

化學反應動力學研究的新進展

從基元化學過程的動態動力學到多通道反應的動力學研究

中央研究院原子與分子科學研究所 楊學明

一、前言

化學反應動力學是研究化學反應動態過程的一門學問。化學反應動力學的研究始於二十世紀的五、六十年代，經過三、四十年的發展已經成為一門相當成熟的學科。盡管如此，化學動力學研究領域在過去的十年中還是獲得了很大的發展。這主要是由於新的更靈敏以及更高分辨的動力學實驗技術方法的發展和應用，如氫原子雷德堡飛渡時間譜(Rydberg tagging time of flight)技術、離子成像技術、改進的通用型分子束方法等，以及動力學理論研究的快速發展。而更精細的實驗結果與更精準的理論研究的互動更是這一研究領域得以繼續發展的強大動力。

在過去的幾年中，在實驗室同事們的努力下，我們在中央研究院原子與分子科學研究所建立了兩套具世界先進水準的化學動力學實驗裝置：具高靈敏度以及高時間分辨的氫原子雷德堡飛渡時間譜實驗裝置，和高靈敏度、低背景雜訊的改進的通用型分子束儀器。利用這兩套研究裝置，我們對一些重要化學過程的動力學作了詳細的實驗研究，發現了許多有趣的化學動力學現象。以下我將對我們實驗室幾項較為突出的研究工作作一介紹。

二、基元化學過程的態態動力學研究

九十年代初由 Welge 等人[1]發展起來的氫原子雷德堡飛渡時間譜技術同時具備高靈敏度和高時間解析度的優點。此一技術的研發成功為我們研究與氫原子產物相關的基元化學反應動力學提供了一個不可多得的實驗工具。此實驗方法的第一步雷射激發與氫原子的 $1+1$ 共振電離法一樣，利用 Lyman α 躍遷將氫原子產物從 $n=1$ 的基電子態激發到 $n=2$ 態上。而第二步則將處於 $n=2$ 的氫原子產物激發到很高的雷德堡態(Rydberg State) ($n=30\sim 90$) 上。此方法的特點是利用里德堡態氫原子長壽命且易被偵測的特性，來測量化學過程中的氫原子產

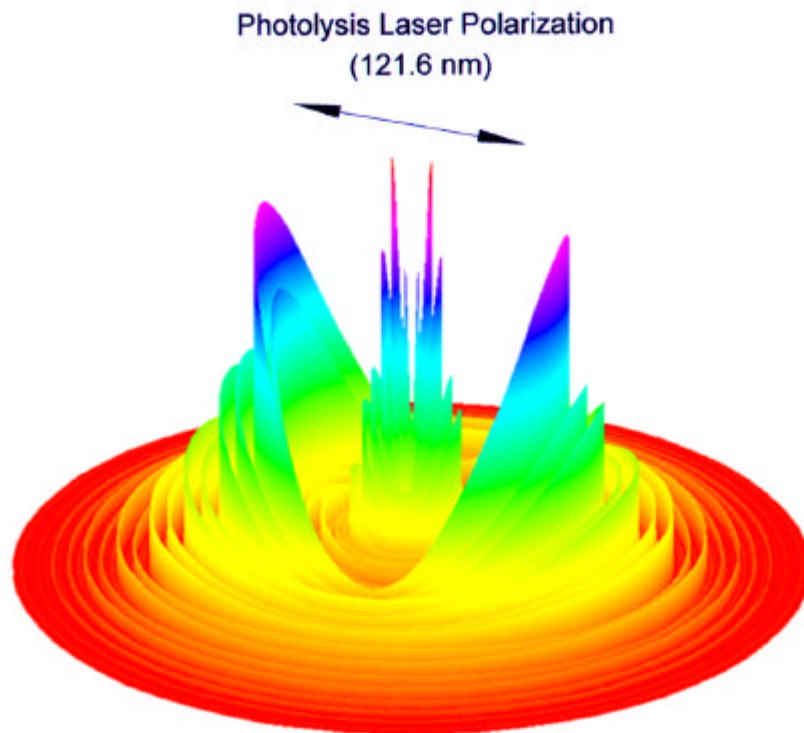
物飛渡時間譜。由此，我們可以得到氫原子產物的平移動能分佈以及化學反應產物的內能分佈。由於一般化學過程所產生的氫原子產物沒有內能分佈，因此透過氫原子產物平移動能的測量，我們可以得到反應過程中另一產物的內能分佈。由於此一方法同時具備高靈敏度和高時間解析度的優點，它為我們提供了研究態態動力學過程的極佳的實驗研究方法。

