

## 第二章 實驗技術

目前對各種材料的螢光研究已相當普遍，然而除了測量其靜態光譜外，為了更深入了解材料的發光特性、品質、純度、摻雜程度和對儀器的回應性…等，我們也必須解析其發光機制。這些關係到螢光生命期（fluorescence lifetime）的機制可經由圖 2-1 之 Jablonski energy diagram 來說明，激發光打到分子上，其激發波長依照  $E = hc / \lambda$  可以知道能量大小，波長愈短激發的能量愈高，而激發光的波長以分子的吸收特性決定。當分子吸收激發光的能量後，分子裡的電子由基態躍遷至能量較高的激發態，再以輻射或非輻射的方式回到最穩定的基態。輻射（直線）的方式依照機制的不同分為螢光（fluorescence）與磷光（phosphorescence），由單重態至基態的放光是螢光，三重態至基態的放光是磷光。由於電子從三重態回到基態必須改變其自旋方向，故所需的時間較螢光長，為  $10^{-3}$  至  $10^2$  秒；分子會因為內在或外在環境不同影響其回到基態的路徑，螢光分子若以非輻射（曲線）的方式回到基態，螢光量將會減少，且生命期會較螢光（或磷光）短約  $10^2$  至  $10^4$  倍（或更短）。一般而言，物質被激發到激發態後，都將快速地緩解（relax）至第一激發態，再以輻射或非輻射的方式將能量釋放到基態。這些發生在激發態的過程通常都是很快的，必須利用快速時間解析螢光光譜的技術（time-resolved fluorescence spectra techniques）來提供輻射衰變過程的資訊。

於是我們可以藉由時間解析光激螢光，得到分子的生命期，進而辨別螢光的光物理性質（photophysical properties），甚至可以得到分子層面的資訊，這些不是只由靜態光激螢光光譜圖就可以得到的。量測生命期的方法有很多，例如：相敏感偵測（phase-sensitive detection）、時間鑑別類比偵測（time-resolved analog detection）和光

條紋攝影偵測 (streak camera detection) <sup>[1]</sup>...等，而其對時間的解析度基本上是受限於雷射脈衝波的寬度，故以上量測方法都需使用脈衝式雷射來激發樣品。

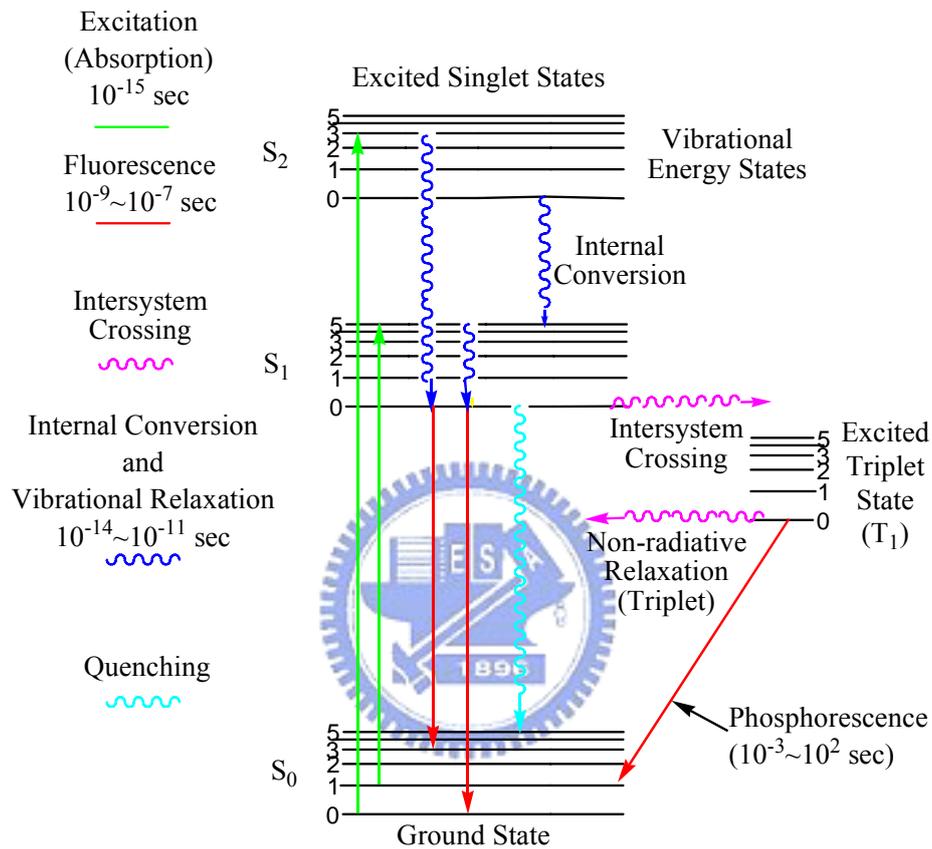


圖 2-1. Jablonski energy diagram

<sup>[1]</sup> G. Gilliland, photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductor p.283

## 2-1 時間相關單光子計數系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC Fluoro Time 200, PicoQuant)

我們在以下的實驗中，都將採用 PicoQuant 公司所生產的時間相關單光子計數系統 (TCSPC)，對樣品做時間解析螢光光譜 (time-resolved fluorescence spectra) 之量測，來得知樣品之生命期。

TCSPC之工作原理如圖 2-1 所示<sup>[2]</sup>。我們以週期性的脈衝雷射光源激發樣品，樣品受激發後產生螢光光子，產生光子之時間點被系統以單光子計量的方式偵測並記錄，並以此時間點當作計時的起始，隨後系統又記錄下雷射觸發 (trigger) 之光子的時間點，以此當作計時的結束。由於雷射訊號間隔為已知之定值，系統即可對不同時間下產生之螢光光子訊號進行累計，如圖 2-2 所示，可經由重覆此”開始-結束之計時方式”重建螢光訊號波形。

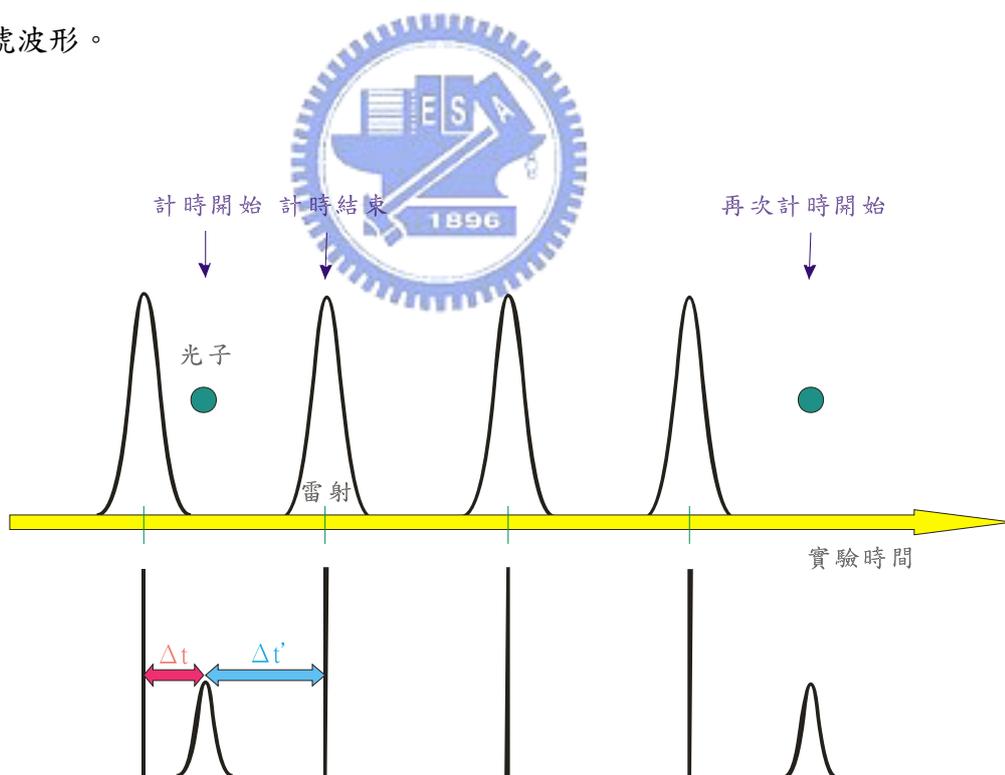


圖 2-2. TCSPC 的工作原理。

<sup>[2]</sup> Becker, H. GmbH, Time-Correlated Single Photon Counting Modules Multi SPC Software.

