

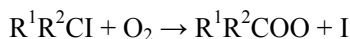
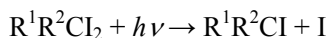
## [ 研究新領域報導 ]

## 克里奇中間體與水蒸氣反應之化學動力學研究

中央研究院原子與分子科學研究所 林志民

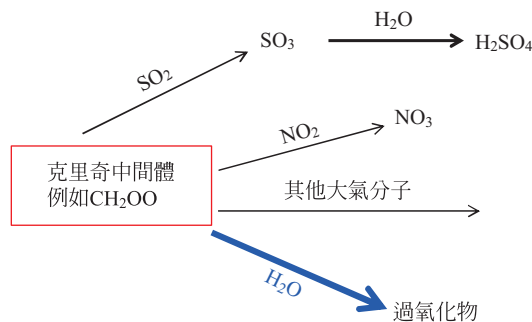
人類與植物排放了大量的不飽和碳氫化合物到大氣中，這些化合物會和臭氧反應，形成非常活潑的克里奇中間體。克里奇中間體是一種強氧化劑，能夠氧化大氣中的二氧化硫和二氧化氮等氣體；尤其，二氧化硫被克里奇中間體氧化後，會生成三氧化硫，再與水作用形成硫酸（見圖一），硫酸是大氣中懸浮微粒(PM2.5)及酸雨的重要來源之一。

克里奇中間體在化學上十分活潑，存活時間短暫，不容易偵測與研究，學界對其所知甚少。此情況一直到 2012 年才有突破性的進展。美國 Sandia 國家實驗室的 Taatjes 團隊[1]，提出一個由含碘自由基製備克里奇中間體的有效方法如下：



其中  $R^1$ 、 $R^2$  為烷基取代基。此方法能製備高濃度的克里奇中間體（約在  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  的數量級），能用質譜或光譜等方法來偵測與研究，引起了許多研究團隊對克里奇中間體的興趣，相繼以各種方法來研究克里奇中間體的各項物理與化學性質。對於小型的克里奇中間體，像是  $\text{CH}_2\text{OO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHOO}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{COO}$  等，目前所知的偵測方法包括：

- 一、以光電離質譜法測量其電離能，能以電離能的高低區別順反異構物[2]；
- 二、以微波光譜法測量其純轉動光譜，能夠精密地決定其分子結構[3]；
- 三、以紅外吸收光譜法測量其振動能階，能幫助了解其化學鍵的性質[4]；
- 四、以紫外吸收光譜法，測量其電子激發態[5]。其中，質譜法與微波光譜法需要在低氣壓下進行研究，不適合用來探討接近常壓下的化學反應動力學；而紅外吸收光譜法的靈敏度不佳，只能研