我們新建的氫原子雷德堡飛渡時間譜裝置具備了接近 100 % 偵測靈敏度且具有很高的飛渡時間分辨率，而且具有很大的角度偵測範圍。各項指標均具世界先進水準。利用此一儀器，我們對水分子的光分解過程，處於 1D 態的氧原子插入氫分子的過程以及最基本的氫原子與氫分子的化學反應作了詳細的實驗研究。下面我們將對這些系統的研究結果作一簡略的介紹。

1. 水分子之光分解動力學

水分子(H_2O)對於我們人類來說是一個非常重要的分子，人們的日常生活每天都離不開水分子。水分子除了在人們日常生活中重要性之外，在大氣化學裏，尤其是高層大氣化學中佔有非常重要之地位。水分子在真空紫外光的照射之下會分解成一個氫氧根(OH)和一個氫原子。而 OH 在大氣化學中是一個具有除污功能的“清潔劑”，因此水分子之真空紫外光分解是一個重要的研究課題。

此外水分子光分解動力學之研究對於現代理論化學動力學之研究有著深遠的影響，水分子的勢能面計算是少數幾個現代量子化學計算方法可以精確計算的分子之一。而精確的勢能面是理論化學動力學研究的基石。最近我們實驗室利用氫原子雷德堡飛渡時間譜技術對水分子的真空紫外光分解進行非常詳細的研究。首先我們研究了水分子在 157nm 的光分解，並對 OH 產物的振動量子態分佈作了精確的實驗測量，實驗結果表明利用雷射誘導螢光方法測量 OH 產物的振動態分佈有很大的誤差[2]。這項



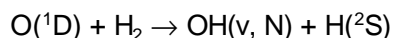
圖一 水分子在 121.6nm 光化學反應產物在不同散射角度的平移動能分佈

結果對於許多 OH 產物相關的研究有很大的影響。此外這一實驗結果給水分子光分解理論研究提供精確且重要的實驗依據。

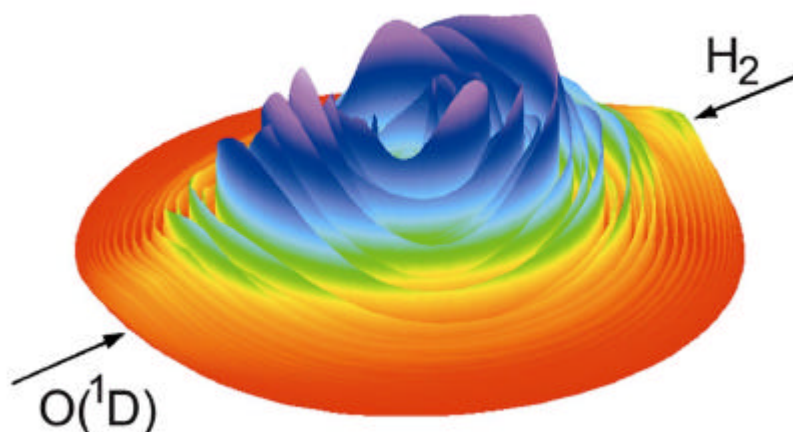
水分子在 121.6 nm 光照射下的分解動力學則更為複雜。圖一所示的是水分子 121.6 nm 光分解後產物在不同角度的平移動能分佈。水分子在 121.6 nm 光分解有四個不同的通道，水在此能量分解可以產生基電子組態和電子激發態的 OH 分子，而且 $O + H + H$ 的三體解通道也成為可能，此外 $O(^1D) + H_2$ 的通道能量上也是可行的。我們的實驗對前面三個不同的通道作了非常仔細的研究。實驗結果證明處於 OH(X) 的產物其轉動能量非常之高，可達 4 eV(電子伏特)。此外我們還發現了一個非常之奇特的現象，即 OH(X) 態不同量子態分佈有一個奇偶量子態分佈有起伏(oscillation)的現象。通過與英國 Bristol 大學的 R. N. Dixon 教授合作研究，我們認為此一奇特現象是由於光分解過程中的 H_2O 在通過 B 勢能面上二個不同的圓錐型交叉點(conical intersections)解離時造成的量子干涉效應[3]。這一化學過程中的干涉效應是一非常類似於物理學中楊氏(Young)雙狹縫光干涉現

