

摘要

吾人利用步進式時域解析霍式紅外光光譜技術，研究 $O(^1D)$ 與甲醇及其同位素 (CD_3OH 與 CH_3OD) 之反應動態學。 $O(^1D)$ 由 O_3 於 248 nm 雷射光解產生，藉由此技術觀測產物 OH 與 OD 之振轉動放光光譜，以分析光解產物 OH 及 OD 之內能分佈與比例。 $O(^1D) + CH_3OH$ 反應得到產物 OH 之途徑為：



在 $O(^1D) + CH_3OH$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 2.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 1.5$ 之放光譜線，且呈現雙轉動分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $44 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $36 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $28 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在 $O(^1D) + CD_3OH$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 3$ 、 $J \leq 8.5$ ，P2 分支到 $v \leq 3$ 、 $J \leq 7.5$ 之放光譜線，且呈現雙轉動分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $42 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $39 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $29 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；產物 OD 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 7.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 5.5$ 之放光譜線，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，平均轉動能量為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振

動能量為 $43 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；所觀測到產物 $[\text{OH}]/[\text{OD}] = 50.0/50.0$ 。在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OD}$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 4, J \leq 5.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4, J \leq 4.5$ 之放光譜線，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，平均轉動能量為 $12 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $59 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；產物 OD 分佈 P1 分支到 $v \leq 4, J \leq 4.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4, J \leq 7.5$ 之放光譜線，且呈現雙轉動分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $3 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $30 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $23 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；所觀測到產物 $[\text{OH}]/[\text{OD}] = 46.2/53.8$ 。

理論計算方面，利用 Gaussian03 程式以 B3LYP/aug-cc-PVTZ 密度函數理論計算 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 在插入機制之各個過渡態(transition state)及最終產物，並優化結構，將優化結構再以 CCSD(T)/aug-cc-pvTZ 理論計算其相對能量；以及以 MRCI(8,8)//CAS(10,10)/6-311+G(3df,2P) 密度函數理論計算 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 在擷取機制之各個過渡態及最終產物。在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_3\text{OH}$ 實驗裡，吾人所量測到產物 OH($v=1-2$) 振動態之轉動分佈皆呈現 bi-exponential 分佈，所以吾人推斷產物 OH 是氧原子經由插入機制後再斷氫氧基端之 OH，以及氧原子直接抓取氫氧基端上之氫原子為主要反應途徑；而產物 OD 產物($v=1-3$)振動態之轉動分佈皆呈現 Boltzmann 分佈，所以吾人推斷產物 OD 為氧原子

直接抓取甲醇甲基端上之氬原子為主要反應途徑。在 $O(^1D) + CH_3OD$ 實驗裡，吾人所量測到產物 $OD(v=1-2)$ 振動態之轉動分佈皆呈現 bi-exponential 分佈，所以吾人推斷產物 OD 是氧原子經由插入機制後再斷氬氧基端之 OD ，以及氧原子直接抓取氬氧基端上之氬原子為主要反應途徑；而產物 OH 產物 $(v=1-3)$ 振動態之轉動分佈皆呈現 Boltzmann 分佈，所以吾人推斷產物 OH 為氧原子直接抓取甲醇甲基端上之氬原子為主要反應途徑。



目錄

第一章 緒論.....	1
附表.....	8
參考資料.....	10
第二章 實驗原理.....	13
2.1 霍式轉換紅外光譜儀.....	15
2.1.1 Michelson 干涉儀基本原理.....	16
2.1.2 干涉譜與傳統光譜換式轉換關係.....	17
2.2 霍式轉換紅外光譜儀的優點.....	23
2.3 時間解析-霍式轉換紅外光譜法.....	26
附圖.....	33
附表.....	43
參考資料.....	44
第三章 實驗技術與數據處理.....	46
3.1 實驗裝置.....	46
3.1.1 雷射系統.....	46
3.1.2 反應系統.....	46
3.1.3 偵測系統.....	48
3.1.4 其他周邊儀器.....	49
3.2 實驗前準備工作.....	50
3.2.1 CaF ₂ 透鏡組架設與 Welsh mirror 對正.....	50
3.2.2 氣體流速校正.....	52
3.2.3 儀器光學響應曲線量測.....	55
3.2.4 觸發光解雷射的反應時間.....	58
3.2.5 偵測器及相關電子儀器之響應時間.....	59
3.2.6 移動鏡穩定時間之量測.....	61
3.2.7 反應物之配製與純化.....	62
3.3 實驗程序.....	63
3.3.1 光解雷射的準備.....	63
3.3.2 光譜儀之準備與對光.....	64
3.3.3 周邊儀器設定.....	65
3.3.4 進行光解實驗量測產物之放光訊號.....	66
3.4 數據處理.....	68
附圖.....	75
附表.....	85
參考資料.....	125
第四章 結果與討論.....	126

4.1	$O_3 + CH_3OH$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜.....	126
4.1.1	2950-3650 cm^{-1} 光區 OH 分子放射光譜之分析.....	126
4.1.2	產物 OH 之轉動分佈.....	127
4.1.3	轉動弛緩之影響.....	129
4.1.4	產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量.....	131
4.2	$O_3 + CD_3OH$ 在 248 nm 光解之放光光譜.....	132
4.2.1	3800-2170 cm^{-1} 光區 OH 與 OD 放射光譜.....	134
4.2.2	產物 OH 之轉動分佈.....	135
4.2.3	轉動弛緩之影響.....	137
4.2.4	產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量.....	139
4.2.5	產物 OD 之轉動分佈.....	141
4.2.6	轉動弛緩之影響.....	143
4.2.7	產物 OD 之振動分佈及振轉平均能量.....	144
4.3	$O_3 + CH_3OD$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜.....	147
4.3.1	3800-2170 cm^{-1} 光區 OH 與 OD 放射光譜.....	147
4.3.2	產物 OH 之轉動分佈.....	147
4.3.3	轉動弛緩之影響.....	148
4.3.4	產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量.....	149
4.3.5	產物 OD 之轉動分佈.....	151
4.3.6	轉動弛緩之影響.....	152
4.3.7	產物 OD 之振動分佈及振轉平均能量.....	154
4.4	理論計算 $O(^1D) + CH_3OH$ 光解之過渡態與反應途徑.....	157
4.5	$O(^1D) + CH_3OH$ 及其同位素反應之討論.....	159
4.5.1	反應途徑.....	159
4.5.2	各光解途徑之能量計量.....	160
4.5.3	OH 與 OD 分子之分支比率.....	161
4.5.4	由反應速率常數來比較產物 OH 與 OD 之分支比率.....	167
4.5.5	其他連續放光光譜帶之討論.....	168
4.6	$O(^3P) + CH_3OH$ 在 193 nm 光解之放光光譜.....	169
4.6.1	3000-3700 cm^{-1} 光區 OH 分子放射光譜之分析.....	170
4.7	結論.....	172
	附圖.....	176
	附表.....	240
	參考資料.....	258

第一章 緒論

臭氧分子(O₃)的基態和振動激發態，在平流層中和中層大氣都扮演著關鍵性的角色。臭氧層 (Ozone Layer) 中，臭氧的濃度並不高 (不到 1 ppm)，而且非均勻地分布於地球各地區。因為臭氧能吸收太陽光中大部分的紫外線，將這些波長很短的輻射線，轉換成熱能，僅允許少量紫外線能到達地表，並平衡生態系統。在 1930 年，查浦曼 (Sydney Chapman) 首先提出大氣中臭氧變化的四個步驟，定為查浦曼循環(Chapman cycle)[1]：



其中第二步驟生成臭氧，第三與第四步驟卻進行破壞臭氧的反應。如無催化劑，此循環的第四步驟並不迅速，但如果有氫氧自由基(HO)，一氧化氮(NO)，二氧化氮(NO₂)，氯(Cl)以及氯氧自由基(ClO)等催化劑存在，則可加速此步驟而使臭氧的存量減少。當 O₃ 吸收一個波長 λ 小於 310 nm 的光子時，會解離產生一個氧原子與一個氧分子，



兩產物都是處於電子激發態，其中， $O(^1D_2)$ 是第一電子激發態的氧原子，具有的激發能量相較電子基態 $O(^3P_2)$ 高出約 190 kJ mol^{-1} ， $O(^1D_2)$ 是啟動大氣中許多反應的重要起始物[2]。化學氧化碘雷射(oxygen-iodine lasers, OIL)中的活性介質[3-5]。了解 O_3 光解產生 $O(^1D)$ 的產率如何[6]，尤其對於大氣化學有其重要性。

甲醇(Methanol, CH_3OH)在地球的大氣[7]、彗星[8-10]以及在星際介質[11]中是很重要的物種。甲醇是最小的醇類分子，他擁有甲基(methyl group)且具有內轉動運動(internal rotation)，或稱扭轉運動(torsional motion)。由於內轉動運動的低振動頻率以及其和分子內其他振動模有很強的耦合作用，因此很早即被科學家發現此內部轉動運動可促進分子內之能量重新分配(internal vibrational energy redistribution, IVR)的效率。在燃燒化學中，甲醇可用於引擎內部經過直接燃燒或用於燃料電池經過催化電解反應，是一很重要的替代燃料。甲醇經由燃燒後會產生有毒的甲醛，且甲醛樹脂被用於各種建築材料，包括膠合板、毛毯、隔熱材料、木製產品、地板、煙草、裝修和裝飾材料，且因為甲醛樹脂會緩慢持續放出甲醛，因此甲醛成為常見的室內空氣污染之一。從甲醇氧化的機制我們可以知道， $O(^1D) + CH_3OH$ 是此過程中的起始反應。其反應之後可以產生不同的產物 CH_2OH 或 CH_3O ，此兩者繼續被氧化後才會產生甲醛。如果我們想要

了解甲醛在燃燒過程中扮演的角色，就得先從甲醇和氧原子的反應著手。

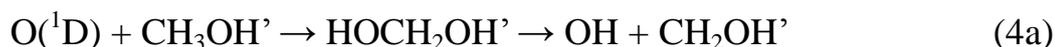
Heicklen 研究組[12]以 213.9 nm 光子光解前驅物 N_2O 得到 $\text{O}(^1\text{D})$ 再與 CH_3OH 反應，研究 N_2O 以 213.9 nm 光解後得到 $\text{O}(^1\text{D})$ 的產率，以及 $\text{O}(^1\text{D})$ 與 CH_3OH 反應後得到 OH 的產率以及 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 之反應速率。由實驗結果得知， $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 反應所觀測到產物 OH 的分支比率為 $46\% \pm 10\%$ ，而觀測到 $\text{O}(^3\text{P})$ 則小於 5%。對於 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 與 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O}$ 相對速率常數為 $k[\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}]/k[\text{O}(^1\text{D})+\text{N}_2\text{O}] = 5.5 \pm 2.0$ ；因為 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O}$ 反應速率常數 $k[\text{O}(^1\text{D})+\text{N}_2\text{O}] = 1.35 \times 10^{-10}$ ，即表示 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 的速率常數為 $k = 7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

Goldstein 和 Wiesenfeld [13] 利用雷射誘發螢光法 (laser-induced fluorescence, LIF)，將分子激發至其電子激發態，再量測其放射之螢光。從螢光光譜之譜強度及躍遷態間之 Frank-Condon 因子即 Honl-London 因子，可計算得之分子基態之相對分佈資訊。以四倍頻的摻釹鈮鋁柘榴石 (Nd/YAG) 雷射光，波長為 266 nm，作為激發光源光解 O_3 產生 $\text{O}(^1\text{D})$ ，所產生之 $\text{O}(^1\text{D})$ 即刻與甲醇及其同位素 (CH_3OD 、 CD_3OH) 反應，主要研究 OH 與 OD 之分支比。 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 反應所得到產物 OH 可能之反應途徑，如下列所示：

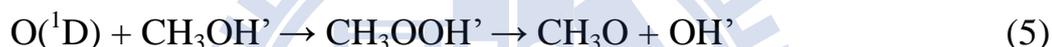
(1) O(¹D)原子直接擷取(abstraction)甲基端或氫氧基端上之氫原子。



(2) O(¹D)原子插入(insertion)甲基端的 C-H 鍵後再進行各種分解之反應(elimination)。



(3) O(¹D)原子插入 O-H 鍵或 C-O 鍵後再產生 O-O 鍵裂解(scission)。

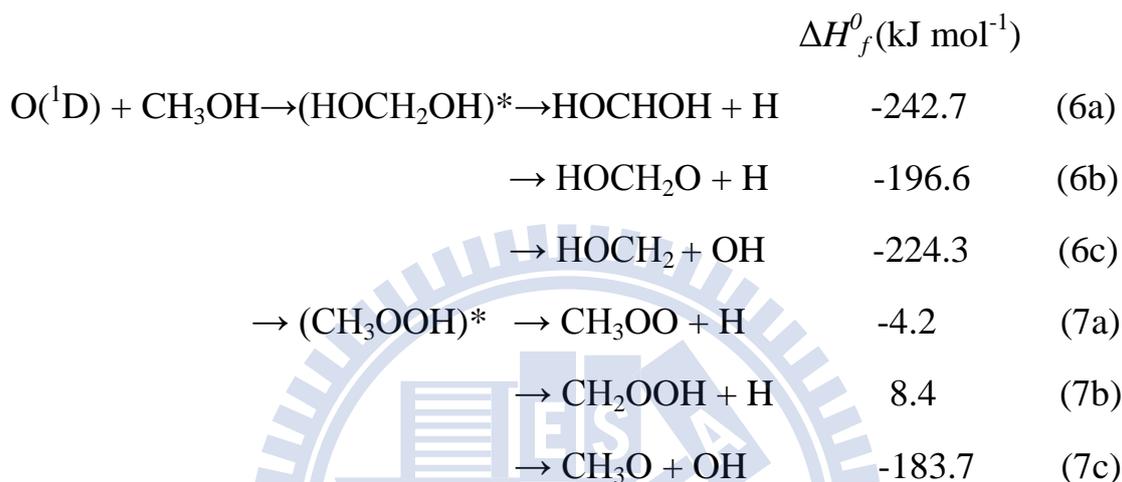


由實驗得到 O(¹D) + CD₃OH 和 O(¹D) + CH₃OD 反應裡所觀測到的產物 OH(OD)分支裡有 70 % 來自於氫氧基位置，另外 30 % 來自於甲基位置，且反應機制傾向 O(¹D)原子插入 CH₃OH 的氫氧基位置。在 O(¹D)與甲醇同位素實驗裡並沒有觀測到產物是由反應途徑(3c)而來的，除非是 O(¹D)與較大的醇類反應才会有極小產率是經由反應途徑(3c)。

另外，在 O(¹D) + CD₃OH 實驗裡觀測到產物 OH 振動能階 v = 1 與 v = 0 比率為 [OH(v=1)]/[OH(v=0)] = 0.68 且產物 OD/OH 之比率為 0.4；在 O(¹D) + CH₃OD 實驗裡觀測到產物 OH 振動能階 v = 1 與 v = 0 比率為 [OH(v=1)]/[OH(v=0)] = 0.76 且產物 OD/OH 之比率為 2.3，列於表 1-1。

Kawasaki 研究組[14]以 193 nm 光解前驅物 N₂O 或以 248 nm 光解前驅物 O₃ 得到 O(¹D)，所產生之 O(¹D)即刻與甲醇及其同位素

(CH₃OD、CD₃OH)反應，利用 Lyman- α 波長(121.1 nm)激發產物 H 和 D 原子至其電子激發態，再量測其放射之螢光，經由計算得到 H 和 D 原子之移動能及產物 H/D 分支比。他們認為 O(¹D) + CH₃OH 可能的反應途徑及其標準反應焓如下列所示[15]：



此研究組實驗結果觀測到之產物 OH 主要經由反應途徑(6c)。另一方面由標準反應焓來看，觀測到產物 H 原子主要經由反應途徑(5a)，因為其大量的放熱，且反應 O(¹D)經由插入甲醇甲基端之 C-H 鍵，所得產物 H 為經由中間產物 HOCH₂OH 斷 O(¹D)所產生之新之 O-H 鍵是斷原本甲醇本身 O-H 鍵之五倍。此研究組另外使用 193 nm 激發混合反應物 N₂O/CD₃OH 及 CH₃OD/Ar，觀測得到產物 H 的動能為 39.7 kJ mol⁻¹，所以產物 H 原子的反應途徑必為經由放熱反應的式(5a)。此研究組利用擬一階(pseudo-first-order)實驗條件測量得到 O(¹D) + CH₃OH 反應速率常數為 $(5.1 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，基於此反應速率常數及氘 (D) 的反應速率常數 $k_D = (0.94 \pm 0.5) \times 10^{-10}$

$\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ [16]，以及實驗 $\text{O}(^1\text{D})$ 與 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{D}_2$ (1:1) 反應光解後得到的產物 $[\text{H}]/[\text{D}]$ 的分支比為 0.97 ± 0.10 ，經過計算得到 H 原子的量子產率 $\Phi_{\text{H}} = 0.18 \pm 0.02$ ，因為在其實驗條件下 $\text{O}(^1\text{D})$ 經 CH_3OH 淬熄 (quenching) 至 $\text{O}(^3\text{P})$ 的效率相當低 [17]，如果忽略 $\text{O}(^3\text{P})$ 對產物 OH 的貢獻，則 OH 的量子產率為 $\Phi_{\text{OH}} = 0.82 \pm 0.02$ 。比較這實驗和同研究組另一 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4$ 實驗 [16] 以及 DeMore 研究組的 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ 實驗 [15(a)]，所得到的不同反應速率，列於表 1-2，由表 1-2 可得到 $\text{O}(^1\text{D})$ 插入氫氧基 (O-H 鍵) 的反應速率常數是 $\text{O}(^1\text{D})$ 插入甲基 (C-H 鍵) 的 3 倍。

Lee 和 Lin 的研究組 [18] 以活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜系統測量 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 之反應，並利用模型適解法 (modeling fit method) 求得此反應在 989-1450 K 的速率常數，以及理論計算 B3LYP/6-311+G(3df, 2p) 密度函數理論計算 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 可能之光解途徑上各個過渡態 (transition state) 及最終產物，以及利用 CCSD(T)/6-311+G(3df, 2p) 優化結構及位能圖。此研究組以 SO_2 為氧原子的光解前驅物。將待測的 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SO}_2/\text{Ar}$ 混合氣體送進衝擊波管偵測區，在反射衝擊波通過偵測區，系統達成穩定的高溫狀態約 100 μs 後 (衝擊波到達最後一個偵測器約 200 μs 後)，再導入 193 nm ArF 準分子雷射 (248 nm KrF 準分子雷射)， SO_2 分子會被光解成 O 及 SO，此時產生的氧原子即刻和

甲醇分子反應。藉由量測光電倍增管之信號隨時間的變化情形，可推算出氧原子消失的速率，進而得知 $O(^3P) + CH_3OH$ 反應的速率常數。

$O(^3P) + CH_3OH$ 反應可能產生OH之兩種解離途徑分別為：



在反應途徑(7a)為 $O(^3P)$ 抓取甲醇之甲基端上之氫原子形成一過渡態TS1，最後斷C-H鍵產生 $CH_2OH + OH$ ，其反應能障為 $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $-5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ；反應途徑(7b)為 $O(^3P)$ 抓取甲醇之氫氧基端上之氫原子形成一過渡態TS2，最後斷O-H鍵產生 $CH_3O + OH$ ，其反應能障為 $10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。而實驗所得到之反應速率常數在986-1450 K的溫度範圍內，表示如下：

$$K_{7a}(T) = (8.83 \pm 1.26) \times 10^{-11} \exp[-(3476 \pm 175)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (1-1)$$

且於1450 K得到之反應速率常數為 $8.09 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

本實驗使用 248 nm 作為激發光源光解 $O_3 + CH_3OH$ 及其同位素 $O_3 + CD_3OH$ 、 $O_3 + CH_3OD$ ，研究 OH 和 OD 之內能分佈及分支比，進而了解 $O(^1D) + CH_3OH$ 反應之動態學。另使用 193 nm 作為激發光源光解 $O_3 + CH_3OH$ ，研究其內能分佈。

表 1-1. $O(^1D)$ 與不同氘取代之 CH_3OH 分子反應之產物 OH 與 OD 的比例，以及 OH 或 OD 在 $v=0$ 及 $v=1$ 振動能階之比例[13]。

Substrate	(OH+OD) ^a	OD/OH	$\frac{OH(v''=1)}{OH(v''=0)}$	$\frac{OD(v''=1)}{OD(v''=0)}$	$\frac{OD(v''=2)}{OD(v''=0)}$
CH ₃ OH	0.58(0.02)		0.70(0.05)		
CD ₃ OH	0.96(0.26)	0.4(0.2)	0.68(0.04)	0.65(0.05)	0.46(0.20)
CH ₃ OD	0.82(0.10)	2.3(0.5)	0.76(0.11)	0.43(0.07)	0.26(0.02)
CD ₃ OD	0.77(0.14)			0.53(0.01)	0.36(0)

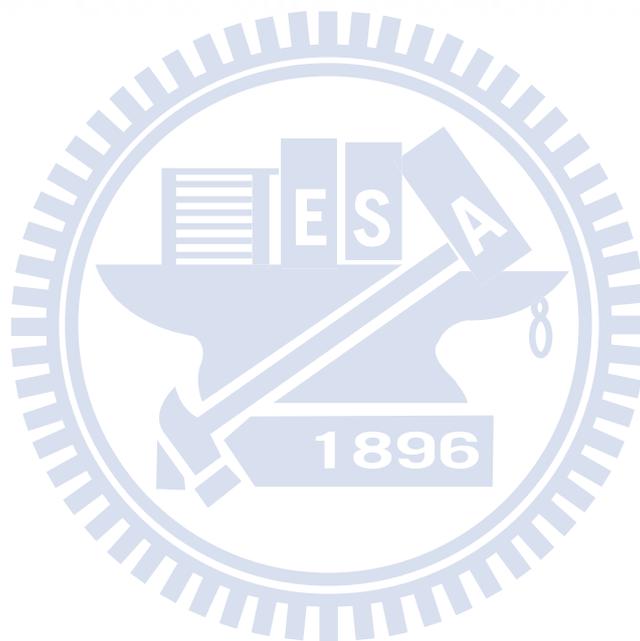
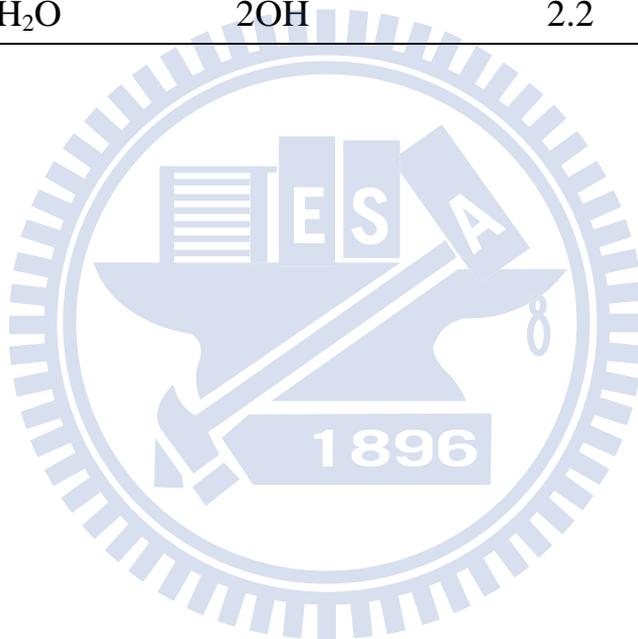


表 1-2. $O(^1D)$ 和 CH_3OH 、 CH_4 以及 H_2O 的反應速率[14]

Reactant	Products	$k \times 10^{-10}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$
CH_3OH	$HOCH_2O+H$	0.9 ± 0.01
	CH_3O+OH	4.2 ± 0.1
CH_4	CH_3O+H	0.2
	CH_3+OH	1.2
	CH_2O+H_2	0.14
H_2O	$2OH$	2.2



參考資料：

1. S. C. Chapman, *Memoirs of the Royal Meteorological Society* **3**, 103-25 (1930)
2. R. P. Wayne, *J. Photochem.* **25**, 345 (1984).
3. W. E. McDermott, N. R. Pchelkin, D. J. Benard and R. R. Bousek, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 469 (1978).
4. S. J. Davis, W. E. McDermott and M. C. Heaven, *Opt. Sci. Eng.* **121**, 413 (2007).
5. M. C. Heaven, *Ad. Ser. Phys. Chem.* **11**, 138 (2001).
6. H. A. Michelsen, R. J. Salawitch, P. O. Wennberg and J. G. Anderson, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2227 (1994)
7. E. Murad, W. Swider, R. A. Moss, and S. Toby, *Geophys. Res. Lett.* **11**, 147 (1984).
8. J. M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **330**, 375 (1998).
9. J. Davies and T. Kerr, *Int. Astron. Union Circ. No. 7201*, 1 (1999).
10. Y. L. Yung and W. B. DeMore, *Photochemistry of Planetary Atmospheres* (Oxford University Press, New York, 1999), pp. 99–101.
11. T. Jacq, C. M. Walmsley, R. Mauersberger, T. Anderson, E. Herbst, and F. C. de Lucia, *Astron. Astrophys.* **271**, 276 (1993).
12. T. L. Osif, R. Simonaitis and J. Heicklen, *J. Photochem.* **4**, 233

- (1975).
13. N. Goldstein and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **78**, 6725 (1983).
14. Y. Matsumi, Y. Inagaki and M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.* **98**, 3777-3781 (1994).
15. Heats of reactions are calculated based on the heat of formation ΔH_f^0 (kcal/mol) and the bond dissociation energies D^0 (kcal/mol) reported in (a) W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Molina, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard and A. R. Ravishankara *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*; JPL Publication 90-1; NASA: Pasadena, 1990. (b) Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*; John Wiley & Sons: New York, 1968. (c) Danvent, B. deB. *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*; NSRDS-NBS (USA) 3 1; 1970. (d) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm, *NES Tech. Note 27 & 3*, US. Government Printing Office; Washington D.C., 1968. ΔH_f^0 (kcal/mol) values used here are 104.9 (O(¹D)), -48.2 (CH₃OH), 52.1 (H), 3.8 ± 2 (CH₃OO), -6.2 (CH₂OH), 3.5 (CH₃O). -54* (HOCHOH), -42* (HOCH₂O), and 7* (CH₂COOH). The asterisked values are estimated from ΔH_f^0 (CH₂(OH)₂) = -93.5, ΔH_f^0 (CH₃OOH) = -31.3, $D^*(\text{RO-H}) = 103.6$, $D^0(\text{CH(OH)-H}) = 92$, and $D^0(\text{CH}_2(\text{COOH})\text{-H}) = 90$ kcal/mol.
16. Y. Matsumi, K. Tonokura, Y. Inagaki and M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.* **97**, 6816 (1993)
17. K. Schofield, *J. Photochem.* **9**, 55 (1978).

18. C. W. Lu, S. L. Chou, Y. P. Lee, S. Xu, Z. F. Xu and M. C. Lin,
J. Chem. Phys. **122**, 244314 (2005)



第二章 實驗原理

當分子經由光激發至其電子激發後，以物理層次而言，其能量之轉移可藉由放光機制，如躍遷至較低之相同電子自旋態所產生之螢光輻射 (fluorescence) 或躍遷至較低之不同電子自旋態所產生磷光 (phosphorescence) 輻射過程，或藉由非輻射方式之能量轉移方式，如：與鄰近之分子碰撞而 relaxation、分子內振動能轉移 (intramolecular vibrational energy redistribution, IVR)、內轉移 (internal conversion, IC) 及系統間轉移 (intersystem crossing, ISC) 過程而使能量衰減。在化學層次上，分子受光後可能經躍遷至其排斥態而直接斷鍵，或躍遷至預解離之位能面而間接斷鍵，或異構化 (isomerization) 形成其他異構物。因此，光分解之動態學研究可使吾人能於分子之層級深入探討其光化學過程，如：斷裂碎片之移動能分佈、角分佈、內能及反應過程中結構變化，亦可深入地探討初始母分子之振動模式與產物態分配之關聯性。

在光分解的實驗中，光解碎片移動能光譜法 (photofragment translational spectroscopy : PTS) 常搭配之偵測技術如飛行時間譜 (time of flight)、氫原子雷德堡態飛行時間譜 (H-atom Rydberg tagging time of flight)、都卜勒位移光譜 (Doppler spectroscopy) 及離子成像 (ion imaging) 等方式，以上各種技術可提供吾人詳盡之化學反應其產物動能分佈及

角分佈資訊，對於簡單的系統，較有可能利用能量守恆間接地估計產物之內能，但對於較複雜的系統，以此技術來研究產物內能的分佈較為困難。

研究產物之內能分佈則多由下幾種常用之量測技術，如雷射誘發螢光(laser-induced fluorescence, LIF)、共振加強多光子游離光譜(resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy, REMPI)、紅外放光或吸收光譜等。除了同核雙原子分子外，大部分的分子均會吸收紅外光。由於不同分子的紅外光譜如人的指紋般各不相同，因此紅外光譜法常用於定性或定量分析。

若欲偵測之物種具有較高之振動能，則觀測 $v \geq 1$ 的振動能階之紅外放光是最直接的方法，但無法得到 $v = 0$ 能階之資訊。利用傳統分光光譜法可鎖定特定波長作檢測，但掃描波長極度費時，靈敏度低，太強或太弱的訊號都無法測出，光譜解析度差，並不適合進行高解析度光譜的研究。霍式紅外光光譜儀(Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR)具有高偵測靈敏度、高波長準確度、高解析度及多重波長(multiplex)偵測性等特性，因此，幾乎已經取代傳統分光式光譜儀。

近年來所發展之步進式掃描霍式轉換光譜儀(step-scan Fourier-transform spectroscopy, ss-FTS)，結合脈衝式雷射，使舊領域

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。此技術最大特點為一次實驗中即能獲得有關紅外光放光或紅外吸收之時域解析及波長解析之訊息。因此，已被應用於偵測瞬態物種之紅外放光[1-3]、凝態[4,5]及氣態[6-10]之時域解析吸收光譜，可進行化學動力學、動態學及光譜學等研究。

2.1 霍式轉換紅外光譜儀

西元 1891 年，Michelson 發明干涉儀(interferometer)[11]，基本原理為藉由光程差使入射光產生干涉現象以紀錄其干涉圖譜(interferogram)，再利用理論推算將干涉圖譜轉換成一般傳統光譜。礙於當時技術有限，且轉換程序相當粗略，故僅能解析鈉原子線光譜的細微結構(fine structure)。西元 1949 年 Fellgett[12]、Jacquinot[13]等人提出利用 FTS(Fourier-transform spectroscopy)方法，可在短時間內得到比傳統上利用光柵或稜鏡等方法所得具有更高解析度的光譜。至西元 1965 年，Cooley 和 Tukey 等人[14]提出一種快速霍氏轉換(fast Fourier transform, FFT)，使計算時間減少，提升干涉圖譜的轉換效率。其後，由於微電腦與小分子氣體雷射兩大技術的發展，藉由使用氦氖雷射(He-Ne laser)[15]精確地量測干涉儀中移動鏡造成的光程差，並結合新進之微電腦處理系統，使計算的時間減少，尤其當序列長度較長時，效果更為顯著。西元 1980 年後，商業化之霍氏轉換紅外光譜儀

逐漸取代利用分光技術的傳統紅外光譜儀。

2.1.1 Michelson 干涉儀基本原理

霍式轉換紅外光譜儀的核心部分包含 Michelson 干涉儀及訊號擷取處理系統。Michelson 干涉儀主要由分光片 (beamsplitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成 [14]，其光學結構如圖 2-1 所示。光源經過聚焦鏡後，形成平行光進入干涉儀並導向分光片。理想情況下，分光片將入射平行光平均分成強度相同的兩道光束，其中一道光束穿透分光鏡，經由移動鏡反射後再經由分光片反射導向偵測器，另外一道光束則由分光片反射至固定鏡，之後再經由固定鏡反射後穿過分光片並導向偵測器。當移動鏡沿著光軸移動時，匯集於偵測器之兩道光束所經過的光程不同，造成相位差 (phase difference) 的改變，因而產生干涉現象。

當移動鏡與分光片之距離和固定鏡與分光片的距離相等時，此時兩道光束經過相同的光程，其光程差 δ 為 0，偵測器量測到很強的訊號。對於單色光而言，當光程差為半波長的偶數倍 ($\delta = n \times \lambda/2$ ； $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$) 時，此兩道光束抵達偵測器時為同相位 (in-phase)，形成建設性 (constructive) 干涉，此時匯集之光強度最強；若光程差為半波長之奇數倍 ($\delta = n \times \lambda/2$ ； $n = \pm 1, \pm 3, \dots$)，則兩道光束抵達偵測器時為反相位 (out-of-phase)，形成破壞性 (destructive) 干涉，光束強度最弱。

因此當移動鏡來回移動時，由於光程差的改變，使得匯集之光束重複地經過建設性及破壞性干涉，故偵測器所量測之訊號會隨之變強變弱；當移動鏡以定速(v)移動時，光程差之變化率隨時間成正比，為時間之函數($\delta = 2vt$)，因此，可由偵測器測得一隨時間變化之干涉圖譜(interferogram)。

2.1.2 干涉譜與傳統光譜換式轉換關係

如圖(2-1)所示，當一波數為 $\tilde{\nu}$ 之單色光經過分光片後，分成兩束光，此兩光束在分別經移動鏡和固定鏡反射後，其電場變化可分別表示為：

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

$$E_2 = RTCE_m \cos (\omega t - 2\pi\tilde{\nu}y) \quad (2-2)$$

其中 R 為分光片之反射率(reflectance)、 T 為分光片之穿透率(transmittance)、 C 為與偏振相依(polarization dependent)之常數、 E_m 為電場強度振幅、 ω 為電磁波之角頻率(angular frequency, $\omega = 2\pi\nu$)， t 為時間點(time)、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)、 δ 為光程差、 $y/2$ 為固定鏡與分光片的距離。

因為光束強度 I 與 $|E|^2$ 成正比，故光束經過分光片分開最後匯集於偵測器之光束強度為：

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

$$\begin{aligned}
&= 2I(\tilde{\nu}) \cos^2(\pi\tilde{\nu}\delta) \\
&= I(\tilde{\nu})[1 + \cos(\pi\tilde{\nu}\delta)]
\end{aligned} \tag{2-3}$$

其中 $I(\tilde{\nu})$ 為與波數相依(wavenumber dependent)之常數，即傳統之光譜函數， $I(\delta)$ 為單色光之干涉譜。對單色光而言，其干涉譜為餘弦曲線圖形，因為每當光程差為波長的整數倍時，光強度最強。圖 2-2 為不同光源之傳統光譜及其對應的干涉圖譜，其中(a)顯示為單色光源的干涉圖譜，為一簡單的餘弦波，(b)顯示兩道頻率相近之單色光源的干涉圖譜相互干擾，(c)顯示一連續光源之干涉圖譜，除了 $\delta = 0$ 具有高強度外，其餘光程差強度均極弱。

利用霍氏轉換方式即可將干涉圖譜轉換成傳統光譜，其數學式如下：

$$\begin{aligned}
B(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\
&= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu})
\end{aligned} \tag{2-4}$$

式(2-4)之實數部分可描述干涉圖譜經霍氏餘弦轉換所得到之傳統光譜，如下表示：

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

理想之干涉圖譜應為一左右對稱圖形，因此可將(2-5)式改寫成兩倍的 $\delta = 0$ 到 $+\infty$ 積分表示：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \tag{2-6}$$

亦即理想之干涉圖譜必須記錄光程差由零至無限大的強度，但實際上，

移動鏡移動的距離有限，光程差無法達到無限大。假設實驗上只能得到 $\delta = -L$ 到 L 之間的干涉圖譜，以 $I'(\delta)$ 表示，則該干涉圖譜如同理想之干涉圖譜 $I(\delta)$ 受到一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ 的作用[16]，而 $D(\delta)$ 的定義如下：

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 && \text{當 } \delta \leq |L| \\ D(\delta) &= 0 && \text{當 } \delta > |L| \end{aligned} \quad (2-7)$$

因此，偵測器所測得的光束強度隨光程差的變化函數可改寫成下列的式子：

$$I'(\delta) = I(\delta) \cdot D(\delta) \quad (2-8)$$

即傳統光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為

$$B'(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-9)$$

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

兩個函數之乘積的霍氏轉換為此兩個函數個別霍氏轉換後之卷積

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

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

ILS)，其數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{\pi\tilde{\nu}} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2-10)$$

其圖形如圖 2-3(a)所示。而 $I(\delta)$ 作霍氏餘弦轉換後為 $B(\tilde{\nu})$ ，因此，理

想傳統光譜和儀器譜線形狀函數卷積的結果為：

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

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

$$\begin{aligned}
 G(\tilde{\nu}) &= B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \\
 &= 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L]
 \end{aligned}
 \tag{2-3}$$

其圖形如圖 2-3 所示，原本應為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且頻寬無限窄的圖譜，由於移動鏡無法移動至無限遠處而經匣式截斷函數修正，使得譜線變寬，主峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)為 $\frac{0.605}{L}$ ，此半高寬常被用來表示霍氏紅外光譜的理論解析度(theoretical resolution)。被截斷的干涉譜經轉換後的傳統光譜，在主峰兩側會有小側波(side lobe)，常會和鄰近的微弱吸收混淆。

為了除去匣式截斷函數造成的側波干擾，可用其他函數取代匣式截斷函數，其作用彷彿削去主峰旁的足部一樣，故稱此類函數為削足函數(apodization function)。表 2-1 列出幾種簡單的削足函數[17]，從中可發現削足函數雖然可以降低測波之干擾，但卻也導致主峰的頻寬增加。因此，如果頻寬不是重要的考量，則可選擇 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right|$ 值較小的削足函數；反之，若頻寬是主要的考量因素，則可選用 FWHM 較小的削足函數。除了這些考慮因素外，還要考量解析度與譜線密度，再選擇適合該實驗條件的削足函數。

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

$$\begin{aligned} A(\delta) &= 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) & \text{當 } \delta \leq |L| \\ A(\delta) &= 0 & \text{當 } \delta > |L| \end{aligned} \quad (2-13)$$

經由霍氏轉換之後，其儀器譜線形狀函數的數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{(1.08 - 0.64L^2\tilde{\nu}^2)L \sin(2\pi L\tilde{\nu})}{2\pi L\tilde{\nu} - 8\pi L^3\tilde{\nu}^3} \quad (2-4)$$

由於電子濾波器、光學元件及不當取樣等因素會造成相位差 (phase error)，影響干涉圖譜之對稱性。如光學元件對不同頻率的光有不同之響應，對不同頻率的光也會產生不同的相位延遲($\theta(\tilde{\nu})$ ，phase lag)效應，因此，必須利用相位修正(phase correction)來修正此誤差。亦即(2-5)式必須加上 $\theta(\tilde{\nu})$ 以進行相位修正，才能描述真實之干涉圖譜：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}\delta - \theta(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) [\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\cos(\theta(\tilde{\nu})) + \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)\sin(\theta(\tilde{\nu}))] d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2-5)$$

上式中之 $\theta(\tilde{\nu})$ 效應相當於原餘弦函數中引入一正弦函數成分，使原本以 $\delta = 0$ 對稱之干涉譜變得稍不對稱。如果只是以餘弦霍氏轉換將會導致光譜上的誤差，因此，(2-4)式中，將干涉圖譜進行霍氏餘弦及正弦轉換後即可得相位角：

$$\theta(\tilde{\nu}) = -\arctan \frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \quad (2-6)$$

最後，可進一步得到修正後之傳統光譜。

此外，不當取樣也會影響所量測之干涉圖譜。當理想的干涉圖譜對稱於 $\delta = 0$ ，但如果第一個取樣點並非於 $\delta = 0$ ，而是在 $\delta = -\varepsilon$ 時，實際之干涉圖譜應修正表示為[14]：

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-7)$$

此因素所造成的誤差也和有相位差類似。因此，無論是不當取樣或濾波等因素所產生干涉譜的相位誤差均可以相位修正之數學步驟加以修正，以避免光譜轉換後所得之傳統光譜發生嚴重的誤差。本實驗所使用的相位修正方法為 Mertz method[18][19]。

通常實驗僅擷取單邊之干涉圖譜(single-sided interferogram)，以節省掃瞄時間及縮短霍氏轉換運算量及時間，故相位校正程序相當重要。實驗時於干涉圖譜 $\delta = 0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含 $2n$ 個數據點的雙邊干涉圖譜，如圖 2-4 所示，再將此區域進行 FFT 轉換，以取得相位誤差資訊，作為相位校正。而 n 值的大小取決於實驗時所選擇的相位解析度(phase resolution)，一般而言， n 值必須大於 250。

一般的霍氏轉換紅外光譜儀有三組不同光源之干涉儀，三組干涉儀共用分光鏡和移動鏡。三組光源包括連續波長的紅外光源、氦氖雷射以及連續白光光源，分別做為偵測樣品光譜、測量取樣之相對光程差、定義零光程差點之用途，圖 2-5 為其干涉圖譜及傳統光譜。氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源(波長= 632.8 nm)，故其干涉圖

譜為一餘弦函數。如圖 2-6 所示，餘弦波每段波長有兩個零交叉點，其固定間隔為 316.4 nm。霍氏轉換紅外光譜儀以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點(zero-crossing)做為定位點，建立一個固定光程差的量度法，並以之作為取樣的間隔。由於此餘弦波之頻率與移動鏡速率成正比，若移動鏡速率稍有變動時，則餘弦波之頻率亦隨之改變。因此，電腦係依光程差之改變(即：He-Ne 之 zero-crossing)而非時間的改變來取樣，才能確保每一個取樣點之光程差的準確性。由於氦氖雷射只能定位移動鏡位移每段距離的相對位置，故利用白光光源干涉圖譜的最高點作為零光程差位置的訂定。如圖 2-5 (c)所示，連續波長的白光，其干涉圖譜在 $\delta = 0$ 時，為完全建設性干涉，強度最大，而 $\delta > 0$ 時強度迅速減弱，故可產生一個強而窄的訊號，以此定位取樣的起始點。然而，本實驗所使用的 Bruker FTIR 是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準的定位移動鏡的位置，因此僅使用兩組干涉儀，不需使用連續白光干涉儀的部分。在實驗正式擷取數據前，先利用光譜儀的紅外光源(globalbar)對正(align)干涉儀，並儲存干涉圖譜的波峰相對之光程差位置，作為零光程差的參考基準點，以確保每個干涉圖譜擷取訊號的起始點一致，才可多次掃瞄光譜而不失真。

2.2 霍式轉換紅外光譜儀的優點

霍式轉換光譜儀相較於傳統分光光譜儀有下列之優點：

1. 高光通量之優點(throughput advantage):

由於傳統分光儀的解析度受到狹縫開口的限制，而干涉儀無須使用光狹縫及光柵等裝置，只是利用光圈來限制光的散射角，因此光通量遠高於傳統分光儀。相較於傳統分光儀，偵測器所測得訊號較強，靈敏度較高，也有更好的訊雜比，此優點由 Jacquinot 提出，故又俗稱 Jacquinot 優點[13]。

2. 多重波數之優點(multiplex advantage):

傳統掃描式之光譜儀只能掃描一小段波長，並需要分光掃描，故容易受到光源或吸收物濃度變化之影響，而且單一光柵並不適用於所有光區，所以在更換時會有光譜不連續的情形。而 FTIR 是利用干涉現象來分光，故能同時偵測整個光區，且在更短的時間內擷取整個光區的光譜。因此，對於相同光譜範圍及相同解析度之光譜，FTIR 所需的偵測時間遠小於傳統的分光儀。此外，在相同時間下，干涉儀可藉由多次掃描平均來提高訊雜比。如果雜訊是以隨機的形式出現，則該訊雜比(signal-to-noise ratio, SNR)與掃描次數 N 的關係如下：

$$\text{SNR} \propto \sqrt{N} \quad (2-18)$$

此優點由 Fellgett 提出，亦稱 Fellgett 優點[12]。

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

傳統分光儀無法直接利用光柵的轉動角度來準確地對應實際選

擇的波數，必須利用標準樣品產生的已知譜線來校正其絕對波數位置。

而干涉儀則是利用氦氖雷射精確地標定光程差，經由霍氏轉換干涉圖譜得到波數準確度可達 0.001 cm^{-1} 。因此，干涉儀在波數的準確度上遠高於傳統分光儀，且不需要另外進行波數的校正工作。此優點由 Connes 提出，又稱 Connes 優點[20]。

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

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

$$\Delta\nu = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{1}{\delta_{\max}} \quad (2-19)$$

其中 $\tilde{\nu}_1$ 、 $\tilde{\nu}_2$ 為兩道恰可完全解析的波數， $\Delta\nu$ 即為完全解析度[14]。而最大光程差 δ_{\max} 即為移動鏡移動距離的兩倍；因此，解析度亦可與兩倍的移動鏡移動距離成反比。目前市售 FTIR 之最大解析度可達到 0.001 cm^{-1} 的解析度，遠較於傳統分光儀高。

5. 抑制散逸光之優點(stray-light control):

波長與單光儀設定不同之光子穿越入口狹縫或光圈後，理論上不應由出口狹縫射出，但因為光學零件之不完美，極少部分仍可由出口狹縫散逸而被偵測器偵測到，此稱為散逸光(stray-light)。對於傳統分光儀而言，欲降低此散逸光並不容易。然而就干涉儀而言，對於每一

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

6. 靈活且應用廣泛(versatile)之優點:

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

2.3 時間解析-霍氏轉換紅外光譜法

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

一. 連續式掃描模式(continuous-scan mode):

未將霍氏轉換紅外光譜儀取樣模式做任何重大的改變，只是結合

適當之反應系統。連續式掃瞄模式又可分成幾種的掃瞄技術：

1. 氣流管法(flow tube method):

此實驗方式乃將 FTIR 與裂解氣流管(discharge flow)結合。於管中任一位置化學反應的程度皆維持在 steady state 的狀態下，藉由改變氣流管內伸縮管導入反應物開始反應與偵測器(FTIR)的距離，以觀察不同反應時間的紅外放光之變化。儘管此實驗裝置已可觀測產物隨時間變化的放光光譜，但受限於氣流管內伸縮管可改變的距離及氣流管的抽氣速率，此實驗方式的時間解析度只達數十毫秒範圍，無法觀測更短時間之化學變化[21-24]。

2. 快速掃瞄 (rapid scan):

直接利用移動鏡快速掃瞄一次或數次的時間為時間的解析度，故時間的解析度主要受限於移動鏡的移動速率。而移動鏡在快速移動中，其穩定度也間接限制了移動速率，因此利用快速掃瞄可達到的時間解析度也只能有數十毫秒(ms)範圍[25]，且訊雜比通常受到限制。

3. 同步式掃瞄(synchronous scan):

移動鏡需保持固定速率持續的移動，通過零交叉點時送出脈衝以觸發反應，產生瞬態放光，並同時在固定延遲時間擷取訊號[1-3, 5, 26]。以一般市售之 FTIR 為例，如果其移動鏡的最小移動速率為 0.05 cm s^{-1} ，則每秒會通過 3161 個零交叉點。對目前進行光解的高能量脈

衝雷射來說，是很難產生如此高重複頻率但強度足夠又穩定的之雷射光；而且在高重複頻率的動作下，反應系統內氣體的更新速率也相對要提高，但不易有幫浦可滿足如此高抽氣速率的條件。此外，在同步式掃瞄模式下，移動鏡移動速度是否能長時間維持其穩定性，亦是造成誤差的大問題之一。

4. 非同步式掃瞄 (asynchronous scan) :

非同步式掃瞄是利用移動鏡反覆穩定地掃瞄，光解雷射以另一頻率重覆觸發。每次觸發雷射後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃瞄之後，將訊號點集合在一起所成的干涉圖譜轉換成傳統光譜。所以雷射之觸發與干涉圖譜掃瞄之間並非同步進行，即氦氖雷射干涉圖譜和反應起始時間並沒有關連。此方法的優點是反應觸發無須與移動鏡到達零交叉點的時間同步，可避免同步式掃瞄對光解雷射的高重複頻率之要求。然而，非同步式掃瞄的缺點是每一次實驗只能得到某單一時間下的光譜，無法一次得到所有觸發後不同時間下的光譜[5]。

二. 步進式掃瞄模式(step-scan mode):

步進式掃瞄模式中移動鏡並非如傳統 FTIR 般連續式地移動，而是利用電子儀器控制移動鏡精準地定位在氦氖雷射零交叉點上，後才觸發反應，開始擷取時間解析的訊號。當每次移動鏡移動到下一個定位點時，需要時間待其穩定靜止，此時間稱為定位時間(settling time)，

定位時間與移動鏡所走距離有關，通常在 20-100 ms 之範圍內。待移動鏡穩定後，反應隨即被觸發並開始擷取訊號。在此一特定的移動鏡位置(定位點)上，可累積多次的訊號加以平均後，再移動到下一個定位點擷取訊號，待完成所有的擷取訊號程序後，重新組合並轉換成光譜，即可得到不同時間下的光譜[7][9-10][27-28]。

步進式掃瞄模式示意圖如圖 2-7 所示。當移動鏡穩定停在 x_1 位置，待反應觸發之後，每隔固定的時間間隔擷取訊號，並觸發多次反應，累加多次訊號作平均，即可得到訊號序列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、……、 $I(x_1, t_m)$ 。接著，當移動鏡移動到下一個位置 x_2 ，並取得訊號序列 $I(x_2, t_1)$ 、 $I(x_2, t_2)$ 、 $I(x_2, t_3)$ 、……、 $I(x_2, t_m)$ ；重複此方式至擷取完所有的訊號序列，將這些訊號序列組合成訊號陣列。最後，重組訊號序列，例如：在同一時間 t_k 下的訊號序列 $I(x_1, t_k)$ 、 $I(x_2, t_k)$ 、 $I(x_3, t_k)$ 、……、 $I(x_n, t_k)$ 即相當於在時間 t_k 下所測到的干涉圖譜，再轉換成傳統光譜，即可得到相當於時間 t_k 之傳統光譜；對所有之時間點 t_j 作相同的轉換，即可得到時間解析的光譜。

與同步式掃瞄模式相比較，步進式掃瞄可以經由掃瞄一次得到各個不同反應時間下的光譜；取樣過程中，在每個訊號擷取點可進行多次訊號的累計以提高訊雜比，對於能量不穩定的雷射脈衝亦有平均其脈衝強度的效果，其累計平均之時間原則上亦不受限制，故不需要極

高重複頻率之雷射光或高效率抽氣幫浦。

由於氦氖雷射波長為 632.8 nm，即每一個零交叉點相距 316.4 nm，若移動鏡在每一個零交叉點停留取樣，則能偵測波段範圍為 15802 cm^{-1} 的訊號，即可量測光譜範圍為 0-15802 cm^{-1} 、15802-31604 cm^{-1} ... 等。但是實驗時，常常不需要如此寬廣之光區，為了節省取樣時間，此時就可使用跳點取樣(undersampling)的方法來進行掃描，即移動鏡不在每一個零交叉點都停留取樣，而是固定間隔數個零交叉點才取樣。舉例來說，若每兩個零交叉點才停留取樣，其偵測波段範圍為 7901 cm^{-1} ，則可量測之最大光譜範圍為 0-7901 cm^{-1} 或 7901-15802 cm^{-1} ；如果每隔三個零交叉點才停留擷取訊號，能偵測波段範圍為 5267 cm^{-1} ，可量測之光譜區間為 0-5267 cm^{-1} 、5267-10534 cm^{-1} 或 10534-15082 cm^{-1} 等光譜訊號，以此類推。因此，在相同的解析度下，欲測量的光譜範圍越窄，則其可跳過的零交叉點越多，使得取樣點減少，故所需的時間也就越少。但使用跳點取樣必須注意在偵測訊號時，不能有非偵測光區的光線進入偵測器，所以必須加入濾光片(optical filter)將欲偵測光區以外的光源濾掉，以免造成偵測光區以外的光源訊號疊合(folding)或失真(aliasing)，造成不必要的譜線干擾。

除了訊號的再現性、偵測器本身的雜訊干擾會影響光譜資訊之精確度之外，進行步進式掃描時，受限於移動鏡位置之準確度與穩定性，

其取樣定位點的誤差會影響光譜的訊雜比。即移動鏡位置的不準確度將造成訊雜比降低，其關係式如下：

$$\frac{S}{N} = \frac{4}{\Delta\delta \cdot \tilde{\nu}_{\max}} \quad (2-20)$$

其中 $\Delta\delta$ (cm)為移動鏡位置的誤差， $\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})為光譜最大的波數[13]；當 $\Delta\delta$ 越大時，所得到的訊雜比越差。目前技術使得移動鏡停留位置的準確度可達到 ± 0.2 nm [29]，若 $\tilde{\nu}_{\max} = 2020 \text{ cm}^{-1}$ ，則 $\text{SNR} = 18000$ 。所以吾人目前實驗之訊雜比並不受限於移動鏡停留位置的準確度，而是受限於偵測器與類比/數位轉換器反應時間(response time)以及偵測器本身的雜訊干擾。

另外，由連續式掃描模式(continuous-scan mode)轉成步進式掃描模式(step-scan mode)中，移動鏡並非來回移動使偵測器偵測到光源 $\tilde{\nu}$ 經調制(modulate)後的頻率 $f = 2v\tilde{\nu}$ ，而是停留在固定位置上，訊號由交流耦合模式(ac-coupled mode)轉成直流耦合模式(dc-coupled mode)。因此，在步進式掃描模式上觀測連續式的放光是要測直流耦合訊號。但是在偵測瞬間產生的放光時，如果其信號之變化率極快時，則可以利用交流耦合模式以減少儀器的長時間的信號偏移。此時，ac 訊號要在下一發雷射觸發前能夠回到零點，故需依雷射的重覆率(一般雷射低於 100 Hz，即 10 ms)來決定偵測器之 RC 電路(RC circuit)充放電之時間週期。原則上，偵測反應時間之上限只受限於偵測器、放大器及

干涉儀數位化電子元之響應時間(response time)。但是如果因為訊號強度不夠，則須累積較長時域以增進訊雜比，因而使得時間解析度變差。

此外，在實驗前應利用相同的偵測系統及相同的實驗條件下，量測偵測器及其他相關電子儀器之響應時間，實驗取得時間解析之光譜後，才能精確地推得有效的紅外光訊號之起始時間，關於本系統電子儀器之響應時間的量測，請參見本論文第三章第二節。



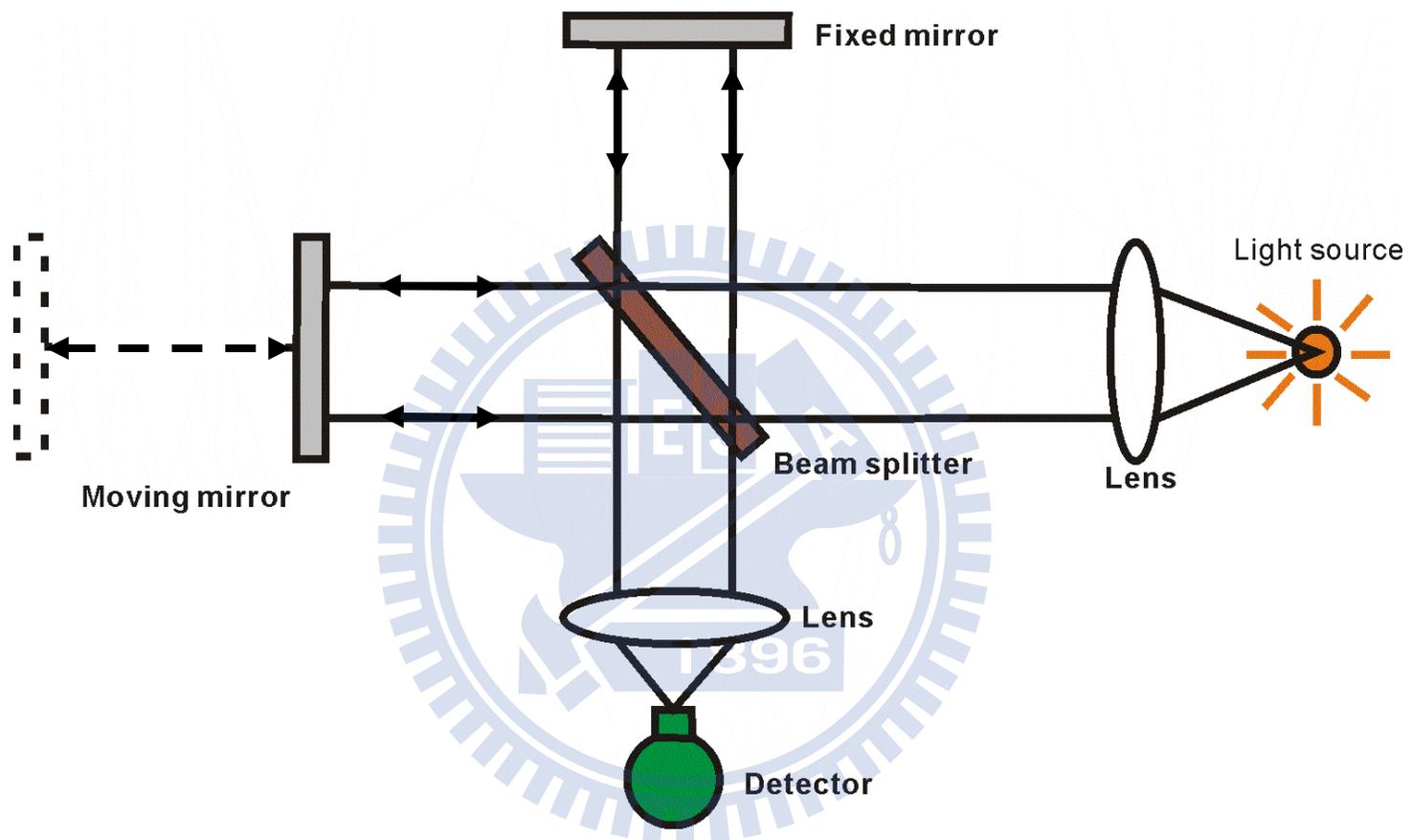


圖 2-1. Michelson 干涉儀之示意圖。其主要由分光片 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成。

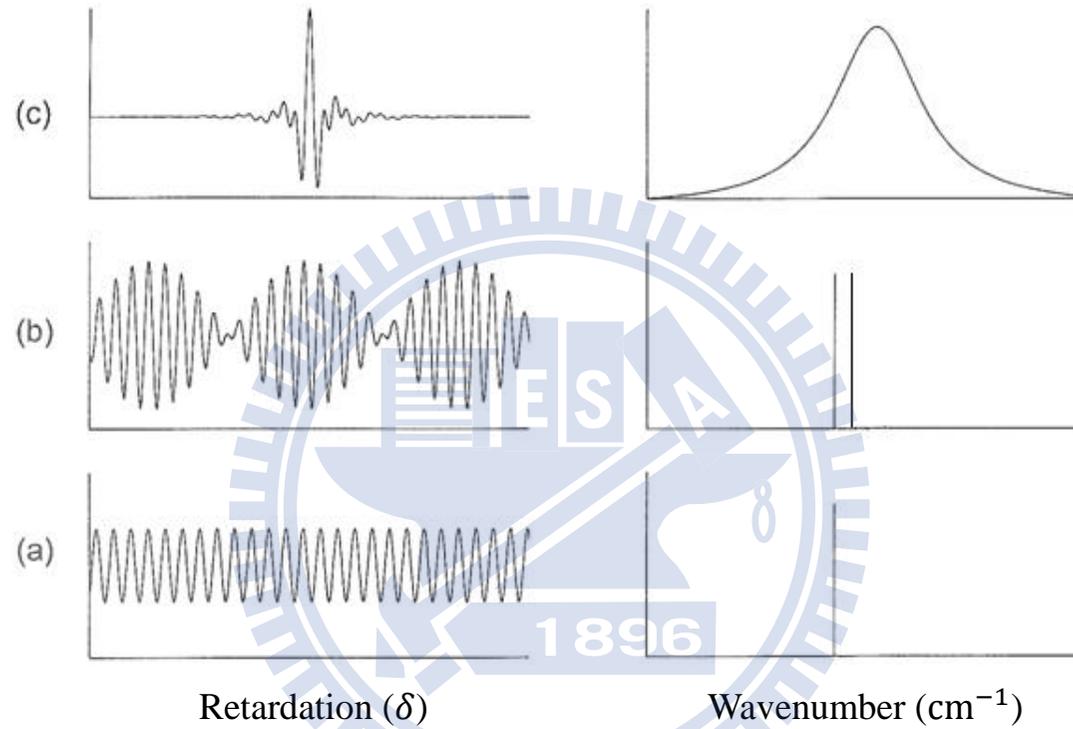
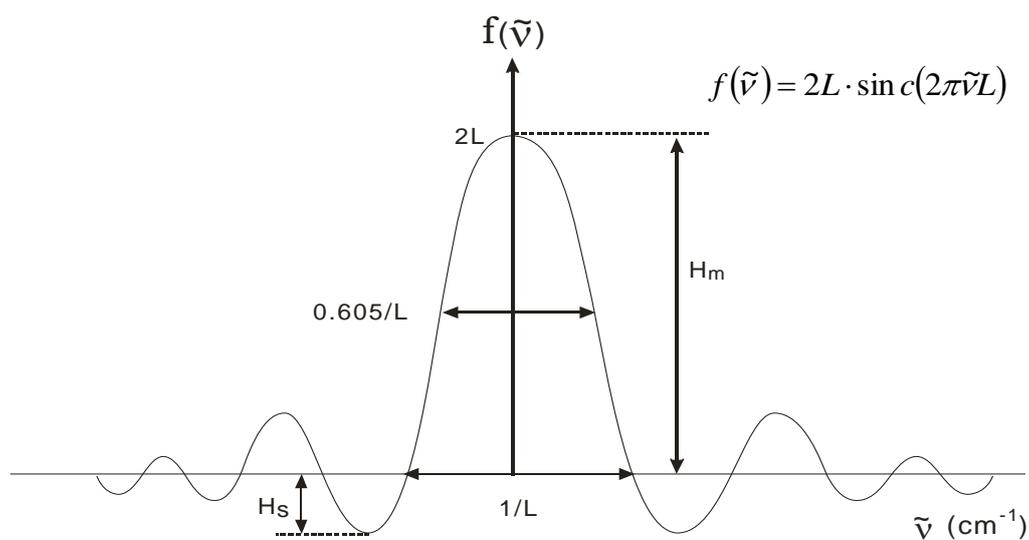


圖 2-2. 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉圖譜(左側)。

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

(a)



(b)