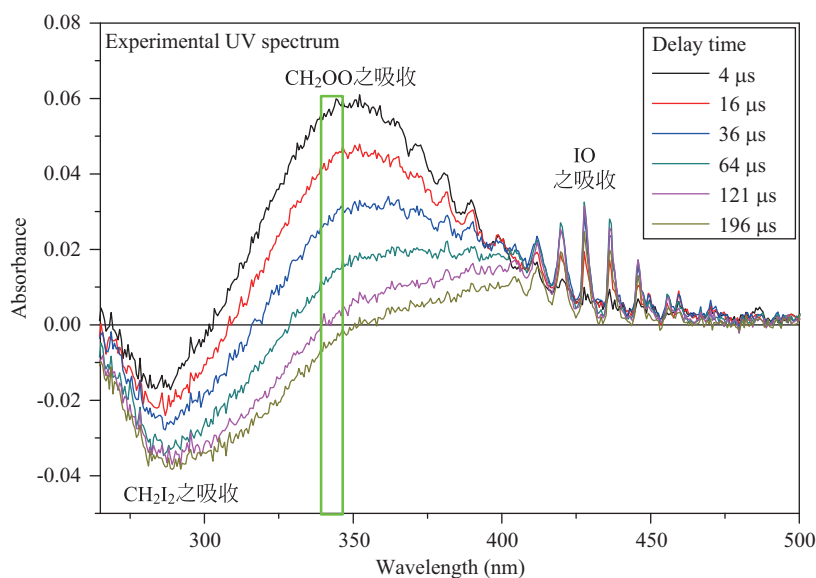


圖一 克里奇中間體在大氣中的可能反應

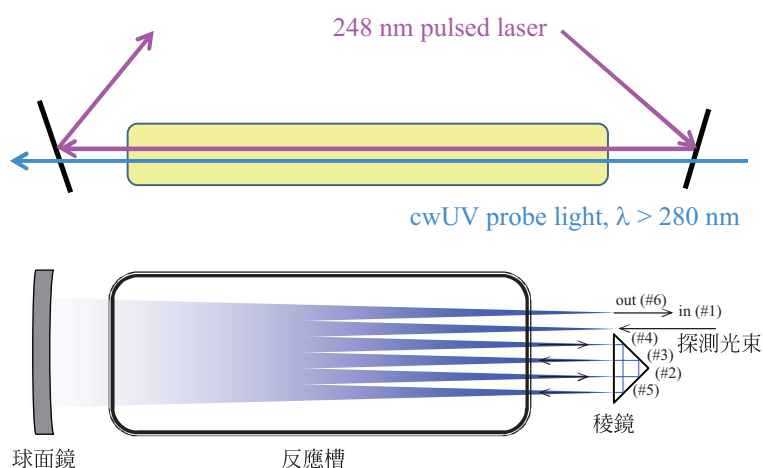
究高濃度的樣品。另一方面，克里奇中間體在近紫外光區(300~400 nm)有很大的吸收截面積 ( $\sim 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ )，故紫外吸收光譜法有不錯的靈敏度。

在近地表的大氣中，水蒸氣的含量(1~3%)遠大於  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等氣體( $\leq 50 \text{ ppb}$ )，故克里奇中間體與水蒸氣的反應一向是一個重要的議題。然而，相關的實驗卻無法提供令人信服的結果，用不同方法製備克里奇中間體的實驗，甚至導出相反的結論：一些由乙烯臭氧化反應製備克里奇中間體( $\text{CH}_2\text{OO}$ )的研究結果[6-10]顯示，來自克里奇中間體的反應產物會受到濕度的影響，代表  $\text{CH}_2\text{OO}$  會與水分子反應而被消耗。但是，另一些較新的研究[1, 11, 12]，使用由含碘自由基製備相同的克里奇中間體( $\text{CH}_2\text{OO}$ )，卻沒有觀察到  $\text{CH}_2\text{OO}$  會與水分子反應。這些結論不一致的論文，造成相關研究人員的困擾。

我們在進行克里奇中間體與水蒸氣反應的實驗之前，受到那些負面結果論文的影響，一度遲疑，擔心一樣也看不到克里奇中間體與水蒸氣的反應。當時大學專題生趙鈞要執行他的科技部大專生暑期計畫[MOST103-2815-C-001-001-M]，需要一個題目；且正值本實驗室在克里奇中間體的紫外吸收光譜（參見圖二）的研究中[5]，已有初步的成果。於是在找不到更好題目的情況下，我還是讓他試試看克里奇中間體與水蒸氣的反應。

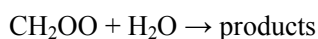
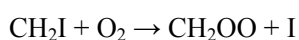
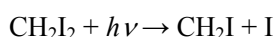


圖二  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2$  光分解系統的瞬態紫外光吸收光譜[5]。時間零點訂為 248 nm 雷射打入反應槽誘發反應的時間，Y 軸為反應後前吸收度的差異。可發現  $\text{CH}_2\text{OO}$  的吸收隨著時間變小，而副產物 IO 的吸收隨時間增加；另一方面， $\text{CH}_2\text{I}_2$  的吸收，因其被雷射光分解而減少，呈現負值。



