

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

利用時域解析霍式轉換紅外光譜法研究
O(¹D、³P)與 OCS 分子之反應動態學

Reaction Dynamics of O(¹D, ³P) + OCS Studied with
Time-Resolved Fourier Transform IR Spectroscopy

研究生：姜鴻菊 (Hung-Chu Chiang)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

王念夏 博士 (Dr. Niann-Shiah Wang)

中華民國九十八年七月

摘要

本論文係以時域解析霍式轉換光譜放光技術研究 $O(^1D, ^3P)$ 與 OCS 反應之動態學。利用此技術，吾人可以觀測產物 CO_2 ($\nu_3 = -1$) 與 $OCS(0\ 0^0\ 1) \rightarrow (0\ 0^0\ 0)$ 之紅外放光光譜，後者的放光主要是與高振動態的 CO_2 產生振動能轉移反應。

$O(^3P) + OCS$ 反應之實驗中， $O(^3P)$ 由 SO_2 以 193 nm 光解產生，反應平均移動能為 $26 \pm 9\text{ kJ mol}^{-1}$ ；加入少量 Ar 於系統中，產物 CO_2 的放光強度明顯減弱，顯示 Ar 藉由碰撞快速地弛緩 $O(^3P)$ 的移動能，使得具有碰撞能足以越過反應能障之 $O(^3P)$ 大為減少。利用 $E^* = 18000 \pm 500\text{ cm}^{-1}$ 預測 CO_2 之統計分佈情形，得到的統計模擬光譜與實驗放光譜帶有良好的一致性；平均振動能約佔所有可用能量 49 %，平均轉動能約佔可用能量 2 %。

$O(^1D) + OCS$ 反應之實驗中， $O(^1D)$ 由 O_3 以 248 nm 光解產生，約有 48 % 之可用能量分佈至產物 CO_2 的振動能，2 % 之可用能量分佈至轉動能，最佳模擬 $E^* = 30000 \pm 500\text{ cm}^{-1}$ 。

利用 CCSD(T)/6-311 +G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df) 計算方法預測之反應機制，顯示在 $O(^3P) + OCS$ 反應中，產生 CO_2 的可能機制為經由 MSX2 產生中間產物 LM2 後，再經由 MSX3 交錯至三重態位能

面而產生 $S(^3P) + CO_2(X^1A_1)$ 。在 $O(^1D) + OCS$ 反應中，產生 CO_2 的可能機制為 $O(^1D)$ 直接接近 OCS 上之 C 原子形成中間產物 $LM2$ 後，再經由 $MSX3$ 交錯至三重態位能面而產生。



謝誌

何其有幸，可以讓我在交大求學過程中，可以得到李遠鵬、王念夏、土屋莊次及 Joerg Glatthaar 教授的指導與幫助，讓我可以完成碩士學業。相當感謝老師們對我的鼓勵及包容，並以無比的耐心解答我愚昧的問題，使我能如期完成碩士論文。

此外，感謝實驗室學長姐(周勝隆、陳慧芬、韓慧玲及鄭棋文)在實驗技術上的傳授，及實驗室其他夥伴(Megan、小 Y、瓊緯及筍陽)在實驗上的協助。讓我擁有難以忘懷的碩士班生涯，感謝你們！



姜鴻菊

2009年7月於交大

目錄

摘要	i
謝誌	iii
目錄	iv
第一章 緒論	1
1.1 O(³ P)+OCS 反應	2
1.2 O(¹ D)+OCS 反應	5
附圖	9
附表	11
參考文獻	12
第二章 實驗原理	15
2.1 Michelson 干涉儀基本原理	16
2.2 干涉譜與傳統光譜霍氏轉換的關係	16
2.2.1 霍氏轉換及削足函數	16
2.2.2 相位校正	21
2.3 霍氏轉換紅外光譜儀取樣方式	21
2.4 霍氏轉換光譜儀的優點	24
2.5 步進式時域解析掃描模式	26
附圖	29
附表	37
參考文獻	38
第三章 實驗裝置、程序與數據處理	40
3.1 實驗裝置	40
3.1.1 光解雷射系統	40

3.1.2 反應系統	40
3.1.3 偵測系統	41
3.1.4 其他周邊儀器	42
3.2 準備工作	43
3.2.1 Welsh mirror 對正	43
3.2.2 氣體流速校正	45
3.2.3 儀器光學響應曲線量測	47
3.2.4 光譜儀與周邊儀器之連接及時序設定	49
3.2.5 移動鏡穩定時間之量測	50
3.2.6 反應物之配製、純化	51
3.3 實驗程序	53
3.4 步進式瞬態霍式轉換光譜儀數據取樣操作條件	55
3.5 實驗氣體條件	55
3.6 數據處理	56
附圖	57
參考文獻	68
第四章 實驗結果與討論	69
4.1 O(3P) + OCS	69
4.1.1 反應能量之統計分佈預測	70
4.1.2 CO ₂ 能量之統計預測	76
4.1.3 OCS 分子之紅外光譜	78
4.2 O(3P) + OCS + Ar 之紅外光譜	79
4.3 O(1D) + OCS	81
4.3.1 CO ₂ 能量之統計預測	82
4.3.2. OCS 分子之紅外光譜	84
4.3.3 CO 分子之紅外光譜	85

4.4 反應位能圖與反應機制	86
4.4.1 反應位能圖	86
4.4.2 反應機制.....	87
4.5 實驗結果與理論計算之比較	88
4.5.1 $O(^3P) + OCS$	88
4.5.2 $O(^1D) + OCS$	90
4.6 結論	92
附圖	94
附表	112
參考文獻	115



第一章 緒論

大氣是一個非常複雜的多相化學體系，其中硫化物 (sulfur-containing species) 於大氣中含量並不高，但是在地球大氣層中仍扮演重要的角色。自然排放與人為活動的產生而排放於大氣的含硫氣體主要有：二氧化硫 (sulfur dioxide, SO_2)、硫化氫 (hydrogen sulfide, H_2S)、二甲基亞砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO)、二甲基硫 (dimethyl sulfide, DMS)、二硫化碳 (carbon disulfide, CS_2)、硫化羰 (carbonyl sulfide, OCS) 等[1, 2]。在大氣中，這些分子經過複雜的化學反應最終酸化形成含硫酸和硫酸鹽的氣溶膠分子 (aerosol)[3]，然後經過乾式或溼式沉降 (dry or wet deposition) 到達地面；這是形成酸雨的最主要原因。大氣環境酸化和酸沉降增加是當前人類面臨重要環境議題之一。

比起大氣中其他硫化物分子，OCS 有較長的生命期，是對流層中儲存硫原子之重要分子。當 OCS 由地面上昇達平流層後，有兩個主要的反應途徑：(1) 吸收紫外光光解並反應；(2) 與平流層中之過渡態物種 (如：氧原子，OH, O_3 等) 反應，這些反應會造成環境中酸雨及臭氧濃度失衡的問題[4, 5]。因此，研究 $\text{O} + \text{OCS}$ 反應有助於吾人對大氣中硫循環及氧循環彼此作用之瞭解。

1.1 O(³P) + OCS 反應

有多組實驗組[6, 7, 8, 9, 10, 11]報導過 O(³P) + OCS 反應之動力學研究。Atkinson 等人[8]檢視已知文獻值後指出反應溫度在 220–600 K 時, O(³P) + OCS → CO + SO 之反應速率之宜用值(preferred value) 為 $k(T) = 1.6 \times 10^{-11} \exp(-17.9 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。Singleton 與 Cvetanovic[9]指出在反應溫度 239–1900 K 時, O(³P)+OCS 之反應速率可表為 $k(T) = 7.80 \times 10^{-11} \exp(-21.8 \text{ kJ mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。Homann 等人[10]利用放電分子流(discharge flow)實驗, 推論出在室溫下 O(³P) + OCS 反應的可能途徑,



是以反應(1)之直接擷取 (abstraction) 硫原子的機制為主要的反應。

Isshiki 等人[11]利用衝擊波 (shock wave) 實驗, 直接觀測 O 與 S 原子的濃度隨反應時間之變化, 認為在反應溫度 1250–1600 K 內, 反應(2)之分枝比 (branching fraction) 可表為 $(0.40 \pm 0.10) - (202 \pm 137)/T$, 顯式反應(2)之取代反應 (substitution) 在高溫下可能會有較高的貢獻。他們亦利用 G2M(CC1)與過渡態理論 (transition-state-theory, TST) 計算得到的反應速率與實驗值比較, 所得之實驗值小於理論值, 而反應分支比與理論計算的結果一致。

在動態學方面, 已有測量產物 CO 跟 SO 內能分佈之報導。最早

是由 Shortridge 與 Lin[12]使用波長大於 300 nm 之閃光光解 NO_2 產生 $\text{O}(^3\text{P})$ ，以 CO 雷射共振吸收法(CO laser resonance absorption technique)偵測產物 $\text{CO}(v = 0-4)$ 的吸收，並觀察到約有 11 % 的可用能量分配到產物 CO 的振動內能，振動能階佈居數符合 Boltzmann 分佈，平均振動溫度 $T_v = 9500 \text{ K}$ 。Hsu 等人[13]使用類似的實驗方法並利用同位素標定法，發現 ^{18}O 與 ^{16}O 反應產生之 C^{16}O 的濃度沒有差別，他們推論產 CO 的反應以 $\text{O}(^3\text{P})$ 直接擷取 OCS 上之 S 原子為主要反應途徑。

Nickolaisen 等人[14]以波長 355 nm 之雷射光解 NO_2 產生 $\text{O}(^3\text{P})$ ，以可調式二極體雷射偵測產物 CO 的振轉分佈，發現只有約 0.5 % 之可用能量分配到產物 CO 的振動能，其振動能階分支比為 $(v = 1)/(v = 0) \approx 1 : 0.05$ ，且沒有觀察到 $v = 2$ 以上之振動分佈。相對的，產物 CO 有較高激發的轉動分佈； $\text{CO}(v = 0)$ 的初生轉動溫度 $T_R = 4400 \pm 390 \text{ K}$ 。產物 CO 之平均內能約為 34.7 kJ mol^{-1} ，約佔所有可用能量之 16 %。同時，他們以驚異分析(surprisal analysis)預測產物 CO 之能量分佈的結果，轉動驚異參數為 3.5–4.4；統計預測之振動分支比為 $(v = 1)/(v = 0) = 0.66-0.76$ 。Nickolaisen 等人[14]以旁觀者模式 (spectator model) 解釋其結果，推測 $\text{O}(^3\text{P})$ 與 OCS 碰撞形成一短生命期 (short-lived) 的 OSCO 複合體，在可用能量平均分佈到各個自由度之前，OSCO 之 S-C 鍵快速解離形成 $\text{CO} + \text{SO}$ ，所以造成 CO 之振動分佈小

於統計之預測；此過程中 CO 如同一旁觀者並非真正參與反應。CO 之轉動能分佈較高則可能是因為過渡態出口途徑 (exit channel) 的 trans 結構，造成轉動態激發之結果，如圖(1-1)。產物 SO($X^3 \Sigma^-$, $\nu = 0-9$) 之內能分佈由 Chen 等人[15]所發表。他們以波長 351 nm 雷射光解 NO₂ 產生 O(3P)，利用雷射誘發螢光法 (laser-induced fluorescence, LIF) 觀察產物 SO($B^3 \Sigma^- - X^3 \Sigma^-$)，發現 SO 在 $\nu = 5$ 時佔最大比例，其平均振動能約為 55.4 kJ mol⁻¹，約佔所有可用能量之 26%，且在 $\nu = 4$ 與 $\nu = 6$ 之初生轉動溫度分別為 $T_R = 2290 \pm 360$ K 及 $T_R = 2230 \pm 300$ K，估計平均轉動能約為 18.2 kJ mol⁻¹，約佔所有可用能量之 8.1%。同時，轉動驚異參數為 5.76 ± 1.46 ，分析結果顯示實驗觀測到的轉動內能比統計預測的低。對於產物 SO 之移動能，則利用實驗光譜所量測到 SO 之轉動譜線的半高寬當作 Doppler 線寬的最大值，去估計 SO 平均移動能的上限約為 2800 cm⁻¹，佔可用能量之 14.4%，並基於系統之質心動能守恆，估計出產物 CO 之平均移動能的上限約為 4800 cm⁻¹，佔可用能量之 24.7%。他們綜合所得之實驗結果與 Nickolaisen 等人[14]觀測到 CO 內能分佈的報導，估計約有 50% 的可用能量分佈到 SO + CO 的內能態。表(1-1)是 O(3P) + OCS 反應產物 SO 與 CO 之內能分佈之文獻值的比較。

Rochford 等人[16]利用分子束技術在反應物移動能為 ~85 kJ

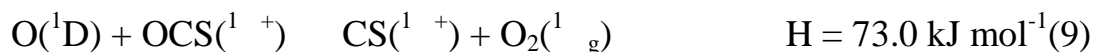
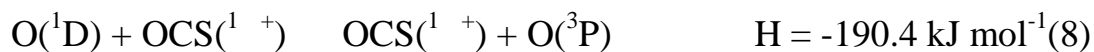
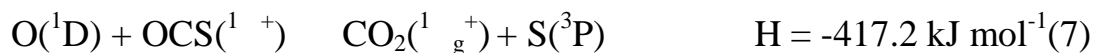
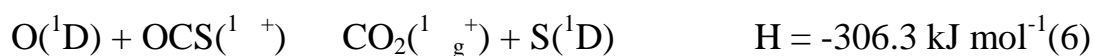
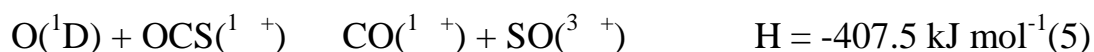
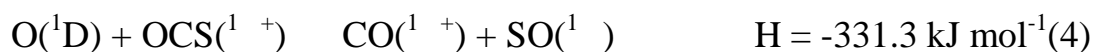
mol⁻¹ 情況的條件下，偵測產物 SO 之質心 (center-of-mass) 角分佈，觀察到一錐型 (cone) 分佈，其分佈最大值在散射角 ~70° (相對於入射氧原子)，顯示反應並沒有經過 OSCO 的長生命期 (long-lived) 的反應中間體，他們推測 SO 產物之錐型分佈可能是由於早期 (early) 過渡態的直接斷鍵造成。

1.2 O(¹D) + OCS 反應

在大氣中，O₃ 吸收一個波長小於 310 nm 之光子時，會解離產生 O(¹D) 及 O₂(¹Δ_{g) [17]：}



其中 O(¹D) 是處於第一電子激發態的氧原子，能量較 O(³P) 高 15867.86 cm⁻¹ [18]，使得 O(¹D) 具有高反應性，成為啟動大氣中許多反應的重要起始物。O(¹D) 與 OCS 反應的可能途徑有：



其反應能可經由 zero K 下 O(³P)、O(¹D)、OCS(¹+)、CO(¹+)、SO(³P)、SO(¹D)、S(³P)、S(¹D)、CO₂(¹g⁺)、CS(¹+) 及 O₂(¹g) 之標準生成熱求得 (其值分別為 246.8、437.2、-138.5、-113.8、5.0、81.2、274.7、385.6、

-393.2、277.1 及 94.6 kJ mol⁻¹)[18]，其中反應(9)為吸熱反應。

對於 O(¹D)+OCS 反應之動態學，Shortridge 及 Lin 於 1975 年利用波長大於 215 nm 的閃光光解 O₃，並以 CO 雷射共振吸收法偵測產物 CO($\nu = 0-9$)的吸收，得出其各個振動態的分支比為($\nu = 0$):($\nu = 1$):($\nu = 2$):($\nu = 3$):($\nu = 4$):($\nu = 5$):($\nu = 6$):($\nu = 7$):($\nu = 8$):($\nu = 9$)=1 : 0.28 : 0.068 : 0.044 : 0.025 : 0.0067 : 0.0044 : 0.0031 : 0.0019 : 0.00045；振動分佈符合 Boltzmann 分佈，振動溫度 T_v 為 3300 K，平均振動能為 16.3 kJ mol⁻¹，佔可用能量的 4%。

Jones 與 Taube[19]利用紫外燈照射 O₃ 及 OCS 混合物，在固態氬及氬間質中，觀測到 CO₂、CO、SO₃ 與 SO₂ 的生成，但沒有偵測到 SCO₂ 中間產物。此外，他們利用同位素標定法 (isotopic labelling) 觀測到產物 CO 上的氧原子都是來自反應物 OCS，顯示主要反應途徑為直接擷取-快速斷鍵之過程。Jaeger 等人[20]利用類似的實驗方法，卻指出 CO₂ 為主要生成產物，其同位素標定實驗結果與 Jones 與 Taube[19]所觀測到之結果一致，亦顯示主要反應途徑為取代之過程。

Froese 與 Goddard[21]利用 second-order Møller-Plesset (MP2) 計算 SCO₂ 系統中單重態與三重態之位能面。他們指出單重態位能面上的中間產物 (complex) 比三重態位能面上的中間產物要穩定，推論 O(³P)與 OCS 反應產生 CO(¹+) + SO(³+)之途徑可能經過多次系統間

之穿越，從三重態反應物位能面交錯至單重態之中間體再經過一次系統間穿越到三重態產物位能面。

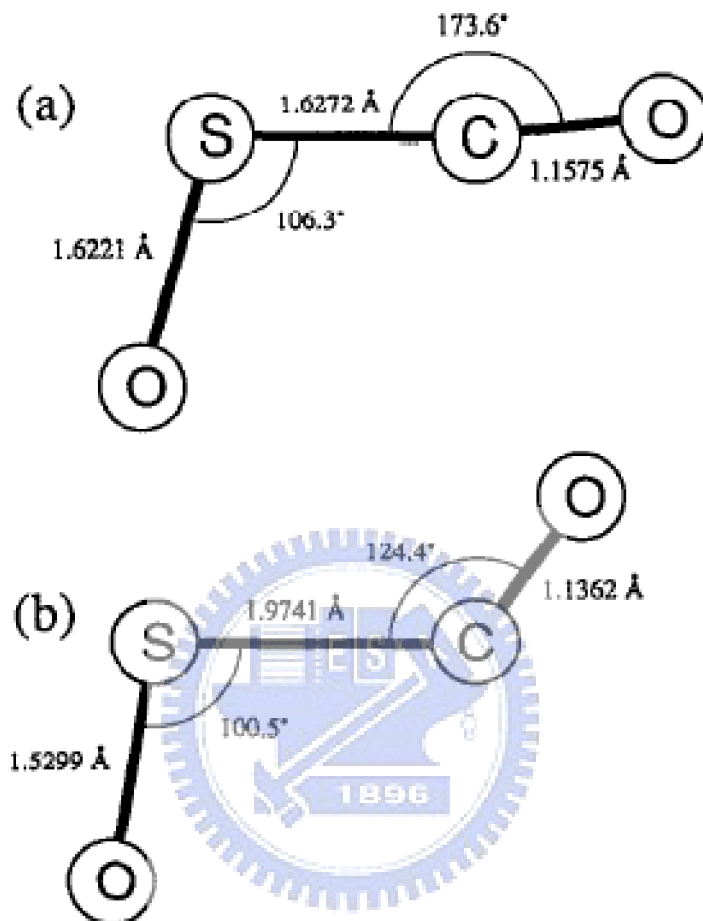
Gauthier 與 Snelling[22]利用 253.7 nm 之紫外光光解 O_3 / OCS ，指出 $O(^1D)$ 與 OCS 之反應速率在 300K 下約為 $3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，接近氣體動力學碰撞速率。 $O(^1D)$ 與小分子的反應特性之一為形成一穩定的中間複合體，有一部分越過單重態與三重態能階之交錯點，再斷鍵形成產物。在 1960 年代[23, 24, 25]化學家研究 $O(^1D)+CO_2$ 的反應即驗證了此特性，其反應動態學已被研究過[26, 27, 28]。Chen 等人[28]指出其主要反應產物 CO_2 具有高激發之振動能，約佔所有可用能量 44%，而轉動能量佔所有可用能量 5%。 OCS 與 CO_2 為等電子 (isoelectronic) 分子有類似的化學特性，表示其與 $O(^1D)$ 之反應可能亦會產生振動激發之 OCS 。

比較 Nickolaisen 等人[14]與 Shortridge 與 Lin[12]的實驗結果，他們最大的差異可能是來自於產生 $O(^3P)$ 的光解雷射波長的不同。Nickolaisen 等人[14]使用波長 355 nm 雷射光解 NO_2 所產生之最大碰撞能約為 1570 cm^{-1} ，接近反應活化能之臨界值；而 Shortridge 與 Lin[12]使用波長大於 300 nm 之閃光光解 NO_2 ，有可能是因為後者產生較高移動能的 $O(^3P)$ ，其能量分佈較複雜而觀測到不同的振動分佈，另一種可能是因為 Shortridge 與 Lin[12]以閃光光解起始物，其脈衝時間較

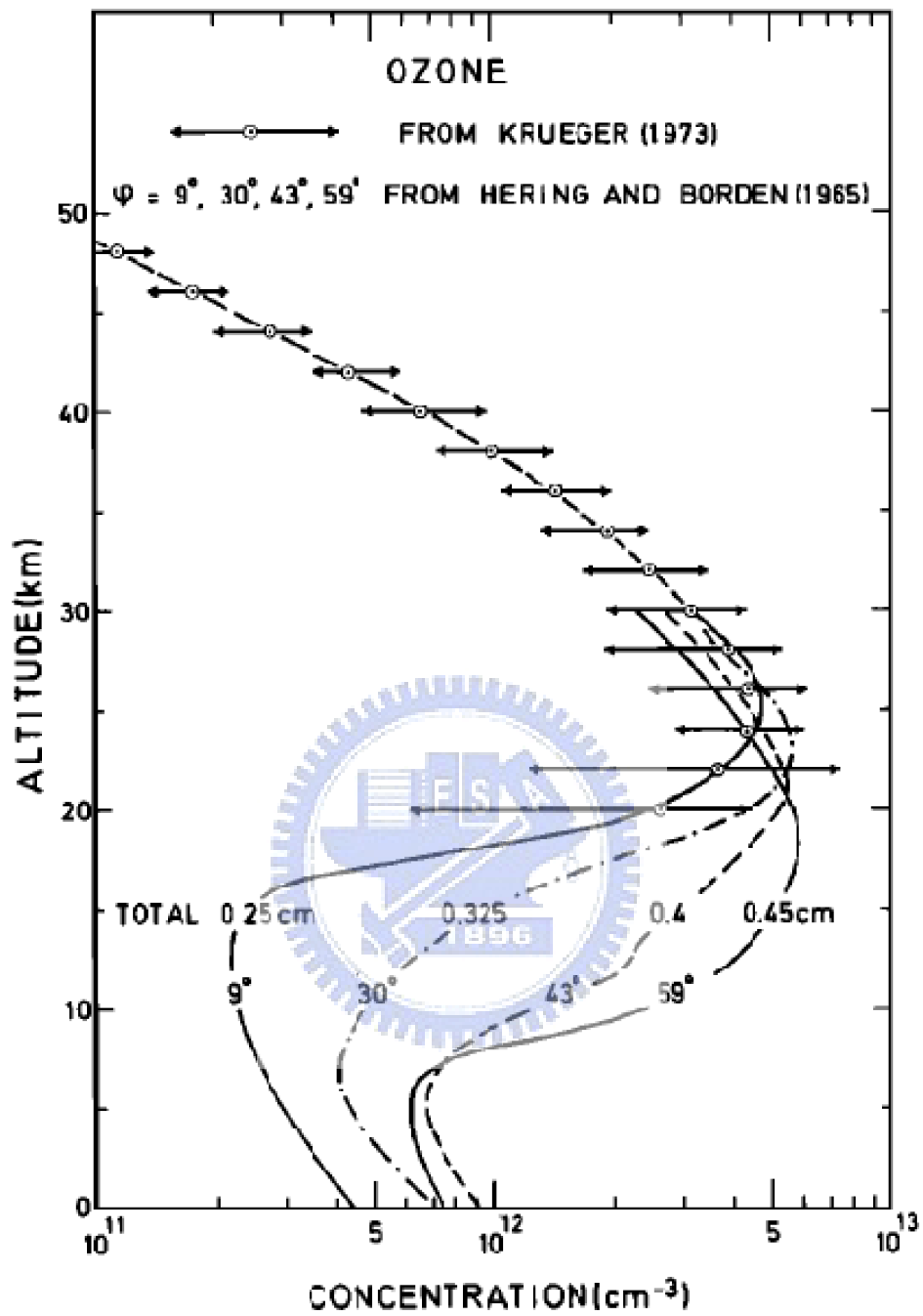
雷射脈衝光長，可能有二次激發 (secondary excitation)，影響真正產物內能分佈之精確性。從 Jones 與 Taube[19]及 Hsu 等人[13]所做的同位素標定的實驗，可推測 $O(^1D, ^3P) + OCS \rightarrow CO + SO$ 有類似的反應途徑，都以直接擷取為主要的機制。

到目前為止，並未有室溫下 $O(^3P) + OCS$ 的反應產物 $CO_2 + S$ 的實驗資料。對於 $O(^1D) + OCS$ 反應產物 CO_2 之動態學也未有人報導過。本實驗利用步進式時間解析霍式轉換紅外放射光譜法搭配短脈衝之準分子光解雷射以研究 $O(^3P, ^1D) + OCS$ 反應後之產物的紅外放光，並與理論預測比較，希望可以對此反應系統之動態學有較詳盡的瞭解。





圖(1-1)：利用 *ab initio* (ROHF)/6-31G 計算在形成 SO + CO 之 trans-OSCO (triplet) 中間產物前後之過渡態結構[14]。(a) 入口途徑；(b) 出口途徑(單位：鍵長/Å；鍵角/度)



圖(1-2)：臭氧濃度隨距海平面高度之變化圖[29]。

表(1-1)：O(³P) + OCS 反應產物 SO 與 CO 之能量分佈。

	SO($v = 0-9$) ^a			CO($v = 0,1$) ^c		
	E _V	E _R	E _T ^b	E _V	E _R	E _T ^b
能量/cm ⁻¹	5034	1569	<2800	110	3043	<4800
佔可用能量之百分比%	26.0	8.1	<14.4	0.57	15.7	<24.7
(E _{total} = 19240 cm ⁻¹)						
總合						89.5%

^aChen 等人[15]所觀測到之實驗值。

^b移動能上限(upper limit)

^cNickolaisen 等人[14]所觀測到之實驗值。



參考文獻

- ¹ G. S. Tyndall and A. R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kinet.* **23**, 493 (1991).
- ² S. M. Resende and F. R. Ornellas, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 489, (2003).
- ³ H. Berresheim, P. H. Wine, and D. D. Davis, "*Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*" (Van Nostrand, New York, 1995).
- ⁴ P. Warneck, "*Chemistry of the natural atmosphere*" (Academic Press, New York, 1988).
- ⁵ R. P. Wayne, "*Chemistry of atmospheres*" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1991).
- ⁶ J. S. Robertshaw and I. W. M. Smith, *Intern. J. Chem. Kinet.* **12**, 729 (1980).
- ⁷ B. Krüger and H. G. Wagner, *Z. phys. Chem.* **126**, 1 (1981).
- ⁸ R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr. J. A. Kerr, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 881 (1989).
- ⁹ D.L. Singleton and R.J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1377 (1988).
- ¹⁰ K. H. Homann, G. Crome, and H. Gg. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **72**, 998 (1968).
- ¹¹ N. Isshiki, Y. Murakami, K. Tsuchiya, A. Tezaki, and H. Matsui, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2464 (2003).
- ¹² R. G. Shortridge and M. C. Lin, *Chem. Phys. Let.* **35**, 146 (1975).
- ¹³ D. S. Hsu, W. M. Shaub, T. L. Burks, and M. C. Lin, *Chem. Phys.* **44**,

-
- 143 (1979).
- ¹⁴ S. L. Nickolaisen, D. W. Veney, and H. E. Cartland, *J. Chem. Phys.* **100**, 4925 (1994).
- ¹⁵ X. Chen, F. Wu, and R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 313 (1995).
- ¹⁶ J. J. Rochford, L. J. Powell, and R. Grice, *J. Phys. Chem.* **99**, 15369 (1995).
- ¹⁷ W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, 1997. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling*, Evaluation No. 12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4, Pasadena, CA, January 15.
- ¹⁸ J. M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998) (Monograph9).
- ¹⁹ P. R. Jones and H. Taube, *J. Chem. Phys.* **69**, 3182 (1978).
- ²⁰ K. Jaeger, R. Weller, and O. Schrems, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 485 (1992).
- ²¹ R. D. J. Froese and J. D. Goddard, *Mol. Phys.* **79**, 685 (1993).
- ²² M. J. E. Gauthier and D. R. Snelling, *J. Photochem.* **4**, 27 (1975).
- ²³ D. Katakis and H. Taube, *J. Chem. Phys.* **36**, 416 (1962).
- ²⁴ H. Yamasaki and R. J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.* **40**, 582 (1964).
- ²⁵ K. F. Preson and R. J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.* **45**, 2888 (1966).
- ²⁶ Y. Matsumi, Y. Inagaki, G. P. Morely, and M. Kawasa, *J. Chem. Phys.* **100**, 315 (1994).
- ²⁷ M. J. Perri, A. L. Van. Wyngarden, K. A. Boering, J. J. Lin, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **119**, 8213 (2003).

-
- ²⁸ H.-F. Chen, H.-C. Chiang, H. Matsui, S. Tsuchiya, and Y.-P. Lee, J. Phys. Chem. A. **113**, 3431 (2009).
- ²⁹ M. Nicolet, Rev. Geophys. Space Phys. **13**, 593 (1975).



