

表面科學方法研究異相催化反應機制

Surface Science Approach to the Mechanistic Studies of Heterogeneous Catalysis

吳信謀、蔣昭明

Shin-Mou Wu, Chao-Ming Chiang

以表面分析技術研究異相催化反應機制，在過去數十年間解答了許多催化反應的問題，為化學工業帶來重大的革新。本文介紹中山大學化學系表面科學實驗室使用的兩種表面分析技術：程溫脫附技術 (TPD) 與反射吸收式紅外光譜 (RAIRS)。說明其原理及如何運用此技術解析分子在金屬表面上的反應機制，獲取動力學資訊，並鑑定表面中間體與其吸附構型。

Mechanistic studies of heterogeneous catalysis using surface analytical techniques have solved many fundamental problems concerning active species and active sites on the catalysts. The surface science approach has brought many revolutionary ideas to the chemical industry. Here the working principles of two commonly adopted surface techniques, namely temperature programmed desorption (TPD) and reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS) are introduced, and the methods to extract the information about reaction kinetics, identities, and adsorption geometry of the surface intermediates are delineated.

一、簡介

異相催化攸關化學工業，這類型的化學反應發生在兩相的介面，如固相與液相或固相與氣相之間。基於固態催化劑較易於與液相或氣相的反應物分離，因此應用固態催化劑是為主流。二十世紀初期這類固態表面反應的研究開始廣泛受到重視⁽¹⁾，可應用於瞭解固態表面現象的科技與知識也不斷發展，形成現代表面科學。眾多關鍵科技之崛起，如超高真空技術與半導體微電子儀器的發明，對於表面科學的精進影響最為深遠⁽²⁾。超高真空使欲研究的樣品表面保持潔淨，排除來自大氣中各種氣體分子的汙染。而半導體微電子訊號裝置的發明，則大

幅提升分析效率與結果的精確度。透過這兩種科技的結合，人類在表面科學領域的視野不停地擴展，今日表面科學與技術已廣泛應用於材料科學的研究，對奈米科技發展也是不可或缺的工具。

固態催化劑的存在促使反應速率加快，這代表反應物吸附在催化劑表面時反應分子發生了變化，形成較利於反應進行的前驅物，也可能是分子本身的電子分布發生改變使得反應能障降低等。為釐清這些效應，分子層面反應機制的研究便十分重要。然而研究真實的異相催化系統是不容易的，因為催化劑的組成頗為複雜，通常包含主要扮演催化角色的金屬粒子與作為金屬粒子載體的金屬氧化物，而金屬粒子的表面形貌又十分多元，使發生反應的活

性吸附點 (active sites) 不易確認。此外，真實的催化環境中往往有水氣與空氣分子的參與，使反應物與催化劑間的反應細節更難以釐清。

二、實驗儀器

1. 超高真空技術與清潔表面

解決之道是將反應系統簡化：因催化劑中主要的催化活性仍來自金屬粒子，在大多數反應中氧化物載體僅扮演分散金屬粒子的角色使其不發生聚集 (aggregation)，故典型的表面科學研究常以金屬單晶取代真實催化劑。此外，由於單晶的表面形貌明確，使分辨反應活性位點較為容易。為了排除來自水氣與空氣分子的污染，單晶樣品需保存在超高真空環境下，由氣體動力學理論可知氣體碰撞表面的速率 (r) 可表示為⁽³⁾：

$$r = \frac{1}{4} n c_a \quad (1)$$

其中， n 為氣體密度， c_a 為氣體分子平均移動速率，假設一個氣體分子質量為 m ，環境溫度為 T ，那麼由馬克斯威爾分布 (Maxwell distribution)， c_a 可表示為

$$c_a = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2)$$

假設此氣體為理想氣體，則壓力 $P = nk_B T$ ， k_B 為波茲曼常數，那麼 (1) 式可改寫為

$$r = P \left(\frac{1}{2\pi k_B T m} \right)^{1/2} \quad (3)$$

其中， P 的單位為 Torr， T 的單位為 K，以分子量 M 取代 m ，可得表示如式 (4)

$$r = 3.51 \times 10^{22} P / (TM)^{1/2} \quad (4)$$

其中， r 即為一平方公分的表面每秒所受到的分子碰撞次數，以氮氣 N_2 ($M=28$) 為例，在標準狀態下 ($1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ ， $25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$) 每平方公分的表面每秒受到 2.92×10^{23} 個分子碰撞，假設

