

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

氣態分子動力學,光分解反應與光譜技術在分析化學應用之
研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC90-2113-M-002-036-

執行期間：90年08月01日至91年10月31日

執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：林金全

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 6 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告 中期

中進度
報告

(計畫名稱) 氣態分子動力學，光分解反應與光
譜技術在分析化學應用之研究(3/3)

計畫類別： (特約研究計劃) 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 90-2113-M-002-036-
執行期間：90年08月01日至91年10月31日

計畫主持人：林金全
共同主持人：
計畫參與人員：

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

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、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

執行單位：國立台灣大學化學系暨研究所

中華民國 92 年 06 月 02 日

研究計畫中英文摘要

請就本計畫要點作一概述，並依本計畫性質自訂關鍵詞。

(一) 計畫中文摘要。(五百字以內)

(二) 計畫英文摘要。(五百字以內)

(一) 關鍵詞：反應動力學；光譜技術；光分解反應

我們在 88.8.1~91.10.31 執行國科會三年期特約研究計畫，氣態分子動力學，光分解反應與光譜技術在分析化學應用之研究 (3/3)。第三年已完成的結果有：

(二) keyword : reaction dynamics ; alkali metal ; laser-induced fluorescence

We have accomplished the third-year task(contract no. NSC 90-2113-M002-036) of a three-year term project. The results lead to several papers published. They are listed as follows :

1. Y. M. Hung and K. C. Lin, "Quasi-classical Trajectory Calculations of $\text{Mg}(3s3p^1P_1) + \text{H}_2(v=0, N=1) \rightarrow \text{MgH}(v, N) + \text{H}$: Trajectory and Angular Momentum Analysis on Improved ab initio Potential Energy Surfaces", *J. Phys. Chem. A*, 105, 41 (2001).
2. J. L. Lin, K. C. Lin, and W. B. Tzeng, "Species-Selected Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectra of m-Fluoroaniline Cation", *Appl. Spectrosc.*, 55, 120 (2001).
3. L. S. Huang and K. C. Lin, "Detection of Iron Species Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry under a Cold Plasma Temperature Condition", *Spectrochim. Acta B*, 56, 123 (2001).
4. S. H. Ke, L. S. Huang, J. S. Huang, and K. C. Lin, "Flow-injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer Incorporated with an Ultrasonic Nebulizer-Membrane Dryer: Application to Trace Lead Detection in Aqueous Solution and Seawater", *Appl. Spectrosc.*, 55, 604 (2001).
5. J. J. Chen, Y. M. Hung, D. K. Liu, H. S. Fung, and K. C. Lin, "Reaction Pathway, Energy Barrier, and Rotational State Distribution for $\text{Li}(2^2P_J) + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH}(X^1\Sigma^+) + \text{H}$ ", *J. Chem. Phys.*, 114, 9395 (2001).
6. C. B. Ke, K. D. Su, and K. C. Lin, "Laser-enhanced Ionization and Laser-induced Atomic Fluorescence as Element-specific Detectors for the Gas Chromatography: Application to Organotin Analysis", *J. Chromatography A*, 921, 247 (2001).
7. W. Y. Lee, W. B. Lee, H. Fu, C. C. Pan, and K. C. Lin, "Ionization and Dissociation Mechanisms of Ketene Using Resonance-enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometer: (2+2) versus (2+1) Schemes", *J. Chem. Phys.* 115, 7429 (2001).
8. C. B. Ke, S. I. Lu, and K. C. Lin, "Application of Laser-enhanced Ionization Spectroscopy: Effect of Dissociation Constant on the Atomization Efficiency Determination in an Acetylene-Air Flame", *J. Chin. Chem. Soc.* 48, 977(2001).
9. J. S. Huang, C. B. Ke, L. S. Huang, K. C. Lin, "The Correlation between Ion Production and Emission Intensity in the Laser-induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Droplets", *Spectrochim. Acta B*, (2002) (in press).
10. E. C. C. Chuang and K. C. Lin, "Fourier Transform Near Infrared Absorption Spectroscopic Study of Catalytic Isomerization of Quadricyclane to

Norbornadiene by Copper (II) and Tin (II) Salts", J. Phys. Chem. B 106, 132 (2002).

