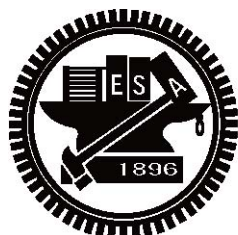


①



國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：參訪交流與學術研究）

②

題目：近年來理論化學的進展

③

服務機關：應用化學系
姓名職稱：林聖賢 講座教授
前往國家：中國北京/中科院
出國期間：2011/12/19~12/22
報告日期：2012/03/19

一、摘要（200-300 字）

此次出國的主要目的為訪問北京中國科學院的化學所。

我的研究群與化學所蘇紅梅教授、夏安東教授與帥志綱教授的研究群已經合作多年，且他們每年都會派一、二個頂尖的碩、博士資優生及博士後過來與我們台灣的碩、博士研究生進行專業的學術交流。這次訪問最主要報告內容是與夏安東教授合作的結果，演講的題目是“近年來理論化學的進展”，其他時間則是和他們討論正在進行的研究工作及解決他們在研究方面上所遇到無法解決的課題，並用我多年研究的學術專業來一起解決他們的實驗結果。

二、目次

封面.....	1
摘要.....	2
目次.....	3
本文.....	4
目的	4
過程	4
心得及建議.....	14

三、本文

(一) 目的

蘇教授的助手宋迪博士來交大工作半年，研究 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的分解動力學，因為 H_2O 與 H_2O 之間的作用微弱，傳統的 RRKM 理論不能使用，我們就發展了 Anharmonic RRKM 理論來算 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的分解動力學在 J. Phys. Chem.刊登出來。蘇教授今年向他們的基金會用這個工作的基礎申請到有關於水的研究計劃研究基金。夏教授也派了一位助理來研究染料分子的雙光子光譜，帥教授派了牛英利博士現在交大研究超快過程的工作。

(二) 過程

我於12月19日早上07：55分，從桃園機場的第2航廈搭乘中華航空 CI0511 的航班飛往北京，並於中午11：10抵達北京的第3航廈。隨即前往中國科學院化學所拜訪帥教授、蘇教授與夏教授，並與他們一起討論。

內容如下所示：

因為分子勢能面的錐形相交對分子光譜以及動力學過程的影響是分子光物理和光化學領域的重要課題，我們將通過量子化學計算結

合分子動力學方法對分子勢能面相交點的位置及其對光譜和無輻射躍遷速率的影響進行定量的研究並結合我們之前推導出的核振動關聯函數方法給出分子光物理過程和光化學過程的完整描述。

12月20~21日全天參與帥教授、蘇教授與夏教授實驗室討論研究課題，並與他們的研究群及相關研究人員進行學術交流與回答他們在研究時所遇到的問題做詳細的解答。

內容如下所示：

勢能面錐形交叉點對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的虎蘭克-康頓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。因此我們將採用積分變換法，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”效應的解析速率公式。

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,

DOI:10.1002/asia.201100472)。我們將包含” 錐形交叉” 效應的內轉換速率公式應用於 Pyrazine，並應用密度矩陣理論進一步揭示 Au 態與 $\pi\pi^*$ 態的錐形交叉對 Pyrazine 激發態動力學過程的影響。

12月22日上午做報告，題目為『近年來理論化學的進展』，並於當日晚上搭乘華航的班機返台。

內容如下所示：

基於絕熱近似的振動能量馳豫理論研究水分子團簇的振動能量馳豫過程。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與低頻兩個部份，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了耦合，” 破壞” 了絕熱近似，以導致振動能量的馳豫。

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。我們將以此方法應用於水分子團簇，研究水分子間振動能量馳豫過程。

1. 吡嗪 ($C_4N_2H_4$, pyrazine) 暗激發態在吸收與馳豫過程中的角色：

吡嗪為典型雜環芳香族化合物，其光吸收與弛豫過程可作為相關分子的標準模型。吸收光譜主要由兩個明激發態 ($n\pi^* {}^1B_{3u}$ 及 $\pi\pi^* {}^1B_{2u}$)

吸收帶構成，但計算得知有數個躍遷偶極禁止的暗激發態（ $n\pi^* {}^1A_u$ 與 $n\pi^* {}^1B_{2g}$ 等）位於能量相近的區域，且這些暗態可藉由電振耦合自明態獲得躍遷強度，而在光譜上呈現微弱訊號。我們以 TD-DFT、CASSCF、CASPT2 等計算方式獲得激發態能量、平衡結構、躍遷偶極、電振耦合常數等資訊，據此建構吸收光譜，可得 ${}^1B_{3u}$ 與 ${}^1B_{2u}$ 兩吸收帶之間有 1A_u 的少許貢獻。

