

知識天地

分子間的能量轉移與超級碰撞

劉振霖、倪其焜（國際研究生學程博士生、原子與分子科學研究所研究員）

能量在化學反應中佔有很重要的地位，分子一定要有足夠的能量克服化學反應中的位能障礙，才能產生化學變化。日常生活中最容易見到的就是烹煮食物：經由加熱，讓食物分子有足夠的能量，以便產生化學變化。化學家也經常使用加熱的方法，將容器加熱，再經由分子和容器器壁的碰撞，讓能量轉移至分子。當分子得到足夠能量時，就可以產生化學反應。

十九世紀末，二十世紀初，科學家發現很多儲存在容器中的化合物會因為化學鍵斷裂而產生分解反應。但是，困擾化學家的是：造成化學鍵斷裂所需要的能量，是從哪裡來的呢？在二十世紀初期，科學家嘗試解釋這現象。西元一九一九年，Perrin 提出一個假說：分子是吸收容器器壁發射的輻射光而得到足夠能量，之後才進行反應。但是 Langmuir 教授則指出，若要使分子得到足夠能量而進行反應，容器必須放出波長小於 400nm 的光讓分子吸收，然而即使容器到了 700°C，根據黑體輻射的計算，器壁放出此波長的光的機率幾乎等於零，所以這個吸收輻射光的假說是不成立的。事實上，Langmuir 教授忽略了一個可能，就是在 700°C 時，容器放光波長最大機率為紅外光(3 μ m)，而有一大部份分子是很容易吸收這個波長的光。如果是經由此途徑，分子就可以由連續吸收容器的放光而累積到足夠能量來進行化學反應。但是，若此假說真是正確的，反應的速率應該正比於放光效率、即正比於容器器壁的表面積。可惜實驗結果並不正比於容器器壁的表面積；不但如此，在實驗中還發現，反應速率會因為降低壓力(即降低分子間的碰撞頻率)而變慢。若吸光假說是正確的，反應速率不應該隨著壓力而改變。西元一九二二年，Lindemann 和 Hinshelwood 提出另一個理論：容器中的分子原本皆處於基態(能量很低)，分子之間會藉由碰撞，產生能量轉移的情形。若分子經由碰撞而累積得到超過化學反應所需的能量，它就會進行反應。

雖然 Lindemann 和 Hinshelwood 的理論能夠說明反應速率隨壓力減少而變慢的現象，但是實際上，這個理論所得的預測值卻和實驗值相差很大。科學家發現這個理論基本上是假設分子之間的碰撞是「強烈碰撞」(strong collision)，也就是分子碰撞時所轉移能量的大小，必須能夠隨時補充高能量分子因反應而減少的數目，讓分子的能量維持常態的波滋曼分佈(Boltzmann distribution)。很可惜地，分子能量並不會一直維持波滋曼分佈，因為實際上分子之間的碰撞大部分都是「微弱碰撞」(weak collision)，那就是藉由碰撞所轉移的能量非常有限，無法維持波滋曼分佈。分子間碰撞能量轉移事實是有大有小的，科學家喜歡用方程式來表達，分子由初始能量轉 E' 變為最後能量 E 的機率： $P(E, E')$ ，稱為「能量轉移機率分佈函數」。之後人們做實驗、從事研究工作，都是要找出真正的 $P(E, E')$ ，以便了解能量轉移的機制。更特別的是：八 0 年代科學家提出「超級碰撞」(super collisions)的概念：分子之間單一的碰撞有可能轉移非常大量的能量。雖然超級碰撞的機率很小，但是因為只要一次的碰撞，就可以轉移非常多的能量，它對化學反應的影響是非常大的。例如模擬計算指出：1%的超級碰撞，可以讓整個反應的速率增加 3 至 11 倍。不過，真的有超級碰撞嗎？如果有，那麼是經由什麼樣的機制來達成一次碰撞就轉移巨大的能量呢？

幾十年來，科學家們嘗試各種方法，希望能求出能量轉移機率分佈函數 $P(E, E')$ 。主要的方法是透過時間解析的紫外光吸收(UVA)、紅外光螢光(IRF)、紅外光吸收、選擇性游離等方法，觀察高能量分子的能量隨著時間(碰撞次數)遞減的情形而得到轉移能量的平均值。不幸的是，這些實驗所得的結果都是分子經過多次碰撞之後的平均轉移能量，而不是真正的 $P(E, E')$ 。雖然從這些實驗提供的平均值，證實了先前為了修正 Lindemann-Hinshelwood 理論所做的假設，也就是大部分分子之間的碰撞是微弱碰撞。但是這些平均值卻無法告訴我們是否有超級碰撞，也無法提供足夠的訊息來瞭解分子間能量轉移的機制。

自二〇〇四年，我們研究團隊開始思考並設計一套儀器，目的就是可以直接用實驗的方式得到 $P(E, E')$ 並且也可以直接觀察超級碰撞的存在與否。首先，我們希望所做的實驗是單一碰撞的，而不是數次、數十次、甚至數百次碰撞之後的平均值，這樣很多微小的訊息才不會都被平均的動作所掩蓋了。最重要的是：這樣才能直接測量 $P(E, E')$ 並觀察超級碰撞。我們使用交叉分子束及先進的時間切片離子影像儀來研究分子間的能量轉移，過去也曾經有人用交叉分子束來研究分子間的能量轉移，但是一直沒有成功。重要的原因，是很難產生高純度的高能量分子束，因此實驗的背景雜訊太大而掩蓋了真正的訊號。這個實驗遇到困難的情形，就像是想要量船長的體重，用的方法卻是先秤船艦和船長的總重，再減去船艦的重量一樣。因為船艦的重量太大了，測量船艦重量所產生的誤差，就已經遠遠大於船長本身的重量，因此這個方法是無法測出船長的體重。但是如果我們能夠把船艦的重量變得很小，例如變成像一個玩具小船一樣重。那麼用同樣的方法，先秤出玩具船和船長的總重，再減去玩具船的重量，是可以得到準確的船長體重。因此我們研究的第一個重點，就是如何產生高純度的高能量分子束，讓其中不具高能量的分子濃度降到最低。我們發展了利用真空紫外光雷射來測量分子束中高能量分子濃度的方法，並且經過長期地搜尋，我們很幸運地找到可以利用萘分子來產生很高濃度的高能量分子束，並且利用它來研究高能量分子和鈍氣原子之間的能量轉移。

圖一為高能量萘與氬原子在交叉分子束中碰撞的散射影像結果，從這影像中，我們不但可以直接得到 $P(E, E')$ ，也可以發現一些有趣的現象。例如我們發現的確有類似超級碰撞的現象，也就是一次碰撞轉移很多的能量，但是這種現象，大部分只發生在“近距離”的碰撞。另外，少部分高能量萘分子和氬原子在碰撞過程中，形成短暫的分子團簇，雖然在形成分子團簇的過程中，高能量萘分子和氬原子相處在一起的時間很長，可是能量卻不會從能量多的萘分子流向氬原子。相反地，是將氬原子的動能流向萘分子的轉動及振動內能。這些有趣的現象，都是當初始料未及。

