

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

利用步進式掃描傅式轉換紅外光譜法
研究氣態 CH_3OO 的紅外吸收光譜

Infrared absorption spectra of gaseous CH_3OO detected with
step-scan Fourier-transform infrared spectroscopy

研究生：徐國翔 (Kuo-Hsiang Hsu)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國一百零二年七月

d 利用步進式掃描傅式轉換紅外光譜法

研究氣態 CH_3OO 的紅外吸收光譜

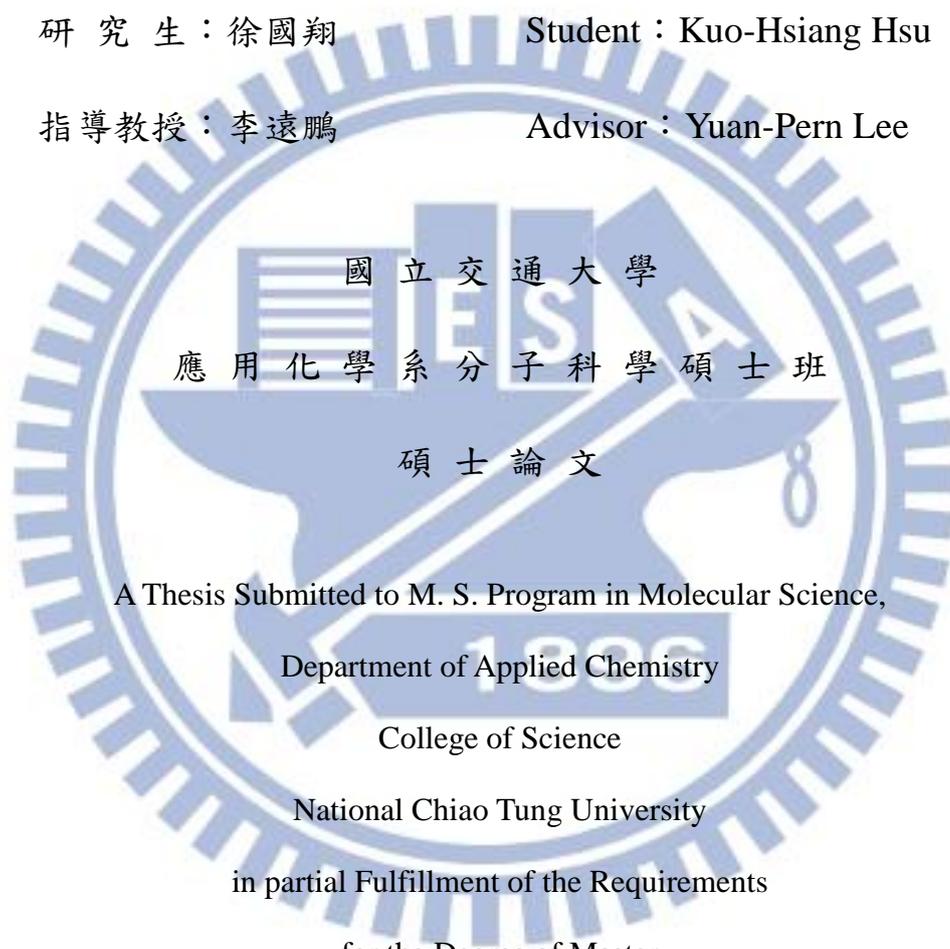
Infrared absorption spectra of gaseous CH_3OO detected with
step-scan Fourier-transform infrared spectroscopy

研究生：徐國翔

Student : Kuo-Hsiang Hsu

指導教授：李遠鵬

Advisor : Yuan-Pern Lee



A Thesis Submitted to M. S. Program in Molecular Science,

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

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

摘要

本實驗利用波長 193 nm 的雷射光解流動的 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 混和氣體及波長 248 nm 的雷射光解流動的 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ 混和氣體，並利用步進式掃描時域解析傅式轉換紅外光譜法搭配多重反射之 White cell 偵測共同之瞬態產物 CH_3OO 之紅外吸收光譜。吾人觀測到於 3023.3 cm^{-1} 、 2954.3 cm^{-1} 、 1456.7 cm^{-1} 、 1182.4 cm^{-1} 、 1118.0 cm^{-1} 、 910.7 cm^{-1} 、 3021.4 cm^{-1} 和 1440.9 cm^{-1} 之吸收峰依序指派為 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_5 、 ν_6 、 ν_7 、 ν_9 和 ν_{10} 之振動模吸收，與黃登瑞等人所觀測於氣態下之 CH_3OO 紅外光譜所得之最大差異不超過 0.25 %。此結果亦和 Nandi 等人於 Ar 間質環境下得到之結果平均差異小於 1 % 和 Morrison 等人於 He 奈米液滴環境下之觀測 ν_1 、 ν_2 、 ν_9 高解析光譜之差異最大不超過 0.1 %。與 B3LYP/aug-cc-pVTZ 非簡諧計算值平均差異於 3 % 以內。吾人以近似陀螺對稱分子之模式分析 CH_3OO 的轉動譜線結構而得振動基態之轉動常數，與 Endo 實驗組以微波測量之結果差異為 5 %。此外，吾人根據 Just 等人計算 CH_3OO 之 C - O 單鍵內轉能障，並以 PGOPHER 軟體模擬 ν_2 振動模與 ν_{12} 振動模之熱譜帶躍遷。 ν_2 振動模模擬光譜之轉動譜線與實驗值吻合，但對於 ν_2 振動模 Q 分枝結果並不一致。透過內轉動振動模之熱譜帶躍遷模擬後，吾人認為內轉動對於 CH_3OO 振動模紅外吸收光譜之貢獻是不可忽略的。

Abstract

Methylperoxy (CH_3OO), the simplest alkylperoxy radical, is an important intermediate in the oxidation of methane both in the atmosphere^{1,2} and under combustion conditions³. In this work, CH_3OO radical were produced by irradiation of a flowing mixture of CH_3I and O_2 with KrF excimer laser at 248 nm. A step-scan time-resolved Fourier-transform spectrometer coupled with a multipath White cell was employed to record temporally resolved IR absorption spectra of reaction intermediate. Previously⁴, transient absorption bands with origins at 3032.3, 2954.3, 1456.7, 1182.6, 1118.1, 3021.4, and 1440.9 cm^{-1} are assigned ν_1 - ν_3 , ν_5 - ν_6 , ν_9 and ν_{10} modes of CH_3OO , respectively. Recently, ν_7 band is observed with origin at 910.7 cm^{-1} . Besides, higher resolution spectra are obtained by irradiation of a flowing mixture of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ and O_2 with ArF excimer laser at 193 nm, so that rotational constants are available by using near prolate approximation model. The rotational contours of IR spectra of CH_3OO , simulated based on ratios of predicted rotational parameters for the upper and lower states and on experimental rotational parameters of the ground state, agree satisfactorily with experimental results; the mixing ratios of a-, b-, and c-types of rotational structures were evaluated based on the direction of dipole derivatives predicted quantum chemically. Since the contribution of torsional splitting is non-negligible, we apply hot band transition to simulate ν_2 band. Though the result does not perfectly match, Q branch of ν_2 band improves quite a lot.

¹ G. Salisbury, A. R. Rickard, P. S. Monks, B. J. Allan, S. Bauguitte, S. A. Penkett, N. Carslaw, A. C. Lewis, D. J. Creasey, D. E. Heard, P. J. Jacobs, and J. D. Lee, *J. Geophys. Res.*, [Atmos.] 106, 12669(2001), and references therein.

² G. S. Tyndall, R. A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara, and T. J. Wallington, *J. Geophys. Res.*, [Atmos.] 106, 12157 (2001), and references therein

³ G. S. Tyndall, R. A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara, and T. J. Wallington, *J. Geophys. Res.*, [Atmos.] 106, 12157 (2001), and references therein

⁴ D. R. Huang, L. K. Chu, and Y. P. Lee *J. Chem. Phys.* 127, 234318 (2007)

目錄

摘要	i
第一章 緒論	1
參考資料	12
第二章 實驗原理和技術	14
2.1 傅式轉換紅外光譜法	14
2.2 麥克生干涉儀之基本原理與傅式轉換之關係	15
2.2.1 麥克生干涉儀原理	15
2.2.2 傅式轉換	16
2.2.3 削足函數	17
2.2.4 相位校正	20
2.2.5 取樣方式	22
2.3 FTIR 的優點	23
2.3.1 多重波長優點	23
2.3.2 高光通量優點	24
2.3.3 波數準確優點	24
2.3.4 高解析度優點	24
2.3.5 抑制散射光	25
2.4 步進式掃描時間解析傅式轉換紅外光譜法	25
2.4.1 工作原理	25
2.4.2 跳點取樣	26
2.4.3 數據擷取原理	28
參考資料	40
第三章 實驗裝置、步驟與參數設定	41
3.1 實驗裝置	41
3.1.1 光解雷射系統	41
3.1.2 步進式掃描傅式轉換紅外譜儀	41

3.1.3	反應系統	42
3.1.4	數據擷取與儀器時序控制系統	43
3.2	實驗條件	46
3.2.1	光解效率評估	46
3.3	實驗前準備工作	51
3.3.1	反應槽中 White cell 對正	51
3.3.2	更換偵測器	52
3.3.3	移動鏡穩定時間量測	54
3.3.4	光解雷射出光延遲時間量測	56
3.4	參數設定	57
3.4.1	連續式掃描模式參數設定	57
3.4.2	步進式掃描模式參數設定	58
3.4.3	手動操作傳式轉換	60
	參考資料	71
第四章	結果與討論	72
4.1	理論計算	72
4.2	反應途徑討論	73
4.3	對稱陀螺剛體轉子(symmetric top rigid rotor)模型	76
4.4	實驗光譜指派和比較	78
4.4.1	ν_9 振動模的分析	83
4.4.2	ν_2 振動模的分析	84
4.4.3	內轉動振動模(torsional mode)分析	86
4.4.4	ν_1 振動模的討論	87
4.5	結論	89
	參考資料	120

圖目錄

圖 1-1	甲烷光氧化的反應機構[5]	9
圖 2-2	不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉圖譜(左側)	31
圖 2-3	(a) 匣式截斷函數傅式轉換後之圖譜 $f(\tilde{\nu})$ ，其波形為 sinc 函數	32
圖 2-4	干涉圖譜之取樣示意圖。實驗擷取單邊之 N 點干涉圖譜，並以零光程差點為中心，相位校正時，左右各取 n 個點數以進行相位校正。	33
圖 2-5	混疊示意圖	34
圖 2-6	干涉圖譜及其對應之傳統光譜。(A)連續波長的紅外光源；(B) 氦氖雷射；(C) 連續白光光源。	35
圖 2-7	氦氖雷射之干涉圖譜。圖中實心方格為零光程差點，實心圓點為零交叉點。	36
圖 2-8	步進式掃描時間解析傅式轉換光譜之數據擷取示意圖	37
圖 2-9	由 AC/DC 耦合擷取之信號導出時間解析吸收度差異譜 ($\Delta A_t(\bar{\nu})$) 之步驟。	38
圖 3-1	實驗儀器架設圖	62
圖 3-2	反應槽簡圖	63
圖 3-3	White cell 工作示意圖	64
圖 3-4	Vertex 80v 進行時間解析紅外吸收光譜儀器時序控制圖(DC)	65
圖 3-5	Vertex 80v 進行時間解析紅外吸收光譜儀器時序控制圖(AC)	66
圖 3-6	類比/數位轉換器之辨識晶片排線比較圖	67
圖 3-7	連續模式下 TA 鏡之氦氖雷射訊號	68
圖 3-8	移動鏡穩定時間測量圖	69
圖 3-9	觸發雷射後雷射延遲時間測量	70
圖 4-1	利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算 CH ₃ OO 的最佳幾何結構。	90
圖 4-2	利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 CH ₃ OO 的 12 個振動模。	91
圖 4-3	800 – 3800 cm ⁻¹ 光區所測得之 CH ₃ OO 光譜及對前驅物 CH ₃ I 之吸收光譜	93
圖 4-4	800 – 970 cm ⁻¹ 光區所測得之 CH ₃ OO 光譜及對前驅物 CH ₃ I 之吸收光譜修正	94
圖 4-5	ν_7 振動模之模擬光譜	95
圖 4-6	1080 – 1230 cm ⁻¹ 光區所測得之 CH ₃ OO 光譜及前驅物 CH ₃ I 之吸收光譜	96
圖 4-7	ν_5 、 ν_6 振動模之模擬光譜	97
圖 4-8	1360 – 1520 cm ⁻¹ 光區所測得之 CH ₃ OO 光譜及對前驅物 CH ₃ I 之吸收光譜修正	98
圖 4-9	ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 振動模之模擬光譜	99

圖 4-10	ν_3 、 ν_4 振動模之模擬光譜	100
圖 4-11	ν_{10} 振動模之模擬光譜	101
圖 4-12	以 248 nm 雷射光解 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ 之光譜並於 $2900 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ 光區觀測 CH_3OO 之光譜及對前驅物 CH_3I 之吸收光譜修正	102
圖 4-13	以 193 nm 雷射光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ ($\sim 1/60$) 之光譜並於 $2900 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ 光區觀測 CH_3OO 光譜及對前驅物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之吸收光譜修正	103
圖 4-14	ν_9 振動模長柱形陀螺近似之能階指派	104
圖 4-15	ν_9 振動模 $\Delta(K'' 2)$ 對波數變化圖	105
圖 4-16	ν_2 振動模長柱形陀螺近似之能階指派	106
圖 4-17	ν_2 振動模基態轉動量子數 J'' 對波數及譜線間隔之變化圖	107
圖 4-18	ν_9 振動模之模擬光譜	108
圖 4-19	ν_2 振動模之模擬光譜	109
圖 4-20	ν_{12} 振動模之內轉動能障計算圖	110
圖 4-21	ν_2 及含 ν_{12} 振動模熱譜帶之躍遷模擬光譜	111
圖 4-22	ν_1 振動模之光譜指派	112
圖 4-23	ν_1 振動模之模擬光譜	113

表目錄

表 1-1	CH ₃ OO 之低溫與常溫實驗與理論計算振動模譜線結果比較表	11
表 2-1	常用之削足函數(apodization function)之削足效果與主峰半高寬之比較。 ..	39
表 4-1	CH ₃ OO 振動頻率之理論計算和實驗值之比較表	114
表 4-2	利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算 CH ₃ OO 的振動激態($v_i = 1$)與基態($v = 0$)轉動常數之比例及激態轉動常數之修正值	115
表 4-3	ν_9 振動模垂直躍遷譜線之指派、譜線間距和理論預測比較表	116
表 4-4	ν_2 之 P、R 分枝譜線位置、譜線間距和理論計算比較表.....	118
表 4-5	ν_2 及 ν_{12} 振動模之熱譜帶躍遷模擬光譜參數表	119

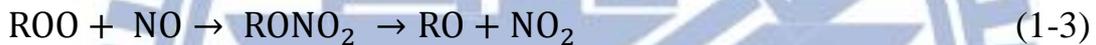


第一章 緒論

過氧化物自由基($\text{ROO}\cdot$ ，其中 R 表烷基團或醯基團)是對流層(troposphere)中碳氫化合物氧化的前期產物[1、2、3]。碳氫化合物 RH 與 OH 等具強氧化力之自由基和碰撞，經過擷氫反應後，產生的有機自由基($\text{R}\cdot$)會很快地與大氣中的氧氣進行三體反應而形成過氧化物自由基[1]。



過氧化物自由基和 NO 反應後產生之 NO_2 ，其受紫外光照射後產生之氧原子會進一步與 O_2 反應形成臭氧(O_3)：

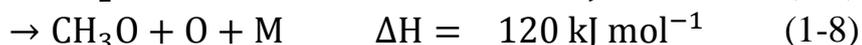
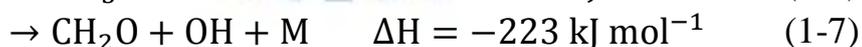


由於 NO 和碳氫化合物為燃燒後之重要產物，因此反應式(1-3)至式(1-5)將導致工業區中煙霧(smog)的形成[5]，此乃都市空氣污染的元兇之一。而本次實驗觀測之過氧甲基自由基($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$)是有機過氧自由基中結構最簡單者，為對流層和平流層(stratosphere)中甲烷消耗之重要中間體，如圖 1-1 所示 [5]。

近年來對於過氧甲基研究非常多。就理論方面，Walch[6]利用 CASSCF/ICCI 方法搭配 ANO 基底函數研究 CH_3 和 O_2 的反應位能面。他們發現 CH_3 和電子激態為 $^1\Delta_g$ 之 O_2 反應生成 $^2A'$ 態的 $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ ，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 H₂CO。而 CH₃ 和電子激態為 $^3\Sigma_g^-$ 之 O₂ 生成 $^2A''$ 態的 CH₃OO，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 CH₃OO 仍可經位能面交叉(curve crossing)通到 $^2A'$ 態 CH₃OO 的位能曲面，進而斷 O-O 鍵產生 H₂CO + OH。Jafri 和 Phillips[7] 利用擬二級組態作用法(pseudo-second-order configuration interaction)計算出 CH₃OO 的 C-O 和 O-O 鍵的平衡鍵長分別為 1.454 Å 和 1.355 Å，以及 CH₃OO 斷 C-O 鍵生成 CH₃ + O₂ 的解離能為 194 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 87 kJ mol⁻¹(7267 cm⁻¹)。他們由位能圖推測 CH₃OO 的第一電子激發態 \tilde{A}^2A' 是束縛態，也指出 CH₃OO 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。CH₃OO 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 CH₃O + O。

甲基與氧氣作用的主要途徑有三種：



其中反應式(1-6)為無能障之三體反應(termolcular reaction)，形成 CH₃OO 後放熱 129.3 kJ mole⁻¹[8]，其反應速率隨總壓而變。若 CH₃OO 擁有大於 57 kJ mole⁻¹ 之內能，則可越過能障進行反應式(1-7)生成 CH₂O和OH[6]。若反應物具有 120 kJ mole⁻¹ 以上的能量則會發生反應式(1-8)，生成 CH₃O 和 O[9]。

此外 Zhu 等人[10]利用 RRKM 理論計算出在大氣 壓力下，溫度 1500 K 內，反應式(1-6)產生 CH_3OO 為 $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ 反應之主要途徑。當溫度提升後，反應式(1-7)和反應式(1-8)逐漸變得重要，且二者相互競爭。他們預測溫度於 2000 K 以內，主要進行反應式(1-7)產生 $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ ，其反應速率常數約為 $k_7 = 1.14 \times 10^{-22} T^{2.86} \times \exp(-5120/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，當溫度超過 2000 K 時，反應式(1-8)之產物 $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 的生成比例逐漸增加，其反應速率常數約為 $k_8 = 1.01 \times 10^{-16} T^{1.54} \times \exp(-13280/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (適用溫度為 1000 - 3000 K)。此外該研究亦指出熱力學上最穩定的產物為 $\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ ，反應熱為 $-351.0 \text{ kJ mole}^{-1}$ ，但因為反應物需要越過的能障高達 200 kJ mol^{-1} ，故以動力學觀點而言，該反應較難進行。

在實驗方面，對 CH_3OO 之光譜亦有許多研究。在 1967 年，Thomas[11] 利用脈衝輻射分解 CH_3Br 產生 CH_3 自由基，並且於系統中通入大量氧氣。他在 240 nm 附近發現一寬頻(broad band)、不具結構的吸收峰，認為是 CH_3OO 之吸收。隨後 CH_3OO 於波長 200 - 300 nm 之 UV 吸收光譜也被陸續觀測到[12、13、14]。

CH_3OO 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[15]， CH_3OO 躍遷至第一電子激發態 \tilde{A}^2A' 的光譜則有明顯的結構[16-20]。Hunziker 和 Wendt[16]利用激發態的汞原子碰撞丙酮產生 CH_3 ，

再與 O₂ 反應使生成 CH₃OO。他們用相位靈敏偵測技術偵測 CH₃OO 躍遷至第一電子激發態 \tilde{A}^2A' 的光譜，並且指認出躍遷譜帶的起始點約在 7375 cm⁻¹。此外，他們亦觀測到離起始點約 120 cm⁻¹ 的 ν_{12} 振動模和 890 cm⁻¹ 的 ν_7 振動模。Pushkarsky 等人[17]利用波長 193 nm 的雷射光解丙酮與氧氣之混合物或以 248 nm 的雷射光解碘甲烷與氧氣之混合物，使產生之 CH₃ 自由基與 O₂ 反應，再以共振腔振盪衰減法得到 CH₃OO 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 \tilde{A}^2A' 激發態的轉動常數，並指認譜帶起始位置為 7382.5 ± 0.5 cm⁻¹，其吸收截面積為 2.7 × 10⁻²⁰ cm³ molecule⁻¹。此外，他們還得到了 CH₃OO 的自身反應速率常數：k = 4.9 × 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹。Blanksby 等人[18]利用光致游離 (photodetachment) 技術觀測 CH₃OO⁻ 和 CD₃OO⁻ 的光電子光譜，決定出 CH₃OO 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⁻¹)；而 CD₃OO 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⁻¹)。Fu 等人[19]利用波長 193 nm 的準分子雷射光解超音射速中的 CH₃C(O)CH₃ 或 CD₃C(O)CD₃ 與氧氣和氮氣之混合物使生成 CH₃OO 或 CD₃OO，先用一道近紅外光雷射照射噴射流使 CH₃OO 或 CD₃OO 由電子基態躍遷到第一電子激發態的各個振動態，經過約 30 ns 後，再以另一道波長 118 nm 的真空紫外光雷射使其游離成 CH₃OO⁺ 或 CD₃OO⁺。由於選用的吸收兩個光子的 CH₃OO 或 CD₃OO 有足夠內能從 CH₃OO⁺ 裂解為 CH₃⁺ 或由 CD₃OO⁺ 裂解為

CD_3^+ ，故當掃描紅外雷射波長並偵測 CH_3^+ 或 CD_3^+ 質譜訊號之改變，便可得到 CH_3OO 或 CD_3OO 的 $\tilde{A}^2A' \leftarrow \tilde{X}^2A''$ 躍遷光譜。他們分別指派 CH_3OO 和 CD_3OO 的電子躍遷譜線原點為 7381 cm^{-1} 和 7371 cm^{-1} 。此外，他們還指派了 CH_3OO 第一電子激發態 \tilde{A}^2A' 的 ν_6 振動模和 ν_7 振動模分別為 1002 cm^{-1} 、 898 cm^{-1} ，以及 CD_3OO 第一電子激發態 \tilde{A}^2A' 的 ν_3 到 ν_7 振動模。其後，本實驗室的鍾昭宇學長等人[20]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 CH_3OO 在激發態 \tilde{A}^2A' 的 ν_8 振動模和 ν_7 振動模為 378 cm^{-1} 及 887 cm^{-1} ；而對 CD_3OO 而言，除了指派 348 cm^{-1} 和 824 cm^{-1} 為激發態 \tilde{A}^2A' 的 ν_8 振動模和 ν_7 振動模為外，還指派了 ν_5 振動模和 ν_6 振動模分別為 954 cm^{-1} 、 971 cm^{-1} ，這些振動波數的指派，均和 UB3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論計算結果相近。上述各個實驗組對於 CH_3OO 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。

在微波光區的研究中，Endo 等人[21]利用傅式轉換微波光譜法觀測到 CH_3OO 之振動基態之轉動常數為 $A'' = 1.730\text{ cm}^{-1}$ ， $B'' = 0.379\text{ cm}^{-1}$ ， $C'' = 0.330\text{ cm}^{-1}$ 。

共有三個研究組在低溫條件下觀測到 CH_3OO 的紅外光譜 [22、23、24]。Ase 等人[22]熱解 CH_3I 或 CH_3NNCH_3 產生 CH_3 ， CH_3 再與 O_2/Ar (1/10) 作用，產生 CH_3OO 自由基於低溫間質中。他們觀測到 CH_3OO 之 $\nu_3 - \nu_{10}$ 振動模的吸收。Nandi[23]以二隻噴嘴交替注入由熱解 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3/\text{Ar}$ (1/100) 產生之

CH₃ 自由基和 O₂/Ar (3/20) 沉積於 20 K 低溫靶，CH₃ 與 O₂ 反應生成 CH₃OO，再以傅式轉換紅外光譜儀觀測其對偏極化紅外光之吸收光譜。他們觀測到 CH₃OO 之十個振動模，其中 $\nu_1 - \nu_8$ 為 a' 模， ν_9 、 ν_{10} 為 a'' 模，其餘之 ν_{11} 、 ν_{12} 振動模未被觀測到。此外 Ase 等人和 Nandi 等人亦偵測了 CH₃OO 之同位素 ¹³CH₃OO、CH₃O¹⁸O¹⁸、CD₃OO 之光譜，其中 Ase 等人亦有觀測 CH₃¹⁸O¹⁶O、CH₃¹⁶O¹⁸O、¹³CH₃¹⁸O¹⁸O、CD₃¹⁸O¹⁸O、CD₃¹⁸O¹⁶O、CD₃¹⁸O¹⁸O 之光譜，得到同位素之位移資訊。Morrison 等人[24]熱解 di-tert-butyl peroxide 得到 CH₃，CH₃ 再和 O₂ 反應後在 He 奈米液滴環境形成 CH₃OO，利用可調變式紅外雷射(IR-OPO)掃描其 $\nu_1(3034.7 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(2955.5 \text{ cm}^{-1})$ 及 $\nu_9(3024.5 \text{ cm}^{-1})$ 振動模之紅外吸收光譜。由於此三實驗組觀測環境皆於低溫固態或液滴下，因此無法得知轉動譜線。此外，間質環境造成的微擾使得振動譜線位置亦與氣態光譜略有差異。在氣態 CH₃OO 的研究中，本實驗室的黃登瑞等人[25]利用步進式掃描傅式紅外吸收光譜法研究 CH₃OO 於電子基態的振動模。他利用 248 nm 的雷射光光解 CH₃I 和 O₂ 之混合物，產生 CH₃OO 自由基，並且觀測到 $\nu_1 - \nu_6$ 、 ν_9 和 ν_{10} 振動模。雖然其觀測到之 ν_1 、 ν_2 、 ν_9 與 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 之振動模吸收相互重疊，仍可以藉由 SpecView 軟體模擬譜線形狀去適解得到各自的振動波數，其結果與 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論計算預測的振動波數和相對強度大致吻合。其後，本實驗室之林震洋學長[26]使用 IR-OPO 產生紅外雷射光掃描和共振腔震盪衰減光譜法測得知 ν_1 、 ν_2 、 ν_9 之高解析紅

外光譜，其振動波數分別為 3031.7 cm^{-1} 、 2953.4 cm^{-1} 和 3020.7 cm^{-1} ，並求得 ν_2 振動模之 B' 與 C' 之平均值為 0.36 cm^{-1} ， A' 為 1.71 cm^{-1} ，其結果與利用 Endo 研究組得到振動基態之轉動常數帶入理論計算得到之激態與基態之轉動常數比值，所計算之激態轉動常數比值差異於 5% 以內。本實驗室所觀測到之氣態 CH_3OO 之振動波數研究與 Ase 等人[22]、Nandi 等人[23]和 Mossison 等人[24]在低溫環境下觀測到的結果十分接近。吾人將上述各研究組之結果列於表 1-1。

CH_3OO 的自身反應(self reaction)是造成其濃度衰減的主要原因之一。

有下列三種可能的途徑：



Lightfoot 等人[27]利用閃光光解法(flash photolysis)研究 CH_3OO 在溫度 248 – 573 K 間的自身反應，測得此溫度區間下 CH_3OO 的自身反應速率常數為 $k = 1.3 \times 10^{-13} \times \exp(365/T)\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ；在溫度 298 K 時， $k = 4.4 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。反應式(1-9)和反應式(1-10)間呈現高度競爭的情形，而反應式(1-11)可忽略。此二反應分支比和溫度有關： $k_9 / (k_{10} + k_{11}) = 45 \times \exp(-1470/T)$ (適用溫度為 388–573 K)。在 2005 年的文獻回顧[28]列出。 CH_3OO 在 298 K 時的自身反應速率常數為 $k = 3.6 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，與 Lightfoot 等人的結果一致，其亦列出於 298 K 下反應分支比約為 k_9 ：

$k_{10} : k_{11} = 0.375 : 0.625 : 0$ 。

由於目前 CH_3OO 之氣態全光區($1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)紅外光譜只有黃登瑞研究過[25]，但受限於當時之儀器訊雜比，其解析度僅只有 4 cm^{-1} ，並無法清楚解析 CH_3OO 各個振動模的轉動譜線；而本實驗室之林震洋利用可調頻之紅外雷射搭配共振腔震盪衰減光譜法搭配測量 CH_3OO 之高解析紅外光譜，但受限於紅外雷射系統之掃描範圍，僅能觀測到 C-H 伸展振動模之光區，且共振腔震盪衰減光譜法波數校正不若 FTIR 精確。因此在本實驗中，吾人使用 248 nm 雷射光解 CH_3I 和 193 nm 雷射光解丙酮產生 CH_3 自由基，並與 O_2 反應生成 CH_3OO 自由基，並利用第二代的時間解析傅式轉換紅外吸收光譜儀，以測得較黃登瑞學長[25]所得更高解析度及更優訊雜比的 CH_3OO 光譜，以得到更精確之振動波數，並且希望對其轉動譜線加以解析。

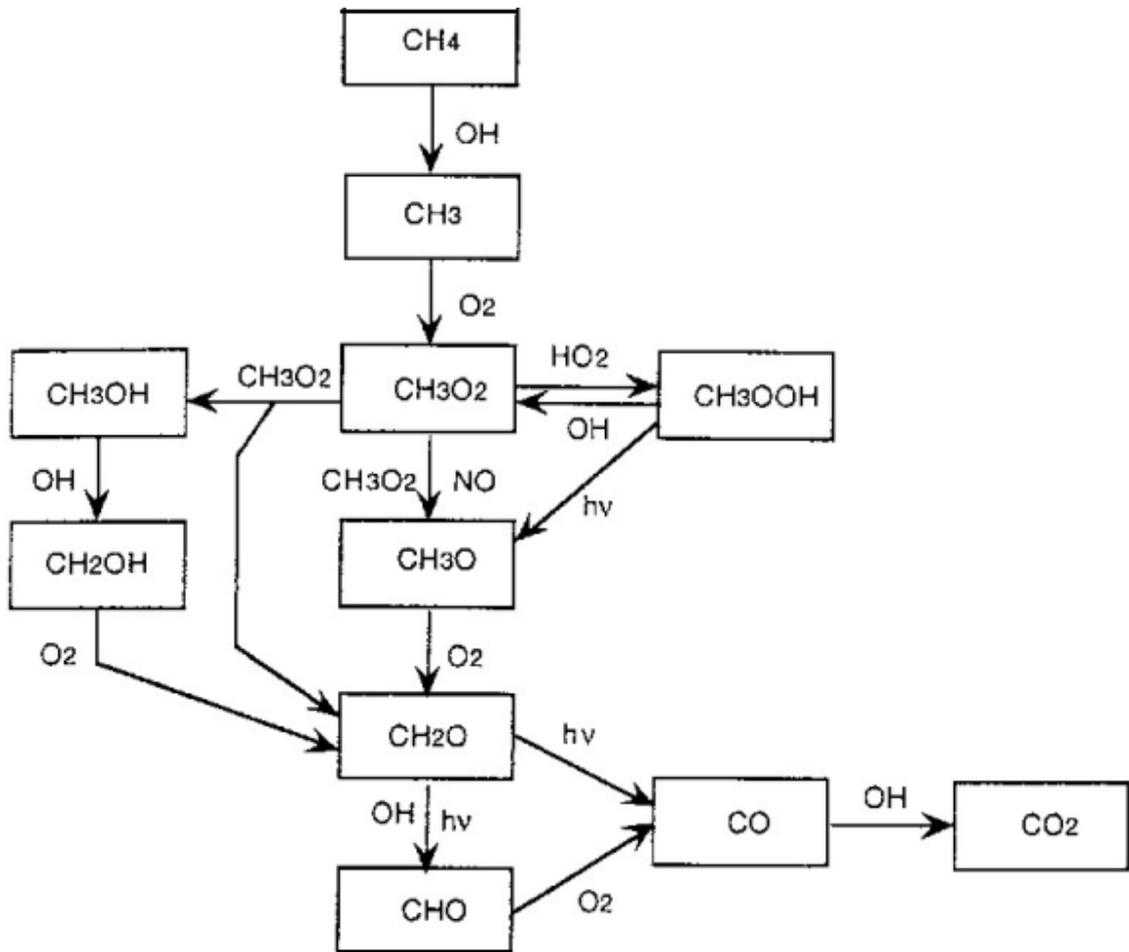


圖1-1 甲烷光氧化的反應機構[5]

表1-1 CH₃OO 之低溫與常溫實驗與理論計算振動模譜線結果比較表

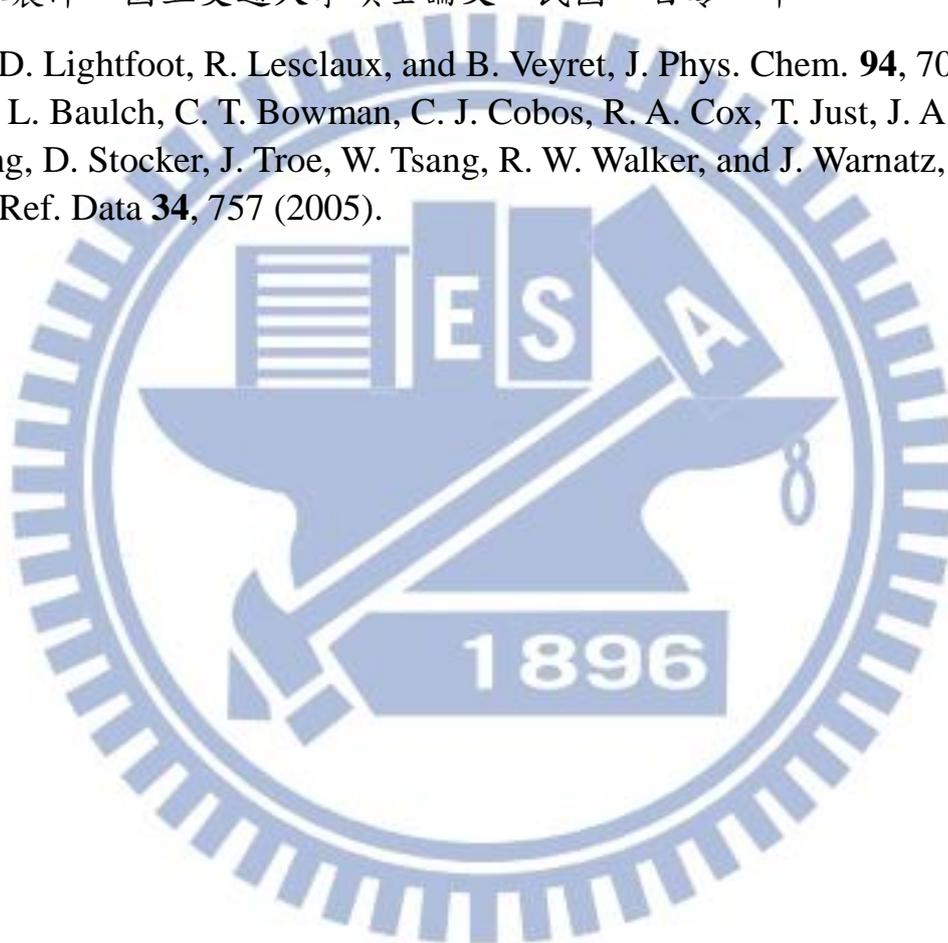
mode	mode description	Ar matrix ^a	Ar matrix ^a	He nanodroplet ^a	FTIR ^a	CRDS ^a	B3LYP/aug-cc-pVTZ ^{a,b}
v ₁	CH ₃ stretch		3032	3034.7	3033	3031.7	3150 (7.5)
v ₂	CH ₃ symmetric stretch	2968 ^a	2954	2955.5	2954	2953.4	3050 (14.4)
v ₃	CH ₃ symmetric deformation	1453	1448		1453		1483 (9.6)
v ₄	CH ₃ umbrella	1414	1410		1408		1442 (1.6)
v ₅	CH ₃ rock + OO stretch	1183	1180		1183		1216 (9.7)
v ₆	CH ₃ rock + OO stretch	1112	1109		1117		1150 (2.0)
v ₇	CH ₃ -O ₂ stretch	902	902				912 (13)
v ₈	CH ₃ -O-O bend	492	492				490 (6.5)
v ₉	CH ₃ stretch		3024	3024.5	3020	3020.7	3137 (10.2)
v ₁₀	CH ₃ antisym. deformation	1440	1434		1441		1473 (10.3)
v ₁₁	CH ₃ rock	unobserved ^c			unobserved ^c		1127 (0.8)
v ₁₂	CH ₃ torsion						134 (0.1)
reference		Ase <i>et al.</i> [22]	Nandi <i>et al.</i> [23]	Morrison <i>et al.</i> [24]	Huang <i>et al.</i> [25]	林震洋[26]	Huang <i>et al.</i> [25]

^a 單位為 cm⁻¹。 ^b 此為簡諧振動模，括弧表紅外光強度。 ^c 表示有觀測該光區卻未觀測到。

參考資料

- [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] J. R. Barker, *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific, Singapore (1995).
- [6] S. P. Walch, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 81 (1993).
- [7] J. A. Jafri and D. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2586 (1990).
- [8] I. R. Slagle and D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5342 (1985).
- [9] 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).
- [10] R. Zhu, C.-C. Hsu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **115**, 195 (2001).
- [11] J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **71**, 1919 (1967).
- [12] D. A. Parkes, D. M. Paul, C. P. Quinn, and R. C. Robson, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 425 (1973).
- [13] C. Anastasa, I. V. M. Smith, and D. Parkes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **74**, 1693 (1978).
- [14] H. Adachi and N. Basco, *Int. J. Chem. Kinet.* **14**, 1125 (1982).
- [15] E. N. Sharp, P. Rupper, and T. A. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3955 (2008).
- [16] J. E. Hunziker and H. R. Wendt, *J. Chem. Phys.* **64**, 3488 (1976).
- [17] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **112**, 10695 (2000).
- [18] 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).
- [19] H. B. Fu, Y. J. Hu, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 7 (2006).
- [20] 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).

- [21] Private communication with Prof. Y. Endo.
- [22] P. Ase, W. Bock, and A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **90**, 2099 (1986).
- [23] S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7547 (2001).
- [24] A. M. Morrison, J. Agarwal, H. F. Schaefer, and G. E. Douberly, *J. Phys. Chem. A* **116**, 5299 (2012).
- [25] D. -R. Huang, L. -K. Chu, and Y. -P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 234318 (2007).
- [26] 林震洋，國立交通大學碩士論文，民國一百零一年。
- [27] P. D. Lightfoot, R. Lesclaux, and B. Veyret, *J. Phys. Chem.* **94**, 700 (1990).
- [28] 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).



