

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜法
研究 C_6H_5CO 之紅外吸收光譜

Infrared absorption spectra of C_6H_5CO detected with step-scan
time-resolved Fourier-transform spectroscopy

研究生：林書毓 (Shu-Yu Lin)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國一百零一年六月

利用步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜法
研究 C_6H_5CO 之紅外吸收光譜
Infrared absorption spectra of C_6H_5CO detected with
step-scan time-resolved Fourier-transform spectroscopy

研 究 生：林書毓

Student：Shu-Yu Lin

指 導 教 授：李遠鵬

Advisor：Dr. Yuan-Pern Lee



June 2012

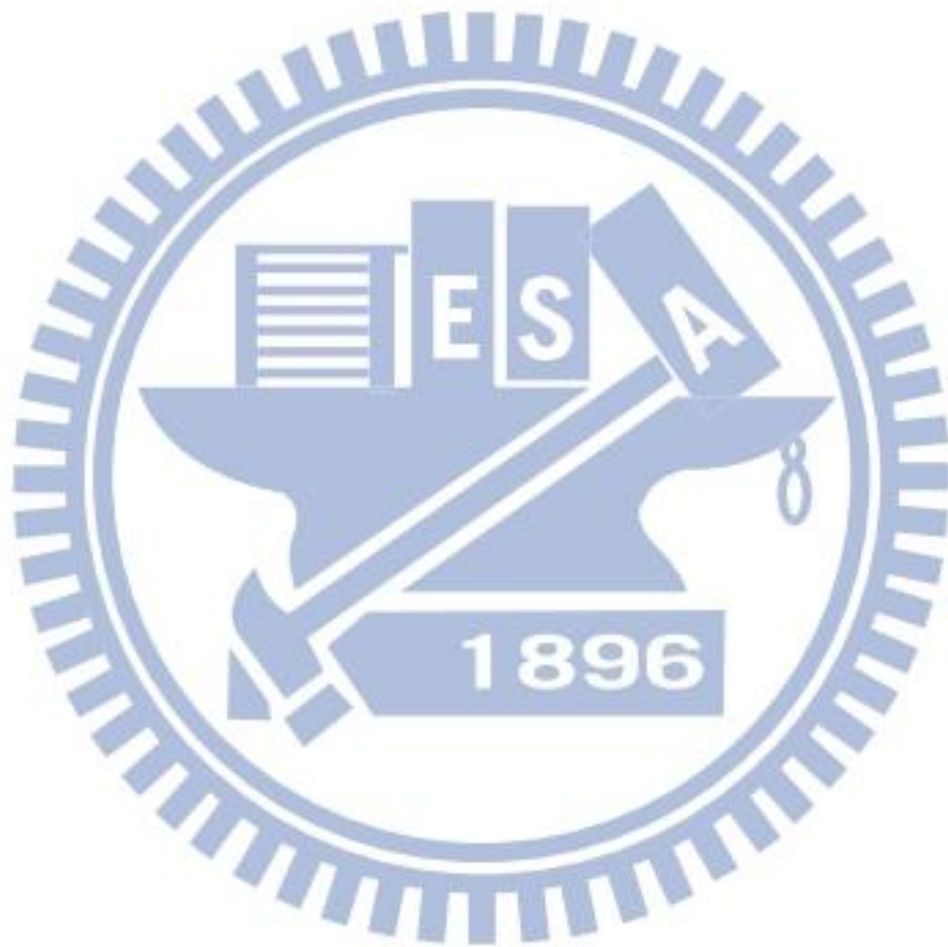
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

摘要

利用步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外吸收光譜儀搭配多重吸收槽，以 248 nm 雷射照射 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 或 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 流動混合氣體，成功觀測到 C_6H_5CO 於 1838 ± 1 、 1131 ± 3 、 1438 ± 5 及 $1590 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 之瞬態吸收譜帶，可分別指派為 C_6H_5CO 之 $C=O$ 伸張振動模(ν_6)， $C-C$ 伸張振動與 $C-H$ 形變振動混合模(ν_{15})， $C_1C_2C_3/C_5C_6C_1$ 對稱伸張振動模(ν_{10}) 與 $C_1C_2C_3/C_4C_5C_6$ 非對稱伸張振動模(ν_7)。此結果與 C_6H_5CO 在 Ar 間質之光譜以及利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測所得之振動波數與紅外吸收相對強度一致。根據理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 C_6H_5CO 之振動基態與激發態轉動常數與偶極矩導數，並利用光譜模擬程式 SpecView 模擬各個振動模的振轉動譜帶，其輪廓與實驗光譜相當吻合。在 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 反應系統中，於反應後期所觀測到的 1793 、 1176 及 1195 cm^{-1} 附近之吸收譜帶與強度較微弱之 1687 及 1277 cm^{-1} 附近吸收譜帶分別為 C_6H_5CO 後續再與 Br 及 C_6H_5 反應生成之 $C_6H_5C(O)Br$ 與 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 所造成的吸收。而於此系統中在反應起始時間所觀測到 1902 cm^{-1} 附近的微弱吸收，極可能為 $BrCO$ 之 $C=O$ 伸張振動模造成的吸收，但需後續研究進行驗證。根據吾人假設之動力學模型，並配合動力學模擬軟體 CHEMKIN-II，可得到在 363 K 與高壓極限條件下， C_6H_5 與 CO 反應

之反應常數 $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 Br
之反應常數 $k_6 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。



Abstract

A step-scan Fourier-transform infrared spectrometer coupled with a multipass absorption cell was utilized to monitor the gaseous transient species benzoyl radical, C_6H_5CO . C_6H_5CO was produced either from photolysis of acetophenone, $C_6H_5C(O)CH_3$, at 248 nm or in reactions of phenyl radical (C_6H_5) with CO; C_6H_5 was produced on photolysis of C_6H_5Br at 248 nm. One intense band at $1838 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, one weak band at $1131 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, and two extremely weak bands at 1438 ± 5 and $1590 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ are assigned to the C=O stretching (ν_6), the C–C stretching mixed with C–H deformation (ν_{15}), the out-of-phase $C_1C_2C_3/C_5C_6C_1$ symmetric stretching (ν_{10}), the in-phase $C_1C_2C_3/C_4C_5C_6$ antisymmetric stretching (ν_7) modes of C_6H_5CO , respectively. These observed vibrational wavenumbers and relative IR intensities agree with those reported for C_6H_5CO isolated in solid Ar and with values predicted for C_6H_5CO with the B3LYP/aug-cc-pVDZ method. The rotational contours of the two bands near 1838 and 1131 cm^{-1} simulated according to rotational parameters predicted with the B3LYP/aug-cc-pVDZ method fit satisfactorily with the experimental results. Additional products BrCO, $C_6H_5C(O)Br$ and $C_6H_5C(O)C_6H_5$ were identified in the $C_6H_5Br/CO/N_2$ experiments; the kinetics involving C_6H_5CO and $C_6H_5C(O)Br$ are discussed.

謝誌

轉眼間在交大已經生活了六年，也到要離開的時候了，就用謝誌來感謝在我這段求學生涯裡陪伴我，教導我的人。

首先一定要先感謝指導教授李遠鵬老師，感謝老師的教導與鍛鍊增進了我獨立思考以及解決問題的能力，讓我能順利的完成碩士學位。除了科學上的知識外，老師做事認真細心，凡事學習思考求進步的態度更讓我受益良多。此外，感謝松為宏幸教授、田中桂一教授對我的指導與鼓勵，以及王念夏教授與朱立岡教授對本論文的指導。其中特別感謝朱立岡教授在我實驗期間對於系統上遇到的困難都不厭其煩的陪我討論解決，讓系統可以維持運作至今。

我也要謝謝 Megan 學姐，在我是剛進實驗室的小毛頭的時候就教導我非常多實驗技巧與知識，讓我之後可以順利的進行實驗，除此之外還常聽我吐苦水，陪我聊天買網拍，教我樂觀思考，有妳在的實驗室總是很歡樂很有活力。感謝很愛搞笑的鄭棋文學長、給人很溫暖的俞範學姐以及黃上臻學長在實驗上的幫助與指導。感謝同儕兼好戰友們：很厲害身高很長外表看似搞笑其實內心是非常正經的巨人族傅龍以及洋洋，很開心碩班兩年能跟你們一起努力。感謝喜德學弟協助我，在我碩二的日子裡和我一起努力，系統就交給你了~!!!也感謝菜哥、周煒得、吳振宇、陳威宇學弟們的協助，祝你們之後實驗順利。

此外謝謝大學時 58 寢系列的好夥伴，雖然碩班已在不同地方念書，但是不定時的小聚會還有 FB 上面互相的打氣加油總能給我力量繼續努力，從你們身上我學到了許多事，希望大家工作之後也能常相聚。特別感謝與我相識十二年的國高中同窗老友們，跟你們相聚真的是我最快樂的時光，就像坐時光機一樣讓我回到當初那單純開心又好笑的曉明生活。最後謝謝我的家人們，在我過去的日子分擔我的情緒給我支持，尤其感謝阿姐容忍我這任性的小妹並且陪我一起討論解決生活難題(笑)，謝謝你們。



書毓

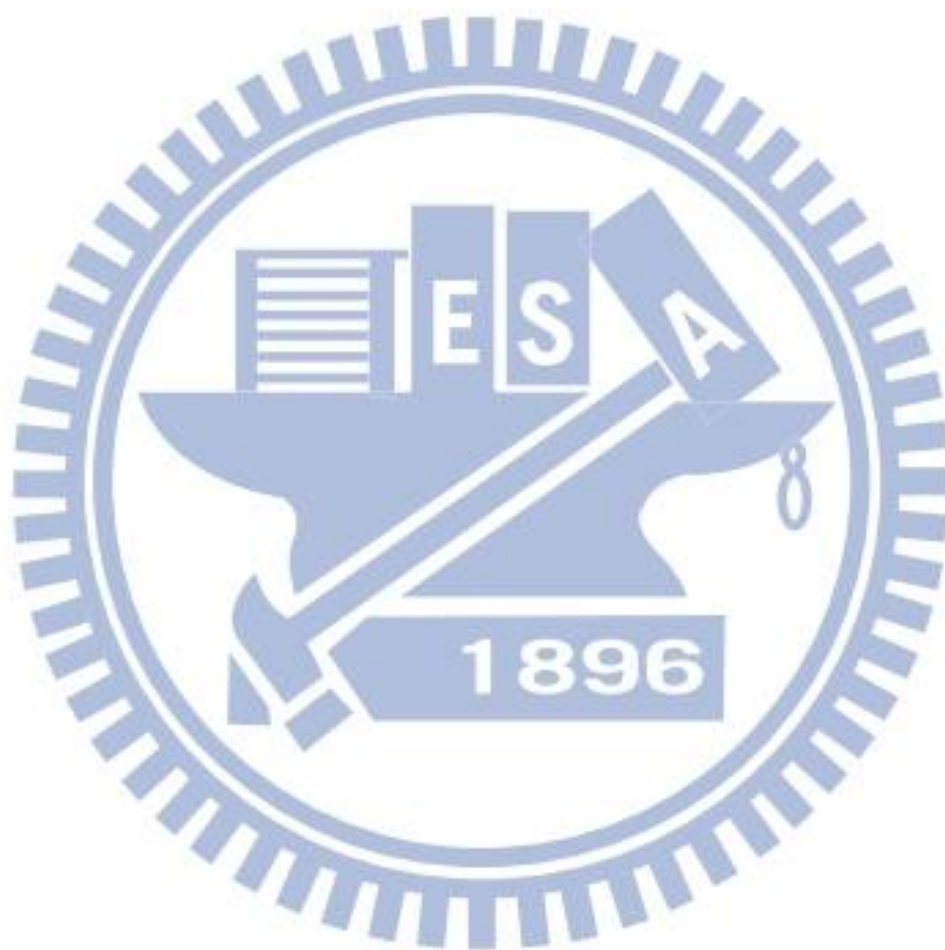
2012 年 8 月夏

目錄

第一章 緒論	1
參考文獻:.....	7
第二章 實驗原理與技術	9
2.1 傅氏轉換紅外光譜法	10
2.2 傅式轉換紅外光譜儀之基本原理	10
2.2.1 Michelson 干涉儀	10
2.2.2 干涉圖譜與傳統光譜的轉換	11
2.2.3 傅式轉換光譜之間隔取樣(sampling).....	13
2.2.4 截斷函數(truncation function).....	14
2.2.5 削足函數(apodization function).....	16
2.2.6 解析度(resolution)	17
2.2.7 相位誤差與相位修正(phase error and phase correction).....	17
2.2.8 傅式轉換紅外光譜儀	20
2.3 傅氏轉換紅外光譜儀優點	21
2.4 時域解析傅式轉換紅外光譜法	24
2.5 步進式時域解析傅式轉換紅外吸收光譜法	29
參考文獻:.....	42
第三章 實驗裝置、步驟與條件	45
3.1 實驗裝置	45
3.1.1 雷射系統	45
3.1.2 反應系統與管路架設	46
3.1.3 偵測系統	48
3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統	49
3.2 實驗前的準備工作	52
3.2.1 White cell 之對正.....	52

3.2.2 質量流量計之校正	54
3.3 實驗步驟	55
3.3.1 光解雷射之準備與對光	55
3.3.2 光譜儀之準備	56
3.3.3 電子線路接線與時序	57
3.4 實驗條件	58
3.4.1 C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ /N ₂ 實驗條件與其光解效率之評估	58
3.4.2 C ₆ H ₅ Br/CO/N ₂ 實驗條件與其光解效率之評估	59
3.4.3 系統分子擴散速度之評估	60
3.4.4 譜線積分面積配合比爾定律(Beer-Lambert) 計算分子濃度	62
3.5 參數設定	63
3.5.1 連續式掃描模式之參數設定	63
3.5.2 步進式掃描模式之參數設定	65
參考文獻:	75
第四章 結果與討論	76
4.1 理論計算	76
4.2 雷射光解之結果	77
4.2.1 C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ /N ₂ 於 248 nm 雷射光照射下之時域解析差異光譜	78
4.2.2 C ₆ H ₅ Br/CO/N ₂ 於 248 nm 雷射光照射下之時域解析差異光譜	79
4.2.3 C ₆ H ₅ Br/CO/N ₂ 於 248 nm 雷射光照射下之較高解析差異光譜	81
4.3 A ₁ -A ₄ 吸收譜帶之指派	81
4.3.1 C ₆ H ₅ C(O)CH ₃ /N ₂ 之雷射光解反應系統討論	81
4.3.2 C ₆ H ₅ Br/CO/N ₂ 之雷射光解反應系統討論	82
4.3.3 振動波數之比較	83
4.3.4 C ₆ H ₅ CO 之模擬光譜與實驗光譜之比較	84
4.4 B ₁ -B ₃ 吸收譜帶之指派	87
4.5 C ₁ 、C ₂ 及 D ₁ 吸收譜帶之指派	89

4.6 D_1 吸收譜帶之指派	90
4.7 C_6H_5 與 CO 之反應動力學	91
4.8 結論	97
參考文獻:	119



第一章 緒論

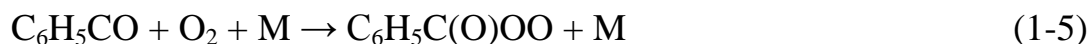
芳香族化合物為石油和煤碳等石化燃料中主要的碳氫化合物種類之一。此外，為了維持汽油之辛烷值，無鉛汽油中常添加芳香族化合物如苯(benzene, C_6H_6)、甲苯(toluene, $C_6H_5CH_3$)及二甲基苯(dimethyl benzene, $C_6H_4(CH_3)_2$)等有機物做為抗爆劑。而這些芳香族化合物在燃燒過程中所產生的苯基自由基(phenyl radical, C_6H_5)即為石化燃料所排放的廢氣中重要的自由基分子之一[1]。 C_6H_5 在經由引擎排放過程中，會與同存於廢氣中的CO反應生成苯甲醯自由基分子(benzoyl radical, C_6H_5CO)，其反應式如下所示：



C_6H_5CO 不僅是燃燒化學中的重要中間產物，也是造成大氣污染的重要中間反應物。在大氣中， C_6H_5CO 的主要來源除了經由 C_6H_5 與CO反應[式(1-1a)]生成之外，另一個主要來源則是來自空氣中的苯甲醛(C_6H_5CHO , benzaldehyde)與OH、Cl或 NO_3 反應所形成[2]，



C_6H_5CO 在大氣中會迅速與氧氣反應生成過氧苯甲醯自由基分子(benzoylperoxy radical, $C_6H_5C(O)OO$)。



$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OO}$ 還會再與大氣中 NO_2 反應，形成對空氣污染的重要分子

過氧苯醯硝酸酯(peroxybenzoyl nitrate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$)[3, 4]。



$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ 是光化學煙霧(photochemical smog)中重要成分之一，

它會對人類的眼睛和呼吸系統產生強烈刺激，是一種空氣污染物。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 亦為高分子聚合反應中常用的單體(monomer)。工業上常利用照光光解芳香酮(aryl ketones)等光起始劑(photoinitiators)來產生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與苯環上有不同取代基的 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_n\text{CO}$ 分子，做為自由基聚合反應(free radical polymerization)中的起始反應物(initiator) [5, 6]。

Solly 及 Benson [7]利用 $\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ 產生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ，藉由觀測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之分解產物 CO 氣體的壓力變化，量測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 在 614–667 K 的分解反應(1-1b)之速率常數，測得 $k_{1b} = 4 \times 10^{14} \exp(-14800/T) \text{ s}^{-1}$ 。由測得之速率常數之溫度效應可得到反應(1-1b)的活化能為 29.2 kcal mol^{-1} 。此活化能與利用 RRKM 理論計算得到反應(1-1a)之反應焓 $\Delta H_{298} = -27.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 以及 C_6H_5 與 CO 之反應能障(addition barrier) 為 2.3 kcal mol^{-1} 之結果一致。

Ng 等人[8]利用光裂解物移動能譜技術(photofragment translational spectroscopy)，以 193 nm 與 248 nm 光激發苯乙酮(acetophenone)，

$C_6H_5C(O)CH_3$), 並偵測其裂解物如 C_6H_5 、 CH_3 、 CH_3CO 及 C_6H_5CO 之飛行時間譜(time of flight spectrum, TOF spectrum), 藉由分析裂解物角度分佈與動能分佈並配合理論計算 G2(MP2,SVP)的論證, 得到 C_6H_5CO 解離成 C_6H_5 與 CO 的解離能為 $D_0 = 28.1 \pm 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, 而 C_6H_5CO 的生成焓為 $\Delta_f H^\circ = 33.3 \pm 2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

Lin 等人[9]利用共振腔振盪衰減吸收光譜法(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)研究 C_6H_5 與 CO 在高壓極限(high-pressure limit)下之反應速率常數, 測得在 295–500 K 下, $k_{1a} = 10^{11.93 \pm 0.14} \exp[-(1507 \pm 109)/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 在 298 K 時, $k_{1a} = 9.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。他們配合使用 RRKM 理論以及 MP2 方法搭配 6-31G(d, p)基底函數計算出反應(1-1b)之速率常數為 $k_{1b} = 5.3 \times 10^{14} \exp(-14600/T) \text{ s}^{-1}$; 此速率常數與 Solly 等人觀測的結果相當接近。實驗所得之活化能 $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 與藉由 MP2 方法計算所得到反應(1-1a)之反應能障 $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 接近。Lin 等人並指出, 實驗結果所得的 C_6H_5CO 的鍵解離能 $D_0^\circ(C_6H_5-CO) = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 遠大於 CH_3CO 之解離能 $D_{298}^\circ(CH_3-CO) = 11 \text{ kcal mol}^{-1}$ [8, 10], 顯示由於 C_6H_5CO 具有多種共振結構(如圖 1-1 所示), 因此其能量較為穩定。利用實驗所得 C_6H_5CO 的鍵解離能 $D_0^\circ(C_6H_5-CO) = 24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ 可推得 C_6H_5CO 之生成焓為 $\Delta_f H^\circ = 32.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, 此結果高於 Solly 等人[7]得到的生成焓 $\Delta_f H^\circ = 29.6 \text{ kJ}$

mol^{-1} 約 3 kcal mol^{-1} ，但與 Ng 等人[8]獲得之結果

$\Delta H^\circ_0 = 33.2 \pm 2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 相當接近。

關於 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的基態分子特性，如：電子結構、生成熱、解離能、凝態吸收光譜等，已有一些研究。Bennett 及 Mile [11]將鈉原子與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 共同沉積於數種間質中，藉由鈉原子擷取 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 上的氯原子來產生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ，並對其進行電子自旋共振光譜(electron spin resonance, ESR)的研究。結果顯示 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 為 σ 型態的自由基，其未成對電子主要定域化(localized)在 $\text{C}=\text{O}$ 官能基上碳原子的 sp 混成軌域，其 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 鍵角為 130° 。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 在紫外光-可見光光區(300–650 nm)有微弱吸收。在 3-甲基-3-戊醇 (3-methyl-3-pentanol) 溶液中，其最強吸收峰位於 368 nm，吸收截面積約為 $\sigma = 2.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ，並有另一個較為微弱的吸收峰位於 480 nm 處[12]。目前已有多組實驗組利用時間解析紅外光譜法(time-resolved infrared spectroscopy)偵測在正己烷(*n*-hexane)、氰甲烷(acetonitrile)與四氯化碳(carbon tetrachloride)溶劑中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 振動模波數位置，分別為： 1828 cm^{-1} [13]， 1818 cm^{-1} [14]， 1824 cm^{-1} [15]。但這些實驗組並沒有偵測到其他振動模的吸收譜帶。Sander 等人[16]利用間質隔離法，觀測經真空熱解(flash vacuum pyrolysis, FVP)二苯基二氮烯(azobenzene, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$)產生的 C_6H_5 與 CO 反應生

成之 C_6H_5CO 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜並且指派 C_6H_5CO 在間質中的 14 個振動模之吸收譜帶，其振動波數與理論計算 UB3LYP/cc-pVTZ 的結果相吻合。雖然 C_6H_5CO 在間質中的紅外光譜已被觀測到，但由於分子處在間質中受間質效應(matrix effect)影響，使其分子振動波數與氣態下有所差異。然而， C_6H_5CO 在氣態下的紅外吸收光譜尚無人研究。

本實驗系統利用時間解析傅氏轉換紅外光譜儀(time-resolved Fourier transform infrared spectrometer)搭配多重吸收槽(White cell)，利用波長為 248 nm 之雷射光激發 $C_6H_5C(O)CH_3/O_2$ 或波長 355 nm 之雷射光激發 $Cl_2/C_6H_5CHO/O_2$ 的混合氣體，成功偵測到 $C_6H_5C(O)OO$ 在氣態下的瞬態吸收光譜[17]。實驗中觀測到 1830 與 1226 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶並分別指派為 *syn*- $C_6H_5C(O)OO$ 的 C=O 伸張振動模(ν_6)與 C-C 伸張振動模混合部分 C-H 彎曲振動模(ν_{13})，亦觀測到強度較弱之 1187 與 1108 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶，分別指派為 C-H 彎曲振動模(ν_{14})與 O-O 伸張振動模之混成(ν_{16})。於此實驗中吾人利用雷射光照射流動的 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 或 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 混合氣體來產生 C_6H_5CO ，並利用時間解析傅氏轉換紅外光譜儀首次偵測到 C_6H_5CO 在氣態下的紅外吸收光譜。

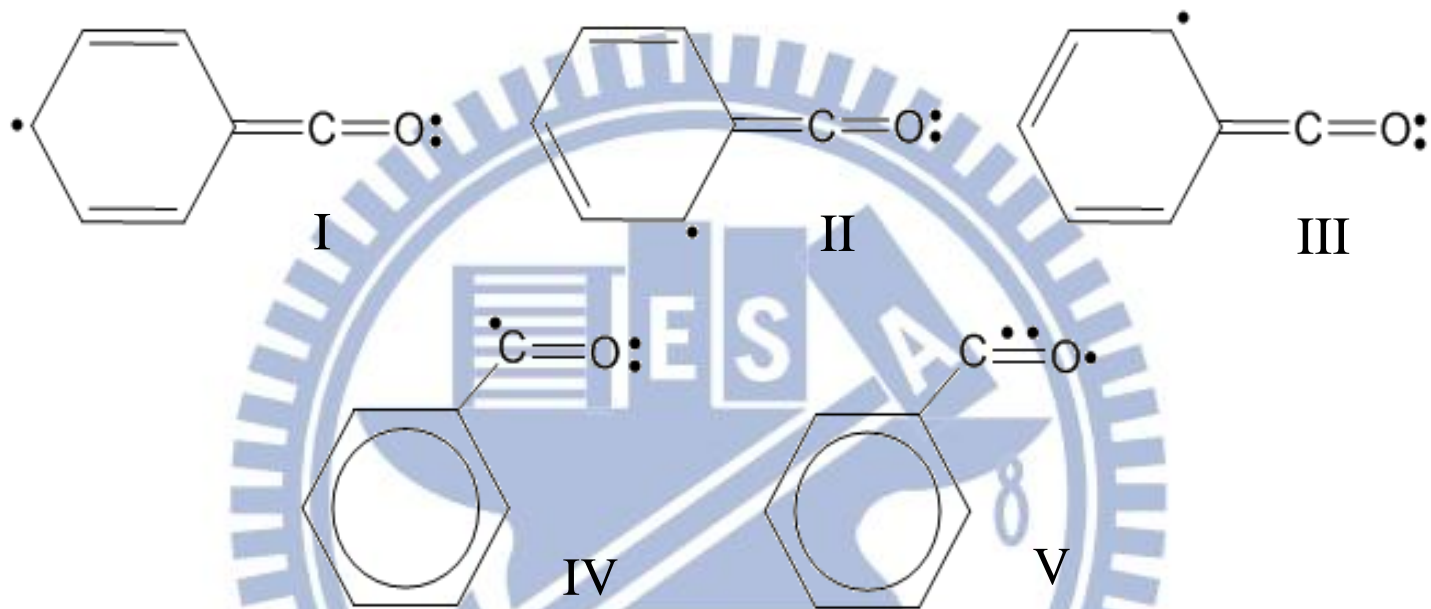


圖 1-1 C_6H_5CO 的可能共振結構。根據理論計算結果 MP2/6-31G(d, p)顯示， C_6H_5CO 的 C-C 鍵長為 1.484 \AA ，較 CH_3CO 的 C-C 鍵長 1.515 \AA 短，可以證實 C_6H_5CO 有多種共振結構的貢獻[9]。而 Solly 及 Benson [7]認為破壞苯環共振需要較多能量，因此在此五種共振結構中，構造 I-III 的貢獻度較少。

參考文獻:

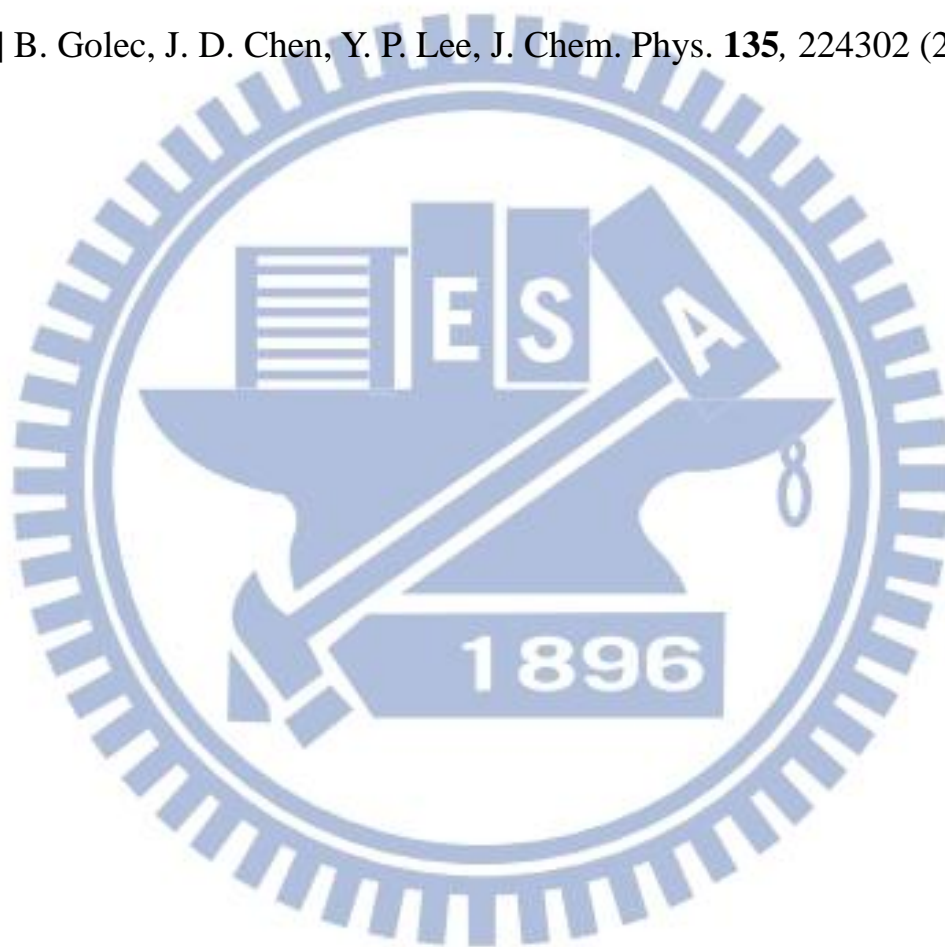
- [1] N. S. Allen, M. C. Marin, M. Edge, D. W. Davies, J. Garret, F. Jones, S. Navaratnam, B. J. Parsons, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **126**, 135 (1999).
- [2] F. Caralp, V. Foucher, R. Lesclaux, T. J. Wallington, M. D. Hurley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3509 (1999).
- [3] R. Atkinson, *Atmos. Environ.* **34**, 2063 (2000).
- [4] C. E. McDade, T. M. Lenhardt, K. D. Bayes, *J. Photochem.* **20**, 1 (1982).
- [5] U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6477 (1996).
- [6] S. Jockusch, I. V. Koptug, P. F. McGarry, G. W. Sluggett, N. J. Turro, D. M. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11495 (1997).
- [7] R. K. Solly, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2127 (1971).
- [8] H. Q. Zhao, Y. S. Cheung, C. L. Liao, C. Y. Ng, W. K. Li, *J. Chem. Phys.* **107**, 7230 (1997).
- [9] G. J. Nam, W. Xia, J. Park, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 1233 (2000).
- [10] CRC Handbook of Chemistry of Physics, 78th ed.; D. R. Lide, Ed. Jr.; CRC Press: Boca Raton (1997-98).
- [11] J. E. Bennett, B. Mile, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1587 (1971).
- [12] C. Huggenberger, J. Lipscher and H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **84**, 3467 (1980).
- [13] A. G. Merzlikine, S. V. Voskresensky, E. O. Danilov, D. C. Neckers, A. V. Fedorov, *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 608 (2007).

[14] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14952 (2002).

[15] C. Kolano, G. Bucher, H. H. Wenk, M. Jaeger, O. Schade, W. Sander, *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 207 (2004).

[16] A. Mardyukov, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **15**, 2904 (2010).

[17] B. Golec, J. D. Chen, Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **135**, 224302 (2011).



