

國立交通大學

應用化學系應用化學研究所

碩士論文

利用步進式時域解析霍氏轉換紅外光譜法
研究苯甲醛於 193 nm 及 248 nm 光解產生
一氧化碳之內能分佈

Internal Energy of CO upon Photolysis of Benzaldehyde at 193
and 248 nm Monitored with Step-scan Time-resolved
Fourier-transform IR Emission Spectroscopy

研究生：黃郁璇 (Yu-Hsuan Huang)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國 九十八 年 六 月

摘要

吾人利用步進式時域解析霍氏紅外放光光譜技術，研究苯甲醛於 193 nm 及 248 nm 之光解動態學，藉由觀測產物 CO 的振轉動放光譜線，以分析光解產物 CO 的內能分佈。苯甲醛經 193 nm 及 248 nm 激發至高電子激發態後，均經由分子解離途徑產生 CO 及 C₆H₆。

在 193 nm 之光解實驗中，可觀測產物 CO 分佈到 $v \leq 2$ 、 $J \leq 43$ 之放光譜線，其平均轉動能量為 $12.6 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；平均振動能量為 $5.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。此外，亦觀測到產物 HCO 之放光，其轉動溫度約為 1300 K，振動激發態最高分佈至 $v = 2$ 。在 248 nm 之光解實驗中，可觀測產物 CO 分佈到 $v \leq 2$ 、 $J \leq 43$ 之放光譜線，其平均轉動能量為 $12.4 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；平均振動能量為 $7.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

理論計算方面，利用 Gaussian03 程式以 CCSD(T)/6-311G+(3df, 2p)//B3LYP/6-311G+(3df, 2p) 密度函數理論方法計算苯甲醛光解之反應位能圖，並以 VTST 理論計算光解後各反應途徑之反應速率常數。觀測到的 CO 內能分佈與理論計算過渡態結構 TS1 所預測之低振動及低轉動激發相當吻合。

謝 誌

從寫論文開始，我最想最想寫的部分，就是謝誌了!就像做投影片時會想趕快做到”Thanks for your attention!”這一頁一樣，謝誌就像是完成整本論文的最後一頁，也為我的碩士生涯劃下句點。

首先，感謝李遠鵬老師讓我可以這麼好的學習環境下完成我的碩士學位。我覺得當李遠鵬老師的學生非常幸福，因為老師總是很細心的替每一位學生著想，並不時的思考學生是否有學習、有進步。雖然老師的期望是我們最大的壓力來源，但是在這樣的壓力下我們也學會互相扶持與成長。另外，我得說我是個任性的學生，很感謝老師對我的信任與耐心，並且給予我很大的自由度(糟糕，寫到這個我想到的竟是 degee of freedom)，真的很謝謝老師！此外，也感謝王念夏老師與林志民老師對本論文的指導。

我也要謝謝我系統的師傅們，momo、雪兒與芝敏，特別是芝敏當時還得在水深火熱的碩二帶著我這個破壞王學妹，也謝謝最溫柔美麗的慧芬學姐，在我成為系統孤兒時的幫助。此外，還有實驗室裡其他的學長姐學弟妹們；謝謝很愛罵靠盃的鋼琴歐吉桑花叔很貼心的照顧我們，強者學姐小韓在我剛進實驗室的時候教我很多很多，還有我的好麻吉媽媽桑鄭大頭一起分擔我在實驗室裡的喜怒哀樂，愛拉大姊在我 Entropy 很高的時候當我的 quencher，並且在我碩一的時候開辦

小 meeting，聚集我們所有碩一的小朋友一起學習，那時候大家一起努力互相學習的感覺真的很棒！感謝我的好戰友們：很棒很認真又有目標外表冷冷但是其實個性很可愛的瓊緯、努力到有自虐傾向但是又依賴又愛哭一直被噏的笨歪、傻傻天真又直率但內心其實很容易受傷的 TRS Emission 好伙伴鴻菊大姊與腦袋構造不太一樣神出鬼沒的陳兩津，很開心碩班這兩年能跟你們一起互相砥礪；也謝謝麥克斯在我忙著畢業的日子裡，協助我和我一起努力，當然也不能忘記可愛的書毓！雅苓妹妹、海哥、窘達、孔哥、young²、傳龍也一併感謝，也謝謝實驗室裡的母親-莊”小姐”在生活上及行政上的照顧。

此外，謝謝 418.5 所有的好伙伴們，能認識你們真的是在新竹最大的收穫，希望畢業後大家還是能常相聚。謝謝我的超級秘書魯恩，除了生活上大大小小的照顧，還要分擔我所有的情緒，這陣子真是辛苦你了！最後我要謝謝我的家人們，謝謝媽媽在我過去的每一個求學階段，不管日子多艱苦都堅持讓我接受好的教育，沒有你的付出，我不知道我自己的能力可以發揮到什麼樣的程度，也謝謝嘴巴很壞但都很善良的姊姊們，還有負責搞笑的小麻煩林伯宇，以及總是會煮好料給我吃的小阿姨。謝謝你們！不過也請你們繼續再容忍我四年吧！

郁琰

2009 summer

目 錄

第一章 緒論.....	1
參考資料：.....	8
第二章 實驗原理.....	11
2.1 霍氏轉換紅外光譜儀.....	11
2.1.1 Michelson 干涉儀.....	12
2.1.2 霍氏轉換紅外光譜儀基本原理.....	13
2.2 霍氏轉換紅外光譜儀的優點.....	20
2.3 時域解析霍氏轉換紅外光譜法.....	22
參考資料：.....	37
第三章 實驗技術與數據處理.....	39
3.1 實驗裝置.....	39
3.1.1 雷射系統.....	39
3.1.2 反應系統.....	40
3.1.3 偵測系統.....	41
3.1.4 其他周邊儀器.....	43
3.2 實驗前準備工作.....	43
3.2.1 CaF ₂ 透鏡組架設與 Welsh cell 對正.....	44
3.2.2 儀器波長響應曲線的量測.....	46
3.2.3 觸發光解雷射的反應時間.....	49
3.2.4 偵測器及相關電子儀器之響應時間.....	50
3.2.5 移動鏡穩定時間.....	52
3.2.6 樣品之光吸收截面積(cross section)的量測.....	53
3.3 實驗步驟與條件.....	54
3.3.1 光解雷射的準備.....	54
3.1.1 光譜儀之準備與對光.....	55
3.1.2 周邊儀器之設定.....	59
3.1.3 進行光解實驗量測產物之放光訊號.....	60
3.4 數據處理.....	61
參考資料：.....	81

第四章 結果與討論.....	82
4.1 C ₆ H ₅ CHO 在 193 nm 光解之放光光譜.....	82
4.1.1 1900-2300 cm ⁻¹ 光區 CO 放射光譜之振轉能階分析	83
4.1.2 連續放光光譜帶之分析	88
4.2 C ₆ H ₅ CHO 在 248 nm 光解之放光光譜.....	91
4.2.1 CO 放射光譜之振轉能階分析.....	92
4.3 理論計算苯甲醛光分解之過渡態及反應速率	94
4.3.1 C ₆ H ₅ CHO 光解之過渡態與反應途徑	94
4.3.2 VTST 預測之反應速率	95
4.4 討論.....	96
4.4.1 反應途徑	96
4.4.2 產生 CO 的反應途徑.....	97
4.4.3 各光解途徑之能量計量.....	98
4.5 結論.....	101
參考資料.....	140



第一章 緒論

芳香族化合物(aromatic compounds)為石化燃料所排放的廢氣中的重要種類，這些化合物在空氣中會反應產生臭氧[1]及懸浮微粒(或稱氣膠，aerosol)[2]，造成空氣污染。苯甲醛(benzaldehyde, C_6H_5CHO)是芳香族化合物在光化學反應中的重要中間產物[3]，並且常在空氣污染的地區被偵測到。甲苯(toluene)與 NO_x 及空氣混和後照光，即會反應生成苯甲醛與甲酚(cresol, C_7H_8O)[4]。大氣中，在有氧氣存在的條件下，苯甲醛與 OH 自由基或 NO_3 反應會產生 $C_6H_5C(O)O_2$ ，此自由基再與 NO 反應後，會形成 C_6H_5O (phenoxy)[5]。此外，苯甲醛經由太陽光照射後，激發至電子激發態(S_1)再經由系統間轉移(intersystem crossing, ISC)到三重態(T_1)，隨著大氣中氧氣含量的多寡，會分別經由開環(ring opening)或光化學聚合作用(photochemical polymerization)這兩種反應途徑形成懸浮微粒[6]。

苯甲醛分子中苯基(phenyl group)與羰基(carbonyl group)之間的共軛形式(conjugation)，及其高效率的系統間轉移造成容易產生磷光(phosphorescence)的特性，使得苯甲醛成為光化學領域研究中有趣的課題。過去已有許多研究組對於苯甲醛之電子態進行研究[7-15]，並指出 C_6H_5CHO 分子 $n \rightarrow \pi^*$ 的躍遷(transition)，主要會激發與醛基

相關的振動模，而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的躍遷，則會激發與苯基相關之振動模。根據 Molina 及 Merchán[7] 理論計算之結果，苯甲醛分子除了基態(S_0) 至第一電子激發態(S_1) 之躍遷為 $n \rightarrow \pi^*$ 的躍遷外，基態至其他高電子激發態(S_2 - S_5) 之躍遷皆為 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的躍遷。而實驗測得電子激發態 S_2 、 S_3 及 S_5 之垂直躍遷能量(vertical excitation energy)分別為 $421.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]、 $497.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ [10] 及 $613.79 \text{ kJ mol}^{-1}$ [11]。因此，本實驗使用 193 nm (619 kJ mol^{-1}) 及 248 nm (482 kJ mol^{-1}) 做為激發光源，其能量分別足以激發苯甲醛分子至 S_5 及 S_2 能態。

苯甲醛分子受到光子激發後，若僅考慮各物種之熱焓[16-20]，其可能的反應途徑如下列所示：



若產物具有足夠內能，則 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 及 HCO 可能二次解離：



根據實驗結果[8, 21-28]，苯甲醛分子激發至第一電子激發態(S_1 , $n\pi^*$) 後，主要經由磷光放光途徑回到基態，並無光分解反應產生；而當苯甲醛分子激發至第二電子激發態(S_2 , $\pi\pi^*$) 後，除了經由磷光放光途徑回到基態外，亦會經由反應途徑(1)分解產生 C_6H_6 與 CO 。Berger

等人[8]以 276 nm 激發苯甲醛至第二電子激發態(S_2)，研究其磷光放光，並利用氣相層析法(gas chromatography)偵測 C_6H_6 及 CO，以研究其光解產率(dissociation yield)。實驗結果顯示， C_6H_6 及 CO 之光解產率在低壓的情況下(0.2-0.6 Torr)趨近於 1，並隨著氣體總壓力上升而下降，而其磷光放光率則隨著光解產率下降而上升。Berger 等人[8]並於反應中加入氧氣，發現其光解產率並沒有改變，證明產物 C_6H_6 及 CO 是經由反應途徑(1)產生，而不是經由自由基途徑(radical channel)二次解離產生。而 Bruhlmann 等人[22]利用 276 nm 激發以 1:1 比例混和之氘取代的苯甲醛(C_6D_5CHO)與苯甲醛(C_6H_5CHO)，僅偵測到產物 C_6D_6 與 C_6H_6 ，更證明了產物 C_6H_6 及 CO 是經由反應途徑(1)產生。

Silva 及 Reilly[25]利用雙色雷射游離質量光譜法(two-color laser ionization mass spectroscopy)，以 257-284 nm 激發苯甲醛分子至 S_2 電子態上不同的振動能階(vibronic state)，再以 157 nm 游離並偵測(probe)產物分子，以研究其解離動力學與動態學。他們在實驗中觀察到苯甲醛離子訊號強度隨著時間呈現雙對數形式的衰減(biexponential decay)，故推斷苯甲醛激發後會經由兩個不同生命期的能態衰減。對於生命期較短($\tau < 10^{-6}$ s)之能態，其生命期的長短與激發能量的大小非常相關，且在苯甲醛激發後的光解反應初期，苯離子的

生成速率與苯甲醛離子的消失速率皆與激發能量大小呈現正相關性，故作者推斷此能態為一預解離能態(predissociation state)，並從其生命期推斷其為三重態，命之為 T^* 。對於生命期較短($\tau > 10^{-6}$ s)之能態，由於該能態與苯離子的生成無相關性，作者推斷其為磷光放光途徑的主要能態 $T(n\pi^*)$ 。因此，Silva 及 Reilly 提出苯甲醛激發至 S_2 能態後，會以 $k_{ST} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 之速率進行系統間轉移至預解離能態 T^* ，而在 T^* 能態後則有三個可能的途徑，分別為(1)解離產生 CO 與三重態的苯，(2)內轉移至 $T(n\pi^*)$ 能態後，以磷光放光的形式弛緩至基態，(3)經由放光或非放光途徑弛緩至基態。然而，此反應機制卻無法說明在實驗中偵測得到之電子基態的苯分子，因此作者認為可能還有另外一個未知的反應途徑(entrance channel)。

Zewail 研究組[26-28]以 266 nm 激發苯甲醛分子束，利用超快電子繞射(ultrafast electron diffraction, UED)方法，以 1 皮秒(ps)的時間解析度及 0.01 Å 的空間解析度觀測分子的電子繞射圖譜，並藉由理論計算結果輔助，研究分子結構隨時間的變化，進而瞭解激發態分子之非放光(nonradiative)反應途徑。由實驗得知，苯甲醛由 266 nm 光子激發至第二電子激發態後，經由內轉移(internal conversion, IC)至第一電子激發態($S_1, n\pi^*$)，其 $S_2 \rightarrow S_1$ 衰減時間(decay time)為 250 飛秒(fs)，分子位於 S_1 能態後主要有兩個互相競爭的反應途徑，分別為(1)分子

自 S_1 能態快速的系統間轉移($1/k_{ISC} = 42$ ps)至三重態($T_2, \pi\pi^*$)後,弛緩至 $T_1(n\pi^*)$ 能態,再緩慢的分解產生 CO 與三重態的苯或是藉由磷光放光回到基態;若分子具有較少的可用能量($E_{\text{excess}} = E_{\text{avi}} - S_1$),則主要會經由磷光放光途徑回到基態。(2.)氫原子藉由一個能量障礙 E_{barrier} 相當於 102 kJ mol^{-1} 的反應途徑與苯環結合形成中間產物 IS,其形成的反應速率常數 $k_i = 1.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$,之後便分解產生 CO 與基態的苯分子($k_d = 9.4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)。比較實驗量測到之苯甲醛分子形成中間產物 IS 的生成速率常數 k_i ,與利用 RRKM 理論計算的反應速率常數,發現實驗值較計算值大三個數量級,作者經由此差異推測反應物分子內能振動重分佈(intramolecular vibrational energy redistribution, IVR)並不完全。此外,作者無法確認產物 CO 為中間產物 IS 於電子激發態時直接解離產生,還是中間產物 IS 內轉移至基態位能面後才解離產生,但經由理論計算得到中間產物 IS 於基態位能面時即會快速的解離產生 CO,作者推測於基態解離的可能性較大。

Shin 等人[29]研究氘取代的苯、苯乙炔及苯甲醛分子經由吸收兩個 243.2 nm 光子後之光解反應,利用兩個 243.2 nm 光子將光解後的產物氫及氘原子激發至 $2s$ 能態,藉由觀測其原子放光光譜的杜普勒加寬效應(Doppler broadening)得到原子移動能之資訊,以探討其光解機制。由實驗結果得知, $C_6H_6:C_6D_6$ 之混和氣體其氫及氘的原子移動

能分別為 70.3 kJ mol^{-1} 及 70.8 kJ mol^{-1} ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCD}$ 其氫及氘的原子移動能分別為 72.8 kJ mol^{-1} 及 73.5 kJ mol^{-1} ，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ 其氫及氘的原子移動能則分別為 74.2 kJ mol^{-1} 及 82.7 kJ mol^{-1} ，由此可推測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ 分子其解離途徑與前兩者相異；此外， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCD}$ 光解產物之氫/氘比值為 5，顯示其符合統計分解(statistical dissociation)，然而， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ 光解產物之氫/氘比值為 1.5，因此作者認為 C_6H_6 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCD}$ 係經由內轉移至基態後，緩慢的進行單分子解離(unimolecular dissociation)，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ 的光解機制則有別於上述兩個分子，為斷鍵形成具有高內能的 C_6H_5 自由基及 HCO 自由基，之後 HCO 再二次分解(secondary dissociation)得到 CO 及 H 。作者並利用 MP2/6-31G** 計算出 HCO 分解產生 CO 及 H 的能障及解離能分別為 89.5 kJ mol^{-1} 及 52.1 kJ mol^{-1} 。此外，Zhu 及 Cronin[30]分別使用 280 nm、285 nm 及 308 nm 雷射光解苯甲醛分子，利用共振腔振盪衰減光譜法(cavity ringdown spectroscopy, CRD)偵測 HCO 之光譜，以研究苯甲醛分子經由反應途徑(3)產生 HCO 之光解產率，由實驗結果得知，苯甲醛分子於 280 nm, 285 nm 及 308 nm 之 HCO 光解產率分別為 0.32 ± 0.05 , 0.45 ± 0.05 , 0.29 ± 0.05 ，且其光解產率與氣體總壓力無相關性。他們發現利用 308 nm 光解時，無法觀測到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之光譜(612-670nm)，亦即無法觀測到反應途徑(2)。然而，根據反應途徑(3)之反應焓 $\Delta^0\text{H}_{298} = 419.7 \text{ kJ}$

mol^{-1} ，285 nm ($E_{hv} = 418.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)及 308 nm ($E_{hv} = 387.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)之激發光源均無法光解產生 HCO，而 Zewail 研究組[28]也指出 Zhu 及 Cronin[30]觀測之 HCO 應為苯甲醛分子經由多光子吸收所造成。

綜合以上所述，對於苯甲醛分子單光子之光解反應，過去的研究組主要觀測經由反應途徑(1)產生 C_6H_6 與 CO 之反應機制。對於產物的能量分佈或其他的反應途徑之觀測卻沒有文獻詳細報導。由於時間解析霍氏轉換光譜法 (time-resolved Fourier-transform spectroscopy, TR-FTS) 具有同時觀測多重波長的優點，因此可同時偵測各種瞬態物種之各個振動模在不同時域下的紅外放光。本實驗組利用 TR-FTS 技術研究過鹵化乙烯(vinyl halide, CH_2CHX , $\text{X}=\text{F}$ 、Cl、Br)[31, 32]、2-氯-1, 1-二氟乙烯(2-chloro-1, 1-difluoroethene, CF_2CHCl)[33]、2-氯丙烯(2-chloropropene, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$)[34]、氟化苯(fluorobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$)[35]、鄰與對-氟化甲苯(ortho- and para- fluorotoluene)[36]、乙二醯氯(oxalyl chloride, $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$)[37]及苯酚(phenol)[38]等分子於 248 nm 或 193 nm 光解後產物分子(HX 或 CO)之放射光譜，分析得到產物分子之初生態振轉態佈居數及其內能分佈，並探討其光解動態學和可能之反應機制。因此，吾人利用 TR-FTS 技術觀測苯甲醛於 193nm 及 248 nm 光解後產物之放光光譜，藉以分析產物之內能分佈，並探討其光解機制。

參考資料：

1. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998).
2. J. R. Odum, T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld, *Science* **276**, 96 (1997).
3. E. Christophy, K. Myli, T. R. Viegut, J. A. Rzepiela, and J. M. Hossenlopp, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **110**, 229 (1997).
4. B. Klotz, S. Sorensen, I. Barnes, K.H. Becker, T. Etkorn, R. Volkamer, U. Platt, K. Wirtz, and M. Martin-Reviejo, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10289 (1998).
5. F. Caralp, V. Foucher, R. Lesclaux, T. J. Wallington, and M. D. Hurley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3509 (1999).
6. S. N. Dubtsov, G. G. Dultseva, E. N. Dultsev, and G. I. Skubnevskaya, *J. Phys. Chem. B* **110**, 645 (2006).
7. V. Molina and M. Merchán, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3745 (2001).
8. M. Berger, I. L. Goldblatt, and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1717 (1973).
9. C. R. Silva and J. P. Reilly, *J. Phys. Chem.* **100**, 17111 (1996).
10. D. G. Leopold, R. J. Hemley, V. Vaida, and J. L. Roebber, *J. Chem. Phys.* **75**, 4758 (1981).
11. K. Kimura and S. Nagakura, *Theor. Chim. Acta.* **3**, 164 (1965).
12. G. Thiault, A. Mellouki, G. Le Bras, A. Chakir, N. Sokolowski-Gomez and D. Daumont, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **162**, 273 (2004).

13. N. Ohmori, T. Suzuki, and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **92**, 1086 (1988).
14. M. Koyanagi and L. Goodman, *Chem. Phys.* **39**, 237 (1979).
15. J. E. Ridley and M. C. Zerner, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 71 (1979).
16. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997).
17. W.D. Good and N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* **14**, 102 (1969).
18. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, S 1 (1988).
19. R. K. Solly and S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1592 (1971).
20. M.W. Chase. Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **9**, 1 (1998).
21. U. Bruhlmann and J. R. Huber, *Chem. Phys. Letters* **66**, 353 (1979).
22. U. Bruhlmann, M. Nonella, P. Russegger, and J. R. Huber, *Chem. Phys.* **81**, 439 (1983).
23. T. Itoh, T. Takemura, and H. Baba, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 481 (1976).
24. T. Itoh, H. Baba, T. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2841 (1978).
25. C. R. Silva and J. P. Reilly, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7934 (1997).
26. R. Srinivasan, J. S. Feenstra, S. T. Park, S. Xu, and A. H. Zewail., *Science* **307**, 558 (2005).
27. J. S. Feenstra, S. T. Park, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **123**, 221104 (2005).
28. S. T. Park, J. S. Feenstra, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **124**, 174707 (2006).
29. S. K. Shin, H. L. Kim, and C. R. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 286 (2002).

30. L. Zhu and T. J. Cronin, Chem. Phys. Lett. **317**, 227 (2000).
31. S. R. Lin, S. C. Lin, Y. C. Lee, Y. C. Chou, I.C. Chen, and Y. P. Lee, J. Chem. Phys. **114**, 160 (2001).
32. S. R. Lin, S. C. Lin, Y. C. Lee, Y. C. Chou, I.C. Chen, and Y. P. Lee, J. Chem. Phys. **114**, 7396 (2001).
33. C. Y. Wu, C. Y. Chung, Y. C. Lee, and Y. P. Lee, J. Chem. Phys. **117**, 9785 (2002).
34. C.-M. Chang, Y.-H. Huang, S.-Y. Liu, Y.-P. Lee, M. Pombar-Pérez, E. Martínez-Núñez, and S. A. Vázquez, J. Chem. Phys. **129**, 224301 (2008).
35. C. Y. Wu, Y. J. Wu, and Y. P. Lee, J. Chem. Phys. **121**, 8792 (2004).
36. S. K. Yang, S. Y. Liu, H. F. Chen, and Y. P. Lee, J. Chem. Phys. **123**, 224304 (2005).
37. C.-Y. Wu, Y.-P. Lee, and N. S. Wang, J. Chem. Phys. **120**, 6957 (2004).
38. C. M. Tseng, Y. T. Lee, M. F. Lin, C. K. Ni, S. Y. Liu, Y. P. Lee, Z. F. Xu, and M. C. Lin, J. Phys. Chem. A. **111**, 9463 (2007).

第二章 實驗原理

氣態分子具有移動、振動及轉動三種運動方式，其中分子的振動躍遷能量約等於紅外光子的能量，因此，我們可以藉由紅外光譜來研究不同分子之振動躍遷情形。由於不同分子的紅外光譜如人的指紋般各不相同，故紅外光譜常用於化學分子的定性分析。此外，亦可利用紅外光譜譜線強度的相對關係，做為分子之定量分析。

紅外光譜儀依照其工作原理可分為兩種：(1)利用光柵(grating)或稜鏡(prism)分光的傳統光譜儀及(2)利用干涉效應(interference effect)的霍氏轉換光譜儀。相較於傳統光譜儀，霍氏轉換光譜儀具有高解析度、高靈敏度、較短的偵測時間、以及容易和其他儀器搭配使用等優勢，近年來已逐漸取代傳統光譜儀[1]。

雖然一般的霍氏轉換光譜儀僅能擷取連續性的訊號，並不適用於瞬態的偵測，但是改進訊號的擷取方式後，可利用具有時間解析的霍氏轉換紅外光譜法(time-resolved Fourier-transform spectroscopy)研究生命期短的不穩定化合物或穩定化合物的激發態，並進而對相關的氣態或液態之分子光譜學、化學動力學[2-4]與動態學[5]提供進一步的探討，使得研究領域不再侷限於鑑定穩定分子的結構。

2.1 霍氏轉換紅外光譜儀

西元 1891 年，Michelson 發明干涉儀(interferometer)[6]，其基本

原理為藉由光程差使入射光產生干涉現象以紀錄其干涉圖譜 (interferogram)，再利用理論推算將干涉圖譜轉換成一般傳統光譜，但受限於當時技術有限且計算程序非常粗略而未被廣泛使用。西元 1949 年，Fellgett 等人[7]首次經由精確計算將干涉圖譜轉換成傳統光譜。至西元 1965 年，Cooley 和 Tukey 等人[8]提出快速霍氏轉換(fast Fourier transform, FFT)數學演算法，使計算時間減少，提升干涉圖譜的轉換效率。其後，由於微電腦與小分子氣體雷射兩大技術的發展，藉由使用氦氖雷射(He-Ne laser)[9]精確地計算干涉儀中移動鏡造成的光程差，並結合新進的微電腦處理數據改善原本複雜又費時的霍氏轉換法，使得 FTIR 技術變為方便可行。西元 1980 年後，商業化之霍氏轉換紅外光譜儀逐漸取代利用分光技術的傳統紅外光譜儀。

2.1.1 Michelson 干涉儀

Michelson 干涉儀主要由分光片 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成，如圖 2-1 所示。光源經聚光後，形成平行光進入干涉儀並導向分光片。理想情況下，分光片將入射平行光平均分成強度相同的兩道光束，其中一道光束穿透分光鏡，經由固定鏡反射後再經由分光片導向偵測器，另外一道光束則由分光片反射至移動鏡，之後再經由移動鏡反射回分光片並導向偵測器。當移動鏡沿著光軸移動時，匯集於偵測器之兩道光束所經過的光程便會不同，

造成相位差(phase difference)的改變，因而產生干涉現象。

對於單色光而言，當光程差為半波長的偶數倍($\delta = n \times \lambda/2$; $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$)時，兩道光束抵達偵測器時為同相位(in phase)，形成建設性(constructive)干涉，此時匯集之光強度最強；若光程差為半波長之奇數倍($\delta = n \times \lambda/2$; $n = \pm 1, \pm 3, \dots$)，則兩道光束抵達偵測器時為反相位(out of phase)，形成破壞性(destructive)干涉，光束強度最弱。因此當移動鏡以定速(v)來回移動時，由於光程差的改變，匯集之光束重複地經過建設性及破壞性干涉，而光程差之變化率為時間之函數($\delta = 2vt$)，因此可由偵測器測得一隨時間變化之干涉圖譜。

2.1.2 霍氏轉換紅外光譜儀基本原理

光是電磁波的一種，因此可利用電磁波的電場變化函數來表示：

$$E(r, t) = E_0 e^{(k \cdot r - \omega t + \phi_0)} = E_0 e^{(k \cdot r - 2\pi c \tilde{\nu} t + \phi_0)} \quad (2-1)$$

其中 k 為波向量(wave vector)、 r 為位置向量(position vector)、 ω 為角頻率(angular frequency)、 t 為時間點(time)、 ϕ_0 為初始時間下的相位(phase)、 c 為光速、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)，而光束的強度 I 為 $|E(r, t)|^2$ 。

以一固定波數 $\tilde{\nu}$ 的單色光源為例，當其經由分光片平分成兩道光束時，各個光束的電場變化函數就改變為 $E(r, t) = \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot r - 2\pi c \tilde{\nu} t + \phi_0)}$ ，又光程為 $d = c \cdot t$ ，故上式可改寫為 $E(r, d) = \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d + \phi_0)}$ 。因此，經由分光片分開最後匯集於偵測器之光束強度為：

$$\begin{aligned}
I(\delta) &= |E(r, d)|^2 = |E(r, d_1) + E(r, d_2)|^2 \\
&= \left| \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_1 + \phi_0)} + \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_2 + \phi_0)} \right|^2 \\
&= \frac{1}{2} E_0^2 [1 + \cos(2\pi \delta)] \\
&= \frac{1}{2} I(0) + \frac{1}{2} I(0) \cos(2\pi \delta)
\end{aligned} \tag{2-2}$$

其中光程差 $\delta = d_1 - d_2$ 。即單色光的干涉圖譜為一個向上平移的餘弦函數，其隨光程差變化的頻率為 $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$ 。圖 2-2 為不同光源及其對應的干涉圖譜，圖 2-2 (a) 為單色光源的干涉圖譜，為一簡單的餘弦波；圖 2-2 (b) 為兩道頻率相近之單色光源的干涉圖譜；圖 2-2 (c) 為一連續光源之干涉圖譜。

利用霍氏轉換方式即可將干涉圖譜轉換成傳統光譜，其數學式如下：

$$\begin{aligned}
B(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi \tilde{\nu} \delta} d\delta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta \\
&= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu})
\end{aligned} \tag{2-3}$$

(2-3) 式之實數部分可描述干涉圖譜經霍氏餘弦轉換所得到之傳統光譜，如下表示：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta \tag{2-4}$$

理想之干涉圖譜應為一左右對稱圖形，因此可將(2-4)式改寫成兩倍的 $\delta = 0$ 到 $+\infty$ 積分表示：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta \tag{2-5}$$

亦即理想之干涉圖譜必須記錄光程差由零至無限大的強度，但實際上，

移動鏡移動的距離有限，光程差無法達到無限大。假設實驗上只能得到 $\delta = -L$ 到 L 之間的干涉圖譜，以 $I'(\delta)$ 表示，則該干涉圖譜如同理想之干涉圖譜 $I(\delta)$ 受到一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ 的作用[10]，而 $D(\delta)$ 的定義如下：

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 && \text{當 } \delta \leq |L| \\ D(\delta) &= 0 && \text{當 } \delta > |L| \end{aligned} \quad (2-6)$$

因此，偵測器所測得的光束強度隨光程差的變化函數可改寫成下列的式子：

$$I'(\delta) = I(\delta) \cdot D(\delta) \quad (2-7)$$

即傳統光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為

$$B'(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-8)$$

根據霍氏分析卷積定理(the convolution theorem of Fourier analysis)，

兩個函數之乘積的霍氏轉換為此兩個函數個別霍氏轉換後之卷積

(convolution)。匣式截斷函數 $D(\delta)$ 作霍氏餘弦轉換後為一 sinc 函數

$f(\tilde{\nu})$ ，而此函數稱為儀器譜線形狀函數(instrumental line shape function，

ILS)，其數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{\pi\tilde{\nu}} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2-9)$$

而 $I(\delta)$ 作霍氏餘弦轉換後為 $B(\tilde{\nu})$ ，因此，理想傳統光譜和儀器譜線形

狀函數卷積的結果為：

$$\begin{aligned}
 G(\tilde{\nu}) &= B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \\
 &= 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta
 \end{aligned}
 \tag{2-10}$$

$G(\tilde{\nu})$ 為實驗所得到的真實光譜，* 表示卷積。對於單色光 $\tilde{\nu}_1$ 而言，上式可簡化為：

$$\begin{aligned}
 G(\tilde{\nu}) &= B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \\
 &= 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})]L
 \end{aligned}
 \tag{2-11}$$

因此，如圖 2-3 所示，原本應為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且無限窄頻寬的圖譜，由於移動鏡無法移動至無限遠處而經匣式截斷函數修正，使得譜線變寬，主峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)為 $\frac{0.605}{L}$ ，此半高寬常被用來表示霍氏紅外光譜的理論解析度(theoretical resolution)。此外，經匣式截斷函數修正後亦會在主峰兩側產生額外的側波；側波最大振幅值(side lobe amplitude maximum, SLAM)與主峰高度的比值為

$$\left| \frac{H_s}{H_m} \right| = 21.7\%。$$

當主峰附近有其他微弱訊號則易與此側波混淆，為了除去匣式截斷函數造成的側波干擾，可用其他函數取代匣式截斷函數，其作用彷彿削去主峰旁的足部一樣，故稱此類函數為削足函數(apodization function)。表 2-1 列出幾種簡單的削足函數[11]，從中可發現削足函數雖然可以降低測波之干擾，但卻也導致主峰的頻寬增加。因此，如果頻寬不是重要的考量，則可選擇 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$ 值較小的削足函數；反之，若

頻寬是主要的考量因素，則可選用 FWHM 較小的削足函數。除了這些考慮因素外，還要考量解析度與譜線密度，再選擇適合該實驗條件的削足函數。

本實驗使用的削足函數為 Hamming(又稱 Happ-Genzel)函數，其定義如下：

$$\begin{aligned} A(\delta) &= 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) & \text{當 } \delta \leq |L| \\ A(\delta) &= 0 & \text{當 } \delta > |L| \end{aligned} \quad (2-12)$$

經由霍氏轉換之後，其儀器譜線形狀函數的數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{(1.08 - 0.64L^2\tilde{\nu}^2)L \sin(2\pi L\tilde{\nu})}{2\pi L\tilde{\nu} - 8\pi L^3\tilde{\nu}^3} \quad (2-13)$$

Hamming 函數與其儀器譜線形狀函數如圖 2-4 所示，其 FWHM 為 $\frac{0.908}{L}$ ，而 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right| = 0.69\%$ 。

由於電子濾波器、光學元件及不當取樣等因素會造成相位差 (phase error)，影響干涉圖譜之對稱性。以電子濾波器為例，其對於不同頻率的光會產生不同的相位延遲 ($\theta(\tilde{\nu})$, phase lag) 效應，因此，必須利用相位修正 (phase correction) 來修正此誤差。亦即(2-4)式必須加上 $\theta(\tilde{\nu})$ 以進行相位修正，才能描述真實之干涉圖譜：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}\delta - \theta(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) [\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\cos(\theta(\tilde{\nu})) + \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)\sin(\theta(\tilde{\nu}))] d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2-14)$$

上式中之 $\theta(\tilde{\nu})$ 效應相當於原餘弦函數中引入一正弦函數成分，使原本

以 $\delta=0$ 對稱之干涉譜變得稍不對稱。如果只是以餘弦霍氏轉換將會導致光譜上的誤差，因此，(2-3)式中，將干涉圖譜進行霍氏餘弦及正弦轉換後即可得相位角：

$$\theta(\tilde{\nu}) = -\arctan \frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \quad (2-15)$$

最後，可進一步得到修正後之傳統光譜。

此外，不當取樣也會影響所量測之干涉圖譜。當理想的干涉圖譜對稱於 $\delta=0$ ，但如果第一個取樣點並非於 $\delta=0$ ，而是在 $\delta=-\varepsilon$ 時，實際之干涉圖譜應修正表示為[8]：

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-16)$$

此因素所造成的誤差也和有相位差類似。因此，無論是不當取樣或濾波等因素所產生干涉譜的相位誤差均可以相位修正之數學步驟加以修正，以避免光譜轉換後所得之傳統光譜發生嚴重的誤差。本實驗所使用的相位修正方法為 Mertz method[12][13]。

通常實驗僅擷取單邊之干涉圖譜(single side interferogram)，以節省掃瞄時間及縮短霍氏轉換運算量及時間，故相位校正程序相當重要。實驗時於干涉圖譜 $\delta=0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含 $2n$ 個數據點的雙邊干涉圖譜，如圖 2-5 所示，再將對稱區域進行 FFT 轉換，以取得相位誤差資訊，作為相位校正。而 n 值的大小取決於實驗時所選擇的相位解析度(phase resolution)，一般而言， n 值必須大於 250。

一般的霍氏轉換紅外光譜儀有三組不同光源之干涉儀，三組干涉儀共用分光鏡和移動鏡，三組光源包括內部連續波長的紅外光源、氦氖雷射以及連續白光光源，分別做為偵測樣品光譜、測量取樣之相對光程差、定義零光程差點之用途，圖 2-6 為其干涉圖譜及傳統光譜。

氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源(波長= 632.8 nm)，故其干涉圖譜為一餘弦函數。如圖 2-7 所示，餘弦波每段波長有兩個零交叉點，其固定間隔為 316.4 nm，霍氏轉換紅外光譜儀以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點(zero-crossing)做為定位點，建立一個固定光程差的量度法，並以之作為取樣的間隔。由於此餘弦波之頻率與移動鏡速率成正比，若移動鏡速率稍有變動時，則餘弦波之頻率亦隨之改變。因此，電腦隨時調整取樣時間，才能確保每一個取樣點之光程差的準確性。

由於氦氖雷射只能定位移動鏡位移每段距離的相對位置，故利用白光光源干涉圖譜的最高點作為零光程差位置的訂定。如圖 2-6 (c)所示，連續波長的白光，其干涉圖譜在 $\delta = 0$ 時，為完全建設性干涉，強度最大，而 $\delta > 0$ 時強度迅速減弱，故可產生一個強而窄的訊號，以此定位取樣的起始點。然而，本實驗所使用的 Bruker FTIR 是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準的定位移動鏡的位置，因此僅使用兩組干涉儀，不需使用連續白光干涉儀的部分。在實驗正式擷取數據前，先利用光譜儀的紅外光源(globalar)對正(aligned)干涉儀，並儲存干涉圖譜的

波峰相對之光程差位置，作為零光程差的參考基準點，以確保每個干涉圖譜擷取訊號的起始點一致，才可多次掃瞄光譜而不失真。

2.2 霍氏轉換紅外光譜儀的優點

霍式轉換光譜儀相較於傳統分光光譜儀有下列之優點：

1. 高光通量之優點(throughput advantage):

由於傳統分光儀的解析度受到狹縫開口的限制，而干涉儀無須使用光狹縫及光柵等裝置，只是利用光圈來限制光的散射角，因此光通量遠高於傳統分光儀。相較於傳統分光儀，偵測器所測得訊號較強，靈敏度較高，也有更好的訊雜比，此優點由 Jacquinot 提出，故又俗稱 Jacquinot 優點[14]。

2. 多重波數之優點(multiplex advantage):

干涉儀可以在同一時間內偵測整個光區的光譜，而傳統的分光儀僅能在同一時間內偵測單一波長。因此，對於相同光譜範圍及相同解析度之光譜，FTIR 所需的偵測時間遠小於傳統的分光儀。此外，在相同時間下，干涉儀可藉由多次掃瞄平均來提高訊雜比。如果雜訊是以隨機的形式出現，則該訊雜比(signal to noise ratio, SNR)與掃瞄次數 N 的關係如下：

$$\text{SNR} \propto \sqrt{N} \quad (2-17)$$

此優點由 Fellgett 提出，亦稱 Fellgett 優點[7]。

3. 高波數精確性之優點(spectral accuracy advantage)：

傳統分光儀無法直接利用光柵的轉動角度來準確地對應實際選擇的波數，必須利用標準樣品產生的已知譜線來校正其絕對波數位置。而干涉儀則是利用氬氫雷射精確地標定光程差，經由霍氏轉換干涉圖譜得到波數準確度可達 0.001cm^{-1} 的傳統光譜。因此，干涉儀在波數的準確度上遠高於傳統分光儀，且不需要另外進行波數的校正工作。此優點由 Connes 提出，又稱 Connes 優點[15]。

4. 高解析度之優點(high resolution advantage):

傳統分光儀的解析度主要是受到光柵刻痕密度的限制，一般傳統分光儀其解析度為 0.1cm^{-1} 。而干涉儀的解析度是與最大光程差 δ_{\max} 成反比，關係式如下：



其中 $\tilde{\nu}_1$ 、 $\tilde{\nu}_2$ 恰為兩道可完全解析的波數， $\Delta\nu$ 即為完全解析度[8]。而最大光程差 δ_{\max} 即為移動鏡移動距離的兩倍，因此，解析度亦可與兩倍的移動鏡移動距離成反比。目前市售 FTIR 之最大解析度可達到 0.001cm^{-1} 的解析度，遠較於傳統分光儀高。

5. 抑制散逸光之優點(stray-light control):

與單光儀波長設定不同波長之光子穿越入口狹縫或光圈後，理論上不會由出口狹縫射出，但因為光學零件之不完美，可由出口狹縫散逸而被偵測器偵測到，此稱為散逸光(stray-light)。對於傳統分光儀而

言，欲降低此散逸光並不容易。然而就干涉儀而言，對於每一波數 $\tilde{\nu}$ 的單光光源，若移動鏡的移動速率為 v ，則偵測器可測得餘弦干涉訊號頻率為 $f = 2v\tilde{\nu}$ 。選用適當的電子濾波器將其他頻率範圍的訊號過濾除去，則偵測器僅能測到特定波段的訊號，便可有效抑制其他波段的散逸光。

6. 靈活且應用廣泛(versatile)之優點:

只要選擇適當的光源、分光鏡、鏡片及偵測器等光學元件，便可將霍氏轉換光譜儀應用在遠紅外光、中紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區的測量。此外，若再對光譜儀搭配其他元件，例如：氣相層析儀(GC)、液相層析儀(HPLC)、質譜儀(MS)與多重反射吸收槽(White cell)等，即可應用於其他定量、定性的分析。

2.3 時域解析霍氏轉換紅外光譜法

一般的霍氏轉換紅外光譜儀取樣模式並不適用於觀測瞬態訊號，因此對一些生命期較短的物種，例如：自由基、反應中間物、分子離子、微弱鍵結分子及高激發態的分子等，都無法進行鑑定。為了改進此不足，目前已發展出許多技術，使得霍氏轉換紅外光譜儀具有時間解析的功能。常見的各種方法介紹如下：

一. 連續式掃描模式(continuous-scan mode):

對於霍氏轉換紅外光譜儀取樣模式不做任何的改變，僅改變與反

應系統之間的連結。連續式掃瞄模式又可分成幾種的掃瞄技術：

1. 氣流管法(flow tube method):

氣流管裝置是以氣體流動的形式進行化學反應，藉由調整反應氣體開始混合到被偵測的距離，即可改變反應時間，所以利用霍氏轉換紅外光譜儀偵測不同反應距離的光譜，即可得到不同反應時間的光譜。然而，此方法的時間解析度僅在毫秒(ms)範圍，對於更快的反應變化，則無法偵測，而且每一次測量只能得到一個時間點的光譜[16-19]。

2. 快速掃瞄 (rapid scan):

直接利用移動鏡快速掃瞄一次或數次的時間為時間的解析度，故時間的解析度主要受限於移動鏡的移動速率。而移動鏡在快速移動中，其穩定度也間接限制了移動速率，因此利用快速掃瞄可達到的時間解析度也只能有數十毫秒(ms)範圍[20]，且訊雜比通常受到限制。

3. 同步式掃瞄(synchronous scan):

