

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

能量移轉、光分解與化學反應等氣態動力與動態學研究 (1/3)(中荷國合計畫)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-002-026-

執行期間：93年08月01日至94年07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
國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

期中進
度報告

能量轉移、光分解與化學反應等氣態動力與動態學研究

(中荷國合計畫)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2113-M-002-026

執行期間： 93年08月01日至 94年07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

中 華 民 國 94 年 05 月 30 日

關鍵詞：能量移轉；非共向參數；離子影像偵測；腔內振盪衰減吸收儀；反應途徑

我們在 93 年 8 月 01 日 94 年 05 月 30 日執行國科會的計畫，能量轉移、光分解與化學反應等氣態動力與動態學研究（中荷國合計畫）。本案目前完成的結果有：

Key words: energy transfer; anisotropy parameter; CRDS; reaction pathway

The task(contract no.NSC 93-2113-M-002-026) of a three-year term project is in good progress. The results accomplished in the first year have led to several papers published. They are listed as follows:

1. R. C. Sharma, S. N. Thakur, and K. C. Lin “ $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ Laser Photoacoustic Spectroscopy of Br_2 Vapor in the Extreme Red Wavelength Region 665-720 nm”, *Spectrochim. Acta A* 60, 1889 (2004).
2. Y. W. Song, J. J. Chen, M. K. Hsiao, K. C. Lin, and Y. M. Hung, “Reaction Pathway and Potential Barrier for the CaH Product in the Reaction of $Ca(4s4p^1P_1) + H_2 \rightarrow CaH(X^2\Sigma^+) + H$ ”, *J. Chem. Phys.* 120, 2774 (2004).
3. J. S. Huang, C. B. Ke, and K. C. Lin, “Matrix Effect on Emission/Current Correlated Analysis in Laser-induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Droplets”, *Spectrochim. Acta. B* 59, 321 (2004).
4. H. F. Fan, T. L. Chin, and K. C. Lin, “ Kinetics of Catalytic Isomerization of Quadricyclane to Norbornadiene Using Near Infrared Absorption Spectroscopy: Conversion Rate and Diffusion Motion in Heterogeneous Reaction”, *J. Phys. Chem. B* , 108 9364 (2004).
5. H. Y. Huang, W. T. Chuang, R. C. Sharma, C. Y. Hsu, K. C. Lin, and C. H. Hu, “Molecular Elimination of Br_2 in 248 nm Photolysis of Bromoform Probed by Using Cavity Ring-down Absorption Spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, 121, 5253 (2004).
6. R. C. Sharma, H. Y. Huang, W. T. Chuang, and K. C. Lin, “Continuum & Discrete Pulsed Cavity Ring Down Laser Absorption Spectra of Br_2 and I_2 vapor in the wavelength region 500 – 535nm”, *Spectrochim. Aata A* 60, 1889 (2004).
7. N. M. Raut, L. S. Huang, K. C. Lin, and S. K. Aggarwal, “Uncertainty Propagation through Correction Methodology for the Determination of Rare Earth Elements by Quadrupole based Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Anal. Chimica. Acta.* 530, 91 (2005).
8. J. S. Huang and K. C. Lin, “Laser-induced Breakdown Spectroscopy of Liquid Droplets: Correlation Analysis with Plasma-induced Current versus Continuum Background”, *J. Anal. Atom. Spectrosc.* 2005 (in press).
9. Y. L. Chang, L. Chen, M. K. Hsiao, J. J. Chen, and K. C. Lin, “Reaction Pathway for the Nonadiabatic Reaction of $Ca(4s3d^1D) + H_2 \rightarrow CaH(X^2\Sigma^+) + H$ ”, *J. Chem. Phys.* 122, 084315 (2005).
10. N. M. Raut, L. S. Huang, S. K. Aggarwal, and K. C. Lin, “Mathematical Correction for Polyatomic Isobaric Spectral Interferences in Determination of Lanthanides by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *J. Chin. Chem. Soc.* 2005 (in press).

