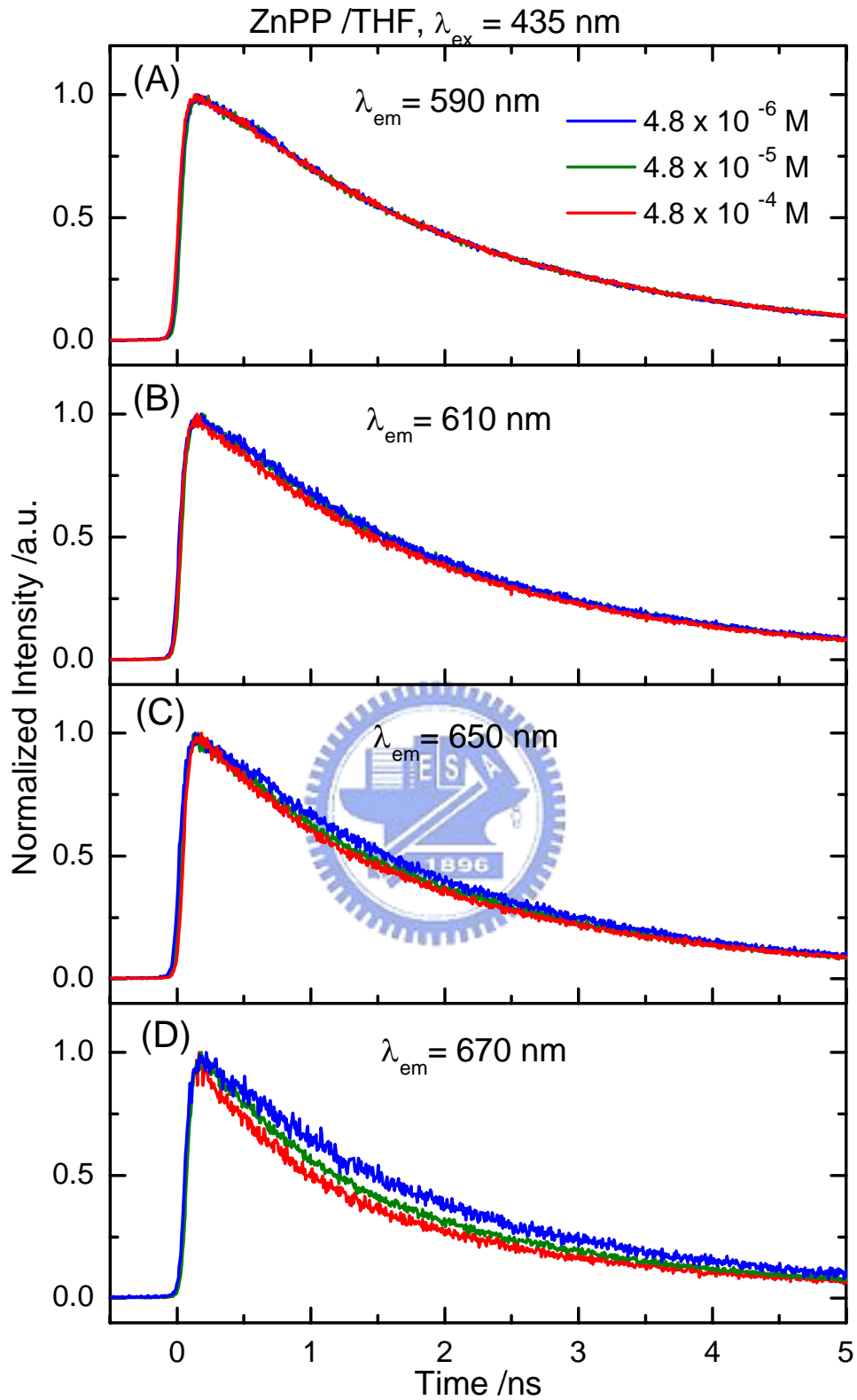


圖 3-7 ZnPP 在 THF 溶液中，不同濃度的螢光瞬態光譜，偵測波長分別為：(A) 590 nm (B) 610 nm (C) 650 nm (D) 670 nm。激發波長為 435 nm。

表 3-2 ZnPP/THF 溶液中的螢光瞬態光譜，在不同濃度條件之動力學擬合結果<sup>a,b,c</sup>

$\lambda_{em}/nm$	$\tau_1/ns$	$\tau_2/ns$
$C_M = 4.8 \times 10^{-6} M$		
580	—	2.0
590	—	2.0
610	0.43 (5%)	1.9 (95%)
630	0.44 (11%)	2.1 (89%)
650	0.43 (12%)	2.1 (88%)
670	0.45 (24%)	2.2 (76%)
690	0.38 (26%)	2.2 (74%)
$C_M = 4.8 \times 10^{-5} M$		
580	—	2.0
590	—	2.0
610	0.42 (6%)	1.9 (94%)
630	0.42 (14%)	2.1 (86%)
650	0.44 (22%)	2.1 (78%)
670	0.46 (43%)	2.2 (57%)
690	0.45 (42%)	2.2 (58%)
$C_M = 4.8 \times 10^{-4} M$		
580	—	2.0
590	—	2.0
610	0.30 (12%)	1.9 (88%)
630	0.31 (20%)	2.1 (80%)
650	0.40 (32%)	2.1 (68%)
670	0.49 (47%)	2.2 (53%)
690	0.45 (46%)	2.2 (54%)

<sup>a</sup> 激發波長為 435 nm。<sup>b</sup> 括號內表示各個時間常數所佔的相對比例。

<sup>c</sup> 所使用之動力學模型為平行模型。

圖 3-8 所示為以 405 nm 波長激發的瞬態光譜，以及表 3-3 摘要其擬合的結果，和以 435 nm 激發得到的結果類似，所不同的是此兩時間常數所佔的相對比例。我們比較兩激發波長所得到之 $\tau_1$ 的比例，發現以 435 nm 激發所得到之 $\tau_1$ 成分所佔的比例較大，推測激發波長為 435 nm 時，可以激發較多的聚集分子，此點也和螢光光譜上所看到的結

果相當一致。

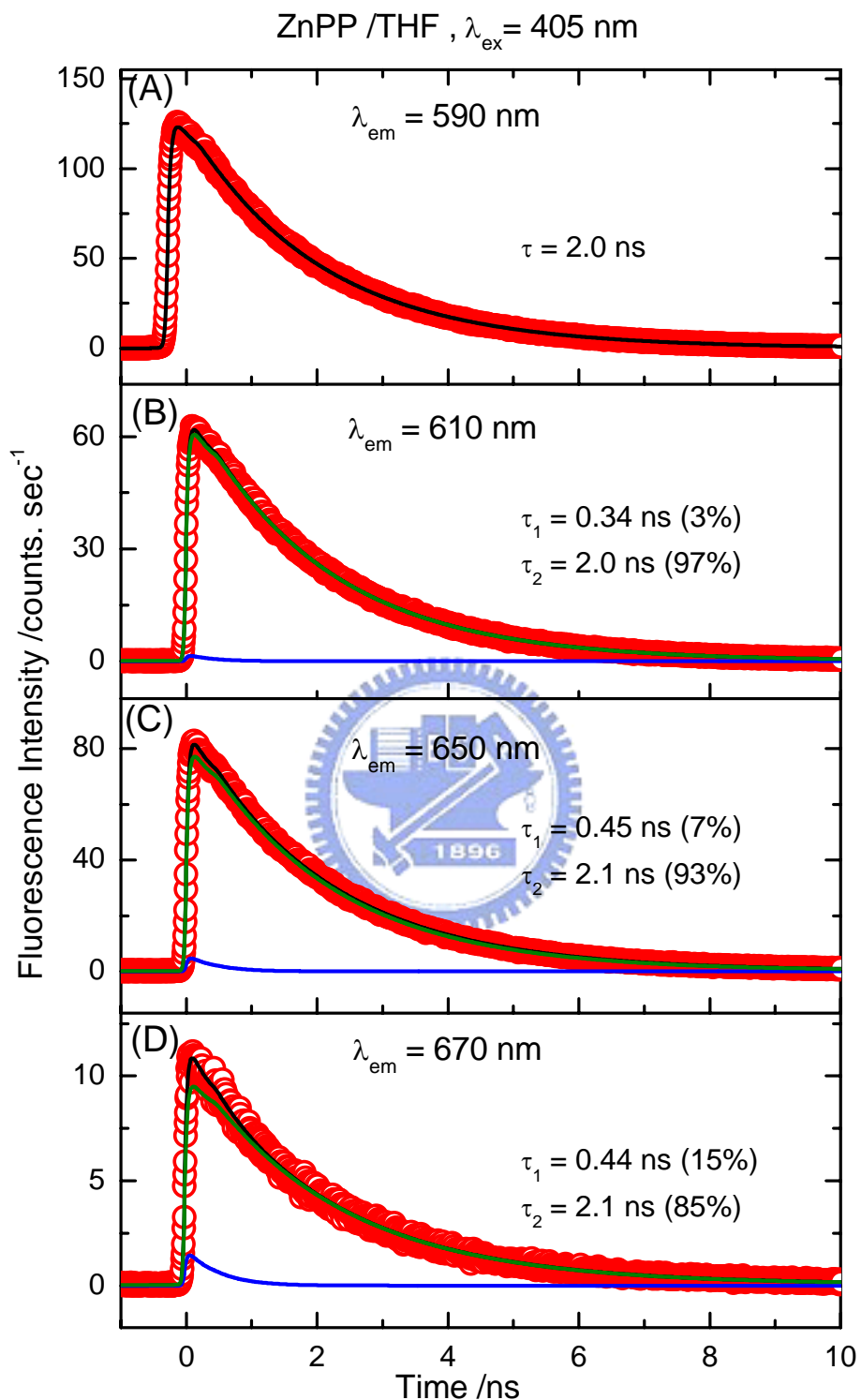


圖 3-8 ZnPP 在 THF 溶液中的螢光瞬態光譜，偵測波長分別為：(A)590 nm (B)610 nm (C)650 nm (D)670 nm。圈圈為實驗值，黑線為擬合結果，藍色線為 $\tau_1$ 的模擬結果，綠色線為 $\tau_2$ 的模擬結果。激發波長為 405 nm，濃度為  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ 。

