

國立交通大學
應用化學系
分子科學碩士班
碩士論文

利用衝擊波管研究

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 與 CH_3CHO 的高溫反應動力學

Kinetic Study of the Reactions of

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ and CH_3CHO at High Temperature

指導教授：王念夏 博士

研究生：李哲昀

中華民國一百零二年八月

利用衝擊波管研究

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 與 CH_3CHO 的高溫反應動力學

Kinetic Study of the Reactions of

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ and CH_3CHO at High Temperature

研究生：李哲昀

Student : Che-Yun Lee

指導教授：王念夏 博士

Advisor : Dr. N. S. Wang



in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

M. S. Program in Molecular Science

Department of Applied Chemistry

August 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 零 二 年 八 月

利用衝擊波管研究

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 與 CH_3CHO 熱解的高溫反應動力學

學生：李哲昀

指導教授：王念夏 博士

國立交通大學應用化學系分子科學碩士班

摘要

我們利用活塞型衝擊波管-分子共振吸收光譜 (MRAS) 技術來研究 1. 溫度 2000 K 時 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應與 2. 溫度範圍 1391 至 1547 K 下 CH_3CHO 的熱解動力學。使用動力學模擬軟體 Chemkin 及 Senkin 適解由實驗測得的 CO 分子濃度變化，進而得到在該反應條件下的速率常數與反應分支比。

1. $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 在 2000 K 其反應途徑的分支比：

H 原子產生途徑 $\text{CO} + \text{OH} + \text{H} \cdot \text{CO}_2 + 2\text{H}$ 與 $\text{HOCO} + \text{H}$ 佔分支比 0.65

O 原子產生途徑 $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}$ 佔分支比 0.29

CO 分子產生途徑 $\text{CO} + \text{OH} + \text{H}$ 與 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 佔分支比 0.06

其它途徑： $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 與 $\text{HCO} + \text{OH}$ 佔分支比趨近於 0

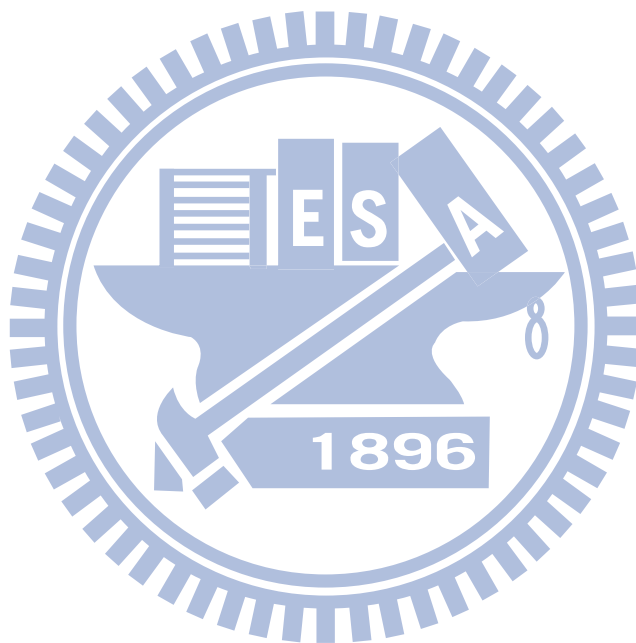
2. CH_3CHO 在 1391-1547 K 其熱解結果：

$\text{CH}_3 + \text{CHO}$ 途徑分支比為 0.72

$\text{CH}_4 + \text{CO}$ 途徑分支比為 0.28

其它途徑： $\text{H}_2\text{CCO} + \text{H}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ 與 $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}$ 佔分支比趨近於 0

將所得實驗數據以修正型 Arrhenius 方程式 [$k = T^n A \exp(-E/RT)$] 適解，配合文獻^{[1][2]}已知值共同繪製於圖 (5-18)。1391-1547 K 的反應速率常數為 $k(T, 2 \text{ atm}) = (6.9 \pm 4.3) \times 10^{13} \exp[(-31300 \pm 5500)/T]$ s^{-1} 。



Kinetic Study of the Reactions of

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ and CH_3CHO at High Temperature

Student : Che-Yun Lee

Adviser : Dr. N. S. Wang

M. S. Program in Molecular Science, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

A diaphragmless shock tube coupled with molecular resonance absorption spectroscopy (MRAS) was employed to study the kinetics of the reactions of triplet & singlet methylene with oxygen at 2000 K and thermal decomposition of acetaldehyde between 1391 and 1547 K. Kinetics softwares Chemkin & Senkin were used to fit the experiment data to obtain the reaction rate constants and branching ratios.

1. Branching channel of $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ at 2000 K :

Hydrogen atom producing channel ratio is 0.65.

(Channels $\text{CO} + \text{OH} + \text{H}$, $\text{CO}_2 + 2\text{H}$ and $\text{HOCO} + \text{H}$ are included.)

Oxygen atom producing channel ratio is 0.29.

(Channel $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}$ is included.)

Carbon monoxide producing is a minor channel with a 0.06 ratio.

(Channels $\text{CO} + \text{OH} + \text{H}$ and $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ are included.)

Others approach to 0 ratios.

(Channels $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ and $\text{HCO} + \text{OH}$ are included.)

2. Branching channel of CH_3CHO decomposition at 1391-1547 K :

$\text{CH}_3 + \text{CHO}$ production channel is the major with a 0.72 branching ratio.

$\text{CH}_4 + \text{CO}$ is the minor product with a branching ratio of 0.28.

Others approach to 0 ratios.

(Channels $\text{H}_2\text{CCO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ and $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}$ are included.)

All the experiment data were fitted to the modified Arrhenius form [$k = T^n A \exp(-E/RT)$] and plotted in figure (5-18) with literature values. We obtained Arrhenius form between 1391-1547 K

$$k(T, 2 \text{ atm}) = (6.9 \pm 4.3) \times 10^{13} \exp[(-31300 \pm 5500)/T] \text{ s}^{-1}.$$


誌謝

兩年的研究生活對專門從事這領域的學者來說，或許只不過算是初入師門，但是對於我而言，在這兩年的學習過程中，卻嘗盡了各種的酸、甜、苦、辣。不論是第一次成功收到光譜的喜悅，抑或是歷經實驗不斷失敗的痛苦，對於現在即將畢業的我來說，所有的一切都將成為最美好的回憶。

此篇論文能夠順利完成，首先，最感謝的是我的指導教授—王念夏老師。感謝王老師在研究方向、觀念統整與架構組織各方面皆提供許多建議，在此獻上最深的謝意。同時，也非常感謝來自日本的訪問學者—松為宏幸教授，在研究方面遇到瓶頸的時候，總是給予我信心和鼓勵；對於實驗上的問題，總是不厭其煩的指導以及提供解決問題的建議。

最後，感謝陪我度過這段時間的家人、學長、學弟與室友，在此將所有的成果和喜悅與你們一同分享。

總目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
總目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論	1
1-1 概述	1
1-2 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 研究動機	1
1-3 CH_3CHO 研究動機	2
第二章 實驗原理	3
2-1 衝擊波的特性	3
2-2 入射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導	4
2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導	7
第三章 實驗裝置	118
3-1 衝擊波管	118
3-1-1 低壓反應區	119

3-1-2	高壓驅動區	119
3-1-3	真空抽氣系統	20
3-2	偵測系統	21
3-2-1	微波共振燈	21
3-2-2	真空紫外單光儀	23
3-2-3	光電倍增管	24
3-2-4	訊號放大器	25
3-2-5	示波器	25
第四章	實驗步驟	37
4-1	樣品的配製	37
4-1-1	高純度樣品的配製	37
4-1-2	混合樣品的配製	37
4-2	反應溫度及濃度的計算	39
第五章	結果與討論	43
5-1	CO 分子校正曲線	43
5-2	$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應研究	45
5-2-1	$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應機構探討	45
5-2-2	$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 實驗結果與討論	46
5-3	CH_3CHO 反應研究	48

5-3-1	CH ₃ CHO 反應機構探討	48
5-3-2	CH ₃ CHO 熱解實驗結果與討論	50
	參考文獻	78



表目錄

表 (3-1)：理論與實驗所得 CO 分子的螢光產率	36
表 (5-1)：溫度範圍 1371 至 2528 K 的 CO 校正曲線之實驗數據。 CO 濃度： 1.51×10^{13} - 8.95×10^{13} molecule cm^{-3}	67
表 (5-2)：溫度範圍 1287 至 2008 K 的 CO 校正曲線之實驗數據。 CO 濃度： 1.13×10^{14} - 3.38×10^{14} molecule cm^{-3}	68
表 (5-3)：溫度範圍 1613 至 2027 K，300 & 50 ppm O_2 實驗數據	69
表 (5-4)：溫度 2000 K，20, 8, 3 ppm 之 CH_2I_2 + 50 ppm O_2 熱解實驗 數據	70
表 (5-5)：溫度範圍 1391 至 1701 K，20 ppm CH_3CHO 熱解實驗數據	71
表 (5-6)： CH_3CHO 熱解實驗模擬之反應機制	72

圖目錄

圖 (2-1)：藉由活塞運動形成的衝擊波示意圖	9
圖 (2-2)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖	10
圖 (2-3)：經坐標系轉換後，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖	11
圖 (2-4)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	12
圖 (2-5)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	13
圖 (2-6)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	14
圖 (2-7)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	15
圖 (2-8)：溫度比(T_5/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	16
圖 (2-9)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	17
圖 (3-1)：衝擊波管平面構造示意圖	27
圖 (3-2)：衝擊波管立體構造示意圖	28
圖 (3-3)：壓力變化感知器的構造及相關電路	29
圖 (3-4)：螢光強度與總壓的關係圖	30
圖 (3-5)：碳沉積於燈管表面	31
圖 (3-6)：CO 位能曲線圖	32
圖 (3-7)：文獻取得的 CO 真空紫外光區放射光譜	33
圖 (3-8)：實驗取得的 CO 真空紫外光區放射光譜	34

圖 (3-9)：光電倍增管構造示意圖	35
圖 (4-1)：樣品純化實驗裝置圖	41
圖 (4-2)：真空系統中的氣體樣品配置圖	42
圖 (4-3)：實驗製備的混合氣體濃度範圍	42
圖 (5-1)：CO 原始實驗圖譜，電壓(V)隨時間(t)的變化圖	52
圖 (5-2)：CO 濃度 1.51×10^{13} - 8.95×10^{13} molecule cm^{-3} 的校正曲線	53
圖 (5-3)：CO 濃度 1.13×10^{14} - 3.38×10^{14} molecule cm^{-3} 的校正曲線	54
圖 (5-4)： $^3,1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 的反應途徑與產物	55
圖 (5-5)： O_2 分子在紫外光區吸光截面積與波長關係圖	56
圖 (5-6)：150 nm 光源下 300 ppm O_2 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖	57
圖 (5-7)：150 nm 光源下 50 ppm O_2 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖	57
圖 (5-8)：20 & 8 & 3 ppm $\text{CH}_2\text{I}_2 + 50$ ppm O_2 在 2000 K 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖	58
圖 (5-9)：20 ppm $\text{CH}_2\text{I}_2 + 50$ ppm O_2 在 2000 K 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。	58
圖 (5-10)：8 ppm $\text{CH}_2\text{I}_2 + 50$ ppm O_2 在 2000 K 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。	59
圖 (5-11)：3 ppm $\text{CH}_2\text{I}_2 + 50$ ppm O_2 在 2000 K 吸收度(A)隨時間(t)的	

