

國立交通大學

應用化學系應用化學研究所

碩士論文

利用間質隔離法研究GeNNO之紅外光譜
Infrared absorption of GeNNO isolated in solid Ar



研究生：姜姿敏 (Zih-Min Jiang)

指導教授：李遠鵬 教授 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國九十八年六月

摘要

吾人利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀 (FTIR) 以紅外光譜法研究鍺原子 (Ge) 與氧化亞氮 (N_2O) 在 Ar 間質中之反應機制。共同沉積 Ge 與 N_2O/Ar 於 11 K 的樣品靶面上, 吾人觀測到位於 1443.7、1102.4 及 784.0 cm^{-1} 之主要較強的三根新吸收峰譜線; 其餘較弱的吸收峰分別位於 2859.2、1238.1/1239.7/1241.8、1255.5/1259.3 及 1486.4/1488.9 cm^{-1} 。

密度泛函理論 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) 計算結果顯示 Ge 與 N_2O 反應可能生成五種穩定結構: $GeNNO$ 、 $cyc\text{-}^1Ge\text{-}\eta^2(NN(O))$ 、 $cyc\text{-}^3Ge\text{-}\eta^2(NNO)$ 、 $GeONN$ 、 1GeNON 。根據不同波長光波照射間質, 其新吸收譜線消長不同, 吾人可將實驗觀測之新吸收峰分組, 並配合理論計算結果指派(A)位於 1443.7、1102.4、 784.0 cm^{-1} 之較強吸收峰為 1GeNNO 之 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 ; 位於 2859.2、1238.1/1239.7/1241.8 之較弱吸收峰為 1GeNNO 之 $2\nu_1$ 及 $\nu_3 + \nu_4$; (B) 位於 1255.5/1259.3 cm^{-1} 之弱吸收峰為 3GeONN 的 ν_2 振動模; (C) 位於 1486.4/1488.9 cm^{-1} 之極弱吸收峰為 $cyc\text{-}^1Ge\text{-}\eta^2(NN(O))$ 的 ν_1 振動模。實驗觀測之振動波數、相對紅外光譜線強度、 ^{15}N -同位素比例皆與理論計算的結果相符。

Ge 與 N_2O 反應生成 3GeNNO 後, 經由系統間轉換 (ISC) 緩弛至更穩定的 1GeNNO 為反應的主要途徑, 1GeNNO 經 193 nm、248 nm 之雷射光波及波長長於 525 nm (中壓汞燈加濾光片) 之光波光解皆生成 GeO 。

謝誌

碩士班兩年一晃眼就過去了，從一開始對實驗室充滿著好奇，到現在能夠自己架設系統及處理大大小小的問題，我認為我的確在這裡成長了許多。

首先當然要感謝我的指導教授-李遠鵬老師，願意讓我這個實驗室學習，並訓練我邏輯思考的能力。這兩年來，老師一直在實驗上耐心的指導並給予我方向與支持，批改論文時也是不厭其煩的教導指正。雖然過程中我經常感到挫折，但也培養了我克服困難的毅力與勇氣。此外，老師時常分享生活經驗及做人處事的道理，亦讓我終身受用！

再來謝謝實驗室所有可愛的成員：上至胖肚花叔、鍾昭宇學長、慧芬學姐、小韓正妹、大頭棋文、雪兒學姐、白馬學長，謝謝你們總是很願意分享各種實驗上或生活上的經驗，也總是在我沮喪或緊張的時候給我打氣；下至maxy、雅苓、海哥及大學部專題生，常給我食物及娛樂上的供給，並讓實驗室充滿開心的氣氛；謝謝我的 super 戰友：郁璇、瓊緯、鴻菊、筍陽，一起共體時艱度過無數個課業及論文壓力的日子。當然也沒忘記辛苦處理實驗室大小瑣事的莊媽、建亨、淑琳，讓我們可以專心在自己的實驗。另外，感謝一起在交大打拼的佳儀跟雨筠，大學摯友及常常被迫當情緒垃圾桶的宛蓉。

最後，謝謝我親愛的家人們總是給予我支持與鼓勵，讓我全力完成我的學業。謹以此論文向所有幫助過我的人致謝。

姿敏 九十八年六月

目錄

第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	7
第二章 實驗原理與實驗步驟.....	9
2.1 間質隔離法.....	9
2.1.1 間質隔離法的原理.....	9
2.1.2 間質的選擇.....	10
2.1.3 光譜上的間質效應.....	12
2.2 產生氣體金屬原子之方法.....	14
2.2.1 熱蒸發法.....	15
2.2.2 雷射燒蝕法.....	15
2.2.3 電子或離子濺鍍法.....	16
2.3 霍氏轉換光譜儀.....	16
2.3.1 麥克森干涉儀基本原理.....	17
2.3.2 干涉譜與傳統光譜霍氏轉換之基本原理.....	18
2.3.3 霍氏紅外光譜儀取樣方法.....	24
2.3.4 霍氏紅外光譜儀的優點.....	25
附圖.....	28
附表.....	33
參考文獻.....	38
第三章 實驗裝置與步驟.....	39
3.1 間質隔離系統.....	39
3.1.1 腔體與真空系統.....	39
3.1.2 低溫系統.....	40
3.2 熱蒸發爐.....	40
3.3 光解光源.....	42
3.3.1 傳統光源.....	42
3.3.2 雷射光源.....	42

3.4 霍氏轉換紅外光譜儀偵測系統	43
3.5 樣品製備	44
3.6 流量校正	46
3.7 對光步驟	47
3.8 實驗步驟	48
附圖	50
附表	55
參考文獻	56
第四章 實驗結果與討論	57
4.1 實驗結果	57
4.1.1 鍺(Ge)原子與 N ₂ O 的反應	57
4.1.2 鍺(Ge)原子與 ¹⁵ N 同位素取代之 N ₂ O 的反應	61
4.2 理論計算	63
4.2.1 理論計算方法	63
4.2.2 理論計算結果	64
4.2.2.1 GeN ₂ O 之同分異構物的能量與幾何結構	64
4.2.2.2 GeN ₂ O 之同分異構物的振動波數	67
4.2.2.3 Ge + N ₂ O 之反應途徑	69
4.3 結果與討論	73
4.3.1 指派觀測到的 A 組新吸收峰為 ¹ GeNNO	73
4.3.2 指派觀測到的 B 組新吸收峰為 ³ GeONN	78
4.3.3 指派觀測到的 C 組新吸收峰為 cyc- ¹ Ge-η ² (NN(O))	78
4.4 結論	81
附圖	82
附表	94
參考文獻	103

第一章 緒論

半導體科技的成熟與進步大幅提升電子產品的功能與品質，使人們的生活更為方便。半導體是指導電率介於金屬與絕緣體之間的材料，其導電率可藉由改變溫度、照光激發及摻雜等方法而大幅改變。半導體種類很多，第4族元素如：矽（Si）或鍺（Ge）自身構成之半導體稱為元素型半導體；不同的兩族元素或是同族不同元素所構成之半導體稱為二元半導體，如：InSb、SiGe。精確控制少量雜質加入半導體的方法稱為摻雜（doping）；雜質之種類及比例會改變物質原有的結構（structure）、電性（electric）、磁性（magnetic）、化性（chemical property），故找出元素與不純物之間最適合的反應比例以提升產品效能一直是半導體研究重點之一。在半導體產業中，常使用化學氣相沉積法（chemical vapor deposition）[1]製成材料，其方法是將氣相反應前驅物（precursor）經高溫熱裂解後與固態基材（substrate）表面進行化學反應產生固態薄膜。例如：半導體常用的絕緣層 Si_3N_4 即利用 SiH_4 （silane）和 N_2 或 NH_3 在高溫下反應得到； Ge_3N_4 可利用Ge或 GeH_4 和 NH_3 在高溫下反應得到。此外，氮原子在半導體中亦扮演重要的角色。許多研究組對矽或鍺金屬與含氮分子的反應例如： NH_3 [2]、 N_2 [3,4]、 HCN [5]、 NO [6] 進行研究。

近年來，科學家注意到氧化物與氮氧化物在Ge相關之電子材料中有很大的應用性[7]。Bera等人[8]將Si/Ge的樣品於高溫下與 O_2 、 N_2O 或是其混合物

進行氧化反應，製成Si/Ge氧化層。他們證實以 N_2O 氧化反應製成之薄膜大幅改善了漏電流 (leakage current)，崩潰電場 (breakdown field)，也提高了充電崩潰 (charge-to-breakdown) 值。Kim等人[9]使用以Si為基底六種不同的絕緣層作為介電質基材 (dielectric substrate)，將高純度的 GeH_4 氣體以高真空化學氣相沉積技術，摻附Ge微粒於不同的基材。他們發現基材與 N_2O 共同加熱至 $600^\circ C$ 使基材上的N解離後， N_2O 之氧原子端接上基材使得表面產生較多缺陷 (defect)，故Ge微粒易生成；但溫度高於 $650^\circ C$ 時，Ge主要與氧原子發生反應生成 GeO_x ，使Ge微粒減少。

Pravdic等人[10]利用表面技術研究 N_2O 在Ge表面的反應機制，他們發現 N_2O 的氧原子會先靠近Ge的表面，待氧原子垂直吸附於Ge表面後，N-O立即斷鍵使 N_2 脫附。他們並提出 N_2O 經分解反應後，形成 $N+NO$ 或 N_2+O ，兩者呈平衡狀態，但並不生成 O_2 。Entringer等人[11]利用高解析電子能量損失能譜儀 (HR-EELS) 及歐傑電子能譜儀 (Auger electron spectroscopy, AES) 研究 $Ge + N_2O$ 的反應，證實當溫度為300 K時，結晶排列之Ge (111) 與未結晶形的Ge (amorphous Ge) 均會與 N_2O 反應， N_2O 之氧原子會化學吸附在鍺表面成 GeO 並脫附 N_2 ，且未結晶形之Ge與 N_2O 的反應性較Ge(111)高。

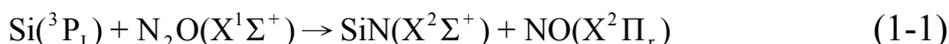
N_2O 與矽及鍺的反應速率都很快，利用 N_2O 參與反應使半導體材料的組成及品質較佳，故常以其製成半導體之氧化層。Ge 與 N_2O 反應的動力學研究顯示溫度為 300 K 左右時，反應速率常數 (rate coefficient) 為(1.2–9.9)

$\times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [12, 13, 14, 15]; 溫度為 580 K 左右時，反應速率常數為 $(5.7-7.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14, 16]。

Hager [17]與 Capelle 等人[18]利用放光光譜法 (emission spectroscopy) 偵測 Ge 與 N_2O 反應形成 GeO 之電子激發態 (electronically excited states, GeO^*) 的放光光譜，得到電子激發態之 $a^3\Sigma^+$ 、 $b^3\Pi_1$ 、 $A^1\Pi$ 的振動波數及電子態躍遷平衡點 (T_e) 的能量。此外，Capelle [18]與 Fontijn [16]發現 GeO^* 自電子激態放光回到電子基態之過程，其光子產生率 (photon yield) 很低，約為 0.01 %。Fontijn 與 Felder 推測 $\text{Ge}(^3\text{P})$ 與 N_2O 反應後形成中間態之 GeO^{**} (intermediate reservoir state)， GeO^{**} 再與淬息體碰撞至不同的 GeO^* 電子激發態，最後才放光回到電子基態，故光子產生率不高。

理論計算方面，Wang 等人[19]以 B3LYP/6-311G* 之密度泛函理論的方法分別計算出 $\text{Ge}(^3\text{P})$ 與 $\text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma)$ 於單重態及三重態之位能曲面 (potential energy surface, PES) 之反應性。他們推測 $\text{Ge}(^3\text{P})$ 與 $\text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma)$ 反應先會形成 Ge 與 N_2O 之氧原子結合的 $^3\text{GeONN}$ 複合物，越過一過渡態能態 (33.3 kJ mol^{-1}) 後，再經由系統間跨越 (intersystem crossing, ISC) 從三重態位能曲面到單重態位能曲面，生成最穩定之產物 ^1GeO 。總反應 $\text{Ge}(^3\text{P}) + \text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma) \rightarrow \text{GeO}(X^1\Sigma) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 為放熱反應 ($465.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)。他們並未計算 Ge 與 N_2O 之氮原子端是否可能反應生成產物 $^3\text{GeNNO}$ 。除 Wang 等人外，並無實驗及理論研究組研究此反應之反應途徑。

在氣態及薄膜的實驗結果皆顯示 $\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 反應僅會生成 GeO ，並未觀測到 GeN 。但 Naulin 等人[20] 以雷射誘發螢光法(laser-induced fluorescence, LIF) 以脈衝式交叉分子束研究同族元素 Si 與 N_2O 反應，偵測得反應產物為 SiN ：



吾人推測 Ge 與 N_2O 亦有兩種可能的反應路徑：



間質隔離法 (matrix-isolation method) 能有效保持反應過程中的不穩定物，又可做長時間樣品沈積以利偵測，已成為研究不穩定物種最普及且方便的方法之一。雖然 Ge 與 N_2O 在間質中的反應尚無人研究，但目前已有許多研究組以間質隔離技術研究金屬原子與氧化亞氮 (N_2O) 反應，觀測產物及其光化學反應變化之紅外吸收光譜。使用的金屬為過渡金屬元素[21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]、非過渡金屬元素[28]。實驗結果顯示：過渡金屬元素 3B[22] 及鑷系元素[24, 25, 27] (以 M 表示) 與 N_2O 反應後，生成產物 OMNN 或 $\text{OM}(\text{N}_2)$ ，而產物 OMNN 經照光後產生 OMNN^+ 。他們提出可能的反應機制為 $\text{M} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{MNNO} \rightarrow \text{M}(\eta^2(\text{NN}(\text{O}))) \rightarrow \text{OMNN}$ 或 $\text{OM}(\text{N}_2)$ 。過渡金屬元素 10B[23]如：鎳 (Ni)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt) 及非過渡金屬元素 3A [28]如：硼 (B)，鋁 (Al) 與 N_2O 反應後，生成產物 MNNO 。過渡金屬元素 10B

與 N_2O 反應後之產物 $MNNO$ 經由不同波長之光波照射後，可異構化成 $OMNN$ 或光解成 $MO + N_2$ ；而非過渡金屬元素 3A 與 N_2O 反應後之產物 $MNNO$ 只能被光解生成 $MO + N_2$ 。由於過渡金屬或鑷系金屬及其氧化物 (MO) 之 d 軌域易與 N_2 形成很好的 π 鍵結，故 $OMNN$ 通常為主要產物；而非過渡金屬則是與 N_2O 的 N 端形成 σ 鍵結，故 $MNNO$ 為主要產物。由於 Ge 為非過渡金屬，吾人推測以間質隔離法研究 Ge 與 N_2O 主要會生成 $MNNO$ ，經不同波長之光波照射間質可能使 $MNNO$ 異構化或被光解形成產物 GeO 。

吾人以間質隔離技術搭配霍氏紅外光譜儀，藉由紅外光譜法分辨 Ge + N_2O 之反應機構的中間過程，其可能的反應路徑主要有兩種：(1) 加成反應 (addition reaction)；(2) 插入反應 (insertion reaction)。加成反應為 Ge 與 N_2O 的氧原子端產生鍵結生成 $GeONN$ ；Ge 與 N_2O 的氮原子端產生鍵結生成 $GeNNO$ ；Ge 同時與 N_2O 末端之氮及氧原子產生鍵結生成環狀結構 $cyc-Ge-\eta^2(NNO)$ 或是 Ge 同時與 N_2O 之兩個氮原子產生鍵結生成環狀結構 $cyc-Ge-\eta^2(NN(O))$ 。插入反應即為 Ge 與 N_2O 反應後形成 $O-Ge-NN$ 之結構。此外，吾人將利用不同波長之光波照射 GeN_2O ，研究其光化學反應除了生成預測的 $GeO + N_2$ 或是異構化產物外，是否亦可經由其它的反應途徑生成 $GeN + NO$ 。

吾人成功觀測到 Ge + N_2O 反應生成產物 1GeNNO 、 3GeONN 以及

cyc-¹Ge-η²(NN(O))；藉由 ¹⁵N-同位素實驗觀測到的各種同位素位移，並比較理論計算 (B3LYP/ aug-cc-pVTZ 及 B3LYP/6-311G (d,p)) 預測的振動波數及同位素振動波數比例，可以正確指派各吸收峰。吾人亦以不同波長之光波光解 ¹GeNNO、³GeONN 及 cyc-¹Ge-η²(NN(O)) 此三種同分異構物，皆只觀測到產物 GeO 之生成。



參考文獻

1. P. Serp and P. Kalck, *Chem. Rev.* **102**, 3085 (2002).
2. M. Chen, A. Zheng, and M. Zhou, *J. Phys. Chem. A.* **106**, 3077 (2002).
3. G. Maier, H. P. Reisenauer, and J. Glatthaar, *J. Organometallics.* **19**, 4775 (2000).
4. M. Bahou, K. Sankaran, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **118**, 9710 (2003).
5. G. Maier, H. P. Reisenauer, and J. Glatthaar, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1307 (1998).
6. J. B. Chou, M. Bahou, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **123**, 054321 (2005).
7. O.J. Gregory and E.E. Crisman, in: *Integrated Circuits: Chemical and Physical Processing of Integrated Circuits* (Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1985).
8. L. K. Bera, W. K. Choi, C. S. Tan, S. K. Samanta, and C. K. Maiti, *IEEE Elec. Dev. Lett.* **22**, 387 (2001).
9. D.-W. Kim, Y.-H. Kim, X. Chen, C.-H. Lee, S.-C. Song, F. E. Prins, D.-L. Kwong, and S. Banerjee, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **19**, 1104 (2001).
10. V. Pravdic, A. E. Wilcox, and A. C. Zettlemoyer, *Surf. Sci.* **13**, 280 (1968).
11. A. G. Entringer, R. Shinar, and H. R. Shanks, *Surf. Sci.* **234**, 221 (1990).
12. P. M. Swearengen, S. J. Davis, and T. M. Niemczyk, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 274 (1978).
13. M. A. Chowdhury and D. Husain, *J. Photochem.* **7**, 41 (1977).
14. M. A. Chowdhury and D. Husain, *J. Photochem.* **10**, 277 (1979).
15. J. R. Wiesenfeld and M. J. Yuen, *J. Phys. Chem.* **82**, 1225 (1978).
16. A. Fontijn and W. Felder, *J. Chem. Phys.* **72**, 4315 (1980).
17. G. Hager, R. Harris, and S. G. Hadley, *J. Chem. Phys.* **63**, 2810 (1975).
18. G. A. Capelle and J. M. Brom, *J. Chem. Phys.* **63**, 5168 (1975).
19. Y.-C. Wang, L.-L. Lv, Z.-Y. Geng, G.-L. Dai, D.-M. Wang, and H.-Q. Wang, *J. Mol. Struct: THEOCHEM.* **724**, 185 (2005).

20. C. Naulin, M. Costes, Z. Moudden, N. Ghanem, and G. Dorthé, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 452 (1993).
21. G. V. Chertihin and L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **98**, 5891 (1994).
22. M. Zhou, G. Wang, Y. Zhao, M. Chen, and C. Ding, *J. Phys. Chem. A.* **109**, 5079 (2005).
23. X. Jin, G. Wang, and M. Zhou, *J. Phys. Chem. A.* **110**, 8017 (2006).
24. L. Jiang and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A.* **112**, 6289 (2008).
25. L. Jiang and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A.* **112**, 8690 (2008).
26. L. Jiang, M. Kohyama, M. Haruta, and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A.* **112**, 13495 (2008).
27. L. Jiang and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 3121 (2009).
28. G. Wang and M. Zhou, *Chem. Phys.* **342**, 90 (2007).
29. 周俊邦，國立清華大學碩士論文，民國93年



第二章 實驗原理與實驗步驟

2.1 間質隔離法 (matrix-isolation method)

1954年Porter [1]及Pimentel [2]分別發展出間質隔離技術，其後Pimentel及其他研究組致力發展相關技術及其應用，使其成為研究不穩定分子的重要技術。以下分別對低溫間質隔離法的原理、間質的選擇以及光譜上的間質效應加以說明。

2.1.1 間質隔離法的原理

間質隔離法是將少量待測分子（或稱客體，guest）與做為間質的大量惰性原（分）子（或稱主體，host）在氣態下均勻混合後沈積於低溫（4-10 K）的樣品靶（sample target）上。主體經由低溫冷凍形成穩定固體晶格，待測分子的濃度相較於主體低，被稀疏的鑲嵌在晶格中。晶格的穩固性將待測分子個別隔離在晶格中，降低分子移動的機會，使其無法像氣態下可自由運動而反應。通常主體使用惰性原（分）子，與客體間作用力小，不易發生反應，且低溫固態的主體有效地將待測分子的內能弛緩，即使是不穩定分子或活性強的自由基，也能長時間保存於間質中，有利於進一步的研究。此外，沉積樣品可以長時間累積，以達足夠吸收強度供光譜儀測定，可提升光譜的訊雜比（S/N ratio）。

在間質中，除了少數小分子，如HCl、H₂O、NH₃外，大部分待測分子被固定在間質中無法轉動而無轉動能階，在光譜中觀測到的多是不含轉動

只有振動吸收之狹窄單峰。再者，依據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 原理，低溫下 (4-10 K) 待測分子大多分布於振動基態 ($v=0$)，故主要觀測到的是基頻 (fundamental)、泛頻 (overtone) 和結合吸收帶 (combination band)，沒有熱譜帶 (hot band)。由上述之特性可知間質隔離分子的紅外光譜遠較氣態下的紅外光譜簡化，易於分析。

待測分子處於間質中，經適當的光源光解後可產生不穩定的裂解分子 (photofragment)，裂解分子獲得之動能若不足以克服晶格對其之束縛能，光解產物會留在原晶格中，不同於氣態實驗中裂解分子處於低壓而不易碰撞，間質晶格中的裂解分子可以有多次碰撞，經由不同途徑繼續反應，可能形成原來的分子、其結構異構物 (structural isomer) 或其他產物。因此，利用晶格效應 (cage effect)，可產生在一般氣態或溶液態中不易產生的新穎分子，這些分子常在大氣化學或星際化學扮演重要的角色。

2.1.2 間質的選擇

間質隔離法因使用大量間質主體隔離待測分子，其選擇通常須考慮下列幾項因素：

(1) 間質純度

間質主體與待測分子的比例通常約在1：100以上，有時高達1：10000，若間質主體純度不足，所含雜質量可能高於待測分子的量，不僅對光譜造成干擾，甚至影響待測分子的物理和化學性質。一般使用純度99.99%以上，

甚至99.9995%以上之氣體作為間質主體。

(2) 光區透明性

間質主體在欲研究的光區內不能有吸收，避免遮蔽待測分子的吸收，進而影響光譜分析。表2-1列出常用間質允許電子躍遷之最長波長及最小波數，由表得知：間質主體的吸收範圍多在真空紫外光區，對於波長大於200 nm的光區範圍無影響。

(3) 間質鈍性

為了使間質主體對待測分子的干擾降至最低，應選用化性較低，不易與待測分子反應的間質主體。又因間質主體與待測分子間的作用力會造成間質效應，造成間質光譜與氣態光譜所得到的光譜參數有所差異，宜選用微擾最小的分（原）子作為間質，一般最常用鈍氣做為間質主體。

(4) 間質的質量與大小

間質與待測分子之間因電子分佈不均勻而存在微弱的凡得瓦力（van der Waals force），若兩者間接觸面積較大，則凡得瓦力較大，此與間質及分子之大小（體積）成正比。原（分）子之幾何形狀則以圓形（點的作用）其接觸面積較小，凡得瓦力較小，故宜選用質量數較小的鈍氣原子做為間質主體，將其對待測分子的干擾降到最低。

(5) 間質堅固性

間質主體的溫度決定了晶格堅固性，其溫度至少需低於間質熔點的二分

之一，才能抑制擴散運動發生。表2-2列出常用間質的擴散溫度、熔點及沸點[3]，當溫度低於擴散溫度時，能有效抑制擴散現象。

考慮上述五個因素，最常使用惰性氣體（如：Ne、Ar、Kr等）或氮氣（ N_2 ）作為間質主體。在電子態躍遷的研究中，因Ne間質對電子態的微擾作用最小，常使用Ne作為間質主體；從事紅外光譜學研究時，Ar的擴散溫度（35 K）高於Ne的擴散溫度（10 K），且Ar間質的間質位移顯然比Ne間質位移略大，但通常仍小於2% [4]，故常用Ar作為間質主體。

2.1.3 光譜上的間質效應

間質主體對於待測客體所造成的微擾，使間質光譜的譜線頻寬（band width）、吸收頻率和吸收係數與氣態光譜有所不同，因間質環境造成與氣態光譜的差異，統稱為間質效應（matrix effect）。以下討論幾種在光譜學上常見的間質效應：

(1) 間質位移

因間質主體與待測分子間的作用力，導致間質光譜與氣態光譜的吸收頻率差異 $\Delta\nu$ ，稱為間質位移（matrix shift），定義為 $\Delta\nu \equiv \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{matrix}}$ 。根據Jacox [4]比較230組雙原子分子在氣態與惰性間質中的振動頻率，顯示平均間質位移小於2%。一般而言，不同間質主體位移大小依序為 $Ne < Ar < Kr < N_2$ 。至於間質位移是藍位移（blue shift）或紅位移（red shift），則視客體與間質主體的作用力而定，目前仍無簡單準則可循。

(2) 多重晶格位置 (multiple trapping sites)

表2-3列出一些鈍氣及H₂的固態晶格參數及游離能[5]，根據結晶學理論，惰性氣體在低溫中通常以面心立方(face-centered cubic, fcc)結構形成晶格。Meyer等人提出以惰性氣體當間質主體時，若含有少量的O₂、N₂及CO等分子，會使部份面心立方結構轉換為六方最密堆積結構(hexagonal close-packed, hcp) [6]。Winn在紅外吸收光譜及理論研究中指出，待測分子在Ar間質中有結晶格位置(crystal cage site)和非結晶格位置(non-crystalline cluster site or amorphous cluster site)等兩種堆積位置，且形成非最密堆積的結構[7]。此外，間質主體因急速冷卻成固體形成非平衡態晶體，呈現多孔性(porosity)、錯排(dislocation)及空位(vacancy)的現象。

待測分子鑲嵌在間質主體的模式有很多種，可能取代一個或多個主體的位置(substitutional site)、鑲嵌在四面體或八面體的間隙中(interstitial site)，或以錯排(dislocation)的方式插在間質晶格中。待測分子處於不同晶格位置，受到周遭間質主體的作用不同，使待測分子具有些微不同的能階，間質光譜因而出現較寬之譜線或多重吸收峰的現象。此類多重譜線的特徵是相對強度不隨待測分子的濃度變化，反而隨回火(anneal)或沉積條件而改變。通常可藉由提高間質溫度使晶格重新排列或改變沉積條件，形成較穩定的晶格結構，以減少多重譜線。

(3) 聚合現象 (aggregation)

待測分子濃度過高或分子間作用力強時，易形成雙體 (dimer) 甚至是多體 (polymer) 共同沉積於同一晶格中，使間質光譜中出現額外的吸收峰，此類譜線可藉由濃度稀釋而消除；雙體或多體吸收譜線在待測分子濃度達一定濃度之下時，即會減弱甚至消失。另外，當間質不夠穩固或照光給予能量後，分子經擴散 (diffusion) 作用也會發生聚合現象而出現雙體或多體的吸收峰。

(4) 選擇律 (selection rule)

受間質環境干擾，可能破壞待測分子波函數的對稱性，增加原先在氣相中禁制 (forbidden) 躍遷的躍遷機率 (transition probability)，使得氣態中不易觀測的譜線，可在間質中被觀測。例如，在紅外光區中， O_2 氣態分子其伸張振動為對稱伸張，並不改變分子的偶極矩故為禁制躍遷；當 O_2 直接沉積於低溫樣品靶時， O_2 本身會形成晶格，使待測 O_2 分子受間質環境干擾其對稱性被破壞，故可觀測到其吸收譜線[8]。於不同溫度下 O_2 有 α 、 β 及 γ 晶形，其吸收譜線分別位於 1549 、 1595 及 1557 cm^{-1} 。

2.2 產生氣體金屬原子之方法

在間質隔離法實驗中利用固態金屬產生氣體金屬原子的常用方法有下列三種：(1) 熱蒸發法 (thermal evaporation)，(2) 雷射燒蝕法 (laser ablation)，(3) 電子/離子濺鍍法 (sputtering)。以下對此三種方法做簡介。

2.2.1 熱蒸發法

熱蒸發法分為直接加熱法及間接加熱法，以下分別對兩種方法之適用溫度、元素及優缺點分別說明。

A. 直接加熱法

直接加熱法主要適用於需要高溫汽化的元素，例如：碳 (C)。實驗中直接將金屬絲通入電流，使其汽化。其缺點為：當溫度超過其熔點或是汽化太快時使得金屬絲變太細，此方法對於易碎或導電性不良的金屬不太適用。

