

# 國立交通大學

應用化學系分子科學研究所

碩士論文

利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅外光譜法研究

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之紅外光吸收光譜

研究生：陳筍陽 (Sun-Yang Chen)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國九十八年八月

## 摘要

利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅外光譜儀並搭配多重反射的 White cell 偵測  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{O}_2$  反應生成的瞬態產物  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $\alpha$ -lactone 的紅外光吸收光譜。吾人指派  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在氣態的  $\nu_3$  ( $1851\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_5$  ( $1372\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_6$  ( $1169\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_7$  ( $1102\text{ cm}^{-1}$ ) 與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在氣態的  $\nu_3$  ( $1862\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_6$  ( $1142\text{ cm}^{-1}$ )、 $\nu_7$  ( $1078\text{ cm}^{-1}$ ) 還有  $\alpha$ -lactone 在氣態的  $\nu_2$  ( $1960\text{ cm}^{-1}$ )。基於理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測的振動基態與激發態轉動常數與偶極矩導數，可利用光譜模擬程式 SpecView 模擬出各個振動模的振轉動譜帶，其模擬光譜與實驗光譜相當吻合。這些振動模的氣態吸收波數除了  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_7$  振動模之外，其餘振動模的振動波數皆與 Ne 間質隔離光譜相差  $9\text{ cm}^{-1}$  以內，亦與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 的計算值相差 2% 以內。依據譜帶的吸收面積與理論計算的紅外光吸收強度，吾人指出  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  較  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  穩定  $3.0 \pm 0.6\text{ kJ mol}^{-1}$ ，以及  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{-lactone} + \text{OH}$  的分支比例(branch ratio)為  $0.04 \pm 0.01$ 。最後吾人利用簡單的動力學解釋  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的消耗。

## 謝誌

還記得李老師第一次為我介紹 matrix 系統的情景，老師以好壞學生為喻，指出這套系統就像是把不乖的學生關在好學生之間，讓他沒辦法作怪。不久之後，我就被關在一群認真的好學生之間。(呵呵~)

李老師是一個對每件事情都很認真的人，也試圖讓我了解，當我在每個小細節都更認真一點點，可以使整件事情好上數倍的重要性。(Ex： $1.1^{10} = 2.6$ )

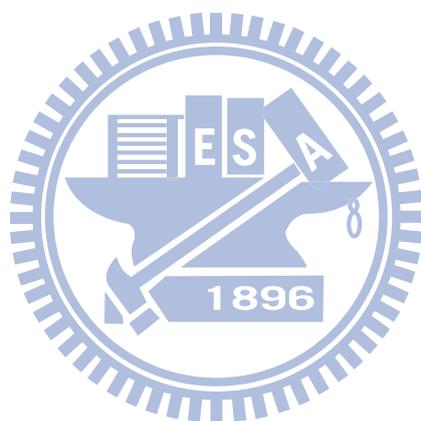
在這兩年半內，老師給我不少教誨也點出我許多的問題。一開始從標準低、沒雄心壯志到我不是活在一個人的世界裡，最後到擠檸檬比喻、抗拒學習與態度不佳等。十分感謝李老師對我這不才的學生耗費了不少心思與無限多的容忍，希望我能盡快改正這些問題，突破自我的枷鎖，以得到更大的成長空間。

還有我得感謝已經陪伴我六年的筠寶貝，已經相識九年之久的我們有著十分特殊的緣分，很感謝您總是幫我打理好所有的一切，讓我可以盡情地耍賴，也希望 paper 能成功在 JACS 上發表，以補償寶貝這兩年半的辛苦。

其它我也得感謝我的堂哥白馬，沒想到清明節我們竟然在陳懷公祠堂內上演掃墓認親的戲碼，這世界真是太小了。還有很照顧我的隆哥、很痞的中哥與王老師實驗的籃球隊，還有大實驗室的 Ella、雪兒、惠芬、小韓、棋文大師、怪叔叔小花、山大王黃登登、活潑的郁璇、

靜靜的瓊緯、自嗨的小歪、鴻菊大姊的支持與陪伴。最後我祝福勁達、

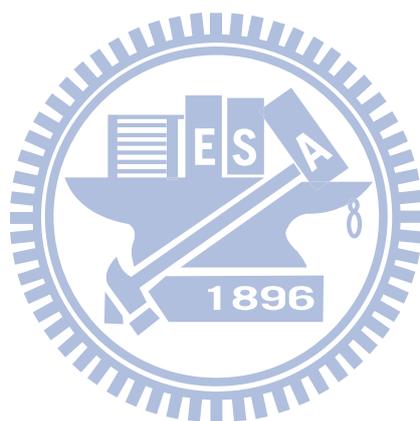
max、雅苓、崇愷、令鈞、俞範、上臻等學弟妹實驗順利。



## 目錄

第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	7
第二章 實驗原理與技術	
2.1 傅式轉換紅外光譜儀.....	11
2.2 麥克生干涉儀之基本原理與傅立葉轉換之關係.....	12
2.3 FTIR 的優點.....	16
2.4 步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外光譜儀.....	18
附圖.....	22
附表.....	28
參考文獻.....	29
第三章 實驗裝置、步驟與參數設定	
3.1 實驗裝置.....	30
3.2 實驗條件.....	34
3.3 實驗步驟.....	35
附圖.....	40
第四章 結果與討論	
4.1 理論計算.....	45
4.2 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{O}_2$ 與 $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ 雷射光解實驗之結果.....	47

4.3 t,c-CH <sub>3</sub> C(O)OO 及 t,t-CH <sub>3</sub> C(O)OO 譜帶之指派 .....	49
4.4 cyc-H <sub>2</sub> CC(=O)O ( $\alpha$ -lactone)的指派 .....	58
4.5 反應機制與反應動力學 .....	60
4.6 結論 .....	61
附圖 .....	63
附表 .....	78
參考文獻 .....	85



## 第一章 緒論

丙酮是大氣中含量最多的含氧碳氫化合物，也是大氣中的重要分子；其主要來自於碳水化合物的燃燒，與生質燃燒(biomass burning)或生物界釋放(biogenic emissions)[1]。丙酮在平流層(troposphere)中，主要的損耗方式為光解[2]。當丙酮被光解後可能會產生  $\text{CH}_3\text{CO}$  (acetyl radical) ，



$\text{CH}_3\text{CO}$  不但是大氣污染的重要中間物[3]，也是燃燒化學中的重要中間物[4]。在大氣中， $\text{CH}_3\text{CO}$  的主要來源除了酮類的光解之外，還有乙醛和 OH 經由氫原子擷取反應所形成，



在大氣中， $\text{CH}_3\text{CO}$  會與氧氣迅速反應形成  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  (acetyl peroxy radical)。



倘若大氣中含有少量  $\text{NO}_2$  的話， $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  還會再與  $\text{NO}_2$  反應，形成空氣污染之重要分子 PAN (peroxyacetyl nitrate,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ )，其反應式如下所示：



PAN 為光化學煙霧(photochemical smog)的成分之一，也是都市空氣污染的重要成分，此外 PAN 還扮演著  $\text{NO}_x$  的暫時儲存與運送的角色，

會隨著空氣對流將  $\text{NO}_x$  傳送到遠方[5]。到目前為止，尚無人觀測到  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在氣態下的紅外光譜。若有這些分子在氣態下的紅外光譜資訊，不但可以對它們的鍵能與結構資訊，有更進一步的了解，更可以直接監測其在大氣中的濃度，甚至直接研究其化學動力學，以下分為  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  兩部分來討論。

目前已經有許多研究組研究過  $\text{CH}_3\text{CO}$  的基態分子特性，像是電荷密度、解離能障與  $\text{CH}_3$  內轉動能障。Bennett 等人[6]利用間質隔離 (matrix isolation) 技術，觀測  $\text{CH}_3\text{CO}$  的電子自旋共振光譜 (electron spin resonance)，得到  $\text{CH}_3\text{CO}$  的孤對電子之電荷密度分佈。他們指出  $\text{CH}_3\text{CO}$  為  $\sigma$ -type 的自由基，其孤對電子主要定域化 (localized) 於  $\text{C}=\text{O}$  官能基上碳的  $sp$  混成軌域，其  $\angle\text{CCO}$  為  $130^\circ$ 。North 等人[7]利用光碎裂物動能譜技術 (photofragment translational spectroscopy)，得知  $\text{CH}_3\text{CO}$  解離成  $\text{CH}_3$  與  $\text{CO}$  的位能障礙為  $17.8 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。Hirota 等人[8]利用傅式轉換微波光譜 (Fourier transform microwave spectroscopy) 技術，得知  $\text{CH}_3\text{CO}$  的  $\text{CH}_3$  內轉動能障為  $139.958 \pm 0.018 \text{ cm}^{-1}$ 。

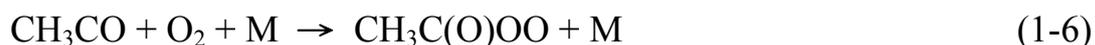
關於  $\text{CH}_3\text{CO}$  基態之振動波數 (wavenumber)，已經有許多研究組利用間質隔離法，觀測  $\text{CH}_3\text{CO}$  在間質中的紅外吸收光譜，但它們的結果卻很不一致。1968 年 Shirk 等人[9]將  $\text{Li}$  原子與  $\text{CH}_3\text{COCl}$  共沉積

於 Ar 間質中，並藉由 Li 原子擷取  $\text{CH}_3\text{COCl}$  上的 Cl 來產生  $\text{CH}_3\text{CO}$ 。他們指派  $1842\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰為  $\text{CH}_3\text{CO}$  的 C=O 伸展振動模，與  $1329\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰為  $\text{CH}_3$  變形振動模。1973 年 Bennett 等人[10]將 K 原子與  $\text{CH}_3\text{COCl}$  沉積於  $\text{CO}_2$  間質中，並藉由 K 原子擷取  $\text{CH}_3\text{COCl}$  上的 Cl 來產生  $\text{CH}_3\text{CO}$ 。他們指派出  $1796\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{CH}_3\text{CO}$  的 C=O 伸展振動模與  $987\text{ cm}^{-1}$  為 C-C 伸展振動模。Bennett 認為因為鄰近之金屬原子及間質效應(matrix effect)的關係，使他們得觀測到的 C=O 伸展振動波數與 Shirk 不同。1982 年 Jacox [11]利用對  $\text{SF}_6$  或  $\text{NF}_3$  放電來產生 F 原子，並將其與  $\text{CH}_3\text{CHO}$  沉積於 Ar 間質中，藉由 F 原子擷取  $\text{CH}_3\text{CHO}$  上的 H 來產生  $\text{CH}_3\text{CO}$ 。他們藉由同位素 ( $^{13}\text{CH}_3\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CDO}$ 、 $\text{CD}_3\text{CHO}$  與  $\text{CD}_3\text{CDO}$ ) 實驗的輔助，指派出  $\text{CH}_3\text{CO}$  的 C=O 伸展振動模為  $1875\text{ cm}^{-1}$  與  $\text{CH}_3$  變形振動模為  $1420\text{ cm}^{-1}$ ，其結果與 Shirk 並不一致。Jacox 認為這可能是因為 LiCl 或 HF 在間質中造成干擾。另外也有研究組觀測到  $\text{CH}_3\text{CO}$  在沸石環境下的紅外吸收。Vasenkov 等人[12]將 1-naphthyl acetate 或 pinacolone 吸附於沸石中，以 290 nm 雷射將其光解產生  $\text{CH}_3\text{CO}$ ，並利用時間解析霍式紅外光譜儀來偵測。他們指派出  $\text{CH}_3\text{CO}$  的 C=O 伸展振動模為  $2125\text{ cm}^{-1}$ ，其結果與間值隔離法相差甚遠。Vasenkov 認為這可能是因為沸石中的  $\text{Na}^+$  拉走  $\text{CH}_3\text{CO}$  上 O 的電子對，使得 C 上的孤對電子對往 O 上分佈而提高了

C=O 鍵的鍵級數(bond order)。

關於 CH<sub>3</sub>CO 的電子躍遷光譜研究尚不完整，到目前為止僅有在可見光區 535 nm[13]與紫外光區 217 nm[14、15、16、17]觀測到 CH<sub>3</sub>CO 的吸收光譜，其電子躍遷也沒有被完整的指派。Mao 等人[18]利用 MR(SD)CI/DZP 的方法計算，計算基態(X<sup>2</sup>A') CH<sub>3</sub>CO 激發到 A<sup>2</sup>A"、B<sup>2</sup>A'、C<sup>2</sup>A'與 D<sup>2</sup>A"的電子激發態的躍遷原點波長，分別為 476 nm、253 nm、185 nm 與 177 nm。並指出 A<sup>2</sup>A"態為束縛態(bound state)與 B<sup>2</sup>A'態為預解離態(predissociation state)，與 HCO 相似。Rajakumar 等人[13]利用共振腔振盪衰減(cavity ring down)的技術，在 535 nm 量測到 CH<sub>3</sub>CO 的電子躍遷(A<sup>2</sup>A"←X<sup>2</sup>A')，其吸收截面積為  $\sigma = (1.1 \pm 0.5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 。他們用了六種不同的反應前驅物，卻都只觀測到一寬廣並缺乏結構的可見光吸收譜帶，其結果與 Mao 等人的束縛態預測不一致。Rajakumar 認為這可能是因為 CH<sub>3</sub>CO 容易解離或是耦合的關係，造成激發態生命期太短。

當 CH<sub>3</sub>CO 與 O<sub>2</sub> 反應時，可能有下列 3 種反應途徑：



一般認為反應(1-6)與反應(1-7)為主要的反應途徑[19]。反應(1-6)為一

個無能障的三體反應，其反應速率會隨著反應發生時的總壓力上升而變快；當  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{O}_2$  結合後會生成振動激發態的反應中間物  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^*$ ，而振動激發態的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^*$  可以藉由緩衝氣體碰撞帶走能量而達到熱平衡。反應熱為  $-33.6 \text{ kcal/mol}$ [19]。而在低壓環境下，則會進行解離的反應途徑反應(1-7)。Tyndall 等人[20]研究  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{O}_2$  的反應速率，並指出在總氣壓為 6 Torr  $\text{N}_2$  時  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的產率為 50%，在 60 Torr  $\text{N}_2$  時之產率為 90%，在 100 Torr  $\text{N}_2$  時之產率則會  $>95\%$ 。若總壓低於 1 mbar 時，則 OH 的產率約為 1[21]。

到目前為止，已經有許多研究組觀測到經由反應(1-7)而產生的 OH，但其共同產物(co-product)到現在仍十分不明確。Butkovskaya 等人[22]藉由質子轉移游離法(proton-transfer ionization)來研究  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{O}_2$  反應的穩定產物，他們認為甲醛與 CO 為 OH 共同產物，因為其產率(10%~15%)與 OH 相當。但是 Hou 等人[19]用 G3MP2//CCSD/cc-pVDZ 計算  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$  的位能曲面，並指出反應(1-7)的共同產物很可能為  $\text{cyc-CH}_2\text{CO}_2$ (cyclic  $\alpha$ -lactone)，且此反應的放熱為  $30.3 \text{ kcal/mol}$ 。他們認為由於反應(1-7)大量放熱， $\text{cyc-CH}_2\text{CO}_2$  分子會處於激發態而容易解離生成甲醛與 CO，但是目前並沒有研究組在實驗上證明  $\text{cyc-CH}_2\text{CO}_2$  的產生。

其他次要的反應途徑像是反應(1-8)，會生成  $\text{CH}_2\text{CO}$  與  $\text{HO}_2$  並放

熱 6.2 kcal/mol[19]。Tyndall 等人[20]在 298K 觀測到  $\text{CH}_2\text{CO}$  的產率在 1 torr 為 1%，當壓力上升到 20 torr 則產率下降至 0.3%。Lee 等人[23]用 Density Function Theory 與 ab initio 的方法計算反應物、中間物、過度狀態與產物的熱力學性質，並指出當溫度大於 1000 K 時， $\text{CH}_2\text{CO}$  才會成為主要的反應產物。

關於  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  基態之振動波數，目前已經有幾個研究組成功地利用間質隔離法觀測到  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在間質中的紅外吸收光譜。Bruckmann 等人[24]將 PAN 熱裂解以產生  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ ，並將其沉積於 Ar 間質中，首次觀測到  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的紅外光吸收，但也留下許多未知的吸收峰。Ahsen 等人[25]同樣以 PAN 熱裂解的方式來產生  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ ，並將  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  沉積於 Ar 與 Ne 間質中。他們藉由理論計算的輔助，成功地指派  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在 Ne 間質中的 11 個與 Ar 間質中的 12 個振動模、 $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在 Ne 間質中的 7 個振動模、與 Ar 間質中的 8 個振動模。並將 Bruckmann 觀測到的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  紅外光吸收指派給  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ 。

已經有許多研究組在近紅外光區 ( $5582.5\text{ cm}^{-1}$ )[26、27、28]與紫外光區 (200-260 nm)[29、30、31、32]觀測到  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的吸收光譜。Zahyubovsky 等人[26]利用共振腔振盪衰減 (cavity ring down) 技術，觀測到  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  於  $5582.5\text{ cm}^{-1}$  附近有吸收譜帶，並將其指派為  $A^2A'$

$\leftarrow X^2A''$ 之躍遷起始點，其吸收截面積為  $\sigma = (1 \pm 0.5) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 。他們用同位素實驗證明觀測到的光譜並非泛頻(overtone)或組合譜帶(combination band)，並以理論計算(G2)，與光譜模擬來說明所觀測到的吸收譜帶為  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  之貢獻。他們提出  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  在能量上較  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  結構穩定  $289 \text{ cm}^{-1}$ ，其後一些研究組利用各種不同理論計算方法得知  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的結構是較穩定的構形，其異構物之間的能量差在  $2.5\text{-}3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  範圍[19、25、26]，而  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  轉換成  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的能量障礙為  $(24\text{-}29 \text{ kJ mol}^{-1})$ [25、26]。

有許多研究組研究過  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$  的反應速率常數[20、33、34、35、36、37]，一般認為其反應速率常數隨壓力增加而增加但隨溫度增加而變小。Tyndall 等人[20]指出反應(1-6)的低壓極限之速率常數與高壓極限之速率常數分別為  $6.2 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$  與  $3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。由  $\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{O}_2$  的反應速率常數有著正向壓力與負向溫度效應可知，其反應為一個無活化能障礙的三體反應。

$\text{CH}_3\text{CO}$  與  $\text{CH}_3\text{C(O)OO}$  在間質中的紅外吸收光譜已被觀測到，但是分子處於間質中的間質效應(matrix effect)的影響，使其測得的分子振動波數與氣態不同。因此吾人利用雷射照射  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{O}_2$  或  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  的流動混合氣體來產生  $\text{CH}_3\text{C(O)OO}$ ，並利用時間解

析步進式霍式紅外光譜儀首次偵觀到氣態下  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的紅外吸收光譜。



## 参考文献

1. H. B. Singh, D. Herlth, D. O'Hara, W. Sachse, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, M. Kanakidou, P. J. Crutzen, *J. Geophys. Res.* **99**, 1805 (1994).
2. T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle, A. R. Ravishankara, *Chem. Phys.* **231**, 229 (1998).
3. E. Grosjean, D. Grosjean, M. P. Fraser, G. R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2704 (1996).
4. W. C. Gardiner, Jr., *Combust. Chem.* (1984).
5. J. M. Roberts, *Atmos. Environ.* **24A**, 243 (1990).
6. J. E. Bennett, B. Mile, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1587 (1971).
7. S. W. North, D. A. Blank, J. D. Gezelter, C. A. Longfellow, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **102**, 4447 (1995).
8. E. Hirota, A. Mizoguchi, Y. Ohshima, K. Katoh, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, *Mol. Phys.* **105**, 455 (2007).
9. J. S. Shirk, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3349 (1968).
10. J. E. Bennett, S. C. Graham, B. Mile, *Spectrochim. Acta* **29A**, 375 (1973).
11. M. E. Jacox, *Chem. Phys.* **69**, 407 (1982).
12. S. Vasenkov, H. Frei, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4327 (2000).
13. B. Rajakumar, J. E. Flad, T. Gierczak, A. R. Ravishankara, J. B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A* **111**, 8950 (2007).
14. M. M. Maricq, J. J. Szente, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 333 (1996).
15. M. Cameron, V. Sivakumaran, T. J. Dillon, J. N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3628 (2002).
16. H. Adachi, N. Basco, D. G. L. James, *Int. J. Chem. Kinet.* **13**, 1251 (1981).
17. N. Basco, S. S. Parmar, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 891 (1985).
18. W. Mao, Q. Li, F. Kong, M. Huang, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 114 (1998).
19. H. Hou, A. Li, H. Hu, Y. Li, H. Li, B. Wang, *J. Chem. Phys.* **122**, 224304 (2005).
20. G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, M. D. Hurley, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 655 (1997).
21. G. Kovács, J. Zádor, E. Farkas, R. Nádasdi, I. Szilágyi, S. Dóbbé, T. Bérces, F. Márta, G. Lendvay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4142 (2007).
22. N. I. Butkovskaya, A. KuKui, G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1160 (2004).
23. J. Lee, C. J. Chen, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7155 (2002).
24. P. W. Bruckmann, H. Willner, *Environ. Sci. Technol.* **17**, 352 (1983).
25. S. V. Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **121**, 2048 (2004).
26. S. J. Zalyubovsky, B. G. Glover, T. A. Miller, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7704 (2003).
27. H. E. Hunziker, H. R. Wendt, *J. Chem. Phys.* **64**, 3488 (1976).
28. Y. J. Hu, H. B. Fu, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2629 (2006).
29. C. M. Roehl, D. Bauer, G. K. Moortgat, *J. Phys. Chem.* **100**, 4038 (1996).
30. M. C. Addison, J. P. Burrows, R. A. Cox, R. Patrick, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 283 (1980).
31. N. Basco, S. S. Parmar, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 891 (1985).
32. G. K. Moortgat, B. Veyret, R. Lesclaux, *J. Phys. Chem.* **93**, 2362 (1989).
33. M. A. Blitz, D. E. Heard, M. J. Pilling, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 374 (2002).
34. J. Sehested, L. K. Christensen, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, *Int. J. Chem. Kinet.* **12**, 913 (1998).

35. E. W. Kaiser, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **99**, 8669 (1995).
36. C. E. McDade, T. M. Lenhardt, K. D. Bayes, *J. Photochem.* **20**, 1 (1982).
37. G. S. Tyndall, J. J. Orlando, C. S. Kegley-Owen, T. J. Wallington, M. D. Hurley, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 776 (1999).