變化圖。	59
圖 (5-12): 50 ppm O ₂ & 300 ppm O ₂ & 2 ppm CO 在 2000 K 吸收度(A) 隨時間(t)的變化圖	60
圖 (5-13): 2000 K 下 CH ₂ I ₂ 產生 CO 分子途徑的靈敏度分析	61
圖 (5-14): CH ₃ CHO 的反應途徑與產物	62
圖 (5-15): 溫度 1547 K 下 20 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗結果	63
圖 (5-16): 溫度 1485 K 下 20 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗結果	63
圖 (5-17): 溫度 1445 K 下 20 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗結果	64
圖 (5-18): 溫度 1391 K 下 20 ppm CH ₃ CHO 的熱解實驗結果	64
圖 (5-19): CH ₃ CHO 熱解反應各實驗組的量測值	65
圖 (5-20): CH ₃ CHO 熱解數據的 Arrhenius 圖	65
圖 (5-21): 1500 K 下 CH ₃ CHO 產生 CO 分子途徑的靈敏度分析	66

第一章 緒論

1-1 概述

利用燃燒所產生的熱能供給人類所需已有悠久的歷史，從利用火烹煮食物開始，到現今的內燃機及火力發電，讓所有的交通工具和電器能夠運行，帶給人類生活無窮之便利。然而燃燒過程中發生的化學反應及產物往往帶來相當深遠的影響。研究高溫的化學反應，一方面，可以讓我們了解某些特定污染物產生的途徑，並藉此結果提供減少或避免污染物質的解決方法。另一方面，其結果亦可幫助我們了解使用那些方法可以提昇燃燒的效能，以達成最有效率的能量轉換。本篇論文的研究目標分為兩大方向，將分別針對 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 與 CH_3CHO 高溫熱分解反應進行探討。

1-2 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 研究動機

$^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應的研究從過去以來便是十分具有挑戰性的課題，由於反應過程非常的複雜，導致相關的途徑與可能的產物多樣化，所以直至現今，依然缺乏明確的數據用於判定反應速率常數值與反應分支比。Vinckier 與 Debruyne 以 Mass Spectroscopy 在 295-600 K 研究此反應^[3]，其結果與 Laser Magnetic Resonance^[4]及 Infrared Diode Laser Probe^[5]法數據一致，但是在高溫環境的資訊卻依舊十分匱乏，僅有

Dombrowsky 團隊曾經對 H 與 O 進行過觀測^{[6][7]}。為求能夠更清楚地了解 ${}^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 在高溫下的反應機構，我們利用衝擊波管技術結合 CO 分子共振螢光的量測，搭配文獻^[8]已知的結果，做出更精確的結論。

1-3 CH_3CHO 研究動機

CH_3CHO 是石化燃料與生質柴油熱解反應中十分重要的中間產物^[1]，不僅在 Rice-Herzfeld 機構扮演關鍵的腳色^[9]，幾乎所有的高溫反應模型都看得到其身影。文獻^[10]顯示 CH_3CHO 主要的反應途徑以 C-C 間能量 356 kJ mol^{-1} 單鍵的斷裂作為起始，斷定反應的主要產物為 $\text{CH}_3 + \text{CHO}$ ^{[11][2]}，但是基於理論計算與實驗結果^[12]，J. V. Michael 團隊指出自由基 CH_3 會發生飄移行為，從 CHO 身上取走 H 原子，使得產物 $\text{CH}_4 + \text{CO}$ 將扮演不可忽視的地位。為求了解此現象對整體 CH_3CHO 熱解造成的影響，進一步取得反應速率常數值與反應分支比，我們將藉由實驗首次針對 CO 分子進行量測，提供判斷反應結果更直接的證據。

第二章 實驗原理

2-1 衝擊波的特性

在此利用圖 (2-1)^[13]來說明衝擊波形成的原理和過程。想像在圓柱狀的管內有一個活塞，控制著管柱內氣體的體積；當活塞以一微小的速度向前前進，壓縮管內的氣體帶動其前進，並同時加熱管中的氣體。此時持續加速活塞使其產生第二道衝擊波，繼續壓縮加熱管中的氣體。在整個衝擊波形成並且壓縮管中氣體的過程，壓縮波前進的速度會隨著傳遞介質的溫度不同而有所改變，當傳遞介質的溫度越高，壓縮波前進的速度會越快，因此，上述的第二道衝擊波會逐漸追上第一道衝擊波。當第一道衝擊波形成後活塞持續加速壓縮產生許多的子波，這些較晚產生的子波會逐漸追上第一道衝擊波，最終形成一道均勻的衝擊波^[14]。接著讀者可以利用圖 (2-2)^[15]來說明穩定狀態入射衝擊波、反射衝擊波與位置對時間 (X-t)、位置對壓力 (X-P) 及位置對溫度 (X-T) 之間的關係。

其實讓人類感興趣的是利用衝擊波的原理，可以將一系統加熱至多高的溫度？這點我們可以從衝擊波所具有的能量來粗略估計。對於單位質量的氣體而言，衝擊波對氣體分子焓 (enthalpy, H) 的增加量，幾乎等於衝擊波速度平方的一半：即 $\Delta H = \frac{1}{2}mv^2$ ，其中 m 為氣體的質

量， v 為衝擊波的速度。如果衝擊波在運動的過程中，遇到一個垂直的平面反射回來，然後再次壓縮氣體分子，那麼氣體分子焓的增加量幾乎可以再提昇一倍。

2-2 入射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

藉由流體動力學理論，可以讓讀者了解歷經衝擊波壓縮後，氣體分子的熱力學狀態變化情形。

在進行方程式推導前，必須遵守下列假設條件：

- 1.系統達穩定狀態 ($df/dt = 0$)
- 2.僅探討一維流體流動
- 3.流體通過之截面積為恆定值 ($A = \text{constant}$)
- 4.系統處絕熱狀態 ($q = 0$)
- 5.體力不存在 ($\text{Body forces} = 0$)
- 6.僅考慮壓容功 (W_{pv})
- 7.遵守理想氣體方程式 ($P = \rho RT$)
8. C_p & C_v 之值恆定

基於方便過程上的推導，將座標系進行下述轉換：如圖 (2-3)

首先針對方程式中出現的符號進行定義：

ρ ：流體的密度	u ：衝擊波的速度	F ：作用於流體的力
H ：流體的焓	E ：流體的內能	\dot{O}_m ：質量的通量

Φ_i : 動量的通量 Φ_e : 能量的通量

下標 1 和 2 分別代表入射衝擊波通過前和通過後的氣體分子狀態。

藉助三大守恆式，可以取得 Rankine-Hugoniot 方程式組：

1. 質量守恆式

$$\rho_1 u_1 A = \rho_2 u_2 A$$

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \Phi_m \quad (2-1)$$

2. 動量守恆式

$$\rho_1 u_1 A \times u_1 + F_1 = \rho_2 u_2 A \times u_2 + F_2$$

$$\rho_1 u_1^2 A + P_1 A = \rho_2 u_2^2 A + P_2 A$$

$$\rho_1 u_1^2 + P_1 = \rho_2 u_2^2 + P_2 = \Phi_i \quad (2-2)$$

3. 能量守恆式

$$u_1^2/2 + H_1 = u_2^2/2 + H_2$$

$$u_1^2/2 + E_1 + P_1 V_1 = u_2^2/2 + E_2 + P_2 V_2$$

$$u_1^2/2 + E_1 + P_1/\rho_1 = u_2^2/2 + E_2 + P_2/\rho_2 = \Phi_e/\Phi_m \quad (2-3)$$

利用式 (2-1) 和式 (2-2)，替換式 (2-3) 中的 u_1 和 u_2 ，式 (2-3) 可

變換成

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2} (P_1 + P_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2-4)$$

Hugoniot 首先導出此方程式，用於描述密閉系統（驅動和樣品氣體構成）在絕熱情況下，驅動氣體造成的壓容功施於樣品氣體，將以內能形式的增減表現，即受到均勻衝擊波的壓縮下，樣品氣體的溫度

出現提升。

接著藉由理想氣體假設，將 $E_2 - E_1 = C_v (T_2 - T_1)$ 與 $C_v = R / (\gamma - 1)$

代入式 (2-4) 替換 $E_2 - E_1$ 項得：

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{P_2(\gamma+1) + P_1(\gamma-1)}{P_1(\gamma+1) + P_2(\gamma-1)} \quad (2-5)$$

依據質量守恆式 (2-1) 與馬赫數定義： $M_1 = u_1/a_1$ 將式 (2-5) 簡化為

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2} \quad (2-6)$$

最後經過質量守恆式 (2-1)、動量守式 (2-2)、理想氣體方程式： $P =$

ρRT 、聲速方程式： $a_1^2 = \gamma RT_1$ 、馬赫數定義： $M_1 = u_1/a_1$ 與式 (2-6)

將入射衝擊波前後氣體狀態以 M 與 γ 表示：

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2-7)$$

$$\frac{T_2}{T_1} \left(= \frac{P_2 \rho_1}{P_1 \rho_2} \right) = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right] \left[\frac{(\gamma - 1)M_1^2 + 2}{(\gamma + 1)M_1^2} \right] \quad (2-8)$$

圖 (2-4)、(2-5) 和 (2-6) 分別為 P_2/P_1 、 T_2/T_1 和 ρ_2/ρ_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於 1.10、1.20、1.40 和 1.67 時之變化情形。

從圖中我們可以看出，當衝擊波的馬赫數增大時，壓力 P_2/P_1 比值隨 γ 值小幅增加，而溫度 T_2/T_1 的比值隨著 γ 值增大而大幅增加，但是當 γ 值增加時，密度 ρ_2/ρ_1 比值卻會隨之減小，由此我們可以知道，溫度和密度對馬赫數有較高的依存性。

2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

在推導反射衝擊波通過後的氣體分子熱力學狀態，依然利用 Rankine-Hugoniot 方程式，不需因為反射衝擊波而加以改變。同時，因為入射衝擊波後方和反射衝擊波前方的氣體，其熱力學狀態皆相同，所以可直接沿用入射衝擊波後方氣體的熱力學狀態，無需再做測量。

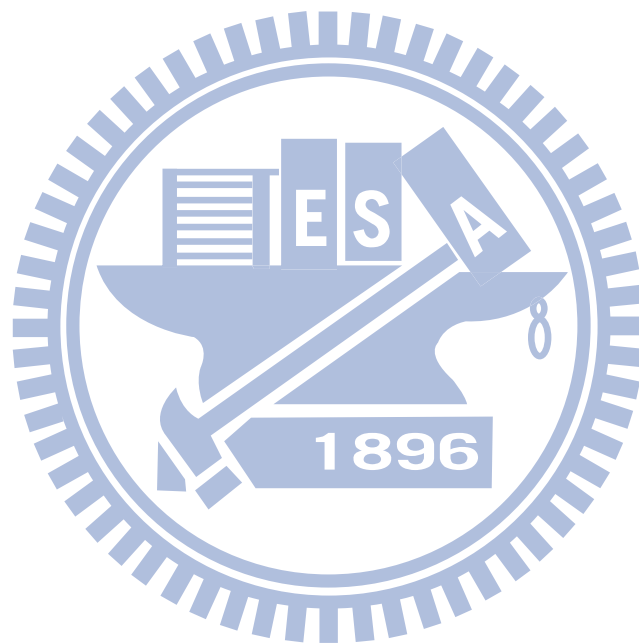
利用與入射衝擊波相同的方法，可以求得反射衝擊波通過後，氣體分子熱力學狀態的比值方程式：

$$\frac{P_5}{P_1} \left(= \frac{P_5}{P_2} \frac{P_2}{P_1} \right) = \left[\frac{\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right] \quad (2-9)$$

$$\frac{T_5}{T_1} \left(= \frac{T_5}{T_2} \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{\left[\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2 \right] \left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right]}{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)^2 M_1^2} \quad (2-10)$$

