

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用時域解析霍式轉換紅外光譜法研究 $O(^1D)$ 與氫氣

之反應動態學

**Reaction Dynamics of $O(^1D)$ with H_2 Studied with
Time-Resolved Fourier-Transform Infrared Emission
Spectroscopy**

研究生：黃上臻

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國 一百年 八月

中文摘要

吾人利用步進式時域解析霍氏紅外光光譜技術，研究 $O(^1D)$ 與氫氣之反應動態學。 $O(^1D)$ 以 248 nm 雷射光解 O_3 產生，與 H_2 反應後產生激發態的 OH，觀測產物 OH 之振轉動放光光譜，在 $O(^1D)+H_2$ 實驗中，可觀測到產物 OH 之最高振動態到 $v = 4 (J' = 14.5)$ ，而最高轉動躍遷能階 $J' = 25.5 (v = 1)$ 之放光。

利用 GRAMS 軟體在 0.6 cm^{-1} 的解析度下用模擬光譜模擬重疊之 F_1 、 F_2 以及 e 、 f 奇偶性之譜線，以得到其轉動及振動態分佈，然而光譜的訊號與雜訊比不夠好造成不夠理想的誤差範圍。在實驗的誤差範圍內，各振動態的 P_1 、 P_2 以及 e 、 f 分支之轉動分佈沒有明顯差異，將 e 、 f 奇偶性合併之 P_1 、 P_2 分支有相同的分佈趨勢。 e 、 f 分支之比值受到轉動弛緩的影響不明顯，且與雷射誘發螢光法的實驗結果不一致，有待進一步探討。

將 P_1 、 P_2 以及 e 、 f 分支合併之各振轉動分佈與 Yang 等人的實驗結果以及理論計算的預測值做比較有良好的一致性，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，所得到各振動態 ($v = 1-4$) 的轉動溫度分別約為 $88600 \pm 500 \text{ K}$ 、 $31000 \pm 300 \text{ K}$ 、 $10300 \pm 400 \text{ K}$ 以及 $3400 \pm 200 \text{ K}$ ，平均轉動能量為 $38.1 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，觀測到產物各振動態的分佈為 $(v = 1) : (v$

$= 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1 : 0.81 : 0.7 : 0.41$ ，平均振動溫度約為 28800

± 300 K，平均振動能量為 27.4 ± 3.5 kJ mol⁻¹。



英文摘要

The OH radical is known to play an important role in the atmosphere. It is formed by reactions of O atoms with H-containing molecules. The $O(^1D) + H_2$ reaction, the simplest yet one of the most fundamental reactions, has been extensively studied by many research groups using various techniques. Typically the sensitive laser-induced fluorescence (LIF) technique is employed for detection of OH. However, because of predissociation of OH at higher rotational and vibrational levels, detection of OH in these states are difficult. Although Rydberg tagging technique¹ provides detailed information on the vibrational-rotational distribution of OH product, F_1/F_2 and e/f components but except for $v=4$ of OH were unresolved.

We employed a step-scan Fourier-transform IR spectrometer to observe emission spectrum of OH emission ($v = 1-4$) produced from the reaction $O(^1D) + p-H_2$ in the spectra region $2300-3900\text{ cm}^{-1}$. $O(^1D)$ was produced by photolysis of O_3 with light from a KrF excimer laser at 248 nm. Upon irradiation of a flowing mixture of O_3 (38 mTorr) and $p-H_2$ (76 mTorr) at 248 nm, emission of OH from highly internally excited states appeared within 2 μs , followed by rapid relaxation. The preliminary data at resolution of 0.6 cm^{-1} , we were able to resolve most spectral line and derive population for each of the e/f and F_1/F_2 component. A small preference of the e/f propensity indicates that the reaction intermediate is short-lived.

誌謝

首先要感謝我的指導教授-李遠鵬老師，在實驗上的許多指導，訓練我們的邏輯，培養我們獨立思考的能力，讓我了解實驗背後的意義，感謝您這些日子的教導。

另外，還要感謝實驗室的學長姐，MOMO、韓慧玲學姊、鄭棋文學長、黃郁璇學姐、姚仕文學長、陳建亨，帶領我認識實驗室的各套系統，不厭其煩的回答我的問題。感謝實驗室的夥伴，陳勁達、李俞範、孔令鈞，實驗室的學弟妹，林震洋、傅龍、林書毓，以及其他實驗室同學們，謝謝你們在研究生生活中帶給我許多歡笑與鼓勵。

最後要感謝我的父母，謝謝你們在我的求學路上給我不斷的支持，讓我能夠專心在課業上以及做自己想做的事，希望我從今以後能夠更加獨立，不讓你們擔心。最後的最後要感謝我的精神支柱-詩涵，從大學到研究所，一路有妳在我背後默默的支持與鼓勵，總是容忍我的不成熟及任性，謝謝妳，有妳真好，讓我有勇氣可以往人生的下一個階段前進。

上臻

2011年8月

目 錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	iv
第一章 緒論	1
附圖.....	6
附表.....	8
參考文獻.....	10
第二章 實驗原理	13
2.1 霍式轉換紅外光譜儀.....	13
2.2 霍式轉換紅外光譜儀之優點.....	19
2.3 步進式掃描時間解析霍式轉換紅外光譜法.....	21
附圖.....	25
2.4 參考資料.....	32
第三章 實驗裝置	33
3.1 實驗裝置.....	33
3.1.1 光解雷射系統:.....	33
3.1.2 反應系統:.....	33
3.1.3 偵測系統:.....	34
3.1.4 其他周邊儀器:.....	35
3.2 實驗準備工作.....	36
3.2.1 裝置 Welsh cell:.....	36
3.2.2 架設 CaF ₂ 透鏡組:.....	36
3.2.3 反應槽對光:.....	36
3.2.4 氣體流速校正:.....	38

3.2.5 光譜儀與周邊儀器之訊號連接及條件設定:.....	40
3.2.6 儀器光學響應曲線之測量:.....	42
3.2.7 移動鏡穩定時間的測量:.....	44
3.2.8 反應物之配置與純化:.....	44
3.3 實驗步驟.....	47
3.3.1 光譜儀對正:.....	47
3.3.2 量測產物放光訊號:.....	48
3.4 數據處理.....	49
3.4.1 放光譜線和轉動能階佈居數關係:.....	49
3.4.2. OH 分子之各量子態能量、躍遷譜線位置及自發性愛因斯坦係數:.....	50
3.4.3 產物能量分析:.....	52
附圖.....	54
附表.....	62
3.5 參考資料.....	72
第四章 實驗結果與討論.....	73
4.1 $O_3 + p\text{-H}_2$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜.....	73
4.2 2400–3900 cm^{-1} 光區 OH 分子放射光譜之分析.....	73
4.3 產物 OH 之轉動分佈.....	74
4.4 產物 OH 之振動分佈.....	80
4.5 $O_3 + p\text{-H}_2 + \text{Ar}$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜.....	82
附圖.....	85
附表.....	122
4.6 參考資料.....	125
第五章 結論.....	126

第一章 緒論

臭氧在大氣層中所佔的比例雖然不高，但是在地球大氣層的化學反應扮演著特殊且重要的角色[1]。如圖(1-1)所示，臭氧的濃度隨著距海平面的高度而變化，在距海平面約 25—30 公里之區域就是所謂的臭氧層(ozone layer)。臭氧層可以吸收來自太陽輻射的紫外光，保護地球上的生物免於受紫外光的傷害。當臭氧吸收波長小於 310 nm 的光時，會解離產生氧原子與氧分子：



兩產物都是處於電子激發態，其中， $\text{O}(^1\text{D})$ 是第一電子激發態的氧原子，相較於電子基態的 $\text{O}(^3\text{P})$ ，能量約高出 190 kJ mol^{-1} ，而 O_2^* 為第一基發態的氧分子，比基態氧分子能量高出約 92 kJ mol^{-1} 。 $\text{O}(^1\text{D})$ 具高反應性，是啟動大氣中許多反應的重要起始物。了解臭氧光解產生 $\text{O}(^1\text{D})$ 的產率以及 $\text{O}(^1\text{D})$ 在大氣中的反應，對大氣化學相當重要[2]。

OH 自由基在大氣層和燃燒化學(combustion chemistry)中也相當重要[3]。 OH 自由基的來源有很多，其中 $\text{O}(^1\text{D})$ 和 H_2O 反應與 $\text{O}(^1\text{D})$ 和 H_2 反應產生 OH 自由基是最常見的反應。 OH 自由基具高反應性會和其他分子反應產生 HO_x ，進一步影響到地球的臭氧層[4]。在學術研究上 $\text{O}(^1\text{D})$ 和 H_2O 反應也常被當成是雙分子反應的簡易模型來研究，因此研究 $\text{O}(^1\text{D})$ 和 H_2 的反應有助於我們了解大氣中的化學。

已有多組實驗組報導過 $O(^1D)$ 和 H_2 的反應動力學研究， $O(^1D)$ 和 H_2 的反應速率可表示為 $k=2.7\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5]。Kuntz 等人推論 $O(^1D)$ 和 H_2 反應的可能途徑，如圖(1-2)所示，分別為氧原子插入到氫氣分子中再斷鍵形成 OH 自由基的插入/斷鍵(insertion/elimination)路徑，以及氧原子直接擷取(abstraction)氫原子的路徑 [6][7]。

在插入/斷鍵反應中，氧原子插入到氫氣分子會先經由無能障(barrierless)的路徑到 $89.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 的位能井(potential well)形成生命期 $\tau = 4.0\times 10^{-13} \text{ sec}$ 的基態電子態的 H-O-H 中間產物(intermediate)，再斷鍵產生 OH 自由基。而直接擷取氫原子的反應，則需先越過很小的能障($< 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$)到 Π 位能面(potential energy surface, PES)，產生 OH 自由基。因此在低碰撞能量(collision energy)的條件下以插入/斷鍵的機制為主要的反應，只有在反應的碰撞能量高於 7.5 kJ mol^{-1} 時，直接擷取氫原子的機制才會有較高的貢獻 [8]。在理論計算方面，量子力學計算與準經典軌跡計算(quasiclassical trajectory, QCT)搭配新的 *ab initio* 計算的位能面(potential energy surface, PES)驗證大部分的反應路徑經由插入/斷鍵機制，也與許多研究組的實驗結果符合 [9~17]。

在早期 $O(^1D)+H_2$ 的實驗與理論計算認為反應會經過與 H_2O 的

$1^1A'$ 基態相似的位能面形成中間產物再斷鍵成產物 $OH+H$ ，為反應主要的機制。近年來，Guo 等人[18]認為電子激發態的反應位能面也有參與反應，他們認為當反應碰撞能量增加時， $1^1A''$ 和 $2^1A'$ 電子激發態的反應位能面顯得越來越重要， $1^1A''$ 電子激發態的反應位能面與基態產物 $OH(X^2\Pi)$ 相關聯，而 $2^1A'$ 電子激發態的反應位能面則與激發態產物 $OH(A^2\Sigma^+)$ 相關聯且與 $1^1A'$ 基態的反應位能面耦合。Larrégaray 等人[19]認為在低碰撞能量下， $1^1A''$ 電子激發態和 $2^1A'$ 電子激發態的反應位能面貢獻不大，應該只需考慮 $1^1A'$ 基態的反應位能面即可。

在化學動態學方面，利用紅外化學放光 (infrared chemiluminescence, IC) [20]、雷射誘發螢光法 (laser-induced fluorescence, LIF)、化學雷射 (chemical laser, CL) [21]測量等技術，已有產物 OH 內能分佈的報導如表(1-1)所整理。Wiesenfeld 等人利用雷射誘發螢光法，將產物 OH 分子激發至電子激發態，再量測其放射之螢光，可以得到 OH 的振動相對佈居數。他們以驚異分析 (surprisal analysis) 產物 OH 的能量分佈結果，分析振動之分支比為 $(v=1)/(v=0) = 0.83-0.85$ [22]，與 $(v=3)/(v=2) = 0.39-0.41$ [23]。OH 的振動態分佈也有與多組軌跡計算等理論計算相互比較如表(1-2)所示。

Wiesenfeld 等人[24]認為，中間產物 H-O-H 解離後 π 軌域與 OH 分子軸垂直者為 π^+ ($\Pi(A')$)，也就是 e parity，與 OH 分子軸平行者

為 $\pi^-(\Pi(A''))$ ，也就是 f_{parity} 。當氫原子離開時，未配對的電子容易在旋轉平面上形成，另一方面，化學鍵的形成有連續性，軌域要指向氫原子的方向，也就是在旋轉平面上，因此傾向於 $\pi^+(\Pi(A'))$ 分支的分佈，而不是 $\pi^-(\Pi(A''))$ 分支，因此他們利用 π^+ 與 π^- 的比值驗證此一現象。Gericke 等人[25]也在雷射誘發螢光法實驗發現 π^+ 大於 π^- 的現象，Alexander 等人[26]利用統計模型和 ab initio 計算的反應位能面預測 OH 的旋轉軌域耦合和 Λ 成雙在不同碰撞能量下的一些現象，Alexander 等人[26]定義 Λ 成雙的極化比值為：

$$f_{\Lambda} = \frac{P[\Pi(A')] - P[\Pi(A'')]}{P[\Pi(A')] + P[\Pi(A'')]} \quad (2)$$

其中 $P[\Pi(A')]$ 與 $P[\Pi(A'')]$ 表示 π^+ 與 π^- 的佈居數。Alexander 等人[26]預測的比值皆為正值，結果顯示偏好形成 $\pi^+(\Pi(A'))$ 分支。

Gericke 等人[25]的極化比值與 Alexander 等人[26]相比較只在於定義上不同，實驗結果仍然顯示偏好 $\pi^+(\Pi(A'))$ 分支。

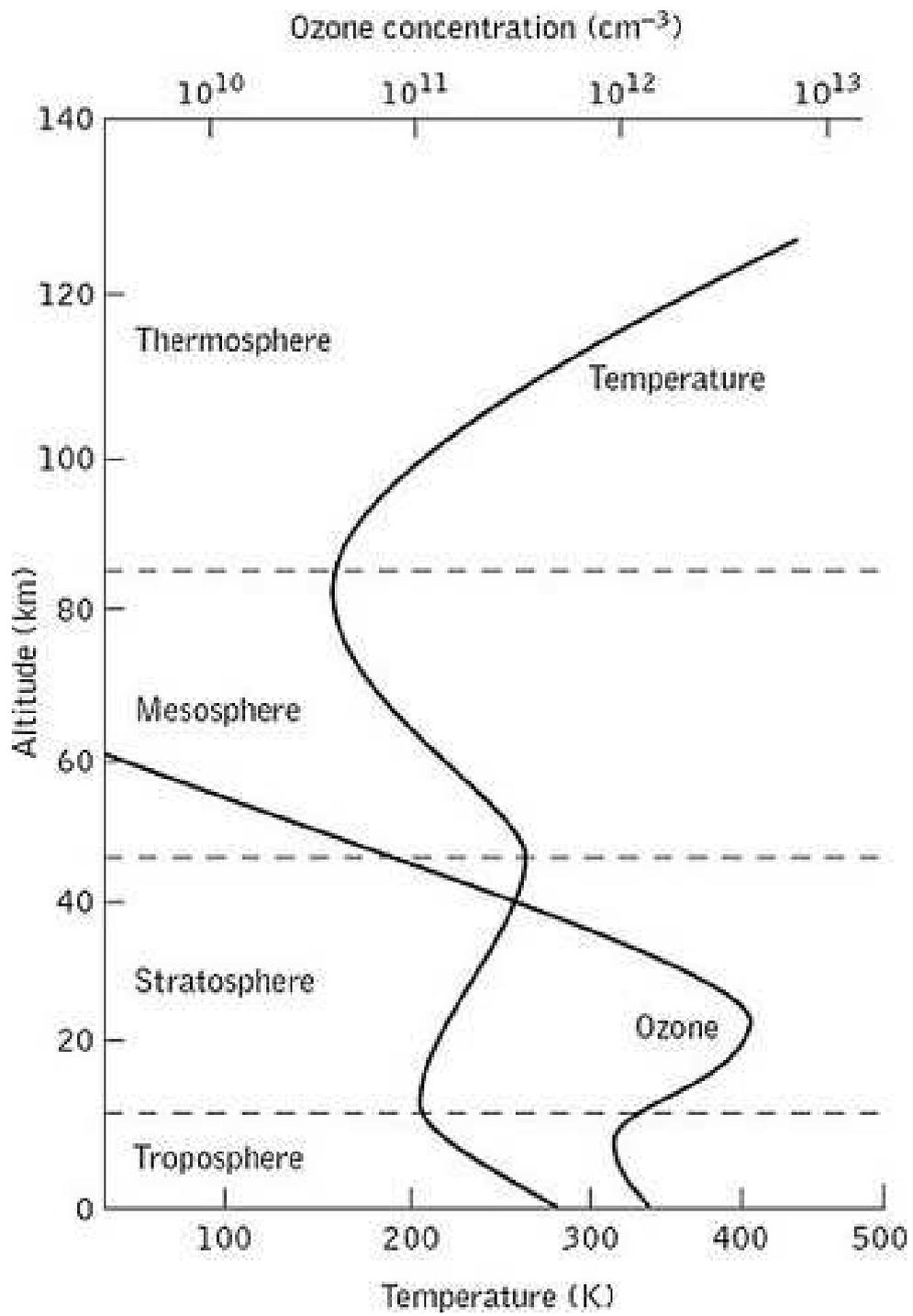
在早期利用雷射誘發螢光法偵測 OH 的較高振動態會有預解離 (predissociation) 的現象 [27]，無法一次得知所有振動態 ($v = 0-4$) 的正確佈居數分佈資訊，因此 Yang 等人利用高解析度的雷德堡“標籤”飛行時間 (Rydberg “tagging” time-of-flight) 技術，將產物之一的氫原子分別用波長 121.6 nm 及波長 365 nm 的雷射兩階段激發到高雷德堡態 (Rydberg state, $n \approx 50$) 後游離，以偵測氫原子的移動能。由於氫

原子沒有內能，根據能量守恆，產物的內能將全部分給 OH 自由基，因此藉由氫原子的移動能的測量可以得知 OH 的內能分佈 [28]。

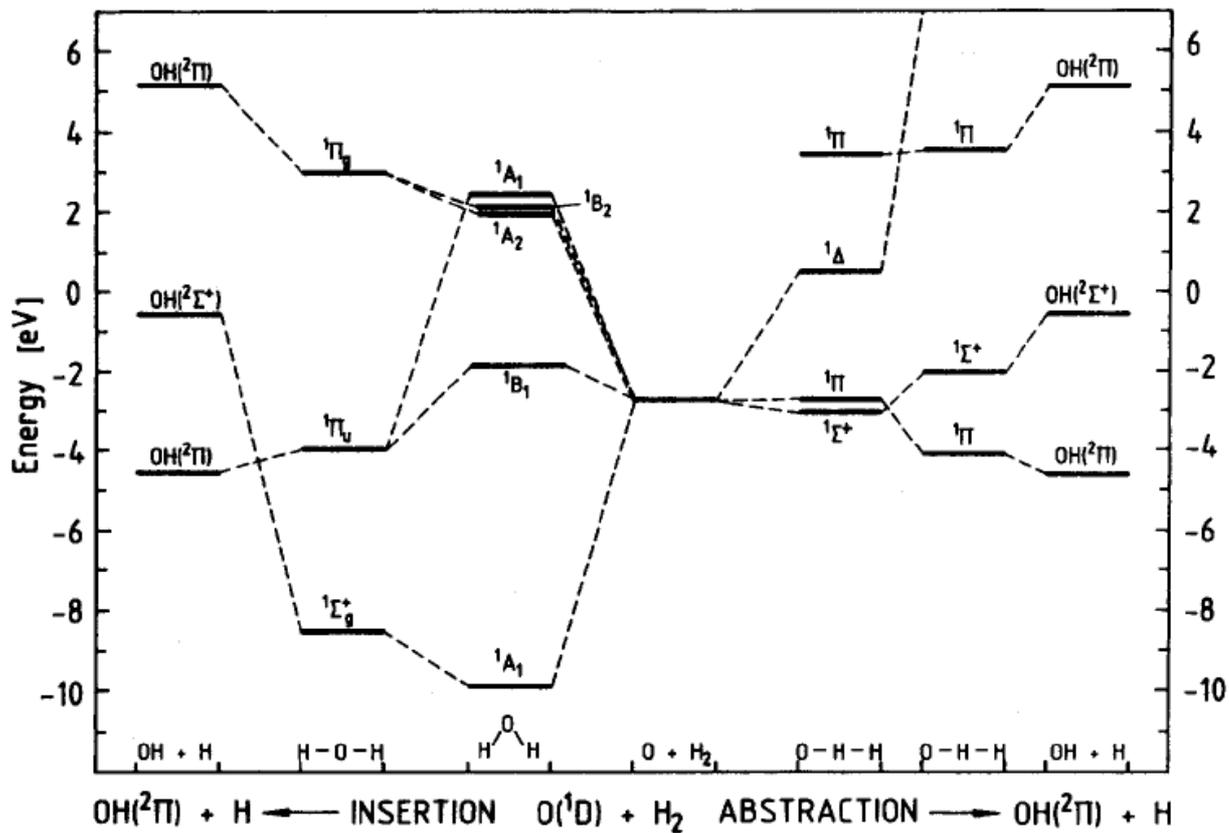
Yang 等人從實驗結果得知 OH 的各振動態分支比為 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4) = 1:0.86:0.77:0.52:0.26$ ，與量子力學計算所得到之分支比 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4) = 1:0.85:0.76:0.61:0.31$ 接近 [29]。然而，受限於實驗的解析度，除了振動態 $v=4$ 之外，他們無法識別出因為自旋軌道分裂 (spin orbit splitting) 的 F_1 和 F_2 與 e 和 f 奇偶性的分佈資訊也無法得到。

到目前為止，各個振動態下 F_1 、 F_2 、 e 、 f 奇偶性的資訊不夠完整。本實驗利用步進式時間解析霍氏轉換紅外放射光譜法搭配短脈衝之準分子光解雷射以研究 $O(^1D)$ 和 H_2 反應後之產物的紅外放光，可以全面性的觀測所有譜線，並將實驗觀測到產物 OH 的內能分佈與之前其他實驗組的結果做一比較與討論，希望可以對此反應系統之動態學有較詳盡的瞭解。

附圖



圖(1-1) 臭氧濃度隨與海平面距離之變化圖 [30]。



圖(1-2) $\text{O}(^1\text{D})$ 和 H_2 反應的途徑。分別為氧原子插入到氫氣分子中再斷鍵形成 OH 自由基的插入/斷鍵(insertion/ elimination)路徑，以及氧原子直接擷取(abstraction)氫原子的路徑 [6][7]。

附表

表(1-1) 各個實驗組所測量的 OH 振動態相對分佈比較表

Method ^a	Populations					Ref.
	v = 0	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4	
LIF	1	0.83				22
LIF			1	0.39		23
IR-CL		0.89	1	0.96	0.55	20
Chemical laser	1	0.69	0.63	0.51	0.36	21
Rydberg tagging	1	0.86	0.77	0.55	0.26	29

^aLIF = laser-induced fluorescence; IR-CL = infrared chemiluminescence.



表(1-2) 不同理論計算方法預測的 OH 振動態相對分佈比較表

Method ^a	Populations					Ref.	Collision energy (kJ mol ⁻¹)
	v = 0	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4		
QCT	1	0.79	0.63	0.38	0.15	29	0.6
QM	1	0.85	0.76	0.61	0.31	29	0.6
MC	1	0.81	0.58	0.29	0.01	31	-
QRS	1	0.45	0.68	0.81	0.13	32	21
DIM	1	0.87	0.55	0.3	0.15	33	8

^aQCT = quasiclassical trajectory; QM = quantum mechanical; MC = Monte Carlo simulation; QRS = quantum reactive scattering; DIM = diatomics in molecules.



参考文献

- [1] R. P. Wayne, *Current Science* **63**, 711 (1992).
- [2] H. A. Michelsen, R. J. Salawitch, P. O. Wennberg and J. G. Anderson, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2227 (1994).
- [3] G. Dixon-Lewis and D. J. Williams, *Comprehensive Chemical Kinetics*, eds. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, **17** (1977).
- [4] P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988.
- [5] R. F. Heidner and D. Husain, *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 819 (1973).
- [6] R. Polak, I. Paidarova, and P. J. Kuntz, *J. Chem. Phys.* **87**, 5 (1987).
- [7] P. J. Kuntz, B. I. Niefer, and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **88**, 6 (1988).
- [8] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman, and E. R. Fisher, *J. Chem. Phys.* **76**, 4468 (1982).
- [9] M. H. Alexander, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **121**, 11 (2004).
- [10] P. M. Aker, and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **85**, 3 (1986).
- [11] P. J. Kuntz, B. I. Niefer, and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **88**, 6 (1988).
- [12] S. Y. Lin and H. Guo, *J. Phys. Chem.* **113**, 16 (2009).
- [13] F. J. Aoiz, L. Banares, J. F. Castillo, M. Brouard, W. Denzer, C. Vallance, P. Honvault, J. Dobbyn, and P. J. Knowles, *Phys. Rev. Lett.* (submitted).
- [14] G. C. Schatz, A. Papaioannou, L. A. Pederson, L. B. Harding, T. Hollebeek, T.-S. Ho, and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **107**, 2340 (1997).

- [15] S.-H. Lee and K. Liu, *J. Chem. Phys.* **111**, 4351 (1999).
- [16] A. J. Alexander, F. J. Aoiz, L. Banares, M. Brouard, V. J. Herrero, and J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 313 (1997).
- [17] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman, and E. R. Fisher, *J. Chem. Phys.* **76**, 9 (1982).
- [18] S. Y. Lin, and H. Guo, *J. Phys. Chem. A* **113**, 16 (2009).
- [19] A. R. Santamaría, M. L. G. Martínez, T. G. Lezana, J. R. Soneira, L. Bonnet and P. Larrégaray, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8136 (2011).
- [20] J. E. Butler, R. G. MacDonald, D. J. Donaldson, and J. J. Sloan, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 183 (1983).
- [21] Y. Huang, Y. Gu, C. Liu, X. Yang, and Y. Tao, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 432 (1986).
- [22] J. E. Butler, G. M. Jursich, I. A. Watson, and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **84**, 10 (1986).
- [23] C. B. Cleveland, G. M. Jursich, M. Trolier, and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **86**, 6 (1987).
- [24] C. B. Cleveland, G. M. Jursich, M. Trolier, and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **86**, 6 (1987).
- [25] K. Mikulecky, and K. H. Gerick, *J. Chem. Phys.* **96**, 10 (1992).
- [26] M. H. Alexander, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **121**, 11 (2004).
- [27] R. A. Sutherland and R. A. Anderson, *J. Chem. Phys.* **58**, 1226 (1973).
- [28] X. Liu, J. J. Lin, S. Harich, G. C. Schatz, X. Yang, *Science* **289**, 1536 (2000).

- [29] F. J. Aoiz, L. Banares, V. J. Herrero, B. Martinez-Haya, P. Honvault, J. M. Launay, X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, C. C. Wang, and X. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 24 (2002).
- [30] J. E. Harries, *Earthwatch: the Climate from Space*. Ellis Horwood, Chichester (1990).
- [31] K. Rynefors, P. A. Elofson, and L. Holmlund, *Chem. Phys.* **100**, 53 (1985).
- [32] J. K. Badenhop, H. Koizumi, and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **91**, 142 (1989).
- [33] P. J. Kuntz, B. I. Niefer, and J. J. Sloan, *Chem. Phys.* **151**, 77 (1991).



第二章 實驗原理

霍氏轉換紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectrometer)的發展，取代傳統分光式光譜儀(dispersive spectrometer)，在研究大氣化學、環境化學、工業生產等領域，提供更方便且更快速的方法；近年來，時域解析紅外光譜法(time-resolved FT-IR spectroscopy)的技術，對於不穩定或生命期短暫的物種已經可以成功的監測，使研究領域更加擴展。

2.1 霍式轉換紅外光譜儀

霍氏轉換紅外光譜儀最主要的構造就是干涉儀(interferometer)，為 1891 年由 Michelson [1]發明，干涉儀的構造由分光鏡(beamsplitter)、固定鏡(fixed mirror)、移動鏡(moving mirror)所組成 [2]，如圖(2-1)所示，當光線以平行光進入干涉儀，經過分光鏡分光，一半的光會穿透分光鏡到達固定鏡，另一半的光則反射到移動鏡；由固定鏡反射回的光再經由分光鏡分光，一半反射往偵測器，一半穿透往光源方向；由移動鏡反射回的光經由分光鏡分光，一半反射往光源方向，一半穿透往偵測器。兩道往偵測器的光會在分光鏡後重合，再到達偵測器。因為移動鏡的位置不同會造成兩道光所走的距離不一樣而產生光程差(path difference)，使兩道光的相位差(phase difference)改變。以單色光源為例，光程差為波長的整數倍時，兩束

光同相位造成建設性干涉，偵測器所偵測到的訊號強度最強；光程差為波長的 $n+1/2$ 倍 (n 為整數) 時，兩束光反相位造成破壞性干涉，偵測器所偵測到的訊號強度為零。移動鏡隨時間定速移動時，光程差也會隨著時間變化，而可以得到隨時間變化的干涉光譜 (interferogram)。

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

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\delta) e^{2\pi i \bar{\nu} \delta} d\delta \quad (1)$$

假設 $I_0(\delta)$ 為波長 λ_1 的單色光源之干涉結果， $I_0(\delta)$ 與光程差 δ 的關係以下式表示：

$$I_0(\delta) = 0.5I(\bar{\nu}_1) \left[1 + \cos\left(2\pi\frac{\delta}{\lambda_1}\right) \right] = 0.5I(\bar{\nu}_1) [1 + \cos(2\pi\bar{\nu}_1\delta)] \quad (2)$$

可以看做是兩個函數的加成，要轉換出傳統光譜，只需要隨 δ 不同而變化的 $0.5I(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi\bar{\nu}_1\delta)$ 部分。 $I_0(\delta)$ 可以進一步改寫成：

$$I(\delta) = 0.5I(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi\bar{\nu}_1\delta) \quad (3)$$

$I(\delta)$ 為此光源的干涉譜，若考慮光學元件對特定頻率的光有一響應值 $H(\bar{\nu}_1)$ ， $I(\delta)$ 要修正為：

$$I(\delta) = 0.5H(\bar{\nu}_1)I(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi\bar{\nu}_1\delta) = B(\bar{\nu}_1) \cos(2\pi\bar{\nu}_1\delta) \quad (4)$$

連續光源可視為不同頻率的光干涉結果的加成：

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

$I(\delta)$ 即為 $B(\bar{\nu})$ 的霍氏餘弦轉換(cosine Fourier transform)，可利用逆霍氏餘弦轉換(inverse cosine Fourier transform) 由 $I(\delta)$ 得到 $B(\bar{\nu})$:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta \quad (6)$$

圖(2-2)所示為不同光源其干涉現象，圖(2-2a)為單頻率光數之干涉圖，為一簡單的餘弦波；圖(2-2b)為兩束不同頻率之單色光干涉結果；圖(2-2c)為多光源之干涉圖。

理想的干涉譜應該要左右對稱，以兩倍的 $\delta = 0$ 到 $+\infty$ 積分來表示:

$$B(\bar{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta \quad (7)$$

但是移動鏡移動的距離有限，所以(7)式必須修正才是實驗所量測的干涉譜；假設移動鏡移動時的最大光程差為 L ，則 $I'(\delta)$ 可表示為偵測器所量測到光程差 $\delta = -L$ 到 L 的干涉譜，相當於連續干涉譜 $(-\infty < \delta < \infty)$ 在光程差 L 處被截斷(truncated)。吾人引進閘式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$:

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

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

有限光程差所測得之干涉譜 $I'(\delta)$ 為理想干涉譜 $I(\delta)$ 乘以閘式截斷函數 $D(\delta)$:

$$I'(\delta) = I(\delta) \times D(\delta) \quad (8)$$

再利用霍氏餘弦轉換可得傳統光譜 $B'(\bar{\nu})$:

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

式(8)中的兩函數也可以各自做霍氏餘弦轉換後再進行卷積

(convolution):

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta = 2L \text{sinc}(2\pi\bar{\nu}\delta) \equiv f(\bar{\nu}) \quad (10)$$

$$B'(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\bar{\nu}') f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}' \quad (11)$$

$B'(\bar{\nu})$ 為實驗中所量測之真實光譜，*代表卷積。霍氏餘弦轉換後之閘式截斷函數為一 sinc 函數($\text{sinc } x = \sin x/x$)，此 $f(\bar{\nu})$ 函數定義為儀器譜線形狀函數(instrumental line shape function)，形狀如圖(2-3a)所示，以單色光 $\bar{\nu}_1$ 為例，(10)式可簡化為:

$$B'(\bar{\nu}_1) = 2LB(\bar{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_1)L] \quad (12)$$

原本無限窄的單色光譜線因閘式截斷函數修正，使譜線變寬影響解析度，且在譜線位置附近產生小的側波(side lobe)造成其他位置譜線判定的困難。如圖(2-3b)所示，閘式截斷函數所產生之主峰半高寬(full width at half-height, FWHM)為 $0.605/L$ ，測波之強度約為主峰強度的21.7%。

如果要減少側波的干擾，可以選擇其他函數取代閘式截斷函數 $D(\delta)$ ，此類函數稱之為削足(apodization)函數。表(2-1)列出幾種常用的削足函數及效果[3]。一般來說，削足函數產生的側波越小，主峰半高寬就越高，可依訊號強弱選擇適合之削足函數。

光譜儀的最高解析度與移動鏡造成的最大光程差(L)有關。如圖(2-4)所示，假設兩道單色光頻率 ν_1 、 ν_2 ，兩頻率的關係為 $9\nu_1 = 10\nu_2$ ，頻率差為光譜解析度 $\Delta\nu = 0.1 \times \nu_1$ 。如果要完全解析 ν_1 及 ν_2 ，則移動鏡至少要達到兩波長的最小整數倍才行，即 $L = 10\lambda_1 = 9\lambda_2$ ；光譜可能的最大解析度為最大光程差的倒數：

$$\Delta\nu = 1/L \quad (13)$$

此外，光譜儀中移動鏡的穩定度也會影響光譜的解析度。

光學元件或電子濾波器會對不同頻率的光有相位延遲($\theta(\bar{\nu})$, phase lag)的效應，為了修正此響應值，式(5)可修正為：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos[2\pi\bar{\nu}\delta - \theta(\bar{\nu})] d\bar{\nu} \\ &= \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) [\cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \cos(\theta(\bar{\nu})) + \sin(2\pi\bar{\nu}\delta) \sin(\theta(\bar{\nu}))] d\bar{\nu} \end{aligned} \quad (14)$$

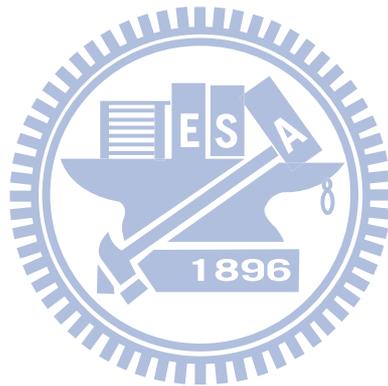
上式中 $\theta(\bar{\nu})$ 相當於在原本的餘弦函數中引入正弦函數，使干涉譜變得稍微不對稱，進行霍氏餘弦轉換將會導致光譜上的誤差，因此要進行相位校正以取得正確的傳統光譜。將干涉譜做霍氏餘弦轉換可得 $F_{\sin}\{I(\delta)\}$ ，將干涉譜做霍氏正弦轉換可得 $F_{\cos}\{I(\delta)\}$ ，於是可得到相位角：

$$\theta(\bar{\nu}) = -\arctan \frac{F_{\sin}\{I(\delta)\}}{F_{\cos}\{I(\delta)\}} \quad (15)$$

在霍氏轉換光譜儀中，光程差可利用連續單色光源(如：globar)的干涉結果來定位，以連續波長的 globar 光源來說，任何波長的光

在 $\delta = 0$ 時為完全建設性干涉，強度最大；但 $\delta > 0$ 則不同波長的光因破壞性干涉使強度迅速變小，因此容易用來定位零光程差(zero path difference, ZPD)的絕對位置。吾人在取數據前，先利用光譜儀的紅外光源(globar)對正(alignment)干涉儀，以做為光程差為零之參考點，確保每張干涉圖譜的起始點一致。

光譜儀中利用氦氖雷射(波長為 632.8 nm)干涉譜之零交叉點(zero crossing)位置精準定位取樣相對之光程差，相鄰兩零交叉點間隔為 316.4 nm。



2.2 霍氏轉換紅外光譜儀之優點

霍氏轉換紅外光譜儀與傳統光譜儀相較，有以下優點：

1. 高光通量(throughput dvantage):

由於干涉儀並無光柵或狹縫等裝置，而是利用光圈來限制散射的角度，相較於單光儀，透光率較高，但雜訊也比較高，偵測器所能量測到的能量比傳統光譜儀大，可提高偵測靈敏度。高光通量優點也叫做 Jacquinot 優點 [4]。

2. 多重波長之優點(multiplex advantage):

傳統掃描式光譜儀在特定時間只能觀測特定之波長，全光譜需要掃描波長才能得到，干涉儀卻能同時偵測所有波長，以更短時間截取整段光區的光譜；此外在相同光區相同解析度下，干涉儀可以做多次掃描以平均光譜，提高訊號與雜訊比(掃描 M 次，可提高雜訊比 $(M)^{1/2}$ 倍)。多重波長優點也稱為 Fellgeet 優點 [5]。

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

干涉儀是利用內部的氦氖雷射來測定光程差，相對於傳統分光儀之波長精確度取決於光柵之角度與狹縫的控制，較為精準，光譜精確度可達 0.001 cm^{-1} 。高波數精確性優點也叫做 Connes 優點 [6]。

4. 高解析度(high resolution):

霍氏轉換紅外光譜儀的最高解析度由移動鏡移動的最大距離來

決定，干涉儀的理論解析度為 $\Delta\bar{\nu} = (2l)^{-1}$ ， l 為移動鏡移動的距離，解析度與移動鏡移動距離的兩倍成反比。目前市售霍氏轉換光譜儀的最大解析度可達 0.001 cm^{-1} 。

5. 抑制散色光(stray-light):

傳統分光儀需要利用光柵來分光，但非選擇性的光會從狹縫處散逸出來。干涉儀掃描時已對偵測訊號調頻(modulation)，具周期性變化的訊號才會被偵測。如果移動鏡以速率 v 移動，掃描波數為 σ 的單色光，偵測器測得頻率為 $2v\sigma$ 的訊號。不同波數訊號受到不同調頻頻率，可選擇適當的濾波器，有效抑制散色光。

6. 應用廣泛(versatile):