移動鏡需保持固定速率持續的移動，通過零交叉點時送出脈衝以觸發反應，產生瞬態放光，並同時在固定延遲時間擷取訊號[21-24]。以一般市售之 FTIR 為例，其移動鏡的最小移動速率為 0.05cm s^{-1} ，則每秒會通過 3161 個零交叉點。對目前進行光解的高能量脈衝雷射來說，是很難產生如此高重複頻率但強度足夠又穩定的之雷射光；而且在高重複頻率的動作下，反應系統內氣體的更新速率也相對要提高，

但不易有幫浦可滿足如此高抽氣速率的條件。此外，在同步式掃瞄模式下，移動鏡移動速度是否能長時間維持其穩定性，亦是造成誤差的大問題之一。

4. 非同步式掃瞄 (asynchronous scan) :

非同步式掃瞄是利用移動鏡反覆穩定地掃瞄，光解雷射以另一重複頻率觸發。每次觸發雷射後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃瞄之後，將訊號點集合在一起所成的干涉圖譜轉換成傳統光譜。所以雷射之觸發與干涉圖譜掃瞄之間並非同步進行，即氦氖雷射干涉圖譜和反應起始時間並沒有關連。此方法的優點是反應觸發無須與移動鏡到達零交叉點的時間同步，可避免同步式掃瞄對光解雷射的高重複頻率之要求。然而，非同步式掃瞄的缺點是每一次實驗只能得到某單一時間下的光譜，無法一次得到所有觸發後不同時間下的光譜[25]。

二. 步進式掃瞄模式(step-scan mode):

步進式掃瞄模式即移動鏡並非連續式地移動，而是利用電子儀器控制移動鏡精準地定位在氦氖雷射零交叉點上，等待移動鏡穩定後才觸發反應，開始擷取時間解析的訊號。在此一特定的移動鏡位置(定位點)上，可累積多次的訊號加以平均後，再移動到下一個定位點擷取訊號，待完成所有的擷取訊號程序後，重新組合並轉換成光譜，即可得到不同時間下的光譜[26-30]。當每次移動鏡移動到下一個停留點

時，需要時間待其穩定靜止，此時間稱為定位時間(settling time)，定位時間與移動鏡所走距離有關，通常在 20-100 ms 之範圍內。待移動鏡穩定後，反應隨即被觸發並開始擷取訊號。

步進式掃瞄模式示意圖如圖 2-8。當移動鏡穩定停在 x_1 位置，待反應觸發之後，每隔固定的時間間隔擷取訊號，並觸發多次反應，累加多次訊號作平均，即可得到訊號序列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、……、 $I(x_1, t_m)$ 。接著，當移動鏡移動到下一個位置 x_2 ，並取得訊號序列 $I(x_2, t_1)$ 、 $I(x_2, t_2)$ 、 $I(x_2, t_3)$ 、……、 $I(x_2, t_m)$ ；重複此方式至擷取完所有的訊號序列，將這些訊號序列組合成訊號陣列。最後，重組訊號序列，例如：在同一時間 t_k 下的訊號序列 $I(x_1, t_k)$ 、 $I(x_2, t_k)$ 、 $I(x_3, t_k)$ 、……、 $I(x_n, t_k)$ 即相當於在時間 t_k 下所測到的干涉圖譜，再轉換成傳統光譜，即可得到相當於時間 t_k 之傳統光譜；對所有之時間點 t_j 作相同的轉換，即可得到時間解析的光譜。

與同步式掃瞄模式相比較，步進式掃瞄可以經由掃瞄一次得到各個不同反應時間下的光譜；取樣過程中，在每個訊號擷取點可進行多次訊號的累計以提高訊雜比，且對於能量不穩定的雷射脈衝亦有平均其脈衝強度的效果，亦不受限於掃瞄速度快慢的影響；也不需要高重複頻率之雷射光或高效率抽氣幫浦。

由於氦氖雷射波長為 632.8 nm，即每一個零交叉點相距 316.4 nm，

若移動鏡在每一個零交叉點停留取樣，則能偵測波段範圍為 15802 cm^{-1} 的訊號，即可量測光譜範圍為 $0-15802\text{ cm}^{-1}$ 、 $15802-31604\text{ cm}^{-1}$... 等，由於紅外光區的波段範圍約 $100-13000\text{ cm}^{-1}$ ，因此本實驗之 FTIR 所量測到的光譜範圍應在 15802 cm^{-1} 之內。為了節省取樣時間，此時就可使用跳點取樣(undersampling)的方法來進行掃描，即移動鏡不在每一個零交叉點都停留取樣，而是固定間隔數個零交叉點才取樣。舉例來說，若每兩個零交叉點才停留取樣，其偵測波段範圍為 7901 cm^{-1} ，則可取最大光譜範圍為 $0-7901\text{ cm}^{-1}$ 或 $7901-15802\text{ cm}^{-1}$ ；每三個零交叉點才停留擷取訊號，能偵測波段範圍為 5267 cm^{-1} ，可量測 $0-5267\text{ cm}^{-1}$ 、 $5267-10534\text{ cm}^{-1}$ 或 $10534-15082\text{ cm}^{-1}$ 等光譜訊號，以此類推。因此，在相同的解析度下，欲測量的光譜範圍越窄，則其可跳過的零交叉點越多，使得取樣點減少，故所需的時間也就越少。但使用跳點取樣必須注意在偵測訊號時，不能有非偵測光區的光線進入偵測器，所以必須加入濾光片(optical filter)將欲偵測光區以外的光源濾掉，以免造成偵測光區以外的光源訊號疊合(folding)或失真(aliasing)，造成不必要的譜線干擾。

除了訊號的再現性、偵測器本身的雜訊干擾會影響光譜資訊之精確度之外，進行步進式掃描時，受限於移動鏡位置之準確度與穩定性，其取樣定位點的誤差會影響光譜的訊雜比。即移動鏡位置的不準確度

將造成訊雜比降低，其關係式如下：

$$\text{SNR} = \frac{4}{\Delta\delta \cdot \tilde{\nu}_{\max}} \quad (2-18)$$

其中 $\Delta\delta$ (cm) 為移動鏡位置的誤差， $\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1}) 為光譜最大的波數[14]；當 $\Delta\delta$ 越大時，所得到的訊雜比越差。目前技術使得移動鏡停留的位置的準確度可達到 $\pm 1.1 \text{ nm}$ [15]，若 $\tilde{\nu}_{\max} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ ，則 $\text{SNR} = 9090$ 。所以吾人目前實驗之訊雜比並不受限於移動鏡停留位置的不準度，而是受限於移動鏡位置之穩定性、訊號的再現性以及偵測器本身的雜訊干擾。

另外，在步進式掃瞄模式中，移動鏡並非來回移動使偵測器偵測到光源 $\tilde{\nu}$ 經調制(modulate)後的頻率 $f = 2\nu\tilde{\nu}$ ，而是停留在固定位置上，故偵測器所測得的頻率僅與訊號隨時間之變化有關。因此，對瞬態放光物種隨時間變化之研究來說，其偵測反應時間之上限只受限於偵測器、放大器及干涉儀數位化電子元之響應時間(response time)，而偵測反應時間之下限則受限於偵測器之 RC 電路(RC circuit)充放電之時間週期。此外，在實驗前應利用相同的偵測系統及相同的實驗條件下，量測偵測器及其他相關電子儀器之響應時間，實驗取得有時間解析之光譜後，才能精確地外推到有效的紅外光訊號之起始時間，關於本系統電子儀器之響應時間的量測，請參見本論文第三章第二節。

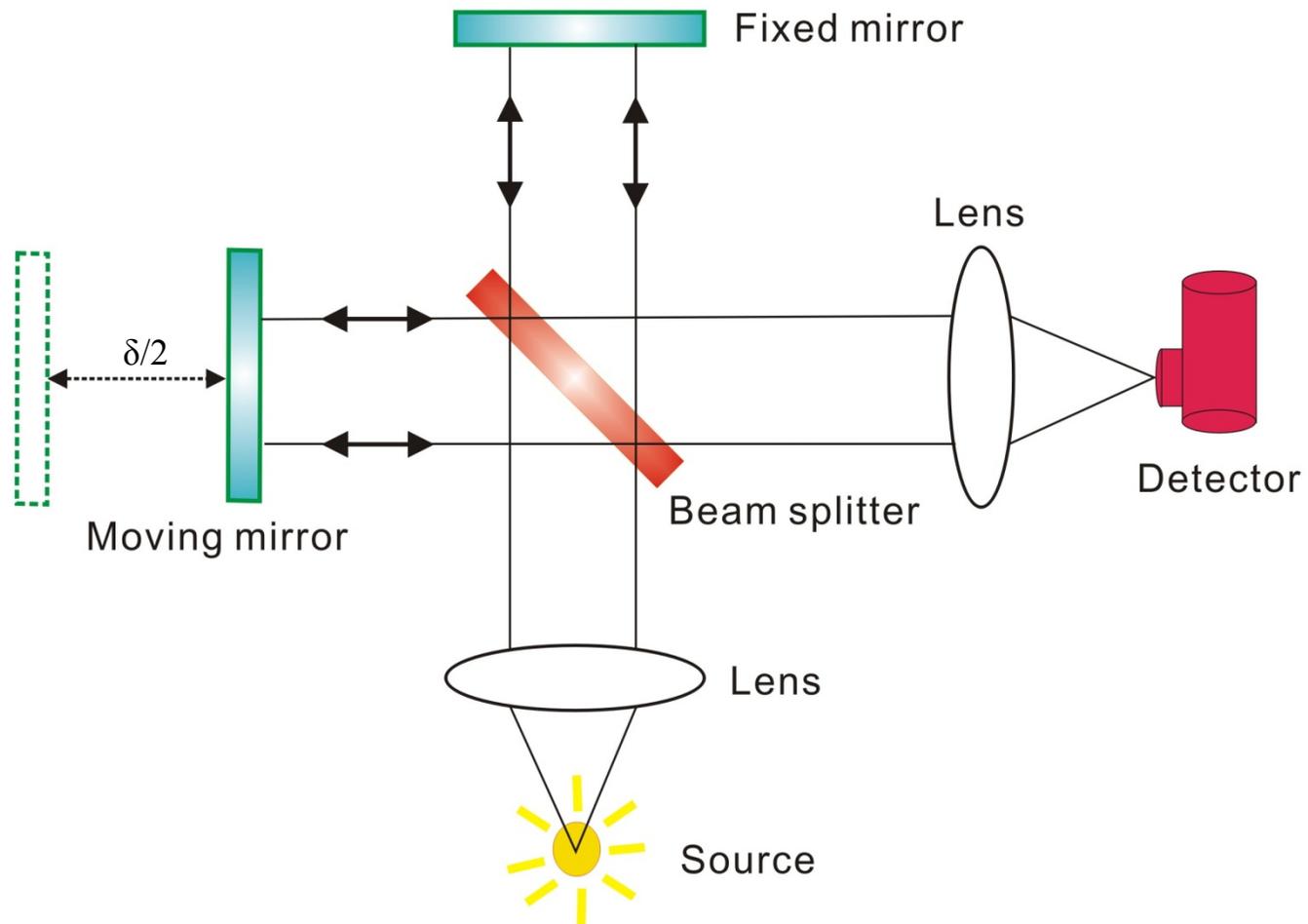


圖 2-1. Michelson 干涉儀之示意圖。其主要由分光片 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成。

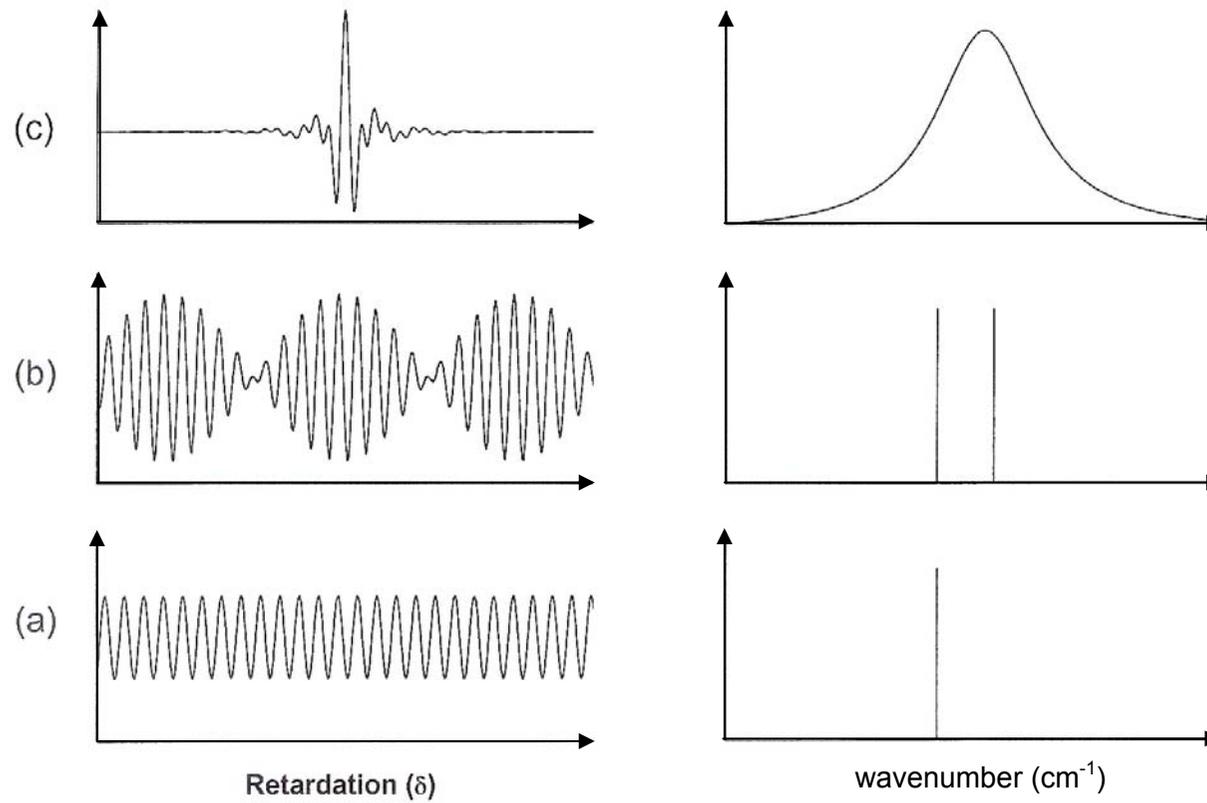


圖 2-2. 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉圖譜(左側)。

(a) 單色光源，(b) 強度相同，波數相近之兩單色光源，(c) 連續光源。

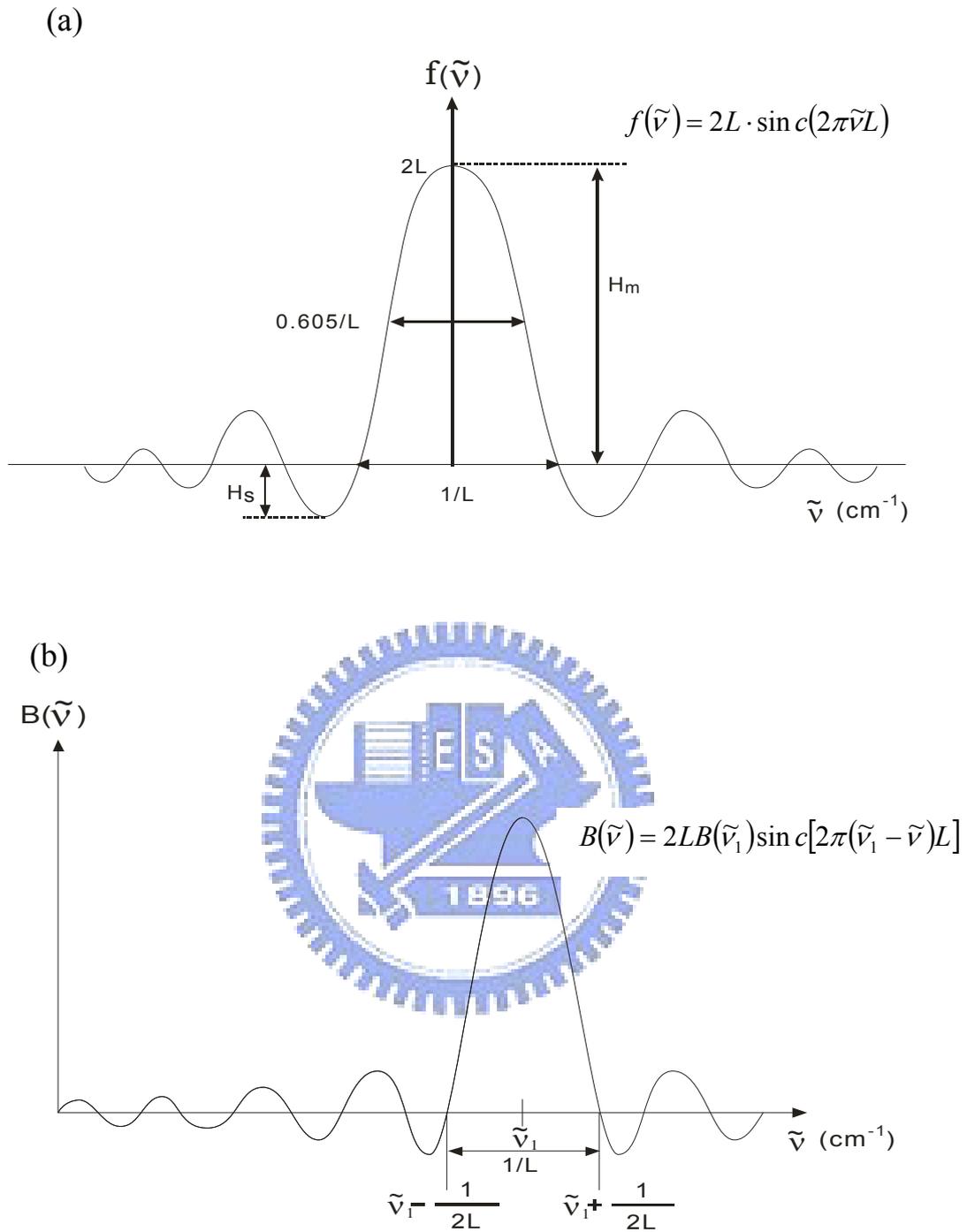


圖 2-3. (a) 匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為 sinc 函數；
 (b) 在移動鏡之有限位移 $\pm L$ 下，單色光波數 ν_1 之干涉圖譜以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜。

$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L$$

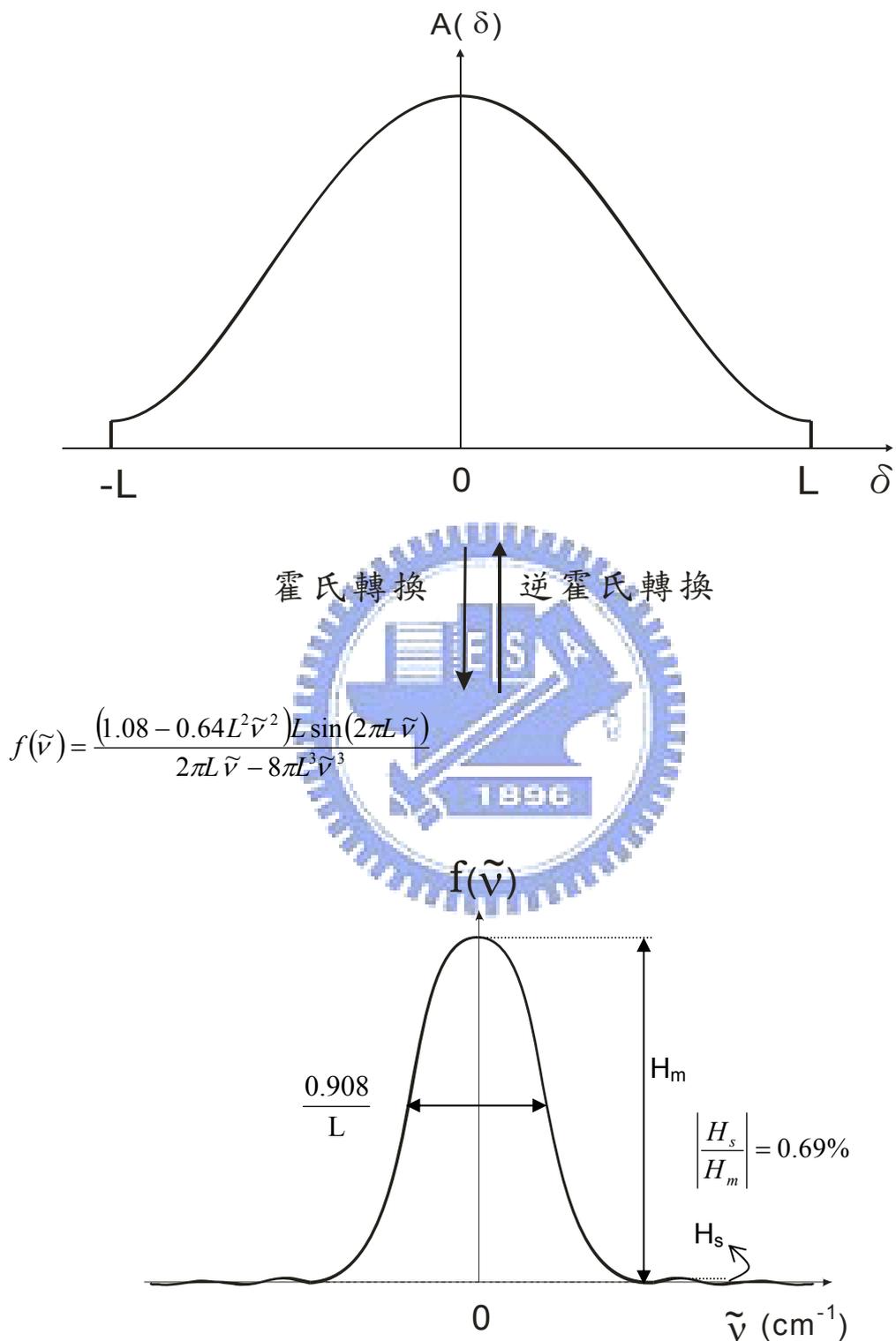


圖 2-4. Hamming 函數與其經霍氏轉換後所得的儀器譜線形狀函數。

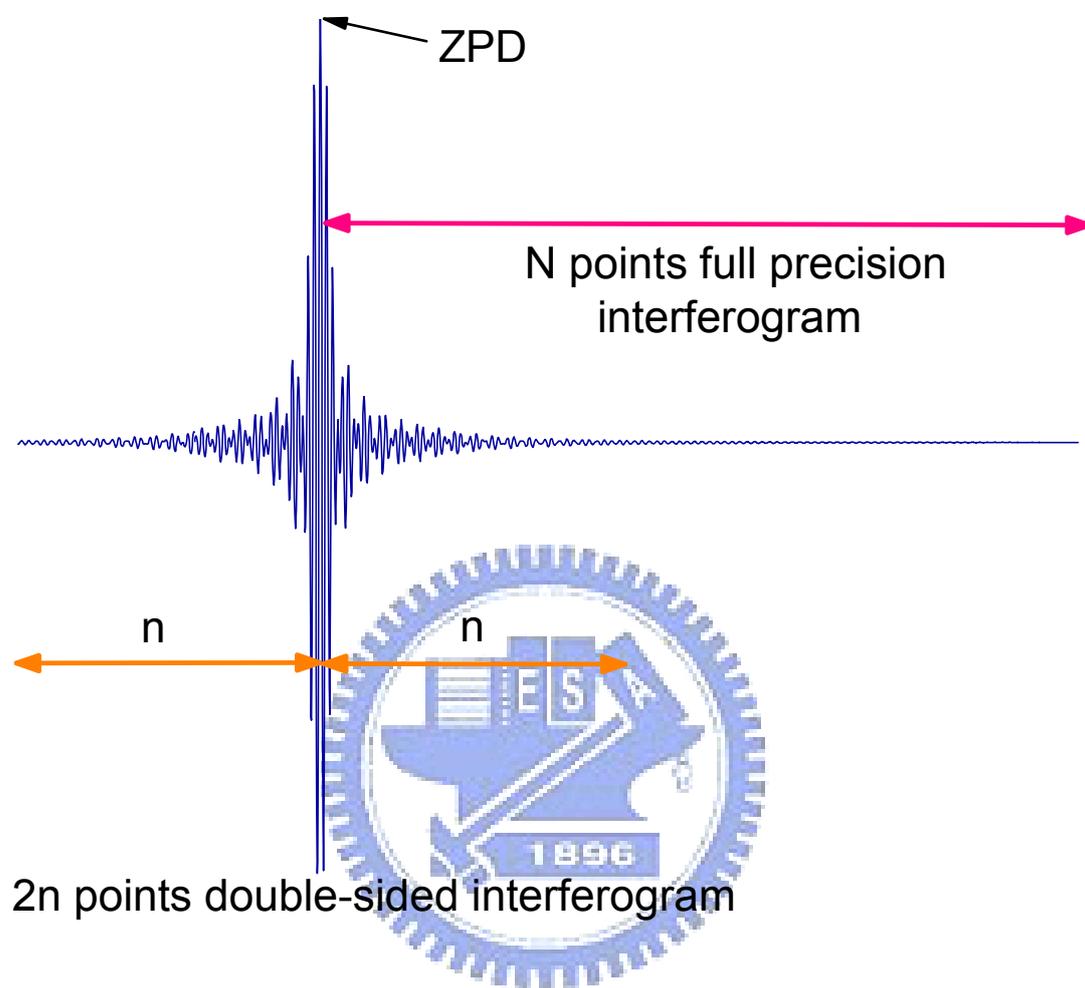


圖 2-5. 干涉圖譜之取樣示意圖。實驗擷取單邊之 N 點干涉圖譜，並以零光程差點為中心，相位校正時，左右各取 n 個點數以進行相位校正。

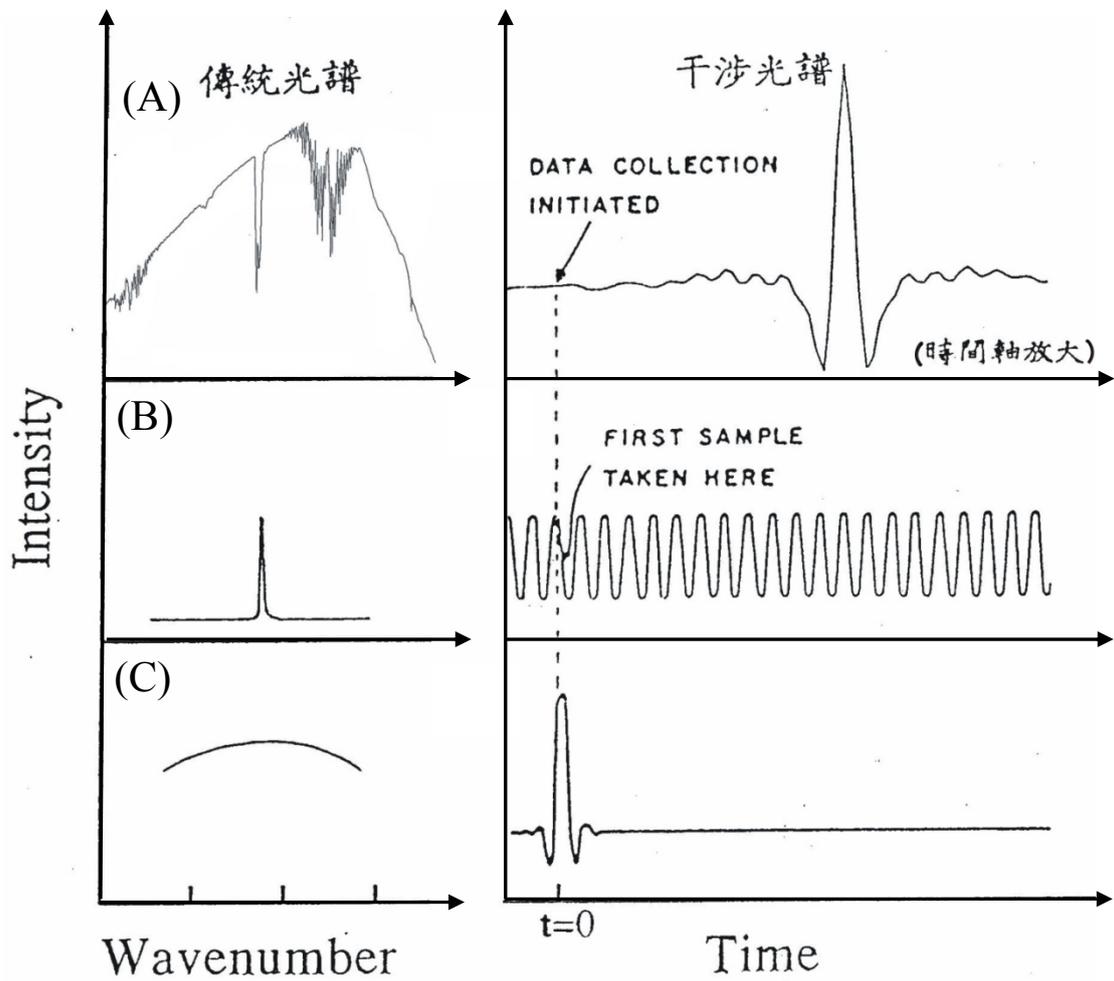


圖 2-6. 干涉圖譜及其對應之傳統光譜。(A)連續波長的紅外光源；(B)氦氖雷射；(C) 連續白光光源。

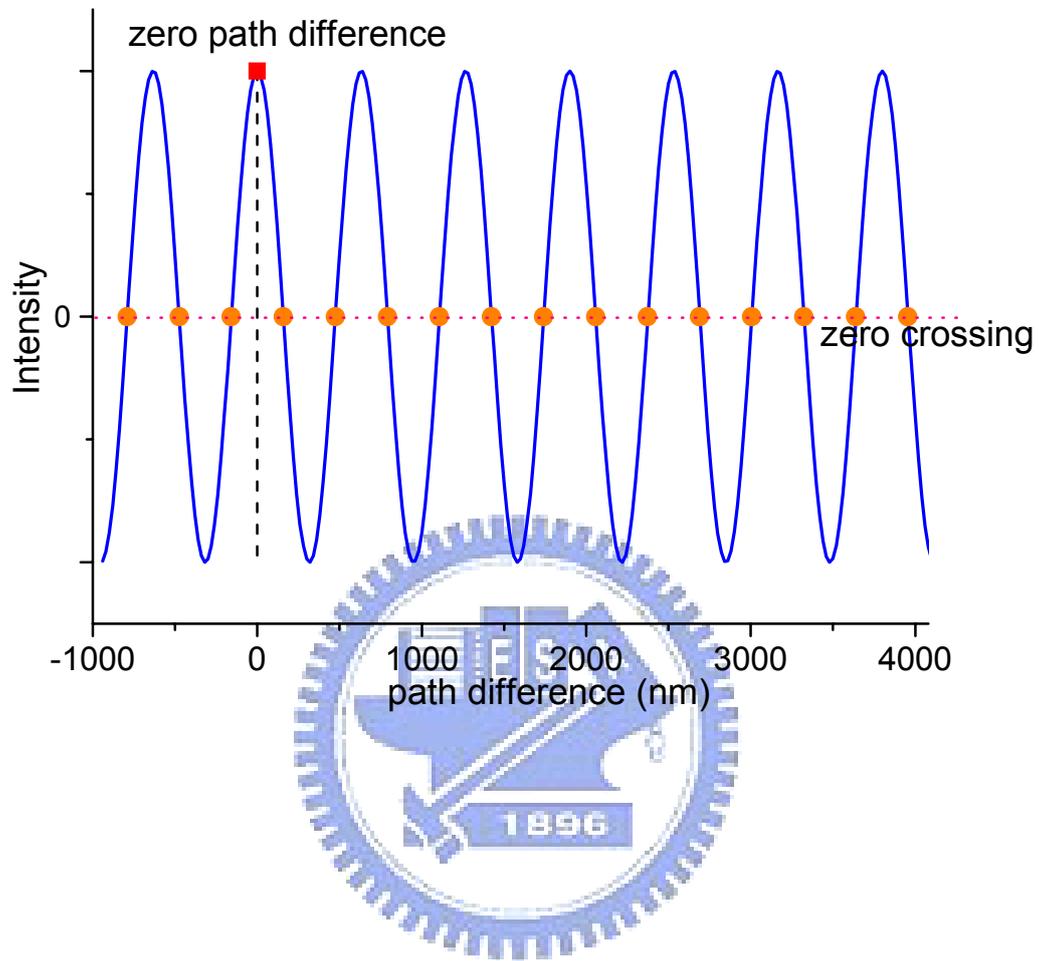


圖 2-7. 氬氬雷射之干涉圖譜。圖中實心方格為零光程差點，實心圓點為零交叉點。

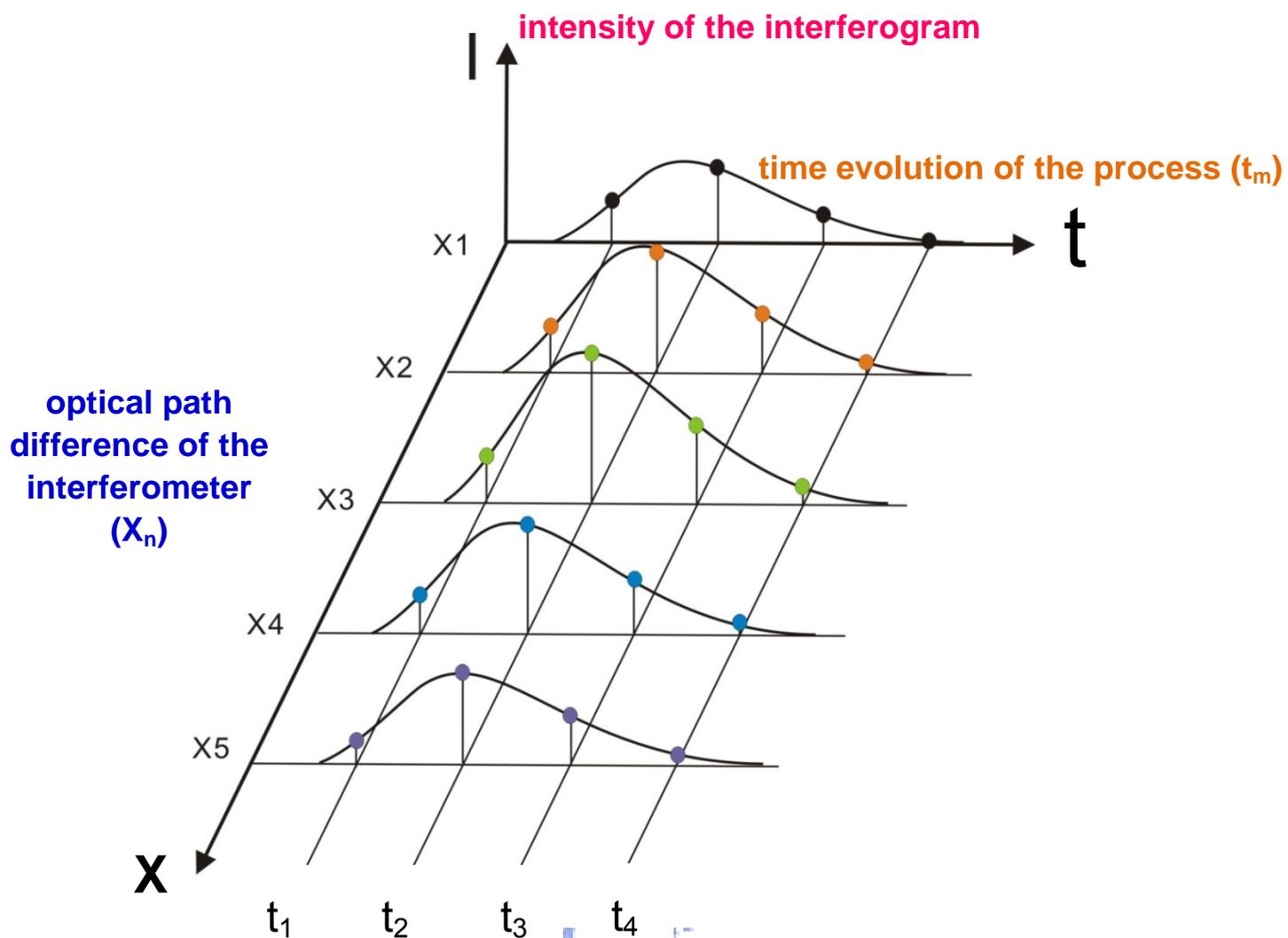


圖 2-8. 步進式時間解析掃瞄模式取樣示意圖。X 為光程差，t 為反應時間，I 為訊號強度。

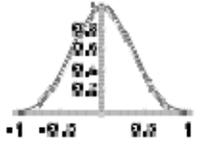
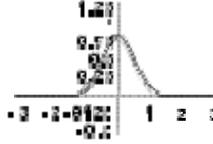
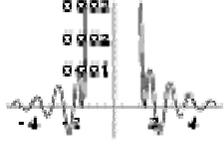
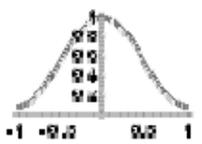
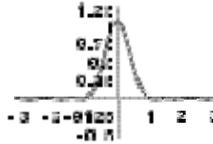
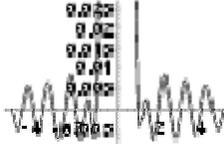
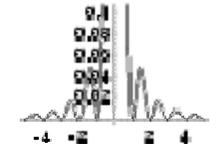
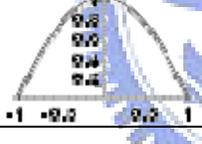
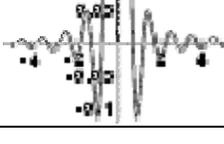
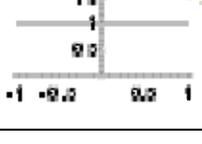
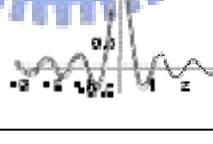
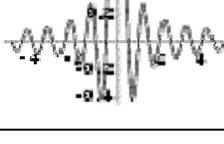
Apodization Function	Instrument Function		Instrument Function Side lobes
Blackman $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta V_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$  $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.11\%$
Hamming $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$  $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.69\%$
Bartlett $1 - \frac{ \delta }{L}$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$  $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 4.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.59}{2L}$  $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 8.61\%$
Uniform 1			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$  $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 21.72\%$

表 2-1 幾種簡單削足函數對儀器譜線形狀函數的影響。 $\Delta V_{1/2}$ 為主峰之半高寬 (full width at half maximum)，實驗可測得之

光程差 δ 的範圍為 $-L \leq \delta \leq L$ 。而 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$ 為側波最大振幅值 H_s (side lobe amplitude maximum) 與主峰高度 H_m 之百分比絕對值。

參考資料：

1. B. C. Smith, in *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, (1996).
2. P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3042 (1998).
3. P. Y. Chen, R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 580 (1997).
4. J. Eberhard, P. S. Yeh, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem.*, **107**, 649 (1997).
5. G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, A. Simon and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
6. A. A. Michelson, *Phil. Mag.*, Ser. **5**, 31, 256 (1891).
7. P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
8. P. R. Griffith and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
9. A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
10. Jyrki Kauppinen, and Jari Partanen, in *Fourier Transforms in Spectroscopy*, 1st edition (Berlin, Germany, 2001).
11. http://bbs.sachina.pku.edu.cn/Stat/Math_World/math/a/a279.htm.
12. L. Mertz, *Transformations in Optics*, Wiley, New York (1965).
13. L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
14. P. Jacquinot, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
15. J. Connes, and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
16. D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
17. E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).

18. N. I. Butkovskaya, and D.W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).
19. N. I. Butkovskaya, and D.W. Setser, *J. Phys. Chem.* **102**, 9715 (1998).
20. L. Mertz, *Astron. J.* **70**, 548 (1965).
21. E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **92**, 5387 (1988).
22. P. W. Seakins, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **96**, 4478 (1992).
23. P. W. Seakins, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **97**, 5633 (1993).
24. C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
25. K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.* **46**, 560 (1992).
26. R. E. Murphy, F. H. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1974).
27. R. A. Palmer, C. J. Manning, J. A. Rzepiela, J. M. Widder, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
28. G. V. Hartland, W. Xie, and H.-L. Dai, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261(1992).
29. D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
30. G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).