其內容概述於下。

(一) ketene 分子的光游離與光分解機制：

我們利用 REMPI 技術，研究 ketene 的離化與光分解的機制。首先第一道雷射光激發 ketene 到 Rydberg 態，再藉 (2+2) 或 (2+1) REMPI 離化 ketene，(2+1) 或 (2+2) REMPI schemes 可由雷射光能量所控制。當 (2+2) REMPI 產生 ketene 離子時，ketene 離子並非由 ionic ladder 或 neutral ladder 過程產生，乃是先經由一 superexcited state 再由 autoionization 而產生。所謂 superexcited state 乃為中性能態，但其能量比較第一游離能高。該 superexcited state 為高轉動、振動態的 Rydberg state。至於 CH_2^+ 的解離則有兩個管道：其一為直接由 superexcited state 經光解離產生，該管道與 autoionized ketene 相互競爭 superexcited state 的 population，另一管道則由 autoionized ketene 繼續分裂成 CH_2^+ 。我們利用脈衝電場與 ketene 壓力的變化等一系列的實驗可以證實上述的機制。至於 (2+1) REMPI 所產生的 ketene 離子則來自直接的光游離管道，並未有 superexcited state 的參與。這部分的結果已經發表在 J. Chem. Phys. 115, 7429 (2001)。

(二) 雷射離化光譜儀應用於氣相層析分析：

我們成功地發展雷射離化儀 (LEI) 與雷射螢光儀 (LIAF) 與氣相層析儀 (GC) 連線，作為靈敏之偵測器。我們應用該連線儀器分析有機錫。我們使用兩種型式的 LEI，其一為 two-step LEI (TLEI)，另一為 single-step LEI (SLEI)。使用 $0.1 \mu\text{L}$ 的注入量，GC-TLEI 的偵測極限為 3.9 mg/L ，絕對量為 390 pg ，而 GC-LIAF 的偵測極限為 5.0 mg/L ，絕對量為 500 pg 。這些偵測方法比較傳統的火焰離化偵測器更靈敏。特別是應用 GC-TLEI，偵測極限提高約 50-100 倍。這部分的結果已發表在 J. Chromatography A 921, 247 (2001)。

(三) $\text{Mg}(3\text{P}) + \text{H}_2$ 的半古典軌跡計算：

$\text{Mg}(3\text{P}) + \text{H}_2$ 的實驗結果，其產物 MgH 為雙駝峰轉動分布，高轉動態所占比率約為低轉動態的 2 倍，這方面的結果已經確切，此外，利用同位素效應與溫度效應，可確定本系統為插入式的反應，即 $\text{Mg}(3\text{P})$ 插入 H_2 鍵的反應機制。但是如何在 microscopic 過程中產生低轉動態與高轉動態的分布卻不知道。我們在 $\text{Mg}(3\text{P}) + \text{H}_2$ 的理論研究花費不少心力，也頗有成果，已有三篇論文分別發表在 J. Chem. Phys 與 J. Phys. Chem. 上面。從基態與激發態的位能面建立開始，再由 ab initio 位能面資料，利用 many-body expansion 方法轉變成 analytical potential energy function，最後再進行半古典的軌跡計算。根據軌跡計算的結果，我們能夠模擬雙駝峰的轉動態分佈，且高轉動態分布為低轉動態分布的 2 倍，與實驗相符。 $v=1$ 的振動 population 為 $v=0$ 的 0.52 倍，比較實驗值 0.7 ± 0.2 也在誤差範圍之內。此外，透過軌跡計算，我們可真正了解高、低轉動態分布的原因，解決了

