



國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：學研訪問）

Discussion and Investigations of
Recent Progress in Molecular
Photochemistry
共同討論及研究分子光化學的進展

服務機關：應用化學系 分子所

姓名職稱：林聖賢 講座教授

派赴國家：大陸/重慶/西南大學化學化工學院
北京/中國科學院化學所
廈門/廈門大學/固體表面物理化
學國家重點實驗室

出國期間：102/04/25-05/04

報告日期：102/07/16

摘要

本人於民國 102 年 04 月 25 日接受中國重慶西南大學何榮幸教授的邀請，前往訪問化學化工學院及其相關研究群，討論分子激光模擬” Principles of Molecular Photochemistry” 課題。並於 102 年 05 月 01 接受吳德印教授之邀請，訪問廈門大學化學系與他的研究群，討論”水團簇理論研究”的相關課題。吳教授以前在我的研究群當過三年的博士後現在已在廈大升為正教授。我們最近兩年參與中研院有關水研究的主題計劃發展水團簇的分子間振動鬆弛的理論計算。吳教授準備派一位研究生到交大來學習。5 月 02 日中午離開廈門飛往北京，訪問中科院化學所。主要是夏安東及蘇紅梅教授。兩位教授都曾經派博士生及博士後來交大做研究工作。

目次

一、目的.....	4
相關參訪研究課題內容.....	5
二、過程.....	12
三、心得及建議.....	17
四、附錄.....	18

本文

一、目的

這次訪問重慶的西南大學是何榮幸教授接待的。何教授曾來交大訪問 15 個月，當時他是助理教授(大陸是講師)，最近被升為正教授，因此他邀請我到西南大學化學系講有關” Principles of Molecular Photochemistry” 的課題每天大約教四個小時其他還做了一次公開演講” Theory and Applications of Sum-Frequency Generation” 剩下時間還和何教授的研究群討論他們的研究工作。

第二訪問是北京中科院化學所。我們合作研究多年，他們曾經派兩位年輕研究學者來交大一起工作。其一是宋迪博士，另一是牛英利博士。牛博士今年年初完成他在交大的博士後研究工作回化學所工作。我的訪問有兩個團隊，其一是生物物理化學，另一是超快動態學。

中間也花了一天時間訪問廈門的吳德印教授，他也是臺灣訓練出來的學者，他在廈門大學執教，討論有關 SERS 的課題。

相關參訪研究課題內容：

單分子反應在過渡態理論中所使用的是所謂的 RRKM 理論.[1] 例如下列反應



即分子 A 分解為分子 B 和分子 C. $k(E)$ 代表反應常數, E 代表 A 分子內的能量. 根據 RRKM 理論[H. Eyring, S. H. Lin and S. M. Lin, “Basic Chemical Kinetics” (Wiley Interscience, 1981)

] $k(E)$ 可以用下式來計算

$$k(E) = \frac{1}{h} \cdot \frac{\omega^\ddagger(E - E_0^\ddagger)}{\rho(E)} \quad (\text{B})$$

$\omega^\ddagger(E - E_0^\ddagger)$ 稱為 activated complex 的總態數, E_0^\ddagger 代表反應的活化能. $\rho(E)$ 代表 A 的狀態密度. 值得注意的是 Eq. (B) 的可用性是建立在假定分子內的振動弛豫 (Intramolecular vibrational relaxation) 遠快於分子分解速度即 IVR 快到在 A 分子內已遠達到振動平衡然後再進行分解. 即先達到 vibrational equilibrium 再進行分子分解. 本報告的目的在於介紹我們所發展的 IVR 的理論.

振動弛豫是光物理, 光化學中是非常重要的研究課題。.[2-6] 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, 振動弛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弛豫。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弛豫的理論公式。

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。.[7-10]

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，

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

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

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

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

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

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

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

(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馳豫過程中。.[11-13]

V 是勢能面的非諧展開係數。例如

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

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

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

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

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

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

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

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

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.[14-16]

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

其中，有非諧項導致的模式位移為

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

其代表了模式 j 對於第 l 個模式的特定狀態 $|N_l\rangle$ 對應的勢能面的位移。我們定義 $|1_l\rangle$ 態和 $|0_l\rangle$ 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，振動馳豫速率公式為

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

總的馳豫速率為

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

其中，

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

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

作為算例，我們計算了水分子的二聚體(H₂O)₂ 的振動弛豫速率。(H₂O)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(1-18)計算的 Huang-Rhys 因數。Huang-Rhys 因數與方程(1-16)中的模式位移相關，它們決定於非諧展開係數 V_{lj} 。I 和 j 分別是高頻和低頻模式的指標。按照群論，如果 V_{lj} 中的 j 模式是反對稱的情況，則 $V_{lj} = 0$ 。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。