第二章 實驗原理與技術

電磁波照射分子後，得以引起分子進行轉動、振動及電子態的躍遷(transition)。通常，分子吸收微波會進行轉動態間的躍遷；當分子吸收紅外光，則進行轉動-振動躍遷。由於分子具有不同鍵結，每一鍵結在紅外光區有各自之特性吸收，故其紅外吸收光譜有如人類的指紋般具有獨特性，因此常用來鑑定分子。此外，紅外光譜的譜線吸收強度經由校正(calibration)後可用於濃度測定。由於紅外光譜可以提供關於分子相當多的資訊，因此被普遍地運用於高分子材料、環境科學、大氣化學等領域之相關研究中。

紅外光譜儀依照工作原理的差異可以分為下列兩種：(1)利用稜鏡(prism)或是光柵(grating)分光的傳統光譜儀及(2)利用干涉效應(interference effect)的傅氏轉換紅外光譜儀。傅氏轉換紅外光譜儀比傳統光譜儀具有高靈敏度、高解析度、偵測時間短以及容易與其他儀器搭配使用等優勢，目前已逐漸取代傳統光譜儀[1]。

近年來由於時間解析傅氏轉換光譜法(time-resolved Fourier transform spectroscopy)的發展，對於偵測瞬態訊號有很大的幫助。利用此技術不僅可以偵測不穩定分子，其時間解析的能力也可以對相關之反應動力學[2, 3, 4]以及動態學[5]提供進一步的資訊，使得研究領域不再侷限於鑑定穩定分子的結構。

2.1 傅氏轉換紅外光譜法

西元 1891 年，Michelson [6]發明干涉儀(interferometer)，基本概念為利用干涉現象及理論推算，將干涉圖譜(interferogram)轉換為傳統頻域光譜；但是礙於當時技術有限且轉換程序粗略而未被廣泛使用。西元 1949 年 Fellgett [7]首次經由精確計算將干涉圖譜轉換成傳統光譜。1965 年 Cooley 與 Tukey [8]發展出快速傅氏轉換法(fast Fourier transform, FFT)能大幅減少光譜轉換的計算量，使計算時間縮短。其後，由於微電腦與小分子氣體雷射技術的發展，使光譜儀能藉由使用氦氖雷射(He-Ne laser)[9]精確地計算干涉儀中移動鏡造成的光程差，並利用新進之微電腦的快速計算能力，使干涉圖譜轉換為一般光譜的效率大為提升。西元 1980 年後，商業化之傅氏轉換紅外光譜儀逐漸取代傳統分光式紅外光譜儀。

2.2 傅式轉換紅外光譜儀之基本原理

2.2.1 Michelson 干涉儀

傅氏轉換紅外光譜儀核心部分包含 Michelson 干涉儀及訊號收集處理系統。干涉儀主要是由分光片(beam splitter)、移動鏡(moving mirror)及固定鏡(fixed mirror)所組成，其結構如圖 2-1 所示。點光源經透鏡聚光後形成平行光，此入射平行光經過分光片後分成強度相同的兩道光束，其中一道穿透分光片，經由固定鏡反射回分光片導向偵

測器。而另一道光束則由分光片反射至移動鏡，再經由移動鏡反射回分光片並導向偵測器。當移動鏡沿光軸方向移動時，匯集於偵測器的兩道光束因光程不同，造成相位差(phase difference)的改變，因而產生了干涉現象。

對單色光而言，當光程差為 $n\lambda$ (n 為整數)時，兩道光束抵達偵測器時為同相位(in phase)，形成建設性干涉(constructive interference)，此時匯集之光強度最強；若光程差為 $(n+\frac{1}{2})\lambda$ ，則兩道光束抵達偵測器時為反相位(out of phase)，形成破壞性干涉(destructive interference)，光強度為零。因此當移動鏡移動時，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，偵測器即測得光強度隨光程差變化之干涉圖譜。

2.2.2 干涉圖譜與傳統光譜的轉換

光為電磁波，可利用電磁波之電場隨位置與時間變化的函數來描述。以平面波為例：

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \varphi_0)} = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 2\pi \tilde{\nu} t + \varphi_0)} \quad (2-1)$$

其中 E_0 為電場振幅(amplitude)、 k 為波向量(wave vector)、 r 為位置向量(position vector)、 ω 為角頻率(angular frequency)、 t 為時間(time)、 φ_0 為初始相位角(initial phase angle)、 c 為光速、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)，又光束強度 I 與電場之函數關係為：

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, t)|^2 \quad (2-2)$$

其中 ε_0 為真空介電常數。以波數為 $\tilde{\nu}$ 之單色光為例，當經過分光片分成兩道強度相同光束時，其電場變為 $E(r, t) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} t + \phi_0)}$ 。因光程 $d = c \times t$ ，故電場變化函數可改寫成 $E(r, d) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d + \phi_0)}$ 。則最後

匯集於偵測器之強度為：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, d_1) + E(r, d_2)|^2 \\ &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \left| \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_1 + \phi_0)} + \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_2 + \phi_0)} \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} c \varepsilon_0 \right) E_0^2 [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)] \\ &= \frac{1}{2} I(0) + \frac{1}{2} I(0) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) \end{aligned} \quad (2-3)$$

其中光程差 $\delta = d_1 - d_2$ 。即單色光干涉圖譜 $I(\delta)$ 與光程差之間函數關係為一有正偏移量(offset)之餘弦函數，而其中隨光程差改變的訊號 $\frac{1}{2} I(0) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)$ ，能提供轉換成傳統光譜之資訊。圖 2-2 為不同光源及其對應的干涉圖譜，其中圖 2-2 (a) 為單色光源的干涉圖譜，係一餘弦函數；圖 2-2 (b) 為兩道頻率相近之單色光源的干涉圖譜；圖 2-2 (c) 為連續光源的干涉圖譜。

藉由數學方法能將其干涉圖譜轉換成傳統光譜，這種將時域(time domain)轉換為頻域(frequency domain)的方法稱為傅式轉換(Fourier transform)。反之，將頻域轉換成時域稱為逆傅式轉換(inverse Fourier

transform) ，數學式如下：

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

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2-4b)$$

理想干涉圖譜相對於 $\delta = 0$ 左右對稱，因此干涉圖譜經傅式正弦轉換後所得之虛數部分為零，實數部分即為干涉圖譜經由傅式餘弦轉換所得之傳統光譜，如下表示：

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

式(2-5)又可改寫為：

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

2.2.3 傅式轉換光譜之間隔取樣(sampling)

實際上，干涉譜的擷取並非連續的，而是在光程差的固定間隔 Δx 的取樣點上進行干涉譜的擷取，因此原本傅式轉換的積分公式(2-4a) 必須改寫為總和式，

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot \Delta x \quad (2-7)$$

其中 $B^{\Delta x}(\tilde{\nu})$ 表示無限級數所構成之固定間隔光譜。而將固定間隔取樣之干涉圖譜轉為傳統光譜的方法稱為固定間隔傅式轉換(discrete Fourier transform, DFT)。此種固定間隔取樣方法所得到之光譜會以

$\frac{1}{\Delta x}$ 的週期重複出現，即：

$$\begin{aligned}
 B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}\right) &= \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}) \cdot j\Delta x} = \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot e^{-i2\pi k j} \\
 &= \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \\
 &= B^{\Delta x}(\tilde{\nu})
 \end{aligned} \tag{2-8}$$

其中 k 為任意整數，且 $e^{-i2\pi k j} = 1$ 。因此取得的傳統光譜時實際上為所有重覆週期的光譜的疊合(folding)。

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{k=0}^{\infty} B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}\right) \tag{2-9}$$

2.2.4 截斷函數(truncation function)

理想之干涉圖譜必須記錄光程差由零至無限遠之光強度，但由於干涉儀的移動鏡無法移動到無限遠，實際上能到達之最大光程差僅為 L ，即干涉圖譜相當於在 $|\delta| > L$ 後被截斷(truncated)。因此引入一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ [10]，定義如下：

$$\begin{aligned}
 D(\delta) &= 1 \quad \text{當 } |\delta| < L \\
 D(\delta) &= 0 \quad \text{當 } |\delta| > L
 \end{aligned} \tag{2-10}$$

則實際上所測得之干涉圖譜 $I'(\delta)$ 應為理想干涉圖譜 $I(\delta)$ 乘以匣式截斷函數：

$$I'(\delta) = I(\delta) \times D(\delta) \tag{2-11}$$

故 $I'(\delta)$ 經由傅式餘弦轉換所得之傳統光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為：

$$\begin{aligned}
B'(\tilde{\nu}) &= 2 \int_0^{\infty} I'(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\
&= 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta
\end{aligned} \tag{2-12}$$

根據卷積定理(convolution theorem)，兩個函數之乘積作傅氏轉換所得之結果為兩個函數各別作傅氏轉換後之卷積。卷積的定義如下：

$$f(t) * g(t) = \int f(\tau) g(t-\tau) d\tau \tag{2-13}$$

其中*表示卷積。匣式截斷函數作傅氏餘弦轉換後為一 sinc 函數 $f(\tilde{\nu})$ ，而此 $f(\tilde{\nu})$ 函數又定義為儀器譜線形狀函數(instrument line shape function, ILS)其數學式為：

$$f(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = \frac{2 \sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{2\pi\tilde{\nu}} = 2L \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \tag{2-14}$$

因此儀器所測量到的實驗光譜 $G(\tilde{\nu})$ 為理想傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 與儀器譜線形狀函數的卷積，對波數為 $\tilde{\nu}_1$ 之單色光而言，卷積後可得：

$$\begin{aligned}
G(\tilde{\nu}) &= B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \\
&= \int B(\tilde{\nu}') f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \\
&= 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)L]
\end{aligned} \tag{2-15}$$

如圖 2-3 所示，原本頻寬無限窄之單色光譜線，因匣式截斷函數的修正而使譜線變寬，其主峰的半高寬(full width at half maximum, FWHM) 為 $\frac{0.605}{L}$ ，其中 L 為移動鏡所能造成之最大光程差(移動鏡移動距離 $\frac{L}{2}$)。

此半高寬常被用來表示傅氏紅外光譜的理論解析度(theoretical resolution)。此外，由圖 2-3 所示，sinc 函數會使主峰的兩側產生額外的側波(side lobe)。Boxcar 截斷函數所造成的側波最大振幅值(side

lobe amplitude maximum, SLAM)與主峰高度的比值為 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right|=21.7\%$ 。

2.2.5 削足函數(apodization function)

干涉圖譜經匣式截斷函數修正並進行傅式轉換時，會造成主峰兩側產生側波，使得主峰附近如有其他微弱的吸收訊號則易與側波混淆，受到干擾。為了減少側波的干擾，可用其他函數取代匣式截斷函數，此類函數稱之削足函數(apodization function)。表 2-1 列出數種常用之削足函數與其對應之譜線形狀函數[11]，從圖表中可以看出當削足函數降低側波的能力越好，其對應之譜線形狀函數之半高寬也越寬，代表理想傳統光譜與此削足函數對應之儀器譜線形狀函數卷積後解析度下降。由於本實驗目的在於觀測自由基分子的吸收光譜，而這些自由基分子的結構大多與所使用的反應前驅物相似，因此兩者的振動波數通常相去不遠，加上所產生的自由基分子濃度較低，因此吸收度微弱，故使用削足能力較小的削足函數會容易造成欲觀測之自由基吸收峰受到側波嚴重干擾。因此本實驗使用削足能力較強，名為 Blackman-Harris 3-term 的削足函數。Blackman 函數與其譜線形狀函數如圖 2-4 所示，其函數削足後主峰的半高寬為 $\frac{1.15}{L}$ ，其中 L 為移動鏡所能造成之最大光程差。側波最大振幅(H_s)與主峰高度(H_m)之比值為 0.11%。

2.2.6 解析度(resolution)

光譜解析度除了由移動鏡移動所造成之最大光程差與削足函數對應之譜線形狀函數之主峰半高寬所決定之外，亦會受到光譜儀光圈(aperture)所影響，其數學式如下[10]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_0 A}{2\pi f^2} \quad (2-16)$$

其中 A 表示光圈面積，f 表示將光源聚焦之球面鏡(或凸透鏡)的焦距(如圖 2-1 所示)， $\tilde{\nu}_0$ 為吸收峰中心波長。光圈越大，則所測得的干涉圖譜訊號會越強，能提高訊雜比，但會使得光譜解析度變差。因此光圈大小的設定須與實驗欲求得之解析度相配合，避免因光圈過大造成所設定之光譜解析度無法達成。

2.2.7 相位誤差與相位修正(phase error and phase correction)

由於光學元件不夠精密或對正不良、取樣不夠精確及使用電子濾波器來過濾雜訊等因素會造成相位誤差(phase error)，影響干涉圖譜之對稱性。以取樣不夠精確為例，當干涉儀並非在正確的零光程差點位置取樣，造成零光程差的參考點由 $\delta = 0$ 偏移到 $\delta = \varepsilon$ ，使得原本對稱於 $\delta = 0$ 干涉圖譜變為對稱於 $\delta = \varepsilon$ ，則干涉圖譜與傳統光譜之間的傅式轉換方程式變為:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta + \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-17)$$

為了過濾雜訊，光譜儀的電路系統中一般都會設置電子濾波器，而電

子濾波器作用的結果會導致對不同頻率的訊號產生相位延遲(phase lag)的現象，造成相位誤差。此相位延遲現象可用餘弦函數內引入一個額外的相位角 $\theta(\tilde{\nu})$ 來表示。因此實際上得到的干涉圖譜可表示為：

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

上式中的 $\theta(\tilde{\nu})$ 之效應相當於在理想的干涉圖譜中引入一正弦函數的成分，使得原本對 $\delta=0$ 對稱之干涉圖譜變得稍不對稱。而此相位誤差(非對稱於 $\delta=0$)干涉圖譜造成傅式轉換後所得之傳統光譜發生差異，數學式如下：

$$\begin{aligned} B''(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\ &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2-19)$$

$I''(\delta)$ 為有相位誤差之干涉圖譜， $B''(\tilde{\nu})$ 為經傅式轉換後之傳統光譜。由於相位誤差的關係使得傅式轉換後應只有實數部份之傳統光譜變成同時具有實數與虛數部份，造成所得之傳統光譜資訊不完整，如圖 2-5 (b)、(c)所示。因此，必須利用相位修正(phase correction)來修正此誤差。數學上，同時具有實數與虛數部份 $B''(\tilde{\nu})$ 可改寫為：

$$\begin{aligned} B''(\tilde{\nu}) &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu}) \\ &= |B''(\tilde{\nu})| e^{i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= \sqrt{\text{Re}(\tilde{\nu})^2 + \text{Im}(\tilde{\nu})^2} \cdot e^{i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= B(\tilde{\nu}) e^{i\theta(\tilde{\nu})} \end{aligned} \quad (2-20)$$

$B(\tilde{\nu})$ 即為僅有實數部份之正確傳統光譜。則有相位誤差之傳統光譜

$B''(\tilde{\nu})$ 與正確之傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 關係式可改為:

$$\begin{aligned} B(\tilde{\nu}) &= B''(\tilde{\nu})e^{-i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= [\text{Re}(\tilde{\nu}) + i\text{Im}(\tilde{\nu})] \cdot [\cos\theta(\tilde{\nu}) - i\sin\theta(\tilde{\nu})] \\ &= \text{Re}(\tilde{\nu})\cos\theta(\tilde{\nu}) + \text{Im}(\tilde{\nu})\sin\theta(\tilde{\nu}) \\ &\quad + i[\text{Im}(\tilde{\nu})\cos\theta(\tilde{\nu}) - \text{Re}(\tilde{\nu})\sin\theta(\tilde{\nu})] \end{aligned} \quad (2-21)$$

由於正確傳統光譜僅有實數部分，故式(2-21)之虛數部分為零，則可知相位角數學關係式為:

$$\theta(\tilde{\nu}) = \arctan\left[\frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})}\right] \quad (2-22)$$

因此，將有相位誤差之干涉圖譜進行傅式餘弦與正弦轉換後，利用式(2-22)，即可得到相位角，並代回式(2-21)，可進一步得到修正後之正確傳統光譜，如圖 2-5 所示。修正後的光譜為修正前的傅式餘弦與正弦轉換值個別乘上相位角的餘弦值與正弦值之總和。其數學式為:

$$\begin{aligned} B(\tilde{\nu}) &= B'(\tilde{\nu})e^{-i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= F_{\cos}\{I(\delta)\}\cos[\theta(\tilde{\nu})] + F_{\sin}\{I(\delta)\}\sin[\theta(\tilde{\nu})] \end{aligned} \quad (2-23)$$

此相位修正法稱為 Mertz method [12, 13]，亦為本實驗所使用之方法。

為了節省掃描時間及縮短傅式轉換運算量與時間，通常實驗僅擷取單邊之干涉圖譜，但是只有雙邊干涉圖譜可以給予正確相位修正資訊。因此實驗時於干涉圖譜 $\delta = 0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含

2n 數據點之雙邊干涉圖譜，如圖 2-6 所示，再將對稱區域進行傅氏轉換，以取得相位誤差資訊：

$$\begin{aligned}
 S(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta - \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta \quad (2-24) \\
 &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i\text{Im}(\tilde{\nu})
 \end{aligned}$$

其中 $A(\delta)$ 為所使用之削足函數，其有值範圍為對稱區域所對應的光程差位置。利用此短雙邊干涉圖譜可以獲得一個低解析度下相位角隨頻率變化之相位光譜(phase spectrum)，由於相位角 $\theta(\tilde{\nu})$ 隨頻率之變化緩慢，故可使用插值方法求得較高解析度之相位光譜。亦即實驗時不需得到完整之雙邊干涉圖譜，僅需利用短雙邊干涉圖譜所得之低解析度相位光譜配合插值法，便可得到實驗解析度之相位光譜，用以進行相位修正。

2.2.8 傅式轉換紅外光譜儀

一般的傅式轉換紅外光譜儀有三組不同光源之干涉儀，這三組不同光源共用分光鏡和移動鏡；三組光源包括連續波長的紅外光源、氬氬雷射以及連續白光光源，分別做為偵測樣品光譜、測量取樣點之相對光程差、定義零光程差位置之用途；三組光源干涉圖譜和傳統光譜如圖 2-7 所示。氬氬雷射提供波長為 632.8 nm 之單色光源，其干涉圖譜為一餘弦函數，如圖 2-7(b)所示。餘弦波每段波長有兩個零交叉點，

其固定間格為 316.4 nm。由於氦氖雷射提供的單色光源極為穩定，因此傅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，以此做為取樣間隔。由於氦氖雷射只能定義光程差的相對位置，因此利用白光光源干涉圖譜的最高點作為零光程差的位置的訂定。如圖 2-7(c)所示，連續波長的白光光源在 $\delta = 0$ 時為完全建設性干涉，光強度最大，而在 $\delta \neq 0$ 時強度迅速減弱，因此產生一個強而窄的訊號，並以此定位取樣的起始點。本實驗系統所使用之傅氏轉換紅外光譜儀(NEXUS 870, ThermoNicolet)是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準定位移動鏡的絕對位置。因此實驗時不需使用白光光源，可直接利用紅外光源(globalar)之干涉圖譜波峰位置，做為零光程差位置的訂定。

2.3 傅氏轉換紅外光譜儀優點

傅氏光譜儀相較於傳統分光式(dispersive)光譜儀有下列優點：

1. 多重波長之優點(multiplex advantage)

分光式光譜儀是利用光柵將多色光作色散後，調整光柵的角度使欲觀測的特定波長投影在出口狹縫上，因此同一時間內僅能偵測特定波長，如欲得到完整光譜須持續掃描不同波長才行，而干涉儀則是能在同一時間下偵測整個光區內的所有波長。因此若欲以相同解析度取得相同光區之光譜，利用傅氏轉換紅外光譜儀所需的偵測時間遠小於

分光式光譜儀。如果雜訊以隨機形式出現，則光譜訊雜比與掃描次數平方根成正比，因此在相同的實驗時間下，使用干涉儀可以進行多次掃描平均訊號來提高光譜訊雜比。此優點由 Fellgett 提出，亦稱 Fellgett 優點[7]。

2. 高光通量優點(throughput advantage)

干涉儀並不像分光式光譜儀使用光狹縫與光柵等裝置，而僅利用光圈限制光束之散射角，其光通量遠高於單光儀，即偵測器所能量測之訊號比傳統光譜儀大，能提高偵測靈敏度。此優點由 Jacquinot 提出，故又稱 Jacquinot 優點[14]

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

傳統分光光譜儀是藉由光柵掃描取得光譜，為了確定光柵轉動角度所對應的波長與實際值是否一致，因此必須利用標準樣品所產生的已知譜線來進行校正。此外，光柵旋轉的穩定度以及狹縫的控制亦會影響波數的正確性。干涉儀的波數正確性是來自光程差的準確性，干涉儀利用頻率極為穩定的氦氖雷射標定光程差，干涉圖譜經由傅氏轉換後可得到波數準確度達 0.001 cm^{-1} 之傳統光譜。因此干涉儀在波數的準確度遠高於分光式光譜儀，且不需再進行波數校正工作。此優點為 Connes 提出，又稱 Connes 優點[15]

4. 高解析度之優點(high resolution advantage)

傳統分光式光譜儀解析度決定於狹縫寬度與光柵的刻痕密度，其解析度一般不易優於 0.1 cm^{-1} 。干涉儀解析度則是與光程差之最大值成反比，即為與移動鏡移動距離的兩倍成反比，關係式如下：

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{1}{\delta_{\max}} \quad (2-25)$$

目前市售的傅式轉換光譜儀解析度可達 10^{-3} cm^{-1} ，遠大於分光式光譜儀。

5. 抑制散逸光(stray-light)之優點

傳統分光式光譜儀利用光柵分光，非單光儀設定之波長容易從出口狹縫射出並被偵測器偵測到，此稱為散逸光(stray-light)。對於分光式光譜儀而言很難降低散逸光。然而當干涉儀掃描時，前後移動的移動鏡會對偵測訊號加以調頻(modulation)。例如，移動鏡以移動速率 v 掃描時，對波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光源而言，偵測器測得之調頻(modulation)訊號的頻率為 $f = 2v\tilde{\nu}$ 。故選擇適當的電子濾波器除去其他頻率範圍的訊號，可有效的抑制散逸光。

6. 靈活且廣泛應用(versatile)之優點

傅式轉換光譜儀只需更換不同光區下適宜之光學元件，便可偵測遠紅外光、中紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區的光譜。此外，搭配其他原件，例如：氣相層析儀(GC)、高效能液相層析儀(HPLC)、

質譜儀(MS)等，即可應用於其他定量、定性分析。

2.4 時域解析傅式轉換紅外光譜法

一般的傅式轉換紅外光譜儀掃描一張完整的干涉圖譜所需時間至少要數十毫秒到數分鐘，因此並不適用於觀測瞬態訊號，對於生命期短暫的分子，例如：自由基、反應中間物、弱鍵結分子及高激發態分子等，都無法進行偵測。目前已發展許多技術來改進此不足，使得傅式轉換紅外光譜儀得以進行瞬態物種的偵測並具有時間解析的功能，以利光譜學、化學動力學、動態學等研究。各種時間解析傅式轉換光譜法之相關實驗技術介紹如下：

1. 連續式掃描模式(continuous-scan mode)

連續式掃描模式是指掃描干涉圖時，移動鏡為連續地移動。下列為各種不同技術在連續式掃描模式下得到時間解析光譜的方法：

(1) 氣流管(flow tube)法

氣流管法是藉由調整氣流管內氣體的流速或是伸縮管的位置來改變氣體開始混和到偵測區域之間的距離，意即隨著流速或位置的改變，混合氣體到達偵測器時的時間會有所改變，因此偵測器可偵測到混合氣體在不同反應時間下的光譜。然而，此方法的時間解析度受限於移動鏡掃描來回一次所需的時間，因此僅在毫秒(ms)的範圍，對於更快的反應變化，則無法偵測，且每次測量僅能得到一個時間點下的光譜

[16, 17, 18, 19]。

(2) 快速掃描法(rapid scan)

快速掃描法是直接利用移動鏡快速掃描，其時間解析度為一次或數次快速掃描所需的時間，故增加移動鏡的移動速率可提高時間解析度，但移動速率上限會受限於移動鏡在快速移動中的穩定度，因此利用快速掃描可達到的時間解析度也只有數十毫秒(ms) [20]，且訊雜比通常較差。

(3) 同步式掃描(synchronous scan)

此方法為移動鏡持續的移動，並於每個零交叉點送出脈衝訊號觸發雷射使反應開始，並在固定延遲時間擷取訊號[21, 22, 23, 24]。以本實驗系統所使用的傅氏轉換紅外光譜儀為例，其移動鏡的最小移動速率約為 0.02 cm s^{-1} ，即每秒會通過 1264 個零交叉點。目前的高能量脈衝式雷射很難產生如此高重複頻率且強度足夠又穩定之雷射光。此外，在如此高重複頻率的操作下，反應系統內的樣品更新速度也要提高，否則會有產物累積的問題，但如此高的樣品更換速度不易滿足。在同步式掃描模式下，移動鏡移動速率之穩定性亦是造成誤差的問題之一。

(4) 非同步式掃描(asynchronous scan)

非同步式掃描是利用移動鏡重複地掃描，而光解雷射則以另一重

複頻率觸發。每次在雷射觸發起始反應後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃描後，將訊號組合成干涉圖並經由傅式轉換得到傳統光譜。此法優點是反應觸發無須與移動鏡到達零交叉點的時間同步，可避免同步式掃描對光解雷射的高重複頻率之要求。然而缺點是每一次實驗僅能得到單一延遲時間下的光譜，無法一次得到所有反應觸發後不同時間下的光譜[25]。故利用同步式掃描對於動力學的研究仍有許多限制。

2. 步進式掃描模式(step-scan mode)

干涉儀在步進式掃描模式下，其移動鏡並非連續式地移動，而是由電子儀器精準控制移動鏡定位在氦氖雷射干涉譜的零交叉點上，待移動鏡穩定靜止後，便開始觸發反應擷取訊號，並可多次觸發反應平均訊號以提升訊雜比。在此一特定定點偵測完畢後，移動鏡會移動到下一個取樣點(零交叉點)的位置，並重複上述步驟。待掃描程序完成後，電腦會重新組合訊號，即可得到不同反應時間下的光譜[26, 27, 28, 29, 30]。

步進式掃描模式示意圖如圖 2-8。當移動鏡移動停在 x_1 位置時，待反應被觸發後，偵測器擷取不同時間點下的訊號陣列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、.....、 $I(x_1, t_m)$ 。接著移動鏡會移動到 x_2 位置，並取得訊號陣列 $I(x_2, t_1)$ 、 $I(x_2, t_2)$ 、 $I(x_2, t_3)$ 、.....、 $I(x_2, t_m)$ 。重複上述

步驟至擷取訊號程序完成，即可得到光強度在各個定位點隨時間變化的二維訊號陣列。最後，重組此二維訊號陣列後，便可以得到在反應時間 t_i 下的訊號陣列 $I(x_1, t_i)$ 、 $I(x_2, t_i)$ 、 $I(x_3, t_i)$ 、.....、 $I(x_n, t_i)$ 即相當於在反應時間 t_i 下所測得的干涉圖譜。將不同反應時間下 t_1 、 t_2 、 t_3 、.....、 t_m 之干涉圖譜進行傅式轉換即可得到具有時間解析之傳統光譜。

在步進式掃描模式中，移動鏡是停留在固定位置上，偵測訊號隨時間之變化，其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件之響應時間(response time)，而偵測反應時間的下限則受限於偵測器之 RC 電路(RC circuit)充放電時間周期，時間解析度則與干涉儀數位化電子元件擷取速度有關，大約在數十奈秒(ns)到數十微秒(μ s)範圍內。

由於氦氖雷射波長為 632.8 nm，即每個零交叉點相距 316.4 nm。依據 Nyquist criterion，凡周期性信號的不連續取樣，其取樣頻率需大於或等於該信號頻率的兩倍。當移動鏡在每一個氦氖雷射之零交差點停留取樣，其取樣波數為 31605 cm^{-1} ，代表能正確地描述的波段範圍為 $0\text{--}15802 \text{ cm}^{-1}$ 。由式(2-8)可知固定間隔取樣方式使得干涉圖譜經傅式轉換後所得之光譜會依照 $\frac{1}{\Delta x}$ 的週期重複出現，代表同時得到範圍為 $0\text{--}15802 \text{ cm}^{-1}$ 、 $15802\text{--}31604 \text{ cm}^{-1}$ 、 $31604\text{--}47406 \text{ cm}^{-1}$... 等光譜，由

於紅外光區的波段範圍約 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ，因此可知所測得光譜之光區範圍在 $0\text{--}15802\text{ cm}^{-1}$ 之內，且沒有其他光區的疊合干擾。有時實驗中僅需擷取某段光區之光譜，故不必於每個氦氖雷射之定位點進行取樣以得到所有波段之光譜。為了節省取樣時間，實驗中可以使用跳點取樣(under-sampling)方式進行掃描，即移動鏡不在每一個氦氖雷射的零交叉點皆停留取樣，而是固定每間隔數個零交叉點才停留取樣，可大量減少取樣的數目以縮短實驗時間，但仍不損失光譜資訊。舉例來說，若每兩個零交叉點才取樣，代表偵測的波段範圍為 7901 cm^{-1} ，可量測 $0\text{--}7901\text{ cm}^{-1}$ 、 $7901\text{--}15802\text{ cm}^{-1}$ 之光區。若每三個零交叉點才取樣，代表偵測的波段範圍為 5276 cm^{-1} ，可量測 $0\text{--}5276\text{ cm}^{-1}$ 、 $5276\text{--}10534\text{ cm}^{-1}$ 及 $10534\text{--}15802\text{ cm}^{-1}$ 之光區。因此，在相同的光譜解析度下，欲測量的光區越窄，移動鏡可跳過的零交叉點越多，即取樣的個數減少，將縮短更多實驗時間。而為了避免非偵測光區之光譜會疊合至欲偵測光區的光源訊號中，造成光譜失真的狀況。使用跳點取樣方式掃描時，必須加入濾光片(optical filter)將欲偵測光區以外的光源完全濾掉。例如實驗光區為 $5276\text{--}10534\text{ cm}^{-1}$ ，則必須加入光穿透範圍等於或小於 $5276\text{--}10534\text{ cm}^{-1}$ 之濾光片，以避免波段範圍為 $0\text{--}5276\text{ cm}^{-1}$ 以及 $10534\text{--}15802\text{ cm}^{-1}$ 訊號疊合至波段範圍為 $5276\text{--}10534\text{ cm}^{-1}$ 光譜中，造成不必要的譜線干擾。

移動鏡移動到下一個取樣點時，需要時間待其穩定靜止，此段時間稱為定位時間(settling time)。定位時間長短與移動鏡之移動速率與取樣間隔有關，通常在數十到數百毫秒的範圍內。本實驗系統使用的步進式傅氏轉換紅外光譜儀的移動鏡位置之準確度可達 $\pm 0.2 \text{ nm}$ [31]。在移動鏡移動速度為 1.8988 cm s^{-1} 的設定下，當移動鏡於每個定位點取樣時，需 40 ms 待移動鏡穩定。當移動鏡之跳點取樣間隔數為 10 到 20 的範圍內時，其定位時間通常設定在 150–250 ms。若跳點取樣間隔數取數大於 20，則定位時間通常設在 300–600 ms 之範圍內。

2.5 步進式時域解析傅氏轉換紅外吸收光譜法

目前為止，步進式時域解析傅氏轉換紅外光譜儀已發展相當成熟，但主要運用於放光光譜法，用以偵測光激發分解反應[32, 33]及雙分子反應(bimolecular reaction)之激發態分子之放光光譜[34, 35]。相較於放光光譜法，吸收光譜法的發展則較為緩慢，原因主要是放光光譜法是由零背景的環境中觀測微弱的放光訊號，吸收光譜法則是在極大的背景訊號下觀測微小改變量，靈敏度相對較差。當分子在基態比在激發態有較大的佈居數(population)分佈時，可利用吸收光譜法進行研究。與放光光譜法相比，吸收光譜法的優勢在於獲得化學反應中間物之基態吸收光譜以進行反應中間物的鑑定。

由於吸收光譜法必須在極大的背景訊號下測量極微小的訊號變

化，因此利用背景訊號與訊號變化量分開擷取模式能使測量的靈敏度上升。本實驗系統的偵測器利用 dc 耦合(dc-couple)及 ac 耦合(ac-couple)的方式偵測訊號；dc 耦合訊號為系統的背景訊號並提供相位資訊，ac 耦合訊號則是反應觸發前與觸發後偵測器所測得之光強度的變化量於不同的反應時間點下。訊號處理過程如圖 2-9 所示。當移動鏡停留到取樣點上時，偵測器會先以 dc 耦合的方式擷取樣品尚未受到雷射激發前的紅外光強度，當 dc 耦合訊號擷取完畢後，光譜儀主導觸發雷射系統以起始(ignite)反應槽內的樣品產生光化學反應，此時偵測器會以 ac 耦合的方式擷取反應觸發前與觸發後光強度在不同時間點下的變化量。在此取樣點上可觸發多次反應以平均訊號。接著移動鏡會到下一個取樣點，並重複上述步驟。因此在每個特定的光程差 g 可測得一個 dc 訊號 $I_0(g)$ 與一組 ac 訊號陣列 $\Delta I_g(t)$ ，當掃描完畢後可得到一組 dc 訊號陣列 $I_0(x)$ 與一個二維 ac 訊號陣列 $\Delta I_x(t)$ 。此組 dc 訊號陣列 $I_0(x)$ 即為樣品未受到雷射激發前的靜態(static)干涉譜 $I_0(x)$ ，經由傅式轉換後可得樣品的背景光譜(raw spectrum) $S_0(\tilde{\nu})$ 與相位資訊 $\phi(\tilde{\nu})$ ，後者可用於 ac 耦合訊號的相位修正。而二維 ac 訊號陣列 $\Delta I_x(t)$ 經重新排列之後可得到一系列特定時間間格的干涉譜之變化訊號陣列 $\Delta I_t(x)$ ，經由傅式轉換與相位修正後，即可得到一系列特定時間間格的光譜強度的變化量 $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ ，並依照下式計算其差異吸收光譜

(difference absorption spectrum) :

$$\begin{aligned}\Delta A_t(\tilde{\nu}) &= -\log\left[\frac{S_0(\tilde{\nu}) + \Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})}\right] \\ &= -\log\left[1 + \frac{\Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})}\right]\end{aligned}\quad (2-26)$$

因此，當反應被觸發後新產物生成並吸收紅外光， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為負值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 呈現正值，則在差異吸收光譜中將觀測到波峰向上的譜帶；反之當反應物消失時， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為正值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 呈現負值，則在差異吸收光譜中是觀測到波峰向下的譜帶。