利用霍式轉換紅外光譜儀，只需選擇適宜的光源、分光片、偵測器、鏡片的光學元件即可偵測各光區的光譜；再搭配如氣相層析儀(GC)、液相層析儀(LC)等，可進行多用途的應用，是一種多功能的光譜儀。

2.3 步進式掃描時間解析霍式轉換紅外光譜法

傳統霍氏轉換光譜儀受限於移動鏡須以固定的移動速率移動，完成一次完整的掃描需時間至少數十毫秒，如果光譜的解析度要求越高，所需的時間就越多，因此無法鑑定不穩定的物種與時間解析的研究。步進式掃描(step-scan)可以克服這個問題。

步進式掃描最早是在 1970 年，由 Murphy 和 Sakai [7] 等人發展出類比取樣方式取得了時間解析紅外放光光譜(time-resolved infrared emission spectra)。到了 1975 年，改以數位化取樣 [8, 9]，時間解析度可達 $50 \mu\text{s}$ ，光譜解析度為 2 cm^{-1} 。Hancock [10] 等人在 1989 年發明了停止一掃描模式。1992 年，Dai 研究組亦利用步進式掃描模式進行化學動態學之研究 [11, 12]。近年來經過許多研究與改進，步進式掃描已漸趨成熟，可應用於化學動態與動力學研究。

步進式掃描方式的移動鏡並非連續地移動，而是停留在氦氖雷射干涉譜之零交叉點位置上 [13, 14]，等待移動鏡穩定後才觸發反應擷取訊號。移動鏡穩定所需時間稱之為定位時間(settling time)。移動鏡精準的停留在定位點上，精準度可達 $\pm 0.2 \text{ nm}$ [15]。

步進式掃描工作原理如下所述。參考圖(2-5)，當移動鏡穩定的停在 x_1 位置後，雷射擊發以觸發反應，光譜儀在 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_m$ 固定時間間隔擷取訊號，可得到此 x_1 位置下的訊號陣列： $I(x_1, t_1), I(x_1,$

t_2), $I(x_1, x_m)$ 。如果要增加光譜的訊號與雜訊比，可觸發多次反應，累加多發訊號，移動鏡再移動至 x_2 位置。同樣待移動鏡穩定後，雷射觸發反應，可得到 $I(x_2, t_1)$, $I(x_2, t_2)$, $I(x_2, t_m)$ 訊號陣列。重覆此改變移動鏡的位置取得訊號陣列的步驟，直到光譜儀完成干涉譜的掃描。完成後，軟體將會自動重排取樣的陣列，取 $I(x_1, t_1)$, $I(x_2, t_1)$, $I(x_3, t_1)$, $I(x_n, t_1)$ 組合代表反應時間為 t_1 的干涉譜，取 $I(x_1, t_2)$, $I(x_2, t_2)$, $I(x_3, t_2)$, $I(x_n, t_2)$ 組合代表反應時間為 t_2 的干涉譜，以此類推直到反應時間 t_m ，可得到各反應時間的干涉譜。最後軟體利用快速霍氏轉換(FFT) [2]將各個不同反應時間的干涉譜轉換成相對不同時間的傳統光譜；所以步進式掃描方式只需掃描一次即完成時間解析度為 Δt 、 m 個時間點的紅外光譜。

假設光譜儀在特定解析度下載取光譜範圍為 ν_{\max} 到 ν_{\min} 之間，總取樣點數 $N_s = \frac{2(\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{\min})}{\Delta \bar{\nu}}$ ， $\Delta \bar{\nu}$ 為光譜解析度， N_s 為干涉譜取樣總點數和。當欲掃描的光區較狹窄時，為了縮短掃描的時間，在相同的解析度下可以利用跳點取樣(under-sampling)的方式，也就是移動鏡在兩個取樣點之間跳過數個零交叉點。但是為了避免光區內訊號會重疊(folding)，必須加上適當的濾光片濾去掃描光譜範圍外的光才能得到正確的光譜。

圖(2-6)為步進式掃描霍氏轉換光譜儀取樣的時序示意圖，FTIR

取樣程序如下所述：移動鏡由 He-Ne laser 某零交叉點移動至下一個零交叉點(時間 A 到時間 B)，到達零交叉點後需要穩定時間(settling time)，為圖中時間 B 到時間 C。FTIR 的控制取樣系統傳送出 scan reset 脈衝訊號初始化 FTIR 之取樣(時間 C)，此時仍未開始取樣，直到系統接收到由 DG 535 所發送的外部觸發訊號(trigger input)後，才啟動儀器之一取樣閘門(XAS gate)，啟動連續之 XAS，FTIR 以 A/D 取樣板(Used XAS)進行時間記錄的擷取。

使用步進式掃描作時間解析光譜的前提是研究的反應可以反覆發生(repetitive)且具再現性(reproducible)。如果反應的再現性不佳會影響整個光譜的訊號與雜訊比下降甚至錯誤。此外，移動鏡位置的準確度及靜止時的穩定度也是影響的因素 [16]，有以下的關係：

$$\frac{S}{N} = \frac{4}{\Delta\delta \cdot \sigma} \quad (14)$$

其中 $\Delta\delta$ 為移動鏡位置不準度(cm)， σ 為光譜波數(cm^{-1})。當 $\Delta\delta$ 越大，所擷取的光譜訊號與雜訊比越差。以目前的技術而言，移動鏡停留位置的精準度可達 $\pm 0.2 \text{ nm}$ ，當 $\sigma = 2020 \text{ cm}^{-1}$ 時可以達到最大訊號與雜訊比為 18000 : 1，故移動鏡位置所造成的誤差在實驗技術上並非一嚴重限制因素。

由連續式掃描模式轉成步進式掃描模式，移動鏡並非來回移動，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要利用直流耦合訊號。但是在偵測瞬間產生的放光時，如果信號之變化率極快，則可以利用交流耦合模式以減少儀器長時間的信號偏移。ac 訊號要在下一秒雷射觸發前能夠回到零點，所以需要依雷射的重覆率(一般雷射低於 100 Hz，即 10 ms)來決定偵測器之 RC 電路(RC circuit)充放電之時間周期。原則上，偵測反應時間的上限只受限於偵測器、放大器及干涉儀數位化電子元件之響應時間(response time)。如果訊號強度不夠，則須累積較長時域以增進訊號與雜訊比，而使時間解析度變差。



附圖

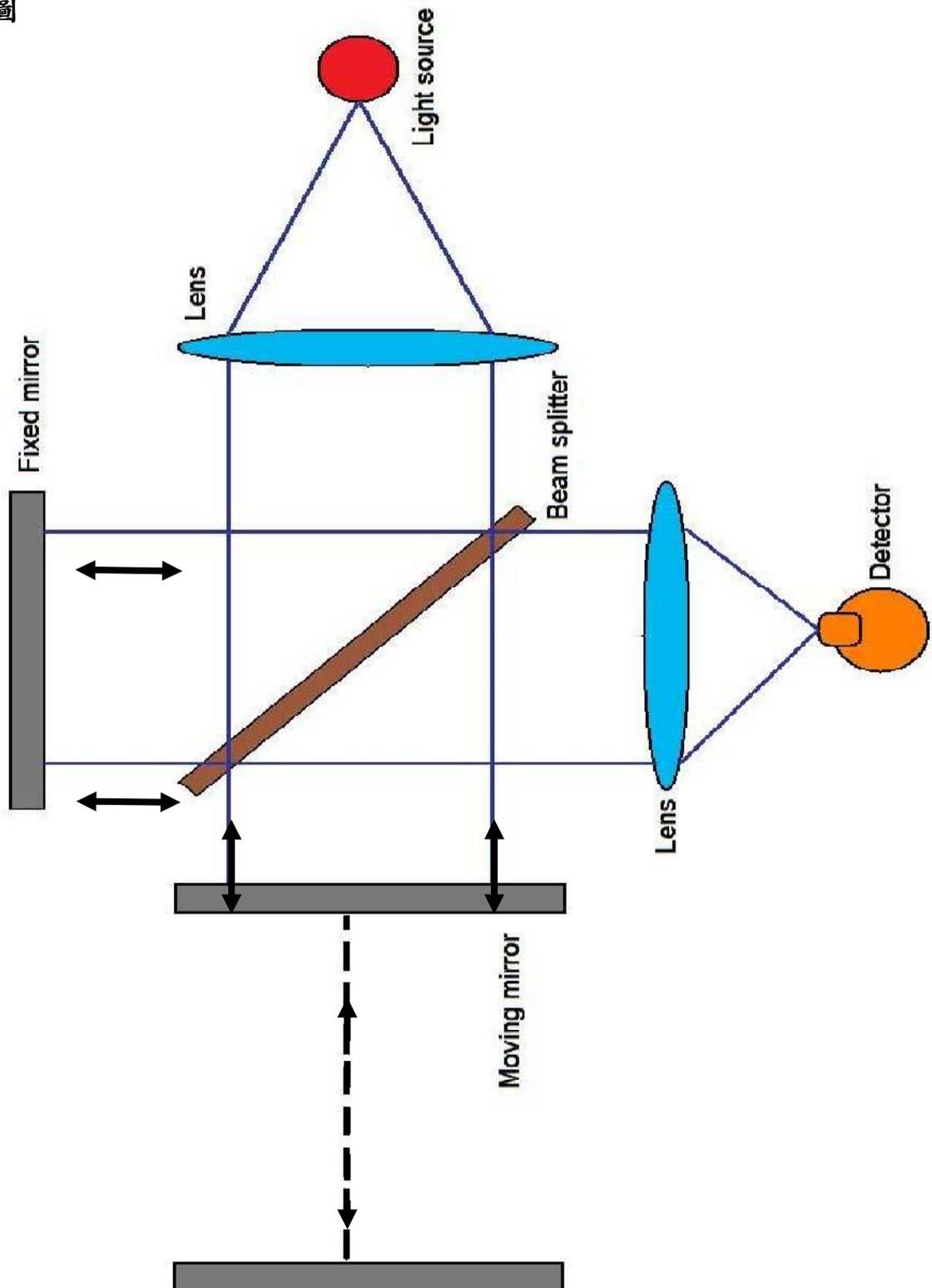


圖 2-1. Michelson 干涉儀之示意圖。干涉儀主要由分光片 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成。

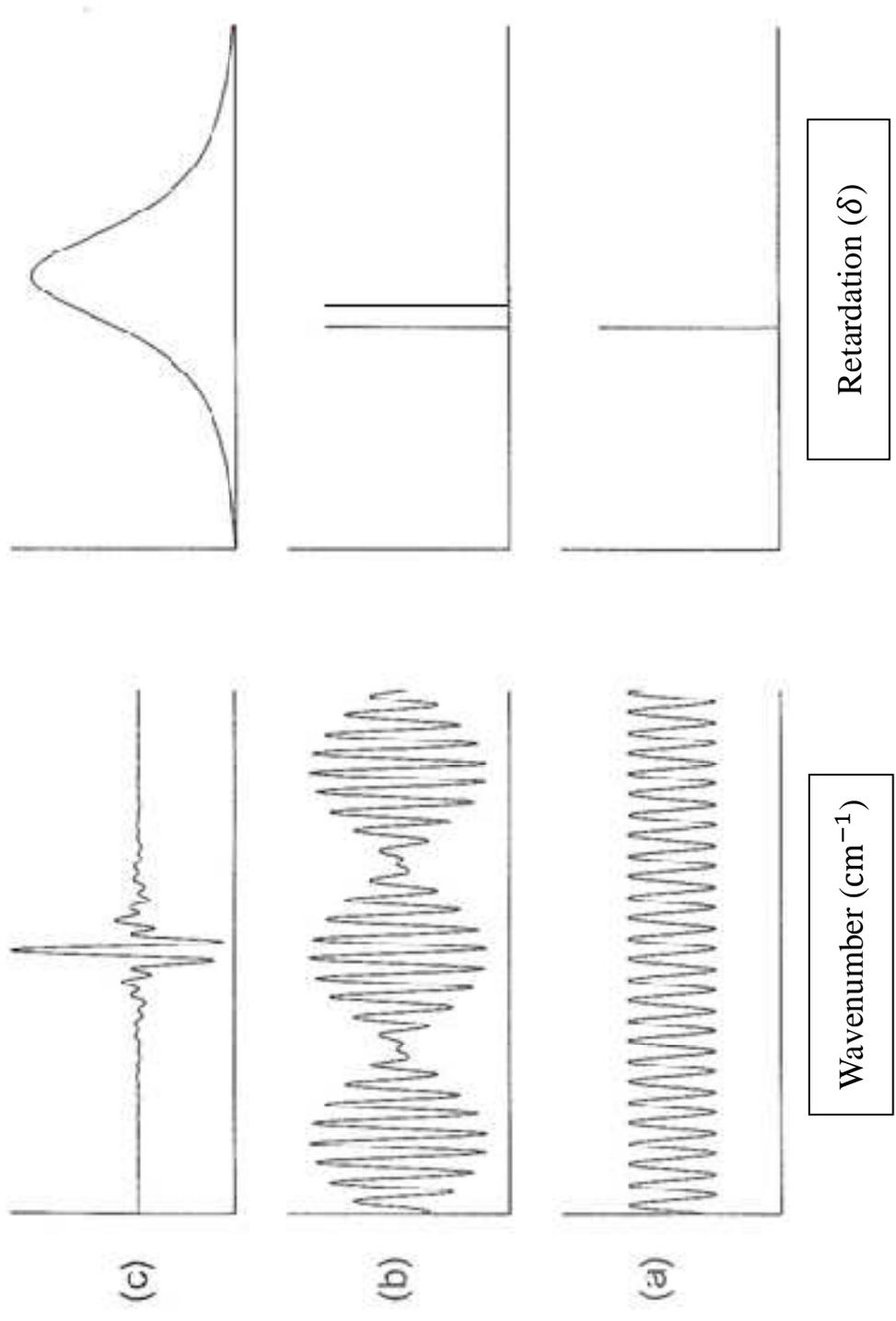
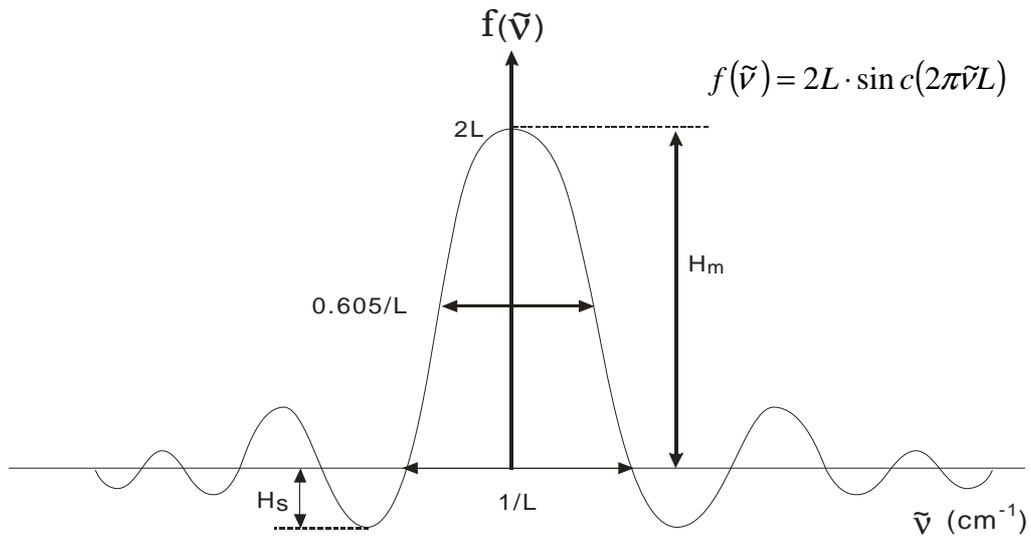


圖 2-2. 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉圖譜(左側)。
 (a) 單色光源, (b) 強度相同, 波數相近之兩單色光源, (c) 連續光源。

(a)



(b)

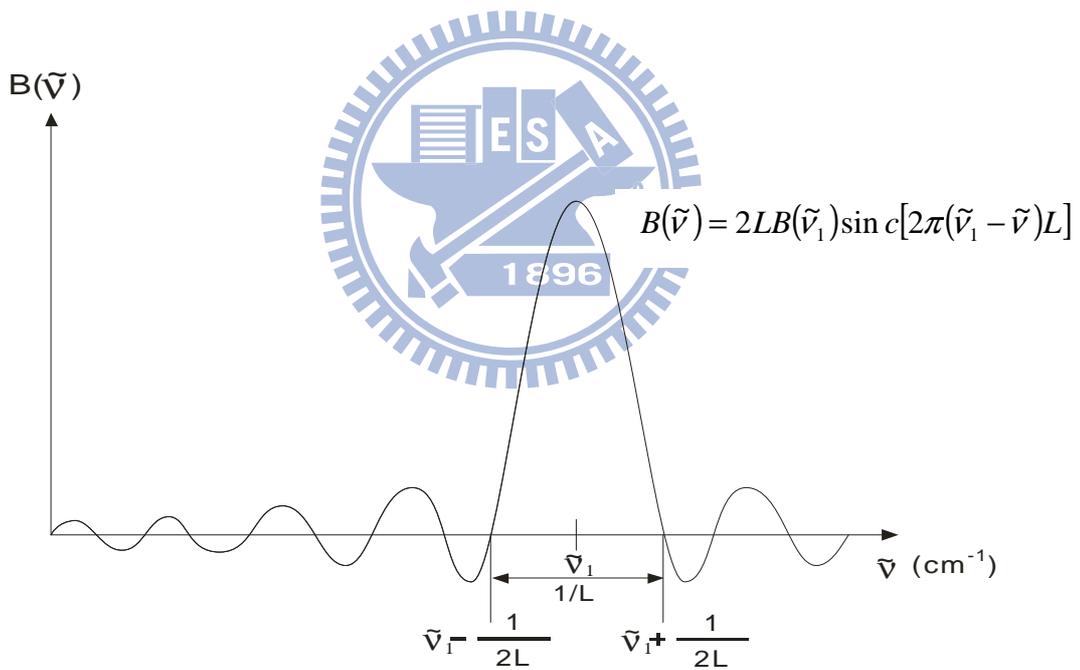


圖 2-3. 移動鏡在有限的位移(l)下量測單色波數之頻寬變化：(a) $+l$ 到 $-l$ 之間以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，波形為 sinc x 函數， L 為光程差；(b) 單色光波數為 ν_1 之正弦干涉圖譜以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜。

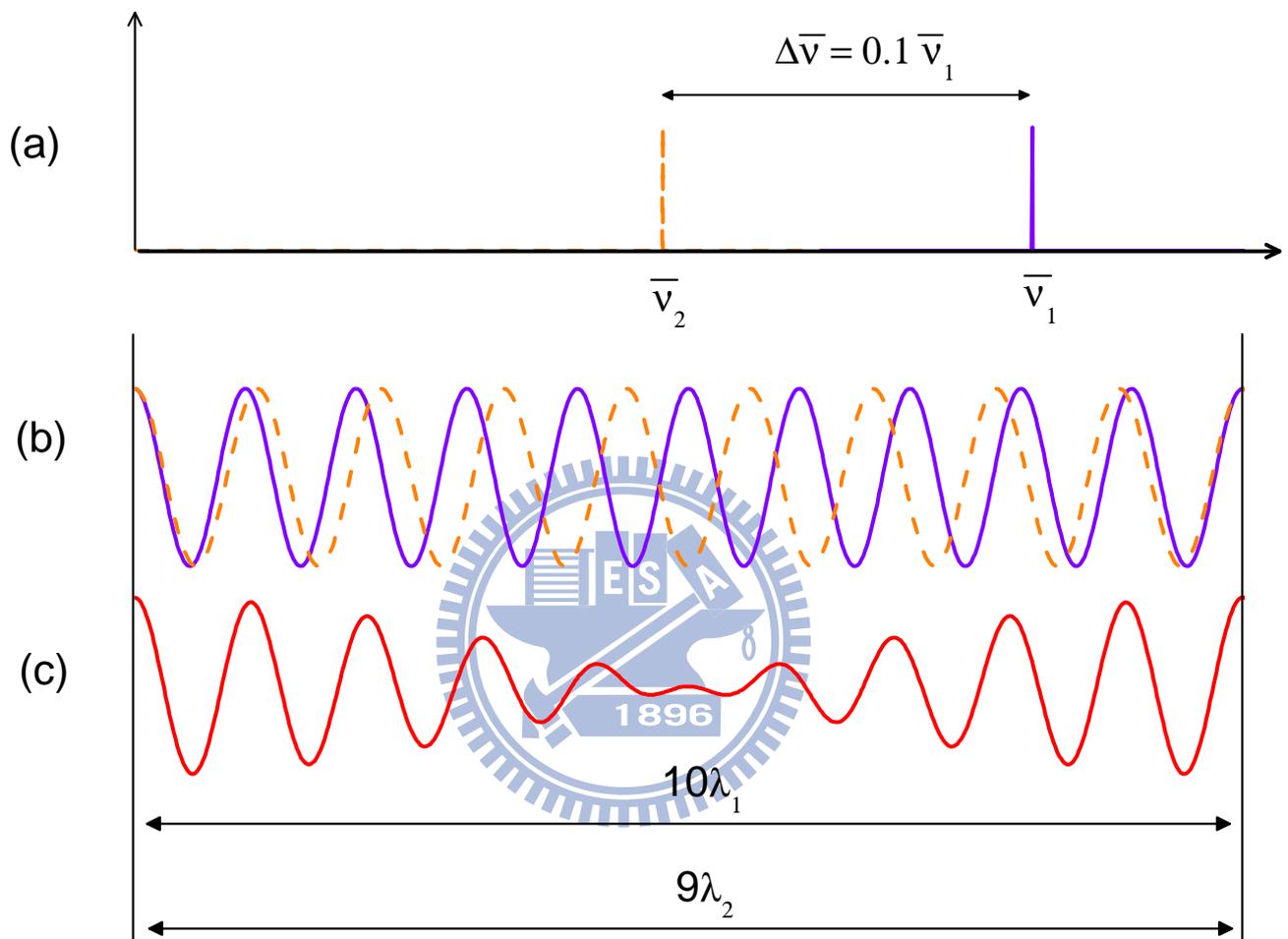


圖 2-4. (a)強度相同之兩譜線波數分別為 ν_1 (實線) 及 ν_2 (虛線) 的譜線，間距為 $\Delta\nu = 0.1\nu_1$ ；(b) ν_1 (實線) 及 ν_2 (虛線) 的干涉圖譜；(c) 兩譜線波數加成後之干涉圖，顯示至少需經過 $10\lambda_1$ 的光程差才能完整取得干涉譜之所有資訊。

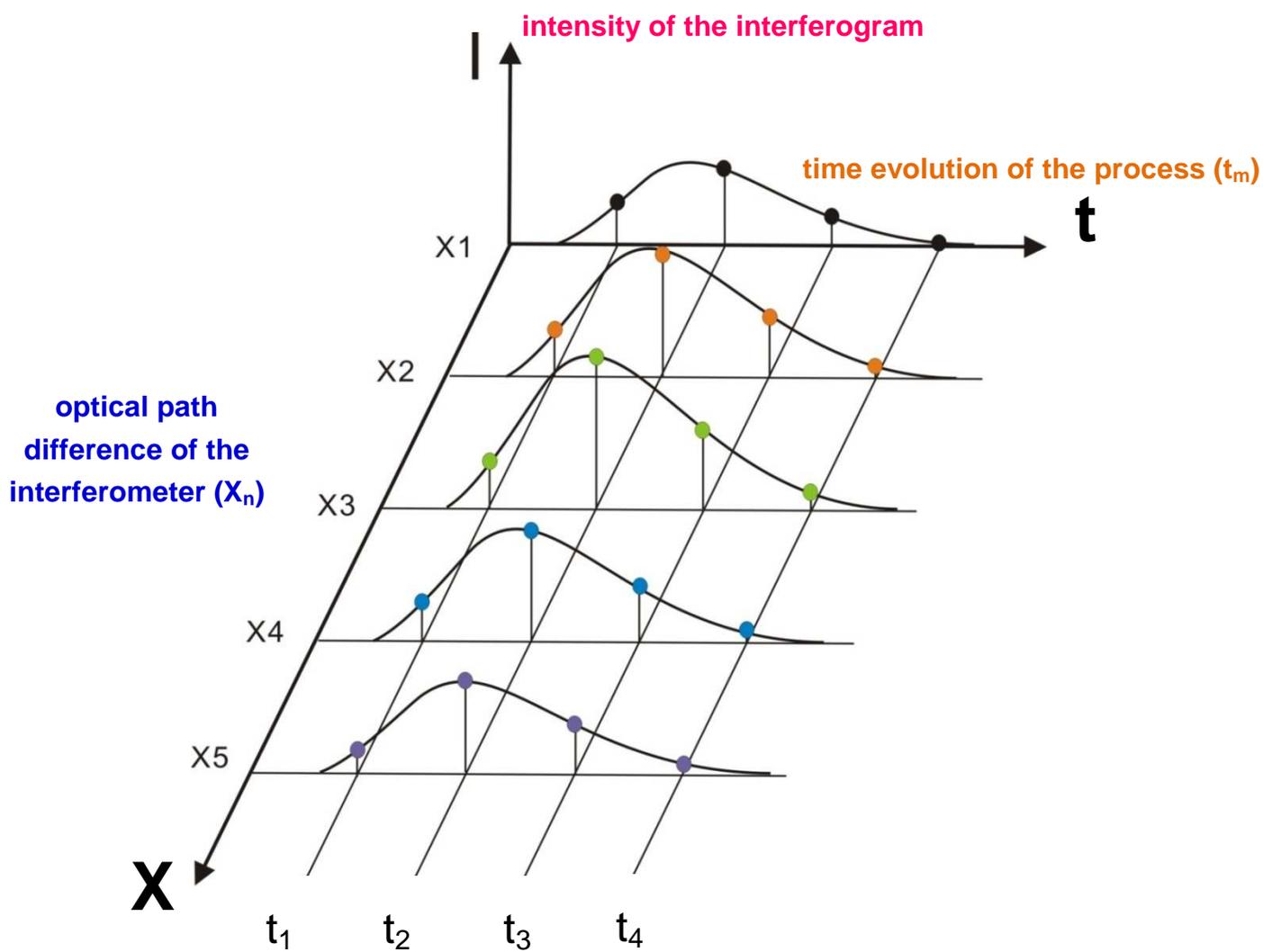


圖 2-5. 步進式時間解析掃瞄模式取樣示意圖。X 為光程差，t 為反應時間，I 為訊號強度。

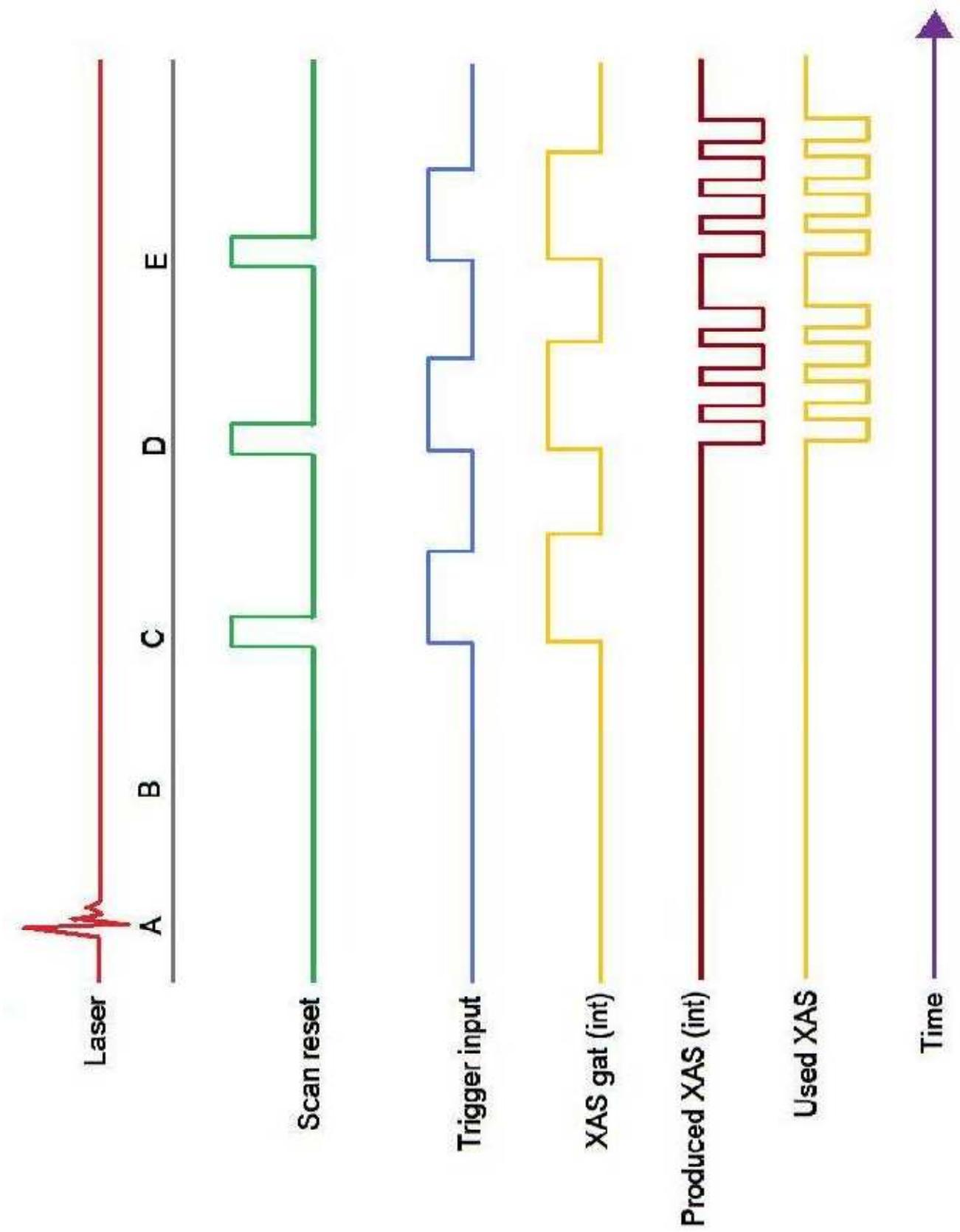


圖 2-6. 步進式掃描霍氏轉換光譜儀取樣的時序示意圖。

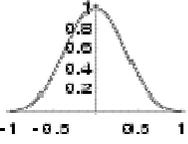
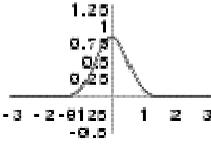
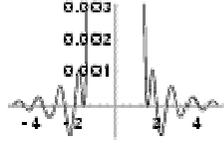
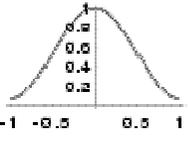
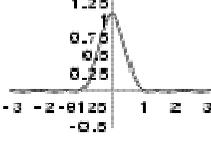
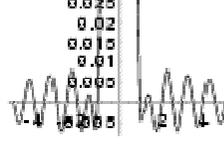
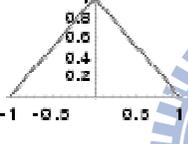
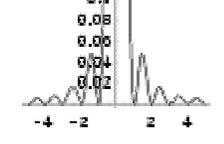
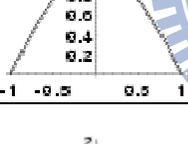
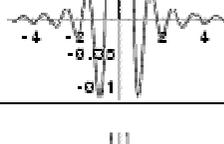
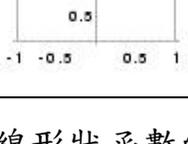
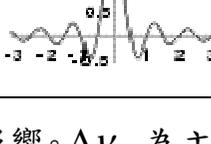
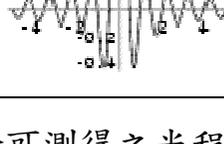
Apodization Function	Instrument Function		Instrument Function Side lobes
<p>Blackman</p> $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.8 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			
<p>Hamming</p> $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			
<p>Bartlett</p> $1 - \frac{ \delta }{L}$			
<p>Welch</p> $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			
<p>Boxcar</p> 1			

表 2-1. 幾種簡單削足函數對儀器譜線形狀函數的影響。 $\Delta\nu_{1/2}$ 為主峰之半高寬，實驗可測得之光程差 δ 的範圍為 $-L \leq$

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

2.4 參考資料

- [1] A. A. Michelson, *Phil. Mag. Ser. 5*, 256 (1891).
- [2] P. R. Griffith and J. A. de Heseth, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, (1986).
- [3] <http://mathworld.wolfram.com/ApodizationFunction.html>
- [4] P. Jacquinot, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 761 (1954).
- [5] P. R. Griffith, H. J. Sloane, and R. W. Hannah, *Appl. Spectros.* **31**, 485 (1977).
- [6] J. Connes, *J. Phys. Radium* **19**, 197 (1958).
- [7] R. E. Murphy and H. Sakai, Aspen. Int. Conf. Fourier Spectrosc. [Proc.], Aspen, Colorado, 1970, p. 301.
- [8] R. E. Murphy, F. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1975).
- [9] H. Sakai and R. E. Murphy, *Appl. Opt.* **17**, 1342 (1978).
- [10] D. E. Heard, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
- [11] G. V. Hartland, D. Qin, and H. -L. Dai, A. Simon and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [12] G. V. Hartland, W. Xie, and H. -L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
- [13] A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- [14] R. A. Palmer, C. J. Manning, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
- [15] J. Lindenmayer and H. J. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 71 (1985).
- [16] D. E. Heart, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).