## 第二章 實驗原理與技術

### 2.1 傅式轉換紅外光譜儀

分子在紅外光有特性吸收，其吸收光譜有如人類指紋般的獨特性，因此常用於未知分子的鑑定。其吸收強度經由校正後可用於濃度測定；其吸收頻率還可以得到分子鍵結強度與鍵結長度等訊息。由於紅外光譜可以獲得分子相當多的資訊，因此目前被普遍地運用於高分子材料、環境科學與化學等領域中。早期採用分光式光譜儀(dispersive spectrometer)來取得紅外光譜，在 1891 年 Michelson [1]發明了干涉儀(interferometer)，利用干涉現象及理論計算推測，干涉儀所產生的干涉圖譜可經由傅式轉換(Fourier transform, FT)轉換成一般光譜。到 1950 年代， Fellgett [2, 3]、Jacquinot [4, 5]等人提出傅式轉換光譜技術有兩大優點(多重波長與高光通量)，可以在更短時間內取得到高解析度的光譜。1965 年，Cooley 與 Tukey [6]發展出快速傅式轉換演算法(FFT)得以大幅降低光譜轉換的計算量，加上微電腦處理系統大幅加速計算速度，使其在性能上遠優於分光式光譜儀，至今 FT-IR 已普遍地取代傳統紅外光譜儀。近年來，由於時間解析傅式轉換紅外光譜法(time-resolved FT-IR spectroscopy)技術的發展，讓研究領域不再局限於研究穩定分子的光譜，更可以用於生命期短暫的不穩定分子。利用時間解析的 FT-IR 來鑑定不穩定分子，更可以進一步研究其化學反

應的動力學、動態學等，功能極其強大。

## 2.2 麥克生干涉儀之基本原理與傅立葉轉換之關係

麥克生干涉儀(Michelson interferometer)是傅式轉換光譜儀內最核心的元件，它是依照麥克森於 1891 年的理論所發展出來的。麥克生干涉儀主要以移動鏡(moving mirror)、固定鏡(fixed mirror)及分光片(beamsplitter)所組成，如圖 2-1。來自光源的電磁波以 45 度角入射至分光片上，分光片將入射電磁波平均地分成兩道，一道穿過分光片射入與光軸方向平行移動的移動鏡，另一道經由分光片反射後射至一個固定鏡，此後兩道電磁波分別從固定鏡與移動鏡反射回分光片後重合，一半強度的電磁波會導回光源處，另一半則可以到達偵測器中進行偵測。重合後的電磁波會產生所謂的干涉現象。如果固定鏡和移動鏡距離分光片分別有  $l$  和  $m$  的長度，則從固定鏡與移動鏡回到分光片重合的電磁波出現了所謂的光程差  $\delta = 2(l-m)$ ，電磁波由於光程上的不同會產生相位差(phase difference)，進而發生干涉效應。以單色光源(monochromatic)為例，若光程差為波長整數倍時會產生建設性(constructive)干涉，光束強度相加；若光程差為半波長的奇數倍時會產生破壞性(destructive)干涉，光束強度相減。因此，藉由移動鏡的移動改變光程差，可得到光強度隨光程差之變化而改變的圖譜，即所謂的干涉譜(interferogram)。干涉譜光譜是紀錄光強度隨光程差的變化，

可藉由傅式轉換與傳統光譜互相變換，如下數學式：

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\bar{\nu}\delta} d\delta \quad (2-1)$$

其中  $I(\delta)$  為干涉譜(光強度對光程差的函數)， $B(\bar{\nu})$  為傳統光譜(光強度對頻率的函數)， $\delta$  為光程差， $\nu$  為頻率。並藉由 Euler formula ( $e^{ix} = \cos x + i\sin x$ ) 展開成

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

$$= F_{\cos} \{I(\delta)\} + iF_{\sin} \{I(\delta)\} \quad (2-3)$$

其中， $F_{\cos} \{I(\delta)\}$  與  $F_{\sin} \{I(\delta)\}$  分別為干涉譜  $I(\delta)$  經由餘弦與正弦轉換之結果。由  $\theta(\bar{\nu}) = -\arctan \frac{F_{\sin} \{I(\delta)\}}{F_{\cos} \{I(\delta)\}}$  可得到 phase spectrum，用來進行相位校正(phase correlation)。若只考慮實數部分並假設其為理想的左右對稱干涉譜，則可以將(2-2)可改寫成

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2-4)$$

但是，現實中的移動鏡不可能移動到無限遠處，需要修正其數學式以描述儀器所觀測得到的圖譜，因此在有限光程差內引入閘式截斷函數 (boxcar function)  $D(\delta)$ 。

$$D(\delta) = 1 \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L \quad (2-5)$$

$$D(\delta) = 0 > \quad \text{當 } |L| < \delta \quad (2-6)$$

儀器上所觀測到的干涉譜  $I'(\delta)$  為匣式截斷函數乘上理想之干涉譜

$I(\delta)$  ,

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

故再利用傅式餘弦轉換可將上式  $I'(\delta)$  轉換成傳統光譜  $B(\bar{\nu})$  :

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

其中  $I(\delta)$  為理想干涉譜， $D(\delta)$  為匣式截斷函數。根據卷積定理 (convolution theorem)，兩個函數相乘後作傅式餘弦轉換會等於兩函數各自作傅式餘弦轉再進行卷積。其中，匣式截斷函數經過傅式餘弦轉換後成為一 sinc 函數  $f(\bar{\nu})$  ,

$$f(\bar{\nu}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta = \frac{2L \sin(2\pi\bar{\nu}L)}{2\pi\bar{\nu}L} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi\bar{\nu}L) \quad (2-9)$$

此函數稱為儀器譜線形狀函數 (instrument line shape function, ILS) , 如圖 2-2(a) 所示。因此儀器實際量測得到的光譜，為理想光譜與儀器譜線形狀函數捲積的結果，如下

$$G(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2-10)$$

其中  $G(\bar{\nu})$  為儀器實際量測到的真實光譜，\* 代表卷積 (convolution)。以單色光  $\bar{\nu}_1$  為例，(2-10) 式可簡化成表示為

$$G(\bar{\nu}) = 2LB(\bar{\nu}_1) \operatorname{sinc}[2\pi(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu})L] \quad (2-11)$$

原本無限狹窄之單色光譜因匣式截斷函數修正而使譜線變寬，解析度變差；如圖 2-2(b) 所示，主峰之半高寬 (FWHM) 為  $0.605/L$ ，主峰兩側還產生一些側波 (side lobe)。主峰附近的微弱吸收峰會造成混淆，為

了減少側波造成光譜的不正確，將會引入一函數來減少側波所帶來干擾，此函數稱為“削足”(apodization)函數。圖 2-3 為一些常用的削足函數及削足後的光譜，而表 2-1 列出數個經常使用的削足函數，其削足效果與解析度的關係往往相反的，從圖與表中可看出這些削足函數有一趨勢，即削足越徹底(側波強度越小)，其主峰的半高寬就越大(解析度越差)。本實驗的目的在於觀測的自由基分子的吸收光譜，而這些自由基在結構上與前驅物相當接近，兩者的吸收頻率往往也相去不遠，因此若使用削足能力較小的削足函數，則會造成欲觀測的自由基吸收峰與側波互相混成，而這些側波會對極小吸收度(因為其濃度很低)的自由基吸收光譜受到嚴重的干擾。因此本實驗使用名為 Blackman-Harris 3-Term function 的削足函數 $[0.42323 + 0.49755\cos(\pi D) + 0.07922\cos(2\pi D)]$ 其函數削足後主峰的半高寬為 116 %，側波最大振幅值( $H_s$ )與主峰高度( $H_m$ )之百分比為 0.04 %。

一般而言，FTIR 光譜儀中至少具備三組干涉儀，分別為內部連續式波長的紅外光源、氬氬雷射及白光光源之干涉儀，三組干涉儀共用同一組分光片與移動鏡。其中一組干涉元件是用來定位移動鏡並決定電腦取樣點的干涉元件，其光源是波長為 632.8 nm 的氬氬雷射。由於氬氬雷射是單色光，其干涉圖譜會呈現餘弦函數，此餘弦波每段波長有兩個零交叉點(zero-crossing)，每兩個相鄰的零交叉點會相距

316.4nm。由於氦氖雷射頻率精確及穩定的特性，因此電腦可藉由這些零交叉點精確地定位位移動鏡的位置並決定光程差；另一組干涉元件則是用來決定零光程差(zero path difference, ZDP)的絕對位置，有些光譜儀另外使用連續波長之白光光源(white light)來決定零光程差的位置，由於任何波長在零光程差上均為建設性干涉，有最大光強度；而零光程差以外的位置上，由於不同波長的光互相破壞性干涉使光強度迅速變小，因此藉由其強而狹窄的波峰，便可以定義出零光程差的位置並設定成光譜掃描的起點。本實驗系統在實驗前用紅外光源(globalar)對正(alignment)干涉儀，並儲存記錄波峰位置，作為零光程差的參考點，藉此省去白光干涉儀，如圖 2-4(a)所式。

### 2.3 FTIR 的優點

相較於傳統的分光式(dispersive)光譜儀，傅氏轉換光譜儀具有以下  
的優點：

#### (1) 多重波長優點(multiplex advantage)：

分光式光譜儀是利用光柵將多色光分散開來並調整光柵角度使欲觀測的單一波長投影在出口狹縫上，因此一次只能作單一波長的測量。干涉儀可以同時偵測光區內所有波長，能在更短時間內擷取整個光區的光譜。若使用同樣的光譜擷取時間、光譜解析度，掃描光譜  $N$  次後平均，可使訊雜比(S/N ratio)提升  $\sqrt{N}$  倍，此稱之為 Fellgett 優點

[2,3]，由 Fellgett 在 1952 年提出。

(2) 高光通量優點(high throughput advantage)：

分光式光譜儀波長解析度取決於光柵的色散(dispersion)與狹縫的寬度，為了維持波長解析度，入射光必須先經過一狹縫，如此一來便造成光強度變弱。而 FTIR 是使用圓形光圈，其入射的光量遠大於單光儀，所以偵測器側得的訊號強度亦遠大於一般單光儀，靈敏度因而增加，此稱為 Jacquinot 優點[4,5]，由 Jacquinot 在 1954 年提出。

(3) 高波數精確性(spectral accuracy advantage)：

傳統光譜儀藉由光柵掃描來取得光譜，為了確定光柵轉動角度所對應的波長與實際值是否一致，則要以外部標準波長進行校正，而光柵旋轉的穩定及狹縫的控制，亦會影響其波數的精確性。而干涉儀以氬氫雷射波長做基準，利用其頻率精確及穩定的特性精準地決定光程差，使光譜的準確度可達  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ，此稱為 Connes 優點[7]，由 Connes 在 1958 年提出。

(4) 高解析度(high resolution)：

分光式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)。一般的分光式光譜儀最高解析度為  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ，而干涉儀的解析度則由最大光程差  $d$  來決定：

$$R = \frac{1}{d} = \frac{1}{2L} \quad (2-12)$$

其中  $L$  表示干涉光譜儀中移動鏡所能移動的最大距離。但光譜儀中氬氬雷射頻率的穩定性及光束發散程度、所有光學鍵的對正程度、光圈大小及移動鏡的穩定性亦會影響光譜解析度。目前市售 FTIR 的最高解析度可達  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ 。

(5) 抑制散射光(stray light)：

分光式光譜儀往往會遇到散射光的干擾，如果用 chopper，則只能以固定頻率來調制，而連續式干涉儀的移動鏡以一個固定速率  $v$  移動，因此將訊號作調頻(modulation)，一波數為  $\bar{\nu}$  的單色光經由干涉儀調頻後，偵測器測到的訊號頻率為  $2v\bar{\nu}$ ，其調制頻率隨波數而變，故以適當的電子濾波器，可進一步過濾掉散射所造成的訊號。

#### 2.4 步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外光譜儀

一般干涉光譜儀的運作模式為連續式掃描，當干涉光譜儀在連續式掃描的模式時，移動鏡以特定速率等速移動，並由氬氬雷射所造成的零交叉點來決定移動鏡所走過的光程差，其光程差可以表示成時間的函數  $\delta = 2vt$ ，其中  $v$  為移動鏡的速率。由於連續式掃描運作時移動鏡需要移動特定的光程差距離，才能得到完整的干涉光譜，所以每次掃描時需要數十毫秒到數秒不等，因此無法偵測生命期短暫的物種，或進行時間解析。

當干涉光譜儀在步進式掃描的模式下，移動鏡不是連續移動，而是

由電腦控制線性馬達使之停在氦氖雷射干涉譜的零交叉點上，待偵測完畢後再移到下一個零交叉點位置。本實驗系統所使用的步進式干涉儀(NEXUS 870, ThermoNicolet)，其移動鏡位置的準確度可達 $\pm 0.2$  nm [8]。當移動鏡從  $x_{i-1}$  移動至  $x_i$  位置時，有一可設定的定位時間(settling time)用來提供移動鏡到下一個定位點  $x_i$  的時間並待其穩定，之後再以一脈衝式雷射觸發前驅物使反應發生，產物紅外光之放光或吸收的時間開展(time evolution)以一適當的時間間隔  $\Delta t$  記錄下來，並多次重複地觸發反應，用來平均訊號以提升訊雜比(S/N ratio)，當  $x_i$  位置之訊號擷取完畢後，鏡子移動至下一位置並穩定後，再次觸發反應並擷取訊號，重複循環步驟直到掃描完畢為止。當鏡子停於  $x_1$  位置，在  $t_1, t_2, \dots, t_m$  時間點取訊號作 ADC 轉換(analog-to-digital conversion)，可得到一組陣列  $I(x_1, t_1), I(x_1, t_2), \dots, I(x_1, t_m)$ ，用來記錄觸發反應後光強度隨的時間變化，即時域譜(temporal profile)。當鏡子移動至  $x_i$  位置，同樣地產生  $I(x_i, t_1), I(x_i, t_2), \dots, I(x_i, t_m)$  的時域譜，重複循環步驟直到掃描完畢為止。軟體會將所有時域譜組合成資料矩陣的形式，並藉由重組資料矩陣，可得到個反應時間的干涉譜，如  $I(x_1, t_k), I(x_2, t_k), \dots, I(x_m, t_k)$  代表時間點  $k$  的干涉譜。最後軟體會將各反應時間的干涉譜進行傅式轉換，即可得到任何反應時間  $t_k$  下的傳統光譜  $I(v_1, t_k), I(v_2, t_k), \dots, I(v_m, t_k)$ ，如圖 2-5 所示。

目前，步進式掃描時間解析紅外光譜儀已經發展到相當成熟的階段，但主要被運用於放光光譜上，其原因主要是因為放光光譜在一個零背景(background free)的環境下擷取訊號，相較於吸收光譜是在很大的背景信號下測量極微小變化量容易許多。藉由步進式掃描時間解析紅外吸收光譜法可以獲得反應中間產物的吸收譜帶、反應動力學，與放光光譜法無法提供的基態資訊與反應中間物的鑑定，其具有相當大的價值。

本實驗系統的偵測器將訊號分成 ac 耦合與 dc 耦合[9]，ac 耦合信號用來反應觸發反應後之微小變化，而 dc 耦合信號則用來提供系統的相位與背景資訊。其訊號處理過程如圖 2-6 所示。由偵測器的 dc 耦合端取得樣品在受到雷射激發前的靜態(static)干涉譜  $I_0(g)$ ，即為一般連續式掃描所得的干涉譜，此干涉譜經傅式轉換後可得到樣品的背景光譜  $S_0(\nu)$  與其相對的相位  $\phi(\nu)$ ，後者可用來提供 ac 耦合干涉譜作相校正(phase correction)之用。當 dc 耦合訊號擷取完畢，光譜儀主導觸發雷射系統以起始(initiate)反應槽內樣品的光化學反應發生，此時偵測器的 ac 耦合訊號開始反映雷射激發後反應槽內分子對紅外光的吸收度變化。在每一特定光程差  $g$  可測得一組時間解析之 ac 訊號  $\Delta I_g(t)$ ，當掃描完所需的光程差後可得到一組完整的 ac 訊號資料矩陣，經重排後則可得到每一特定時間  $t$  之干涉譜變化訊號  $\Delta I_t(x), \Delta I_t(x)$

經相位修正及傅氏轉換後，得到每一特定時間  $t$  之光譜強度變化量

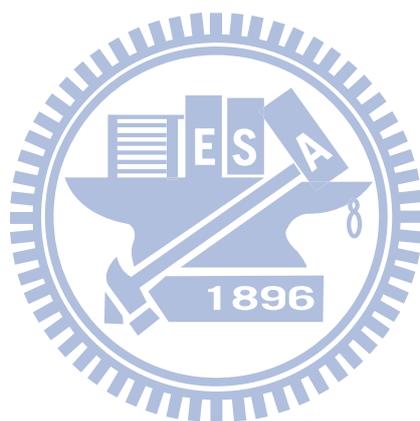
$\Delta S_t(\bar{\nu})$ ，並依照下式計算其差異吸收光譜(difference spectrum) $\Delta A_t(\bar{\nu})$

$$\Delta A_t(\bar{\nu}) = -\log[1 + \Delta S_t(\bar{\nu})/S_0(\bar{\nu})] \quad (2-13)$$

也就是說，當有新生成的產物吸收紅外光，使 $\Delta S_t(\bar{\nu})$ 為負值，而 $\Delta A_t(\bar{\nu})$

會呈現正值；反之當反應物消失時，使 $\Delta S_t(\bar{\nu})$ 為正值，故 $\Delta A_t(\bar{\nu})$ 會呈

現負值。



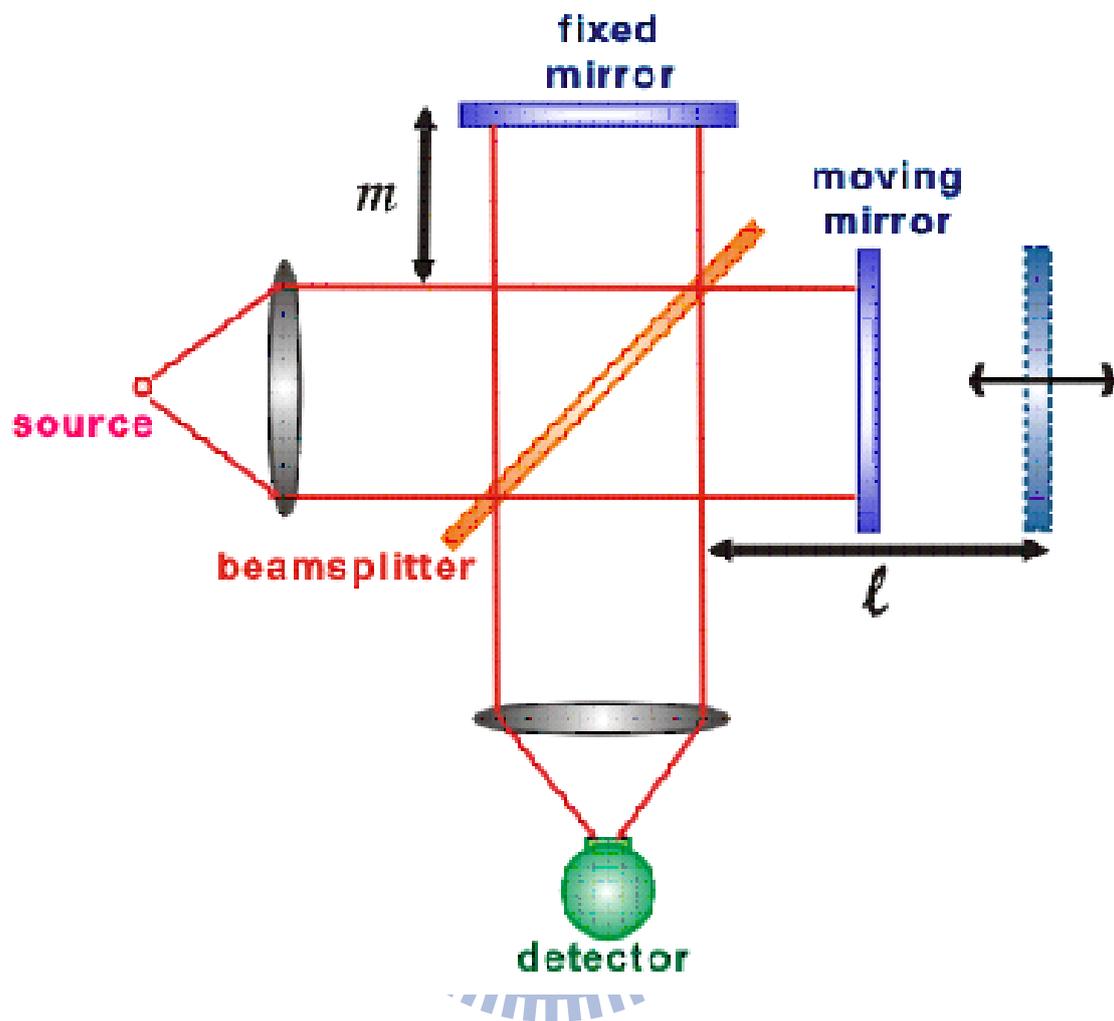


圖 2-1 麥克生干涉儀(Michelson interferometer)的基本構造。

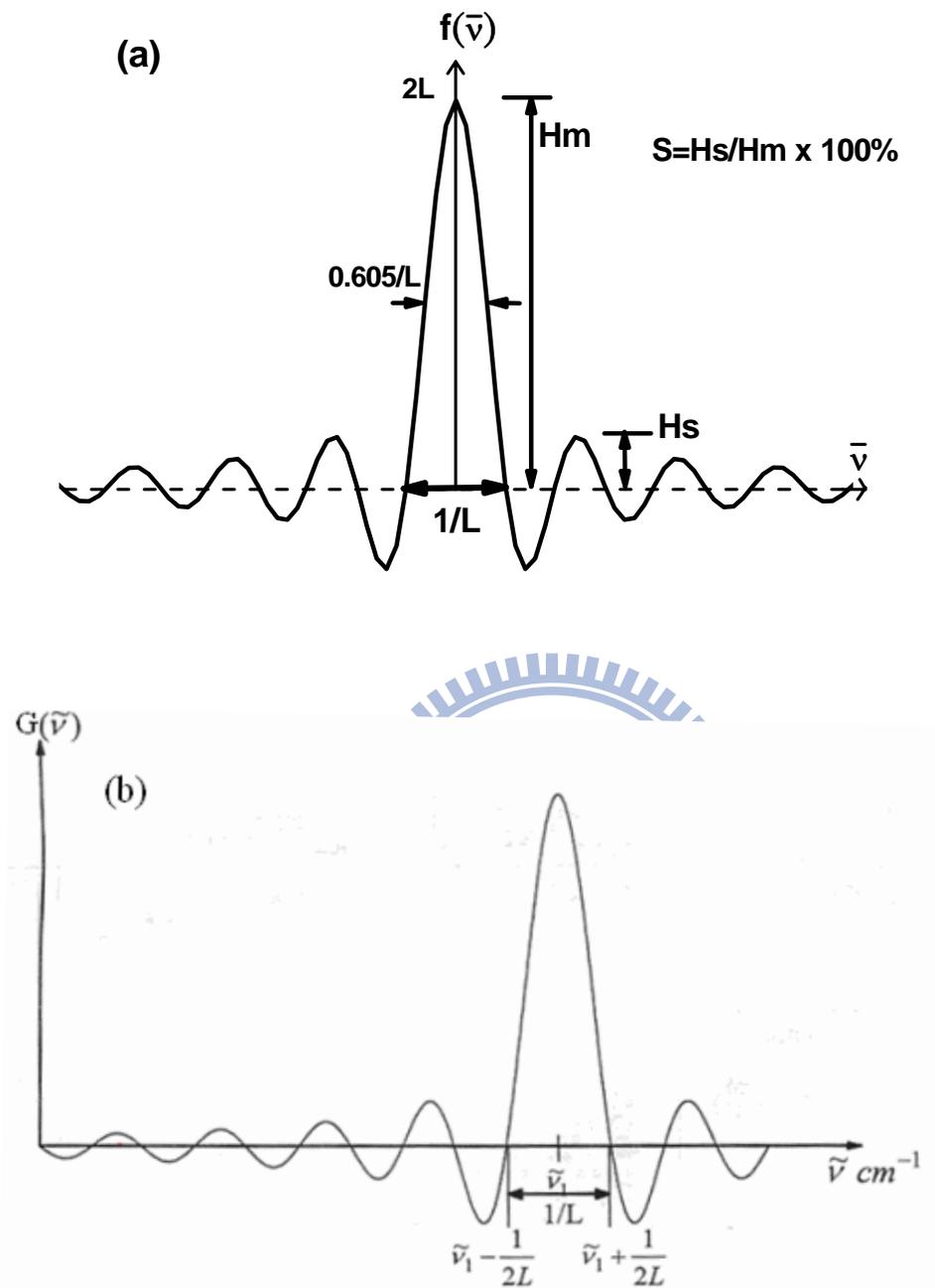


圖 2-2 在有限光程差(L)下量測單色光波數之頻寬變化：

(a)光程差由+L到-L的boxcar函數經傅式轉換後之圖譜波形為一 sinc

$x(\sin x/x)$ 函數。

(b)單色光波數為 $\bar{\nu}_1$ 之正弦干涉譜經傅式轉換後的傳統光譜，此干涉譜

的最大光程差為L cm。

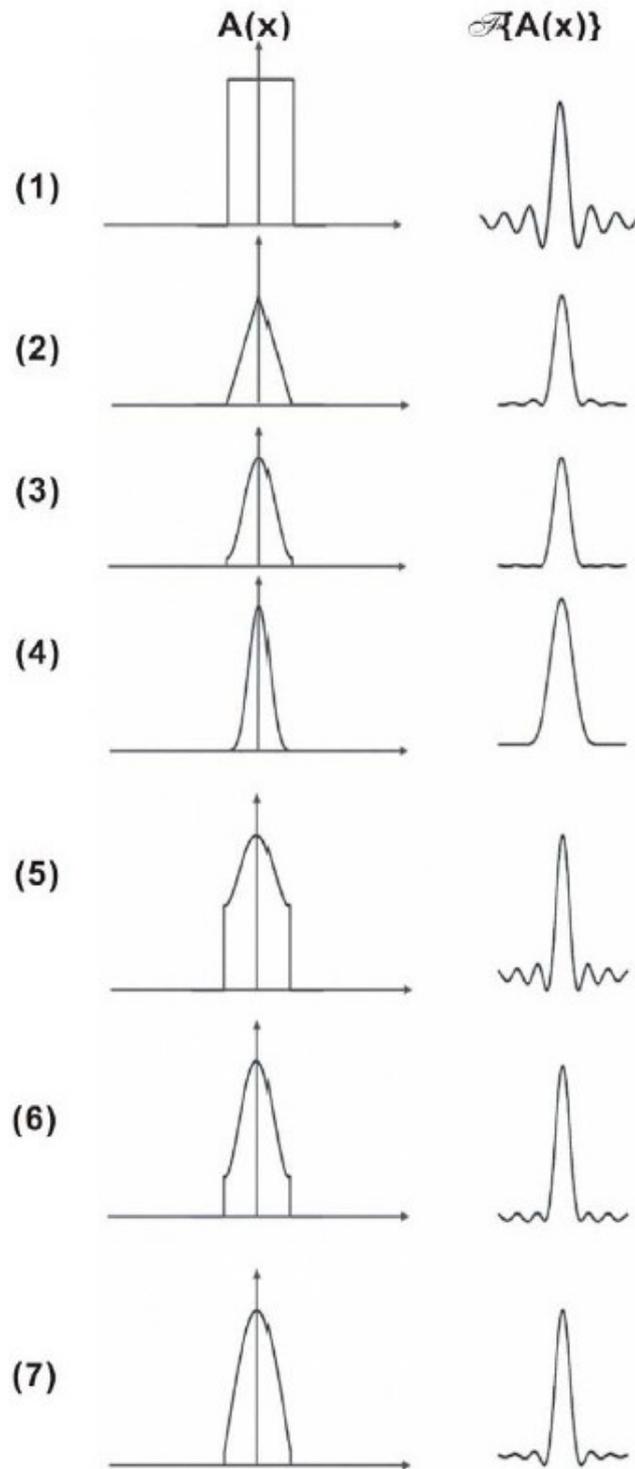


圖 2-3 削足函數及其對應之儀器譜線形狀函數：(1) boxcar；(2) Bartlet；(3) Hamming；(4) 3-term Blackman-Harris；(5) N-B weak；(6) N-B medium；(6) N-B strong 函數