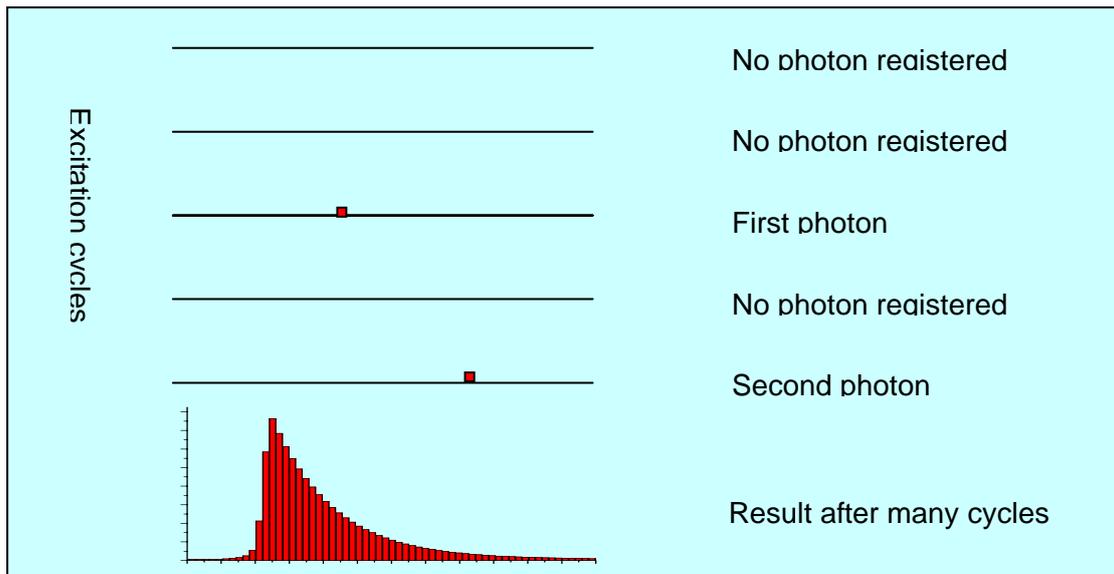


圖 2-3. 多次累計訊號後重建螢光波形。

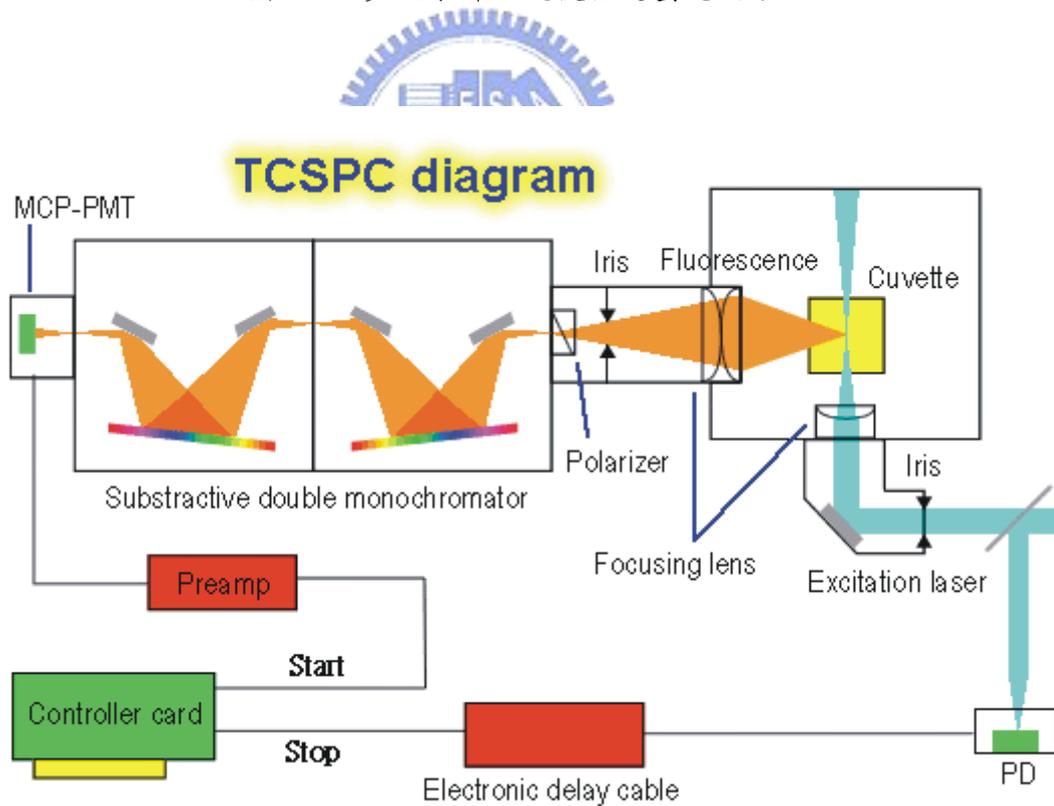


圖 2-4. Fluo Time 200 儀器配置圖。

TCSPC的儀器配置如圖 2-4 所示。<sup>[3]</sup> 激發光源為自鎖模摻鈦藍寶石雷射 (Self-mode-locked Ti-sapphire laser, Model 900-D Mira, Coherence), 或 PicoQuant公司所生產的脈衝式二極體雷射及脈衝式光源 (pulsed light source), 摻鈦藍寶石雷射可產生最小半高寬 (full width with half maximum, FWHM) 小於 150 fs的脈衝, 二極體雷射則可產生 FWHM約 50 ps的脈衝。在到達樣品之前以分光鏡將雷射分為強度大小不同的兩束光, 強度較小者用來做同步觸發, 強度較大者(約原本輸出之雷射強度的 90%) 可做為激發樣品之光源。在同步觸發光源方面, 觸發訊號以電纜傳遞到達 TCSPC系統後, 系統以分數式時間鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 判定訊號是否有效並定出訊號到達時間, 再由可調節式延遲器 (variable delay line; 425A, ORTEC) 調整訊號進入TCSPC模組 (SPC630, PicoQuant) 的延遲時間。在激發光源方面, 雷射光之光通量經過可調式光圈 (iris) 調整後, 再由一面反射鏡導向樣品室 (sample chamber), 我們可調整鏡面上的兩種旋鈕控制導向樣品的雷射光方向, 接著通過一個聚焦透鏡 (focusing lens) 聚焦到樣品上。樣品的放光利用兩面凸透鏡進行收集, 此兩面透鏡的設計可以經由順或逆方向的轉動來調整光點的大小。收集光經一光圈調節光通量, 再通過一個可選擇垂直 (perpendicular)、水平 (horizontal) 和魔術角度 (magic angle) 偏振方向的偏振器 (polarizer)。接著通過相減式雙光柵光譜儀 (subtractive double monochromator; 9030DS, Sciencetech), 進入偵測器。偵測器為多頻道光電倍增管 (micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT; R3809U-57, Hamamatsu), 其輸出的電流值經由一個前置放大器 (Pre-Amplifier) 將訊號轉換成正電壓值並放大以達到TCSPC模組可以讀取的範圍, 接著進入TCSPC模組進行訊號計時的工作。

TCSPC模組進行訊號計時的程序如圖 2-5 所示。利用兩個分數式鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 分別判別螢光及觸發訊號有效與否並決定其所到達的時

---

<sup>[3]</sup> web site : [http://140.113.224.204/index\\_c.htm](http://140.113.224.204/index_c.htm)

間，再以標準訊號（NIM）送入時間-振幅轉換器（time-to-amplitude converter，TAC）中。當TAC收到螢光訊號，內部的電容便開始充電，直到收到下一發觸發訊號時停止充電，並產生電壓輸出，所輸出的電壓振幅正比於兩訊號輸入TAC的相對時間差。最後以類比-數位轉換器（analog-to-digital converter，ADC）將電壓振幅轉換為個別的時間頻道（channel），再送入多頻道分析儀（multi-channel analyzer，MCA）進行個別時間頻道的累計，完成一次單一光子計時的偵測。針對單一光子持續進行計時並累積，可將螢光隨時間的分佈完整重現。