碰撞到表面的分子皆吸附在表面上，則氣體分子僅需 $\sim 3.42 \times 10^{-9}$ 秒即可覆蓋一平方公分的表面 (1 cm^2 的表面約有 $\sim 10^{15}$ 個原子)；然而若在超高真空下 ($1.0 \times 10^{-10} \text{ Torr}$) 單晶即使靜置 1 個小時後表面仍有 90% 以上的面積保持潔淨，這樣的時間已足夠完成至少一次程溫脫附實驗 (temperature programmed desorption, TPD)，由此說明超高真空環境對表面科學研究是不可或缺的。

超高真空的達成仰賴兩個重要技術：彌封技術 (sealing) 的改良與抽氣幫浦的發明。在超高真空腔中的各種材料都必須是蒸氣壓極低的材料，如陶瓷、不鏽鋼等，因此一般高真空使用的材料並不適用，如彌封高真空腔的橡膠 O 型墊圈。超高真空腔的彌封是金屬對金屬的，即在兩相接的管件中使用法蘭盤 (flange)，法蘭盤具備有刀口 (knife edge) 與螺絲孔，兩法蘭盤間夾以無氧銅墊片 (oxygen-free copper gasket)，並以螺絲迫緊使法蘭盤上的不鏽鋼刀口嵌入無氧銅墊片，達到彌封的目的。確認真空腔的彌封後，透過各種抽氣幫浦的結合以及烘烤 (bake-out) 便可使真空腔內的壓力達到 $1.0 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ ，例如：本實驗室的超高真空系統是結合薄膜與分子拖曳幫浦而成的乾式複合幫浦，作為渦輪分子幫浦的前級抽氣，如圖 1 所示，此前級幫浦可將腔體壓力抽至約 10^{-4} Torr ，因為乾式幫浦所以沒有油氣污染的問題；而渦輪分子幫浦可再將腔體真空度提升至高度真空，接著透過烘烤將真空腔加熱至 150°C 並維持 48 小時，以加速腔體內所有表面 (包含腔壁與各分析儀器表面) 吸附分子的脫附，最後啟動在超高真空範圍抽氣速率較高的離子幫浦，降回室溫後即可維持超高真空狀態。

開始進行表面實驗之前，清潔單晶的工作是十分必要的，單晶在放入超高真空前，表面早已吸附了許多空氣中的分子；此外烘烤與實驗過程中吸附物分解也有可能於單晶表面形成鍵結的化合物，如積碳。通常以高能量的離子束 (Ar^+) 轟擊表面，此步驟通稱為濺射 (sputtering)。步驟是先持續注入 Ar 至真空腔中使內壓力達 $\sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ，接著以熱電子游離出氬離子，並以電場聚焦加速撞擊表面，便能有效去除表面污染物，但同時也會破壞單晶表面的平整，需再經過高溫退火 (annealing) 以恢復原本晶格的規則排列。

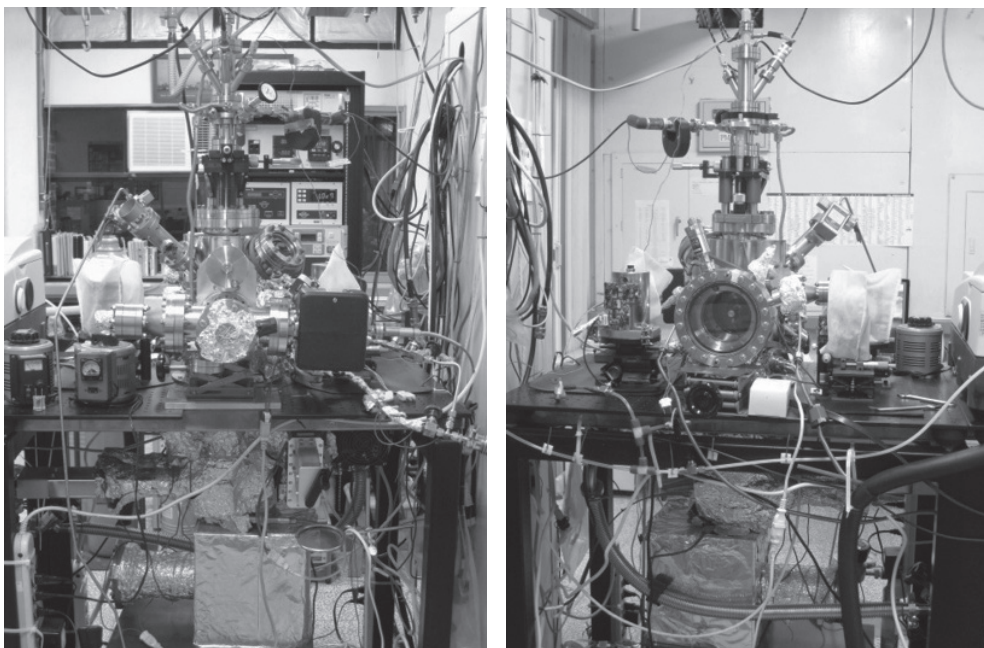


圖 1.