表 4. (H₂O)₂ 的黃昆因數

	$S_{7,j}$ ($\times 10^{-3}$)	$S_{8,j}$ ($\times 10^{-3}$)	$S_{9,j}$ ($\times 10^{-3}$)	$S_{10,j}$ ($\times 10^{-3}$)	$S_{11,j}$ ($\times 10^{-3}$)	$S_{12,j}$ ($\times 10^{-3}$)
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

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 等人用皮秒鐳射的泵浦-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。其中， ν_a 和 ν_s 的的頻率分別為 3509 cm⁻¹ 和 3423 cm⁻¹。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 k_1 ；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 k_2 。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 k_1 相比較。實驗中，通過擬合(1+1) REMPI 光譜，得到了 k_1 和 k_2 的速率

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

(2). ν_a (3509 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)套裝程式中的 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>I</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	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>I</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	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。

二、過程

1. 參訪機關(機構、單位)介紹：(參考重慶西南大學及化學化工學院首頁)

(1) 參訪機構簡介：

西南大學校園環境優美，綠色植物多。1950年10月12日，經中央人民政府教育部批准，將原國立女子師範學院與四川省立教育學院合併，建立的原西南師範學院。由於現西南大學北區（原西南師範大學）校址是50年代初設在北碚的原川東人民行政公署和中共川東區黨委的駐地，因此繼承了相當多的原川東行署的建築，這些建築別具風格很有特色，雖然不高（多只有兩三層），但是設計精美獨特，圍牆上爬滿爬山虎等綠色植物，整個建築從外面看起來頗為漂亮。西南大學，是2005年7月經中國教育部批准，由原西南師範大學、原西南農業大學合併組建的教育部直屬重點綜合性大學，是中國211工程建設學校，優勢學科創新平臺項目建設大學，是國家佈局在中西部的高水準綜合型大學。學校位於重慶市北碚區國家級風景名勝區縉雲山麓，風景秀麗的嘉陵江畔，已有百年辦學歷史。學校占地面積約9629畝，校舍面積約166萬平方米。學校學科門類齊全，綜合性強，特色明顯，涵蓋了哲、經、法、文、史、教、理、工、農、醫、管、藝等12個學科門類，55個一級學科。學校下設31個學院，現有3個國家重點學科、2個國家重點（培育）學科、36個省部（市）級重點學科、16個博士後科研流動站、19個一級學科博士學位授權點，44個一級學科碩士學位授權點；1專業博士學位，19個專業碩士學位、105個本科專業。學校現有在校學生近5萬人，其中普通本科生近4萬人，碩士、博士研究生1萬余人。學校現有專任教師2600餘人，其中有中國科學院院士1人，中國工程院院士2人，美國生物醫學與工程院院士1人，國家級教學名師3人，國家級教學團隊4個，"千人計畫"入選者1人，"長江學者"4人，"國家傑出青年基金"獲得者2人，副高級以上專業技術職務1400余人，研究生導師1100余人。學校科研實力雄厚，建有北碚國家大學科技園，有1個國家重點實驗室、1個國家工程技術

研究中心、7 個教育部或農業部重點實驗室、2 個國家野外科學觀測試驗站、3 個教育部工程研究中心、1 個國家創新引智基地、3 個教育部創新團隊、23 個省（市）級重點實驗室、9 個省（市）級工程技術研究中心、1 個教育部人文社會科學重點研究基地、11 個重慶市人文社會科學重點研究基地。

(2) 參訪單位簡介：

西南大學化學化工學院是由 1952 年成立的化學系發展而來，創建於 1994 年。學院下設化學、應用化學、公共化學 3 個系和分析科學、應用化學、環境化學 3 個研究所。學院師資力量雄厚，現有教職工 113 人，專任教師 94 人，教授 28 人，副教授 40 人，高級實驗師 4 人；具有博士學位教師 42 人，碩士學位 37 人；博士生導師 11 人，碩士生導師 22 人，引進海外留學人員 11 人。教師中有全國優秀教師 2 人，國家傑出青年基金獲得者 2 人，教育部跨（新）世紀優秀人才資助計畫獲得者 2 人，享受國務院政府特殊津貼專家 5 人。

2. 訪問過程及詳細訪談內、交流：

2011 年本人的研究群解決了兩個光化學領域的重要課題，其一是 Conical Intersection 對 Internal Conversion 的影響。其二是如何計算 Intramolecular Vibrational Relaxation。

15 年來 Conical Intersection 的熱烈討論誤導了光化學的實驗人員；他們以為凡是 Internal Conversion 的發生都是由 Conical Intersection 所引起的，因此他們一量測了 Internal Conversion 的速度就畫了一個 Conical Intersection 而不追問發生的來源及其對 Internal Conversion 速度的影響及其計算。我們的研究指出分子最常發生的 Conical Intersection 第一個條件是兩個勢能面必需相交。第二個條件是兩個勢能面之間必需有 Vibronic Coupling 的存在。我們同時也指出如何定量地處理 Conical Intersection 對 Internal Conversion 的影響。並應用到