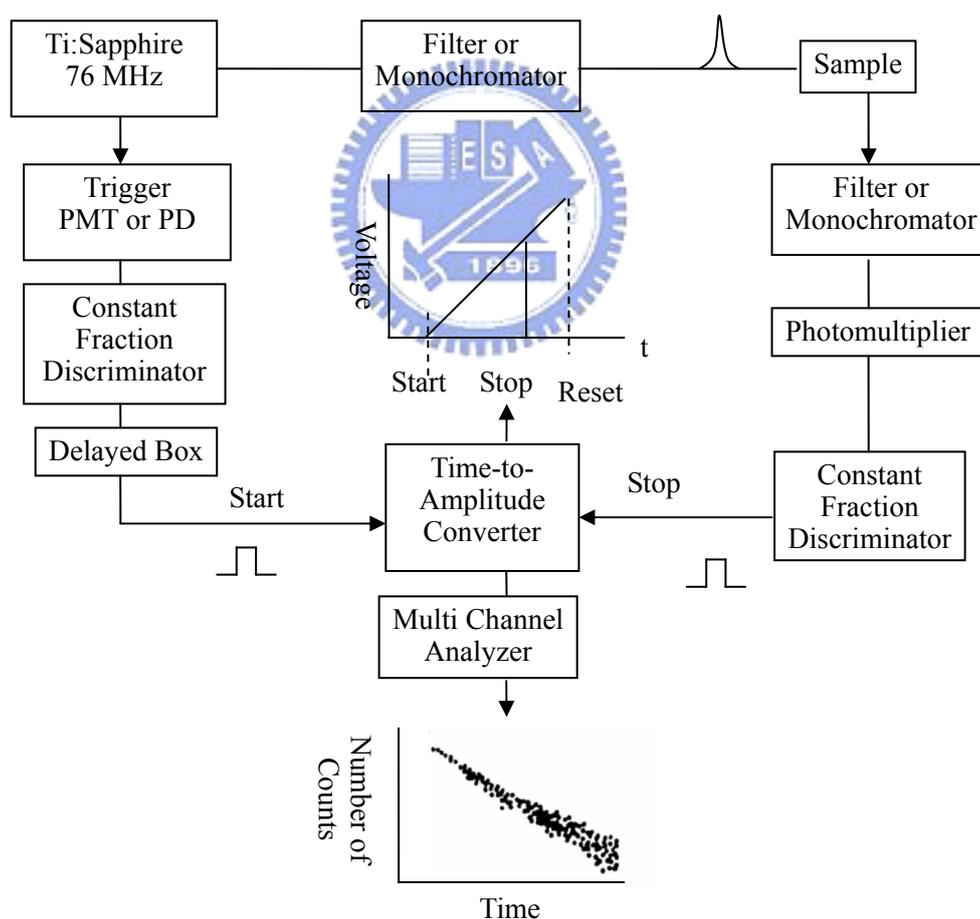


圖 2-5. TCSPC 模組之訊號擷取及計時程序。

## 2-1-1 光源 (Light source)

本論文之第一部分實驗使用美國 Coherence 雷射公司所生產的摻鈦藍寶石飛秒雷射系統 (femtosecond Ti:sapphire Laser system) 作為激發光源。第二部份實驗所使用的光源為 PicoQuant 公司所生產的脈衝式二極體雷射 (pulsed diode laser)。

### 1. 摻鈦藍寶石飛秒雷射系統

摻鈦藍寶石飛秒雷射系統經由一固態二極體雷射激發產生波長為 700 ~ 1000 nm 的基頻雷射光，經由脈衝選擇器 (Pulse Picker; Model 9200, Coherence) 進行脈衝重複頻率的調變。並且利用超快倍頻產生系統 (Ultrafast Harmonic Generation System) 上的二階諧波 (second-harmonic generation, SHG) 及三階諧波 (third-harmonic generation, THG) 非線性晶體將基頻雷射光藉由滿足相位匹配 (phase matching, 即動量守恆) 及能量守恆的條件產生二倍頻及三倍頻的光，延伸可調變波長的範圍。

#### (1) 飛秒雷射光源 (femtosecond laser source)

自鎖模摻鈦藍寶石雷射 (Self-mode-locked Ti:sapphire laser, Model 900-D Mira, Coherence) 以一波長為 532 nm 的固態二極體激發倍頻 Nd:YVO<sub>4</sub> 雷射 (solid-state diode-pumped, frequency-doubled Nd:YVO<sub>4</sub> laser, Verdi™ V-10) 作為激發光源。雷射脈衝重複頻率 (repetition rate) 為可調，範圍為 76 MHz 至 500kHz，波長可調變範圍為 700 ~ 1000 nm，輸出脈衝寬度小於 150 fs，平均功率約 1.2 W。

由測不準原理 (uncertainty principle) 可知，時寬越短的光脈衝其頻寬越大。因此若要得到超短時寬的雷射脈衝，增益介質的發射頻譜 (emission spectrum) 必須要有夠大的頻寬，如此才能提供足夠的頻率成分來合成超短脈衝。本系統所使用的增益介質 (gain medium) 乃是摻鈦藍寶石，非常適合做為飛秒脈衝雷射的增益介質。

一般情況下，雷射的最後輸出會停在發射截面 (emission cross section) 最大的幾個頻率上，此時雷射以連續波或長時寬脈衝形式輸出。若要達到超短脈衝，必須強迫雷射震盪器同時工作在許多頻率上，且不同頻率的相位 (phase) 保持一致，使其互相「干涉」，這類雷射壓縮的機制稱為「鎖模 (mode-locking)」。<sup>[4]</sup> 鎖模(mode-locking) 分為兩種，分別是主動鎖模(Active mode locking)，及被動鎖模(passive mode locking)。主動鎖模的原理及作用方式為在共振腔內放置一聲光調變器 (acousto-optic modulator)

簡稱 AOM，如圖 2-6 所示，並加入無線電波 (radiofrequency) 簡稱 RF，當調至  $\Omega = \frac{C}{2L} \times 2\pi$

，且  $\Delta\nu = \frac{C}{2L}$ ， $\Delta\nu$  是相鄰兩個模式(mode)的差距，當雷射在來回經過多次之後，就

會使特定的模式增強。

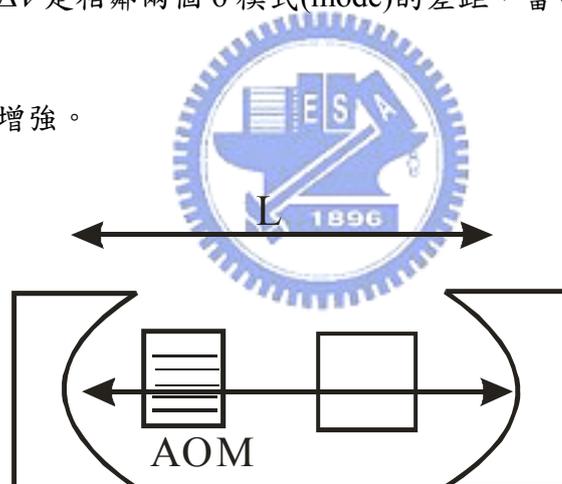


圖 2-6. 主動鎖模的示意圖

在被動式鎖模 (passive mode locking) 中，AOM 被替換成易吸收飽和的材質，通常是有機的染料。此材質吸收弱光，而強光會通過，如圖 2-7 所示，T 代表傳透率。

<sup>[4]</sup> Ducasse A., Rulliere C., Couillaud B., Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1998; pp 53-81.

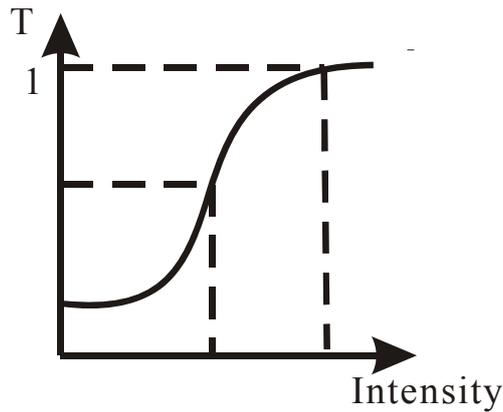


圖 2-7. 被動式鎖模示意圖

Coherent的團隊已經成功發展一套飽和吸收的系統 (Saturable Absorber System)，重要的是此系統不需染料或液體，因此沒有更新替換染料的問題。我們的系統所使用的脈衝壓縮機制是克爾透鏡鎖模 (Kerr-lens mode-locking, KLM)。一般而言介質的折射係數  $n$  隨著光強度  $I(t)$  而變化，如式 2-1 所示：

$$n = n_0 + \frac{1}{2}n_2I(t) \quad (\text{式 2-1})$$

其中  $n_0$  是介質的正常折射係數， $n_2$  則為非線性折射係數，這個現象稱為克爾效應 (Kerr effect)。一般  $n_2$  值都很小，所以在光強度弱的情況下可以忽略，但是對於一高強度的短脈衝而言，此非線性效應則有明顯的影響。表現在時間上會出現自相位調變 (self-phase modulation)，使得脈衝頻寬增加，可使脈衝時寬壓縮到更短；表現在空間上，因脈衝的光強度在空間上呈高斯分布，正的  $n_2$  值導致自聚焦 (self-focusing) 效應而改變其空間分布，如圖 2-8 所示。藉由這種特性我們可以利用狹縫 (slit) 擋掉低強度的空間模態，如圖 2-9 所示，使得高強度的空間模態能從雷射晶體得到較高的能量，如此強者越強、弱者越弱，脈衝時寬因而被壓縮的更短。由於這種鎖模機制是利用克爾效應所引