第二章 實驗原理

紅外光譜技術之演進已有相當長的歷史，且為有機化合物最有效之鑑定工具之一。近年來，時域解析霍氏轉換紅外光譜法 (time-resolved FTIR spectroscopy) 技術的發展，使研究領域不再受限於僅能鑑定穩定分子之結構，對於生命期短暫或不穩定之物種可利用此技術成功地監測。其中步進式時域解析霍氏轉換光譜儀 (step-scan time-resolved FTIR spectrometer) 結合脈衝式雷射可以偵測光解反應後之瞬態物種放光或吸收，以取得時間及頻率解析之光譜，其偵測之反應時間最短可達奈秒等級，可堪稱研究瞬態物種之最佳利器。利用此技術有一個前提：所欲研究之化學反應須可反覆發生 (repetitive) 且具再現性 (reproducible)。

步進式掃描發展史可追溯至 1970 年，當時 Murphy 與 Sakai[1]利用類比取樣的方式研究以脈衝電子源激發 N_2/O_2 ，觀測產物激發態之瞬態放光之生成及弛緩。此技術可彌補當時相當慢之數位化技術之不足。1975 年，Murphy 等人[2]進而以數位化取樣方式記錄數據點，其時間解析度可達 $50 \mu s$ ，光譜解析度為 2 cm^{-1} 。西元 1989 年，Heard 等人[3]大幅改造霍氏紅外轉換光譜儀，發明停止-掃描的模式，繼而應用於雙分子反應之動態及動力學研究。1992 年，Hartland 等人[4]

亦利用步進式掃瞄模式進行化學動態學之研究。近年來，經許多研究組[5，6]不間斷地研究及改進，步進式掃瞄技術之發展已日趨成熟。於本文中，吾人僅簡述傳統霍氏轉換光譜儀及步進式時域解析掃描模式的基本原理，其他相關研究技術可參考林孝瑞等人[7，8，9，10，11]之論文。

2.1 Michelson 干涉儀基本原理

霍氏紅外轉換光譜儀的核心部分包含 Michelson 干涉儀[12]及訊號收集處理系統。干涉儀主要由分光片 (beamsplitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成[13]，如圖(2-1)所示。當光源經由透鏡組形成平行光後進入干涉儀，經分光片分光，將入射之平行光平均分成兩束光，分別經分光片穿透、反射而至移動鏡及固定鏡，再反射回至分光片；最後分別經分光片反射、穿透而聚光於偵測器。匯集於偵測器的兩束光因光程不同而產生干涉現象。

2.2 干涉譜與傳統光譜霍氏轉換的關係

當一干涉光譜要轉換為傳統光譜時，需要經過三個數學式的運算，分別是：霍氏轉換 (Fourier -Transformation)、削足函數 (apodization) 及相位校正 (phase correction)，茲分述如下：

2.2.1 霍氏轉換及削足函數

以單色光為例，當一道單色光經由分光鏡分光形成兩束光 (I_1 、

2) 後，再經移動鏡及固定鏡反射，其單色光源的電場可表為：

$$\begin{aligned}\phi_1(r,t) &= a \cdot e^{i(\omega t - kr)} \\ \phi_2(r,t) &= a \cdot e^{i(\omega t - k(r+\delta))} = a \cdot e^{-ik\delta} e^{i(\omega t - kr)}\end{aligned}\quad (1)$$

上式中， r 為位置向量 (position vector)， t 為時間， a 為振幅， ω 為角頻率 (angular frequency)， $\omega = 2\pi f$ ， δ 為兩道光束之光程差， f 為頻率， λ 為波長， k 為波向量 (wave vector)， $k = 2\pi/\lambda$ 。當兩束光回到偵測器匯合後，其光強度與光程差之關係可表為：

$$I(\delta) = a^2 \times 2 \times [1 + \cos(k\delta)] = I(\bar{\nu}) \times 2 \times [1 + \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)] \quad (2)$$

其中 $\bar{\nu}$ 表示單色光的波數 ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$)。 $I(\delta)$ 代表干涉譜，其強度為光程差的函數， $I(\delta)$ 由兩部分組成：(1) 不隨光程差而改變之常數項， $2I(\bar{\nu})$ ；(2) 隨光程差而改變之 ac 訊號， $2I(\bar{\nu}) \times \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)$ 。而僅有 ac 組成才能提供轉換成傳統光譜之資訊。

就連續光源 (如黑體輻射光源) 而言，偵測器量測之訊號應為所有單色光匯合干涉的結果。吾人以霍氏轉換方式將干涉譜轉換成傳統光譜，以複數形式表示如下：

$$\begin{aligned}B(\bar{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \\ &= F_{\cos}[I(\delta)] + iF_{\sin}[I(\delta)]\end{aligned}\quad (3)$$

其中， $F_{\cos}[I(\delta)]$ 及 $F_{\sin}[I(\delta)]$ 分別為干涉譜 $I(\delta)$ 經霍氏餘弦及正弦轉換的結果。而式(3)中實數部分可描述干涉譜經霍氏餘弦轉換所得之傳

統光譜，如下式表之：

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

理論上移動鏡需移動到無限遠處，才能夠得到完整的干涉光譜；實際上，移動鏡移動距離有限，故式(4)必須修正後方能描述實驗所測得的光譜。假設移動鏡移動時造成最大光程差為 L ，故偵測器所量測到光程差為 $-L$ 到 L 之干涉譜，可表示為 $I'(\delta)$ 。因此，實驗所測得之干涉譜相當於連續之干涉譜 ($-\infty < \delta < \infty$) 於光程差 L cm 處被截斷 (truncated) 的現象。吾人可引入一匣式截斷函數 (boxcar truncation function) $D(\delta)$ ：

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 && \text{當 } -L \leq \delta \leq L \\ D(\delta) &= 0 && \text{當 } \delta > |L| \end{aligned} \quad (5)$$

將實驗所量測之干涉圖譜 $I(\delta)$ 表示為：

$$I'(\delta) = D(\delta) \times I(\delta) \quad (6)$$

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

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (7)$$

此兩函數相乘後作霍氏餘弦轉換所得之結果相當於 $D(\delta)$ 及 $I(\delta)$ 各自作霍氏餘弦轉換後再進行卷積 (convolution)。其中，匣式截斷函數之霍氏餘弦轉換後為一 sinc 函數 (sinc = sin x / x)，如下所示：

$$f(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta = \frac{2L \sin(2\pi\bar{\nu}L)}{2\pi\bar{\nu}L} = 2L \text{sinc}(2\pi\bar{\nu}L) \quad (8)$$

此 $f(\bar{\nu})$ 函數定義為儀器譜線形狀函數 (instrumental line shape function, ILS) 如圖 (2-2) 所示。因此，理想之傳統光譜與儀器響應函數卷積的結果，可表為：

$$G(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{\nu}) d\delta \quad (9)$$

其中 $G(\bar{\nu})$ 為實驗所量測之真實光譜，* 代表卷積。以波數為 $\bar{\nu}_1$ 的單色光為例，式(9)可簡化為：

$$G(\bar{\nu}_1) = B(\bar{\nu}_1) * f(\bar{\nu}) = 2L B(\bar{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu})L] \quad (10)$$

原無限窄之單色光譜線將因匣式截斷函數修正而使譜線變寬，解析度變差，主峰兩側亦產生額外的側波 (side lobe)。

當主峰附近有其他微弱信號則易與此側波混淆，不易辨識。所以為了減少側波干擾，吾人可選擇其他函數取代此匣式截斷函數 $D(\delta)$ ，此類函數稱之削足函數。表 (2-1) 列出數種常用之削足函數及其效果[14]。其中， D 為光程差 () 與最大光程差 (L) 之比值，FWHM (full width at half-maximum) 為單色光之主峰經削足後其半高寬與理想解析度之比值，而 SLAM (side lobe amplitude maximum) 為最大側波之高度與主峰高度之理論比值，以 % 表示。圖 (2-3) 所示為數種削足函數及其霍氏轉換後之波形。不同削足函數使譜線變寬及降低側波程度不同，一般而言，當削足後產生之側波強度愈小時，主峰半高寬就愈寬。如理想干涉譜與匣式截斷函數卷積後，其霍氏轉換

後之譜線波形為 $\text{sinc } x$ ，其主峰窄，約為理想解析度之 60 %，而主峰兩翼產生之側波強度大，且強度有波動的情形，衰減緩慢；若加入削足函數 Bartlett 三角函數，經霍氏轉換後之譜線波形為 $\text{sinc}^2 x$ ，其半高寬適中，約為理想解析度之 89 %，而主峰兩翼之側波強度迅速地減弱，但仍可察覺波形振盪起伏的情況。而 Hamming 函數的削足效果較好，且強度無明顯波動情形；minimum 3-term Blackman-Harris 函數的削足效果最好，但主峰半高寬嚴重加寬，約為理想解析度之 116 %；而 weak、medium、strong 函數分別表示弱、中及強的削足程度。選擇削足函數時必須視實驗需求而定，通常若產物只需中解析度 (1.0 cm^{-1}) 即可解析之光譜，可選用 Hamming 函數，其半高寬適中且側波強度無明顯波動情形；而當光譜需要較高解析度 (0.1 cm^{-1}) 時，且又在訊號很微弱的情況下，其側波強度之波動對光譜之分析將有顯著的影響，此時可比較運算結果選擇適當削足函數；而若是訊號較強時，則可選用 weak 削足函數，其削足效果較差，但是主峰半高寬加寬之情形不明顯，相對於光譜訊號其側波強度較弱而可以忽略。

光譜儀的最高解析度與移動鏡可移動之最大光程差 (L) 的關係可利用圖(2-4)來描述。當兩道單色光其波數差為 d ，欲同時地完整記錄兩道光干涉的結果，則移動鏡至少必須經週期為 $1/d$ 之光程差。因此，光譜可能之最大解析度 (d) 與光程差為倒數關係。

除了削足函數外，光圈 (aperture) 大小、偵測器真空度、光譜儀中氬氬雷射頻率穩定性、發散程度與移動鏡穩定度等因素，均會影響光譜之解析度。

2.2.2 相位校正

理論上干涉圖譜為一以光程差為零處對稱之圖譜，但是由於電子濾波器等對不同頻率的光，會產生不同的相位延遲 (phase error)，或光學元件對不同頻率之響應亦有此效應存在。相位延遲可定義為：

$$\theta(\bar{\nu}) = \tan^{-1} \frac{\text{Im}(\bar{\nu})}{\text{Re}(\bar{\nu})} \quad (11)$$

因此式(4)必須加以 $\theta(\bar{\nu})$ 以修正相位角，才能描述真實光譜：

$$\begin{aligned} B(\bar{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta - \theta(\bar{\nu})) d\delta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) [\cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cos(\theta(\bar{\nu})) + \sin(2\pi\bar{\nu}\delta) \sin(\theta(\bar{\nu}))] d\delta \end{aligned} \quad (12)$$

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，使原本對稱的干涉譜變得稍不對稱，當未修正此相位角而轉換光譜時，削足函數將不對稱的削足，且其譜線形狀會隨相位改變而改變。在相位修正上，吾人於干涉圖 $= 0$ 左側取 150–200 個數據點，再將對稱區域的數據進行霍氏餘弦轉換，可取得相位誤差資訊，作為相位校正。

2.3 霍氏轉換紅外光譜儀取樣方式

一般市售 FTIR 有三組干涉儀，包括以內部連續波長的紅外光源、氬氬雷射及白光為光源之干涉儀，其儀器設計上共用分光片及移

動鏡。FTIR 擷取數據之取樣點可由連續波長之白光光源與氦氖雷射之干涉譜來決定，如下所述。吾人以白光光源決定其零光程差（zero path difference, ZPD）的絕對位置。就連續波長之白光光源而言，任何波長的光在 $\delta = 0$ 時為完全建設性干涉，強度最大；當 $\delta > 0$ ，不同波長的光因破壞性干涉使強度迅速減弱，故連續波長之光源其干涉譜在 $\delta = 0$ 之訊號強度最大，而遠離 $\delta = 0$ 後其強度迅速變小，因此容易確定零光程差的絕對位置。此外，吾人利用氦氖雷射干涉譜之零交叉點（zero-crossing）位置以精準地定位取樣之相對光程差，如圖（2-5）所示，因氦氖雷射干涉譜為餘弦函數，每段波長（ $\lambda = 632.8$ nm）有兩個零交叉點，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。此外，有些機型之光譜儀將原本利用白光干涉譜之狹窄而強的訊號測定 $\delta = 0$ 的位置合併為由紅外光源之干涉譜來測定。吾人實驗使用 Bruker FTIR 係利用步進式馬達來驅動鏡子之移動，可精確量測移動鏡的位置；故僅用兩組干涉儀，沒有白光干涉儀的部份。吾人在正式取數據前，利用光譜儀的紅外光源（globar）對正（alignment）干涉儀，確認並儲存干涉譜波峰位置，以做為光程差為零之參考點；利用此參考點作為取樣的依據，確保重複擷取光譜時，每個干涉圖譜的起始點一致，可多次掃瞄光譜累加而不失真。

FTIR 在特定光區、特定解析度下取樣時，至少需有適當數目之數據點才可明確地描述干涉譜。假設欲觀測之光譜範圍介於 $\bar{\nu}_{\min}$ 及 $\bar{\nu}_{\max}$ 之間，至少需要總取樣點數 N_s ：

$$N_s = \frac{2(\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{\min})}{R} \quad (13)$$

其中 R 為實驗解析度，才能精確地取樣該干涉譜。

根據 Nyquist criterion，任何週期性訊號之數位化取樣，其取樣頻率必須大於或等於該訊號之兩倍頻譜寬 (bandwidth)，才能完整地描述該波形。即掃瞄最大頻率為 f 之訊號時，至少需以 $2f$ 之取樣頻率才能正確地描述頻率小於或等於 f 的訊號；任何頻率大於 f 的訊號，取樣時會發生失真 (aliasing) 或混疊 (folding) 的現象，故必需加濾光片以限制所欲偵測之光區。

如上所述，當欲解析最高振動波數為 15802 cm^{-1} 之訊號時，FTIR 之移動鏡需於氬氬雷射之每一零交叉點處停下來擷取訊號。不過，當所欲掃瞄較窄之光區時，在相同解析度下則可以跳點取樣 (under-sampling) 的方式取樣，即移動鏡於兩取樣點間略過數個零交叉點數，如：吾人欲取樣 $2962\text{--}3950 \text{ cm}^{-1}$ 之訊號，則取樣頻率為 1976 cm^{-1} ，相當於 8 個氬氬雷射波長，而每一個氬氬雷射波長可定義兩個零交叉點，故在此情況的跳點取樣為 $2 \times 8 = 16$ ，每隔 16 個氬氬雷射波長的零交叉點才擷取信號。

除了滿足基本的取樣點數之外，在光譜不失真之條件下，吾人常以補零（zero-filling）之方式，即於干涉譜其強度趨於平緩之兩側加入額外之數據點，增加干涉譜之總取樣點數，可提升頻譜圖之平滑程度，但並不能增進其解析度，如圖(2-6)所示。不過，此補零之程序將增加數據處理之運算工作量且延長 FFT 之運算時間。

2.4 霍氏轉換光譜儀的優點

相較於一般的分光式光譜儀，霍氏轉換光譜儀具有以下優點[13]：

1. 多重波長之優點（multiplex advantage，亦稱 Fellgett 優點[15]）

干涉儀可同時量測整個光譜範圍內所有頻率的光，而使用單光儀掃瞄光譜時，一次只能掃描單一頻率的光。相較之下，若欲以相同解析度取得相同光區之光譜，干涉儀擷取光譜的時間短於單光儀，故可節省時間。而且，吾人可以多次掃瞄取得多張干涉光譜加以平均，因雜訊與掃瞄次數之平方根成反比，故可提高光譜訊雜比（S/N），提高微弱吸收物質的偵測靈敏度。

2. 高光通量（throughput advantage，亦稱 Jacquinot 優點[15，16]）：

干涉儀並無狹縫（0.1 mm–1.0 mm）及光柵等裝置，而是利用光圈（直徑約 0.5 mm–5.0 cm，視解析度而定）限制光束之散射角，其透光率遠高於單光儀。因偵測器所能量測之總能量比傳統光譜儀大，故可提高強吸收物質之偵測靈敏度。

3.高波數精確性 (spectral accuracy advantage, 亦稱 Connes 優點[17]):

分光式光譜儀的波數準確性決定於：(1) 使用其他標準氣體之譜線來校正其波數，(2) 光柵旋轉的穩定及狹縫的控制。而干涉儀利用波長極為穩定的氦氖雷射來精準地測定光程差，可量測到極精確等間距之干涉光譜，並以霍氏轉換程序即可得到波數絕對準確度達 0.001cm^{-1} 以上之傳統光譜。

4.高解析度 (high resolution):

分光光譜儀的光譜解析度受限於狹縫寬度及光柵的線性色散率倒數 (reciprocal linear dispersion of the grating)。一般分光光譜儀的解析度為 0.1cm^{-1} ，而干涉儀的解析度(d)則取決於最大光程差(L):

$$d = \frac{1}{L} = \frac{1}{2x} \quad (14)$$

其中 x 為移動鏡所能移動的最大距離。目前霍氏轉換光譜儀解析度可高達 0.001cm^{-1} 。

5.可抑制散逸光 (stray-light):

傳統光譜儀需利用光柵分光，非選擇波長之散逸光容易從出口狹縫散逸出來，然而連續式干涉儀的移動鏡掃瞄時，對偵測訊號已加以調頻 (modulation)；唯獨具週期性變化之訊號才能被調制偵測。例如，移動鏡以固定速度 v 掃瞄時，對一波數 ν 之單色光而言，偵測器量測到 2ν 之信號，不同波數的訊號受到不同之調頻頻率。故

可選擇適當的濾波器過濾，以有效抑制散逸光。

6.靈活、多元且應用廣泛 (versatile) 之光譜儀：

吾人只需選擇適宜之光源、分光片、偵測器及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。市售之光譜儀亦可加裝其他附件，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) 等進行定量、定性上之分析，堪稱一多功能之光譜儀。

2.5 步進式時域解析掃描模式

傳統霍氏轉換光譜儀其移動鏡乃連續地移動至一特定光程差才完成一次完整的掃描，所需的時間至少要數十ms，因此無法鑑定不穩定的物種及進行時間解析的研究。而步進式掃描方式之特點在於移動鏡係以非連續式地移動，而是停留於氬氬雷射零交叉點上，待其穩定靜止後才觸發反應擷取訊號。目前市售光譜儀其移動鏡停留位置的精準度可達1.1 nm[18]。

以圖 (2-7) 說明步進式時域解析掃描的工作原理，當移動鏡穩定停置於 δ_1 後，擊發雷射以觸發反應，光譜儀於固定時間間隔之 t_1, t_2, \dots, t_m 時間點上擷取訊號，因此可得此光程差下之訊號陣列，即 $I(\delta_1, t_1), I(\delta_1, t_2), \dots, I(\delta_1, t_m)$ 。此時，若欲增加光譜訊雜比，吾人可在移動鏡停妥後觸發多次反應，累加多發訊號。待訊號累加完畢，

移動鏡再移動至下一光程差 δ_2 之位置；同樣地，待鏡子穩定停妥後，開始觸發反應，則可得到 $I(\delta_2, t_1), I(\delta_2, t_2), \dots, I(\delta_2, t_m)$ 之訊號陣列。重覆此逐步改變移動鏡位置的步驟，直到干涉譜掃瞄完畢。屆時，軟體將自動重排取樣之陣列，將所有相同時間的訊號分別進行重組，如 $I(\delta_1, t_1), I(\delta_2, t_1), \dots, I(\delta_n, t_1)$ 則代表反應時間 t_1 的干涉譜； $I(\delta_1, t_k), I(\delta_2, t_k), \dots, I(\delta_n, t_k)$ 則代表反應時間 t_k 的干涉譜。因此，吾人可得到各反應時間之干涉譜。最後，軟體將各個不同反應時間之干涉譜進行快速霍氏轉換 (FFT)，即可轉換成不同時間下之傳統光譜。故步進式掃瞄可一次取得時間解析度為 Δt 、 m 個反應時間點之紅外光譜。




圖 (2-8) 為步進式時域解析霍氏轉換光譜儀之取樣時序示意圖。當移動鏡由A移動至B的過程中，FTIR並不會擷取訊號。當移動鏡抵達B後，需要穩定時間(stabilization delay)，其時間長短取決於OPUS軟體中所設定的setting time參數之值，圖中移動鏡之穩定時間為B到C，並於時間點C，系統傳送出scan reset之脈衝訊號以初始化FTIR之測量，並在接收到由DG 535所發送之外部觸發訊號(trigger input)後，FTIR以A/D取樣板進行時間紀錄的擷取。在此圖中在同一個定位點擷取三次相同的事件用以平均，且以相同之時間差擷取四個反應時間下之訊號。

除了移動鏡靜止時之穩定度，步進式掃瞄方式還需考量移動鏡位置的準確度對光譜的影響。移動鏡位置的準確度與光譜訊雜比[19]之關係可由下式表之：

$$\frac{S}{N} = \frac{4}{\Delta\delta \times \sigma} \quad (15)$$

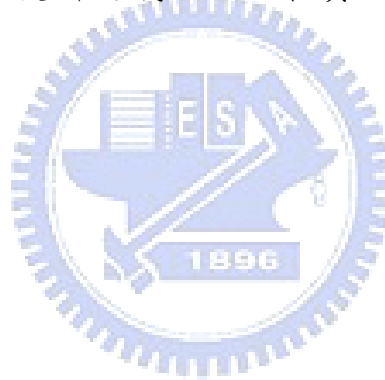
其中， $\Delta\delta$ (cm) 為移動鏡位置之不準度， σ 為光譜波數 (cm^{-1})。

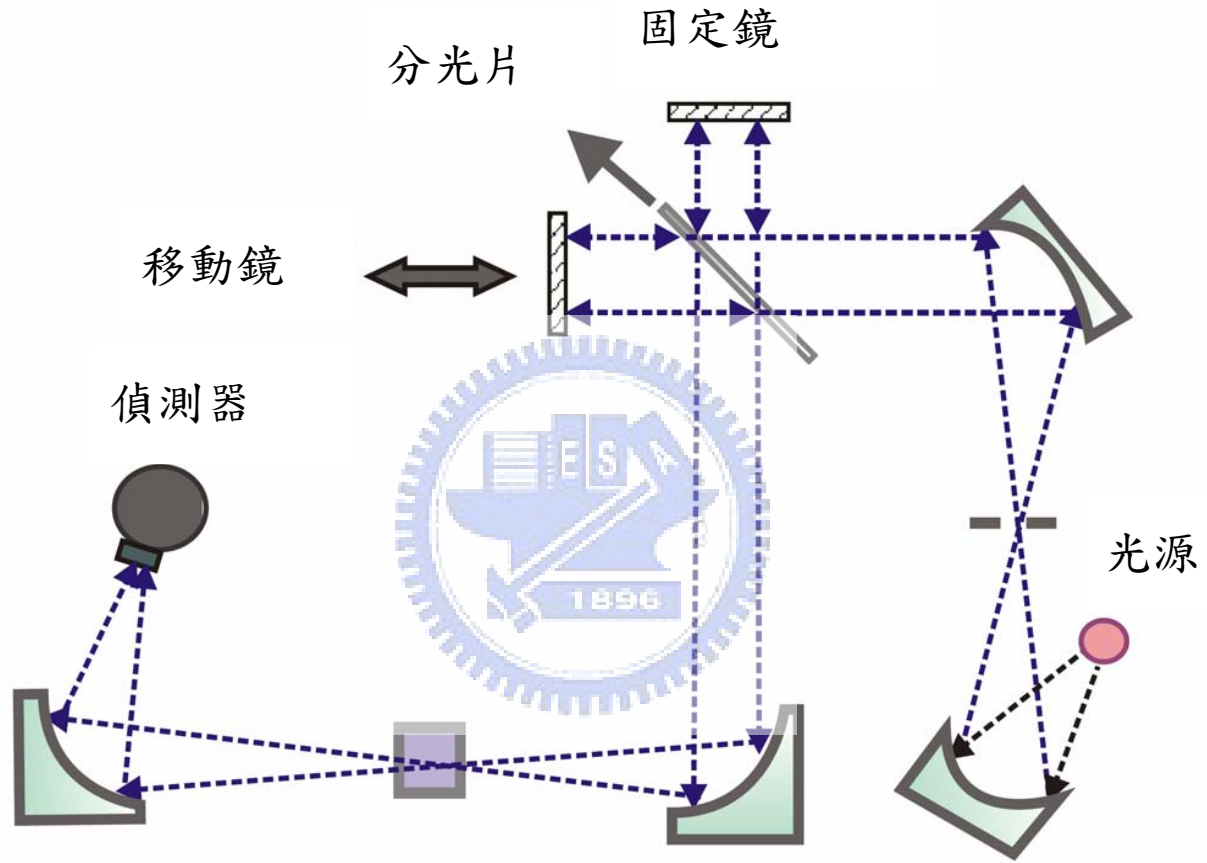
當 $\Delta\delta$ 愈大時，所擷取之光譜訊雜比愈差。而移動鏡停留位置的精準

度可達 1.1 nm，因此當 $\sigma = 4000 \text{ cm}^{-1}$ 時可達最大訊雜比為 9000 : 1，

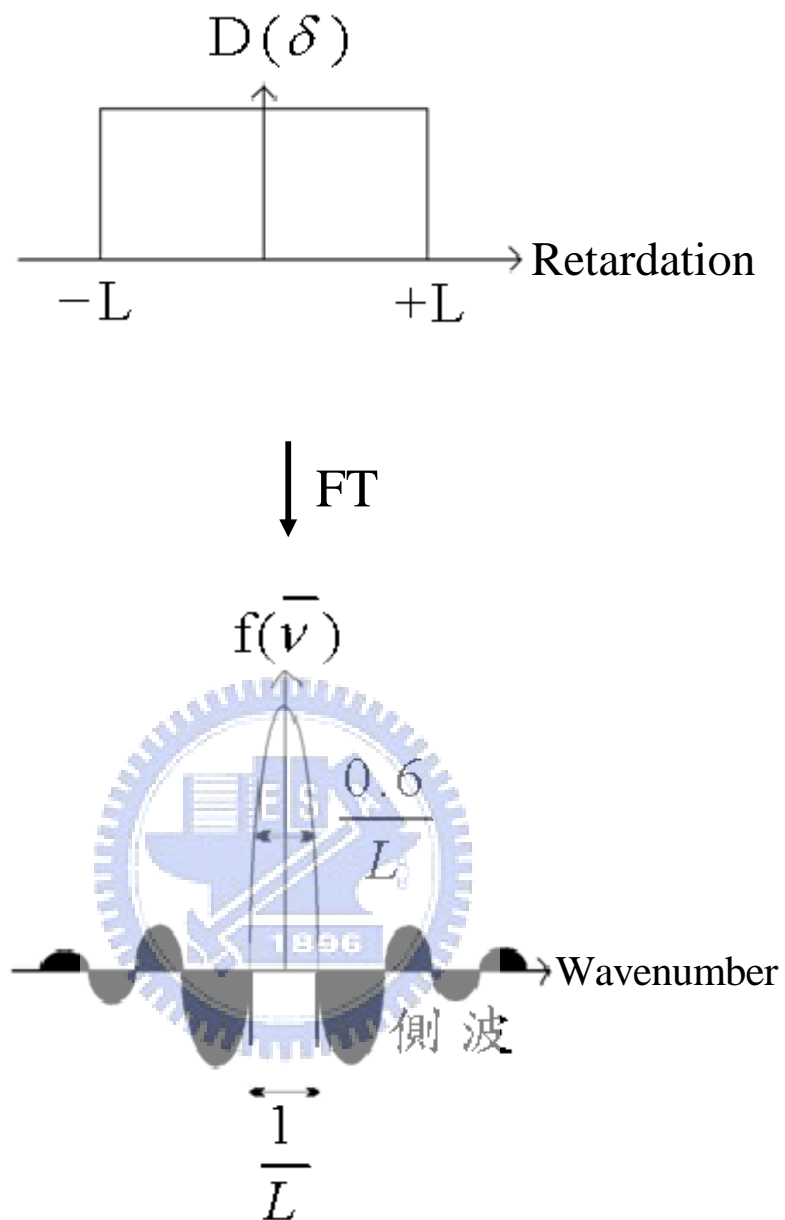
故移動鏡位置之不準度所造成之誤差在實驗技術上並非一嚴重之限

制因素。

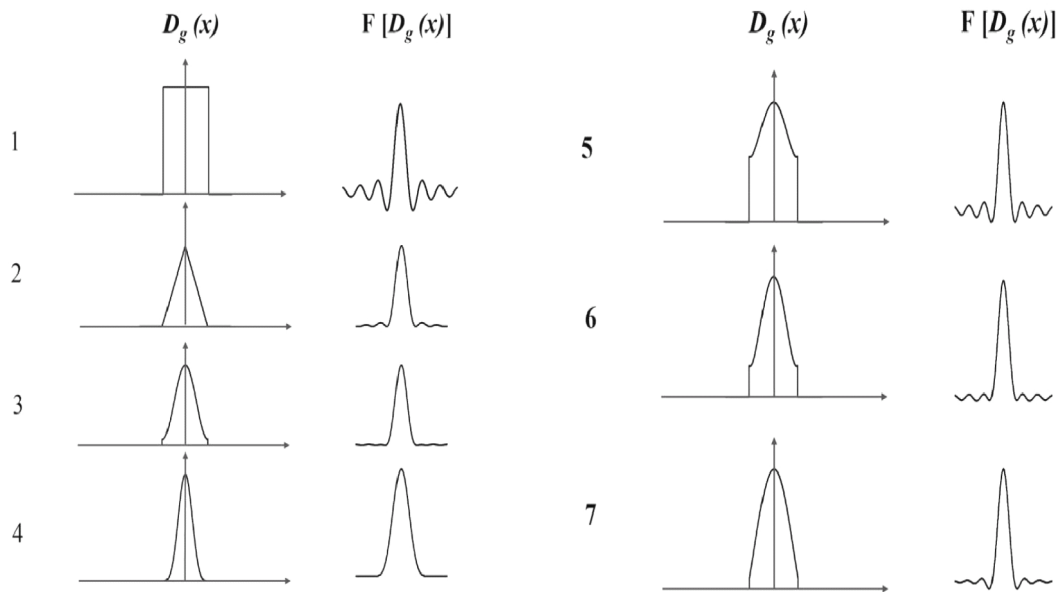




圖(2-1)：Michelson 干涉儀基本架構示意圖



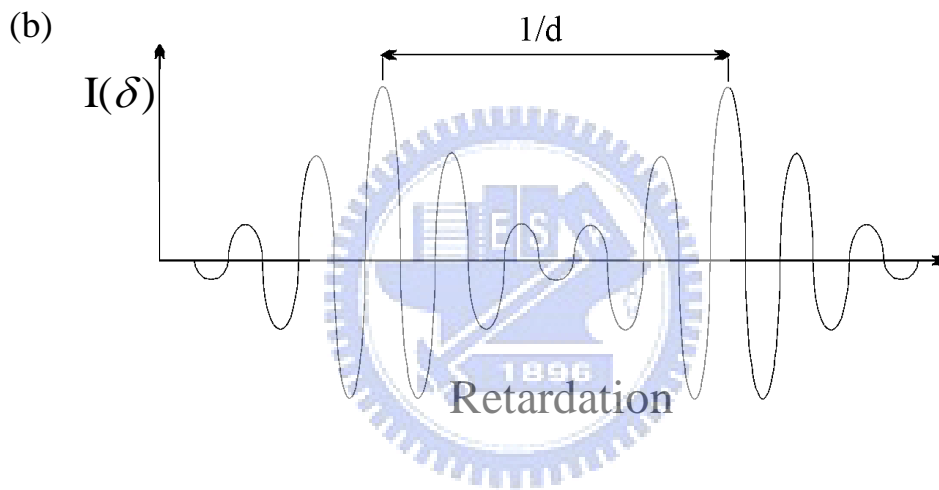
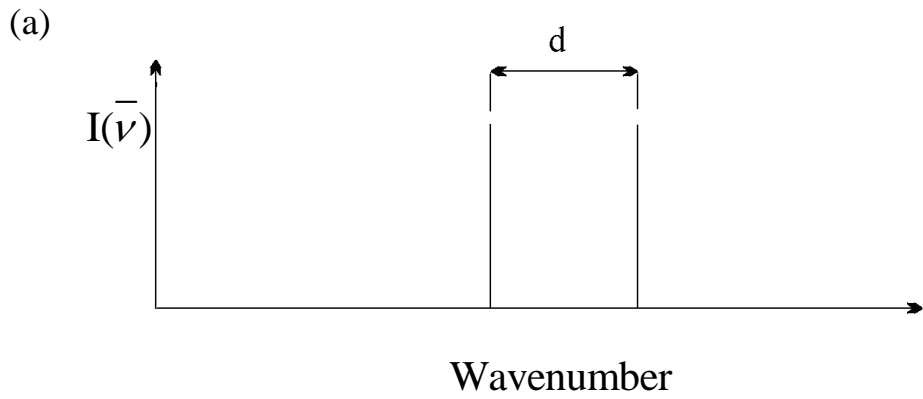
圖(2-2)：在光程距離 $\pm L$ 間以 boxcar 函數 $D(\delta)$ 進行霍氏餘弦轉換 (FT) 後之光譜 $f(\bar{\nu})$ 。