第三章 實驗技術與數據處理

將雷射導入反應槽以光解反應物，光解後的產物如在振動激發態，會自發性的放射紅外光，而放光訊號再經由反應槽內的 Welsh cell 收集並導入霍氏轉換紅外光譜儀進行訊號擷取。完成光譜擷取後，將不同時序下的光譜進行振-轉動能階佈居數分佈之分析，可得到光解產物的內能分佈，進而了解反應的動態學。

3.1 實驗裝置

本實驗系統裝置主要分成四個部分：雷射系統、反應系統、偵測系統及其他周邊儀器。上述的前三項系統如圖 3-1 所示。

3.1.1 雷射系統

利用氟化氬雷射(ArF excimer laser, Gam laser, EX100H/60)，產生波長為 193 nm 的無偏極性雷射光，光束截面為 11.5 mm (長) × 4.2 mm (寬)的長方形。其最快重複頻率為 60 Hz，每發雷射的最高能量為 100 mJ。在電腦中輸入不同的電壓值會改變光束輸出能量大小，並可在雷射出口處利用能量計(power meter)量測能量。使用雷射前，需預先配置好雷射氣體(premix)，雷射氣體以氖氣(Ne)做為緩衝氣體(buffer gas)，氟氣(F₂)、氬氣(He)及氫氣(Ar)的氣體濃度分別為 0.17 %、1 % 及 6 %。

利用氟化氬雷射(KrF excimer laser, Lambda Physik, model LPX

200)產生波長為 248 nm 的無偏極性雷射光，光束截面為 11 mm (長) × 33 mm (寬)的長方形。其最快重複頻率為 100 Hz，每發雷射的最高能量為 250 mJ。

3.1.2 反應系統

如圖 3-2 所示，反應槽為一個六通的不銹鋼腔體。在 x 軸方向的兩面腔體封蓋上各裝上材質為 SiUV 的 2 吋光窗($\lambda \geq 180$ nm，穿透度 $\geq 90\%$)，使光解雷射可以入射腔體。在 y 軸方向的腔體內部裝置兩組已切割之鍍金球面鏡(Welsh mirror，直徑=2 吋，焦距=4 吋，兩鏡組之距離=4 吋)，光解產物的放光在這兩組球面鏡間作至少 8 次的來回反射，理論上可以使收集的訊號強度增加 7.4 倍[1, 2]。所收集之放光再經由材質為 CaF_2 的 2 吋光窗($5000 \geq \sigma \geq 800$ cm^{-1} ，穿透度 $\geq 95\%$)射出反應槽，導入光譜儀中。z 軸方向為氣體流動方向，反應氣體從反應槽下方經一狹長隙縫(4 cm × 0.1 cm)流入；狹縫的擺設位置需靠近 Welsh cell 之聚焦點(即接近 M1、M2 中央，見 3.2.1)，並與雷射光徑平行，以提高放光訊號的收集效率。由於室溫下苯甲醛之蒸氣壓約為 1.2 Torr，因此實驗時以水浴加熱反應物以提高其蒸氣壓，並以加熱帶包覆加熱氣體管路以避免反應物凝聚。腔體內部的氣體管路並加裝恆溫式加熱系統，其裝置主要由加熱帶、K 型熱電偶(thermocouple)、電源供應器、溫度控制器(Brainchild，C91)所組成。此外，亦經由針

關於光解雷射入口的光窗一端加入少許氦氣進入反應槽，用以清洗 (purge) 光窗，避免反應物經雷射光解後所產生之碳化物吸附在光窗上，降低光窗之穿透度使雷射能量下降。

反應槽上方的管路連接至乾式真空幫浦(dry pump, TAIKO, model BEH-1800, 抽氣速率為 25000 L min^{-1})，幫浦與反應槽之間用蝶形真空閥(butterfly valve)調整抽氣速率。反應槽側面分別接一熱對流式壓力計(convectron gauge, model 275071)及一電容式壓力計(MKS Baratron, model 122AA, 10 Torr)，用來量測反應槽內的壓力。

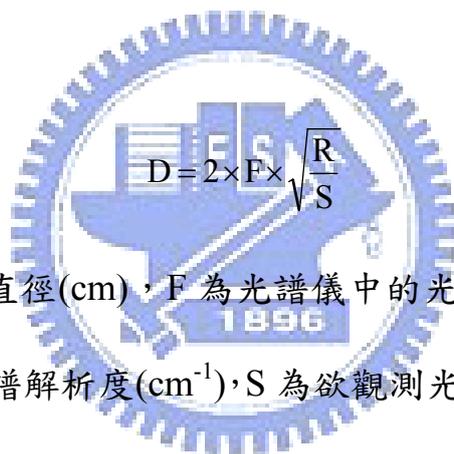
3.1.3 偵測系統

本實驗使用步進式霍氏轉換紅外光譜儀(Fourier-transform spectrometer, Bruker, model IFS-66 v/s)，其移動鏡為步進式移動，為了保持移動鏡的穩定度，需將之獨立擺放在具有隔離振動作用(vibration-free)的光學桌上，且光譜儀之抽氣幫浦的前段抽氣管亦需以重物將之固定於地上，以避免幫浦的振動藉由管路傳至系統。此 FTIR 之最佳解析度為 0.13 cm^{-1} 。

在反應槽與光譜儀之間架設一組 CaF_2 透鏡組(直徑 2 吋，焦距分別為 4 吋及 6 吋)，可將 Welsh cell 收集之產物放光有效率地引導至 FTIR。放光訊號經過透鏡組及光圈(aperture)後導入 FTIR，並先後經由干涉儀、光圈、濾光片(optical filter)，最後到達偵測器。

本實驗選用之 FTIR 內部相關光學元件如下：

- 1 偵測器：InSb 紅外光偵測器(Kolmer, model KISDP-1-LJ2, rise time 220 ns)，偵測範圍為 $1666-10000\text{ cm}^{-1}$ 。偵測器內置一個前置放大器，將電流訊號放大並轉換為電壓訊號。偵測器可輸出 ac 與 dc 耦合兩種訊號，此實驗選用 ac 耦合輸出。
- 2 分光片：材質為 CaF_2 ，可穿透之光區為 $1200-10000\text{ cm}^{-1}$ 。
- 3 光圈：FTIR 光譜儀在特定的解析度下，可使用的最大光圈直徑為



$$D = 2 \times F \times \sqrt{\frac{R}{S}} \quad (3-1)$$

其中 D 為光圈直徑(cm)， F 為光譜儀中的光源集光拋物面鏡之焦距(cm)， R 為光譜解析度(cm^{-1})， S 為欲觀測光譜之最大波數(cm^{-1})。

本實驗中， $F = 15\text{ cm}$ ， $R = 0.4\text{ cm}^{-1}$ ， $S = 2330\text{ cm}^{-1}$ ，故光圈直徑為 0.39 cm 。

- 4 濾光片：因實驗中僅需測量小段光區之光譜，為節省掃瞄時間，本實驗使用跳點取樣方式。為避免訊號摺疊(folding)的現象，需加入適當的濾光片，只讓欲偵測光區的光線通過。本實驗所使用的濾光片其光區為 $1670-2325\text{ cm}^{-1}$ (OCLI, W05200-6X)。

3.1.4 其他周邊儀器

利用脈衝產生器(digital delay pulse generator, Stanford Research System, model DG535)產生一道脈衝以觸發光解雷射。由於雷射經觸發後需要經過延遲時間(delay time)才會放出雷射光抵達反應槽，因此經延遲時間後必須再產生另外一道脈衝至光譜儀觸發放光訊號之擷取。訊號經由偵測器偵測後，利用偵測器的內置放大器將電流訊號放大並轉換為電壓訊號，於交流電耦合模式(ac-couple mode)下，再利用電壓放大器(low noise preamplifier, Stanford Research System, model SR560)以適當倍率進行二次放大。放大後的訊號再傳送到 FTIR 的類比/數位轉換器(analogue to digital converter, ADC)進行數據擷取程序。FTIR 內部配置的類比/數位轉換器，其 A/D 解析度為 16 bit，時間解析度為 5 μ s，輸入訊號上限為 10V。但本實驗另外於電腦主機板上插置一類比/數位轉換器，其 A/D 解析度為 12 bit，時間解析度為 25 ns，輸入訊號上限為 1V。本實驗亦利用示波器(oscilloscope, Tektronix, TDS220)觀測訊號強度及時間分佈，以及雷射輸出能量之強度。

3.2 實驗前準備工作

實驗前的準備工作可分為下列幾個部分：CaF₂ 透鏡組架設與 Welsh cell 對正、儀器波長響應曲線的量測、儀器之響應時間的量測、移動鏡穩定時間及樣品之光吸收截面積的量測。

3.2.1 CaF₂ 透鏡組架設與 Welsh cell 對正

主要原理為利用光的可逆性之行為，將光束由偵測器位置導向反應槽，以對正反應槽內的 Welsh cell，並調整光徑通過之相關光學原件的位置。對正步驟如下：

1. 架設 Welsh 球面鏡組：準備兩組鍍金球面鏡(直徑 2 吋，焦距 4 吋)，其中一組中間切去 5 mm 間隙，可得到鏡面 M1 及 M2，另一組中間切去 2.5 mm 間隙，得到 M3 及 M4，如圖 3-3 所示。將 M1 及 M2 固定於腔體內靠近 CaF₂ 光窗處，M1 及 M2 之間相隔 5 mm。與 M1 及 M2 鏡面組相隔 4 吋距離處架設 M3 及 M4 鏡面組，其中 M3 及 M4 之間相隔 2.5 mm。鏡座上均有調整鈕，可調整兩球面鏡之角度。
2. 架設鹵素燈：完成光譜儀的準備及對光(請參見本文 3.1.1)，利用 OPUS 軟體將偵測器位置轉換至 DTGS，調整 DTGS 前方的拋物面鏡，使入射的 NIR 光束為一對稱圓形，且均勻的聚焦於偵測器之光窗，並根據 DTGS 偵測器所偵測到的訊號大小微調拋物面鏡，調整到最佳訊號後移走 DTGS 偵測器。架設鹵素燈，使鹵素燈之燈絲的中心位於 NIR 光束焦點，並使燈絲與聚焦光徑垂直。理論上應將光源架設於 InSb 之位置，但是自 DTGS 至 InSb 之光徑並不會影響此對正程序，因此可不必移動 InSb，將鹵素燈光源架設

於 DTGS 即可。關閉 NIR 光源，並開啟 OPUS 軟體將光源轉換至 *emission*，使光源選擇鏡轉換至外在光源位置。開啟鹵素燈光源，調整 FTIR 內部樣品槽中的光圈大小，以調整鹵素燈出光強度大小。

3. 架設 CaF₂ 透鏡組：開啟鹵素燈光源後，光束通過干涉儀組件，逆向地導出 FTIR，並聚焦於距離出光口約 1 吋的位置。在此位置放置一光圈，使鹵素燈光束的聚焦點通過光圈正中央，如圖 3-1 中的 A1 所示。此光圈位置的精準度將影響高解析光譜的訊號強度(因為若精準度不佳，使用較小的光圈直徑時則可能減弱訊號強度)。在距離光譜儀出光口 5 吋(即光圈後方 4 吋)的位置放置一 CaF₂ 透鏡(直徑= 2 吋，焦距= 4 吋)，L1，使鹵素燈光束通過 L1 後形成平行光。調整 L1，使光束平行進入反應槽，並位於 welsh cell 之中間。擺置一平面鏡於 L1 前並與入射光徑成 45 度，將平行光束導向至少 1 公尺處，藉由觀察光束是否平行(即：光束之大小不隨距離改變)來微調 L1 的架設位置。移去平面鏡，在 L1 與反應槽之間放置另一 CaF₂ 透鏡，L2(直徑= 2 吋，焦距= 6 吋)，調整 L2 之位置，使通過 L1 之平行光再經由 L2 聚焦於 M1 及 M2 之間中央處，且使光束在 M3 上呈現一個完整且對稱的圓形，並分佈在 M3 的中央，如圖 3-3 中的圖(B)所示。

4. 微調 welsh cell：微調 M3 上的控制鈕，使反射光聚焦於 M1 靠內側之垂直中心位置，形成一個聚焦光點。微調 M1 上的控制鈕，使 M1 的反射光完整的覆蓋至 M4 中央；同理，微調 M4 上的控制鈕，使反射光聚焦於 M2 靠內側之垂直中心位置；微調 M2 上的控制鈕，使 M2 的反射光完整的覆蓋至 M3 中央。依照上述程序，反覆調整 M1-M4，直至 M1 與 M2 上各呈現 4-5 個以水平排列的聚光點，各點亮度均勻、亮度一致且置於鏡面中央等高處，如圖 3-3 中的圖(B)左圖所示，即完成 Welsh cell 之對正。

3.2.2 儀器波長響應曲線的量測

待測光束必需藉由許多光學元件才能導入偵測器，但每個光學元件對於不同波長的光之穿透率及反射率不盡相同，且所使用的偵測器對於不同波長的靈敏度也不同，因此在測量光譜之前，必須使用一個標準的黑體輻射光源進行校正，以得到所有元件對於不同波長的響應曲線，才能反映真正的放光強度。雖然黑體輻射校正程序並無法測量 Welsh 球面鏡之反射響應值，但根據測試報告可得知，在測量光區內球面鏡的反射率幾乎為定值，故其對實驗的影響可忽略不計。黑體輻射校正程序如下：

1. 架設鹵素燈光源於 DTGS 偵測器位置，如本文 3.2.1 之步驟 2 所述。

2. 移去反應槽，將黑體輻射校正儀(Graseby, model SR20)擺設至原反應槽的位置。微調黑體輻射校正儀的位置，使鹵素燈光源經CaF₂透鏡組聚焦後，其聚焦點位置正好在黑體輻射源的輸出小孔，並固定黑體輻射校正儀的位置。
3. 關閉鹵素燈，開啟 OPUS 軟體將偵測器位置更改為 InSb。
4. 設定黑體輻射源溫度，使其逐漸增溫至 1273 K 並穩定之(約費時 1.5 小時)。
5. 利用 FTIR 對正程序，觀測黑體輻射源的強度(ADC counts)，再調整黑體輻射源的出射光束之方向及輸出光圈大小，使訊號最佳化，但應避免訊號過飽和(saturate)而造成誤差。
6. 掃瞄全光區(以 InSb 偵測器為例，其偵測光區範圍為 1666-10000 cm⁻¹)光譜，不放任何濾光片，先做低解析度(8 cm⁻¹)放光光譜量測。在熱平衡之條件下，黑體輻射源其單位波數(cm⁻¹)區間內之輻射密度 ρ 為：

$$\rho(\tilde{\nu}, T) = \frac{8 \times 10^8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \quad (\text{J m}^{-3} / \text{cm}^{-1}) \quad (3-2)$$

其中 $\tilde{\nu}$ 為放射光波數(cm⁻¹)、T 為溫度(K)、c 為光速(2.9979×10⁸ m s⁻¹)、h 為 Planks 常數(6.626176×10⁻³⁴ J s)。因此，可計算黑體輻射源在 1273 K 時，其光譜曲線最大值約在 2500 cm⁻¹ 附近。若光譜曲線的最大值小於 2500 cm⁻¹，表示黑體輻射光源位置不佳，偵測

器量測到部分低溫之放光(可能為黑體輻射源出口的金屬轉盤之低溫所致)。則必須調整黑體輻射源的位置，使放光譜線的最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。

7. 將 FTIR 內部抽真空，以實驗所需的解析度，進行全光區之一般模式掃描(normal scan)，如圖 3-4 中的 Curve A 所示。

8. 因為實驗中有些光徑並未能抽真空，因此前步驟所量測的光譜可能含有水及二氧化碳之吸收，故利用軟體將此吸收峰去除後，即可得到如圖 3-4 中的 Curve B 所示。理論上已知溫度的黑體輻射曲線可直接經由電腦軟體計算出來，但是實驗利用紅外光偵測器所得到的是輻射率 L (radiance)：

$$L = \rho(\tilde{\nu}, T) \times \frac{c}{\Omega} = \frac{8 \times 10^8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \times \frac{c}{4\pi} = \frac{2 \times 10^8 hc^2 \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \text{ (W m}^{-2} \text{ sr}^{-1} / \text{cm}^{-1}) \quad (3-3)$$

其中 Ω 為立體角(solid angle, sr)。而在實驗上最後要知道的是每個能階之佈居數，和放出的光子數目有關，因此必須將偵測器量測之能量訊號轉換為光子數目之訊號；故在計算黑體輻射曲線時必須採用光子/波數分佈(photon/wavenumber distribution)的方式，即光子通量密度 Φ (photon flux density)，其表示式如下：

$$\Phi = \frac{\text{radiance}}{E_{\text{photon}}} = \frac{\text{radiance}}{100hc\tilde{\nu}} = \frac{2 \times 10^6 c \tilde{\nu}^2}{e^{100hc\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \quad (3-4)$$

利用 OPUS-NT 軟體內建的黑體輻射光子通量密度理論曲線，並

設定黑體輻射溫度為 1273 K 後，即可得之曲線如圖 3-4 中的 Curve C 所示。

9. 將 Curve B 除以 Curve C，即可得到反應系統之儀器響應曲線。
10. 欲量測不同的濾光片所造成之波長響應關係時，可將濾光片放置於光徑中進行黑體輻射源之放光量測；也可以利用 FTIR 內部光源測量濾光片之穿透度，如圖 3-4 中的 Curve D 所示。因此，若實驗中加入濾光片，將全光區之黑體輻射源放光光譜除以特定溫度下之黑體輻射理論曲線後，再乘以濾光片之儀器響應曲線即為完整之儀器響應曲線。

3.2.3 觸發光解雷射的反應時間

由於雷射經觸發後，需經過延遲時間後才會抵達反應槽，故利用一快速響應光電二極體量測此延遲時間。步驟如下：

1. 完成脈衝產生器的設定：內部觸發、23Hz；A 輸出端：high impedance、TTL、normal、A=T₀。
2. 將 DG535 之 T₀ 輸出端連接至光解雷射之外部觸發輸入端、A 輸出端連接至示波器之頻道 A，並將偵測雷射光的光電二極體 (photodiode) 連接至示波器之頻道 B。設定示波器受到頻道 A 的觸發。

3. 將光電二極體置於反應槽的入口光窗旁，量測光解雷射進入反應槽時，由光窗所反射的散射光。觀察示波器上頻道 A 與頻道 B 訊號之時間間隔，即為觸發光解雷射的反應時間。本實驗所使用的光解雷射，受到觸發後，需經過 2.28 μs 後才會輸出雷射光抵達反應槽，其時序示意圖如圖 3-5 上半部所示。本實驗系統中，雷射出口至反應槽之距離約為 2 公尺，故吾人估算光行走之時間大約為 $\frac{2 \text{ m}}{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} \sim 6 \text{ ns}$ ，因此，雷射經觸發後抵達反應槽之延遲時間，主要來自於雷射中 Thyatron 放電所造成之延遲時間。

3.2.4 偵測器及相關電子儀器之響應時間

在本實驗中，訊號經由偵測器偵測後，經過兩個前置放大器才進入 PAD board 進行訊號擷取，因此，必須考慮所有儀器所需的響應時間。吾人將一道短脈衝的 IR 雷射光導入光譜儀中，並利用本實驗所使用的偵測系統進行偵測，即可測得偵測系統的響應時間，從而精確地判斷瞬時放光訊號之起始時間。

測量之相關裝置連接情形如圖 3-6 所示，利用 Nd-YAG 雷射 (Spectra Physics, Lab 170) 激發染料雷射 (Spectra Physics, PDL-3)，產生波長 $\lambda = 830 \text{ nm}$ 之可見光，並導入內裝有約 15 bar H_2 的拉曼位移槽，產生一個拉曼移頻之 IR 光 ($\tilde{\nu}_{\text{IR}} = 12048 - 4155.2 = 7892.8 \text{ cm}^{-1}$)，再將此紅外光減弱後導入反應槽，IR 光之散射光在 Welsh cell 內作多次反

射後，經 CaF_2 透鏡組被引導至 FTIR 進行偵測。偵測器所記錄之訊號經過其內置放大器放大後，再傳送到 SR560，將訊號以 100 倍率放大 (SR560 之設定需與實驗條件一樣)，最後傳送至數位式示波器觀測並存檔，且將此訊號傳送至 FTIR 之 PAD 1232 A/D converter 以擷取光譜，由此時域解析光譜可導出真實之儀器響應函數 (instrument response function, IRF)。

藉由脈衝產生器控制各儀器間之先後觸發順序，利用快速響應的光電二極體量測雷射光束抵達反應區之延遲時間，觸發 Nd-YAG 雷射及 FTIR 取樣之時序關係如下：


$$\begin{aligned} T_0 & \text{觸發 Nd-YAG 雷射之 flash lamp} \\ A = T_0 + 182 \mu\text{s} & \text{觸發 Nd-YAG 雷射之 Q-switch} \\ B = A + 344 \text{ ns} & \text{觸發 FTIR 開始取樣} \end{aligned}$$

其中，Nd-YAG 雷射之 Q-switch 在 DG535 觸發 flash lamp 後約 $182 \mu\text{s}$ 才啟動。而產生之 IR 光抵達反應槽之延遲時間為 344 ns ，此為 FTIR 取樣之時間零點，即 PAD 1232 A/D converter 之延遲時間為 $B = A + 344 \text{ ns}$ 。

根據所量測的時域解析光譜其訊號隨時間之變化，可得到相關電子儀器之響應函數 (IRF)，如圖 3-7 所示，利用 Gaussian 函數適解之，

$$y = y_0 + A \times (w\sqrt{\pi/2})^{-1} \exp[-2 \times (x - x_c/w)^2] \quad (3-5)$$

其中 x_c 為訊號峰的中心位置之 x 軸座標， y_0 表示訊號峰之基線 (baseline) 位置， A 為積分面積， w 為半高寬約為 $0.42 \mu\text{s}$ 。如圖 3-7 中顯示，當 IR 雷射訊號到達 FTIR 後，需經過 $1.14 \mu\text{s}$ 才能到達訊號強度最大值。

3.2.5 移動鏡穩定時間

在步進式掃瞄模式中，移動鏡每移動至下一個定位點時，需等待移動鏡穩定後，才可以開始擷取訊號，否則將會嚴重影響光譜的品質。在採用跳點取樣方式擷取時間解析之光譜時，光譜的光區決定移動鏡所需略過的零交叉點數目。移動鏡略過的零交叉點數越多，表示其每次移動的距離越長，動量越大，故所需的穩定時間(stabilization time)越長。因此，在進行實驗前，必須量測在實驗時所設定的參數下，移動鏡所需要的穩定時間。量測的程序如下：

1. 完成光譜儀的準備及對光(請參見本文 3.1.1)。
2. 脈衝產生器參數設定：由於脈衝產生器之延遲時間與移動鏡穩定時間無直接關係，故維持與實驗時相同之設定值即可(請參見本文 3.1.2)。

3. 將 FTIR 的 laser A output 輸出端連接至示波器，利用 laser A 本身的訊號觸發示波器。開啟 OPUS 軟體，進入 time resolved step-scan 視窗，完成實驗時的參數設定。
4. 按下 start step-scan time resolved measurement，進行數據擷取，此時可由示波器觀測氬氬雷射之干涉訊號隨移動鏡移動的變化情形。當移動鏡移動時，因為干涉現象使得訊號隨之上下跳動，當移動鏡靜止時，訊號應為一個平穩的水平線。因此，由示波器上測量訊號強度由開始跳動到歸零時的時間間隔，便可決定移動鏡之穩定時間。本實驗如果是在跳點 27 點之取樣情況下，移動鏡的穩定時間設定為 70 ms 較為適宜，如圖 3-8 所示。

3.2.6 樣品之光吸收截面積(cross section)的量測

光吸收截面積為分子對於特定波長光子的吸收截面積。根據比爾定律(Beer's Law)，光束穿透特定濃度下的介質，其穿透前及穿透後的光強度變化如下：

$$\ln(I_0/I) = \sigma Lc \quad (3-6)$$

其中 I_0 為穿透樣品前的光強度、 I 為穿透後的光強度、 σ 為分子的光吸收截面積($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)、 L 為光束通過分子的路徑長度(cm)、 c 為分子的濃度(molecule cm^{-3})。

為測得苯甲醛在 193 nm 下之光吸收截面積，本測定以反應槽作

為樣品槽，其路徑 L 為 58 公分，以 193 nm 雷射作為入射光束，並以雷射能量計作為強度量測的工具；本實驗系統測定目標物為氣態分子，故將上式改變為：

$$\ln(I_0/I) = \sigma LP/RT \quad (3-7)$$

其中 P 為氣體的壓力(mTorr)、 T 為室溫(K)、 R 為氣體常數(8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹)。為了使 R 值的單位與其他參數相匹配，需將 R 值轉換為：

$$R = 8.3145 \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) \times \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \left(\text{mol} \cdot \text{molecule}^{-1} \right) \times \frac{760000}{1.01325 \times 10^5} \left(\text{mTorr} \cdot \text{Pa}^{-1} \right) \times 10^6 \left(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \right) = 1.036 \times 10^{-16} \left(\text{mTorr} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) \quad (3-8)$$

為了提高準確度，可在不同的壓力下，量測光束的強度，並以 $\ln(I)$ 對 P 作圖，求其斜率，再由斜率轉換得到光吸收截面積。必須注意的是，雷射的光通量不可過高，以避免偵測到的訊號過飽和(saturated)及避免偏離比爾定律；亦可用不同的光通量進行量測，來確定光吸收截面積的準確。苯甲醛在 193 nm 下之光吸收截面積量測結果如圖 3-9 所示，其光吸收截面積 $\sigma = 2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。

3.3 實驗步驟與條件

3.3.1 光解雷射的準備

開啟 Gam laser 之電源及電腦主機電源，進入 ExLaser 軟體；或開啟 Lambda Physik 之電源及 mini controller 之電源，待 Thyatron 熱機 500 秒。利用能量計連接至示波器，測量雷射出口的能量，若能量不

足，則必須執行氣體更新(newfill)。

利用反射鏡將雷射光束導入反應槽中並通過狹縫的正上方，且不會照射到 Welsh cell。測量雷射進入反應槽後的能量，利用感熱紙察看雷射光束經過狹縫上方時的截面積，並計算雷射光通量。由於 C_6H_5HCO 在 193 nm 的光吸收截面積大，故不需要使用透鏡聚焦，而是利用將不透光的紙片阻擋於光徑中來調整光束的截面積。而在 248 nm 之光解實驗中，光解雷射則是經由一透鏡聚焦後才導入反應槽中。

3.1.1 光譜儀之準備與對光

1. 自乾燥箱取出分光鏡放入 FTIR 後，開啟 FTIR 主機電源開關、MIR 燈源開關及冷卻循環水。在正常情況下，此時移動鏡指示燈應顯示黃燈，代表 continuous mode；連接 FTIR 上的 laser A analog output 輸出端至示波器，察看 FTIR 內部氬氙雷射的干涉波形，正常情況下，應為 6-7 V 的正弦波。
2. 開啟 FTIR 的機械幫浦，將 FTIR 主機內部抽氣至 3 mbar。將 InSb 偵測器內加滿液態氮，以降溫至 77K。待 MIR 燈源熱機 30 分鐘。
3. 將 FTIR 的偵測器之 1st output 輸出端連接至 FTIR 上的 detector analog input 輸入端。

4. 利用三用電錶檢查前置放大器之電池供電電壓是否在 ± 13 V 左右；若低於 13 V，則需將電池重新充電。若電壓為零，則需檢查線路上的保險絲是否燒斷。
5. 開啟 OPUS-NT 3.1 軟體，選擇 *measure* 選項並進入 *measurement* 視窗，點選 *set optic parameters* 視窗，光源設定選擇 *MIR*，再點選 *check signal* 視窗，直至視窗出現一紅色水平直線訊號後，才開啟前置放大器電源開關。
6. 紀錄干涉圖譜的 *peak position* 及 *amplitude* (即干涉圖譜的 ZPD 位置及其 ADC 數值)。並檢查 *amplitude* 大小是否介於正常數值範圍 (在分光鏡為 CaF_2 、光圈值為 0.25 mm、偵測器為 InSb 的情況下，ADC 數值約為 26000)。
7. 選擇 *measure* 選項並進入 *direct command entry* 視窗，輸入指令 *end*。
8. 進入 *measurement* 視窗，並選擇 *check signal* 視窗，執行 *auto align*，此時 FTIR 會自動調整固定鏡，以得到在 ZPD 位置之最佳訊號大小。
9. 重複重複步驟 6、7、8 直至 *peak position* 無變動為止。*auto align* 完成後，點選 *save peak position* 並 *exit* 退出。
10. 進入 *measurement* 視窗，並選擇 *check signal* 視窗，將訊號由

interferogram 轉換成 spectrum，觀察 0-1800 cm^{-1} 光區是否無訊號，由於 InSb 的偵測範圍在 1800 cm^{-1} 以上，若有訊號，可能為訊號過飽和或是干擾(noise)所造成。

11. 進入 measurement 視窗，並選擇 set optic parameters 視窗，將光源轉換為 *emission*，即完成 continuous 模式下，FTIR 之內部對光。
12. 執行步進式掃瞄，將 FTIR 轉換為 step scan 模式。選擇 measurement 選項，進入 time resolved step scan 視窗，完成以下參數設定並執行 start step-scan time resolved measurement：

Recorder Setup:

Device: PAD 1232c

Time Resolution: 50 ns

Number of Timeslices: 1

Repetition/Count: 1

Trigger Mode: Internal

Stabilization delay after stepping: 70 ms

Set advanced parameters:

Resolution: 4 cm^{-1}

Save Data from: 1800 cm^{-1} to 2330 cm^{-1}

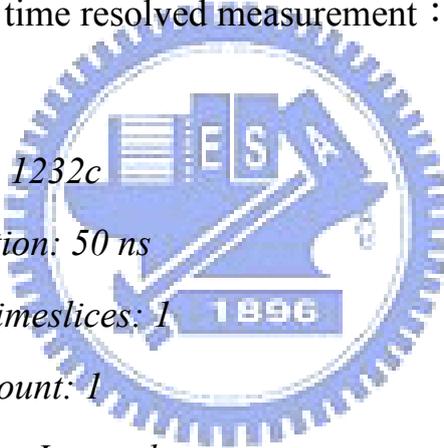
Data Blocks to be saved: Single Channel/Sample Interferogram

Set Optic parameters:

Source Setting: emission

Beamsplitter: CaF_2

Aperture Setting: 0.25 mm



Measurement Channel: Front

Detector Setting: External 2

Scanner Velocity: 6;10.0 kHz

Sample Signal Gain: 1

Set Acquisition parameters

Wanted High Frequency Limit: 2340 cm^{-1}

Wanted Low Frequency Limit: 1755 cm^{-1}

Acquisition Mode: Single Sided

Set FT parameters:

Phase Resolution: 8 cm^{-1}

Phase Correction Mode: Mertz/No Peak Search

Apodization Function: Happ-Genzel

Zero Filling Factor: 4

13. 選擇 measure 選項並進入 direct command entry 視窗，分別輸入指令 $sgk1 = 85$ 、 $sgk2 = 12$ 與 $sgk3 = 800$ ，再輸入指令 $sse = 12$ ，以測試 step scan error，得到的數值必須小於 2，若大於 2，則必須除去干擾。可能的干擾來源有：(1)光學桌不穩定(應避免任何線路拉扯或接觸光學桌)、(2)FT-IR 內部氮氣壓力太大 or 太小、(3)周邊儀器造成的電子干擾(electrical noise)、因互相接觸而造成的振動干擾或儀器運作時所造成的噪音干擾(acoustic noise)。調整儀器直到得到適當的 step scan error 值，即完成光譜儀之內部對正。

3.1.2 周邊儀器之設定

1. BNC 線路接線：如
2. 圖 3-10 所示，主要分為觸發訊號(以實線表示)及光譜訊號(以虛線表示)兩部分。觸發訊號以 DG535(internal trigger, 23Hz)為中心，連結光解雷射及光譜儀之時序。其中 T_0 (TTL 波, highZ, normal) 輸出端連接光解雷射，經適當延遲時間後再以 B(TTL 波, highZ, normal) 輸出端觸發 PAD 1232，以控制訊號擷取。放光訊號經由光譜儀之偵測器偵測後，由其後方內置的前置放大器將電流訊號放大並轉換成電壓訊號，再傳送到 SR560 電壓前置放大器的 A 端輸入端，以適當倍率放大後(本實驗 gain = 100)，並經由高、低頻過濾(本實驗 bandwidth = 300-1M)後，由 SR560 的 50Ω 輸出端傳送至 PAD 1232 A/D converter，進行訊號擷取。將 DG535 的 A 輸出端及 SR560 的 50Ω 輸出端連接至示波器，即可觀測產物放光訊號。
3. 時序：利用光二極體量測雷射經觸發後抵達反應槽之延遲時間為 $2.28\mu\text{s}$ ，故設定 PAD board 之延遲時間 $B = A = T_0 + 2.28\mu\text{s}$ ，如圖 3-5 所示。而 PAD 1232 之時間解析度即為 sampling time 之時間間隔。

3.1.3 進行光解實驗量測產物之放光訊號

1. 開啟乾式真空幫浦，將反應槽及氣體管路抽氣至 2 mTorr，以加熱板(hot plate)加熱反應物之水浴至 45 °C，以加熱帶加熱氣體管路至 50 °C，利用恆溫式加熱系統將反應槽內的氣體管路維持在 55 °C。
2. 完成光譜儀的準備與對光後(請參見本文 3.1.1)，於光譜儀之樣品槽置入穿透光區為 1670-2325 cm^{-1} 的濾光片，並調整光譜儀內部及光譜儀出口的光圈至 0.39 cm，再將光譜儀抽真空。
3. 將雷射熱機(以 3Hz、11 kV 運作雷射)；待管路溫度穩定後，將氬氣及反應物分別導入反應槽，並維持穩定壓力。
4. 以 23Hz 觸發雷射，觀察示波器上的產物放光訊號，調整 SR560 的放大值(gain)，使訊號得到最佳的 S/N 值，且在 ZPD 位置時訊號大於 400 mV 但不會超過 PAD 1232 的訊號上限 1V。列印此時示波器上的訊號以作紀錄。
5. 開啟 OPUS 軟體，進入 time resolved step scan 視窗，設定實驗所需之參數：

Recorder Setup:

Number of Timeslices: 400

Repetition/Count: 60

Trigger Mode: External Positive Edge

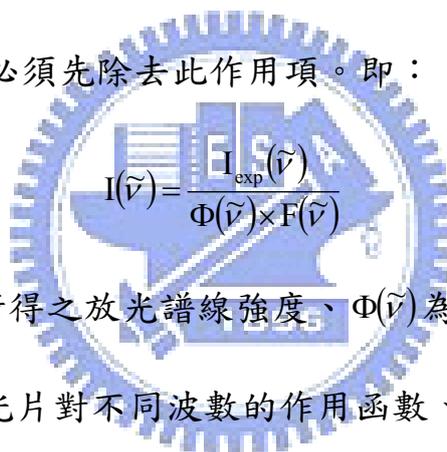
Set advanced parameters:

$$\text{Resolution: } 0.4 \text{ cm}^{-1}$$

按下 start step-scan time resolved measurement，開始擷取時間解析之光譜。本實驗在 $1755\text{-}2340 \text{ cm}^{-1}$ 光區及 0.4 cm^{-1} 解析度之條件下，所需擷取的訊號點數總數為 2764。

3.4 數據處理

本實驗主要是從產物分子的放光譜線中，分析其振-轉動能階佈居數以瞭解產物的內能分配。由於實驗所得之放光譜線，受到儀器及濾光片之作用，因此必須先除去此作用項。即：


$$I(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{exp}}(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu}) \times F(\tilde{\nu})} \quad (3-9)$$

其中 $I_{\text{exp}}(\tilde{\nu})$ 為實驗所得之放光譜線強度、 $\Phi(\tilde{\nu})$ 為儀器對不同波數的作用函數、 $F(\tilde{\nu})$ 為濾光片對不同波數的作用函數、 $I(\tilde{\nu})$ 為修正後的譜線強度。由於位於不同能階的分子其自發性放光愛因斯坦係數(Einstein coefficients for spontaneous emission)不同，因此修正後的譜線亦必須考慮此項，才能推導出其相對應的振-轉動能階佈居數，即：

$$I(\nu, J) = P(\nu, J) \times A(\nu, J) \quad (3-10)$$

其中 $I(\nu, J)$ 為 $(\nu, J) \rightarrow (\nu-1, J\pm 1)$ 能階躍遷經儀器及濾光片修正後的譜線強度、 $P(\nu, J)$ 為處於 (ν, J) 能階之佈居數、 $A(\nu, J)$ 為 $(\nu, J) \rightarrow (\nu-1, J\pm 1)$ 能階躍遷的自發性放光愛因斯坦係數。

由文獻上可以得到 CO 分子之光譜常數[3]，利用下列公式即可計算得到 CO 在特定量子態(振動態 ν 與轉動態 J)下的狀態總能量(term value)：

$$E_{\nu,J} = G(\nu) + F_\nu(J) \quad (3-11)$$

其中 $E_{\nu,J}$ 為振轉態總能量、 $G(\nu)$ 為振動態 ν 的振動能量值、 $F_\nu(J)$ 為在振動態 ν 下之轉動態 J 的轉動能量值。 $G(\nu)$ 與 $F_\nu(J)$ 之能量值表示如下：

$$G(\nu) = \omega_e(\nu+1/2) - \omega_e x_e(\nu+1/2)^2 + \omega_e y_e(\nu+1/2)^3 + \omega_e z_e(\nu+1/2)^4 \quad (3-12)$$

$$F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) - D_\nu [J(J+1)]^2 + H_\nu [J(J+1)]^3 + L_\nu [J(J+1)]^4 + M_\nu [J(J+1)]^5 \quad (3-13)$$

其中 ω_e 為振動波數、 x_e 為非簡諧常數、 y_e 及 z_e 為高次項之非簡諧振動修正項、 B_ν 為轉動常數、 D_ν 為離心變形常數(centrifugal distortion)、 H_ν 、 L_ν 和 M_ν 為較高次項的轉動常數修正項係數。此外，轉動常數 B_ν 與離心變形常數 D_ν 在不同振動態下必須加以修正：

$$B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu+1/2) + \gamma_e(\nu+1/2)^2 + \Lambda \quad (3-14)$$

$$D_\nu = D_e + \beta_e(\nu+1/2) + \Lambda \quad (3-15)$$

其中 α_e 為振動-轉動作用常數，有關 CO 之參數與各能階之狀態總能量，如表 3-1 及表 3-2 所示。

一般而言，雙原子分子在振動與轉動的耦合交互作用較不嚴重，故在考慮能階躍遷選擇率(selection rule)時，可各別考慮振動能階躍遷($\Delta\nu$)與轉動能階躍遷(ΔJ)的限制。根據量子力學理論的非簡諧振動

(anharmonic oscillator)模式，分子吸收光子或放射光子必須遵循其振動躍遷選擇率，即為 $\Delta v = \pm 1$ ，其中“+”表示吸收，“-”表示放射。由於真實分子之偶極矩並非正比於核間距，必須考慮非簡諧位能，才能建構真實之位能面；因此有倍頻振動(overtone)躍遷 $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots \pm n$ 的微弱吸收產生。實際上，基頻(fundamental tone)躍遷 $\Delta v = \pm 1$ 遠大於倍頻(overtone)躍遷，而隨 Δv 值增加，其躍遷機率降低。

至於在不同振動態間轉動能階的轉移，其選擇率為 $\Delta J = 0, \pm 1$ ；由 $\Delta J = -1$ 躍遷所產生之各譜線，稱為光譜之 P 分支(P branch)；由 $\Delta J = 0$ 躍遷所產生之各譜線，稱為光譜之 Q 分支(Q branch)；由 $\Delta J = +1$ 躍遷所產生之譜線，稱為光譜之 R 分支(R branch)。對於雙原子分子，其 $\Delta J = 0$ 之躍遷不被允許，所以光譜中只有 P 分支和 R 分支之躍遷譜線。

根據量子力學理論，分子由較高能階(v', J')進行自發性放射躍遷至較低能階(v'', J'')的愛因斯坦係數為：

$$A_{v' \rightarrow v''}(m) = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}^3 \frac{|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2}{g_n} \quad (3-16)$$

$$R_{v' \rightarrow v''}(m) = \int_0^{\infty} \psi_{v'J'}(r) \mu(r) \psi_{v''J''}(r) r^2 dr \quad (3-17)$$

其中 P 分支的 $m = -J''$ 、R 分支的 $m = J'' + 1$ 、 h 為 Planck 常數、 $\tilde{\nu}$ 為該躍遷的振動波數(cm^{-1})、 $|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 為該躍遷的偶極陣列元素(dipole

matrix element)、 $\mu(r)$ 為偶極矩函數(dipole moment function)、 $\psi_{vJ}(r)$ 為該振轉動態下的波函數、 g_n 為能階 n 之簡併數(degeneracy)；對轉動能階而言，其 $g_n = 2J' + 1$ 。依文獻[4]之參數，將躍遷條件為 $\Delta v = -1$ ，振動態 $v = 1-3$ 的 CO 放光譜線與自發性愛因斯坦放射係數計算後，列於表 3-3 中。

本實驗如假設各振動態之轉動佈居數 $P_v(J)$ 為 Boltzmann 分佈，則在相同振動態下，各轉動佈居數間的關係式為：

$$\frac{P_v(J)}{P_v} = (2J+1) \frac{\exp\left(-\frac{E_J}{k_B T_{rot}}\right)}{q_{rot}} \quad (3-18)$$

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T_{rot}}\right) \quad (3-19)$$

其中 P_v 為在 v 振動態下的全部佈居數(即 $P_v = \sum_J P_v(J)$)、 E_J 為轉動態 J 的轉動能量值、 k 為 Boltzmann 常數($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)、 T_{rot} 為轉動溫度(K)、 q_{rot} 為轉動分佈函數(rotational partition function)。利用半對數作圖法，亦即將各轉動態佈居數除以 $2J+1$ 後，取其自然對數值再對 E_J 作圖，利用直線線性方程式適解之，得到的斜率即為 $-1/k_B T_{rot}$ 。如下式所示：

$$\ln[P_v(J)/(2J+1)] = -E_J/k_B T_{rot} = \text{slope} \times E_J \quad (3-20)$$

因此，即可估算各振動態之轉動溫度 T_{rot} 。

將特定振動態下之各轉動能階相對佈居數 $P_v(J)$ ，除以 $P_v = \sum_J P_v(J)$

正規化後可得各轉動能階之佈居數，再分別乘以其相對應之轉動能階的轉動能量值，即可以得到該振動態 v 下的平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 。將各振動態之相對佈居數 $P_v = \sum_j P_v(J)$ 加總可得到所有振動態之相對佈居數 P (即 $P = \sum_v \sum_j P_v(J)$)，而 P_v 除以 P 正規化後即可得到各振動態之佈居數 P'_v 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 ($v=0$) 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，則各振動佈居數間的關係為：

$$\frac{P_v}{P} = \frac{\exp\left(-\frac{E_v}{k_B T_{\text{vib}}}\right)}{q_{\text{vib}}} \quad (3-21)$$

$$q_{\text{vib}} = \sum_v \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T_{\text{vib}}}\right) \quad (3-22)$$

其中 P 為全部的佈居數、 E_v 為振動態 v 的振動能量值、 T_{vib} 為振動溫度 (K)、 q_{vib} 為振動分佈函數。將各振動態佈居數 P_v 取其自然對數值後對 E_v 作圖，利用直線線性方程式適解所得到的截距即可推算得到振動基態 ($v=0$) 之相對佈居數，且方程式之斜率即為 $-1/k_B T_{\text{vib}}$ 。或者，可以利用振動驚異分析法外插至 $v=0$ 以得到振動基態之相對佈居數；有關振動驚異分析法可參考林孝瑞[5]及吳佳燕[6]之論文。將各振動態的平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 乘以該振動態的佈居數 P'_v 並加總即可得到產物的平均轉動能 \bar{E}_{rot} (即 $\bar{E}_{\text{rot}} = \sum_v P'_v \times E_{\text{rot}}(v)$)。將各振動態下之相對佈居數 P'_v 乘以其對應之振動能量值，即可得到產物的平均振動能量 \bar{E}_{vib} (即 $\bar{E}_{\text{vib}} = \sum_v P'_v \times E_v$)。