實驗數據不能解釋的機制，在本篇論文中，我們更進一步分析角動量相關之訊息，這些訊息有待未來的實驗加以證實。本篇結果發表在 *J. Phys. Chem. A* 105, 41 (2001)。

(四) $\text{Li}(2^2\text{P}) + \text{H}_2$ 的反應動態學：

Na, K, Rb, Cs 等反應動態學已有相當廣泛的研究，但 $\text{Li} + \text{H}_2$ 卻是首次獲得比較深入的探討。我們利用 pump-probe 技術偵測 $\text{Li}(2\text{P}) + \text{H}_2$ 的反應產物 LiH 之轉動、振動能量分布，其對應之轉動溫度為 770K，吸熱反應約 1280 cm^{-1} ，由實驗證明反應物到產物並無位能障礙存在。透過 ab initio 位能面的計算，我們確定 $\text{Li}(2\text{P}) + \text{H}_2$ 為插入式反應，即 Li 插入 H_2 鍵形成中間態，再經 non-adiabatic transition 到基態位能面分解成 $\text{LiH} + \text{H}$ 的產物。本系統雖與 $\text{Na}^* + \text{H}_2$ 同為插入式反應，但後者的轉動分布為雙駝峰，轉動溫度較高，且為放熱反應。此外，本系統也相異於 K, Rb 與 Cs 的反應，後者的機制可由 harpoon 模型來解釋，但本反應卻不存在 harpoon 的現象。當 Li 激發到 3P 或更高能態時，並無法測得 LiH 產物，其原因乃因 3P 所對應之位能面 $3A'$ 與 2P 對應之位能面 $2A'$ ，二者之間的間隔過大，無法有效的作用 (coupling)。本論文在鹼金屬與 H_2 的反應當中提供一個完整且重要的研究成果。這部分結果已發表在 *J. Chem. Phys.* **114**, 9395 (2001)。

(五) 冷電漿 (cold plasma) 在感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 的應用：

當 ICP 的溫度高時，固然樣品的離化率增加，可促進偵測的靈敏度，但相對地 polyatomic ion 的基質濃度也增加。例如 $^{56}\text{Fe}(^{54}\text{Fe})$ 離子可能受到 $\text{ArO}^+(\text{ArN}^+)$ 的同質量 (isobaric) 干擾。當我們應用冷電漿的條件，即把無線電頻率 (radio frequency) 的能量由正常的 1000-1200 W 降到 600W，並加速樣品的氣體流速到 1.25-1.35 L/min，則我們可測得 ^{56}Fe 的極限達 16ppt，比較正常 rf 能量之量測值低 60 倍。這種冷電漿的技術可應用於低游離能的元素分析，鐵離子即是一例。這方面的開發應用的論文尚不多見，但卻是拓展 ICP-MS 微量分析的另一有潛力的領域。本篇的論文已發表在 *Spectrochim. Acta B* **56**, 123 (2001)。

(六) 流動注入法(FI)與感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)在微量分析的應用：

我們應用 FI 與 ICP-MS 連線，偵測水溶液與海水中的鉛離子。首先 Pb 與 DDDA 形成鉗合物，在 FI 中的 C_{18} 管柱吸附，再由甲醇溶劑沖提進入 ICP。但甲醇有機溶劑進入 ICP 中，易造成熄火與產生 C 粒污染 MS 系統。在本研究中，我們應用超音波 (ultrasonic) 霧化器，先行去除 66% 的甲醇，再應用去溶劑薄膜去除 50% 的甲醇，才由氫氣將樣品溶液帶入 ICP-MS 偵測。由此，若我們 load 樣品在 C_{18} 管柱 60 秒時，可獲得鉛的偵測極限達到 0.028 ppt，比較現有的文獻偵測值低 1 到 2 個級數。本方法應用於海水中鉛濃度的量測，可得 0.013 ± 0.001 ppb，與 certified 的值 0.013 ± 0.005 ppb 相符合。本篇的結果已發表在 *Appl. Spectrosc.* **55**, 604 (2001)。

