

1999 諾貝爾化學獎簡介

梁昭賢 02

去年瑞典皇家科學院將1999年諾貝爾獎頒給了Ahmed H. Zewail教授，其獲獎理由在於其應用femtosecond spectroscopy研究化學反應的過渡狀態。證實了以快速雷射技術觀測化學反應細節的可能。

Zewail乃是利用極短雷射閃光研究極小時間尺度下基本化學反應的先驅。Zewail教授的貢獻已在化學與相關科學方面帶來了革新，自此以後這種研究使得我們能夠了解與預測許多重要的反應。

Femtochemistry 的發展

一個沒有「慢動作」重播的足球賽，將要如何看清球員射門的過程？化學反應也一樣。化學家一直熱衷於追求更新的技術，以求精確的知道化學反應的細節。今年的得主Ahmed H. Zewail就是研究化學反應過程中原子與分子的「慢動作」重播，並看到了化學鍵斷裂與生成時的反應。

Zewail所採用的技術被喻為世界上最快的照相機。這項技術使用極短雷射閃光，其時間短到能讓我們探索到化學反應發生的時間尺度——femtoseconds縮寫為fs，即10⁻¹⁵秒。而這個物理化學領域便被命名為femtochemistry。

Femtochemistry使得我們能夠知道化學反應為何會這樣發生，而不是別種情形。我們也能解釋溫度是如何影響反應速度與產物。現今全世界的科學都是以這種方法研究氣體、液體、固體、表面、聚合物等反應過程。應用的範圍小自催化作用、分子電子組成，到生命科學、藥物的製作等。

化學反應的速度

化學反應的速度可以有很大的差異，如鐵釘生鏽和火藥爆炸反應。一般說來，化學反應的速度與溫度有關，溫度越高反應越劇烈。

因此科學家一直認為可反應的分子必須先突破最低能障。兩個分子相碰撞，若溫度不夠高，並不會發生什麼事，只會彈開而已，若是溫度夠高則分子會與另一個分子發生反應而產生新的分子。若是溫度足夠高，會有極快的反應速度，即化學鍵的斷裂與生成。對於那些看起來慢的反應(如鐵釘生鏽)也是一樣。其差異只在於，看起來慢的反應比快的反應更難突破最低能障。

能障是由分子中拉住原子的力(即化學鍵)的強弱來決定的，猶如登月火箭必須先克服地球的重力障礙才能到達月球。但是對於分子是如何越過能障，與分子在能障頂端時的狀態，即過渡狀態(transition state)，一直所知甚少。

百年來的研究

Svante Arrhenius (1903年諾貝爾化學獎得主)給出了包含時間較簡單的反應速率方程，其靈感來自van't Hoff(1901年第一屆諾貝爾化學獎得主)。但這是根據較長時間的巨觀系統而來的。直到1930年代H. Eyring和M. Polanyi才提出以微觀系統為基礎的理論。此理論認為反應越過過渡狀態是非常快的，此時間尺度與分子振動是一樣的。現在，已可能做出時間尺度如此小的實驗。這在當時，是沒有人敢奢望的。

這正是Zewail所做出的。在1980年代末期，Zewail做了一連串的實驗，造成了femtochemistry這個研究領域的誕生。這些實驗涉及必須使用一種高速照相機，以攝得分子在反應過程中的影像，並試著拍攝到過渡狀態的影像。這個像機是以能產生數十fs閃光的新雷射技術為基礎。而分子中一般的原子振動一次約需10~100 fs。化學反應也具有相同的時間尺度，這可以想作兩個空中飛人互相「反應」所需的時間尺度與高空鞦韆的擺盪是一樣的。

當時的問題逐漸改善的同時，化學家們看到了什麼呢？首先，發現了從反應物到生成物的反應過程中的中間物質(intermediates)。一開始時還只能看到穩定的分子，隨著時間解析力的增加，能看到更多反應過程中新的環節，也能看到更多生命很短的中間物質，也更能了解反應力學如何運作。