起的自聚焦現象，所以稱為克爾透鏡鎖模。

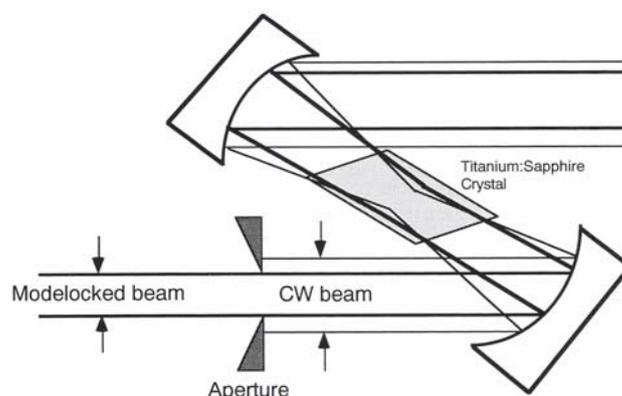


圖 2-8. 克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制：光束之幾何圖形

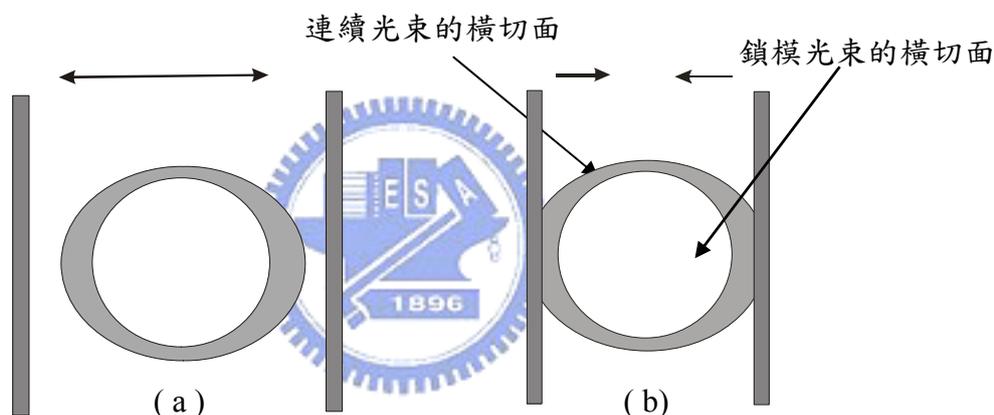


圖 2-9. 克爾透鏡鎖模的脈衝壓縮機制的光束橫切面示意圖

(a) 狹縫打開，沒有任何的損耗或鎖模，輸出為連續波(cw)。

(b) 調整狹縫以達成鎖模，輸出為飛秒脈衝。

在超短脈衝雷射系統中，當脈衝時寬縮短，頻寬相對增加，此時，脈衝通過增益介質所引起的色散現象將導致時寬變大。當雷射脈衝經過增益介質時，由於不同頻率進入介質所對應的折射率  $n$  值不同（在本系統所產生的頻率範圍內，低頻成分的折射率較高頻成分小），如圖 2-10 (A) <sup>[5]</sup> 所示，造成低頻成分速度比高頻成分快，使其變為一個

<sup>[5]</sup> Operator's Manual of The Mira Model 900-F Laser (Coherent) .

時寬變大且瞬間頻率隨時間變化的啾頻脈衝 (chirped pulse)，這個現象稱為群速度色散

(A)

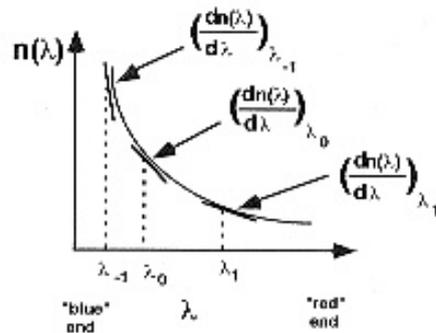


圖 2-10. (A) 不同波長的電磁波通過介質時，所對應的折射率  $n$  值不同。

(B)

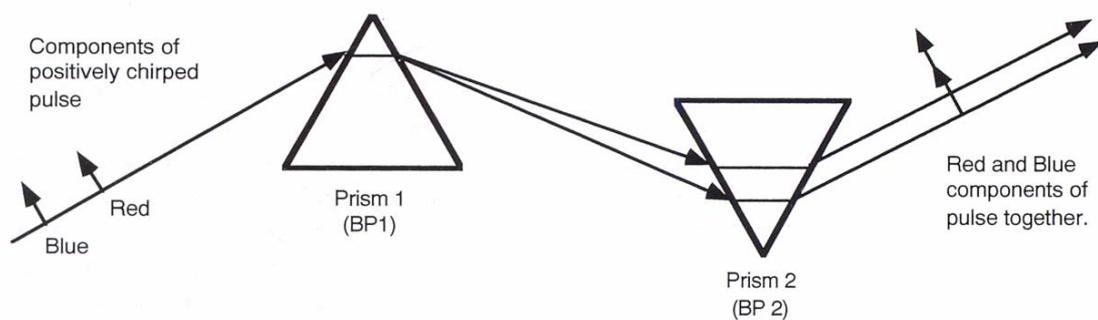


圖 2-10. (B) 群速度色散的補償。

(group velocity dispersion, GVD)。<sup>[5]</sup>最簡單的補償方式是利用稜鏡對 (prism pair) 來進行補償，圖 2-10 (B) 所示為利用稜鏡對進行補償的機制，由於低頻成分通過稜鏡對的有效光程 (optical path) 較高頻成分長，在適當的稜鏡材料與稜鏡間距下，將可補償增益介質所引起的色散現象而將脈衝壓縮回原本時寬。<sup>[5]</sup>

本系統的儀器配置如圖 2-11 所示。<sup>[5]</sup>由Nd:YVO<sub>4</sub> 雷射激發摻鈦藍寶石進行克爾透鏡鎖模，並由雙折射濾光鏡 (birefringent filter, BRF) 進行波長的改變以及兩個稜鏡

組進行 GVD的補償，產生的雷射光通過狹縫輸出。

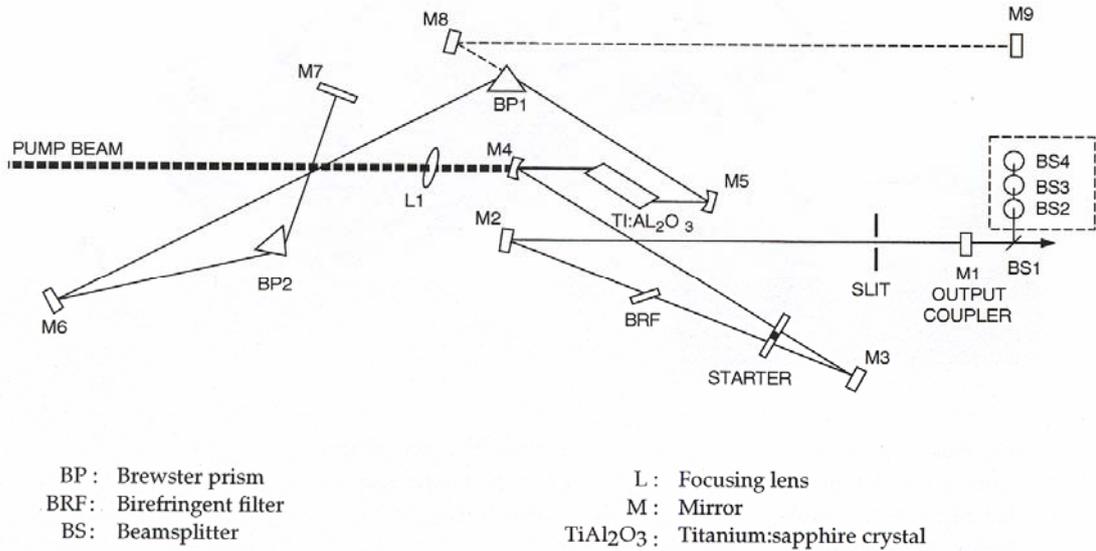


圖 2-11. Model 900-D Mira 儀器配置圖。



## (2) 脈衝選擇系統 (Pulse Picker ; Model 9200 , Coherence)

脈衝選擇系統為 Model 900-D Mira 自鎖模摻鈦藍寶石雷射的附件。脈衝選擇系統將 Mira 共振腔內之光二極體 (photodiode) 所輸出的訊號作為同步觸發訊號，其可調變脈衝重複頻率範圍為 4.75 MHz 到 73 kHz。

其內部構造如圖 2-12 所示，其中 Bragg cell 是一聲光調變器 (acousto-optic modulator) 由一壓電聲光轉換器 (piezoelectric acousto-optic transducer) 及 TeO<sub>2</sub> 晶體所組成，用來週期性由脈衝序列中擷取單一脈衝，以降低雷射重複頻率。<sup>[6]</sup>當未外加 RF 脈衝時，雷射光光徑如 path1 所示，此時雷射光會受到 beam stop 的阻隔而無法通過脈衝選擇系統；而當控制器提供一夠短時寬 RF 脈衝作用在壓電聲光轉換器上時，壓電聲光轉換器會將 RF 脈衝轉換為一短時寬聲波進入 TeO<sub>2</sub> 晶體，並在晶體上形成聲波駐

<sup>[6]</sup> Operator's Manual of The Model 9200 Pulse Picker (Coherent) .

