

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

液相超快反應動力學的研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2113-M-009-018-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：刁維光

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 10 月 13 日

液相超快反應動力學的研究(3/3) 期末報告

一、簡介

由吾人主持設於國立交通大學應化系之「飛秒化學實驗室」自從民國九十一年開始運作並有效地執行吾人所提之國科會三年期計劃－液相超快反應動力學的研究。本期末報告將做個總結並顯示我們利用在前兩期計劃中所設立及測試完成的飛秒螢光上轉換系統 (femtosecond fluorescence up-conversion system) 及微微秒時間相關單光子計數系統 (picosecond time-correlated single-photon counting system) 來研究分子在激發態的動力行為的豐碩成果。

二、實驗設備

飛秒化學 (femtochemistry) 實驗室的核心光源為一飛秒 (femtosecond; fs) 雷射系統。此超快光源可產生重覆率為 76 MHz 的飛秒脈衝，脈衝的持續時間約在 100-200 fs 的範圍，而其可調整的波長範圍則在 700-1000 nm 之間。利用非線性光學的技術，二倍頻將可產生 350-500 nm 的飛秒脈衝，而三倍頻更可將飛秒脈衝的波長延伸至 240-330 nm 的紫外光範圍。目前的實驗設計乃利用二倍頻或三倍頻所產生的飛秒脈衝來激發溶液中的有機分子至激發態

(excited state), 並利用飛秒螢光上轉換或微微秒時間相關單光子計數的技術來進行激發態生命期的量測, 以瞭解光化學反應的反應機制, 並進而學習去控制光化學反應的進行。

三、研究成果

在本實驗室於民國九十一年初飛秒雷射裝機完成後, 本實驗組立刻積極進行偶氮苯分子的光致順反異構化的反應機構及超快動力學之相關研究, 並配合理論計算來探討此分子的光化學動力行為。本人之所以選擇由此一研究課題, 不僅因為此分子在工業界的高度應用性被廣泛的討論過, 更因為其光致順反異構化的反應機構在文獻上存在著極大的爭議而被非常多的理論化學家以及光譜動力學者深入探討過。由於分子對稱性的關係使得偶氮苯在 S_1 的吸收度甚低, 因此大部分的相關研究都在 S_2 激發下進行。利用本實驗組所建立的飛秒螢光上轉換技術, 我們成功地量測了此分子在 S_1 激發下之不同螢光放光波長的超快動力行為, 並首先將此結果發表在當年中國化學會為慶祝創會七十周年的專刊上(*J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 693-701)—到今(九十三年)八月底為止此論文已被國際期刊引用了十次, 對一個以物理化學專業導向的論文而言, 這是一個豐碩的成果, 並也顯示此研究課題的重要性。另外, 我們也利用高階理論計算對此分子在激發

態順反異構化的勢能面做了詳盡的研究—計算結果推翻了先前二十多年來普遍認同的「反轉機制」；換言之，反式偶氮苯的順反異構化過程應由其第一激發態的「轉動機制」來主導，但是當此轉動路徑因化學結構上的修飾或在限制性的環境中而堵塞時，其激發態至基態的緩解過程將由對稱的「雙反轉機制」來取代。此重要結論也已發表在今年一月份的美國化學會物理化學期刊上(*J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 950-956)。最後，我們更進一步地利用飛秒螢光非等向動力學的技術對反式偶氮苯的 S_1 激發態緩解過程做了深入的探討—我們首次提出「轉動機制」在實驗上的具體證據並與理論計算的結果相互驗證，同時我們亦詳盡地分析了其可能的光化學反應路徑與激發態動力學間的關聯性，並充分討論所有文獻上的結果以試圖解決此一文獻上存在的重大爭議。我們已將此突破性的研究成果成功地發表在今年八月份的美國化學會期刊上(*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10109-10118)。

四、未來展望

我們一如計劃中所預期地在偶氮苯的光化學及順反異構化機制的研究上有了重大的突破。未來除了在分子修飾及溶劑黏滯性上繼續探討這個重要的題目外，並將更進一步與本系其他教授合作，利用已建立的超快動力學系統來研究更多的重要體系。正在進行的合作課題

有：和鍾文聖教授合作來研究偶氮衍生物的光物理及光化學；和許慶豐教授合作來研究 OLED 及其他高分子材料的發光機制；和許千樹教授合作來研究奈米材料的發光機制等等，並計劃在未來和本系李耀坤教授及本校生科系吳東昆教授合作來切入重要生化體系的研究工作。吾人相信本計劃及其後續的研究對本校未來基礎科學研究的發展及其衝擊是可以預見的。