表 3-3 ZnPP / THF 溶液中的螢光瞬態光譜之動力學擬合結果<sup>a,b,c,d</sup>

$\lambda_{em}/nm$	$\tau_1/ns$	$\tau_2/ns$
590	—	2.0
610	0.34 (3%)	2.0 (97%)
650	0.45 (7%)	2.1 (93%)
670	0.44 (15%)	2.1 (85%)
690	0.45 (23%)	2.1 (77%)

<sup>a</sup> 溶液的濃度為  $4.8 \times 10^{-6}$  M。 <sup>b</sup> 激發波長為 405 nm。

<sup>c</sup> 括號內表示各個時間常數所佔的相對比例。

<sup>d</sup> 所使用之動力學模型為平行模型。

### 3-3 ZnPP 在 AAO 奈米管內之聚集行為

ZnPP 為帶有兩個酸基 (COOH) 的紫質，根據文獻記載其可藉由此兩酸基和氧化鋁奈米管表面形成化學鍵，<sup>[5]</sup> 本論文主題在探討 ZnPP 在奈米孔洞內的聚集行為。首先瞭解 ZnPP 是否附著於氧化鋁奈米管內。

我們先比較有酸基的紫質—ZnPP 和沒有酸基的紫質—ZnOEP (結構如圖 3-9 所示) 在氧化鋁奈米管試片上之實驗結果。圖 3-10 所為我們所得到的反射式吸收光譜，可發現在同樣的浸泡時間及濃度下，ZnOEP 之光譜完全沒有吸收，而 ZnPP 則有紫質的特徵吸收，如此可證明 ZnPP 分子確實利用酸基和氧化鋁表面形成化學鍵結。

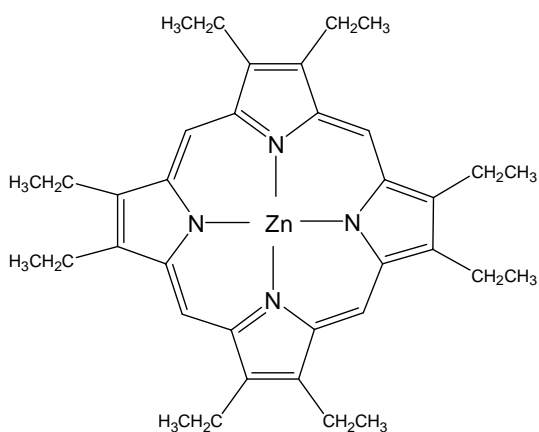


圖 3-9 ZnOEP 之結構圖。

[5] Zhang, Z.; Imae, T. *Nano Letters* **2001**, *1*, 241

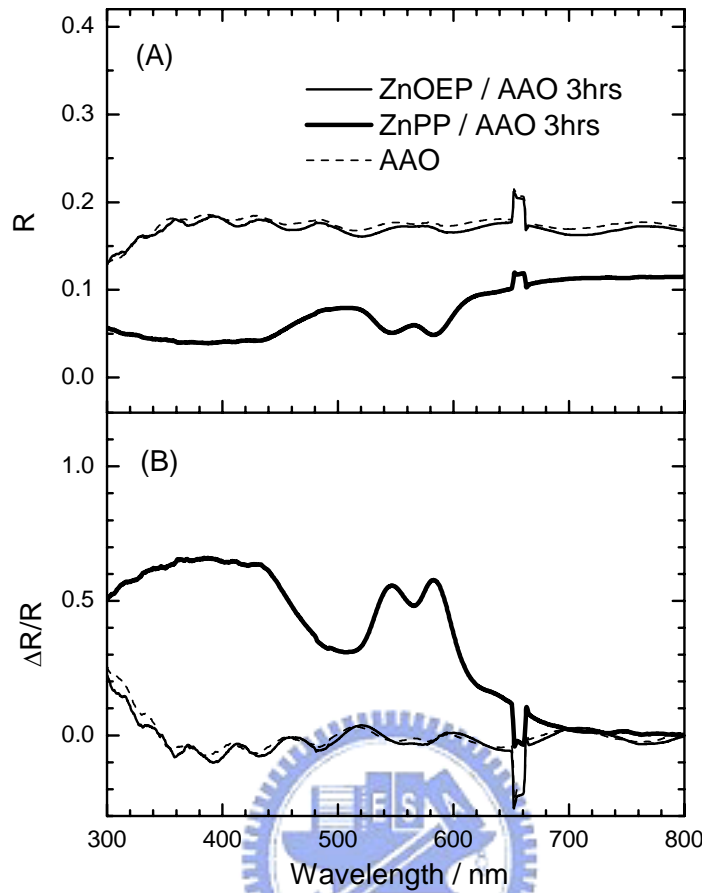


圖 3-10 ZnPP 及 ZnOEP 在氧化鋁奈米管內之反射式吸收光譜。(A)圖為反射率；(B)圖為 $\Delta R/R$  光譜。實驗條件如下：AAO 奈米管的平均孔徑大小為 15nm，浸泡溶液濃度為  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，浸泡時間為 3 小時)

為了證明所觀測到的 ZnPP 光譜的確是在 AAO 奈米管內的結果，我們進行以下的測試。圖 3-11 所示為我們在 AAO 製備過程中產生的 4 種不同的試片所測得的反射光譜，此 7 種試片分別為：(1)以超音波震盪器洗過之鋁片再以  $550^\circ\text{C}$  熱處理過後之鋁片 (A-1)；(2)接前一步驟後進行拋光及熱處理並通氧氣以生成氧化鋁塊材(A-2)；(3)接著前步驟後再長 AAO 15 分鐘後，以化學蝕刻法除去 AAO 20 分鐘(A-3)；以及(4)接著前面步

驟後，除去 AAO 60 分鐘 (A-4)。因每片試片本身之表面粗糙度不同，導致反射率不同，但由此反射光譜可知僅 A-3 有 ZnPP 的吸收特徵。由於此 4 種條件之樣品僅 A-3 表面已生成奈米管，其他則沒有，所以我們推測試片表面擁有奈米管可吸附較多的 ZnPP。由此可以證明 ZnPP 分子大部分鍵結在氧化鋁奈米管的孔洞內。

以上我們由實驗證明了 ZnPP 分子利用酸基在 AAO 奈米管內的表面形成鍵結，以下我們將研究 ZnPP 在不同 AAO 奈米環境下的聚集行為，我們改變 ZnPP / THF 之溶液濃度、AAO 奈米管之孔洞大小及浸泡時間，以觀測 ZnPP 分子在不同 AAO 鋁奈米管內的光譜及動力學變化。

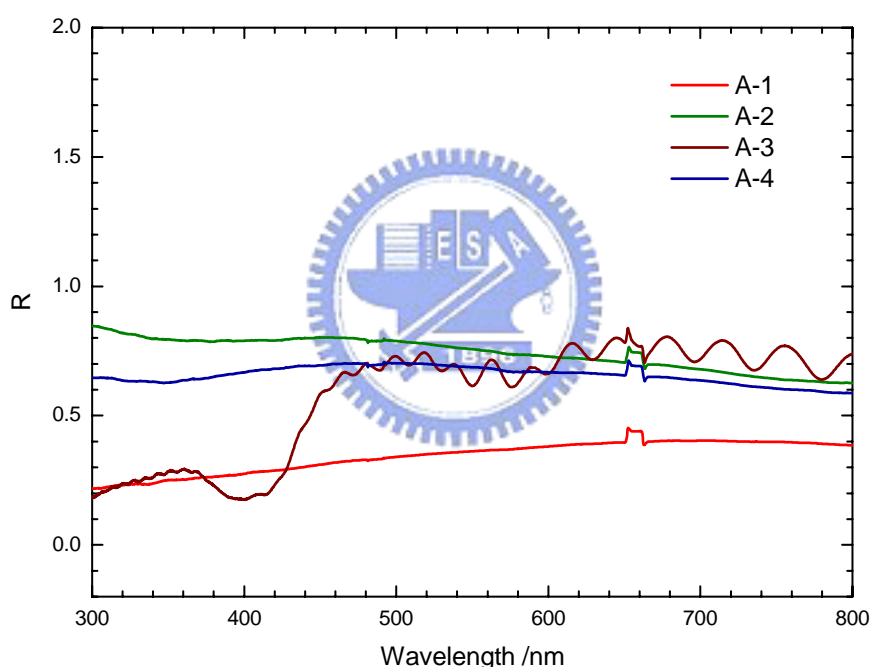


圖 3-11 ZnPP 在不同製備條件的試片之反射光譜。製備條件分別為：以超音波震盪器洗過再以 550°C 熱處理過後之鋁片(A-1，紅色線)、接前一步驟後進行拋光及熱處理並通氧氣以生成氧化鋁塊材 (A-2，綠色線)、接著前步驟後再長 AAO 15 分鐘後，以化學蝕刻法除去 AAO 20 分鐘 (A-3，暗紅色線)及接著前面步驟後，除去 AAO 60 分鐘(A-4，藍色線)。實驗條件如下：浸泡溶液濃度為  $4.8 \times 10^{-5}$  M，浸泡時間為 30 分鐘。