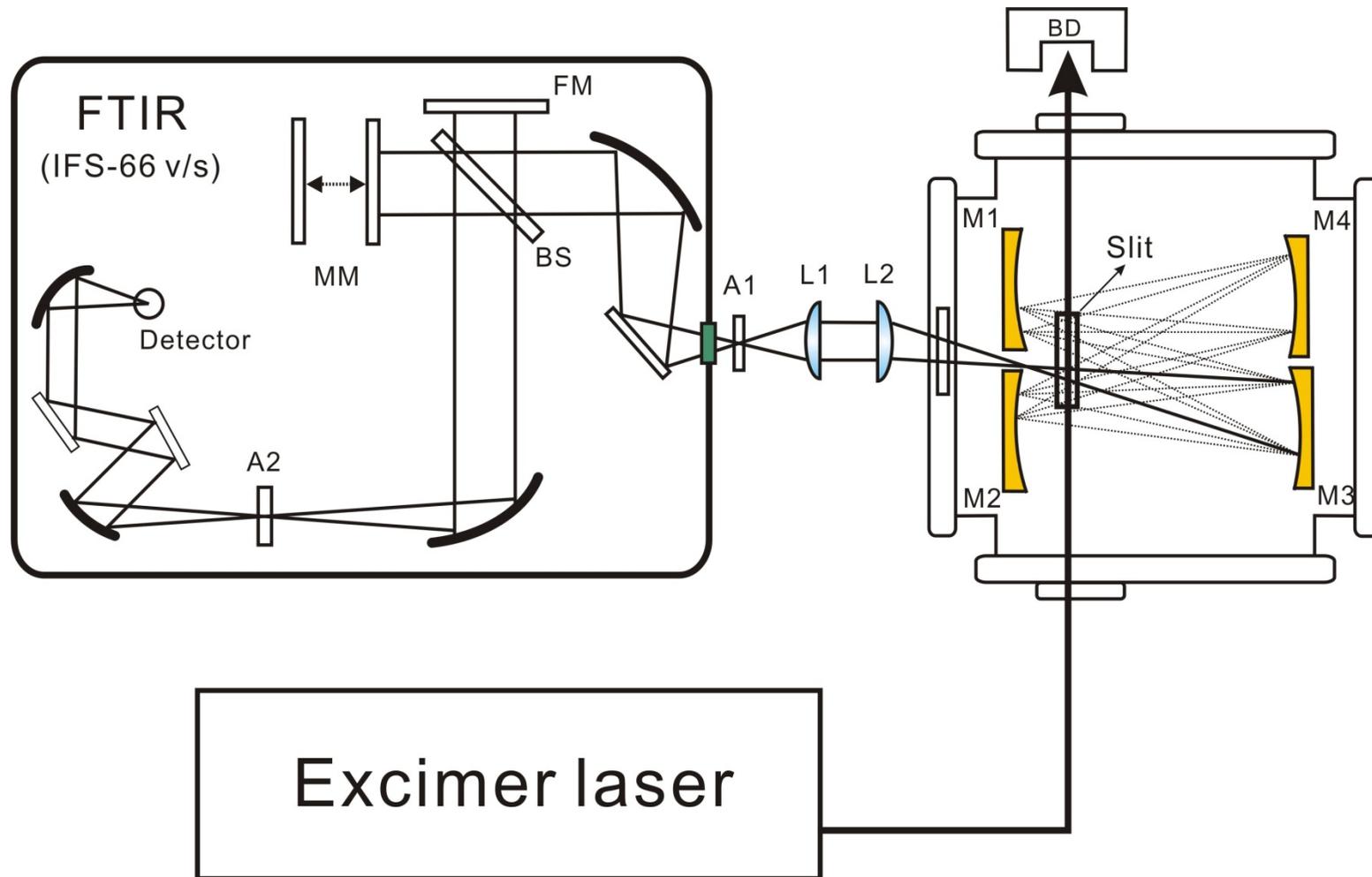


圖 3-1. 實驗系統裝置圖。圖中最下方為雷射系統，上方左側為偵測系統，上方右側為反應系統。

(BB : beam splitter, MM : moving mirror, FM : fixed mirror, A : aperture, L : lens, M : welsh mirror, BD : beam down)

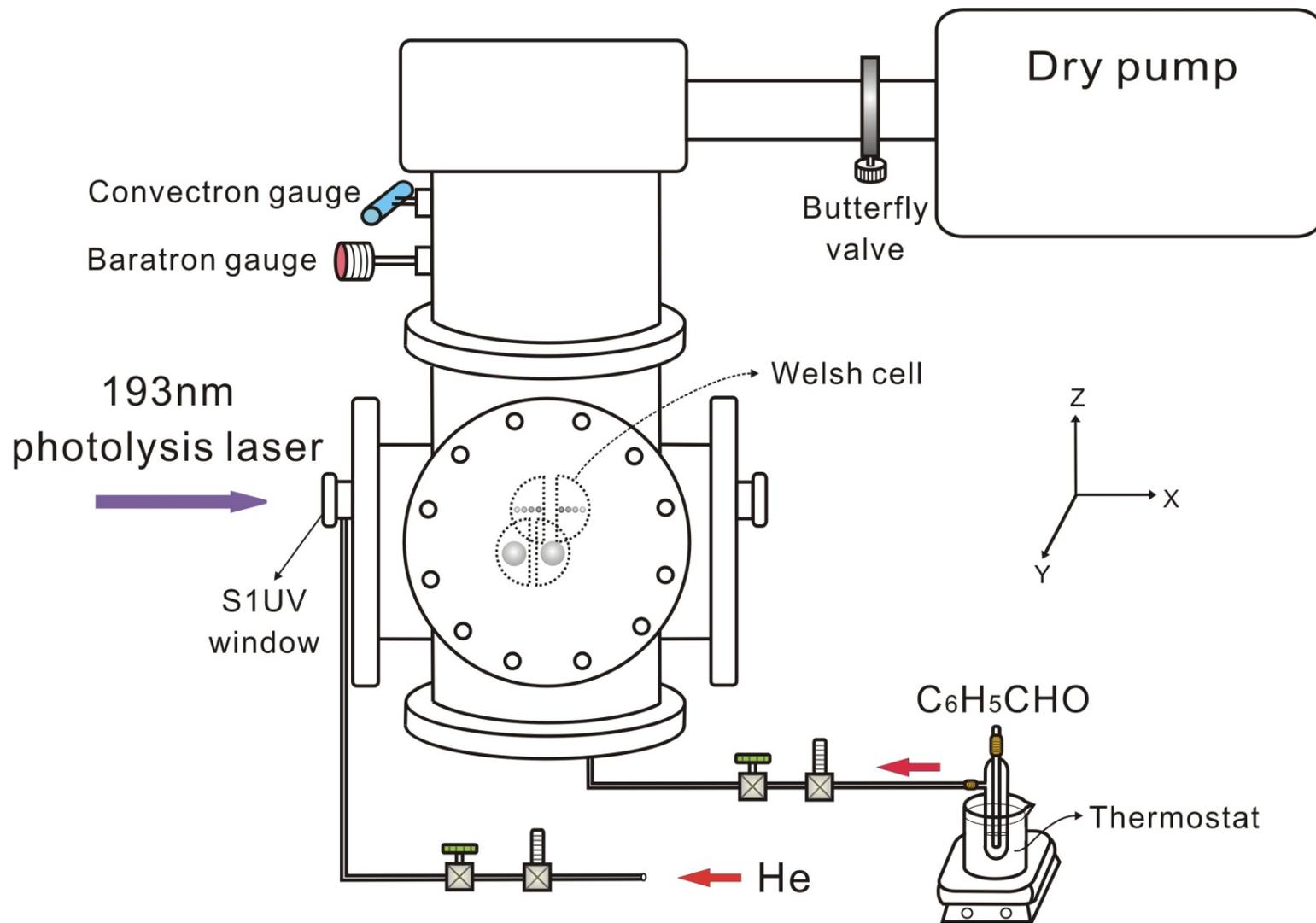
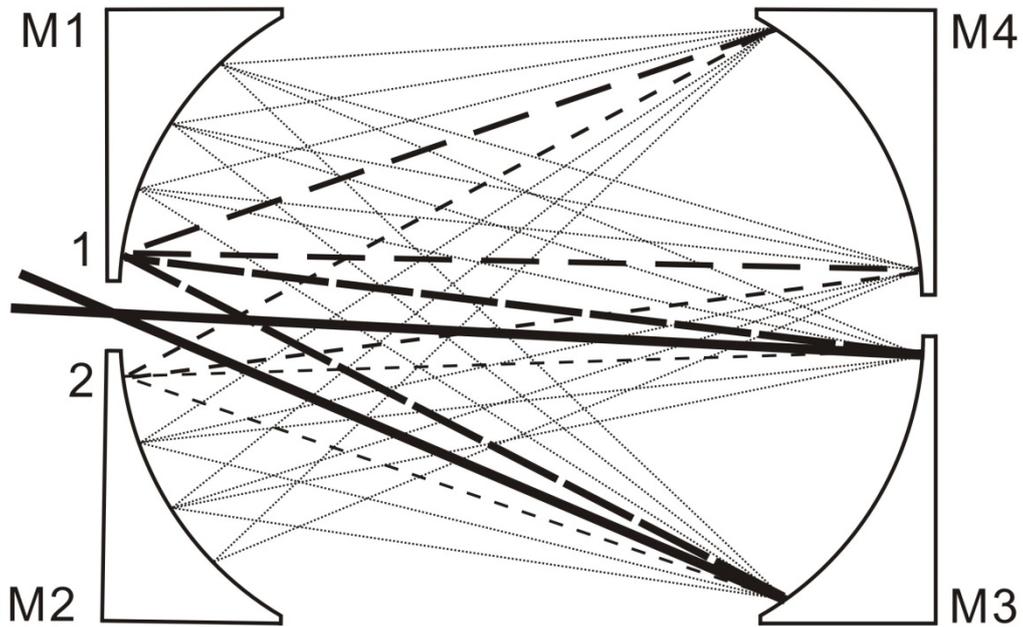


圖 3-2. 反應系統與管路配置圖

(A)



(B)

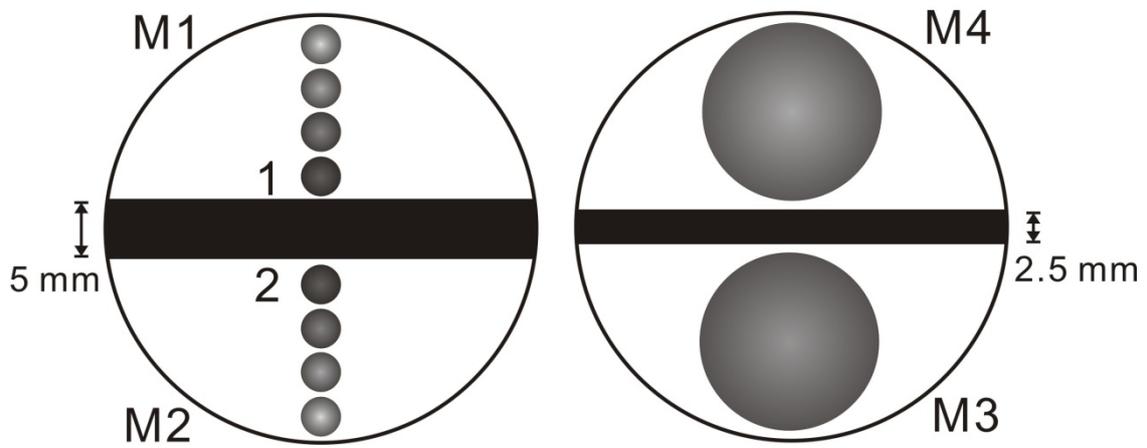


圖 3-3. Welsh cell 球面鏡組光徑與光點示意圖。(A)對光路徑 (B)對正後鏡面上的光點，1、2 分別表示第一、第二聚焦點。

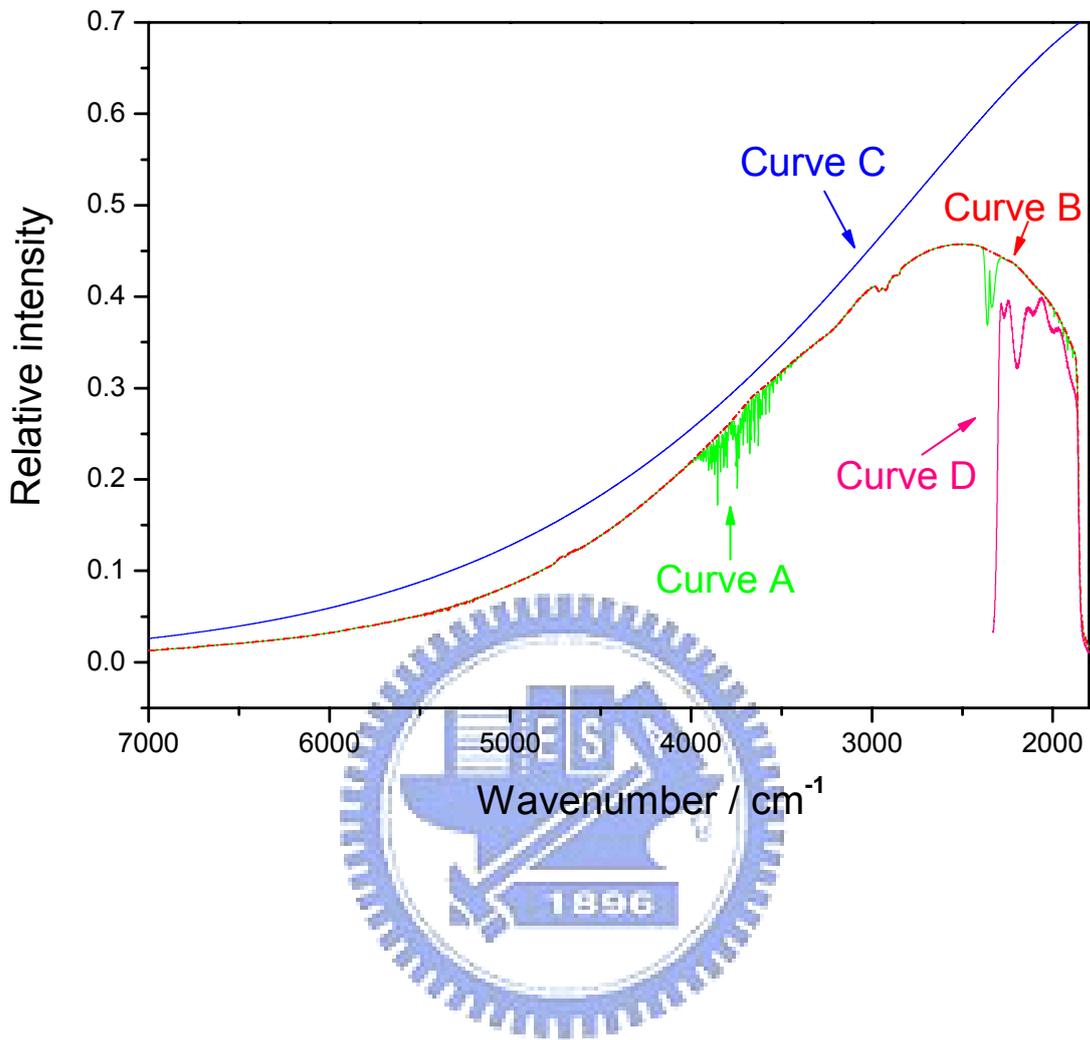


圖 3-4. 量測黑體輻射源 ($T = 1273\text{K}$) 之紅外放光光譜。Curve A：未加濾光片之黑體輻射曲線。Curve B：將 CO_2 與 H_2O 吸收峰去除後之黑體輻射曲線。Curve C：理論計算之黑體輻射曲線 ($T = 1273\text{K}$)。Curve D：加入 $1670\text{-}2325\text{ cm}^{-1}$ 濾光片之光譜。

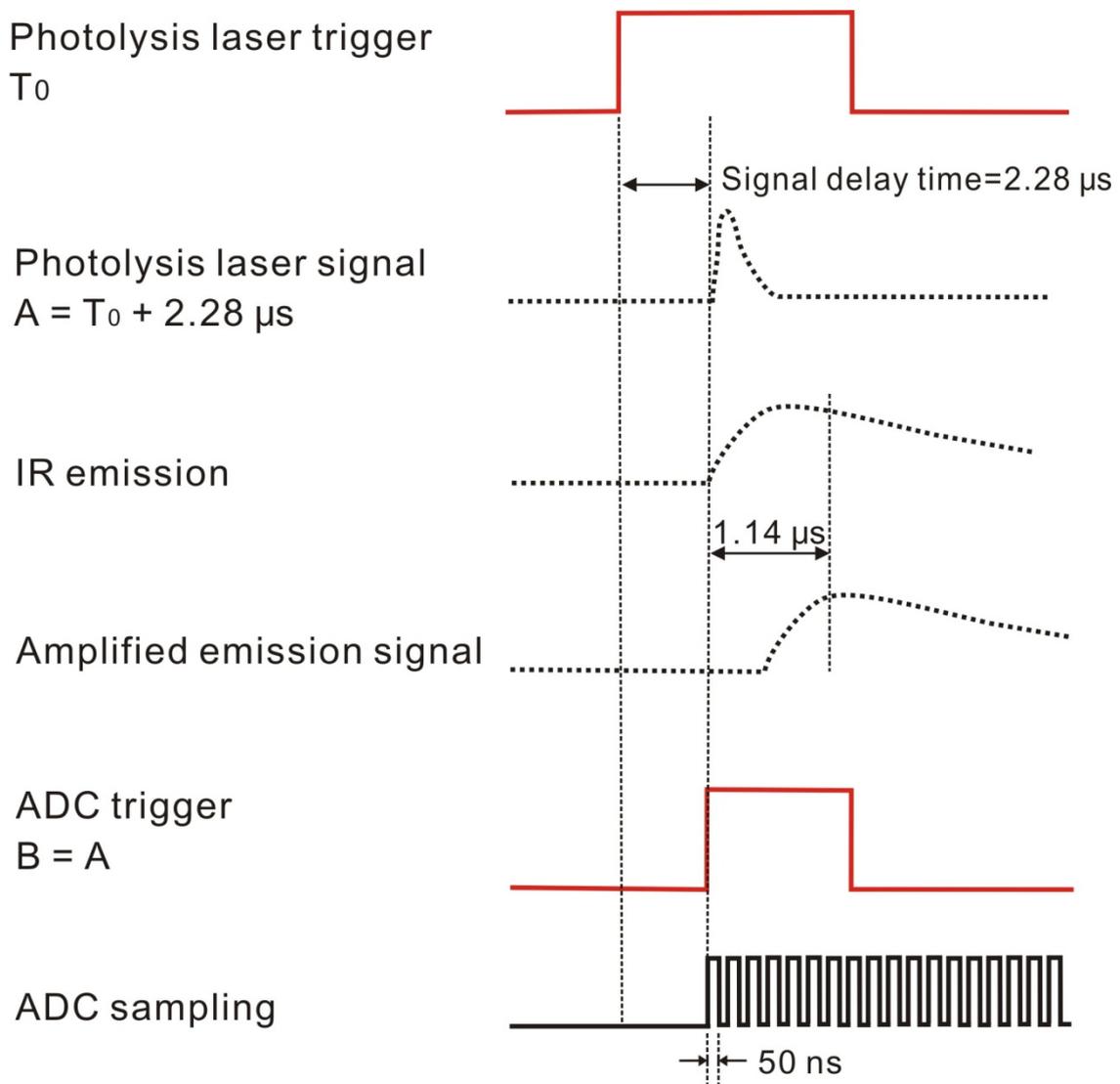


圖 3-5. 儀器運作之時域響應及觸發時序示意圖。

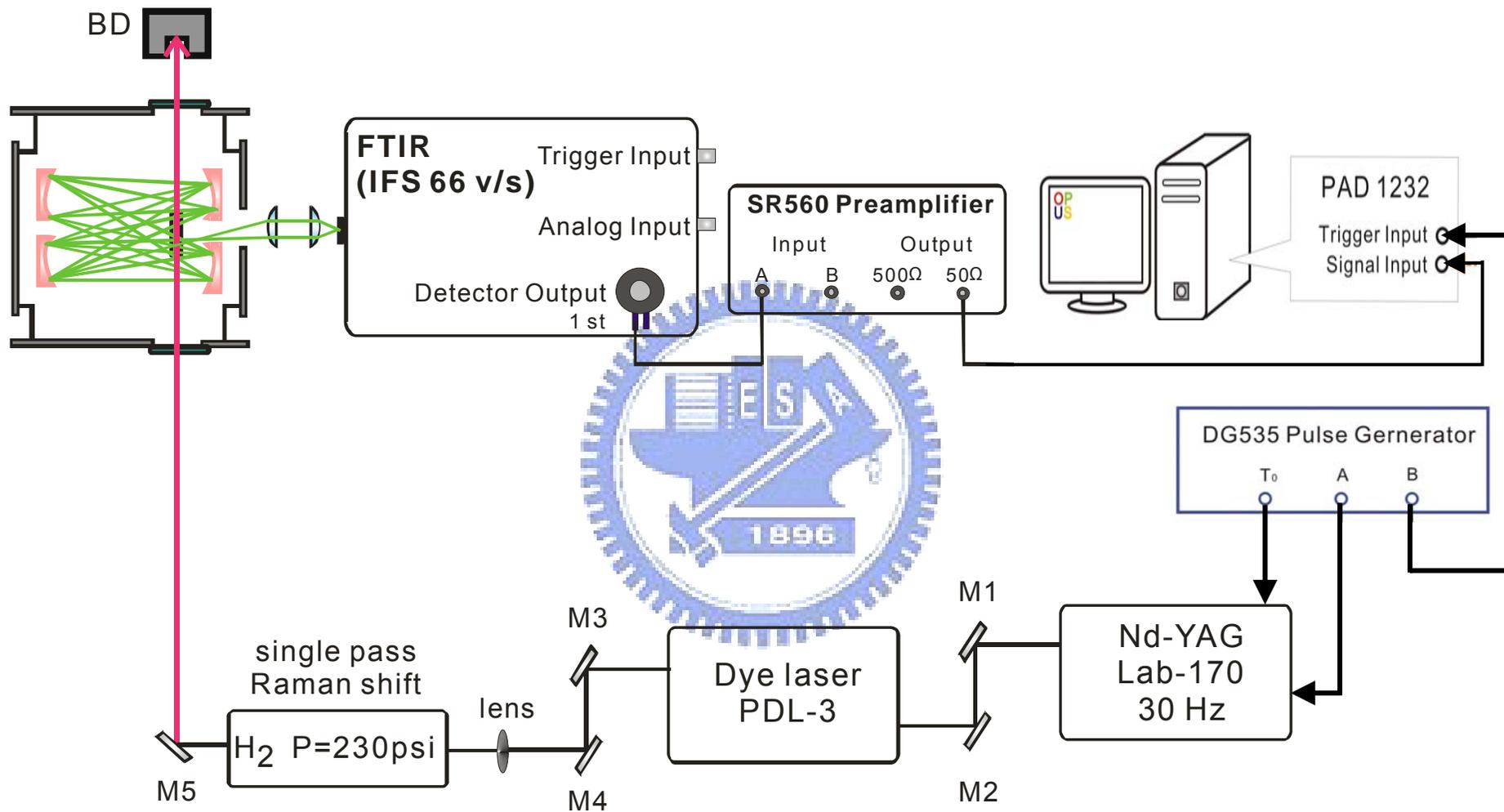


圖 3-6. 儀器響應時間量測之實際裝置示意圖。

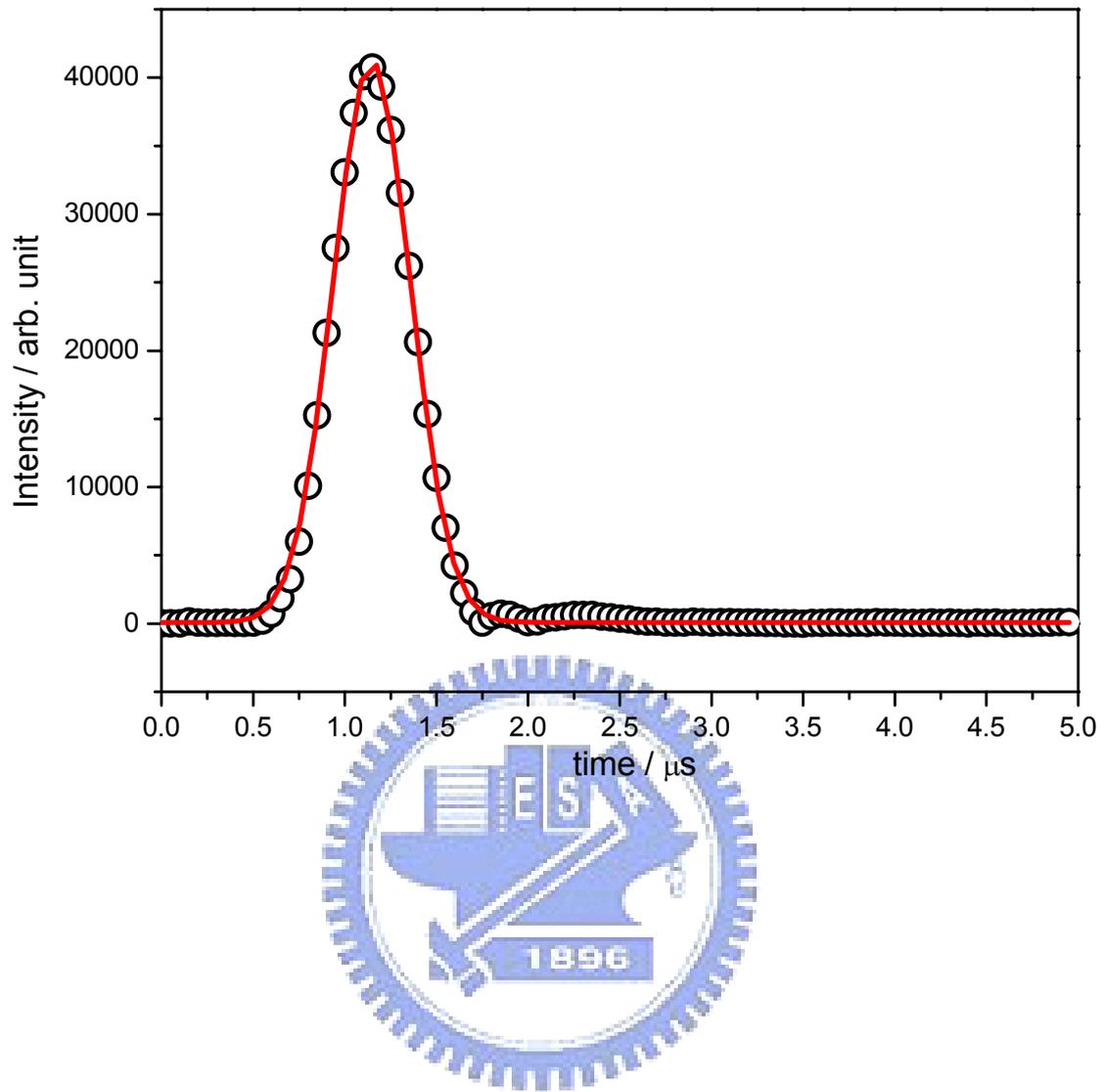


圖 3-7. 本實驗之相關電子儀器之響應函數。○ 為偵測器所量測之紅外雷射光訊號，實線為 Gaussian 函數之適解結果。其中 $t = 0$ 為觸發 FTIR 取樣之時間零點，亦為 IR 雷射光抵達反應槽之時間。

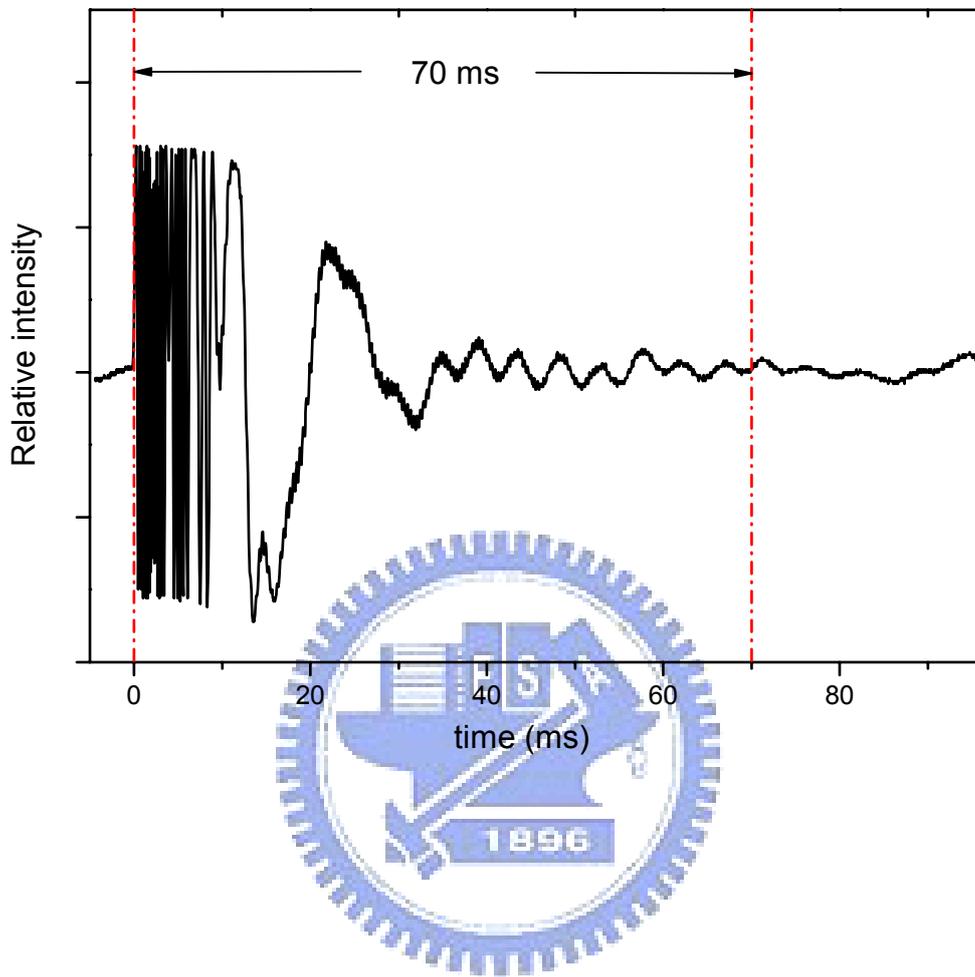


圖 3-8. 氬氬雷射之干涉訊號隨移動鏡步進至下一步之變化示意圖。

由圖可決定移動鏡完全靜止時所需時間(settling time)約 70 ms。

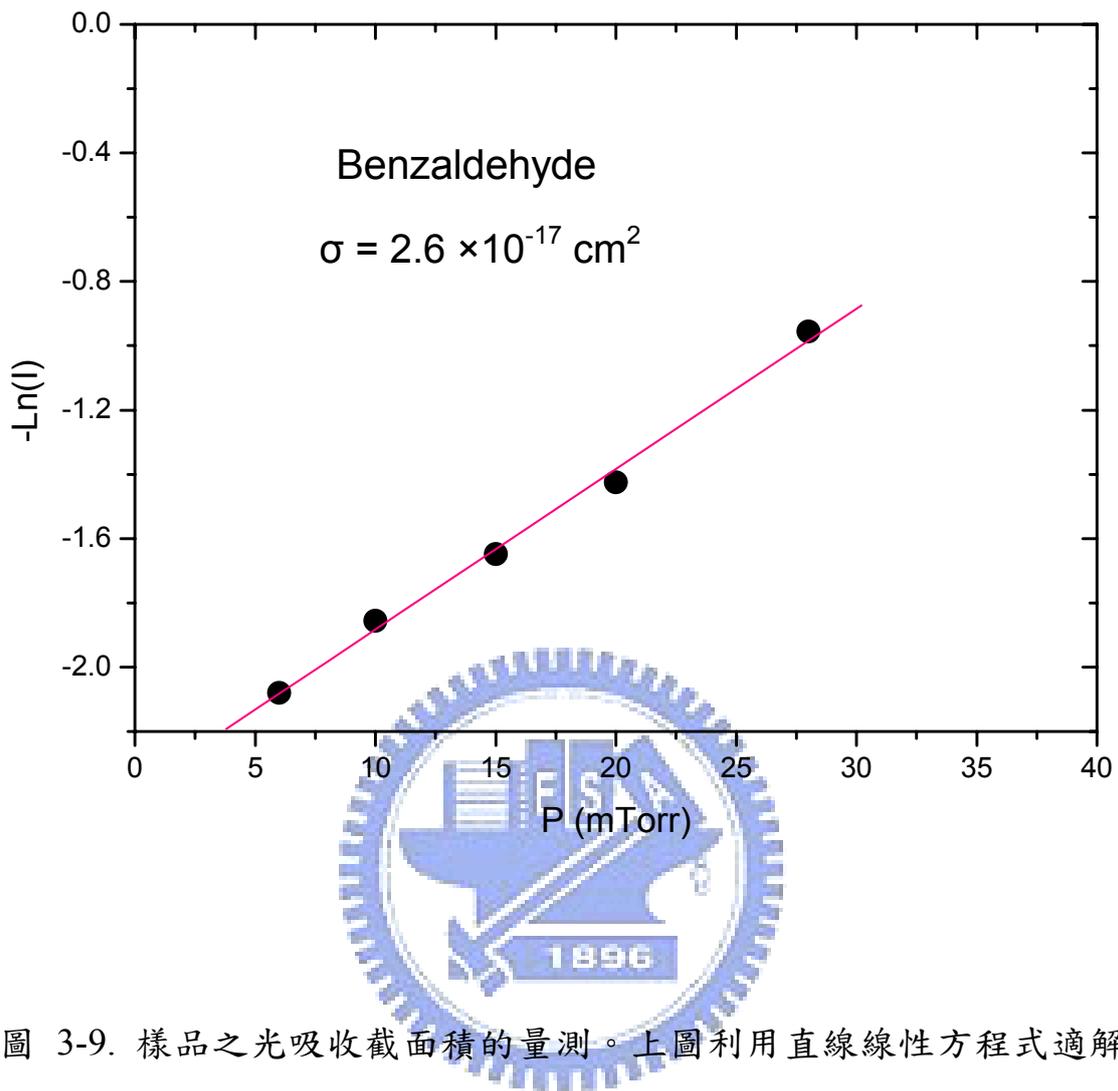


圖 3-9. 樣品之光吸收截面積的量測。上圖利用直線線性方程式適解後，得到的的斜率為 0.0499，經轉換後得 $\sigma = 2.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。

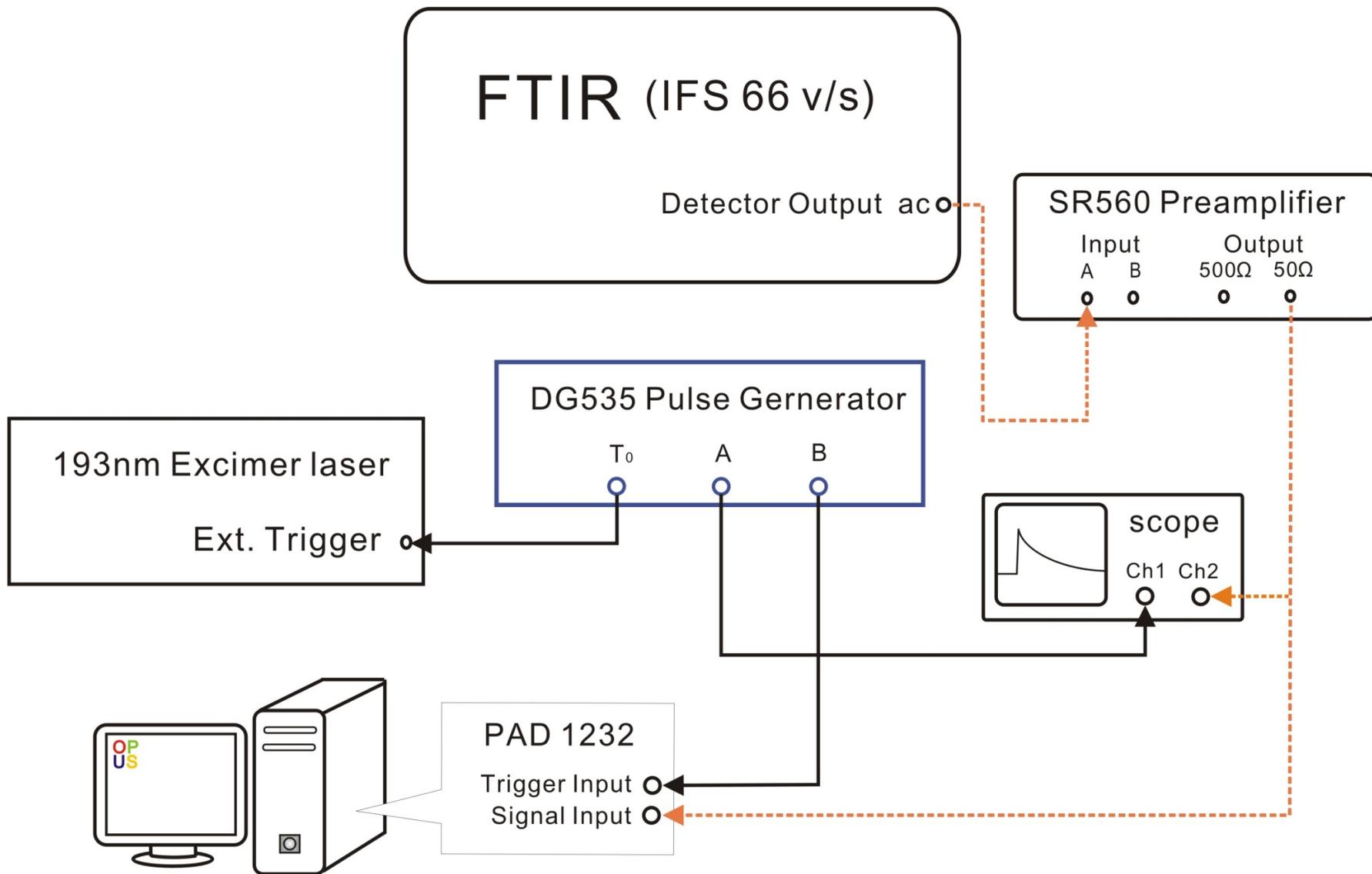


圖 3-10. 光譜儀與周邊儀器線路連接圖。其中以實線表示觸發訊號，以虛線表示光譜訊號。

表 3-1 CO 振-轉動態能量值之各項光譜參數(cm^{-1}) [3]

v	B_v	D_v	H_v	L_v	M_v
0	1.92253	6.1195×10^{-6}	5.8010×10^{-12}	-3.6444×10^{-17}	-4.8803×10^{-23}
1	1.90502	6.1188×10^{-6}	5.6556×10^{-12}	-3.7184×10^{-17}	-5.4729×10^{-23}
2	1.88752	6.1185×10^{-6}	5.5080×10^{-12}	-3.7935×10^{-17}	-6.1456×10^{-23}
3	1.87002	6.1185×10^{-6}	5.3583×10^{-12}	-3.8714×10^{-17}	-6.7460×10^{-23}
4	1.85252	6.1189×10^{-6}	5.2067×10^{-12}	-3.9514×10^{-17}	-7.5249×10^{-23}
5	1.83503	6.1195×10^{-6}	5.0531×10^{-12}	-4.0344×10^{-17}	-8.3008×10^{-23}
6	1.81753	6.1205×10^{-6}	4.8971×10^{-12}	-4.1257×10^{-17}	-8.9353×10^{-23}

說明：在振動態 v 下， B_v 為轉動常數， D_v 為離心變形常數， H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正項係數。



表 3-2 CO 各振轉態之能量值(cm^{-1})

J	v=0	v=1	v=2	v=3	v=4	v=5
0	0.00	2143.13	4259.78	6350.02	8413.91	10451.54
1	3.85	2146.94	4263.55	6353.76	8417.62	10455.21
2	11.54	2154.56	4271.10	6361.24	8425.03	10462.55
3	23.07	2165.99	4282.43	6372.46	8436.14	10473.56
4	38.45	2181.22	4297.53	6387.42	8450.96	10488.24
5	57.67	2200.27	4316.40	6406.11	8469.48	10506.58
6	80.74	2223.13	4339.04	6428.55	8491.71	10528.60
7	107.64	2249.79	4365.46	6454.72	8517.64	10554.28
8	138.39	2280.26	4395.65	6484.63	8547.26	10583.63
9	172.98	2314.53	4429.60	6518.27	8580.59	10616.64
10	211.40	2352.61	4467.33	6555.65	8617.62	10653.32
11	253.67	2394.48	4508.82	6596.75	8658.34	10693.65
12	299.77	2440.16	4554.08	6641.59	8702.76	10737.65
13	349.70	2489.64	4603.10	6690.16	8750.87	10785.31
14	403.46	2542.91	4655.89	6742.45	8802.67	10836.62
15	461.05	2599.98	4712.43	6798.47	8858.17	10891.59
16	522.48	2660.84	4772.73	6858.21	8917.35	10950.21
17	587.72	2725.49	4836.79	6921.67	8980.21	11012.48
18	656.79	2793.93	4904.59	6988.85	9046.76	11078.40
19	729.68	2866.15	4976.15	7059.74	9116.99	11147.97
20	806.38	2942.16	5051.46	7134.35	9190.89	11221.17
21	886.90	3021.94	5130.51	7212.66	9268.47	11298.02
22	971.23	3105.50	5213.30	7294.68	9349.72	11378.50
23	1059.37	3192.83	5299.83	7380.40	9434.64	11462.61
24	1151.32	3283.94	5390.09	7469.83	9523.22	11550.35
25	1247.06	3378.81	5484.08	7562.95	9615.47	11641.72
26	1346.60	3477.44	5581.80	7659.76	9711.37	11736.71
27	1449.94	3579.83	5683.25	7760.26	9810.92	11835.32
28	1557.06	3685.97	5788.41	7864.44	9914.13	11937.55
29	1667.97	3795.87	5897.29	7972.31	10020.98	12043.38
30	1782.66	3909.51	6009.88	8083.85	10131.47	12152.83
31	1901.13	4026.89	6126.18	8199.06	10245.60	12265.87
32	2023.37	4148.01	6246.18	8317.94	10363.36	12382.51
33	2149.38	4272.86	6369.88	8440.48	10484.75	12502.74
34	2279.15	4401.45	6497.27	8566.69	10609.76	12626.57
35	2412.68	4533.75	6628.35	8696.54	10738.39	12753.97
36	2549.97	4669.77	6763.11	8830.04	10870.63	12884.95

