

國立交通大學
National Chiao Tung University

出國報告（出國類別：學術交流及訪問）

共同討論及研究分子振動動態機制

服務機關：應用化學系 分子所

姓名職稱：林聖賢 講座教授

前往國家：德國 慕尼黑

出國期間：2012/11/18~11/27

報告日期：2013/02/18

一、摘要 (200-300 字)

本人於民國 2012 年 11 月 18 接受 Prof. Dr. h. c. E. W. Schlag 教授之邀請，前往德國慕尼黑的慕尼黑大學化學院物理與理論化學研究所訪問與他的研究群，討論分子振動動態機制的相關研究課題。我 1974 年就開始與 Prof. Schlag 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，並討論了何時開始進行以後雙邊可以合作的研究，因為已經瞭解彼此的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。

二、目次

一、摘要.....	2
二、目次.....	3
三、本文.....	4
(一) 目的.....	4
(二) 過程.....	13
(三) 心得及建議.....	14
(四) 參考文獻.....	14

三、本文

(一) 目的

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 $(H_2O)_2$ 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。

簡介

1. 分子的振動馳豫

振動馳豫是光物理,光化學中是非常重要的研究課題。[79] 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,

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

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

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

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

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

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

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

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馳豫過程中。

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，

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = 6 \sum_I \bar{V}_{Ik} Q_I q_l + \dots = \sum_I V_{Ik} Q_I q_l + \dots \quad (1-14)$$

我們考慮 Q_I 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

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

其中，有非諧項導致的模式位移為

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

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

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

相應的黃-里斯(Huang-Rhys)因數為

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

與內轉換公式類似，振動馳豫速率公式為

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

總的馳豫速率為

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

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(H_2O)₂ 的振動馳豫速率。 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 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)。 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 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. 列出了通過方程錯誤! 找不到參照來源。計算的 Huang-Rhys 因數。Huang-Rhys 因數與方程錯誤! 找不到參照來源。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

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)模式的振動馳豫過程進行了研究。[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馳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 馳豫到門口態(doorway states)，速率為 k_1 ；[15, 16] 在第二步中，振動能量從門口態(doorway states)馳豫到密集的基態(dense base states)，速率為 k_2 。我們將從理論上計算 NH₂ 的 ν_s 和 ν_a 的振動馳豫速率，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[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)套裝程式[10]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}	Acpt. 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}	Accept. 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。

2. 密度矩陣方法

密度矩陣方法在處理馳豫動力學、線性和非線性激光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，

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_t, \hat{\sigma}] = -i\hat{L}_t \hat{\sigma} \quad (2-1)$$

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

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

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。方程中的算符 $\hat{\sigma}$ 代表整個體系的密度算符。 \hat{L}_t 代表劉維(Liouville)微分算符。系統含時演化的動力學行為由約化密度矩陣 $\hat{\rho}$ 描述。

$$\rho_{mn} = \sum_{\alpha} \sigma_{m\alpha, n\alpha} \quad (2-3)$$

或者

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_b [\hat{\sigma}] \quad (2-4)$$

下面定義投影算符 \hat{D}

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_b [\hat{\sigma}] \hat{\sigma}_1 = \hat{D} \hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma}_2 = (1 - \hat{D}) \hat{\sigma} \quad (2-5)$$

$$D_{m\alpha, n\beta}^{m'\alpha', n'\beta'} \equiv \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\alpha\beta} \quad (2-6)$$

對密度算符 $\hat{\sigma}$ 應用拉普拉斯(Laplace)變換，

$$\hat{\sigma}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} \hat{\sigma}(t) dt \quad (2-7)$$

把方程(2-7)代入到下式，

$$p\hat{\sigma}_1(p) - \hat{\sigma}_1(0) = -i\hat{D}\hat{L}_t\hat{\sigma}_1(p) - i\hat{D}\hat{L}_t \frac{1}{p + i(1-\hat{D})\hat{L}_t} \hat{\sigma}_2(0) - \hat{M}(p)\hat{\sigma}_1(p) \quad (2-8)$$

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

$$\hat{M}(p) = \hat{D}\hat{L}_t \frac{1}{p + i(1-\hat{D})\hat{L}_t} (1-\hat{D})\hat{L}_t \quad (2-9)$$

約化密度算符對時間的導數為，

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\bar{L}\hat{\rho} - \int_0^t \bar{M}(\tau)\hat{\rho}(t-\tau)d\tau \quad (2-10)$$

其中，

$$\bar{L} = \text{Tr}_b [\hat{D}\hat{L}\hat{\rho}^{(b)}] \quad (2-11)$$

並且

$$\bar{M}(\tau) = \text{Tr}_b [\hat{M}(\tau)\hat{\rho}^{(b)}] \quad (2-12)$$

應用馬爾科夫(Markoff)近似，方程(2-10)變為

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -i\bar{L}\hat{\rho} - \hat{\Gamma}\hat{\rho} \quad (2-13)$$

其中，

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

代表 $m \rightarrow n$ 的躍遷速率，並且

$$\Gamma_{mn}^{nn} = -\sum_m' \Gamma_{mn}^{mm} \quad (2-15)$$

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

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = -\Gamma_{mn}^{mn}\rho_{mn} - \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s, \hat{\rho}]_{mn} \quad (2-16)$$

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

其中，

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

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

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s, \hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar}[\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma}\hat{\rho} \quad (2-19)$$