另一方面，位能曲線掃描顯示這些暗態與 ${}^1B_{2u}$ 態交於其平衡位置附近，表示分子激發至 ${}^1B_{2u}$ 之後，已知的 ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1B_{3u}$ 內轉換並非唯一馳豫路徑，必須一併考慮 1A_u 、 ${}^1B_{2g}$ 等暗態對整個馳豫過程的貢獻。

此研究成果已發表於 *Chem. Asian J.* 6, 2977 (2011)。

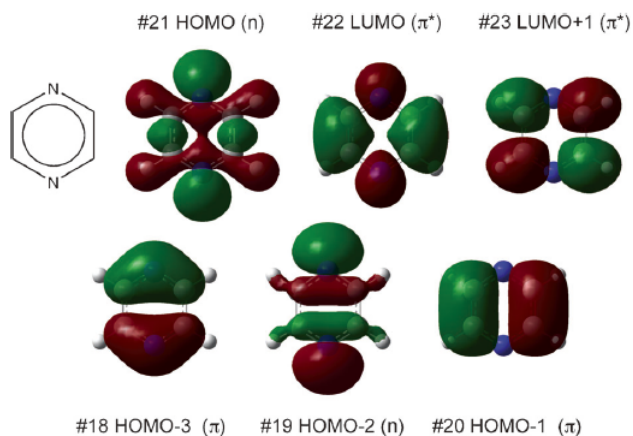


圖 1-1-1：吡嗪分子軌域示意圖。

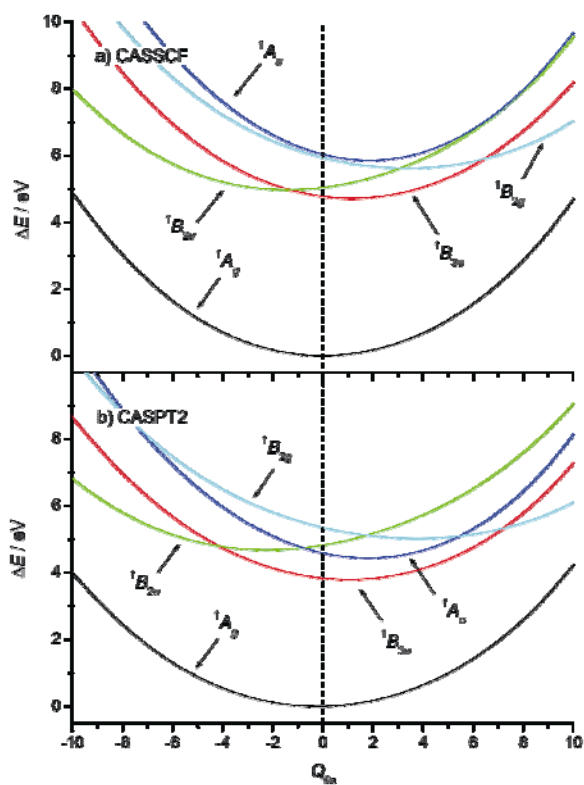
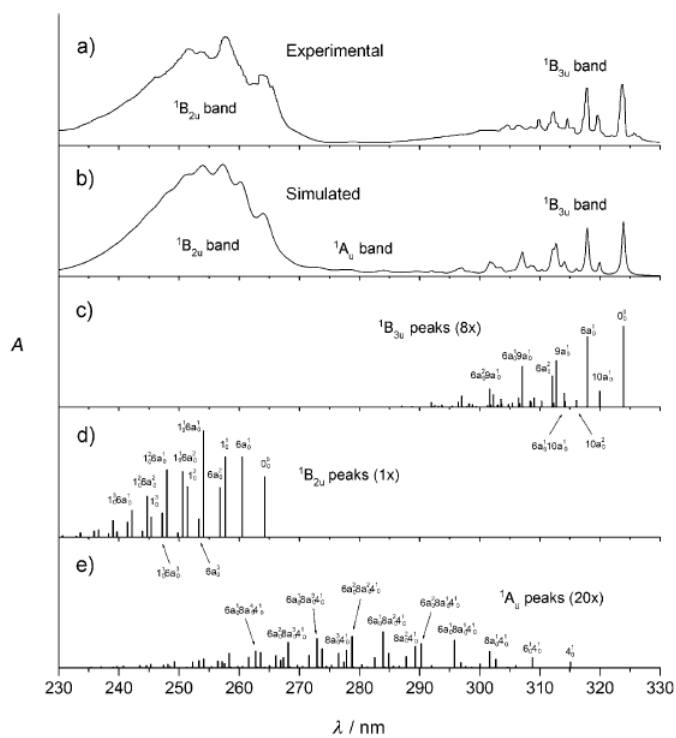