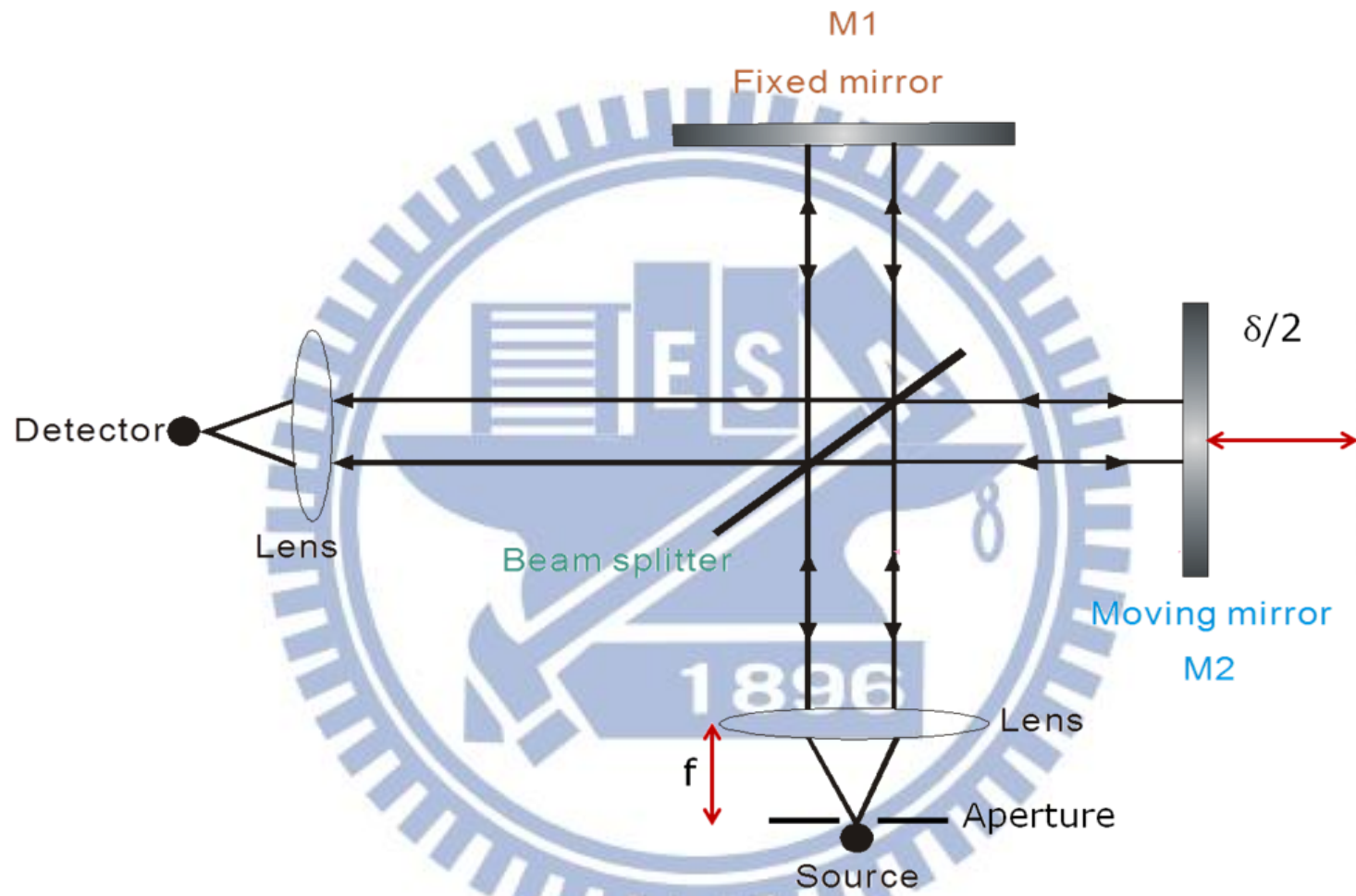


圖 2-1 Michelson 干涉儀之基本構造。其主要由分光片、固定鏡及移動鏡所組成。

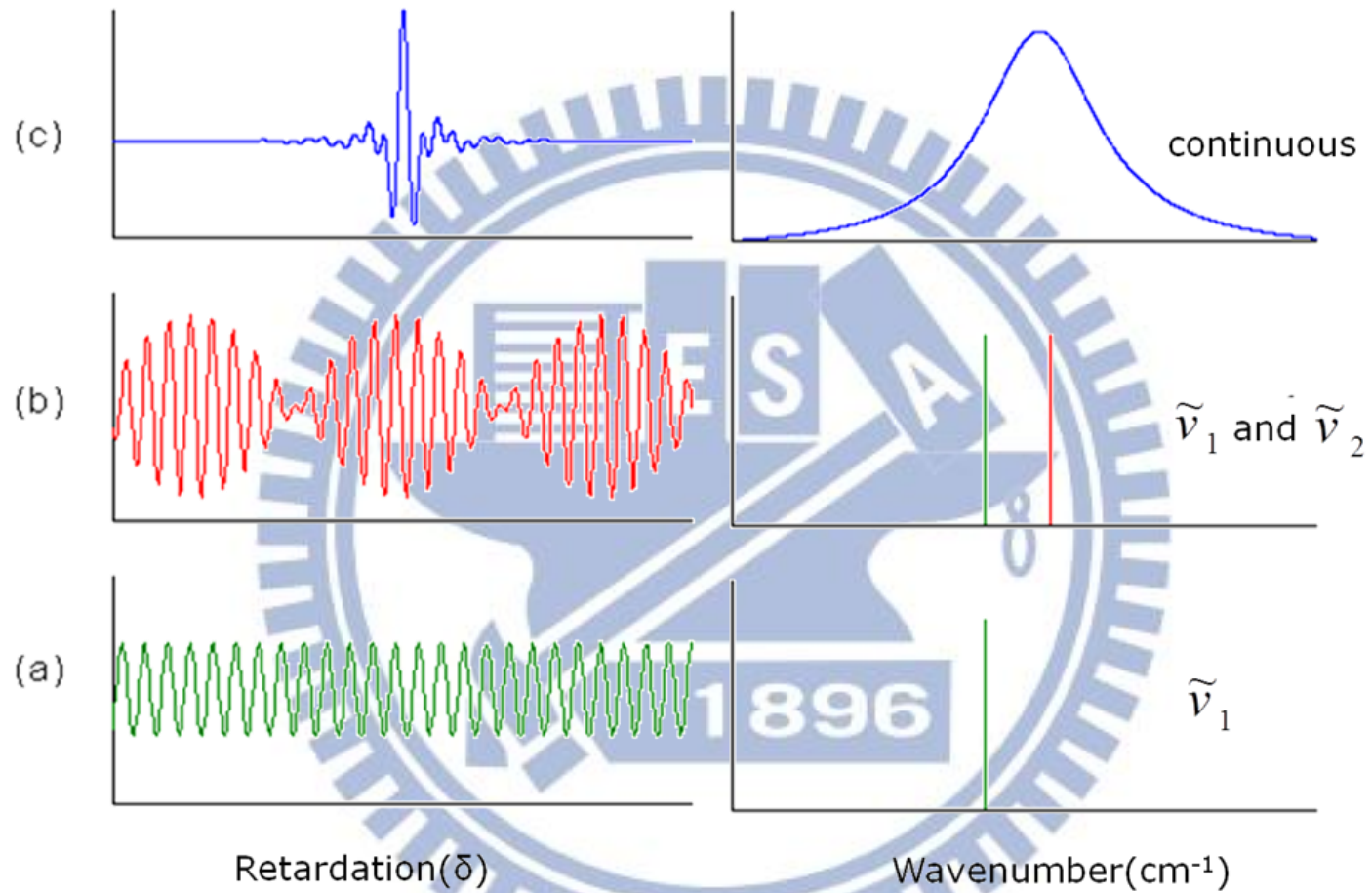


圖 2-2 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉譜(左側)。

(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。

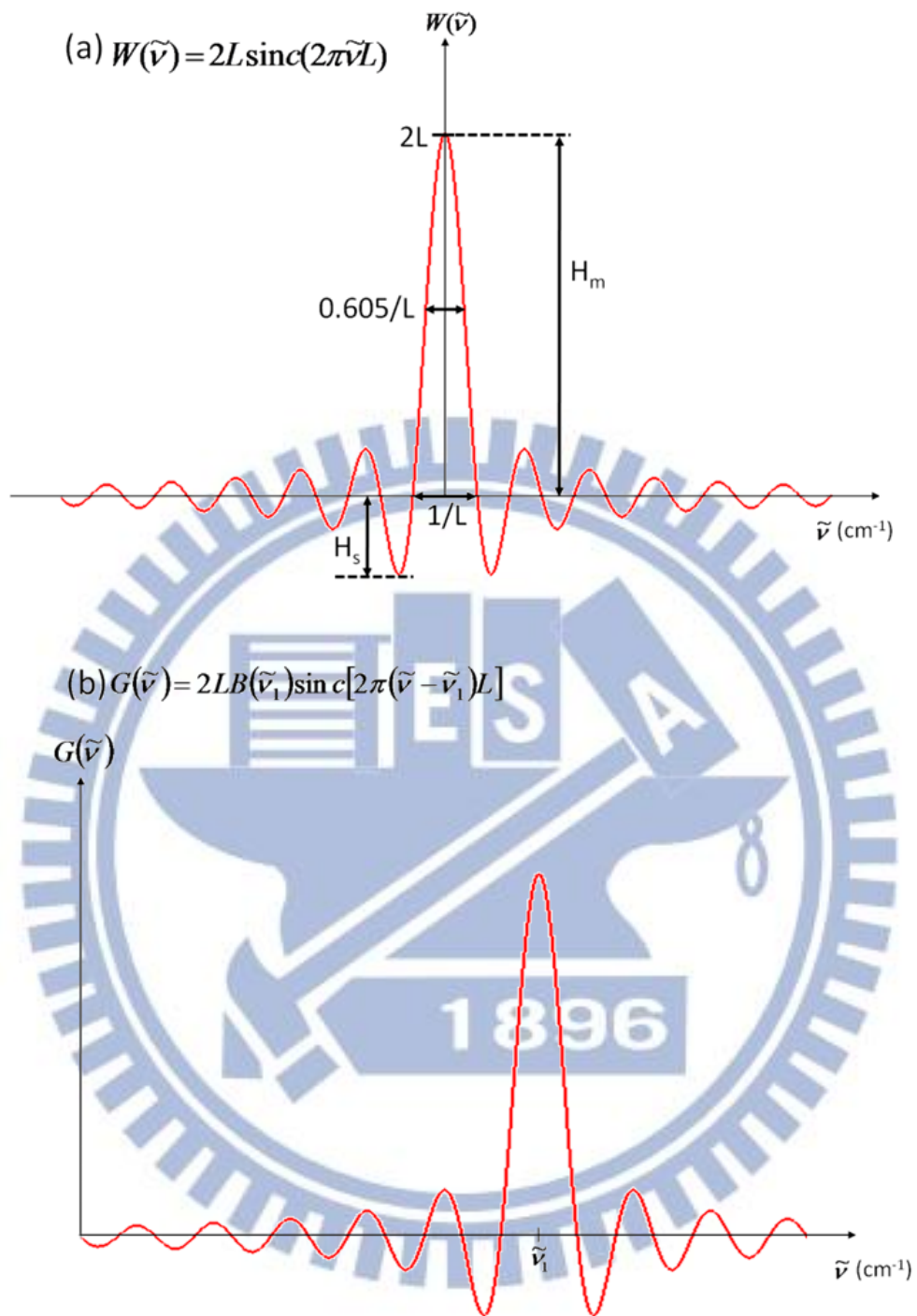


圖 2-3 匣式截斷函數進行傅氏轉換後之儀器譜線形狀函數。

- (a) 匣式截斷函數進行傅氏轉換後之圖譜，其波形為 sinc 函數；
- (b) 移動鏡在有限位移 $\pm \frac{L}{2}$ 下，單色光波數為 $\tilde{\nu}_1$ 之干涉圖譜乘上匣式截斷函數後經傅氏轉換得到之傳統光譜。

$$A(\delta) = 0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right) \quad \text{當 } |\delta| \leq L$$

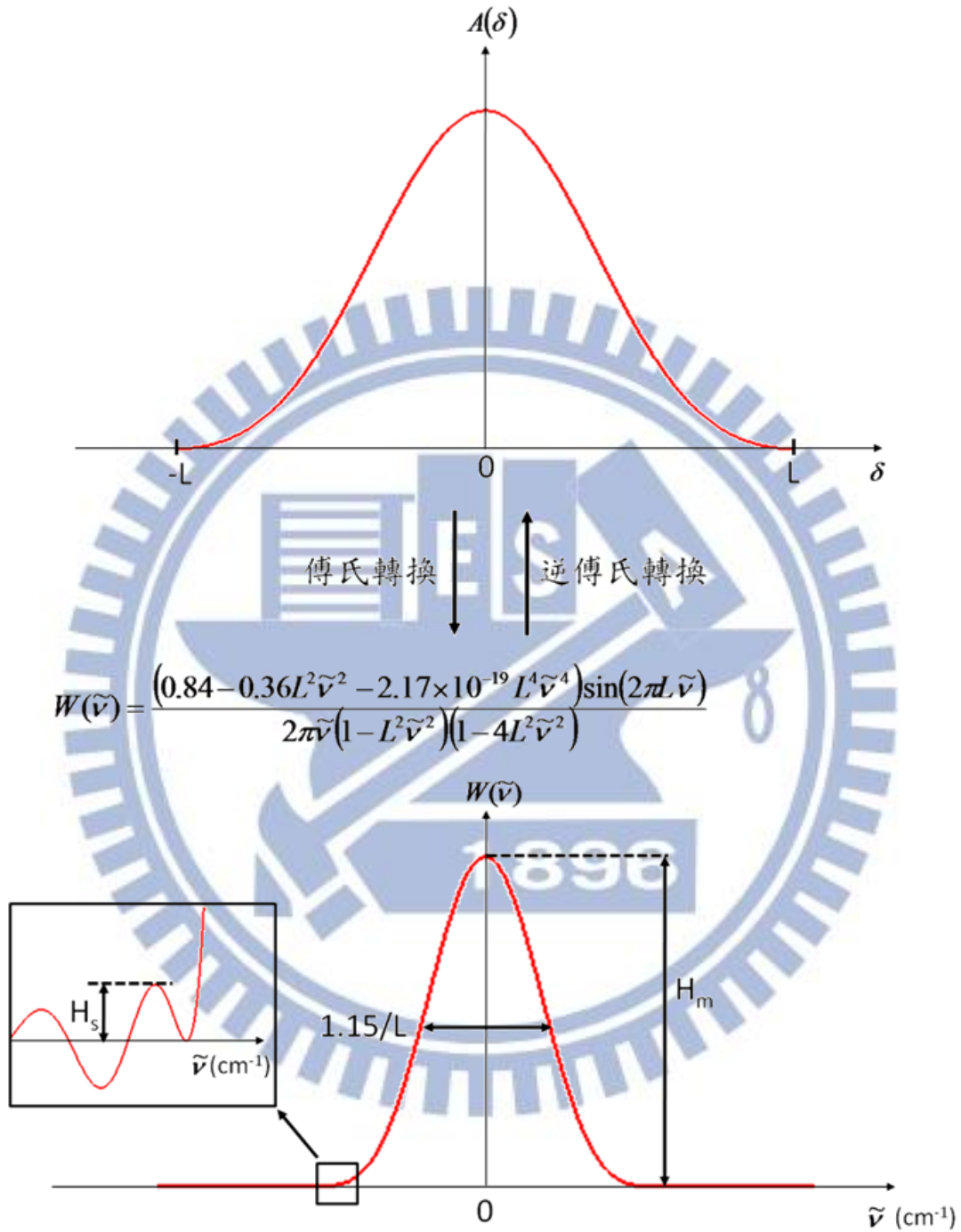


圖 2-4 Blackman 函數 $A(\delta)$ 與其經傅氏轉換後得到之儀器譜線形狀函數 $W(\tilde{\nu})$ 。

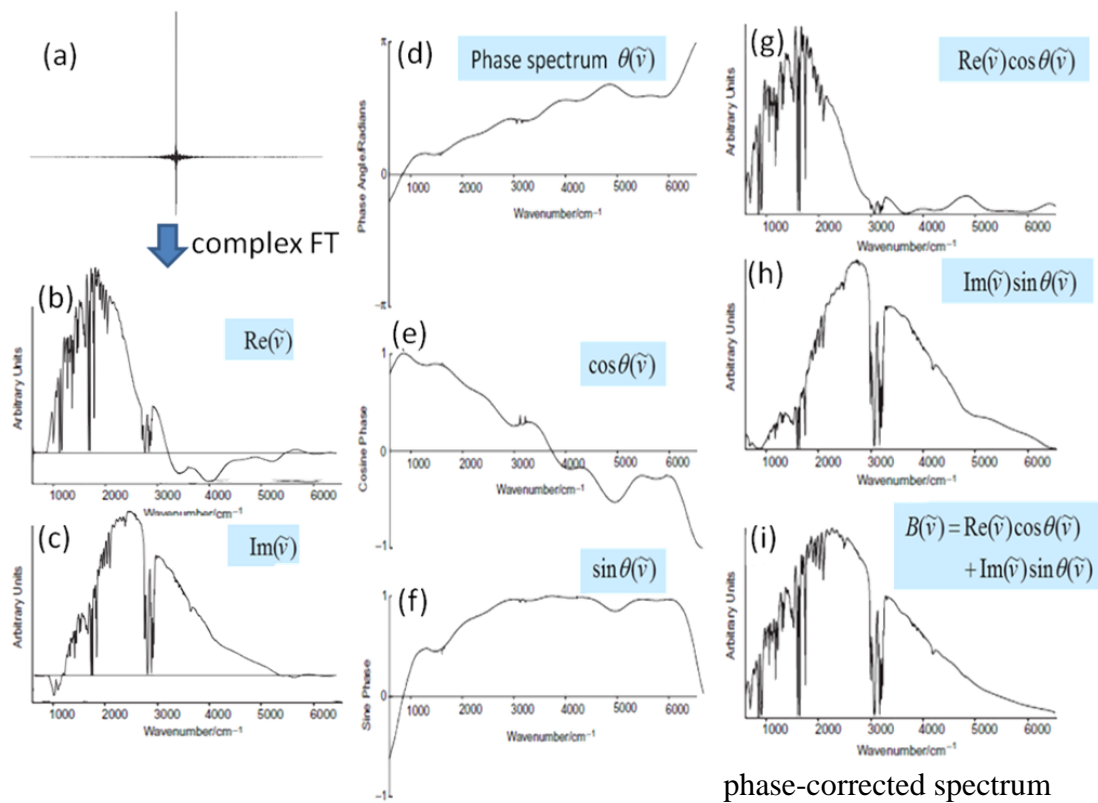


圖 2-5 未經相位修正之傳統光譜、相位光譜(phase spectrum)與經相位修正(phase correction)後之傳統光譜；資料取自參考資料[1]章節 4.4。
 (a) 有相位誤差之干涉圖譜 $I''(\delta)$ ；(b) 未經相位修正傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 之實數部分；(c) 未經相位修正傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 之虛數部分；(d) 利用干涉圖譜進行傅式餘弦與正弦轉換所得各個波數下的相位角，即相位光譜(phase spectrum)；(e) 各波數下之相位角餘弦值；(f) 各波數下之相位角正弦值；(g) 修正前之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 的實數部分與相位角餘弦值的乘積；(h) 修正前之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 的虛數部分與相位角正弦值的乘積；(i) 經相位修正後之傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 。

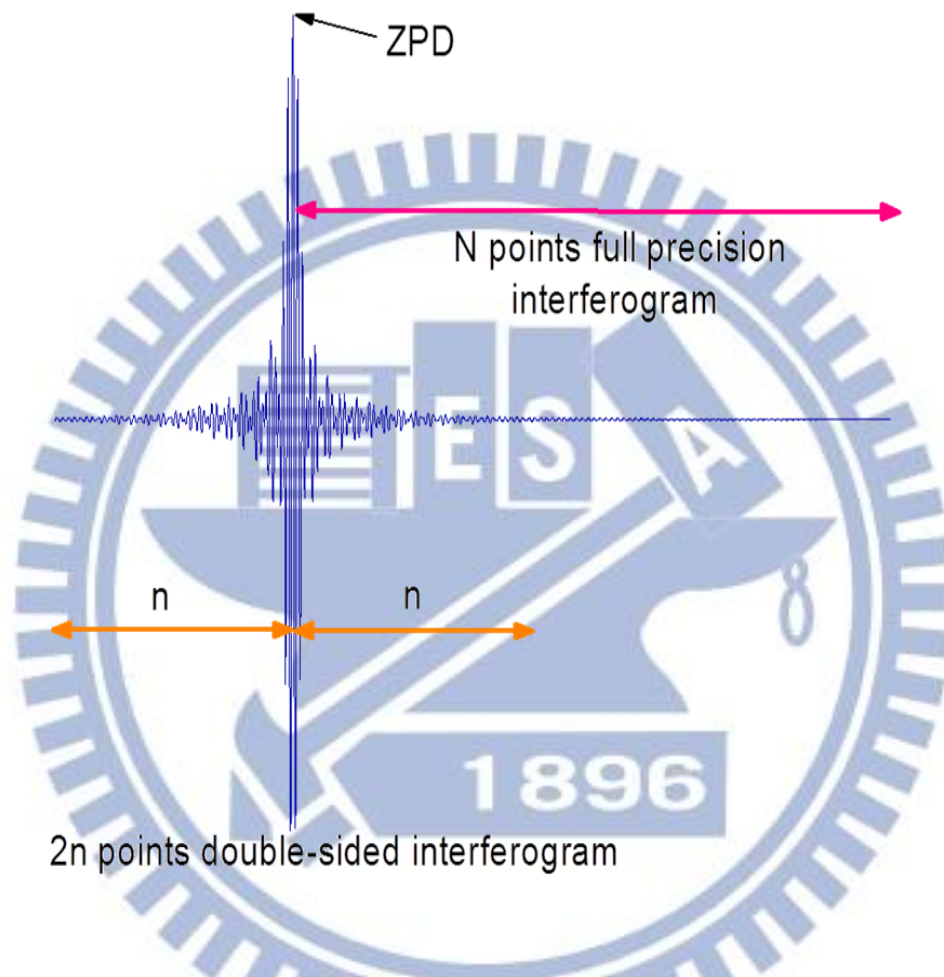


圖 2-6 干涉圖譜之取樣範圍示意圖。實驗時擷取單邊含有 N 個數據點之干涉圖譜，並在零光程差點左邊多取 n 個數據點以進行相位修正。

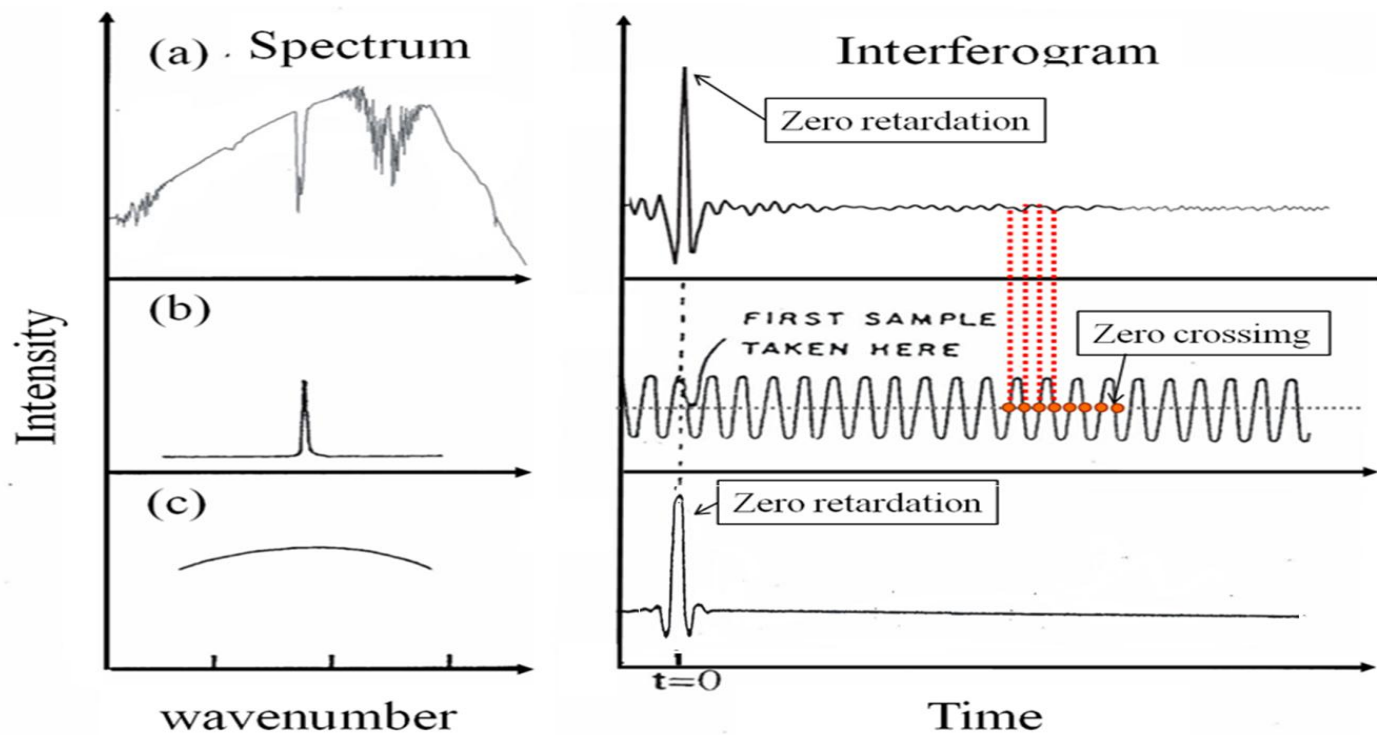


圖 2-7 干涉圖譜(右側)及其對應之傳統光譜(左側)。(a) 連續波長之紅外光源；(b) 氦氖雷射，其波長為 632.8 nm；干涉圖中的實心圓點為零交叉點，每個零交叉點相隔 316.4 nm，傅式轉換紅外光譜儀即以零交叉點作為取樣點，擷取訊號(紅色虛線所示)(c) 連續波長之白光光源。

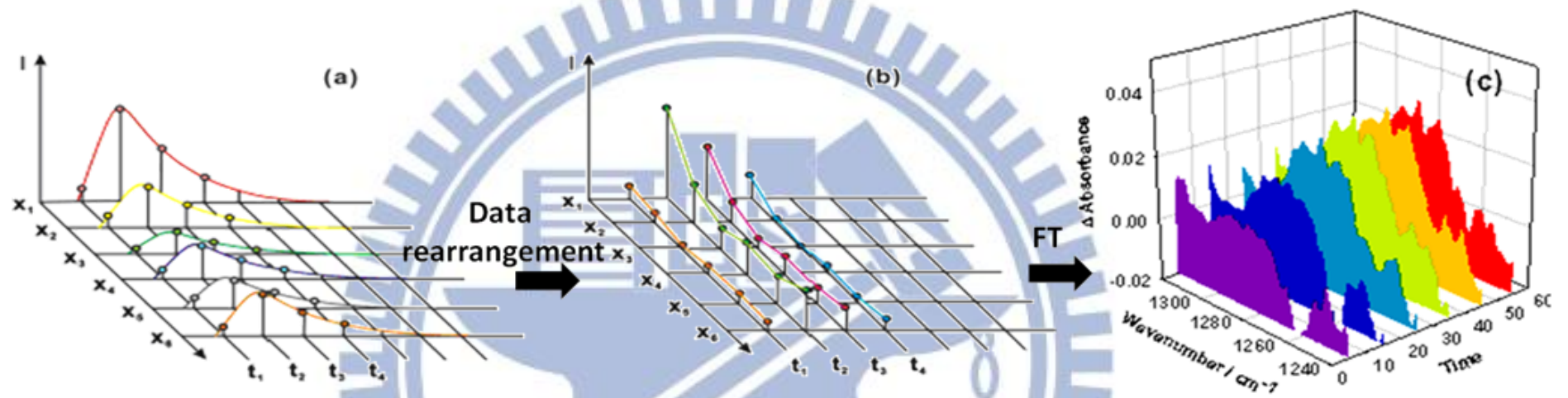


圖 2-8 步進式掃描模式取樣示意圖。其中 x_i 為光程差， t_i 為反應時間， I 為訊號強度。(a) 各曲線即移動鏡在光程差為 x_i 時擷取之時間解析訊號 $\Delta I_x(t)$ ；(b) 各曲線表示數據重組後在不同反應時間 t_i 下之干涉圖譜 $\Delta I_t(x)$ ；(c) 干涉圖譜經傅氏轉換後得到在不同反應時間 t_i 下之傳統光譜。

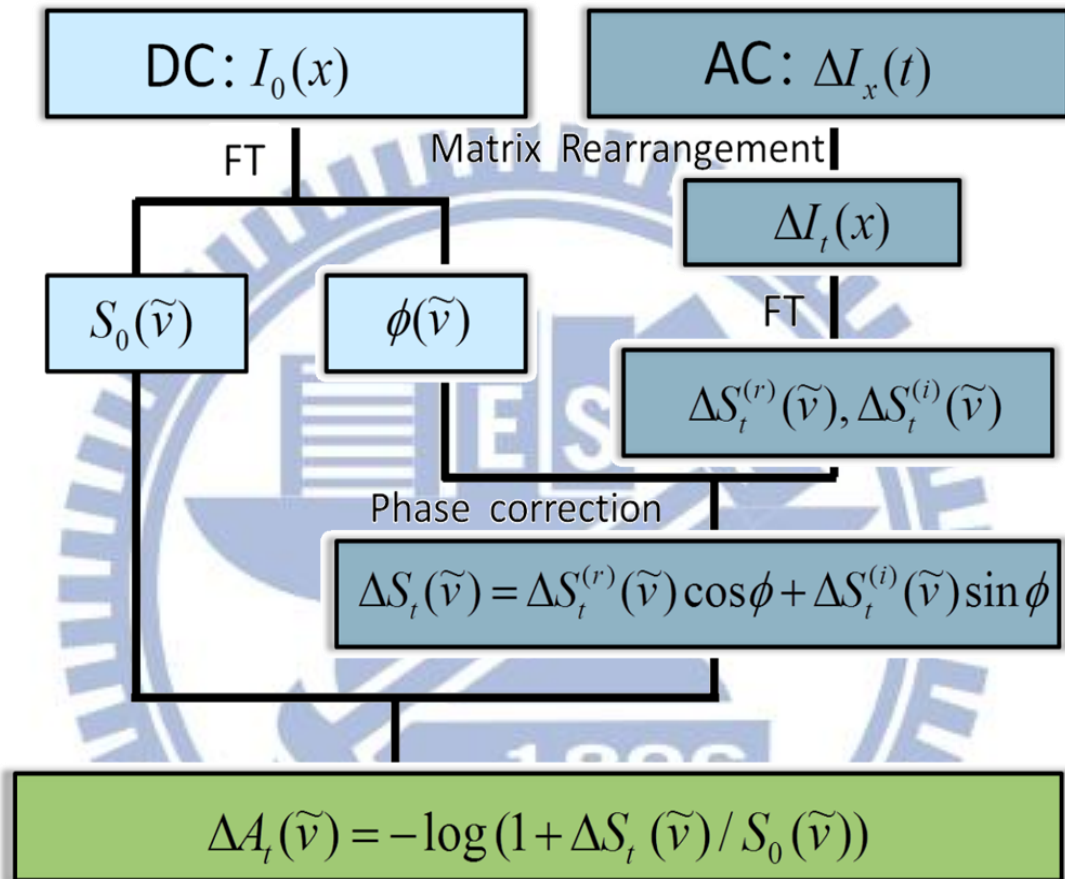


圖 2-9 利用 dc 耦合與 ac 耦合訊號得到差異吸收光譜之步驟示意圖。dc 耦合訊號 $I_0(x)$ 提供背景光譜 $S_0(\tilde{\nu})$ 及相位資訊 $\phi(\tilde{\nu})$ ，ac 耦合訊號 $\Delta I_x(t)$ 則為反應起始前與起始後光強度在不同反應時間下的變化量。

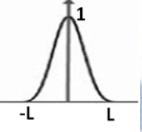
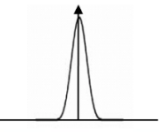
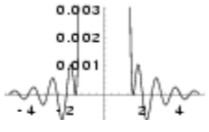
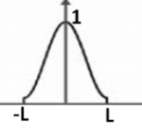
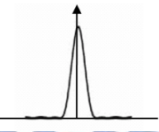
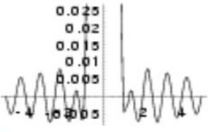
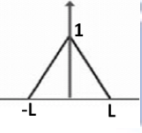
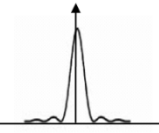
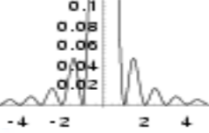
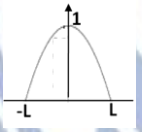
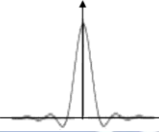
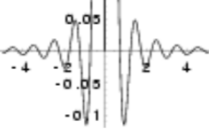
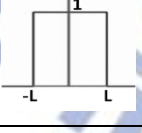
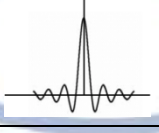
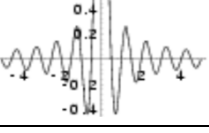
Apodization Function		Instrument Function		Instrument Function Side Lobes	
Blackman $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m}\right = 0.12\%$
Hamming (Happ-Genzel) $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m}\right = 0.73\%$
Triangular (Bartlett) $1 - \frac{ \delta }{L}$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m}\right = 4.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.59}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m}\right = 8.62\%$
Uniform 1			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m}\right = 21.72\%$

表 2-1 幾種常見之削足函數與其對應之譜線形狀函數。 $\Delta\nu_{1/2}$ 為主峰之半高寬。 L 為移動鏡所能到達之最大光程差($-L \leq \delta \leq L$)。而 $|H_s/H_m|$ 為側波最大振幅值 H_s 與主峰高度 H_m 之百分比絕對值。圖取自 Ref. 11。

參考文獻:

- [1] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press **1996**.
- [2] P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3042 (1998).
- [3] P. Y. Chen and R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.* **51**, 580 (1997).
- [4] J. Eberhard, P. S. Yeh, and Y. P. Lee, *J. Phys. Chem.* **107**, 649 (1997).
- [5] G. V. Hartland, D. Qin, H. L. Dai, A. Simon, and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [6] A. A. Michelson, *Phil. Mag. Ser. 5*, **31**, 256 (1891).
- [7] P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
- [8] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [9] A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- [10] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy*, 1st edition, Wiley-VCH (2001).
- [11] http://bbs.sachina.pku.edu.cn/Stat/Math_World/math/a/a279.htm.
- [12] L. Mertz, *Transformation in Optics*, Wiley, New York (1965).
- [13] L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
- [14] P. Jacquinot, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
- [15] J. Connes and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
- [16] D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
- [17] E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).