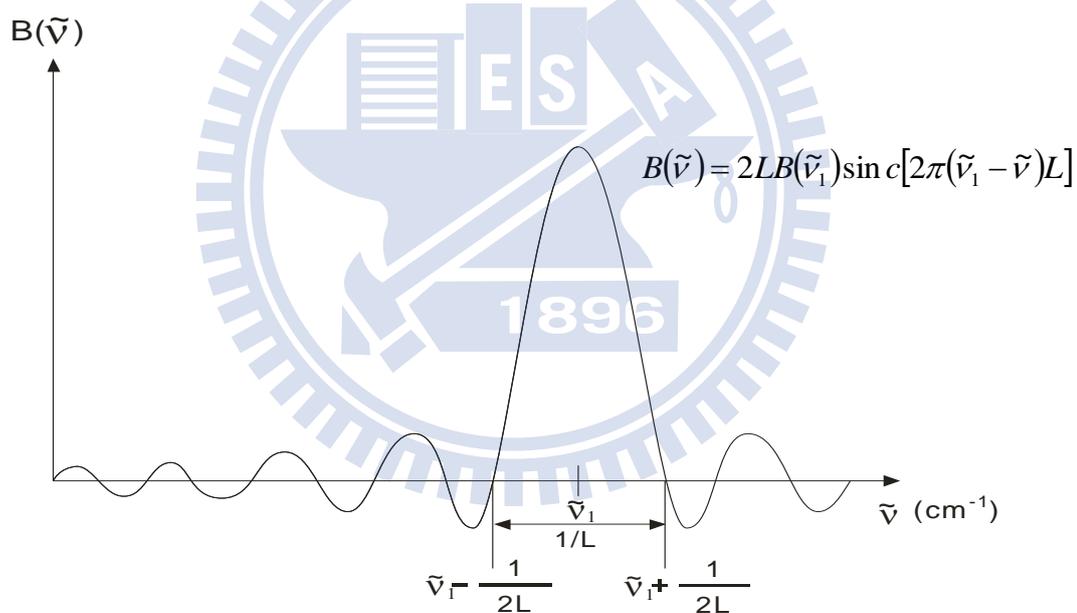


圖 2-3. 在有限之位移(L)下量測單色波數之頻寬變化：(a) 以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為 sinc x 函數；(b) 單色光波數為 ν_1 之正弦干涉圖譜以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，此光譜的最大位移距離為 L cm。

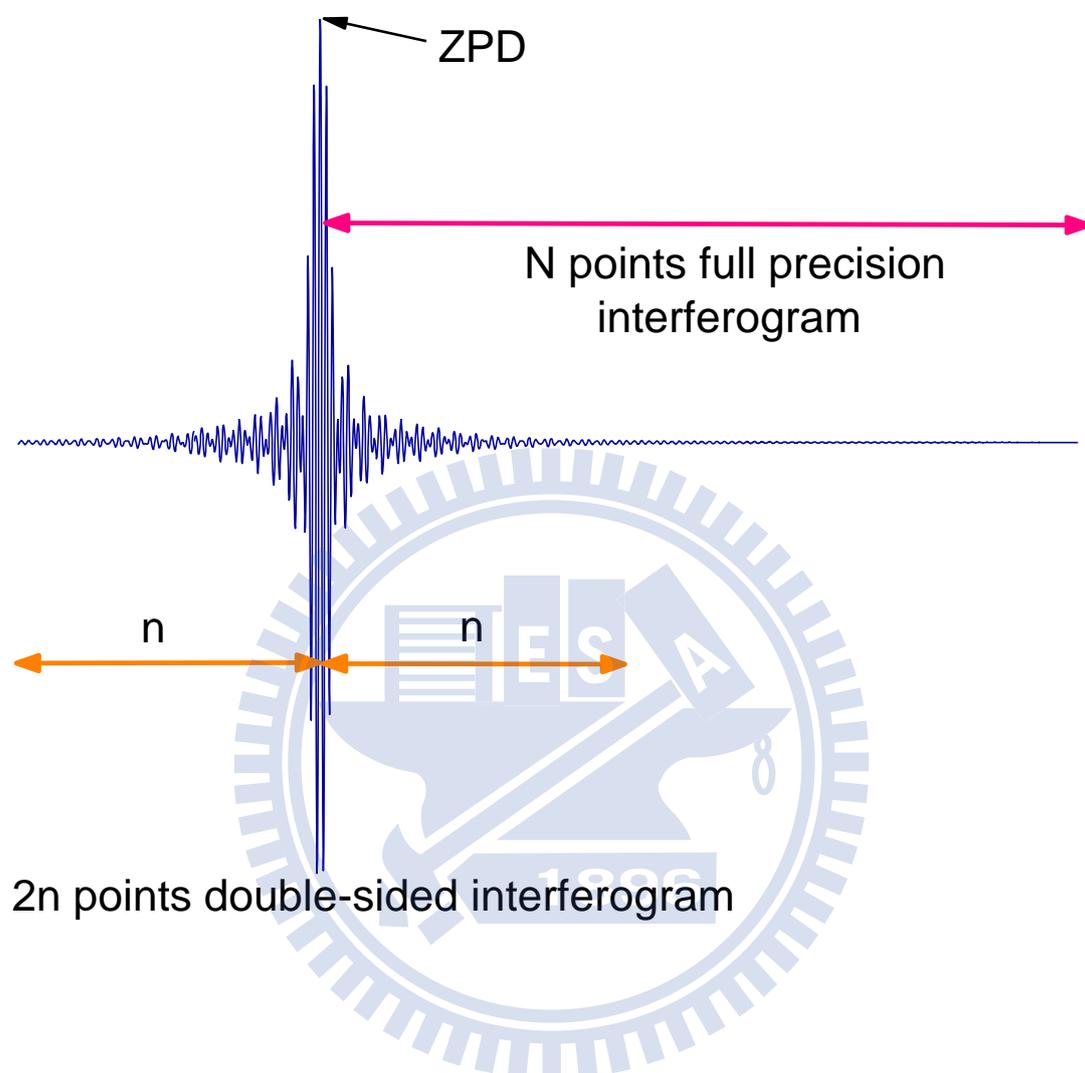


圖 2-4. 干涉圖譜之取樣示意圖。實驗擷取單邊之 N 點干涉圖譜，並以零光程差點為中心，相位校正時，左右各取 n 個點數以進行相位校正。

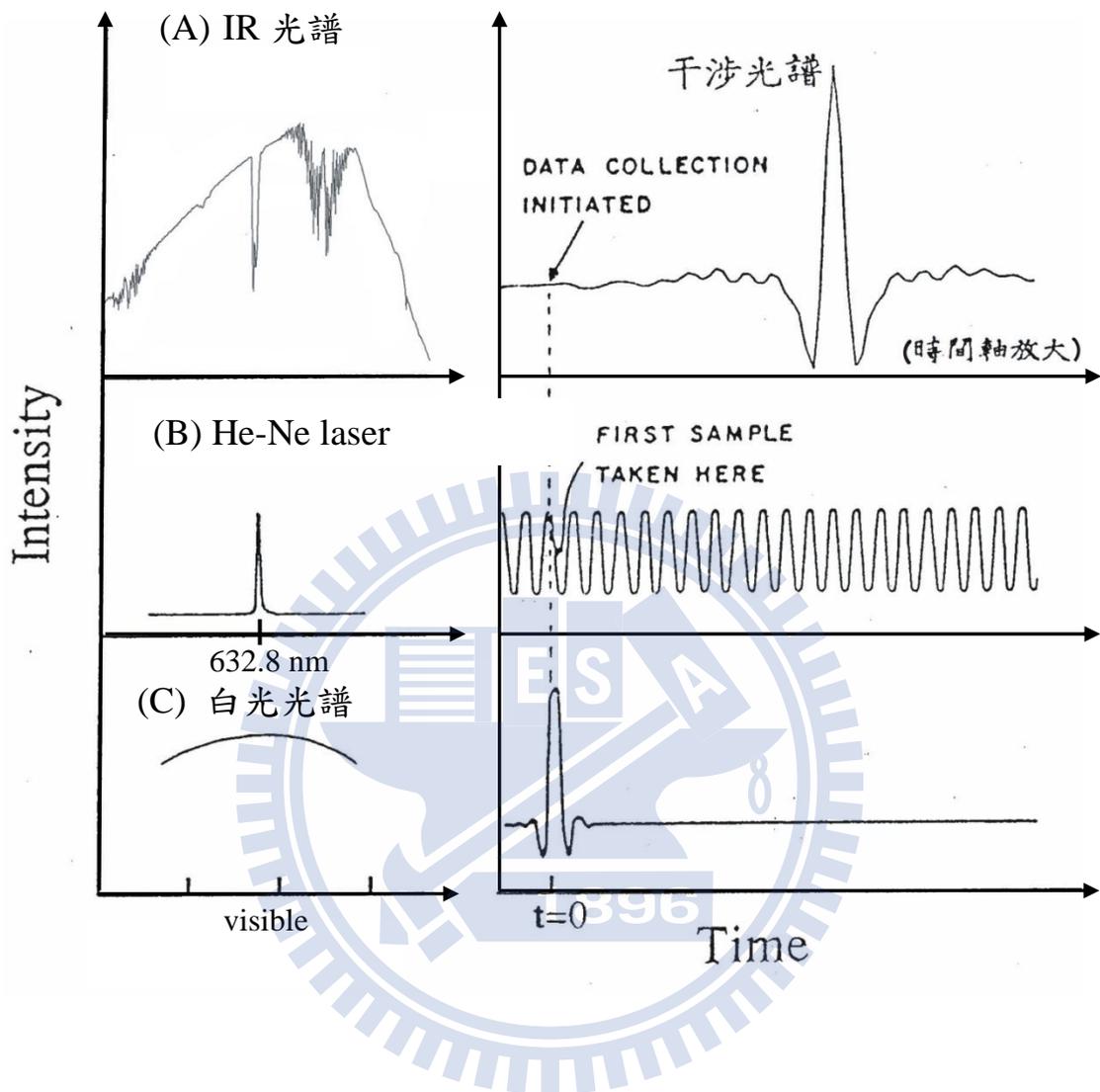


圖 2-5. 干涉圖譜及其對應之傳統光譜。(A)連續波長的紅外光源；(B)氦氖雷射；(C) 連續白光光源。

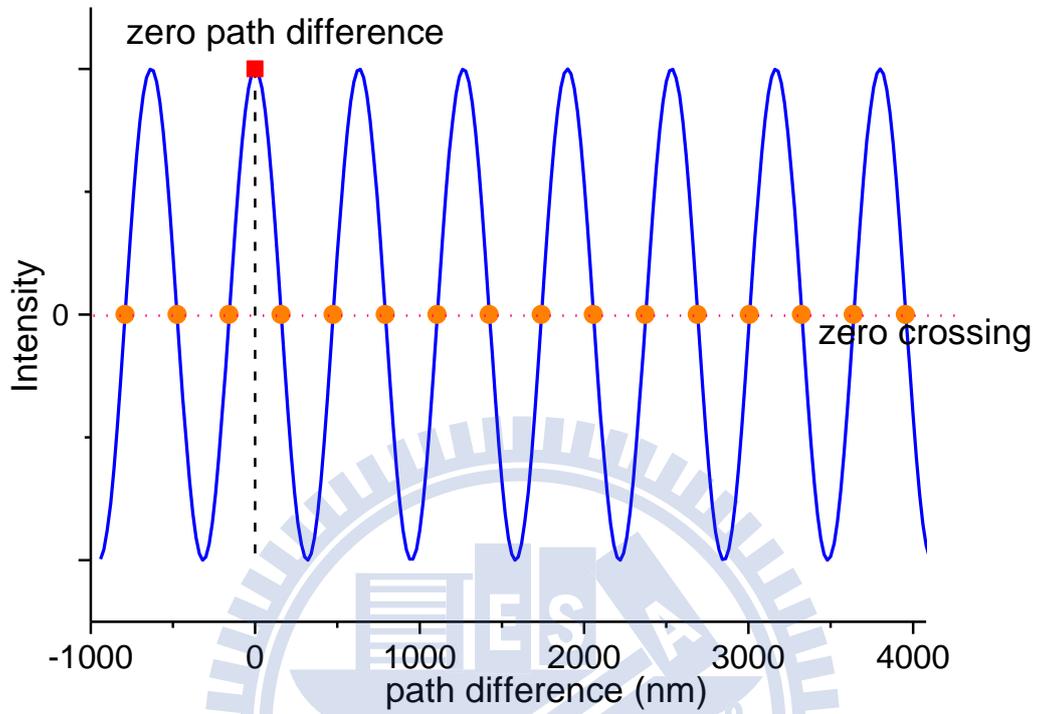


圖 2-6. 氦氖雷射之干涉圖譜。圖中實心方格為零光程差點，實心圓點為零交叉點。

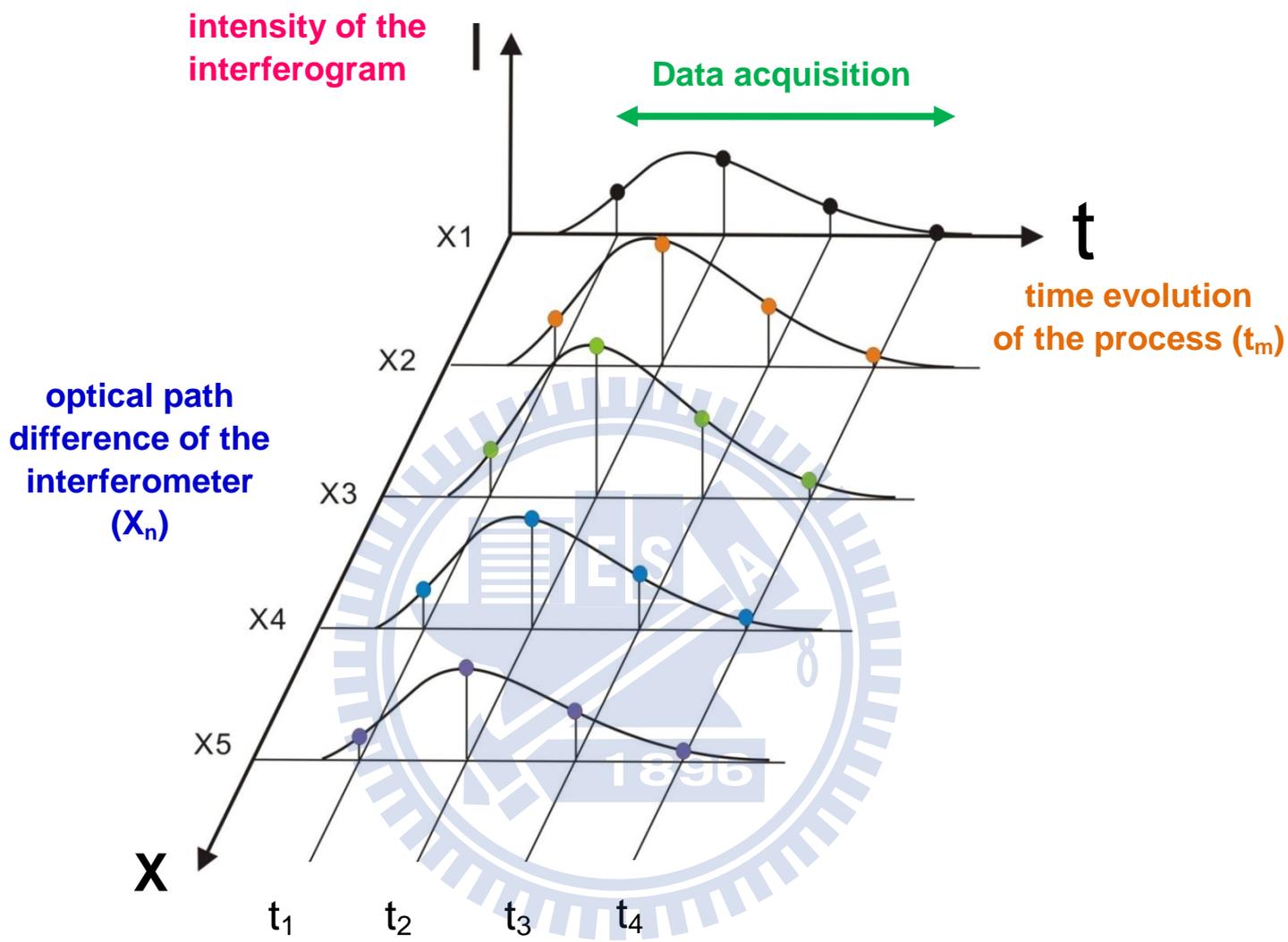


圖 2-7. 步進式時間解析掃瞄模式取樣示意圖。X 為光程差，t 為反應時間，I 為訊號強度。

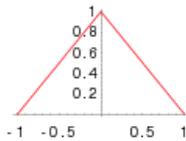
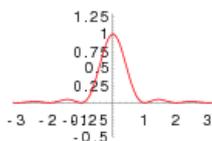
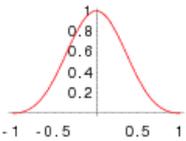
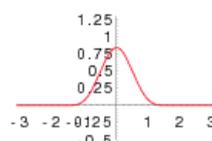
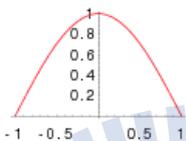
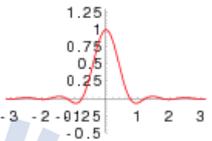
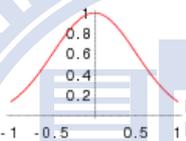
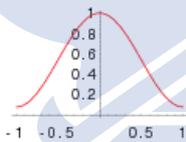
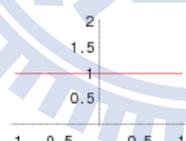
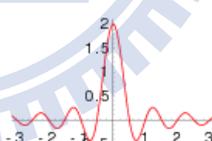
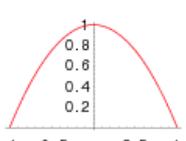
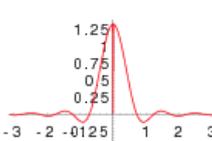
Apodization Function	Instrument Function		
Bartlett $1 - \frac{ x }{a}$			$\Delta v_{1/2} = \frac{1.77}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 4.72\%$
Blackman $\frac{21}{50} + 0.5 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$			$\Delta v_{1/2} = \frac{2.30}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.11\%$
Cosine $\cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$			$\Delta v_{1/2} = \frac{1.64}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 7.08\%$
Gaussian $e^{-x^2/(2\sigma^2)}$			$\Delta v_{1/2} = \frac{2.03}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.45\%$
Hamming $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$			$\Delta v_{1/2} = \frac{1.82}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.69\%$
Boxcar(Uniform) 1			$\Delta v_{1/2} = \frac{1.21}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 21.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{a^2}$			$\Delta v_{1/2} = \frac{1.59}{2a}$ $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 8.61\%$

表 2-1：數種簡單削足函數對儀器譜線形狀函數的影響[16]。 $\Delta v_{1/2}$ 為主峰之半高寬 (full width at half maximum)，實驗可測得之光程差 δ 的範圍為 $-a \leq \delta \leq a$ 。而 H_s/H_m 為側波最大振幅值 H_s (side lobe amplitude maximum) 與主峰高度 H_m 之百分比絕對值。

參考資料：

1. E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **92**, 5387 (1988).
2. P. W. Seakins and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **96**, 4478 (1992).
3. P. W. Seakins, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **97**, 5633 (1993).
4. J. M. Preses, G. E. Hall, J. T. Muckerman, T. J. Sears, R. E. Weston, Jr., C. Guyot, J. C. Hanson, G. W. Flynn, and H. J. Bernstein, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 95 (1993).
5. K. Matsutani, A. Yokota, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.* **46**, 560 (1992).
6. R. E. Murphy and H. Sakai, *Aspen. Int. Conf. Fourier Spectrosc. [Proc.]*, Aspen, Colorado, 1970, p. 301.
7. R. E. Murphy, F. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1975).
8. D. E. Heard, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
9. G. V. Hartland, D. Qin, and H. -L. Dai, A. Simon and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
10. G. V. Hartland, W. Xie, and H. -L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
11. A. A. Michelson, *Phil. Mag., Ser.* **5**, 31, 256 (1891).
12. P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
13. P. Jacquinot, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
14. P. R. Griffith and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared*

- Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
15. A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
 16. J. Kauppinen and J. Partanen, in “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”, 1st edition (Berlin, Germany, 2001)
 17. <http://mathworld.wolfram.com/ApodizationFunction.html>
 18. L. Mertz, *Transformations in Optics*, Wiley, New York (1965).
 19. L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
 20. J. Connes, and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
 21. D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
 22. E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).
 23. N. I. Butkovskaya, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).
 24. N. I. Butkovskaya, and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.* **102**, 9715 (1998).
 25. L. Mertz, *Astron. J.* **70**, 548 (1965).
 26. C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
 27. R. A. Palmer, C. J. Manning, J. A. Rzepiela, J. M. Widder, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
 28. D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
 29. J. Lindenmayer and H. J. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 71 (1985)

第三章 實驗技術與數據處理

3.1 實驗裝置

本實驗之系統裝置主要分成三個部分：雷射系統、反應系統、偵測系統，如圖 3-1 所示。

3.1.1 雷射系統

本實驗利用氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser ; Lambda Physik , model LPX 240i)，產生波長為 248 nm 的無偏極性雷射光，以反射鏡及 CaF₂ 透鏡將雷射光束經 S1UV 材質的兩吋光窗導入反應槽中央，利用透鏡調整光解區域之光解截面積，控制光解通量(fluence)。本實驗中，吾人控制雷射以 19 Hz 之重複頻率操作，將氟化氬準分子雷射導入反應槽中並聚焦至 $1.5 \times 0.8 = 1.2 \text{ cm}^2$ ，雷射能量約為 60-65 mJ，估算光通量約為 $50\text{-}54 \text{ mJ cm}^{-2}$ (約 $6.5 \times 10^{16} \text{ photons pulse}^{-1}\text{cm}^{-2}$)。

利用氟化氬雷射(ArF excimer laser ; Lambda Physik , model CompexPro 50 F-Version)，產生波長為 193 nm 的無偏極性雷射光，吾人控制雷射以 19 Hz 之重複頻率操作，並利用可調焦距式的聚光透鏡組將氟化氬準分子雷射導入反應槽中並聚焦至 $1.0 \times 1.0 = 1.0 \text{ cm}^2$ ，雷射能量約為 24-25 mJ，估算光通量約為 $24\text{-}25 \text{ mJ cm}^{-2}$ (約 $2.4 \times 10^{16} \text{ photons pulse}^{-1}\text{cm}^{-2}$)。

3.1.2 反應系統

反應槽為一個六通之不鏽鋼腔體，如圖 3-2 所示。在雷射光束通過之 X 軸方向的兩面腔體封蓋上各裝上材質為 SiUV 材質的兩吋光窗($\lambda > 180 \text{ nm}$, $T > 90 \%$)，使雷射可以入射腔體；垂直於雷射光束行進 Y 軸方向之腔體內部裝置 2 組已切割之鍍金球面鏡(Welsh mirror，直徑 2 吋，焦距 4 吋，2 組距離相距 4 吋)，利用多重反射來收集產物之放光。鍍金球面鏡在紅外光區反射率約 96 %，於本系統中，Welsh mirror 至少可以收集八次反射之放光，理論上可以使收集的訊號強度增加約 6-7 倍[1,2]。所收集之放光在經由材質為 CaF_2 的兩吋光窗(在 $800\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$ 光區中，穿透度 $\geq 95\%$)射出反應槽，導入光譜儀中。Z 軸方向為氣體進氣方向，反應氣體從反應槽下方經一狹長隙縫流入，利用針閥(needle valve)及流量計(flow meter)來調節監控反應氣體之流量。

在反應槽上方的管路連接至乾式真空幫浦(dry pump, TAIKO, model BEH-1800, 抽氣速率為 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 622A, 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)，其移動鏡為步進掃描式。為了保持移動鏡之穩定，光譜儀放置在光學防震桌上，且光譜儀之抽氣幫浦的前段抽氣管路亦需以重物將之固定於地上，以避免幫浦的震動經由管路傳至系統。

吾人於反應槽與光譜儀間架設一組 CaF_2 透鏡組 (直徑 2 吋，焦距分別為 4 吋及 6 吋)，可將 Welsh mirror 收集之產物放光經過光圈 (aperture) 有效率地引導至 FTIR 偵測。光束在光譜儀中先後經由干涉儀、光圈及濾光片 (optical filter)，最後到達偵測器。

本實驗選用之 FTIR 內部相關光學元件如下：

- 一. 分光片：材質為 CaF_2 之分光片，可穿透之光區為 $1200\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$ 。
- 二. 偵測器：InSb (Kolmar Technologies, model KISDP-1-LJ2, rise time = 220 ns, Bandwidth = 1.6 MHz, Responsivity (AC) = $7.9 \times 10^5\text{ V/A}$, Responsivity (DC) = $3.95 \times 10^5\text{ V/A}$) 紅外光偵測器，偵測範圍為 $1666\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$ 。偵測器本身內建前置放大器可將電流訊號放大轉換為電壓訊號，偵測器可輸出 ac 與 dc 耦合兩種訊號，本實驗選用 ac 耦合輸出。

三. 光圈：光譜儀在一特定的解析度下，可使用的最大光圈直徑為：

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

其中 D 為光圈直徑(mm)， F 為光譜儀光源區內部拋物面鏡之焦距(150 mm)， R 為解析度(cm^{-1})， S 為偵測光區之最大波數(cm^{-1})。

當欲擷取光區為 $2950\text{--}3650 \text{ cm}^{-1}$ 及解析度為 0.5 cm^{-1} 時，可使用最大光圈直徑則為 3.51 mm。

四. 濾光片：因實驗中僅需測量小段光區之光譜，為節省實驗時間，使用跳點取樣方式。為避免訊號摺疊(folding)的現象，需加入適當的濾光片，只讓欲偵測光區的光線通過，本實驗所使用的濾光片光區分別為 $2650\text{--}3650 \text{ cm}^{-1}$ (OCLI, WO3071-4)， $1170\text{--}3900 \text{ cm}^{-1}$ (Spectrogon, LP2500 nm)， $2170\text{--}4400 \text{ cm}^{-1}$ (Spectrogon, SP4730 nm)。

3.1.4 其他周邊儀器

利用脈衝產生器(Stanford Research System, DG535)產生一道脈衝以觸發光解雷射，並控制光譜儀進行數據擷取。由於雷射經觸發後需要經過延遲時間(delay time)才會放出雷射光抵達反應槽，因此必須再產生另外一道脈衝至光譜儀經延遲時間後觸發放光訊號之擷取。放光訊號經由偵測器偵測後，利用偵測器的內建之前置放大器將電流訊號放大並轉為電壓訊號，於交流電耦合模式(ac-coupled mode)下，將

訊號連接至電壓放大器(Stanford Research System, SR560)以適當倍率做二次放大，再將放大後的訊號由 SR 560 之輸出端(50 Ω)輸出至 FTIR 的類比/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，輸入訊號上限為 10V。另外插置於電腦主機板的類比/數位轉換器 PAD 1232，其 A/D 解析度為 12 bit，取樣間隔最快為 25 ns，輸入訊號上限為 1V。本實驗亦使用示波器(oscilloscope, Tektronix, model TDS 2014B, Bandwidth = 100 MHz, Sample rate = 1GS/s)觀測放光訊號強度隨時間之變化，以及雷射輸出能量之強度。

3.2 實驗前準備工作

實驗前的準備工作可分為下列幾個部分：CaF₂ 透鏡組架設與 Welsh cell 對正、氣體流速校正、光譜儀與周邊儀器之連接及時序設定、儀器之響應時間的量測、移動鏡穩定時間之量測及反應物之配製與純化。

3.2.1 CaF₂ 透鏡組架設與 Welsh mirror 對正

對正主要原理為利用光的可逆性，將光束由偵測器位置導向反應槽，以對正反應槽內的 Welsh cell，並調整光鏡通過之相關光學元件

的位置。

(1) 架設鹵素燈

開啟 NIR 光源，利用 OPUS 軟體中將光源轉換至 NIR，偵測器轉換至 DTGS。調整 DTGS 前方的拋物面鏡，使入射的 NIR 光束為一對稱圓形，且均勻的聚焦於偵測器之光窗，並根據 DTGS 偵測器所偵測到的訊號大小微調拋物面鏡，調整到最佳訊號後移走 DTGS 偵測器。架設鹵素燈於 DTGS 偵測器之位置，使 NIR 光束確實聚焦於鹵素燈之燈絲中心處。完成後，關閉 NIR 光源。

(2) 架設 CaF₂ 透鏡組

開啟 OPUS 軟體將光源轉換至 emission，使光源選擇鏡轉換至外在光源位置。開啟鹵素燈光源，調整 FTIR 內部樣品槽中的光圈大小，以調整鹵素燈出光強度大小，光束通過干涉儀組件，逆向地導出 FTIR，並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，使鹵素燈光束的聚焦點通過光圈正中央。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 L1(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 L2(直徑 2 吋，焦距 6 吋)則架於距反應槽出口之 Welsh mirror 處 6 吋的位置。使鹵素燈光束通過光圈發散後經過 L1 形成平行光。擺置一平面鏡架設於 L1 前並與鹵素燈之光束成 45 度角導出，將光束導向至少 1 公尺處，微調 L1

之位置使導出之光束為一亮度均勻的平行光。移去平面鏡，微調 L2 之焦距使鹵素燈之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 CaF_2 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，其中一組係由中間切開約 5 mm 之間隙，背面研磨一缺口，黏貼在放光出口位置之鏡座，如圖 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，使反射光聚焦於 M2 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 1088 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。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測量，並利用下列公式將流速轉換成標準狀態下之流量 (F_{STP})：

$$F_{\text{STP}} = (dP/dt) \times (273.15/T_{\text{room}}) \times (V/760) \quad (3-2)$$

其中 V 為氣體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 $\leq 10 \text{ sccm}$ (standard cubic centimeter per minute，標準狀態下每分鐘的氣體流量，例如：1 sccm 代表在標準狀態(溫度 273 K，壓力 760 torr)下，每分鐘有 1 cm^3 的氣體流量) 之氣體校正，流量 $> 10 \text{ sccm}$ 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

常用測量方法有氣泡法(bubble method)及濕式流量計(drum-type wet gas meter)校正。

a. 氣泡法校正

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小於 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。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測量，並利用下列公式將流速轉換成標準狀態下之流量(F_{STP})：

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

其中 P_{room} 為當時氣壓， P_{water} = 室溫下的飽和水蒸氣壓(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。

b. 濕式流量計校正法：

流速介於 33-2000 sccm 間之無毒性且不溶於水之氣體(如 Ar、He、N₂...等)可採用濕式測量儀(Sinagawa Corporation；W-NK-0.5)校正，其誤差僅於 0.2 %之內。此測量儀乃利用排水測定的原理，量測排出氣體體積隨時間的變化。吾人依所欲量測之氣體流速以調整適當之量測體積(即 gas meter 指針轉的圈數)及時間，減小其量測誤差。此方法之精確度較 bubble calibration 方法高。在定壓下，吾人通入不同流速之氣體，量測其體積與時間的變化率(dV/dt)，並依 3-3 式將其轉換成標準狀態(STP)下之流量(V_{STP})。最後，將流量計讀數對測量所得流量值作一對應圖即完成校正。

3.2.3 儀器光學響應曲線量測

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

1. 架設鹵素燈光源於 DTGS 偵測器位置，如本文 3.2.1 之步驟 1 所述。
2. 移去反應槽，將黑體輻射校正儀(Graseby, model SR20)擺設至原反應槽的位置。微調黑體輻射校正儀的位置，使鹵素燈光源經 CaF₂ 透鏡組聚焦後，其聚焦點位置正好在黑體輻射源的輸出小孔，並固定黑體輻射校正儀的位置。
3. 關閉鹵素燈，開啟 OPUS 軟體將偵測器位置更改為 InSb。
4. 設定黑體輻射源溫度，使其逐漸增溫至 1273 K 並穩定之(約費時 1.5 小時)。
5. 利用 FTIR 對正程序，觀測黑體輻射源的強度(ADC counts)，再調整黑體輻射源的出射光束之方向及輸出光圈大小，使訊號最佳化，但應避免訊號過飽和(saturate)而造成誤差。
6. 掃瞄全光區(以 InSb 偵測器為例，其偵測光區範圍為 1666-10000 cm⁻¹)光譜，不放任何濾光片，先做低解析度(8 cm⁻¹)放光光譜量測。在熱平衡之條件下，黑體輻射源其單位波數(cm⁻¹)區間內之輻射密度 ρ 為：

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

其中 $\tilde{\nu}$ 為放射光波數(cm⁻¹)、T 為溫度(K)、c 為光速(2.9979×10⁸ m s⁻¹)、h 為 Planks 常數(6.626176×10⁻³⁴ J s)。因此，可計算黑體輻射

源在 1273 K 時，其光譜曲線最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。若光譜曲線的最大值小於 2500 cm^{-1} ，表示黑體輻射光源位置不佳，偵測器量測到部分低溫之放光(可能為黑體輻射源出口的金屬轉盤之低溫所致)。如有上述情形則必須調整黑體輻射源的位置，使放光譜線的最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。

7. 將 FTIR 內部抽真空，以實驗所需的解析度，進行全光區之一般模式掃描(normal scan)，如圖 3-4 中的 Curve A 所示。
8. 因為實驗中有些光徑並未能抽真空，因此前步驟所量測的光譜可能含有水及二氧化碳之吸收，故利用軟體將此吸收峰去除後，即可得到如圖 3-4 中的 Curve B 所示。理論上已知溫度的黑體輻射曲線可直接經由電腦軟體計算出來，但是實驗利用紅外光偵測器所得到的是輻射率 L (radiance)：

$$L = \rho(\tilde{\nu}, T) \times \frac{c}{\Omega} = \frac{8 \times 10^8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{100h\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \times \frac{c}{4\pi} = \frac{2 \times 10^8 h c^2 \tilde{\nu}^3}{e^{100h\tilde{\nu}/k_B T} - 1} \quad (\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1} / \text{cm}^{-1}) \quad (3-5)$$

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

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

利用 OPUS 軟體內建的黑體輻射光子通量密度理論曲線，並設定黑體輻射溫度為 1273 K 後，即可得之曲線如圖 3-4 中的 Curve C 所示。

9. 將 Curve B 除以 Curve C，即可得到反應系統之儀器響應曲線。

欲量測不同的濾光片所造成之波長響應關係時，可將濾光片放置於光徑中進行黑體輻射源之放光量測；也可以利用 FTIR 內部 MIR 光源測量濾光片之穿透度。因此，若實驗中加入濾光片，將全光區之黑體輻射源放光光譜除以特定溫度下之黑體輻射理論曲線後，再乘以濾光片之儀器響應曲線即為完整之儀器響應曲線。

3.2.4 觸發光解雷射的反應時間

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

1. 完成脈衝產生器的設定：內部觸發、19 Hz；A 輸出端：high impedance、TTL、normal、A=T₀。
2. 將 DG535 之 T₀ 輸出端連接至光解雷射之外部觸發輸入端、A 輸出端連接至示波器之頻道 A，並將偵測雷射光的光電二極體

(photodiode)連接至示波器之頻道 B。設定示波器受到頻道 A 的觸發。

3. 將光電二極體置於反應槽的入口光窗旁，量測光解雷射進入反應槽時，由光窗所反射的散射光。觀察示波器上頻道 A 與頻道 B 訊號之時間間隔，即為觸發光解雷射的反應時間。本實驗所使用的光解雷射，受到觸發後，需經過 2.01 μs 後才會輸出雷射光抵達反應槽，其時序示意圖如圖 3-5 所示。

3.2.5 偵測器及相關電子儀器之響應時間

在本實驗中，訊號經由偵測器偵測後，經過兩個前置放大器才進入 PAD board 進行訊號擷取，因此，必須考慮所有儀器所需的響應時間。為了得到精確地瞬時放光訊號之起始時間，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)。測量之相關裝置連接情形如圖 3-6 所示，利用 Nd-YAG 雷射(Spectra Physics, LAB 170)激發染料雷射(Spectra Physics, PDL-3)，產生波長 $\lambda=700.8\text{ nm}$ 之可見光，並導入內裝有約 15 bar H_2 的拉曼位移槽，產生兩個拉曼移頻之 IR 光($\tilde{\nu}_{\text{IR}}=14269.4-2\times 4155.2=5959\text{ cm}^{-1}$)，再將此紅外光減弱後導入反應槽，IR 光之散射光在 Welsh cell 內作多次反射後，經 CaF_2 透鏡組被引導至 FTIR 進行偵測紅外光到達偵測器的時間。偵測器所記

錄之訊號經過其內置放大器放大後，再傳送到 SR560，將訊號以不同倍率放大(SR560 之設定需與實驗條件一樣)，最後傳送至數位式示波器觀測並存檔，且將此訊號傳送至 FTIR 之 PAD 1232 A/D converter 以擷取光譜，由此時域解析光譜可導出真實之儀器響應函數。

利用脈衝式產生器 DG-535 控制各種儀器間之先後觸發順序，以快速響應的光感二極體測量雷射光束抵達反應槽之延遲時間，其時序控制如下：

T_0 觸發 Nd-YAG laser 之 flash lamp

$A = T_0 + 227 \mu\text{s}$ 觸發 Nd-YAG laser 之 Q-switch

$B = A + 334 \text{ ns}$ 觸發 FTIR 開始取樣

其中，Nd-YAG laser 之 Q-switch 在 DG-535 觸發 flash lamp 後約 227 μs 才啟動。而產生之 IR 光抵達反應槽以快速響應的光感二極體測量 IR 光束抵達反應槽之延遲時間相當於觸發 Nd-YAG laser 之 Q-switch 後 334 ns，即 $B = A + 334 \text{ ns}$ ，時序 B 本應為 FTIR 偵測之時間零點，而因為 FTIR 之偵測器接收到訊號會有響應時間之延遲，故將 FTIR 偵測之時間零點提前設為 $B=A$ ，訊號接著再傳送至 SR-560 將訊號放大(設定與實驗條件相同)，設定不同 gain 值(放大倍率)，傳送至數位式示波器上觀測到之延遲訊號並存檔之。

根據所量測的時域解析光譜其訊號隨時間之變化，可得到相關電

子儀器之響應函數 (IRF)，利用 Origin 8 軟體之 Gaussian 函數適解之，

$$y = y_0 + A \times (w\sqrt{\pi/2})^{-1} \exp[-2 \times (x - x_c/w)^2] \quad (3-6)$$

其中 x_c 為訊號峰中心位置之 x 軸座標， y_0 表示訊號峰之基線 (base line) 位置， A 為積分面積， w 為半高寬。適解結果顯示如果 SR-560 之放大倍率為 20 倍時，此訊號之延遲時間約為 IR 雷射抵達反應槽後 1.18 μs ，如圖 3-7 所示。

圖 3-3 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

觸發光解雷射

$A = T_0 + 2.01 \mu\text{s}$

觸發 FTIR 開始取樣

而 IR 光抵達反應槽之後轉換電子訊號，再經由各個電子儀器響應之延遲時間後，由光譜儀測得之時間相當於 $B = A + 1.18 \mu\text{s}$ ，此為所測光譜的反應時間零點。

3.2.6 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，因為光譜儀之干涉現象使得訊號隨之上下跳動，當移動鏡穩定靜止時，訊號應為一平穩之水平線。因此，由示波器上測量訊號強度由開始跳動到歸零時的時間間隔，便可決定移動鏡之穩定時間。本實驗如果是在跳點 27 點之取樣情況下，移動鏡的穩定時間設定為 70 ms，其值為 OPUS 軟體中 stabilization delay 之值，如圖 3-8 所示。

3.2.7 反應物之配製與純化

(1) 配製臭氧程序

使用臭氧產生器(Polymetrics, model T-408)流入純氧(Airgas, 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

自臭氧產生器產生之臭氧流入約 196 K(以乾冰及酒精為冷卻劑)一裝滿矽膠(silica gel)之 U 型管在貯存，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)。汞燈與 D₀ 間放置一光圈以避免 D₀ 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 Absorption pressure meter(臭氧壓力讀數器)之 D 與 D₀ 值，使其電流訊號相等。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、I₀)接至對數運算放大器(Analog Device, model 765N)，利用 Beer's law，

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{2.303} n\ell\sigma \quad (3-8)$$

其中 n 為臭氧分子濃度(molecule cm⁻³)， σ 為吸收截面積(1.15×10⁻¹⁷ cm² molecule⁻¹)， ℓ 為光徑長(7 cm)，可得臭氧之壓力(P, in Torr) ，

$$P = \frac{nT}{9.66 \times 10^{18}} \quad (3-9)$$

其中， T 為室溫(298 K)。其值與壓力計量測之讀值的比例即代表純化程度，一般經除氧純化後可達約 100 %。

3.3 實驗程序

3.3.1 光解雷射的準備

開啟 Lambda Physik 之電源及 mini controller 之電源，並開啟循環冷卻水，待 Thyratron 熱機 500 秒。利用能量計連接至示波器，測量雷射出口的能量，若能量不足，則必須執行氣體更新(New fill)。

3.3.2 光譜儀之準備與對光

1. 自乾燥箱取出分光鏡(CaF_2)放入 FTIR 後，開啟 FTIR 主機電源開關(此時 scanner 會連續閃綠燈)；開啟循環冷卻水及 MIR 光源開關，將 InSb 偵測器內加滿液態氮。
2. 開啟 FTIR 機械幫浦，將 FTIR 主機內部抽氣至 11 mbar 以下。待 MIR 光源強度穩定後(約 30 分鐘)，方能進行干涉儀對正工作。同時，進入電腦 OS2 作業系統之 OPUS 3.02 軟體。
3. 於 OPUS 軟體中選擇 Measurement 選項，進入 Setup Experimental 視窗下之 Set Optic Parameters，選擇相關參數：

Source : Global

Beamsplitter : CaF_2

Aperture : 0.25 mm

Measurement channel : Front

Detector : external Det. Input

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。於零光程差 (ZPD) 正常狀態之 ADC count 必須達 9000-12000。當訊號過飽和時，須斟酌衰減其強度(可放銅網於光徑上)，避免量測之訊號失真或傷及偵測器。確定 ZPD 位置無嚴重變化且強度合理，方完成對光並儲存此 ZPD 的位置(Save Peak Position)後，再跳出 align mode；取下銅網並關閉 MIR 光源開關及循環冷卻水，完成 FTIR 之干涉儀與偵測器間的對正。

4. 將光譜儀之內部鏡組轉向至偵測放光訊號之位置。吾人於 OPUS 軟體之 Measurement 選項，進入 Setup Experiment 視窗下之 Set Optic Parameters，將光源轉換為 Emission(side)後，跳回原 Measurement 視窗，執行 Align Mode，方完成 emission 模式之切換。
5. 於 OPUS 軟體之 Measurement 選項並進入 Direct Command Entry 視窗，輸入指令 $sse = 12$ ，需重複輸入三次，以測試 step scan error，得到的數值必須小於 2，若大於 2，則必須找出干擾源並排除之。可能的干擾來源有：(1)光學桌不穩定(應避免任何線路拉扯或接觸到光學桌)、(2)FTIR 內部氮氣壓力太大 or 太小、(3)周邊儀器造成的電子干擾(electronic noise)、因互相接觸而造成的振動干擾或儀器運作時所造成的噪音干擾(acoustic noise)。調整儀器直到得到適當的 step scan error 值。

3.3.3 周邊儀器設定

BNC 線路接線：如圖 3-9 所示，主要分為觸發訊號及光譜訊號兩部分。觸發訊號以 DG535(internal trigger, 19 Hz)為中心，連結光解雷射及光譜儀之时序。其中 T₀(TTL 波, highZ, normal)輸出端連接光解雷射，經適當延遲時間(如：SR 560 放大倍率為 20 倍時，延遲時間設為 3.19 μs)後再以 B(TTL 波, highZ, normal)輸出端觸發 PAD 1232，以控制訊號擷取。放光訊號經由光譜儀之偵測器偵測後，由其內置的前置放大器將電流訊號放大並轉換成電壓訊號，再傳送到 SR560 電壓前置放大器的 A 端輸入端，以適當倍率放大後，並經由高、低頻過濾(本實驗 bandwidth = 300-1M)後，由 SR560 的 50Ω 輸出端傳送至 PAD 1232 A/D converter，進行訊號擷取。將 DG535 的 A 輸出端及 SR560 的 50Ω 輸出端連接至示波器，即可觀測產物放光訊號。

3.3.4 進行光解實驗量測產物之放光訊號

1. 開啟乾式真空幫浦，將反應槽及氣體管路抽真空後，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 19 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，再將光譜儀抽真空。
2. 開啟 OPUS 軟體，設定實驗相關參數：

Setup Experiment:

Resolution: 0.5 cm⁻¹

Result Spectrum: Transmittance

Data to save: Single Channel

Set Acquisition Parameters:

Wanted High Frequency Limit: 3700 cm^{-1}

Wanted Low Frequency Limit: 2900 cm^{-1}

Low Pass Filter: Open

Acquisition Mode: Single Sided

Set FT Parameters:

Phase Resolution: 13 cm^{-1}

Start Frequency Limit for file: 3700 cm^{-1}

End Frequency Limit for file: 2900 cm^{-1}

Phase Correction Mode: Mertz/No Peak Search

Apodization Function: Happ-Genzel

Zero Filling Factor: 4

Transient Recorder TRS:

Device: PAD1232 40MHz SPECTRUM

Number of Slices: 600

Time Resolution: 25 ns

Coaddition Repeat Count: 60

Stabilization Delay: 70 ms

Experiment Trigger: Ext. Positive Edge

3. 更改完成後，於 **Transient Recorder TRS** 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，使放光訊號得到最佳 S/N 值。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（光譜儀內建之 ADC 為 10 V；外接之 PAD1232 為 1 V）。儲存並列印此時示波器上的訊號以作紀錄。

4. 於 OPUS 軟體中之 **Transient Recorder TRS** 視窗，按下 **Start**

Measurement 開始擷取時間解析之光譜。本實驗在 $2900-3700\text{ cm}^{-1}$ 光區及 0.5 cm^{-1} 解析度之條件下，所需擷取之訊號點數總數為 3473。

3.4 數據處理

本實驗主要是從產物分子的放光譜線中，分析其振-轉動能階佈居數以瞭解產物的內能分配。由於實驗所得之放光譜線強度，受到儀器及濾光片之削減，因此必須先修正這些誤差。即：

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{I_{\text{exp}}(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu}) \times F(\tilde{\nu})} \quad (3-10)$$

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

$$P(\nu, J) = I(\nu, J)/A(\nu, J) \quad (3-11)$$

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

由文獻上可以得到 OH 分子之光譜常數[3]，以及 OH 分子和 OD 分子在特定量子態(振動態 v 與轉動態 J)下的狀態總能量(term value)[3][4]，亦可利用下列公式計算得到 OH 分子在特定量子態下的能量：

$$E_{v,J} = G(v) + F_v(J) \quad (3-12)$$

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

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \omega_e z_e(v+1/2)^4 \quad (3-13)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 + M_v [J(J+1)]^5 \quad (3-14)$$

其中 ω_e 為平衡態之振動波數、 x_e 為非簡諧常數、 y_e 及 z_e 為高次項之非簡諧振動修正項、 B_v 為轉動常數、 D_v 為離心變形常數(centrifugal distortion)、 H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正項係數。此外，轉動常數 B_v 與離心變形常數 D_v 在不同振動態下必須加以修正：

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 + \dots \quad (3-15)$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v+1/2) + \dots \quad (3-16)$$

其中 α_e 為振動-轉動作用常數，有關 OH 與 OD 分子之參數與各能階之狀態總能量，如表 3-1、表 3-2、表 3-3 和表 3-4 所示。

一般而言，雙原子分子在振動與轉動的耦合交互作用較不嚴重，故在考慮能階躍遷選擇率(selection rule)時，可各別考慮振動能階躍遷 (Δv)與轉動能階躍遷(ΔJ)的限制。根據量子力學理論的非簡諧振動(anharmonic oscillator)模式，分子吸收光子或放射光子必須遵循其振動躍遷選擇率，即為 $\Delta v = \pm 1$ ，其中“+”表示吸收，“-”表示放射。由於真實分子之偶極矩並非正比於核間距，必須考慮非簡諧位能，才能建構真實之位能面；因此有倍頻振動(overtone)躍遷 $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots \pm n$ 的微弱吸收產生。實際上，基頻(fundamental tone)躍遷 $\Delta v = \pm 1$ 遠大於倍頻(overtone)躍遷，而隨 Δv 值增加，其躍遷機率降低。

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

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

$$A_{v' \rightarrow v''}(m) = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}^3 \frac{|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2}{g_n} \quad (3-17)$$

$$R_{v' \rightarrow v''}(m) = \int_0^{\infty} \psi_{v''J''}(r) \mu(r) \psi_{v'J'}(r) r^2 dr \quad (3-18)$$

其中對 P 分支 $m = -J''$ 、對 R 分支 $m = J'' + 1$ 、 m 為 running number (隨轉動量子數而變化[5]， $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$)、 h 為 Planck 常數、 $\tilde{\nu}$ 為該躍遷的振動波數(cm^{-1})、 $|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 為該躍遷的偶極陣列元素(dipole matrix element)、 $\mu(r)$ 為偶極矩函數(dipole moment function)、 $\psi_{vJ}(r)$ 為該振轉動態下的波函數、 g_n 為能階 n 之簡併數(degeneracy)；對轉動能階而言，其 $g_n = 2J' + 1$ 。依文獻之參數，將躍遷條件為 $\Delta v = -1$ ，振動態 $v = 1-4$ 的 OH 與 OD 放光譜線[3][4]與自發性愛因斯坦放射係數[6]計算後，列於表 3-5 及表 3-6 中(OD 愛因斯坦係數為實驗室博士後研究員 Masakazu Nakajima 所計算出來)。

OH 各振動態包含有 ${}^2\Pi_{3/2}$ (F_2)和 ${}^2\Pi_{1/2}$ (F_1)兩能階，而不同的轉動能階各分別含有 e 和 f parity 光譜能量值(term value)，在低轉動能階時， ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 自旋部分的光譜能量值分裂很大，這種能階分裂模式稱之為 Hund's case (a)，而在高轉動能階時， ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 自旋部分的光譜能量值分裂很小，這種能階模式稱之為 Hund's case (b)，如圖 3-10 所示。不同的耦合模式其轉動能量表示方法亦不同，在 Hund's case (a)下，轉動能量表示法為 $BJ(J+1)$ ，而在 Hund's case (b)

下，轉動能量表示法為 $BN(N+1)$ ，當能階為 ${}^2\Pi_{3/2}$ 時 $N = J - \frac{1}{2}$ ，能階為 ${}^2\Pi_{1/2}$ 時 $N = J + \frac{1}{2}$ 。

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

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

$$q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T_{\text{rot}}}\right) \quad (3-20)$$

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

$$\ln[P_v(J)/(2J+1)] = -E_J/k_B T_{\text{rot}} = \text{slope} \times E_J \quad (3-21)$$

因此，即可估算各振動態之轉動溫度 T_{rot} 。

將特定振動態下之各轉動能階相對佈居數 $P_v(J)$ ，除以 $P_v = \sum_J P_v(J)$ 正規化後可得各轉動能階之佈居數，再分別乘以其相對應之轉動能階的轉動能量值，即可以得到該振動態 v 的平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 。將各

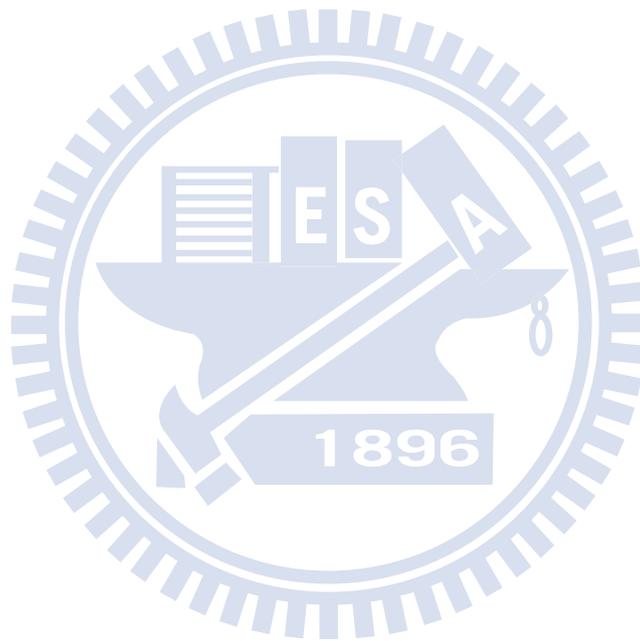
振動態之相對佈居數 $P_v = \sum_J P_v(J)$ 加總可得到所有振動態相對佈居數之總和 P (即 $P = \sum_v \sum_J P_v(J)$)，而 P_v 除以 P 正規化後即可得到各振動態之佈居數 P_v' 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 ($v = 0$) 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，則各振動佈居數間的關係為：

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

$$q_{\text{vib}} = \sum_v \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T_{\text{vib}}}\right) \quad (3-23)$$

其中 P_v/P 為在振動能階 v 的佈居數、 E_v 為振動態 v 的振動能量值、 T_{vib} 為振動溫度(K)、 q_{vib} 為振動分佈函數。將各振動態佈居數 P_v/P 取其自然對數值後對 E_v 作圖，利用直線線性方程式適解所得到的截距即可推算得到振動基態 ($v = 0$) 之相對佈居數，且方程式之斜率即為 $-1/k_B T_{\text{vib}}$ 。或者，可以利用振動驚異分析法外插至 $v = 0$ 以得到振動基態之相對佈居數；有關振動驚異分析法可參考林孝瑞[7]及吳佳燕[8]之論文。得到 $v = 0$ 之後，將各振動態之相對佈居數加總並正規化後，即可得到各振動態的佈居數，再將各振動態的平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 乘以該振動態的佈居數 P_v 並加總即可得到產物的平均轉動能 \bar{E}_{rot} (即 $\bar{E}_{\text{rot}} = \sum_v P_v \times E_{\text{rot}}(v)$)。將各振動態下之相對佈居數 P_v 乘以其對應之振動

能量值，即可得到產物的平均振動能量 \bar{E}_{vib} (即 $\bar{E}_{\text{vib}} = P_v \times E_v$)。



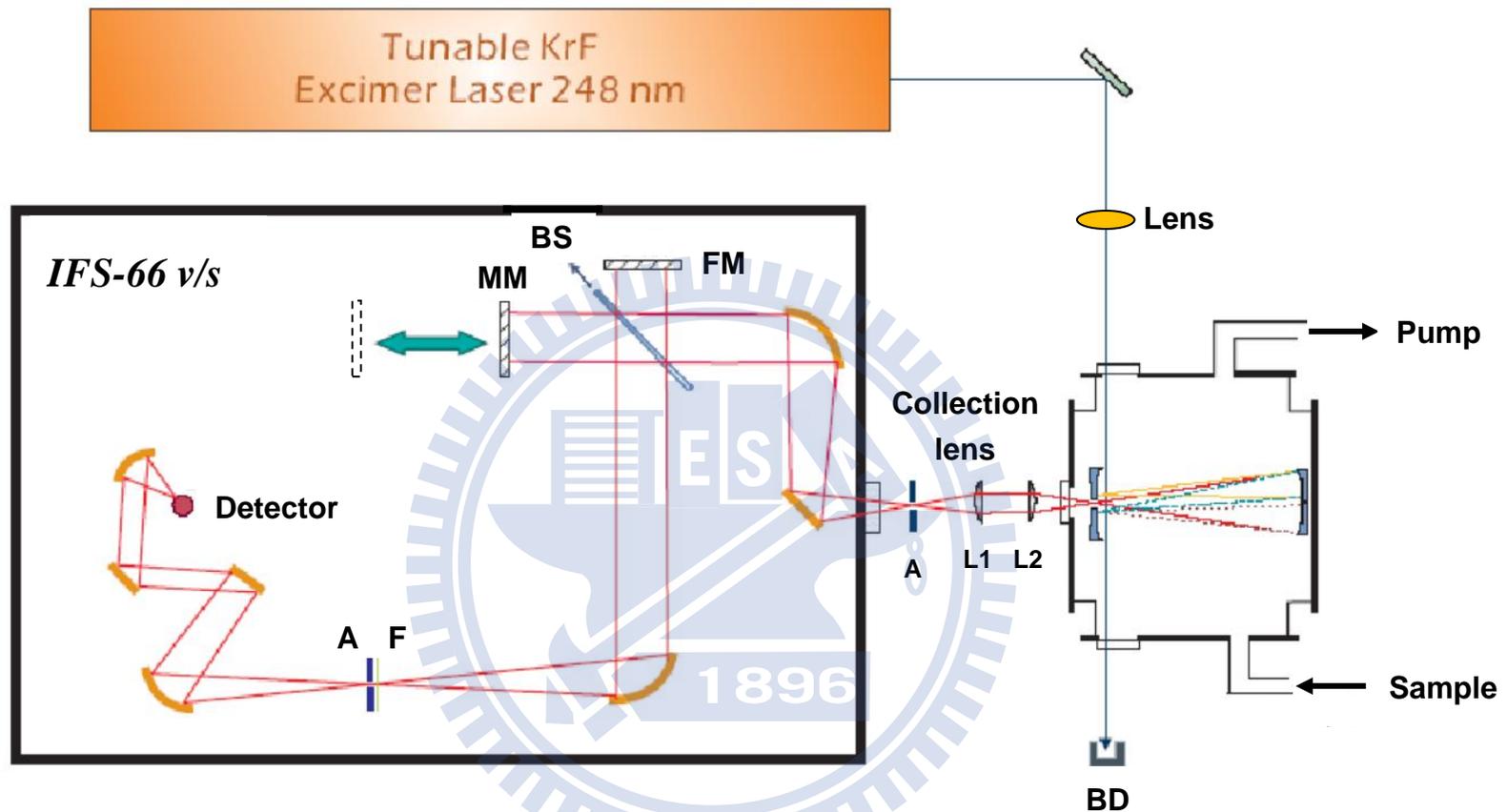


圖 3-1：實驗系統裝置圖

BS : Beamsplitter, MM : moving mirror, FM : fixed mirror, A : Aperture, F : filter,