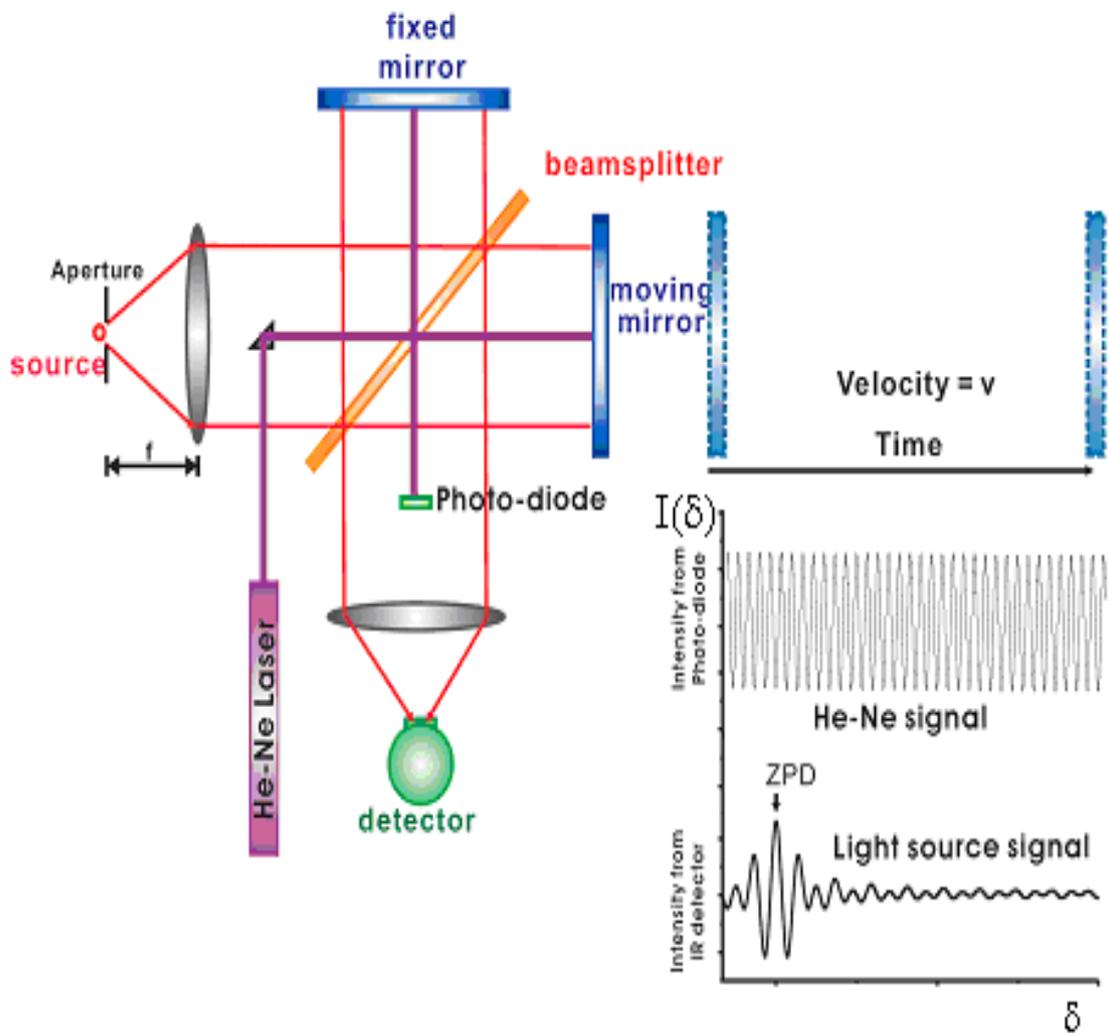


圖 2-4 FTIR 內部 IR 偵測器測到之多色光干涉譜與光二極體偵測到之 He-Ne 雷射干涉譜

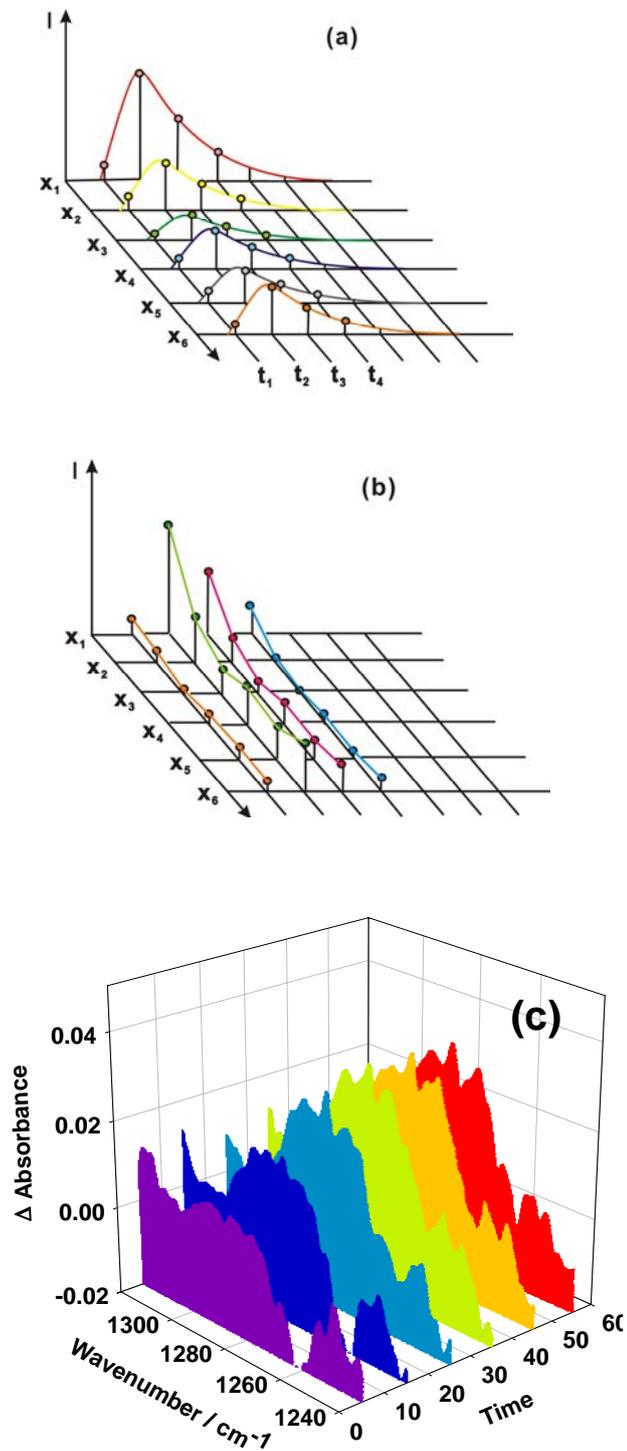


圖 2-6 步進式掃描時間解析傅式轉換光譜之數據擷取示意圖

- (a)各曲線為光程差為  $x_i$  時所得之時間解析信號；
- (b)數據重組後，各曲線表示  $t_i$  時間下的干涉譜；
- (c)經 FT 後所得之時間解析光譜。

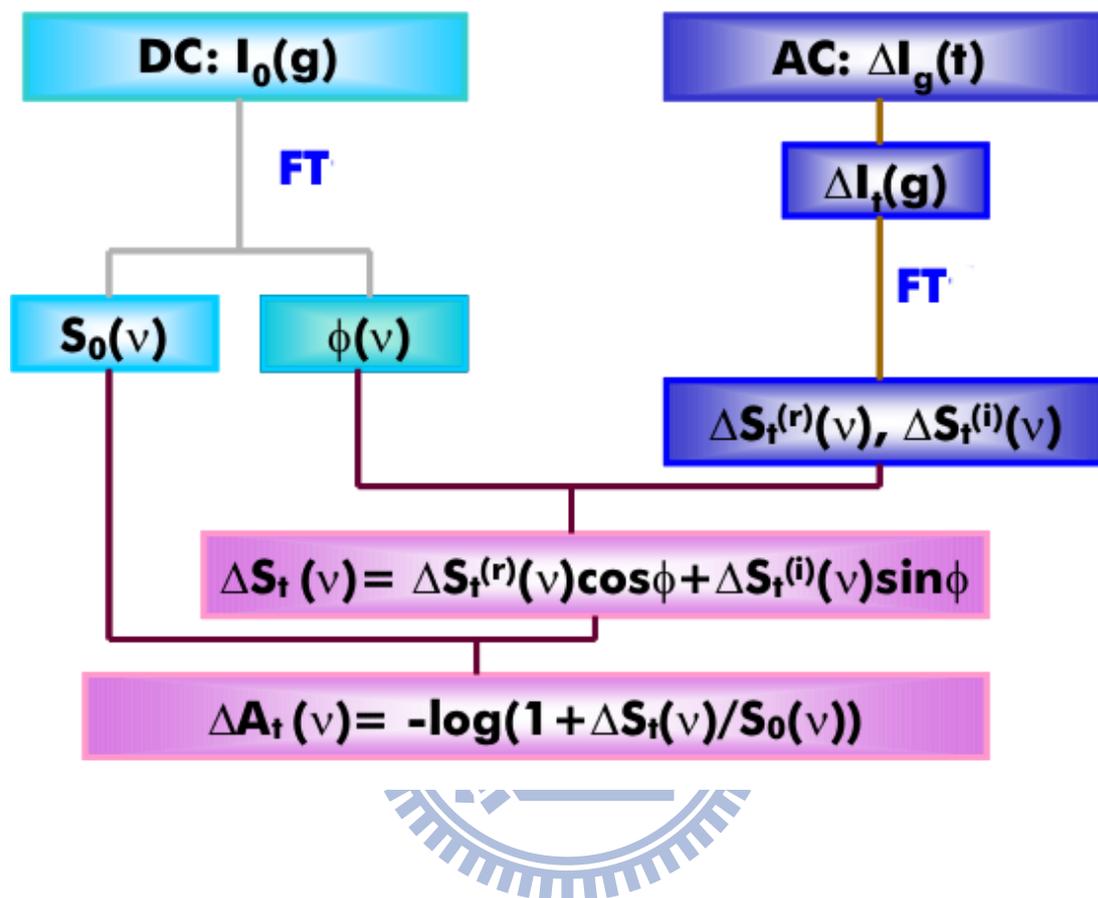


圖 2-6 由 ac/dc 耦合擷取之信號，其產生時間解析

吸收度差異譜( $\Delta A_t(\nu)$ )之步驟。

表 2-1 常用之削足函數(apodization function)之削足效果與主峰半高寬之比較。

Function	Formula	FWHM (%) <sup>c</sup>	SLAM (%) <sup>d</sup>	Ref.
Boxcar	1	60	2	
Triangular (Bartlett)	$1 - D^e$	89	4.5	[10]
N-B <sup>a</sup> weak	$0.548 - 0.0833(1-D^2) + 0.5353(1-D^2)^2$	72	5.8	[11]
N-B medium	$0.261 - 0.154838(1-D^2) + 0.894838(1-D^2)^2$	84	1.4	[11]
N-B strong	$0.09 + 0.5875(1-D^2)^2 + 0.3225(1-D^2)^3$	97	0.3	[11]
Hamming (Happ-Genzel)	$0.54 + 0.46\cos(\pi D)$	91	0.71	[10]
B-H <sup>b</sup> 3-term	$0.42323 + 0.49755\cos(\pi D) + 0.07922\cos(2\pi D)$	116	0.04	[10]
B-H 4-term	$0.35875 + 0.48829\cos(\pi D) + 0.14128\cos(2\pi D) + 0.01168\cos(3\pi D)$			[10]

<sup>a</sup> 表示 Norton-Beer, <sup>b</sup> 表示 Blackman-Harris, <sup>c</sup> 表示吸收峰的半高寬(單色光主峰之半高寬與所要求削足解析度之比值)

<sup>d</sup> 最大側波高度與主峰高度之比值, <sup>e</sup> $D = \text{光程差}(\delta) / \text{最大光程差}(L)$

## 參考文獻

---

- [1] A. A. Michelson, *Phil. Mag.* **31**, 256 (1891).
- [2] P. B. Fellgett, *Symposium Ohio State Univ.* (1952).
- [3] P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
- [4] P. Jacquinet, *XVIIème Congrès du G.A.M.S., Paris* (1954).
- [5] P. Jacquinet, *J. Phys. Radium* **19**, 223 (1958).
- [6] J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965).
- [7] J. Connes, *J. Phys. Radium* **19**, 197 (1958).
- [8] E. Y. Jiang, *Spectroscopy (Eugene, Or.)* **17**, 22 (2002).
- [9] W. Uhmann, A. Becker, C. Taran, and F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **45**, 390 (1991).
- [10] E. H. W. Meijering, W. J. Niessen, and M. A. Viergever, *Medical Image Analysis* **5**, 111 (2001).
- [11] R. H. Norton and R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 259 (1976).

### 第三章 實驗裝置、步驟與參數設定

#### 3.1 實驗裝置

圖 3-1 為本實系統之儀器裝置示意圖，其主要有：(1)光解雷射系統(Nd:YAG laser)、(2)步進式掃描傅式轉換紅外譜儀(step-scan Fourier-transform spectrometer)、(3) 反應系統、(4)數據擷取與儀器時序控制系統，茲分述如下：

##### (1)光解雷射系統

本實驗使用 Nd:YAG 雷射(LOTIS TII, LS-2137/20)三倍頻波長 355 nm 的雷射光來光解前驅物以產生待測分子。此 Nd:YAG 雷射以 10 Hz 的重複頻率來照射反應槽內的反應前驅物。每發雷射光束到達反應槽的窗口前能量約為 69 mJ，其雷射光束形狀為一圓形光圈(雷射光圈面積約為 0.5 cm<sup>2</sup>)。吾人使用兩平面雷射反射鏡(3 cm × 12.5 cm)分別置於反應槽後方與前方的光解光窗口，用來增加雷射通過反應槽的次數，藉此增加雷射光的光解效率以提高訊號強度。

##### (2) 步進式掃描傅式轉換紅外譜儀

吾人使用 NEXUS 870 (ThermoNicolet)的步進式傅式轉換紅外光譜儀，其光源可選用 tungsten-halogen 或 globar、分光片可選用 CaF<sub>2</sub> 或 KBr、偵測器可選用 MCT 或 InSb。本實驗系統用 globar 來產生 mid-IR (9600–20 cm<sup>-1</sup>)，此氣冷式 globar 無須外接冷卻水；分光片則

選用 KBr ( $7400\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ )。由於光譜儀內部無法抽真空，吾人接氮氣管線到光譜儀的 purge port，藉由氮氣排出光譜儀內的水氣及二氧化碳，以降低其所帶來的干擾。偵測器則使用光電壓型(photovoltaic)的 MCT (Mercury Cadmium Telluride,  $1\times 1\text{ mm}^2$  的偵測面積, 20 MHz 的頻寬, 響應時間約為 50 ns), 使用前必須充填液態氮降低溫度到 77 K。

### (3)反應系統

不鏽鋼反應槽置於光譜儀的樣品室中，其體積約為  $1600\text{ cm}^3$ ，且反應槽底座有兩片圓形 BaF<sub>2</sub> 光窗，將反應槽與光譜儀區隔開來。反應槽之設計如圖 3-2 所示，其夾層設計目的在於可通入高溫或低溫流體來改變反應槽內氣體的溫度。反應槽內裝一熱偶溫度計用來測量反應槽內氣體的實際溫度。氣體反應物經由反應槽內一個上有數個平均刺穿小洞的 teflon 圓環(sample injection ring)進入反應槽內，如此可使樣品較均勻散佈於反應槽內，減少反應槽內的擾流(turbulence)發生，以減少光譜的雜訊。反應槽內石英光窗下方放置兩 teflon 擋板，當通入的 purge 氣體經過擋板會形成噴射氣流沖刷光窗，用來避免光解產生的碳化物附著在石英光窗上，使雷射光穿透不易。

為了增加反應所產生的瞬間產物之吸收度，反應槽內放置 White cell (Infrared Analysis, model M-3-8V)鏡片來增加吸收路徑。White cell 包含了三片表面鍍金且相同曲率半徑的球面鏡，其中兩片由一個半徑

為 20 cm 的球面鏡切為兩半圓形(M2 及 M3)，另一片由另一個球面鏡切為 T 形(M1)，如圖 3-3 所示。半圓形鏡與 T 形鏡間的距離(20 cm)即為球面鏡的兩倍焦距。入射光源由 T 型鏡的缺口處導入，在 T 型鏡與兩半圓鏡間進行 32 次反射，可使 IR 光在反應槽內行進 6.4 m 的路徑，再由另一缺口射出。若要改變 IR 光束之反射次數，可調整兩個半圓鏡之夾角。通常 White cell 中所使用反射 IR 的球面鏡需要有很高的反射率，因此用高反射率的金做為鍍膜(coating)材質。本實驗系統所用的金鏡，其反射率在 2.5-20  $\mu\text{m}$  約大於 98%，IR 光經過反射 32 次後仍有 52%以上的強度。

反應槽上接兩個電容式壓力計分別為 10 Torr (MKS, model 622A) 及 1000 Torr (MKS, model 122AA)以量測系統壓力。反應樣品的流量則使用針閥控制，並以質量流量器(mass flow transducer, MKS, model 0258C, 最大流量為 1000 sccm)進行測量。反應槽上方連接抽氣速率約  $800 \text{ l min}^{-1}$  的乾式幫浦(TAIKO KIKAI, model SLT-333P)保持氣體流動。

氧氣由高壓鋼瓶流出後，分成兩路：一路為大流量同時作為反應物與淬息體，直接經流量計及針閥組，從兩片石英光窗下方進入反應槽，經由入口處放置的兩 teflon 擋板形成小噴射氣流，以避免光解後的碳化物沉積在光窗上造成光解過程中雷射能量逐漸下降的問題；另

一路則為小流量，通往樣品瓶，用以帶出反應前驅物。稀釋的反應前驅物經由上述之圓環注入到反應槽中。

#### (4)數據擷取系統與儀器時序控制

偵測器之信號輸出端分成 ac 與 dc 耦合。ac 耦合信號可利用前置電壓放大器(Stanford Research System, SR560) 以特定電子濾波頻寬(通常為 100–1 M Hz)放大 20 倍，放大後的信號經一 14 位元之類比/數位轉換器(Gage Applied Technology, CompuScope 14100,  $10^8$  samples  $s^{-1}$ , 最快時間解析為 10 ns)擷取後由電腦處理。而 dc 耦合信號則不經過放大器，直接由 FTIR 內部的 16 位元類比/數位轉換器( $2 \times 10^5$  samples  $s^{-1}$ , 最快時間解析為 5  $\mu s$ )進行訊號擷取。

本實驗使用的 NEXUS 870 (ThermoNicolet)步進式傅式轉換紅外光譜儀被設定成主動模式(master mode)，也就是由 FTIR 主導所有動作時間順序的開始。如圖 3-4 所示，當移動鏡由 1 號位置移往已預先決定的 2 號位置時(時間由 a→b)，會造成 He-Ne 雷射訊號的調變。移動鏡抵達 2 號位置後可設定一定位時間 A (settling time,  $A=c-b$ )待移動鏡穩定，並在時間點 c 之後設定一段時間 B (static average time,  $B=d-c$ )擷取反應槽內的靜態背景光譜；此時取得的訊號由偵測器的 dc 耦合端輸出。而後 FTIR 送出一觸發來啟動光解雷射，由於雷射接受觸發到雷射出光會有延遲，此段延遲時間 F (post-trigger delay,  $F=e_1-d$ )

可依所使用的雷射類型設定，使其在時間點  $e_1$  時雷射剛好到達反應槽並激發反應，FTIR 並於  $e_1$  開始擷取信號(take data, TKDA)，開始紀錄反應槽內光強度量隨時間的變化，此時取得的訊號由偵測器的 ac 耦合端輸出到外部的類比/數位轉換器(analog to digital convertor)。為了增加訊雜比，在同一位置可進行多次雷射觸發並平均，雷射擊發的重覆頻率為  $1/E$ 。圖 3-4 中顯示在同一鏡片位置擷取三次相同的化學反應事件用以平均，之後再移往下一個鏡片位置進行上述相同的步驟直到得到完整的干涉譜。時域譜  $I_x(t)$  中， $C$  代表每一積分閘門大小， $D$  代表時域切割(time slice)的個數，故  $C \times D$  即為所擷取的總時間。吾人進行步進式掃描時間解析實驗的詳細參數列於 3.3 節末。

## 3.2 實驗條件

### 1. 光解效率的評估

本實驗利用波長 355 nm 雷射光解  $\text{Cl}_2$  以產生 Cl 原子，雷射光到達反應槽的窗口前其能量為  $\sim 69 \text{ mJ plus}^{-1}$ 、光束截面積為  $\sim 0.5 \text{ cm}^2$ ，其在反應槽中來回反射，達到 108 cm(18×6)的總路徑長。由  $\text{Cl}_2$  在 355 nm 波長的吸收截面積  $\sigma(\text{Cl}_2)_{355\text{nm}} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  與雷射光通量 (fluence)  $2.5 \times 10^{17} \text{ photons cm}^{-2}$ ，則可知  $\text{Cl}_2$  的光解效率為  $\sim 4 \%$ 。本實驗使用分壓為 1 Torr ( $= 3.24 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$  在 298 K) 的  $\text{Cl}_2$ ，假設量子產率  $\Phi=2$  ( $\text{Cl}_2$  吸收一 355 nm 的光子產生兩個 Cl 自由基)，則

可知雷射光解後產生了分壓為~0.8 Torr 的 Cl 原子。

## 2. 樣品及反應條件

本實驗以 Cl 擷取 CH<sub>3</sub>CHO 上的 H 來產生 CH<sub>3</sub>CO，而反應生成的 CH<sub>3</sub>CO 會迅速與 O<sub>2</sub> 反應形成 CH<sub>3</sub>C(O)OO，如下所示：



各樣品在標準狀態(S.T.P.表示 273.15 K 及 1 atm)下的流速分別為：

$F_{\text{bubble}} \sim 0.08$ 、 $F_{\text{Cl}_2} \sim 2.0$ 、 $F_{\text{O}_2} \sim 19.5 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。所使用的試劑 CH<sub>3</sub>CHO (Riedel-de Haën, 99.5%)、Cl<sub>2</sub> (99.99%, AGA Specialty Gases) 及 O<sub>2</sub> (99.995%, AGA Specialty Gases) 皆未加以純化，其蒸氣壓分別為 CH<sub>3</sub>CHO 約 0.4 Torr、Cl<sub>2</sub> 約 1 Torr、O<sub>2</sub> 約 100 Torr。

## 3.3 實驗步驟

### (1) 反應槽中 White cell 鏡片之對正

由於人眼看不見在 White cell 內反射的紅外光束，因此在對光時必須先將光源切換成可見光，並更換成 CaF<sub>2</sub> 之分光片，調整適當的光圈大小，以方便作初步對正：

