

國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：學研訪問）

共同討論及研究分子振動動態機制

服務機關：理學院/應化系

姓名職稱：林聖賢 講座教授

前往國家：美國 鳳凰城/亞利桑那州立大學
諾 曼/奧克拉荷馬大學

出國期間：2013/02/09~02/22

報告日期：2013/03/22

摘要

本人於民國 102 年 02 月 09 日接受美國亞利桑那州立大學 Timothy Steimle 教授的邀請，前往美國鳳凰城(Phoenix)的亞利桑那州立大學的化學系訪問與他的研究群，討論分子振動機制的相關研究課題。我於民國 98 年就開始與 Timothy Steimle 教授合作多年，並有很多文獻發表，因此對於該所的實驗室很熟悉。我們最近兩年參與有關分子振動動態研究的主題計劃發展分子間振動鬆弛的理論計算。除了討論研究課題外，並討論了何時可以開始進行以後雙邊合作的項目及細節。因為已經瞭解彼此目前正在研究的項目，討論了一整天之後決定合作研究蛋白質中的電子躍遷。決定了合作項目之後就討論具體如何進行分子實驗與理論兩部份。討論非常熱絡，並進行討論實際以後雙邊互訪的日期、時間長短及內容等相關細節。訪問期間也講演了『分子內的振動理論研究』及『蛋白質中超快電子躍遷』二個重要的課題。

並於民國 102 年 02 月 13 日接受了美國奧克拉荷馬大學化學生物系主任 George B. Richter-Addo 教授的邀請，前往位於美國奧克拉荷馬州的諾曼(Norman)的奧克拉荷馬學訪問與他的研究群，討論分子振動機制的相關研究課題。我於民國 98 年就開始與 George B. Richter-Addo 教授合作多年，並有很多文獻發表，因此對於該所的實驗室很熟悉。我們最近兩年參與有關分子振動動態研究的主題計劃發展分子間振動鬆弛的理論計算。除了討論研究課題外，並討論了何時可以開始進行以後雙邊合作的項目及細節。因為已經瞭解彼此目前正在研究的項目，討論了一整天之後決定合作研究蛋白質中的電子躍遷。決定了合作項目之後就討論具體如何進行分子實驗與理論兩部份。討論非常熱絡，並進行討論實際以後雙邊互訪的日期、時間長短及內容等相關細節。訪問期間也講演了『分子內的振動理論研究』及『蛋白質中超快電子躍遷』二個重要的課題。

目次

一、目的.....	04
(一) 簡介.....	04
(1) 勢能面錐形交叉點對於分子內轉換過程之影響	04
(2) Pyrazine 是激發態勢能面交叉的典型分子..	04
(3) 基於絕熱近似的振動能量馳豫理論研究..	05
(4) 絕熱近似在分子內振動馳豫中的應用..	05
(5) 分子內振動馳豫	05
(6) 在 Takayuki Ebata 等人完成的 pump-probe 的實驗中.....	05
(二) 分子的振動馳豫過程之理論研究.....	14
二、過程.....	21
三、心得及建議	23

一、目的

此次出國訪問目的有二：其一是討論已經正在進行的合作研究的成果。其二是報告我的研究群最近所完成的振動鬆弛過程的研究成果。分子間振動鬆弛在 1970 左右就有理論(包括我們的研究群)出現但是一直無法做數值計算。因為量子計算方法還無法提供可靠的勢能面(包含了諧波振盪及非簡諧耦合)。最近高斯已經可以提供此資料，我們就把這些資料應用到 $(H_2O)_n$ ($n = 2, 3, 4$) 與 $C_6H_5NH_2$ 體系。算出了振動鬆弛速率，與實驗相當符合。所以我此行的一個目的就是把上述的結果放在我的演講「共同討論及研究分子振動動態機制」裡面傳播給我的主要的同仁。另外一個目的就是繼續和他們討論已在進行的合作課題。

(一) 簡介

- (1) **勢能面錐形交叉點對於分子內轉換過程之影響**：分子內轉換過程是分子激發態能量耗散的重要途徑的之一，其電子初態和末態具有相同的自旋多重度。當躍遷初態與末態的勢能面在 Franck-Condon 區域發生錐形交叉時，由於電子-振動耦合項發散，將對內轉換速率有重要影響。發散項的存在對內轉換速率的計算帶來了困難。我們採用積分變換的方法，將耦合項的分數形式轉換為指數函數的積分形式，從而在計算過程中消除發散項，得到包含“錐形交叉”效應的解析的速率公式，工作內容發表在 *SCIENCE CHINA Chemistry*, 55, 579-593, (2012)。
- (2) **Pyrazine 是激發態勢能面交叉的典型分子**， $\pi\pi^*$ 態壽命約為 20 飛秒 (Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 174302)，其超短的壽命被認為是由於 $\pi\pi^*$ 態與最低的 $n\pi^*$ 態的錐形交叉引起的。然而，我們在最近的工作中發現了另一個 $n\pi^*$ 態，**Au 態**，與 $\pi\pi^*$ 態交點更低，並給出了 **Au 態**的吸收光譜(C. K. Lin, Y. L. Niu, *Chem. Asian J.* (2011), 6, 2977)。我們在勢能面的錐形交叉點附近將絕熱表像變換為透熱表像，將包含“錐形交叉”效應的內轉換速率公式應用於 pyrazine，計算了 pyrazine 的內轉換速率，探討了初末電子態能隙對無輻射過

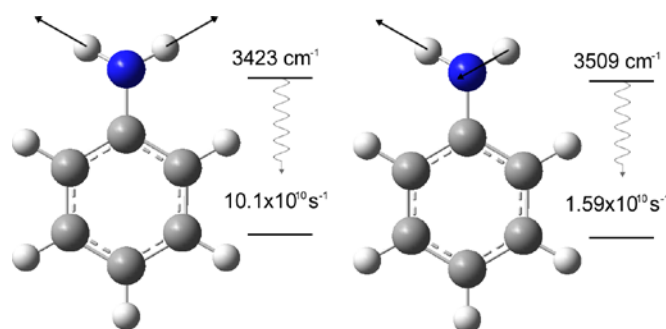
程的重要影響。

(3) **基於絕熱近似的振動能量馳豫理論研究**：分子的振動能量馳豫是能量傳遞的重要途徑。根據絕熱近似(S. H. Lin, Mol. Phys. 1982, 47, 713-719.)，可以將分子的振動模式分為高頻和低頻兩個部份，它們相互“近似獨立”地進行振動。非簡諧效應的存在使得高頻模式和低頻模式之間產生耦合，“破壞”了絕熱近似，導致振動能量的馳豫。