BD : beam dump。

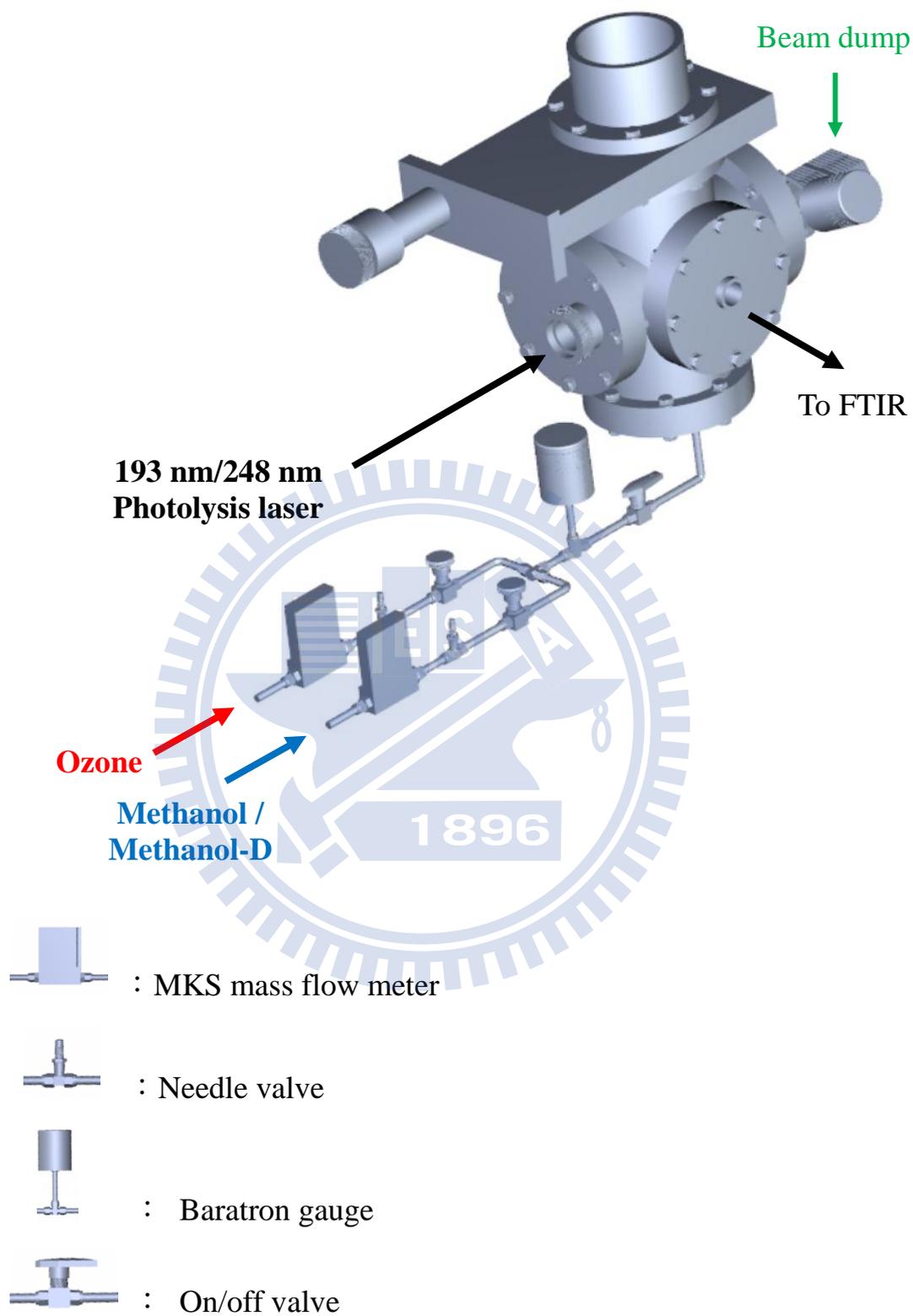


圖 3-2. 反應系統與管路配置圖

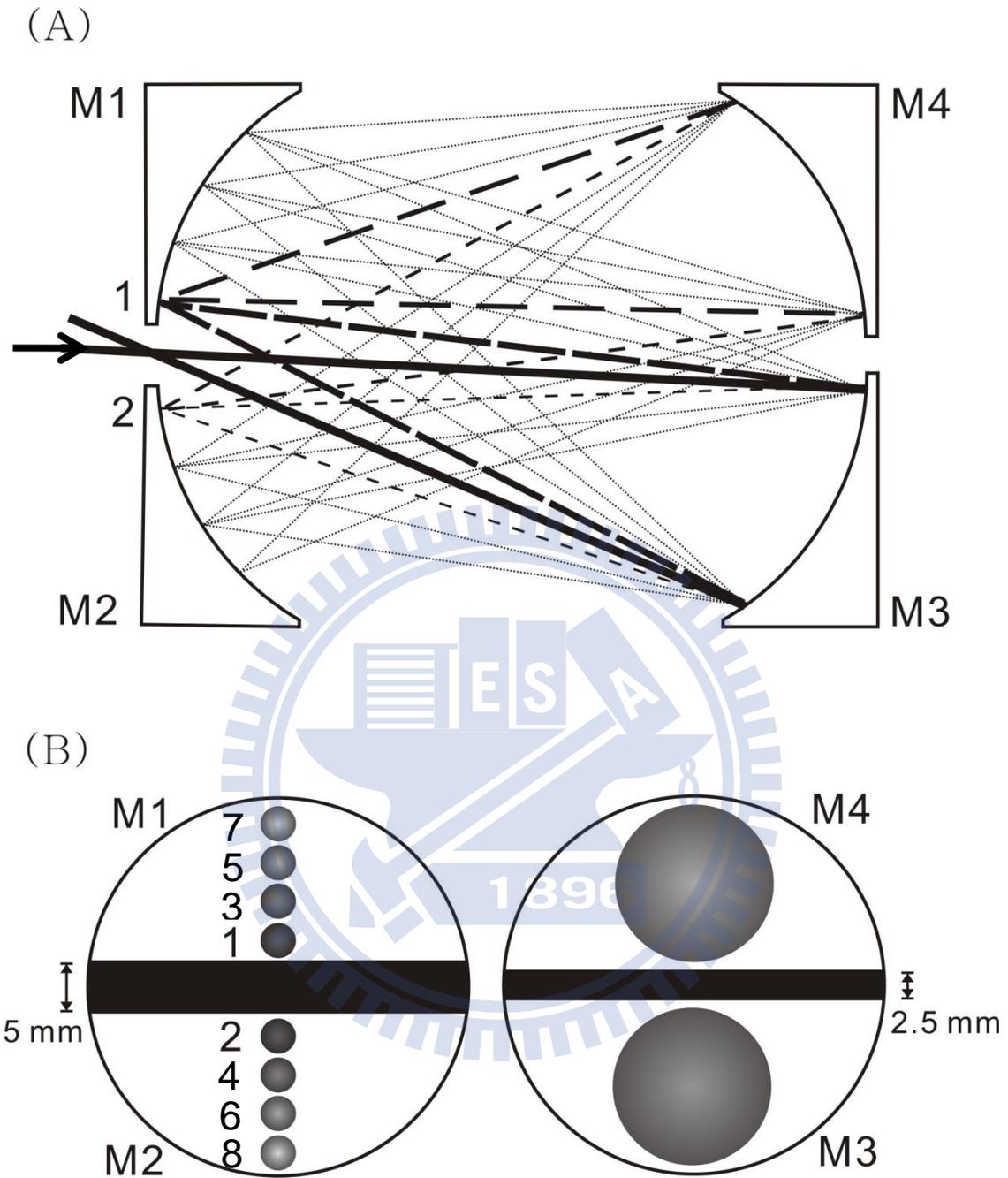


圖 3-3. Welsh cell 球面鏡組光徑與光點示意圖。(A)對光路徑 (B)對正後鏡面上的光點，1、2 分別表示第一、第二聚焦點。

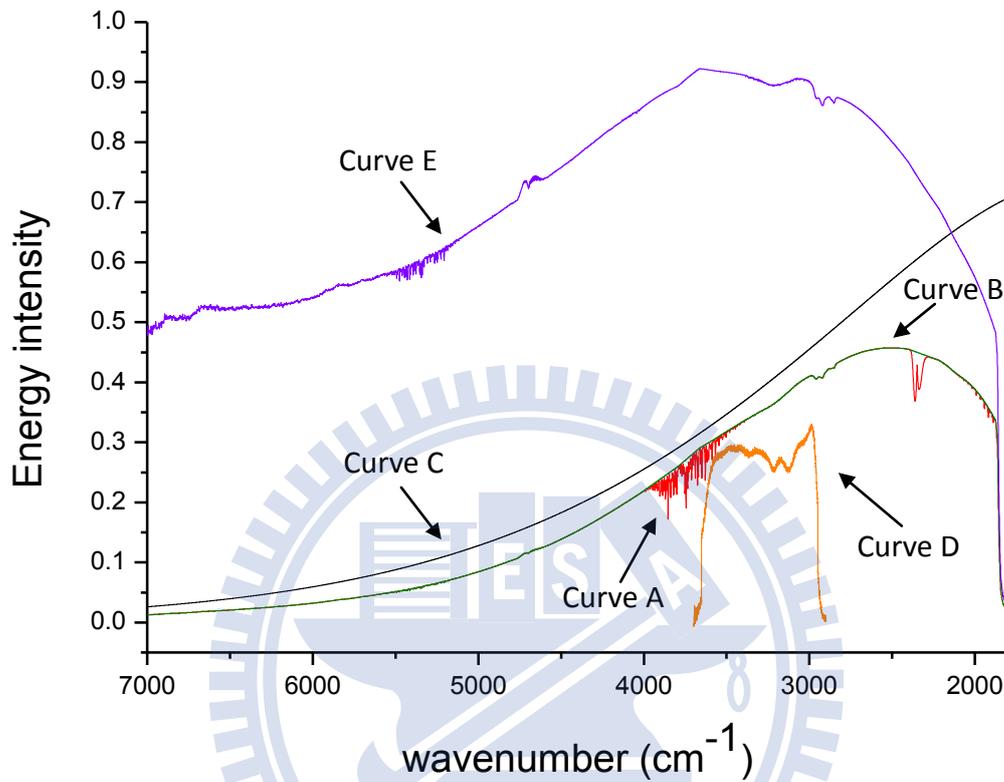


圖 3-4. 量測黑體輻射源 ($T = 1273 \text{ K}$) 之紅外放光光譜。Curve A：未加濾光片之黑體輻射曲線。Curve B：將 CO_2 與 H_2O 吸收峰去除後之黑體輻射曲線。Curve C：理論計算之黑體輻射曲線 ($T = 1273 \text{ K}$)。Curve D：加入 $3950\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ 濾光片之光譜。Curve E：將 Curve C 除以 Curve B 得到之反應系統之響應曲線。

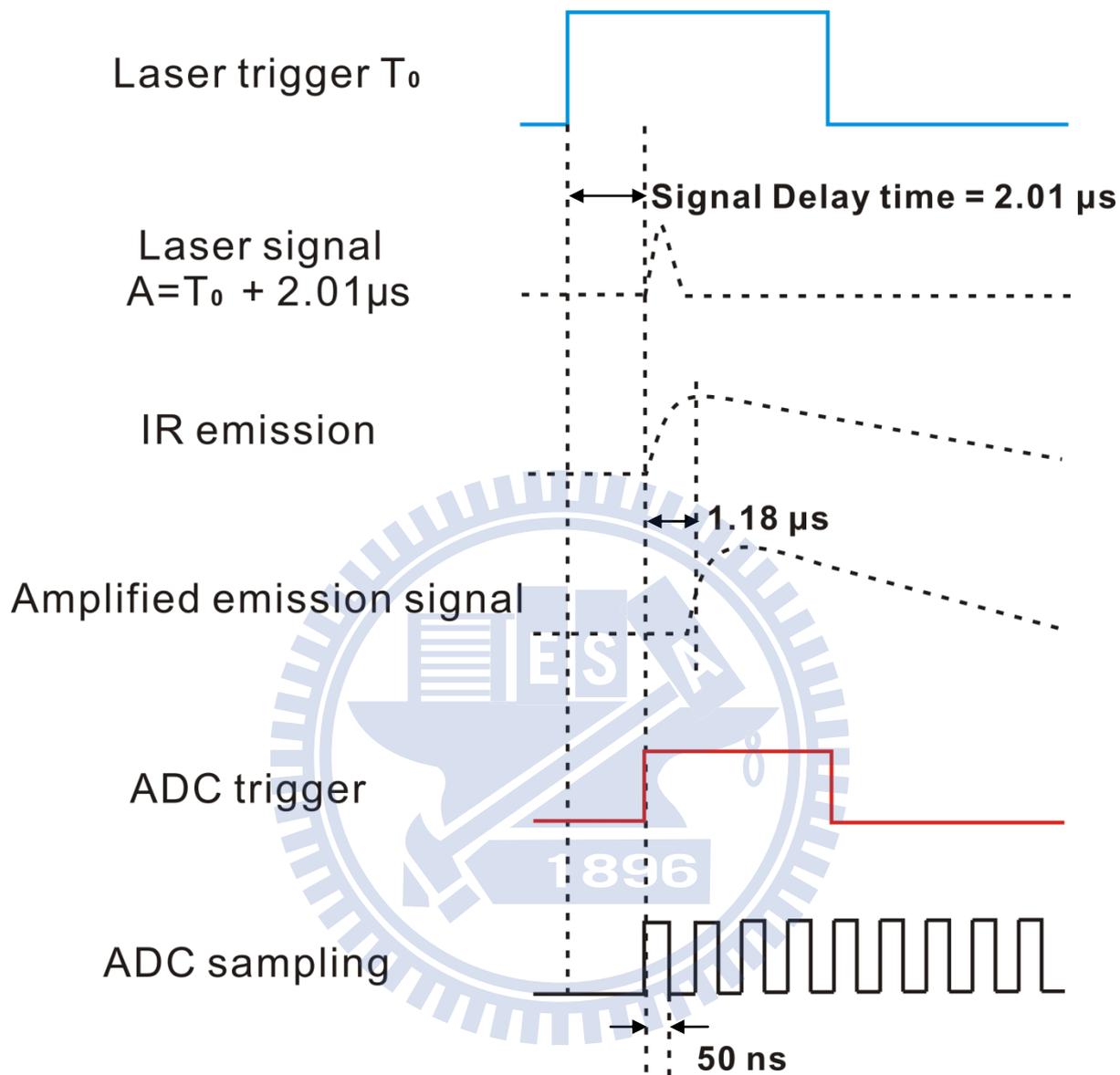


圖 3-5. 儀器運作之時域響應及觸發時序示意圖。

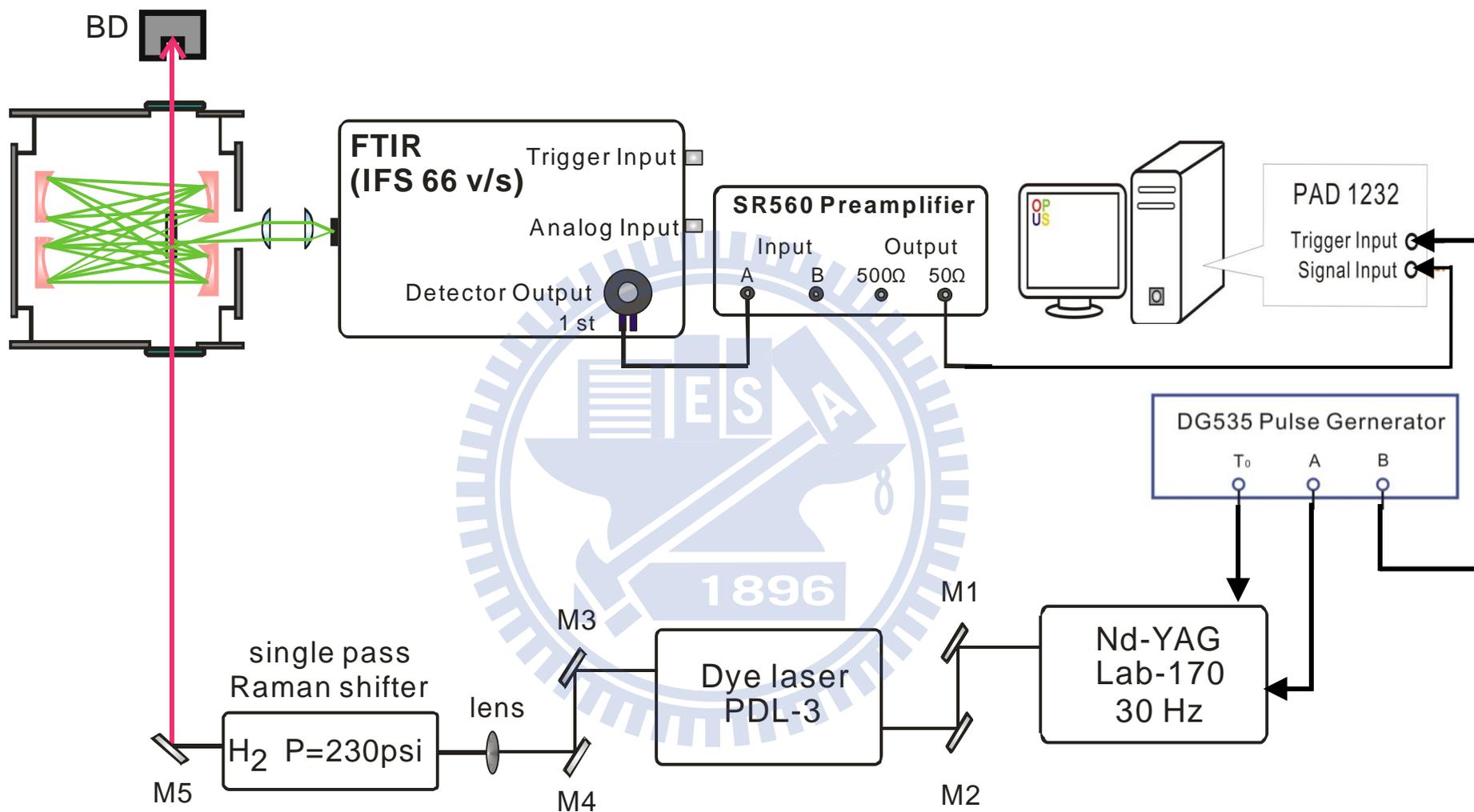


圖 3-6. 儀器響應時間量測之實際裝置示意圖。

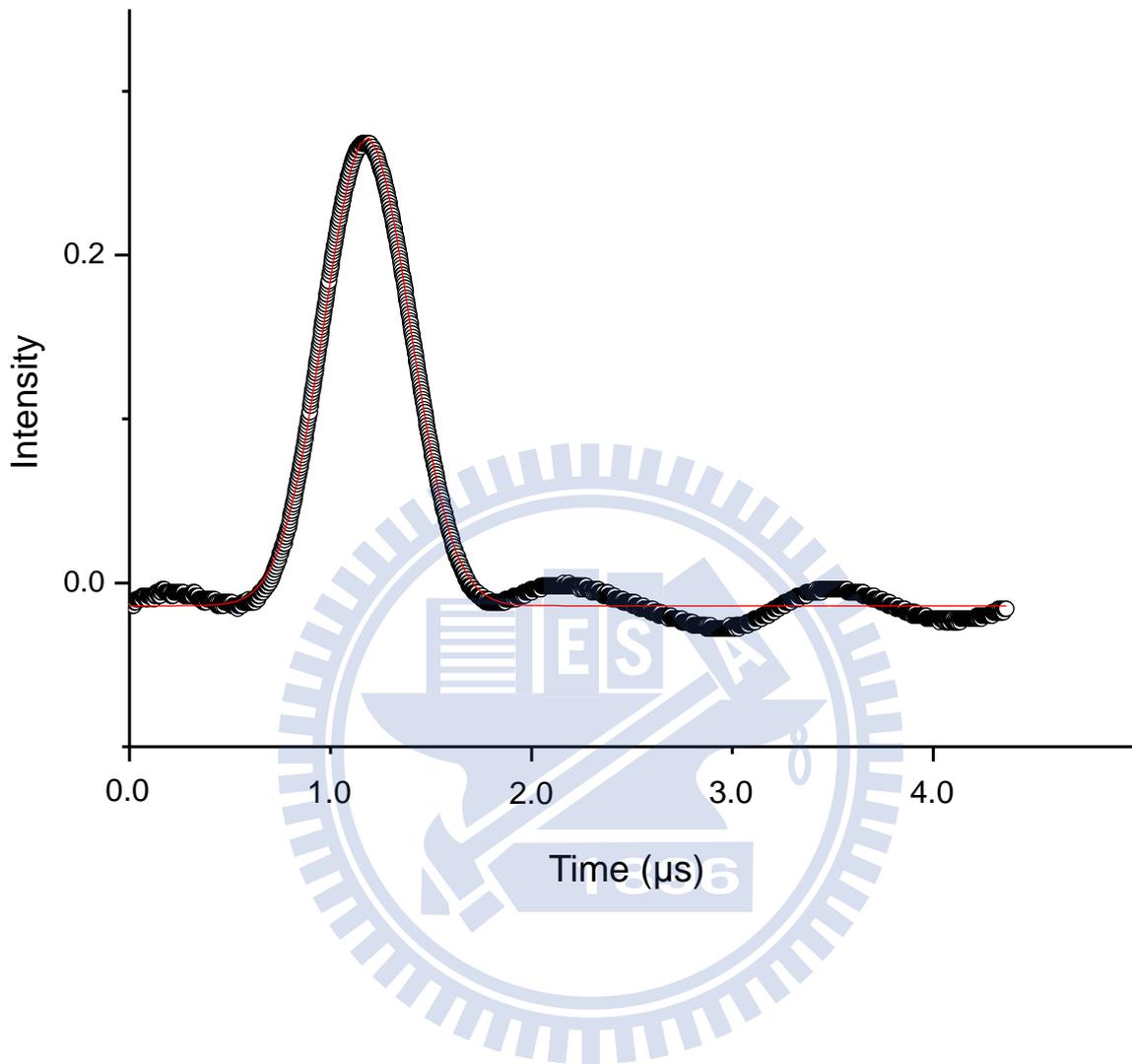


圖 3-7. 本實驗之相關電子儀器之響應函數。○ 為偵測器所量測之紅外雷射光訊號，實線為 Gaussian 函數之適解結果。其中 $t=0$ 為 FTIR 取樣之時間零點，見文中之討論。

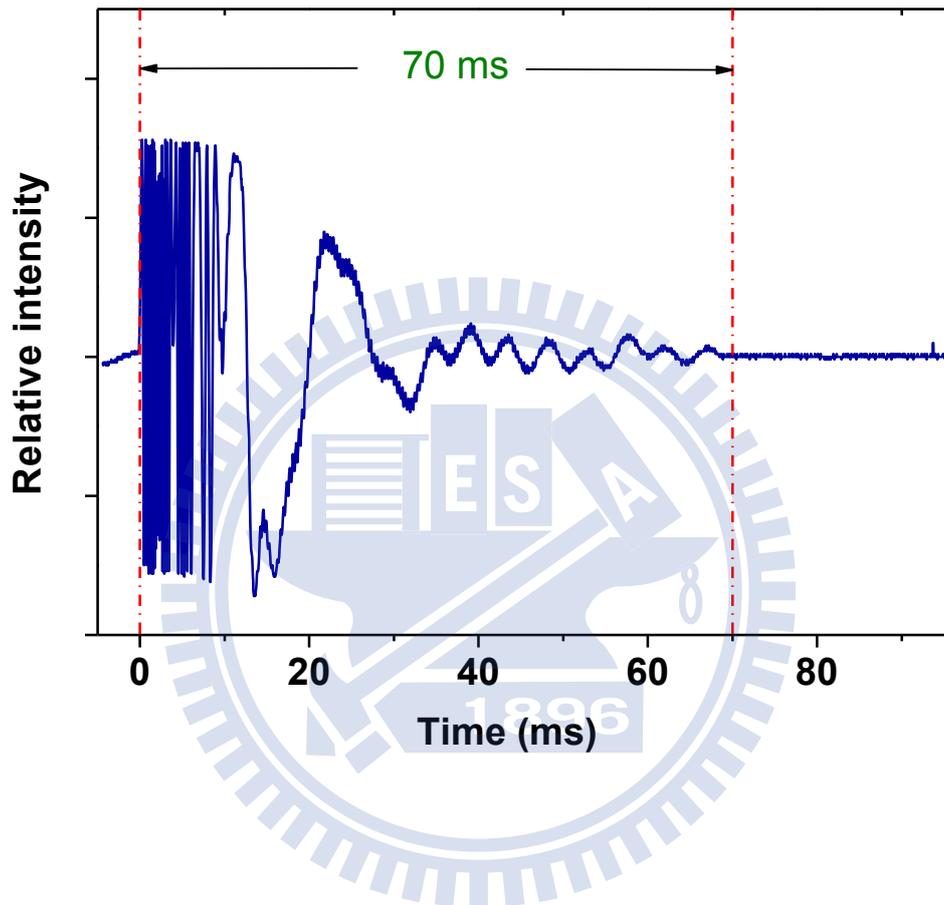


圖 3-8. 氬氖雷射之干涉訊號隨移動鏡步進至下一步之變化示意圖。
由圖可決定移動鏡完全靜止時所需時間(settling time)約 70 ms。

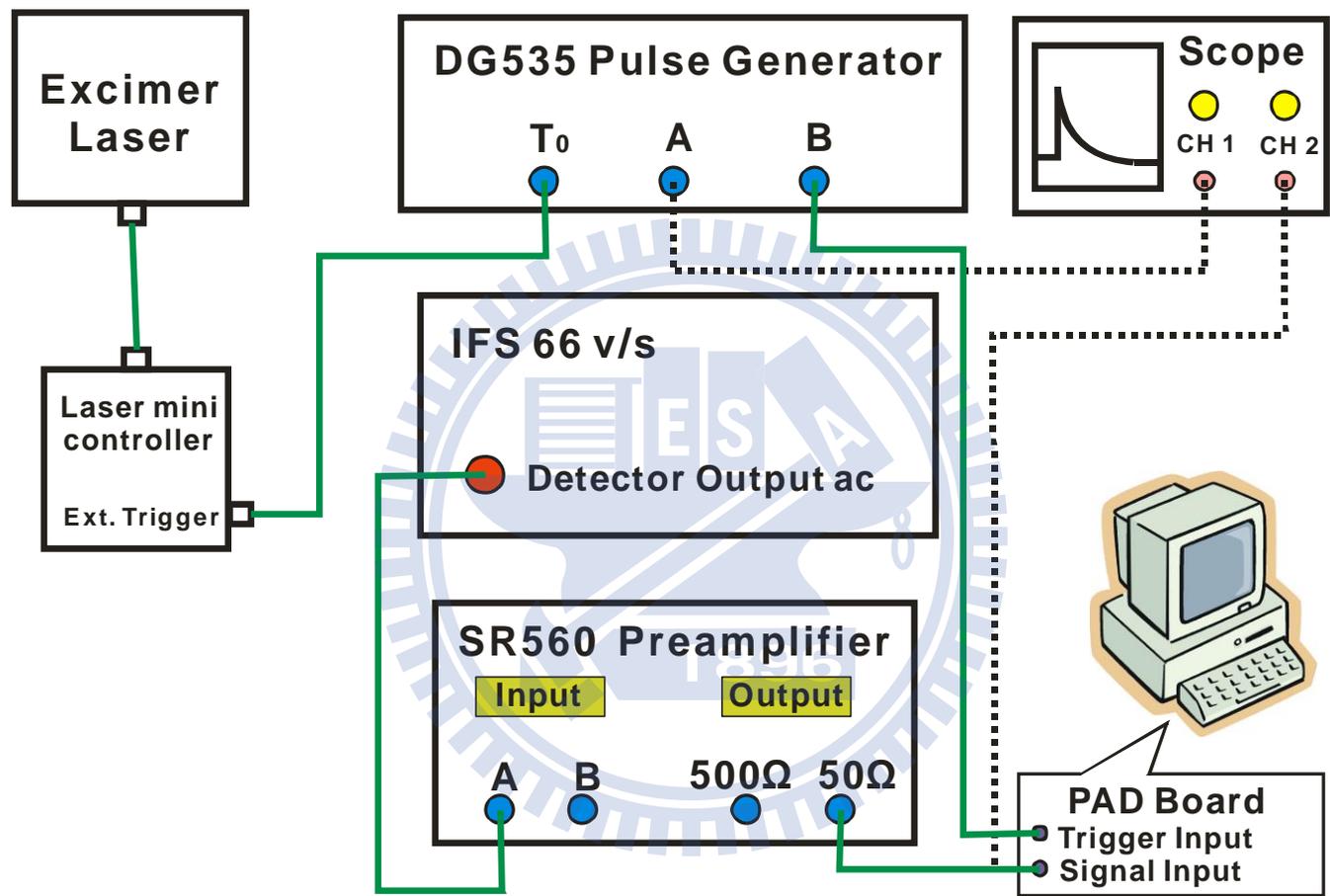


圖 3-9. 光譜儀與周邊儀器線路連接圖

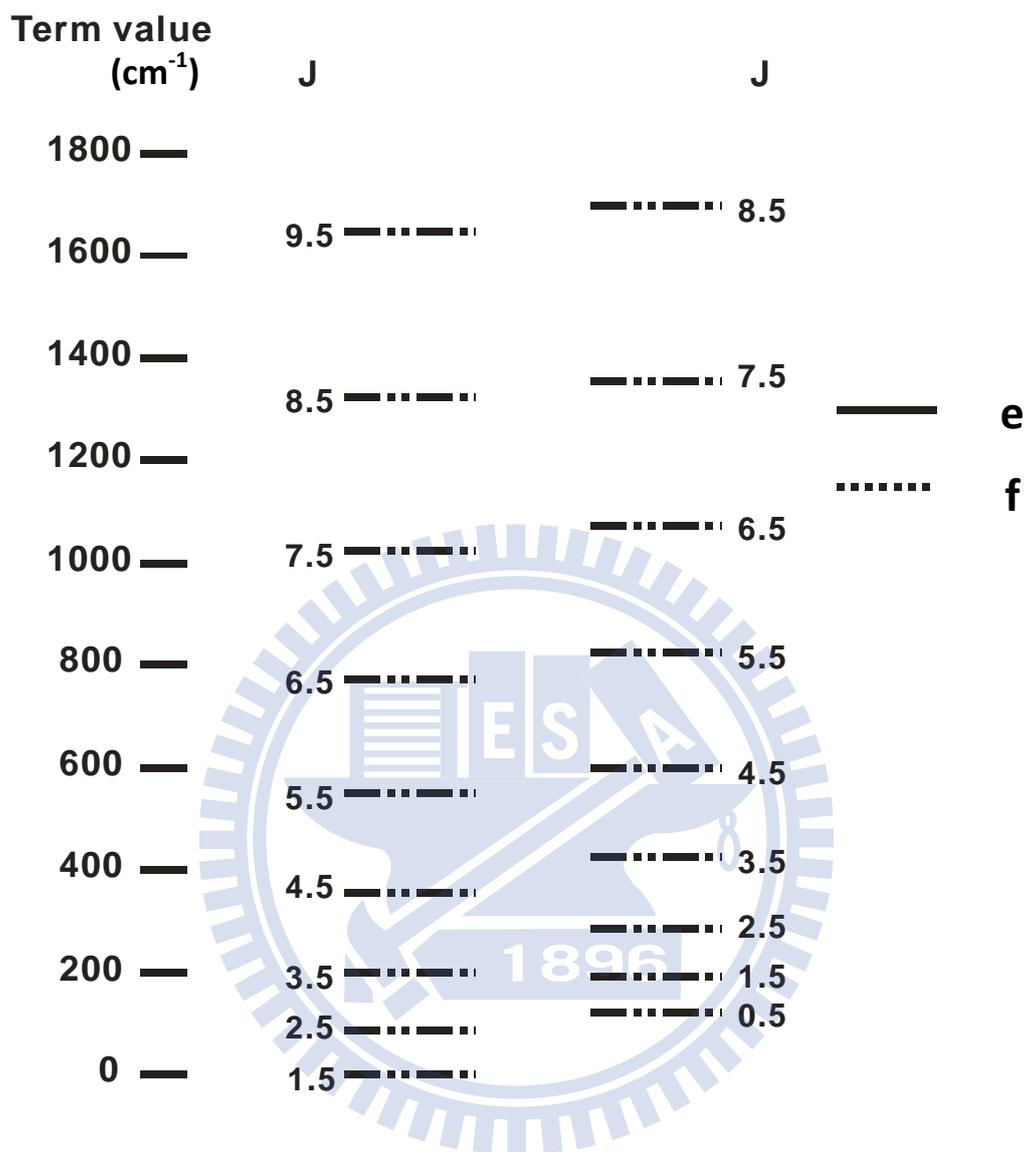


圖 3-10. Term Values Calculated for the Vibrational Levels of the OH $X^2\Pi$ Ground State

表 3-1 OH 振-轉動態能量值之各項光譜參數(cm^{-1})

v	B_v	D_v	H_v	L_v	M_v
0	18.5348737	19.0897×10^{-4}	14.2915×10^{-8}	-15.167×10^{-12}	12.58×10^{-16}
1	17.8239165	18.7045×10^{-4}	13.7917×10^{-8}	-16.160×10^{-12}	17.46×10^{-16}
2	17.1224616	18.3572×10^{-4}	13.1700×10^{-8}	-16.93×10^{-12}	18.82×10^{-16}
3	16.4278983	18.0589×10^{-4}	12.4220×10^{-8}	-17.97×10^{-12}	19.30×10^{-16}

說明：在振動態 v 下， B_v 為轉動常數， D_v 為離心變形常數， H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正項係數[3]。



表 3-2 OD 振-轉動態能量值之各項光譜參數(cm^{-1})

v	B_v	D_v	H_v	L_v
0	9.883084	5.386×10^{-4}	1.90×10^{-7}	-7.06×10^{-13}
1	9.607418	5.309×10^{-4}	1.943×10^{-7}	-6.4×10^{-13}
2	9.334654	5.235×10^{-4}	1.89×10^{-7}	-6.4×10^{-13}
3	9.064254	5.159×10^{-4}	1.68×10^{-7}	-6.4×10^{-13}
4	8.795839	5.099×10^{-4}	1.63×10^{-7}	-6.4×10^{-13}

說明：在振動態 v 下， B_v 為轉動常數， D_v 為離心變形常數， H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正項係數[4]。

表 3-3 OH 之各振轉能階之能量值(term value) (cm^{-1})

OH term value $v=0$				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			126.29	126.45
1.5	0.00	0.05	187.49	187.75
2.5	83.72	83.92	288.77	289.04
3.5	201.93	202.37	429.27	429.46
4.5	355.12	355.91	608.19	608.19
5.5	543.59	544.82	824.81	824.53
6.5	767.48	769.24	1078.50	1077.85
7.5	1026.75	1029.11	1368.71	1367.61
8.5	1321.27	1324.31	1694.90	1693.28
9.5	1650.81	1654.60	2056.54	2054.34
10.5	2015.04	2019.65	2453.11	2450.25
11.5	2413.61	2419.08	2884.05	2880.48
12.5	2846.07	2852.47	3348.80	3344.46
13.5	3311.95	3319.33	3846.76	3841.60
14.5	3810.71	3819.12	4377.30	4371.28
15.5	4341.77	4351.25	4939.77	4932.83
16.5	4904.54	4915.13	5533.47	5525.59
17.5	5498.35	5510.08	6157.69	6148.83
18.5	6122.51	6135.41	6811.69	6801.82
19.5	6776.31	6790.40	7494.69	7483.78
20.5	7458.99	7474.29	8205.88	8193.92

OH term value $v=1$				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			3695.35	3695.50
1.5	3568.47	3568.52	3754.04	3754.29
2.5	3649.20	3649.39	3851.21	3851.47
3.5	3763.10	3763.52	3986.08	3986.27
4.5	3910.63	3911.37	4157.90	4157.91
5.5	4092.05	4093.21	4365.98	4365.73
6.5	4307.49	4309.15	4609.73	4609.13
7.5	4556.92	4559.15	4888.59	4887.56
8.5	4840.20	4843.08	5202.03	5200.52
9.5	5157.10	5160.69	5549.56	5547.48
10.5	5507.33	5511.68	5930.64	5927.94
11.5	5890.50	5895.69	6344.73	6341.36
12.5	6306.21	6312.28	6792.70	6787.17
13.5	6753.98	6760.98	7269.69	7264.81
14.5	7233.28	7241.26	7779.35	7773.65
15.5	7743.56	7752.56	8319.62	8313.06
16.5	8284.22	8294.26	8889.82	8882.36
17.5	8854.62	8865.74	9489.24	9480.85
18.5	9454.07	9466.30	10117.16	10107.81
19.5	10081.88	10095.23	10772.80	10762.48
20.5	10737.29	10751.79	11455.38	11444.07

OH term value $v=2$				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			7098.82	7098.96
1.5	6971.34	6971.39	7155.04	7155.28
2.5	7049.11	7049.29	7248.16	7248.42
3.5	7158.76	7159.15	7377.49	7377.67
4.5	7300.69	7301.39	7542.30	7542.33
5.5	7475.16	7476.24	7741.96	7741.74
6.5	7682.26	7683.82	7975.89	7975.34
7.5	7921.97	7924.07	8243.54	8242.59
8.5	8194.15	8196.86	8544.41	8543.00
9.5	8498.58	8501.96	8877.99	8876.05
10.5	8834.97	8839.08	9243.76	9241.23
11.5	9202.94	9207.84	9641.20	9638.03
12.5	9602.10	9607.83	10069.75	10065.89
13.5	10031.97	10038.58	10528.84	10524.24
14.5	10492.04	10499.58	11017.85	11012.48
15.5	10981.77	10990.26	11536.16	11529.97
16.5	11500.56	11510.04	12083.09	12076.06
17.5	12047.78	12058.28	12657.96	12650.05
18.5	12622.76	12634.31	13260.03	13251.22
19.5	13224.82	13237.42	13888.55	13878.83
20.5	13853.21	13866.89	14542.75	14532.09

OH term value v=3				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			10338.61	10338.75
1.5	10210.54	10210.59	10392.39	10392.62
2.5	10285.37	10285.53	10481.52	10481.77
3.5	10390.80	10391.16	10605.36	10605.55
4.5	10527.18	10527.83	10763.25	10763.29
5.5	10694.75	10695.76	10954.57	10954.38
6.5	10893.59	10895.04	11178.76	11178.27
7.5	11123.67	11125.64	11435.31	11434.44
8.5	11384.86	11387.40	11723.71	11722.40
9.5	11676.93	11680.10	12043.46	12041.65
10.5	11999.59	12003.45	12394.05	12391.69
11.5	12352.49	12357.09	12774.97	12772.00
12.5	12735.22	12740.61	13185.66	13182.04
13.5	13147.33	13153.55	13625.55	13621.24
14.5	13588.31	13595.40	14094.05	14089.01
15.5	14057.62	14065.61	14590.52	14584.71
16.5	14554.67	14563.59	15114.31	15107.71
17.5	15078.84	15088.72	15664.73	15657.31
18.5	15629.48	15640.33	16241.06	16232.80
19.5	16205.89	16217.73	16842.56	16833.44
20.5	16807.34	16820.19	17468.45	17458.46

OH term value v=4				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			13415.82	13415.94
1.5	13287.16	13287.20	13467.18	13467.40
2.5	13359.05	13359.19	13552.35	13552.59
3.5	13460.27	13460.60	13670.74	13670.92
4.5	13591.13	13591.72	13821.74	13821.78
5.5	13751.83	13752.76	14004.76	14004.60
6.5	13942.44	13943.79	14219.27	14218.82
7.5	14162.94	14164.76	14464.76	14463.96
8.5	14413.17	14415.54	14740.74	14739.52
9.5	14692.93	14695.89	15046.70	15045.02
10.5	15001.91	15005.52	15382.16	15379.96
11.5	15339.79	15344.09	15746.59	15743.82
12.5	15706.14	15711.18	16139.45	16136.08
13.5	16100.52	16106.34	16560.18	16556.15
14.5	16522.44	16529.07	17008.17	17003.46
15.5	16971.34	16978.82	17482.81	17477.39
16.5	17446.66	17455.01	17983.44	17977.28
17.5	17947.77	17957.01	18509.38	18502.45
18.5	18474.03	18484.17	19059.91	19052.20
19.5	19024.73	19035.79	19634.28	19625.78
20.5	19599.16	19611.14	20231.72	20222.42

OH term value v=5				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			16330.52	16330.64
1.5	16201.31	16201.34	16379.49	16379.69
2.5	16270.24	16270.37	16460.70	16460.93
3.5	16367.23	16367.53	16573.65	16573.83
4.5	16492.55	16493.10	16717.76	16717.81
5.5	16646.37	16647.23	16892.48	16892.34
6.5	16828.75	16829.99	17097.29	17096.89
7.5	17039.64	17041.33	17331.70	17330.97
8.5	17278.90	17281.09	17595.22	17594.10
9.5	17546.31	17549.05	17887.36	17885.81
10.5	17841.58	17844.93	18207.62	18205.59
11.5	18164.37	18168.37	18555.49	18552.93
12.5	18514.27	18518.96	18930.44	18927.31
13.5	18890.85	18896.26	19331.89	19328.15
14.5	19293.59	19299.75	19759.26	19754.88
15.5	19721.97	19728.92	20211.92	20206.88
16.5	20175.41	20183.16	20689.21	20683.49
17.5	20653.29	20661.86	21190.46	21184.03
18.5	21154.96	21164.36	21714.96	21707.80
19.5	21679.73	21689.97	22261.94	22254.06
20.5	22226.88	22237.96	22830.65	22822.04

OH term value $v=6$				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			19081.60	19081.71
1.5	18951.86	18951.89	19128.15	19128.34
2.5	19017.80	19017.91	19205.40	19205.61
3.5	19110.51	19110.79	19312.86	19313.04
4.5	19230.24	19230.73	19450.03	19450.09
5.5	19377.11	19377.89	19616.38	19616.26
6.5	19551.17	19552.30	19811.40	19811.04
7.5	19752.35	19753.90	20034.62	20033.95
8.5	19980.53	19982.54	20285.55	20284.53
9.5	20235.46	20237.98	20563.70	20562.28
10.5	20516.86	20519.94	20868.59	20866.72
11.5	20824.39	20828.07	21199.69	21197.34
12.5	21157.63	21161.95	21556.47	21553.59
13.5	21516.15	21521.12	21938.35	21934.91
14.5	21899.43	21905.10	22344.74	22340.71
15.5	22306.94	22313.32	22775.00	22770.37
16.5	22738.09	22745.21	23228.48	23223.22
17.5	23192.26	23200.12	23704.47	23698.58
18.5	23668.79	23677.40	24202.26	24195.72
19.5	24166.97	24176.33	24721.08	24713.88
20.5	24686.06	24696.18	25260.13	25252.27

表 3-4 OD 之各振轉能階之能量值(term value) (cm^{-1})

OD term value v=0				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			130.99	131.10
1.5	0.00	0.01	162.40	162.60
2.5	46.38	46.42	214.67	214.95
3.5	111.45	111.54	287.66	287.98
4.5	195.28	195.46	381.19	381.53
5.5	297.97	298.26	495.05	495.38
6.5	419.56	419.99	629.05	629.34
7.5	560.09	560.69	782.98	783.21
8.5	719.57	720.37	956.67	956.80
9.5	897.97	898.99	1149.91	1149.92
10.5	1095.23	1096.49	1362.52	1362.39
11.5	1311.28	1312.81	1594.30	1594.00
12.5	1546.02	1547.85	1845.08	1844.59
13.5	1799.35	1801.48	2114.63	2113.94
14.5	2071.11	2073.57	2402.78	2401.86
15.5	2361.16	2363.97	2709.31	2708.13
16.5	2669.34	2672.51	3034.00	3032.56
17.5	2995.46	2999.01	3376.63	3374.91
18.5	3339.33	3343.27	3736.97	3734.95
19.5	3700.73	3705.09	4114.77	4112.45
20.5	4079.46	4084.24	4509.80	4507.15

OD term value v=1				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			2762.88	2762.98
1.5	2631.51	2631.52	2793.36	2793.55
2.5	2676.67	2631.52	2844.11	2844.37
3.5	2740.00	2676.71	2914.98	2915.29
4.5	2821.59	2740.09	3005.79	3006.12
5.5	2921.51	2821.76	3116.37	3116.70
6.5	3039.80	2921.78	3246.53	3246.82
7.5	3176.50	3040.21	3396.07	3396.29
8.5	3331.60	3177.07	3564.80	3564.94
9.5	3505.08	3332.36	3752.54	3752.57
10.5	3696.89	3506.05	3959.11	3959.00
11.5	3906.94	3698.09	4184.32	4184.04
12.5	4135.16	3908.41	4427.97	4427.51
13.5	4381.41	4136.90	4689.88	4689.22
14.5	4645.57	4383.45	4969.84	4968.97
15.5	4927.48	4647.92	5267.66	5266.55
16.5	5227.00	4930.18	5583.11	5581.75
17.5	5543.92	5230.04	5915.99	5914.35
18.5	5878.08	5547.33	6266.05	6264.13
19.5	6229.25	5881.87	6633.07	6630.84
20.5	6597.23	6233.43	7016.79	7014.26

OD term value $v=2$				
J	F_{1e}	F_{1f}	F_{2e}	F_{2f}
0.5			5306.47	5306.57
1.5	5174.73	5174.74	5336.05	5336.24
2.5	5218.68	5218.71	5385.29	5385.54
3.5	5280.29	5280.38	5454.06	5454.36
4.5	5359.66	5359.81	5542.20	5542.52
5.5	5456.83	5457.09	5649.54	5649.86
6.5	5571.85	5572.24	5775.89	5776.18
7.5	5704.75	5705.29	5921.08	5921.31
8.5	5855.53	5856.25	6084.91	6085.06
9.5	6024.14	6025.07	6267.21	6267.25
10.5	6210.55	6211.70	6467.80	6467.71
11.5	6414.67	6416.07	6686.49	6686.24
12.5	6636.42	6638.08	6923.10	6922.68
13.5	6875.68	6877.63	7177.44	7176.82
14.5	7132.31	7134.56	7449.30	7448.47
15.5	7406.17	7408.75	7738.49	7737.44
16.5	7697.11	7700.02	8044.80	8043.50
17.5	8004.93	8008.20	8368.01	8366.45
18.5	8329.46	8333.09	8707.89	8706.06
19.5	8670.50	8674.51	9064.21	9062.09
20.5	9027.82	9032.22	9436.73	9434.31

OD term value $v=3$				
J	F_{1e}	F_{1f}	F_{2e}	F_{2f}
0.5			7762.68	7762.77
1.5	7630.56	7630.57	7791.36	7791.53
2.5	7673.30	7673.33	7839.10	7839.35
3.5	7733.21	7733.29	7905.80	7906.09
4.5	7810.37	7810.51	7991.29	7991.61
5.5	7904.82	7905.06	8095.42	8095.73
6.5	8016.60	8016.96	8218.01	8218.29
7.5	8145.74	8146.25	8358.88	8359.11
8.5	8292.21	8292.90	8517.86	8518.01
9.5	8456.01	8456.88	8694.77	8694.81
10.5	8637.06	8638.15	8889.43	8889.35
11.5	8835.30	8836.63	9101.66	9101.44
12.5	9050.64	9052.22	9331.28	9330.89
13.5	9282.95	9284.81	9578.10	9577.53
14.5	9532.12	9534.27	9841.93	9841.15
15.5	9797.99	9800.45	10122.56	10121.57
16.5	10080.42	10083.20	10419.79	10418.57
17.5	10379.21	10382.33	10733.41	10731.93
18.5	10694.19	10697.67	11063.19	11061.45
19.5	11025.16	11029.00	11408.89	11406.88
20.5	11371.91	11376.12	11770.29	11767.98

OD term value v=4				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			10132.17	10132.26
1.5	9999.69	9999.69	10159.96	10160.13
2.5	10041.22	10041.25	10206.23	10206.47
3.5	10099.44	10099.51	10270.87	10271.15
4.5	10174.40	10174.54	10353.73	10354.04
5.5	10266.14	10266.37	10454.68	10454.98
6.5	10374.70	10375.05	10573.53	10573.81
7.5	10500.09	10500.58	10710.12	10710.35
8.5	10642.30	10642.95	10864.28	10864.43
9.5	10801.30	10802.14	11035.83	11035.89
10.5	10977.04	10978.08	11224.60	11224.54
11.5	11169.43	11170.70	11430.42	11430.22
12.5	11378.40	11379.91	11653.09	11652.73
13.5	11603.82	11605.59	11892.45	11891.91
14.5	11845.56	11847.62	12148.29	12147.56
15.5	12103.50	12105.84	12420.41	12419.47
16.5	12377.45	12380.11	12708.62	12707.46
17.5	12667.27	12670.25	13012.69	13011.29
18.5	12972.75	12976.07	13332.41	13330.76
19.5	13293.71	13297.37	13667.55	13665.64
20.5	13629.94	13633.95	14017.86	14015.68

OD term value v=5				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			12415.41	12415.50
1.5	12282.57	12282.57	12442.32	12442.48
2.5	12322.90	12322.93	12487.12	12487.35
3.5	12379.43	12379.50	12549.71	12549.99
4.5	12452.20	12452.33	12629.97	12630.27
5.5	12541.24	12541.46	12727.74	12728.05
6.5	12646.59	12646.92	12842.88	12843.15
7.5	12768.26	12768.71	12975.20	12975.44
8.5	12906.22	12906.83	13124.56	13124.72
9.5	13060.45	13061.23	13290.78	13290.85
10.5	13230.89	13231.87	13473.68	13473.64
11.5	13417.46	13418.65	13673.10	13672.93
12.5	13620.07	13621.50	13888.86	13888.53
13.5	13838.62	13840.30	14120.77	14120.28
14.5	14072.97	14074.92	14368.65	14367.96
15.5	14322.99	14325.21	14632.28	14631.40
16.5	14588.51	14591.03	14911.49	14910.38
17.5	14869.37	14872.19	15206.04	15204.71
18.5	15165.38	15168.52	15515.72	15514.15
19.5	15476.34	15479.82	15840.31	15838.48
20.5	15802.06	15805.88	16179.56	16177.47

OD term value $v=6$				
J	F_{1e}	F_{1f}	F_{2e}	F_{2f}
0.5			14612.58	14612.66
1.5	14479.39	14479.39	14638.61	14638.77
2.5	14518.52	14518.55	14681.95	14682.17
3.5	14573.36	14573.42	14742.51	14742.77
4.5	14643.93	14644.05	14820.16	14820.45
5.5	14730.28	14730.48	14914.78	14915.07
6.5	14832.43	14832.73	15026.20	15026.47
7.5	14950.37	14950.79	15154.28	15154.50
8.5	15084.08	15084.65	15298.84	15299.00
9.5	15233.54	15234.28	15459.73	15459.81
10.5	15398.68	15399.61	15636.77	15636.75
11.5	15579.44	15580.57	15829.81	15829.65
12.5	15775.71	15777.06	16038.65	16038.35
13.5	15987.39	15988.97	16263.12	16262.66
14.5	16214.35	16216.18	16503.02	16502.39
15.5	16456.44	16458.55	16758.17	16757.35
16.5	16713.52	16715.91	17028.37	17027.34
17.5	16985.42	16988.09	17313.39	17312.15
18.5	17271.95	17274.92	17613.02	17611.56
19.5	17572.91	17576.20	17927.04	17925.34
20.5	17888.11	17891.71	18255.21	18253.26

表 3-5 OH 分子的振轉動躍遷譜線位置及其相對應之自發放射愛因

斯坦係數($A_{n \rightarrow m}$)

OH $v = 1 \rightarrow 0$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	$A(J' - J'')$ s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	$A(J' - J'')$ s^{-1}
3484.74	1.5	2.5	7.80	3507.86	0.5	1.5	12.73
3447.27	2.5	3.5	10.13	3465.27	1.5	2.5	12.50
3407.98	3.5	4.5	11.48	3421.93	2.5	3.5	12.88
3367.03	4.5	5.5	12.51	3377.88	3.5	4.5	13.43
3324.57	5.5	6.5	13.38	3333.08	4.5	5.5	14.04
3280.74	6.5	7.5	14.16	3287.47	5.5	6.5	14.65
3235.65	7.5	8.5	14.84	3241.01	6.5	7.5	15.22
3189.39	8.5	9.5	15.45	3193.68	7.5	8.5	15.75
3142.05	9.5	10.5	15.98	3145.49	8.5	9.5	16.24
3093.71	10.5	11.5	16.45	3096.44	9.5	10.5	16.66
3044.43	11.5	12.5	16.84	3046.58	10.5	11.5	17.01
2994.26	12.5	13.5	17.15	2995.92	11.5	12.5	17.30
2943.27	13.5	14.5	17.39	2944.51	12.5	13.5	17.52
2891.50	14.5	15.5	17.55	2892.38	13.5	14.5	17.67
2839.02	15.5	16.5	17.65	2839.58	14.5	15.5	17.75
2785.87	16.5	17.5	17.67	2786.14	15.5	16.5	17.76
2732.10	17.5	18.5	17.61	2732.12	16.5	17.5	17.69
2677.76	18.5	19.5	17.49	2677.55	17.5	18.5	17.56
2620.94	19.5	20.5	17.30	2622.47	18.5	19.5	17.37
2567.53	20.5	21.5	17.05	2566.92	19.5	20.5	17.10

OH $v = 1 \rightarrow 0$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3484.60	1.5	2.5	10.24	3507.76	0.5	1.5	16.80
3447.01	2.5	3.5	13.76	3465.25	1.5	2.5	17.07
3407.61	3.5	4.5	16.07	3422.02	2.5	3.5	18.10
3366.55	4.5	5.5	17.97	3378.08	3.5	4.5	19.36
3323.98	5.5	6.5	19.65	3333.39	4.5	5.5	20.67
3280.04	6.5	7.5	21.17	3287.88	5.5	6.5	21.95
3234.84	7.5	8.5	22.56	3241.52	6.5	7.5	23.18
3188.48	8.5	9.5	23.82	3194.28	7.5	8.5	24.32
3141.04	9.5	10.5	24.94	3146.18	8.5	9.5	25.36
3092.60	10.5	11.5	25.92	3097.23	9.5	10.5	26.28
3043.21	11.5	12.5	26.76	3047.46	10.5	11.5	27.07
2992.95	12.5	13.5	27.45	2996.89	11.5	12.5	27.72
2941.86	13.5	14.5	27.99	2945.57	12.5	13.5	28.23
2890.00	14.5	15.5	28.38	2893.53	13.5	14.5	28.59
2837.43	15.5	16.5	28.60	2840.82	14.5	15.5	28.78
2784.19	16.5	17.5	28.72	2787.47	15.5	16.5	28.89
2730.33	17.5	18.5	28.68	2733.53	16.5	17.5	28.82
2675.90	18.5	19.5	28.48	2679.04	17.5	18.5	28.61
2620.94	19.5	20.5	28.13	2624.03	18.5	19.5	28.24
2565.50	20.5	21.5	27.68	2568.56	19.5	20.5	27.79

OH $v = 2 \rightarrow 1$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3322.14	1.5	2.5	10.73	3344.78	0.5	1.5	17.56
3286.01	2.5	3.5	14.12	3303.82	1.5	2.5	17.47
3248.13	3.5	4.5	16.21	3262.07	2.5	3.5	18.22
3208.63	4.5	5.5	17.85	3219.58	3.5	4.5	19.19
3167.66	5.5	6.5	19.27	3176.31	4.5	5.5	20.24
3125.33	6.5	7.5	20.54	3132.23	5.5	6.5	21.27
3081.77	7.5	8.5	21.68	3087.30	6.5	7.5	22.25
3037.04	8.5	9.5	22.70	3041.50	7.5	8.5	23.17
2991.25	9.5	10.5	23.60	2994.85	8.5	9.5	23.99
2944.46	10.5	11.5	24.39	2947.35	9.5	10.5	24.71
2896.73	11.5	12.5	25.06	2899.03	10.5	11.5	25.34
2848.12	12.5	13.5	25.60	2849.92	11.5	12.5	25.84
2798.68	13.5	14.5	26.02	2800.06	12.5	13.5	26.23
2748.47	14.5	15.5	26.32	2749.48	13.5	14.5	26.50
2697.54	15.5	16.5	26.50	2698.23	14.5	15.5	26.66
2645.93	16.5	17.5	26.55	2646.34	15.5	16.5	26.69
2593.70	17.5	18.5	26.48	2593.85	16.5	17.5	26.61
2540.88	18.5	19.5	26.32	2540.79	17.5	18.5	26.43
2487.52	19.5	20.5	26.02	2487.22	18.5	19.5	26.12
2433.66	20.5	21.5	25.59	2433.17	19.5	20.5	25.68

OH $v = 2 \rightarrow 1$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3322.00	1.5	2.5	10.24	3344.68	0.5	1.5	16.80
3285.76	2.5	3.5	13.76	3303.80	1.5	2.5	17.07
3247.78	3.5	4.5	16.07	3262.15	2.5	3.5	18.10
3208.17	4.5	5.5	17.97	3219.76	3.5	4.5	19.36
3167.09	5.5	6.5	19.65	3176.60	4.5	5.5	20.67
3124.66	6.5	7.5	21.17	3132.61	5.5	6.5	21.95
3080.99	7.5	8.5	22.56	3087.78	6.5	7.5	23.18
3036.17	8.5	9.5	23.82	3042.08	7.5	8.5	24.32
2990.28	9.5	10.5	24.94	2995.51	8.5	9.5	25.36
2943.39	10.5	11.5	25.92	2948.10	9.5	10.5	26.28
2895.56	11.5	12.5	26.76	2899.88	10.5	11.5	27.07
2846.85	12.5	13.5	27.45	2850.86	11.5	12.5	27.72
2797.32	13.5	14.5	27.99	2801.09	12.5	13.5	28.23
2747.02	14.5	15.5	28.38	2750.59	13.5	14.5	28.59
2696.00	15.5	16.5	28.60	2699.42	14.5	15.5	28.78
2644.30	16.5	17.5	28.72	2647.61	15.5	16.5	28.89
2591.98	17.5	18.5	28.68	2595.20	16.5	17.5	28.82
2539.08	18.5	19.5	28.48	2542.23	17.5	18.5	28.61
2485.63	19.5	20.5	28.13	2488.74	18.5	19.5	28.24
2431.69	20.5	21.5	27.68	2434.76	19.5	20.5	27.79

OH $v = 3 \rightarrow 2$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3161.42	1.5	2.5	10.24	3183.57	0.5	1.5	16.80
3126.60	2.5	3.5	13.76	3144.23	1.5	2.5	17.07
3090.10	3.5	4.5	16.07	3104.03	2.5	3.5	18.10
3052.02	4.5	5.5	17.97	3063.05	3.5	4.5	19.36
3012.48	5.5	6.5	19.65	3021.28	4.5	5.5	20.67
2971.62	6.5	7.5	21.17	2978.68	5.5	6.5	21.95
2929.52	7.5	8.5	22.56	2935.22	6.5	7.5	23.18
2886.27	8.5	9.5	23.82	2890.90	7.5	8.5	24.32
2841.96	9.5	10.5	24.94	2845.72	8.5	9.5	25.36
2796.64	10.5	11.5	25.92	2799.69	9.5	10.5	26.28
2750.39	11.5	12.5	26.76	2752.85	10.5	11.5	27.07
2703.25	12.5	13.5	27.45	2705.21	11.5	12.5	27.72
2655.28	13.5	14.5	27.99	2656.81	12.5	13.5	28.23
2606.54	14.5	15.5	28.38	2607.69	13.5	14.5	28.59
2557.05	15.5	16.5	28.60	2557.88	14.5	15.5	28.78
2506.89	16.5	17.5	28.72	2507.43	15.5	16.5	28.89
2456.07	17.5	18.5	28.68	2456.35	16.5	17.5	28.82
2404.66	18.5	19.5	28.48	2404.70	17.5	18.5	28.61
2352.68	19.5	20.5	28.13	2352.51	18.5	19.5	28.24
2300.17	20.5	21.5	27.68	2299.81	19.5	20.5	27.79

OH $v = 3 \rightarrow 2$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3161.30	1.5	2.5	10.24	3183.47	0.5	1.5	16.80
3126.38	2.5	3.5	13.76	3144.20	1.5	2.5	17.07
3089.77	3.5	4.5	16.07	3104.10	2.5	3.5	18.10
3051.58	4.5	5.5	17.97	3063.22	3.5	4.5	19.36
3011.95	5.5	6.5	19.65	3021.54	4.5	5.5	20.67
2970.98	6.5	7.5	21.17	2979.04	5.5	6.5	21.95
2928.78	7.5	8.5	22.56	2935.67	6.5	7.5	23.18
2885.43	8.5	9.5	23.82	2891.44	7.5	8.5	24.32
2841.02	9.5	10.5	24.94	2846.35	8.5	9.5	25.36
2795.61	10.5	11.5	25.92	2800.42	9.5	10.5	26.28
2749.26	11.5	12.5	26.76	2753.66	10.5	11.5	27.07
2702.03	12.5	13.5	27.45	2706.11	11.5	12.5	27.72
2653.98	13.5	14.5	27.99	2657.80	12.5	13.5	28.23
2605.14	14.5	15.5	28.38	2608.76	13.5	14.5	28.59
2555.57	15.5	16.5	28.60	2559.03	14.5	15.5	28.78
2505.31	16.5	17.5	28.72	2508.66	15.5	16.5	28.89
2454.41	17.5	18.5	28.68	2457.66	16.5	17.5	28.82
2402.91	18.5	19.5	28.48	2406.09	17.5	18.5	28.61
2350.85	19.5	20.5	28.13	2353.97	18.5	19.5	28.24
2298.26	20.5	21.5	27.68	2301.35	19.5	20.5	27.79

OH $v = 4 \rightarrow 3$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3001.79	1.5	2.5	7.70	3023.42	0.5	1.5	12.68
2968.25	2.5	3.5	10.70	2985.65	1.5	2.5	13.31
2933.08	3.5	4.5	12.85	2946.98	2.5	3.5	14.51
2896.37	4.5	5.5	14.71	2907.49	3.5	4.5	15.87
2858.23	5.5	6.5	16.40	2867.16	4.5	5.5	17.27
2818.77	6.5	7.5	17.96	2825.99	5.5	6.5	18.65
2778.07	7.5	8.5	19.41	2783.95	6.5	7.5	19.96
2736.24	8.5	9.5	20.73	2741.05	7.5	8.5	21.19
2693.33	9.5	10.5	21.92	2697.27	8.5	9.5	22.30
2649.42	10.5	11.5	22.98	2652.64	9.5	10.5	23.31
2604.56	11.5	12.5	23.88	2607.19	10.5	11.5	24.17
2558.81	12.5	13.5	24.64	2560.93	11.5	12.5	24.89
2512.21	13.5	14.5	25.24	2513.90	12.5	13.5	25.46
2464.82	14.5	15.5	25.70	2466.12	13.5	14.5	25.89
2416.67	15.5	16.5	25.95	2417.65	14.5	15.5	26.13
2367.82	16.5	17.5	26.10	2368.50	15.5	16.5	26.26
2318.29	17.5	18.5	26.09	2318.71	16.5	17.5	26.23
2268.14	18.5	19.5	25.88	2268.31	17.5	18.5	26.01
2217.38	19.5	20.5	25.57	2217.34	18.5	19.5	25.69
2166.07	20.5	21.5	25.09	2165.82	19.5	20.5	25.20

OH $v = 4 \rightarrow 3$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
3001.67	1.5	2.5	10.24	3023.32	0.5	1.5	16.80
2968.04	2.5	3.5	13.76	2985.63	1.5	2.5	17.07
2932.77	3.5	4.5	16.07	2947.04	2.5	3.5	18.10
2895.96	4.5	5.5	17.97	2907.64	3.5	4.5	19.36
2857.72	5.5	6.5	19.65	2867.41	4.5	5.5	20.67
2818.16	6.5	7.5	21.17	2826.33	5.5	6.5	21.95
2777.37	7.5	8.5	22.56	2784.38	6.5	7.5	23.18
2735.44	8.5	9.5	23.82	2741.56	7.5	8.5	24.32
2692.44	9.5	10.5	24.94	2697.87	8.5	9.5	25.36
2648.43	10.5	11.5	25.92	2653.33	9.5	10.5	26.28
2603.48	11.5	12.5	26.76	2607.96	10.5	11.5	27.07
2557.63	12.5	13.5	27.45	2561.78	11.5	12.5	27.72
2510.94	13.5	14.5	27.99	2514.84	12.5	13.5	28.23
2463.46	14.5	15.5	28.38	2467.15	13.5	14.5	28.59
2415.23	15.5	16.5	28.60	2418.75	14.5	15.5	28.78
2366.29	16.5	17.5	28.72	2369.68	15.5	16.5	28.89
2316.68	17.5	18.5	28.68	2319.97	16.5	17.5	28.82
2266.43	18.5	19.5	28.48	2269.65	17.5	18.5	28.61
2215.60	19.5	20.5	28.13	2218.76	18.5	19.5	28.24
2164.20	20.5	21.5	27.68	2167.32	19.5	20.5	27.79

OH $v = 5 \rightarrow 4$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2842.25	1.5	2.5	7.70	2863.34	0.5	1.5	12.68
2809.97	2.5	3.5	10.70	2827.13	1.5	2.5	13.31
2776.10	3.5	4.5	12.85	2789.96	2.5	3.5	14.51
2740.72	4.5	5.5	14.71	2751.91	3.5	4.5	15.87
2703.92	5.5	6.5	16.40	2712.99	4.5	5.5	17.27
2665.81	6.5	7.5	17.96	2673.20	5.5	6.5	18.65
2626.46	7.5	8.5	19.41	2632.52	6.5	7.5	19.96
2585.97	8.5	9.5	20.73	2590.96	7.5	8.5	21.19
2544.39	9.5	10.5	21.92	2548.51	8.5	9.5	22.30
2501.79	10.5	11.5	22.98	2505.19	9.5	10.5	23.31
2458.22	11.5	12.5	23.88	2461.03	10.5	11.5	24.17
2413.75	12.5	13.5	24.64	2416.04	11.5	12.5	24.89
2368.41	13.5	14.5	25.24	2370.26	12.5	13.5	25.46
2322.25	14.5	15.5	25.70	2323.71	13.5	14.5	25.89
2275.31	15.5	16.5	25.95	2276.44	14.5	15.5	26.13
2227.63	16.5	17.5	26.10	2228.47	15.5	16.5	26.26
2179.26	17.5	18.5	26.09	2179.83	16.5	17.5	26.23
2130.23	18.5	19.5	25.88	2130.55	17.5	18.5	26.01
2080.57	19.5	20.5	25.57	2080.67	18.5	19.5	25.69
2030.31	20.5	21.5	25.09	2030.22	19.5	20.5	25.20

OH $v = 5 \rightarrow 4$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2842.14	1.5	2.5	10.24	2863.24	0.5	1.5	16.80
2809.77	2.5	3.5	13.76	2827.10	1.5	2.5	17.07
2775.81	3.5	4.5	16.07	2790.00	2.5	3.5	18.10
2740.33	4.5	5.5	17.97	2752.04	3.5	4.5	19.36
2703.44	5.5	6.5	19.65	2713.21	4.5	5.5	20.67
2665.23	6.5	7.5	21.17	2673.51	5.5	6.5	21.95
2625.79	7.5	8.5	22.56	2632.92	6.5	7.5	23.18
2585.20	8.5	9.5	23.82	2591.44	7.5	8.5	24.32
2543.52	9.5	10.5	24.94	2549.07	8.5	9.5	25.36
2500.83	10.5	11.5	25.92	2505.84	9.5	10.5	26.28
2457.18	11.5	12.5	26.76	2461.76	10.5	11.5	27.07
2412.61	12.5	13.5	27.45	2416.85	11.5	12.5	27.72
2367.18	13.5	14.5	27.99	2371.15	12.5	13.5	28.23
2320.93	14.5	15.5	28.38	2324.69	13.5	14.5	28.59
2273.90	15.5	16.5	28.60	2277.49	14.5	15.5	28.78
2226.14	16.5	17.5	28.72	2229.59	15.5	16.5	28.89
2177.68	17.5	18.5	28.68	2181.03	16.5	17.5	28.82
2128.57	18.5	19.5	28.48	2131.83	17.5	18.5	28.61
2078.82	19.5	20.5	28.13	2082.02	18.5	19.5	28.24
2028.49	20.5	21.5	27.68	2031.64	19.5	20.5	27.79