第三章 實驗裝置

3.1 實驗裝置

實驗系統主要分為三個部分：光解雷射系統、反應系統及偵測系統。

3.1.1 光解雷射系統:

本實驗使用氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser, modle LPX200, Lambda Physik)。雷射波長為 248 nm，用以光解 O₃ 以產生 O(¹D)。實驗時以反射鏡將雷射光束導入反應槽中央，並利用透鏡調整光束大小以控制光通量(fluence)。吾人控制雷射以 19 Hz 之重複頻率操作並調整雷射於反應槽中央之光束截面積約為 $1.0 \times 1.0 = 1.0 \text{ cm}^2$ ，雷射能量約為 60—65 mJ，估算雷射光通量約為 60—65 mJ cm⁻²。

3.1.2 反應系統:

反應槽為六通之不銹鋼腔體，如圖(3-1)所示，其中 x 軸為光解雷射行進方向，y 軸放置兩組已切割之鍍金球面鏡(Welsh cell，一對直徑 2 吋，焦距 4 吋)。產物的放光經收集後，經過直徑一吋的 CaF₂ 光窗及直徑 2 吋，焦距分別為 4 吋及 6 吋的 CaF₂ 透鏡聚焦後進入光譜儀。Z 軸為氣體進氣方向，利用流量控制器(MKS，mass flow controller，10 sccm)及抽氣調節閥來調節反應氣體的流量及壓力。光解反應後之氣體利用乾式真空幫浦(TAIKO，dry pump，model

BEH-1800，抽氣速率為 3000 L min^{-1})從反應槽上方(z 軸上方)抽出。反應槽之壓力以電容式壓力計(MKS Baratron，model 122AA，10 Torr)測量。各反應物分壓可由反應槽總壓力乘以其流速與總流速之比例求得。

產物放光經由一設置在反應槽中的 Welsh cell 收集，Welsh cell 為一對由中間剖開的鍍金圓型球面鏡(直徑 2 吋，焦距 4 吋)，利用多重反射原理收集產物的放光。Welsh cell 及聚焦鏡組的詳細配置方式見圖(3-2)，Welsh cell 至少可以收集到 8 次反射的放光訊號(圖(3-3))，以鍍金鏡面在紅外光區反射率約為 95% 估計，可提升收集效率 6.7 倍 [1, 2]。經 Welsh cell 收集的放光穿過光窗，經過反應槽與 FTIR 之間架設的一組 CaF_2 透鏡組(直徑 2 吋，焦距 4 吋及 6 吋，組成約 f/3 的透鏡組，與 FTIR 的 f number 一致)，將 Welsh cell 收集的光更有效率的導入霍氏轉換紅外光譜儀(Fourier-transform spectrometer，Bruker，model IFS-66v/s)。

3.1.3 偵測系統:

光譜儀核心為一干涉儀，光束進入光譜儀後先後經干涉儀、光圈(iris)、濾光片(filter)，到達 InSb 偵測器(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) = $3.95 \times 10^5 \text{ V/A}$ ，光區

1666–10000 cm^{-1})。干涉儀使用 CaF_2 分光片(有效光區範圍 1200–10000 cm^{-1})。由於偵測的光譜儀為步進掃描式(step-scan mode)光譜儀，為保持光譜測量的穩定性，光譜儀放置於震動隔離台上。

在特定解析度下，可使用的最大光圈由以下公式決定：

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

其中，D 為光圈直徑(cm)，F 為光譜儀中平行光源集光拋物面鏡的焦距(mm)，R 為光譜解析度(cm^{-1})，S 為欲觀測光區的最大波數(cm^{-1})。依實驗掃描光區選用適宜的濾光片，避免因跳點取樣方式而造成光譜的摺疊效應(folding)。

3.1.4 其他周邊儀器:



利用脈衝訊號產生器(Stanford Research System, DG535)觸發光解雷射，並控制光譜儀進行數據擷取。電流經偵測器本身所附的前置放大器(PA-9-50)將電流訊號轉換成電壓訊號後放大，在交流電耦合模式(ac-coupled mode)下由電壓放大器(Stanford Research System, SR560, bandwidth 1 Hz–1 MHz)以適當倍率做二次放大後，將此訊號傳送至光譜儀之類比/數位轉換器(analogue to digital converter, ADC)。實驗使用兩種不同時間解析度的 A/D converter：光譜儀內建的 ADC converter，其 A/D 解析度為 16 bit，時間解析度為 5 μs ，及外加在電腦插槽的 PAD1232，A/D 解析度為 12 bit，時間

解析度為 25 ns。

3.2 實驗準備工作

3.2.1 裝置 Welsh cell:

將切開的兩個鍍金球面反射鏡(直徑 2 吋，焦距 4 吋)固定於反應槽中之調整鏡座上，其中一個球面鏡中間對切約 5 mm 之間隙、背面研磨一缺口，放置於靠近放光出口的 M1、M2 位置，如圖(3-3)所示。另外一個球面鏡僅切割 2.5 mm 的間隙，放置於距 M1、M2 約 10 公分的 M3、M4 位置(如圖(3-3))；鏡座上有調整鈕，可調整並控制兩對球面鏡的角度。

3.2.2 架設 CaF₂ 透鏡組:

如圖(3-2)所示，反應槽與 FTIR 之間架設了一組 CaF₂ 透鏡組，其中一片 CaF₂ 透鏡 L1(直徑 2 吋，焦距 4 吋)距離光譜儀放光入口處約 5 吋，其焦點與光譜儀入口焦點重合，另一片 CaF₂ 透鏡 L2(直徑 2 吋，焦距 6 吋)置於距第一片 CaF₂ 透鏡 L1 約 6 吋，距反應槽內鍍金球面鏡 M1 及 M2 之鍍金面中間約 4 吋。

3.2.3 反應槽對光:

對光的原理是利用光的可逆性，在原本偵測器的位置上架設鹵素燈(quartz-halogen)當光源，依實驗中光束行進的反方向來對正各

光學組件，對光的程序如下所述：

(1) 架設鹵素燈：

在電腦上 OPUS 軟體中更改內部光源為 NIR 並且偵測器改為 DTGS 偵測器(並未放入光譜儀)，DTGS 偵測器位置上放置一鹵素燈。在 FTIR 內部 NIR 光源沿著內部光學元件導至 FTIR 內部樣品區的焦點上，放入一光圈以確認並標定精確的焦點位置。光束經過光圈後進入偵測器區，經拋物面鏡聚焦原應置放 DTGS 之位置(現置放鹵素燈)，微調鹵素燈位置，使鹵素燈之燈絲中心位於光束之焦點，關閉 NIR 光源。

(2) 調整 CaF₂ 透鏡組：

將光譜儀設定為 Emission 模式，使光譜儀內部的光源聚焦鏡轉向外在光源位置。打開鹵素燈使光束通過干涉儀鏡組，逆向導出光譜儀。吾人在光譜儀放光入口視窗處約 1 吋焦點位置處放置一光圈 A，如圖(3-2)所示。當鹵素燈的光束導出 FTIR 並聚焦於光圈 A 後，光束發散經過 L1 透鏡(直徑 2 吋，焦距 4 吋)，調整 L1 位置使光束形成平行光，再調整 L2 透鏡(直徑 2 吋，焦距 6 吋)位置，使光束聚焦到反應槽內部球面鏡 M1、M2 間隙。

(3) 微調 Welsh cell:

可參考圖(3-3)所示，聚焦於 M1、M2 間隙附近的光點將發散

並集中覆蓋在 M4 反射鏡面中央，利用鏡座的 x、y 方向調整桿調整 M4 球面鏡反射角度，使光反射聚焦在 M2 鏡面上(接近切口約 1–2 mm 位置)形成第一個聚焦光點。接著調整 M2 外面的調整桿使光反射發散至 M3 鏡面中央。同樣的，調整 M3 角度使光反射聚焦在 M1 鏡面上(接近切口約 1–2 mm 位置)形成第二個對焦光點，反覆微調四個鏡面使 M1、M2 鏡面上均呈現一排 4–5 個聚焦光點，且亮度均勻、大小一致位於鏡面中央等高處，即完成反應槽與光譜儀之對光程序。

3.2.4 氣體流速校正:



實驗前須測量各反應氣體與 Ar 之流速，並轉換成標準狀態下的流量，由相對流速比估算各反應氣體的分壓。常用的流量校正法可區分為：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)。不同的氣體應選用適宜的流速校正方法，才能精確的量測流速。

(1) 定容下 dP/dt 校正法:

將氣體校正球(體積約 1088 cm^3)及所有管路抽真空，關閉抽氣閥，以特定的流速讓氣體流入校正球內，以碼表同時計時，記錄流經固定體積下，氣體壓力對時間的變化量。並利用下式計算在標準狀態 (STP) 下的氣體流量 (F_{STP})：

$$F_{\text{STP}} = (dP/dt) \times (T_{\text{STP}}/T_{\text{room}}) \times (V_{\text{calib}}/P_{\text{STP}}) \quad (2)$$

V_{calib} 為氣體流經校正球及針閥至校正球管路間的體積總和(cm^3)， T_{room} 為室溫(K)， T_{STP} 、 P_{STP} 分別為標準狀態下的溫度(273.15 K)與壓力(760 Torr)。平均，再改變流速，打開抽氣閥，再次將校正球及管路抽真空，反覆此步驟數次。將測量所得的數值與流量計的讀數作一關係圖。

此方法適用於校正小流量的流速，因為流量大時，測量的時間不夠短，而且壓力計的反應跟不上氣體壓力的變化，會造成不準度增加。

(2) 定壓下 dV/dt 校正法:

常用的有氣泡法(bubble method)及濕式流量計(drum-type wet gas meter method)法:

a. 氣泡法校正:

將想要測量的氣體(無毒性且不溶於水)先流經裝有蒸餾水的錐形瓶，再導入含有肥皂液的玻璃瓶，玻璃瓶上端出口裝置一支有體積刻度的玻璃管，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管。此時擠壓玻璃滴管的吸球使玻璃管底部產生肥皂膜，測量定壓下，氣體在該流速所造

成肥皂液液面上升體積與時間的變化率(dV/dt)，依下式計算在標準狀態下的氣體流量(F_{STP})：

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

P_{room} 為當時壓力， P_{water} 為室溫下的水蒸氣壓， T_{room} 為室溫(K)，

T_{STP} 、 P_{STP} 分別為標準狀態下的溫度(273.15 K)與壓力(760

Torr)。改變流速反覆此步驟數次，將測量所得的數值與流量計的讀數作一關係圖。

此方法較適用於中等流量(10–100 sccm)，在小流量時，水的蒸氣壓和肥皂液的選擇會影響測量的結果，不準度會提高。

b. 濕式流量計(drum-type wet gas meter)：

此方法是利用排水測定的原理，測量排出氣體(無毒性且不溶於水)的體積隨時間的變化率(dV/dt)，再轉換成標準狀態下的流量(V_{STP})。將測量所得的數值與流量計的讀數作一關係圖。

濕式流量計法適用於大流量(33–2000 sccm)，精確度較氣泡法高，誤差僅於0.2%之內。

3.2.5 光譜儀與周邊儀器之訊號連接及條件設定：

(1) 訊號傳輸系統：

儀器訊號接線圖，如圖(3-5)所示，光譜儀偵測器輸出訊號經偵測器本身所附的前置放大器(PA-9-50)將電流訊號轉換成電壓

訊號後第一級放大，在交流電耦合模式下將訊號傳送到光譜儀內部 A/D converter，進行光譜儀的對正。實驗時，因為放光訊號小且反應時間較快，可藉由前置放大器(PA-9-50)將電流訊號轉換成電壓訊號後第一級放大處理，再利用電壓放大器(SR560)以適當倍率放大，並以高、低頻濾波器過濾雜訊；處理後的訊號由電壓放大器(SR560)的 50 Ω 抗阻輸出端輸出至示波器，記錄訊號大小與波形變化。此訊號同時也接到外接的 A/D converter (PAD 1232)，訊號上限為 1 V。擷取光譜時，為避免雜訊干擾，須將示波器端的訊號線移除。

(2) 時序控制系統:

參考圖(3-4)，利用脈衝產生器(DG 535)，以數個脈衝波觸發雷射及光譜儀取樣系統。首先以 T_0 (TTL 波，High Z) 輸出端觸發氟化氬準分子雷射，並以二極體偵測器量測雷射光抵達反應槽(注意，偵測器不可直接對準雷射，只需偵測其散射光)的延遲時間，約 $1.01 \mu\text{s}$ ，即設定 $A = T_0 + 1.01 \mu\text{s}$ ，此為時間零點。另外以 IR 雷射光量測偵測器及放大器的響應時間。偵測器將所量測的訊號經偵測器本身所附的前置放大器(PA-9-50)將電流訊號轉換成電壓訊號後放大，在交流電耦合模式下由電壓放大器(SR560)以適當倍率做二次放大，後將此訊號傳送至示波器(channel 1)，並將 DG

535 的 A 輸出端接至示波器(channel 2)，IR 雷射的延遲時間相當於雷射光抵達後約 $1.3 \mu\text{s}$ 。最後將 DG 535 的 B 輸出端接到光譜儀的類比/數位轉換器的觸發輸入端(trigger input)，設定 $B = A + 1.3 \mu\text{s}$ (TTL 波，High Z)。

3.2.6 儀器光學響應曲線之測量:

光譜儀所擷取的放光光譜為真正放光光譜強度與偵測器及所有光學元件響應曲線所組成，為了得到真正放光光譜，在實驗前利用黑體輻射源(Graseby Infrared IR source, model 564/210)取得實驗系統所有光學元件對不同波長的響應值，程序如下:

(1) 架設黑體輻射源:

參考 3.2.3 節，Welsh cell 對光方式的步驟，將鹵素燈架設放置 DTGS 偵測器的位置將鹵素燈的光束逆向導出光譜儀，並聚焦於 Welsh mirror M1、M2 間隙中間。利用鍍金球面鏡將黑體輻射光源引導到 M1、M2 間的鹵素燈聚焦點，並確定其通過 FTIR 前的光圈。

關閉鹵素燈並移走，放入 InSb 偵測器，在光譜儀電腦 OPUS 軟體中把光源改為 Emission，偵測器改為 InSb。設定黑體輻射溫度使溫度升溫到 1273 K(約需 2 小時)，調整黑體輻射源的輸出光圈，以避免 InSb 的訊號過飽和造成誤差。

(2) 進行儀器光學響應校正之量測:

光譜儀不放入濾光片，量測黑體輻射放光的全光區(1800–10000 cm^{-1})光譜。在熱平衡條件下，黑體輻射密度可表示為：

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

其中 T 為溫度(K)，c 為光速($2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)，h 為普朗克 (Planks) 常數($6.626176 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)，k 為波茲曼 (Boltzmann) 常數($1.380662 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)。黑體輻射光源理論曲線可由 OPUS 軟體計算而得。

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

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

其中 $\tilde{\nu}$ 為振動波數(cm^{-1})， Ω 為立體角 (solid angle, sr)。實驗中欲測量的是佈居數，故需要將偵測器量測到的能量訊號轉為光子數目訊號 (photon flux, ϕ)，才能得到各能階佈居數的資訊，公式為：

$$\text{Photon flux} = \frac{\text{radiance}}{E_{\text{photon}}}$$

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

如果實驗中加入濾光片，則儀器響應曲線還須乘上濾光片的響應曲線。濾光片的響應曲線可利用光譜儀內部光源測量而得。

3.2.7 移動鏡穩定時間的測量:

本實驗使用步進式光譜儀擷取時間解析光譜，移動鏡從移動到停穩的時間會因跳點取樣的跳點數不同而有差異，因此須測量移動鏡的穩定時間。首先，將光譜儀 Laser A 訊號連接至示波器上，利用 Laser A 本身的訊號觸發示波器取樣，從示波器可觀察到氬氬雷射的干涉訊號隨時間變化。當移動鏡移動到下一定位點還尚未完全靜止前，訊號會上下跳動，直到時間 t 時移動鏡穩定才停止，訊號則歸零，如圖(3-6)所示。電腦 OPUS 軟體中 *stabilization delay* 的值應設定較此時間 t 略大(例如：光譜解析度為 30 cm^{-1} ，光區為 $0\text{--}8000 \text{ cm}^{-1}$ ，設定為 55 ms ；光譜解析度為 0.6 cm^{-1} ，光區為 $2300\text{--}3900 \text{ cm}^{-1}$ ，設定為 70 ms)。

3.2.8 反應物之配置與純化:

(1) 配置臭氧程序:

使用臭氧產生器(Polymetrics, model T-408)流入純氧(AGA Gas, 99.995%)利用電暈(corona)放電效應使氧氣游離產生電子，這些電子在臭氧產生器內的一對高壓電極間以 60 Hz 的頻率來回

移動撞擊氧氣以產生氧原子，部分氧原子會與氧分子結合形成臭氧，產生效率約可達 2%。

(2) 純化及儲存臭氧程序:

從臭氧產生器產生的臭氧流經裝滿矽膠(silica gel)的 U 型管中以乾冰及酒精為冷卻劑(約 196 K)貯存，大約三個小時，等矽膠呈現深藍色狀態時，表示 U 型管內的臭氧含量已經飽和，關閉臭氧產生器，開始加入液態氮至杜爾瓶中，攪拌液態氮與冷卻劑，使 U 型管溫度下降至 153K，打開真空幫浦抽掉氧氣。

利用兩端各接有一顆 phototube 偵測器(D、D₀)的吸收槽(7 公分長的不鏽鋼管)。並於管路上架設一支可放出 254 nm 光源的汞燈及電容式壓力計(MKS Baratron, model 122AA-00010AD)來測量臭氧的分壓。汞燈與 D₀ 間放置一光圈以避免 D₀ 的訊號過飽和。另外在汞燈與臭氧吸收槽間裝置濾光片，只允許 254 nm 波長的光源穿過，在管路真空下校正 D 與 D₀ 的電流訊號，使電流訊號相等。

臭氧流經管路時，吸收 254 nm 波長的光，兩端偵測器所接收的電流訊號(I、I₀)傳送到對數運算放大器(Analog Device, model 765N)，利用 Beer's law：

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{1}{2.303} n l \sigma \quad (7)$$

其中 n 為臭氧分子濃度 (molecule cm^{-3})， σ 為臭氧在 254 nm 之吸收截面積 ($1.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) [3]， l 為光徑長 (7 cm)，可得到臭氧的壓力 (P ，in Torr)：

$$P = \frac{nT}{9.66 \times 10^{18}} \quad (8)$$

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。

(3) 配製 $p\text{-H}_2$ 程序：

欲得到高純度的 $p\text{-H}_2$ ，須在低溫下將 $n\text{-H}_2$ 通過催化劑促使核自旋翻轉，轉換之效率取決於轉換時催化劑的溫度和 $o\text{-H}_2$ 對催化劑的吸附效率。

在催化劑的前處理部分，在轉換腔體內部利用 1/8" 的銅管，填充約 3 g 的 Fe_2O_3 ，並在催化劑前後兩端填入玻璃棉，防止在轉換時催化劑被高壓的 H_2 氣體衝出。將銅管纏繞在直徑為 2 cm、高 3 cm 之導熱效果佳的無氧銅 (oxygen free high conductivity copper，OFHC，為氧原子含量在 0.003 % 以內的純銅) 圓柱體上。銅管的纏繞可加長 H_2 的行經路線使其通過催化劑之時間增長，以增加轉換效率。並利用銅片包覆銅管及圓柱體，降低圓柱體與銅管間之空隙，增加溫度傳導效果。

啟動 $p\text{-H}_2$ 轉換系統之壓縮機降溫，腔體以真空幫浦維持在

4.0×10^{-4} torr 以下。待溫度降至 11 K 左右後，打開腔體至主低溫系統的閥門，再打開氫氣鋼瓶(99.9999% ， Scott Specialty Gases) 至腔體間的閥門，用溫度控制器將溫度升高至 21.4 K，使轉換後的 $p\text{-H}_2$ 壓力 > 1000 torr，此時 $o\text{-H}_2$ 的濃度約為 3200 ppm，轉換後的 $p\text{-H}_2$ 以鋁製收集瓶儲存。

3.3 實驗步驟

3.3.1 光譜儀對正:

將 InSb 偵測器加滿液態氮，光譜儀放入 CaF_2 分光鏡，打開光譜儀電源及 MIR 光源、冷卻水。30 分鐘後光源穩定，打開光譜儀真空幫浦，進行光譜儀對正工作。

開啟 OPUS 軟體，進入 measurement 視窗下 `setup experimental`，在 `set optic parameter` 中調整相關參數：

Source : Global

Beamsplitter : CaF_2

Aperture : 0.25 mm

Measurement channel : Front

Detector : External position

Scanner velocity : 6 ; 10.0 kHz

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

正，確定 ZPD 位置無嚴重變化且強度合理，儲存此 ZPD 的位置(Save Peak Position)，完成對光程序。實驗前須再將光源調整為 Emission，使光譜儀內部鏡組轉向偵測放光訊號的位置。

3.3.2 量測產物放光訊號:

加入反應氣體進入反應槽，調整所需氣體流量及總壓(O₃ 流速為 1 sccm，H₂ 流速為 2 sccm，反應槽壓力約為 120 mTorr)。設定脈衝產生器觸發頻率為 19 Hz，啟動雷射將雷射光導入反應槽中，在光譜儀測試樣品區放入濾光片，依實驗解析度調整光圈大小，並在 OPUS 軟體中設定相關實驗參數：

Spectral resolution : 0.6 cm⁻¹

High frequency limit : 3900 cm⁻¹

Low frequency limit : 2300 cm⁻¹

Acquisition range : 3900–2300 cm⁻¹

Phase resolution : 28(phase interferogram points : 253)

Time resolution : 25 ns

Number of time slices : 600

Coaddition repeat count : 60

Stabilization Delay : 70 ms

更改完成後，進入 special measurement–Transient Recorder TRS

視窗，按下 **start measurement**，開始進行步進式掃描；當掃描至 ZPD 取樣點時按下 **Pause**，利用示波器檢測偵測器所量測到的訊號。同時調整 SR 560 的放大倍率使訊號接近但小於 ADC 取樣板所能承受的訊號上限(光譜儀內部配置 ADC 的上限為 10 V，PAD1232 上限為 1 V)。

再次進入 OPUS 軟體中 **special measurement-Transient Recorder TRS** 視窗，按下 **Start Measurement** 開始擷取時間解析光譜。本實驗在 $3900-2300\text{ cm}^{-1}$ 光區及 0.6 cm^{-1} 解析度之條件下，所需擷取之訊號點數總數為 6050。

3.4 數據處理

3.4.1 放光譜線和轉動能階佈居數關係:

處於不同能階的分子因為躍遷之自發性愛因斯坦係數(Einstein coefficients for spontaneous emission)不同，所以需考慮儀器修正後的放光譜線強度與不同躍遷之自發性愛因斯坦係數，才能推導相對應的振-轉動能階佈居數：

$$I(\nu, J) = P(\nu, J) \times A(\nu, J) \quad (9)$$

其中 $P(\nu, J)$ 為處於 (ν, J) 能階之相對佈居數， $A(\nu, J)$ 為此躍遷的自發性放射愛因斯坦係數， $I(\nu, J)$ 為實驗所得的放光譜線積分後，經過儀器與濾光片對不同波數的作用函數修正的 $(\nu, J) \rightarrow (\nu - 1, J \pm 1)$ 能階躍遷之譜線強度。

3.4.2 OH 分子之各量子態能量、躍遷譜線位置及自發性愛因斯坦係數:

由文獻[4][5]上可以得到 OH 之分子常數，及分子在特定量子態 (振動態 v -轉動態 J) 下的狀態總能量 (term value) :

$$E_{v,J} = G(v) + F_v(J) \quad (10)$$

各振動態 v 的振動能階 $G(v)$ 及轉動能階 $F_v(J)$ 能量值表示如下 :

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \omega_e z_e(v + 1/2)^4 \quad (11)$$

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v [J(J + 1)]^2 + H_v [J(J + 1)]^3 + L_v [J(J + 1)]^4 + M_v [J(J + 1)]^5 \quad (12)$$

其中 ω_e 為振動波數, x_e 為非簡諧常數, y_e 及 z_e 為高次項的振動修正項, D_v 為離心變形 (centrifugal distortion) 常數。因為旋轉的分子受到離心力的作用, 鍵長易伸張 (越高轉動態越明顯), 因此減少轉動能階間格, 所以轉動能量表示式第二項以 $D_v [J(J+1)]^2$ 表示。 H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正係數。此外, 在不同振動態須修正轉動常數 B_v 與離心變形常數 D_v - M_v , 才能精確描述分子的能態 :

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2 \dots \quad (13)$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2) + \dots \quad (14)$$

分子自較高能階 $n(v', J')$ 進行自發性放射 (spontaneous emission) 躍遷至較低能階 $m(v'', J'')$ 的愛因斯坦係數 ($A_{n \rightarrow m}$) [6] 可由下式表示 :

$$A_{v' \rightarrow v''}(m) = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}^3 \frac{|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2}{g_n} \quad (15)$$

$$R_{v' \rightarrow v''}(m) = \int_0^\infty \Psi_{v''J''}(r) \mu(r) \Psi_{v'J'}(r) r^2 dr \quad (16)$$

其中 h 為普朗克常數 (Plank's constant), $\tilde{\nu}$ 為此躍遷的振動波數,

$|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 為此躍遷的 diople moment element， $\mu(r)$ 為 diople moment function， g_n 為能階 n 的簡併數(degeneracy)。對於雙原子分子，將 $|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 矩陣元素內與轉動量子相關的函數提出並簡化計算分子的電子組態 $\Lambda = 0$ 的 line strength S_J [7][8]：

$$\text{當 } \Delta J = +1 \text{ (R branch) , } S_J = J'' + 1$$

$$\Delta J = -1 \text{ (P branch) , } S_J = J'' \quad (17)$$

因此可得到更簡易的愛因斯坦係數表示式：

$$A_{v'' J''}^{v' J'} = A_{v' \rightarrow v''}(m) = \frac{64\pi^4}{3h} \tilde{\nu}^3 \times \frac{|m|}{2J'+1} \times |R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2 \quad (18)$$

OH 在 ${}^2\Pi$ 振動態因為電子自旋動量(electron spin momentum)與電子軌道角動量(electronic orbital angular momentum)的作用，造成自旋軌道分裂(spin orbit splitting)成 ${}^2\Pi_{1/2}$ (F_1)和 ${}^2\Pi_{3/2}$ (F_2)兩能階，當能階為 ${}^2\Pi_{1/2}$ 時 $N = J + \frac{1}{2}$ ，能階為 ${}^2\Pi_{3/2}$ 時 $N = J - \frac{1}{2}$ 。如圖(3-7)和圖(3-8)所示，自旋軌道分裂又可以分為 Hund's case (a)和 Hund's case (b)；在 Hund's case (a)旋轉動量(rotational motion)與電子動量(electron motion)的作用較弱，自旋軌道分裂較大。在 Hund's case (b)，電子自旋(electron spin)與分子軸(internuclear axis)的作用較弱。在低轉動能階時， ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 自旋軌道分裂介於 Hund's case (a)和 Hund's case (b)，轉動能量表示法為 $BJ(J+1)$ ，而在高轉動能階時， ${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 自旋軌道分裂為 Hund's case (b)，轉動能量表示法為 $BN(N+1)$ 。

在 π 對稱性的電子態下，電子軌道角動量和核旋轉(nuclear rotation)的作用，每個轉動能階分裂成非常相近的 e 和 f 奇偶性(parity)光譜能量值，稱為 Λ 成雙(doubling)，其中 e 為 $(-1)^{J-1/2}$ ， f 為 $(-1)^{J-1/2}$ 。OH 之相關常數及狀態總能量，附於表(3-1)–(3-3)。

3.4.3 產物能量分析:

積分後的放光譜線經愛因斯坦係數和儀器響應函數修正後可得到各個轉動能階的佈居數， $P_v(J')$ 。吾人可描述特定轉動態之佈居數：

$$\frac{P_J}{P} = (2J' + 1) \frac{e^{-E_{rot}/kT_{rot}}}{q_{rot}} \quad (19)$$

$$q_{rot} = \sum_J (2J' + 1) e^{-E_{rot}/kT_{rot}} \quad (20)$$

其中 P_J 為分子於特定轉動態之佈居數， P 為全部佈居數， q_{rot} 為轉動分佈函數(rotational partition function)， k 為波茲曼常數， E_{rot} 為各振動態之轉動能量， T_{rot} 為轉動溫度。

假設各轉動態是波茲曼(Boltzmann)分佈，利用半對數作圖法，將各轉動態佈居數(P_v)除以 $2J+1$ 後，取自然對數值再對 E_{rot} 作圖可得關係式：

$$\ln[P_v(J)/2J + 1] = -E_{rot}/kT_{rot} \quad (21)$$

其斜率為 $-(1/kT_{rot})$ 。由關係式可估算各振動態能階的轉動溫度。

將各振動態下所觀測到的轉動態佈居數 $P_v(J')$ 加總可得到該振動態下的佈居數 N_v ，經正規化後可得到各振動態之相對佈居數 N_v' 。每

一振動態之轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 可加總該振動態下所有觀測之轉動佈居數與其對應之轉動能量 (rotational term value) 之乘積得知，而產物的平均轉動能量 $\bar{E}_{\text{vib}}(v)$ 可加總正規化後之振動相對佈居數 N_v' ，與對應之轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 之乘積 (即 $\bar{E}_{\text{rot}} = \sum_v P_v' \times E_{\text{rot}}(v)$)。

假設各振動態是波茲曼分佈，吾人可以描述特定振動態的分佈：

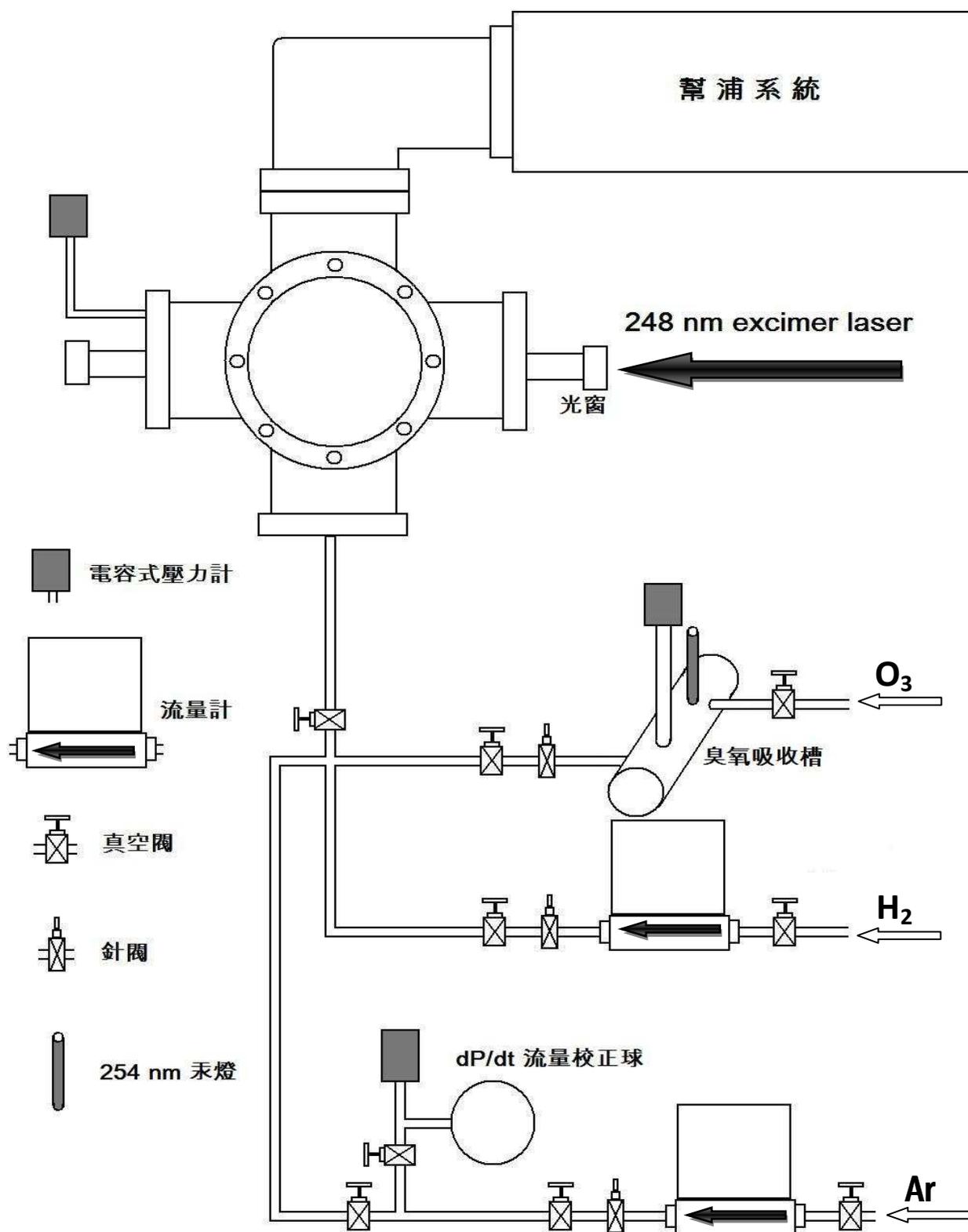
$$\frac{N_v}{N} = \frac{e^{-hc\omega_v/kT_{\text{vib}}}}{q_v}$$

$$q_v = \sum_v e^{-hc\omega_v/kT_{\text{vib}}} \quad (22)$$

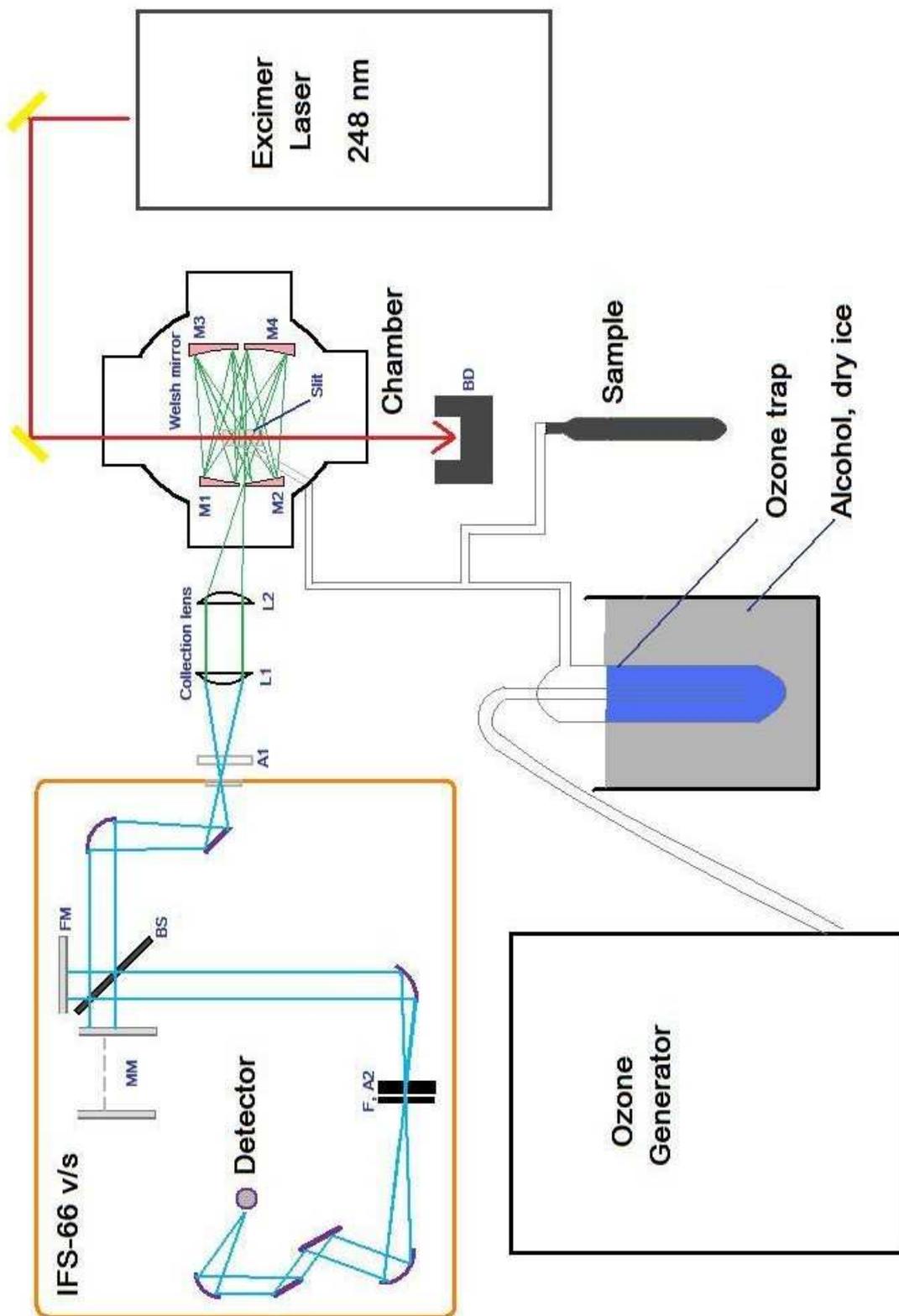
其中 N 為全部佈居數， q_v 為振動分佈函數 (vibrational partition function)， ω_v 為振動波數 (cm^{-1})， T_{vib} 為振動溫度。

由於放光實驗無法得知 $v=0$ 振動基態的分佈比例，如果 $v>0$ 之振動分佈符合波茲曼分佈，則可外插至 $v=0$ 估算分佈比例。將正規化後的相對振動佈居數乘以對應的振動能量 (vibrational term value)，加總後可得到產物的平均振動能量 \bar{E}_{vib} 。

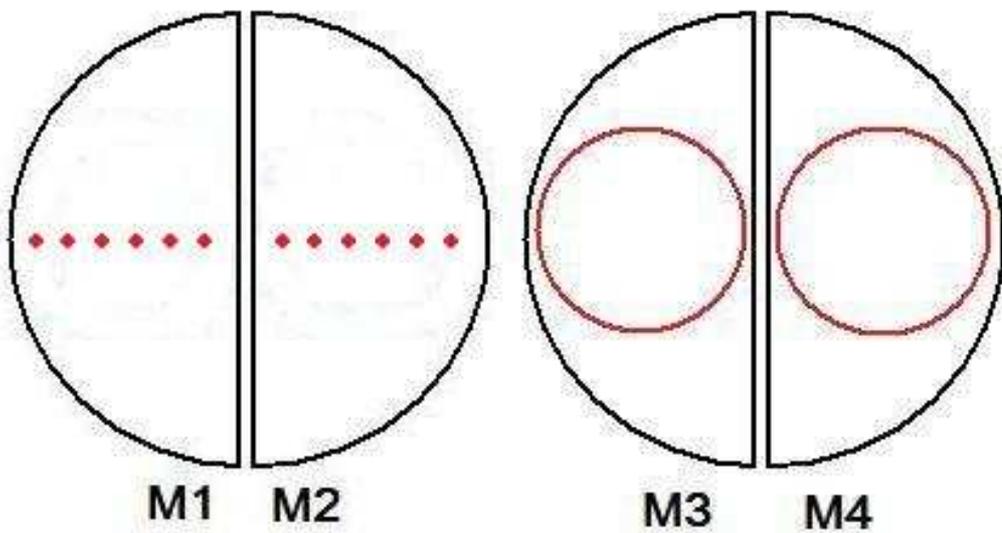
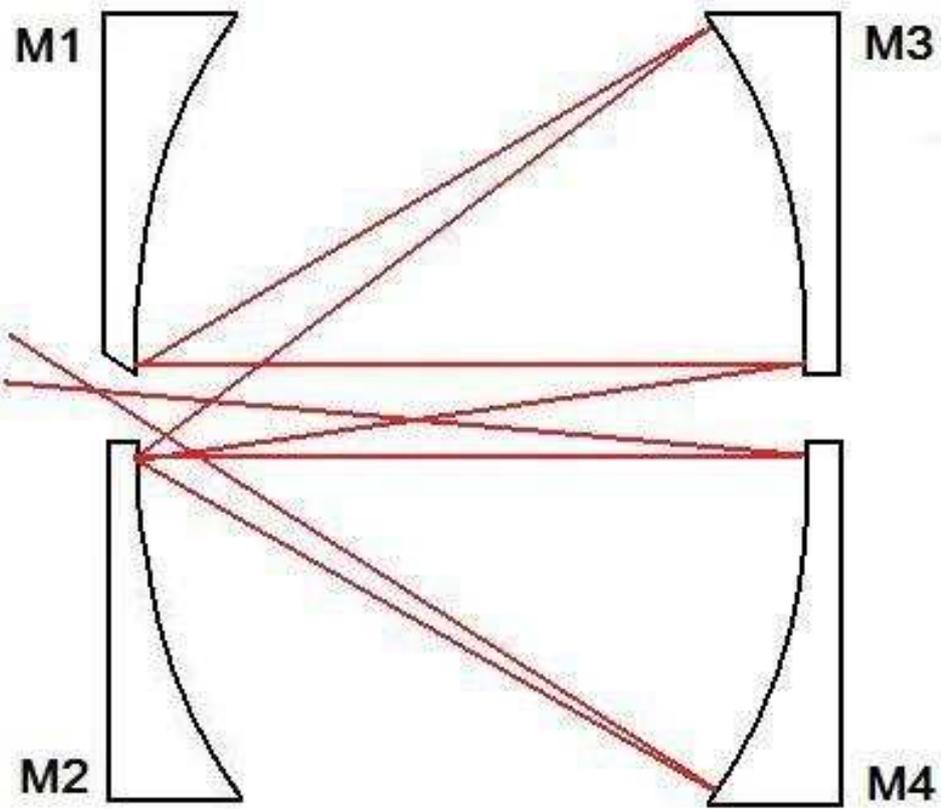
附圖



