



姓名：林志民

學歷：

國立台灣大學化學研究所博士 (1998)

現職及經歷：

中央研究院原子與分子科學研究所助研究員 (2001/09
- 迄今)

中央研究院博士後研究學者 (原分所 1998/10-2001/9)



著作名稱：

1. J. J. Lin, J.-G. Zhou, W.-C. Hsu, and K. Liu, *State-Specific Correlation of Coincident Product Pairs in the F+CD₄ Reaction*, *Science*, **300**, 966 (2003).
2. W.-C. Hsu, J. J. Lin, and K. Liu, *Reactive Resonance in a Polyatomic Reaction*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 103201 (2004).

中文簡介：

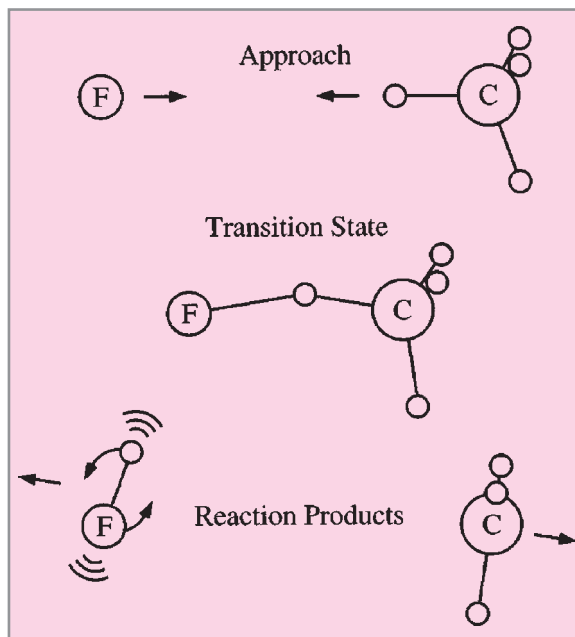
科學家經過多年來的努力，對於一些包含 3 個原子或 4 個原子的基元化學反應，如 H

+ H₂、O(¹D) + H₂、F + H₂、OH + H₂ 等反應，已經能夠有精確且詳盡的了解。利用交叉分子束等方法，可以精密控制反應物的能量分佈，及反應物間的碰撞能。各種精密的偵測方法可以量測生成物的振動、轉動、平移動能以及散射角度分佈。這些重要的數據，對了解化學反應的本質及其過程有很大的幫助。另一方面，高階的量子化學計算，可以得到原子間的作用力，原子在反應發生時的運動模式以及生成物的能量與角度分佈等資訊，來和實驗數據互相比較。對於上述 3 原子及 4 原子的反應，理論計算的精確度已經很不錯了，實驗上也已經達到很好的解析度，所以二者可以相互驗證，增進人們對反應機理的了解，進一步也可預測類似的反

應。

當然，化學動態學研究，不應局限於3原子或4原子系統。隨多原子系統(原子數目 > 4) 伴隨而來的是，原子運動自由度的大幅增加。以振動自由度來說，一個非直線形 n 原子系統有 N 個自由度的話，則 $N = 3n - 6$ 。也就是說，3原子系統有3個振動自由度，4原子系統有6個自由度，5原子系統則有9個自由度。若一個自由度上粗略需要10個計算點的話， N 個自由度則需 10^N 個計算點。對精密的理論計算來說，目前的電腦約可負荷4原子反應系統的計算。而在實驗上的主要困難是，分子態的密度過高，相對地使量測不易達到足夠的解析度。因此，理論計算或實驗測量的難度均大幅提昇。3原子或4原子反應的原子運動自由度過少，不足以類推到一般的多原子反應。若只是呆板地將原子個數一個一個地增加，不免令人懷疑，這個“遊戲”是否沒完沒了。實際上，並非所有的運動自由度對反應都有同樣的影響，例如官能基(functional group)的概念，即是將反應的活性部分局限於少數的原子上。再例如，只有某些振動模式能趨使反應系統越過位能障礙形成產物。類似官能基、反應中心等概念，在合成化學(有機化學、無機化學等)的領域中行之多年，對描述多原子反應有所幫助。在較為精確的物理化學領域中，我們需要類似的骨幹知識，來幫助了解、進而預測多原子反應。