中山大學化學系表面科學實驗室的超高真空系統，由乾式複合幫浦、渦輪分子幫浦與離子幫浦組成抽氣系統，可進行程溫脫附質譜 (TPD)、反射吸收式紅外光譜 (RAIRS) 與低能量電子繞射 (LEED) 等實驗。

三、實驗原理—表面分析技術

表面分析技術顧名思義是可以區分塊材與表面，並有選擇地呈現表面組成、結構、反應動態等各種性質的技術，表面分析儀器必須對表面有專一性與高靈敏度。所謂的表面是什麼呢？慣用定義是塊材深度及於 2–10 個原子層的範圍稱之表面，也就是從最外層算起 0.5–3 nm 厚的部分都是表面。表面分析儀器可謂琳瑯滿目，但主要依激發源與偵測粒子分類，如 X 光光電子能譜 (XPS)，其入射 X 光光子與表面物質發生交互作用而釋放出帶有表面資訊的光電子，其他粒子如電子、離子皆可與表面發生交互作用而產生不同的偵測粒子，如光子、電子、離子等。此外，熱也可以視為激發源，如程溫脫附技術，即是對表面加熱使吸附在表面的分子發生反應形成產物分子而脫附。以下章節便介紹程溫脫附與反射吸收式紅外光譜 (reflection-absorption infrared spectroscopy, RAIRS) 之原理以及兩者如何搭配解析表面化學反應機制。

1. 程溫脫附實驗

許多文獻顯示程溫脫附技術是研究表面反應動力學簡易卻有利的工具，脫附過程的動力學參數如活化能、反應級數、前指數因子等，可由脫附物的

質譜訊號經適當數學處理後取得，透過這些動力學參數可合理推測反應機制。「程溫」脫附實驗 (temperature programmed desorption, TPD) 代表對表面加熱時，須使溫度呈線性上升。加熱之同時，以質譜儀偵測自表面脫附物種所對應質荷比 (m/z) 訊號的演變，因此 TPD 實驗首先要具備：

- (1) 可回饋控制的加熱裝置。藉著監控表面溫度並同步修正加熱功率輸出，使溫度呈線性提升，如式 (5) 所列。

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (5)$$

其中， T_0 為表面的起始溫度； β 為升溫速率； t 為時間。本實驗室以鎢絲為熱源固定在單晶後方，當電流通過鎢絲，熱以輻射方式提供單晶，回饋控制調整 PID 參數達到 β 為定值的目的。

- (2) 單晶溫度感測。為了能較準確地量測單晶溫度，我們在單晶樣品側邊加工出一小孔可容納熱偶接點 (thermocouple junction)，以讀取到接近表面的溫度。
- (3) 脫附物偵測器。我們選用四極式質譜 (quadrupole mass spectrometer QMS)，質譜是

用分子量辨識未知分子的儀器，在程溫脫附過程中它除了用來鑑定脫附物外，也可以追蹤脫附產量隨時間變化的趨勢，即代表脫附速率 (desorption rate)。

TPD 實驗設置則如圖 2 所示，反應物蒸氣經由樣品注射器 (doser) 的精密調壓閥進入超高真空腔，並控制內壓與時間。吸附量通常以 Langmuir (L) 為單位估算，1 L 被定義為在壓力 1.0×10^{-6} Torr 下持續 1 秒，按式 (4) 所得之分子數目，大約與一平方公分表面原子數目同級，故相當是單層吸附量。注入完畢待腔內壓力回復，開始線性加熱單晶並針對溫度隨時間變化作圖；同時選定可能脫附物種之 m/z ，以質譜存取其強度隨時間之變化，可獲得脫附訊號強度隨時間之相關圖。因溫度與時間有固定關係，上述兩圖之結合可綜合出脫附速率對溫度的作圖，即程溫脫附譜圖 (TPD spectra)。例如：假設 CO_2 是可能的脫附產物，而質譜中其母峰為 m/z 44，那麼我們就鎖定 m/z 44 觀察升溫過程 m/z 44 的訊號強度有何變化，此實驗結果可得一 m/z 44 對時間的圖譜。同時我們也記錄溫度隨時間變化的結果，又因溫度與 m/z 44 訊號強度的存取是同步的，所以每一個時間點紀錄的 m/z 44 訊號