波，當聲波擠壓介質時，會使介質密度發生改變，進而使得折射率產生改變，此時在晶體上會形成一光學相位光柵 (optical phase grating)，使通過的雷射光受到光柵的繞射而改變其行進方向，如 path2 所示，而能夠通過脈衝選擇系統。由上可知，施加RF脈衝與否即決定了雷射光能否通過脈衝選擇系統，因此我們可藉由控制RF脈衝的頻率來決定雷射光的重複頻率。在此系統下，繞射效率 (diffraction efficiency) 大於 60%，而適用的波長範圍為 700 ~ 1000 nm。

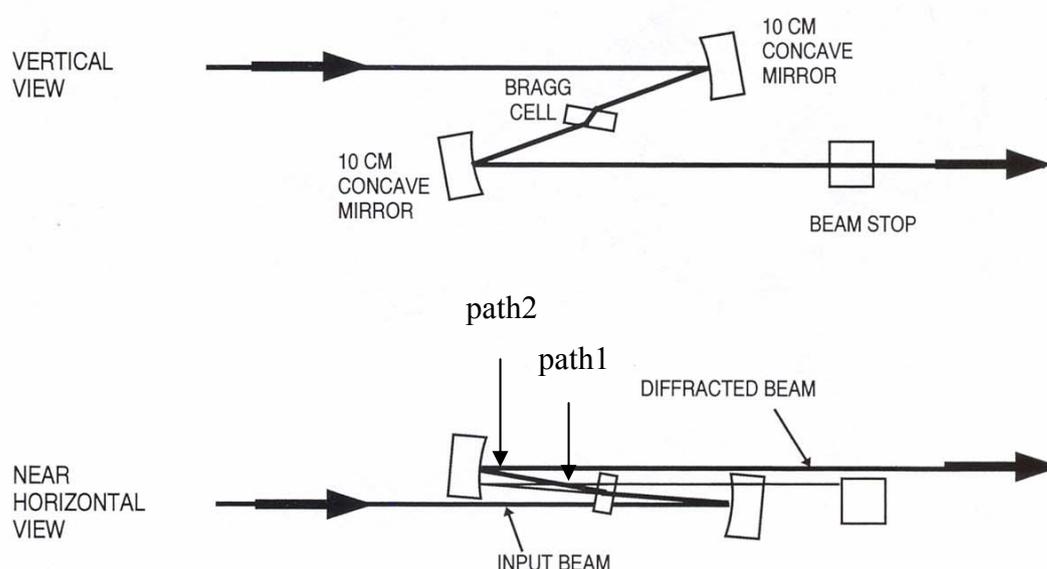


圖 2-12. 脈衝選擇器示意圖。

### (3) 超快倍頻產生系統 (Ultrafast Harmonic Generation System ; Model 5-050 , Inrad)

二倍頻光的產生是由基頻雷射光 (fundamental frequency laser) 經由拋物面鏡聚焦於 LBO 非線性光學晶體上產生倍頻雷射光 (double frequency laser)，利用分光鏡 (beam splitter, BS) 將基頻光與倍頻光分離，其中倍頻光經由半波片 (half-wave plate) 調整光波相位，經由手動式移動鏡組控制基頻的光程差，使同時聚焦在另一個 LBO 非線性光學晶體以產生三倍頻光。此系統理論上將可調變波長延伸至二倍頻光 350 到 500 nm

及三倍頻光 233到 333 nm範圍。

#### (4) 自相干儀 (Autocorrelator ; MiNi , Inrad)

在飛秒雷射系統中，無法利用電子元件測量脈衝時間寬度。自相干儀是一使用光學方法量測雷射脈衝時間寬度的重要工具。其工作原理如圖 2-13 所示，將入射脈衝分成兩道，其中一道當成參考光束並相對於另一光束延遲時間 $\tau$ 值，將兩光束聚焦於SHG非线性晶體上，產生倍頻光，強度為 $I_\tau$ 。<sup>[7]</sup>

在此系統中，利用一可前後移動位置的反射鏡造成兩道光的光程差 $\Delta l$ ，且由式子 $\pi = \Delta l / c$ ， $c$ 為光速，可將光程差 $\Delta l$ 轉換為延遲時間 $\tau$ 值，以空間換取時間，經由掃描延遲時間 $\tau$ ，可以得到雷射脈衝的自相干函數 (autocorrelation function, ACF)，且當雷射脈衝為高斯函數時，其自相干函數的半高寬值為雷射脈衝半高寬值的 $\sqrt{2}$ 倍。

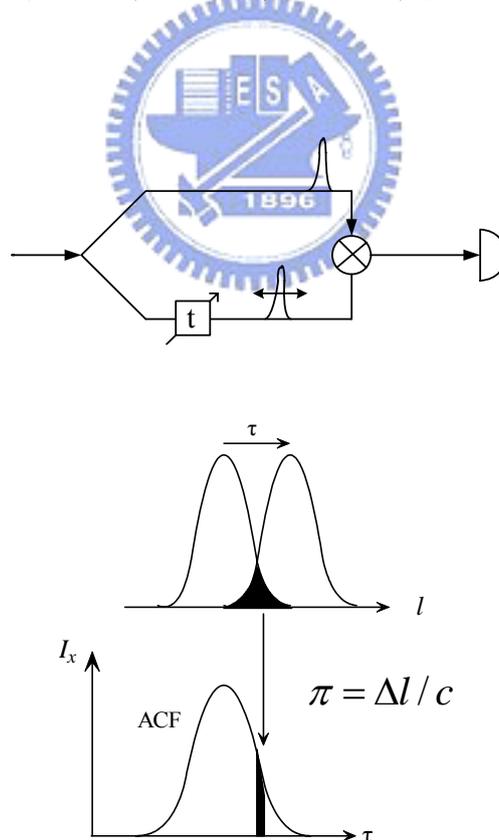


圖2-13. 自相干儀工作原理示意圖

<sup>[7]</sup> Steinmeyer G., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2003**, R1–R15.

自相干儀的內部結構如圖 2-14所示。<sup>[8]</sup>將進入的光束由分光鏡分成兩束，分別由兩個回溯反射鏡（retroreflector）反射，其中一個反射鏡可以前後移動位置以改變兩束光的光程差  $\Delta l$ 。由反射鏡回來的光束經過分光鏡，形成兩束平行光，經由凸透鏡聚焦到非線性SHG晶體上產生倍頻光，此時通過濾光片（filter）去除基頻光，只讓倍頻光進入偵測器，接著移動反射鏡的位置以掃描延遲時間  $\tau$ ，最後經由面板顯示脈衝的自相干函數。

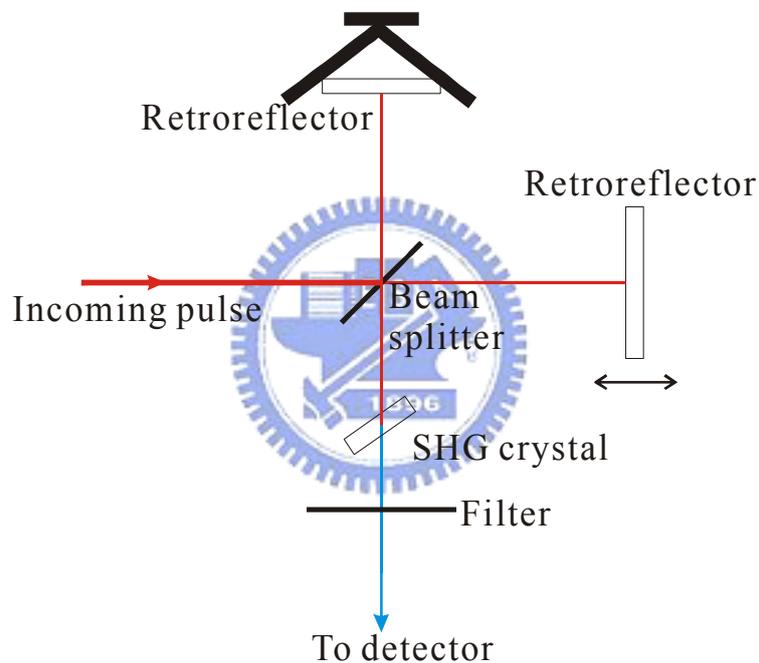


圖 2-14. 自相干儀儀器配置圖。

<sup>[8]</sup> Operator's Manual of The MiNi Autocorrelator (Inrad)