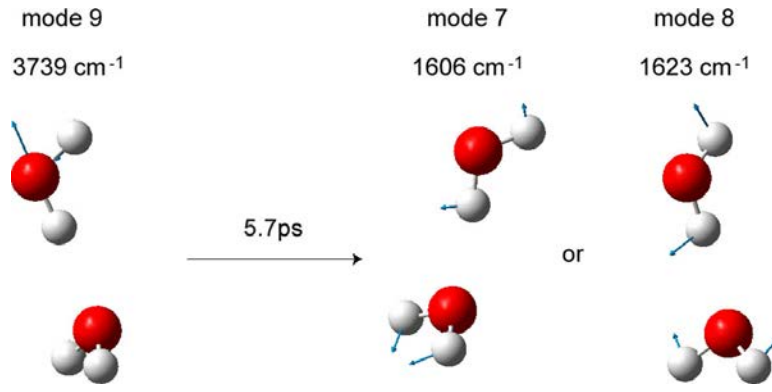
(4) **絕熱近似在分子內振動馳豫中的應用(Fig. 3a, 3b)**：我們以水分子二聚體為例，研究了絕熱近似模型下，分子的振動馳豫過程。水分子可以以氫鍵連結成各種團簇結構。其振動的非簡諧效應對於分子的解離速率(L. Yao, S. H. Lin, Chem. Phys. Lett. 2009, 470, 210)和振動馳豫過程有重要的影響。當水分子二聚體的高頻模式（大於 3000 cm^{-1} ）被激發之後，將通過模式之間的非簡諧耦合效應將振動能量馳豫到低頻模式。目前的實驗中僅能測量振動激發態的壽命，而我們可以在理論上計算能量馳豫的各種途徑，從而對振動能量馳豫以及解離的機制的理解提供重要的幫助。

(5) **分子內振動馳豫(IVR)**是分子光物理和光化學中的重要過程，源自於分子內振動的非簡諧效應。我們將分子的振動分為高頻模式和低頻模式，將絕熱近似應用於從高頻模式到低頻模式的振動能量馳豫過程，並以 **aniline** 和 **water dimer** 為例對單分子和團簇的振動馳豫過程進行了研究。

(6) 在 **Takayuki Ebata** 等人完成的 **pump-probe** 的實驗中，測得 **aniline** 的對稱和反對稱模式的馳豫速率分別為 $5.6\times 10^{10}\text{ s}^{-1}$ 和 $2.9\times 10^{10}\text{ s}^{-1}$ 。我們的理論計算值 $10.1\times 10^{10}\text{ s}^{-1}$ 和 $1.59\times 10^{10}\text{ s}^{-1}$ ，在數量級上給出了一致的結果。在 **water dimer** 振動的計算中，**bonded OH** 是所有 OH 振動中頻率最低、振動馳豫速率最快的模式。符合能隙定律。其中鍵角振動模式接收了約 86% 的能量。其振動激發態的壽命約為 5.7 ps。



(a) Fig. 3 第一性原理計算分子內振動馳豫過程



(b)Fig. 3 第一性原理計算分子內振動弛豫過程。

1. 密度矩陣方法

密度矩陣方法在處理弛豫動力學、線性和非線性鐳射光譜以及非平衡統計力學方面是非常有效的手段。用密度矩陣方法，可以直接推導出體系的速率方程，例如螢光 (fluorescence)、吸收 (absorption)、內轉換 (internal conversion)、系間竄越 (intersystem crossing)、能量轉移 (energy transfer)、電子轉移 (electron transfer) 以及振動弛豫 (vibrational relaxation) 等。採取初始隨機相 (random phase) 等近似方法，可以得到密度矩陣含時演化的“主方程”。本文所研究的內轉換以及振動弛豫過程即可由主方程進行描述。孤立系統的密度矩陣的演化遵循 Liouville 方程，

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_t, \hat{\sigma}] = -i\hat{L}_t \hat{\sigma} \quad (1-1)$$

其中， \hat{H}_t 是整個系統的哈密頓量，角標 “t” 代表 “total system”。 \hat{H}_t 包括三個部份：

$$\hat{H}_t = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}' \quad (1-2)$$

其中， \hat{H}_s 、 \hat{H}_b 和 \hat{H}' 分別代表系統哈密頓量，環境哈密頓量以及系統和環境之間的相互作用。方程(0-1)中的算符 $\hat{\sigma}$ 代表整個體系的密度算符。 \hat{L}_t 代表 Liouville 算符。系統含時演化的動力學行為由約化密度矩陣 $\hat{\rho}$ 描述。

$$\rho_{mn} = \sum_{\alpha} \sigma_{m\alpha, n\alpha} \quad (1-3)$$

或者

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_b [\hat{\sigma}] \quad (1-4)$$

下面定義投影算符 \hat{D}

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_b[\hat{\sigma}] \hat{\sigma}_1 = \hat{D} \hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma}_2 = (1 - \hat{D}) \hat{\sigma} \quad (1-5)$$

$$D_{m\alpha, n\beta}^{m'\alpha', n'\beta'} \equiv \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\alpha\beta} \quad (1-6)$$

對密度算符 $\hat{\sigma}$ 應用 Laplace 變換，

$$\hat{\sigma}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} \hat{\sigma}(t) dt \quad (1-7)$$

把方程(0-7)代入到(0-1)中，

$$p\hat{\sigma}_1(p) - \hat{\sigma}_1(0) = -i\hat{D}\hat{L}_t\hat{\sigma}_1(p) - i\hat{D}\hat{L}_t \frac{1}{p + i(1 - \hat{D})\hat{L}_t} \hat{\sigma}_2(0) - \hat{M}(p)\hat{\sigma}_1(p) \quad (1-8)$$

其中 $\hat{M}(t)$ 或者 $\hat{M}(p)$ 是 memory kernel,

$$\hat{M}(p) = \hat{D}\hat{L}_t \frac{1}{p + i(1 - \hat{D})\hat{L}_t} (1 - \hat{D})\hat{L}_t \quad (1-9)$$

約化密度算符對時間的導數為，

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\bar{L}\hat{\rho} - \int_0^t \bar{M}(\tau)\hat{\rho}(t - \tau) d\tau \quad (1-10)$$