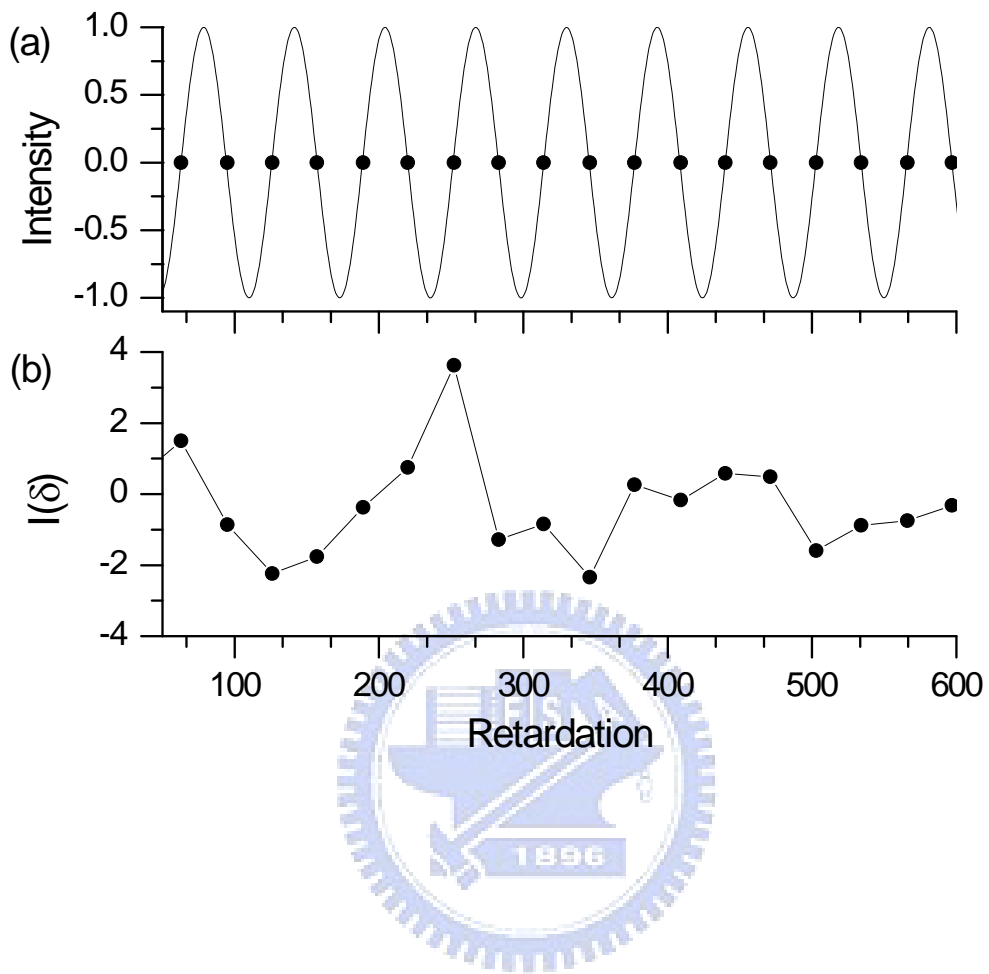
圖(2-3)：削足函數 $D_g(x)$ 及其霍氏餘弦轉換後之波形 $F|D_g(x)|$ 。(1)

boxcard，(2) Barlet，(3) Hamming，(4) minimum 3-term Blackman-

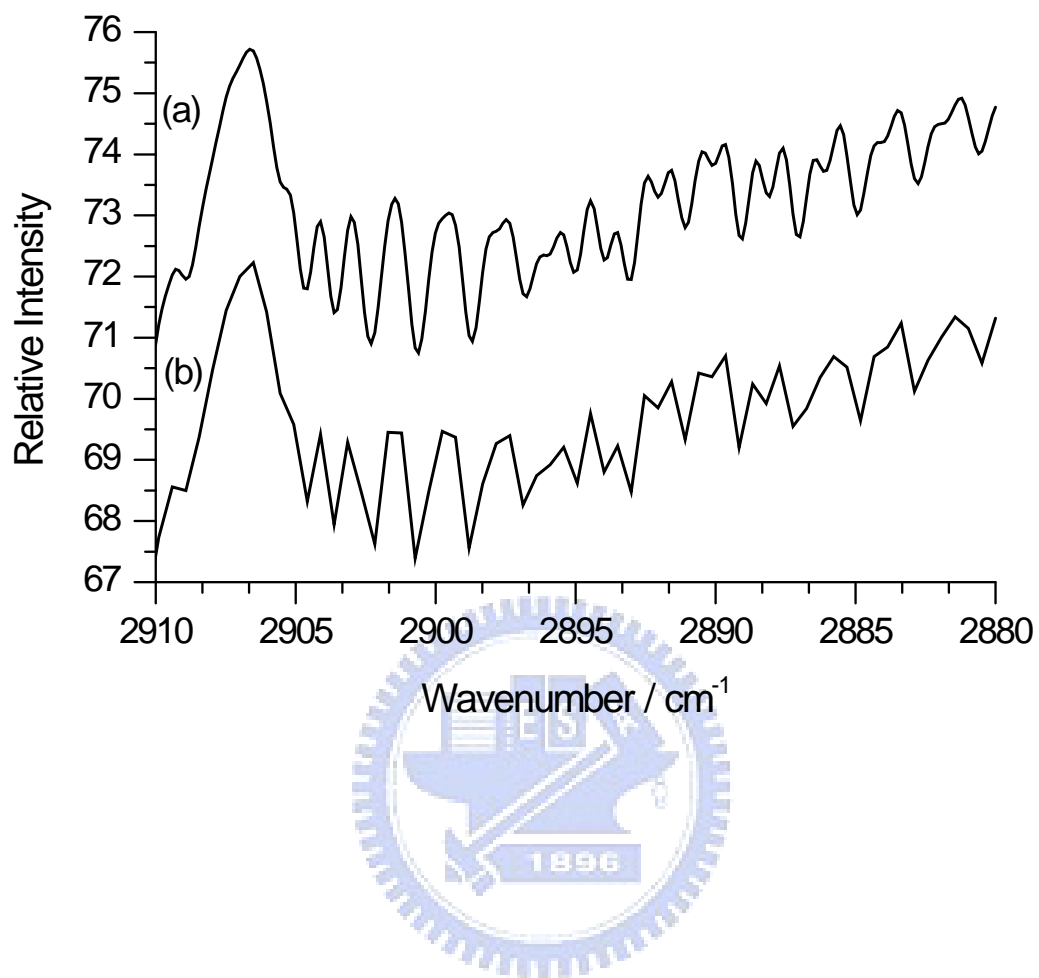
Harris，(5) weak，(6) medium，(7) strong 函數



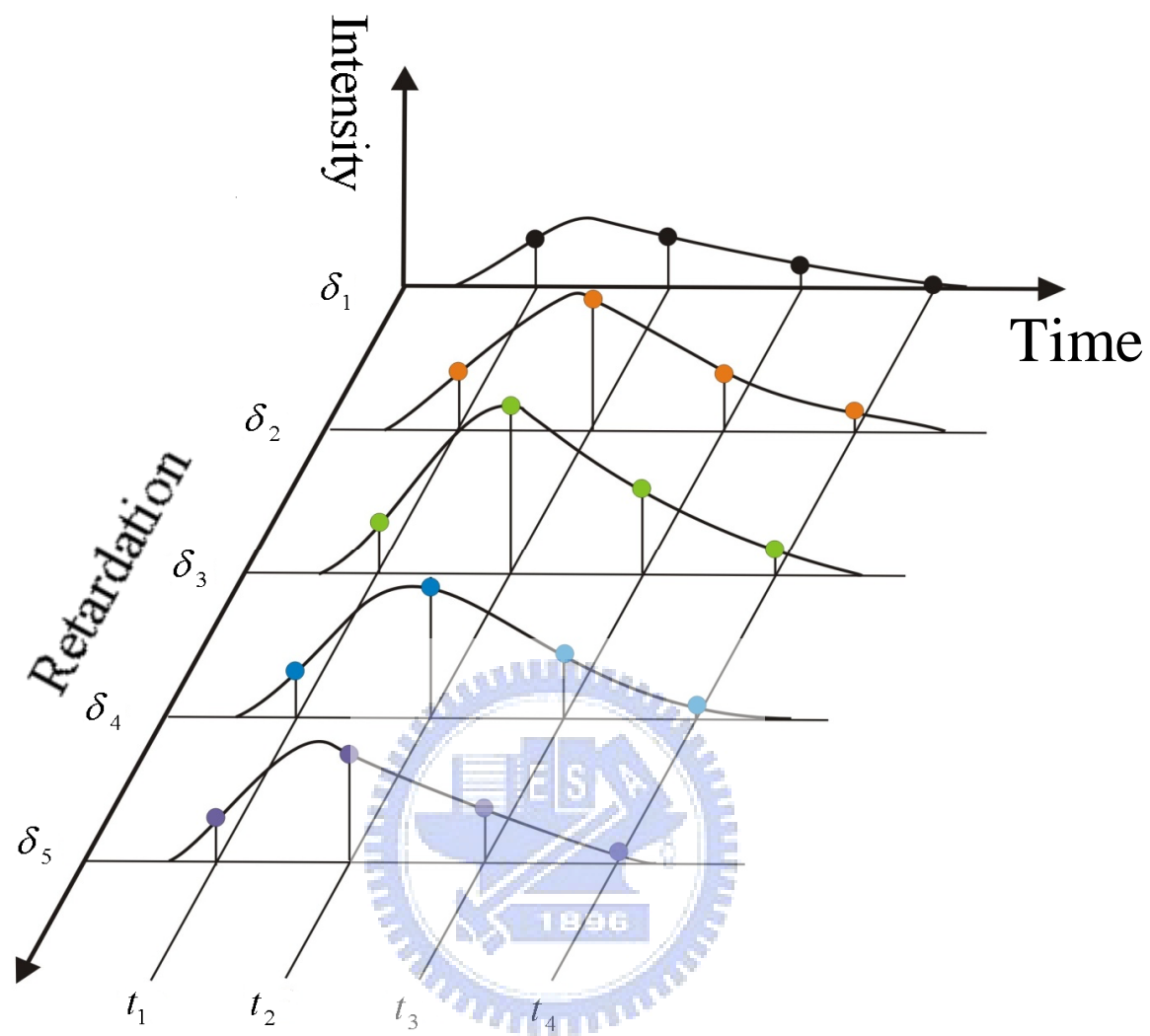
圖(2-4)：(a) 強度相同的兩單色光譜線，間距為 $d \text{ cm}^{-1}$ ；(b) 為兩譜線波數加成後之干涉譜，顯示至少需經過 $1/d$ 的光程差才能解析此兩根譜線。



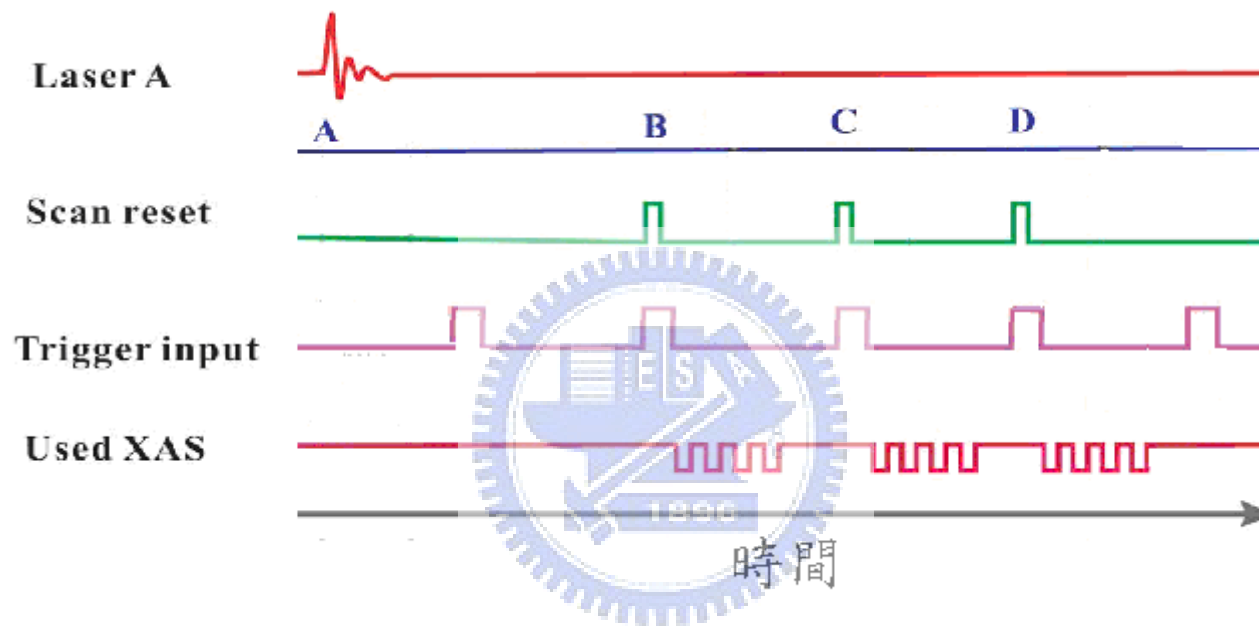
圖(2-5)：利用氬氬雷射干涉譜之零交叉點定位取樣的示意圖。(a) 氬氬雷射干涉譜，其中「●」代表零交叉點位置，(b) 光譜儀於每一零交叉點位置取樣之干涉譜。



圖(2-6)：補零數 (zero-filling factor) 的不同造成光譜平滑程度的不同。(a) zero-filling factor 為 4；(b) zero-filling factor 為 1。



圖(2-7)：步進式時域解析掃瞄之數據擷取示意圖。



圖(2-8)：步進式時域解析霍氏轉換光譜儀的取樣時序控制。

表(2-1)：常用削足函數之削足效果與主峰半高寬之比較。

削足函數	公式	FWHM ^b (%)	SLAM ^c (%)
boxcar	1	60	12.9
Bartlet	$1 - D^a$	89	4.5
Hamming	$0.53856 + 0.46144 \times \cos(\pi D)$	91	0.71
minimum 3-term Blackman-Harris	$0.42323 + 0.49755 \times \cos(\pi D) + 0.07922 \times \cos(2\pi D)$	116	0.04
weak	$0.548 - 0.0833 (1 - D^2) + 0.5353 (1 - D^2)^2$	72	5.8
medium	$0.261 - 0.154838 (1 - D^2) + 0.894838 (1 - D^2)^2$	84	1.4
strong	$0.09 + 0.5875 (1 - D^2) + 0.3225 (1 - D^2)^2$	97	0.3

^aD：光程差/最大光程差

^bFWHM：削足後單色光之主峰其半高寬與理想解析度之比值

^cSLAM：最大側波之高度與主峰高度之理論比值

參考文獻

- ¹ R. E. Murphy and H. Sakai, *Aspen. Int. Conf. Fourier Spectrosc. [Proc.]*, Aspen, Colorado, 1970, p. 301.
- ² R. E. Murphy, F. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1975).
- ³ D. E. Heard, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
- ⁴ G. V. Hartland, D. Qin, H.-L. Dai, A. Simon, and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- ⁵ G. V. Hartland, W. Xie, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
- ⁶ P. Biggs, G. Hancock, D. E. Heard, and R. P. Wayne, *Meas. Sci. Technol.* **1**, 630 (1990).
- ⁷ 林孝瑞，國立清華大學博士論文，民國八十九年。
- ⁸ 鄭欣欣，國立清華大學碩士論文，民國九十二年。
- ⁹ 吳家燕，國立清華大學博士論文，民國九十三年。
- ¹⁰ 朱立岡，國立清華大學博士論文，民國九十四年。
- ¹¹ 陳慧芬，國立清華大學博士論文，民國九十六年。
- ¹² A. A. Michelson, *Phil. Mag. Ser.* **5**, 256 (1891).
- ¹³ P. R. Griffith and J. A. de Haseth, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley, New York (1986).
- ¹⁴ <http://www.ericweisstein.com/research/thesis/node37.html>
- ¹⁵ P. R. Griffith, H. J. Sloane, and R. W. Hannah, *Appl. Spectros.* **31**, 485 (1977).
- ¹⁶ P. Jacquinet, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 761 (1954).

-
- ¹⁷ J. Connes, *J. Phys. Radium* **19**, 197 (1958).
- ¹⁸ R. A. Palmer, C. J. Manning, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1994).
- ¹⁹ D. E. Heart, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).



第三章 實驗裝置、程序與數據處理

3.1 實驗裝置

本實驗裝置主要分成三個部份：光解雷射系統、反應系統及偵測系統，如圖(3-1)所示。

3.1.1 光解雷射系統

本實驗利用氟化氬準分子雷射 (ArF excimer laser ; Gam laser , model EX100H/60) ; 氟化氬準分子雷射 (KrF excimer laser ; Lambda Physic , model LPX 240i) , 以反射鏡及透鏡將雷射光束導入反應槽中央, 利用透鏡調整光解區域之光解截面積已控制光通量(fluence) 。本實驗中, 吾人控制雷射以 23 Hz 之重複頻率操作並調整氟化氬準分子雷射於反應槽中央之光束截面積約為 $0.8 \times 0.4 = 0.3 \text{ cm}^2$, 雷射能量約為 13–22 mJ , 估算光通量約為 43–73 mJ cm^{-2} ; 氟化氬準分子雷射於反應槽中央之光束截面積約為 $1.2 \times 0.8 = 1.0 \text{ cm}^2$, 雷射能量約為 60–70 mJ , 估算光通量約為 60–70 mJ cm^{-2} 。

3.1.2 反應系統

反應槽為一六面圓柱狀的不鏽鋼體, 如圖(3-2)所示, 在雷射光束通過之方向 (X 軸) 有兩面 SiUV 材質的兩吋光窗 ($\lambda > 180 \text{ nm}$, $T > 90\%$) ; 垂直於雷射光束行進方向 (Y 軸) 有一對鍍金球面反射鏡

(Welsh mirror，直徑 2 吋，焦距 4 吋)，利用多重反射來收集產物之放光。Welsh mirror 在紅外光區反射率約 95%，於本系統中，Welsh mirror 至少可以收集八次反射之放光，因此可提升產物放光收集率約 6–7 倍。Z 軸為氣體進氣方向，利用針閥(needle valve)及流量計(flow meter)來調節監控氣體之流量。

在反應槽上端連接一乾式幫浦 (dry pump，model BEH-1800；抽氣速率 = 30000 L min^{-1}) 從反應槽上方 (Z 軸上方) 抽出光解反應後之氣體。在幫浦與反應槽間裝置有閘式真空閥 (gate valve) 及碟形真空閥 (butterfly valve) 以調節抽氣速率用以控制反應槽內之總壓。反應槽之壓力以電容式壓力計 (MKS Baratron，model 622；0–10 Torr) 測量；各反應物之分壓乃由反應槽內總壓乘上反應物之相對流量比而得。

3.1.3 偵測系統

偵測系統主要為霍式轉換紅外光譜儀 (Fourier transform spectrometer；Bruker，model IFS-66v/s)。吾人於反應槽與光譜儀間架設一組 CaF_2 透鏡組 (直徑 2 吋，焦距 4 吋) 可將在反應槽內經由 Welsh mirror 收集後之產物放光導入光譜儀偵測。由於光譜儀為步進掃描式，為了保持移動鏡之穩定，需放置在具隔離震動作用的光學桌上。光束進入光譜儀後，先經過干涉儀、光圈 (iris) 及濾光片 (filter)，最

後到達偵測器。

干涉儀所使用的分光片為 CaF_2 分光片 (CaF_2 beamsplitter，適用範圍 = $1200 - 10000 \text{ cm}^{-1}$)，偵測器為 InSb (Kolmar Technologies，model KISDP-1-LJ2/1662；rise time (10-90%) = 340 ns) 紅外光偵測器。偵測器本身內建前置放大器可將電流訊號轉為電壓訊號後放大，並將訊號以 ac 與 dc 兩種形式輸出。

在一個特定的解析度下，光譜儀可使用的最大光圈直徑為：

$$D=2 \times F \times (R/S)^{0.5} \quad (1)$$

其中 D 為光圈直徑 (mm)，F 為光譜儀光源區內部拋物面鏡之焦距 (150 mm)，S 為偵測光區之最大波數，R 為解析度。當欲擷取光區為 $1800-2400 \text{ cm}^{-1}$ 及解析度為 1 cm^{-1} 時，可使用最大光圈直徑則為 6.1 mm。搭配適當濾光片，利用跳點取樣，可節省實驗時間，如上述 $1800-2400 \text{ cm}^{-1}$ 光區範圍，相當於略過 18 個零交叉點，移動鏡掃描 2040 個零交叉點即可完成此解析度下之干涉譜擷取工作，數據擷取時間約為 60 分鐘，可以節省約 17 個小時的掃描時間。

3.1.4 其他周邊儀器

利用脈衝產生器 (Stanford Research System, DG535) 觸發雷射及控制光譜儀進行數據擷取。偵測器輸出之電流訊號利用內建之前置放大器可將其電流訊號放大並轉為電壓訊號，再於交流電耦合模式

(ac-coupled mode)下，將訊號接至電壓放大器 (Standford Research System, SR560, band width 1–1MHz)以適當倍率(5-50)作二次放大，再將訊號由 SR 560 之輸出端 (50 Ω) 輸出至類比/數位轉換器 (analogue to digital converter, ADC)，進行數據擷取程序。實驗所使用類比/數位轉換器有兩種：光譜儀內部配置類比/數位轉換器，其 A/D 解析度為 16 bit，取樣間隔最快為 5 μ s；插置於電腦主機板的 PAD 1232，其 A/D 解析度為 12 bit，取樣間隔最快為 25 ns。實驗上亦使用示波器 (oscilloscope, Tektronix, TDS 2014B) 量測放光訊號強度隨時間之變化。

3.2 準備工作

實驗前的準備工作有 Welsh cell 的對正 (alignment)、氣體流速校正、儀器光學響應曲線量測、光譜儀與周邊儀器之連接及時序設定、移動鏡穩定時間之量測及反應物之配製與純化

3.2.1 Welsh mirror 對正

對正原理為利用光的可逆性，在原置放偵測器的位置放置一鹵素 (quartz-halogen) 燈並將鹵素燈之可見光光束逆向導回反應槽，以對正實驗系統的光學元件位置。

(1) 架設鹵素燈

於 OPUS 軟體中將光源改成 NIR，偵測器改為 DTGS。將鹵素燈

架於原置放 DTGS 之位置，調整鹵素燈位置使 NIR 光源確實聚焦於鹵素燈燈絲中心處。完成後，關閉 NIR 光源。

(2) 架設 CaF₂ 透鏡組

於反應槽與光譜儀間架設一組透鏡組，如圖(3-1)所示。其中一片 C1 (直徑 2 吋，焦距 4 吋) 架於距光譜儀光入口處 5 吋的位置，另一片 C2 (直徑 2 吋，焦距 6 吋) 則架於距反應槽出口位置之 Welsh mirror 6 吋的位置。於 OPUS 軟體中將光源改成 emission 模式，則可將鹵素燈之光束逆向導出光譜儀且聚焦在光譜儀放光入口處外 1 吋之位置。在此焦點位置架設一光圈，此光束通過光圈發散後經過 C1 形成平行光。C1 透鏡的對可利用一反射鏡架設於透鏡組中間，將鹵素燈之可見光束以 45 度角導出，微調 C1 之位置使導出之光束為一亮度均勻的平行光；微調 C2 之焦距使鹵素燈之可見光束聚焦於架於反應槽出口位置之 Welsh mirror 中間，如此即可完成 CaF₂ 透鏡組架設程序。

(3) 裝置 Welsh mirror

Welsh mirror (直徑 2 吋，焦距 4 吋) 為一組鍍金球面反射鏡。將兩個鍍金球面反射鏡對半切開，其中一組係由中間對切約 5 mm 之間隙，背面研磨一缺口，黏貼在放光出口位置之鏡座 (圖(3-3)之 M1、M2) 上；另一組鍍金球面反射鏡則在中間僅切掉 2.5 mm 之間隙，黏

貼於距離 M1、M2 4 吋距離遠位置之鏡座 (M3、M4)。鏡座上均有調整桿，可以調整球面鏡之角度。

(4)微調 Welsh cell

由 CaF_2 透鏡組所聚焦於 M1、M2 中間之光束會再發散並覆蓋於 M4 反射鏡的中央，旋轉 M4 鏡座的調整桿以調整 M4 的反射角度，使光聚焦於 M2 中間距切口約 1 mm 處；接著旋轉 M2 鏡座調整桿，使光線得以覆蓋於 M3 反射鏡的中央，接著再調整 M3 鏡座，使光聚焦於 M1 中間距切口約 1 mm 處，如此反覆微調 M1-M4 使 M1、M2 鏡面上均各出現至少一排 4 點以上之聚焦光點，且各光點大小、高度一致，如圖(3-3)所示。如此即可完成 Welsh mirror 對正程序。

3.2.2 氣體流速校正

實驗前必須量測各反應氣體的流速，並轉換成標準狀態 ($T = 273.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$) 下之流量 (以 STP 下 $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 表之)。實驗上所使用的氣體流速校正法有兩種：定容下壓力對時間變化率 (dP/dt) 及等壓下體積對時間變化率 (dV/dt) 兩種校正法。

(1)定容下 dP/dt 校正法

將校正球 (體積約 1116.5 cm^3) 接在氣體管路上，紀錄所能抽至壓力最低值，打開氣體閥門，旋轉針閥到某特定刻度讓氣體以一定流速流進校正球及管路內，如圖(3-4)(a)所示。待流量穩定後，關閉抽氣

閥門，同時以馬錶計時於定容下，上升壓力對時間之變化量(dP/dt ， Torr s^{-1})，每一特定流速至少重複三次，並利用下列公式將流速轉換成標準狀態下之流量 (F_{STP})：

$$F_{\text{STP}} = (dP/dt) \times (273.15/T_{\text{room}}) \times (V/760) \quad (2)$$

其中 V 為氣體流經校正球與所接氣體管路體積 (從針閥到抽氣閥門) 之總和 (cm^3)， T_{room} =室溫 (K)。將旋轉針閥刻度與相對之 F_{STP} 作一對應圖，即可完成校正程序。此法適用於流量 ≤ 10 sccm 之氣體校正，流量 > 10 sccm 時，因壓力計反應時間跟不上壓力變化速率，無法求得精確的流速，應使用 dV/dt 校正法。

(2) 定壓下 dV/dt 校正法

將欲測量之無毒性且不溶於水的氣體先流經含蒸餾水之錐形瓶，使其富含飽和水蒸氣壓，再導入裝有肥皂水之玻璃瓶，玻璃瓶上端出口裝置一支有體積刻度之玻璃管，調整肥皂水液面與玻璃管底部相隔約 ≤ 5 mm 的距離。打開氣體閥門，旋轉針閥到某特定刻度讓氣體以特定流速流經錐形瓶及玻璃瓶，如圖(3-4)(b)所示。此時擠壓玻璃滴管的吸球使玻璃管底端產生一層肥皂膜，以馬錶計時於定壓下肥皂膜上升特定體積所需時間以求出體積對時間之變化量 (dV/dt)。每一特定流速至少重複三次，並利用下列公式將流速轉換成標準狀態下之流量(F_{STP})：

$$F_{\text{STP}} = (dV/dt) \times (273.15/T_{\text{room}}) \times [(P_{\text{room}} - P_{\text{water}})/760] \quad (3)$$

其中 P_{room} 為當時氣壓， P_{water} = 室溫下水的蒸氣壓 (in Torr)。將旋轉針閥刻度對 F_{STP} 作一對應圖，即可完成校正程序。此法適用於流量介於 10–100 sccm 之氣體校正，對於流量小於 10 sccm 的氣體，會因水的蒸氣壓及不同肥皂膜的表面張力而使得流速測量的不準度增加。

3.2.3 儀器光學響應曲線量測

利用光譜儀所擷取之放光光譜為真正放光光譜強度與偵測器及所有光學元件響應曲線所組成。為了得到真正放光光譜必須在實驗前利用黑體輻射源 (Graseby Infrared IR source, model 564/210) 取得實驗系統所有光學元件對不同波長之響應值，以修正光譜儀所擷取之放光光譜強度。校正程序如下：

(1) 架設黑體輻射源

利用與 Welsh mirror 對正方式相同之步驟，將鹵素燈架於原置放 DTGS 之位置並將鹵素燈之光束逆向導出光譜儀，並聚焦於反應槽內部 M1、M2 間隙中間。利用不會對黑體輻射光源有響應的鍍金球面反射鏡將光源引導至鹵素燈在 M1、M2 間隙中間的聚焦點。完成後，關閉鹵素燈並於 OPUS 軟體中將光源改成 emission，偵測器改為 InSb，設定黑體輻射溫度，使其逐漸升溫到 1273 K (需費時 1–2 小時)。此時，可調整黑體輻射源的輸出光圈，避免傳送到 InSb 的訊號過飽和，造成誤差。