### 3-3-1 ZnPP/AAO 的靜態吸收及螢光光譜

在本節中我們主要探討 AAO 奈米管孔徑的大小對於 ZnPP/AAO 聚集的影響。在 AAO 奈米管孔徑為 15nm ( $d = 15 \text{ nm}$ ) 之環境下，我們改變浸泡溶液的濃度( $C_i$ )，所得到的反射式吸收光譜如圖 3-12 所示，在高濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  及  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) 樣品的光譜中發現其吸收度為飽和的情況，不同於高濃度樣品，在低濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 樣品的光譜中則可看出最強之吸收位置大約在 400 nm，由此光譜可得知 ZnPP 分子鍵結在 AAO 奈米管試片上。

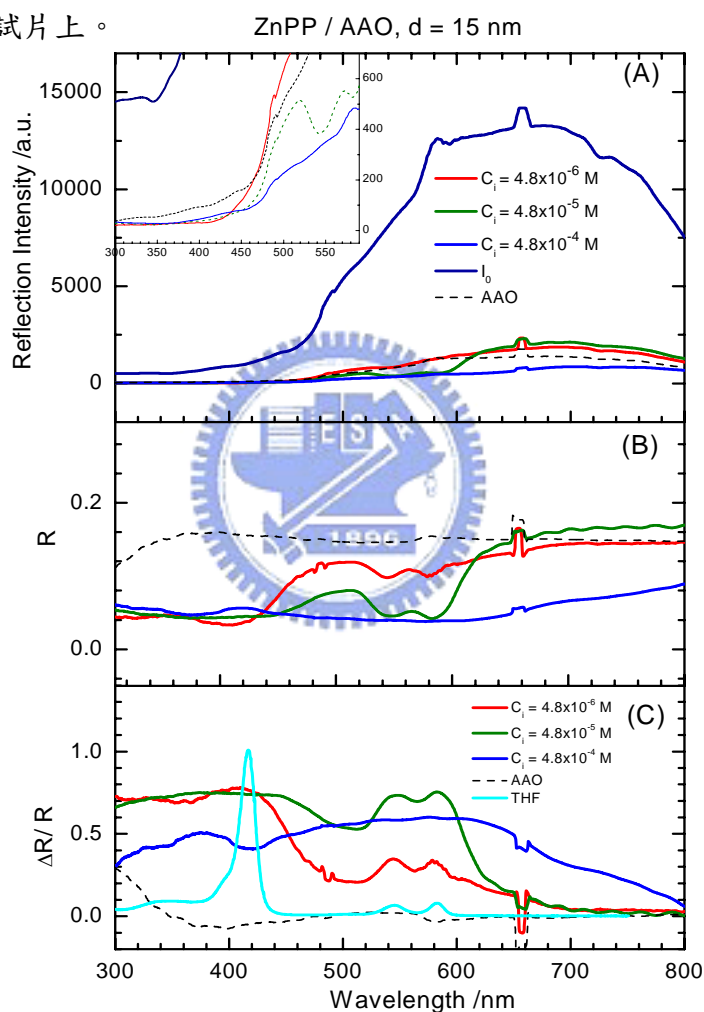


圖 3-12 ZnPP 在 AAO 奈米管內之反射式吸收光譜：(A)圖為反射能量光譜；(B)圖為反射率光譜；(C)圖為 $\Delta R/R$  光譜。浸泡溶液的濃度說明如下：紅色線為  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，綠色線為  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，藍色線為  $4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。黑線為光源的能量光譜，虛線為 AAO 空白片，淺藍色線為 ZnPP/THF 溶液，插圖為波長範圍 300~590 nm 的放大圖。實驗條件如下：AAO 奈米管的平均孔徑大小為 15nm，浸泡時間為 48 小時。

在 AAO 奈米管  $d = 70 \text{ nm}$  之環境下，如圖 3-13 (C)，高濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  及  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) 樣品的光譜其吸收度仍為飽和；而在低濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 樣品的光譜中，我們發現其  $S_2$  吸收頻帶的頻寬較窄。我們比較 15 nm 和 70 nm 在  $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  時，15 nm 之吸收度較高且頻寬也較大，因此推測氧化鋁奈米管的孔徑越小，產生的聚集越嚴重。

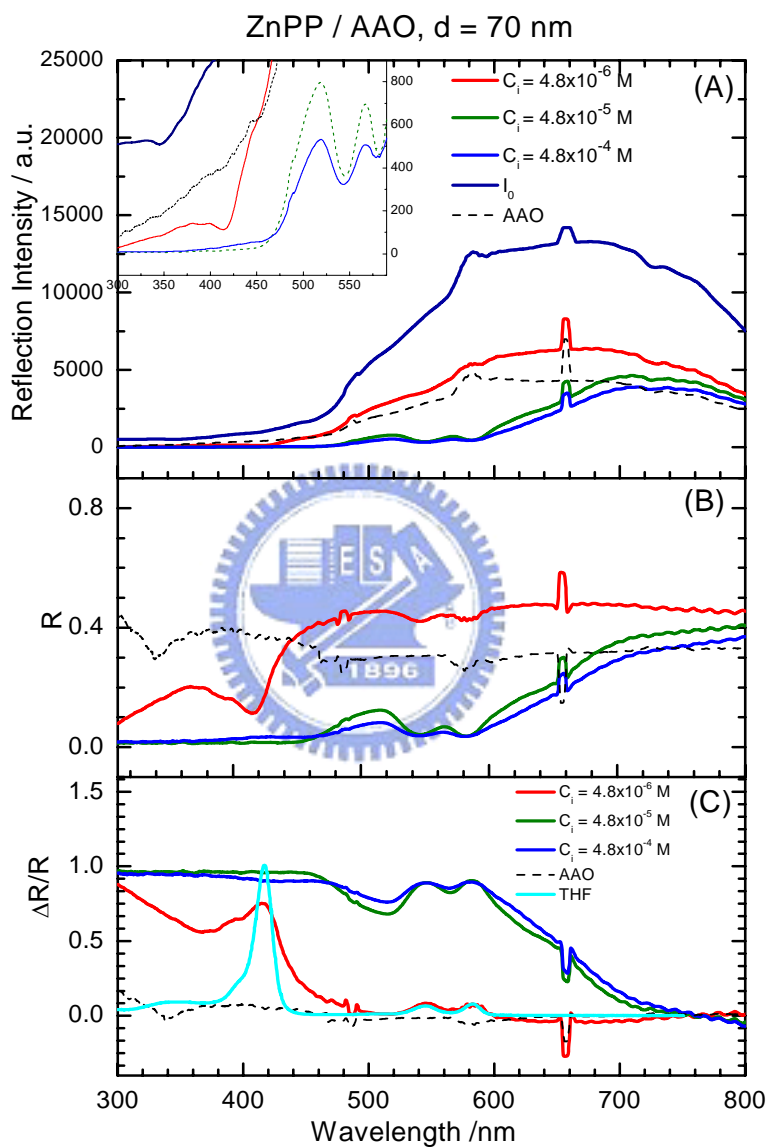


圖 3-13 ZnPP 在 AAO 奈米管內之反射式吸收光譜：(A)圖為反射能量光譜；(B)圖為反射率光譜；(C)圖為  $\Delta R/R$  光譜。浸泡溶液的濃度說明如下：紅色線為  $4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，綠色線為  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，藍色線為  $4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。黑線為光源的能量光譜，虛線為 AAO 空白片，淺藍色線為 ZnPP/THF 溶液，插圖為波長範圍 300~590 nm 的放大圖。實驗條件如下：AAO 奈米管的平均孔徑大小為 70 nm，浸泡時間為 48 小時。