其中，

$$\bar{L} = \text{Tr}_b[\hat{D}\hat{L}\hat{\rho}^{(b)}] \quad (1-11)$$

並且

$$\bar{M}(\tau) = \text{Tr}_b[\hat{M}(\tau)\hat{\rho}^{(b)}] \quad (1-12)$$

應用 Markoff 近似，方程(0-10)變為

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\bar{L}\hat{\rho} - \hat{\Gamma}\hat{\rho} \quad (1-13)$$

其中，

$$\Gamma_{mn}^{mm} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha}^{\alpha \neq \beta} \sum_{\beta}' \rho_{\beta\beta}^{(b)} |H'_{m\alpha, n\beta}|^2 \delta(E_{m\alpha} - E_{n\beta}) \quad (1-14)$$

代表 $m \rightarrow n$ 的躍遷速率，並且

$$\Gamma_{mn}^{nn} = -\sum_m' \Gamma_{mm}^{nn} \quad (1-15)$$

代表狀態 n 的總的躍遷速率。密度矩陣元非對角項（相位）由下面的方程描述

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = -\Gamma_{mn}^{mn} \rho_{mn} - \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s, \hat{\rho}]_{mn} \quad (1-16)$$

$$\Gamma_{mn}^{mn} = \frac{1}{2} (\Gamma_{mm}^{mn} + \Gamma_{nn}^{mn}) + \Gamma_{mn}^{mn}(d) \quad (1-17)$$

其中，

$$\Gamma_{mn}^{mn}(d) = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta}' \rho_{\alpha\alpha}^{(b)} (H'_{m\alpha, m\beta} - H'_{n\alpha, n\beta})^2 \delta(\omega_{\alpha\beta}) \quad (1-18)$$

如果存在和電磁場之間的相互作用勢 $\hat{V}(t)$ ，則 Liouville 方程可以寫為

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s, \hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma} \hat{\rho} \quad (1-19)$$

這個方程可以被用來研究當 $\hat{V}(t) = 0$ 時體系的動力學性質，也可以應用於線性、非線性光學響應以及泵浦(pump-probe)實驗。

在飛秒實驗中，見圖 1，pump-probe 實驗是用來研究化學分子和材料的動力學過程的常用手段。需要注意的是，對於探測過程，實驗中可以使用光學激發(optical excitation)、光解離上轉換(photoionization up-conversion)以及受激輻射(stimulated emission)的方法。¹根據不確定性原理 $\Delta E \Delta t \approx \hbar / 2$ ，我們可以看到 ΔE 依賴於 pumping 的脈衝寬度 Δt 。當 Δt 很小的時候，population 和 coherence (或 phase) 都能夠在初始時刻被產生。因此密度矩陣是處理這個過程的理想方法。

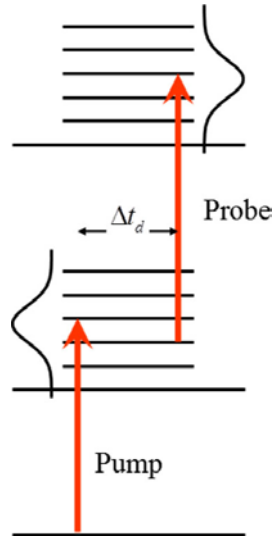


圖 1. 泵浦實驗示意圖

在 pump-probe 實驗中，Liouville 方程具有以下形式，

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= -i\hat{L}_0\hat{\rho} - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma} \hat{\rho} = -i\hat{L}'_0\hat{\rho} - i\hat{L}'(t)\hat{\rho} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s, \hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma} \hat{\rho} \end{aligned} \quad (1-20)$$

¹ Alden R, Islampour R, Ma H, et al. Density Matrix Method and Femtosecond Processes. World Scientific Pub Co Inc, 1991.

其中， $\hat{V}(t) = -\bar{\mu} \cdot \bar{E}(t)$ ， $\bar{\mu}$ 是偶極矩算符， $\hat{V}(t)$ 描述了體系和 pumping (或 probing) 鐳射之間的相互作用。

對於 probing 實驗，我們採用微擾的方法，方程(0-20)的一階解為

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{n'} \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\bar{\mu}_{n'm}}{\omega + \omega'_{n'm} - i/T_p} \cdot \bar{E}_0(-\omega) e^{i\omega t} L_0(t) \quad (1-21)$$

其中 $\Delta t = t - t_i$ ，並且 T_p 代表 probing 鐳射的寬度。這裡 $\hat{V}(t)$ 的表達式為

$$\hat{V}(t) = -\bar{\mu} \cdot [\bar{E}(\omega) e^{-i\omega t} + \bar{E}(-\omega) e^{i\omega t}] L_0(t) \quad (1-22)$$

並且 $L_0(t)$ 指的是鐳射脈衝的形狀函數(shape function)。下面，我們計算極化強度 (polarization) $\bar{P}(t)$

$$\bar{P}(t) = \bar{P}^{(1)}(t) = \text{Tr} [\bar{\mu} \hat{\rho}^{(1)}(t)] = \sum_n \sum_m \bar{\mu}_{nm} \rho_{nm}^{(1)}(t) \quad (1-23)$$

$$\bar{P}(t) = \frac{-1}{\hbar} \sum_n \sum_{n'} \sum_m \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\bar{\mu}_{mn} \bar{\mu}_{n'm}}{\omega + \omega'_{n'm} - i/T_p} \cdot \bar{E}_0(-\omega) e^{i\omega t} L_0(t) \quad (1-24)$$

線性光學極化率(linear optical susceptibility)為

$$\chi(\omega) = \frac{-1}{\hbar} \sum_n \sum_{n'} \sum_m \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\bar{\mu}_{n'm} \bar{\mu}_{mn}}{\omega + \omega_{nm} + i\gamma_{nm} + i/T_p} \quad (1-25)$$