Zewail所做的貢獻獲得了諾貝爾獎，這意味著我們已走到了這條路的盡頭：不會有化學反應比這還快的了，我們藉由femtosecond spectroscopy第一次能夠以慢動作觀察到在越過能障時所發生的事，也因此能了解與溫度相關的Arrhenius方程其力學機制。

簡述實驗原理

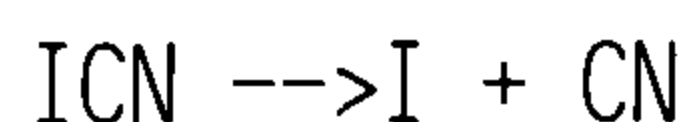
在真空室中以分子束的方式將反應物混和。極快雷射打入兩個脈衝：第一個脈衝是強而有力的幫浦脈衝(pump pulse)，用以打擊分子使其激發到更高的能量狀態。再來是較弱

的探測脈衝probe pulse，可藉由選擇波長以偵測原來或是已變化的分子。pump pulse是反應的起始訊號，然後probe pulse再檢驗發生什麼事。藉由改變兩個脈衝的時距，多快的化學反應都可看到。新形成的分子(可能經過一個或多個過渡態)都有其獨特的光譜就如指紋一樣。兩個脈衝的時距可經由調整光程差而輕易的改變，此光程差並不需要很長：光在100fs中只走0.03mm！