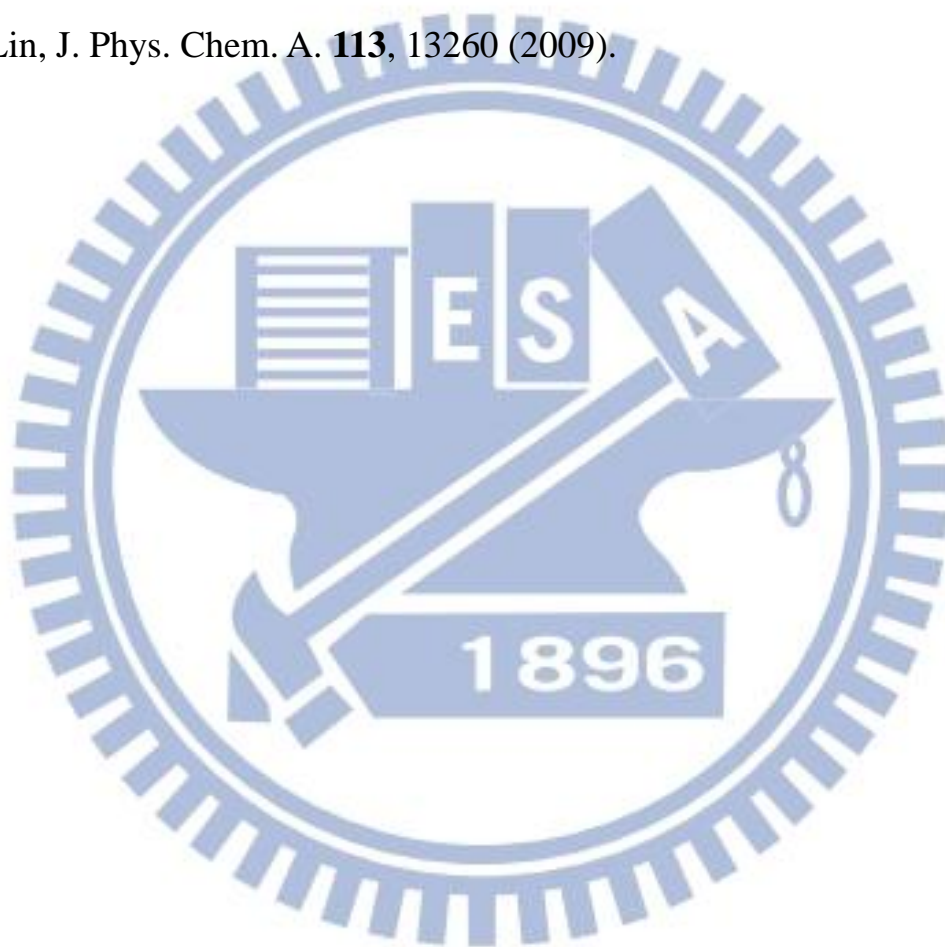
- [18] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).
- [19] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.* **102**, 9715 (1998).
- [20] L. Mertz, *Astron. J.* **70**, 548 (1965).
- [21] E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **92**, 5387 (1988).
- [22] P. W. Seakins and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **96**, 4478 (1992).
- [23] P. W. Seakins, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **97**, 5633 (1993).
- [24] C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
- [25] K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.* **46**, 560 (1992).
- [26] R. E. Murphy, F. H. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1974).
- [27] R. A. Palmer, C. J. Manning, J. A. Rzepiela, J. M. Widder, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
- [28] G. V. Hartland, W. Xie, and H. L. Dai, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [29] D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
- [30] G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
- [31] E. Y. Jiang, *Spectroscopy (Eugene, Or.)* **17**, 22 (2002).
- [32] S. K. Yang, S. Y. Liu, H. F. Chen, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **123**,

224304 (2005).

[33] A. Bagchi, Y. H. Huang, Z. F. Xu, P. Raghunath, Y. T. Lee, C. K. Ni, M. C. Lin, and Y. P. Lee, *Chem. Asian J.* **6**, 2961 (2011).

[34] K. S. Chen, S. S. Cheng, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **119**, 4229 (2005).

[35] H. C. Chiang, N. S. Wang, S. Tsuchiya, H. T. Chen, Y. P. Lee, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 13260 (2009).



第三章 實驗裝置、步驟與條件

本實驗主要目的為觀測瞬態分子之吸收光譜，實驗流程概念為利用雷射光觸發反應槽內樣品之光化學反應以產生待測之瞬態分子，並與大量淬熄體(quencher)碰撞將待測分子淬熄至基態，利用步進式傅式轉換紅外光譜儀配合多重吸收槽(White cell)擷取光譜。完成光譜擷取程序後，分析不同反應時間下的吸收光譜，可得到瞬態分子在基態之紅外吸收光譜以及後續相關之反應機構與反應動力學等資訊。

3.1 實驗裝置

本實驗系統裝置主要分成四個部分：雷射系統、反應系統與相關管路、偵測系統及數據擷取與儀器時序控制系統。圖 3-1 即為本實驗系統之儀器裝置示意圖。各系統茲分述如下：

3.1.1 雷射系統

本實驗使用氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser, Lambda Physik, LPX110i)，利用波長為 248 nm 雷射光光解前驅物並產生光化學反應。在迷你控制器(mini controller)中輸入不同電壓值以改變雷射腔內激發電壓，可改變雷射輸出能量大小，電壓設定最大值為 23 kV。每發雷射光束到達反應槽的窗口前最高能量可達 95 mJ (23 kV)，其光束面積為 1 cm (寬) × 2 cm (長) 的長方形。吾人使用一平面鏡反射鏡置於反應槽後方的光窗(window)外，用來反射雷射光以增加雷射光在反應槽

內之光解路徑長，提高光解效率，增加訊號強度。

3.1.2 反應系統與管路架設

不鏽鋼反應槽置於光譜儀之樣品室中，其體積約為 1600 cm^3 。如圖 3-2 之反應槽設計示意圖所示，反應槽於雷射光入射方向(x 軸方向)前後兩側各別裝有長方形石英(quartz)光窗，其長寬各為 12.5 與 3.0 cm，使雷射光可入射反應槽。反應槽底座(z 軸方向)則裝有兩片材質為 BaF_2 的 1 吋圓形光窗，能使偵測樣品之紅外光導入及導出反應槽。反應槽上方(z 軸方向)則是連接至乾式真空幫浦(dry pump, TAIKO, model SLT-333P)，抽氣速率為 800 L min^{-1} 。反應槽側面接上兩個電容式壓力計，用來測量系統壓力，其最大讀數(full scale)分別為 10 Torr (MKS, model 622A)及 1000 Torr (MKS, model 122AA)。

氣體反應物流動方向(y 軸方向)是與雷射入射方向垂直，氣體反應物經由一具有數個刺穿小洞之鐵氟龍(teflon)圓環進入反應槽內，如此可使樣品較均勻的散佈於反應槽內，以避免發生擾流(turbulence flow)現象使光譜雜訊增加。氣體反應物的流量是利用針閥(needle valve)控制，並以質量流量器(mass flow transducer, MKS, model 0258C, 1000 sccm)進行流量測量。

反應槽具有夾層設計，其目的在於可通入高溫或低溫流體來改變反應槽內氣體之溫度。反應槽內設置一熱偶(thermocouple)溫度計用來

測量反應槽內氣體的實際溫度。反應槽內石英光窗下方放置鐵氟龍擋板，使部分惰性氣體進入反應槽時能快速流過光窗以清洗(purge)石英光窗，避免反應物經雷射光解後產生的碳化物附著於石英光窗上，使雷射光穿透率降低。

由於實驗中所產生的瞬態分子濃度極低，為了增加瞬態產物的光吸收度，反應槽內放置一組多重反射鏡(Infrared Analysis, model M-3-8V)來增加紅外光之吸收路徑長度。如圖 3-3 所示，此多重反射鏡為一組 White cell 包含鏡架與三片表面鍍金且曲率半徑皆為 20 cm 之球面鏡。下方鏡架上為由一球面鏡切割成 T 型(圖 3-3 中的 M1)之鏡片，上方鏡架則是另兩片則由另一球面鏡切割為兩半圓形(圖 3-3 中的 M2 與 M3)之鏡片。半圓形鏡與 T 型鏡相距 20 cm，即為球面鏡的兩倍焦距。偵測樣品之紅外光束由 T 型鏡下方缺口入射到上方的半圓形鏡並且在兩個半圓鏡與 T 型鏡之間來回反射，最後由 T 型鏡另一下方缺口導出反應槽。藉由改變兩半圓鏡的夾角，可以改變反射次數；本實驗反射次數為 32 次，因此紅外光之吸收路徑長為 6.4 m。為了避免紅外光強度在經由多次反射後導致其光強度下降太多，因此使用金做為反射球面鏡上的鍍膜(coating)材質，其反射率在波數範圍 2500-20000 cm^{-1} 大於 98 %，使得紅外光經由反射 32 次後仍有 52 % 以上的強度。

管路架設如圖 3-4 與圖 3-5 所示，本實驗皆利用氮氣做為將瞬態分子淬熄至基態的淬熄體。氮氣由高壓鋼瓶流出後分成兩路：一路氣體流量較大(約為 20-23 sccs，sccs 代表 STP cubic centimeter per second)，作為淬熄體，直接經過質量流量器及針閥，從兩片石英光窗下方進入反應槽，並經由鐵氟龍擋板控制流向以清洗光窗。另一路氣體流量較小，在流經質量流量器及針閥後，流到樣品瓶內以帶出反應前驅物，並經由上述之鐵氟龍圓環注入反應槽中。

3.1.3 偵測系統

本實驗系統使用之步進式傅氏轉換紅外光譜儀為 NEXUS 870 (ThermoNicolet)。為了保持移動鏡的穩定度，將光譜儀放置在具有隔離振動作用(vibration-free)的光學桌上。由於光譜儀內部無法保持真空狀態，因此通入氮氣以將大氣中所含之水氣及二氧化碳排出光譜儀內，降低其干擾。流入的氮氣流量大小為 15 SCFH(standard cubic feet per hour，1 SCFH 為 7.86 sccs)。本實驗系統可選用之光譜儀內部光學元件如下：

1. 光源：光源有兩種，一種是 globalar 光源，材質為製成棒狀的碳化矽，經由電流加熱至白熱而發光，產生的紅外光源光區範圍為 20-9600 cm^{-1} 。另一種為可產生白光光源的 tungsten-halogen，其發光原理為將鎢絲通以大量電流使其發熱至白熱狀態而發光；而燈管內填充的鹵素

氣體可提高發光效率和延長使用壽命。兩種光源皆為氣冷式，不需外接冷卻水。

2. 分光片：可選用的材質為 CaF_2 (適用光區 $1200\text{--}14500\text{ cm}^{-1}$) 或 KBr (適用光區 $350\text{--}7400\text{ cm}^{-1}$)。由於適用光區不同，因此當選擇的光源為紅外光源時，將選用材質為 KBr 之分光片，如使用近紅外光光源時，則選用的材質為 CaF_2 之分光片。

3. 偵測器：可選用光致電壓型(photovoltaic)的 MCT (Mercury Cadmium Telluride, 響應時間為 50 ns , 適用光區 $600\text{--}7400\text{ cm}^{-1}$) 或 InSb (Indium Antimonide, 頻寬 25 MHz , 響應時間為 40 ns , 適用光區 $1850\text{--}11500\text{ cm}^{-1}$)，兩者皆具有同時輸出 ac 及 dc 耦合訊號的功能，使用前皆必須加入液態氮使偵測器降低到 77 K 的工作溫度。本實驗主要偵測波數範圍在 $600\text{--}7400\text{ cm}^{-1}$ ，故選用 MCT 偵測器。

4. 本實驗使用濾光片來縮小光區範圍，使光譜儀可以使用跳點取樣方式掃描，縮短實驗時間。所使用之濾光片之光區範圍分別為

$800\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ (Andover, 2.40ILP-50)、 $800\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$

(Andover, 4.5ILP-50)、 $1190\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ (SPECTROGON, LP-5100 nm)

與 $1745\text{--}3920\text{ cm}^{-1}$ (SPECTROGON, LP-5800 nm)。

3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統

本實驗系統使用的 NEXUS 870 步進式傅氏轉換紅外光譜儀進行

偵測，其訊號擷取方式可分為 ac 耦合及 dc 耦合模式。ac 耦合模式用來偵測光強度隨時間的變化量，此模式下擷取到的 ac 耦合訊號將利用外部訊號放大器(low noise preamplifier, Stanford Research System, model SR560)放大 20 倍並藉由設定電子濾波頻寬為 100-1 MHz 以濾除 60 Hz 的交流電雜訊。放大後的訊號經由一 14 位元的類比/數位轉換器(analog to digital convertor, Gage Applied Technology, CompuScope 14100, 時間解析度最快為 10 ns) 擷取後再由電腦處理。而 dc 耦合模式擷取樣品未受雷射光激發前紅外光強度，其擷取到的 dc 耦合訊號並不經過外部訊號放大器，直接由光譜儀內部 16 位元的類比/數位轉換器(時間解析度最快為 5 μ s)進行擷取。

在儀器的時序控制程序上，本實驗系統將 NEXUS 870 步進式傅氏轉換紅外光譜儀設定為主動模式(master mode)，即光譜儀主導控制所有動作的起始時間。如圖 3-6 所示，當移動鏡由 x_1 定位點移動至 x_2 定位點(時間點由 a 到 b)，會經過(n-1)個氦氖雷射零交叉點(n 個氦氖雷射半波長)，其中 n 即為設定之跳點取樣數。圖 3-6 中顯示當設定跳點取樣數為 2 時，移動鏡將經過 1 個氦氖雷射零交叉點(即 2 個雷射半波長)。待移動鏡定位於 x_2 定位點時，需等待一定位時間 A(settling time, $A = c - b$)移動鏡才會穩定靜止於定位點上。在經過設定的定位時間後偵測器便以 dc 耦合模式擷取反應槽內靜態背景光譜，

擷取時間 B (static average time, $B = d - c$) 可依實驗需求設定，最長時間點可到 8000 ms，擷取完 dc 耦合訊號後(時間點 d)，光譜儀會送出一方波來觸發脈衝產生器(pulse generator, Stanford Research System, DG535)，再由脈衝產生器觸發雷射與外部類比數位轉換器(CompuScope 14100)。由於雷射接受到觸發到雷射出光會有時間延遲，雷射光在時間點 e_1 才到達反應槽並觸發反應，因此偵測器與外部類比數位轉換器需要一段前置觸發延遲時間($F = e_1 - d$, post-trigger delay)才需開始進行訊號擷取，此時偵測器以 ac 耦合模式偵測反應槽內光強度隨時間的變化量。擷取到的 ac 耦合訊號將輸出到外部訊號放大器(SR560)進行訊號放大，再由外部的類比/數位轉換器(CompuScope 14100)進行記錄。為了增加訊雜比，在同一定位點進行多次雷射觸發，以擷取多次反應訊號並加以平均；圖 3-6 中顯示移動鏡在同一定位點觸發三次相同的化學反應事件用以平均訊號，其中雷射擊發的重複頻率為 $1/E$ 。當於此定位點完成訊號擷取後，移動鏡再移往下一個定位點進行上述的步驟直到得到完整的干涉圖譜。在時域譜 $I_x(t)$ 中， C 代表時間積分閘門(gate)的大小，以本實驗系統為例，其時間積分閘門的大小為 $1 \mu\text{s}$ ，即光譜最小時間解析度為 $1 \mu\text{s}$ ，而 D 則代表時間積分閘門的個數(time slice)，故 $C \times D$ 即為訊號擷取的總時間。吾人進行步進式掃描實驗之詳細參數請參見本文 3.5.2。

3.2 實驗前的準備工作

3.2.1 White cell 之對正

由於人眼無法看見紅外光，因此需先利用白光光源對正 White cell。

以下為對正 White cell 之步驟：

1. 將反應槽與反應槽底座拆下，使光束能直接到達偵測器。將光源切換為白光光源，並將分光片更換為 CaF_2 ，光圈大小設定為 32。於樣品室與偵測器之間的白光光束路徑上置入一減光片(screen B)，以避免光強度超過偵測器所能偵測之上限。操作軟體 OMNIC，使光譜儀進行自動對正(auto align)動作。
2. 將反應槽底座裝回樣品室，並將 White cell 平穩放置於底座上，此時 T 型鏡 M1 下方缺口可看見底座 BaF_2 的圓形光窗。
3. 將鏡片 M1 調整至鏡架的中間位置，並調整入射光窗下之反射鏡角度使白光光束位於鏡片 M1 的延伸平面上，如圖 3-3 中標示為 0 的位置。
4. 微調反射鏡的角度，使由聚焦點發散的白光光束能完整覆蓋但不超過整個鏡片 M3。
5. 稍微鬆開固定鏡片 M3 於鏡架上的螺絲(圖 3-3 中標示為 b_1 、 b_2 之螺絲)，並藉由微調鏡片 M3 背面的另三顆螺絲(圖 3-3 中標示為 b_3 、 b_4 、 b_5 之螺絲)來改變鏡片的角度，使白光光束聚焦於鏡片 M1 上標記

為 2 的位置。

6. 稍微鬆開固定鏡片 M2 於鏡架上的螺絲(圖 3-3 中標示為 a_1 、 a_2 之螺絲)，並藉由微調鏡片 M2 背面的另三顆螺絲(圖 3-3 中標示為 a_3 、 a_4 、 a_5 之螺絲)來改變鏡片的角度的，使白光光束聚焦於鏡片 M1 上標記為 4 的位置。

7. 同時微調鏡片 M2 及 M3 的角度，使白光光束在鏡片 M1 上呈現兩列平行排列的聚焦點，如圖 3-3 所示，此時鏡片 M1 上排(非缺口處)有八個聚焦點，下排(缺口處)則有七個聚焦點，代表白光光束經 32 次反射並導至出口光窗，此時的光路徑長為 6.4 m。此外，需同時檢查 M1 上的聚焦點形狀與大小是否一致，若否，則須繼續微調鏡片 M2 及 M3 背面的螺絲(圖 3-3 標示為 a_3 - a_5 、 b_3 - b_5 之螺絲)直到形狀及大小均相同為止。

8. 緩慢地將固定鏡片 M2 及 M3 之螺絲鎖緊，此時可能會打亂已對正之聚焦點，因此需同時再度微調鏡片 M2 及 M3 之角度，重複上述兩步驟直到鏡片已確實固定且聚焦點呈正確排列與形狀。

9. 調整出口光窗下方反射鏡之角度，直到偵測器測得的光強度達到最大，同時記錄光強度之最大振幅及零光程差點的參考位置。

10. 將 White cell 與反應槽底座拆下。將光源切換為紅外光，分光片更換為 KBr，此時須在樣品室與偵測器之間的紅外光之光束路徑上置

入一減光片(screen B)，並設定光圈大小為 32。待 global 預熱完畢(約 20 分鐘)，即可進行自動對正。

11. 將反應槽底座裝回，並將 White cell 平穩放置於底座上。些微調整光窗下之反射鏡角度直到偵測器測得的光強度達到最大，記錄光強度之最大振幅及零光程差點的參考位置，若光強度之振幅最大值仍小於 3.7 V(光圈設定為 10，光區為 800-4200 cm^{-1})，則須進行檢查與微調，使訊號強度恢復至 4-6 V 即完成 White cell 之對正。

3.2.2 質量流量計之校正

由於本實驗須測量氣體樣品的流量，因此需要對質量流量計做校正以利後續的定量分析。首先對質量流量計的讀數計(readout)進行校正，先將讀數計訊號輸入端接地，並調整讀數計可變電阻將讀數歸零，再提供電壓為 5 V 的訊號給讀數計，並調整讀數計的放大可變電阻，將讀數計之讀數調至最大值。

吾人採用濕式測量法(wet testmeter)來校正質量流量計，記錄不同讀值下，單位時間內排出的氣體之體積。將測量之流量換算成標準狀態(STP，273 K、1 atm)下的流量，換算公式如下：

$$F_s = F_a \times \frac{P_{room} - P_{water}}{760} \times \frac{273}{T_{room}} \quad (3-1)$$

其中 F_s 為標準狀態下之流量(cccs，STP cubic centimeter per

second)、 F_a 為測量所得到的單位時間下排出之氣體體積($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)、 P_{room} 及 T_{room} 分別為實驗室的壓力(Torr)及溫度(K)、 P_{water} 則為水的飽和蒸汽壓(Torr)；以在實驗室量測為例， P_{room} 約為 101300 Pa， T_{room} 約為 298.15 K， P_{water} 約為 3135 Pa。

為了提高準確度，測量不同流量及其相對讀值，並以流量(y 值)對讀值(x 值)作圖，得到一線性之校正曲線。為了避免曲線適用之區域過小，因此須注意測量之流量應涵蓋讀數計大部分讀數範圍。

3.3 實驗步驟

3.3.1 光解雷射之準備與對光

開啟冷卻循環水，依序開啟 Lambda Physik 雷射與迷你控制器之電源，待 Thyatron 熱機 500 秒。利用雷射能量計連接至示波器，測量雷射出口的能量，若能量不足則須執行氣體更新(new fill)。利用一長聚焦鏡將光解雷射聚焦，以避免雷射光束嚴重發散(diverge)，再利用反射鏡將雷射光束導向反應槽中並穿過兩片光窗的中央位置，入射光束之垂直位置可依實驗需求調整。量測雷射光在入射反應槽前的能量，並利用感熱紙測量雷射光束之截面積，以計算雷射光通量。使用一反射鏡置於後方光窗外，用來反射雷射光以增加雷射光通過反應槽次數。如需增加反射次數達兩次以上，可於前方光窗再置一反射鏡，並調整後方與前方反射鏡角度，能改變雷射光通過反應槽次數。

3.3.2 光譜儀之準備

1. 開啟光譜儀主機與電腦電源，並啟動 OMNIC 軟體，待 global 預熱 20 分鐘。正常情況下，OMNIC 視窗右上方會出現綠色打勾燈號，代表光譜儀與電腦連接正常，且光譜儀內部光學元件均正常工作。
2. 將 MCT 偵測器內加滿液態氮，以降溫至偵測器工作溫度 77 K。偵測器每次加滿液態氮，可使用約 24 小時，若未滿 24 小時即需填加液態氮，代表偵測器之真空夾層的真空度下降，導致保溫效果變差。需利用幫浦將夾層壓力抽至 10^{-6} Torr 以下並持續抽氣 12 小時以上再使用。此外，如在光譜上觀測到冰(ice)於 3200 cm^{-1} 的吸收，亦代表真空夾層的真空度下降，因此夾層內的水氣增加，則當偵測器加滿液態氮時，夾層內的水氣將凝結成冰，故可觀測到冰的吸收譜帶。
3. 記錄干涉圖譜的 peak position 及 Max/Min (即干涉圖譜之 ZPD 位置及 ADC 數值的最大值與最小值)。正常情形下使用(光強度增益為 8、分光鏡為 KBr、光源為 IR、光圈為 10、偵測器為 MCT、濾光片為 82 號、光區為 $800\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ 、紅外光吸收路徑長為 6.4 m)，如 ZPD 位置非為 2052 或 2050，則須檢查是否有振動源干擾光譜儀導致移動鏡不穩定，如 Max 數值小於 3.7 V 則須確認 White cell 是否有對正或其表面是否有髒污。
4. 裝設實驗所需之濾光片，利用膠帶封住樣品室空隙以避免水氣及

二氧化碳對光譜造成干擾。

5. 更改光區至欲觀測光區範圍，並加大光圈；光圈越大則光強度越強(但偵測器所能接受的光強度上限為 10 V)，能提高光譜訊雜比，但當使用的光圈過大以致影響光譜解析度時，光譜儀會自動調整光圈至合適大小。在解析度 4 cm^{-1} 下，光圈的選擇最大可到 100 (直徑為 8 mm)。

6. 以連續式掃描模式擷取背景光譜，查看光譜是否有除了水氣及二氧化碳以外的譜帶，若發現其他譜帶，則可能是來自於反應槽內的殘留樣品、White cell 鏡片之表面或反應槽下方之光窗有髒污，則需清除後再進行實驗；若無其他譜帶，即完成光譜儀之準備(詳細參數設定請參見本文 3.5.1)。

3.3.3 電子線路接線與時序

如圖 3-3 所示，電子線路主要分為觸發訊號(以實線表示)及光譜訊號(以虛線表示)兩部分。觸發訊號以光譜儀為控制中樞，觸發 DG535 以控制光解雷射與偵測訊號之時序。其中光譜儀之 Trigger 輸出端連接 DG535 之 Ext 輸入端，而 DG535 之 T_0 輸出端(high impedance、TTL、normal)連接光解雷射， A_0 輸出端(high impedance、TTL、normal)連接外部之類比/數位轉換器(CompuScope 14100)以控制訊號擷取。由於 CompuScope 14100 擷取訊號之延遲時間可於 OMNIC 軟體內之步

進式掃描選單中設定(參見本文 3.5.2)，因此不需於 DG535 設定延遲時間，即 DG535 之輸出端時序設為 $T_0 = A$ 。光譜儀內部偵測器有兩條訊號線路，一條為 dc 耦合訊號線路，另一條為 ac 耦合訊號線路。偵測器之 dc 耦合訊號輸出端直接連接光譜儀的 A 輸入端，利用光譜儀內部之類比/數位轉換器進行擷取，而 ac 耦合訊號則傳送到外部訊號放大器(SR560)之 A 輸入端，將訊號放大 20 倍並經由高、低頻濾波，頻寬範圍選擇 100–1 MHz，之後由 SR560 之 50 Ω 輸出端傳送至 CompuScope 14100 之 A 輸入端進行訊號擷取。

3.4 實驗條件

本實驗利用波長 248 nm 雷射光激發 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 與 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 之氣體混合物，並研究其時間解析吸收光譜，將不同樣品之各自實驗條件分述如下：

3.4.1 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 實驗條件與其光解效率之評估

此實驗之管路架設如圖 3-4 所示，所使用之 $C_6H_5C(O)CH_3$ (99%，Aldrich) 與 N_2 (99.9995%，洽隆) 皆直接使用未加以進一步純化。實驗總壓控制在 100–110 torr，溫度控制在 363 K。 N_2 在標準狀態下的流速為： $F_{N_2} = 23 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。本實驗利用波長 248 nm 光解 $C_6H_5C(O)CH_3$ ，其主要光解途徑為產生 C_6H_5CO 及 CH_3 [1]。 $C_6H_5C(O)CH_3$ 在 248 nm 下之光吸收截面積為 $2.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [2]，而雷射之光通量

(fluence) 為 5.4×10^{16} photon cm^{-2} (雷射能量約為 86 mJ, 光束截面積為 2 cm^2), 則 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 的光解效率約為 80 %。吾人在實驗中使用分壓為 0.5 Torr (濃度為 1.33×10^{16} molecule cm^{-3}) 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 。假設 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 光解產生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之量子產率 (quantum yield) 為 1, 且產生之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 分子由照射區域 ($34 \times 2 = 68 \text{ cm}^3$) 平均散佈至整個反應槽 (約 1600 cm^3), 則可知雷射光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 後產生濃度約為 4.5×10^{14} molecule cm^{-3} 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 分子。

3.4.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 實驗條件與其光解效率之評估

此實驗之管路架設如圖 3-5 所示, 此實驗中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 之樣品 (99%, Alfa Aesar) 與 N_2 (99.9995%, 洽隆) 皆直接使用未進一步加以純化, 而 CO (99.999%, AGA Specialty Gases) 在使用前須流過一置於溫度為 218 K 之冷阱中, 長約 9 m 直徑為 3.2 mm 之銅管線圈, 以冷凝可能之 CS_2 、 OCS 雜質。實驗總壓控制在 130–140 Torr, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的分壓約 1.5 Torr, CO 的分壓約 70 Torr。氣體流速為: $F_{\text{N}_2} = 23 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $F_{\text{CO}} = 26 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 經波長為 248 nm 之雷射光光解後產生 C_6H_5 [3], 而 C_6H_5 會再與 CO 反應生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$,



$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 248 nm 下之光吸收截面積為 $4.9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [4], 而雷射之光通量 (fluence) 為 5.8×10^{16} photon cm^{-2} (雷射能量約為 92 mJ,

光束截面積為 2 cm^2)，則 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的光解效率約為2.8%。在解析度為 4.0 cm^{-1} 的實驗中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 分壓為1.5 Torr (濃度為 $4.0 \times 10^{16}\text{ molecule cm}^{-3}$)，假設 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 光解產生 C_6H_5 之量子產率(quantum yield)為1，且產生之 C_6H_5 分子皆與CO反應(CO約為70 Torr)，雷射光在反應槽中的吸收路徑長為34 cm，考慮分子由照射區域($34 \times 2 = 68\text{ cm}^3$)平均散佈至整個反應槽(約 1600 cm^3)，則可產生最大濃度為 $4.76 \times 10^{13}\text{ molecule cm}^{-3}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 分子。

為了提高 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的蒸氣壓以及防止樣品於管路及反應槽中冷凝，本實驗之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)CH}_3$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 樣品管、管路及反應槽皆控溫在 90°C 。

3.4.3 系統分子擴散速度之評估

吾人於此節評估在系統高壓條件下，經雷射光解或光解後反應生成之分子由雷射照射區域平均散佈至反應槽與反應槽內氮氣混合均勻所需之時間。在吾人的實驗系統中，雷射光解照射區域是一個長寬高各為 $17 \times 1 \times 4\text{ cm}$ 的長柱體積；4cm是考慮兩道光解雷射路徑完全不重疊(雷射照射區域如圖 3-1 所示)。反應槽之高度為20 cm (即White cell 的半圓形鏡與 T 型鏡之距離)，則吾人假想於雷射照射區域之待測分子或光解碎片經擴散平均散佈至一個高為8 cm 的圓柱內(即雷射光入射位置於光窗中央，則上下擴散高度各為8 cm)，與圓柱內

的氮氣混合均勻時，其所需的時間可利用此方程式估算[5]，

$$t = \frac{3l^2}{4D} \quad (3-3)$$

其中 l 為圓柱反應槽之高度(cm)， D 是分子內擴散係數(inter diffusion coefficient, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 雖然此方程式對於反應系統於流動狀態(flow system)下不適用，但吾人仍嘗試利用式(3-3)對系統內分子擴散所需之時間進行粗略估計。

又分子內擴散係數 $D_{1,2}$ 之數學式如下，

$$\begin{aligned} D_{1,2} &= \frac{3}{32} \left(\frac{1}{N\sigma} \right) \bar{C}_{1,2} \\ &= \frac{3}{32} \left(\frac{1}{N\sigma} \right) \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3-4)$$

其中 $\bar{C}_{1,2}$ 為氣體分子之相對平均速率(relative mean speed, m s^{-1})， k 為氣體常數($\text{J molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)， N 為系統中分子濃度(molecules m^{-3})， σ 為分子之碰撞截面積(collision cross-section, m^2)， μ 為減縮質量(kg molecule^{-1})， T 為溫度(K)。由於吾人缺乏待測分子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 於氮氣中之碰撞截面積之資訊，因此利用結構相似 C_6H_6 分子於氮氣中的碰撞截面積為 0.64 nm^2 [6]代入式(3-4)。則 C_6H_6 於 130 Torr 氮氣中、363 K 下之擴散係數計算如下，

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{3}{32} \left(\frac{1}{N\sigma} \right) \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{3}{32} \left[\frac{1}{(0.64 \times 10^{-18}) \times (3.44 \times 10^{24})} \right] \times \left[\frac{8 \times (1.386 \times 10^{-23}) \times 363}{\pi \times (3.43 \times 10^{-26})} \right]^{1/2} \quad (3-5) \\
 &= \frac{3}{32} (4.54 \times 10^{-7} \text{ m})(611 \text{ m s}^{-1}) = 2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 0.260 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

將所算出 C_6H_6 於氮氣中之擴散係數 $D = 0.260 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以及圓柱高 $l = 8 \text{ cm}$ ，代入式(3-3)

$$t = \frac{3l^2}{4D} = \frac{3 \times 8^2}{4 \times 0.26} = 184 \text{ s} \quad (3-6)$$

代表系統於高壓條件下，分子擴散並平均散佈於反應槽所需的時間為 184 s，遠超過吾人偵測的時間範圍內(0-300 μs)。而如考慮反應發生後 100 μs 時，利用式(3-6)可計算出此時分子擴散距離為 $l = 5.9 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。假設長柱狀的雷射光解區域為一個圓截面積為 17 cm^2 高為 4 cm 的圓柱，則 100 μs 後，雷射光解區域之濃度將由 1.24×10^{15} 變為 $1.236 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ ，變化值僅為 0.32%。因此本實驗中吾人後續對於分子濃度之討論皆考慮分子於雷射光照射區域之濃度而非平均散佈至反應槽之濃度。

3.4.4 譜線積分面積配合比爾定律(Beer-Lambert) 計算分子濃度

除了利用光解效率可估計待測分子濃度外，利用比爾定律 $\Delta A = \epsilon b c$ ，將所量測之吸收譜帶的譜線積分面積(cm^{-1})除以分子振動模之吸收截面積(absorption cross section, cm molecule^{-1})與吸收路徑長(本實驗

系統之紅外光吸收路徑長為 640 cm)，可計算得到分子濃度。如果缺乏分子於紅外光下之確切吸收截面積資訊，可利用理論計算所得到各個振動模之紅外強度大小(km mol^{-1})取代，估計觀測到的分子濃度。

3.5 參數設定

3.5.1 連續式掃描模式之參數設定

開啟 OMNIC 軟體，選擇上方工具列之 Collect 選項並進入 Experimental Setup 視窗，設定連續式掃描模式之參數。以下為進行解析度為 4.0 cm^{-1} 的實驗之參數設定：

Collect :

No. of Scans : 1

Resolution: 4.0 cm^{-1}

Background Handling : Collect background before every sample

Bench :

Gain : Autogain

Velocity : 1.8988 cm s^{-1}

(即移動鏡移動速度選擇，由於調頻訊號的頻率為 $f = 2v\tilde{\nu}$ ，因此當欲擷取更高頻的光譜，則需減低移動鏡速度)

Aperture : 70 (直徑約為 6.6 mm)

Sample compartment : Main

Detector : TRS-20MHz

Beamsplitter : KBr

Source : IR

Accessory : None

Window material : None

Spectral range : 800–2500 cm⁻¹

Advanced :

Zero filling : 1 level

(代表在干涉圖譜的最後再加上取樣點一倍的零數據點，使轉換後之光譜更平滑，但不影響解析度)

Apodization : Blackman-Harris

(削足函數的選擇，請參見本文 2.2.5)

Sample spacing : 1.0

(取樣區隔數，選取 n 代表於每 n 個零交叉點擷取數據)

Phase correction : Mertz

(相位修正方法的選擇，請參見本文 2.2.7)

Choose “Single-sided interferogram”

