

2007 年諾貝爾化學獎簡介

蔡蘊明譯

本文譯自諾貝爾化學獎委員會公佈給大眾的新聞稿：

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/popular-chemistryprize2007.pdf

若需要進一步的資訊，請至以下網頁點選：

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/advanced-chemistryprize2007.pdf

譯者前言：這個星期一才在我的有機化學課堂上對學生說明雙鍵的氫化反應是如何的在金屬催化劑的表面發生，曾幾何時事隔不過兩日，昨日傍晚就得知在表面化學的研究領域中鑽研的德國學者 **Gerhard Ertl** 得到了此一殊榮，這凸顯了表面化學的重要性。國內研究表面化學的工作者也有不少，以台大化學系為例，就有張哲政、陳俊顯，牟中原，鄭淑芬，簡淑華等教授，歡迎對化學有興趣的學子們加入化學的行列。

蔡蘊明謹誌於 2007 年十月十一日(歡迎轉載，但請註明出處)

今年的諾貝爾獎得主 **Gerhard Ertl** 成功的提供了化學反應如何發生在表面的細節，因此奠定了現代表面化學的基礎。他得到今年的獎顯示了在這個領域的研究中，如何可以得到可靠的結果。

從人工的肥料到乾淨的排氣

對化學家最陳腐的形象描述可能就是她或他手上拿著一根試管，其中好幾種化學藥品混在一塊兒，然後產生一個具有顏色的溶液。當然這的確是一個與化學相關的現象，然而通常要瞭解一個化學反應需要更多更多的知識。實際上有好幾個重

要的化學反應甚至於不是發生在溶液中而是發生在其它的相態，有一個化學的分支就是在研究固體表面所發生的化學，而要進行這個領域中的研究，試管可能是無用武之地的，取而代之的，一些高科技的儀器例如能抽到高真空的幫浦、電子顯微鏡以及無塵室才是需要的，還要搭配上先進的方法以及超高的精確度。

要研究分子與原子在固體表面的行為，絕對不是一件簡單而便宜的事情。那何必理它呢？很簡單的，這是因為表面發生的反應在工業上以及大自然界扮演了非常重要的角色，表面化學的知識可以幫助我們解釋各種不同的變化，例如鐵如何的鏽蝕，人工肥料如何製造，汽車排氣管內裝的催化劑如何運作，以及臭氧層如何的被破壞(透過在同溫層的冰塊顆粒表面所發生的化學)。有關表面所發生的化學反應的知識也可以幫助我們更有效率的製造可更新的燃料，以及為電子業創造新的材料。

現代表面化學的興起

感謝在半導體工業裏所發展出來的真空技術，現代表面化學於 1960 年代開始興起。今年的化學獎得主，Gerhard Ertl，是瞭解這種新科技所具有的潛力之先驅者之一，他之所以能得到諾貝爾獎就是因為他為這整個研究領域奠定了一個方法的基礎，Ertl 的研究結果之高確信度主要是源自於他的工作中嚴密的精準度以及他超乎尋常推敲問題之能力。他艱辛的以系統化的方式尋找最佳的實驗技術，去研究每一個不同的問題。

正由於表面的活性是非常高的，因此很難讓它乾淨到能讓化學家去研究一個特定的反應：這就是精準度搭配上一個高真空的系統是確保能得到實驗上之成功的一個原因。在空氣中，任何的表面都會立刻的被所存在的氣體分子所覆蓋，Ertl 展現了一種獨特能力去瞭解如何的去運用不同的實驗技術，只要可能，他會迅速的在他的調色盤上加入最新的技術 – 永遠是為了儘可能的為他決定研究的反應得到一個最完整的圖像。除了對特定的反應提供重要的知識，更重要的他建立了一個方法，讓其它的研究工作者可以運用在其它完全不同的表面反應研究上。