(一) 鹼金族與氫氣的反應動態研究

氫氣為未來主要的燃料之一，但由於液化氫氣並不安全，目前可行之一方法即把氫氣轉化成金屬氫化物(metal hydride)，儲存大量的氫氣。須要燃料時，再由金屬氫化物釋放出氫氣。我們研究的金屬氫化物主要集中在鹼金族與鹼土金族。

這些研究具有以下特色：

1. 同族內金屬與氫氣或其他碳氫化合物反應的化學性質各不相同。
2. 激發態金屬原子才能與氫氣作用，因此，本系統為研究 nonadiabatic 反應很好的題材。
3. 鹼金族與鹼土金族的價電子數少，理論計算較易獲得準確的結果，因此，本系統很適合實驗與理論相互配合與檢驗之題材。
4. 使用雷射光即可把能量儲存在不同的激發態，易於檢驗不同態的化性與對稱性 (symmetry) 對反應的影響。

在鹼金族方面的研究，我們投注較長的時間在 Li^* 與 K^* 兩元素，針對其激發態對化學反應性的影響，各種動態學與純量 (scalar properties) 相關的性質，反應機制的探討，與各種理論模型的應用與檢驗等都有詳盡的探討。因此，在 2002 年，我們即與另一應用交叉分子束研究 Cs^* 的實驗室，R. Vetter 合寫了一篇“鹼金族元素與氫氣的反應”的論文，發表在 *Int. Rev. Phys. Chem.* (2002)。這一篇回顧論文是至今在這一領域最完備與詳盡的論文。

(二) 鹼土金族與氫氣，甲烷的反應動態研究

我們集中在鎂與鈣兩鹼土金族元素與 H_2 或 CH_4 的反應研究。其中激發態鎂 $\text{Mg}(3^1\text{P})$ 與 H_2 的反應，Breckenridge 等人早在 1984 年即報導 MgH 產物呈雙峰的分布，並推論高轉動態分布來自 side-on Mg-insertion，但在低轉動態分布原因的解釋則頗多分歧。這些解釋包括 end-on H-abstraction, 單重態-三重態的曲線交叉，線形中間態 HMgH 的直接分解，與高內能產物 MgH 經二次碰撞馳緩的結果。

我們從理論的觀點來解釋 MgH 產生的機制，我們使用 CASSCF 計算 $\text{Mg}(3\text{P})\text{-H}_2$ 反應中所涉及之激態 ($^1\text{B}_2$ 或 $^1\text{A}'$) 與基態 ($^1\text{A}_1$ 或 $^1\text{A}'$) 位能曲面，再利用 many body expansion 方法轉變成能量函數。古典軌跡計算則是應用所獲得之能量函數完成。我們獲得下列結果：

利用軌跡計算獲得之 MgH 轉動分布為雙駝峰，並且高轉動態部分與低轉動態部分的峰強度比值 (peak ratio) 為 2:1，與實驗值相符。振動態布居 (population) 的比值為 $\text{Mg}(v=1) / \text{Mg}(v=0) = 0.52$ 與實驗值 0.7 ± 0.2 相近。軌跡計算進一步証實雙駝峰分布都是經由 insertion 機制，至於高轉動分布則由於線性中間態 HMgH 所造成 anisotropic interaction 產生，而低轉動態分布主要由 bent 中間態 MgH_2 產生，所受 anisotropic interaction 較小。除了預測軌跡與機制之相關性之外，我們亦根據軌跡的結果，進一步了解 MgH 轉動分布與角動量的關係。

此外，我們進一步對 Mg (4S, 3D) 與氫作用之機制作詳盡之探討。我們應用一系列的實驗技巧，証實 4S 與 3D 鎂的反應為一次碰撞即可產生 MgH，並非經由馳緩到達 3P 之後，再與氫進行反應。4S 的反應活性與 3P 態相當，但是比 3D 態快約 3 倍。4S 與 3D 與氫之反應乃經由 harpoon 機制，經由一系列之曲面交叉到達 3P 態再產生 MgH，因此獲得之 MgH 轉動態分布與 Mg(3P) 反應所獲得的分布很相似。為了進一步檢驗 harpoon 機制的有效性，我們再進行各高能態碰撞截面積的量測，3P, 4S 與 5S 截面積的比值為 1 : 2.85 : 4.3，與理論計算值 1 : 2.62 : 4.24 相當符合。我們應用之計算值乃根據 hard sphere model 配合不同態之有效碰撞半徑獲得。4S 與 5S 態之有效半徑由 harpoon 機制之離子位能與共價位能交叉曲面獲得，而 3P 態之有效半徑則由 Mg(3P)-H₂ 之基態位能面與 1¹B₂ 位能面之交叉曲面估計而得。由於碰撞截面積之量測值與理論值符合，我們相信 harpoon 機制適用在高能態鎂與氫之反應。由於所須之離化能量降低，Mg 金屬在高能態比較容易釋出電子，進行 harpoon 反應。高能態原子的反應機制通常很複雜，也較少有人去研究，無論從實驗或理論的觀點，這些態的化性遠比較低激態複雜許多。Mg(4S, 3D) 與 H₂ 的反應則是在這一高能態領域很成功的例子。