第二章 實驗原理和技術

多數分子在紅外光譜中有特徵吸收，其獨特性就如人類的指紋般，可用於分子的鑑定；若吸收強度經校正後，則可量測其濃度。分子吸收的頻率則可推測所具有之官能基(functional group)；若用適當的解析度觀測分子，得到其轉動能階間距，便可計算分子的轉動常數得到其結構的訊息。由於紅外光譜法易得知分子諸多特性，因此普遍用於環境科學、大氣化學、工業生產等領域中。

2.1 傅式轉換紅外光譜法

在早期，一般是使用分光式光譜儀(dispersive spectrometer)來量測光譜。而在 1891 年麥克生(A. A. Michelson, 1852-1931) 發明干涉儀[1]，開啟了光譜量測的新方法。干涉儀主要由分光片(beam splitter)、移動鏡(moving mirror)及固定鏡(fixed mirror)所組成，如圖 2-2 所示。光源經拋物面鏡後，形成平行光並導向分光片。理想情況下，分光片將入射平行光平均分成強度相同的兩道光束，其中一道光束穿透分光鏡，經由固定鏡反射後再經由分光片反射導向偵測器，另外一道光束則由分光片反射至移動鏡，之後再經由移動鏡反射後穿透分光片並導向偵測器。當移動鏡沿著光軸移動時，匯集於偵測器之兩道光束所經過的光程便會不同，造成相位差(phase difference)的改變，因而產生干涉現象。

對於單色光而言，當光程差為半波長的偶數倍($\delta = n \times \lambda/2$ ； $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$)時，兩道光束抵達偵測器時為同相位(in phase)，形成建設性(constructive)干涉，此時匯集之光強度最強；若光程差為半波長之奇數倍($\delta = n \times \lambda/2$ ； $n = \pm 1, \pm 3, \dots$)，則兩道光束抵達偵測器時為反相位(out of phase)，形成破壞性(destructive)干涉，光束強度最弱。當移動鏡以定速(v)來回移動時，由於光程差的改變，匯集光束重複地經過建設性及破壞性干涉，而光程差之變化為時間之函數($\delta = 2vt$)，因此可由偵測器測得一隨時間變化之干涉圖譜。此干涉圖譜可經由傅式轉換轉成傳統光譜。

2.2 麥克生干涉儀之基本原理與傅式轉換之關係

2.2.1 麥克生干涉儀原理

光是電磁波的一種，因此可利用電磁波的電場變化函數來表示：

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{(k \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_0)} = E_0 e^{(k \cdot \mathbf{r} - 2\pi c \tilde{\nu} t + \phi_0)} \quad (2-1)$$

其中 k 為波向量(wave vector)、 r 為位置向量(position vector)、 ω 為角頻率(angular frequency)、 t 為時間點(time)、 ϕ_0 為初始時間下的相位(phase)、 c 為光速、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)，而光束的強度 $I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E(\mathbf{r}, t)|^2$ 成正比。以一固定波數 $\tilde{\nu}$ 的單色光源為例，當其經由分光片平分成兩道光束時，各個光束的電場變化函數就改變為 $E(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot \mathbf{r} - 2\pi c \tilde{\nu} t + \phi_0)}$ ，又光程為 $d = c \cdot t$ ，故上式可改寫為 $E(\mathbf{r}, d) = \frac{1}{2} E_0 e^{(k \cdot \mathbf{r} - 2\pi \tilde{\nu} d + \phi_0)}$ 。因此，經由分光片分開最後匯集於偵測器之光束強度為：

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

其中光程差 $\delta = d_1 - d_2$ 。即單色光的干涉圖譜為一個向上平移的餘弦函數，其光程差變化與頻率的關係為 $f = c \cdot \tilde{\nu}$ 。圖 2-3 為不同光源及其對應的干涉圖譜，圖 2-3 (a) 為單色光源的干涉圖譜，為一餘弦波；圖 2-3 (b) 為兩道頻率相近之單色光源的干涉圖譜，可視為兩個餘弦函數疊加，因其具相近的頻率、相位發生干涉現象可觀察到波包(wave packet)與波列(envelope)，而波包與波包之間相隔不遠；圖 2-3 (c) 為一連續光源之干涉圖譜，因其為多個強度、相位、頻率不同之餘弦函數疊加導致複雜的干涉現象。在 $\delta = 0$ 時，所有頻率的光均為同相，因此可觀測到一極強的訊號，此點為零光程差點(zero path difference)；而 δ 漸漸變大時，各個頻率的光相互抵消，使光強度減弱。

2.2.2 傅式轉換

利用傅式轉換方式即可將干涉圖譜轉換成傳統光譜，其數學式如下：

$$\begin{aligned}
B(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi \tilde{\nu} \delta} d\delta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta \\
&= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu})
\end{aligned} \tag{2-3}$$

式(2-3)之實數部分可描述干涉圖譜經傅式餘弦轉換所得到之傳統光譜，如

下表示：

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

理想之干涉圖譜應為一左右對稱圖形，因此可將式(2-4)改寫成兩倍的 $\delta=0$ 到 $+\infty$ 積分表示：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-5)$$

但實際上干涉譜的取樣點並非連續的，因此式(2-3)中的積分式應改成總和式：

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \quad (2-6)$$

其中取樣區間為 Δx ，此方法稱為離散傅式轉換(discrete Fourier transform，DFT)，此取樣方法得到的光譜會以 $\frac{1}{\Delta x}$ 的週期出現，如下式：

$$\begin{aligned} B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{p}{\Delta x}\right) &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\left(\tilde{\nu} - \frac{p}{\Delta x}\right)j\Delta x} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot e^{i2\pi p \cdot j} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \\ &= B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2-7)$$

此現象稱為混疊(folding)或失真(aliasing)。

2.2.3 削足函數

上述式子均含無限大的序列或積分範圍，然而移動鏡移動的距離有限，光程差無法達到無限大，實驗上只能得到 $\delta = -\frac{L}{2}$ 到 $\frac{L}{2}$ 之間的干涉圖譜，其中 L 為移動鏡所能移動之最大距離。該干涉圖譜以 $I'(\delta)$ 表示，就如同理想之干涉圖譜 $I(\delta)$ 乘上一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ ，如圖 2-3 所示，而 $D(\delta)$ 的定義如下：

$$\begin{aligned}
 D(\delta) &= 1 && \text{當 } \delta \leq \left| \frac{L}{2} \right| \\
 D(\delta) &= 0 && \text{當 } \delta > \left| \frac{L}{2} \right|
 \end{aligned}
 \tag{2-8}$$

因此，偵測器所測得的光束強度隨光程差的變化函數可改寫成下式：

$$I'(\delta) = I(\delta) \cdot D(\delta) \tag{2-9}$$

即傳統光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為

$$B'(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \tag{2-10}$$

根據傅式分析卷積定理(convolution theorem of Fourier analysis)，當 $f(x)$ 和 $g(x)$ 均為可積分函數，則兩個函數之乘積的傅式轉換為此兩個函數個別傅式轉換後之卷積(convolution)，如下式所示：

$$F\{f(x)g(x)\} = F\{f(x)\} * F\{g(x)\} \tag{2-11}$$

其中 * 表示卷積。卷積數學式定義則如下式所示：

$$f(x) * g(x) = \int_0^x f(x)g(x-\tau) d\tau \tag{2-12}$$

而匣式截斷函數 $D(\delta)$ 作傅式餘弦轉換後為一 sinc 函數 $f(\tilde{\nu})$ ，此函數稱為儀器譜線形狀函數(instrumental line shape function, ILS)，其數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{\text{s i}(\pi\tilde{\nu}L)}{\pi\tilde{\nu}} = L \text{s i} \pi(\pi\tilde{\nu}L) \tag{2-13}$$

$I(\delta)$ 作傅式餘弦轉換後成為 $B(\tilde{\nu})$ ，因此，實驗所得到的真實光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為理想傳統光譜和儀器譜線形狀函數卷積的結果：

$$B'(\tilde{\nu}) = F\{I(\delta)D(\delta)\} = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \tag{2-14}$$

對於單色光 $\tilde{\nu}_1$ 而言，上式可簡化為：

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

因此，如圖 2-3 所示，原本應為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且無限窄頻寬的圖譜，由於移動鏡無法移動至無限遠處而經匣式截斷函數修正，使得譜線變寬，主峰之半高寬(full width at half maximum, FWHM)為 $\frac{0.605}{L}$ ，此半高寬常被用來表示傅式紅外光譜的理論解析度(theoretical resolution)。此外，干涉譜經匣式截斷函數修正及傅式轉換後所得之傳統光譜亦會在主峰兩側產生額外的側波；側波最大振幅值(H_s , side lobe amplitude maximum, SLAM)與主峰高度 H_m 的比值為 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right| = 21.7\%$ ，當主峰附近有其他微弱訊號則易與此側波混淆。

為了除去匣式截斷函數造成的側波干擾，可用其他函數取代匣式截斷函數，其作用彷彿削去主峰旁的足部一樣，故稱此類函數為削足函數(apodization function)[2]。表 2-1 列出幾種簡單的削足函數，從中可發現削足函數雖然可以降低側波之干擾，但卻也導致主峰的頻寬增加。因此，如果頻寬不是重要的考量，則可選擇 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right|$ 值較小的削足函數；反之，若頻寬是主要的考量因素，則可選用 FWHM 較小的削足函數。除了這些考慮因素外，還要考量解析度與譜線密度，再選擇適合該實驗條件的削足函數。本實驗使用的削足函數為 Blackmann-Harris 3-term 其 FWHM 為 $\frac{1.16}{L}$ ，而

$$\left|\frac{H_s}{H_m}\right| = 0.04\%$$

本實驗使用之光譜儀(Vertex 80v, Bruker)使用 triangular 削足函數定義

其儀器解析度，其主峰之半高寬為 $\frac{0.9}{L}$ ，而 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right| = 4.5\%$ 。此光譜儀之移動鏡

所能造成之最大光程差(optical retardation) L 為 12 cm，在未使用削足函數之干涉譜，其實際解析度(nominal resolution) R 定義為最大光程差 L 之倒數：

$$R = \frac{1}{L} = \frac{1}{12} = 0.083 \text{ cm}^{-1} \quad (2-16)$$

若使用 triangular 削足函數則可得解析度為 0.075 cm^{-1} ；除了削足函數對解析度有影響外，光圈大小也會影響到解析度，此稱為光圈增寬(aperture broadening)[3]。當光圈愈大則立體角愈大，此時通過光圈之離軸光(off-axis ray)會和正軸光(on-axis ray)干涉，當移動鏡移動距離愈長，光圈邊緣的光會逐漸和光圈中心的光形成破壞性干涉，即使再增加移動鏡距離也無法增加干涉譜的資訊，因此光圈大小和解析度之關係必須符合下式：

$$d = 2f \sqrt{\frac{R}{\tilde{\nu}_{\max}}} = 200 \sqrt{\frac{R}{\tilde{\nu}_{\max}}} \text{ (mm)} \quad (2-17)$$

其中 d 表示為光圈直徑、 f 為光源所使用之拋物面鏡焦距($f = 10 \text{ cm}$)、 R 為理論解析度(未受削足函數影響)、 $\tilde{\nu}_{\max}$ 為觀測光區之最大波數。此稱為自削足現象(self-apodization)[4]。假設欲觀測之光區最大波數為 4000 cm^{-1} ，觀測解析度 $R = 1 \text{ cm}^{-1}$ ，則光圈大小至多為 3.1 mm；若改變解析度 $R = 0.15 \text{ cm}^{-1}$ ，則光圈大小至多為 1.2 mm。

2.2.4 相位校正

由於電子濾波器、光學元件及不當取樣等因素會造成相位差(phase

error)，影響干涉圖譜之對稱性。以電子濾波器為例，其對於不同頻率的光會產生不同的相位延遲($\theta(\tilde{\nu})$)，phase lag)效應，因此，必須利用相位修正(phase correction)來修正此誤差。亦即式(2-4)必須加上 $\theta(\tilde{\nu})$ 以進行相位修正，才能描述真實之干涉圖譜：

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

上式中之 $\theta(\tilde{\nu})$ 效應相當於原餘弦函數中引入一正弦函數成分，使原本以 $\delta=0$ 對稱之干涉譜變得稍不對稱。如果只是以餘弦傅式轉換將會導致光譜上的誤差，因此式(2-3)中，將干涉圖譜進行傅式餘弦及正弦轉換後即可得相位角：

$$\theta(\tilde{\nu}) = -\arctan \frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \quad (2-19)$$

以此資訊代入式(2-18)，可進一步得到修正後之傳統光譜。

此外，不當取樣也會影響所量測之干涉圖譜。當理想的干涉圖譜對稱於 $\delta=0$ ，但如果第一個取樣點並非於 $\delta=0$ ，而是在 $\delta=-\varepsilon$ 時，實際之干涉圖譜應修正表示為[5]：

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-20)$$

此因素所造成的誤差也和相位差類似。因此，無論是不當取樣或濾波等因素所產生干涉譜的相位誤差均可以相位修正之數學步驟加以修正，以避免光譜轉換後所得之傳統光譜發生嚴重的誤差。本實驗所使用的相位修正方法為 Mertz method[6、7]。

通常實驗為了節省時間及縮短傅式轉換運算量和時間僅擷取單邊之干涉圖譜(single-sided interferogram)，故相位校正程序相當重要。實驗時於干涉圖譜 $\delta=0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含 $2n$ 個數據點的雙邊干涉圖譜，如圖 2-4 所示，再將對稱區域進行 FFT 轉換，以取得相位誤差資訊，作為相位校正。如同 N 點數多寡決定光譜解析度， n 點數多寡決定隨波數改變之相位解析度 $R_{\theta}(\tilde{\nu})$ (phase resolution)。所幸相位角 $\theta(\tilde{\nu})$ 隨波數變化緩慢，因此 $R_{\theta}(\tilde{\nu})$ 不需和 $R(\tilde{\nu})$ 相若，一般而言， $R_{\theta}(\tilde{\nu})$ 約為 $R(\tilde{\nu})$ 的八倍。

2.2.5 取樣方式

一般的傅式轉換紅外光譜儀有三組不同光源之干涉儀，三組干涉儀共用分光鏡和移動鏡，三組光源包括具連續波長的紅外光源、氦氖雷射以及連續白光光源，分別做為偵測樣品光譜、測量取樣之相對光程差以及定義零光程差之用途；圖 2-6 為其干涉圖譜及傳統光譜。氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源(波長 $\lambda_{\text{vacuum}}=632.9\text{ nm}$)，故其干涉圖譜為一餘弦函數，如圖 2-7 所示。由於此餘弦波之頻率與移動鏡速率成正比，若移動鏡速率稍有變動時，則餘弦波之頻率亦隨之改變。因此，電腦隨時調整取樣時間，才能確保每一個取樣點之光程差的準確性。餘弦波每段波長有兩個零交叉點(zero-crossing)，其固定間隔為 316.5 nm ，傅式轉換紅外光譜儀以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點做為定位點，而不以固定時間間隔來取樣，可建立一個固定光程差的量度法，並以之作為取樣的間隔。由於氦氖雷射只能定

位移動鏡位移每段距離的相對位置，故利用白光光源之干涉圖譜的最高點作為零光程差位置的訂定。圖 2-6 (c)所示，連續波長的白光，其干涉圖譜在 $\delta=0$ 時，為完全建設性干涉，強度最大，而 $\delta>0$ 時其強度迅速減弱，故其干涉圖譜為一個強而窄的訊號，以此定位取樣的起始點。然而本實驗所使用的 Bruker FTIR 是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準地定位移動鏡的位置，因此僅使用兩組干涉儀，不需使用連續白光干涉儀。在實驗正式擷取數據前，先利用光譜儀的紅外光源對正(align)干涉儀，並儲存干涉圖譜的波峰之光程差位置，作為零光程差的參考基準點，以確保每次干涉圖譜擷取訊號的起始點一致，才可在多次掃描光譜時可以精確地疊加。

2.3 FTIR 的優點

相較於一般分光式光譜儀，傅式轉換光譜儀具有以下優點：

2.3.1 多重波長優點

分光式光譜儀利用光柵把多色光分散開，透過狹縫選擇單一波長的光出射，此單一波長光強度較容易不穩，因此訊雜比較差，且一次只能量測單一波長，掃描一張光譜十分費時；而干涉儀得以同時量測欲偵測光區中所有波長，光強度遠大於分光式光譜儀，且雜訊經過傅式轉換後會平均於整張光譜中，因此光譜訊雜比較佳。而除上述外，透過此優點亦能在更短時間內擷取完整光區之光譜。因此當使用同樣光譜擷取時間及光譜解析度，干涉儀得以較分光式光譜儀多掃描 N 次並加以平均。如果雜訊以隨機形式

出現，則可將訊雜比 S/N 提升 $N^{1/2}$ 倍。此優點首次由 Fellgett 提出，又稱為 Fellgett 優點[8]。

2.3.2 高光通量優點

分光式光譜儀波長解析度取決於光柵的色散(dispersion)與狹縫的寬度，為了維持波長解析度，入射光必須先經過一 0.1–1 mm 寬的狹縫，因此便造成可利用之光強度減弱。相較之下 FTIR 是使用 1–10 mm 之圓形光圈，其入射的光量遠大於分光式光譜儀，所以偵測器測得的訊號強度亦遠大於一般單光儀，靈敏度因而增加，此優點於 1954 年由 Jacquinot 提出，稱為 Jacquinot 優點[9、10]。

2.3.3 波數準確優點

分光式光譜儀的波數準確性是由外部標準波長校正、光柵角度控制的穩定性和光學對正來決定。而干涉儀是透過內部的氦氖雷射波長為基準，其頻率精確及穩定的特性精準地決定光程差，使光譜的準確度可達 0.001 cm^{-1} ，此由 Connes 所提出，稱為 Connes 優點[11]。

2.3.4 高解析度優點

分光式光譜儀的光譜解析度受限於狹縫寬度及光柵的線性色散率倒數(reciprocal linear dispersion of the grating)，其解析度一般為 0.1 cm^{-1} ，而干涉儀的解析度則主要取決於最大光程差 L，目前市售 FTIR 所能達到最高解析度 $< 0.001 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.3.5 抑制散射光

分光式光譜儀往往會受散射光的干擾，如果用 chopper，則只能以固定頻率來調制，無法分出不同波長之散射光。而連續式干涉儀的移動鏡以一個固定速率 v 移動，因此將訊號作調頻(modulation)，一波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光經由干涉儀調頻後，偵測器測到的訊號頻率 f 為 $2v\tilde{\nu}$ ，其調制頻率隨波數而變，故以適當的電子濾波器，可進一步過濾在待測光區外之散射光訊號。

2.4 步進式掃描時間解析傅式轉換紅外光譜法

2.4.1 工作原理

一般而言，當光譜儀在連續掃描模式中，干涉儀的移動鏡是以同一速度 v 進行，光程差 δ 亦隨時間而變，可表示成 $\delta = 2vt$ 。而連續掃描模式中，一張光譜需花數十毫秒到數秒不等，對短暫生命的物種無法偵測，也無法做時間解析之偵測。

當干涉儀在步進式掃描模式下，移動鏡並非連續移動，而是在氦氖雷射的零交叉點停下，並取時間解析之訊號，且可重複擷取以進行訊號平均。接著移動鏡移動，在下一個零交叉點停止並如前一步驟記錄隨時間變化的訊號。當移動鏡從第 x_{n-1} 個零交叉點移動至第 x_n 個零交叉點並於適當的穩定時間(stabilization time)後，FTIR 會觸發內建的類比/數位轉換器(analog-to-digital convertor, ADC)，使其開始擷取於第 x_n 個零交叉點時間變

化的時間記錄(temporal profile)，如圖 2-8(a)所示；當完成第 x_n 個零交叉點的訊號擷取後，移動鏡會移動到第 x_{n+1} 個零交叉點處，進行相同步驟，直到干涉譜的最後一點。移動鏡在氬氬雷射的第 x 個零交叉點所得到的時間記錄，以陣列 $I_x(t)$ 表示，透過電腦內部重組成陣列 $I_t(x)$ ，即時間 t 下之干涉譜，如圖 2-8 (b)，而再將每個時間 t 下所擷取的干涉譜經過傅式轉換得到一組時間解析的傳統光譜 $A_t(\tilde{\nu})$ ，如圖 2-8 (c)。

目前，步進式掃描時間解析紅外光譜儀已經發展到相當成熟的階段。在氣態研究中，其主要應用於放光光譜，探測因光分解或自由基反應中激發態分子的放光，以研究反應動態學[12、13]。放光光譜法是測量零背景的環境中之微小訊號，因此具有較高靈敏度。相較之下，吸收光譜法必須在極大的背景訊號中擷取極微小的變化量，故實驗上較為困難。但藉由步進式掃描時間解析紅外吸收光譜法可以獲得反應中間產物的吸收譜帶並進而研究其反應動力學[14、15、16]；如果可以得到轉動解析之光譜，尚可得知分子的轉動常數。相較於放光光譜法無法提供的基態資訊與反應中間物的鑑定，吸收光譜法具有相當大的應用價值。

2.4.2 跳點取樣

除前述僅擷取單邊干涉譜外，另一個節省時間的方法為跳點取樣。氬氬雷射波長於真空中為 632.99 nm，每個零交叉點間距為 316.50 nm，假設移動鏡在每個零交叉點取樣，則根據 Nyquist criterion[17]，任何週期性訊號

的數位化取樣，其取樣頻率必須大於等於偵測訊號 2 倍以上之頻寬 (bandwidth) 才可得到正確資訊，因此如於每個零交叉點取樣，可觀測光區範圍為 $0 - 15798.01 \text{ cm}^{-1}$ ；若每隔 2 個零交叉點取樣，則可觀測光區範圍為 $0 - 7899.00 \text{ cm}^{-1}$ 及 $7899.00 - 15798.01 \text{ cm}^{-1}$ 。跳點數和可測光區的關係可表示為下式：

$$N_{s,under} = \frac{\tilde{\nu}_{He-Ne\ laser}}{(\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min})} \quad (2-21)$$

而離散干涉譜的點數由光區和解析度決定。假設欲觀測的光區範圍介於 $\tilde{\nu}_{max}$ 和 $\tilde{\nu}_{min}$ 之間，且解析度為 $\Delta\tilde{\nu}$ ，至少需要之總取樣點數 N_s 可表為下式：

$$N_s = \frac{2(\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min})}{\Delta\tilde{\nu}} \quad (2-22)$$

假設解析度為 0.15 cm^{-1} ，取的光區為 $0 - 1560 \text{ cm}^{-1}$ ，跳點數為 $N_{s,under}$
 $= \frac{15798.01}{1560 - 0} = 10.13$ ，跳點數為 10 點，即每隔 $5\lambda_{HeNe}$ 取樣，表可能的觀測範圍為 $0 - 1579.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1579.8 - 3159.6 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3159.6 - 4739.4 \text{ cm}^{-1}$ 。可估算不包含相位校正(phase correction)所需之取樣點數為 21064 個點。觀測 $0 - 1579.8 \text{ cm}^{-1}$ 的光區中，如式(2-7)所示，訊號每次間隔 $\frac{1}{\Delta x}$ 訊號重複。在圖 2-5 中，F 為觀測區間之最大波數為 1579.8 cm^{-1} ，若其中於 $0-F$ 、 $F-2F$ 、 $2F-3F$ 區間有 A、B、C 之訊號，若不使用濾光片則於 $F-2F$ 區間之訊號 B 會混疊至 $0-F$ 形成 B'、在 $2F-3F$ 區間之訊號 C 則會混疊至 $F-2F$ 如 C'，而 C' 再混疊至 $0-F$ 形成 C''，因此若觀測光區為 $0-F$ 則會觀測到實際之訊號 A、混疊之訊號 B' 和 C'、C''，故為了避免發生混疊的現象必須加濾光片以限制所

能通過的光區使與所欲偵測之光區一致。

2.4.3 數據擷取原理

本實驗系統的偵測器將訊號分成 AC 耦合與 DC 耦合[18]，如圖 2-9 所示，因其輸出之訊號通常很小，通常會先經過前置放大器(pre-amplifier)放大後才輸入至類比/數位轉換器轉換為數位訊號，然而內建類比/數位轉換器無法於一次量測中同時取得 AC 和 DC 耦合訊號，只得做單一頻道(single channel)訊號記錄，故必須先在第一次量測中取無雷射激發之 DC 干涉譜，再於第二次量測中使用脈衝產生器觸發雷射以擷取 AC 干涉譜，而透過脈衝產生器之儀器時序將於第三章 3.1.4 中詳述。DC 耦合端取得樣品在未受到雷射激發之干涉譜 $I_0(\delta)$ ，此干涉譜經傅式轉換後可得到樣品的背景光譜 $B_t(\tilde{\nu})$ 與其相對的相位 $\theta_t(\tilde{\nu})$ 。而 DC 譜之訊號未受雷射干擾因此訊號，前者可經由平均後降低雜訊，以 $B_0(\tilde{\nu})$ 表示，後者可用來提供 AC 耦合干涉譜作相位校正(phase correction)之用；由 AC 耦合端得到的訊號則會反映雷射激發後反應槽內分子對紅外光的吸收度變化，在每一特定光程差 δ 可測得一組時間解析之 AC 訊號 $\Delta I_\delta(t)$ ，當掃描完所需的光程差後可得到一組完整的 AC 訊號資料陣列，經重組後則可得到每一特定時間 t 之干涉譜變化訊號 $\Delta I_t(\delta)$ ， $\Delta I_t(\delta)$ 經相位修正及傅式轉換後，得到每一特定時間 t 之光譜強度變化量 $\Delta B_t(\tilde{\nu})$ ，並依照下式計算 AC 和 DC 差異吸收光譜(difference spectrum) $\Delta A_t(\tilde{\nu})$

$$\Delta A_t(\tilde{\nu}) = -\log \left[1 + \frac{\Delta B_t(\tilde{\nu})}{B_0(\tilde{\nu})} \right] \quad (2-23)$$

而 AC 耦合訊號通常較 DC 耦合訊號來的小，因此 AC 耦合訊號之放大倍率會大於 DC 耦合訊號之放大倍率；假設 AC 耦合訊號放大 j 倍、DC 耦合訊號放大 k 倍，則計算吸收度時須將式(2-23)改為：

$$\Delta A_t(\tilde{\nu}) = -\log \left[1 + \frac{\Delta B_t(\tilde{\nu})}{B_0(\tilde{\nu})} \times \frac{k}{j} \right] \quad (2-24)$$

本實驗偵測器之前置放大器放大倍率於 3.1.4 中詳述。因此，當有新生成之產物吸收紅外光，使光譜變化量 $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為負值，而吸收度變化量 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 會呈現正值；反之當反應物消失時，使 $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為正值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 會呈現負值。

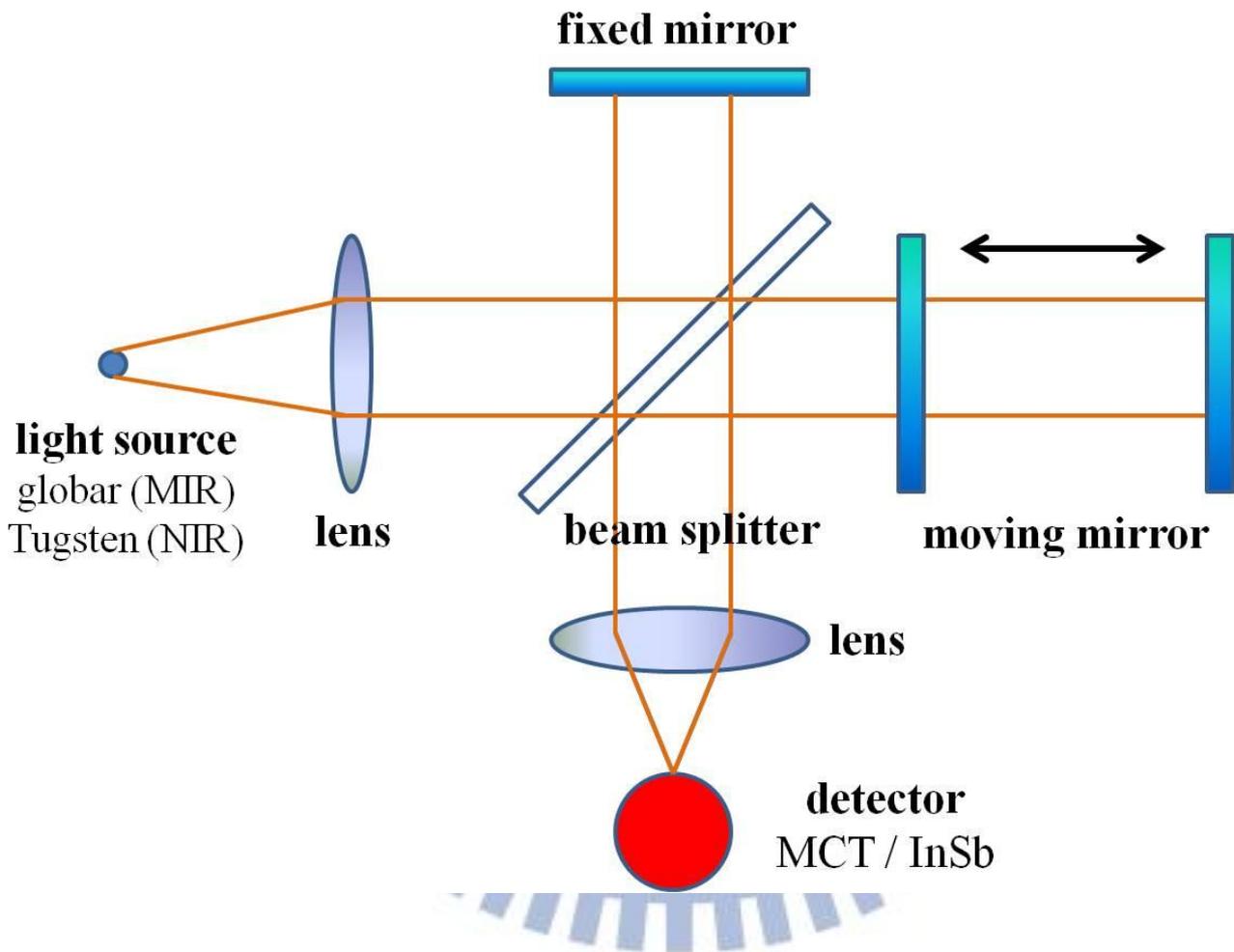


圖 2-1 干涉儀儀器配置示意圖

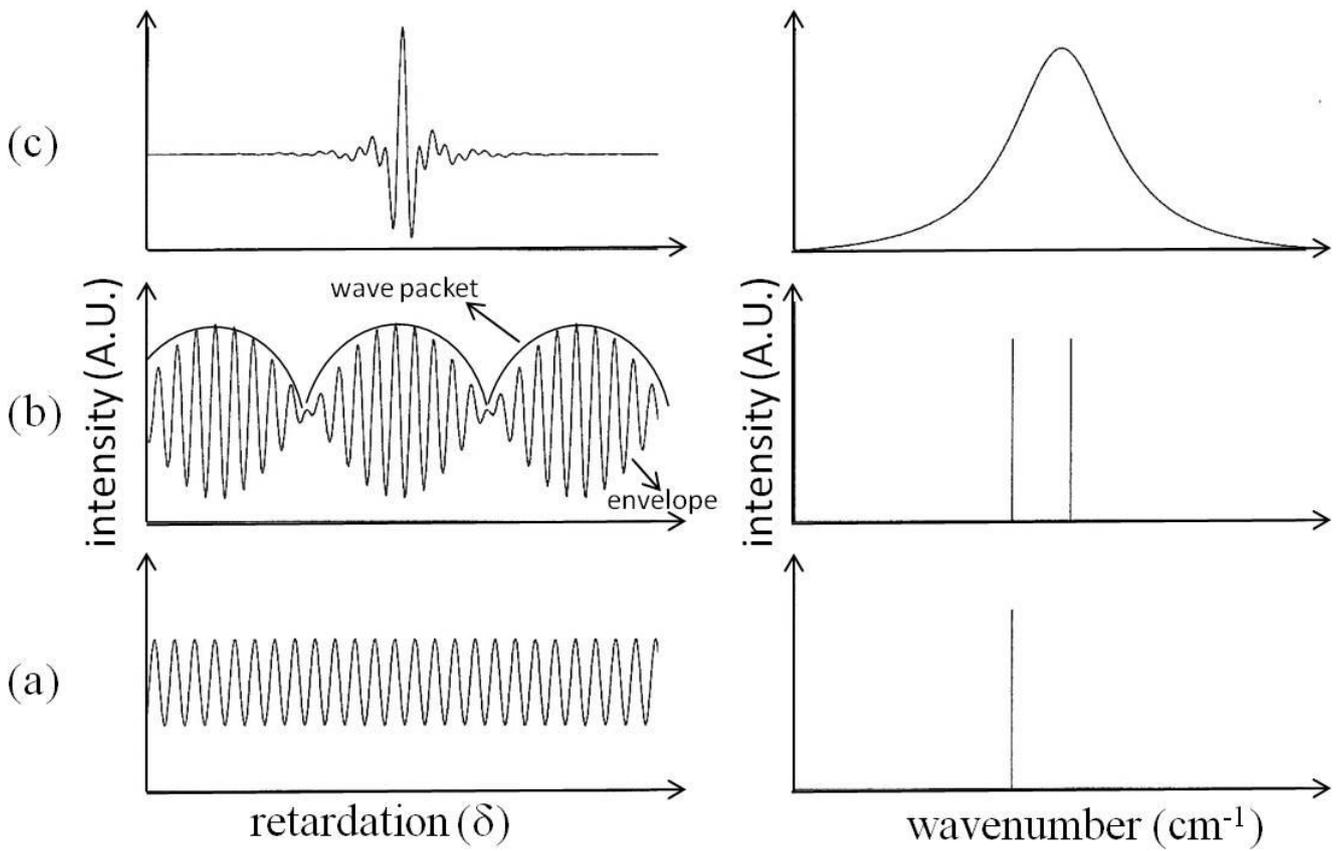
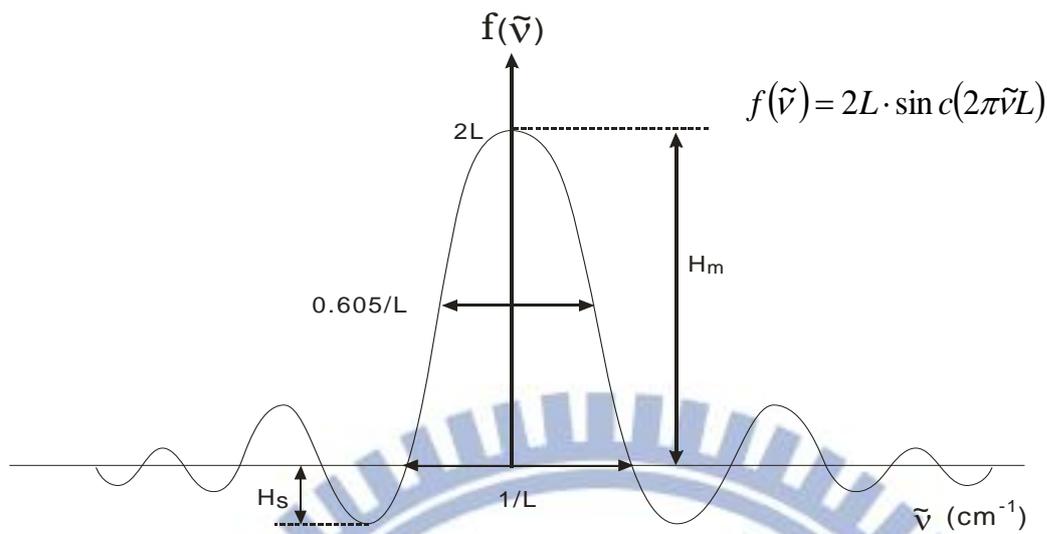


圖 2-2 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉圖譜(左側)。

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

(a)



(b)

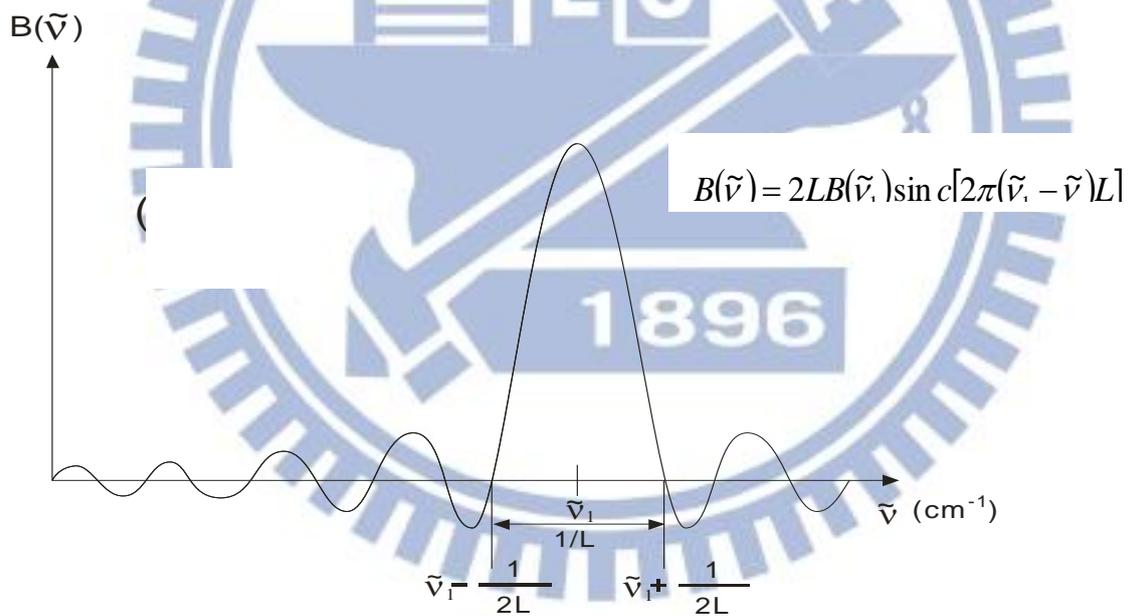


圖 2-3 (a) 匣式截斷函數傅式轉換後之圖譜 $f(\tilde{\nu})$ ，其波形為 sinc 函數

(b) 在移動鏡之有限位移 $\pm L$ 下，單色光波數 ν_i 之干涉圖譜以匣式截斷函數進行傅式轉換後之圖譜 $B(\tilde{\nu})$ 。其中 H_m 為主波強度之絕對值； H_s 為測波強度之絕對值