表 3-3 CO 振轉動躍遷譜線位置及其對應自發性放光愛因斯坦放射係數 $A(J' - J'')$

$v = 1 \rightarrow 0$							
P-Branch				R-Branch			
wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	$A(J' - J'') / s^{-1}$	wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	$A(J' - J'') / s^{-1}$
2139.43	0	1	34.46	2147.08	1	0	11.62
2135.55	1	2	22.85	2150.86	2	1	14.02
2131.63	2	3	20.45	2154.60	3	2	15.10
2127.68	3	4	19.36	2158.30	4	3	15.74
2123.70	4	5	18.71	2161.97	5	4	16.19
2119.68	5	6	18.27	2165.60	6	5	16.52
2115.63	6	7	17.93	2169.20	7	6	16.79
2111.54	7	8	17.65	2172.76	8	7	17.02
2107.42	8	9	17.42	2176.28	9	8	17.23
2103.27	9	10	17.22	2179.77	10	9	17.41
2099.08	10	11	17.03	2183.22	11	10	17.57
2094.86	11	12	16.86	2186.64	12	11	17.72
2090.61	12	13	16.70	2190.02	13	12	17.87
2086.32	13	14	16.55	2193.36	14	13	18.00
2082.00	14	15	16.41	2196.66	15	14	18.13
2077.65	15	16	16.27	2199.93	16	15	18.26
2073.26	16	17	16.14	2203.16	17	16	18.38
2068.85	17	18	16.01	2206.35	18	17	18.50
2064.40	18	19	15.88	2209.51	19	18	18.61
2059.91	19	20	15.76	2212.63	20	19	18.72
2055.40	20	21	15.64	2215.70	21	20	18.83
2050.85	21	22	15.52	2218.75	22	21	18.94
2046.28	22	23	15.40	2221.75	23	22	19.04
2041.67	23	24	15.28	2224.71	24	23	19.15
2037.03	24	25	15.17	2227.64	25	24	19.25
2032.35	25	26	15.06	2230.53	26	25	19.35
2027.65	26	27	14.94	2233.37	27	26	19.45
2022.91	27	28	14.83	2236.18	28	27	19.54
2018.15	28	29	14.72	2238.95	29	28	19.64
2013.35	29	30	14.61	2241.69	30	29	19.73
2008.53	30	31	14.50	2244.38	31	30	19.83
2003.67	31	32	14.39	2247.03	32	31	19.92
1998.78	32	33	14.28	2249.64	33	32	20.01
1993.86	33	34	14.17	2252.21	34	33	20.10
1988.91	34	35	14.07	2254.75	35	34	20.19
1983.94	35	36	13.96	2257.24	36	35	20.28
1978.93	36	37	13.85	2259.69	37	36	20.37
1973.89	37	38	13.75	2262.10	38	37	20.45
1968.82	38	39	13.64	2264.48	39	38	20.54
1963.73	39	40	13.54	2266.81	40	39	20.62
1958.60	40	41	13.43	2269.10	41	40	20.71
1953.45	41	42	13.33	2271.35	42	41	20.79
1948.27	42	43	13.22	2273.55	43	42	20.87
1943.05	43	44	13.12	2275.72	44	43	20.95
1937.81	44	45	13.01	2277.84	45	44	21.03
1932.55	45	46	12.91	2279.93	46	45	21.11

v = 2→1							
P-Branch				R-Branch			
wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	A(J' - J'') /s ⁻¹	wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	A(J' - J'') /s ⁻¹
2112.98	0	1	66.16	2120.57	1	0	22.3
2109.14	1	2	43.86	2124.31	2	1	26.91
2105.26	2	3	39.25	2128.01	3	2	28.99
2101.34	3	4	37.17	2131.68	4	3	30.23
2097.39	4	5	35.93	2135.31	5	4	31.08
2093.41	5	6	35.07	2138.91	6	5	31.72
2089.39	6	7	34.42	2142.47	7	6	32.25
2085.34	7	8	33.89	2146.00	8	7	32.69
2081.26	8	9	33.44	2149.49	9	8	33.07
2077.14	9	10	33.04	2152.94	10	9	33.42
2072.99	10	11	32.69	2156.36	11	10	33.74
2068.80	11	12	32.36	2159.74	12	11	34.03
2064.58	12	13	32.05	2163.08	13	12	34.31
2060.33	13	14	31.77	2166.39	14	13	34.57
2056.05	14	15	31.49	2169.66	15	14	34.82
2051.73	15	16	31.23	2172.89	16	15	35.06
2047.38	16	17	30.97	2176.09	17	16	35.29
2043.00	17	18	30.72	2179.24	18	17	35.52
2038.58	18	19	30.48	2182.36	19	18	35.74
2034.14	19	20	30.24	2185.45	20	19	35.95
2029.66	20	21	30.01	2188.49	21	20	36.16
2025.14	21	22	29.78	2191.50	22	21	36.37
2020.60	22	23	29.55	2194.46	23	22	36.57
2016.03	23	24	29.33	2197.39	24	23	36.77
2011.42	24	25	29.1	2200.28	25	24	36.96
2006.78	25	26	28.88	2203.14	26	25	37.15
2002.11	26	27	28.67	2205.95	27	26	37.34
1997.42	27	28	28.45	2208.72	28	27	37.53
1992.68	28	29	28.24	2211.46	29	28	37.71
1987.92	29	30	28.03	2214.16	30	29	37.89
1983.13	30	31	27.81	2216.81	31	30	38.07
1978.31	31	32	27.6	2219.43	32	31	38.25
1973.46	32	33	27.39	2222.01	33	32	38.43
1968.57	33	34	27.19	2224.55	34	33	38.6
1963.66	34	35	26.98	2227.04	35	34	38.77
1958.72	35	36	26.77	2229.50	36	35	38.94
1953.74	36	37	26.57	2231.92	37	36	39.11
1948.74	37	38	26.36	2234.30	38	37	39.27
1943.71	38	39	26.16	2236.63	39	38	39.44
1938.65	39	40	25.95	2238.93	40	39	39.6
1933.56	40	41	25.75	2241.18	41	40	39.76
1928.44	41	42	25.55	2243.40	42	41	39.92
1923.29	42	43	25.35	2245.57	43	42	40.08
1918.12	43	44	25.15	2247.70	44	43	40.23
1912.91	44	45	24.95	2249.79	45	44	40.39

v = 3→2							
P-Branch				R-Branch			
wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	A(J' - J'') /s ⁻¹	wavenumber/cm ⁻¹	J'	J''	A(J' - J'') /s ⁻¹
2086.60	0	1	95.17	2094.12	1	0	32.08
2082.79	1	2	63.09	2097.82	2	1	38.71
2078.95	2	3	56.46	2101.49	3	2	41.7
2075.07	3	4	53.46	2105.13	4	3	43.48
2071.15	4	5	51.67	2108.72	5	4	44.71
2067.21	5	6	50.44	2112.29	6	5	45.64
2063.22	6	7	49.5	2115.81	7	6	46.39
2059.21	7	8	48.74	2119.30	8	7	47.03
2055.16	8	9	48.09	2122.76	9	8	47.58
2051.08	9	10	47.52	2126.18	10	9	48.08
2046.96	10	11	47.01	2129.56	11	10	48.54
2042.81	11	12	46.54	2132.91	12	11	48.96
2038.63	12	13	46.1	2136.21	13	12	49.36
2034.41	13	14	45.68	2139.49	14	13	49.74
2030.16	14	15	45.28	2142.72	15	14	50.1
2025.88	15	16	44.9	2145.92	16	15	50.44
2021.56	16	17	44.53	2149.08	17	16	50.78
2017.21	17	18	44.17	2152.20	18	17	51.1
2012.83	18	19	43.82	2155.28	19	18	51.42
2008.42	19	20	43.48	2158.33	20	19	51.73
2003.98	20	21	43.14	2161.34	21	20	52.03
1999.50	21	22	42.81	2164.31	22	21	52.32
1994.99	22	23	42.48	2167.25	23	22	52.61
1990.45	23	24	42.16	2170.14	24	23	52.9
1985.88	24	25	41.84	2173.00	25	24	53.18
1981.28	25	26	41.52	2175.81	26	25	53.46
1976.65	26	27	41.21	2178.59	27	26	53.73
1971.98	27	28	40.9	2181.33	28	27	54
1967.29	28	29	40.59	2184.03	29	28	54.26
1962.56	29	30	40.28	2186.69	30	29	54.52
1957.80	30	31	39.97	2189.31	31	30	54.78
1953.02	31	32	39.67	2191.90	32	31	55.03
1948.20	32	33	39.37	2194.44	33	32	55.29
1943.35	33	34	39.07	2196.94	34	33	55.54
1938.47	34	35	38.77	2199.40	35	34	55.78
1933.56	35	36	38.47	2201.83	36	35	56.03
1928.63	36	37	38.17	2204.21	37	36	56.27
1923.66	37	38	37.88	2206.55	38	37	56.5
1918.66	38	39	37.58	2208.85	39	38	56.74
1913.64	39	40	37.29	2211.11	40	39	56.97
1908.58	40	41	36.99	2213.33	41	40	57.2
1903.50	41	42	36.7	2215.51	42	41	57.43
1898.38	42	43	36.41	2217.65	43	42	57.66
1893.24	43	44	36.12	2219.75	44	43	57.88
1888.07	44	45	35.83	2221.80	45	44	58.1

參考資料：

1. H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury, J. Opt. Soc. Am. **41**, 712 (1951).
2. H. L. Welsh, E. J. Stansbury, J. Romanko, T. Feldman, J. Opt. Soc. Am. **45**, 338 (1995).
3. J. D. Simmons, A. M. Bass, S. G. Tilford, Astrophysical J. **155**, 345 (1969).
4. J. F. Ogilvie, S.-L. Cheah, Y.-P. Lee, S. P. A. Sauer, Theoret. Chem. Acc. **108**, 85 (2002).
5. 林孝瑞，國立清華大學博士論文，民國八十九年，第 109 頁。
6. 吳佳燕，國立清華大學博士論文，民國九十三年，第 53 頁。



第四章 結果與討論

吾人分別以 193 nm 及 248 nm 兩種激發波長進行 C_6H_5CHO 之光解實驗，利用步進式霍氏紅外光譜儀擷取光解產物之放光光譜。為了瞭解光解產物之初生態資訊，吾人控制實驗條件使之趨近無碰撞狀況。在 193 nm 之光解實驗中，維持苯甲醛分壓為 0.023-0.026 Torr，氮氣分壓為 0.031 Torr，而在 248 nm 之光解實驗中，維持苯甲醛分壓為 0.036-0.039 Torr，氮氣的分壓為 0.075 Torr，以盡量減少因碰撞造成能量轉移，並於可接受之訊雜比下擷取光譜以分析光解後產物內能之分佈。為了確保每個苯甲醛分子只吸收一個光子，在相同的實驗條件下，利用不同的雷射光通量照射反應物，並紀錄示波器上的放光訊號，將放光訊號強度取對數後對雷射能量之對數值作圖，其斜率即為參與反應的光子數目。由圖 4-1 之斜率可知，在 193 nm 及 248 nm 之光解反應中，放光訊號均來自於單光子吸收。

4.1 C_6H_5CHO 在 193 nm 光解之放光光譜

為了瞭解產物放光之全貌，吾人先用較低解析度以偵測較大範圍之光區。圖 4-2 為 0.024 Torr C_6H_5CHO 及 0.031 Torr 氮氣經 193 nm 雷射光解後，在 $1850-3900\text{ cm}^{-1}$ 光區以 6 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之產物放光光譜。由此光譜得知，除了在 $1900-2300\text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 CO 之放光譜線外，在 $1850-1900\text{ cm}^{-1}$ 、 $2300-2500\text{ cm}^{-1}$ 及 $2800-3400$

cm^{-1} 光區亦觀測到其他物種造成的連續放光譜帶，故以下章節將分別探討 CO 放射光譜及其他連續放光譜帶之分析。

4.1.1 1900-2300 cm^{-1} 光區 CO 放射光譜之振轉能階分析

圖 4-3 為利用 193 nm 雷射光解 0.024 Torr 苯甲醛及 0.031 Torr 氬氣，在 1800-2300 cm^{-1} 光區以 0.4 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之 CO 放射光譜，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件重複四次實驗，將所得之四張光譜平均以提高訊雜比。吾人採用 InSb 紅外光偵測器，配合 PAD 1232 A/D 取樣板進行取樣，可以得到時間解析為 50 ns 之光譜。為提高光譜之訊雜比，吾人分別將第 1-20、20-40、40-60 及 60-80 張的光譜累加起來平均，相當於得到 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 及 3-4 μs 時間範圍內之 CO 放光光譜。從光譜中可發現隨時間進展，CO 高轉動態的訊號強度漸漸減弱。這是由於光解後，因為分子間的碰撞情形增加，造成轉動弛緩(quenching)。

本實驗主要是研究苯甲醛分子光解後產物之初生態，故著重於光解初期的放光光譜進行譜線分析。吾人利用 Ogilvie 等人[1]所發表之光譜參數計算 CO 各振轉動態之能量值(如第三章表 3-2)，得到各放光躍遷的波數以指認 CO 之放光譜線；部分之 CO 放光譜線如圖 4-4 所示，圖中以短直線表示 P 分支各振轉態之指認，(2-1)及(1-0)分別代表振動態 $v=2 \rightarrow 1$ 及 $v=1 \rightarrow 0$ 之躍遷，數字 5、10、15 等代表振

動激發態之各轉動能態 J' 。本實驗所觀測到 CO 之振轉動分佈為 $v = 1$, $J' \leq 35$ (P 分支) 或 $J' \leq 43$ (R 分支), 及 $v = 2$, $J' \leq 29$ (P 分支) 或 $J' \leq 38$ (R 分支)。由於 CO 放光訊號於 $1800\text{-}1960\text{ cm}^{-1}$ 光區與一連續放光譜帶重疊, 故吾人進行基線校正 (baseline correction) 後才進行 CO 放光譜線分析。將各轉動譜線積分後, 經過對應之儀器響應函數以及濾光片吸收度的校正, 再除以對應之自發性放射愛因斯坦係數, 可得各振轉動能階之相對佈居數, $P_v(J')$ 。對於完全無法解析之譜線, 在計算其強度時, 則假設產物轉動為 Boltzmann 分佈, 以內差法估算其佈居數。吾人分別處理 CO 放光之 P 及 R 分支的相對佈居數, 產物 CO 於 $0\text{-}1\text{ }\mu\text{s}$ 內之振轉能態分佈如圖 4-5 所示, 由圖中可以得知經由 P 及 R 分支分析得到之結果非常相近, 故將兩分支之相對佈居數平均以減少誤差。圖 4-6 為 P 與 R 分支相對佈居數平均後所得之振轉能態分佈。由圖可知本實驗觀測到 $v = 1$ 振動激發之產物 CO 遠多於 $v = 2$ 振動激發之產物。

利用半對數作圖法, 將產物 CO 之轉動分佈以 $\ln[P_v(J')/(2J'+1)]$ 對 $J'(J'+1)$ 作圖, 如圖 4-7 及圖 4-8 所示; 其良好之線性表示轉動分佈符合 Boltzmann 形式。利用線性方程式適解所得的斜率即為該振動態下之轉動溫度, 產物 CO ($v = 1\text{-}2$) 在 $0\text{-}1\text{ }\mu\text{s}$ 內之轉動溫度分別為 $1917 \pm 43\text{ K}$ ($v = 1$) 及 $1730 \pm 75\text{ K}$ ($v = 2$), 其中誤差值表示實驗數據與

適解的線性方程式之偏差值。為了評估轉動弛緩的效應以瞭解初生態產物之轉動能量，吾人以 $1 \mu\text{s}$ 為一個時域單位，分析 CO 轉動溫度在 $0-4 \mu\text{s}$ 範圍內隨時間變化之趨勢。利用上述的半對數作圖法得到光解產物 CO ($v = 1$) 在 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下之轉動溫度分別為 $1780 \pm 38 \text{ K}$ 、 $1671 \pm 38 \text{ K}$ 、 $1540 \pm 38 \text{ K}$ ，如圖 4-7 所示；光解產物 CO ($v = 2$) 在 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下之轉動溫度分別為 $1570 \pm 93 \text{ K}$ 、 $1526 \pm 86 \text{ K}$ 、 $1275 \pm 51 \text{ K}$ ，如圖 4-8 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數形式遞減至常溫 298 K ，吾人利用 $v = 1-2$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 CO 初生態轉動溫度，如圖 4-9 所示；CO ($v = 1-2$) 於初生態之轉動溫度分別為 $1991 \pm 88 \text{ K}$ ($v = 1$)、 $1838 \pm 127 \text{ K}$ ($v = 2$)，故可推算初生態 CO 之平均轉動溫度為 $1915 \pm 154 \text{ K}$ 。產物 CO 在 $0-1 \mu\text{s}$ 內之平均轉動溫度為 $1824 \pm 86 \text{ K}$ ，與修正後之初生態 CO 的轉動溫度 1915 K 相差約 91 K ，顯示本實驗因轉動弛緩之修正小於 5% 。

將產物 CO 的放光光譜測量所得特定 CO 振動態之各轉動能階之佈居數相加起來，即為該振動態階由實驗觀測之佈居數，稱為「觀測佈居數」， $P_v = \sum_j P_v(j)$ 。考慮因偵測系統靈敏度的限制，或許未能觀測到各振動態之較高轉動能階，因此，根據能量守恆之觀點，吾人利用實驗光譜中所觀測到之最高的振轉動能階進而外推到在相同能量下

其他振動態所能分佈之最高轉動態，並假設各振動態之較高轉動能仍然遵循著 Boltzmann 分佈之條件下，以外差法求得各個未能觀測到的較高轉動態佈居數，並與實驗觀測之轉動佈居數加總起來，其總和稱之為「推斷佈居數」。本實驗中觀測到之最高振轉動能階為 $v = 2$ ， $J' = 38$ ，相當於振轉能量約為 7043 cm^{-1} ，故可外將 $v = 1$ 之最高轉動態外推至 $J' = 50$ 。

將特定振動態下之轉動能階相對佈居數正規化後，可得該振動態下各個轉動能階之佈居數，將其分別乘以相對應之轉動能階的能量項值(rotation term value)，再將此乘積相加，即為該振動態之平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 。接著，再分別將各振動態下所有轉動能階的相對佈居數加總起來，可得到各振動態之相對佈居數。實驗量測之 CO 各振動態相對佈居數比例為 $(v = 1) : (v = 2) = 83.0 : 17.0$ 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 ($v = 0$) 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 CO ($v = 1-2$) 之振動分佈以半對數作圖後，外差得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-10 所示， $v = 0 / v = 1 = 4.97$ 。將各振動態之相對佈居數加總並正規化後，即可得到各振動態的佈居數。如圖 4-11 所示，正規化後得到振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 80.5 : 16.2 : 3.3$ 。最後，將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 CO 之平均轉動能量。

然而，放光實驗無法觀測到產物於振動基態($v = 0$)之轉動分佈，因此，吾人僅考慮振動激發態($v = 1-2$)之平均轉動能量及其振動相對佈居數之比例。如表 4-1 所示；經「觀測佈居數」所求得之平均轉動能量為 $12.6 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，經「推斷佈居數」所求得之平均轉動能量則為 $13.9 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；後者可視為 CO 平均轉動能量的可能最大值。如上所述，在 $0-1 \text{ } \mu\text{s}$ 內，產物 CO 之平均轉動溫度約為 $1824 \pm 86 \text{ K}$ ，而其初生態之平均轉動溫度約為 $1915 \pm 154 \text{ K}$ ；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例約為 $1915/1824 = 1.05$ ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 CO ($v = 1-2$)之平均轉動能量約為 $13.2 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

如上所述，經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到振動溫度為 $1922 \pm 125 \text{ K}$ ，如圖 4-10 所示。將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。產物 CO 經由「觀測佈居數」求得平均振動能量為 $5.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而經由「推斷佈居數」得到振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 81.3 : 15.7 : 3.1$ ，經計算得到平均振動能量為 $5.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。最後得到產物 CO 之平均振動能量為 $5.7 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。其振動佈居數與平均振動能量皆列於表 4-1。值得一提的是，上述之振動能量誤差值係經由產物 CO ($v = 1-2$)的轉動佈居數之誤差值計算得到，然而，

本實驗僅觀測到產物 CO 於 $v = 1-2$ 之振動分佈，因此無法估計假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈所造成之誤差，故此假設之誤差並無併入上述之誤差值。

4.1.2 連續放光譜帶之分析

(一) 1850-2600 cm^{-1} 光區之連續放光譜帶

圖 4-12 為利用 193 nm 雷射光解 0.031 Torr 苯甲醛及 0.024 Torr 氬氣，於不同時域下在 1850-2600 cm^{-1} 光區以 2 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之放射光譜。根據文獻值，HCO 自由基之 C-H 伸張模(stretching mode)及 C=O 伸張模之振動躍遷譜線位置分別為 2434.48 cm^{-1} [2]及 1868.17 cm^{-1} [3]，與本實驗觀測到的連續放光譜帶位置非常一致。根據文獻值之光譜參數，如表 4-2 所示，吾人利用 PGopher 程式模擬(simulate)HCO 自由基及 CO 之放光譜線，並與 193 nm 光解後 0-2 μs 內之放光譜線比較。圖 4-13 為 HCO 之 C=O 伸張模之模擬光譜與實驗光譜之比較。其中 HCO 之 C=O 伸張模的振動激發為 $v \leq 2$ ，轉動溫度為 1300 K；由於文獻值並無 $v = 2$ 之光譜參數資訊，故吾人利用振動基態及 $v = 1$ 之光譜參數，假設 $A_v = A_e + \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right)$ 外推求得。假設 HCO 之 C=O 伸張模之自發性愛因斯坦放光係數正比於其振動激發態之量子數 v ，則產物 HCO 之 C=O 伸張模振動態之相對佈居數比例約為 $(v = 1) : (v = 2) = 0.67 : 0.33$ 。圖 4-14 (A) 為 HCO 之 C-H 伸張模之

模擬光譜與實驗光譜之比較。其中 HCO 之 C-H 伸張模之振動激發為 $v = 1$ ，並根據文獻值[2]得到其 a type 與 b type 譜線躍遷之比例為 $a:b = 0.66 : 0.34$ ，而其模擬之轉動溫度為 1300 K。圖 4-14 (B) 為產物 CO 之模擬光譜與實驗光譜之比較。吾人係以 4.1.1 所述之分析值，振動激發為 $v \leq 2$ ，轉動溫度約為 1900 K 模擬之。圖 4-15 為所有模擬譜線相加得到之模擬光譜與實際光譜之比較。發現模擬光譜與實驗測得之光譜相當吻合，證明此連續放光譜帶來自於產物 HCO。然而，將兩光譜疊和後，如圖 4-15 (C) 所示，發現模擬光譜在 $2300-2400 \text{ cm}^{-1}$ 光區之強度大於實際光譜之強度，這是由於放光訊號自反應槽到紅外光譜儀之光徑暴露於大氣之中，因此大氣中的 CO_2 吸收了部分 HCO 之放光。吾人進一步將 CO_2 之吸收列入考慮，利用 PGopher 程式模擬常溫下 CO_2 之吸收光譜後，將原本的模擬光譜減去 CO_2 之吸收光譜，模擬結果如圖 4-16 所示。此外，吾人亦進行另一個對照實驗，利用大量氮氣清除(purge)大氣光徑中 CO_2 之干擾。如圖 4-17 所示，對照實驗光譜與模擬光譜在 $2300-2400 \text{ cm}^{-1}$ 光區有良好的一致性。

(二) $2830-3360 \text{ cm}^{-1}$ 光區之連續放光譜帶

根據圖 4-2 之光譜，吾人亦在 $2830-3110 \text{ cm}^{-1}$ 光區及 $3110-3360 \text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到兩個連續放光譜帶，其半高寬分別約為 130 cm^{-1} 及 100 cm^{-1} ，故吾人推測其可能為一個或一個以上 C-H 振動激發物種的

放光。吾人於反應中加入數 Torr 的氫氣，以弛緩激發物種之轉動能，使其轉動溫度趨於室溫，但仍不會影響其振動態分佈。圖 4-18 為利用 193 nm 光解 0.045 Torr 苯甲醛並加入 1.7 Torr 氫氣，在 2600-3550 cm^{-1} 光區以 4 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之放射光譜。發現在 2830-3110 cm^{-1} 光區之連續放光譜帶隨著時間進展有漸漸消逝及藍位移(blue shift)的趨勢。此外，在 2806 cm^{-1} 及 2730 cm^{-1} 譜線位置出現了兩個微弱的特徵峰，且其相對於 2830-3110 cm^{-1} 光區之連續放光譜帶的強度隨著時間逐漸變大，吾人將圖 4-18(C)與苯甲醛之靜態吸收光譜[5]比較，發現此特徵峰與苯甲醛之靜態吸收譜帶極為相似，如圖 4-19 所示。吾人更進一步比較其他可能產物之紅外吸收光譜，如 C_6H_6 [6, 7]、 C_6H_5 [8, 9]及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 。其中文獻中並無相關 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 分子的紅外光吸收資訊，故請本實驗室姚仕文同學利用 Gaussian03 程式以 B3LYP/6-311G**密度函數理論，計算 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 分子之振動波數。文獻中 C_6H_6 之 C-H 伸張模 ν_{12} 譜線位置為 3048 cm^{-1} ，且在 3079 cm^{-1} 及 3100 cm^{-1} 亦有 $\nu_{13} + \nu_{16}$ 及 $\nu_2 + \nu_{13} + \nu_{18}$ 之結合譜帶(combination band)； C_6H_5 之 C-H 伸張模 ν_{19} 及 ν_1 之譜線位置分別為 3072 cm^{-1} 及 3086 cm^{-1} ；而計算得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 C-H 伸張模譜線位置經校正參數 0.9668 校正後為 3086 cm^{-1} 及 3090 cm^{-1} 。如圖 4-19 所示，吾人比較產物放射光譜及 C_6H_6 、 C_6H_5 之吸收光譜與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之吸收譜線位置；由於並無

研究組觀測 C_6H_5 常溫下之吸收光譜，故吾人以文獻值之光譜參數[9, 10]，並參照間質隔離法下 ν_{19} 及 ν_1 兩吸收峰之相對強度大小[8]，利用 PGopher 程式模擬之；而 C_6H_5CO 模擬譜線之相對高度為計算得到之 IR 相對吸收強度。由圖 4-19 得知，上述物種皆有可能在 2830-3110 cm^{-1} 光區產生放光，因此吾人僅可以經由 2806 cm^{-1} 及 2730 cm^{-1} 之特徵峰指認母體分子之放光，且根據連續放光譜帶的波峰位置及波形，推測 3000-3300 cm^{-1} 光區之連續放光譜帶可能為高內能的 C_6H_6 、 C_6H_5 所致，但由於譜線重疊情形嚴重，吾人無法判斷得知。然而，以上討論之物種在 3300 cm^{-1} 區域皆無基頻吸收，但因缺乏結合譜帶之資訊，故該放光譜帶仍有待進一步深究。

4.2 C_6H_5CHO 在 248 nm 光解之放光光譜

圖 4-20 為利用 248 nm 雷射光解 0.025 Torr 苯甲醛及 0.050 Torr 氬氣，在 1850-3900 cm^{-1} 光區以光譜解析度 6 cm^{-1} 所擷取之產物放射光譜。相較於 193 nm 之光解實驗， C_6H_5CHO 經由 248 nm 雷射光解後，除了觀測到 2800-3400 cm^{-1} 光區之未知的連續放光譜帶外，亦觀測到產物 CO 之放光以及在 1850-1900 cm^{-1} 光區之微弱的放光，由於 1850-1900 cm^{-1} 光區之訊雜比不足以進行譜帶分析，故以下僅討論 CO 放射光譜之振轉能階分析。

4.2.1 CO 放射光譜之振轉能階分析

圖 4-21 為利用 248 nm 雷射光解 0.037 Torr 苯甲醛及 0.075 Torr 氫氣，在 1860-2300 cm^{-1} 光區以 0.4 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之 CO 放射光譜，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件重複五次實驗，將所得之五張光譜平均之以提高訊雜比。吾人利用與上述相同之方法進行 CO 放光譜線分析；本實驗所觀測到 CO 之振轉動分佈為 $v = 1$ ， $J' \leq 35$ (P 分支) 或 $J' \leq 43$ (R 分支)，及 $v = 2$ ， $J' \leq 29$ (P 分支) 或 $J' \leq 31$ (R 分支)，圖 4-22 及圖 4-23 所示為產物 CO 在 0-1 μs 內振轉能階分佈圖，其分別為經由分析 P 分支、R 分支及 P 與 R 分支相對佈居數平均後之結果。

吾人利用半對數作圖法，分析得到 0-4 μs 內 CO($v = 1-2$) 之轉動溫度。光解產物 CO ($v = 1$) 在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $1986 \pm 74 \text{ K}$ 、 $1703 \pm 53 \text{ K}$ 、 $1443 \pm 55 \text{ K}$ 、 $1152 \pm 41 \text{ K}$ ，如圖 4-24 所示；光解產物 CO ($v = 2$) 在各時域下之轉動溫度分別為 $1750 \pm 230 \text{ K}$ 、 $1450 \pm 130 \text{ K}$ 、 $1240 \pm 130 \text{ K}$ 、 $1041 \pm 83 \text{ K}$ ，如圖 4-25 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數形式遞減至常溫 298 K，吾人利用 $v = 1-2$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 CO 初生態轉動溫度，如圖 4-26 所示；CO($v = 1-2$) 於初生態之轉動溫度分別為 $2214 \pm 130 \text{ K}$ ($v = 1$)、 $1900 \pm 294 \text{ K}$ ($v = 2$)，故可推算初

生態 CO 之平均轉動溫度為 2057 ± 320 K。

本實驗觀測到之最高振轉動能階為 $v = 2$ ， $J' = 31$ ，相當於振轉能量約為 6126 cm^{-1} ，故可將 $v = 1$ 之最高轉動態外推至 $J' = 45$ 。如表 4-3 所示，經「觀測佈居數」所求得之平均轉動能量為 $12.4 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，經「推斷佈居數」所求得之平均轉動能量為 $12.6 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例約為 $2057/1869 = 1.1$ ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 CO($v = 1-2$)之平均轉動能量約為 $13.6 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

實驗量測之 CO 各振動態相對佈居數比例為 $(v = 1):(v = 2) = 80.4 : 19.6$ 。假設振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 CO($v = 1-2$)之振動分佈以半對數作圖後，可適解得到振動溫度為 2126 ± 168 K，並外插得到 $v = 0$ 之相對佈居數，如圖 4-27 所示。正規化後得振動佈居數比例為 $(v = 0):(v = 1):(v = 2) = 77.0 : 18.5 : 4.5$ ，如圖 4-28 所示。將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。因此，產物 CO 經由「觀測佈居數」求得平均振動能量為 $7.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而由「推斷佈居數」得到振動佈居數比例為 $(v = 0):(v = 1):(v = 2) = 77.2 : 18.4 : 4.4$ ，經計算後得平均振動能量為 $7.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。最後得到產物 CO 之平均振動能量為 $7.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。其振動佈居數與平均振動能量皆列於表 4-3。

4.3 理論計算苯甲醛光分解之過渡態及反應速率

本節理論計算部分為林明璋實驗室徐正峰博士所計算之結果。因與實驗結果之討論相關，將重要之計算結果敘述如下。

4.3.1 C₆H₅CHO 光解之過渡態與反應途徑

利用 Gaussian03 程式以 B3LYP/6-311G+(3df, 2p) 密度函數理論計算苯甲醛分子在光解途徑上各個過渡態(transition state)及最終產物，並優化結構，將優化結構再以 CCSD(T)/6-311G+(3df, 2p) 理論計算其相對能量。圖 4-29 為苯甲醛分子及各過渡態之優化結構，圖 4-30 為理論計算 C₆H₅CHO 光解之反應位能圖，圖中並以粗體文字表示實驗值以比較之。由圖 4-30 可知，C₆H₅CHO 光解後可能產生 CO 之三種解離途徑分別為反應(A)、(B)與(C)：



反應(A)中，氫原子由醛基上的碳原子轉移至苯基上的碳原子，並伴隨著 C-C 鍵的斷裂，形成一個 C-C-H 三員環之過渡態結構(TS 1)，再解離產生 C₆H₆ + CO，其反應能障為 368.2 kJ mol⁻¹；反應(B)中，苯甲醛經激發後直接解離產生 C₆H₅CO 與 H(反應 B₁)，如果 C₆H₅CO 含有

相當多之內能，則可再經由一反應能障為 98.3 kJ mol^{-1} 之過渡態 TS 2 解離產生 $\text{CO} + \text{C}_6\text{H}_5$ (反應 B₂)，其鍵能為 $101.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；反應(C)則是直接斷 C-C 鍵解離產生 C_6H_5 與 HCO (反應 C₁)，若 HCO 內能足夠則可再越過 66.9 kJ mol^{-1} 之反應能障產生 $\text{CO} + \text{H}$ (反應 C₂)，其鍵能為 54 kJ mol^{-1} 。反應(B)與反應(C)若經由初始產物之次級解離，其中產物 $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} + \text{CO}$ 是相同的。反應(A)及反應(B)或(C)之最終產物之能量相對於反應物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 分別為 2.5 kJ mol^{-1} 及 $467.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4.3.2 VTST 預測之反應速率

利用以微視變分過渡態理論(microcanonical variational transition state theory)及 RRKM 理論(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory)為基礎之 VARIFLEX 程式，計算苯甲醛光解後，產生(A) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}$ 、(B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{H}$ 、(C) $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCO}$ 及(D) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} + \text{H}_2$ 之反應速率常數。其中能階密度係以表 4-4 中所列經由 B3LYP/6-311G+(3df, 2p)密度函數理論計算得到之轉動慣量及振動波數來計算。圖 4-31 為上述四個反應途徑在不同激發能量下之反應速率常數，由圖中可以發現，當激發能量大於 $105 \text{ kcal mol}^{-1}$ 時， k_A 及 k_D 明顯地小於 k_B 及 k_C ，這是由於反應途徑(A)及反應途徑(D)之過渡態結構較緊密；而當激發能量大於 $110 \text{ kcal mol}^{-1}$ 時，雖然產生 C_6H_5 及 HCO 的反應途徑(C)之解離能是最高的，它仍為最主要的途徑。在 193 nm ($E_{\text{hv}} = 148 \text{ kcal mol}^{-1}$)之

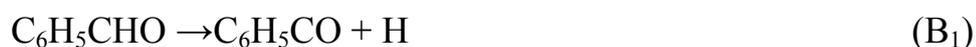
光解反應中，理論計算預測之反應速率常數分別為 $k_A = 8.22 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ， $k_B = 7.91 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ， $k_C = 5.20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ， $k_D = 9.74 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ，因此上述四個反應途徑之分支比例(branch ratio)為(A) : (B) : (C) : (D) = 0.014 : 0.130 : 0.855 : 0.002。而在 248 nm ($E_{hv} = 115.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)之光解反應中，理論計算預測之反應速率常數分別為 $k_A = 6.16 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ， $k_B = 4.12 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ， $k_C = 7.51 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ， $k_D = 6.10 \text{ s}^{-1}$ ，因此反應途徑之分支比例為(A) : (B) : (C) : (D) = 0.050 : 0.336 : 0.613 : 0.001。亦即，在 193 nm 及 248 nm 之光解反應中，反應途徑(C)均為最主要的途徑，而反應途徑(D)則幾乎可以忽略。



4.4 討論

4.4.1 反應途徑

根據圖 4-30 苯甲醛光解之反應位能圖， C_6H_5CHO 光解後主要有三個可能的反應途徑：



根據上述各反應之熱焓[16-20]，如圖 4-30 粗體文字所示，吾人可以計算出苯甲醛經由 248 nm 雷射激發並經由上述三個反應途徑光解後，其系統可用能量 $E_{avi} = h\nu - D_0$ 分別為 $479.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $118.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及

62.3 kJ mol⁻¹；而經由 193 nm 雷射激發，由上述三個反應途徑光解後其系統可用能量 E_{avi} 分別為 616.3 kJ mol⁻¹、255.2 kJ mol⁻¹ 及 199.2 kJ mol⁻¹。此外，若光解後產物內能足夠，則產物 C₆H₅CO 及 HCO 可能再次分解



C₆H₅-CO 及 H-CO 之鍵能分別為 120.1 kJmol⁻¹ 及 64 kJmol⁻¹。因此，在 193 nm (E_{hv} = 619 kJ mol⁻¹) 之光解實驗中，反應(A)、(B)及(C)皆有足夠能量產生 CO，但在 248 nm (E_{hv} = 482 kJ mol⁻¹) 之光解實驗中，則可能只有反應(A)可能產生 CO；即使考慮實驗或理論計算的誤差，反應(B₂)及(C₂)有可能產生 CO，但也極可能沒有足夠之能量產生振動激發之 CO 供實驗觀測。

4.4.2 產生 CO 的反應途徑

在 193 nm 之光解實驗中，吾人量測到產物 CO 之平均轉動能為 12.6±1.4 kJmol⁻¹，平均振動能為 5.8 kJmol⁻¹；而在 248 nm 之光解實驗中，吾人量測到產物 CO 之平均轉動能為 12.4±3.3 kJmol⁻¹，平均振動能為 7.0 kJmol⁻¹。實驗結果顯示，光解產物 CO 之內能分佈並不因激發波長而改變。因此，吾人推測在 193 nm 及 248 nm 之光解實驗中觀測到的產物 CO 極有可能經由相同的反應途徑產生，即 C₆H₅CHO 經

雷射激發後，經由反應途徑(A)解離產生 CO，而非 C₆H₅CO 或 HCO 二次解離。此外，吾人比較 TS1、TS2 及 TS4 各過渡態之幾何結構，其 C=O 鍵長分別為 1.158 Å、1.131 Å 及 1.127 Å，與 CO 分子之平衡鍵長 1.128 Å[21] 差距不大，表示經由此三個反應途徑產生之 CO 皆具有較低的振動態激發；而 TS1、TS2 及 TS4 各過渡態結構中，CO 鍵與鄰近原子之夾角分別為 163.52°、112.37° 及 116.53°，顯示經由反應途徑(A)產生之 CO 具有較低的轉動態激發，經由反應途徑(B)及 (C)產生之 CO 應具有較高的轉動態激發。實驗觀測之 CO 為低轉動及低振動態激發，與吾人預期的反應途徑(A)所產生之 CO 振轉激發一致，因此，吾人推測本實驗觀測之 CO 為經由反應途徑(A)所產生。



4.4.3 各光解途徑之能量計量

(一) 反應途徑(A)之能量計量

本實驗觀測到產物 CO 之內能約為 20 kJ mol⁻¹，顯示大部分的可用能量分佈於另一個產物碎片 C₆H₆；在 193 nm 及 248 nm 之光解實驗中，產物碎片 C₆H₆ 之最大可用能量分別為 (619 - 20 - 8.8) = 590.2 kJ mol⁻¹ 及 (482 - 20 - 8.8) = 453.2 kJ mol⁻¹，如果假設吾人在 3000-3300 cm⁻¹ 光區觀測到的放光訊號來自於 C₆H₆，則產物應具有極高的內能。根據文獻[28]指出，苯甲醛經激發至 S₂ 態後，會快速的內轉移至

S_1 能態，之後有兩個可能產生 CO 的反應機制，分別為(1) 經由一個能量相當於 340 kJ mol^{-1} 之中間能態快速的解離產生 $C_6H_6(S_0) + CO$ ，且反應物分子內振動能重分佈(IVR)並不完全，及(2) 系統間轉移至 T_2 能態後再內轉移至 T_1 能態，之後解離產生 $C_6H_6(T_1) + CO$ 或是經由磷光放光途徑回到基態，而 $C_6H_6(T_1)$ 之能量相當於 $354.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。因此，根據上述兩種反應機制，大部分之可用能量應分佈於產物 C_6H_6 ，與本實驗預測之分佈相當一致。此外，文獻[28]並指出轉移至中間能態與系統間轉移至 T_2 能態之分支比為 6.9/10。但由於缺乏足夠資訊以模擬高內能激發之 C_6H_6 及 $C_6H_6(T_1)$ ，故無法經由本實驗推算出 $C_6H_6(S_0)$ 與 $C_6H_6(T_1)$ 之分支比。

(二) 反應途徑(B)之能量計量

在反應(B)中，假設 C_6H_5CHO 斷鍵後 H 原子之動能為 E_H ，則經 248 nm 及 193 nm 光解後，產物 C_6H_5CO 之可用能量分別為 $(118.4 - E_{H1}) \text{ kJ mol}^{-1}$ 及 $(255.2 - E_{H2}) \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根據產物 C_6H_5CO 與 H 原子之質量比，吾人可以推測產物 C_6H_5CO 應具有很低的動能，亦即大部分的可用能量應分佈於產物 C_6H_5CO 之內能。然而，產物 C_6H_5CO 之基頻振動譜線躍遷位置，波長大多小於本系統偵測器之可偵測範圍 1850 cm^{-1} ，且其 C-H 伸張模之譜線躍遷位置亦與其他多個可能的放光物種重疊，故吾人無法分析得到產物 C_6H_5CO 之內能。而 Ng 研究組[23]利用飛逸時間

質譜法(time-of-flight mass spectrometric)量測 $C_6H_5COCH_3$ 光解產物碎片之動能分佈實驗中指出，當 C_6H_5CO 之內能大於 $174.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 時，可能解離產生 $C_6H_5 + CO$ 。因此，只有在 193 nm 之光解實驗中， C_6H_5CO 才有可能二次解離。假設 C_6H_5CO 斷鍵後其質心動能為 $E_k \text{ kJ mol}^{-1}$ ，根據能量守恆，產物碎片之內能總和為

$$E_{hv} - D_0 - E_k = 619 - 483.67 - E_k = 135.33 - E_k \quad (4-1)$$

若產物碎片之內能分佈正比於分子之自由度(degree of freedom)，則產物 CO 之自由度為 $3 \times 2 - 3 = 3$ ；產物 C_6H_5 之自由度為 $3 \times 11 - 3 = 30$ ，

因此產物 CO 之內能可能為

$$(135.33 - E_k) \times \frac{3}{30+3} = (135.33 - E_k) \times \frac{1}{11} = 12.3 - 0.09E_k \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4-2)$$

亦即經由反應途徑(B_2)產生之 CO 其最大內能為 12.3 kJ mol^{-1} ，且根據反應(B_2)之過渡態結構(TS2)，其主要為轉動能激發。因此，在 193 nm 之光解實驗中，反應(B_2)可能產生 CO ，但極可能因為沒有足夠之能量產生振動激發之 CO 供實驗觀測。

(三) 反應途徑(C)之能量計量

在 193 nm 之光解實驗中，吾人所偵測到的 HCO 放光譜線，其振動能量最高激發至 $v = 2$ ，轉動溫度約為 1300 K 。假設 HCO 各振動模之自發性愛因斯坦放光係數正比於 $B3LYP/6-311G++(2d, p)$ 理論計算所得之 IR 吸收強度，並假設 HCO 之 $C=O$ 伸張模於不同振動態之自

發性愛因斯坦放光係數正比於其振動量子數 v ，則吾人可以估計 HCO 不同振動模之自發性愛因斯坦放光係數比例為 $(\text{HC}=\text{O}, v = 1) : (\text{HC}=\text{O}, v = 2) : (\text{H}-\text{CO}, v = 1) = 102 : 204 : 83$ 。由於實驗僅觀測到部分 HCO 之 C=O 伸張模放光，且各振動模之譜線皆有重疊現象，因此，吾人利用各振動模之模擬光譜進行譜線積分，其積分面積分別為 $(\text{HC}=\text{O}, v = 1) : (\text{HC}=\text{O}, v = 2) : (\text{H}-\text{CO}, v = 1) = 7630 : 7582 : 7953$ ，因此，吾人可以估算各振動模之相對佈居數比例為 $(\text{HC}=\text{O}, v = 1) : (\text{HC}=\text{O}, v = 2) : (\text{H}-\text{CO}, v = 1) = 0.36 : 0.18 : 0.46$ ，其振動分佈圖如圖 4-32 所示，其中 $(\text{HC}=\text{O}, v = 0) / (\text{HC}=\text{O}, v = 1) = 2.0$ 。然而，由圖中可得知其振動分佈並非呈現 Boltzmann 分佈，且缺少 HCO 彎曲振動模 (bending mode) 之資訊，故吾人無法推得振動基態之佈居數及推算產物分支比。