強度皆可對應到一個溫度，而每一個時間點紀錄的訊號強度代表 CO_2 的脫附速率。

通常在升溫過程中脫附速率會出現一個最大值，將此速率最大值對應溫度標記為 T_p ，雖然速率常數 k_d 隨溫度增加呈指數上升，如公式 (6) 所列，但脫附發生的同時表面吸附物的量 (θ) 也隨之減少，脫附速率 (r) 方程式為 θ^n 與 k_d 的乘積，如式 (7) 所示，故一般而言在 TPD 譜中我們可觀察到起伏的脫附峰 (desorption peak)。

$$k_d = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

$$r = k_d \theta^n \quad (7)$$

上述式 (6)、式 (7) 中， E_a 為脫附活化能、 A 為前指數因子、 n 為反應級數，因脫附峰為 k_d 與 θ^n 合成的結果，因此理論上 E_a 、 A 、 n 皆可由脫附譜中數據取得。接下來介紹如何由脫附譜中擷取出 E_a 、 A 、 n 等動力學參數。

(1) 活化能 (E_a)

在眾多求得活化能的方法中以 Redhead 發表在

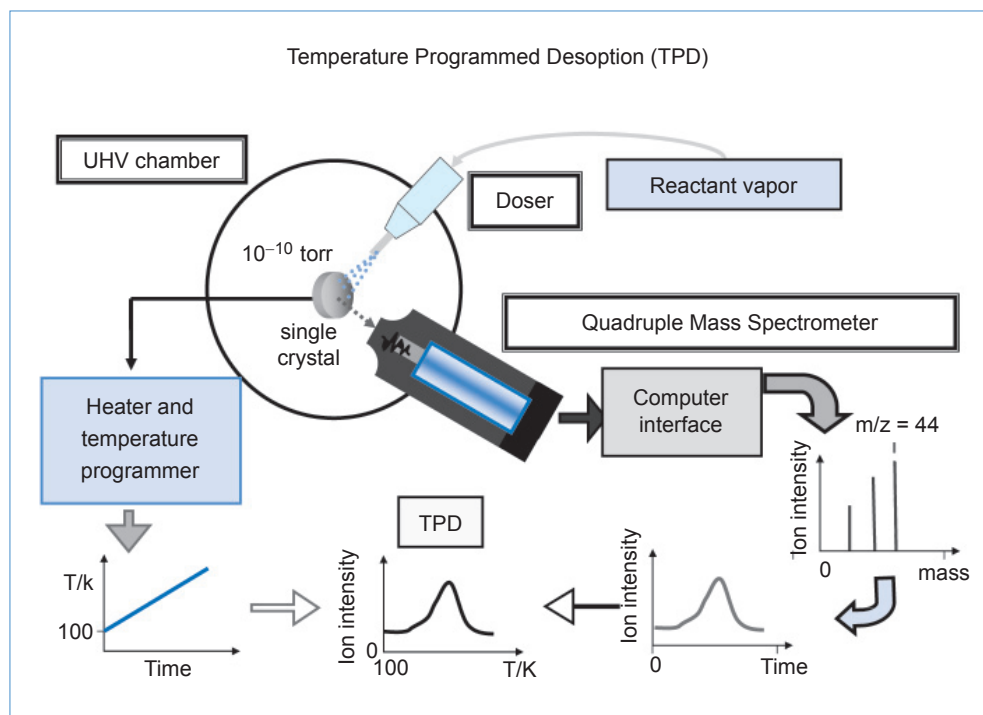


圖 2. TPD 裝置與數據整合示意圖。

1960 年 *Vacuum* 期刊的方法最廣為人知⁽⁴⁾，因為這個方法中僅需要依照脫附速率極大值的溫度 T_p 即可進行估算，其推導如下：

首先，將式 (6) 定義的 k_d 帶入式 (7) 得 Polanyi-Wigner 速率表示式：(5)

$$r = A \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

又 $r = -d\theta/dt$ ，所以式 (8) 可以改寫為：

$$\frac{-d\theta}{dt} = A \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

再將 $d\theta/dt$ 置換為

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d\theta}{dT} \cdot \beta \quad (10)$$

則式 (9) 可表示為

$$\frac{-d\theta}{dT} = \theta^n \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (11)$$

當 $T = T_p$ 時，脫附速率之一次微分等於 0：

$$\frac{d^2\theta}{dT^2} = 0 \quad (12)$$

即式 (11) 對 T 微分後，令其等於 0。

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \cdot n \cdot \theta^{n-1} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \quad (13)$$

當 $n = 1$ 時，

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \quad (14)$$

由上式可知在一級脫附中 E_a 不受 θ 影響，即反應物起始覆蓋量多寡不會影響 T_p 值，且 E_a 可經由測量 T_p 並假設一個 A 值而求得，通常 A 值的大小約