1. 調整 White cell 鏡片在鏡架上的位置及入射光窗下方反射鏡的角度，使可見光束聚焦於反射鏡 M1 的延伸平面上，如圖 3-3 中標記為 0 的位子。

2. 調整可見光反射角度，使由聚焦點發散的可見光束能完整覆蓋整個 M3。
3. 藉由調整 M3 背面的三顆螺絲來改變 M3 的角度，使可見光聚焦於 M1 上標記為 2 的位置。
4. 藉由調整 M1 背面的三顆螺絲來改變 M1 的角度，使得反射後再次發散的可見光能完全覆蓋整個 M2。
5. 藉由調整 M2 背面的三顆螺絲來改變 M2 的角度，使得可見光再次聚焦於 M1 上標記為 4 的位置。
6. 微調 M2 與 M3 的反射角度，使得可見光在 M1 上呈現兩列平行排列的聚焦點，在反射達 32 次後導到出口光窗。此時必須檢查 M1 上的聚焦點形狀與大小是否完全一致，若否，則須繼續微調螺絲直到形狀大小均一致為止。
7. 調整出口光窗下方反射鏡的角度，直到偵測器測得的可見光強度達到最大。
8. 微調偵測器前方的反射鏡，直到偵測器所測的可見光強度達到最大。
9. 再將光源切換成 IR 光，更換分光片成 KBr，置入一減光片(screen B)於反應槽與偵測器之間的 IR 光徑上，並設定光圈為 32，此時到達偵測器的 IR 光束會與偵測器的光窗同大(直徑為 0.94 mm)，才可

進行 auto align。

10.將所測得的 IR 強度作紀錄，若訊號強度遠小於 3.7 V，則重複步

驟 1-9 進行檢查及微調，使訊號強度恢復至以前的大小。

## (2)流量計校正

由於本實驗需要測量氣體樣品的流量，因此需要對氣體流量計作校正以方便日後的定量實驗。首先對流量計的 readout 作校正，先用提供 0 伏電壓給 readout 的訊號線並調整 readout 的歸零可變電阻將其讀值歸零；再提供 5 伏電壓給訊號線並調整 readout 的放大可變電阻，將讀值調至流量計的最大流量。吾人採用濕式測量法(wet testmeter)來校正流量計，利用排水法測定的原理，測量單位時間內排出的氣體體積，再校正成 STP 標準狀態(0°C, 1 atm)下的流量，如下式：

$$F_N = F_a \times \frac{P_{room} - P_{water}}{760} \times \frac{273}{T_{room}}$$

其中  $F_N$  為標準狀態(0°C, 1 atm)下之標準流量( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )， $F_a$ 、 $P_{room}$ 、 $P_{water}$ 、 $T_{room}$  分別表示為 readout 的流量讀值( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )、周遭的壓力(torr)、水的飽和蒸汽壓力(torr)與周遭的溫度(K)。

## (3)光譜儀的參數設定

### 1. 連續式掃描設定

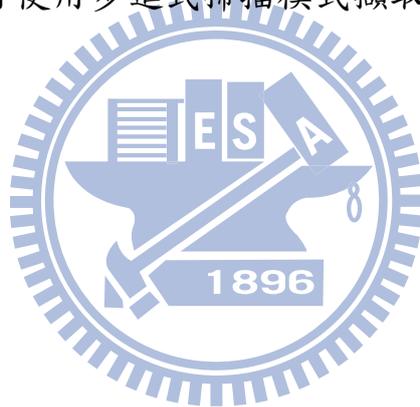
啟動 OMNIC 軟體的操作介面，按下 Collect → Experimental Setup，

進入連續式掃描之參數設定的視窗，此時於 **Collect** 欄下設定掃描次數，解析度等；在 **Bench** 欄下可觀測到偵測器接收電壓最大值及最小值、零光程差位置與目前所使用的偵測器及分光片資訊等，並可設定移動鏡掃描的速度(1.8988 cm/s)、光圈大小及光源選擇與記錄光區範圍；在 **Advanced** 欄裡設定 zero filling=1 level(表示在兩個數據點間插入一數據點，使干涉譜圖形較為平滑但不會影響解析度)，削足函數=Blackman-Harris，跳點取樣區間(sample spacing)=1(表示每一個零交差點取一個數據點)，相位校正方法=Mertz，並選擇只掃描單邊的干涉譜，所有條件確認無誤後按 **OK** 回到原視窗。按下 **Collect**→**Collect** **Background** 即可用連續掃描模式取得光譜。

## 2. 步進式掃描設定

按下 **SST**→**Step-Scan Time-Resolved** 來設定時間解析實驗之參數，如圖 3-5 所示。本實驗用紅外光濾光片(IR filter)縮限實驗光區為  $4100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ，其點取樣區間設為 3 (每三個零交差點取一個數據點)，光譜解析度(spectral resolution)設為  $2.0\text{ cm}^{-1}$ ，零光程差前多取的點數(IFG points before ZPD)設為 64 點，則移動鏡需停 5560 點。時序設定相關設定：移動鏡定位時間(settling time)設為 150 ms，擷取背景訊號的時間(static average time)設為 100 ms 與 post-trigger delay 設為  $130\text{ }\mu\text{s}$  (雷射從收到 trigger 訊號到發出雷射光至反應槽前所需要的時

間)。雷射重覆速率為 10 Hz (trigger interval=0.1 s)，在每個移動鏡暫停的零交叉點進行 10 次擊發(number of triggers per step)以平均信號。訊號擷取相關設定：時間解析度設 1  $\mu$ s，而 average data points 設 100 (表示每張間格 1  $\mu$ s 的光譜是由 100 個 10 ns 的積分視窗所組成)，並設定 300 個時間紀錄點(number of time slices) (表示可以獲得雷射光解後 300  $\times$  1  $\mu$ s 時間內的光譜資訊)。當移動鏡全程掃描 5560 個點約需 2 小時。設定完所有參數按 **OK** 回到原視窗，然後按下 **SST** → **Collect Sample** 即可使用步進式掃描模式擷取光譜。



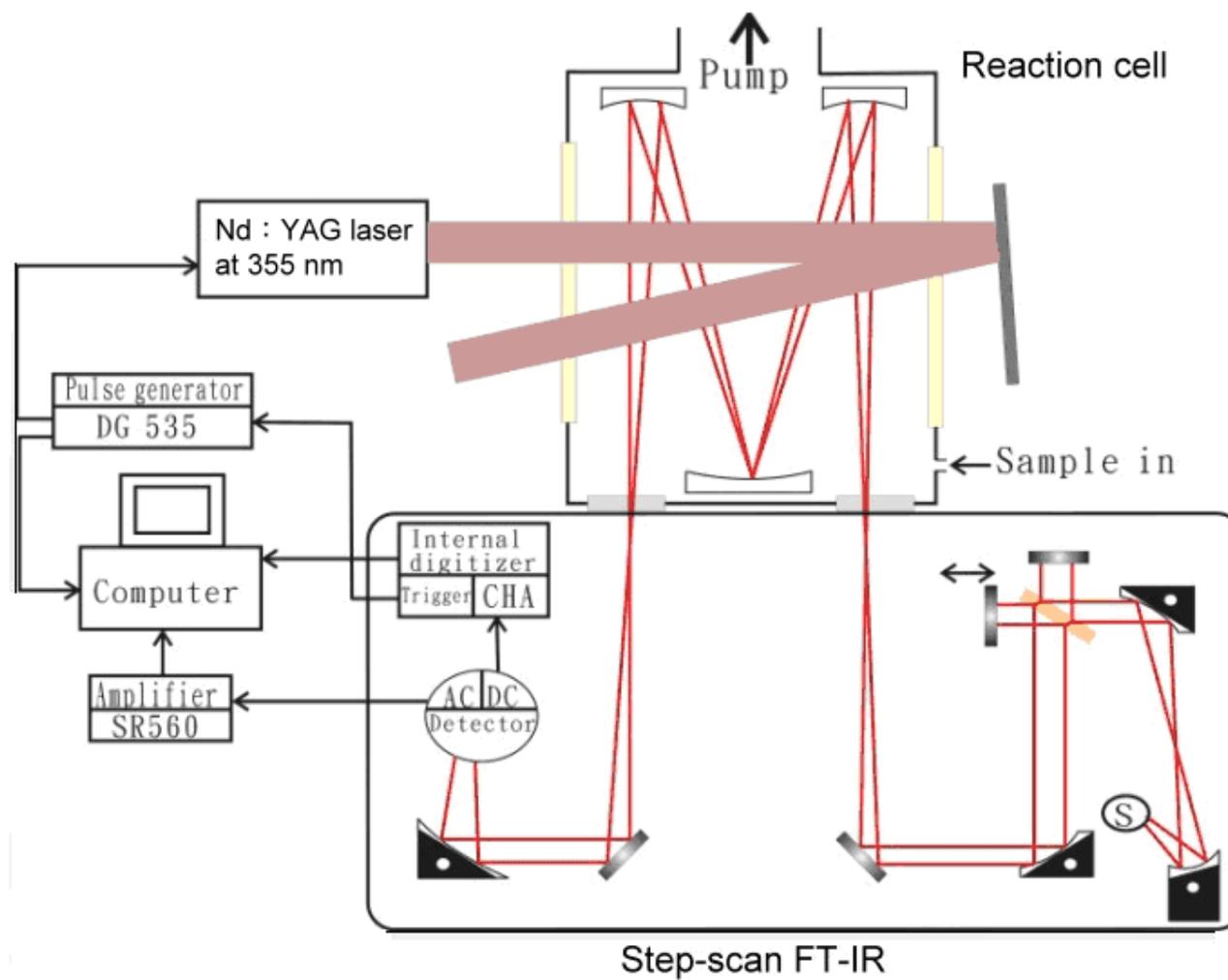


圖 3-1 時域解析紅外吸收光譜實驗之裝置圖。

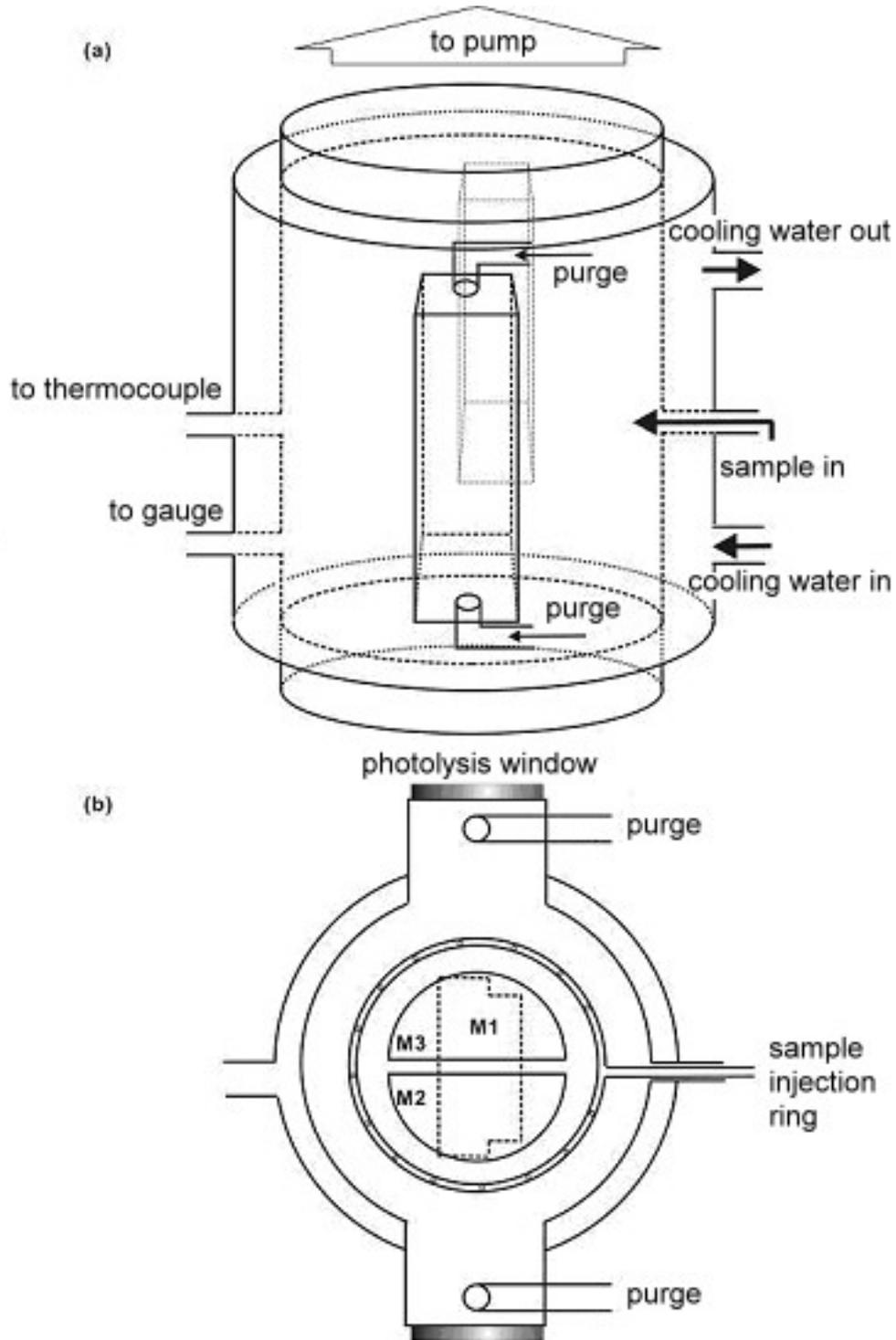


圖 3-2 反應槽設計圖：(a)為透視圖；(b)為俯視圖，其中 White cell 的鏡面 M1、M2 及 M3 分別在反應槽的下方及上方

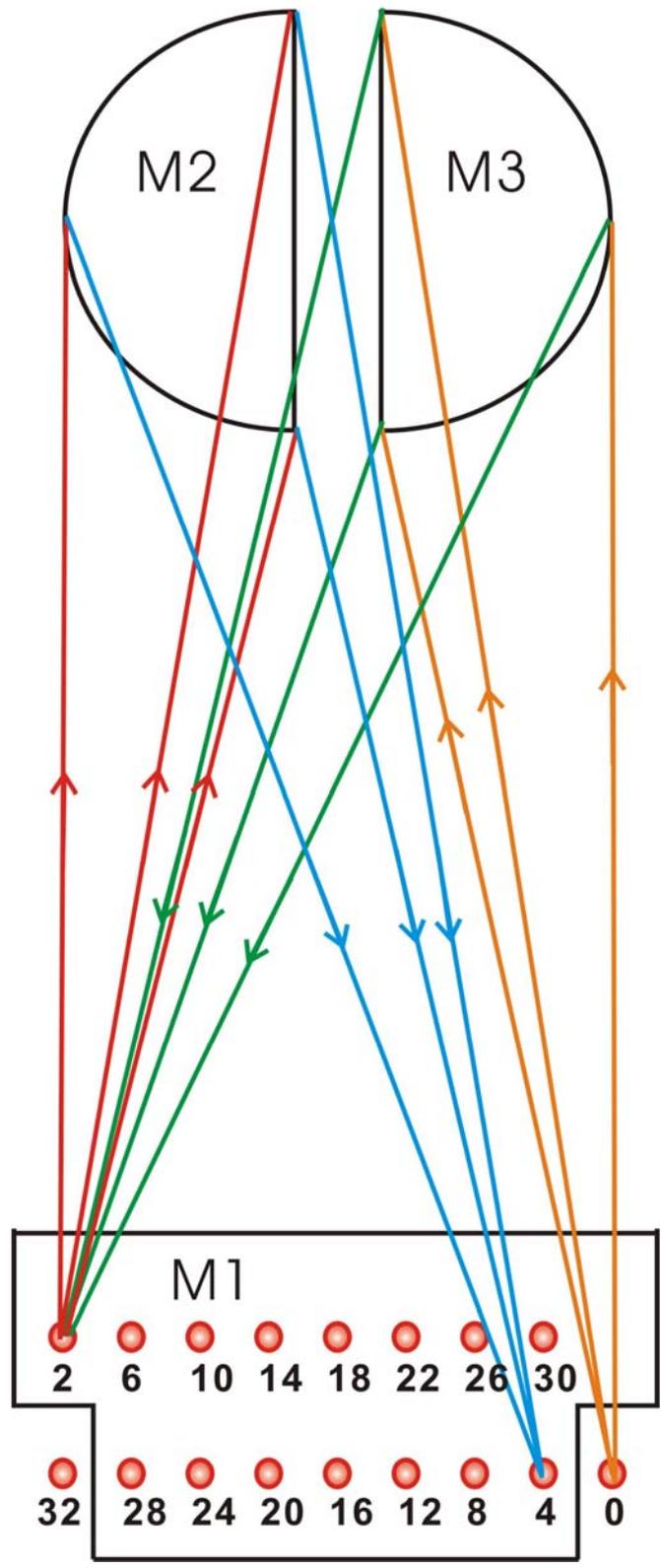


圖 3-3 White cell 光線行進示意圖(僅表示前 4 個反射光徑)，其中各數字表示光線抵達 M1 鏡面時已通過反射槽的次數。

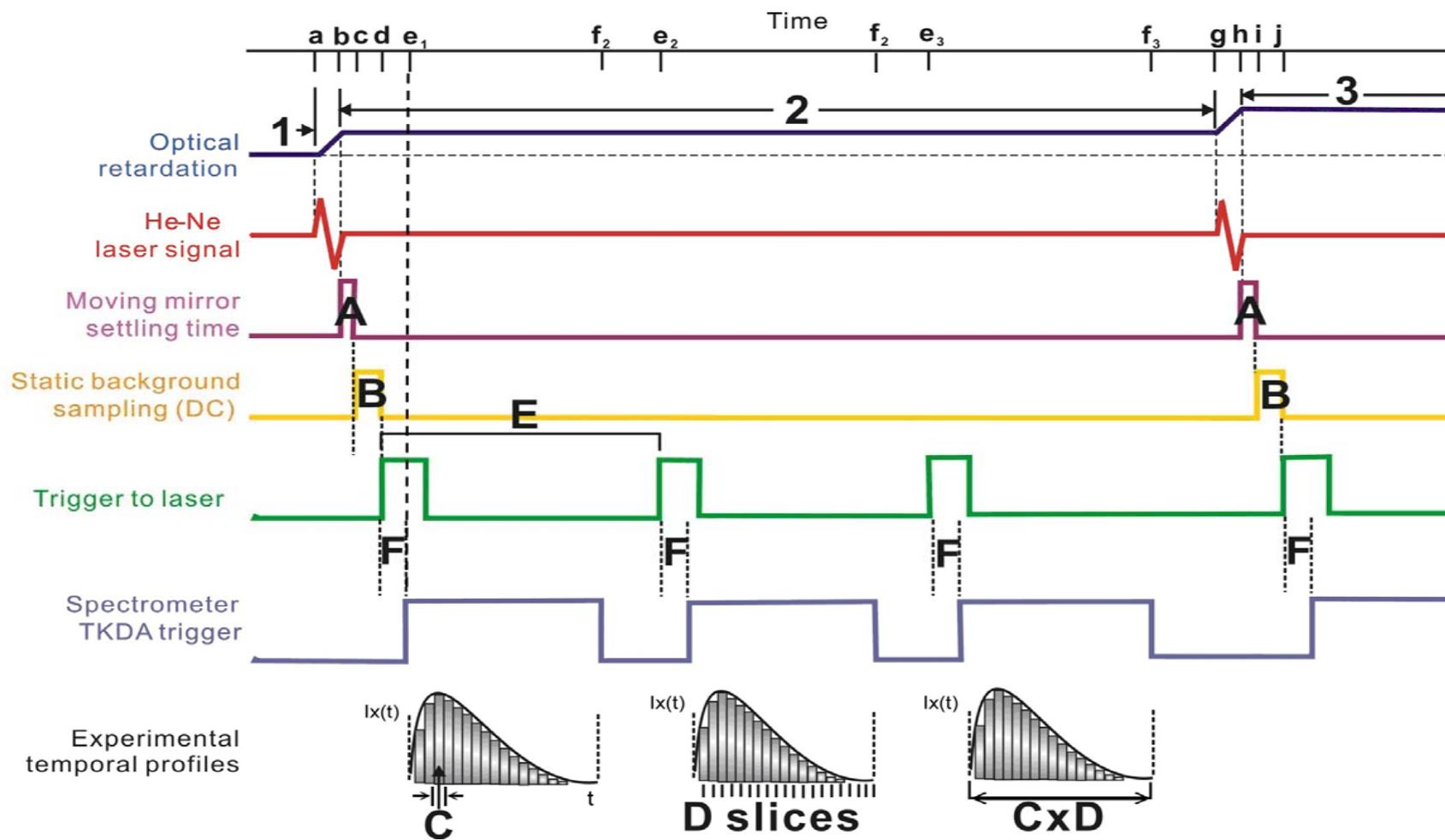


圖 3-4 NEXUS 870 進行時間解析吸收光譜實驗的時序

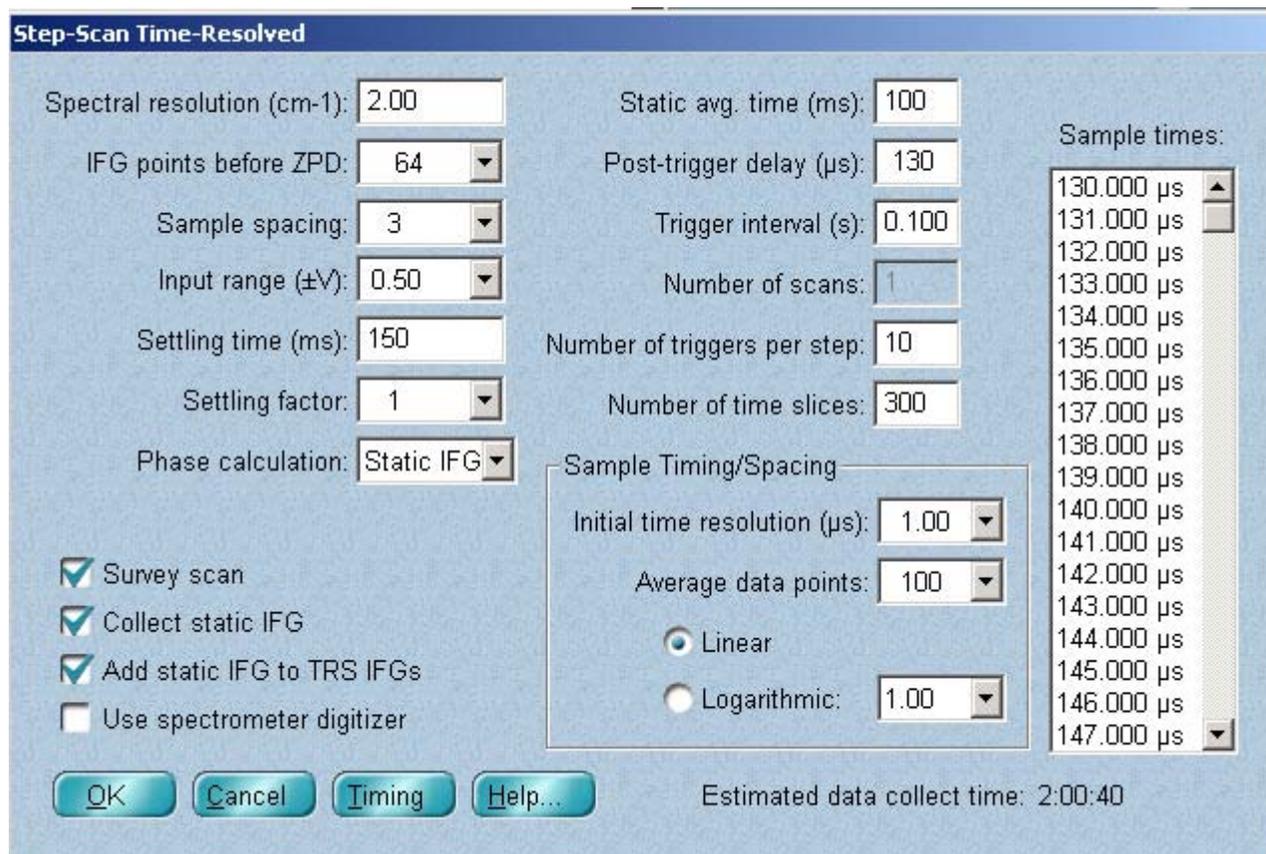


圖 3-5 NEXUS 870 步進式掃描時間解析實驗參數設定之視窗。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 理論計算

吾人使用 Gaussian 03 軟體[1]，以密度泛函理論(density function theory)B3LYP[2,3] 方法搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數，預測 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在基態平衡時的最佳幾何結構、簡諧振動波數、紅外光吸收強度、振動基態(v = 0)與激發態(v = 1)的轉動常數，及兩異構物之間的相對能量，與異構化位能障礙。

藉由理論計算可以得知 CH<sub>3</sub>C(O)OO 有兩種穩定的幾何結構 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO，如圖 4-1 所示。吾人並將 B3LYP/aug-cc-pVD 與 B3LYP/6-311G(d,p)[4]預測的構形結果列於圖中以比較其差異，由圖可知其構形差異小於 0.7%。