(七) 雷射離化儀應用在火焰中原子化係數的決定：

我們首次應用雷射離化儀在火焰中，決定了原子化係數。所謂原子化係數即是元素在火焰中的自由態原子與產生各種形式之化合物、離子等二者濃度的比值，該係數對於元素偵測的極限有很大的關係。係數愈大，通常該元素可獲得之

偵測極限可能愈低。我們在本研究中，探討 LiX, NaX 與 KX (X=Cl, Br, 與 I) 當中，各種不同鹵化物對於鹼金族的原子化係數的影響為何，其結果為在低濃度的環境下，鹼金族的原子化係數決定在鹼金族元素，而與所鍵結的鹵素原子無關。我們同時應用理論模型計算，也獲得與實驗相符之計算結果。本篇研究為慶祝劉盛烈教授 90 歲生日，發表在 J. Chin. Chem. Soc. 48, 977 (2001)，劉教授的紀念專刊。

(八) 雷射誘發裂解光譜儀 (laser-induced breakdown) 的應用：

我們首次發展電灑法 (electrospray) 與雷射誘發裂解光譜儀 (LIBS) 結合，偵測溶液中的金屬濃度。LIBS 不須前處理，可遙控偵測，適用於惡劣之工作環境，例如核廢場等，因此，近年 LIBS 變成很熱門且普遍的原子光譜偵測儀。我們應用 LIBS 放射信號與 laser-induced plasma 產生之電流信號，二者可獲得線性之關聯 (correlation)。其斜率與濃度有關，根據斜率隨濃度的變化關係，我們可獲得樣品之濃度校正曲線，由此可得物質之偵測極限。我們使用 Na, K, Al 來測試本方法，其偵測極限分別為 0.63, 1.2, 43 mg/L，而絕對的測量值可達 0.3, 0.5, 21 pg。應用電灑法，可促使裂解的光能量降低，甚至使用可調頻的染料雷射皆可產生裂解，未來可應用共振光源，預濃縮方法，進一步改進本方法的靈敏度。本篇的結果已發表在 Spectrochim. Acta B (2002) (in press)。

(九) 近紅外光富氏光譜儀在太陽能材料的轉換速率量測：

Norbornadiene (N) 為常見之太陽能材料，吸收太陽能之後，轉換為 quadricyclane (Q) 的共價異構物 (valence isomer)。若使用金屬粉當催化劑，在有機溶劑中，可促使 Q 再轉變成 N，如此太陽能材料可一再使用。因此，量測 Q → N 的速率變得很重要，可幫助我們選擇合適，穩定之催化劑與溶劑，甚至測試不同的太陽能材料。本研究首次應用近紅外光 (NIR) 的吸收方法，在非均相溶液當中，量測 Q → N 的轉換速率。由於吸收法易受非均相系統的散射影響，因此，本實驗乃採用靜置方式，避免散射光。同時，我們考慮擴散效應，修正速率方程式，獲得一可應用於本系統之模型。我們使用 CuSO₄ 當催化劑在 chloroform 溶劑，或使用 SnCl₂ 當催化劑在苯溶劑當中，量測 Q → N 隨時間之光譜變化。由於 Q、N 之光譜重疊，且有溶劑吸收光譜的干擾，如何在微小變化的光譜圖中，解析出 Q 與 N 的濃度為一大挑戰。我們利用多變數分析法 (multivariate analysis) 中的部分回歸法 (partial least squares fit)，解析了光譜並獲得在反應過程中的 Q 與 N 的濃度，藉用我們發展之速率方程式模型，獲得了可靠的 Q → N 速率常數為 $(1.38 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ (CuSO₄ 當催化劑) 與 $(4.62 \pm 0.09) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (SnCl₂ 當催化劑)，且在我們的系統中，Q 與催化劑之間先形成 one-site 的配位，再轉換成 N。該方法獲得的數據與利用 Raman 方法的結果相符合。本研究的結果已發表在 J. Phys. Chem. B 106, 132 (2002)。