4.5 結論

本實驗利用步進式時域解析霍氏紅外放光光譜法研究苯甲醛於 193 nm 及 248 nm 之光解動態學，藉由觀測產物 CO 的振轉動放光譜線，以分析光解產物 CO 的內能分佈。

在 193 nm 之光解實驗中，可觀測產物 CO 分佈到 $v \leq 2$ 、 $J \leq 43$ 之放光譜線，其平均轉動能量為 $12.6 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；平均振動能量為 $5.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。此外，亦觀測到產物 HCO 之放光，經由光譜模擬可求

得其轉動溫度約為 1300 K，振動激發最高分佈至 $v=2$ 。在 248 nm 之光解實驗中，可觀測產物 CO 分佈到 $v \leq 2$ 、 $J \leq 43$ 之放光譜線，其平均轉動能量為 $12.4 \pm 3.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；平均振動能量為 $7.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，與 193 nm 光解實驗所觀測之 CO 內能相近。而相較於 193 nm 之光解，在 248 nm 光解實驗中僅觀測到微弱的 HCO 放光。

根據產物之內能分佈，吾人推斷在 193 nm 及 248 nm 光解實驗中所觀測到之產物 CO 均為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 經雷射激發後，經由反應途徑(A)解離產生 C_6H_6 及 CO 所致。觀測到的 CO 內能分佈亦符合理論計算過渡態結構 TS1 所預測之低振動及低轉動態激發，且根據產物碎片之能量計量，大部分之可用能量應分配於產物 C_6H_6 ，此亦符合文獻提出之反應機制。然而，由於缺乏相關之光譜資訊，吾人無法解析在 $2800\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ 光區之連續放光譜帶。此外，根據產物碎片之能量估算，因為產物內能不足，本實驗並無法觀測到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 及 HCO 二次解離之產物 CO。

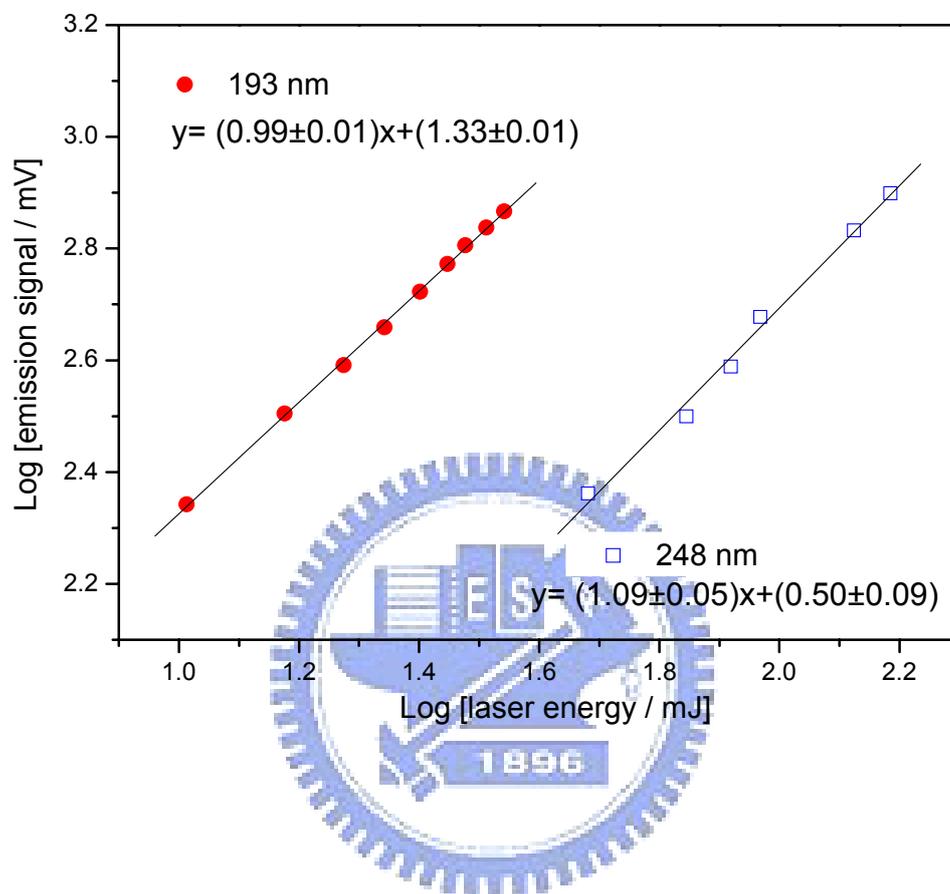


圖 4-1. 放光訊號與光解雷射光通量之對數關係圖。●代表以 193 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)，□代表以 248 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)，在 $1850-3290\text{ cm}^{-1}$ 光區之產物放光訊號，其斜率即為參與反應的光子數目。

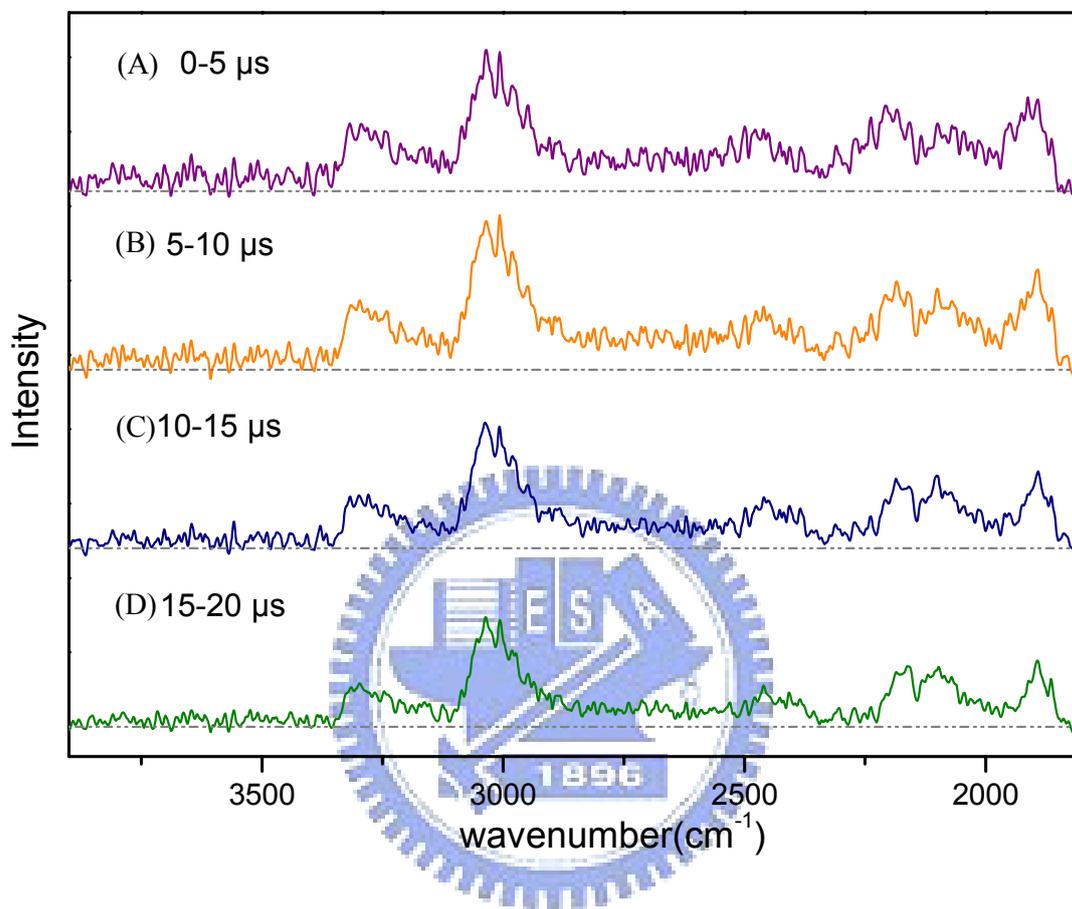


圖 4-2. 以 193 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.024Torr)/He (0.031Torr)後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-5 μs ，(B) 5-10 μs ，(C) 10-15 μs ，及(D) 15-20 μs 。光譜解析度為 6 cm^{-1} 。

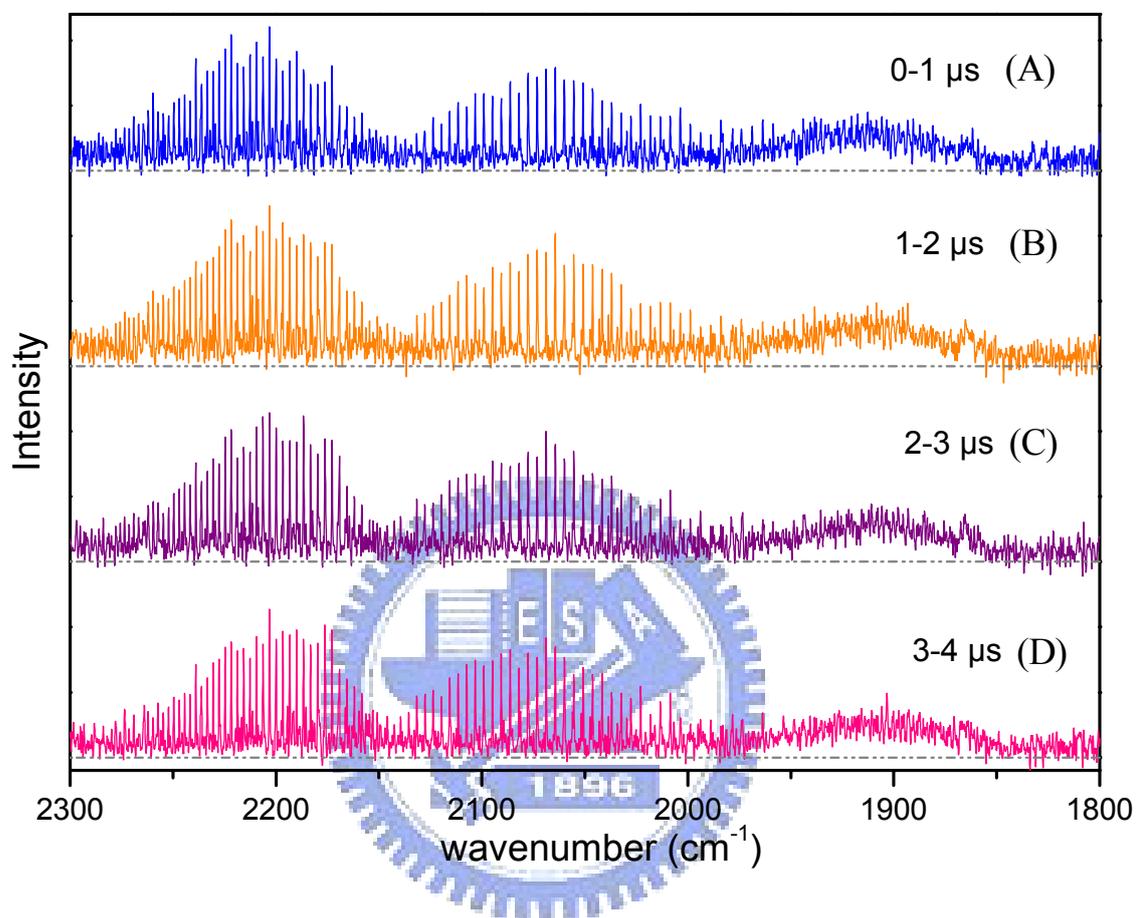


圖 4-3. 以 193 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr) 後，不同時域下所觀測之 CO 放光光譜。(A) 0-1 μs ，(B) 1-2 μs ，(C) 2-3 μs ，及 (D) 3-4 μs 。光譜解析度為 0.4 cm^{-1} ；干涉光譜上每一掃描點皆平均 60 發雷射訊號，並將相同實驗條件之四張光譜平均之。

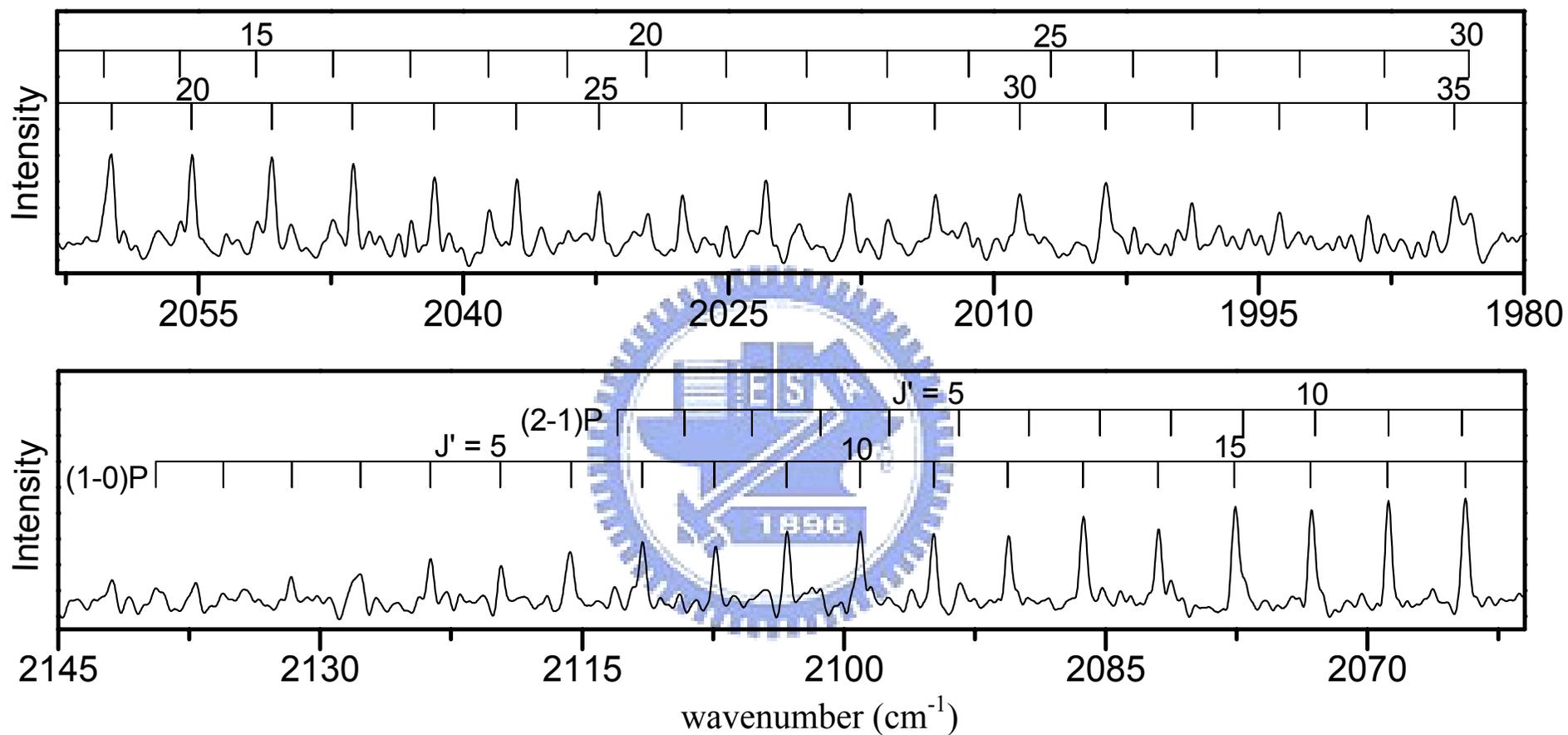


圖 4-4. C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)於 193 nm 雷射光解後 0-1 μs 內，部分 $CO(v=1-2)$ 放光譜線之指認。

圖中上方之短直線分別代表 $v=1 \rightarrow 0$ 及 $v=2 \rightarrow 1$ 之 P 分支放光譜線躍遷之指認。

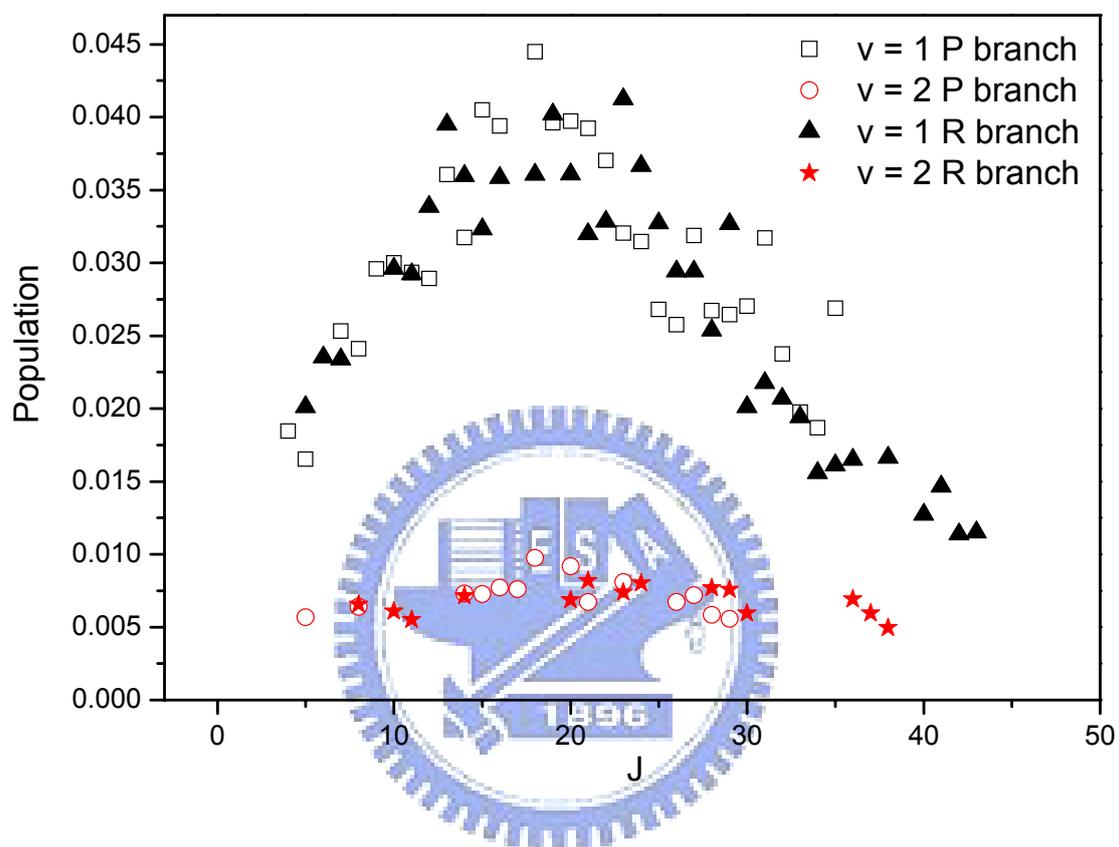


圖 4-5. C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)以 193 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 CO ($v = 1-2$)之振轉態分佈圖。圖中($\square \circ$)及($\blacktriangle \star$)分別代表經由 P 分支及 R 分支分析得到之結果。

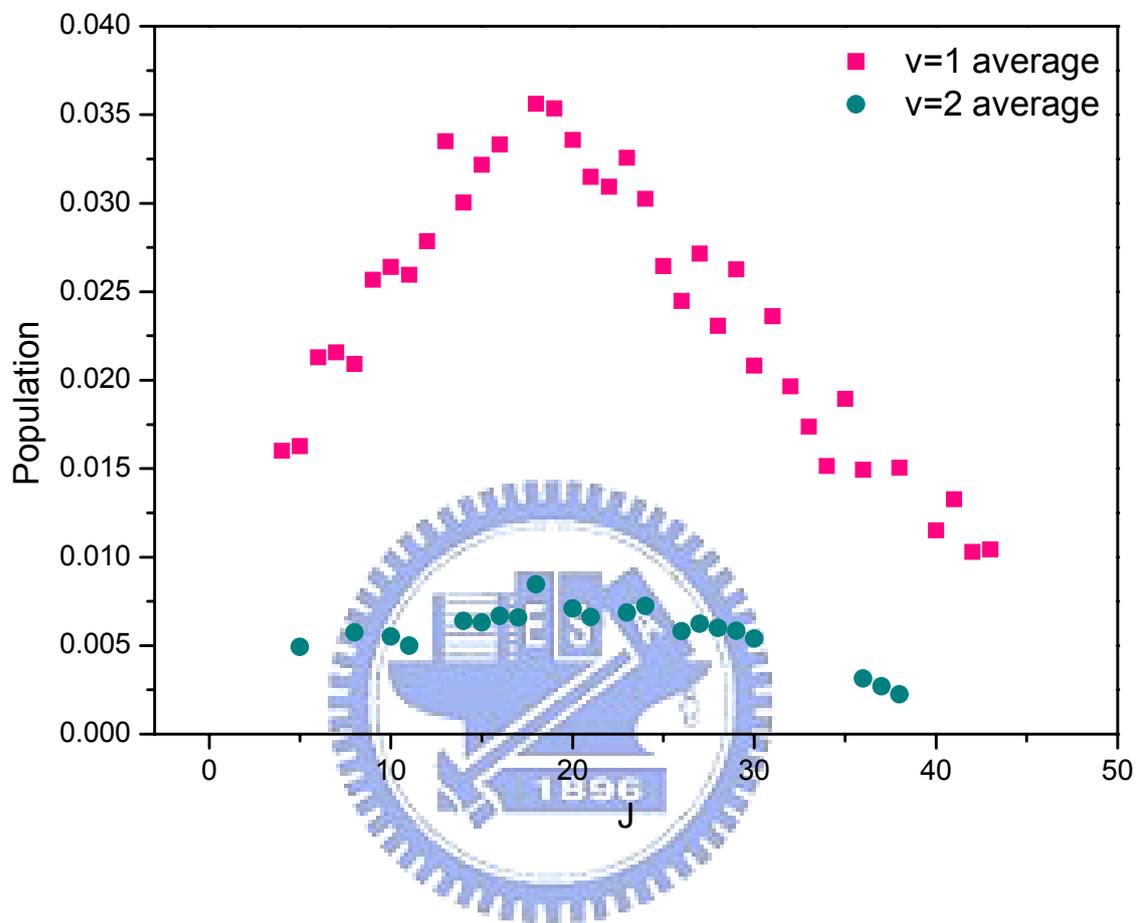


圖 4-6. C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)以 193 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 CO ($v = 1-2$)之振轉態分佈圖，各轉動態之相對佈居數為 P 分支與 R 分支之相對佈居數平均後之結果。

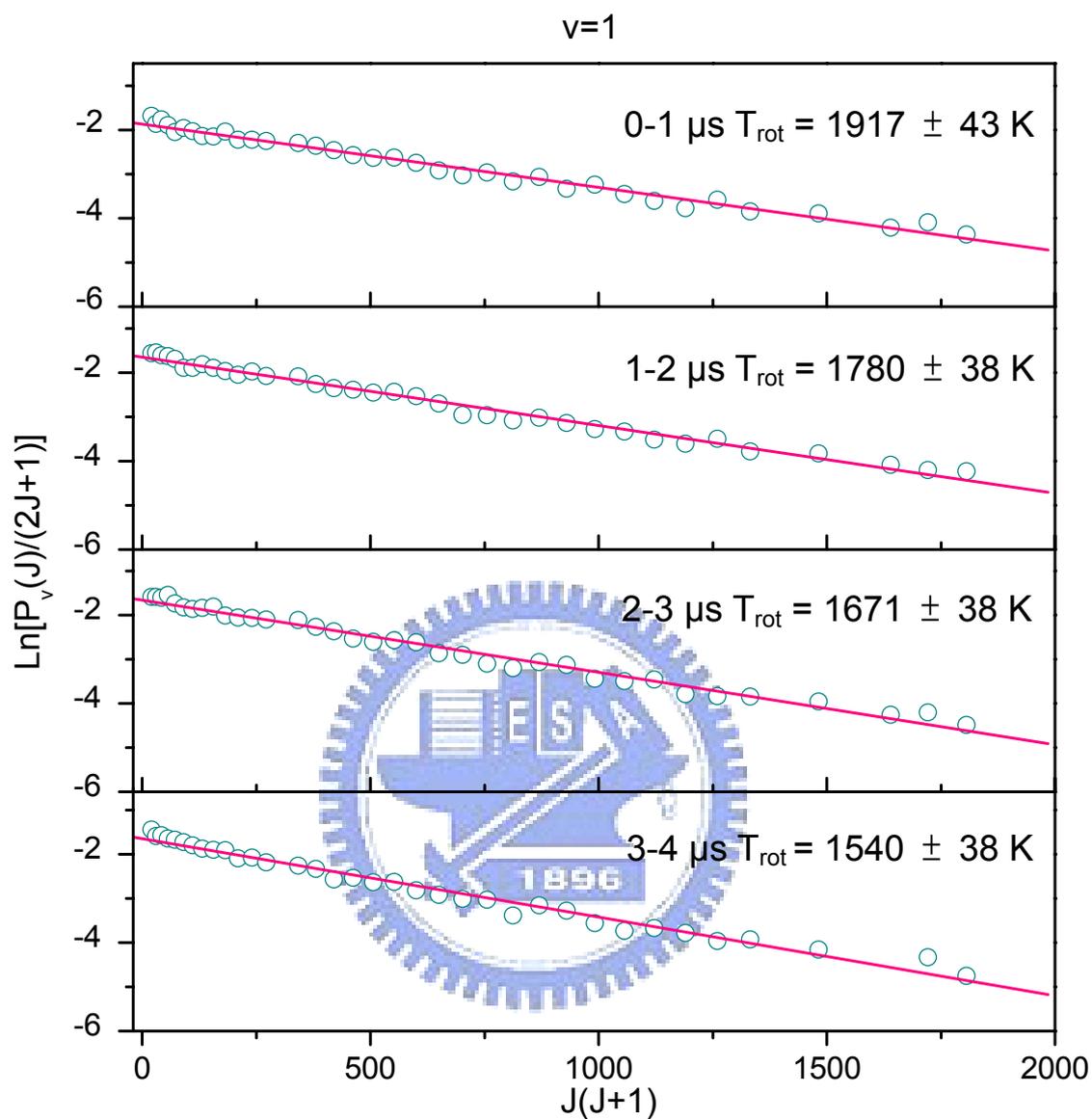


圖 4-7. C₆H₅CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)以 193 nm 光解後，產物 CO ($v=1$)在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。

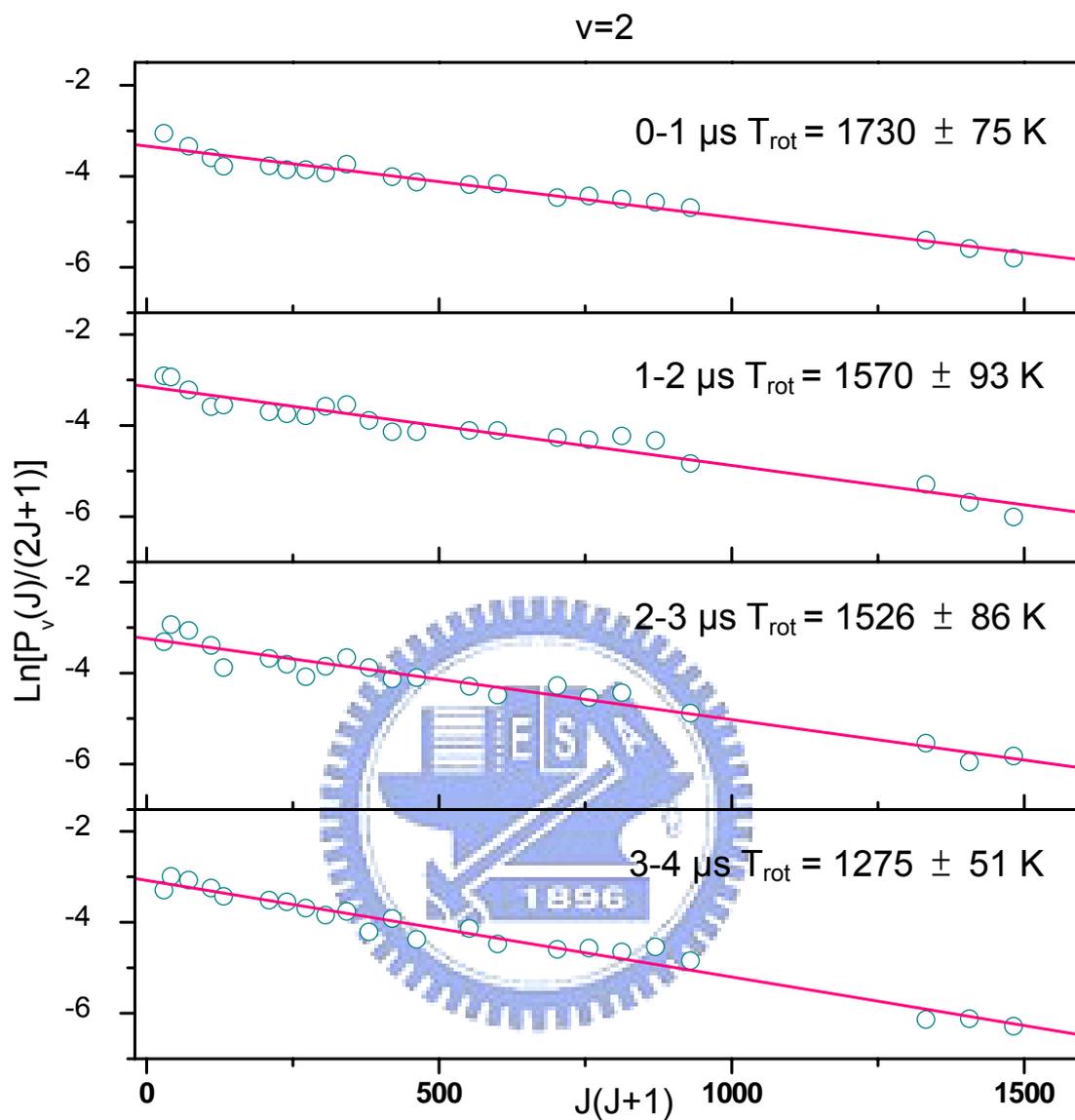


圖 4-8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr) 以 193 nm 光解後，產物 CO ($v=2$) 在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。

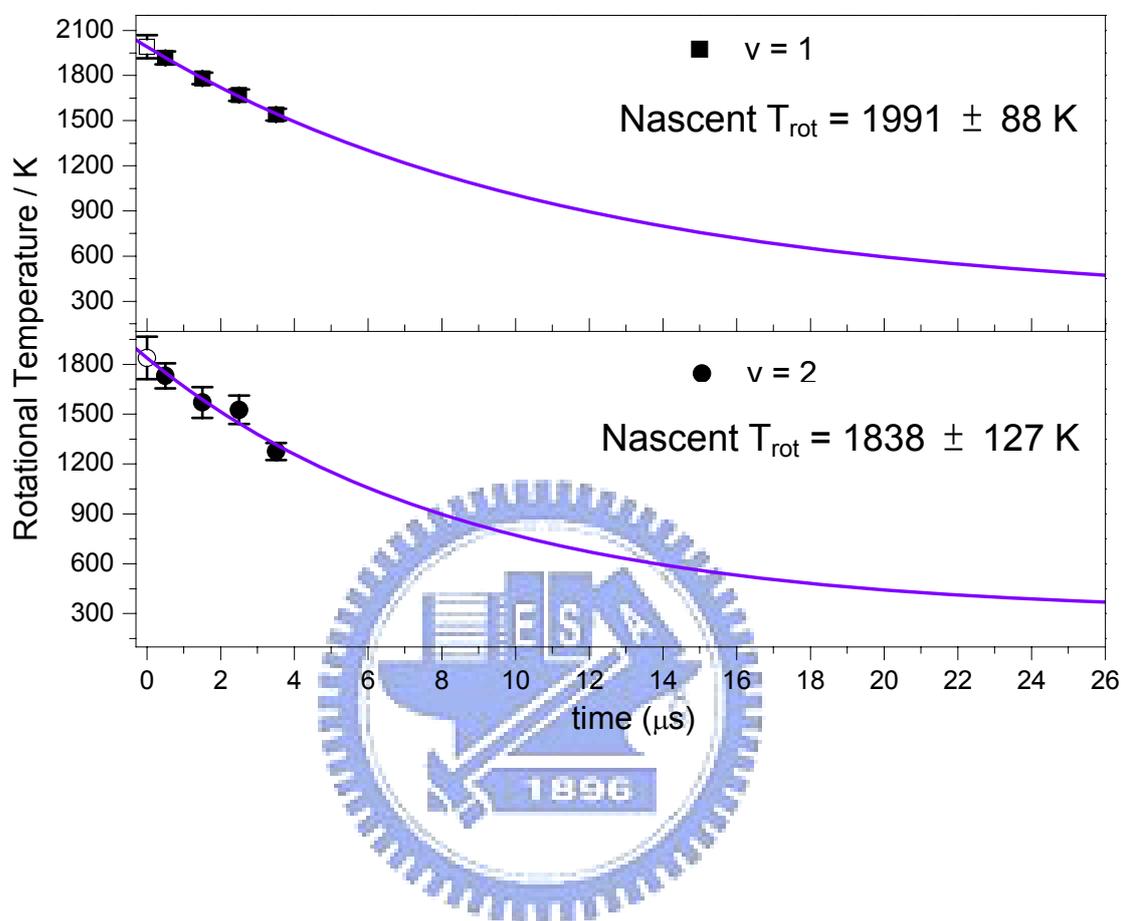


圖 4-9. 以 193 nm 光解 $C_6H_5CHO(0.031$ Torr)/He(0.024 Torr)後，產物 $CO(v=1-2)$ 之轉動溫度隨時間之改變圖。實線為最小平方差適解結果， \square 及 \circ 分別為 $v=1$ 及 $v=2$ 振動態之數據外插至 $t=0$ 之結果。

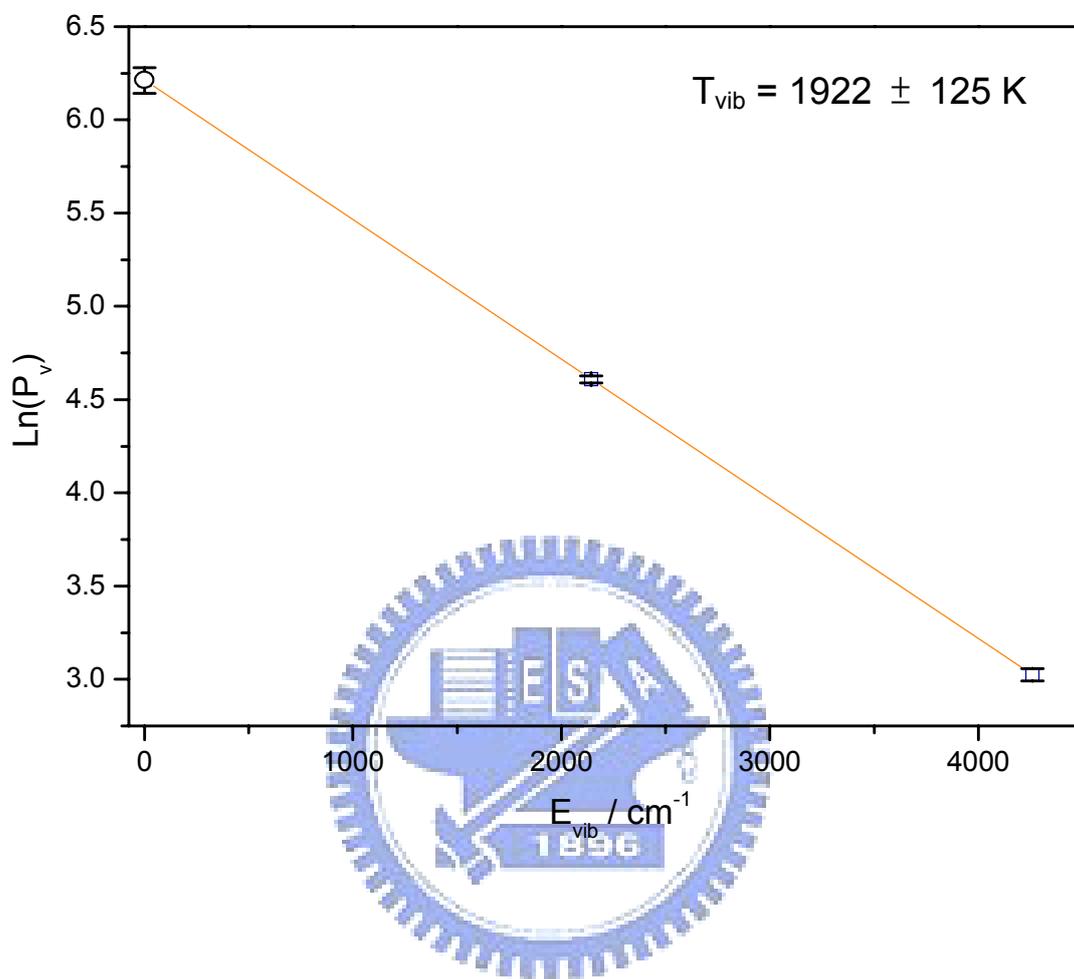


圖 4-10. 以 193 nm 光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}(0.031 \text{ Torr})/\text{He}(0.024 \text{ Torr})$ 後，產物 CO 之振動分佈圖及適解之振動溫度。實線為最小平方線適解結果，○為假設其振動分佈為 Boltzmann 分佈外插之結果， $v = 0/v = 1$ 之佈居數比約為 4.97。

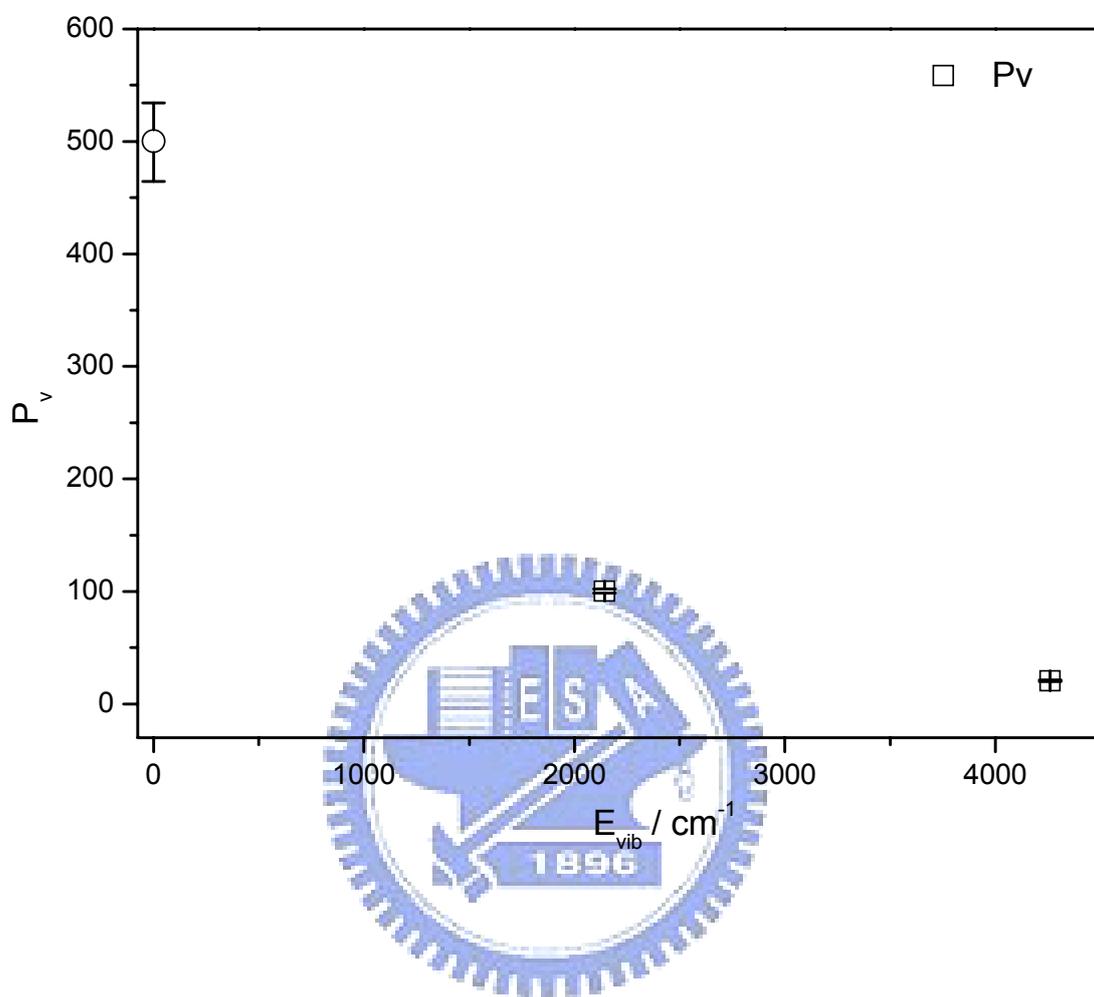


圖 4-11. 以 193 nm 光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)後，產物 CO 之振動分佈圖。 $(v=0) : (v=1) : (v=2) = 80.5 : 16.2 : 3.3$ ；其中 \circ 代表 $v=0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