圖 (2-7)、(2-8) 和 (2-9) 分別為 P_5/P_1 、 T_5/T_1 和 ρ_5/ρ_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於 1.10、1.20、1.40 和 1.67 時之變化情形。從圖中可以看出流體在通過反射衝擊波後壓力的變化，比通過入射衝擊波後壓力的變化大了很多倍；在 γ 值很小時，通過反射衝擊波後密度的增加是通過入射衝擊波的數倍；溫度的增加 (T_5-T_1) 粗略地估算約為 (T_2-T_1) 之兩倍。壓力和密度的變化隨著 γ 值的增加而減少，而溫度變化隨著 γ 值的增加而加大。因為在反射衝擊波壓縮後所得到的溫度，比在入射衝擊波壓縮後所得到的溫度來的高，且可維持一段穩定

的時間，因此反射衝擊波經過的期間，將被吾人利用於高溫氣體反應動力學的研究。



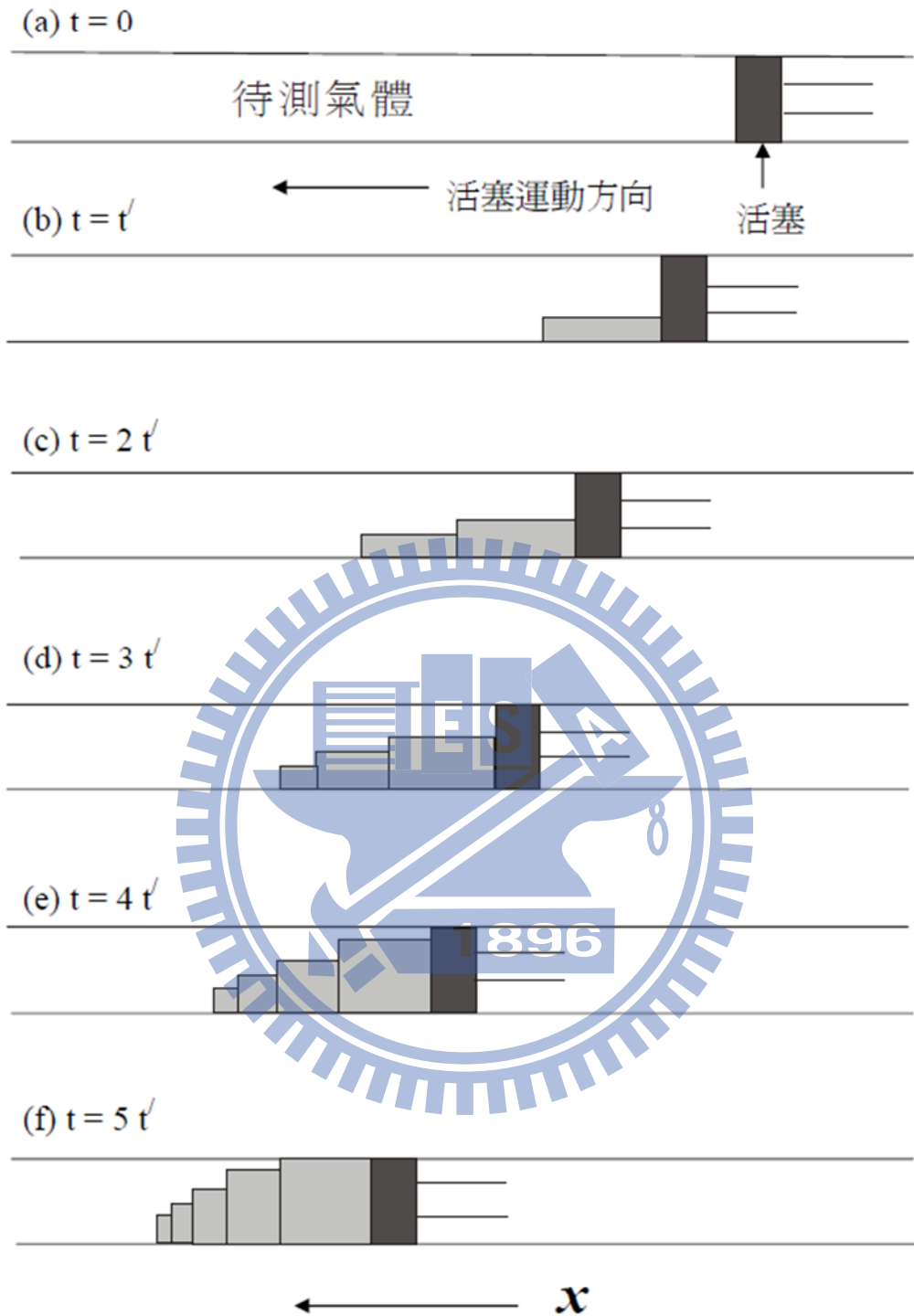


圖 (2-1)：藉由活塞運動形成的衝擊波示意圖。^[13]利用不同高度的長條形方塊，來區別不同時間產生的衝擊波。方塊的高度與氣體密度成正比。從圖 (a) - (f) 的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊波，逐漸形成歸一化的衝擊波。

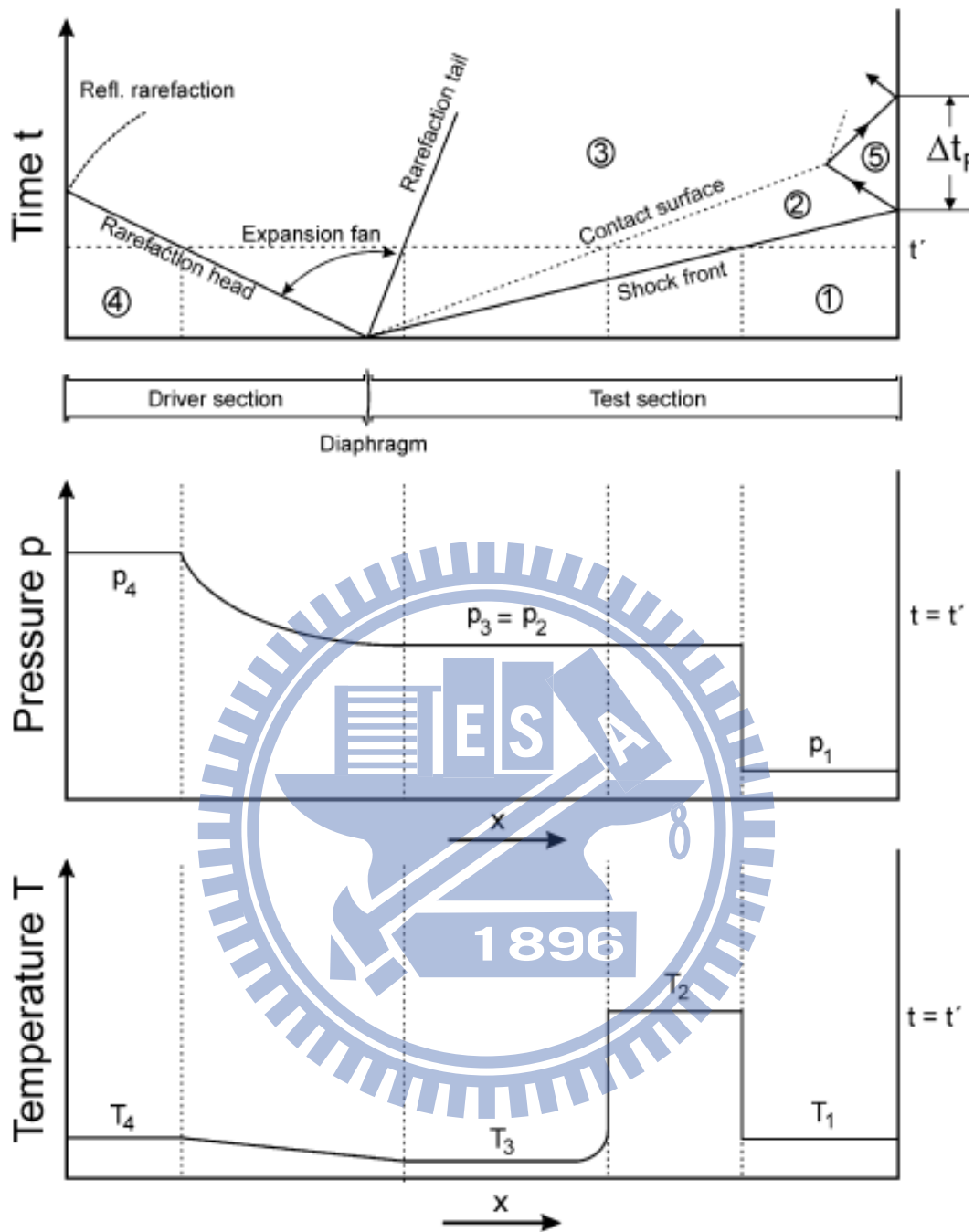


圖 (2-2): 衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖。^[15]以位置對時間 (X-t)、位置對壓力 (X-P) 及位置對溫度 (X-T) 的關係表示。

- (1) 初始樣品氣體 (2) 受入射波衝擊的樣品氣體
- (3) 接觸面後的驅動氣體 (4) 初始驅動氣體
- (5) 受反射波衝擊的樣品氣體

坐標系	入射波環境	反射波環境
固定	V_1 (入射波前氣體速度) V_2 (入射波後氣體速度) U (入射波波速)	V_2 (反射波前氣體速度) V_5 (反射波後氣體速度) U_r (反射波波速)
移動	$u_1 = V_1 - U = 0 - U$ $u_2 = V_2 - U$	$u_{2r} = V_2 - U_r$ $u_5 = -U_r$