近期的理論計算指出 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的分子結構在能量上比 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 穩定，其可能是因為 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的末端氧原子會與甲基上的氫形成微弱的作用力所導致。Zalyubovsky 等人[5]利用 G2 計算出 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在能量上較 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 穩定 3.5 kJ mol<sup>-1</sup>；Ahsen 等人[4]利用 B3LYP/6-311G(d,p) 計算得其相對能量為 2.3 kJ mol<sup>-1</sup>；Hou 等人[6]利用 G3MP2 計算得其相對能量為 2.5 kJ mol<sup>-1</sup>。吾人利用理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 並考慮振動零點能量(zero-point-energy)修正可知 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 比 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 穩定 3.4

$\text{kJ mol}^{-1}$ ，相較於先前的文獻數據，其都在誤差範圍內。在室溫下， $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的兩個異構物可以藉由轉動 C-O 鍵並越過一個位能障礙來互相轉換。吾人利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 t,c- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  轉換到 t,t- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的位能障礙為  $24.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，與 Zalyubovsky 等人 [5] 利用 G2 計算所得之  $24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、Ahsen 等人 [4] 利用 B3LYP/6-311G(d,p) 計算所得之  $23.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  及 Lee 等人 [7] 利用 CBS//B3LYP/6-31G(d,p) 計算所得之  $29.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  一致。

表 4-1 與 4-2 分別為 t,c- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  及 t,t- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在 B3LYP/aug-cc-pVDZ 與 6-311G(d,p) 所預測的簡諧振動波數 [4]，以及其在 Ar 與 Ne 間質下觀測到的振動波數 [4, 8]。從間質實驗所得之紅外光吸收強度來看，在吾人的實驗光區內 ( $1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) 內，t,c- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  前四個較強的紅外光吸收振動模  $\nu_3$ 、 $\nu_5$ 、 $\nu_6$  及  $\nu_7$ ，分別為  $1850$ 、 $1372$ 、 $1160$  與  $1106 \text{ cm}^{-1}$ 。而 t,t- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  前三個較強的紅外光吸收的振動模  $\nu_3$ 、 $\nu_5$  及  $\nu_7$ ，分別為  $1861$ 、 $1141$  與  $1096 \text{ cm}^{-1}$ 。吾人以 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 t,c- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與 t,t- $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的振動波數，其與 B3LYP/6-311G(d,p) [4] 預測的結果之差異分別不超過 1.8% 與 1.7%，與 Bruckmann 等人 [8] 及 Ahsen [4] 等人在 Ar 間質下測得的振動波數分別相差不到 3.0% 與 2.7%，與 Ahsen [4] 在 Ne 間質測得的振動波數都相差不到 2.5%。

圖 4-2 為利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$ 、 $\nu_5$ 、 $\nu_6$  及  $\nu_7$  與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$ 、 $\nu_5$ 、 $\nu_6$  及  $\nu_7$  振動模在振動時的位移向量及偶極矩導數在分子 a、b、c 轉軸上的分量。表 4-3 與 4-4 分別為利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的基態( $\nu=0$ )及振動激發態( $\nu_i=1$ )轉動常數之列表，其中 A''、B''、C'' 代表基態的轉動常數，而 A'、B'、C' 代表振動激發態的轉動常數，並列出 A'/A''、B'/B''、C'/C'' 的比例。

## 4.2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub> 與 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 雷射光解實驗之結果

本實驗利用雷射激發 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub> 或 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 之混合氣體來產生 CH<sub>3</sub>C(O)OO，並利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅外吸收光譜儀偵測 CH<sub>3</sub>C(O)OO 在氣態下的紅外吸收光譜。以下為實驗結果與討論。

### 4.2.1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub> 於 248 nm 雷射照射後的時間解析差異光譜

利用 248 nm 雷射照射 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub> (1/36) 的混合氣體，其總壓力約為 150 Torr、平均溫度為 298 K。雷射激發後 0-200  $\mu$ s，以 50  $\mu$ s 為時間間隔之時間解析差異光譜示於圖 4-3；藉由時間解析差異光譜可以清楚地表示譜帶隨時間的消長趨勢。在此差異光譜中向上的吸收(正吸收)表示有產物生成，而向下的吸收(負吸收)表示有反應物消耗。其中，在 1800-1700 cm<sup>-1</sup>、1475-1325 cm<sup>-1</sup> 與 1240-1190 cm<sup>-1</sup> 一帶

之雜亂吸收峰是因為前驅物(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 在這些光區的飽和吸收所造成的影響，因此在這些光區內無法提供可信的資訊。在 2349 cm<sup>-1</sup>附近可以觀測到 CO<sub>2</sub> 的吸收譜帶，而在 1850 cm<sup>-1</sup>、1160 cm<sup>-1</sup> 與 1090 cm<sup>-1</sup>附近，有三個立即生成的吸收譜帶隨著時間衰減。為了更清楚表示這些譜帶，吾人將其分別標記成 A1(1850 cm<sup>-1</sup>)、A2(1160 cm<sup>-1</sup>)、A3(1090 cm<sup>-1</sup>)。

#### 4.2.2 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 於 355 nm 雷射照射後的時間解析差異光譜

利用 355 nm 雷射照射 CH<sub>3</sub>CHO/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(2/5/500)的混合氣體，其總壓力約為 100 Torr、平均溫度為 298 K。雷射激發後 0-200μs，以 50 μs 為時間間隔的時間解析之差異光譜示於圖 4-4。其中，在 1746 cm<sup>-1</sup>附近的向下吸收譜帶表示前驅物 CH<sub>3</sub>CHO 的消耗，而 2349 cm<sup>-1</sup>附近有 CO<sub>2</sub> 的吸收譜帶。在 1850 cm<sup>-1</sup>、1370 cm<sup>-1</sup>、1160 cm<sup>-1</sup> 與 1090 cm<sup>-1</sup>附近，有四個快速生成的吸收譜帶隨著時間的衰減。其中 1850 cm<sup>-1</sup>、1160 cm<sup>-1</sup> 與 1090 cm<sup>-1</sup>附近的吸收譜帶與(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub>之雷射光解實驗所觀測到的光譜相同，由於 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>之雷射光解實驗沒有前驅物飽和吸收的問題，因此可以在 1370 cm<sup>-1</sup>附近多觀測到一個吸收譜帶。由於這四個吸收譜帶的衰減趨勢一致，因此其很有可能為同一物種所造成的貢獻，為了更清楚表示這些吸收譜帶，吾人將其標記成 A1 (1850 cm<sup>-1</sup>)、A2 (1160 cm<sup>-1</sup>)、A3 (1090 cm<sup>-1</sup>)、A4 (1370 cm<sup>-1</sup>)。

### 4.3 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 及 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 譜帶之指派

#### 4.3.1 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO/O<sub>2</sub> 之雷射光解反應系統討論

當 248 nm 雷射激發光解 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 以產生 CH<sub>3</sub>CO 及 CH<sub>3</sub> 自由基後，實驗系統中可能發生的反應如下：



由於吾人的實驗條件中，O<sub>2</sub> 的濃度大過(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 約 36 倍，再考慮 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 之光解率為 0.1% 後，可知 O<sub>2</sub> 的濃度會大於 CH<sub>3</sub>CO 及 CH<sub>3</sub> 約 36000 倍，吾人並考慮  $k_1=4.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (150 Torr N<sub>2</sub>, 298K) [9, 10]、 $k_2=4.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (150 Torr O<sub>2</sub>, 298K) [11]、 $k_3=5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [11] 與  $k_4=1.75 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [12] 可預期反應(4-3)及(4-4)無法與反應(4-2)、(4-1)競爭而不重要，而且其紅外光吸收也與 A1-A3 譜帶不符。根據反應速率  $k_1$  與氧氣濃度，吾人可估計 CH<sub>3</sub>CO 的生命期(life time)將小於 55 ns，其與 A1-A3 譜帶不符，因此吾人所觀測到的 A1-A3 吸收譜帶很可能為 CH<sub>3</sub>OO 或 CH<sub>3</sub>C(O)OO 的貢獻。本實驗室已經利用同一套系統研究 CH<sub>3</sub>OO 在氣態下的紅外吸收光譜[13]，其  $\nu_1$ - $\nu_6$ 、 $\nu_9$  與  $\nu_{10}$  的吸收峰分別在 3033、2954、1453、1408、1183、1117、3020 與 1441，可知其  $\nu_5$  與  $\nu_6$  的吸

收峰會干擾 A2 與 A3 譜帶，但是 CH<sub>3</sub>OO 的紅外光吸收強度微弱，而且其光譜輪廓與吾人觀測到的 A2、A3 譜帶不符，可預期 CH<sub>3</sub>OO 在 A2 與 A3 譜帶所造成的影響應該不大。因此吾人所觀測到的 A1、A2、A3 譜帶很可能是 CH<sub>3</sub>C(O)OO 所造成的貢獻。

#### 4.3.2 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 之雷射光解反應系統討論

利用 355 nm 雷射激發光解 Cl<sub>2</sub> 以產生 Cl 原子後，實驗系統中可能發生的反應如下：



吾人藉由 Cl 擷取 CH<sub>3</sub>CHO 上的 H 以產生 CH<sub>3</sub>CO，其會與大量的氧氣反應生成 CH<sub>3</sub>C(O)OO。由 Niki[14]的研究可知，反應(4-5)的產率大於 99%，因此經由反應(4-6)所產生的 CH<sub>2</sub>CHO 之濃度必定極小。由於 CH<sub>3</sub>CHO 光解成 HCO 與 CH<sub>3</sub>所需的波長門檻為 315 nm[15]，而且其在 355 nm 的吸收截面積僅為  $\sim 4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ ，因此不會對本反應系統造成影響。此外，本實驗條件下的 O<sub>2</sub> 濃度大於 Cl 一千倍以上，並考慮  $k_7 = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [11]可知反應(4-7)無法與反應(4-1)競爭 CH<sub>3</sub>CO。而 Cl 會與 O<sub>2</sub> 反應生成 ClOO，其為三體反應，反應速

率常數為  $k_8 = 1.7 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$  [16]，可估計其在總氣壓為 100 Torr 的實驗條件下二級反應速率約為  $k'_8 = 1.7 \times 10^{-33} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，相較於  $k_5 = 7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [14] 約小了一萬倍以上而無法與其競爭。除了  $\text{O}_2$  之外， $\text{Cl}_2$  也會與  $\text{CH}_3\text{CO}$  反應並生成  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  分子，其反應速率為  $k_9 = 2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [11]。由於  $\text{O}_2$  與  $\text{Cl}_2$  的濃度均大於  $\text{CH}_3\text{CO}$  十倍以上，藉由擬一級反應(pseudo-first order)來推論，可估計本實驗條件中反應(4-1)的反應速率快過反應(4-9)約 15 倍，因此在本實驗條件下大部份的  $\text{CH}_3\text{CO}$  會與  $\text{O}_2$  作用生成  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ ，僅有少數的  $\text{CH}_3\text{CO}$  會與  $\text{Cl}_2$  反應生成  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 。因此吾人觀測到的吸收譜帶 A1、A2、A3、A4 很可能是  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  所造成的貢獻。

由圖 4-3 與圖 4-4 兩種不同反應前驅物之光解實驗光譜可知，在這兩個實驗中都觀測到三個相同的吸收譜帶 A1、A2、A3，其不論在吸收頻率或相對吸收強度上都很一致。吾人考慮兩種實驗之可能反應機構可知，其共同的反應中間物為  $\text{CH}_3\text{CO}$ ，而在大量  $\text{O}_2$  環境下，最可能的共同產物為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ ，因此吾人所觀測到的吸收譜帶極有可能為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的紅外光吸收。由於  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$  的雷射光解實驗中沒有前驅物飽和吸收的干擾，不但可以多觀測到一個吸收譜帶 A4，還可以減少  $\text{CH}_3\text{OO}$  在光譜中所造成的干擾，因此吾人以

CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 的 10-50 us 之差異吸收光譜來進行 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的光譜指派，示於圖 4-5(a)。

#### 4.3.3 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 及 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的光譜指派

除了由實驗反應系統之討論可知，所觀測的吸收譜帶應為兩系統之共同前驅物 CH<sub>3</sub>CO 所致，而在大量氧氣環境中，其最有可能為 CH<sub>3</sub>C(O)OO 之貢獻。除此之外，由量子化學計算亦可以提供更進一步的佐證。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法預測 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在光區 1000-2000 cm<sup>-1</sup> 內的振動波數(以實線表示)，及其吸收強度(以線條之高度表示)與在 Ar 在間質隔離法所觀測到的振動波數(以虛線表示並標示為 m)，及其吸收強度(以線條高度表示)分別示於圖 4-5(d)與圖 4-5(e)。比較圖 4-5(a)、4-5(d)及 4-5(e)可發現，吾人所觀測到的譜帶與 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的 Ar 間質光譜，不論是振動波數或紅外光吸收強度上都相當接近，但尚未能完全排除 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 之可能性，因為這兩個異構物在這個光區內的吸收峰十分接近，由差異光譜上可以觀測到，譜帶 A2 的紅外光吸收強度比譜帶 A3 強，與間質隔離光譜一致，但與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 的預測相反，其很可能是因為 ν<sub>6</sub> 與 ν<sub>7</sub> 的振動模嚴重混合，造成理論計算在預測分子的紅外光吸收強度上會有較大的誤差所致。

#### 4.3.4 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 及 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的光譜模擬

就目前吾人所使用的光譜解析度並不足以解析  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的轉動-振動光譜，因此吾人使用光譜模擬程式 SpecView[17]進行光譜模擬，並與實驗結果做比較。吾人所使用的轉動常數為 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測之結果，如表 4-3 所示。而其它所需的光譜參數為： $J_{\text{max}}=100$ 、 $T=298\text{ K}$ ，都普勒半高寬= $2.0\text{ cm}^{-1}$ 。在進行模擬之前須將前驅物  $\text{CH}_3\text{CHO}$  的吸收干擾消除，為了避免  $1746\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰有飽和吸收的問題，吾人以  $2715\text{ cm}^{-1}$  之向下吸收為基準，將  $\text{CH}_3\text{CHO}$  的吸收峰，乘上一比例作回補，使  $2715\text{ cm}^{-1}$  之向下吸收峰完全補平，其回補後的光譜如圖 4-5(c)所示。圖 4-5(b)為  $\text{CH}_3\text{CHO}$  的紅外吸收光譜。

在  $1900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  光區附近應有  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之  $\text{C}=\text{O}$  伸展振動模( $\nu_3$ )，而這兩個譜帶的位置相當接近。吾人使用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測的轉動常數： $A''=0.30527\text{ cm}^{-1}$ 、 $B''=0.15827\text{ cm}^{-1}$ 、 $C''=0.10628\text{ cm}^{-1}$  及  $A'=0.30461\text{ cm}^{-1}$ 、 $B'=0.15808\text{ cm}^{-1}$ 、 $C'=0.10612\text{ cm}^{-1}$  對  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_3$  振動模進行模擬，其 a、b、c 的混成(hybride)躍遷的比例為 0.54：0.46：0。吾人使用 B3LYP /aug-cc-pVDZ 所預測之轉動常數： $A''=0.34385\text{ cm}^{-1}$ 、 $B''=0.14516\text{ cm}^{-1}$ 、 $C''=0.10406\text{ cm}^{-1}$  及  $A'=0.34261\text{ cm}^{-1}$ 、 $B'=0.14508\text{ cm}^{-1}$ 、 $C'=0.10392\text{ cm}^{-1}$  對  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_3$  振動模進行模擬，其 a、b、c 的混合(hybride)躍遷的比例為 0.01：0.99：0。由  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與

t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  振動模之光譜模擬與實驗光譜比對可看出，t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  振動模在光譜中有較多的貢獻。故先將 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  固定在 1851 cm<sup>-1</sup> 的位子，再藉由調整 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  的吸收位置與相對強度，使其大約符合實驗光譜的譜帶輪廓。可以得到 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  譜帶原點為 1851 cm<sup>-1</sup>，與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  譜帶原點為 1862 cm<sup>-1</sup>，其實驗光譜與模擬光譜之比對示於圖 4-6。圖 4-7 為 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  振動模之個別 a、b 及 c 型躍遷的模擬光譜，最底下則是用來與實驗光譜比較的 a、b 混合躍遷之模擬光譜。吾人所觀測到 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的振動波數與 B3LYP /aug-cc-pVDZ 預測之振動波數分別相差 1.5 % 與 2%；其與 Ne 間質隔離光譜都相差 1 cm<sup>-1</sup>；而 Ar 與間質隔離光譜分別相差 9 cm<sup>-1</sup> 與 10 cm<sup>-1</sup>。藉由個別積分模擬光譜的 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的吸收峰面積，可知其相對吸收度為 3.7 : 1.0。由先前進行 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 之相對能量討論(t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 較 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 穩定 2.3-3.5 kJ mol<sup>-1</sup>)與相對紅外光吸收強度之理論計算(t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  吸收強度比例為 1.1 : 1)可知 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 之  $\nu_3$  在光譜中會有較多的貢獻，其與吾人觀測到的光譜一致。

在 1420-1320 cm<sup>-1</sup> 光區附近應有 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與

$t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之  $\nu_5$  振動模，由於先前的研究組在間質隔離光譜法中觀測到比  $\nu_5$  振動模更微弱的吸收峰，卻沒有觀測到  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之  $\nu_5$  振動模，而且  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的光譜輪廓與 A4 譜帶相差較遠，因此吾人暫時排除其在本實驗光譜中造成貢獻的可能。吾人使用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測之轉動常數： $A''= 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.10628 \text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.30291 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.15828 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.10595 \text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混成躍遷比例為 0.22 : 0.78 : 0。固定以上轉動常數，再藉由調整  $\nu_5$  之吸收位置與強度，使其大約符合實驗光譜的譜帶形狀。可以得到  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之  $\nu_5$  譜帶原點為  $1372 \text{ cm}^{-1}$ ，而實驗光譜與模擬光譜之比對示於圖 4-8。圖 4-9 為  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_5$  之 a、b 及 c 型躍遷之模擬光譜，最底下則是用來與實驗光譜比較的 a、b 混合躍遷之模擬光譜。吾人所觀測到  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_5$  振動波數與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測之振動波數相差 0.2 %，而與 Ne 間質隔離光譜法相同，相較於 Ar 間質隔離光譜法則相差  $5 \text{ cm}^{-1}$ 。

在  $1250\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  光區附近應有  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  之  $\nu_6$ 、 $\nu_7$  振動模。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 所預測之  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的振動模  $\nu_6$  之轉動常數為： $A''= 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.10628 \text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.30498 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.15799 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.10610 \text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混和躍遷的比例為 0.5 : 0.5 : 0。而

$t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的振動模  $\nu_7$  之轉動常數為： $A''= 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.10628 \text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.30465 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.15808 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.10600 \text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混成躍遷的比例為 0.86：0.14：0。而  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的振動模  $\nu_6$  之轉動常數為： $A''= 0.34385 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.14516 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.10406 \text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.34391 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.14476 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.10384 \text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混和躍遷的比例為 0.44：0.56：0。而  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的振動模  $\nu_7$  之轉動常數為： $A''= 0.34385 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.14516 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.10406 \text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.34347 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.14495 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.10384 \text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混成躍遷的比例為 0.84：0.16：0。固定以上轉動常數，藉由調整譜帶間的吸收位置與相對強度，可得到  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_6$  與  $\nu_7$  之譜帶原點為  $1169 \text{ cm}^{-1}$  與  $1102 \text{ cm}^{-1}$ ，與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_6$  與  $\nu_7$  之譜帶原點為  $1142 \text{ cm}^{-1}$  與  $1078 \text{ cm}^{-1}$ ，實驗光譜與模擬光譜之比對示於圖 4-10。圖 4-11 與圖 4-12 分別為  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_6$ 、 $\nu_7$  之個別 a、b 及 c 型躍遷之模擬光譜，最底下則是用來與實驗光譜比較的 a、b 混合躍遷之模擬光譜。吾人所觀測到  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_6$  及  $\nu_7$  振動波數與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 所預測之振動波數都相差 2%，相較於 Ne 間質隔離光譜法上各相差  $9 \text{ cm}^{-1}$  與  $4 \text{ cm}^{-1}$ ，而與 Ar 間質隔離光譜法各相差  $16 \text{ cm}^{-1}$  與  $3 \text{ cm}^{-1}$ 。而  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_6$  及  $\nu_7$  振動波數與

B3LYP/aug-cc-pVDZ 所預測之振動波數分別相差 2%與 4%，相較於 Ne 間質隔離光譜法上各相差  $1\text{ cm}^{-1}$  與  $18\text{ cm}^{-1}$ ，而與 Ar 間質隔離光譜法各相差  $5\text{ cm}^{-1}$  與  $16\text{ cm}^{-1}$ 。

表 4-2 列出本實驗所測得之 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 之振動波數與吸收強度；各振動模的吸收強度均為  $\nu_3$  積分面積之相對比例( $\nu_3$  吸收強度定為 100)，並與理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 及 Ne 與 Ar 間質隔離光譜法做比較。本實驗所觀測到的振動波數與計算值相差 0.2-4.2 %，符合以 B3LYP 方法計算振動頻率的誤差值內(2-4%)，與 Ne 及 Ar 間質內的振動頻率之誤差值都在  $16\text{ cm}^{-1}$  以內。

由圖 4-5 可知，CH<sub>3</sub>C(O)OO 除了  $\nu_3$  之外， $\nu_5$ 、 $\nu_6$  與  $\nu_7$  都受到前驅物 CH<sub>3</sub>CHO 的干擾，其會造成光譜模擬的誤差。因此吾人利用 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 之  $\nu_3$  振動模來估計兩者之間的相對濃度比例。由於紅外光吸收面積會正比於分子的紅外光吸收強度(IR intensity)與分子濃度。由先前吾人於譜帶 A1 所得到的 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 相對於 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的紅外光吸收面積比為 3.7 : 1.0，並考慮 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在 B3LYP/aug-cc-pVDZ 下所預測的紅外光強吸收強度比為 1.1 : 1.0，可推斷 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的濃度比約為 ~3.4 : 1.0。假設 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的相對濃度為波茲曼分佈，並考慮實驗溫度 298 K，

可估計 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在能量上較 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 約低了~3.0±0.6 kJ mol<sup>-1</sup>。其結果與理論計算之 2.3-3.5 kJ mol<sup>-1</sup> 一致[4, 5, 6]。

#### 4.4 cyc-H<sub>2</sub>CC(=O)O ( $\alpha$ -lactone)的指派

由圖 4-4 可以看到於 1960 cm<sup>-1</sup> 有一微弱吸收峰 B1，其吸收峰約維持了 100  $\mu$ s 後才消失。由理論可知 CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub> 的反應途徑主要為 CH<sub>3</sub>C(O)OO 之生成，另一個次要的反應途徑會產生其它產物 + OH，而可能生成的其他產物有 •CH<sub>2</sub>C(=O)O• (diradical)、cyc-H<sub>2</sub>CC(=O)O ( $\alpha$ -lactone)、H<sub>2</sub>CO + CO、HOO(C=O)CHO。Maranzana 等人[20]利用 B3LYP/6-311G(2df,p) 研究 CH<sub>3</sub>CO 與 O<sub>2</sub> 的反應位能曲面，作者提出 CH<sub>3</sub>CO 可能會與兩個 O<sub>2</sub> 反應而產生下列分子 HOOC(=O)CH<sub>2</sub>OO、OOC(=O)CH<sub>2</sub>OOH 或 HOOC(=O)C(H)OOH。吾人利用理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算上述分子與 CH<sub>3</sub>C(O)OO 的異構物 HOOC(=O)CH<sub>2</sub>之振動波數並列於表 4-5(除 H<sub>2</sub>CO 之外)。由表 4-5 可知，除了  $\alpha$ -lactone 之外其他分子的振動波數皆不可能對 1960 cm<sup>-1</sup> 的 B1 吸收峰造成貢獻，因此吾人指派 B1 吸收峰為  $\alpha$ -lactone 的  $\nu_2$  振動模，其振動波數與 Milligan 等人[18]在 CO<sub>2</sub> 間質隔離光譜法所測得的 1967 cm<sup>-1</sup> 一致。而且 Ruggiero 等人[19]利用理論計算 MP2/6-31+G(d,p) 提出  $\alpha$ -lactone 為氣態 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 最穩定的結構。