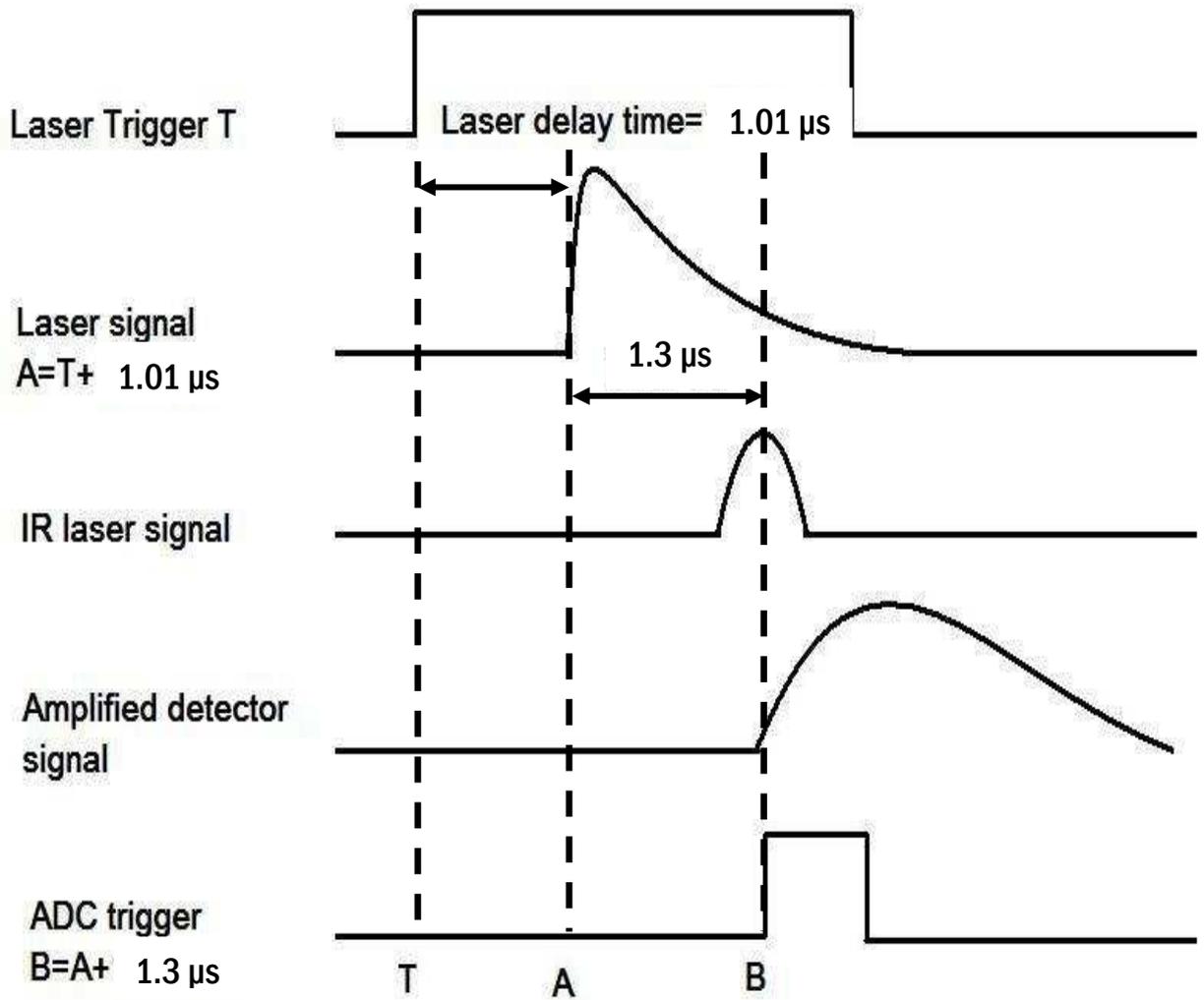
圖(3-1) 實驗管路配置圖



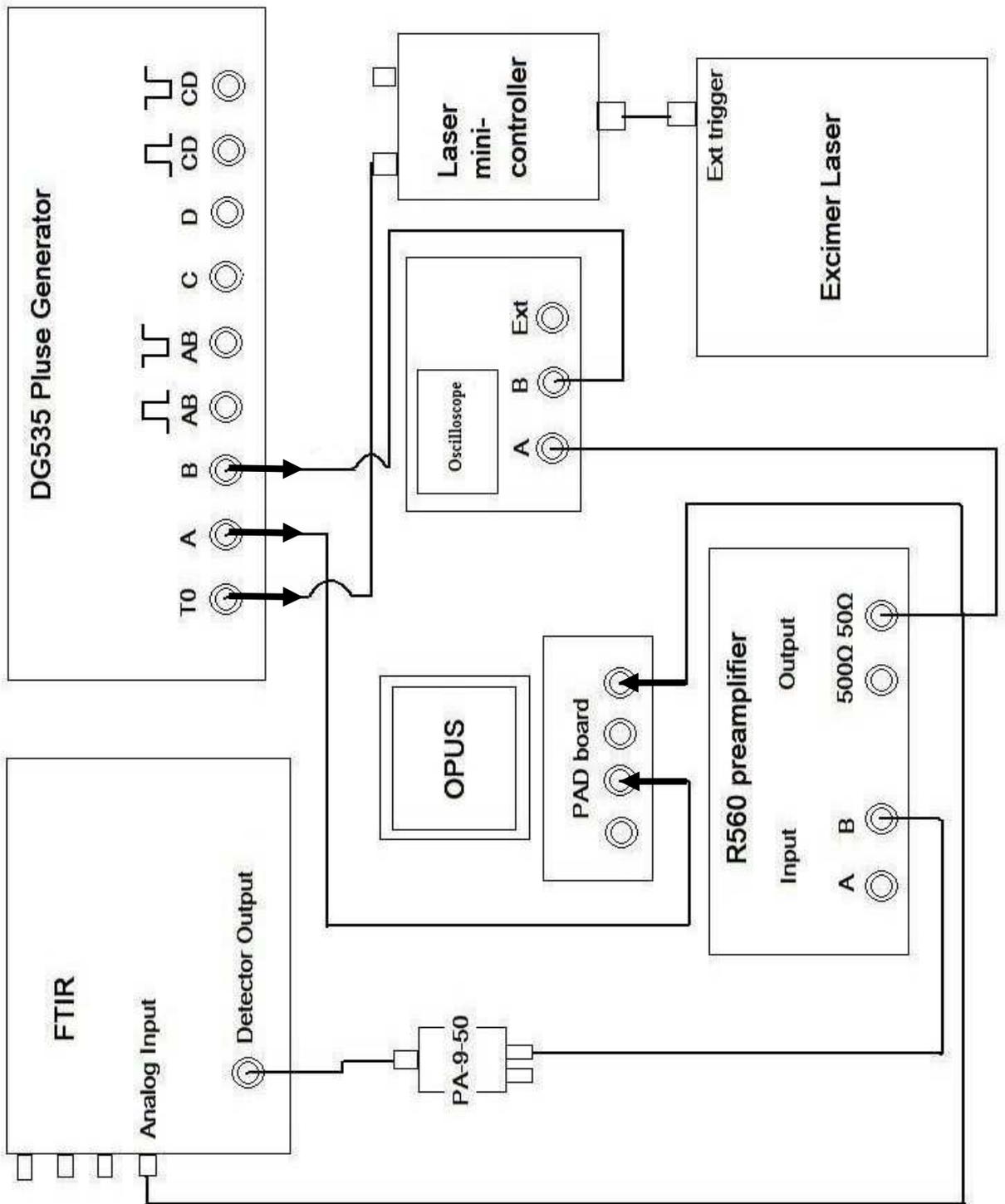
圖(3-2) 實驗儀器裝置圖。BS : beamsplitter , MM : moving mirror , FM : fixed mirror , A : aperture , F : filter , BD : beam dump 。



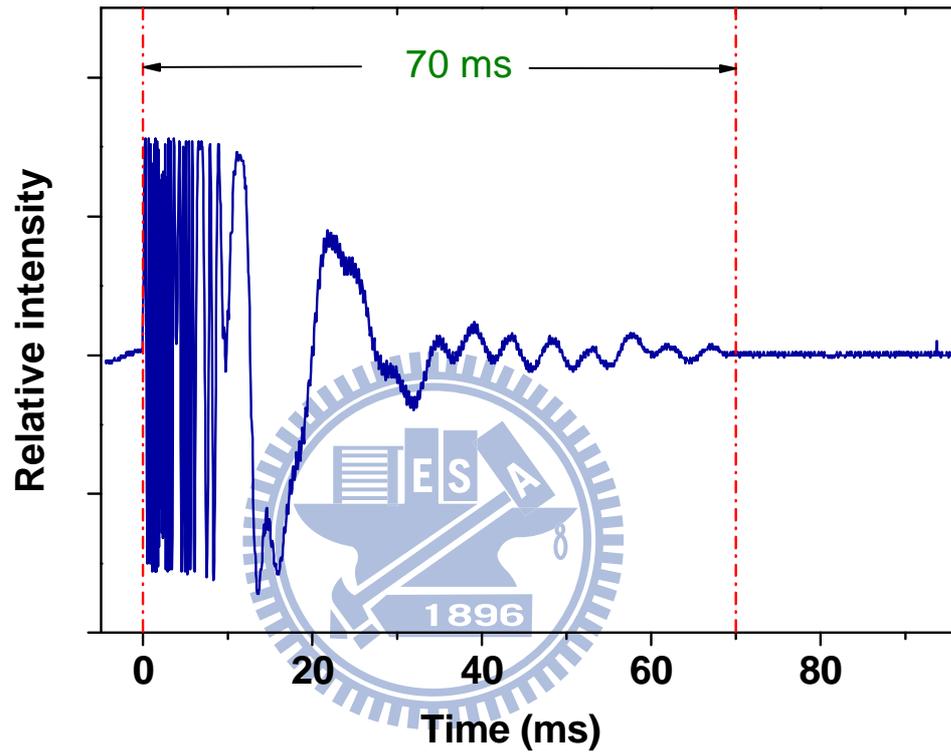
圖(3-3) Welsh cell 球面鏡光徑及光點示意圖。



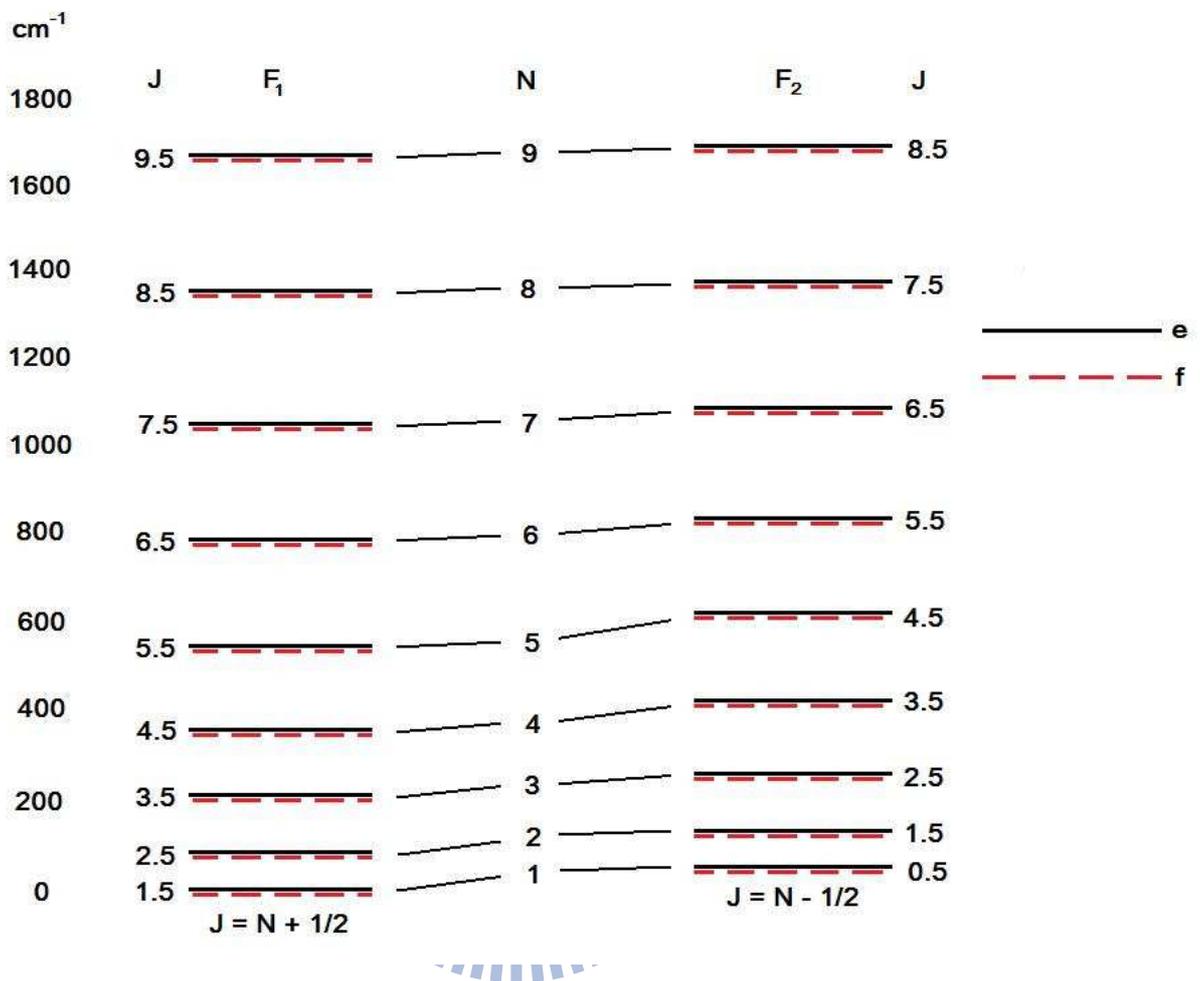
圖(3-4) 各實驗儀器觸發的相對時間。



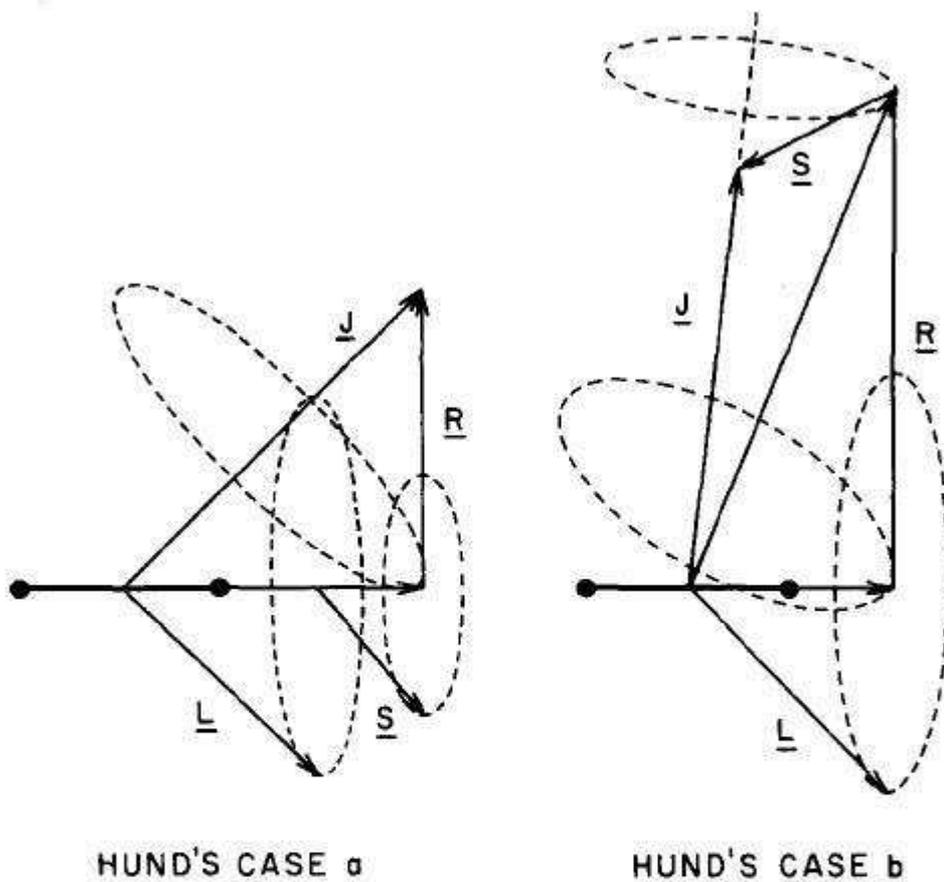
圖(3-5) 光譜儀與周邊儀器線路連接圖。



圖(3-6) 氦氖雷射之干涉訊號隨移動鏡移至 He-Ne 雷射零交叉點之變化示意圖。



圖(3-7) 在 $^2\Pi$ 振動態的能階示意圖。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)。自旋軌道分裂又可以分為 Hund's case (a) 和 Hund's case (b); 在低轉動能階時， $^2\Pi_{3/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 自旋軌道分裂介於 Hund's case (a) 和 Hund's case (b)，而在高轉動能階時， $^2\Pi_{3/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 自旋軌道分裂為 Hund's case (b)。



\underline{J} : Total angular momentum ($\underline{J} = \underline{L} + \underline{S} + \underline{R}$)
 \underline{L} : Orbital angular momentum
 \underline{S} : Spin angular momentum
 \underline{R} : Rotational angular momentum

圖(3-8) 自旋軌道分裂又可以分為 Hund's case (a)和 Hund's case (b) ;
 在 Hund's case (a)旋轉動量(rotational motion)與電子動量(electron motion)的作用很弱，自旋軌道分裂較大。在 Hund's case (b)，電子自旋(electron spin)與分子軸(internuclear axis)的作用很弱。

附表

表(3-1) OH 振轉動態能量值之各項光譜參數

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}
4	15.7370129	17.8265×10^{-4}	11.6282×10^{-8}	-21.241×10^{-12}	25×10^{-16}

說明：在轉動態 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 [5]。



表(3-2) OH 之各振轉動能階之能量值(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	202.38	429.28	429.46
4.5	355.12	355.92	608.20	608.19
5.5	543.60	544.83	824.82	824.53
6.5	767.48	769.24	1078.51	1077.86
7.5	1026.76	1029.12	1368.72	1367.62
8.5	1321.28	1324.32	1694.90	1693.29
9.5	1650.81	1654.60	2056.55	2054.34
10.5	2015.05	2019.65	2453.11	2450.26
11.5	2413.61	2419.09	2884.06	2880.49
12.5	2846.08	2852.48	3348.81	3344.47
13.5	3311.95	3319.34	3846.77	3841.61
14.5	3810.71	3819.12	4377.31	4371.28
15.5	4341.78	4351.26	4939.77	4932.84
16.5	4904.54	4915.13	5533.47	5525.59
17.5	5498.35	5510.08	6157.70	6148.83
18.5	6122.52	6135.41	6811.70	6801.82
19.5	6776.32	6790.41	7494.69	7483.78
20.5	7459.00	7474.30	8205.88	8193.92
21.5	8169.77	8186.29	8944.43	8931.41
22.5	8907.82	8925.57	9709.49	9695.39
23.5	9672.31	9691.30	10500.18	10484.99
24.5	10462.36	10482.58	11315.58	11299.32
25.5	11277.09	11298.54	12154.77	12137.44

OH term value $v = 1$				
J	F _{1e}	F _{1f}	F _{2e}	F _{2f}
0.5			3695.36	3695.51
1.5	3568.47	3568.52	3754.04	3754.29
2.5	3649.21	3649.39	3851.21	3851.48
3.5	3763.11	3763.53	3986.09	3986.27
4.5	3910.63	3911.38	4157.91	4157.92
5.5	4092.06	4093.22	4365.99	4365.74
6.5	4307.50	4309.16	4609.73	4609.13
7.5	4556.93	4559.16	4888.59	4887.57
8.5	4840.21	4843.08	5202.04	5200.52
9.5	5157.11	5160.69	5549.56	5547.49
10.5	5507.33	5511.69	5930.64	5927.95
11.5	5890.51	5895.69	6344.73	6341.36
12.5	6306.21	6312.28	6791.28	6787.18
13.5	6753.98	6760.98	7269.69	7264.81
14.5	7233.29	7241.26	7779.35	7773.65
15.5	7743.57	7752.56	8319.62	8313.06
16.5	8284.23	8294.27	8889.82	8882.36
17.5	8854.62	8865.74	9489.25	9480.86
18.5	9454.08	9466.30	10117.16	10107.82
19.5	10081.88	10095.24	10772.80	10762.48
20.5	10737.30	10751.79	11455.38	11444.07
21.5	11419.55	11435.20	12164.08	12151.77
22.5	12127.84	12144.64	12898.05	12884.73
23.5	12861.33	12879.29	13656.43	13642.09
24.5	13619.17	13638.29	14438.32	14422.97
25.5	14400.48	14420.74	15242.81	15226.46

OH term value $v = 2$				
J	F1e	F1f	F2e	F2f
0.5			7098.83	7098.97
1.5	6971.35	6971.39	7155.04	7155.28
2.5	7049.12	7049.29	7248.17	7248.42
3.5	7158.77	7159.16	7377.49	7377.68
4.5	7300.70	7301.39	7542.31	7542.33
5.5	7475.16	7476.25	7741.97	7741.75
6.5	7682.27	7683.82	7975.89	7975.35
7.5	7921.98	7924.07	8243.55	8242.60
8.5	8194.16	8196.86	8544.41	8543.00
9.5	8498.59	8501.97	8877.99	8876.05
10.5	8834.97	8839.08	9243.77	9241.24
11.5	9202.95	9207.84	9641.21	9638.04
12.5	9602.10	9607.83	10069.76	10065.90
13.5	10031.97	10038.59	10528.84	10524.25
14.5	10492.04	10499.58	11017.86	11012.48
15.5	10981.77	10990.27	11536.16	11529.98
16.5	11500.56	11510.05	12083.10	12076.06
17.5	12047.78	12058.29	12657.96	12650.05
18.5	12622.77	12634.32	13260.03	13251.22
19.5	13224.82	13237.43	13888.56	13878.83
20.5	13853.21	13866.89	14542.75	14532.10
21.5	14507.17	14521.93	15221.82	15210.22
22.5	15185.92	15201.76	15924.91	15912.37
23.5	15888.62	15905.54	16651.17	16637.69
24.5	16614.44	16632.43	17399.71	17385.29
25.5	17362.49	17381.55	18169.62	18154.28

OH term value $v = 3$				
J	F1e	F1f	F2e	F2f
0.5			10338.62	10338.76
1.5	10210.55	10210.59	10392.40	10392.63
2.5	10285.38	10285.53	10481.53	10481.78
3.5	10390.80	10391.16	10605.37	10605.55
4.5	10527.19	10527.83	10763.25	10763.29
5.5	10694.76	10695.77	10954.57	10954.38
6.5	10893.60	10895.05	11178.77	11178.27
7.5	11123.68	11125.64	11435.32	11434.45
8.5	11384.86	11387.40	11723.72	11722.40
9.5	11676.93	11680.11	12043.46	12041.66
10.5	11999.59	12003.46	12394.06	12391.70
11.5	12352.49	12357.10	12774.97	12772.01
12.5	12735.23	12740.62	13185.66	13182.05
13.5	13147.33	13153.56	13625.56	13621.24
14.5	13588.31	13595.41	14094.05	14089.01
15.5	14057.62	14065.62	14590.53	14584.72
16.5	14554.67	14563.60	15114.32	15107.71
17.5	15078.85	15088.73	15664.74	15657.31
18.5	15629.48	15640.34	16241.07	16232.81
19.5	16205.89	16217.74	16842.57	16833.45
20.5	16807.35	16820.20	17468.45	17458.47
21.5	17433.10	17446.95	18117.93	18107.07
22.5	18082.35	18097.20	18790.15	18778.42
23.5	18754.29	18770.14	19484.28	19471.67
24.5	19448.06	19464.90	20199.41	20185.95
25.5	20162.81	20180.63	20934.65	20920.33

OH term value $v = 4$				
J	F1e	F1f	F2e	F2f
0.5			13415.82	13415.95
1.5	13287.17	13287.21	13467.19	13467.40
2.5	13359.05	13359.20	13552.36	13552.60
3.5	13460.27	13460.60	13670.74	13670.93
4.5	13591.13	13591.72	13821.74	13821.79
5.5	13751.83	13752.77	14004.77	14004.60
6.5	13942.45	13943.80	14219.28	14218.83
7.5	14162.94	14164.77	14464.77	14463.97
8.5	14413.18	14415.54	14740.74	14739.53
9.5	14692.93	14695.89	15046.71	15045.03
10.5	15001.92	15005.53	15382.16	15379.97
11.5	15339.79	15344.10	15746.60	15743.83
12.5	15706.14	15711.19	16139.46	16136.08
13.5	16100.53	16106.35	16560.18	16556.16
14.5	16522.44	16529.08	17008.18	17003.47
15.5	16971.35	16978.83	17482.82	17477.39
16.5	17446.67	17455.01	17983.45	17977.28
17.5	17947.78	17957.01	18509.39	18502.46
18.5	18474.03	18484.17	19059.91	19052.20
19.5	19024.74	19035.79	19634.28	19625.78
20.5	19599.17	19611.15	20231.72	20222.42
21.5	20196.57	20209.48	20851.43	20841.32
22.5	20816.15	20829.98	21492.56	21481.66
23.5	21457.10	21471.84	22154.25	22142.56
24.5	22118.56	22134.20	22835.62	22823.15
25.5	22799.64	22816.16	23535.73	23522.50

表(3-3) 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		P1(f)-Branch			P2(e)-Branch		P1(f)-Branch		
J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)	J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)
2.5	3484.75	2.5	3484.60	7.80	1.5	3507.86	1.5	3507.76	12.73
3.5	3447.27	3.5	3447.01	10.13	2.5	3465.27	2.5	3465.25	12.50
4.5	3407.99	4.5	3407.61	11.48	3.5	3421.93	3.5	3422.02	12.88
5.5	3367.04	5.5	3366.55	12.51	4.5	3377.89	4.5	3378.08	13.43
6.5	3324.58	6.5	3323.98	13.38	5.5	3333.09	5.5	3333.39	14.04
7.5	3280.74	7.5	3280.04	14.16	6.5	3287.48	6.5	3287.88	14.65
8.5	3235.65	8.5	3234.84	14.84	7.5	3241.02	7.5	3241.52	15.22
9.5	3189.40	9.5	3188.48	15.45	8.5	3193.69	8.5	3194.28	15.75
10.5	3142.06	10.5	3141.04	15.98	9.5	3145.49	9.5	3146.18	16.24
11.5	3093.72	11.5	3092.60	16.45	10.5	3096.45	10.5	3097.23	16.66
12.5	3044.43	12.5	3043.21	16.84	11.5	3046.58	11.5	3047.46	17.01
13.5	2994.26	13.5	2992.95	17.15	12.5	2995.92	12.5	2996.89	17.30
14.5	2943.27	14.5	2941.86	17.39	13.5	2944.51	13.5	2945.57	17.52
15.5	2891.51	15.5	2890.00	17.55	14.5	2892.38	14.5	2893.53	17.67
16.5	2839.03	16.5	2837.43	17.65	15.5	2839.58	15.5	2840.82	17.75
17.5	2785.88	17.5	2784.19	17.67	16.5	2786.15	16.5	2787.47	17.76
18.5	2732.11	18.5	2730.33	17.61	17.5	2732.12	17.5	2733.53	17.69
19.5	2677.76	19.5	2675.90	17.49	18.5	2677.55	18.5	2679.04	17.56
20.5	2622.89	20.5	2620.94	17.30	19.5	2622.47	19.5	2624.03	17.37
21.5	2567.53	21.5	2565.50	17.05	20.5	2566.92	20.5	2568.56	17.10
22.5	2511.73	22.5	2509.63	16.74	21.5	2510.95	21.5	2512.67	16.79
23.5	2455.53	23.5	2453.35	16.37	22.5	2454.59	22.5	2456.38	16.41
24.5	2398.97	24.5	2396.71	15.94	23.5	2397.88	23.5	2399.73	15.99
25.5	2342.08	25.5	2339.75	15.48	24.5	2340.85	24.5	2342.78	15.52

OH $v = 2 \rightarrow 1$

P1(e)-Branch		P1(f)-Branch			P2(e)-Branch		P1(f)-Branch		
J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)	J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)
2.5	3322.14	2.5	3322.00	10.73	1.5	3344.78	1.5	3344.68	17.56
3.5	3286.01	3.5	3285.76	14.12	2.5	3303.83	2.5	3303.80	17.47
4.5	3248.13	4.5	3247.78	16.21	3.5	3262.08	3.5	3262.15	18.22
5.5	3208.64	5.5	3208.17	17.85	4.5	3219.58	4.5	3219.76	19.19
6.5	3167.67	6.5	3167.09	19.27	5.5	3176.32	5.5	3176.60	20.24
7.5	3125.34	7.5	3124.66	20.54	6.5	3132.24	6.5	3132.61	21.27
8.5	3081.77	8.5	3080.99	21.68	7.5	3087.30	7.5	3087.78	22.25
9.5	3037.05	9.5	3036.17	22.70	8.5	3041.51	8.5	3042.08	23.17
10.5	2991.26	10.5	2990.28	23.60	9.5	2994.85	9.5	2995.51	23.99
11.5	2944.46	11.5	2943.39	24.39	10.5	2947.35	10.5	2948.10	24.71
12.5	2896.73	12.5	2895.56	25.06	11.5	2899.03	11.5	2899.88	25.34
13.5	2848.12	13.5	2846.85	25.60	12.5	2849.93	12.5	2850.86	25.84
14.5	2798.68	14.5	2797.32	26.02	13.5	2800.07	13.5	2801.09	26.23
15.5	2748.48	15.5	2747.02	26.32	14.5	2749.49	14.5	2750.59	26.50
16.5	2697.54	16.5	2696.00	26.50	15.5	2698.24	15.5	2699.42	26.66
17.5	2645.94	17.5	2644.30	26.55	16.5	2646.34	16.5	2647.61	26.69
18.5	2593.70	18.5	2591.98	26.48	17.5	2593.85	17.5	2595.20	26.61
19.5	2540.88	19.5	2539.08	26.32	18.5	2540.80	18.5	2542.23	26.43
20.5	2487.52	20.5	2485.63	26.02	19.5	2487.23	19.5	2488.74	26.12
21.5	2433.66	21.5	2431.69	25.59	20.5	2433.17	20.5	2434.76	25.68
22.5	2379.34	22.5	2377.29	25.09	21.5	2378.67	21.5	2380.33	25.17
23.5	2324.59	23.5	2322.46	24.52	22.5	2323.76	22.5	2325.49	24.59
24.5	2269.45	24.5	2267.25	23.84	23.5	2268.48	23.5	2270.28	23.91
25.5	2213.96	25.5	2211.69	23.07	24.5	2212.85	24.5	2214.71	23.13

OH $v = 3 \rightarrow 2$

P1(e)-Branch		P1(f)-Branch			P2(e)-Branch		P1(f)-Branch		
J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)	J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)
2.5	3161.43	2.5	3161.30	10.24	1.5	3183.58	1.5	3183.47	16.80
3.5	3126.61	3.5	3126.38	13.76	2.5	3144.23	2.5	3144.20	17.07
4.5	3090.10	4.5	3089.77	16.07	3.5	3104.04	3.5	3104.10	18.10
5.5	3052.02	5.5	3051.58	17.97	4.5	3063.06	4.5	3063.22	19.36
6.5	3012.49	6.5	3011.95	19.65	5.5	3021.28	5.5	3021.54	20.67
7.5	2971.62	7.5	2970.98	21.17	6.5	2978.68	6.5	2979.04	21.95
8.5	2929.52	8.5	2928.78	22.56	7.5	2935.22	7.5	2935.67	23.18
9.5	2886.28	9.5	2885.43	23.82	8.5	2890.90	8.5	2891.44	24.32
10.5	2841.96	10.5	2841.02	24.94	9.5	2845.72	9.5	2846.35	25.36
11.5	2796.65	11.5	2795.61	25.92	10.5	2799.70	10.5	2800.42	26.28
12.5	2750.39	12.5	2749.26	26.76	11.5	2752.85	11.5	2753.66	27.07
13.5	2703.26	13.5	2702.03	27.45	12.5	2705.21	12.5	2706.11	27.72
14.5	2655.29	14.5	2653.98	27.99	13.5	2656.82	13.5	2657.80	28.23
15.5	2606.54	15.5	2605.14	28.38	14.5	2607.70	14.5	2608.76	28.59
16.5	2557.06	16.5	2555.57	28.60	15.5	2557.89	15.5	2559.03	28.78
17.5	2506.89	17.5	2505.31	28.72	16.5	2507.43	16.5	2508.66	28.89
18.5	2456.08	18.5	2454.41	28.68	17.5	2456.36	17.5	2457.66	28.82
19.5	2404.66	19.5	2402.91	28.48	18.5	2404.71	18.5	2406.09	28.61
20.5	2352.68	20.5	2350.85	28.13	19.5	2352.51	19.5	2353.97	28.24
21.5	2300.17	21.5	2298.26	27.68	20.5	2299.81	20.5	2301.35	27.79
22.5	2247.18	22.5	2245.19	27.06	21.5	2246.64	21.5	2248.24	27.15
23.5	2193.73	23.5	2191.66	26.36	22.5	2193.02	22.5	2194.70	26.45
24.5	2139.86	24.5	2137.70	25.56	23.5	2138.99	23.5	2140.73	25.63
25.5	2085.57	25.5	2083.36	24.65	24.5	2084.57	24.5	2086.38	24.72

OH $v = 4 \rightarrow 3$									
P1(e)-Branch		P1(f)-Branch			P2(e)-Branch			P1(f)-Branch	
J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)	J'	wavenumber (cm ⁻¹)	J''	wavenumber (cm ⁻¹)	A(J'-J'') (s ⁻¹)
2.5	3001.79	2.5	3001.67	7.70	1.5	3023.42	1.5	3023.32	12.68
3.5	2968.25	3.5	2968.04	10.70	2.5	2985.66	2.5	2985.63	13.31
4.5	2933.08	4.5	2932.77	12.85	3.5	2946.99	3.5	2947.04	14.51
5.5	2896.37	5.5	2895.96	14.71	4.5	2907.49	4.5	2907.64	15.87
6.5	2858.23	6.5	2857.72	16.40	5.5	2867.17	5.5	2867.41	17.27
7.5	2818.77	7.5	2818.16	17.96	6.5	2826.00	6.5	2826.33	18.65
8.5	2778.08	8.5	2777.37	19.41	7.5	2783.96	7.5	2784.38	19.96
9.5	2736.24	9.5	2735.44	20.73	8.5	2741.05	8.5	2741.56	21.19
10.5	2693.34	10.5	2692.44	21.92	9.5	2697.28	9.5	2697.87	22.30
11.5	2649.43	11.5	2648.43	22.98	10.5	2652.65	10.5	2653.33	23.31
12.5	2604.57	12.5	2603.48	23.88	11.5	2607.19	11.5	2607.96	24.17
13.5	2558.81	13.5	2557.63	24.64	12.5	2560.93	12.5	2561.78	24.89
14.5	2512.21	14.5	2510.94	25.24	13.5	2513.90	13.5	2514.84	25.46
15.5	2464.82	15.5	2463.46	25.70	14.5	2466.13	14.5	2467.15	25.89
16.5	2416.68	16.5	2415.23	25.95	15.5	2417.65	15.5	2418.75	26.13
17.5	2367.82	17.5	2366.29	26.10	16.5	2368.50	16.5	2369.68	26.26
18.5	2318.30	18.5	2316.68	26.09	17.5	2318.71	17.5	2319.97	26.23
19.5	2268.14	19.5	2266.43	25.88	18.5	2268.32	18.5	2269.65	26.01
20.5	2217.39	20.5	2215.60	25.57	19.5	2217.35	19.5	2218.76	25.69
21.5	2166.07	21.5	2164.20	25.09	20.5	2165.83	20.5	2167.32	25.20
22.5	2114.22	22.5	2112.27	24.49	21.5	2113.80	21.5	2115.36	24.58
23.5	2061.86	23.5	2059.84	23.78	22.5	2061.27	22.5	2062.91	23.86
24.5	2009.03	24.5	2006.93	22.94	23.5	2008.28	23.5	2009.98	23.01
25.5	1955.74	25.5	1953.57	22.01	24.5	1954.84	24.5	1956.61	22.08

3.5 參考資料

- [1] H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Standsbury, *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] W. B. DeMore and O. Raper, *J. Phys. Chem.* **68**, 412 (1964).
- [4] M. C. Abrams, S. P. Davis, M. L. P. Rao and R. Engleman, JR., *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 57 (1994).
- [5] F. Melen, A. J. Sauval, N. Grevesse, C. B. Farmer, CH. Servais, L. Delbouille and G. Roland, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 490 (1995).
- [6] K. W. Holtzclaw, J. C. Person, B. D. Green, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 3 (1993).
- [7] G. Herzberg, " *Molecular Spectra and Molecular Structure, vol I. Spectra of Diatomic Molecules* "; 2nd Ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1965), pp.127.
- [8] G. Herzberg, " *Molecular Spectra and Molecular Structure, vol I. Spectra of Diatomic Molecules* "; 2nd Ed. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1965), pp.128.