## 2. 皮秒二極體雷射 (picosecond diode laser)

本實驗使用 PicoQuant 公司所生產的脈衝式二極體雷射 LDH-P-C 375 及 LDH-P-C 405，激發波長分別為 375 及 405 nm，半高寬為 50 ps、54 ps，如圖 2-15 (A)、(B) 所示。

<sup>[9]</sup>可由控制器選擇脈衝的重複率 (2.5 MHz ~ 40 MHz) 及調整雷射輸出的能量。

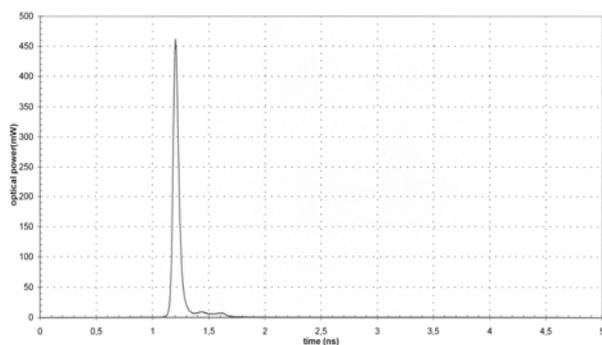


圖 2-15. (A) LDH-P-C 375 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 130 mW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 50 ps。

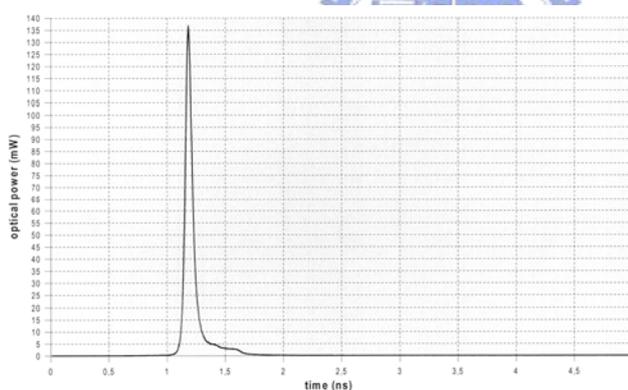


圖 2-15. (B) LDH-P-C 400 的儀器相關函數。此時雷射光源平均功率為 130 mW，脈衝重複頻率為 40 MHz，半高寬為 54 ps。

### 2-1-2 雙光柵光譜儀

當系統所要求的時間解析度達到數十皮秒時，光路徑所造成的影響就必須列入考慮，其中以單光儀的影響最大，簡述如下：當一平行光束打在光柵不同位置時，其產生的繞射光將因行經不同光程而造成時間上的分布。這可以利用兩個相對的光柵藉由相對

<sup>[9]</sup> Operator's Manual of The Light Sources and Technical Data (PicoQuant) .

轉動對光行進時間上的偏差進行補償。其光柵適用光譜範圍為 350-900 nm，可選擇寬度為 0.5、1.0 及 2.0 毫米 (millimeter, mm) 的狹縫進行實驗，提供光譜頻寬 (spectral bandwidth) 為 4、8、16 nm。

### 2-1-3 電子元件 (electronics)

#### 1. 分數式時間鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD)

時間鑑別器的作用在於辨別訊號是否為有效，並且判定其到達時間。

一般時間鑑別器辨別訊號與否的方式為：設定一特定門檻 (threshold) 的電壓高度，當外來訊號超過所設定的電壓高度時，便可被觸發而認知此訊號。如果輸入鑑別器的訊號低於特定電壓，則視為電路中的雜訊，此訊號將被完全忽略，如圖 2-16 所示。

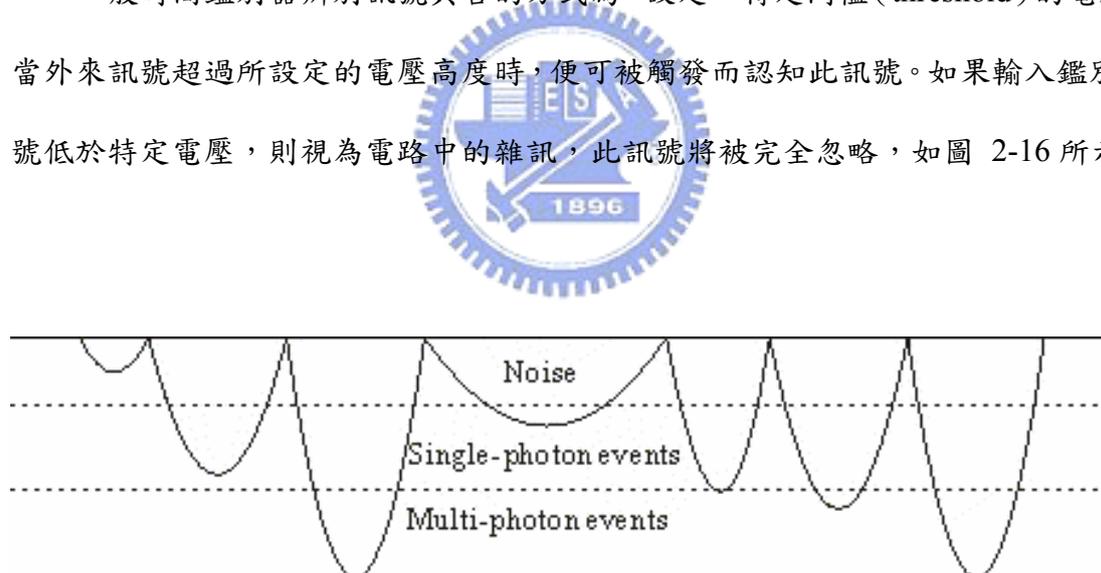


圖 2-16. 當輸入鑑別器的訊號低於一特定門檻的電壓高度時，則被分數式時間鑑別器視為雜訊去除。

分數式時間鑑別器判讀訊號到達時間的方式為：將輸入的脈衝訊號分成兩部分，將其中之一的電壓振幅以一固定比例縮小，而將另一個訊號反轉 (invert) 並且延遲  $T_d$  時間，此時前者的振幅出現在後者前緣相同振幅的位置上，接著再將處理後的訊號加總，將電壓值為零的時間作為原始脈衝的到達時間，如圖 2-12 所示。<sup>[10]</sup> 在電壓訊號振幅不穩定情況下，經由 CFD 處理，仍可得到相同的到達時間。

