

# 國立交通大學

## 應用化學系碩士班

### 碩士論文

利用共振腔振盪衰減光譜法研究  $\text{CH}_3\text{OO}$  在 C-H 伸展  
振動模光區的紅外吸收光譜

**Infrared absorption spectra of  $\text{CH}_3\text{OO}$  in the C-H stretch vibrational  
modes region detected with cavity ring-down spectroscopy**

研究生：林震洋 (Chen-Yang 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

利用共振腔振盪衰減光譜法研究 CH<sub>3</sub>OO 在 C-H 伸展振動模光區的紅  
外吸收光譜

**Infrared absorption spectra of CH<sub>3</sub>OO in the C-H stretch vibrational  
modes region detected with cavity ring-down spectroscopy**

研 究 生：林震洋

Student : Chen-Yang Lin

指 導 教 授：李遠鵬

Advisor : Dr. Yuan-Pern Lee

國立交通大學  
應用化學系碩士班  
碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Applied Chemistry

June 2011

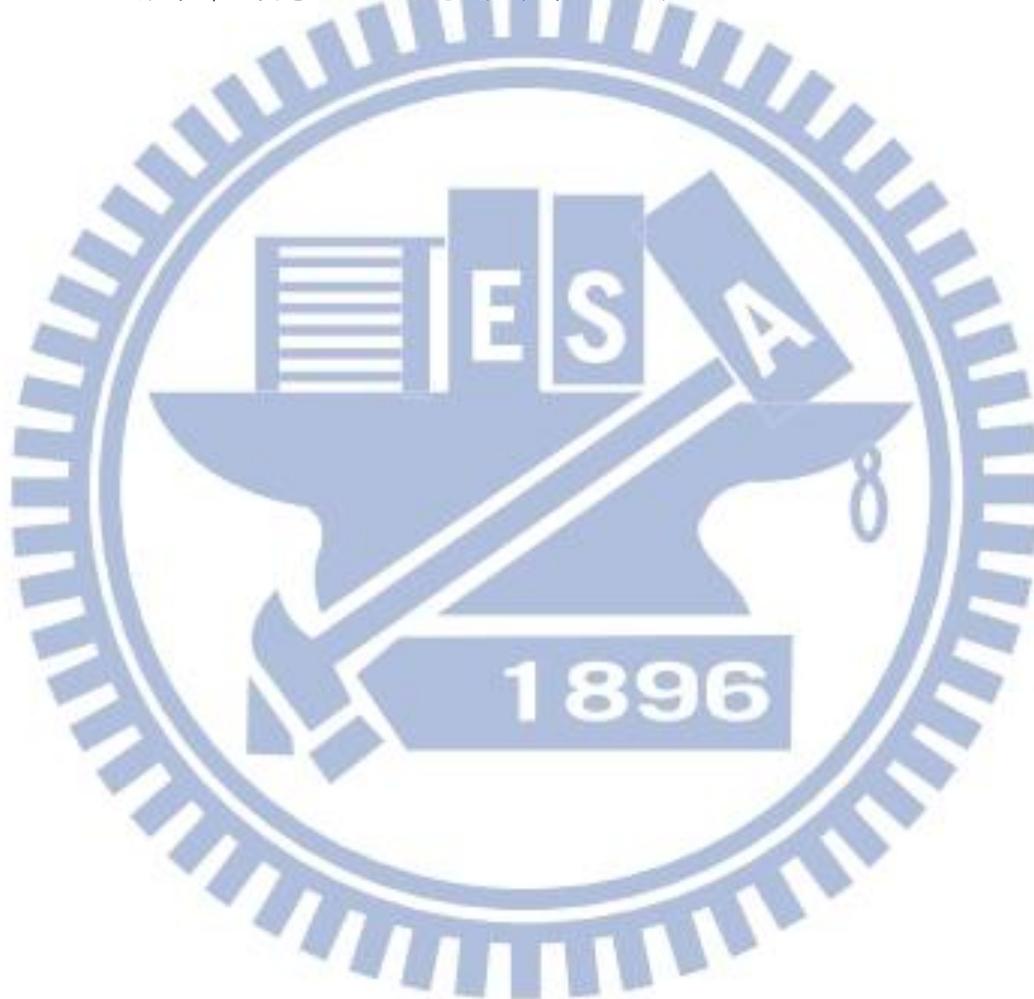
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

## 摘要

利用波長為 193 nm 的雷射光解流動的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{O}_2$  混合氣體和波長為 248 nm 的雷射光解流動的  $\text{CH}_3\text{I} / \text{O}_2$  混合氣體，並以共振腔振盪衰減法取得其共同產物  $\text{CH}_3\text{OO}$  的紅外吸收光譜。吾人將  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分別指派為  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_2$  和  $\nu_9$ ，與黃登瑞等人得到同為氣態環境下的  $\text{CH}_3\text{OO}$  低解析度光譜之  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的位置  $2954 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020 \text{ cm}^{-1}$  一致。此結果亦和 Nandi 與 Morrison 兩研究組分別在 Ar 間質與 He 奈米液滴環境下得到  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的相對位置一致，並與 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算得到之非簡諧振動頻率相差在 1% 以內。在吾人光譜中並未能指認出可能是  $\nu_1$  的吸收峰，可能是  $\nu_1$  譜線較弱且結構缺乏一明顯的吸收峰所致。此外，吾人以近似對稱陀螺分子之模式，分析  $\text{CH}_3\text{OO}$  的轉動譜線結構而得振動基態及  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的轉動常數，和 Endo 研究組以及理論計算得到之結果一致。吾人利用 SpecView 光譜模擬程式模擬  $\nu_2$  和  $\nu_9$  之光譜並與實驗光譜做對照，亦模擬  $\nu_1$  並討論其可能的躍遷原點位置。對  $\nu_2$  而言，模擬光譜大致上和實驗光譜吻合，但因模擬軟體未考慮  $\nu_2$  可能受到 coriolis coupling 之影響，導致模擬光譜和實驗光譜在  $2940\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$  的光區範圍內有所差異。而  $\nu_9$  的實驗光譜在  $3014 \text{ cm}^{-1}$  和  $3017 \text{ cm}^{-1}$  出現沒有對應到模擬光譜之譜線，且在  $3025\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$  之光區，實驗和模擬光譜並不一致，吾人推測這些不一致的譜線應是受到  $\nu_1$  吸收之影響。經由改變  $\nu_1$  模擬光譜的躍遷原點並將其和實驗光譜比

較，吾人暫時將  $\nu_1$  的躍遷原點指派為  $3031.7 \text{ cm}^{-1}$ 。此外  $\nu_9$  的半高寬比 SpecView 模擬程式預測的半高寬為大，應是和  $\nu_1$  譜線重疊，或是  $\text{CH}_3\text{OO}$  內轉動運動造成的譜線分裂所致。而此內轉動運動所引起的譜線分裂，亦是造成  $\nu_1$  的 Q 分枝和模擬光譜不一致的可能原因。 $\nu_2$  的平行躍遷扭動分裂極小，因此譜線半高寬和模擬光譜所得之結果一致。



## Abstract

We employed a cavity ringdown spectrometer with a tunable infrared OPO/OPA laser with a bandwidth of  $0.02\text{ cm}^{-1}$  to record the absorption spectra of methylperoxy radicals ( $\text{CH}_3\text{OO}$ ) in the range  $2930\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ . Methylperoxy radicals were produced by irradiating a flowing mixture of  $\text{CH}_3\text{I}$  and  $\text{O}_2$  with emission at  $248\text{ nm}$  from a KrF excimer laser or a flowing mixture of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  and  $\text{O}_2$  with emission at  $193\text{ nm}$  from an ArF excimer laser. Two absorption bands with origins at  $2953.4\text{ cm}^{-1}$  and  $3020.7\text{ cm}^{-1}$  were observed; they are assigned to  $\nu_2$  (symmetric  $\text{CH}_3$  stretching) and  $\nu_9$  (antisymmetric  $\text{CH}_2$  stretching) modes of  $\text{CH}_3\text{OO}$ , respectively. We analyzed the rotational structures of the  $\nu_2$  and  $\nu_9$  bands by simply treating  $\text{CH}_3\text{OO}$  as a prolate symmetric top, and determined the rotational constants both in the ground state and in the vibrationally excited state. We predicted vibrational wavenumbers and rotational parameters for the upper and lower vibrational states, and the mixing ratio among a-, b-, c-types of bands of  $\text{CH}_3\text{OO}$  with the B3LYP/aug-cc-pVTZ density-functional theory. The rotational contours for the  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  and  $\nu_9$  bands of  $\text{CH}_3\text{OO}$  were simulated with the SpecView software. For the  $\nu_2$  band, the simulation agrees satisfactorily with the experimental observations except for the intense peaks with regular spacing about  $2.4\text{ cm}^{-1}$  in the range  $2940\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ . For the  $\nu_9$  band, the simulation result is consistent with the experimental observations in the region  $3000\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$  but not in the region  $3020\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ . The discrepancy might be due to the interference from the  $\nu_1$  band. That  $\nu_1$  band

is unobserved is likely due to its relatively small intensity. We temporarily assigned the  $\nu_1$  band to be at  $3031.7\text{ cm}^{-1}$  by matching the simulated spectra with the peaks which do not correspond to the  $\nu_9$  band.



## 謝誌

從升大三的暑假開始在李遠鵬老師的實驗室當小小專題生，經過四年的學習，現在終於要畢業了。在這段時間裡，最感謝的當然就是李遠鵬老師。實驗上老師時常給予我有用的建議，讓我可以順利突破瓶頸，而在寫論文或研討會摘要時，老師也不惜花費自己的時間幫我訂正了許多錯誤。這些對於我的學習都有莫大幫助，尤其是在邏輯思考能力的訓練方面更是顯著。此外，我也要謝謝 Tanaka 和 Matsui 老師教會我許多光譜學和動力學上的知識，使我分析實驗結果時不會毫無頭緒。當然也必須謝謝清大的朱立岡學長，無論是課業還是論文方面，都給了我不少建議與啟發。

這四年待在實驗室的生活是非常快樂的，這都要感謝我在實驗室的戰友們！大學長鄭棋文是教會我架設 CRDS 系統的老師，同時也是打籃球和壘球的好夥伴。Megan 學姊在我分析光譜時給予了很大的幫助，也特別謝謝她在我生日時體貼地為我準備奶皇包、啤酒和嘔吐袋，讓我三個願望一次滿足。李俞範學姐無論在做實驗還是玩小遊戲上都有兩把刷子，她認真不懈的態度是我學習的榜樣。皇上是攝影的高手，向他請教拍照的技術或相機的問題總是讓我獲益良多。Momo、巴山塔和芭芭拉是我的英文小老師，和他們聊天讓我英文因此進步不少。同屆的傅龍和林書毓是我在實驗室的最佳夥伴，除了討論做實驗的技巧與心得之外，也時常分享心事。在這四年患難與共的日子裡，每當我們煩悶時就在戶外聽聽「風聲」，聊些以後

工作賺大錢後就要蓋一棟棟「富饒之城」之類的事。多虧他們才使我每次遭遇挫折時仍能奮勇向前。此外還要感謝實驗室的學弟妹們，Wade 在我做實驗時幫了不少忙，吳大常常跑來幫我對雷射系統的光，菜哥、喜德和奕安提供不少他們系統的資訊讓我做實驗時可以有個參考。當然也不能忘了實驗室助理月貴和建亨在採買實驗耗材與零件上給予相當大的幫助，讓我能全心全意投入在實驗上。

除了實驗室的大家，刁老師家的巧克力學長和謝明修學弟也帶給我不少的歡樂，每個禮拜一和他們打籃球是我在交大最開心的時光之一。而在隔壁家做動力學實驗的陳威宇和我同為竹中人，跟他講話總是特別有親切感。必須感謝的還有國際化學年認識的夥伴們，和他們遊山玩水的日子裡，不僅增廣我不少見聞，也讓平日累積的壓力有了宣洩的出口。而從小就認識的凱文兄、阿福、阿陳、鴨子和學弟，總是在聚會或出遊時不忘找我一起同樂。此外，我也要感謝系壘夥伴們，與他們一起比賽奮鬥的日子，是我四年來最美好的回憶之一。最後，我必須感謝在背後默默支持我的家人們，當我不順遂時給予我安慰與鼓勵，也體諒我時常因為忙碌而無法回家。每次家裡捎來的關心，總使我內心感到相當溫暖。我想把我這篇論文的完成，獻給我最親愛的家人們。

林震洋

2012 年 6 月 交大

## 目錄

第一章 緒論 .....	1
參考文獻 .....	10
第二章 實驗原理與技術 .....	12
2.1 共振腔振盪衰減法(cavity ringdown spectroscopy, CRDS)簡介 .....	12
2.1.1 共振腔振盪衰減法的發展與歷史 .....	12
2.1.2 光子彈模型 (photon bullet model) .....	14
2.1.3 靈敏度 (sensitivity) .....	16
2.1.4 腔模 (cavity modes).....	17
2.1.5 雷射頻寬效應 (laser bandwidth effect) .....	20
2.1.6 模匹配 (mode matching) .....	22
2.1.7 CRDS 技術的優點 .....	22
2.2 可調頻紅外雷射光源 (tunable IR laser) .....	24
2.2.1 混頻(frequency-mixing)作用 .....	24
2.2.2 光學參量振盪器(optical parametric oscillation, OPO).....	27
2.2.3 光學參量放大器(optical parametric amplifier, OPA).....	28
參考文獻 .....	34
第三章 實驗系統與實驗步驟 .....	36
3.1 實驗裝置 .....	36
3.1.1 可調頻紅外雷射光源 .....	36
3.1.2 反應系統 .....	37
3.1.3 光解雷射 .....	38
3.1.4 其他周邊儀器 .....	38
3.2 實驗前準備事項 .....	39
3.2.1 可調頻紅外雷射光源的對正 .....	39
3.2.2 振盪衰減腔體的對正 .....	42

3.2.3 模匹配之步驟.....	44
3.2.4 氣體流量校正.....	45
3.3 實驗步驟.....	46
3.3.1 周邊儀器時序控制.....	46
3.3.2 實驗條件.....	47
3.3.3 LabView 程式設定.....	50
參考文獻.....	57
第四章 結果與討論.....	58
4.1 理論計算.....	58
4.2 對稱陀螺剛體轉子(symmetric top rigid rotor)模型 .....	59
4.3 實驗結果與討論.....	61
4.3.1 $v_2$ 振動模的分析.....	65
4.3.2 $v_9$ 振動模的分析.....	72
4.3.3 $v_1$ 振動模的討論.....	74
4.4 結論.....	76
參考文獻.....	106

## 第一章 緒論

有機過氧自由基(ROO, R 代表烷基團或醯基團)是對流層(troposphere)中碳氫化合物氧化後的初期產物[1, 2, 3]。大氣中諸如 OH 等具有強氧化力的自由基會抓取碳氫化合物上的氫原子, 使之形成有機自由基(R·), 這些有機自由基會和氧氣快速地進行三體反應而產生過氧化物自由基[1]。

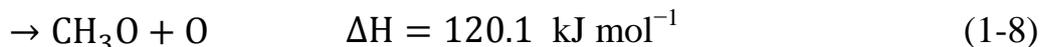
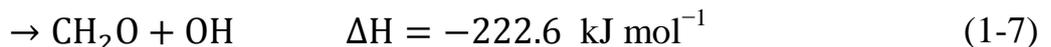
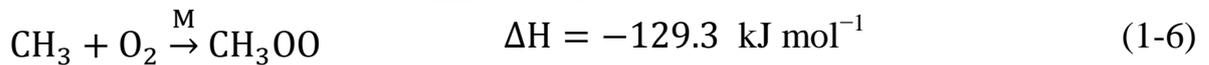


過氧化物自由基和 NO 反應後會產生 NO<sub>2</sub>, 進而生成臭氧(O<sub>3</sub>):



此外, 由於 NO 和碳氫化合物為燃燒後的重要產物, 因此反應(1-3)至(1-5)將導致工業區中臭氧煙霧(ozone smog)的形成[4], 此乃都市空氣污染的元凶之一。

甲基自由基(CH<sub>3</sub>)是有機自由基中結構最簡單者, 它被氧氣氧化的主要途徑有三種:



反應(1-6)是一個沒有活化能障礙的三體反應, 形成 CH<sub>3</sub>OO 並放熱 129.3 kJ

$\text{mol}^{-1}$ [5]，其反應速率隨總壓力變化。若  $\text{CH}_3\text{OO}$  擁有足夠的內能，則可能越過  $57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  的能障[6]，進行反應(1-7)生成  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ ，或是吸熱  $120.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，進行反應(1-8) 生成  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$  [7]。

Walsh[6]利用 CASSCF/ICCI 方法搭配 ANO 基底函數計算  $\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2$  的反應位能面。 $\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  反應生成  $^2A'$  態的  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，其對稱面上末端氧的類 2p 軌域只有填一個電子，因此碳上的氫原子可遷移到氧上，分解出 OH 基生成  $\text{CH}_2\text{O}$ 。而  $\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  生成  $^2A''$  態的  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，有兩個電子填在末端氧的類 2p 軌域，導致氫原子難以遷移到末端氧上。雖然如此， $^2A''$  態的  $\text{CH}_3\text{OO}$  仍可經由交叉點(crossing point)通到  $^2A'$  態  $\text{CH}_3\text{OO}$  的位能曲面，進而斷 O-O 鍵產生  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 。Jafri 和 Phillips 等人[8]利用擬二級組態作用法(pseudo-second-order configuration interaction)計算出  $\text{CH}_3\text{OO}$  的 C-O 和 O-O 鍵的平衡鍵長分別為  $1.454 \text{ \AA}$  和  $1.355 \text{ \AA}$ ，以及  $\text{CH}_3\text{OO}$  斷 C-O 鍵生成  $\text{CH}_3 + \text{O}_2$  的解離能為  $194.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。另外他們還利用擬一級組態作用法(pseudo-first-order configuration interaction)計算出電子基態  $\tilde{X}^2A''$  到第一激發態  $\tilde{A}^2A'$  的躍遷能量為  $86.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $7267 \text{ cm}^{-1}$ )。他們由位能圖推測  $\text{CH}_3\text{OO}$  的第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  是束縛態，也指出  $\text{CH}_3\text{OO}$  在 240 nm 附近的 UV 吸收峰是電子基態  $\tilde{X}^2A''$  躍遷到第二電子激發態  $\tilde{B}^2A''$  所造成。 $\text{CH}_3\text{OO}$  被激發至第二電子激發態後，會沿著  $^2A''$  態的排斥位能面(repulsive potential energy

surface)斷 O-O 鍵生成  $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 。

關於反應(1-6)至(1-8)的比較，Zhu 等人[9]利用 RRKM 理論計算出在大氣壓力下，溫度 1500 K 內， $\text{CH}_3\text{OO}$  是最主要的產物(反應(1-6))。反應(1-6)在 298–580 K 的高壓反應速率常數  $k_\infty$  和低壓極限反應速率常數  $k_0$  分別為(以 Ar 為淬熄體)：

$$k_\infty = (1.80-5.37) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$k_0 = (25.2-8.9) \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

當溫度提升時，反應(1-7)和(1-8)逐漸變得重要，且兩者之間互為競爭關係。在溫度 2000 K 以內，主要進行反應(1-7)產生  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ ，其反應速率常數為  $k_{(1-7)} = 1.14 \times 10^{-22} T^{2.86} \times \exp(-5120/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，當溫度超過 2000 K 時， $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$  的生成比例逐漸增加(反應(1-8))，其反應速率常數為  $k_{(1-8)} = 1.01 \times 10^{-16} T^{1.54} \times \exp(-13280/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (適用溫度為 1000–3000 K)。此外他們還提出： $\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  為熱力學上最穩定的產物( $\Delta H = -351.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ )，但因為反應物需要越過高達  $199.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  的能障才能生成，故以動力學角度觀之，該反應較難進行。

關於  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜學的研究，最早可追溯到 1967 年 Thomas[10]利用脈衝輻射分解法(pulse radiolysis)分解水溶液中的  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$  自由基，並通入大量  $\text{O}_2$ ，利用 UV 吸收光譜法在 240 nm 附近發現一寬頻、不具結構之吸收峰，Thomas 將其指認為  $\text{CH}_3\text{OO}$  的吸收。隨後氣態  $\text{CH}_3\text{OO}$  的 UV 吸收光

譜(200–300 nm)也陸續被觀測到[11, 12, 13]。

CH<sub>3</sub>OO 的 UV 吸收光譜之所以沒有結構性，主要原因是電子躍遷到的第二電子激發態  $\tilde{B}^2A''$  為一排斥態(repulsive state)，導致無法得到關於分子結構的訊息[14]，因此愈來愈多實驗組開始研究 CH<sub>3</sub>OO 躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的光譜[15–19]。Henziker 和 Wendt[15]利用激發態的汞原子碰撞丙酮產生 CH<sub>3</sub>，再與 O<sub>2</sub> 反應使生成 CH<sub>3</sub>OO。他們用相位靈敏偵測技術偵測 CH<sub>3</sub>OO 躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的光譜，指認出躍遷譜帶的起始點約在 7375 cm<sup>-1</sup>。此外，他們亦觀測到離起始點約 120 cm<sup>-1</sup> 的 CH<sub>3</sub> 扭動模和 890 cm<sup>-1</sup> 的 O–O 伸展模。Pushkarsky 等人[16]利用波長 193 nm 的雷射光解丙酮或以 248 nm 的雷射光解碘甲烷，產生 CH<sub>3</sub> 自由基與 O<sub>2</sub> 反應，再以共振腔振盪衰減法得到 CH<sub>3</sub>OO 躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的光譜，他們得到電子基態和激發態的轉動常數，並指認譜帶起始位置為 7382.5 ± 0.5 cm<sup>-1</sup>，其吸收截面積為 2.7 × 10<sup>-20</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>。此外，他們還得到了 CH<sub>3</sub>OO 的自我反應速率常數：k = 4.9 × 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>。Blanksby 等人[17]利用光致分離(photodetachment)技術觀測 CH<sub>3</sub>OO<sup>-</sup> 和 CD<sub>3</sub>OO<sup>-</sup> 的光電子光譜，決定出 CH<sub>3</sub>OO 躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的譜帶起始點為：0.914 ± 0.005 eV (7372 ± 40 cm<sup>-1</sup>)；而 CD<sub>3</sub>OO 躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的譜帶起始點為：0.913 ± 0.004 eV (7364 ± 32 cm<sup>-1</sup>)。Fu 等人[18]利用波長 193 nm 的準分子雷射光解丙酮或其氘取代物/氧氣/氫氣的混合物使生成 CH<sub>3</sub>OO 或 CD<sub>3</sub>OO，然

後藉脈衝式噴嘴將光解產物噴射到真空室中，先用一道紅外光雷射照射噴射流使  $\text{CH}_3\text{OO}$  或  $\text{CD}_3\text{OO}$  由電子基態躍遷到電子激發態的各個振動態，再以另一道波長 118 nm 的真空紫外光雷射使其游離成  $\text{CH}_3\text{OO}^+$  或  $\text{CD}_3\text{OO}^+$ ，由於吸收兩個光子的  $\text{CH}_3\text{OO}$  或  $\text{CD}_3\text{OO}$  有足夠內能從  $\text{CH}_3\text{OO}^+$  裂解為  $\text{CH}_3^+$  或由  $\text{CD}_3\text{OO}^+$  裂解為  $\text{CD}_3^+$ ，故當掃描紅外雷射波長並偵測  $\text{CH}_3^+$  或  $\text{CD}_3^+$  質譜訊號之改變，便可得到  $\text{CH}_3\text{OO}$  或  $\text{CD}_3\text{OO}$  的  $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$  躍遷光譜。他們分別指派  $\text{CH}_3\text{OO}$  和  $\text{CD}_3\text{OO}$  的電子躍遷譜線原點為 7381 和 7371  $\text{cm}^{-1}$ 。此外，他們還指派了  $\text{CH}_3\text{OO}$  第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的  $\nu_6$  振動模 (1002  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\nu_7$  振動模 (898  $\text{cm}^{-1}$ )，以及  $\text{CD}_3\text{OO}$  第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的  $\nu_3$  到  $\nu_7$  振動模。其後，本實驗室的鍾昭宇等人 [19] 利用共振腔振盪衰減法觀測到許多新的  $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$  電振躍遷譜線，分別指派  $\text{CH}_3\text{OO}$  在激發態  $\tilde{A}^2A'$  的 COO 彎曲 ( $\nu_8$ ) 和 COO 對稱伸展振動波數 ( $\nu_7$ ) 為 378  $\text{cm}^{-1}$  及 887  $\text{cm}^{-1}$ ；而對  $\text{CD}_3\text{OO}$  而言，除了指派 348  $\text{cm}^{-1}$  和 824  $\text{cm}^{-1}$  為激發態  $\tilde{A}^2A'$  的 COO 彎曲 ( $\nu_8$ ) 和 COO 對稱伸展振動模 ( $\nu_7$ ) 外，還指派了  $\nu_5$  (954  $\text{cm}^{-1}$ ， $\text{CH}_3$  搖擺) 和  $\nu_6$  (971  $\text{cm}^{-1}$ ，COO 非對稱伸展)，這些振動波數的指派，均和 UB3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論計算結果相近。至於  $\text{CD}_3\text{OO}$   $\nu_5$  振動模的活化，他們推測應是和  $\nu_7$  振動模混合之結果。上述各個實驗組對於  $\text{CH}_3\text{OO}$  躍遷至第一電子激發態  $\tilde{A}^2A'$  的譜帶原點除了精確度不同外，結果是一致的。

$\text{CH}_3\text{OO}$  的紅外吸收光譜目前有四個研究組觀測到 [20, 21, 22, 23]。Ase

等人[20]熱解  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3$  或  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$  自由基， $\text{CH}_3$  再與 Ar 間質中的  $\text{O}_2$  反應生成  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，他們觀察到八個  $\text{CH}_3\text{OO}$  振動模。Nandi 等人[21]利用兩個噴嘴，分別將  $\text{O}_2$  和熱解  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3$  產生的  $\text{CH}_3$  自由基射束沉積在 20K 的 Ar 間質中， $\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2$  反應生成  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，再以傅立葉轉換光譜儀偵測其偏極化紅外吸收光譜。他們觀測到  $\text{CH}_3\text{OO}$  十二個振動模當中的十個，其中， $3024\text{ cm}^{-1}(\nu_9)$  和  $1434\text{ cm}^{-1}(\nu_{10})$  為  $a''$  模，另外八個為  $a'$  模，而  $\text{CH}_3$  的擺動 ( $\nu_{11}$ ， $\text{CH}_3$  rock) 和內轉動模 ( $\nu_{12}$ ， $\text{CH}_3$  torsion) 在其光譜中沒有被觀測到。此外，Nandi 等人還偵測了  $\text{CH}_3^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{CH}_3\text{OO}$  和  $\text{CD}_3\text{OO}$ ，藉以定出同位素位移。這些實驗上得到的振動波數均和 UB3LYP/6-311G(d,p) 理論計算結果吻合。比較 Ase 和 Nandi 兩個實驗組的光譜，可發現 Ase 將  $\text{CH}_3\text{OO}$  在  $2968\text{ cm}^{-1}$  的吸收指認為  $\nu_9$ ，實際上應為  $\nu_2$ 。Morrison[22] 等人熱解 di-tert-butyl peroxide 得到  $\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_3$  再和  $\text{O}_2$  反應後形成  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，利用 IR-OPO 產生紅外雷射光掃描  $\text{CH}_3\text{OO}$  在 He 奈米液滴環境下 C-H 伸展振動模的紅外吸收光譜。得到  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  和  $\nu_9$  分別為  $3034.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $2955.5\text{ cm}^{-1}$  和  $3024.5\text{ cm}^{-1}$ 。上述實驗組都是在間質中得到  $\text{CH}_3\text{OO}$  的紅外光譜，由於  $\text{CH}_3\text{OO}$  在低溫的間質中難以轉動，故無法得知不同振動模的轉動譜線。此外，間質造成的微擾亦使得振動譜線位置和氣態光譜略有差異。為了得到  $\text{CH}_3\text{OO}$  的氣態紅外光譜，本實驗室的黃登瑞等人[23]利用步進式掃描傅式轉換紅外吸收光譜法，研究氣態  $\text{CH}_3\text{OO}$  在電子基態的振動模。他們以 248 nm 的雷射去光解  $\text{CH}_3\text{I}$

產生  $\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_3$  再和大量的  $\text{O}_2$  氣體碰撞生成  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，他們指認出  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_1$  至  $\nu_5$ ， $\nu_9$  和  $\nu_{10}$  振動模，其中  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  及  $\nu_9$  的 C-H 振動模吸收相互重疊，係藉由 SpecView 光譜模擬軟體適解實驗光譜而得到其振動波數。這些觀測到的振動波數和 Nandi 等人[21]在 Ar 間質下以及 Morrison[22]等人在 He 奈米液滴環境下觀測到的位置十分接近。此外，他們也利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論計算預測  $\text{CH}_3\text{OO}$  的振動波數和其相對強度，其結果亦與實驗觀測相當吻合。上述各研究組得到之結果整理如表 1-1。

關於  $\text{CH}_3\text{OO}$  於振動基態下的研究，Endo[24]等人已利用 microwave 光譜法得到其振動基態的轉動常數為  $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$  和  $C'' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ 。

$\text{CH}_3\text{OO}$  的自我反應(self reaction)是造成其濃度衰減的主要原因之一，Lightfoot 等人[25]利用閃光光解法(flash photolysis)研究  $\text{CH}_3\text{OO}$  在溫度 248–573 K 間的自我反應，有下列三種可能的途徑：



反應(1-9)和(1-10)之間呈現高度競爭的情形，且其分支比和溫度息息相關。

他們提出  $\text{CH}_3\text{OO}$  的自我反應速率常數為  $k = 1.3 \times 10^{-13} \times \exp(365/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (適用溫度為 248–573 K)，反應分支比為  $k_{(1-9)} / (k_{(1-10)} + k_{(1-11)}) = 45 \times \exp(-1470/T)$  (適用溫度為 388–573 K)。根據 2005 年的文獻回顧[26]，

CH<sub>3</sub>OO 在 300 K 時的自我反應速率常數為  $k = 3.49 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，和 Lightfoot 等人的結果一致，而反應分支比為  $k_{(1-9)} : k_{(1-10)} : k_{(1-11)} = 0.375 : 0.625 : 0$ 。溫度愈高則反應(1-9)愈重要，而反應(1-11)的貢獻極小可被忽略。除了上述三種反應途徑之外，Benson[27]等人提出 CH<sub>3</sub>OO 亦可能自我反應生成 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。



只是在實驗上並未真正觀測到 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成[28]。

由於目前 CH<sub>3</sub>OO 的氣態紅外光譜只有黃登瑞研究過[23]，但其實驗解析度只有  $4 \text{ cm}^{-1}$ ，並無法清楚解析 CH<sub>3</sub>OO 各個振動模的轉動譜線，因此吾人利用共振腔振盪衰減法技術搭配高解析度的可調變式紅外光雷射(tunable IR laser)掃描其光譜，以得到轉動解析的振動光譜。受限於紅外光源的掃描範圍，吾人僅針對 CH<sub>3</sub>OO 的 C-H 伸展模光區做探討。

表 1-1 文獻中 CH<sub>3</sub>OO 之比較。單位：cm<sup>-1</sup>。

mode	mode description	Ar matrix	Ar matrix	FTIR	He nanodroplet
v <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub> stretch		3032	3033	3034.7
v <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> symmetric stretch	2968 <sup>a</sup>	2954	2954	2955.5
v <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> symmetric deformation	1453	1448	1453	
v <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> umbrella	1414	1410	1408	
v <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> rock + OO stretch	1183	1180	1183	
v <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> rock + OO stretch	1112	1109	1117	
v <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> stretch	902	902		
v <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> -O-O bend	492	492		
v <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> stretch		3024	3020	3024.5
v <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> antisym. deformation	1440	1434	1441	
v <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> rock		not observed		
v <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> torsion		not observed		
	reference	Ase <i>et al.</i> [20]	Nandi <i>et al.</i> [21]	Huang <i>et al.</i> [23]	Morrison <i>et al.</i> [22]

<sup>a</sup> 論文中列為 v<sub>9</sub>，但實際上應為 v<sub>2</sub>。

## 參考文獻

- [1] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, and F. Zabel, *Atmos. Environ.* **26A**, 1805 (1992).
- [2] S. Madronich, J. Greenberg, and S. Paulson, in *Atmospheric Chemistry and Global Change*, edited by G. P. Brasseur, J. J. Orlando, and G. S. Tyndall (Oxford University Press, New York, 1999), pp. 325.
- [3] G. L. Bras, in *Chemical Processes in Atmospheric Oxidation* (Springer, Berlin, 1997), Vol. 3, pp. 13.
- [4] S. B. Bertman, J. M. Roberts, D. D. Parrish, M. P. Buhr, P. D. Goldan, W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld, S. A. Montzka, and H. J. Westberg, *Geophys. Res.* **100**, 22805 (1995).
- [5] I. R. Slagle and D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5342 (1985).
- [6] S. P. Walch, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 81 (1993).
- [7] J. M. W. Chase, C. A. Davies, J. J. R. Downey, D. J. Fruirip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1 (1985).
- [8] J. A. Jafri and D. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2586 (1990).
- [9] R. Zhu, C. C. Hsu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **115**, 195 (2001).
- [10] J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **71**, 1919 (1967).
- [11] D. A. Parkes, D. M. Paul, C. P. Quinn, and R. C. Robson, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 425 (1973).
- [12] C. Anastasa, I. V. M. Smith, and D. Parkes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **74**, 1693 (1978).
- [13] H. Adachi and N. Basco, *Int. J. Chem. Kinet.* **14**, 1125 (1982).
- [14] E. N. Sharp, P. Rupper, and T. A. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3955 (2008).
- [15] J. E. Hunziker and H. R. Wendt, *J. Chem. Phys.* **64**, 3488 (1976).