我們所得到的螢光光譜均為一寬大的頻帶，表示其中應有多種物質放光，因此利用高斯函數 (式 3-1) 擬合以區分出這些物質。圖 3-14 為我們所擬合的結果，AAO 奈米管  $d = 70 \text{ nm}$  及  $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  之樣品的光譜，可以解析出四個頻帶，其峰值的位置分別在  $586 \text{ nm}$  (藍色線)、 $617 \text{ nm}$  (桃紅色線)、 $654 \text{ nm}$  (綠色線) 及  $686 \text{ nm}$  (紫色線)，若與 THF 溶液中的結果相比較，我們可指派頻帶位置在  $586 \text{ nm}$  之放光為 ZnPP 單體的貢獻，至於單體的另一個放光頻帶  $641 \text{ nm}$ ，可能因為其強度不大，所以在此無法解析出來。頻帶位置在  $617 \text{ nm}$  的放光應為 ZnPP 雙體的貢獻；<sup>[3]</sup> 而頻帶位置在  $654 \text{ nm}$  及  $686 \text{ nm}$  的放光則為 ZnPP 多體聚集的貢獻。在同樣浸泡濃度的條件下，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$  之試片的光譜其單體的成分已經消失，而多體聚集的貢獻比例則更大，當浸泡溶液為最高濃度時 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ )，螢光光譜在更長波長的位置多了一個新的頻帶 (暗紅色線)，推測此頻帶應為 ZnPP 聚集更嚴重的物質放光所貢獻。不論在 AAO 孔徑大小為  $15 \text{ nm}$  或  $70 \text{ nm}$  的環境下，其螢光光譜皆隨著浸泡溶液之濃度愈高，長波長放光的比例愈高。表 3-4 為 ZnPP 在不同 AAO 奈米管孔徑的環境下以高斯函數擬合螢光光譜所得到的參數。若和 ZnPP 在 THF 溶液的結果比較，可發現單體的擬合結果，在各個條件下所得到的峰值其在位置上幾乎是一致的，但半高寬則有少些差異；在雙體方面，ZnPP 在 AAO 奈米管與 THF 溶液中的結果有  $10\text{-}15 \text{ nm}$  的偏差；在多體聚集分子方面，因為 ZnPP 在不同環境下的聚集程度及形式有所不同而呈現出在螢光光譜方面的較大差異。因此，從吸收及螢光光譜的結果我們得知 ZnPP 在氧化鋁奈米管內產生了聚集，並且孔徑越小聚集越嚴重，且造成吸收光譜藍位移、頻帶更寬以及螢光光譜的紅位移。

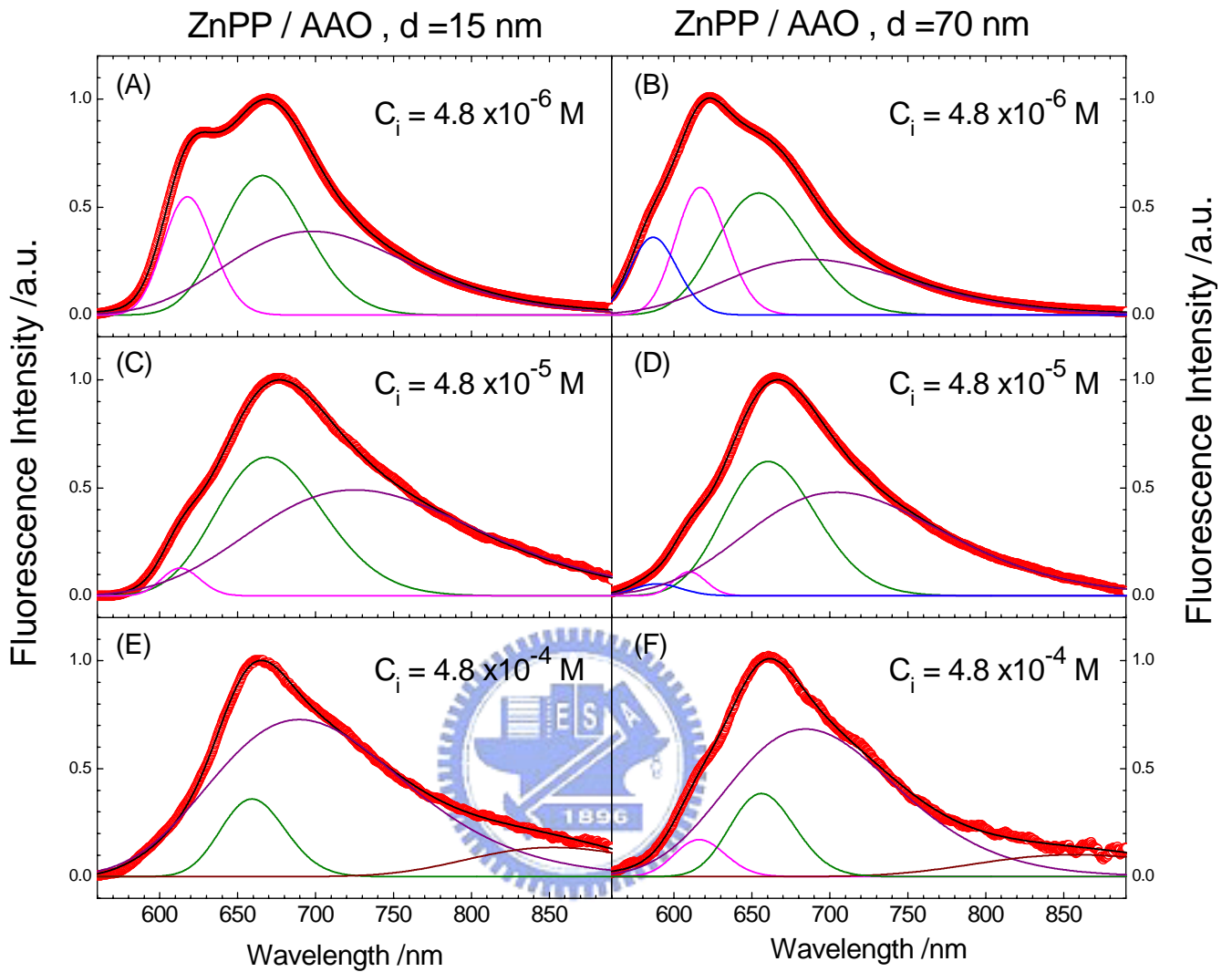


圖 3-14 ZnPP 在氧化鋁奈米管內之螢光光譜經由高斯函數擬合的結果。紅色線為實驗值，黑色線為擬合的結果，藍色線為單體，桃紅色線為雙體，綠色線及紫色線為較低階的聚集體 (lower aggregates)，暗紅色線為較高階的聚集體 (higher aggregates)。所使用之激發波長為 435 nm。

表 3-4 ZnPP / AAO 不同孔徑大小之螢光光譜以高斯函數擬合的結果<sup>a,b</sup>

	Monomer / nm (FWHM / cm <sup>-1</sup> )	Dimer / nm (FWHM / cm <sup>-1</sup> )	Aggregates / nm (FWHM / cm <sup>-1</sup> )
<b>d = 15 nm</b>			
4.8 x 10 <sup>-6</sup> M		617 (416)	665 (622) 697 (1210)
4.8 x 10 <sup>-5</sup> M		613 (329)	668 (762) 725 (1392)
4.8 x 10 <sup>-4</sup> M			659 (476) 689 (1292) 852 (795)
<b>d = 70 nm</b>			
4.8 x 10 <sup>-6</sup> M	586 (437)	617 (425)	654 (672) 686 (1266)
4.8 x 10 <sup>-5</sup> M	589 (423)	610 (283)	660 (674) 704 (1247)
4.8 x 10 <sup>-4</sup> M		616 (427)	655 (480) 684 (1150) 857(908)

<sup>a</sup> 激發波長為 435 nm。

<sup>b</sup> 括號內表示頻帶之半高寬。

### 3-3-2 ZnPP / AAO 的瞬態螢光光譜及其激發態動力學

我們以 TCSPC 來進行 ZnPP / AAO 瞬態光譜的測量，所使用之激發波長為 435 nm，以期更瞭解紫質在奈米環境下的聚集行為。圖 3-15 所示為改變浸泡溶液濃度及氧化鋁奈米管孔徑大小所得到的瞬態光譜，並且和在 THF 溶液中所得的光譜比較。(A)圖為浸泡溶液濃度最低 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} M$ ) 的光譜，由圖可知不論是在 AAO 奈米管  $d = 15$  nm 或  $d = 70$  nm 環境中所得到的螢光訊號均比在 THF 溶液中所得到的訊號衰減更快，這說明了 ZnPP 在 AAO 奈米管內確實形成了聚集而造成螢光淬熄。我們比較此兩者的差異，

可以發現 ZnPP 在  $d = 15 \text{ nm}$  AAO 中之螢光生命期比在  $d = 70 \text{ nm}$  AAO 中更短，此結果也符合靜態光譜的結果，即 ZnPP 在孔徑較小之 AAO 奈米管內形成之聚集較嚴重，因聚集分子的分子間能量轉移較分子內的非輻射緩解更為有效，而使其螢光生命期縮短。

(B)和(C)圖為浸泡濃度更高之 ZnPP / AAO 螢光瞬態光譜，由此可看到在  $d = 15 \text{ nm}$  及  $d = 70 \text{ nm}$  AAO 奈米管中的動力行為之差異隨濃度愈高而愈小，我們推測浸泡在高濃度時，分子在 AAO 奈米管內之聚集應該非常嚴重。