第四章 實驗結果與討論

本實驗室利用步進式時間解析霍氏轉換紅外放射光譜法搭配短脈衝之準分子雷射以研究 $O(^1D)$ 和 H_2 反應後之產物的紅外放光，可以全面性的觀測所有的譜線，由於實驗方法是偵測放光，無法量測到產物 $v=0$ 的轉動分佈。另外以軟體利用高斯函數模擬光譜中重疊的譜線形狀，但是光譜的訊號與雜訊比以及軟體會影響到數據的誤差值。

4.1 $O_3 + p\text{-}H_2$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜

為了瞭解產物放光之全貌，先利用較低之光譜解析度以偵測產物大範圍之光區。圖(4-1)為 0.025–0.027 Torr 臭氧及 0.053–0.055 Torr 經催化劑轉換後之 $p\text{-}H_2$ (參考第三章，反應物之配置與純化) 經波長 248 nm 雷射光解後，在 1800–5000 cm^{-1} 光區以 5 cm^{-1} 光譜解析度所得到之產物放光光譜。由此光譜得知，在 2400–3900 cm^{-1} 光區觀測到產物 OH 之放光光譜。以下章節將探討 OH 放射光譜之分析。

4.2 2400–3900 cm^{-1} 光區 OH 分子放射光譜之分析

圖(4-2)為利用波長 248 nm 雷射光解 0.038–0.042 Torr 臭氧及 0.080–0.083 Torr $p\text{-}H_2$ ，在 2400–3900 cm^{-1} 光區以 0.6 cm^{-1} 光譜解析度所擷取之以 2 μs 為區間的 0–10 μs 之 OH 放射光譜。實驗中每一個步進取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件重覆八次實驗，將所得之八張放光光譜平均以提高訊雜比。FTIR

光譜儀使用 InSb 紅外光偵測器，配合 PAD 1232 A/D 取樣板進行取樣，可得到時間解析度為 25 ns 的光譜，即每一微秒(μs)有 40 張光譜累加起來。從圖(4-2)中可看出反應產生內能激發之 OH 光譜隨時間變化，其中 P 分支之高轉動態在 0-2 μs 時的放光訊號快速增強，同時 P 分支之低轉動態及 R 分支在 2-4 μs 時訊號強度開始慢慢增強，在 8-10 μs 時達到最大值。

$\text{O}_3 + p\text{-H}_2$ 的反應速率為 $2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ [1]，吾人實驗條件的 $p\text{-H}_2$ 濃度約為 $2.6 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ ，計算此實驗條件下之擬一級反應速率常數約為 $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，通常反應系統之總壓為 1 Torr 時，氣體分子平均約 0.1 μs 產生一次碰撞，而總壓為 120 mTorr 時，約 1 μs 發生一次碰撞，所以吾人選擇 0-1 μs 的 OH 放光光譜為代表光譜進行振轉動內能分析。

4.3 產物 OH 之轉動分佈

為了得到 0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 及 3-4 μs 時間光譜，分別將第 1-40、40-80、80-120 及 120-160 張的光譜累加起來，如圖(4-3)所示。吾人採用 Holtzclaw 等人[2]所發表的光譜參數計算 OH 放光之各振轉動譜線位置，如第三章表(3-2)所整理，得到各放光躍遷的波數以指認 OH 之放光譜線。

圖(4-4)為圖(4-3)中 0-1 μs 所放大之 OH 部分放光光譜。圖中可觀

測到 OH 之最高振動態到 $v = 4$ ($J' = 14.5$)，而最高轉動躍遷能階相當於 $J' = 25.5$ ($v = 1$) 之放光。由於 OH 之 P 分支之自發性愛因斯坦係數較 R 分支大，故吾人僅量測 OH 的 P 分支放光譜線。吾人以 0.6 cm^{-1} 之光譜解析度擷取光譜，此光譜解析度無法將振轉光譜中所有之 P_1 及 P_2 分支各轉動能階之 e 與 f parity 之譜線解析開，因此利用 GRAMS 軟體，以高斯函數 (Gaussian function) 形狀的模擬譜線在固定半高寬 (0.6 cm^{-1}) 及計算之譜線波數位置的條件下，模擬光譜中重疊之譜線的形狀 (line shape)，如圖(4-5)所示，以得到各轉動能階之 e 與 f parity 之譜線的積分面積。

所得之積分面積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 Groenenboom 等人[3]所發表之自發性放射愛因斯坦係數，如第三章表(3-2)所整理，可得到各轉動能階之相對佈居數， $P_v(J')$ 。光解後 $0-1 \mu\text{s}$ 內所量測 OH 之各振動態下 P_1 及 P_2 分支各轉動能階之 e 與 f parity 之轉動分佈圖，如圖(4-6)、(4-7)所示。圖中之誤差值為利用 GRAMS 軟體模擬譜線之形狀時，選用不同基線 (baseline) 模式 (none/offset) 所得到的積分面積誤差範圍。

Wiesenfeld 等人[7]認為，中間產物 H-O-H 解離後 OH 之 π 軌域與 OH 分子軸垂直者為 π^+ ($\Pi(A')$)，也就是 e parity，與 OH 分子軸平行者為 π^- ($\Pi(A'')$)，也就是 f parity。如圖(4-8)所示，當氫原子離開

時，未配對的電子容易在旋轉平面上形成，另一方面，化學鍵的形成有連續性，軌域要指向氫原子的方向，也就是在旋轉平面上，如果斷件很快的話傾向於 π^+ ($\Pi(A')$) 分支的分佈，而不是 π^- ($\Pi(A'')$) 分支，因此他們利用 π^+ 與 π^- 的比值驗證此一現象，如圖(4-9)–(4-16)所示，其中圖(4-11)與(4-14)，吾人將 OH($v=2-3$) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[7]比較，吾人將比值加上趨勢線，以利於比較在不同時域下的比值分佈。

在 OH($v=2$) 的 P_1 分支與 P_2 分支分佈與 Wiesenfeld 等人[7]的結果有相同的趨勢， π^+ 與 π^- 之比值隨著轉動能階越大而緩慢增加，顯示偏好形成 π^+ 分支，因此在高轉動態 π^+ 與 π^- 的比值較大。隨著時間經過(0–4 μs) 也沒有明顯的差異。OH($v=3$) 的 P_1 分支在較低的轉動態有相同的趨勢，但是在高轉動態， π^+ 與 π^- 的比值與 Wiesenfeld 等人[4]的結果不一致。OH($v=3$) 的 P_2 分支的比值分佈已漸趨平緩。另外，OH($v=2-3$) 的 P_1 分支與 P_2 分支分佈比值隨著時間變化(0–4 μs) 也沒有明顯的差異。

Gericke 等人[5]也在雷射誘發螢光法實驗發現 π^+ 大於 π^- 的現象，Alexander 等人[6]利用統計模型和 ab initio 計算的反應位能面預測 OH 的旋轉軌域耦合和 Λ 成雙在不同碰撞能量下的一些現象，Alexander 等人[6]定義 Λ 成雙的極化比值為：

$$f_{\Lambda} = \frac{P[\Pi(A')] - P[\Pi(A'')]}{P[\Pi(A')] + P[\Pi(A'')]} \quad (1)$$

其中 $P[\Pi(A')]$ 與 $P[\Pi(A'')]$ 表示 π^+ 與 π^- 的佈居數。Alexander 等人[6] 預測的比值皆為正值，結果顯示偏好形成 $\pi^+(\Pi(A'))$ 分支。Gericke 等人[5]的極化比值與 Alexander 等人[6]相比較只在於定義上不同，實驗結果仍然顯示偏好 $\pi^+(\Pi(A'))$ 分支。

將 e 與 f parity 之譜線強度合併之 P_1 及 P_2 分支的轉動分佈圖，圖中並未考慮 $2J+1$ 的簡併數。如圖(4-17)、(4-18)所示，由圖中可以看出 P_1 、 P_2 分支隨著轉動量子數(rotational quantum number, N')的分佈趨勢是相似的，在 $\text{OH}(v=4)$ 與 Yang 等人[4]相比較也有相同的現象，Yang 等人[4]觀察到在振動態 $v=4$ ， P_1 分支的分佈會略高於 P_2 分支的分佈，但是吾人的實驗中 P_1 、 P_2 分支分佈無明顯差異。

圖(4-19)、(4-20)為實驗觀察到的轉動分佈(將各振動態下 P_1 及 P_2 分支合併)與 Yang 等人[4]以高解析度雷德堡標籤飛行時間技術得知的 OH 轉動分佈以及量子力學計算和準經典軌跡計算以及波包計算 (wave packet)[8]預測值的比較圖，由於吾人未觀測到較低轉動能階分佈，吾人將轉動分佈乘以一常數，使實驗值與計算值有較佳的重疊性，以利於比較各振動能階的轉動分佈。如圖(4-19)、(4-20)所示，實驗結果的相對佈居數(未包括 $2J+1$)隨著轉動量子數緩緩增加，達到最高值後快速下降，在 $\text{OH}(v=1-3)$ 此實驗結果與 Yang 等人[4]實驗

結果有一致性，但是在 $\text{OH}(v=4)$ 吾人偵測到較高轉動態的分佈。

在早期 $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2$ 的實驗與理論計算認為反應會經過與 H_2O 的 $1^1\text{A}'$ 基態相似的位能面形成中間產物再斷鍵成產物 $\text{OH}+\text{H}$ ，其反應為主要的機制。Larrégaray 等人[10]則認為在低碰撞能量下， $1^1\text{A}''$ 電子激發態和 $2^1\text{A}'$ 電子激發態的反應位能面貢獻不大，應該只需考慮 $1^1\text{A}'$ 基態的反應位能面即可。然而近年來，Guo 等人[9]認為電子激發態的反應位能面也有參與反應，他們認為當反應碰撞能量增加時， $1^1\text{A}''$ 和 $2^1\text{A}'$ 電子激發態的反應位能面顯得越來越重要；如圖(4-21)所示， $1^1\text{A}''$ 電子激發態的反應位能面與基態產物 $\text{OH}(X^2\Pi)$ 相關聯，而 $2^1\text{A}'$ 電子激發態的反應位能面則與激發態產物 $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ 相關聯且與 $1^1\text{A}'$ 基態的反應位能面耦合。

準經典軌跡計算只考量了 $1^1\text{A}'$ 基態的反應位能面，量子力學計算考慮了 $1^1\text{A}'$ 基態與 $1^1\text{A}''$ 電子激發態的反應位能面，而波包計算則考慮 $1^1\text{A}'$ 基態與 $1^1\text{A}''$ 電子激發態和 $2^1\text{A}'$ 電子激發態的反應位能面。電子激發態位能面在較高振動態($v=4$)的高轉動能階會有較明顯的貢獻。這三種計算預測值與實驗值的比較結果如圖(4-19)、(4-20)所示。準經典軌跡計算的預測值和實驗結果較有一致性，但是在 $\text{OH}(v=3-4)$ 則預測較熱的轉動分佈。量子力學計算預測值與實驗結果在低轉動態有相同的趨勢，高轉動態方面在 $\text{OH}(v=1-2)$ 其計算預測值較實

驗結果低，在 $\text{OH}(v=4)$ 因為 $1^1\text{A}''$ 電子激發態的反應位能面的貢獻較明顯，計算預測值較實驗值高。波包計算[8]在 $\text{OH}(v=1-2)$ 計算預測值與實驗值有較好的一致性，但是在 $\text{OH}(v=3-4)$ 因為考慮了 $1^1\text{A}''$ 電子激發態和 $2^1\text{A}'$ 電子激發態的反應位能面，所以高轉動態的預測值較實驗值大。

為了瞭解初生產物之轉動能量，利用半對數作圖法，將產物 $\text{OH}(v=1-4)$ 之轉動分佈以 $\ln[P_v(J')/(2J'+1)]$ 對轉動能量 (E_{rot}) 作圖，如圖(4-22)到圖(4-25)所示。並以直線方程式適解，所得到的斜率值即可導出該振動態下的轉動溫度，而 $\text{OH}(v=1)$ 在 $3-4 \mu\text{s}$ 時域，轉動遲緩的現象較明顯，所以並無列入溫度分析。

產物 $\text{OH}(v=1-4)$ 將 P_1 分支及 P_2 分支合併起來適解的轉動溫度在振動態 $v=1$ 的 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 時域下分別為 $71300 \pm 300 \text{ K}$ 、 $69000 \pm 200 \text{ K}$ 、 $27900 \pm 300 \text{ K}$ ；振動態 $v=2$ 的 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下分別為 $30300 \pm 200 \text{ K}$ 、 $16400 \pm 200 \text{ K}$ 、 $11400 \pm 200 \text{ K}$ 、 $8200 \pm 300 \text{ K}$ ；振動態 $v=3$ 的 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下分別為 $10300 \pm 200 \text{ K}$ 、 $5400 \pm 100 \text{ K}$ 、 $3800 \pm 300 \text{ K}$ 、 $3300 \pm 300 \text{ K}$ ；振動態 $v=4$ 的 $0-1 \mu\text{s}$ 、 $1-2 \mu\text{s}$ 、 $2-3 \mu\text{s}$ 、 $3-4 \mu\text{s}$ 時域下分別為 $3200 \pm 200 \text{ K}$ 、 $2600 \pm 200 \text{ K}$ 、 $1600 \pm 100 \text{ K}$ 、 $1500 \pm 100 \text{ K}$ ，如表(4-1)所列。

假設轉動溫度隨時間之變化以指數函數遞減至常溫 298 K ，吾人

利用振動態 $v = 1-4$ 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 P_1 分支及 P_2 分支合併起來適解的初生態之轉動溫度分別為 88600 ± 500 K、 30900 ± 300 K、 10300 ± 400 K、 3400 ± 200 K，如圖(4-26)到圖(4-29)與表(4-1)所示。

將產物 OH 的放光光譜測量所得之特定 OH 振動態之各轉動能階相對佈居數相加起來，即為該振動態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，再將此乘積相加，即為該振動態之平均轉動能量 (E_{rot})，如表(4-2)所列，產物 OH 的平均轉動能量為 38.1 ± 2.3 kJ mol⁻¹。

4.4 產物 OH 之振動分佈

每一個振動態的相對佈居數是加總所有的轉動能階佈居數至觀察到最高轉動譜線的和。將 OH 所有振動態 $v = 1-4$ 之相對振動佈居數正規化後，即可得知其相對振動分佈為 $(v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1 : 0.81 : 0.7 : 0.41$ ，此結果繪於圖(4-30)與表(4-3)所列。

圖(4-30)亦比較本實驗所得到的振動分佈與之前其他實驗組及計算預測值的振動分佈結果。吾人觀測到的振動分佈與 Yang 等人[4]的結果相近，他們報導觀測到的振動分佈為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1.16 : 1 : 0.89 : 0.64 : 0.3$ 。Wiesenfeld 等人[7]利

用雷射誘發螢光法量測 OH 的振動分佈為 $(v=0):(v=1)=1.17:1$ 。量子力學計算預測的振動分佈為 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4)=1.17:1:0.89:0.71:0.36$ ，量子力學計算考慮了基態 $1^1A'$ 的位能面和第一激發態的 $1^1A''$ 的位能面，所以在 OH($v=4$) 振動態，第一激發態 $1^1A''$ 位能面有較明顯的貢獻，其預測值與實驗值接近。準經典軌跡計算的預測值為 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4)=1.26:1:0.79:0.5:0.18$ ，與吾人觀測到的有一些不同，預測值的 OH 振動溫度較低。

因吾人的實驗方法是偵測放光，無法量測到 OH($v=0$) 的轉動分佈。假設 OH 的振動分佈屬於 Boltzmann 分佈，則可利用 $v=1-4$ 外插推得 $v=0$ 的振動態分佈比例，其值為 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4)=1.4:1:0.81:0.7:0.41$ 。最後將 OH 所有振動態 $v=0-4$ 之相對振動態佈居數正規化後，即可得知其相對振動分佈為 $(v=0):(v=1):(v=2):(v=3):(v=4)=0.32:0.23:0.19:0.16:0.1$ 。

如圖(4-31)所示，正規化後得到的相對振動分佈比以半對數作圖並適解得到之振動溫度(T_{vib})為 28800 ± 300 K。將各振動態相對佈居數乘以對應之振動能量，並加總計算即為平均振動能，產物 OH 在經觀測佈居數所求得之平均振動能量為 27.4 ± 3.5 kJ mol⁻¹。

4.5 $O_3 + p\text{-H}_2 + \text{Ar}$ 在 248 nm 雷射光解之放光光譜

吾人於 $O_3 + p\text{-H}_2$ 反應中加入 Ar 氣體，目的是藉由碰撞減少 $O(^1D)$ 之動能，圖(4-32)為利用波長 248 nm 雷射光解 0.038–0.042 Torr 臭氧及 0.080–0.083 Torr $p\text{-H}_2$ 與約 1 Torr 之 Ar 氣體，在 $2400\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ 光區以 0.6 cm^{-1} 光譜解析度，時間解析度為 25 ns 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，並以相同實驗條件重覆五次實驗，將所得之五張放光光譜平均以提高訊雜比。從圖(4-32)中可看出反應產生內能激發之 OH 光譜隨時間變化，可以發現 P 分支之高轉動態在 0–2 μs 時的放光訊號達到最大值之後快速弛緩，在 8–10 μs 時只剩下微弱的放光訊號，但是在 2–4 μs 時 P 分支之低轉動態及 R 分支的訊號強度快速增強，在 8–10 μs 時達到最大值。

此實驗藉由 Ar 碰撞減少 $O(^1D)$ 之動能，但也因此會使得產物 OH 之高轉動態部分發生弛緩，分佈到低轉動態，為了比較碰撞遲緩對 e 與 f parity 的影響，將 $O_3 + p\text{-H}_2 + \text{Ar}$ 實驗中 0–2 μs 內所量測 OH 之各振動態下 P_1 及 P_2 分支各轉動能階之 e 與 f parity 之比值分佈與未加入 Ar 氣體的實驗做一比較，於圖(4-33)、(4-36)所示。

由圖(4-33)到圖(4-36)可以發現，加了 1 Torr 的 Ar 氣體減少 $O(^1D)$ 之動能後， e 與 f parity 的比值分佈並沒有明顯的變化，可見 e 與 f parity

與 H-O-H 解離形成 OH 時，軌域指向氫原子的方向，也就是在旋轉平面上有關，因此傾向於 π^+ ($\Pi(A')$) 分支的分佈，與 $O(^1D)$ 動能減少無明顯的關係。

將產物 OH 的放光光譜測量所得之特定 OH 振動態之各轉動能階相對佈居數相加起來，即為該振動態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，再將此乘積相加，即為該振動態之平均轉動能量 (E_{rot})，產物 OH 的平均轉動能量為 $38.2 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。與低壓實驗沒有明顯差距。

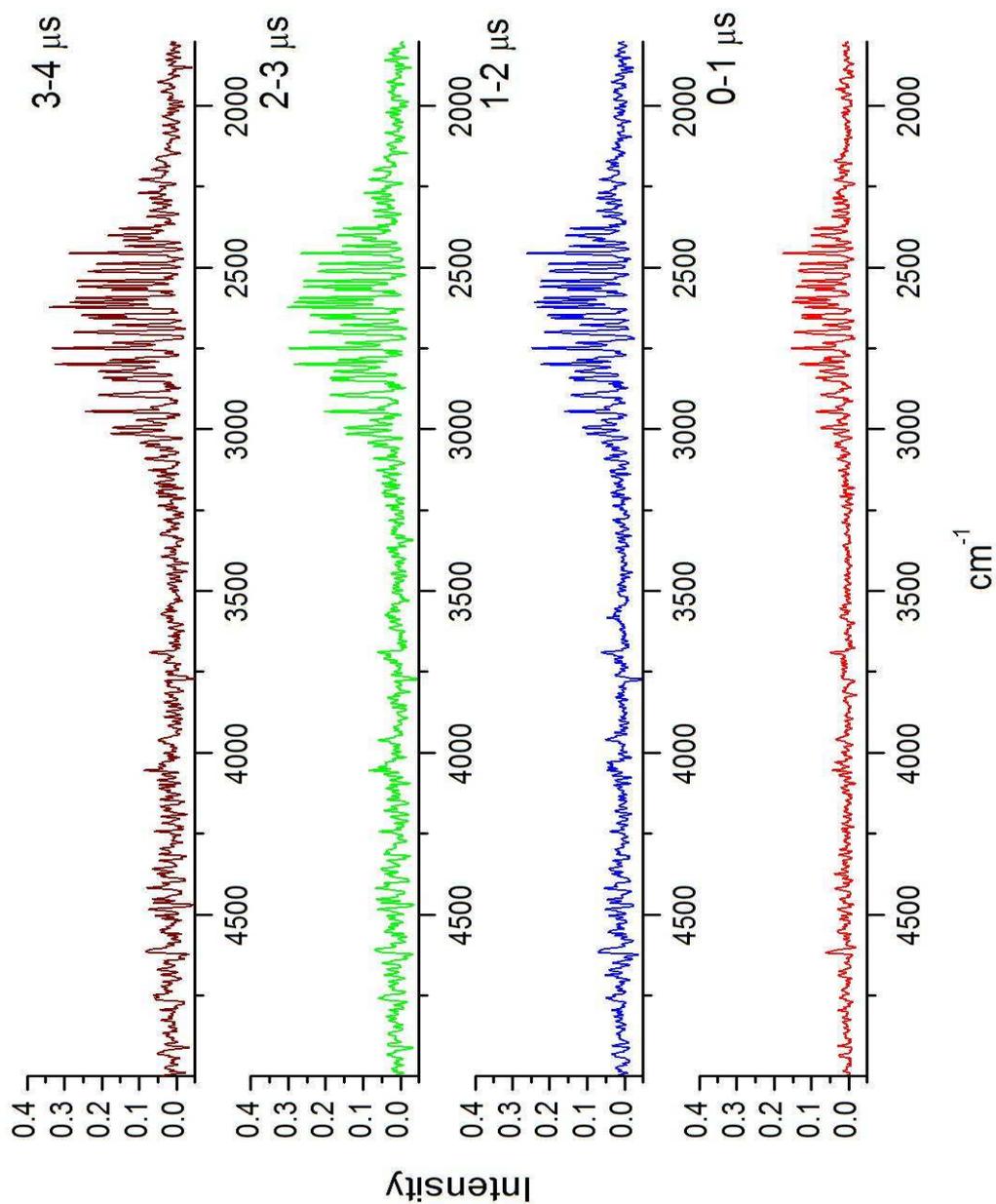
將 OH 所有振動態 $v = 1-4$ 之相對振動佈居數正規化後，即可得知其相對振動分佈為 $(v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1 : 0.76 : 0.51 : 0.27$ ，此結果繪於圖(4-37)。

圖(4-37)亦比較本實驗所得到的振動分佈與之前其他實驗組及計算預測值的振動分佈結果。此實驗結果顯示 OH 的低振動態的分佈較高。另外，由於加入 Ar 氣體碰撞 $O(^1D)$ 減少動能，所以必須考慮碰撞遲緩的影響，將 $v = 1-4$ 外插推得 $v = 0$ 的振動態分佈比例，其值為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1.73 : 1 : 0.76 : 0.51 : 0.27$ ， $v = 0$ 的分佈較其他實驗組以及理論計算預測值要高出許多。最

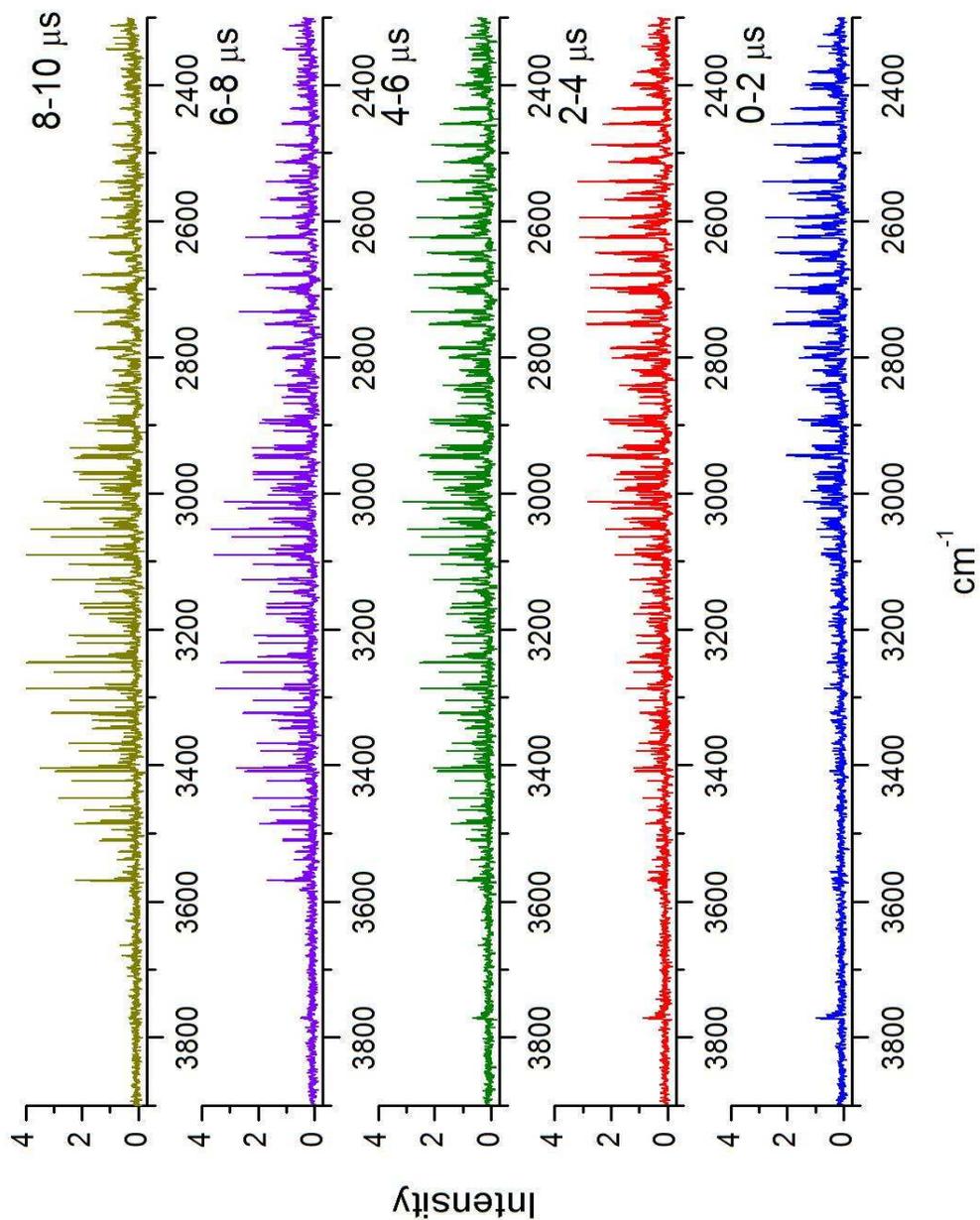
後將 OH 所有振動態 $v = 0-4$ 之相對振動態佈居數正規化後，即可得知其相對振動分佈為 $(v = 0) : (v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 0.4 : 0.23 : 0.18 : 0.12 : 0.07$ 。將各振動態相對佈居數乘以對應之振動能量，並加總計算即為平均振動能，產物 OH 在經觀測佈居數所求得之平均振動能量為 $24.3 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，略小於低壓實驗的平均振動能量。



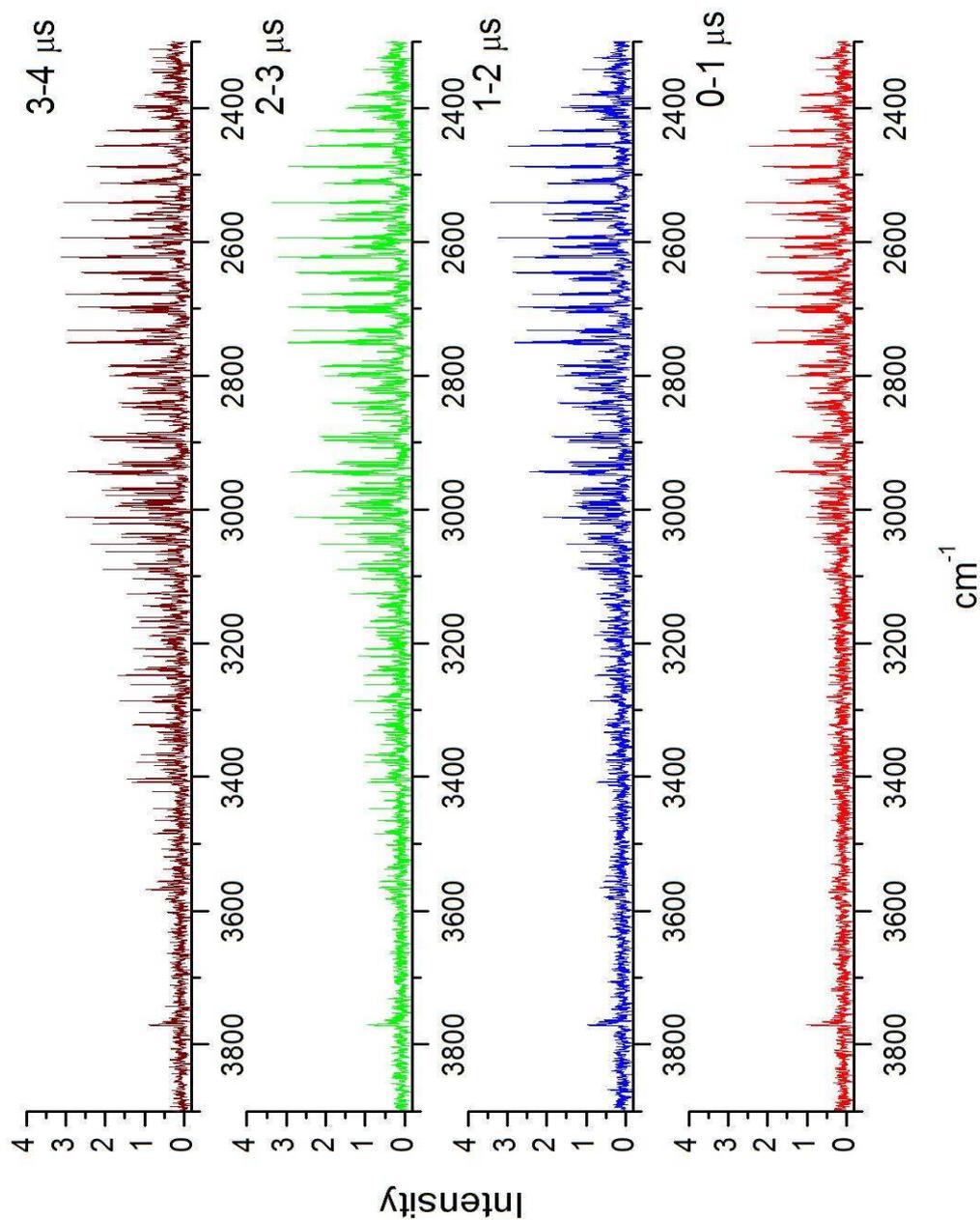
附圖



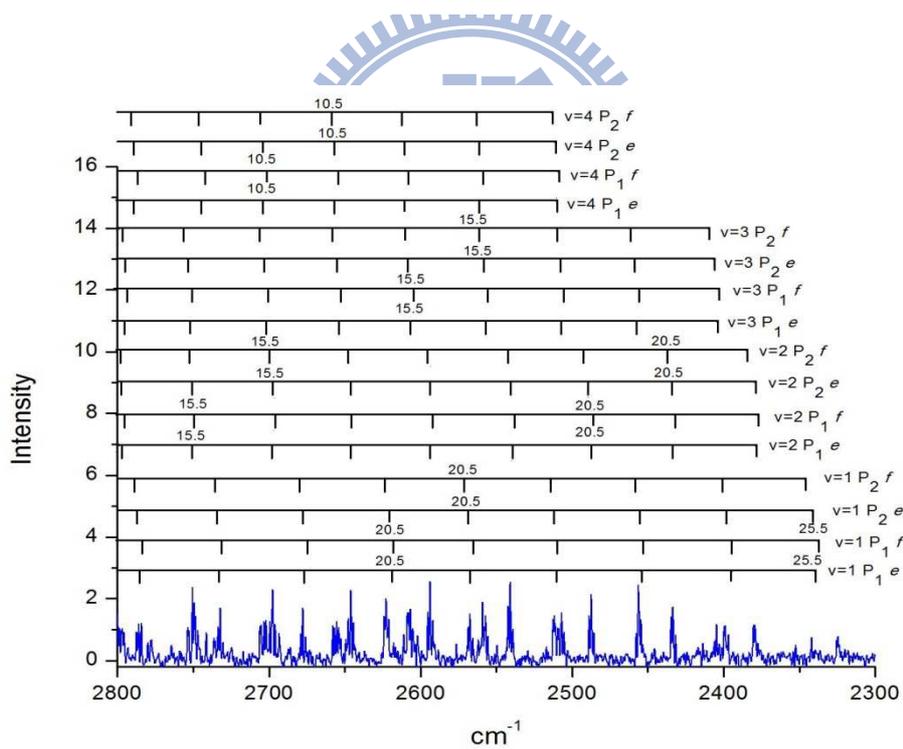
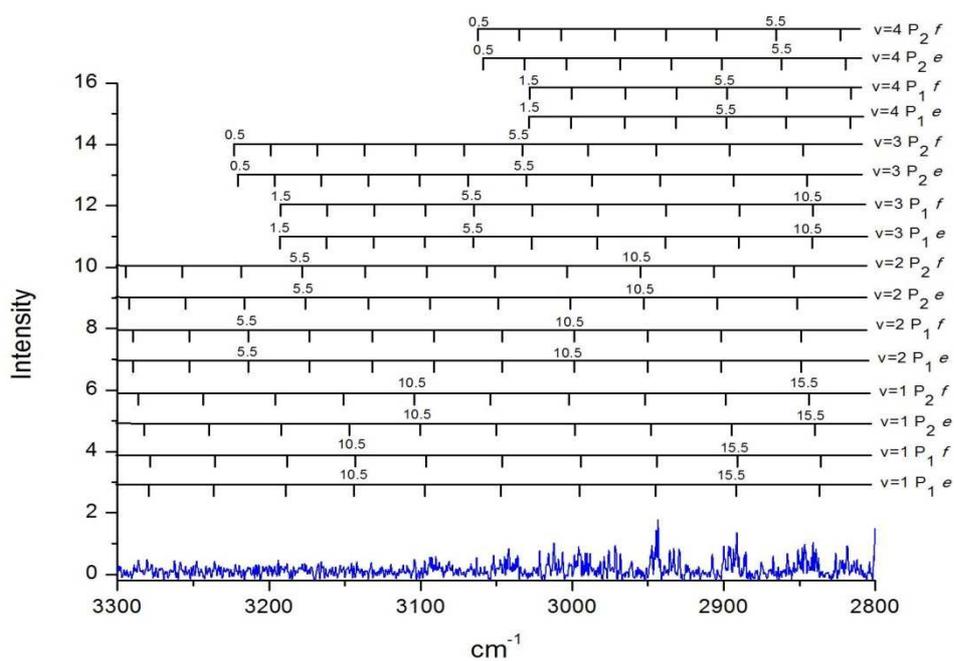
圖(4-1) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.025–0.027 Torr)/ H_2 (0.053–0.055 Torr) 後，不同時域下 (0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs) 所觀測之放光光譜。



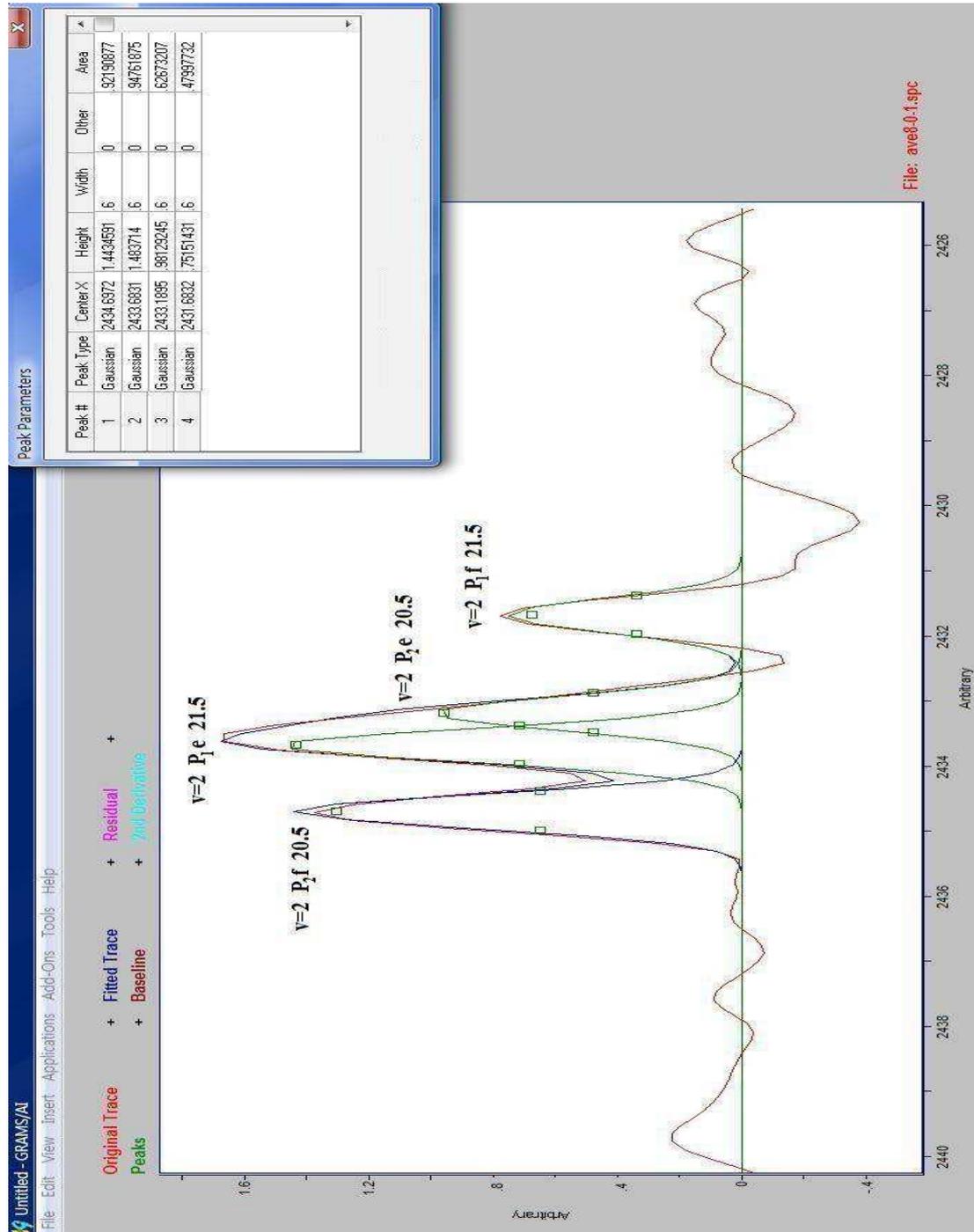
圖(4-2) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr) / H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，不同時域下 (0-2 μs 、2-4 μs 、4-6 μs 、6-8 μs 、8-10 μs) 所觀測之放光光譜。光譜解析度為 0.6 cm^{-1} ，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件之八張光譜平均。



圖(4-3) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，不同時域下(0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs)所觀測之放光光譜。光譜解析度為 0.6 cm^{-1} ，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件之八張光譜平均。

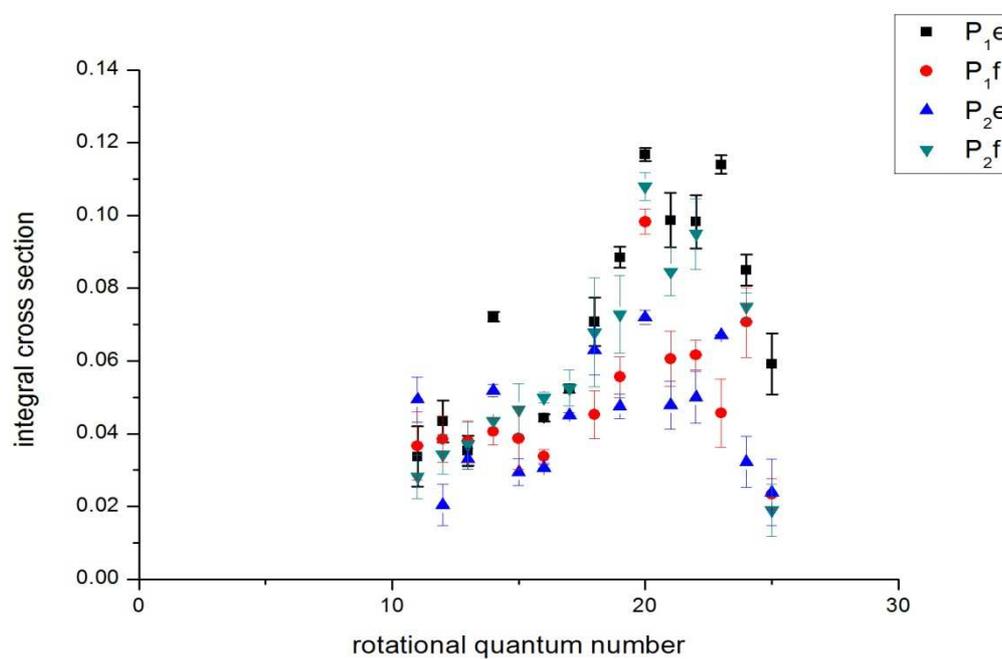


圖(4-4) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後 0-1 μs 內，部分 OH($v = 1-4$) 振轉動能階之放光光譜譜線之指認；光譜解析度為 0.6 cm^{-1} 。