- [16] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **112**, 10695 (2000).
- [17] S. J. Blanksby, T. M. Ramond, G. E. Davico, M. R. Nimlos, S. Kato, V. M. Bierbaum, W. C. Lineberger, G. B. Ellison, and M. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9585 (2001).
- [18] H. B. Fu, Y. J. Hu, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 7 (2006).
- [19] C.-Y. Chung, C.-W. Cheng, Y.-P. Lee, H. Y. Liao, E. N. Sharp, P. Rupper, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **127**, 14 (2007).
- [20] P. Ase, W. Bock, and A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **90**, 2099 (1986).
- [21] S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7547 (2001).
- [22] A. M. Morrison, J. Agarwal, H. F. Schaefer, and G. E. Douberly, *J. Phys. Chem. A* (2012) (unpublished).
- [23] D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 7 (2007).
- [24] Private communication with Prof. Y. Endo.
- [25] P. D. Lightfoot, R. Lesclaux, and B. Veyret, *J. Phys. Chem.* **94**, 700 (1990).
- [26] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 757 (2005).
- [27] S. W. Benson and P. S. Nangia, *Acc. Chem. Res.* **12**, 223 (1979).
- [28] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach, *J. Phys. Chem.* **85**, 877 (1981).

## 第二章 實驗原理與技術

### 2.1 共振腔振盪衰減法(cavity ringdown spectroscopy, CRDS)簡介

共振腔振盪衰減法(CRDS)是一極為靈敏的偵測技術[1]，不但可以用來偵測穩定分子的微弱吸收譜線，還可以用來偵測濃度很小的自由基分子的吸收。此技術除了可以用來偵測大氣中一些微量物質，研究其含量和分子光譜之外，亦可用來量測分子反應的反應速率[2]，或者是分子的運動速度[3]。其後，利用共振腔振盪衰減法的研究領域也漸漸地被拓展開來，包括液相[4]、薄膜[5]以及表面[6]的分子光譜。

#### 2.1.1 共振腔振盪衰減法的發展與歷史

共振腔振盪衰減法的發展可追溯到 1980 年代由 Herbelin 等人[7]所開創的以連續式雷射(cw-laser)為光源的共振腔衰減相位差法(cavity attenuated phase shift, CAPS)。CAPS 是利用鎖相放大器(lock-in amplifier)來測量光在經過由兩片高反射率鏡片所組成的腔體之後，其光相位的改變來決定鏡子的反射率。此技術的主要限制在於無法很準確地測量光的相位角(phase angle)，其相位不準度在 $5^{\circ}$ – $10^{\circ}$ 之間，因此造成所能偵測的最小吸收度為 100 ppm 左右。

1983 年 Anderson 等人[8]改進了 Herbelin 等人的實驗裝置，將連續式雷

射注入腔體之中，並以 Pockels cell 當作光開關，待腔體內能量達到一定的誘發門檻(triggering threshold)時，便通入高電壓使得 Pockels cell 關閉，讓雷射不再進入腔體內。此技術不再是測量光的相位差，而是測量腔體內光強度隨時間的變化情形，所得的衰減時間稱之為振盪衰減時間(ringdown time)。因為 Anderson 等人所用的偵測器之反應時間在數百奈秒(nanosecond)範圍，因此提高了偵測的靈敏度，其相對的最小可偵測的吸收度為 5 ppm 左右。若將此一技術和 CAPS 來比較，此一技術的優點為因為模匹配(mode-matching)所造成的問題可大為減少，但是其缺點為當利用不同的波長來掃描分子的吸收光譜時，由於各個波長在腔體內的誘發門檻不同，因此無法做連續式的掃描。

1988 年 O' Keefe 及 Deacon[9]改以脈衝式雷射(pulsed laser)作為光源，同樣是偵測其振盪衰減時間，其吸收度的偵測極限達到了小於 1 ppm 的程度。他們認為主要原因是所利用的脈衝式雷射其同調長度(coherence length)短，當光子在共振腔體來回振盪時不會發生自我干涉現象(self-interference)，亦即注入共振腔體所有頻率的光都可以離開腔體，與共振腔體的長度無關，因此便提升了振盪衰減時間的穩定性。1997 年 Romanini 等人[10]以連續式二極體雷射(cw-diode laser)作為光源，並利用壓電晶體(piezo transducer, PZT)去微調共振腔體長度以符合縱模(longitudinal mode)共振頻率，其偵測的靈敏度最佳可達到  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。

## 2.1.2 光子彈模型 (photon bullet model)

吾人可以利用光子彈模型[11]簡單說明共振腔振盪衰減法的原理，如圖 2-1 所示。當脈衝雷射光進入由兩面高反射率鏡片所組成的共振腔時，大部分的光子會在鏡子間來回反射，僅有一小部分光子會穿透反射鏡到達偵測器。當光子在長度為  $L$  的腔體內多次反射時，各次到達偵測器的光子時間上相隔  $2L/c$ ，以長度為 63 cm 的共振腔為例，其在共振腔內來回時間間隔 (roundtrip time,  $t_r$ ) 為：

$$t_r = \frac{2L}{c} = 4.2 \text{ ns} \quad (2-1)$$

故對吾人實驗所用脈衝時間 (pulse duration) 約為 12 ns 的紅外雷射光而言，到達偵測器的光脈衝是無法一個個被分開的。

當入射強度  $I'$  的雷射進入到兩面相同鏡片 (反射率  $R$ ，穿透率  $T$ ) 組成的共振腔中，第一發直接穿透兩面鏡片到達偵測器的光強度是  $I_0 = I'T^2$ ，接下來每次到達的光，會因為比前一次多經過兩面鏡子之反射而使強度衰減為  $R^2$  倍，故光在腔體內來回  $n$  次後，偵測器測得的光強度為：

$$I = I'T^2R^{2n} = I_0R^{2n} = I_0 \exp(2n \ln R) \quad (2-2)$$

當  $R$  值極趨近於 1 時，即鏡片反射率極高時， $\ln R = \ln[1 - (1 - R)] \cong -(1 - R)$ ，又因為光在腔體內來回行經的次數是：

$$n = \frac{t}{t_r} = \frac{tc}{2L} \quad (2-3)$$

故式子(2-2)可表示如下：

$$I = I_0 \exp(2n \ln R) \quad (2-2)$$

$$= I_0 \exp\left(-\frac{1-R}{L} ct\right) \quad (2-4)$$

$$= I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2-5)$$

其中 $\tau$ 為共振腔於真空下的振盪衰減時間(ringdown time)：

$$\tau = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2-6)$$

(2-6)式中的 $1-R$ 代表光在真空下每通過一次鏡片所損失的強度比例(fractional loss per pass)。例如， $R = 0.9997$ 時，漏失比例為300 ppm。由(2-5)式可以清楚瞭解，偵測器量測到的是光強度隨時間呈現單一指數形式衰減的訊號，因此振盪衰減時間便可藉由簡單的指數衰減適解得到。假使共振腔內放有吸收樣品，其吸收係數為 $\alpha$ ，且該樣品在腔體內的有效吸收長度為 $L'$ ，則(2-4)式應改寫成：

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1-R+\alpha L'}{L} ct\right) \quad (2-7)$$

而振盪衰減時間為：

$$\tau' = \frac{L}{c(1-R+\alpha L')} \quad (2-8)$$

利用(2-6)和(2-8)式，可得到吸收樣品造成光每次通過腔體損失的強度比例：

$$\alpha L' = \frac{L}{c} \left( \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (2-9)$$

如果知道樣品的有效吸收長度  $L'$ ，由(2-9)式便可以獲得樣品的吸收係數  $\alpha(\text{cm}^{-1})$ 。

### 2.1.3 靈敏度 (sensitivity)

共振腔振盪衰減法藉由量測光強度的衰減速率來測量樣品吸收強度，所以振盪衰減時間量測得愈準，靈敏度就愈高。根據(2-9)式，可以知道如果共振腔振盪衰減法能夠測得的最小時間差為  $\Delta\tau_{\min}$ ，則：

$$\alpha L' = \frac{L}{c} \left( \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (2-9)$$

$$= \frac{L}{c} \left( \frac{1}{\tau - \Delta\tau_{\min}} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (2-10)$$

$$= \frac{L}{c} \left( \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau(\tau - \Delta\tau_{\min})} \right) \quad (2-11)$$

$$= \frac{L}{c\tau} \left( \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau'} \right) \quad (2-12)$$

$$= (1 - R) \left( \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau'} \right) \quad (2-13)$$

以反射率 99.97 % 的鏡子為例，假如  $\frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau'}$  誤差為 1 %，那麼最小可以偵測到的吸收度即為 3 ppm。(2-13)式說明靈敏度和  $\frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau'}$  息息相關，當鏡子反射率愈差或者樣品吸收愈強時，振盪衰減時間愈短，量測的準確度亦會降低，導致靈敏度變差。一般共振腔振盪衰減法量測  $\frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau'}$  的精確度大約在  $5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$  之間，偵測靈敏度可達 1ppm 以下[11]。以本實驗系統

而言，鏡子反射率  $R = 99.97\%$ ，腔體長度  $L = 63\text{ cm}$ ， $\tau = 7\text{ }\mu\text{s}$ ，由於  $\Delta\tau_{\min}$  大約在  $0.01\text{--}0.03\text{ }\mu\text{s}$  之間，因此估計偵測靈敏度為  $(0.4 - 1.3) \times 10^{-6}$ ，大約和世界上以脈衝式雷射作為偵測光源的共振腔振盪衰減法所能達到的靈敏度相當。

#### 2.1.4 腔模 (cavity modes)

光子彈模型只是簡單描述共振腔振盪衰減光譜法，無法完整解釋其他複雜的光學現象。例如：模拍頻(mode beating)現象。因此吾人需要以另一種方法來說明共振腔振盪衰減法的原理。

根據光學原理，兩片曲率半徑為  $r$  的高反射率鏡片，相距為  $L$ ，若當  $0 < L < r$  或  $r < L < 2r$  時，則所形成的共振腔為一穩定共振腔(stable resonator)，其本徵頻率(eigenfrequencies)可表示成：

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[ q + (m + n + 1) \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{L}{\sqrt{L(2r-L)}} \right) \right] \quad (2-14)$$

其中  $q$  為縱模模數(longitudinal mode index)， $m$  和  $n$  為橫模模數(transverse mode indices)。當  $m = n = 0$  時，所形成的模稱為  $\text{TEM}_{00}$  模，TEM 係 transverse electromagnetic waves 之縮寫。由(2-14)式可知縱模間距，又稱自由光譜範圍(free spectral range)為：

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \quad (2-15)$$

橫模間距為：

$$\frac{c}{\pi L} \tan^{-1} \left( \frac{L}{\sqrt{L(2r-1)}} \right) \quad (2-16)$$

當入射光進入到共振腔時，其電場會和腔模產生耦合，因此腔體內的總電場可以寫成腔模的線性組合[12]：

$$E(x, y, z, \omega) = \sum_q \sum_{mn} C_{mn} \Psi_{mn}(x, y, z) e_{qmn}(\omega) \quad (2-17)$$

其中  $C_{mn}$  是入射光電場空間分布  $u(x, y, z)$  和腔體橫模  $\Psi_{mn}$  之耦合常數， $e_{qmn}(\omega)$  是入射光頻譜結構  $e(\omega)$  和腔體頻率響應函數 (cavity response function)  $H_{qmn}(\omega)$  之耦合常數。

$$C_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u \left( x, y, -\frac{1}{2} \right) \Psi_{mn}^* \left( x, y, -\frac{1}{2} \right) \partial x \partial y \quad (2-18)$$

$$e_{qmn}(\omega) = H_{qmn}(\omega) e(\omega) \quad (2-19)$$

對於傅立葉轉換極限的同調雷射 (fourier-transform limited coherent laser) 而言，頻寬愈窄，則脈衝時間愈長。根據 Zalicki 和 Zare[11]，假如脈衝時間遠大於光在腔體內來回一次的時間，雷射頻寬會遠小於腔體的自由光譜範圍。當掃描雷射波長時，雷射若是沒有和腔模耦合便無法離開腔體到達偵測器，導致光譜失真。由此可知若要取得正確的光譜資訊，雷射至少要包含兩個以上的腔模。脈衝時間若遠小於光在腔體內來回一次的時間  $t_r$ ，光子便不會發生自我干涉現象。此時，因為腔體的自由光譜範圍遠小於雷射線寬，所以多個腔模將會被激發而產生模拍頻現象，其解釋如下[13]：

假設入射雷射光包含了兩個腔模，其頻率分別為  $\omega_1$  和  $\omega_2$ ，則到達偵測

器的總電場可表示成：

$$E(x, y, t) = \tilde{u}_1(x, y)e^{j\omega_1 t} + \tilde{u}_2(x, y)e^{j\omega_2 t} \quad (2-20)$$

而光強度為：

$$I(t) = \iint |E(x, y, t)|^2 dx dy \quad (2-21)$$

$$= \iint |\tilde{u}_1(x, y)e^{j\omega_1 t} + \tilde{u}_2(x, y)e^{j\omega_2 t}|^2 dx dy \quad (2-22)$$

$$= I_{11} + I_{22} + I_{12}e^{j(\omega_2 - \omega_1)t} + c. c. \quad (2-23)$$

其中  $I_{11}$ 、 $I_{22}$ 和 $I_{12}$ 分別為：

$$I_{11} = \iint |\tilde{u}_1(x, y)|^2 dA \quad (2-24)$$

$$I_{22} = \iint |\tilde{u}_2(x, y)|^2 dA \quad (2-25)$$

$$I_{12} = \iint \tilde{u}_1^*(x, y) \times \tilde{u}_2(x, y) dA \quad (2-26)$$

(2-23)式已假設 $\omega_2 + \omega_1$ 的高頻率項可被偵測器平均掉，故省略。所以偵測器收到的光強度為 dc 部分( $I_{11}$ 和 $I_{22}$ 項)加上 ac 部分( $I_{12}$ 項)：

$$I(t) = I_{11} + I_{22} + I_{12}\cos[(\omega_2 - \omega_1)t + \phi_{12}] \quad (2-27)$$

(2-27)式中的 $\omega_2 - \omega_1$ 即為模拍頻之頻率。上述說明是考慮雷射線寬僅包含兩個腔模，實際上模拍頻訊號通常為多重模造成之結果。由於模拍頻會使振盪衰減時間的量測精準度下降，進而降低靈敏度，因此實驗上需盡量避免。

通常要掃描氣態分子振轉動躍遷(vibration-rotation transitions)的高解析光譜，便需要頻寬僅幾百 MHz 的雷射，其傅立葉轉換極限的脈衝時間約為

十幾個奈秒。由於脈衝時間遠大於或小於光在腔體內來回一次的時間皆不容易得到精確的光譜資訊，因此脈衝時間通常會和光在腔體內來回一次的時間差不多，這也就是為何共振腔體的長度通常會設計在一至二公尺以內的原因。以吾人的系統而言，可調頻紅外雷射的頻寬為 600 MHz，其脈衝時間為 12 ns，雷射腔體的長度為 63 cm。此設計足以掃描氣態分子振轉動躍遷的高解析光譜，不會有光譜失真的問題或是受到模拍頻現象嚴重的干擾。

### 2.1.5 雷射頻寬效應 (laser bandwidth effect)

上述的光子彈模型是在符合 Beer-Lambert law 的情況下所推論出來的結果，1994 年 Zalicki 和 Zare[11]認為若是雷射線寬大於吸收物質的線寬，則光強度隨時間的衰減情形就不適合以 Beer-Lambert law 來描述。因為在雷射線寬內，僅有一小部份頻率的光會被物質吸收，導致較快的衰減速率，其餘頻率的光則衰減較慢，是故整個振盪衰減訊號(ringdown signal)是呈現雙指數率減(bi-exponential)的情形。所以如果用單一指數函數去適解振盪衰減訊號，會得到較小的吸收強度。Zalicki 和 Zare 估計若只適解振盪衰減訊號的前面時間部分，則結果會比較正確。

1996 年，Hodges 等人[14]利用兩種不同線寬的雷射，去測量  $O_2$  的  $b^1\Delta_g^+ - X^3\Sigma_g^-$  躍遷之  ${}^1R(9)$  吸收峰，雷射線寬越窄所得到的衰減曲線會越趨

近單一指數的衰減，且不會因為選取適解的時間，強度有太大的變化。在 1999 年，Newman 等人[15] 利用霍式轉換紅外光譜(Fourier-transformed infrared spectrometer) 及共振腔振盪衰減光譜法測量  $O_2$  的  $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-(0,0)$  吸收譜帶，用來證明 Zalicki 及 Zare 的理論。此共振腔振盪衰減法的實驗條件為雷射線寬為  $0.25\text{ cm}^{-1}$ ， $O_2$  的都卜勒線寬(Doppler linewidth)為  $0.098\text{ cm}^{-1}$ ，若去適解振盪衰減曲線前段的時間(0—0.5  $\mu\text{s}$ )，則共振腔振盪衰減光譜法所得之  $O_2$   $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-(0,0)$  吸收譜帶的積分譜帶強度(band strength)與用霍式轉換紅外光譜儀(其解析度為  $0.0015\text{ cm}^{-1}$ )所得之積分譜帶強度只有相差約 2%。

若是雷射線寬包覆了物質的許多吸收譜線，振盪衰減訊號將呈現多重指數衰減(multi-exponential)模式。Zalicki 及 Zare 認為此時仍可適用光子彈模型，前提為吸收物質所造成的漏失強度要遠小於反射鏡所造成的漏失強度

$$\alpha L' \ll (1 - R) \quad (2-28)$$

在此條件下，振盪衰減訊號仍可被視為遵循單一指數衰減型式。以反射率  $R = 99.99\%$  的鏡子為例， $\alpha L'$  需遠小於  $10^{-4}$ ，假使振盪衰減時間測量的相對誤差為 1% 左右，根據(2-13)式，最小能偵測的吸收強度是  $10^{-6}$ ，如此一來，偵測範圍僅在兩個數量級以內。

## 2.1.6 模匹配 (mode matching)

依據近軸近似理論(paraxial approximation) [16]，假設雷射光束為高斯光束(Gaussian beam)，則光束大小 $\omega(z)$ ，以及光束波前(wavefront)的曲率半徑 $R(z)$ ，可表示為：

$$\omega(z) = \omega_0 \left\{ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (2-29)$$

$$R(z) = z \left\{ 1 + \left( \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right\} \quad (2-30)$$

其中 $z$ 為光束離腔體中心的距離，當 $z = 0$ 時， $\omega_0$ 定義為光束腰(beam waist)，其曲率半徑為無限大。為了避免模拍頻現象，就必須利用一望遠鏡組以及針孔使原來非 $TEM_{00}$ 模的雷射光變成 $TEM_{00}$ 模，與共振腔的腔體模(cavity mode)作匹配的動作，如圖 2-2 所示。而所謂的模匹配是指利用一望遠鏡組將雷射光聚焦至共振腔體的中心，此時雷射光束的大小及曲率半徑與利用(2-29)及(2-30)式所推算出來的結果一致。

## 2.1.7 CRDS 技術的優點

共振腔振盪衰減光譜法的優點如下：

### (1) 直接得到物質之絕對濃度

由(2-9)式可知，扣除背景值後，利用 CRDS 技術可得到分子之吸收強度，如吸收截面積為已知，則可以直接得到分子之絕對濃度。而對於頻率

調變光譜法(frequency modulation spectroscopy)[1]來說，其原理是利用調頻器將單模雷射的頻率作調變，且利用鎖相放大器與偵測器結合以偵測通過樣品槽的光強度之變化情形，此方法無法直接由訊號的變化得到物質的絕對濃度。

#### (2) 不受雷射光源強度變化的影響

CRDS 技術是偵測光在共振腔體內光強度的衰減速率，而不是偵測光強度的差異，故外在的雷射強度變化並不會造成所測量的分子吸收強度之改變。一般的吸收光譜技術則是藉由測量光強度變化而得到分子的吸收度，因此光源強度的不穩定便會造成分子吸收度測量上的誤差。

#### (3) 有效吸收光徑長

因為光在腔體中來回地反射，其吸收光徑很長，在衰減時間內(當光強度衰減至原來強度的  $1/e$  所需時間)可達到數十公里，而傳統上利用多重反射所能達到的吸收長度則遠小於此。以多重吸收槽為例(white cell)，其能達到的吸收光徑長度通常在數百公尺以內[1]。

#### (4) 偵測靈敏度高

一般藉由直接量測光強度變化的雷射吸收光譜技術受到光源穩定度的限制，所能測得的最小吸收度大約為  $10^{-3}$ [1]，而共振腔振盪衰減光譜法因為測量分子吸收度時不受雷射強度變化影響，且有效吸收光徑長，因此可測到的最小吸收度達到  $10^{-7}$ [1]，靈敏度遠比一般雷射吸收光譜技術好。

## 2.2 可調頻紅外雷射光源 (tunable IR laser)

本實驗利用脈衝式釹鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet laser, Nd:YAG laser)激發光學參量振盪器/光學參量放大器(optical parametric oscillator/optical parametric amplifier, OPO/OPA)，經過混頻(frequency-mixing)作用後產生可調頻紅外雷射光。混頻作用和 OPO/OPA 的原理如下：

### 2.2.1 混頻(frequency-mixing)作用

當光與介質產生交互作用時，會對介質產生極化，該極化作用強度和入射電場強度相關，可表示如下[17]：

$$P(t) \propto \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \quad (2-31)$$

其中  $\chi^{(n)}$  為介質的  $n$  階極化率， $E$  為電場。光強度很弱時，只有  $\chi^{(1)}$  項需要考慮，此時極化強度和電場強度呈線性關係。若是光強度很強或是介質高階項極化率很大時，(2-31) 式中的高次項便不可忽略。

當兩道光穿越一個非中心對稱結構的非線性晶體時，電場會與二階極化率作用而產生混頻光。假設兩道入射光的電場分別為  $E_1(\omega_1, t)$  和  $E_2(\omega_2, t)$ ，則經過非線性晶體的電場為兩道入射光電場之和為：

$$E = E_1(\omega_1, t) + E_2(\omega_2, t) \quad (2-32)$$

$$= E_1 \exp(i\omega_1 t) + E_2 \exp(i\omega_2 t) + cc \quad (2-33)$$

其中  $cc$  代表的是共軛複數(complex conjugate)項。將(2-33)式之電場帶入(2-31)式，則二階極化率之項為：

$$P^{(2)} \propto \chi^{(2)} E^2 \quad (2-34)$$

$$\propto \sum \chi^{(2)} n_0 E_1^{n_1} E_2^{n_2} \exp[i(m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2)t] \quad (2-35)$$

(2-35)式為加總不同的 $(n_0, n_1, n_2, m_1, m_2)$ 組合之結果，例如：(2-35)式展開後的其中一項為  $2 \chi^{(2)} E_1 E_2 \exp[i(\omega_1 + \omega_2)t]$ ，對應到的 $(n_0, n_1, n_2, m_1, m_2)$ 為 $(2, 1, 1, 1, 1)$ 。混頻後產生的第三道光頻率為：

$$\omega_3 = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 \quad (2-36)$$

$(n_0, n_1, n_2, m_1, m_2)$ 共有四種組合，分別對應到四種混頻光：

(1)(1, 2, 0, 2, 0)	$E_1$ 之二倍頻	$\omega_3 = 2\omega_1$
(2)(1, 0, 2, 0, 2)	$E_2$ 之二倍頻	$\omega_3 = 2\omega_2$
(3)(2, 1, 1, 1, 1)	$E_1$ 和 $E_2$ 之和頻	$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
(4)(2, 1, 1, 1, -1)	$E_1$ 和 $E_2$ 之差頻	$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$

上述式子省略了電場的位置向量，比較正確的電場表示方法應寫成：

$$E(\mathbf{r}, \omega, t) = E \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (2-37)$$

其中 $\vec{r}$ 為位置向量， $\vec{k}$ 為波向量，波向量之值為：

$$|\vec{k}| = \frac{n(\omega)\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-38)$$

$n(\omega)$ 是介質對頻率 $\omega$ 的光的折射率。此時(2-35)式應改寫成：

$$P^{(2)}(\mathbf{r}, t) \propto E_1^{n_1} E_2^{n_2} \exp\{i[\omega_3 t - (m_1 \vec{k}_1 + m_2 \vec{k}_2) \cdot \vec{r}]\} \quad (2-39)$$

混頻光的波向量為：

$$\vec{k}_3 = \frac{n(\omega_3)\omega_3}{c} \quad (2-40)$$

$$= m_1 \vec{k}_1 + m_2 \vec{k}_2 \quad (2-41)$$

若滿足(2-41)式則表示達到相匹配(phase matching)。

(2-36)式和(2-41)式可分別視為遵守能量守恆和動量守恆。當入射光夾的角度愈大，光徑重疊的區域愈小，混頻的效果會愈差，因此通常參與混頻過程的三道光波要幾乎互相平行，以提升轉換效率。此時(2-41)式可以改寫成：

$$n_3 \omega_3 = n_1 \omega_1 \pm n_2 \omega_2 \quad (2-42)$$

和(2-36)式比較後，可知：

$$n_3 = n_1 = n_2 \quad (2-43)$$

只有具有雙折射率的介質才能滿足(2-43)式。所謂的雙折射率為介質對於 ordinary 波(ordinary wave, o-wave)和 extraordinary 波(extraordinary wave, e-wave)有不同的折射率，分別為  $n_o$  和  $n_e$ 。對於單光軸非線性晶體(uniaxial nonlinear crystal)來說，通常  $n_o$  之大小和光波行進的方向無關，而  $n_e$  的值和電場以及波向量方向息息相關。若  $n_e > n_o$ ，則稱正雙折射性(positively refringence)；若  $n_e < n_o$ ，則稱負雙折射性(negatively refringence)。當掃描雷射波長時，為了要滿足相匹配，晶體相對於入射光的夾角必須要改變，

此過程稱為角度調變(angle tuning)。依據入射光和產生的混頻光電場極化方向對應到 ordinary 波和 extraordinary 波的情況不同，角度調變可分成四種，如圖 2-3 所示：

- (1) Type-I(適用於正雙向性單光軸晶體)：兩道入射光皆為 extraordinary 波，產生的混頻光為 ordinary 波。
- (2) Type-I(適用於負雙向性單光軸晶體)：兩道入射光皆為 ordinary 波，產生的混頻光為 extraordinary 波。
- (3) Type-II：(適用於正雙向性單光軸晶體)：兩道入射光中頻率高者為 extraordinary 波，另一道入射光和產生的混頻光為 ordinary 波。
- (4) Type-II：(適用於負雙向性單光軸晶體)：兩道入射光中頻率高者為 ordinary 波，另一道入射光和產生的混頻光為 extraordinary 波。

### 2.2.2 光學參量振盪器(optical parametric oscillation, OPO)

如圖 2-4 所示，光學參量振盪器是藉由高能量的脈衝雷射光和非線性晶體進行參量作用(parametric interaction)，把能量為 $\hbar\omega_p$ 的光子轉換成能量分別為 $\hbar\omega_s$ 和 $\hbar\omega_i$ 的兩個光子[17]，可以視為三波混頻的過程。其中頻率 $\omega_s$ 的光波為 signal 波，頻率 $\omega_i$ 的波則為 idler 波。根據能量守恆， $\omega_p$ 、 $\omega_s$ 和 $\omega_i$ 之間的關係為：

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2-44)$$

Signal 和 idler 波的放大倍率(gain)和入射光的強度以及晶體的有效非線性係數(有效二階極化係數)相關。單位光徑的參量放大係數(parametric gain coefficient per unit pathlength) $\Gamma$ 定義為：

$$\Gamma = \frac{I_s}{I_p} \text{ 或 } \frac{I_i}{I_p} \quad (2-45)$$

$$= \frac{\omega_i \omega_s |d|^2 |E_p|^2}{n_i n_s c^2} \quad (2-46)$$

$$= \frac{2\omega_i \omega_s |d|^2 I_p}{n_i n_s n_p \epsilon_0 c^3} \quad (2-47)$$

(2-47) 式中， $I_p$ 是入射光強度， $|d|$ 是有效非線性係數  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ ，當 $\omega_i$ 和 $\omega_s$ 相同時，上述的參量放大係數即為二倍頻的參量放大係數。光學參量振盪器的出光門檻(threshold)發生在放大率等同於振盪器內 signal 和 idler 波的漏失比例乘積時。所以振盪器的鏡子反射率愈高，signal 和 idler 波的漏失愈小，出光門檻就愈容易達到。

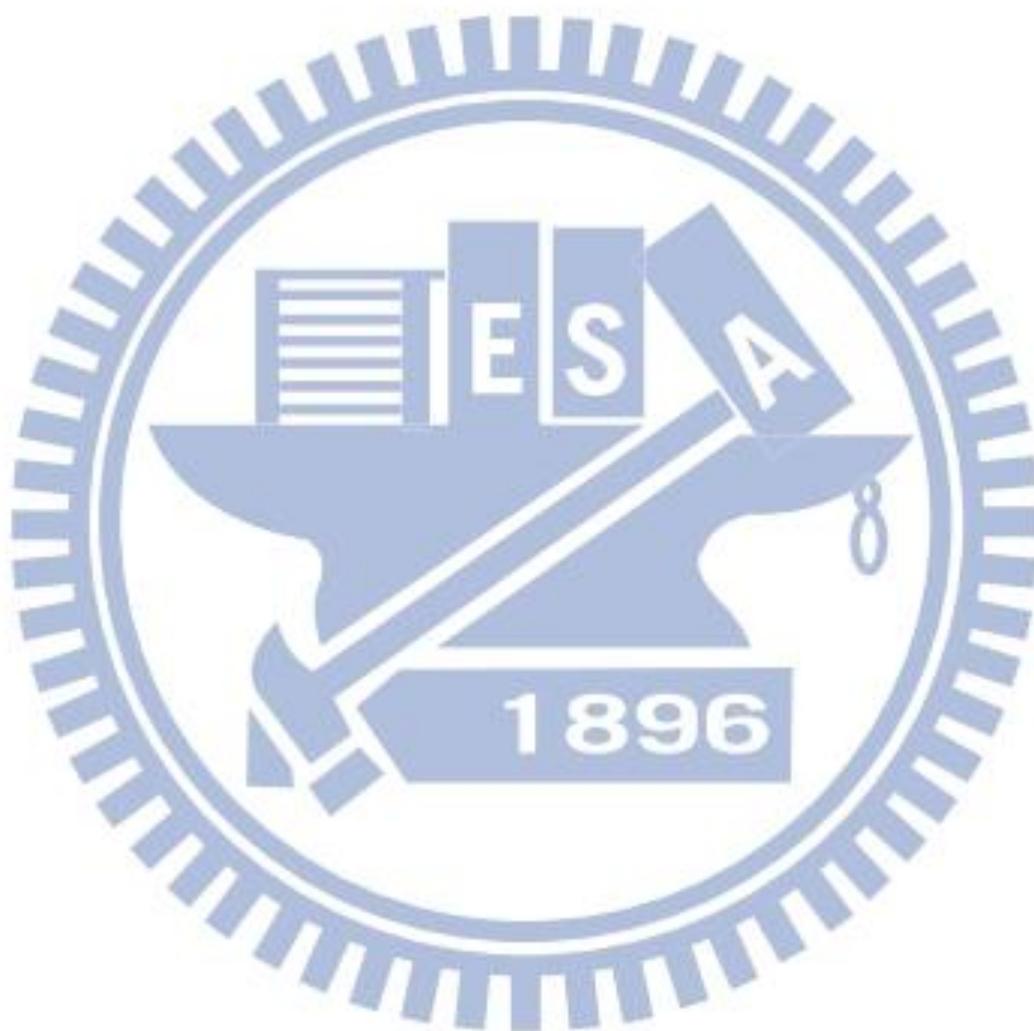
### 2.2.3 光學參量放大器(optical parametric amplifier, OPA)