我們將所得到之瞬態光譜，利用 FluoFit 軟體進行資料處理，其所使用之動力學模型為平行模型 ( $A \xrightarrow{\tau_1} B; A' \xrightarrow{\tau_2} B'; A'' \xrightarrow{\tau_3} B''$ )。表 3-5 至 3-10 摘要依據動力學模型擬合所得的結果，由數據分析可歸納出幾點。第一， $d = 15 \text{ nm}$  時，我們在高濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) 得到兩個時間常數： $\tau_1 \sim 30 \text{ ps}$  (小於儀器相關函數)，以及  $\tau_2 \sim 0.2 \text{ ns}$ ；在中間濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) 時得到三個時間常數： $\tau_1 \sim 30 \text{ ps}$ ， $\tau_2 \sim 0.2 \text{ ns}$ ，以及另一個較長的時間常數， $\tau_3 \sim 0.6 \text{ ns}$ ；在低濃度 ( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) 時，得到之  $\tau_1 \sim 0.1 \text{ ns}$ 、 $\tau_2 \sim 0.5 \text{ ns}$  及  $\tau_3 \sim 1.6 \text{ ns}$ ，以時間常數的範圍來區分所觀測到的瞬態光譜，可以解析出四種成分，分別為小於儀器相關函數、 $0.1\text{--}0.2 \text{ ns}$ 、 $0.5\text{--}0.6 \text{ ns}$  及  $1.6 \text{ ns}$ 。前三個時間常數分別為 ZnPP 以不同形式堆疊之聚集分子，進行分子間能量轉移過程之時間常數，而在低濃度時所得到之較長的時間常數 ( $1.6 \text{ ns}$ )，我們推測為 ZnPP 雙體分子間能量轉移過程之時間常數。第二，當  $d = 70 \text{ nm}$  時，所得之結果與  $d = 15 \text{ nm}$  類似，較不同的是在  $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  時，最長之時間常數為  $\sim 2.2 \text{ ns}$ ，由前面在 THF 溶液中的測量結果來判斷，此值接近 ZnPP 單體進行系統間轉換過程之時間常數。第三，由動力學擬合的結果顯示  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  及  $\tau_3$  所佔之相對比例隨著放光波長 ( $\lambda_{em}$ ) 和  $d$  的改變而改變： $\tau_1$  的成分隨  $\lambda_{em}$  愈長及  $d$  愈大其相對比例變的愈小， $\tau_2$  的成分則變的愈大， $\tau_3$  的成分幾乎不變。

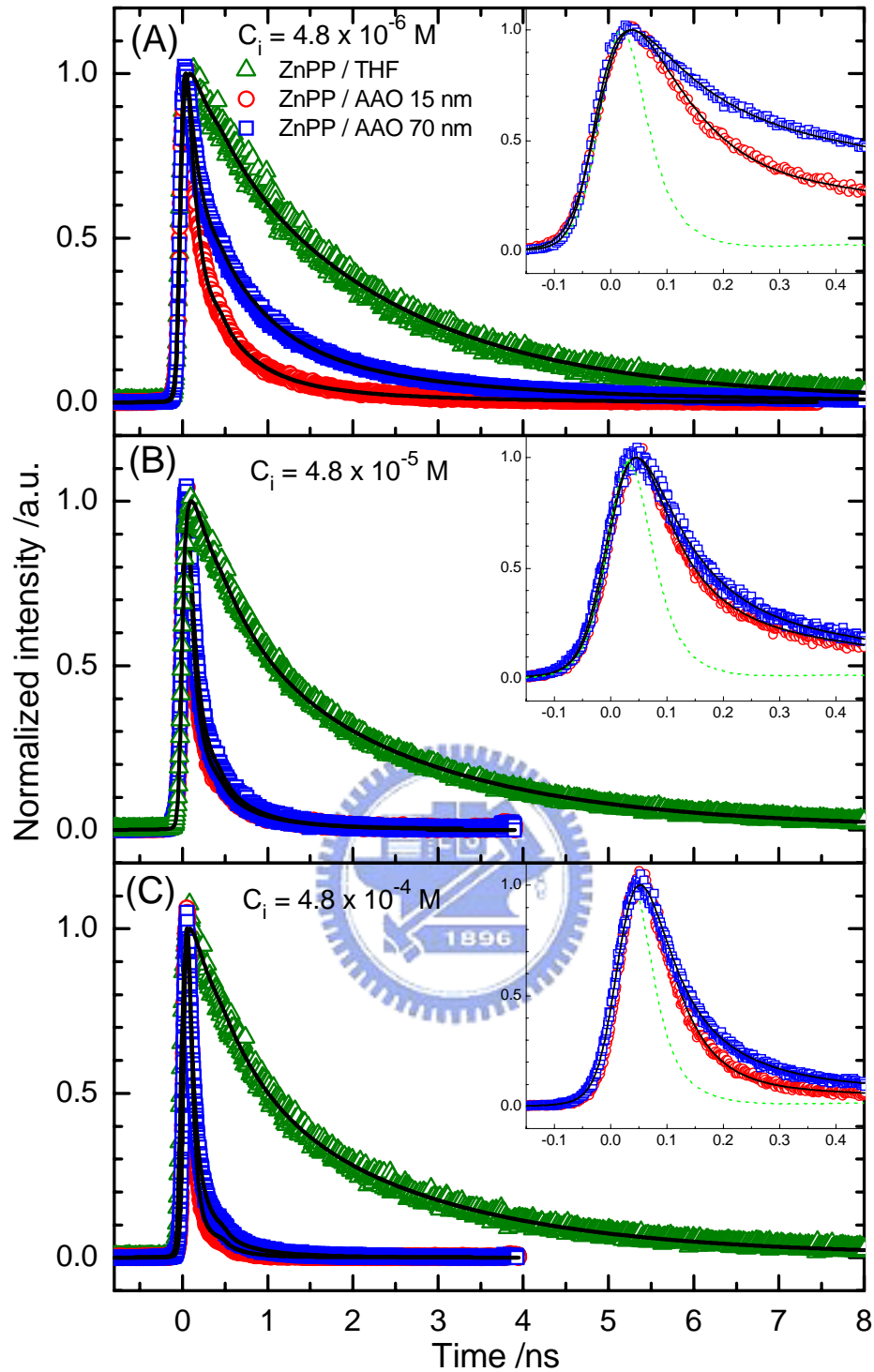


圖 3-15 ZnPP 在不同環境之螢光瞬態光譜。綠色三角形為 ZnPP / THF 溶液、紅色圈圈為 ZnPP / AAO 奈米管  $d=15\text{nm}$ ，以及藍色方塊為 ZnPP / AAO 奈米管  $d = 70\text{nm}$ ，插圖為時間軸在 0.5 ns 以內之放大圖，綠色虛線為雷射。浸泡溶液濃度分別為：(A)  $4.8 \times 10^{-6}$  M (B)  $4.8 \times 10^{-5}$  M (C)  $4.8 \times 10^{-4}$  M。激發波長為 435 nm，偵測波長為 670 nm。

表 3-5 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時。)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	69 (76%)	0.39 (19%)	1.6 (5%)
630	70 (81%)	0.41 (16%)	1.5 (3%)
650	82 (78%)	0.46 (18%)	1.5 (4%)
670	83 (76%)	0.45 (20%)	1.5 (4%)
690	91 (76%)	0.47 (20%)	1.6 (4%)
710	92 (76%)	0.45 (20%)	1.6 (4%)
730	96 (71%)	0.47 (25%)	1.5 (4%)
750	97 (76%)	0.47 (20%)	1.5 (4%)

表 3-6 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	23 (92%)	0.16 (5%)	0.56 (3%)
630	24 (88%)	0.13 (9%)	0.56 (3%)
650	28 (85%)	0.16 (11%)	0.58 (4%)
670	33 (79%)	0.16 (15%)	0.57 (6%)
690	36 (78%)	0.18 (16%)	0.58 (6%)
710	30 (72%)	0.13 (20%)	0.50 (8%)
730	19 (72%)	0.10 (21%)	0.50 (7%)
750	28 (66%)	0.12 (26%)	0.50 (8%)

表 3-7 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	20 (98%)	0.18 (2%)	—
630	26 (97%)	0.25 (3%)	—
650	28 (95%)	0.23 (5%)	—
670	36 (94%)	0.26 (6%)	—
690	33 (93%)	0.25 (7%)	—
710	25 (95%)	0.18 (5%)	—

表 3-8 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 70 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	73 (60%)	0.64 (31%)	2.2 (9%)
630	75 (60%)	0.63 (31%)	2.2 (9%)
650	81 (59%)	0.64 (31%)	2.2 (10%)
670	87 (56%)	0.64 (33%)	2.3 (11%)
690	81 (52%)	0.57 (33%)	2.3 (15%)
710	96 (57%)	0.59 (34%)	2.1 (9%)
730	93 (56%)	0.59 (34%)	2.1 (10%)
750	81 (54%)	0.52 (36%)	2.1 (10%)

表 3-9 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 70 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	33 (83%)	0.14 (14%)	0.63 (3%)
630	35 (77%)	0.14 (19%)	0.54 (4%)
650	38 (70%)	0.14 (24%)	0.51 (6%)
670	42 (61%)	0.15 (29%)	0.52 (10%)
690	44 (59%)	0.15 (31%)	0.52 (10%)
710	42 (60%)	0.15 (30%)	0.52 (10%)
730	42 (35%)	0.12 (43%)	0.50 (22%)

表 3-10 ZnPP 在 AAO 奈米管內( $C_i = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 70 \text{ nm}$ ，浸泡時間為 48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	22 (96%)	0.17 (4%)	—
630	21 (93%)	0.13 (7%)	—
650	25 (83%)	0.13 (15%)	0.54 (2%)
670	28 (82%)	0.15 (15%)	0.59 (3%)
690	37 (83%)	0.16 (14%)	0.57(3%)
710	36 (82%)	0.16 (15%)	0.56 (3%)
730	21 (79%)	0.12 (18%)	0.51 (3%)