(2) 進行儀器光學響應校正之量測

利用光譜儀在不放任何濾光片下，掃描全光區 (1800–10000 cm^{-1}) 之黑體輻射放光光譜。由於熱平衡條件下，黑體輻射密度可表為：

$$\rho(\nu) = \frac{8 \times 10^8 \pi c h \nu^{-3}}{e^{100 h \nu / kT} - 1} \quad (\text{J m}^{-3} / \text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

其中 T 為溫度 (K)， c 為光速 ($2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)， h 為 Planks 常數 ($6.626176 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)， k 為 Boltzmann 常數 ($1.380662 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)。黑體輻射光源理論曲線可由 OPUS 軟體計算得到。因此，吾人可以計算出在特定溫度 1273 K 下，黑體輻射放光光譜強度最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。從吾人所量測之放光光譜中，若最大值不在 2500 cm^{-1} 附近，表示黑體輻射光源位置不佳，須調整黑體輻射源之位置，使最大值落在 2500 cm^{-1} 附近。此外，由於實驗中有部分光徑並未能抽真空，此光譜含有水及二氧化碳之吸收，可利用 OPUS 軟體去除其吸收峰，再除以黑體輻射光源理論曲線即可得到實驗系統之儀器響應曲線。

考慮到實驗利用紅外光偵測器所量測到的訊號為能量分布 (radiance, L)，黑體輻射光源理論曲線公式為：

$$L = \frac{2 \times 10^8 \pi h c^2 \nu^{-3}}{e^{100 \times h c \nu / (kT)} - 1} \quad (\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1} / \text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

但是，實驗最終是希望得到各能階佈居數的資訊，因此需將偵測器量

測到之能量訊號轉為光子數目訊號 (photon flux, ϕ), 其公式為:

$$\phi = \frac{2 \times 10^6 \pi c \nu^2}{e^{100 \times hc \nu / (kT)} - 1} \quad (\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (6)$$

如此, 將去除 CO₂ 及 H₂O 吸收峰之黑體輻射光譜除以黑體輻射光源理論曲線之光子/波數分佈, 即可得知實驗系統之儀器響應曲線, 如圖(3-5)所示。雖然在此方法中並無修正 Welsh mirror 之響應, 但從 Welsh mirror 之測試報告中得知在測量光區內其反射率幾乎為定值, 故可忽略其對實驗結果之影響。

若實驗中加入濾光片, 則完整之儀器響應曲線還須乘上濾光片之響應曲線。濾光片之響應曲線可利用光譜儀內部光源量測濾光片之穿透度求得。

3.2.4 光譜儀與周邊儀器之連接及時序設定

光譜儀與周邊儀器之連接如圖(3-6)。利用 DG 535 提供 TTL 波觸發準分子雷射及光譜儀取樣系統。其中, 吾人利用 T₀ 輸出端觸發準分子雷射, 並用二極體偵測器量測雷射光束抵達反應槽之延遲時間約為 2.11 μs , 利用脈衝產生器之 A 輸出端觸發 A/D (trigger port), 並設定 $A = T_0 + 2.11$ 。

此外, 由於不同偵測器及其他周邊儀器之響應時間會影響較快瞬時訊號之量測。為了得到偵測訊號的真實初始時間, 吾人導入一道短脈衝之 IR 雷射到光譜儀並擷取光譜, 此訊號可得到真實儀器時間響

應函數 (temporal instrument response function, TIRF)。圖(3-7)為吾人以 FTIR 量測 IR 雷射經相關電子儀器之響應函數，利用 origin 軟體之高斯函數，

$$y = y_0 + A \times (w\sqrt{\pi/2})^{-1} \exp[-2 \times (x - x_c / w)^2] \quad (7)$$

適解之。其中 x_c 為此峰之中心 x 軸座標， y_0 表示此峰之基線， A 為積分面積， w 為半高寬。適解結果顯示此訊號之延遲時間約為 IR 雷射抵達反應槽後 $1.2 \mu\text{s}$ 。

圖(3-8)為觸發光解雷射及 FTIR 取樣之時序關係。其中吾人利用 DG 535 控制各儀器間之先後觸發順序，其時序控制如下：

To

$$A = T_0 + 2.11 \mu\text{s}$$

而 IR 光抵達反應槽之延遲時間相當於 $B = A + 1.2 \mu\text{s}$ ，此為 FTIR 偵測之時間零點。

3.2.5 移動鏡穩定時間之量測

由於使用步進式光譜儀擷取時間解析光譜，從移動鏡移動到完全停穩的時間會因跳點取樣之跳點數不同而有所差異。因此，在實驗條件下，將光譜儀 Laser A 訊號接至示波器，利用 Laser A 本身的訊號觸發示波器取樣，即可觀測到示波器上氦氖雷射之干涉訊號隨時間變化情形。當移動鏡步進到下一定位點而尚未完全靜止時，訊號會上下

跳動，直到移動鏡穩定停止，訊號方歸零並不再變動。吾人以時間間隔設為 OPUS 軟體中 stabilization delay 之值，如圖(3-9)所示

3.2.6 反應物之配製、純化

(1)配製臭氧程序

使用臭氧產生器 (Polymetrics, model T-408) 流入純氧 (AGA Gas, 99.995%) 利用電暈 (corona) 放電效應使流入之氧氣游離化產生自由電子，這些電子在臭氧產生器內的一對高電壓電極間以 60 Hz 的頻率來回移動並撞擊流入的氧氣以產生氧原子，部份氧原子會與氧氣分子結合形成臭氧。使用純氧 (8 psig)，輸入電壓 115 V，其生產效率可達約為 2%。

(2)純化及儲存臭氧程序

吾人將自臭氧產生器產生之臭氧流經一裝滿矽膠 (silica gel) 之 U 型管在約 196 K (以乾冰及酒精為冷卻劑)貯存，等至矽膠呈現深藍色狀態時，代表 U 型管內之臭氧含量已接近飽和。此時，關閉臭氧產生器，倒入少許液態氮於杜爾瓶中，使 U 型管溫度下降至 153 K，打開真空幫浦抽掉氧氣。吾人利用一小吸收槽來測量臭氧之分壓。吸收槽為一 7 公分長之不鏽鋼管其兩端各接有一顆 phototube 偵測器 (D、D₀)，於管路上架設一支可放出 254 nm 光源之汞燈及一電容式壓力計 (MKS Baratron, model 122AA-00010AD)，如圖(3-10)所示。汞

燈與 D_0 間放置一光圈以避免 D_0 訊號過飽和，且於汞燈與臭氧管路間裝置濾波片，只允許汞燈放出之 254 nm 波長光源穿過，並在管路真空下調整 D 與 D_0 之電流訊號相等。當臭氧流經此管路時，由於臭氧會吸收 254 nm 之光，收集兩端接收之電流訊號 (I 、 I_0) 接至對數運算放大器 (Analog Device, model 765N)，利用 Beer's law，

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{2.303} n\ell\sigma \quad (8)$$

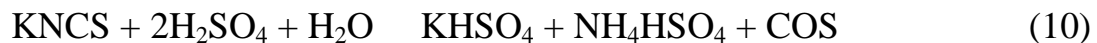
其中 n 為臭氧分子濃度 (molecule cm^{-3})， σ 為吸收截面積 ($1.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [1])， ℓ 為光徑長 (7 cm)，可得臭氧之壓力 (p , in Torr)，

$$p = \frac{nT}{9.66 \times 10^{18}} \quad (9)$$

其中， T 為室溫 (298 K)。其值與壓力計量測之讀值的比例即為分壓，此比例代表純化程度，經除氧純化後可達約 100 %。

(2) 純化 OCS 程序

由於一般 OCS 的製備過程[2]為：



因此產物 OCS 中，可能會含有的不純物有： NH_3 、 H_2S 、 CS_2 、 CO_2 及 HCNH_2O 。吾人測量未純化前 OCS 之紅外吸收光譜，觀測到 CS_2 為主要雜質。測得之紅外吸收光譜利用 OPUS 軟體積分吸收峰面積再除以吸收係數可得 OCS 與 CS_2 之相對濃度。進行實驗時，將 OCS 流經 3A 分子篩 (Ridel - deHaën) 藉由物理吸附之方式去除雜質。由紅

外光譜可得 CS_2 雜質之比例可由純化前之 $[\text{OCS}] : [\text{CS}_2] = 1 : 0.1$ 降至 $[\text{OCS}] : [\text{CS}_2] = 1 : 0.01$ 。

3.3 實驗程序

(1) 光譜儀對正

將 InSb 偵測器加滿液態氮，打開光譜儀電源及 MIR 光源、冷卻水，等 30 分鐘待光源穩定後，方能進行光譜儀對正工作。

於 OPUS 軟體中 measurement 視窗之 setup experimental 下，選擇

相關參數：

Source : Global

Beamsplitter : CaF_2

Aperture : 0.25 mm

Measurement channel : Front

Detector : external position

Scanner velocity : 6 ; 10.0 kHz

完成後，進入 align mode 視窗，選擇 auto align 進行光譜儀之對正。

(2) 量測產物放光訊號

打開幫浦將反應槽抽真空後，開始加入反應氣體，調整所需氣體流量及總壓。設定脈衝產生器觸發頻率為 23 Hz，啟動雷射將雷射光束導入反應槽中。將濾光片放在光譜儀測試樣品區中，依實驗解析度



調整光圈大小，並於 OPUS 軟體中，設定實驗相關參數：

Source : emission

Spectral resolution : 4 cm^{-1}

High frequency limit : 2360 cm^{-1}

Low frequency limit : 1800 cm^{-1}

Acquisition range : $2360\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$

Phase resolution : 100 (phase interferogram points : 28)

Time resolution : 25 ns

Number of time slices : 500

Coaddition repeat count : 80

更改完成後，於 special measurement 中，按下 start measurement，移動鏡開始進行步進式掃描。當掃描至 ZPD 取樣點（約為 phase interferogram points 的一半，見第二章）時按下 Pause，利用示波器檢測偵測器所量測到之訊號。藉由調整反射鏡及聚焦透鏡微調光解雷射之位置，使放光訊號最佳化。同時，調整 SR 560 之放大倍率使信號接近但小於 ADC 取樣板所能承受之訊號上限(光譜儀內部配置 ADC 為 10 V；PAD1232 為 1 V)。

(3)擷取產物放光光譜

於 OPUS 軟體中，更改 phase resolution 為 10 (phase interferogram

points : 284) , 進入 special measurement 按下 start measurement , 即開始擷取放光光譜。

3.4 步進式瞬態霍式轉換光譜儀數據取樣操作條件

本實驗以時間解析 25 ns 紀錄產物放光訊號隨時間變化的情形。CO₂ 與 OCS 因為轉動常數小, 若要得到轉動解析光譜需要有較高解析之光譜儀, 由於吾人受限於目前光譜儀解析度最高只有 0.13 cm⁻¹, 且偵測靈敏度不足以進行高解析實驗, 所以無法得到產物 CO₂ 與 OCS 轉動解析資訊, 僅以 4 cm⁻¹ 之光譜解析度掃描, 在光譜範圍 1800—2350 cm⁻¹ 利用步進式掃描霍氏轉換光譜儀以跳點方式取樣, 移動鏡掃描 497 個定位點, 即可完成干涉譜擷取過程。為了增加光譜的雜訊比, 吾人於移動鏡靜止的每個定位點處, 擊發 60—80 發雷射脈衝以進行訊號平均, 數據擷取之時間約為 30 分鐘。此外, 吾人並控制在相同實驗條件下, 重複六次實驗將所得光譜平均之, 以得較佳訊雜比之放光光譜。

3.5 實驗氣體條件

在 O(³P) + OCS 的實驗中, 吾人控制 SO₂ 流速為 2.0—2.3 sccm, OCS 流速為 2.0—2.5 sccm, Ar 流速為 0—25 sccm, 而使反應槽中 SO₂ 分壓為 0.080—0.090 Torr, OCS 分壓為 0.090—0.100 Torr, Ar 分壓為 0—1 Torr; 在 O(¹D) + OCS 的實驗中, 吾人控制 O₃ 流速為 1.0—2.4

sccm，OCS 流速為 0.6—3.0 sccm，Ar 流速為 0—70 sccm，而使反應槽中 O₃ 分壓為 0.016—0.069 Torr，OCS 分壓為 0.018—0.087 Torr，Ar 分壓為 0—1.5 Torr。實驗使用氣體為 SO₂ (AGA Gas, 99.98%)、Ar (Linde Gas, 99.995%)、OCS (Linde, 98%) 與 O₂ (AGA Gas, 99.995%)。

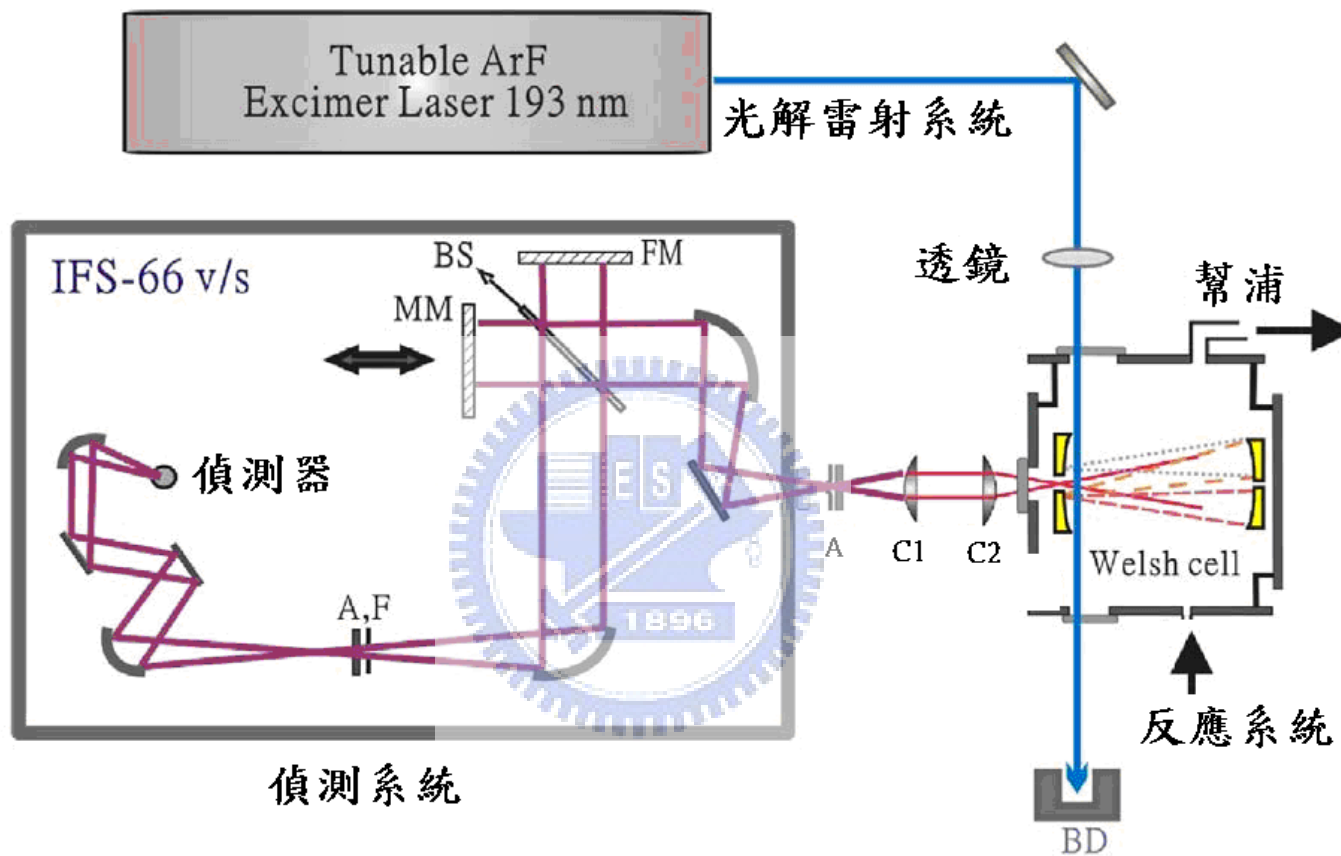
3.6 數據處理

(1) 進入 OPUS-OS/2 或 XP 系統後，點選 **load**，選取欲處理的時域解析光譜，從中擷取特定反應時間下之光譜。

(2) 所欲處理之產物放光可能與其它物種放光譜帶位置重疊。點選 **manipulation-baseline correction-baseline points** 對所擷取之光譜進行基底線之校正，如圖(3-11)所示。

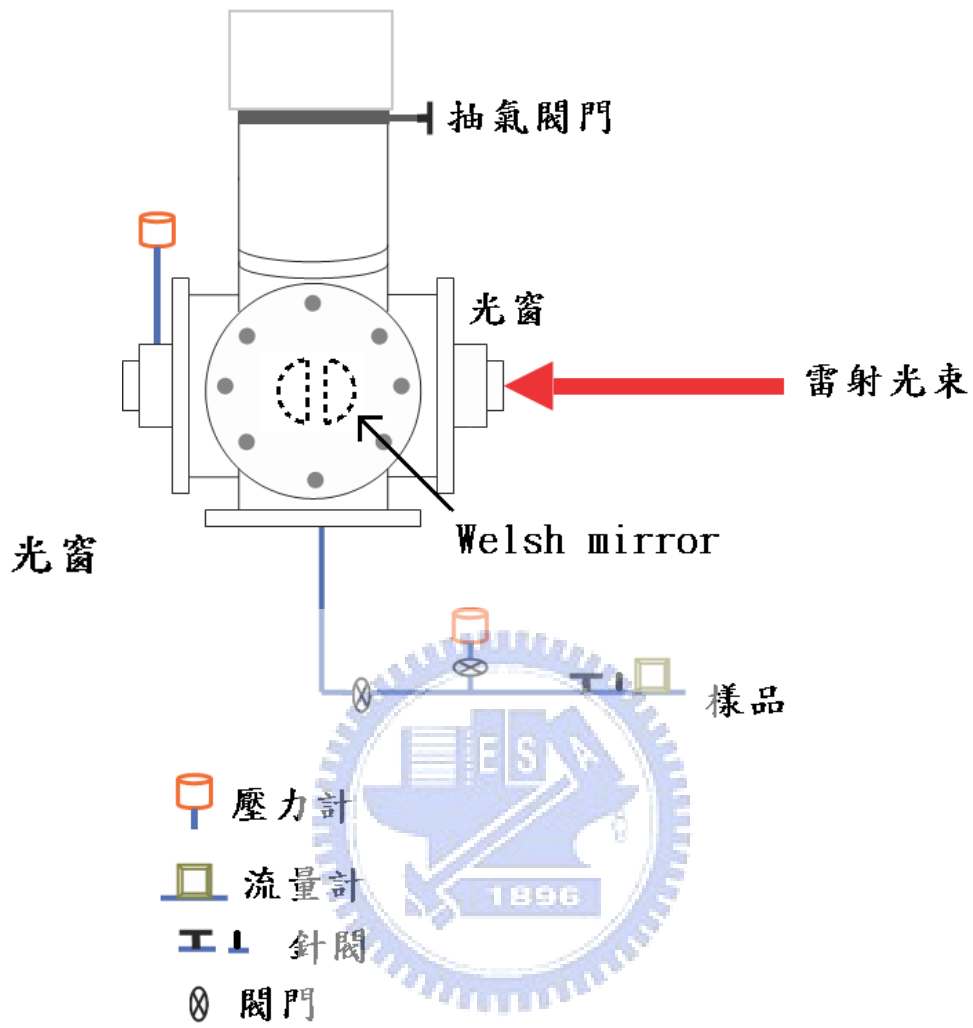
(3) 如前所述，所擷取之光譜需進行儀器光學響應校正。點選 **manipulation-spectrum calculator** 可對光譜進行數學運算。

(4) 點選 **save**，選取上述所處理過之光譜及儲存路徑，可將光譜儲存於硬體中。

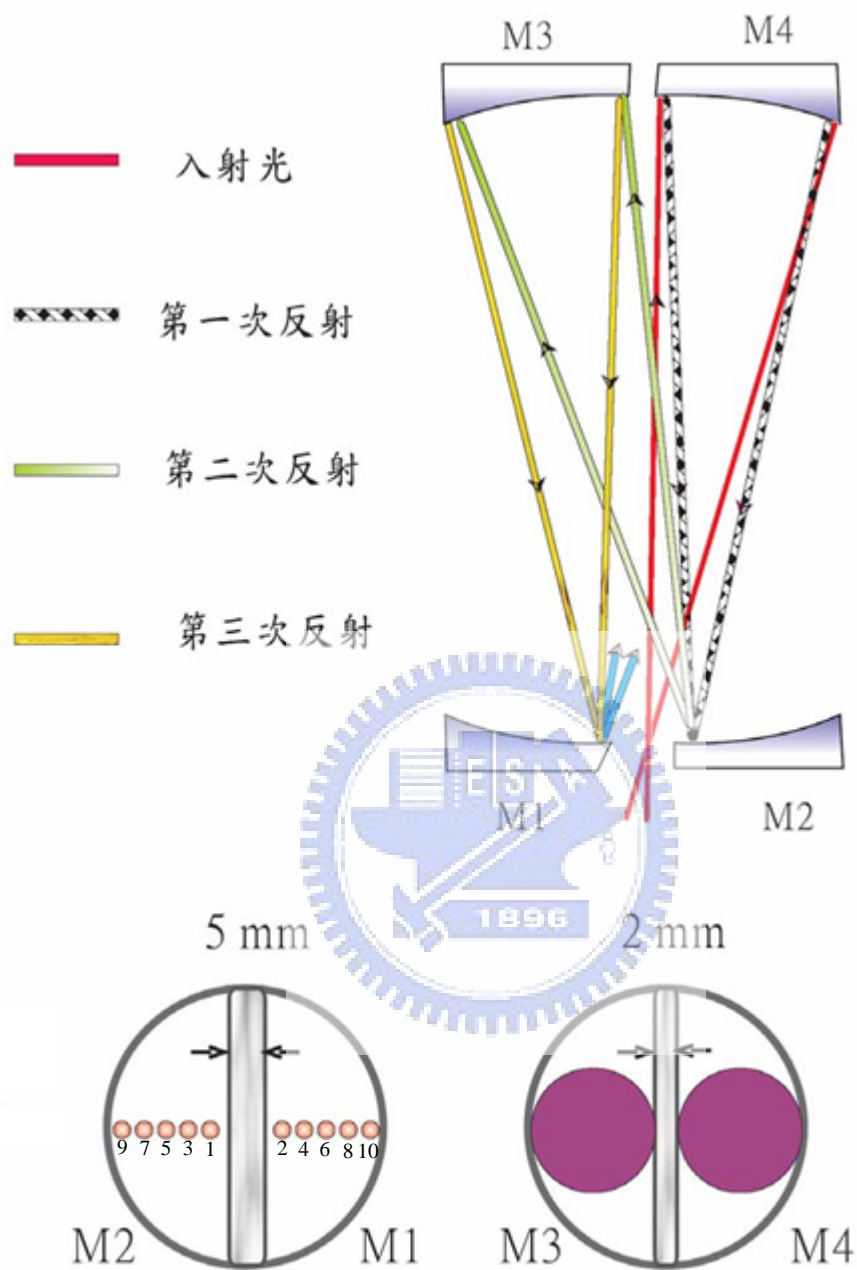


BS : beamsplitter, MM : moving mirror, FM : fixed mirror, A : aperture, F : filter
 BD : beam dump

圖(3-1)：實驗儀器裝置圖。

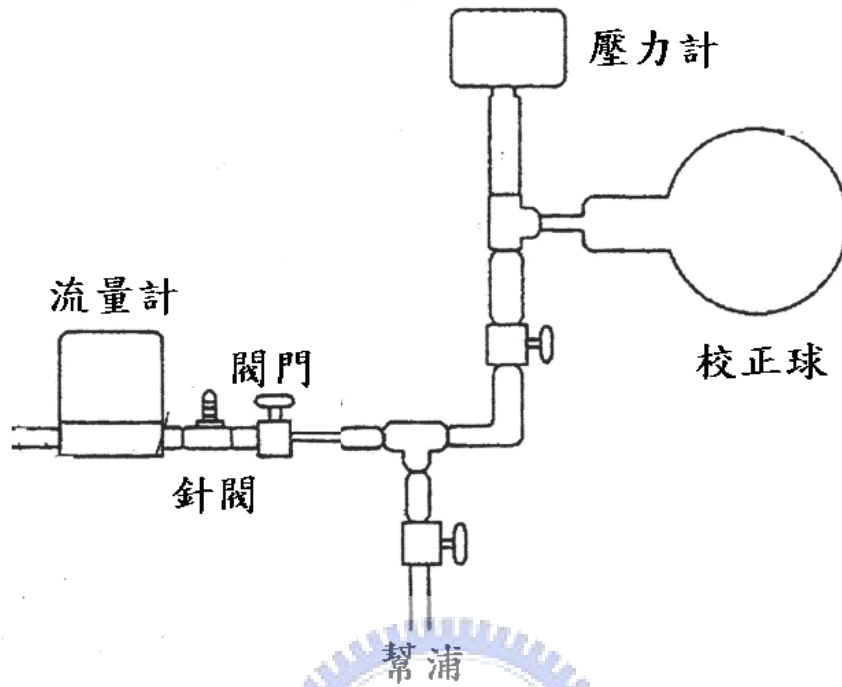


圖(3-2)：實驗管路配置圖。

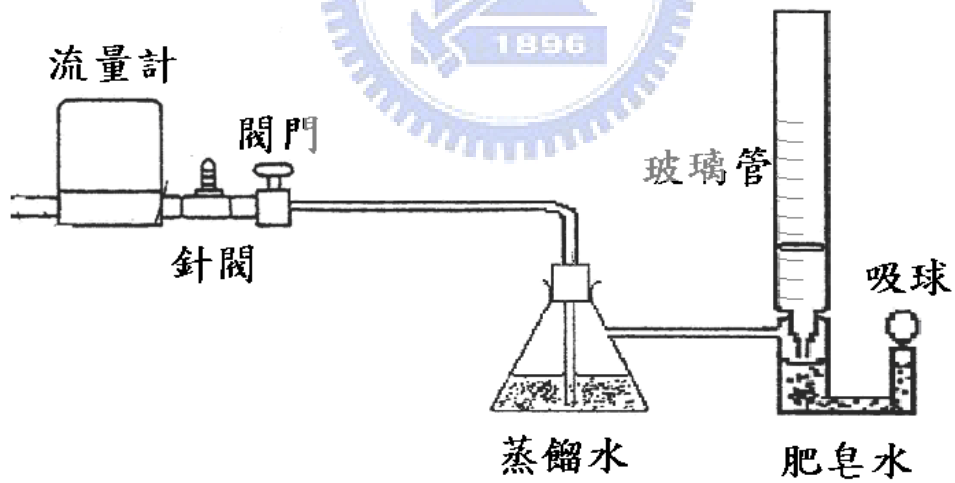


圖(3-3)：Welsh mirror 球面鏡光徑及光點反射順序示意圖。

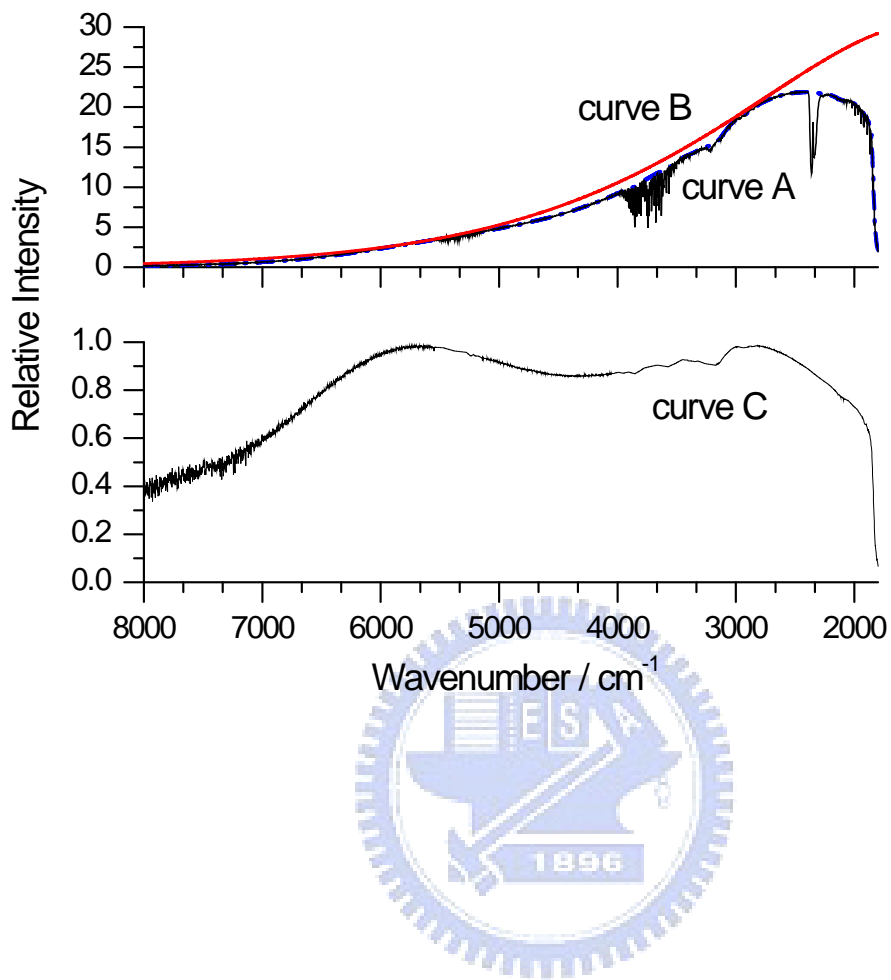
(a)