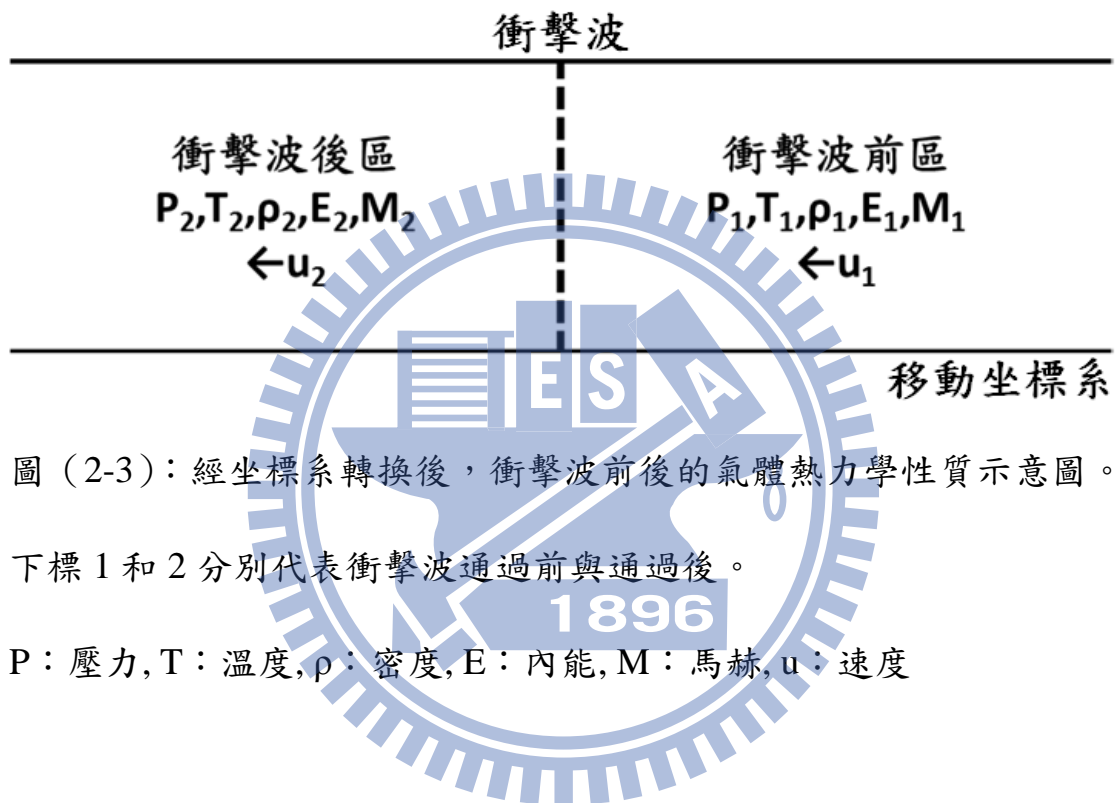


圖 (2-3)：經坐標系轉換後，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。

下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後。

P：壓力, T：溫度, ρ ：密度, E：內能, M：馬赫, u：速度

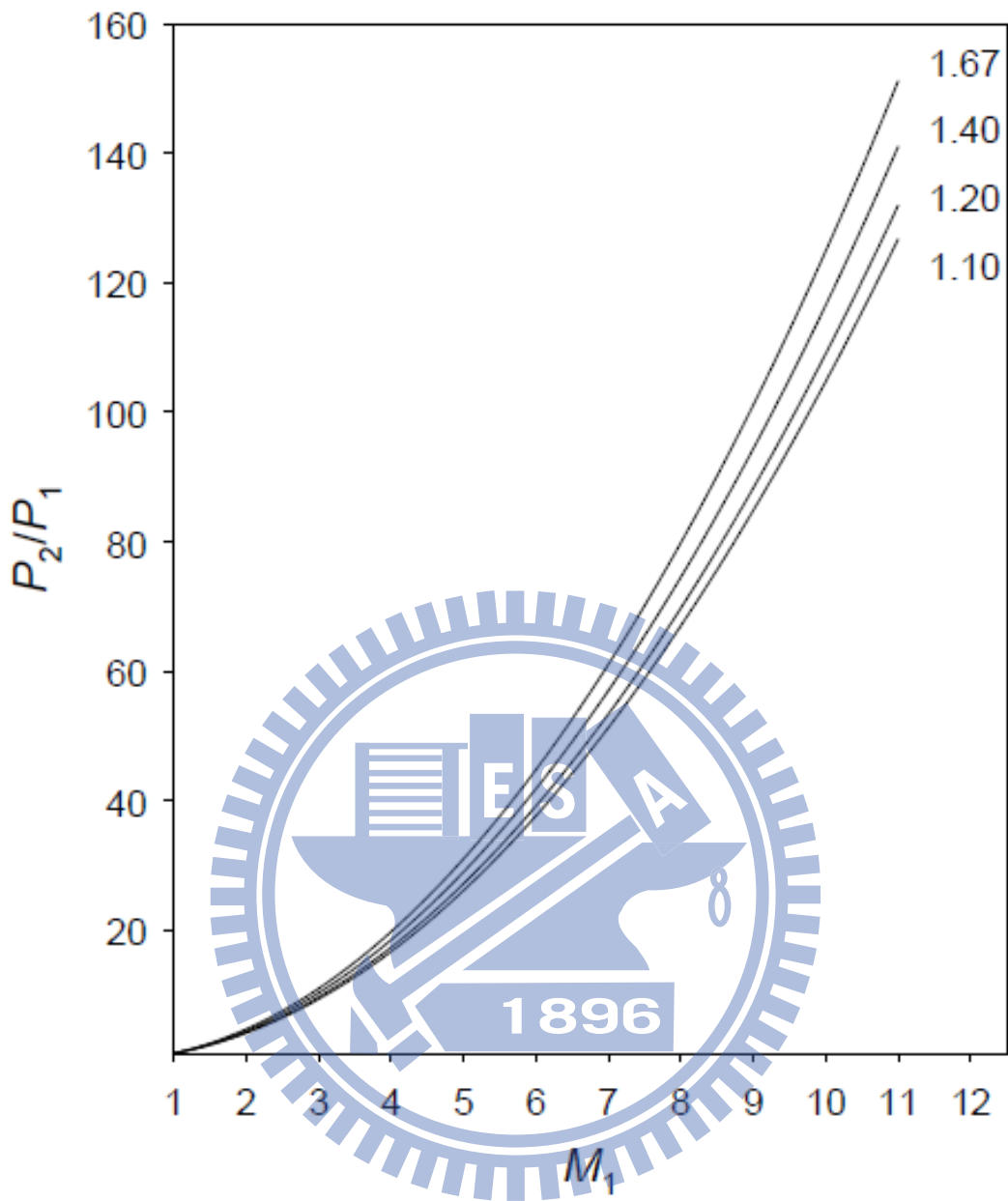


圖 (2-4)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

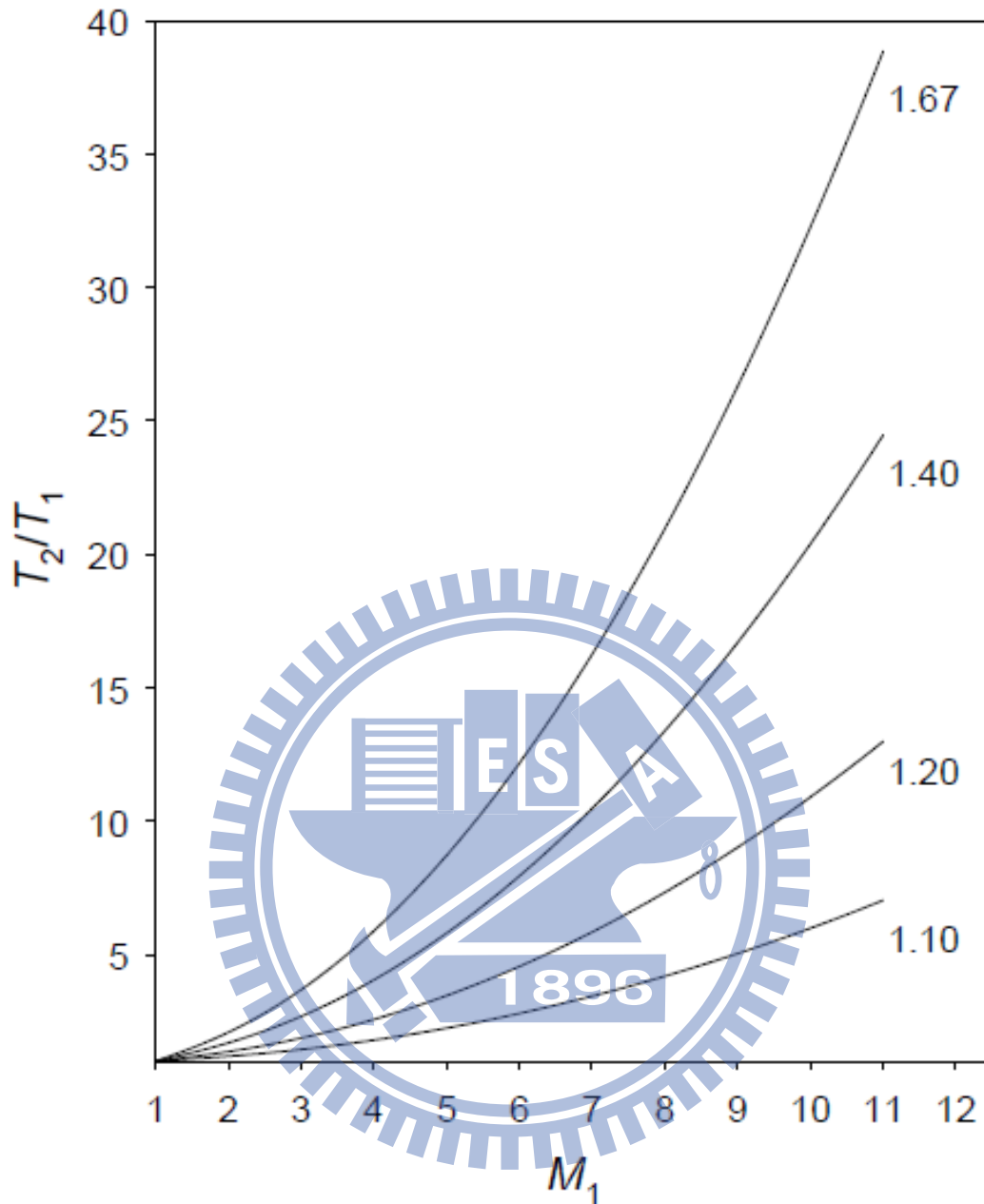


圖 (2-5)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

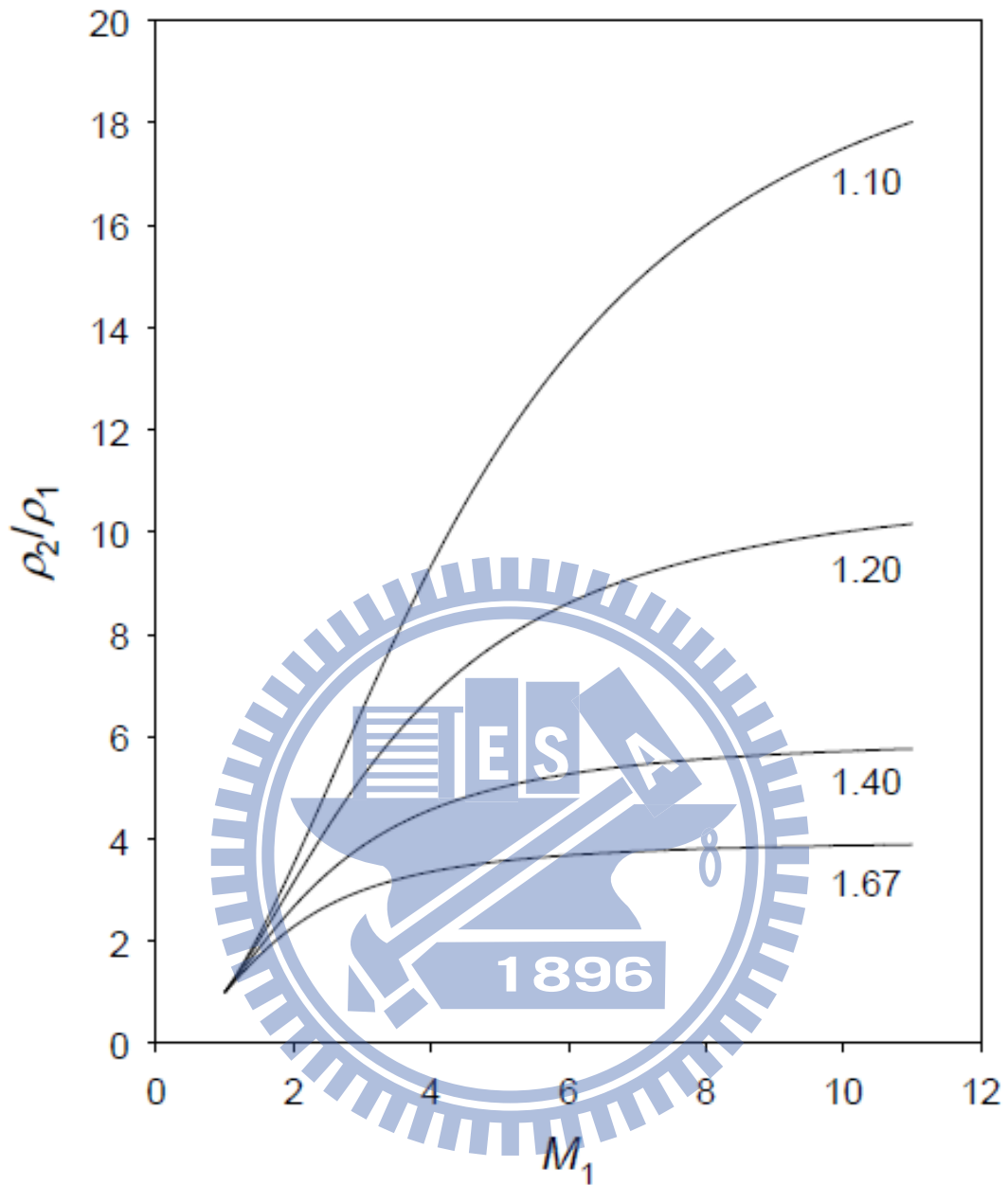


圖 (2-6)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

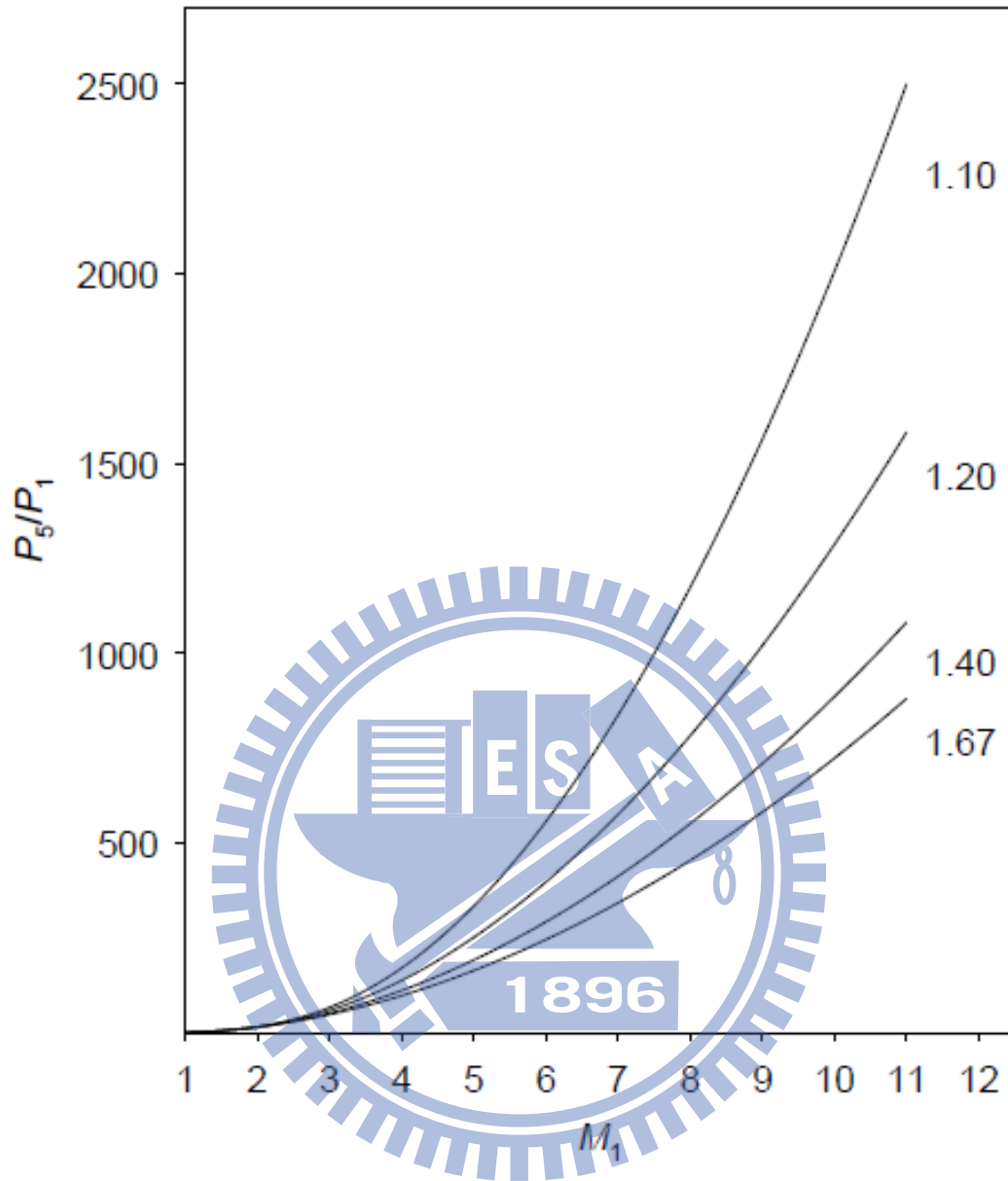


圖 (2-7)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

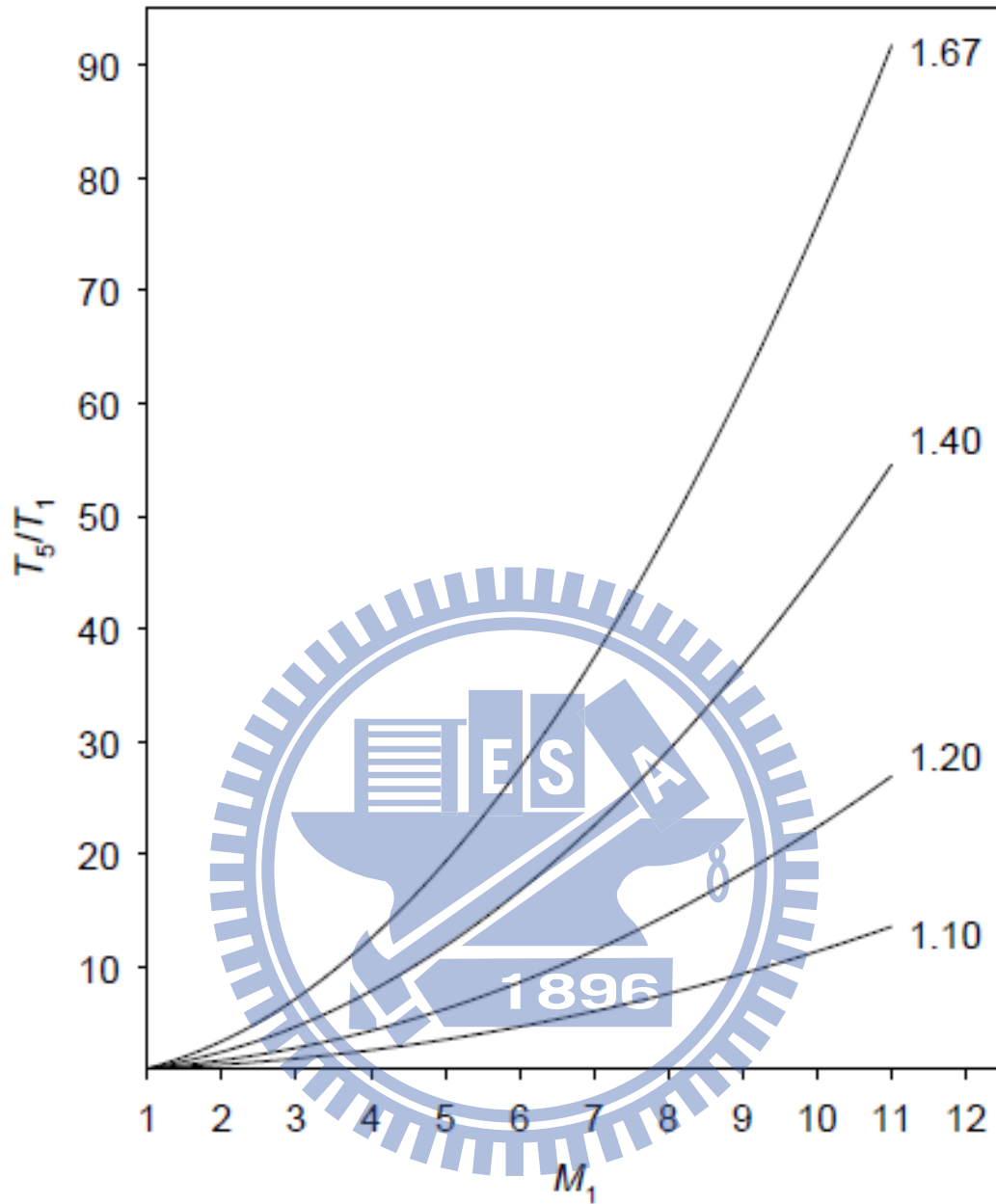


圖 (2-8)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

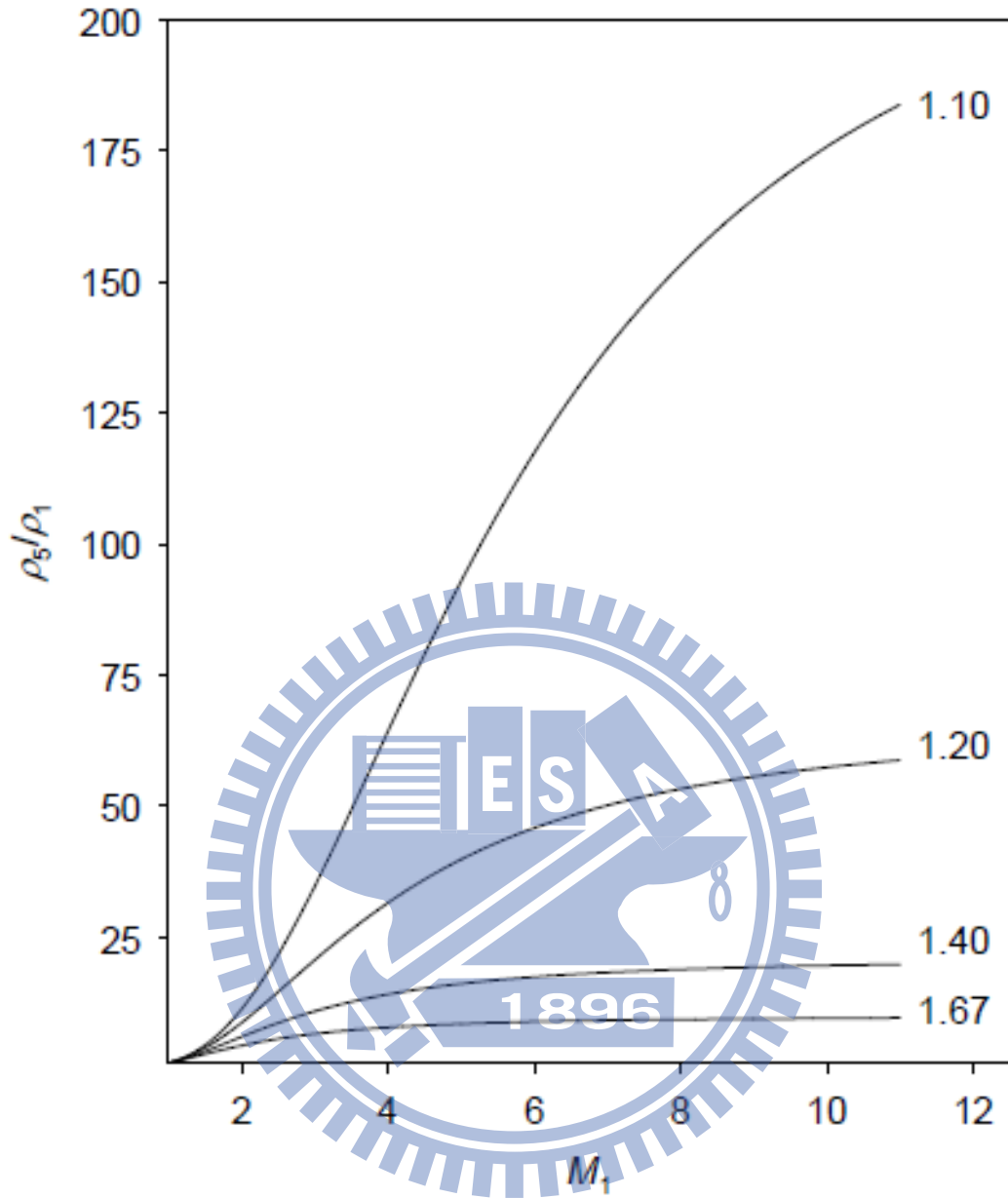


圖 (2-9)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。

γ 值分別為 1.67、1.40、1.20、1.10。

第三章 實驗裝置

在高溫動力學的研究領域，對於如何產生均勻的高溫環境進行實驗，長期以來便是一個十分重要的課題，此次我們將藉由活塞型衝擊波管-分子共振吸收光譜系統（diaphragmless shocktube-molecular resonance absorption spectroscopy, ST-MRAS）針對研究目標進行深入的探討。憑藉活塞型衝擊波管具備的極佳再現性，相同的實驗條件將被精準的重現，利於後續數據的分析處理。透過取其多次結果平均，提升數據的精密度。此外，因為共振吸收系統對 CO 分子具有甚佳之偵測極限（可達 10^{13} molecule/cm³），所以能採用低濃度的樣品進行實驗，降低二次反應帶來的干擾，增強結果的準確性。

圖（3-1）為本實驗系統的構造圖^{[16][17]}。此系統大致可以分為兩個部份：1. 衝擊波管：利用活塞型方式產生衝擊波，提供研究所需的高溫環境。衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置，主要由壓力變化感測器與計時器組成。2. 偵測系統：包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大器及示波器。詳細的實驗原理與儀器運作方式將在接下來的幾個小節依次做介紹。

3-1 衝擊波管

依其功能及構造我們可將衝擊波管分成低壓反應區（low-pressure

reaction region)、高壓驅動區 (high-pressure driving region) 和真空抽氣系統 (vacuum pumping system) 三個部份，如圖 (3-2) 並分別敘述如下：

3-1-1 低壓反應區