B. 間接加熱法

將金屬放入一耐熱材質的坩鍋內，通入電流加熱坩鍋使金屬融熔產生蒸氣。此坩鍋須具備耐熱性；金屬汽化的溫度應低於坩鍋熔點的 2/3 倍。同時在此高溫下金屬不能與坩鍋反應。常用的坩鍋材質為鉭 (Ta)，實驗上適合的坩鍋依然要視金屬特性而定。使用此法的優點為：坩鍋的加熱範圍較廣，200-1500 °C。其缺點為：加熱坩鍋可能含有部分材質在高溫時會釋出，且金屬反應物可能會與坩鍋中的不純物產生反應。

2.2.2 雷射燒蝕法

利用高能量脈衝雷射聚焦在金屬固體上使其汽化[9]，一般就實驗條件可得到氣態的金屬原子或團簇體 (cluster)，甚至正離子及負離子。其優點為：適用於大多數的元素，在適當條件下，經雷射蒸鍍後可以得到幾乎 100 %

的原子單體 (monomer)。其缺點為：此為非連續的方法，duty cycle 較小，且因雷射光束被聚焦在金屬片上某一點上，經過一陣子後效率會降低，故需要時時改變聚焦的位置。

2.2.3 電子或離子濺鍍法

利用帶有高動能 (~ 1 keV) 的電子或離子撞擊固態金屬靶面，使其產生金屬原子及其團簇。此離子必須是化學惰性 (chemically inert) 以防止離子束與原子產生反應，例如： Ar^+ 。

在間質隔離法實驗中，雷射燒蝕法是最常用來產生金屬原子的技術；熱蒸發法中的間接加熱法使用方法雖簡便，但因金屬可能於高溫下與坩鍋反應，故此技術之應用性受到限制。本實驗中有適合的材質：trimet (BN、AlN、 TiB_2 由特殊比例所組成) 做坩鍋，其並不與鍍金屬反應，故實驗中吾人使用間接加熱法連續產生 Ge 原子。

2.3 霍氏轉換光譜儀 (Fourier transform spectrometer)

1891年Michelson 發明干涉儀 (interferometer) [10]，利用干涉現象及理論推算，將干涉圖譜轉換為一般傳統頻域光譜的資訊，由於當時轉換程序較為粗略，故僅能解析原子線光譜的細微結構資訊。1950年陸續由 Fellgett [11]與Jacquinot [12]提出霍氏轉換光譜法 (Fourier transform spectroscopy)，此方法不僅在較短的時間內可量測到全光區的光譜[11]，其干涉儀之透光率較高亦使偵測器所測得的訊號強度較大[12]。1965年Cooley和Tukey [13]等

人提出快速霍氏轉換的計算方法（fast fourier transform, FFT）配合微電腦處理系統，大幅提升干涉圖譜轉換效率，降低轉換時間。1980年左右，搭配電腦的霍氏紅外光譜儀問世後，到現在幾乎全面取代傳統的紅外光譜儀。

霍氏轉換光譜儀[14]主體為麥克森干涉儀，搭配電腦系統做霍氏轉換及數據處理。以下分別介紹麥克森干涉儀的基本原理及霍氏轉換紅外光譜儀的基本裝置和優點。

2.3.1 麥克森干涉儀基本原理

干涉儀主要由分光片（beam splitter）、移動鏡（moving mirror）、固定鏡（fixed mirror）所組成，其光學結構圖如圖2-1。麥克森干涉儀以分光片將一平行光束分成強度幾近相等的兩道光束，一光束穿透分光片到達固定鏡；另一光束由分光片反射至一依光軸方向作平行等速運動之移動鏡。兩道光束分別由固定鏡及移動鏡反射後於分光片上混合，穿過待測樣品，再由光學鏡組聚焦至偵測器。匯集於偵測器的兩束光因光程不同而產生干涉現象。若移動鏡及固定鏡分別與分光片相距 m 及 n ，則兩束光線的光程差（retardation， δ ，或稱遲滯）為 $2(m-n)$ 。兩光束混合產生干涉現象，若光源為單色光，當光程差為單色光半波長 $\lambda/2$ 的偶數倍時，兩道光束抵達偵測器時相位相同而形成建設性干涉（constructive interference），此時混合光束的強度最強；當光程差為單色光半波長 $\lambda/2$ 的奇數倍，則抵達偵測器時為反向位而形成破壞性干涉（destructive interference），此時混合光束的強度最

弱。若移動鏡以等速率移動，兩束光線光程差大小隨移動鏡位置變化而改變，呈現週期性的建設性與破壞性干涉；以偵測器測得之光強度隨時間變化的訊號大小即為干涉光譜（interferogram）。相較於傳統光譜是量測光強度隨波長或頻率之變化，干涉儀所產生之干涉光譜是測量光強度隨光程差的變化，光程差可藉由霍氏轉換成波長（或頻率），得到傳統光譜的資訊。

2.3.2 干涉譜與傳統光譜霍氏轉換之基本原理

如圖2-1所示，當一波數（wavenumber）為 $\bar{\nu}$ 之單色光，經過分光片分成兩束光後，分別經由移動鏡及固定鏡反射回分光片，其電場變化可分別表示為：

$$E_1 = RTCE_m \cos[\omega t - 2\pi\bar{\nu}(2m)] = RTCE_m \cos[\omega t - 2\pi\bar{\nu}(2n + \delta)] \quad (2-1)$$

$$E_2 = RTCE_m \cos[\omega t - 2\pi\bar{\nu}(2n)] \quad (2-2)$$

其中 E_1 為光束經由移動鏡反射回分光片之電場變化、 E_2 為光束經由固定鏡反射回分光片之電場變化、 R 為分光片之反射率（reflectance）、 T 為分光片之穿透率（transmittance）、 C 為偏振相依（polarization dependent）之常數、 E_m 為電場強度振幅、 ω 為電磁波之角頻率、 m 為移動鏡與分光片之距離、 n 為固定鏡與分光片之距離、 δ 為光程差。因光束強度 I 與 $|E|^2$ 成正比，故光束經過分光片再結合的強度為：

$$\begin{aligned}
I(\delta) &\propto |E_1 + E_2|^2 = |2RTCE_m \cos(\omega t - 2\pi\bar{\nu}(2n)\cos(\pi\bar{\nu}\delta))|^2 \\
&= 4R^2T^2C^2E_m^2 \cos^2(\omega t - 2\pi\bar{\nu}(2n))\cos^2(\pi\bar{\nu}\delta) \\
&= 2I(\bar{\nu})\cos^2(\pi\bar{\nu}\delta) \\
&= I(\bar{\nu})[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)]
\end{aligned} \tag{2-3}$$

其中 $I(\bar{\nu})$ 為單色光之波數的函數，單光源之干涉譜 $I(\delta)$ 為一無窮延伸之餘弦波，如圖2-2 (a)。

當光源為連續波長之 $\bar{\nu}_1$ 到 $\bar{\nu}_2$ ，偵測器量測到之訊號為所有單色光干涉的匯合結果，其干涉譜可表示為：

$$\begin{aligned}
I(\delta) &= \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)]d\bar{\nu} \\
&= \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})d\bar{\nu} + \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu}
\end{aligned} \tag{2-4}$$

由上式(2-4)可知，當 $\delta = 0$ 時：

$$I(0) = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})d\bar{\nu} + \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})d\bar{\nu} = 2 \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})d\bar{\nu} \tag{2-5}$$

故式(2-4)可改寫成下式：

$$I(\delta) = 0.5I(0) + \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu} \tag{2-6}$$

$I(\delta)$ 由兩個部分組成：(1)不隨光程差改變的dc訊號常數項， $0.5I(0)$ ；(2)隨光程差而改變的ac訊號調頻項， $\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu}$ 。僅有ac組成的訊號才能提供轉換成傳統光譜的資訊。

以霍氏轉換可將干涉圖譜 $I(\delta)$ 轉換為傳統光譜 $B(\bar{\nu})$ ，以複數表示形式如下：

$$\begin{aligned}
B(\bar{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \\
&= F_{\cos}\{I(\delta)\} + iF_{\sin}\{I(\delta)\}
\end{aligned} \tag{2-7}$$

其中 F_{\cos} 及 F_{\sin} 分別為干涉圖 $I(\delta)$ 經霍氏餘弦及正弦轉換之後的結果。且從

$\theta(\bar{\nu}) = -\arctan \frac{F_{\sin}\{I(\delta)\}}{F_{\cos}\{I(\delta)\}}$ 可得phase spectrum，進行相位校正。在式(2-7)之實數

部分可描述干涉譜經霍氏餘弦轉換之後所得到的傳統光譜，如下式所示：

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \tag{2-8}$$

圖 2-2 顯示不同光源的干涉圖譜。(a)為單頻率光束之干涉圖，為一餘弦波；(b)為兩束不同頻率之單色光干涉的結果，出現建設性干涉之波峰及破壞性干涉波谷；(c)為多光源之干涉圖，為一窄而強的波峰。

理想的干涉圖譜應為左右對稱，因此吾人以兩倍的 $\delta = 0$ 至 $\delta = +\infty$ 之積分表示：

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi\bar{\nu}\delta d\delta \tag{2-9}$$

理想干涉光譜 $I(\delta)$ 經霍氏轉換後之傳統光譜 $B(\bar{\nu})$ ，其最高解析度（理想解析度）與移動鏡移動造成之光程差的關係可利用圖2-3來描述。當兩道單色光頻率 ν_1 、 ν_2 ，其頻率關係為 $9\nu_1 = 10\nu_2$ ，即頻率差為 $\Delta\nu = 0.1\nu_1$ ，而光譜儀解析度恰可完全解析 ν_1 及 ν_2 時，移動鏡至少必須經週期為 δ （此時， $\delta = 10\lambda_1 = 9\lambda_2$ ）之光程差方能同時地完整記錄兩道光干涉的結果。因此，光譜可能之最大解析度與光程差 δ 成反比，其關係式為：

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \frac{1}{\delta} \tag{2-10}$$

但實際上移動鏡的移動距離有限，若移動鏡移動時造成最大之光程差為 L ，受限於此，則光譜儀的最大解析度為 $1/L$ 。

當移動鏡移動時造成之最大光程差為 L ，偵測器測得之光譜為光程差 $\delta = -L$ 到 $+L$ cm 的干涉光譜，可表示 $I'(\delta)$ ，相當於理想之干涉光譜 ($I(\delta)$ ， $-\infty < \delta < \infty$) 在光程差 L 處被截斷 (truncated)。此作用可視為在(2-8)的積分式中乘上一匣式截斷函數 (boxcar truncation function) $D(\delta)$ ：

$$D(\delta) = 1 \quad \text{當} \quad -L \leq \delta \leq L \quad (2-11)$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{當} \quad \delta > |L|, \quad (2-12)$$

亦即：
$$I'(\delta) = I(\delta) \times D(\delta) \quad (2-13)$$

再利用霍氏餘弦轉換將 $I'(\delta)$ 轉換成傳統光譜 $B'(\bar{\nu})$ ：

$$B'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2-14)$$

式(2-14)中， $I(\delta)$ ($-\infty < \delta < \infty$) 與匣式截斷函數 $D(\delta)$ 相乘後做霍氏餘弦轉換之結果會相等於各自做霍氏餘弦轉換後的兩函數進行卷積 (convolution)。其中，截斷函數 $D(\delta)$ 經霍氏轉換為一 sinc 函數 ($\text{sinc } x = \sin x/x$)，表為 $f(\bar{\nu})$ ：

$$f(\bar{\nu}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta = \frac{2L \sin(2\pi\bar{\nu}L)}{2\pi\bar{\nu}L} = 2L \text{sinc}(2\pi\bar{\nu}L) \quad (2-15)$$

函數 $f(\bar{\nu})$ 稱為儀器波形函數 (instrument line shape function, ILS)，如圖2-4

(a)所示。則理想光譜與儀器波形函數卷積後得到光譜函數 $G(\bar{\nu})$ 表示為：

$$G(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}') f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}' \quad (2-16)$$

其中*代表卷積。當單色光頻率為 ν_1 時，

$$G(\bar{\nu}_1) = 2LB(\bar{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu})L] \quad (2-17)$$

原本無限窄之單色光譜線因匣式截斷函數之作用而使譜線變寬，解析度變差，如圖2-4(b)所示；主峰之半高寬 (FWHM) 為 $0.605/L$ ，主峰兩側亦產生額外的側波 (side lobe)。

當主峰兩邊產生微小的波紋，易與鄰近側波吸收混淆。為除去側波之小波紋，可用其他數學函數來取代 $D(\delta)$ 來減少干擾，此法稱為「削足」

(apodization)。如圖2-4(a)所示，理想干涉譜與匣式截斷函數 (boxcar函數) 卷積後，其霍氏轉換後之譜線波形為 $\text{sinc } x$ ，主峰很窄約為理想解析度之60%，而主峰兩側的側波強度很大且有緩慢衰減的波動情形；若使用削足函數代替boxcar，如Bartlett，經霍氏轉換後之譜線波形為 $\text{sinc}^2 x$ ，如表2-4之第二列，其半高寬約89%，其側波明顯較boxcar函數經霍氏轉換後的小很多。表2-4列出數種削足函數及其效果，其中 δ 為光程差； L 為最大光程差；FWHH (full width at half- height) = (單色光主峰經削足後之半高寬/理想解析度) $\times 100\%$ ；SLAM (side lobe amplitude maximum) = (最大側波高度/主峰高度) $\times 100\%$ 。不同削足函數使譜線變寬及降低側波的程度不同，通常削足越徹底，側波強度越小，但主峰的半高寬越大，解析度越差。削足函數種類的使用端賴實驗需求來決定，在本實驗中欲觀測的分子訊號可能來自主要吸收峰與多重晶格排列而在主峰之鄰近區有微弱的吸收峰，若削足不徹底則會造成微弱的吸收峰與小側波混淆在一起，而無法判斷是否為真的吸收

峰。故本實驗所使用的削足函數為Blackman-Harris 3-term function，方程式為 $0.42323 + 0.49755\cos(\pi D) + 0.07922\cos(2\pi D)$ ，其中 $D = \delta / L$ ，如表2-4之第三列。雖然此函數經此函數削足後主峰的半高寬約為115%，但側波最大振幅值（ H_s ）與主峰高度（ H_m ）之百分比僅為0.11%。

光譜儀中，氬氬雷射頻率穩定性及光束發散程度、所有光學元件的品質及對正程度、光圈（aperture）大及移動鏡移動過程中之穩定性等因素，均會影響光譜解析度。此外，電子濾波器、光學元件及取樣等外在因素，常影響干涉譜之對稱性；因此，必須相位角修正方能描述實際量測的干涉譜。

如以電子濾波器過濾干涉圖譜中的雜訊時，對不同頻率的光亦會產生不同的相位延遲（ $\theta(\bar{\nu})$ ，phase lag）效應，或光學元件對不同頻率之響應亦有此效應存在。因此(2-8)式必須加以 $\theta(\bar{\nu})$ 以修正相位角，才能描述真實之干涉譜：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos[2\pi\bar{\nu}\delta - \theta(\bar{\nu})] d\bar{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}) [\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)\cos(\theta(\bar{\nu})) + \sin(2\pi\bar{\nu}\delta)\sin(\theta(\bar{\nu}))] d\bar{\nu} \end{aligned} \quad (2-18)$$

上式中之 $\theta(\bar{\nu})$ 效應相當於原餘弦函數中引入一正弦函數成分，使原本對 $\delta = 0$ 對稱之干涉譜變得稍不對稱。因此，若吾人僅是以餘弦霍氏轉換將導致光譜上的誤差。(2-7)式中，吾人將干涉譜進行霍氏餘弦及正弦轉換後可得相位角，

$$\theta(\bar{\nu}) = -\arctan \frac{F_{\sin}\{I(\delta)\}}{F_{\cos}\{I(\delta)\}} = -\arctan \frac{\text{Im}(\bar{\nu})}{\text{Re}(\bar{\nu})} \quad (2-19)$$

利用此資訊吾人可進一步得到修正後之傳統光譜。

2.3.3 霍氏轉換紅外光譜儀取樣方式

一般的FT-IR有三組干涉儀，包括連續波長之紅外光源、白光光源及固定波長的氬氬雷射之干涉儀，其儀器設計上三組干涉儀共用分光片及移動鏡。主干涉儀用來偵測樣品，以紅外光源做為偵測光區，KBr晶片上鍍鍺(Ge)作分光片，以MCT(Hg-Cd-Te)為偵測器，其干涉譜及傳統光譜如圖2-5(a)所示。而FT-IR擷取數據之取樣點可由連續波長之白光光源與氬氬雷射之干涉譜來決定，如下所述。第二組干涉儀為白光光源，因為任何波長的光在 $\delta = 0$ 時為完全建設性干涉，干涉譜強度最大；而 $\delta > 0$ ，不同波長的光因破壞性干涉使強度迅速減弱，故連續波長之白光光源其干涉光譜為一窄而強的波峰，如圖2-5(c)所示。以白光光源決定零光程差(zero path difference, ZPD)的絕對位置，做為電腦開始讀取數據的時間零點，使得每個干涉譜的起始點一致，在重覆掃瞄時，才可將每次掃瞄的結果絲毫不差地加上。第三組干涉儀為以穩定頻率的氬氬雷射為光源，干涉譜為餘弦函數，如圖2-5(b)所示，每段波長($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)有兩個零交叉點(zero-crossing)，相鄰兩零交叉點間隔為 316.4 nm 。因此利用零交叉點為定位點，可精確決定光程差，並以之作為取樣的間隔。由於氬氬雷射之干涉譜(餘弦函數)其頻率和移動鏡速率成正比，若移動速率稍有變動時，則餘弦函數的頻率隨之改變。因此，電腦隨時調整取樣時間，才能確保干涉譜之取樣點真正對應於光程差而非時間。吾人實驗使用Bruker FTIR之光譜儀僅用兩組干涉儀，將原本

利用白光干涉譜訊號測定 $\delta = 0$ 的位置合併由紅外光源之干涉譜來測定，確認並儲存干涉譜波峰位置，以做為 $\delta = 0$ 之參考點。

2.3.4 霍氏紅外光譜儀的優點

(1) 同時測量多重波長（亦稱Fellgett優勢）：

傳統掃描式之光譜儀需要分光掃描，且容易受到光源或吸收物的濃度變化影響，且單一光柵並不適用於所有光區，當掃描光區過大而需要更換光柵時，光譜可能會出現不連續的情形；FT-IR是利用干涉分光，不需要分光掃描，能在更短的時間內擷取整個光區的光譜。所以在傳統光譜測得一光譜的同一時間內，我們可以取得M次干涉光譜，加以平均，使訊雜比（signal to noise ratio, S/N）增加 $(M)^{1/2}$ 倍，因而增加了對微弱吸收的偵測靈敏度。此於1958年由Fellgett提出[11]，俗稱Fellgett優勢。

(2) 高光通量（亦稱Jacquinot優勢）：

干涉儀並未使用光狹縫及光柵，而是利用光圈（aperture，直徑約0.5 mm–5.0 cm，視解析度而定）限制光束之散射角，其透光率遠高於光狹縫，偵測器所能測得的訊號強度遠較傳統光譜儀為大，所以對吸收物質的偵測靈敏度大為提高。這是1960年由 Jacquinot首次提出[12]，俗稱賈氏優勢。

(3) 高波數精確性（亦稱Connes）：

分光式光譜儀的波數正確性決定於：(1)使用外部標準波長進行校正，(2)光柵旋轉的穩定及狹縫的控制。而FT-IR使用波長極穩定的氬氫雷射來測定

光程差，可以測得極精確等間距的干涉光譜，使得霍氏轉換後得出的波數之絕對準確度可達 0.001 cm^{-1} 。

(4) 可抑制散射光：

傳統分光光譜儀需利用光柵分光，不是所選擇波長之散逸光(stray-light)仍會因光學組件之不完美而從出口狹縫散逸出來。當干涉儀在掃瞄時，已將訊號加以調頻(modulation)。調頻的頻率和移動鏡的速度及光波的波數成正比，意即對於混合波長的光束，移動鏡雖以固定速度掃瞄，卻能用不同的頻率對不同波長之光線做調頻。故可選用適當的濾波器有效地抑制散射光(stray light)的干擾。這種甄別率比一般用扇葉式或音叉式(tuning fork)的機械調頻法使用固定頻率調頻來得高。

(5) 高解析度：

移動鏡移動之最大距離決定了光譜儀最高的解析度；以兩道單色光 $\bar{\nu}_1$ 和 $\bar{\nu}_2$ 為例，其譜線恰可完全解析的最高解析度為：

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \frac{1}{L} = \frac{1}{2X} \quad (2-20)$$

其中L為最大光程差，X為鏡子最大可移動距離。例如： 0.01 cm^{-1} 解析度的光譜，移動鏡必須移動50 cm。一般的霍式紅外光譜儀可輕易的達到 0.5 cm^{-1} 的解析度，甚至可以達到 0.001 cm^{-1} ，是傳統利用光狹縫和稜鏡分光的紅外光譜儀（解析度 $> 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ）無法達到的。

(6) 靈活、多元且應用廣泛之光譜儀：

吾人只需選擇適宜之光源、分光片、偵測器、鏡片等光學元件即可利用霍氏轉換光譜儀偵測遠紅外光、紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區之光譜。市售之光譜儀亦加裝其他附件，如氣相層析儀儀 (GC)、液相層析儀 (HPLC)、質譜儀 (MS) 及多重反射吸收槽 (White cell)，可精確地分析辨識不同物種或進行表面化學之分析，堪稱一多功能之光譜儀。



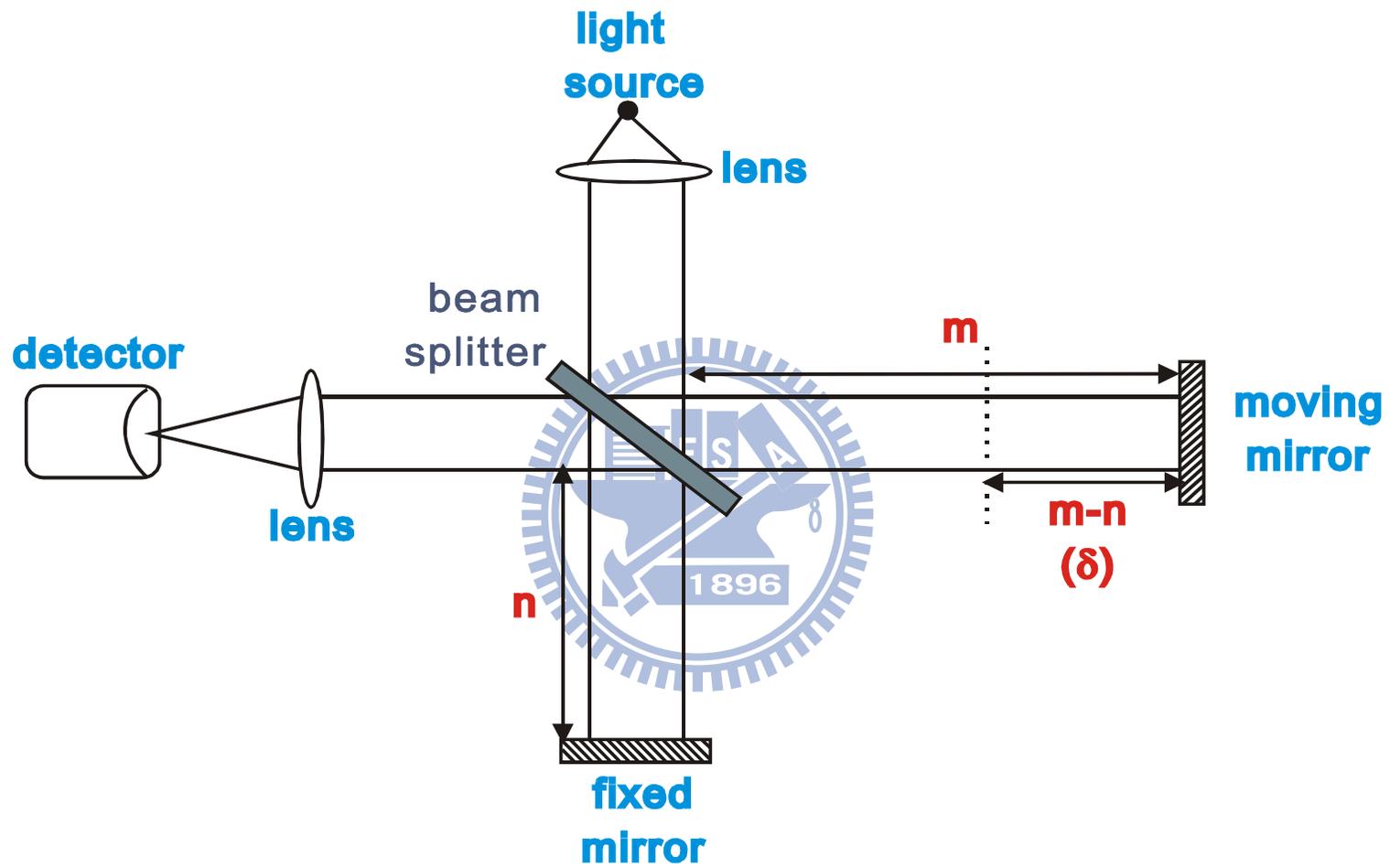


圖 2-1 Michelson 干涉儀之示意圖。

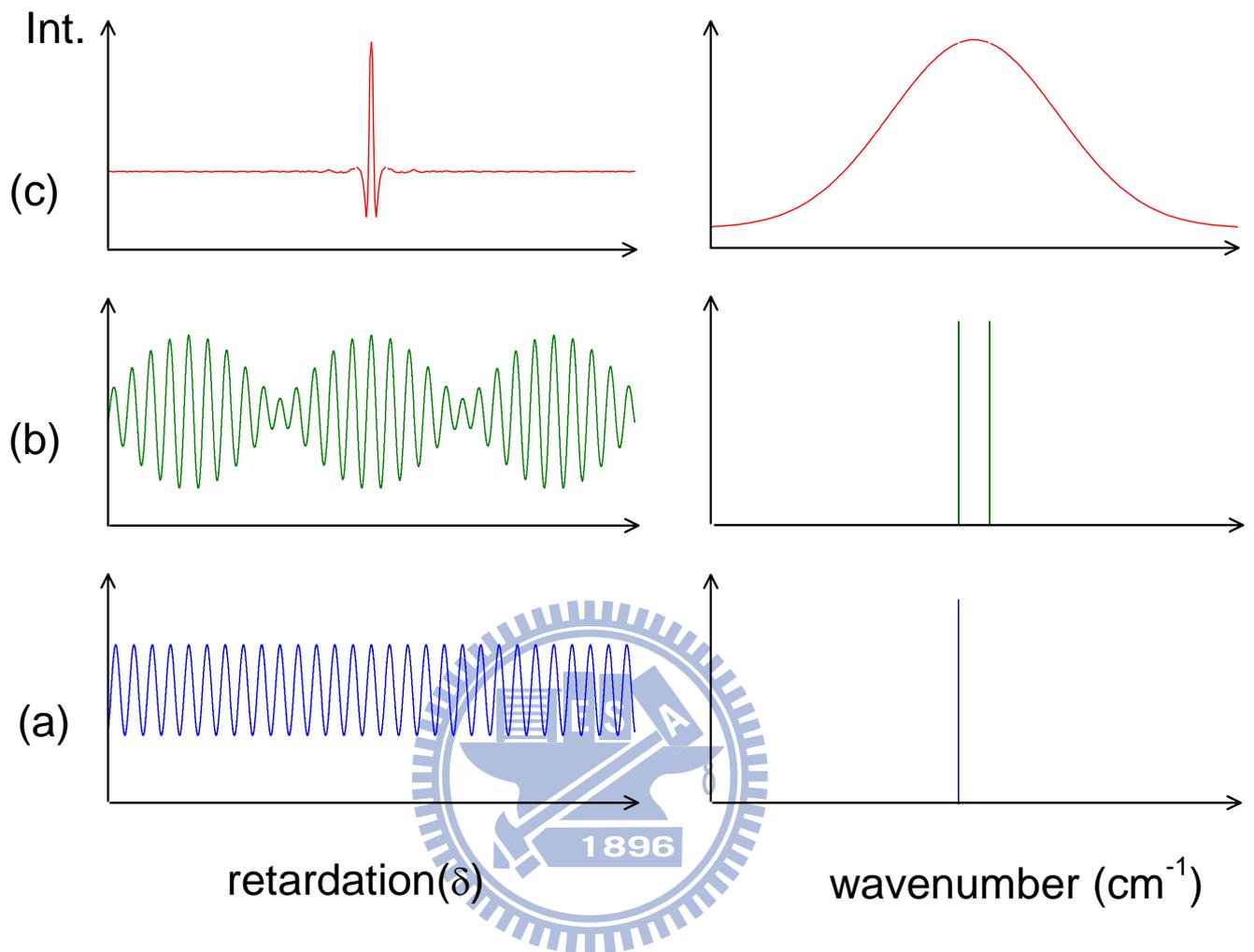


圖 2-2 單光源及多光源之干涉圖譜及傳統光譜。(a)單光源；(b)兩強度相同之單光源；(c)連續光源。

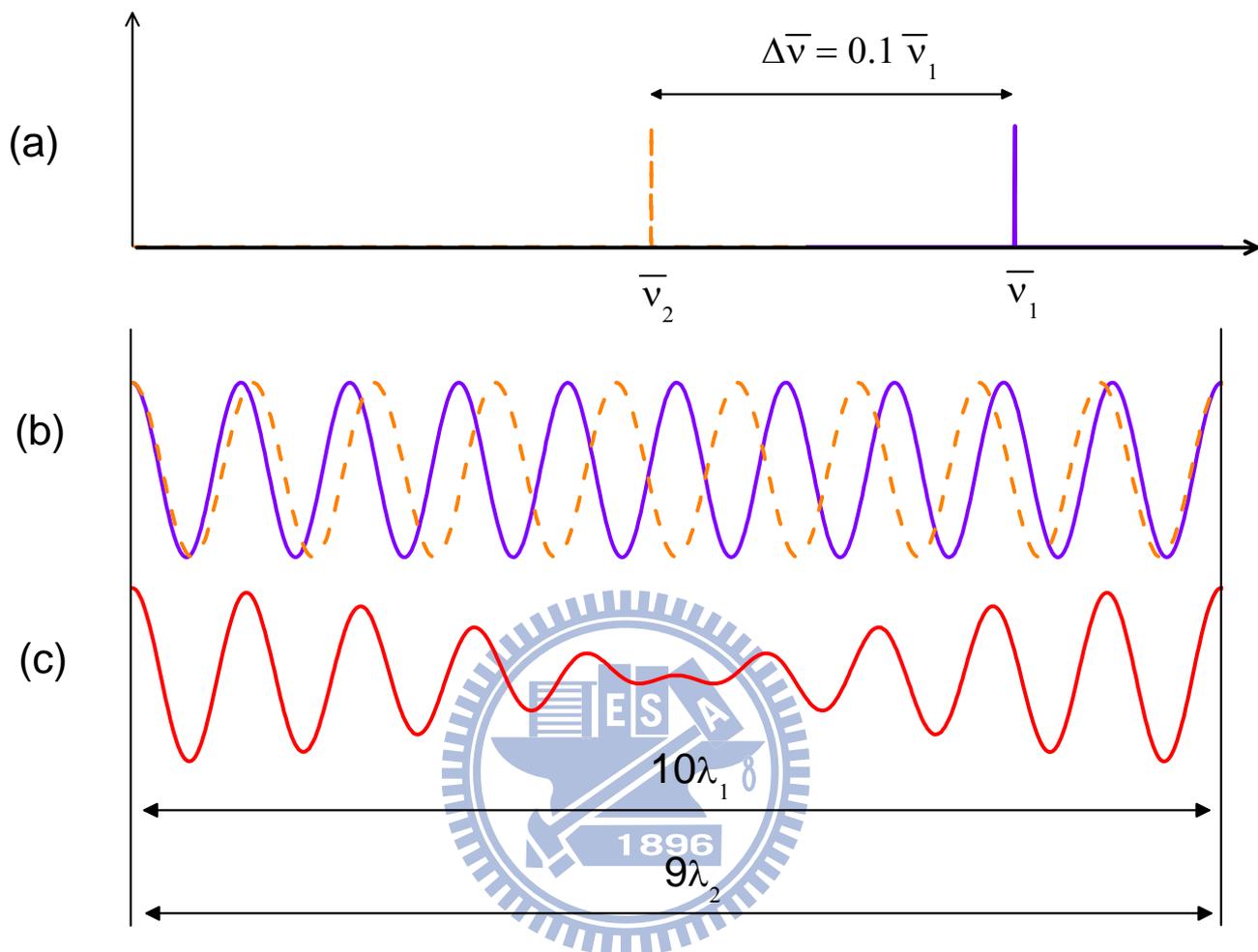


圖 2-3 (a)強度相同之兩譜線波數分別為 ν_1 (實線) 及 ν_2 (虛線) 的譜線，間距為 $\Delta\nu = 0.1\nu_1$ ；(b) ν_1 (實線) 及 ν_2 (虛線) 的干涉圖譜；(c)兩譜線波數加成後之干涉圖，顯示至少需經過 $10\lambda_1$ 的光程差才能完整取得干涉譜之所有資訊。