等於分子振動頻率，也就是 10^{13} s^{-1} 。另一修正式適用在 A/β 介於 $10^8 - 10^{13} \text{ K}^{-1}$ 之間為

$$E_a = RT_p \left[\ln\left(\frac{AT_p}{\beta}\right) - 3.46 \right] \quad (15)$$

其中， $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ， T_p 的單位為 K，此式所求得之 E_a 誤差僅約 1.5%。

當 $n = 2$ 時，式 (13) 表示為

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \cdot 2 \cdot \theta_d \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \quad (16)$$

上式中的 θ_d 代表 $T = T_p$ 時反應物在表面的覆蓋率。二級反應的脫附速率曲線通常是左右對稱的，反之，一級反應的脫附速率曲線是非對稱的，故兩倍 θ_d 約等於反應物初始覆蓋率 θ_0 。

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{A}{\beta} \cdot \theta_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \quad (17)$$

由式 (17) 可知二級反應的 T_p 受反應物初始覆蓋率影響， θ_0 越大脫附峰越往低溫位移，而 E_a 則可經由 $\log(\theta_0 T_p^2)$ 對 $1/T_p$ 作圖得一斜直線，此線之斜率即為 E_a/R 。

(2) 前指數因子 (A)

如同活化能，前指數因子也可由 TPD 譜中擷取，而不同之處在於前指數因子需要多張不同升溫速率 (β) 所得的 TPD 譜。其方法如下。

一級反應，將式 (14) 取自然對數得

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln\frac{E_a}{RA} \quad (18)$$

取 $\ln(T_p^2/B)$ 對 $1/T_p$ 作圖，可得一直斜線，此斜線之斜率即為 $-E_a/R$ ， y 軸截距則為 $\ln(E_a/RA)$ ，先以斜率求得 E_a ，即可代入截距求得前指數因子 A 。

二級反應，同式 (14) 的操作，先對式 (17) 取

自然對數得

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln\frac{E_a}{RA\theta_0} \quad (19)$$

$\ln(T_p^2/B)$ 對 $1/T_p$ 作圖，可得一斜率為 $-E_a/R$ 的斜線，其 y 軸截距為 $\ln(E_a/RA\theta_0)$ ，其中 θ_0 可由脫附峰積分面積代入。

(3) 反應級數 (n)

上述求 E_a 與 A 的方法都是建立在已知反應級數的基礎上，的確由脫附峰的波形可大致判斷反應級數，如 Redhead 所提出的二級反應脫附峰較為對稱，而一級反應波形較不對稱，然而對於機制較複雜的反應，其反應級數可能為非整數，難以波形判斷。Keol 提出了利用 $[\ln(-d\theta/dt - n\ln(\theta))]$ 對 $(1/T)$ 作圖求得反應級數以及活化能和前指數因子的方法⁽⁶⁾。其操作如下。

首先，對式 (9) 取自然對數，則 Polanyi-Wigner 速率表示式可寫成

$$\ln\left(-\frac{d\theta}{dt}\right) = \ln(A) + n\ln(\theta) - \frac{E_a}{RT} \quad (20)$$

將含 θ 的項移至等號左邊

$$\ln\left(-\frac{d\theta}{dt}\right) - n\ln(\theta) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

$[\ln(-d\theta/dt) - n\ln(\theta)]$ 對 $(1/T)$ 作圖，若代入的 n 值正確則可得一斜率為 $(-E_a/R)$ 的直線而 y 軸截距為 $\ln(A)$ ；但若代入錯誤的 n 值則作圖將會是曲線。其證明如下。

將式 (21) 左邊整理成一項

$$\ln\left(\left(-\frac{d\theta}{dt}\right)/\theta^n\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

將式中的 $(-d\theta/dt)$ 置換成 $(A \cdot \theta^n \cdot \exp(-E_a/RT))$ 可得

$$\ln\left(\left(A \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right)/\theta^n\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (23)$$

若代入錯誤的反應級數 m ，則式 (23) 可寫為

$$\begin{aligned} \ln\left(\left(A \cdot \theta^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right)/\theta^m\right) \\ = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + (n-m)\ln(\theta) \end{aligned} \quad (24)$$