如圖 2-4 所示，當頻率為 $\omega_p$ 和 $\omega_s$ 的兩道光經過非線性晶體並進行參量轉換，若 $E_p$ 和 $E_s$ 共線且波向量方向相反，則會使頻率 $\omega_s$ 的光強度增大為兩倍，並產生另一道頻率 $\omega_i$ 的光，且 $\omega_i$ 、 $\omega_p$ 和 $\omega_s$ 之間的關係為：

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s \quad (2-48)$$

新產生的這道光稱為 idler 波。

本實驗的可調頻紅外雷射是串接 OPO 和 OPA 兩個部分而成，其內部架構詳述於第三章。



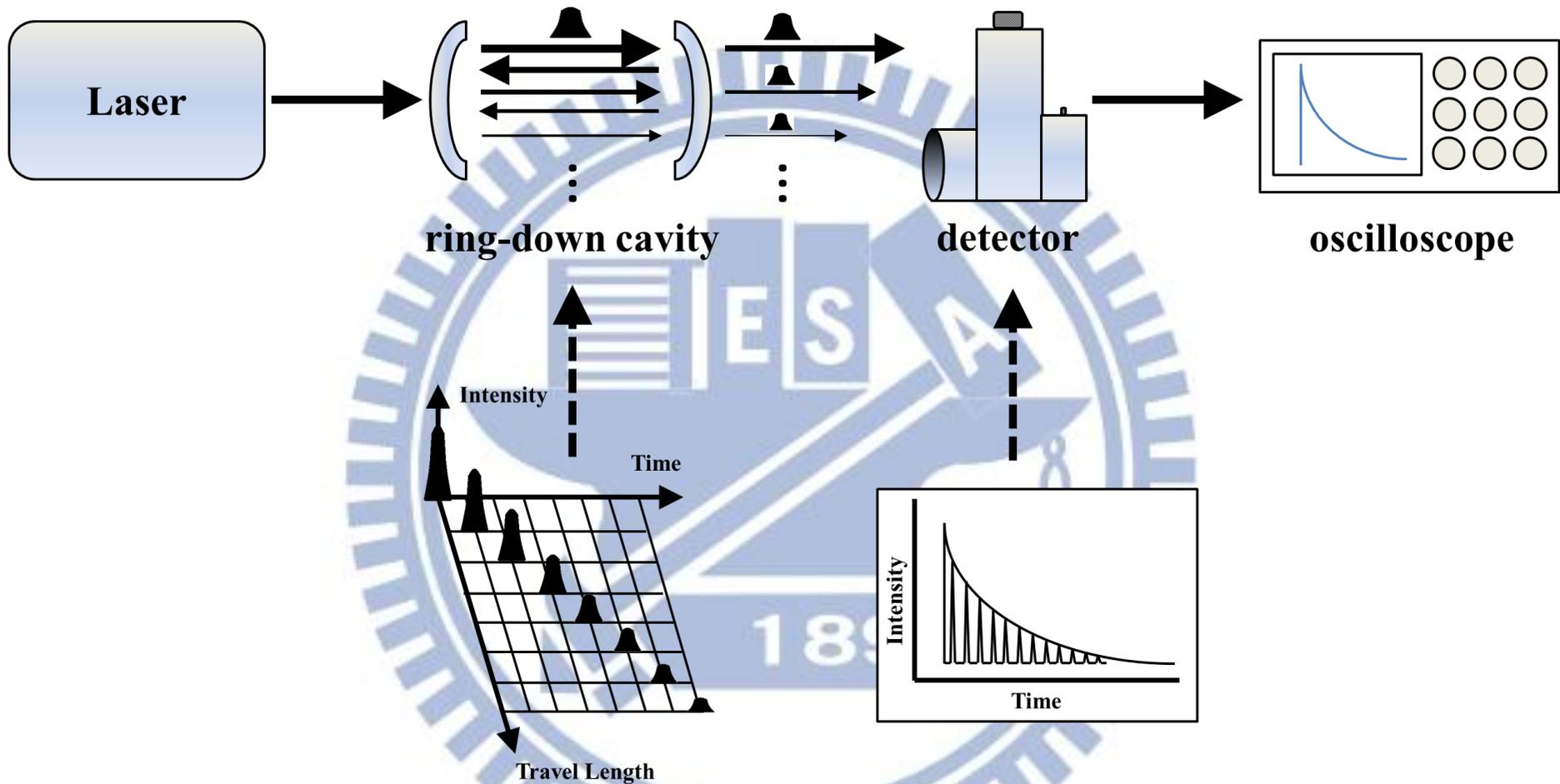


圖 2-1：以光子彈模型圖說明共振腔振盪衰減法之示意圖。脈衝雷射光在共振腔體內來回反射，其光強度會隨時間和所走之距離呈單一指數之型式衰減，到達共振腔的光被偵測器接收後被送至示波器，得到的振盪衰減訊號為光強度隨時間呈單一指數型式衰減的波形。

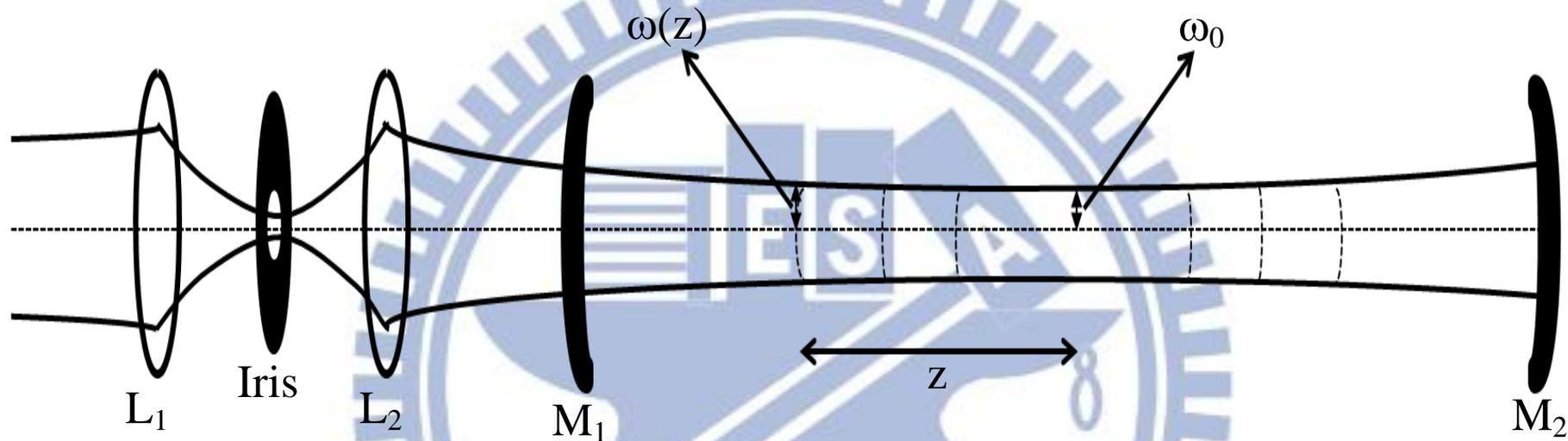


圖 2-2：模匹配之示意圖。其中  $L_1$  和  $L_2$  為凸透鏡， $M_1$  和  $M_2$  為高反射率鏡組， $\omega_0$  和  $\omega(z)$  分別為光束腰和距離腔體中心  $z$  之光束大小。

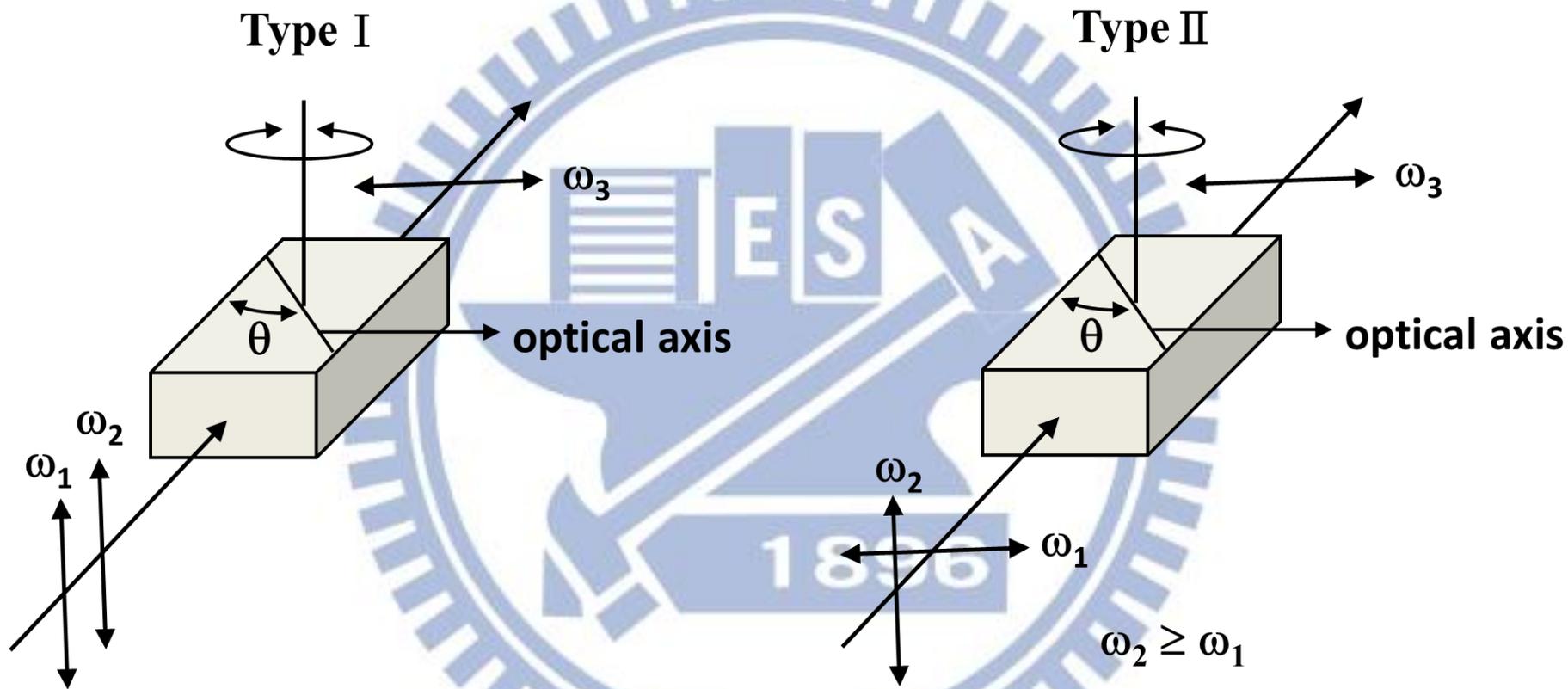


圖 2-3：Type- I 和 type-II 角度調變。

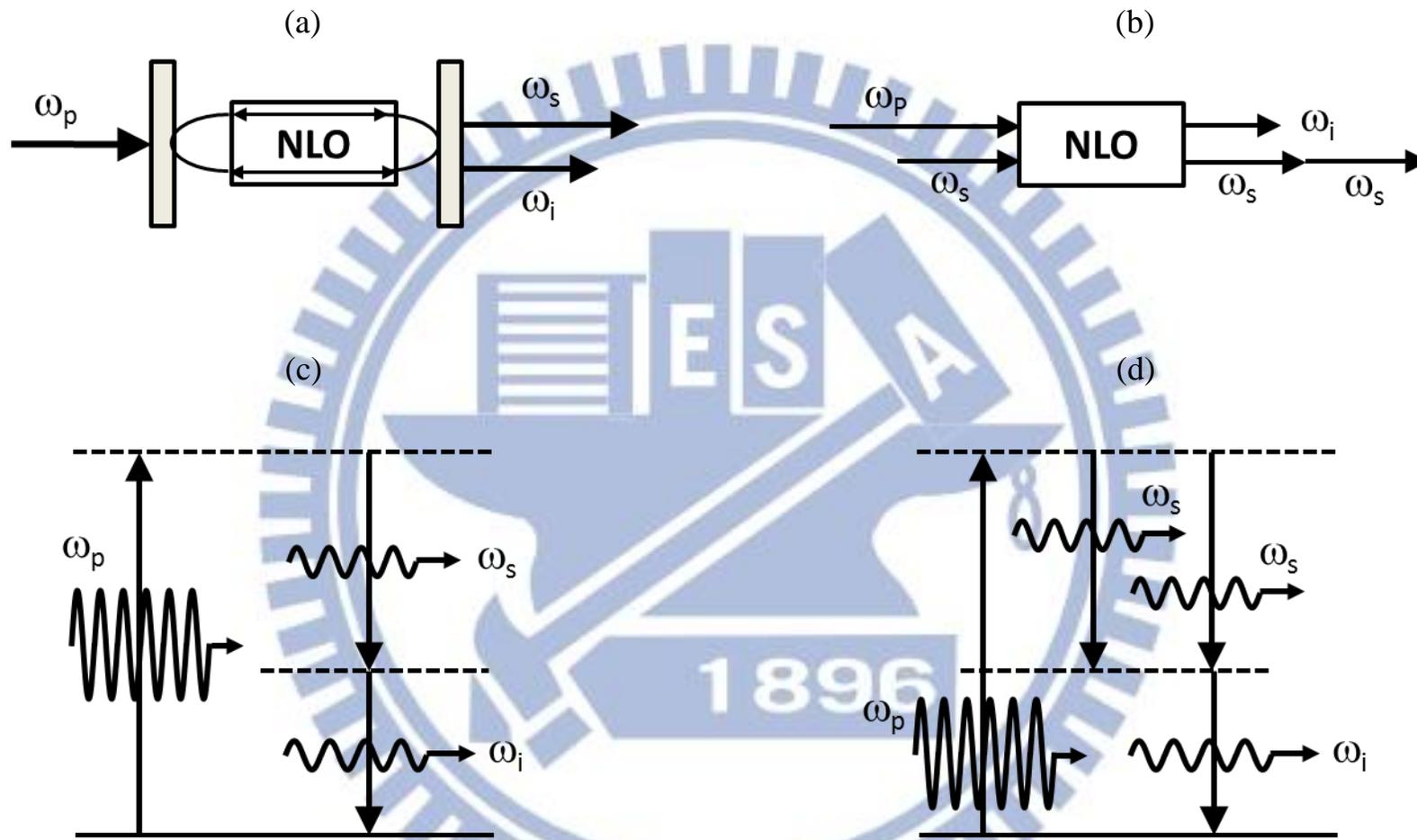


圖 2-4：(a) OPO 結構示意圖 (b) OPA 結構示意圖 (c) OPO 原理示意圖 (d) OPA 原理示意圖

## 参考文献

- [1] K. W. Busch and M. A. Busch, *Cavity-Ringdown Spectroscopy: An Ultratrace-Absorption Measurement Technique*. (American Chemical Society, Washington, DC, 1999).
- [2] T. Yu and M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4371 (1993).
- [3] A. P. Yalin, Surla, V. *Opt. Lett.* **30**, 3219 (2005).
- [4] A. J. Hallock, E. S. F. Berman, and R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1158 (2003).
- [5] S. Logunov, *Appl. Opt.* **40**, 1570 (2001).
- [6] J. Antonietti, M. Michalski, U. Heiz, H. Jones, K. H. Lim, N. Rösch, A. Del Vitto, and G. Pacchioni, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213402 (2005).
- [7] J. M. Herbelin, J. A. Mckay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard, *Appl. Opt.* **19**, 144 (1980).
- [8] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, and C. S. Masser, *Appl. Opt.* **23**, 1238 (1984).
- [9] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988).
- [10] D. Romanini, A. A. Kachanov, and F. Stoeckel, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 538 (1997).
- [11] P. Zalicki and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **102**, 2708 (1995).
- [12] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee, *J. Chem. Phys.* **105**, 10278 (1996).
- [13] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science, Mill Valley, Calif., 1986).
- [14] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee, *Appl. Opt.* **38**, 3951 (1999).
- [15] S. M. Newman, I. C. Lane, A. J. Orr-Ewing, D. A. Newnham, and J. Ballard, *J. Chem. Phys.* **110**, 10749 (1999).
- [16] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1975).
- [17] H. H. Telle, A. G. Ureña, and R. J. Donovan, *Laser Chemistry:*

*Spectroscopy, Dynamics and Applications* (John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 2007).



## 第三章 實驗系統與實驗步驟

### 3.1 實驗裝置

實驗系統主要是由可調頻紅外雷射光源、反應系統、光解雷射三個部分以及周邊儀器所組成，如圖 3-1 所示。分別說明如下：

#### 3.1.1 可調頻紅外雷射光源

可調頻紅外雷射光源的產生是利用內部導入種子雷射(Continuum, SI-2000, 頻寬 $< 5\text{kHz}$ )光的 Nd:YAG 雷射(Continuum, Powerlite DLS 8000)產生單一縱模(single longitudinal mode, SLM)、波長為 1064 nm 的光去激發可調頻紅外雷射(Laser Vision)。紅外雷射內部主要分為兩大部分：光學參量振盪器(OPO)和光學參量放大器(OPA)。首先，1064 nm 的入射光被分光片分成兩道，其中一道經過 KDP 晶體倍頻作用產生 532 nm 的綠光，此綠光進入光學參量振盪器後，經過參量作用轉換成近紅外光的 signal 波(near infrared, 出光範圍為 712–880 nm)和中紅外光的 idler 波(intermediate infrared, 出光範圍為 1.35–2.50  $\mu\text{m}$ )，接著 idler 波會和另一道被分光片分出的 1064 nm 的光在參量放大器處會合，經過參量作用產生新的 signal 波和 idler 波。在參量放大器產生的 signal 波為原本來自光學參量振盪器的 idler 波，其強度會被放大，不同波數下的出光能量如圖 3-2 的 signal 波所示。而新產生的 idler

波即為本實驗所用之紅外光源，其頻寬為  $0.02\text{ cm}^{-1}$ ，波長可調變範圍為  $2.13\text{--}5.00\text{ }\mu\text{m}$  ( $4700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ )，在不同波數下的出光能量如圖 3-2 的 idler 波所示。

### 3.1.2 反應系統

$\text{O}_2$  氣體由高壓鋼瓶流出後，分成兩路：一路為大流量經過流量計及針閥組，從反應槽的左右兩邊注入；另一路則經流量計及針閥組到達體積約  $4900\text{ cm}^3$  的預混槽，和由樣品瓶流進的  $\text{CH}_3\text{I}$  蒸氣混合後，從反應槽的下方注入。 $\text{O}_2$  氣體除了當作反應物外，亦做為淬熄體(quencher)。本實驗的反應槽即為共振衰減腔體。它是由一個長度  $19.8\text{ cm}$ ，高度  $5\text{ cm}$ ，寬度  $3\text{ cm}$  的不銹鋼材質的長方形腔體，再加上兩個內部裝有反射率為  $99.97\%$  的反射鏡(Los Gatos Research，適用範圍為  $3000\text{--}3300\text{ nm}$ ，鏡子直徑為  $1\text{''}$ ，曲率半徑為  $1\text{ m}$ )之振盪衰減鏡座所構成，共長  $63\text{ cm}$ ，內容積大約為  $430\text{ cm}^3$ 。其中腔體的兩面挖空，利用材質為 S1UV、大小為  $2.5\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$  的石英光窗封住腔體，並使得  $193\text{ nm}$  或  $248\text{ nm}$  光解雷射能夠通過此腔體的中心，光解反應之前驅物。反應槽上方連接到機械幫浦(dual stage rotary vane vacuum pump, Alcatel 2063C，抽氣速率為  $63\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ )，將反應後的氣體抽走。反應槽之壓力以電容式壓力計(MKS Baratron，type 626， $1000\text{ Torr}$ )測量。當可調頻紅外雷射光源進入到共振腔，光子會在兩面反射率為  $99.97\%$  的

鏡片間來回反射，產生之振盪衰減訊號由 InSb 偵測器(Kolmer Technologies，KISDP-1-LJ2)偵測。

### 3.1.3 光解雷射

本實驗利用氟化氫準分子雷射(Lambda Physik，model LPX100)以及氟化氫準分子雷射(Lambda Physik，model LPX100)光解不同反應前驅物。並用兩面圓柱透鏡(cylindrical lens)調整光解截面積，以控制光解通量(fluence)。為了增加光解效率，吾人利用兩片反射鏡使光解雷射來回通過反應腔體。

### 3.1.4 其他周邊儀器

如圖 3-3 所示，吾人利用脈衝訊號產生器(Berkeley Nucleonics Corporation，BNC575)觸發 Nd:YAG 雷射的 flash lamp 和 Q-switch、控制 GaGe 取樣板(GaGe Applied, model 12400, A/D 解析度 12 bit，雙通道最大取樣速度 200 MHz)進行數據擷取，以及觸發光解雷射。Nd:YAG 雷射的出光激發可調頻紅外雷射後產生紅外光，吾人以分光片將其分成兩部份，分別導入共振衰減腔體和 photoacoustic cell。photoacoustic cell 內裝有數十 Torr 的甲烷(CH<sub>4</sub>)，其光聲訊號(photoacoustic signal)用來同步校正紅外雷射波長。振盪衰減之訊號和 photoacoustic cell 得到的訊號分別傳送至 GaGe 取樣板的兩個頻道，並以 Labview(Laboratory Virtual Instrument Engineering

Workbench)語言撰寫的程式處理之。其中振盪衰減波形是利用單一指數衰減函數去適解得到振盪衰減時間( $\tau_{\text{get}}$ )，代入  $\text{Loss} = \frac{L}{c \times \tau_{\text{get}}}$  (其中 L 為腔體長度, c 為光速)即可得知漏失比例, 而 photoacoustic 的訊號則是積分數十個  $\mu\text{s}$  的訊號得到一強度值。由 photoacoustic 訊號得到的  $\text{CH}_4$  光譜, 可利用 HITRAN2008 資料庫的  $\text{CH}_4$  吸收譜線位置做波長校正, 藉以得到紅外雷射正確的出光波長。當要掃描光譜時, 先利用程式指定光譜的掃描起始波數和終止掃描的波數, 使可調頻紅外雷射的出光和指定波數相同。接下來指定光譜每個數據點的波數間隔、每個數據點波形平均的次數, 以決定可調頻紅外雷射的平均掃描速率和總掃描時間。若掃描  $3000\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$  之光譜, 且每一數據點波數間隔設定為  $0.1\text{ cm}^{-1}$ 。若平均 50 次振盪衰減波形後記錄一點, 則  $60\text{ cm}^{-1}$  的掃描範圍須記錄 600 點, 以擊發頻率為 10 Hz 的雷射為例, 即每隔五秒記錄一點, 可調頻紅外雷射的平均掃描速率為  $0.02\text{ cm}^{-1}$ , 總掃描時間為 3000 秒(50 分鐘)。

## 3.2 實驗前準備事項

### 3.2.1 可調頻紅外雷射光源的對正

可調頻紅外雷射的內部光學元件架設如圖 3-4 所示。在以下討論中, 光的偏振方向和光學桌面平行者定為水平偏振光, 偏振方向和光學桌面垂直者為垂直偏振光。

- (1) 在可調頻紅外雷射系統入口前架設兩面 1064 nm 反射鏡 M1 和 M2，將 Nd:YAG 雷射產生波長為 1064 nm 的入射光導入紅外雷射系統內部。並在 M2 及紅外雷射入口之間架設一片 polarizer 將垂直偏振光過濾掉，使 1064 nm 入射光為水平偏振。在導光之前，可在 Nd:YAG 雷射出口架設一光圈 A1，然後關光圈 A1 使光點變小，以利於接下來光路的對正。由於入射光能量太強會將光圈 A1 打壞，故須確保其能量不可高於 200 mJ。
- (2) 調整反射鏡 M1 的角度使入射光對準靠近入口處的光圈 A3 中心，再調整反射鏡 M2 角度讓入射光對準光圈 A4 的中心，重複調整 M1 和 M2 的角度，直到光束能同時對準 A3 和 A4 的中心為止，然後在 M1 和 M2 之間架設光圈 A2，完成後可發現入射光已大致對準在光學參量振盪器和光學參量放大器的晶體中心(分別為 KTP 和 KTA 晶體)。
- (3) 完成步驟(2)之後，接著調整反射鏡 M1 使綠光對準光圈 A5，調整反射鏡 M2 使綠光對準光圈 A6。完成後應可看到部分綠光反射回光圈 A2 中心，若是偏離則需微調 output coupler 的角度。由於調動 output coupler 的角度會讓導向光圈 A6 的綠光稍微偏移，需調整 end mirror 角度修正之。
- (4) 將入射光能量調至約 570 mJ，然後把從光學參量振盪器逸散出的綠光導到雷射出口外約三公尺處，並在靠近和遠離雷射出口處分別架設光

圈 A7 和 A8 以定位光徑。

- (5) 將光學參量振盪器前的 waveplate 轉至  $0^\circ$  使進入到光學參量振盪器的能量達到最小，並將光學參量放大器前的 waveplate 轉至約  $45^\circ$ ，此時進入光學參量放大器的能量達最大。光學參量放大器的晶體會因非線性光學作用產生少量倍頻光，調整 1064 nm 反射鏡 1 和 2 使綠光對準至光圈 A7 和 A8 的中心。
- (6) 打開控制晶體馬達位置的軟體，調整 motor #2 位置使光學參量振盪器內的晶體達到相匹配角度，此時可用白色紙卡看見光學參量振盪器產生的 near infrared。微調 tuning mirror 的高低角度讓 near infrared 和綠光重合(可導到三公尺外的光圈 A8 確認位置)。
- (7) 繼續以軟體調整 motor #2 位置，使光學參量振盪器的出光達到最強。接著在光學參量振盪器和光學參量放大器之間架設 silicon plate 把 near infrared 導入 etalon，並藉 CCD 將干涉影像呈現出來。此時應只有一兩個雷射模在競爭能量，藉由調整供給 piezoelectric actuator 的電壓以微調 end mirror 的位置，讓光學參量振盪腔體內的能量集中在其中一個模上。
- (8) 以軟體控制 motor #3-6，旋轉光學參量放大器內晶體的角度使整體出光能量達到最強。在出光口前架設 silicon polarizer 濾掉水平偏振的 intermediate infrared，只讓垂直偏振 mid infrared 出光。

### 3.2.2 振盪衰減腔體的對正

利用氦氖雷射(Uniphase, model 1107P-0622)來做振盪腔體的對正，如圖

3-1 所示，其步驟如下：

- (1) 首先將振盪衰減腔體(不包含振盪衰減鏡座)固定在光學桌上，盡量與光學桌平行。
- (2) 在共振腔體的兩端放入兩個中心有小孔的壓克力圓形板，往復調整 M1 及 M2 反射鏡使氦氖雷射通過此兩小孔以決定振盪衰減腔體的中心位置。接下來將兩個振盪衰減鏡座固定於振盪衰減腔體上，調整兩個振盪衰減鏡座的角度使氦氖雷射亦通過振盪衰減鏡座的中心。
- (3) 放入 P1 及 P2 可調式光圈(iris)，使氦氖雷射通過其中心。其目的在於利用 P1 及 P2 標定出通過腔體中心之光軸。
- (4) 利用 M3 及 M4 反射鏡將氦氖雷射導至 M5、M6 反射鏡處，以光圈 P3 和 P4 定出光軸。接著放入 L2 凸透鏡(材質為 BaF<sub>2</sub>，焦距為 50 mm)使氦氖雷射通過 L2 和 P3 中心，並確認部分反射回去的光是否通過 P2 中心，再放入 L3 凸透鏡(材質為 BaF<sub>2</sub>，焦距為 100 mm)使氦氖雷射通過 L3 和 P4 中心，然後確認部分反射的光使否通過 P2 中心。調整 L2 和 L3 之間的距離，使得當紅外雷射光聚焦至腔體中心時，其光束腰與(2-29)式所算出來的結果一致。調整 P3 的位置使其位在凸透鏡 L3 的焦

點上，以便接下來將紅外雷射光源過濾成  $TEM_{00}$  模。

- (5) 用 M5 和 M6 將光導入 M7 和 M8 處，以 P5 和 P6 定位光軸；用 M7 和 M8 將光導入 M9 和 M10 處，以 P7 和 P8 定位光軸，此時氦氖雷射要大致在可調頻紅外雷射出口處。關閉氦氖雷射並讓可調頻紅外雷射出光，反覆調整 M9、M10 的角度讓紅外光通過 P7 和 P8 的中心。
- (6) 在 M9 和 M10 之間加入分光片 B.S. 將部分紅外光導入 photoacoustic cell 做波長校正用。再微調 M9、M10 的角度讓紅外光通過 P7 和 P8 的中心。調整 photoacoustic cell 位置使紅外光能穿透 cell 中心。
- (7) 關小光圈 P3，讓紅外雷射光源過濾成  $TEM_{00}$  模。若聚焦至腔體中心的光束大小與(2-29)式算出之結果不一致，則需微調 L2 的前後距離。
- (8) 加入濾光片 F1-F4(光區範圍分別為  $2091-8430\text{ cm}^{-1}$ 、 $2180-4470\text{ cm}^{-1}$ 、 $2460-5000\text{ cm}^{-1}$  和  $2880-5880\text{ cm}^{-1}$ )，以確保沒有雜光進入到共振衰減腔體。
- (9) 關閉紅外雷射並打開氦氖雷射，將靠近 P2 端的振盪衰減鏡片裝上，微調振盪衰減鏡座的角度使氦氖雷射被鏡子部分反射的光點能通過 P1 中心。再裝上靠近 P1 端的振盪衰減鏡片，微調鏡座角度讓氦氖雷射反射點穿過 P1 中心。在振盪衰減腔體和 P1 之間加入凸透鏡 L1(材質為  $\text{CaF}_2$ ，焦距為 5 公分)，用以收集進入到偵測器的紅外雷射光。
- (10) 將振盪衰減腔體抽真空，把 InSb 偵測器放置在 xyz 軸精密平移台。關

閉氦氖雷射然後將可調頻紅外雷射光導入振盪衰減腔體，把 InSb 偵測器訊號線接至示波器，接著調整平移台的 xyz 軸使 InSb 偵測器能收到振盪衰減訊號。微調振盪衰減鏡座的角度和精密平移台的各軸位置以得到最佳振盪衰減訊號。

- (11) 將 InSb 偵測器的訊號線接至 GaGe 取樣板，並利用 LabView 軟體撰寫的程式處理訊號。以單一指數衰減函數分別去適解振盪衰減波形的前段和後段，得到兩個振盪衰減時間，若數值不同，則需微調振盪衰減鏡座的角度直到兩者完全相等為止，此時便完成了振盪衰減腔體的對正。

### 3.2.3 模匹配之步驟

為了避免模拍頻現象，需利用一望遠鏡組及針孔使原來非  $TEM_{00}$  膜的可調頻紅外雷射光變成  $TEM_{00}$  膜，與共振腔的腔體膜作匹配之動作。此時雷射光束的大小和曲率半徑需與(2-29)式和(2-30)式所推算出來的結果一致。由於共振腔反射鏡的曲率半徑為一公尺，實驗使用的波長大致為 3333 nm，根據(2-30)式即可導出共振腔中心的光束腰  $\omega_0$  為 0.7 mm，故雷射光束在腔體中心的直徑大小需為 1.4 mm。而共振腔反射鏡離腔體中心為 315 mm，根據(2-29)式，即可導出光振腔反射鏡處的雷射光束需為 1.7 mm。可調頻紅外雷射光的光束直徑大小為 3.6 mm，使其先後通過焦距分別為 100 mm 及 50

mm 的 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡(凸透鏡相距約 150 mm)而聚成光束直徑大小約為 1.8 mm。將光圈放置在第一面 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡的焦距處，把針孔關小使紅外雷射盡量被過濾成 TEM<sub>00</sub> 膜，為了避免繞射現象，光圈所開孔洞的直徑大小 D 至少需為：

$$D_{\min} = \frac{2f_1\lambda}{\pi\omega_1} \quad (3-1)$$

其中 f<sub>1</sub> 為第一面 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡的焦距 100 mm，λ 為可調頻紅外雷射的波長，大致為 3333 nm，ω<sub>1</sub> 為紅外雷射在第一面 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡上的光束腰 1.8 mm。由(3-1)式可推出 D<sub>min</sub> 為 0.1 mm。接下來微調第二面 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡相對於第一面 BaF<sub>2</sub> 凸透鏡的前後距離，使可調頻紅外雷射光到達共振腔反射鏡處和腔體中心的光束大小分別為 1.7 mm 和 1.4 mm，雷射光通過鏡組後之焦距 f 可由下式求得：