從式(0-25)中可以看出，population $\rho(\Delta t)_{nn}$ 以及 coherence $\rho(\Delta t)_{nn'}$ ($n \neq n'$) 的動力學在實驗光譜中得以體現。其中方程(0-25)可以應用於吸收和發射光譜。進一步，當採用初始條件 $\rho_{nn'} = 0$ ， ρ_{nn} 為 Boltzmann 分佈時，對應於線性響應理論。方程(0-25) 被稱為廣義線性響應理論(generalized linear response theory (GLRP)). Pumping 也可以用方程(0-20)描述。如果採用短脈衝鐳射(short-pulse pumping laser)，則 population 和 coherence 都會產生。並且，無輻射過程，例如光致電子轉移(photo-induced electron transfer)、光致能量轉移(photo-induced energy transfer) 等可能在隨後發生。通過相同的推導過程，我們得到了電場強度為 \bar{E}_{pu} ，頻率為 ω_{pu} 的 pumping 鐳射產生的 coherence

$$(\hat{\rho}_i)_{nn'} = \frac{\tau_{pu}^2}{\hbar^2} [\bar{\mu}_{ng} \cdot \bar{E}_{pu}(\omega_{pu})] [\bar{\mu}_{gn'} \cdot \bar{E}_{pu}(-\omega_{pu})] \hat{\rho}_0 \quad (1-26)$$

其中， τ_{pu} 代表 pump-laser 脈衝寬度， $\hat{\rho}_0$ 代表系統的密度矩陣。

2. 內轉換過程及勢能面的錐形交叉 (conical intersection)

分子的內轉換過程是發生在自旋多重度相同的電子態之間的無輻射躍遷過程，相應的躍遷矩陣元對應的擾動算符被稱為“非絕熱耦合算符 (non-adiabatic coupling operator)”，一般採取 Condon 近似處理此項。當勢能面之間存在錐形交叉點的時候，在絕熱表像 (adiabatic representation) 中，非絕熱耦合項因趨於無窮大而發散。我們通過絕熱表像和透熱表像 (diabatic representation) 之間的表像變換，推導得到了錐形交叉點附近非絕熱耦合項的新形式。由於發散項僅存在錐形交叉點，所以我們可以採用數值方法直接對耦合項進積分。

我們以 pyrazine 為例，計算 $S_2 \rightarrow S_1$ 的內轉換速率。我們發現內轉換速率受垂直激發能以及洛倫茲展寬的影響很大。當垂直激發能為 0.5eV 和 0.7eV 時，在洛倫茲展寬趨向於 0 的時候，內轉換速率趨向於 50fs，約為實驗觀測值的兩倍。由於 S_2 和 S_1 之間還存在一個 $n\pi^*$ 態勢能面，所以從 $S_2 \rightarrow n\pi^*$ 的內轉換過程也會影響到 S_2 的壽命。

最近，Suzuki 等人用 pump-probe 實驗研究了 pyrazine 的激發態壽命。²他們用光電離(photo ionization)過程作為探測(probing)過程。在 probing 信號中保留了 S_2 和 S_3 態的演化信息。實驗過程中使用的脈衝寬度是 22 fs。Suzuki 等人探測的 pyrazine 激發態的壽命是 $\tau(S_2)=22\pm 2$ fs 和 $\tau(S_3)=40-43$ fs。由於 $S_2(\pi\pi^*)$ 和 $S_1(n\pi^*)$ 態之間存在錐形交叉，³我們提出了考慮錐形交叉的內轉換速率公式。

在 $S_2(\pi\pi^*)$ 和 $S_1(n\pi^*)$ 態勢能面的底部，這兩個電子態可以用透熱波函數 $\Phi_1^d(\pi\pi^*)$ 和 $\Phi_2^d(n\pi^*)$ 來描述。它們和絕熱波函數 Φ_1^{ad} 和 Φ_2^{ad} 之間的關係是⁴

$$\Phi_1^d = \cos \theta \Phi_1^{ad} + \sin \theta \Phi_2^{ad} \quad (2-1)$$

和

$$\Phi_2^d = -\sin \theta \Phi_1^{ad} + \cos \theta \Phi_2^{ad} \quad (2-2)$$

² Suzuki Y, Fuji T, Horio T, et al. Time-resolved photoelectron imaging of ultrafast $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion through conical intersection in pyrazine. *J. Chem. Phys.* 2010, 132(17): 174302-174308.

³ Seel M, Domcke W. Femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of ultrafast internal-conversion dynamics in polyatomic molecules: Theory and computational studies. *J. Chem. Phys.* 1991, 95(11): 7806-7822.

⁴ Woywod C, Domcke W, Sobolewski AL, et al. Characterization of the S_1 - S_2 conical intersection in pyrazine using ab initio multiconfiguration self-consistent-field and multireference configuration-interaction methods. *J. Chem. Phys.* 1994, 100(2): 1400-1413.

Φ_1^{ad} 和 Φ_2^{ad} 的絕熱勢能面可以寫為

$$U_1 = \frac{(H_{11} + H_{22}) + \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (2-3)$$

和

$$U_2 = \frac{(H_{11} + H_{22}) - \left[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (2-4)$$

其中，

$$\tan 2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \quad (2-5)$$

這裡， H_{ij} ($i, j = 1, 2$)，是透熱表像的哈密頓量矩陣元我們使用無量綱的正則座標(dimensionless normal coordinate)對其進行展開。

$$Q_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{\hbar}} \sum_i L_{ij} M_i^{\frac{1}{2}} q_i \quad (2-6)$$

其中 ω_j 是第 j 個模式的角頻率。 L_{ij} 代表 Hessian 矩陣的本征向量的分量。 q_i 表示直角座標。 M_i 是第 i 個原子的質量。應用線性耦合近似，⁴

$$H_{11} - H_{22} = \bar{\kappa}(Q_t - \bar{Q}_t), \quad H_{12} = \bar{\lambda}Q_c \quad (2-7)$$

其中， Q_t 和 Q_c 分別是全對稱模式(totally symmetric mode，也叫 tuning mode)和電子振動耦合模式(vibronic coupling mode，也叫 coupling mode)。錐形交叉點位於 $(Q_t, Q_c) = (\bar{Q}_t, 0)$ 的位形，所以

$$(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2 = \bar{\kappa}^2 (Q_t - \bar{Q}_t)^2 + 4\bar{\lambda}^2 Q_c^2 \quad (2-8)$$

接下來我們討論 $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ 內轉換的速率。基於 Born-Oppenheimer 的分子波函數可以寫為

$$\Psi_{av} = \Phi_a^{\text{ad}} \Theta_{av}^{\text{ad}}, \quad \Psi_{bv'} = \Phi_b^{\text{ad}} \Theta_{bu}^{\text{ad}} \quad (2-9)$$