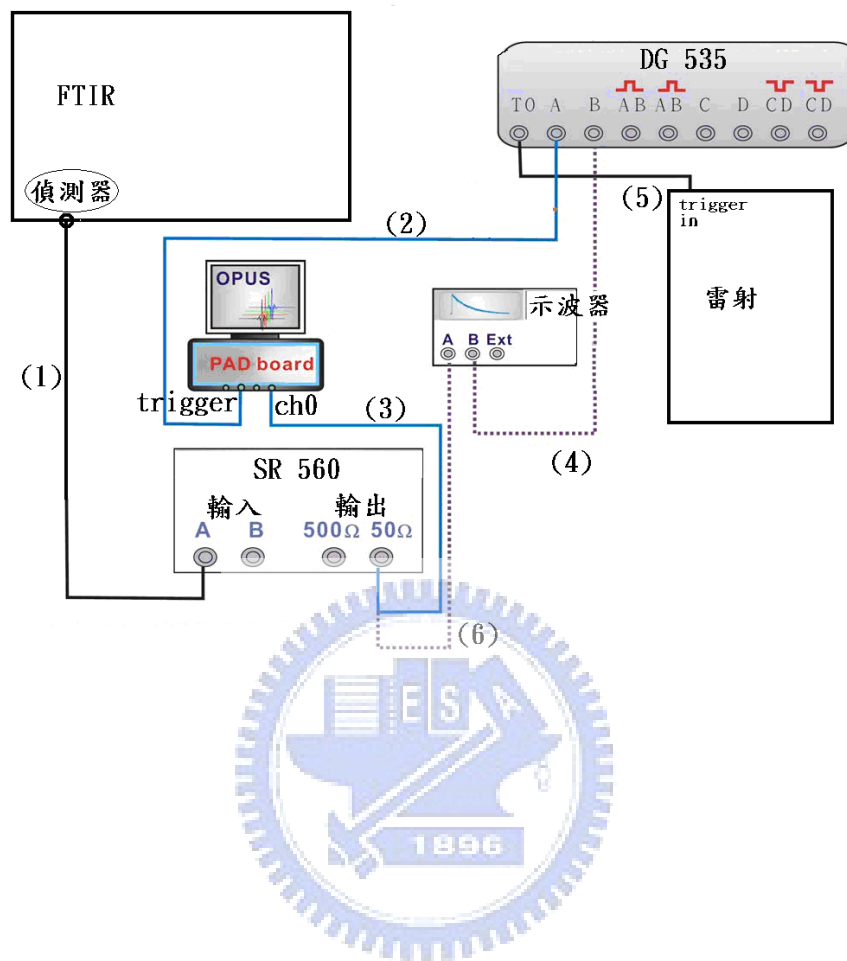
(b)



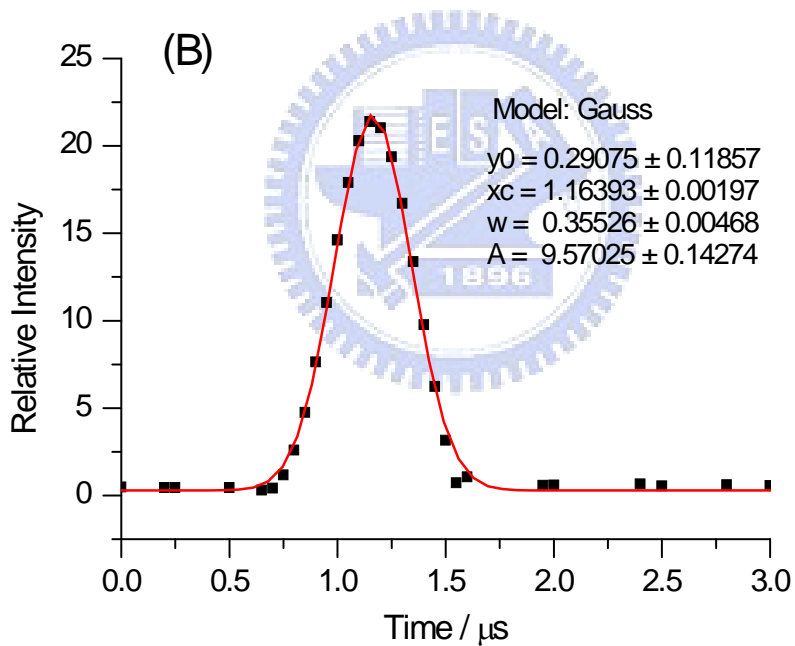
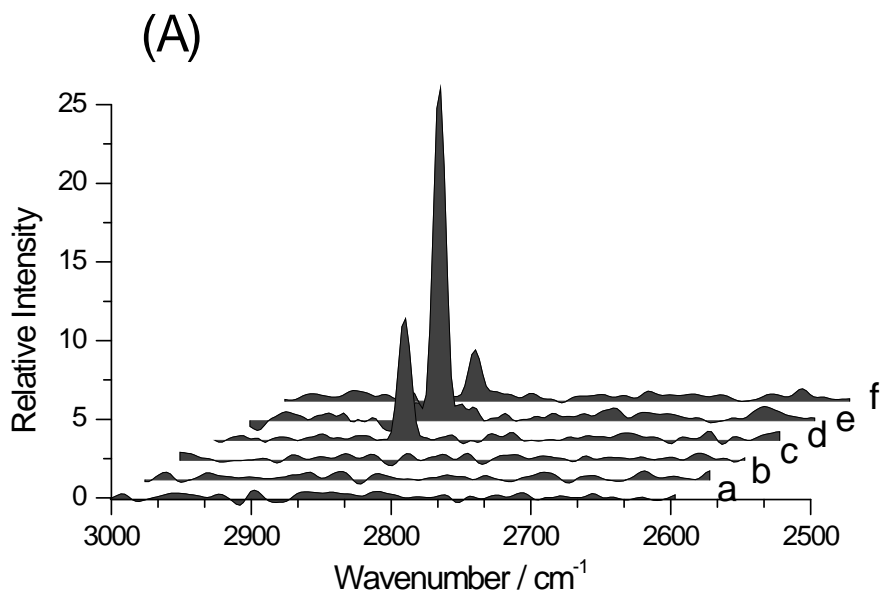
圖(3-4)：流量校正示意圖。(a)定容下 dP/dT 校正法 (b)定壓力 dV/dT 校正法



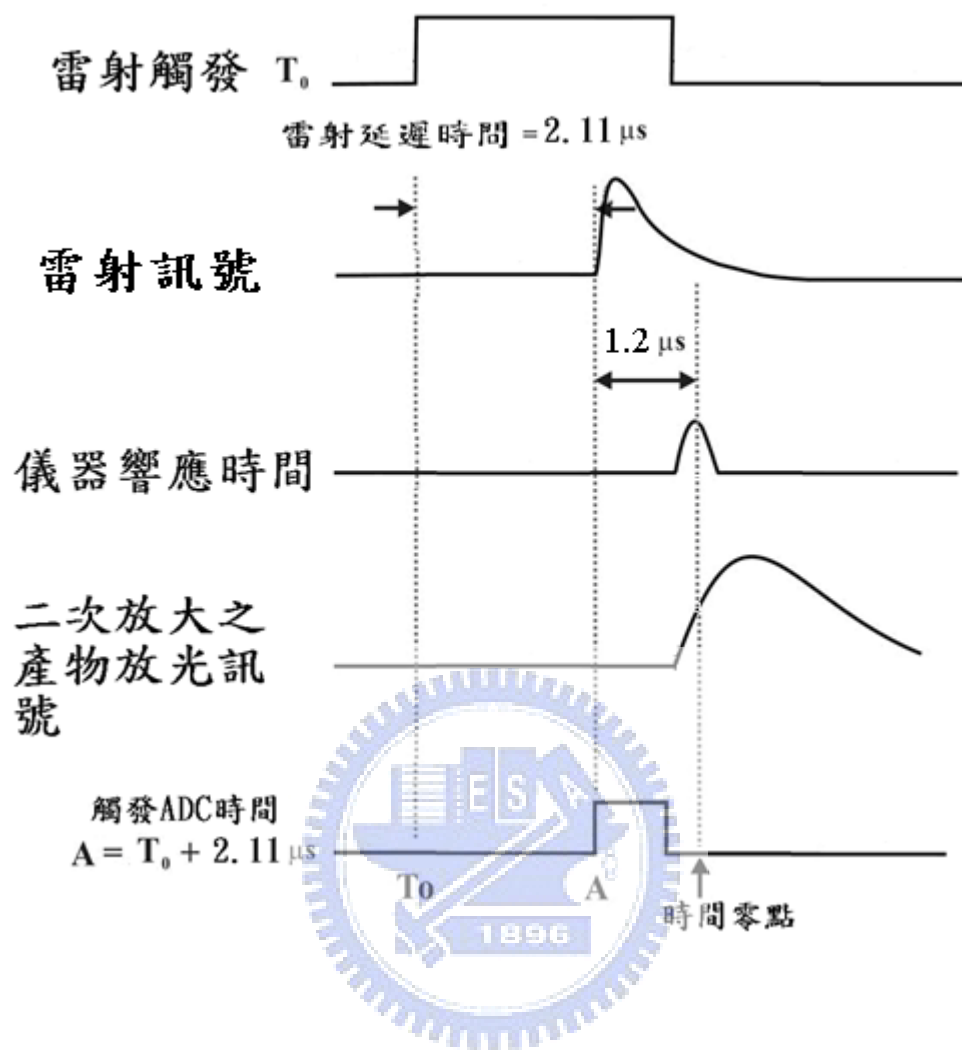
圖(3-5)：黑體輻射源 ($T = 1273 \text{ K}$)之紅外放光光譜。curve A：實際測得之黑體輻射放光光譜（虛線為去除水與二氧化碳吸收峰後之譜線）；curve B：理論計算之黑體輻射曲線；curve C：儀器光學響應曲線



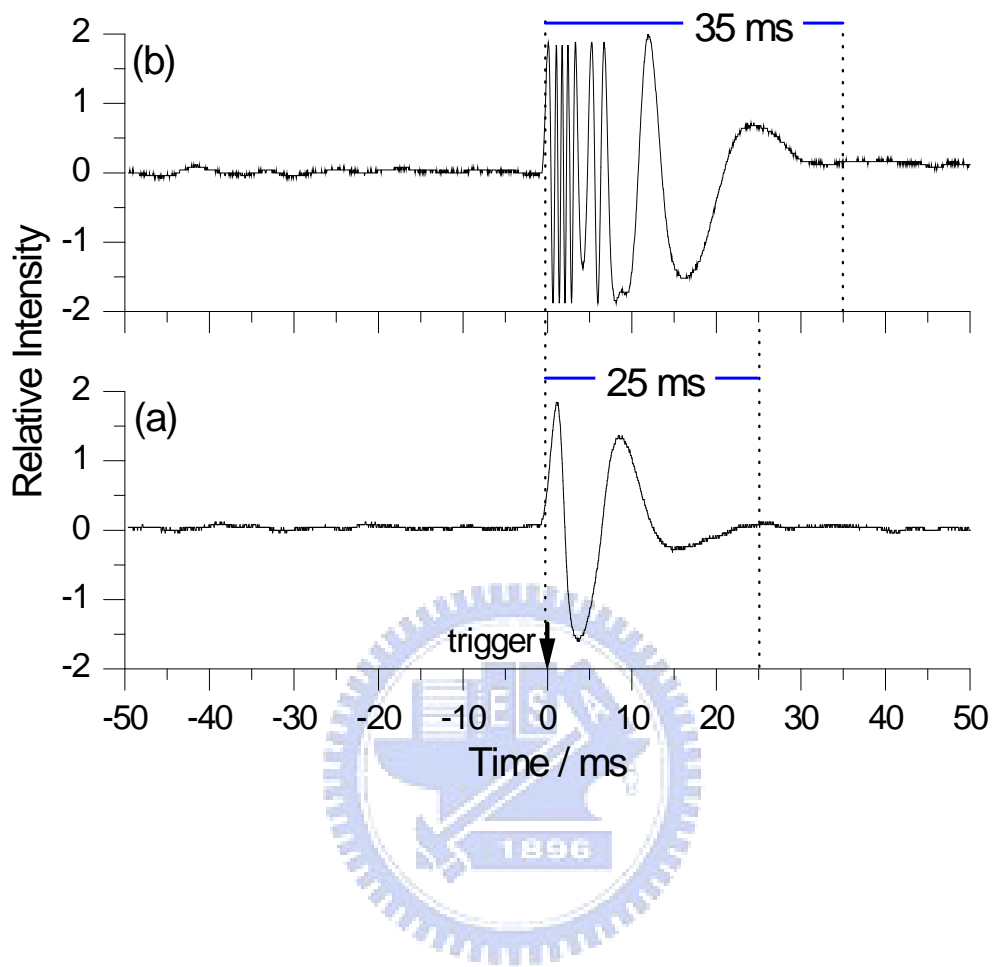
圖(3-6)：光譜儀與周邊儀器連接圖。(1) 放光訊號傳送至 SR 560；(2) DG 535 傳送觸發訊號至 A/D (trigger input)；(3) SR 560 輸出訊號至 A/D (ch0)；(4) DG 535 傳送觸發訊號至示波器；(5) DG 535 傳送觸發訊號至雷射；(6) SR 560 輸出訊號至示波器。



圖(3-7)：(A) FTIR 所擷取之 IR 雷射其訊號強度隨時間變化的情形，其中 a：0 μ s，b：0.3 μ s，c：0.6 μ s，d：0.9 μ s，e：1.2 μ s，f：1.5 μ s。(B) 為儀器時間響應函數，符號「■」為實驗所量測之紅外光訊號，實線為高斯函數適解結果。

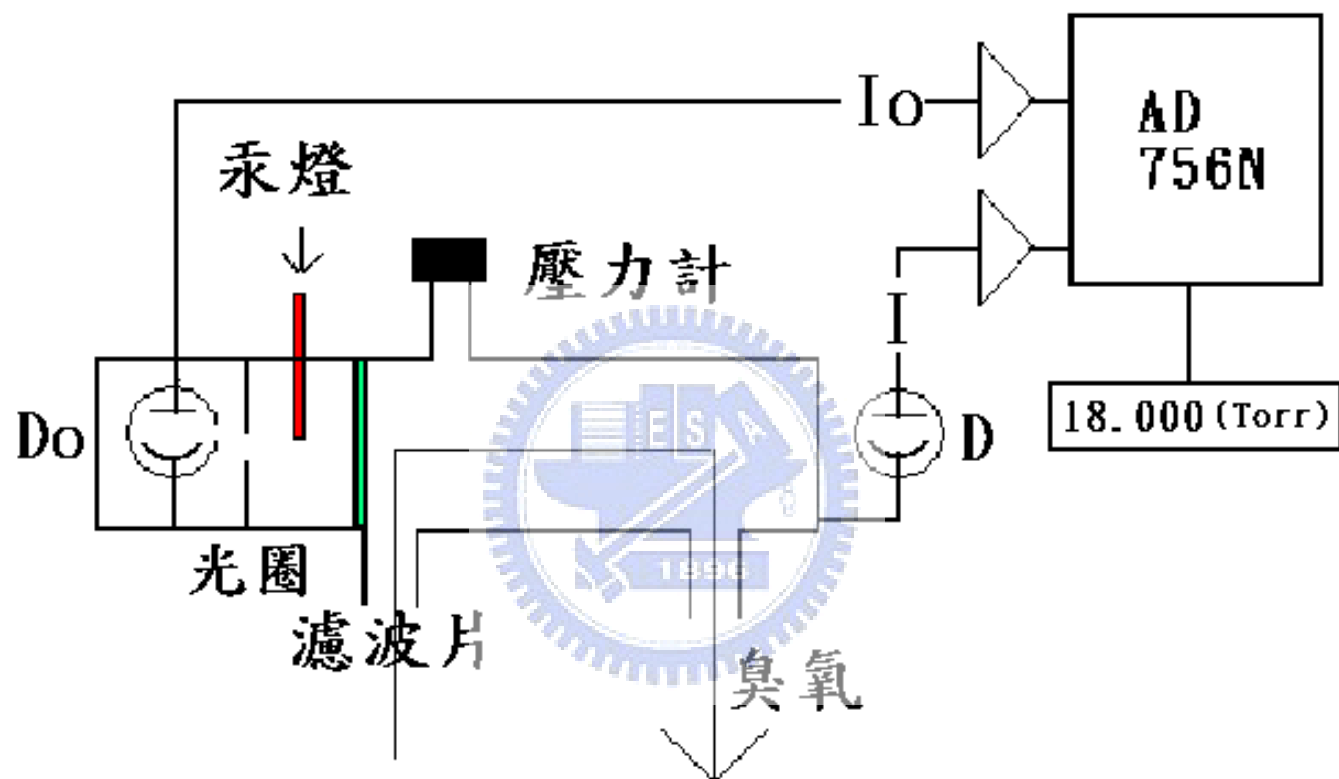


圖(3-8)：各實驗儀器觸發的相對時間。



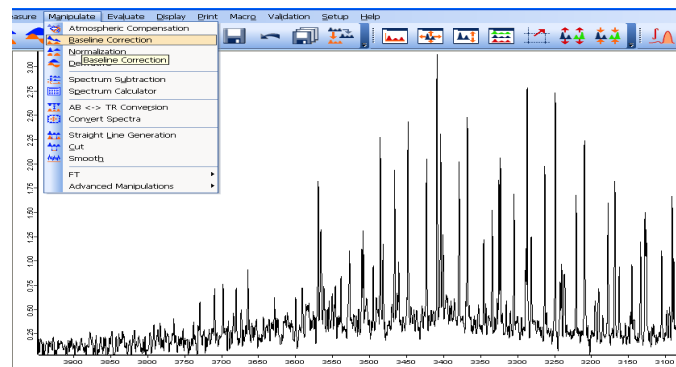
圖(3-9)：移動鏡抵達步進位置時之氦氖雷射之干涉訊號變化示意圖。

(a) 沒有跳點取樣時之 He-Ne 雷射訊號；(b) 跳點數為 6 時之 He-Ne 雷射訊號。

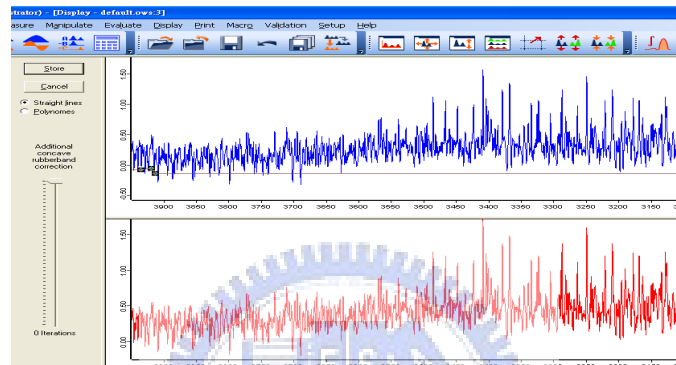


圖(3-10)：以臭氧吸收槽量測臭氧壓力示意圖。

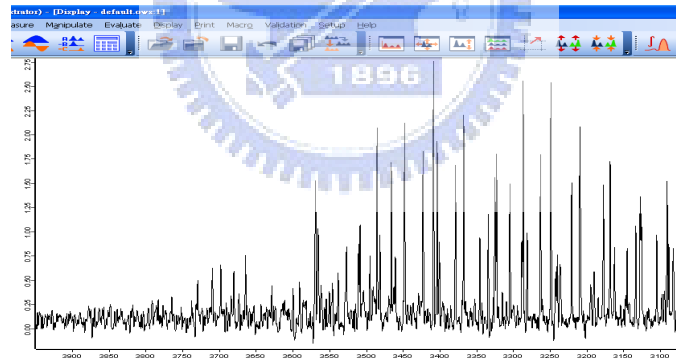
(a)



(b)



(c)



圖(3-11)：OPUS-XP 系統下之基底線校正程序。(a) 校正前之光譜，
(b) 校正模式，(C) 校正後之光譜

參考文獻

-
- ¹ W. B. DeMore and O. Raper, *J. Phys. Chem.* **68**, 412 (1964).
 - ² W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *"Purification of Laboratory Chemicals"* 4th Ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996), pp. 654-655.



第四章 實驗結果與討論

4.1 O(³P) + OCS 之反應

圖(4-1)為以 193 nm 雷射光解 SO₂ (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 之 3D 時間解析紅外放光光譜，圖(4-2)為將圖(4-1)在 0–10、10–20、150–160 及 300–310 μs 之反應時間下積分後所得的紅外放光光譜。在紅外光區 1800–2360 cm⁻¹ 中，吾人可以觀測到兩個微弱的寬譜帶之放光，其最強位置分別在 2210 與 2060 cm⁻¹。前者放光強度在反應時間 2 μs 達到最高之後逐漸減弱。相反地，譜帶最強放光之波數在 2060 cm⁻¹ 的放光產物，其放光強度隨反應時間逐漸增加，在反應時間 150 μs 達到最高之後逐漸減弱。由圖中可看出在反應時間 300 μs 時，其放光最強位置在 2210 cm⁻¹ 之譜帶位移到 2310 cm⁻¹，接近 CO₂ 之 C-O 非對稱伸張振動模基頻(fundamental)位置 2349 cm⁻¹。因此，吾人指認此譜帶為高振動激發態之 CO₂ 放光，其放光最強之波數相對於 CO₂ ($\nu_3 = 1 \rightarrow \nu_3 = 0$) 之振動波數紅位移 (red shift) 約 149 cm⁻¹。此位移肇因於 CO₂ 三個振動模之非簡諧耦合 (anharmonic coupling) 作用，使得高振動能階間之差距隨能量增加而減小，故觀測到之高振動態之 $\nu_3 = -1$ 躍遷產生紅位移。而另一譜帶最強放光之波數在 2060 cm⁻¹ 的放光產物隨反應時間並未有明顯位移，接近 OCS 之 C-O 伸張振動模之基頻

位置 2062 cm^{-1} 。因此，吾人指認此譜帶為 OCS 之放光譜帶。在圖(a)中，吾人可以觀察到在光譜位置 2230 及 2280 cm^{-1} 處，有兩微弱譜帶疊加於 CO_2 的放光譜帶上，吾人指認此微弱譜帶分別為 $\text{SO}(v)$ 與 $\text{SO}_2(v_1)$ 之兩倍頻(overtone)放光[1]，其放光源自 $\text{O}(^3\text{P})$ 的光解先驅物 SO_2 照射 193 nm 雷射產生之背景放光，如圖(e)所示。因此，吾人於實驗前先使用相同 SO_2 分壓但不加入 OCS，並觸發雷射擷取一張背景光譜，再以相同 SO_2 分壓與 OCS 反應並擷取光譜，兩張光譜相減以扣除 SO 與 SO_2 兩倍頻放光之干擾。

吾人於反應系統中，固定 SO_2 之分壓，改變 OCS 的分壓，利用濾波片及示波器得到產物 CO_2 與 OCS 放光訊號的變化關係圖，如圖(4-3)所示，圖(a)中顯示當 OCS 分壓由 50 mTorr 增加至 200 mTorr 時，其 CO_2 放光最強之訊號強度由 70 mV 上升至 84 mV ，僅增加 20% ，顯示即使改變反應物 OCS 的濃度其產物 CO_2 之放光強度也未有明顯變化。圖(b)中，可以看出產物 OCS 在反應初始具有與產物 CO_2 類似的生成速率；其放光隨著反應時間逐漸增加，在 $\sim 50\text{ }\mu\text{s}$ 達到最高，則顯示產物 OCS 具有另外一個較慢的生成速率。

4.1.1 反應產物能態之統計分佈預測

CO_2 分子之對稱性為 D_h ，有三個不同的振動模： v_1 為對稱伸張振動模，對稱性為 g^+ ，簡併數為 1； v_2 為彎曲振動模，對稱性為 u ，

簡併數為 2； ν_3 為非對稱伸張振動模，對稱性為 u^+ ，簡併數為 1。三個振動模之簡諧振動頻率分別為 $\nu_1 = 1335.879$ 、 $\nu_2 = 667.204$ 與 $\nu_3 = 2361.674 \text{ cm}^{-1}$ 。其振動能階以 (ν_1, ν_2, ν_3) 表示，其中 ν_i ($i = 1-3$) 表示振動量子數， l_i 表示簡併振動模之振動角量子數。CO₂ 分子的振動量子態能量可利用杜亥姆展開式 (Dunham expansion) 來表示：

$$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \omega_1 \nu_1 + \omega_2 \nu_2 + \omega_3 \nu_3 + x_{11} \nu_1^2 + x_{22} \nu_2^2 + x_{33} \nu_3^2 + x_{12} \nu_1 \nu_2 + x_{13} \nu_1 \nu_3 + x_{23} \nu_2 \nu_3 + x_{111} \nu_1^3 + y_{112} \nu_1^2 \nu_2 + y_{113} \nu_1^2 \nu_3 + y_{122} \nu_1 \nu_2^2 + y_{123} \nu_1 \nu_2 \nu_3 + y_{133} \nu_1 \nu_3^2 + y_{222} \nu_2^3 + y_{223} \nu_2^2 \nu_3 + y_{233} \nu_2 \nu_3^2 + y_{333} \nu_3^3 + y_{11} \nu_1^2 + y_{22} \nu_2^2 + y_{33} \nu_3^2 \quad (1)$$

其中， $G(0, 0, 0)$ 對應於零點振動能， x 、 y 為 CO₂ 的光譜參數引自 Chedin[2] 發表之文獻值，如表(4-1)所列。於本實驗中，吾人利用 (ν_b, ν_3) 及 (ν_1, ν_2, ν_3) 兩種不同方式來計算高能態之 CO₂ 振動量子態能量，分述如下：

(1) (ν_b, ν_3) polyad 模式

因為 ν_1 及 ν_2 振動模之簡諧振動頻率間有倍數的關係，即 $\nu_1 \approx 2 \times \nu_2$ ，因此 $(\nu_1 \pm 1, \nu_2 \mp 2, \nu_3)$ 能態之振動能階相近，彼此會有強烈的耦合作用，形成 polyad 結構。以此觀點，吾人引進一個新的量子數 ν_b ，以簡化杜亥姆公式的計算：

$$\nu_b = 2\nu_1 + \nu_2 \quad (2)$$

其中量子數 ν_b 為一不為負的整數 (0, 1, 2, 3.....)。吾人將 ν_b 拆解為 $(\nu$

v_1, v_2) 的組合，例如： $v_b = 2$ 可拆解為 $(1, 0^0)$ 、 $(0, 2^0)$ 與 $(0, 2^2)$ 三個組合，其中當 v_2 為偶數時， $v_1 = 0, 2 \dots v_2$ ，當 v_2 為奇數時， $v_1 = 1, 3 \dots v_2$ 。為了簡化計算，吾人平均所有 (v_1, v_2) 組合的 v_1 、 v_2 之值，再將各平均值 \bar{v}_1 、 \bar{v}_2 代入杜亥姆公式中，各平均值的數量可利用下公式推導：

$$\bar{v}_2 = \frac{\sum v_2 g(v_b)}{\sum g(v_b)}, \bar{v}_1 = \frac{v_b - \bar{v}_2}{2} \quad (3)$$

其中， $g(v_b)$ 為 v_b 量子態之簡併數。由於每一個 $v_b = 0$ 之振動角量子數各相對應於 \pm 兩個能態，簡併數為 2，為了計算方便，吾人推導

出 $g(v_b)$ 與 v_b 的關係式：當 v_b 為偶數時， $g(v_b) = \left(\frac{v_b + 2}{2}\right)^2$ ；當 v_b 為奇數時， $g(v_b) = \left(\frac{v_b + 1}{2}\right)\left(\frac{v_b + 3}{2}\right)$ 。表(4-2)節錄部份利用此模式所計算 CO_2 分子之振動能態與能量值。

(2) (v_1, v_2, v_3) 近似模式

(v_1, v_2, v_3) 模式則是考慮在高振動能下，由於振動模間強烈的耦合作用，將使得 $v_1 \sim 2 \times v_2$ ， $v_3 \sim 3 \times v_2$ ，故其 effective Hamiltonian matrix 有 polyad 的結構；effective Hamiltonian matrix 的詳細推導請見參考文獻[2]，其 polyad 的量子數可表為：

$$P = 2v_1 + v_2 + 3v_3 \quad [3] \quad (4)$$

其中， P 為一不為負的整數 $(0, 1, 2, 3, \dots)$ 。吾人將量子數 (P) 拆解成

(ν_1, ν_2, ν_3) 三個數量的組合，將所有可能的 (ν_1, ν_2, ν_3) 量子數組合代入杜亥姆公式中，即可得到 CO_2 分子在 effective Hamiltonian matrix 裡對角線 (diagonal) 上的振動能階能量，表(4-3)為部份計算結果。

CO_2 分子在 4.5 μm 光區之放光主要為 $\nu_3 = -1$ 之躍遷，由式(1)可知其躍遷頻率為：

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3 \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3 - 1) = \nu_3 + x_{33}(2\nu_3 - 1) + x_{13}\nu_1 + x_{23}\nu_2 + y_{333}(3\nu_3^2 - 3\nu_3 + 1) + y_{113}\nu_1^2 + y_{223}\nu_2^2 + (y_{133}\nu_1 + y_{233}\nu_2)(2\nu_3 - 1) + y_3 \nu_3^2 \quad (5)$$

處於不同振動激發態之 CO_2 分子的放光譜線強度 I 與該躍遷的頻率及其自發性愛因斯坦係數 A 和該能態之佈居數 p^0 的乘積成正比：

$$I(\nu_1, \nu_2, \nu_3 \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3 - 1) \propto (\nu_1, \nu_2, \nu_3 \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3 - 1) \times A(\nu_1, \nu_2, \nu_3 \rightarrow \nu_1, \nu_2, \nu_3 - 1) \times p^0(\nu_1, \nu_2, \nu_3) \quad (6)$$

因為並無相關文獻測量 CO_2 在高量子態之自發性愛因斯坦係數，吾人假設此係數正比於 ν_3 量子數而與 ν_1 及 ν_2 量子數無關。 $p^0(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ 可以使用純統計分佈 (prior distribution) 預測產物 CO_2 的振動能分佈。

純統計分佈理論為假設反應可用能量 (E^*) 會自由分佈到產物之移動、轉動與振動能態上，簡述原理如下：在系統中具有移動能 E_t 之能態數 $W(E_t)$ 為相空間 (phase space) 中每單位體積 (h^3) 中分子進行平移運動時所佔有的體積，可用下列公式表示：

$$\begin{aligned}
 W(E_t) &= \frac{\iiint dp_x dp_y dp_z \int dx \int dy \int dz}{h^3} \\
 &= \frac{\frac{4}{3} \pi (2\mu E_t)^{3/2}}{h^3}
 \end{aligned} \tag{7}$$

其中 p_x 、 p_y 與 p_z 分別代表 x 、 y 與 z 方向之動量， μ 為約化質量 (reduce mass)。 $W(E_t)$ 對 E_t 作一次微分，可得到移動態密度 (density of state)：

$$N(E_t) = \frac{dW(E_t)}{dE_t} = 2\pi \left(\frac{2\mu}{h^2} \right)^{3/2} E_t^{1/2} = C_t E_t^{1/2} \tag{8}$$

其中 C_t 為常數項 $\left(\frac{2^{5/2} \pi \mu^{3/2}}{h^3} \right)$ 。因為移動、轉動與振動能的總和為定值，故 $E_t = E^* - E_v - E_r$ ，其中 E^* 、 E_v 與 E_r 分別為反應可用能量、產物的振動能與轉動能。因此，可以推導出具有轉動與振動能量 $E_v + E_r$ 之態密度 $N(E_v + E_r)$ 為：

$$N(E_v + E_r) = (2J + 1) \times g(E_v) \times C_t \times (E^* - E_v - E_r)^{1/2} \tag{9}$$