OH $v = 6 \rightarrow 5$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2681.62	1.5	2.5	7.70	2702.11	0.5	1.5	12.68
2650.57	2.5	3.5	10.70	2667.45	1.5	2.5	13.31
2617.96	3.5	4.5	12.85	2631.75	2.5	3.5	14.51
2583.86	4.5	5.5	14.71	2595.11	3.5	4.5	15.87
2548.36	5.5	6.5	16.40	2557.55	4.5	5.5	17.27
2511.53	6.5	7.5	17.96	2519.09	5.5	6.5	18.65
2473.46	7.5	8.5	19.41	2479.70	6.5	7.5	19.96
2434.22	8.5	9.5	20.73	2439.40	7.5	8.5	21.19
2393.88	9.5	10.5	21.92	2398.19	8.5	9.5	22.30
2352.49	10.5	11.5	22.98	2356.08	9.5	10.5	23.31
2310.11	11.5	12.5	23.88	2313.10	10.5	11.5	24.17
2266.78	12.5	13.5	24.64	2269.25	11.5	12.5	24.89
2222.55	13.5	14.5	25.24	2224.58	12.5	13.5	25.46
2177.46	14.5	15.5	25.70	2179.09	13.5	14.5	25.89
2131.53	15.5	16.5	25.95	2132.82	14.5	15.5	26.13
2084.80	16.5	17.5	26.10	2085.79	15.5	16.5	26.26
2037.30	17.5	18.5	26.09	2038.01	16.5	17.5	26.23
1989.05	18.5	19.5	25.88	1989.52	17.5	18.5	26.01
1940.08	19.5	20.5	25.57	1940.32	18.5	19.5	25.69
1890.40	20.5	21.5	25.09	1890.43	19.5	20.5	25.20

OH $v = 6 \rightarrow 5$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2681.52	1.5	2.5	10.24	2702.02	0.5	1.5	16.80
2650.38	2.5	3.5	13.76	2667.41	1.5	2.5	17.07
2617.69	3.5	4.5	16.07	2631.78	2.5	3.5	18.10
2583.50	4.5	5.5	17.97	2595.22	3.5	4.5	19.36
2547.90	5.5	6.5	19.65	2557.75	4.5	5.5	20.67
2510.98	6.5	7.5	21.17	2519.37	5.5	6.5	21.95
2472.81	7.5	8.5	22.56	2480.07	6.5	7.5	23.18
2433.48	8.5	9.5	23.82	2439.85	7.5	8.5	24.32
2393.05	9.5	10.5	24.94	2398.72	8.5	9.5	25.36
2351.57	10.5	11.5	25.92	2356.70	9.5	10.5	26.28
2309.11	11.5	12.5	26.76	2313.79	10.5	11.5	27.07
2265.69	12.5	13.5	27.45	2270.03	11.5	12.5	27.72
2221.37	13.5	14.5	27.99	2225.43	12.5	13.5	28.23
2176.18	14.5	15.5	28.38	2180.03	13.5	14.5	28.59
2130.17	15.5	16.5	28.60	2133.84	14.5	15.5	28.78
2083.35	16.5	17.5	28.72	2086.88	15.5	16.5	28.89
2035.76	17.5	18.5	28.68	2039.19	16.5	17.5	28.82
1987.43	18.5	19.5	28.48	1990.77	17.5	18.5	28.61
1938.37	19.5	20.5	28.13	1941.65	18.5	19.5	28.24
1888.60	20.5	21.5	27.68	1891.84	19.5	20.5	27.79

表 3-6 OD 分子的振轉動躍遷譜線位置及其相對應之自發放射愛因

斯坦係數($A_{n \rightarrow m}$)

OD $v = 1 \rightarrow 0$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	$A(J' - J'')$ s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	$A(J' - J'')$ s^{-1}
2585.11	1.5	2.5	2.35	2600.47	0.5	1.5	3.67
2565.21	2.5	3.5	2.97	2578.68	1.5	2.5	3.54
2544.71	3.5	4.5	3.30	2556.44	2.5	3.5	3.60
2523.62	4.5	5.5	3.54	2533.77	3.5	4.5	3.72
2501.94	5.5	6.5	3.74	2510.74	4.5	5.5	3.85
2479.71	6.5	7.5	3.92	2487.34	5.5	6.5	4.00
2456.92	7.5	8.5	4.09	2463.53	6.5	7.5	4.14
2433.62	8.5	9.5	4.24	2439.39	7.5	8.5	4.28
2409.84	9.5	10.5	4.39	2414.88	8.5	9.5	4.42
2385.61	10.5	11.5	4.52	2390.02	9.5	10.5	4.55
2360.91	11.5	12.5	4.65	2364.81	10.5	11.5	4.67
2335.8	12.5	13.5	4.77	2339.23	11.5	12.5	4.78
2310.29	13.5	14.5	4.87	2313.33	12.5	13.5	4.89
2284.41	14.5	15.5	4.97	2287.09	13.5	14.5	4.98
2258.14	15.5	16.5	5.05	2260.53	14.5	15.5	5.06
2231.54	16.5	17.5	5.12	2233.65	15.5	16.5	5.13
2204.59	17.5	18.5	5.19	2206.48	16.5	17.5	5.20
2177.34	18.5	19.5	5.24	2179.02	17.5	18.5	5.25
2149.78	19.5	20.5	5.27	2151.27	18.5	19.5	5.29
2121.94	20.5	21.5	5.30	2123.26	19.5	20.5	5.31

OD $v = 1 \rightarrow 0$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2585.09	1.5	2.5	2.35	2600.38	0.5	1.5	3.67
2565.16	2.5	3.5	2.97	2578.61	1.5	2.5	3.54
2544.63	3.5	4.5	3.30	2556.39	2.5	3.5	3.60
2523.50	4.5	5.5	3.54	2533.76	3.5	4.5	3.72
2501.79	5.5	6.5	3.74	2510.75	4.5	5.5	3.85
2479.51	6.5	7.5	3.92	2487.36	5.5	6.5	4.00
2456.70	7.5	8.5	4.09	2463.61	6.5	7.5	4.14
2433.37	8.5	9.5	4.24	2439.49	7.5	8.5	4.28
2409.56	9.5	10.5	4.39	2415.02	8.5	9.5	4.42
2385.28	10.5	11.5	4.52	2390.18	9.5	10.5	4.55
2360.56	11.5	12.5	4.65	2364.99	10.5	11.5	4.67
2335.42	12.5	13.5	4.77	2339.46	11.5	12.5	4.78
2309.88	13.5	14.5	4.87	2313.58	12.5	13.5	4.89
2283.96	14.5	15.5	4.97	2287.37	13.5	14.5	4.98
2257.67	15.5	16.5	5.05	2260.83	14.5	15.5	5.06
2231.03	16.5	17.5	5.12	2233.99	15.5	16.5	5.13
2204.06	17.5	18.5	5.19	2206.84	16.5	17.5	5.20
2176.78	18.5	19.5	5.24	2179.40	17.5	18.5	5.25
2149.19	19.5	20.5	5.27	2151.68	18.5	19.5	5.29
2121.33	20.5	21.5	5.30	2123.69	19.5	20.5	5.31

OD $v = 2 \rightarrow 1$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2498.05	1.5	2.5	3.64	2513.10	0.5	1.5	5.65
2478.67	2.5	3.5	4.63	2491.93	1.5	2.5	5.50
2458.71	3.5	4.5	5.17	2470.31	2.5	3.5	5.62
2438.14	4.5	5.5	5.57	2448.25	3.5	4.5	5.84
2417.02	5.5	6.5	5.92	2425.82	4.5	5.5	6.09
2395.35	6.5	7.5	6.23	2403.01	5.5	6.5	6.34
2373.15	7.5	8.5	6.52	2379.82	6.5	7.5	6.60
2350.44	8.5	9.5	6.80	2356.27	7.5	8.5	6.86
2327.25	9.5	10.5	7.05	2332.36	8.5	9.5	7.10
2303.60	10.5	11.5	7.29	2308.11	9.5	10.5	7.33
2279.53	11.5	12.5	7.52	2283.48	10.5	11.5	7.55
2255.01	12.5	13.5	7.73	2258.52	11.5	12.5	7.75
2230.11	13.5	14.5	7.91	2233.22	12.5	13.5	7.94
2204.82	14.5	15.5	8.08	2207.59	13.5	14.5	8.10
2179.17	15.5	16.5	8.23	2181.63	14.5	15.5	8.25
2153.18	16.5	17.5	8.36	2155.37	15.5	16.5	8.38
2126.85	17.5	18.5	8.47	2128.81	16.5	17.5	8.49
2099.94	18.5	19.5	8.57	2101.94	17.5	18.5	8.58
2072.98	19.5	20.5	8.64	2074.82	18.5	19.5	8.66
2045.74	20.5	21.5	8.69	2047.62	19.5	20.5	8.71

OD $v = 2 \rightarrow 1$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2498.03	1.5	2.5	3.64	2513.02	0.5	1.5	5.65
2478.62	2.5	3.5	4.63	2491.86	1.5	2.5	5.50
2458.62	3.5	4.5	5.17	2470.26	2.5	3.5	5.62
2438.04	4.5	5.5	5.57	2448.24	3.5	4.5	5.84
2416.88	5.5	6.5	5.92	2425.83	4.5	5.5	6.09
2395.17	6.5	7.5	6.23	2403.04	5.5	6.5	6.34
2372.94	7.5	8.5	6.52	2379.89	6.5	7.5	6.60
2350.20	8.5	9.5	6.80	2356.37	7.5	8.5	6.86
2326.97	9.5	10.5	7.05	2332.49	8.5	9.5	7.10
2303.29	10.5	11.5	7.29	2308.25	9.5	10.5	7.33
2279.17	11.5	12.5	7.52	2283.66	10.5	11.5	7.55
2254.64	12.5	13.5	7.73	2258.73	11.5	12.5	7.75
2229.70	13.5	14.5	7.91	2233.46	12.5	13.5	7.94
2204.39	14.5	15.5	8.08	2207.85	13.5	14.5	8.10
2178.71	15.5	16.5	8.23	2181.93	14.5	15.5	8.25
2152.68	16.5	17.5	8.36	2155.69	15.5	16.5	8.38
2126.33	17.5	18.5	8.47	2129.15	16.5	17.5	8.49
2099.66	18.5	19.5	8.57	2102.32	17.5	18.5	8.58
2072.69	19.5	20.5	8.64	2075.22	18.5	19.5	8.66
2045.43	20.5	21.5	8.69	2047.84	19.5	20.5	8.71

OD $v = 3 \rightarrow 2$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2411.86	1.5	2.5	4.09	2426.62	0.5	1.5	6.29
2393.01	2.5	3.5	5.24	2406.06	1.5	2.5	6.18
2373.55	3.5	4.5	5.90	2385.04	2.5	3.5	6.38
2353.53	4.5	5.5	6.40	2363.57	3.5	4.5	6.68
2332.96	5.5	6.5	6.84	2341.74	4.5	5.5	7.01
2311.84	6.5	7.5	7.24	2319.53	5.5	6.5	7.35
2290.21	7.5	8.5	7.62	2296.92	6.5	7.5	7.70
2268.06	8.5	9.5	7.97	2273.96	7.5	8.5	8.03
2245.45	9.5	10.5	8.31	2250.64	8.5	9.5	8.35
2222.38	10.5	11.5	8.63	2226.96	9.5	10.5	8.66
2198.88	11.5	12.5	8.92	2202.93	10.5	11.5	8.95
2174.96	12.5	13.5	9.18	2178.55	11.5	12.5	9.22
2150.64	13.5	14.5	9.44	2153.84	12.5	13.5	9.46
2125.94	14.5	15.5	9.66	2128.81	13.5	14.5	9.69
2100.89	15.5	16.5	9.86	2103.43	14.5	15.5	9.88
2075.24	16.5	17.5	10.04	2077.91	15.5	16.5	10.06
2049.49	17.5	18.5	10.19	2051.95	16.5	17.5	10.21
2023.43	18.5	19.5	10.32	2025.69	17.5	18.5	10.34
1997.06	19.5	20.5	10.41	1999.16	18.5	19.5	10.43
1970.41	20.5	21.5	10.49	1972.36	19.5	20.5	10.51

OD $v = 3 \rightarrow 2$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2411.86	1.5	2.5	4.09	2426.53	0.5	1.5	6.29
2392.95	2.5	3.5	5.24	2405.99	1.5	2.5	6.18
2373.47	3.5	4.5	5.90	2384.99	2.5	3.5	6.38
2353.43	4.5	5.5	6.40	2363.57	3.5	4.5	6.68
2332.82	5.5	6.5	6.84	2341.75	4.5	5.5	7.01
2311.67	6.5	7.5	7.24	2319.55	5.5	6.5	7.35
2290.00	7.5	8.5	7.62	2296.98	6.5	7.5	7.70
2267.83	8.5	9.5	7.97	2274.05	7.5	8.5	8.03
2245.18	9.5	10.5	8.31	2250.76	8.5	9.5	8.35
2222.08	10.5	11.5	8.63	2227.11	9.5	10.5	8.66
2198.55	11.5	12.5	8.92	2203.10	10.5	11.5	8.95
2174.60	12.5	13.5	9.18	2178.76	11.5	12.5	9.22
2150.25	13.5	14.5	9.44	2154.07	12.5	13.5	9.46
2125.52	14.5	15.5	9.66	2129.05	13.5	14.5	9.69
2100.44	15.5	16.5	9.86	2103.72	14.5	15.5	9.88
2075.00	16.5	17.5	10.04	2078.07	15.5	16.5	10.06
2049.24	17.5	18.5	10.19	2052.12	16.5	17.5	10.21
2023.16	18.5	19.5	10.32	2025.87	17.5	18.5	10.34
1996.78	19.5	20.5	10.41	1999.35	18.5	19.5	10.43
1970.12	20.5	21.5	10.49	1972.56	19.5	20.5	10.51

OD $v = 4 \rightarrow 3$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2326.37	1.5	2.5	3.90	2340.81	0.5	1.5	5.94
2308.01	2.5	3.5	5.06	2320.85	1.5	2.5	5.92
2289.07	3.5	4.5	5.75	2300.43	2.5	3.5	6.19
2269.57	4.5	5.5	6.30	2279.54	3.5	4.5	6.54
2249.53	5.5	6.5	6.78	2258.31	4.5	5.5	6.93
2228.96	6.5	7.5	7.23	2236.67	5.5	6.5	7.33
2207.87	7.5	8.5	7.66	2214.64	6.5	7.5	7.72
2186.31	8.5	9.5	8.07	2192.25	7.5	8.5	8.11
2164.24	9.5	10.5	8.45	2169.51	8.5	9.5	8.48
2141.74	10.5	11.5	8.81	2146.39	9.5	10.5	8.84
2118.81	11.5	12.5	9.15	2122.93	10.5	11.5	9.17
2095.45	12.5	13.5	9.46	2099.13	11.5	12.5	9.49
2071.71	13.5	14.5	9.75	2074.99	12.5	13.5	9.77
2047.57	14.5	15.5	10.01	2050.51	13.5	14.5	10.04
2023.08	15.5	16.5	10.25	2025.71	14.5	15.5	10.27
1998.25	16.5	17.5	10.46	2000.58	15.5	16.5	10.48
1973.08	17.5	18.5	10.64	1975.21	16.5	17.5	10.66
1947.59	18.5	19.5	10.79	1949.49	17.5	18.5	10.81
1921.52	19.5	20.5	10.90	1923.71	18.5	19.5	10.92
1895.43	20.5	21.5	10.99	1897.46	19.5	20.5	11.01

OD $\nu = 4 \rightarrow 3$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2326.37	1.5	2.5	3.90	2340.73	0.5	1.5	5.94
2307.96	2.5	3.5	5.06	2320.78	1.5	2.5	5.92
2289.00	3.5	4.5	5.75	2300.38	2.5	3.5	6.19
2269.48	4.5	5.5	6.30	2279.54	3.5	4.5	6.54
2249.41	5.5	6.5	6.78	2258.31	4.5	5.5	6.93
2228.80	6.5	7.5	7.23	2236.69	5.5	6.5	7.33
2207.68	7.5	8.5	7.66	2214.70	6.5	7.5	7.72
2186.07	8.5	9.5	8.07	2192.34	7.5	8.5	8.11
2163.99	9.5	10.5	8.45	2169.61	8.5	9.5	8.48
2141.45	10.5	11.5	8.81	2146.53	9.5	10.5	8.84
2118.48	11.5	12.5	9.15	2123.10	10.5	11.5	9.17
2095.10	12.5	13.5	9.46	2099.32	11.5	12.5	9.49
2071.32	13.5	14.5	9.75	2075.20	12.5	13.5	9.77
2047.17	14.5	15.5	10.01	2050.75	13.5	14.5	10.04
2022.65	15.5	16.5	10.25	2025.98	14.5	15.5	10.27
1997.78	16.5	17.5	10.46	2000.90	15.5	16.5	10.48
1972.59	17.5	18.5	10.64	1975.52	16.5	17.5	10.66
1947.07	18.5	19.5	10.79	1949.84	17.5	18.5	10.81
1921.25	19.5	20.5	10.90	1923.88	18.5	19.5	10.92
1895.14	20.5	21.5	10.99	1897.65	19.5	20.5	11.01

OD $v = 5 \rightarrow 4$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2241.34	1.5	2.5	3.90	2255.45	0.5	1.5	5.94
2223.46	2.5	3.5	5.06	2236.09	1.5	2.5	5.92
2205.03	3.5	4.5	5.75	2216.25	2.5	3.5	6.19
2186.05	4.5	5.5	6.30	2195.98	3.5	4.5	6.54
2166.54	5.5	6.5	6.78	2175.29	4.5	5.5	6.93
2146.50	6.5	7.5	7.23	2154.22	5.5	6.5	7.33
2125.95	7.5	8.5	7.66	2132.76	6.5	7.5	7.72
2104.91	8.5	9.5	8.07	2110.93	7.5	8.5	8.11
2083.40	9.5	10.5	8.45	2088.73	8.5	9.5	8.48
2061.45	10.5	11.5	8.81	2066.18	9.5	10.5	8.84
2039.06	11.5	12.5	9.15	2043.27	10.5	11.5	9.17
2016.25	12.5	13.5	9.46	2020.02	11.5	12.5	9.49
1993.05	13.5	14.5	9.75	1996.42	12.5	13.5	9.77
1969.47	14.5	15.5	10.01	1972.49	13.5	14.5	10.04
1945.53	15.5	16.5	10.25	1948.24	14.5	15.5	10.27
1921.23	16.5	17.5	10.46	1923.67	15.5	16.5	10.48
1896.60	17.5	18.5	10.64	1898.80	16.5	17.5	10.66
1871.65	18.5	19.5	10.79	1873.64	17.5	18.5	10.81
1846.39	19.5	20.5	10.90	1848.19	18.5	19.5	10.92
1820.84	20.5	21.5	10.99	1822.46	19.5	20.5	11.01

OD $\nu = 5 \rightarrow 4$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2241.32	1.5	2.5	3.90	2255.37	0.5	1.5	5.94
2223.41	2.5	3.5	5.06	2236.02	1.5	2.5	5.92
2204.96	3.5	4.5	5.75	2216.20	2.5	3.5	6.19
2185.95	4.5	5.5	6.30	2195.95	3.5	4.5	6.54
2166.41	5.5	6.5	6.78	2175.29	4.5	5.5	6.93
2146.34	6.5	7.5	7.23	2154.24	5.5	6.5	7.33
2125.76	7.5	8.5	7.66	2132.81	6.5	7.5	7.72
2104.69	8.5	9.5	8.07	2111.01	7.5	8.5	8.11
2083.15	9.5	10.5	8.45	2088.84	8.5	9.5	8.48
2061.16	10.5	11.5	8.81	2066.31	9.5	10.5	8.84
2038.74	11.5	12.5	9.15	2043.43	10.5	11.5	9.17
2015.91	12.5	13.5	9.46	2020.20	11.5	12.5	9.49
1992.68	13.5	14.5	9.75	1996.63	12.5	13.5	9.77
1969.07	14.5	15.5	10.01	1972.72	13.5	14.5	10.04
1945.10	15.5	16.5	10.25	1948.49	14.5	15.5	10.27
1920.78	16.5	17.5	10.46	1923.95	15.5	16.5	10.48
1896.12	17.5	18.5	10.64	1899.10	16.5	17.5	10.66
1871.15	18.5	19.5	10.79	1873.95	17.5	18.5	10.81
1845.87	19.5	20.5	10.90	1848.52	18.5	19.5	10.92
1820.29	20.5	21.5	10.99	1822.81	19.5	20.5	11.01

OD $v = 6 \rightarrow 5$							
P1(e)-Branch				P2(e)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2156.49	1.5	2.5	3.90	2170.27	0.5	1.5	5.94
2139.09	2.5	3.5	5.06	2151.49	1.5	2.5	5.92
2121.16	3.5	4.5	5.75	2132.24	2.5	3.5	6.19
2102.69	4.5	5.5	6.30	2112.54	3.5	4.5	6.54
2083.69	5.5	6.5	6.78	2092.42	4.5	5.5	6.93
2064.17	6.5	7.5	7.23	2071.90	5.5	6.5	7.33
2044.14	7.5	8.5	7.66	2051.00	6.5	7.5	7.72
2023.63	8.5	9.5	8.07	2029.71	7.5	8.5	8.11
2002.65	9.5	10.5	8.45	2008.06	8.5	9.5	8.48
1981.22	10.5	11.5	8.81	1986.04	9.5	10.5	8.84
1959.36	11.5	12.5	9.15	1963.67	10.5	11.5	9.17
1937.09	12.5	13.5	9.46	1940.94	11.5	12.5	9.49
1914.41	13.5	14.5	9.75	1917.88	12.5	13.5	9.77
1891.36	14.5	15.5	10.01	1894.47	13.5	14.5	10.04
1867.93	15.5	16.5	10.25	1870.74	14.5	15.5	10.27
1844.16	16.5	17.5	10.46	1846.69	15.5	16.5	10.48
1820.04	17.5	18.5	10.64	1822.33	16.5	17.5	10.66
1795.60	18.5	19.5	10.79	1797.66	17.5	18.5	10.81
1770.85	19.5	20.5	10.90	1772.71	18.5	19.5	10.92
1745.80	20.5	21.5	10.99	1747.48	19.5	20.5	11.01

OD $\nu = 6 \rightarrow 5$							
P1(f)-Branch				P2(f)-Branch			
wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}	wavenumber cm^{-1}	upper J'	lower J''	A(J' - J'') s^{-1}
2156.47	1.5	2.5	3.90	2170.18	0.5	1.5	5.94
2139.05	2.5	3.5	5.06	2151.42	1.5	2.5	5.92
2121.09	3.5	4.5	5.75	2132.18	2.5	3.5	6.19
2102.60	4.5	5.5	6.30	2112.50	3.5	4.5	6.54
2083.57	5.5	6.5	6.78	2092.41	4.5	5.5	6.93
2064.02	6.5	7.5	7.23	2071.91	5.5	6.5	7.33
2043.96	7.5	8.5	7.66	2051.04	6.5	7.5	7.72
2023.42	8.5	9.5	8.07	2029.78	7.5	8.5	8.11
2002.41	9.5	10.5	8.45	2008.15	8.5	9.5	8.48
1980.95	10.5	11.5	8.81	1986.16	9.5	10.5	8.84
1959.06	11.5	12.5	9.15	1963.82	10.5	11.5	9.17
1936.76	12.5	13.5	9.46	1941.12	11.5	12.5	9.49
1914.05	13.5	14.5	9.75	1918.08	12.5	13.5	9.77
1890.97	14.5	15.5	10.01	1894.70	13.5	14.5	10.04
1867.52	15.5	16.5	10.25	1870.99	14.5	15.5	10.27
1843.71	16.5	17.5	10.46	1846.97	15.5	16.5	10.48
1819.57	17.5	18.5	10.64	1822.64	16.5	17.5	10.66
1795.10	18.5	19.5	10.79	1798.00	17.5	18.5	10.81
1770.32	19.5	20.5	10.90	1773.08	18.5	19.5	10.92
1745.24	20.5	21.5	10.99	1747.88	19.5	20.5	11.01

■ 參考資料：

1. H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 712 (1951).
2. H. L. Welsh, E. J. Stansbury, J. Romanko, T Feldman, *J. Opt. Soc. Am.* **45**, 338 (1995).
3. F. Melen, A. J. Sauval, N. Grevesse, C. B. Farmer, CH. Servais, L. Delbouille and G. Roland, *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY* **174**, 490–509 (1995).
4. Mark C. Abrams, Summer P. Davis, M. L. P. Rao and Rolf Engleman, JR., *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY* **165**, 57–74 (1994).
5. Ogilvie, J.F.; Cheah, S.-L.; Lee, Y.-P.; Sauer, S. P. A. *Theor. Chem. Acc.*, **108**, 85 (2002).
6. K. W. Holtzclaw, J. C. Person, B, D, Green, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 3 (1993)
7. 林孝瑞，國立清華大學博士論文，民國八十九年，第 109 頁。
8. 吳佳燕，國立清華大學博士論文，民國九十三年，第 53 頁。

第四章 結果與討論

4.1 $O_3 + CH_3OH$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜

為了瞭解產物放光之全貌，吾人先用較低解析度以偵測大範圍之光區。圖 4-1 為 0.009-0.011 Torr 臭氧及 0.083-0.085 Torr 無水甲醇 (absolute methanol, 99.9%, Mallinckrodt, Analytical Reagent grade) 經 248 nm 雷射光解後，在 1800-5000 cm^{-1} 光區以 12 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之產物放光光譜。由此光譜得知，除了在 2950-3650 cm^{-1} 光區觀測到產物 OH 之放光譜線外，在 2400-2800 cm^{-1} 及 1800-2400 cm^{-1} 光區觀測到其他物種造成的連續放光譜帶，故以下章節將分別探討 OH 放射光譜及其他連續放光譜帶之分析。

4.1.1 2950-3650 cm^{-1} 光區 OH 分子放射光譜之分析

圖 4-2 為利用 248 nm 雷射光解 0.018-0.022 Torr 臭氧及 0.121-0.125 Torr 無水甲醇，在 2950-3650 cm^{-1} 以 0.5 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之 OH 放射光譜，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同條件重複四次實驗，將所得之四張光譜平均以提高訊雜比。吾人採用 InSb 紅外光偵測器，配合 PAD 1232 A/D 取樣板進行取樣，可以得到時間解析為 25 ns 之光譜。為了提高光譜之雜訊比，吾人分別將第 1-40、40-80、80-120、120-140 張的光譜累加起來平均，相當於得到 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時間範圍內之 OH

放光光譜。 $O(^1D)+CH_3OH$ 之反應速率為 $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，以及實驗條件 CH_3OH 濃度約為 $3.75 \times 10^{15} \text{ cm}^3$ ，吾人計算此實驗條件下擬一階 (pseudo-first-order) 之反應速率常數約為 $1.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ，即表示在反應於 $1 \mu\text{s}$ 時，大約有 84.7 % 已經反應完成，與吾人實驗結果比較，從光譜中可發現隨時間進展，亦觀測到產物 OH 放光訊號於高轉動態的訊號在 $1-2 \mu\text{s}$ 強度最強之後漸漸減弱。這是由於光解後，因為分子間的碰撞情形增加，造成轉動及振動弛緩 (quenching)。

4.1.2 產物 OH 之轉動分佈

為了提高光譜的訊雜比，吾人分別將第 1-200 張的光譜累加起來平均，相當於得到 $0-5 \mu\text{s}$ 時間範圍內之 OH 放光光譜，如圖 4-2 所示。吾人利用 Holtzclaw 等人[1]所發表之光譜參數計算 OH 之各振轉能階 (如第三章表 3-5)，得到各放光躍遷的波數以指認 OH 之放光譜線；部分之 OH 放光譜線如圖 4-3 所示，此光譜中，吾人所觀測到 OH 之振轉分佈為 $v = 1, J' \leq 12.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 11.5$ (P2 分支)， $v = 2, J' \leq 9.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 8.5$ (P2 分支)， $v = 3, J' \leq 6.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 5.5$ (P2 分支)，及 $v = 4, J' \leq 2.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 1.5$ (P2 分支)。因為吾人以 0.5 cm^{-1} 之光譜解析度擷取光譜，無法將各振動態下 P1 及 P2 分支各轉動態階之 e 與 f parity 之譜線分開，所以在各轉動態階下將 e 和 f parity 譜線一起做積分得到各轉動態階之佈居數。經過對應之儀器響

應函數以及濾光片吸收度的校正，再除以 Holtzclaw 等人[1]所發表之自發性放射愛因斯坦係數，可得各轉動能階之相對佈居數， $P_v(J')$ 。光解後 0-5 μs 內所量測 OH 之轉動分佈圖，如圖 4-4 所示。

利用半對數作圖法，將產物 OH($v=1-3$)之 0-5 μs 轉動分佈以 $\text{Ln}[P_v(J')/(2J'+1)]$ 對轉動能量(E_{rot})作圖，如圖 4-5 所示。由圖得知，其中產物 OH 之 $v=1-2$ 轉動分佈並非呈現 Boltzmann 分佈，而是呈現雙對數函數(double exponential)分佈，吾人利用雙對數函數方程式：

$$y = ae^{-bE} + ce^{-dE} \quad (4-1)$$

適解所得的到之兩斜率 b 及 d 值即可導出該振動態下之轉動溫度($T_{\text{rot}} = b/1.439 \text{ k}$ 及 $d/1.439 \text{ k}$)，一為低轉動激發組成(low-J component)之轉動溫度，另一為高轉動激發組成(high-J component)之轉動溫度；而所量測到 OH($v=3$)之轉動分佈情形不像 OH($v=1-2$)有明顯的雙對數函數分佈而是呈現 Boltzmann 分佈，故吾人僅利用單對數函數適解所得到的斜率即為該振動態下之轉動溫度，而 $v=4$ 因為所觀測到之數據點很少($J' \leq 2.5$)，所以並無列入溫度分析。產物 OH($v=1-3$)在 0-5 μs 內低轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 $380 \pm 80 \text{ K}(v=1)$ 、 $430 \pm 20 \text{ K}(v=2)$ 及 $420 \pm 50 \text{ K}(v=3)$ ，低轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 $330 \pm 20 \text{ K}(v=1)$ 、 $400 \pm 40 \text{ K}(v=2)$ 及 $430 \pm 50 \text{ K}(v=3)$ ，如表 4-1 所示；而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 370

± 50 K, $v=2$ 為 410 ± 40 K, $v=3$ 為 420 ± 50 K, 如表 4-2 所示。高轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 1190 ± 100 K($v=1$)、 610 ± 40 K($v=2$)，高轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 1260 ± 200 K($v=1$)、 670 ± 70 K($v=2$)，如表 4-1 所示，在高轉動激發組成 $v=2$ 適解所得到之轉動溫度小於 $v=1$ ，可能是因為在 $v=2$ 時高轉動激發組成之數據點不夠，所以導致適解後轉度溫度較低；將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 1230 ± 100 K, $v=2$ 為 640 ± 50 K，如表 4-2 所示，其中誤差值表示實驗數據適解之對數函數標準偏差值。

4.1.3 轉動弛緩之影響

為了評估轉動弛緩的效應以了解初生態產物之轉動能量，吾人以 $1 \mu\text{s}$ 為一個時域單位，分析 OH 轉動溫度在 $0-4 \mu\text{s}$ 範圍內隨時間變化之趨勢。利用上述的雙對數函數方程式適解，得到光解產物 OH($v=1$) 之 P1 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下低轉動激發組成之轉動溫度分別為 440 ± 100 K、 430 ± 100 K、 380 ± 70 K、 370 ± 80 K，高轉動激發組成之轉動溫度分別為 2110 ± 390 K、 1490 ± 140 K、 1090 ± 100 K、 890 ± 160 K；OH($v=1$)之 P2 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下低轉動激發組成之轉動溫度分別為 390 ± 50 K、 360 ± 40 K、 330 ± 100 K、 320 ± 70 K，高轉動激發組成之轉動溫度分別為 2060 ± 340 K、 1400 ± 400 K、 1100 ± 110 K、 920 ± 170 K，如圖 4-6 及表

4-1 所示；OH(v=2)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下低轉動激發組成之轉動溫度分別為 $450 \pm 40 \text{ K}$ 、 $440 \pm 40 \text{ K}$ 、 $430 \pm 20 \text{ K}$ 、 $420 \pm 50 \text{ K}$ ，高轉動激發組成之轉動溫度分別為 $780 \pm 80 \text{ K}$ 、 $740 \pm 100 \text{ K}$ 、 $620 \pm 60 \text{ K}$ 、 $580 \pm 40 \text{ K}$ ；OH(v=2)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下低轉動激發組成之轉動溫度分別為 $480 \pm 100 \text{ K}$ 、 $430 \pm 110 \text{ K}$ 、 $410 \pm 40 \text{ K}$ 、 $380 \pm 10 \text{ K}$ ，高轉動激發組成之轉動溫度分別為 $770 \pm 130 \text{ K}$ 、 $760 \pm 90 \text{ K}$ 、 $660 \pm 80 \text{ K}$ 、 $650 \pm 90 \text{ K}$ ，如圖 4-7 及表 4-1 所示；OH(v=3)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $480 \pm 90 \text{ K}$ 、 $460 \pm 30 \text{ K}$ 、 $430 \pm 40 \text{ K}$ 、 $420 \pm 70 \text{ K}$ ；OH(v=3)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $580 \pm 50 \text{ K}$ 、 $520 \pm 30 \text{ K}$ 、 $430 \pm 30 \text{ K}$ 、 $430 \pm 50 \text{ K}$ ，如圖 4-8 及表 4-1 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 0-1 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 $420 \pm 90 \text{ K}(v=1)$ 、 $460 \pm 40 \text{ K}(v=2)$ 及 $520 \pm 100 \text{ K}(v=3)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度為 $2100 \pm 370 \text{ K}(v=1)$ 、 $780 \pm 80 \text{ K}(v=2)$ ；在 1-2 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 $390 \pm 80 \text{ K}(v=1)$ 、 $430 \pm 40 \text{ K}(v=2)$ 及 $500 \pm 30 \text{ K}(v=3)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度為 $1440 \pm 130 \text{ K}(v=1)$ 、 $750 \pm 100 \text{ K}(v=2)$ ；在 2-3 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 $350 \pm 60 \text{ K}(v=1)$ 、 $420 \pm 20 \text{ K}(v=2)$ 及 $430 \pm 40 \text{ K}(v=3)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度為 1100 ± 100

$K(v=1)$ 、 $640 \pm 60 K(v=2)$ ；在 3-4 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 $340 \pm 70 K(v=1)$ 、 $400 \pm 40 K(v=2)$ 及 $420 \pm 70 K(v=3)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度為 $910 \pm 170 K(v=1)$ 、 $610 \pm 40 K(v=2)$ ，如表 4-2 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數遞減至常溫 298 K，吾人利用 $v = 1-3$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 OH 初生態轉動溫度，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OH($v=1-3$) 之初生態之低轉動激發組成轉動溫度分別為 $450 \pm 130 K(v=1)$ 、 $470 \pm 50 K(v=2)$ 及 $575 \pm 100 K(v=3)$ ，如圖 4-9 及表 4-2 所示；OH($v=1-2$) 之高轉動激發組成轉動溫度分別為 $2610 \pm 50 K(v=1)$ 及 $1000 \pm 30 K(v=2)$ ，如圖 4-10 及表 4-2 所示。

4.1.4 產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量

將產物 OH 的放光光譜測量所得特定 OH 振動態之各轉動能階之相對佈居數相加起來，即為該振動態階由實驗觀測之相對佈居數，稱為「觀測佈居數」， $P_v = \sum_j P_v(J)$ 。將特定振動態下之轉動能階相對佈居數正規化後，可得該振動態下各個轉動能階之佈居數，將其分別乘以相對應之轉動能量(rotation term value)，再將此乘積相加，即為該振動態之平均轉動能量 $E_{rot}(v)$ 。所觀測到反應在 0-5 μs 產物 OH 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-5 所示。而實驗所觀測到轉動分佈之佈居數，分別乘上計算所得低轉

動激發組成之 $ae^{-bE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ (E 為各振動態之轉動能量) 及高轉動激發組成之 $ce^{-dE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ ，可得到低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數。其低轉動激發組成各振動態比例為 $(v=1) : (v=2) : (v=3) = 43.9 : 32.2 : 23.9$ ；而高轉動激發組成各振動態相對佈居數比例為 $(v=1) : (v=2) = 62.2 : 37.8$ ，如表 4-13 所示。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 ($v=0$) 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 OH ($v=1-3$) 之振動分佈以半對數作圖後，外差得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-11 所示。將各振動態之相對佈居數加總所得之佈居數以及經由正規化後各振動態的佈居數，如圖 4-12 所示，正規化後得到低轉動激發組成振動佈居數比例為 $(v=0) : (v=1) : (v=2) : (v=3) = 37.8 : 27.5 : 19.7 : 15.0$ ；而高轉動激發組成振動佈居數比例為 $(v=0) : (v=1) : (v=2) = 51.1 : 30.4 : 18.5$ 。經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 15700 ± 290 K，高轉動激發組成振動溫度為 9860 K，如圖 4-11 所示。

將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 OH 之平均轉動能量。將各振動態相對佈居數乘以對應之振動能階能量，加總計算後即為平均振動能。經「觀測佈居數」所求得之低轉動激發組成 P1 之轉動能量為 3 ± 1 kJ mol⁻¹，P2 之轉動能

量為 $4 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，低轉動激發組成平均轉動能量為 $4 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；而高轉動激發組成 P1 之轉動能量為 $15 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，P2 之轉動能量為 $18 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，高轉動激發組成平均轉動能量為 $17 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。如上所述，以低轉動激發組成來看，在 $0-5 \mu\text{s}$ 內，產物 OH 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 $370 \pm 50 \text{ K}(v=1)$ 、 $410 \pm 40 \text{ K}(v=2)$ 及 $420 \pm 50 \text{ K}(v=3)$ ，而 $t=0$ 時之轉動溫度為 $450 \pm 130 \text{ K}(v=1)$ 、 $470 \pm 50 \text{ K}(v=2)$ 及 $580 \pm 100 \text{ K}(v=3)$ ；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 $v=1$ 為 $450/370 = 1.2$ ， $v=2$ 為 $470/410 = 1.1$ ， $v=3$ 為 $580/420 = 1.4$ ，所得到之平均值為 1.2 ± 0.2 ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態產物 OH ($v = 1-3$) 於低轉動激發組成平均轉動能量約為 $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。以高轉動激發組成來看，在 $0-5 \mu\text{s}$ 內，產物 OH 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 $1100 \pm 120 \text{ K}(v=1)$ 、 $640 \pm 40 \text{ K}(v=2)$ ，而 $t=0$ 時之轉動溫度為 $2610 \pm 50 \text{ K}(v=1)$ 及 $810 \pm 30 \text{ K}(v=2)$ ；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 $v=1$ 為 $2610/1230 = 2.1$ ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態產物 OH ($v = 1-3$) 高轉動激發組成之平均轉動能量為 $36 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。產物 OH 在 $0-5 \mu\text{s}$ 經由「觀測佈居數」求得低轉動激發組成之平均振動能量為 $44 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，高轉動激發組

成之平均振動能量為 $28 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。上述之振動能量誤差值係經由產物 OH ($v = 0-3$) 的轉動佈居數之誤差值計算得到。在反應時間 $0-1 \mu\text{s}$ ，適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 $16250 \pm 230 \text{ K}$ ，高轉動激發組成振動溫度為 10170 K ，故在反應 $5 \mu\text{s}$ 內振動弛緩效應僅小於 4%，所以可忽略之。

4.2 $\text{O}_3 + \text{CD}_3\text{OH}$ 在 248 nm 光解之放光光譜

圖 4-13 為利用 248 nm 雷射光解 0.014-0.016 Torr 臭氧及 0.051-0.052 Torr 甲醇之同位素 (CD_3OH , D3, 99.5%, Cambridge Isotope Laboratories)，在 $1800-5000 \text{ cm}^{-1}$ 光區以 10 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之產物放光光譜。由此光譜得知，除了在 $2800-3700 \text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OH 之放光光譜線，在 $1800-2600 \text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OD 之放光光譜線與一連續放光光譜帶重疊，及在 $2400-2800 \text{ cm}^{-1}$ 觀測到未知物種的連續放光光譜帶，且此實驗所觀測到 $2400-2800 \text{ cm}^{-1}$ 光區的放光光譜帶小於光解 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 的實驗裡所觀測到 $2400-2800 \text{ cm}^{-1}$ 光區的放光光譜帶。以下章節將分別探討 OH 和 OD 放射光譜及其他連續放光光譜帶之分析。

4.2.1 $3800-2170 \text{ cm}^{-1}$ 光區 OH 與 OD 放射光譜

圖 4-14 為利用 248 nm 雷射光解 0.018-0.022 Torr 臭氧及 0.104-

0.106 Torr 之 CD_3OH ，在 $3800\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ 以 0.8 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之 OH 與 OD 之放射光譜，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同條件重複五次實驗，將所得之五張光譜平均以提高訊雜比。由此光譜得知，除了在 $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OH 之放光譜線，以及在 $2170\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OD 之放光譜線與一連續放光譜帶重疊。

在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 的實驗裡，光譜之解析度為 0.5 cm^{-1} ，所得到之放光譜線無重疊，但是在同位素的實驗裡，所取的光區較長，以 0.8 cm^{-1} 光譜解析度所擷取到 OH 與 OD 之放射譜線，分別在高轉動能階之放光譜線皆有部分重疊，為了使所觀測到之 OH 與 OD 分子之分支比更加精確，所以對重疊之放光譜線作解卷積(Deconvolution)，吾人假設每一放光譜線之波峰形皆為 Gaussian 波形，而對 Gaussian 波形作積分所對應之方程式為：

$$A \times e^{-\frac{(X-X_0)^2}{\sigma^2}} \quad (4-2)$$

其中，A 為實驗中所觀測到每一放光譜線的強度，X 為實驗所觀測之放光光區(如： $3650\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$)， X_0 為 OH 或 OD 分子在各振動態下之光譜能量值(term value)， σ 為 Gaussian 波型之半高寬，模擬之解析度為 $0.5\text{-}0.6\text{ cm}^{-1}$ ，利用上述之方程式去擬合所觀測到之放光譜線。

4.2.2 產物 OH 之轉動分佈

所觀測到產物 OH 在高轉動態之放光譜線皆有重疊，為了使所觀測到之 OH 之分支比更加精確，以及增加訊雜比，吾人擷取反應 0-5 μs 之放光光譜，且利用上述解卷積之方程式去擬合所觀測到之光譜，實驗上所觀測之原始放光光譜與模擬解卷積之後在各振動態高轉動能階之重疊放光譜線，如圖 4-15 所示。吾人利用解卷積方法進行 OH 放光譜線之分析，實驗所觀測到 OH 之振轉動分佈為 $v = 1$ ， $J' \leq 12.5$ (P1 分支)或 $J' \leq 12.5$ (P2 分支)， $v = 2$ ， $J' \leq 10.5$ (P1 分支)或 $J' \leq 9.5$ (P2 分支)，及 $v = 3$ ， $J' \leq 8.5$ (P1 分支)或 $J' \leq 7.5$ (P2 分支)，如圖 4-16 所示；光解後 0-5 μs 內所量測 OH 之轉動分佈圖，如圖 4-17 所示。將 0-5 μs 內所量測到產物 OH($v=1-3$)利用上述半對數作圖法，如圖 4-18 所示；其中產物 OH 之 $v=1-2$ 轉動分佈並非呈現 Boltzmann 分佈，而是呈現雙對數函數(double exponential)分佈，吾人利用上述方法適解轉動溫度；而所量測到 OH($v=3$)之轉動分佈情形不像 OH($v=1-2$)有明顯的雙對數函數分佈，故吾人僅利用單對數函數適解轉動溫度。產物 OH($v=1-3$)在 0-5 μs 內低轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 $440 \pm 10 \text{ K}(v=1)$ 、 $350 \pm 30 \text{ K}(v=2)$ 及 $430 \pm 60 \text{ K}(v=3)$ ，低轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 $450 \pm 60 \text{ K}(v=1)$ 、 $430 \pm 10 \text{ K}(v=2)$ 及 $400 \pm 30 \text{ K}(v=3)$ ；而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解之轉動溫度在 $v=1$ 為 $450 \pm 90 \text{ K}$ ， $v=2$ 為 $400 \pm 40 \text{ K}$ ， $v=3$ 為 420 ± 10

K，如表 4-3 所示。高轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 $1070 \pm 150 \text{ K}(v=1)$ 、 $660 \pm 110 \text{ K}(v=2)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 $1110 \pm 130 \text{ K}(v=1)$ 、 $680 \pm 70 \text{ K}(v=2)$ ；在高轉動激發組成 $v=2$ 適解所得到之轉動溫度小於 $v=1$ ，可能是因為在 $v=2$ 時高轉動激發組成之數據點不夠，所以導致適解後轉度溫度較低；而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解之轉動溫度在 $v=1$ 為 $1100 \pm 110 \text{ K}$ ， $v=2$ 為 $680 \pm 110 \text{ K}$ ，如表 4-3 所示，其中誤差值表示實驗數據適解之對數函數標準偏差值。

4.2.3 轉動弛緩之影響

為了評估轉動弛緩的效應以了解初生態產物之轉動能量，吾人以 $1 \mu\text{s}$ 為一個時域單位，分析 OH 轉動溫度在 $0-4 \mu\text{s}$ 範圍內隨時間變化之趨勢。利用上述的雙對數函數方程式適解，。在低轉動激發組成部分，產物 OH($v=1$)之 P1 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下之轉動溫度分別為 $510 \pm 130 \text{ K}$ 、 $500 \pm 110 \text{ K}$ 、 $460 \pm 80 \text{ K}$ 、 $450 \pm 50 \text{ K}$ ，OH($v=1$)之 P2 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下之轉動溫度分別為 $480 \pm 140 \text{ K}$ 、 $450 \pm 60 \text{ K}$ 、 $440 \pm 120 \text{ K}$ 、 $400 \pm 60 \text{ K}$ ，如圖 4-19 及表 4-4 所示；OH($v=2$)之 P1 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下之轉動溫度分別為 $420 \pm 10 \text{ K}$ 、 $390 \pm 30 \text{ K}$ 、 $360 \pm 20 \text{ K}$ 、 $350 \pm 20 \text{ K}$ ，OH($v=2$)之 P2 分支在 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下

之轉動溫度分別為 450 ± 10 K、 440 ± 40 K、 430 ± 30 K、 430 ± 30 K，如圖 4-20 及表 4-4 所示；OH($v=3$)之 P1 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 490 ± 90 K、 450 ± 70 K、 440 ± 70 K、 420 ± 40 K，OH($v=3$)之 P2 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 470 ± 100 K、 430 ± 90 K、 410 ± 80 K、 380 ± 10 K，如圖 4-21 及表 4-4 所示。在高轉動激發組成部分，產物 OH($v=1$)之 P1 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 2040 ± 540 K、 1380 ± 120 K、 1080 ± 100 K、 1000 ± 200 K，OH($v=1$)之 P2 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 2060 ± 440 K、 1460 ± 200 K、 1250 ± 410 K、 970 ± 170 K，如圖 4-19 及表 4-4 所示；OH($v=2$)之 P1 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 940 ± 150 K、 740 ± 130 K、 660 ± 110 K、 650 ± 100 K，OH($v=2$)之 P2 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 950 ± 150 K、 750 ± 120 K、 640 ± 70 K、 610 ± 60 K，如圖 4-20 及表 4-4 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 0-1 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 490 ± 120 K($v=1$)、 450 ± 70 K($v=2$)及 480 ± 90 K($v=3$)，高轉動激發組成之轉動溫度為 2060 ± 550 K($v=1$)、 950 ± 140 K($v=2$)；在 1-2 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 470 ± 100 K($v=1$)、 410 ± 30 K($v=2$)及 440 ± 70

K(v=3)，高轉動激發組成之轉動溫度為 1440 ± 130 K(v=1)、 740 ± 140 K(v=2)；在 2-3 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 450 ± 70 K(v=1)、 390 ± 30 K(v=2)及 440 ± 70 K(v=3)，高轉動激發組成之轉動溫度為 1200 ± 130 K(v=1)、 650 ± 110 K(v=2)；在 3-4 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 430 ± 40 K(v=1)、 400 ± 30 K(v=2)及 410 ± 30 K(v=3)，高轉動激發組成之轉動溫度為 990 ± 190 K(v=1)、 640 ± 90 K(v=2)，如表 4-5 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數遞減至常溫 298 K，吾人利用 v = 1-3 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 OH 初生態轉動溫度，在低轉動激發組成部分，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OH(v=1-3)之初生態之轉動溫度分別為 510 ± 60 K(v=1)、 510 ± 90 K(v=2)及 490 ± 50 K(v=3)。在高轉動激發組成部分，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OH(v=1-2)之初生態之轉動溫度分別為 2510 ± 200 K(v=1)、 1190 ± 70 K(v=2)，如圖 4-23 及表 4-5 所示。

4.2.4 產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量

所觀測到反應在 0-5 μ s 產物 OH 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-18 所示，而分別將數據點所對應之低轉動激發組成及高轉動激發組成之 P1 及 P2 分支觀測佈居數加總合併後，得到各振動態低轉動激發組成其比例為 (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 46.3 : 31.6 : 22.0；產物 OH 之高轉動激發組成各振動態相對佈居數

比例為 $(v = 1) : (v = 2) = 65.1 : 34.9$ 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 $(v = 0)$ 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 OH $(v = 1-3)$ 之振動分佈以半對數作圖後，外插得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-24 所示。將各振動態之相對佈居數加總所得之佈居數以及經由正規化後各振動態的佈居數，如 4-25 所示，正規化後得到低轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 40.9 : 27.4 : 18.7 : 13.0$ ；而高轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 55.6 : 28.9 : 15.5$ 。如上所述，經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 12900 ± 20 K，高轉動激發組成振動溫度為 7860 K，如圖 4-24 所示。最後，將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 OH 之平均轉動能量。經「觀測佈居數」所求得之低轉動激發組成部分，P1 之轉動能量為 4 ± 1 kJ mol⁻¹，而 P2 分支之轉動能量為 5 ± 1 kJ mol⁻¹，在低轉動激發組成平均之轉動能量為 5 ± 1 kJ mol⁻¹；高轉動激發組成部分，P1 之轉動能量為 15 ± 3 kJ mol⁻¹，而 P2 分支之轉動能量為 18 ± 6 kJ mol⁻¹，在高轉動激發組成平均之轉動能量為 17 ± 5 kJ mol⁻¹。

如上所述，在低轉動組成部分，在 0-5 μ s 內，產物 OH 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 450 ± 90 K $(v=1)$ 、 400 ± 40 K $(v=2)$ 及

420 ± 10 K(v=3), 而在 t=0 時 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 510 ± 60 K(v=1)、510 ± 90 K(v=2) 及 490 ± 50 K(v=3); 考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例, 在 v=1 為 510/450 = 1.1(v=1)、v=2 為 510/400 = 1.3、v=3 為 490/420 = 1.2, 所得到之平均值為 1.2 ± 0.1, 經併入此修正因素, 吾人推知光解初生態產物 OH (v = 1-3) 之平均轉動能量為 6 ± 1 kJ mol⁻¹。在高轉動組成部分, 在 0-5 μs 內, 產物 OH 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 1100 ± 110 K(v=1), 而在 t=0 時 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 2510 ± 200 K(v=1); 考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例, 在 v=1 為 2510/1100 = 2.3, 經併入此修正因素, 吾人推知光解初生態 OH (v = 1-2) 之平均轉動能量為 39 ± 12 kJ mol⁻¹。

將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE), 加總計算後即為平均振動能量。產物 OH 經由「觀測佈居數」求得低轉動激發組成之平均振動能量為 42 ± 7 kJ mol⁻¹, 高轉動激發組成之平均振動能量為 29 ± 8 kJ mol⁻¹。在反應時間 0-1 μs, 適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 13130 ± 50 K, 高轉動激發組成振動溫度為 7980 K, 故在反應 5 μs 內振動弛緩效應僅小於 2%, 所以可忽略之。

4.2.5 產物 OD 之轉動分佈

吾人利用 Abrams 等人[2]所發表之光譜參數計算 OD 之各振轉能

階(如第三章表 3-6), 得到各放光躍遷的波數以指認 OD 之放光譜線; 為了使所觀測到之 OD 之分支比更加精確, 以及增加訊雜比, 吾人擷取反應 0-5 μs 之放光光譜, 且利用上述解卷積之方程式去擬合所觀測到之光譜, 而所觀測到 OD 之振轉動分佈為 $v = 1, J' \leq 8.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 8.5$ (P2 分支), $v = 2, J' \leq 11.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 9.5$ (P2 分支), $v = 3, J' \leq 10.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 9.5$ (P2 分支), 及 $v = 4, J' \leq 7.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 5.5$ (P2 分支), 如圖 4-26 所示。將各轉動譜線波峰之面積積分後, 經過對應之儀器響應函數以及濾光片吸收度的校正, 再除以由 Dr. Masakazu Nakajima 所計算出之 OD 分子自發性愛因斯坦係數, 可得各轉動能階之相對佈居數, $P_v(J')$ 。對於所觀測到產物 OD 之重疊轉動譜線, 吾人利用上述 Gauss 函數將重疊之譜線解卷積, 光解後 0-5 μs 內所量測 OD 之轉動分佈圖, 如圖 4-27 所示。由於 OD 放光訊號於 2170-2350 cm^{-1} 光區與一連續放光譜帶重疊, 故吾人利用 OPUS 6.5 軟體裡之”基線校正(baseline correction)”, 進行校正後才進行 OD 放光譜線分析。所觀測到產物 OD 在 $v=4$ 只有 2~3 放光譜線, 其數據點經由上述半對數作圖法得到之轉動溫度並不精確, 所以 $v=4$ 並無列入溫度分析。

將 0-5 μs 內所量測到產物 OD($v=1-3$) 利用上述半對數作圖法, 呈現 Boltzmann 分佈, 所以吾人利用上述方法利用單對數函數適解轉動

溫度，如圖 4-28 所示。產物 OD($v=1-3$) 之 P1 分支在 0-5 μs 下適解之轉動溫度分別為 $500 \pm 60 \text{ K}$ 、 $470 \pm 50 \text{ K}$ 、 $460 \pm 30 \text{ K}$ ，P2 分支在 0-5 μs 下適解之轉動溫度分別為 $460 \pm 60 \text{ K}$ 、 $420 \pm 50 \text{ K}$ 、 $410 \pm 50 \text{ K}$ ，如表 4-3 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 $470 \pm 60 \text{ K}$ ， $v=2$ 為 $450 \pm 50 \text{ K}$ ， $v=3$ 為 $440 \pm 50 \text{ K}$ ，如表 4-3 所示。

4.2.6 轉動弛緩之影響

為了評估轉動弛緩的效應以了解初生態產物之轉動能量，吾人以 1 μs 為一個時域單位，分析 OD 轉動溫度在 0-4 μs 範圍內隨時間變化之趨勢。利用上述之利用半對數作圖法得到光解產物 OD($v=1$)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $510 \pm 120 \text{ K}$ 、 $500 \pm 80 \text{ K}$ 、 $490 \pm 40 \text{ K}$ 、 $450 \pm 40 \text{ K}$ ，OD($v=1$)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $540 \pm 120 \text{ K}$ 、 $490 \pm 150 \text{ K}$ 、 $470 \pm 70 \text{ K}$ 、 $440 \pm 50 \text{ K}$ ，如圖 4-29 及表 4-6 所示；OD($v=2$)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $520 \pm 140 \text{ K}$ 、 $500 \pm 70 \text{ K}$ 、 $450 \pm 40 \text{ K}$ 、 $430 \pm 50 \text{ K}$ ，OD($v=2$)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $520 \pm 130 \text{ K}$ 、 $490 \pm 90 \text{ K}$ 、 $450 \pm 70 \text{ K}$ 、 $420 \pm 60 \text{ K}$ ，如圖 4-30 及表 4-6 所示；OD($v=3$)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $520 \pm 70 \text{ K}$ 、 $480 \pm 70 \text{ K}$ 、 $440 \pm 80 \text{ K}$ 、 $410 \pm 30 \text{ K}$ ，OD($v=3$)

之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 520 \pm 70 K、480 \pm 60 K、430 \pm 50 K、420 \pm 60 K，如圖 4-31 及表 4-6 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 0-1 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 540 \pm 130 K($v=1$)、520 \pm 140 K($v=2$)及 520 \pm 60 K($v=3$)；在 1-2 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 500 \pm 80 K($v=1$)、490 \pm 70 K($v=2$)及 480 \pm 70 K($v=3$)；在 2-3 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 470 \pm 30 K($v=1$)、450 \pm 40 K($v=2$)及 440 \pm 70 K($v=3$)；在 3-4 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 440 \pm 40 K($v=1$)、420 \pm 50 K($v=2$)及 410 \pm 50 K($v=3$)，如表 4-7 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數形式遞減至常溫 298 K，吾人利用 $v = 1-3$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 OD 初生態轉動溫度，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OD($v=1-3$)之初生態之轉動溫度分別為 570 \pm 190 K($v=1$)、560 \pm 100 K($v=2$)及 560 \pm 60 K($v=3$)，如圖 4-32 及表 4-7 所示。

4.2.7 產物 OD 之振動分佈及振轉平均能量

實驗量測在 0-5 μs 下之 OD 之各振動態 P1 及 P2 分支之觀測佈居數加總合併後，其比例為($v = 1$):($v = 2$):($v = 3$):($v = 4$) = 34.9:28.6:22.7:13.8。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態($v = 0$)之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 OD ($v = 1-3$)

之振動分佈以半對數作圖後，外差得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-33 所示。將各振動態之相對佈居數加總所得之佈居數以及經由正規化後各振動態的佈居數，如 4-34 所示，正規化後得到各振動佈居數比例為 $(v=0) : (v=1) : (v=2) : (v=3) : (v=4) = 34.0 : 23.0 : 18.9 : 15.0 : 9.1$ 。如上所述，經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到之振動溫度為 11700 ± 2100 K，如圖 4-33 所示。最後，將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 OD 之平均轉動能量。經「觀測佈居數」所求得之 P1 分支轉動能量為 5 ± 1 kJ mol⁻¹，而 P2 分支轉動能量為 5 ± 1 kJ mol⁻¹，所以平均之轉動能量為 5 ± 1 kJ mol⁻¹。如上所述，在 0-5 μs 內，產物 OD 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 470 ± 60 K(v=1)、 450 ± 50 K(v=2)、 440 ± 50 K(v=3)，而在 t=0 時，產物 OD 之轉動溫度為 570 ± 190 K(v=1)、 560 ± 100 K(v=2) 及 560 ± 60 K(v=3)；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 v=1 為 $570/470 = 1.2$ (v=1)、 $560/450 = 1.2$ (v=2)、 $560/440 = 1.3$ (v=3)，所得到之平均值為 1.2 ± 0.1 ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 OD (v = 1-3) 之平均轉動能量為 6 ± 1 kJ mol⁻¹。

將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。產物 OD 經由「觀測佈居數」求得之平均

振動能量為 $43 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在反應時間 0-1 μs ，適解得到之振動溫度為 $12040 \pm 530 \text{ K}$ ，故在反應 5 μs 內振動弛緩效應僅小於 3%，所以可忽略之。

4.3 $\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{OD}$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜

圖 4-35 為利用 248 nm 雷射光解 00.014-0.016 Torr 臭氧及 0.051-0.052 Torr 甲醇之同位素 (CH_3OD , D1, 99%, Cambridge Isotope Laboratories)，在 1800-5000 cm^{-1} 光區以 16 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之產物放光光譜。由此光譜得知，除了在 2800-3700 cm^{-1} 光區觀測到產物 OH 之放光譜線，在 1800-2600 cm^{-1} 光區觀測到產物 OD 之放光譜線與一連續放光譜帶重疊，及在 2400-2800 cm^{-1} 觀測到未知物種的連續放光譜帶。此實驗所觀測到 2400-2800 cm^{-1} 光區之放光譜帶大於光解 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_3\text{OH}$ 的實驗裡所觀測到 2400-2800 cm^{-1} 光區的放光譜帶，且與光解 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 的實驗所觀測到 2400-2800 cm^{-1} 光區之放光譜帶有著相同變化，於反應初始時 2400-2800 cm^{-1} 光區之放光譜帶強度皆大於 1800-2400 cm^{-1} 光區之放光譜帶，但是隨時間增加強度漸漸減弱，小於 1800-2400 cm^{-1} 光區之放光譜帶。以下章節將分別探討 OH 和 OD 放射光譜及其他連續放光譜帶之分析。

4.3.1 2170-3800 cm^{-1} 光區 OH 與 OD 放射光譜

圖 4-36 為利用 248 nm 雷射光解 0.018-0.022 Torr 臭氧及 0.104-0.106 Torr 之 CD_3OH ，其實驗條件與光解 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_3\text{OH}$ 之實驗相同。在 $2170\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ 以 0.8 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之 OH 與 OD 之放射光譜，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同條件重複五次實驗，將所得之五張光譜平均以提高訊雜比。由此光譜得知，除了在 $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OH 之放光譜線，以及在 $2170\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$ 光區觀測到產物 OD 之放光譜線與一連續放光譜帶重疊。

4.3.2 產物 OH 之轉動分佈

所觀測到產物 OH 在高轉動態之放光譜線皆有重疊，為了使所觀測到之 OH 之分支比更加精確，以及增加訊雜比，吾人擷取反應 $0\text{-}5\text{ }\mu\text{s}$ 之放光光譜，且利用上述解卷積之方程式去擬合所觀測到之光譜所觀測到 OH 之振轉動分佈為 $v = 1, J' \leq 6.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 6.5$ (P2 分支)， $v = 2, J' \leq 9.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 7.5$ (P2 分支)， $v = 3, J' \leq 7.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 7.5$ (P2 分支)，及 $v = 4, J' \leq 5.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 4.5$ (P2 分支)，如圖 4-37 所示。光解後 $0\text{-}5\text{ }\mu\text{s}$ 內所量測 OH 之轉動分佈圖，如圖 4-38 所示。由於 OH 放光訊號於 $2800\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ 光區與一連續放光譜帶重疊，故吾人進行基線校正後才進行 OH 放光譜線分析。所觀測到產物 OH 在 $v=4$ 之放光譜線很少，其數據點經由半對數作圖法得