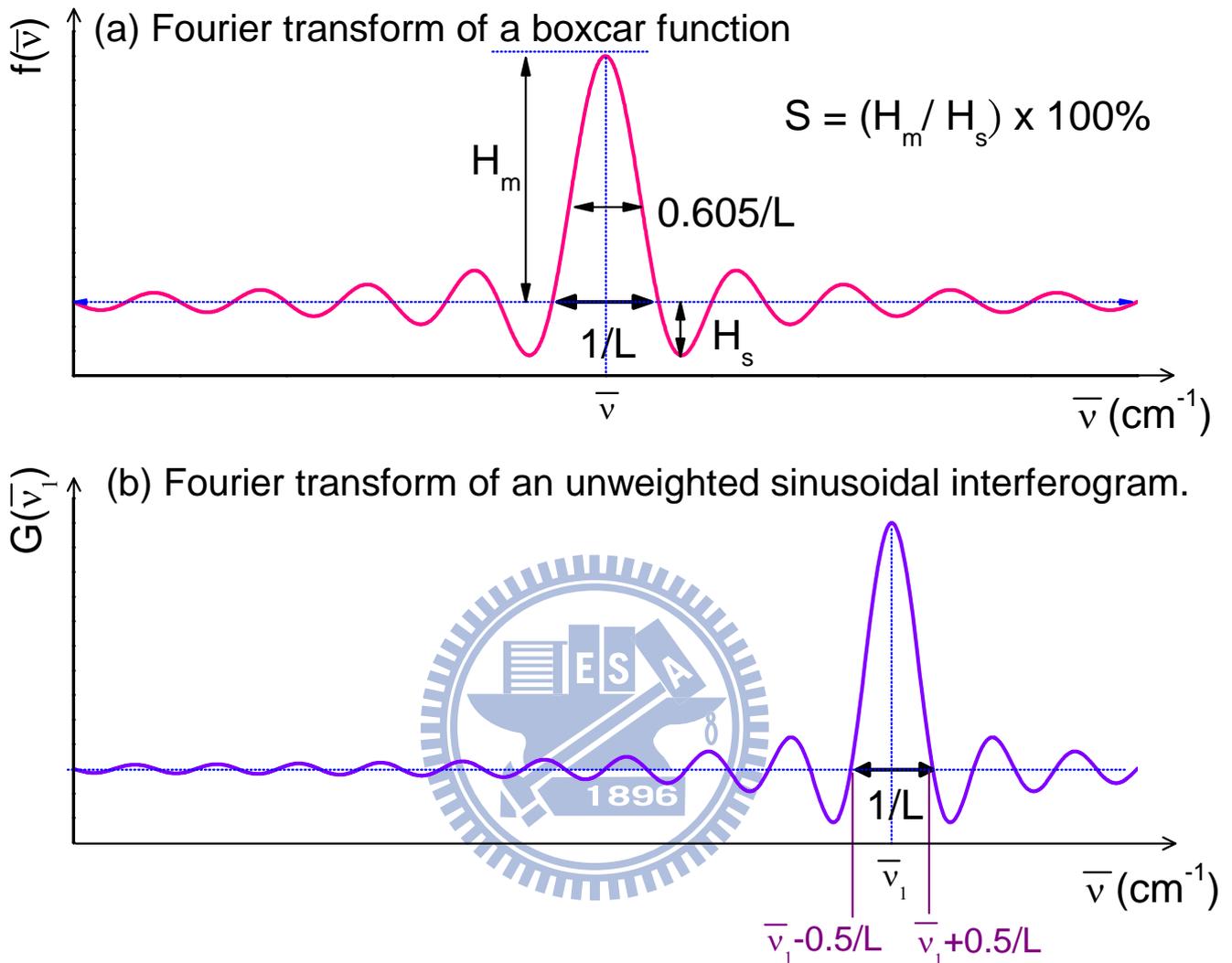


圖 2-4 當移動鏡位移有限其最大光程差為 L 時，偵測器測得之光譜為光程差 $-L$ 到 $+L$ cm 的干涉光譜，經霍氏轉換後其單色波數之頻寬變化：

(a)以 boxcar 函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為 $(\sin x)/x$ 或 $\text{sinc } x$ 函數；(b)單色光束 $\bar{\nu}_1$ 之干涉光譜進行霍氏轉換後之圖譜，即為無線窄之 $B(\bar{\nu}_1)$ 與(a)卷積的結果， $G(\bar{\nu})$ 為實驗量測之真實光譜。

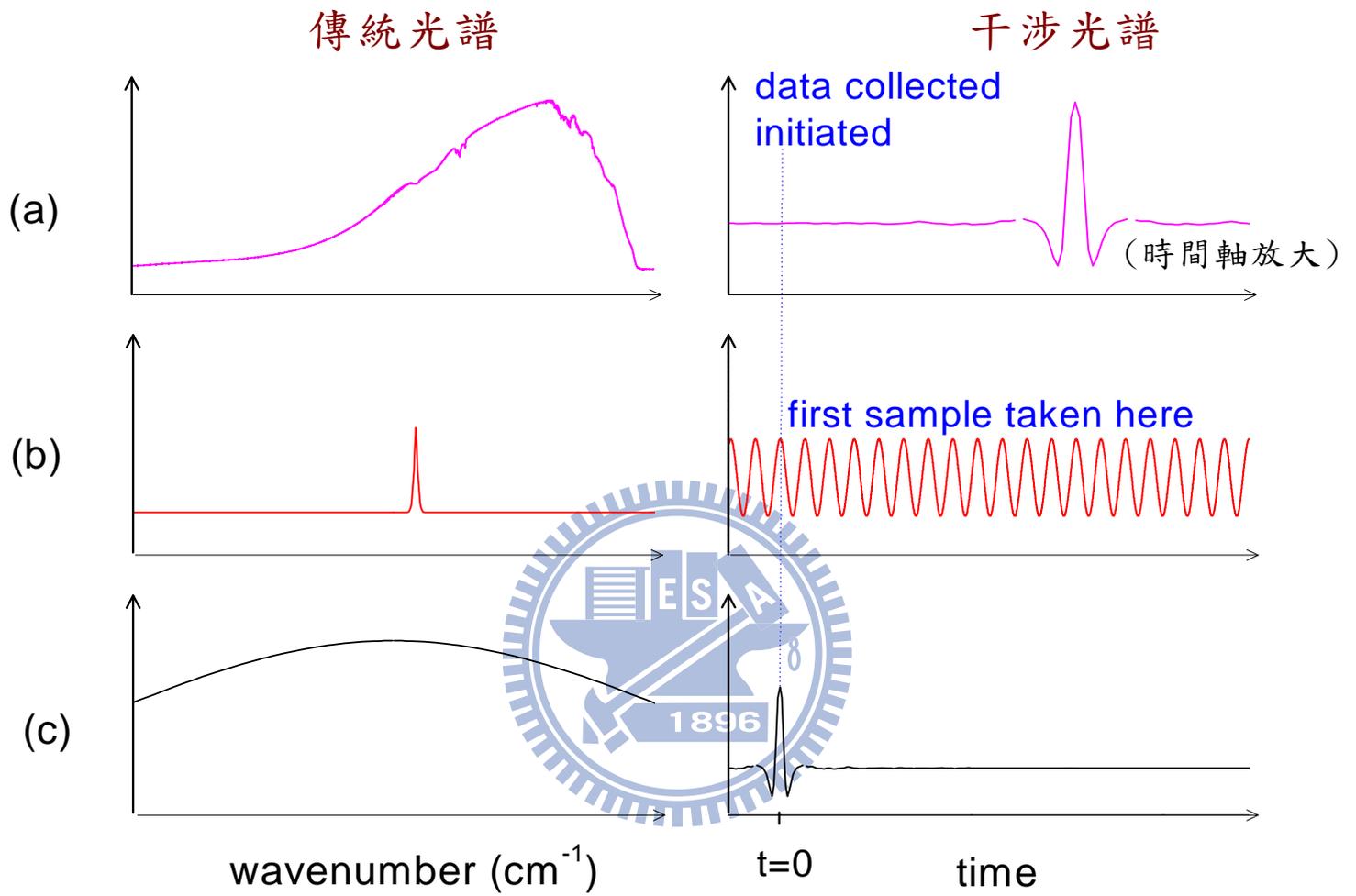


圖 2-5 傳統光譜及干涉光譜: (a) Globar 光源；(b) 氬氬雷射；(c) 白光光源。

表 2-1 鈍氣分子允許電子躍遷之最長波長及最小波數。

氣體	波長/nm	波數/cm ⁻¹	reference
He	58.43	171140	[a]
Ne	73.59	135890	[b]
	74.37	134460	[c]
Ar	104.82	95500	[d]
	106.67	93750	[d]
Kr	116.49	85850	[e]
	123.58	80920	[e]
Xe	129.56	77180	[f]
	146.96	68040	[f]

a. B. Schiff and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **134**, A638 (1964).

b. M. A. Baig and J. P. Connerade, J. Phys. B **17**, 1785 (1984)

c. Kaufman and L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **62**, 92 (1972).

d. L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **63**, 1185 (1973).

e. K. Yoshino and Y. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. **69**, 159 (1979).

f. K. Yoshino and D. E. Freeman, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1268 (1985).

表 2-2 一般常用間質的熱性質參數，取自文獻[3]。

間質	擴散溫度(T_d)/K ^a	熔點 (m.p) /K	沸點 (b.p) /K
Ne	10	24.5	27.1
Ar	35	83.9	87.4
Kr	50	116.6	120.8
Xe	65	161.3	166.0
N ₂	30	63.3	77.4
CH ₄	45	90.7	109.2
CF ₄	--	123.0	144.0
CO	35	68.1	81.7
CO ₂	63	212.6 ^b	194.6 ^c
NO	--	109.6	184.7
SO ₂	--	197.6	263.1
SF ₆	--	222.7	209.4 ^c

a. 鑲嵌在晶格中的待測客體，因間質的溫度提高使待測客體不再穩定於個別晶格中，可觀測到此擴散現象的溫度稱為擴散溫度 T_d 。 T_d 的數值源自於參考文獻：Hallam, H.E., ed. *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*; Wiley: London, 1973.

b. 5.2 bar 的值

c. 直接昇華之溫度

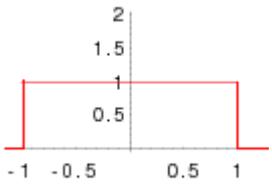
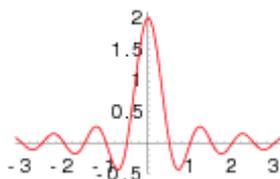
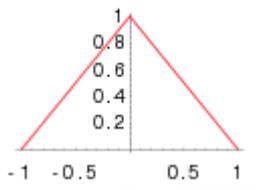
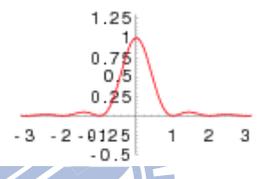
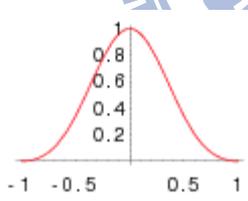
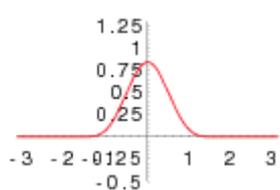
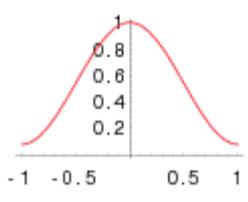
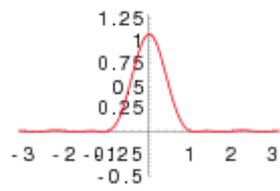
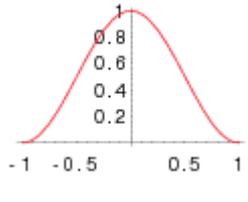
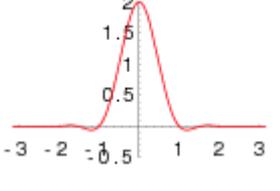
表 2-3 鈍氣分子及 H₂ 形成固態的晶格參數與游離能，取自文獻[5]。

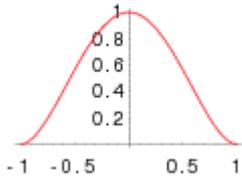
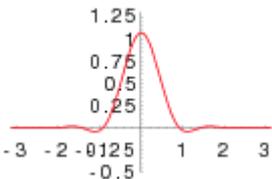
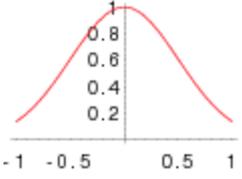
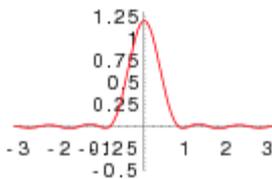
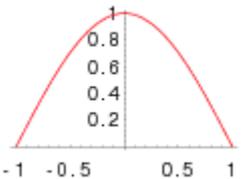
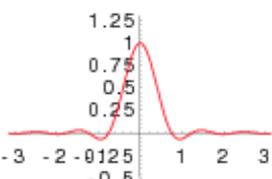
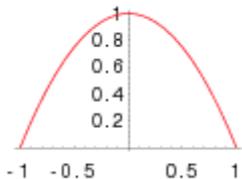
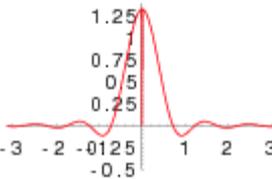
	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂
space group	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp
atomic radius/ Å	0.71	0.98	1.12	1.31	0.53
lattice parameter/ Å	4.47	5.31	5.65	6.13	4.70
substitutional hole/ Å	3.16	3.75	3.99	4.34	3.60
octahedral hole/ Å	1.31	1.56	1.65	1.80	--
tetrahedral hole/ Å	0.71	0.85	0.90	0.97	--
ionization energy/ eV	21.56	15.80	14.00	12.10	15.40



表 2-4 簡單削足函數對譜線形狀函數的效應。 δ 為光程差； L 為最大光程差；

FWHH (full width at half- height) = (單色光主峰經削足後之半高寬/理想解析度) $\times 100\%$ ；SLAM(side lobe amplitude maximum) = (最大側波高度/主峰高度) $\times 100\%$ 。

apodization function		instrument function		
Boxcar 1			FWHH (%) 60.34	SLAM(%) -21.72
Bartlett $1 - \frac{ \delta }{L}$			88.59	+4.72
Blackman $\frac{21}{50} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + \frac{2}{25} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			114.94	-0.11
Hamming $\frac{27}{50} + \frac{23}{50} \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			90.76	+0.73
Hanning $\cos^2\left(\frac{\pi\delta}{2L}\right)$			100	-2.67

<p>Connes</p> $\left(1 - \frac{\delta^2}{L^2}\right)^2$			95.2	-4.11
<p>Gaussian</p> $e^{-\delta^2 / 2\sigma^2}$			--	--
<p>Cosine</p> $\cos\left(\frac{\pi\delta}{2L}\right)$			82.0	-7.08
<p>Welch</p> $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			79.5	-8.62

參考文獻

1. I. Norman and G. Porter, *Nature*. **174**, 508 (1954).
2. E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
3. I. R. Dunkin, *Practical Approach in Chemistry Series, Matrix-Isolation Techniques: a practical approach*; Oxford press: New York, 1998.
4. M. E. Jacox, *J. Mol. Struct.* **157**, 43 (1987).
5. L. Andrews and M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*.
6. L. Meyer, C. S. Barrett, and P. Jaaser, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
7. J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
8. B. R. Cairns and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3432 (1965).
9. V. E. Bondybey, A. M. Smith, and J. Agreiter, *Chem. Rev.* **96**, 2113 (1996).
10. A. A. Michelson, *Philos. Mag.* **31**, 256 (1891).
11. P. Fellgett, *J. Phys. Radium.* **19**, 187 (1958).
12. P. Jacquinet, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
13. J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965).
14. P. R. Griffiths and J. A. Haseeth, de *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; John Wiley & Sons: New York (1986).

第三章 實驗裝置與步驟

本實驗系統由間質隔離系統、熱蒸發爐、光解光源、霍氏紅外光譜儀偵測系統四個部分組成。

3.1 間質隔離系統

間質隔離系統包含腔體與真空系統及低溫系統，如圖 3-1 所示，分別敘述如下。

3.1.1 腔體與真空系統

真空系統包含樣品氣體管路及腔體兩部份。其所需真空度先使用機械前置幫浦 (Edward, RV-18, 抽氣速率 300 L min^{-1}) 抽至 10^{-3} torr 後再利用分子渦輪幫浦 (Varian, Turbo-V70, 抽氣速率 690 L s^{-1}) 抽氣使壓力可達到 3.7×10^{-6} torr 以下。系統之壓力分別以熱偶真空計 (MKS, model 626) 和離子式真空壓力計 (ion gauge, Duniway Stockroom, model I-075-P) 測量，其量測壓力範圍分別為 $10^3 - 10^{-1}$ torr 和 $10^{-3} - 10^{-10}$ torr。

低溫裝置的真空外腔 (vacuum shroud) 底部為四面窗型，如圖 3-2 (左) 所示，依實驗需要可分別裝上溴化鉀 (KBr) 鹽片或石英 (quartz) 光窗與外界隔絕，並分別供間質進行紅外光譜偵測或光解時使用。膨脹器之末端裝有鍍鎳的無氧銅樣品靶。膨脹器外圍和真空外腔之間以兩個 O 型環 (O-ring) 密合，達成氣密使樣品靶得以在保持真空的狀態下依然能夠自由轉動，依實驗需求分別轉向樣品沉積窗口、紅外光譜偵測窗口或光解窗口。

3.1.2 低溫系統

水冷式氦氣密閉循環冷凍系統 (cryogenic refrigerator system, APD Cryogenic Inc.)，包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器。啟動壓縮機組時，壓縮機內部高純度氦氣 (He, 99.9995%) 壓力由 1.48 MPa (215 psi) 等溫壓縮 (isothermal compression) 至約 2.70 MPa (384 psi) 後，經過膨脹器進行氣體等熵膨脹 (isentropic expansion) 帶走熱量，此時氦氣壓力下降至約 100 psi 並流回壓縮機。利用此循環達到降溫的目的，約 40 分鐘可將膨脹器的末端 (second stage heat station) 降溫到約 10 K。鍍鎳拋光的銅樣品靶面安裝在膨脹器的最末端，大小為 3.5 (長) × 2.9 (寬) cm²，樣品靶之溫度是利用安裝在膨脹器最末端的矽二極體溫度計 (silicon diode thermometer, 操作範圍 4–300 K, 準確度 ±2 K) 連接一溫度指示及控制器 (temperature indicator/controller, Scientific Instruments model 9650) 來讀取。樣品靶之外有一圈熱輻射防護屏 (radiation shield)，溫度約在 10 K，可以擋住由外界來的室溫熱輻射，以維持樣品靶面的低溫。

3.2 熱蒸發爐

熱蒸發爐，如圖3-2 (右) 所示，是借用自德國Giessen大學Glatthaar博士實驗室，主要由四個部分組成：(1)坩鍋，(2)電極，(3) 熱輻射防護屏(4) 電源供應器。茲分別敘述如下：

(1) 坩鍋- (crucible, evaporation boat trimet®Sika)[1]，由Boron Nitride (BN)、

Aluminum Nitride (AlN)、Titanium Diboride (TiB₂)以特殊比例所組成，其性質為：高抗反應性及高耐熱性(在惰性氣體中可以耐溫至2000 °C)。將坩鍋內放置塊狀樣品金屬加熱至高於金屬熔點的溫度，金屬在坩鍋內會變為熔融且汽化 (vaporization)。實驗中使用鍺金屬，在坩鍋溫度達到1160–1170 °C時，可產生適用的鍺金屬蒸氣[2, 3, 4]，圖3-3顯示鍺在溫度範圍850–1750 °C的蒸氣壓[4]；在實驗中1160–1170 °C的溫度區段大約產生為10⁻⁴ torr。表3-1列出一些常用金屬樣品之熔點及代表性蒸氣壓所需要的加熱溫度[4]。參考文獻4提供的蒸氣壓值約大於參考文獻2、3數值的100倍

- 
- (2) 電極-由銅管組成，內外部分別由PTFE (polytrifluoroethylene) 墊片來絕緣兩個電極，並以O型環 (O-ring) 封住來維持真空。
 - (3) 熱輻射防護屏 (radiation shields)-在坩鍋出口至靶面之間加了三組開口分別為小、中、大圓形的熱輻射防護屏，可以避免因坩鍋在加熱時產生的熱量與光線直接照至樣品靶面上。此外，熱輻射防護屏也可使從坩鍋加熱後出來的金屬原子能夠從中心均勻的進入樣品靶面。
 - (4) 電源供應器 (Good Will Instek, model PHS-10100A, 最高提供10伏特及100安培輸出) 提供坩鍋高電流以產生高熱使金屬樣品汽化。在熱蒸發爐外層，加裝一層冷卻水循環層，以確保在使用熱蒸發爐時，電極不會因為過熱而產生變形。若是因過熱導致電極變形有可能使得坩鍋掉落或

電極相互碰觸而造成短路，或是使PTFE墊片熔化或O型環變形而破壞真空。

此外，熱蒸發爐上設計一小孔徑（約1.5 mm）不鏽鋼管做為進樣品處（sample inlet tube），使樣品可以與金屬同時共同沉積至樣品靶面上。

3.3 光解光源

3.3.1 傳統光源

由於雷射光源通常都有特定的輸出波長，分子所需要的光解光區若不是落在現有雷射的範圍時，則可使用低壓汞燈或中壓汞燈加上 band-pass 濾光片或 cut-off 濾光片來選擇不同範圍的波長。低壓汞燈放光譜線為 184.9 nm、253.7 nm、313.2 nm、365.0 nm、404.6 nm、435.8 nm、546.1 nm，除了 253.7 nm 譜線最強之外，其餘譜線之放光強度都小於 253.7 nm 譜線之 10%。中壓汞燈放光譜線為 254 nm (20%)、313 nm (85%)、365 nm (100%)、405 nm (30%)、510 nm (20%)、620 nm (40%)、720 nm (80%)；括號內百分比表示不同波長譜線的相對強度。

3.3.2 雷射光源

雷射光源遠比傳統光源強，且輸出光源之頻寬遠比傳統光源窄，對反應物之選擇性激發也較傳統光源好。吾人常用的雷射光解光源包括：

- (1) 氟化氫 (ArF) 準分子雷射 (Gam laser, EX100H/60)，其共振腔充入 42.5 torr 氟氣體 (F_2)，250 torr 氦氣體 (He)，1500 torr 氬氣體 (Ar)，23200

torr 氖氣體 (Ne)，輸出波長為 193 nm 無偏極性的雷射光，出口光束截面為 11.5 mm (長) × 4.2 mm (寬) 的長方形，最快輸出重覆頻率為 60 Hz，最大輸出能量為 100 mJ/pulse。實驗時，使用雷射光輸出重覆頻率為 3 Hz，在間質隔離系統的光解窗口前以能量計 (power meter) 量得雷射光能量約為 3.3 mJ/pulse。

- (2) 氟化氬 (KrF) 準分子雷射 (Lamda Physik, LPX240i)，其共振腔充入 150 mbar 氬氣體 (Kr)，120 mbar 氟氬混合氣體 (5%, F₂/He) 和 3280 mbar 氖氣體，經高電壓放電後可由雷射共振腔輸出無偏極性，波長為 248 nm 的雷射光，最大輸出能量為 300 mJ/pulse。輸出雷射光脈衝寬度 (FWHM) 為 14 ns。實驗時，雷射輸出重覆率為 3 Hz，在光解窗口前量得雷射光能量約為 3.3 mJ/pulse。

3.4 霍氏轉換紅外光譜儀偵測系統

間質隔離系統是架設於霍氏紅外光譜儀之右光束位置 (right port)，如圖3-4所示。紅外光譜儀射出平行光束，由一平面鏡反射至拋物面鏡中心後聚焦至樣品靶前約 2 cm 處，經由鍍鎳拋光的銅樣品靶以 90 度反射後，再由橢圓面鏡集光至紅外光偵測器上。本實驗所使用之霍式紅外光譜儀為 BRUKER 公司製造，機型為 VERTEX-V80。使用中紅外光區時，光源為矽化碳 (globalar, 放射波長範圍為 200–10000 cm⁻¹)，分光片為溴化鉀 (Ge/Sb₂S₃ coated, 450–5000 cm⁻¹)，偵測器為 MCT (Mercury-Cadmium-

Telluride, Kolmar, model KMPV11-1-J2, 適用光區 $770\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$)。使用偵測器時須利用液態氮冷卻至 77 K ，所得到的AC訊號送至霍式紅外光譜儀之類比轉數位訊號器 (ADC convertor)，數位化後，所得干涉光譜以電腦做傅立葉轉換後即得到傳統上強度對波數 (wavenumber) 的光譜。光譜解析度依實驗需求設定為 0.5 cm^{-1} 或 0.1 cm^{-1} ，光圈大小選用 4 mm ，使紅外光源可照到最大間質樣品的面積，且在MCT偵測器前放了三種尺寸不同的鐵絲網降低紅外光入射偵測器的強度，以免過飽和。干涉光譜之掃描次數設定為200次，擷取吸收光譜時間約20分鐘至1小時，視解析度而定。此外，霍氏紅外光譜光源平行射出至外部MCT偵測器所經過的光徑中，分別以抽真空與通入乾燥氮氣去除光徑中所含的 CO_2 與 H_2O 。由於平面鏡與拋物面鏡裝置 (transfer optics) 在不鏽鋼箱內與霍氏紅外光譜儀連接，故以抽真空的方式去除；光束經拋物面鏡聚焦後射出不鏽鋼箱上的KBr光窗後，皆以塑膠管圍住並通入乾燥氮氣的方式以降低其強吸收所造成的干擾。