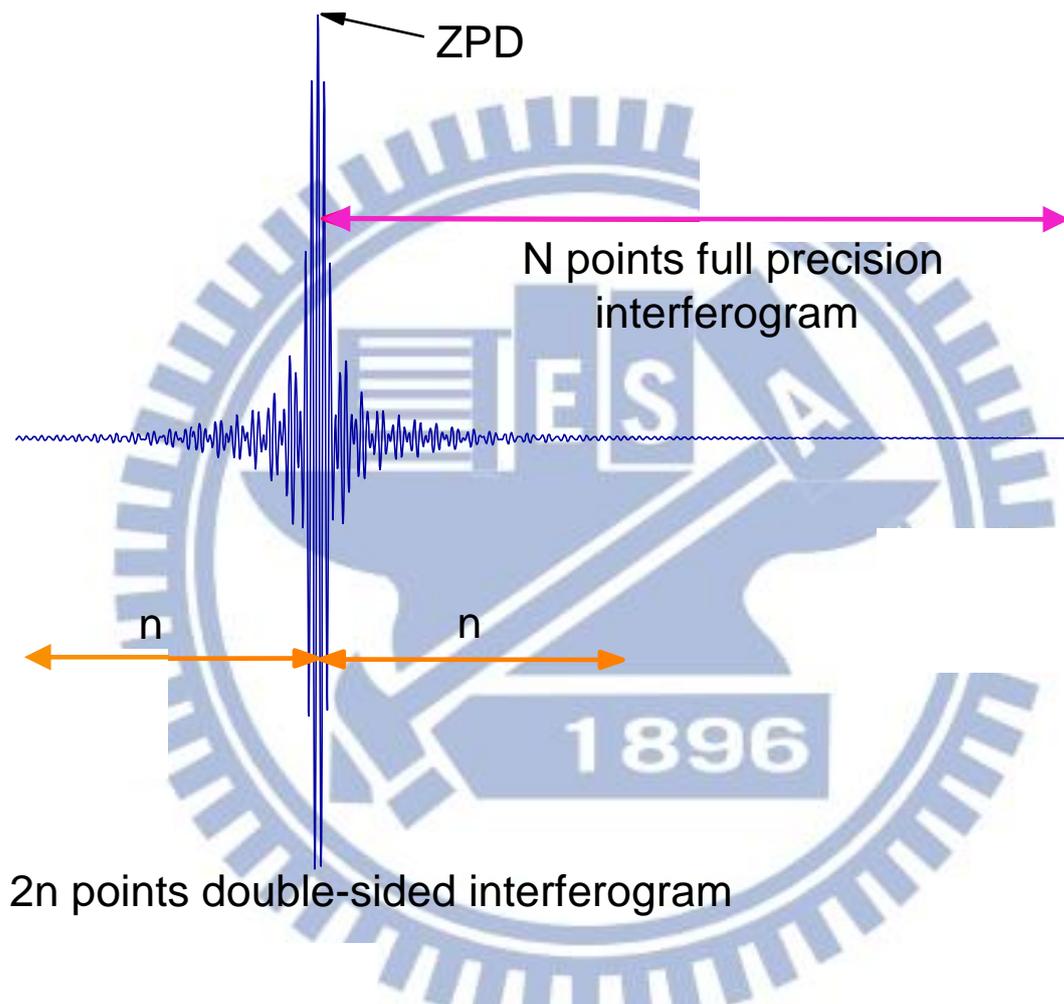


圖 2-4 干涉圖譜之取樣示意圖。實驗擷取單邊之 N 點干涉圖譜，並以零光程差點為中心，相位校正時，左右各取 n 個點數以進行相位校正。

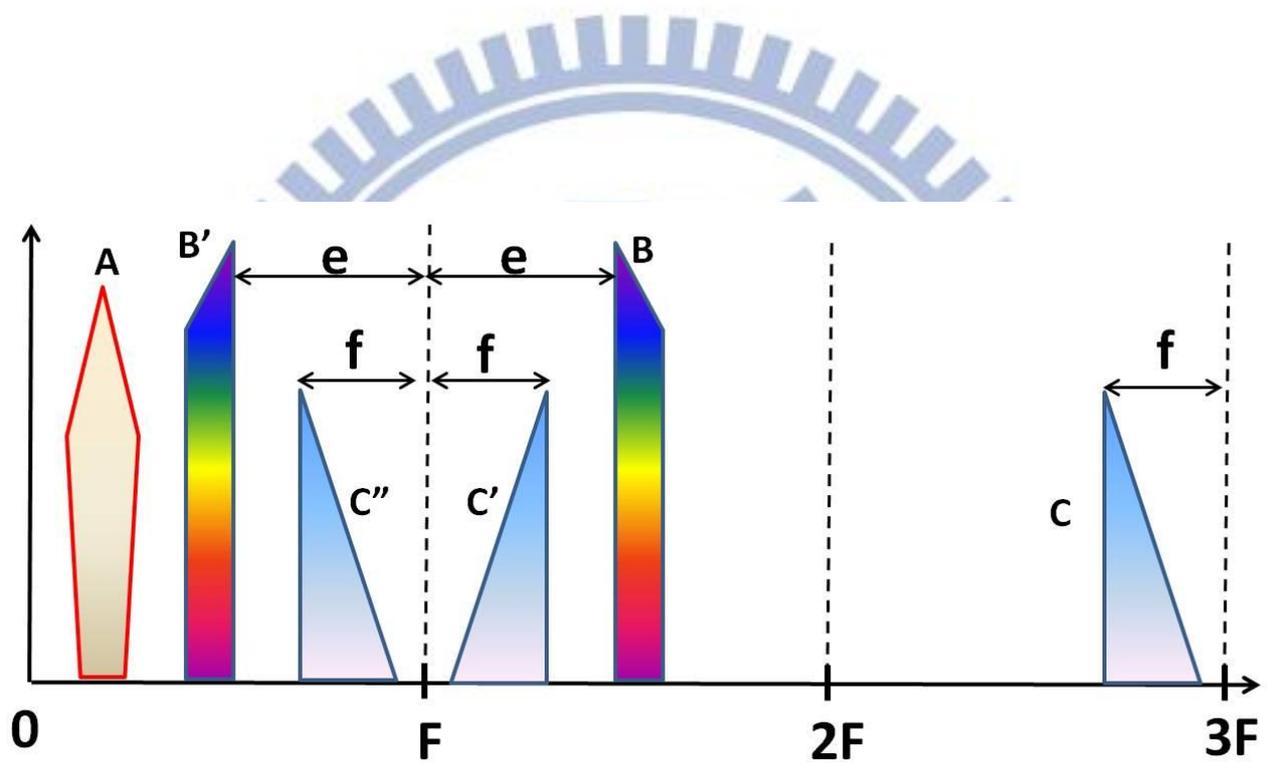


圖 2-5 混疊示意圖

其中 F 表觀測光區最大波數， e 、 f 表頻率間距

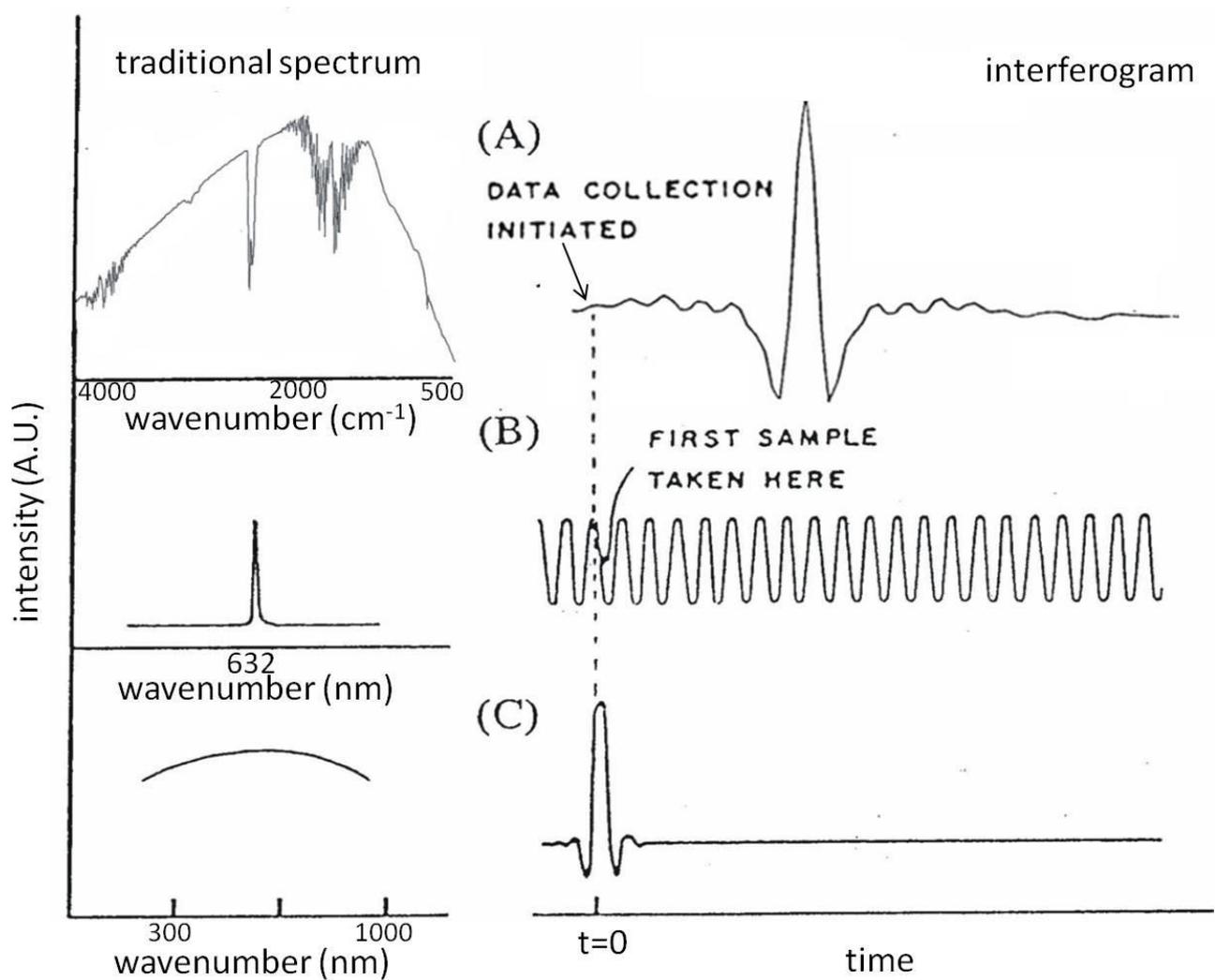


圖 2-6 干涉圖譜及其對應之傳統光譜。(A)連續波長的紅外光源；(B) 氦氖雷射；(C) 連續白光光源。

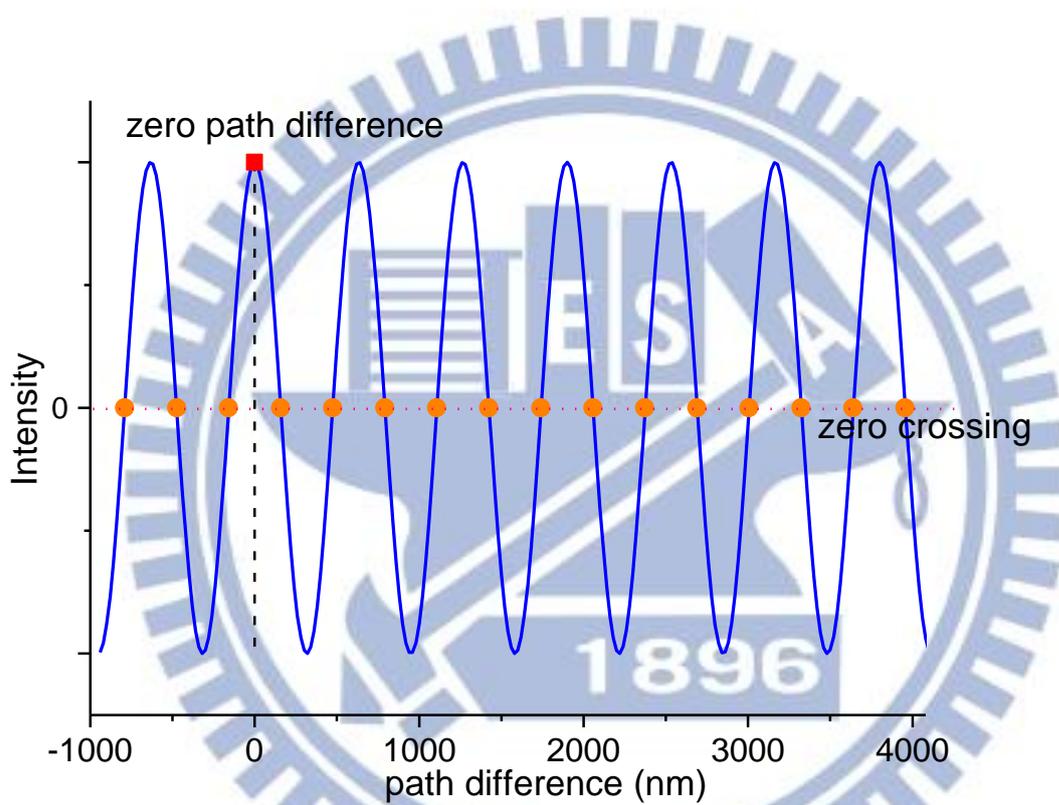


圖 2-7 氬氬雷射之干涉圖譜。圖中實心方格為零光程差點，實心圓點為零交叉點。

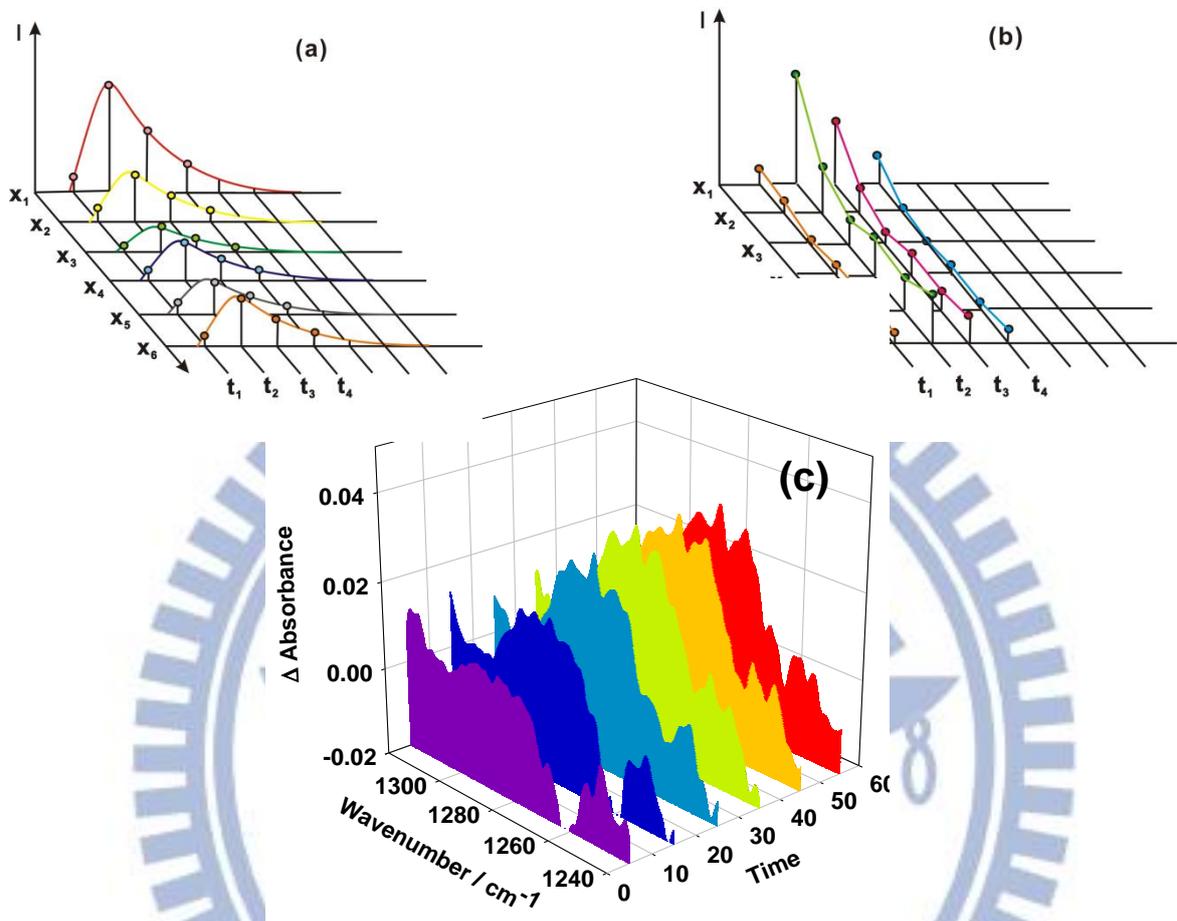


圖 2-8 步進式掃描時間解析傅式轉換光譜之數據擷取示意圖

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

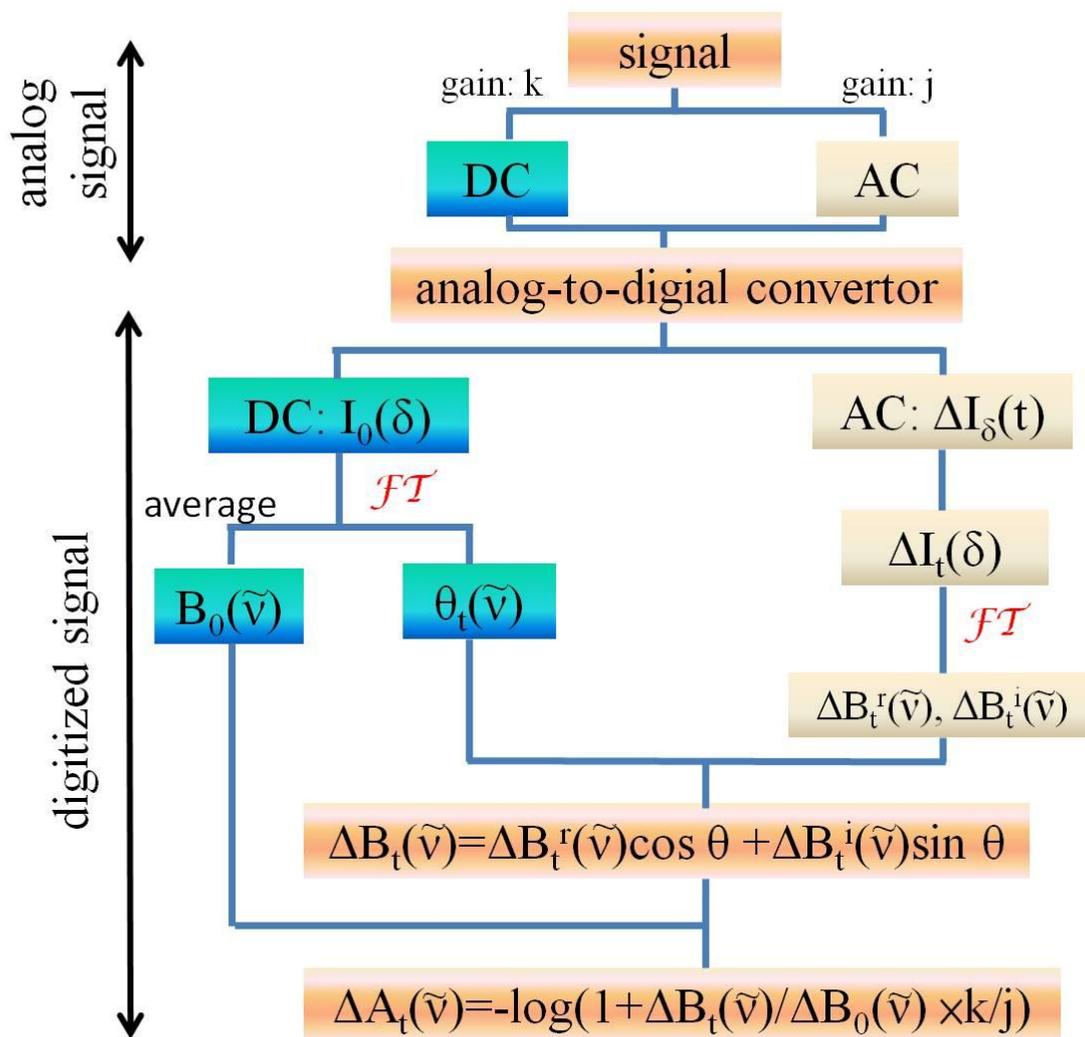


圖 2-9 由 AC/DC 耦合擷取之信號導出時間解析吸收度差異譜($\Delta A_t(\tilde{\nu})$)

之步驟。

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

Function	Formula	FWHM (%) ^c	SLAM (%) ^d	Ref.
Boxcar	1	60	2	
Triangular (Bartlett)	1 - D ^e	89	4.5	[19]
N-B ^a weak	0.548 - 0.0833(1-D ²) + 0.5353(1-D ²) ²	72	5.8	[20]
N-B medium	0.261 - 0.154838(1-D ²) + 0.894838(1-D ²) ²	84	1.4	[20]
N-B strong	0.09 + 0.5875(1-D ²) ² + 0.3225(1-D ²) ³	97	0.3	[20]
Hamming (Happ-Genzel)	0.54 + 0.46cos(πD)	91	0.71	[19]
B-H ^b 3-term	0.42323 + 0.49755cos(πD) + 0.07922cos(2πD)	116	0.04	[19]
B-H 4-term	0.35875 + 0.48829cos(πD) + 0.14128cos(2πD) + 0.01168cos(3πD)			[19]

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

^d最大側波高度與主峰高度之比值，^eD = 光程差(δ) / 最大光程差(L)

參考資料

- [1] A. A. Michelson, *Phil. Mag.*, Ser. **5**, 31, 256 (1891).
- [2] C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
- [3] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier transforms in spectroscopy*, 1st edition, Wiley-VCH (2001).
- [4] E. G. Codding and G. Horlick, *Appl. Spectrosc.* **27**, 85 (1973).
- [5] P. R. Griffith and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986).
- [6] L. Mertz, *Transformations in Optics*, Wiley, New York (1965).
- [7] L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
- [8] P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
- [9] P. Jacquinot, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
- [10] P. Jacquinot, XVII ème Congrès du G.A.M.S., Paris (1954).
- [11] J. Connes, and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
- [12] C.-K. Huang, Z.-F. Xu, M. Nakajima, Hue M. T. Nguyen, M. C. Lin, S. Tsuchiya, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **137**, 164307 (2012).
- [13] A. Bagchi, Y.-H. Huang, Z. F. Xu, P. Raghunath, Y. T. Lee, C.-K. Ni, M. C. Lin, and Y.-P. Lee *Chem. Asian J.* **6** 2961 (2011).
- [14] P. Y. Chen and R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.* **51** 580 (1997).
- [15] P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3042 (1998).
- [16] J. Eberhard, P. S. Yeh, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem.* **107**, 649 (1997).
- [17] H. Nyquist, *AIEE Trans.* **617** (1928).
- [18] W. Uhmann, A. Becker, C. Taran, and F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **45**, 390 (1991).
- [19] E. H. W. Meijering, W. J. Niessen, and M. A. Viergever, *Medical Image Analysis* **5**, 111 (2001).
- [20] R. H. Norton and R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 259 (1976).

第三章 實驗裝置、步驟與參數設定

3.1 實驗裝置

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

3.1.1 光解雷射系統

本實驗使用準分子雷射(Coherent Compex Pro 102F)之波長 193 nm 和 248 nm 的雷射光來光解前驅物以產生待測分子。當波長為 193 nm 時，每發雷射光束到達反應槽的窗口前能量約為 100 mJ，其雷射光束形狀為一長方形光圈(雷射光解面積約為 3 cm × 1 cm)。當波長使用 248 nm 時，每發雷射光束到達反應槽的窗口前能量約為 200 mJ，其雷射光束形狀為一長方形光圈(雷射光解面積約為 1.5 cm × 1.1 cm)。吾人使用兩平面反射率為 95 % 之雷射反射鏡(3 cm × 12.5 cm)分別置於反應槽後方與前方的光解光窗口，用以增加雷射通過反應槽的次數，藉此增加雷射光的光解效率以提高訊號強度。

3.1.2 步進式掃描傅式轉換紅外譜儀

吾人使用 Bruker Vertex 80v 的步進式傅式轉換紅外光譜儀，其最高解析度可至 0.075 cm^{-1} (削足函數為 triangular)。光譜儀為可抽真空型，利用真空

幫浦可將 FTIR 腔體抽至~2.6 Torr 以避免水氣及二氧化碳等干擾。光源可選用 tungsten (NIR)或 global (MIR);本實驗因光區分為二區而使用不同的分光片及偵測器：針對 1800 cm^{-1} 以上之光區，分光片使用 CaF_2 (1250 – 14500 cm^{-1})而偵測器使用光電壓型的 InSb ($1\times 1\text{ mm}^2$ 的偵測面積，Indium antimonide, InfraRed Associates, Inc., D413/6), 對於 1800 cm^{-1} 以下的光區，分光片則使用 KBr($350 - 7400\text{ cm}^{-1}$)且偵測器為 MCT($1\times 1\text{ mm}^2$ 的偵測面積，Mercury Cadmium Telluride, Kolmar Technology, KV-100-B7/190)。二者使用前均需充填液態氮降低溫度至 77 K。

3.1.3 反應系統

反應系統使用的反應槽為不鏽鋼材質，體積約為 1370 cm^3 ，且反應槽底座有兩片圓形 KBr 光窗，可將反應槽內氣體與外界隔離，但可使偵測的紅外光穿透。反應槽之設計如圖 3-2 所示，為一圓柱體側接二面長方形之氣體進出管路板以及二面長方形光窗。圓柱體反應槽外為一長方體金屬外層，可通入高溫或低溫流體來改變反應槽內氣體之溫度。前驅物氣體由圖中右邊(y 軸)進入反應槽，入口處有二片金屬片所形成約 1 mm 的狹縫，使氣體進入反應槽時較均勻散佈，可減少反應槽內的擾流(turbulence)發生，以減少光譜的雜訊。反應槽於圖中左邊接上 1/2 英寸之抽氣管路將氣體抽走。光解雷射自 x 軸方向進入石英光窗；光窗兩側通入 purge 氣體，用以沖刷光窗來減緩光解產生的碳化物附著在石英光窗上，可避免光解雷射通過光窗之能

量逐步遞減。紅外光偵測方向為圖中 z 軸。為增加反應所產生之瞬態產物之吸收度，反應槽內放置 White cell 鏡片來增加吸收路徑。如圖 3-3 所示，White cell 包含了三片表面鍍金且相同曲率半徑(15 cm)的球面鏡，其中兩片由一面球面鏡切為兩半圓形(M2 及 M3)，另一片由另一面球面鏡切為 T 形(M1)。M1 與 M2、M3 鏡的距離為 15 cm(即焦距的二倍)。IR 光源由 T 型鏡的缺口處導入，在 T 型鏡與兩半圓鏡間進行 24 次反射，即行進了 3.6 m，再由另一缺口射出。若要改變 IR 光束之反射次數，可調整兩個半圓鏡之夾角。通常 White cell 中所使用反射 IR 的球面鏡需要有很高的反射率，因此用高反射率的金做為鍍膜(coating)材質。本實驗系統所用的金鏡，其反射率在 2.5 – 20 μm 之光區約大於 98 %，IR 光經過反射 24 次後仍有 62 % 以上的強度。

反應槽上接電容式壓力計(capacitance manometer，MKS，model 626A13TEE，1000 Torr)測量系統壓力。反應樣品的流量使用針閥控制，鋼瓶的氣體則透過質量流量控制器(mass flow controller，MKS，model 1179A-27472，最大流量為 1500 STP $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)控制。反應槽內連接抽氣速率約 1600 l min^{-1} 的乾式幫浦(dry pump，Hanbell，model PS80-A)保持氣體流動。

3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統

本實驗系統使用的 Bruker Vertex 80v 步進式傅式轉換紅外光譜儀之偵

測器訊號擷取方式可分為 AC 耦合和 DC 耦合。AC 耦合模式用來偵測反應槽內紅外光強度隨時間之變化量，輸出訊號利用內建的前置訊號放大器進行放大。本實驗所使用 MCT 之前置放大器(LN-MCT Photovoltaic 1mm 8H Fast Sn:MCP0183{4102-2})AC 訊號端放大倍率為 2.2，DC 訊號端並不放大，而 InSb 之前置放大器(LN-InSb Fast Sn:ISB0073 {K-21981-IS})AC 訊號端放大倍率為 5.1 倍，DC 訊號端並不放大。放大後之訊號經由內建的 24 位元類比/數位轉換器(ADC, analog-to-digital convertor, $8 \times 10^4 \text{ sample s}^{-1}$)進行轉換。DC 耦合模式用來偵測未受雷射激發之背景光譜，其訊號處理作用模式同 AC 耦合模式，唯其訊號並不放大。

儀器時序控制分為 DC 耦合訊號和 AC 耦合訊號二部分。DC 耦合訊號透過 FTIR 內部觸發(internal trigger)來取干涉譜，實驗開始時，測量驅動訊號(measurement trigger)保持為 high 直到實驗結束，如圖 3-4 所示。當測量驅動訊號為 high 後，FTIR 便觸發移動鏡移動訊號(step trigger)，當其為 high 時，移動鏡開始移動，約需時 8 ms。移動到定點後，移動鏡移動訊號則會降為 low，並等待移動鏡穩定時間 T(stabilization time，其量測方法於 3.3.3 中詳述)後，接著 FTIR 觸發序列驅動訊號(sequence trigger)時間，經過 25 ns 延遲後開始每隔時間解析度(time resolution)12.5 μs 之觸發取樣訊號(sampling point trigger)擷取訊號，取樣結束後，經過 25 ns 序列驅動訊號變為 low。此序列驅動訊號即為於此取樣點之時間解析譜。間隔 4 ms 之擷取

關閉時間(acquisition closure time)後 FTIR 可再次觸發序列驅動訊號，並擷取訊號。同一移動鏡位置處可重複觸發序列驅動訊號數次，並平均所得序列訊號以降低雜訊；而訊號平均的次數由 OPUS 軟體控制，於 3.4.2 中詳述。接著 FTIR 會再次觸發移動鏡移動訊號(step trigger)，使移動鏡開始移動並經過移動鏡穩定時間 T 後，繼續下一點取樣，上述步驟會重複直至干涉譜擷取完成。除了前述透過在同一移動鏡位置取樣多次降低雜訊外，由於 DC 譜是偵測未照射雷射之背景光譜，因此不論何者時間點下 DC 譜結果均應一致，便可將此 DC 譜平均。若 DC 譜時間解析之間隔為 $12.5\ \mu\text{s}$ ，且取樣數通常於軟體中設定為 800 張，平均後便可得到雜訊較低之 DC 光譜。若如 2.3.1 所述，雜訊以隨機形式存在，則訊雜比可提升約 28 倍。

AC 耦合訊號則透過脈衝產生器(pulse generator，Stanford Research Systems，DG535)於外部觸發，此觸發訊號其阻抗為 high impedance、波形 TTL、形狀 normal (正值)。和 DC 耦合訊號不同的是測量驅動訊號(measurement trigger)只有在為 high 時才會接收來自 DG535 之訊號。如圖 3-5 所示，觸發訊號 E1，雖其訊號阻抗、波形、形狀正確，但此時測量驅動訊號訊號為 low，故此觸發訊號將被 FTIR 忽略，無法正確觸發取樣訊號。待 FTIR 之測量驅動訊號為 high 後，以 DG535 產生 E2 訊號，才可成功觸發 FTIR 之序列驅動訊號(sequence trigger)，待約 40 ns 後以每次間隔 $12.5\ \mu\text{s}$ 取樣，記錄 AC 訊號隨時間的變化，並且於同一移動鏡位置處重複觸發序列

驅動訊號擷取隨時間改變之訊號，並平均之以降低雜訊。當 FTIR 的序列驅動訊號觸發後，吾人控制 DG535 觸發雷射光解先驅物。但為確定 AC 訊號穩定，會在觸發雷射前取得二十張空白 AC 光譜，即 $12.5 \mu\text{s} \times 20 = 250 \mu\text{s}$ ，此光譜訊號應小於 0.001。DG535 延遲觸發雷射(laser trigger delay)約 248.3 μs (另外的 1.7 μs 為雷射觸發後出光之延遲時間，測量方法於 3.3.4 詳述)。經序列驅動訊號因此吾人可由 FTIR 中得到 AC 受雷射激發後訊號隨時間的變化。完成擷取此移動鏡位置之重複取樣次數後，FTIR 會觸發移動鏡移動訊號(step trigger)，使移動鏡開始移動並經過移動鏡穩定時間 T 後，繼續下一點取樣，不斷重複至干涉譜擷取完成。

3.2 實驗條件

3.2.1 光解效率評估

本實驗透過兩種方法產生 CH_3 自由基分子，第一種方法利用波長 248 nm 的雷射光解 CH_3I ；第二種方法使用波長 193 nm 的雷射光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ，二者產生之 CH_3 再和 O_2 反應產生 CH_3OO 。

在使用 CH_3I 和 O_2 的實驗中， CH_3I 的分壓為 2 Torr， O_2 的分壓為 98 Torr，總壓維持在約 100 Torr，反應溫度維持在 298 K，在標準狀態下總流速為 25 $\text{STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。雷射光到達反應窗口前，其能量約為 200 mJ pulse^{-1} 、光束截面積約為 $1.5 \times 1.1 \text{ cm}^2$ 、雷射頻率為 7 Hz，並且使用一面長方形反射鏡(3 cm \times 12.5 cm)使其在反應腔體中來回反射 4 次，而反應槽長度為 14 cm，因此

雷射光解氣體體積為 92 cm^3 ，以增加產生 CH_3 自由基的濃度。然而在波長 248 nm 雷射光通過石英光窗時，部分能量會被其吸收，能量穿透率為 90% ，而雷射反射鏡反射率 95% 。但反應槽內氣體亦會吸收能量，故雷射能會隨著雷射進入反應槽能量開始遞減，導致光解率亦會下降，若不考慮雷射發散的情況，可預估雷射初進入反應槽能量為 $200 \times 0.9 = 180 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 。吾人定義在反應槽入口前，每個光子能量為 $E \text{ J photon}^{-1}$ ，雷射光通量 (fluence) 為 $F \text{ J cm}^{-2}$ ，雷射光解截面積為 $A \text{ cm}^2$ ，光子通量為 $F/E \text{ photon cm}^{-2}$ ，前驅物在波長 $\lambda \text{ nm}$ 下之吸收截面積為 $\sigma \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ，量子產率為 Φ ，反應槽長度為 $l \text{ cm}$ 。根據 Beer-Lambert law，吾人可估計在離入口 $x \text{ cm}$ 處，雷射初入反應槽雷射之光解產率 y 可表示為：

$$y = \frac{F}{E} \times e^{-\sigma cx} \times \sigma \times \Phi \quad (3-1)$$

在波長 248 nm 下，每個光子能量 E 為 $8.02 \times 10^{-19} \text{ J photon}^{-1}$ ，雷射光通量 (fluence) F 在能量 $180 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 時為 $1.1 \times 10^{-1} \text{ J cm}^{-2}$ ，光子通量 $F/E = 1.32 \times 10^{17} \text{ photon cm}^{-2}$ 。 CH_3I 在波長 248 nm 下之吸收截面積為 (absorption cross section) $8.45 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [1]，假設量子產率 $\Phi = 1$ (一個碘甲烷分子光解後產生一個 CH_3 自由基分子)，將式(3-1)積分後可得到第一道雷射之平均光解產率：

$$\frac{\int_0^{14} y dx}{l} = \frac{\int_0^{14} \frac{F}{E} \times e^{-\sigma cx} \times \sigma \times \Phi dx}{l} = \frac{\int_0^{14} 0.112 \times e^{-0.0548x} dx}{14} = 7.8\% \quad (3-2)$$

此時能量氣體吸收而能量遞減，根據 Beer-Lambert law 可計算第一道雷射出

反應槽前之光子通量 F/E 為：

$$1.32 \times 10^{17} \times \exp(-8.45 \times 10^{-19} \times 14 \times 2 \times 3.24 \times 10^{16}) = 6.13 \times 10^{16} \text{ J/pulse} \quad (3-3)$$

接著雷射穿透過石英光窗，經由反射鏡反射，並再次穿透石英光窗，則可

推估第二道雷射進入反應槽前之光子通量 F/E 為：

$$6.13 \times 10^{16} \times 0.9^2 \times 0.95 = 4.72 \times 10^{16} \quad (3-4)$$

由此類推，第二道雷射平均光解率為 2.8%，第三道雷射平均光解率為 1%，

第四道雷射平均光解率為 0.3%，故總共之平均光解率為 3%。因此吾人推

算於雷射體積內 CH₃ 之真實濃度為：

$$2 \text{ Torr} \times 3.24 \times 10^{16} \text{ molecule Torr}^{-1} \text{ cm}^{-3} \times 3\% = 1.9 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3} \quad (3-5)$$

但實際情況則因雷射光解區域與偵測之紅外光體積不完全重疊，故必須考

慮紅外光總體積對重疊區域的稀釋參數。但紅外光經過多重反射後其體積

估計不易，因此吾人以 White cell 內雷射光解體積除以 White cell 體積當作

其稀釋參數。吾人將 White cell 當作直徑 4.5 cm，高 15 cm，體積為 239 cm³

之圓柱體，而雷射光解體積於 White cell 內為 1.5 × 1.1 × 4.5 × 6 = 30 cm³，

考慮第一道之光解率為：

$$\frac{\int_{4.75}^{9.25} y dx}{4.5} = \frac{\int_{4.75}^{9.25} \frac{F}{E} \times e^{-\sigma c x} \times \sigma \times \Phi dx}{4.5} = \frac{\int_{4.75}^{9.25} 0.112 \times e^{-0.0548x} dx}{4.5} = 7.6\% \quad (3-6)$$

同理，第二道雷射平均光解率為 2.7%，第三道雷射平均光解率為 1%，第

四道雷射平均光解率為 0.4%，故總共之平均光解率為 2.9%。

吾人便可推測雷射光解後 CH₃ 平均濃度為：

$$2 \text{ Torr} \times 3.24 \times 10^{16} \text{ molecule Torr}^{-1} \text{ cm}^{-3} \times 2.9\% \times \frac{30}{239} = 2.36 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3} \quad (3-7)$$

此實驗流速為 $25 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，在總壓 100 Torr 之下流速為 $25 \times 760 / 100 = 207 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，且反應槽體積為 1370 cm^3 ，可得知將反應槽中氣體翻新需時 6.6 秒。而雷射重覆率為 7 Hz ，可計算翻新氣體所需時間內總光解率為：

$$6.6 \times 7 \times \frac{92}{1370} \times 3\% = 9.3\% \quad (3-8)$$

因此可以確保每一發光解雷射進入反應槽時，反應槽內有足夠的先驅物 CH_3I 。

在使用 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 O_2 的實驗中，丙酮的分壓為 1.6 Torr ， O_2 的分壓為 99 Torr ，總壓維持在約 100.6 Torr ，反應溫度維持在 298K ，在標準狀態下流速為 $25 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。雷射到達反應槽前能量約為 $100 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 、光束截面積約為 $3 \times 1 \text{ cm}^2$ 、雷射頻率為 13 Hz ，並使用二面長方形反射鏡($3 \text{ cm} \times 12.5 \text{ cm}$)使其在反應腔體中來回反射 3 次，而反應槽長度為 14 cm ，因此可估算雷射光解氣體體積為 126 cm^3 。然而在波長 193 nm 雷射光通過石英光窗時，部分能量會被其吸收，能量穿透率約為 90% ，而雷射反射鏡反射率約 95% 。但反應槽內氣體亦會吸收能量，且雷射能會隨著雷射進入反應槽能量開始遞減，導致光解率亦會下降，若不考慮雷射發散的情況，因此可預估第一道雷射剛進入反應槽能量為 $100 \times 0.9 = 90 \text{ mJ pulse}^{-1}$ ，而每個光子能量 E 為 $1.03 \times 10^{-18} \text{ J photon}^{-1}$ ，雷射光通量(fluence) F 為 $3 \times 10^{-2} \text{ J cm}^{-2}$ ，光子通量 $F/E = 8.74 \times 10^{16} \text{ photon cm}^{-2}$ ，在波長 193 nm 下，丙酮的吸收截面

積為 $2.36 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [2]，量子產率 $\Phi > 1.9$ [3]，取其值為 $\Phi = 1.9$ (一個丙酮分子光解後產生 1.9 個 CH_3 自由基分子)，同前面 CH_3I 之計算，雷射第一道之光解率為 6.3%，第二道雷射平均光解率為 0.9%，第三道雷射平均光解率為 0.1%，因此平均光解率為 2.4%。因此吾人推算於雷射體積內 CH_3 之真實濃度為：

$$1.6 \text{ Torr} \times 3.24 \times 10^{16} \text{ molecule Torr}^{-1} \text{ cm}^{-3} \times 2.4\% = 1.2 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3} \quad (3-9)$$

同上必須考慮紅外光總體積對重疊區域的稀釋參數。假設 White cell 體積為 239 cm^3 之圓柱體，而雷射光解體積於 White cell 內為 $3 \times 1 \times 4.5 \times 3 = 41 \text{ cm}^3$ ，吾人便可推測雷射光解後 CH_3 平均濃度為：

$$1.6 \text{ Torr} \times 3.24 \times 10^{16} \text{ molecule Torr}^{-1} \text{ cm}^{-3} \times 2.4\% \times \frac{41}{239} = 2.1 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3} \quad (3-10)$$

此實驗流速為 $25 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，在總壓 100 Torr 下流速為 $25 \times 760/100 \times 298/273 = 207 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，且反應槽體積為 1370 cm^3 ，可得知將反應槽中氣體翻新需時 6.6 秒，且雷射頻率為 13 Hz、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 光解率為 2.4%，可計算翻新氣體所需時間內總光解率為：

$$6.6 \times 13 \times \frac{126}{1370} \times 1.2\% = 9.5\% \quad (3-11)$$

因此可以得知每一發光解雷射進入反應槽時，反應槽內有足夠的先驅物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 。

本實驗所使用的樣品，如： CH_3I (99.5%，KANTO CHEMICAL CO.)、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (99.8%，J.T. Baker) 及 O_2 (99.999%，Chiah-lung) 均直接使用，

並未經進一步純化。

3.3 實驗前準備工作

3.3.1 反應槽中 White cell 對正

由於人眼看不見紅外光束，因此校正 White cell 內紅外光時必須先將光譜儀的光源切換成 NIR，並更換成 CaF_2 分光片，調整適當的光圈大小，以方便作初步對正：

1. 調整 white cell 入射光窗下方反射鏡的角度，如圖 3-1 之 F_1 鏡，使可見光束聚焦於反射鏡 M1 的延伸平面上，如圖 3-3 中標記為 0 的位置，並且使光束由該聚焦點發散後的光束能處在 M2 鏡的中央。
2. 藉由調整 M2 背面的三顆螺絲來改變 M2 的角度，使光聚焦於 M1 上標記為 1 的位置。
3. 藉由調整 M1 背面的三顆螺絲來改變 M1 的角度，使得反射後再次發散的光束能處於 M3 中央。
4. 藉由調整 M3 背面的三顆螺絲來改變 M3 的角度，使得可見光再次聚焦於 M1 上標記為 2 的位置。
5. 微調 M2 與 M3 的反射角度，使得光束在 M1 上呈現兩列平行排列的聚焦點，在反射達 24 次後導到出口光窗。此時必須檢查 M1 上的聚焦點形狀與大小是否完全一致，若大小不同，則須繼續微調螺絲直到形狀大小