Pyrazine 的 $S_2 \rightarrow S_1$ 的 Internal Conversion。從我們觀點對於一般分子 $S_1 \rightarrow S_0$ 的 Internal Conversion 由於 Anharmonic Effect 的關係 S_1 與 S_0 的 勢能面不會相交。因此 Internal Conversion 不存在。

第二個課題，Intramolecular Vibrational Relaxation(分子內振動馳豫)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 Harmonic Oscillations 及 Anharmonic Couplings)。最近 Gaussian 已經可以提供此資料，我們就把這些資料應用到 $(H_2O)_2$ 與 $C_6H_5NH_2$ 體系。算出了 Vibrational Relaxation Rates，與實驗相當符合。IVR 之理論與我們最近所做的工作已在前面詳細討論。

3. 討論交流情形：

所以我此行的一個目的就是把上述的結果放在我的 Lecture ”Recent Developments in Theoretical Chemistry ” 裡面傳播給我的 Hosts 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。

詳細行程如下所示：

- 4 月 25 日 於 8 點 35 分搭華信航空飛往大陸重慶訪問西南大學化學化工學院找何榮幸教授。下午 2 點到 5 點與何教授的研究群(6 個學生)討論他們的研究工作。
- 4 月 26 日 今天開始我的講課，題目是” Principles of Molecular Photochemistry”。
- 4 月 27 日 做公開演講，題目是” Theory and Applications of Sum-Frequency Generations”。
- 4 月 28 日 待在化學化工學院和相關領域的教授及研究員、學生及博士後研究，討論未來合作的課題[分子內振動弛豫的理論與應用]。
- 4 月 29 日 待在化學化工學院和相關領域的教授及研究員、學生及博士後研究，討論未來合作的課題[分子內多光子吸收光譜的振動理論研究]。
- 4 月 30 日 待在化學化工學院和相關領域的教授及研究員、學生及博士後研究，討論未來合作的課題[蛋白質中超快電子躍遷]。
- 5 月 01 日 早上 8:20 從重慶搭中國國際航空(CA4123)於當天 10:30 抵達廈門，就直接去吳德印教授實驗室進行討論水團簇的振動鬆弛與其光分解的理論處理方法，同時也做了一個簡短的報告。吳教授送了一位他的博士生龐然來交大我的實驗室合作研究這個課題，我簡短地報告了她所完成的工作成果。
- 5 月 02 日 上午早上 8 點鐘到 10 點半繼續和吳教授研究群討論他們

所遭遇的研究問題（如吸附在金屬表面的光分解。我建議我們以後使用密度矩陣方面來處理這個課題。我還簡短地介紹了如何使用這個方法。），然後搭 12:05 分的中國南方航空飛往北京於 2 點 50 分到達北京。

5 月 03 日 上午和蘇紅梅教授及宋迪副研究員還有他們的研究群討論 $(H_2O)_2H^+$ 分解為 H_2O 和 H_3O^+ 的理論計算。他們用了 anharmonic 理論計算，我的研究群則計算分子間振動鬆弛的速度來探討用 RRKM 的理論來計算 $(H_2O)_2H^+$ 的分解速度是否正當合理。

下午在化學所和夏安東教授的研究群討論雙光子光譜如何計算及分析，也討論他們在超快過程的量測時所觀測到的量子拍如何分析。也討論如何處理飛秒分辨光譜的實驗結果。

5 月 04 日 上午繼續討論課題。

下午從北京搭 1:45 的飛機於 4:45 分抵達臺灣桃園機場。

三、心得及建議

具體建議如下所示：

1. 共同討論實際未來合作的課題[分子內振動弛豫的理論與應用]。
2. 共同討論實際未來合作非常重要的課題[蛋白質的 aggregation]。
3. 我建議我們以後使用密度矩陣方面來處理這些課題。我還簡短地 介紹了如何使用這個方法。)
4. 共同討論雙光子光譜如何計算及分析，也討論他們在超快過程的量測時所觀測到的量子拍如何分析。並討論如何處理飛秒分辨光譜的實驗結果。

到交大工作已將近五年，這期間大陸方面來當博士後的有四川的何榮幸、大連的姚麗及北京的楊霖、宋迪和牛英利；研究生的有合肥科大的孫廣旭、廈大的龐然、四川的李軍及北京的閻林胤。這些人的共同特徵是非常用功，他們在反應動力學，線性與非線型光譜，光化學及光物理方面做了很大的貢獻。

大陸的學生都是很聰明、優秀的及上進的，並且可以將大陸現有的技術帶過來臺灣，與臺灣的碩博士生進行雙方交流。這對於推向國際交流有很大的幫助，且更可以促進雙方學校的友誼。現在專業領域的理論研究人才逐漸流失，建議應立即想辦法補救提升人才培育質量外，更應讓學有專精者能有實際用於學術理論計算研究方面的實驗室，以提升學術品質。

四、附錄

參考文獻

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