3.5 樣品製備

(1) $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$

在配置氣體之前，先將樣品球與管路抽至 $1.0\times 10^{-5}\text{ torr}$ ，打開樣品球的開關閥 (stockcoke) 將預先算好所需壓力的 N_2O (US, GAS Standards Inc, 99.999%) 流入樣品球後，關閉樣品球開關閥。將管路中其餘的氣體抽走且以液態氮凍住樣品球內之氣體呈白色固體，開啟樣品球開關閥，

以離子式真空壓力計偵測將樣品球的壓力抽到 1.0×10^{-5} torr 之後，關閉開關閥並移除液態氮。再灌入經過液態氮冷陷的 Ar (AGA, 99.99 %) 至預混合的比例，即可得到混合氣體樣品。

(2) 同位素 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 與 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 之合成

配置同位素樣品的儀器設置如圖 3-5 所示。起始物為 $^{14}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ 、 $^{15}\text{NH}_4^{14}\text{NO}_3$ 與 $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ ， NH_4NO_3 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., 98%) 在不同溫度下會有不同的熱解反應途徑，在 180°C 之前主要的熱解反應如下：



當溫度上升至 $180\text{--}300^\circ\text{C}$ 時，產生 N_2O 是主要的反應途徑[5, 6]，反應式如下：



但要注意雖然溫度加熱範圍從 $180\text{--}300^\circ\text{C}$ 都可以產生 N_2O ，但若溫度超過 260°C ，則反應(3-3) [6]、(3-4) [7]變為重要，易發生爆炸。反應式如下：



將起始物放入反應瓶後，加入約 10–15 mL 的硫酸 (Riedel-deHaën, 95–97 %) 後，慢慢將反應系統抽真空至 10^{-3} torr。關閉樣品瓶的開關閥，通入 500 torr 的氮氣 (99.999 %) 後，利用加熱帶纏繞反應瓶底部，將起始物 (~0.34 g) 從室溫慢慢加熱約 30 分鐘至 190°C 達到反應條件產

生主要產物 $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ 與一些副產物 $\text{NO}_{2(g)}$ 、 $\text{CO}_{2(g)}$ ，反應一個半小時後壓力上升約至 680 torr，產率約有 75%。降溫反應瓶至室溫後，打開樣品瓶的開關閥，以液態氮冷陷 (trap) 樣品瓶收集氣體，再將氮氣或其餘無法被冷凝的氣體抽掉。最後將該氣體流過 5 mL 的 NaOH 水溶液 (~5M)， $\text{NO}_{2(g)}$ 、 $\text{CO}_{2(g)}$ 會溶於 NaOH 水溶液成離子 (由於 N_2O 也會溶於水，所以 NaOH 不應該放太多)，如果實驗步驟仔細執行，利用此方法即可收集到高純度的同位素 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 、 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 、 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 。若樣品瓶內含有的少許水氣需進一步分離，由於 N_2O 的溶點為 182.29 K，與水的溶點差異甚大，使用 195 K (乾冰加酒精) 冷陷氣體樣品瓶中的水氣，用管子連接另一個用液態氮冷陷的氣體樣品瓶後，打開兩邊的開關閥，使未被冷陷住的 N_2O 流向用液態氮冷陷的氣體樣品瓶，將 N_2O 與水氣分離，且之後再照(1)配置同位素 $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 的混合氣體樣品。

- (3) 金屬鍺由德國 ABCR 公司出產，純度為 99.9999%，具有標準的自然界同位素含量[8]： $^{70}\text{Ge} : ^{72}\text{Ge} : ^{73}\text{Ge} : ^{74}\text{Ge} : ^{76}\text{Ge} = 20.38 : 27.34 : 7.75 : 36.71 : 7.82$ 。

3.6 流量校正

流量校正的方式有兩種：(1)定容下壓力對時間之變化率 (dP/dt) (2) 定壓下體積對時間之變化率 (dV/dt)。不同的氣體及不同的流速範圍應選用其適當之流速校正法，才能精確地量測氣體之流速。由於間質隔離法使

用的流量較小，僅需要用最高流速為10 sccm的流量計，較適合使用定容下壓力對時間之變化率（dP/dt）的方法來做流量較正。

如圖3-6所示，將體積約1088 cm³的氣體校正球（calibrated volume）及所有管路抽真空後，關閉抽氣閥，以特定流速讓氣體流入校正球內，在體積固定情況下，以碼錶計時，量測氣體壓力隨時間之變化量。重複測量3-4次，加以平均，並利用下式計算於標準狀態（STP）下之氣體流量（F_{STP}）：

$$F \equiv \frac{dV_{STP}}{dt} = \frac{dp}{dt} \times \frac{1}{P_{STP}} \times \frac{T_{STP}}{T_{room}} \times V_{total} \quad (3-5)$$

dP/dt 為流量校正的測量值（torr s⁻¹），P_{STP} 為標準狀態壓力（760 torr），T_{STP} 為標準狀態溫度（273.15 K），T_{room} 為室溫（K），V_{total} 為量測壓力變化時，校正球與所有管路間的體積（cm³）總和。將流量計讀數對應測量所得之流量值作圖，便可得到校正曲線。此方法適合校正小流量之流速（小於10 sccm），流量大時，因壓力讀值計反應時間（通常~1秒內）氣體壓力變化太大，其不準度將會增加。

3.7 對光步驟

實驗中我們是使用中紅外光源與溴化鉀分光片，但是在進行光路對正時因為看不見中紅外光，所以使用鎢絲燈可見光源與 CaF₂ 分光片來進行對光。光源經由紅外光譜儀之右方射出之後，其光徑路線如圖 3-4 所示。平行出射光經由一平面鏡 M1 反射至拋物面鏡 P1（f=30 cm）中心，使光束聚焦成圓形。確定聚焦是否良好的方法即是要注意聚焦點前後是否均勻的聚

焦成圓形狀再均勻的發散，而非變為長條或橢圓狀。將間質隔離系統的樣品靶面以 45 度角置於焦點前或焦點後約 1-2 公分處，使光束照至靶面的大小約為直徑 0.9 cm。光束經由樣品靶面以 90 度反射且發散後，由橢圓面鏡 E1 ($f=3$ cm) 聚焦至偵測器的位置。為確定聚焦良好，先將偵測器移走，改放一可前後移動位置之對正圈，且將對正圈在焦點前後移動，確定其光軸沒有被扭曲，光束在焦點前後均勻的聚焦成圓形狀再均勻的發散。確定對光可接受後，移開對正圈，放上 MCT 偵測器，利用 OPUS 軟體

(VERTEX-V80, BRUKER) 微調上下左右前後使得到最好的訊號。最後，將分光鏡換成溴化鉀，光源改為 global，微調 MCT 偵測器前橢圓面鏡 E1 找到訊號最好的位置，完成對光。

3.8 實驗步驟

利用真空系統將實驗的管路及腔體抽至 1.0×10^{-5} torr 以下後，可預先加熱熱蒸發爐至 $\sim 1000^\circ\text{C}$ ，去除吸附在熱蒸發爐上的水氣與其他氣體，也將坩鍋材質可能產生的 N_2 去除。待實驗系統真空度再降至 5×10^{-6} torr 以下後，啟動低溫系統，約 40 分鐘可由室溫降至 10 K。將樣品靶面轉向霍氏紅外光譜量測之位置，先測量一張光區為 $700-5000\text{ cm}^{-1}$ 的參考光譜(reference spectra)。測量好參考光譜後，預先流入樣品氣體與加熱熱蒸發爐，沉積於樣品靶面之背面以避免剛開氣體或是突然升溫而影響間質品質。待穩定後，再將樣品靶面轉向沉積窗口，共同沉積樣品與鍺原子蒸氣至 10 K 的樣品靶上，沉

積時間約為0.5–1小時。其中樣品是以預先配置的 N_2O/Ar (1:150~1:300)混合樣品球，利用針閥 (needle valve) 控制所須的樣品流量進入真空腔並以流量計 (flometer, MKS, 10 sccm) 讀取流量值，流速約為1.26 sccm (15 mcc/s)。提供5伏特、45安培之電流加熱鍺金屬至約1160 °C以產生氣態的鍺原子蒸氣，根據實驗可估計Ge單體約佔98 %。因鍺原子出口到靶面有加裝圓形的熱輻射防護屏，所以沉積到樣品靶面的樣品受限於此防護屏，沉積範圍為直徑約1.8 cm的圓形狀。使用熱蒸發爐時，特別要注意冷卻水進水與出水的溫度變化避免熱蒸發爐電極或O型環過熱損毀，同時也要注意溫度指示計觀測樣品靶面的溫度是否上升高過12 K (可能會影響間質沉積的品質)。等待沉積步驟完成後，再將樣品靶面轉回偵測紅外光之窗口，測量紅外吸收光譜。接著可將樣品靶面轉向光解用的石英窗口，以不同波長之照射進行不同時間光解，並於每個不同照光階段後測量紅外光吸收光譜。

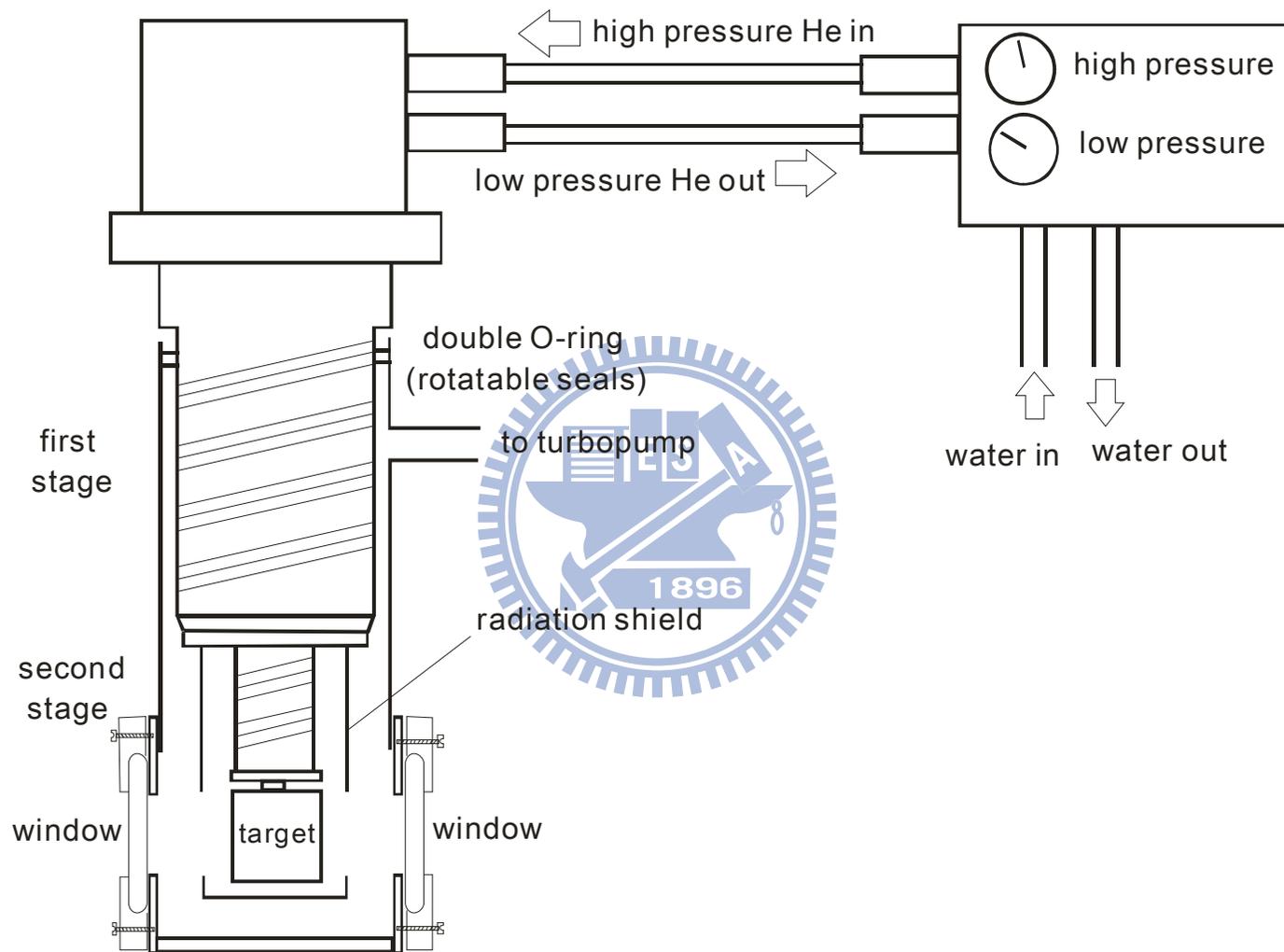


圖 3-1 間質隔離系統，包含真空腔體系統與低溫系統。

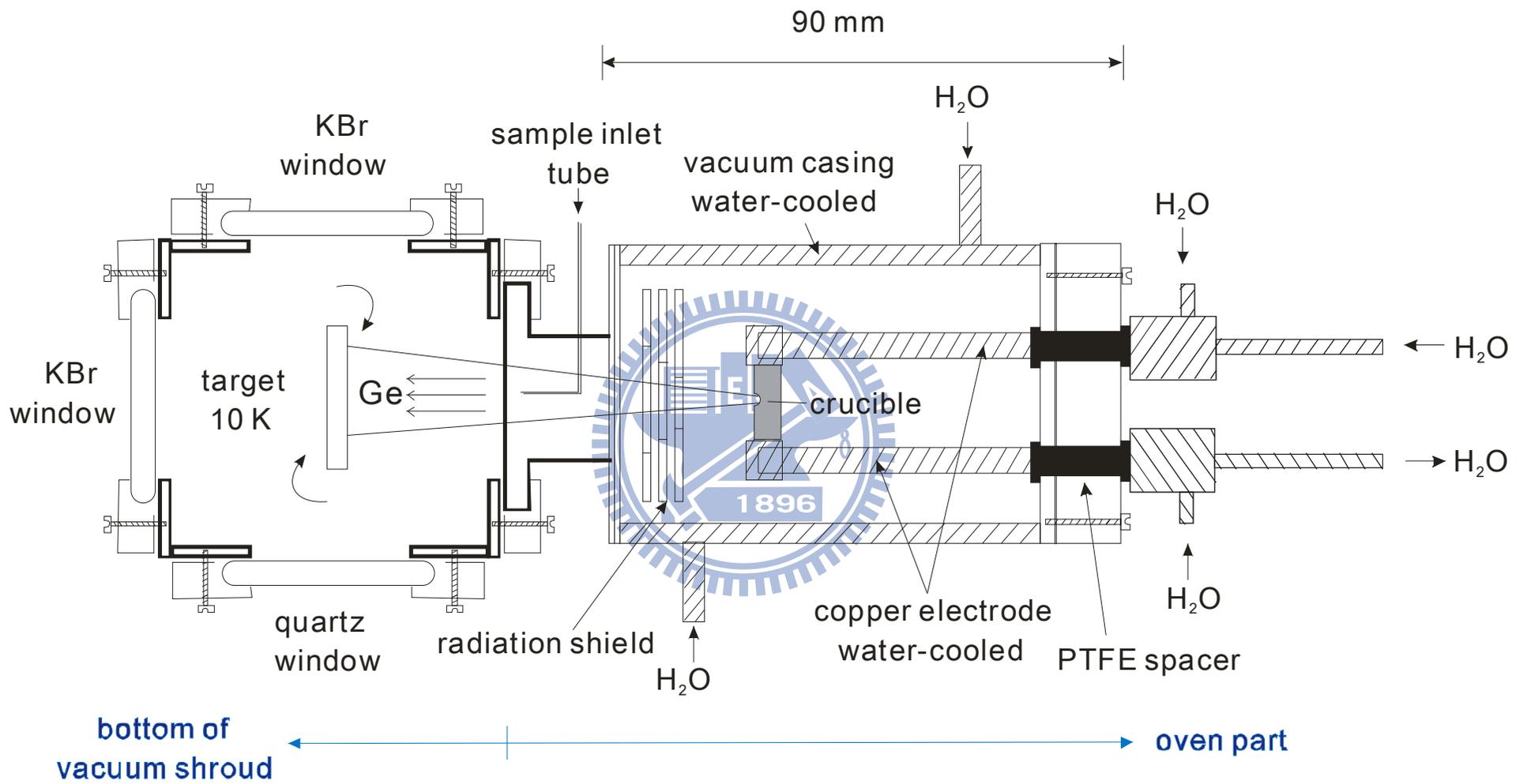


圖 3-2 低溫裝置的真空外腔底部四面裝置（左）與熱蒸發爐結構圖（右）

atom weight	72,59					9,203	A - value*	
boiling point	2970°C					18584	B - value*	
melting point	897°C					5,32 g/cm ³	density	
atomic number	32		GERMANIUM					
	70	72	73	74	76		isotopes	
	20,5	27,4	7,8	36,5	7,8		abundance %	

Ge
GERMANIUM

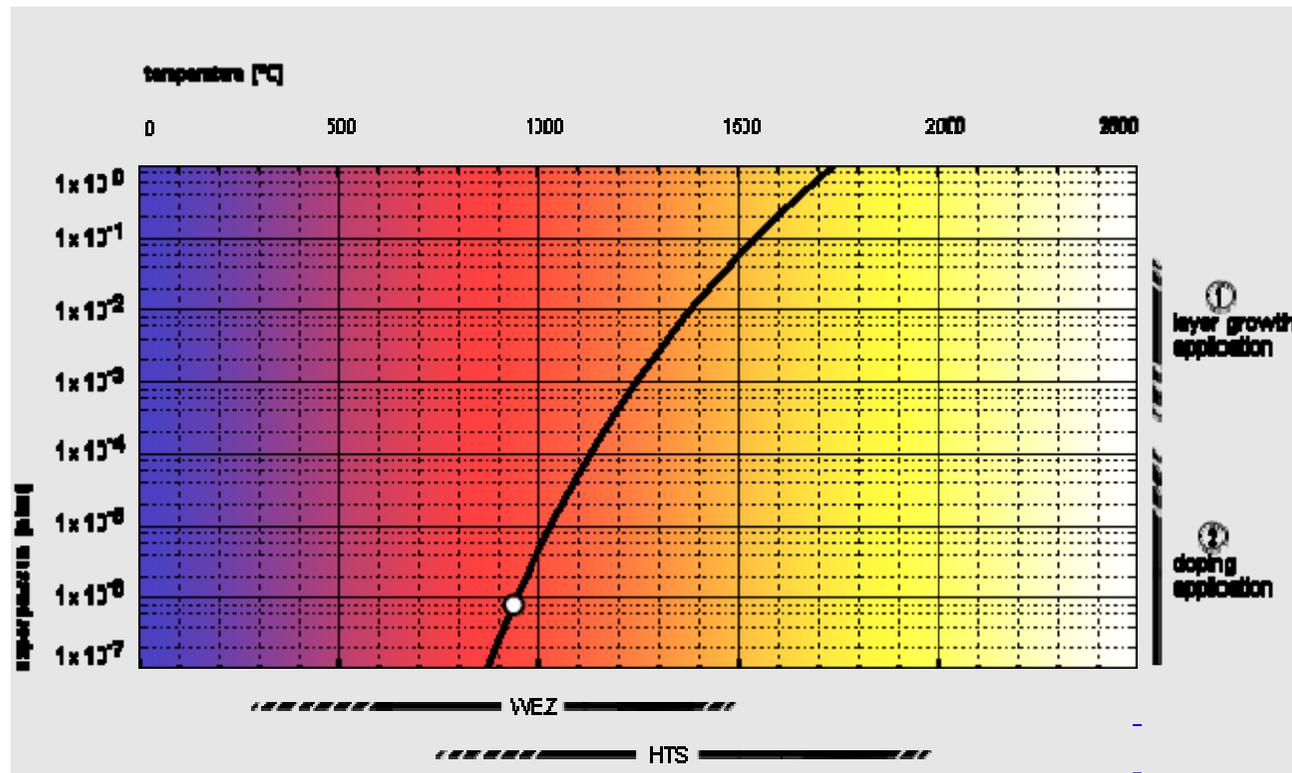


圖 3-3 鍺金屬的蒸氣壓對溫度之關係圖

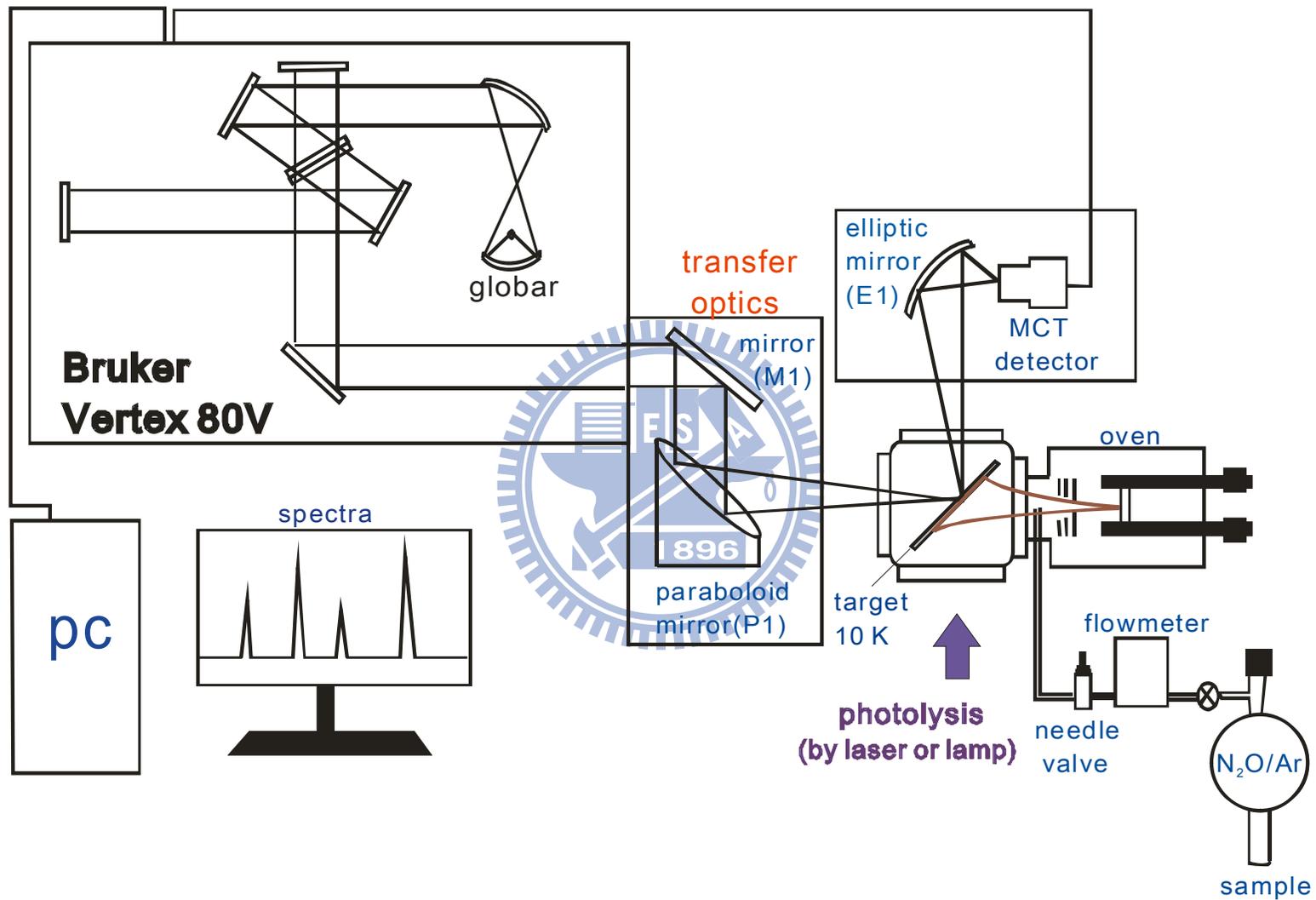


圖 3-4 實驗系統配置圖

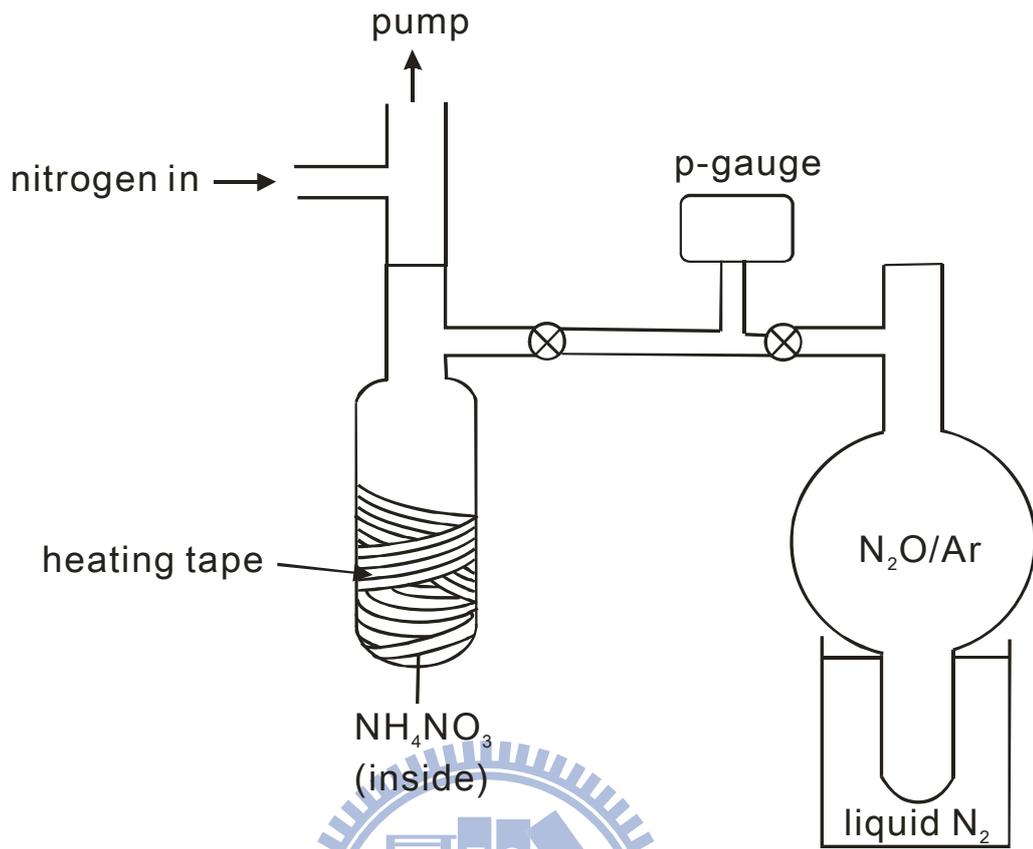


圖 3-5 配製同位素的系統架設圖

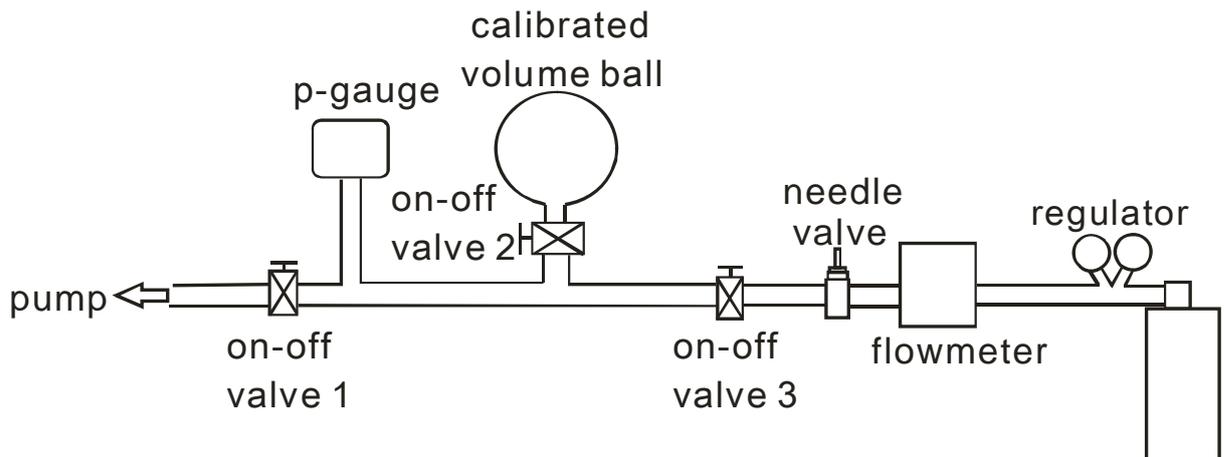


圖 3-6 流量校正配置圖

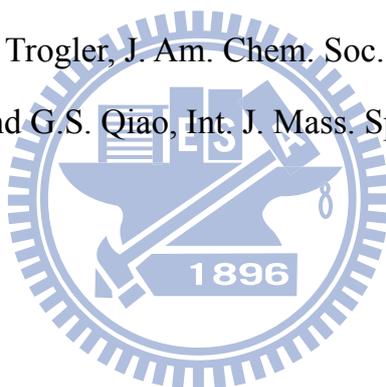
表 3-1 常用金屬之熔點及其特定蒸氣壓之溫度 (取自參考文獻 4)

temperature(°C) at vapor pressure						
symbol	element	melting point	10 ⁻² torr	10 ⁻⁴ torr	10 ⁻⁶ torr	10 ⁻⁸ torr
C	carbon	3550	2457	2137	1867	1657
Si	silicon	1410	1632	1337	1147	992
Ge	germanium	937	1397	1137	947	812
Sn	tin	232	1247	997	807	682
Pb	lead	328	715	547	429	342



參考文獻

1. G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, J. Glatthaar, L. Roesch, Investigations on the reactivity of atomic silicon. Silicon for the Chemical Industry VI, [Conference], Loen, Norway, June 17-21, 285 (2002).
2. A. W. Searcy, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4789 (1952).
3. A. W. Searcy and R. D. Freeman, J. Chem. Phys. **23**, 88 (1955).
4. <http://www.mbe-components.com/>
5. L. Friedman and J. Bigeleisen, J. Chem. Phys. **18**, 1325 (1950).
6. R. J. Nickles and S. J. Gatley, The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. **29**, 225 (1978).
7. J. H. Macneil and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. **119**, 9738 (1997).
8. T. L. Chang, W. J. Li, and G. S. Qiao, Int. J. Mass. Spectrom. **189**, 205 (1999).