均一致為止。

6. 調整出口光窗下方反射鏡的角度，直到偵測器測得之可見光強度於 check signal 視窗中的 amplitude 數值達到最大。
7. 微調偵測器前方的反射鏡，直到偵測器所測的可見光強度達到最大。
8. 將光源切換成 MIR 光，更換成 KBr 分光片，設定光圈值並比較先前光譜數值並判斷是否 amplitude 數值相同。

以 MCT 偵測器(Kolmar, model: KV-100-B7/190, NO. 4102-2)為例，分光片使用 KBr，使用 MIR 光源下，在 internal position 處之 amplitude 數值為 8000；若轉為 right exit position 處時，在不考慮 internal position 和 right exit position 處紅外光反射鏡反射率之影響，僅考慮受到 White cell 之金鏡反射率的影響，其穿透率僅 62%，因此 amplitude 數值約為 5000；若使用 InSb 偵測器(Infrared Associates, Inc., model: D413/6, S/N: M-28516-IS)，分光片採用 CaF₂，使用 MIR 光源下光圈為 0.25 mm 時，其 amplitude 數值於 internal position 為 11000，而於 right exit position 處時為 7000。

3.3.2 更換偵測器

在進行實驗時，通常會先以較低解析度取得較大光區(850 – 4000 cm⁻¹)的光譜資訊，之後再進一步針對窄光區處取得較高解析度或較佳訊雜比之光譜。相較於 InSb 偵測器，MCT 偵測器具有較廣的可觀測光區，而若欲觀測的光區大於 1800 cm⁻¹時，因 InSb 偵測器之偵測靈敏度較 MCT 偵測器高，

因此得到廣光區之光譜後($850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)，需要更換偵測器和其對應之類比/數位轉換器。由於 FTIR 內部之偵測器位置(internal position)已經含有辨識偵測器之晶片而外部偵測器位置(right exit position)處不含辨識晶片，因此必須將辨識偵測晶片更換，其步驟如下：

1. 將 InSb 偵測器(Infrared Associates, Inc., model: D413/6, S/N: M-28516-IS)和其對應之 ADC(LN-InSb Fast, Sn: ISB0073{K-21981-IS})或 MCT 偵測器(Kolmar Technology, model: KV-100-B7/190, NO. 4102-2)和其對應之 ADC (LN-MCT Photovoltaic 1 mm 8H Fast, Sn: MCP0183{4102-2})配對。
2. 將 InSb 偵測器對應之類比/數位轉換器背面打開，並且拆下 ADC 板上之四顆螺絲，找到排線，如圖 3-6(a)所示，此為無辨識晶片之 ADC 板，將原本 MCT 偵測器之 ADC 板拆開，則會如圖 3-6(b)所示，排線上多了一個辨識晶片。將 InSb 偵測器之 ADC 板上排線拆下，如圖 3-6(c)所示，由 MCT 偵測器之 ADC 板上排線拆下則如圖 3-6(d)所示，將排線二二互換並把螺絲轉緊，使新裝之偵測器能被 FTIR 辨識。
3. 因 DC 耦合訊號之零點(offset)會隨著光強度而變，因此改變光圈大小或放置濾光片均會對零點產生影響，需要透過軟體去控制前置放大器之偏壓及電流。開啟 Internet Explorer，點選 Service，接著點選 Edit hardware configuration，再點選 Edit ANA 15 board data。
4. 進入畫面後，找到辨識晶片之位置 Board address: DTC=0x4160，並且對

Left channel 打勾開啟 DC 耦合訊號頻道，並且找到下方之前置放大器之 Digit Bias Current、Digit Bias Voltage 設定，將調整電流值至 DC 耦合訊號之零點接近 0。調整有二種方法，調整 Digit Bias Current 或 Digit Bias Voltage，而半導體對於偏壓變化非常敏銳，因此通常會先調整 Digit Bias Current。而原廠之 MCT 偵測器(Kolmar，model：KV-100-B7/190，NO.4102-2)設定為：Digit Bias Current = 47、Digit Bias Voltage = 97；原廠之 InSb 偵測器(Infrared，model：D413/6，S/N：M-28516-IS)則無此設定，無法更改其 DC 零點。

3.3.3 移動鏡穩定時間量測

本實驗使用的 FTIR 示意圖如圖 3-1 所示，與一般干涉儀不同的是其多裝一面鏡子(TA，True Alignment)於移動鏡光徑處。當移動鏡移動時，晃動是無法避免的，因此會導致移動鏡和光徑不呈垂直，而透過電腦藉由監控氦氖雷射訊號微調這面鏡子便可將偏差校正。在連續掃描模式中，如圖 3-7(a)所示，透過比較 TA 鏡上中心參考點之氦氖雷射訊號及相位和鏡上 x 軸、y 軸處是否相同，以得知移動鏡是否確實垂直於光徑移動；若 x 軸或 y 軸與參考點處的相位不同，則會觀測到如圖 3-7(b)之訊號，則必須找工程師校正。在步進式掃描模式中，由於實驗觀測光區不同而使得跳點取樣的跳點數不同，因此必須量測移動鏡從 x_{n-1} 點移至 x_n 點時，需要多少穩定時間 (stabilization time) T 才可正確地得到數據。步驟如下：

1. 將 laser alignment tool 接於 FTIR，且將另一端訊號接至示波器，如圖 3-8(a) 所示，A 表示用以定與 ZPD 點之距離並產生取樣點之氦氖雷射訊號 (sampling signal)；B 則為 TA 鏡上參考點訊號；X 和 Y 則分別表示為 TA 鏡上 x 軸和 y 軸上訊號。
2. 將 FTIR 調整為步進式掃描模式且在 OPUS 軟體中設定實驗參數，可參考本章 3.4.2，並掃描光譜。
3. 結果如同圖 3-8(b)，當移動鏡移動時，即圖 3-5 中移動鏡移動訊號(step trigger)為 high 時，移動鏡正往下個取樣點移動，移動時間約為 8 ms，因此產生取樣點之氦氖雷射訊號(sampling signal)調變，到達定點時此訊號則會消失。但因移動鏡稍不穩產生偏移，此時 TA 鏡會進行微調直到 TA 鏡之氦氖雷射訊號逐漸回復至零，所需時間即為移動鏡穩定時間 T。圖中量測到的 T 為 100 ms，然而示波器觀測之訊號是以伏特為單位，而 AC 耦合訊號可觀測之極限為毫伏特至數百微伏特，因此示波器上看似穩定之訊號並無法代表移動鏡穩定，故吾人仍需於步進式掃描模式下，取一張無反應物及無雷射之空白 AC 光譜。因 AC 訊號是觀測微小訊號之變化，在無化學反應下且無雷射激發下，此張空白 AC 光譜應無任何訊號，其訊號值須小於 0.001，否則必須增加移動鏡穩定時間，通常為量測值之 2-4 倍，以此例而言即 200-400 ms。

3.3.4 光解雷射出光延遲時間量測

雷射經過觸發之後，會延遲一段時間後才射出光束並到達反應槽，故需利用響應速度快的光電二極體(photodiode)測量反應延遲時間，方法如下：

1. 完成脈衝產生器的設定：內部觸發、13 Hz； T_0 輸出端：阻抗 high impedance；波形 TTL；形狀 normal (正值)；D 輸出端：阻抗 high impedance；波形 TTL；形狀 normal (正值)。設定 D 輸出端時間延遲為零，即 $D = T_0 + 0$ 。
2. 如圖 3-9(a)所示，將 DG535 之 T_0 輸出端連接至光解雷射之外部觸發輸入端，D 輸出端連接至示波器之頻道 1，並將偵測雷射光的光電二極體連接至示波器之頻道 2。設定示波器利用頻道 1 觸發。
3. 將光電二極體置於反應槽的入口光窗旁，量測光解雷射進入反應槽時，由光窗反射的散射光。觀察示波器上頻道 A 與頻道 B 訊號之時間間隔，即為觸發光解雷射的反應時間。如圖 3-9(b)所示，本實驗所使用的光解雷射受到觸發後，需經 $1.67 \mu\text{s}$ 後輸出之雷射光才會抵達反應槽。本實驗系統中，雷射出口至反應槽之距離約為 1.3 m，故吾人估算光移動之時間大約為 4.3 ns，因此雷射經觸發後抵達反應槽之延遲時間，主要來自於雷射中 thyatron 放電所造成之延遲時間。

3.4 參數設定

3.4.1 連續式掃描模式參數設定

啟動 OPUS 軟體，點選 Advanced data collection 圖示進行連續式掃描模式之參數設定。光區設定為本次實驗條件，以下為欲測解析度 0.4 cm^{-1} 的實驗參數設定：

Advanced

R = 0.4 cm^{-1}

Sample scan time : 20 scans

Save data from 3410 to 2750 cm^{-1}

(此參數決定儲存之光區範圍，但不影響干涉譜長短及跳點數，干涉譜長短由解析度及相位解析度決定，因此此設定僅影響傳統光譜之光區範圍)

Data block to be saved :

Single channel 和 sample interferogram 打勾

optics

Source setting : NIR

Beamsplitter : CaF_2

Aperture setting : 2 mm

Measurement channel : Right

Detector setting : LN-InSb FAST AC/DC

Scanner velocity : 20k Hz

Sample gain : $\times 1$

Acquisition

Wanted high frequency limit : 3434 cm^{-1}

Wanted low frequency limit : 2748 cm^{-1}

(此參數決定移動鏡之跳點數及觀測光區範圍)

Acquisition mode : single-sided

FT

Phase resolution : 3 cm^{-1}

Phase correction mode : Mertz

Apodization function : Blackman-Harris 3-term

Zerofilling factor : 4

完成參數設定後，點選第一個 *Basic* 標籤，並按下 Sample Single Channel 按鈕即可以連續式掃描模式擷取光譜。

3.4.2 步進式掃描模式參數設定

首先要先進入步進式掃描模式，啟動 Internet Explorer 程式，並打入 FTIR 之 IP 位置：10.10.0.1 以控制 FTIR，在 Direct command entry 中輸入：
adm = 0 進入連續掃描模式，再輸入 adm = 11 進入步進式掃描模式，而為了確認已進入步進式掃描模式，輸入 sse = 12，此時 FTIR 會對移動鏡進行步

進式移動測試 12 秒，可得到移動鏡移動最大標準差值和方均根標準差值，而方均根標準差值通常小於 1，否則須去除干擾來源，通常為噪音或震動。完成上述步驟後，啟動 OPUS 軟體，點選 Time resolved step-scan 圖示進行步進式掃描模式之參數設定。光區設定為本次實驗條件，以下為解析度 0.4 cm^{-1} 的實驗參數設定：

Recorder setup

Device : Internal ADC

Time resolution : $12.5\ \mu\text{s}$

Number of timeslices : 300

Timebase : Linear

Input range : $\pm 10\text{ V}$

Repetition/coadd count : 15

Trigger mode : External Positive Edge

Stabilization time after stepping : 600 ms

Advanced

$R = 0.4\text{ cm}^{-1}$

Save data from 3410 to 2750 cm^{-1}

optic

Source setting : NIR

Beamsplitter : CaF_2

Aperture setting : 2 mm

Measurement channel : Right

Detector setting : LN-InSb FAST AC/DC

Sample gain : $\times 1$

Acquisition

Wanted high frequency limit : 3434 cm^{-1}

Wanted low frequency limit : 2748 cm^{-1}

Acquisition mode : single-sided

FT

Phase resolution : 3 cm^{-1}

Phase correction mode : Mertz

Apodization function : Blackman-Harris 3-term

Zerofilling factor : 4

完成參數設定後，點選第一個 basic 標籤，並按下 Start Step Scan Time

Resolved Measurement 按鈕即可連續是掃描模式擷取光譜。

3.4.3 手動操作傅式轉換

由於 AC 譜中相位資訊須從 DC 譜中得到，但因光譜處理軟體 OPUS 自版本 6.5 以來程式自動轉換 AC 干涉譜至傳統光譜時無法取得 DC 相位資訊，故具有無法判斷訊號正負之程式瑕疵(bug)，必須透過手動方式轉換光

譜，步驟如下：

1. 使用 *interferogram to spectrum* 功能，先轉 DC 干涉譜，於 *store* 標籤下輸入正確的光區參數並且勾選儲存相位資訊。
2. 於 *apodization* 標籤下選擇 Blackman-Harris 3-term 之削足函數和 zerofilling 點數；於 *limit data* 標籤下填入該 DC 譜中所使用的解析度和相位解析度。
3. *Peak search* 標籤中選擇 Absolute largest value；*non linearity* 標籤下打勾 (photocurrent MCT 才需要)；*detector cutoff* (此值為偵測器偵測最小波長)：500；*modulation efficiency*：0.9；*phase correction* 標籤下選擇 Mertz。
按下轉換便可得到三維之 DC 傳統光譜及相位圖譜。
4. 對著轉出來的三維相位圖譜按下右鍵，點選 show report，找尋 *lpkl_fw* 的數值，其意義為 DC 干涉譜中絕對值最大值，即零光程差的位置。
5. 將 AC 譜依相同步驟轉換並做下列更動：於 *store* 標籤下不需儲存相位資訊；*peak search* 標籤下 No peak search 打勾並輸入 DC 相位圖譜中 *lpkl_fw* 的數值；在 *phase correction* 標籤中選擇 Mertz / stored phase 並且拖曳 DC 相位譜於其下方視窗中，完成轉換。

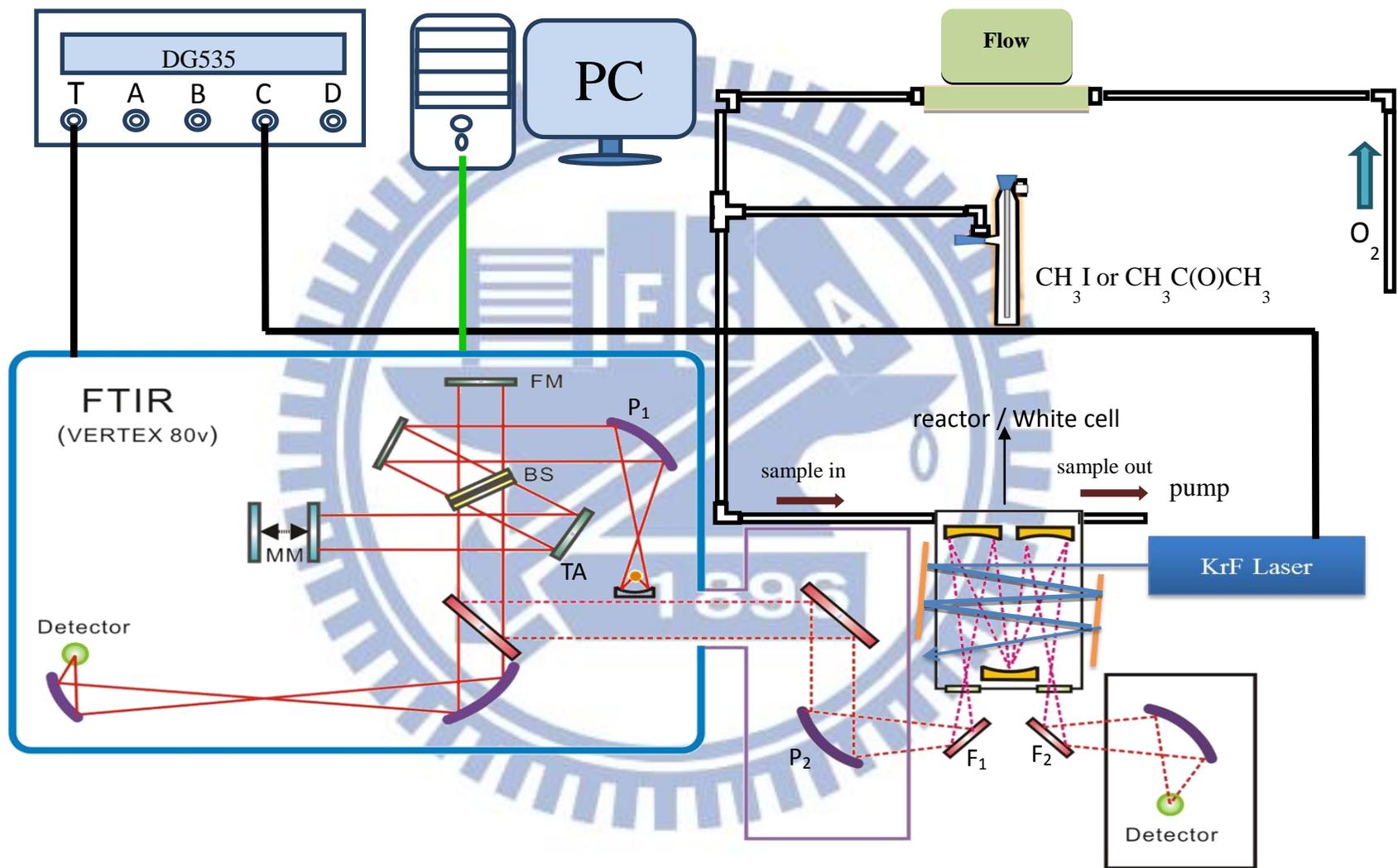


圖3-1 實驗儀器架設圖

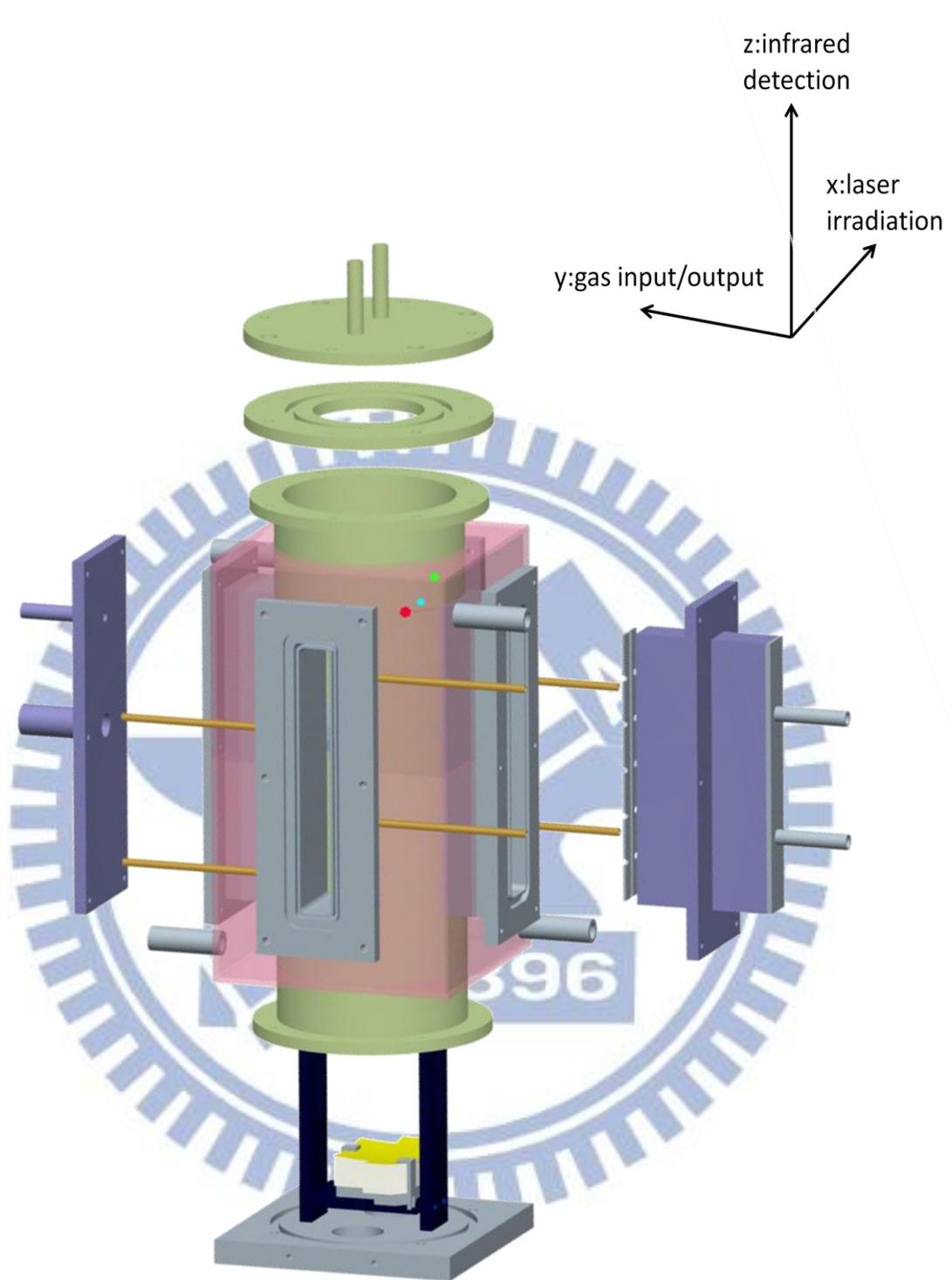


圖3-2 反應槽簡圖

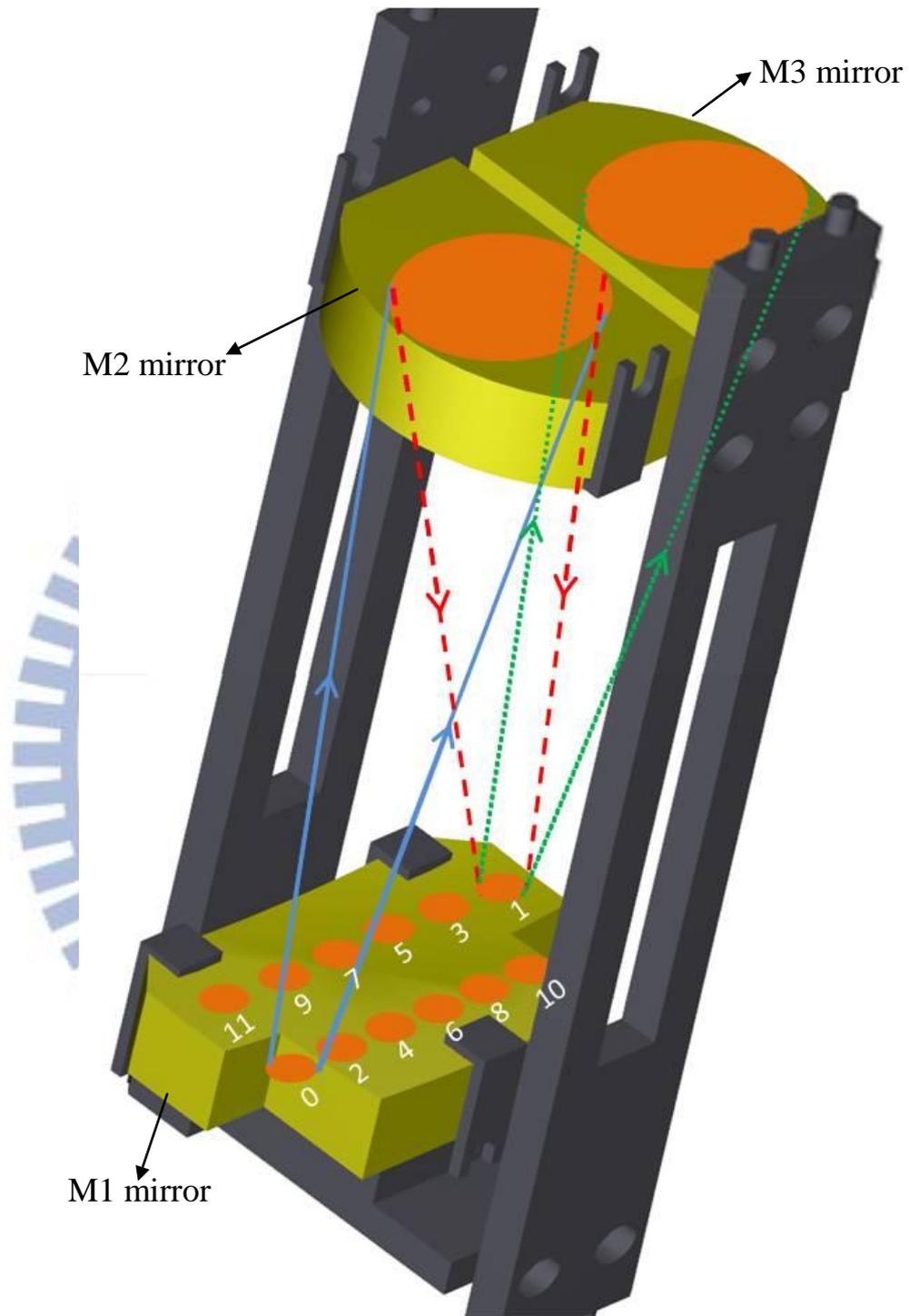


圖3-3 White cell 工作示意圖

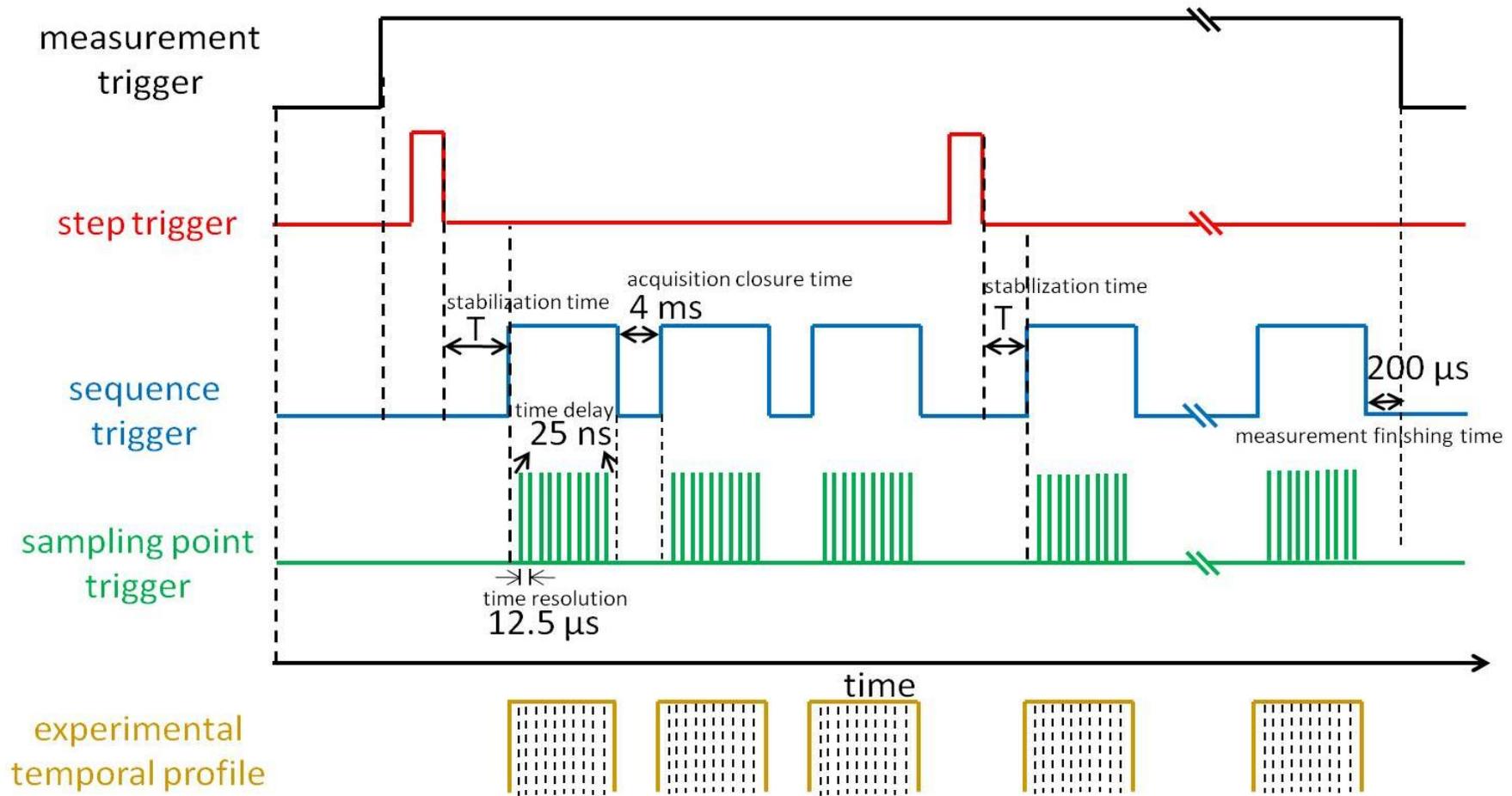


圖3-4 Vertex 80v 進行時間解析紅外吸收光譜儀器時序控制圖(DC)

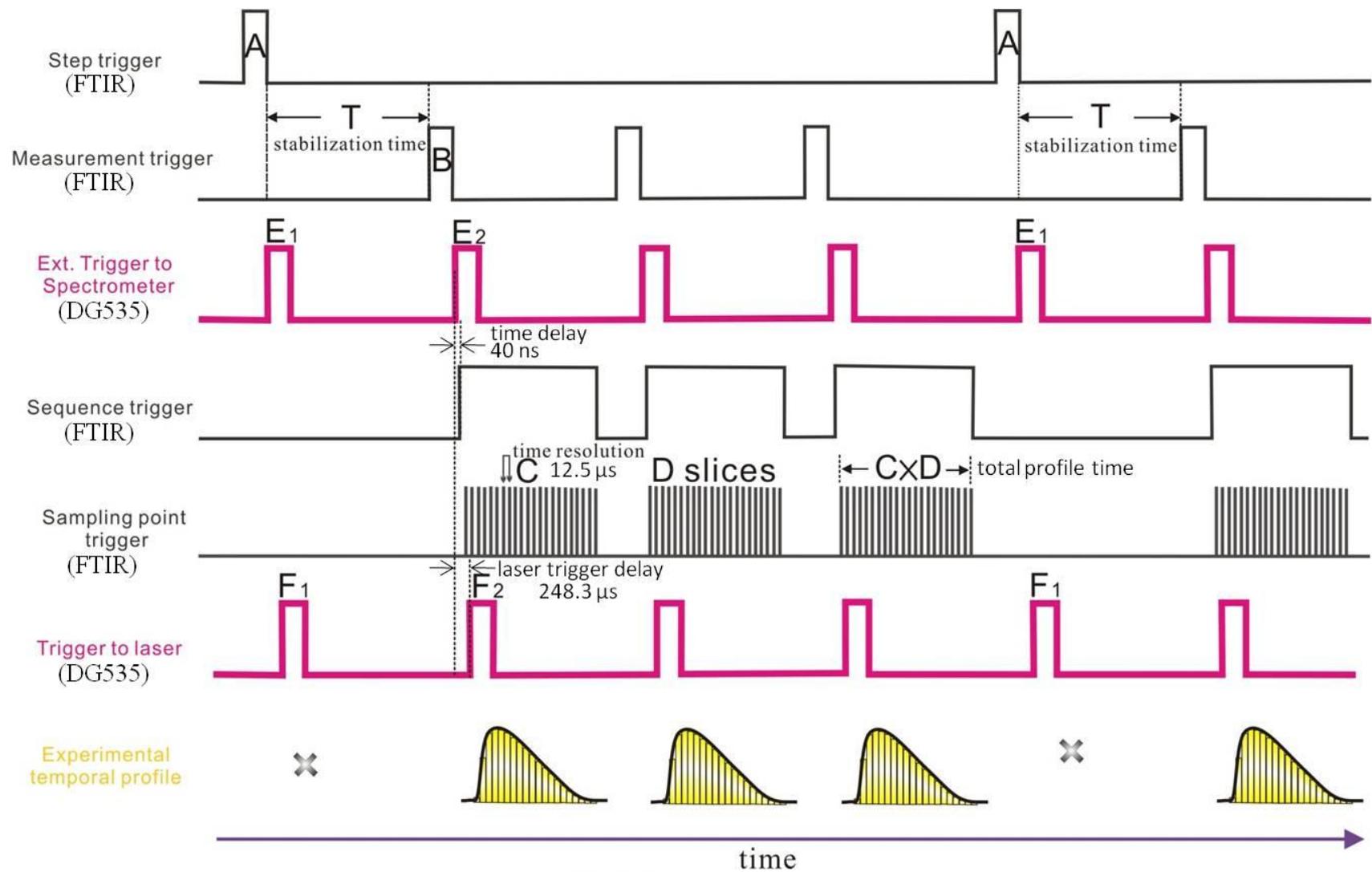


圖3-5 Vertex 80v 進行時間解析紅外吸收光譜儀器時序控制圖(AC)

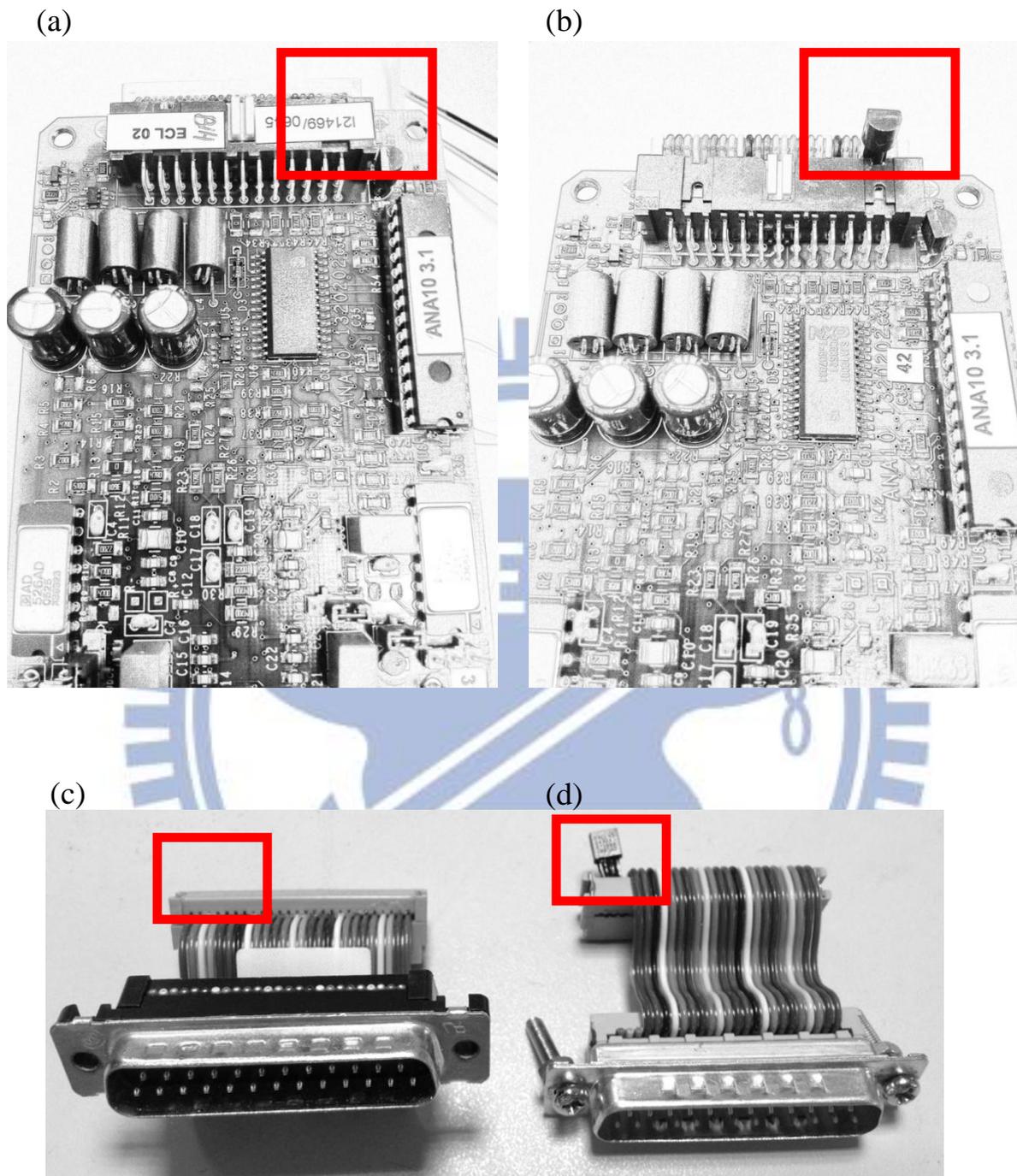


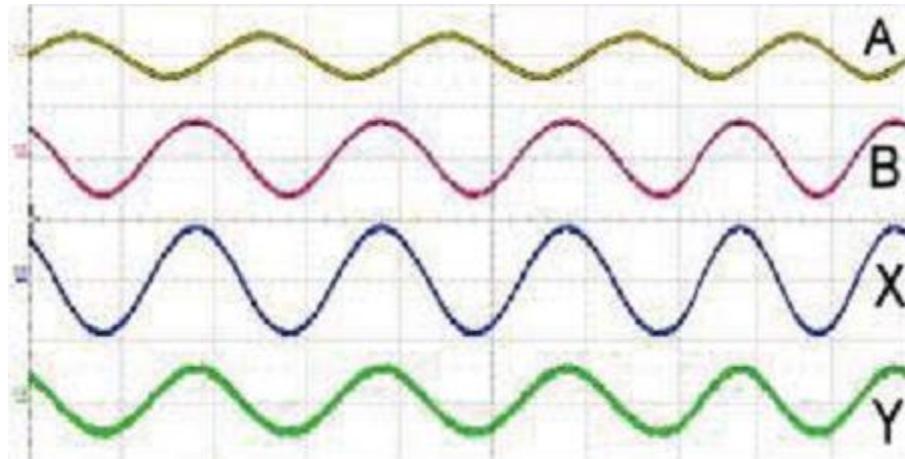
圖3-6 類比/數位轉換器之辨識晶片排線比較圖

(a) 不具辨識晶片

(b) 具有辨識晶片

(c) 不具辨識晶片之排線 (d) 具有辨識晶片之排線

(a)



(b)