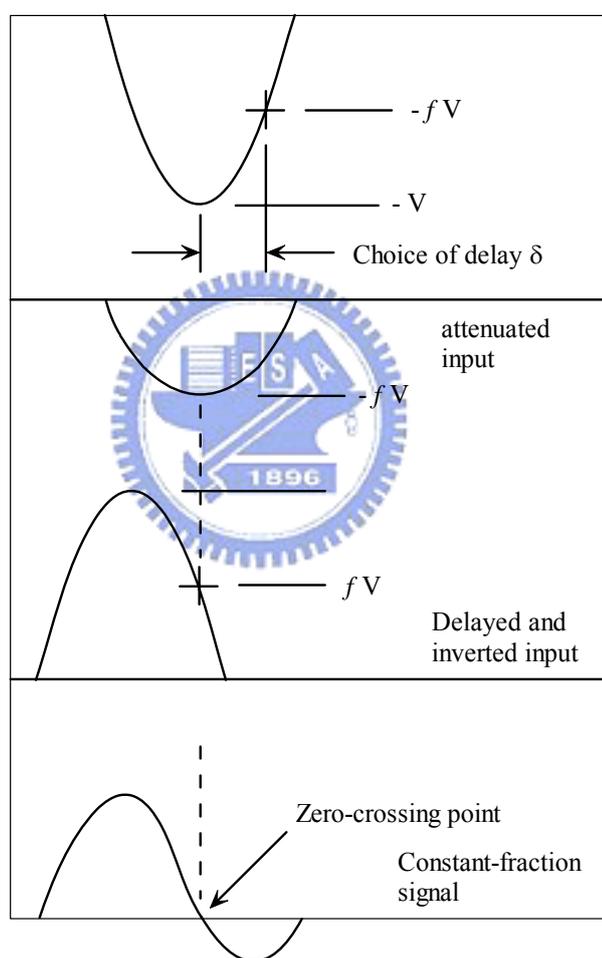


圖 2-17. 將輸入的訊號分成兩部分，並將其一反轉並延遲一時間後進行加總。將電壓值為零的時間作為原始脈衝的到達時間。

<sup>[10]</sup> 國立清華大學化學系劉冠麟碩士論文，民國 92 年。

## 2. 時間-振幅轉換器 (time-to-amplitude converter, TAC)

TAC是一電容裝置，功能類似一精確的碼錶。當接收到「開始的訊號」時開始充電，直到接收到「停止的訊號」時停止，並產生一類比輸出電壓，此電壓振幅正比於兩訊號的輸出時間差，如圖 2-18所示。<sup>[2]</sup>因此，我們能精確得知當雷射脈衝激發樣品後，此單一光子產生的時間。如圖 2-19所示，TAC有兩種充電模式，一為正常的開始-結束模式(normal start-stop mode)，以同步觸發訊號為開始的訊號，螢光訊號為停止的訊號。另一種為反轉的開始-結束模式(reverse start-stop mode)，此時以螢光訊號為開始的訊號，同步觸發訊號作為結束。

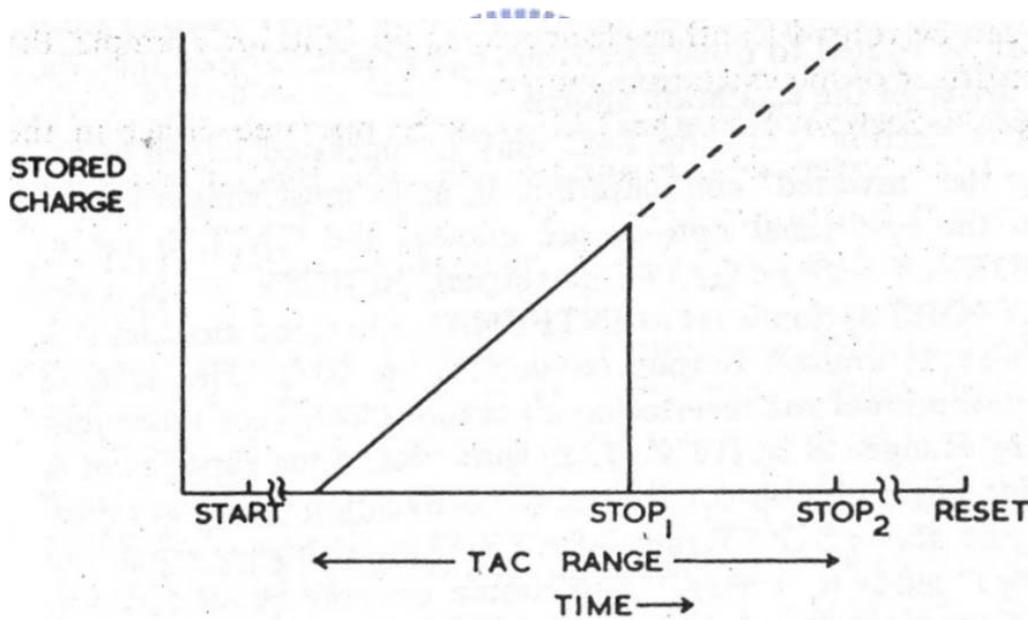


圖 2-18. TAC 之充電模式示意圖

當單一個脈衝週期中，TAC 接收到兩顆螢光光子時，由於 TAC 在針對第一顆光子進行充電時，對進來的第二顆光子形同「blind」，所以時間較慢的光子將被忽略而造成光譜的變形，因而得到比真正螢光訊號更快的衰減，此現象稱為 multi-photons pileup。為了避免這個現象，必須確定每個激發脈衝所產生的螢光光子被偵測器偵測到的機率遠小於一，如此可避免在同一個週期中 TAC 接收到兩個光子。一般要求所需偵測的螢光光子數必須小於脈衝重複頻率的  $3/1000$ ，可藉由控制雷射光的強度及光圈 (iris) 大小來調整。

為了取得真實的訊號必須降低每週期收到螢光的機率，因此，TAC 以正常的開始-結束模式運作時，在大部分週期內無法接收到光子，整個系統持續空轉。本系統採用相反的 TAC 充電模式，如此可保證 TAC 每次充電皆可收到結束的訊號，減少 dead time (等待系統回到可進行下一回偵測所需的時間) 及提高讀取訊號的速率。

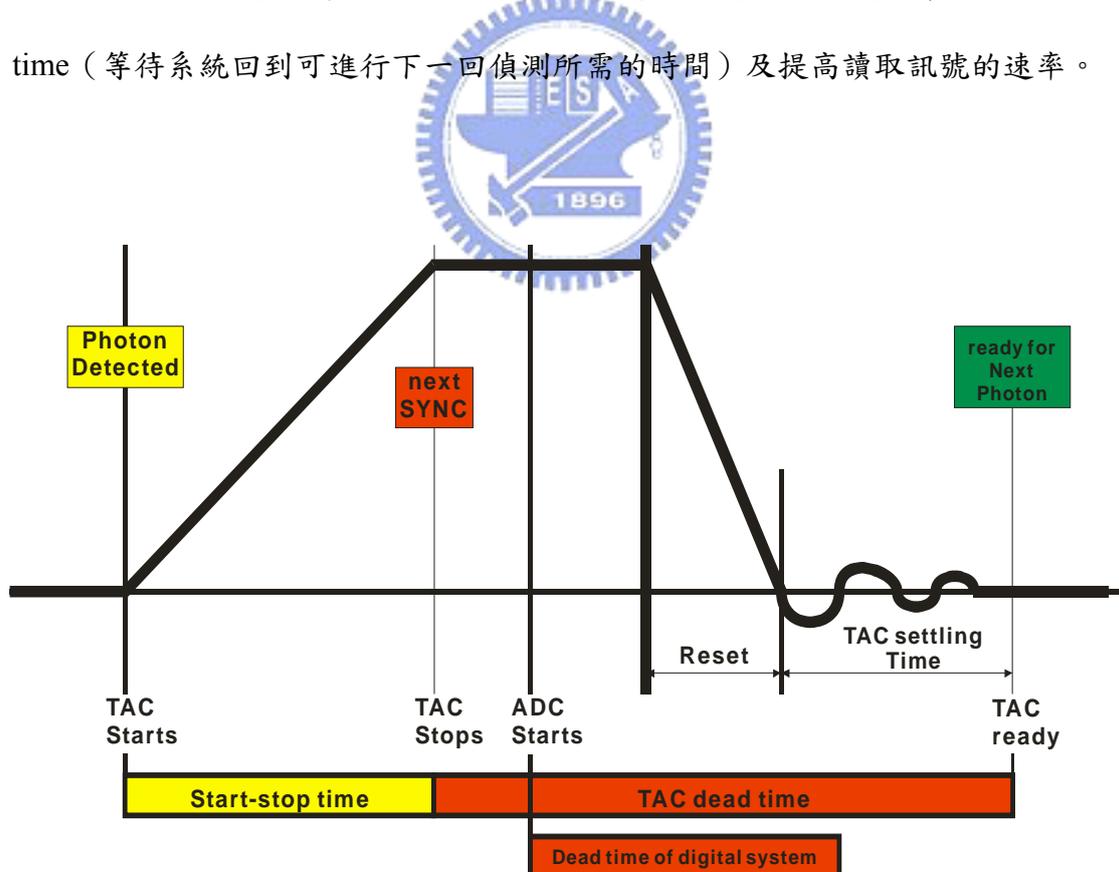


圖 2-19. TAC 偵測單一光子的計時機制。

### 3. 類比-數位轉換器 (analog-to-digital converter, ADC)

由 TAC 所產生的電壓接著進入類比-數位轉換器。類比-數位轉換器將電壓振幅轉換成相對應的時間頻道。

### 4. 多頻道分析儀 (multi-channel analyzer, MCA)

MCA 將每次螢光時間偵測結果紀錄在個別的時間頻道中，藉著重複螢光時間偵測取樣，可將其螢光產生的時間分佈完整再現。時間頻道數目可經由軟體調變，分別可以選擇 4096、1024、256、64 個頻道。