第四章 實驗結果與討論

4.1 實驗結果

4.1.1 鍺(Ge)原子與 N₂O 的反應

吾人將氣體樣品 N₂O/Ar (1/100 – 1/300) 沉積於降溫至 11 K 的樣品靶面，並以紅外光譜儀偵測 N₂O 之紅外光譜譜線，其中較強的吸收峰在 1282.8 (v₁)、2218.6 (v₃) cm⁻¹，較弱的吸收峰在 1167.5 (2v₂)、2459.6 (v₁ + 2v₂)、2559.2 (2v₁)、3358.6 (2v₂ + v₃)、3473.6 (v₁ + v₃) cm⁻¹；圖 4-1 (a) 顯示 N₂O 的部分紅外光譜。此外，還有極弱的 N₂O 吸收峰位於 1245.0 (¹⁴N¹⁴N¹⁸O 之 v₁)、1878.1/1879.1 (v₁ + v₂)、2211.7 (¹⁴N¹⁴N¹⁸O 之 v₃) 及 2793.0 (v₂ + v₃) cm⁻¹。除了上述之主要吸收峰外，較強之吸收峰側邊分裂出強度約 1–10% 的多重側峰 (side peaks)。其中 v₃ 的側峰為：2227.5、2226.3、2224.4、2222.7、2215.4、2214.2 及 2213.0 cm⁻¹；v₁ 的側峰為：1287.6、1286.1、1278.7 及 1277.7 cm⁻¹。

當氣體樣品 N₂O/Ar (1/300) 以流速 12 mcc/s 與 Ge 原子共同於 11 K 的樣品靶面上沉積約一小時，產生較強的新吸收峰位於 1443.7、1102.4、784.0 cm⁻¹ 以及較弱的新吸收峰位於 2859.2、1488.9/1486.4、1259.3/1255.5、1241.8/1239.7/1238.1 cm⁻¹，如圖 4-1 (b) 所示。

圖 4-1 (b) 中其餘微弱的吸收峰來自吾人以坩鍋加熱鍺原子時，所產生之不純物。不純物來源可能有：為增加坩鍋與電極導電而使用的石墨箔 (carbon foil)、Ar 及熱蒸鍍爐壁上可能含有的微量水氣。實驗中觀測到的

不純物與其吸收峰如下：位於 2345.1 與 2339.2 cm^{-1} 的 CO_2 吸收峰，位於 2138.4 cm^{-1} 的 CO 吸收峰，位於 2122.9、2113.9 與 2087.4 cm^{-1} 的 GeH_4 [1, 2] 吸收峰，位於 1919.0 與 1907.6 cm^{-1} 的 GeCO [3, 4, 5] 吸收峰，位於 1839.0 cm^{-1} 與 913.4 cm^{-1} 的 GeH_2 [1] 吸收峰，位於 1814.4 cm^{-1} 的 GeH [1] 吸收峰以及位於 1576.9 cm^{-1} 的 GeH_2O [6] 吸收峰。另外，目前尚未確定位於 947.7 cm^{-1} 與 918.5 cm^{-1} 為何種不純物的吸收峰；當 Ge 原子只與氫氣共同沉積於樣品靶面上時依然會出現此兩根吸收峰，因此判斷此兩根吸收峰來自熱蒸鍍爐某些雜質與 Ge 原子作用而產生。除了 GeH_2O 外，這些不純物照光後皆不生成新吸收峰，也不隨著使用含不同同位素的 N_2O 而改變位置。

根據對不同波長光解的消長之不同，吾人可將 Ge 與 N_2O 反應而產生的新吸收峰加以分組。沉積完後的間質利用 248 nm 雷射光解 5 分鐘或是中壓汞燈加上 GG525 濾光片（通過波長長於 525 nm 的光）照射 2 小時，使 Ge 與 N_2O 共沉積所產生之 A 組譜線，包含 1443.7、1102.4、784.0 cm^{-1} 之強吸收峰與較弱的吸收峰 2859.2（未顯示於圖 4-2）、1238.1/1239.7/1241.8 cm^{-1} 幾乎同時完全消失，如圖 4-2 (b) 之差異光譜所示；差異光譜向上的吸收峰表示經過光解後而產生，向下的吸收峰表示經過光解後而消失。此外，產生一組位於約 975、952 cm^{-1} 的新吸收峰，後者較前者弱很多。經由 248 nm 或長波長（波長長於 525 nm 的光）光解 Ge 與 N_2O 之反應生成物，皆會產生位於 980.0、977.5、976.4、975.1、972.8 cm^{-1} 的五重峰，為前人已指派過

的 GeO [7]，吸收峰之相對強度與分裂位置是來自 Ge 原子的天然同位素含量： ^{70}Ge : 20.38 %、 ^{72}Ge : 27.34 %、 ^{73}Ge : 7.75 %、 ^{74}Ge : 36.71 %、 ^{76}Ge : 7.82 %。此外，於圖 4-2 (b)中可觀測到位於 GeO 吸收峰紅位移約 $1.6\text{--}1.9\text{ cm}^{-1}$ 處尚有微弱五重吸收峰，此為 GeO 與鄰近 N_2 的微弱作用力所致[8]。以不同的同位素 N_2O 氣體樣品與鍍金屬沉積，照光後產生的 GeO 五重峰並不因同位素取代而改變譜線位置。相較於 248 nm 雷射之實驗，經由 193 nm 雷射以相同條件光解，A 組譜線強度減弱較慢，GeO 的吸收峰生成的較慢，顯示 A 組譜線之產物於對 193 nm 的吸收光截面積 (cross section) 較小。此外，以 193 nm 及 248 nm 雷射光波光解 Ge 與 N_2O 之反應生成物，亦產生較 GeO 為弱的三重峰吸收譜線，位於 $956/954/952\text{ cm}^{-1}$ 。雖然目前尚不清楚此三重峰屬於何種產物的吸收峰，但此三重峰之相對強度及同位素位移符合 Ge 原子其天然同位素含量較高之 ^{70}Ge 、 ^{72}Ge 及 ^{74}Ge ，故吾人推測此產物吸收峰應為 Ge 與某分子作用之振動模。吾人亦觀察到位於 $1259.3/1255.5\text{ cm}^{-1}$ 的 B 組譜線為強度較弱的雙重峰譜線，利用波長短於 248 nm 之光波能有效減弱 B 組譜線；但是利用波長長於 525 nm 之光波照射時，此雙重峰譜線強度幾乎不減弱，如圖 4-3 所示。此外，C 組為位於 $1488.9/1486.4\text{ cm}^{-1}$ 之更弱的雙重峰譜線，如圖 4-3 所示，當照射波長短於 248 nm 之光波才能夠緩慢的光解此產物。

利用 248 nm 雷射光或是 254 nm (低壓汞燈的主要放光譜線)及 193 nm

雷射光波光解 Ge 與 N₂O 反應之生成物都會產生另外的新譜線，只是以 193 nm 光波光解反應之生成物的速度較慢。除了新生成的 GeO 譜線及位於 952 cm⁻¹ 的吸收峰外，另外會生成兩組吸收峰。一組譜線位在 1863.9/1776.3 cm⁻¹ 強度持續的增長；另外一組譜線位於 1759.1/1744.9/1740.9 cm⁻¹ 會在光解約 20 到 30 分鐘內達到其強度最大值。根據前人報導[9, 10]，當吾人使用相同條件，於 11 K 只沉積 N₂O 而未共同沉積 Ge 原子後光解，可觀察到 1863.9/1776.3 cm⁻¹ 之吸收峰，故吾人指派其為 cis-N₂O₂。而在上述的實驗中，並沒有看到另一組譜線之吸收峰，代表著另一組譜線為 Ge 原子與某個化合物反應的吸收峰。吾人的實驗樣品雖為超高純度 N₂O 及 Ar (99.999%) 混合而成，仍可能存在些微的水氣。根據前人報導[6]，Ge + H₂O 於間質中會產生 GeH₂O，照光後異構化成 HGeOH 或異構化之 HGeOH 繼續被光解產生 HGeO。吾人利用空白實驗於 11 K 時共同沉積 Ar 與 Ge 原子至相同實驗條件，觀察到位於 1576.7 cm⁻¹ 有微弱的吸收峰，經照光後此吸收峰強度逐漸變弱，並於可觀察到位於 1759.1/1744.9/1740.9 cm⁻¹ 之吸收峰的生成。故吾人指派 1576.7 cm⁻¹ 為 GeH₂O 的吸收峰 (1580 cm⁻¹，H₂O 彎曲振動模[6])；1759.1 cm⁻¹ 為 HGeO 的吸收峰 (1762.9 cm⁻¹，Ge-H 伸張振動模[6])；1740.9 cm⁻¹ 為 HGeOH 的吸收峰 (1741.2 cm⁻¹，Ge-H 伸張振動模[6])；而 1744.9 cm⁻¹ 尚未被前人指派。此兩組譜線不隨使用不同 ¹⁵N 同位素之 N₂O 氣體樣品而改變譜線位置。

4.1.2 鍍 (Ge) 原子與 ^{15}N 同位素取代之 N_2O 的反應

(A) 使用 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$

$^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 取代 $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ 後，較強的吸收峰譜線位移至 1267.9 (ν_1)、2196.4 (ν_3) cm^{-1} ，而較弱的吸收峰位移至 1159.6 ($2\nu_2$)、1239.8 ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_1)、1860.8/1861.8 ($\nu_1 + \nu_2$)、2189.0 ($^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_3)、2530.8 ($2\nu_1$)、2767.5 ($\nu_2 + \nu_3$)、3328.4 ($2\nu_2 + \nu_3$)、3436.5 ($\nu_1 + \nu_3$) cm^{-1} 。 ν_3 的側峰位移至：2204.9、2203.9、2201.3、2200.0、2193.1、2192.1、2191.0 cm^{-1} ； ν_1 的側峰位移至：1272.4、1270.4、1264.0、1263.2 cm^{-1} 。

當氣體樣品 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}/\text{Ar}$ (1/150) 以流速 12 mcc/s 與 Ge 原子共同沉積於 11 K 的樣品靶面上約一小時後，A 組譜線位移至 2850.9、1440.2、1231.2/1232.5/1234.5、1074.7、778.7 cm^{-1} ，B 組譜線位移至 1244.6 與 1241.8 cm^{-1} ；C 組譜線位移至 1486.7 與 1484.2 cm^{-1} ，如圖 4-4 (b) 之差異光譜 (部分光譜) 所示。與圖 4-4 之 (a) 比較，Ge + $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 吸收峰之光化學行為與 Ge + $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ 者一致。

(B) 使用 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$

$^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 取代 $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ 後，其譜線的較強的吸收峰位移至 1143.6 ($2\nu_2$)、1238.3 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_1)、1278.2 (ν_1)、1857.9/1858.7 ($\nu_1 + \nu_2$)、2166.1 ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_3)、2172.5 (ν_3)、2548.1 ($2\nu_1$)、2734.7 ($\nu_2 + \nu_3$)、3290.0 ($2\nu_2 + \nu_3$)、3425.0 ($\nu_1 + \nu_3$) cm^{-1} 。 ν_3 的側峰位移至：2181.5、2180.3、2178.4、2176.9、

2169.7、2168.5、2167.2 cm^{-1} ； ν_1 的側峰為：1282.7、1281.5、1274.1、1272.8 cm^{-1} 。

當氣體樣品 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}/\text{Ar}$ (1/150) 以流速 12 mcc/s 與 Ge 原子共同沉積於 11 K 的樣品靶面上約一小時後，A 組譜線位移至 2816.6、1421.6、1219.1/1220.8/1222.7、1096.8、768.1 cm^{-1} ，B 組譜線位移至 1254.6 與 1250.9 cm^{-1} ，C 組譜線位移至 1458.7 與 1456.2 cm^{-1} ，如圖 4-4 (c) 之差異光譜(部分光譜) 所示。

(C) 使用 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$

$^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 取代 $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ 後，其譜線的較強的吸收峰位移至 1135.9 ($2\nu_2$)、1224.1 ($^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_1)、1263.2 (ν_1)、1841.1 ($\nu_1 + \nu_2$)、2142.4 ($^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ 之 ν_3)、2149.6 (ν_3)、2519.1 ($2\nu_1$)、2708.3 ($\nu_2 + \nu_3$)、3259.0 ($2\nu_2 + \nu_3$)、3387.1 ($\nu_1 + \nu_3$) cm^{-1} 。 ν_3 的側峰位移至：2158.1、2157.1、2155.2、2153.5、2146.5、2145.3、2144.3 cm^{-1} ； ν_1 的側峰為：1268.0、1266.3、1259.4、1258.2 cm^{-1} 。

當氣體樣品 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}/\text{Ar}$ (1/150) 以流速 12 mcc/s 與 Ge 原子共同沉積於 11 K 的樣品靶面上約一小時後，A 組譜線位移至 2808.0、1417.7、1211.3/1213.1/1215.1、1069.4、762.7 cm^{-1} ，B 組譜線位移至 1240.6 與 1237.1 cm^{-1} ，C 組譜線位移至 1456.4 與 1454.1 cm^{-1} ，如圖 4-4 (d) 之差異光譜(部分光譜) 所示。

實驗上觀測到的 Ge 與各種不同 ^{15}N 取代之 N_2O 反應所產生之三組新吸

收峰之波數列於表 4-1。由於 GeO 的吸收峰不隨著 $^{15}\text{N}-\text{N}_2\text{O}$ 取代而改變，故並未列於表中。

4.2 理論計算

4.2.1 理論計算方法

吾人以 Gaussian 03 程式[13]計算分子的幾何結構、能量、振動頻率與紅外譜線強度。利用密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 之 B3LYP 為計算方法，aug-cc-pVTZ [14]及 6-311+G** [15,16]為基底函數組。由於 Ge 為重原子，吾人額外使用 MWB28 函數以擬位能 (pseudopotential) 取代原本需計算 Ge 內層之 28 個電子的位能，以節省計算時間。B3LYP 計算方法，其 B3 為貝克三參數混成泛函數 (Becke's three-parameter hybrid exchange functional [17])，LYP 為包含局部及非局部項之相干泛函數 (correlation functional of Lee, Yang, and Parr, with both local and non-local terms [18])。基底函數 aug-cc-pVTZ (Dunning's correlation-consistent polarized valence triple-zeta basis set)。cc-pVTZ 為 Dunning 的相干一致極化函數之基底函數，字首之 aug 字串表示在 cc-pVTZ 基底函數組加上 s、p、d 及 f 擴散函數；6-311+G**同義於 6-311+G(d, p)，其涵義為使用 6-311G 基底函數組，+表示對重原子加上擴散函數，**表示再對重原子加上一 d 函數以及對氫原子加上一 p 函數作為極化函數。MWB28 函數為 Wood 及 Boring 發展出可描述擬位能的數學演算法[19,20,21]後，經由 Stuttgart 及 Dresden 理論計算研究組

最佳化有效內層位能 (effective core potential, ECP) 的函數，使其正確描述 Ge 原子內層的 28 個電子之位能。

4.2.2 理論計算結果

4.2.2.1 GeN₂O 之同分異構物的能量與幾何結構

根據 B3LYP 理論計算方法分別以基底函數 aug-cc-pVTZ 及 6-311+G(d,p) 計算得知產物 GeO + N₂ 為 Ge + N₂O 反應過程的絕對最小能量態 (minimum absolute energy state)。由理論計算得到出五個穩定的 GeN₂O 同分異構物，共七個能態分別為 ¹GeNNO、³GeNNO、cyc-¹Ge-η²(NN(O))、cyc-³Ge-η²(NNO)、¹GeONN、³GeONN、¹GeNON；其中上標 1 及 3 分別表示自旋單重態及三重態，而 ¹GeONN 與 ¹GeNON 之能量大於 Ge + N₂O 之能量。圖 4-5 及表 4-2 分別列出利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) (列於括號中) 計算出此七個能態的幾何結構與已校正零點振動能量之相對能量。吾人分別將以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算出之 Ge + N₂O 能態能量 -2261.73483 hartree 及 B3LYP/6-311+G(d,p) 計算出之 Ge + N₂O 能態能量 -2261.63850 hartree 定為相對能量之零點。相較於開環之 GeNNO 之計算結果，當使用較大的基底函數 (aug-cc-pVTZ) 計算時，環形之 GeN₂O 的能量值較低。以下根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之計算結果討論 GeN₂O 的能量及幾何結構。

根據理論計算，平面的 ¹GeNNO 為直鏈 trans 結構，其相對能量為 -98.0

kJ mol^{-1} ，為能量最低之同分異構物。其 N–O 鍵長為 1.211 \AA ，略長於 NO 分子之鍵長(1.151 \AA) [22]; 而 Ge–N 鍵長為 1.692 \AA ，稍短於理論計算 B3LYP/ aug- cc-pVTZ 預測之 GeNNGe (1.709 \AA) [12]與 BLYP/ aug- cc-pVTZ 預測之 GeNO (1.785 \AA) [23]之 Ge–N 鍵。 $^1\text{GeNNO}$ 之 N–N 鍵長為 1.324 \AA ，較 GeNNGe (1.240 \AA)者[12]長 0.084 \AA 。

GeNNO 的電子基態為 $^1\text{GeNNO} (^1A')$ ，其電子激發態 $^3\text{GeNNO} (^3A'')$ 為一基態電子自未鍵結軌域 (nonbonding orbital, n) 被激發至反對稱鍵結軌域 (antibonding orbital, π^*) 並改變其自旋方向之電子組態。根據 B3LYP/ aug-cc- pVTZ 計算之預測， $^3\text{GeNNO}$ 的相對能量為 $-45.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，高於電子基態約 52.1 kJ mol^{-1} 。 $^1\text{GeNNO}$ 與 $^3\text{GeNNO}$ 主要不同是電子激發態之 NNO 幾何結構較不彎曲；其 N–N 鍵長為 1.205 \AA ，較 $^1\text{GeNNO}$ (1.324 \AA)短，而 Ge–N 鍵長 1.801 \AA 較 $^1\text{GeNNO}$ (1.692 \AA)長。

$\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 為 Ge 原子與兩個氮原子形成三環結構，屬於平面對稱的 C_s 點群，其相對能量為 $-95.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。兩個 Ge–N 鍵略為不對稱，其鍵長分別為 1.912 \AA (Ge– N_1)及 1.937 \AA (Ge– N_2)，顯示出 Ge 與 N_2O 的末端 N 原子鍵結較強。由於 O 原子之拉電子基效應 (electron withdrawing effect) 而使得 GeN_2 之三環被穩定。與理論計算之 cyc-GeN_2 [12]做比較， $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 的兩根 Ge–N 鍵都較 cyc-GeN_2 之 Ge–N 鍵 (2.023 \AA)短；N–N 鍵長為 1.290 \AA ，較 cyc-GeN_2 的 N–N 鍵長 (1.195 \AA)長； $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$

之 $\angle\text{NGeN} = 39.2^\circ$ ，較 cyc-GeN_2 之 $\angle\text{NGeN}$ (34.4°)大。

三重態的 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 為 Ge 原子與 N_2O 之兩端的氮原子及氧原子鍵結成四環結構，其相對能量為 $-45.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，略高於 $^3\text{GeNNO}$ 0.5 kJ mol^{-1} 。 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 的 $\angle\text{NNO} = 119.4^\circ$ ，其 N–N 鍵長為 1.191 \AA ，N–O 鍵長為 1.358 \AA ，較 NNO 分子之 N–N 鍵長 (1.125 \AA) 及 N–O (1.185 \AA) 鍵長為長。其 Ge–O 鍵長為 1.982 \AA 稍短於 Ge–N (2.137 \AA)，表示 Ge 原子與 O 原子有較強的作用力。

$^3\text{GeONN}$ (^3A) 為 ^3Ge 與 N_2O 之 O 原子鍵結之產物，相對能量為 -9.7 kJ mol^{-1} 。其 Ge–O 鍵長為 2.627 \AA ， $\angle\text{GeON} = 119.1^\circ$ ，且 $^3\text{GeONN}$ 之 ONN 幾乎維持 N_2O 本來的 NNO 直線型態，代表著 ^3Ge 之空的 p 軌域與 ONN 之氧的一對孤對電子兩者之間的作用力非常弱。 $^3\text{GeONN}$ 之 N–O 鍵長為 1.191 \AA ，稍微較 N_2O 分子 (1.185 \AA) 長；其 N–N 鍵長為 1.117 \AA ，較理論計算 B3LYP/aug-cc-pVTZ 所算出之 N_2O 分子 (1.125 \AA) 短 0.008 \AA 。

$^1\text{GeONN}$ 為 GeONN 的電子激態，其基態電子自未鍵結軌域 (nonbonding orbital, n) 被激發至反對稱鍵結軌域 (antibonding orbital, π^*) 並改變其自旋方向，相對能量為 85.5 kJ mol^{-1} ，是 GeN_2O 中能量第二高的同分異構物。其 Ge–O 鍵長為 2.513 \AA ， $\angle\text{GeON} = 113.0^\circ$ ，ONN 端幾乎為直線型 ($\angle\text{NNO} = 177.9^\circ$)，表示 ^1Ge 與 ONN 兩者之間的作用力較 $^3\text{GeONN}$ 中的作用力來的強一些；後者之 GeO 鍵長為 2.627 \AA 較前者略長。 $^1\text{GeONN}$ 之 N–O 鍵長為

1.198 Å，較³GeONN的1.191 Å稍長。由理論計算得知¹GeONN之N-N鍵長為1.115 Å較³GeONN(1.117 Å)短0.002 Å，兩者皆較N₂的1.094 Å為長，這可以解釋¹GeONN較³GeONN來的穩定。此理論計算結果亦與前人[24]以B3LYP/6-311+G*計算單重態與三重態的GeONN之計算結果(列於圖4-5之中括號)相符。

GeNON (¹A')，是同分異構物中能量最高的一個，相對能量為122.7 kJ mol⁻¹。GeNON之Ge-N鍵長為1.683 Å，稍短於¹GeNNO之1.692 Å；末端N-O鍵長為1.110 Å，較¹GeNNO之1.211 Å短0.1 Å，而中間的N-O鍵長為1.961 Å，表示存在於GeN與NO之間的作用力是非常弱的。

4.2.2.2 GeN₂O 之同分異構物的振動波數

表4-3列出分別以B3LYP/aug-cc-pVTZ及B3LYP/6-311+G(d,p)計算得各個同分異構物的振動波數(vibrational wavenumbers)、紅外光譜強度(IR intensities)及¹⁵N-同位素比例(isotopic ratio)。

受限於偵測器的偵測範圍，吾人只能觀測到¹GeNNO之三根吸收峰，其中有兩個較強的吸收峰在1511(ν_1 , NO伸張振動模, 244 km mol⁻¹)與1165(ν_2 , NN + GeN伸張振動模, 457 km mol⁻¹) cm⁻¹，另外有一根弱吸收峰在773(ν_3 , NNO彎曲振動模+ NN伸張振動模) cm⁻¹。而³GeNNO有兩根強度相當的吸收峰在1712(ν_1 , NNO反對稱伸張振動模, 257 km mol⁻¹)與1186(ν_2 , NNO對稱伸張振動模, 275 km mol⁻¹) cm⁻¹在吾人的偵測範圍內。由於³GeNNO之

Ge 原子與末端 N 原子的耦合作用較弱，NO 與 NN 的耦合作用較強，故 $^3\text{GeNNO}$ 的 ν_1 與 ν_2 之振動模其振動波數相對於 $^1\text{GeNNO}$ 皆呈現藍位移 (blue shift)。

理論計算結果顯示 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 在 1550 cm^{-1} (ν_1 , NO 伸張振動模, 451 km mol^{-1}) 會有一根很強的吸收峰，其餘在吾人所使用的偵測範圍內之可偵測吸收峰為 1190 cm^{-1} (ν_2 , NN 伸張振動模) 與 795 cm^{-1} (ν_3 , NNO 彎曲振動模)，皆屬於非常弱的吸收。由於 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 較 cyc-GeN_2 之 N-N 鍵長，其 NN 伸張振動模波數紅位移至 1190 cm^{-1} ，相較於 cyc-GeN_2 之 1662 cm^{-1} [12] 約差 472 cm^{-1} 。而 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 則是會出現兩根紅外吸收譜線，較強的一根在 1654 cm^{-1} (ν_1 , NN 伸張振動模, 201 km mol^{-1})，另一根弱吸收峰在 847.3 cm^{-1} (ν_2 , NO 伸張振動模, 53 km mol^{-1})。

吾人預期 $^1\text{GeONN}$ 與 $^3\text{GeONN}$ 會有很相似的振動模式，理論計算結果顯示其各有兩種振動模可以在我們的偵測範圍被觀測到。 $^3\text{GeONN}$ 為 2346 cm^{-1} (ν_1 , NNO 反對稱伸張振動模, 462 km mol^{-1}) 與 1296 cm^{-1} (ν_2 , NNO 對稱伸張振動模, 114 km mol^{-1})； $^1\text{GeONN}$ 為 2347 cm^{-1} (ν_1 , NNO 反對稱伸張振動模, 391 km mol^{-1}) 與 1257 cm^{-1} (ν_2 , NNO 對稱伸張振動模, 82 km mol^{-1})。與 N_2O 分子 ($\nu_1 = 2307\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1314\text{ cm}^{-1}$) 比較， GeONN 之 ν_1 振動模波數呈現較大的藍位移，而 ν_2 振動模波數則呈現較大的紅位移。吾人推測因 Ge 與氧原子之 p 軌域作用，使 NO 的 π 鍵結變弱，NO 鍵變長；而使中心 N 原子的 p 軌域與末端 N

原子的 p 軌域作用增強，NN 鍵變短。故 ν_1 振動波數呈藍位移，而 ν_2 振動波數呈紅位移。理論計算結果亦顯示 Ge 與 ONN 作用後，單重態與三重態的 GeONN 之 NN 鍵較短，NO 鍵較長，此幾何結構上的改變使得 ν_1 與 ν_2 之振動模波數分別呈現藍位移與紅位移。

GeNON 有兩根強吸收在 2000 (ν_1 , NO 伸張振動模, 1306 km mol^{-1})與 977 (ν_2 , GeN 伸張振動模, 262 km mol^{-1}) cm^{-1} 。與 NO 分子(1968 cm^{-1} , NO 伸張振動模)比較，GeNON 的 NO 伸張振動模波數藍位移 32 cm^{-1} ；與 GeN (951 cm^{-1})分子比較，GeNON 的 GeN 伸張振動模波數藍位移 26 cm^{-1} 。由於 GeNON 中的 NO 帶部分正電造成較大的力常數(35.0 相對於 NO 之 33.9 mdyne/\AA)，而 GeN 帶部分負電造成 Ge 與 N 之間較強的作用力(力常數為 8.8 相對於 GeN 之 8.6 mdyne/\AA)，此兩種效應可解釋為何 NO 與 GeN 振動波數皆呈藍位移。

吾人亦利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) (列於括號中) 計算出 GeN_2O 的五個同分異構物其 ^{72}Ge 、 ^{70}Ge 及 ^{18}O -同位素取代之振動波數，進而計算出同位素比例，如表 4-4 所示。

4.2.2.3 Ge + N₂O 之反應途徑

圖 4-6 為理論計算所得到之過渡態 (transitions states, TS) TS1 到 TS8 的能量與幾何結構。當 ^3Ge 與 N_2O 分子接近時可能會經由四種不同的途徑，如圖 4-7 反應位能曲面 (potential energy surface)：Ge 原子與末端 O 原子鍵