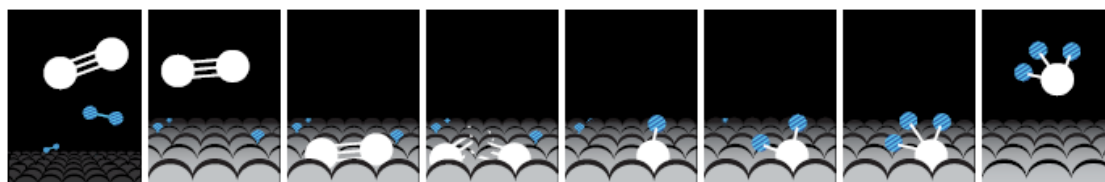
Gerhard Ertl 首先研究了氫氣在金屬表面的化學行為，氫氣可以產生在太陽能電化學電池的一個電極上，然後可以用在一個燃料電池中，進行一個逆向的反應來產生電 – 這只是舉幾個例子來顯示氫氣在固體表面的行為之實用性。還有更多的例子，我們等下很快就會看到在催化劑的領域中這些知識是多麼的重要。

氫氣變成人工肥料

接著 Ertle 決定研究哈柏-波士法(Haber-Bosch process)，這是一個製造人工肥料的基本步驟，其目的在捕捉空氣中的氮氣。這個反應在商業上具有極高的重要性，因為氮肥的缺乏會導致農作物的減收，閃電以及某些豆莢科植物的根部土壤中的細菌之活性，是兩個自然界中少數之捕捉氮氣的機制，由於這個原因，哈柏-波士法的發明使得哈柏得到 1918 年的諾貝爾化學獎。Ertle 的貢獻在於提供了這個方法如何成功的細節，但是更重要的，他於哈柏-波士法上的研究，在這裡正可視為一個他所發展的方法運用在表面化學的例子，就是這樣的，他為這整個領域建立了一個實驗學派。

在哈柏-波士法中，在普通的空氣中的一個重要成分 – 氮氣，與氫氣反應得到氨氣，這是在生產人工肥料的第一步，同時也是最重要的一步。要讓這個反應發生需要使用催化劑，這就是表面化學扮演一個重要角色的地方。在哈柏-波士法中所使用的催化劑是一種極細的鐵顆粒粉末：這個化學反應的發生是利用鐵顆粒的表面作為載體，氮氣與氫氣接在鐵的表面：這樣它們可以較容易相互作用。一個 Ertle 企圖回答的關鍵問題是在這個反應中哪一步是最慢的步驟，為了要改進整個製程的效率，最慢的步驟是需要加速的 – 這就好像在幾年前台北市南港的交通一樣，一個大家必須停下慢慢等待的鐵路平交道就會癱瘓整個交通。