要能更清楚的了解發生了什麼事，可將不同時間的光譜與理論的近似作比較，此近似是根據分子在不同狀態下的光譜與能量所作的量子化學計算結果為基礎。

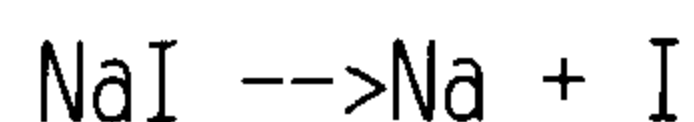
列舉幾個Zewail所作過的實驗

Zewail的第一次實驗是在研究氰化碘的裂解：

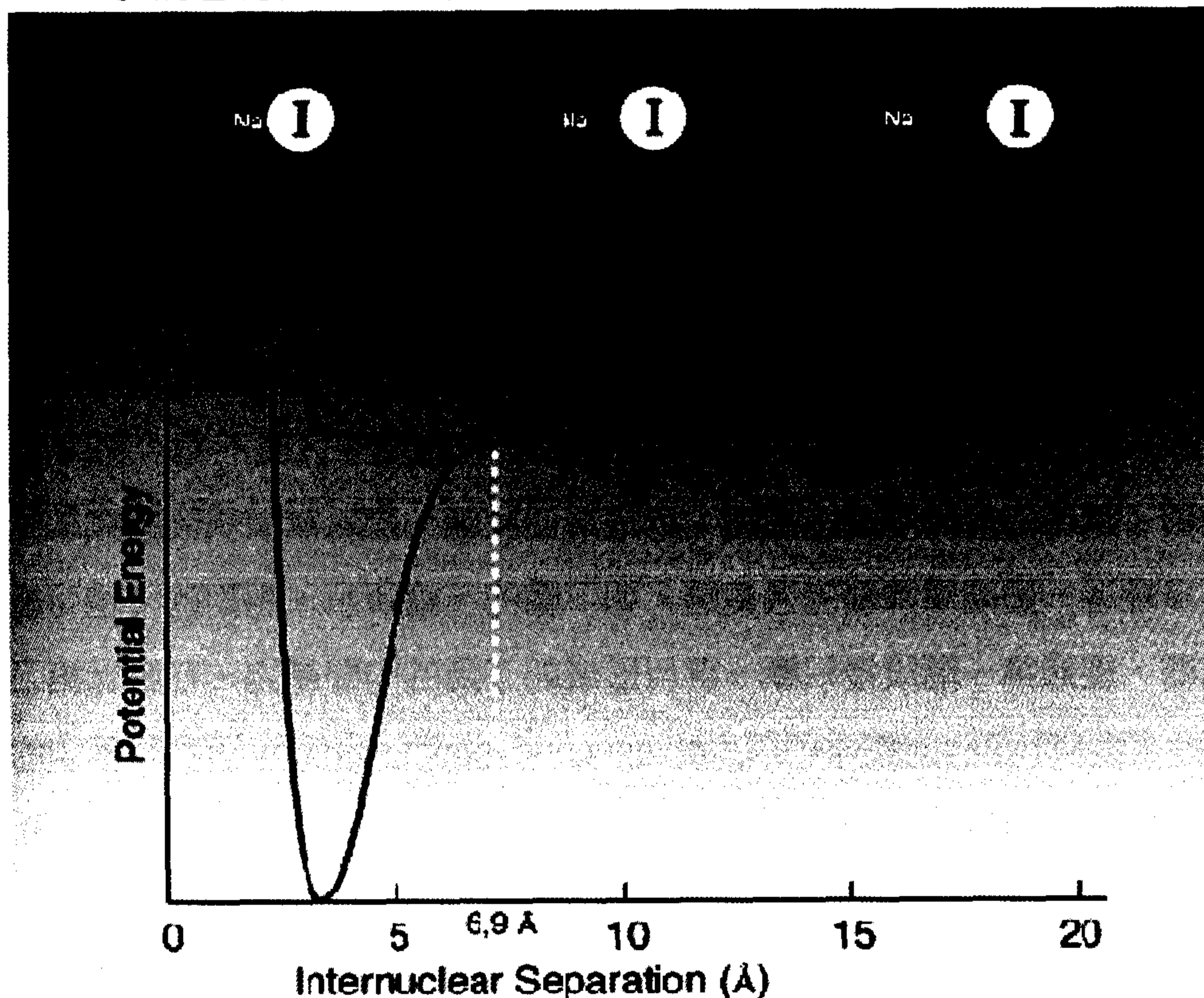


他的小組在I-C鍵斷裂時能夠精確地觀察到過渡狀態：整個反應約200fs。

在另一個重要的實驗中，Zewail研究的是碘化鈉的分解(NaI)：

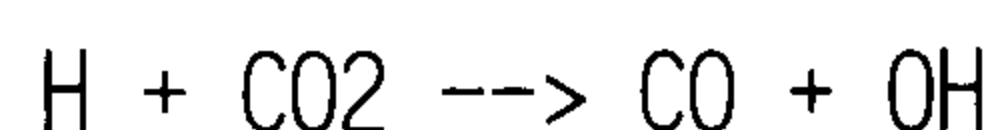


pump pulse激發Na+I⁻離子對(其原子核距離為2.8 Å見Fig. 1)至活化的形式[NaI]* (仍認定此時為共價鍵)。然而，當分子震盪時情形改變：當原子核距離超過10-15Å時，其電子結構是離子的，而小於此距離則為共價的。在振動周期中的一特定點(即當原子核距離6.9Å時)將會有極大的可能會落回原來的狀態或是變成碘原子與鈉原子。