結、Ge 原子與末端 N 原子鍵結、Ge 原子與中心 N 原子產生反應、Ge 原子同時與兩個 N 原子作用。

Ge 原子與末端 O 原子之間為微弱的吸引力反應，若 Ge 原子從沿著 N₂O 之氧原子的方向以 0° 接近，則會經過一 C_{∞v} 過渡態(相對能量為 -4.8 kJ mol⁻¹)，此過渡態之 GeO 鍵長較長為 2.865 Å；若一開始 Ge 接近 O 原子之 ∠GeON 大於 0°，則無能障，直接形成兩個能量相同 ³GeONN 態 (degenerate)，較 ³Ge + N₂O 穩定 9.7 kJ mol⁻¹，為些微的放熱反應。³GeONN 經由過渡態 TS1(能障為 22.0 kJ mol⁻¹)會形成產物 ³GeO 與 N₂。TS1 能量為 12.3 kJ mol⁻¹，為類似 trans 的幾何結構，其虛頻 (403i cm⁻¹) 的振動模式為 NNO 彎曲振動模。與 Wang 等人以 B3LYP/6-311+G(d,p) 計算結果[24]比較，計算結果顯示此過渡態為類似 cis 的幾何結構，能量高出吾人計算之 TS1 約 10 kJ mol⁻¹。此類似 cis 的過渡態幾何結構幾乎與吾人計算之過渡態 TS2 相同，如圖 4-7 所示，為連接 ³Ge + N₂O 與 cyc-³Ge-η²(NNO) 過渡態。故 Wang 等人對於此過渡態的計算結果與結果討論可能有誤。

³Ge 原子與 N₂O 之末端 N 原子反應不需經過能障，即產生很穩定的 ³GeNNO，為很強的放熱反應；其中 ³GeNNO 的 Ge-N 鍵長很短，為 1.801 Å。³Ge 原子與 N₂O 之中心 N 原子反應，一開始會使 N₂O 成為彎曲型能量會較高，且經由最佳化則會使 Ge 原子往末端 N 原子移動即生成穩定的 ³GeNNO。同理，當 Ge 原子與兩個相鄰的 N 原子反應時，三重態中沒有穩定的三環幾

何結構，因此在 Ge 與中心 N 原子之間不產生鍵結，最佳化後之分子結構依然為較穩定的 ${}^3\text{GeNNO}$ 。

Ge 原子與 N_2O 之末端 N 與 O 原子同時反應是一吸熱反應，因為 NNO 需要吸收能量使 NNO 成彎曲型才能使 N 與 O 原子兩端與 Ge 產生穩定的鍵結。反應物 $\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 經由過渡態 TS2 (能障為 25.5 kJ mol^{-1}) 而形成 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 。過渡態 TS2 之 $\angle\text{NNO} = 149.8^\circ$ ， $\angle\text{GeON} = 103.4^\circ$ ，Ge-O 鍵長為 2.321 \AA ，較 Ge-N (3.226 \AA) 短。 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 經由過渡態 TS3 (能障為 36.4 kJ mol^{-1}) 形成 ${}^3\text{GeNNO}$ 。過渡態 TS3 之能量為 -9.0 kJ mol^{-1} ，其結構中 Ge-O 的鍵長增長至 2.775 \AA ，而 Ge-N 鍵長縮短至 1.956 \AA ，且 $\angle\text{GeNN} = 106.2^\circ$ 。另外， $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 經由過渡態 TS4 (能障為 7.7 kJ mol^{-1}) 形成能量次低的產物 ${}^3\text{GeO}$ 與 N_2 。TS4 的能量為 $-37.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，虛頻 ($582i \text{ cm}^{-1}$) 為描述 NO 鍵伸長的振動模。與 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 之 Ge-O 鍵長 1.982 \AA 比較，TS4 的 Ge-O 鍵長較短，為 1.902 \AA ；TS4 之 Ge-N 鍵長為 2.287 \AA 只較 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 之 Ge-N 鍵長 (2.137 \AA) 稍長一些。因 TS4 的幾何結構較像 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ ，故屬於早期形成過渡態 (early transition state)。

對於 $\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 的反應途徑來說，不需經過能障即可直接產生 ${}^3\text{GeNNO}$ ，相較於形成 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NNO})$ 更為重要。 ${}^3\text{GeNNO}$ 需經由能量極高之過渡態 TS5 (能障為 $179.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) 才能生成 ${}^2\text{GeN}$ 與 ${}^2\text{NO}$ 。TS5 之能量為 $133.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，幾何結構顯示 NN 鍵增長至 2.028 \AA 。故吾人認為 ${}^3\text{GeNNO}$ 最有可能

經由系統間轉換 (inter-system crossing, ISC) 形成幾何結構與 $^3\text{GeNNO}$ 結構類似但能量 ($-98.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) 更低的 $^1\text{GeNNO}$ 。

由理論計算可知 $^1\text{GeNNO}$ 並不是能量最低的 GeN_2O 同分異構物，但應為吾人之實驗條件中最有可能被觀測到的同分異構物。 $^1\text{GeNNO}$ 之後續反應可經由許多不同的途徑：(1) 經由 TS6, *s-trans* $^1\text{GeNNO}$ (能障為 51.7 kJ mol^{-1})，生成最穩定的產物 ^1GeO 與 N_2 。TS6 其能量為 $-46.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，虛頻振動模式為 GeNNO 彎曲振動模，且為 $^1\text{GeNNO}$ 可能路徑中能障最低的過渡態；Ge-N 鍵長為 1.772 \AA ，Ge-O 鍵長為 2.672 \AA ， $\angle\text{GeNN} = 111.6^\circ$ 。(2) 經過渡態 TS7 (能障為 67.2 kJ mol^{-1})，將 $^1\text{GeNNO}$ 異構化為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 。TS7 能量為 $-30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，較 TS6 高出 15.5 kJ mol^{-1} ，其虛頻振動模式為 GeNN 彎曲振動模，Ge-N 鍵長為 1.760 \AA ，Ge 與中心 N 原子的鍵長為 2.406 \AA ， $\angle\text{GeNN} = 99.1^\circ$ 。(3) 經由過渡態 TS8 (能障為 $260.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)， $^1\text{GeNNO}$ 將形成不穩定產物 $^1\text{GeNON}$ 。TS8 之能量為 $162.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，其虛頻振動模式為 NON 彎曲振動模，結構很類似 $^1\text{GeNON}$ ，為極晚期形成過渡態 (late transition state)。由於能障非常高，吾人推測此反應不易發生。

理論計算結果顯示 $^3\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 反應後有較高的機率會產生 $^3\text{GeNNO}$ 與 $^3\text{GeONN}$ ；吾人預期在低溫間質的實驗條件下， $^3\text{GeNNO}$ 會緩弛 (relax) 至 $^1\text{GeNNO}$ 。雖然最穩定的同分異構物為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ ，但沒有直接連接 $^3\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 至 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 的反應途徑，因此吾人推測反應生成

cyc-¹Ge-η²(NN(O))的機率很低。同分異構物 ¹GeNON 與 cyc-³Ge-η²(NNO) 的形成則需要克服很高的能障才能達到此態，即使生成 cyc-³Ge-η²(NNO)，其後緊接著一個很低能障的過渡態，很容易直接產生 ³GeO + N₂，故吾人並不預期能夠在光譜中觀測到 ¹GeNON 及 cyc-³Ge-η²(NNO)。由於 ³Ge + N₂O 反應後皆沒有能障即可生成 ³GeNNO 與 ³GeONN，又 ³GeNNO 之能量較 ³GeONN 低，故吾人認為反應生成 ³GeNNO 應後，再經由 ISC 緩弛至 ¹GeNNO 為主要反應途徑。

4.3 結果與討論：

4.3.1 指派觀測到的 A 組新吸收峰為 ¹GeNNO

由 ¹⁵N-同位素取代實驗中可看出新吸收峰確實是包含兩個 N 原子；吾人可以觀測到的主要吸收峰約在 1443.7、1102.4、784.0 cm⁻¹，兩個 N 原子之同位素位移 (isotopic shift) 都不相同，說明了兩個 N 原子在各個振動模式中貢獻度都不同。根據理論計算[12]，N₂(1.094 Å)與 Ge 作用形成直線形 GeNN 使 N₂的π鍵結變弱，NN 鍵增長至 1.124 Å。其 NN 伸張振動模之振動波數為 2046 cm⁻¹，約高於實驗值 600 cm⁻¹，故吾人排除新吸收峰為 GeNN 的可能性。其餘的 GeNN 同分異構物：cyc-GeN₂與 NGeN，其振動波數皆與吾人之實驗觀測並不相符。雖然無法做同位素 N₂¹⁸O 的實驗，但是由於反應為 Ge + N₂O 而來，故新吸收峰比較有可能是屬於 GeN₂O 的同分異構物之一。

1443.7 cm^{-1} 之吸收峰與 NO 伸張振動模相符，表 4-3 列出理論計算之振動波數，與實驗觀測到之振動波數比較，只有 $^1\text{GeNNO}$ (1511 cm^{-1}) 與 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN(O)})$ (1550 cm^{-1}) 較接近於實驗觀測值，其餘同分異構物的振動波數皆較實驗觀測值高 210 cm^{-1} 以上。理論計算預測在吾人偵測器偵測範圍內之 $^1\text{GeNNO}$ 振動波數為 1511、1165 及 773 cm^{-1} ； $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN(O)})$ 之振動波數為 1550、1190 及 795 cm^{-1} ，兩者的振動波數非常的類似，但兩者的紅外光譜線強度 (IR intensity) 則有很大的差異，故我們可以藉此區分此兩種同分異構物。理論計算預測 $^1\text{GeNNO}$ 有兩根強吸收峰，而 1165 cm^{-1} 之吸收峰強度大約為 1511 cm^{-1} 的 2 倍強；而 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN(O)})$ 部分則是 1550 cm^{-1} 的吸收峰強度約為其他吸收峰的 20 倍。吾人實驗觀測到的 1443.7 與 1102.4 cm^{-1} (如圖 4-2) 吸收峰相對強度約為 4 倍，較符合理論計算之 $^1\text{GeNNO}$ 結果。

吾人指派 1443.7 cm^{-1} 吸收峰為 $^1\text{GeNNO}$ 的 NO 伸張振動模(ν_1)。吾人之 ^{15}N -同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為中心 N 原子，當 Ge 與同位素 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 及 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 反應後，原本 1443.7 cm^{-1} 之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 22.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 26.0 \text{ cm}^{-1}$ ；而 Ge 與 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 3.5 \text{ cm}^{-1}$ ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。

吾人指派 1102.4 cm^{-1} 吸收峰為 $^1\text{GeNNO}$ 的 NN + GeN 伸張振動模(ν_2)。

吾人之¹⁵N-同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為末端N原子，當Ge與同位素¹⁵N¹⁴NO及¹⁵N¹⁵NO反應後，原本1102.4 cm⁻¹之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 27.7 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 33.0 \text{ cm}^{-1}$ ；而Ge與¹⁴N¹⁵NO反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 5.6 \text{ cm}^{-1}$ ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。由於單純的GeN伸張振動模不會具有這麼大的振動波數(如H₂GeNH [25]，GeN伸張振動模波數位於868.5 cm⁻¹)，所以此振動模必定混合了NN伸張振動模；理論計算的位移向量(vector displacements)也證實此混和振動模式。若是包含GeN伸張振動模，則有可能可以觀測到Ge天然同位素(⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁶Ge)產生的同位素位移。根據理論計算，⁷⁴GeNNO與⁷²GeNNO大約位移0.7 cm⁻¹，於吾人實驗條件無法解析此吸收峰。此無法解析之Ge同位素可能就是吾人實驗光譜中1102.4 cm⁻¹吸收峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)為2.7 cm⁻¹，大於1443.7 cm⁻¹之吸收峰半高寬(1.2 cm⁻¹)的原因。

吾人指派784.0 cm⁻¹吸收峰為¹GeNNO的NNO彎曲振動模+ NN伸張振動模(ν_3)。吾人之¹⁵N-同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為中心N原子，當Ge與同位素¹⁴N¹⁵NO及¹⁵N¹⁵NO反應後，原本784.0 cm⁻¹之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 15.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 21.3 \text{ cm}^{-1}$ ；而Ge與¹⁵N¹⁴NO反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 5.3 \text{ cm}^{-1}$ ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。觀測到的吸收峰(784.0 cm⁻¹)較理論計算出的772.5 cm⁻¹稍大，

吾人推測應該是由於彎曲振動模的負非簡諧性 (negative anharmonicity) 所造成的，此現象在SiNNO [26]也有相同的趨勢。

^{15}N -同位素比例 (isotopic ratio) 亦為吾人正確指派分子及其振動模的重要資訊。在此吾人定義同位素比率=同位素取代之同分異構物之振動波數/含 ^{74}Ge 、 ^{14}N 、 ^{16}O 分子之振動波數。吾人將實驗觀測值與理論計算值之同位素比例分別列於表 4-5 與表 4-3。如表所示，實驗觀測之同位素比例與理論計算比較： $^1\text{GeNNO}$ 的實驗與理論的同位素比例差異小於 0.0023；而 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 則是出現較大的差異，其最大差異達 0.0135。且理論計算出之 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(^{14}\text{N}^{15}\text{N}(\text{O}))$ 其 NNO 彎曲振動模(ν_3)的同位素比例會小於 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(^{15}\text{N}^{14}\text{N}(\text{O}))$ ，此與吾人實驗觀測值相反，故吾人利用同位素測定及比較同位素比例可正確指派 1443.7、1102.4、784.0 cm^{-1} 為 $^1\text{GeNNO}$ 之吸收峰。

另外，A 組尚有兩根較弱的吸收在分別在 2859.1 cm^{-1} 與 1238.1 cm^{-1} 。位於 2859.1 cm^{-1} 之吸收峰可被指派為 $^{74}\text{Ge}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 的 $2\nu_1$ ，由此可導出非簡諧性參數 $\omega_e x_e = 14.2 \text{ cm}^{-1}$ ； $\text{Ge}^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 、 $\text{Ge}^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 、 $\text{Ge}^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 的吸收峰位置則分別位於 2850.9、2816.6、2808.0 cm^{-1} ；如圖 4-8 所示，相關之 ^{15}N -同位素位移大約都為 ν_1 位移的兩倍，此結果支持了指派此吸收峰為 $2\nu_1$ 的正確性。

$^1\text{GeNNO}$ 之 1238.1 cm^{-1} 吸收峰，與其 ^{15}N -同位素取代之相關光譜一同於

圖 4-9 比較。此同位素位移是可以被解析的，故觀測到的譜線可以被分解成 1241.8、1239.7、1238.1 cm^{-1} 相當於 ^{70}Ge 、 ^{72}Ge 及 ^{74}Ge 之貢獻； ^{73}Ge 與 ^{76}Ge 之貢獻則太小而無法辨識。此吸收峰含有 GeN 伸張振動模的貢獻，由理論計算出 $^1\text{GeNNO}$ 的六個基頻振動波數中，只有 ν_2 與 ν_4 包含此種振動模，吾人將此振動模指派為 $^1\text{GeNNO}$ 的 $\nu_3 + \nu_4$ (combination band)；吾人實驗觀測到之 ν_3 在 784.0 cm^{-1} ，而 ν_4 則是由理論計算算出在 465.0 cm^{-1} 。理論計算出單重態 $^{70}\text{GeNNO}$ 與 $^{72}\text{GeNNO}$ 對於 $\nu_3 + \nu_4$ 之同位素位移為 2.2 cm^{-1} ，與實驗觀測(2.1 cm^{-1})之位移相符。吾人之 ^{15}N -同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為中心 N 原子，當 $^{70}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}/^{74}\text{Ge}$ 與同位素 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 及 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 反應後，原本 784.0 cm^{-1} 之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 19.1/18.9/19.0 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 26.7/26.6/26.8 \text{ cm}^{-1}$ ；而 Ge 與 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 7.3/7.2/6.9 \text{ cm}^{-1}$ ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。實驗觀測到的 ^{15}N -同位素比例與理論計算差異小於 0.0018。

利用低壓汞燈之 254 nm 或 KrF 雷射之 248 nm 光波照射間質，上述 A 組之吸收峰皆消失，產生 GeO。吾人亦使用 ArF 雷射之 193 nm 光照射間質，研究藉由不同波長的照射是否開啟另一個反應途徑產生 GeN 或 NO，但由實驗結果顯示此反應並未發生。此外，間質與水氣產生的 GeH_2O 經由不同波長的光照射都會轉變為 HGeO 與 HGeOH；經由 193 nm 光照射則是會使 N_2O 被光解產生 N_2O_2 。

4.3.2 指派觀測到的 B 組新吸收峰為 $^3\text{GeONN}$

吾人觀察到 $\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 共沉積後有新的雙重峰出現在 1259.3 與 1255.5 cm^{-1} ，如圖 4-9 所示。吾人之光解實驗顯示此吸收峰幾乎不被波長長於 525 nm 之光波光解，如圖 4-3，其光化學特性明顯與 $^1\text{GeNNO}$ 並不相同。根據理論計算，符合此區域振動波數的同分異構物只有 $^3\text{GeONN}$ (~ 1296 cm^{-1} 的 ν_2)，其餘皆大於實驗值 250 cm^{-1} 以上。相對於 N_2O ， $^3\text{GeONN}$ 的 ν_1 (NNO 反對稱伸張振動模) 會產生較大的藍位移，而 ν_2 (NNO 對稱伸張振動模) 會產生較大的紅位移。雙重峰 1259.3 與 1255.5 cm^{-1} 出現在靠近 N_2O 對稱伸張振動模 (ν_2) 的區域，但在 N_2O 之反對稱伸張振動模 (~ 2346 cm^{-1} 的 ν_1) 附近吾人並沒有觀測到另外的新吸收峰產生，也許是被 N_2O 的多重側峰所遮蔽。吾人指派 1259.3 與 1255.5 cm^{-1} 吸收峰為 $^3\text{GeONN}$ 的 NNO 對稱伸張振動模 (ν_2)。吾人之 ^{15}N -同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為末端 N 原子，當 Ge 與同位素 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 及 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 反應後，原本 1259.3 與 1255.5 cm^{-1} 之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 14.7$ cm^{-1} 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 18.7$ cm^{-1} ；而 Ge 與 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 4.7$ cm^{-1} ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。且實驗觀測到的 ^{15}N -同位素比例與理論計算差異小於 0.0016 ，如表 4-5。

4.3.3 指派觀測到的 C 組新吸收峰為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$

吾人在 1488.9 cm^{-1} 與 1486.4 cm^{-1} 觀測到非常弱的雙重峰 (doublet) 訊

號，如圖 4-10 所示。根據理論計算，符合此區域振動波數的同分異構物為 $^1\text{GeNNO}$ ($\sim 1511\text{ cm}^{-1}$ 的 ν_1) 與 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 的 ν_1)，其餘的同分異構物的振動波數皆較實驗觀測值高 150 cm^{-1} 以上。吾人之光解實驗顯示此吸收峰並不會被波長長於 525 nm 之光波光解，如圖 4-3，其光化學特性明顯與 $^1\text{GeNNO}$ 不同，故吾人亦排除此吸收峰為 $^1\text{GeNNO}$ 的可能性。 ^{15}N -同位素位移實驗結果顯示主要參與此振動模的為中心 N 原子，當 Ge 與同位素 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ 及 $^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 反應後，原本 1488.9 cm^{-1} 與 1486.4 cm^{-1} 之譜線分別產生位移： $\Delta\nu(^{14}\text{N}^{15}\text{NO}) = 30.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{15}\text{NO}) = 32.5\text{ cm}^{-1}$ ；而 Ge 與 $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ 反應產生的位移為 $\Delta\nu(^{15}\text{N}^{14}\text{NO}) = 2.2\text{ cm}^{-1}$ ，遠小於前面兩種同位素所造成的位移。吾人將實驗觀測值與理論計算值之同位素比例分別列於表 4-5 與表 4-3。如表所示，實驗觀測到的 ^{15}N -同位素比例與 $^1\text{GeNNO}$ 理論計算之同位素比例出現較大的差異，其最大差異達 0.0045；而 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 差異小於 0.0012。故吾人利用同位素測定及比較同位素比例指派位於 1488.9 cm^{-1} 與 1486.4 cm^{-1} 的吸收峰為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 之吸收峰。

$\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 之紅外光譜線強度顯示 ν_1 是唯一較可能於實驗上被觀測到的振動模，其餘強度皆過小。由於沒有直接連接 $^3\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 到 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 反應途徑，吾人並未預期在實驗中可以觀測到此最穩定的同分異構物。吾人推測 Ge 與 N_2O 反應後生成 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 的兩個可能原因如下：(1) 由理論計算得知，當 ^3Ge 與 N_2O 之 NN 鍵中間靠近時，

此反應路徑上有一很平的區域，最優化此區域其能量差距約為 1 kJ mol^{-1} ，但無法計算出 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 此結構之能量最低點能態，最後轉換成 $^3\text{GeNNO}$ 的結構。雖然無法計算出 $\text{cyc-}^3\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 此穩定能態，但依然有可能於此區域經由 ISC 緩弛至 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ ； $(2)^3\text{Ge} + \text{N}_2\text{O}$ 反應後生成 $^3\text{GeNNO}$ 後，經由 ISC 緩弛至 $^1\text{GeNNO}$ 之過程會釋放大量剩餘能量 (excess energy)，經由 ISC 過程所釋放之能量若足以使 $^1\text{GeNNO}$ 越過生成 GeO 或異構化為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 的能障，則有機會觀測到 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 之吸收峰。

由於共沉積 Ge 與 N_2O 後至實驗條件後，吾人觀測到 $^1\text{GeNNO}$ 之泛頻 (overtone) 和結合吸收帶 (combination band) 的生成，可說明 $^1\text{GeNNO}$ 的確含有剩餘能量，亦同時觀測到微弱的 GeO 及 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 之紅外光譜線生成，因此吾人認為第二個解釋較符合實驗結果。

4.4 結論：

吾人共沉積 Ge 與 N₂O/Ar 於 11 K 的樣品靶面上，觀測此反應生成物的吸收峰及研究其光解路徑。吾人分別指派較強的吸收峰 1443.7、1102.4 及 784.0 cm⁻¹ 為 ¹GeNNO 之 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 ；較弱的吸收峰 1238.1/1239.7/1241.8 及 2859.2 cm⁻¹ 分別為 ¹GeNNO 之 $\nu_3 + \nu_4$ 及 $2\nu_1$ 。而吾人指派另外兩組較弱的雙重峰：(1) 1255.5/1259.3 cm⁻¹ 為 ³GeONN 的 ν_2 振動模；(2) 1486.4/1488.9 cm⁻¹ 為 cyc-¹Ge- η^2 (NN(O)) 的 ν_1 振動模。實驗觀測到之振動波數、相對紅外光譜線強度、¹⁵N-同位素比例皆與理論計算相符合。Ge 與 N₂O 產生 ³GeNNO 後，經由系統間轉換緩弛至更穩定的 ¹GeNNO 為反應的主要途徑，¹GeNNO 經光解反應後皆生成最穩定產物 ¹GeO。



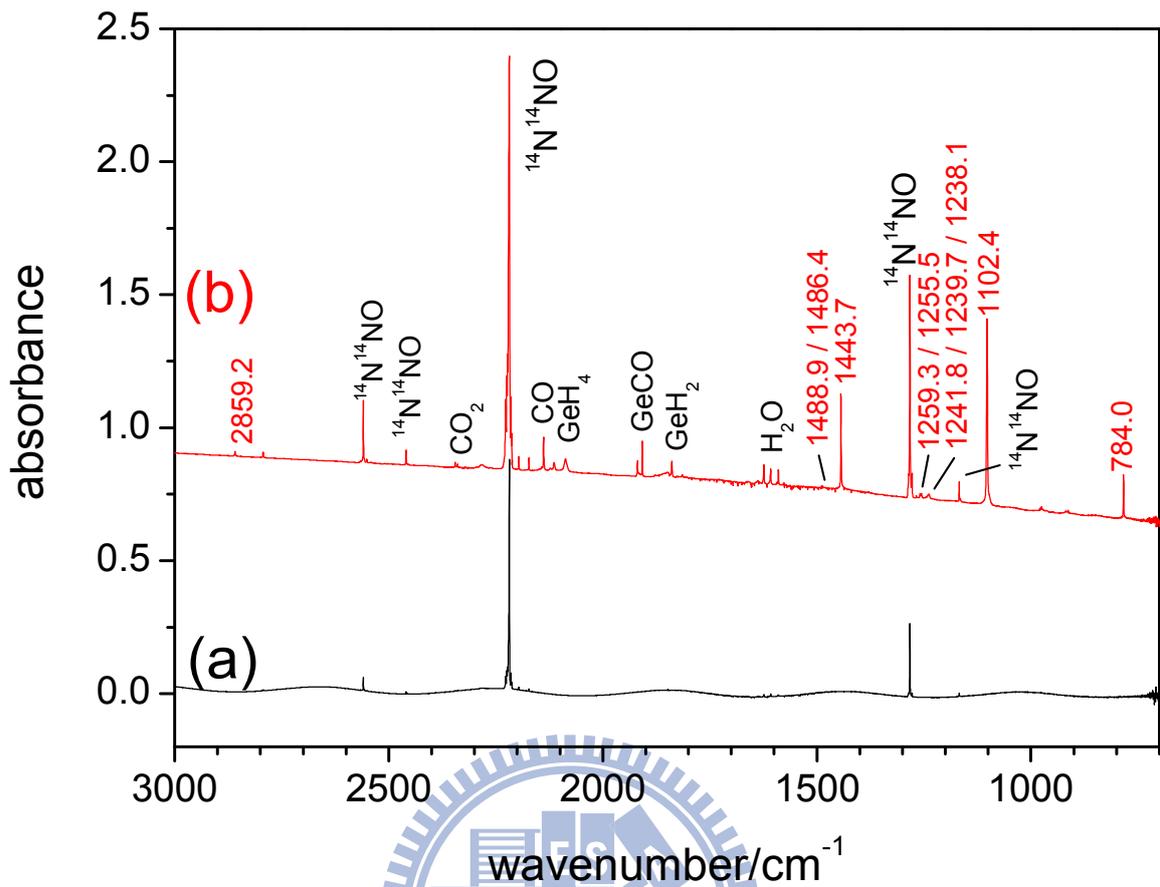


圖 4-1 Ge 與 N_2O 反應之紅外光譜比較圖：(a) $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ (ratio 1:300) 沉積於 11 K 樣品靶面 5 分鐘之紅外光譜；(b) 共同沉積 Ge 原子與 $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ (ratio 1:300) 於 11 K 樣品靶面一小時。Ge 與 N_2O 反應生成之吸收峰以數字標示，其餘鍺與不純物之吸收峰以名稱標示。

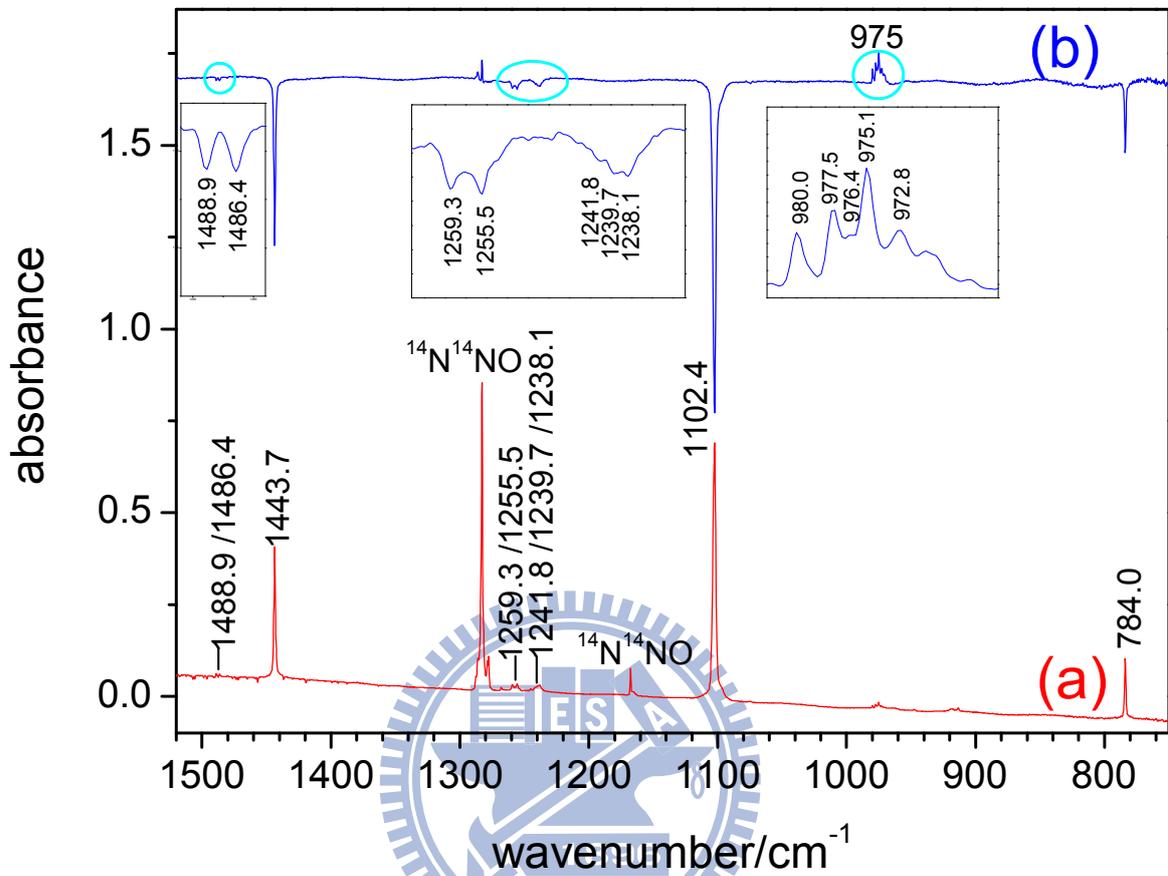


圖 4-2 雷射光解含 Ge+N₂O 之 Ar 間質的紅外光譜圖。(a)放大圖 4-1(b)之 750–1500 cm^{-1} 光區；(b)經過 248 nm 雷射 (KrF laser, 3 Hz, 3.3 mJ pulse⁻¹) 光波光解產物 GeN₂O 之差異光譜，向上的吸收峰表示經過光解後而產生，向下的吸收峰表示經過光解後而消失。小框圖為弱吸收峰放大圖。

