

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫一：飛秒超強光雷射之研究；子計畫二：光化學的
超快過程之研究(I)
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型

計畫編號：NSC 99-2113-M-009-012-

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

計畫參與人員：碩士級-專任助理人員：陳美婷

博士班研究生-兼任助理人員：蔡旻燁

博士後研究：林至閼

博士後研究：許瑛珍

博士後研究：八卷昌弘

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： 子計畫一 飛秒超強光雷射之研究

我們在本計畫中與實驗團隊合作，研究高功率雷射所致 2-甲基及 3-甲基環戊酮的游離性解離反應中，甲基取代位置的效應。雷射功率較低(小於 1014 瓦/平方公分)時，分子解離符合統計結果，可用 RRKM 理論解釋。當功率增加，另一種解離途徑—場輔助解離隨之浮現。故本計畫另一目的在於以理論研究場輔助解離，將以時間相關絕熱理論描述之。

初步研究成果顯示，某些時段中位能面呈現可解離狀態，而其他時段則為不可解離的穩定狀態，這與場輔助解離現象相符。由於時間相關絕熱理論本身尚未有深入研究，我們除了將它應用於場輔助解離之外，亦將推廣之以解釋表面加強拉曼散射、尖端加強拉曼散射等。

子計畫二 光化學的超快過程之研究

光致質子(或氫原子)轉移反應中，所觀察到的同位素效應不如預期的明顯，因此我們在本計畫中將以不同的角度處理光致質子(或氫原子)轉移問題：將此過程視為兩個激發態位能面(初始激發態位能面與轉移後的最終激發態位能面)之間的躍遷，亦即視為非絕熱躍遷。初步結果顯示，強耦合狀況下可得到 Marcus 類型方程式，具有顯著的溫度效應；弱耦合狀況下則得到量子速率表示式，溫度效應減弱。預期同位素效應並不明顯，乃是因為在非絕熱躍遷中，Franck-Condon 因子佔有非常重要的角色。

目前商業化的量子化學計算程式已可提供可靠的非簡諧位能面，故能用以研究凝態分子振動弛豫、孤立分子(無碰撞環境)的分子內振動弛豫等等。本計畫將利用我們於 1970 年代提出的耦合振子模型，結合絕熱近似、ab initio 計算位能面來研究此類重要問題。與此相關的予體分子及受體分子間振動能轉移問題也將進行研究。

中文關鍵詞： 游離性解離，場輔助解離，時間相關絕熱理論； 光致質子轉移，非絕熱躍遷，振動弛豫，分子內振動重佈或弛豫，振動能轉移

英文摘要： Part I--Investigations of Femtosecond High Power Laser Chemistry
Part II-- Investigations of Ultrafast Processes in Photochemistry

In collaborating with the experimental group, in this project we shall study the high-power laser ionization-dissociation of 2-methyl- and 3-methyl-cyclopentanone, that is, studying the effect of the

methyl substitution. Although in the low intensity range, $I < 10^{14}$ W/cm², the molecular dissociation takes place in a statistical manner so that the RRKM theory can be used. As I increases, another channel of molecular dissociation, field assisted dissociation (FAD), opens up. Another purpose of this project is to theoretically study FAD; it will be treated by using the time-dependent adiabatic theory.

In our preliminary work, we have shown that at a certain time-interval, the potential surface become dissociative while at other intervals the surface becomes stable. This is compatible with the FAD behaviors. Since this time-dependent adiabatic theory is not much studied, we shall not only apply it to study FAD but also generalize it so that it can be applied to surface-enhanced Raman scattering, tip-enhanced Raman scattering etc.

Due to the observation that the isotope effect in photo-induced proton (or hydrogen) transfer is not as significant as is to be expected, in this project we shall propose a different approach for treating the photo-induced proton (or hydrogen) transfer in which we regard this process as a transition between the two excited surfaces (that is, the initial excited state surface and the final transferred state surface). In other words, we shall regard the photo-induced proton (or hydrogen) transfer as a non-adiabatic transition. Our preliminary results indicate that in the strong coupling case we obtain the Marcus-type of equation which exhibits a significant temperature effect and that in the weak coupling case we obtain the quantum rate expression which exhibits a weak temperature effect. The isotope effect will be expected to be not significant because in a non-adiabatic transition, the Frank-Condon factors play a very important role in the transition.

英文關鍵詞： ionization-dissociation, field-assisted dissociation, time-dependant adiabatic theory, photo-induced proton transfer, non-adiabatic transitions, vibrational relaxation, intramolecular vibrational redistribution (or relaxation), vibrational energy transfer

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

子計畫一：飛秒超強光雷射之研究；子計畫二：光化學的超快過程之研究

(Part I: Investigations of Femtosecond High Power Laser Chemistry; Part II:
Investigations of Ultrafast Processes in Photochemistry)

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 99-2113-M-009-012-

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：

計畫參與人員：林至闓、許瑛珍、八卷昌弘、黃琮偉、陳美婷

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 我們發展了量子控制理論方法來探討利用光誘導在 chiral molecules 內的電子運動，進而發展有機光電子機件。我們也研究超強光雷射誘導的分子游離及影響化學反應的機制，也研究經過超激發態的反應。
- ② 前瞻性的奈米量子光源：由於擁有高度量化的電子結構，半導體奈米材料可以應用在各種光量子資訊的應用，例如量子遠傳、量子密碼學和量子光源發射器。然而在固態材料中無法避免的量子鬆弛效應與量子同調性的破壞。我們將藉由解析方法與大型的數值計算程式，建構出一套激子在量子侷限中的動態行為理論。
- ③ 用最先進的量子化學計算研究化學反應的動力學和動態學以及太陽電池、燃料電池、薄膜沉積和燃燒及化學推進系統有關之複雜化學反應機制之闡釋。
- 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:2011/11/24

國科會補助計畫	計畫名稱：子計畫一：飛秒超強光雷射之研究；子計畫二：光化學的超快過程之研究(I)	
	計畫主持人：林聖賢	
	計畫編號：99-2113-M-009-012-	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：99-2113-M-009-012-				
計畫名稱：子計畫一：飛秒超強光雷射之研究；子計畫二：光化學的超快過程之研究(I)							
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	1	0	100%	人次	
		博士生	1	0	100%		
		博士後研究員	2	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	0	0	100%		
		博士後研究員	2	0	100%		
		專任助理	1	0	100%		

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。)	「無」。
---	------

	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）

此計畫已完成如下六個項目：a)運用新的雙共振 IR-UV SFG 來測量電子基態及激發態的位能面； b)運用 SFG 探討有機分子的親水性問題； c)使用 SHG 與 SFG 來研究分子的旋光性與發展合於實驗觀察的 SFG 理論； d)發展 SERS 的微觀理論； e)發展並使用飛秒時間分辨的 SHG 研究半導體的性質與建立此 SHG 的理論； f)發展了飛秒分辨 IR-UV SFG 理論，並利用量子化學計算所得之非簡諧位能面計算了水表面分子之振動鬆弛。光物理方面也證明了非簡諧效應能破壞吸光光譜及發光光譜之鏡對稱現象，這在理論科學學術上的研究效應非常有用。