儘管 Mg 與 Ca 同屬週期表的同族，但其化性卻差異許多。我們利用 pump-probe 的技術，首次發現鈣(4¹P₀)與氫氣可反應生成 CaH，其內能分布，振動態可到達 $v = 1$ ，振動態溫度高達 1700 K，而轉動態則呈 Boltzmann 分布，溫度在 900 K 左右。其內能態分布截然相異於 Mg(3¹P) 與 H₂ 之反應。溫度效應顯示 Ca(4P) 與 H₂ 的反應有一能障約 3840 cm⁻¹，而 Mg(3P) 與 H₂ 的反應則無任何能障。Ca(4P) 與 H₂ 的反應位能面的計算也比 Mg(3P) 與 H₂ 複雜，因 3d 的位能面須同時考慮。根據位能面的計算，我們預期 Ca(4P) 與 H₂ 的反應機制仍為 insertion 方式，Ca-H₂ 先越過一能障之後，經過 2A'-1A' 曲面躍遷，CaH₂ 中間產物再裂解成 CaH 與 H 的最終產物。由理論計算，比較中間產物的結構與生命期，我們能夠合理地了解 Ca(4P) 與 Mg(3P) 之產物分布相異的原因。

除了 Mg, Ca 與 H₂ 的反應研究之外，我們也完成 Mg* + CH₄ 與 Ca* + CH₄ 的反應，二者的機制、途徑、能量分布也有很大的差異。以下我們只針對在三年內完成的 Ca* + CH₄ 作一略述。Ca(4¹P) + CH₄ → CaH(X²⁺) + CH₃ 是 Ca(4¹P) 與 CH₄ 反應的其一途徑，也是較多人研究的目標。我們觀測 CaH 產物的轉動溫度在 950 K 左右，而振動溫度則高達 1960 K，能障為 3480 cm⁻¹。利用位能曲面的計算，我們發現 Ca-insertion 為最可能的反應途徑。經過一系列的曲面躍遷才得到最終的產物 CH₃ 與 CaH。中間產物 HCaCH₃ 在曲面交叉 (surface crossing) 區域的 Ca-C 鍵長只有 2.7-2.8 Å，顯示 Ca 與 C 的 orbital 相互重疊很深。由於 CaH-CH₃ 二者間較強的作用力，以致 CaH 裂解之前，多餘的能量能夠釋放給另一 CH₃ 裂解物。另一方面，中間物 HCaCH₃ 的生命期較長，因此裂解之前能量能夠充分釋放 (energy randomization)。基於這兩個原因，CaH 的轉動分布在低轉動態且為單一峰分布。這方面的特性與 Mg* + CH₄ 的反應截然不同。

(三) $H_2(v=1)$ 振動激發對化學反應的影響

我們首次進行 $Li(2P) + H_2(v=1) \rightarrow LiH + H$ 的反應，應用 stimulated Raman pumping 方法把部分 $H_2(v=0)$ population 激發到 $H_2(v=1)$ ，再利用 CARS 方法偵測 $H_2(v=1)/H_2(v=0)$ 之比值，並配合 pump-probe 技術，其中 pump 雷射激發 $Li(2S)$ 到 $Li(2P)$ ，再以經過二倍頻合成之 340 nm 附近波長之 probe 光源偵測 LiH 之雷射誘發螢光。所獲得之結果與 $Li(2P) + H_2(v=0)$ 的反應相比較，得到以下之結論：