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-探針(pump-probe)實驗。

在飛秒實驗中，見圖 1，泵浦-探針(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。

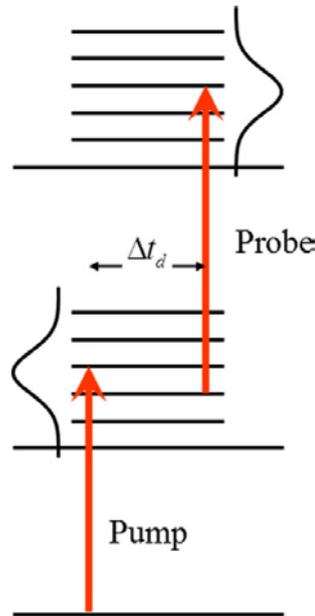


圖 1. 泵浦實驗示意圖

在泵浦-探針(pump-probe)實驗中，劉維(Liouville)方程具有以下形式，

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{\rho}}{dt} &= -i\hat{L}_0\hat{\rho} - \frac{i}{\hbar}[\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma}\hat{\rho} = -i\hat{L}'_0\hat{\rho} - i\hat{L}'(t)\hat{\rho} \\
&= -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_s, \hat{\rho}] - \frac{i}{\hbar}[\hat{V}(t), \hat{\rho}] - \hat{\Gamma}\hat{\rho}
\end{aligned} \tag{2-20}$$

其中， $\hat{V}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ ， $\vec{\mu}$ 是偶極矩算符， $\hat{V}(t)$ 描述了體系和泵浦(pumping)或探針(probing)激光之間的相互作用。

對於探測(probing)實驗，我們採用微擾的方法，方程(2-20)的一階解為

$$\rho_{nm}^{(1)}(t) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{n'} \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\vec{\mu}_{n'm}}{\omega + \omega'_{n'm} - i/T_p} \cdot \vec{E}_0(-\omega) e^{i\omega t} L_0(t) \tag{2-21}$$

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

$$\hat{V}(t) = -\vec{\mu} \cdot [\vec{E}(\omega) e^{-i\omega t} + \vec{E}(-\omega) e^{i\omega t}] L_0(t) \tag{2-22}$$

並且 $L_0(t)$ 指的是激光脈衝的形狀函數(shape function)。下麵，我們計算極化強度(polarization)

$\vec{P}(t)$

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(1)}(t) = \text{Tr}[\vec{\mu}\hat{\rho}^{(1)}(t)] = \sum_n \sum_m \vec{\mu}_{nm} \rho_{nm}^{(1)}(t) \tag{2-23}$$

$$\vec{P}(t) = \frac{-1}{\hbar} \sum_n \sum_{n'} \sum_m \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\vec{\mu}_{nm} \vec{\mu}_{n'm}}{\omega + \omega'_{n'm} - i/T_p} \cdot \vec{E}_0(-\omega) e^{i\omega t} L_0(t) \tag{2-24}$$

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

$$\chi(\omega) = \frac{-1}{\hbar} \sum_n \sum_{n'} \sum_m \rho(\Delta t)_{nn'} \frac{\vec{\mu}_{n'm} \vec{\mu}_{nm}}{\omega + \omega_{nm} + i\gamma_{nm} + i/T_p} \tag{2-25}$$

從式(2-25)中可以看出，群體(population) $\rho(\Delta t)_{nn}$ 以及相干(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(2-25)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} 為波爾茲曼(Boltzmann)分佈時，對應於線性響應理論。方程(2-25) 被稱為廣義線性響應理論(generalized linear response theory (GLRP))。泵浦(Pumping)也可以用方程(2-25)描述。如果採用短脈衝激光(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 \vec{E}_{pu} ，頻率為 ω_{pu} 的泵浦(pumping)激光產生的相干(coherence)

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

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

(二) 過程

- Nov. 18 晚上 11 點 30 分搭華信航空飛往法蘭克福(FRA)，然後轉德航飛往慕尼黑於 11 月 19 日中午到達。
- Nov. 19 11 月 19 日下午就開始參訪 Tech. Univ. of Munid 的物理化學所，因為我 1974 年就開始與 E. W. Schlag 教授合作，因此對於該所的實驗室很熟悉。
- Nov. 20 11 月 20 日早上 9 點到達實驗室就和實驗室的研究人員進行討論他們的研究課題及他們的研究成果。
- Nov. 21 11 月 21 日上午在物理化學研究所做報告題目” 分子內的振動理論研究” ，下午介紹我的研究群在台灣的研究成果。
- Nov. 22 11 月 22 日開始進行以後雙邊可以合作的相關課題，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” 蛋白質中超快電子躍遷” 。
- Nov. 23 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，慕尼黑方面負責實驗而交大方面則負責發展理論來分析實驗結果。
- Nov. 24 11 月 24 日我綜合了討論的結果，提出了初步的蛋白質中電子躍遷的初步理論，並進行了熱烈的討論。
- Nov. 25 11 月 25 日進行討論實際進行以後雙邊互訪的日期、時間長短及內容等相關細節。

Nov. 26 11月26日搭乘8點40分的德航飛往法蘭克福，下午兩點搭華航
於11月27日晨到達台北。

Nov. 27 於早上6：10抵達台北桃園。

(三) 心得及建議

我與慕尼黑工業大學化學物理與理論化學研究所的 E. W. Schlag 教授的研究群從 1974 年開始合作研究一直繼續到現在，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。

(四) 參考文獻

1. Lin, S. H., *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3810.
2. Lin, S. H.; Chang, C. H.; Liang, K. K.; Chang, R.; Shiu, Y. J.; Zhang, J. M.; Yang, T. S.; Hayashi, M.; Hsu, F. C., *Adv. Chem. Phys.* **2002**, *121*, 1.