圖三 (上) 光化學反應槽示意圖；(下) 探測光束來回反射穿過反應槽 6 次示意圖 (順序為#1、#2、... #6) [13-15]。

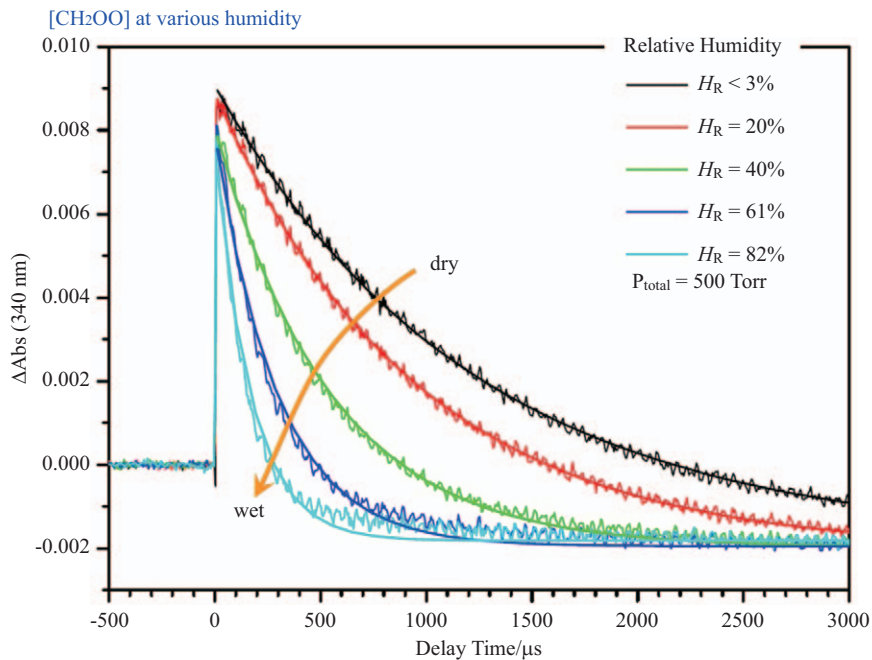
實驗的基本構想如下，將  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  等氣體以適當比例混合後送入反應槽 (參考圖三)，以 248 nm 的準分子脈衝雷射引發下列反應：



然後在不同濕度下，觀測  $\text{CH}_2\text{OO}$  在 340 nm 的

吸收度 (參見圖二) 隨時間的變化，期望可得到反應速率的數據。我們用濾光片 (band pass filter) 選取探測波長的範圍 (335-345 nm)，利用光電二極體 (balanced photodiode detector) 測量探測光的強度變化，再以數位示波器記錄訊號 [13-17]。

但實際上，很快就遇到了一些問題。首先，液態水揮發成水蒸氣時，需要吸收相當可觀的熱量，且製備不同濕度的氣流所需的熱量不同。剛開始，學生簡單地把盛水容器加熱以補充熱量，卻常常加熱過多或過少，造成系統的不穩定。我



圖四 在不同相對濕度下， $\text{CH}_2\text{OO}$  的光吸收訊號隨時間的變化[15]。在此波長，吸收度的變化主要是  $\text{CH}_2\text{OO}$  所造成，在長時間  $\text{CH}_2\text{OO}$  被完全消耗之後，我們可看到  $\text{CH}_2\text{I}_2$  被光分解所造成的少許吸收度下降。