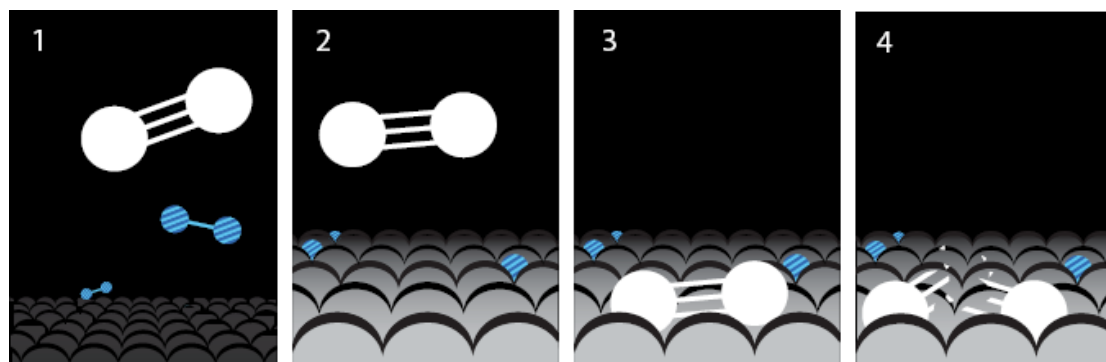
哈柏-波士法的每一個步驟



在哈柏-波士法中氮氣(白色)與氫氣(藍條紋)在鐵表面反應生成氨氣後將之釋離表面，這個反應可以捕捉空氣中的氮氣，是製造人工肥料的一個重要的步驟。

為了研究哈柏-波士法，Ertle 運用了一個理想化的體系 – 一個乾淨且平滑的鐵金屬表面置於一個真空室中，在這個真空室中他可以精確的控制輸入不同之氣體的量。當氮氣降落在鐵的表面時，它先是以一個由兩個氮原子所組成的分子落在表面上(下圖中的第一步到第三步)，這兩個氮原子之間所形成的鍵結是化學鍵結中極強者之一，當氮分子落在鐵表面之後，它們會相互分離而個別的接著在鐵上，不過這需要花一些時間(圖中的第四步)。一個 Ertle 最開始所問的問題之一是氮是以分子或是原子的形式與氫分子反應得到氨？從 Ertle 早期的工作已經知道氫分子在表面上會立刻的分解，並以原子的形式接在表面(圖中的第一步到第二步

)。



Ertle 量度了在鐵表面氮原子的濃度並同時的在系統中加入氫氣，他觀察到當氫氣加得越多時，表面的氮原子之濃度就降低越多。Ertle 的結論為在表面的氮原子是因為與氫作用而消失，這顯示在哈柏-波士反應中的第一步是氫與氮原子的作用，因為如果反應是發生在氫與氮分子之間，氮原子將仍然會接在表面上而不會受到加入的氫氣影響(註：前述已提及表面的氮分子分裂成氮原子不是很快的)。

表面量度的困難

量度鐵金屬表面的氮原子濃度絕對不是一件簡單的事情，為了分辨氮原子與氮分子，Ertle 使用了不同的光譜技術。這些方法的基礎是在於表面受到粒子的撞擊(光的粒子，即光子，或是電子)，當受到這些粒子的撞擊時，在原子表面的電子會被迫移動，就好像撞球受到另一顆撞球撞擊而移動一般，電子要嗎會整個離開原子，若是如此則可以直接量度它的能量，或者電子也可能在受到撞擊後很快的又回到原位，那麼也可以記錄所釋放出來的光來間接的量測其能量。在這兩種狀況中，這些測量會暴露出受到撞擊的原子之種類以及其週遭的化學環境 – 例如該原子是否接在另一個原子上而形成分子，或者它是單獨的接在表面上。視其環境的不同，原子所釋放出來的能量將會不同。

另一個研究表面的氮濃度之方法是去研究表面的結構，這是由於當鐵與氮鍵結時其表面的結構會有變化，在這個例子中，Ertle 使用了一種方法，此法是利用電子撞擊金屬的表面並觀察其折射所產生的紋路，這個紋路會暴露出鐵金屬表面的結構。

一次運用這麼多不同的技術來研究的原因是在這種型態的表面化學研究中，是很難確認到底看到的是什麼，任何在此系統中些微的雜質均將立刻的接著在表面

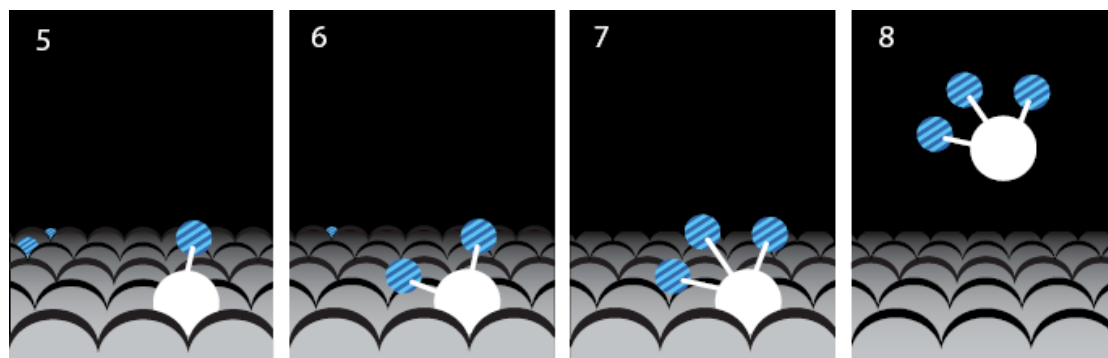
上，它將不會像是在溶液中被稀釋掉；換言之，必須運用各種不同的方法來檢驗這個表面，已確定所建立的圖像沒有受到雜質的存在而被扭曲。每一種實驗技術中所得到的訊號也將會是非常微弱的，因為所觀察的只是在表面的那一層原子，在傳統的化學反應中，整個溶液同時的在進行作用，就好像是許多層的原子在作用，所產生的訊號也會較強。