為了更加確定 B1 譜帶為  $\alpha$ -lactone 的貢獻，吾人利用光譜模擬程

式 SpecView[17]進行光譜模擬，並與實驗結果做比較。吾人所使用的轉動常數為 B3LYP/aug-cc-pVDZ 的預測結果，如表 4-6 所示。而其它所需的光譜參數為： $J_{\max}=100$ 、 $T=298\text{ K}$ ，都普勒半高寬 $= 2.0\text{ cm}^{-1}$ 。吾人使用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 來預測 $\alpha$ -lactone 的 $\nu_2$  振動模之轉動常數： $A''= 0.81779\text{ cm}^{-1}$ 、 $B''= 0.26672\text{ cm}^{-1}$ 、 $C''= 0.20965\text{ cm}^{-1}$  及  $A'= 0.81601\text{ cm}^{-1}$ 、 $B'= 0.26519\text{ cm}^{-1}$ 、 $C'= 0.20861\text{ cm}^{-1}$ ，其 a、b、c 的混成 (hybride)躍遷的比例為 91：9：0。固定以上轉動常數，再藉由調整 $\nu_2$  之吸收位置與強度，使其大約符合實驗光譜的譜帶形狀。可以得到 $\alpha$ -lactone 的 $\nu_2$  譜帶原點為  $1960\text{ cm}^{-1}$ ，其實驗光譜與模擬光譜之比對示於圖 4-13。圖 4-14 為 $\alpha$ -lactone 的 $\nu_2$  振動模之個別 a、b 及 c 型躍遷的模擬光譜，最底下則是用來與實驗光譜比較的 a、b 混合躍遷之模擬光譜。圖 4-1 為利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 與 B3LYP/6-311G(2df,p)[20] 預測 $\alpha$ -lactone 的結構之比較。表 4-7 列出本實驗所測得的 $\alpha$ -lactone 之振動波數與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 的預測及  $\text{CO}_2$  間質隔離光譜作比較，由表可知其差異分別為 2%與  $7\text{ cm}^{-1}$ 。

藉由考慮  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與 $\alpha$ -lactone 的紅外光吸收面積比 10.3：1.0，以及  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ 、 $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與 $\alpha$ -lactone 的紅外光吸收強度比 243：220：501，可以得到 $\alpha$ -lactone 的產率為  $4\pm 1\%$ ，其與 Tyndall 一致[9]。

## 4.5 反應機制與反應動力學

由以上討論可知，以 355 nm 雷射激發  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  之混合氣體後可產生  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ ，其吸收峰在 1851、1372、1169、1142、1102、1078  $\text{cm}^{-1}$ 。這些吸收峰以 1851  $\text{cm}^{-1}$  附近的 A1 譜帶最強。由先前的反應系統討論可知，本實驗利用下列反應來產生  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$



其中反應(4-5)的反應速率常數為  $k_5 = (7.6 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [14]，而反應(4-1)的反應速率常數為  $k_1 = 3.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (100 Torr, 298 K) [9, 10]。由於本實驗條件下的  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度大於 Cl 約 10 倍，而  $\text{O}_2$  的濃度大於  $\text{CH}_3\text{CO}$  一千倍以上，故吾人考慮反應物濃度與反應(4-1)、(4-5)的反應速率常數，藉由擬一級反應來推論，可估計反應(4-1)的反應速率快了反應(4-5)約 12 倍，可知反應(4-5)為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  生成的反應速率決定步驟。

由於先前已有研究組以相同的反應 ( $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{O}_2/\text{Cl}_2$ ) 來研究  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  [9, 21, 22]，可知此反應系統的主要後續反應機制如下列所示





由上述反應機制可知， $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的消耗途徑有反應(4-10)、反應(4-13)與反應(4-14)。由於  $\text{CH}_3\text{OO}$  來自於  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的後續反應所生成，因此於反應初期的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  主要的衰減反應途徑應為反應(4-10)，而反應(4-13)與反應(4-14)會在反應後期加速消耗  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$ 。由於反應(4-10)為二級自身反應，因此吾人藉由推導自身反應的速率定律式(rate law)可知，反應物的濃度倒數會與時間有一線性的關係式如下所示

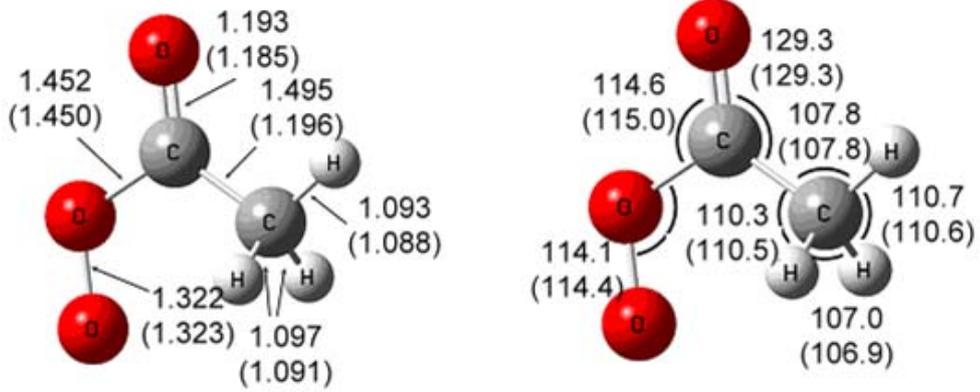
$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + 2kt$$

其中  $[\text{A}]$  代表反應物的濃度，而  $[\text{A}]_0$  為反應物的初始濃度， $k$  為二級數率常數， $t$  為時間。因此吾人積分 1870-1830  $\text{cm}^{-1}$  光區的吸收，並將其吸收面積之倒數對時間作圖，如圖 4-14 所示。由於  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的訊號強度約在 5  $\mu\text{s}$  達到最大，為了避免  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的生成反應所帶來的干擾，與反應(4-14)與反應(4-15)加速消耗  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  所造成的影響，因此吾人以 5-30  $\mu\text{s}$  的數據點進行線性最適解析，可得到  $k_{10} = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，其結果與 Roehl 等人所獲得的  $k_{10} = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  一致[21]。由於反應(4-13)與反應(4-14)會加速消耗  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的關係，會使斜率漸漸上揚。

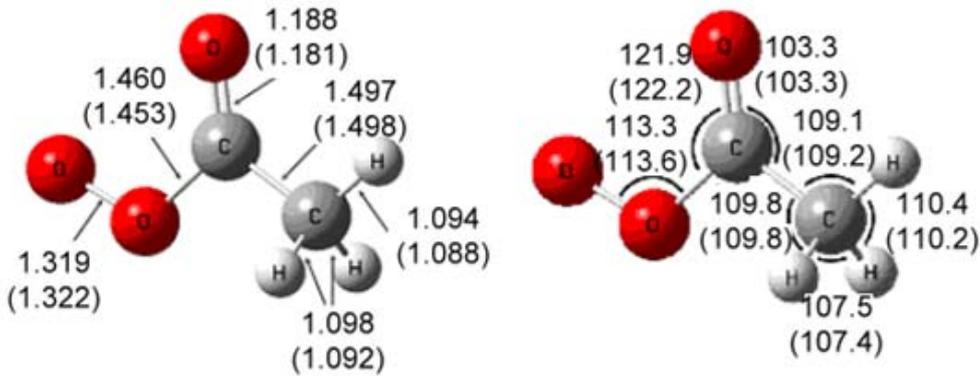
#### 4.6 結論

吾人利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅外吸收光譜儀，以擷取 248 nm 雷射光解(CH<sub>3</sub>)CO/O<sub>2</sub> 與 355 nm 雷射光解 CH<sub>3</sub>CHO/O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> 混合氣體之紅外吸收光譜，並成功觀測到 CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 α-lactone 的紅外光吸收譜帶。根據化學反應、光譜模擬、振動波數與紅外光吸收強度，吾人指派出氣態 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的 ν<sub>3</sub> (1851 cm<sup>-1</sup>)、ν<sub>5</sub> (1372 cm<sup>-1</sup>)、ν<sub>6</sub> (1169 cm<sup>-1</sup>) 及 ν<sub>7</sub> (1102 cm<sup>-1</sup>) 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的 ν<sub>3</sub> (1862 cm<sup>-1</sup>)、ν<sub>6</sub> (1142 cm<sup>-1</sup>) 及 ν<sub>7</sub> (1078 cm<sup>-1</sup>) 振動模。除了 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的 ν<sub>7</sub> 振動模之外，其餘振動模的振動波數皆與 Ne 間質隔離光譜相差 9 cm<sup>-1</sup> 以內，亦與 B3LYP/aug-cc-pVDZ 之計算值均相差 2 % 以內。吾人藉由考慮 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的紅外光吸收面積與紅外光收強度，可知 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的濃度為 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的 3.4 倍，表示 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在能量上較 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 約穩定了 ~3.0±0.6 kJ mol<sup>-1</sup>。吾人並指派 1960 cm<sup>-1</sup> 的 B1 吸收譜帶為 α-lactone 的 ν<sub>2</sub> 振動模，藉由考慮 CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 α-lactone 的紅外光吸收面積與紅外光收強度，可知的產率約為 0.04±0.01。

*t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO



*t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO



$\alpha$ -lactone

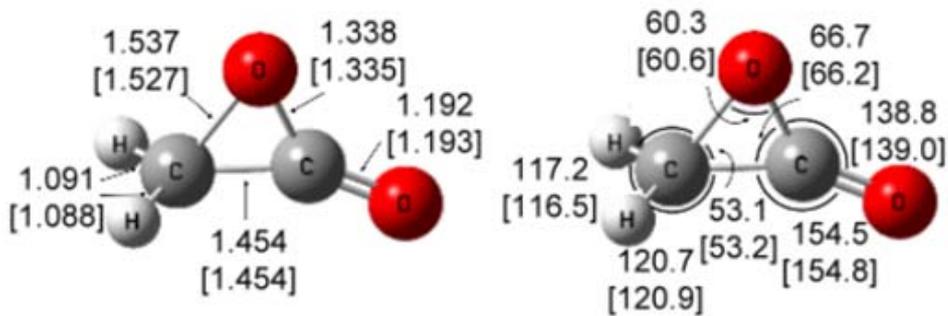


圖 4-1 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 *t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO、*t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與  $\alpha$ -lactone 的最佳幾何結構。而括弧內為 B3LYP/6-311G(d,p) 的結構預測，而方框內為 B3LYP/6-311G(2df,p) 的結構預測。其中鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

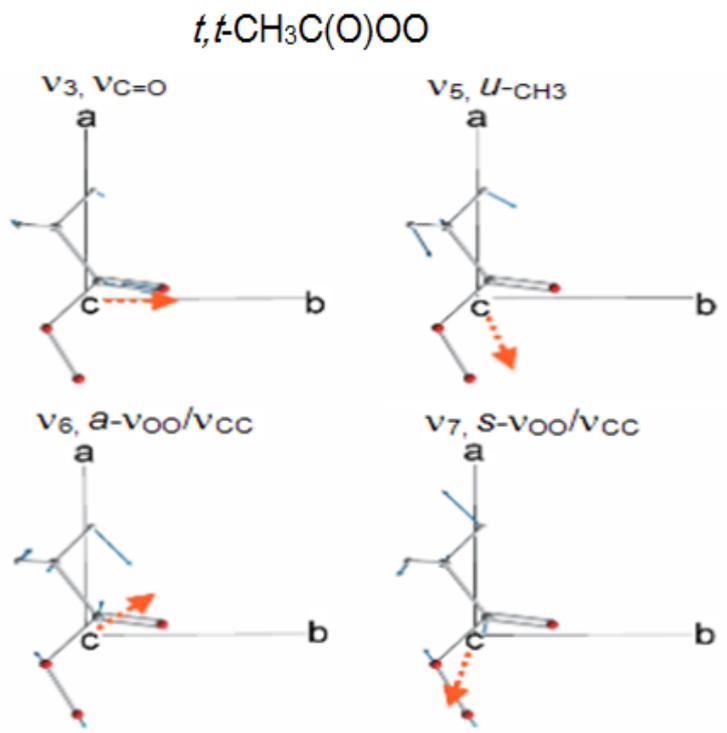
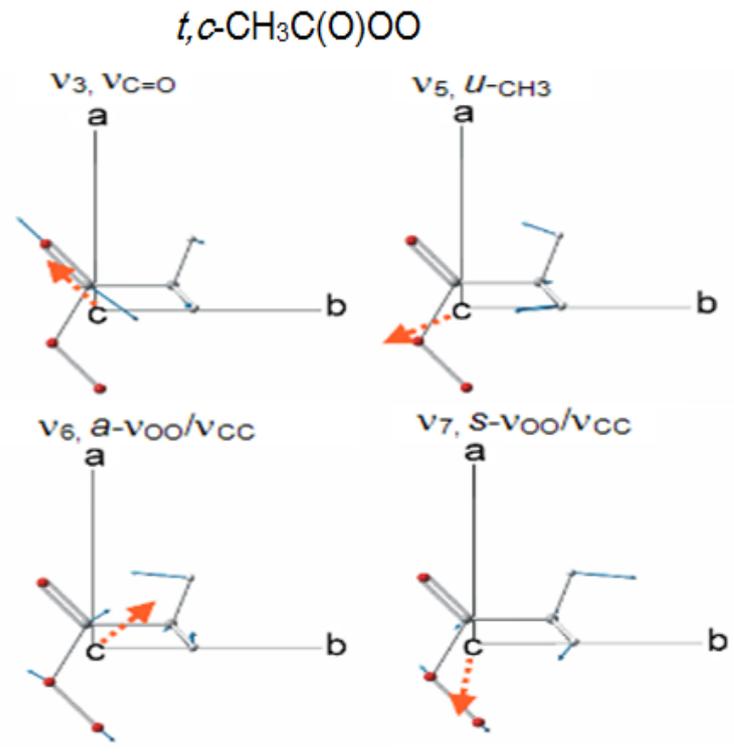


圖 4-2 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  振動模之位移向量(細箭頭)與偶極矩導數(粗箭頭)在分子轉軸(a、b)上的向量。

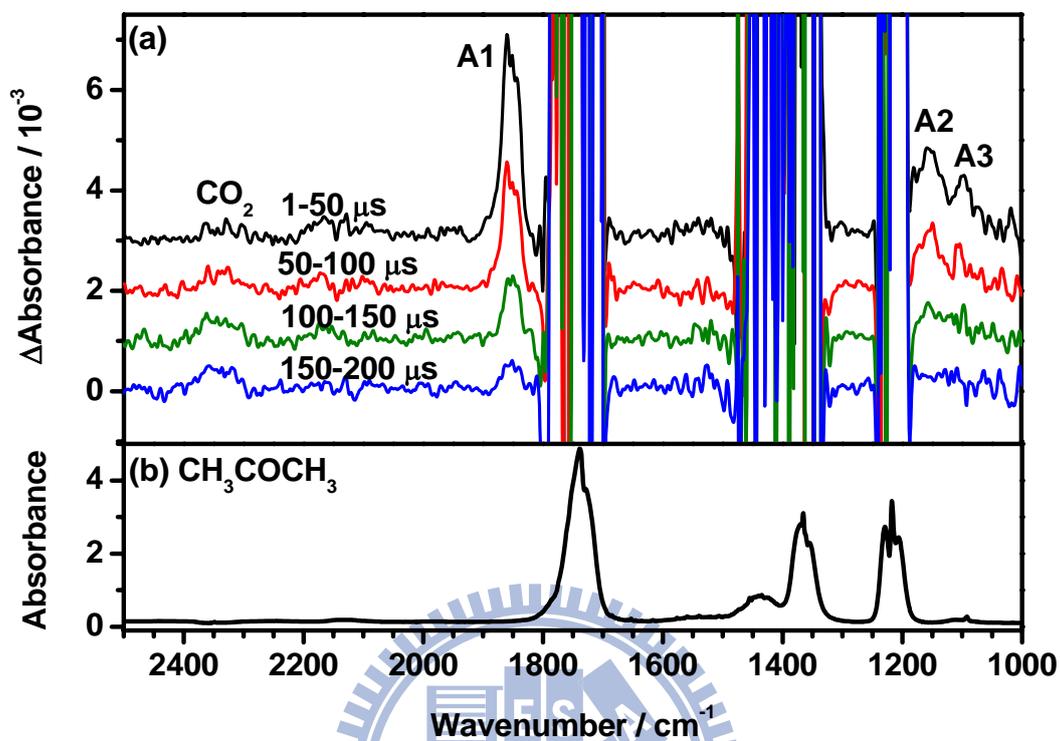


圖 4-3 以 248 nm 雷射( $10 \text{ Hz}$ ,  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$ )照射 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{O}_2(1/36)$ ，總壓力為 150 Torr，溫度為 298 K 的流動氣體混合物，光譜解析度為  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。(a)雷射激發後在  $1000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$  光區、 $0\text{-}200 \mu\text{s}$  的時間內，以  $50 \mu\text{s}$  為間距的時間解析差異光譜。(b)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  的吸收光譜。

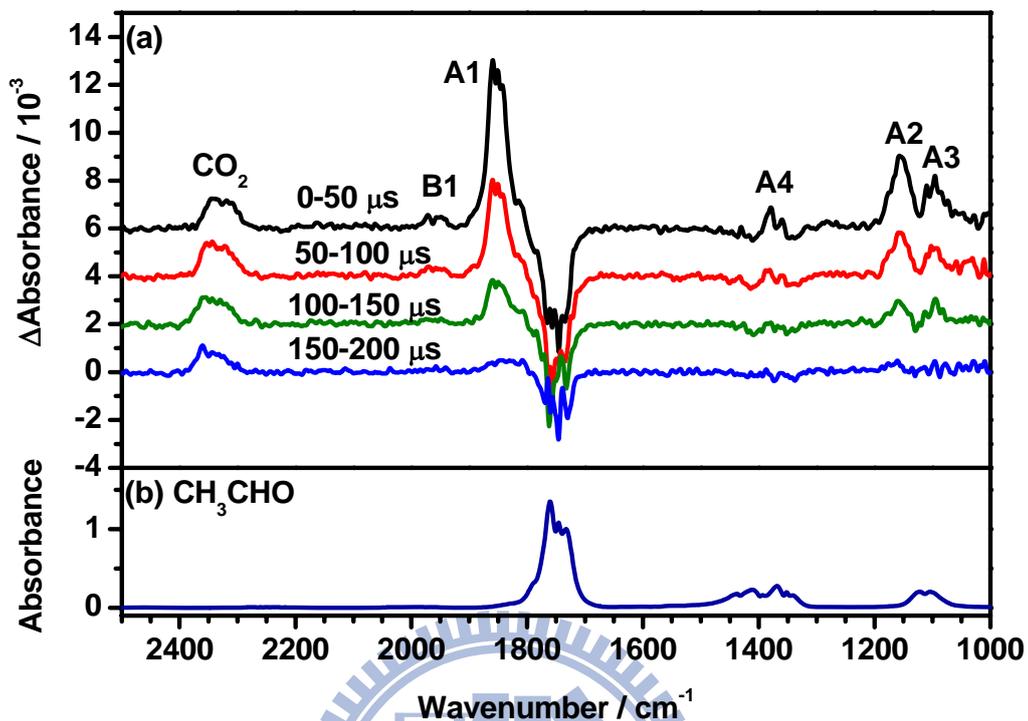


圖 4-4 以 355 nm 雷射( $10 \text{ Hz}$ ,  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$ )照射  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$  (2/5/500)，總壓力為 100 Torr，溫度為 298 K 的流動氣體混合物，光譜解析度為  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。(a)雷射激發後在  $1000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$  光區、 $0\text{-}200 \text{ }\mu\text{s}$  的時間內，以  $50 \text{ }\mu\text{s}$  為間距的時間解析差異光譜。(b) $\text{CH}_3\text{CHO}$  的吸收光譜。

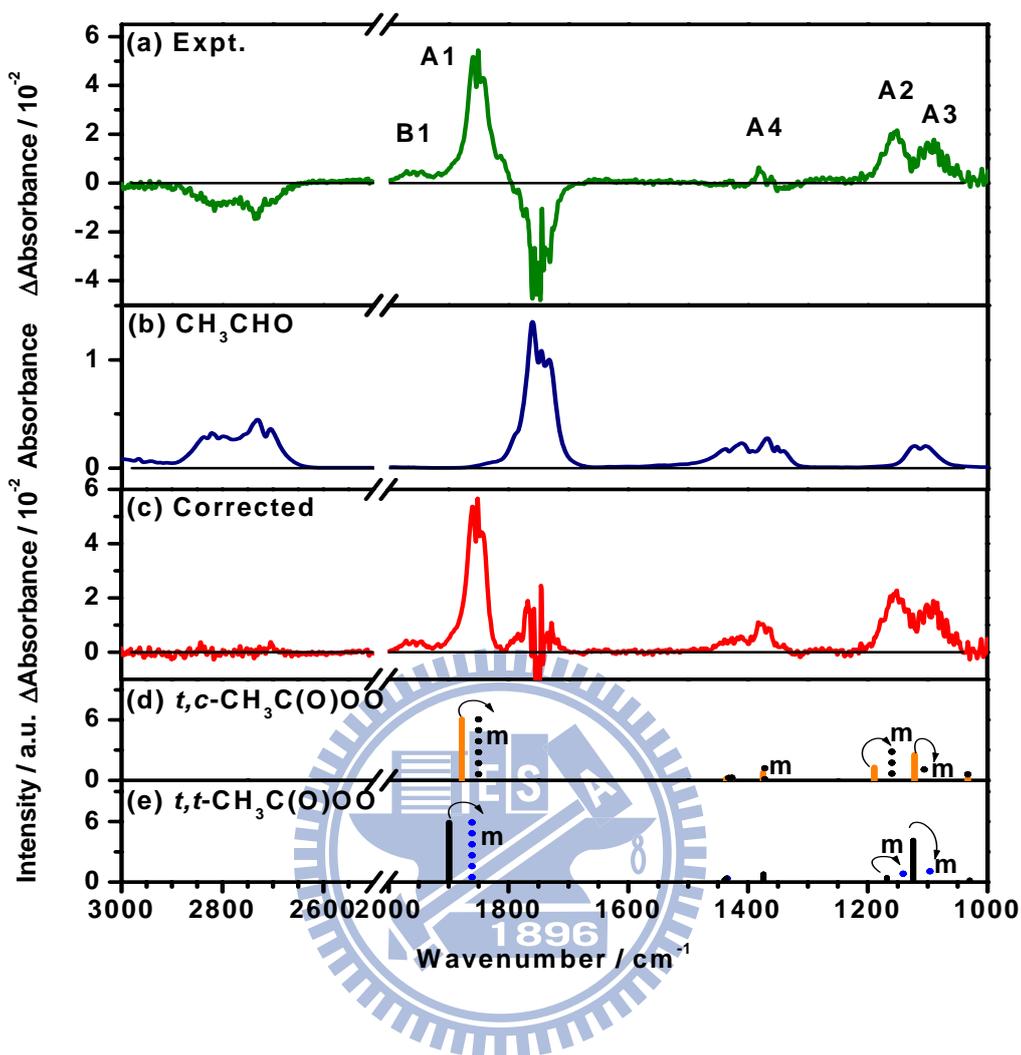


圖 4-5 (a)以 355 nm 雷射(10 Hz, 138 mJ cm<sup>-2</sup>)照射 CH<sub>3</sub>CHO/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (2/5/500), 總壓力為 100 Torr, 0-40 μs 內時間解析差異光譜。(b)CH<sub>3</sub>CHO 的吸收光譜。(c)校正 CH<sub>3</sub>CHO 吸收後的差異光譜。(d) *t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在 B3LYP/ aug-cc-pVDZ 預測(以實線表示)與 Ne 間值隔離法測得(以虛線表示)的振動波數與相對吸收強度。(e) *t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 在 B3LYP/ aug-cc-pVDZ 所預測(以實線表示)與 Ne 間值隔離法測得(以虛線表示)的振動波數與相對吸收強度。