基於費米黃金規則的內轉換速率可以寫為

$$W_{av} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_u \left| \left\langle \Theta_{bu}^{\text{ad}} \left| -\hbar\omega_i \sum_i \left\langle \Phi_b^{\text{ad}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \Phi_a^{\text{ad}} \right\rangle \frac{\partial \Theta_{av}^{\text{ad}}}{\partial Q_i} \right\rangle \right|^2 D(E_{bu} - E_{av}) \quad (2-10)$$

其中， $D(E_{bu} - E_{av})$ 是線形函數(line-shape function)。方程(1-7)中的 Q_c 和方程(1-10)中的 Q_i 代表提升模式(promoting mode)。注意到

$$\left\langle \Phi_b^{\text{ad}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \Phi_a^{\text{ad}} \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi_b^{\text{ad}} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right| \Phi_a^{\text{ad}} \right\rangle}{U_a - U_b} \quad (2-11)$$

對透熱表像，

$$\left\langle \Phi_2^{\text{d}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{d}} \right\rangle = \frac{\left\langle \Phi_2^{\text{d}} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{d}} \right\rangle}{H_{11} - H_{22}} \quad (2-12)$$

把方程(1-1)和(1-2)代入到(1-12)中，得

$$\left\langle \Phi_2^{\text{d}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{d}} \right\rangle = \frac{\partial \theta}{\partial Q_c} + \frac{\left\langle \Phi_2^{\text{ad}} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{ad}} \right\rangle}{U_1 - U_2} \quad (2-13)$$

按照方程(1-5)式

$$\frac{\partial \theta}{\partial Q_c} = \frac{\bar{\lambda} \cos^2 2\theta}{H_{11} - H_{22}} = \frac{\bar{\lambda} (H_{11} - H_{22})}{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (2-14)$$

$$\left\langle \Phi_2^{\text{ad}} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{ad}} \right\rangle = \cos 2\theta \left\langle \Phi_2^{\text{d}} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{d}} \right\rangle \quad (2-15)$$

$$\left\langle \Phi_2^{\text{d}} \left| \frac{\partial}{\partial Q_c} \right| \Phi_1^{\text{d}} \right\rangle = \frac{2\bar{\lambda}\bar{\kappa}(Q_t - \bar{Q}_t)}{\bar{\kappa}^2(Q_t - \bar{Q}_t)^2 + 4\bar{\lambda}^2 Q_c^2} \quad (2-16)$$

其中 κ 和 λ 是勢能面對正則座標的導數。

$$\kappa_j = \left. \frac{\partial U_j}{\partial Q_t} \right|_0 \quad (2-17)$$

$$\bar{\kappa} = \Delta\kappa = \kappa_2 - \kappa_1 \quad (2-18)$$

$$\bar{\lambda} = \lambda = \left. \frac{\partial U_j}{\partial Q_c} \right|_0 \quad (2-19)$$

Huang-Rhys 因子 S 可以從下面的公式得到，

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\kappa}{\hbar\omega} \right)^2 \quad (2-20)$$

表 1 和表 2 分別給除了 Domcke 計算的 pyrazine 的基態頻率和勢能面在平衡位形下對正則模式的斜率⁴。電子振動耦合強度 λ_{10a} 為 1472 cm^{-1} 。

表 1. Pyrazine 分子基態的簡諧頻率(單位： cm^{-1})，見文獻[4]。

	ν_1	ν_2	ν_{6a}	ν_{8a}	ν_{9a}	ν_{10a}
MP2[5]	1027	3280	597	1633	1264	914
Expt.[6]	1015	3055	596	1582	1230	919

表 2. Pyrazine 分子的勢能面在平衡位形下對正則模式的斜率以及 Huang-Rhys 因子 S ，見文獻[4]。

	Q_1	Q_2	Q_{6a}	Q_{8a}	Q_{9a}
$\kappa^{(1)}$ (eV)	-0.0470	0.0368	-0.0964	-0.0623	0.1594
$\kappa^{(2)}$ (eV)	-0.2012	0.0211	0.1193	0.0348	0.0484
$\Delta\kappa$ (eV)	-0.1542	-0.0157	0.2157	0.0971	0.2078
S	0.7333	0.0008	4.2461	0.1150	0.2508

最終，我們得到考慮錐形交叉的內轉換速率公式

$$W_{a0} = \pi \hbar \omega_c^2 \sum_{u_i} \sum_{\{u_j\}} \left\langle \left\langle \chi_{bu_i} \chi_{b1c} \left| \frac{(Q_t - \bar{Q}_t)}{A_t (Q_t - \bar{Q}_t)^2 + A_c Q_c^2} \right| \chi_{a0_i} \chi_{a0_c} \right\rangle \right\rangle^2 \quad (2-21)$$

$$\times \prod_{j(\neq t, c)} \left\langle \left\langle \chi_{bu_j} \right| \chi_{a0_j} \right\rangle \right\rangle^2 D(E_{a0} - E_{bu})$$

其中，

$$A_t \equiv \omega_t^4 d_t^2 \quad (2-22)$$

$$A_c \equiv 4\lambda^2$$

我們注意到，從方程(1-10)可以看出，內轉換的速率依賴於線形函數。我們在圖 2. 中給出了激發態壽命對展寬因子 Γ 的變化。激發態的壽命同時受激發能的影響很大。我們將激發能從 0.50eV 變化到 1.00eV ，當激發能取為 0.50eV 和 0.70eV 時，並且當展寬因子 Γ 趨於 0 時，激發態 S_2 的壽命接近 50 fs 。^{5,6}

⁵ Seidner L, Stock G, Sobolewski AL, et al. Ab initio characterization of the S_1 - S_2 conical intersection in pyrazine and calculation of spectra. *J. Chem. Phys.* 1992, 96(7): 5298-5309.