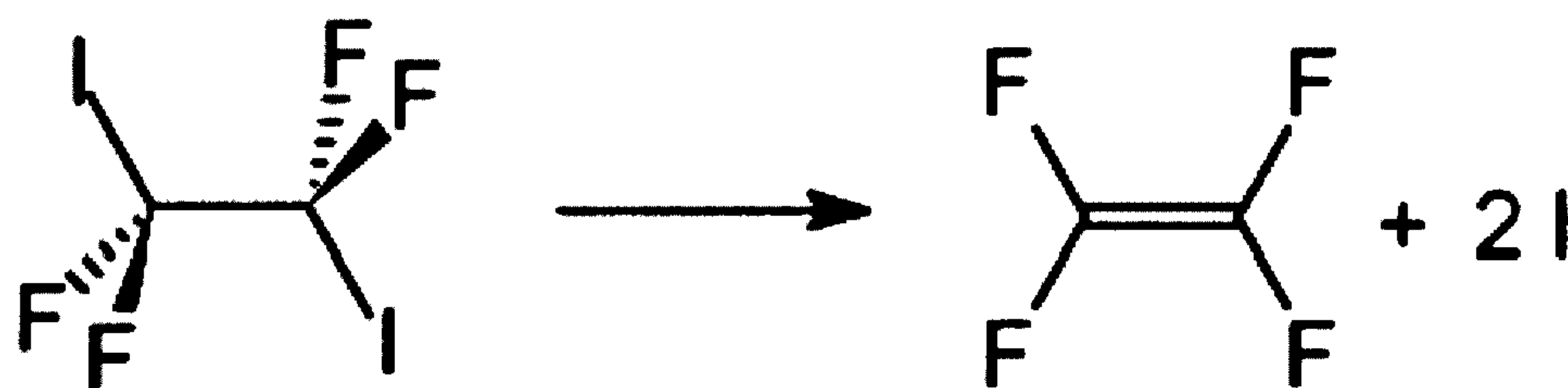
此圖表示出NaI基態與激發態的位能曲線。上面的曲線表示活化的NaI分子的振盪。此震盪可視為彈珠在盤中滾動。當通過6.9A時，彈珠極可能落到下面的曲線，此時可能滾到左邊的低處(回到基態)，也可能朝右飛出(衰變成碘原子與鈉原子)。

Zewail 也研究過氫和二氧化碳的反應：



此反應發生在大氣中的燃燒，他證實此反應越過一個時間較長的HOCO狀態(1000 fs)。

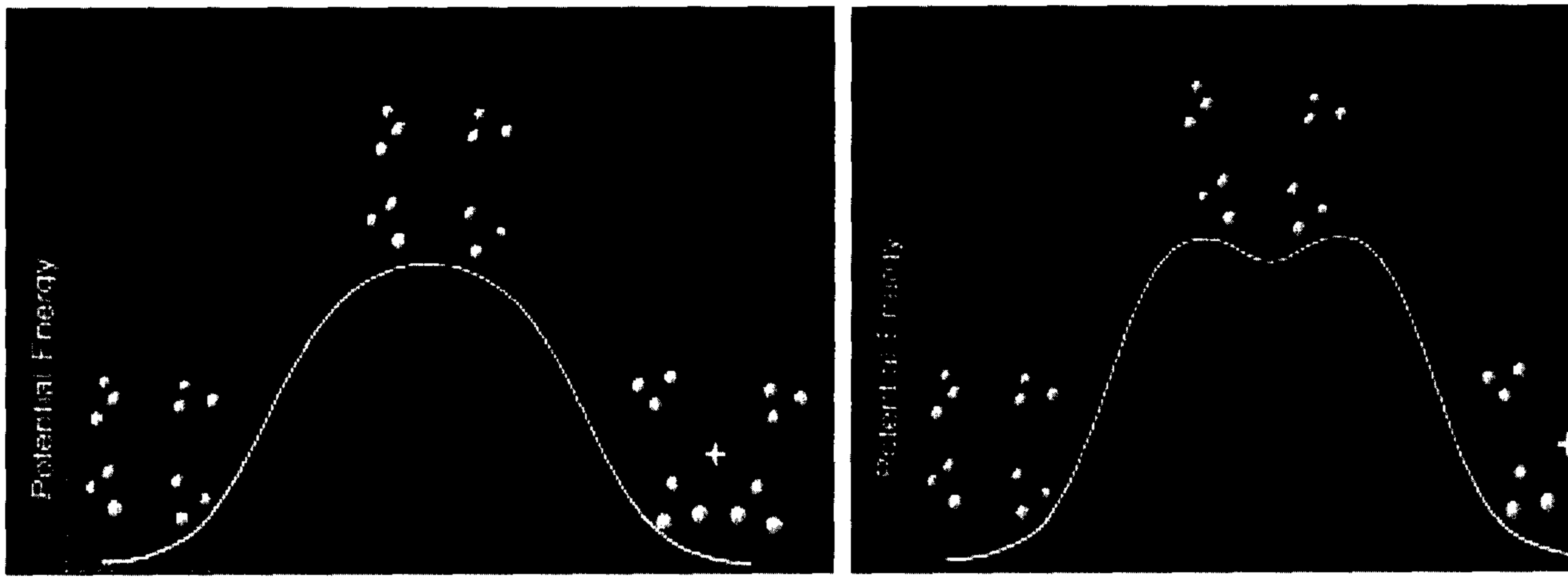
有一個問題一直駐在化學家的心頭，就是為何有的化學鍵比其他的更容易起反應，而在同一個分子中有兩個一樣的共價鍵會如何呢：會兩個同時斷裂，還是一次只斷一個鍵。Zewail 與其團隊為了解決這個問題而研究C₂I₂F₄分解成C₂F₄和兩個碘(I)：