此區由內徑 7.6 公分，長度約 5.9 公尺的不鏽鋼管所組成。不鏽鋼管內側經過電子鍍膜的處理，表面極為平滑，不易吸附雜質，利於達到高度真空狀態。由實驗的原理可知，衝擊波管產生的溫度範圍，依據衝擊波的行進速度來判別，所以在距離不鏽鋼管末端 3、20、30、及 40 公分處，裝置了四個壓力變化感知器，用以偵測衝擊波的速度。不鏽鋼管的末端以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，進行光解反應時可將雷射光由此導入。低壓反應區是待測物進行熱解的場所，當衝擊波進入此區後，會壓縮其內的待測氣體進而產生高溫。

以本系統而言，可進行研究的溫度範圍約在 1000-4500 K。

3-1-2 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞 [圖 (3-1) 中綠色的區域] 和兩個高壓氣室 [圖 (3-1) 中黃色與藍色的區域] 所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區；副活塞的功能是協助主活塞能更快速的作動，形成均勻的衝擊波。高壓驅動區藉由黃色氣室與藍色氣室間的壓力差，使活塞運動產生衝擊波。首先利用 V2 的進氣閥將高壓

的氬氣灌入黃色的高壓氣室中，此時副活塞會將黃色氣室分隔成兩個部分，因為 V1 進氣閥與 V2 進氣閥之間有一導管相通，所以打開 V1 進氣閥時，藍色氣室與黃色氣室的壓力會自動平衡。高壓會迫使主活塞緊緊的壓住低壓區的衝擊波管，達到分離高壓驅動區與低壓反應區的效果，此時我們再藉由 V2 進氣閥增加高壓氣室的壓力，直到我們所需的壓力值。待達到所需的壓力後，關閉 V1、V2 進氣閥，在黃色與藍色氣室完全隔離下，將 V3 洩氣閥打開，由於黃色氣室的壓力驟然變小，導致副活塞快速的向後移動，同時使得藍色氣室的高壓氣體將主活塞瞬間地推開，形成衝擊波往低壓反應區行進，壓縮其內的反應氣體。

3-1-3 真空抽氣系統

衝擊波管的真空度藉由一台渦輪分子幫浦(turbo molecular pump; Varian, Turbo-V 700HT, 700 L/s)及一台乾式漩渦真空幫浦(dry-scroll vacuum pump; Varian, Triscroll 300, 250 L/m)的串聯組合來維持，其終極壓力可達 3.0×10^{-7} Torr。

在衝擊波管的實驗中，衝擊波速度的偵測將扮演相當重要的角色，因為所有的實驗條件如：壓力、濃度、及溫度，皆必須藉助它來換算求得，所以速度偵測的精確性對整個實驗結果有相當大的影響。

本實驗的速度偵測系統是由裝設在距離衝擊波管末端40、30、20、

及 3 公分處的四個壓力變化感知器 S_1 - S_4 及三個時間計數器 (time counter, Tabor Electronic LTD, model 6010) 所組成。壓力變化感知器的構造及相關電路如圖 (3-3) 所示。當衝擊波抵達偵測器所在的位置時, 衝擊波會壓縮反應區內的氣體, 造成壓力的突然升高, 由於氣體分子撞擊緊貼管壁的壓電裝置, 將觸發電晶體 (FET 2SK30) 傳送出 0.5-5.0 V 的信號。憑藉時間計數器測出兩個壓力變化感知器所傳送訊號的時間差, 即可求出入射衝擊波前進的速度。三個時間計數器分別量測衝擊波通過壓力變化感知器 S_1 與 S_2 、 S_2 與 S_3 、及 S_3 與 S_4 的時間差 [如圖 (3-1) 與圖 (3-2) 所示], 進而得到每一區間的衝擊波速度, 將之平均即為所求。

3-2 偵測系統

3-2-1 微波共振燈