完成參數設定後按下 OK 回到原視窗，選擇上方工具列之 Collect 選項，按下 Collect Background 即可以連續式掃描模式擷取傳統光譜。

3.5.2 步進式掃描模式之參數設定

開啟 OMNIC 軟體，選擇上方工具列之 SST 選項並進入 Step-Scan Time-Resolved 視窗，設定步進式掃描模式之參數，如圖 3-7 所示。

以下為進行解析度為 4.0 cm^{-1} 的實驗之參數設定：

Spectral resolution : 4.0 cm^{-1}

IFG points before ZPD : 128

(干涉圖譜於零光程差左側多擷取之取樣點數，用以進行相位校正)

Sample spacing : 6

(取樣間隔，選取 6 代表於每 6 個零交叉點擷取數據，即可偵測光區範圍為 $0\text{--}2633 \text{ cm}^{-1}$ ，本實驗配合濾光片 $800\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ 可確定沒有其他光區的疊合干擾)

Input range : $\pm 0.5 \text{ V}$

(外部類比/數位轉換器所能擷取訊號大小(電壓值)之上下限)

Settling time : 600 ms

(移動鏡定位時間)

Settling factor : 1

(訊號校正倍數，即送入電腦之訊號須乘以該校正倍數才是真實訊號大小，由於軟體程式內部已將送入訊號進行校正，因此不須再行校正)

Phase calculation : *Static IFG*

(即相位修正資訊由所擷取之靜態(背景)光譜提供)

Static avg. time : 1000 ms

(擷取背景訊號的時間，最長可以選擇到 8000 ms，擷取時間越長則背景光譜之訊雜比越好，但會使實驗時間加長)

Post-trigger delay : 1.60 μ s

(CompuScope 14100 擷取訊號之延遲時間，即雷射經觸發出光後抵達反應槽之延遲時間，此延遲時間可利用光二極體(photodiode)量測)

Trigger interval : 0.200 s

(雷射重複擊發之頻率， $0.2 \text{ s} = 5 \text{ Hz}$)

Number of triggers per step : 10

(每一定位點觸發的雷射次數)

Number of time slices : 300

(時間積分閘門個數，此個數 D 乘以光譜最小時間解析度 C，表示吾人擷取總時間為 $C \times D$ 之 ac 訊號。)

Initial time resolution : 1.00 μ s

(光譜的最小時間解析度)

Average data points : 100

(本實驗所用之 CompuScope 14100 擷取訊號之最小時間解析度為 10 ns，可利用 n 個 10 ns 的積分視窗得到實驗所要之時間解析度，此處

選擇 100 個 10 ns 的積分視窗，得到時間積分閘門大小為 $1\ \mu\text{s}$ ，即代表所獲得光譜之最小時間解析度為 $1\ \mu\text{s}$)

完成參數設定後，按下 OK 回到原視窗，並到上方工具列之 SST 選項按下 Collect Sample，即可以步進式掃描模式擷取具有時間解析之紅外光譜。本實驗在 $800\text{--}2500\ \text{cm}^{-1}$ 光區及 $4.0\ \text{cm}^{-1}$ 解析度下，所需擷取的訊號點數總數為 1528，當於每個定位點之背景光譜擷取時間為 1000 ms 且雷射以 5 Hz 之重覆頻率觸發 10 次相同反應以平均訊號時，總擷取時間約為 90 分鐘。



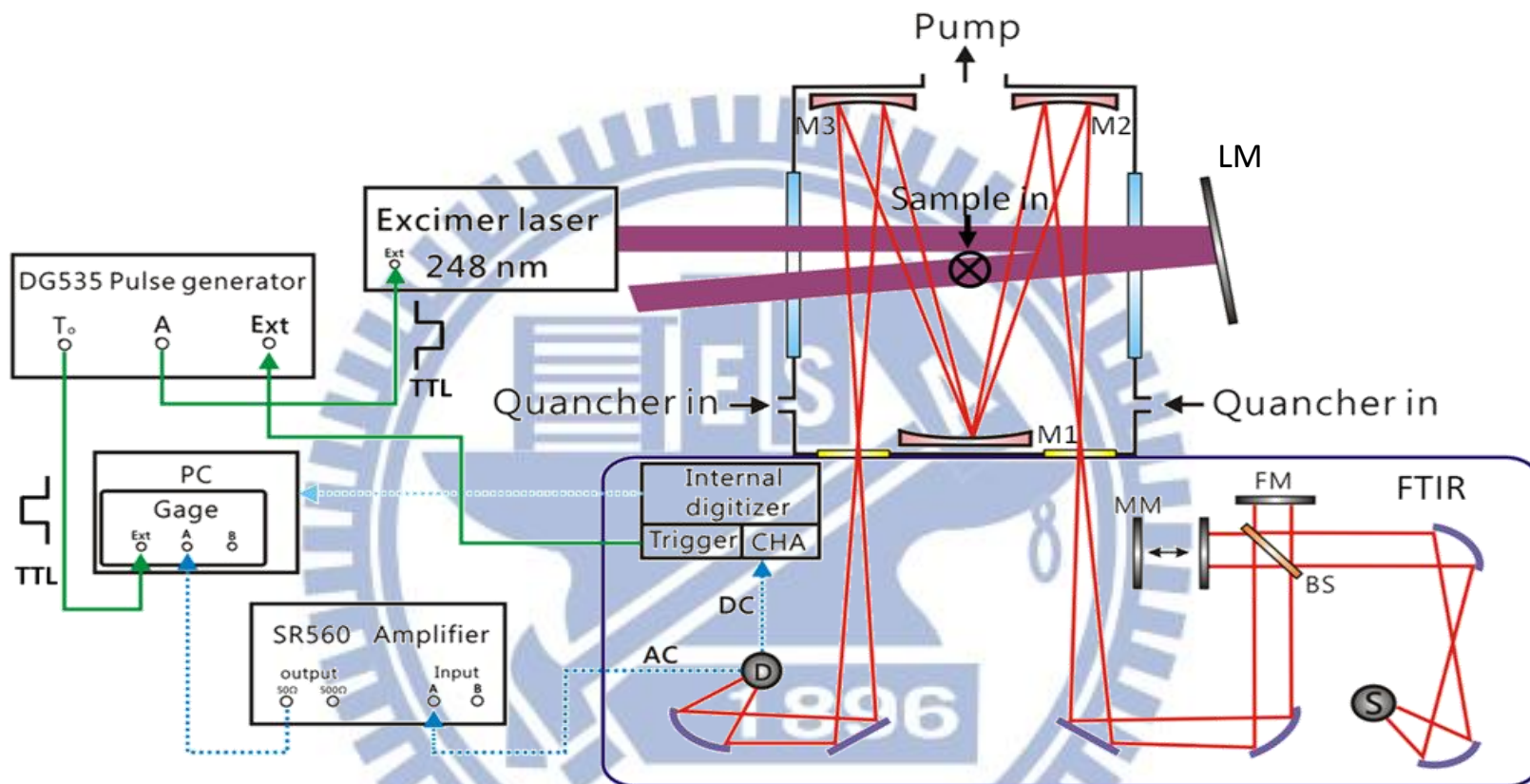


圖 3-1 實驗系統裝置圖。圖中右上方為反應槽，右下方為光譜儀，左方為周邊儀器，上方中間為雷射系統。
 (BS : beamsplitter , MM : moving mirror , FM : fixed mirror , D : detector , S : source , M1-M3 : White cell mirror ,
 LM : laser reflection mirror)

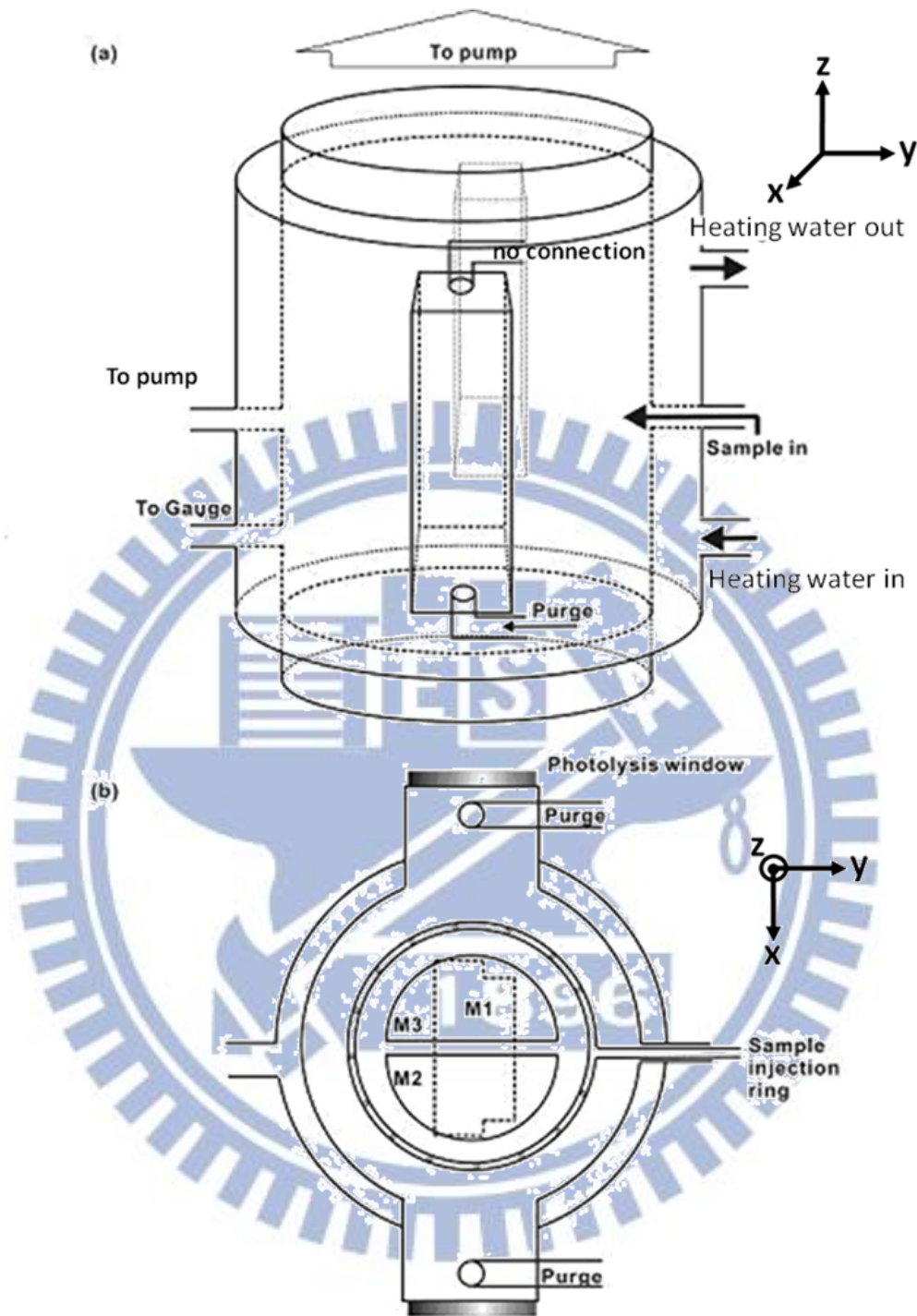


圖 3-2 反應槽設計圖。(a) 為透視圖；(b) 為俯視圖。其中 x 軸方向為光解雷射之入射方向；y 軸方向為氣體樣品的流動方向；z 軸方向為偵測樣品之紅外光源的入射方向。White cell 的鏡片 M1、M2 及 M3 則分別位於反應槽的下方及上方(相對於 z 軸方向)。

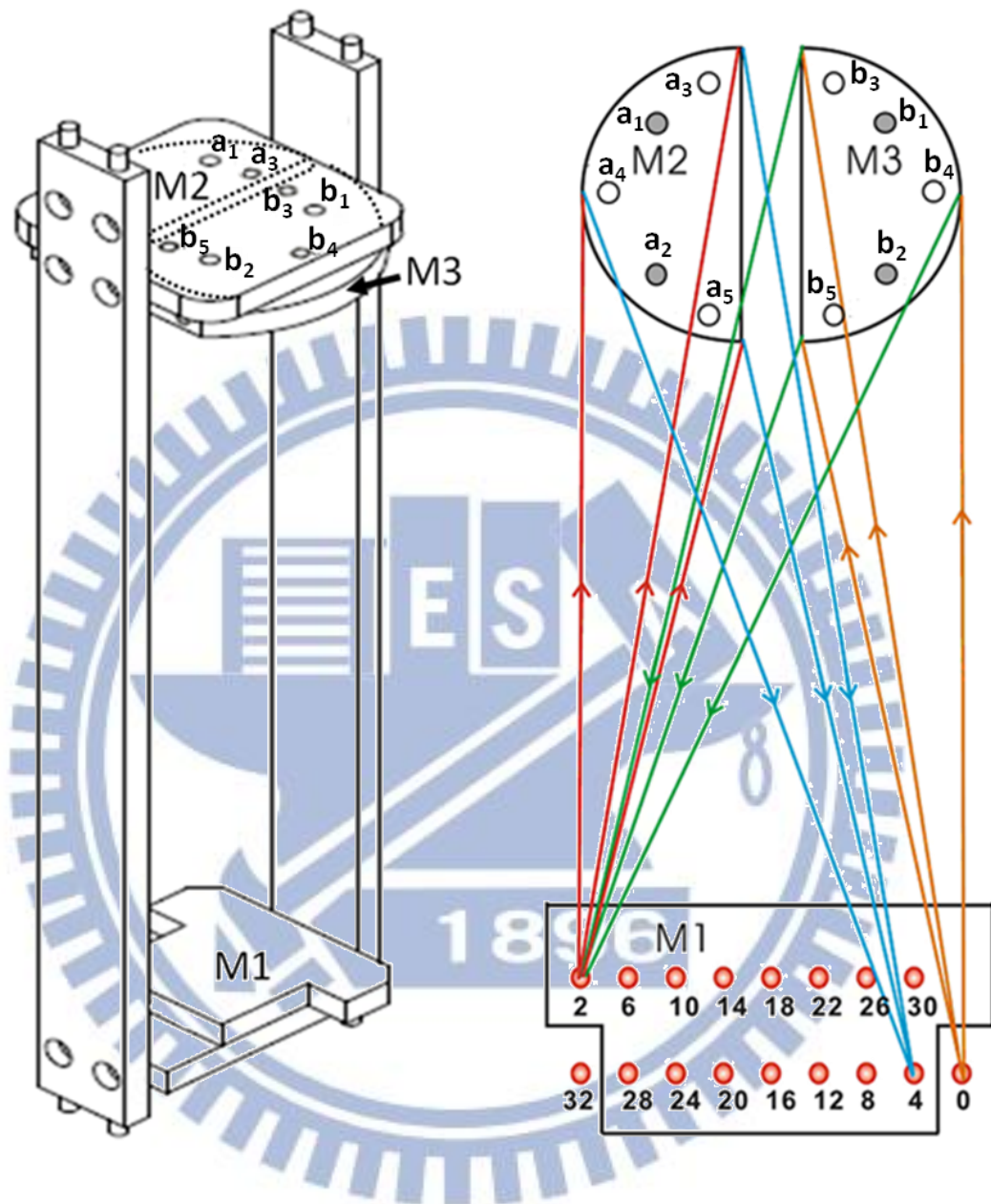


圖 3-3 White cell 構造圖與光束行進示意圖。上圖僅表示前 4 次反射之光徑。M2 與 M3 上的實心圓為螺絲及其編號。M1 上的數字則是表示光束抵達 M1 鏡面時已進行的反射之次數。

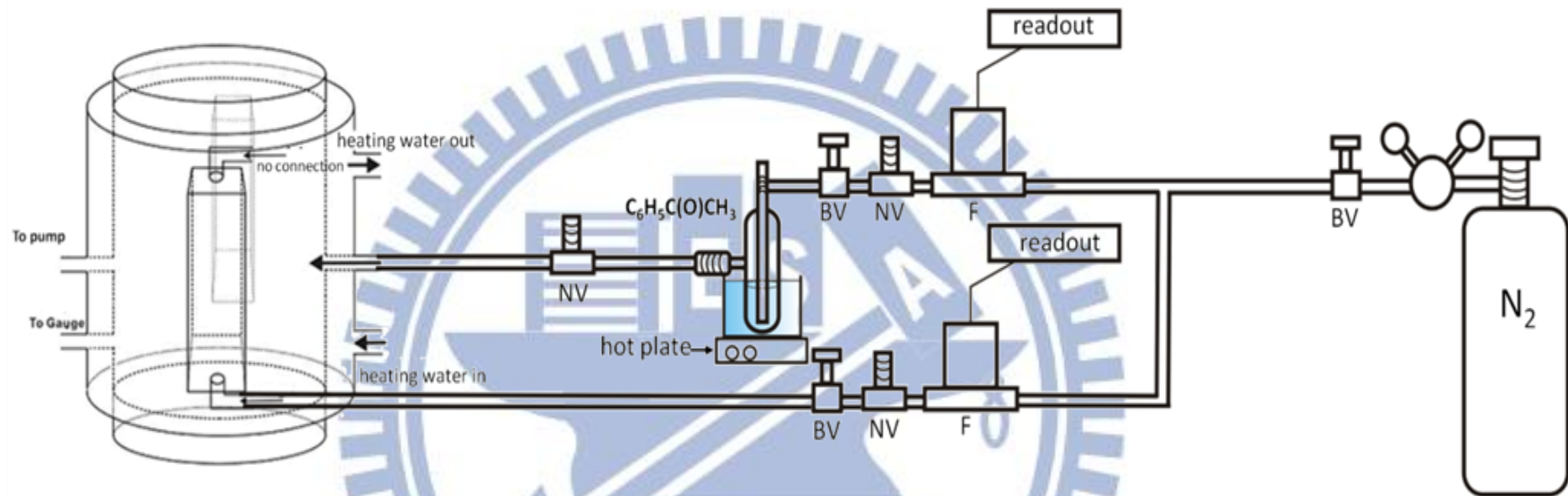


圖 3-4 實驗 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 之反應系統與管路配置圖。 N_2 氣體直接由鋼瓶流出，下方管路為大流量，直接進入反應槽，並沖淨光窗；上方管路為小流量，用以帶出樣品進入反應槽。為了提高樣品 $C_6H_5C(O)CH_3$ 之蒸氣壓，將樣品隔水加熱於 $90^\circ C$ ，而管路纏以加熱帶，反應槽外槽以高溫流體控溫在 $90^\circ C$ 以防止樣品於管路及反應槽中冷凝。(F: mass flow transducer, BV: bellows valve, NV: needle valve)

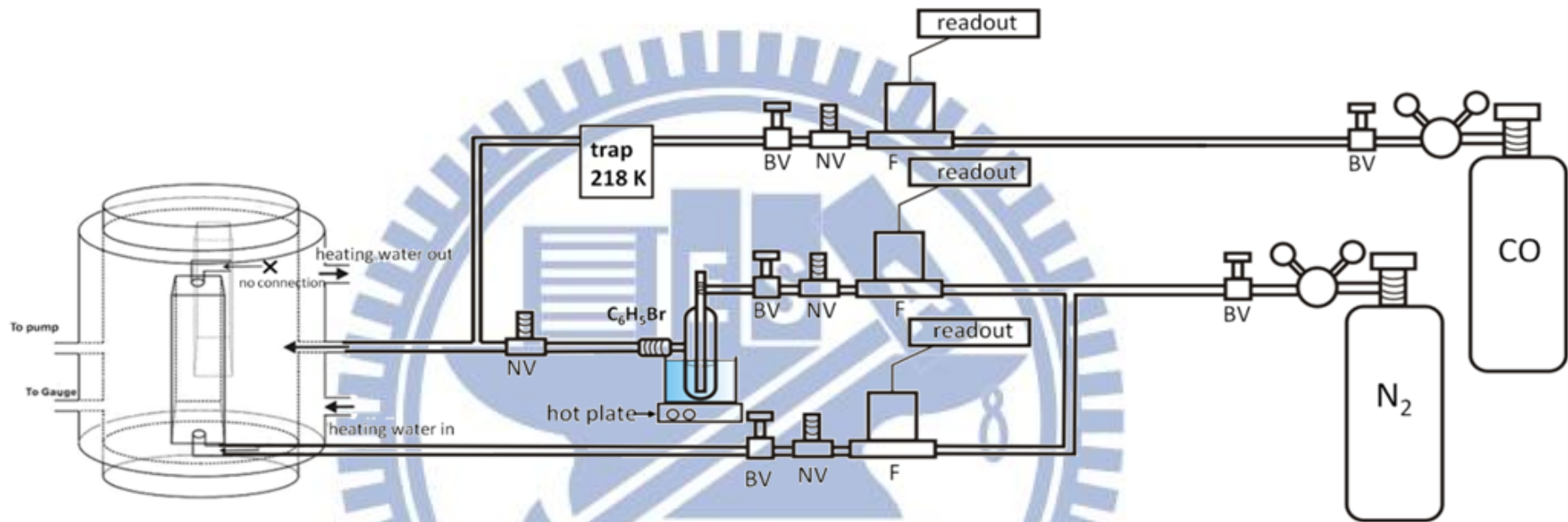


圖 3-5 實驗 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 反應系統與管路配置圖。 N_2 氣體流出鋼瓶，一路為大流量，另一路為小流量，用以帶出樣品進入反應槽。 CO 則是先流經一 218 K 低溫冷阱再進入反應槽。 C_6H_5Br 樣品管、管路與反應槽皆控溫在 $90^\circ C$ 。(F: mass flow transducer, BV: bellows valve, NV: needle valve)

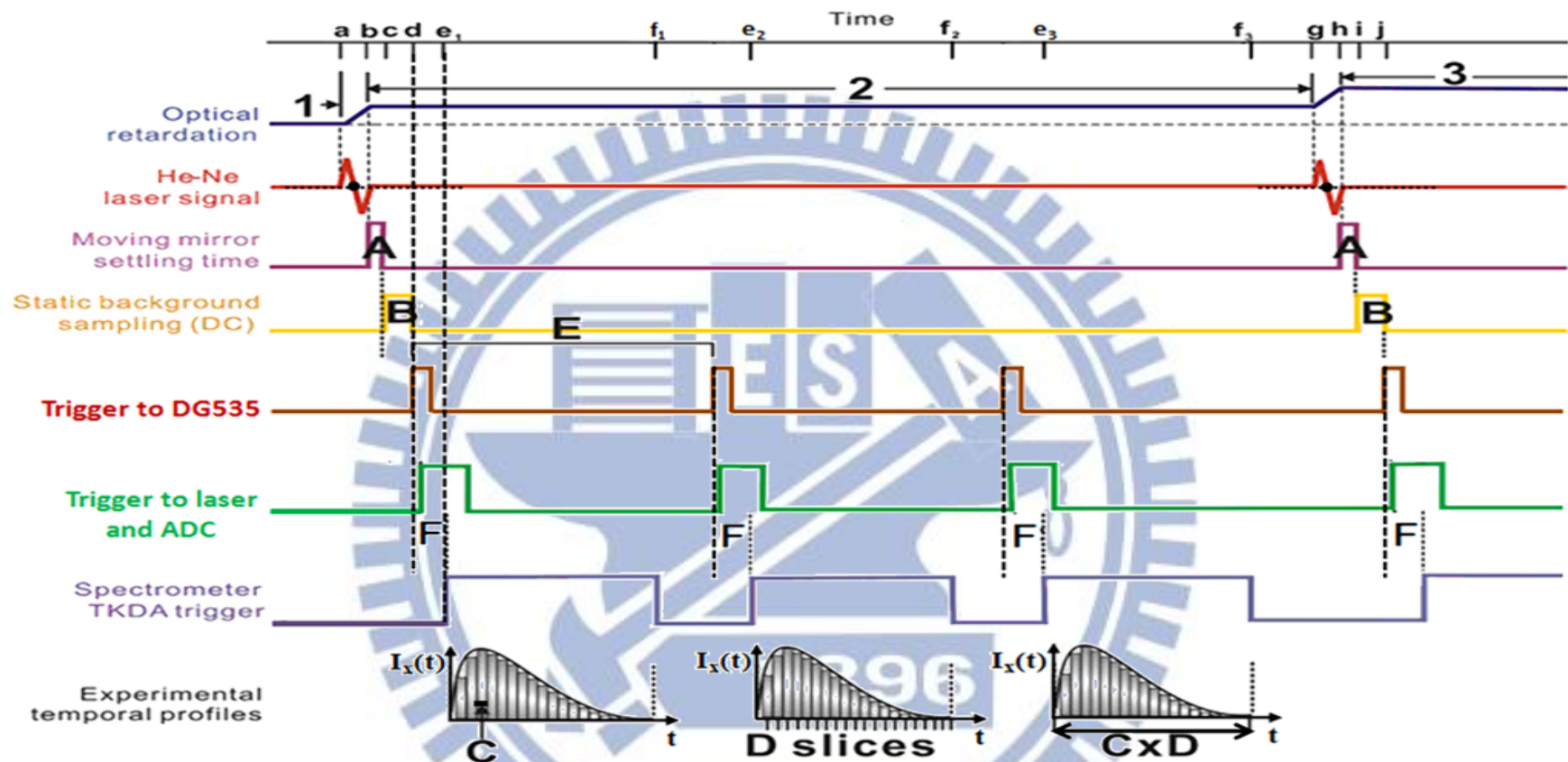


圖 3-6 NEXUS 870 進行時間解析吸收光譜實驗的時序控制圖。實心黑點為氦氖雷射零交叉點。此圖顯示在每一個取樣點觸發三次反應以平均訊號後，移動鏡再移動到下一個取樣點，並重複擷取訊號的步驟。

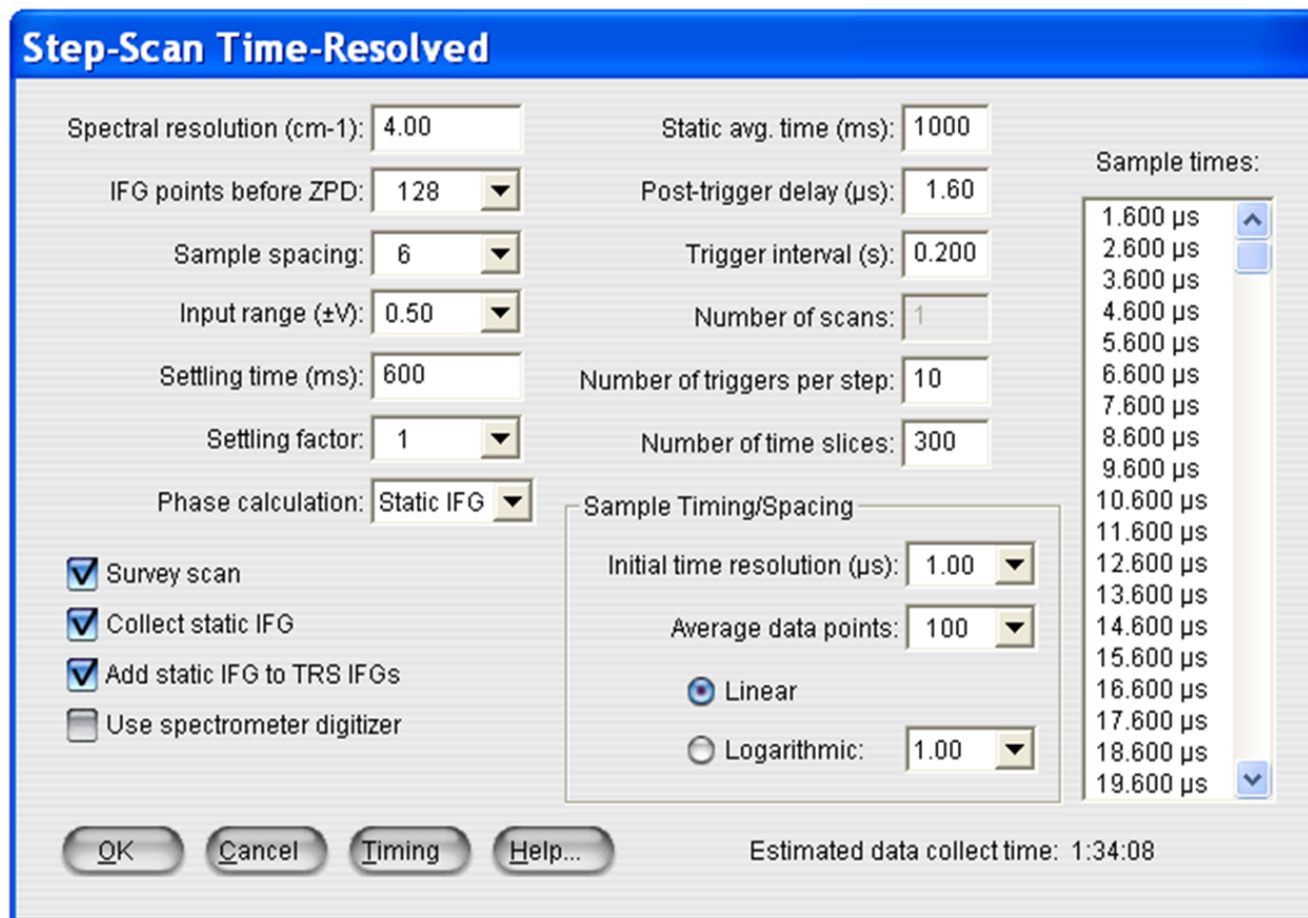
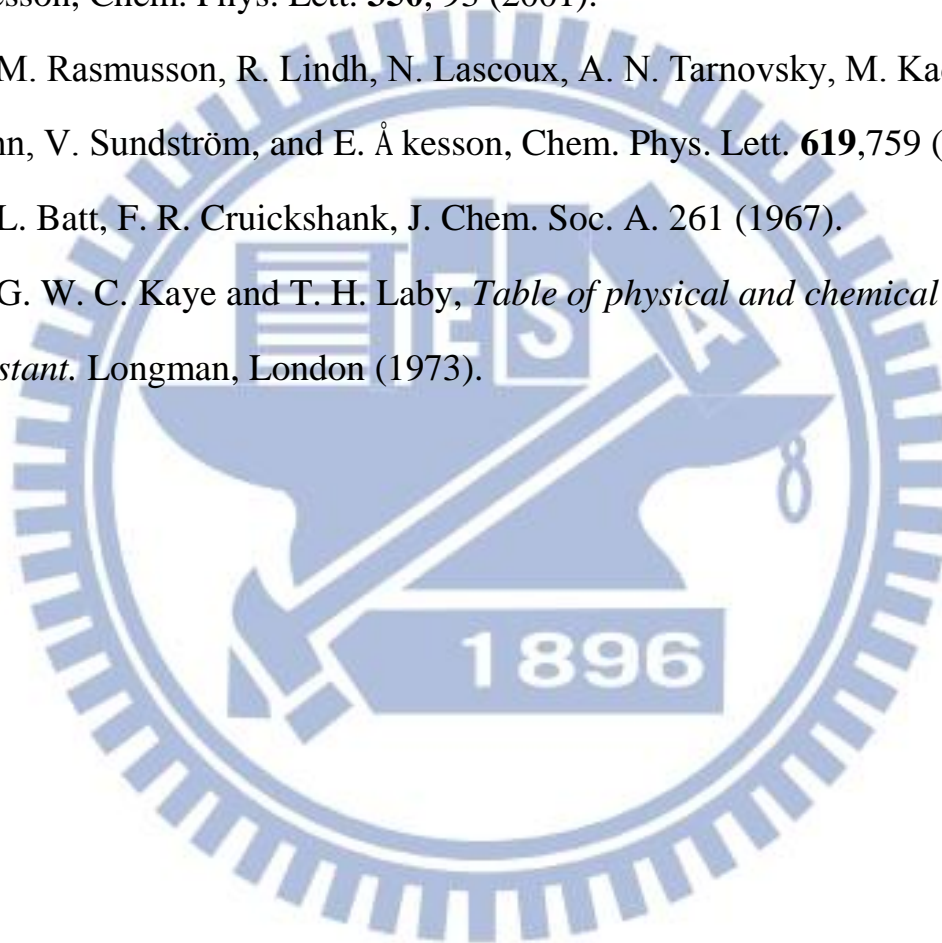


圖 3-7 NEXUS 870 進行時間解析吸收光譜實驗之參數設定視窗圖。

參考文獻:

- [1] H.-Q. Zhao, Y.-S. Cheung, C.-L. Liao, C. X. Liao, C.-Y. Ng, and W.-K. Li, *J. Chem. Phys.* **107**, 7230 (1997).
- [2] L. B. Clark, and I. Jr. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 11 (1965).
- [3] M. Kadi, J. Davidsson, A. N. Tarnovsky, M. Rasmusson, and E. Å kesson, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 93 (2001).
- [4] M. Rasmusson, R. Lindh, N. Lascoux, A. N. Tarnovsky, M. Kadi, O. Kühn, V. Sundström, and E. Å kesson, *Chem. Phys. Lett.* **619**,759 (2003).
- [5] L. Batt, F. R. Cruickshank, *J. Chem. Soc. A.* 261 (1967).
- [6] G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of physical and chemical constant.* Longman, London (1973).