象，是一種基本的量子干涉效應。這樣的量子干涉效應在化學反應過程中則是首次被觀測到。另外，我們還對 H_2O 分子以及其同位素分子的光分解作了大量的研究工作，對光分解過程中的同位素效應以及動力學共振現象和其它有趣的動力學現象作了詳細的研究。

2. 插入型反應機制的最佳實驗例證：



插入型反應是化學反應過程中的一種很重要的反應機制 而 $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH(v, N) + H(^2S)$ 反應是最著名的插入型反應例證之一。測量產物量子態分辨的微分反應截面是化學動力學實驗研究反應過程最有效的途徑。最近我們利用新建的氫原子雷德堡飛渡時間譜裝置成功地測量了 $O(^1D) + H_2$ 此一重要反應的量子態分辨的微分反應截面。圖二顯示氫原子產物的平移動能在各個方向上的分佈。由此我們可以得到每個 OH 量子態在不同散射方向上的分佈。由於實驗方法上的困難，這樣的實驗測量迄今為止可謂是寥寥無幾。此外，此一實驗還測量了在單一量子態狀態反應的 OH 產物的量子態分



圖二 $O(^1D) + H_2$ 化學反應產物在不同散射角度的平移動能分佈

佈。這一實驗結果與 Schatz 的 QCT 計算結果作了詳細的比較。此一研究作為插入型反應提供了一個量子態分辨的經典例證。這項工作發表在 2000 年 8 月 Science 雜誌上[4]。此外我們還研究了氫分子轉動激發對反應動力學的影響。

我們還對這一系統不同的氫分子同位素的反應作了詳細的實驗研究。從 $O(^1D) + D_2$ 反應的研究中，我們發現了此一反應在較高碰撞能的情形下，新的 abstraction 反應通道是通過所謂的 colinear 機制反應的[5]。對 $O(^1D) + HD$ 反應的研究，我們還發現了有趣的動力學同位素效應[6]。這些詳細的實驗研究為理論學家研究此一反應提供了不可多得的實驗結果作比較。我們對 $O(^1D) + H_2$ 的實驗研究為這一領域的研究注入了新的活力。這一研究工作將為理論上研究插入式反應機制(insertion mechanism)提供了一個極佳的實驗例證。

3. 最基本的化學反應例證：



$H + H_2$ 反應是自然界所有化學反應中最簡單的一個。迄今為止，許多化學動力學家利用不同的實驗方法研究過此一基元化學反應，同時理論化學動力學家也對此一系統作過許多詳細的研究。但是，此一化學反應的許多有趣的動力學現象還沒有得到合理的解釋，如此一反應過程的動力學共振現象以及勢能面圓錐型交叉點(conical intersection)引起的幾何相位對反應動力學的影響等都還有待更深入的研究。

最近我們實驗室對 $H + HD \rightarrow H_2(v, j) + D(^2S)$ 的反應過程進行了詳細的實驗研究。從量子態分辨的反應截面測量中，我們發現 H_2 產物的轉動態分佈是奇偶相間波動的。這一現象很明顯是由於氫分子形成過程中氫原子的核自旋對稱化的結果。在高碰撞能的情形下，我們發現較高轉動態 H_2 產物的角分佈是隨角度而波動變化的。這些有趣的動力學實驗現象為理論上更詳細深入地研究這一基元反應提供了很好的實驗基礎。我們還將對此反應的動力學是如何隨碰撞能量的變化的這一課題作一詳細的實驗探討。美國科羅拉多大學的 Skodje 教授目前正在對這一系統進行詳細的理論研究。我們希望通過相關的理論和實驗研究對這一基元反應的動力學過程有一更深入的了解。

三、多通道反應的動力學研究

二十世紀六十年代發展起來的通用型交叉分子束技術對過去幾十年中化學動力學的研究作出了非常重要的貢獻[7]。但是通用型交叉分子束儀器也有它的局限性，如儀器較低的偵測靈敏度及偵測器較高的真空背景再再都限制了反應動力學研究的深度和廣度。為了使通用型交叉分子束儀器具較高的靈敏度和較低的真空背景，我們建立了一套先進的通用型交叉分子束儀器，此儀器在許多指標上均是世界上同類儀器中首屈一指的[8]。例如：由於超高真空技術的應用，儀器偵測器的真空度($< 10^{-12}$ torr)以及雜訊背景均是世界上同類儀器中最好的。此外，我們採用了自行設計的超大型四極質譜系