到之轉動溫度並不精確，所以 $v=4$ 並無列入溫度分析。

將 0-5 μs 內所量測到產物 OH($v=1-3$)利用半對數作圖法，呈現 Boltzmann 分佈，所以吾人利用上述方法利用單對數函數適解轉動溫度，如圖 4-39 所示。產物 OH($v=1-3$)在 0-5 μs 內適解之轉動溫度在 P1 分支分別為 $400 \pm 60 \text{ K}(v=1)$ 、 $430 \pm 50 \text{ K}(v=2)$ 及 $400 \pm 40 \text{ K}(v=3)$ ，轉動溫度在 P2 分支分別為 $410 \pm 80 \text{ K}(v=1)$ 、 $480 \pm 70 \text{ K}(v=2)$ 及 $430 \pm 150 \text{ K}(v=3)$ ，如表 4-8 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 $410 \pm 50 \text{ K}$ ， $v=2$ 為 $440 \pm 70 \text{ K}$ ， $v=3$ 為 $410 \pm 50 \text{ K}$ ，如表 4-8 所示，其中誤差值表示實驗數據與適解的標準偏差值。

4.3.3 轉動弛緩之影響

為了評估轉動遲緩的效應以了解初生態產物之轉動能量，吾人以 1 μs 為一個時域單位，分析 OH 轉動溫度在 0-4 μs 範圍內隨時間變化之趨勢。產物 OH($v=1$)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $320 \pm 70 \text{ K}$ 、 $310 \pm 60 \text{ K}$ 、 $300 \pm 60 \text{ K}$ 、 $290 \pm 60 \text{ K}$ ，OH($v=1$)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $420 \pm 160 \text{ K}$ 、 $390 \pm 130 \text{ K}$ 、 $380 \pm 120 \text{ K}$ 、 $370 \pm 100 \text{ K}$ ，如圖 4-40 及表 4-9 所示；OH($v=2$)之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $585 \pm 90 \text{ K}$ 、 $510 \pm 50 \text{ K}$ 、 $450 \pm 30 \text{ K}$ 、 $410 \pm 30 \text{ K}$ ，OH($v=2$)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時

域下之轉動溫度分別為 570 ± 90 K、 520 ± 50 K、 470 ± 40 K、 420 ± 40 K，如圖 4-41 及表 4-9 所示；OH($v=3$)之 P1 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 570 ± 20 K、 500 ± 60 K、 480 ± 30 K、 470 ± 40 K，OH($v=3$)之 P2 分支在 0-1 μ s、1-2 μ s、2-3 μ s、3-4 μ s 時域下之轉動溫度分別為 540 ± 90 K、 460 ± 60 K、 450 ± 80 K、 430 ± 70 K，如圖 4-42 及表 4-9 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 0-1 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 360 ± 90 K($v=1$)、 580 ± 80 K($v=2$)及 560 ± 20 K($v=3$)；在 1-2 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 340 ± 80 K($v=1$)、 510 ± 50 K($v=2$)及 490 ± 50 K($v=3$)；在 2-3 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 330 ± 70 K($v=1$)、 460 ± 30 K($v=2$)及 460 ± 30 K($v=3$)；在 3-4 μ s 時低轉動激發組成之轉動溫度為 310 ± 70 K($v=1$)、 420 ± 30 K($v=2$)及 450 ± 40 K($v=3$)，表 4-10 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數形式遞減至常溫 298 K，吾人利用 $v = 1-3$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 OH 初生態轉動溫度，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OH($v=1-3$)之初生態之轉動溫度分別為 420 ± 50 K($v=1$)、 630 ± 30 K($v=2$)及 630 ± 10 K($v=3$)，如圖 4-43 及表 4-10 所示。

4.3.4 產物 OH 之振動分佈及振轉平均能量

實驗量測在 0-5 μ s 下之 OH 之各振動態相對佈居數比例為($v = 1$)：

$(v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 36.6 : 31.2 : 24.0 : 8.2$ 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態($v = 0$)之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 OH ($v = 1-3$)之振動分佈以半對數作圖後，外差得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-44 所示。將各振動態之相對佈居數加總所得之佈居數以及經由正規化後各振動態的佈居數，如圖 4-45 所示，正規化後得到振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 27.3 : 25.6 : 24.5 : 22.6 : 14.9$ 。如上所述，經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到之振動溫度為 20100 ± 410 K，如圖 4-44 所示。最後，將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 OH 之平均轉動能量。經「觀測佈居數」所求得之 P1 分支轉動能量為 8 ± 1 kJ mol⁻¹，而 P2 分支轉動能量為 9 ± 1 kJ mol⁻¹，所以平均之轉動能量為 9 ± 1 kJ mol⁻¹。如上所述，在 0-5 μs 內，產物 OH 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 410 ± 50 K($v=1$)、 440 ± 70 K($v=2$)及 410 ± 50 K($v=3$)，而在 $t=0$ 時，P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 420 ± 30 K($v=1$)、 630 ± 30 K($v=2$)及 630 ± 10 K($v=3$)；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 $v=1$ 為 $420/410 = 1.0$ 、 $v=2$ 為 $630/440 = 1.4$ 、 $v=3$ 為 $630/410 = 1.5$ ，所得到之平均值為 1.3 ± 0.3 ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 OH ($v = 1-3$)之平均轉動能量為 12 ± 3 kJ mol⁻¹。

將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。產物 OH 經由「觀測佈居數」求得平均振動能量為 $59 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在反應時間 0-1 μs ，適解得到之振動溫度為 $20920 \pm 350 \text{ K}$ ，故在反應 5 μs 內振動弛緩效應僅小於 5%，所以可忽略之。

4.3.5 產物 OD 之轉動分佈

吾人利用上述相同之方法進行 OD 於 0-5 μs 之放光譜線之分析並將重疊之譜線解卷積。實驗所觀測到 OD 之振轉動分佈為 $v = 1, J' \leq 8.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 7.5$ (P2 分支), $v = 2, J' \leq 9.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 5.5$ (P2 分支), $v = 3, J' \leq 5.5$ (P1 分支) 或 $J' \leq 4.5$ (P2 分支), 及 $v = 4, J' \leq 7.5$ (P1 分支), 如圖 4-46 所示。光解後 0-5 μs 內所量測 OD 之轉動分佈圖, 如圖 4-47 所示。由於 OD 放光訊號於 $2170\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ 光區與一連續放光譜帶重疊, 故吾人進行基線校正後才進行 OD 放光譜線分析。所觀測到產物 OD 在 $v=3$ 之 P2 分支以及 $v=4$ 之 P1 分支之放光譜線很少, 數據點經由半對數作圖法得到之轉動溫度並不精確, 所以並無列入溫度分析。

將 0-5 μs 內所量測到產物 OD($v=1\text{-}3$) 利用上述半對數作圖法, 如圖 4-48 所示; 其中產物 OD 之 $v=1\text{-}2$ 轉動分佈並非呈現 Boltzmann 分佈, 而是呈現雙對數函數(double exponential)分佈, 吾人利用上述

方法適解轉動溫度；而所量測到 OD(v=3)之轉動分佈情形不像 OD(v=1-2)有明顯的雙對數函數分佈，故吾人僅利用單對數函數適解轉動溫度。產物 OD(v=1-3)在 0-5 μs 內低轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 $230 \pm 20 \text{ K}(v=1)$ 、 $250 \pm 20 \text{ K}(v=2)$ 及 $350 \pm 40 \text{ K}(v=3)$ ，低轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 $250 \pm 10 \text{ K}(v=1)$ 、 $270 \pm 50 \text{ K}(v=2)$ 表 4-8 所示；而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 $250 \pm 20 \text{ K}$ ， $v=2$ 為 $280 \pm 20 \text{ K}$ ， $v=3$ 為 $350 \pm 40 \text{ K}$ 表 4-8 所示。高轉動激發組成之轉動溫度在 P1 分支之分別為 $1020 \pm 440 \text{ K}(v=1)$ ，高轉動激發組成之轉動溫度在 P2 分支分別為 $990 \pm 150 \text{ K}(v=1)$ ，如表 4-8 所示；而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 $v=1$ 為 $880 \pm 320 \text{ K}$ ，表 4-8 所示，其中誤差值表示實驗數據適解之對數函數標準偏差值。

4.3.6 轉動弛緩之影響

為了評估轉動遲緩的效應以了解初生態產物之轉動能量，吾人以 $1 \mu\text{s}$ 為一個時域單位，分析 OD 轉動溫度在 0-4 μs 範圍內隨時間變化之趨勢。利用上述的半對數作圖法得到光解產物 OD(v=1)於低轉動激發組成之 P1 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 $245 \pm 30 \text{ K}$ 、 $243 \pm 30 \text{ K}$ 、 $241 \pm 10 \text{ K}$ 、 $230 \pm 50 \text{ K}$ ，OD(v=1)之 P2 分支在 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為

275 ± 20 K、270 ± 70 K、260 ± 30 K、250 ± 20 K，如圖 4-49 及表 4-11 所示；OD(v=2)之 P1 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 285 ± 30 K、260 ± 30 K、250 ± 30 K、240 ± 30 K，OD(v=2)之 P2 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 285 ± 10 K、280 ± 10 K、270 ± 20 K、265 ± 30 K，如圖 4-50 及表 4-11 所示；OD(v=3)之 P1 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 540 ± 70 K、500 ± 80 K、460 ± 50 K、430 ± 40 K，如圖 4-51 及表 4-11 所示。高轉動激發組成部分，OD(v=1)之 P1 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 1090 ± 120 K、980 ± 300 K、920 ± 270 K、740 ± 110 K，OD(v=1)之 P2 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 940 ± 230 K、860 ± 110 K、770 ± 120 K、710 ± 300 K，如圖 4-49 即表 4-11 所示。OD(v=2)之 P1 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 1040 ± 260 K、940 ± 120 K、870 ± 100 K、780 ± 50 K，OD(v=2)之 P2 分支在 0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs 時域下之轉動溫度分別為 970 ± 60 K、920 ± 300 K、890 ± 180 K、750 ± 360 K，如圖 4-50 及表 4-11 所示。而將 P1 分支以及 P2 分支合併起來適解轉動溫度在 0-1 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 270 ± 30 K(v=1)、280 ± 30 K(v=2)及 540 ± 80 K(v=3)，高轉動激發組成之轉動溫度為 1030 ±

100 K($v=1$)、 1010 ± 240 K($v=2$)；在 1-2 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 250 ± 30 K($v=1$)、 270 ± 40 K($v=2$)及 500 ± 80 K($v=3$)，高轉動激發組成之轉動溫度為 950 ± 260 K($v=1$)、 930 ± 110 K($v=2$)；在 2-3 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 240 ± 10 K($v=1$)、 260 ± 30 K($v=2$)及 460 ± 50 K($v=3$)，高轉動激發組成之轉動溫度為 880 ± 230 K($v=1$)、 880 ± 100 K($v=2$)；在 3-4 μs 時低轉動激發組成之轉動溫度為 240 ± 50 K($v=1$)、 250 ± 30 K($v=2$)及 430 ± 40 K($v=3$)，高轉動激發組成之轉動溫度為 730 ± 110 K($v=1$)、 760 ± 50 K($v=2$)，表 4-12 所示。假設轉動溫度隨時間之變化乃以指數函數形式遞減至常溫 298 K，吾人利用 $v = 1-3$ 轉動溫度隨時間變化之趨勢外插得到時間為零時之 OD 初生態轉動溫度，低轉動激發組成部分，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OD($v=1-3$)之初生態之轉動溫度分別為 290 ± 30 K($v=1$)、 290 ± 30 K($v=2$)及 570 ± 80 K($v=3$)，如圖 4-52 及表 4-12 所示。高轉動激發組成部分，將 P1 與 P2 分支合併適解後 OD($v=1-2$)之初生態之轉動溫度分別為 1150 ± 110 K($v=1$)、 1100 ± 150 K($v=2$)，如圖 4-53 及表 4-12 所示。

4.3.7 產物 OD 之振動分佈及振轉平均能量

所觀測到反應在 0-5 μs 產物 OD 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-48 所示，而分別將數據點所對應之

低轉動激發組成及高轉動激發組成之 P1 及 P2 分支觀測佈居數加總合併後，實驗量測之產物 OD 於低轉動激發組成之各振動態相對佈居數比例為 $(v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 42.1 : 31.1 : 26.8$ ；產物 OD 於高轉動激發組成各振動態相對佈居數比例為 $(v = 1) : (v = 2) = 62.6 : 37.4$ 。由於放光實驗無法直接觀測到產物基態 $(v = 0)$ 之放光，因此，假設產物之振動分佈為 Boltzmann 分佈，將產物 OD $(v = 1-3)$ 之振動分佈以半對數作圖後，外插得到振動基態之相對佈居數，如圖 4-54 所示。將各振動態之相對佈居數加總所得之佈居數以及經由正規化後各振動態的佈居數，如圖 4-55 所示，正規化後得到低轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 34.3 : 27.7 : 20.4 : 17.6$ ；而高轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 51.7 : 30.3 : 18.0$ 。如上所述，經由半對數作圖可得到各振動態之佈居數，並適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 15800 ± 1300 K，高轉動激發組成振動溫度為 7080 K，如圖 4-54 所示。最後，將各振動態佈居數乘以該振動態之平均轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 OD 之平均轉動能量。然而，放光實驗無法觀測到產物於振動基態 $(v = 0)$ 之轉動分佈，因此，吾人僅考慮振動激發態 $(v = 1-4)$ 之平均轉動能量及其振動相對佈居數之比例。經「觀測佈居數」所求得之低轉動激發組成 P1 分支之轉動能量為 2 ± 1 kJ mol⁻¹，而 P2 分支之轉動能

量為 $2 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，低轉動激發組成平均之轉動能量為 $2 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成 P1 分支之平均轉動能量為 $7 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而 P2 分支平均轉動能量為 $7 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，高轉動激發組成平均之轉動能量為 $7 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。如上所述，在低轉動激發組成部分，在 0-5 μs 內，產物 OD 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 $250 \pm 20 \text{ K}(v=1)$ 、 $280 \pm 20 \text{ K}(v=2)$ 及 $320 \pm 30 \text{ K}(v=3)$ ，而在 $t=0$ 時之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 $290 \pm 30 \text{ K}(v=1)$ 、 $290 \pm 30 \text{ K}(v=2)$ 及 $570 \pm 80 \text{ K}(v=3)$ ；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 $v=1$ 為 $290/250 = 1.2$ 、 $v=2$ 為 $290/280 = 1.0$ ， $v=3$ 為 $570/320 = 1.8$ ，所得到之平均值為 1.3 ± 0.4 ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 OD ($v = 1-3$) 在低轉動激發組成之平均轉動能量為 $3 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在高轉動激發組成部分，在 0-5 μs 內，產物 OD 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度為 $1000 \pm 440 \text{ K}(v=1)$ ，而在 $t=0$ 時之轉動溫度約為 $1150 \pm 110 \text{ K}(v=1)$ ；考慮可能的轉動弛緩因素所造成之轉動溫度減少比例，在 $v=1$ 為 $1150/1000 = 1.2$ ，經併入此修正因素，吾人推知光解初生態 OD 在高轉動激發組成之平均轉動能量為 $8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

將各振動態佈居數乘以對應之振動能階能量(不考慮 ZPE)，加總計算後即為平均振動能量。產物 OD 經由「觀測佈居數」求得低轉動激發組成之平均振動能量為 $30 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，高轉動激發組成之平均

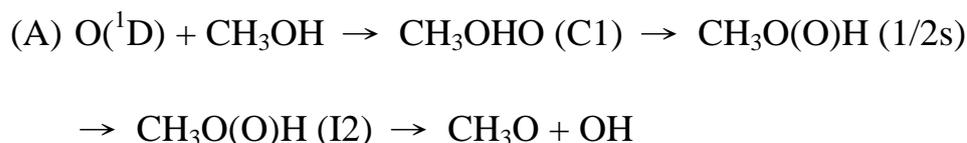
振動能量為 $23 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在反應時間 0-1 μs ，適解得到低轉動激發組成之振動溫度為 $16460 \pm 540 \text{ K}$ ，高轉動激發組成振動溫度為 7400 K ，故在反應 5 μs 內振動弛緩效應僅小於 5%，所以可忽略之。

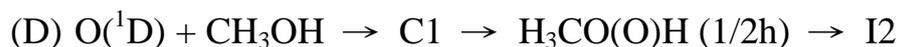
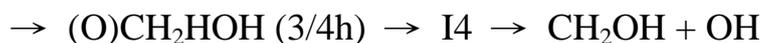
4.4 理論計算 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 光解之過渡態與反應途徑

本節理論計算部分為林明璋實驗室 Nguyen 博士以及 Xu Zhen-Feng 博士所計算之結果。因與實驗結果之討論相關，將重要之計算結果敘述如下。

Nguyen 博士利用 Gaussian03 程式以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 密度函數理論計算 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 經由插入機制之反應途徑上各個過渡態 (transition state) 及最終產物，並優化結構，將優化結構再以 CCSD(T)/aug-cc-pvTZ 理論計算其相對能量。而 Xu 博士利用 Gaussian03 程式以 MRCI(8,8)//CAS(10,10)/6-311+G(3df,2P) 密度函數理論計算 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 經由擷取機制之反應途徑上各個過渡態 (transition state) 之結構。

由圖 4-56 可知， $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 反應後可能產生 OH 之反應途徑為反應(A)-(E)：





在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 的實驗裡，以 248 nm 雷射光解 O_3 產生 $\text{O}(^1\text{D})$ 後與 CH_3OH 碰撞所產生之質心系統動能為 $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [3]，而反應(B)-(E) 需要大量吸熱，應該不是反應主要途徑，故不在此討論。反應(A)中，結構 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{O})$ (C1) 為 $\text{O}(^1\text{D})$ 經由插入甲醇氫氧基端上之氧原子，並伴隨著 $\text{O}(^1\text{D})$ 與甲醇氫氧基端上之氫原子鍵結，然後形成結構 $\text{CH}_3\text{O}(\text{O})\text{H}$ (1/2s) 為一 O-O-H 三員環之過渡態結構，再形成 CH_3OOH (I2)，如圖 4-57 所示，再斷 O-O 鍵解離形成 $\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $-48.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

由圖 4-58 可知， $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 反應後可能產生 OH 之兩種反應途徑分別為反應(F)與(G)：



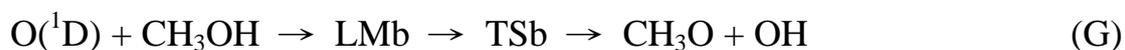
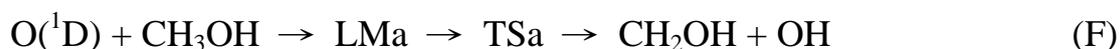
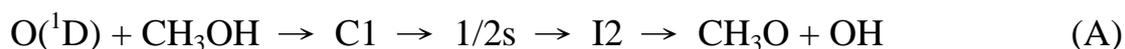


在反應(F)中， $\text{O}(^1\text{D})$ 與甲醇甲基端之氫和氫氧基端上之氫鍵結形成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{O}) (\text{LMA})$ ，再斷氫氧基端上之 O-H 鍵形成 $\text{HOCH}_3(\text{O}) (\text{TSa})$ 之過渡態，最後擷取甲基端上之氫形成產物 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $-47.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ；在反應(G)中， $\text{O}(^1\text{D})$ 與甲醇氫氧基端上之氫鍵結形成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{O}) (\text{LMb})$ ，經過能障 $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 後形成 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{O}) (\text{TSb})$ 之過渡態，最後擷取氫氧基端上之氫形成產物 $\text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $-44.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

4.5 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 及其同位素反應之討論

4.5.1 反應途徑

根據 Nguyen 及 Xu 博士所作之理論計算結果以及吾人實驗所觀測到 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 的反應中，得到產物 OH 的可能主要途徑如下：



其中反應(A)為經由插入機制後解離產生 OH，反應(F)及(G)為經由擷取甲醇甲基端上之氫或氫氧基端上之氫後產生 OH。比較在 $O(^1D)+CD_3OH$ 的反應中，吾人所量測到產物 $OH(v=1-2)$ 振動態之轉動分佈皆呈現 double exponential 分佈，所以吾人推斷實驗上觀測到產物 OH 經由兩種反應途徑所生成，一為 $O(^1D)$ 經由插入至甲醇氫氧基端後解離出之 OH，另一為 $O(^1D)$ 擷取甲醇氫氧基端上之氫後所生成之 OH；而量測到產物 $OD(v=1-4)$ 振動態之轉動分佈大致呈現 Boltzmann 分佈，所以吾人推斷觀測到之產物 OD 是經由擷取甲醇甲基端上之氫原子後所生成之 OD。而從 $O(^1D)+CH_3OD$ 的反應中，量測到產物 $OH(v=1-3)$ 振動態之轉動分佈大致呈現 Boltzmann 分佈，所以吾人推斷觀測到之產物 OH 主要是經由擷取甲基端上之氫原子後生成之 OH；而在量測產物 $OD(v=1-3)$ 振動態之轉動分佈，所量測到產物 $OD(v=1-2)$ 呈現 double exponential 分佈，所以吾人推斷觀測到之產物 OD 不僅是由插入機制所解離出之 OD，還有從擷取機制後所生成之 OD。

4.5.2 各光解途徑之能量計量

在 $O(^1D)+CD_3OH$ 之實驗裡，觀測到產物 OH 有兩種轉動分布。在低轉動激發組成，若考慮轉動弛緩效應，經過校正後之平均轉動能為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $42 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；而高轉動激發組成經過校正後之平均轉動能為 $39 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $29 \pm 8 \text{ kJ}$

mol^{-1} 。而觀測到產物 OD 多數為低轉動激發組成分佈，若考慮轉動弛緩效應，經過校正後之平均轉動能為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $43 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OD}$ 之實驗裡，觀測到產物 OH 多數為低轉動激發組成分佈，若考慮轉動弛緩效應，經過校正後之平均轉動能為 $12 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $59 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而觀測到產物 OD 有兩種轉動分布。在低轉動激發組成，若考慮轉動弛緩效應，經過校正後之平均轉動能為 $3 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $30 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；而高轉動激發組成經過校正後之平均轉動能為 $8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能為 $23 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。所以在吾人觀測到在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CD}_3\text{OH}$ 實驗裡，產物 OD 主要是經由擷取甲醇甲基端上之氘；在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OD}$ 實驗裡，產物 OH 主要是經由擷取甲醇甲基端上之氫。對於同位素的實驗裡 OH(OD)之 biexponential 分佈的現象，吾人研判 biexponential 分佈之產物 OH(OD) 主要是由氧原子經由插入機制後解離產生以及經由擷取甲醇氫氧基端上之氫(氘)原子所得到，而呈現 Boltzmann 分佈之 OH(OD)是經由擷取氫氧基端之氫(氘)原子所得到之結果。

4.5.3 OH 與 OD 分子之分支比率

在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 的實驗裡，利用上述對實驗所觀測到的 0-5 μs 光譜，將各轉動能階下將 e 和 f parity 譜線一起做積分得到各轉動能

階之佈居數，經過除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發性放射愛因斯坦係數，可得各轉動能階之相對佈居數，最後將各振動態下所有轉動能階之相對佈居數加總，各振動態之佈居數，如表 4-8 所示。在 $O(^1D)+CH_3OH$ 反應中，以 248 nm 雷射光解 O_3 產生 $O(^1D)$ 後與 CH_3OH 碰撞所產生之質心系統動能為 $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [3]。若反應發生在反應(A)，反應可用能量為 $48.2 + 7.3 = 55.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (相當於 19392 cm^{-1})；若發生在反應(F)，反應可用能量為 $47.8 + 7.3 = 55.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (相當於 19252 cm^{-1})；若發生在反應(G)，反應可用能量為 $44.4 + 7.3 = 51.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (相當於 18064 cm^{-1})。利用上述結果，在 $O(^1D)+CH_3OH$ 實驗裡，產物 OH 是經由反應(A)及反應(G)所得到，理論上可觀測最高到 $v=5$ 之放光；所觀測到反應在 $0-5 \mu\text{s}$ 產物 OH 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-5 所示，而數據點所對應之低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數利用半對數作圖法線性外插得到 $v=0$ 之相對佈居數，如圖 4-11 及表 4-13 所示，將各振動態佈居數加總可得到產物 OH($v=0-3$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 46.4/53.6；如上所述，將 Boltzman 分佈利用半對數作圖法線性外插延伸到最高的振動態得到相對之佈居數，加總觀測佈居數及推斷佈居數得到產物 OH($v=0-5$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 44.5/55.5，列於表 4-13。

在 $O(^1D)+CD_3OH$ 的實驗裡，利用上述對實驗所觀測到的 0-5 μs 光譜作解卷積經計算後，各振轉態佈居數列於表 4-14，得到產物 $OH(v=1-3)$ 與 $OD(v=1-4)$ 之分支比為 50.0/50.0。因為光譜儀之限制，吾人無法觀測到 $v=0$ 之放光譜線，利用半對數作圖法，得到振轉態 $v=1-3$ 之佈居數呈現 Boltzman 分佈，所以吾人假設為線性之變化趨勢，利用線性外插法得到 $v=0$ 之佈居數，如圖 4-59 所示。由線性外插所得 $v=0$ 之推斷佈居數，加總觀測佈居數($v=1-3$)及推斷佈居數($v=0$)得到 $O(^1D)+CD_3OH$ 的實驗裡，所有振轉態之 $OH(v=0-3)$ 與 $OD(v=0-4)$ 之分支比為 60.5/39.5，如表 4-14 所示。利用上述結果，在 $O(^1D)+CD_3OH$ 實驗裡，產物 OH 主要經由插入機制後解離產生以及經由擷取甲醇氫氧基端上之氫原子所得到，比較 $O(^1D)+CH_3OH$ 實驗理論上可觀測最高到 $v=5$ 之放光；而產物 OD 主要是經由擷取氫氧基端之氫原子，理論上可觀測最高到 $v=7$ 之放光。所以將 Boltzman 分佈利用半對數作圖法線性外插延伸到最高的振動態得到相對之佈居數，加總觀測佈居數及推斷佈居數得到產物 $OH(v=0-5)$ 與 $OD(v=0-7)$ 之分支比為 57.3/42.7，如表 4-14 所示。另外，所觀測到反應在 0-5 μs 產物 OH 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-18 所示，而實驗所觀測到轉動分佈之佈居數，分別乘上計算所得低轉動激發組成之 $ae^{-bE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})(E$

為各振動態之轉動能量)及高轉動激發組成之 $ce^{-dE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ ，可得到低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數。再利用半對數作圖法線性外插得到 $v=0$ 之相對佈居數，如圖 4-24 及表 4-15 所示，將各振動態佈居數加總可得到產物 OH($v=0-3$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 50.3/49.7；如上所述，將 Boltzman 分佈利用半對數作圖法線性外插延伸到最高的振動態得到相對之佈居數，加總觀測佈居數及推斷佈居數得到產物 OH($v=0-5$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 48.4/51.6。由此可知在 O(1D)+CD₃OH 的實驗裡，觀測到分支比 OH($v=0-3$ Low-J) : OH($v=0-3$ High-J) : OD($v=0-4$) = (30 ± 3)% : (30 ± 3)% : (40 ± 19)%；而經由推斷佈居數得到分支比 OH($v=0-5$ Low-J) : OH($v=0-5$ High-J) : OD($v=0-7$) = (28 ± 3)% : (29 ± 3)% : (43 ± 18)%。

在 O(1D)+CH₃OD 的實驗裡，利用上述方法觀測到反應在 0-5 μs 裡各振轉態佈居數列於表 4-16，得到產物 OH($v=1-4$)與 OD($v=1-4$)之分支比為 46.2/53.8。因為光譜儀之限制，吾人無法觀測到 $v=0$ 之放光譜線，利用半對數作圖法，得到振轉態 $v=1-4$ 之佈居數呈現 Boltzman 分佈，所以吾人假設為線性之變化趨勢，利用線性外插法得到 $v=0$ 之佈居數，如圖 4-60 所示。加總觀測佈居數($v=1-4$)及推斷佈居數($v=0$)得到在 O(1D)+CH₃OD 的實驗裡，所有振轉態之 OH($v=0-4$)

與 OD($v=0-4$)之分支比為 38.3/61.7，如表 4-16 所示。在 O(1D)+CH₃OD 實驗裡，產物 OD 主要經由插入機制後解離產生以及經由擷取甲醇氫氧基端上之氫原子所得到，比較 O(1D)+CH₃OH 實驗理論上可觀測最高到 $v=7$ 之放光；而產物 OH 主要是經由擷取氫氧基端之氫(氘)原子所得到，理論上可觀測最高到 $v=5$ 之放光。而如果將 Boltzman 分佈利用半對數作圖法線性外插延伸到更高的振動態得到相對之佈居數，加總觀測佈居數及推斷佈居數得到產物 OH($v=0-5$)與 OD($v=0-7$)之分支比為 41.8/58.2，如表 4-16 所示。另外，所觀測到反應在 0-5 μ s 產物 OD 經由半對數作圖法得知其轉動分佈為 bi-exponential 分佈，如圖 4-48 所示，而數據點所對應之低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數利用半對數作圖法線性外插得到 $v=0$ 之相對佈居數，如圖 4-54 及表 4-17 所示，將各振動態佈居數加總可得到產物 OD($v=0-4$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 50.4/49.6；如上所述，將 Boltzman 分佈利用半對數作圖法線性外插延伸到最高的振動態得到相對之佈居數，加總觀測佈居數及推斷佈居數得到產物 OD($v=0-7$)之 high-J 與 low-J 佈居數之比為 45.5/54.5。由此可知在 O(1D)+CH₃OD 的實驗裡，觀測到分支比 OD($v=0-4$ Low-J) : OD($v=0-4$ High-J) : OH($v=0-4$) = (31 \pm 11)% : (31 \pm 9)% : (38 \pm 9)%；而經由推斷佈居數得到分支比 OD($v=0-7$ Low-J) : OD($v=0-7$ High-J) : OH($v=0-5$) = (32 \pm 10)% : (26 \pm

8)% : $(42 \pm 8)\%$ 。

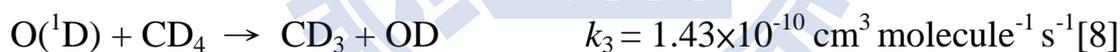
經由加總觀測佈居數及推斷佈居數，在 $O(^1D)+CD_3OH$ 的實驗中，所觀測到 $OH(0-5)/OD(0-7) = 58.2/41.8$ ，在 $O(^1D)+CH_3OD$ 的實驗中，經由推斷佈居數所觀測到 $OH(0-5)/OD(0-7) = 41.8/58.2$ 。而在 $O(^1D)+CH_3OH$ 及其同位素的實驗，比較高轉動激發組成與低轉動激發組成之分支比也幾乎一致。

比較 Goldstein 和 Wiesenfeld 研究組[6]，他們利用雷射誘發螢光法，將分子激發至其電子激發態，再量測其放射之螢光。從螢光光譜之譜強度及躍遷態間之 Frank-Condon 因子即 Honl-London 因子，可計算得之分子基態之相對分佈資訊。在他們 $O(^1D)+CD_3OH$ 之實驗裡觀測到 $OD(v=0-2)/OH(v=0-1)$ 之分支比為 0.4 ± 0.2 ，而比較吾人的實驗，於相同振動態下之分支比 $OD(v=0-2)/OH(v=0-1)$ 為 $37.5/62.5 = 0.6 \pm 0.3$ ，誤差值為實驗上觀測到雜訊之比例，結果列於表 4-14。在 $O(^1D)+CH_3OD$ 之實驗裡觀測到 $OD(v=0-2)/OH(v=0-1)$ 之分支比為 2.3 ± 0.5 ，而比較吾人的實驗，於相同振動態下之分支比 $OD(v=0-2)/OH(v=0-1)$ 為 $65.6/34.4 = 1.9 \pm 0.4$ ，誤差值為實驗上觀測到雜訊之比例，結果列於表 4-16。吾人實驗所得知結果與 Goldstein 和 Wiesenfeld 研究組所得到之結果差異不小，但是仍在實驗誤差範圍之內，而有別於他們的實驗，在本實驗中，OH 及 OD 在 $v=0$ 相對佈

居數是由外插法推測所得的到，並非由實驗上所觀測到的，加上因為吾人實驗所利用之光譜儀受限其靈敏度，所以在加總佈居數所得到之 OH(v=0-1)/OD(v=0-2)分支比後，導致有些許差異。

4.5.4 由反應速率常數來比較產物 OH 與 OD 之分支比率

在 $O(^1D)+CH_3OH$ 的實驗裡， $O(^1D)$ 經由插入至甲醇氫氧基端的機制或擷取甲醇氫氧基端上之氫的機制，其反應機制類似 $O(^1D)+H_2O$ ，而 $O(^1D)$ 經由擷取甲醇甲基端上之氫，其反應機制類似 $O(^1D)+CH_4$ ，所以吾人利用此兩種反應機制來比較 $O(^1D)+CH_3OH$ 之同位素實驗的結果。由文獻可知：



如果假設以上四種反應速率常數可適用於 $O(^1D)+CD_3OH$ 的反應裡，則產物 OD 從甲醇甲基端得到與產物 OH 從氫氧基端得到之比為 $3k_3/4$ ： $k_2/2$ 約為 1：1；而吾人在 $O(^1D)+CD_3OH$ 的實驗裡，觀測到 OD/OH 分支比率為 $60.5/39.5 = 1：0.65$ 。在 $O(^1D)+CH_3OD$ 的反應裡，產物 OH 從甲醇甲基端得到與產物 OD 從氫氧基端得到之比為 $3k_1/4$ ： $k_4/2$ 約為 1：0.9；但在 $O(^1D)+CH_3OD$ 的實驗裡，觀測到 OH/OD 分支比

率為 $38.3/61.7 = 1 : 1.61$ 。由上述四種反應之反應速率常數所得到產物由甲醇甲基端與氫氧基端之分支比與實驗結果相比，在 $O(^1D)+CD_3OH$ 實驗裡，此不一致性可能是在 $O(^1D)+H_2O$ 反應中，擷取機制及插入機制均會發生。如果假設 $O(^1D)+CD_3OH$ 中，OH(High-J) 是由插入機制而來的，則由實驗之結果 $k_{OH} : k_{insertion} : 3k_{OD} = 28 : 29 : 43$ ，則 $k_{O+CD_4} : k_{O+H_2O} = (43 \times 4)/3 : 28 + (29 \times 2) = 1 : 1.50$ ，其比值接近反應速率常數 $k_3 : k_2 = 1.43 : 2.2 = 1 : 1.54$ 。

4.5.5 其他連續放光譜帶之討論

在 $O(^1D) + CH_3OH$ 的實驗裡，吾人觀測到 $2400-2850 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $1800-2400 \text{ cm}^{-1}$ 有一其他物種造成之連續放光之譜帶，如圖 4-61 所示。在 $2400-2850 \text{ cm}^{-1}$ 光區裡，譜帶其放光最強位置約在 2750 cm^{-1} 附近。而經由 NIST 文獻得知 H_2CO 之 CH_2 伸張振動模基頻之位置在 2783 及 2843 cm^{-1} ，而 CH_3O 之 CH_3 伸張振動模基頻之位置在 2840 cm^{-1} 及 2778 cm^{-1} 。經由同位素實驗 $O(^1D) + CD_3OH$ 觀測到在 $2400-2850 \text{ cm}^{-1}$ 光區連續放光譜帶強度並不明顯，但是在 $O(^1D) + CH_3OD$ 的實驗裡觀測到 $2400-2850 \text{ cm}^{-1}$ 光區有明顯的連續放光譜帶，如圖 4-60 所示；由 NIST 文獻得知 D_2CO 之 CD_2 伸張振動模基頻之位置在 $2056, 2160 \text{ cm}^{-1}$ ， CD_3O 之 CD_3 伸張振動模基頻之位置在 2189 cm^{-1} ， CH_3OD 之 CH_3 伸張振動模基頻之位置在 2843 cm^{-1} 以及 OD 伸張振動模基頻之位置在

2718 cm^{-1} ，經由以上資訊吾人可推斷在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 實驗裡 2400-2850 cm^{-1} 光區是由 CH_3 伸張振動模所造成，而在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_3\text{OH}$ 實驗裡因為甲基端 CH_3 換成同位素 CD_3 ，所以伸張振動模紅位移約 700 cm^{-1} 而與 1800-2400 cm^{-1} 光區重疊，所以 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CD}_3\text{OH}$ 實驗所觀測到 1800-2400 cm^{-1} 光區比 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 及 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OD}$ 實驗波峰來得寬，皆與吾人實驗相符合。在 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 實驗裡 1800 cm^{-1} 以下應該還有其他放光光區，因為 InSb 偵測器觀測極限為 1800 cm^{-1} ，所以無法觀測到。吾人僅可以得知 2400-2850 cm^{-1} 光區是由 CH_3 伸張振動模所造成，因缺乏 1800 cm^{-1} 以下光區之資訊，所以推斷此光區可能的放光物種為產物 H_2CO 之放光或由產物 CH_3O 所造成之放光。然而，由於缺乏相關之光譜資訊，吾人無法解析在 1800-2400 cm^{-1} 光區之連續放光之譜帶。

4.6 $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{OH}$ 在 193 nm 光解之放光光譜

為了瞭解產物放光之全貌，吾人先用較低解析度以偵測大範圍之光區。吾人於當日實驗前先控制反應腔體內二氧化硫(SO_2 ，99.98%，Matheson)壓力為0.029-0.030 Torr，並以193 nm 雷射光解擷取一張背景光譜，吾人可以觀察到在光譜位置2230及2280 cm^{-1} 處，有兩放光譜帶，吾人指認此放光譜帶分別為 $\text{SO}(v)$ 與 $\text{SO}_2(v_1)$ 之兩倍頻(overtone)放

光[9]，其放光源自於O(³P)的光解先驅物SO₂照射193 nm雷射產生之背景放光，如圖4-62 (A) 所示。再依最佳化之實驗條件0.029-0.030 Torr 二氧化硫及0.092-0.093 Torr 無水甲醇(Absolute Methanol, 99.9%, Mallinckrodt, Analytical Reagent grade)經193 nm雷射光解後，在1800-5000 cm⁻¹光區以15 cm⁻¹光譜解析度所擷取之產物放光光譜。由此光譜得知，在3000-3700 cm⁻¹光區觀測到產物OH之微弱放光譜線外，在2400-3000 cm⁻¹光區以及1800-2400 cm⁻¹光區觀測到其他物種造成的連續放光譜帶，如圖4-62 (B)-(E)所示。

4.6.1 3000-3700 cm⁻¹ 光區 OH 分子放射光譜之分析

吾人利用 193 nm 雷射光解 0.054-0.055 Torr SO₂ 及 0.108-0.109 Torr 之 CH₃OH，在 2950-3650 cm⁻¹ 以 2 cm⁻¹ 光譜解析度擷取 OH 放射光譜，但是實驗結果並無觀測到 OH 振轉態之放光譜線。

Lee和Lin的研究組[10]，利用理論計算B3LYP/6-311+G(3df,2p)密度函數理論計算O(³P) + CH₃OH可能之光解途徑上各個過渡態(transition state)及最終產物，以及利用CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)優化結構及位能，如圖4-63以及圖4-64所示。O(³P) + CH₃OH光解後可能產生OH之兩種解離途徑分別為：



反應(I)中， $O(^3P)$ 抓取甲醇之甲基端上之氫原子形成一過渡態TS1，如圖4-62所示，最後斷C-H鍵產生 $CH_2OH + OH$ ，其反應能障為 $6.3 \text{ kJcal mol}^{-1}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $-5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ；反應(J)中， $O(^3P)$ 抓取甲醇之氫氧基端上之氫原子形成一過渡態TS2，如圖4-63所示，最後斷O-H鍵產生 $CH_3O + OH$ ，其反應能障為 $10.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，其最終產物之能量相對於反應物為 $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

在 $O(^3P) + CH_3OH$ 反應中， $O(^3P)$ 由 193 nm 雷射光解 SO_2 產生，依 Brouard 等人[11]的討論，知其 $O(^3P)$ 具有之移動能分佈為 $21-43 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。於室溫下， CH_3OH 具有 3.8 kJ mol^{-1} 的移動能，因此反應質心座標之平均移動能約為 $32 \times [32/(16+32)] + 3.8 \times [16/(16+32)] = 22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，其中 16 與 32 分別代表 $O(^3P)$ 之原子量與 CH_3OH 之分子量。所以理論上吾人經由光解實驗，所產生之移動能估計剛好可以越過反應(I)為 $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之反應能障(TS1)，而得到之產物 OH 分子之放光，但是吾人另取一張高解析 $2950-3650 \text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜，實驗結果無法觀測到經光解後產物 OH 分子振轉能態之放光譜線，吾人推測可能因為反應物的濃度不夠多，亦或是雷射設備距離光解反應腔太遠，所以雷射能量不足導致所觀測到產物 OH 放光譜線之強度太弱而訊雜比太低以致無法觀測到精確之放光譜線。而 193 nm (619 kJ mol^{-1})之雷射光亦會使得 CH_3OH 光解產生 CH_3O 、 CH_2OH 、 CH_3 和 H (甲醇

分子中各個化學鍵的鍵能，如表 4-18 所示[11])，而經由 NIST 文獻得知 CH_2OH 之 OH 伸張振動模基頻位置在 3674.9 、 3650 及 3637 cm^{-1} ，而 CH_2OH 之 CH_2 非對稱伸張振動模基頻位置在 3161.5 及 3043.4 cm^{-1} ，所以吾人推斷在 3000 - 3700 cm^{-1} 放光光區可能為光解反應物 CH_3OH 所產生的產物 CH_2OH 之放光。在 2400 - 3000 cm^{-1} 之放光光區，如上所述，由於 193 nm 之雷射光亦會使得 CH_3OH 光解產生 CH_3O 、 CH_2OH 、 CH_3 和 H ，經由 NIST 文獻得知 CH_3OH 之 CH_3 伸張振動模基頻之位置在 2844 cm^{-1} ，而 CH_3O 之 CH_3 伸張振動模基頻之位置在 2840 cm^{-1} 及 2778 cm^{-1} ，由理論計算得知經由反應(J)得到產物 CH_3O 需要越過反應能障 $10.6\text{ kcal mol}^{-1}$ ，此能障高於吾人實驗條件之反應質心座標之平均移動能 22.6 kJ mol^{-1} ，而且 InSb 偵測器無法得到 1800 cm^{-1} 光區以下之資訊，所以吾人僅能推斷 2400 - 3000 cm^{-1} 之放光光區為 193 nm 光解反應物 CH_3OH 本身之放光或光解反應物 CH_3OH 所產生的產物 CH_3O 之放光，以及反應經由過渡態 TS1 所得到產物之放光。與前驅物 SO_2 及產物 SO 重疊之 1800 - 2400 cm^{-1} 放光光區，由於缺乏相關之光譜資訊，吾人無法解析在此光區之連續放光之譜帶。

4.7 結論

吾人利用步進式時域解析霍式紅外光光譜技術，研究 $\text{O}(^1\text{D})$ 與甲醇及其同位素 (CD_3OH 與 CH_3OD) 之反應動態學， $\text{O}(^1\text{D})$ 由 O_3 於 248 nm

雷射光解產生，藉由此技術觀測產物 OH 與 OD 之振轉動放光光譜，以分析光解產物 OH 及 OD 之內能分佈與比例。 $O(^1D) + CH_3OH$ 反應得到產物 OH 之途徑為：

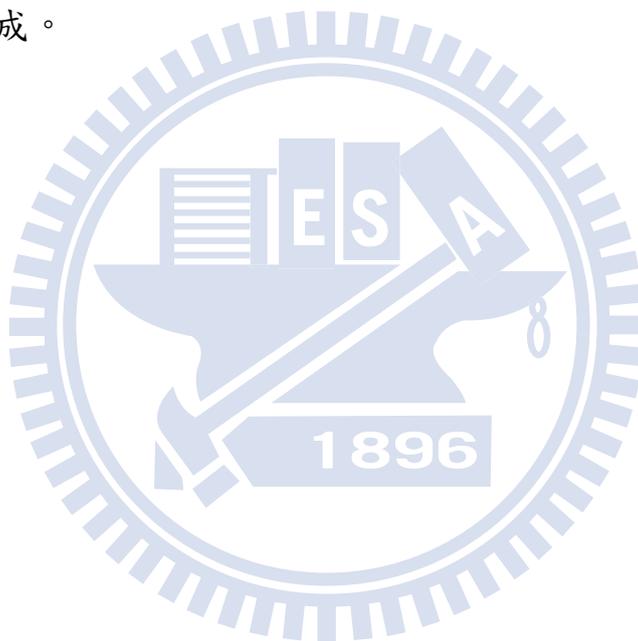


在 $O(^1D) + CH_3OH$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 2.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 1.5$ 之放光譜線，且呈現雙轉動分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $44 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $36 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $28 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在 $O(^1D) + CD_3OH$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 3$ 、 $J \leq 8.5$ ，P2 分支到 $v \leq 3$ 、 $J \leq 7.5$ 之放光譜線，且呈現 bi-exponential 分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $42 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $39 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $29 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；產物 OD 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 7.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 5.5$ 之放光譜線，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，平均轉動能量為 $6 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $43 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；所觀測到產物 $[OH(v=0-3)]/[OD(v=0-4)] = 61.0/39.0$ ，且分支比 OH(v=0-3 Low-J)：OH(v=0-3 High-J)：OD(v=0-4) = $(30 \pm 3)\% : (30 \pm 3)\% : (40 \pm 19)\%$ 。

在 $O(^1D) + CH_3OD$ 實驗中，可觀測到產物 OH 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 5.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 4.5$ 之放光譜線，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，平均轉動能量為 $12 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $59 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；產物 OD 分佈 P1 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 4.5$ ，P2 分支到 $v \leq 4$ 、 $J \leq 7.5$ 之放光譜線，且呈現 bi-exponential 分佈，在低轉動激發組成，平均轉動能量為 $3 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $30 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；高轉動激發組成平均轉動能量為 $8 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $23 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；所觀測到產物 $[OH(v=0-4)]/[OD(v=0-4)] = 38.3/61.7$ ，且分支比 $OD(v=0-4 \text{ Low-J}) : OD(v=0-4 \text{ High-J}) : OH(v=0-4) = (31 \pm 11)\% : (31 \pm 9)\% : (38 \pm 9)\%$ 。

根據產物之內能分佈以及理論計算結果，吾人推斷在 $O(^1D) + CD_3OH$ 實驗中所觀測到產物 OH 可能是由兩種反應途徑而來的，一是 $O(^1D)$ 插入至甲醇氫氧基端後再解離得到 $CD_3O + OH$ ，所產生的 OH 有著低振動態及高轉動態激發，另一是 $O(^1D)$ 經由擷取甲醇氫氧基端之氫原子後生成 $CD_3O + OH$ ，所產生的 OH 有著高振動態及低轉動態激發，所產生的 OD 有著高振動態及低轉動態激發；而產物 OD 的反應途徑是經由擷取甲醇甲基端上之氫原子後生成 $CD_2OH + OD$ 。在 $O(^1D) + CH_3OD$ 實驗中觀測到亦有類似之結果，產物 OD 是由兩種反應途徑而來的，一是 $O(^1D)$ 插入至甲醇氫氧基端後

解離得到 $\text{CH}_3\text{O}+\text{OD}$ ，所產生的 OD 有著低振動能態及高轉動能態激發，另一是 $\text{O}(^1\text{D})$ 經由擷取甲醇氫氧基端之氫原子後生成 $\text{CH}_3\text{O}+\text{OD}$ ，所產生的 OD 有著高振動能態及低轉動能態激發；而產物 OH 的反應途徑是經由擷取甲醇甲基端上之氫原子後生成 $\text{CH}_2\text{OD}+\text{OH}$ ，所產生的 OH 有著高振動能態及低轉動能態激發。在 $\text{O}(^1\text{D})+\text{CH}_3\text{OH}$ 反應裡，在 $2400\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 光區之連續放光譜帶，可能之放光物種為產物 H_2CO 或 CH_3O 所造成。



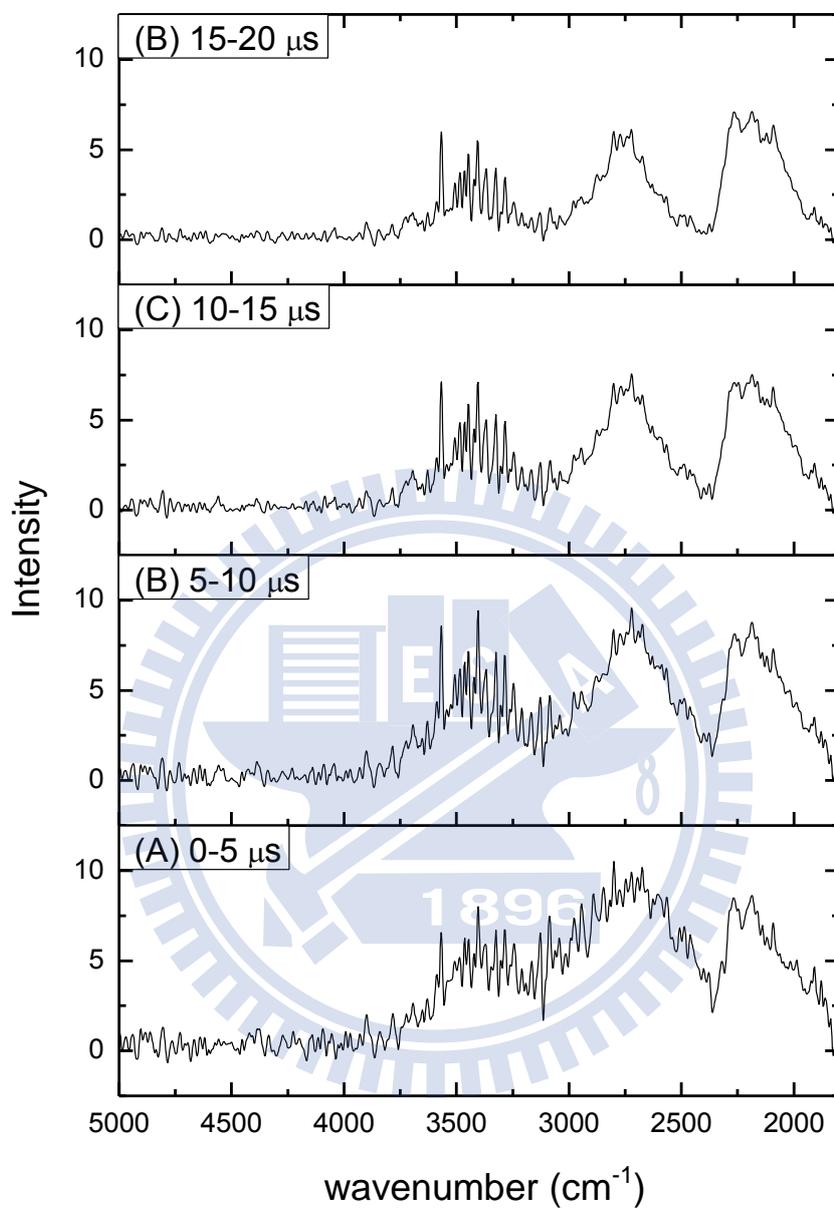


圖 4-1. 以 248 nm 雷射光解 O₃(0.009-0.011 Torr)/CH₃OH(0.083-0.085 Torr)後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-5 μs，(B) 5-10 μs，(C) 10-15 μs 及(D) 15-20 μs。光譜解析度為 12 cm⁻¹。

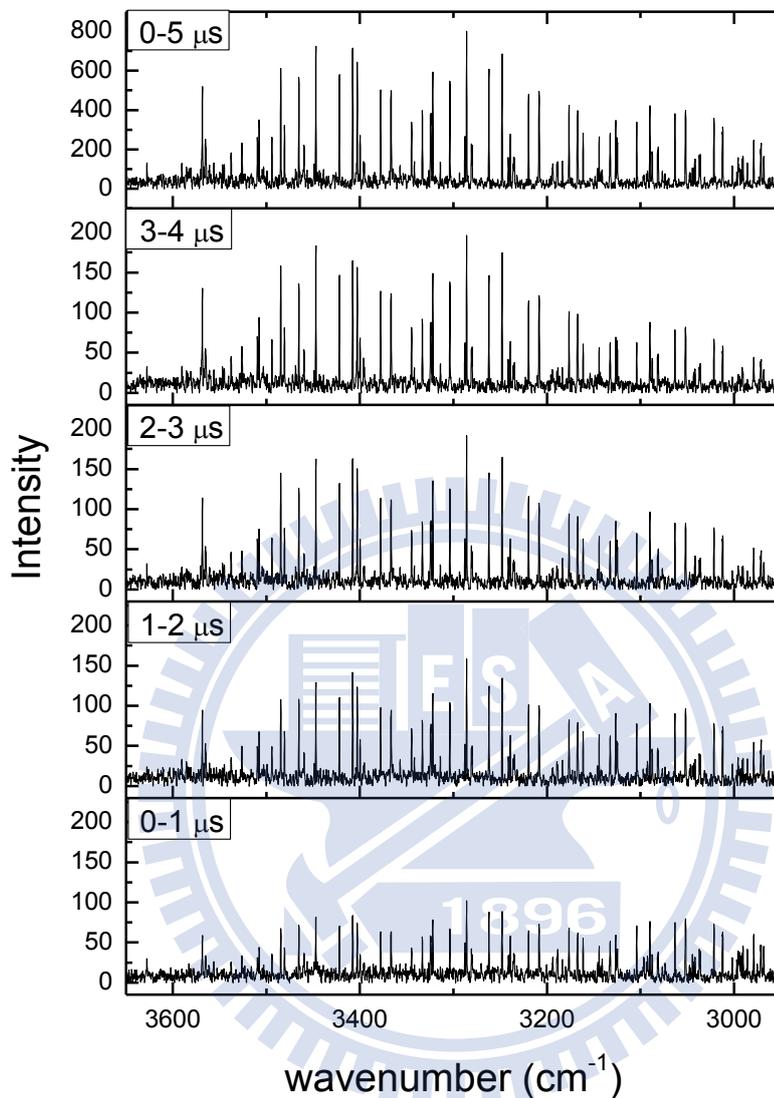


圖 4-2. 以 248 nm 雷射光解 $O_3(0.021-0.024 \text{ Torr})/CH_3OH(0.121-0.125 \text{ Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-1 μs ，(B) 1-2 μs ，(C) 2-3 μs ，(D) 3-4 μs 及 (E) 0-5 μs 。光譜解析度為 0.5 cm^{-1} ；干涉光譜上每一掃瞄點皆平均 60 發雷射訊號，並將相同實驗條件之四張光譜平均之。

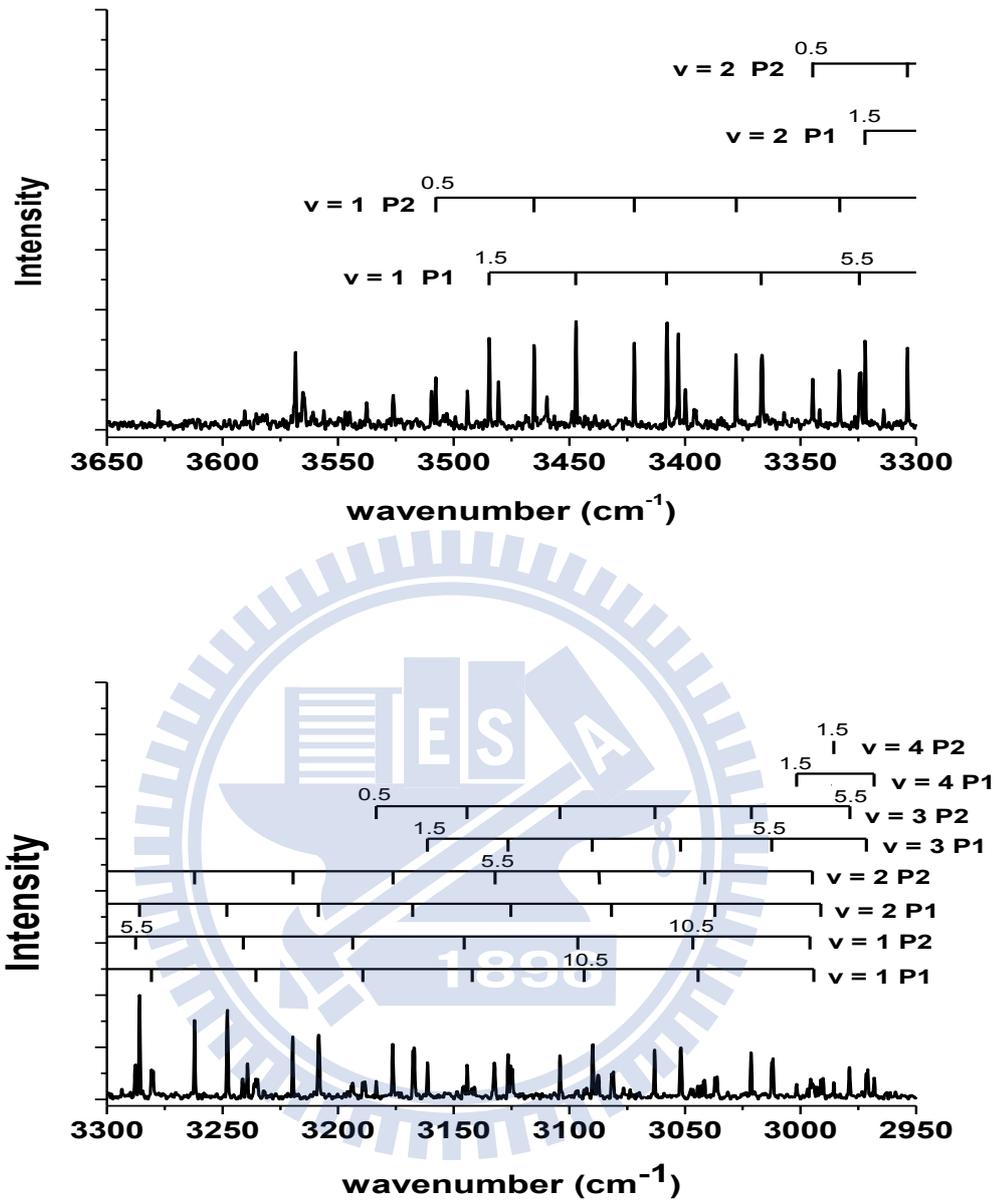


圖 4-3. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH} (0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，部分 OH($v=1\text{-}4$)振轉動能階之放光光譜譜線之指認；光譜解析度為 0.5 cm^{-1} 。

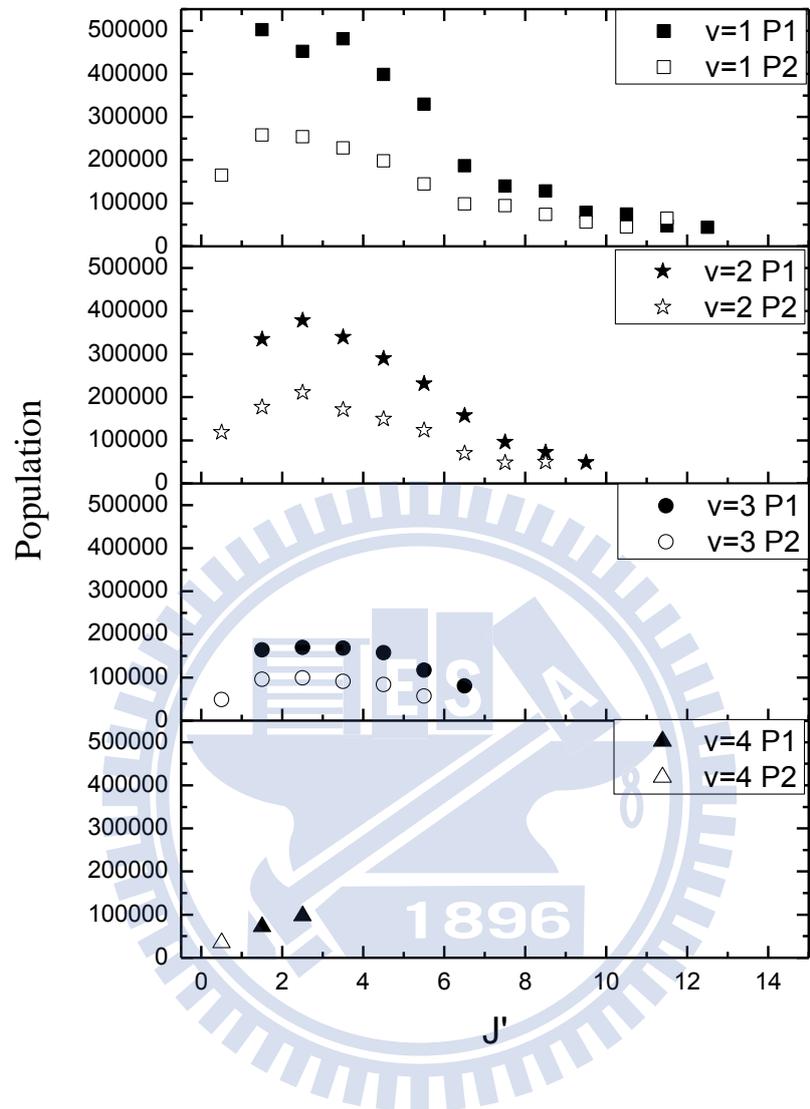


圖 4-4. $O_3(0.021-0.024 \text{ Torr})/CH_3OH(0.121-0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 內，產物 OH(v=1-4)之 P 分支振轉態分佈圖。

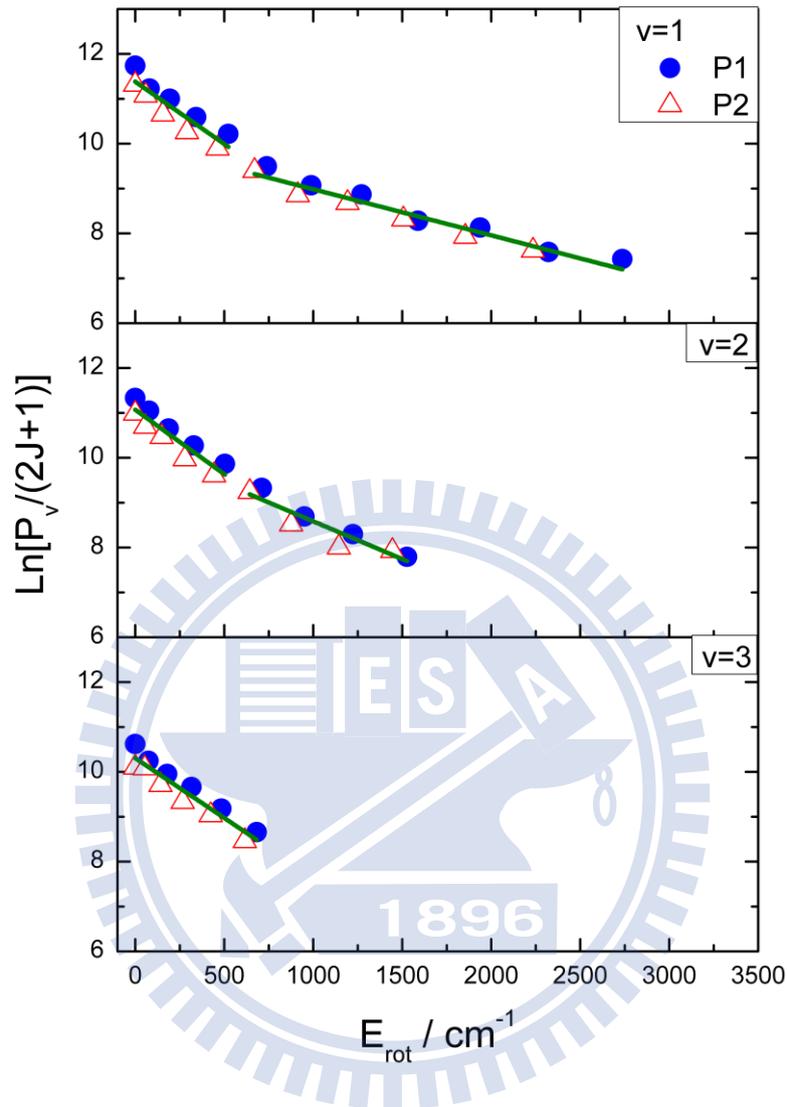


圖 4-5. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH}(0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，
 0-5 μs 內所量測產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 之 P 分支之轉動態分佈圖。