第四章 結果與討論

4.1 理論計算

吾人使用 Gaussian 09 軟體[1]，以密度泛函理論(density-functional theory) B3LYP [2, 3]方法搭配 aug-cc-pVDZ [4, 5]基底函數，預測 C_6H_5CO 之最佳幾何結構、簡諧與非簡諧振動波數、紅外光吸收強度及振動基態($v=0$)與激發態($v=1$)之轉動常數。

藉由理論計算所得之 C_6H_5CO 之最佳構形結果列於圖 4-1 中，結果預測 C_6H_5CO 具有平面結構，C=O 鍵長為 1.184 Å，且 C-C=O 鍵角為 129.2°，此預測鍵角與 Bennett 實驗組[6]進行 C_6H_5CO 電子自旋共振光譜所得 C-C=O 鍵角為 130°之實驗結果相符。

表 4-1 為利用 B3LYP /aug-cc-pVDZ 理論計算方法預測 C_6H_5CO 之簡諧與非簡諧振動波數與紅外光吸收強度。由計算所得之紅外吸收強度來看， C_6H_5CO 的最強吸收譜帶位於 1879 (1838) cm^{-1} ；括號內為非簡諧振動波數。此譜帶為 C_6H_5CO 之 C=O 伸張(stretching)振動模(v_6)，吸收強度為 294 $km\ mol^{-1}$ 。次強吸收譜帶為 C_6H_5CO 之 C-C 伸張振動與 C-H 形變(deformation)振動之混合模(v_{15})，位置在 1162 (1132) cm^{-1} ，吸收強度為 61 $km\ mol^{-1}$ ；另一個吸收強度稍弱(58 $km\ mol^{-1}$)之譜帶位於 772 (723) cm^{-1} ，為 C-H 垂直平面(out-of-plane)形變(deformation)振動模(v_{24})，由於吾人的實驗光區範圍為 1000-4000 cm^{-1} ，因此並無

法觀測到此吸收譜帶。而在吾人實驗光區內，除了 ν_6 與 ν_{15} 振動模外，另外兩個吸收強度大於 10 km mol^{-1} 分別為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$ 非對稱伸張(antisymmetric stretching)振動模(ν_7)，位置在 1631 (1596) cm^{-1} ；另一個為 $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1$ 對稱伸張(symmetric stretching)振動模(ν_{10})，位置在 1481 (1459) cm^{-1} 。

圖 4-2 為利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的 ν_6 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{15} 振動模的振幅向量(細箭頭)與偶極矩導數(粗箭頭)投影在分子 a、b、c 轉軸上之分量，其中 a、b、c 轉軸以黑色細線表示。此四個振動模 ν_6 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{15} 之偶極矩導數向量皆僅投影在由分子 a 與 b 轉軸構成之平面，其中 ν_6 、 ν_7 及 ν_{15} 導數分量主要位於 a 軸上，可預測此三個振動模之吸收譜帶主要為 a 型躍遷之特徵。而 ν_{10} 振動模導數向量投影在 a 及 b 軸分量比為 1:2，可預測其吸收譜帶為 b 型躍遷並摻入部分 a 型躍遷的特徵。表 4-2 為利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{15} 振動模於振動激發態($\nu_i = 1$)與基態($\nu = 0$)的轉動常數與其比值。 ν_6 及 ν_{15} 振動模於振動激發態($\nu = 1$)之轉動常數皆小於基態($\nu = 0$)。

4.2 雷射光解之結果

本實驗利用 248 nm 雷射光激發 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 之混合氣體來產生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ，並利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅

外光吸收光譜儀偵測氣態 C_6H_5CO 的紅外吸收光譜。

由於反應前驅物經光激發後如未被光解，將具有很多內能。在差異吸收光譜中，這些高內能的前驅物會在前驅物之吸收譜帶的兩側產生熱譜帶(hot band)造成向上吸收峰，此向上吸收峰常會與吾人感興趣的待測分子之吸收譜帶重疊，造成偵測上的混淆。此外，由光解碎片或是經光解碎片反應而生成之待測反應中間物，如具有較多內能，將使其不穩定並容易進行解離，形成較小之分子碎片。因此吾人於實驗系統中加入 100-200 Torr 之穩定性氣體(如： N_2 、 CO_2)作為大量淬熄體，將待測分子所攜帶之多餘能量給帶離，使其趨於穩定以便觀測，並將系統中振動激發的分子淬熄以達到熱平衡狀態，減少熱譜帶的干擾。

4.2.1 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 於 248 nm 雷射光照射下之時域解析差異光譜

吾人利用 248 nm 雷射(43 mJ cm^{-2} , 5 Hz)照射 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ (1/213)流動混合氣體，系統壓力總和為 107 Torr，平均溫度為 363 K。未照射雷射光前，反應前驅物 $C_6H_5C(O)CH_3$ 之吸收光譜顯示於圖 4-3(a)。雷射激發後，以 20 μs 為時間間隔之前五個時間解析差異光譜，顯示於圖 4-3 (b)；光譜範圍為 $1000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度為 4 cm^{-1} 。藉由時間解析差異光譜可以清楚地了解譜帶隨時間的消長趨勢，以利後續光譜分析。在此差異吸收光譜中向上的吸收峰表示產物之生成，而向下的吸收峰則表示前驅物的消失。其中在 1182、1366、1446、1598

cm^{-1} 之向下吸收峰表示 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 因光解而消耗；而在 1708 、 1263 cm^{-1} 附近之雜亂訊號是因為此位置為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 最強的兩個吸收譜帶已達飽和吸收，造成此區域內無法提供可信的資訊。於圖 4-3 (b) 中，在 2146 cm^{-1} 附近可觀測到光解初期有 CO 之生成，而在 1838 cm^{-1} 及 1131 cm^{-1} 附近，則有兩個經雷射光激發後立即生成並隨時間衰減之吸收譜帶。在 1400 – 1700 cm^{-1} 區域，由於受到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之微弱吸收譜帶的干擾，使得此光區的差異光譜受到影響，因此吾人將 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之吸收光譜乘上一個比例常數並加回 1 – 10 μs 之時間解析差異光譜，使 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 於 1280 – 1400 cm^{-1} 區域之吸收度差異為零以修正 1400 – 1700 cm^{-1} 光區之差異光譜。修正後之差異光譜如圖 4-3 (c) 所示，藉由修正後的光譜可觀測到在 1438 cm^{-1} 及 1590 cm^{-1} 附近有微弱的吸收譜帶。在 1838 cm^{-1} 、 1590 cm^{-1} 、 1438 cm^{-1} 及 1131 cm^{-1} 附近的這四個吸收譜帶的衰減趨勢一致，且於起始時間點即生成，因此很有可能為同一個物種所造成之貢獻，吾人將其分別標示為 A_1 (1838 cm^{-1})、 A_2 (1131 cm^{-1})、 A_3 (1438 cm^{-1}) 及 A_4 (1590 cm^{-1})。

4.2.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 於 248 nm 雷射光照射下之時域解析差異光譜

利用 248 nm 雷射 (46 mJ cm^{-2} , 5 Hz) 照射 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ ($1/47/42$) 流動混合氣體，系統壓力總和為 134 Torr，平均溫度為 363 K。圖 4-4 (a) 為未照射雷射光前，反應前驅物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 之吸收光譜。雷射激發後，

以 20 μs 為時間間隔之前五個時間解析差異光譜顯示於圖 4-4 (b)；解析度為 4 cm^{-1} ，光譜範圍為 950–2050 cm^{-1} 。其中，在 1002、1446 cm^{-1} 之向下吸收峰表示 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 因光解而消耗，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 1020、1072、1480 及 1585 cm^{-1} 附近有飽和吸收，因此造成此吸收峰附近之訊號雜亂不可信。從 0–20 μs 之差異光譜中可觀測到在 1902 cm^{-1} 、1838 cm^{-1} 及 1131 cm^{-1} 附近，有三個照光後立即生成並隨時間衰減之吸收譜帶。其中 1838 cm^{-1} 及 1131 cm^{-1} 附近的吸收譜帶與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 之雷射光解實驗所觀測到的 A_1 (1838 cm^{-1})、 A_2 (1131 cm^{-1}) 吸收譜帶位置相同。由於受到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 在 1446 cm^{-1} 及 1585 cm^{-1} 附近之吸收譜帶干擾，因此此實驗中並無法觀測到 A_3 (1438 cm^{-1}) 及 A_4 (1590 cm^{-1}) 之微弱吸收譜帶。吾人將另一個於 1902 cm^{-1} 生成之微弱吸收譜帶標記為 D_1 (1902 cm^{-1})。在 20–40 μs 之差異光譜中可觀測到 A_1 及 A_2 譜帶強度的衰減，但在 1793、1176、1195 cm^{-1} 附近則有強吸收度之吸收譜帶新生成，此三個吸收譜帶之強度於 40–60 μs 的光譜中達到最大並隨時間衰減緩慢，吾人將此三個吸收譜帶分別標記為 B_1 (1793 cm^{-1})、 B_2 (1176 cm^{-1})、 B_3 (1195 cm^{-1})。而在 20–40 μs 之差異光譜中，於 1687、1277 cm^{-1} 附近亦觀測到兩個強度較弱之吸收譜帶新生成，其強度於後續時間之差異光譜中並無明顯地增強但隨時間衰減緩慢。由於這兩個吸收譜帶之時間趨勢 B_1 – B_3 譜帶有所不同，吾人將其分別標記為

C_1 (1687 cm^{-1})、 C_2 (1277 cm^{-1})。

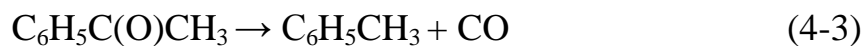
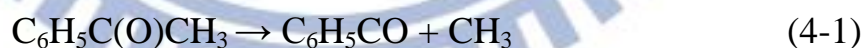
4.2.3 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 於 248 nm 雷射光照射下之較高解析差異光譜

吾人亦擷取較高解析度之光譜來與模擬光譜比較以獲得更多資訊。壓力總合為 140 Torr 的 $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/46) 流動混合氣體以 248 nm 雷射 (46.5 mJ cm^{-2} , 5 Hz) 照射後 5–40 μs 之時間解析差異光譜顯示於圖 4-10 (e) 與圖 4-11；解析度為 2 cm^{-1} 。由於在高解析擷取模式所得之光譜的訊雜比較差且 A_3 、 A_4 譜帶受到 C_6H_5Br 吸收譜帶的干擾，故吾人僅能對於 A_1 譜帶得到適當訊雜比之差異光譜並與模擬光譜比較。

4.3 A_1 – A_4 吸收譜帶之指派

4.3.1 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 之雷射光解反應系統討論

$C_6H_5C(O)CH_3$ 以 248 nm 雷射光解後可能的三種解離途徑如下所示：

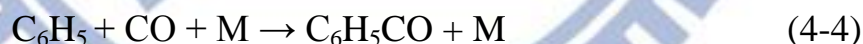


在 248 nm 雷射光激發下，其解離途徑分支比例為 (4-1):(4-2):(4-3) = 1.0 : 0.01 : 0.0008 [7]。亦即在 248 nm 之光解反應中， C_6H_5CO 與 CH_3 為最主要的產物。由於 $C_6H_5C(O)CH_3$ 光解產生 $C_6H_5C(O)$ 之量子效率為 1，實驗中 $C_6H_5C(O)CH_3$ 濃度為 $1.33 \times 10^{16}\text{ molecule cm}^{-3}$ ，考慮

$C_6H_5C(O)CH_3$ 在 248 nm 下之光吸收截面積為 $2.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ molecule⁻¹[8]，雷射之光通量為 $5.4 \times 10^{16} \text{ photon cm}^{-2}$ ，則光解 $C_6H_5C(O)CH_3$ 於雷射照射區域($34 \times 2 = 68 \text{ cm}^3$)可產生之 C_6H_5CO 分子濃度約為 $1.1 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ ，當平均散佈至整個反應槽(約 1600 cm^3)產生 C_6H_5CO 濃度約為 $4.7 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$ 。因此吾人於實驗中所觀測到的 A_1 - A_4 吸收譜帶極可能為 C_6H_5CO 的貢獻，而觀測到的 CO 吸收譜帶，則可能是來自部分具有高內能之 C_6H_5CO 後續解離為 C_6H_5 與 CO 而產生的。

4.3.2 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 之雷射光解反應系統討論

在此反應系統下，吾人利用 248 nm 雷射激發光解 C_6H_5Br 產生 C_6H_5 及 Br [9]， C_6H_5 會隨即與系統中大量的 CO 反應生成 C_6H_5CO ，反應式如下



由 Lin 等人[10]的研究可知， C_6H_5 與 CO 的反應速率並非極快，考慮在 363 K 下 $k_4 = 2.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 且 $[CO] = 1.86 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ ，藉由擬一級反應(pseudo-first order)來推論，可估計反應進行 60 μs 後，大於 90% 的 C_6H_5 將會反應形成 C_6H_5CO ，此生成時間在吾人可偵測的時間範圍內(0-300 μs)。由於 C_6H_5Br 光解除了產生 C_6H_5 外，亦會產生 Br 原子，因此於此實驗系統其他可能的產物還包

括有 BrCO、C₆H₅C(O)Br。



由圖 4-3 與圖 4-4 兩種不同反應前驅物之光解實驗光譜可知，這兩個實驗中皆觀測到兩個相同的吸收譜帶 A₁ (1838 cm⁻¹)、A₂ (1131 cm⁻¹)，其譜帶位置與相對強度皆很一致。由於在 C₆H₅C(O)CH₃/N₂ 的光解實驗中沒有前驅物飽和吸收的干擾，因此能多觀測到 A₃ (1438 cm⁻¹)、A₄ (1590 cm⁻¹) 的吸收譜帶。吾人考慮兩種實驗之可能反應機構可知，其共同的反應中間物有 C₆H₅ 與 C₆H₅CO，然而考慮前人於間質隔離法中所觀測到的 C₆H₅ 紅外光譜[11]，C₆H₅ 並沒有任何振動波數位於 1800 cm⁻¹ 附近。此外，1800 cm⁻¹ 區域大多來自分子 C=O 伸張振動模之貢獻，因此吾人所觀測到的 A₁-A₄ 吸收譜帶極有可能為 C₆H₅CO 的貢獻。

4.3.3 振動波數之比較

Mardyukov 與 Sander 等人利用間質隔離法觀測 C₆H₅CO 在 Ar 間質中之紅外光譜[12]。吾人將本實驗所觀測到的吸收譜帶與 C₆H₅CO 在 Ar 間質隔離法觀測到的振動波數及其吸收強度列於表 4-1。比較表 4-1 可發現，吾人所觀測到的譜帶 A₁ (1838 cm⁻¹)、A₂ (1131 cm⁻¹)、A₃ (1438 cm⁻¹) 及 A₄ (1590 cm⁻¹) 與 C₆H₅CO 的 Ar 間質光譜中強度較強譜

帶 1824.4、1136.2、1450.3 及 1581.0 cm^{-1} 之位置與強度都相當接近，更加證實 A_1 - A_4 吸收譜帶是來自 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的貢獻。

除了從實驗結果推測與和間質光譜比較之外，由前一節所進行之量子化學計算亦可提供更進一步的佐證。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 理論計算預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之簡諧振動波數，在 1000–2000 cm^{-1} 光區內其紅外吸收強度較強的譜帶為 1879 (ν_6)、1162 (ν_{15})、1631 (ν_7) 及 1481 (ν_{10}) cm^{-1} ，同樣利用 B3LYP 方法預測之非簡諧振動波數則為 1838 (ν_6)、1132 (ν_{15})、1596 (ν_7) 及 1459 (ν_{10}) cm^{-1} 。將理論計算預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之非簡諧振動波數以實線列於圖 4-5，在 Ar 間質中之振動波數以虛線表示，線條高度表示紅外吸收之相對強度。由圖 4-5 可知，計算預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 強度較強的四個振動波數 1838 (ν_6)、1132 (ν_{15})、1596 (ν_7) 及 1459 (ν_{10}) cm^{-1} 與吾人觀測到的 1838、1131、1590 及 1438 cm^{-1} 譜帶相當吻合，其差異最大僅 1.4%。而比較計算所得各振動波數之相對強度，可得 $\nu_6 : \nu_{15} : \nu_{10} : \nu_7 = 100 : 21 : 4 : 5$ ，與吾人觀測到 A_1 - A_4 吸收譜帶之相對強度 $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 = 100 : 18 : 8 : 5$ 相比，其比例相當吻合。

4.3.4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之模擬光譜與實驗光譜之比較

吾人使用光譜模擬程式 SpecView[13]對 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{15} 振動模進行光譜模擬，並與實驗結果做比較以對光譜指派提供更多驗證，各振動模之模擬結果顯示於圖 4-6 與圖 4-7，圖(a)、(b)及(c)

分別為各個振動模之 a 型、b 型及 c 型躍遷的模擬光譜；利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算預測 C₆H₅CO 振動模之偶極矩導數在分子 a、b、c 的轉軸上的分量如圖 4-2 所示。因為 C₆H₅CO 為平面結構，故由分子 a 軸與 b 軸構成分子平面，而分子 c 軸則垂直於分子平面。v₆ 與 v₁₅ 振動模分別為 C₆H₅CO 之 C=O 伸張振動模，與 C₆H₅CO 之 C-C 伸張振動與 C-H 形變振動混合模。v₇ 振動模為 C₁C₂C₃/C₄C₅C₆ 非對稱伸張振動模，v₁₀ 振動模為 C₁C₂C₃/C₅C₆C₁ 對稱伸張振動模。這四個振動模皆在分子平面上運動，故其偶極矩導數僅在分子平面具有投影分量，所以其振轉光譜僅會出現 a 型與 b 型躍遷。以 B3LYP 計算預測 v₆ 振動模之偶極矩導數於 a 及 b 的轉軸上的分量比例為 0.84:0.16，而 v₁₅ 振動模之偶極矩導數的分量比例則為 0.90:0.10，v₇ 振動模之偶極矩導數的分量比例為 0.90:0.10，v₁₀ 振動模之偶極矩導數的分量比例則為 0.33:0.67。圖(d)為各個振動模以理論計算預測之各型躍遷混成比例之最終的模擬光譜，其中譜帶原點設為 B3LYP 預測之非簡諧振動波數，分別為 v₆ = 1838 cm⁻¹、v₇ = 1596 cm⁻¹、v₁₀ = 1459 cm⁻¹ 及 v₁₅ = 1132 cm⁻¹。

(a) 解析度為 4 cm⁻¹ 之模擬光譜與實驗光譜的比較結果

利用 B3LYP 理論預測 C₆H₅CO 於振動基態(v = 0)及各相關振動模激發態(v = 1)之轉動常數如表 4-2 所示。依照表 4-2 中之轉動常數並

設定光譜模擬程式的參數為 $J_{\max} = 140$ 、 $T = 363 \text{ K}$ 、都普勒半高寬為 4 cm^{-1} 以進行光譜模擬。圖 4-8 為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 與 ν_{15} 振動模之模擬光譜分別與 A_1 與 A_2 譜帶進行比較。圖 4-8(a) 為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的 ν_6 與 ν_{15} 振動模以理論計算預測之各型躍遷混成比例混合之最終的模擬光譜，圖 4-8(b) 為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 之實驗光譜與模擬光譜之比較結果，圖 4-8(c) 則為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 實驗光譜與模擬光譜之比較結果，由圖 4-8 可以看出，模擬光譜輪廓和實驗所得之光譜一致，並得到譜帶原點分別為 $\nu_6 = 1838 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_{15} = 1131 \text{ cm}^{-1}$ 。由於 A_3 與 A_4 譜帶於 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 的實驗中受到前驅物飽和吸收的干擾，以致所得之光譜訊雜比較差。吾人仍將於 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 實驗中所獲得之 A_3 與 A_4 譜帶與 ν_{10} 及 ν_7 振動模之模擬光譜進行比較，結果顯示於圖 4-9。圖 4-9(a) 為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的 ν_7 與 ν_{10} 振動模以理論計算預測之各型躍遷混成比例混合之最終的模擬光譜，圖 4-9(b) 為於 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 實驗中所觀測之差異光譜與模擬光譜之比較結果；光譜中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之干擾已修正。如圖 4-9 所示， A_3 譜帶與 ν_{10} 振動模之模擬光譜的輪廓相似，並得到譜帶原點為 $\nu_{10} = 1438 \text{ cm}^{-1}$ 。由於 A_4 譜帶受到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之干擾較嚴重，光譜訊雜比差，其 P、R 分支輪廓並不清楚，故難與 ν_7 振動模之模擬光譜輪廓比較並得出較為確切之譜帶原點位置。藉由比較 A_4 譜帶與模擬光譜之譜線寬度，吾人估計可能的譜帶原點為 $\nu_7 = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ，誤

差為 $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 。

(b) 解析度為 2 cm^{-1} 之模擬光譜與實驗光譜的比較

吾人亦擷取解析度為 2 cm^{-1} 的 A_1 譜帶光譜，其具有清楚的 P、Q、R 分支輪廓，可提供更多光譜資訊。圖 4-10(e) 為利用雷射激發 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 流動混和氣體之實驗所得解析度為 2 cm^{-1} 之實驗光譜，圖 4-10(a) 為 ν_6 振動模之 a 型躍遷的模擬光譜，圖 4-10(b) 為其 b 型躍遷的模擬光譜，圖 4-10(c) 則為其 c 型躍遷的模擬光譜，圖 4-10(d) 為以理論計算預測之各型躍遷混成比例混合的模擬光譜，光譜模擬程式的參數為 $J_{\max} = 140$ 、 $T = 363 \text{ K}$ ，都普勒半高寬設為 2 cm^{-1} ，譜帶原點設為 1838 cm^{-1} 。圖 4-11 為模擬光譜與實驗光譜之比較結果，圖中紅色實心線為 ν_6 振動模以理論計算預測之比例混合之最終的模擬光譜 ($a:b = 0.84:0.16$)，空心圓圈線則為實驗光譜，由圖可以看出實驗光譜之 P、Q、R 分支輪廓與模擬光譜非常相符。

4.4 B_1 - B_3 吸收譜帶之指派

以 248 nm 激發 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2(1/47/42)$ 的流動氣體樣品，實驗總壓為 134 Torr ，溫度為 363 K ，雷射光通量為 46 mJ cm^{-2} ，以 $20 \mu\text{s}$ 為時間間隔，於 $2050\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ 之時間解析差異光譜如圖 4-4(b) 所示。其中標示 A_1 及 A_2 之吸收譜帶已於前一節分別指派為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模 (ν_6) 與 $\text{C}-\text{C}$ 伸張振動與 $\text{C}-\text{H}$ 形變振動混合模 (ν_{15})。而圖

4-4 中所標示之 B_1 (1793 cm^{-1})、 B_2 (1176 cm^{-1})與 B_3 (1195 cm^{-1})譜帶為樣品經雷射光照射後約 $20\text{ }\mu\text{s}$ 生成，且隨著 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的消失而強度繼續增加，故吾人猜測 B_1 、 B_2 與 B_3 譜帶可能由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的後續反應而來。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 樣品經 248 nm 激發後，反應槽主要反應物有 C_6H_5 、 Br 、 CO ，但由於在 248 nm 激發樣品 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 的實驗中，並沒有觀測到 B_1 - B_3 的吸收譜帶，因此吾人猜測最有可能的後續反應產物為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 Br 反應生成的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 。

由於目前為止，尚未有實驗組發表過 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 於氣態下之紅外吸收光譜，因此吾人以理論計算 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 之簡諧振動波數，其結果分別以實線列於圖 4-12(b)，其中線條高度表示紅外吸收之相對強度。圖 4-12(a)為以 $50\text{ }\mu\text{s}$ 為間隔之時間解析差異光譜，吾人所觀測到在 1793 cm^{-1} (B_1)、 1176 cm^{-1} (B_2) 及 1195 cm^{-1} (B_3) 附近之吸收譜帶，與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 於 CCl_4 溶液中[圖 4-12(c)]觀測到 1776 、 1170 及 1192 cm^{-1} 之吸收特徵非常相符[14]，並且也與利用理論 B3LYP 預測的簡諧振動波數 1837 、 1214 、 $1188/1186\text{ cm}^{-1}$ 及紅外吸收相對強度結果相當接近。因此吾人可確定 B_1 - B_3 吸收譜帶係由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 造成的吸收，其中在 1793 cm^{-1} (B_1) 附近之吸收譜帶為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模(ν_6)的吸收，而在 1176 cm^{-1} (B_2)、 1195 cm^{-1} (B_3) 附近之吸收譜帶則分別為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 的 $\text{C}-\text{C}$ 伸張振動

模(ν_{14})與 $C_3C_4C_5/C_2C_1C_6$ 對稱伸張振動模(ν_{13})的吸收。

4.5 C_1 、 C_2 及 D_1 吸收譜帶之指派

$C_6H_5Br/CO/N_2$ 流動樣品於照射 248 nm 雷射光後約 20 μs ，於 1687、1277 cm^{-1} 附近有新的微弱吸收峰生成，如圖 4-4(b) 中標示之 C_1 與 C_2 譜帶。 C_1 與 C_2 譜帶於樣品經雷射光照射後約 20 μs 生成，其強度於後續時間之差異光譜中沒有繼續增強但隨時間衰減緩慢，吾人猜測 C_1 與 C_2 吸收譜帶來自系統後續反應所產生的一穩定物種的吸收。考慮 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 樣品經 248 nm 激發後，反應槽中的主要反應物有 C_6H_5 、Br、CO，因此最有可能的後續反應除了前一節所述之 C_6H_5CO 和 Br 反應產生 $C_6H_5C(O)Br$ 之外，另一個可能的後續反應為 C_6H_5CO 和 C_6H_5 反應生成 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 。圖 4-13(b) 為 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 於氣態下之紅外吸收光譜[14]，其中 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 在 1000–2200 cm^{-1} 光區中有兩個較強的紅外吸收分別在 1682、1274 cm^{-1} 。這樣的吸收特徵和吾人所觀測到的 C_1 (1687 cm^{-1}) 與 C_2 (1277 cm^{-1}) 譜帶相當一致，因此可以確定 C_1 與 C_2 譜帶來自 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 的貢獻。 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 是由 C_6H_5CO 和 C_6H_5 後續反應生成而來，然而系統中大部分 C_6H_5 是與 CO 反應生成 C_6H_5CO ，又產生的 C_6H_5CO 會與 Br 快速反應生成 $C_6H_5C(O)Br$ ，因此僅有少量的 C_6H_5 能與部分的 C_6H_5CO 反應生成 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ ，故可以解釋吾人於光譜中[圖 4-4(b)]僅觀測到少量

$C_6H_5C(O)C_6H_5$ 的生成。

在 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ 之雷射光解反應系統中，光解 $C_6H_5C(O)CH_3$ 或是高內能 C_6H_5CO 後續解離皆有可能生成 C_6H_5 ，因此吾人亦有機會在此系統中觀測到 C_6H_5CO 與 C_6H_5 後續反應生成 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ ，但由於受到 $C_6H_5C(O)CH_3$ 在 1708 、 1263 cm^{-1} 附近飽和吸收譜帶的干擾，因此吾人無法在此實驗中觀測到 C_1 (1687 cm^{-1}) 與 C_2 (1277 cm^{-1}) 吸收譜帶。

4.6 D_1 吸收譜帶之指派

在以 248 nm 激發 $C_6H_5Br/CO/N_2$ 反應系統所得到的時間解析差異光譜中[圖 4-4(b)]，可以觀測到除了 A_1 與 A_2 譜帶於起始時間點生成之外，在 1902 cm^{-1} 附近也有一微弱吸收譜帶，吾人將此譜帶標記為 D_1 (1902 cm^{-1})。由於 D_1 譜帶在雷射激發後立刻生成，並隨時間衰減，加上 D_1 譜帶位置大多為分子的 $C=O$ 伸張振動模造成的吸收，考慮反應槽中的起始反應物有 C_6H_5 、 Br (經光解 C_6H_5Br 而產生) 及 CO ，如同 C_6H_5 與 CO 反應生成 C_6H_5CO ， Br 亦有可能與系統中大量存在 CO 反應生成 $BrCO$ ，因此吾人猜測 D_1 譜帶是來自 $BrCO$ 的貢獻。

到目前為止，關於 $BrCO$ 的紅外吸收光譜尚未有實驗組發表過，但是已有文獻發表關於 FCO 、 $ClCO$ 於氣態下之紅外吸收光譜的研究 [15, 16]。其中 FCO 與 $ClCO$ 的 $C=O$ 伸張振動模的吸收位置分別位於

1861.6 cm^{-1} 以及 1884.6 cm^{-1} ，此結果顯示當鹵素原子 X 原子量越大其陰電性越弱，其與 CO 的鍵結程度越弱，造成 XCO 的 C=O 伸張振動波數將越接近 CO 分子在 2135 cm^{-1} 之吸收。以理論計算

B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 FCO、ClCO 與 BrCO 的 C=O 伸張振動模之簡諧波數分別為 $\nu_1 = 1914 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_1 = 1944 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_1 = 2028 \text{ cm}^{-1}$ ，與文獻中 ClCO 於 1884.6 cm^{-1} 吸收位置相比， D_1 (1902 cm^{-1}) 譜帶為 BrCO 的 C=O 伸張振動模的吸收之可能性極高。圖 4-14 為實驗光譜與 XCO 光譜之比較圖，其中 X 為鹵素原子。

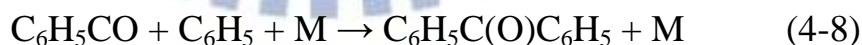
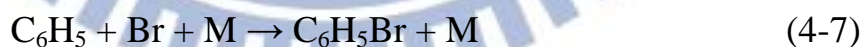
由於 D_1 譜帶吸收強度微弱，無法於高解析擷取模式下得到適當訊雜比之光譜來與 BrCO 模擬光譜比較以獲得更多資訊，加上計算預測 BrCO 的另外兩個吸收譜帶 $\nu_2 = 439 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 169 \text{ cm}^{-1}$ 於系統所能觀測的光區範圍之外(1000–4000 cm^{-1})，因此對於 D_1 譜帶指派為 BrCO 並無法完全確認，須得到後續關於 BrCO 的紅外吸收光譜資訊加以支持。

4.7 C_6H_5 與 CO 之反應動力學

由於吾人無法得知 C_6H_5 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 在紅外光下確切之光吸收截面積，因此想藉由實驗所得之紅外光譜強度以求各個分子之準確濃度是不可行。後續關於各分子之濃度是藉由計算前驅物光解效率所推算出來之濃度(可參考 3.4.2 與 3.4.3 節之討論)。

由圖 4-4(b)與前面章節討論可知，以 248 nm 雷射激發 C₆H₅Br / CO/N₂ 後，C₆H₅CO 位於 1838 cm⁻¹(A₁)、1131 cm⁻¹(A₂)吸收譜帶立刻被觀測到，其後強度漸漸衰減。C₆H₅C(O)Br 位於 1793、1176、1195 cm⁻¹(B₁-B₃)之吸收譜帶則於較晚時間出現，且隨著 C₆H₅CO 之消失而強度繼續增加，其強度於 60 μs 達到最大並保持不變。吾人積分 C₆H₅CO 之 A₁ 吸收譜帶 (1816-1858 cm⁻¹)和 C₆H₅C(O)Br 之 B₁ 吸收譜帶(1771-1812 cm⁻¹)以得到 C₆H₅CO 與 C₆H₅C(O)Br 隨時間變化趨勢，並嘗試以以下的動力學模型與反應機制描述 C₆H₅CO 的生成與衰減。

C₆H₅Br 經光解後產生 C₆H₅ 與 Br，系統內同時亦存在有反應物 CO，主要反應機制如下所示：



C₆H₅CO 的生成來自 C₆H₅ 與 CO 反應，本實驗條件下 CO 濃度為 1.86 × 10¹⁸ molecule cm⁻³，遠大於 C₆H₅ 的濃度約一千倍以上，因此可將反應(4-4)視為擬一級(pseudofirst order)反應。關於反應(4-4)在高壓極限下的反應速率常數已有研究組發表過[10]； $k_4 = 10^{11.93 \pm 0.14} \exp[-(1507$

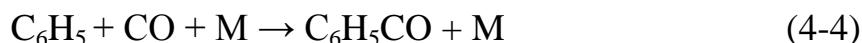
$\pm 109)/T] \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，適用溫度範圍為 295–500 K。本實驗溫度條件為 363 K，因此 $k_4 = (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在實驗條件 CO 濃度為 $1.86 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ 情形下，反應(4-4)之一級生成速率為 $k_4^1 = 4.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。計算一級反應方程式 $[A]_t/[A]_0 = \exp(-kt)$ ，則可估計 90% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 將在 $60 \mu\text{s}$ 內生成。吾人於光譜上所觀測之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 譜帶於 $10 \mu\text{s}$ 時，其光譜強度即達到最大值， $10 \mu\text{s}$ 之後強度開始衰減，原因是因為反應生成之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 會再與系統中其他分子進行後續反應。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 的消耗途徑則有反應(4-6)及反應(4-8)。由於反應物 C_6H_5 主要與 CO 產生反應，僅少部分之 C_6H_5 能與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 進行後續反應，因此 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 主要的衰減反應為其與 Br 的後續反應，因此吾人僅用反應(4-4)、反應(4-5)與反應(4-6)解釋 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之生成與消失以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)Br}$ 的生成機制。

關於反應(4-5)的反應速率常數尚未有實驗組發表過，考慮與其相似的反应，



從文獻中得知反應(4-9)的反應速率常數為 $k_9 = 1.33 \times 10^{-33} (T/298)^{-3.80} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [17]。在吾人的實驗溫度條件為 363 K，系統總壓為 134 Torr 下，Cl 與 CO 的雙分子反應速率常數為 $k_9 = 2.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，此反應速率常數 k_9 比反應(4-4)的反應速率常數 k_4 幾乎

小一個數量級，因此吾人認為反應(4-5)與反應(4-4)相比較不重要，則將反應機構簡化為



由於 $[\text{Br}]_0$ 濃度與 $[\text{C}_6\text{H}_5]_0$ 相等，故擬一級反應並不適用於反應(4-6)，因而此動力學模型無法利用數學方法計算出 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]$ 與 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}]$ 濃度隨時間變化的數學解析式。因此吾人使用動力學模擬軟體 CHEMKIN-II[18]以反應(4-4)與(4-6)模擬 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 濃度隨時間之變化，並將模擬結果與實驗所觀測之結果相比較，以估計出反應速率常數。吾人積分 $1816\text{-}1858\text{ cm}^{-1}$ 與 $1771\text{-}1812\text{ cm}^{-1}$ 光區的吸收，得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 譜線的吸收面積並對時間作圖。由於缺乏 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 於紅外光下之確切吸收截面積大小資訊，無法得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 於不同時間下之確切濃度。故吾人將 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 隨時間變化之吸收面積乘以一比例常數再與模擬結果所得的濃度趨勢比較，以求得 k_4 與 k_6 之反應速率常數。