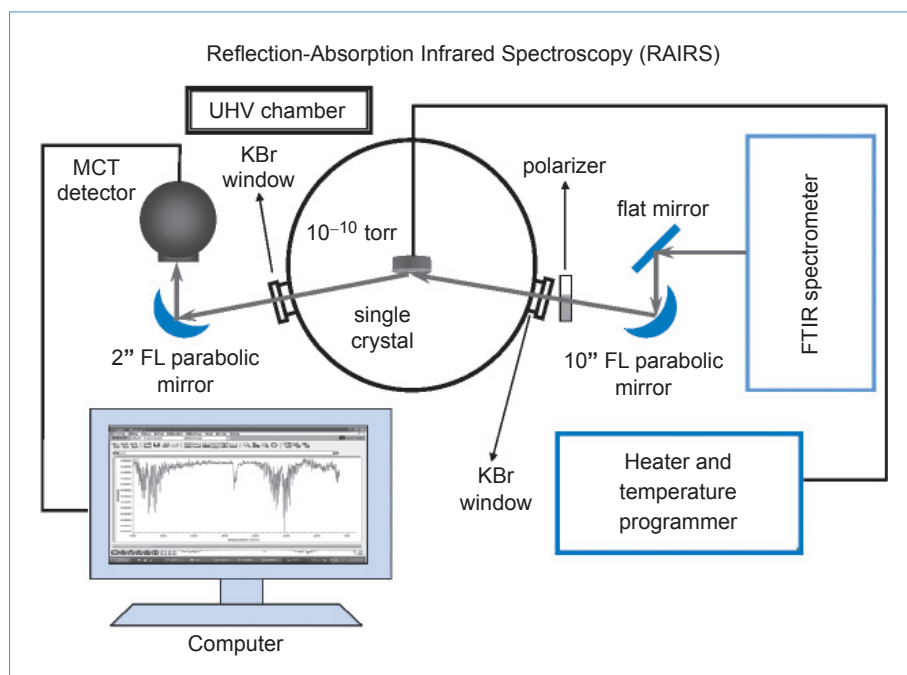


圖 3. 反射吸收式紅外光譜實驗裝置示意圖。

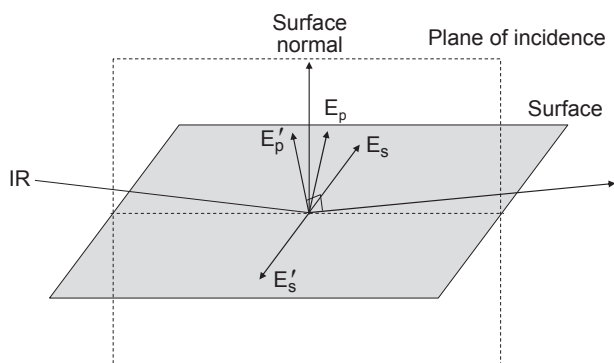


圖 4. s 波為電場 (E_s) 垂直入射面 (plane of incidence) 的波，其反射後的電場 (E'_s) 與原電場方向相反互相抵消； p 波為電場 (E_p) 平行入射面的波，其反射後的電場 (E'_p) 在大入射角條件下，會與原電場向量加成倍增。

由式 (24) 可知，不正確的反應級數會使等式多出 $(n - m)\ln(\theta)$ 項，此項對 T 及 $1/T$ 的非線性衰減導致 $[\ln(-d\theta/dt) - n\ln(\theta)]$ 對 $(1/T)$ 作圖呈現非線性區域，因此反應速率可從此種嘗試 n 值錯誤中取得。

2. 反射吸收式紅外光譜

化學反應機制的研究，所推測機制的可信度往往透過證實某種中間體的存在加以印證，因此表面分析技術中可用來偵測表面中間體的儀器顯得十分重要。紅外光譜技術可用於鑑別各種金屬與非金屬的表面分子官能基團，甚至可提供吸附物之幾何位向資訊。此外光學量測過程較電子能譜對樣品破壞性小，因此結果更能表現出樣品真實的特性。本節將針對金屬樣品表面的紅外技術，即反射吸收式紅外光譜 (reflection absorption infrared spectroscopy, RAIRS) 實驗系統設置以及其特殊的表面選擇律作些介紹。

圖 3 為本實驗室紅外光系統的配置示意圖，準直的紅外光來自一台傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer)，經由一平面鏡反射至一焦距為 10 英吋的拋物面鏡後，光束以與表面法線呈 85° 角方式，經一 KBr 鹽片入射並聚焦於超高真空腔內的單晶表面。Greenler 的研究中顯示吸附物對紅外光的吸收度在大入射角度時 (即表面掠射) 會達到最大⁽⁷⁾，這現象可用紅外