1. $Li(2P) + H_2(v=1)$ 產生之 LiH 的初生態轉動分布為單一峰(single-peaked distribution)，與 $H_2(v=0)$ 之反應相似，但是產率(product yield)遠比 $H_2(v=0)$ 大 6~8 倍。

2. 雖然 $Li(2P) + H_2(v=1)$ 為放熱反應，能量足夠分布到 $LiH(v=2)$ ，但只有 $LiH(v=0)$ 能階可偵測到產物的分布，顯示系統增加之 4154 cm^{-1} 的能量並未 statistically 分布到 LiH 之各能階。

3. 經過 ab initio 位能曲線(C_{2v} symmetry)的計算，顯示當 $H_2(v=0)$ 的鍵長延伸有助於反應速率，因此 $H_2(v=1)$ 激發態對反應的影響為延長鍵距，加速反應速率，即增加反應截面積，增加產物之生成率，但並未開啟額外的反應通道，它的影響只在 entrance channel。

這方面的實驗有助於我們更進一步了解 $Li(2P)$ 與 H_2 的反應。這部分的成果發表在 J. Chem. Phys. 119, 8785 (2003) 的 communication，並且被選入 Virtual Journal of Ultrafast Science 11 月份的論文，該期刊把 AIP 與 APS 所發行超過 100 種的期刊，每月選出 100~140 篇左右整理發行，以 J. Chem. Phys. 為例，只有少於 1/10 的文章可被選入。

(四) Ketene (CH_2CO) 分子的分光解反應

利用單光子分解 CH_2CO 的研究曾被廣泛地探討，但是多光子分解則較少研究。Ketene 被視為產生 CH_2 之主要材料，若利用 260-370 nm 光分解 CH_2CO 可產生基態 \tilde{x}^3B_1 ，與 \tilde{a}^1A' 之 CH_2 。ketene 吸收單光子之後，到達激發態 $^1A''$ ，其生命期短至 ps 的範圍，即行分解。Zabransky and Carr 估計 $^1A''$ 能態之生命期小於 400ps。Moore 與 Dixon 等實驗室估計 internal conversion 的速率推測， $^1A''$ 的生命期應短至 $10^{-9} - 10^{-13}$ s 之間。因此， $^1A''$ 能階無法提供轉動解析之光譜。

Ashfold 等人近年準確地確認 $n = 3$ series 的 Rydberg state，包括 $2b_1^13P_x^1$ ， $2b_1^13P_y^1$ ， $2b_1^13P_z^1$ ， $2b_1^14S^1$ ， $2b_1^14P_x^1$ ， $2b_1^14P_z^1$ ， $2b_1^15S^1$ ，與其中 v_4 (C = C stretch)， v_2 (C = C stretch) 的振動模(vibrational mode)。使用的方法為 2-photon absorption，產生之 ion 再經由 time-of-flight MS 偵測。由於其 spectra 的解析度在 $\sim 18\text{ cm}^{-1}$ 左右，Ashfold 等人認為這些 Rydberg state 的生命期應短至 0.3ps。此外，由 power dependence 的實驗獲得斜率為 2，他們亦認為 ionization 主要過程為 (2 + 1) multiphoton ionization (MPI) 的現象。其中 ionization process 的解釋，不無疑問。

近年我們探討 ketene 的離化反應與裂解反應之間的關係。首先，我們使用一道雷射光，藉雙光子躍遷激發 ketene 到 3P 的 Rydberg 能態，其中 ketene 分子乃以束源的方式噴出，產生之 ketene 離子與裂解物則由飛越式質譜儀偵測。經過一系列的實驗，如雷射能量、ketene 壓力、電場強度與其脈衝時間等變化，我們證實 ketene 離化的途徑乃經由中間物 superexcited state ketene 再 autoionization