統，儀器的偵測靈敏度也得以大幅度的提高。這一儀器的一個很特別的優點是其超低的 H_2 ($m/e=2$) 的背景。與其它同類型儀器相比較，新儀器的 H_2 背景低近兩個數量級。這為我們研究碳氫化合物光化學過程中的氫分子和氫原子脫離過程提供極佳的實驗方法。由於此一儀器具較高的靈敏度和較低的雜訊背景，它同時也為多通道化學反應動力學的研究提供了一個很好的實驗工具。

由於較低的靈敏度和較高的雜訊背景，以前的交叉分子束化學反應研究的對象大多是單一通道的化學反應或多通道化學反應中其中的一個通道。而利用此一新的儀器，我們對 $O(^1D)$ 與甲烷 (CH_4)，乙烷 (C_2H_6) 等分子的化學反應的多通道反應過程作了詳細的實驗研究。處於 1D 電子態的氧原子在大氣化學中是一個非常重要的自由基。 $O(^1D)$ 與 CH_4 所產生的 OH 自由基是高層大氣中 OH 的重要來源。除了 OH 這一通道以外， $O(^1D)$ 與 CH_4 的反應還有其它可能的反應通道，如形成氫原子和氫分子的通道。通過仔細的實驗研究，我們觀測到了三個重要的反應通道： $OH + CH_3$ 通道， $H + CH_2OH$ 通道以及 $H_2 + H_2CO/CHOH$ 通道。而且每一個通道的自由基也都非常清楚。如 H 通道所產生的自由基是 CH_2OH 而不是 CH_3O 自由基，而產生 H_2 所對應的則有兩種不同的產物： H_2CO 和 $CHOH$ 。通過交叉分子束的研究，我們對這些反應通道的動力學過程也有了更深入的了解。相對於 $O(^1D)$ 原子束的方向， $OH + CH_3$ 通道的 OH 產物是往前散射的； $H + CH_2OH$ 的 CH_2OH 的產物則是稍微往後散射的；而 $H_2 + H_2CO/CHOH$ 的產物則是各向同性散射的。從這些測量我們可以知道 $O(^1D)$ 與 CH_4 的不同的反應通道是經過不同的動力學路徑而進行的 [9]。此外，在了解這些微觀反應動力學的信息以外，我們還可以正確地估算各個反應通道的分支比。這樣的研究使我們能夠與宏觀反應動力學的研究聯繫起來，從而在微觀反應動力學與宏觀反應動力學之間建構了一座可跨躍的橋樑。

上述的研究工作為多通道反應過程的動力學研究開啟了一條希望的通道，並且提供了許多不可多得的實驗例證。

四、結語

新一代反應動力學儀器的發展為我們提供

了研究化學動力學強有力的實驗工具。通過這幾年來的努力，我們在兩個不同的研究方向上 - 基元化學過程的態態動力學及複雜反應的多通道化學動力學研究 - 作了許多深入詳細的實驗研究工作並且提供了許多實驗範例。我相信這些努力為近期化學動力學的發展起到了一定的推進作用。

誌謝

上述所描述的研究工作是經過我及我的同事們的辛勤研究的結果。在此我首先要感謝跟我合作過的同事和學生們，特別是林志民、Steven A. Harich、劉向紅、束紀年及戴東旭等五位博士，沒有他們以及其他同事的努力，上面所述的研究工作是不可能完成的。此外，我這幾年來的研究工作得到了李遠哲院長及劉國平教授的大力支持，在此我要表示至誠的感謝。此外，我要感謝中央研究院、行政院國科會以及中國石油公司給予了我們充足的研究經費來進行上述的研究工作。

參考資料

- [1] L. Schnieder, W. Meier, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7027(1990).
- [2] D. W. Hwang, X. F. Yang and X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **110**, 4119(1999).
- [3] R. N. Dixon, D. W. Huang, X. F. Yang, S. Harich, J. J. Lin and X. Yang, *Science* **285**, 1249(1999).
- [4] X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, G. C. Schatz and X. Yang, *Science* **289**, 1536(2000).
- [5] X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich and X. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 408-411(2001).
- [6] X. Liu, J. J. Lin, S. Harich and X. Yang, *J. Chem. Phys.* **113**, 1325 (2000).
- [7] Y. T. Lee, *Science*, **236**, 793(1987).
- [8] J. J. Lin, D. W. Hwang, S. Harich, Y. T. Lee and X. Yang, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 1642 (1998).
- [9] J. J. Lin, J. Shu, Y. T. Lee and X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **113**, 5287 (2000).