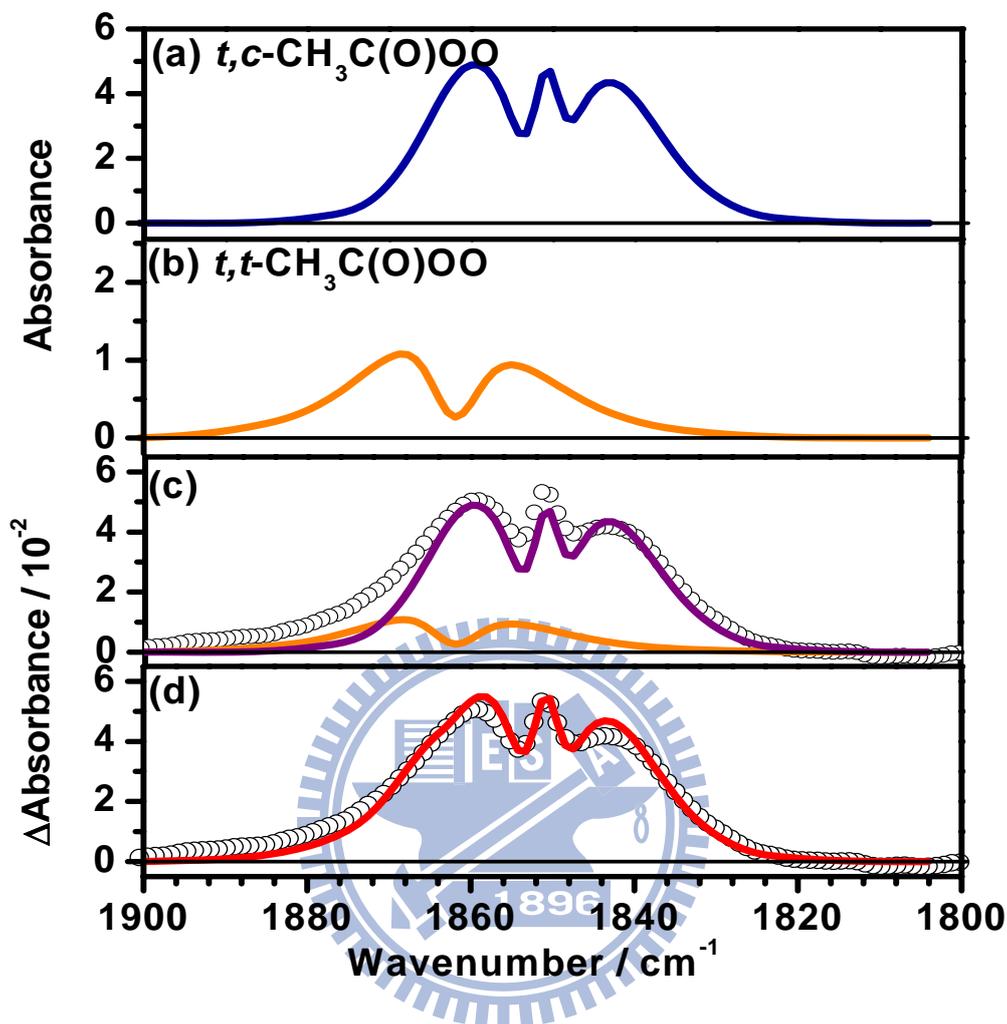


圖 4-6 (a)與(b)分別為 *t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 *t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的  $\nu_3$  模擬光譜。  
*t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的模擬光譜參數如下  $\nu_3 = 1851 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10628 \text{ cm}^{-1}$  及  $A' = 0.30461 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.15808 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10612 \text{ cm}^{-1}$ 、 $a : b : c = 0.54 : 0.46 : 0$ 。  
*t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的模擬光譜參數如下  $\nu_3 = 1862 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.34385 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.14516 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10406 \text{ cm}^{-1}$  及  $A' = 0.34261 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.14508 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10392 \text{ cm}^{-1}$ 、 $a : b : c = 0.01 : 0.99 : 0$ 。  
 (c) *t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 *t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的模擬光譜在圖(d)的合成光譜中之各別貢獻。(d) *t,c*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 與 *t,t*-CH<sub>3</sub>C(O)OO 以特定比例相加的合成光譜(以實線表示)與實驗光譜(以空心圓圈表示)之比較。

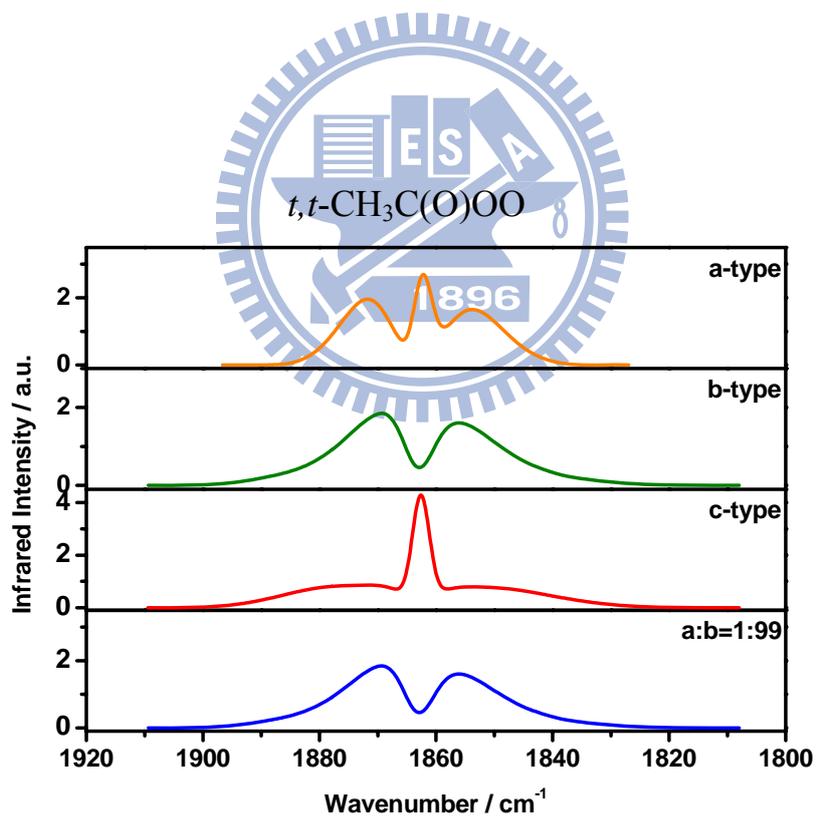
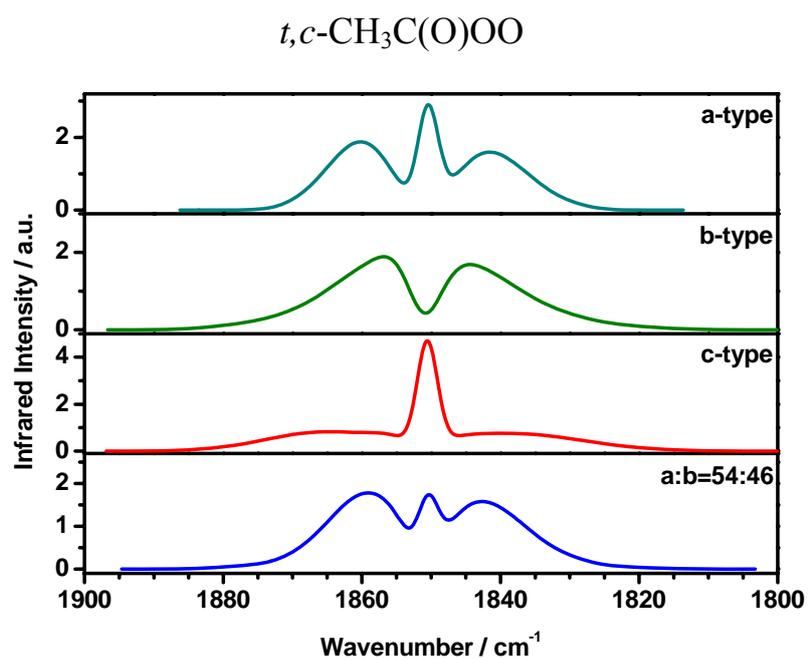


圖 4-7  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_3$  之 a、b、c 型躍遷的模擬光譜，參數同圖 4-6。

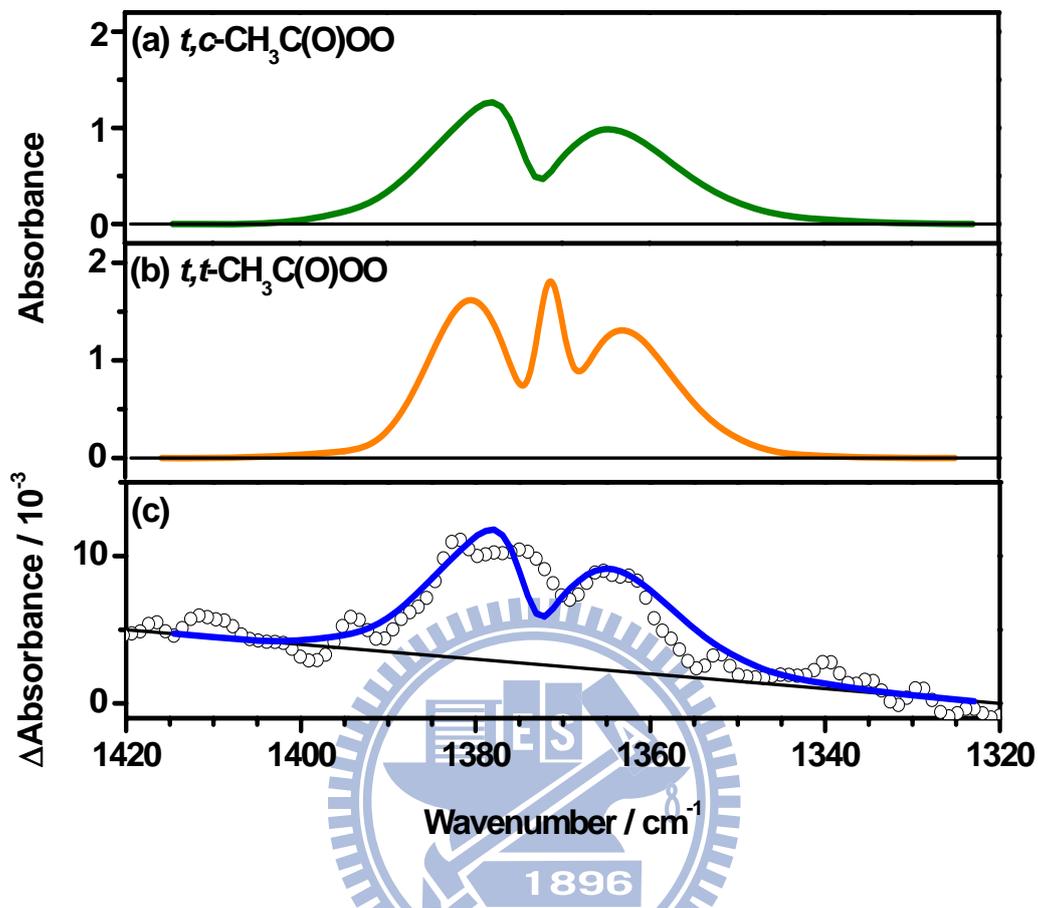


圖 4-8 (a)與(b)分別為  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的  $\nu_5$  模擬光譜。  
 $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的模擬光譜參數如下  $\nu_3 = 1372 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10628 \text{ cm}^{-1}$  及  $A' = 0.30291 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.15828 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10595 \text{ cm}^{-1}$ 、 $a : b : c = 0.22 : 0.78 : 0$ 。  
 $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的模擬光譜參數如下  $\nu_3 = 1372 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.34385 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.14516 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10406 \text{ cm}^{-1}$  及  $A' = 0.34323 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.14475 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10376 \text{ cm}^{-1}$ 、 $a : b : c = 0.22 : 0.78 : 0$ 。  
 (c)  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的  $\nu_5$  模擬光譜(以實線表示)與實驗光譜(以空心圓圈表示)之比較。

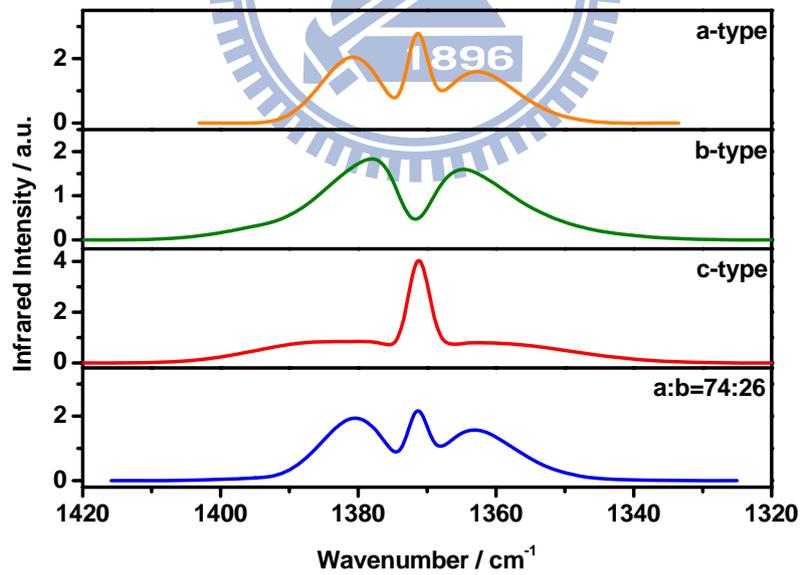
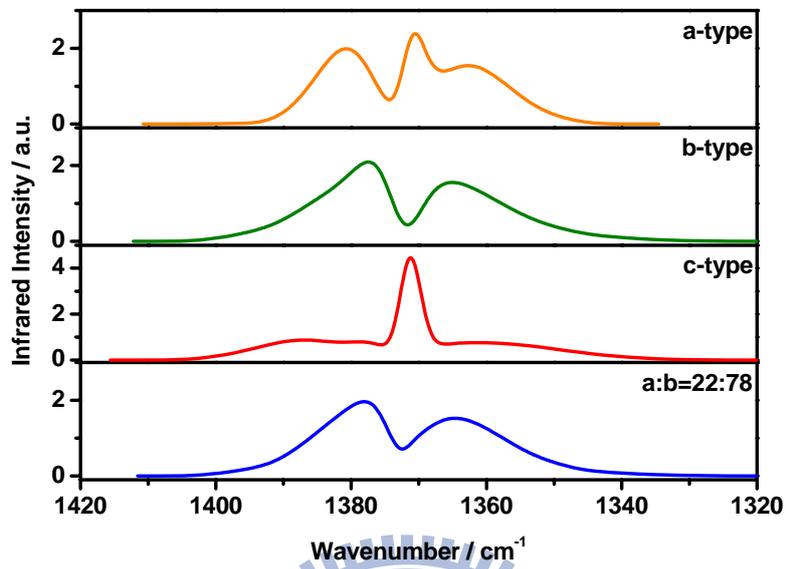


圖 4-9  $t,c\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  的  $\nu_5$  之 a、b、c 型躍遷的模擬光譜，參數同圖 4-8。

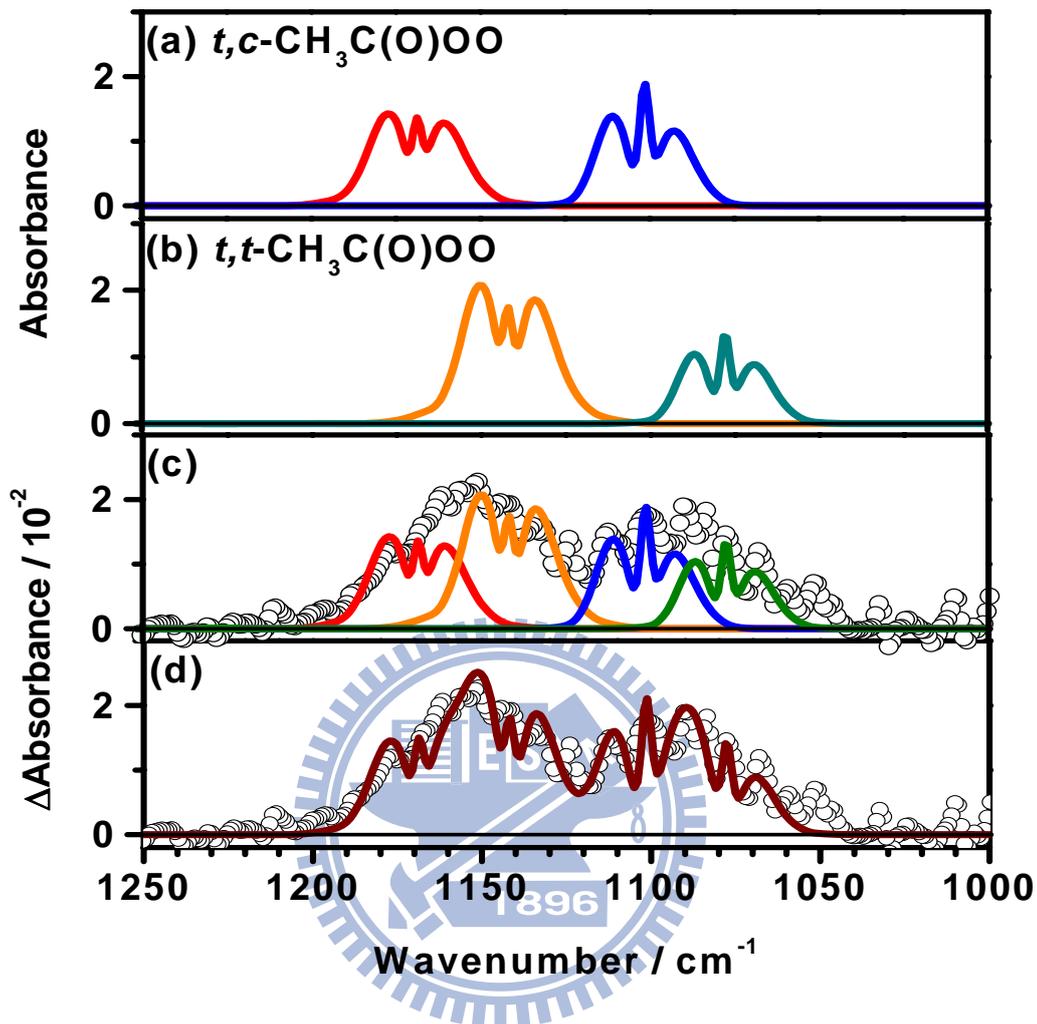


圖 4-10 (a)與(b)分別為  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的 $\nu_6$ 、 $\nu_7$  模擬光譜。 $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的模擬光譜參數如下： $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.30527 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.15827 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10628 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\nu_6 = 1169 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 0.30498 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.15799 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10610 \text{ cm}^{-1}$ ， $a : b : c = 0.5 : 0.5 : 0$ 。 $\nu_7 = 1102 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 0.30465 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.15808 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10600 \text{ cm}^{-1}$ ， $a : b : c = 0.86 : 0.14 : 0$ 。 $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的模擬光譜參數如下： $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.34385 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.14516 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.10406 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\nu_6 = 1142 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 0.34391 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.14476 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10384 \text{ cm}^{-1}$ ， $a : b : c = 0.44 : 0.56 : 0$ 。 $\nu_7 = 1078 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 0.34347 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.14495 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.10384 \text{ cm}^{-1}$ ， $a : b : c = 0.84 : 0.16 : 0$ 。(c)  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的模擬光譜在圖(d)的合成光譜中之各別貢獻。(d)  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  與  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的 $\nu_6$ 、 $\nu_7$  各別以特定比例相加的合成光譜(以空心圓圈表示)與模擬光譜(以實線表示)之比較。

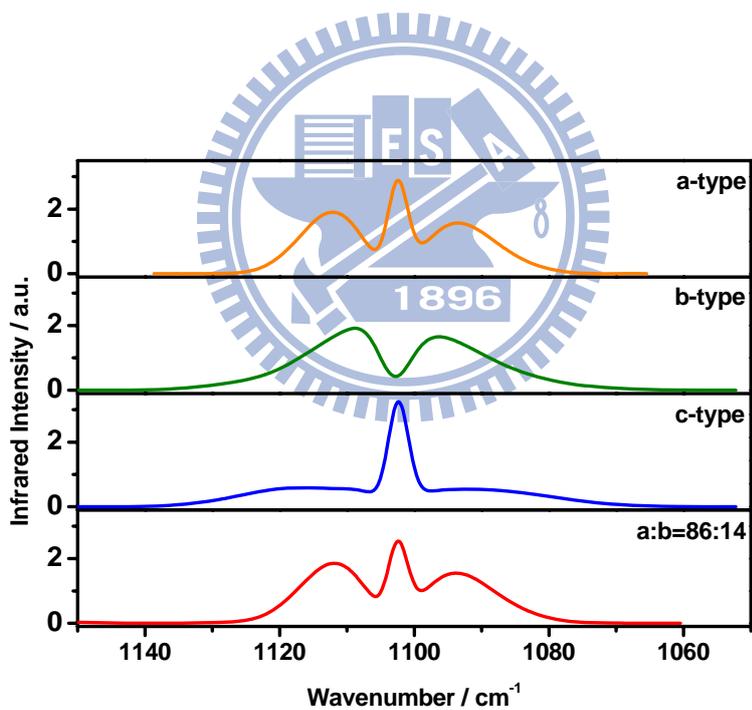
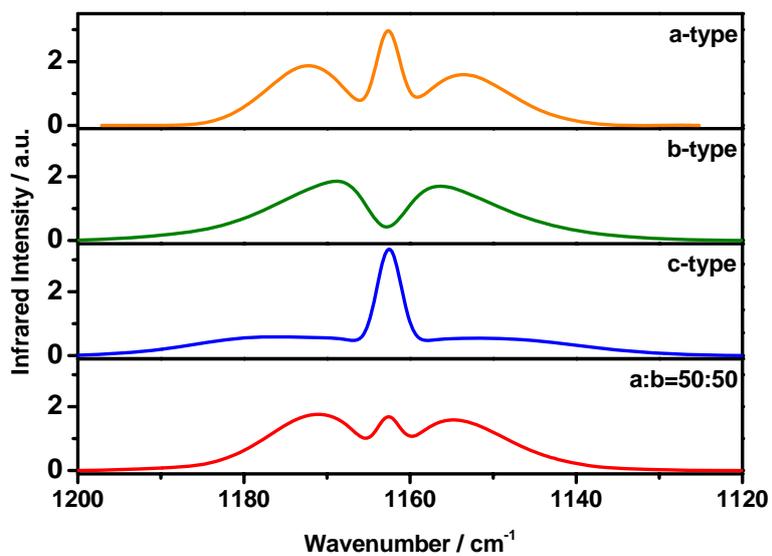


圖 4-11 上圖與下圖分別為  $t,c\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的  $\nu_6$  與  $\nu_7$  之 a、b、c 型躍遷的模擬光譜，參數同圖 4-10。

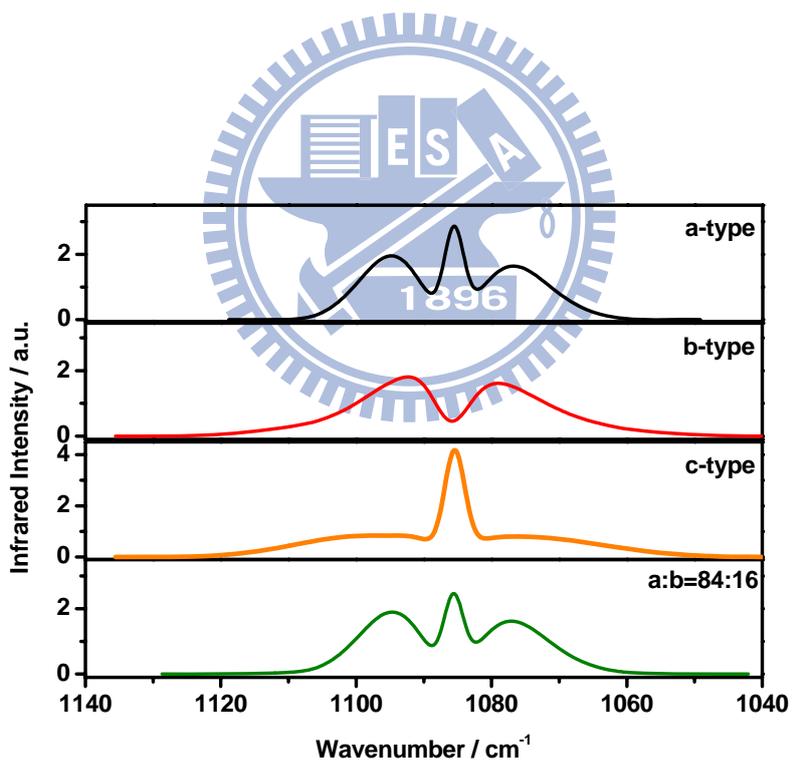
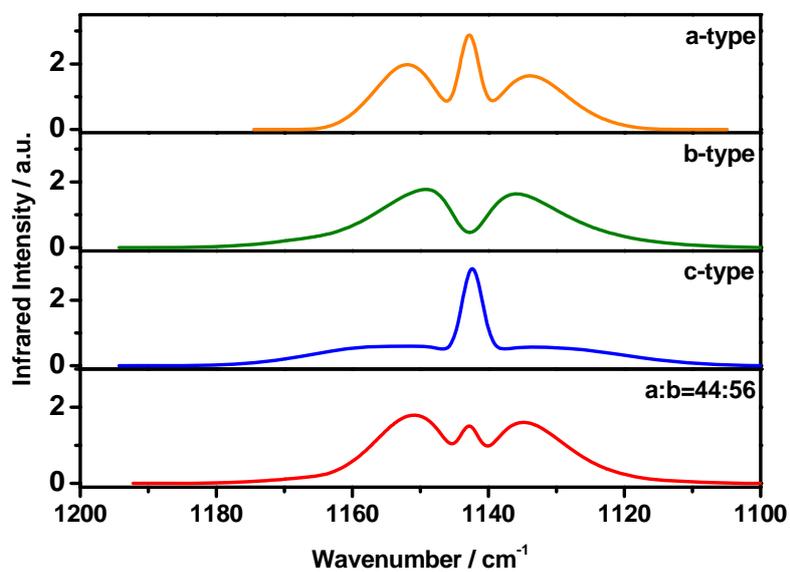


