

反應過渡態量子結構及動力學之研究

中央研究院原子與分子科學研究所 楊學明

一、研究背景

我們知道，在化學反應過程中反應過渡區域的幾何結構對化學反應的動態過程的影響是至關重要的。由於反應過渡區域一般來說是多維的，在不同的分子座標上，尤其是在垂直於反應座標方向的座標上，反應過渡區的能量是量子化的。而這些反應過渡區域的量子化過渡態(quantized transition states)對於我們研究化學反應的基本特性，如反應速率以及微觀反應動力學，都具有決定性的作用。事實上，現代化學反應理論的發展根本離不開反應過渡區域的量子態結構的研究。許多重要的化學反應理論都是建立在反應過渡區域的量子態結構的基礎上的，如反應過渡態理論及 RRKM 理論等。因此，了解量子化過渡態的結構以及它們對動力學的影響對於我們更深入地理解化學動態過程的本質及行為是非常重要的。但是反應過渡區域量子化過渡態的實驗研究並非是一件輕而易舉的事。利用負離子離化過程(negative ion photodetachment)的光譜學方法對反應過渡區域量子化過渡態的研究作出了相當大的貢獻[1]。多年來利用分子束散射方法對基元化學反應實驗研究對量子化過渡態的動力研究也起了很大的推動作用。特別值得一提的是多年來實驗及理論上對 $F + H_2$ 反應的研究為我們提供了一個極佳的量子化反應共振態對動力學影響的例子。反應共振態是量子化過渡態中非常特別的情形[2,3]，而一般量子化過渡態大多是勢壘型的。近年來，我們利用本實驗室研製的氫原子雷德堡飛渡時間譜實驗裝置對 $H + H_2$ 反應的態態動力學作了詳細的實驗研究，並與美國科羅拉多大學的 Skodje 教授合作對 $H+H_2$ 反應從理論上作了細致深入的分析，尤其對量子化勢壘型過渡態的結構及其動力學影響進行了有意義的探討。以

下我將對此項研究所用的實驗及理論方法及這些研究工作的結果作一簡單的介紹。

二、實驗及理論研究方法

實驗上利用了交叉分子束氫原子雷德堡飛渡時間譜技術[4]。此項技術同時具備了高靈敏度和高時間解析度的優點。此實驗方法的核心是利用(1+1)共振激發的方法將處於基態 ($n=1$) 氫原子產物激發到很高的里德堡態 ($n=30 \sim 90$) 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。我們研製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，過去幾年中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。在本項研究工作上，我們對 $H+HD$ 及 $H+D_2$ 反應的作了詳細的實驗研究。其中，高質量的 H 原子束是由 HI 紫外雷射光分解所產生的。

理論上，Skodje 教授在迄今為止最為精確的 H_3 勢能面上利用全量子計算以及經典軌跡方法對 $H + HD$ 及 $H + D_2$ 反應系統作了大量的計算，並對反應動力學計算結果進行了細致深入的分析。這些理論分析與本實驗室的實驗研究結果作了詳細的比較。理論上我們對量子化勢壘型過渡態對動力學的影響作了系統的分析，使得我們對量子化勢壘型過渡態對動力學的影響有了更深刻的理解。

三、研究結果

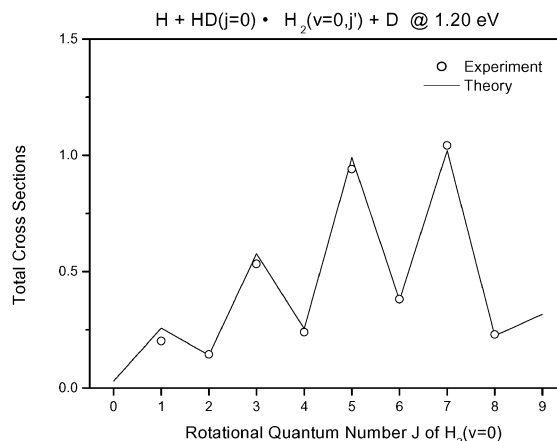
基元反應 $H + HD \rightarrow H_2 + D$ ：勢垒型過渡態對動力學過程的影響

$H + H_2$ 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。

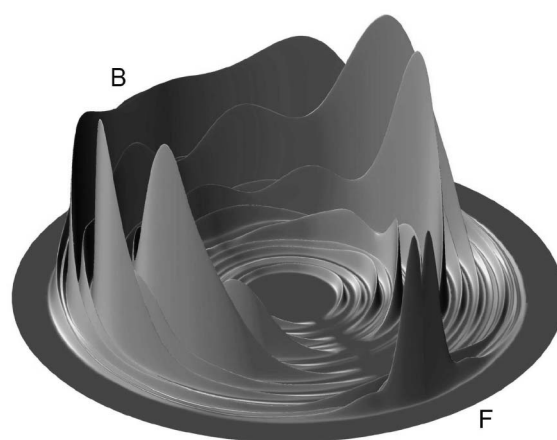
最近我們實驗室對 $H + HD \rightarrow H_2 + D$ 的反應過程進行了詳細的實驗研究。其中，H 原子束是由 HI 在 266 nm 雷射光分解所產生的。從量子態分辨的反應截面測量中，我們發現 H_2 產物的轉動量子態分佈是奇偶相間波動的。這一現象很明顯是由於氫分子形成過程中氫原子的核自旋對稱化的結果(圖一)。在高碰撞能的情形下 (1.200eV)，我們發現較高轉動態 H_2 產物的角分佈是隨角度而波動變化的。另外，我們還觀察到了非常有趣的向前散射的反應產物(圖二)。這些有趣的動力學實驗現象為理論上更詳細深入地研究這一基元反應提供了很好的實驗基礎。詳細的理論分析結果說明這一有趣的向前散射現象是由於反應體在通過某一特定勢垒型過渡態時放慢通過過渡態區域而造成的 [5]。這一實驗現象也非常類似於 $F+H_2$ 反應的共振現象，但 $H+HD$ 的向前散射並不是由於共振態引起的而是由於量子化的勢垒型過渡態所引起的。