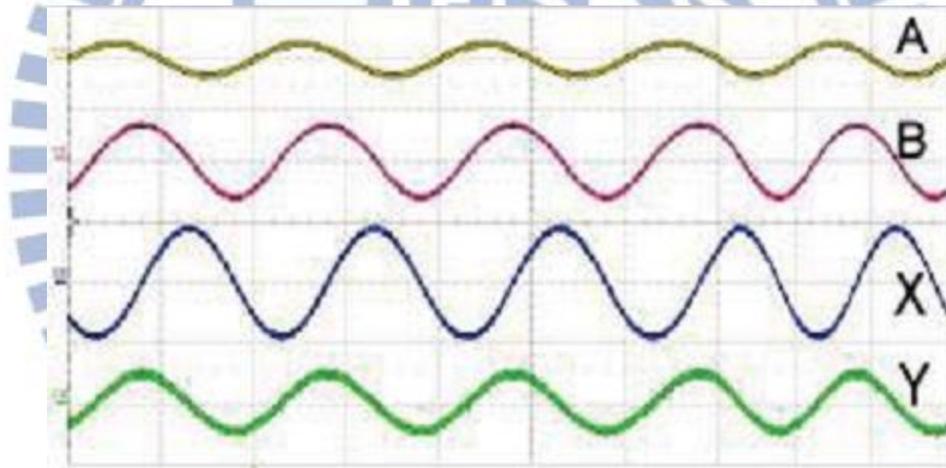


圖3-7 連續模式下 TA 鏡之氦氖雷射訊號

(a) TA 鏡上 X、Y 軸之訊號和參考點同相位

(b) TA 鏡上 X 軸之訊號與參考點相位不同

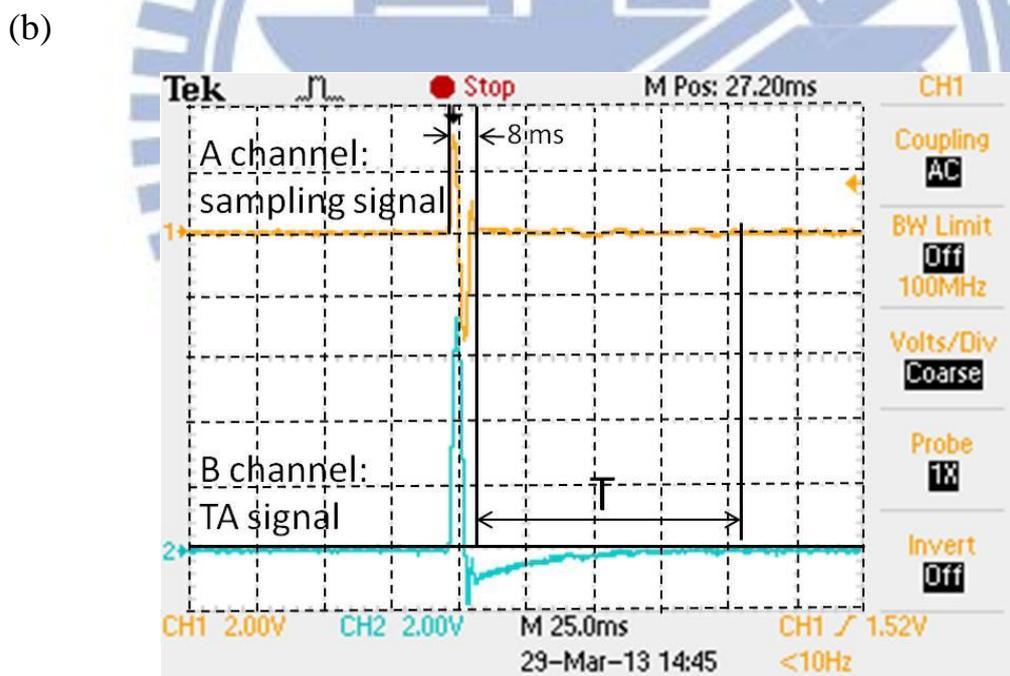
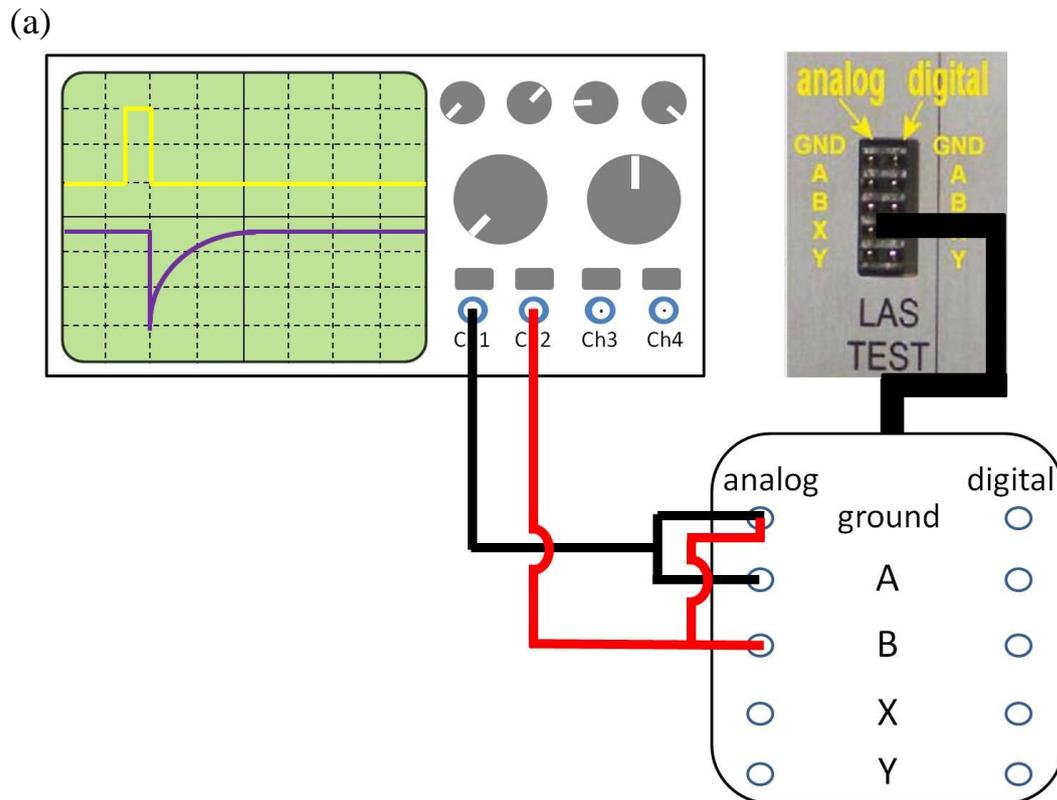
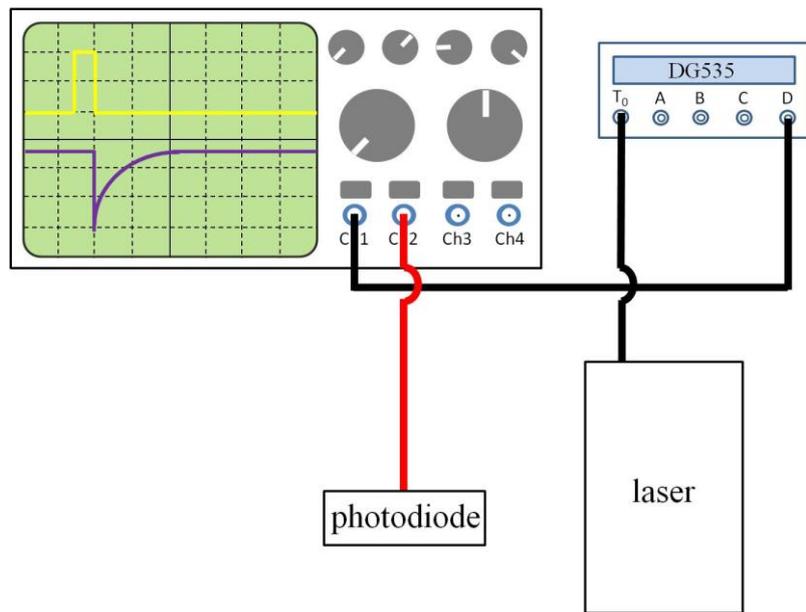


圖3-8 移動鏡穩定時間測量圖

(a)Bruker laser alignment tool 使用示意圖

(b)示波器訊號。T 表移動鏡穩定時間，圖中橫軸一格為 25 ms，縱軸一格為 2 V。

(a)



(b)

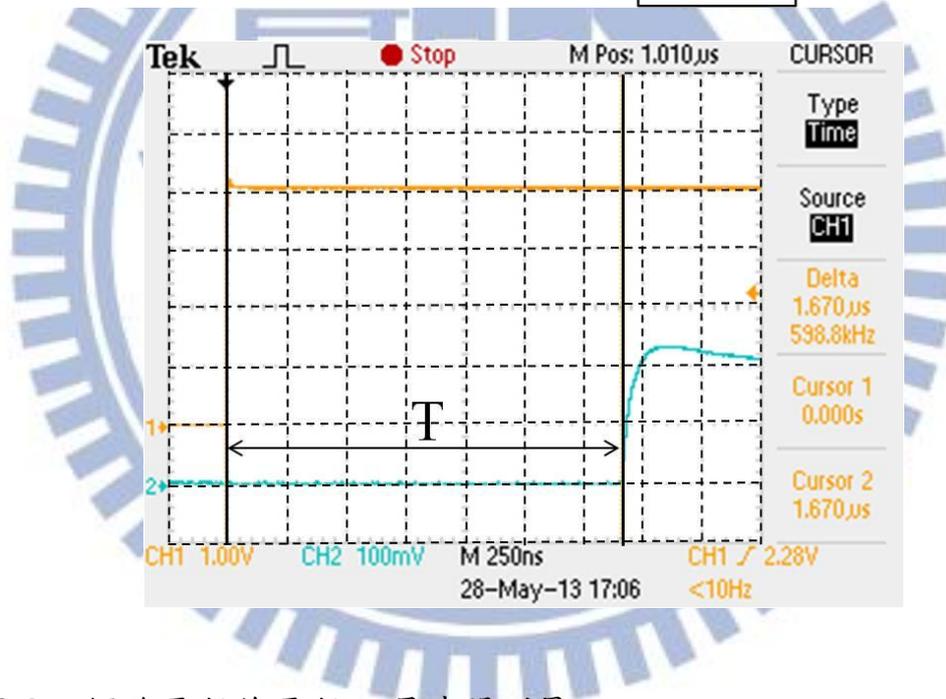


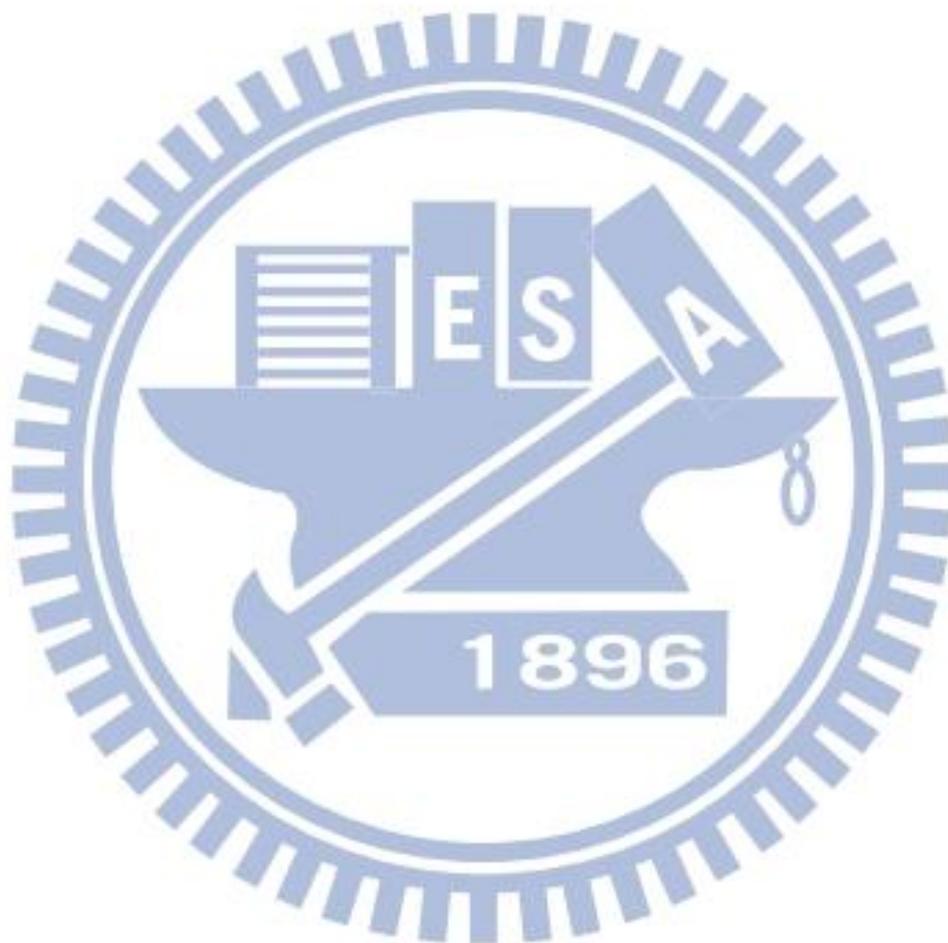
圖3-9 觸發雷射後雷射延遲時間測量

(a)示波器接法示意圖

(b)示波器訊號。T表雷射出光延遲時間，圖中橫軸一格為 250 ns，其觸發時間差值大約為 1.67 μ s。

參考資料

- [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] D. Lightfoot, S. P. Kirwan, and M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **92**, 4938 (1988).



第四章 結果與討論

4.1 理論計算

本實驗室黃登瑞學長等人[1]藉由 Gaussian 09 軟體[2]以密度泛函理論 (density functional theory) 之 B3LYP[3、4]方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數預測 CH₃OO 在平衡位置時的構形及轉動常數、振動基態 ($v_i = 0$) 和振動激發態 ($v_i = 1$) 之轉動常數、簡諧及非簡諧振動波數、紅外吸收強度。CH₃OO 分子轉軸和其平衡位置之結構如圖 4-1 所示。由計算結果得知 CH₃OO 屬於 Cs 點群，共有 12 個振動模(normal mode)，全部都具有紅外光之活性(infrared active)。振動模振動時各原子的位移向量(displacement vector，以細箭頭表示)及偶極矩導數(dipole derivative，以粗箭頭表示)在分子 a、b、c 轉軸上的投影向量如圖 4-2 所示。吾人實驗值與其他研究組的理論計算[5、6、7、8]以及不同實驗環境下[1、8、9、10]觀測到的振動波數比較表如表 4-2 所示。其中 Ase 等人[9]利用 Ar 作為間質之間質隔離光譜中指認於 2968 cm⁻¹ 的 ν_9 吸收峰應為 ν_2 吸收峰。比較 B3LYP[1]和 CCSD(T)[8]方法所計算出的簡諧振動頻率，可以發現其結果接近，且和 Ase[9]、Nandi[10]、Morrison[8]實驗組透過低溫條件觀測及本實驗室的黃登瑞學長等人[1]和林震洋學長[11]於室溫下觀測之實驗結果一致。若同樣利用 B3LYP 方法比較不同基底函數之計算結果，可發現使用 aug-cc-pVTZ 基底函數得到的振動頻率比其他基

底函數更接近實驗值，但其數值均與和實驗值有著 3 % 之差異。吾人使用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 得到之非簡諧振動頻率和實驗值平均差異為 0.96 %，最大差異為為 4 %，與 Morrison[8]等人利用 CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ 得到之非簡諧頻率一致；後者與實驗值平均差異為 0.35 %，最大差異小於 1 %。

吾人透過理論計算 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 CH₃OO 於振動基態(v = 0) 及激態(v_i = 1)之轉動常數並與 Endo[12]實驗組透過傅氏轉換微波光譜法之基態轉動常數比較，其差異小於 2 %，如表 4-2 所示。為了得到更精確之振動激態轉動常數，吾人以理論計算得到之激態轉動常數除以基態轉動常數之比例乘以 Endo 實驗組得出之基態轉動常數，便可得到修正後的激態轉動常數，如表 4-2 所示。

4.2 反應途徑討論

實驗中的 O₂ 除了當作反應物與 CH₃ 反應生成 CH₃OO 外，亦可當作淬熄體(quencher)，將 CH₃OO 多餘的能量帶走，延長 CH₃OO 的存活時間並減少光譜中熱譜帶(hot band)的干擾。CH₃ + O₂ 形成 CH₃OO 屬於三體反應 (termolecular reaction)：



$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OO}]}{dt} = k_0[\text{CH}_3][\text{O}_2][\text{M}] \quad (4-2)$$

其中 M 為第三體(third body)，k₀ 為低壓極限下之三級反應速率常數。由文獻[13]中可大約估計在 298 K 與壓力 100 Torr 下，此反應速率常數尚在

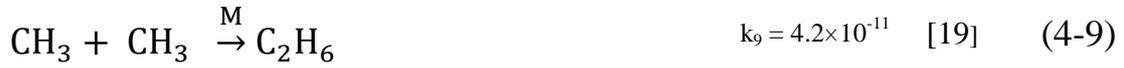
fall-off region，但接近於高壓極限；在 fall-off region 的速率常數不像在低壓極限時與第三體壓力成正比，亦不同於高壓極限時與第三體壓力無關。利用修正過的 Lindemann-Hinshelwood 公式[14、15、16]即可求得在 298 K， $P_M = 100$ Torr 時的速率常數：

$$k^T = \frac{k_0^T [M]}{1 + \frac{k_0^T [M]}{k_\infty^T}} F_c \left\{ 1 + \left[\log \frac{k_0^T [M]}{k_\infty^T} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (4-3)$$

其中 k_0^T 為溫度 T K 時的低壓極限速率常數， k_∞^T 為溫度 T K 時之高壓極限速率常數， F_c 為 center broadening factor。由於文獻中僅有 $[M] = N_2$ 之 k 及 F_c 值[17]，若假設 O_2 和 N_2 之淬熄效果相似，則將文獻值 $k_0^{298} = 1.02 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ， $k_\infty^{298} = 1.79 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及 $F_c = 0.27$ 代入式(4-3)便可估計 $k^{298}(100 \text{ Torr}) = 4.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。本實驗中 O_2 壓力為 100 Torr，由理想氣體方程式推知在實驗溫度 298 K 下約為 $3.24 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$ ，把此數值和上述之 $k^{298}(100 \text{ Torr})$ 代入式(4-2)可推出在擬一級反應 (pseudo-first order) 的反應速率常數 $k^I = k^{298} \times O_2 = 1.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，亦即 $t = 1.62 \mu\text{s}$ 後，已有 90 % 的 CH_3OO 生成。

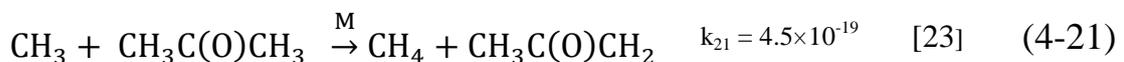
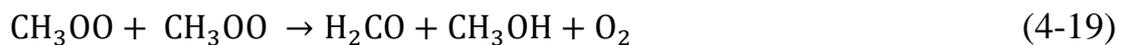
本實驗以二種方法產生 CH_3OO ：透過波長 248 nm 之雷射光解 CH_3I 和 O_2 之混合物以及透過波長 193 nm 之雷射光解 $CH_3C(O)CH_3$ 和 O_2 之混合物。以 248 nm 雷射光解 CH_3I/O_2 ，可能之反應途徑如下：

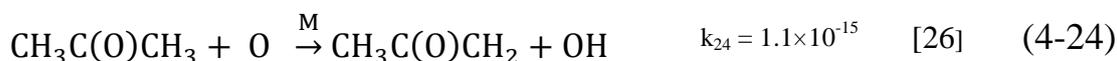




由於實驗時 O_2 之濃度為 CH_3I 之 50 倍， CH_3 和 I 之濃度小於 O_2 約 8000 倍，詳細之光解產率評估列於 3.2.1，因此由自由基-自由基反應生成之 C_2H_6 、 I_2 、 CH_3I 之濃度遠小於 CH_3 和 O_2 反應生成 CH_3OO 之濃度。因此吾人可預期光譜中所觀測之吸收，主要的貢獻來自於 CH_3OO 。

以 193 nm 雷射光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ ，可能之反應途徑如下：





由反應(4-14)至(4-16)知， $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 被 193 nm 光解後，可能產生 CH_3 和 CH_3CO 自由基，根據文獻 CH_3 之量子產率應大於 1.9，而 CH_3CO 產率僅只有 0.05[22]。於實驗時 O_2 之濃度為 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之 60 倍，考慮光解率後， CH_3 之濃度小於 O_2 約 5000 倍，因此由自由基-自由基反應生成之 C_2H_6 、 CH_3O 之濃度遠小於 CH_3 和 O_2 反應生成 CH_3OO 之濃度。此外，193 nm 之雷射會同時光解淬息體 O_2 ，形成氧原子，但因其吸收截面積僅只有 3.9×10^{-23} ，故吾人將氧原子之生成量忽略不計。因此吾人可預期光譜中所觀測之吸收，主要的貢獻來自於 CH_3OO 。

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

CH_3OO 為一非對稱陀螺分子，在此不考慮轉動離心力所造成之離心變形(centrifugal distortion)，以剛體轉子討論此分子。一般而言，非對稱陀螺剛體轉子在 Schrödinger 方程式沒有通用分析解(general analytical solution)，其躍遷譜線的分析較對稱陀螺分子複雜。然而根據 Endo 研究組之數據，如圖 4-2 所示， CH_3OO 的結構相當接近對稱陀螺分子，其非對稱性參數

(asymmetric parameter) κ 值接近於 -1 :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} = -0.93 \quad (4-27)$$

故 CH_3OO 分子近似於長柱形(prolate)陀螺，分子陀螺軸大致上沿著 a 軸轉動。在此假設下，其振動-轉動能階可表示為：

$$F_{\text{np}}(\nu, J, K) = \nu + \left(A - \frac{1}{2}(B + C)\right)K^2 + \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) \quad (4-28)$$

其中 np 為 near prolate 之縮寫、 ν 為振動波數、 J 為轉動量子數、 K 即為 K_a ，為轉動角動量投影於 a 軸分量之量子數， A 、 B 、 C 為對應於 a、b、c 轉軸之轉動常數。對於近似於長柱形陀螺分子而言， B 、 C 可視為相等，因此將 B 和 C 平均得到 \bar{B} ，因此將式(4-2)改寫如下：

$$F_{\text{np}}(\nu, J, K) = \nu + (A - \bar{B})K^2 + \bar{B}J(J + 1) \quad (4-29)$$

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(R-branch)與 P 分枝(P-branch)。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：

$$\text{Q 分枝} \quad \nu^Q = \nu_0 + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''(J'' + 1) \quad (4-30)$$

$$\text{P 分枝} \quad \nu^P = \nu_0 + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + [\Delta \bar{B}J'' - (\bar{B}' + \bar{B}'')]J'' \quad (4-31)$$

$$\text{R 分枝} \quad \nu^R = \nu_0 + (\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + (\Delta \bar{B}J'' + 2\bar{B}')J'' \quad (4-32)$$

其中 ΔA 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 ΔK) 起點躍遷能量可表示為:

$$\nu^{\text{sub}} = \nu_0 + (A' - \bar{B}') \pm 2(A' - \bar{B}')K'' + [(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]K''^2 \quad (4-33)$$

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 CH_3OO 各振動模的轉動譜線做一簡單分析, 再利用光譜模擬軟體 PGOPHER 程式以 asymmetric top rigid rotor model 得到各振動模之模擬光譜, 並和實驗光譜做比較。

4.4 實驗光譜指派和比較

800 – 3800 cm^{-1} 全光區之低解析光譜

本實驗透過光解兩種前驅物產生 CH_3OO 自由基: 以波長 248 nm 之準分子雷射光解 CH_3I 及 O_2 之混合物($\sim 1/50$) 和以波長 193 nm 之準分子雷射光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 及 O_2 之混合物($\sim 1/60$); 兩者實驗均於溫度 298 K 下進行, 光解後產生之 CH_3 自由基會和 O_2 反應產生 CH_3OO 自由基分子。在大光區 (800 – 3800 cm^{-1}) 實驗中, 儀器解析度為 $R = 0.9/L = 4 \text{ cm}^{-1}$ 削足函數使用 Blackman-Harris 3-term 時, 實際譜線半高寬為 5.2 cm^{-1} 。前驅物之吸收光譜如圖 4-3(a) 所示, 以波長 248 nm 之雷射光解 CH_3I 及 O_2 之混合物($\sim 1/50$),

並以 FTIR 記錄雷射激發後 0 – 800 μs 之差異光譜，以 200 μs 為間隔的時間解析，結果如圖 4-3(b)所示。由時間解析光譜可觀測到於 910 cm^{-1} 、995 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 及 3000 cm^{-1} 處有新的生成物生成。吾人發現於 910 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 、3000 cm^{-1} 處訊號隨時間增加而減少；而 995 cm^{-1} 處之吸收峰強度則隨時間增加而增強，比較前人之 CH_3OO 光譜可知 910 cm^{-1} 、1150 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 、3000 cm^{-1} 處之訊號為 CH_3OO 自由基訊號。對於其他隨時間增加而增加的副產物吸收峰，經過比對後可分別指派為 CH_3OOI 之 OO 伸展模(995 cm^{-1})吸收、 CH_3OH 之 CO 伸展模(1033 cm^{-1})、 H_2CO 之 CO 伸展模(1746 cm^{-1})、 CH_3OH 的三個 CH_3 伸展模(2844 cm^{-1} 、2960 cm^{-1} 、3000 cm^{-1})、 H_2CO 之二個 CH_2 伸展模(2783 cm^{-1} 、2843 cm^{-1})的吸收。

800 – 1500 cm^{-1} 光區之高解析光譜

而針對低於 1500 cm^{-1} 之光區，則因 CH_3I 對於 CH_3OO 之訊號干擾較 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 小，因此吾人使用儀器解析度為 $R = 0.9/L = 4 \text{ cm}^{-1}$ ；實際譜線半高寬為 0.52 cm^{-1} (削足函數為 Blackman-Harris 3-term)觀測。在光譜模擬方面，吾人透過 PGOPHER 軟體模擬非對稱陀螺模型之紅外光譜，參數則使用理論預測之激態($v = 1$)和基態($v = 0$)轉動常數的比例，並透過 Endo 研究組以微波測量振動基態的轉動常數及上述中加以修正激態的轉動常數，列於表 4-2 及理論計算預測之 a、b、c 型躍遷之比例，列於圖 4-2。

(a) 800 – 970 cm^{-1} 之光區

吾人所得之光譜如圖 4-4 所示。在圖 4-4(a)是前驅物 CH_3I 之吸收；而圖 4-4(b)是原始光譜，吾人可觀測到於 910.7 cm^{-1} 處有一明顯之 Q 分枝吸收峰，其轉動譜線之受到前驅物 CH_3I 嚴重干擾，導致難以分辨；圖 4-4(c)為補償 CH_3I 吸收減少後之光譜結果。在此光區中根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 的計算結果，吾人預期 ν_7 振動模之吸收位於 912 cm^{-1} ，且根據 Ase[9]、Nandi[10] 實驗組於 Ar 間質中觀測到之 ν_7 振動模皆位於 902 cm^{-1} ，因此吾人指派特徵峰值為 910.7 cm^{-1} 之譜帶為 ν_7 振動模。由理論預測得到之 ν_7 振動模躍遷比例 (即偶極矩導數之平方) 為 $a:b=69:31$ ，吾人透過 PGOPHER 程式模擬 ν_7 振動模，並且與實驗結果比較示於圖 4-5。由圖中可看出 Q 分枝與 P 及 R 分枝相對強度差異，在理論計算中發現 Q 分枝的強度遠高於 P 及 R 分枝；而在實驗中所得知結果 Q 分枝強度則與 P 及 R 分枝相仿。

(b) $1080 - 1230\text{ cm}^{-1}$ 之光區

由 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之計算結果可預測 CH_3OO 有三個振動模的基頻吸收在此光區中，分別是 ν_5 、 ν_6 、 ν_{11} ，其預測之基頻位置分別為 1216 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} 及 1127 cm^{-1} 。而 Ase[9]、Nandi[10] 實驗組於 Ar 間質中觀測 ν_5 之結果分別為 1183 cm^{-1} 、 1180 cm^{-1} ； ν_6 分別為 1112 cm^{-1} 、 1109 cm^{-1} ；而本實驗室黃登瑞學長等人[1]於氣態下觀測 ν_5 、 ν_6 低解析光譜之躍遷原點為 1183 cm^{-1} 和 1117 cm^{-1} 。三組實驗組皆未觀測到 ν_{11} 振動模，可能之原因為理論預測 ν_{11} 振動模之紅外吸收度遠低於 ν_5 及 ν_6 振動模。實驗光譜和光譜模

擬結果示於圖 4-6。於圖 4-6(a)中為前驅物 CH_3I 之吸收；圖 4-6(b)為原始光譜，圖 4-6(c)為吾人亦將前驅物干擾補償所得之結果，並且可觀測到於 1182.4 cm^{-1} 和 1118.0 cm^{-1} 有明顯之吸收峰。因此吾人指派位於 1182.4 cm^{-1} 和 1118.0 cm^{-1} 之吸收分別為 ν_5 及 ν_6 振動模之躍遷原點。由理論預測得到之 ν_5 振動模躍遷比例(即偶極矩導數之平方)為 $a : b = 36 : 64$ ；而 ν_6 振動模躍遷比例為 $a : b = 83 : 17$ 。個別之 a、b、c 型之躍遷模擬光譜列於圖 4-7，並且將 ν_5 及 ν_6 模擬光譜列於圖 4-6(d)以利比較。如同 ν_7 振動模一樣，Q 分枝與 P 及 R 分枝的相對強度在模擬光譜及實驗光譜差異較大。而在 ν_6 振動模中，理論計算之紅外光強度較低，導致模擬光譜之 ν_6 振動模強度不及 ν_5 振動模。

(c) $1360 - 1520\text{ cm}^{-1}$ 之光區

CH_3OO 由 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論預測有 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 之基頻振動位於此光區，其位置分別於 1483 cm^{-1} 、 1442 cm^{-1} 、 1473 cm^{-1} 。而 Ase[9]、Nandi[10]實驗組於 Ar 間質中觀測 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 之結果分別為 1453 cm^{-1} 、 1414 cm^{-1} 、 1440 cm^{-1} 和 1448 cm^{-1} 、 1410 cm^{-1} 、 1434 cm^{-1} 。本實驗室黃登瑞學長等人[1]於氣態下觀測 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 之躍遷原點為 1453 cm^{-1} 、 1408 cm^{-1} 、 1441 cm^{-1} 。本實驗之光譜及模擬光譜比較如圖 4-8 所示。圖 4-8(a)為前驅物 CH_3I 之吸收光譜；圖 4-8(b)為原始光譜，於 1440.9 cm^{-1} 處有一明顯吸收峰，吾人指派為 ν_{10} 振動模之吸收。比較(a)和(b)圖後發現其受前驅物干擾極大，

因此吾人將其移除後得到之光譜，如圖 4-8(c) 所示。 ν_{10} 振動模之模擬光譜如圖 4-9(c) 所示，與圖 4-9(e) 之光譜相較後發現 1470 cm^{-1} 處有類似 R 分枝的吸收，吾人認為其可能為 ν_3 振動模之貢獻。根據理論和實驗組的結論，吾人應於 $1483 - 1442\text{ cm}^{-1}$ 處觀測到 ν_3 振動模的位置，因此吾人根據較強之吸收峰 1471.0 cm^{-1} 和 1474.4 cm^{-1} 為 ν_3 振動模可能之吸收峰，再以 PGOPHER 軟體模擬其光譜，推測 ν_3 振動模之躍遷原點為 1456.7 cm^{-1} 。然而吾人於光譜中並未觀測到 ν_4 振動模之位置，吾人推測因 ν_4 振動模之紅外吸收強度較低，約為 ν_3 、 ν_{10} 振動模五分之一。由理論預測得到之 ν_3 振動模躍遷之比例為 $a:b = 0.22:0.78$ ； ν_4 振動模躍遷之比例為 $a:b = 0.31:0.69$ ； ν_{10} 振動模則為純 c 型躍遷。個別之 a、b、c 型之躍遷模擬光譜列於圖 4-10、圖 4-11。若和模擬光譜比較，吾人依照各個振動模之理論預測紅外光吸收強度進行光譜模擬， ν_3 、 ν_4 個別模擬之結果如圖 4-9(a)、圖 4-9(b)，將其 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 振動模之總和示於圖 4-9(d)。由於未觀測到 ν_4 振動模，因此 ν_4 振動模之模擬光譜之躍遷原點 1408 cm^{-1} 是參考本實驗室黃登瑞學長等人[1]所觀測結果，但因其紅外光吸收強度為 1.6 km/mole ，因此難以觀測。

(d) $2900 - 3100\text{ cm}^{-1}$ 光區之高解析光譜

為了得到更清晰的轉動譜線結構之光譜，吾人針對訊號較強的 3000 cm^{-1} 處之光區，分別擷取前驅物為 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之較高解析度光譜；儀器解析度為 0.15 cm^{-1} ，在削足函數使用 Blackman-Harris 3-term

時，實際譜線半高寬為 0.19 cm^{-1} 。在 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ 之實驗中，光譜如圖 4-12 所示，可發現 CH_3I 的強烈干擾，使得轉動譜線結構受到限制而無法區分 CH_3I 之訊號和 CH_3OO 之訊號。相較之下，在 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之實驗中，如圖 4-13，雖有 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之背景值，但是可發現其平滑之曲線對於轉動譜線結構影響不大，因此吾人後述之光譜分析均使用光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之光譜。值得注意的是除了反應前驅物的干擾外，二者光譜均含有 C_2H_6 之吸收，而在丙酮之實驗中並產生了少量的 CH_4 ，因此必須扣除光譜中之副產物。

4.4.1 ν_9 振動模的分析

CH_3OO 之 ν_9 振動模運動模式為 CH_2 非對稱伸展，根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之預測，此振動模躍遷原點為 3137 cm^{-1} ，和為純 c 型躍遷。而 Nandi[10] 實驗組於 Ar 間質中觀測 ν_9 之結果為 3024 cm^{-1} ，Morrison[8] 實驗組使用 He 奈米液滴則觀測 3024.5 cm^{-1} 。本實驗室黃登瑞學長等人[1] 使用時間解析傅式轉換紅外吸收光譜法和林震洋學長[11] 使用共振腔震盪衰減光譜法於氣態下觀測 ν_9 之躍遷原點分別為 3020 cm^{-1} 和 3020.7 cm^{-1} 。吾人以不同前驅物得到之實驗光譜如圖 4-12、圖 4-13，可發現於 3021.4 cm^{-1} 處有明顯 Q 分枝吸收峰，因此吾人指派 ν_9 振動模之躍遷原點為 3021.4 cm^{-1} 。

吾人使用對稱陀螺剛體轉子模型，c 型躍遷近似於垂直躍遷，其各個譜線之指派如圖 4-14 所示，而各譜線位置和躍遷能量公式列於表 4-3，其中

3017 cm^{-1} 至 3028 cm^{-1} 處之光區吾人認為是 ν_1 振動模之吸收，將於 4.4.4 中之討論。將譜線間隔對相鄰譜線的 K'' 平方值之差值做線性分析，如圖 4-15 所示，則分別由截距和斜率得到 $2(A' - \bar{B}')$ 和 $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')$ 之值。由於截距和斜率分別為 2.75 和 -0.005 ，故知 $(A' - \bar{B}') = 1.375 \pm 0.025$ ， $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'') = -0.005 \pm 0.003$ ，因此 $(A'' - \bar{B}'') = 1.38$ 。由 Endo 研究組結果得知 $(A'' - \bar{B}'') = 1.376$ ，差異小於 1%；若與表 4-2 之理論計算所得之轉動常數比例比較，則可得到 $(A' - \bar{B}') = 1.372$ 、 $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'') = -0.004$ ，其差異約為 1%。

4.4.2 ν_2 振動模的分析

CH_3OO 的 ν_2 之振動模為 CH_3 對稱伸展，根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算之結果，其躍遷原點為 3050 cm^{-1} 和 a、b、c 型躍遷比例為 a:b:c = 91:9:0。Ase[9]和 Nandi[10]實驗組於 Ar 間質中觀測 ν_2 之位置分別為 2968 cm^{-1} 及 2954 cm^{-1} ，Morrison[8]實驗組使用 He 奈米液滴則觀測為 2955.5 cm^{-1} ；本實驗室黃登瑞學長等人[1]使用時間解析傅式轉換紅外吸收光譜法和林震洋學長[11]使用共振腔震盪衰減光譜法於氣態下觀測 ν_2 之躍遷原點分別為 2954 cm^{-1} 及 2953.4 cm^{-1} 。吾人以不同前驅物得到之實驗光譜如圖 4-12、圖 4-13，可發現於 2954.3 cm^{-1} 處有明顯 Q 分枝吸收峰，因此吾人指派 ν_2 振動模之躍遷原點為 2954.3 cm^{-1} 。

若根據對稱陀螺剛體轉子模型， ν_2 主要為水平躍遷。根據式(4-31)及式

(4-32)，且從表 4-2 修正後之激態轉動常數和 Endo 組測量之基態轉動常數之差，得到 $\Delta A - \Delta \bar{B} = -0.004$ 及 $\Delta \bar{B} = -0.0001$ ，因其值極小，因此可把式(4-31)中的 $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''^2$ 忽略，簡化後如下式所示：

$$\nu^P = \nu_0 - (\bar{B}' + \bar{B}'')J'' \quad (4-34)$$

經過運算後可計算 P 分枝能量間隔之能差，如下式所示：

$$\Delta E^P (\nu = 0, J'' \rightarrow \nu = 1, J' = J'' - 1) = -(\bar{B}' + \bar{B}'') \quad (4-35)$$

而可將式(4-32)中 $(\Delta A - \Delta \bar{B})K''^2 + \Delta \bar{B}J''(J'' + 1)$ 忽略，可得簡化成如下式：

$$\nu^R = \nu_0 + 2\bar{B}'(J'' + 1) \quad (4-36)$$

經過運算後可計算 R 分枝能量間隔之能差，如下式所示：

$$\Delta E^R (\nu = 0, J'' \rightarrow \nu = 1, J' = J'' + 1) = 2\bar{B}' \quad (4-37)$$

因此相鄰兩 P 分枝的能量間隔為 $\bar{B}' + \bar{B}''$ ；相鄰兩 R 分枝的能量間隔為 $2\bar{B}'$ 。

實際光譜轉動譜線指派如圖 4-16 所示，而觀測到之光譜峰值則列於表 4-4。

圖 4-17(1)是將轉動能階與轉量量子數 J'' 作圖，得到 $\bar{B}' + \bar{B}'' = 0.73 \pm 0.06$ ；

圖 4-17(2)是將轉動能階與轉量量子數 J'' 作圖，得到 $2\bar{B}' = 0.70 \pm 0.07$ 。因此

利用 P 分枝和 R 分枝之結果可得到 $\bar{B}' = 0.35 \pm 0.03$ 、 $\bar{B}'' = 0.38 \pm 0.035$ ，

相較於 Endo 組得到之 $\bar{B}'' = \frac{1}{2}(B'' + C'') = 0.355$ ，其差異約為 7%。

吾人發現於表 4-2 中， ν_2 及 ν_9 振動模修正後之激態 ($\nu = 1$) 轉動常數一致，因此吾人使用對稱陀螺剛體轉子模型於 4.4.1 和 4.4.2 之分析結果，藉以模擬光譜。其參數 $A'' = 1.728$ 、 $\bar{B}'' = 0.38$ 、 $A' = 1.72$ 、 $\bar{B}' = 0.35$ ， ν_9 和 ν_2 之

模擬結果如圖 4-18(1)、圖 4-19(1)所示。除了其他吸收物質造成的影響外，第二個可能造成吾人推得之轉動常數 \bar{B}' 和 \bar{B}'' 和理論計算及其他實驗組之差異在於對稱陀螺轉子模型並不完全符合 CH_3OO 。故吾人使用 PGOPHER 軟體模擬非對稱陀螺轉子之光譜，參數列於表 4-2， ν_9 和 ν_2 振動模吸收之模擬結果則如圖 4-18(2)、圖 4-19(2)所示。

4.4.3 內轉動振動模(torsional mode)分析

根據 Just[29]研究組的結果， CH_3OO 具有對 C-O 單鍵的內轉動，透過各種理論計算得到之 CH_3OO 於基態的轉動能障介於 250 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 之間。在室溫下 CH_3OO 的平均能量不足以克服轉動能障進行自由轉動(free rotation)，但甲基和氧氧單鍵的相對位置卻可藉由穿隧效應而改變。如圖 4-20(1)所示，此穿隧效應會造成內轉動振動能階分裂成 A 和 E 二種對稱性，由於實驗溫度保持在 298 K 下，因此可利用波茲曼分布(Boltzmann distribution)推測在各個能階下佈居數的相對值。0A 表 A 對稱性下內轉振動量子數 $\nu_{12} = 0$ ；而 0E 表 E 對稱性下內轉振動量子數 $\nu_{12} = 0$ ，以此類推。其中之 0A/0E、1A/1E、2A/2E、3A/4A 之能量差異不大，將其視為簡併，因此可將模型簡化，如圖 4-20(2)所示，從基態至第四激發態之能量為 0 cm^{-1} 、 125 cm^{-1} 、 214 cm^{-1} 、 292 cm^{-1} 、 354 cm^{-1} ，因此可計算自基態到第四激發態佈居數(population)之比例分別為 1、0.55、0.36、0.24、0.18，第五激發態其佈居數之比例小於 0.1，故忽略不計其貢獻。吾人便可透過 ν_{12} 振動模佈居數