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{d}{f_1 f_2} \quad (3-2)$$

其中 f<sub>1</sub>、f<sub>2</sub> 分別為凸透鏡之焦距，d 為兩凸透鏡的距離。完成後即達成模匹配。

### 3.2.4 氣體流量校正

由於本實驗需量測氣體樣品的流量，因此需要校正流量器以利後續的定量分析。本實驗使用定壓下體積對時間之變化率(dV/dt)校正方法來校正流量計，其步驟如下：利用氣泡校正法(bubble method)，將想要測量的氣體

(無毒性且不溶於水)先流經裝有蒸餾水的錐形瓶，再導入含有肥皂液的玻璃瓶，玻璃瓶上端出口裝置一支有體積刻度的玻璃管，調整肥皂水液面與玻璃管底部相隔小於 5 mm 的距離。打開氣體閥門，旋轉針閥到某特定刻度讓氣體以特定流速流經錐形瓶及玻璃管。此時擠壓玻璃滴管的吸球使玻璃管底部產生肥皂膜，測量定壓下，氣體在該流速所造成肥皂液液面上升體積與時間的變化率( $dV/dt$ )，依下式計算在標準狀態下的氣體流量( $F_{STP}$ )：

$$F_{STP} = \frac{dV_{STP}}{dt} = \frac{dV}{dt} \times \frac{T_{STP}}{T_{room}} \times \frac{(P_{room} - P_{water})}{P_{STP}} \quad (3-3)$$

其中  $dV/dt$  為流量的測量值( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )， $T_{STP}$  為標準狀態溫度(273.15 K)， $T_{room}$  為室溫(K)， $P_{room}$  為當時氣壓(Torr)， $P_{water}$  為室溫下水的蒸氣壓(Torr)， $P_{STP}$  為標準狀態壓力(760 Torr)。改變流速反覆此步驟數次，將測量所得的數值與流量計的讀數作一關係圖。

### 3.3 實驗步驟

#### 3.3.1 周邊儀器時序控制

吾人以脈衝產生器(Berkeley Nucleonics Corp., model 575)產生 TTL 波觸發 Nd:YAG 雷射、準分子雷射以及 GaGe 訊號取樣板。其相對觸發時間如圖 3-5 所示，設定如下：

週期：10 Hz

A = T<sub>0</sub>：觸發 Nd:YAG 雷射之 flash lamp，width = 100 μs；

$B = T_0 + 309 \mu\text{s}$  : 觸發 Nd:YAG 雷射之 Q-switch , width =  $100 \mu\text{s}$  ;

$C = T_0 + 308 \mu\text{s}$  : 觸發訊號取樣板 , width =  $50 \mu\text{s}$  ;

$D = T_0 + 259 \mu\text{s}$  : 觸發光解雷射 , width =  $100 \mu\text{s}$  。

B 和 D 可用以調整可調頻紅外雷射和光解雷射的出光時間，其時間差是依據反應物被光解後，經過多少時間能產生最大的光解產物訊號來決定。此外，以本實驗系統而言，利用 photodiode 可量測實際上光解雷射比紅外雷射到達反應槽的時間早  $49.8 \mu\text{s}$ ，略小於頻道 D 和通道 B 的觸發時間差( $50 \mu\text{s}$ )。

### 3.3.2 實驗條件

#### (A) 光解效率的評估

本實驗所用的樣品為碘甲烷( $\text{CH}_3\text{I}$ , 99.5%, KANTO CHEMICAL CO.) 或是丙酮( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , 99.8%, J.T. Baker)以及  $\text{O}_2$ ，所有樣品皆直接使用，未做進一步純化。實驗使用碘甲烷和  $\text{O}_2$  時，光譜掃描較低解析度( $0.4 \text{ cm}^{-1}$ )的實驗中，碘甲烷的分壓為 0.5 Torr，而在光譜掃描較高解析度( $0.14 \text{ cm}^{-1}$ )的實驗中，碘甲烷的分壓則為 0.3 Torr，兩實驗的總壓皆約 150 Torr，反應溫度為 298 K，其在標準狀態下的總流速為  $32 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。碘甲烷在波長 248 nm 的光解截面積(cross section)為  $8.45 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [1]。由於光解雷射面積為  $2 \text{ cm}^2$  ( $4 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ )，能量為 340 mJ，假設量子產率

$\Phi = 1$  (吸收一 248 nm 的光子產生一個  $\text{CH}_3$  自由基)，則光解效率為：

$$\frac{340 \times 10^{-3}}{4 \times 0.5} \times \frac{248 \times 10^{-9}}{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8} \times 8.45 \times 10^{-19} \times 1 \cong 18 \% \quad (3-4)$$

為了增加總光解區域，吾人利用兩面 248 nm 反射鏡使光解雷射來回通過反應腔體 3 次，光解總體積約為  $18 \text{ cm}^3$  ( $12 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ )，考慮反應腔體的體積為  $430 \text{ cm}^3$ ，產生  $\text{CH}_3$  自由基的濃度在光譜掃描較低解析度的實驗時為：

$$0.5 \times \frac{9.66 \times 10^{18}}{298} \times 0.18 \times \frac{18}{430} = 1.2 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-3} \quad (3-5)$$

而在光譜掃描較高解析度的實驗時為：

$$0.3 \times \frac{9.66 \times 10^{18}}{298} \times 0.18 \times \frac{18}{430} = 7.2 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3} \quad (3-6)$$

實驗使用丙酮和  $\text{O}_2$  時，丙酮的分壓為 0.3 Torr，總壓約 150 Torr，反應溫度為 298 K，其在標準狀態下的總流速為  $32 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。丙酮在波長 193 nm 的光解截面積為  $2.36 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  [2]。由於光解雷射面積為  $2 \text{ cm}^2$  ( $4 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ )，能量為 105 mJ，其量子產率  $\Phi = 1.92$  (平均每吸收一 193 nm 的光子產生 1.92 個  $\text{CH}_3$  自由基)[3]，則光解效率為：

$$\frac{105 \times 10^{-3}}{4 \times 0.5} \times \frac{193 \times 10^{-9}}{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8} \times 2.36 \times 10^{-18} \times 1.92 \cong 23 \% \quad (3-7)$$

吾人利用兩面 193 nm 反射鏡使光解雷射來回通過反應腔體 3 次，光解總體積約為  $18 \text{ cm}^3$  ( $12 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ )，可推估產生  $\text{CH}_3$  自由基的濃度為：

$$0.3 \times \frac{9.66 \times 10^{18}}{298} \times 0.23 \times \frac{18}{430} = 9.4 \times 10^{13} \text{ molecules cm}^{-3} \quad (3-8)$$

(B) 預估 CH<sub>3</sub>OO 生成的時間

CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> 形成 CH<sub>3</sub>OO 屬於三體反應(termolecular reaction)：



$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}]}{dt} = k_0[\text{CH}_3][\text{O}_2][\text{M}] \quad (3-10)$$

其中 M 為第三體(third body)，k<sub>0</sub> 為低壓極限下之三級反應速率常數。本實驗中的 O<sub>2</sub> 除了一方面當作反應物與 CH<sub>3</sub> 反應生成 CH<sub>3</sub>OO，一方面亦可當成淬熄體，將 CH<sub>3</sub>OO 多餘的能量帶走，延長 CH<sub>3</sub>OO 的存活時間並減少光譜中熱譜帶的干擾。O<sub>2</sub> 壓力約為 150 Torr，由理想方程式  $C = \frac{P}{RT}$  可知在實驗溫度 298 K 下約等於  $4.86 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$ ，由文獻中[4]可大約估計此溫度與壓力下的速率常數尚在 fall-off region，但非常接近高壓極限。在 fall-off region 的速率常數並不像在高壓極限時與第三體壓力無關。吾人將 (3-10) 式改寫成：

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}]}{dt} = k^T[\text{CH}_3][\text{O}_2] \quad (3-11)$$

$$[\text{CH}_3\text{OO}] = [\text{CH}_3]_0(1 - \exp(-k^T[\text{O}_2]t)) \quad (3-12)$$

其中 [CH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> 為 CH<sub>3</sub> 的起始濃度，k<sup>T</sup> = k<sub>0</sub>[M]，利用修正過的 Lindemann-Hinshelwood 公式[5, 6, 7]及其相關參數[4]即可求得在 298 K·[M]

=  $4.86 \times 10^{18}$  molecules  $\text{cm}^{-3}$  時的速率常數：

$$k^T = \frac{k_0^T[M]}{1 + \frac{k_0^T[M]}{k_\infty^T}} F_c \left\{ 1 + \left[ \log \frac{k_0^T[M]}{k_\infty^T} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3-13)$$

其中  $k_0^T$  為溫度 T K 時的低壓極限速率常數， $k_\infty^T$  為溫度 T K 時的高壓極限速率常數， $F_c$  為 center broadening factor。由於文獻中[4]僅有  $[M] = \text{N}_2$  之  $k_0^{298}$  及  $F_c$ ，若假設  $\text{O}_2$  與  $\text{N}_2$  淬熄效果相同，則：

$$k_0^{298} = 1.02 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} ,$$

$$k_\infty^{298} = 1.79 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} ,$$

$$F_c = 0.27 ([M]=\text{N}_2) .$$

將上述參數帶入(3-13)式便可求得  $k^{298} = 4.40 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，

把  $k^{298}$  和  $[\text{O}_2] = 4.86 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$  代入(3-12)式可推出在  $t = 1.1 \mu\text{s}$

後，已有 90% 的  $\text{CH}_3\text{OO}$  生成。吾人藉由脈衝產生器改變光解雷射和紅外雷射的出光時間差並掃描光解產物的紅外吸收光譜。當光解雷射到達反應槽約  $50 \mu\text{s}$  後，光解產物有最大的吸收強度。

### 3.3.3 LabView 程式設定

點選 Goto start Wn 頁面，設定光譜掃描起始波數為  $2930 \text{ cm}^{-1}$ ，執行程式使可調頻紅外雷射藉著轉動內部非線性晶體的角度，而讓出光為指定波數。接著按下 Read Wn 按鈕並執行，讓可調頻紅外雷射回傳雷射波數，確

認是否和指定值相同。再來進入 Scan setup 頁面，設定掃描終止波長為 3060  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描解析度為 0.4  $\text{cm}^{-1}$  的光譜時，相鄰取樣點的波數間距為 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ，每平均 50 張振盪衰減訊號記錄一點。由於脈衝產生器的觸發頻率為 10Hz，故掃描一張光譜約需 54 分鐘。而在掃描解析度為 0.14  $\text{cm}^{-1}$  的光譜時，相鄰取樣點的波數間距為 0.07  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描一張光譜約需 2.6 小時。吾人先後各取一張不開光解雷射和打開光解雷射的光譜，再將後者減去前者即可得差異光譜。



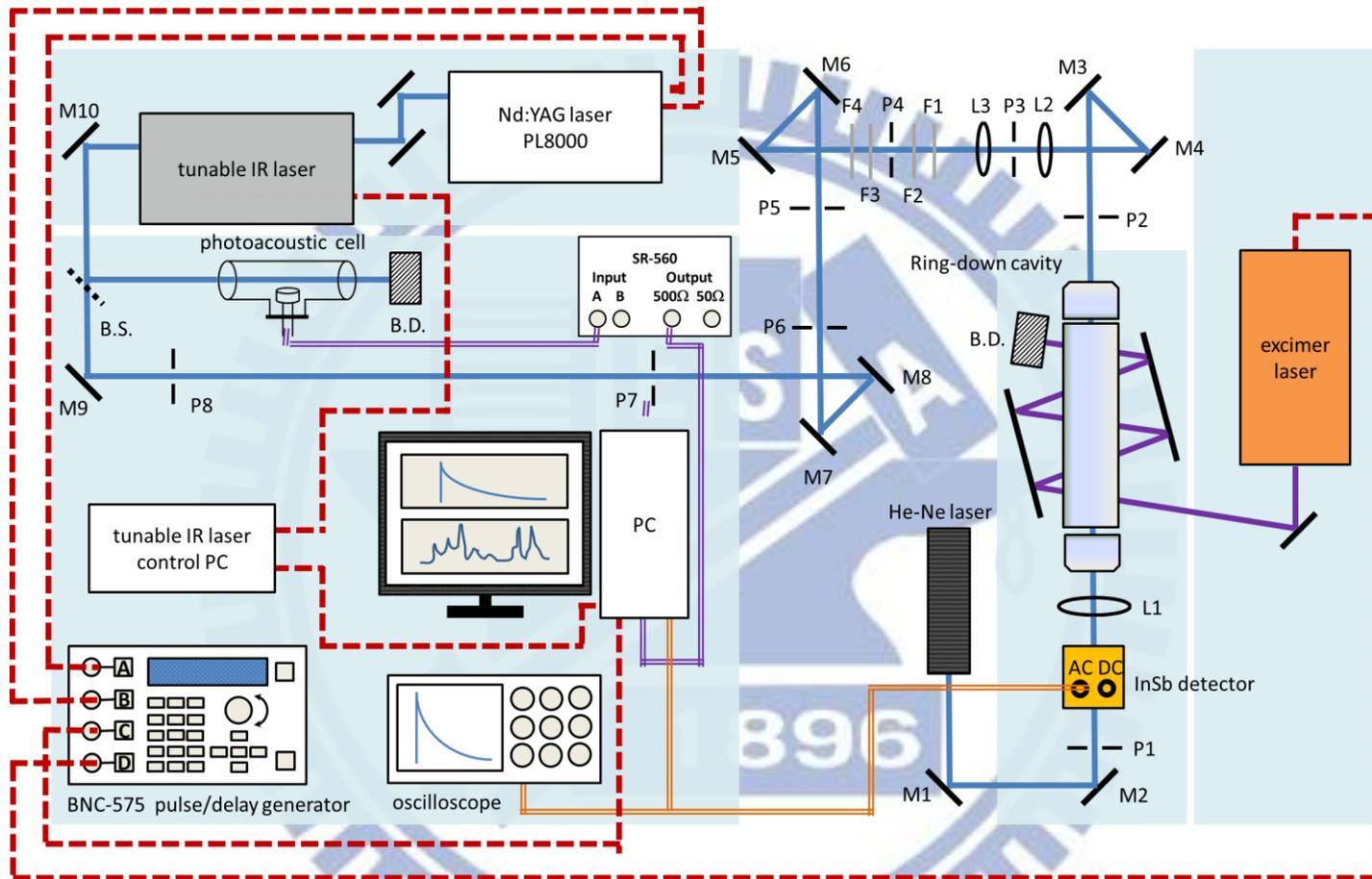


圖 3-1：實驗儀器裝置圖。最右邊區塊為光解雷射，往左之區塊為反應腔體，最左邊的上方區塊為可調頻紅外雷射光源，往下之區塊為周邊儀器。其中凸透鏡 L1、L2 和 L3 焦距分別為 50 mm、50 mm 及 100 mm，P1–P8 為可調式光圈，M1–M10 為反射鏡，F1–F4 為濾光片，B.S. 為分光片，B.D. 為光束截止器 (beam dump)。儀器溝通之電子訊號以虛線表示，光路以實線表示，photoacoustic cell 送出的光聲訊號和 InSb 偵測器送出的振盪衰減訊號以雙實線表示。

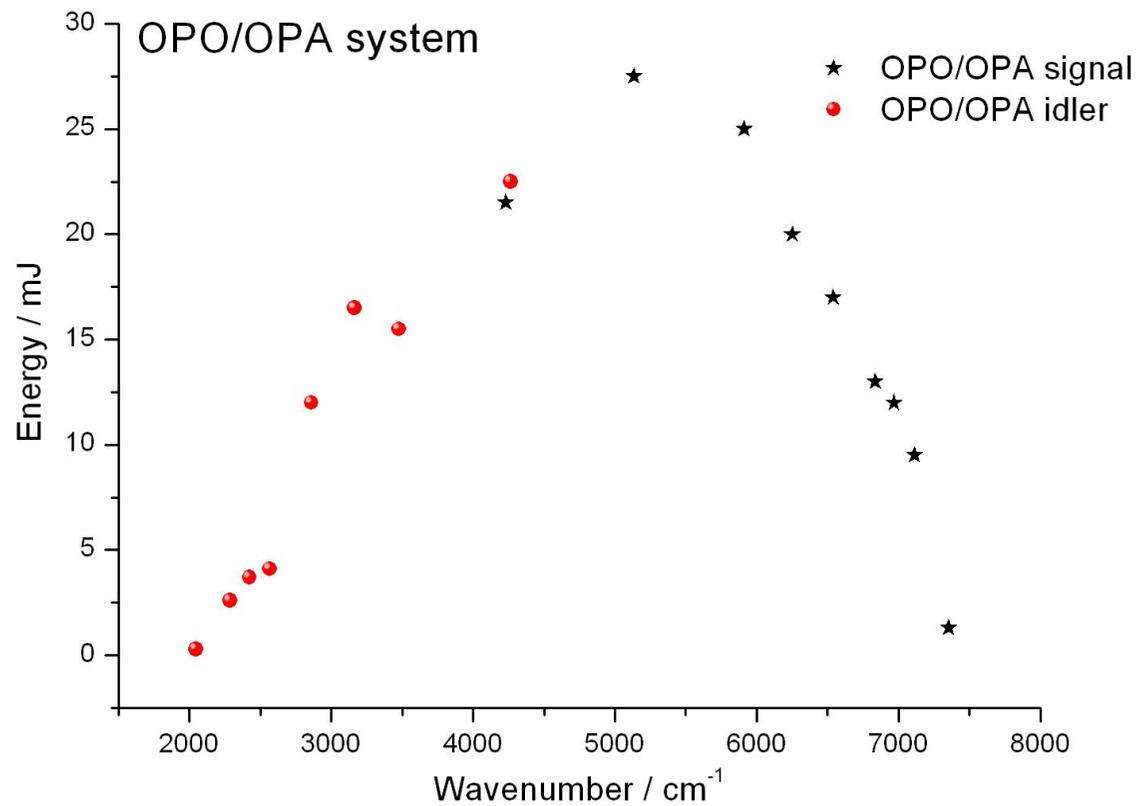


圖 3-2：可調頻紅外雷射出光能量示意圖。signal 波為中紅外光，idler 波則為本實驗所用之紅外光源，雷射之頻寬為  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ 。

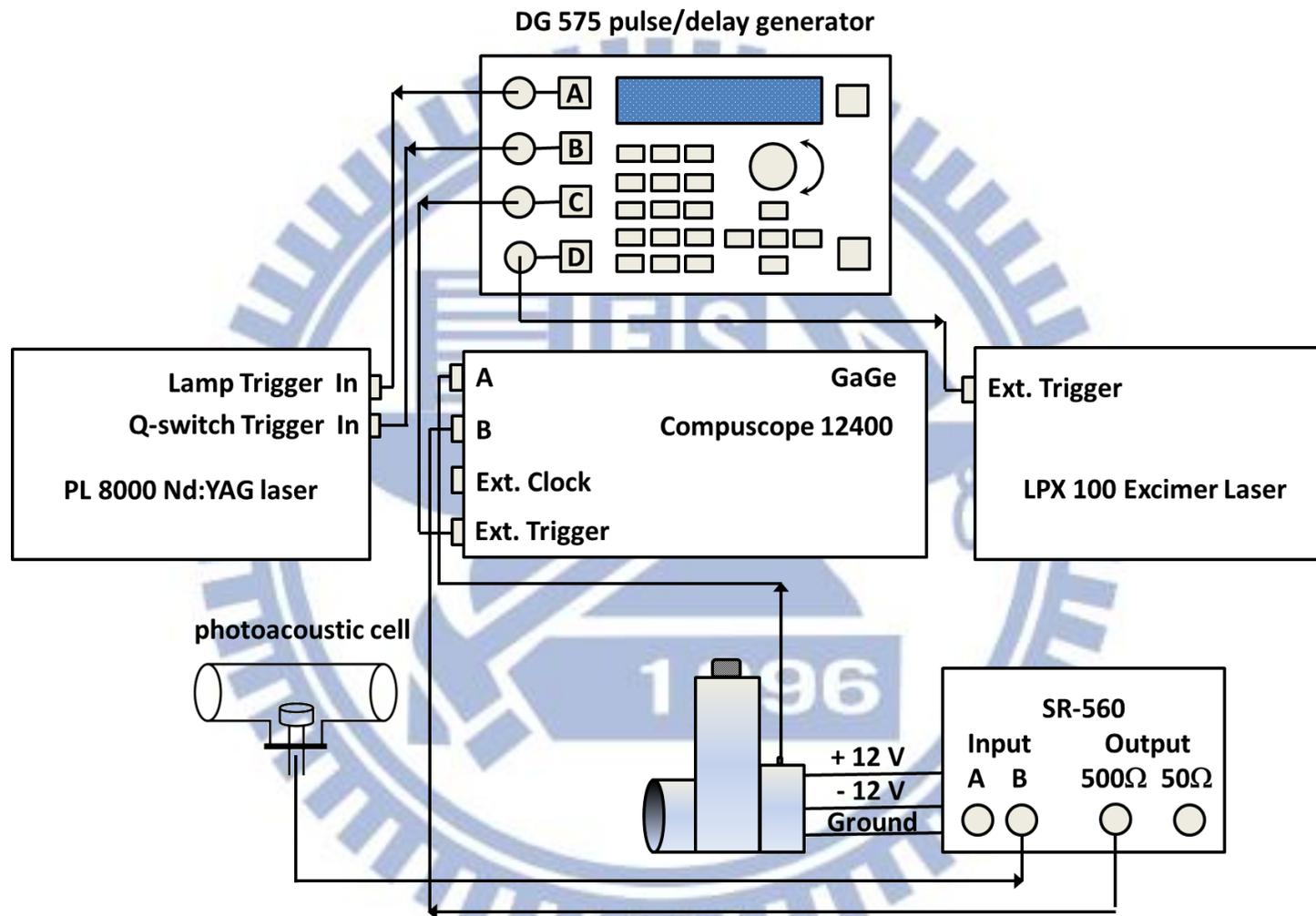


圖 3-3：本實驗之周邊儀器線路連接圖。

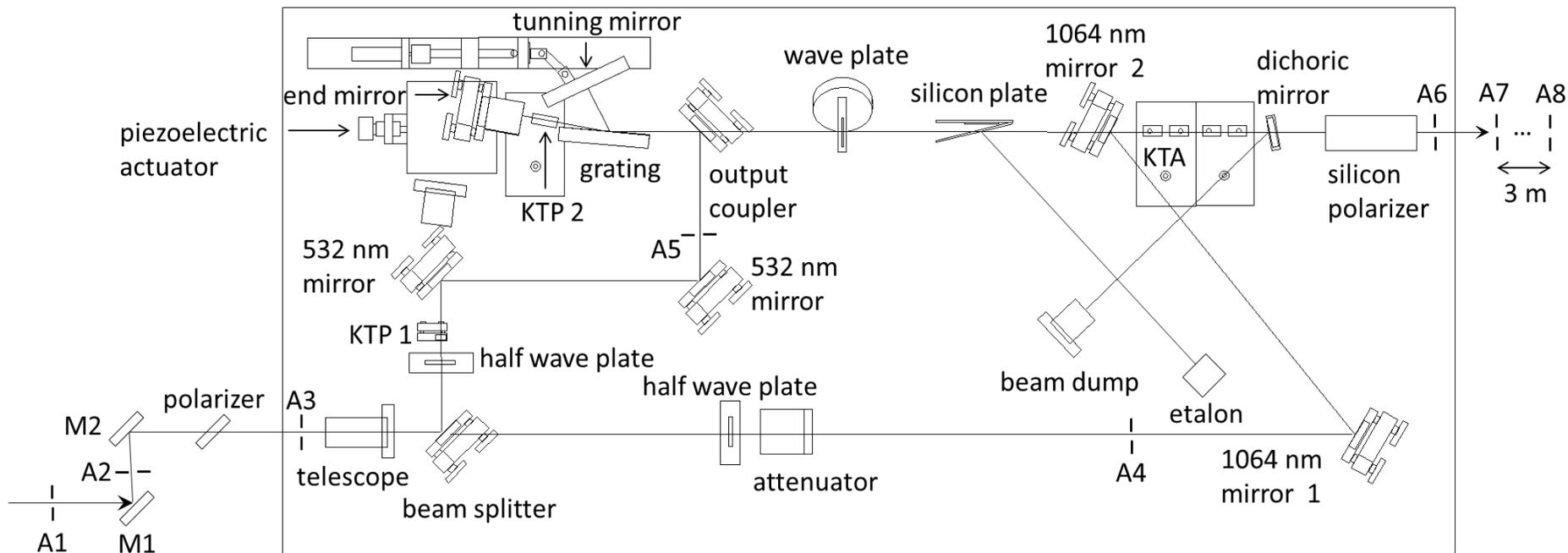


圖 3-4：可調式紅外雷射內部光學元件架構圖。其中 A1–A8 為光圈，M1、M2 為波長 1064 nm 的反射鏡，KTP 1 為倍頻晶體，KTP 2 為光學參量振盪器晶體，KTA 為光學參量放大器晶體。

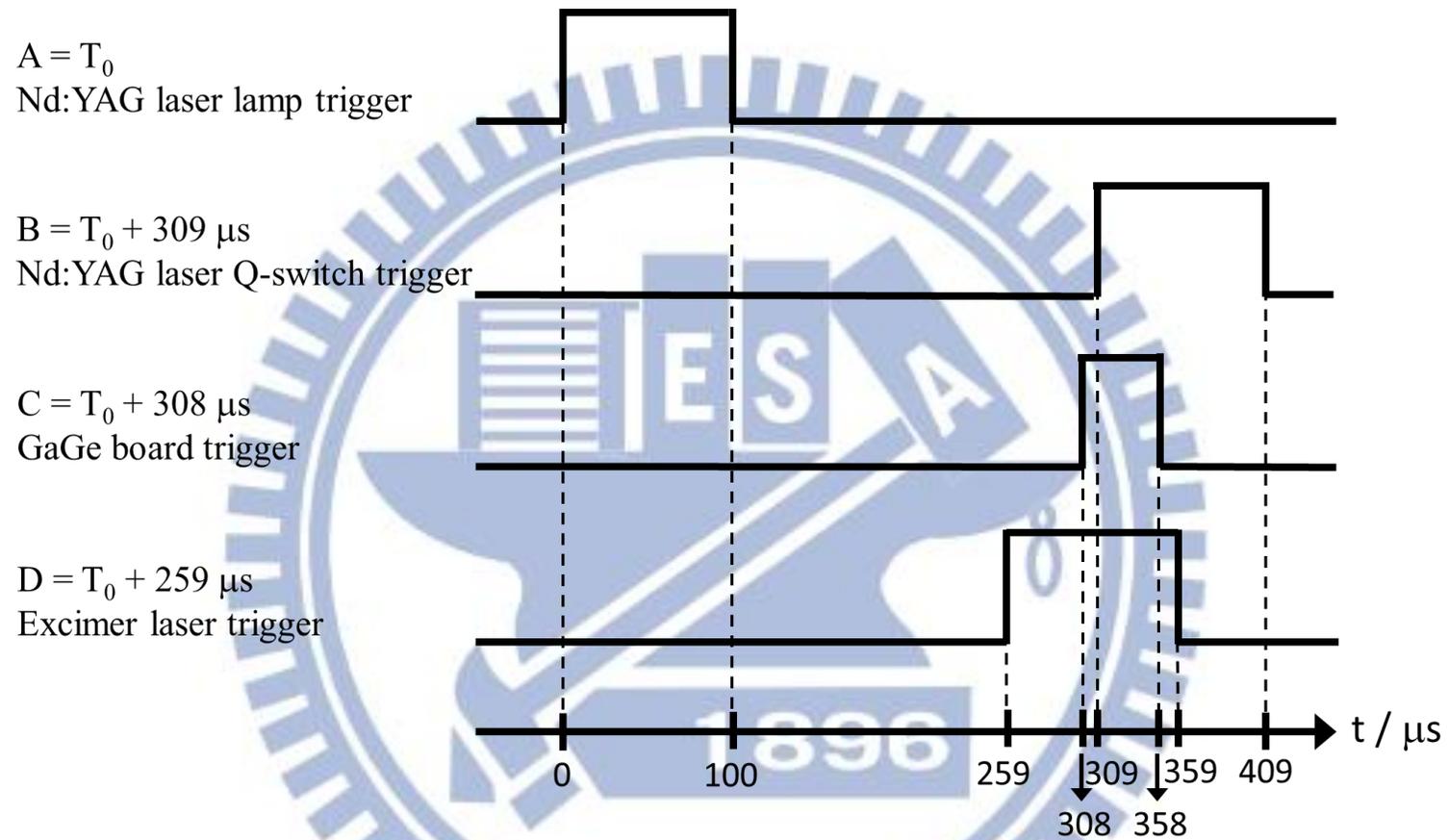


圖 3-5：各實驗儀器的相對觸發時間示意圖。

## 参考文献

- [1] S. Eden, P. Limão-Vieira, S. V. Hoffmann, and N. J. Mason, *Chem. Phys.* **331**, 232 (2006).
- [2] M. Nobre, A. Fernandes, F. Ferreira da Silva, R. Antunes, D. Almeida, V. Kokhan, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, S. Eden, and P. Limao-Vieira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 550 (2008).
- [3] M. Mark Brouard, M. T. Macpherson, M. J. Pilling, J. M. Tulloch, and A. P. Williamson, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 413 (1985).
- [4] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 757 (2005).
- [5] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).
- [6] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1983).
- [7] R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 169 (1983).