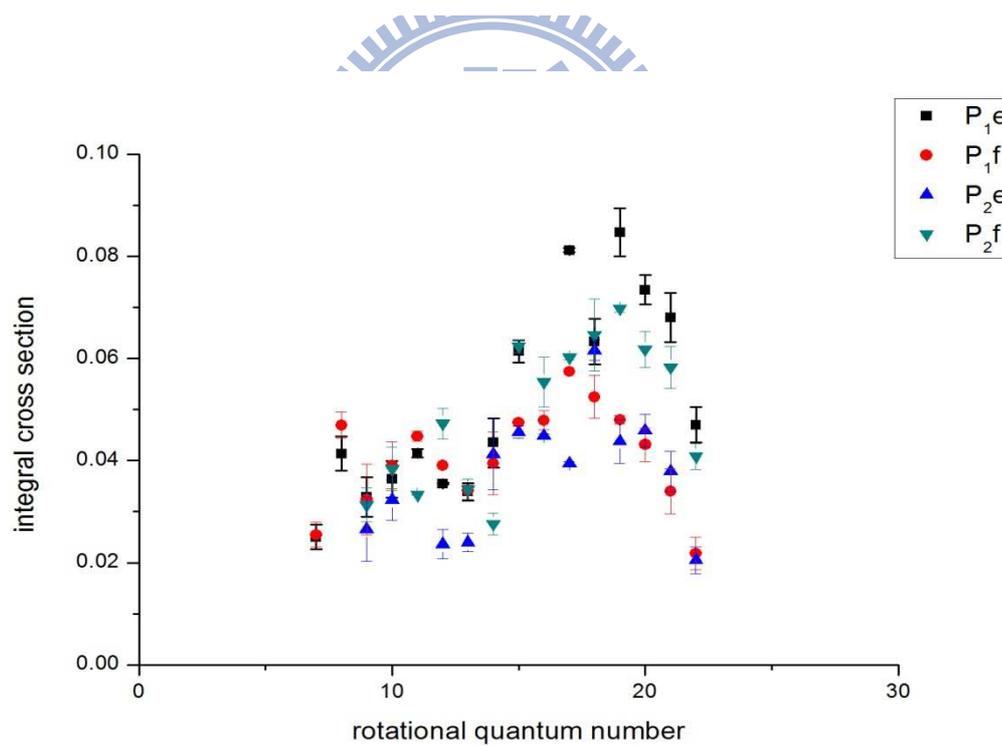


圖(4-5) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr) / H_2 (0.080–0.083 Torr) 後 0-1 μs 產物 OH 之放光光譜，紅色線為原始光譜，綠色線為模擬之光譜。從左到右依序為 $v=2$ 之 P_2f 分支 $J'=20.5$ ， $v=2$ 之 P_{1e} 分支 $J'=21.5$ ， $v=2$ 之 P_{1f} 分支 $J'=20.5$ ， $v=2$ 之 P_{1f} 分支 $J'=21.5$ 。

(a)



(b)

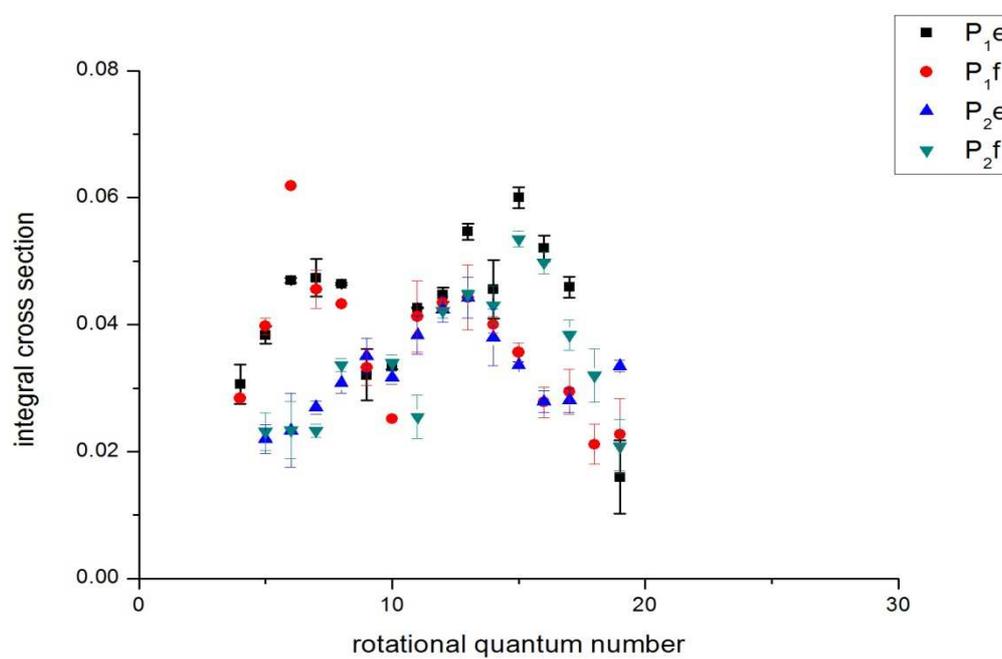


圖(4-6) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083

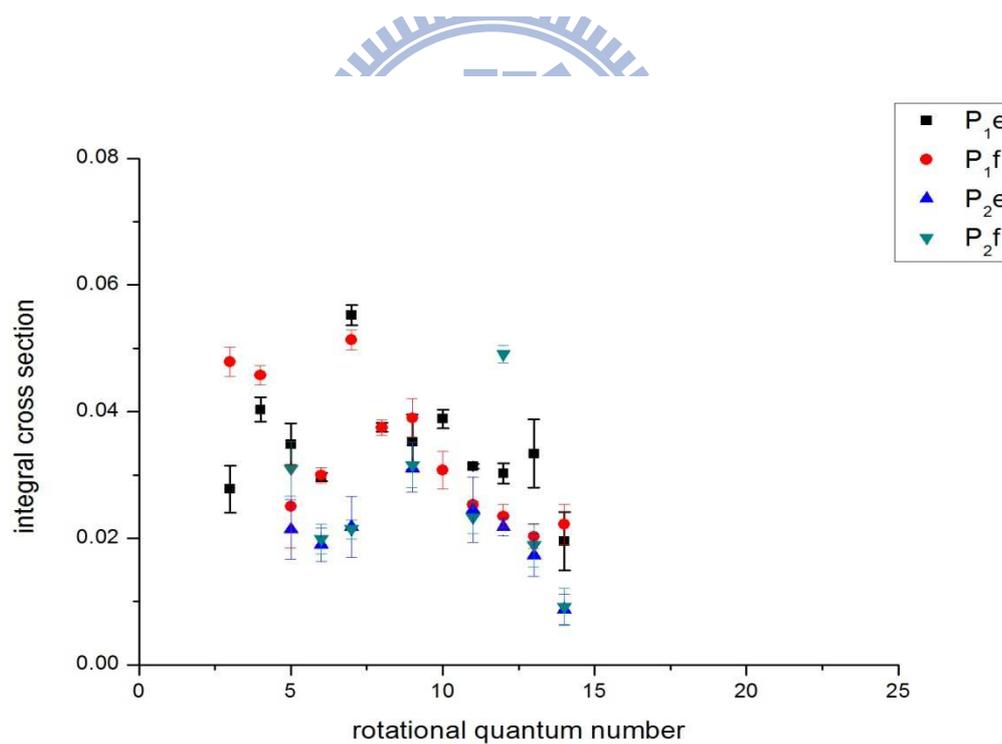
Torr)後 0-1 μs 產物之 P_1 、 P_2 、 e 、 f 分支轉動分佈圖。(a) $v=1$ 。(b) v

=2。

(a)



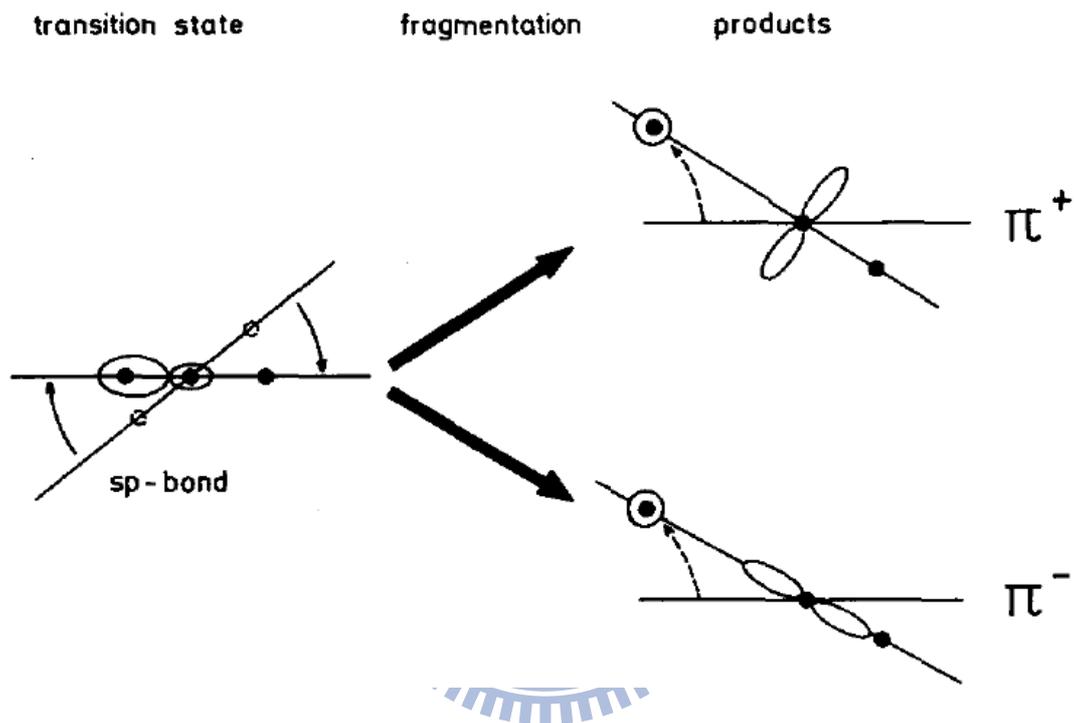
(b)



圖(4-7) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083

Torr) 後 0-1 μs 產物之 P_1 、 P_2 、 e 、 f 分支轉動分佈圖。(a) $v=3$ 。(b) v

=4。

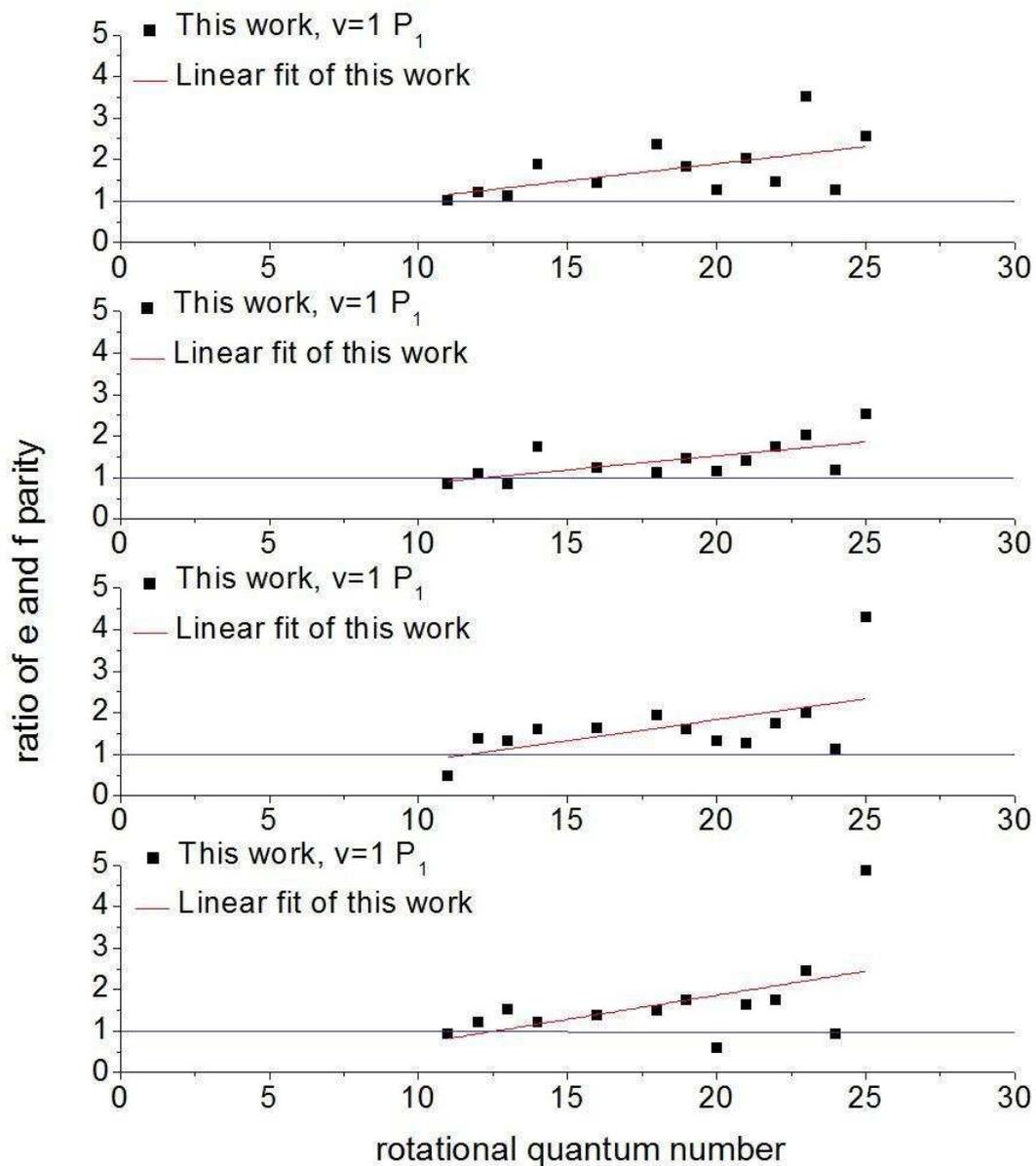


圖(4-8) π^+ ($\Pi(A')$)與 π^- ($\Pi(A'')$)分支的示意圖。形成中間產物

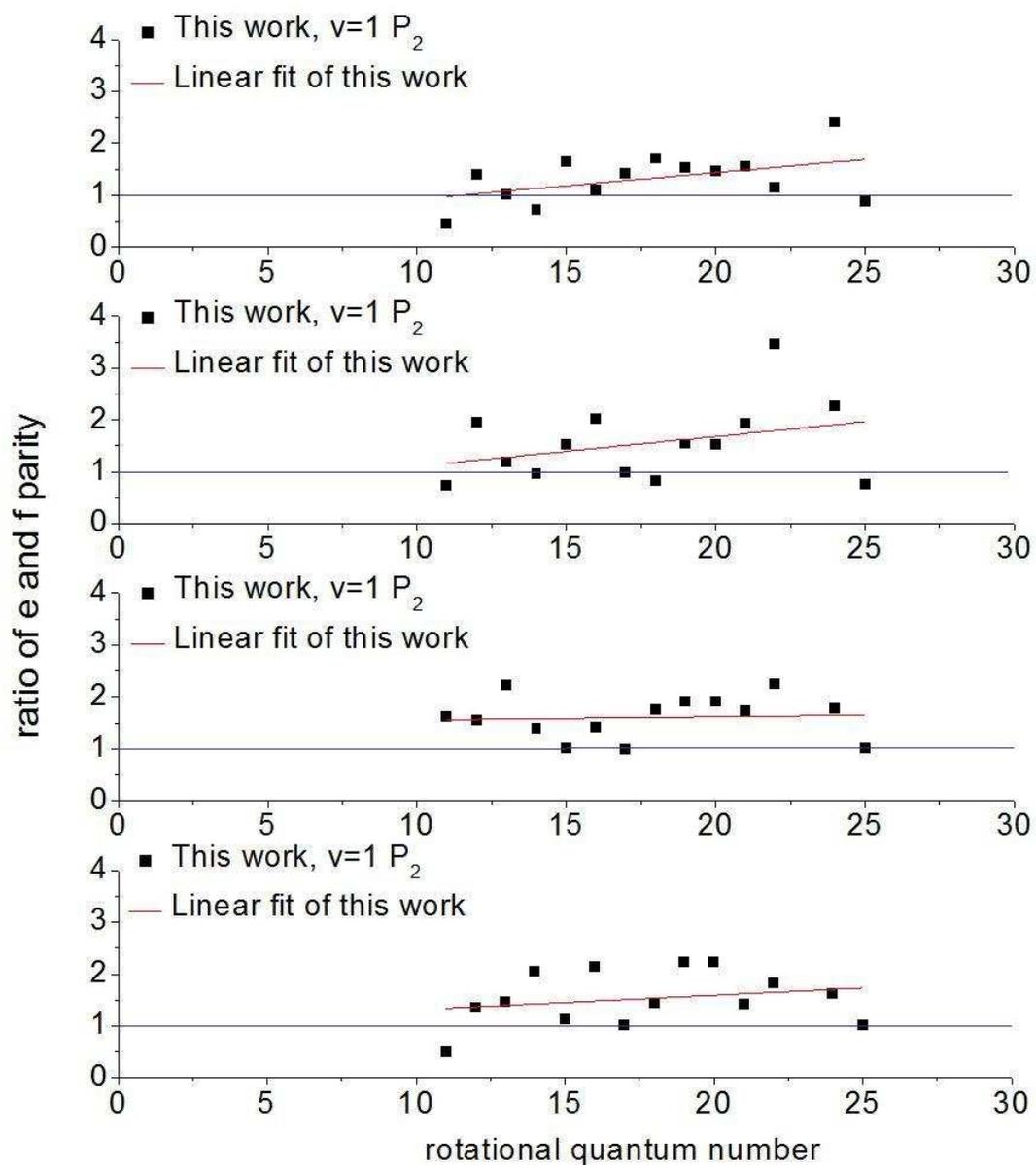
H-O-H 時， π 軌域位於三個原子所形成的平面，當要解離成 OH 分子與氫原子時， π 軌域形成 H_2O 的非鍵結軌域，解離後 OH 之 π 軌

域與 OH 分子軸垂直者為 π^+ ($\Pi(A')$)，與分子軸平行者為 π^- ($\Pi(A'')$)。

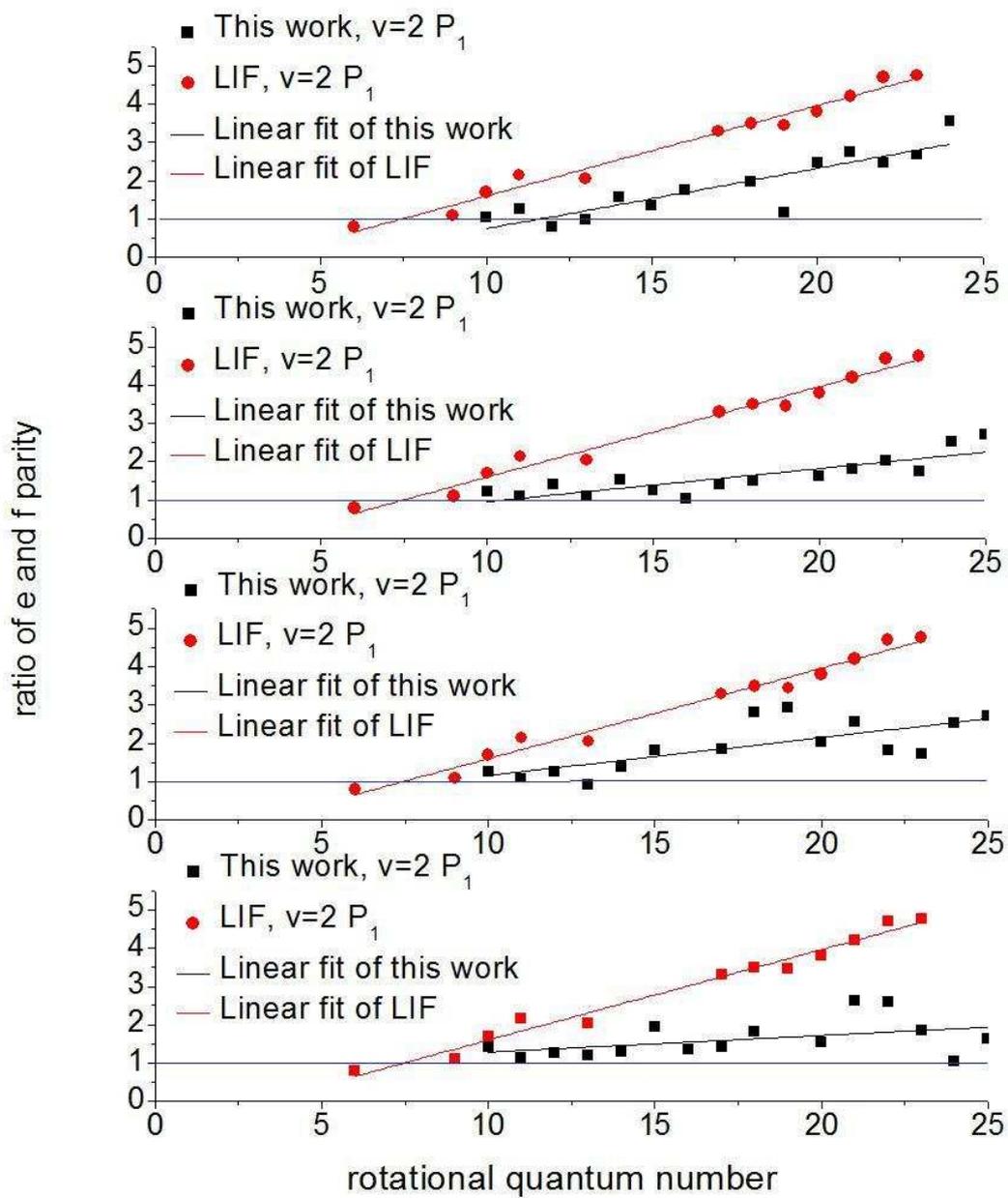
[12]



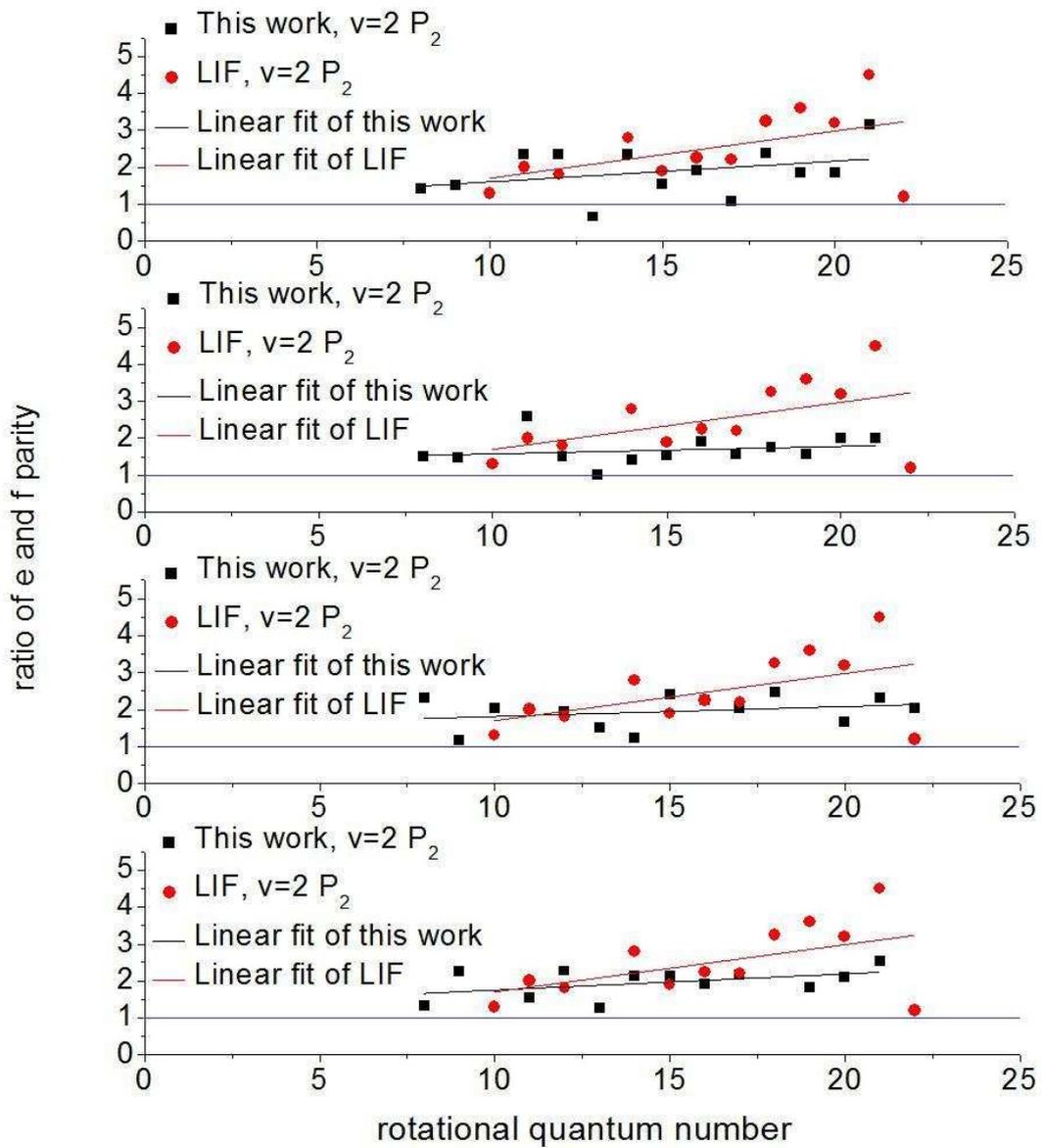
圖(4-9) 為 OH($v=1, P_1$ 分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。



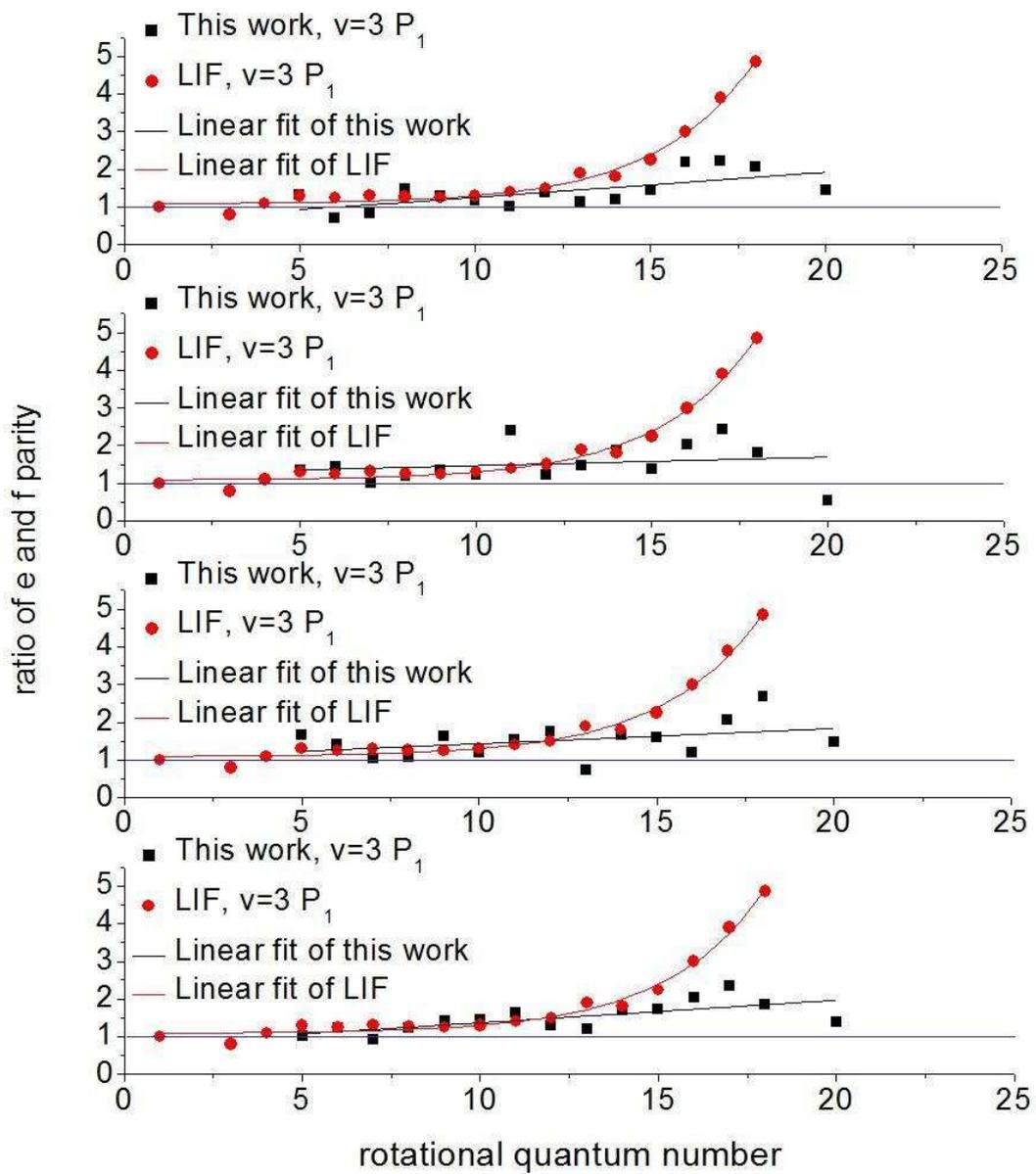
圖(4-10) 為 OH(v=1, P₂分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。



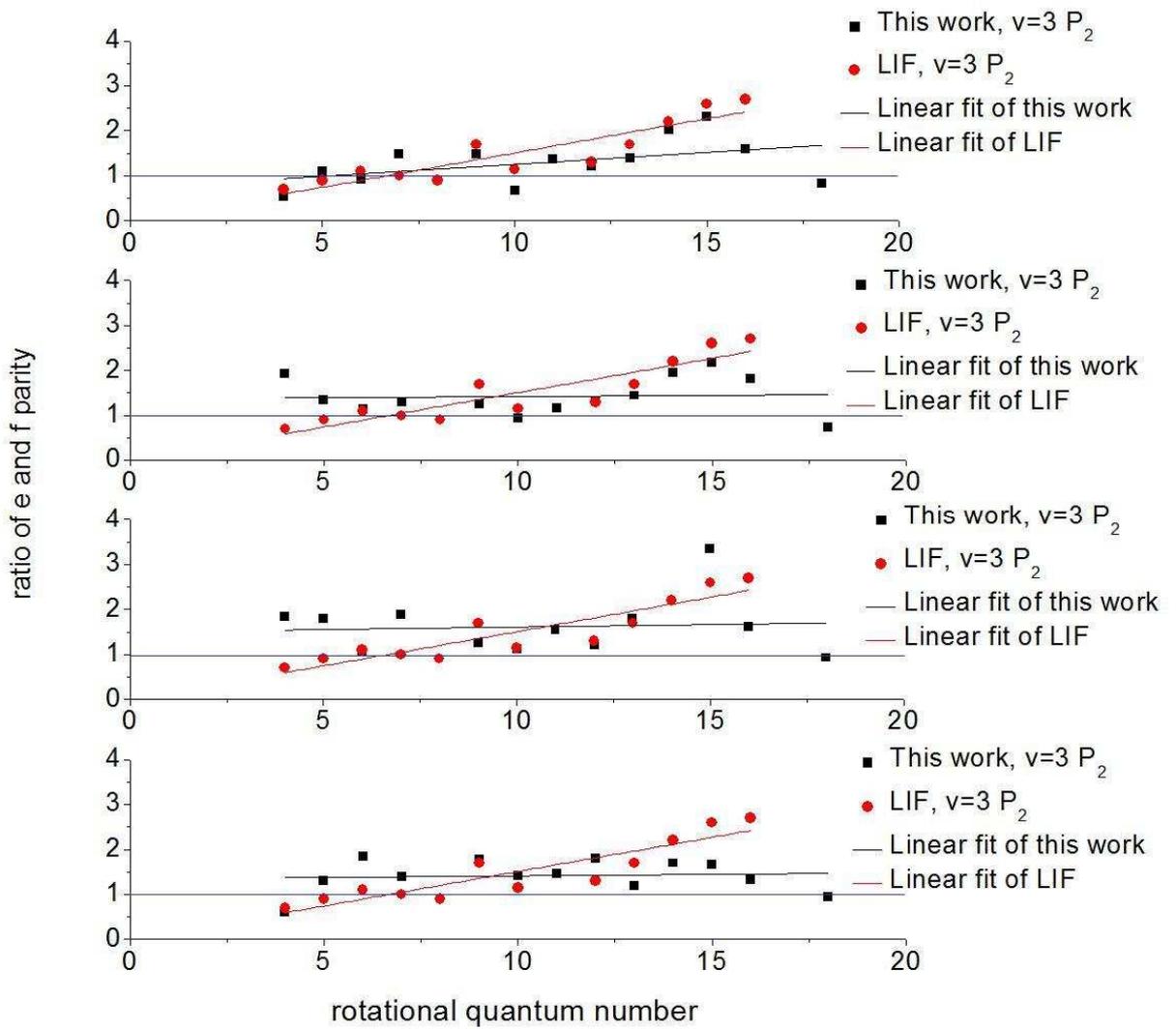
圖(4-11) 為 OH(v=2, P₁ 分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。



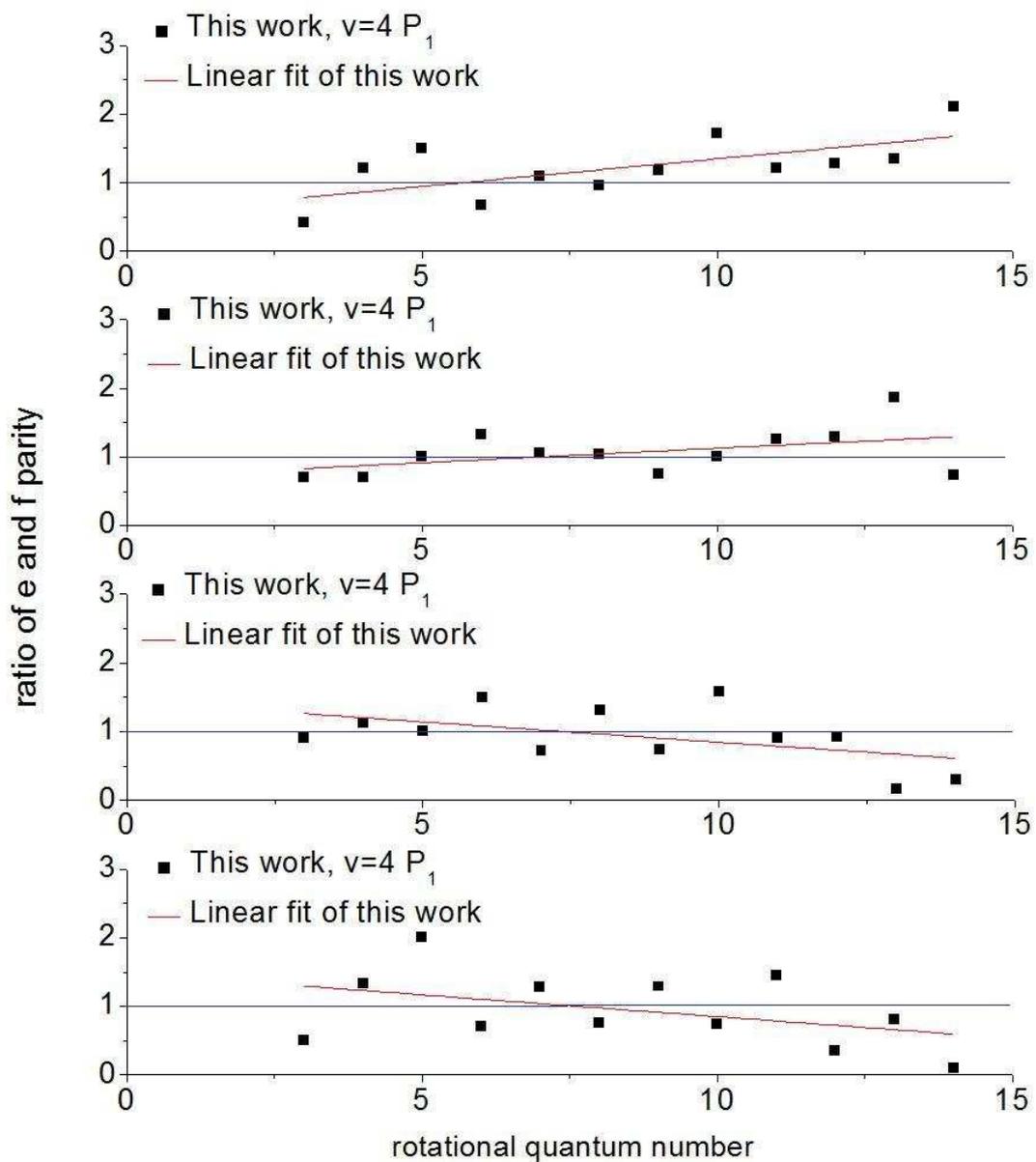
圖(4-12) 為 OH($v=2, P_2$ 分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。



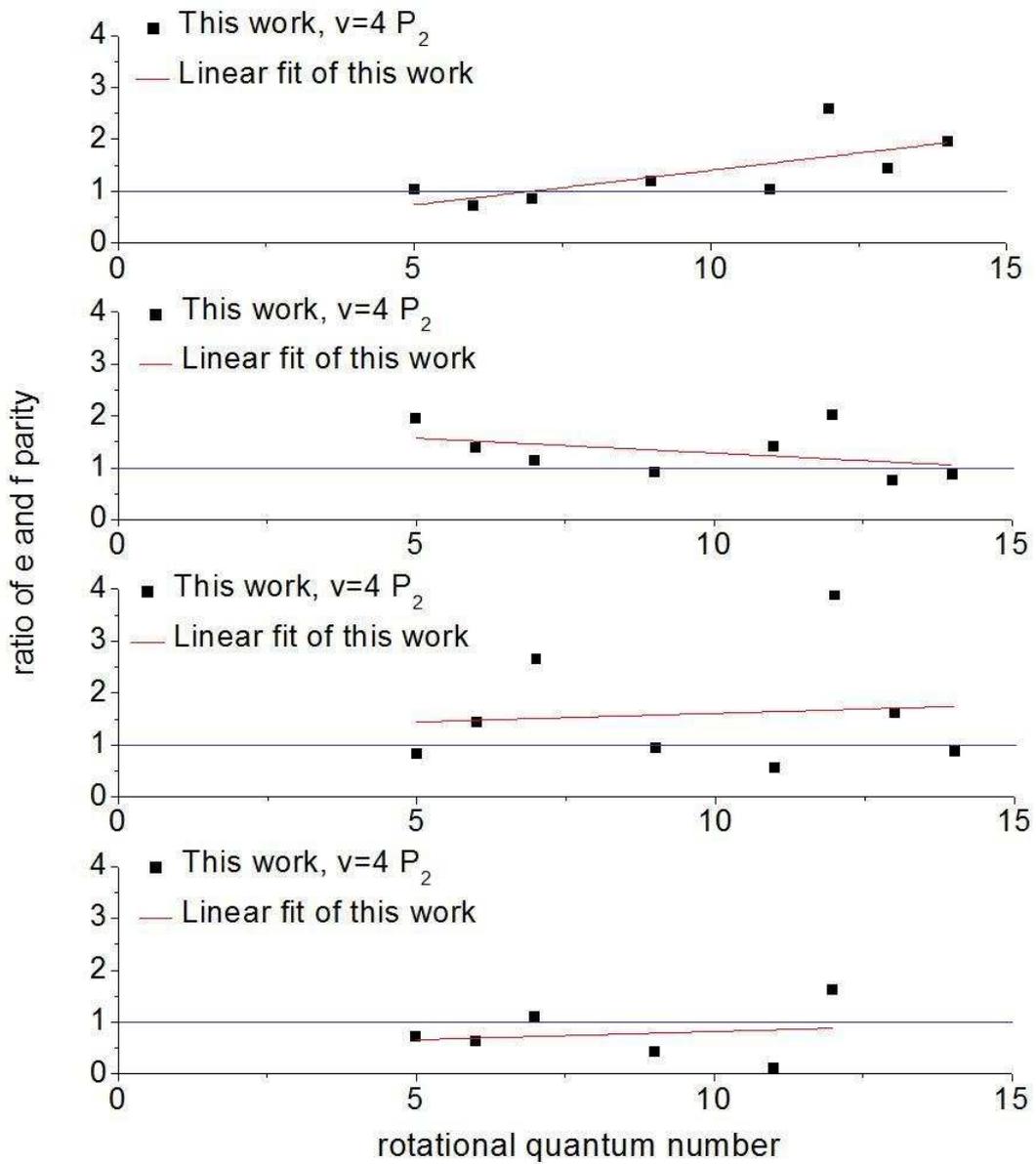
圖(4-13) 為 OH(v=3, P₁分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。