圖 1-1-2：利用 CASSCF 與 CASPT2 掃描位能曲線，可知 ${}^1B_{3u}$ 、 1A_u 、 ${}^1B_{2g}$ 皆與 ${}^1B_{2u}$ 激發態相交於鄰近位置。



2. 二氧化鈦 (TiO_2) 激發態平衡結構：

二氧化鈦為極具代表性的過渡金屬氧化物分子，但以往研究鮮少著重於單分子的性質表現。我們利用 TD-DFT、CASSCF、CASPT2 計算其基態與各基發態之平衡結構，並藉位能面掃描了解各態能量隨結構變化狀況。計算發現基態 ($^1\text{A}_1$) 僅有角形穩定結構，第一激發態 ($^1\text{B}_2$) 具有角形與線形兩種穩定結構，第二激發態 ($^1\text{A}_2$) 僅有線形穩定結構且與第一激發態簡併。這些計算結果對於解釋及模擬二氧化鈦吸收光譜有很大助益。此研究成果已發表於 *R. Soc. Chem. Adv.* 1, 1228 (2011)。

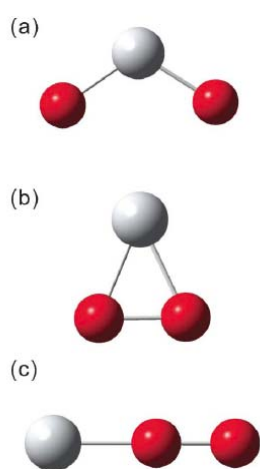


圖 1-2-1：二氧化鈦分子的三類主要結構，其中(a)角形結構最為穩定。

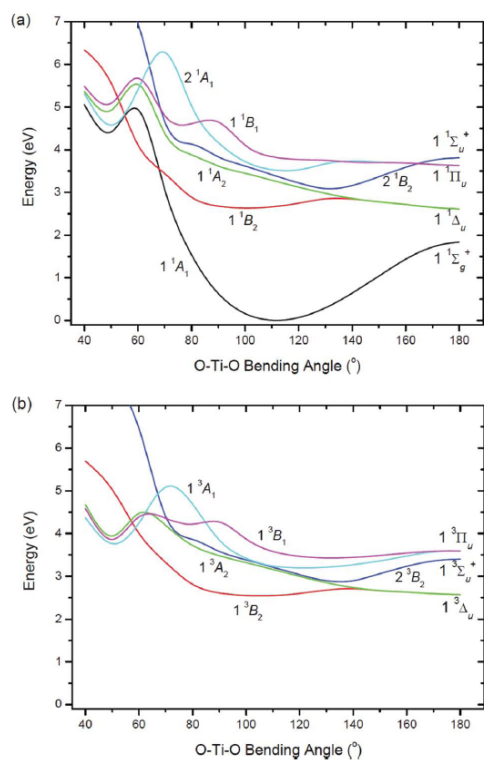


圖 1-2-2：利用 TD-DFT 改變鍵角進行一維位能曲線掃描。