其中， J 為轉動量子數， $g(E_v)$ 為振動簡併數。而對於具有振動能 E_v 之態密度可由加總所有可能之轉動態數得到：

$$N(E_v) = \sum_{J=0}^{J_{\max}} N(E_v + E_r) \tag{10}$$

由於轉動能階之間隙很密，所以吾人可以積分式取代式(10)得到振動態密度：

$$N(E_v) = \int_0^{J_{\max}} (2J + 1)g(E_v)C_t(E^* - E_v - E_r)^{1/2}dJ \quad (11)$$

因為 $d[J(J + 1)] = (2J + 1)dJ$ ， $E_r = B \times J(J+1)$ ，其中 B 為轉動常數 (rotational constant)，所以振動量子態數密度為：

$$N(E_v) = \left(\frac{2B}{3}\right)g(E_v)C_t(E_v + E_r)^{3/2} \quad (12)$$

所以對單一振動態之相對分佈機率為：

$$P^0(E_v) = \frac{N(E_v)}{\sum_{v=0}^{v_{\max}} N(E_v)} \quad (13)$$

如果實驗中之反應產物為原子及線性的三原子分子 ($A + BCD$)，利用純統計方式可描述三原子分子之振動分佈比例[4]，表為：

$$P^0(E_v) = \frac{g(v)(E^* - E_v)^{3/2}}{\sum g(v)(E^* - E_v)^{3/2}} \quad (14)$$

其中 $g(v)$ 為振動能階之簡併數。所以利用統計預測反應產物 CO_2 之振動能階躍遷譜線強度(光子訊號)可以表為：

$$I(v_1, v_2, v_3 \quad v_1, v_2, v_3 - 1) \propto v_3 \times \frac{g(v)(E^* - G(v_1, v_2^\ell, v_3))^{3/2}}{\sum_{v_1, v_2, v_3}^{\max} g(v)(E^* - G(v_1, v_2^\ell, v_3))^{3/2}} \quad (15)$$

其中 $G(v_1, v_2^\ell, v_3)$ 之計算可以依上述 (v_b, v_3) 或 (v_1, v_2, v_3) 模式計算而得。再利用 PGOPHER 程式[5]以轉動常數 $B(v_3) = 0.39022 - 0.00309 \times v_3$ [6]模擬特定溫度下之轉動光譜，將所得之振動分佈強度代入，即可

得到一完整的模擬放光光譜。

4.1.2 CO₂ 能量之統計預測

由於在反應時間 0–10 μs 內 CO₂ 的譜帶形狀及位置沒有明顯改變，如圖(4-4)所示，表示其內能因碰撞造成的弛緩作用不大，故此時域之光譜可以代表產物初生內能分佈。為了增加光譜之訊雜比，吾人平均反應時間 0–10 μs 內之光譜以分析產物 CO₂ 之內能分佈。

在 O(³P) + OCS 反應中，O(³P)由 193 nm 雷射光光解 SO₂ 產生，依 Brouard 等人[7]的討論，知其 O(³P)具有之移動能分佈為 21–43 kJ mol⁻¹。室溫下的 OCS 具有 3.7 kJ mol⁻¹ 之動能，因此 O(³P) + OCS 反應質心座標之平均移動能為 $32 \times [60 / (16 + 60)] + 3.7 \times [16 / (16 + 60)] = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ (相當於 2170 cm⁻¹)，其中 16 與 60 分別代表 O(³P)與 OCS 的原子與分子量。若反應發生在三重態位能面上產生 S(³P)+CO₂，則反應可用之能量為 227 + 26 = 253 kJ mol⁻¹ (相當於 21150 cm⁻¹)。假設 S(³P_{0,1,2})與 O(³P_{0,1,2}) 各 spin-orbital 態亦為統計分佈，其平均能量分別為 196 與 78 cm⁻¹，則反應可用之能量修正為 21150 + 78 - 196 = 21032 cm⁻¹。若反應發生經系統間穿越到單重態位能面上，產生 S(¹D) + CO₂，則可用之能量為 11989 cm⁻¹。但是為了獲得與放光輪廓最接近之分佈，吾人在 (ν_b, ν₃)與 (ν₁, ν₂, ν₃) 模式下，改變 E* 值以預測 CO₂ 之振動能分佈，並與實驗結果相較，最後均在 E* = 18000 ± 500

cm^{-1} 時獲得最佳之模擬。圖(4-5)為 (ν_b, ν_3) polyad 模式下模擬光譜與實驗結果之比較，圖(a)為以 $E^* = 18000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 計算之振動分佈，由此分佈可以估計 CO_2 平均振動能為 10280 cm^{-1} 。圖(b)為於每一振動躍遷頻率位置以半高寬 4 cm^{-1} 模擬一高斯分佈，加總所有分佈得到的振動態分佈。如此較能真實模擬實際之光譜以與實驗值比較。圖(c)為將 PGOPHER 程式模擬之轉動光譜(其中所使用的轉動常數為 $B(\nu_3) = 0.39022 - 0.00309 \times \nu_3$)，代入圖(a)之振動分佈且假設所有的振動能階均具有相同的轉動溫度，得到最適轉動溫度 500 K 之模擬光譜與實驗光譜比較，其中粗線為實驗光譜，細線為模擬之振轉光譜，灰色面積為轉動溫度不準度的範圍($\pm 200 \text{ K}$)。圖(4-6)為 (ν_1, ν_2, ν_3) 模式下模擬光譜與實驗結果的比較，估計 CO_2 之平均振動能為 10529 cm^{-1} 而轉動溫度為 $800 \pm 400 \text{ K}$ ，利用兩種模式估計之內能相近，顯示 (ν_b, ν_3) 與 (ν_1, ν_2, ν_3) 兩種模式在模擬低解析的連續放光譜帶下並無太大差異。模擬結果顯示產物 CO_2 具較高振動能激發而較少的轉動能激發。

所估計之 CO_2 分子轉動溫度可能具有相當大的不準度，原因為：

- (1) 高振動量子態之轉動常數並無參考文獻值；
- (2) 使用 Dunham expansion 來預測高能階之 CO_2 振動態能量；
- (3) 假設自發性愛因斯坦係數正比於 ν_3 量子數；
- (4) 僅利用譜帶形狀 (band shape) 估計轉動分

佈。其中由於吾人受限於實驗所用之光譜儀最高解析度為 0.13 cm^{-1} 無法觀測到 CO_2 精細結構，只能觀測到一寬譜帶其中包含數以萬計之 CO_2 振轉躍遷，因此振動躍遷位置的準確度影響可能不大。

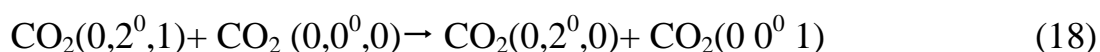
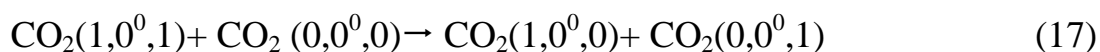
4.1.3 OCS 分子之紅外放光光譜

由於產物 OCS 譜帶位置並未隨反應時間而藍位移，如圖(4-2)所示，而其非簡諧參數為 -11.46 cm^{-1} [8]，並不可忽略，故可判斷產物 OCS 並不具有高激發之振動態。其放光強度隨反應時間逐漸增強，到反應時間約 $100 \text{ }\mu\text{s}$ 時到達最大值，此時相對的 CO_2 在 $2100\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ 光區間放光強度幾乎為零。根據此現象可推測 OCS 的放光主要是與高振動態的 CO_2 產生振動能轉移 (V-V energy transfer)。

CO_2 之 ν_3 基頻振動模吸收位置較 OCS 之 C-O 伸張基頻振動模吸收位置大了約 287 cm^{-1} ，兩者之振動能直接轉移機率僅有為 10^{-4} [9]。但對於振動激發態之 CO_2 ，由於振動模之間強烈的耦合作用，其 $\nu_3 \rightarrow \nu_3-1$ 之躍遷波數會較 ν_3 之振動模基頻為小；如果 CO_2 處於高振動態，則此 $\nu_3 \rightarrow \nu_3-1$ 之躍遷波數會接近 OCS 之 ν_3 振動模躍遷頻率，使振動能轉移更有效率：



對於極高振動激發態的 CO_2 對 OCS 振動能量轉移速率並無人研究過，但 Finzi 等人[10]量測下列反應之反應速率常數：



其值均為 $1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，顯示此類振動能轉移反應速率極快，其反應速率常數接近氣體動力學碰撞極限。

此外，在圖(4-3)(b)中，反應初期 OCS 的生成速率與 CO_2 幾乎一致，亦與 OCS 之激發係由 CO_2 激發產生而來是一致的。

4.2 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS} + \text{Ar}$ 之反應

吾人於 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應中加入 Ar 氣體，目的是藉由碰撞弛緩具高能量之 $\text{O}(^3\text{P})$ 減少其移動能。圖(4-7)為在反應時間 0–10 μs 間之 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS} + \text{Ar}$ 的放光光譜，其中圖(a)為 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS}$ 系統未加入 Ar 之放光光譜；圖(b)為系統加入 100 mTorr Ar 所得之光譜；圖(c)為系統加入 500 mTorr Ar 的光譜，比較三個實驗之產物 CO_2 的譜帶位置並無太大差異，但是產物放光強度卻大幅減少，尤其在圖(c)只剩下微弱的放光訊號，顯示 Ar 藉由碰撞快速地弛緩 $\text{O}(^3\text{P})$ 的移動能，使得具有碰撞能足以越過反應能障之 $\text{O}(^3\text{P})$ 大為減少，造成放光訊號的減少。

當反應中之 $\text{O}(^3\text{P})$ 因與 Ar 及系統中其他原子或分子碰撞，而使得所具有之移動能不足以越過反應閾能(threshold energy)時，其 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應停止，由此，吾人可以估算在反應停止時，反應物所具有之移動能，而得反應能障之值。圖(4-8)為 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS} + \text{Ar}$ 之反應產

生 CO₂ 其放光強度隨時間之變化圖，其中圖(a)為 SO₂(88 mTorr) + OCS (95 mTorr)，圖(b)為 SO₂(88 mTorr) + OCS(95 mTorr) + Ar(92 mTorr)，在圖(a)中，CO₂ 放光強度在反應時間約 0.8 μs 後即不再增加，而在圖(b)，反應在約 0.2 μs 後停止，其放光強度約為圖(a)之 40 %。根據下列近似公式[11]：

$$\frac{\langle E^{\text{LAB}}(t) \rangle - \langle E_{\text{eq}} \rangle}{\langle E^{\text{LAB}}(t=0) \rangle - \langle E_{\text{eq}} \rangle} = e^{-k_q [Q] t} \quad (19)$$

可得到在不同反應時間下，O(³P) 所具有之平均移動能。其中， $\langle E^{\text{LAB}}(t) \rangle$ 與 $\langle E_{\text{eq}} \rangle$ 分別為 O(³P) 在反應時間 t 及平衡狀態下之平均移動能， k_q 為反應速率， $[Q]$ 為淬息體(quencher)之濃度。在反應系統中，未光解之 SO₂ 弛緩 O(³P) 之移動能的速率並無參考文獻值，吾人假設其值約為 Ar 弛緩 O(³P) 之移動能的速率 ($k_q(\text{Ar}) = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]) 的 2 倍。由圖(a)之實驗條件，所估算在反應時間 0.8 μs 時之反應移動能為 $18 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，由圖(b)所估算在 0.2 μs 時之反應移動能為 $22 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，因此，O(³P) + OCS 反應產生 CO₂ 之反應能障之上限值(upper limit)應介於 24 – 29 kJ mol⁻¹。而由於 $k_q(\text{SO}_2)$ 並無參考文獻值，所估算的反應能障具有相當的不準度。

因此，吾人可以推論出只有高移動能的 O(³P) 具有足夠的移動能以越過反應能障產生 CO₂，當越多的 Ar 加入後，使得具有足夠碰撞

能之 $O(^3P)$ 大為減少，而造成放光訊號的減少。

4.3 $O(^1D) + OCS$

圖(4-9)為以 248 nm 雷射光解 O_3 (17 mTorr) + OCS (93 mTorr) 之 3D 時間解析紅外放光光譜。在紅外光區 $1800-2360\text{ cm}^{-1}$ 中，吾人可以觀測到一寬譜帶之放光，其位置在 2050 cm^{-1} ，譜帶延伸範圍為 $1850-2300\text{ cm}^{-1}$ ，其放光強度在 $5\text{ }\mu\text{s}$ 時達到最大之後逐漸減弱。在反應時間 $5-10\text{ }\mu\text{s}$ 時，同時可觀測到在 2060 cm^{-1} 附近有另一譜帶生成，其放光強度在 $80\text{ }\mu\text{s}$ 時達到最大。圖(4-10)為圖(4-9)在 $0-5$ 、 $5-10$ 、 $25-30$ 、 $50-55$ 及 $200-205\text{ }\mu\text{s}$ 之反應時間下的紅外放光光譜，在圖中其位置在 2050 cm^{-1} 之譜帶其放光最強之位置隨反應時間往高波數移動，到 $300\text{ }\mu\text{s}$ 後，接近 CO_2 之 C-O 非對稱伸張振動模基頻位置 2349 cm^{-1} ，因此吾人指認其放光產物為 CO_2 ，與 $O(^3P) + OCS$ 之觀測之 CO_2 譜帶弛緩趨勢一致，但是在 $O(^1D) + OCS$ 反應中所觀測到之寬譜帶中心紅位移偏離 CO_2 之 C-O 非對稱伸張振動模基頻位置約 300 cm^{-1} ，顯示此反應產物具有更高的振動能激發。

其最強放光之波數在 2060 cm^{-1} 之譜帶其位置並未隨時間而藍位移，此譜帶位置接近 OCS 之 C-O 伸張振動模之 (ν_3) 基頻位置 2062 cm^{-1} ，因此吾人指認此譜帶為振動激發的 OCS 之 (ν_3) 放光譜帶。此外，在高解析 (0.3 cm^{-1}) 光譜中，吾人亦可觀測到 CO 分子之振轉動譜

線，如圖(4-11)所示，本文中吾人以陳慧芬[12]對產物 CO 實驗分析之結果做討論。

吾人於反應系統中，固定 O₃ 之分壓，改變 OCS 的分壓，並擷取光譜。由於 CO₂ 與 OCS 之放光區域重疊，如圖(4-10)所示，所以吾人利用基底線校正，將原本之放光光譜減去 CO₂ 連續譜帶之放光，即可修正 OCS 放光區域之基底線，得到 OCS 放光訊號隨時間的變化關係圖，如圖(4-12)所示。再將原本光譜之積分面積減去 OCS 放光區域之積分面積，即可得到 CO₂ 放光訊號隨時間的變化關係圖，如圖(4-13)所示。吾人假設在 O(¹D) + OCS 反應之實驗條件下，反應物 OCS 之濃度相對於 O(¹D) 的濃度可視為一常數，因此可以使用準一級 (pseudo – first- order) 分別模擬適解 OCS 與 CO₂ 的生成速率(k₁, k₂)：

$$[OCS] = A_1 \times (1 - e^{-k_1[OCS]t}) \quad (20)$$

$$[CO_2] = A_2 \times (1 - e^{-k_2[OCS]t}) \quad (21)$$

其中，A 為一常數。利用上述動力學模式可適解出 $k_1 = (4.5 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 與 $k_2 = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，顯示產物 CO₂ 與 OCS 來自於不同的生成反應；k₂ 之反應速率常數接近氣體動力學碰撞極限，顯示產生 CO₂ 的途徑可能為一不需要越過反應能障的過程。

4.3.1 CO₂ 能量之統計預測

在此系統中，吾人平均反應時間 0–2 μs 區間之光譜，以代表其反應初生的內能分佈，進行產物內能分析。

在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{OCS}$ 反應中， $\text{O}(^1\text{D})$ 由 248 nm 雷射光解 O_3 產生，依 Thelen 等人[13]之討論，知其平均移動能為約 36 kJ mol^{-1} 。於室溫下 OCS 具有 3.7 kJ mol^{-1} 的移動能，因此反應質心座標之移動能約為 $36 \times [60 / (16 + 60)] + 3.7 \times [16 / (16 + 60)] = 29 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ (相當於 2424 cm^{-1})。若反應只發生在單重態位能面上，反應可用能量為 $306 + 29 = 335 \text{ kJ mol}^{-1}$ (相當於 28003 cm^{-1})。若反應交錯至三重態位能面上，則反應可用能量為 37066 cm^{-1} 。為了獲得與放光輪廓最接近之分佈，吾人在 (ν_b, ν_3) polyad 模式與 (ν_1, ν_2, ν_3) 近似模式下，改變 E^* 值以預測 CO_2 之振動能分佈，並與其實驗結果相較，最後均在 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 時，獲得最佳之模擬。圖(4-14)為 (ν_b, ν_3) polyad 模式下模擬光譜與實驗結果之比較，圖(a)為以 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 計算的振動分佈，由此分佈可以估計 CO_2 之平均振動能為 17830 cm^{-1} ，圖(b)為於每一振動躍遷頻率位置以半高寬 4 cm^{-1} 模擬一高斯分佈，加總所有分佈得到的振動態分佈。圖(c)為利用 PGOPHER 程式模擬之轉動光譜，代入圖(a)之振動分佈，得到最適轉動溫度 1000 K 之模擬光譜與實驗光譜比較，其中粗線為實驗光譜，細線為模擬之振轉光譜，灰色面積為轉動溫度不準度的範圍($\pm 400 \text{ K}$)。圖(4-15)為以 (ν_1, ν_2, ν_3) 近似模

式下模擬光譜與實驗結果之比較，估計 CO_2 之平均振動能為 17807 cm^{-1} 。由於 PGOPHER 運算量有限，尤其在 (ν_1, ν_2, ν_3) 近似模式下有相當多的數據點，如圖(a)所示，因此在 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{OCS}$ 反應中，吾人僅利用 (ν_b, ν_3) polyad 模式來估計產物之轉動溫度。

4.3.2. OCS 分子之紅外光譜

在圖(4-10)中，吾人可觀測到產物 OCS 之譜帶於 $5 \mu\text{s}$ 時間下生成，其放光強度隨反應時間逐漸增強，而 CO_2 之放光強度逐漸減弱且最強放光之位置往高波數移動，與 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應中所觀測到的 OCS 類似，因此，吾人判斷 OCS 主要是因為振動能量轉移生成，並非由 $\text{O}({}^1\text{D})$ 電子能轉移至 OCS 振動能之結果。不同於 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{CO}_2$ 反應，其電子能轉移至振動效率不同，推測可能原因為在 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{CO}_2$ 反應中，出口途徑只有兩個[14]，以下列兩式表之：



式(22)為由單重態位能面交錯至三重態位能面，而使 $\text{O}({}^1\text{D})$ 電子能轉移至 CO_2 內能上；式(23)是回到反應物狀態。而對於 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{OCS}$ 反應之中間產物 O_2CS 而言，有比 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{CO}_2$ 反應還多的出口途徑，且產生 $\text{S} + \text{CO}_2$ 或 $\text{SO} + \text{CO}$ 所具有之反應可用能量比產生 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS}$ 途徑要大很多。

由於產物 CO₂ 與 OCS 振動能轉移反應，將弛緩 CO₂ 放光訊號，假設實驗條件適用於準一級模擬，吾人以下列式子適解 CO₂ 之弛緩速率 k_{vv}：

$$[CO_2] = A_{vv} \times e^{-k_{vv}[OCS]t} \quad (24)$$

利用上述動力學模式可得 k_{vv} = (2.5 ± 0.5) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹，如圖(4-16)所示，與式(19)之 OCS 之生成速率相近，顯示 OCS 放光主要是經由振動能量轉移所產生的。

4.3.3 CO 分子之紅外光譜

在高解析(0.3 cm⁻¹)的光譜中可以清楚觀察到 CO 的振轉動譜線，如圖(4-11)所示，其譜線與 CO₂ 之寬譜帶重疊。O(¹D) + OCS 反應產生之 CO 分子內能由本實驗室陳慧芬學姊[12]以波長 248 nm 雷射光解 O₃ 產生 O(¹D)與 OCS 反應並利用步進式瞬態霍式紅外放光光譜技術所偵測，觀測到 CO(ν = 1-4)之放光光譜，振轉態分支比符合波茲曼分佈(Boltzmann distribution)，各振動態分支比為(ν = 0) : (ν = 1) : (ν = 2) : (ν = 3) : (ν = 4) = 0.450 : 0.264 : 0.146 : 0.088 : 0.050，平均轉動能量為 9 ± 1 kJ mol⁻¹，平均振動能為 26 ± 3 kJ mol⁻¹，若假設產物 CO 經由單重態位能面所產生的，轉動能佔可用能量約 2.8 %，振動能佔可用能量約 8.1 %；若 CO 是經由三重態位能面所產生的，轉動能佔可用能量約 2.1 %，振動能佔可用能量約 6.2 %。

4.4 反應位能圖與反應機制

圖(4-17)為林明璋老師實驗室陳欣聰博士以 B3LYP/6-311+ G (3df) 之密度函數理論方法預測之反應物、產物中間產物與過渡態結構；圖(4-18)為利用 CCSD(T) /6-311 +G(3df)//B3LYP/6-311+G(3df)計算方法預測之反應位能圖，所有的計算都是在 Gaussian 03 程式下進行[15、16、17]，僅在此摘錄重要結果。

4.4.1 反應位能圖

根據反應位能面，顯示在三重態位能面上，可經由 TS2 過渡態，直接進行取代反應 (substitution reaction) 產生 $S(^3P) + CO_2(X^1A_1)$ 。TS2 之 CO 鍵長為 1.974 Å，C-S 鍵長為 1.615 Å，反應能障壁為 36.4 kJ mol⁻¹。反應亦可經由 TS1 過渡態，直接進行抽取反應 (abstraction reaction) 產生 $CO(X^1\Sigma) + SO(X^3\Sigma)$ 。TS1 之 SO 鍵長為 2.046 Å，C-S 鍵長為 1.581 Å，反應能障壁為 27.6 kJ mol⁻¹ 比 TS2 過渡態之能障要小約 9 kJ mol⁻¹。在單重態反應位能面上，不需經過能障即可產生兩個穩定的中間產物 LM1 及 LM2，其能量相對於反應物分別為 -364 kJ mol⁻¹ 及 -401 kJ mol⁻¹，產生 LM1 後有兩個可能的反應途徑：(a) 直接解離產生 $CO(X^1\Sigma) + SO(a^1\Delta)$ ，其能量相對於反應物為 -321 kJ mol⁻¹ 及；(b) 經由 TS3 異構化 (反應能障壁為 66 kJ mol⁻¹) 產生 LM2，解離產生 $CO_2(X^1A_1) + S(^1D)$ ，其能量相對於反應物為 -342 kJ mol⁻¹。產生

LM2 後可能的反應途徑：(c)直接解離產生 $S(^1D) + CO_2(X^1A_1)$ ；(d)經由 TS3 (反應能障壁為 106 kJ mol^{-1})異構化產生 LM1，再解離生成 $CO(X^1\Sigma) + SO(a^1\Delta)$ 。由於異構化需要越過 TS3，因此為反應(b)及(d)比較次要的反應機制。

根據計算結果顯示位能面上有四個交錯點 MSXi ($i = 1-4$)，MSX1 與 MSX2 其能量相對於 $O(^3P) + OCS$ 分別為 14.2 與 33.4 kJ mol^{-1} ，其結構分別類似於 TS1 與 TS2。MSX3 與 MSX4 其能量相對於 $O(^3P) + OCS$ 分別為 -136.3 及 $-108.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，其結構分別類似於 LM2 與 LM1，除了 MSX3、MSX4 有較長的 C-S 鍵長。

4.4.2 反應機制

在 $O(^3P) + OCS$ 之三重態反應位能面上，除了經由 TS1 與 TS2 直接生成 $CO(X^1\Sigma) + SO(X^3\Sigma^-)$ 與 $S(^3P) + CO_2(X^1A_1)$ 外，其他可能的反應途徑為穿越 MSX1 形成 LM1 後，直接斷鍵或穿越交錯點後產生 $CO + SO$ ；或穿越 MSX2 形成 LM2 後，直接斷鍵或穿越交錯點後產生 $S + CO_2$ 。在 $O(^1D) + OCS$ 之單重態反應位能面上，不需經過能障即可產生兩個穩定的中間產物 LM1 及 LM2，兩個過程皆為極度放熱反應，因此吾人假設其在 MSX1 與 MSX2 系統間穿越的機率可被忽略。

在 $O(^3P) + OCS$ 反應產生 CO_2 的位能面中，TS2 之反應能障為 36.4

kJ mol^{-1} ；MSX2 之能障為 33.4 kJ mol^{-1} ，相差 $\sim 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在產生 CO 的位能面上，TS1 之能障為 27.6 kJ mol^{-1} ；MSX1 之能障為 14.2 kJ mol^{-1} ，相差 $\sim 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根據 MSX1 之位能、結構及振動頻率以 TST 理論計算方法估計在室溫下之反應速率為 $k[\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS}] = 2.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，與實驗值[18] $1.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 近似，而 MSX1 之位能其計算值為 14.2 kJ mol^{-1} 近似於實驗值(17.1 kJ mol^{-1})。其結果類似於 S + OCS 反應[19]，顯示對於重原子系統而言，其系統間穿越機率接近 1 且位能不準度約為 $\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

4.5 實驗結果與理論計算之比較

4.5.1 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{OCS}$

根據計算，在室溫下反應之主要途徑應為穿越 MSX1 產生 $\text{CO}(X^1\Sigma) + \text{SO}(X^3\Sigma^-)$ 而次要反應為穿越 MSX2 產生 $\text{S}(^3\text{P}) + \text{CO}_2(X^1A_1)$ ，而 TS1 及 TS2 因為有較高的能障，只在高反應溫度的實驗條件下，才顯得其重要性。Isshiki 等人[20]利用 TST 理論計算反應 $k(T)$ 比實驗值較低是因為他們並未考慮系統間穿越的可能性；而其反應分支比與計算結果類似是因為在反應溫度 $> 1500 \text{ K}$ 的條件下，反應經由 TS1 及 TS2 成為主要途徑，而這正是他們的計算所考慮的途徑。Nickolaisen 等人[21]利用 355 nm 雷射光解 NO_2 產生 $\text{O}(^3\text{P})$ 與 OCS 反應，在反應最大碰撞能為 18 kJ mol^{-1} ，觀測到高轉動低振動激發的 CO；Chen 等人[22]

利用類似的實驗，觀察到低轉動高振動激發 SO。根據反應位能面，在室溫下 $O(^3P) + OCS$ 反應產生 $CO(X^1\Sigma) + SO(X^3\Sigma)$ 的主要出口途徑為穿越 MSX4，比較 MSX4 結構之 C-O 之鍵長接近 CO 分子之 C-O 鍵長且其 S-O 之鍵長比 SO 分子之 S-O 鍵長要長，顯示產物 SO 相較於 CO 應具較高振動激發，與 Nickolaisen 等人[21]及 Chen 等人[22]觀察結果一致，但是在 MSX4 結構中其 $\angle OCS \sim 180^\circ$ 且 $\angle OSC = 111.6^\circ$ ，顯示產物 SO 相對於 CO 應具較高轉動激發，則與 Nickolaisen 等人[21]及 Chen 等人[22]觀察結果相反。由於吾人之光譜儀並無足夠靈敏度以偵測 $O(^3P) + OCS$ 反應中產物 CO 之分佈，無法提供進一步的資訊。

根據位能面，在室溫下 $O(^3P) + OCS$ 反應若要產生 CO_2 與 S，則反應物必須具有足夠的碰撞能以越過能障 (TS2, MSX2)。MSX2 的能量要比 TS2 小約 3 kJ mol^{-1} ，預測在反應溫度為常溫的實驗條件下， $O(^3P) + OCS$ 以穿越 MSX2 為較主要的途徑。吾人亦利用 355 nm 雷射光解 $NO_2 + OCS$ 實驗並未觀測到 CO_2 的紅外放光光譜，雖然吾人無法能觀測到產物的振動態基態分佈，但由比較反應出口結構之鍵長，TS2 之 CO 鍵長為 1.974 \AA ；LM2 之 CO 鍵長為 1.307 \AA ；MSX3 鍵長為 1.215 \AA ，皆比 CO_2 分子之 CO 鍵長 (1.159 \AA) 要長，判斷產物 CO_2 應具振動態激發。顯示產生 CO_2 之能障應高於 NO_2 光解碎片 $O(^3P)$

與 OCS 之碰撞能 $\sim 18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [23]。綜合上述討論， $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應產生 CO_2 的可能途徑可能為經由 MSX2 產生中間產物 LM2 後，直接斷鍵生成 $\text{S}({}^1\text{D}) + \text{CO}_2$ 或是經由 MSX3 交錯至三重態產生 $\text{S}({}^3\text{P}) + \text{CO}_2$ 。兩反應途徑差別在於不同的反應可用能量，前者為 130 kJ mol^{-1} 而產生 $\text{S}({}^3\text{P}) + \text{CO}_2$ 之可用能量為 231 kJ mol^{-1} ，相較於以統計模式模擬放光譜帶所預估之內能為 127 kJ mol^{-1} ，其值 130 kJ mol^{-1} 與 127 kJ mol^{-1} 數值太過接近，如此將只有 3 kJ mol^{-1} 的能量能分佈到產物的移動能自由度，在能量計量中並無法以此機制作一合理的解釋，所以推測 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應中產生 CO_2 之主要機制應為：



比較出口結構 MSX3 之 CO 鍵長 1.215 \AA 比 CO_2 之 CO 鍵長 1.159 \AA 長 0.06 \AA ，可預測當 S-O 鍵斷裂時，產物 CO_2 應具相當程度之振動激發；又由 $\angle \text{OCO} = 159.5^\circ$ ，可預測當 S-O 鍵斷裂時，產物 CO_2 應具少量的轉動激發，與實驗觀測結果一致。

從 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS} + \text{Ar}$ 之反應中，吾人可以估算出在 $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{OCS}$ 反應產生 CO_2 ，其反應物所需具有的移動能約為 $24 - 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，接近理論計算所得之 MSX2 之位能 (33.4 kJ mol^{-1})。

4.5.2 $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{OCS}$

由反應位圖可得知， $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{OCS}$ 反應產生 $\text{CO} + \text{SO}$ 的主要途徑