我們可以約略的估算 ZnPP 分子進入奈米管內的數目，首先我們先計算 ZnPP 在 THF 溶液中的消滅係數 (extinction coefficient)。圖 3-16 所示為我們測量四種不同濃度的 ZnPP / THF 溶液在波長位置為 545 nm 時之吸收度對於濃度的變化曲線，經過線性擬合的結果，我們可得以下結果：

$$Y = 12463 X - 0.002 \quad (\text{公式 3-2})$$

其中 Y 表示吸收度，X 表示濃度，我們可藉由此公式計算未知的濃度。圖 3-17 為 ZnPP/THF 溶液在浸泡過 AAO 奈米管後所測得的吸收光譜。由此圖可知，浸泡過 AAO 奈米管後，ZnPP/ THF (d = 15 nm) 在 545 nm 之吸收度為 0.006 而 ZnPP/ THF (d = 70 nm) 在 545 nm 之吸收度為 0.18。經公式 3-2 計算，得到兩者的濃度分別為  $C_M(d = 15 \text{ nm}) = 6.4 \times 10^{-7} \text{ M}$  以及  $C_M(d = 70 \text{ nm}) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 。我們已知浸泡前的濃度為  $4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，浸泡溶液的體積為 5 ml，換算後得進入奈米管的分子數目：當奈米管 d = 15 nm 時，ZnPP 進入的數目約為  $1.4 \times 10^{17}$  個；奈米管 d = 70 nm 時，ZnPP 進入的數目約為  $9.6 \times 10^{16}$  個。

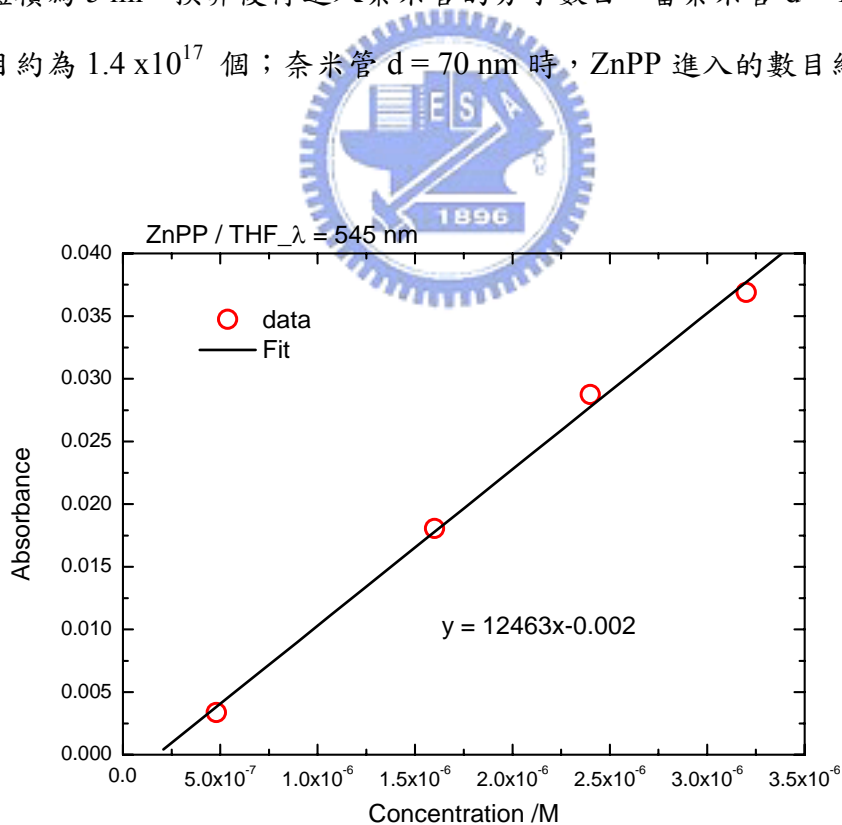


圖 3-16 ZnPP / THF 溶液在 545 nm 之吸收度對濃度的關係圖。



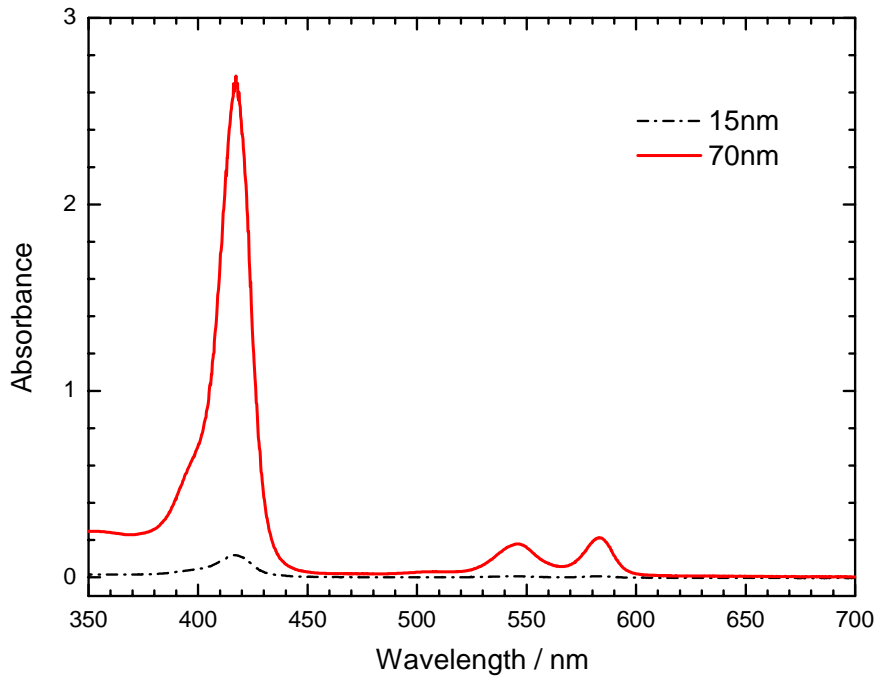


圖 3-17 浸泡奈米管後所測得 ZnPP / THF 溶液之吸收光譜。

(浸泡前之 ZnPP / THF 溶液濃度為  $4.8 \times 10^{-5}$  M，其吸收度達飽和，  
浸泡時間為 48 小時，樣品槽寬度為 1cm)

我們可由兩者的 SEM 照片 (圖 2-12) 約略估算 15 nm 和 70 nm AAO 奈米管試片之單位面積內所含的奈米管數目 ( $N_{\text{tube}}$ )，計算結果得到當  $d = 15$  nm 時， $N_{\text{tube}} = 4 \times 10^{14}$  個 /  $\text{m}^2$ ； $d = 70$  nm 時， $N_{\text{tube}} = 10^{14}$  個 /  $\text{m}^2$ ，已知  $d = 15$  nm 時，試片的面積為  $\pi(7.5 \times 10^{-3})^2 \text{m}^2$ ，故可得此試片內所含的奈米管數目  $N_{\text{tube}}(15 \text{ nm}) \cong 7 \times 10^{10}$  個，同理可得  $N_{\text{tube}}(70 \text{ nm}) \cong 2 \times 10^{10}$  個，接下來我們可推算單一個奈米管內所含的 ZnPP 分子數： $N_{\text{ZnPP}}(15 \text{ nm}) = 1.4 \times 10^{17} / 7 \times 10^{10} \cong 2 \times 10^6$  個 / per tube；以及  $N_{\text{ZnPP}}(70 \text{ nm}) = 9.6 \times 10^{16} / 2 \times 10^{10} \cong 5 \times 10^6$  個 / per tube，所以  $N_{\text{ZnPP}}(15 \text{ nm}) / N_{\text{ZnPP}}(70 \text{ nm}) = 2/5$ ，假設在此兩樣品中，分子進入奈米管後其進入的深度相差不多，所以分子分佈的表面積便正比於此兩樣品之孔洞的直徑，在此假設下估算兩樣品在單位奈米管內的單位面積之分子數目比： $N'_{\text{ZnPP}}(15 \text{ nm}) / N'_{\text{ZnPP}}(70 \text{ nm}) = (2/15) / (5/70) \cong 2$ 。

由兩樣品在單位奈米管內的單位面積之分子數目比的估算，我們得知  $d = 15$  nm 之 AAO 奈米管比  $d = 70$  nm 之 AAO 奈米管在單位面積內吸附較多的 ZnPP，且由靜態及瞬

態光譜亦得知 ZnPP / AAO 在  $d = 15 \text{ nm}$  時產生較嚴重之聚集，我們推測孔徑小的時候因吸附的分子較多所以彼此間的距離較小；孔徑大的時候因吸附的分子較少所以彼此間的距離較大，因而使  $d = 15 \text{ nm}$  之 AAO 奈米管表現出較嚴重的堆疊現象。

經由以上實驗可知道，在相同浸泡時間下，改變浸泡溶液之濃度及 AAO 奈米管孔徑大小，可以改變 ZnPP 分子堆疊的形式，因而造成靜態及瞬態光譜的固定改變，然而浸泡時間的長短亦是影響 ZnPP 在 AAO 中聚集的重要的條件之一。接下來我們將在固定溶液濃度以及固定 AAO 孔徑大小的條件下改變浸泡時間，觀看浸泡時間對於 ZnPP 分子在奈米管內產生聚集的影響。

### 3-3-3 浸泡時間的影響

圖 3-18 為我們在四個不同浸泡時間條件下所得到的反射式吸收光譜圖，此四個條件所使用的氧化鋁奈米管試片為四片不同的試片，但孔徑大小及奈米管長度均一致（皆由相同的製程產生），因為彼此的表面粗糙程度稍有不同，因此造成四片之反射率不完全相同，如 B 圖所示。