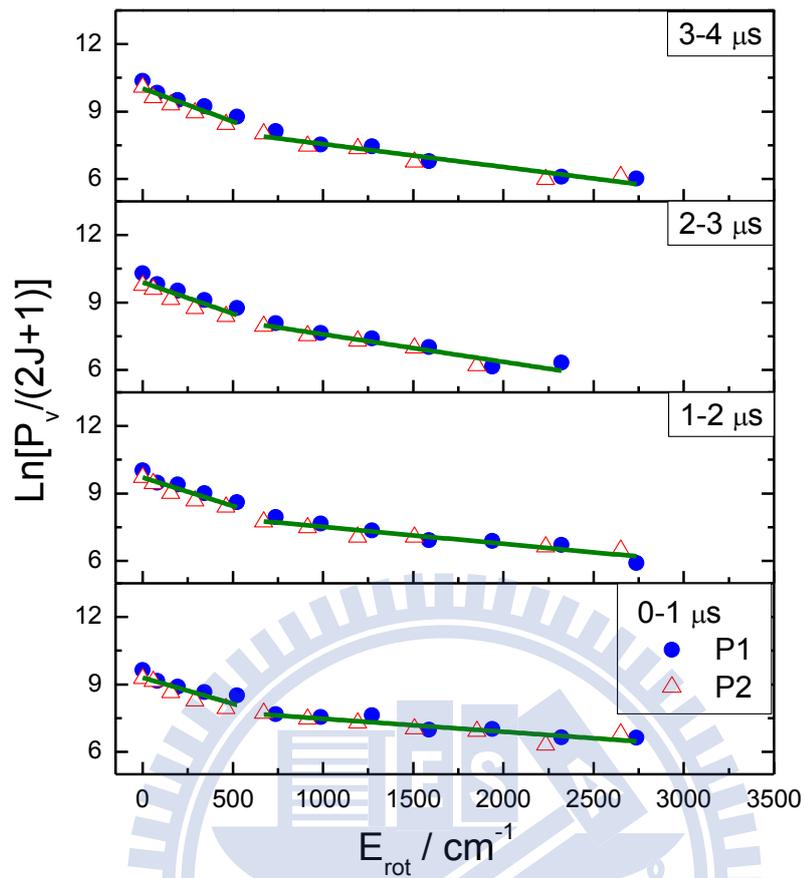


圖 4-6. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH} (0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=1$)在不同時域下之轉動態分佈圖，由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-1 及表 4-2。

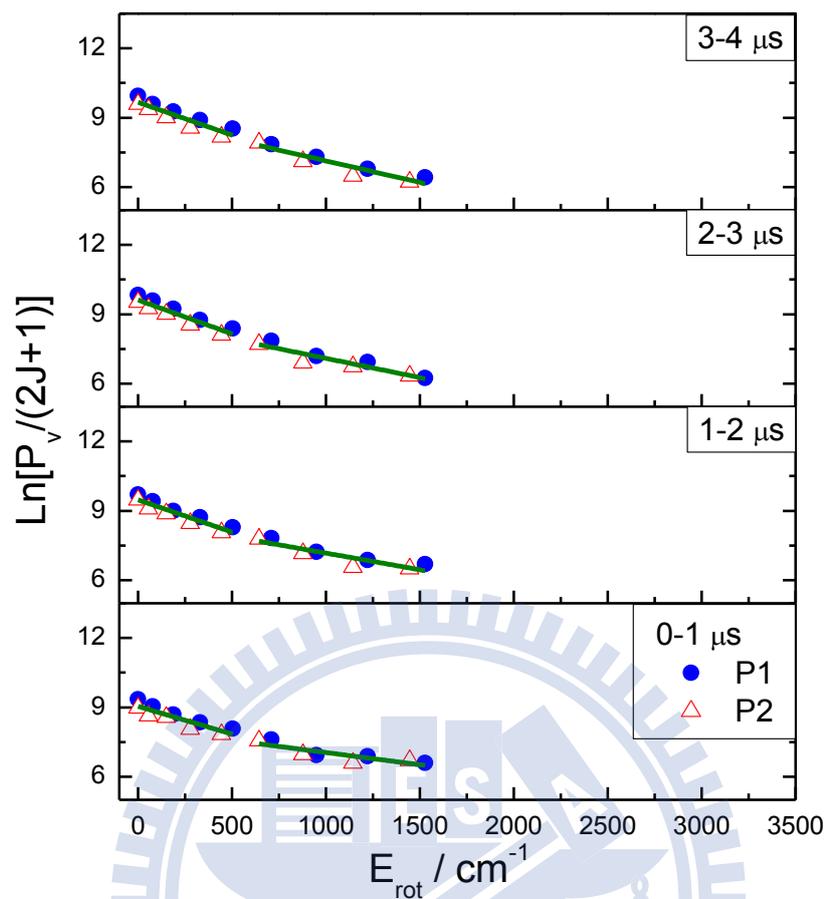


圖 4-7. O₃(0.021-0.024 Torr)/CH₃OH (0.121-0.125 Torr)以 248nm 光解後，產物 OH (v=2)在不同時域下之轉動態分佈圖，由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-1 及表 4-2。

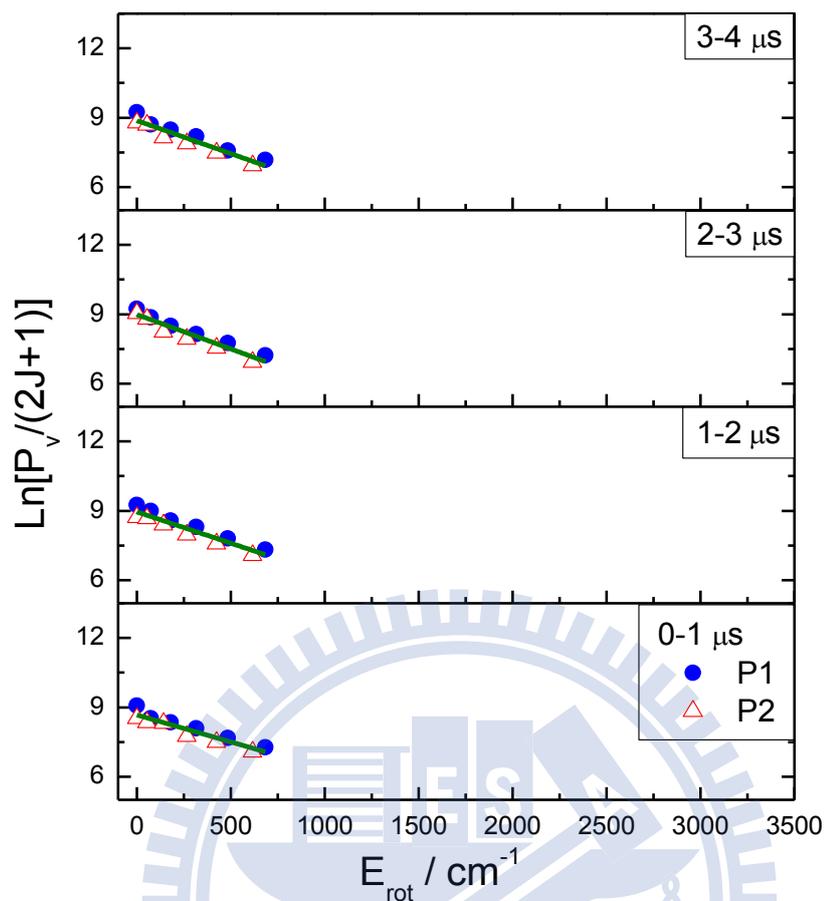


圖 4-8. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH} (0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=3$)在不同時域下之轉動態分佈圖，由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-1 及表 4-2。

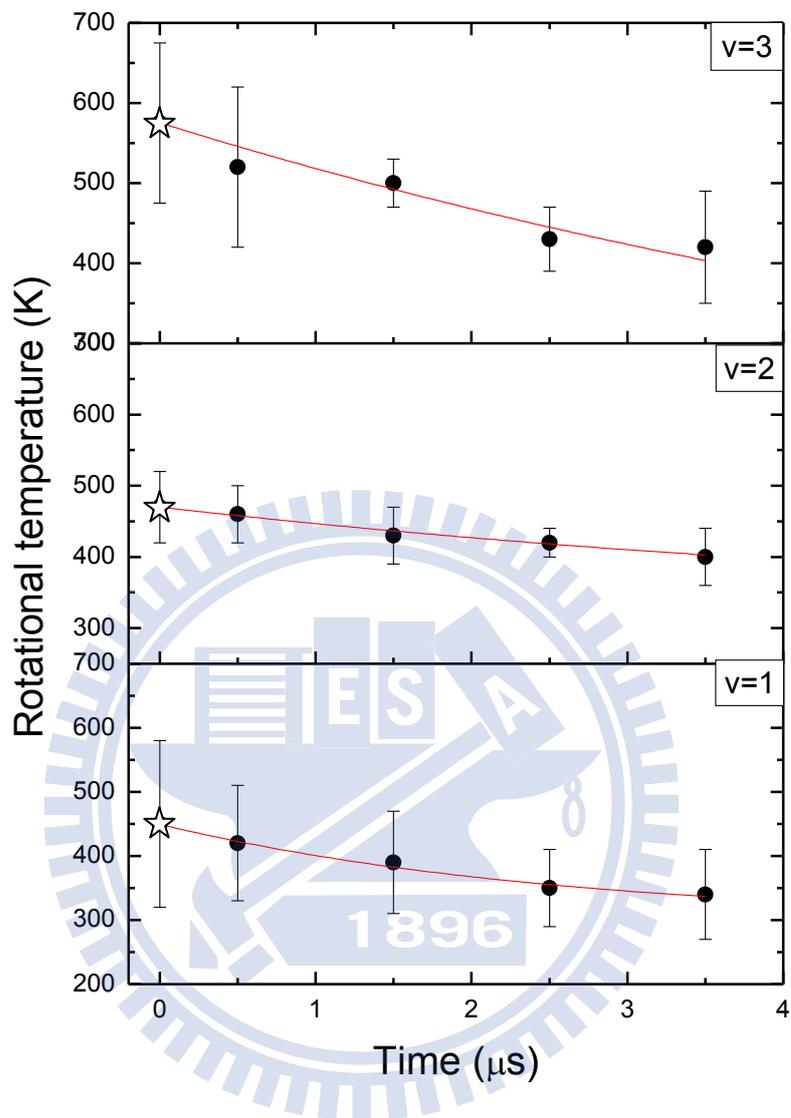


圖 4-9. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH} (0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 低轉動激發組成之轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為各振動態之數據以指數函數方式外插至 $t = 0$ 之結果。適解之轉動溫度列於表 4-2 中。

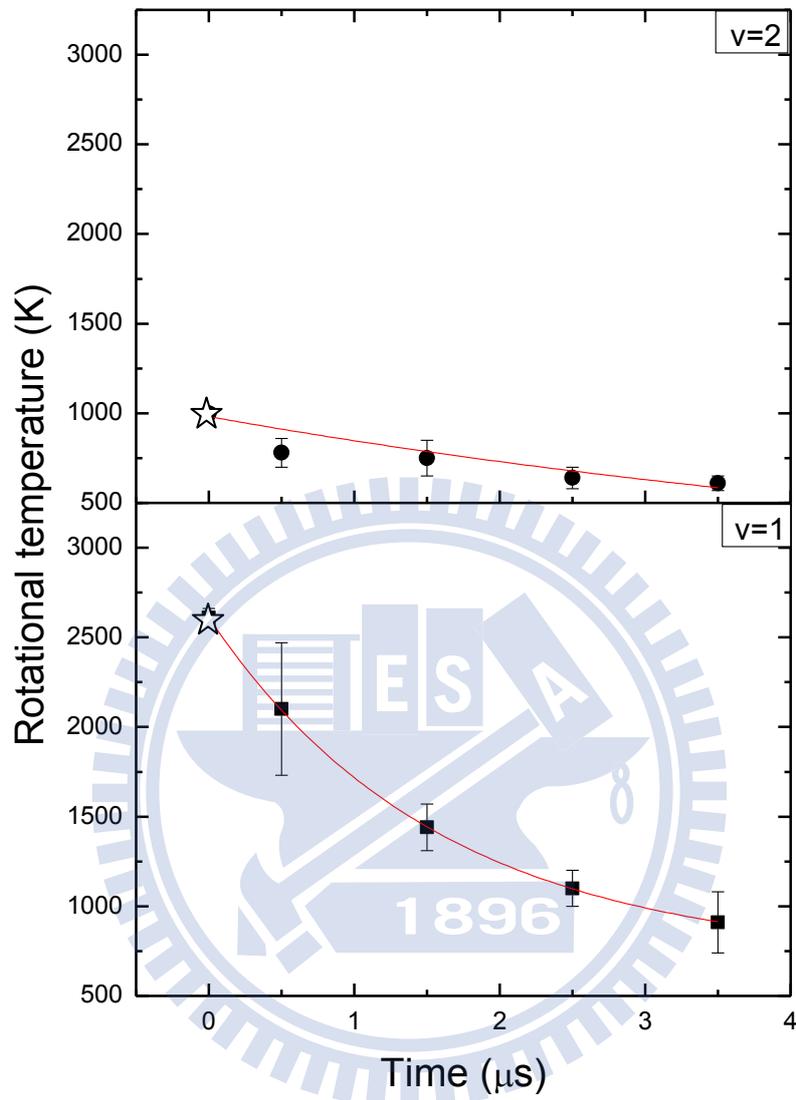


圖 4-10. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH} (0.121\text{-}0.125 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}2)$ 高轉動激發組成之轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為各振動態之數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果。適解之轉動溫度列於表 4-2 中。

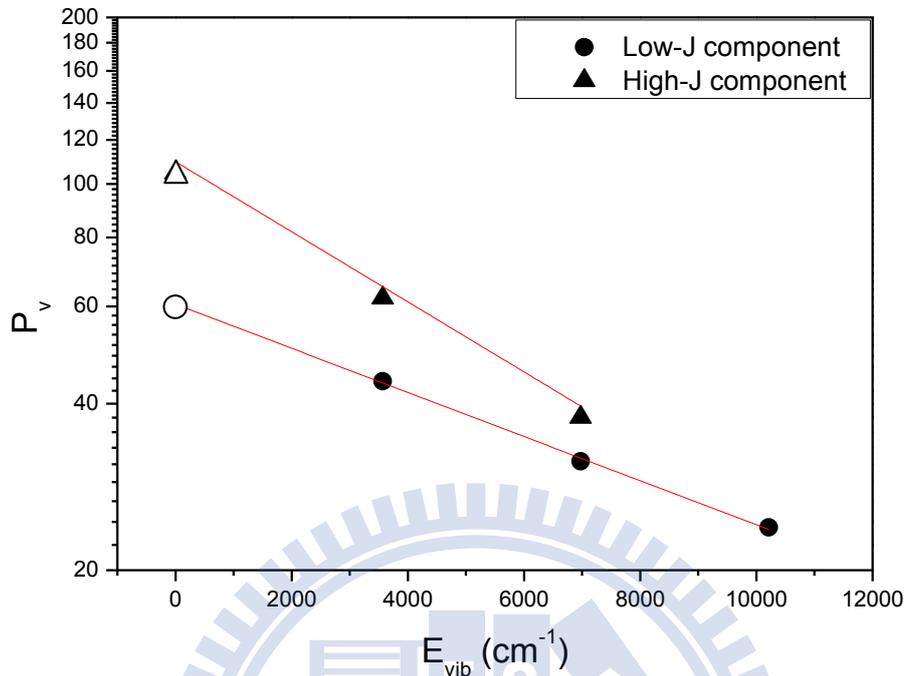


圖 4-11. O_3 (0.021-0.024 Torr)/ CH_3OH (0.121-0.125 Torr)以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1-3)$ 之振動分佈圖及適解之振動溫度。下圖為低轉動激發組成，上圖為高轉動激發組成。以 Log_{10} 為 Y 軸作圖，實線為最小平方線適解之結果。

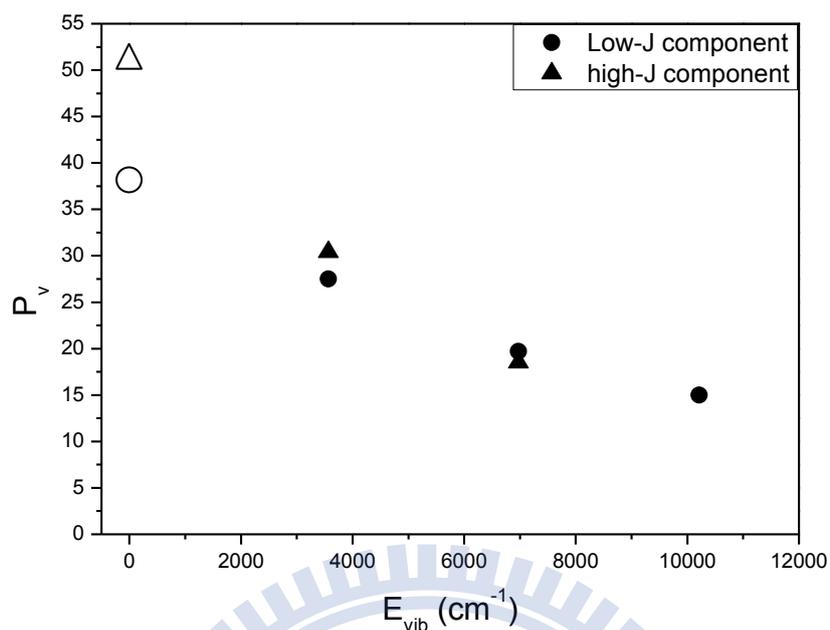


圖 4-12. $\text{O}_3(0.021\text{-}0.024 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OH}$ (0.121-0.125 Torr)以 248nm 光解後，產物 OH 之振動分佈圖。此圖為分別對 Low-J 及 High-J 作 normalize 之 P_v 。低轉動激發組成振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 37.8 : 27.5 : 19.7 : 15.0$ ；而高轉動激發組成振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 51.1 : 30.4 : 18.5$ ；其中 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

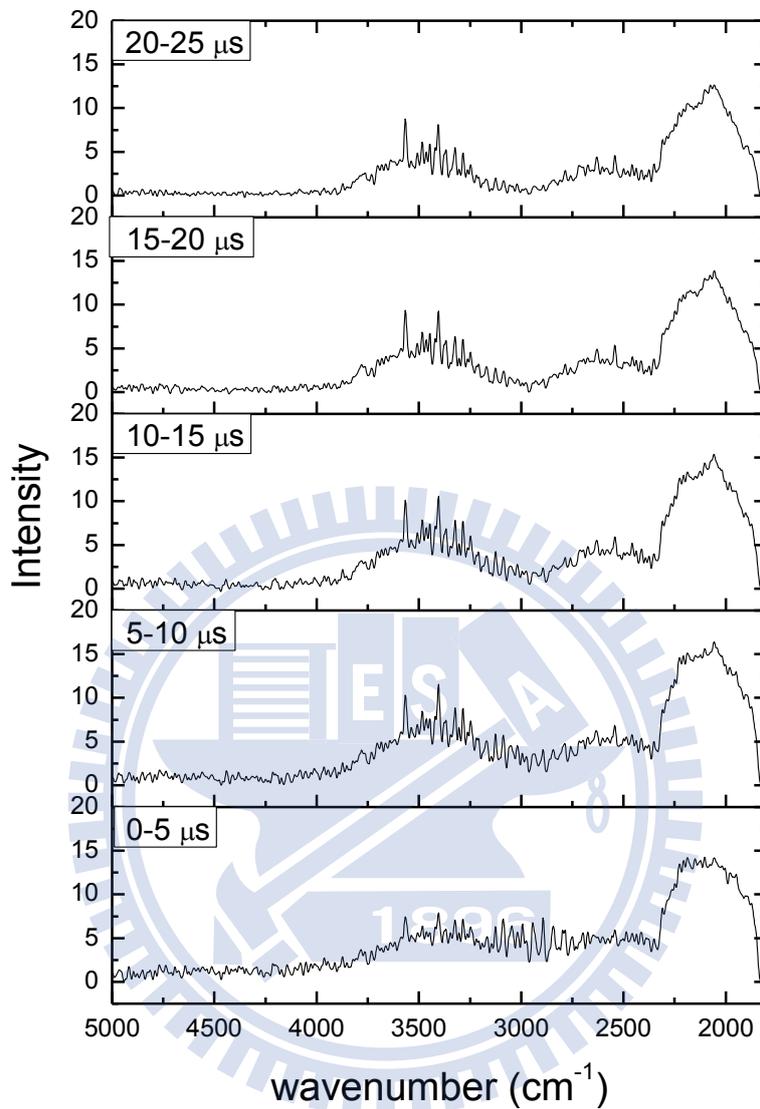


圖 4-13. 以 248 nm 雷射光解 $O_3(0.014-0.016 \text{ Torr})/CD_3OH(0.051-0.052 \text{ Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-5 μs ，(B) 5-10 μs ，(C) 10-15 μs ，(D) 15-20 μs 及 (E) 20-25 μs 。光譜解析度為 10 cm^{-1} 。

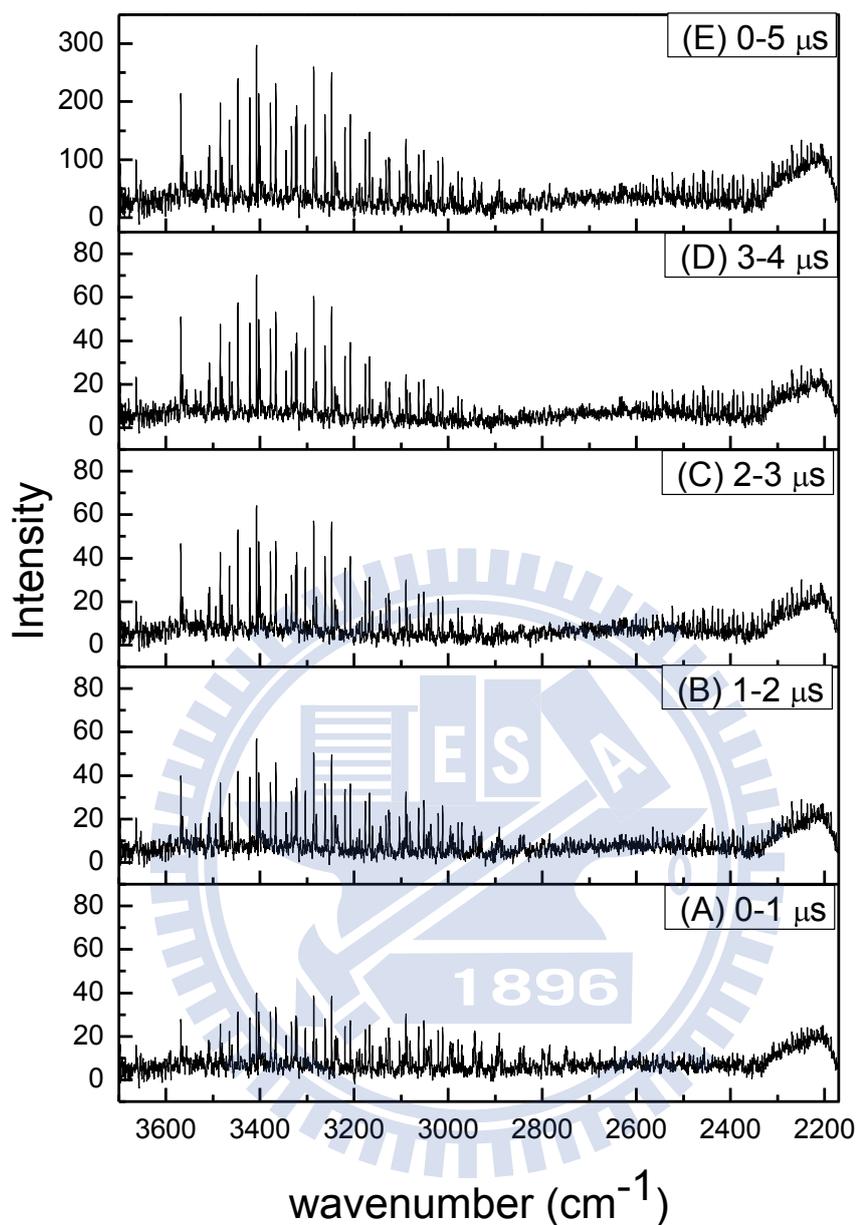


圖 4-14. 以 248 nm 雷射光解 $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-1 μs ，(B) 1-2 μs ，(C) 2-3 μs ，(D) 3-4 μs 及 (E) 0-5 μs 。光譜解析度為 0.8 cm^{-1} ；干涉光譜上每一掃瞄點皆平均 60 發雷射訊號，並將相同實驗條件之五張光譜平均之。

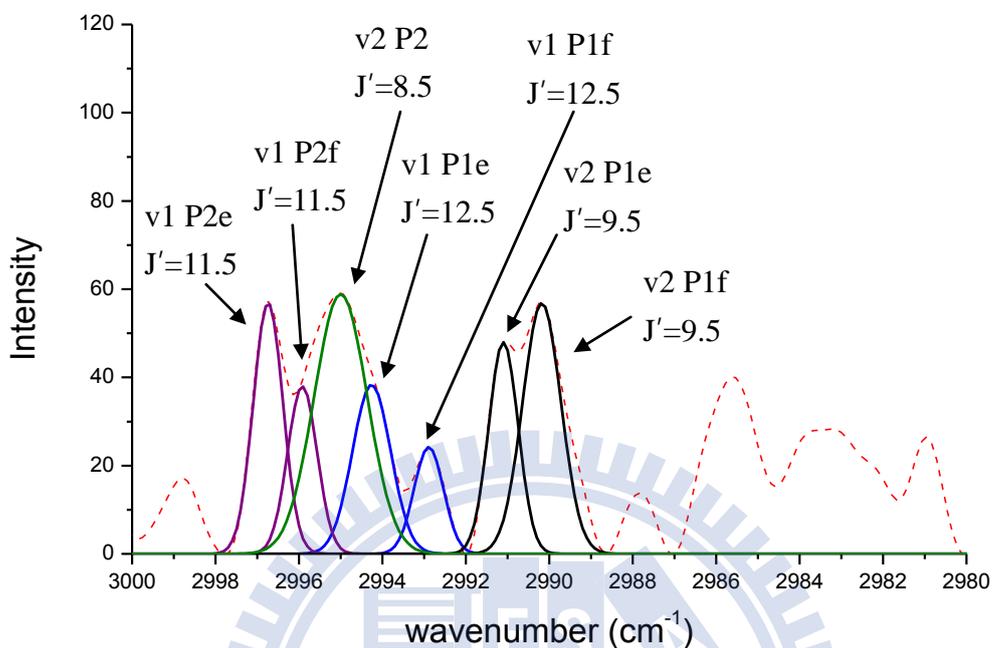


圖 4-15. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 產物 OH 之放光光譜，虛線為原始光譜，實線為模擬解卷積後之放光譜線。從左到右依序放光譜線為 V=1 之 P2e 分支 $J'=11.5$ ，V=1 之 P2f 分支 $J'=11.5$ ，V=2 之 P2 分支 $J'=8.5$ ，V=1 之 P1e 分支 $J'=12.5$ ，V=1 之 P1f 分支 $J'=12.5$ ，V=2 之 P1e 分支 $J'=9.5$ 以及 V=2 之 P1f 分支 $J'=9.5$ 。

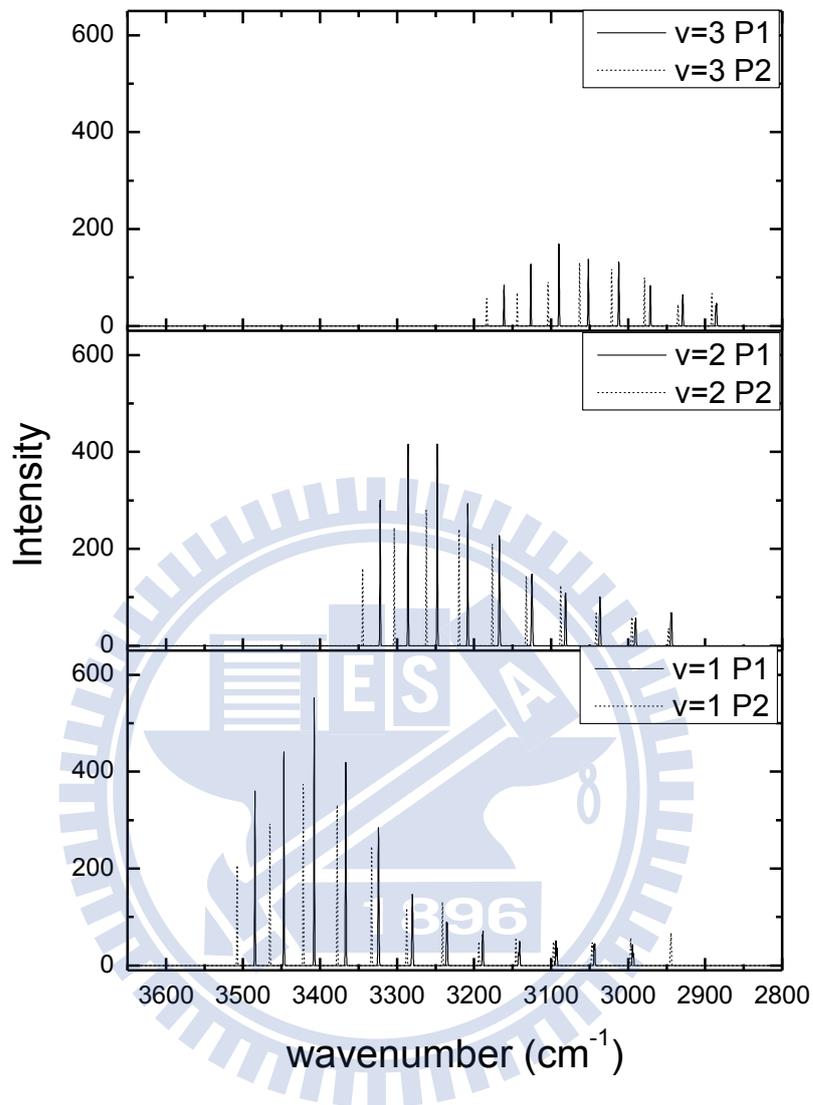


圖 4-16. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 之放光光譜，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 利用解卷積所得到各振動態之放光譜線。

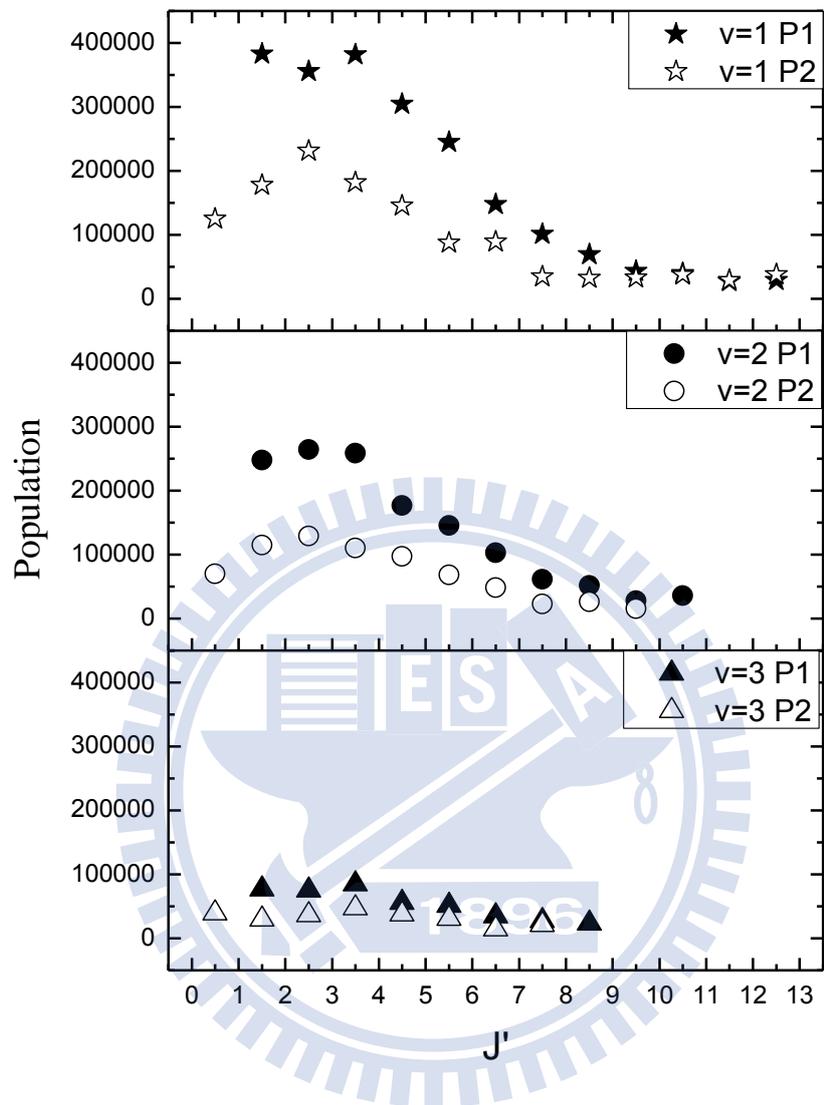


圖 4-17. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 內，產物 OH($v=1-3$)之 P 分支振轉態分佈圖。

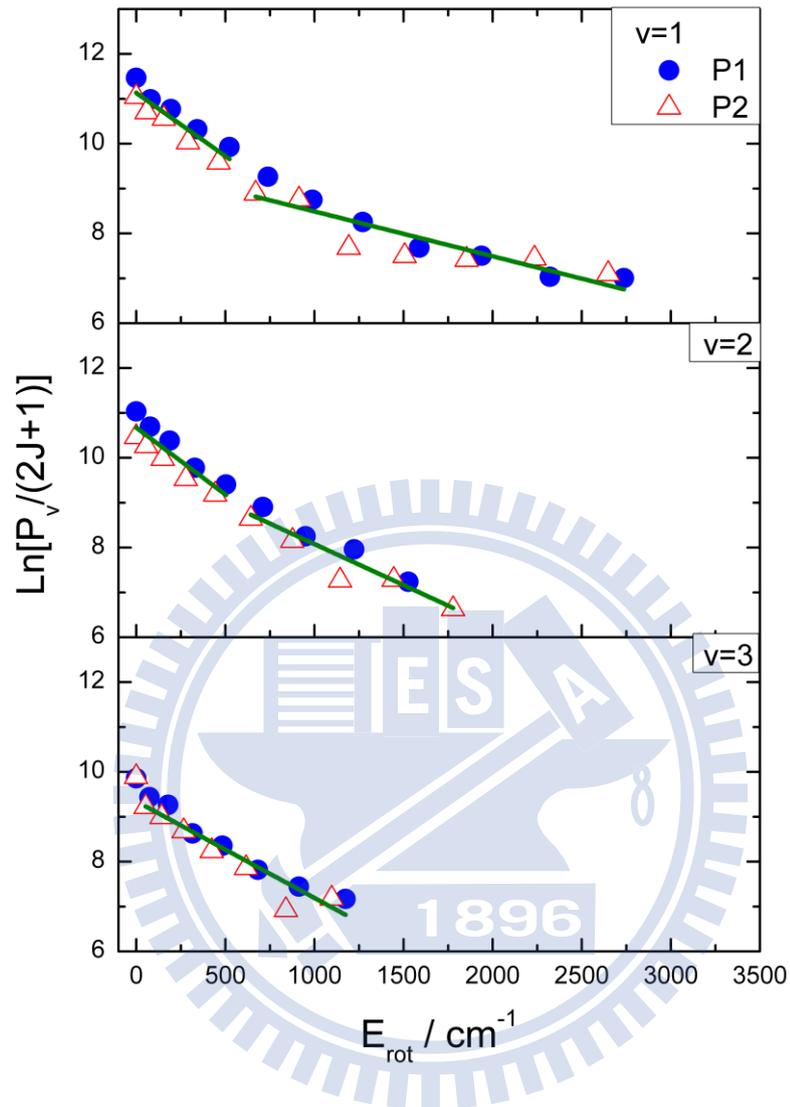


圖 4-18. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，0-5 μs 內所量測產物 OH (v=1-3)之 P 分支解卷積後之轉動態分佈圖，利用雙對數函數(v=1-2)及對數函數(v=3)適解轉動溫度，列於表 4-3。

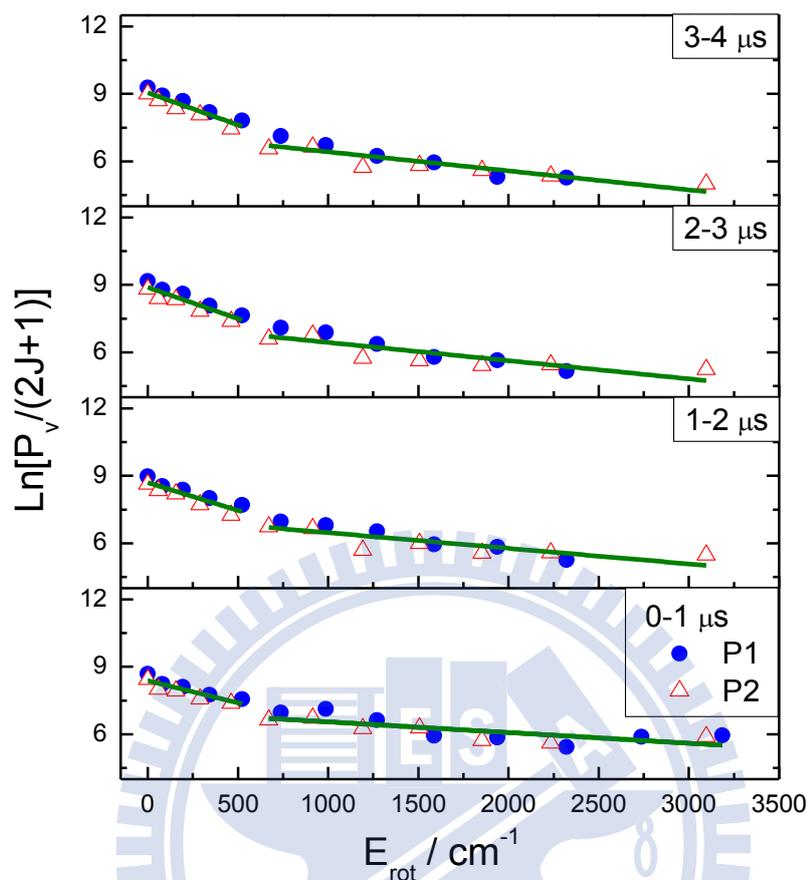


圖 4-19. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $OH(v=1)$ 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-4 及表 4-5。

。

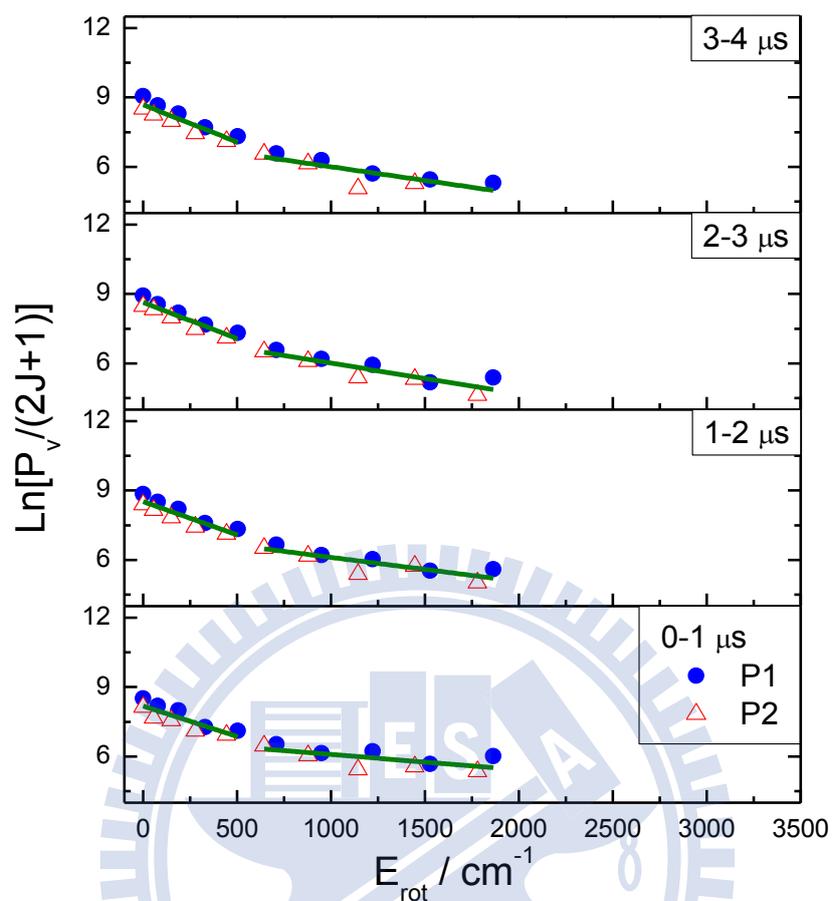


圖 4-20. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH}(0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=2$)之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-4 及表 4-5。

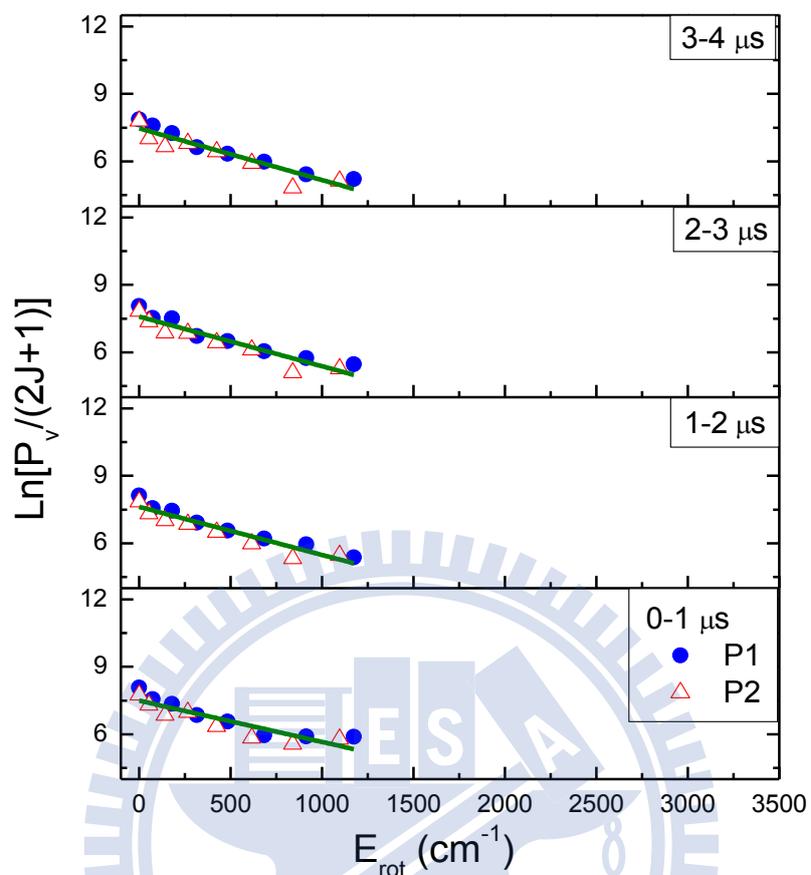


圖 4-21. O₃(0.018-0.022 Torr)/CD₃OH (0.104-0.106 Torr)以 248nm 光解後，產物 OH (v=3)之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-4 及表 4-5。

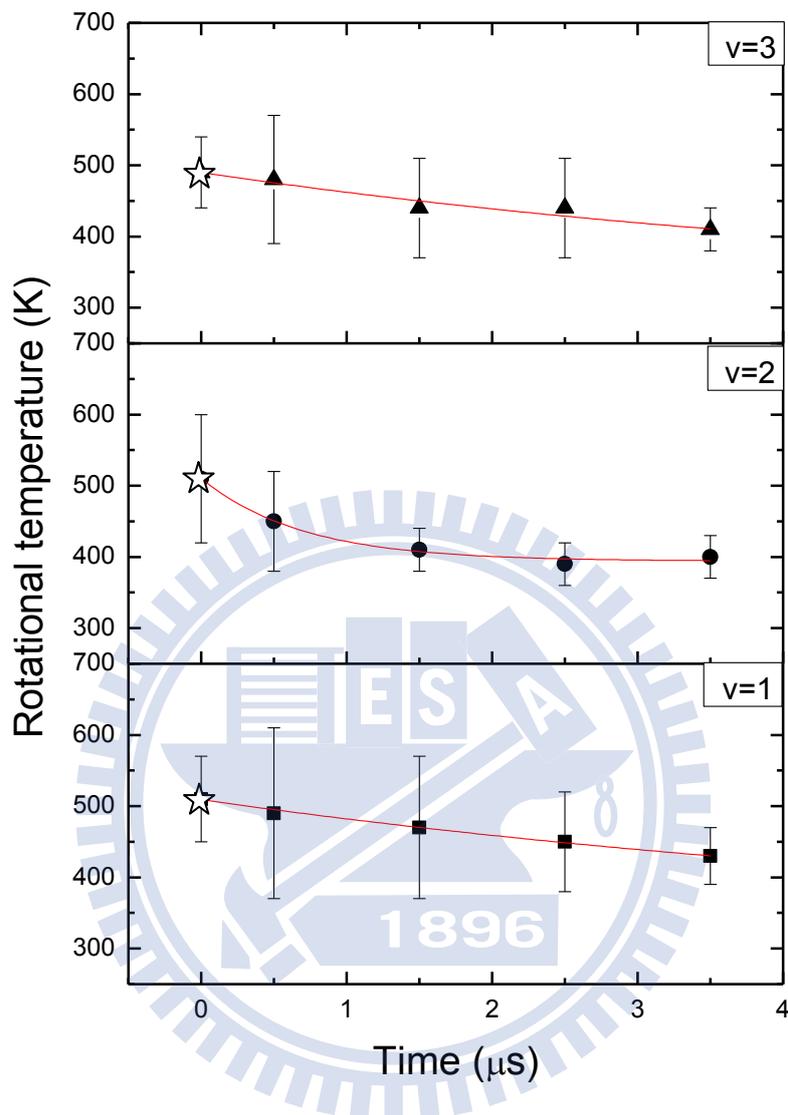


圖 4-22. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 低轉動激發組成之轉動溫度隨時間之改變圖。☆為 $v=1\text{-}3$ 振動態之數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果。適解之轉動溫度列於 4-5 中。

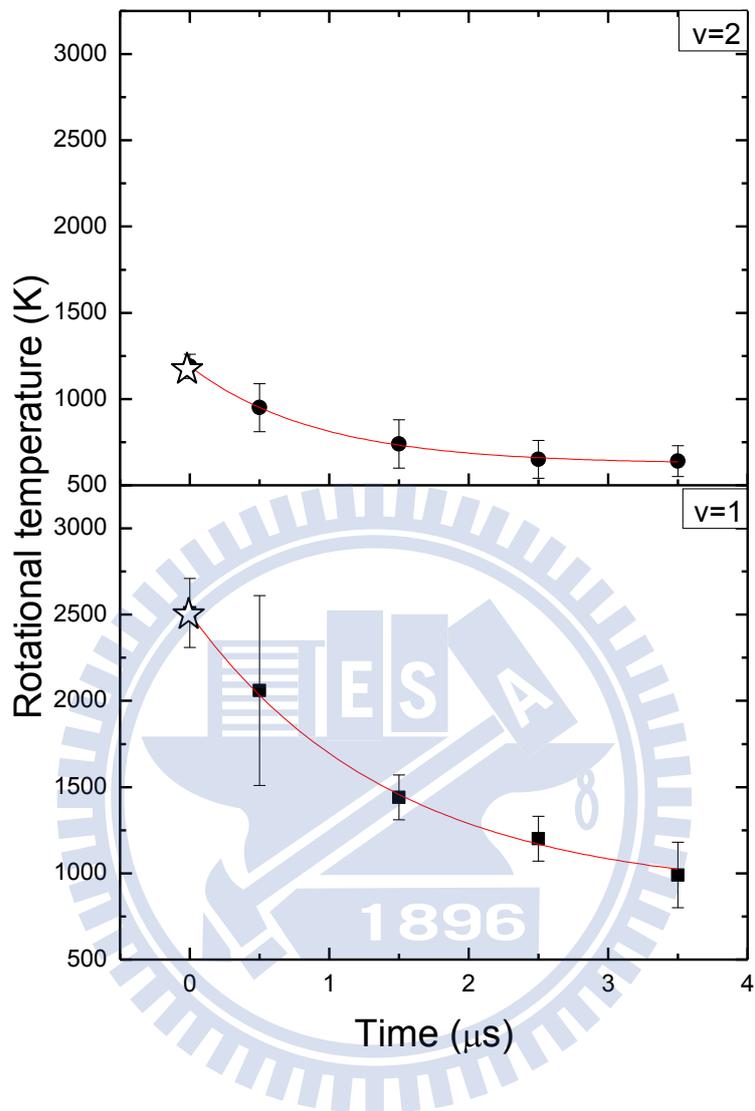


圖 4-23. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}2)$ 高轉動激發組成之轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為 $v=1\text{-}2$ 振動態之數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果。適解之轉動溫度列於 4-5 中。

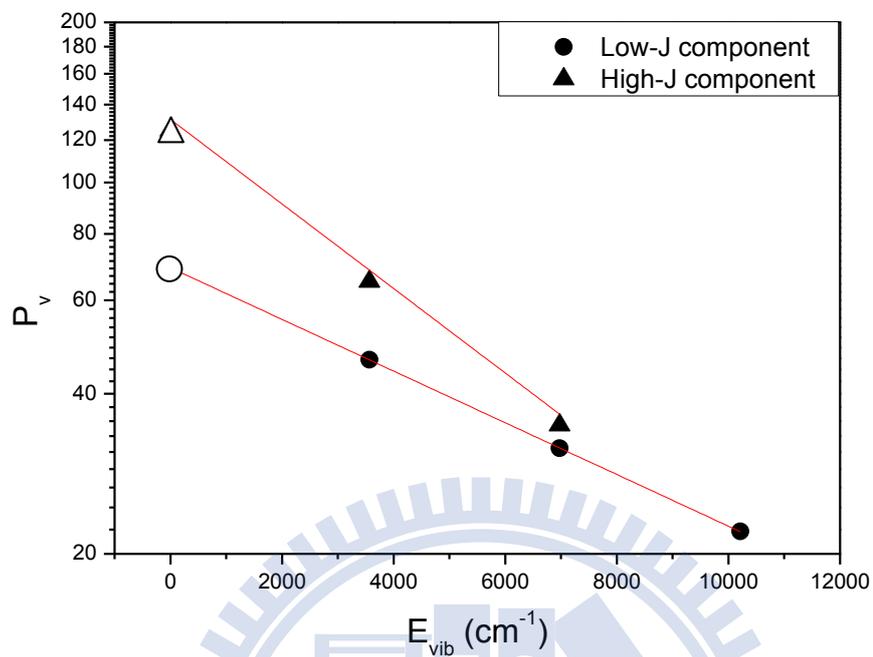


圖 4-24. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 之振動分佈圖。以 Log_{10} 為 Y 軸作圖，實線為最小平方線適解之結果。

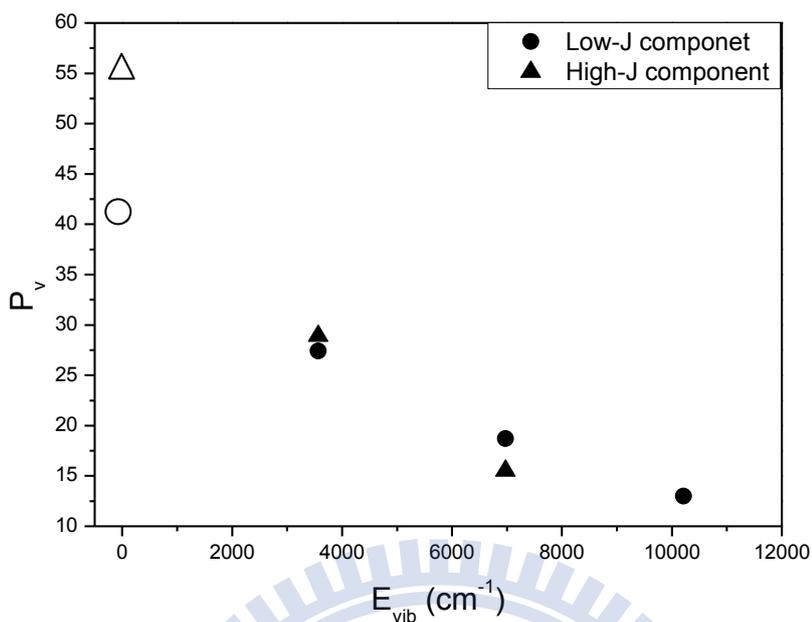


圖 4-25. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH 之振動分佈圖。此圖為分別對 Low-J 及 High-J 作 normalize 之 P_v 。低轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 40.9 : 27.4 : 18.7 : 13.0$ ；而高轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 55.6 : 28.9 : 15.5$ ；其中 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

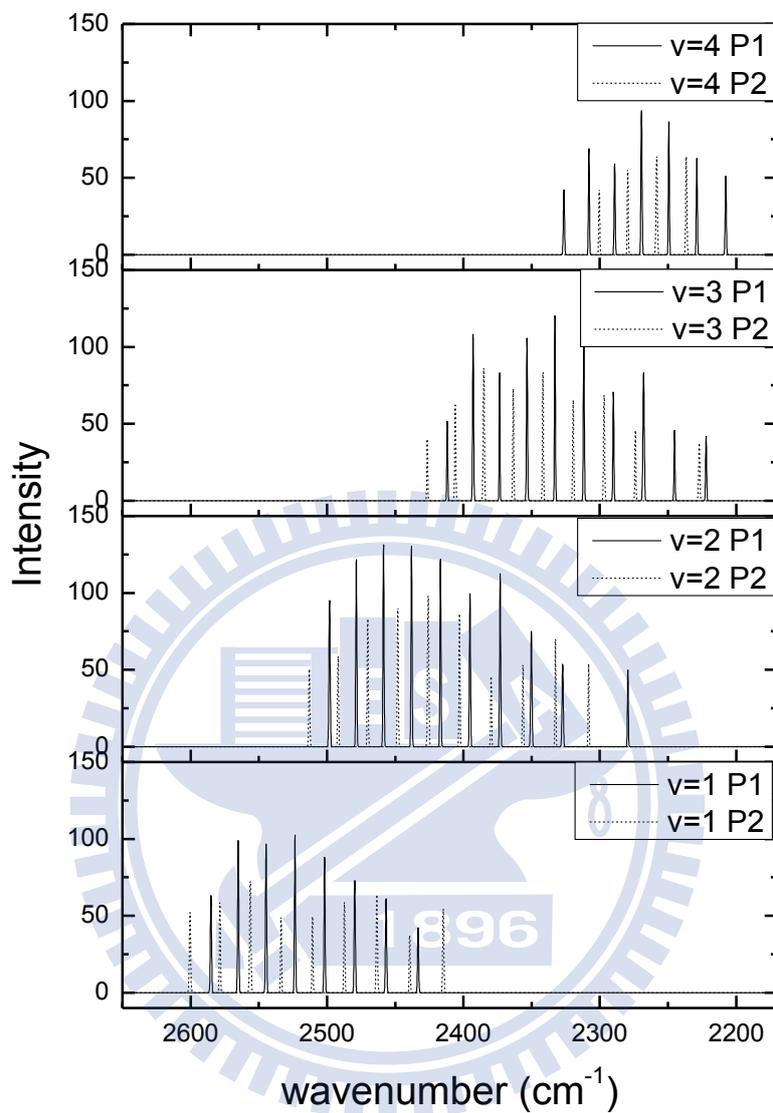


圖 4-26. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 之放光光譜，產物 OD($v=1-4$) 利用解卷積所得到各振動態之放光譜線。各振動態於高轉動譜線已經接近雜訊範圍，故吾人認為訊雜比誤差太高，所以並無列入擬合分析。

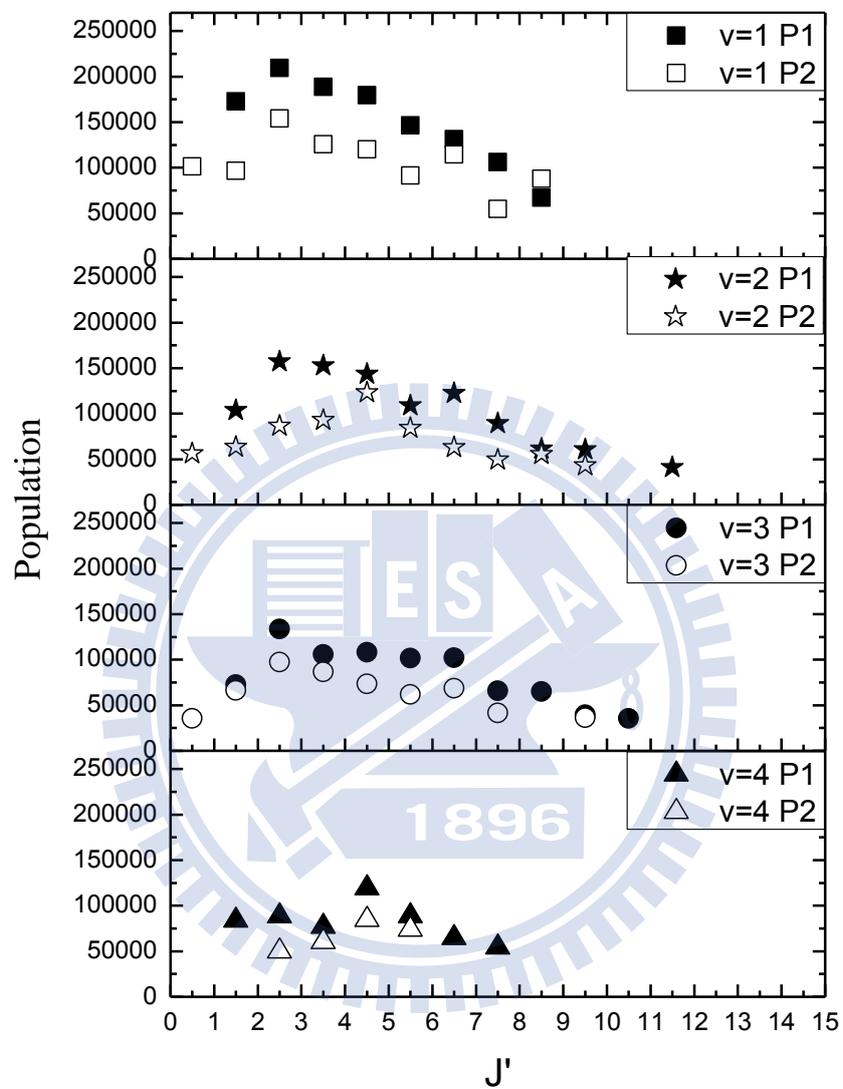


圖 4-27. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光

解後 0-5 μs 內，產物 OD($v=1-4$)之 P 分支振轉態分佈圖。

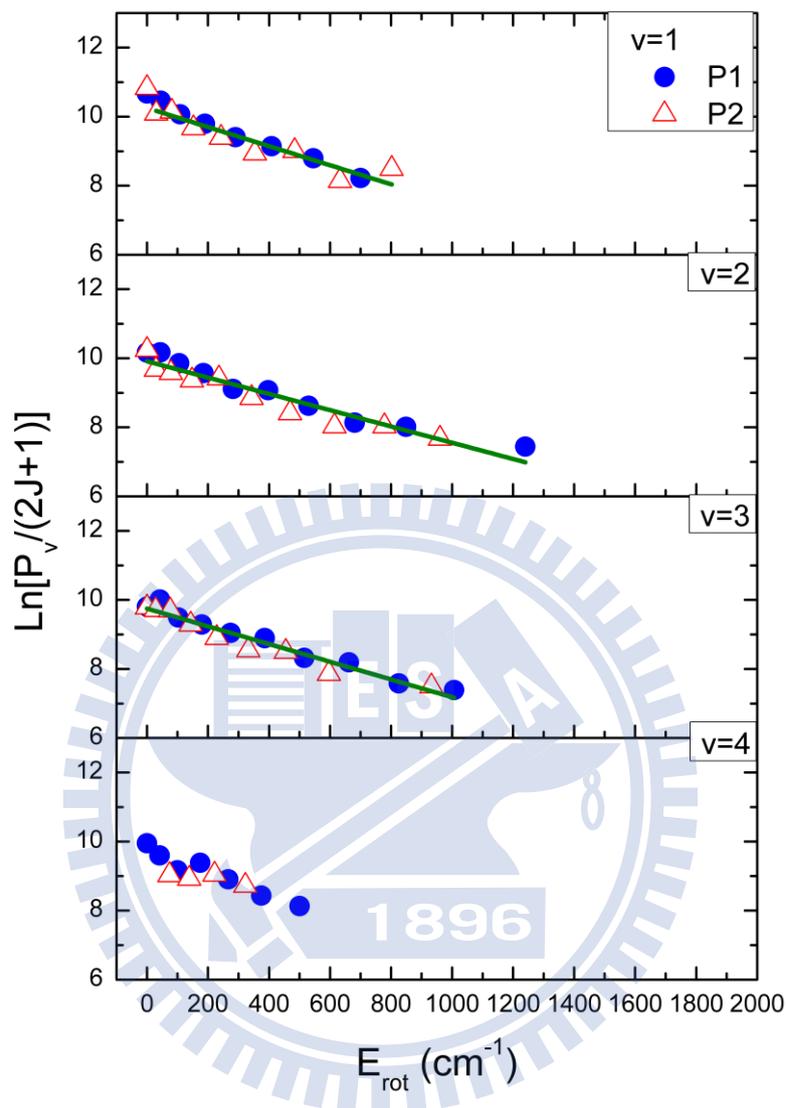


圖 4-28. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，0-5 μs 內所量測產物 OD ($v=1\text{-}4$) 之 P 分支解卷積後之轉動態分佈圖利用對數函數適解轉動溫度，列於表 4-3。