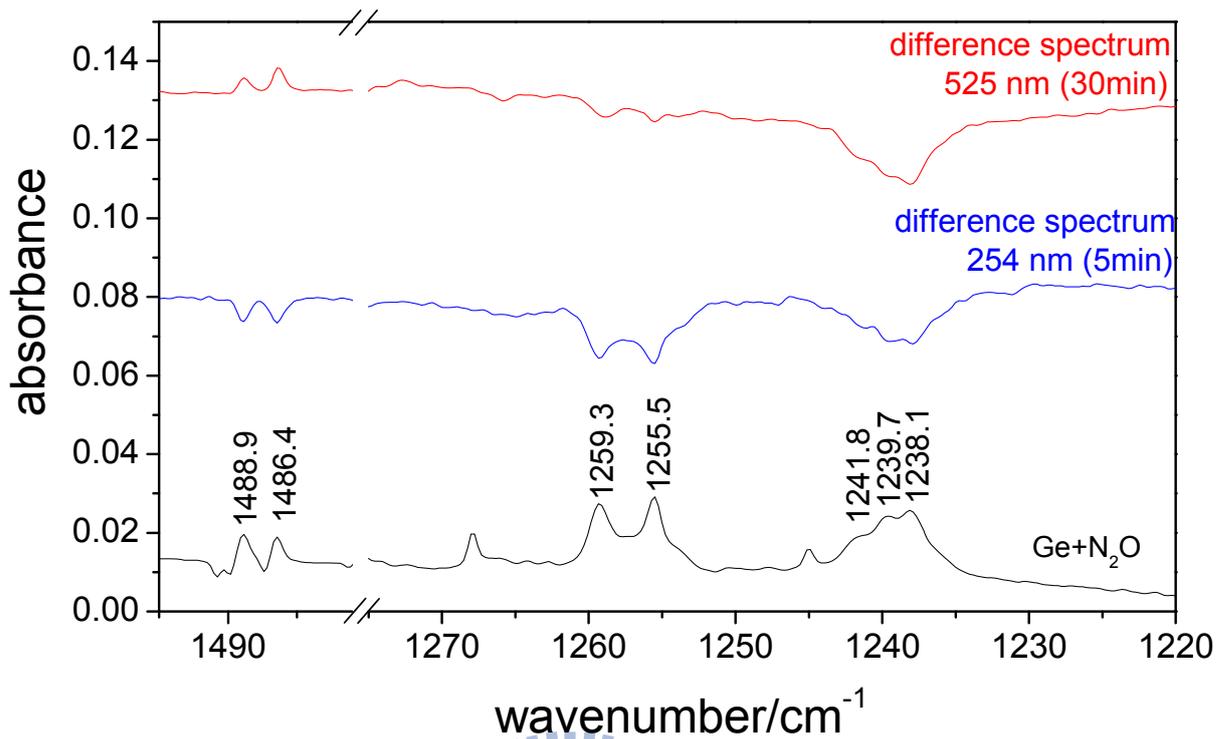


圖 4-3 以不同波長之光波光解 Ge 與 N₂O 之反應產物，於 1220–1495 cm⁻¹ 光區的差異光譜。(a)共同沉積 Ge 與 N₂O 後之紅外光譜；(b)經由 248 nm 雷射之光波光解 Ge 與 N₂O 之反應產物；(c)經由波長長於 525 nm 之光波光解 Ge 與 N₂O 之反應產物。根據對不同波長光解的消長之不同，吾人將新吸收峰由右至左分為 A、B 及 C 組。

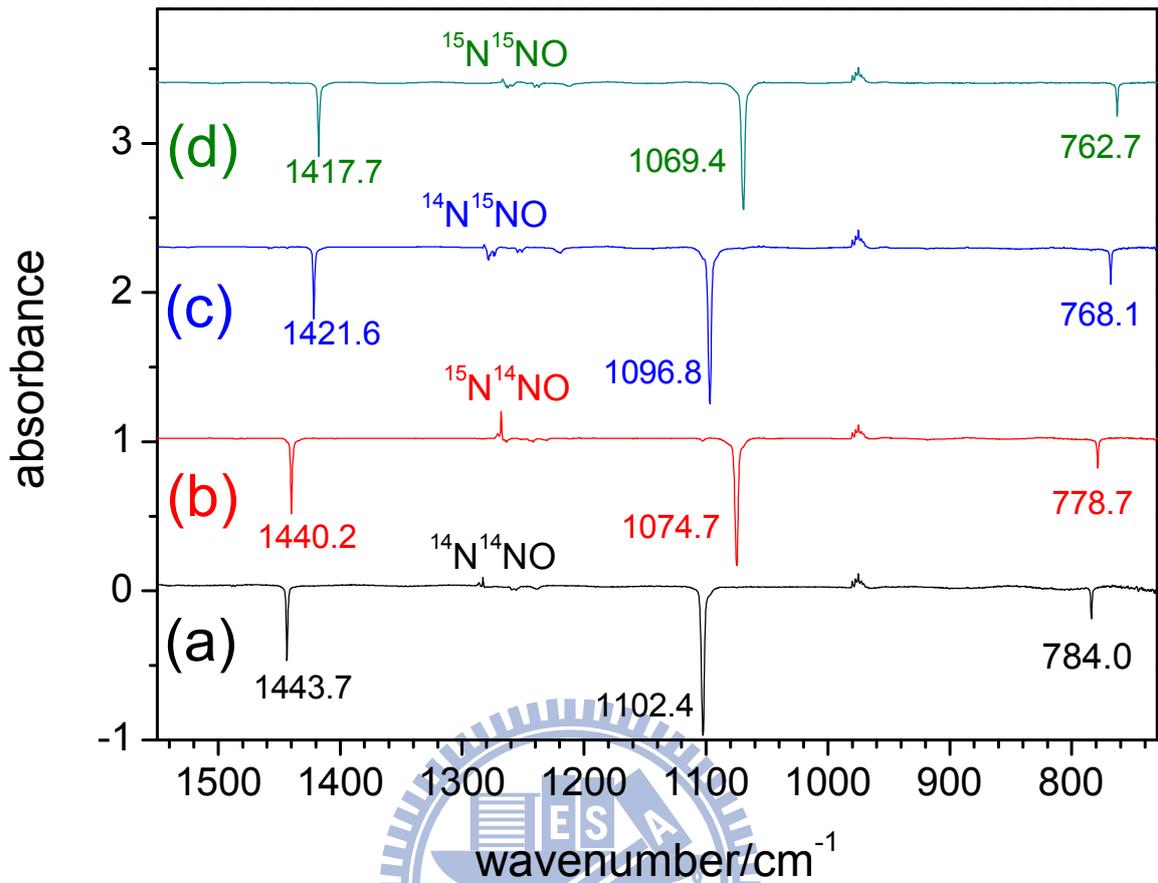


圖 4-4 經過 248 nm 雷射或中壓汞燈之光波光解產物 $^{15}\text{N-GeN}_2\text{O}$ 之差異光譜。

此三根為 $^{1}\text{GeNNO}$ 的主要吸收峰：(a) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ ；(b) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ；

(c) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ ；(d) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 。位於 975 cm^{-1} 之五重峰為前人

指派過的 GeO 。

圖 4-5 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p)理論計算所得 GeN₂O

之同分異構物的能量與幾何結構。鍵長單位為 Å，鍵角單位為 degrees，相

對能量單位為 kJ mol⁻¹。B3LYP/6-311+G(d,p)之結果列於括號中。

(1) ¹GeNNO

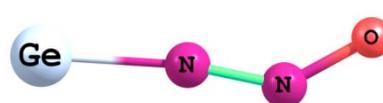
$$\Delta E = -98.0 \text{ (-100.3)}$$



$$\begin{aligned} r(\text{GeN}) &= 1.692 \text{ (1.694)} \\ r(\text{NN}) &= 1.324 \text{ (1.331)} \\ r(\text{NO}) &= 1.211 \text{ (1.212)} \\ \angle \text{GeNN} &= 165.6 \text{ (165.3)} \\ \angle \text{NNO} &= 117.3 \text{ (117.0)} \end{aligned}$$

(2) ³GeNNO

$$\Delta E = -45.9 \text{ (-46.3)}$$



$$\begin{aligned} r(\text{GeN}) &= 1.801 \text{ (1.802)} \\ r(\text{NN}) &= 1.205 \text{ (1.211)} \\ r(\text{NO}) &= 1.218 \text{ (1.220)} \\ \angle \text{GeNN} &= 171.1 \text{ (171.9)} \\ \angle \text{NNO} &= 140.3 \text{ (139.9)} \end{aligned}$$

(3) cyc-¹Ge-η²(NN(O))

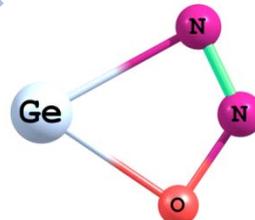
$$\Delta E = -95.0 \text{ (-89.0)}$$



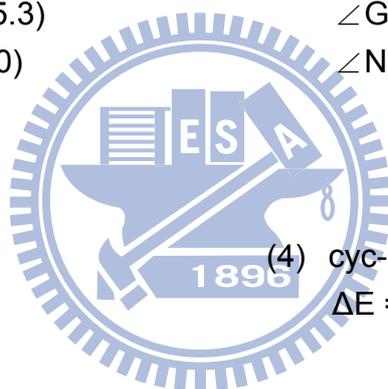
$$\begin{aligned} r(\text{GeN}_1) &= 1.912 \text{ (1.920)} \\ r(\text{GeN}_2) &= 1.937 \text{ (1.948)} \\ r(\text{NN}) &= 1.290 \text{ (1.293)} \\ r(\text{NO}) &= 1.218 \text{ (1.220)} \\ \angle \text{GeN}_2\text{N}_1 &= 69.4 \text{ (69.3)} \\ \angle \text{GeN}_1\text{N}_2 &= 71.5 \text{ (71.7)} \\ \angle \text{N}_1\text{GeN}_2 &= 39.2 \text{ (39.0)} \\ \angle \text{GeN}_2\text{O} &= 160.5 \text{ (160.4)} \\ \angle \text{N}_1\text{N}_2\text{O} &= 130.1 \text{ (130.3)} \end{aligned}$$

(4) cyc-³Ge-η²(NNO)

$$\Delta E = -45.4 \text{ (-34.9)}$$

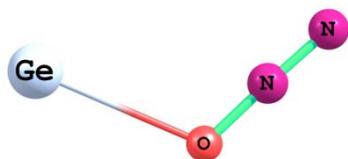


$$\begin{aligned} r(\text{GeN}) &= 2.137 \text{ (2.190)} \\ r(\text{NN}) &= 1.191 \text{ (1.192)} \\ r(\text{NO}) &= 1.358 \text{ (1.351)} \\ r(\text{OGe}) &= 1.982 \text{ (2.023)} \\ \angle \text{GeNN} &= 86.8 \text{ (86.7)} \\ \angle \text{NNO} &= 119.4 \text{ (120.3)} \\ \angle \text{NOGe} &= 89.3 \text{ (89.9)} \\ \angle \text{OGeN} &= 64.5 \text{ (63.0)} \end{aligned}$$



(5) $^1\text{GeONN}$

$$\Delta E = 85.5 (87.4)$$



$$\begin{aligned} r(\text{GeO}) &= 2.513 (2.543) [2.545] \\ r(\text{ON}) &= 1.198 (1.197) [1.197] \\ r(\text{NN}) &= 1.115 (1.120) [1.120] \\ \angle \text{GeON} &= 113.0 (116.4) [117.5] \\ \angle \text{ONN} &= 177.9 (178.7) [178.9] \end{aligned}$$

(6) $^3\text{GeONN}$

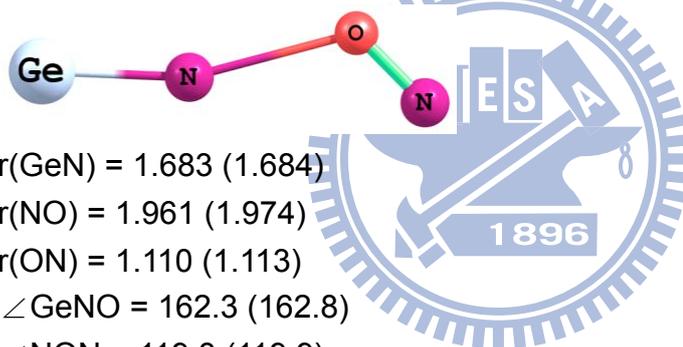
$$\Delta E = -9.7 (-10.7)$$



$$\begin{aligned} r(\text{GeO}) &= 2.627 (2.636) [2.641] \\ r(\text{ON}) &= 1.191 (1.192) [1.192] \\ r(\text{NN}) &= 1.117 (1.122) [1.222] \\ \angle \text{GeON} &= 119.1 (123.1) [123.4] \\ \angle \text{ONN} &= 179.5 (179.7) [179.7] \end{aligned}$$

(7) $^1\text{GeNON}$

$$\Delta E = 122.7 (118.7)$$

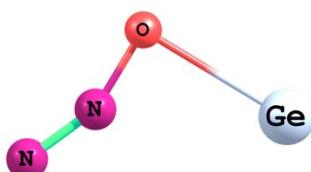


$$\begin{aligned} r(\text{GeN}) &= 1.683 (1.684) \\ r(\text{NO}) &= 1.961 (1.974) \\ r(\text{ON}) &= 1.110 (1.113) \\ \angle \text{GeNO} &= 162.3 (162.8) \\ \angle \text{NON} &= 119.8 (119.9) \end{aligned}$$

圖 4-6 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p)理論計算所得之過渡態 TS1 到 TS8 的能量與幾何結構。鍵長單位為 Å，鍵角單位為 degrees，相對能量單位為 kJ mol^{-1} 。B3LYP/6-311+G(d,p)之結果列於括號中。

(1) TS1

$$\Delta E = 12.3 \text{ (12.7)}$$



$$r(\text{GeO}) = 2.248 \text{ (2.278)}$$

$$r(\text{ON}) = 1.245 \text{ (1.249)}$$

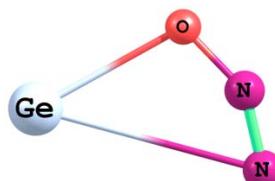
$$r(\text{NN}) = 1.131 \text{ (1.138)}$$

$$\angle \text{GeON} = 89.6 \text{ (89.1)}$$

$$\angle \text{ONN} = 157.1 \text{ (155.9)}$$

(2) TS2

$$\Delta E = 25.5 \text{ (22.7)}$$



$$r(\text{GeN}) = 3.226 \text{ (3.262)}$$

$$r(\text{NN}) = 1.137 \text{ (1.143)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.230 \text{ (1.232)}$$

$$r(\text{OGe}) = 2.321 \text{ (2.342)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 61.7 \text{ (61.9)}$$

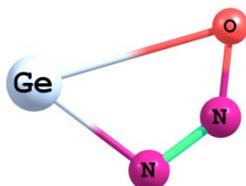
$$\angle \text{NNO} = 149.8 \text{ (149.2)}$$

$$\angle \text{NOGe} = 103.4 \text{ (104.3)}$$

$$\angle \text{OGeN} = 45.1 \text{ (44.6)}$$

(3) TS3

$$\Delta E = -9.0 \text{ (-7.0)}$$



$$r(\text{GeN}) = 1.956 \text{ (1.980)}$$

$$r(\text{NN}) = 1.210 \text{ (1.212)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.240 \text{ (1.244)}$$

$$r(\text{OGe}) = 2.775 \text{ (2.746)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 106.2 \text{ (104.9)}$$

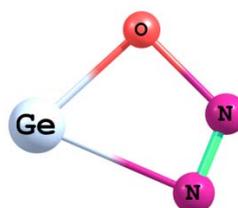
$$\angle \text{NNO} = 133.0 \text{ (132.5)}$$

$$\angle \text{NOGe} = 67.5 \text{ (68.8)}$$

$$\angle \text{OGeN} = 53.3 \text{ (53.9)}$$

(4) TS4

$$\Delta E = -37.7 \text{ (-28.4)}$$



$$r(\text{GeN}) = 2.287 \text{ (2.460)}$$

$$r(\text{NN}) = 1.149 \text{ (1.151)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.602 \text{ (1.569)}$$

$$r(\text{OGe}) = 1.902 \text{ (1.924)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 88.5 \text{ (85.1)}$$

$$\angle \text{NNO} = 113.2 \text{ (115.7)}$$

$$\angle \text{NOGe} = 92.1 \text{ (96.9)}$$

$$\angle \text{OGeN} = 66.2 \text{ (62.3)}$$

(5) TS5

$$\Delta E = 133.7 \text{ (129.0)}$$



$$r(\text{GeN}) = 1.734 \text{ (1.736)}$$

$$r(\text{NN}) = 2.028 \text{ (2.011)}$$

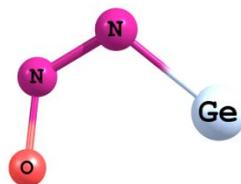
$$r(\text{NO}) = 1.157 \text{ (1.160)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 123.0 \text{ (122.4)}$$

$$\angle \text{NNO} = 121.9 \text{ (122.0)}$$

(6) TS6

$$\Delta E = -46.3 \text{ (-45.2)}$$



$$r(\text{GeN}) = 1.772 \text{ (1.782)}$$

$$r(\text{NN}) = 1.308 \text{ (1.308)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.246 \text{ (1.251)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 111.6 \text{ (111.4)}$$

$$\angle \text{NNO} = 116.2 \text{ (115.7)}$$

$$\text{Dih. } \angle \text{GeNNO} = 32.0 \text{ (26.6)}$$

(7) TS7

$$\Delta E = -30.8 \text{ (-31.3)}$$



$$r(\text{GeN}) = 1.760 \text{ (1.765)}$$

$$r(\text{NN}) = 1.385 \text{ (1.384)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.207 \text{ (1.210)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 99.1 \text{ (98.3)}$$

$$\angle \text{NNO} = 114.8 \text{ (115.1)}$$

(8) TS8

$$\Delta E = 162.8 \text{ (158.2)}$$



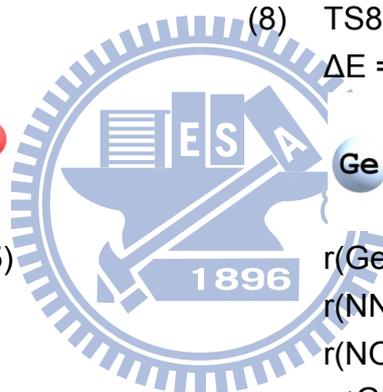
$$r(\text{GeN}) = 1.696 \text{ (1.701)}$$

$$r(\text{NN}) = 2.515 \text{ (2.519)}$$

$$r(\text{NO}) = 1.096 \text{ (1.100)}$$

$$\angle \text{GeNN} = 132.8 \text{ (139.1)}$$

$$\angle \text{NNO} = 66.0 \text{ (66.1)}$$



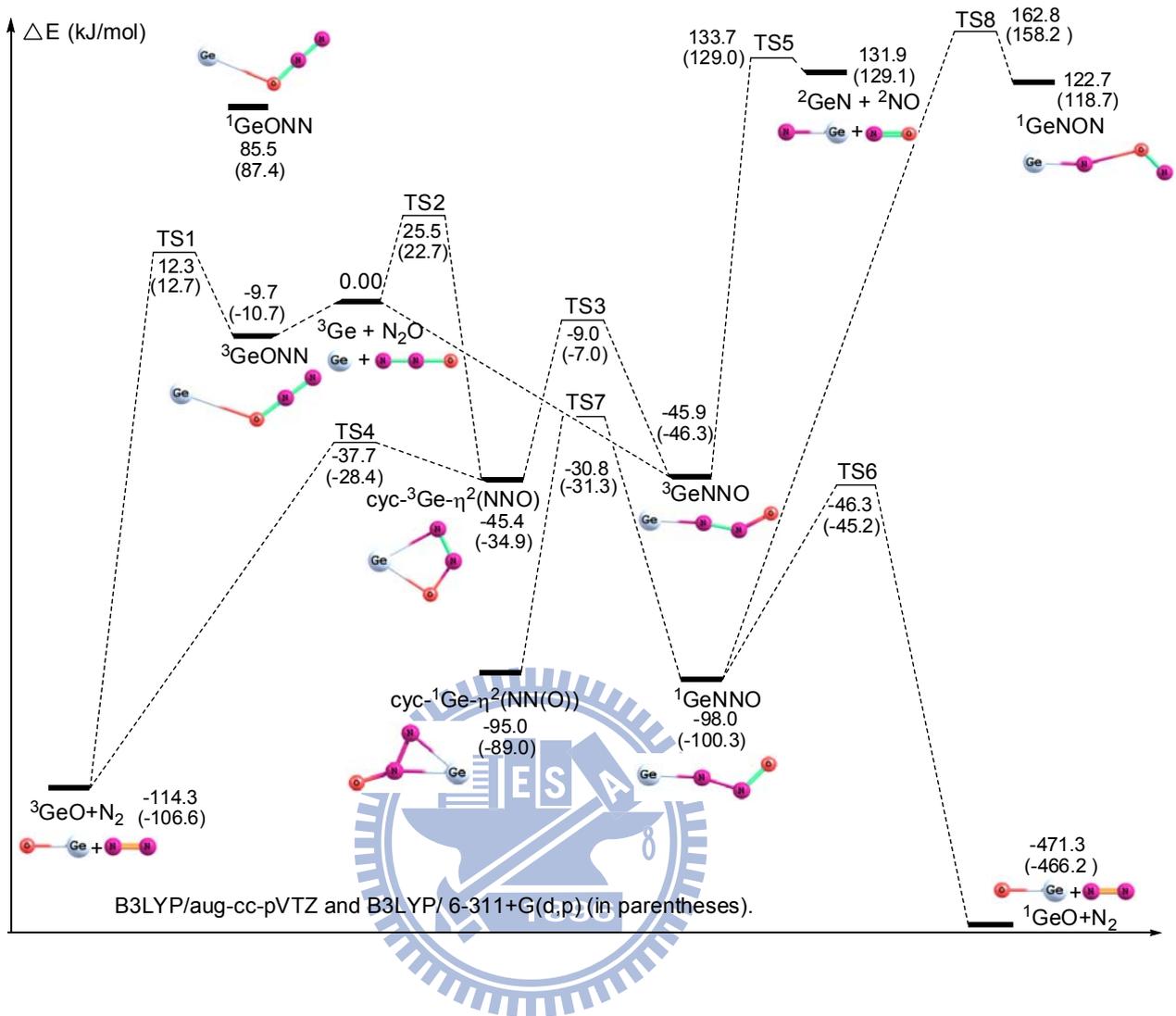


圖 4-7 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) 理論計算所得 GeN_2O 之位能面。相對能量單位為 kJ mol^{-1} 。B3LYP/6-311+G(d,p)之結果列於括號中。

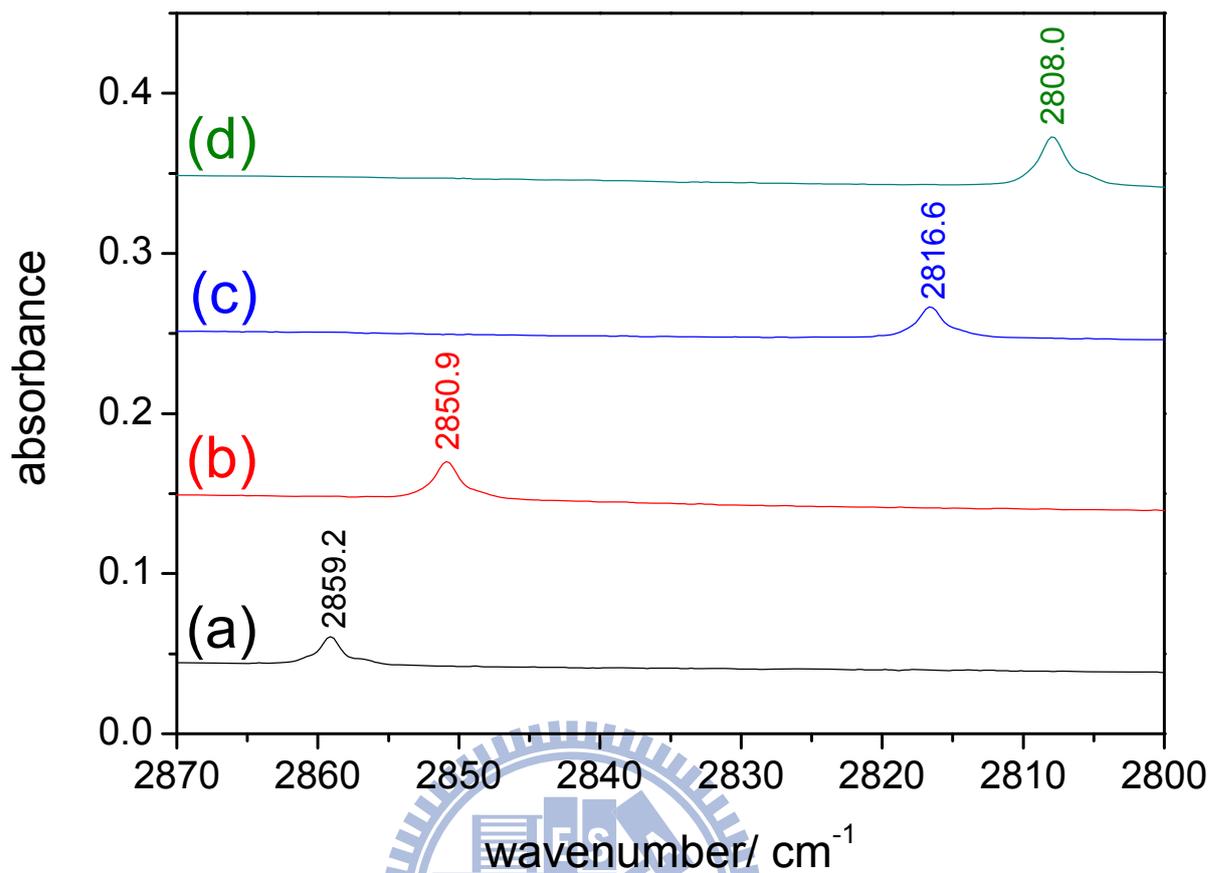


圖 4-8 共同沉積 Ge 與 ^{15}N 同位素取代之 N_2O ($\text{N}_2\text{O}/\text{Ar} = 1/200$) 後，位於 $2800\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ 光區的紅外光譜：(a) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ ，(b) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ，(c) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ ，(d) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 。如圖所示，為 $^1\text{GeNNO}$ 的 $2\nu_1$ 吸收峰。