圖(4-14) 為 OH(v=3, P₂分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。

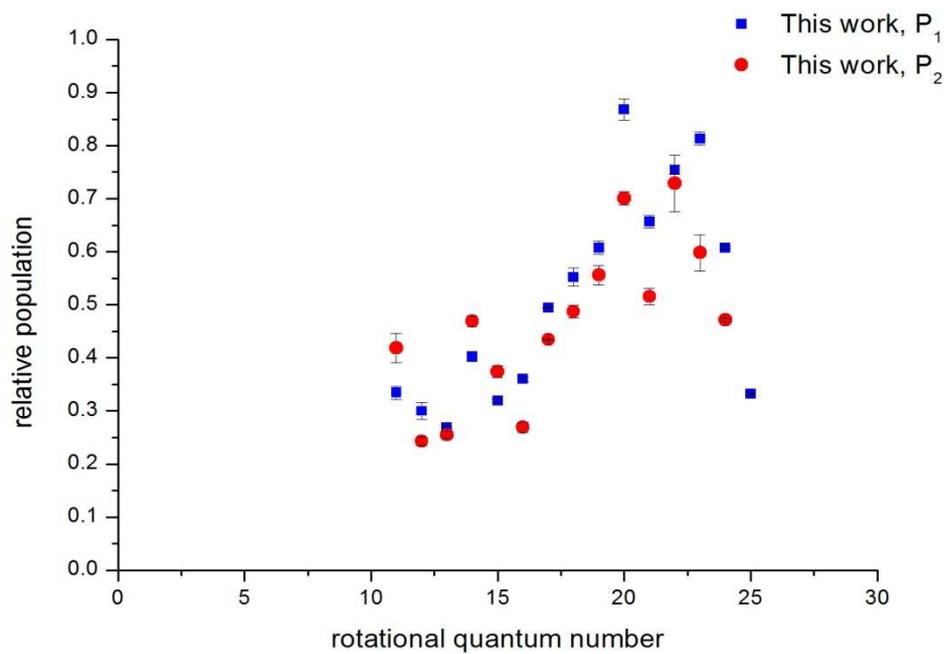


圖(4-15) 為 OH(v=4, P₁分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。

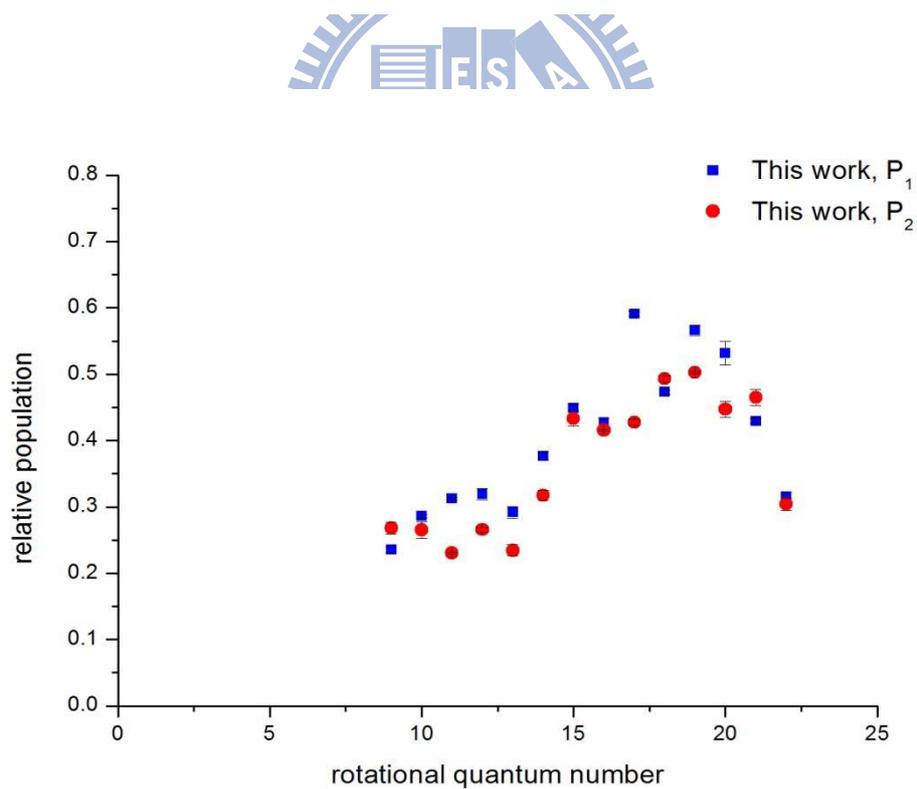


圖(4-16) 為 OH($v=4, P_2$ 分支) π^+ 與 π^- 之的比值分佈與 Wiesenfeld 等人[4]比較。

(a)



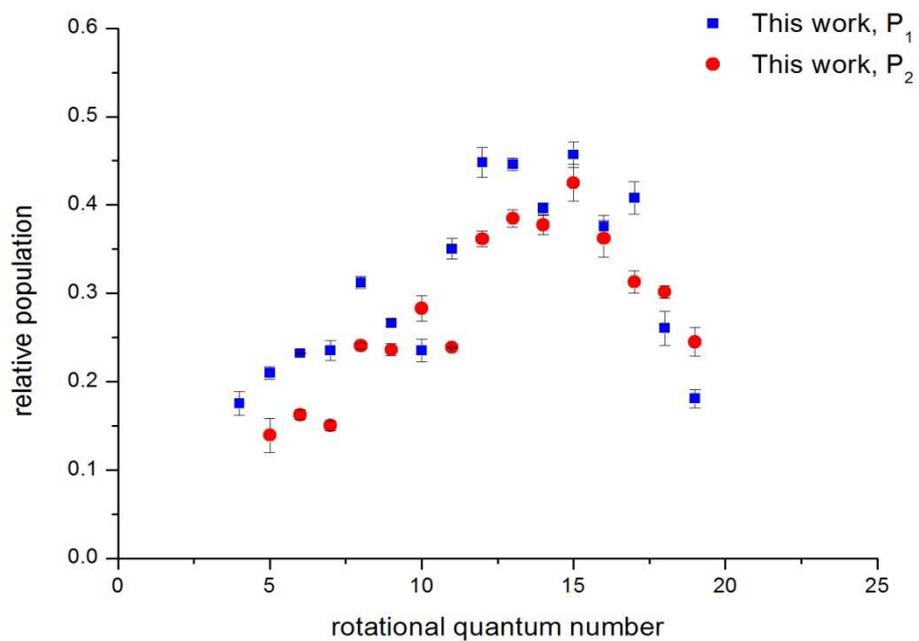
(b)



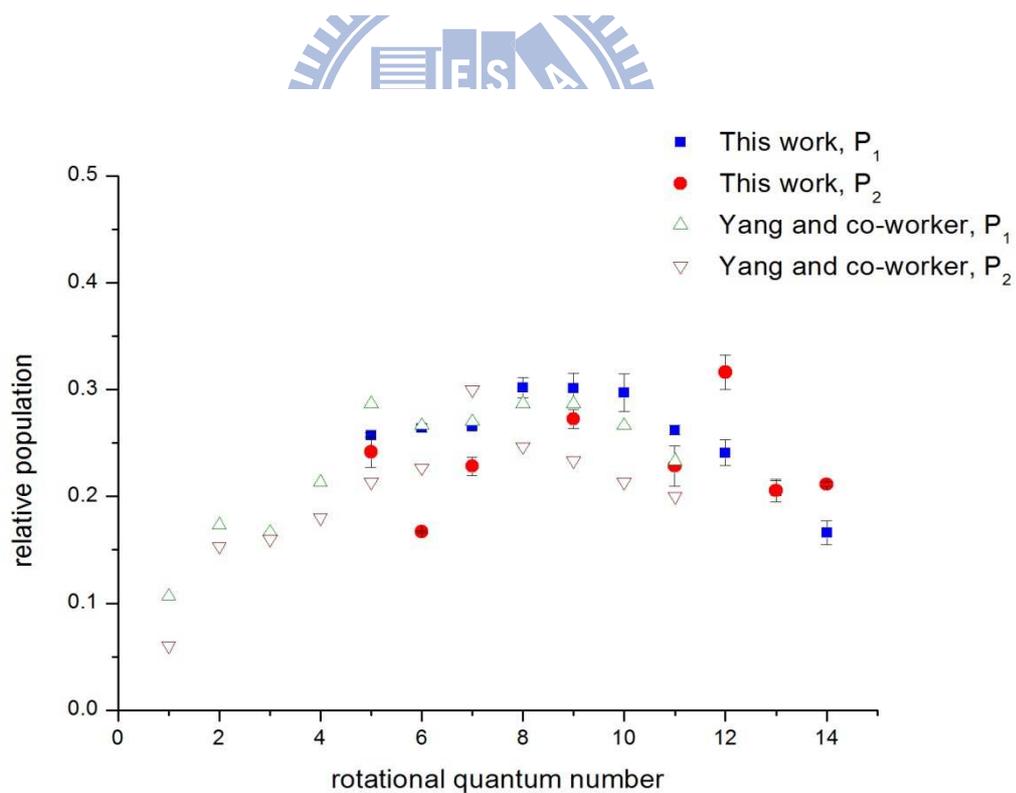
圖(4-17) 將 e 與 f parity 之譜線合併之 P_1 及 P_2 分支的轉動分佈圖。(a)

$v=1$ 。(b) $v=2$ 。

(a)



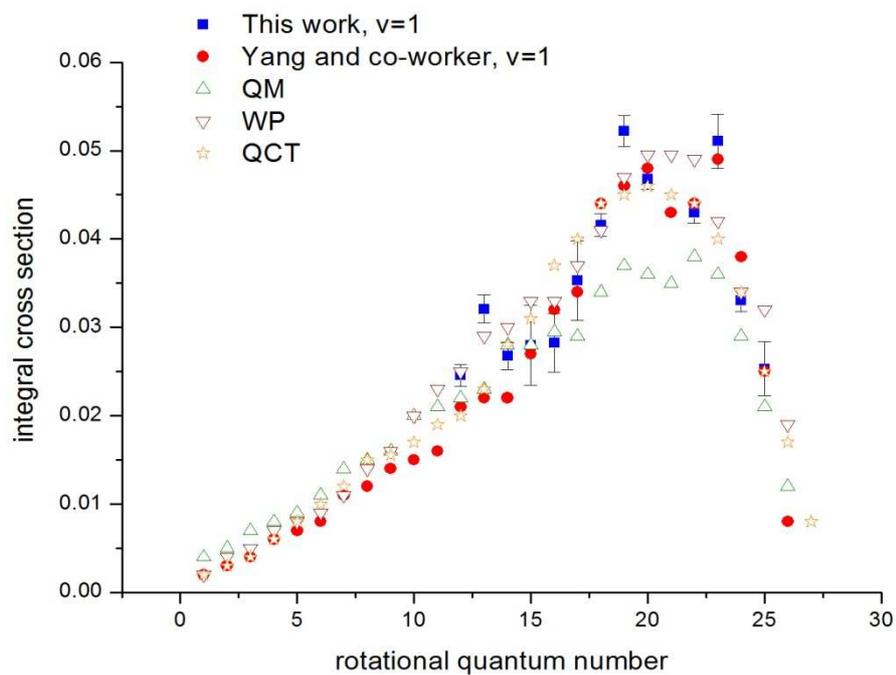
(b)



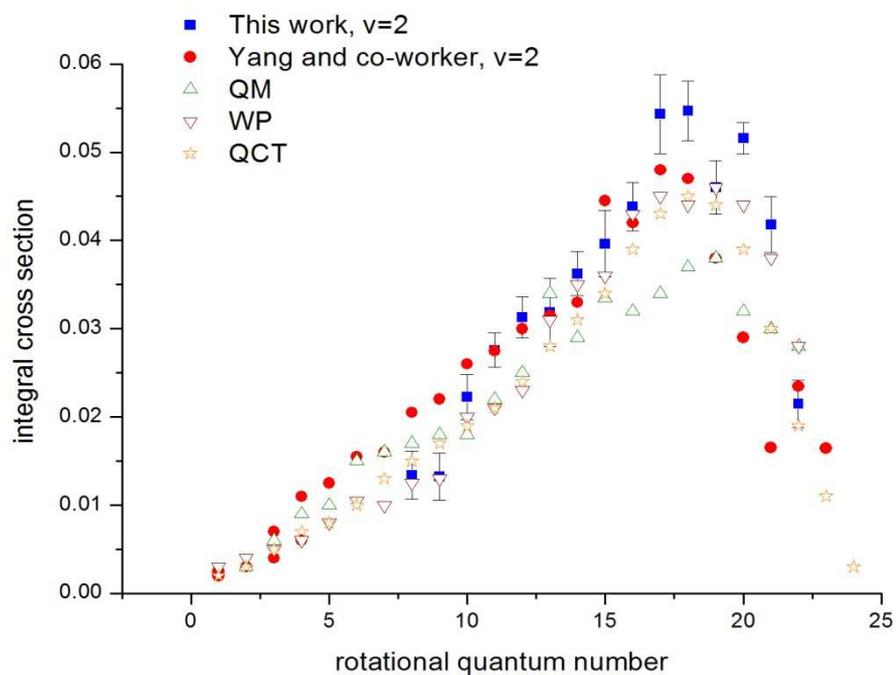
圖(4-18) 將 e 與 f parity 之譜線合併之 P_1 及 P_2 分支的轉動分佈圖。(a)

$v=3$ 。(b) $v=4$ 。

(a)



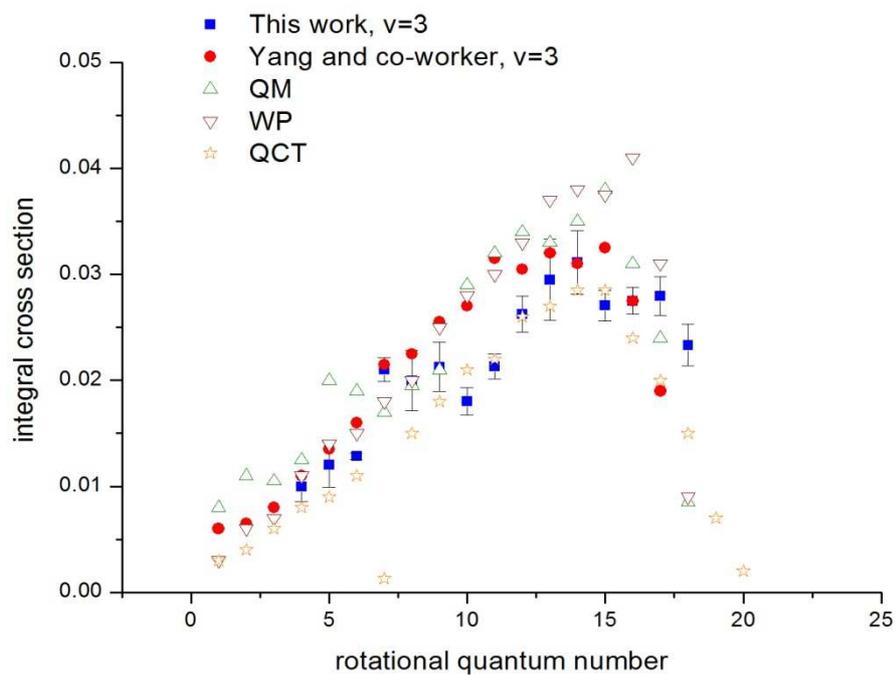
(b)



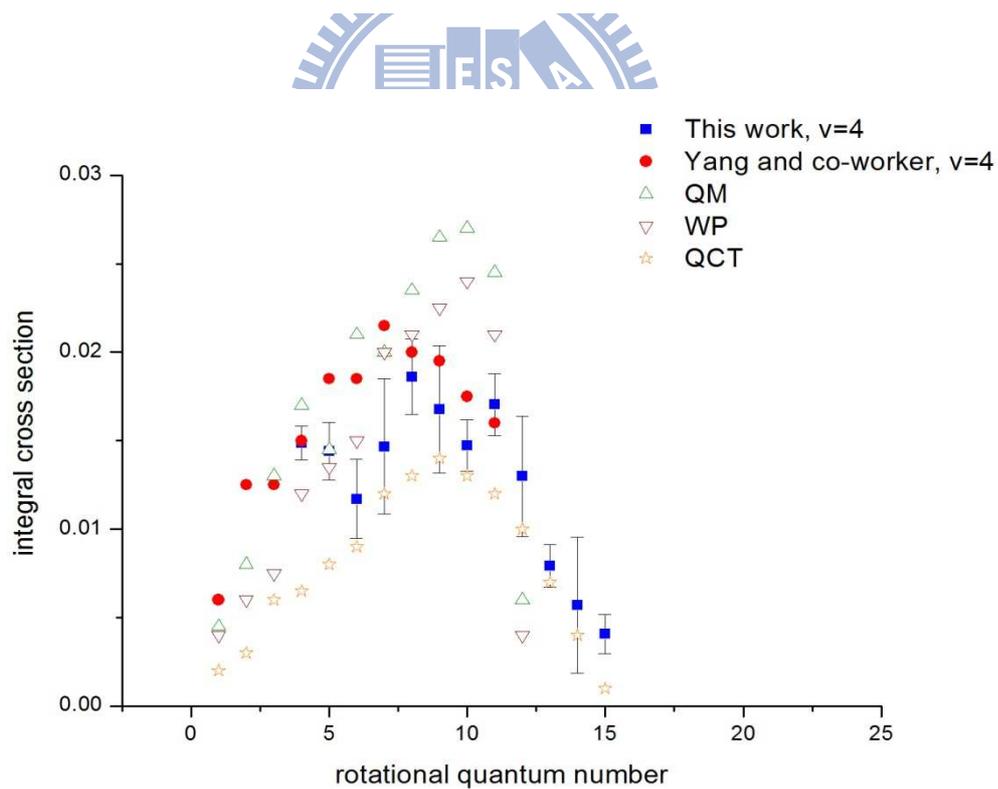
圖(4-19) 為實驗觀察到各振動態下 P_1 及 P_2 分支合併的轉動分佈圖。

(a) $v=1$ 。 (b) $v=2$ 。

(a)

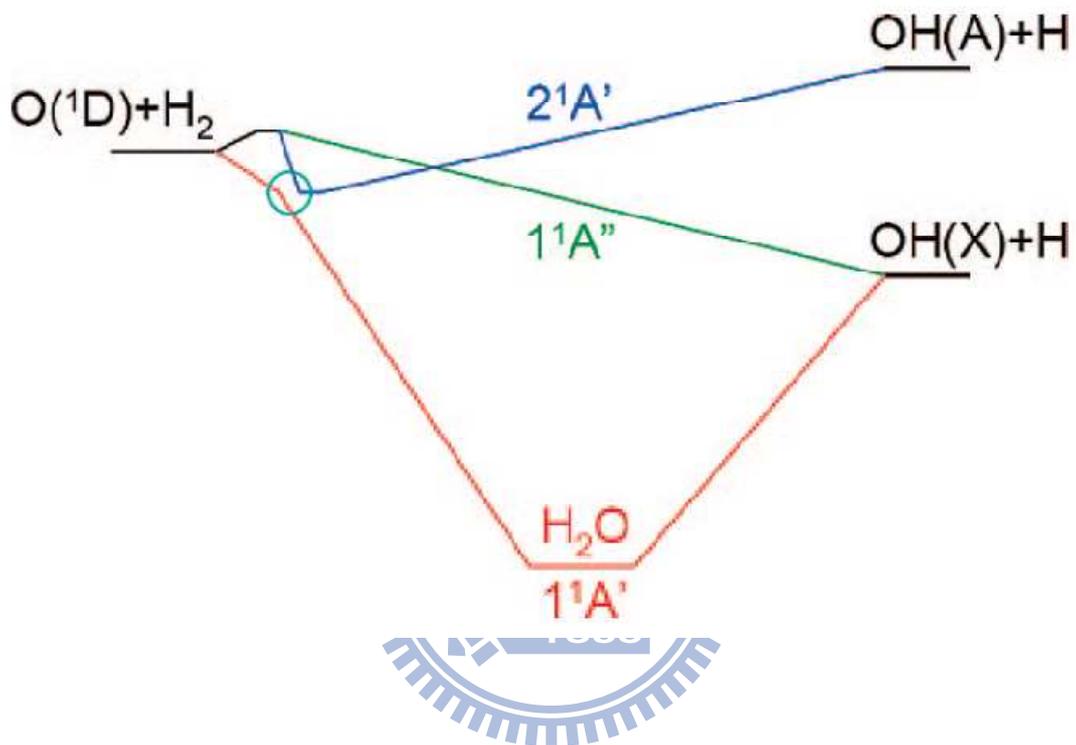


(b)



圖(4-20) 為實驗觀察到各振動態下 P_1 及 P_2 分支合併的轉動分佈圖。

(a) $v=3$ 。 (b) $v=4$ 。

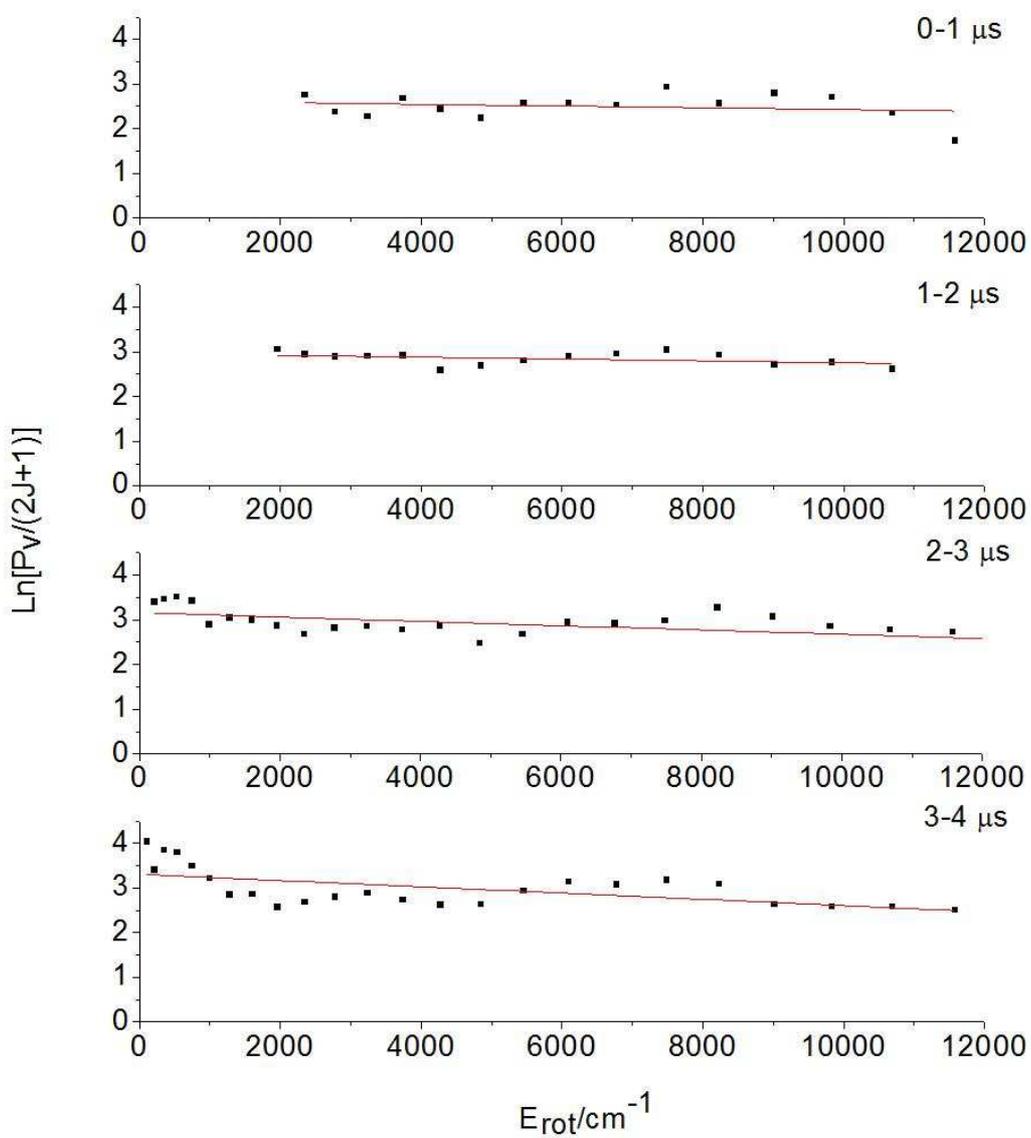


圖(4-21) Guo 等人[8]認為電子激發態的反應位能面也有參與反應，

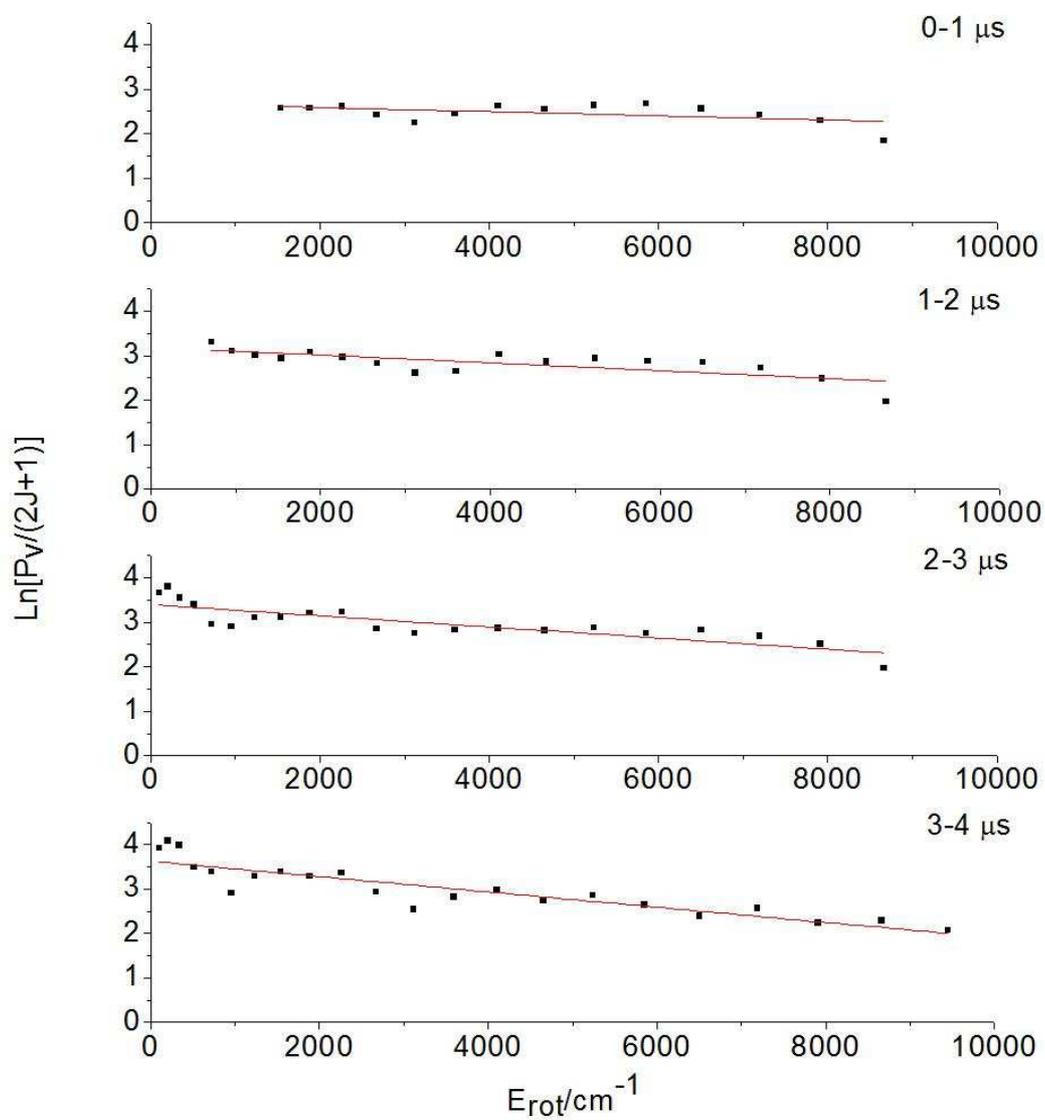
$1^1A''$ 電子激發態的反應位能面與基態產物 $OH(X^2\Pi)$ 相關聯，而 $2^1A'$

電子激發態的反應位能面則與激發態產物 $OH(A^2\Sigma^+)$ 相關聯且與 $1^1A'$

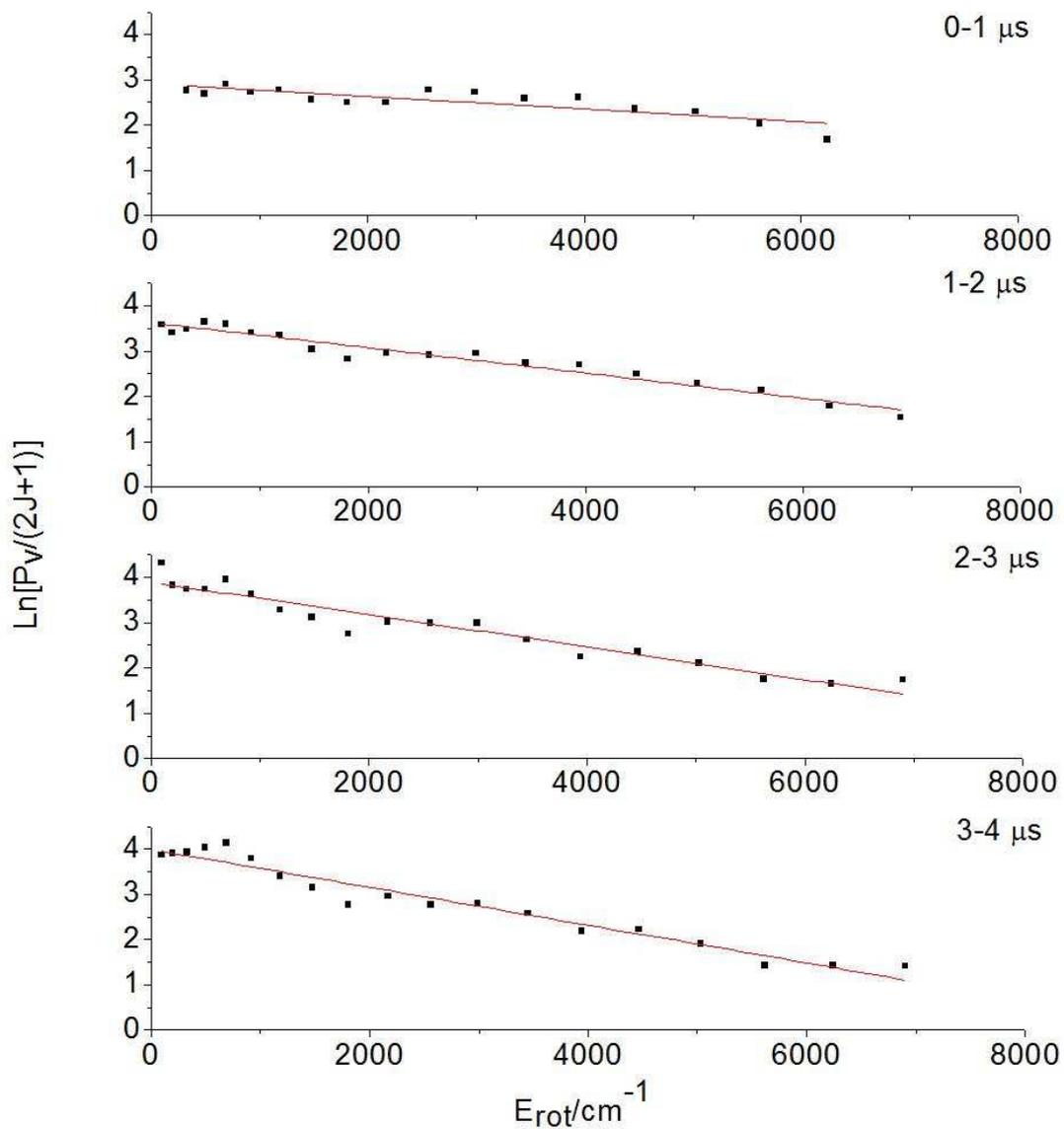
基態的反應位能面耦合。



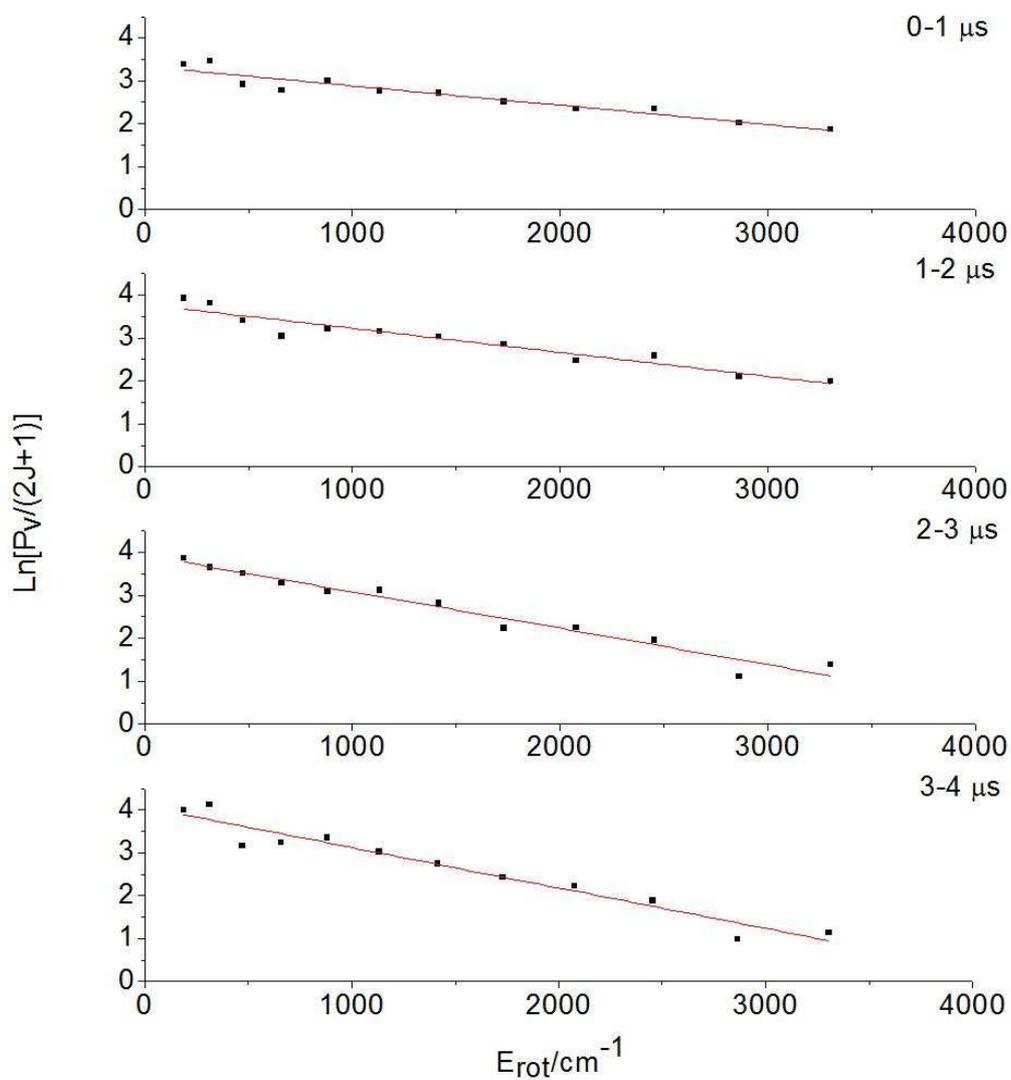
圖(4-22) 以 248 nm 雷射光解 O₃(0.038–0.042 Torr)/H₂(0.080–0.083 Torr)後，產物 OH(v = 1)在不同時域下(0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs)之轉動態分佈圖。