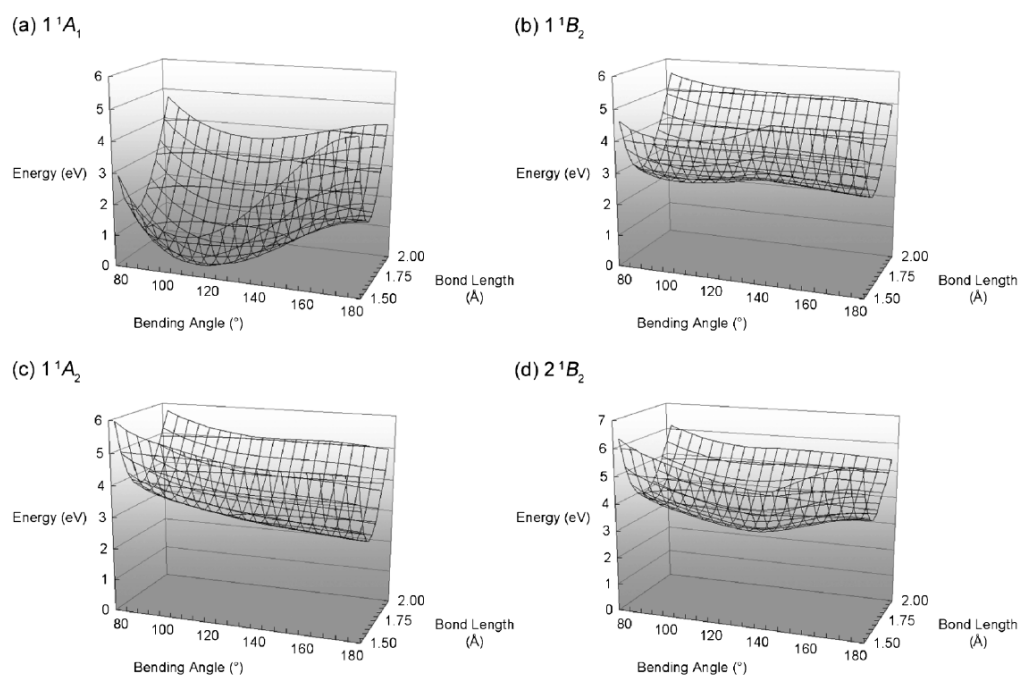
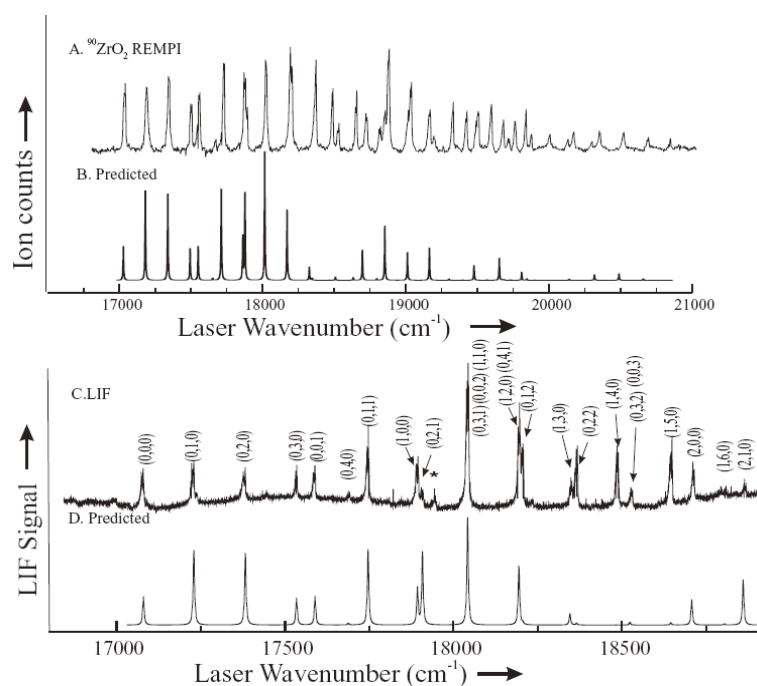


圖 1-2-3：利用 TD-DFT 同時改變鍵角與鍵長進行二維位能面掃描。

3. 二氧化鋯 (ZrO_2) 可見光光譜：

我們與美國 Arizona State University 的 T. C. Steimle 團隊及瑞士 University of Basel 的 J. P. Maier 團隊合作，針對二氧化鋯 (ZrO_2) 可見光吸收與螢光光譜進行實驗測量及計算分析。二氧化鋯具有對稱伸縮 (symmetric stretching)、彎曲 (bending)、不對稱伸縮 (asymmetric stretching) 三種振動模式，其中不對稱伸縮為非全對稱性模式，而實驗顯示 $^1\text{B}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ 躍遷中與不對稱伸縮相關的吸收峰有奇數振動量子數變化，表示 $^1\text{B}_2$ 需與 2^1A_1 發生耦合方能達成。我方主要貢獻為計算躍遷能量、躍遷偶極及電振耦合常數，成功模擬重現吸收光譜中大部分峰值。此聯合研究成果已發表於 *J. Chem. Phys.* 135, 104303 (2011)。