所控制，其中 superexcited state 的能階比較 ketene 的第一游離能高 5.6eV。裂解物 CH_2^+ 亦經由 superexcited ketene 分裂，並與 autoionization 途徑相互競爭。若增加 ketene 壓力，與電場作用的脈衝時間，則明顯地強化 autoionization 的途徑，由於 CH_2^+ 與 autoionization 呈相互競爭的行為，因此 CH_2^+ 途徑反而受到壓抑，我們也進行 time-resolved ketene ion 的量測，發現 ketene ion 含有兩種來源，其一為 autoionization 途徑，另一則來自 direct ionization，前者離子馳緩的時間約在 440–550 ns，依不同之共振 Rydberg 能態而定，後者產生之離子馳緩速率則慢約十倍。這現象的產生乃在於 ketene 離子之 excited 與 ground 能態的生命期不同，我們也檢驗 CH_2^+ 裂解物之到達時間的分佈現象，實驗方法乃轉動極化雷射光平行或垂直於離子飛行方向的軸。在此兩種條件下，分別測得 CH_2^+ 之時間分布圖。根據該實驗，我們可進一步推論 superexcited state ketene 的生命期大於 20ps。由實驗的結果，我們也證實該 superexcited state 乃源自 Rydberg state 的振動轉動激態，我們的研究也推翻了 Ashfold 等人所認定的 CH_2^+ 碎片產生的機制。他們認為 CH_2^+ 碎片乃經由 ketene 離子再吸收一光子裂解產生，即經 ionic ladder process 所獲得。很顯然，在我們的研究中證實這途徑並非正確。

(五)利用時間解析富氏光譜儀偵測 CH(A,B)能階之轉動能量移轉

CH 是燃燒化學中很重要的中間物，但是對 CH 的了解遠不如其他中間物如 OH 那麼多，特別是關於能量轉移的特性。至今只 Whitehead 實驗室與 Dixon 實驗室曾研究過 CH 之 B 與 A 能階的轉動或振動能量轉移（即 RET 與 VET）。前者量測 $A(^2\Delta)$ 與 $B(^2\Sigma^-)$ 能階受 Ar 與 N_2 碰撞引起之 RET 速率與 VET 的速率，後者則量測 A 能階受 He 碰撞引起之 RET 速率。他們使用的方法都是利用分光儀解析來自 A 或 B 能階之螢光光譜，再配合速率模擬獲得各個轉動或振動能階的 RET 或 VET 的值。

我們在本研究中，首次發展時間解析光譜法同樣可以獲得能量移轉之速率，我們獲致的結果如下：

(1) 使用 Step-Scan Fourier Transform Spectrometer 測得 CH (B, $v = 0$) 與 Ar, He, CO, N_2 , N_2O 及 CHBr_3 碰撞之 RET 的速率。該方法為時間解析法，只需使用單一壓力之碰撞分子即可獲得 RET 的值，不像前述之方法為積分螢光法 (integrated fluorescence) 需使用不同壓力的碰撞氣體進行實驗，不只較費時間，靈敏度亦較差，更重要的是光譜解析程度不及我們利用 Fourier Transform 光譜儀的好。

(2) $B(^2\Sigma^-, v = 0)$ 能階與 Ar 等六種分子碰撞產生之 RET 的變化所涉及之轉動量子數高達 $\Delta N = \pm 3$ ，且其值與 gas kinetic 的值相當，顯示其間的碰撞為引力的作用。我們使用時間解析法獲得之 Ar 碰撞的 RET 大致與 Whitehead 等人的數據符合。而 N_2O 碰撞獲得之 RET 值則遠大於 Ar 碰撞，可能原因在於 N_2O 有不少的內能自由度，藉由 near-resonance 能量移轉的效應加速了 RET 的速率。但是 $A(^2\Delta)$ 能階產生之 RET 的變化所涉及之轉動量子數卻只有 $N = \pm 1$ ，顯示其間的碰撞生命期相當短促，不及有大量的能量傳遞。

(3) $B(^2\Sigma^-, v = 1)$ 能階與 Ar, CO 與 N_2O 等分子碰撞之 RET 與 VET (vibrational energy transfer) 的變化，其中 VET 的級數比 RET 略小，但並不隨著轉動量子數變化，且 $\text{VET}(\text{N}_2\text{O}) > \text{VET}(\text{CO}) > \text{VET}(\text{Ar})$ ，這部分的數據仍在整理當中，預備發表。

計畫成果自評：

本計畫執行到目前為止，各分項內容均已有論文發表於國際期刊，執行程度尚佳。