從本文 3.4.2 與 3.4.3 之討論可知壓力為 1.5 Torr 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 經 248 nm 雷射光(46 mJ cm^{-2})光解後，系統於高壓條件下，在 $100\text{ }\mu\text{s}$ 內擴散速度緩慢，因此在雷射光照射區域中(68 cm^3)， C_6H_5 與 Br 分子起始濃

度約為 1.24×10^{15} molecule cm^{-3} 。設定此為起始濃度，並配合反應(4-4)與(4-6)之反應機構模擬 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 隨時間變化趨勢，所得到之最佳模擬結果(實線)與實驗結果(空心圓圈、空心菱形)之比較顯示於圖 4-15 中，並得到 $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ ， $k_6 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 。其中將模擬所得之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 之濃度配合比爾定律(Beer-Lambert law, $\Delta A = \epsilon b c$)可推得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 在 ν_6 振動模下之紅外吸收強度大小分別為 367 及 215 km mol^{-1} (可參考 3.4.4 節)。此結果與吾人藉由理論計算所得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 振動模紅外吸收強度(294 km mol^{-1})約多 25%，比 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 之 ν_6 振動模紅外吸收強度(334 km mol^{-1})約少 55%，仍在理論計算結果之誤差範圍內。

由於 C_6H_5 與 Br 分子設定之起始濃度係由利用分子光解效率所推算而來的，並非直接量測得到之準確濃度。因此吾人固定 k_4 與 k_6 之反應速率常數，比較設定不同的起始濃度下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 隨時間變化趨勢之模擬結果，比較結果顯示於圖 4-16。圖 4-16 為 $[\text{C}_6\text{H}_5]_0$ 與 $[\text{Br}]_0$ 起始濃度分別設定為 1.24×10^{15} molecule cm^{-3} 與其 2 倍及 0.5 倍濃度下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 隨時間變化趨勢之模擬結果；反應速率固定為 $k_4 = 4.6 \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ ， $k_6 = 1.6 \times 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 。如圖 4-16 所示，起始濃度不同， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$

之濃度也呈倍數增減。當 $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 濃度增加時， C_6H_5CO 生成與衰退速率將變快， $C_6H_5C(O)Br$ 之生成速率也增加，故其生成濃度最大值之時間點將提前；起始濃度減少時則反之。因此起始濃度不同，產物的時間趨勢也所有差異。圖 4-17 為三種不同起始濃度下模擬所得 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢並將所得之 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度最大值一致化之結果與實驗結果(即圖 4-15)之比較；圖中虛線部分為起始濃度設定為 $1.24 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ 並考慮反應速率常數誤差值， $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， $k_6 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 條件下，所模擬得到的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 之濃度範圍。如圖 4-17 所示， $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 起始濃度為 $1.24 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ 的 2 倍及 0.5 倍濃度下所獲得的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢之模擬結果包含在考慮反應速率常數誤差值所模擬得到的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 之濃度範圍內。由於利用分子光解效率所推算出 $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 濃度之不準確度應在兩倍以內，意即估計的反應速率常數誤差值已涵蓋起始濃度不準確度所造成的誤差；其中反應速率常數誤差值 k_4 為 $\pm 1.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， k_6 為 $\pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

比較先前 Lin 等人[10]所獲得的 $k_4 = (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，吾人所獲得的 $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 約

為文獻值兩倍，此差異如何產生並不清楚，需要更多後續研究來解釋。關於反應(4-6)之反應速率常數並沒有文獻報導過，吾人藉由模擬結果得到 k_6 為 $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，此數量級與分子碰撞速率相當。比較 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 H 於 0.75 Torr 及 298 K 下之雙分子反應速率常數 $k = (5.0 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19]，可支持在 134 Torr 及 363 K 實驗條件下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 Br 反應速率如此快速之結果。

4.8 結論

吾人利用步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外吸收光譜儀搭配多重吸收槽，以 248 nm 雷射照射 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 流動混合氣體，成功觀測到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之瞬態吸收譜帶，可分別指派為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模 (ν_6 , $1838 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$)， $\text{C}-\text{C}$ 伸張振動與 $\text{C}-\text{H}$ 形變振動混合模 (ν_{15} , $1131 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$)， $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_1$ 對稱伸張振動模 (ν_{10} , $1438 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) 與 $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$ 非對稱伸張振動模 (ν_7 , $1590 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$)。此結果與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 在 Ar 間質之光譜 (1824.4 、 1136.2 、 1450.3 及 1581.0 cm^{-1}) 以及利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測所得之非簡諧振動波數 (1838 、 1132 、 1459 及 1596 cm^{-1}) 與紅外吸收相對強度一致。在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ 反應系統中，吾人指派在後期所觀測到的 1793 、 1176 及 1195 cm^{-1} 附近之吸收譜帶與強度較為微弱之 1687 及 1277 cm^{-1} 附近吸收譜帶可分別指派為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 後續再與 Br 及 C_6H_5 反應生成之

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Br}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ 所造成的吸收。而於此系統中在反應起始時間所觀測到 1902 cm^{-1} 附近微弱吸收，為 BrCO 之 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模造成的吸收可能性極高，但需後續研究進行驗證。而根據吾人假設之動力學模型，並配合動力學模擬軟體，可得到在 363 K 與高壓極限下， C_6H_5 與 CO 反應之反應常數 $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，此數值約為文獻值 $k_4 = (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 之兩倍，關於此差異需後續研究來解釋。模擬結果亦得到在 363 K 與高壓極限下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 Br 之反應常數為 $k_6 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。比較 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{H}$ 在 0.75 Torr 及 298 K 下之雙分子反應速率常數 $k = (5.0 \pm 1.6) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，可支持在 134 Torr 及 363 K 實驗條件下 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 與 Br 反應速率如此快速之結果。

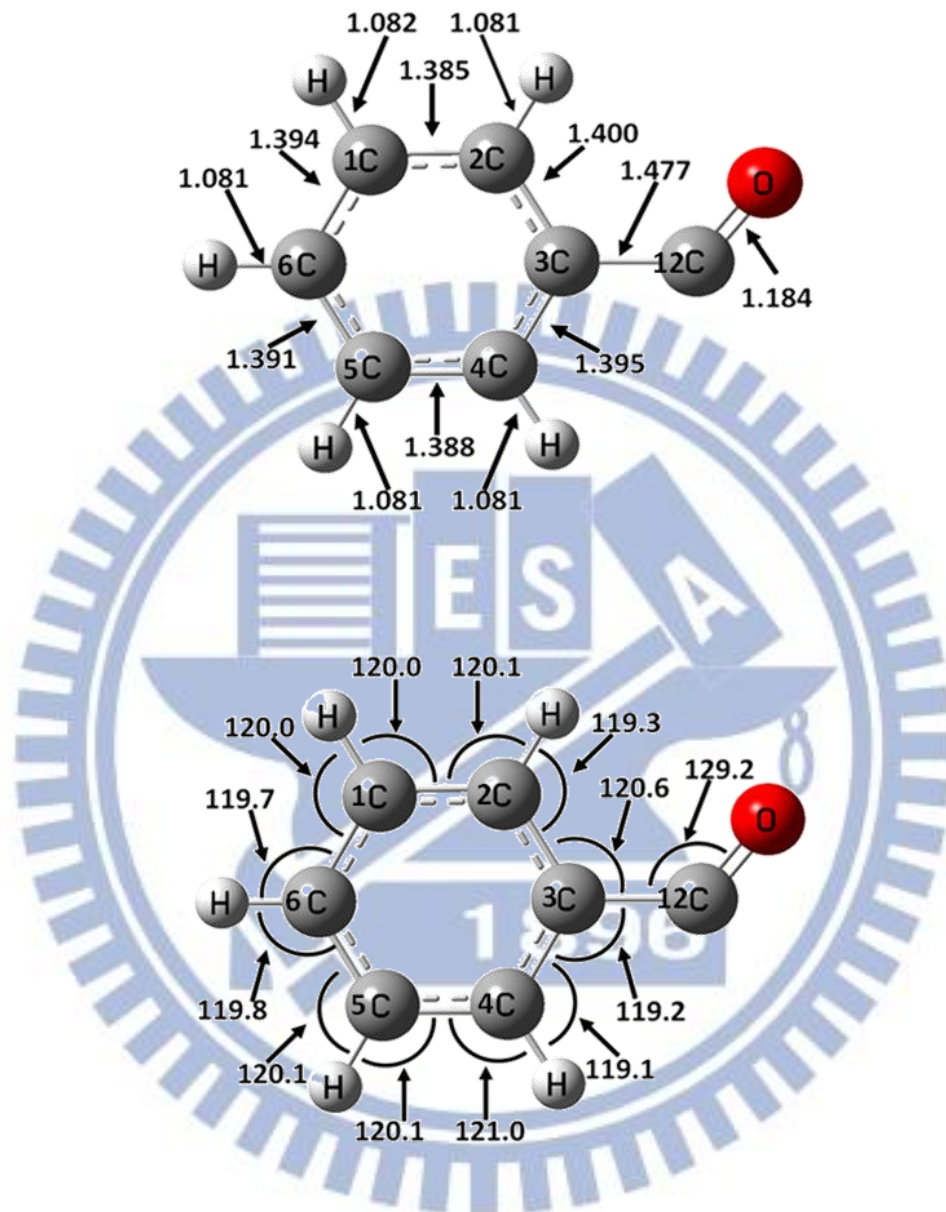


圖 4-1 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 C₆H₅CO 之最佳化幾何構形，
結果預測 C₆H₅CO 具有平面結構。其中鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

C₆H₅CO

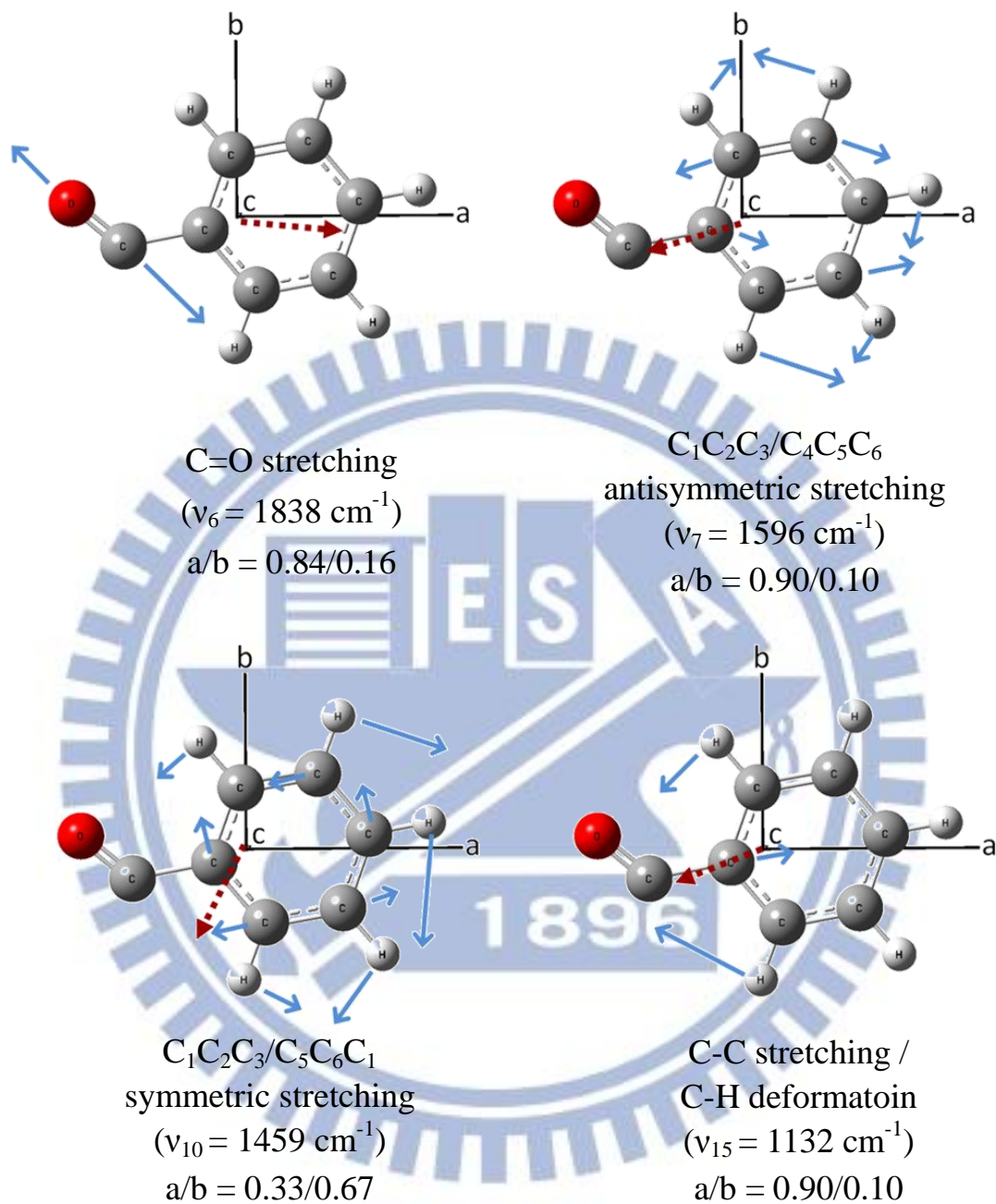


圖 4-2 以 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 C₆H₅CO 的振動模之位移向量及偶極矩導數向量圖。振幅向量和偶極矩導數分別以實線細箭頭與虛線粗箭頭表示。

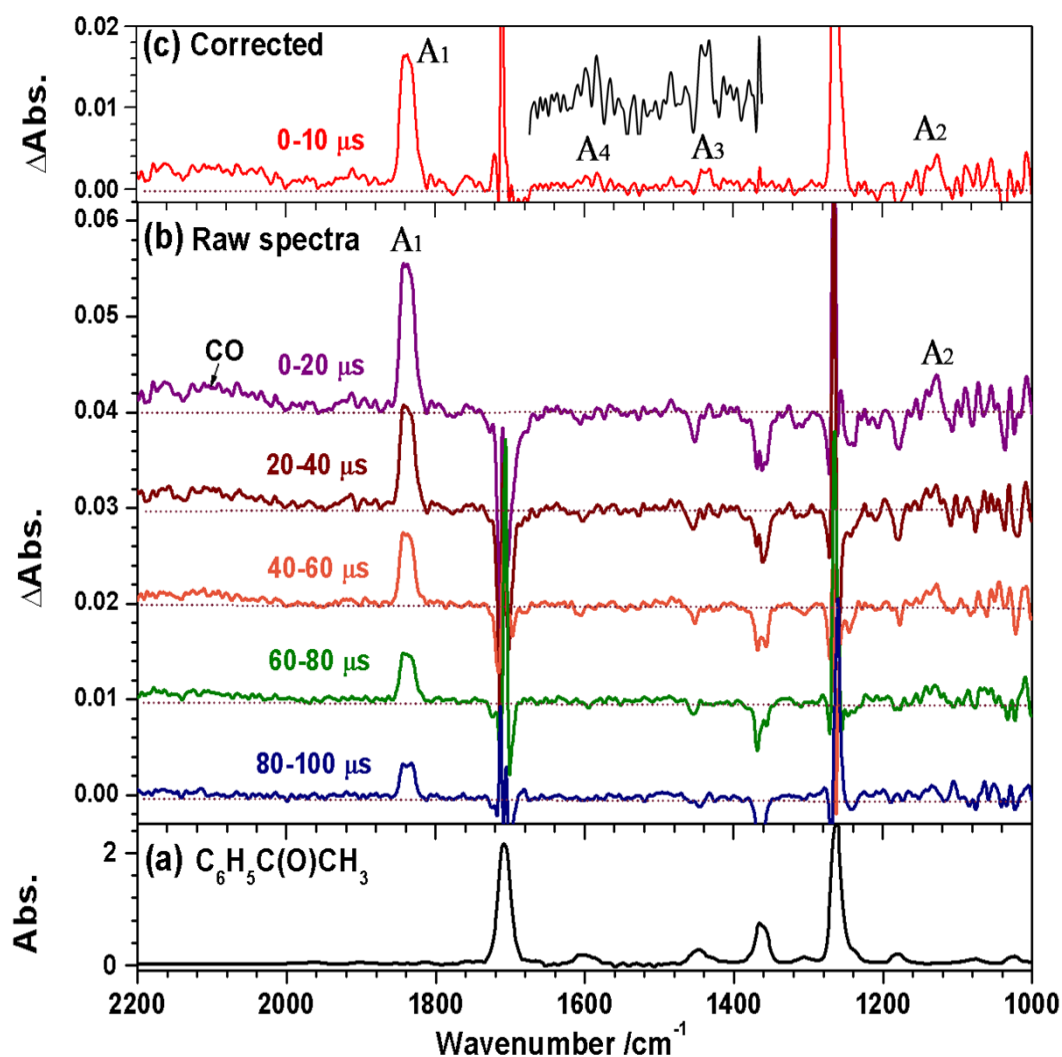


圖 4-3 以 248 nm 雷射光(43 mJ cm^{-2} , 5 Hz)照射 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ (1/213), 總壓為 107 Torr, 溫度為 363 K 之流動氣體混合樣品在 $1000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜, 光譜解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 照射雷射前, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之吸收光譜。(b) 雷射激發後、0–100 μs 之反應時間內, 以 20 μs 為間距之時間解析差異光譜。(c) 將 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 的微弱吸收之干擾進行修正後的差異光譜(見內文中之討論)。

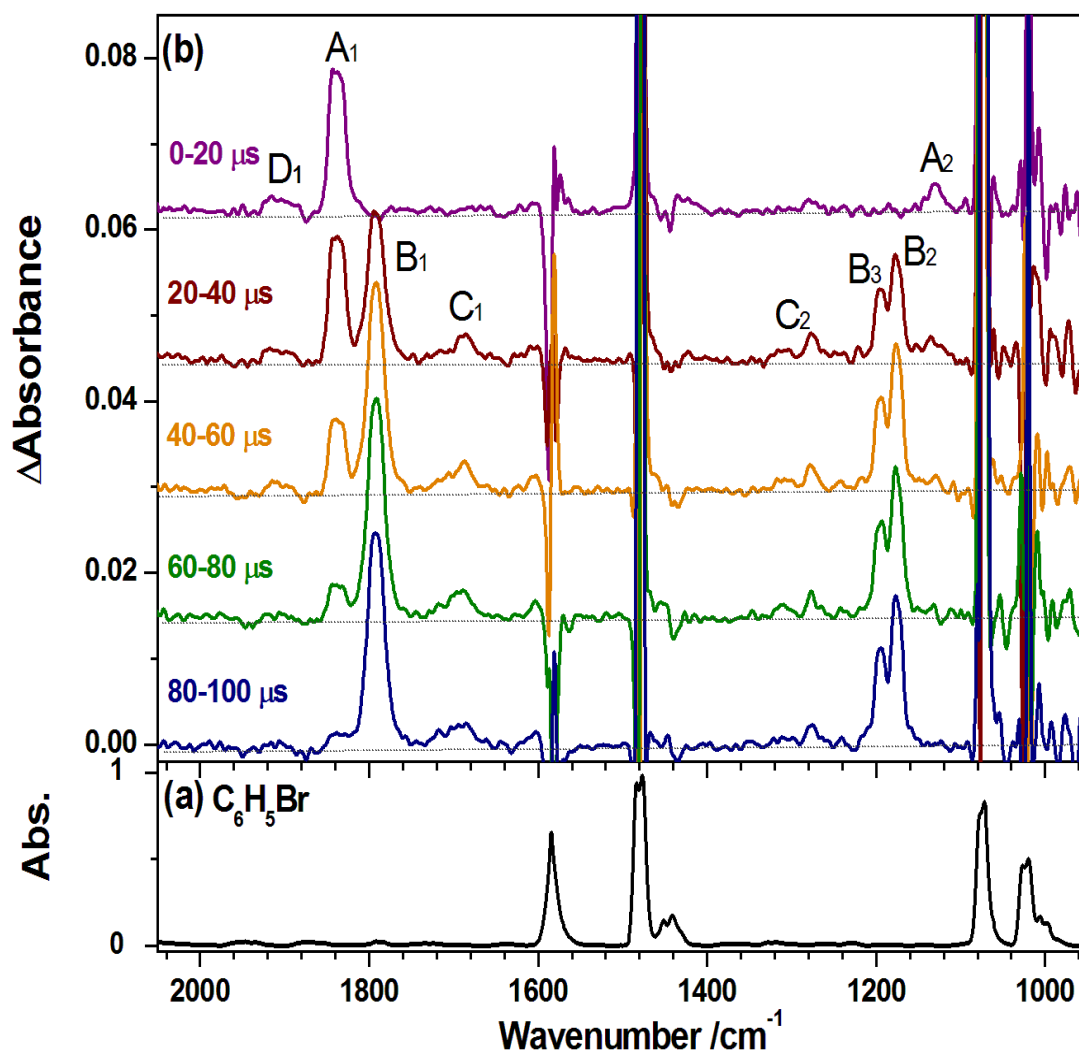


圖 4-4 以 248 nm 雷射光 (46 mJ cm^{-2} , 5 Hz) 照射 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ (1/47/42), 總壓為 134 Torr, 溫度為 363 K 之流動氣體混合樣品在 $950\text{--}2050 \text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜, 光譜解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 照射雷射前, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 之吸收光譜。(b) 雷射激發後、0–100 μs 之反應時間內, 以 20 μs 為間距之時間解析差異光譜。

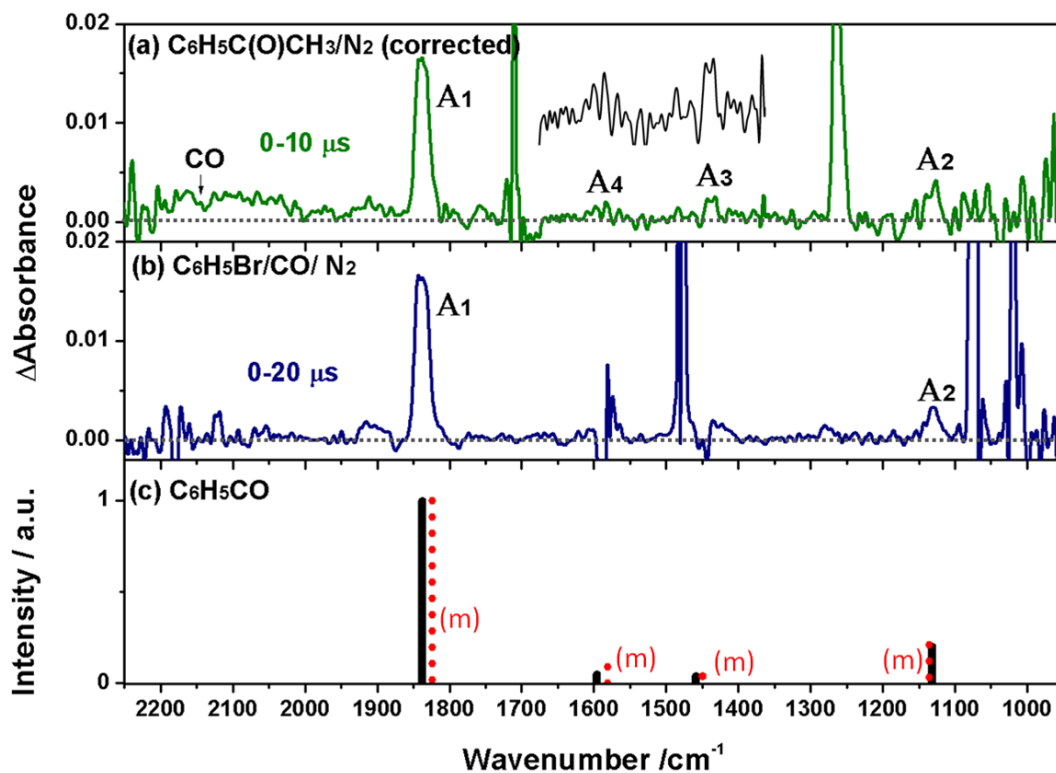


圖 4-5 實驗所得光譜與理論計算預測 C_6H_5CO 之譜線比較圖。(a) 以 248 nm 雷射光(43 mJ cm^{-2} , 5 Hz)照射 $C_6H_5C(O)CH_3/N_2$ (1/213), 總壓為 107 Torr 之流動氣體混合樣品, 溫度為 363 K, 於 1–10 μs 反應時間內之時間解析差異光譜。其中 $C_6H_5C(O)CH_3$ 之吸收干擾已修正。解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 以 248 nm 雷射光(46 mJ cm^{-2} , 5 Hz)照射 $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/42), 總壓為 134 Torr 之流動氣體混合樣品, 溫度為 363 K, 於 0–20 μs 反應時間內之時間解析差異光譜。解析度為 4 cm^{-1} 。(c) C_6H_5CO 以 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測之非簡諧振動波數(以實線表示)及在 Ar 間質中之振動波數(以虛線表示)與紅外吸收相對強度[12]。

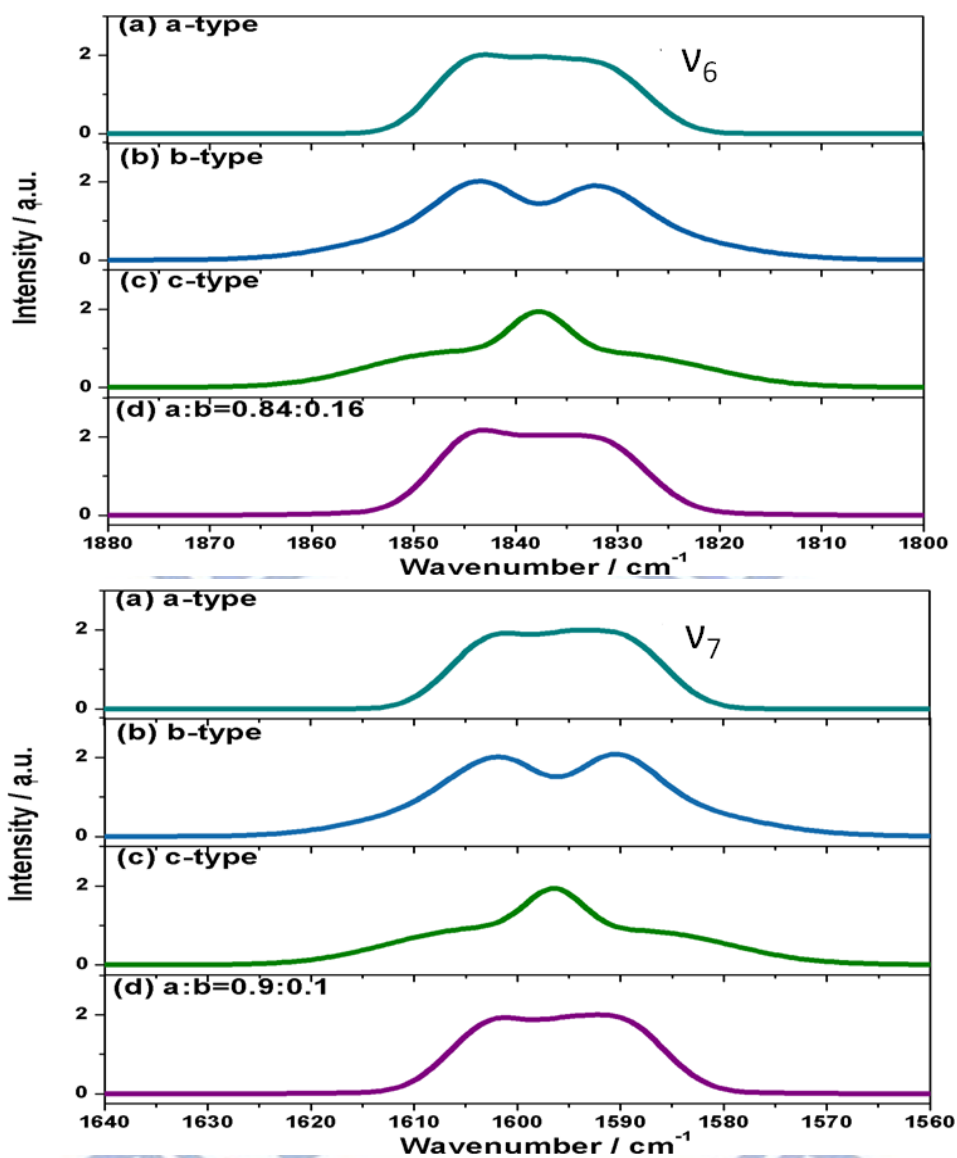


圖 4-6 C_6H_5CO 之 ν_6 與 ν_7 的模擬光譜。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法預測 C_6H_5CO 振動基態的轉動常數與 ν_6 、 ν_7 振動激發態 ($v = 1$) 的轉動常數列於表 4-2。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 140$ 、 $T = 363$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} 。 ν_6 振動模之譜帶原點設為 1838 cm^{-1} ； ν_7 振動模譜帶原點設為 1596 cm^{-1} 。(a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) 以理論計算預測之比例混合所得之光譜，混合比例分別為 a:b = 0.84:0.16 及 0.9:0.1。

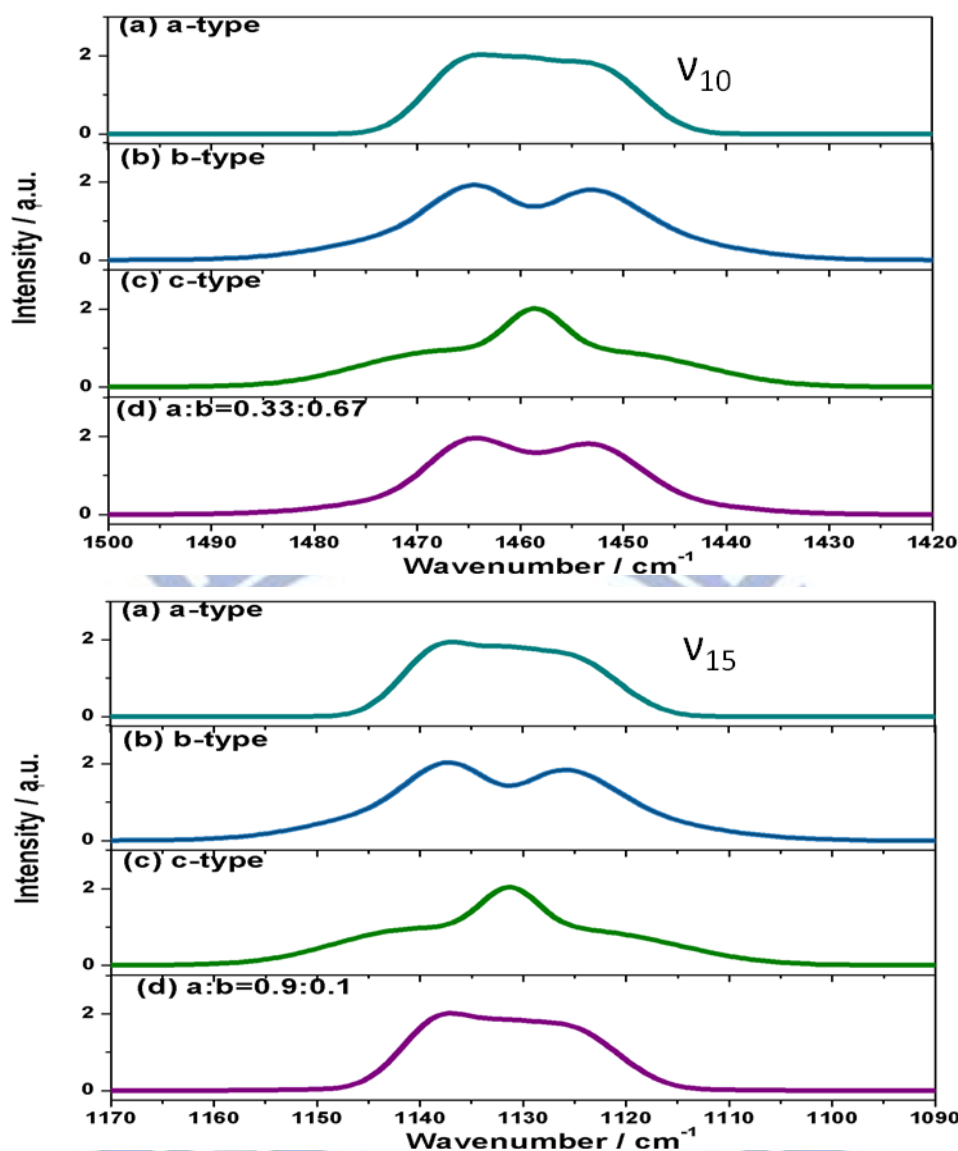


圖 4-7 C_6H_5CO 之 ν_{10} 、 ν_{15} 的模擬光譜。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法預測 C_6H_5CO 振動基態的轉動常數與 ν_{10} 、 ν_{15} 振動激發態 ($v = 1$) 的轉動常數列於表 4-2。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 140$ 、 $T = 363$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} 。 ν_{10} 振動模之譜帶原點設為 1459 cm^{-1} ； ν_{15} 振動模譜帶原點設為 1132 cm^{-1} 。(a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) 以理論計算預測之比例混合所得之光譜，混合比例分別為 a:b = 0.33:0.67 及 0.9:0.1。