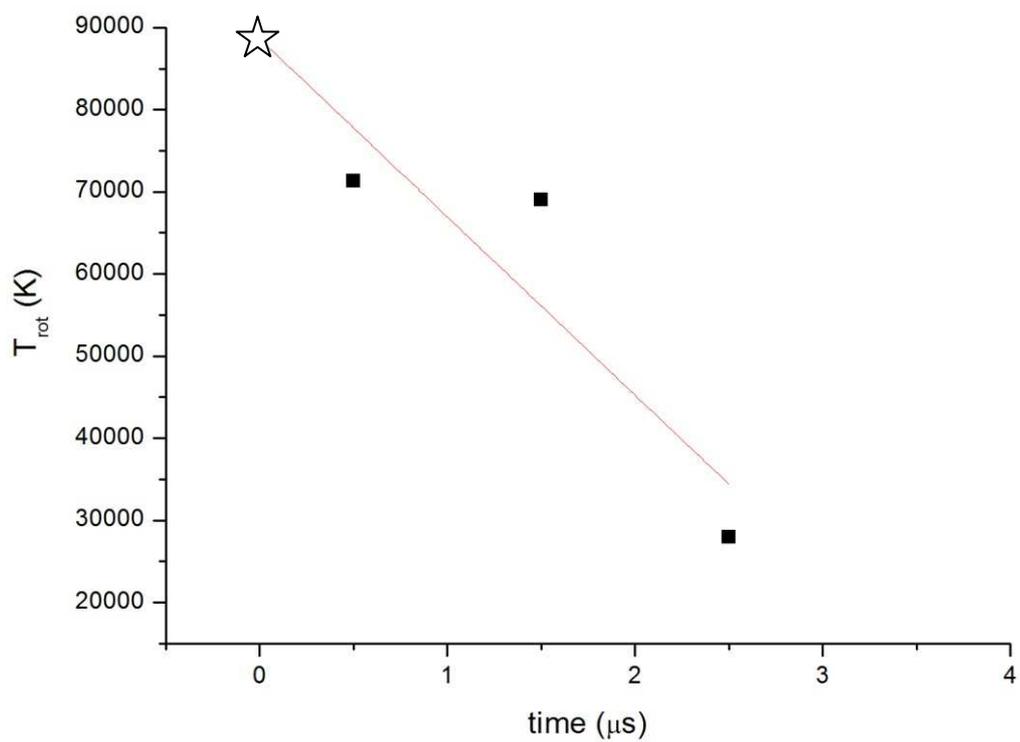
圖(4-23) 以 248 nm 雷射光解 O₃(0.038–0.042 Torr)/H₂(0.080–0.083 Torr)後，產物 OH(v = 2)在不同時域下(0-1 μs、1-2 μs、2-3 μs、3-4 μs)之轉動態分佈圖。



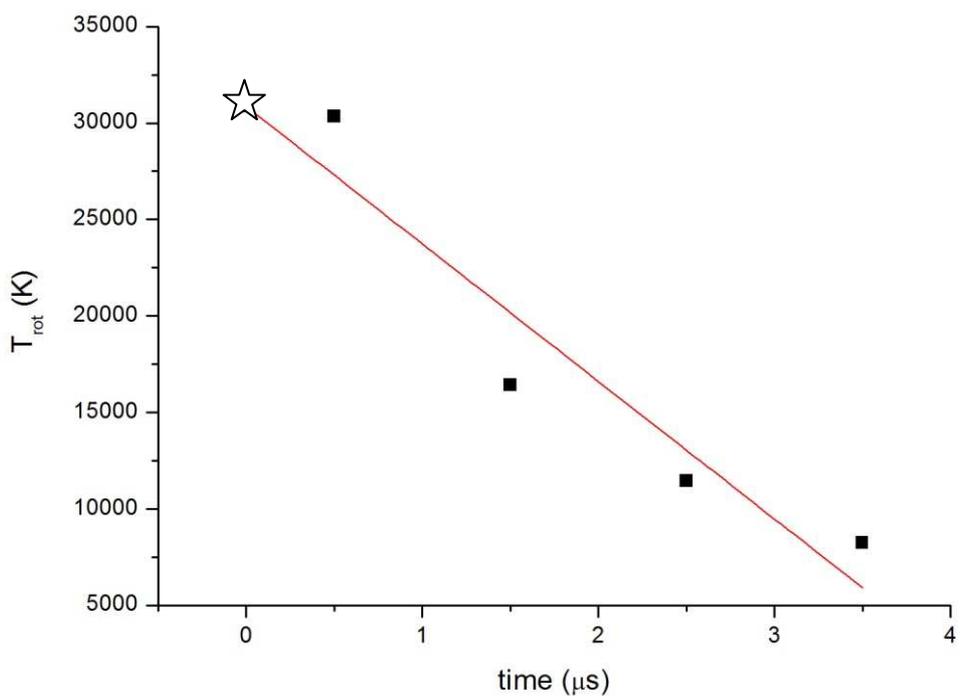
圖(4-24) 以 248 nm 雷射光解 O₃(0.038–0.042 Torr)/H₂(0.080–0.083 Torr)後，產物 OH(v = 3)在不同時域下(0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs)之轉動態分佈圖。



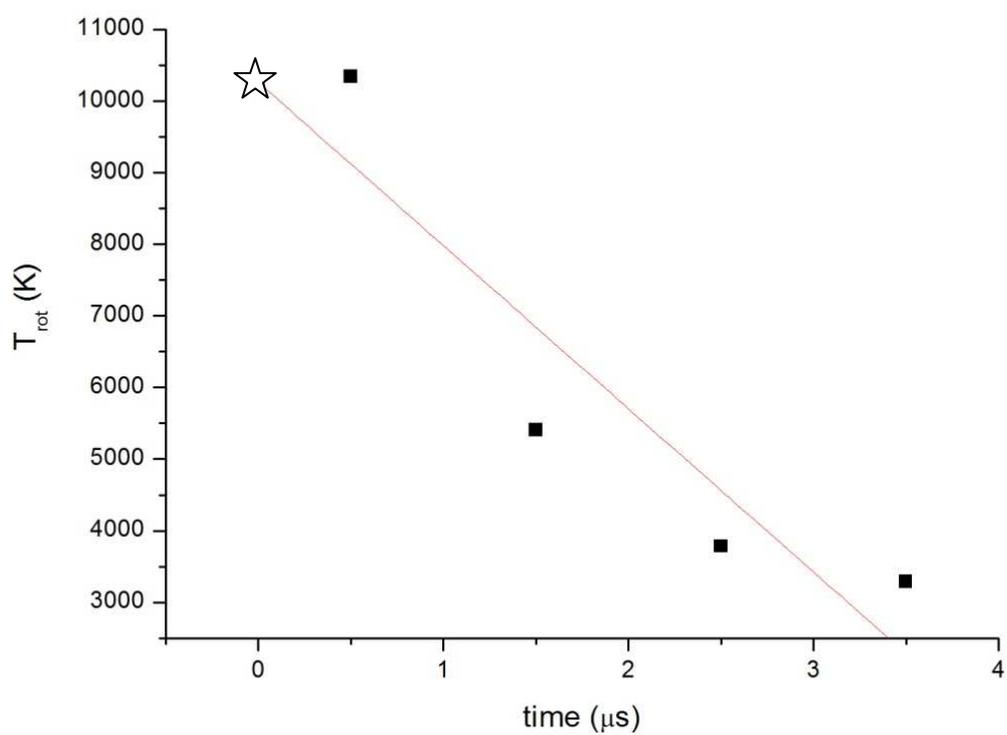
圖(4-25) 以 248 nm 雷射光解 O₃(0.038–0.042 Torr)/H₂(0.080–0.083 Torr)後，產物 OH(v = 4)在不同時域下(0-1 μs 、1-2 μs 、2-3 μs 、3-4 μs)之轉動態分佈圖。



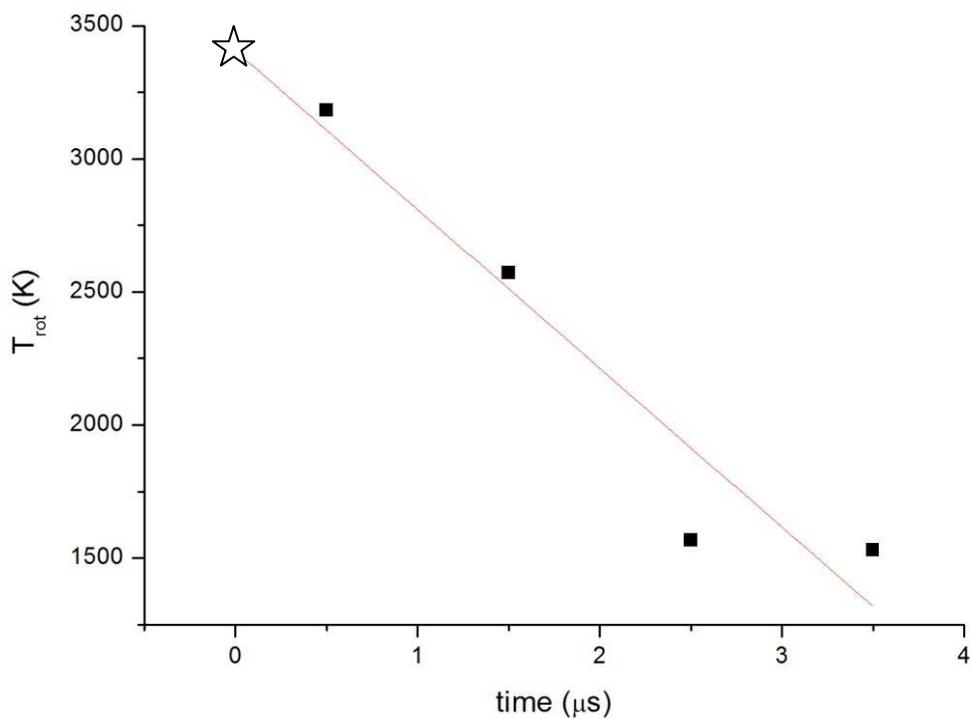
圖(4-26) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)後，產物 $\text{OH}(v = 1)$ 之轉動溫度隨時間之改變圖。☆為數據以指數函數方式外插至 $t = 0$ 之結果。適解之轉動溫度列於表(4-1)。



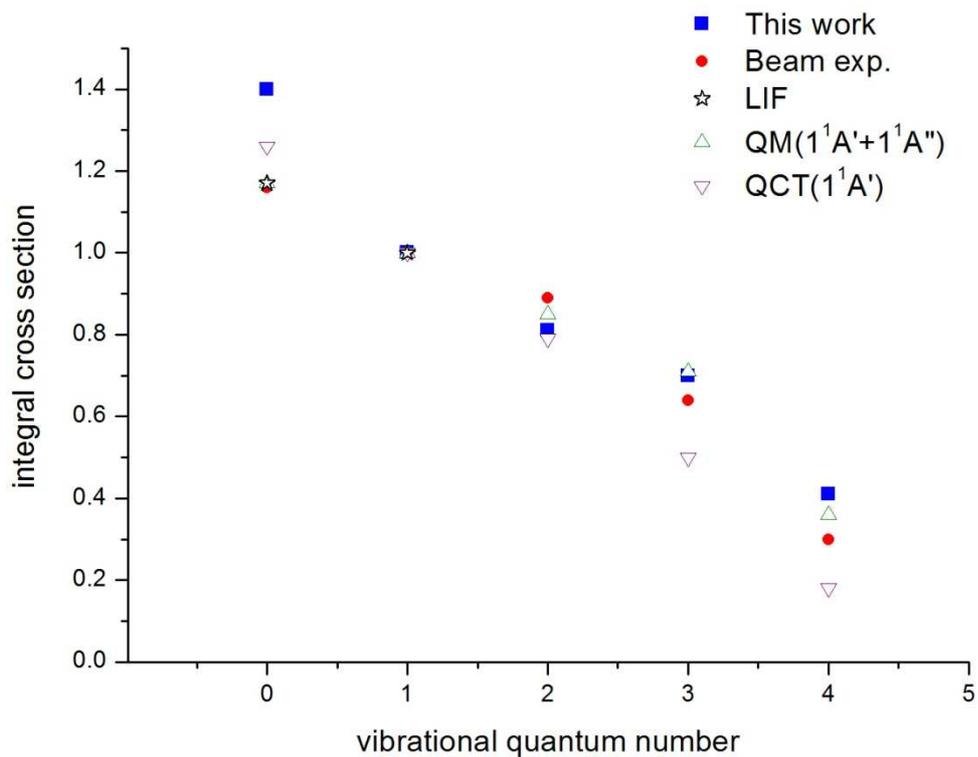
圖(4-27) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，產物 $\text{OH}(v=2)$ 之轉動溫度隨時間之改變圖。☆為數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果。適解之轉動溫度列於表(4-1)。



圖(4-28) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，產物 $\text{OH}(v=3)$ 之轉動溫度隨時間之改變圖。☆為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(4-1)。



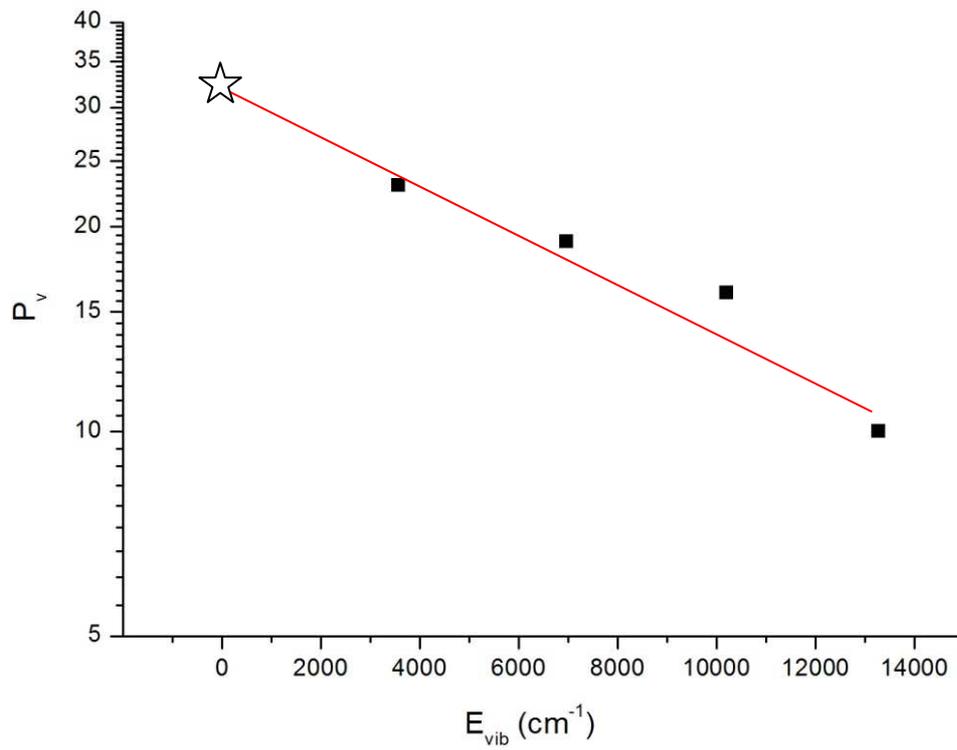
圖(4-29) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，產物 $\text{OH}(v=4)$ 之轉動溫度隨時間之改變圖。☆為數據以指數函數方式外插至 $t=0$ 之結果。適解之轉動溫度列於表(4-1)。



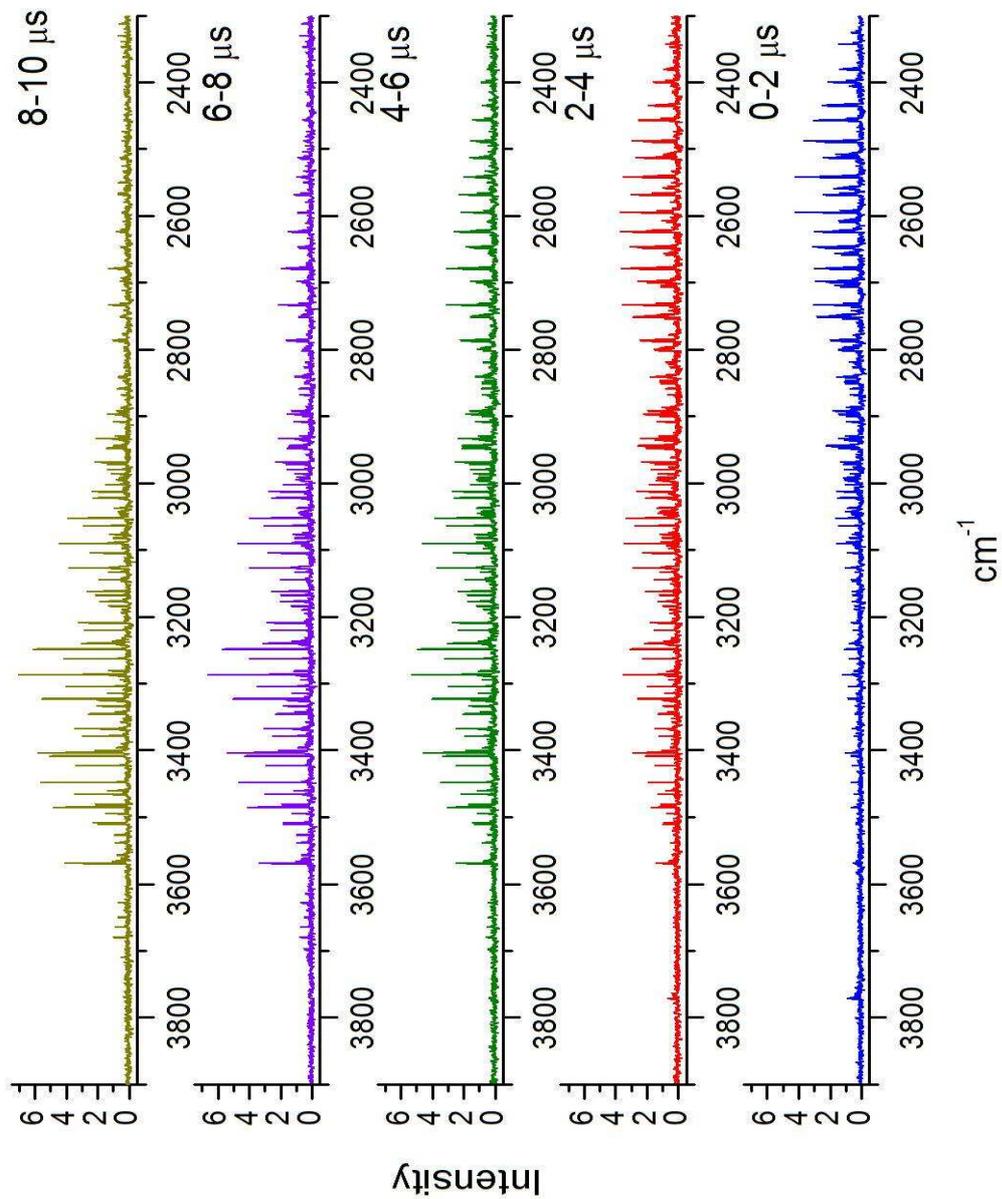
圖(4-30) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083

Torr)後，產物 OH ($v = 0-4$)之振動分佈圖。振動佈居數比例為($v = 0$)：

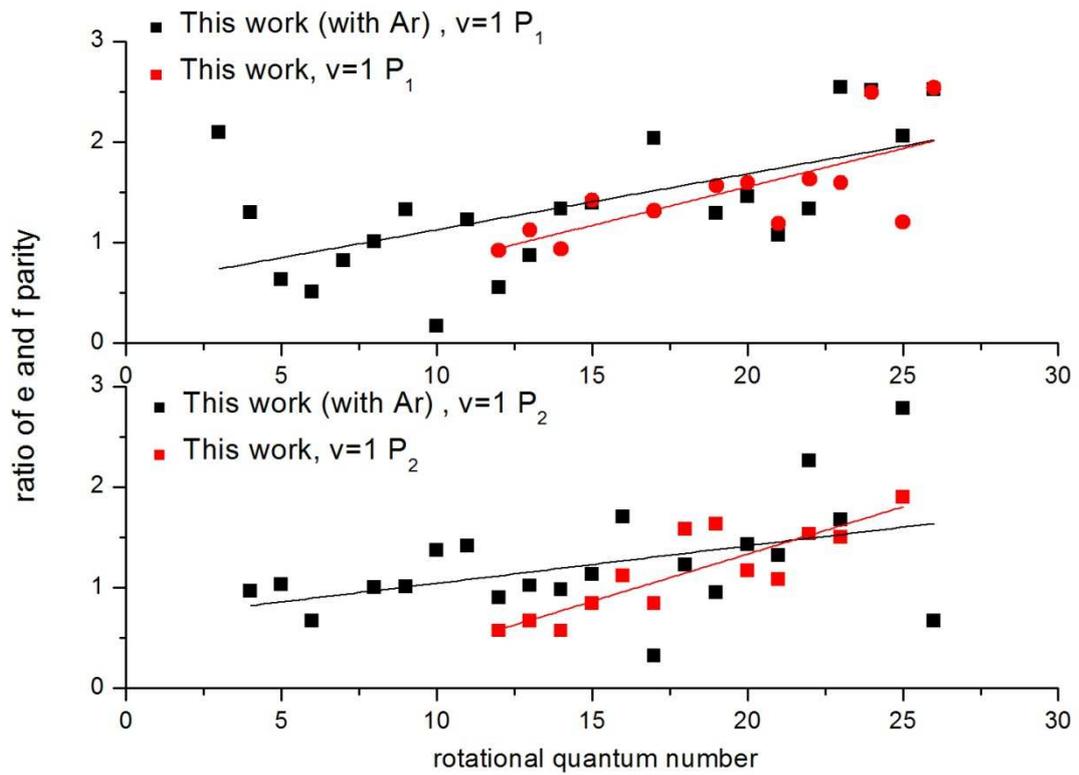
($v = 1$) : ($v = 2$) : ($v = 3$) : ($v = 4$) = 0.32 : 0.23 : 0.19 : 0.16 : 0.1。



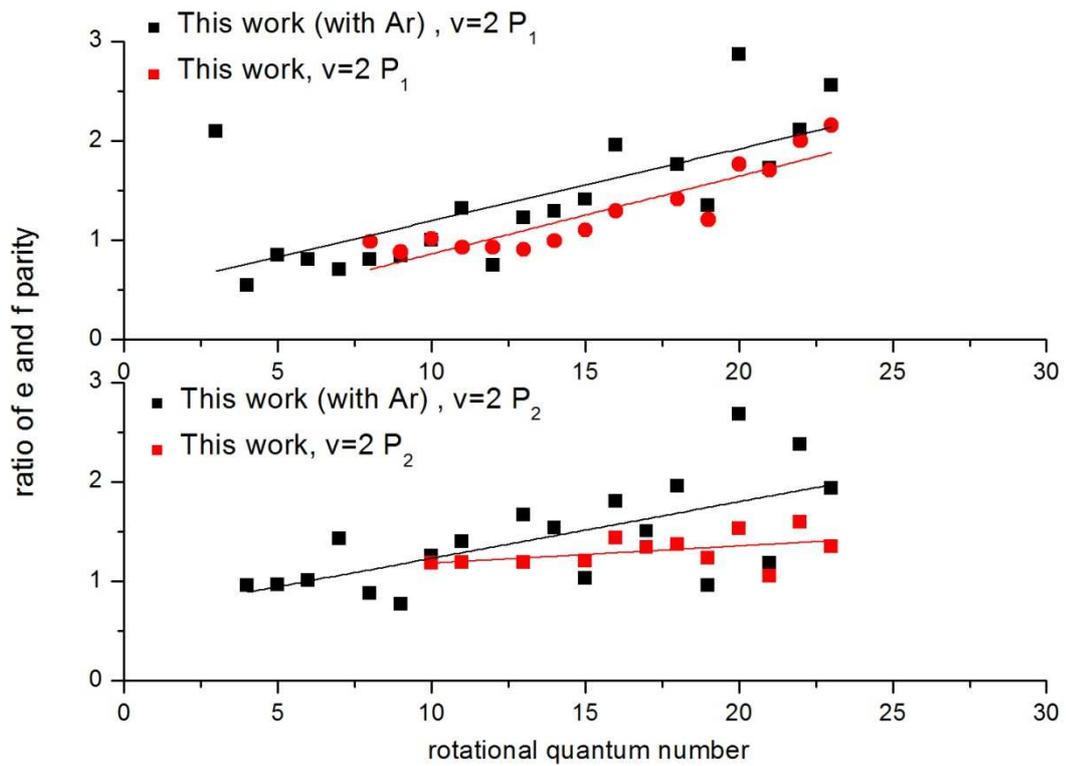
圖(4-31) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr) 後，產物 OH 之振動分佈圖及適解之振動溫度。以 \log_{10} 為 Y 軸作圖，實線為最小平方線適解之結果。



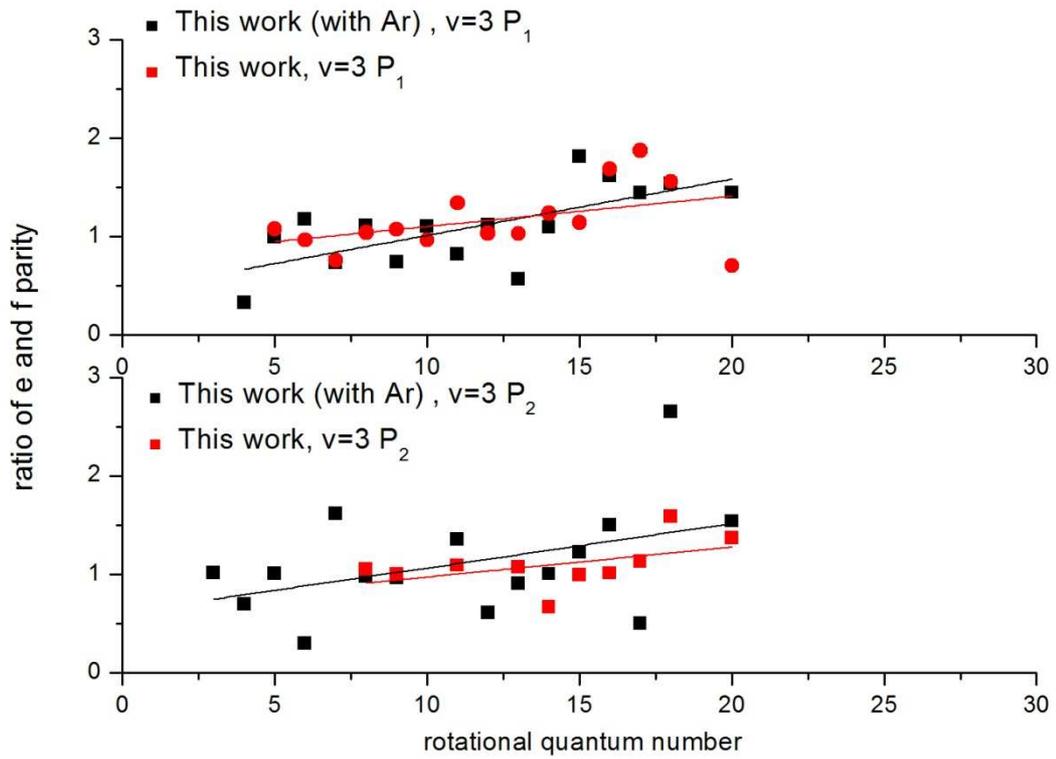
圖(4-32) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/Ar(1 Torr)後，不同時域下(0-2 μs 、2-4 μs 、4-6 μs 、6-8 μs 、8-10 μs)所觀測之放光光譜。光譜解析度為 0.6 cm^{-1} ，每一個取樣點均擊發 60 發雷射脈衝以進行數據平均，並以相同實驗條件之五張光譜平均。



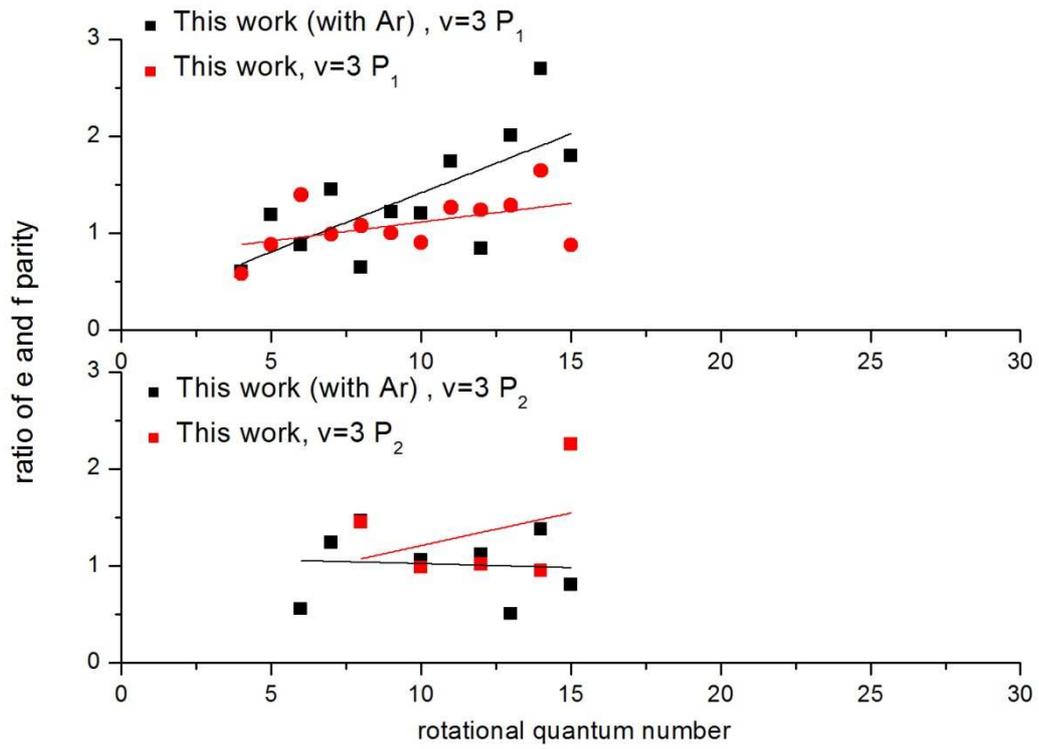
圖(4-33) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/ Ar (1 Torr)後 0-2 μs 產物 $OH(v = 1)$ 之 e 、 f 分支比值與未加入 Ar 氣體之實驗比較之分佈圖。



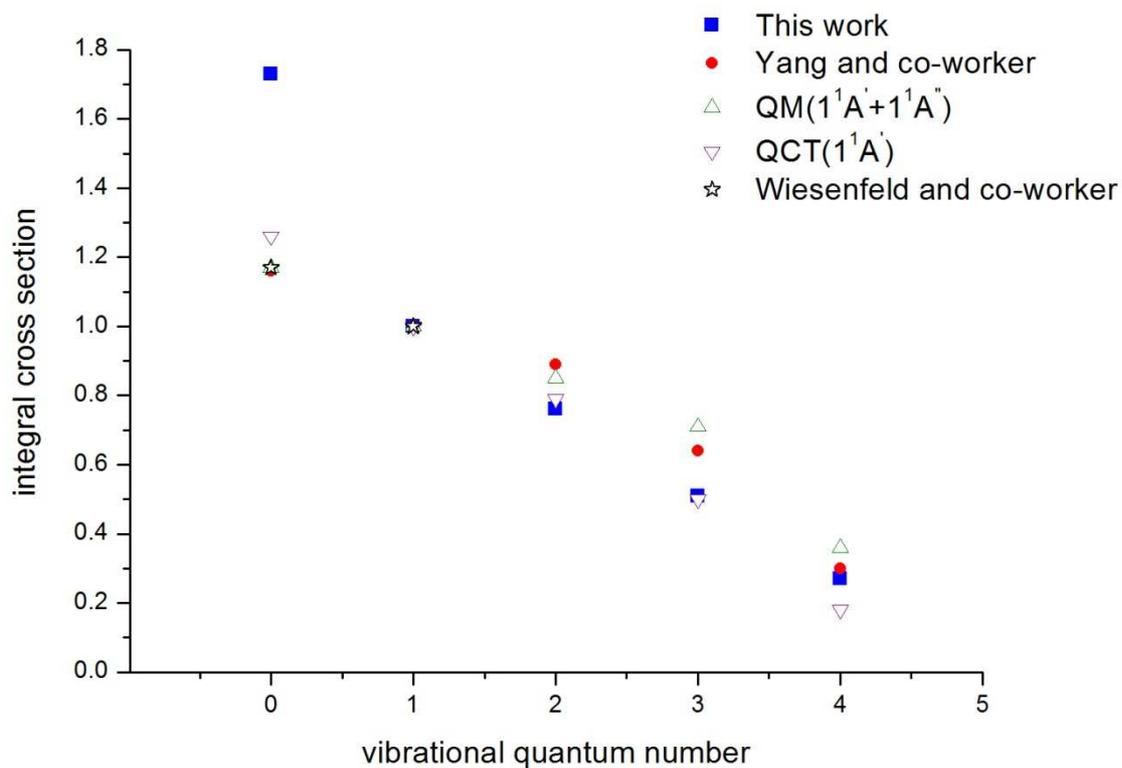
圖(4-34) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/Ar (1 Torr) 後 0-2 μs 產物 $OH(v=2)$ 之 e 、 f 分支比值與未加入 Ar 氣體之實驗比較之分佈圖。



圖(4-35) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/Ar (1 Torr) 後 0–2 μs 產物 $OH(v=3)$ 之 e 、 f 分支比值與未加入 Ar 氣體之實驗比較之分佈圖。



圖(4-36) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/Ar (1 Torr) 後 0–2 μs 產物 $OH(v=4)$ 之 e 、 f 分支比值與未加入 Ar 氣體之實驗比較之分佈圖。



圖(4-37) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)/Ar (1 Torr)，產物 OH($v = 0-4$)之振動分佈圖。振動佈居數比例為($v = 0$):($v = 1$):($v = 2$):($v = 3$):($v = 4$) = 0.33 : 0.26 : 0.2 : 0.14 : 0.07。

附表

表(4-1) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083

Torr)後所量測產物 OH 各振動態之轉動溫度。

Time	$v = 1 T_{rot}/ K$	$v = 2 T_{rot}/ K$	$v = 3 T_{rot}/ K$	$v = 4 T_{rot}/ K$
Nascent	88600±500 K	30900±300 K	10300±400 K	3400±200 K
0-1 μs	71300±200 K	30300±200 K	10300±200 K	3200±200 K
1-2 μs	69000±200 K	16400±200 K	5400±100 K	2600±200 K
2-3 μs	27600±300 K	11400±200 K	3800±300 K	1600±100 K
3-4 μs	-	8200±300 K	3300±300 K	1500±100 K



表(4-2) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083

Torr)後 0-1 μs 時域內所量測產物 OH 之平均轉動能量及振動分佈。

v	$E_r(v)/kJ mol^{-1}$	vib. population
0		(0.32) ^a
1	39.2	1 (0.23)
2	38.4	0.81 (0.19)
3	37.2	0.7 (0.16)
4	36.1	0.41 (0.1)
ave.	38.1±2.3	

^a 假設 OH 的振動分佈屬於 Boltzmann 分佈，則可利用 $v = 1-4$ 外插

推得 $v = 0$ 的振動態分佈比例，最後將 OH 所有振動態 $v = 0-4$ 之相對

振動態佈居數正規化後，即可得知其相對振動分佈。



表(4-3) 以 248 nm 雷射光解 O_3 (0.038–0.042 Torr)/ H_2 (0.080–0.083 Torr)後 0-1 μs 時域內所量測產物 OH 之振動分佈與其他實驗組及理論計算之預測值比較。

Method	Vibrational distribution				
	v = 0	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4
This work	1.4	1	0.81	0.7	0.41
Beam exp.	1.16	1	0.89	0.64	0.3
LIF	1.17	1	-	-	-
QM	1.17	1	0.89	0.71	0.36
QCT	1.26	1	0.79	0.5	0.18



4.6 參考資料

- [1] S. Koppe, T. Laurent, P. D. Naik, H. R. Volpp, J. Wolfrum, T. A. Parpar, I. Bar, and S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Letters* **214**, 6 (1993).
- [2] K. W. Holtzclaw, J. C. Person, B. D. Green, J. Quant, *Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**, 3 (1993).
- [3] P. J. Mark, van der Loo, G. C. Groenenboom, *J. Chem. Phys.* **126**, 114314 (2007).
- [4] F. J. Aoiz, L. Banares, V. J. Herrero, B. Martinez-Haya, P. Honvault, J. M. Launay, X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, C. C. Wang, and X. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 24 (2002).
- [5] K. Mikulecky, and K. H. Gerick, *J. Chem. Phys.* **96**, 10 (1992).
- [6] M. H. Alexander, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **121**, 11 (2004).
- [7] C. B. Cleveland, G. M. Jursich, M. Trolier, and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **86**, 6 (1987).
- [8] S. Y. Lin, and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **129**, 124311 (2008).
- [9] S. Y. Lin, and H. Guo, *J. Phys. Chem. A* **113**, 16 (2009).
- [10] A. R. Santamaría, M. L. G. Martínez, T. G. Lezana, J. R. Soneira, L. Bonnet and P. Larrégaray, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8136 (2011).
- [11] J. E. Butler, G. M. Jursich, I. A. Watson, and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* **84**, 10 (1986).
- [12] P. Andresen, and E. W. Rothe, *J. Chem. Phys.* **82**, 8 (1985).

第五章 結論

吾人利用步進式時域解析霍氏紅外光光譜技術，研究 $O(^1D)$ 與氫氣之反應動態學。 $O(^1D)$ 以 248 nm 雷射光解 O_3 產生，與 H_2 反應後產生激發態的 OH，觀測產物 OH 之振轉動放光光譜，在 $O(^1D)+H_2$ 實驗中，可觀測到產物 OH 之最高振動態到 $v = 4 (J' = 14.5)$ ，而最高轉動躍遷能階 $J' = 25.5 (v = 1)$ 之放光。

利用 GRAMS 軟體在 0.6 cm^{-1} 的解析度下用模擬光譜模擬重疊之 F_1 、 F_2 以及 e 、 f 奇偶性之譜線，以得到其轉動及振動態分佈，然而光譜的訊號與雜訊比不夠好造成不夠理想的誤差範圍。在實驗的誤差範圍內，各振動態的 P_1 、 P_2 以及 e 、 f 分支之轉動分佈沒有明顯差異，將 e 、 f 奇偶性合併之 P_1 、 P_2 分支有相同的分佈趨勢。 e 、 f 分支之比值受到轉動遲緩的影響不明顯，且與雷射誘發螢光法的實驗結果不一致，有待進一步探討。

將 P_1 、 P_2 以及 e 、 f 分支合併之各振轉動分佈與 Yang 等人的實驗結果以及理論計算的預測值做比較有良好的一致性，轉動分佈呈現 Boltzmann 分佈，所得到各振動態 ($v = 1-4$) 的轉動溫度分別約為 $88600 \pm 500 \text{ K}$ 、 $31000 \pm 300 \text{ K}$ 、 $10300 \pm 400 \text{ K}$ 以及 $3400 \pm 200 \text{ K}$ ，平均轉動能量為 $38.1 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，觀測到產物各振動態的分佈為 $(v = 1) : (v = 2) : (v = 3) : (v = 4) = 1 : 0.81 : 0.7 : 0.41$ ，平均振動溫度約為 28800

± 300 K，平均振動能量為 27.4 ± 3.5 kJ mol⁻¹。

O(¹D) + H₂ 反應得到產物 OH 之途徑分別為氧原子插入到氫氣分子中再斷鍵形成 OH 自由基的插入/斷鍵 (insertion/ elimination) 路徑，以及氧原子直接擷取 (abstraction) 氫原子的路徑。根據產物之內能分佈，所產生的產物 OH 有著高轉動態以及低振動態激發，故吾人推測產物 OH 主要是氧原子經由插入機制後再斷鍵為主要反應途徑。