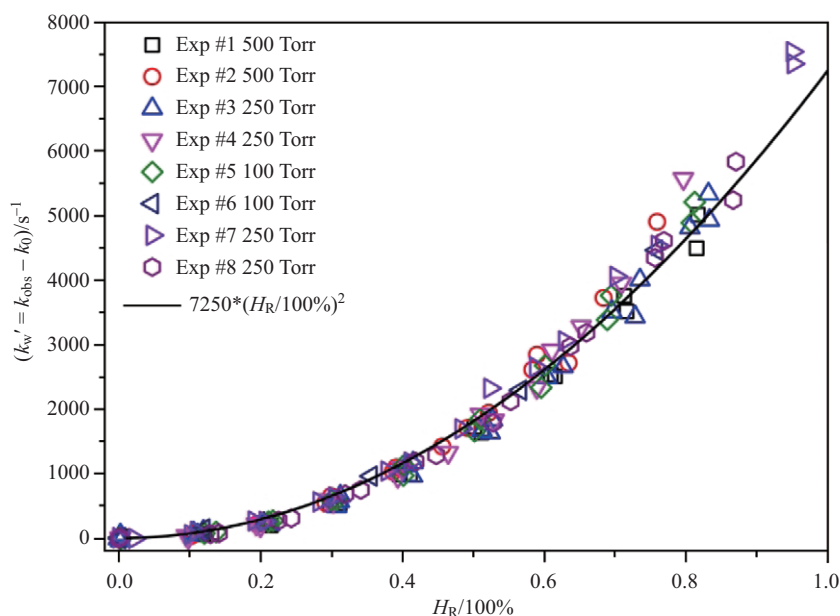
們改了好幾次的設計後，才得到令人滿意的結果。最後的版本是用銅製的裝水容器放在恆溫槽中，再加上磁攪拌子，使液態水的表面能與恆溫槽的溫度平衡。再者，當水蒸氣吸附在反應槽的光學窗口後，探測用的紫外光就會被吸收而無法穿透窗口。後來，我們用乾燥的氮氣保護光學窗口，來避免此困擾。

第二，我們必須降低  $\text{CH}_2\text{OO}$  在反應槽中的濃度，不然  $\text{CH}_2\text{OO}$  會快速地與其他的  $\text{CH}_2\text{OO}$  或 I 原子反應，會使得  $\text{CH}_2\text{OO}$  與水蒸氣的反應變得不明顯。但吸收的訊號直接與  $\text{CH}_2\text{OO}$  濃度成正比，我們又必須維持足夠的吸收訊號。為此，我們採用讓紫外探測光束通過反應槽六次的光學設計，來得到足夠的吸收訊號。

圖四為不同的相對濕度下， $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2$  光化學系統的吸收度隨時間的變化。在我們選定的波長範圍(335-345 nm)內， $\text{CH}_2\text{OO}$  吸收的貢獻遠大於可能存在於反應槽中的其他物種，讓我們可以用此吸收度代表  $\text{CH}_2\text{OO}$  的濃度。圖四的數據明顯地表示  $\text{CH}_2\text{OO}$  會與水分子反應而被消耗掉。在化學動力學的分析上，我們可用指數衰減函數適配圖四的數據，得到擬一級反應的速率係數。圖五將擬一級反應的速率係數，扣除  $\text{CH}_2\text{OO}$  在無

水時的衰減速率係數後，對相對溼度作圖。所得到的結果十分特別，這些速率係數與水分子的濃度（正比於相對溼度）呈現二次方的關係，顯示一個  $\text{CH}_2\text{OO}$  分子並非單純地與一個水分子反應，而是需要兩個水分子，反應才能進行。較為合理的闡釋為， $\text{CH}_2\text{OO}$  分子的衰減，主要來自於  $\text{CH}_2\text{OO}$  與水二聚體( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> 的反應。這也說明了，為什麼美國 Sandia 國家實驗室的 Taatjes 團隊[1] 無法看見這個反應，這是因為他們所用的水蒸氣濃度太低，僅相當於 4% 的相對溼度，而水的二聚體在低濕度下的濃度非常低，造成反應不易觀察。在此，我們釐清並精密測量了  $\text{CH}_2\text{OO}$  分子與水蒸氣的反應速率係數，顯示需要水的二聚體才會消耗  $\text{CH}_2\text{OO}$ 。在對流層大氣中，水分子的濃度甚高，連帶水二聚體的濃度也不低，造成大氣中的  $\text{CH}_2\text{OO}$  會被快速消耗。這個重要的結果已發表於《科學》期刊[15]。