基元反應 $H + D_2 \rightarrow HD + D$ ：勢垒型過渡態結構的實驗及理論研究

利用同樣的實驗方法，我們對 $H + D_2 \rightarrow HD + D$ 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。主要目的是從實驗上觀測此一基元反應過渡態區域的量子化勢垒型過渡態的結構。此一實驗的特點是利用可調波長的雷射光解產生可變能量的氫原子束源以達到改變 $H+D_2$ 反應碰撞能的效果。利用小角度範圍散射對於反應碰撞參量 (impact parameter) 的選擇以及量子態分辨的微分反應截



圖一 $H+HD$ 反應 $H_2(v=0)$ 產物的轉動態分佈

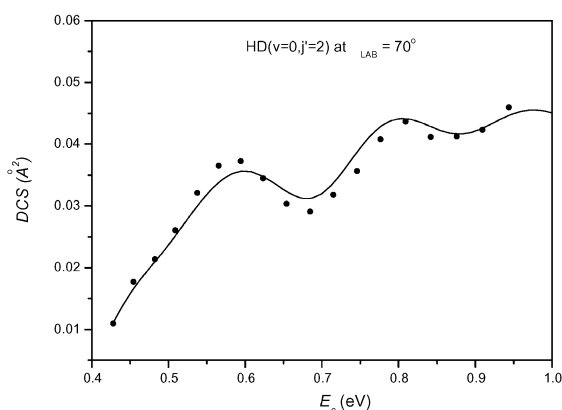


圖二 $H+HD H_2+D$ 化學反應產物在不同散射角的平移動能分佈。F 代表往前散射，B 代表往後散射

面的測量，我們從實驗上清晰的觀測到了 $HD(j'=2)$ 產物微分截面隨碰撞能量變化的波動(圖三)。理論結果分析證明實驗上觀測到的 $HD(j'=2)$ 產物微分截面隨碰撞能量變化的波動是由於不同勢垒型過渡態通道之間的量子干涉效應所引起的。也就是說這些波動是量子化勢垒型過渡態的結構。從而使我們在實驗上首次真正在實驗上觀測到雙分子反應過程中的勢垒型過渡態的結構。這一有趣的實驗及理論結果為研究化學動力學中勢垒型過渡態的課題提供了一個極佳的例證。

四、結語

利用交叉分子束氫原子雷德堡飛渡時間譜技術測量量子態分辨的微分反應截面為我們研究量子化過渡態的問題提供了一個強有力的實



圖三 H+D₂ 化學反應產物 HD ($j'=2$)在實驗座標係 70 度散射方向隨碰撞能量的變化。黑點是實驗數據，實線是理論結果

驗方法。通過這幾年來的努力，我們對 H+H₂ 反應系統作了詳細的實驗研究。結合理論上的計算與分析，對量子化勢壘型過渡態的結構與動力學這一重要課題作了詳細的探討。通過理論與實驗兩方面的研究，使我們對量子化勢壘型過渡態在動力學中的影響有了更加深入的理解。

誌謝

以上所描述的研究工作都是與美國科羅拉多大學化學系教授 Rex T. Skodje 充分合作下完成的。在此，我要感謝 Skodje 教授在這幾年來富有成果的合作以及他的博士後研究助理趙聖德博士。上述所描述的實驗研究工作是我們實驗室同事們辛勤工作的成果。在

此，我要感謝跟我共事的同事和同學們，特別是 Steve A. Harich 博士，戴東旭博士以及王家秦同學。沒有他們的努力這些研究是不可能完成的。此外，我這幾年來的研究工作得到了李遠哲院長及劉國平所長很大的幫助，在此我要向他們表示誠致的謝意。在此，我還要非常感謝中央研究院、國科會多年來對我們研究工作的資助。

參考資料

- [1] D. E. Manolopoulos, K. Stark, H.-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth and D. M. Neumark, *Science*, **262**, 1852 (1993).
- [2] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden and Y. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 226 (1984); *J. Chem. Phys.* **82**, 3045 (1985).
- [3] R. T. Skodje, D. Skoouteris, D. E. Manolopoulos, S.-H. Lee, F. Dong and K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4536(2000); *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1206 (2000).
- [4] L. Schnieder, W. Meier, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7027(1990).
- [5] S. A. Harich, D. Dai, C. C. Wang, X. Yang, S. D. Chao and R. T. Skodje, *Nature*, **419**, 281 (2002).