為 $O(^1D)$ 直接接近 OCS 上的 S 原子形成中間產物 LM1 後，直接斷鍵或是經由交錯點 MSX4 產生三重態的產物。比較中間產物 LM1 之結構，其 $\angle OCS$ 為 178.6° ，表示 CO 之扭力角 (torque angle) 甚小，可預測當 C-S 鍵斷裂時，產物 CO 之轉動能激發佔較少比例；LM1 結構的 CO 之鍵長與 CO 分子接近，亦顯示 CO 不具高振動能激發，與陳慧芬[12]觀測結果一致。相較於 Shortridge 與 Lin[24]利用波長大於 215 nm 的閃光光解 O_3/OCS ，觀測到 $CO(v = 0-9)$ 的振動分佈，與陳慧芬[12]利用 248 nm 光解雷射，只觀測到 CO 最高分佈到 $v = 4$ ，兩個實驗主要差別在於所使用之光解光源不同，由於閃光的脈衝時間較長，可能有二次激發的影響，且 Shortridge 與 Lin[24]僅利用 CO 雷射共振吸收法偵測產物之吸收，可能會受到反應槽內其他分子的干擾，影響其準確度。

由反應位圖可得知， $O(^1D) + OCS$ 反應產生 $CO_2 + S$ 主要有兩個途徑，(1) $O(^1D)$ 直接接近 OCS 上的 C 原子形成中間產物 LM2 後，直接斷鍵或是 (2) 經由交錯點 MSX3 產生三重態的產物。吾人於實驗上無法分辨單重態或是三重態位能面上的產物，利用統計方法求出最佳模擬 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 約佔途徑 (1) 可用能量之比例為 107%，約佔途徑 (2) 可用能量之比例為 81%。於能量計量上，吾人推測 $O(^1D) + OCS$ 反應產生 $CO_2 + S$ 的可能主要途徑為 $O(^1D)$ 直接接近

OCS 上的 C 原子形成中間產物 LM2 後，經由交錯點 MSX3 產生 $S(^3P)$ + CO_2 (途徑 (2))。比較 LM2 與 MSX3 的結構，其 C-O 的鍵長分別為 1.307 Å 與 1.215 Å，皆大於 CO_2 分子之鍵長 1.159 Å，因此，吾人可以預測產物 CO_2 具有較高振動能激發；又由 $\angle OCO$ 分別為 140.8° 與 159.5° ，顯示 CO_2 應具少量的轉動態激發，與實驗結果一致。

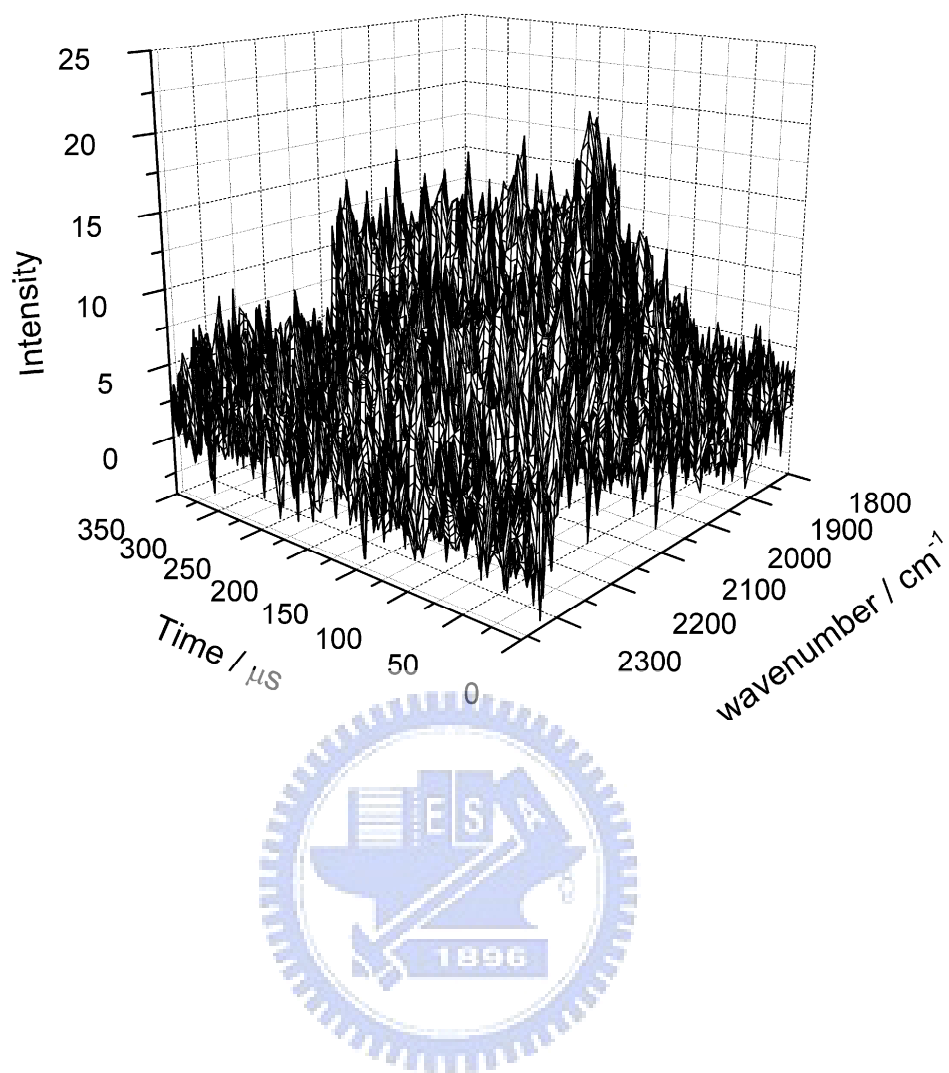
4.6 結論

吾人利用時域解析 FTIR 觀測 $O(^3P)$ + OCS 反應，觀測到 CO_2 、OCS 之放光。在 $O(^1D)$ 與 OCS 反應中，觀測到 CO_2 、OCS 與 CO 之放光。在 $O(^3P)$ + OCS 反應中，由統計方法求出最佳模擬 $E^* = 18000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ ，約佔可用能量 86%。產物 CO_2 之平均振動能約佔可用能量 49%，平均轉動能約佔可用能量 2%。加入 Ar 後，造成 CO_2 分子放光強度的減少，顯現反應具有能障，所估算之能障上限介於 24 – 29 kJ mol^{-1} ；在 $O(^1D)$ + OCS 反應中，最佳模擬 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ ，約佔可用能量 81%。產物 CO_2 之平均振動能約佔可用能量 48%，平均轉動能約佔可用能量 2%。利用動力學適解出 CO_2 之弛緩與 OCS 之生成速率相近，顯示實驗中所觀測到的 OCS 是經由振動能轉移反應產生的而 $O(^1D)$ + OCS \rightarrow $O(^3P)$ + OCS (E-V transfer) 反應並不顯著。

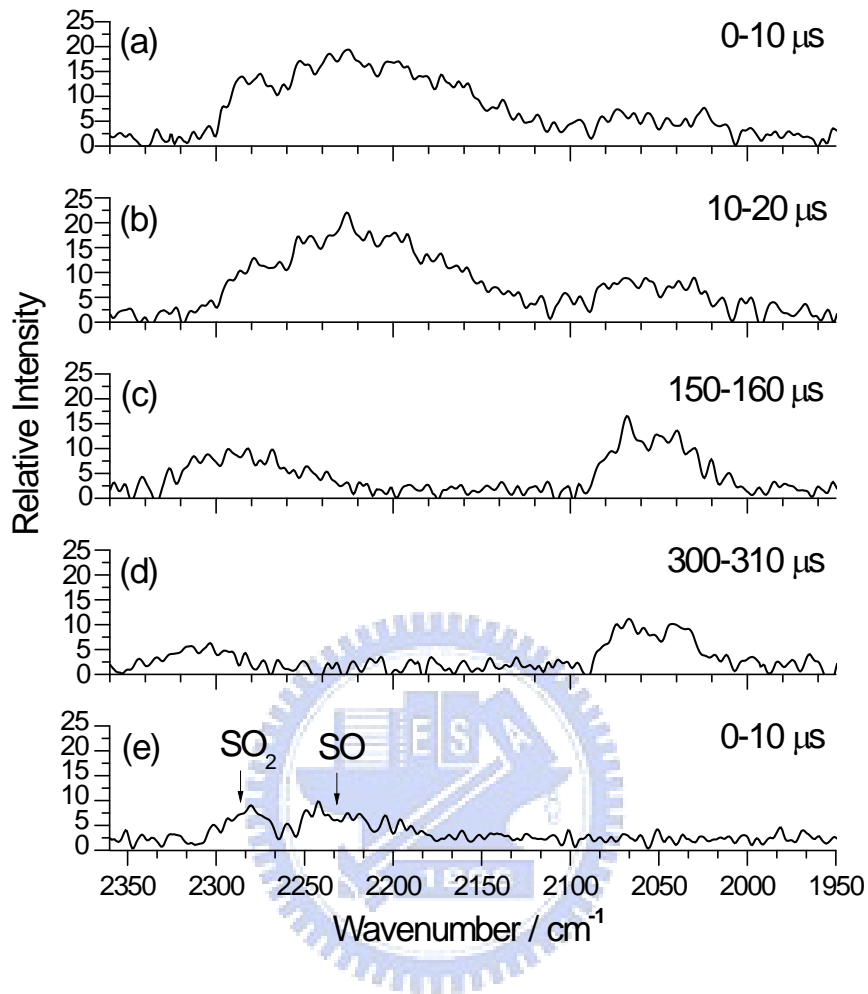
在 $O(^3P)$ + OCS 反應中，產生 CO_2 的可能機制為經由兩次系統間穿越。在 $O(^1D)$ + OCS 反應中，產生 CO_2 的可能主要機制為產生一反

應中間體再經系統間穿越至三重態產物位能面上。顯示在重原子的反應中，系統間穿越之機率將增加，與 Chen 等人[19]所報導的結論一致。

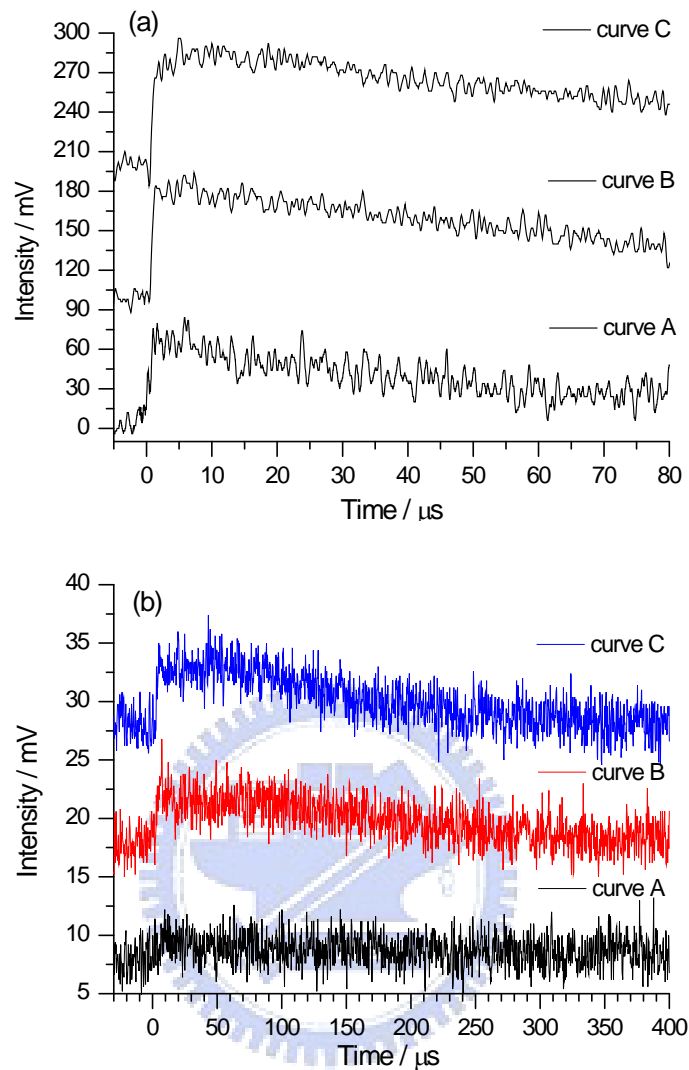




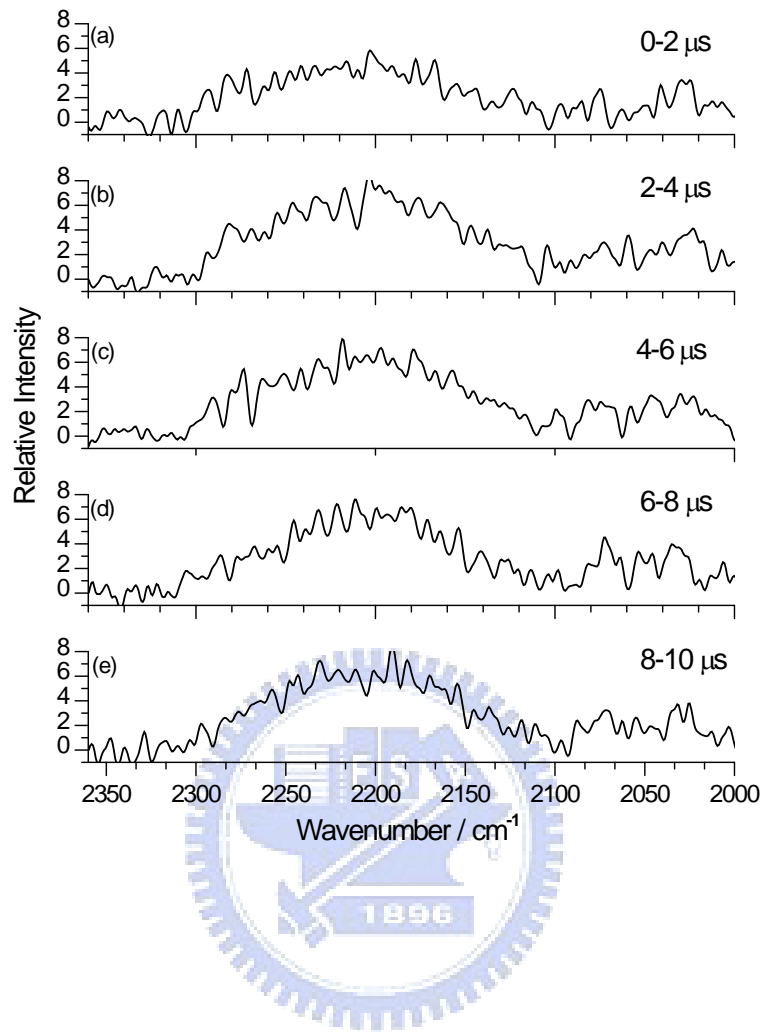
圖(4-1)： SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 以 193 nm 雷射光解反應後之時間解析紅外放光 3D 圖，解析度為 4 cm^{-1} 。



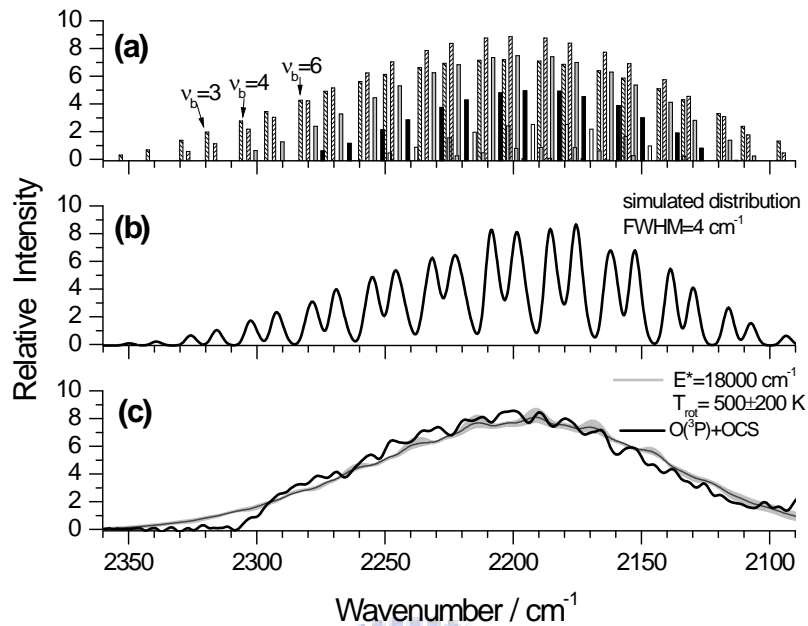
圖(4-2):不同時域下觀測 SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 於 193 nm 雷射光解後之放光光譜。(a) 0–10 μs , (b) 10–20 μs , (c) 150–160 μs , (d) 300–310 μs , (e) 為 SO_2 (80 mTorr) 以 193 nm 雷射光解後之放光光譜，解析度為 4 cm^{-1} 。



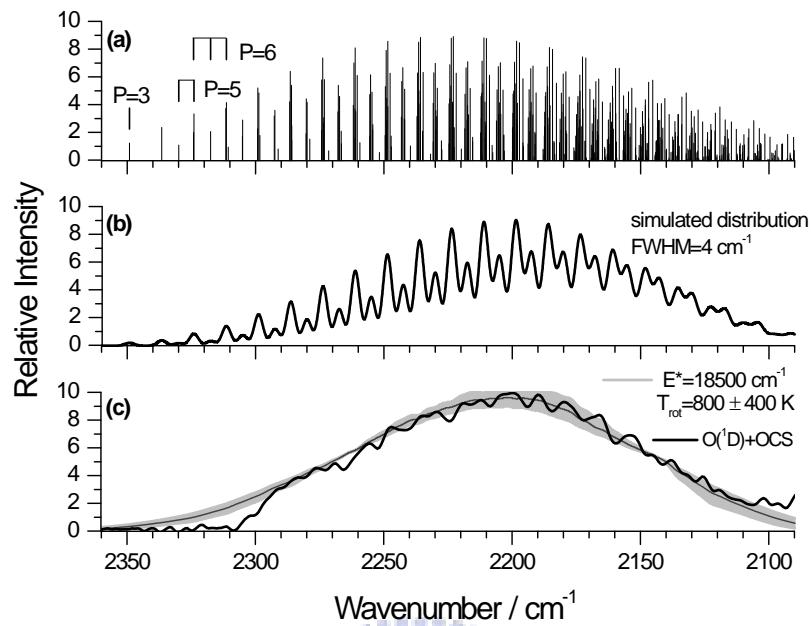
圖(4-3)：O(³P) + OCS 反應中，CO₂ 及 OCS 之放光強度隨時間之變化圖。(a) 2170–4440 cm⁻¹ 光區中所觀測產物 CO₂ 之放光。curve A 為 SO₂(100 mTorr) + OCS (50 mTorr)，curve B 為 SO₂(100 mTorr) + OCS (100 mTorr)，curve C 為 SO₂(100 mTorr) + OCS (200 mTorr)；(b) 1800–2075 cm⁻¹ 光區中所觀測產物 OCS 放光。curve A 為 SO₂(67 mTorr) + OCS (27 mTorr)，curve B 為 SO₂(67 mTorr) + OCS (67 mTorr)，curve C 為 SO₂(67 mTorr) + OCS (133 mTorr)



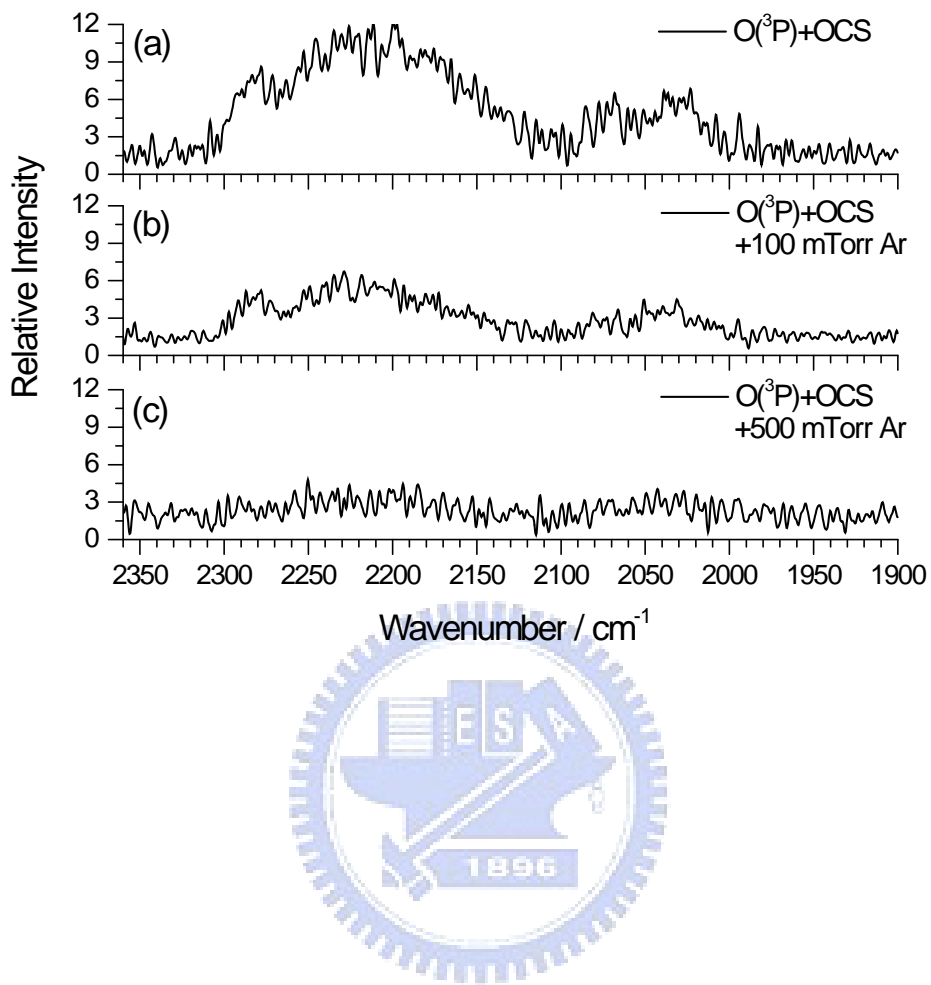
圖(4-4)：於不同時域下觀測 SO₂ (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 以 193 nm 雷射光解後之放光光譜，解析度為 4 cm⁻¹。



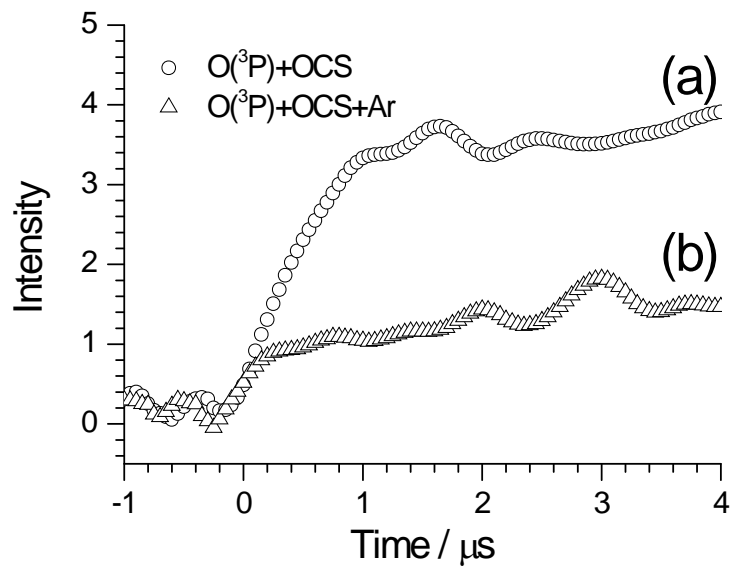
圖(4-5)：利用 (v_b, v_3) polyad 模式下以純統計分佈方式模擬的 $O(^3P) + OCS$ 反應光譜。(a) 為以 $E^* = 18000 \pm 500$ cm⁻¹ 計算的振動分佈，(b) 為每一振動躍遷頻率位置乘以半高寬 4 cm⁻¹ 之高斯分佈，(c) 粗線為 SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 於 193 nm 雷射光解後之實驗光譜；細線為模擬之振轉光譜(轉動溫度為 500 K)；灰色面積為轉動溫度之不準度區域 (± 200 K)



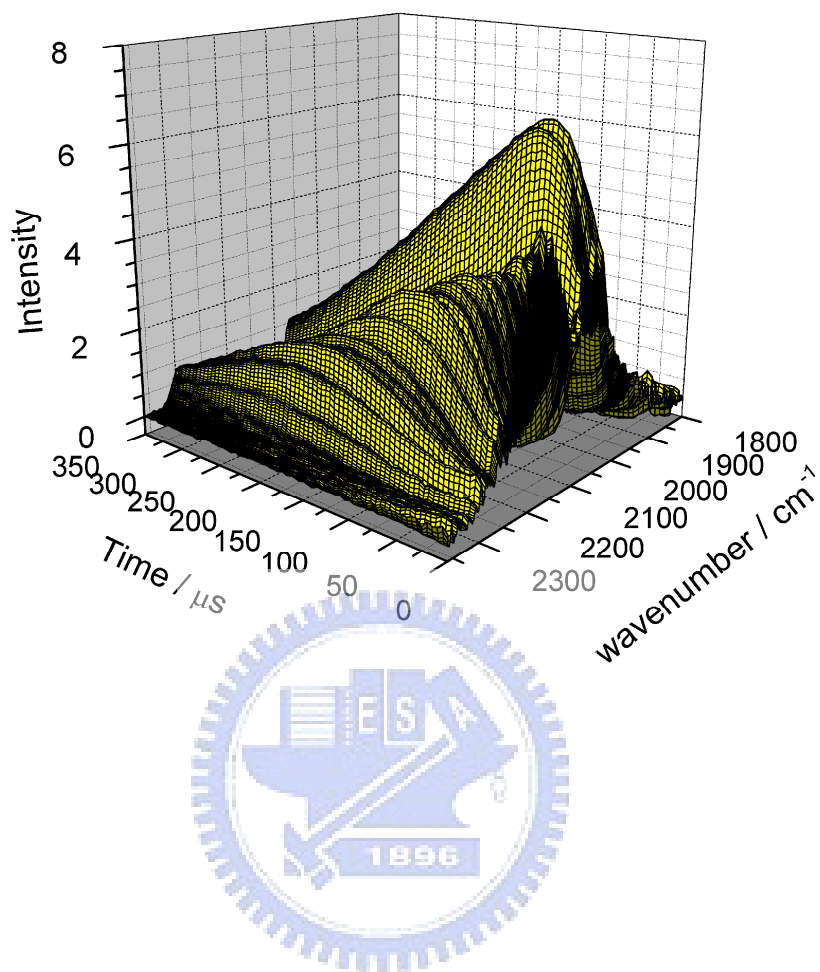
圖(4-6)：利用 (ν_1, ν_2, ν_3) 模式下以純統計分佈方式模擬的 $O(^3P) + OCS$ 反應光譜。(a) 為以 $E^* = 18000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 計算的振動分佈，(b) 為每一振動躍遷頻率位置乘以半高寬 4 cm^{-1} 之高斯分佈，(c) 粗線為 SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) 於 193 nm 雷射光解後之實驗光譜；細線為模擬之振轉光譜(轉動溫度為 800 K)；灰色面積為轉動溫度之不準度區域 ($\pm 400 \text{ K}$)



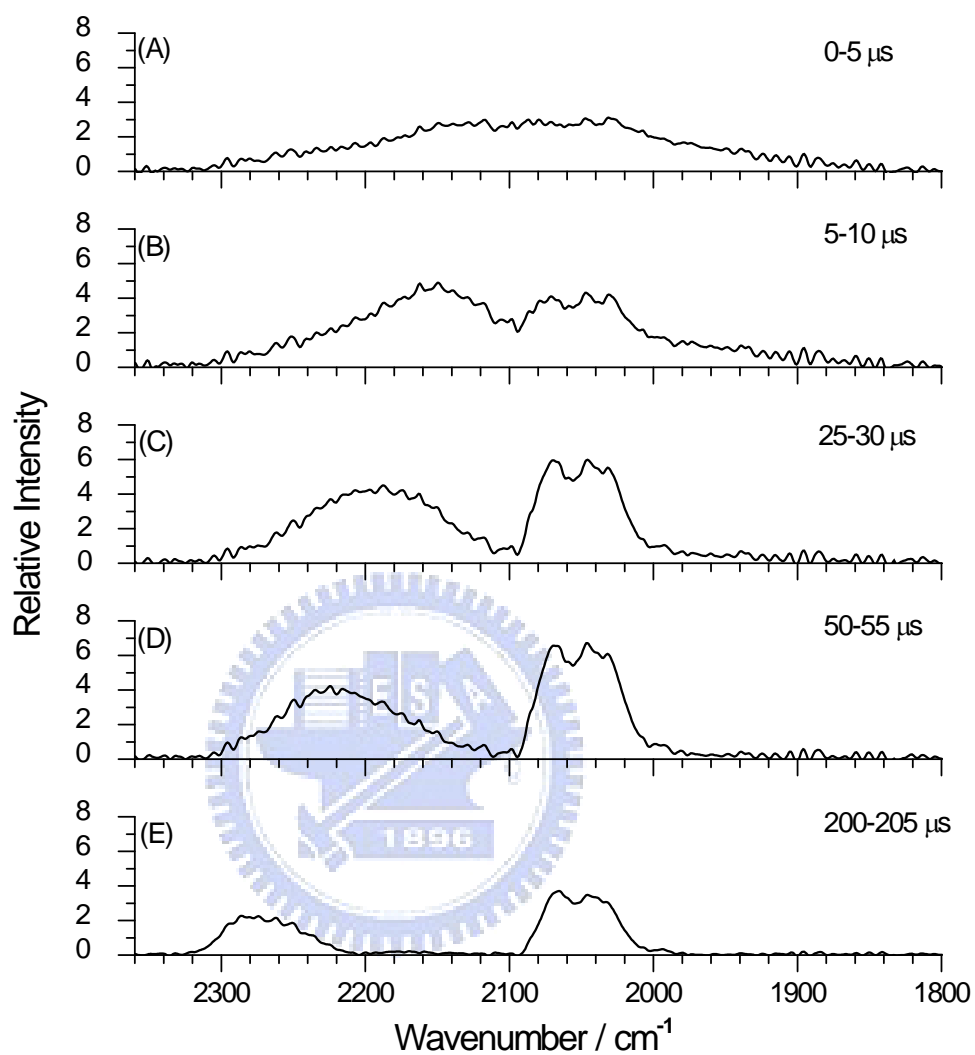
圖(4-7)：於反應時間 0–10 μs ， SO_2 / OCS / Ar 以 193 nm 雷射光解後之放光光譜，解析度為 4 cm^{-1} 。(a) SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr)，(b) SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) + Ar (100 mTorr)，(c) SO_2 (80 mTorr) + OCS (100 mTorr) + Ar (500 mTorr)。