微波共振燈在訊號偵測系統扮演偵測光源的角色, 其原理為利用氬氣當作載流氣體 (carrier gas), 以微波裂解 (microwave discharge) 前驅物 (precursor) 而產生激發態的原子或分子, 並放出從激態至基態的特性螢光 (fluorescence)。

由於螢光強度取決於三大主因: 1.反應環境的總壓 2.前驅物的混合比 3.微波裂解的能量, 所以找尋最佳條件便成為實驗的首要之務。

從圖 (3-4) ^[18]發現無論是處於 N_2 抑或 O_2 的環境, 只要控制微波共

振燈的總壓在 3 Torr 以下的反應條件，螢光強度將與總壓呈現正比的態勢，因此本實驗將採用 3 Torr 做為微波裂解的壓力。

提高前驅物混合比理應增強螢光強度，但是同時也增加基態分子自我吸收 (self-absorption) 螢光的可能性，因此實驗的混合比將隨微波裂解能量改變而轉變，並且控制在低濃度的範圍，以避免沉積物生成於燈管表面，如圖 (3-5)，屏蔽應有的光通量。依據文獻^[18]顯示螢光強度僅在 50 W 功率下與微波能量成正比，但本實驗的操作條件並無此現象產生，所以只要裂解能量的反饋訊號合理，燈源狀態穩定，實驗過程的瓦數將隨混合比提高而增強，降低光電倍增管 (photomultiplier tube) 的操作電壓。

圖(3-6)^[19]呈現 CO 分子的位能曲線。實驗中 CO 特性螢光的偵測將從真空紫外光區 (vacuum ultraviolet)，電子態變化 $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ 的振動能階轉移中做選擇。文獻^[18]計算與量測的結果置於表 (3-1) 與圖 (3-7)。為了確保實驗儀器的準確性，同時針對實驗所需的光譜範圍進行掃描，其結果呈現於圖 (3-8)。

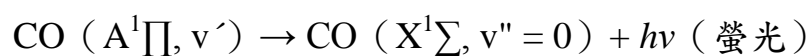
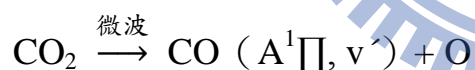
由圖 (3-8) 發現，強度較佳的 150 nm ($v' = 1, v'' = 0$) [理論值：151 nm] 與 156 nm ($v' = 1, v'' = 1$) [理論值：157 nm] 是良好的選擇，但是由於實驗的操作溫度控制在 2000 K 以下，基於波茲曼分布 (boltzmann distribution) 公式，對 CO 分子分布進行計算發現：

$$\exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2150 \times 10^2}{\frac{8.314}{6.02 \times 10^{23}} \times 2000}\right) \approx 0.2128$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right)\right] = 0.2128[1 - 0.2128] = 0.1675$$

在 2000 K 環境下，處於 $v'' = 1$ 振動能階的 CO 分子數遠少於 $v'' = 0$ 能階，因此 156 nm ($v' = 1, v'' = 1$) 並不適合用於偵測，故實驗將採用 150 nm ($v' = 1, v'' = 0$) 當作 CO 螢光的偵測波長。

先將 0.033 % CO₂/He 與 0.5 % CO₂/He 在工作壓力 3 Torr 的條件下，分別以 45 W 與 60 W 的功率微波裂解 CO₂，產生激發態的 CO 分子，接著激發態的 CO 分子放出波長 150 nm ($v' = 1, v'' = 0$) [理論值：151 nm] 的特性螢光並回到基態。由於反應過程將伴隨部分微波以熱能形式溢散，所以共振燈必須處於氣冷環境下操作，避免石英燈管過熱熔毀。



