

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

液相超快反應動力學的研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-009-019-

執行期間：91年08月01日至92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：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 5 月 26 日

液相超快反應動力學的研究(2/3) 期中報告

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」已於民國九十一年春季在校方及國科會全力支持下完成裝機測試工作，並開始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。本期中報告屬於三年期計劃中的第二期：我們利用在第一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，並對於所研究的光化學反應機制作理論上的探討。其中已完成或正在進行的課題將簡介在下面的章節。

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

由於在九十年度第一期計劃中超快實驗系統的架設十分順利，因此我們在執行九十一年度的第二期計劃獲致非常豐碩的成果，其具體結果簡介如下：

1. Photoisomerization dynamics of trans-azobenzene

在本實驗室飛秒雷射裝機完成後，本實驗組立刻積極進行 azobenzene 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偶氮分子的光化學動力行為。本人之所以選擇由此一研究課題開始，不僅因為此分子在工業界的高度應用性而被廣泛的研究過，更因為其光致順反異構化的反應機構在文獻上有極大的爭議。利用已建立完成的飛秒螢光上轉換系統，本實驗組精密的量測此分子在液相不同溶劑及不同激發波長下的超快動力行為，並由激發分子螢光 anisotropy dynamics 的量測結果，配合量子化學全始理論計算的方法來探討其光致順反異構化的正確反應機構。目前已發表一篇 SCI 論文：

Ying-Chih Lu, Chih-Wei Chang, and Eric W.-G. Diau*, Femtosecond

Fluorescence Dynamics of trans-Azobenzene in Hexane on Excitation to the $S_1(n,\pi^*)$ state, *J. Chin. Chem. Soc., Special Issue on the 70th Anniversary of Chinese Chemical Society*, **2002**, *49*, 693-701

此篇著作乃吾人於去年受邀於中國化學會為慶祝創會七十周年所完成之成果報告，其內容詳細介紹了實驗的細節以及 azobenzene 超快光致順反異構化動力學及其反應機構的探討。因為我們的詳細研究結果推翻了先前二十年普遍認同的順反異構化機構，因此，吾人已積極著手進行一系列的研究成果報告工作，並將配合已完成之高階理論計算結果共同投至國外知名期刊發表之。

2. Nonradiative dynamics of DCM derivatives

本飛秒雷射實驗室裝機完成後的第二個研究題目為 DCM 及其衍生物在非極性溶劑中的非輻射動力學研究。DCM 在極性溶劑中是一種已知具高螢光量子效率的紅光染料，但其在非極性溶劑中(實驗用的溶劑是正己烷)的放光效率卻非常差。利用所建立的飛秒螢光上轉換系統，我們對 DCM、DCMB、DCJT 及 DCJT B 等紅光染料做了一系列的動力學量測。我們的目的是藉由不同衍生物結構上的限制來探討其在非極性溶劑中的非輻射動行為，目前也已發表一篇 SCI 論文：

Chih-Wei Chang, Ya-Ting Kao, and Eric W.-G. Diau* Fluorescence Lifetimes and Nonradiative relaxation Dynamics of DCM in

Nonpolar Solvent, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *in press*

因 DCJTb 是有名的 red-dopant material，其在 OLED 的應用上佔有非常重要的地位，因此我們也對此染料做了徹底的研究。吾人也同時著手進行一系列的研究成果報告工作，並將配合高階理論計算結果共同投至國外知名期刊發表之。

四、未來展望

除了繼續完成前述兩個重要的題目外，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的光化學；和陳金鑫及許慶豐教授合作來研究 OLED 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，並計劃在第三期計劃中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。