### 5. 可調節式延遲器 (variable delay line)

TAC 所輸出電壓會經由類比-數位轉換器轉換成所對應的時間頻道並進入多頻道分析儀儲存累計。各個頻道代表了不同的電壓值（時間差），但由於頻道的數目有限，所以需要利用延遲器調節觸發訊號送入 TAC 的時間來改變其輸出電壓值，如此可在螢幕上呈現完整的衰減訊號。



### 6. 微通道型光電管 (micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT ; R3809U-57, Hamamatsu)

微通道型光電管包含了產生光電子的陰極，毛細管平行堆疊而成的微通道平板，以及接收訊號的陽極。在內徑為十微米（micrometer,  $\mu\text{m}$ ）的毛細管內鍍上電極材質，並在兩端加上高電壓，當電子進入毛細管內，則在管內進行放大，由於放大過程只侷限於相當短的距離內，因此可得到相當好的時間解析度，在此系統可達到 30 ps 以下。由於此單光子偵測器相當敏感，若突然間入射太多光子，其結構相當容易被破壞，因此一般要求即使在不工作時也必須置於陰暗處，工作時的入射光子數也被要求在每秒十萬顆之內。

## 2-2 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis spectrometer)

溶液樣品的吸收光譜之測量是使用 Varian 公司的 Cary50 紫外-可見光光譜儀。使用光源為氙燈，其光區範圍為 190~ 1100 nm，實驗所使用的掃描速率為每秒 1200 nm，光譜解析度為 0.25 nm。

## 2-3 螢光光譜儀 (Fluorescence spectrometer)

本實驗螢光光譜的測量都是使用交大應化所李耀坤老師實驗室的螢光儀，是由 Hitachi 公司生產的型號 F-4500 螢光儀，其儀器配置圖如圖 2-13 所示，使用光源是氙燈，經過兩個透鏡聚焦後，單光儀分光，再經過一些光學原件的反射後激發到樣品產生螢光，最後螢光收集到 PMT。

此螢光儀的規格，150W 的 Xe 燈，單光儀 diffraction grating 解析度是 900 lines/mm，偵測波長的準確性是  $\pm 2.0\text{nm}$ ；在激發光部份，狹縫的寬度 1.0、2.5、5、10 nm，而樣品之放光部分的狹縫寬度的選擇性是 1.0、2.5、5、10、20 nm，儀器解析度 1.0 nm，激發波長由 200 nm 到 730 nm，收集螢光的範圍是 200 nm 到 900 nm 之間。

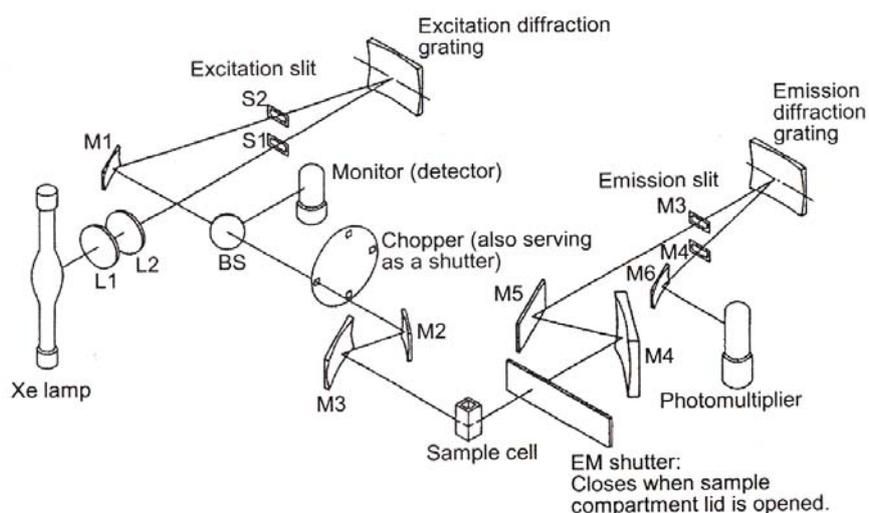


圖 2-20. Hitachi F-4500 螢光光譜儀構造圖。

## 2-4 資料分析 (Data analysis)

我們所得之靜態光譜大致接近高斯 (Gauss) 曲線，故皆以數個高斯曲線來擬合 (fitting)。測量生命期的實驗所得之螢光衰減曲線較接近指數曲線，我們可以利用 Scientist 與 FluoFit 等資料分析軟體來進行擬合，以獲得靜態光譜無法得到的資訊。

我們使用 TCSPC 測量樣品，可得到螢光衰減曲線 (fluorescence transient signal),  $I(t)$ 。由於激發脈衝本身具有時間的分布且經由儀器造成色散的結果，因此  $I(t)$  需為儀器相關函數 (instrument response function, IRF),  $g(t)$  及分子相關函數 (molecular response function),  $f(t)$  的迴旋積分 (convolution)，如式 2-2 所示。

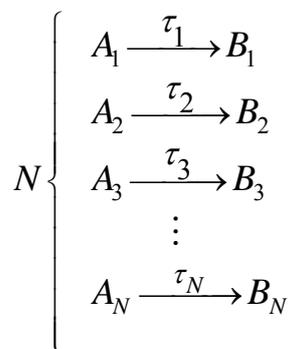
$$I(t) = \int_0^{\infty} g(t-s)f(s)ds \quad (\text{式 2-2})$$



在 Scientist 軟體中，提供一高斯函數 (Gaussian function) 作為儀器相關函數， $f(t)$  則與分子之緩解機構有關，故 Scientist 提供一些動力學模型 (kinetic model) 作為擬合方向；然而由於儀器相關函數脈衝寬度並不為一高斯函數分佈，故在 FluoFit 軟體中則經由偵測光源的散射光求得儀器相關函數進行擬合。本系統所使用的脈衝式光源，在螢光生命期很短、螢光強度很弱的情況下，利用高斯函數作為儀器相關函數將造成擬合結果的誤差，此時需要利用 FluoFit 來進行資料分析，否則短時間位置的放光則無法得到好的擬合結果。

分子相關函數可分為平行模型 (parallel model) 及連續模型 (consecutive model)。FluoFit 軟體利用平行模型進行擬合，最多提供四個指數函數的加總來針對螢光衰減曲線進行擬合，Scientist 軟體則可藉由輸入平行或連續模型提供軟體進行擬合。

1. **平行模型**：當分子被激發後，電子由  $A_i$  能階經由  $N$  個輻射或非輻射方式緩解到  $B_i$  能階，其生命期為  $\tau_i$ ，此  $N$  個緩解途徑若為平行過程，其反應式以  $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$  表示，此時  $i=1, 2, \dots, N$ ，各代表不同的緩解途徑。



此時，分子相關函數如式 2-3 所示。

$$X_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N X_{A_i}(t) = \sum_{i=1}^N X_{A_i} \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (\text{式 2-3})$$


其中， $X_{A_i}(t)$  為第  $i$  個指數組成的螢光時間表現； $X_{A_i}$  稱為前指數係數 (preexponential factor)，代表第  $i$  個指數組成的振幅 (amplitude)，亦即其時間零點的螢光強度； $\tau_i$  為第  $i$  個指數組成的衰減時間常數 (decay time coefficient)。

2. **連續模型**：當分子被激發後，電子由  $A$  能階緩解到  $B$  能階，再經由  $B$  能階緩解到  $C$  能階，此連續緩解過程的生命期分別為  $\tau_1$ 、 $\tau_2$ ，其反應式由  $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$  表示。此時，分子相關函數如式 2-4 所示。

$$X_{tot}(t) = X_A(t) + X_B(t) \quad (\text{式 2-4})$$

$$\begin{cases} X_A(t) = X_{A_0} e^{-t/\tau_1} \\ X_B(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) X_{A_0} \end{cases}$$

此時， $X_A(t)$  為 A 能階的螢光時間表現， $X_{A_0}$  為時間零點的螢光強度， $\tau_1$  為 A  $\longrightarrow$  B 的衰減時間常數； $X_B(t)$  為 B 能階的螢光時間表現； $\tau_2$  為 B  $\longrightarrow$  C 的衰減時間常數。

## 2-5 樣品處理 (Sample handling)

實驗所使用到的化合物皆由本校許慶豐老師實驗室所提供，其中 DPVSBF 與 TPVSBF 由施秉彝同學合成，ANDP 及 ANTP 是由莊莒瑛同學合成。而標準品 DPA 購自 Aldrich 公司(友和股份有限公司代理)；光譜級之正己烷溶劑購自 Merck 公司(台灣默克)；薄膜樣品皆由許慶豐老師實驗室之施秉彝同學所製作，使用的鍍膜方法為利用型號為 Auto 168(Junsun Tech co., LTD)之高真空蒸鍍機座真空蒸鍍，膜厚控制在 30 nm。