氟原子與甲烷的反應， $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ ，提供了一個算是理想的嘗試系統。首先，這是一個直接反應(direct reaction)，即沒有形成長生命期的反應中間態(見圖一)。長生命期中間態易使產物的態能分佈



圖一：反應發生過程之分子層面示意圖

接近統計平衡，無法反映出反應物之間的作用情形。直接反應的產物分佈則可靈敏地顯示出整個反應的作用情形。在產物方面，HF有振動及轉動態； CH_3 除了轉動外，其6個振動自由度分屬4個振動模式。其中那些振動模式會在此反應中被激發？HF的振動態和 CH_3 的振動態之間是如何關連的？此類的問題，皆屬多原子系統所特有。在 $F + HD \rightarrow HF + D$ 的反應中，有觀察到量子動態共振(dynamical resonance)的現象，這種特殊效應，是否能存在於多原子體系，仍是非常有趣的問題。

在第一篇得獎論文中，我們選用甲烷的同位素分子 CD_4 來與F原子反應。 $F + CD_4 \rightarrow DF + CD_3$ 。這麼做的主要理由是，產物 CD_3 的偵測效率比 CH_3 要好很多。我們採用2 + 1共振增強多光子游離的方法來偵測 CD_3 或 CH_3 ，這個方法利用特定波長的雷射光，選擇性激發 CD_3/CH_3 的某一個振動轉動的量

子態到一個高能量的中間態，這個中間態有機會再吸收一個光子而游離成 $CD_3^+ / CH_3^+ + e^-$ 。若中間態的生命期太短，還沒有吸收光子就分解的話，我們就不易偵測到離子訊號了。由於同位素效應的影響，使得 CD_3 中間態的生命期長於 CH_3 ，因而有較高的離子產率。

若要仔細了解這一個反應，物理化學家希望能知道 DF 產物和 CD_3 產物的能量分佈情形。由於 DF 鍵比起 CD_4 分子中的 CD 鍵要強得多，這一個反應放熱達 31 kcal/mol 左右。之前在 $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$ 的反應中，HF 的紅外光吸收光譜已被測量。結果顯示，主要的反應放熱集中在 HF 的振動自由度。也有人測量 CH_3 的紅外光譜，發現 CH_3 的傘形振動模式被輕微激發。但 HF 與 CH_3 之間的相關情形則無法知道。在 $F + CD_4$ 的反應中，大體上能量分配的結果也類似上述 $F + CH_4$ 的反應。若以傳統光譜方法測量 DF 的能量分佈，這時不能知道另一產物 CD_3 的分佈，反過來測量 CD_3 時，DF 的分佈也無從得知。但每一個生成的 DF 產物，必有一個配對的 CD_3 產物，這種成對的關係，無法從上述“傳統”的測量得到。這篇論文的一項重要貢獻就是，利用我們發展的新方法，可以清楚直接測量每一配對的 DF + CD_3 產物之間相關連的能量分佈及散射角度分佈。

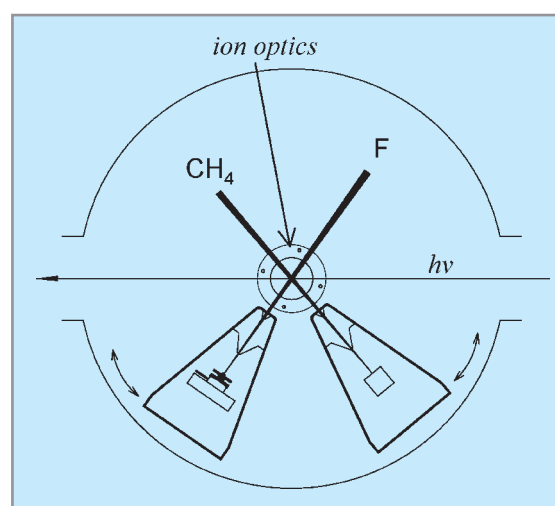
從反應的能量守恆關係，可以看出我們是怎麼做的。在此反應中，總能量 E_{total} 不管在反應物側，還是在產物側都必須守恆。

$$\begin{aligned} E_{total} &= E_F + E_{CD_4} + E_{RXN} + E_{collision} \\ &= E_{DF} + E_{CD_3} + E_{trans} \end{aligned} \quad (1)$$