差異並且結合 ν_2 振動模以熱譜帶躍遷(hot band transition)進行光譜模擬。由於 CH_3OO 並非是對稱陀螺轉子，為了得到合理之模擬光譜，吾人透過PGOPHER軟體中非對稱陀螺模型進行轉動譜線之模擬，使用之參數如表4-5所示，其中 $12_1^1 2_0^1$ 表示分子由 $\nu_{12} = 1, \nu_2 = 0 \rightarrow \nu_{12} = 1, \nu_2 = 1$ 振動模於振動第一激發態時 ν_2 振動模從振動基態($\nu_2 = 0$)躍遷至振動激態($\nu_2 = 1$)，以此類推。而理論計算所得到之a、b、c型之躍遷比例為 $a:b:c = 91:9:0$ 。對於 ν_{12} 振動模振動激態之轉動常數，吾人先以試誤法得到 ν_{12} 第一激發態之轉動常數與其波長位移，再透過等差遞減得到 ν_{12} 於其他激態時之轉動常數。吾人得到第一激發態之轉動常數 $A'' = 1.7231$ ，其轉動常數公差 d 為 $1.7272 - 1.7231 = 0.0041$ ，波長之公差 e 為 -0.73 cm^{-1} ；因此第二激發態轉動常數即 $1.7272 - 0.0041 \times 2 = 1.7190$ ，而波長位移 $2954.22 - 0.73 \times 2 = 2952.76$ ，光譜模擬程式之參數為 $T = 298 \text{ K}$ 、Gaussian width = 0.19 cm^{-1} 、Lorentzian width = 0.10 cm^{-1} 、band origin = 2954.22 cm^{-1} 、 $J_{\max} = 100$ 。個別模擬結果列於圖4-21(1)，加總之結果則如圖4-21(2)所示，結果可知透過熱譜帶躍遷進行模擬對於轉動譜線的位置是十分一致，且對於 ν_2 振動模之Q分枝而言亦有相當大的改進，但仍無法完全模擬。

4.4.4 ν_1 振動模的討論

根據Nandi[10]及Morrison[8]等人在間質隔離的研究和常溫下本實驗室之黃登瑞學長等人[1]的結果， ν_1 位於 $3032 - 3034 \text{ cm}^{-1}$ 之光區內。然而本實

實驗室之林震洋學長[11]使用共振腔震盪衰減光譜法，於常溫中並未觀測到 ν_1 之躍遷原點，僅透過一位於 3015 cm^{-1} 處之吸收峰，再透過模擬光譜指派 ν_1 之躍遷原點於 3031.7 cm^{-1} 。然而共振腔震盪衰減光譜法對於波長校正係透過一光聲效應(photoacoustic cell)，測量已知樣品，藉以定出波長絕對值，但其所定之 ν_9 振動模吸收位置於 3020.7 cm^{-1} ，而吾人觀測為 3021.4 cm^{-1} 。因此吾人直接將其光譜藍位移 0.7 cm^{-1} ，位移後吾人認為林震洋學長所觀測之 ν_1 振動模吸收位置為 3032.4 cm^{-1} 。吾人比對本實驗室林震洋學長[11]透過共振腔震盪衰減光譜法觀測之結果和本次實驗使用 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之實驗後得到之 CH_3OO 之光譜和於圖 4-22(a)、(b)，而 ν_9 振動模之模擬光譜列於圖 4-22(c)。根據 B3LYP/aug-cc-pVTZ 之理論計算結果預測， ν_1 振動模之躍遷為 $a:b=0.26:0.74$ ，且透過表 4-2 列之修正之轉動常數並使用 PGOPHER 軟體模擬 ν_1 之 a、b、c 型躍遷及 a、b 混合躍遷結果如圖 4-23(a)–(d)。吾人觀測於 3032.3 cm^{-1} 位置處有一吸收峰，其並不屬於 ν_9 振動模之躍遷，雖其吸收強度與模擬光譜強度不同，但吾人推測理論計算之紅外光強度誤差造成此結果，因此吾人指派振動模之吸收位置於 3032.3 cm^{-1} 。獨立之 ν_1 振動模之模擬光譜列於圖 4-22(d)；而 ν_1 振動模和 ν_9 振動模模擬光譜之加總於圖 4-22(e)。 ν_1 其他振轉動躍遷譜線和 ν_9 之 c 型振轉動躍遷譜線位置過於接近，故吾人僅可指派位於 ν_9 躍遷原點附近處，如圖 4-22 虛線所示。若比較 Morrison 等人[8]在 He 奈米液滴(nanodroplet)環境下的實驗，其 ν_1 吸收位置

於 3034.7 cm^{-1} 與吾人觀測 3032.3 cm^{-1} 較接近，且與同樣於常溫下觀測氣態 CH_3OO 得黃登瑞學長等人[1] CH_3OO 之 3033 cm^{-1} 符合，因此吾人指派 3032.3 cm^{-1} 處之吸收峰為 ν_1 振動模。

4.5 結論

吾人分別利用波長為 193 nm 之雷射光光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 混合流動氣體和利用波長 248 nm 之雷射光解 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ 混合流動氣體，並以步進式掃描時域解析傅式轉換紅外光譜法偵測到共同產物 CH_3OO 之瞬態紅外吸收光譜。和本實驗室之黃登瑞學長等人[1]得到之氣態環境下之 CH_3OO 低解析度紅外吸收光譜做比較後，並且將解析度及訊雜比大幅提升後，吾人將位於 3032.3 cm^{-1} 、 2954.3 cm^{-1} 、 1456.7 cm^{-1} 、 1182.4 cm^{-1} 、 1118.0 cm^{-1} 、 910.7 cm^{-1} 、 3021.4 cm^{-1} 及 1440.9 cm^{-1} 的吸收譜帶依序指派為 CH_3OO ν_1 、 ν_3 、 ν_5 、 ν_7 、 ν_9 及 ν_{10} 之振動模吸收。這些氣態光譜吸收峰位置和 Ase 實驗組[9]及 Nandi 實驗組[10]使用 Ar 間質所觀測之結果平均差異在 1% 以內，與 Morrison 實驗組[8]使用 He 奈米液滴之高解析光譜所得之結果差異最大不超過 0.1%。和 B3LYP/aug-cc-pVTZ 非簡諧計算值平均差異於 3% 以內。吾人依據微波光譜所得之振動基態轉動常數及理論計算振動激態 ($\nu_i = 1$) 與振動基態 ($\nu = 0$) 轉動常數比值，利用 PGOPHER 光譜模擬軟體模擬 ν_{12} 振動模於振動基態至第四振動激發態時， ν_2 振動模之譜帶躍遷，所得之結果於轉動譜線處十分吻合，唯獨 ν_2 Q 分枝處無法得到完全一致的模擬結果。

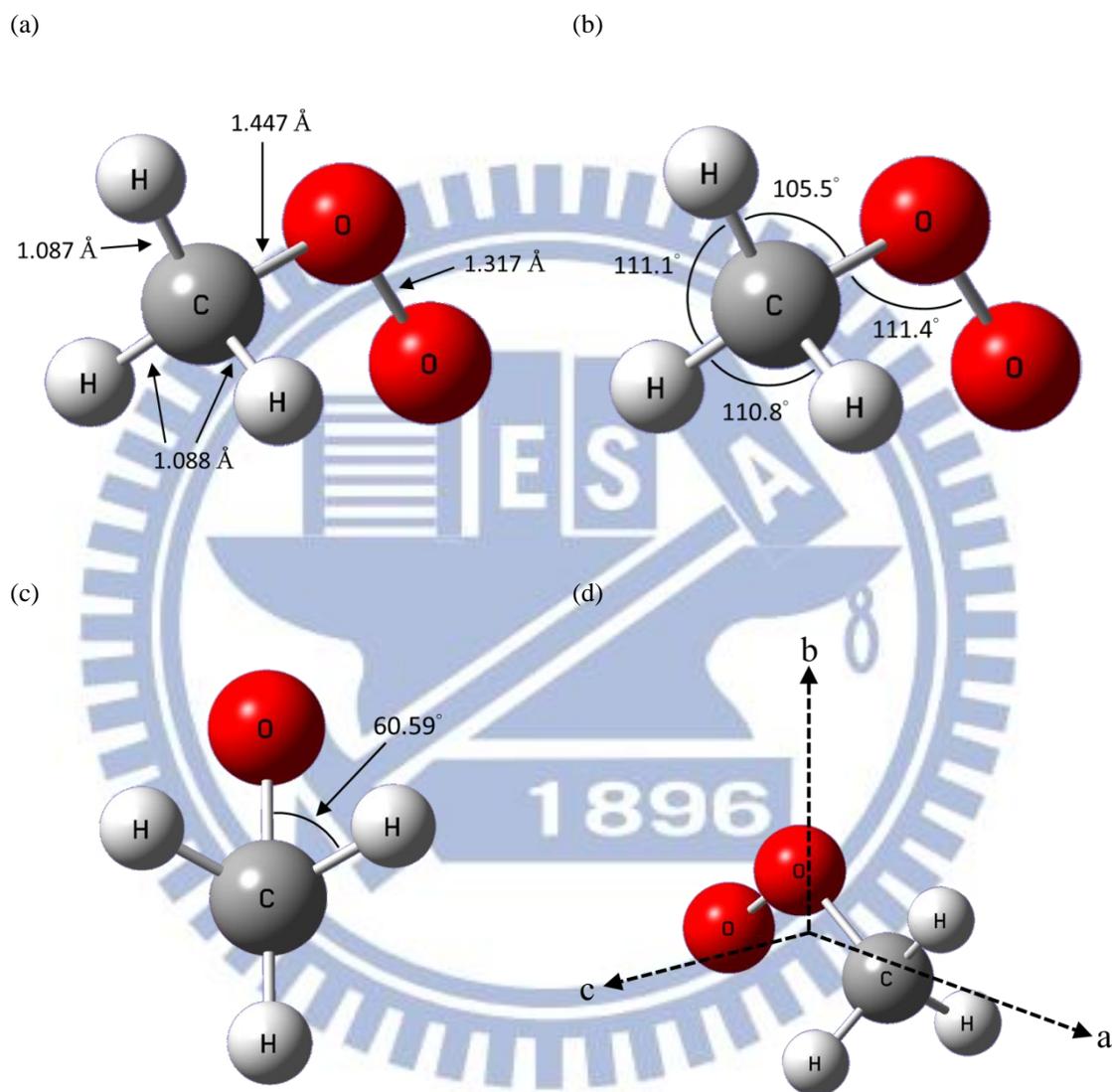


圖4-1 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算 CH_3OO 的最佳幾何結構。

(a) (b) (c) 分別顯示鍵長、鍵角、立體角。(d) 為 CH_3OO 的分子轉動軸示意圖。

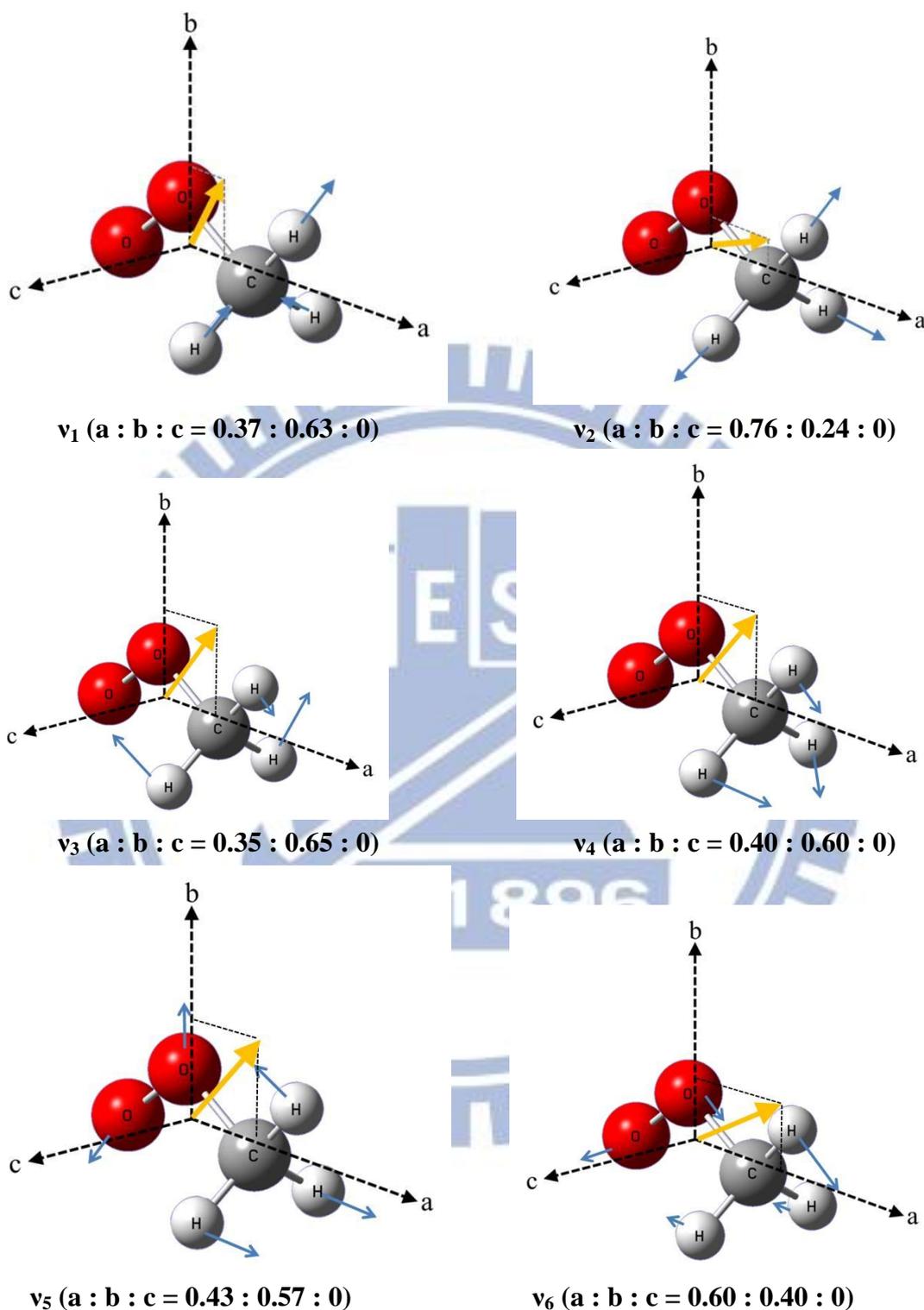
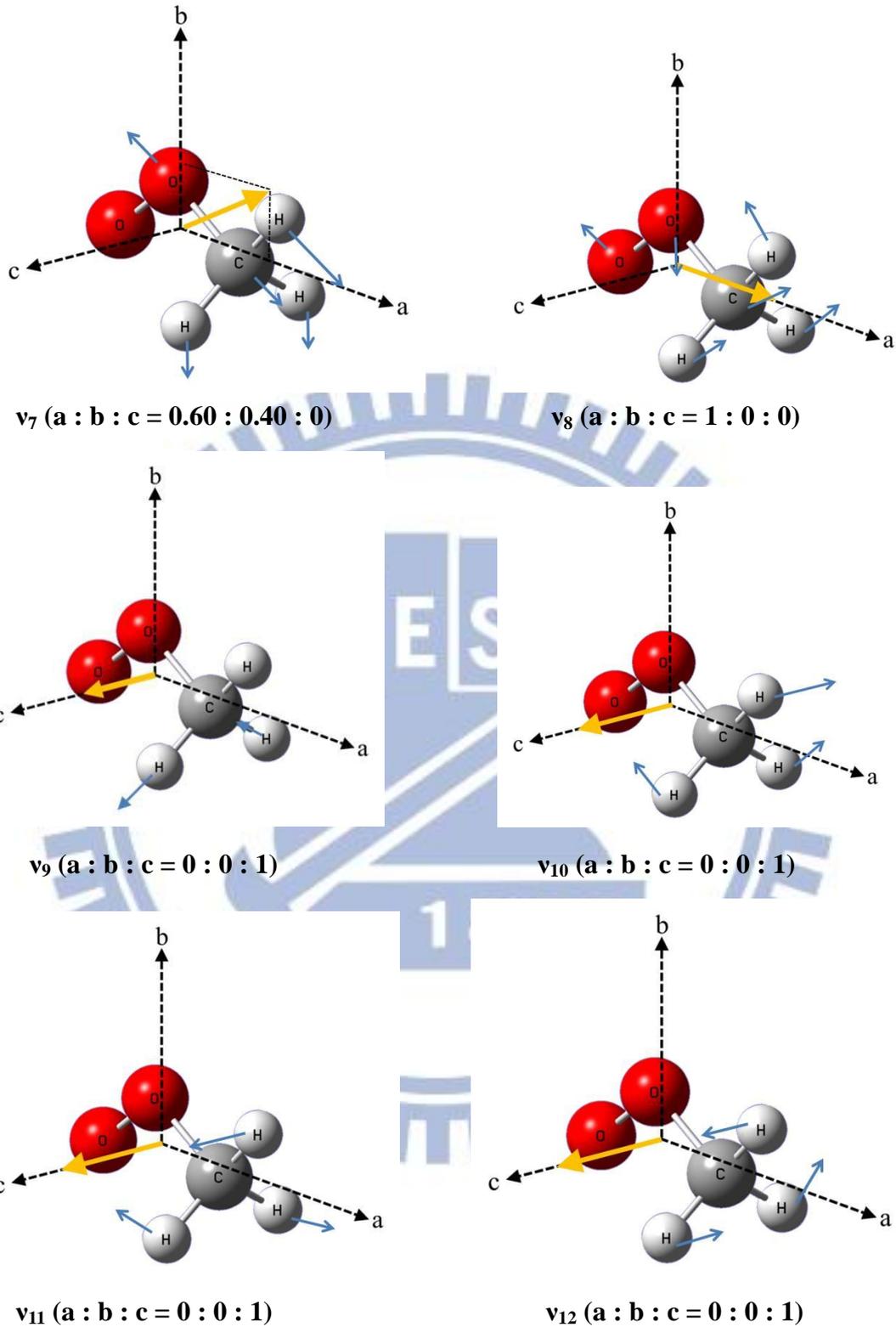


圖4-2 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 CH_3OO 的 12 個振動模。

並標示振動模之位移向量(細箭頭)及偶極矩導數(粗箭頭)以及偶極矩導數；

分子轉動軸以虛線箭頭表示。



續圖 4-2 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 CH_3OO 的 12 個振動模

並標示振動模位移向量(細箭頭)及偶極矩導數(粗箭頭)以及偶極矩導數；分子轉動軸以虛線箭頭表示。

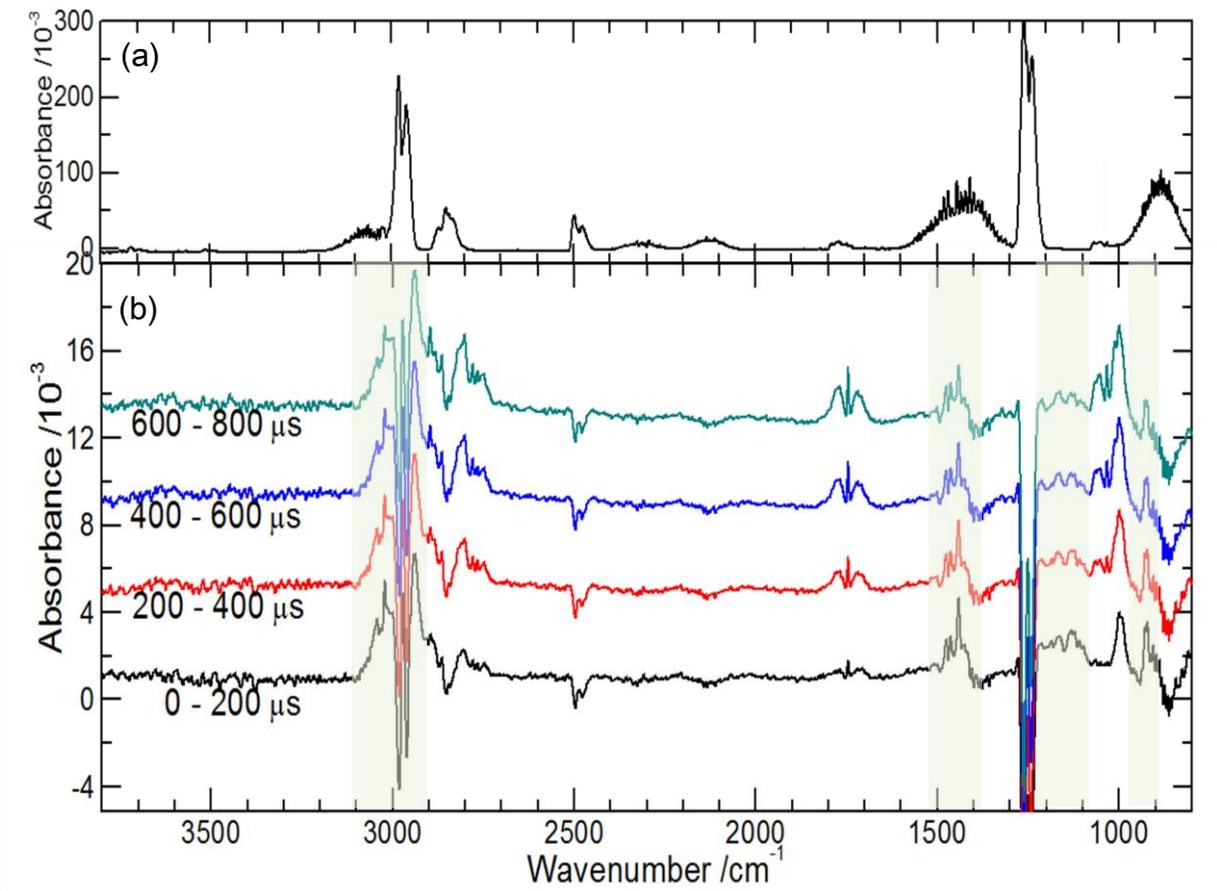


圖4-3 800 – 3800 cm^{-1} 光區所測得之 CH_3OO 光譜及對前驅物 CH_3I 之吸收光譜

(a) CH_3I 的背景吸收值。

(b) 以 248 nm 雷射光解 $\text{CH}_3\text{I}/\text{O}_2$ ($\sim 1/50$) 時間解析之光譜。由下至上依序為 0 – 200 μs 、200 – 400 μs 、400 – 600 μs 、600 – 800 μs 之光譜。位於 910、1150、1450、3000 cm^{-1} 處之新生成譜帶其強度隨時間而遞減。

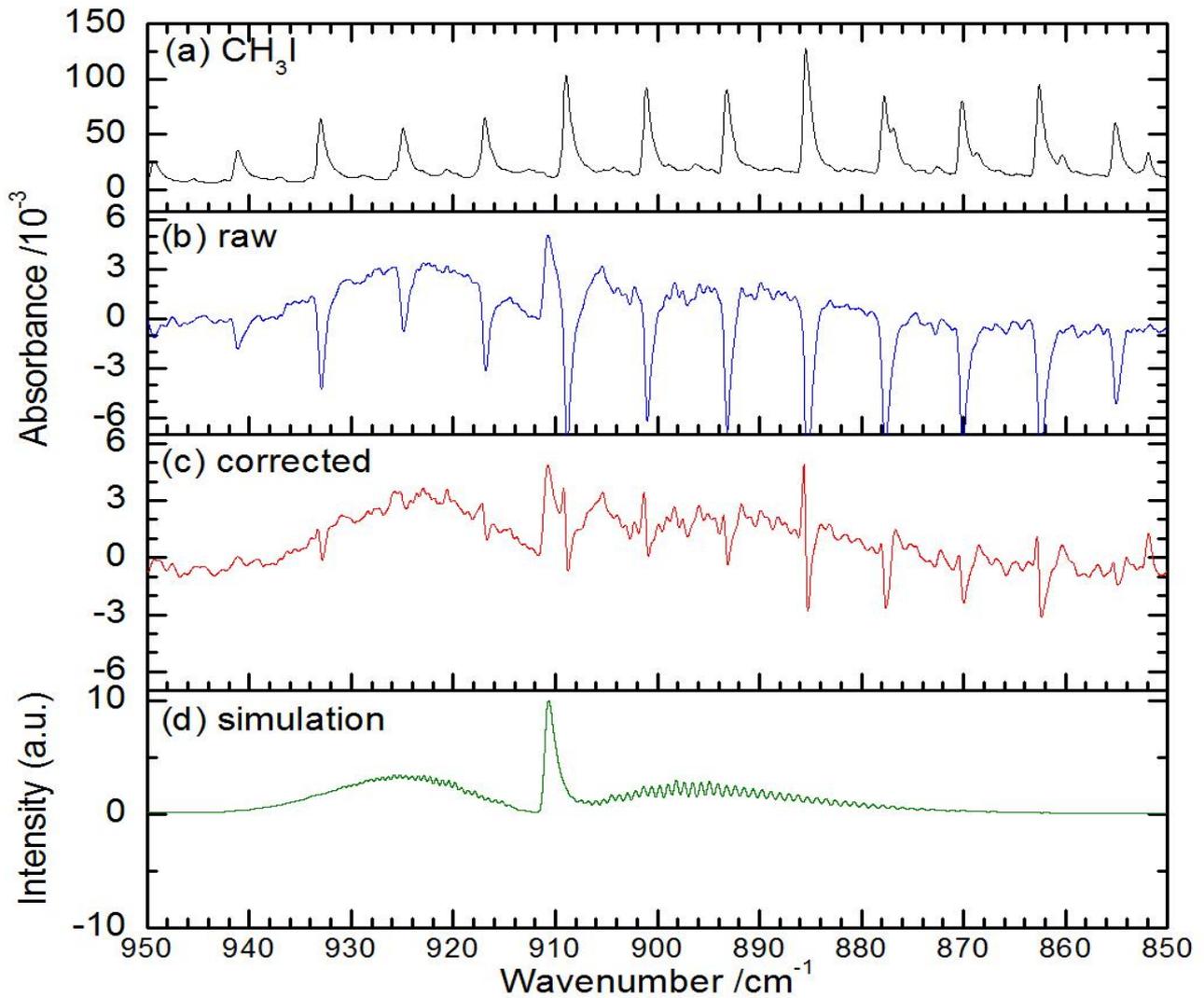


圖4-4 800 – 970 cm^{-1} 光區所測得之 CH_3OO 光譜及對前驅物 CH_3I 之吸收光譜修正

(a) CH_3I 吸收光譜

(b) 原始光譜

(c) 補償 CH_3I 吸收後之光譜

(d) ν_7 振動模之模擬光譜。個別模擬光譜及其參數如圖 4-5 所示。

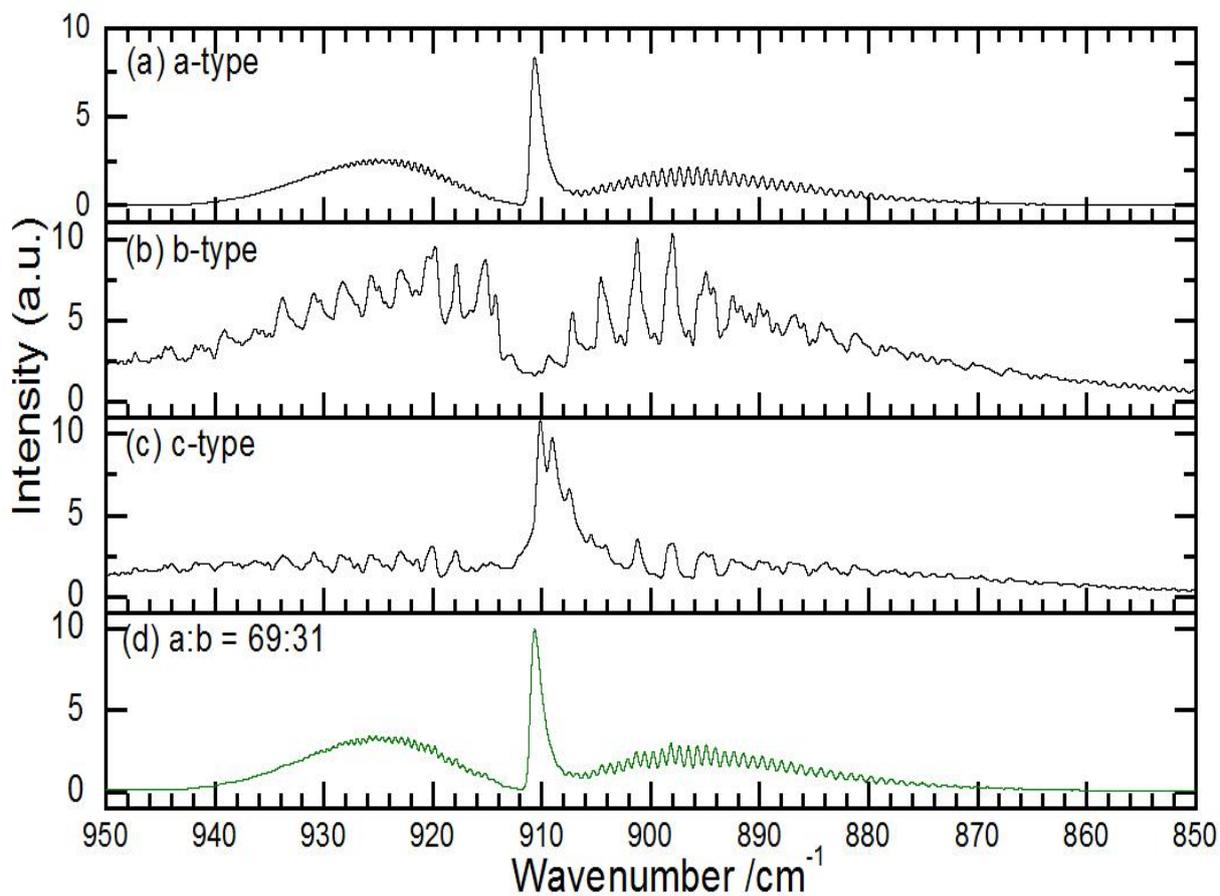


圖4-5 ν_7 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.52 cm^{-1} ，band origin = 911.1 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，(d) 以理論計算預測之躍遷比例 a : b = 69 : 31

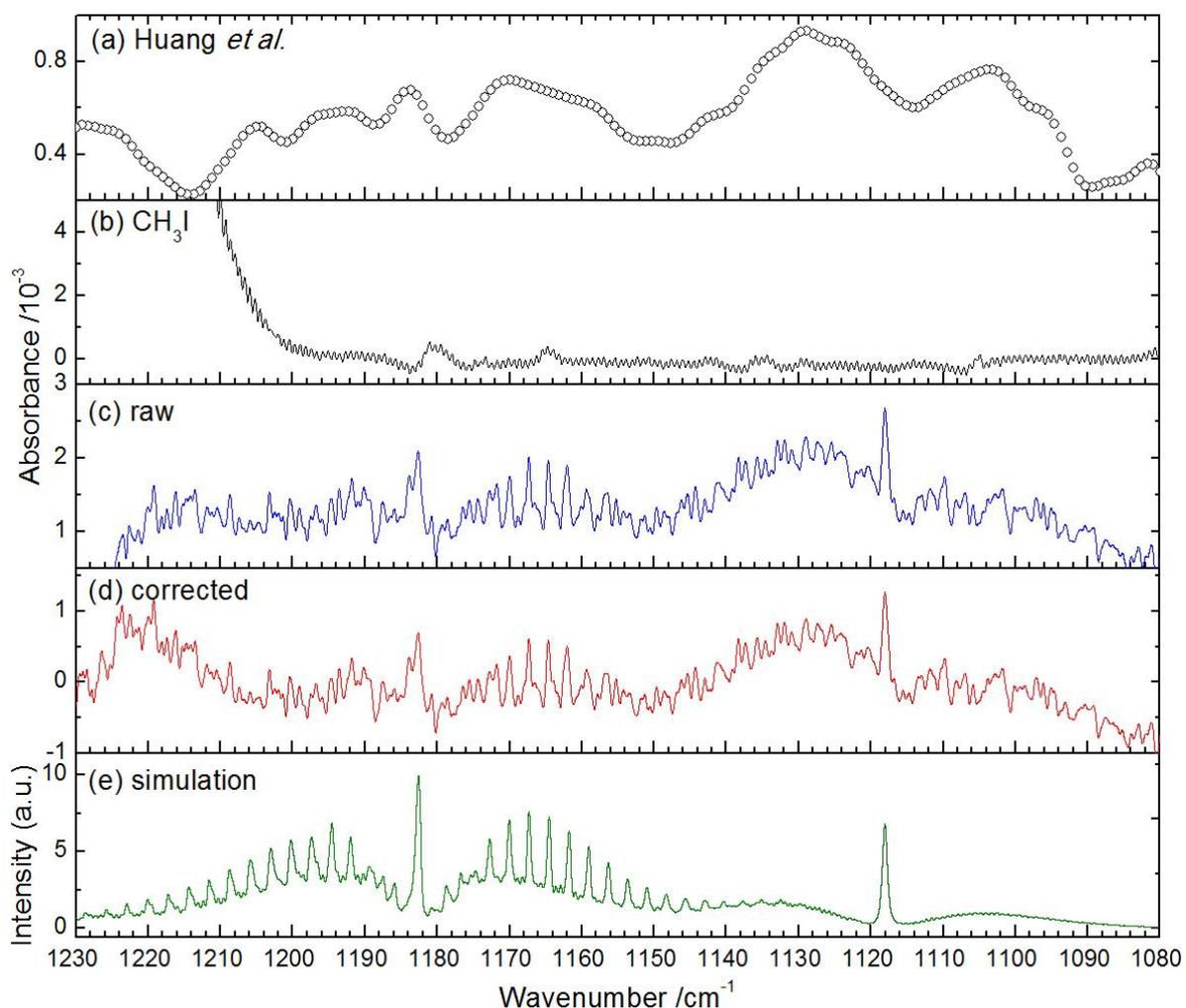


圖4-6 1080 – 1230 cm^{-1} 光區所測得之 CH_3OO 光譜及前驅物 CH_3I 之吸

收光譜

- (a) 黃登瑞學長等人所得之光譜[1]
- (b) CH_3I 吸收光譜
- (c) 原始光譜
- (d) ν_5 及 ν_6 振動模之模擬光譜。個別模擬光譜及其參數如圖 4-7 所示。

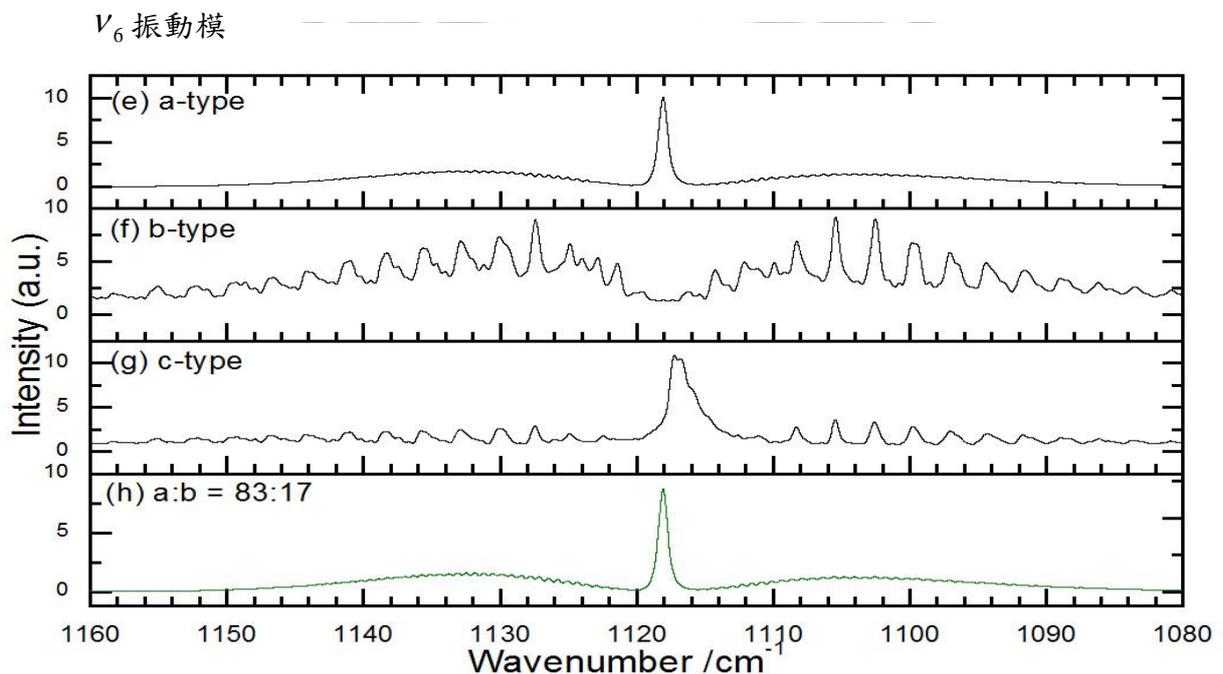
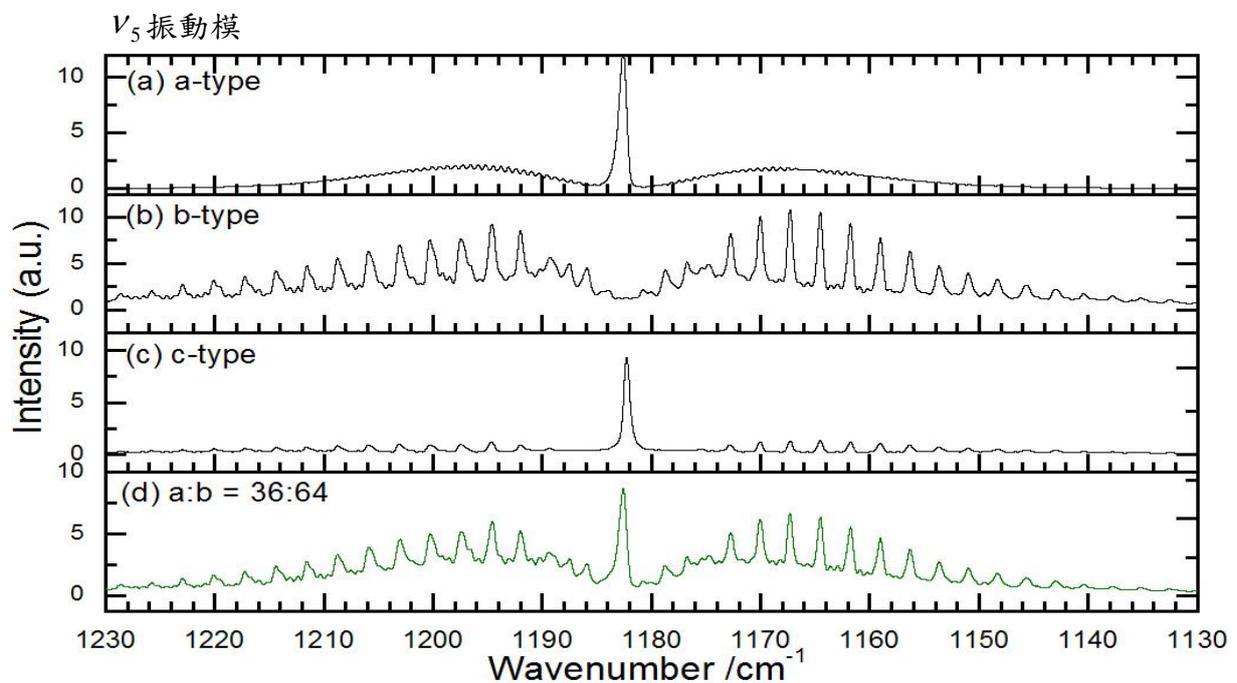


圖4-7 ν_5 、 ν_6 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.52 cm^{-1} ， ν_5 band origin = 1182.4 cm^{-1} ， ν_6 band origin = 1118.0 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

ν_5 振動模：(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，(d) 理論計算預測之躍遷比例 a : b = 36 : 64 之光譜模擬結果

ν_6 振動模：(e) a-type 躍遷，(f) b-type 躍遷，(g) c-type 躍遷，(h) 理論計算預測之躍遷比例 a : b = 83 : 17 之光譜模擬結果