## 第四章 結果與討論

### 4.1 理論計算

CH<sub>3</sub>OO 屬於 Cs 點群，共有 12 個振動模(normal modes)，全部具有紅外吸收活性(infrared active)。由於吾人研究的是 CH<sub>3</sub>OO 之 C-H 伸展振動模，故以下只針對  $\nu_1$ (CH<sub>3</sub> 非對稱伸展模)、 $\nu_2$ (CH<sub>3</sub> 對稱伸展模)和  $\nu_9$ (CH<sub>2</sub> 非對稱伸展模)做討論。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-pVTZ 基底函數預測 CH<sub>3</sub>OO 在平衡位置時的構型及分子轉軸如圖 4-1 所示，而  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  和  $\nu_9$  的各原子位移向量(displacement vector，以細箭頭表示) 和偶極矩導數(dipole derivative，以粗箭頭表示)在分子 a、b、c 轉軸上的投影向量則如圖 4-2 所示。此外，B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算亦得到 CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  和  $\nu_9$  非簡諧振動頻率和其紅外吸收強度，與其他研究組的理論計算[4–10]以及不同實驗環境下[4, 10–12]觀測到的振動波數之對照如表 4-1 所示，其中 Ase[11]等人在間質隔離光譜中觀測到位於 2968 cm<sup>-1</sup> 的吸收，在論文中指認為  $\nu_9$ ，其實應為  $\nu_2$ 。比較 B3LYP[4]、MP2[9]和 CCSD(T)[10]方法所計算出之簡諧振動頻率，可發現利用 B3LYP 和 CCSD(T)方法得到之結果較接近，且和 Ase[11]、Nandi[12]與 Morrison[10]等研究組以及本實驗室的黃登瑞[5]等人之實驗結果較一致。若是比較同樣利用 B3LYP 方法，但搭配不同基底函數之計算結果，可知利用 aug-cc-pVTZ 基底函數得到的振動頻率比其他較小之基底函

數接近實驗值，但上述簡諧振動頻率皆和實驗值有 3% 以上的差異。吾人利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算得到的非簡諧振動頻率和實驗值的差異則在 1% 以內。此結果亦和 Morrison 等人利用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 得到之非簡諧振動頻率一致，差異在 1% 以內。

吾人以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算預測 CH<sub>3</sub>OO 在平衡位置、振動基態( $v = 0$ )和激態( $v_i = 1$ )下的轉動常數如表 4-2 所示。Endo 研究組[13]利用傅氏轉換微波光譜法測得基態的轉動常數為  $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$ ， $B'' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$ ， $C'' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ ，和吾人利用理論計算預測之結果有 2% 的差異。為了得到較精確的振動激態轉動常數，故將 Endo 研究組實驗得到的基態轉動常數乘上利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算所得的振動激態( $v_i = 1$ )與基態( $v = 0$ )轉動常數之比例而得到修正後的振動激態轉動常數如表 4-2 之最後一欄所示。

#### 4.2 對稱陀螺剛體轉子(symmetric top rigid rotor)模型

CH<sub>3</sub>OO 為一非對稱陀螺分子，若不考慮轉動離心力造成分子結構之改變，吾人可利用 SpecView 光譜模擬程式[14]，以剛體轉子之參數模擬各振動模之光譜。一般而言，非對稱陀螺分子的 Schrödinger 方程式沒有通用分析解(general analytical solutions)，其躍遷譜線的分析會較對稱陀螺分子困難。但 CH<sub>3</sub>OO 的結構相當接近於對稱陀螺分子，其非對稱性參數(asymmetric

parameter)  $\kappa$  為：

$$\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C} = -0.93 \quad (4-1)$$

由於  $\kappa$  值接近  $-1$ ，故知  $\text{CH}_3\text{OO}$  近似於長柱型(prolate)陀螺，分子陀螺軸大致沿著分子轉動  $a$  軸。在此情形下，其振動-轉動能階可表示如下：

$$F_{np}(v, J, K) = v + [A - \frac{1}{2}(B + C)]K^2 + \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) \quad (4-2)$$

其中  $np$  為 near prolate 之簡寫， $v$  為振動波數， $J$  為轉動量子數(rotational quantum number)， $K$  等同於  $K_a$ ，為轉動角動量(rotational angular momentum)投影於  $a$  軸的分量之量子數， $A$ 、 $B$  和  $C$  為對應到分子  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轉軸的轉動常數。對近似於長柱型陀螺分子的非對稱陀螺分子來說， $B$  和  $C$  的值大致上相等，對應到長柱型陀螺分子的  $B$  值，故可將非對稱陀螺分子的  $B$  和  $C$  平均而得到  $\bar{B}$ ，代入長柱型陀螺的振動-轉動能階公式，此時(4-2)式可改寫為：

$$F_{np}(v, J, K) = v + [A - \bar{B}]K^2 + \bar{B}J(J + 1) \quad (4-3)$$

躍遷所對應的譜線的表示法為  $\Delta^K \Delta J_{K''}(J'')$ ，其中  $J''$  為躍遷之低能階的轉動量子數， $K''$  為躍遷之低能階轉動角動量投影於  $a$  軸的分量之量子數。 $\Delta J = 0$  躍遷所獲得之譜線稱為  $Q$  分枝(Q-branch)；而  $\Delta J = +1$ 、 $-1$  分別稱之為  $R$  分枝與  $P$  分枝。對於對稱陀螺剛體轉子而言，當其進行振動-轉動躍遷時，若偶極矩改變的向量和分子主轉軸平行，則  $\Delta K = 0$ ，此為平行躍遷(parallel transition)，其振轉躍遷能量可表示如下：

$$Q \text{ 分枝} \quad \nu + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''(J'' + 1) \quad (4-4)$$

$$P \text{ 分枝} \quad \nu + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + [\Delta \bar{B}J'' - (\bar{B}' + \bar{B}'')]J'' \quad (4-5)$$

$$R \text{ 分枝} \quad \nu + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + (\Delta \bar{B}J'' + 2\bar{B}')(J'' + 1) \quad (4-6)$$

其中  $\Delta A$  為  $A' - A''$ ,  $\Delta \bar{B}$  為  $\bar{B}' - \bar{B}''$ ,  $A'$  和  $\bar{B}'$  代表振動激態的轉動常數, 而  $A''$  和  $\bar{B}''$  代表振動基態的轉動常數。

反之, 若當偶極矩改變的向量不和分子主轉軸平行, 而於另兩分子軸有投影量時, 其遵守  $\Delta K = \pm 1$  規則, 稱為垂直躍遷(perpendicular transition)。垂直躍遷之次譜帶(sub band, 對應特定之  $K''$  及  $\Delta K$ ) 起點躍遷能量可表示為:

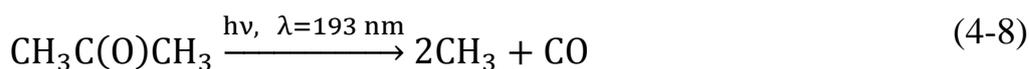
$$\nu^{\text{sub}} = \nu + (A' - \bar{B}') \pm 2(A' - \bar{B}')K'' + [(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]K''^2 \quad (4-7)$$

式子中之 + 號對應到  $\Delta K = +1$ , - 號對應到  $\Delta K = -1$ 。吾人先以對稱陀螺剛體轉子模型對  $\text{CH}_3\text{OO}$  各振動模的轉動譜線做一簡單分析, 再利用 SpecView 程式得到各振動模之模擬光譜, 並和實驗光譜做比較。

### 4.3 實驗結果與討論

本實驗分別以兩種前驅物光解產生  $\text{CH}_3\text{OO}$ : 利用波長為 193 nm 的雷射光解  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2$  的混合物以及利用波長為 248 nm 的雷射去光解  $\text{CH}_3\text{I}$  和  $\text{O}_2$  的混合物; 在兩種實驗中, 雷射光解前趨物  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  均可產生  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  與  $\text{O}_2$  作用即可生成  $\text{CH}_3\text{OO}$ 。首先討論光譜解析度為

$0.4\text{ cm}^{-1}$  的光譜，反應槽內沒有流入反應物時，在  $2930\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$  光區範圍有一  $260\text{ ppm}$  至  $450\text{ ppm}$  的光強度漏失如圖 4-3(a)所示，此乃共振腔反射鏡之反射率所造成的強度漏失。接下來將  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2$  混合樣品流入反應槽，掃描不光解以及光解反應物的光譜，分別如圖 4-3 的(b)和(c)所示。由於圖 4-3 的(b)和(c)之光譜皆包含共振腔反射鏡之反射率之微小變異(如圖 4-3 的(a)所示)，故需將其扣除以得到正確的吸收光譜分別如圖 4-3 的(d)和(e)所示。為了得到光解後產物之光譜，需把光解反應物後得到之光譜(圖 4-3(e))扣掉反應物被光解前的光譜(圖 4-3(d))。考慮反應物被光解後其濃度會略為減少，因此把反應物被光解前的光譜乘上一比例再從光解後的光譜中扣除，而得到不受反應物吸收干擾之光解產物的光譜。此比例之決定乃盡量讓差異光譜不受背景光譜於  $2969.8\text{ cm}^{-1}$  的強吸收峰干擾，而得到一較為平滑之光譜。實驗使用  $\text{CH}_3\text{I}$  和  $\text{O}_2$  時，處理方式和前者雷同，反應物被光解前的光譜乘上之比例常數為盡量讓  $2930\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  的反應物吸收干擾達到最少而使光譜平滑，其結果如圖 4-4 所示。圖 4-4(e)的光解產物光譜在  $2930\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  光區範圍仍然受到反應物強吸收的干擾，故有較大之雜訊。吾人比較反應物分別為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{O}_2$  和  $\text{CH}_3\text{I} / \text{O}_2$  的光解產物光譜如圖 4-5(a)和圖 4-5(b)所示。可以看出在  $2953.4\text{ cm}^{-1}$  和  $3020.7\text{ cm}^{-1}$  的位置皆有吸收峰出現。由於  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{O}_2$  混合物被波長為  $193\text{ nm}$  的雷射照射後，可能的反應途徑有：



而  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  被波長為 248 nm 的雷射照射後，可能的反應途徑為：



兩相對照之下，可知其共同產物為  $\text{CH}_3\text{OO}$ ，故  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰應是來自於  $\text{CH}_3\text{OO}$  或其後續產物的生成。對照本實驗室的黃登瑞等人得到同為氣態環境下的  $\text{CH}_3\text{OO}$  紅外吸收光譜之結果，吾人將  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分別指派為  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_2$  和  $\nu_9$ ，與黃登瑞等人觀測到  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的位置  $2954 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020 \text{ cm}^{-1}$  一致。此結果亦和 Nandi 與 Morrison 兩研究組分別在 Ar 間質與 He 奈米液滴環境下得到  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的相對

位置吻合，並與 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算得到之非簡諧振動頻率相差在 1% 以內，各研究組及理論計算之結果如表 4-1 所示。根據 Nandi 和 Morrison 兩研究組及黃登瑞等人的結果， $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_1$  吸收位置在  $3033\text{ cm}^{-1}$  附近，但在本實驗光譜中(圖 4-5 的(a)和(b))並未在該光區看見其他明顯的吸收峰出現。吾人對照黃登瑞等人得到同為氣態  $\text{CH}_3\text{OO}$  之紅外吸收光譜和模擬光譜如圖 4-5 的(c)和(d)所示，其實驗解析度和模擬光譜之 Gaussian width 皆為  $4\text{ cm}^{-1}$ 。發現在黃登瑞等人的實驗和模擬光譜中， $\nu_1$  皆沒有顯著的吸收峰存在，其吸收位置乃是藉由比對實驗和模擬光譜而得到。由此推測在吾人光譜中沒看到明顯的  $\nu_1$  吸收應是合理的。關於  $\nu_1$  位置之指派，吾人將在後續模擬實驗光譜的轉動譜線時做一討論。

為了取得具有更清晰的轉動譜線結構之光譜，吾人分別掃描反應物為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  和  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  的較高解析度( $0.14\text{ cm}^{-1}$ )之光譜。實驗使用  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  時，光譜如圖 4-6 所示，其光譜處理方式和較低解析度時相同。而使用  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  為反應物時，因為從低解析光譜(圖 4-4)中可以知道  $\text{CH}_3\text{OO}$  的光譜在  $2930\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  的光區範圍會受到反應物吸收之嚴重干擾，因此較高解析度之光譜僅掃描  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上之光區，其結果如圖 4-7 所示。反應物被光解前的光譜乘上之比例常數為盡量讓  $3000\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$  間的反應物吸收干擾達到最少而使光譜平滑，其餘光譜處理方法和較低解析度時相同。由於圖 4-6 和圖 4-7 於  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上之光區範圍的轉動譜線一致，故

可將其平均以得到訊雜比更好之光譜如圖 4-8 所示，以利於後續轉動譜線的分析。接下來吾人將針對圖 4-6 的 CH<sub>3</sub>OO 光譜之 2925–2985 cm<sup>-1</sup> 光區範圍做  $\nu_2$  的轉動譜線分析，而  $\nu_9$  的轉動譜線分析和  $\nu_1$  的討論則是利用不同反應物得到之 CH<sub>3</sub>OO 光譜的平均光譜(圖 4-8)。

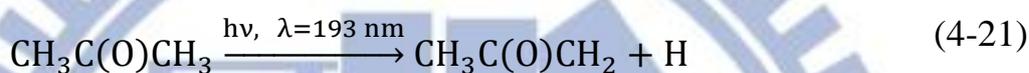
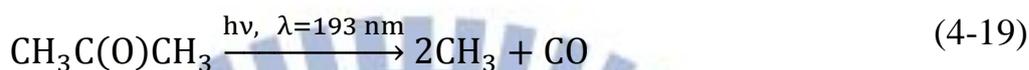
### 4.3.1 $\nu_2$ 振動模的分析

根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算的結果，CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_2$  之原子運動模式為 CH<sub>3</sub> 對稱伸展，其 a 型、b 型和 c 型躍遷的比例為 a : b : c = 0.76 : 0.24 : 0。若根據對稱陀螺剛體轉子模型， $\nu_2$  主要為水平躍遷。從表 4-2 的 Endo 之振動基態轉動常數和利用理論計算校正後的振動激態轉動常數可以得知振動基態和激態的轉動常數差異很小，故由(4-5)和(4-6)式可以得知，相鄰兩 P 分枝的間距約為  $\bar{B}' + \bar{B}''$ ，而相鄰兩 R 分支的間距約為  $2\bar{B}'$ 。實驗上觀測到 P 分枝和 R 分枝不同轉動量子數 J'' 之譜線如圖 4-9 所示。各譜線之指派和譜線間距(spacing)如表 4-3 和表 4-4 所示。吾人將 P 分枝和 R 分枝的譜線間距對轉動量子數 J'' 作圖，可分別得到 P 分枝和 R 分枝的平均譜線間距為 0.72 cm<sup>-1</sup> 和 0.71 cm<sup>-1</sup>，其結果如圖 4-10 所示。由此可知  $\bar{B}''$  和  $\bar{B}'$  分別為 0.37 cm<sup>-1</sup> 和 0.36 cm<sup>-1</sup>。此結果和 Endo 等人實驗得到的振動基態的平均轉動常數  $\bar{B}'' = \frac{1}{2}(B'' + C'') = 0.355 \text{ cm}^{-1}$ ，以及利用理論計算校正之振動激態的平均

轉動常數  $\bar{B}' = \frac{1}{2}(B' + C') = 0.355 \text{ cm}^{-1}$  接近，差異在 5 % 以內。吾人將分析得到的平均轉動常數  $\bar{B}''$  和  $\bar{B}'$  以及  $\nu_2$  躍遷原點  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$  代入簡化之(4-5)和(4-6)式((4-5)式不考慮  $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B} J''^2$ ，(4-6)式不考慮  $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B} J''(J'' + 1)$ )而得到各  $J''$  值的譜線位置，其與實驗觀測到的譜線之對照如表 4-3 和表 4-4 所示。

針對垂直躍遷的部分，吾人初步推測 2940 到 2950  $\text{cm}^{-1}$  之間較強的吸收是源自於水平躍遷和垂直躍遷吸收譜線的疊合，垂直躍遷譜線的指派如圖 4-11 所示。表 4-5 列出各譜線位置，並根據(4-7)式列出各個譜線的躍遷能量公式，若將譜線間隔對相鄰譜線的  $K''$  平方值之差值作線性分析，則能分別由截距和斜率得到  $2(A' - \bar{B}')$  和  $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')$  之值，圖形分析之結果如圖 4-12 所示。由於截距和斜率分別為 2.35 和 -0.01，故知  $A' - \bar{B}' = 1.18 \text{ cm}^{-1}$ ， $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'') = -0.01 \text{ cm}^{-1}$ ，故  $A'' - \bar{B}'' = 1.19 \text{ cm}^{-1}$ 。由水平躍遷譜線的分析中，已知  $\bar{B}''$  和  $\bar{B}'$  分別為  $0.37 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.36 \text{ cm}^{-1}$ ，因此導出  $A''$  和  $A'$  分別為  $1.56 \text{ cm}^{-1}$  和  $1.54 \text{ cm}^{-1}$ 。吾人得到的  $A''$  和  $A'$  明顯與 Endo 等人實驗得到之  $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$  和利用理論計算校正得到之  $A' = 1.726 \text{ cm}^{-1}$  不同，差異為 10% 左右。此誤差的可能原因有三：第一個是 2940 到 2950  $\text{cm}^{-1}$  間較強的吸收譜線並非源自於  $\text{CH}_3\text{OO}$  水平和垂直躍遷譜線的疊合，而是其他物質的吸收。除了 4.3 節討論利用波長為 193 nm 的

雷射光照射  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  和  $\text{O}_2$  的混合物之相關反應外，吾人亦考慮其他自由基之反應以及  $\text{CH}_3\text{OO}$  後續的斷鍵反應。故除了  $\text{CH}_3\text{OO}$  以外，可能於吾人研究的光區範圍內有吸收的分子為： $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{CH}_3\text{OOCH}_3$ 。其相關反應式如下：



由反應(4-19)–(4-21)可以得知  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  吸收波長為 193 nm 的光子後，會裂解成  $\text{CH}_3$  或  $\text{CH}_3\text{CO}$ ，亦可能產生  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ 。目前沒有關於  $\text{CH}_3\text{CO}$  和  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  在吾人研究光區之吸收的報導。不過考慮到反應(4-19)的分支比為 0.96 [15]，遠大於反應(4-20)和(4-21)分支比的總和，因此估計  $\text{CH}_3\text{CO}$  和  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$  的濃度極小而暫時不考慮其影響。此外， $\text{CH}_3$  的吸收位於  $3004 \text{ cm}^{-1}$  [16]，應不是造成  $2940$  到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  光區範圍較強的吸收譜線之原因。由於本實驗的  $\text{O}_2$  濃度為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  濃度之五百倍，再加上  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

的光解率僅有 20 %，推測經由光解  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  所產生的  $\text{CH}_3$  之濃度應遠小於  $\text{O}_2$  濃度，因此由自由基-自由基反應來的  $\text{C}_2\text{H}_6$  和  $\text{CH}_3\text{OOCH}_3$  產物濃度必定很小，故也忽略其對光譜造成之影響。至於反應(4-22)產生的  $\text{H}_2\text{CO}$ ，其較靠近  $\text{CH}_3\text{OO } \nu_2$  的吸收位在  $2843 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ， $\text{CH}_2$  不對稱伸展)[17]，和觀測到  $\text{CH}_3\text{OO } \nu_2$  的位置相隔  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上，應該不是造成 2940 到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  間較強吸收譜線的原因。排除上述各種情形後，剩下較可能於此光區有吸收的反應生成物為  $\text{CH}_3\text{O}$ 。根據 Han 等人[18, 19]的結果， $\text{CH}_3\text{O}$  靠近 2750 到  $2990 \text{ cm}^{-1}$  間的吸收位在  $2885 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ， $\text{CH}_3$  伸展)，由於受到 Jahn-Teller 作用的影響，造成其譜線分裂非常複雜，但大致而言並沒有間隔約  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  的強吸收出現，因此推測 2940 到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  間較強吸收譜線並非源自於  $\text{CH}_3\text{O}$ 。

除了其他吸收物質造成的影響外，第二個可能造成吾人測得之  $A'$  和  $A''$  轉動常數和理論計算及其他實驗組有如此大差異的原因為對稱陀螺剛體轉子模型不適用  $\text{CH}_3\text{OO } \nu_2$  轉動譜線的分析。根據 Endo [13]和 Just[20]兩研究組的結果， $\text{CH}_3\text{OO}$  類似於  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，有一較低之轉動能障，對應到 C-O 單鍵的旋轉。此兩研究組得到  $\text{CH}_3\text{OO}$  於基態的轉動能障大小結果一致，分別為  $327 \text{ cm}^{-1}$  和  $322 \text{ cm}^{-1}$ ，而略小於  $\text{CH}_3\text{OH}$  於基態的轉動能障  $373 \text{ cm}^{-1}$  [21]。在室溫下  $\text{CH}_3\text{OO}$  的平均能量不足以克服轉動能障而進行內轉動運動，但甲基和 O-O 的相對位置卻仍可透過穿隧效應而改變。如圖 4-13 所示，此穿

隧效應會造成內轉動振動能階分裂成 A 和 E 兩種對稱性。當 CH<sub>3</sub>OO 被激發至振動激態時，由於不同的振動模和內轉動運動耦合的程度不同，因此內轉動能障與 A 和 E 能階分裂的程度也會有所差異。目前還沒有文獻記載關於 CH<sub>3</sub>OO 在振動激態下的內轉動能障值，亦不知其能階分裂的情形。不過吾人可以對照其結構相近之分子 CH<sub>3</sub>OH，而對譜線分裂做一討論。

CH<sub>3</sub>OH 的  $\nu_3$  為 CH<sub>3</sub> 對稱伸展振動模，雷同於 CH<sub>3</sub>OO 之  $\nu_2$ ，其 A 和 E 譜線分裂為  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ [21]。若 CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_2$  之譜線分裂程度和 CH<sub>3</sub>OH 的  $\nu_3$  接近，則吾人的光譜解析度  $0.14 \text{ cm}^{-1}$  便無法將之解析，譜線半高寬便會和光譜解析度大致相同，此情形和吾人  $\nu_2$  的光譜類似。

為了進一步探討內轉動運動對光譜造成的影響，吾人先考慮內轉動能障為零的極端情況。如 4.2 節所述，CH<sub>3</sub>OO 的結構近似於長柱型陀螺分子，在 C-O 鍵能不受阻力進行轉動的假設下，其振動-轉動能階[22]為：

$$F_{\text{fr}}(\nu, J, K, k_1, k_2) = \nu + A_1 k_1^2 + A_2 k_2^2 - \bar{B}K^2 + \bar{B}J(J+1) \quad (4-27)$$

其中  $A_1$  和  $A_2$  分別為分子內部轉軸連接的兩部分之轉動 A 常數， $k_1$  和  $k_2$  則是此兩部分轉動角動量對分子陀螺軸投影分量的量子數， $K$  為總角動量投影於分子 a 轉軸的分量之量子數。假設下標 1 和 2 分別對應到 CH<sub>3</sub>OO 分子的 OO 和 CH<sub>3</sub>，則對於水平躍遷來說，其躍遷選擇律為  $\Delta J = 0, \pm 1$ 、 $\Delta K = 0$ 、 $\Delta K_1 = 0$  和  $\Delta K_2 = 0$ ，其中  $K_1 = |k_1|$ ， $K_2 = |k_2|$ 。此種內轉動能障為零的模型得到的躍遷結果和對稱陀螺剛體轉子模型相同，譜線結構將不受分子

內部轉動的影響。至於垂直躍遷的部分，若振動躍遷的偶極矩是在 OO 上，則躍遷選擇律為  $\Delta J = 0, \pm 1$ 、 $\Delta K = \pm 1$ 、 $\Delta K_1 = \pm 1$  和  $\Delta K_2 = 0$ ；反之若在 CH<sub>3</sub> 上，則躍遷選擇律為  $\Delta J = 0, \pm 1$ 、 $\Delta K = \pm 1$ 、 $\Delta K_1 = 0$  和  $\Delta K_2 = \pm 1$ 。

從(4-27)式和躍遷選擇律可以得知：每個次譜帶(sub-band，對應到特定的  $K''$  和  $\Delta K$ )的兩側會伴隨著次次譜帶(sub-sub bands，對應到特定的  $K_1''$  和  $\Delta K_1$  或  $K_2''$  和  $\Delta K_2$ )之出現。次譜帶的間隔約為  $2\bar{B}$ ，而次次譜帶的間隔約為  $2A_1$  或  $2A_2$ 。利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算可估計  $A_1$  和  $A_2$  分別為  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  和  $5.2 \text{ cm}^{-1}$ ，但 2940 到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  間的較強吸收譜線，其間隔約為  $2.4 \text{ cm}^{-1}$ ，顯然與  $2A_1$  和  $2A_2$  有很大的差距，所以吾人排除這些譜線為次次譜帶的可能性。若這些較強吸收譜線源自於次譜帶，則其譜線間距  $2\bar{B}$  應與水平躍遷譜線的間隔相近，皆約為  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ 。由於 CH<sub>3</sub>OO 結構類似於 C<sub>3v</sub> 點群的對稱陀螺分子，且 CH<sub>3</sub> 上的 H 為費米子(fermion)，故對應到  $K'' = 3q$  ( $q = 1, 2, \dots$ ) 之躍遷譜線會受到核自旋統計分布(nuclear spin statistics)的影響，而比對應到  $K'' = 0$  和  $K = 3q \pm 1$  ( $q = 0, 1, 2, \dots$ ) 的躍遷譜線有較強的吸收，其強度比為 2 : 1。因此光譜上應可看見譜線強度有強、弱、弱之規律變化，此現象和 2940 到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  間的光譜情況大致上吻合，只是對於內轉動能障為零的情形來說，垂直躍遷的次譜帶應與次次譜帶同時出現，但在 2940 到  $2950 \text{ cm}^{-1}$  的光區範圍並沒有觀察到次次譜帶，故吾人推測此光區的較強吸收譜線並不是垂直躍遷次譜帶所造成的結果。

第三種可能造成測得之  $A'$  和  $A''$  轉動常數和理論計算及其他實驗組有如此大差異的原因為  $\nu_2$  受到 coriolis coupling 之影響，此時對水平躍遷譜線並無影響，但對垂直躍遷吸收譜線來說，若將譜線間隔對相鄰譜線的  $K''$  平方值之差值作線性分析，則斜率仍為  $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')$ ，截距變為  $2(A' - A'\zeta_i - \bar{B}')$ ，其中  $\zeta_i$  介於  $-1$  到  $+1$  之間， $\zeta_i\hbar$  為振動模角動量 (vibrational angular momentum) 之強度大小。由  $\nu_2$  的水平躍遷譜線已得知  $\bar{B}''$  和  $\bar{B}'$  分別為  $0.37 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.36 \text{ cm}^{-1}$ ，但從圖 4-12 的截距 = 2.35 和斜率 = -0.01，仍無法同時推導出  $A'$ 、 $A''$  和  $\zeta_i$  的值。因此吾人根據 Endo 研究組實驗得到之  $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$ ，始得到  $A' = 1.710 \text{ cm}^{-1}$  及  $\zeta_i = 0.102$ 。此  $A'$  值和校正過後的理論計算值  $A' = 1.726 \text{ cm}^{-1}$  接近，差異約為 1%，而  $\zeta_i$  值亦在合理範圍內，所以第三種推論比較能夠合理解釋  $2940\text{--}2950 \text{ cm}^{-1}$  光區範圍內的強吸收。

$\text{CH}_3\text{OO}$  實際上為非對稱陀螺分子而不是對稱陀螺分子，為了得到合理之模擬光譜和實驗光譜做對照，吾人利用 SpecView 的非對稱陀螺模型進行轉動譜線之模擬。由於在前述的對稱陀螺剛體轉子模型分析中，並無法得知  $B''$ 、 $C''$ 、 $B'$  和  $C'$  的值，因此吾人先將表 4-2 的 Endo 之振動基態轉動常數和校正後的振動激態轉動常數代入 SpecView 光譜模擬程式，再微調轉動常數值以得到合理之  $\nu_2$  模擬光譜。光譜模擬程式的參數為 band origin =  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{\max} = 100$ 、 $\Delta K_{\max} = 10$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 、Gaussian width =  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ ，

得到的 a 型、b 型、c 型以及依理論計算之比例混合的混成躍遷光譜如圖 4-14 的(a)–(d)所示，而實驗光譜和混成躍遷模擬光譜之比較則如圖 4-14(e)所示。因為 Specview 的非對稱陀螺模型未考慮 coriolis coupling 之影響，故 2940 到 2950  $\text{cm}^{-1}$  的較強吸收和模擬光譜不符，不過除此之外，其餘譜線結構和模擬光譜大致吻合。

### 4.3.2 $\nu_9$ 振動模的分析

根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算的結果， $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_9$  之原子運動模式為  $\text{CH}_2$  非對稱伸展，其 a 型、b 型和 c 型躍遷的比例為  $a:b:c=0:0:1$ ，為單純的 c 型躍遷。根據將  $\text{CH}_3\text{OO}$  視為對稱陀螺剛體轉子的假設，c 型躍遷近似於垂直躍遷，其各個譜線之指派如圖 4-15 所示，各譜線位置和躍遷能量公式如表 4-6 所示。吾人利用和分析  $\nu_2$  垂直躍遷譜線時一樣的方法，將譜線間隔對相鄰譜線的  $K''$  平方值之差值作線性分析，分別得到截距和斜率之值為 2.72 和 0 如圖 4-16 所示，因此推得  $A'' - \bar{B}'' = A' - \bar{B}' = 1.36 \text{ cm}^{-1}$ ，此結果和 Endo 等人實驗得到之  $A'' - \bar{B}'' = 1.375 \text{ cm}^{-1}$ ，以及利用理論計算校正得到的  $A' - \bar{B}' = 1.371 \text{ cm}^{-1}$  差異約為 1%。從先前  $\nu_2$  的水平躍遷譜線分析中，已得知  $\bar{B}''$  為  $0.37 \text{ cm}^{-1}$ ，因此得到  $A''$  為  $1.73 \text{ cm}^{-1}$ ，和 Endo 實驗組由 microwave 實驗所得之結果  $1.73 \text{ cm}^{-1}$  相同，因此吾人先前分析  $\nu_2$  垂直譜線時，藉由 Endo 實驗組的  $A''$  來得到  $A'$  並不會有太大問題。由於無法得知

$B''$ 、 $C''$ 、 $B'$ 和 $C'$ 的值，吾人將 Endo 實驗組的振動基態轉動常數和經過理論計算校正的振動激態轉動常數代入 SpecView 光譜模擬軟體的非對稱陀螺分子模型，並設定光譜模擬程式的參數為 band origin =  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{\text{max}} = 100$ 、 $\Delta K_{\text{max}} = 10$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 、Gaussian width =  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ ，接著微調各個轉動常數值以期模擬光譜和實驗光譜吻合。得到的 a 型、b 型和 c 型躍遷光譜如圖 4-17 的(a)–(c)所示，理論計算預測  $\nu_9$  為 c 型躍遷(圖 4-17(c))，其與實驗光譜之比較如圖 4-17 (d)所示。由此可看出實驗光譜的譜線半高寬大於模擬光譜的譜線半高寬，其可能原因有二：第一個是  $\text{CH}_3\text{OO}$  的低內轉動能障所引起的穿隧效應，造成能階分裂為 A 和 E 對稱性，讓理應相當集中的譜線因此變寬。對照  $\text{CH}_3\text{OH}$  的類似振動模  $\nu_9$  ( $\text{CH}_2$  非對稱伸展)，其 A 和 E 躍遷譜線之分裂為  $14.61 \text{ cm}^{-1}$ [21]，若  $\text{CH}_3\text{OO}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  情況類似，則  $\nu_9$  應會有比  $\nu_2$  大的譜線分裂情形，而使譜線看起來較寬。第二個原因是  $\nu_1$  吸收延伸到此光區，造成譜線的重疊所致。從實驗光譜和模擬光譜的對照中，可以發現在  $3014 \text{ cm}^{-1}$  和  $3017 \text{ cm}^{-1}$  有未對應到  $\nu_9$  模擬光譜之譜線出現，且  $3025\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$  光區範圍中，實驗光譜和模擬光譜之譜線結構並不吻合，由於 Nandi 和 Morrison 研究組，以及吾人實驗室的黃登瑞等人皆指出  $\nu_1$  吸收位於  $3033 \text{ cm}^{-1}$  附近，和  $\nu_9$  之吸收位置接近，因此推測這些和  $\nu_9$  模擬光譜不一致之譜線吸收很有可能是  $\nu_1$  所造成。

### 4.3.3 $\nu_1$ 振動模的討論

根據 Nandi 和 Morrison 研究組，以及本實驗室的黃登瑞等人之結果， $\nu_1$  應位於  $3033\text{ cm}^{-1}$  附近光區。吾人比對不同反應物( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{O}_2$  以及  $\text{CH}_3\text{I} / \text{O}_2$ )的背景光譜和光解後得到的  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜如圖 4-18 所示。對反應物使用  $\text{CH}_3\text{I} / \text{O}_2$  的  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜來說， $\nu_1$  可能是受到  $\text{CH}_3\text{I}$  較強吸收譜線的干擾而導致難以被觀測，因此  $3027\text{ cm}^{-1}$  和  $3037\text{ cm}^{-1}$  是較有可能出現  $\nu_1$  吸收的位置。 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  背景光譜譜線結構平滑，對  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜的干擾較小，然而在光解  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  得到的  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜中，卻仍然沒有在  $3027\text{ cm}^{-1}$  和  $3037\text{ cm}^{-1}$  觀測到吸收峰出現。根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算的結果， $\nu_1$  的 a 型和 b 型躍遷比例為  $a : b = 0.37 : 0.63$ ，為 a 型躍遷和 b 型躍遷的混成。吾人將表 4-2 的 Endo 等人之振動基態轉動常數以及利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 校正後得到的振動激態轉動常數代入 SpecView 程式，設定光譜模擬程式的參數為  $\text{band origin} = 3033\text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{\text{max}} = 100$ 、 $\Delta K_{\text{max}} = 10$ 、 $T = 298\text{ K}$ 、 $\text{Gaussian width} = 0.14\text{ cm}^{-1}$ ，得到的 a 型、b 型、c 型以及依理論計算之比例混合的混成躍遷光譜如圖 4-19 的(a)–(d)所示，而實驗光譜和混成躍遷模擬光譜之比較則如圖 4-19 (e)所示。其中  $\nu_1$  的吸收位置( $3033\text{ cm}^{-1}$ )是參考黃登瑞等人之結果。和模擬光譜預測之結果不同，實驗光譜中並沒有明顯的 Q 分枝出現。應是吾人推測 Q 分枝有可能是受到  $\text{CH}_3\text{OO}$  內轉動運動的影響而產生譜線分裂的現象，造成其強度下降而難以被偵測。對照