雖然科學家認為克里奇中間體在大氣化學中扮演重要的角色，卻還沒有方法來實際測量大氣中克里奇中間體的濃度，目前只能從它的產生速率和消耗速率來估計。其中產生速率可從碳氫化合物和臭氧的濃度以及它們之間的反應速率得知，但科學家最近才開始對消耗克里奇中間體



圖五 在不同的氣壓下， $\text{CH}_2\text{OO}$  的擬一級反應速率係數扣除無水速率係數後，對相對溼度作圖[15]。

的速率有所掌握。先前科學家使用質譜儀來研究克里奇中間體，他們的研究結果顯示，克里奇中間體與二氧化硫以及與二氧化氮的反應，皆十分快速；但他們無法在十分重要的水蒸氣的反應動力學上，有確切的結果。我們突破水蒸氣濃度與反應壓力上的限制，在接近大氣的條件下研究克里奇中間體的化學反應動力學。我們的研究提供了最簡單的克里奇中間體( $\text{CH}_2\text{OO}$ )與水蒸氣的反應速率；因為大氣中水蒸氣的濃度遠高於其他反應物 ( $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等)，我們的數據對於要了解大氣中克里奇中間體的化學，居關鍵的地位。我們後來也研究了克里奇中間體與水蒸氣反應的溫度效應[16]與取代基效應[17]。這些研究顯示克里奇中間體具有豐富、有趣的化學，且關係著大氣的氧化能力。

#### 參考文獻

- [1] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross and C. A. Taatjes, *Science* **335**, 204 (2012).
- [2] O. Welz, A. J. Eskola, L. Sheps, B. Rotavera, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. L. Osborn, D. Lowe, A. Murray Booth, P. Xiao, M. Anwar H. Khan, C. J. Percival, D. E. Shallcross and C. A. Taatjes, *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 4547 (2014).
- [3] M. Nakajima and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **139**, 101103 (2013).
- [4] Y.-T. Su, Y.-H. Huang, H. A. Witek and Y.-P. Lee, *Science* **340**, 174 (2013).
- [5] W.-L. Ting, Y.-H. Chen, W. Chao, M. C. Smith and J. J. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 10438 (2014).
- [6] P. Neeb, F. Sauer, O. Horie and G. K. Moortgat, *Atmos. Environ.* **31**, 1417 (1997).
- [7] A. S. Hasson, G. Orzechowska and S. E. Paulson, *J. Geophys. Res.* **106**, 34131 (2001).
- [8] M. Suto, E. R. Manzanares and L. C. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 815 (1985).
- [9] K. H. Becker, J. Bechara and K. J. Brockmann, *Atmos. Environ.* **27A**, 57 (1993).
- [10] K. E. Leather *et al*, *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 469 (2012).
- [11] D. Stone, M. Blitz, L. Daubney, N. U. M. Howes and P. Seakins, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1139 (2014).
- [12] B. Ouyang, M. W. McLeod, R. L. Jones and W. J. Bloss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17070 (2013).
- [13] 林志民，科學人雜誌，157 期 3 月號，32-36 (2015)。
- [14] W. Chao and J. J. Lin, *Chemistry (The Chinese*

Chemical Society, Taipei), **73**, 243 (2015).

[15] W. Chao, J.-T. Hsieh, C.-H. Chang and J. J.

Lin, *Science* **347**, 751 (2015).

[16] M. C. Smith, C.-H. Chang, W. Chao, L.-C.

Lin, K. Takahashi, K. A. Boering and J. J. Lin,  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2708 (2015).

[17] H.-L. Huang, W. Chao and J. J. Lin, *Proc.  
Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 10857 (2015).