⁶ Innes KK, Ross IG, Moomaw WR. Electronic states of azabenzenes and azanaphthalenes: A revised

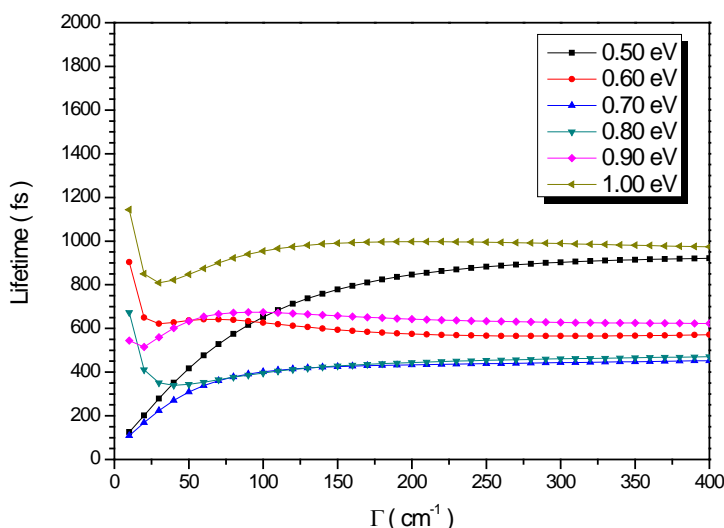


圖 2. Pyrazine S_2 態的壽命對展寬因子 Γ 的變化。激發能從 0.50eV 變化到 1.00eV。

(二) 分子的振動馳豫過程之理論研究

振動馳豫是光物理，光化學中是非常重要的研究課題。^{7,8,9}因為在眾多過程中，如螢光、吸收、內轉換、系間竄越、能量轉移、電子轉移、解離等，振動馳豫的快慢決定初始狀態的分佈。對於多維諧振子系統，可以把高頻模式和低頻模式分成“快”、“慢”兩個子系統，各自“絕熱地”進行運動。由於兩個系統之間存在相互耦合，所以能量可以從“快”系統流向“慢”系統，類似於內轉換過程中電子能量向振動態的馳豫。套用內轉換過程的理論公式，非諧耦合項相當於非絕熱耦合項，在採用一級微擾近似後，我們得到了絕熱近似下振動馳豫的理論公式。

我們將此公式應用於水分子二聚體以及苯胺點(aniline)分子，得到的理論計

and extended critical review. *J. Mol. Spectrosc.* 1988, 132(2): 492-544.

⁷ Laubereau A, Kaiser W. Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses. *Rev. Mod. Phys.* 1978, 50(3): 607-665.

⁸ Nesbitt DJ, Field RW. Vibrational Energy Flow in Highly Excited Molecules: Role of Intramolecular Vibrational Redistribution. *J. Phys. Chem.* 1996, 100(31): 12735-12756.

⁹ Voth GA, Hochstrasser RM. Transition State Dynamics and Relaxation Processes in Solutions: A Frontier of Physical Chemistry. *J. Phys. Chem.* 1996, 100(31): 13034-13049.

算結果與實驗結果相符，說明了絕熱近似在振動弛豫理論中的適用性。

現在考慮含有非簡諧項的振動勢能面薛丁格(Schrödinger)的求解。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

其中，

$$\hat{H} = \hat{T}_Q + \hat{T}_q + V(q, Q) \quad (1-2)$$

$$\hat{T}_Q = -\sum_n \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} \quad (1-3)$$

$$\hat{T}_q = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \quad (1-4)$$

$$V(Q, q) = V_H(Q) + V_L(q) + V_{\text{int}}(Q, q) \quad (1-5)$$

$$V_H(Q) = \sum_I \frac{1}{2} \omega_I^2 Q_I^2 + \sum_{IJK} \bar{V}_{IJK} Q_I Q_J Q_K + \sum_{IJKL} \bar{V}_{IJKL} Q_I Q_J Q_K Q_L + \dots \quad (1-6)$$

$$V_L(q) = \sum_i \frac{1}{2} \omega_i^2 q_i^2 + \sum_{ijk} \bar{V}_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{ijkl} \bar{V}_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (1-7)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{int}}(Q, q) = & \sum_{Ii} \bar{V}_{Ii} Q_I q_i + \sum_{Iij} \bar{V}_{Iij} Q_I q_i q_j + \sum_{Iijk} \bar{V}_{Iijk} Q_I q_i q_j q_k + \sum_{Iij} \bar{V}_{Iij} Q_I Q_j q_i q_j \\ & + \sum_{IJKi} \bar{V}_{IJKi} Q_I Q_J Q_K q_i + \dots \end{aligned} \quad (1-8)$$

這裡，正則模式被分為“快”、“慢”兩個系統： V_H 和 V_L ， V_{int} 代表兩個系統之間的相互作用。能量可以通過 V_{int} 由快系統（高頻振動）流向慢系統（低頻振動），類似內轉換過程中能量從電子體系流向振動體系。所以可以將內轉換過程的理論套用在振動弛豫過程中。

方程(1-6)-(1-8)中的 V 是勢能面的非諧展開係數。例如在方程(1-8)中，

$$V_{lji} \equiv \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_l \partial Q_j \partial q_i} \right)_0 \quad (1-9)$$

$$\bar{V}_{lji} \equiv \frac{1}{3!} V_{lji} \quad (1-10)$$

應用波恩-奧本海默(Born-Oppenheimer)近似， $a \rightarrow b$ 態的內轉換公式為

$$W_i = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_u \sum_v P_{av} \left\langle \Theta_{bu} \left| -\hbar^2 \left\langle \Phi_b \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \Phi_a \right\rangle \left| \frac{\partial \Theta_{av}}{\partial Q_i} \right\rangle \right\rangle^2 D(E_{av} - E_{bu}) \quad (1-11)$$

$$W = \sum_i W_i \quad (1-12)$$

$$\left\langle \Phi_b \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \Phi_a \right\rangle = \left\langle \Phi_b \left| \frac{\partial V}{\partial Q_i} \right| \Phi_a \right\rangle / [U_a(Q) - U_b(Q)] \quad (1-13)$$

將波恩-奧本海默(Born-Oppenheimer)近似應用於振動馳豫過程，則可以將上述方程的(a, b)改寫為高頻模式量子數，(u, v)改寫為低頻模式量子數。則電子振動耦合項可以寫為

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = 6 \sum_l \bar{V}_{ljk} Q_l q_l + \dots = \sum_l V_{ljk} Q_l q_l + \dots \quad (1-14)$$

我們考慮 Q_l 模式的振動馳豫。注意到 $\{q_l\}$ 包含提升模式和接受模式。低頻模式 q_j 的勢能面為

$$U_{N_l}(q_j) = \frac{1}{2} \omega_j^2 q_j^2 + \langle N_l | 3\bar{V}_{ljj} Q_l^2 q_j | N_l \rangle \equiv \frac{1}{2} \omega_j^2 [q_j + d_j(N_l)]^2 + \dots \quad (1-15)$$

其中，有非諧項導致的模式位移為

$$d_{nj}(N_I) = \frac{3\bar{V}_{lj} \left(N_I + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\omega_j^2 \omega_l} \quad (1-16)$$