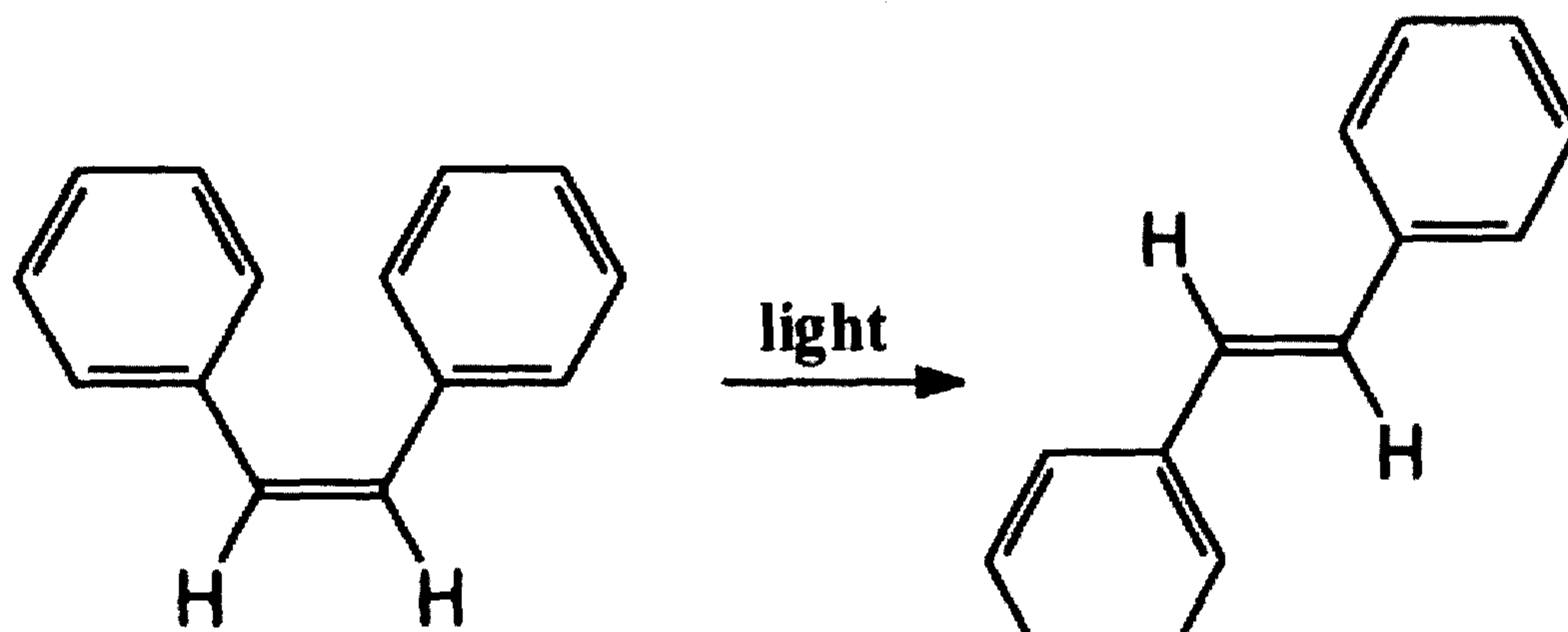
他們發現兩個C-I鍵是一次只斷一個的，雖然它們在原本的分中是一樣的。

當結果出乎預料時，往往能引起極度的興趣。Zewail研究了可被認為簡單的苯(C₆H₆)與碘(I₂)的反應。當兩個分子足夠靠近時，能形成新的化合物。雷射閃光使得苯分子跳脫一個電子至碘分子，使得碘分子呈負電性而苯分子呈正電性。因此苯分子與較近的碘原子互相吸引，而使得兩個碘原子中的鍵結逐漸被拉長。最後，另一個碘原子因斷鍵而脫離並飛走。全部的過程只有750 fs。Zewail還發現，在這個實驗中，這並不是生成碘原子的唯一過程：有時電子又重新落回苯分子，但此時對碘分子已太遲了，如橡皮筋般的鍵已斷裂，且兩個分子飛走了。

在有機化學中，環丁烷環的打開而產生乙烯，或是其逆反應，是經常被研究的典型反應。這個反應可能直接經過一個簡單障礙的過渡態，如下圖的左圖所示。相對的，也可能經過兩個階段，如右圖，經過第一階段後只斷一鍵且形成如丁烯的中間產物。在經過第二階段後才轉變成乙烯。Zewail和他的夥伴們以femtosecond spectroscopy證實反應中的確形成中間物質，且其壽命約700fs。



使分子從某一結構變成另一結構(光學異構物)的光誘導轉換(light-induced conversion)是利用 femtosecond technology 的另一類型的研究。對稱二苯代乙烯(stilbene)介於 cis 與 trans 兩種形式間的轉換，被 Zewail 和他的夥伴觀察到了。