CH<sub>3</sub>OH 的 CH<sub>3</sub> 非對稱伸展模  $\nu_2$ ，其 A 躍遷和 E 躍遷的譜線分裂為 12.39 cm<sup>-1</sup>[21]，若 CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_1$  與其分裂情況類似，則 Q 分枝確實可能因譜線有較嚴重之分裂而使強度下降。雖然  $\nu_1$  沒有明顯的吸收峰可供吾人指派其躍遷原點位置，但從先前分析  $\nu_9$  的轉動譜線結構中，吾人發現實驗光譜在 3015 cm<sup>-1</sup> 附近有未對應到  $\nu_9$  模擬光譜之譜線出現，推測是  $\nu_1$  所造成。因此吾人調動  $\nu_1$  模擬光譜的躍遷譜線原點至 3031.7 cm<sup>-1</sup>，使模擬光譜和實驗光譜在 3015 cm<sup>-1</sup> 附近的譜線位置相吻合，其結果如圖 4-19(e)所示。為了得知新指派的  $\nu_1$  位置是否合理，吾人分別依照 B3LYP/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和本實驗室的黃登瑞等人得到的  $\nu_1$  和  $\nu_9$  相對強度(表 4-1)，將此兩振動模的模擬光譜疊加起來並和實驗光譜做比較，其結果如圖 4-20 所示。除了  $\nu_1$  的 Q 分支以外，其餘轉動譜線結構大致上吻合，故吾人對於  $\nu_1$  吸收位置的指派應是合理的。至於相對強度之部分，由於 Morrison 等人在 He 奈米液滴(nanodroplet)環境下的實驗，取得清楚分離之  $\nu_1$  和  $\nu_9$  如圖 4-21 所示，由積分譜帶強度可知  $\nu_1$  和  $\nu_9$  的吸收強度約略相同，因此 B3LYP/aug-cc-pVTZ、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和本實驗室的黃登瑞等人得到的  $\nu_1$  和  $\nu_9$  相對強度，都屬於合理範圍內。 $\nu_1$  和  $\nu_9$  雖然有差不多的積分譜帶強度，但譜線分裂後， $\nu_9$  依然有可足夠強的吸收峰可供辨識，但  $\nu_1$  之吸收卻難易被觀測到。

#### 4.4 結論

吾人分別利用波長為 193 nm 的雷射光解流動的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 / \text{O}_2$  混合氣體和波長為 248 nm 的雷射光解流動的  $\text{CH}_3\text{I} / \text{O}_2$  混合氣體，並以共振腔振盪衰減法取得其共同產物  $\text{CH}_3\text{OO}$  的紅外吸收光譜。和本實驗室的黃登瑞等人得到同為氣態環境下的  $\text{CH}_3\text{OO}$  低解析度紅外吸收光譜做比較後，吾人將  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分別指派為  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_2$  和  $\nu_9$ ，與其觀測到  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的位置  $2954 \text{ cm}^{-1}$  和  $3020 \text{ cm}^{-1}$  一致。此結果亦和 Nandi 與 Morrison 兩研究組分別在 Ar 間質與 He 奈米液滴環境下得到  $\nu_2$  和  $\nu_9$  的相對位置吻合，並與 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算得到之非簡諧振動頻率相差在 1% 以內。根據上述實驗組之結果， $\nu_1$  的吸收峰位於  $3033 \text{ cm}^{-1}$  附近光區，但在吾人光譜中並未能指認出可能是  $\nu_1$  的吸收峰。比對同為氣態實驗下的黃登瑞等人之光譜，吾人認為可能是  $\nu_1$  譜線較弱且結構缺乏一明顯的吸收峰所致。此外，吾人以近似為對稱陀螺分子之模式，分析  $\text{CH}_3\text{OO}$  的轉動譜線結構而得振動基態的轉動常數  $A''$  為  $1.73 \text{ cm}^{-1}$ ， $B''$ 、 $C''$  之平均值為  $0.37 \text{ cm}^{-1}$ ，和 Endo 研究組利用 microwave 光譜所得之結果一致，差異在 1% 以內。 $\nu_2$  的  $B'$ 、 $C'$  平均值為  $0.36 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'$  為  $1.71 \text{ cm}^{-1}$ ， $\nu_2$  受到 coriolis coupling 作用之影響， $\zeta_i$  為 0.102，而  $\nu_9$  之  $A'$  和  $\bar{B}'$  ( $B'$  與  $C'$  的平均值) 的差值為  $1.36 \text{ cm}^{-1}$ ，此結果亦和經由理論計算校正後的振動激態轉動常數之結果一致，差異在 5% 以內。吾人利用 SpecView 光譜模擬程式模擬  $\nu_2$  和  $\nu_9$  之光譜並與實驗光

譜做對照，亦模擬  $\nu_1$  並討論其可能的躍遷原點位置。對  $\nu_2$  而言，模擬光譜大致上和實驗光譜吻合，但由於模擬軟體中並未考慮到 coriolis coupling 之影響，故無法模擬出  $2940\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  的光區範圍內之規律強吸收。至於  $\nu_9$  的部份，實驗光譜在  $3014\text{ cm}^{-1}$  和  $3017\text{ cm}^{-1}$  出現沒有對應到模擬光譜之譜線，且在  $3025\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$  之光區，實驗和模擬光譜並不一致，吾人推測這些不一致的譜線應是受到  $\nu_1$  吸收之影響。經由改變  $\nu_1$  模擬光譜的躍遷原點並將其和實驗光譜對照，吾人暫時將  $\nu_1$  的躍遷原點指派為  $3031.7\text{ cm}^{-1}$ 。此外  $\nu_9$  的半高寬比 SpecView 模擬程式預測的半高寬寬，應是和  $\nu_1$  譜線重疊，或是  $\text{CH}_3\text{OO}$  內轉動運動造成的譜線分裂所致。而此內轉動運動所引起的譜線分裂，亦是造成  $\nu_1$  的 Q 分枝和模擬光譜不一致的可能原因。此外，吾人推測  $\nu_2$  的水平躍遷扭動分裂極小，因此譜線半高寬和模擬光譜所得之結果一致。

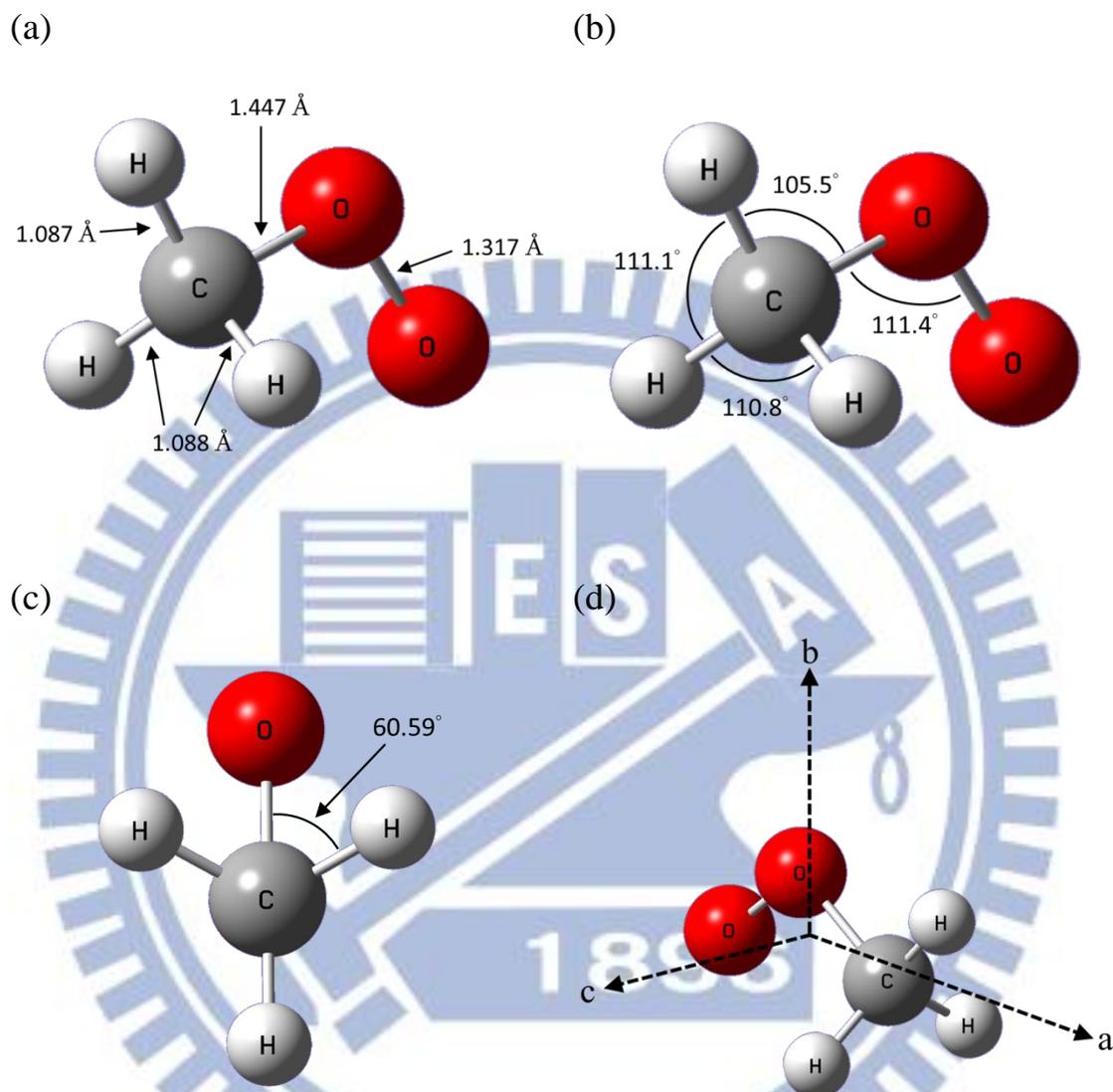


圖 4-1：利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算  $\text{CH}_3\text{OO}$  的最佳幾何結構。(a) (b) (c) 分別顯示鍵長、鍵角及立體角。(d)為  $\text{CH}_3\text{OO}$  的分子轉動軸示意圖。

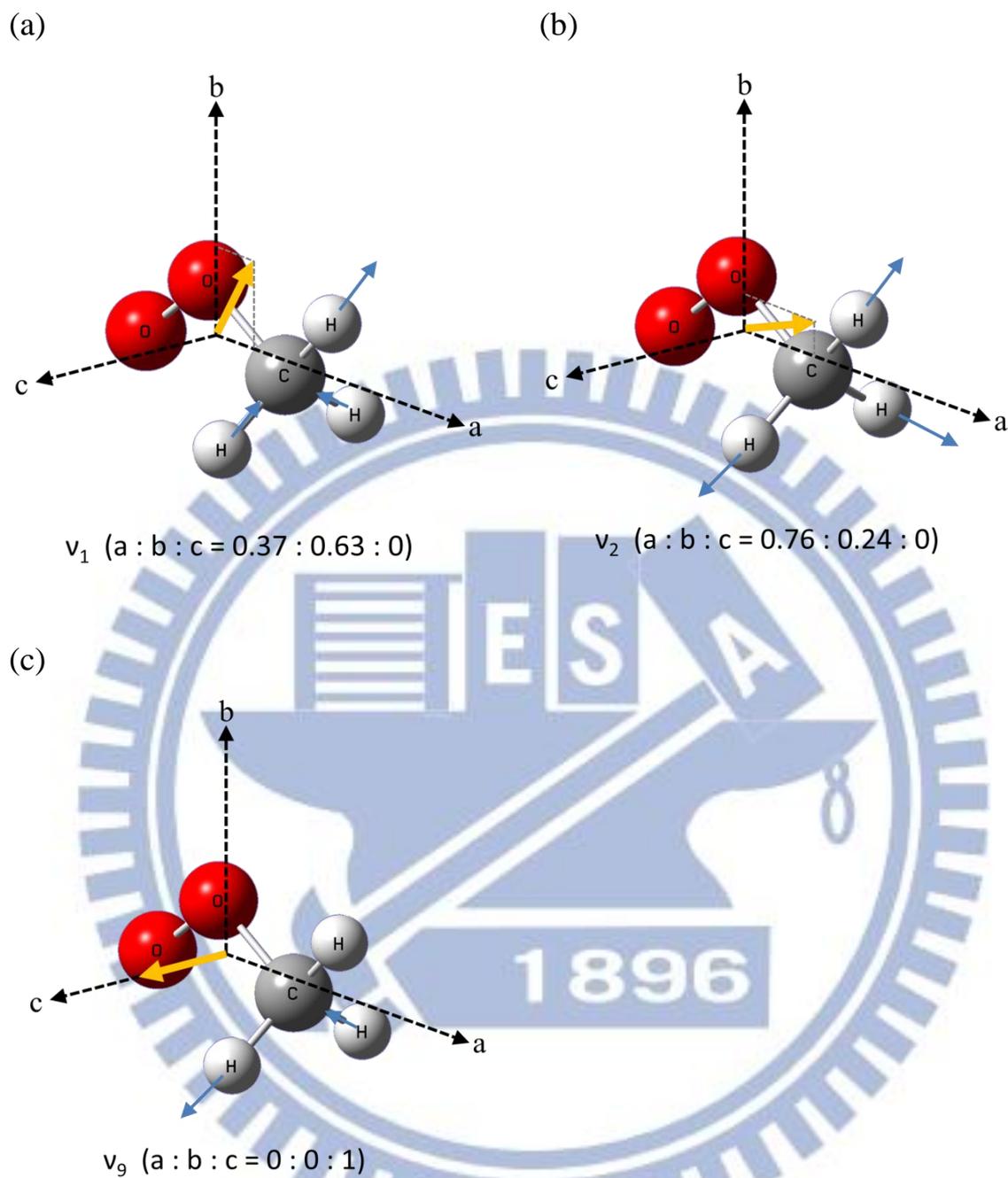


圖 4-2：利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 所預測出  $\text{CH}_3\text{OO}$  三個 C-H 伸展振動模  $v_1(a)$ 、 $v_2(b)$  及  $v_9(c)$  之位移向量(細箭頭)及偶極矩導數(粗箭頭)在各分子轉軸上的投影向量之比例。

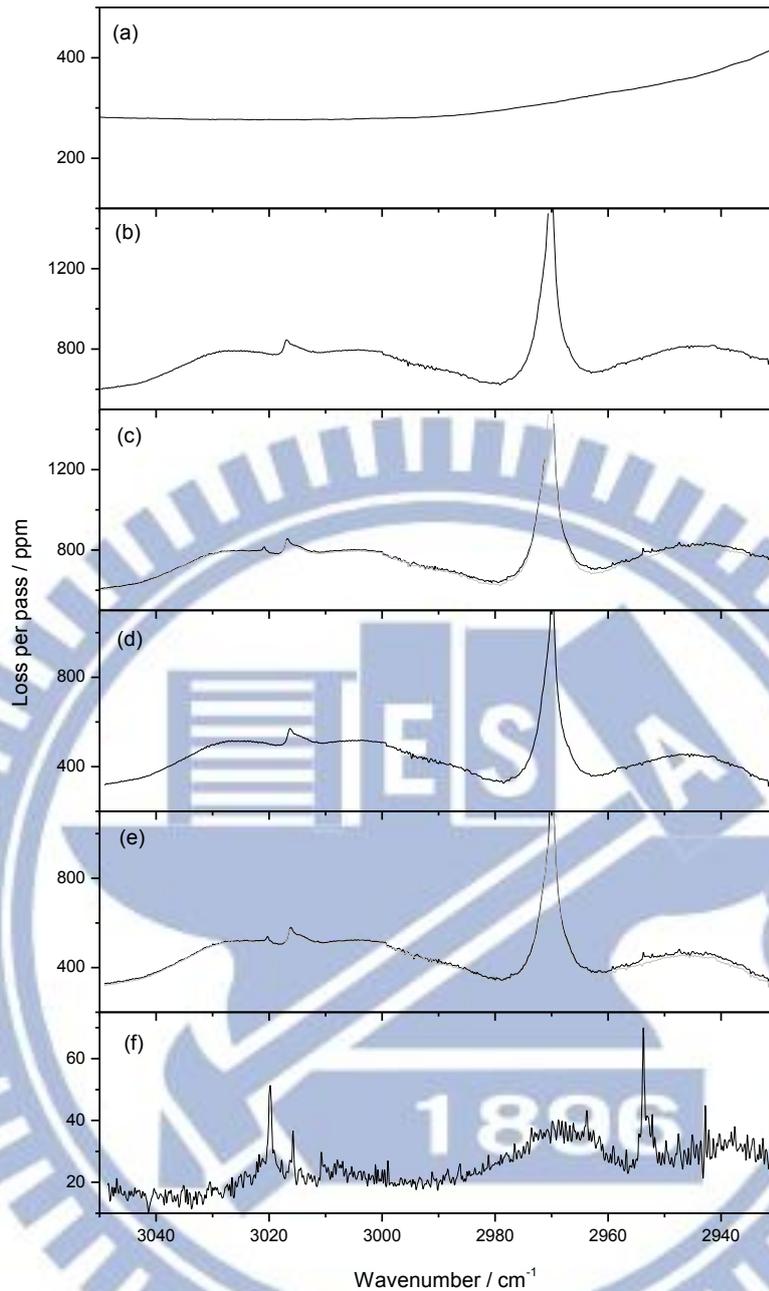


圖 4-3：實驗使用  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  得到之光譜。(a)共振腔反射鏡造成之光強度漏失(fractional loss per pass)。(b)150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  (~1/500) 混合樣品之吸收光譜。(c)以波長為 193 nm 的雷射光照射上述混合樣品所得之光譜。(b)和(c)皆包含鏡片造成之漏失，故需扣除(a)而分別得到校正光譜(d)和(e)。為了比較，(b)和(d)之光譜以灰色曲線分別疊置在(c)和(e)之光譜上。(f)為(e)-0.976×(d)而得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜，此時強度之單位為(b)至(e)的 1/20。共振腔之溫度為 298 K，光譜解析度為  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ 。

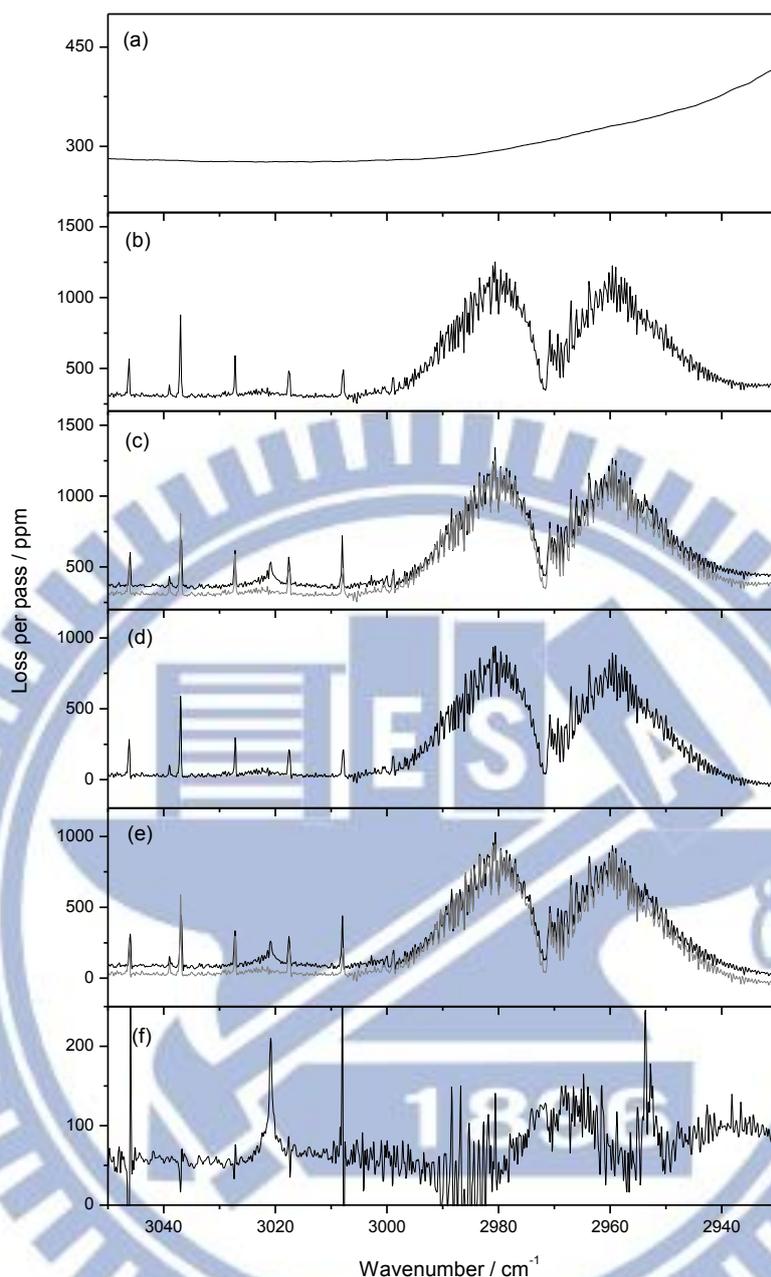


圖 4-4：實驗使用  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  得到之光譜。(a)共振腔反射鏡造成之光強度漏失 (fractional loss per pass)。(b)150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  ( $\sim 1/300$ )混合樣品之吸收光譜。(c)以波長為 248 nm 的雷射光照射上述混合樣品所得之光譜。(b)和(c)皆包含鏡片造成之漏失，故需扣除(a)而分別得到校正光譜(d)和(e)。為了比較，(b)和(d)之光譜以灰色曲線分別疊置在(c)和(e)之光譜上。(f)為 (e) - 0.980 \* (d) 而得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜，此時強度之單位為(b)至(e)的 1/5。共振腔之溫度為 298 K，光譜解析度為  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ 。

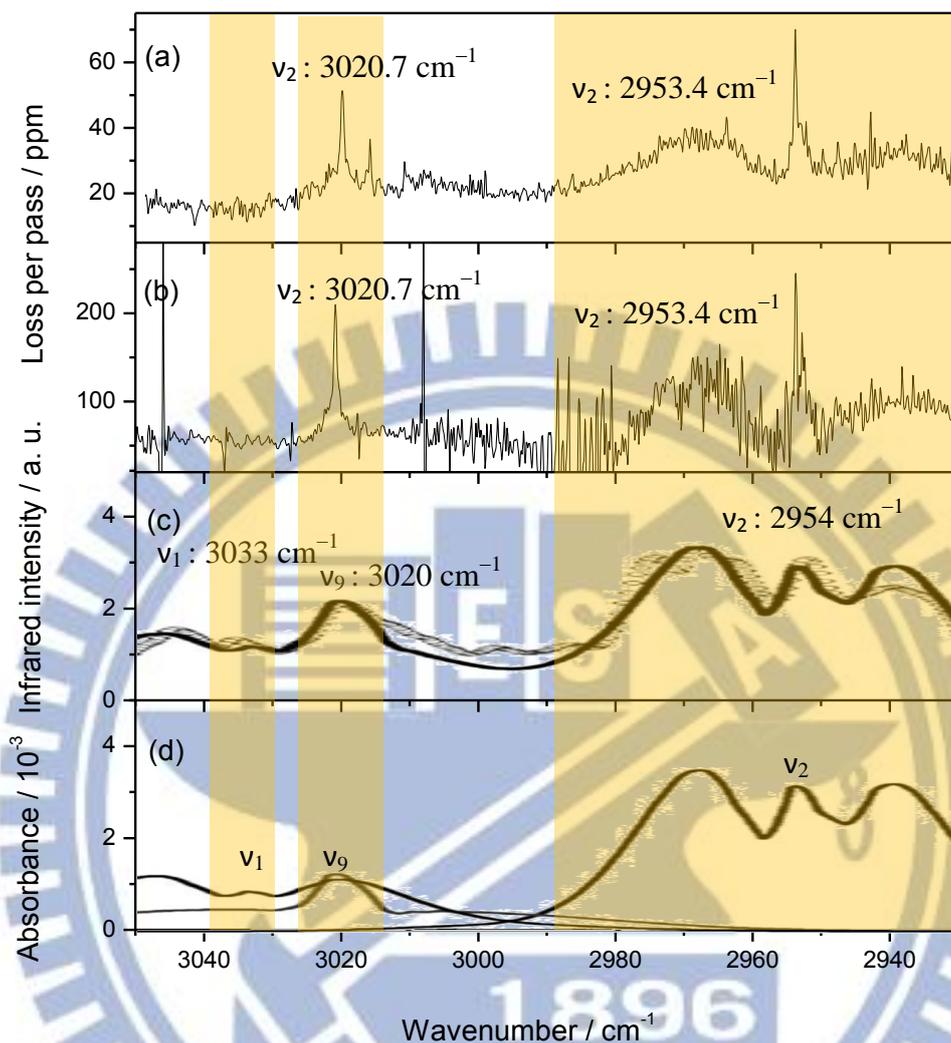


圖 4-5：使用不同反應物所得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜，並和黃登瑞等人之結果做比較。(a)以波長為 193 nm 的雷射光照射  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  (~1/500) 混合樣品所得之  $\text{CH}_3\text{OO}$  紅外吸收光譜。(b)以波長為 248 nm 的雷射光照射  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  (~1/300) 混合樣品所得之  $\text{CH}_3\text{OO}$  紅外吸收光譜，此光譜在 2930–3000  $\text{cm}^{-1}$  光區受反應物之干擾較大。(a)和(b)之實驗總壓皆為 150 Torr，溫度為 298 K，光譜解析度為 0.4  $\text{cm}^{-1}$ 。(c)本實驗室的黃登瑞等人得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  紅外吸收光譜，溫度為 281 K，光譜解析度為 4  $\text{cm}^{-1}$ 。(d)為(c)中各振動模之模擬光譜。

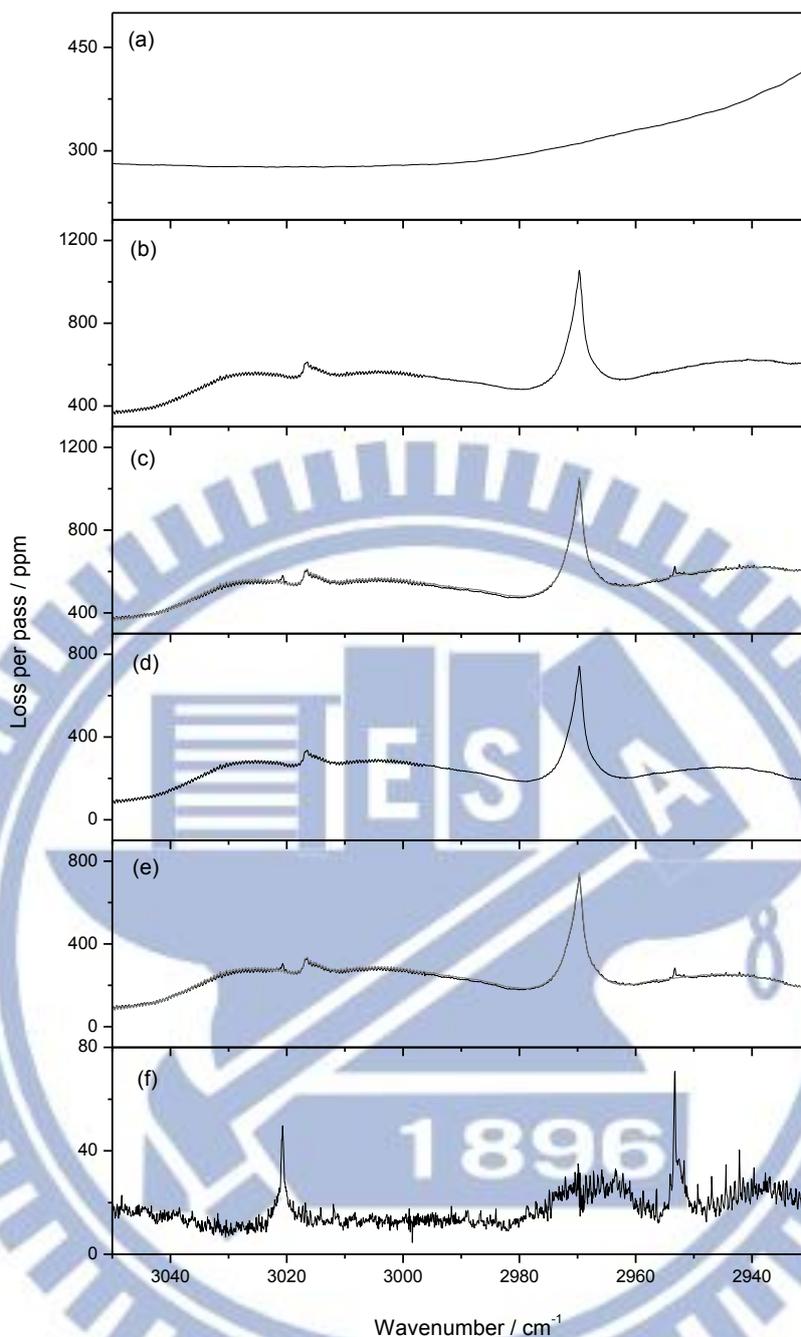


圖 4-6：實驗使用  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  得到之光譜。(a)共振腔反射鏡造成之光強度漏失(fractional loss per pass)。(b)150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  (~1/500)混合樣品之吸收光譜。(c)以波長為 193 nm 的雷射光照射上述混合樣品所得之光譜。(b)和(c)皆包含鏡片造成之漏失，故需扣除(a)而分別得到校正光譜(d)和(e)。為了比較，(b)和(d)之光譜以灰色曲線分別疊置在(c)和(e)之光譜上。(f)為(e)-0.976×(d)而得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜，此時強度之單位為(b)至(e)的 1/10。共振腔之溫度為 298 K，光譜解析度為  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ 。

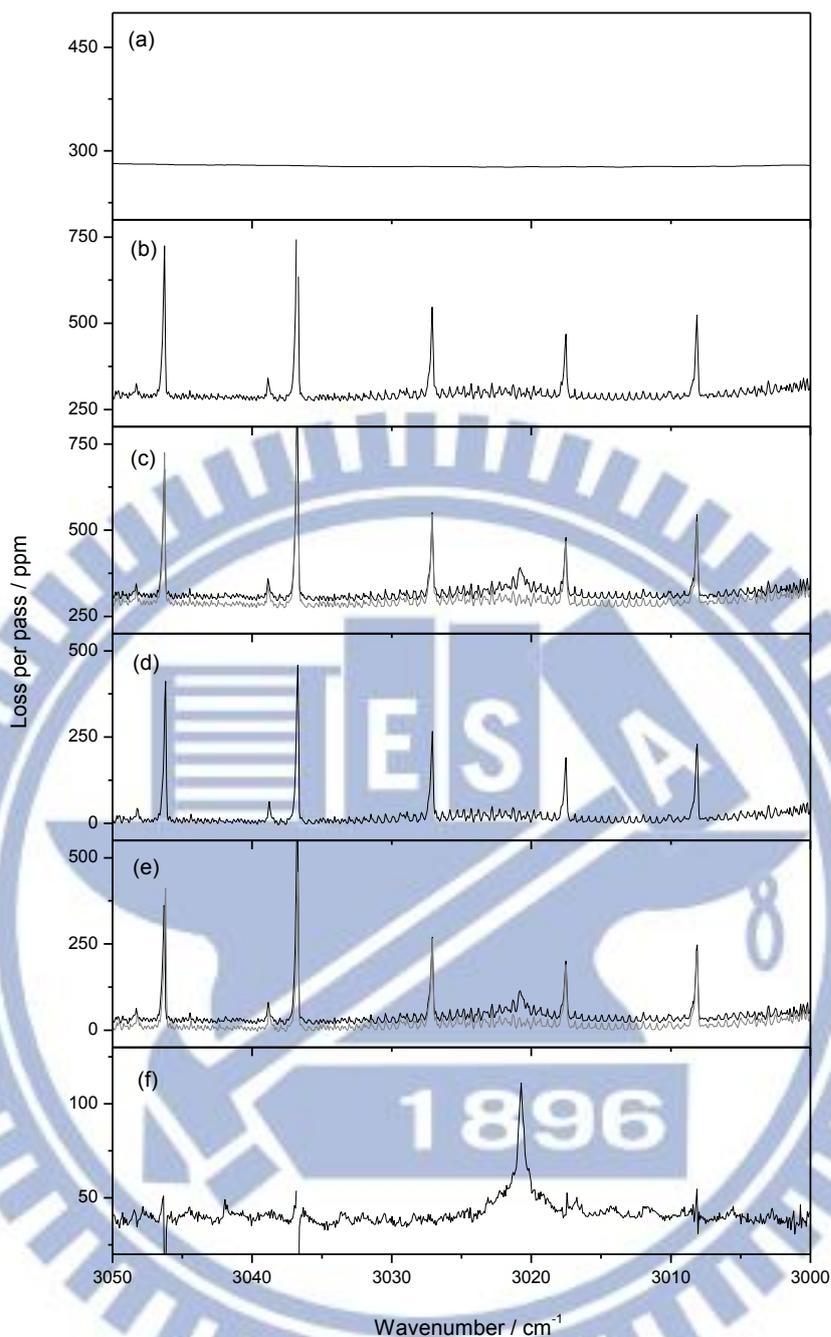


圖 4-7：實驗使用  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  得到之光譜。(a)共振腔反射鏡造成之光強度漏失 (fractional loss per pass)。(b)150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  (~1/500)混合樣品之吸收光譜。(c)以波長為 248 nm 的雷射光照射上述混合樣品所得之光譜。(b)和(c)皆包含鏡片造成之漏失，故需扣除(a)而分別得到校正光譜(d)和(e)。為了比較，(b)和(d)之光譜以灰色曲線分別疊置在(c)和(e)之光譜上。(f)為(e)-0.980×(d)而得到之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜，此時強度之單位為(b)至(e)的 1/5。共振腔之溫度為 298 K，光譜解析度為  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ 。