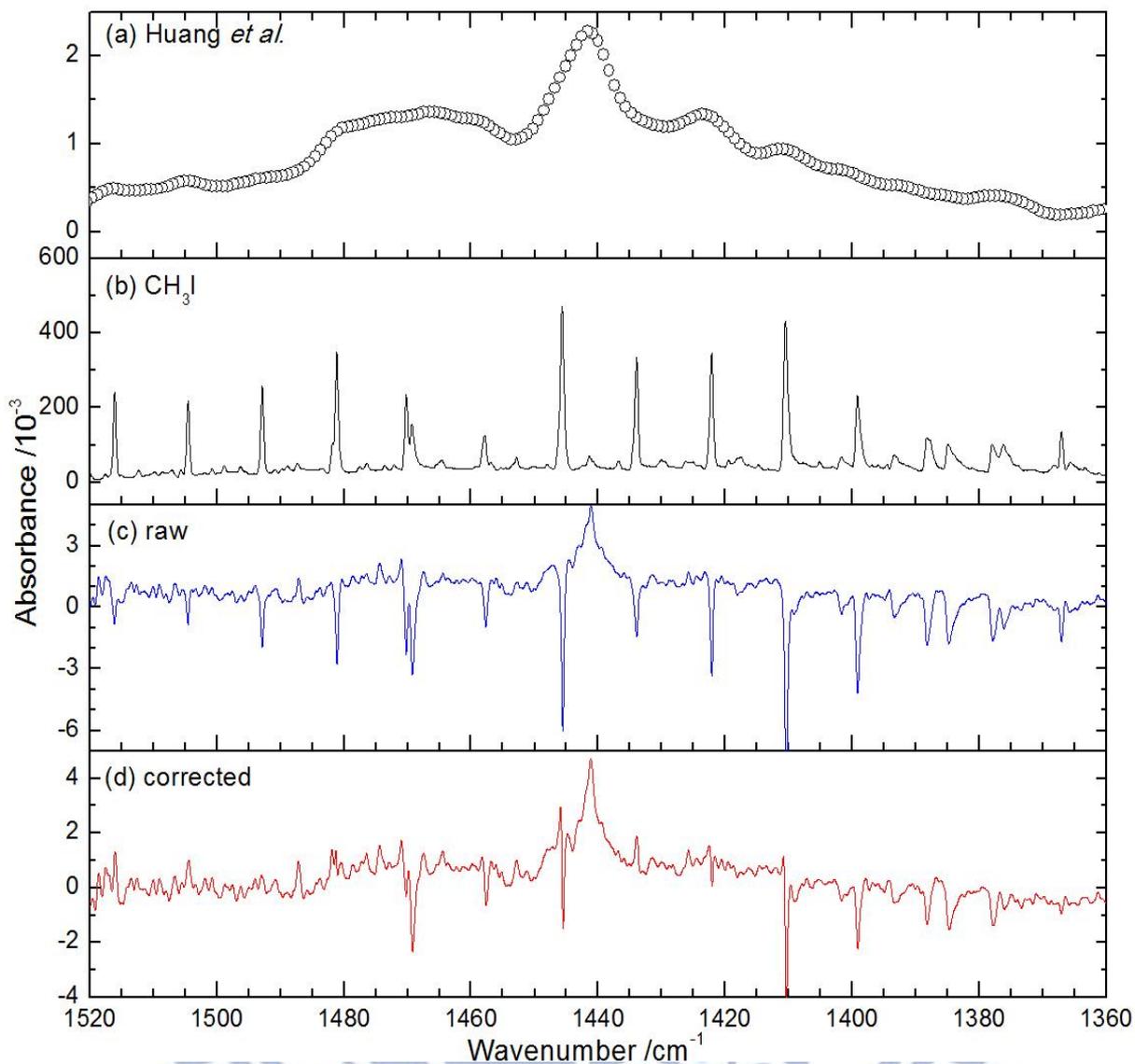


圖4-8 1360 – 1520 cm^{-1} 光區所測得之 CH_3OO 光譜及對前驅物 CH_3I 之吸收光譜修正

(a) 黃登瑞學長等人[1]所得之光譜

(b) CH_3I 吸收光譜

(c) 原始光譜

(d) 補償 CH_3I 吸收後光譜

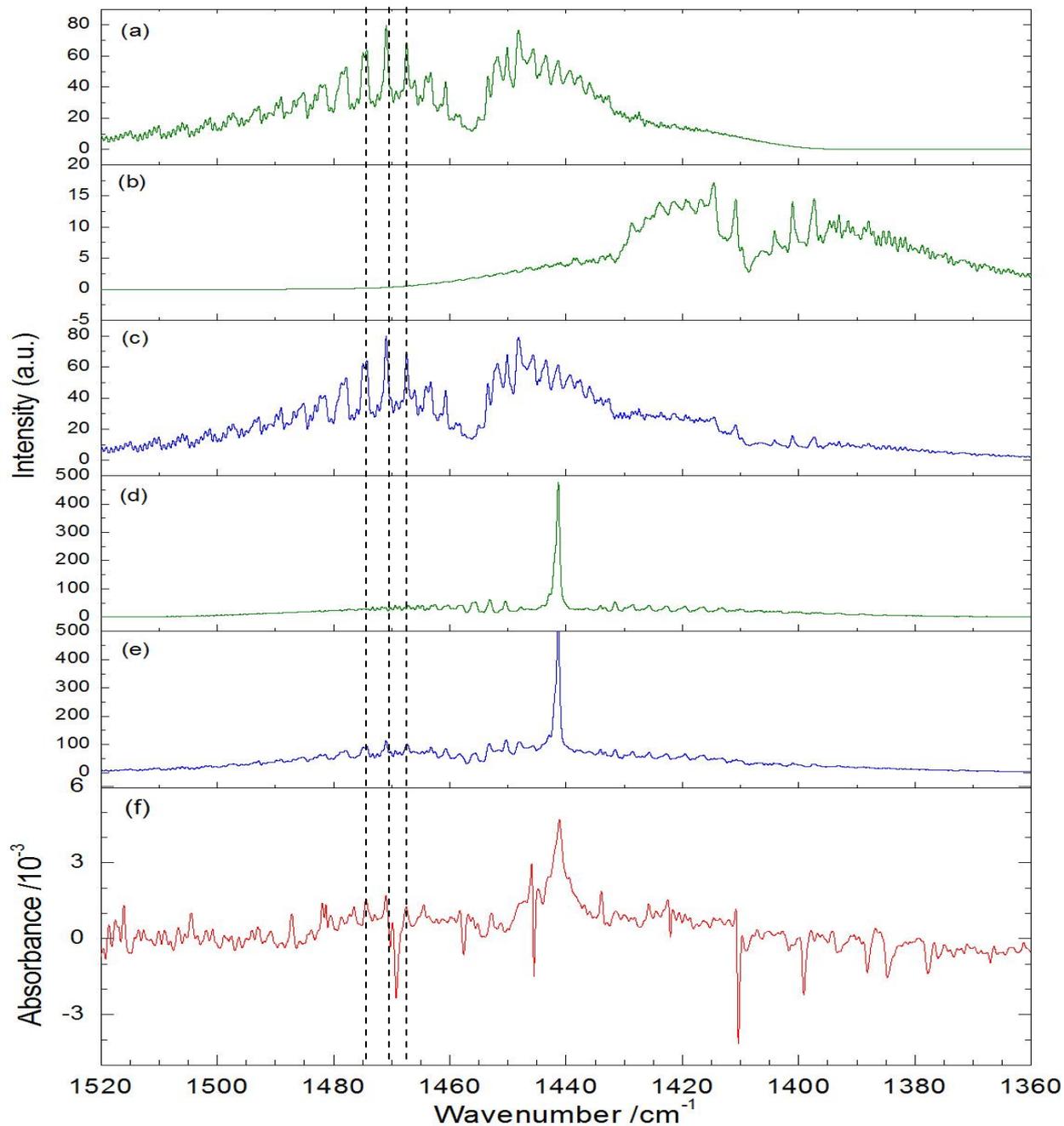


圖4-9 ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 振動模之模擬光譜

(a) ν_3 振動模之模擬光譜

(b) ν_4 振動模之模擬光譜

(c) ν_3 和 ν_4 振動模之模擬光譜

(d) ν_{10} 振動模之模擬光譜

(e) ν_3 、 ν_4 、 ν_{10} 振動模之模擬光譜

(f) 補償 CH_3I 吸收後之光譜

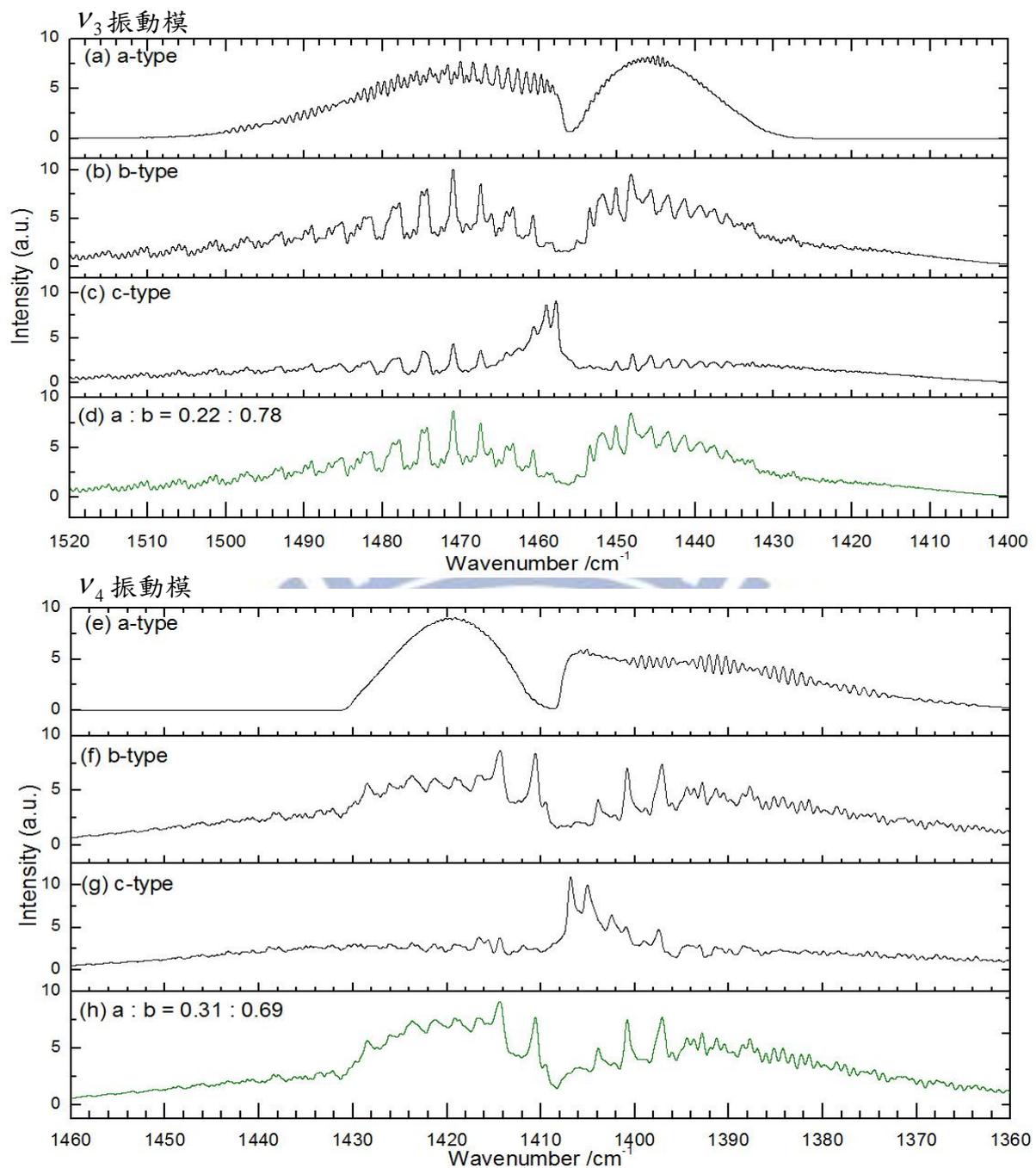


圖4-10 ν_3 、 ν_4 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.52 cm^{-1} ， ν_3 band origin = 1456.7 cm^{-1} ， ν_4 band origin = 1408 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

ν_3 振動模：(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，(d) 理論計算預測之躍遷比例 $a : b = 22 : 78$ 之光譜模擬結果

ν_4 振動模：(e) a-type 躍遷，(f) b-type 躍遷，(g) c-type 躍遷，(h) 理論計算預測之躍遷比例 $a : b = 31 : 69$ 之光譜模擬結果

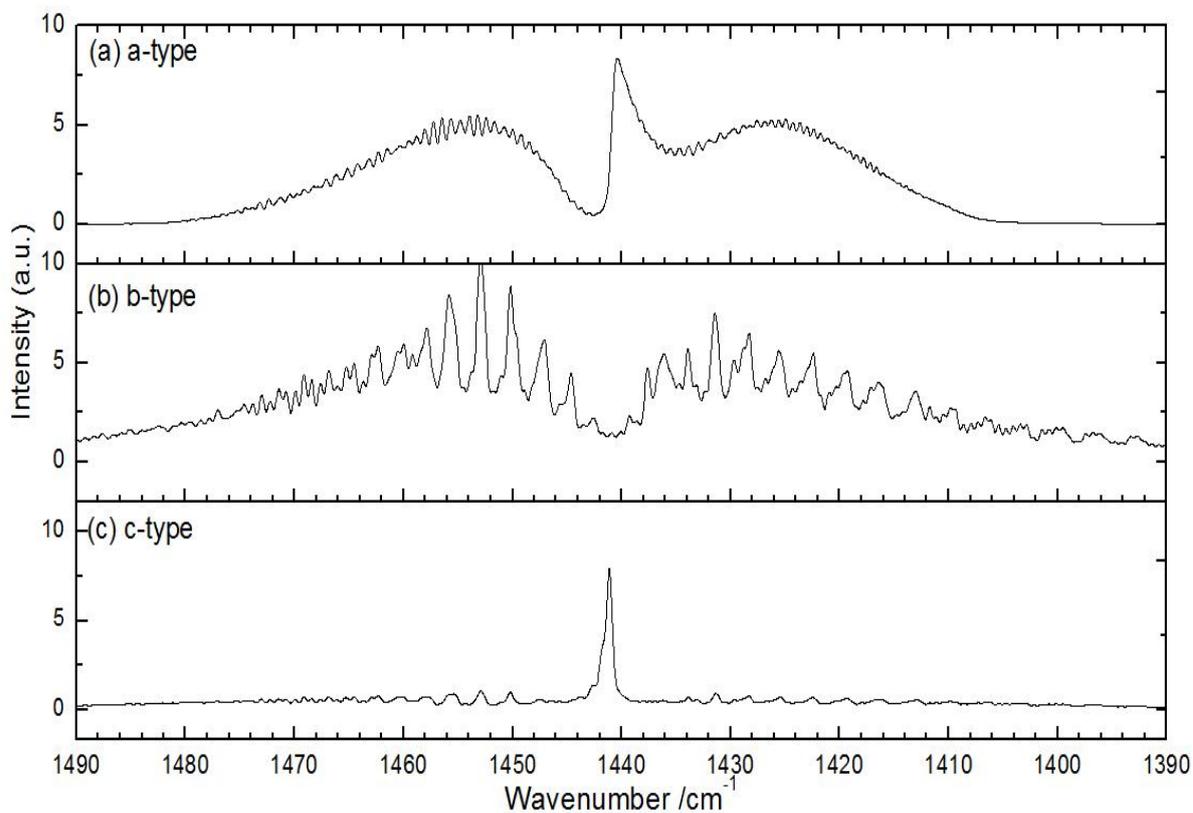


圖4-11 ν_{10} 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下, $J_{\max} = 60$, Gaussian linewidth = 0.52 cm^{-1} , band origin = 1440.9 cm^{-1} , 其餘參數列於表 4-2。

(a) a-type 躍遷, (b) b-type 躍遷, (c) c-type 躍遷, 依理論預測 ν_{10} 振動模為 c 型躍遷。

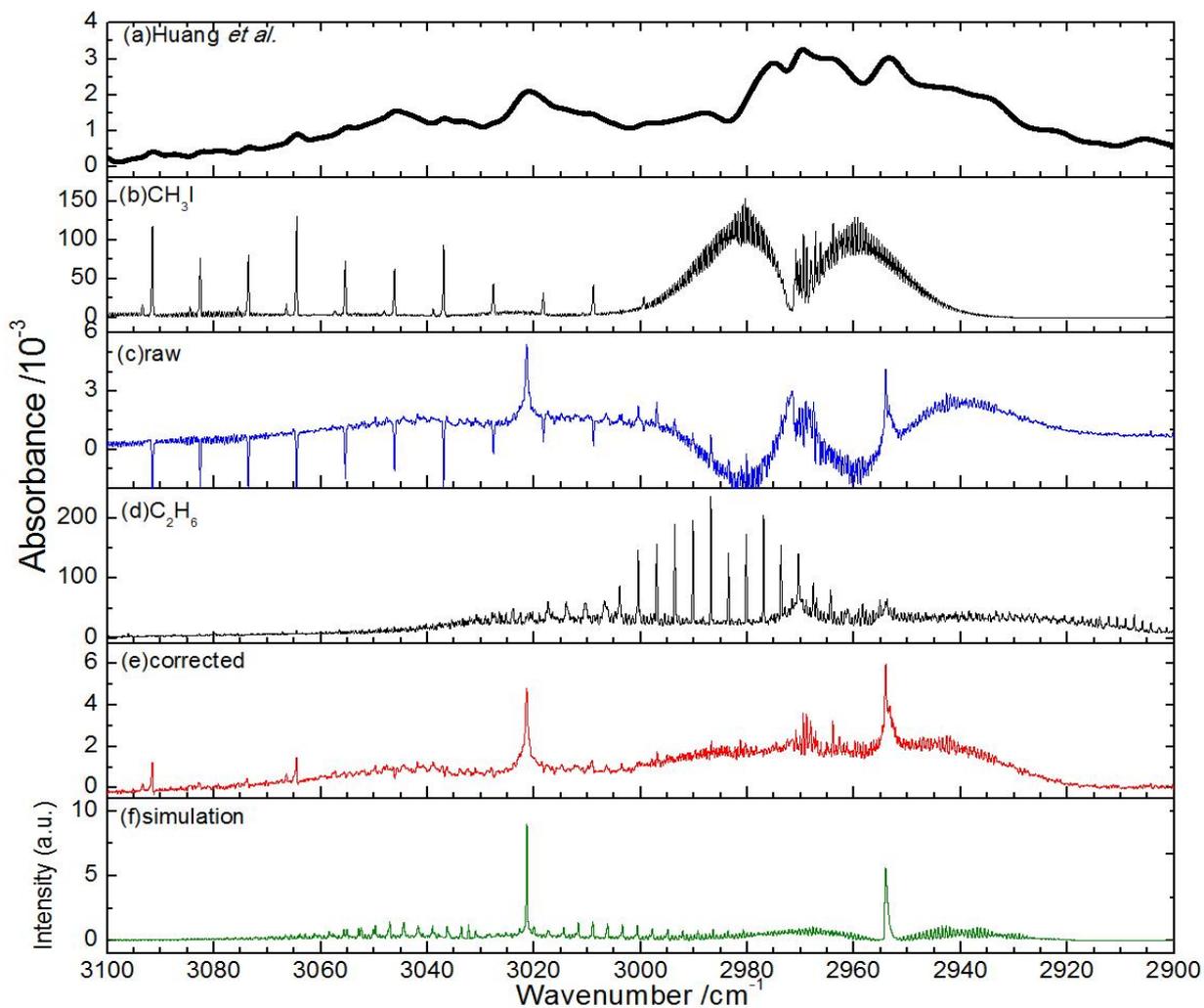


圖4-12 以 248 nm 雷射光解 CH₃I/O₂ 之光譜並於 2900 – 3100 cm⁻¹ 光區

觀測 CH₃OO 之光譜及對前驅物 CH₃I 之吸收光譜修正

- (a) 黃登瑞學長等人所得之光譜[1]
- (b) CH₃I 吸收光譜
- (c) 原始光譜
- (d) C₂H₆ 吸收光譜
- (e) 補償 C₂H₆、CH₃I 吸收之光譜。
- (f) ν_1 、 ν_2 及 ν_9 振動模之模擬光譜，個別之模擬光譜分別於圖 4-23、圖 4-19 及圖 4-18，其參數列於表 4-2。

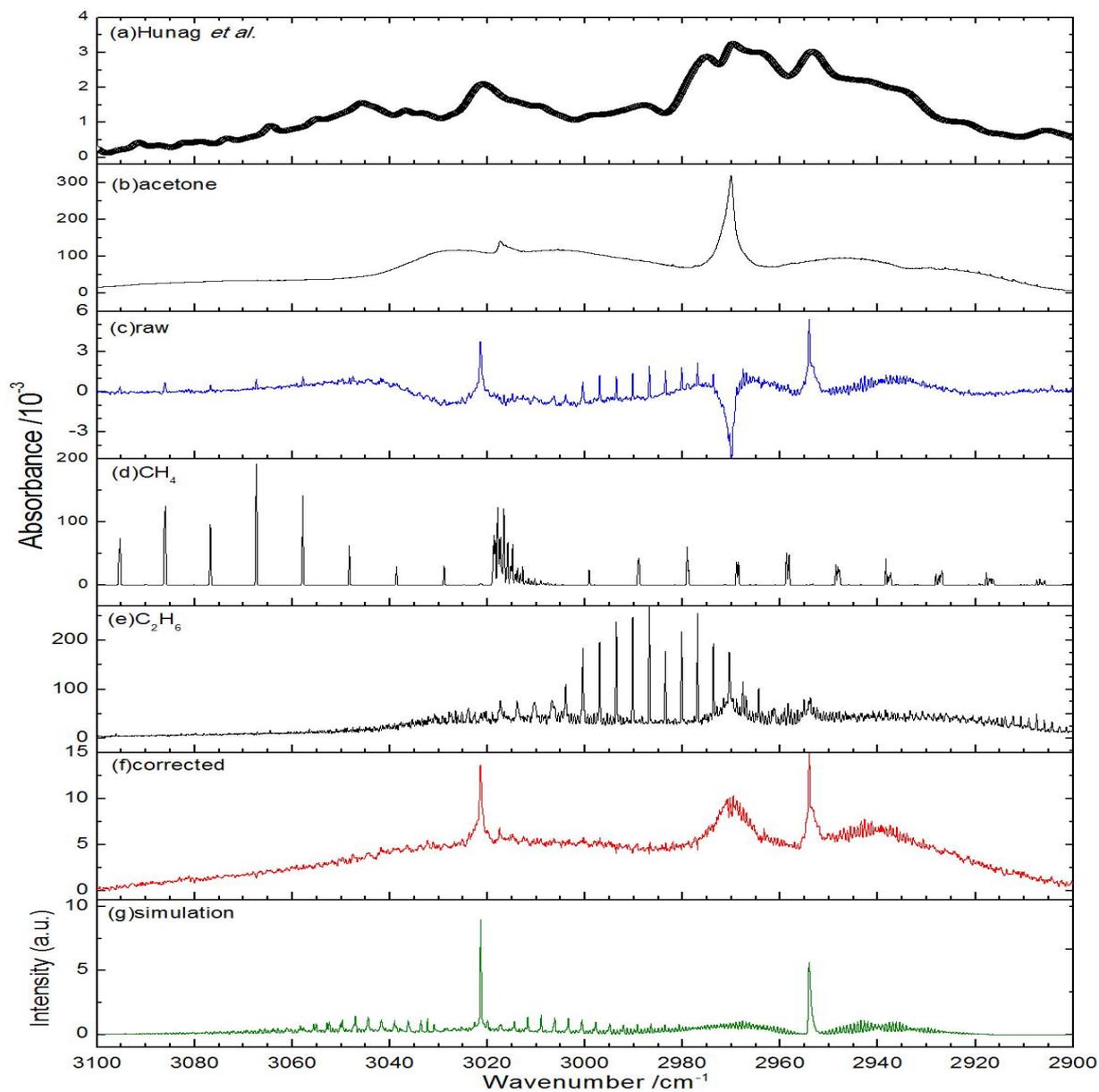


圖4-13 以 193 nm 雷射光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ ($\sim 1/60$) 之光譜並於 2900 – 3100 cm^{-1} 光區觀測 CH_3OO 光譜及對前驅物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 之吸收光譜修正

- (a) 黃登瑞學長等人所得之光譜[1]
- (b) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 吸收光譜
- (c) 原始光譜
- (d) CH_4 吸收光譜
- (e) C_2H_6 吸收光譜
- (f) 補償 C_2H_6 、 CH_4 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 吸收之光譜
- (g) ν_1 、 ν_2 及 ν_9 振動模之模擬光譜，個別之模擬光譜分別於圖 4-23、圖 4-19 及圖 4-18，其參數列於表 4-2。

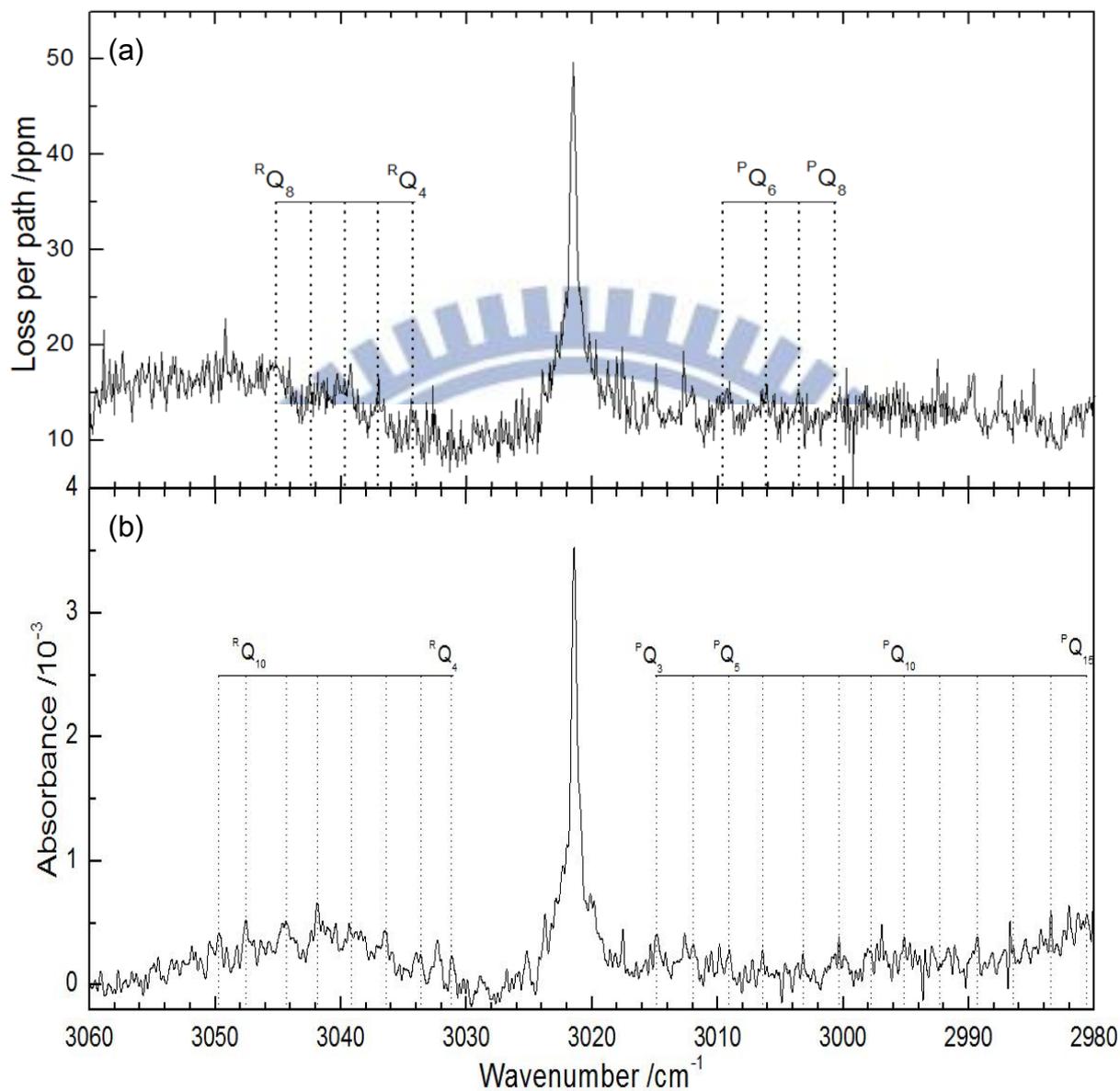


圖4-14 ν_9 振動模長柱形陀螺近似之能階指派

(a) 林震洋學長[11]使用共振腔衰減光譜法觀測 CH_3OO 之光譜。以 193 nm 光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之混合物，觀測光解後 50 μs 之光譜，其解析度為 0.15 cm^{-1} 。虛線為長柱形陀螺近似法指派之躍遷譜線。

(b) 本次實驗結果。虛線為長柱形陀螺近似法指派之躍遷譜線。

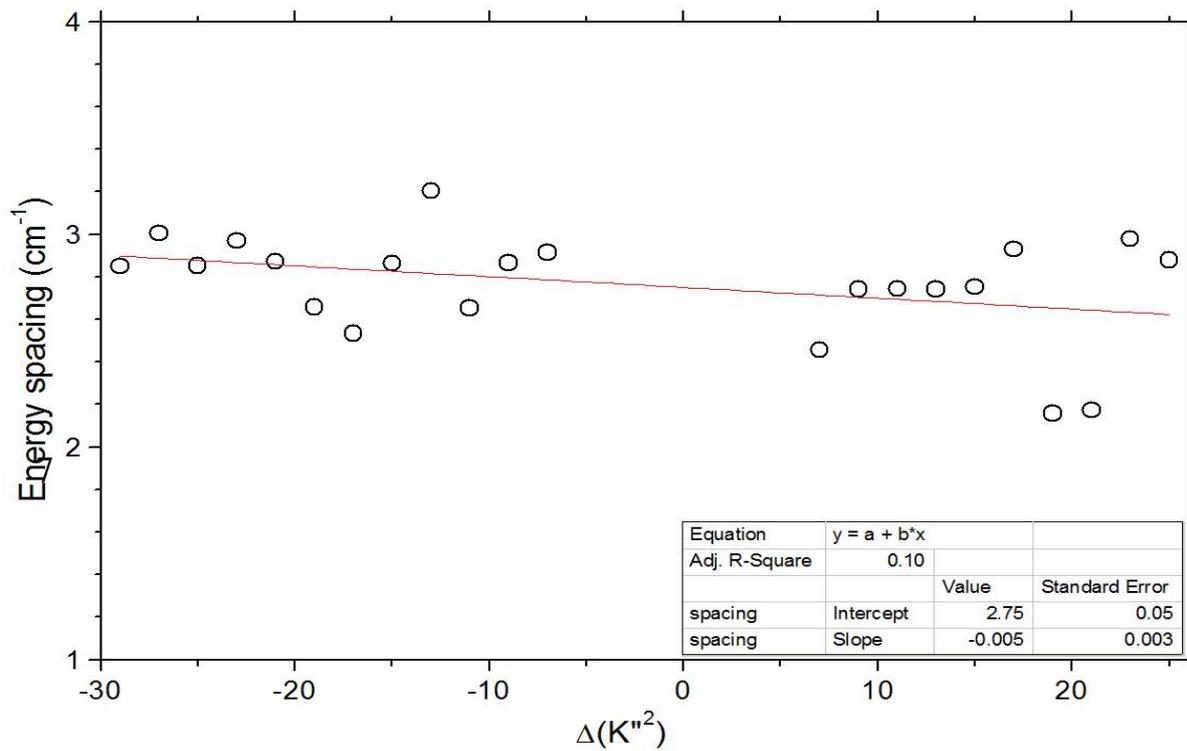


圖4-15 ν_9 振動模 $\Delta(K''^2)$ 對波數變化圖

直線為線性適解的結果，可得到 $(A' - B') = 1.375 \pm 0.025$ 和 $(A' - B') - (A'' - B'') = -0.005 \pm 0.003$ 。

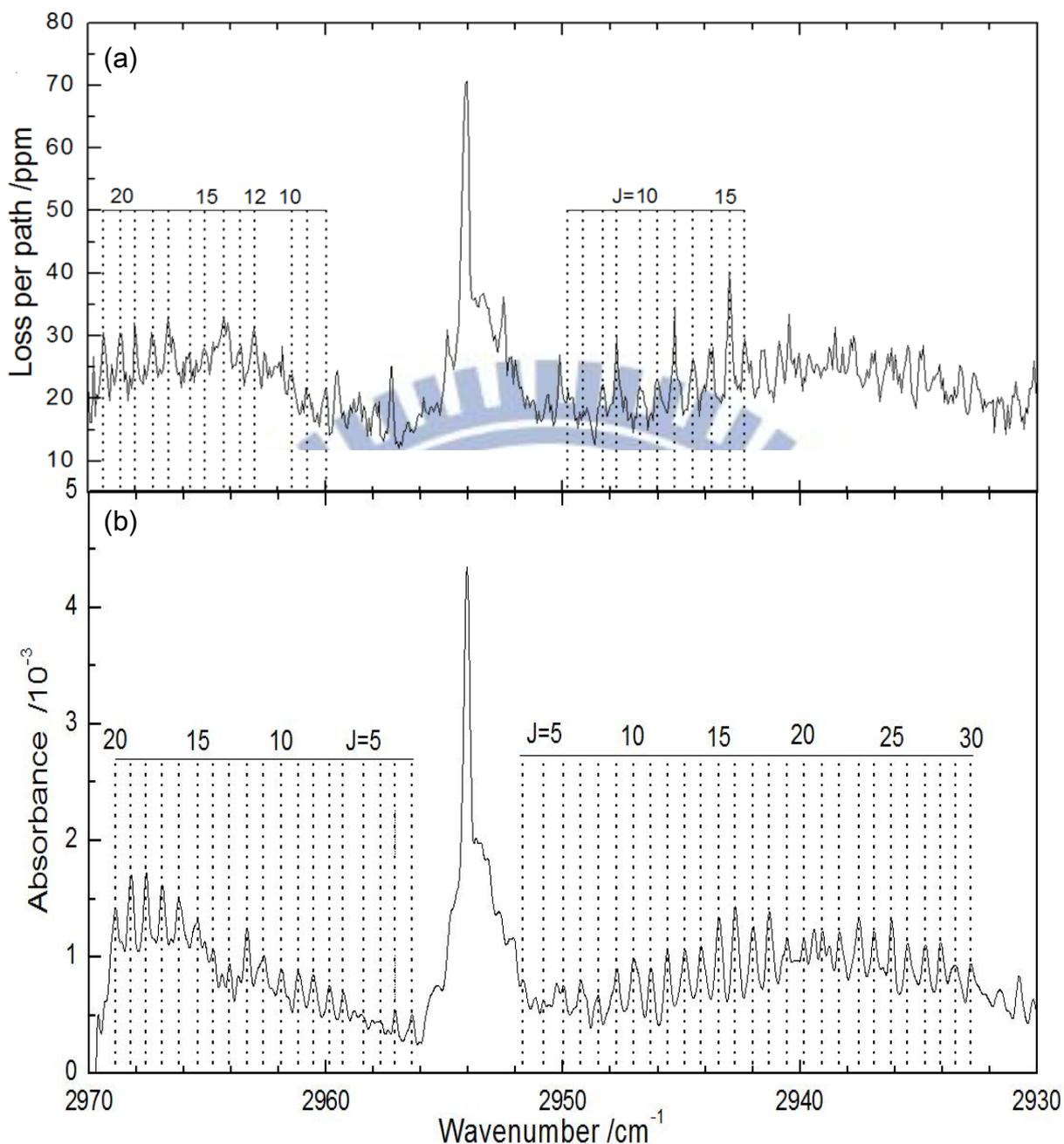


圖4-16 ν_2 振動模長柱形陀螺近似之能階指派

(a) 林震洋學長[11]使用共振腔衰減光譜法觀測 CH_3OO 之光譜。以 193 nm 光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之混合物，觀測光解後 50 μs 之光譜，其解析度為 0.15 cm^{-1} 。虛線為長柱形陀螺近似法指派之躍遷譜線。

(b) 本次實驗結果。虛線為長柱形陀螺近似法指派之躍遷譜線。

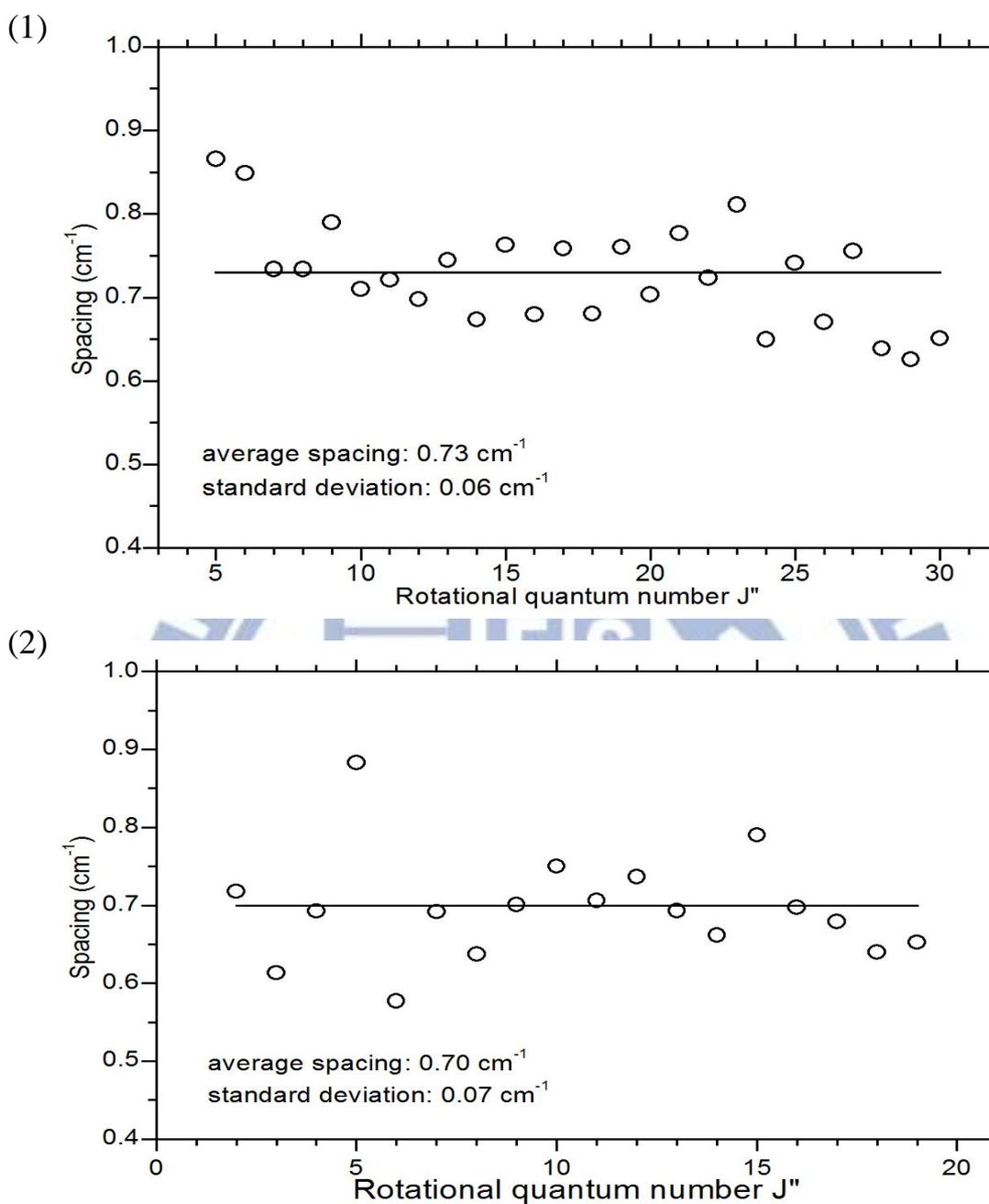


圖4-17 ν_2 振動模基態轉動量子數 J'' 對波數及譜線間隔之變化圖

(1) ν_2 振動模 P 分枝轉動量子數 J'' 對譜線間格作圖。平均間格為 $0.73 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ ，而直線為譜線間隔之平均值。

(2) ν_2 振動模 R 分枝轉動量子數 J'' 對譜線間格作圖。平均間格為 $0.70 \pm 0.07 \text{ cm}^{-1}$ ，而直線為譜線間隔之平均值。