他們得到結論：此過程中，兩個苯環是同時相對於另一個轉動。相似的行為也被發現在視網膜上的分子中(桿狀細胞中的色素)。主要的光化學步驟，是分子中的一個雙鍵接受光後，作 cis 與 trans 形式的轉換。其他的研究者以 femtosecond spectroscopy 的技術發現此過程約需 200fs，且產物還持續振動。反應的速率是與打在發生反應雙鍵上的光子能量有關，而不是打在整個分子的能量。這將可以解釋效率與眼睛在夜晚的視力。另一個生命科學的例子，femtochemistry 已可以了解葉綠素行光合作用時，能量轉換的效率。

起自 Zewail 而後，對 Femtosecond 的研究在整個世界上扮演著重要的角色，被應用到的領域不只是分子束而已，還應用在表面的處理(例如，對催化劑的了解與改善)、液體與溶劑(對溶質間的消溶與反應的了解)、與聚合物(例如，為電子學發展新的材料)。另一個

重要的研究領域是生物方面的研究。化學反應的力學知識對於我們控制化學反應的能力是非常重要的。一個我們所渴望的化學反應往往伴隨著一系列我們所不想要的反應，這會導致我們所想要的產物混到許多不要的，因此產物都需經過分離與淨化。如果能夠藉由選擇鍵結而發生反應，那麼以這種方式控制反應，這些情形將可被避免。

Femtochemistry已徹底地改變了我們對化學的看法。從以模糊不清的文字描述如活化、過渡狀態……等，現在我們可以看到每個原子的行動就如我們想像的一樣，他們不再是看不見的。這裡列出了為何始自Zewail的femtochemistry研究能造成爆炸性發展的理由。自全世界最快的相機問世以來，突破新問題的唯一障礙，就只有想像力。