其代表了模式 j 對於第 I 個模式的特定狀態 $|N_I\rangle$ 對應的勢能面的位移。我們定

義 $|1_I\rangle$ 態和 $|0_I\rangle$ 態之間的模式位移為

$$\Delta d_{lj} \equiv d_{lj}(1) - d_{lj}(0) = \frac{3\bar{V}_{lj} \hbar}{2\omega_j^2 \omega_l} \quad (1-17)$$

相應的黃-里斯(Huang-Rhys)因數為

$$S_{lj} = \frac{\omega_l}{2\hbar} \Delta d_{lj}^2 \quad (1-18)$$

與內轉換公式類似，振動弛豫速率公式為

$$W_{lk}^{a0} = \frac{\omega_l^2}{4} R_{lk}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ it(\omega_l - \omega_l - \omega_k) - \sum_{j(\neq l,k)} S_{lj} (1 - e^{-it\omega_j}) \right\} \quad (1-19)$$

總的弛豫速率為

$$W_I^0 = \sum_{l \leq k} W_{lk}^{a0} \quad (1-20)$$

其中，

$$R_{lk} = \frac{V_{lk}}{\hbar \omega_l} \quad (1-21)$$

$$V_{lk} = \frac{\partial^3 V}{\partial Q_l \partial q_l \partial q_k} \sqrt{\frac{\hbar^3}{\omega_l \omega_l \omega_k}} \quad (1-22)$$

作為算例，我們計算了水分子的二聚體 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的振動弛豫速率。 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的

平衡位形用 Gaussian 09 套裝程式¹⁰進行優化得到。計算採用的密度泛函(DFT)方法，並使用了含有長程庫倫修正的雜化泛函 CAM-B3LYP，使用的基組是 6-311++g(d,p)。(H₂O)₂的點群是 C_s，有 8 個對稱模式和 4 個反對稱模式。頻率的計算結果見表 3。

表 3. (H₂O)₂ 的振動頻率。

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
Symmetry	a''	a'	a''	a'	a'	a''	a'	a'	a'	a'	a'	a''
Freq.(cm ⁻¹)	138	165	175	206	374	692	1606	1623	3739	3853	3932	3951

表 4. 列出了通過方程計算的 Huang-Rhys 因數。Huang-Rhys 因數與方程中的模式位移相關，它們決定於非諧展開係數 V_{Ij} 。I 和 j 分別是高頻和低頻模式的指標。按照群論，如果 V_{Ij} 中的 j 模式是反對稱的情況，則 $V_{Ij} = 0$ 。這意味著，只有對稱的低頻模式才能對 Huang-Rhys 因數有貢獻。

模式 7 到模式 12 的振動弛豫速率列於表 5。從中我們可以看到模式 9 的振動弛豫速率最快，達到 $1.93 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。這個結果與 Miller 的實驗結果在數量級上是相符合的。¹¹

表 4. (H₂O)₂ 的黃昆因數

	S_{7j} ($\times 10^{-3}$)	S_{8j} ($\times 10^{-3}$)	S_{9j} ($\times 10^{-3}$)	S_{10j} ($\times 10^{-3}$)	S_{11j} ($\times 10^{-3}$)	S_{12j} ($\times 10^{-3}$)
1	0	0	0	0	0	0
2	0.0085	1.7311	10.2435	0.4038	0.3522	1.0797
3	0	0	0	0	0	0
4	0.1028	0.3378	0.3926	0.0375	0.0079	0.1278
5	0.6162	1.9333	0.3049	0.2603	0.6763	0.5117
6	0	0	0	0	0	0
7			0.1604	0.0590	0.7028	1.6853
8			0.0191	0.0169	1.1456	0.8310

¹⁰ Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Citation[Z]. Gaussian, Inc..

¹¹ Huang ZS, Miller RE. High - resolution near - infrared spectroscopy of water dimer. *J. Chem. Phys.* 1989, 91(11): 6613-6631.

表 5. (H₂O)₂ 的振動弛豫速率

mode	Frequency (cm ⁻¹)	Rate (s ⁻¹)	Lifetime (ps)
7	1606	2.24 × 10 ⁹	446
8	1623	4.53 × 10 ⁷	22079
9	3739	1.93 × 10 ¹⁰	52
10	3853	4.15 × 10 ⁹	241
11	3932	2.80 × 10 ⁹	357
12	3951	7.94 × 10 ⁸	1259

關於振動弛豫的第二個算例是苯胺點 (aniline) 的分子內振動弛豫 (Intermolecular Vibrational Relaxation, IVR)。Yamada 等人用皮秒激光的泵浦-探針 (pump-probe) 實驗對苯胺點 (aniline) 的 NH₂ 基團的對稱 (ν_s) 與反對稱 (ν_a) 模式的振動弛豫過程進行了研究。^{12, 13} 其中, ν_a 和 ν_s 的的頻率分別為 3509 cm⁻¹ 和 3423 cm⁻¹。¹⁴ 在皮秒 pump-probe 實驗中, NH₂ 的對稱和反對稱模式的振動弛豫被描述成兩步模型 (two-step tier model)。在第一步中, 能量由 NH₂ 的 ν_s 或 ν_a 弛豫到門口態 (doorway states), 速率為 k₁; ^{15, 16} 在第二步中, 振動能量從門口態 (doorway states) 弛豫到密集的基態 (dense base states), 速率為 k₂。我們將從理論上計算 NH₂ 的 ν_s 和 ν_a 的振動弛豫速率, 並和 k₁ 相比較。實驗中, 通過擬合 (1+1) REMPI 光譜, 得到了 k₁ 和 k₂ 的速率¹³

$$(1). \nu_s (3423 \text{ cm}^{-1}) : k_1 = 5.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}; k_2 = (0.1-5) \times 10^{10} \text{ s}^{-1};$$

$$(2). \nu_a (3509 \text{ cm}^{-1}) : k_1 = 2.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}; k_2 = (0.1-2) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}.$$

苯胺點 (Aniline) 基態構造優化以及頻率的計算使用高斯 09 (Gaussian 09) 套裝

¹² Yamada Y, Okano J, Mikami N, et al. Picosecond time-resolved study on the intramolecular vibrational energy redistribution of NH stretching vibration of jet-cooled aniline and its isotopomer. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 432(4-6): 421-425.