光的電場方向來解釋。如圖 4 所示，先定義 s 波和 p 波， p 波之電場向量平行於入射平面 (plane of incidence)； s 波電場向量則垂直入射平面，在大入射角時 s 波經表面反射後相位要發生 180° 反轉，電場 (E'_s) 方向變為與原本 (E_s) 相差 180° ，因此在反射點抵消；反之，反射後的 p 波電場 (E'_p) 與原本 (E_p) 差異不大，故電場總量幾乎加倍，然而若是由表面法線附近角度入射，此一加成現象就不明顯了。通常在入射拋物面鏡與單晶間設置一偏極化鏡可篩選出 p -極化光。與表面作用後反射的紅外光，由另一 KBr 鹽片穿出超高真空腔，再經由一焦距 2 英吋的拋物面鏡收集並聚焦於 MCT 偵測器上。為了減少光徑中的 CO_2 與 H_2O 對吸收訊號的干擾，整個光徑與光學鏡組皆罩上壓克力盒與外界隔絕，並以除去水和 CO_2 的壓縮空氣不斷充填壓克力盒內部，如圖 5 所示。

反射吸收式紅外光譜研究是為了觀察吸附在表面之中間體，而中間體可能在發現終產物由表面脫附前的某一溫度下形成，因此實驗方法如同程溫脫附一樣需要準確的溫度感測與控制裝置 (見圖 3 中的 heater and temperature programmer)，通常紅外光譜的收集是在低溫 (100 K) 下進行，避免熱雜訊減損紅外光譜的訊雜比，也就是說實驗時先將吸附有反應物的表面逐步提升溫度，隨後再降溫至 100 K 測量一系列不同溫度熱處理過的表面光譜。

表面選擇律

表面紅外光譜不同於氣相或液相紅外光譜之處在於表面選擇律。簡單說，表面選擇律就是只有分子偶極矩變化垂直於表面的振動會有較強吸收訊號；反之，若振動的偶極矩變化平行於表面，則此振動模式的吸收峰微弱，甚至偵測不到。此現象可由表面感應鏡像電荷 (image-charge) 造成的偶極矩變化加以說明，如圖 6 所示，受光波電場靠近導體之影響，相當於鏡像電荷出現於導體內，故極性吸附分子感應形成電性相反但電量相等的鏡像電荷^(8,9)。

一個偶極矩垂直表面的分子，簡單假想分子兩端所帶電荷為下正上負，那麼靠近表面的正端使導體較淺處感應產生負電荷，遠離表面的負端則在導

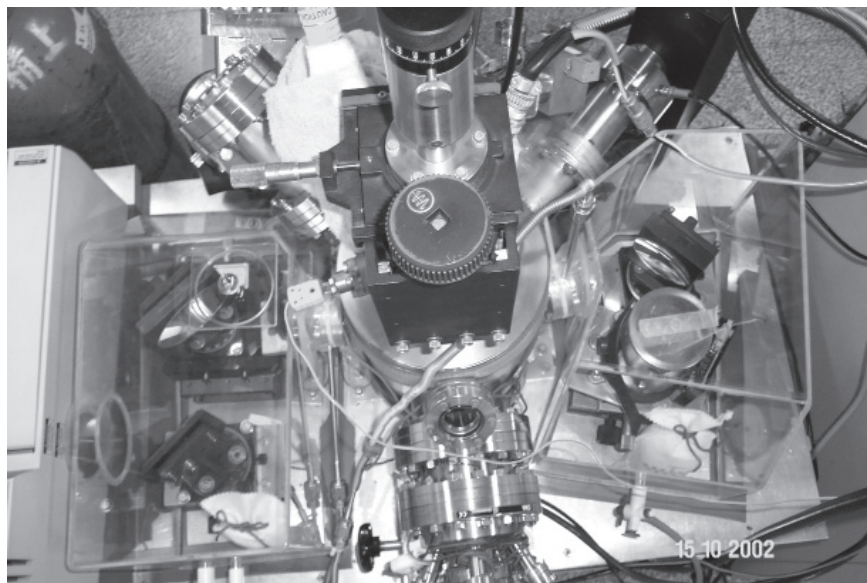


圖 5. 中山大學化學系表面科學實驗室 RAIRS 系統實景照片，整個光徑包含鏡片及偵測器皆以壓克力盒密封，並以去除二氧化碳與水的空氣持續充填乾燥。

體較深處成生正電荷，於是導體內有一大小方向相同的偶極矩，淨偶極矩便增強了。反之，平行表面的偶極分子則誘使導體內產生方向相反的偶極矩，因此總偶極矩就抵銷了。故垂直表面的分子振動模式其紅外吸收訊號變強，而平行表面的分子振動模式其吸收訊號趨近於零。

1994 年 Trenary 等人提出以表面選擇律估算分子在表面吸附位向的方法⁽¹⁰⁾，先選擇模式相同但總偶極矩變化不同的兩種振動，如對稱與不對稱伸縮振動 (symmetric and asymmetric stretching modes) 或對稱與不對稱變形振動 (deformation modes)，接著，考慮兩振動之偶極矩在 z 軸之投影，如下式所示：

$$\tan^2 \beta = \frac{G(\theta)_s}{G(\theta)_{as}} \left(\frac{M_s}{M_{as}} \right)^2 \frac{\nu_s A_{as}}{\nu_{as} A_s} \quad (25)$$