射誘導螢光（LIF）實驗光譜及計算模擬光譜。

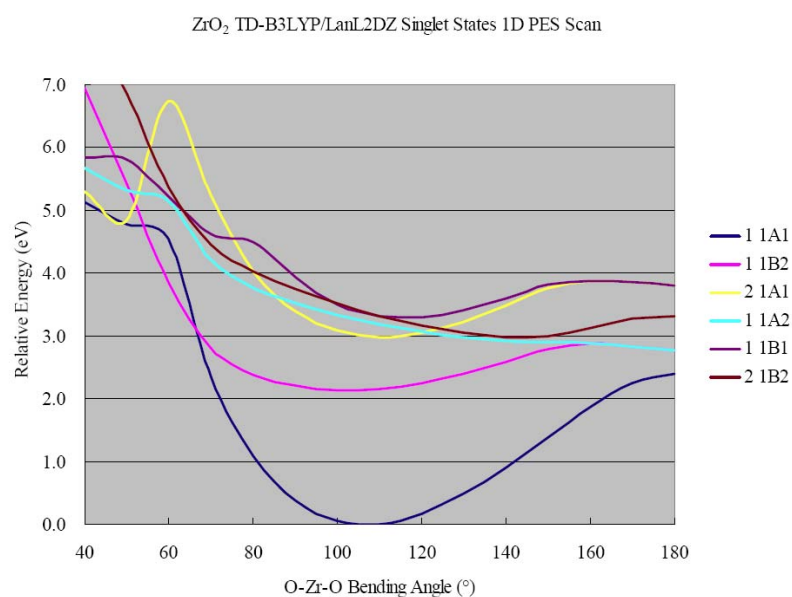


圖 1-3-2：利用 TD-DFT 改變鍵角進行一維位能曲線掃描。

此工作重點與合作計畫：

(1)吡嗉激發態馳豫速率常數計算：

我們由已完成研究中得知吡嗉各激發態位能面能量關係與相交狀

況，並估算 $^1B_{2u}$ 激發態馳豫速率常數。未來將利用更準確的位能面進

一步修正速率常數，並與實驗值相比較，以提出包含各相關激發態的

完整弛豫過程模型。

(2)二氧化鉛（HfO₂）光譜計算：

完成二氧化鈦與二氧化鋯相關計算後，我們將持續與美國 ASU 的 T. C.

Steimle 團隊及瑞士 UB 的 J. P. Maier 團隊合作，進行同族元素鉛之氧

化物研究。初步計算發現二氧化鉛與二氧化銨的基態平衡結構極為相似，但激發態結構及能量相差甚遠，其光譜有待實驗配合與驗證。

(3)液態水表面分子位相與和頻產生（SFG）計算：

和頻產生（sum frequency generation，SFG）為非線性光學之一，近年來多用於研究介面現象。而液態水表面水分子的位相是長久以來爭論的課題，現有 SFG 理論模型對於其光譜解釋仍存有許多分歧。我們與台灣大學凝態中心 M. Hayashi 團隊合作，以量化計算配合數學模型重新檢視表面水分子 SFG 光譜，期能為分子位相與光譜解析作出定論。

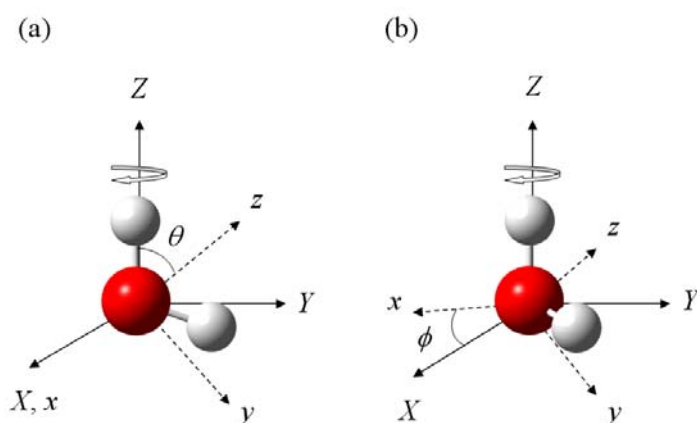


圖 2-3-1：液態水表面可自由旋轉之水分子位相示意圖。

(三) 心得及建議

我與三位教授的合作多年，雙方收獲很多，例如正在交大做博士後研究的牛英利博士一年之內就解決了兩個非常重要的課題即 Conical Interseation 對 Internal Conversion 影響及 Intramolecular Vibrational Relaxation 的理論與計算這個題目在光化學存在多年，現在總算獲得解決。