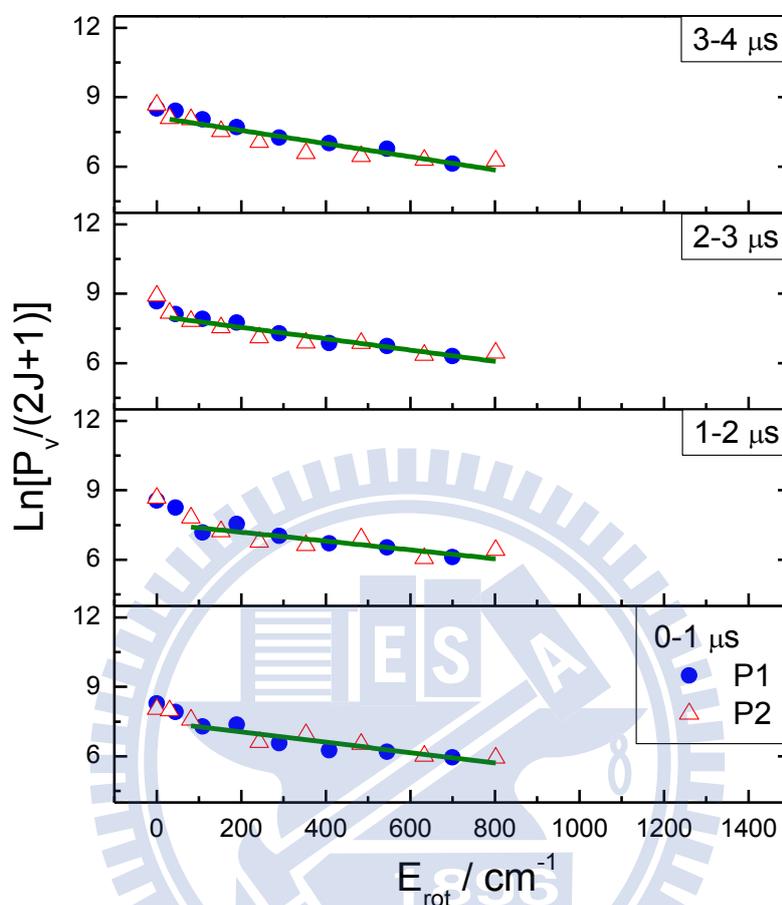


圖 4-29. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD ($v=1$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-6 及表 4-7。0-1 μs 及 1-2 μs 前兩數據點，2-3 μs 及 3-4 μs 第一點數據點，經由半對數作圖法研判為 quenching 所造成，故不在適解範圍裡。

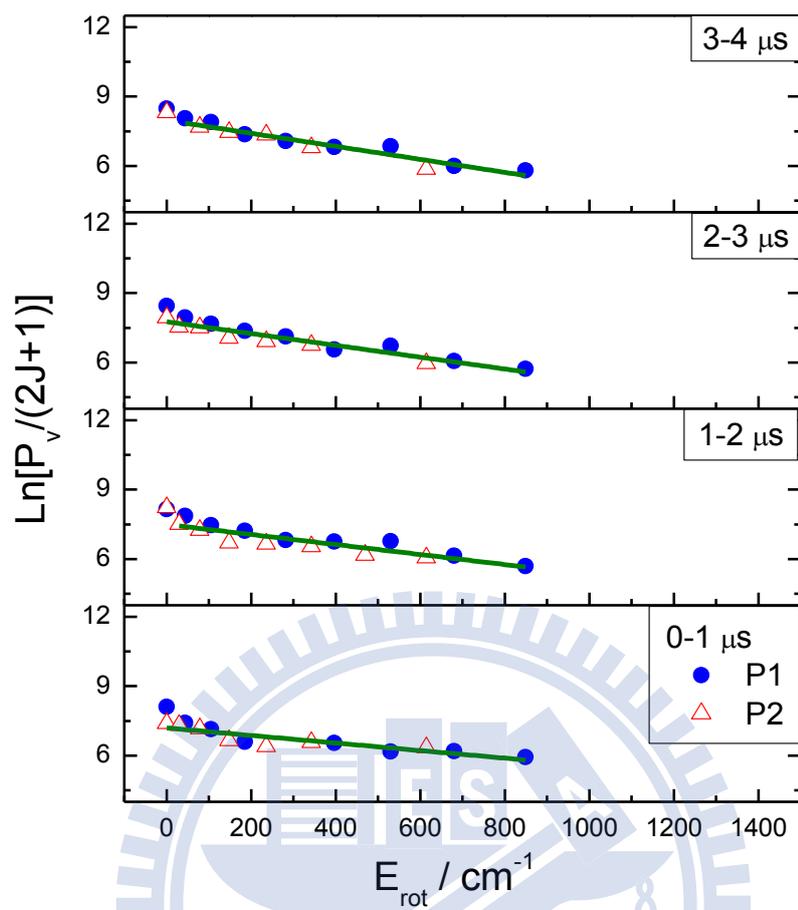


圖 4-30. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD ($v=2$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-6 及表 4-7。第一點數據點，經由半對數作圖法研判為 quenching 所造成，故不在適解範圍裡。

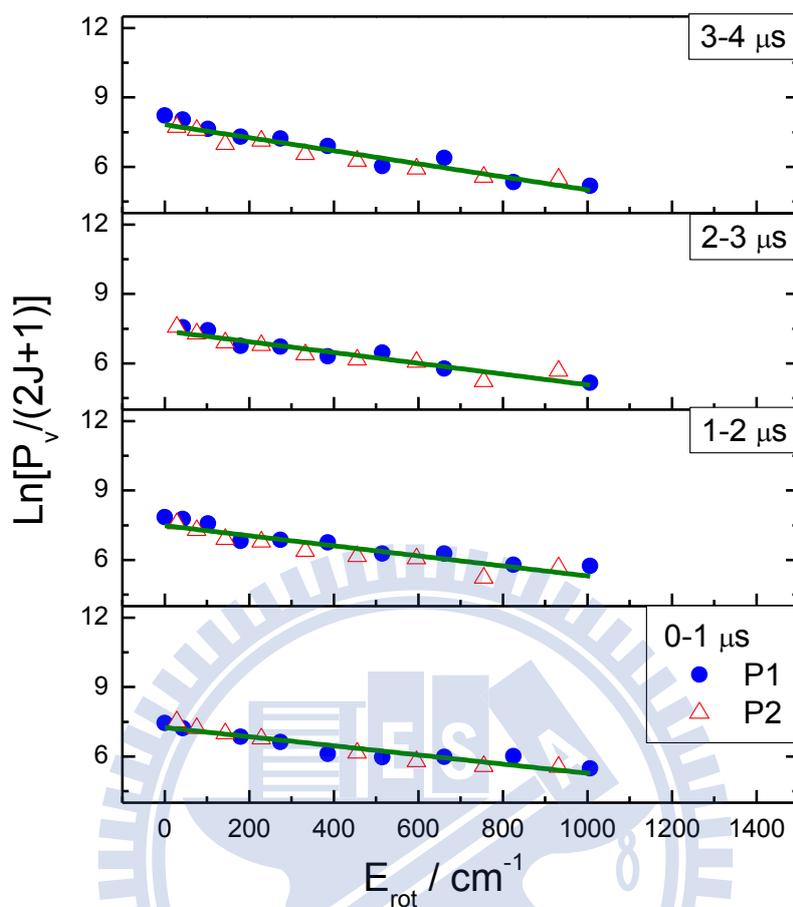


圖 4-31. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD ($v=3$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖及適解之轉動溫度。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-6 及表 4-7。

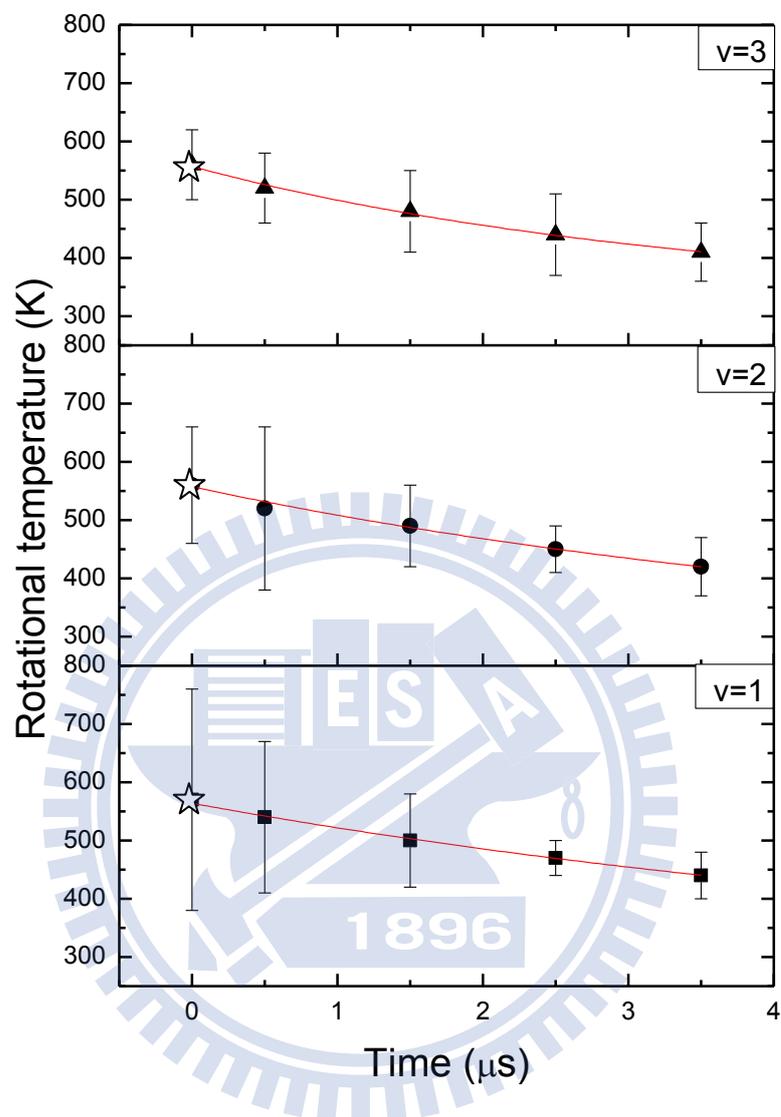


圖 4-32. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OD}(v=1\text{-}3)$ P 分支之轉動溫度隨時間之改變圖。☆ 號為各振動態之數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果，適解之轉動溫度列於表 4-7。

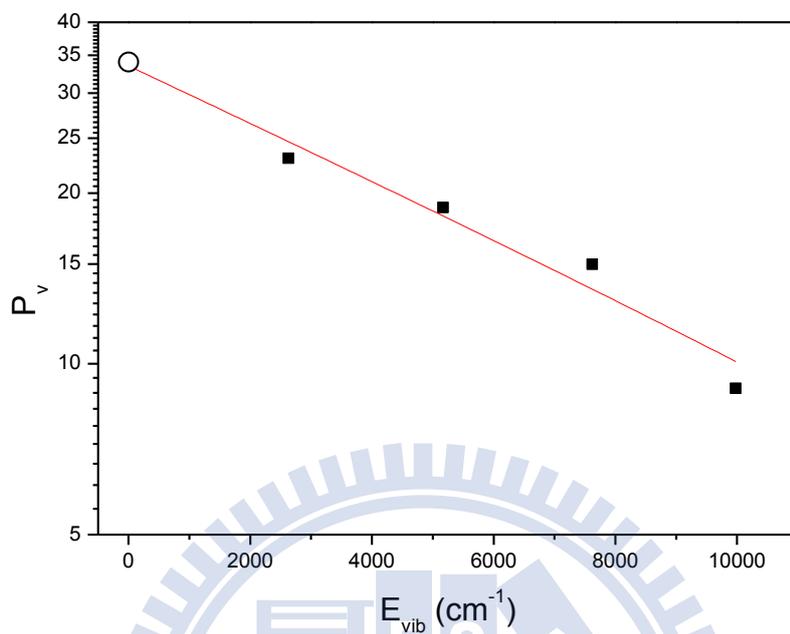


圖 4-33. O_3 (0.018-0.022 Torr)/ CD_3OH (0.104-0.106 Torr)以 248nm 光解後，產物 OD($v=1-3$)之振動分佈圖，以 Log_{10} 為 Y 軸作圖。

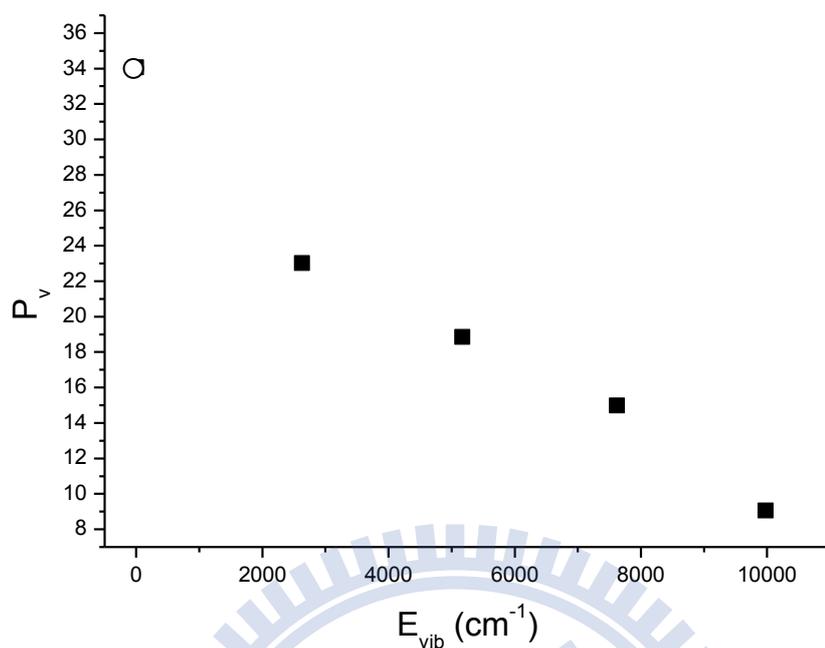


圖 4-34. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CD}_3\text{OH} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD 之振動分佈圖。此圖為經過 normalize 之 P_v 。振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 34.0 : 23.0 : 18.9 : 15.0 : 9.1$ ；其中 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

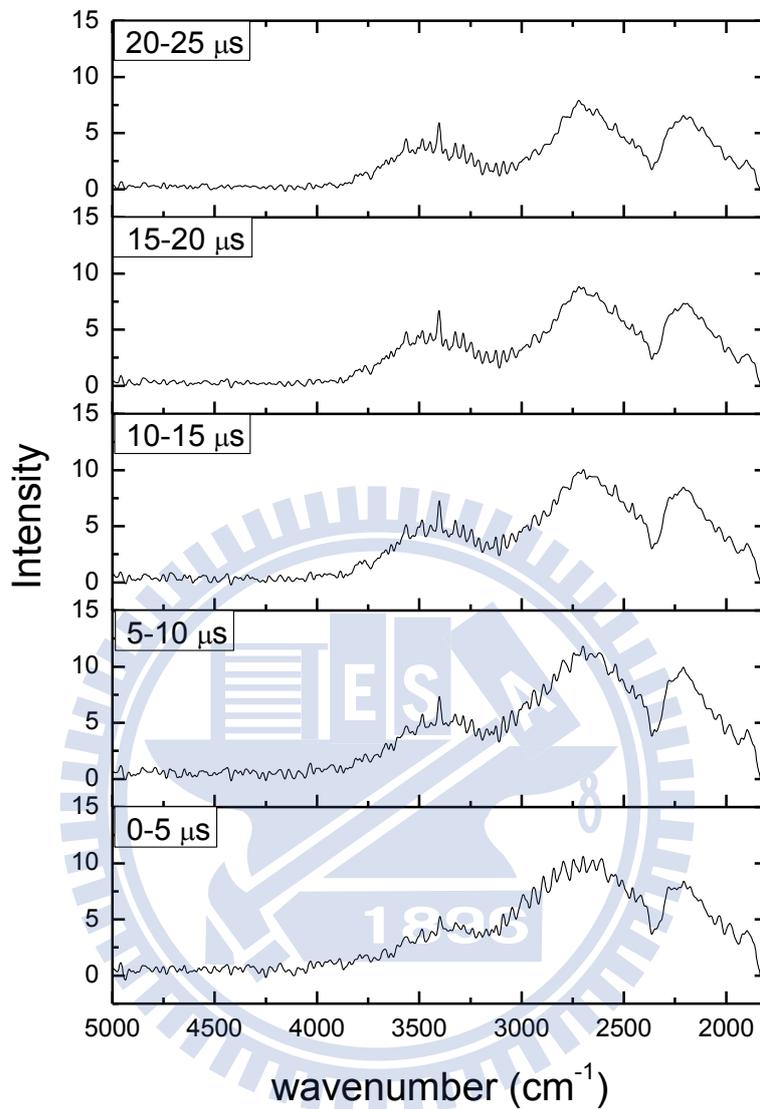


圖 4-35. 以 248 nm 雷射光解 $O_3(0.014-0.016 \text{ Torr})/CH_3OD(0.051-0.052 \text{ Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-5 μs ，(B) 5-10 μs ，(C) 10-15 μs ，(D) 15-20 μs 及 (E) 20-25 μs 。光譜解析度為 16 cm^{-1} 。

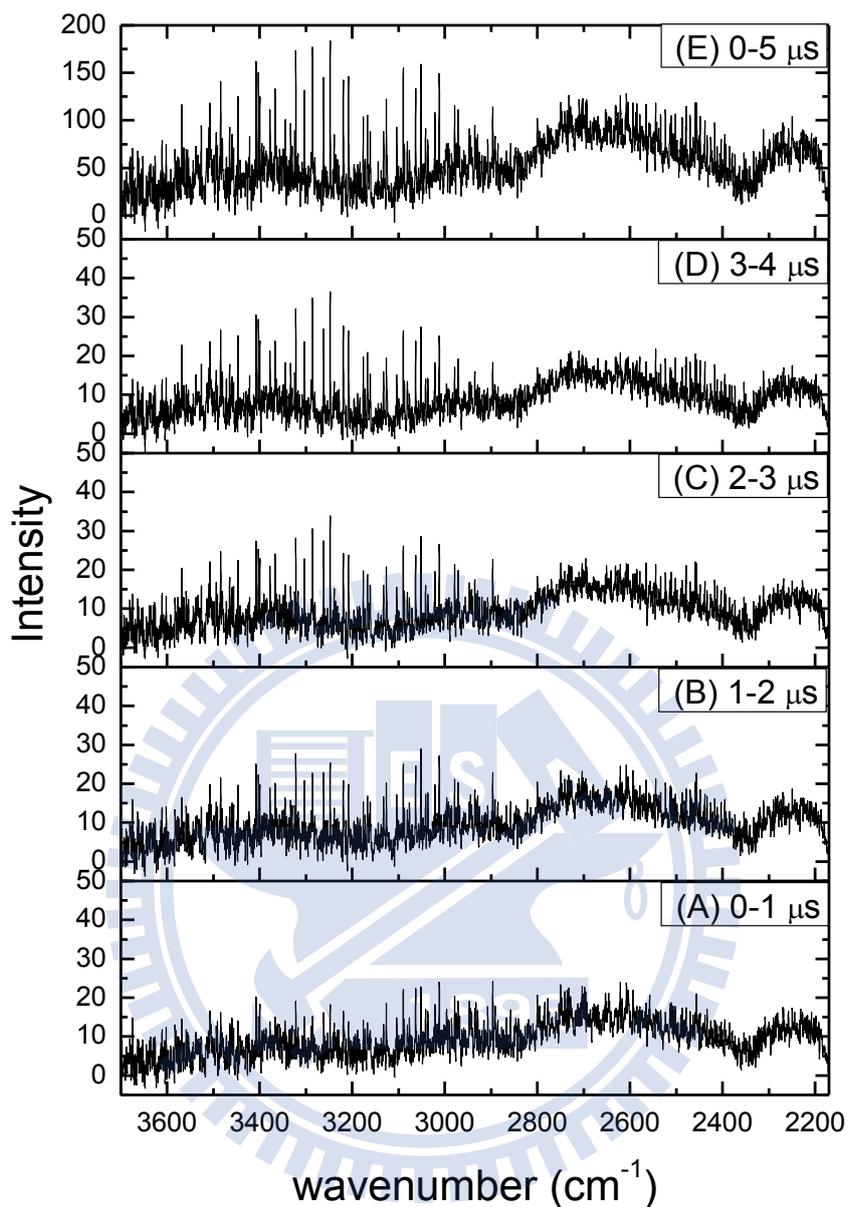


圖 4-36. 以 248 nm 雷射光解 $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。(A) 0-1 μs ，(B) 1-2 μs ，(C) 2-3 μs ，(D) 3-4 μs 及 (E) 0-5 μs 。光譜解析度為 0.8 cm^{-1} ；干涉光譜上每一掃瞄點皆平均 60 發雷射訊號，並將相同實驗條件之五張光譜平均之。

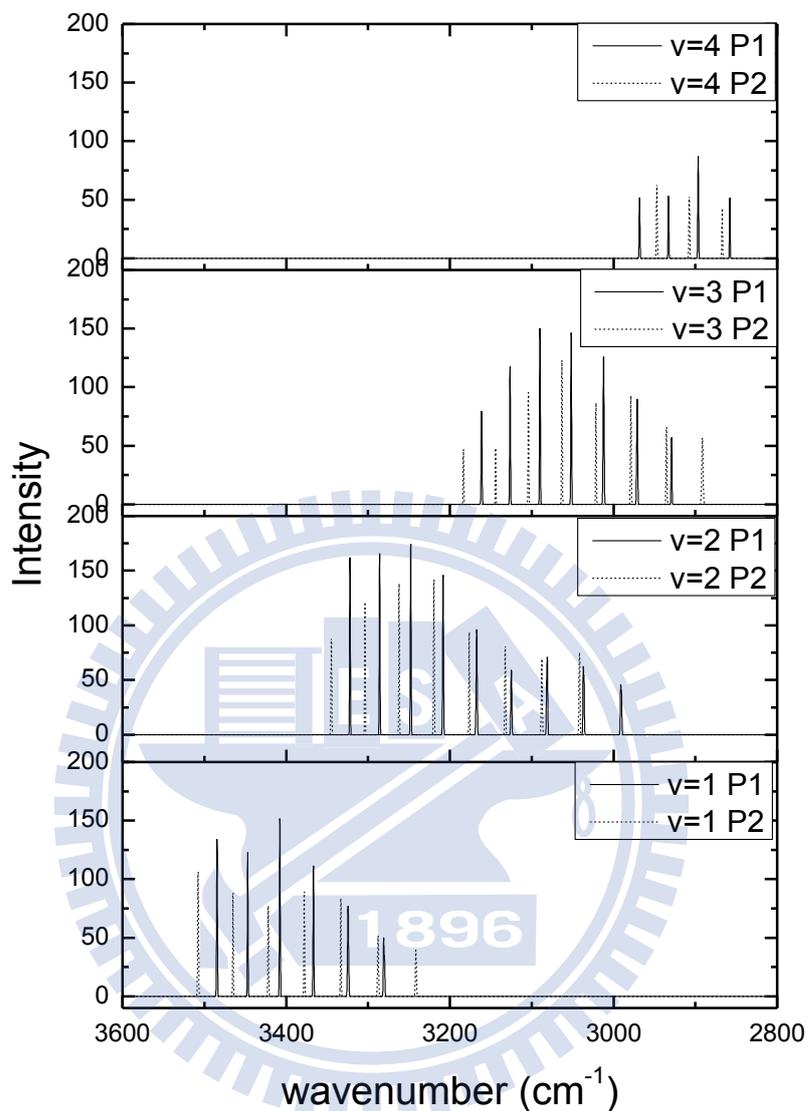


圖 4-37. O₃(0.018-0.022 Torr)/CH₃OD (0.104-0.106 Torr)以 248nm 光解後 0-5 μs 之放光光譜，產物 OH(v=1-4)利用解卷積所得到各振動態之放光譜線。各振動態於高轉動譜線已經接近雜訊範圍，故吾人認為訊雜比誤差太高，所以並無列入擬合分析。

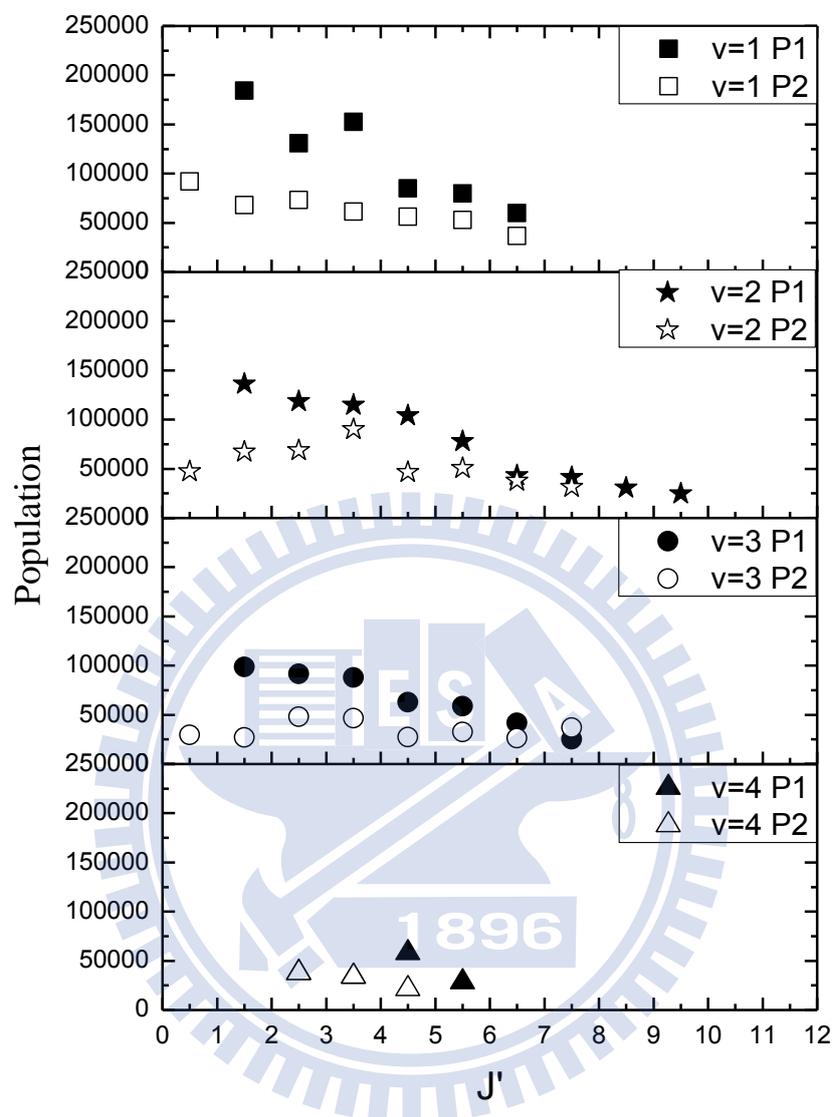


圖 4-38. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 內，產物 OH(v=1-4)之 P 分支振轉能態分佈圖。

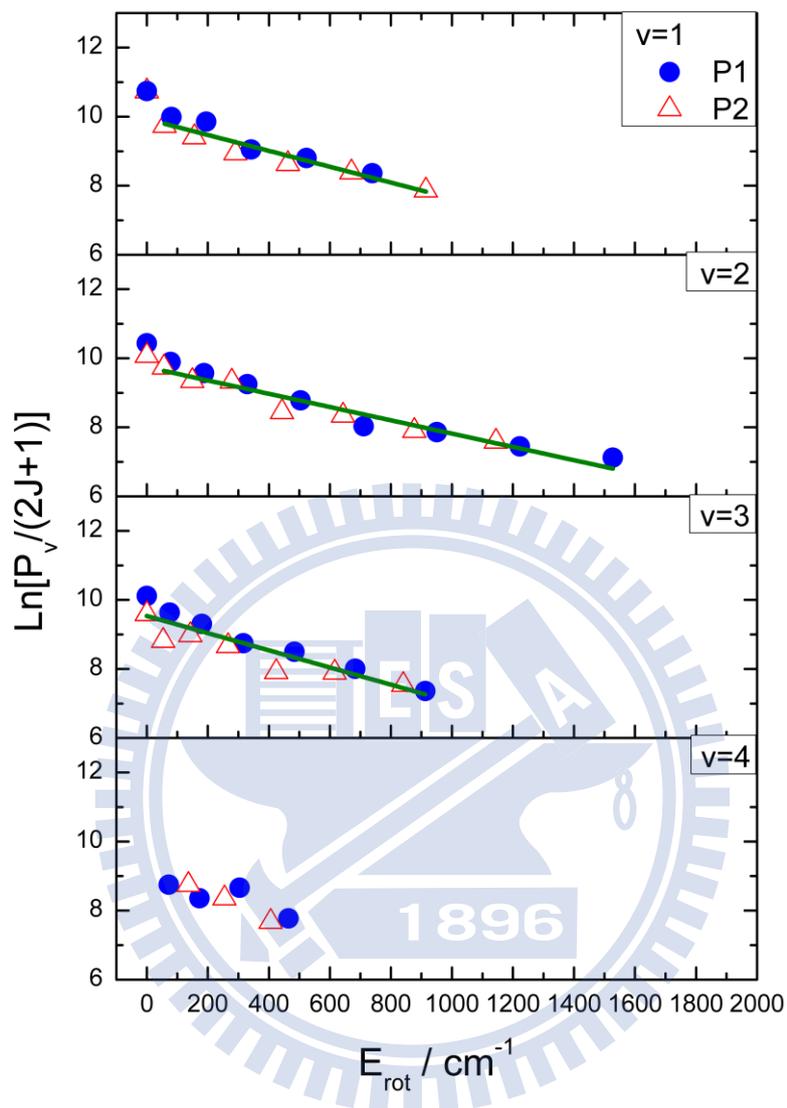


圖 4-39. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，0-5 μs 內所量測產物 $\text{OH}(v=1\text{-}4)$ 之 P 分支解卷積後之轉動態分佈圖，及利用對數函數適解之轉動溫度，列於表 4-8。

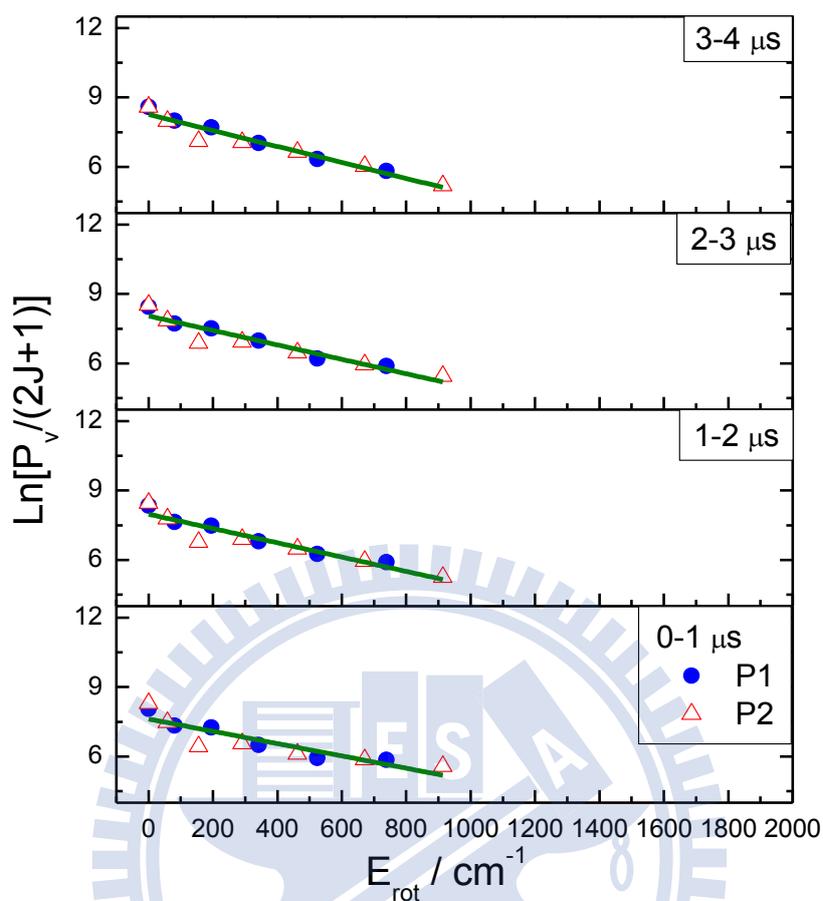


圖 4-40. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=1$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-9 及表 4-10。P2 分支之第一點數據點，經由半對數作圖法研判為 quenching 所造成，故不在適解範圍裡。

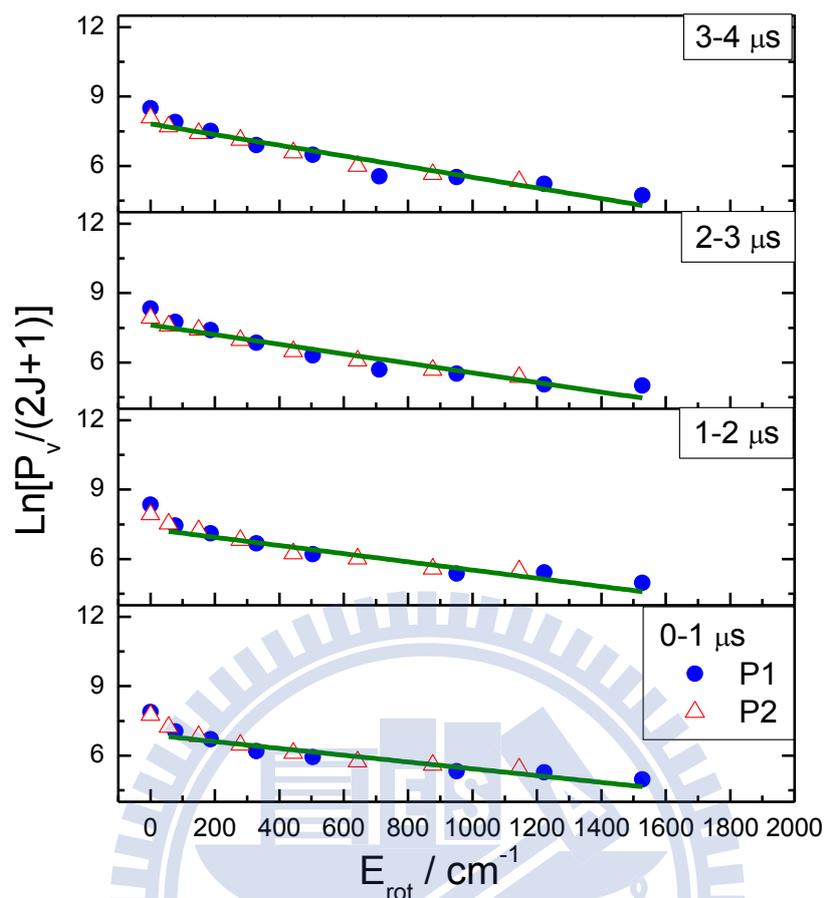


圖 4-41. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=2$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-9 及表 4-10。0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 之 P1 和 3-4 μs 之 P1 第一點數據點，經由半對數作圖法研判為 quenching 所造成，故不在適解範圍裡。

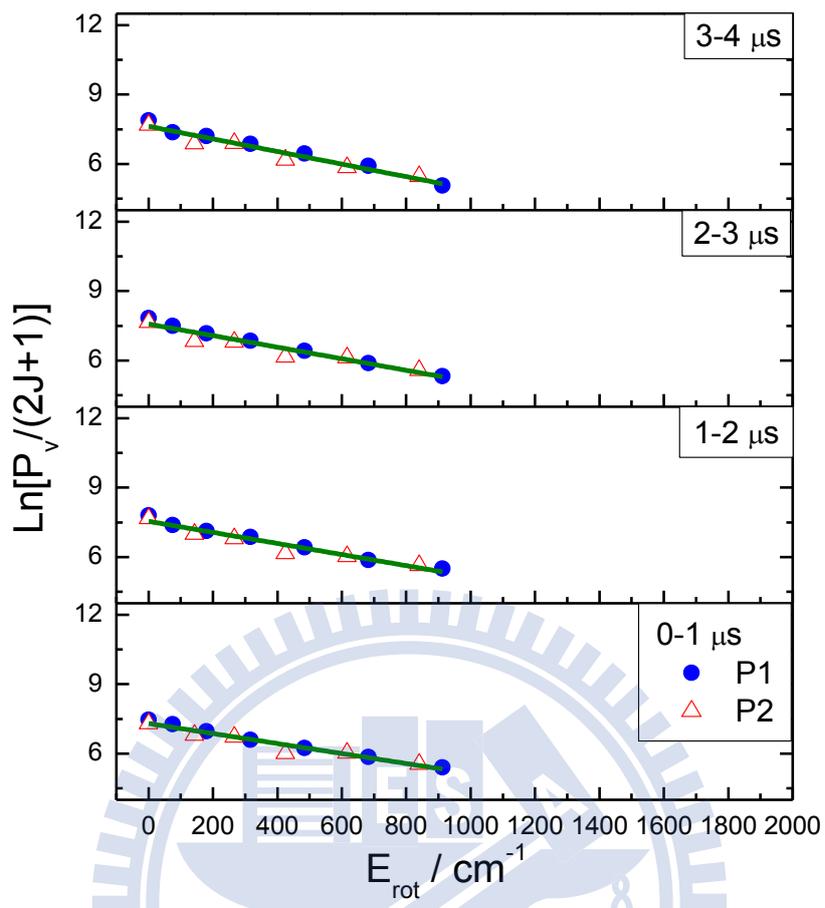


圖 4-42. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH ($v=3$)之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-9 及表 4-10。

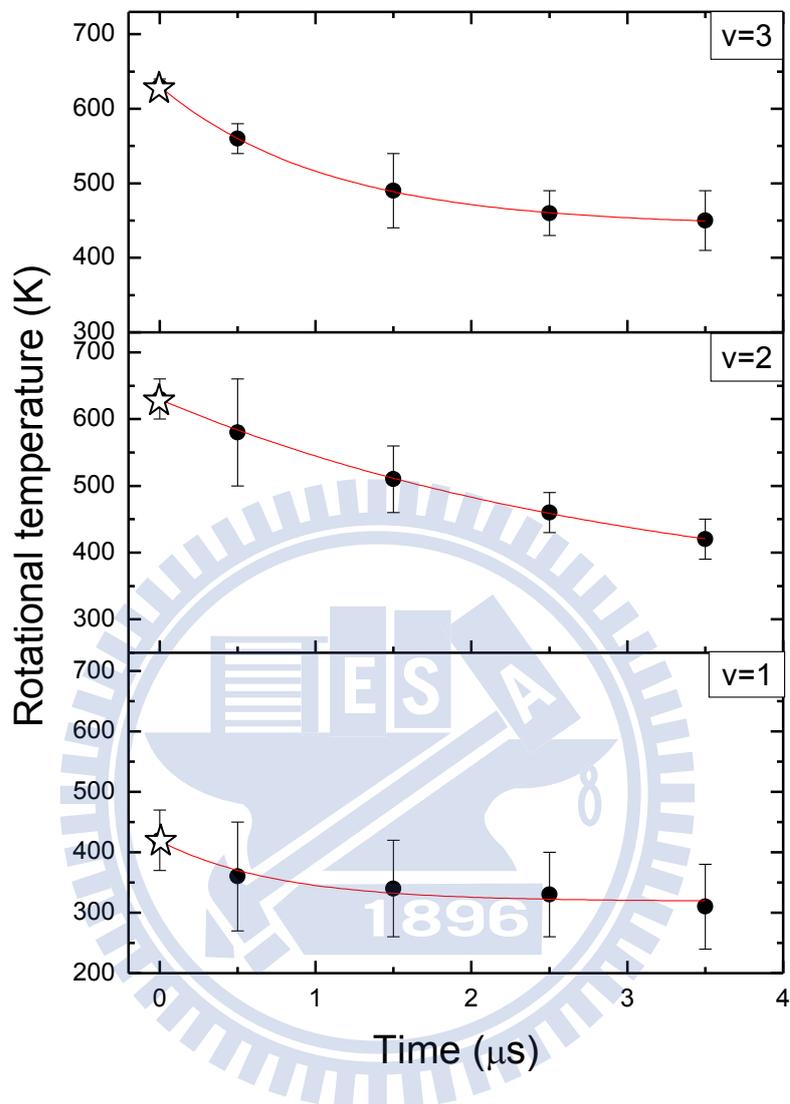


圖 4-43. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $OH(v=1-3)$ P 分支之轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為 $v=1-3$ 振動態之數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果，適解之轉動溫度列於表 4-10。

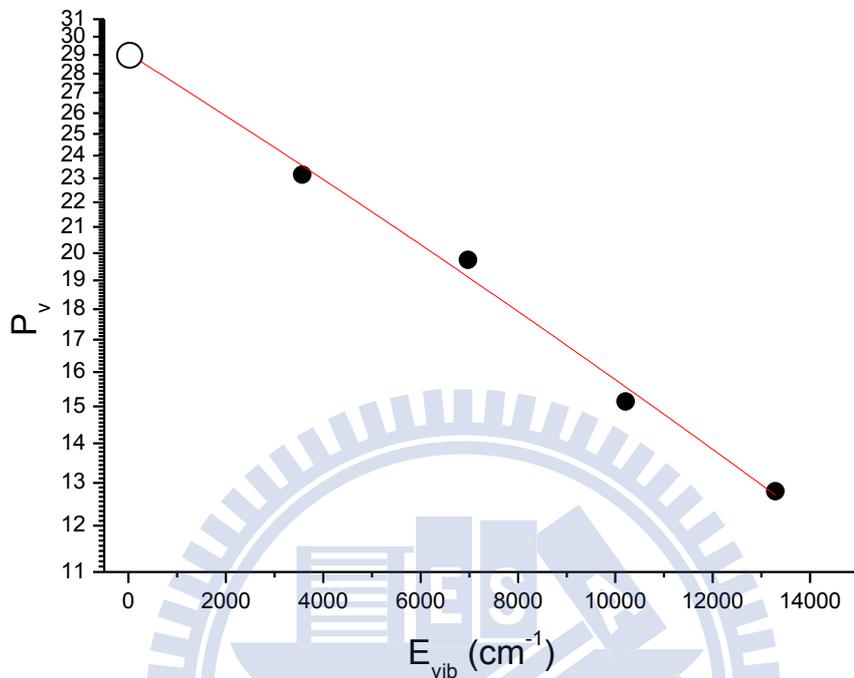


圖 4-44. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OH}(v=1\text{-}3)$ 之振動分佈圖，以 Log_{10} 為 Y 軸作圖。

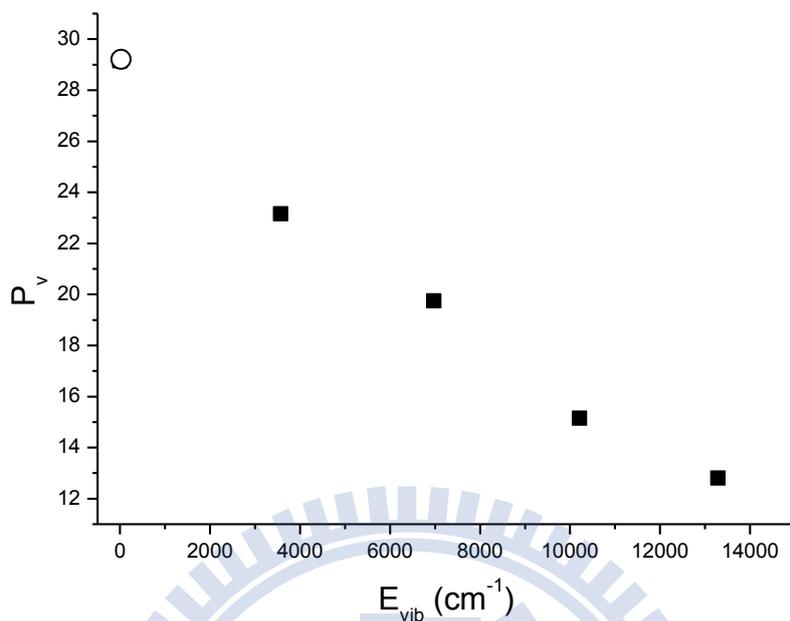


圖 4-45. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OH 之振動分佈圖。此圖為經過 normalize 之 P_v 。振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 29.1 : 23.2 : 19.7 : 15.1 : 12.8$ ；其中 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

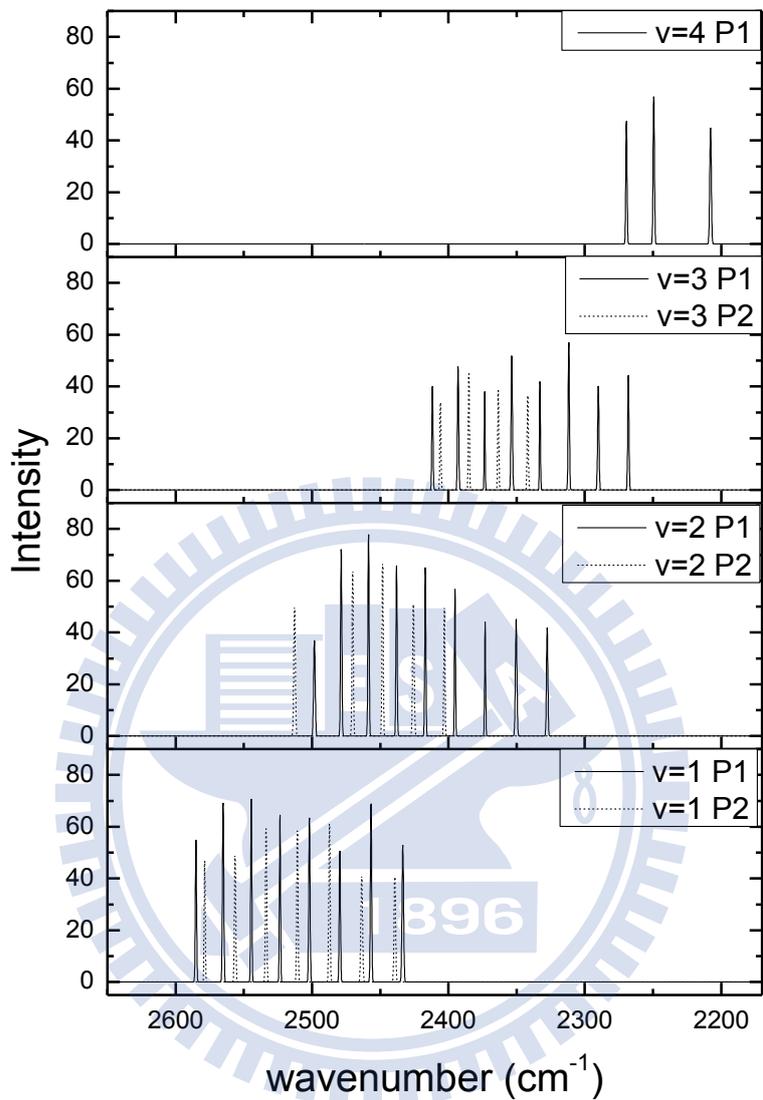


圖 4-46. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 之放光光譜，產物 OD($v=1-4$)利用解卷積所得到各振動態之放光譜線。各振動態於高轉動譜線已經接近雜訊範圍，故吾人認為訊雜比誤差太高，所以並無列入擬合分析。

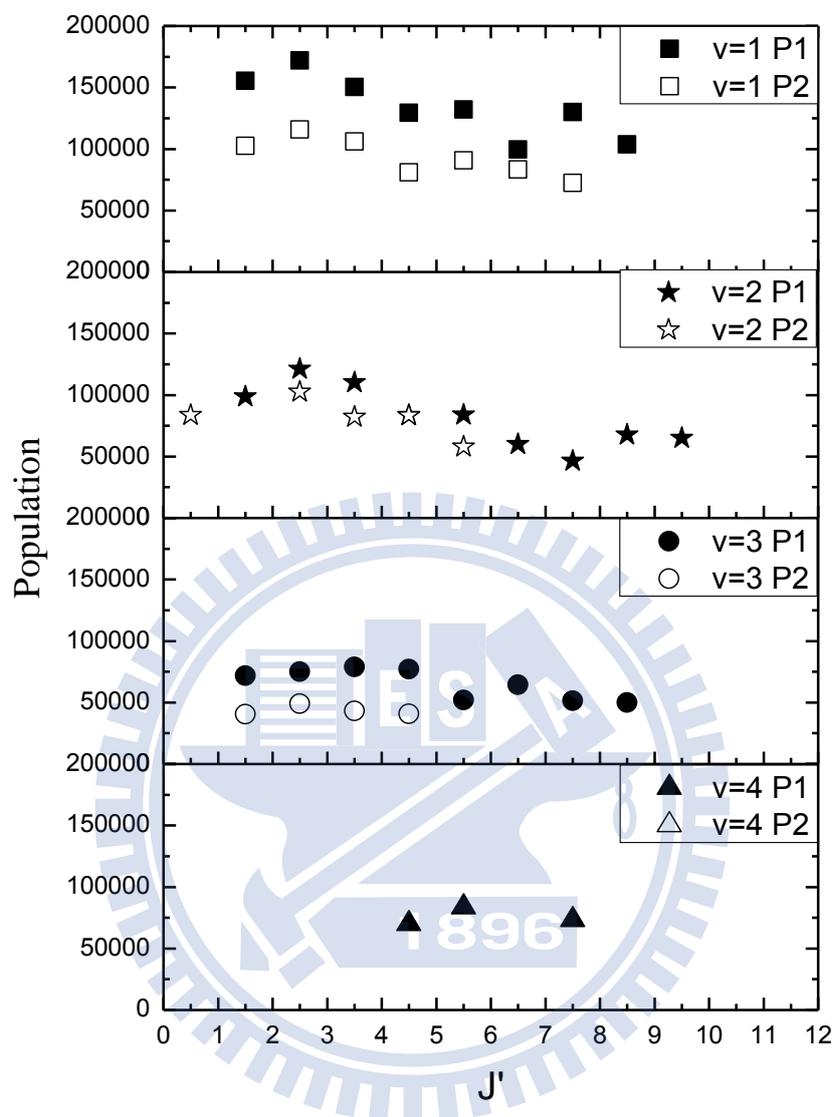


圖 4-47. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs 內，產物 OD(v=1-4)之 P 分支振轉態分佈圖。

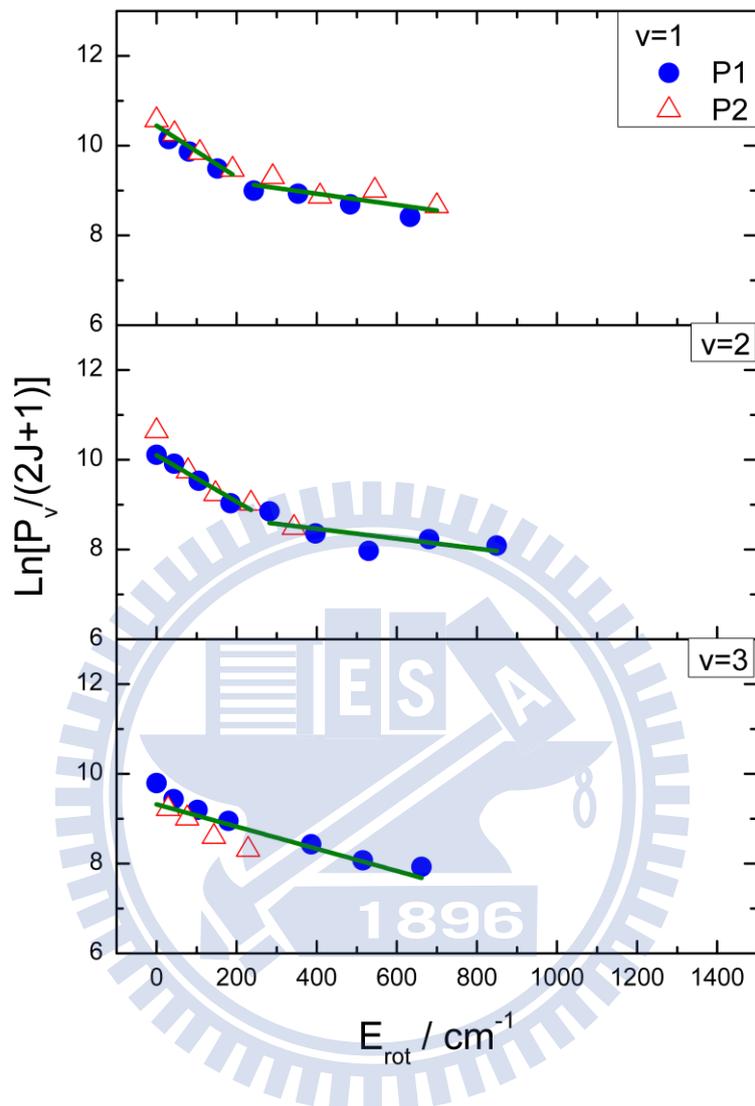


圖 4-48. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，0-5 μs 內所量測產物 OD($v=1\text{-}3$)之 P 分支解卷積後之轉動態分佈圖及利用雙對數函數($v=1$ 及 $v=2$ P1 分支)和對數函數($v=2$ P2 分支及 $v=3$)適解之轉動溫度，列於表 4-8。

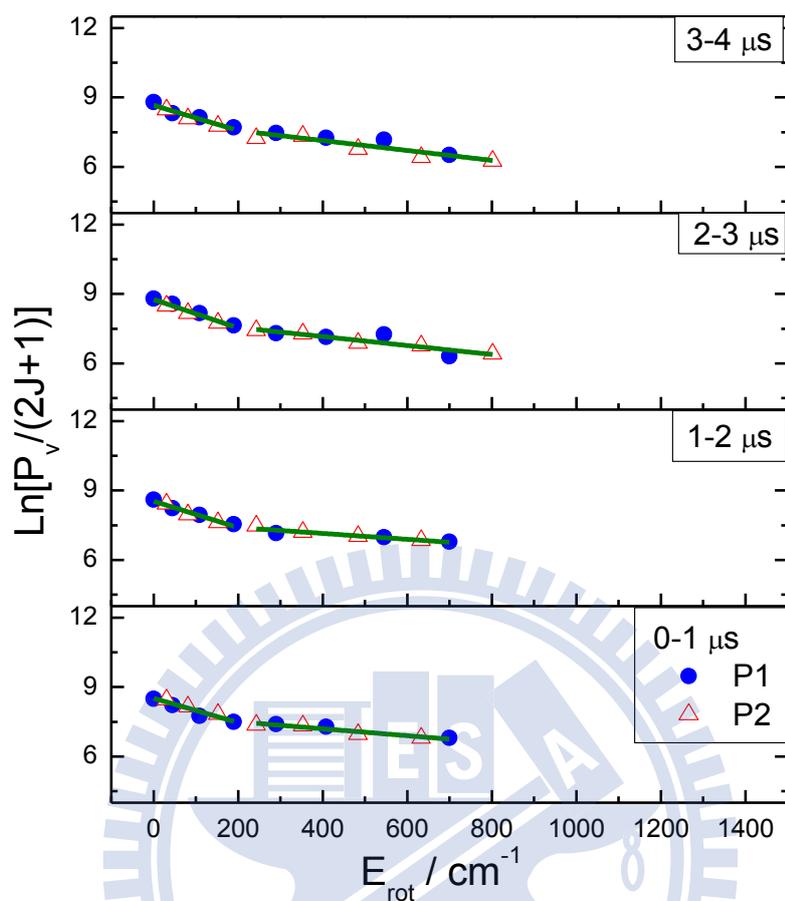


圖 4-49. O₃(0.018-0.022 Torr)/CH₃OD (0.104-0.106 Torr)以 248nm 光解後，產物 OD (v=1)之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-11 及表 4-12。

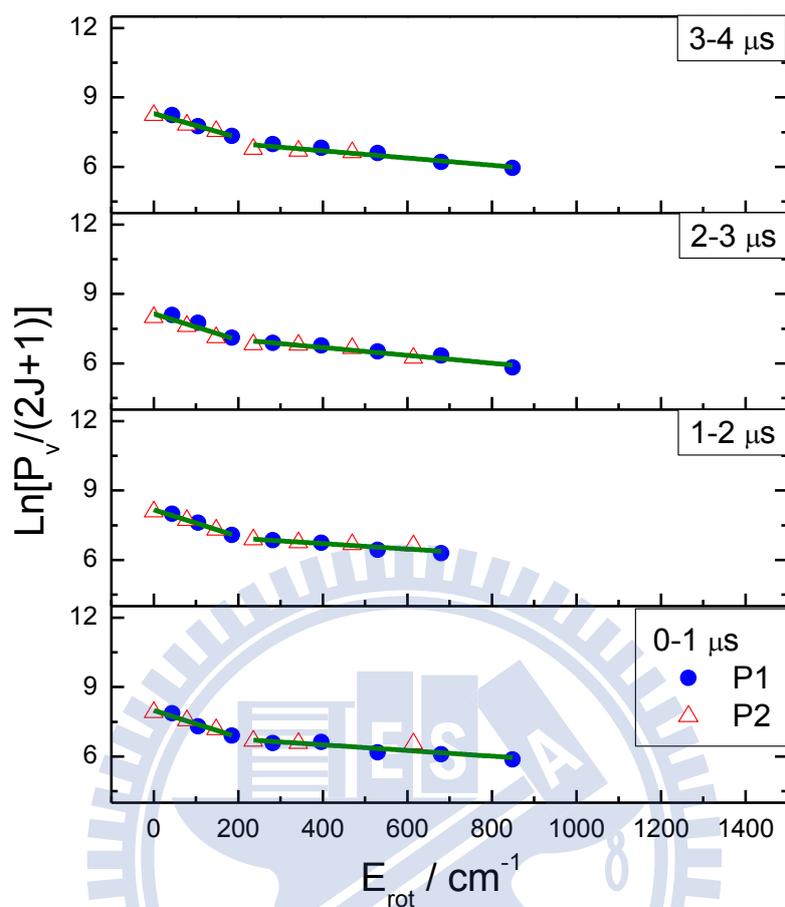


圖 4-50. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD ($v=2$) 之 P 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-11 及表 4-12。

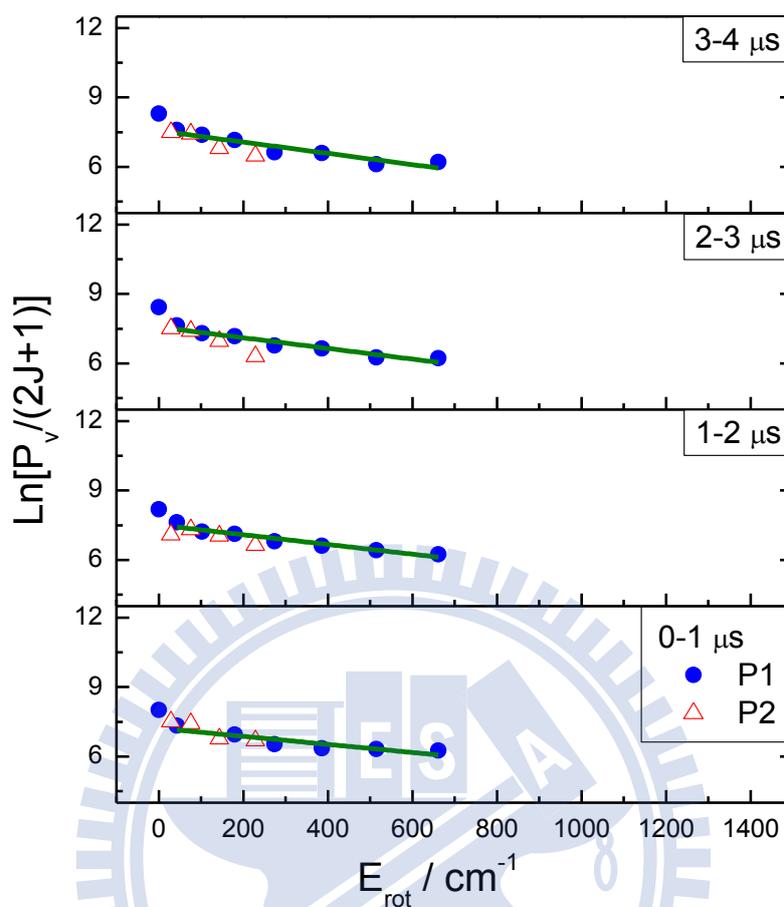


圖 4-51. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD ($v=3$) 之 P1 分支在不同時域下之轉動態分佈圖。由下到上分別為 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs ，以雙對數函數適解轉動溫度，轉動溫度列於表 4-11 及表 4-12。0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 和 3-4 μs 之第一點數據點，經由半對數作圖法研判為 quenching 所造成，故不在適解範圍裡。

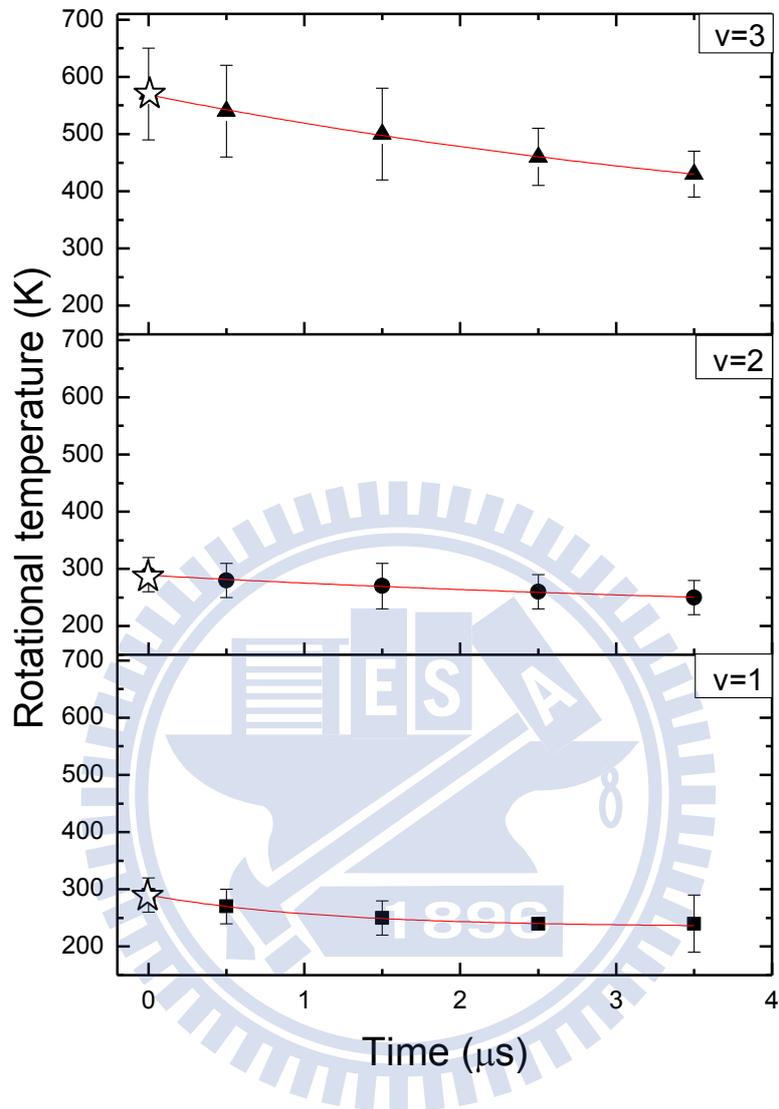


圖 4-52. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD(v=1-3)低轉動激發組成之 P 分支轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為 v=1-3 振動態之數據以指數函數方式外插至 $t = 0$ 之結果，適解之轉動溫度列於表 4-12。