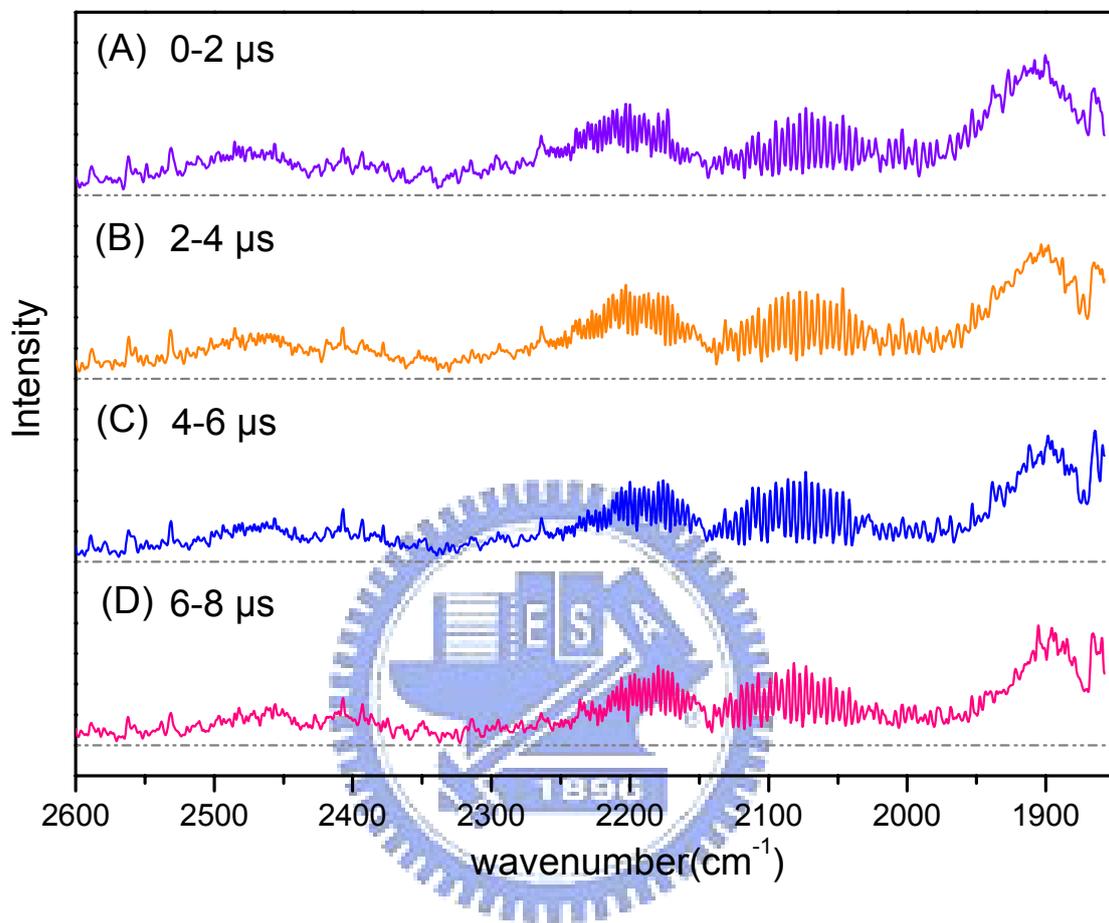


圖 4-12. 以 193 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)後，不同時域下所觀測之放光光譜，(A) 0-2 μs ，(B) 2-4 μs ，(C) 4-6 μs ，(D) 6-8 μs ，光譜解析度為 2 cm^{-1} 。

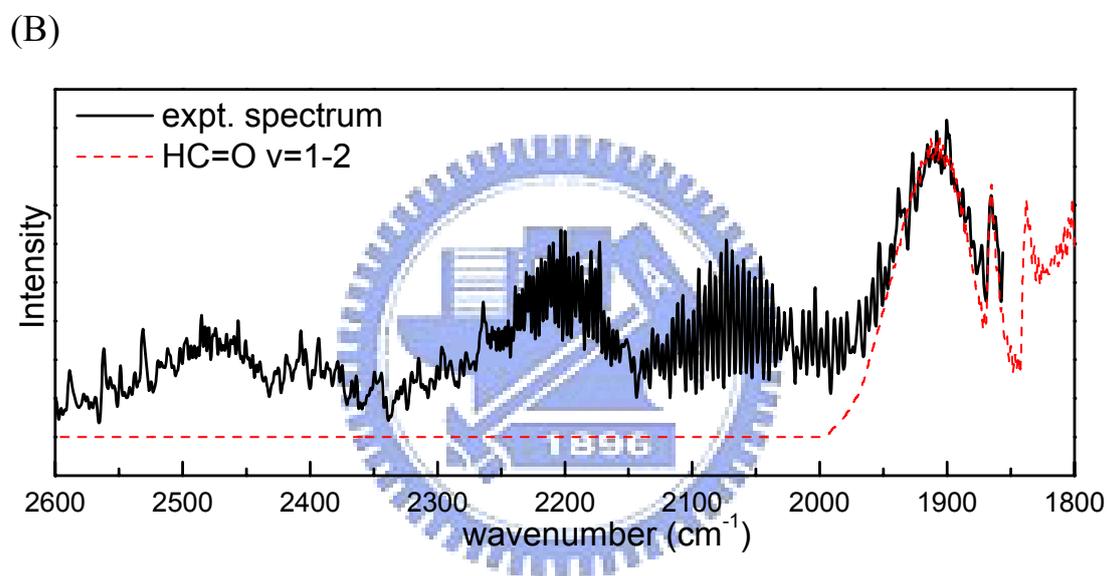
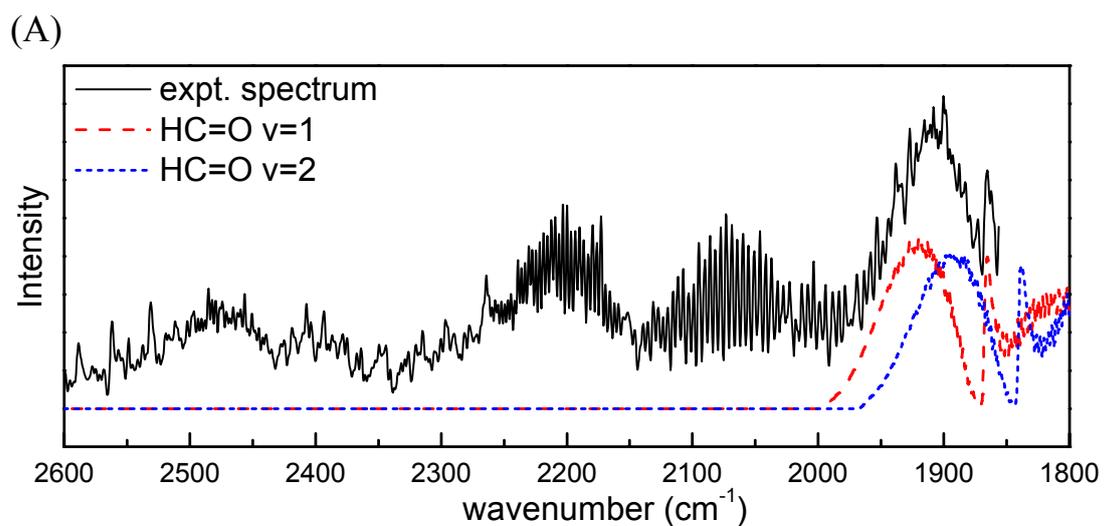
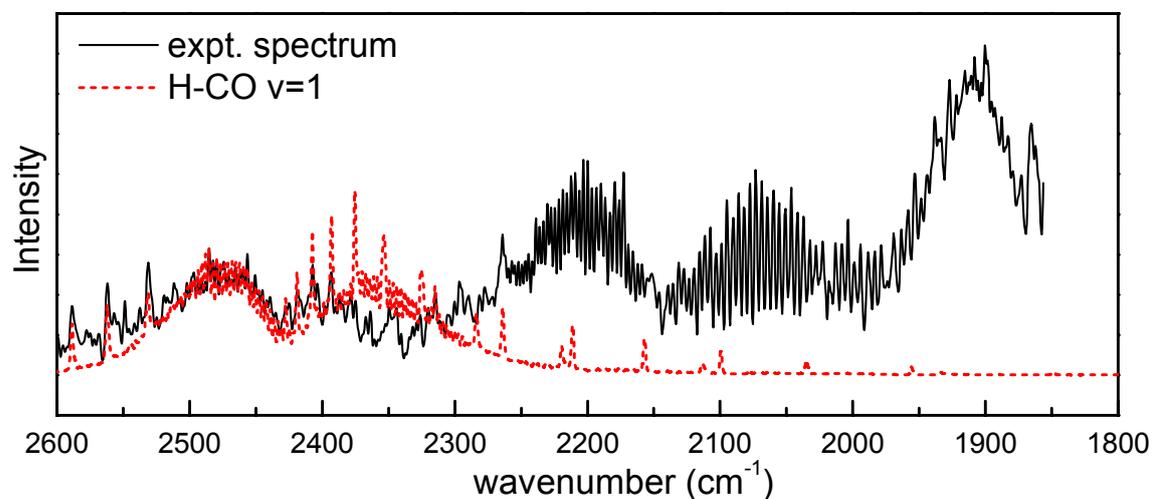


圖 4-13. 在 $1850\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ 光區 HCO 之模擬光譜與實驗光譜之比較。實線光譜為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)於 193 nm 雷射光解後 $0\text{-}2\text{ }\mu\text{s}$ 內所觀測之放光光譜。虛線光譜為以表 4-2 之光譜參數，利用 PGopher 程式模擬之光譜。(A) ---及...分別代表 HCO 之 C=O 伸張模 $v=1$ 及 $v=2$ 振動激發之模擬光譜，(B) ---代表 HCO 之 C=O 伸張模 $v=1$ 及 $v=2$ 振動激發之模擬光譜相加之結果。

(A)



(B)

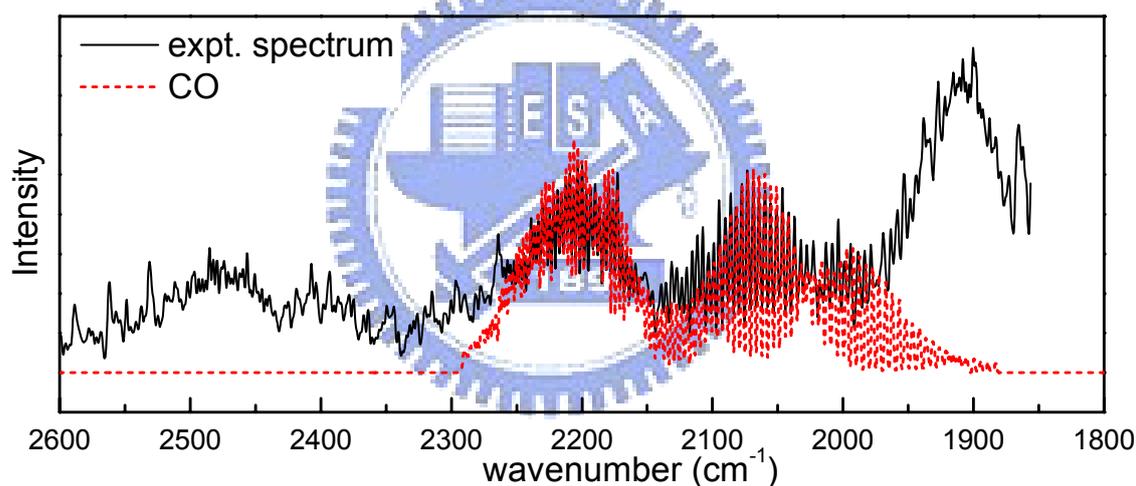


圖 4-14. 在 1850-2600 cm⁻¹ 光區 HCO 之模擬光譜與實驗光譜之比較。

實線光譜為 C₆H₅CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr) 於 193 nm 雷射光解

後 0-2 μs 內所觀測之放光光譜。虛線光譜為以表 4-2 之光譜參數，利

用 PGopher 程式模擬之光譜。(A) ... 為 HCO 之 C-H 伸張模 v = 1 振動

激發之模擬光譜，(B) ... 為 CO 之模擬光譜。

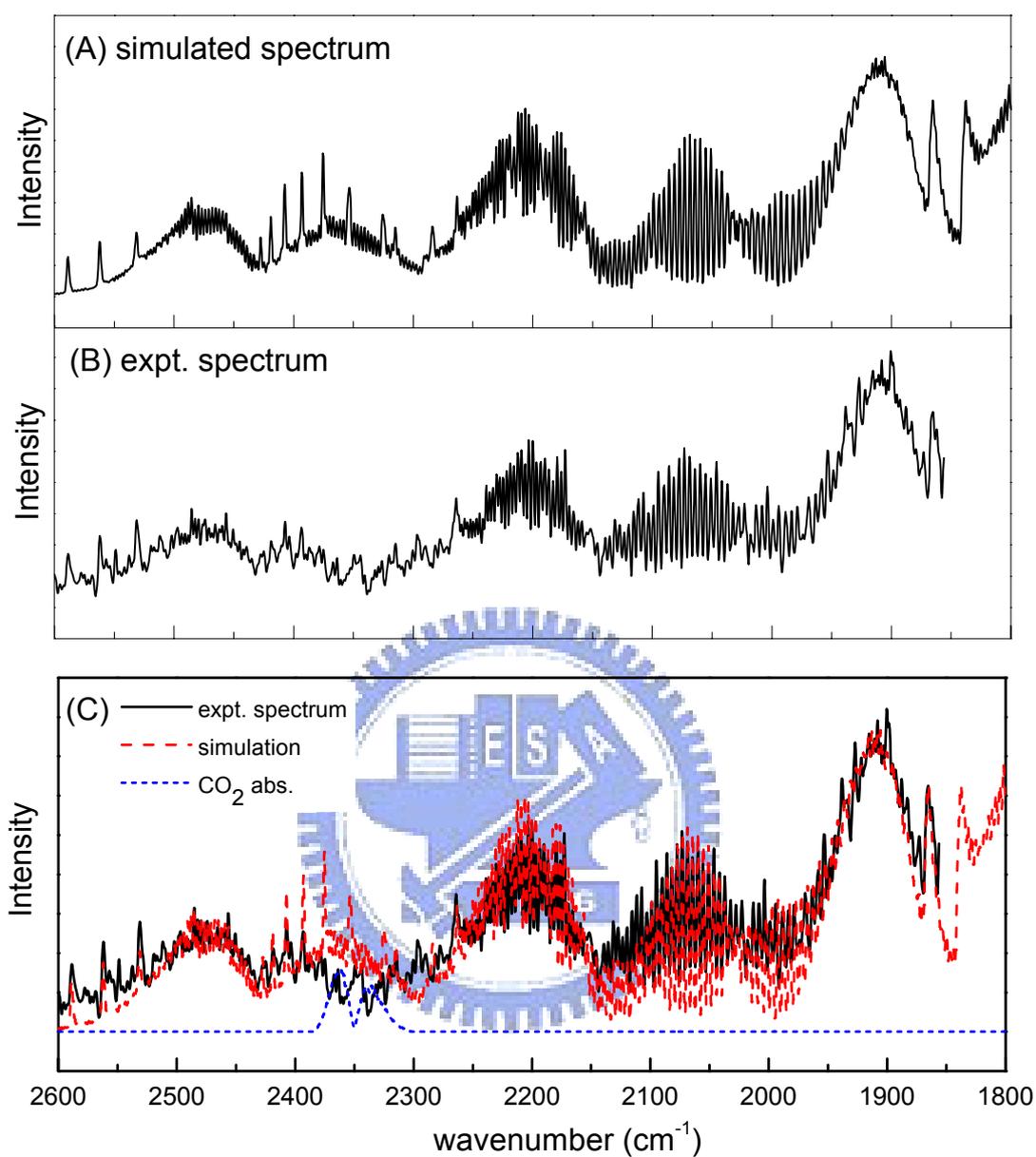


圖 4-15. 模擬光譜與實驗光譜之比較。(A) 以表 4-2 之光譜參數，利用 PGopher 程式模擬之光譜；(B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr) 於 193 nm 雷射光解後 0-2 μs 內所觀測之放光光譜；(C) 實驗光譜及模擬光譜之比較圖，其中...為以 PGopher 程式模擬常溫下 CO_2 之吸收光譜。

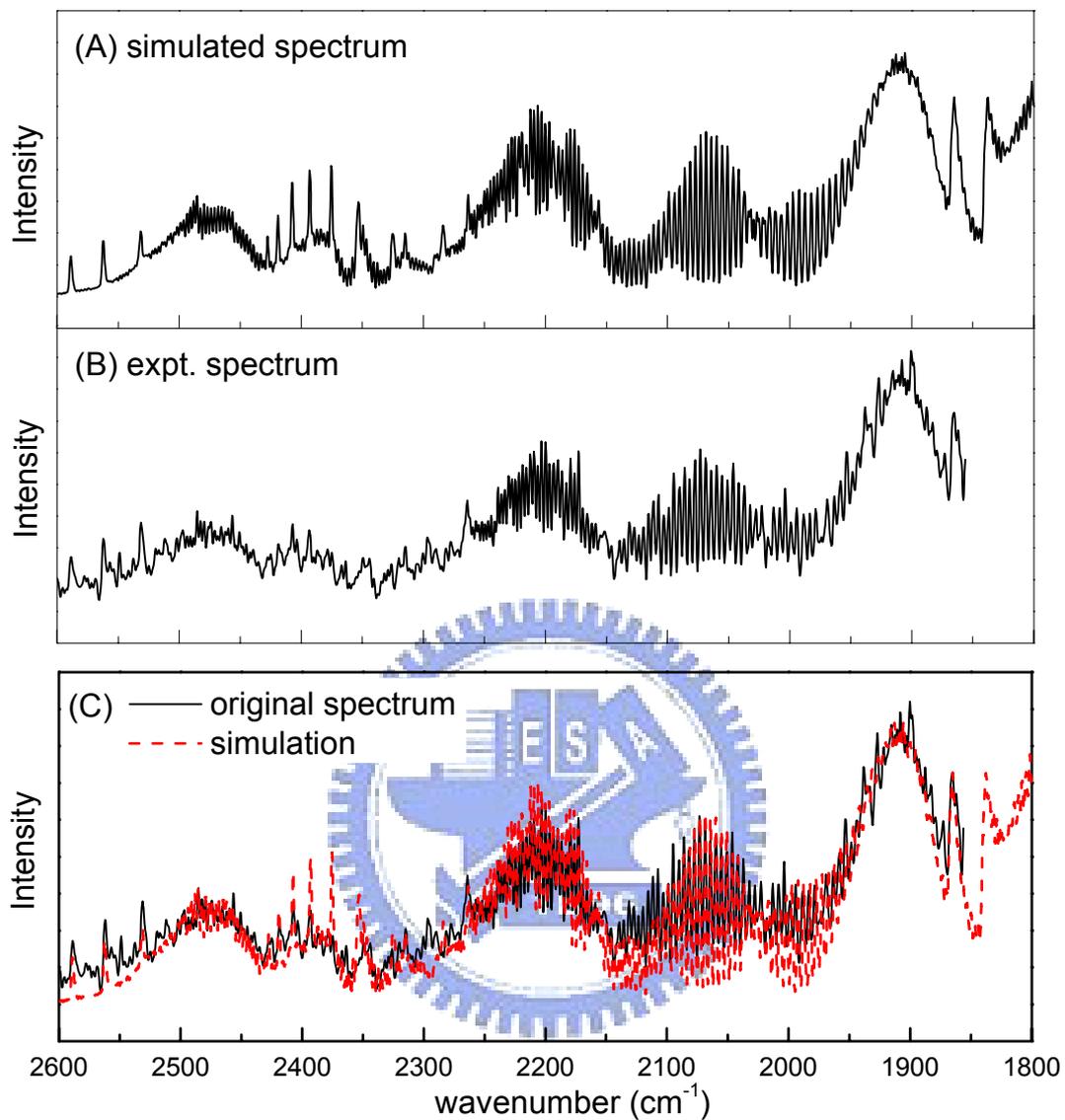


圖 4-16. 模擬光譜扣除常溫下 CO_2 之吸收光譜後，與實驗光譜之比較。(A) 扣除常溫下 CO_2 之吸收光譜，利用 PGopher 程式模擬之光譜；(B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr) 於 193nm 雷射光解後 0-2 μs 內所觀測之放光光譜；(C) 實驗光譜及模擬光譜之比較圖。

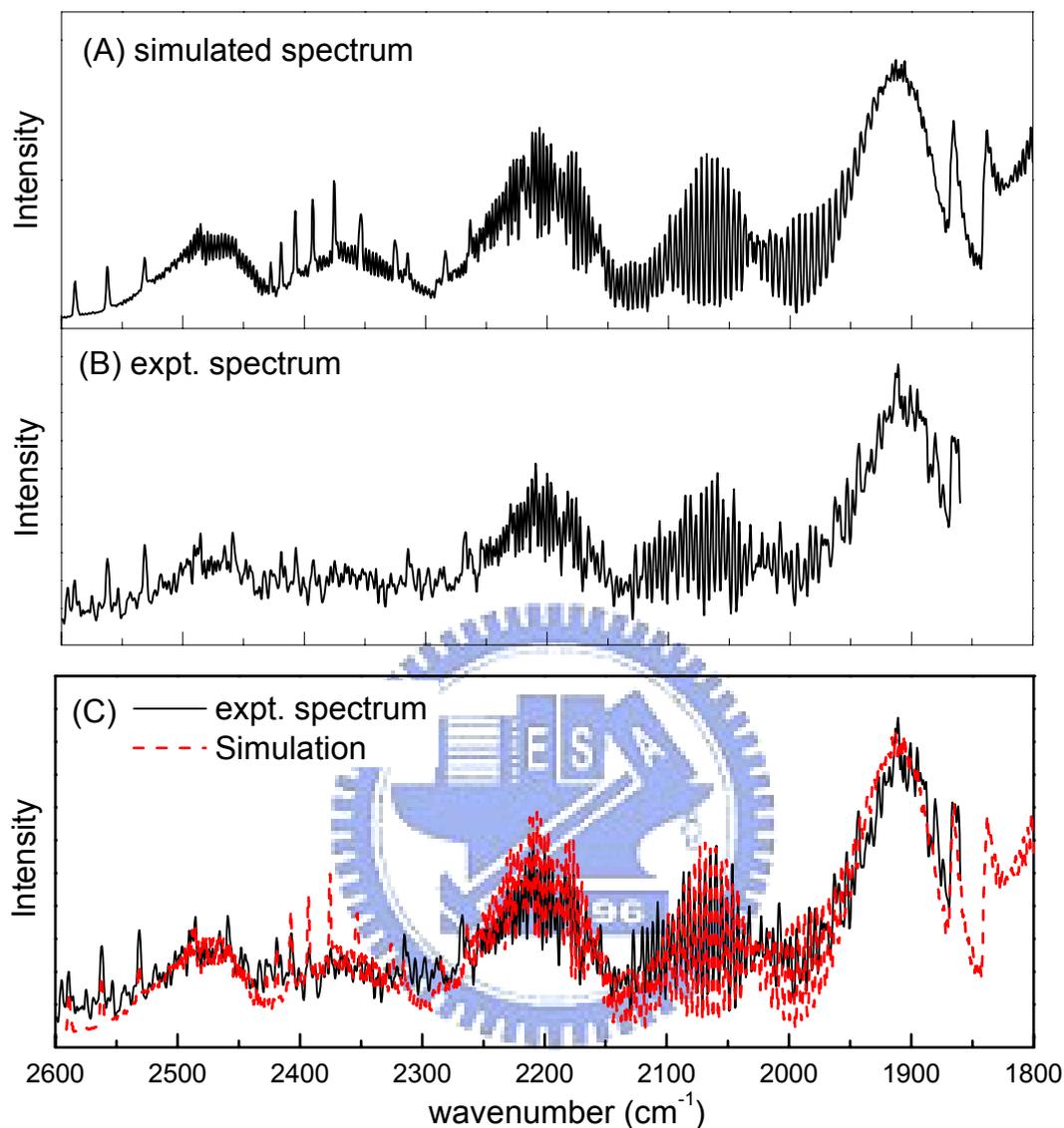


圖 4-17. 模擬光譜與對照實驗光譜之比較。(A) 以表 4-2 之光譜參數，利用 PGopher 程式模擬之光譜；(B) C_6H_5CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)於 193nm 雷射光解後 0-2 μ s 內，利用大量氮氣除去大氣光徑中 CO_2 之干擾所觀測之放光光譜；(C)實驗光譜及模擬光譜之比較圖。

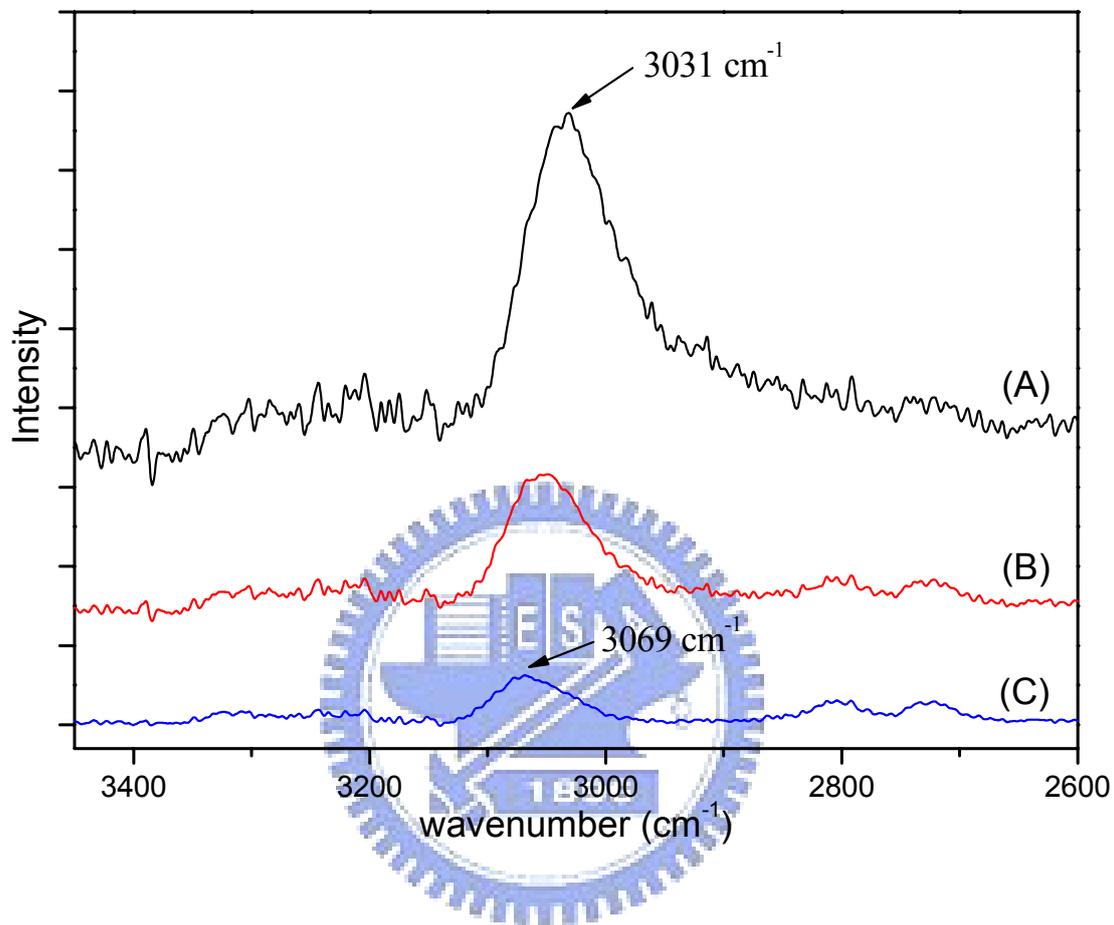


圖 4-18. C_6H_5CHO (0.045 Torr)/Ar (1.7 Torr)在 193nm 雷射光解後不同時域下之放光光譜：(A) 0-25 μs ，(B) 25-50 μs ，(C) 50-75 μs 。光譜解析度為 4 cm^{-1} 。

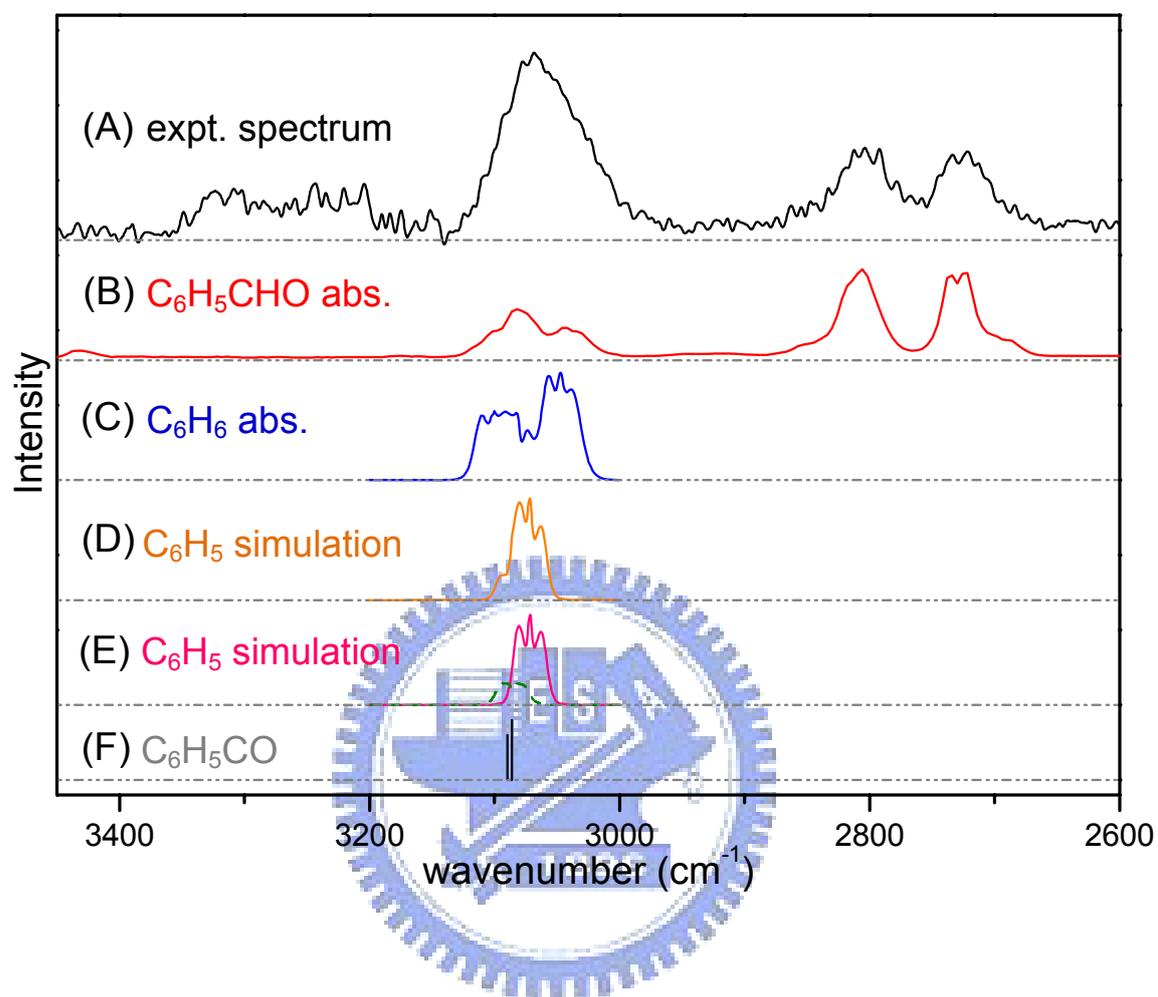


圖 4-19. 產物放光光譜及其他物種的吸收光譜之比較圖。(A)以 193nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.045 Torr)/Ar (1.7 Torr)後，50-75 μs 時域內之放光光譜，光譜解析度為 4 cm^{-1} ；(B) C_6H_5CHO 常溫下之靜態吸收光譜[5]；(C) C_6H_6 常溫下之靜態吸收光譜[6]；(D)利用 PGopher 程式模擬 C_6H_5 常溫下 ν_{19} 及 ν_1 之吸收光譜；(E)實線光譜： C_6H_5 常溫下 ν_{19} 之模擬光譜；虛線光譜： C_6H_5 常溫下 ν_1 之模擬光譜；(F)理論計算 C_6H_5CO 之 C-H 伸張模之譜線位置。

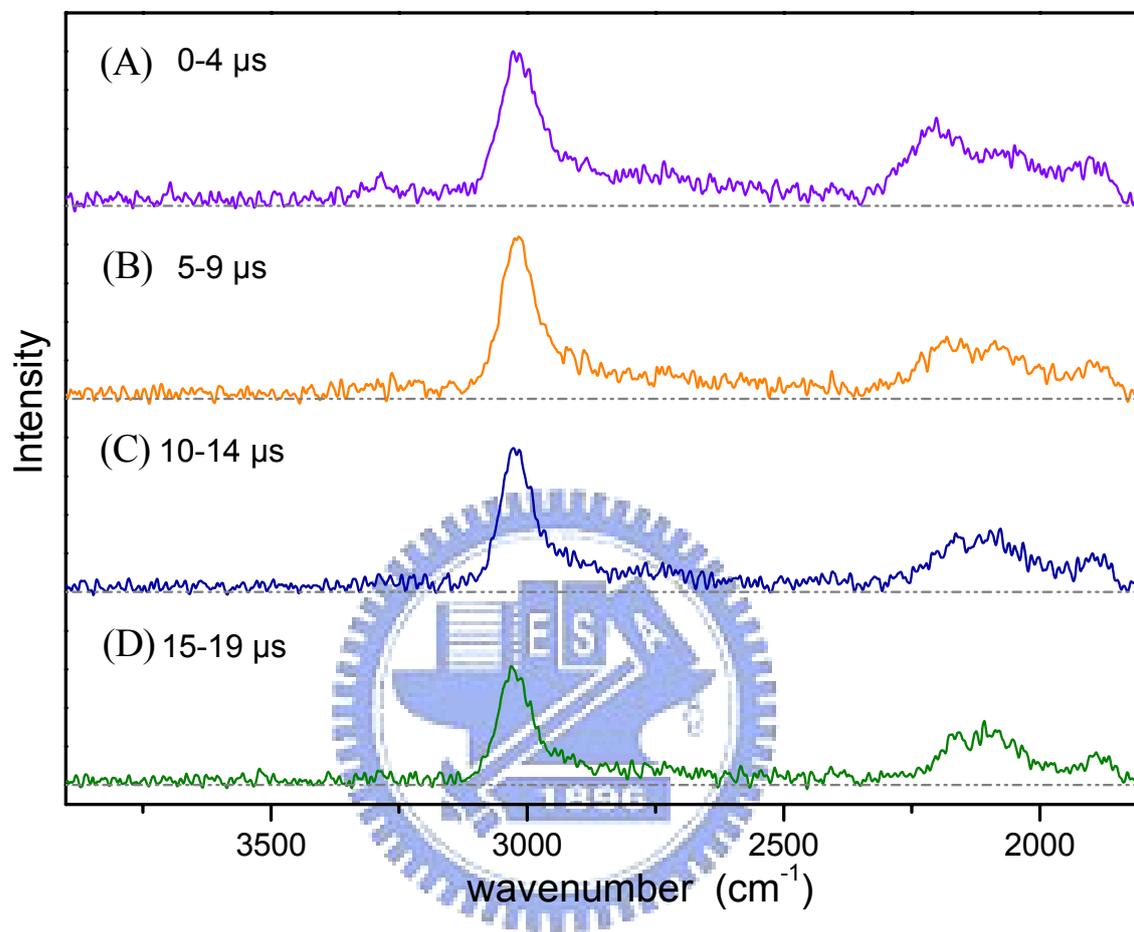


圖 4-20. 以 248 nm 雷射光解 C_6H_5CHO (0.025Torr)/He (0.050Torr)後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-4 μs ，(B) 5-9 μs ，(C) 10-14 μs ，及(D) 15-19 μs 。光譜解析度為 6 cm^{-1} 。

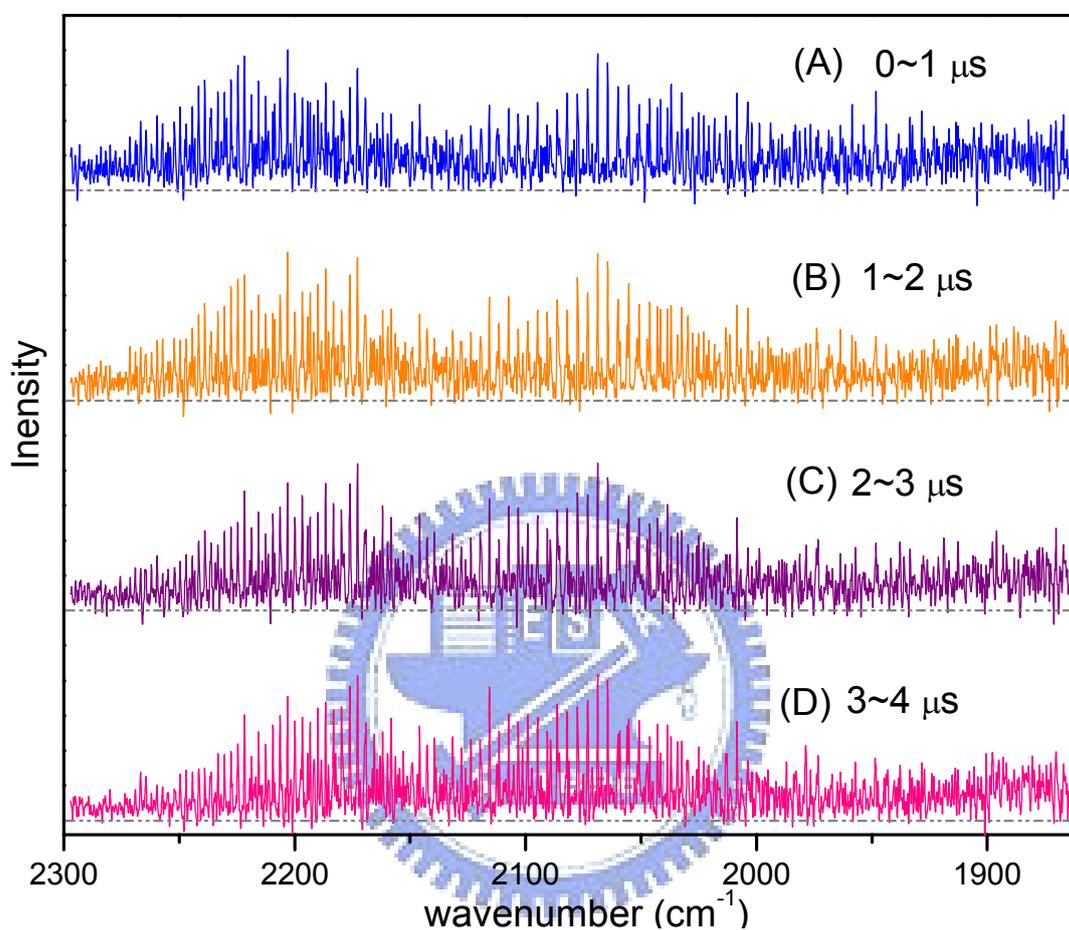


圖 4-21. 以 248 nm 雷射光解雷射光解 C_6H_5CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)後，不同時域下所觀測之 CO 放光光譜。(A) 0-1 μs ，(B) 1-2 μs ，(C) 2-3 μs ，及(D) 3-4 μs 。光譜解析度為 0.4 cm^{-1} ；干涉光譜上每一掃描點平均 60 發雷射訊號，並將相同實驗條件之五張光譜平均之。

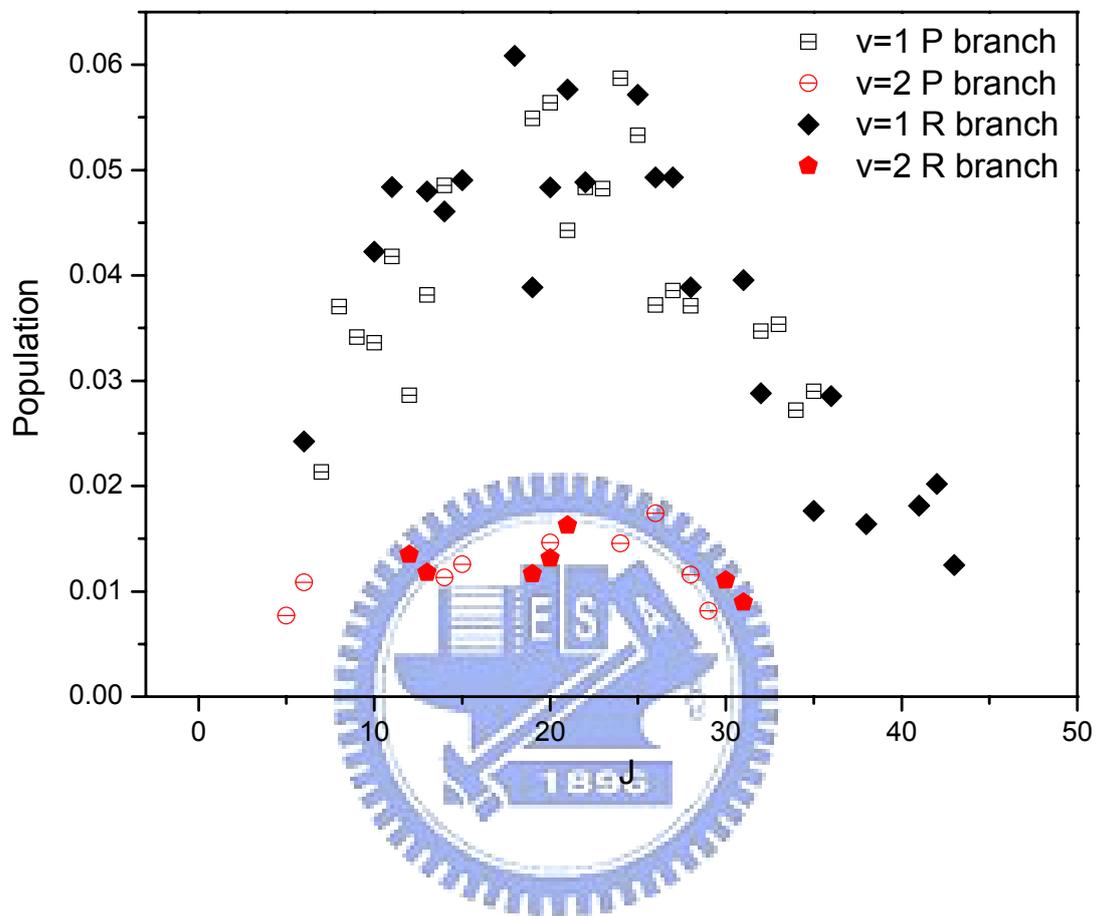


圖 4-22. C_6H_5CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr) 以 248 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 CO ($v = 1-2$) 之振轉能態分佈圖。圖中(□ ⊖)及(◆ ◆)分別代表經由 P 分支及 R 分支分析得到之結果。