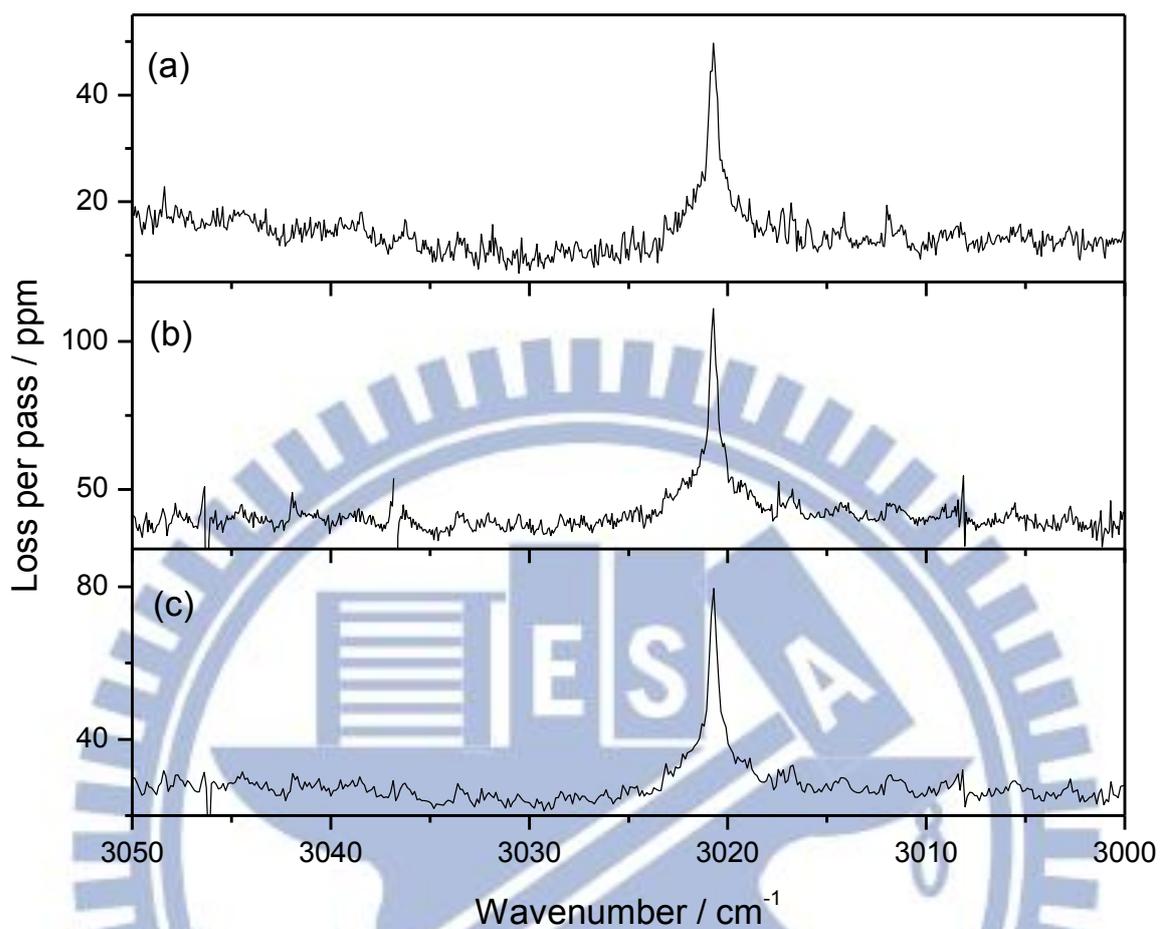


圖 4-8: 利用共振腔振盪衰減法掃描  $\text{CH}_3\text{OO}$  於  $3000\text{--}3055\text{ cm}^{-1}$  的吸收光譜，光譜解析度為  $0.14\text{ cm}^{-1}$ 。(a) 光譜的反應前驅物為  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ ，而 (b) 光譜的反應前驅物為  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ ，(c) 為 (a) 和 (b) 的平均光譜。

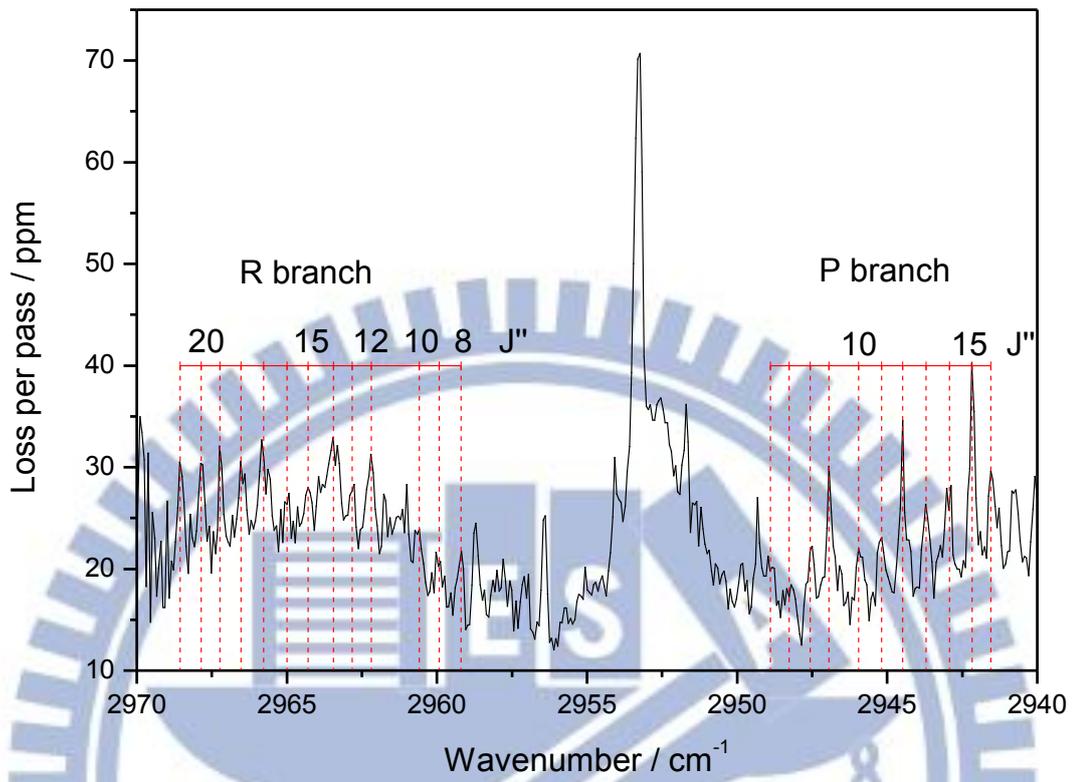


圖 4-9： $\nu_2$  水平躍遷譜線之指派。

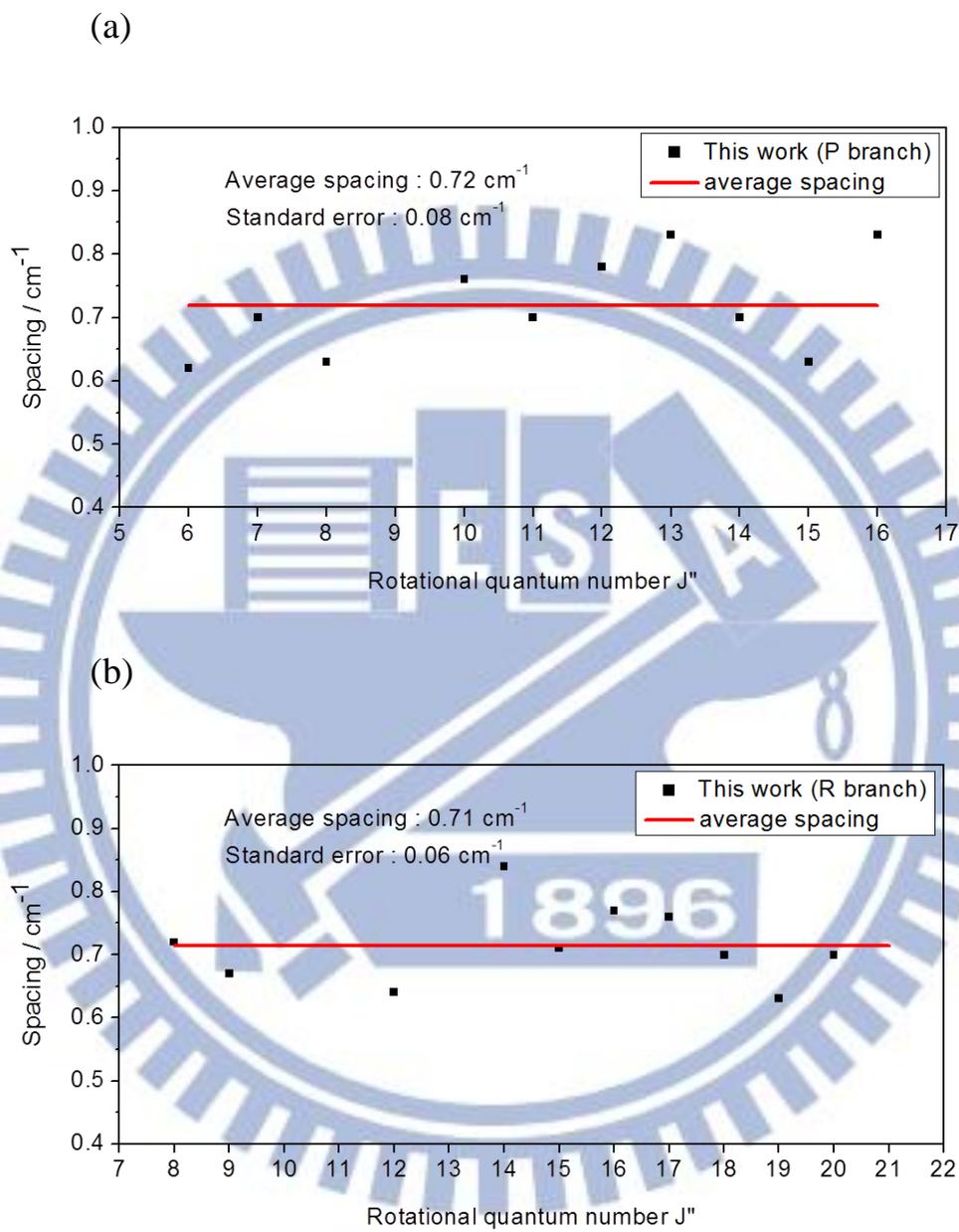


圖 4-10： $\nu_2$  水平躍遷譜線的(a) P 分枝和(b) R 分枝譜線間格對轉動量子數  $J''$  作圖，直線為譜線間格之平均值。

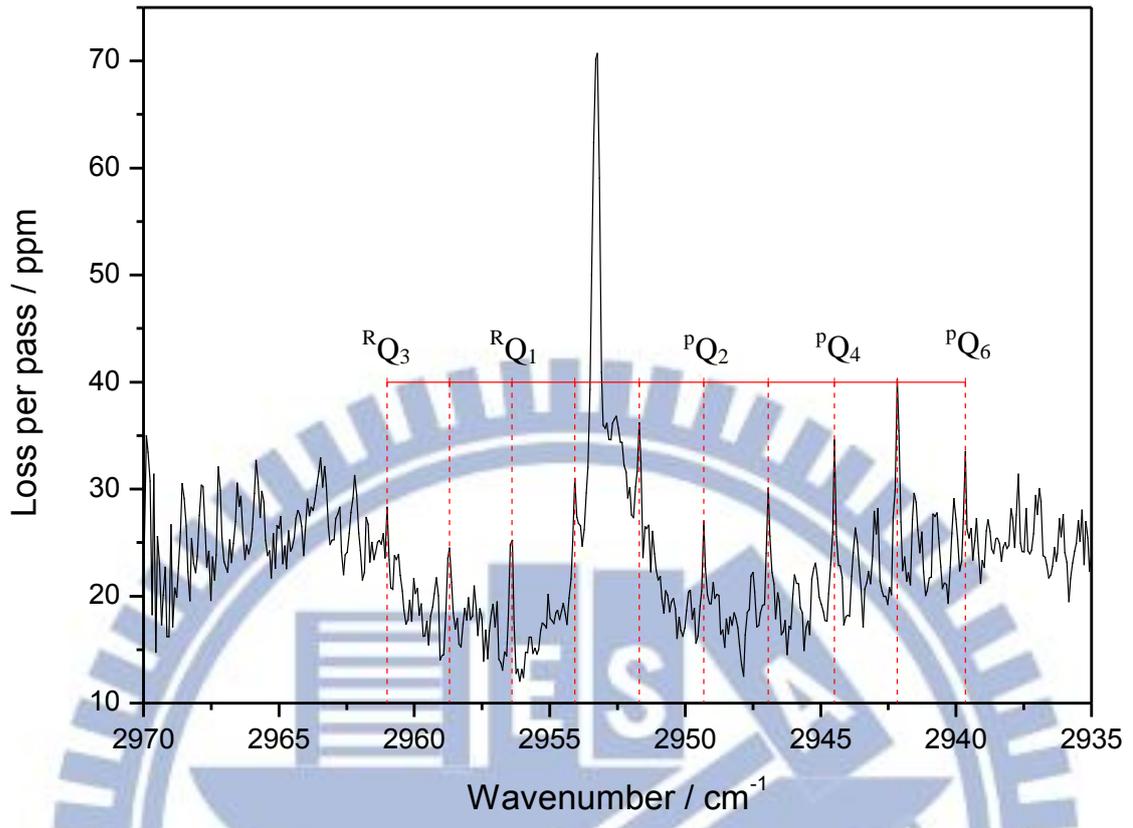


圖 4-11： $\nu_2$  垂直躍遷譜線之指派。

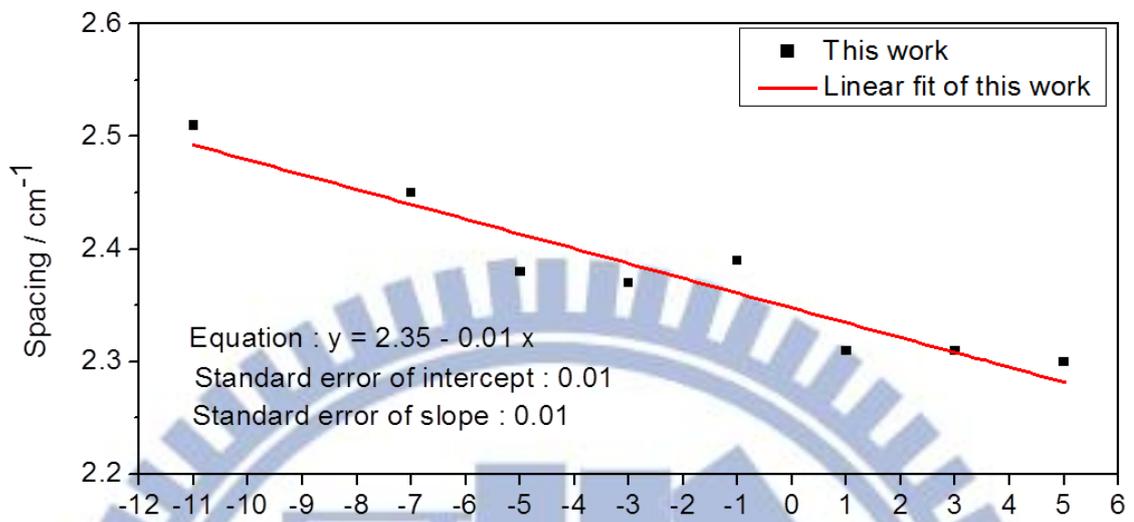


圖4-12:  $\nu_2$  垂直躍遷譜線的譜線間格對相鄰兩譜線的  $K^2$  平方值之差值作圖，直線為線性適解之結果。

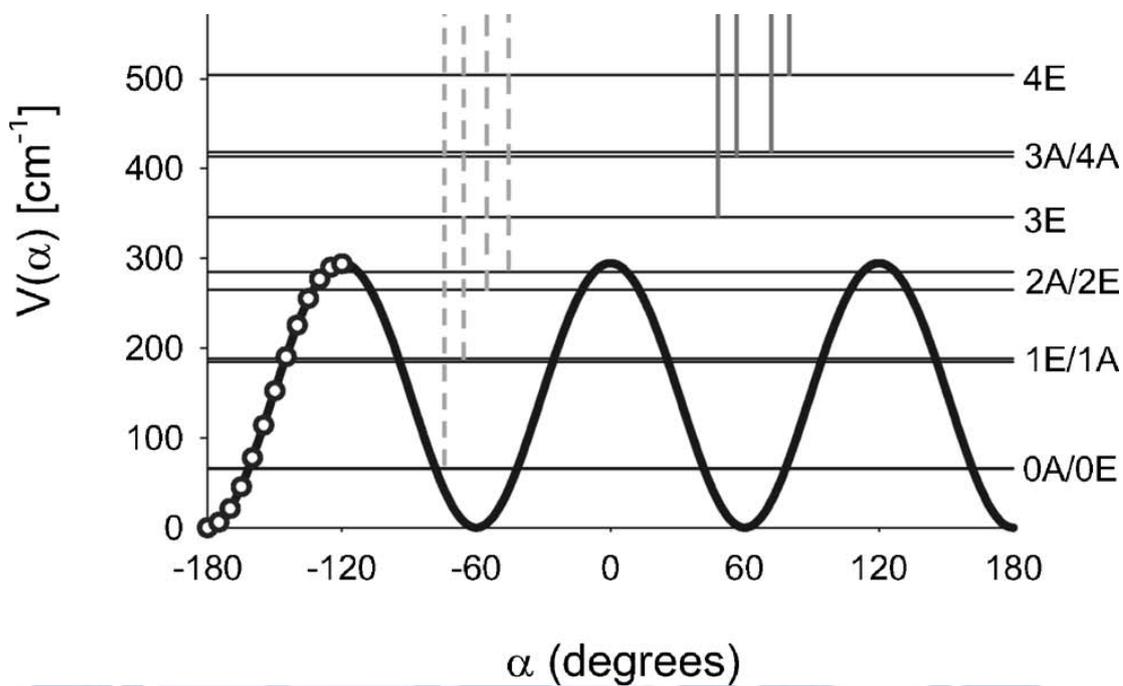


圖 4-13：利用 B3LYP/6-31 + g (d) 計算  $\text{CH}_3\text{OO}$  於電子基態  $\tilde{X}^2A'$  之能量相對於  $\text{CH}_3$  扭轉角度 ( $\alpha$ ) 示意圖。水平線代表  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\text{CH}_3$  扭轉振動模 ( $\nu_{12}$ )，由於穿隧效應使得能階分裂為 A 與 E 對稱。摘自文獻[20]。

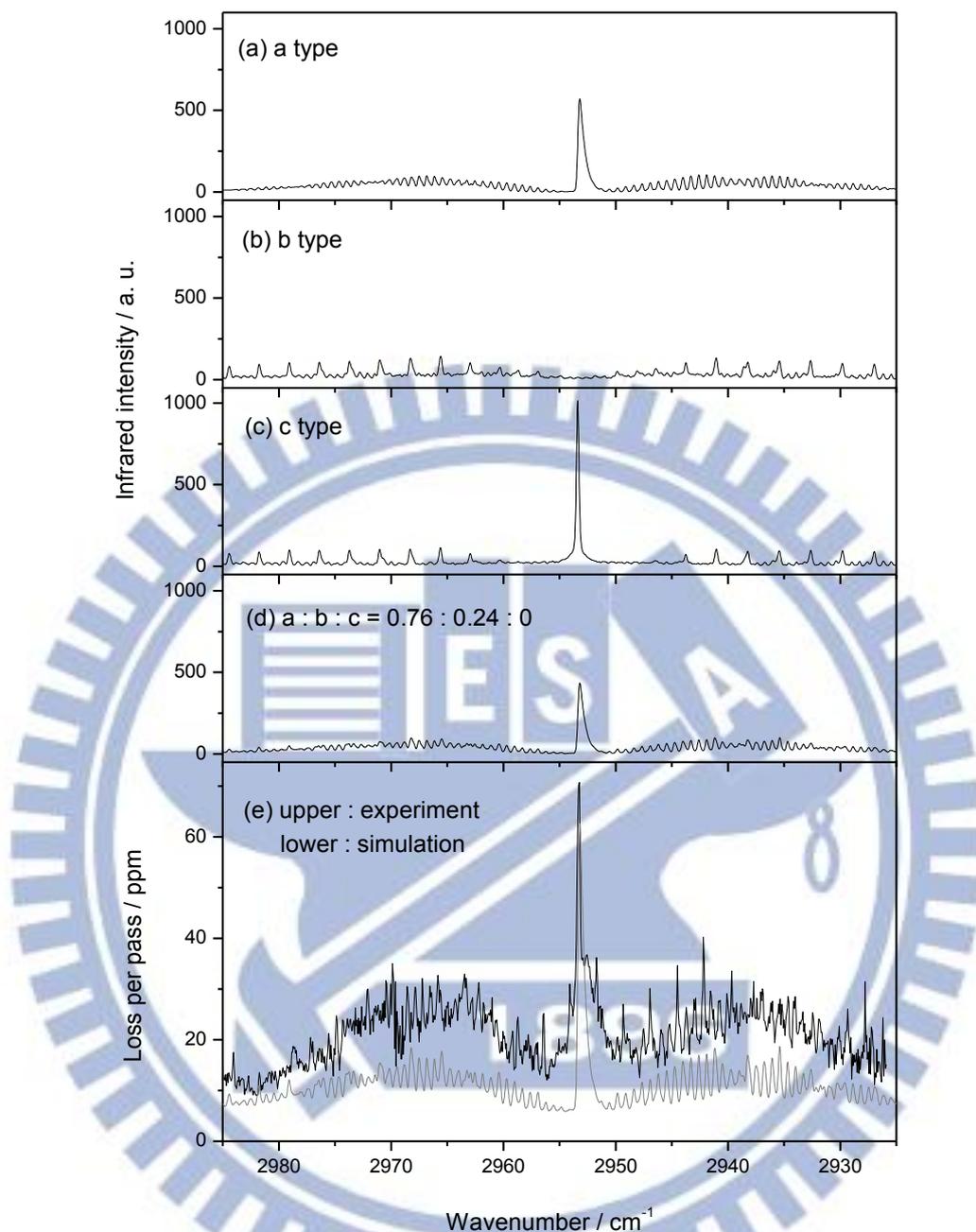


圖 4-14：  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_2$  之實驗光譜和模擬光譜之比較。(a)–(d)分別為 a、b 和 c 型和混成躍遷之非對稱陀螺剛體轉子模擬光譜。(e)為實驗光譜和(d)之模擬光譜比較圖。模擬光譜之參數為： $T = 298 \text{ K}$ ， $J_{\text{max}} = 100$ ， $\Delta K_{\text{max}} = 10$ ，Gaussian width =  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ ，band origin =  $2953.4 \text{ cm}^{-1}$ ， $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$ ， $B'' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$ ， $C'' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 1.726 \text{ cm}^{-1}$ ， $B' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$ ， $C' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ 。

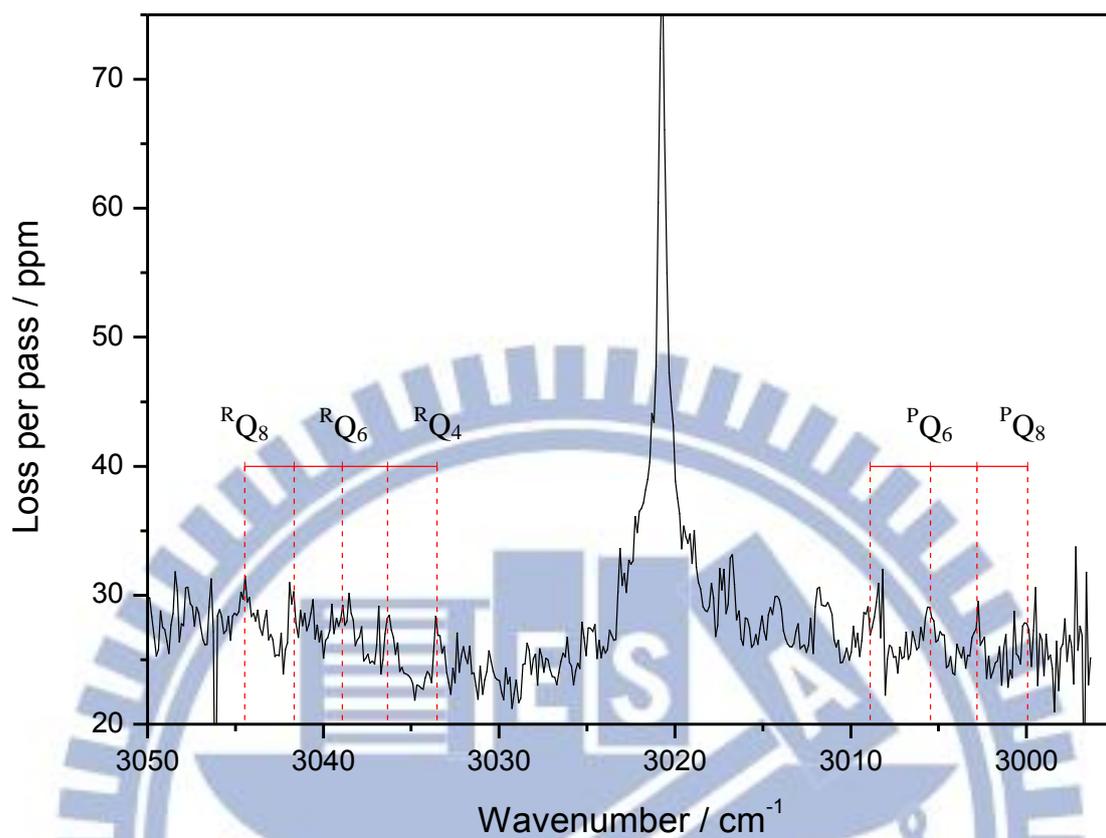


圖 4-15： $\nu_9$  譜線之指派。

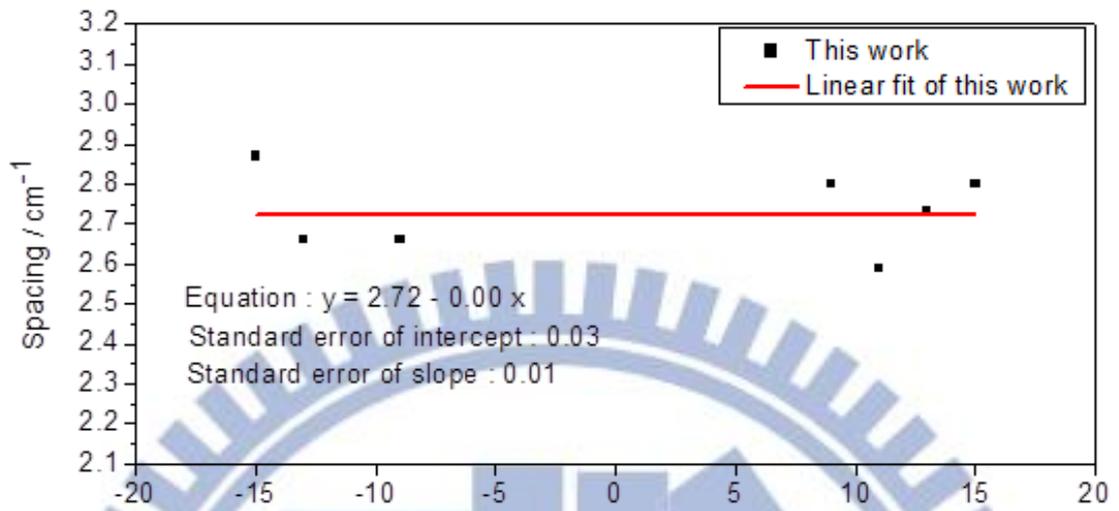


圖 4-16： $\nu_9$  的譜線間格對相鄰兩譜線的  $K''$  平方值之差值作圖，直線為線性適解之結果。

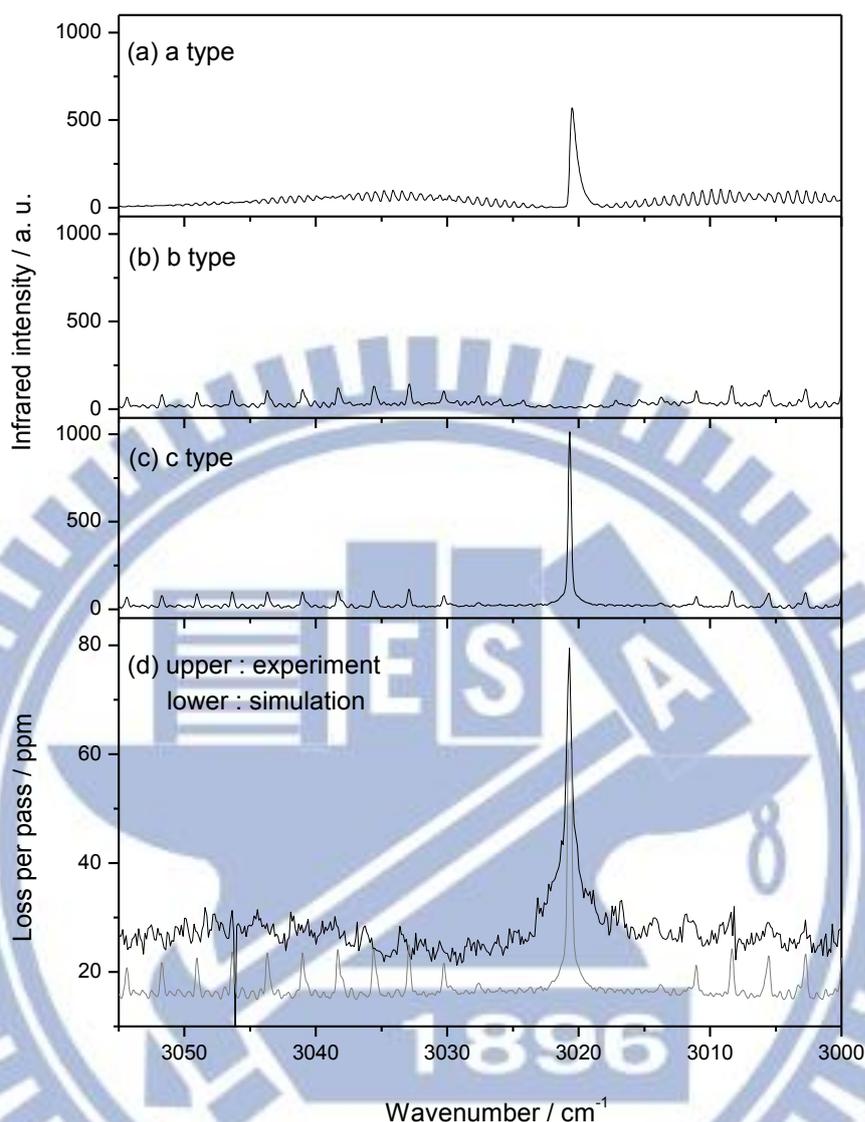


圖 4-17：  $\text{CH}_3\text{OO}$  的  $\nu_9$  之實驗光譜和模擬光譜之比較。(a)–(c)分別為 a、b 和 c 型躍遷之非對稱陀螺剛體轉子模擬光譜。根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算結果， $\nu_9$  為 c 型躍遷。(d)為實驗光譜和(c)之模擬光譜比較圖。模擬光譜之參數為： $T = 298 \text{ K}$ ， $J_{\text{max}} = 100$ ， $\Delta K_{\text{max}} = 10$ ，Gaussian width =  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ ，band origin =  $3020.7 \text{ cm}^{-1}$ ， $A'' = 1.730 \text{ cm}^{-1}$ ， $B'' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$ ， $C'' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' = 1.726 \text{ cm}^{-1}$ ， $B' = 0.379 \text{ cm}^{-1}$ ， $C' = 0.330 \text{ cm}^{-1}$ 。