氮分子的分裂較費時

運用不同的方法來決定在反應中鐵的表面有哪些分子，Ertle 也發現了那個限制了整個哈柏-波士製程的速率之步驟是氮分子分裂成氮原子的那一步。一旦氮原子相互分離，它們很快的會收集到足夠的氫原子而生成氨，因此如果我們希望改進這個製程，氮分子的分裂就必須加速。由於早就知道在催化劑中加入鉀金屬是一種改進哈柏-波士製程的方法，Ertle 不但能夠證明鉀的加入的確可以加速反應還可以說明其原因。

不過無論我們如何的做，氮分子分裂成氮原子都將比反應中的其它步驟為慢，這代表要找到任何的方法去研究隨後的步驟將會是很困難的，一旦氮分子分裂了，其後的步驟快到讓人完全無法“看到”任何的現象，直到氨生成並且離開了表面。

然而 Ertle 並未放棄，為了繪製整個反應，他再一度的展現了他的創造力以及達成目的之堅持力：他體認到可以從反方向來研究這個反應，哈柏-波士製程是一個可逆的反應，這也就是說每一個步驟不管從哪一個方向來看都是一樣的。反應的方向是決定於在系統中放入了哪些氣體，不論是氨氣或者是氫氣加氮氣，因此 Ertle 開始研究氨氣如何的吸附在鐵的表面，它又如何的一步一步的分裂成它的組成份子氮和氫。以這樣的方式，他設法觀察到了兩個遺漏的步驟(下圖中的第五步和第六步)。透過重氫的加入(重氫在某些測量中會得到與普通的氫不同之訊號)，他可以量度氨分子釋放一個普通的氫原子接著與一個重氫原子結合的速率，利用這樣的方法，他找到了一個量度此反應最後一步的速率之方法(第七步)。



Ertle 對哈柏-波士製程的研究提供了一個其實驗方法的經典圖像，利用一個仔細控制的模型系統，他設法量度了每一個步驟的速率以及活化能，這些數值可以作為一個基礎，用來計算在更實際的運作上反應是如何進行的，也就是在極高的壓力之條件下。這就是為什麼 Ertle 的研究方法不但在基礎研究上有極高的重要性，在模擬工業上的製程亦如是。

廢氣的清淨

還有另一個表面反應具有很高的實用價值，那就是在鉑金屬表面的一氧化碳氧化反應，一個在汽車的排氣管中的催化劑所具有的重要功能就在增進這個反應的效率，一氧化碳是具有毒性的，因此必須在離開排氣管之前將之轉換為二氧化碳。Ertle 也很仔細的研究了這個反應，他的研究顯示在此反應中的各步驟速率會隨著時間而變化，某些步驟會在不同的速率之間擺盪，而且隨著鉑金屬表面的覆蓋程度，反應會以不同的方式進行，有些時候這些變化會導致一個混亂的反應過程：反應會因而不可逆而且較哈柏-波士製程更難去研究，對於一個一氧化碳分子與一個氧原子作用得到二氧化碳這一個看似簡單的反應，Ertle 指出了其中的複雜度，這也展示了他的方法如何的可以為瞭解複雜的表面化學反應提供一條明路。

為了運用一直不斷產生的新實驗技術，最近 Ertle 又再一度的選擇金屬表面的氫氣來作為研究，像這樣的慢慢將新的部份加入到他的實驗方法中，將可對表面化學的反應提供更清楚的圖像。