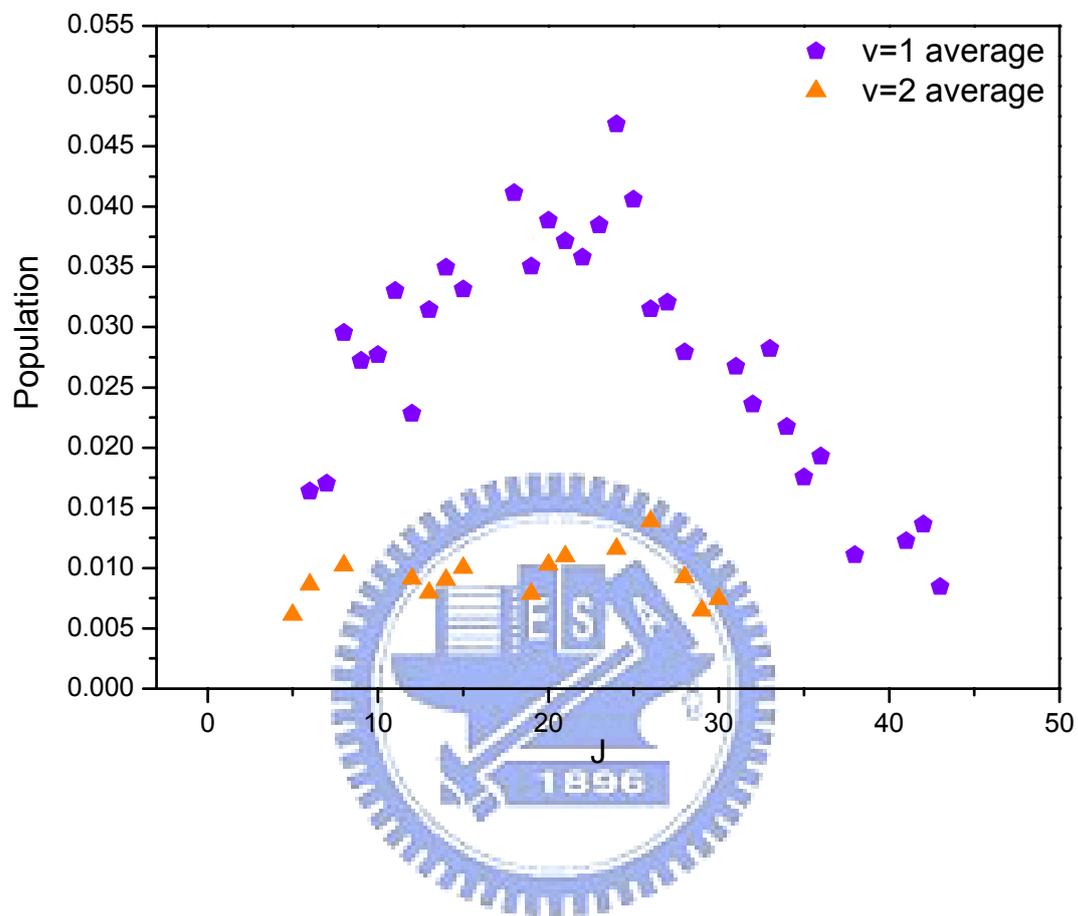


圖 4-23. C_6H_5CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)於 248 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 $CO(v = 1-2)$ 之振轉態分佈圖，各轉動態之相對佈居數為 P 分支與 R 分支之相對佈居數平均後之結果。

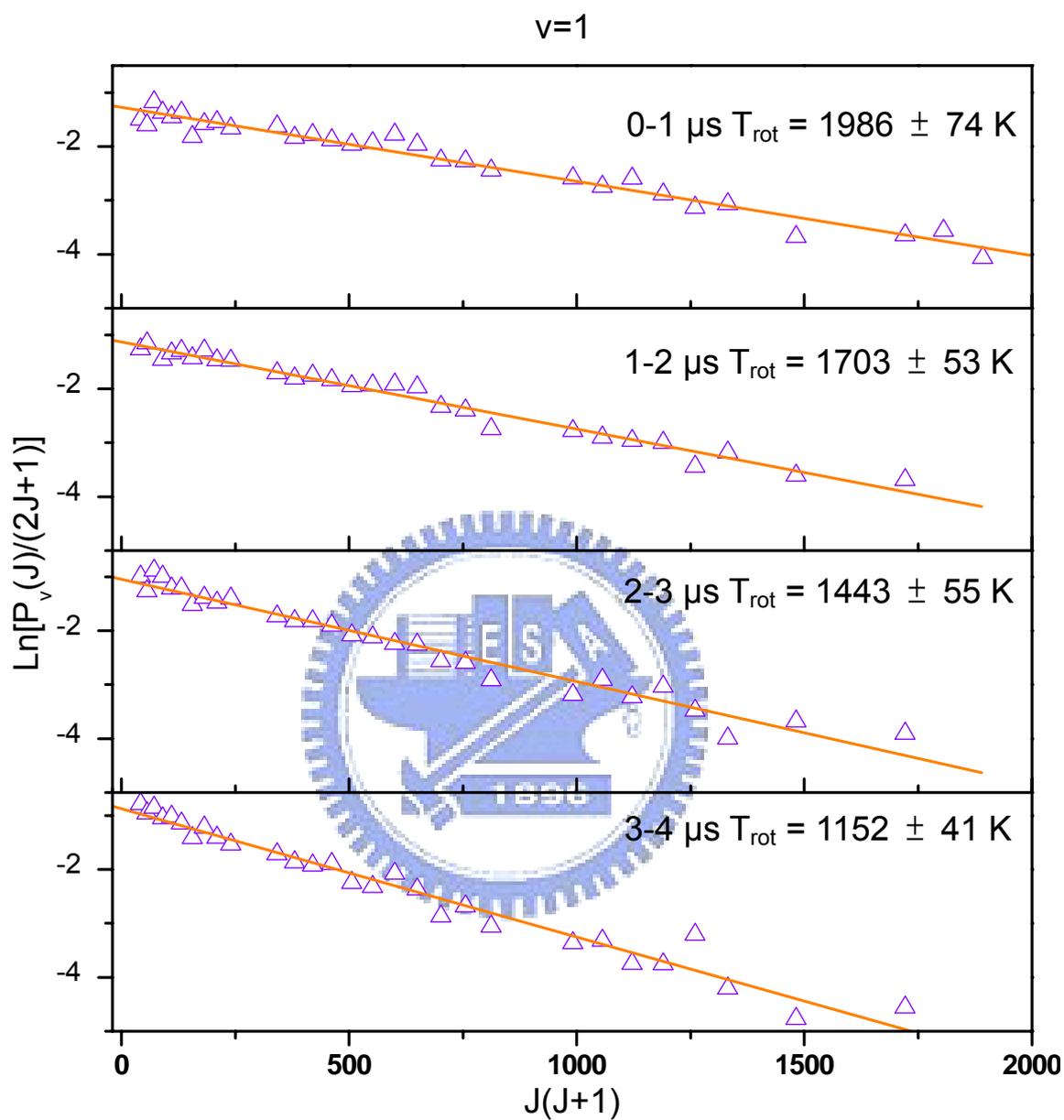


圖 4-24. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.037 Torr)/He (0.075 Torr) 以 248 nm 光解後，產物 CO ($v=1$) 在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。

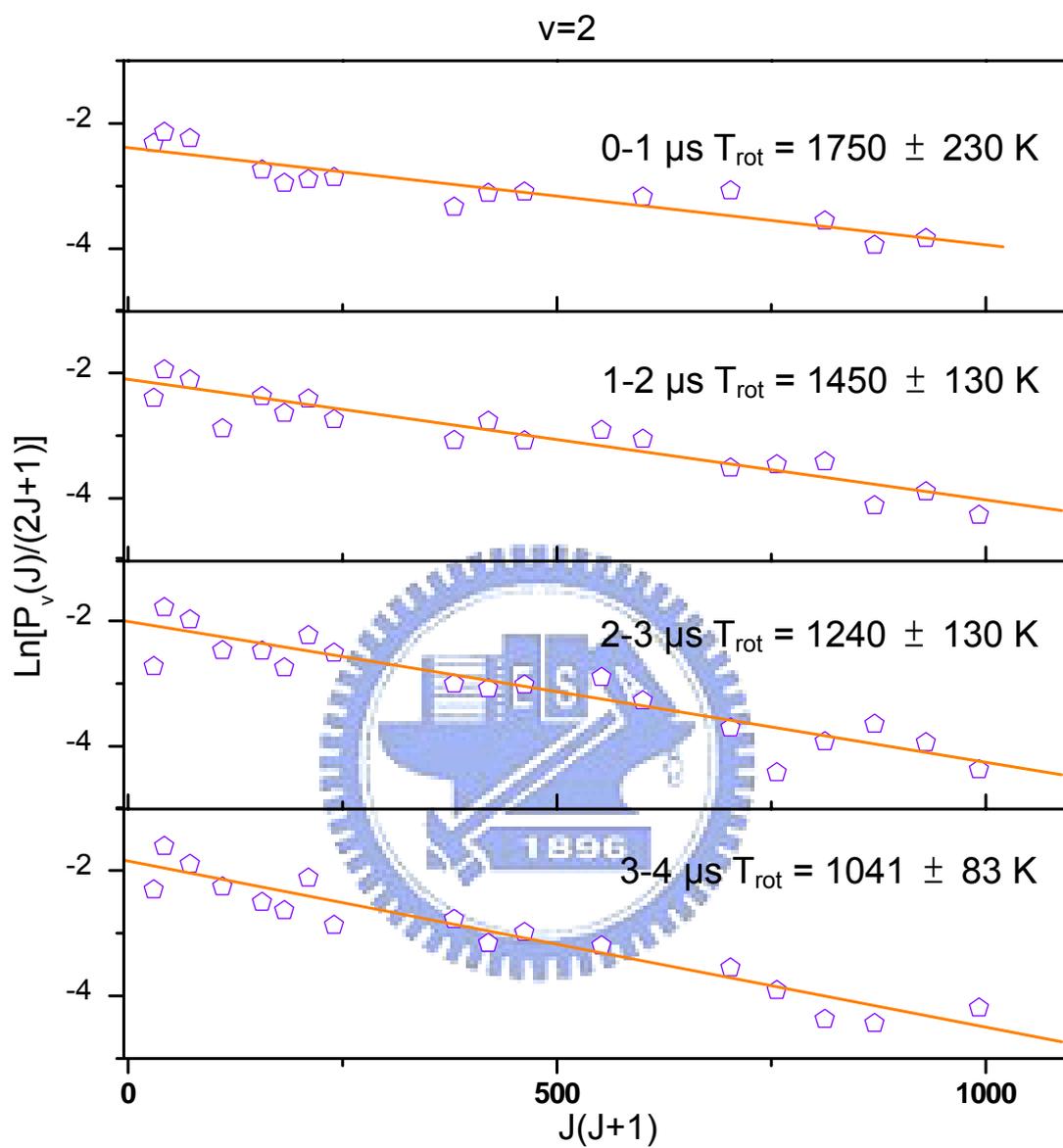


圖 4-25. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.037 Torr)/He (0.075 Torr) 以 248 nm 光解後，產物 CO ($v=2$) 在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。

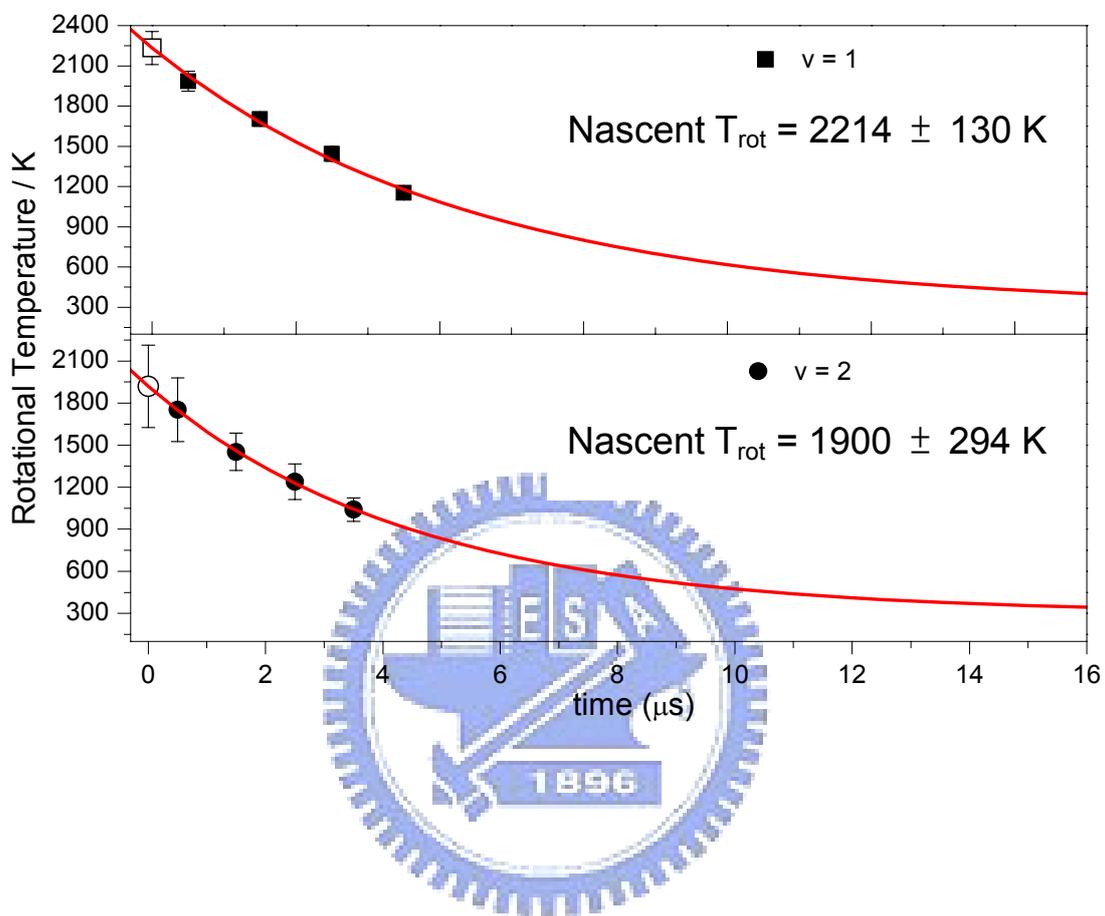


圖 4-26. 以 248 nm 光解 C_6H_5CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)後，產物 CO ($v = 1-2$)之轉動溫度隨時間之改變圖。實線為最小平方差適解結果， \square 及 \circ 分別為 $v = 1$ 及 $v = 2$ 振動態之數據線性外插至 $t = 0$ 之結果。

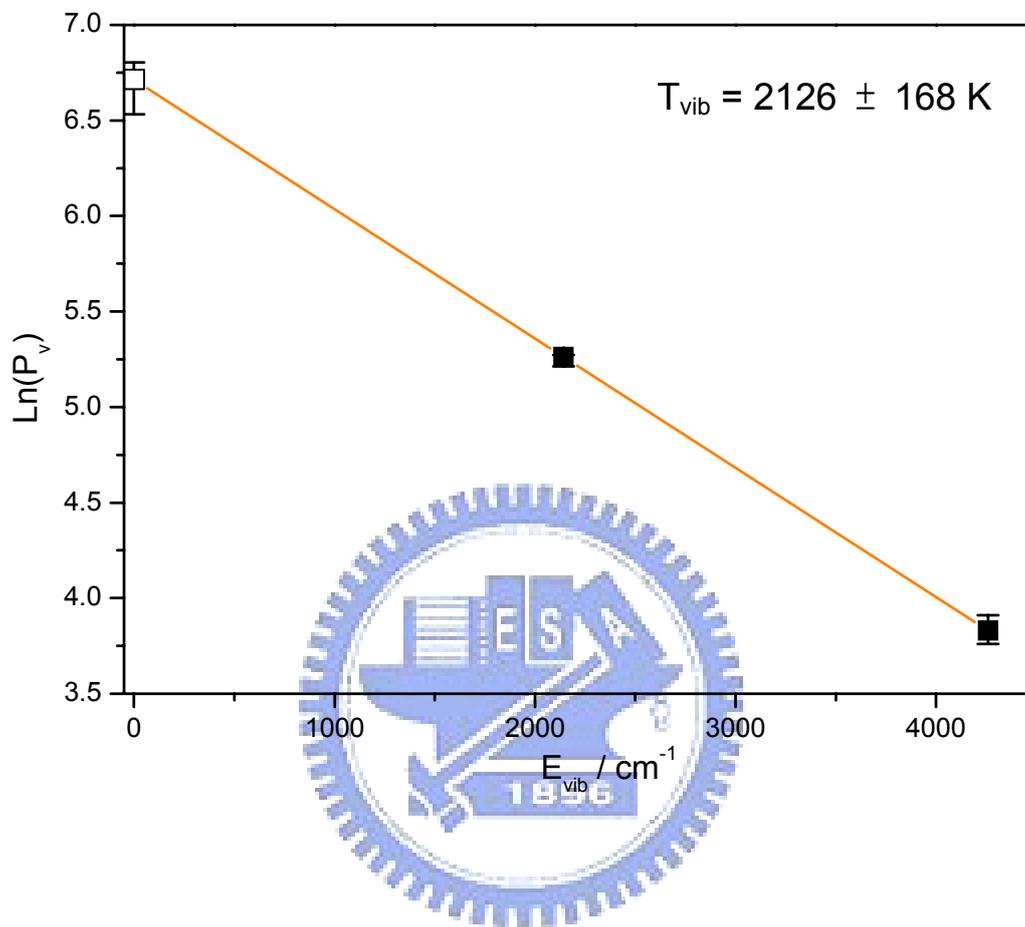


圖 4-27. 以 248 nm 光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)後，產物 CO 之振動分佈圖及適解之振動溫度。實線為最小平方差適解結果， \square 為假設其振動分佈為 Boltzmann 分佈外插之結果，其中 $v = 0/v = 1$ 之佈居數比約為 4.25。

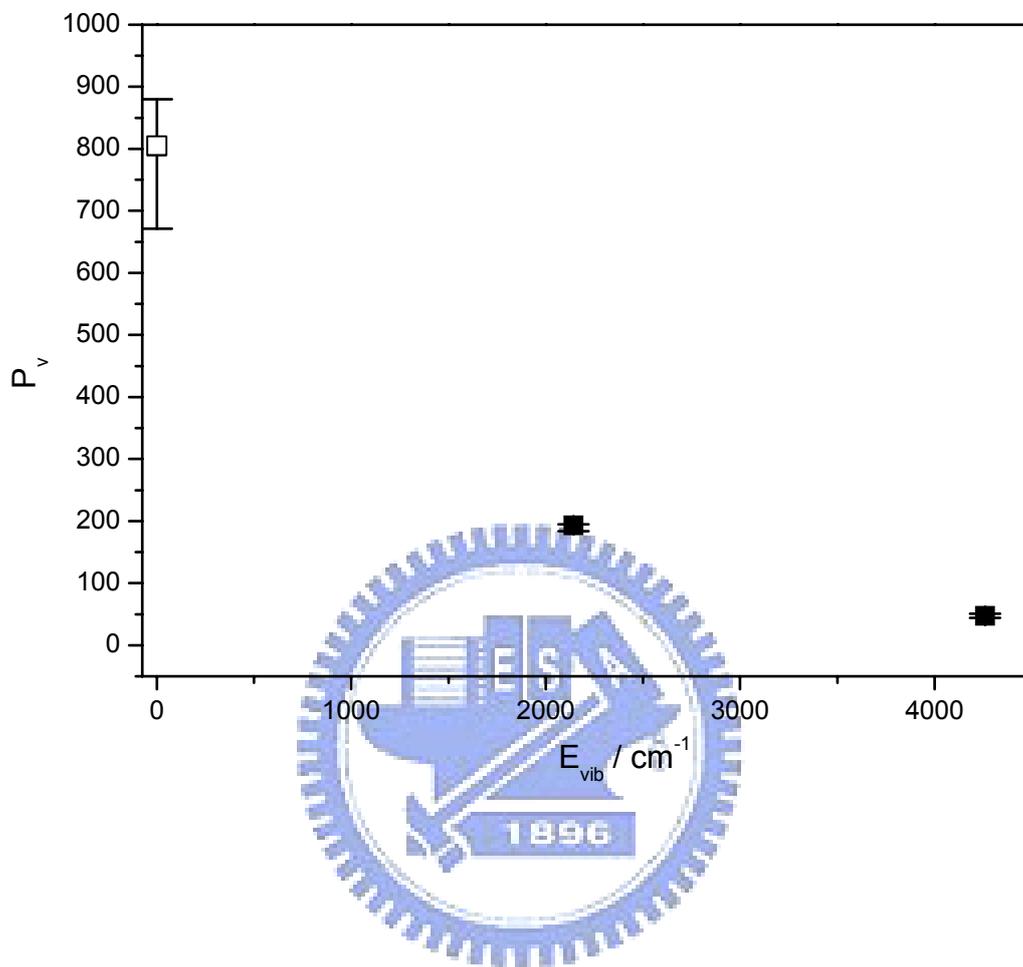


圖 4-28. 以 248 nm 光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)後，產物 CO 之振動分佈圖。 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 77.0 : 18.5 : 4.5$ ；其中 \square 代表 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

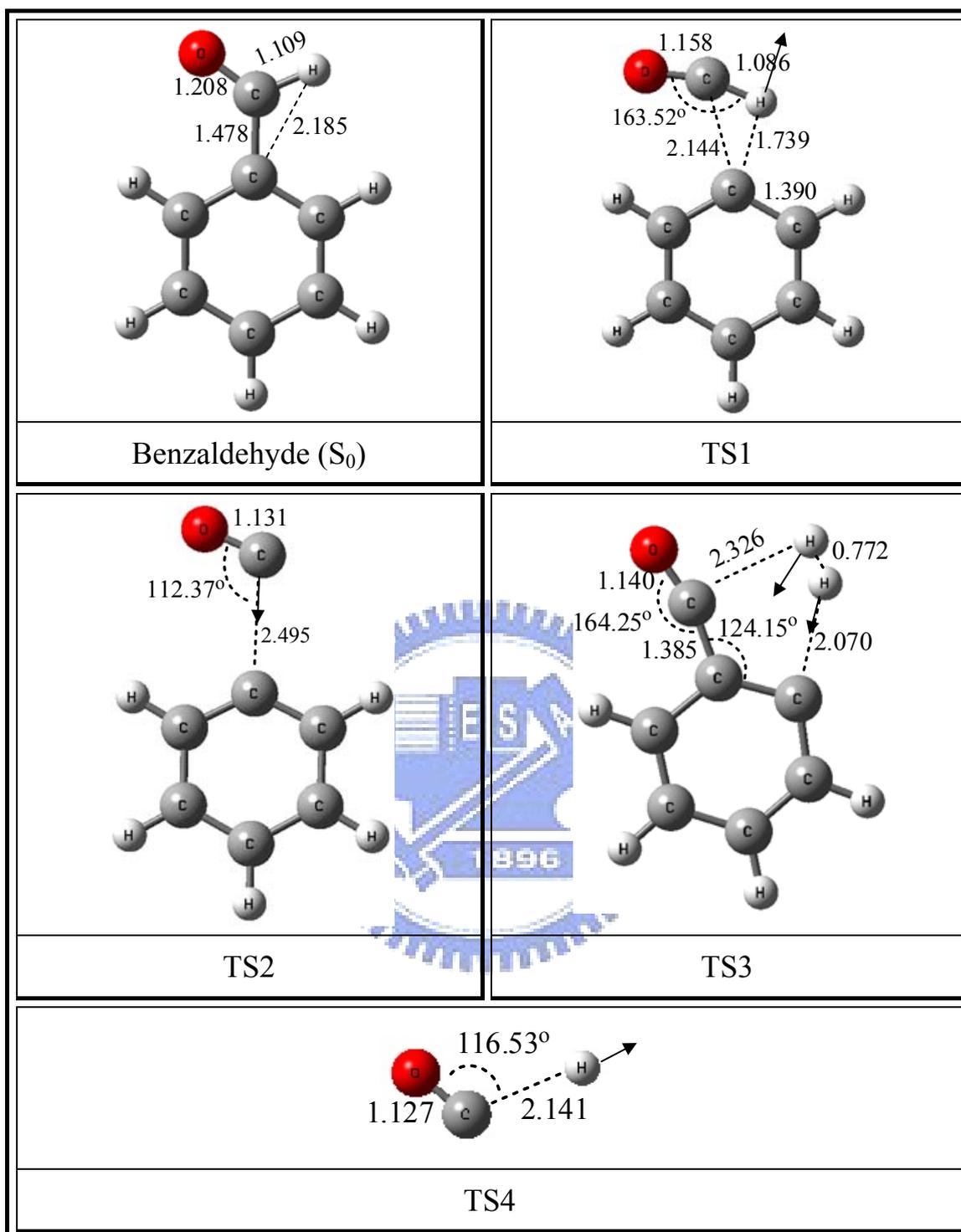


圖 4-29. C_6H_5CHO 基態(S_0)及其解離過渡態之最佳化結構。計算方法為 B3LYP/6-311+G(3df, 2p)，其中實線箭頭為虛頻振動模各原子之運動向量。

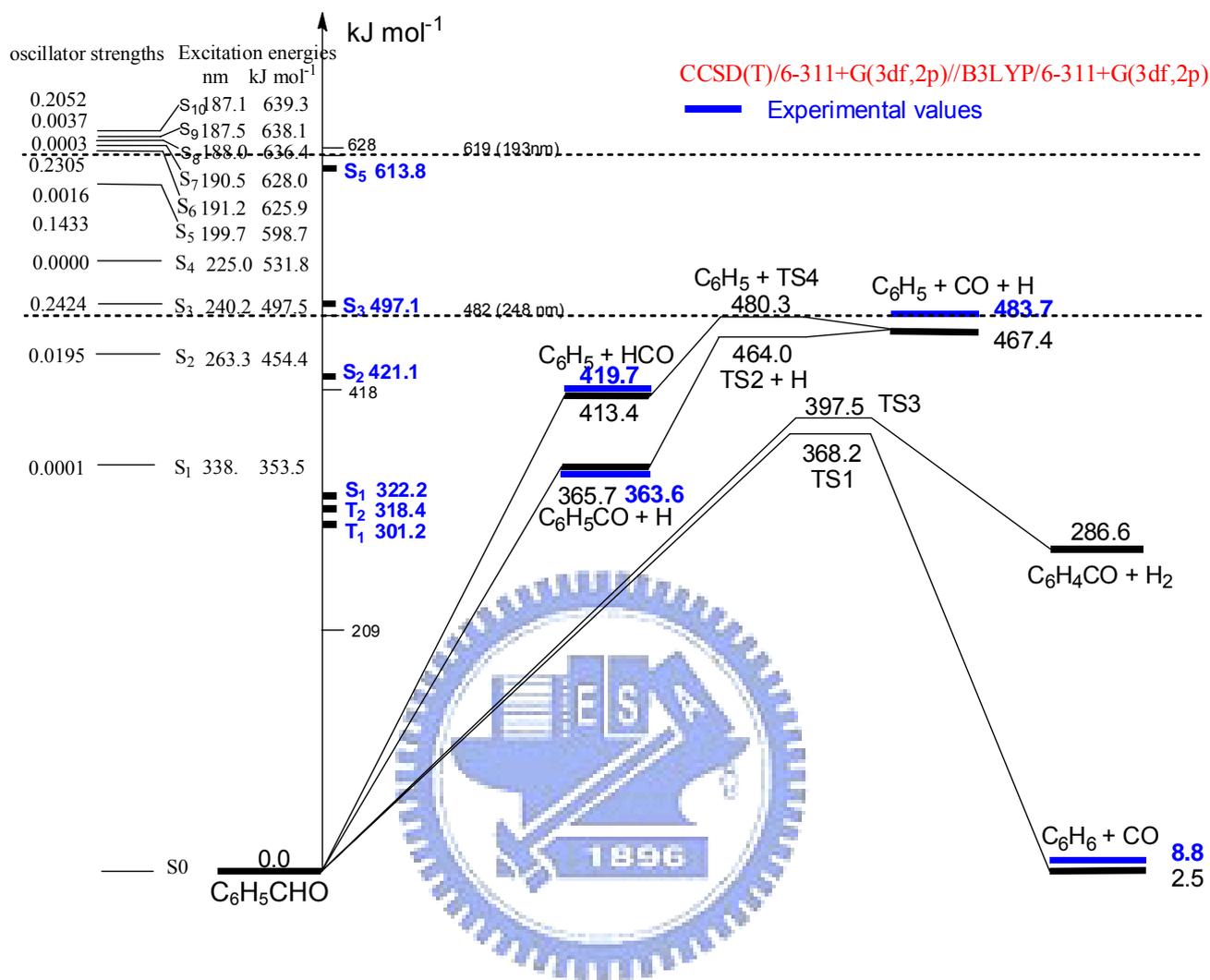


圖 4-30. C₆H₅CHO 光解反應之位能圖。利用 B3LYP/6-311+G(3df, 2p)方法優化結構，再以 CCSD(T)/6-311+G(3df, 2p)計算其零點校正能量，單位為 kJ mol⁻¹。藍色粗體數字為實驗值。

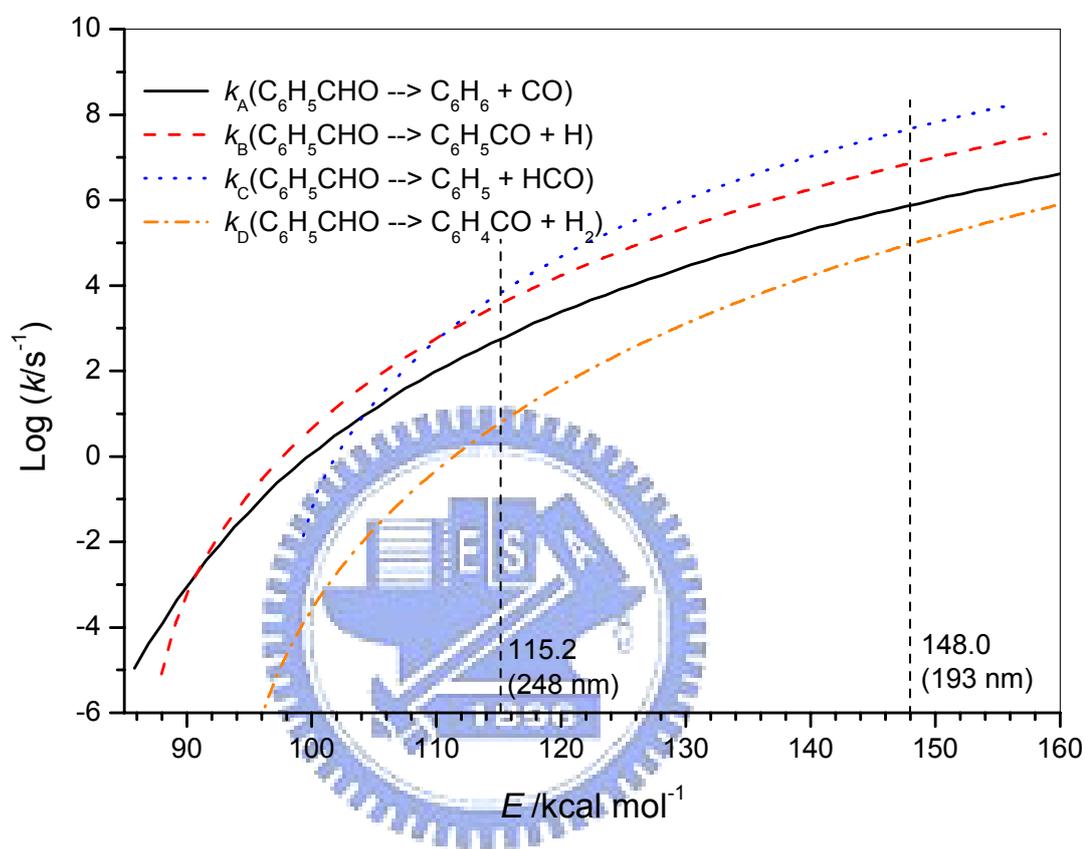


圖 4-31 利用 VTST 理論計算 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 光解反應中，不同激發能量下各反應途徑之反應速率常數。

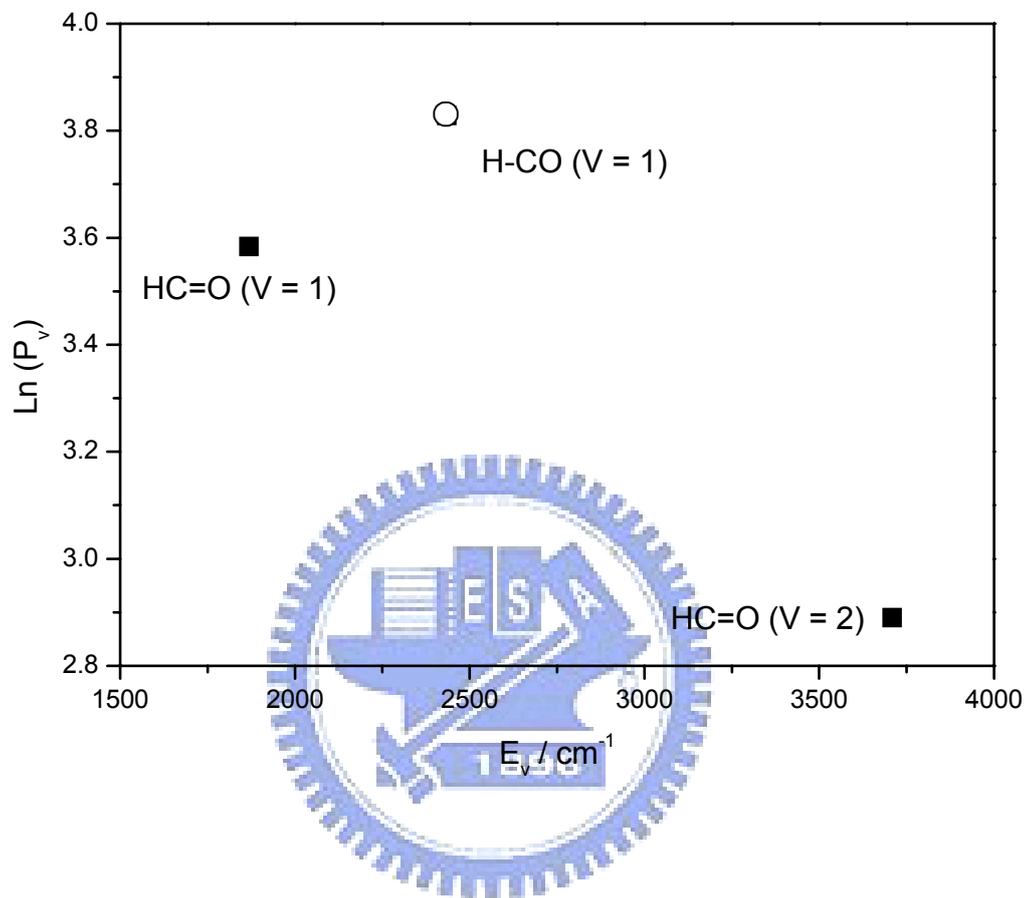


圖 4-32. 以 193 nm 雷射光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)後，
 產物 HCO 之 CO 伸張模 ($v = 1-2$)與 CH 伸張模 ($v = 1$)之振動分佈圖。
 其中(HC=O, $v = 0$)/ (HC=O, $v = 1$)之佈居數比約為 2.0。

表 4-1 C₆H₅CHO (0.031 Torr)/He (0.024 Torr)以 193 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 CO 之轉動溫度 T_{rot}、平均轉動能量<E_{rot}>、振動分佈 P_{vib} 及平均振動能量<E_{vib}>。

v	T _{rot} /K	E _{rot} /kJmol ⁻¹	P _{vib} %	E _{vib} /kJmol ⁻¹
0			80.5 ^c	
1	1917±43	12.9 ^a (14.4) ^b	16.2	4.2 ^a (4.0) ^b
2	1730±75	11.0 ^a (11.0) ^b	3.3	1.7 ^a (1.6) ^b
<E _{rot} > = 12.6 ± 1.4 ^a (13.9±2.4) ^b			<E _{vib} > = 5.9 ± 0.5 ^a (5.6 ± 0.5) ^b	

^a 觀測佈居數得到之數值，見文中說明。

^b 推斷佈居數得到之數值，見文中說明。

^c v = 0 之振動佈居數是由 v = 1、2 之振動佈居數依 Boltzmann 分布外插得到的數值。

表 4-2 HCO 之光譜參數 (in cm^{-1})

mode	(000)	(100) ^a	(010) ^b	(020) ^b
T_{00}	0	2434.47790	1868.1704	3709
A	24.329606	22.58743	24.228375	24.127144 ^c
B	1.4939519	1.4956782	1.4814231	1.4688943 ^c
C	1.3986679	1.3946818	1.3871893	1.3757107 ^c
$10^6 \Delta_N$	3.953	4.0113	3.9299	
$10^5 \Delta_{NK}$	1.5244	-0.49	1.594	
$10^2 \Delta_K$	3.14115	2.696	3.1658	
$10^7 \delta_N$	3.841	4.298	3.839	
$10^4 \delta_K$	1.47	1.404	1.477	
$10^9 \Phi_{NK}$	2.7		2.7	
$10^7 \Phi_{KN}$	-4.860	9.80	-5.08	
$10^4 \Phi_K$	1.472	1.29	1.516	
ϵ_{aa}	0.387669	0.3353567		
$10^4 \epsilon_{bb}$	6.122	7.3167		
$10^3 \epsilon_{cc}$	-6.8802	-6.668334		
$10^7 \Delta_N^s$	2.34		2.34	
$10^6 \Delta_{NK}^s$	-1.65		-2.8	
$10^3 \Delta_K^s$	-1.6033		-1.657	
Ref.	2	2	3	4

^a ν_1 為 HCO 自由基之 C-H 伸張模

^b ν_2 為 HCO 自由基之 C=O 伸張模

^c 由於文獻值並無 $\nu = 2$ 之光譜參數資訊，故吾人利用基態及 $\nu = 1$ 之

光譜參數，假設 $A_\nu = A_e + \alpha \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$ 外推求得。

表 4-3 C₆H₅CHO (0.037 Torr)/He (0.075 Torr)以 248 nm 光解後 0-1 μs 內，產物 CO 之轉動溫度 T_{rot}、平均轉動能量<E_{rot}>、振動分佈 P_{vib} 及平均振動能量<E_{vib}>。

v	T _{rot} /K	E _{rot} /kJmol ⁻¹	P _{vib} %	E _{vib} /kJmol ⁻¹
0			77.0 ^c	
1	1986±74	13.3 ^a (13.8) ^b	18.5	4.7 ^a (4.7) ^b
2	1752±227	8.6 ^a (8.6) ^b	4.5	2.3 ^a (2.3) ^b
		<E _{rot} > = 12.4 ± 3.3 ^a (12.8 ± 3.7) ^b	<E _{vib} > = 7.0 ± 1.2 ^a (7.0 ± 1.2) ^b	

^a 觀測佈居數得到之數值，見文中說明。

^b 推斷佈居數得到之數值，見文中說明。

^c v = 0 之振動佈居數是由 v = 1、2 之振動佈居數依 Boltzmann 分布外插得到的數值。

表 4-4 以 B3LYP/6-311+G(3df, 2p)方法計算所得之 C₆H₅CHO 及其解離過渡態及光解產物之轉動慣量及振動波數(cm⁻¹)

Species	I _a , I _b , I _c (amu Å ²)	wavenumber (cm ⁻¹)
C ₆ H ₅ CHO	341.6, 1151.6, 1493.3	116, 220, 234, 418, 442, 464, 628, 662, 697, 763, 833, 871, 951, 999, 1010, 1024, 1036, 1042, 1102, 1185, 1188, 1219, 1335, 1353, 1423, 1487, 1523, 1620, 1637, 1773, 2880, 3155, 3165, 3177, 3187, 3194
C ₆ H ₆	314.6, 314.6, 629.2	410, 411, 619, 619, 690, 705, 867, 870, 943, 997, 999, 1013, 1024, 1060, 1060, 1175, 1198, 1199, 1334, 1383, 1513, 1514, 1632, 1632, 3151, 3164, 3164, 3180, 3180, 3190
CO	30.9, 30.9	2216
C ₆ H ₄ CO	323.0, 1031.7, 1354.8	120, 267, 356, 438, 528, 607, 636, 727, 729, 770, 776, 905, 984, 1011, 1028, 1039, 1081, 1160, 1193, 1298, 1375, 1450, 1481, 1605, 1615, 1910, 3163, 3176, 3191, 3194
H ₂	1.0, 1.0	4421
C ₆ H ₅ CO	330.9, 1143.8, 1474.7	102, 208, 235, 415, 441, 468, 621, 634, 696, 769, 800, 870, 963, 995, 1010, 1026, 1042, 1100, 1155, 1186, 1201, 1330, 1351, 1479, 1514, 1613, 1629,

		1887, 3162, 3174, 3181, 3190, 3193
C ₆ H ₅	285.0, 319.5, 604.5	400, 427, 602, 620, 670, 725, 819, 902, 978, 1000, 1008, 1017, 1052, 1073, 1177, 1177, 1304, 1326, 1464, 1473, 1571, 1627, 3155, 3161, 3174, 3176, 3186
HCO	2.5, 39.9, 42.4	1104, 1939, 2651
TS1	347.1, 1350.5, 1697.7	i1678, 39, 142, 145, 253, 393, 431, 558, 623, 682, 696, 733, 817, 865, 928, 966, 993, 1014, 1024, 1060, 1090, 1179, 1198, 1314, 1343, 1461, 1499, 1593, 1611, 1903, 3108, 3111, 3152, 3160, 3179, 3229
TS2	341.9, 1557.6, 1899.5	i113, 43, 46, 77, 199, 404, 428, 604, 612, 677, 730, 826, 909, 982, 991, 1011, 1017, 1051, 1073, 1177, 1178, 1306, 1327, 1467, 1474, 1569, 1630, 2147, 3155, 3161, 3173, 3178, 3186
TS3	360.1, 1177.2, 1537.4	i338, 85, 114, 214, 300, 401, 404, 467, 613, 614, 635, 666, 748, 754, 777, 890, 893, 961, 973, 1031, 1038, 1123, 1157, 1194, 1255, 1283, 1419, 1425, 1534, 1602, 2162, 3120, 3145, 3150, 3189, 3868
TS4	9.0, 43.6, 52.7	i403, 252, 2186

參考資料

1. J. F. Ogilvie, S.-L. Cheah, Y.-P. Lee, S. P. A. Sauer, *Theoret. Chem. Acc.* **108**, 85 (2002).
2. C. B. Dane, D. R. Lander, R. F. Curl, F. K. Tittel, Y. Guo, M. I. F. Ochsner, and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **88**, 2121 (1988).
3. A. R. W. Mckellar, J. B. Burkholder, J. J. Orlando, and C. J. Howard, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 445 (1988).
4. J. D. Tobiasson, J. R. Dunlop, and E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **103**, 1448 (1995).
5. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100527&Units=SI>
6. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Units=SI>
7. J. Pliva and A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 82 (1987).
8. A. V. Friderichsen, J.G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1977 (2001).
9. E. N. Sharp, M. A. Roberts, and D. J. Nesbitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6592 (2008).
10. R. J. McMahon, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, J. B. Dudek, J. F. Stanton, and P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **590**, L61 (2003).
11. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. CHou, I.-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **114**, 7396 (2001).
12. C.-Y. Wu, C.-Y. Chung, Y.-C. Lee, Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **117**, 9785 (2002).
13. C.-Y. Wu, Y.-J. Wu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **121**, 8792, (2004)
14. S.-K. Yang, S.-Y. Liu, H.-F. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **123**, 224304 (2005).

15. G. E. Busch, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **56**, 3626 (1972).
16. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997).
17. W.D. Good and N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* **14**, 102 (1969).
18. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, S 1 (1988).
19. R. K. Solly and S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1592 (1971).
20. M.W. Chase. Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **9**, 1 (1998).
21. P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 306 (1970).
22. S. T. Park, J. S. Feenstra, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **124**, 174707 (2006).
23. H.-Q. Zhao, Y.-S. Cheung, C.-L. Liao, C.-X. Liao, C. Y. Ng and Wai-Kee Li, *J. Chem. Phys.* **107**, 7230 (1997).