當浸泡時間為 30 分鐘時，實驗得到最小的  $\Delta R / R$  值（相當於 ZnPP 的吸收程度），再浸泡久一點後，依序為 3 小時、12 小時及 48 小時，可以發現吸收度在 3 小時之後已達到飽和。圖 3-19 為以 435 nm 雷射激發所測得的螢光光譜圖。我們發現在浸泡時間為 30 分鐘時，其放光峰值位於 617 nm 及 665 nm 的位置，當浸泡時間加長時，617 nm 的相對放光強度減弱，主要的放光峰值位於 665 nm 的位置。由前面的實驗結果得知在 617 nm 的放光相當於 ZnPP 雙體的貢獻，因此推測當浸泡時間愈久，產生的聚集愈多，因而到最後以多體聚集的放光為主。螢光瞬態光譜部分，由圖 3-20 所示我們發現螢光生命期隨浸泡時間愈長其值愈短，超過 3 小時之後的結果則是非常類似，表 3-11 至 3-14 為摘要動力學擬合的結果。由此擬合結果可發現浸泡時間愈長，最短的生命期  $\tau_1$  成分所佔之比例愈大，但浸泡時間超過三小時以上所得之結果差異不大。

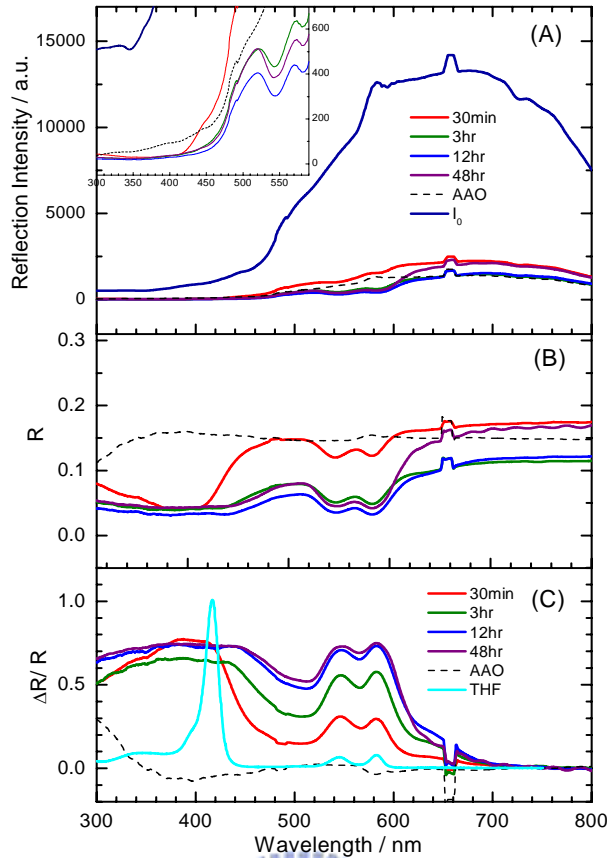


圖 3-18 ZnPP 在 AAO 奈米管內之反射式吸收光譜：(A)圖為反射能量光譜；(B)圖為反射率光譜；(C)圖為 $\Delta R/R$  光譜。AAO 奈米管的浸泡時間說明如下：紅色線為 30 分鐘，綠色線為 3 小時，藍色線為 12 小時，紫色線為 48 小時。黑線為光源的能量光譜，虛線為 AAO 空白片，淺藍色線為 ZnPP/THF 溶液，插圖為波長範圍 300~590 nm 的放大圖。實驗條件如下：AAO 奈米管的平均孔徑大小為 15 nm，浸泡溶液濃度為  $4.8 \times 10^{-5}$  M。

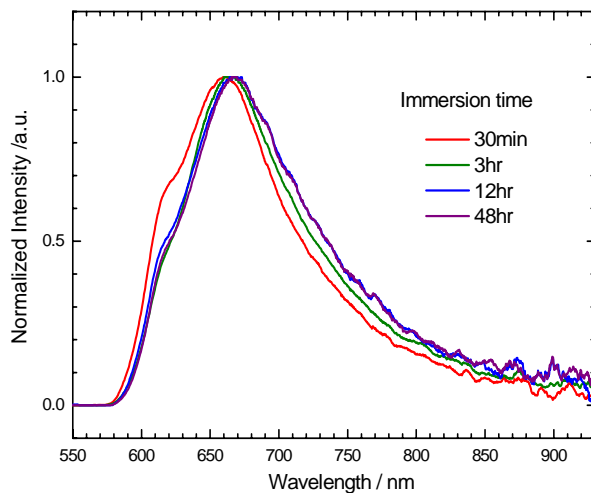


圖 3-19 ZnPP 在 AAO 奈米管內之螢光光譜。AAO 奈米管的浸泡時間說明如下：紅色線為 30 分鐘，綠色線為 3 小時，藍色線為 12 小時，紫色線為 48 小時。激發波長為 435 nm。

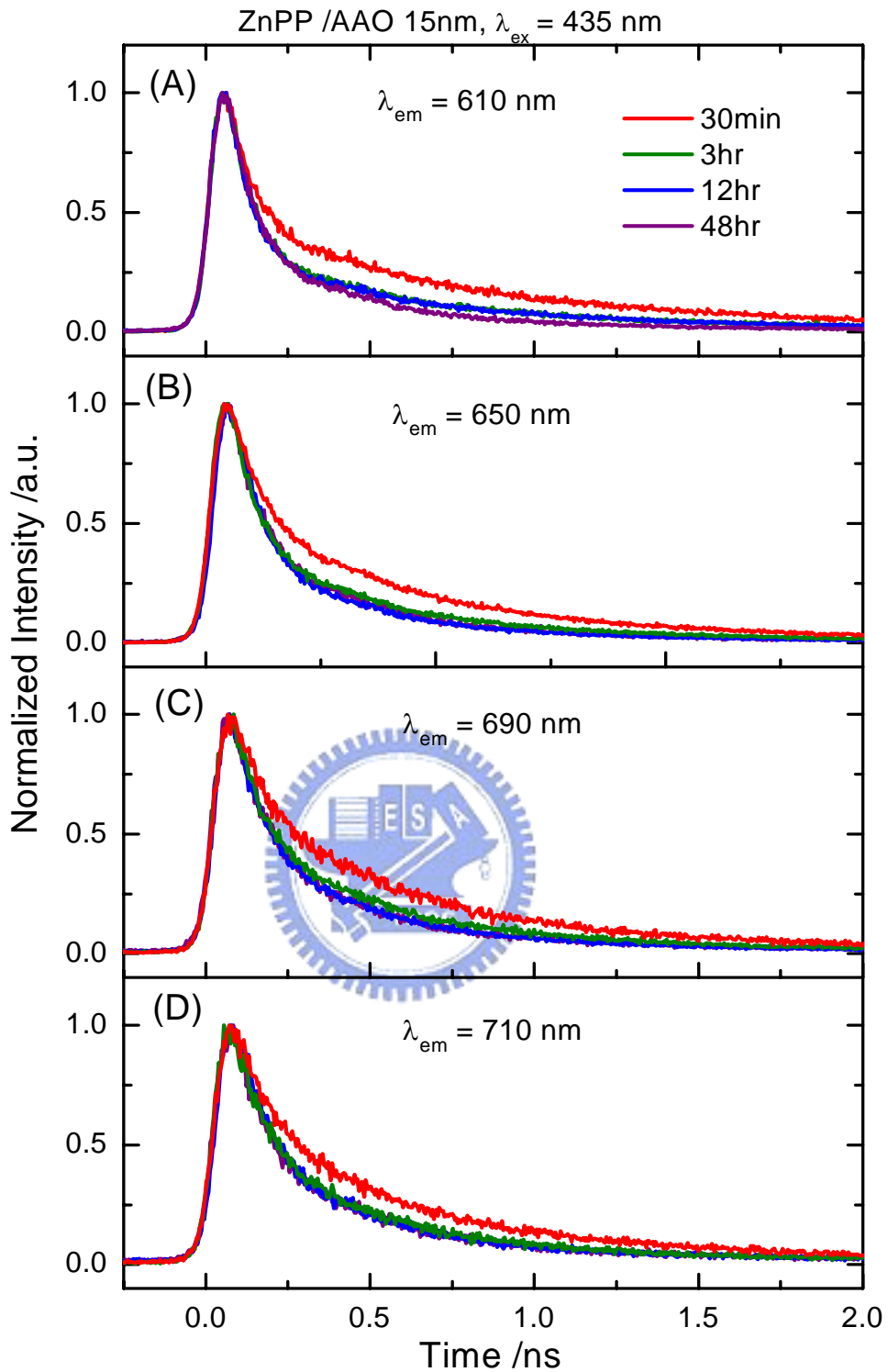


圖 3-20 ZnPP 在氧化鋁奈米管內之瞬態光譜。偵測波長分別為：(A) 610 nm (B) 650 nm (C) 690 nm (D) 710 nm。AAO 奈米管浸泡時間說明如下：紅色線為 30 分鐘，綠色線為 3 小時，藍色線為 12 小時，紫色線為 48 小時。所使用之激發波長為 435 nm。

表 3-11 ZnPP 在 AAO 奈米管內(浸泡時間：30 分鐘)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果<sup>a</sup>