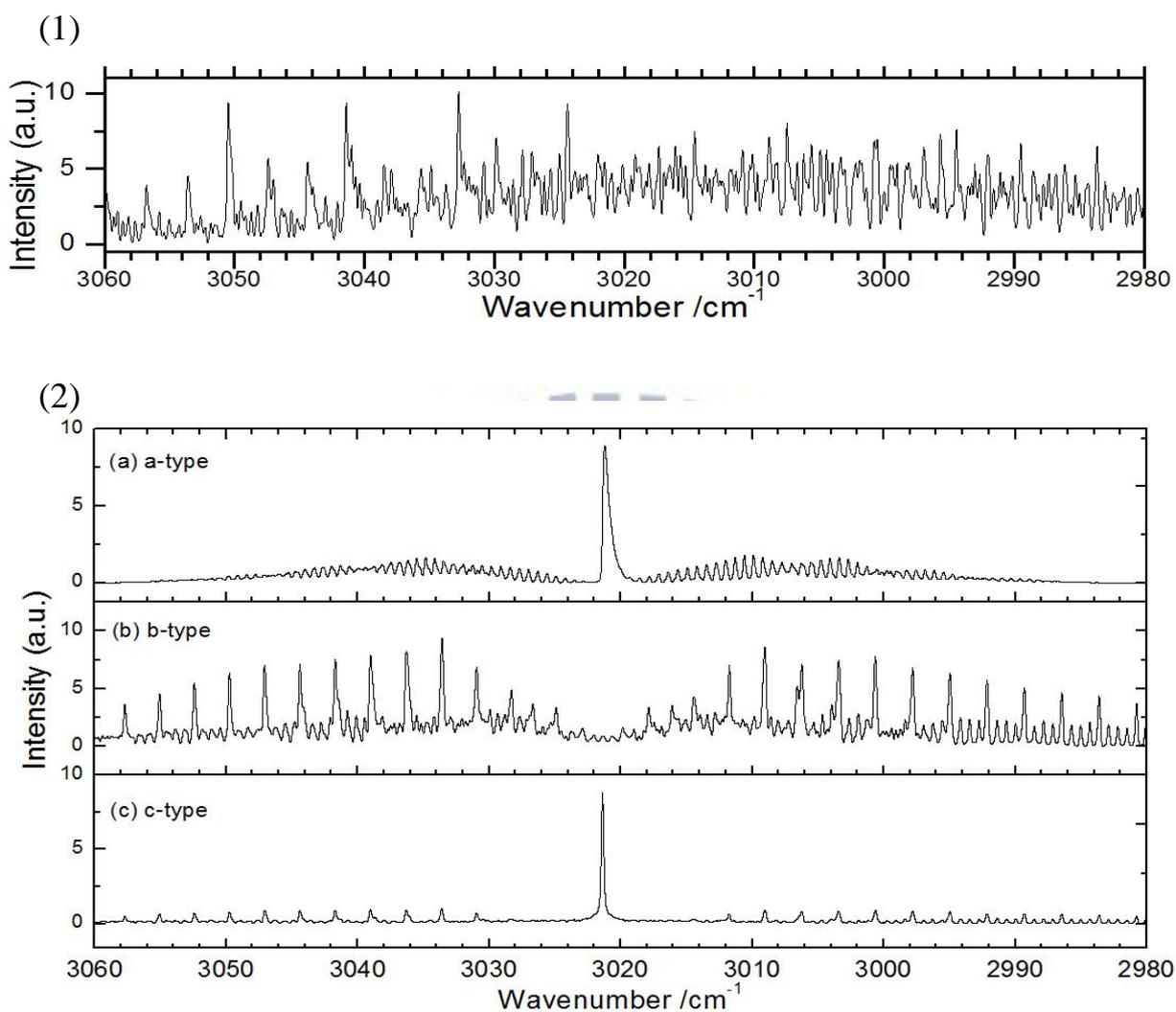


圖4-18 ν_9 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.19 cm^{-1} ， ν_9 band origin = 3021.4 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

(1) 利用 near prolate 計算出之轉動常數所得之模擬光譜

(2) ν_9 振動模：(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，依理論計算之結果為純 c 型躍遷。

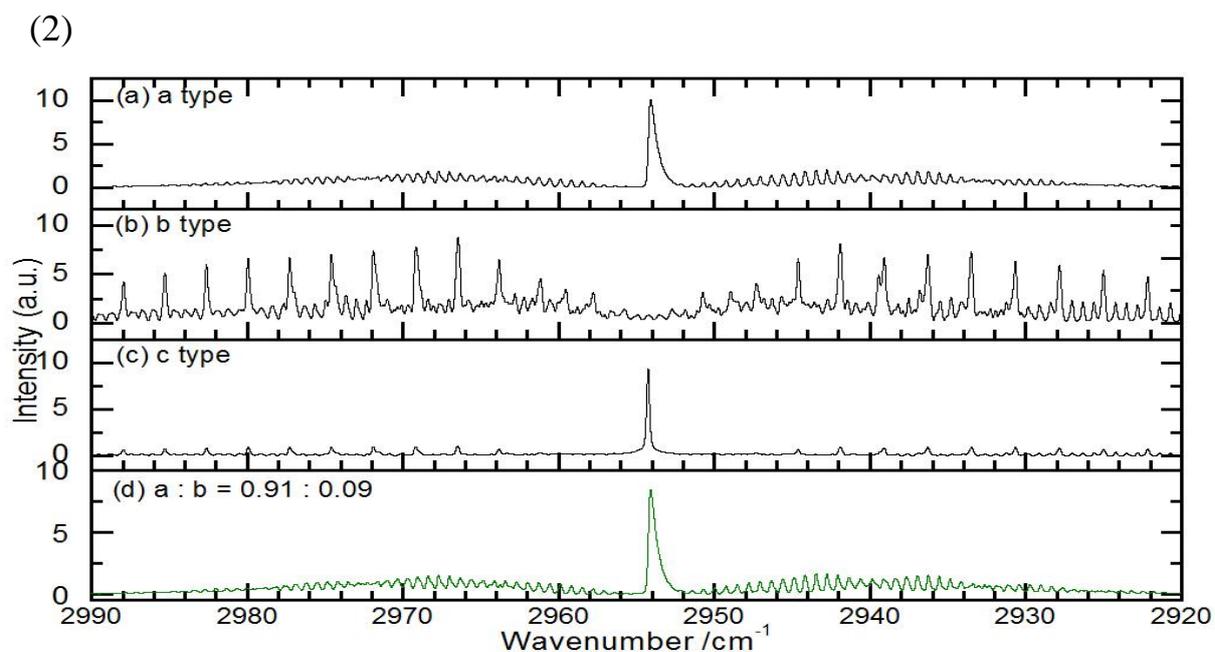
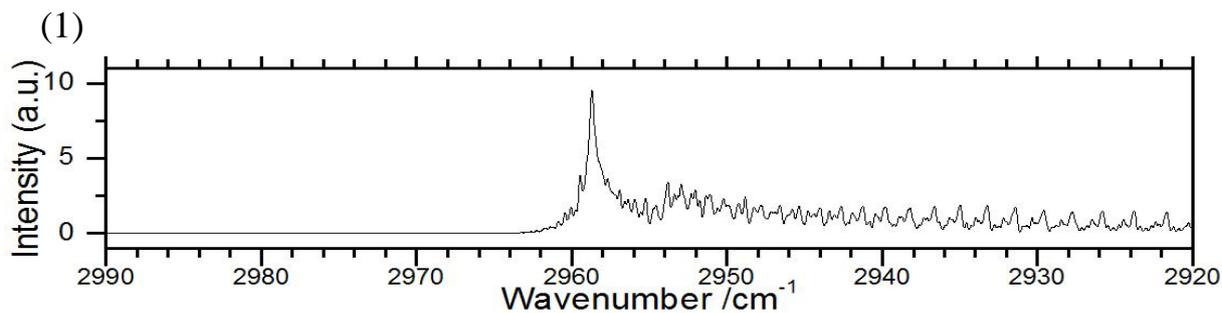


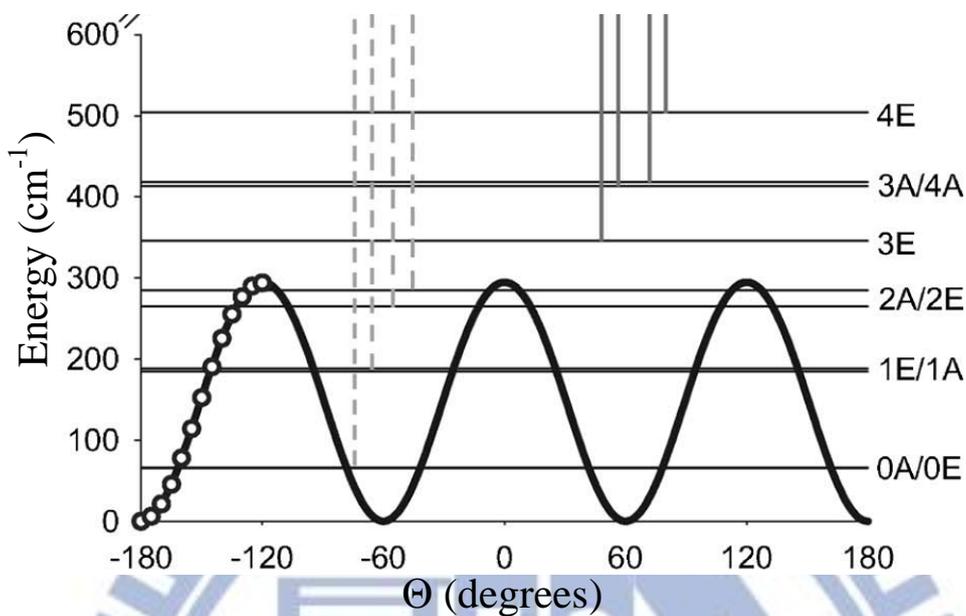
圖4-19 ν_2 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.19 cm^{-1} ， ν_2 band origin = 2954.3 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

(1) 利用 near prolate 計算出之轉動常數所得之模擬光譜

(2) ν_2 振動模：(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，(d) 理論計算預測之躍遷比例 $a : b = 91 : 9$ 之光譜模擬結果。

(1)



(2)

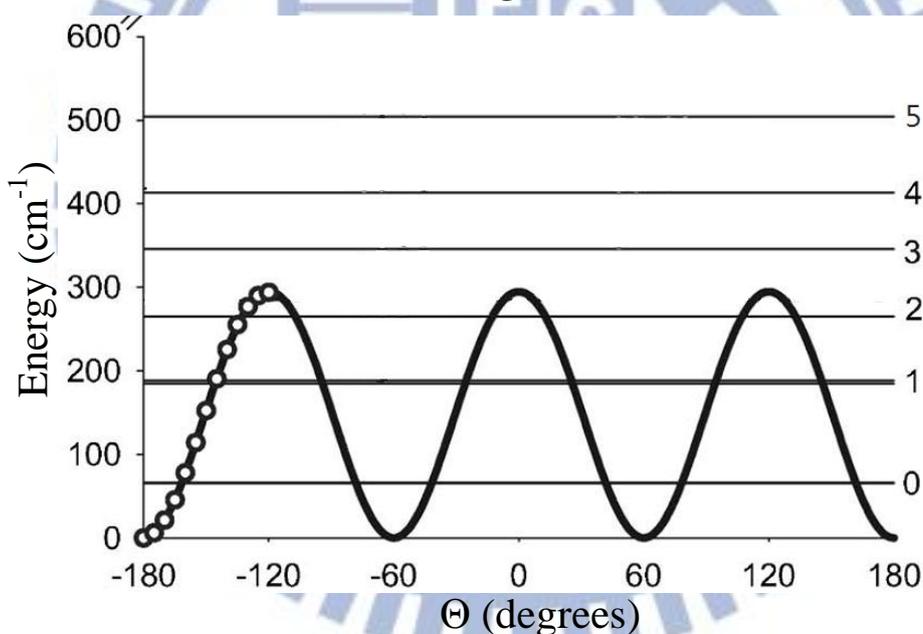


圖4-20 ν_{12} 振動模之內轉動能障計算圖

- (1) 因穿隧效應產生之內轉動能階圖[29]。其垂直線原為論文中於 ν_{12} 振動模中不同能階下之電子躍遷譜線示意圖，僅截取電子基態之內轉動能階。 Θ 表示甲基上的氫與氧之二面角(dihedral angle)，縱軸表示能量，單位為 cm^{-1} 。
- (2) 簡化後之內轉動能階圖。

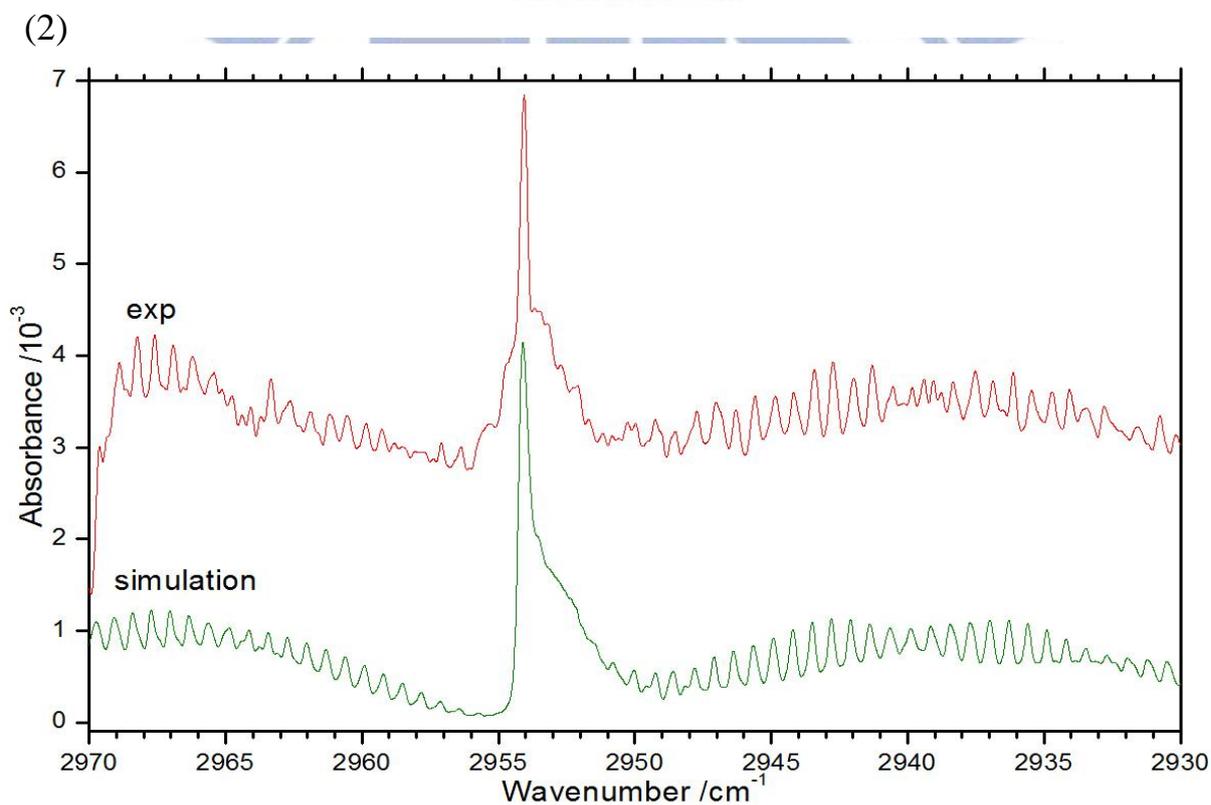
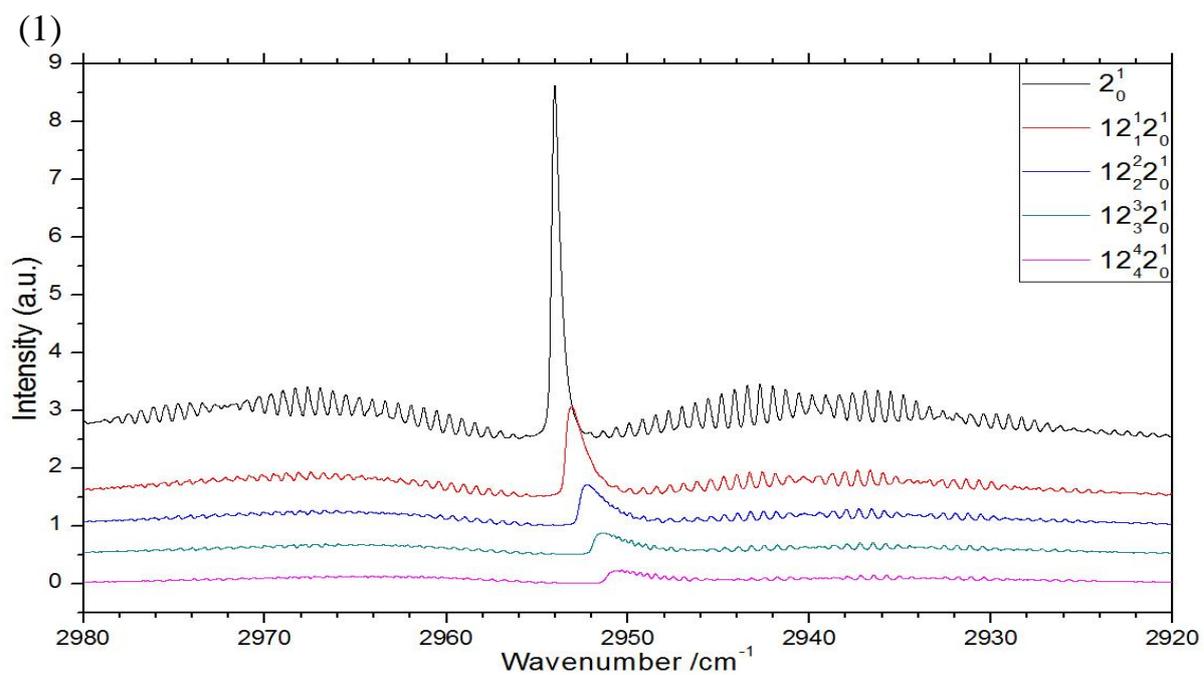


圖4-21 ν_2 及含 ν_{12} 振動模熱譜帶之躍遷模擬光譜

(1) 個別熱譜帶躍遷模擬光譜。由上至下為 2_0^1 、 $12_1^1 2_0^1$ 、 $12_2^2 2_0^1$ 、 $12_3^3 2_0^1$ 、 $12_4^4 2_0^1$ 。

(2) 圖之上方為以 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ (~1/60) 之實驗光譜，下方為模擬光譜之結果。

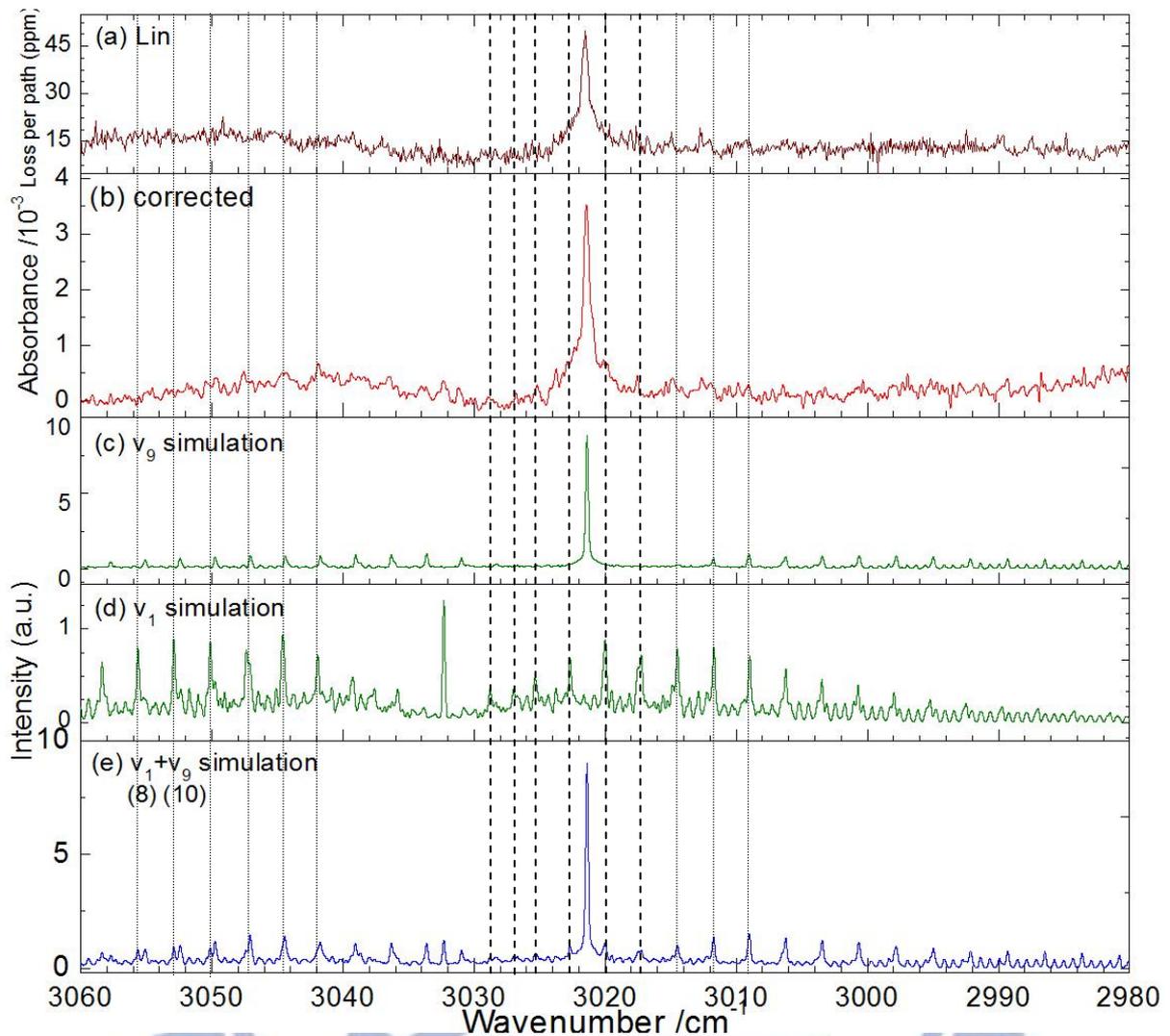


圖4-22 ν_1 振動模之光譜指派

- (a) 林震洋學長[11]使用共振腔衰減光譜法觀測 CH_3OO 之光譜。以 193 nm 光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ 之混合物，觀測光解後 50 μs 之光譜，其解析度為 0.15 cm^{-1} 。
- (b) 光解 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/\text{O}_2$ ($\sim 1/60$) 混合物之光譜
- (c) ν_9 振動模之模擬光譜
- (d) ν_1 振動模之模擬光譜
- (e) ν_1 和 ν_9 振動模之模擬光譜。括弧內為紅外光吸收強度值，單位為 km/mole 。

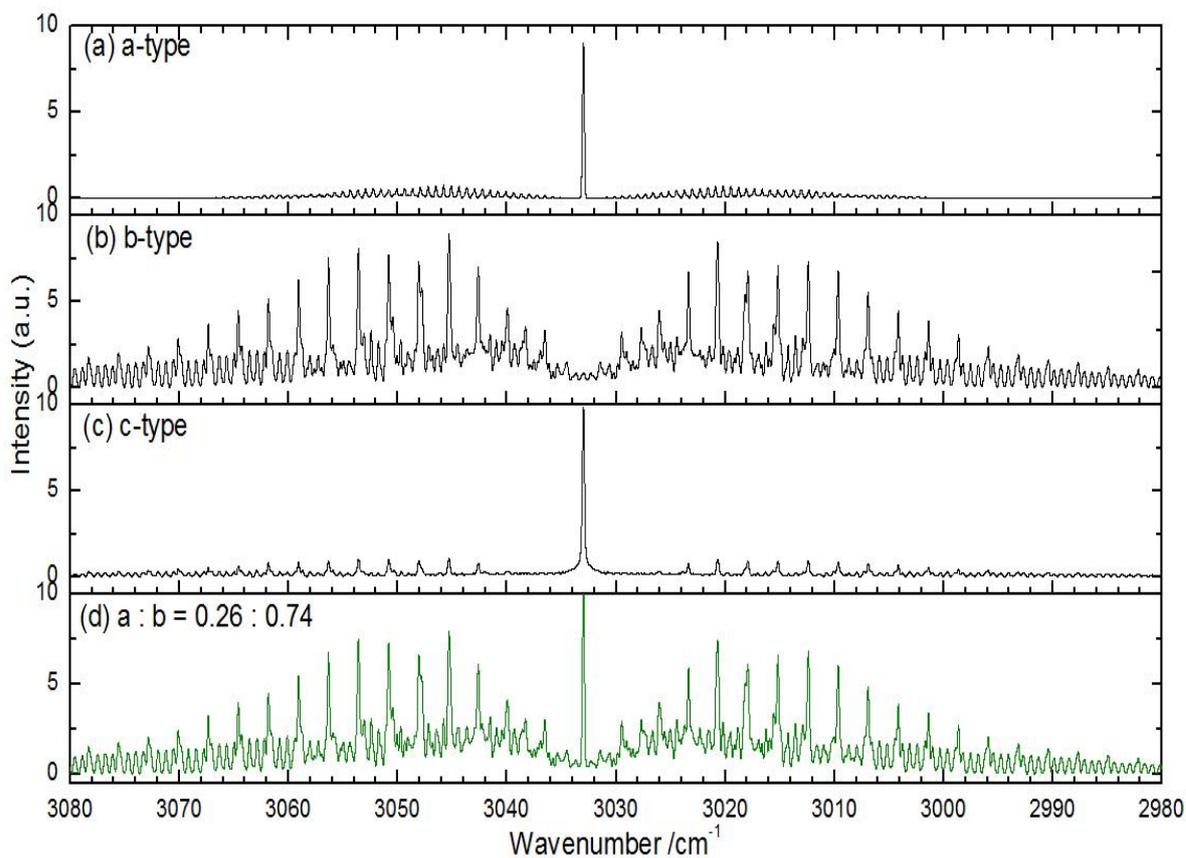


圖4-23 ν_1 振動模之模擬光譜

在溫度 298 K 下， $J_{\max} = 60$ ，Gaussian linewidth = 0.19 cm^{-1} ， ν_1 band origin = 3032.3 cm^{-1} ，其餘參數列於表 4-2。

(a) a-type 躍遷，(b) b-type 躍遷，(c) c-type 躍遷，(d) 理論計算預測之躍遷比例 a : b = 26 : 74 之光譜模擬結果。

表4-1 CH₃OO 振動頻率之理論計算和實驗值之比較表

	B3LYP/ aug-cc-pVTZ ^a		B3LYP/ aug-cc-pVDZ ^b	B3LYP/ 6-311G(d,p) ^b	CCSD(T)/ aug-cc-pVTZ ^a		Ar matrix	Ar matrix	TR-FTIR gas phase	CRDS gas phase	He nanodroplet	TR-FTIR gas phase
	ν_1 (a')	3003	3150 (7.5)	3166	3156	3022 (7.7)	3168 (9.0)		3032	3033	3031.7	3034.7
ν_2 (a')	2977	3050 (14.4)	3052	3049	2956 (17.4)	3061 (16.8)		2954	2954	2953.4	2955.5	2954.3
ν_3 (a')	1455	1483 (9.6)	1451	1484	1456 (5.9)	1497 (8.2)	1453	1448	1453			1456.7
ν_4 (a')	1426	1442 (1.6)	1414	1446	1417 (2.8)	1449 (1.4)	1440 ^e	1410	1408			unobserved
ν_5 (a')	1183	1216 (9.7)	1211	1218	1181 (9.2)	1212 (10.5)	1183	1180	1183			1182.6
ν_6 (a')	1121	1150 (2.0)	1149	1156	1128 (9.4)	1160 (9.5)	902 ^d	1109	1117			1118.1
ν_7 (a')	876	912 (13)	910	914	917 (13.8)	949 (14.7)	1112 ^d	902				910.7
ν_8 (a')	489	490 (6.5)	491	294	493 (6.3)	493 (6.2)	492	492				
ν_9 (a'')	2990	3137 (10.2)	3152	3140	3011 (12.6)	3159 (13.1)	2968 ^e	3024	3020	3020.7	3024.5	3021.4
ν_{10} (a'')	1431	1473 (10.3)	1440	1469	1440 (6.3)	1484 (7.5)	1414 ^e	1434	1441			1440.9
ν_{11} (a'')	1102	1127 (0.8)	1111	1129	1118 (1.1)	1144 (1.1)	unobserved	unobserved	unobserved			unobserved
ν_{12} (a'')	123	134 (0.1)	129	135	131 (0.1)	149 (0.2)						
reference	Huang <i>et al.</i> [1]		Blanksby <i>et al.</i> [[6] Fu <i>et al.</i> [7]	Zhu <i>et al</i> [5]	Morrison <i>et al</i> [8]		Ase <i>et al.</i> [9]	Nandi <i>et al.</i> [10]	Huang <i>et al.</i> [1]	林震洋 [11]	Morrison <i>et al.</i> [8]	this work

^a 該欄位實心線左側為非簡諧振動頻率；右側為簡諧振動頻率；括弧內為紅外吸收強度(km/mole)。

^b 為簡諧振動頻率。^c ν_4 和 ν_{10} 應調換。^d ν_6 和 ν_7 應調換。^e應為 ν_2 。

表4-2 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算 CH₃OO 的振動激態($v_i = 1$)與基態($v = 0$)轉動常數之比例及激態轉動常數之修正值

振動模	理論計算激態轉動常數除以基態轉動常數之比值			修正後之振動激態($v_i = 1$)轉動常數(cm^{-1})		
	A'/A''^a	B'/B''^a	C'/C''^a	A'	B'^b	C'^b
$v_1(a')$	0.9999	1.0000	1.0001	1.730	0.379	0.330
$v_2(a')$	0.9976	0.9997	0.9999	1.726	0.379	0.330
$v_3(a')$	1.0337	1.0029	1.0120	1.788	0.380	0.334
$v_4(a')$	0.9811	0.9843	0.9869	1.697	0.373	0.326
$v_5(a')$	1.0026	0.9984	0.9998	1.734	0.378	0.330
$v_6(a')$	1.0016	0.9964	0.9930	1.733	0.378	0.328
$v_7(a')$	0.9980	0.9925	0.9920	1.727	0.376	0.327
$v_8(a')$	1.0119	0.9991	0.9967	1.751	0.379	0.329
$v_9(a'')$	0.9974	1.0002	1.0003	1.726	0.379	0.330
$v_{10}(a'')$	0.9841	1.0115	1.0005	1.702	0.383	0.330
$v_{11}(a'')$	0.9896	0.9946	0.9968	1.712	0.377	0.329
$v_{12}(a'')$	1.0032	0.9950	0.9996	1.736	0.377	0.330

^a 理論計算之基態轉動常數 $A''=1.7672$, $B''=0.3716$, $C''=0.3262$ (cm^{-1}); Endo 組實驗之基態轉動常數值 $A''=1.730$, $B''=0.379$, $C''=0.330$ (cm^{-1})

^b 吾人透過理論計算所得之激態($v = 1$)之轉動常數除以基態($v = 0$)之轉動常數得到之激態與基態轉動常數比 A'/A'' 、 B'/B'' 、 C'/C'' 之值，乘以 Endo 組所得到之基態轉動常數值。

表4-3 ν_9 振動模垂直躍遷譜線之指派、譜線間距和理論預測比較表

光譜指派	光譜譜線 ^b	光譜間隔 ^b	能量表示法 ^a	理論預測譜線位置 ^b	觀測－理論預測 ^b
$^PQ_{15}$	2980.62	2.85	$\nu_9 - 29(A' - \bar{B}') + 225[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2980.75	-0.13
$^PQ_{14}$	2983.47	3.00	$\nu_9 - 27(A' - \bar{B}') + 196[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2983.61	-0.14
$^PQ_{13}$	2986.48	2.85	$\nu_9 - 25(A' - \bar{B}') + 169[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2986.46	0.01
$^PQ_{12}$	2989.33	2.97	$\nu_9 - 23(A' - \bar{B}') + 144[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2989.31	0.02
$^PQ_{11}$	2992.30	2.87	$\nu_9 - 21(A' - \bar{B}') + 121[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2992.14	0.16
$^PQ_{10}$	2995.17	2.66	$\nu_9 - 19(A' - \bar{B}') + 100[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2994.97	0.20
PQ_9	2997.83	2.53	$\nu_9 - 17(A' - \bar{B}') + 81[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	2997.79	0.04
PQ_8	3000.36	2.86	$\nu_9 - 15(A' - \bar{B}') + 64[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3000.60	-0.24
PQ_7	3003.23	3.20	$\nu_9 - 13(A' - \bar{B}') + 49[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3003.40	-0.18
PQ_6	3006.43	2.65	$\nu_9 - 11(A' - \bar{B}') + 36[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3006.20	0.23
PQ_5	3009.08	2.87	$\nu_9 - 9(A' - \bar{B}') + 25[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3008.98	0.10
PQ_4	3011.95	2.91	$\nu_9 - 7(A' - \bar{B}') + 16[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3011.76	0.19
PQ_3	3014.86	2.67	$\nu_9 - 5(A' - \bar{B}') + 9[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]]$	3014.53	0.33

^a ν_9 之躍遷原點為 3021.43 cm^{-1} ， $(A' - \bar{B}') = 1.37 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ 和 $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'') = -0.005 \pm 0.004$ 為圖 4-15

之分析結果。^b 單位為 cm^{-1} 。

續表 4-3 ν_9 振動模垂直躍遷譜線之指派、譜線間距和理論預測比較表

光譜指派	光譜譜線 ^b	光譜間隔 ^b	能量表示法 ^a	理論預測譜線位置 ^b	觀測-理論預測 ^b
RQ_3	3031.19	2.46	$\nu_9 + 7(A' - \bar{B}') + 9[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3030.99	0.20
RQ_4	3033.65	2.74	$\nu_9 + 9(A' - \bar{B}') + 16[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3033.71	-0.06
RQ_5	3036.39	2.74	$\nu_9 + 11(A' - \bar{B}') + 25[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3036.41	-0.02
RQ_6	3039.14	2.74	$\nu_9 + 13(A' - \bar{B}') + 36[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3039.11	0.02
RQ_7	3041.88	2.75	$\nu_9 + 15(A' - \bar{B}') + 49[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3041.80	0.07
RQ_8	3044.37	2.93	$\nu_9 + 17(A' - \bar{B}') + 64[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3044.49	0.14
RQ_9	3047.56	2.16	$\nu_9 + 19(A' - \bar{B}') + 81[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3047.16	0.40
RQ_{10}	3049.72	2.17	$\nu_9 + 21(A' - \bar{B}') + 100[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3049.83	-0.11
RQ_{11}	3051.89	2.98	$\nu_9 + 23(A' - \bar{B}') + 121[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3052.49	-0.60
RQ_{12}	3054.87		$\nu_9 + 25(A' - \bar{B}') + 144[(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'')]$	3055.14	-0.27

^a ν_9 之躍遷原點為 3021.43 cm^{-1} ， $(A' - \bar{B}') = 1.37 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ 和 $(A' - \bar{B}') - (A'' - \bar{B}'') = -0.005 \pm 0.004$ 為圖 4-15

之分析結果；^b單位為 cm^{-1} 。

表4-4 ν_2 之P、R分枝譜線位置、譜線間距和理論計算比較表

J''	P branch ^a			R branch ^b		
	光譜譜線 ^c	計算譜線位置 ^c	光譜譜線－ 計算譜線 ^c	光譜譜線 ^c	計算譜線位置 ^c	光譜譜線－計 算譜線 ^c
0	2954.34	2954.34		2954.25	2954.25	
1		2953.63			2955.67	
2		2952.92		2956.37	2956.38	-0.01
3		2952.21		2957.09	2957.09	0.00
4	2951.70	2951.50	0.19	2957.70	2957.79	-0.09
5	2950.83	2950.80	0.03	2958.39	2958.50	-0.11
6	2949.98	2950.09	-0.11	2959.28	2959.21	0.06
7	2949.25	2949.38	-0.13	2959.85	2959.92	-0.07
8	2948.51	2948.67	-0.16	2960.54	2960.63	-0.09
9	2947.72	2947.96	-0.24	2961.18	2961.34	-0.16
10	2947.01	2947.25	-0.24	2961.88	2962.05	-0.17
11	2946.29	2946.54	-0.25	2962.63	2962.76	-0.12
12	2945.59	2945.83	-0.24	2963.34	2963.47	-0.13
13	2944.85	2945.12	-0.27	2964.07	2964.17	-0.10
14	2944.18	2944.41	-0.24	2964.77	2964.88	-0.12
15	2943.41	2943.71	-0.29	2965.43	2965.59	-0.16
16	2942.73	2943.00	-0.26	2966.22	2966.30	-0.08
17	2941.98	2942.29	-0.31	2966.92	2967.01	-0.09
18	2941.30	2941.58	-0.28	2967.60	2967.72	-0.12
19	2940.54	2940.87	-0.33	2968.24	2968.43	-0.19
20	2939.83	2940.16	-0.33	2968.89	2969.14	-0.25
21	2939.06	2939.45	-0.40			
22	2938.33	2938.74	-0.41			
23	2937.52	2938.03	-0.51			
24	2936.87	2937.33	-0.45			
25	2936.13	2936.62	-0.49			
26	2935.46	2935.91	-0.45			
27	2934.71	2935.20	-0.49			
28	2934.07	2934.49	-0.42			
29	2933.44	2933.78	-0.34			
30	2932.79	2933.07	-0.28			

^a利用式(4-31)分析 $(\bar{B}' + \bar{B}'') = 0.726 \text{ cm}^{-1}$ ，其躍遷原點為 2954.34 cm^{-1} 。^b利用式(4-33)分析 $\bar{B}' = 0.35 \text{ cm}^{-1}$ ，其躍遷原點為 2954.25 cm^{-1} 。^c單位為 cm^{-1} 。

表4-5 ν_2 及 ν_{12} 振動模之熱譜帶躍遷模擬光譜參數表

	2_0^1	$12_1^1 2_0^1$	$12_2^2 2_0^1$	$12_3^3 2_0^1$	$12_4^4 2_0^1$
A''^a	1.730				
B''^a	0.379				
C''^a	0.330				
A'^a	1.7272	1.7231	1.7190	1.7149	1.7108
B'^a	0.3783				
C'^a	0.330				
energy	0	125	214	292	354
Boltzmann factor	1	0.55	0.36	0.25	0.18
band origin ^a	2954.28	2953.55	2952.82	2952.09	2951.36
Gaussian linewidth ^a	0.19				
Lorentzian linewidth ^a	0.10				
T^b	298				
J_{\max}	50				

^a 單位為 cm^{-1} 。 ^b 單位為 K 。

參考資料

- [1] D. R. Huang, L. K. Chu, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 234318 (2007).
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [3] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev B* **41**, 785 (1998).
- [4] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [5] R. Zhu, C. C. Hsu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **115**, 195 (2001).
- [6] 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).
- [7] H. B. Fu, Y. J. Hu, and E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 184309 (2006).
- [8] A. M. Morrison, J. Agarwal, H. F. Schaefer, and G. E. Douberly, *J. Phys. Chem. A* **116**, 5299 (2012).
- [9] P. Ase, W. Bock, and A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **90**, 2099 (1986).
- [10] S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7547 (2001).
- [11] 林震洋，國立交通大學碩士論文，民國一百零一年。
- [12] Private communication with Prof. Y. Endo.
- [13] 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).
- [14] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **83**, 114 (1979).
- [15] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1983).
- [16] R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 169 (1983).
- [17] D. Lightfoot, S. P. Kirwan, and M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **92**, 4938 (1988).
- [18] M. J. Pilling, and M. J. C. Smith, *J. Phys. Chem.* **89**, 4713 (1985).
- [19] G. Hancock, V. Haverd, and M. Morrison, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 298, (2003).
- [20] H. Hippler, K. Luther, and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 1104 (1973).
- [21] T. F. Hunter, and K. S. Krisjansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **78**, 2067, (1982).

- [22] 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).
- [23] A. C. Kinsman, and J. M. Roscoe, *Int. J. Chem. Kinet.* **26**, 191 (1994).
- [24] E. Hassinen, K. Kalliorinne, and J. Koskikallio, *Int. J. Chem. Kinet.* **22**, 741 (1990).
- [25] M. Ogawa, *J. Chem. Phys.* **54**, 2550 (1971).
- [26] C. Faubel, K. Hoyer mann, and H.Gg. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **130**, 1 (1982).
- [27] A. Jowko, K. Wnorowski, and K. Wojciechowski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **275**, 201 (2008).
- [28] A. M. Dean, and P. R. Westmoreland, *Int. J. Chem. Kinet.* **19**, 580 (1987).
- [29] G. M. Just, A. B. McCoy, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **127**, 044310 (2007).