3-2-2 真空紫外單光儀

共振螢光通過直徑 12.7 mm、厚度 2 mm 的氟化鎂 (MgF₂) 平凸透鏡，進入衝擊波反應區，經由反應產生的 CO 分子吸收部份螢光後，再通過另一側相同的氟化鎂平凸透鏡離開反應區，進入單光儀 (Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm) 分光。由單光儀

的線性色散倒數 (reciprocal linear dispersion) 方程式： $D^{-1} = d/nF$ ，其中 d 為光柵之刻痕間距 (groove spacing)， n 為干涉級數 (order of the diffraction)， F 為反射鏡焦距，推算得到其線性色散的倒數 $D^{-1} = (1 \text{ mm} / 1200 \text{ gr}) / (1 \times 208 \text{ mm}) = 4 \text{ nm} / \text{mm}$ 。由於單光儀入口及出口狹縫寬度皆為 $350 \mu\text{m}$ ，可以推算得單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。在氟化鎂平凸透鏡和單光儀之間放置中心孔洞大小 $5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的 PE 膜，由於 PE 膜會將螢光完全吸收，故只有經中心狹縫穿過的光可以被 PMT 偵測；藉由放置此 PE 膜減少觀測區域，避免反射衝擊波通過觀測區時，波前後低溫和高溫之欲偵測濃度同時被觀測到而造成干擾，讓示波器上偵測訊號呈現延遲的狀態達到改善。

3-2-3 光電倍增管

基於螢光訊號微弱，所以透過光電倍增管將光子轉換成電子的同時，針對輸入訊號進行放大。如圖 (3-9)，光電倍增管依據光電效應與二次電子激發原理所製成，由愛因斯坦光電方程式 $h\nu = \Phi + E_k$ ，當光子打到低功函數 (Φ) 所製成的光敏陰極 (photocathode) 後，光敏陰極會放出光電子，這些電子受到外圍高壓電場加速，將連續撞擊增益電極群 (dynodes) 產生逐級放大的二次電子流，在 $10\text{-}50 \text{ ns}$ 內可以產生增強 $10^8\text{-}10^{10}$ 倍的效果。最終在高電位的陽極 (anode)，將收集到放大後的電流訊號。光電倍增管之頻譜響應 (spectral response)

取決於光敏陰極及封管視窗之材質，本實驗所使用的光電倍增管為 Hamamatsu R972 型 (MgF_2 視窗，直徑 19 mm)，其陽極靈敏度為 980 A/W，有效波長範圍為 115 到 200 nm。由於本實驗探究的光源，處在真空紫外光的範圍，此種無法偵測可見光波長範圍光子的特性，能夠減少不必要的光源干擾。

3-2-4 訊號放大器

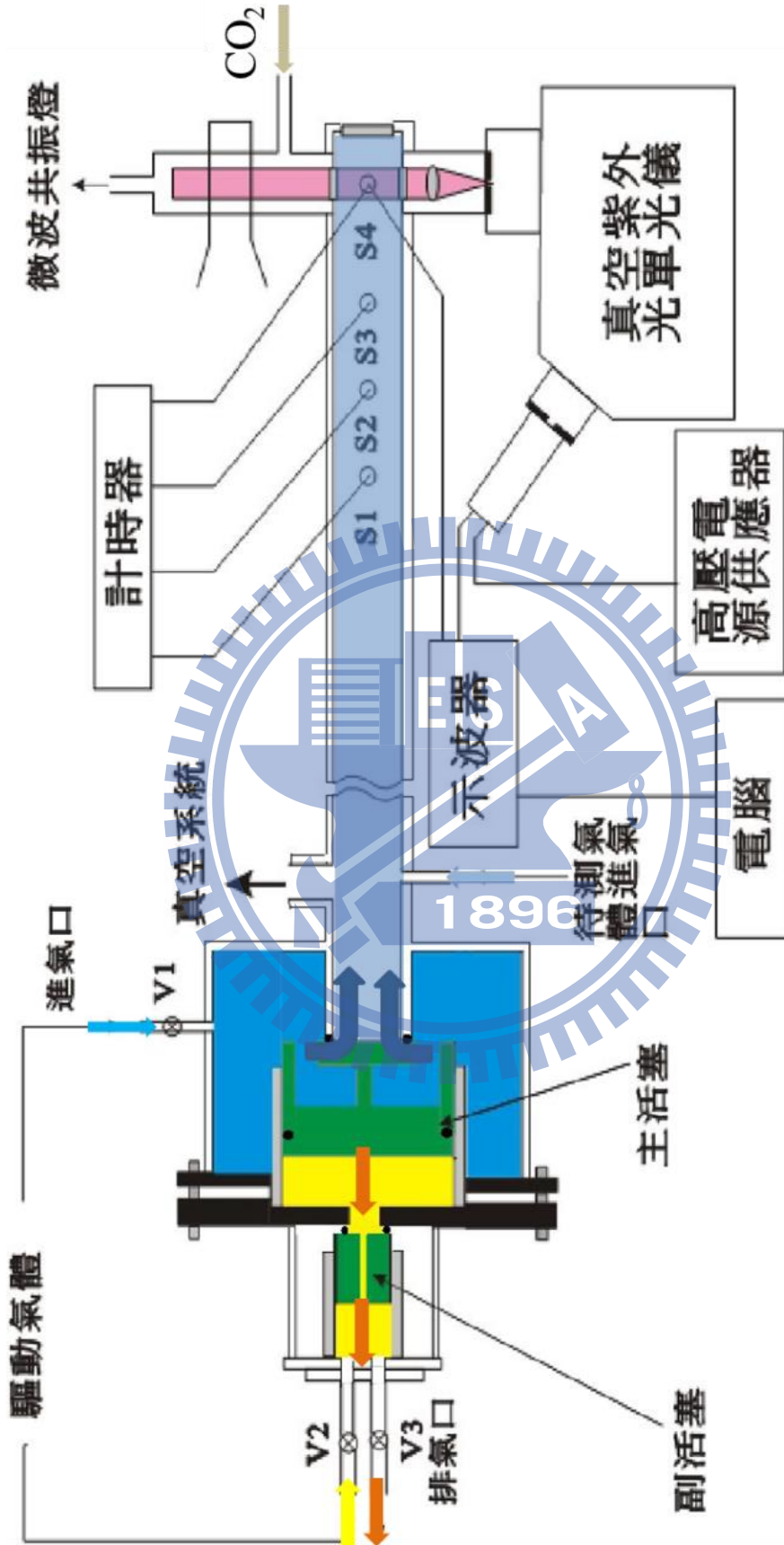
光電倍增管所得的電流，藉由訊號放大器進行訊號的增強。本實驗所用的訊號放大器有兩種，分別是電流放大器 (Stanford Research Systems, SR570; low-noise current preamplifier) 及電壓放大器 (Stanford Research Systems, SR560; low-noise preamplifier)。PMT 所得的電流先經過電流放大器放大，並將電流訊號轉為電壓訊號。目前電流放大器 SR570 的設定為放大倍率： $1 \mu\text{A/V}$ ；filter type: low-pass 12 dB；bandwidth: 1 MHz；gain mode: low-noise。而轉換所得的電壓訊號，再藉由電壓放大器做進一步的訊號放大。目前電壓放大器 SR560 的設定為放大倍率：5；filter type: low-pass 12 dB；bandwidth: 1 MHz；gain mode: low-noise；coupling: DC。

3-2-5 示波器

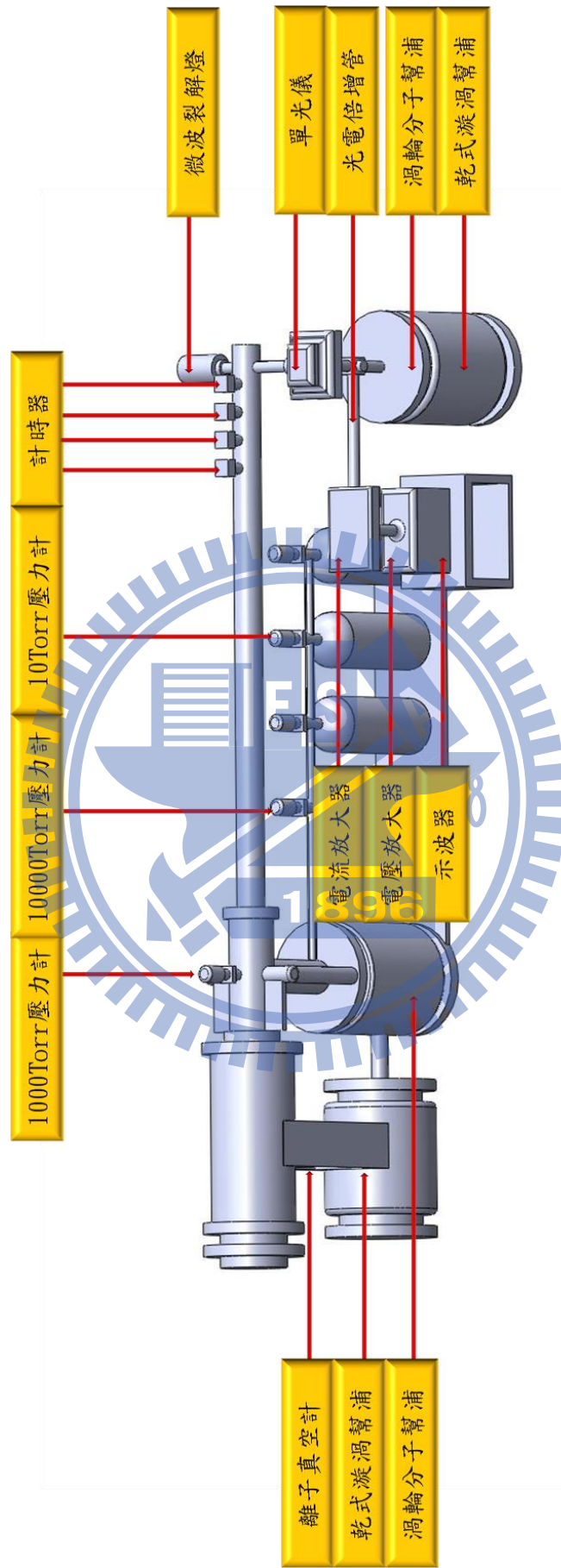
共振螢光變化的訊號最後會被傳送到示波器上，由其捕捉瞬間的信號波形，利用電腦擷取波形變化進而得到濃度衰減速率常數值。本

實驗中使用 Tektronix TDS 380 之數位示波器 (digital real time oscilloscope)，解析度 8 bit，取樣速度為 2 GS/s，頻寬為 400 MHz。而實驗時示波器之設定為：horizontal scale time scale：100 μ s/格；vertical scale：500 mV/格；coupling：DC；trigger level：780 mV；coupling：DC；trigger source：Ext。本實驗以最後一個壓力變化偵測器送出的電壓訊號，作為訊號觸發來源，當衝擊波到達此偵測器時，即可觸發示波器開始運作。