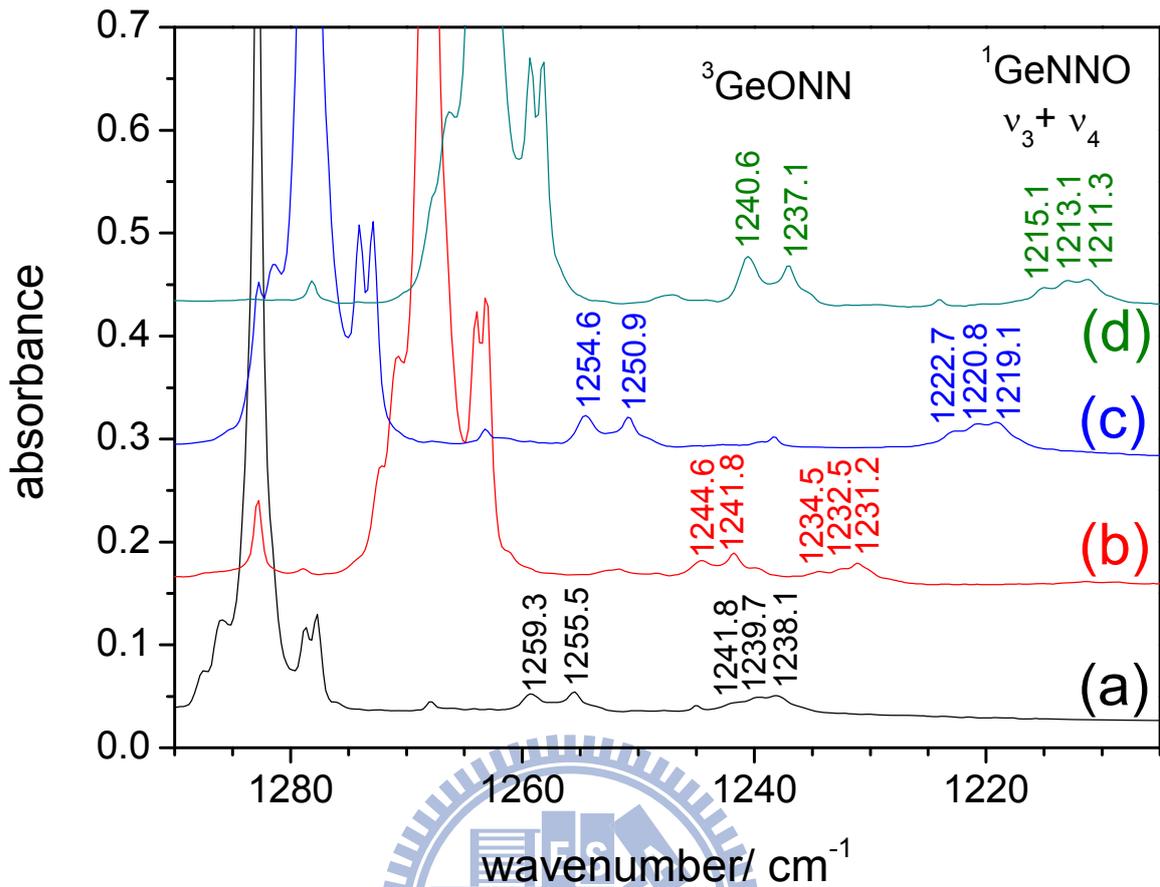


圖 4-9 共同沉積 Ge 與 ¹⁵N 同位素取代之 N₂O (N₂O / Ar = 1/200)後，位於 1205–1290 cm⁻¹ 光區的紅外光譜：(a) Ge + ¹⁴N¹⁴NO，(b) Ge + ¹⁵N¹⁴NO，(c) Ge + ¹⁴N¹⁵NO，(d) Ge + ¹⁵N¹⁵NO。如圖所示，吾人指派靠近 N₂O 之 v₂ 振動模的微弱雙重吸收峰為 ³GeONN 的 v₂ 吸收峰；右邊有 Ge 天然同位素位移的三重峰為 ¹GeNNO 的 v₃ + v₄ 振動模。

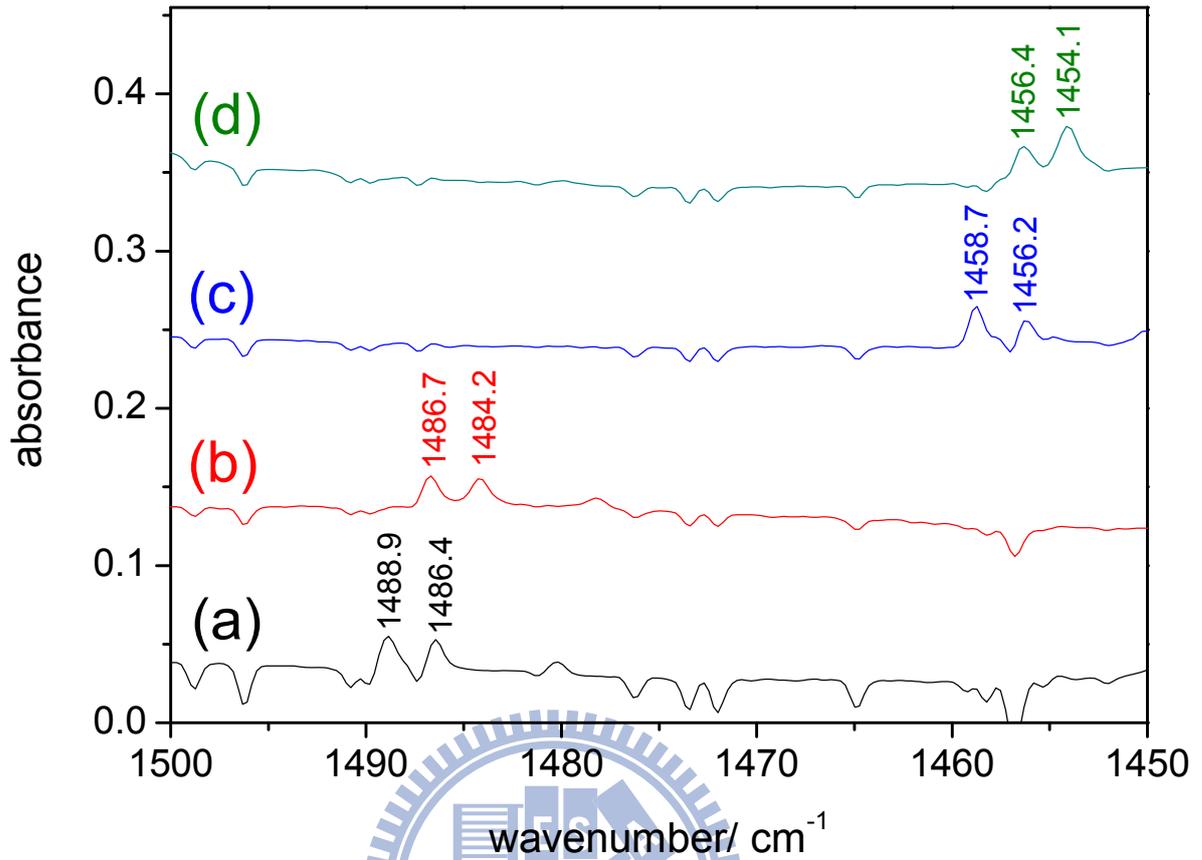


圖 4-10 共同沉積 Ge 與 ^{15}N 同位素取代之 N_2O ($\text{N}_2\text{O} / \text{Ar} = 1/200$) 後，位於 $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 光區的紅外光譜：(a) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ ，(b) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ，(c) $\text{Ge} + ^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ ，(d) $\text{Ge} + ^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$ 。如圖所示，吾人指派此微弱的雙重吸收峰為 $\text{cyc-}^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$ 的 ν_1 吸收峰。

表 4-1 實驗觀測之共沉積 Ge 與 N₂O/Ar (1/200)於 11 K 的樣品靶面所產生的新吸收峰振動波數 (cm⁻¹)。

group	species	mode	¹⁴ N ¹⁴ NO	¹⁵ N ¹⁴ NO	¹⁴ N ¹⁵ NO	¹⁵ N ¹⁵ NO
A	¹ GeNNO	v ₁	1443.7	1440.2	1421.6	1417.7
		v ₂	1102.4	1074.7	1096.8	1069.4
		v ₃	784.0	778.7	768.1	762.7
		v ₃ + v ₄	1241.8 ^a	1234.5 ^a	1222.7 ^a	1215.1 ^a
			1239.7	1232.5	1220.8	1213.1
			1238.1	1231.2	1219.1	1211.3
2v ₁	2859.2	2850.9	2816.6	2808.0		
B	³ GeONN	v ₂	1259.3	1244.6	1254.6	1240.6
			1255.5	1241.8	1250.9	1237.1
C	cyc- ¹ Ge-η ² (NN(O))	v ₁	1488.9	1486.7	1458.7	1456.4
			1486.4	1484.2	1456.2	1454.1

^a 第一列及第二列分別為 ⁷⁰Ge 與 ⁷²Ge-N₂O，第三列為無法解析開之 ⁷³Ge 與 ⁷⁴Ge-N₂O。



表 4-2 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) 理論計算得到 GeN₂O

的同分異構物之能量、零點能量及相對能量。

species	energy + 2261 ^a	zero- point energy	relative energy ^b
	/hartree	/hartree	/kJ mol ⁻¹
³ Ge + N ₂ O	-0.73483 (-0.63850) ^c	0.01110 (0.01101) ^c	0.0 (0.0) ^c
³ GeNNO	-0.75232 (-0.65614)	0.00947 (0.00948)	-45.9 (-46.3)
¹ GeNNO	-0.77215 (-0.67669)	0.00949 (0.00952)	-98.0 (-100.3)
cyc- ³ Ge-η ² (NNO)	-0.75211 (-0.65180)	0.00958 (0.00948)	-45.4 (-34.9)
cyc- ¹ Ge-η ² (NN(O))	-0.77101 (-0.67239)	0.01090 (0.01085)	-95.0 (-89.0)
³ GeONN	-0.73851 (-0.64259)	0.01141 (0.01129)	-9.7 (-10.7)
¹ GeONN	-0.70228 (-0.60523)	0.01122 (0.01115)	85.5 (87.4)
¹ GeNON	-0.68811 (-0.59330)	0.00856 (0.00859)	122.7 (118.7)
¹ GeO + N ₂	-0.91432 (-0.81605)	0.00785 (0.00780)	-471.3 (-466.2)
³ GeO + N ₂	-0.77835 (-0.67909)	0.00719 (0.00711)	-114.3 (-106.6)
² GeN + ² NO	-0.68460 (-0.58932)	0.00665 (0.00665)	131.9 (129.1)

a 已校正過零點能量。理論計算出 ³Ge -2077.00796 (-2076.93129)、N₂O -184.72687 (-184.70722)、N₂ -109.56501 (-109.55412)、²NO -129.93876 (-129.92715)、²GeN -2131.74584 (-2131.66217)、¹GeO -2152.34931 (-2152.26193)、³GeO -2152.21334 (-2152.12496)。單位：Hartree

b 設 Ge + N₂O 為相對能量之 0 點。

c 括號中為 B3LYP/ 6-311+G(d,p) 計算之結果。

表 4-3 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) 計算出每個同分異構物的振動波數 (vibrational wavenumbers)、紅外光譜強度 (IR intensities)、¹⁵N-同位素比例 (isotopic ratio)。

v _i	sym.	mode	absorption		isotopic ratio ^a		
			σ/cm ⁻¹	IR int.	¹⁵ N ¹⁴ NO	¹⁴ N ¹⁵ NO	¹⁵ N ¹⁵ NO
(1) ¹ GeNNO							
v ₁	A'	NO stretch	1510.6 (1523.5) ^b	243.5 (258.2) ^b	0.9984 (0.9985) ^b	0.9842 (0.9841) ^b	0.9824 (0.9823) ^b
v ₂	A'	NN + GeN stretch	1165.4 (1159.2)	454.7 (479.1)	0.9726 (0.9726)	0.9952 (0.9953)	0.9681 (0.9680)
v ₃	A'	NNO bend + NN stretch	772.5 (778.1)	19.0 (26.5)	0.9935 (0.9935)	0.9783 (0.9785)	0.9717 (0.9719)
v ₄	A'	GeN stretch + GeNN bend	465.0 (460.7)	6.4 (7.1)	0.9972 (0.9974)	0.9908 (0.9908)	0.9882 (0.9883)
v ₅	A'	GeNN bend	133.5 (130.7)	6.1 (7.3)	0.9792 (0.9792)	0.9985 (0.9986)	0.9779 (0.9779)
v ₆	A''	out-of-plane deformation	118.0 (125.0)	5.4 (7.3)	0.9715 (0.9716)	0.9970 (0.9970)	0.9684 (0.9684)
(2) ³ GeNNO							
v ₁	A'	NNO a-stretch	1712.2 (1714.7)	257.4 (262.1)	0.9932 (0.9933)	0.9781 (0.9780)	0.9710 (0.9711)
v ₂	A'	NNO s-stretch	1185.7 (1185.2)	274.8 (274.3)	0.9840 (0.9841)	0.9968 (0.9967)	0.9809 (0.9807)
v ₃	A'	NNO bend	621.0 (620.7)	80.6 (77.7)	0.9916 (0.9916)	0.9798 (0.9797)	0.9716 (0.9716)
v ₄	A'	GeN stretch + NNO bend	350.1 (346.4)	1.7 (2.2)	0.9935 (0.9933)	0.9932 (0.9934)	0.9868 (0.9868)
v ₅	A'	GeNN bend	113.4 (109.1)	1.7 (2.5)	0.9785 (0.9785)	0.9983 (0.9984)	0.9771 (0.9772)
v ₆	A''	out-of-plane deformation	175.0 (185.8)	5.8 (7.1)	0.9722 (0.9728)	0.9959 (0.9950)	0.9680 (0.9676)
(3) cyc- ¹ Ge-η ² (NN(O))							
v ₁	A'	NO stretch	1549.7 (1558.5)	450.8 (459.1)	0.9989 (0.9989)	0.9785 (0.9786)	0.9775 (0.9776)
v ₂	A'	NN stretch	1190.2	18.9	0.9822	0.9881	0.9698

			(1193.9)	(20.0)	(0.9823)	(0.9880)	(0.9699)
v_3	A'	NNO bend	795.0 (790.5)	22.7 (24.0)	0.9836 (0.9839)	0.9932 (0.9928)	0.9765 (0.9764)
v_4	A'	GeNN s-stretch	526.0 (513.9)	20.5 (20.2)	0.9867 (0.9863)	0.9906 (0.9909)	0.9781 (0.9780)
v_5	A'	GeNN bend	300.3 (293.6)	12.1 (11.9)	0.9933 (0.9933)	0.9932 (0.9932)	0.9868 (0.9868)
v_6	A''	out-of-plane deformation	422.5 (413.6)	2.0 (1.7)	0.9992 (0.9991)	0.9741 (0.9741)	0.9733 (0.9733)
(4) cyc- ³ Ge- η^2 (NNO)							
v_1	A	NN stretch	1654.4 (1682.2)	201.3 (199.3)	0.9831 (0.9831)	0.9835 (0.9835)	0.9663 (0.9662)
v_2	A	NO stretch	847.3 (861.0)	52.8 (60.1)	0.9978 (0.9977)	0.9900 (0.9898)	0.9877 (0.9875)
v_3	A	NNO bend	660.7 (655.8)	26.2 (25.8)	0.9885 (0.9887)	0.9804 (0.9804)	0.9692 (0.9694)
v_4	A	out-of-plane deformation	429.7 (417.3)	5.4 (4.6)	0.9913 (0.9916)	0.9824 (0.9822)	0.9736 (0.9736)
v_5	A	GeO stretch	360.9 (329.2)	10.6 (11.4)	0.9988 (0.9992)	0.9994 (0.9993)	0.9981 (0.9984)
v_6	A	GeN stretch	250.0 (214.5)	1.5 (1.9)	0.9803 (0.9798)	0.9961 (0.9964)	0.9768 (0.9766)
(5) ¹ GeONN							
v_1	A	NNO a-stretch	2346.8 (2353.5)	390.9 (390.0)	0.9884 (0.9886)	0.9793 (0.9791)	0.9673 (0.9674)
v_2	A	NNO s-stretch	1256.7 (1275.9)	82.5 (110.6)	0.9884 (0.9883)	0.9976 (0.9977)	0.9865 (0.9864)
v_3	A	out-of-plane deformation	586.0 (556.4)	3.1 (5.2)	0.9938 (0.9939)	0.9770 (0.9771)	0.9707 (0.9708)
v_4	A	NNO bend	527.5 (510.1)	52.5 (24.7)	0.9936 (0.9936)	0.9784 (0.9780)	0.9718 (0.9715)
v_5	A	GeO stretch	146.8 (140.5)	17.9 (16.7)	0.9951 (0.9966)	0.9982 (0.9976)	0.9931 (0.9941)
v_6	A	GeONN bend	59.5 (58.5)	0.0 (0.0)	0.9878 (0.9860)	0.9931 (0.9941)	0.9813 (0.9805)
(6) ³ GeONN							
v_1	A	NNO a-stretch	2345.9 (2349.3)	461.6 (495.3)	0.9889 (0.9891)	0.9790 (0.9789)	0.9675 (0.9676)

ν_2	A	NNO s-stretch	1295.8 (1302.1)	113.9 (110.4)	0.9881 (0.9879)	0.9979 (0.9981)	0.9864 (0.9863)
ν_3	A	NNO bend	601.4 (576.8)	3.3 (3.0)	0.9943 (0.9944)	0.9773 (0.9773)	0.9715 (0.9716)
ν_4	A	out-of-plane deformation	593.6 (559.5)	4.2 (5.9)	0.9939 (0.9940)	0.9771 (0.9771)	0.9709 (0.9710)
ν_5	A	GeO stretch	115.6 (114.1)	8.0 (6.5)	0.9969 (0.9970)	0.9974 (0.9970)	0.9942 (0.9939)
ν_6	A	GeONN bend	56.4 (53.7)	0.2 (0.2)	0.9842 (0.9832)	0.9951 (0.9957)	0.9797 (0.9791)
(7) $^1\text{GeNON}$							
ν_1	A'	terminal NO stretch	2000.2 (2014.6)	1305.7 (1337.8)	1.0000 (1.0000)	0.9819 (0.9819)	0.9819 (0.9819)
ν_2	A'	GeN stretch	976.8 (968.5)	261.7 (252.5)	0.9711 (0.9710)	1.0000 (1.0000)	0.9711 (0.9710)
ν_3	A'	NON bend	496.1 (487.1)	52.8 (52.5)	0.9957 (0.9958)	0.9919 (0.9920)	0.9876 (0.9878)
ν_4	A'	central NO stretch	231.7 (231.8)	30.4 (26.9)	0.9991 (0.9992)	0.9846 (0.9844)	0.9837 (0.9836)
ν_5	A'	GeNO bend	37.4 (30.6)	21.3 (25.7)	0.9751 (0.9746)	0.9953 (0.9961)	0.9704 (0.9708)
ν_6	A''	out-of-plane deformation	12.8 (36.3)	25.5 (31.0)	0.9886 (0.9729)	0.9738 (0.9943)	0.9627 (0.9670)

a 在此吾人定義同位素比率=同位素取代之同分異構物之振動波數/含 ^{74}Ge 、 ^{14}N 、 ^{16}O 分子之振動波數。

b B3LYP/6-311+G(d,p)計算結果列於括號中。

表 4-4 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3LYP/6-311+G(d,p) 計算出每個同分異構物之 ^{72}Ge 、 ^{70}Ge 及 ^{18}O -同位素比例 (isotopic ratio)。

v_i	sym.	mode	isotopic ratio ^a			
			$^{74}\text{Ge}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	$^{72}\text{Ge}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	$^{70}\text{Ge}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$	$^{74}\text{Ge}^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$
(1) $^1\text{GeNNO}$						
v_1	A'	NO stretch	1510.6 (1523.5)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9735 (0.9735)
v_2	A'	NN + GeN stretch	1165.4 (1159.2)	1.0006 (1.0006)	1.0012 (1.0012)	0.9993 (0.9993)
v_3	A'	NNO bend + NN stretch	772.5 (778.1)	1.0002 (1.0002)	1.0005 (1.0005)	0.9920 (0.9917)
v_4	A'	GeN stretch + GeNN bend	465.0 (460.7)	1.0042 (1.0042)	1.0085 (1.0086)	0.9789 (0.9788)
v_5	A'	GeNN bend	133.5 (130.7)	1.0009 (1.0009)	1.0019 (1.0018)	0.9836 (0.9834)
v_6	A''	out-of-plane deformation	118.0 (125.0)	1.0005 (1.0005)	1.0010 (1.0010)	0.9985 (0.9983)
(2) $^3\text{GeNNO}$						
v_1	A'	NNO a-stretch	1712.2 (1714.7)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9928 (0.9925)
v_2	A'	NNO s-stretch	1185.7 (1185.2)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9748 (0.9750)
v_3	A'	NNO bend	621.0 (620.7)	1.0009 (1.0009)	1.0019 (1.0018)	0.9948 (0.9947)
v_4	A'	GeN stretch + NNO bend	350.1 (346.4)	1.0041 (1.0042)	1.0085 (1.0086)	0.9812 (0.9814)
v_5	A'	GeNN bend	113.4 (109.1)	1.0009 (1.0009)	1.0018 (1.0018)	0.9850 (0.9848)
v_6	A''	out-of-plane deformation	175.0 (185.8)	1.0004 (1.0004)	1.0009 (1.0008)	0.9988 (0.9993)
(3) cyc- $^1\text{Ge-}\eta^2(\text{NN}(\text{O}))$						
v_1	A'	NO stretch	1549.7 (1558.5)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9824 (0.9822)
v_2	A'	NN stretch	1190.2 (1193.9)	1.0000 (1.0000)	1.0001 (1.0001)	0.9936 (0.9934)
v_3	A'	NNO bend	795.0	1.0001	1.0002	0.9827

			(790.5)	(1.0001)	(1.0002)	(0.9827)
v_4	A'	GeNN s-stretch	526.0 (513.9)	1.0037 (1.0037)	1.0076 (1.0076)	0.9947 (0.9949)
v_5	A'	GeNN bend	300.3 (293.6)	1.0025 (1.0025)	1.0051 (1.0051)	0.9750 (0.9750)
v_6	A''	out-of-plane deformation	422.5 (413.6)	1.0002 (1.0002)	1.0003 (1.0003)	0.9891 (0.9891)
(4) cyc- ³ Ge- η^2 (NNO)						
v_1	A	NN stretch	1654.4 (1682.2)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9999 (1.0000)
v_2	A	NO stretch	847.3 (861.0)	1.0001 (1.0000)	1.0001 (1.0001)	0.9647 (0.9650)
v_3	A	NNO bend	660.7 (655.8)	1.0001 (1.0001)	1.0003 (1.0003)	0.9953 (0.9950)
v_4	A	out-of-plane deformation	429.7 (417.3)	1.0002 (1.0002)	1.0004 (1.0004)	0.9887 (0.9887)
v_5	A	GeO stretch	360.9 (329.2)	1.0030 (1.0033)	1.0061 (1.0067)	0.9580 (0.9589)
v_6	A	GeN stretch	250.0 (214.5)	1.0035 (1.0031)	1.0071 (1.0064)	0.9960 (0.9949)
(5) ¹ GeONN						
v_1	A	NNO a-stretch	2346.8 (2353.5)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9983 (0.9981)
v_2	A	NNO s-stretch	1256.7 (1275.9)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9660 (0.9660)
v_3	A	out-of-plane deformation	586.0 (556.4)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9927 (0.9924)
v_4	A	NNO bend	527.5 (510.1)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9910 (0.9915)
v_5	A	GeO stretch	146.8 (140.5)	1.0015 (1.0020)	1.0030 (1.0041)	0.9595 (0.9601)
v_6	A	GeONN bend	59.5 (58.5)	1.0044 (1.0038)	1.0089 (1.0078)	0.9920 (0.9910)
(6) ³ GeONN						
v_1	A	NNO a-stretch	2345.9 (2349.3)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9980 (0.9978)
v_2	A	NNO s-stretch	1295.8 (1302.1)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9660 (0.9662)

v ₃	A	NNO bend	601.4 (576.8)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9913 0.9913
v ₄	A	out-of-plane deformation	593.6 (559.5)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9923 0.9923
v ₅	A	GeO stretch	115.6 (114.1)	1.0022 (1.0024)	1.0045 (1.0050)	0.9609 0.9623
v ₆	A	GeONN bend	56.4 (53.7)	1.0035 (1.0031)	1.0071 (1.0063)	0.9910 0.9902
(7) ¹ GeNON						
v ₁	A'	terminal NO stretch	2000.2 (2014.6)	1.0000 (1.0000)	1.0000 (1.0000)	0.9741 (0.9740)
v ₂	A'	GeN stretch	976.8 (968.5)	1.0019 (1.0018)	1.0038 (1.0038)	0.9996 (0.9996)
v ₃	A'	NON bend	496.1 (487.1)	1.0001 (1.0001)	1.0002 (1.0002)	0.9649 (0.9646)
v ₄	A'	central NO stretch	231.7 (231.8)	1.0032 (1.0032)	1.0064 (1.0065)	0.9821 (0.9823)
v ₅	A'	GeNO bend	37.4 (30.6)	1.0008 (1.0010)	1.0016 (1.0020)	0.9957 (0.9959)
v ₆	A''	out-of-plane deformation	12.8 (36.3)	1.0018 (1.0002)	1.0037 (1.0004)	1.0127 (0.9994)

a 在此吾人定義同位素比率=同位素取代之同分異構物之振動波數/含 ⁷⁴Ge、¹⁴N、¹⁶O 分子之振動波數。

b B3LYP/6-311+G(d,p)計算結果列於括號中。

表 4-5 比較同分異構物 GeN₂O 之實驗觀測與理論預測的振動波數與 ¹⁵N-同位素比例 (isotopic ratio)。

species	v _i		σ /cm ⁻¹	isotopic ratio		
	observed			¹⁵ N ¹⁴ NO	¹⁴ N ¹⁵ NO	¹⁵ N ¹⁵ NO
¹ GeNNO	v ₁	expt.	1443.7	0.9976	0.9847	0.9820
		cal.	1510.6 (1523.5) ^b	0.9984 (0.9985) ^b	0.9842 (0.9841) ^b	0.9824 (0.9823) ^b
	v ₂	expt.	1102.4	0.9749	0.9949	0.9701
		cal.	1165.4 (1159.2)	0.9726 (0.9726)	0.9952 (0.9953)	0.9681 (0.9680)
	v ₃	expt.	784.0	0.9932	0.9797	0.9728
		cal.	772.5 (778.1)	0.9935 (0.9935)	0.9783 (0.9785)	0.9717 (0.9719)
	v ₃ + v ₄	expt.	1241.8	0.9941	0.9846	0.9785
			1239.7	0.9942	0.9848	0.9785
			1238.1	0.9944	0.9847	0.9784
		cal.	1237.5 (1238.8)	0.9949 (0.9949)	0.9830 (0.9830)	0.9779 (0.9780)
2v ₁	expt.	2859.2	0.9971	0.9851	0.9821	
	cal.	3021.2 (3047.0)	0.9984 (0.9985)	0.9842 (0.9841)	0.9824 (0.9823)	
³ GeONN	v ₂	expt.	1259.3	0.9883	0.9963	0.9852
			1255.5	0.9891	0.9963	0.9853
	cal.	1295.8 (1302.1)	0.9881 (0.9879)	0.9979 (0.9981)	0.9864 (0.9863)	
cyc- ¹ Ge-η ² (NN(O))	v ₁	expt.	1488.9	0.9985	0.9797	0.9782
			1486.4	0.9985	0.9797	0.9783
		cal.	1549.7 (1558.5)	0.9989 (0.9989)	0.9785 (0.9786)	0.9775 (0.9776)

a 在此吾人定義同位素比率=同位素取代之同分異構物之振動波數/含 ⁷⁴Ge、¹⁴N、¹⁶O 分子之振動波數。

b B3LYP/6-311+G(d,p)計算結果列於括號中。

參考文獻

1. X. Wang, L. Andrews, and G. P. Kushto, *J. Phys. Chem. A* **106**, 5809 (2002).
2. X. Wang and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6581 (2003).
3. M. Zhou, L. Jiang, and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3325 (2005).
4. L. Zhang, J. Dong, and M. Zhou, *J. Chem. Phys.* **113**, 8700 (2000).
5. A. Feltrin, S. N. Cesaro, and F. Ramondo, *Vib. Spectrosc.* **10**, 139 (1996).
6. Y.-L. Teng, L. Jiang, S. Han, and Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* **111**, 6225 (2007).
7. J. S. Ogden and M. J. Ricks, *J. Chem. Phys.* **52**, 352 (1970).
8. M. Bahou, K. Sankaran, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, D. Rayner, and B. Simard, *J. Chem. Phys.* **118**, 9710 (2003).
9. W. G. Fateley, H. A. Bent, and B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* **31**, 204 (1959).
10. L. Krim and N. Lacombe, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2289 (1998).
11. T.-L. Chang, W.-J. Li, G.-S. Qiao, Q.-Y. Qian, and Z.-Y. Chu, *Int. J. Mass Spectrom.* **189**, 205 (1999).
12. M. Bahou, K. Sankaran, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, D. Rayner, and B. Simard, *J. Chem. Phys.* **118**, 9710 (2003).
13. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 03 Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
14. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
15. A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
16. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
17. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
18. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
19. J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).

20. A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, and H. Preuß, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
21. M. Dolg, *Effective Core Potentials in Modern Methods and Algorithm in Quantum Chemistry, Proceedings*, 2. ed., J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, 507, 2000.
22. K.P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules" (data prepared by J.W. Gallagher and R.D. Johnson, III) in *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W.G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
23. J.-B. Chou, M. Bahou, Y.-P. Lee, D. Rayner, and B. Simard, *J. Chem. Phys.* **123**, 054321 (2005).
24. Y.-C. Wang, L.-L. Lv, Z.-Y. Geng, G.-L. Dai, D.-M. Wang, and H.-Q. Wang, *J. Mol. Struct: THEOCHEM.* **724**, 185 (2005).
25. M. Chen, A. Zheng, H. Lu, and M. Zhou, *J. Phys. Chem. A.* **106**, 3077 (2002).
26. J. Glatthaar, Z.-M. Jiang, and Y.-P. Lee, unpublished results.