¹³ Yamada Y, Okano J, Mikami N, et al. Picosecond IR-UV pump-probe spectroscopic study on the intramolecular vibrational energy redistribution of NH₂ and CH stretching vibrations of jet-cooled aniline. *J. Chem. Phys.* 2005, 123(12): 124316.

¹⁴ Ebata T, Minejima C, Mikami N. A New Electronic State of Aniline Observed in the Transient IR Absorption Spectrum from S₁ in a Supersonic Jet. *J. Phys. Chem. A.* 2002, 106(46): 11070-11074.

¹⁵ Hutchinson JS, Reinhardt WP, Hynes JT. Nonlinear resonances and vibrational energy flow in model hydrocarbon chains. *J. Chem. Phys.* 1983, 79(9): 4247-4260.

¹⁶ Ebata T, Kayano M, Sato S, et al. Picosecond IR-UV Pump-Probe Spectroscopy. IVR of OH Stretching Vibration of Phenol and Phenol Dimer. *J. Phys. Chem. A.* 2001, 105(38): 8623-8628.

程式¹⁷中的 DFT 方法。其泛函和基組分別選為 B3LYP 和 6-311++g(d,p)。表 6 和表 7 列出了 ν_s 和 ν_a 的振動馳豫與速率大於 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 的馳豫途徑。理論計算的對稱和反對稱模式的振動馳豫速率分別為 $\nu_s = 10.11 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 和 $\nu_a = 1.59 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ，與實驗結果在數量級上符合得很好。理論是實驗顯示，對稱模式的馳豫速率高於反對稱模式。基於選擇定則，模式 28 和 29 可以同時接收 ν_s 的能量，剩餘的能量由其它模式接收。而 ν_a 的能量僅能由模式 28 或 29 與另外的低頻的全對稱模式接收，然後其餘的能量由其它全對稱模式接收。根據能隙定律，剩餘的接受能量越低，越有利於能量的馳豫，對稱模式的馳豫速率高於反對稱模式。

表 6. Aniline 的對稱模式的振動馳豫過程速率

I	l	k	R_{nlk}	Accpt. Energy (cm^{-1})	Rate (s^{-1})
35	29	29	0.010	242	8.24×10^{10}
35	29	28	0.005	261	1.58×10^{10}
35	28	28	0.002	281	0.24×10^{10}
Total					10.11×10^{10}

表 7. Aniline 的反對稱模式的振動馳豫過程速率

I	l	k	R_{nlk}	Accpt. Energy (cm^{-1})	Rate (s^{-1})
36	29	18	0.012	939	0.26×10^{10}
36	29	19	-0.009	869	0.24×10^{10}
36	29	27	-0.002	377	0.18×10^{10}
36	29	25	0.003	504	0.18×10^{10}
36	29	24	0.004	636	0.14×10^{10}
36	28	18	0.006	958	0.13×10^{10}
36	28	19	-0.005	888	0.12×10^{10}
Total					1.59×10^{10}

在應用波恩-奧本海默(Born-Oppenheimer)近似下，我們應用微擾理論能量的一階解得到了以上結論。振動馳豫的速率公式中只用到了三階非簡諧係數。我們將在下一步工作中應用微擾能量的二階解，推導更為精確的理論形式，在馳豫速率公式中將考慮到四階非簡諧係數。

¹⁷ Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, et al. Citation[Z]. Gaussian, Inc..

二、過程

學	術	訪	問	行	程
天數	日期	說明	聯絡人		
1	2月09日	啟程，動身搭華航班機飛往鳳凰城(Phoenix)。			
2	2月10日	進行學術訪問美國亞利桑那州鳳凰城(Phoenix)的亞利桑那州立大學(Arizona State Univ.)和 Steimles 教授做合作研究並作一個報告，題目為“分子內振動弛豫的理論與應用(Theory and Application of Intramolecular Vibrational Relaxation)”。	Prof. Timothy Steimle e-mail: TSteimle@asu.edu Tel(O): (480)965-3265 Tel(L): (480)965-2636		
3	2月11日	待在亞利桑那州立大學(Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來合作的課題。			
4	2月12日	待在亞利桑那州立大學(Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來雙方學生及博士後互相交流的機會。			
5	2月13日	早晨動身抵達美國奧克拉荷馬州諾曼(Norman)的奧克拉荷馬大學(University of Oklahoma) 後，即開始進行學術訪問化學及生物系主任 George B. Richter-Addo 教授。討論雙方合作研究的相關課題及未來互配學生及博士後交流互訪的機會。	Prof. George B. Richter-Addo e-mail: griechteraddo@ou.edu Tel: 405-325-4812		
6	2月14日	上午做上述的報告，題目為“分子內振動弛豫的理論與應用 (Theory and Application of Intramolecular Vibrational Relaxation)”。			
7	2月15日	上午合作研究，下午飛回鳳凰城(Phoenix)。並繼續在亞利桑那州立大學(Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論學生及博士後未來合作的課題。	Prof. Timothy Steimle e-mail: TSteimle@asu.edu Tel(O): (480)965-3265 Tel(L): (480)965-2636		

- 8 2月16日 繼續待在亞利桑那州立大學 (Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來合作的課題。
- 9 2月17日 繼續待在亞利桑那州立大學 (Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來合作的課題。
- 10 2月18日 繼續待在亞利桑那州立大學 (Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來合作的課題。
- 11 2月19日 繼續待在亞利桑那州立大學 (Arizona State Univ.)和 Steimles 教授合作研究，討論未來合作的課題。
- 12 2月20日 搭晚上 11 點 25 分的飛機從美國鳳凰城出發，。
- 13 2月21日 在飛機上繼續看研究報告內容及研究這次討論的相關課題。
- 14 2月22日 於早上 5 點 50 分抵達台灣台北

三、心得及建議

我與亞利桑那州立大學(Arizona State Univ.)的 Steimles 教授及奧克拉荷馬大學(University of Oklahoma)化學及生物系主任 George B. Richter-Addo 及其雙方各相關的研究群已合作多年，直到現在。其間除了一起出版的書”Multiphoton Spectroscopy of Molecules” (Academic Press 1980)之外，合作研究了下列的課題：

- (1) 多光子吸收光譜
- (2) 時間分辨吸收及發射光譜
- (3) 量子拍
- (4) 芳香分子的衰減過程
- (5) ZEKE 光譜理論
- (6) 蛋白質中電子躍遷

這種合作的一大特徵是理論與實驗的實際合作，這樣可以直接測試被發展的理論真實性。同時也可以刺激實驗人員發展更先進的實驗。