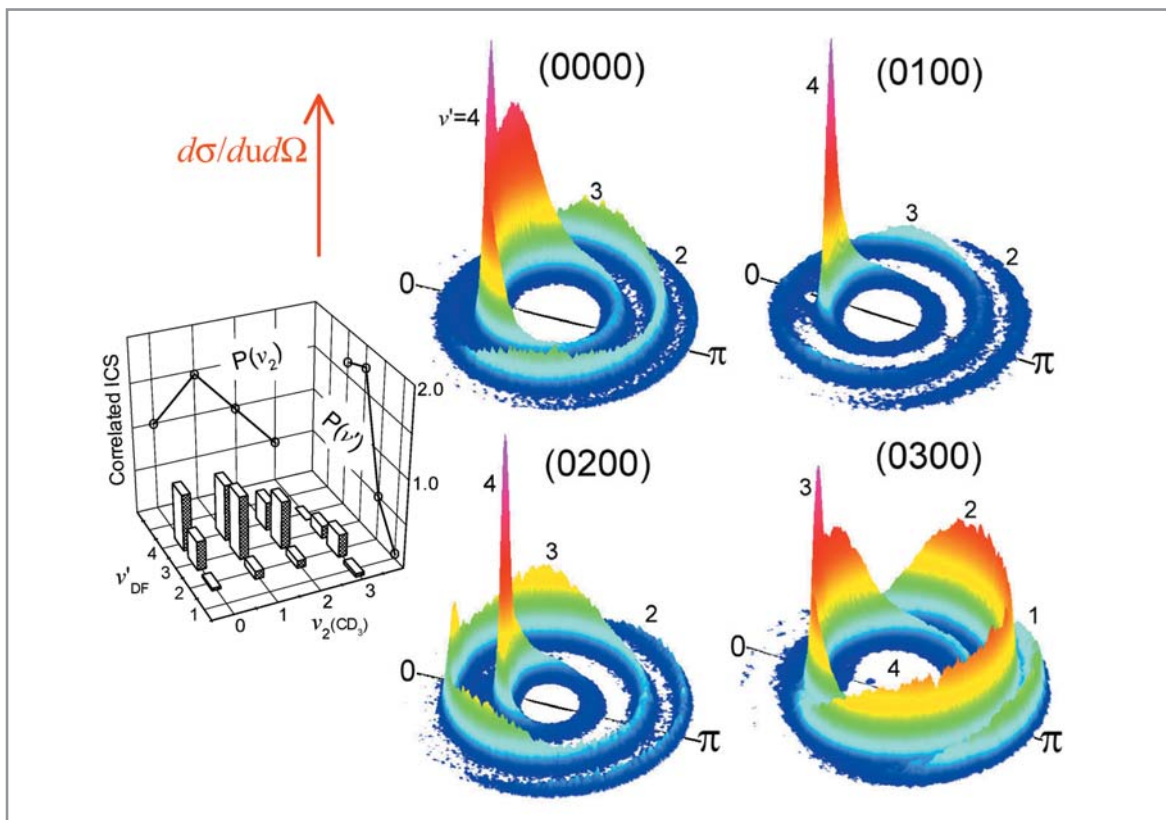
其中 E_F 、 E_{CD_4} 、 E_{DF} 、 E_{CD_3} 分別是 F、 CD_4 、

DF、 CD_3 的內能，包括了可能的電子能，振動能和轉動能。 E_{RXN} 是反應的放熱， $E_{collision}$ 是 F 和 CD_4 之間的碰撞能（平移動能）， E_{trans} 是 DF 和 CD_3 之間的平移動能。在交叉分子束的條件下， E_F 和 E_{CD_4} 是很小的值。 E_{RXN} 從化學鍵的位能變化而來，對任一反應皆為定值，我們可以精確控制 F 原子束和 CD_4 分子束的速度及其間的夾角（見圖二），所以 F 和 CD_4 之間的碰撞能 $E_{collision}$ 也可被精確控制，所以 E_{total} 可以是一個已知的定值。在產物側，我們用雷射游離 CD_3 時，同時也選擇了 CD_3 的振動轉動態，也就是確定了 E_{CD_3} 。因為光電子的質量遠小於 CD_3^+ ，所得到的 CD_3^+ 仍會保有原來 CD_3 的速度，我們再以高解析度離子速度成像的技術測量 CD_3^+ 的速度分佈。在質心座標系下， CD_3 的動量加上 DF 的動量必須為零，即