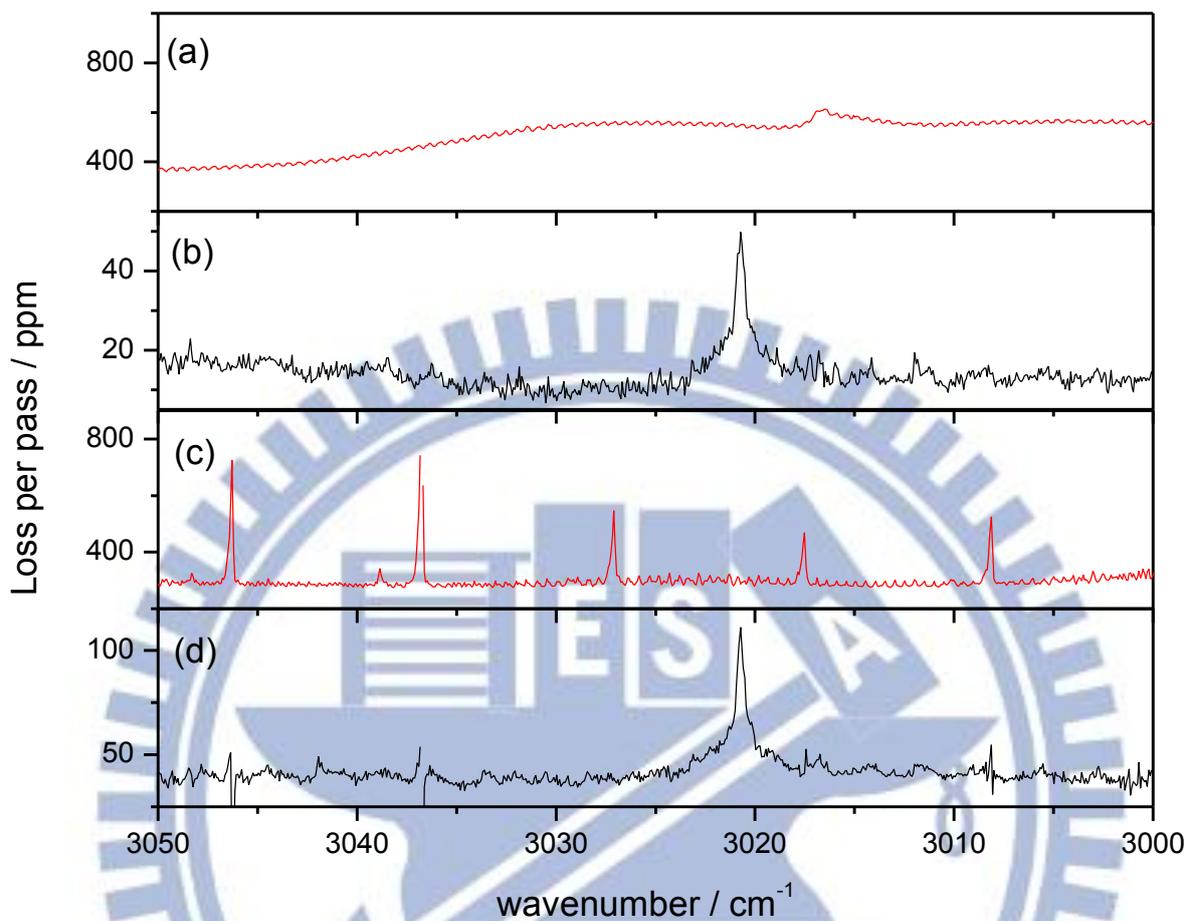


圖 4-18：(a) 150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$  ( $\sim 1/500$ ) 混合樣品之吸收光譜。(b) 以波長為 193 nm 的雷射光照射(a)之混合樣品所得之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜。(c) 150 Torr 的  $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$  ( $\sim 1/500$ ) 混合樣品之吸收光譜。(d) 以波長為 248 nm 的雷射光照射(c)之混合樣品所得之  $\text{CH}_3\text{OO}$  光譜。溫度為 298 K，光譜解析度為  $0.14 \text{ cm}^{-1}$ 。

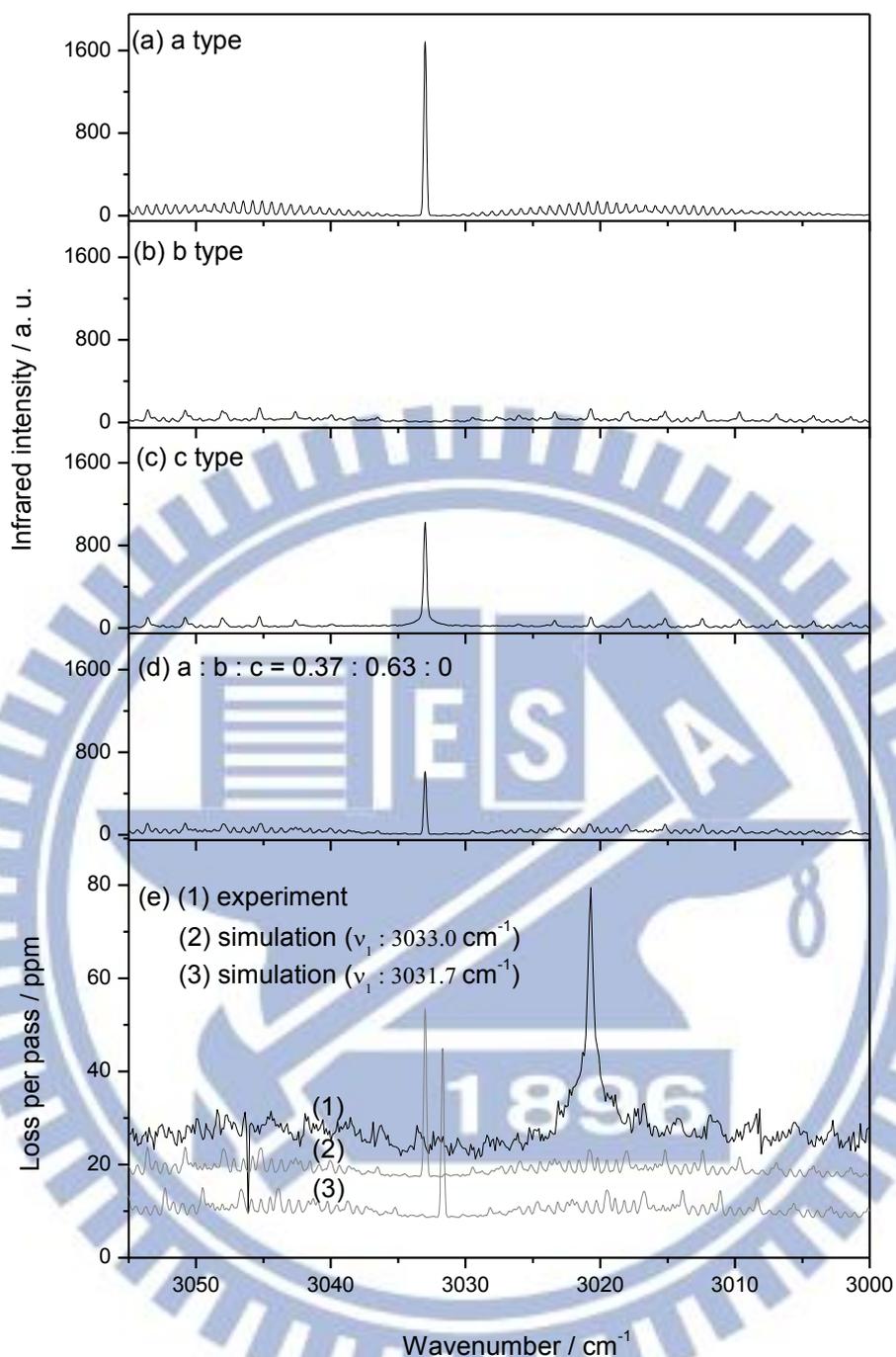


圖 4-19：CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_1$  之模擬光譜。(a)–(d) 分別為 a、b 和 c 型和混成躍遷之非對稱陀螺剛體轉子模擬光譜。(e) 為 (1) 實驗光譜和 (2) (d) 之模擬光譜 (band origin = 3033.0 cm<sup>-1</sup>) 和 (3) (d) 之模擬光譜向低波數平移 1.3 cm<sup>-1</sup> (band origin = 3031.7 cm<sup>-1</sup>) 之比較圖。模擬光譜之參數為：T = 298 K,  $J_{\max}=100$ ,  $\Delta K_{\max}=10$ , Gaussian width = 0.14 cm<sup>-1</sup>,  $A'' = 1.730$  cm<sup>-1</sup>,  $B'' = 0.379$  cm<sup>-1</sup>,  $C'' = 0.330$  cm<sup>-1</sup>,  $A' = 1.730$  cm<sup>-1</sup>,  $B' = 0.379$  cm<sup>-1</sup>,  $C' = 0.330$  cm<sup>-1</sup>。

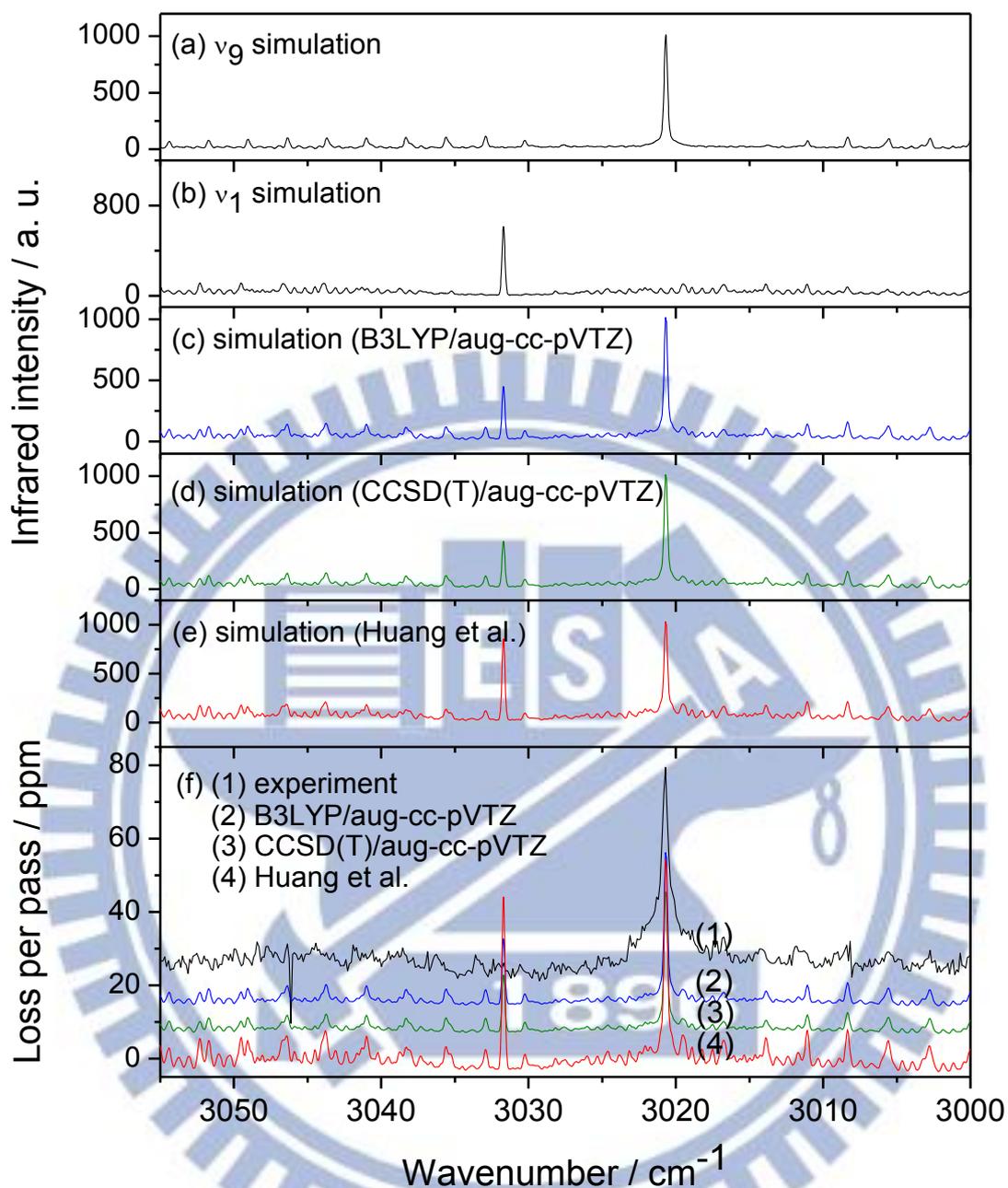


圖 4-20：(a) CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_9$  之模擬光譜。(b) CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_1$  之模擬光譜。(c)–(e) 為  $\nu_9$  和  $\nu_1$  之模擬光譜疊加之結果。其中  $\nu_9$  和  $\nu_1$  的相對強度分別參考 (c)B3LYP/aug-cc-pVTZ、(d)CCSD(T)/aug-cc-pVTZ[10]和(e)黃登瑞等人[4]之結果。 $\nu_9$  和  $\nu_1$  的模擬光譜參數同圖 4-17 和圖 4-19(band origin = 3031.7 cm<sup>-1</sup>)。

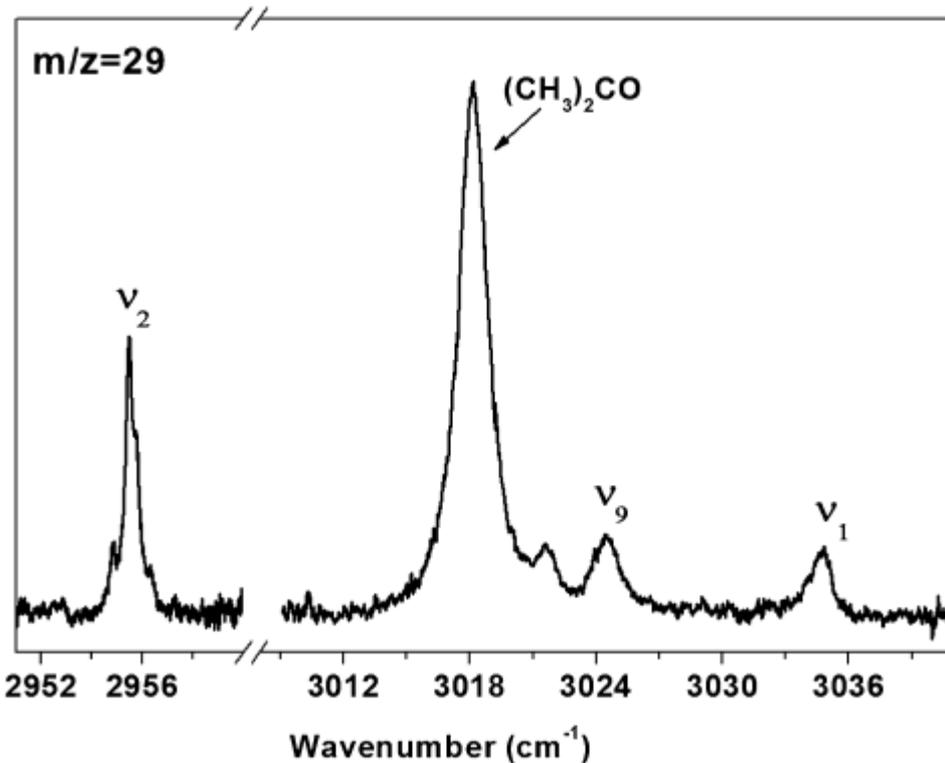


圖 4-21：CH<sub>3</sub>OO 在 He 奈米液滴環境下，於 C-H 伸展振動模光區的吸收光譜。CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  和  $\nu_9$  分別位在  $3034.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $2955.5\text{ cm}^{-1}$  和  $3024.5\text{ cm}^{-1}$ 。摘自文獻[10]。

表 4-1：文獻中理論計算得到的 CH<sub>3</sub>OO 振動頻律，和吾人利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算的 CH<sub>3</sub>OO 非簡諧振動頻律，以及各實驗組觀測到振動模吸收位置之比較。振動頻律之單位為 cm<sup>-1</sup>。括號內之數字為紅外吸收強度，單位為 km mol<sup>-1</sup>。

mode	$\nu_1$ (a')	$\nu_2$ (a')	$\nu_9$ (a'')	reference
description	CH <sub>3</sub> antisym. stret.	CH <sub>3</sub> sym. stret.	CH <sub>2</sub> antisym. stret.	
method	harmonic frequency			
B3LYP/aug-cc-pVTZ	3150 (7.5)	3050(14.4)	3137(10.2)	Huang <i>et al.</i> [4]
B3LYP/aug-cc-pVDZ	3166	3052	3152	Blanksby <i>et al.</i> [5] Fu <i>et al.</i> [6]
B3LYP/6-311G(d, p)	3156	3049	3140	Zhu <i>et al.</i> [7]
B3LYP/6-31G(d)	3181	3075	3168	Janoschek <i>et al.</i> [8]
MP2/6-311G(2d,2p)	3241	3114	3212	Feria <i>et al.</i> [9]
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	3168 (9.0)	3061(16.8)	3159(13.1)	Morrison <i>et al.</i> [10]
method	anharmonic frequency			
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	3022 (7.7)	2956(17.4)	3011(12.6)	Morrison <i>et al.</i> [10]
B3LYP/aug-cc-pVTZ	3004 (7.5)	2982(14.4)	2992(10.2)	this work
environment	experiments			
Ar Matrix		2968 <sup>b</sup>		Ase <i>et al.</i> [11]
Ar Matrix	3032	2954	3024	Nandi <i>et al.</i> [12]
gas phase	3033 (40) <sup>a</sup>	2954(100) <sup>a</sup>	3020(28) <sup>a</sup>	Huang <i>et al.</i> [4]
He nanodroplet	3034.7	2955.5	3024.5	Morrison <i>et al.</i> [10]

a 紅外吸收強度為各吸收峰之積分面積相對於  $\nu_2$  之積分面積(定為 100)的比例。

b 論文中列為  $\nu_9$ ，但實際上應為  $\nu_2$ 。

表 4-2：利用 B3LYP 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數計算 CH<sub>3</sub>OO 的振動激態與基態之轉動常數，和修正後的振動激態轉動常數之比較。校正後的振動激態轉動常數是將 Endo 研究組的振動基態轉動常數乘上 aug-cc-pVTZ 得到的振動激態與基態之轉動常數比例，用以得到較精確之振動激態轉動常數。轉動常數之單位為 cm<sup>-1</sup>。

mode	approx. mode description	calculated values	A'/A" (calculated values)	corrected rotational constants in the vibrationally excited state ( v=1 )
	equilibrium	A"=1.7665, B"=0.3763, C"=0.3299		
	ground state	A"=1.7672, B"=0.3716, C"=0.3262		
v <sub>1</sub> (a')	CH <sub>3</sub> antisymmetric stretch	A' =1.7670, B' =0.3716, C' =0.3263	A'/A"=0.9999, B'/B"=1.0000, C'/C"=1.0001	A'=1.7298, B'=0.3790, C'=0.3300
v <sub>2</sub> (a')	CH <sub>3</sub> symmetric stretch	A' =1.7630, B' =0.3715, C' =0.3262	A'/A"=0.9976, B'/B"=0.9997, C'/C"=0.9999	A'=1.7258, B'=0.3789, C'=0.3300
v <sub>9</sub> (a'')	CH <sub>2</sub> antisymmetric stretch	A' =1.7626, B' =0.3717, C' =0.3263	A'/A"=0.9974, B'/B"=1.0002, C'/C"=1.0003	A'=1.7255, B'=0.3791, C'=0.3301

\* Endo's experimental value[13] : A" = 1.730, B" = 0.379, C" = 0.330.

表 4-3： $\nu_2$  水平躍遷譜線的 P 分枝，各個  $J''$  值之觀測譜線位置、譜線間距和計算之譜線位置的比較。計算之譜線位置為將  $\nu_2$  躍遷原點( $2953.40 \text{ cm}^{-1}$ )和圖 4-10 (a)的平均譜線間距( $\bar{B}' + \bar{B}'' = 0.72 \text{ cm}^{-1}$ )代入簡化之(4-5)式(省略  $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''^2$  項)。譜線位置之單位為  $\text{cm}^{-1}$ 。

P branch				
$J''$	observed lines	observed spacing	calculated lines	obs.-cal.
0	2953.40		2953.40	
1			2952.65	
2			2951.91	
3			2951.16	
4			2950.41	
5			2949.66	
6	2948.89	0.62	2948.92	-0.03
7	2948.27	0.70	2948.17	0.10
8	2947.57	0.63	2947.42	0.15
9	2946.94	0.99	2946.68	0.26
10	2945.95	0.76	2945.93	0.02
11	2945.19	0.70	2945.18	0.01
12	2944.49	0.78	2944.43	0.06
13	2943.71	0.83	2943.69	0.02
14	2942.88	0.71	2942.94	-0.06
15	2942.17	0.62	2942.19	-0.02
16	2941.55		2941.45	0.10

表 4-4： $\nu_2$  水平躍遷譜線的 R 分枝，各個  $J''$  值之觀測譜線位置、譜線間距和計算之譜線位置的比較。計算之譜線位置為將  $\nu_2$  躍遷原點( $2953.40 \text{ cm}^{-1}$ )和圖 4-10(b)的平均譜線間距( $2\bar{B}' = 0.71 \text{ cm}^{-1}$ )代入簡化之(4-6)式(省略 $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''(J'' + 1)$ 項)。譜線位置之單位為  $\text{cm}^{-1}$ 。

R branch				
$J''$	observed lines	observed spacing	calculated lines	obs.-cal.
0	2953.40		2953.40	0.00
1			2954.11	
2			2954.83	
3			2955.54	
4			2956.26	
5			2956.97	
6			2957.68	
7			2958.40	
8	2959.20	0.72	2959.11	0.09
9	2959.92	0.67	2959.83	0.09
10	2960.59		2960.54	0.05
11			2961.25	
12	2962.19	0.64	2961.97	0.22
13	2962.83		2962.68	0.15
14	2963.45	0.84	2963.40	0.05
15	2964.29	0.71	2964.11	0.18
16	2965.00	0.77	2964.82	0.18
17	2965.77	0.76	2965.54	0.23
18	2966.53	0.70	2966.25	0.28
19	2967.23	0.63	2966.97	0.26
20	2967.86	0.70	2967.68	0.18
21	2968.56		2968.39	0.17

表 4-5：CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_2$  垂直躍遷譜線之指派，譜線間格和譜線躍遷之公式，以及利用公式求得之譜線位置。 $\nu_2$  為躍遷原點  $2953.40 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' - B'$  和  $(A' - B') - (A'' - B'')$  為圖 4-12 之分析結果，分別為  $1.18 \text{ cm}^{-1}$  和  $-0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。單位為  $\text{cm}^{-1}$ 。

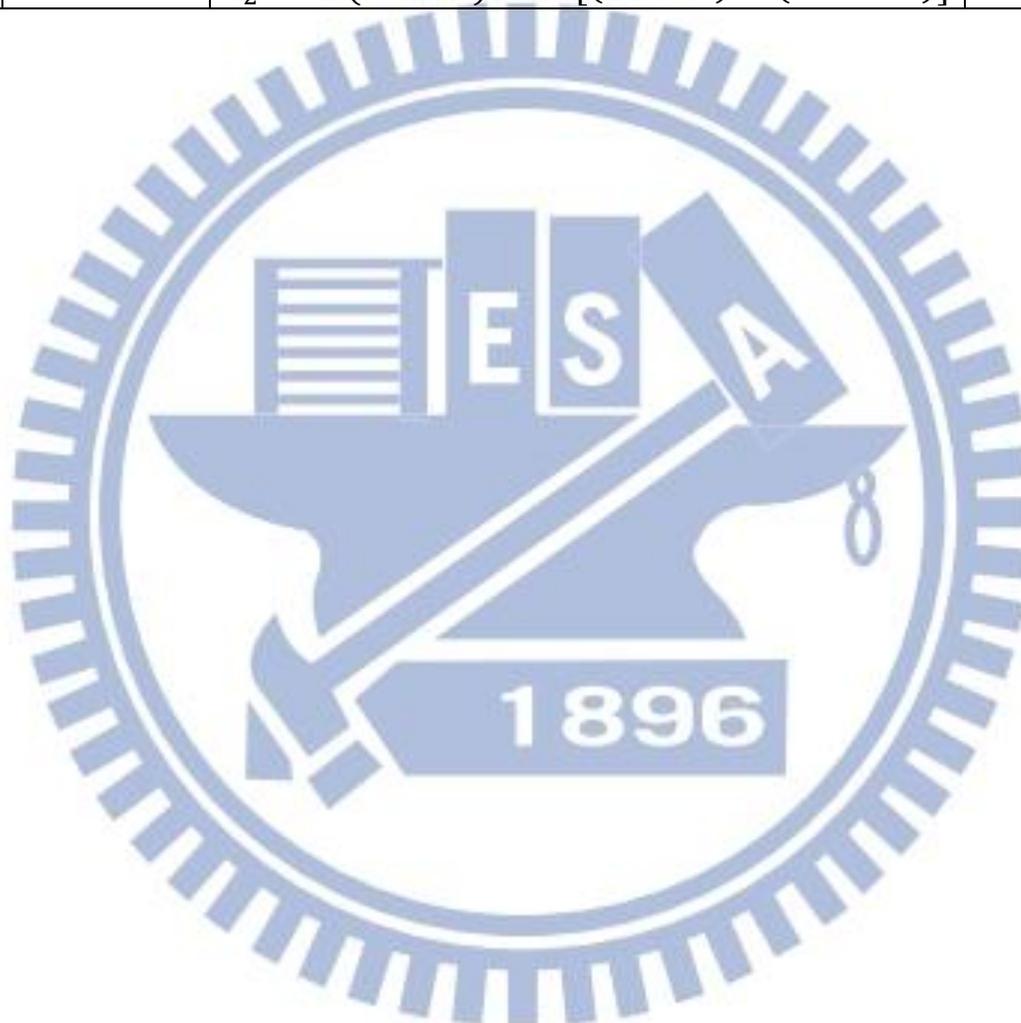
assignment	observed lines	observed spacing	formula	calculated lines	obs.-cal.
<sup>P</sup> Q <sub>6</sub>	2939.66	2.51	$\nu_2 - 11(A' - B') + 36[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2940.01	-0.35
<sup>P</sup> Q <sub>5</sub>	2942.17	2.32	$\nu_2 - 9(A' - B') + 25[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2942.51	-0.34
<sup>P</sup> Q <sub>4</sub>	2944.49	2.45	$\nu_2 - 7(A' - B') + 16[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2944.97	-0.48
<sup>P</sup> Q <sub>3</sub>	2946.94	2.38	$\nu_2 - 5(A' - B') + 9[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2947.41	-0.47
<sup>P</sup> Q <sub>2</sub>	2949.32	2.37	$\nu_2 - 3(A' - B') + 4[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2949.83	-0.51
<sup>P</sup> Q <sub>1</sub>	2951.69	2.39	$\nu_2 - 1(A' - B') + 1[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2952.21	-0.52
<sup>R</sup> Q <sub>0</sub>	2954.08	2.31	$\nu_2 + 1(A' - B')$	2954.57	-0.49
<sup>R</sup> Q <sub>1</sub>	2956.39	2.31	$\nu_2 + 3(A' - B') + 1[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2956.91	-0.52
<sup>R</sup> Q <sub>2</sub>	2958.70	2.30	$\nu_2 + 5(A' - B') + 4[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2959.22	-0.52
<sup>R</sup> Q <sub>3</sub>	2961.00		$\nu_2 + 7(A' - B') + 9[(A' - B') - (A'' - B'')]$	2961.50	-0.50

表 4-6：CH<sub>3</sub>OO 的  $\nu_9$  垂直躍遷譜線之指派，譜線間格和譜線躍遷之公式，以及利用公式求得之譜線位置。 $\nu_2$  為躍遷原點  $2953.40 \text{ cm}^{-1}$ ， $A' - B'$  和  $(A' - B') - (A'' - B'')$  為圖 4-16 之分析結果，分別為  $1.36 \text{ cm}^{-1}$  和  $0 \text{ cm}^{-1}$ 。單位為  $\text{cm}^{-1}$ 。

assignment	observed lines	observed spacing	formula	calculated lines	obs.-cal.
${}^P Q_8$	2999.94	2.87	$\nu_2 - 15(A' - B') + 64[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3000.28	-0.34
${}^P Q_7$	3002.81	2.66	$\nu_2 - 13(A' - B') + 49[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3003.01	-0.20
${}^P Q_6$	3005.47	3.43	$\nu_2 - 11(A' - B') + 36[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3005.73	-0.26
${}^P Q_5$	3008.90	2.66	$\nu_2 - 9(A' - B') + 25[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3008.45	0.45
${}^P Q_4$	3011.56	2.73	$\nu_2 - 7(A' - B') + 16[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3011.17	0.39
${}^P Q_3$	3014.29*	2.66	$\nu_2 - 5(A' - B') + 9[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3013.89	0.40
${}^P Q_2$	3016.95*		$\nu_2 - 3(A' - B') + 4[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3016.62	0.33
${}^P Q_1$			$\nu_2 - 1(A' - B') + 1[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3019.34	
${}^R Q_0$			$\nu_2 + 1(A' - B')$	3022.06	
${}^R Q_1$			$\nu_2 + 3(A' - B') + 1[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3024.78	
${}^R Q_2$			$\nu_2 + 5(A' - B') + 4[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3027.51	
${}^R Q_3$			$\nu_2 + 7(A' - B') + 9[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3030.23	
${}^R Q_4$	3033.54	2.80	$\nu_2 + 9(A' - B') + 16[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3032.95	0.59
${}^R Q_5$	3036.34	2.59	$\nu_2 + 11(A' - B') + 25[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3035.67	0.67
${}^R Q_6$	3038.93	2.73	$\nu_2 + 13(A' - B') + 36[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3038.39	0.54
${}^R Q_7$	3041.66	2.80	$\nu_2 + 15(A' - B') + 49[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3041.12	0.54

${}^R Q_8$	3044.46	$\nu_2 + 17(A' - B') + 64[(A' - B') - (A'' - B'')]$	3043.84	0.62
------------	---------	---	---------	------

\*可能為  $\nu_1$  吸收譜線。



## 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* **41**, 785 (1988).
- [4] D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 7 (2007).
- [5] S. J. Blanksby, T. M. Ramond, G. E. Davico, M. R. Nimlos, S. Kato, V. M. Bierbaum, W. C. Lineberger, G. B. Ellison, and M. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9585 (2001).
- [6] H. B. Fu, Y. J. Hu, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 7 (2006).
- [7] R. Zhu, C. C. Hsu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **115**, 195 (2001).
- [8] R. Janoschek and M. J. Rossi, *Int. J. Chem. Kinet.* **34**, 550 (2002).
- [9] L. Faria, C. Gonzalez, and M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **99**, 605 (2004).
- [10] A. M. Morrison, J. Agarwal, H. F. Schaefer, and G. E. Douberly, *J. Phys. Chem. A* (2012).
- [11] P. Ase, W. Bock, and A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **90**, 2099 (1986).
- [12] S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7547 (2001).
- [13] Private communication with Prof. Y. Endo.
- [14] 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.
- [15] M. Mark Brouard, M. T. Macpherson, M. J. Pilling, J. M. Tulloch, and A. P. Williamson, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 413 (1985).
- [16] S. Hadrich, S. Hefter, B. Pfelzer, T. Doerk, P. Jauernik, and J. Uhlenbusch, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 83 (1996).
- [17] R. Perez, J. M. Brown, Y. Utkin, J. Han, and R. F. Curl, *J. Mol. Spectrosc.*

**236**, 151 (2006).

[18] J.-X. Han, Y. G. Utkin, H.-B. Chen, L. A. Burns, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* **117**, 6538 (2002).

[19] J. Han, S. Hu, H. Chen, Y. Utkin, J. M. Brown, and R. F. Curl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3725 (2007).

[20] G. M. P. Just, A. B. McCoy, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **127**, 11 (2007).

[21] X. Wang and D. S. Perry, *J. Chem. Phys.* **109**, 10795 (1998).

[22] H. H. Nielsen, *Phys. Rev.* **40**, 445 (1932).