式 (25) 中， β 為分子主軸與表面法線之夾角； $G(\theta)$ 是僅與入射角 (θ) 和表面材料介電常數相關之函數，故 $G(\theta)_s/G(\theta)_{as}$ 約等於 1； M_s 與 M_{as} 分別代表對稱振動與不對稱振動的偶極矩約為 $\sqrt{2}$ ； ν_s 與 ν_{as} 為對稱與不對稱振動模式之頻率； A_s 和 A_{as} 分別表示對稱與不對稱振動之吸收峰面積。故將實驗所取得的頻率與訊號強度代入上式，即可推算 β 角而判斷吸附分子的位向和幾何結構。

四、結語

透過 TPD 取得分子在表面進行反應的動力學參數與鑑定表面催化產生之氣相產物，再輔助 RAIRS 提供了表面反應中間體的資訊，大致能拼湊出異相催化反應機制，若能配合日漸普及的理論計算方法，將使反應機制的研究有更令人信服的結果。表面科學的策略是吸附反應分子於金屬單晶表面作為簡化模型，排除了真實狀況觸媒結構、形貌、組成之不確定性，但強調結合互補表面分析技術，並搭配理論計算，才能勾勒催化的細節步驟。

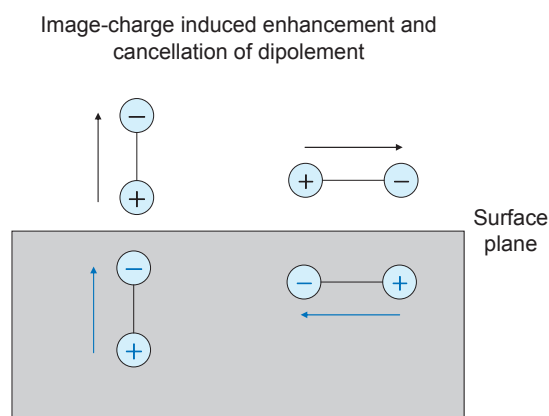


圖 6. 導體的鏡像電荷對垂直表面的振動偶極矩有增益，對平行表面的振動偶極矩則會抵銷，依此可理解表面選擇率。

2007 年諾貝爾化學獎頒發給 Gerhard Ertl，終於肯定了此一方法策略做出的貢獻。表面科學的未來，將致力於理解具奇特效能的觸媒、研究接近真實而複雜的催化體系，以及發展真實反應環境下即時即地的偵測技術。本實驗室目前關注金催化反應 (如：一氧化碳氧化反應、烯類環氧化反應)，希望以超高真空表面分析技術，如程溫脫附 (TPD)、反射式吸收紅外光譜 (RAIRS)、X-ray 光電子譜 (XPS) 輔以密度泛函理論計算 (DFT) 解析表面氫氧基 (hydroxyl groups) 扮演之角色，期望提供有意義之反應機制資訊，可作為設計或改進出高效率金催化劑系統的依據。

參考文獻

1. C. B. Duke, *PNAS*, **100**, 3858 (2003).
2. D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, 1st ed. Cambridge University Press, (1986).
3. P. Atkins and J. D. Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 9th ed. Oxford University Press, (2010).
4. P. A. Redhead, *Vacuum*, **12**, 203 (1962).
5. D. A. King, *Surf. Sci.*, **47**, 384 (1975).
6. D. H. Parker, M. E. Jones and B. E. Koel, *Surf. Sci.*, **233**, 65 (1990).
7. R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
8. J. C. Vickerman, *Surface Analysis-The Principal Techniques*, 1st ed., New York: Wiley (1997).
9. G. Attard and C. Barnes, *Surface*, Oxford University Press, (1998).
10. J. Fan and M. Trenary, *Langmuir*, **10**, 3649 (1994).



吳信謀先生為國立中山大學化學研究所碩士，現為國立中山大學化學系博士候選人。

Shin-Mou Wu received his M.S. in chemistry from National Sun Yat-sen University. He is currently a Ph.D. candidate in the Surface Science Lab of the Department of Chemistry at National Sun Yat-sen University.



蔣昭明先生為美國紐約市哥倫比亞大學化學博士，現任國立中山大學化學系教授兼系主任。

Chao-Ming Chiang received his Ph.D. in Chemistry from Columbia University, USA. He is currently a professor and chair of the Department of Chemistry at National Sun Yat-sen University.