$$m_{CD_3} \vec{v}_{CD_3} + m_{DF} \vec{v}_{DF} = 0 \quad (2)$$



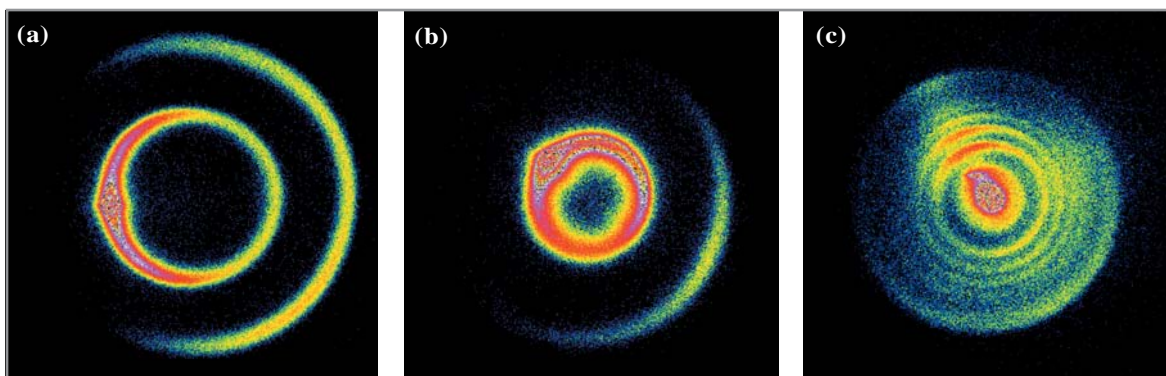
圖二：分子束實驗裝置示意圖，包括交叉分子束束源與雷射光束，兩個束源皆可獨立旋轉。離子透鏡將雷射光選擇游離得到的正離子，以垂直紙面的方向投射到影像偵測器。



圖三：F + CD₄ → CD₃(v₁v₂v₃v₄) + DF(v)的反應中，偵測不同振動態的CD₃所顯示的產物成對相關分佈情形。反應之碰撞能為5.4kcal/mol。此圖摘自得獎作品一。

我們測得CD₃的速度後，DF的速度就可由上式得到，因而產物的總平移動能E_{trans}就可以得到。所以在(1)式右邊的三種能量中，我們選定某一特定的E_{CD₃}後，可在離子速度影像

中，測得E_{trans}的分佈，再由能量守恆，E_{DF} = E_{total} - E_{CD₃} - E_{trans}，E_{DF}的分佈也就可在離子速度影像中得出。離子速度影像同時也提供了散射角度的數據。如以一來。我們



圖四：F + CH₄的反應中，偵測CH₃(0000)產物之速度影像。在圖(a)、(b)和(c)的碰撞能分別是5.3kcal/mol、2.7 kcal/mol和0.5kcal/mol。在低碰撞能(如圖c)所顯現的特殊動態，加上很多其他數據的佐證，我們指認為反應動態共振的結果。

(原則上)測得了所有在產物側的資訊。我們的數據顯示(見圖三),雖然 CD_3 的振動能量只佔 E_{total} 中很小的一部份,但對 DF 的振動分佈影響重大,更是強烈地影響了散射角度的分佈。

第二篇得獎論文主要是發現了多原子反應系統中第一個量子動態共振的現象(見圖四),這部分在本院 93 年重要成果選輯中已有介紹,在此因篇幅關係不再詳述。

本人由衷感謝所有的共同作者。也感謝國科會及中研院的經費支持。

評審簡評：

林志民博士的二篇代表作分別報告兩項

化學反應動力學上重要的發現。前者藉由該實驗室發展出的新方法 – 「三維離子速度成像法」 – 首次測得兩個多原子反應生成物間態與態的關聯性,開啓了多原子反應動態學的新紀元。該文發表於 Science, 是一原創性的研究成果。第二篇代表作則提出氟原子與甲烷反應中反應共振態的實驗佐證。以往有關反應共振態的文獻均限於原子與雙原子分子間的反應,對於多原子體系的探討完全付之闕如。刊於 PRL 的實驗提出極為明確的共振訊息,震驚國際學界。兩項研究成果對反應動力學的發展具極為深遠的影響。因此,審查人皆認為林博士為很有前途的傑出年輕學者,衷心推薦他為「年輕學者研究著作獎」得獎人。