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	44 (80%)	0.32 (9%)	1.0 (11%)
630	46 (77%)	0.30 (14%)	1.0 (9%)
650	63 (73%)	0.43 (20%)	1.1 (7%)
670	73 (67%)	0.44 (24%)	1.1 (9%)
690	63 (62%)	0.33 (26%)	1.0 (12%)
710	92 (66%)	0.43 (23%)	1.0 (11%)
730	80 (60%)	0.30 (25%)	0.83 (15%)
750	96 (68%)	0.40 (21%)	0.90 (11%)

<sup>a</sup>  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ 。

表 3-12 ZnPP 在 AAO 奈米管內(浸泡時間：3 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果<sup>a</sup>

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	39 (83%)	0.23 (12%)	0.93 (5%)
630	41 (81%)	0.23 (14%)	0.86 (5%)
650	46 (77%)	0.26 (17%)	0.86 (6%)
670	54 (72%)	0.28 (21%)	0.93 (7%)
690	60 (70%)	0.29 (22%)	0.86 (8%)
710	63 (66%)	0.26 (25%)	0.81 (9%)
730	71 (64%)	0.28 (26%)	0.79 (10%)
750	65 (61%)	0.27 (29%)	0.81(10%)

<sup>a</sup>  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ 。

表 3-13 ZnPP 在 AAO 奈米管內(浸泡時間：12 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果<sup>a</sup>

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	41 (87%)	0.29 (8%)	0.96 (5%)
630	31 (85%)	0.24 (10%)	0.90 (5%)
650	37 (81%)	0.22 (15%)	0.78 (4%)
670	41 (76%)	0.24 (19%)	0.76 (5%)
690	34 (74%)	0.21 (20%)	0.70 (6%)
710	38 (70%)	0.20 (22%)	0.63 (8%)
730	45 (71%)	0.21 (21%)	0.66 (8%)
730	36 (72%)	0.20 (22%)	0.67(6%)

<sup>a</sup>  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ 。

表 3-14 ZnPP 在 AAO 奈米管內(浸泡時間:48 小時)螢光瞬態光譜之動力學擬合結果<sup>a,b</sup>

Wavelength / nm	$\tau_1$ / ps	$\tau_2$ / ns	$\tau_3$ / ns
610	38 (79%)	0.20 (17%)	0.60 (4%)
630	38 (74%)	0.18 (20%)	0.64 (6%)
650	50 (73%)	0.22 (21%)	0.69 (6%)
670	55 (71%)	0.24 (23%)	0.70 (6%)
690	50 (70%)	0.23 (23%)	0.70 (7%)
710	50 (69%)	0.21 (24%)	0.67 (7%)
730	54 (65%)	0.21 (27%)	0.67 (8%)

<sup>a</sup>  $C_i = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ , AAO 奈米管  $d = 15 \text{ nm}$ 。

同樣我們也藉由測量浸泡奈米管後之 ZnPP / THF 溶液的吸收光譜 (圖 3-21) 得知浸泡時間愈久, 其吸收度愈小。另外, 圖 3-22 所示為在此四種情況下所得到的 SEM 圖, 我們發現當浸泡時間愈長, 奈米管表面之孔洞被 ZnPP 分子所覆蓋住的比例愈高, 一直到 48 小時幾乎所有的孔洞都被 ZnPP 所覆蓋住。

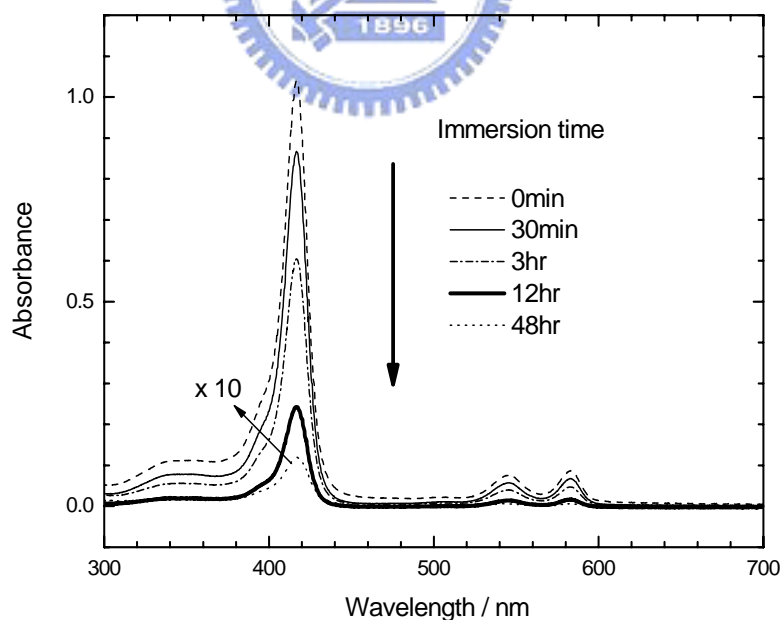


圖 3-21 在 AAO 奈米管浸泡不同時間後所測得 ZnPP / THF 溶液之吸收光譜。0 min 表示浸泡前之 ZnPP / THF 溶液, 樣品槽寬度為 1 mm。

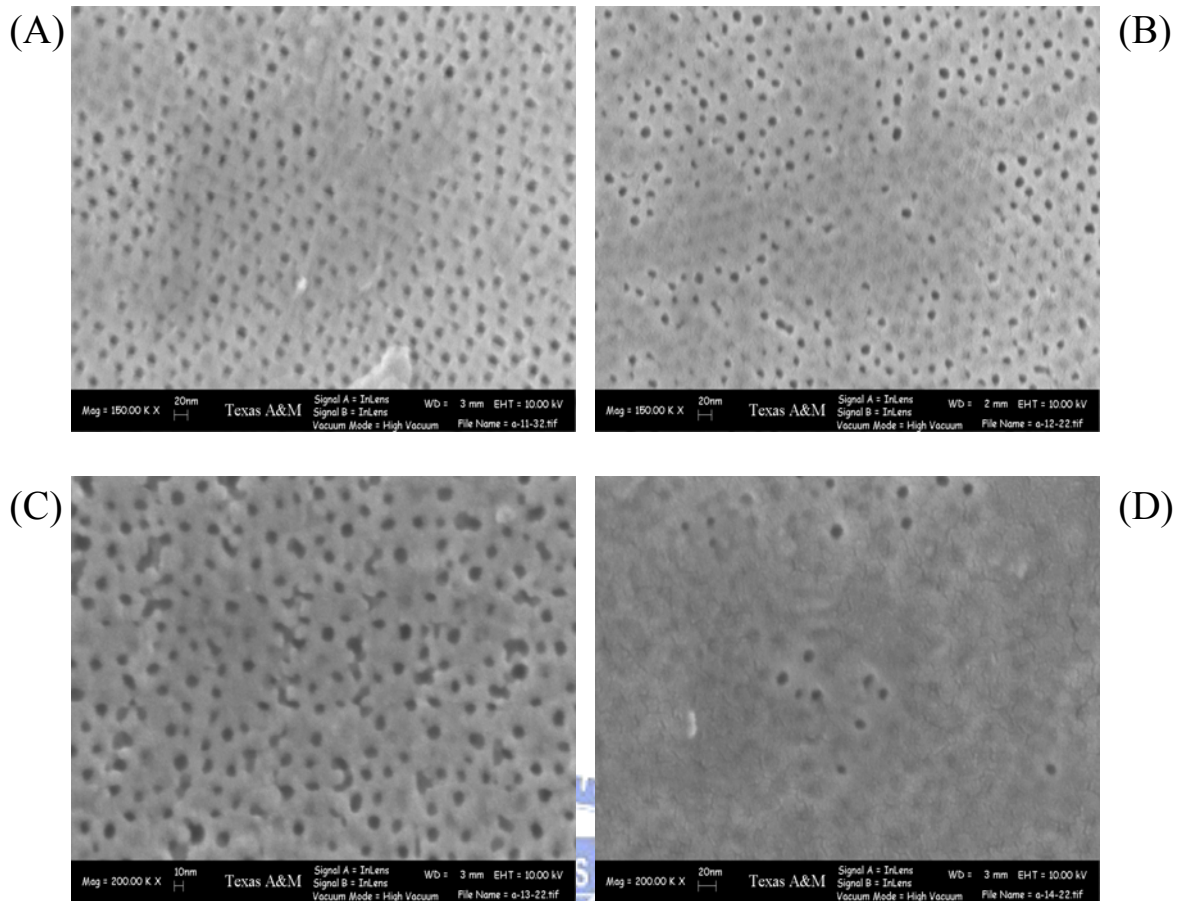


圖 3-22 ZnPP / AAO ( $d = 15 \text{ nm}$ ) 在不同浸泡時間條件下之 SEM 圖。  
 浸泡時間說明如下：(A)30 分鐘；(B)3 小時；(C)12 小時；(D)48 小時。

由靜態光譜、瞬態光譜及 SEM 的測量結果得知，浸泡時間愈長，進入奈米管之分子則愈多，造成的聚集越嚴重，但在浸泡時間超過 3 小時之後，我們觀測到類似結果，故我們推測在浸泡 3 小時之後，因為 ZnPP 已覆蓋到奈米管的表面，所以我們的測量結果將反映出 ZnPP 在 AAO 孔洞入口附近的聚集情況而與浸泡時間沒有太大的關連性。