圖 4-12 上圖與下圖分別為  $t,t\text{-CH}_3\text{C(O)OO}$  的  $\nu_6$  與  $\nu_7$  之 a、b、c 型躍遷的模擬光譜，參數同圖 4-10。

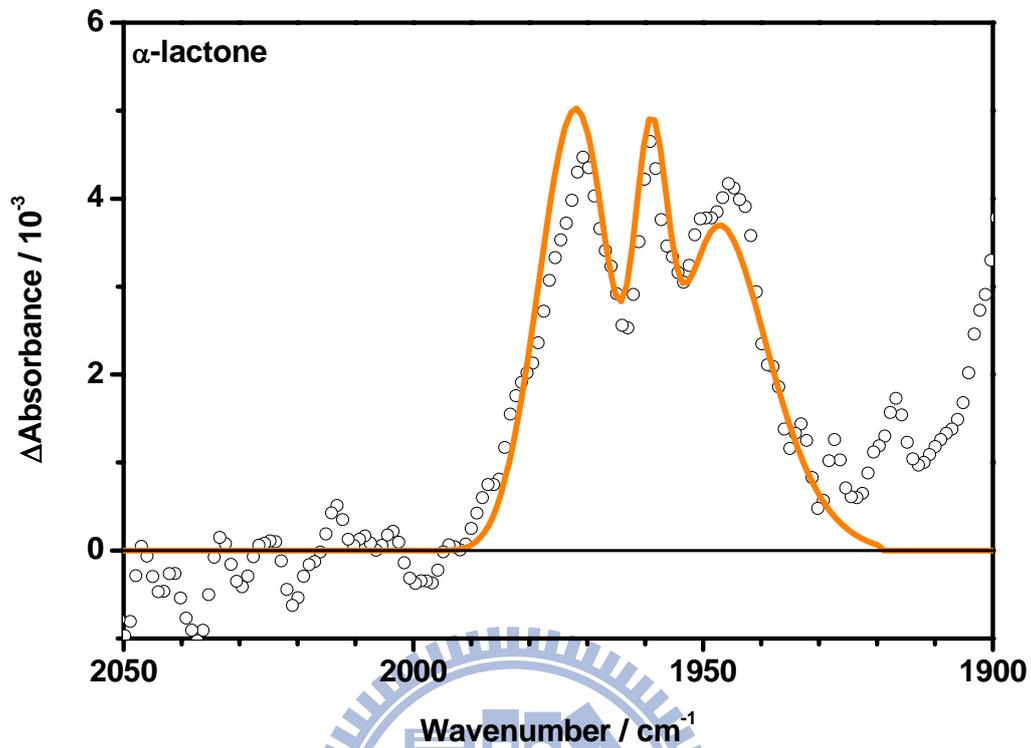


圖 4-13  $\alpha$ -lactone 的  $\nu_2$  模擬光譜(以實線表示) 與實驗光譜(以空心圓圈表示)之比較。 $\alpha$ -lactone 的模擬光譜參數如下  $\nu_2 = 1960 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 298$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\text{linewidth} = 2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'' = 0.81779 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.26672 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.20965 \text{ cm}^{-1}$  及  $A' = 0.81601 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.26519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.20861 \text{ cm}^{-1}$ 、 $a : b : c = 0.91 : 0.09 : 0$ 。

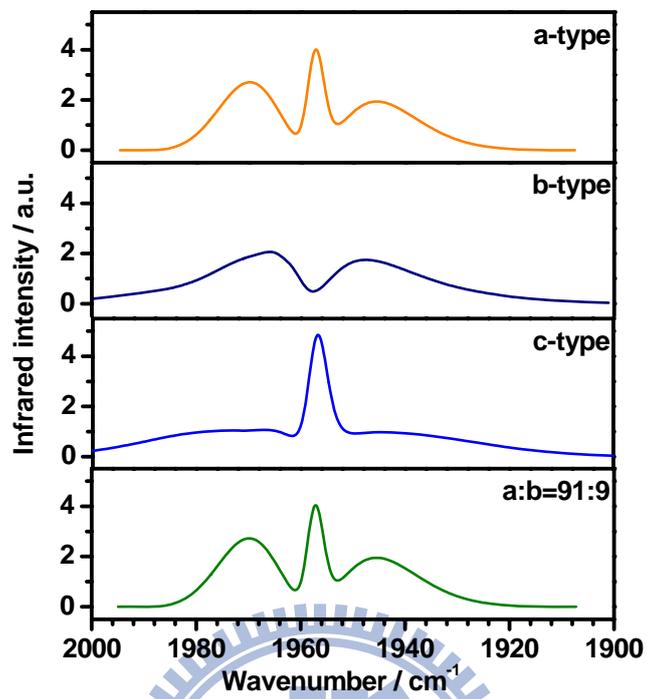


圖 4-14  $\alpha$ -lactone 的  $v_2$  振動模之 a、b、c 型躍遷的模擬光譜，參數同圖 4-13。

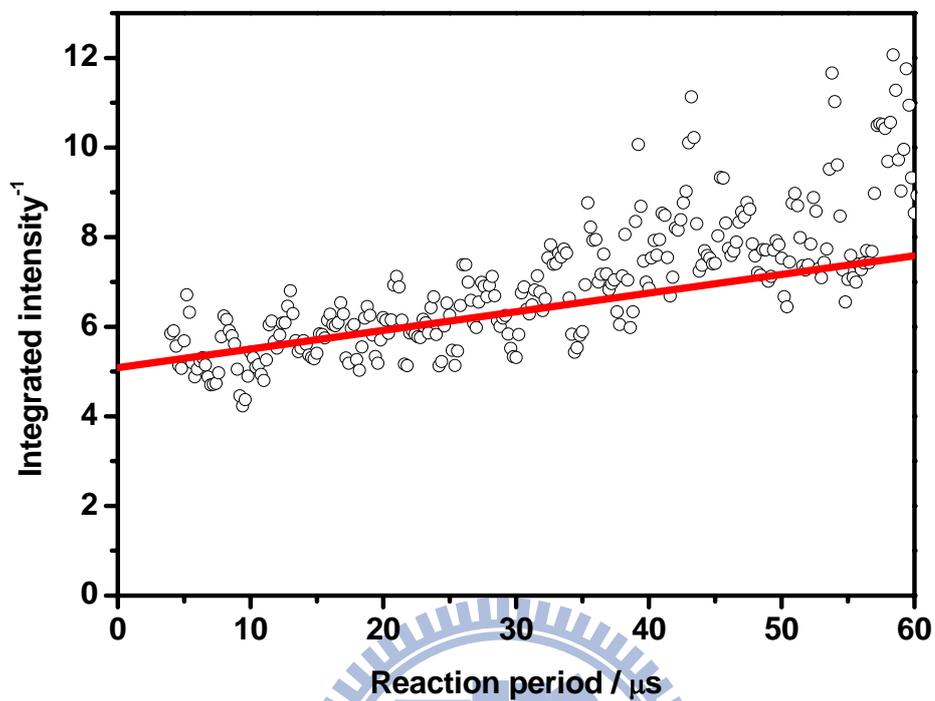


圖 4-15 以 355 nm 雷射(10 Hz,  $60 \text{ mJ cm}^{-2}$ )照射  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Cl}_2/\text{O}_2(2/5/500)$ , 總壓為 100 Torr, 溫度為 298 K 的氣體混合物。 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$  在  $1870\text{-}1830 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰積分面積之倒數隨時間的變化。

表 4-1 利用 B3LYP/Aug-cc-pVDZ 計算 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的振動波數(cm<sup>-1</sup>)和紅外光吸收強度 km mole<sup>-1</sup> 與間質隔離法及本實驗值做比較。

v <sub>i</sub>	sym	mode	B3LYP	B3LYP	matrix		Gas
			/6-311G(d,p)	/aug-cc-pVDZ	Ne	Ar	
v <sub>1</sub>	a'	<i>a</i> -ν <sub>CH3</sub>	3165 (2.2) <sup>a</sup>	3178 (1.7) <sup>a</sup>			
v <sub>13</sub>	a''	<i>a</i> -ν <sub>CH2</sub>	3125 (0.7)	3135 (0.3)			
v <sub>2</sub>	a'	<i>s</i> -ν <sub>CH3</sub>	3062 (0.3)	3065 (0.3)			
v <sub>3</sub>	a'	ν <sub>C=O</sub>	1908 (236)	1878 (243)	1850	1842 (100) <sup>b</sup>	1851 ± 1 (100) <sup>b</sup>
v <sub>14</sub>	a''	<i>a</i> -δ <sub>CH3</sub>	1464 (11)	1436 (9.1)	1432	1425 (4.1)	
v <sub>4</sub>	a'	δ <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	1460 (11)	1429 (10)	1427	1420 (4.3)	
v <sub>5</sub>	a'	<i>u</i> -CH <sub>3</sub>	1399 (36)	1375 (30)	1372	1367 (20)	1372 ± 2 (25)
v <sub>6</sub>	a'	<i>a</i> -ν <sub>OO</sub> /ν <sub>CC</sub>	1187 (68)	1189 (52)	1160	1153 (47)	1169 ± 6 (31)
v <sub>7</sub>	a'	<i>s</i> -ν <sub>OO</sub> /ν <sub>CC</sub>	1126 (87)	1122 (102)	1106	1099 (18)	1102 ± 3 (29)
v <sub>15</sub>	a''	τ <sub>CH2</sub> / <i>op</i> -CCO <sub>2</sub>	1047 (10)	1030 (8.3)	1033	1029 (10)	
v <sub>8</sub>	a'	ω <sub>CH2</sub> /ν <sub>CC</sub>	980 (46)	977 (34)	977	972 (16)	
v <sub>9</sub>	a'	ν <sub>CO</sub> /δ <sub>COO</sub>	733 (53)	732 (54)	743	736 (22)	
v <sub>10</sub>	a'	<i>a</i> -δ <sub>CCO</sub> /δ <sub>COO</sub>	547 (13)	546 (14)	549	545 (4.6)	
v <sub>16</sub>	a''	<i>op</i> -CCO <sub>2</sub> /τ <sub>CH2</sub>	544 (6.4)	535 (6.3)			
v <sub>11</sub>	a'	δ <sub>CC=O</sub> /δ <sub>OC=O</sub>	504 (14)	501 (13)		500 (7.4)	
v <sub>12</sub>	a'	<i>s</i> -δ <sub>CCO</sub> /δ <sub>COO</sub>	327 (9.6)	320 (9.6)	348	347	
v <sub>17</sub>	a''	<i>op</i> -HCCOO	143 (0.2)	164 (0.5)			
v <sub>18</sub>	a''	<i>op</i> -OOC=O/ρ <sub>CH3</sub>	135 (1.7)	140 (1.7)			
ref.			4	this work	4	4	this work

<sup>a</sup> 理論計算之紅外吸收強度，單位為 km mole<sup>-1</sup>。

<sup>b</sup> 紅外吸收強度為各吸收峰之積分面積相對於 ν<sub>3</sub> 之積分面積(定為 100)的比例。

表 4-2 利 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的振動波數(cm<sup>-1</sup>)和紅外光吸收強度(km mole<sup>-1</sup>)與間質隔離法及本實驗值做比較。

v <sub>i</sub>	sym	mode	B3LYP	B3LYP	matrix		gas
			/6-311G(d,p)	/aug-cc-pVDZ	Ne	Ar	
v <sub>1</sub>	a'	a-ν <sub>CH3</sub>	3163 (2.8) <sup>a</sup>	3173 (1.9) <sup>a</sup>			
v <sub>13</sub>	a''	a-ν <sub>CH2</sub>	3113 (1.5)	3123 (0.7)			
v <sub>2</sub>	a'	s-ν <sub>CH3</sub>	3052 (0.1)	3054 (0.1)			
v <sub>3</sub>	a'	ν <sub>C=O</sub>	1924 (219)	1899 (220)	1861	1852 (100) <sup>b</sup>	1862 ± 3 (100) <sup>b</sup>
v <sub>14</sub>	a''	a-δ <sub>CH3</sub>	1468 (11)	1439 (8.6)	1435	1429 (6.2)	
v <sub>4</sub>	a'	δ <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	1468 (15)	1436 (14)			
v <sub>5</sub>	a'	u-CH <sub>3</sub>	1398 (35)	1374 (30)			
v <sub>6</sub>	a'	a-ν <sub>OO</sub> /ν <sub>CC</sub>	1168 (38)	1168 (16)	1141	1137 (14)	1142 ± 4 (160)
v <sub>7</sub>	a'	s-ν <sub>OO</sub> /ν <sub>CC</sub>	1130 (142)	1124 (154)	1096	1094 (18)	1078 ± 6 (77)
v <sub>15</sub>	a''	τ <sub>CH2</sub> /op-CCO <sub>2</sub>	1048 (9.3)	1030 (7.7)			
v <sub>8</sub>	a'	ω <sub>CH2</sub> /ν <sub>CC</sub>	992 (24)	986 (19)	983	979 (20)	
v <sub>9</sub>	a'	ν <sub>CO</sub> /δ <sub>COO</sub>	725 (76)	711 (68)	740	731 (76)	
v <sub>10</sub>	a'	a-δ <sub>CC=O</sub> /δ <sub>OC=O</sub>	651 (49)	644 (57)	642	641 (35)	
v <sub>16</sub>	a''	op-CCO <sub>2</sub> /τ <sub>CH2</sub>	545 (5.0)	538 (5.0)		539 (7.0)	
v <sub>11</sub>	a'	δ <sub>CCO</sub> /δ <sub>CC=O</sub>	412 (1.5)	408 (1.6)			
v <sub>12</sub>	a'	a-δ <sub>CCO</sub> /δ <sub>COO</sub>	302 (1.7)	299 (1.2)			
v <sub>17</sub>	a''	op-HCCOO	140 (0.3)	137 (0.2)			
v <sub>18</sub>	a''	op-OOC=O/ρ <sub>CH3</sub>	61 (0.3)	61 (0.0)			
ref.			4	this work	4	4	this work

<sup>a</sup> 理論計算之紅外吸收強度，單位為 km mole<sup>-1</sup>。

<sup>b</sup> 紅外吸收強度為各吸收峰之積分面積相對於ν<sub>3</sub>之積分面積(定為 100)的比例。

表 4-3 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 t,c-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的振動基態(v=0)與激態(v=1)轉動常數(cm<sup>-1</sup>)

	equilibrium	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 1 / \nu = 0$
$\nu_3$ , C=O stretch				
A / cm <sup>-1</sup>	0.30778	0.30527	0.30461	A'/A" = 0.9978
B / cm <sup>-1</sup>	0.16001	0.15827	0.15808	B'/B" = 0.9988
C / cm <sup>-1</sup>	0.10738	0.10628	0.10612	C'/C" = 0.9985
$\nu_5$ , CH <sub>3</sub> umbrella				
A / cm <sup>-1</sup>	0.30778	0.30527	0.30291	A'/A" = 0.9923
B / cm <sup>-1</sup>	0.16001	0.15827	0.15828	B'/B" = 1.0001
C / cm <sup>-1</sup>	0.10738	0.10628	0.10595	C'/C" = 0.9969
$\nu_6$ , antisymmetric O–O and C–C stretching mixed with OC=O bending				
A / cm <sup>-1</sup>	0.30778	0.30527	0.30498	A'/A" = 0.9991
B / cm <sup>-1</sup>	0.16001	0.15827	0.15799	B'/B" = 0.9982
C / cm <sup>-1</sup>	0.10738	0.10628	0.10610	C'/C" = 0.9983
$\nu_7$ , symmetric O–O and C–C stretching mixed with CC=O bending				
A / cm <sup>-1</sup>	0.30778	0.30527	0.30465	A'/A" = 0.9980
B / cm <sup>-1</sup>	0.16001	0.15827	0.15808	B'/B" = 0.9988
C / cm <sup>-1</sup>	0.10738	0.10628	0.10600	C'/C" = 0.9974

表 4-4 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 t,t-CH<sub>3</sub>C(O)OO 的振動基態( $\nu=0$ )與激態( $\nu=1$ )轉動常數( $\text{cm}^{-1}$ )

	equilibrium	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 1 / \nu = 0$
$\nu_3$ , C=O stretch				
A / $\text{cm}^{-1}$	0.34626	0.34385	0.34261	A'/A" = 0.9964
B / $\text{cm}^{-1}$	0.14639	0.14516	0.14508	B'/B" = 0.9995
C / $\text{cm}^{-1}$	0.10492	0.10406	0.10392	C'/C" = 0.9986
$\nu_5$ , CH <sub>3</sub> umbrella				
A / $\text{cm}^{-1}$	0.34626	0.34385	0.34323	A'/A" = 0.9982
B / $\text{cm}^{-1}$	0.14639	0.14516	0.14475	B'/B" = 0.9972
C / $\text{cm}^{-1}$	0.10492	0.10406	0.10376	C'/C" = 0.9971
$\nu_6$ , antisymmetric O–O and C–C stretching mixed with CC–O bending				
A / $\text{cm}^{-1}$	0.34626	0.34385	0.34391	A'/A" = 1.0002
B / $\text{cm}^{-1}$	0.14639	0.14516	0.14476	B'/B" = 0.9972
C / $\text{cm}^{-1}$	0.10492	0.10406	0.10384	C'/C" = 0.9979
$\nu_7$ , symmetric O–O and C–C stretching mixed with CC=O bending				
A / $\text{cm}^{-1}$	0.34626	0.34385	0.34347	A'/A" = 0.9989
B / $\text{cm}^{-1}$	0.14639	0.14516	0.14495	B'/B" = 0.9986
C / $\text{cm}^{-1}$	0.10492	0.10406	0.10384	C'/C" = 0.9979

表 4-5 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算  $\text{CH}_3\text{CO}+\text{O}_2$  所可能生成的產物之振動波數( $\text{cm}^{-1}$ )

species	vibrational wavenumbers/ $\text{cm}^{-1}$
$\bullet\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}\bullet$	3292, 3163, 1549, 1411, 1152, 979, 952, 755, 578, 368, 389, 381
cyc- $\text{H}_2\text{CC}(=\text{O})\text{O}$	3223, 3125, 1990, 1465, 1185, 1106, 1045, 988, 945, 699, 524, 484
$\text{HOOC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{planar})$	3421, 3307, 3177, 1698, 1497, 1438, 1250, 1022, 1001, 869, 775, 681, 645, 523, 421, 340, 319, 209
$\text{HOOC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{staggered})$	3738, 3318, 3188, 1668, 1439, 1400, 1255, 1009, 941, 837, 787, 606, 552, 486, 338, 308, 141, 127
$\text{HOO}(\text{C}=\text{O})\text{CHO}$	3703, 2985, 1810, 1788, 1415, 1368, 1267, 989, 956, 825, 705, 565, 439, 360, 293, 220, 160, 92
$\text{HOOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OO}$	3574, 3193, 3110, 1824, 1466, 1444, 1346, 1278, 1202, 1149, 992, 963, 880, 841, 713, 559, 527, 499, 469, 307, 242, 180, 147, 83
$\text{HOOC}(=\text{O})\text{C}(\text{H})\text{OOH}$	3745, 3742, 3245, 1682, 1431, 1409, 1384, 1288, 1168, 954, 887, 846, 684, 630, 570, 515, 398, 303, 270, 205, 188, 160, 103, 48
$\text{OOC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{OOH}$	3686, 3129, 3066, 1873, 1428, 1403, 1339, 1260, 1185, 1096, 1044, 1009, 888, 733, 642, 552, 484, 425, 399, 292, 213, 135, 113, 55

表 4-6 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算  $\alpha$ -lactone 的振動基態( $\nu=0$ )與激態( $\nu=1$ )轉動常數( $\text{cm}^{-1}$ )

	equilibrium	$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 1 / \nu = 0$
$\nu_2$ , C=O stretch				
A / $\text{cm}^{-1}$	0.82692	0.81779	0.81601	A'/A" = 0.9978
B / $\text{cm}^{-1}$	0.26756	0.26672	0.26519	B'/B" = 0.9943
C / $\text{cm}^{-1}$	0.21099	0.20965	0.20861	C'/C" = 0.9950

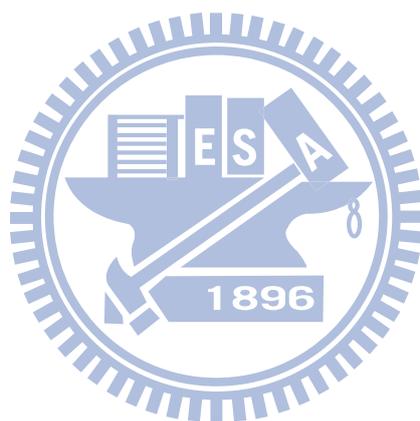


表 4-7 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算  $\alpha$ -lactone 的振動波數( $\text{cm}^{-1}$ )和紅外光吸收強度( $\text{km mole}^{-1}$ )與間質隔離法及本實驗值做比較。

$\nu_i$	sym	mode	B3LYP	B3LYP	matrix	gas
			/aug-cc-pVTZ	/aug-cc-pVDZ	$\text{CO}_2$	
$\nu_9$	a''	$\alpha$ - $\nu_{\text{CH}}$	3073 (1.0) <sup>a</sup>	3233 (1.2) <sup>a</sup>		
$\nu_1$	a'	$s$ - $\nu_{\text{CH}}$	2998 (4.0)	3125 (3.8)		
$\nu_2$	a'	$\nu_{\text{C=O}}$	1965 (512)	1990 (501)	1967	1960 $\pm$ 2
$\nu_3$	a'	$\delta_{\text{CH}_2}$	1428 (0.4)	1465 (0.2)		
$\nu_4$	a'	$\delta_{\text{CH}_2}$	1163 (11)	1185 (9.3)		
$\nu_5$	a'	$\nu_{\text{CO}}$	1094 (74)	1106 (72)		
$\nu_{10}$	a''	$\omega_{\text{CH}_2}$	1042 (0.8)	1045 (0.6)		
$\nu_{11}$	a''	$\rho_{\text{CH}_2}$	979 (3.0)	988 (3.0)		
$\nu_6$	a'	$\rho_{\text{CH}_2}$	920 (72)	945 (74)		
$\nu_7$	a'	$\delta_{\text{CCO}}$	690 (46)	699 (46)		
$\nu_8$	a'	$\delta_{\text{CC=O}}$	526 (6.0)	524 (5.8)		
$\nu_{12}$	a''	$\rho_{\text{CH}_2}$	488 (6.0)	484 (5.8)		
ref.		6	6	this work	18	this work

<sup>a</sup>理論計算之紅外吸收強度，單位為  $\text{km mole}^{-1}$ 。

## 參考文獻

1. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 03, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (1998).
2. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
3. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 785 (1998).
4. S. von Ahsen, H. Willner, and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **121**, 2048 (2004).
5. S. J. Zalyubovsky, B. G. Glover, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys. A* **107**, 7704 (2003).
6. H. Hou, A. Li, H. Hu, Y. Li, H. Li, and B. Wang, *J. Chem. Phys.* **122**, 224304 (2005).
7. J. Lee, C. J. Chen, and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7155 (2002).
8. P. W. Bruckmann and H. Willner, *Environ. Sci. Technol.* **17**, 352 (1983).
9. G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, and M. D. Hurley, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 655 (1997).
10. G. S. Tyndall, J. J. Orlando, C. S. Kegley-Owen, T. J. Wallington, and M. D. Hurley, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 776 (1999).
11. D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, and J. Warnatz, *Phys. Chem. Ref. Data* **34**, Suppl. II (2005).
12. M. M. Maricq and J. J. Szenté, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 333 (1996).
13. D. R. Huang, L. K. Chu, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 234318 (2007).
14. H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.* **89**, 588 (1985).
15. Y. Kurosaki and K. Yokoyama, *Chem. Phys. Lett.* **371**, 568 (2003).
16. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 981 (2007).
17. V. Stakhursky and T. A. Miller, 56th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, (2001)(unpublished).
18. D. E. Milligan and M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **36**, 2911 (1962).

19. G. D. Ruggiero and I. H. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 733 (2001).
20. A. Maranzana, J. R. Barker, and G. Tonachini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4129 (2007).
21. C. M. Roehl, D. Bauer, and G. K. Moortgat, *J. Phys. Chem.* **100**, 4038 (1996).
22. M. M. Maricq and J. J. Szente, *J. Phys. Chem.* **100**, 4507 (1996).