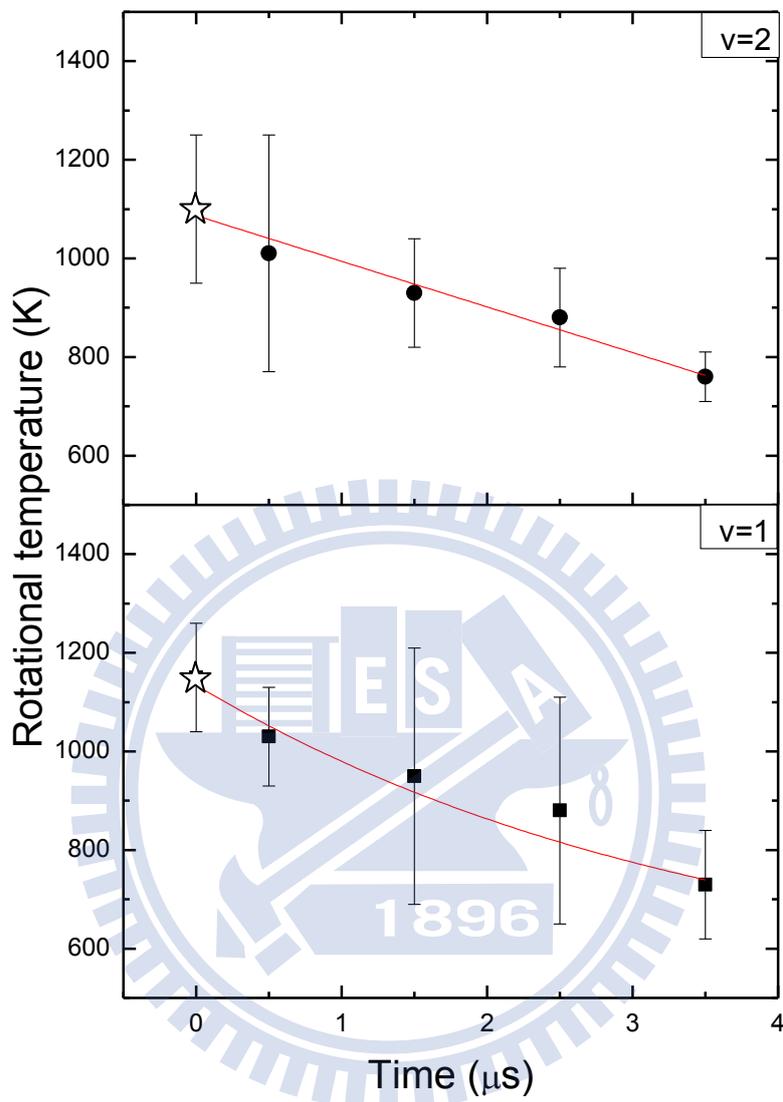


圖 4-53. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $OD(v=1-3)$ 高轉動激發組成之 P 分支轉動溫度隨時間之改變圖。☆號為 $v=1-2$ 振動態之數據以指數函數方式外插至 $t = 0$ 之結果，適解之轉動溫度列於表 4-12。

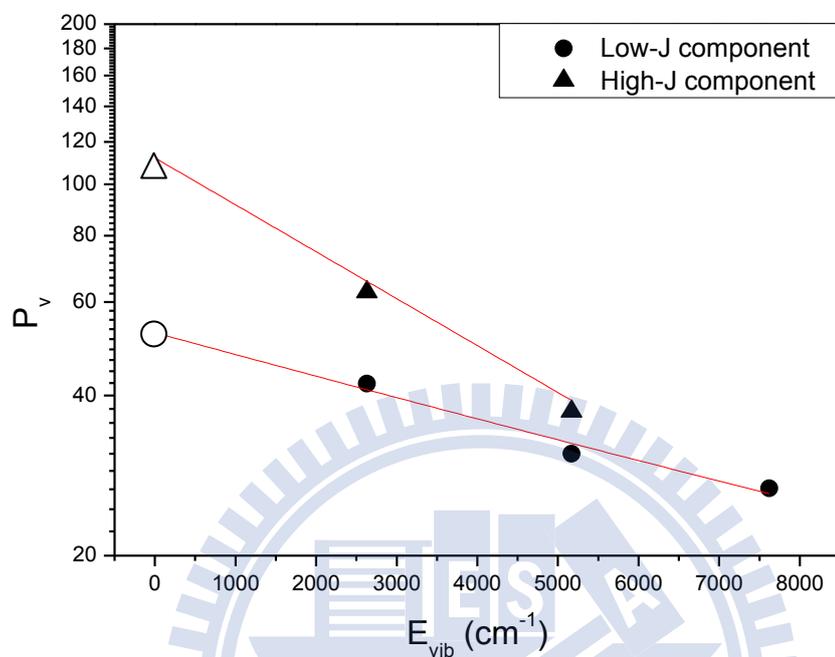


圖 4-54. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 $\text{OD}(v=1\text{-}3)$ 之振動分佈圖。以 Log_{10} 為 Y 軸作圖，實線為最小平方線適解之結果。

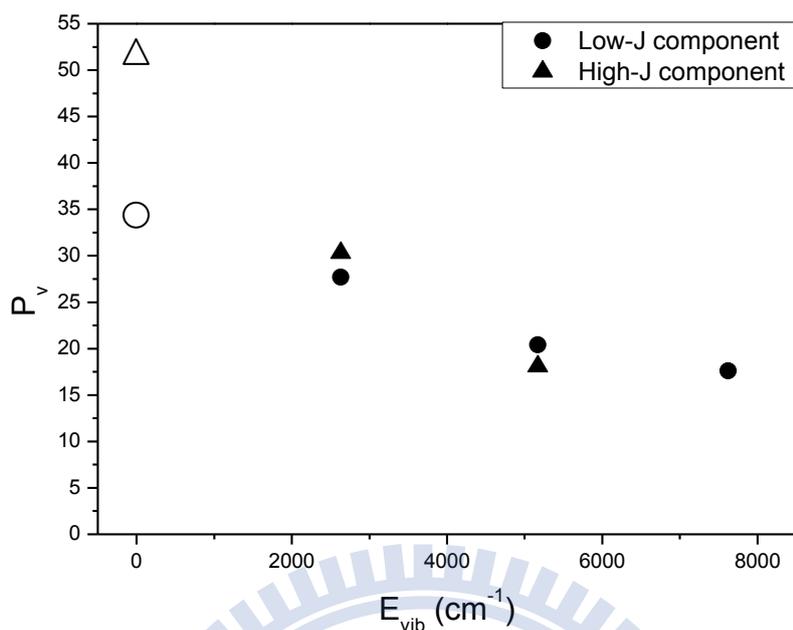


圖 4-55. $\text{O}_3(0.018\text{-}0.022 \text{ Torr})/\text{CH}_3\text{OD} (0.104\text{-}0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後，產物 OD 之振動分佈圖。此圖為分別對 Low-J 及 High-J 作 normalize 之 P_v 。低轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) = 34.3 : 27.7 : 20.4 : 17.6$ ；而高轉動激發組成之振動佈居數比例為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) = 51.7 : 30.3 : 18.0$ ；其中 $v = 0$ 振動佈居數之估算值，詳見內文。

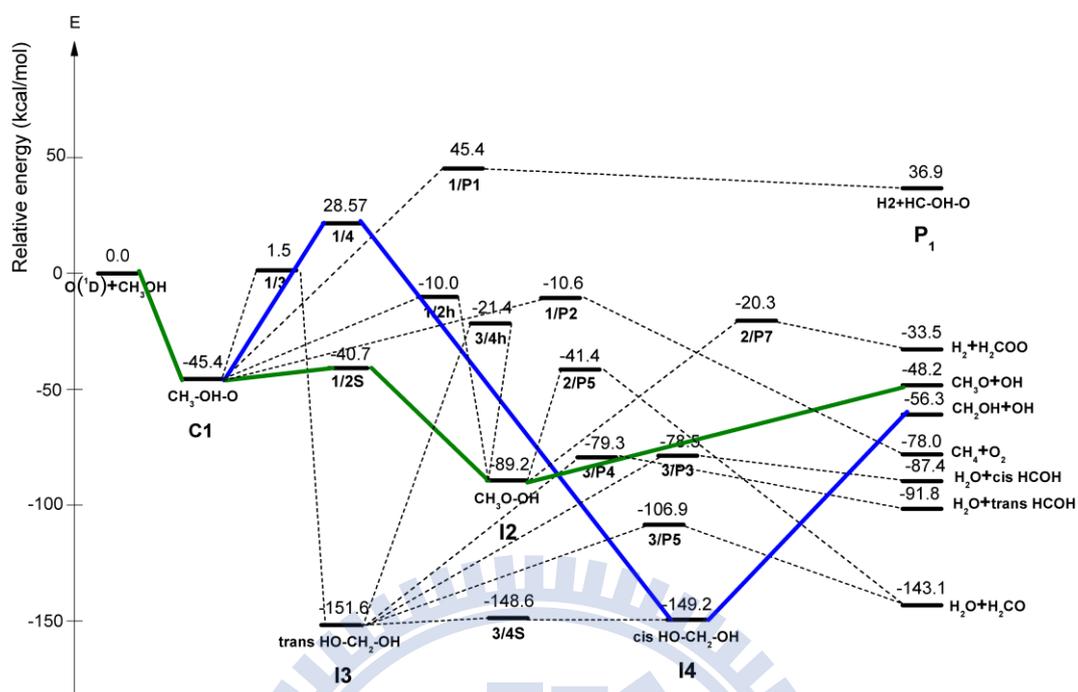


圖 4-56. 利用 Gaussian03 程式以 B3LYP/aug-cc-PVTZ 密度函數理論計算 $O(^1D) + CH_3OH$ 反應(A) $O(^1D) + CH_3OH \rightarrow CH_3OHO (C1) \rightarrow CH_3(OOH) (1/2s) \rightarrow CH_3(OOH) (I2) \rightarrow CH_3O + OH$ 及反應(B) $O(^1D) + CH_3OH \rightarrow C1 \rightarrow 1/4 \rightarrow I4 \rightarrow CH_2OH + OH$ 在光解途徑上各個過渡態(transition state)及最終產物[4]，單位為 Kcal/mol。

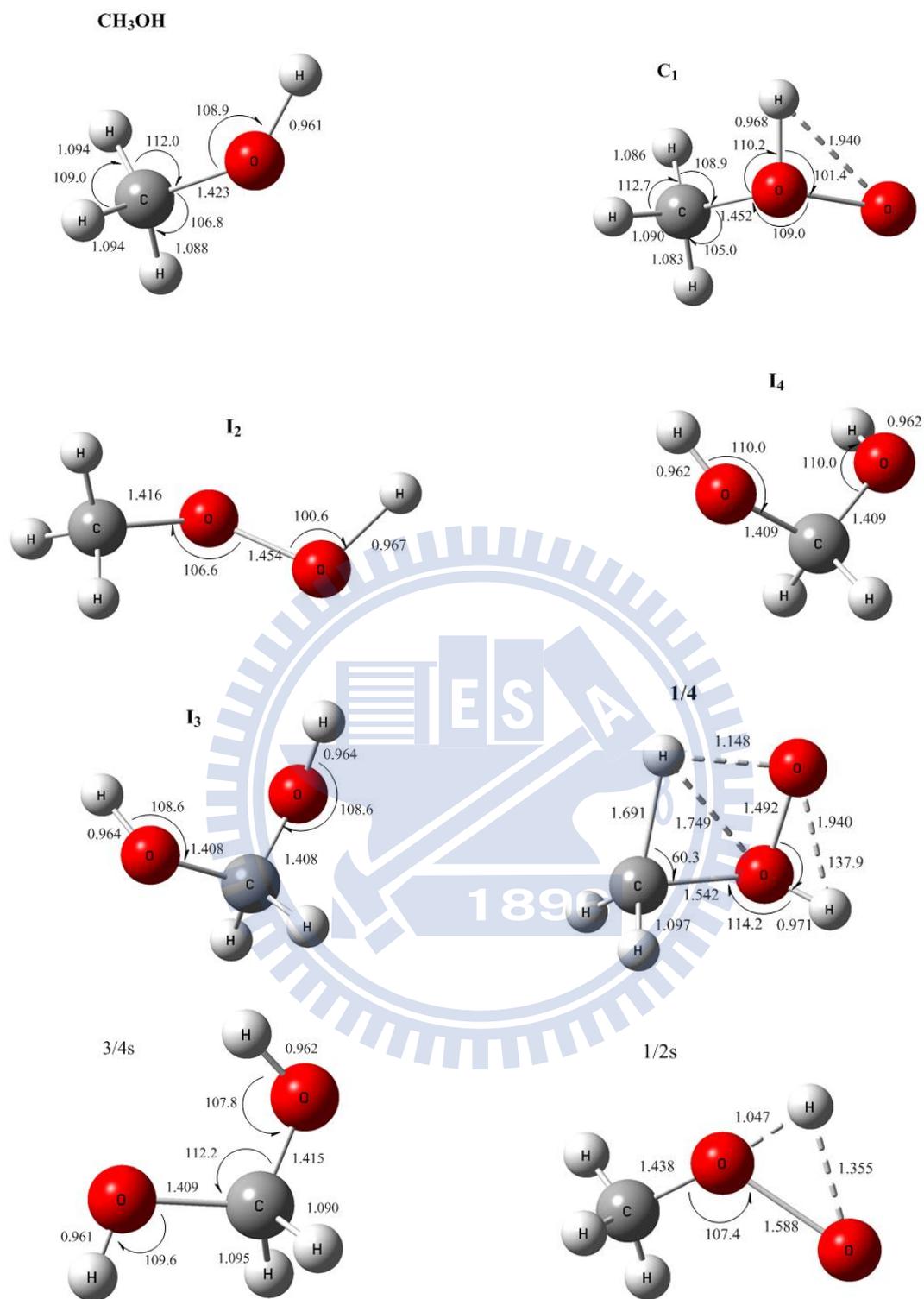


圖 4-57. 利用 Gaussian03 程式以 CCSD(T)/aug-cc-pvTZ 密度函數理論計算優化 $O(^1D) + CH_3OH$ 之反應途徑上各個過渡態(transition state)之結構[4]。

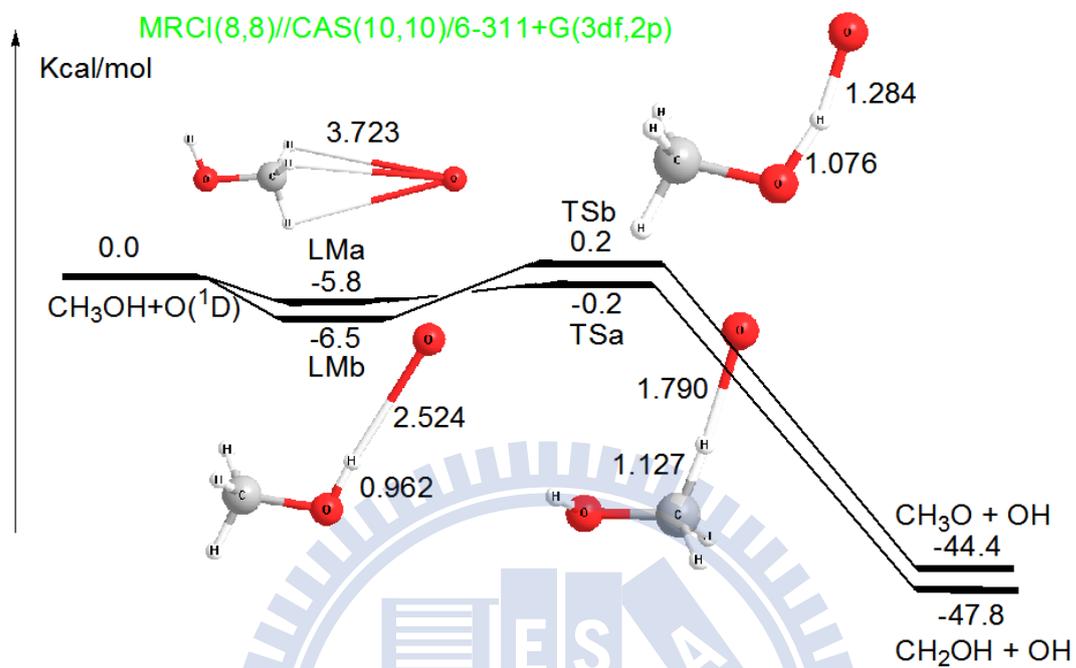


圖 4-58. 利用 Gaussian03 程式以 MRCI(8,8)//CAS(10,10)/6-311+G(3df,2p) 密度函數理論計算優化 O(¹D) + CH₃OH 經由擷取機制之反應途徑上各個過渡態(transition state)之結構[5]，單位為 Kcal/mol。

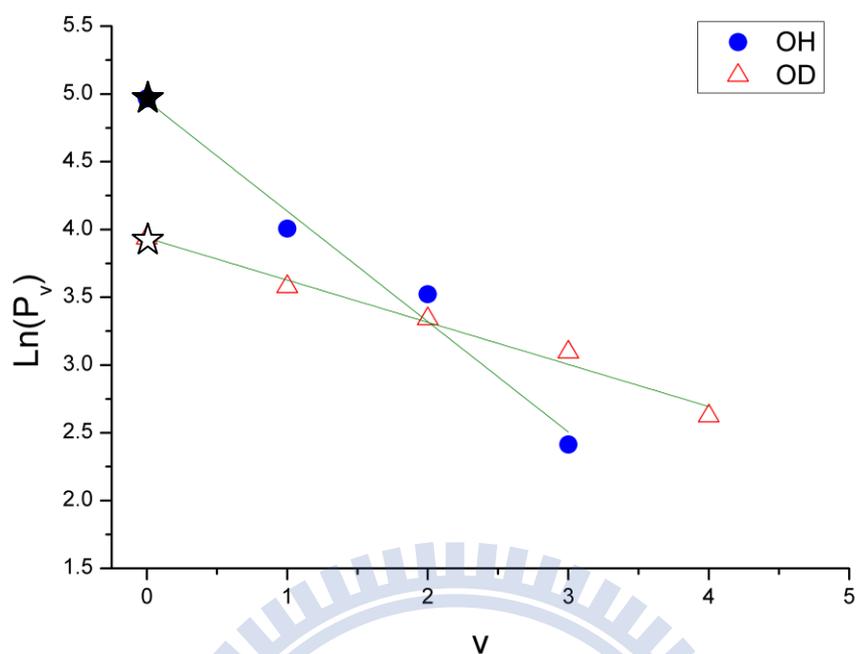


圖 4-59. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs ，產物 OH($v=1-3$)與 OD($v=1-4$)之振轉能態相對佈居數，★、☆為經半對數作圖法後，利用線性外插得到 $v=0$ 之相對佈居數。

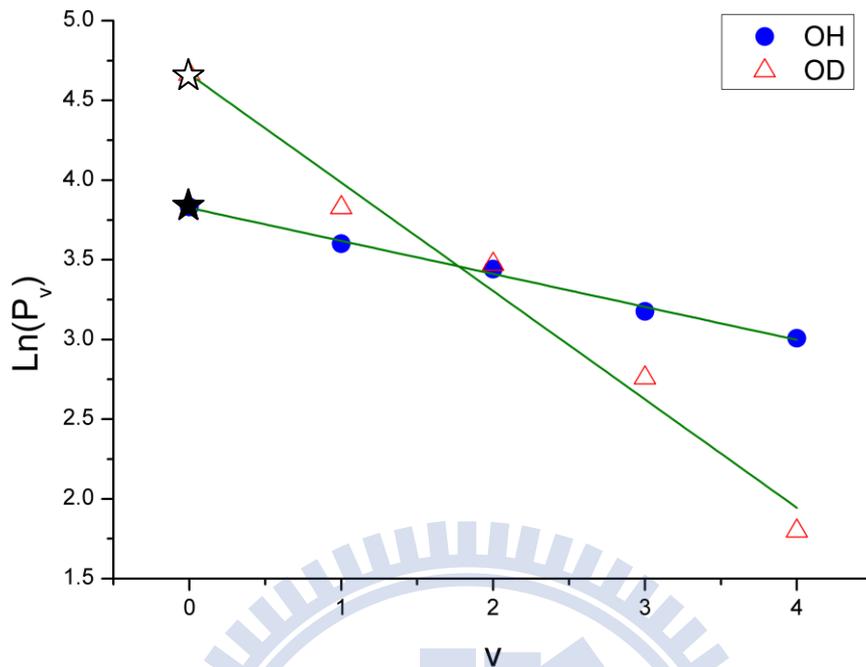


圖 4-60. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 以 248nm 光解後 0-5 μs ，產物 $OH(v=1-4)$ 與 $OD(v=1-4)$ 之振轉態相對佈居數。
 ★、☆為經半對數作圖法後，利用線性外插得到 $v=0$ 之相對佈居數。
 $OH(v=4)$ 為利用線性外插所得，補上實驗未觀測到之振轉態之佈居數。

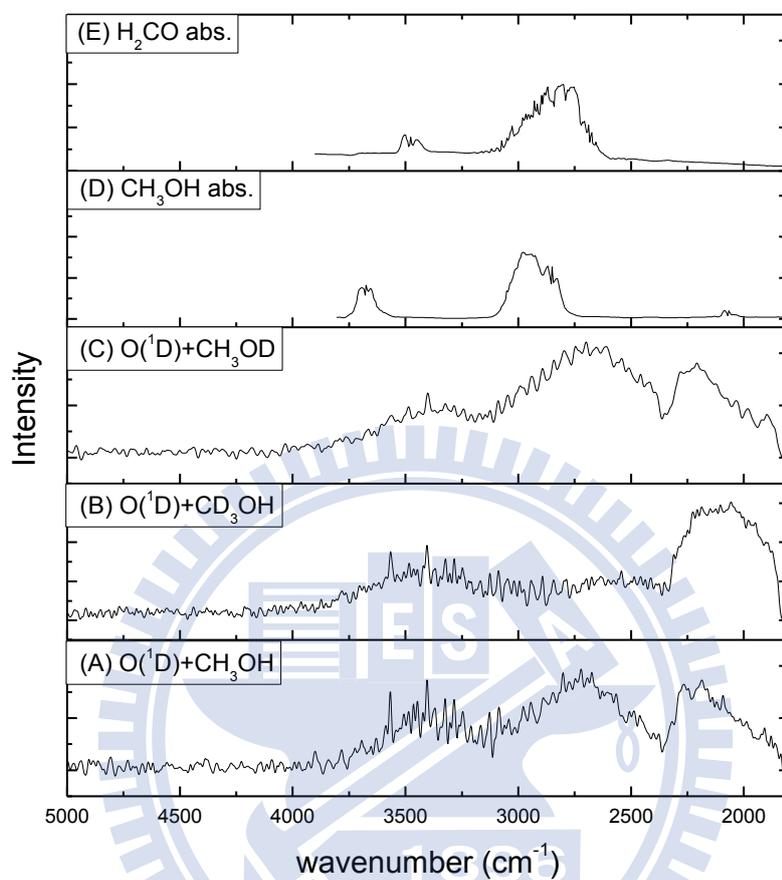


圖 4-61. (A) $O(^1D)+CH_3OH$ 反應 $1800-5000\text{ cm}^{-1}$ 之放光光譜，光譜解析度為 12 cm^{-1} ；(B) $O(^1D)+CD_3OH$ 反應 $1800-5000\text{ cm}^{-1}$ 之放光光譜，光譜解析度為 10 cm^{-1} ；(C) $O(^1D)+CH_3OD$ 反應 $1800-5000\text{ cm}^{-1}$ 之放光光譜，光譜解析度為 16 cm^{-1} ；(D) CH_3OH 之吸收光譜；(E) H_2CO 之吸收光譜。

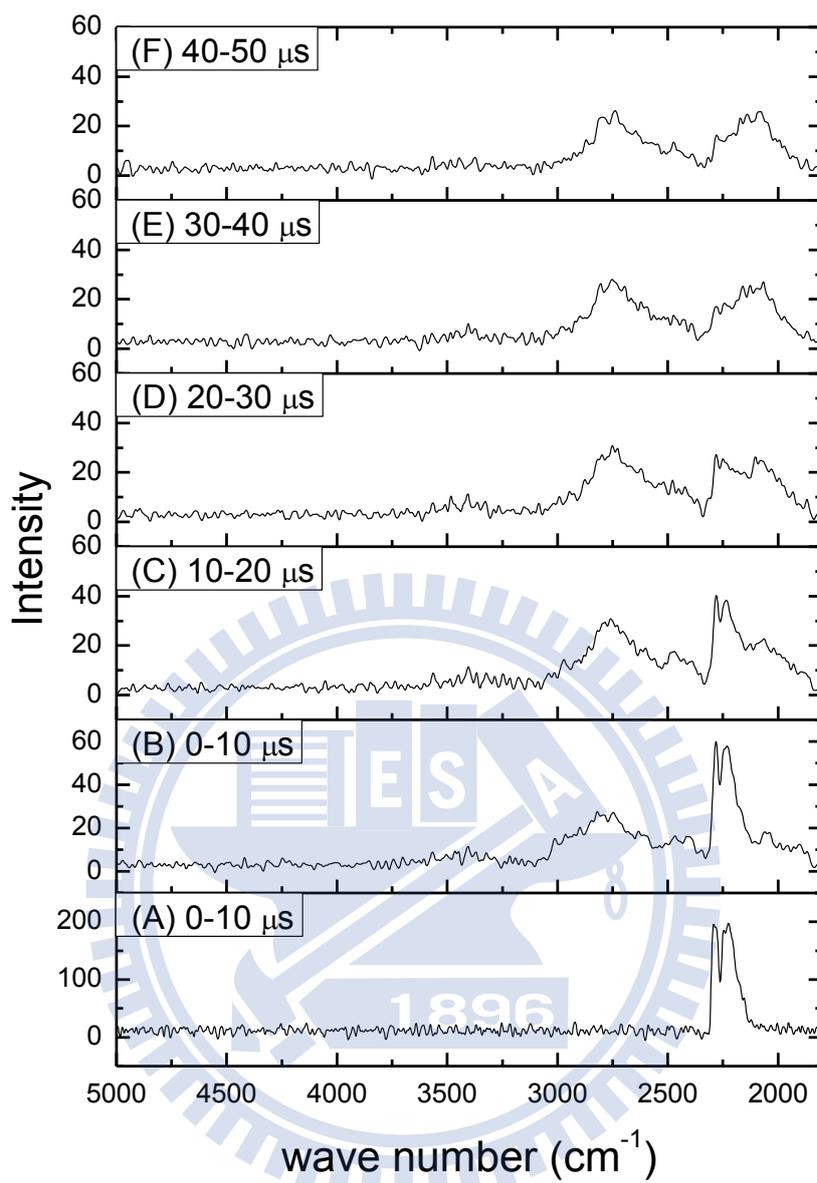


圖 4-62. (A) 以 193 nm 雷射光解 SO_2 後 0-10 μs 之放光光譜。
 (B)-(E) 以 193 nm 雷射光解 $\text{SO}_2(0.029\text{-}0.030\text{Torr})/\text{CH}_3\text{OH}(0.092\text{-}0.093\text{Torr})$ 後，不同時域下所觀測之放光光譜。光譜解析度為 15 cm^{-1} 。

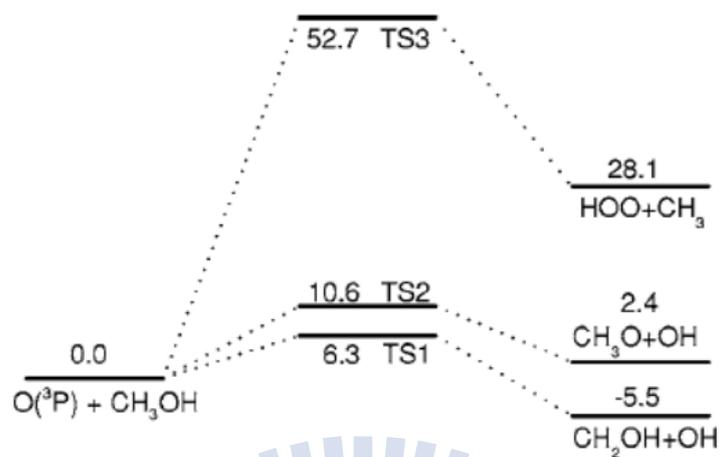


圖 4-63. 利用 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)/B3LYP/6-311+G(3df,2p) 密度函數理論計算 $O(^3P) + CH_3OH$ 可能之光解途徑上各個過渡態 (transition state) 及最終產物[10]，單位為 Kcal/mol。

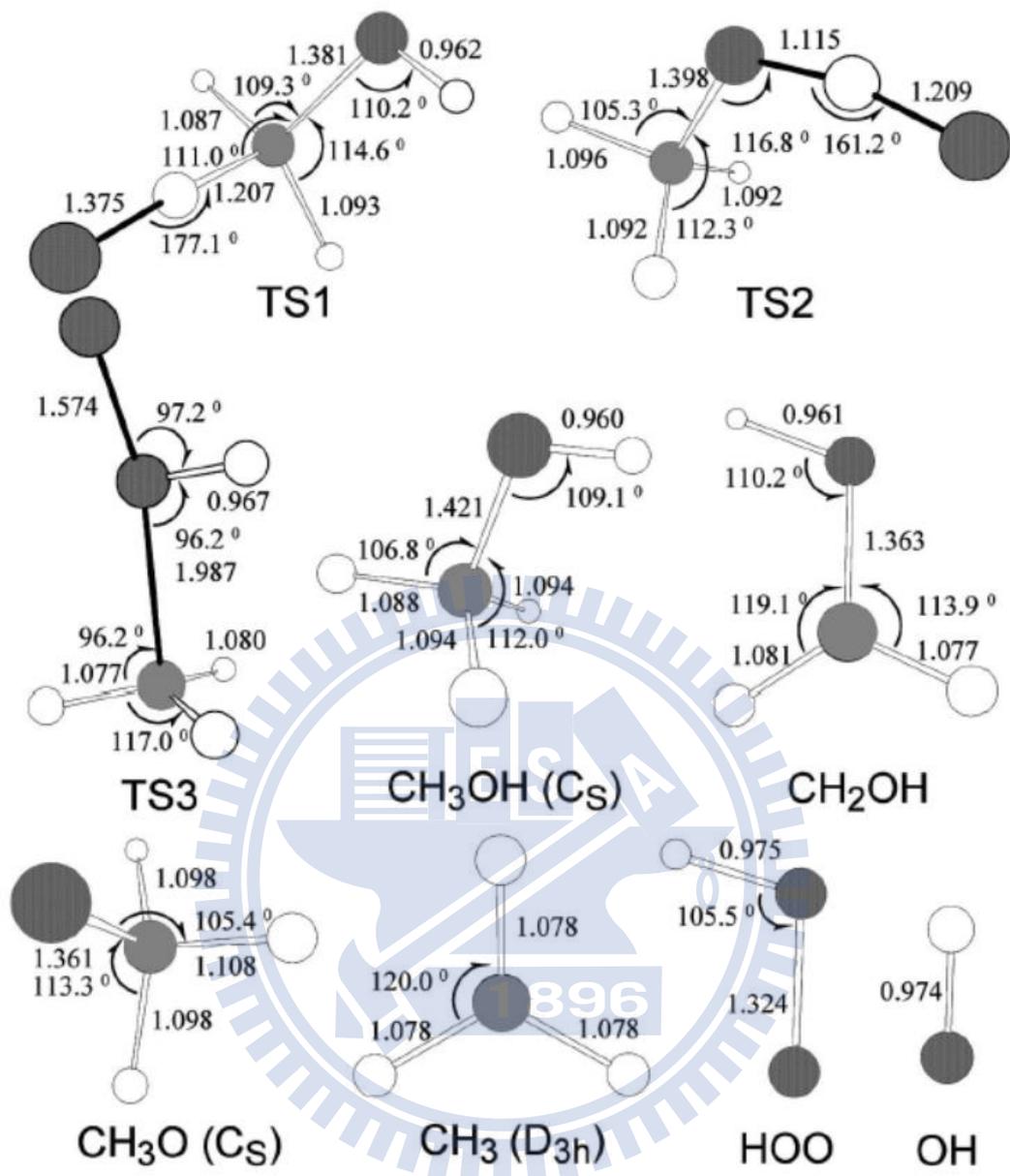


圖 4-64. 利用 B3LYP/6-311+G(3df, 2p) 密度函數理論計算 O(³P) + CH₃OH 反應之過度態及產物結構。鍵長單位為Å，鍵角單位為°[10]

表 4-1. $O_3(0.021-0.024 \text{ Torr})/CH_3OH(0.121-0.125 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=1 T_{rot} / K$ high-J component	$v=2 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=2 T_{rot} / K$ high-J component	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1 460±20 P2 420±10	P1 2340±140 P2 2270±180	P1 460±10 P2 490±10	P1 840±80 P2 830±40	P1 500±60 P2 580±50
0-1 μs	P1 440±100 (14266e ^{-0.00326x}) P2 390±50 (10867e ^{-0.00366x})	P1 2110±390 (7679e ^{-0.00065x}) P2 2060±340 (3748e ^{-0.00070x})	P1 450±40 (11143e ^{-0.00320x}) P2 480±100 (8553e ^{-0.00302x})	P1 780±80 (7535e ^{-0.00184x}) P2 770±130 (5043e ^{-0.00186x})	P1 480±90 (7787e ^{-0.00299x}) P2 540±60 (5049e ^{-0.00265x})
1-2 μs	P1 430±100 (20981e ^{-0.00335x}) P2 360±40 (16323e ^{-0.00400x})	P1 1490±140 (9519e ^{-0.00097x}) P2 1400±400 (8847e ^{-0.00103x})	P1 440±40 (16003e ^{-0.00326x}) P2 430±110 (12395e ^{-0.00339x})	P1 740±100 (8360e ^{-0.00195x}) P2 760±90 (7525e ^{-0.00191x})	P1 460±30 (10245e ^{-0.0031x}) P2 520±30 (6387e ^{-0.00276x})
2-3 μs	P1 380±70 (28124e ^{-0.00379x}) P2 330±100 (20513e ^{-0.00439x})	P1 1090±100 (9906e ^{-0.00132x}) P2 1100±110 (8980e ^{-0.00131x})	P1 430±20 (18619e ^{-0.00336x}) P2 410±40 (13388e ^{-0.00349x})	P1 620±60 (9717e ^{-0.00232x}) P2 660±80 (8750e ^{-0.00219x})	P1 430±40 (9776e ^{-0.00337x}) P2 430±30 (8178e ^{-0.00336x})
3-4 μs	P1 370±80 (29799e ^{-0.00391x}) P2 320±70 (27688e ^{-0.00439x})	P1 890±160 (10131e ^{-0.00162x}) P2 920±170 (9927e ^{-0.00156x})	P1 420±50 (20323e ^{-0.00342x}) P2 380±10 (14495e ^{-0.00376x})	P1 580±40 (10596e ^{-0.00248x}) P2 650±90 (9708e ^{-0.000223x})	P1 420±70 (9369e ^{-0.00345x}) P2 430±50 (6557e ^{-0.00339x})
0-5 μs	P1 380±80 (118639e ^{-0.00379x}) P2 330±20 (81511e ^{-0.00436x})	P1 1080±100 (64951e ^{-0.00133x}) P2 1100±200 (49686e ^{-0.0031x})	P1 430±20 (82900e ^{-0.00367x}) P2 400±40 (57526e ^{-0.00388x})	P1 610±40 (42576e ^{-0.00237x}) P2 650±70 (39114e ^{-0.00216x})	P1 420±50 (38765e ^{-0.00343x}) P2 430±50 (25384e ^{-0.00335x})

表 4-2. $O_3(0.021-0.024 \text{ Torr})/CH_3OH(0.121-0.125 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	v=1 T_{rot} / K Low-J component	v=1 T_{rot} / K high-J component	v=2 T_{rot} / K Low-J component	v=2 T_{rot} / K high-J component	v=3 T_{rot} / K
Nascent	P1/P2 450±130	P1/P2 2610±50	P1/P2 470±50	P1/P2 1000±30	P1/P2 580±100
0-1 μs	P1/P2 420±90 (12580e ^{-0.00343x})	P1/P2 2100±370 (5703e ^{-0.00068x})	P1/P2 460±40 (9352e ^{-0.00313x})	P1/P2 780±80 (7455e ^{-0.00184x})	P1/P2 520±100 (6515e ^{-0.00277x})
1-2 μs	P1/P2 390±80 (18648e ^{-0.00370x})	P1/P2 1440±130 (10103e ^{-0.0010x})	P1/P2 430±40 (14259e ^{-0.00335x})	P1/P2 750±100 (9958e ^{-0.00192x})	P1/P2 450±30 (8424e ^{-0.00320x})
2-3 μs	P1/P2 350±60 (22798e ^{-0.00413x})	P1/P2 1100±100 (13893e ^{-0.00131x})	P1/P2 420±20 (16143e ^{-0.00343x})	P1/P2 640±60 (11323e ^{-0.00225x})	P1/P2 430±40 (8562e ^{-0.00335x})
3-4 μs	P1/P2 340±70 (29102e ^{-0.00421x})	P1/P2 910±170 (15015e ^{-0.00159x})	P1/P2 400±40 (17006e ^{-0.00360x})	P1/P2 610±40 (14236e ^{-0.00236x})	P1/P2 420±70 (7984e ^{-0.00343x})
0-5 μs	P1/P2 370±50 (100586e ^{-0.00387x})	P1/P2 1100±120 (56924e ^{-0.00130x})	P1/P2 410±40 (70312e ^{-0.00351x})	P1/P2 640±40 (50886e ^{-0.00225x})	P1/P2 420±50 (34265e ^{-0.00343x})

表 4-3. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 OH($v=1-3$)及 OD($v=1-3$)經解卷積後，利用雙對數函數及對函數適解之轉動溫度。

Product	$v=1 T_{rot} / K$	$v=1 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=3 T_{rot} / K$
	Low-J component	high-J component	Low-J component	high-J component	
OH	P1 440±10 (42682e ^{-0.00330x})	P1 1070±150 (15586e ^{-0.001135x})	P1 390±30 (34266e ^{-0.00371x})	P1 660±110 (16144e ^{-0.00219x})	P1 430±60 (12547e ^{-0.00331x})
	P2 450±60 (32225e ^{-0.00322x})	P2 1110±130 (13276e ^{-0.00129x})	P2 430±10 (20196e ^{-0.00332x})	P2 680±80 (14311e ^{-0.00212x})	P2 400±30 (10337e ^{-0.00358x})
	P1/P2 450±90 (38158e ^{-0.00320x})	P1/P2 1100±110 (14892e ^{-0.00131x})	P1/P2 400±40 (29157e ^{-0.0036x})	P1/P2 680±110 (16012e ^{-0.00212x})	P1/P2 420±10 (11287e ^{-0.00343x})
OD	P1 500±60 (14565e ^{-0.0029x})		P1 470±50 (14139e ^{-0.00308x})		P1 460±30 (12750e ^{-0.00315x})
	P2 460±60 (13325e ^{-0.00315x})		P2 420±50 (12633e ^{-0.00345x})		P2 410±50 (10479e ^{-0.00353x})
	P1/P2 470±60 (14213e ^{-0.00305x})		P1/P2 450±50 (13892e ^{-0.0032x})		P1/P2 440±50 (11577e ^{-0.00328x})

表 4-4. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=1 T_{rot} / K$ high-J component	$v=2 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=2 T_{rot} / K$ high-J component	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1 530±10 P2 500±10	P1 2250±190 P2 2240±110	P1 450±60 P2 470±110	P1 970±70 P2 950±90	P1 500±10 P2 490±10
0-1 μs	P1 510±130 (5532e ^{-0.00284x}) P2 480±140 (4281e ^{-0.00302x})	P1 2040±540 (3439e ^{-0.00071x}) P2 2060±440 (2673e ^{-0.00070x})	P1 420±10 (4091e ^{-0.00342x}) P2 450±10 (3155e ^{-0.00320x})	P1 940±150 (1967e ^{-0.00153x}) P2 950±150 (1926e ^{-0.00152x})	P1 490±90 (2922e ^{-0.00295x}) P2 470±100 (2017e ^{-0.00306x})
1-2 μs	P1 500±110 (7447e ^{-0.00290x}) P2 450±60 (5460e ^{-0.00319x})	P1 1380±120 (5587e ^{-0.00104x}) P2 1460±200 (3603e ^{-0.00099x})	P1 390±30 (6891e ^{-0.00373x}) P2 440±40 (4352e ^{-0.00325x})	P1 740±130 (3790e ^{-0.00195x}) P2 750±120 (2727e ^{-0.00193x})	P1 450±70 (3028e ^{-0.00322x}) P2 430±90 (2190e ^{-0.00335x})
2-3 μs	P1 460±80 (9302e ^{-0.00313x}) P2 440±120 (6344e ^{-0.00325x})	P1 1080±100 (4715e ^{-0.00133x}) P2 1250±410 (3091e ^{-0.00115x})	P1 360±20 (7428e ^{-0.00396x}) P2 430±30 (4872e ^{-0.00334x})	P1 660±110 (4207e ^{-0.00218x}) P2 640±70 (3188e ^{-0.00225x})	P1 440±70 (2914e ^{-0.00328x}) P2 410±80 (2182e ^{-0.00352x})
3-4 μs	P1 450±50 (10519e ^{-0.0032x}) P2 400±60 (7876e ^{-0.00357x})	P1 1000±200 (5531e ^{-0.00144x}) P2 970±170 (3588e ^{-0.00148x})	P1 350±20 (8359e ^{-0.00412x}) P2 430±30 (4961e ^{-0.00334x})	P1 650±100 (4337e ^{-0.00222x}) P2 610±60 (3463e ^{-0.00235x})	P1 420±40 (2532e ^{-0.00345x}) P2 380±10 (1951e ^{-0.00377x})

表 4-5. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=1 T_{rot} / K$ high-J component	$v=2 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=2 T_{rot} / K$ high-J component	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1/P2 510±60	P1/P2 2510±200	P1/P2 510±90	P1/P2 1190±70	P1/P2 490±50
0-1 μs	P1/P2 490±120 (4812e ^{-0.00294x})	P1/P2 2060±550 (3125e ^{-0.00070x})	P1/P2 450±70 (3648e ^{-0.00320x})	P1/P2 950±140 (1917e ^{-0.00152x})	P1/P2 480±90 (2473e ^{-0.00299x})
1-2 μs	P1/P2 470±100 (6570e ^{-0.00306x})	P1/P2 1440±130 (4598e ^{-0.0010x})	P1/P2 410±30 (5632e ^{-0.00351x})	P1/P2 740±140 (3313e ^{-0.00195x})	P1/P2 440±70 (2645e ^{-0.00327x})
2-3 μs	P1/P2 450±70 (7836e ^{-0.00320x})	P1/P2 1200±130 (3901e ^{-0.00120x})	P1/P2 390±30 (6462e ^{-0.00370x})	P1/P2 650±110 (3703e ^{-0.00222x})	P1/P2 440±70 (2551e ^{-0.00327x})
3-4 μs	P1/P2 430±40 (36462e ^{-0.0035x})	P1/P2 990±190 (19438e ^{-0.00145x})	P1/P2 400±30 (6591e ^{-0.00360x})	P1/P2 640±90 (3955e ^{-0.00225x})	P1/P2 410±30 (2465e ^{-0.00351x})

表 4-6. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 OD($v=1-3$)之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1 550 ± 20 P2 560 ± 10	P1 560 ± 10 P2 550 ± 10	P1 540 ± 10 P2 540 ± 20
0-1 μs	P1 510 ± 120 ($2191e^{-0.00283x}$) P2 540 ± 120 ($1848e^{-0.00267x}$)	P1 520 ± 140 ($1710e^{-0.0028x}$) P2 520 ± 130 ($1555e^{-0.00277x}$)	P1 520 ± 70 ($1576e^{-0.00278x}$) P2 520 ± 70 ($1819e^{-0.00278x}$)
1-2 μs	P1 500 ± 80 ($2421e^{-0.00285x}$) P2 490 ± 150 ($2512e^{-0.00293x}$)	P1 500 ± 70 ($2613e^{-0.00287x}$) P2 490 ± 90 ($1801e^{-0.00294x}$)	P1 480 ± 70 ($2539e^{-0.00301x}$) P2 480 ± 60 ($1937e^{-0.00299x}$)
2-3 μs	P1 490 ± 40 ($3875e^{-0.00296x}$) P2 470 ± 70 ($3646e^{-0.00307x}$)	P1 450 ± 40 ($3118e^{-0.00317x}$) P2 450 ± 70 ($2477e^{-0.00321x}$)	P1 440 ± 80 ($2131e^{-0.00325x}$) P2 430 ± 50 ($1937e^{-0.00335x}$)
3-4 μs	P1 450 ± 40 ($5146e^{-0.00321x}$) P2 440 ± 50 ($3868e^{-0.00327x}$)	P1 430 ± 50 ($3604e^{-0.00338x}$) P2 420 ± 60 ($2942e^{-0.00345x}$)	P1 410 ± 40 ($3305e^{-0.00351x}$) P2 420 ± 60 ($2394e^{-0.00343x}$)

表 4-7. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CD_3OH (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 OD($v=1-3$)之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1/P2 570 ± 190	P1/P2 560 ± 100	P1/P2 560 ± 60
0-1 μs	P1/P2 540 ± 130 ($2025e^{-0.00267x}$)	P1/P2 520 ± 140 ($1712e^{-0.00277x}$)	P1/P2 520 ± 60 ($1747e^{-0.00277x}$)
1-2 μs	P1/P2 500 ± 80 ($2520e^{-0.00288x}$)	P1/P2 490 ± 70 ($2287e^{-0.00294x}$)	P1/P2 480 ± 70 ($2285e^{-0.00301x}$)
2-3 μs	P1/P2 470 ± 30 ($3776e^{-0.00306x}$)	P1/P2 450 ± 40 ($2884e^{-0.00320x}$)	P1/P2 440 ± 70 ($2085e^{-0.00327x}$)
3-4 μs	P1/P2 440 ± 40 ($4724e^{-0.00327x}$)	P1/P2 420 ± 50 ($3372e^{-0.00343x}$)	P1/P2 410 ± 50 ($3013e^{-0.00351x}$)

表 4-8. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 OH($v=1-3$)及 OD($v=1-3$) 經解卷積後，利用雙對數函數及對數函數適解之轉動溫度。

Product	$v=1 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=1 T_{rot} / K$ high-J component	$v=2 T_{rot} / K$ Low-J component	$v=2 T_{rot} / K$ high-J component	$v=3 T_{rot} / K$
OH	P1 400±60 (21135e ^{-0.00360x}) P2 410±80 (15476e ^{-0.00351x}) P1/P2 410±50 (17547e ^{-0.00350x})		P1 430±50 (23476e ^{-0.00331x}) P2 480±70 (18638e ^{-0.00320x}) P1/P2 440±70 (21340e ^{-0.00327x})		P1 400±40 (18073e ^{-0.00360x}) P2 430±150 (12675e ^{-0.00335x}) P1/P2 410±50 (16151e ^{-0.00351x})
OD	P1 230±20 (33879e ^{-0.00626x}) P2 250±10 (25691e ^{-0.00576x}) P1/P2 250±20 (29665e ^{-0.00576x})	P1 1020±440 (16498e ^{-0.00140x}) P2 990±150 (15974e ^{-0.00144x}) P1/P2 880±320 (16021e ^{-0.00164x})	P1 250±20 (21420e ^{-0.00576x}) P2 270±50 (20916e ^{-0.00531x}) P1/P2 280±20 (21124e ^{-0.00514x})		P1 350±40 (11421e ^{-0.00415x})

表 4-9. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD (0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1 330 ± 70 P2 430 ± 150	P1 590 ± 60 P2 590 ± 70	P1 650 ± 30 P2 640 ± 50
0-1 μs	P1 320 ± 70 ($2906e^{-0.00449x}$) P2 420 ± 160 ($1821e^{-0.00338x}$)	P1 585 ± 90 ($1317e^{-0.00244x}$) P2 570 ± 90 ($1485e^{-0.00252x}$)	P1 570 ± 20 ($1723e^{-0.00252x}$) P2 540 ± 90 ($1435e^{-0.00262x}$)
1-2 μs	P1 310 ± 60 ($3898e^{-0.00462x}$) P2 390 ± 130 ($2576e^{-0.00366x}$)	P1 510 ± 50 ($2126e^{-0.00285x}$) P2 520 ± 50 ($2104e^{-0.00278x}$)	P1 500 ± 60 ($2257e^{-0.00291x}$) P2 460 ± 60 ($2027e^{-0.00315x}$)
2-3 μs	P1 300 ± 60 ($4333e^{-0.00484x}$) P2 380 ± 120 ($2816e^{-0.00383x}$)	P1 450 ± 30 ($2963e^{-0.00323x}$) P2 470 ± 40 ($2594e^{-0.00306x}$)	P1 480 ± 30 ($2403e^{-0.00303x}$) P2 450 ± 80 ($1976e^{-0.00321x}$)
3-4 μs	P1 290 ± 60 ($5130e^{-0.00496x}$) P2 370 ± 100 ($3263e^{-0.00392x}$)	P1 410 ± 30 ($3514e^{-0.00351x}$) P2 420 ± 50 ($3010e^{-0.0034x}$)	P1 470 ± 40 ($2398e^{-0.00309x}$) P2 430 ± 70 ($2059e^{-0.00335x}$)

表 4-10. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 $OH(v=1-3)$ 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{rot} / K$	$v=2 T_{rot} / K$	$v=3 T_{rot} / K$
Nascent	P1/P2 420 ± 50	P1/P2 630 ± 30	P1/P2 630 ± 10
0-1 μs	P1/P2 360 ± 90 ($2392e^{-0.0040x}$)	P1/P2 580 ± 80 ($1406e^{-0.00248x}$)	P1/P2 560 ± 20 ($1536e^{-0.00257x}$)
1-2 μs	P1/P2 340 ± 80 ($3382e^{-0.00423x}$)	P1/P2 510 ± 50 ($2114e^{-0.00282x}$)	P1/P2 490 ± 50 ($2115e^{-0.00294x}$)
2-3 μs	P1/P2 330 ± 70 ($3610e^{-0.00435x}$)	P1/P2 460 ± 30 ($2756e^{-0.00313x}$)	P1/P2 460 ± 30 ($2318e^{-0.00313x}$)
3-4 μs	P1/P2 310 ± 70 ($4198e^{-0.00464x}$)	P1/P2 420 ± 30 ($3354e^{-0.00343x}$)	P1/P2 450 ± 40 ($2284e^{-0.00320x}$)

表 4-11. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-5 μs 內，產物 $OD(v=1-3)$ 之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	v=1 T_{rot} / K Low-J component	v=1 T_{rot} / K high-J component	v=2 T_{rot} / K Low-J component	v=2 T_{rot} / K high-J component	v=3 T_{rot} / K
Nascent	P1 246±30 P2 285±30	P1 1150±140 P2 990±280	P1 280±30 P2 290±10	P1 1070±160 P2 1000±80	P1 550±70
0-1 μs	P1 250±30 (4834e ^{-0.00584x}) P2 280±20 (5495e ^{-0.00522x})	P1 1090±120 (2385e ^{-0.00133x}) P2 940±230 (2361e ^{-0.00155x})	P1 280±30 (3025e ^{-0.00522x}) P2 290±10 (2747e ^{-0.00502x})	P1 1040±260 (1130e ^{-0.00132x}) P2 970±60 (1395e ^{-0.00148x})	P1 540±70 (1680e ^{-0.00269x})
1-2 μs	P1 240±30 (5300e ^{-0.0059x}) P2 270±70 (5019e ^{-0.00536x})	P1 980±300 (2301e ^{-0.00147x}) P2 860±110 (2565e ^{-0.00167x})	P1 260±30 (3707e ^{-0.00556x}) P2 280±10 (2902e ^{-0.00519x})	P1 940±120 (1471e ^{-0.00153x}) P2 920±300 (1653e ^{-0.00157x})	P1 500±80 (2111e ^{-0.00286x})
2-3 μs	P1 240±10 (6748e ^{-0.00596x}) P2 260±30 (5649e ^{-0.00547x})	P1 920±270 (2455e ^{-0.00157x}) P2 770±120 (2671e ^{-0.00187x})	P1 250±30 (4208e ^{-0.00585x}) P2 270±20 (2965e ^{-0.00531x})	P1 870±100 (1614e ^{-0.00166x}) P2 890±180 (1504e ^{-0.00162x})	P1 460±50 (2244e ^{-0.0031x})
3-4 μs	P1 240±50 (6291e ^{-0.00603x}) P2 250±20 (5603e ^{-0.00575x})	P1 740±110 (3201e ^{-0.00195x}) P2 710±300 (2477e ^{-0.00202x})	P1 240±30 (4740e ^{-0.00595x}) P2 265±30 (3784e ^{-0.00541x})	P1 780±50 (1852e ^{-0.00185x}) P2 750±360 (1480e ^{-0.00193x})	P1 430±40 (2258e ^{-0.00331x})

表 4-12. $O_3(0.018-0.022 \text{ Torr})/CH_3OD(0.104-0.106 \text{ Torr})$ 於 248 nm 雷射光解後 0-4 μs 內，產物 $OD(v=1-3)$ 之 P1 與 P2 分支合併適解之轉動溫度及初生態之轉動溫度。

Time	$v=1 T_{\text{rot}} / \text{K}$ Low-J component	$v=1 T_{\text{rot}} / \text{K}$ high-J component	$v=2 T_{\text{rot}} / \text{K}$ Low-J component	$v=2 T_{\text{rot}} / \text{K}$ high-J component	$v=3 T_{\text{rot}} / \text{K}$
Nascent	P1/P2 290±30	P1/P2 1150±110	P1/P2 290±30	P1/P2 1100±150	P1/P2 570±80
0-1 μs	P1/P2 270±30 (5216e ^{-0.00533x})	P1/P2 1030±100 (2345e ^{-0.00140x})	P1/P2 280±30 (2881e ^{-0.00514x})	P1/P2 1010±240 (1284e ^{-0.00143x})	P1/P2 540±80 (1680e ^{-0.00269x})
1-2 μs	P1/P2 250±30 (5226e ^{-0.00576x})	P1/P2 950±260 (2436e ^{-0.00151x})	P1/P2 270±40 (3694e ^{-0.00534x})	P1/P2 930±110 (1589e ^{-0.00155x})	P1/P2 500±80 (2111e ^{-0.00286x})
2-3 μs	P1/P2 240±10 (5798e ^{-0.00601x})	P1/P2 880±230 (2551e ^{-0.00164x})	P1/P2 260±30 (3955e ^{-0.00554x})	P1/P2 880±100 (1603e ^{-0.00164x})	P1/P2 460±50 (2244e ^{-0.0031x})
3-4 μs	P1/P2 240±50 (5944e ^{-0.00602x})	P1/P2 730±110 (2913e ^{-0.00197x})	P1/P2 250±30 (4529e ^{-0.00576x})	P1/P2 760±50 (1714e ^{-0.00189x})	P1/P2 430±40 (2258e ^{-0.00331x})

表 4-13. O(¹D)+CH₃OH 之反應，各振動態下 OH 低轉動激發組成與高轉動激發組成之佈居數，其中 v=0 及 v=4-5 為經由半對數作圖法外插所得到之結果，以斜體並括弧表示之。

OH	P _v (Low-J)	P _v (High-J)
v=0	(3363960)	(3532371)
v=1	2442810	2097730
v=2	1749170	1276240
v=3	1329348	795450
v=4	(995440)	(507900)
v=5	(762600)	(332260)

[註]：OH 之佈居數是由 OPUS 軟體積分所觀測到光譜譜線後，除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發性放射愛因斯坦係數，得到各轉動能階之相對佈居數。而實驗所觀測到轉動分佈之佈居數，分別乘上計算所得低轉動激發組成之 $ae^{-bE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ (E 為各振動態之轉動能量) 及高轉動激發組成之 $ce^{-dE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ ，可得到低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數。

表 4-14. $O(^1D)+CD_3OH$ 之反應，各振動態下 OH 與 OD 之佈居數，其中 OH($v=0, v=4-5$)及 OD($v=0, v=5-7$)為經由半對數作圖法外插所得到之結果，以斜體並括弧表示之。

$O(^1D)+CD_3OH$	$P_v(OH)$	$P_v(OD)$
$v=0$	<i>(8113800)</i>	<i>(3176280)</i>
$v=1$	3369570	2147560
$v=2$	2074180	1758450
$v=3$	707510	1396770
$v=4$	<i>(333460)</i>	844530
$v=5$	<i>(147620)</i>	<i>(702580)</i>
$v=6$		<i>(537280)</i>
$v=7$		<i>(415532)</i>
OH(1-3)/OD(1-4)	50.0/50.0	
OH(0-5)/OD(0-7)	57.3/42.7	

[註]：OH 與 OD 之佈居數是由 OPUS 軟體積分所觀測到光譜譜線後，過除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發性放射愛因斯坦係數，得到各轉動能階之相對佈居數。

表 4-15. O(¹D)+CD₃OH 之反應，各振動態下 OH 低轉動激發組成與

高轉動激發組成之佈居數，其中 v=0、v=4 和 v=5 為經由半

對數作圖法外插所得到之結果，以斜體並括弧表示之。

OH	P _v (Low-J)	P _v (High-J)
v=0	(2530270)	(3213320)
v=1	1698260	1671310
v=2	1157390	896040
v=3	807510	495180
v=4	(572010)	(282070)
v=5	(413140)	(165640)

[註]：OH 與 OD 之佈居數是由 OPUS 軟體積分所觀測到光譜譜線後

，過除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發

性放射愛因斯坦係數，得到各轉動能階之相對佈居數。而實驗

所觀測到轉動分佈之佈居數，分別乘上計算所得低轉動激發組

成之 $ae^{-bE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ (E 為各振動態之轉動能量) 及高轉動激發

組成之 $ce^{-dE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ ，可得到低轉動激發組成及高轉動激發

組成之佈居數。

表 4-16. $O(^1D)+CH_3OD$ 之反應，各振動態下 OH 與 OD 之佈居數，

其中 OH($v=0, v=4-5$)及 OD($v=0, v=5-6$)為經由半對數作圖

法外插所得到之結果，以斜體並括弧表示之。

$O(^1D)+CH_3OD$	OH	OD
$v=0$	<i>(1501820)</i>	<i>(3877100)</i>
$v=1$	1193180	1724250
$v=2$	1017430	1145890
$v=3$	780250	693730
$v=4$	<i>265300(642210)</i>	226640
$v=5$	<i>(519330)</i>	<i>(134200)</i>
$v=6$		<i>(67980)</i>
OH($v=1-4$)/OD($v=1-4$)	46.2/53.8	
OH($v=0-5$)/OD($v=0-6$)	41.8/58.2	

[註]：OH 與 OD 之佈居數是由 OPUS 軟體積分所觀測到光譜譜線後，過除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發性放射愛因斯坦係數，得到各轉動能階之相對佈居數。

表 4-17. $O(^1D)+CH_3OD$ 之反應，各振動態下 OD 低轉動激發組成與高轉動激發組成之佈居數，其中 $v=0$ 及 $v=5-7$ 為經由半對數作圖法外插所得到之結果，以斜體並括弧表示之。

OD	$P_v(\text{Low-J})$	$P_v(\text{High-J})$
$v=0$	<i>(1030990)</i>	<i>(1525012)</i>
$v=1$	831090	893160
$v=2$	613050	532840
$v=3$	528090	323790
$v=4$	415520	200420
$v=5$	<i>(337990)</i>	<i>(126370)</i>
$v=6$	<i>(277190)</i>	<i>(81154)</i>
$v=7$	<i>(229220)</i>	<i>(35380)</i>

[註]：OH 與 OD 之佈居數是由 OPUS 軟體積分所觀測到光譜譜線後，過除以對應之儀器響應函數、濾光片吸收度的校正以及自發性放射愛因斯坦係數，得到各轉動能階之相對佈居數。而實驗所觀測到轉動分佈之佈居數，分別乘上計算所得低轉動激發組成之 $ae^{-bE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ (E 為各振動態之轉動能量) 及高轉動激發組成之 $ce^{-dE}/(ae^{-bE}+ce^{-dE})$ ，可得到低轉動激發組成及高轉動激發組成之佈居數。

表 4-18：甲醇分子中 C-H 鍵、C-O 鍵和 O-H 鍵的鍵能[12]。

Process	$D_e(\text{kcal mol}^{-1})$	$D_o(\text{kcal mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	109.4	101
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	102.4	94.2
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	92.1	83.7



■ 參考資料：

1. K. W. Holtzclaw, J. C. Person, B. D. Green, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **49**, 3 (1993).
2. Mark C. Abrams, Summer P. Davis, M. L. P. Rao and Rolf Engleman, JR., JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY **165**, 57-74 (1994).
3. Y. Matsumi, Y. Inagaki, and M. Kawasaki, J. Phys. Chem. **98**, 3777-3781 (1994).
4. 反應位能圖、反應物、產物、中間產物與過度態結構為林明璋教授實驗室 Dr. M. T. Nguyen 所計算出來。
5. 反應位能圖、反應物、產物、中間產物與過度態結構為林明璋教授實驗室 Dr. Xu Zhen-Feng 所計算出來。
6. N. Goldstein and J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. **78**, 6725 (1983).
7. H.-b. Chen, W. D. Thweatt, J. Wang, G. P. Glass and R. F. Curl, J. Phys. Chem. **109**, 2207 (2005).
8. P. Warneck, International Geophysics Series, Vol. 41: Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press: San Diego, (1988).
9. Y. Gong, V. I. Makarov, and B. R. Weiner, Chem. Phys. Lett. **378**, 493 (2003).
10. C. W. Lu, S. L. Chou, Y. P. Lee, S. Xu, Z. F. Xu and M. C. Lin, J. Chem. Phys. **122**, 244314 (2005).
11. M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston, C. Vallance, G. C. Groenenboom, and O. S. Vasyutinskii, J Phys. Chem. A **108**, 7965 (2004).

12. W. Charles, Jr. Bauschlicher, S. R. Langhoff and S. P. Walch, J.
Chem. Phys. **96**, 450 (1992).