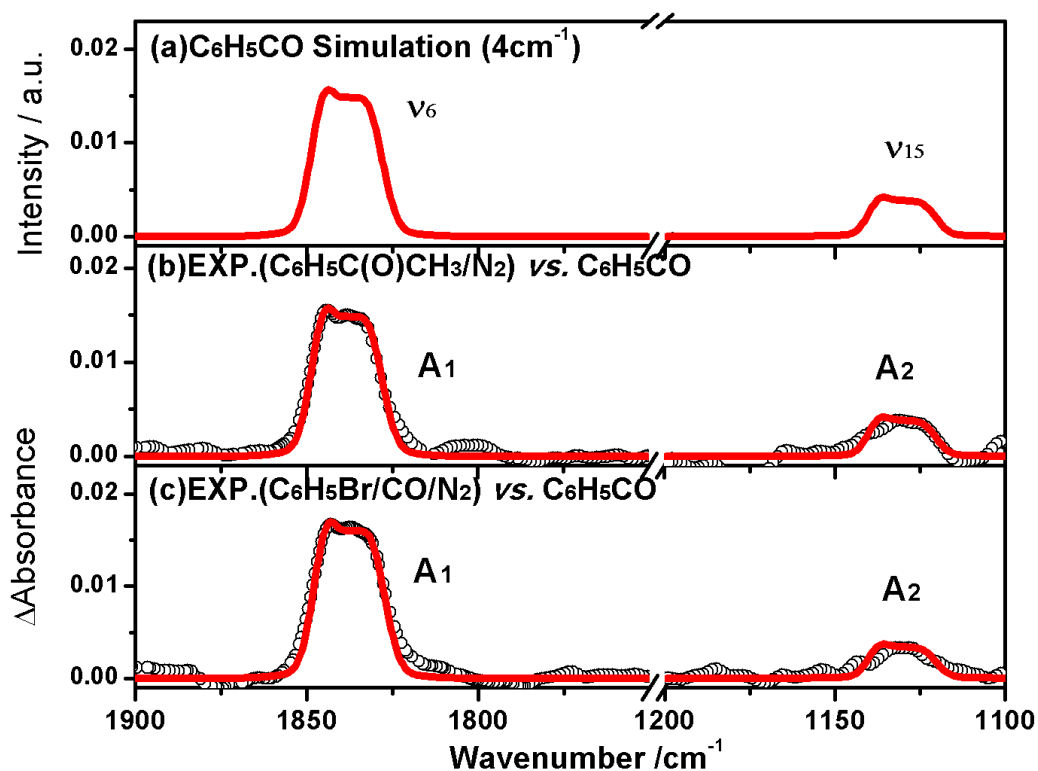


圖 4-8 實驗光譜與模擬光譜比較圖；解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 及 ν_{15} 的轉動常數模擬之光譜，轉動常數列於表 4-2。(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{N}_2$ (1/213, 107 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解，0-20 μs 所測之光譜(以空心圓表示)與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 、 ν_{15} 的模擬光譜(實線)之比較結果。(c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ (1/47/42, 134 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解，0-20 μs 所測之光譜(以空心圓表示)與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 之 ν_6 、 ν_{15} 的模擬光譜(實線)之比較結果。

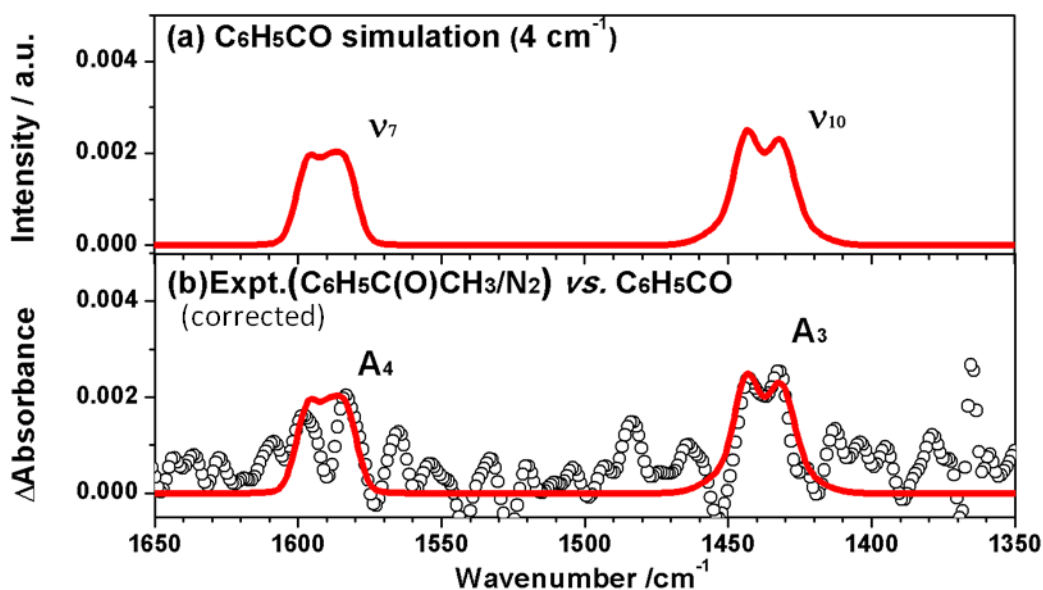


圖 4-9 實驗光譜與模擬光譜比較圖；解析度為 4 cm⁻¹。(a) 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 C₆H₅CO 之 v₇ 及 v₁₀ 的轉動常數模擬之光譜，轉動常數列於表 4-2。(b) C₆H₅C(O)CH₃/N₂ (1/213, 107 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解，0-10 μs 內所測之光譜並修正 C₆H₅C(O)CH₃ 之吸收干擾，修正後之光譜(以空心圓表示)與 C₆H₅CO 之 v₇、v₁₀ 的模擬光譜(實線)之比較結果。

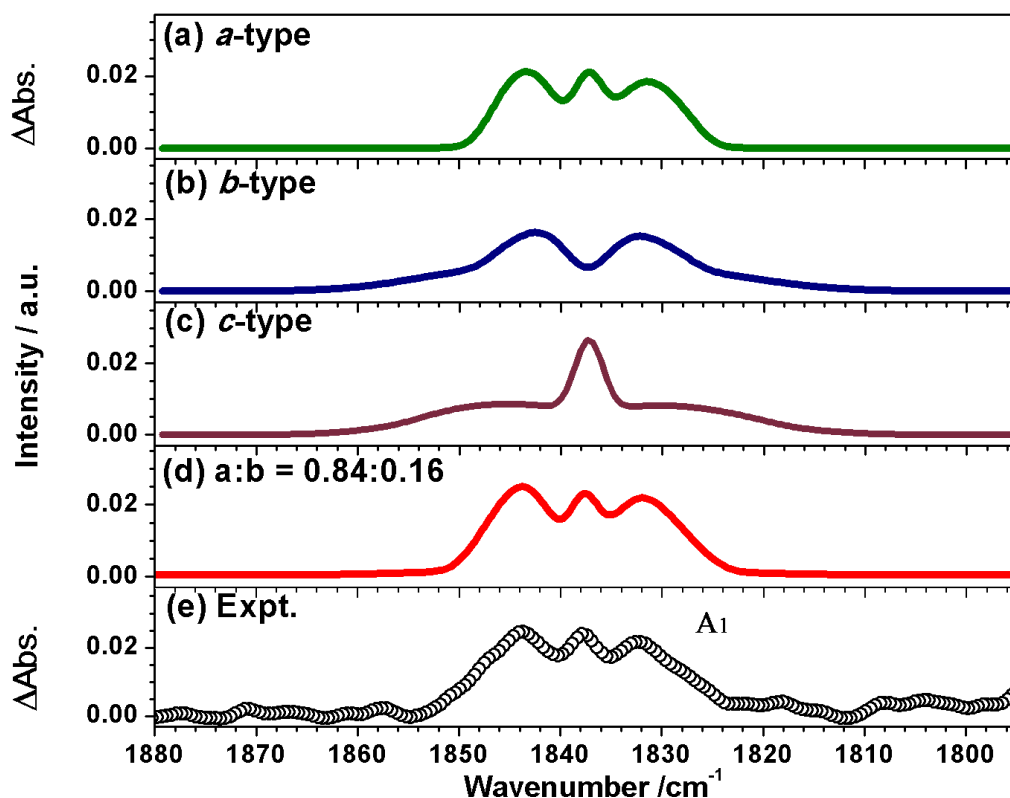


圖 4-10 實驗光譜與 C_6H_5CO 之 ν_6 模擬光譜圖；解析度為 2 cm^{-1} 。利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法預測 C_6H_5CO 振動基態的轉動常數與 ν_6 振動模振動激發態 ($v = 1$) 的轉動常數列於表 4-2。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 140$ 、 $T = 363\text{ K}$ 、都普勒半高寬 = 2 cm^{-1} ；譜帶原點設為 1838 cm^{-1} 。(a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) C_6H_5CO 之 ν_6 的模擬光譜。模擬光譜為以理論計算預測之比例混合所得之光譜，混合比例分別為 $a:b = 0.84:0.16$ 。(e) $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/46, 140 Torr) 於 363 K 以 248 nm 雷射光光解，5-40 μs 內之實驗光譜。

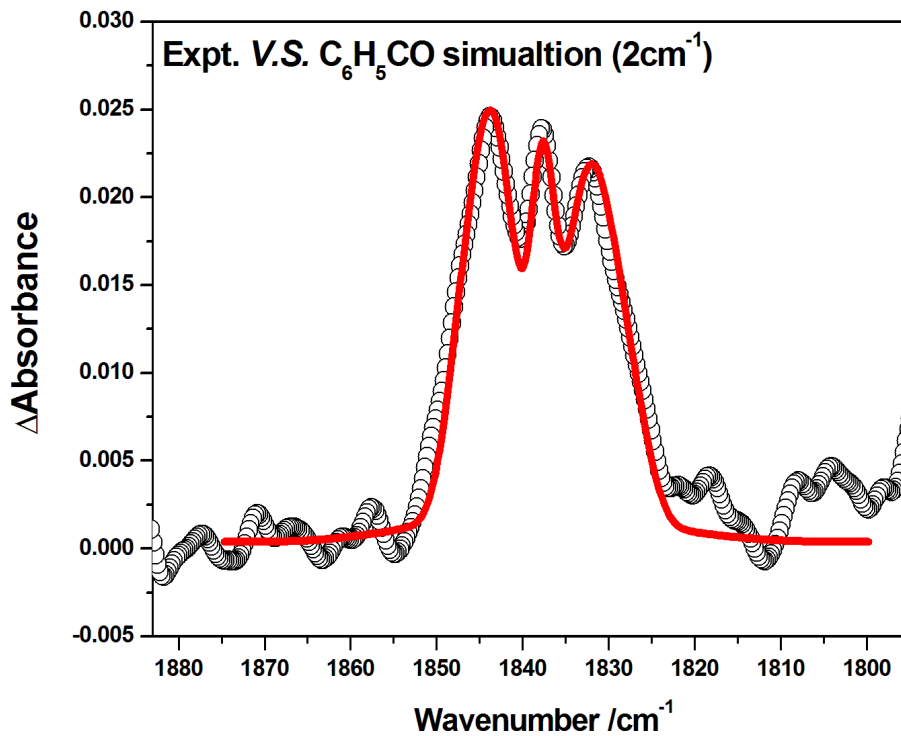


圖 4-11 $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/46, 140 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解, 5–40 μs 內之實驗光譜(以空心圓表示) 與 C_6H_5CO 之 ν_6 模擬光譜圖(實線) 比較結果。模擬光譜為以理論計算 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測各型躍遷混成比例混合之最終模擬光譜, 混合比例分別為 a:b = 0.84:0.16。

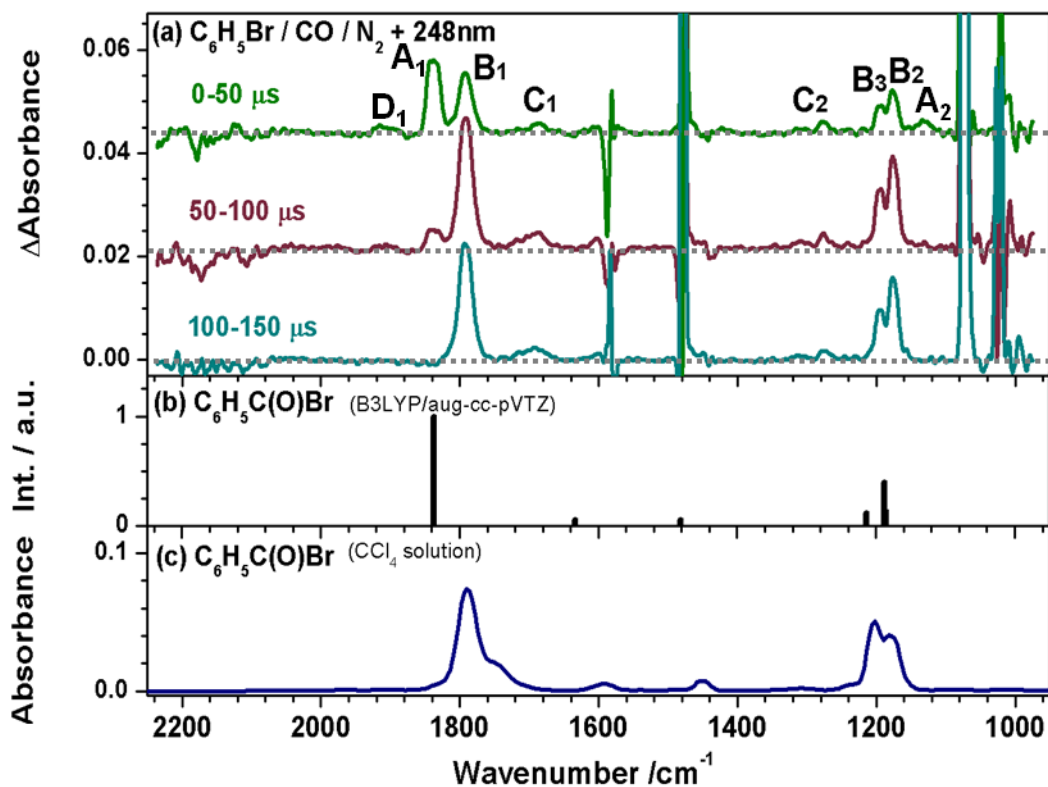


圖 4-12 實驗所觀測之 B_1 - B_3 之吸收譜帶與 $C_6H_5C(O)Br$ 溶液態光譜及理論計算譜線比較圖。(a) $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/42, 134 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解, 0-150 μs 內, 以 50 μs 為時間間隔之實驗光譜。(b) B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 $C_6H_5C(O)Br$ 之振動波數; 實線表示簡諧振動波數, 線條高度表示紅外吸收相對強度。(c) $C_6H_5C(O)Br$ 於 CCl_4 溶液中之紅外吸收光譜。(取自參考資料[14], 解析度為 2 cm^{-1})。

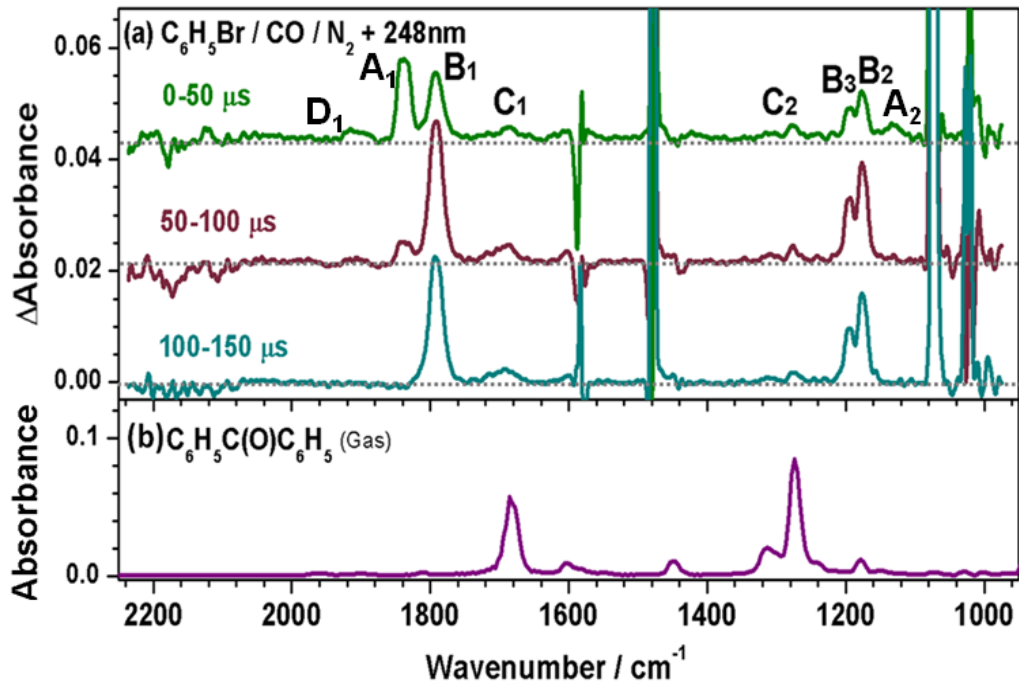


圖 4-13 實驗所觀測之 C_1 、 C_2 之吸收譜帶與 $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 氣態光譜比較圖。(a) $C_6H_5Br/CO/N_2$ (1/47/42, 134 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解，0–150 μs 內，50 μs 為時間間隔之實驗光譜。(b) $C_6H_5C(O)C_6H_5$ 之氣態光譜。(取自參考資料[14])。

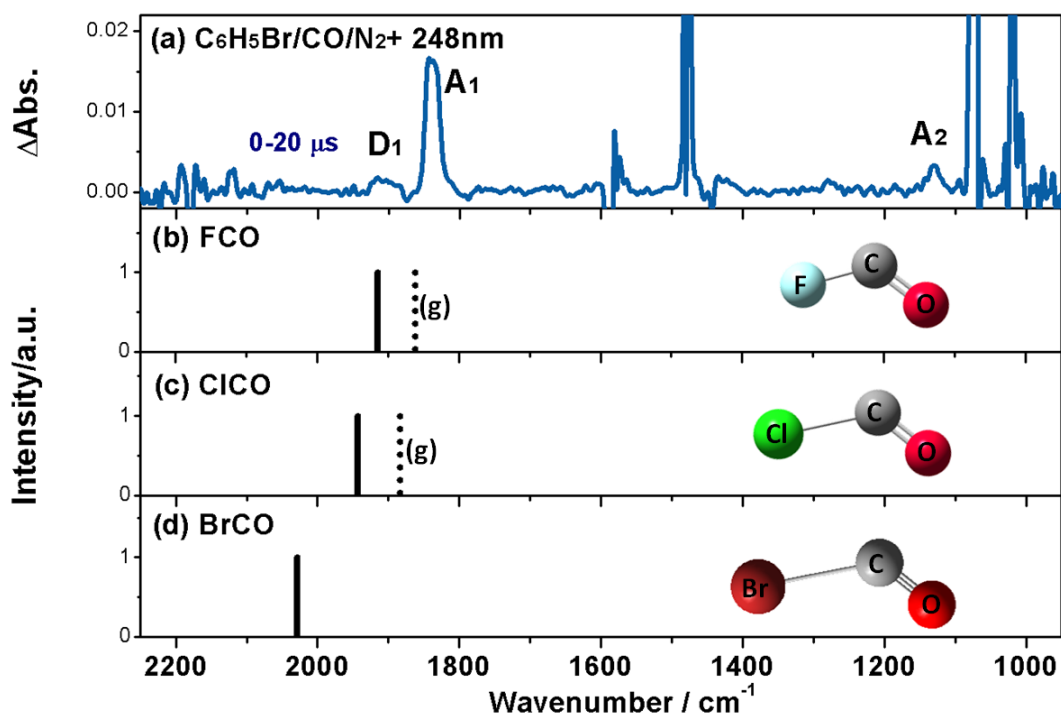


圖 4-14 實驗所觀測之 D_1 吸收譜帶與 XCO 譜線位置比較圖；X 為鹵素原子。(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}/\text{CO}/\text{N}_2$ (1/47/42, 134 Torr) 於 363 K 以 248 nm 光解, 0-20 μs 內之實驗光譜, 其中 A_1 吸收譜帶於前面討論中已指派為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 所造成的吸收貢獻。(b) FCO 於氣態下 C=O 振動波數位置(虛線表示)[15]與利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測之簡諧振動波數(實線表示)及結構。(c) ClCO 於氣態下 C=O 振動波數位置(虛線表示)[16]與以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測之簡諧振動波數(實線表示)及結構。(d) BrCO 以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測之簡諧振動波數(實線表示)及結構。

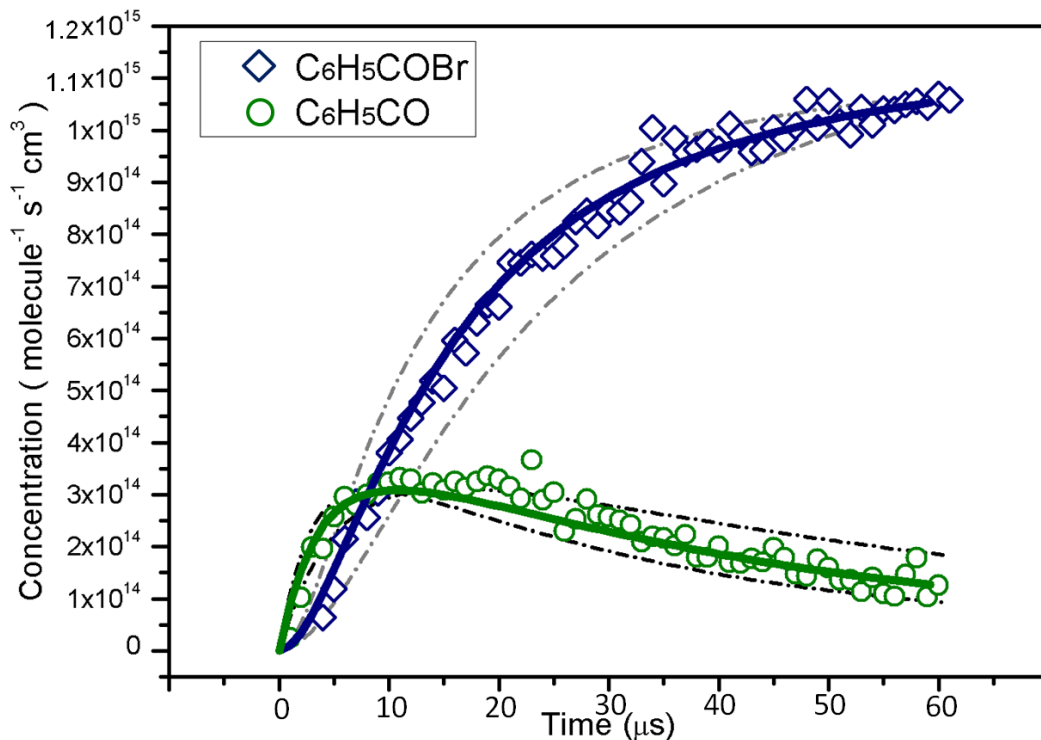


圖 4-15 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 的濃度對反應時間(t)之關係圖。系統壓力為 134 Torr。上圖中空心圓表示 C_6H_5CO 之 ν_6 ($1816-1858\text{ cm}^{-1}$) 譜帶積分面積再乘以一比例常數(見內文)表示 C_6H_5CO 濃度隨時間變化之趨勢。空心方形表示 $C_6H_5C(O)Br$ 之 ν_6 ($1771-1812\text{ cm}^{-1}$) 譜帶積分面積乘以一比例常數(見內文) 表示 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度隨時間變化之趨勢。綠色與藍色實線表示以 C_6H_5 與 CO 反應速率為 $(4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ， C_6H_5CO 與 Br 反應速率為 $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 所得到之模擬結果;虛線是考慮反應速率常數之誤差值模擬得到的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度範圍。

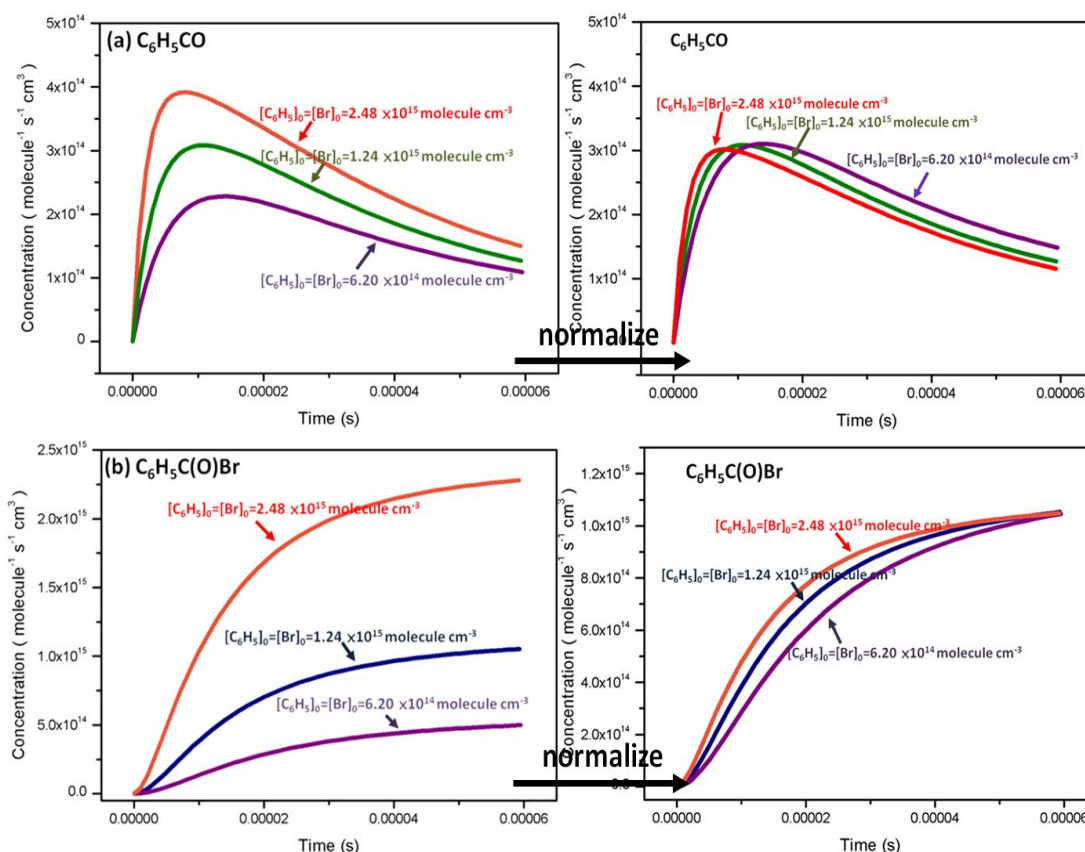


圖 4-16 設定不同 C_6H_5 與 Br 分子起始濃度下所得之 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢之模擬結果之比較。 $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 起始濃度分別設定為 2.48×10^{15} 、 1.24×10^{15} 及 6.20×10^{14} molecule cm^{-3} ； k_4 與 k_6 反應速率固定為 $k_4 = 4.6 \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ ， $k_6 = 1.6 \times 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 。(a) 不同 $[C_6H_5]$ 與 $[Br]$ 起始濃度下， C_6H_5CO 隨時間變化趨勢之模擬結果，右圖為將三種情形下所產生的 C_6H_5CO 濃度最大值一致化之結果；(b) 不同 $[C_6H_5]$ 與 $[Br]$ 起始濃度下， $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢之模擬結果，右圖為將三種情形下所產生的 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度最大值一致化之結果。

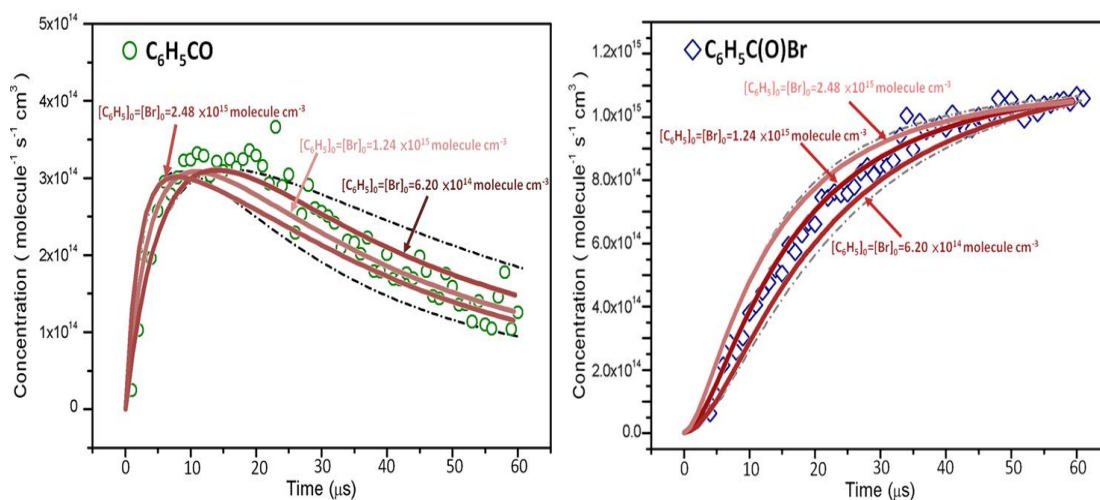


圖 4-17 設定不同 C_6H_5 與 Br 分子起始濃度下所得 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢之模擬結果與實驗結果(即圖 4-15)之比較。圖中實心線表示 $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 起始濃度分別設定為 2.48×10^{15} 、 1.24×10^{15} 及 6.20×10^{14} molecule cm^{-3} ; k_4 與 k_6 固定為 $k_4 = 4.6 \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$, $k_6 = 1.6 \times 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 條件下所得到的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 隨時間變化趨勢並將 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度最大值一致化之模擬結果。空心圓與空心方形分別表示實驗所得 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 濃度隨時間變化之趨勢。圖中虛線部分為 $[C_6H_5]_0$ 與 $[Br]_0$ 起始濃度設定為 1.24×10^{15} molecule cm^{-3} 並考慮反應速率常數誤差值，即 $k_4 = (4.6 \pm 1.4) \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$, $k_6 = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 所模擬得到的 C_6H_5CO 與 $C_6H_5C(O)Br$ 之濃度範圍。

表 4-1 利用 B3LYP 搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數計算 C₆H₅CO 之振動波數(cm⁻¹)及紅外光吸收強度(km mol⁻¹)與間質隔離法及本實驗結果之比較。

mode	harmonic	anharmonic	matrix Ar	gas ^c
ν_1	3197 (9)	3038		
ν_2	3193 (10)	3060		
ν_3	3185 (6)	3036		
ν_4	3178 (3)	3034		
ν_5	3168 (0)	3017		
ν_6	1879 (294)	1838	1824.4 (100) ^a	1838 ± 1 (100) ^a
ν_7	1631 (16)	1596	1594.8 (2)	1590 ± 10 (5)
ν_8	1615 (10)	1570	1581.0 (9)	
ν_9	1516 (0)	1490		
ν_{10}	1481 (12)	1459	1450.3 (4)	1438 ± 5 (8)
ν_{11}	1353 (5)	1334	1307.8 (<1)	
ν_{12}	1331 (6)	1315	1288.0 (1)	
ν_{13}	1202 (1)	1176		
ν_{14}	1185 (1)	1162		
ν_{15}	1162 (61)	1132	1136.2 (21)	1131 ± 3 (18)
ν_{16}	1101 (5)	1083	1070.4 (3)	
ν_{17}	1047 (3)	1026		
ν_{18}	1025 (0)	924		
ν_{19}	1021 (1)	1006		
ν_{20}	1007 (0)	947		

ν_{21}	964 (3)	912	935.8 (2)
ν_{22}	872 (0)	828	
ν_{23}	807 (16)	790	789.7 (11)
ν_{24}	772 (58)	723	755.9 (12)
ν_{25}	699 (22)	659	687.8 (10)
ν_{26}	636 (13)	624	624.7 (16)
ν_{27}	623 (10)	614	610.4 (10)
ν_{28}	468 (2)	445	
ν_{29}	442 (0)	433	
ν_{30}	415 (0)	396	
ν_{31}	234 (0)	223	
ν_{32}	207 (3)	206	
ν_{33}	100 (0)	98	
Ref.	This work	This work	12 This work

^a紅外吸收強度為各吸收譜帶之積分面積相對於 ν_6 之積分面積(定為100)的比例

表 4-2 利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 預測 C₆H₅CO 之振動激發態($v = 1$)

與振動基態($v = 0$)的轉動常數及其比值。

mode	A / cm^{-1}	B / cm^{-1}	C / cm^{-1}
ν_6 (1838 cm^{-1})	0.17835	0.05171	0.04009
ν_7 (1596 cm^{-1})	0.17825	0.05169	0.04021
ν_{10} (1459 cm^{-1})	0.17853	0.05171	0.04007
ν_{15} (1132 cm^{-1})	0.17836	0.05167	0.04004
ground state	0.17849	0.05176	0.04013

mode	A / A''	B / B''	C / C''
ν_6 (1838 cm^{-1})	0.9992	0.9990	0.9990
ν_7 (1596 cm^{-1})	0.9987	0.9986	1.0020
ν_{10} (1459 cm^{-1})	1.0002	0.9990	0.9985
ν_{15} (1132 cm^{-1})	0.9993	0.9983	0.9978

參考文獻:

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [2] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [3] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [4] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [5] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [6] J. E. Bennett and B. Mile, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1587 (1971).
- [7] H. Q. Zhao, Y. S. Cheung, C. L. Liao, C. Y. Ng, W. K. Li, *J. Chem. Phys.* **107**, 7230 (1997).
- [8] L. B. Clark, and I. Jr. Tinoco, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 11 (1965).
- [9] M. Kadi, J. Davidsson, A. N. Tarnovsky, M. Rasmusson, E. Åkesson, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 93 (2001).
- [10] G. J. Nam, W. Xia, J. Park, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 1233 (2000).
- [11] A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayon, D. E. David, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1979 (2001).
- [12] A. Mardyukov and W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **15**, 2904 (2010).
- [13] V. Stakhursky and T. A. Miller, SpecView: Simulation and Fitting of Rotational Structure of Electronic and Vibronic Bands, 56th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, 2001.
- [14] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Infrared spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database

Number 69; P.J. Linstrom, W.G. Mallard, Eds., March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD USA, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

[15] K. Nagai, C. Yamada, Y. Endo and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **90**, 249 (1981).

[16] S. H. Chen, L. K. Chu, Y. J. Chen, I. C. Chen, Y. P. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 365 (2001).

[17] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 981(2007).

[18] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller *et al.* CHEMKIN COLLECTION, Release 3.6, Reaction Design Inc., San Diego, CA (2000).

[19] R. Buth, K. Hoyer mann, G. Rohde, Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 669 (1992).