

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

飛秒雷射激發下電漿子金屬奈米粒子輔助多光子聚合過程
之資訊記錄

研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 99-2923-M-009-003-
執行期間：99年08月01日至100年12月31日
執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：林聖賢
共同主持人：林倫年、趙聖德

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 101 年 01 月 11 日

中文摘要：在近場飛秒雷射激發下，電漿子共振所促成金屬奈米粒子吸收多光子而發生聚合反應，是一個新的凝態化學基礎問題。本計畫目的在於以多種金屬奈米粒子與聚合物研究電漿子輔助多光子聚合的機副，並在聚合薄膜中創造三維結構以用於記錄資訊。這種三維結構在工業應用上相當有利，原因有二：(1)其尺寸遠小於傳統光學元件的繞射極限，因此可在現有資訊媒材上達到更高記錄密度；(2)由於電漿子共振位置及周圍介質介電傳導性不同，可在同一記錄空間中使用不同雷射波長進行多次記錄。此類三維結構的性質將以近場顯微鏡(掃描穿隧式顯微鏡、原子力顯微鏡、近場掃描光學顯微鏡)、傅立葉紅外光顯微鏡和電子顯微鏡研究。奈米粒子周邊的電場分佈，將利用自行研發的電腦軟體，以有限差異時間域方法進行數值計算而得；奈米叢簇的電子結構則以量子化學方法計算之。此外，叢簇中化學反應速率常數與聚合物片段和奈米粒子間相對位置的相關性，亦將予以估算。這些理論計算結果都將與實驗所得數值比較。

中文關鍵詞：同調性化學，多光子聚合反應，飛秒雷射激發，電漿子奈米粒子，電漿子共振

英文摘要：Polymerization of metal nanoparticles caused by absorption of multiple photons from a femtosecond laser in near-field and assisted by plasmon resonance is a new fundamental problem of condensed-phase chemistry. The aim of this project is to study mechanisms of plasmon-assisted multiphoton photopolymerization using various types of metal nanoparticles and polymers, and to create 3D-structures in polymer films, which can be utilized for recording of information on an information medium. Such 3D-structures can be useful for industrial applications for two reasons: 1) their size is significantly smaller than the diffraction limit of the traditional optics making it possible to reach a recording density much higher than that achieved in the currently used information mediums; 2) due to different positions of the plasmon resonance and different dielectric conductivities of the surrounding medium, it is possible to record information more than once in the same volume using different laser wavelength. Properties of the 3D-structures will be studied by the near-field

microscopy (scanning tunneling microscope (STM), atomic force microscope (AFM), near-field scanning optical microscope), Fourier IR microscopy, and electron microscopy. The electric field profile in a vicinity of nanoparticles will be calculated numerically by the FDTD (Finite Difference Time Domain) method using a self-developed computational package. The electronic structure of nanoclusters will be studied by quantum-chemical methods. In addition, the dependence of rate constants of chemical reactions in clusters on the relative positions of polymer fragments and nanoparticles will be evaluated. Results of the theoretical calculation will be compared with the experimental data.

英文關鍵詞： Coherence chemistry, multi-photon polymerization, femtosecond laser excitation, plasmon nanoparticles, plasmon resonance

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

飛秒雷射激發下電漿子金屬奈米粒子輔助多光子聚合過程之資訊記錄

(Information recording in multiphoton polymerization processes assisted
by plasmon metallic nanoparticles under femtosecond laser excitation)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 99-2923-M-009-003-

執行期間：99年08月01日至100年12月31日

執行機構及系所：交通大學 應化系

計畫主持人：林聖賢

共同主持人：林倫年、趙聖德

協同研究人員：狄亞哥、林至闔、峰尾浩文、於平、蔡旻燁、賴盈弘、里歐尼

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

中 華 民 國 101 年 01 月 11 日

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

- 達成目標
- 未達成目標（請說明，以 100 字為限）
- 實驗失敗
- 因故實驗中斷
- 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

- 論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無
- 專利： 已獲得 申請中 無
- 技轉： 已技轉 洽談中 無
- 其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

- (1) 吡嗪激發態馳豫速率常數計算：我們由已完成研究中得知吡嗪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) 二氧化鈣（ HfO_2 ）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，進行同族元素鈣之氧化物研究。初步計算發現二氧化鈣與二氧化鋯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。
- (4) 未來還會繼續朝著這個計畫延伸下去研究。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/01/09

國科會補助計畫	計畫名稱: 飛秒雷射激發下電漿子金屬奈米粒子輔助多光子聚合過程之資訊記錄
	計畫主持人: 林聖賢
	計畫編號: 99-2923-M-009-003- 學門領域: 物理化學
無研發成果推廣資料	

99 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：林聖賢		計畫編號：99-2923-M-009-003-				計畫名稱：飛秒雷射激發下電漿子金屬奈米粒子輔助多光子聚合過程之資訊記錄	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	1	0	100%		
博士後研究員		3	0	100%			
專任助理		0	0	100%			
國外	論文著作	期刊論文	5	5	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	1	0	100%		
博士後研究員		1	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>「無」。</p>
--	-------------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計劃包括兩部份內容

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。本計劃擬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。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。

2. 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。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，研究水分子之間振動能量馳豫過程。

此計畫的方向是分子光譜與分子無輻射過程之研究，與本延攬計劃高度相關。可以很好的配合研究組順利的完成計劃。未來將繼續朝這個方向研究的可能性非常大。