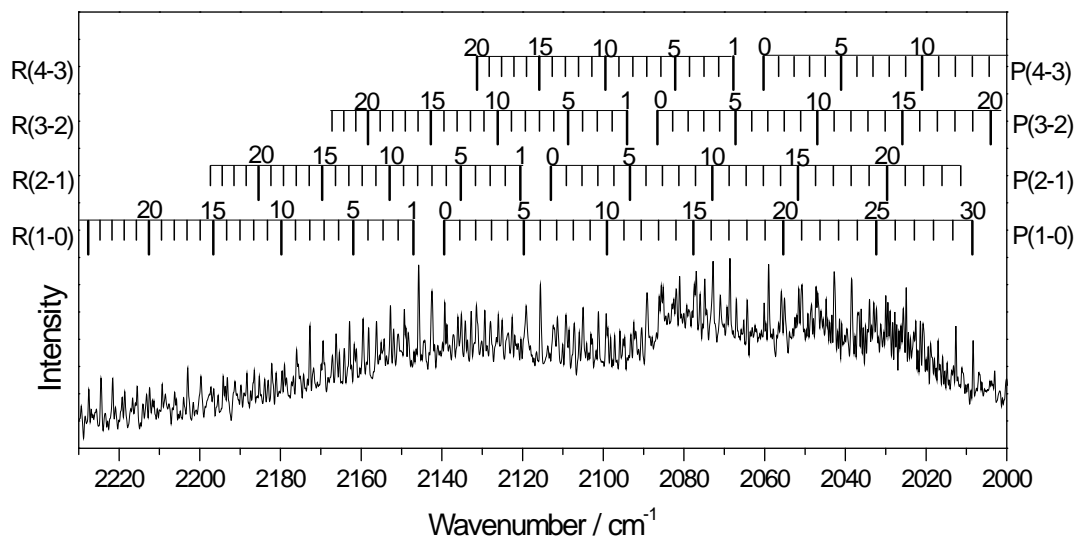
圖(4-8)： CO_2 放光強度隨時間變化圖。(a) $\text{SO}_2(88 \text{ mTorr}) + \text{OCS}(95 \text{ mTorr})$ ，(b) $\text{SO}_2(88 \text{ mTorr}) + \text{OCS}(95 \text{ mTorr}) + \text{Ar}(92 \text{ mTorr})$



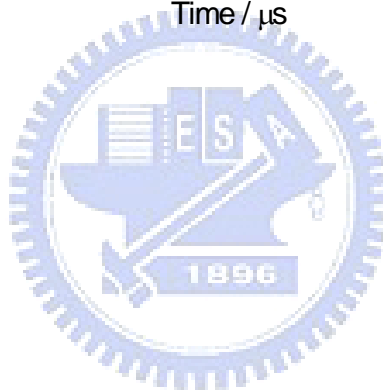
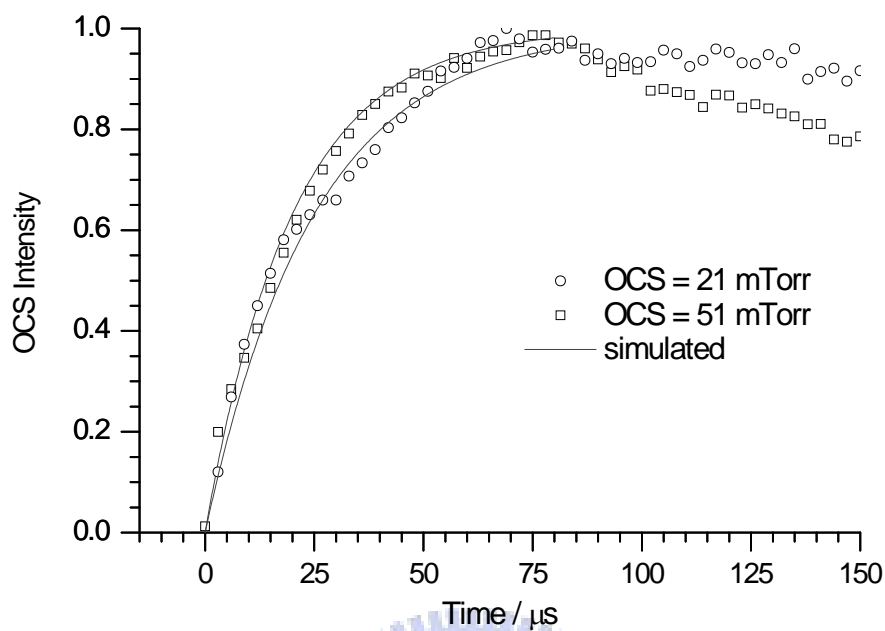
圖(4-8)： O_3 (17 mTorr) + OCS (93 mTorr) 以 248 nm 雷射光解反應後之時間解析紅外放光 3D 圖，解析度為 4 cm^{-1} 。



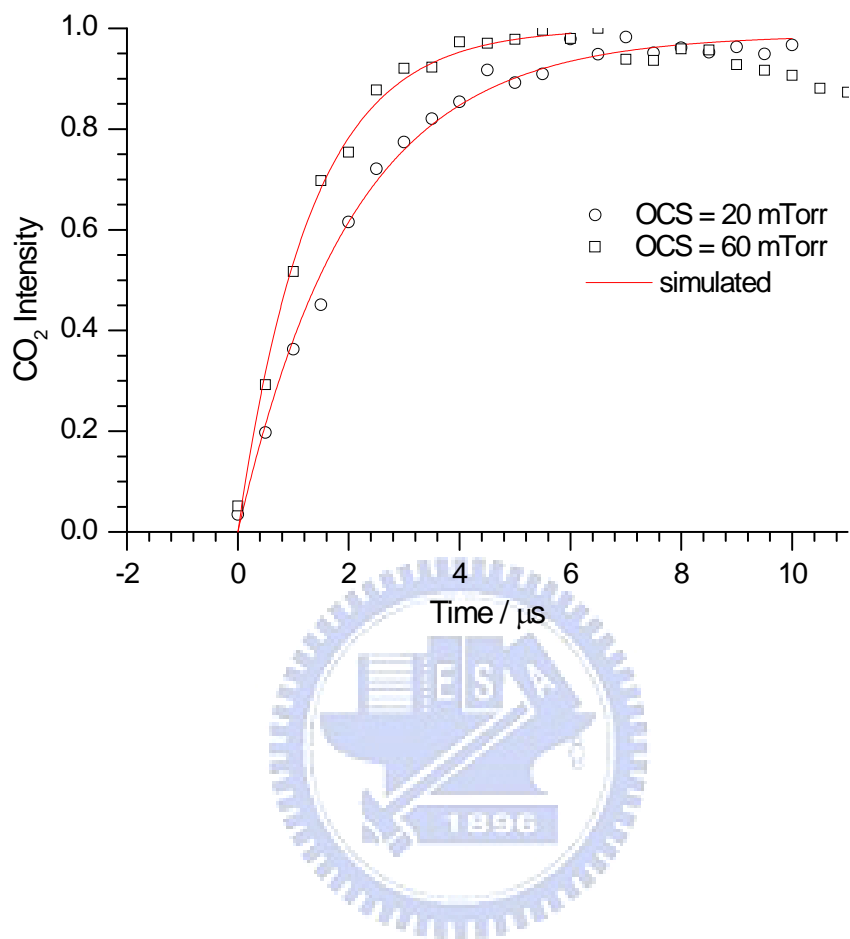
圖(4-9)：於不同時域下觀測 O_3 (17 mTorr) + OCS (93 mTorr) 以 248 nm 雷射光解反應後之放光圖譜，解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 0–5 μs ，(b) 5–10 μs ，(c) 25–30 μs ，(d) 50–55 μs ，(e) 200–205 μs



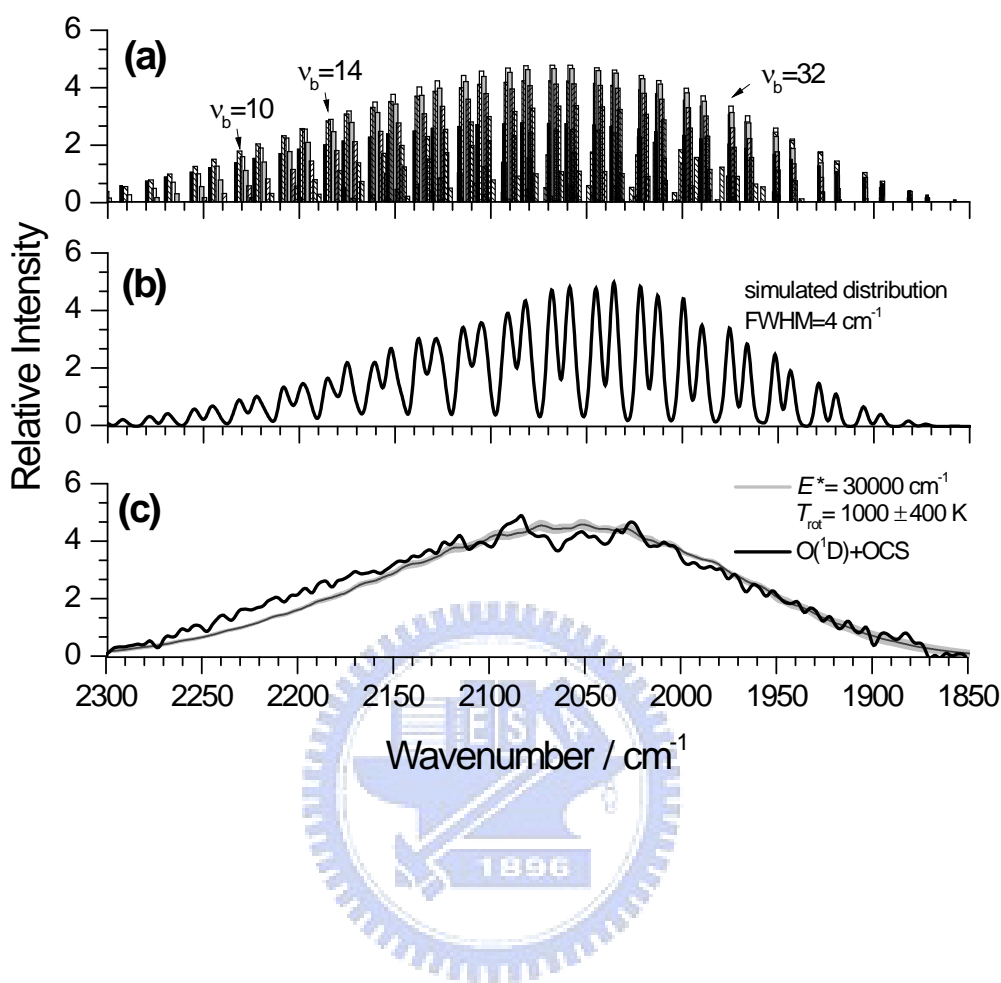
圖(4-10) : O_3 (78 mTorr) + OCS (52 mTorr) 以 248 nm 雷射光解後在反應時間 5–10 μs 內所觀測到 2000–2230 cm^{-1} 光區中不同振動態下之轉動能階之 CO 放光光譜，解析度為 0.3 cm^{-1} 。 [12]



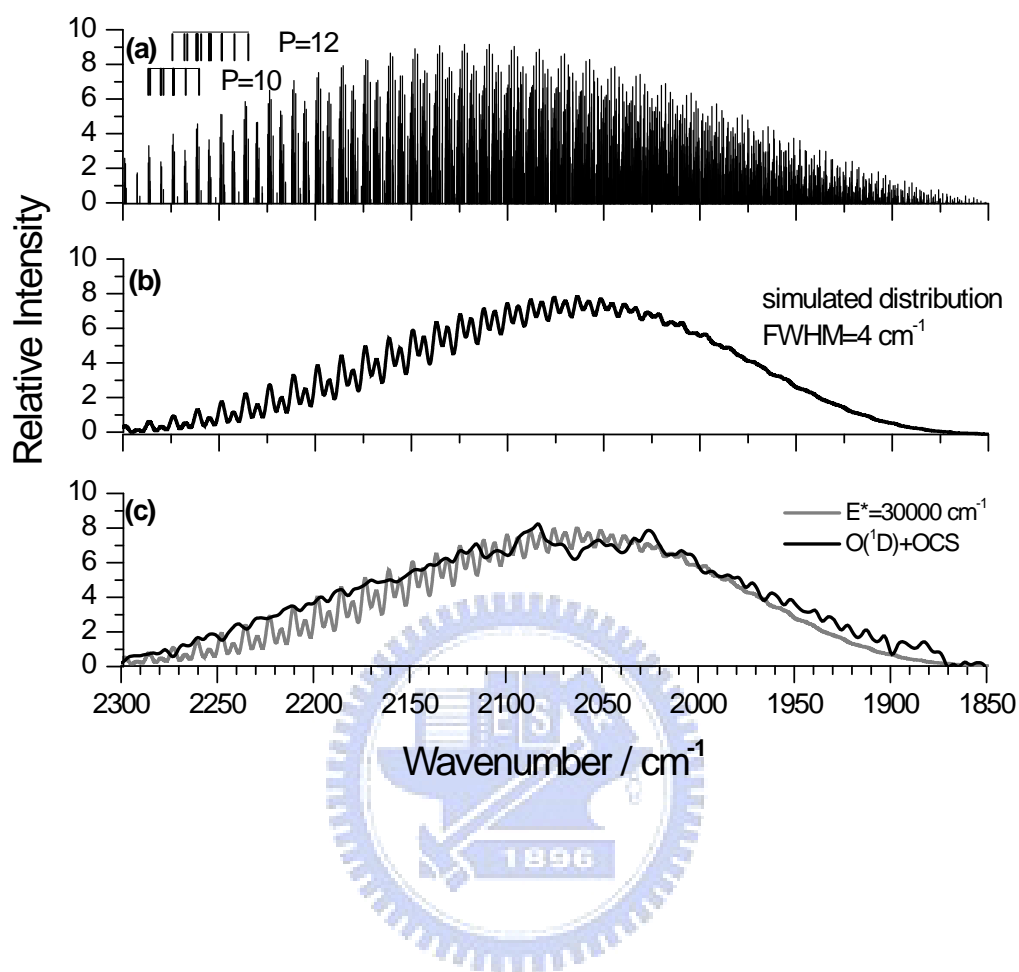
圖(4-11)：以 248 nm 雷射光解 $O_3 + OCS$ 後，產物 OCS 放光強度在不同 P_{OCS} 下隨時間進展之關係圖。○： O_3 (26 mTorr) + OCS (21 mTorr)，□： O_3 (22 mTorr) + OCS (51 mTorr)，實線為以動力學模式模擬適解的結果， $k_1 = (4.5 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



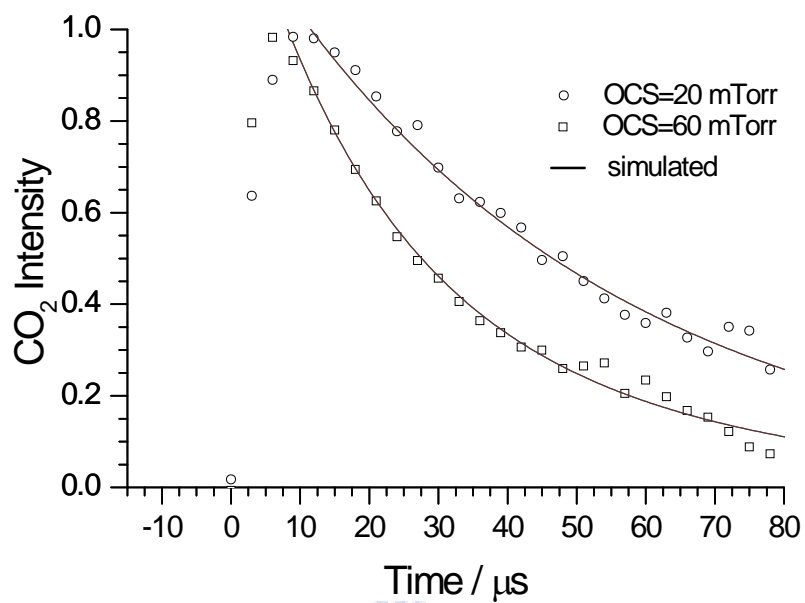
圖(4-12)：以 248 nm 雷射光解 O₃ + OCS 後，產物 CO₂ 放光強度在不同 P_{OCS} 下隨時間進展之關係圖。○：O₃ (26 mTorr) + OCS (21 mTorr)，□：O₃ (22 mTorr) + OCS (51 mTorr)，實線為以動力學模式模擬適解的結果， $k_2 = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



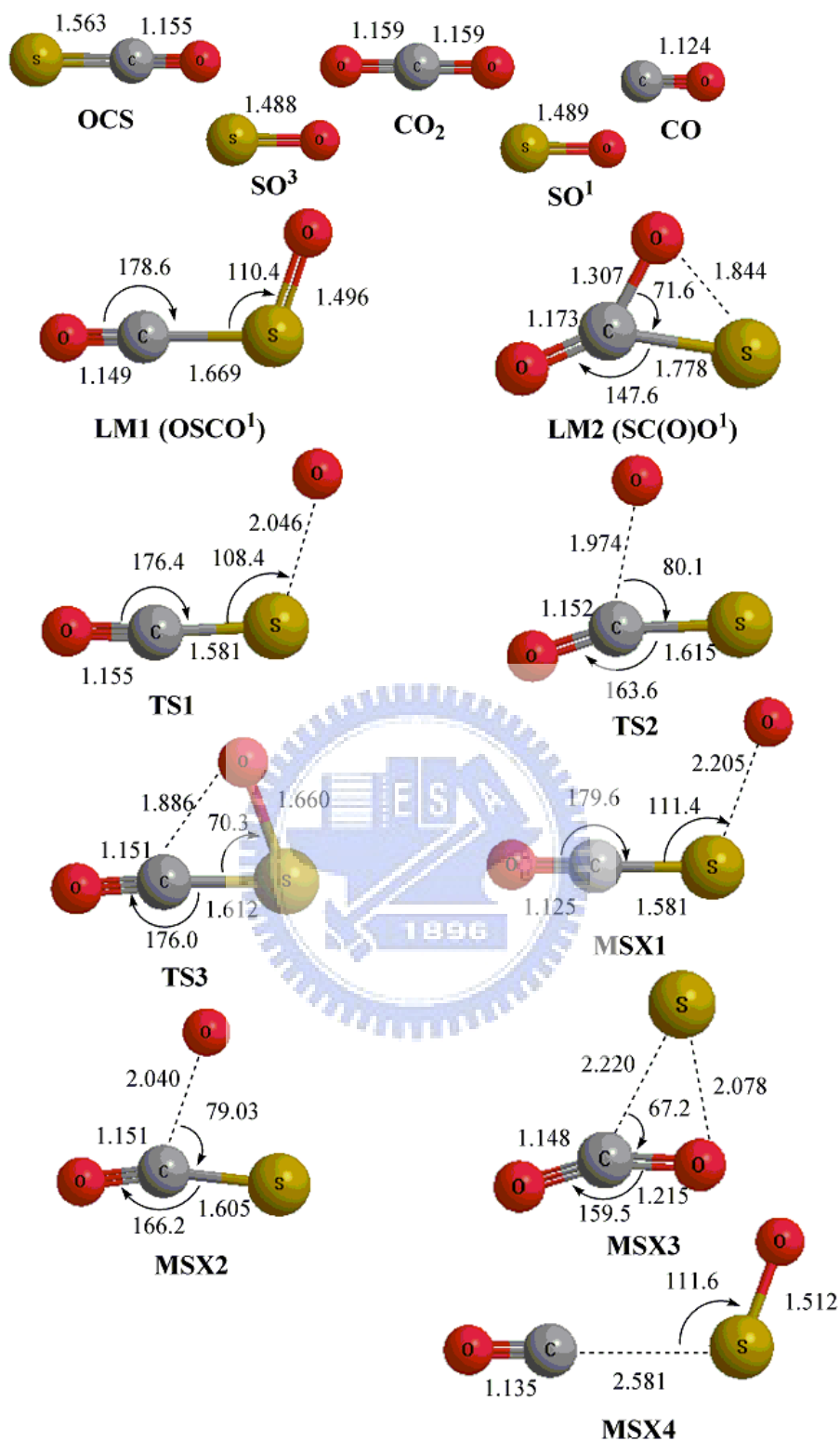
圖(4-13):利用 (v_b, v_3) 模式下以純統計分佈方式模擬的 $O(^1D) + OCS$ 反應光譜。(a) 為以 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 計算的振動分佈，(b) 為每一振動躍遷頻率位置乘以半高寬 4 cm^{-1} 之高斯分佈，(c) 粗線為 O_3 (20 mTorr) + OCS (60 mTorr) 於 248 nm 雷射光解後之實驗光譜；細線為模擬之振轉光譜(轉動溫度為 400 K)；灰色面積為轉動溫度之不準度區域 ($\pm 400 \text{ K}$)



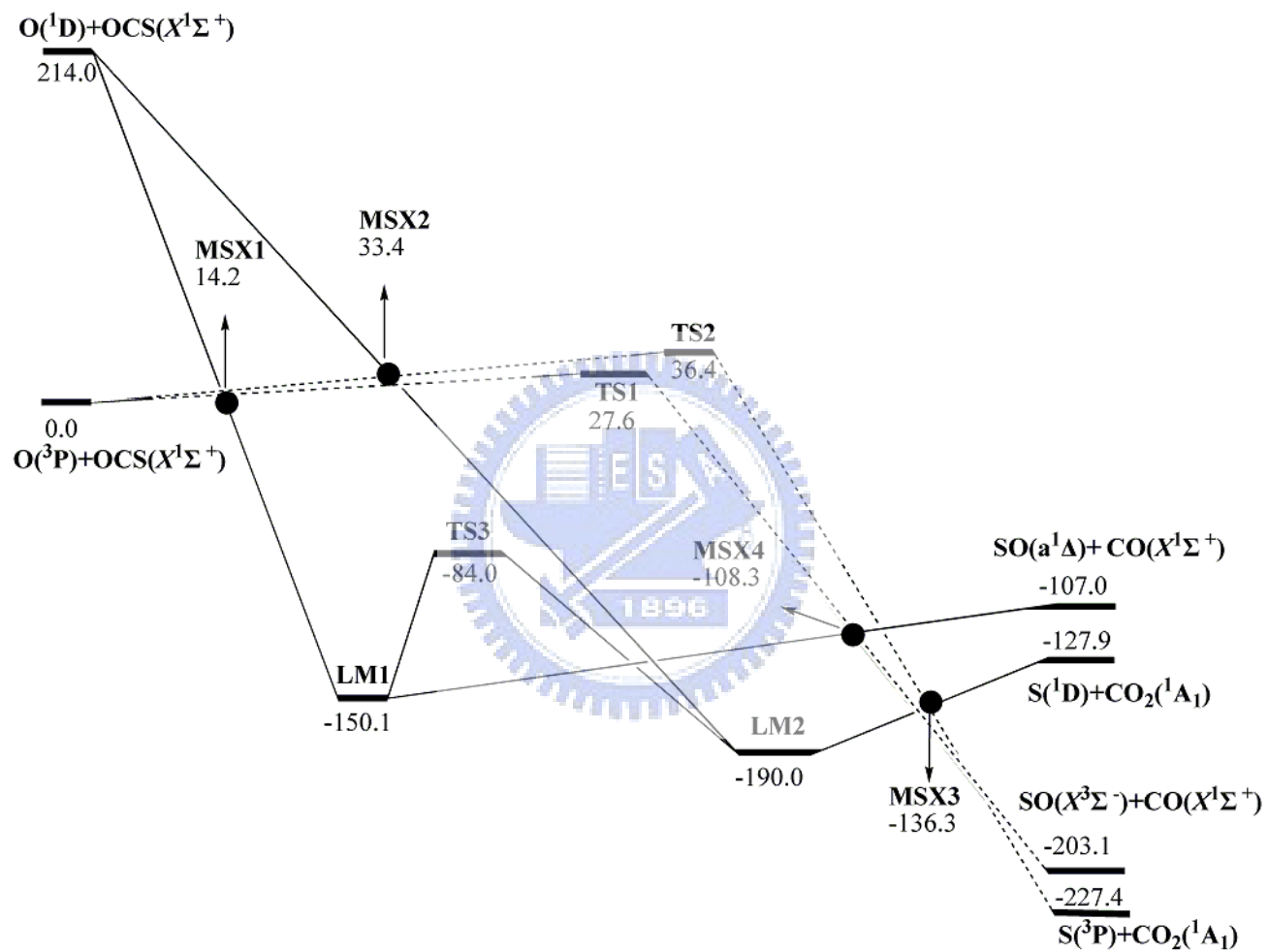
圖(4-14)：利用 (ν_1, ν_2, ν_3) 模式下純統計分佈方式模擬的 $O(^1D) + OCS$ 反應光譜。(a) 為以 $E^* = 30000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$ 計算的振動分佈，(b) 為每一振動躍遷頻率位置乘以半高寬 4 cm^{-1} 之高斯分佈，(c) 粗線為 O_3 (20 mTorr) + OCS (60 mTorr) 於 248 nm 雷射光解後之實驗光譜；灰色線為高斯分佈的振動光譜，如(b)



圖(4-15)：以 248 nm 雷射光解 O₃ /OCS 後，產物 CO₂ 放光強度在不同 P_{OCS} 下隨時間進展之關係圖。○：O₃ (20 mTorr) + OCS (20 mTorr)，□：O₃ (20 mTorr) + OCS (60 mTorr)，實線為以動力學模式模擬適解的結果， $k_{\text{vv}} = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



圖(4-16)： $O(^3P, ^1D) + OCS$ 反應之反應物、產物、中間產物及過渡態結構。鍵長單位為 Å，鍵角單位為 $^\circ$



圖(4-17)： $O(^3P, ^1D) + OCS$ 反應之反應位能面。能量單位 kJ mol^{-1}

表(4-1)：CO₂ 分子光譜參數

參數	數值 ^a / cm ⁻¹		
		y ₁₁₂	8.159153E-3
1	1.335879E3	y ₁₁₃	-7.735699E-3
2	6.672043E2	y ₁₂₂	-5.166460E-2
3	2.361647E3	y ₁₂₃	9.561509E-2
x ₁₁	-2.992616E0	y ₁₃₃	6.142396E-2
x ₂₂	-5.276377E0	y ₂₂₂	-4.708863E-3
x ₃₃	-1.250330E1	y ₂₂₃	-2.057168E-2
x ₁₂	-5.276377E0	y ₂₃₃	1.833522E-2
x ₁₃	-1.914044E1	y ₃₃₃	6.313670E-3
x ₂₃	-1.254183E1	y ₁	6.375102E-2
x	-1.014281E0	y ₂	7.021222E-3
y ₁₁₁	2.422129E-2	y ₃	2.587359E-2

a：引用自參考文獻[2]

表(4-2)：量子數($\nu_b=0-4,0$)所對應的簡併數、振動態與能量值。

ν_b	$g(\nu_b)$	(ν_1, ν_2, ν_3)	$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) / \text{cm}^{-1}$
0	1	(0,0 ⁰ ,0)	0
1	2	(0,1 ¹ ,0)	666.451
2	4	(1,0 ⁰ ,0) (0,2 ⁰ ,0) (0,2 ² ,0)	1335.313
3	6	(0,3 ¹ ,0) (0,3 ³ ,0) (1,1 ¹ ,0)	1997.766
4	9	(0,4 ⁰ ,0) (0,4 ² ,0) (0,4 ⁴ ,0) (1,2 ⁰ ,0) (1,2 ² ,0) (2,0 ⁰ ,0)	2670.876

註：每一個 0 之振動角量子數各相對應於 \pm 兩個態

表(4-3)：利用 $P(0-4) = 2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ 計算之振動能態與能量值。

P	(ν_1, ν_2, ν_3)	$G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) / \text{cm}^{-1}$
0	$(0,0^0,0)$	0
1	$(0,1^1,0)$	667.7683
2	$(0,2^0,0)$	1340.682
	$(0,2^2,0)$	1336.682
	$(1,0^0,0)$	1332.948
3	$(0,3^1,0)$	2014.700
	$(0,3^3,0)$	2006.756
	$(1,1^1,0)$	1995.460
	$(0,0^0,1)$	2349.106
4	$(0,4^0,0)$	2693.779
	$(0,4^2,0)$	2689.835
	$(0,4^4,0)$	2678.004
	$(1,2^0,0)$	2662.871
	$(1,2^2,0)$	2659.141
	$(2,0^0,0)$	2660.055
	$(0,1^1,1)$	3004.357

註：每一個 0 之振動角量子數各相對應於 \pm 兩個能態

參考文獻

- ¹ Y. Gong, V. I. Makarov, and B. R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 493 (2003).
- ² A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 430 (1979).
- ³ S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo, L. S. Rothman, and V. G. Tyner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 785 (1998).
- ⁴ J. T. Muckerman, *J. Phys. Chem.* **93**, 179 (1989).
- ⁵ Western, C.M. PGOPHER, a program for simulating for rotational structure. <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- ⁶ W. B. DeMore and O. J. Raper, *J. Phys. Chem.* **68**, 412 (1964).
- ⁷ M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston, C. Vallance, G. C. Groenenboom, and O. S. Vasylutinskii, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7965 (2004).
- ⁸ A. Fayt, R. Vandenhoute, and J. G. Lahaye, *J. Mol. Spectrosc.* **119**, 233 (1986).
- ⁹ J. C. Stephenson, R. E. Wood, and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **48**, 4970 (1968).
- ¹⁰ J. Finzi and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **63**, 2285 (1975).
- ¹¹ M. Abe, Y. Sato, Y. Matsumi, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **101**, 5647 (1994).
- ¹² 陳慧芬，國立清華大學博士論文，民國九十七年。
- ¹³ M. A. Thelen, T. Gejo, J. A. Harrison, and J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **103**, 7946 (1995).
- ¹⁴ M. J. Perri, A. L. Van Wyngarden, J. J. Lin, T. T. Lee, and K. A. Boering, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7995 (2004).
- ¹⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **96**, 2155 (1992).
- ¹⁶ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ¹⁷ C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev.* **37B**, 785 (1988).

-
- ¹⁸ R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr. J. A. Kerr, and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 881 (1989).
- ¹⁹ C.-W. Lu, Y. J. Wu, Y.-P. Lee, R. S. Zhu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **125**, 164329 (2006).
- ²⁰ N. Isshiki, Y. Murakami, K. Tsuchiya, A. Tezaki, and H. Matsui, *J. Phys. Chem. A* **107**, 2464 (2003).
- ²¹ S. L. Nickolaisen, D. W. Veney, and H. E. Cartland, *J. Chem. Phys.* **100**, 4925 (1994).
- ²² X. Chen, F. Wu, and R. Weiner, *Chem. Phys. Lett.* **247**, 313 (1995).
- ²³ V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston, and B. J. Whitaker, *J. Chem. Phys.* **99**, 4455 (1993).
- ²⁴ R. G. Shortridge and M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 146 (1975).