圖(3-1): 衝擊波管平面構造示意圖。



圖(3-2): 衝擊波管立體構造示意圖。

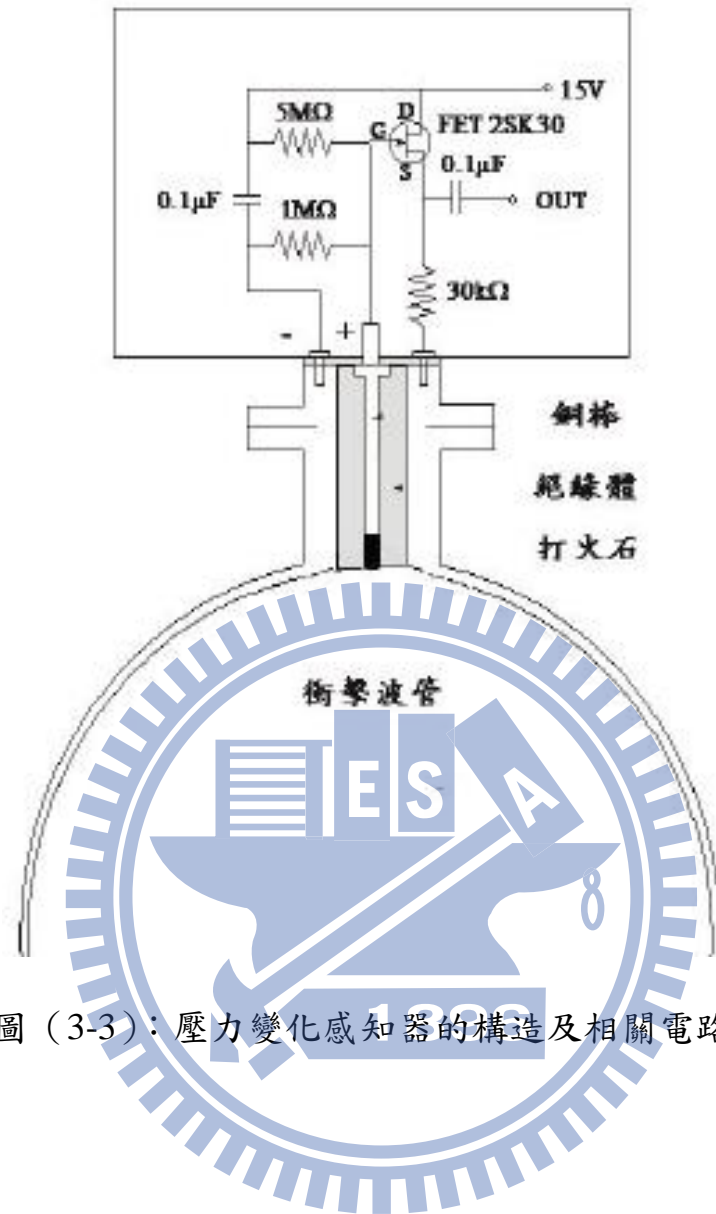
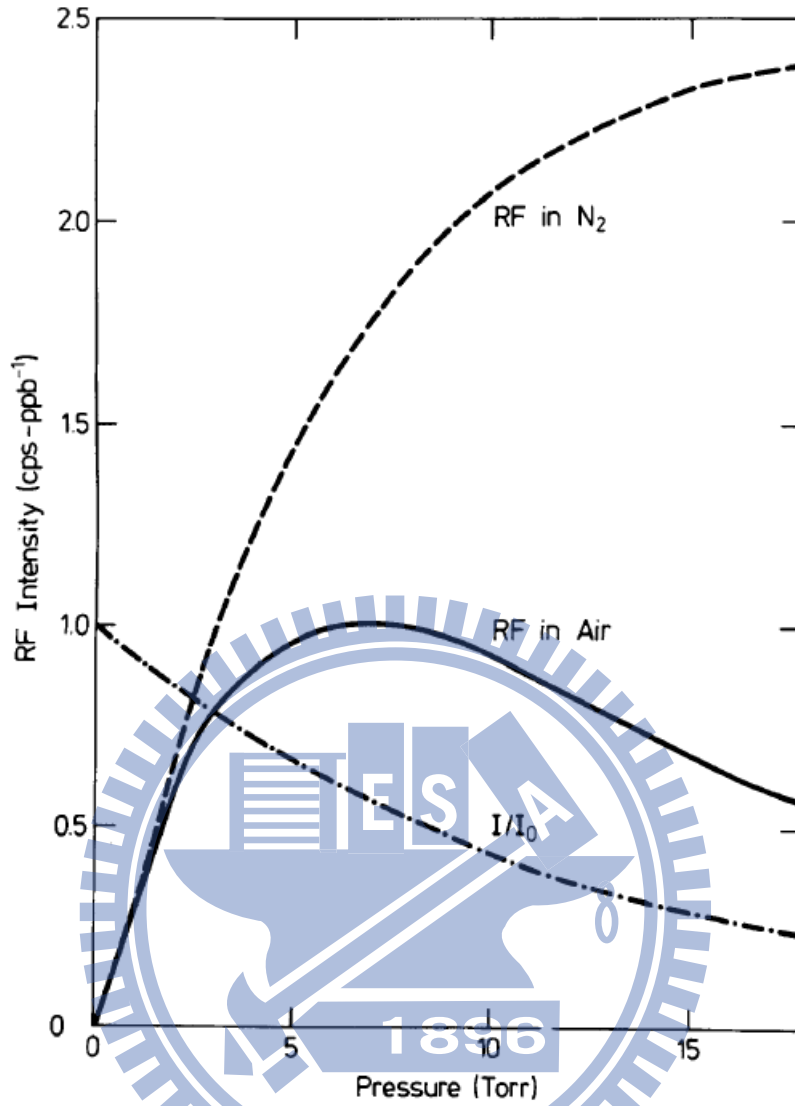


圖 (3-3)：壓力變化感知器的構造及相關電路。

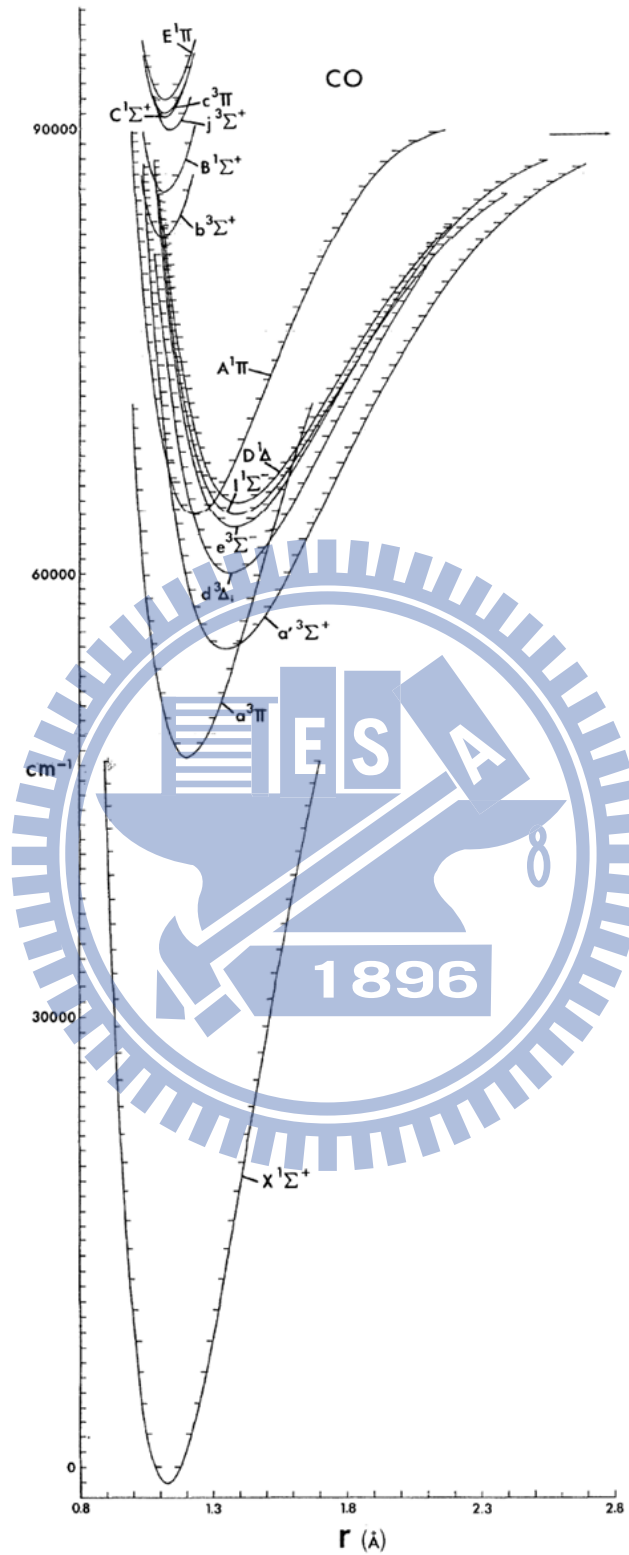


Pressure dependence of the resonance fluorescence in N₂ and air. The lower curve gives the attenuation of the lamp intensity by O₂ in the fluorescence chamber. Monochromator setting: 151 nm.

圖 (3-4)：螢光強度與總壓的關係圖。 [18]



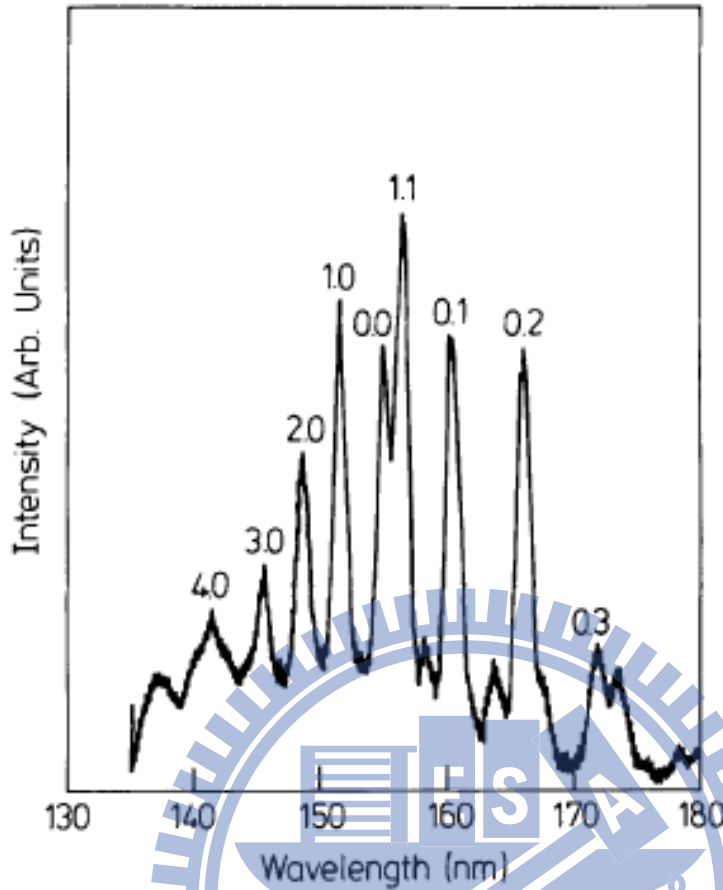
圖 (3-5)：碳沉積於燈管表面。



Potential energy curves for the observed states of CO below 11.77 eV.

The arrow indicates the dissociation energy of CO. The dash marks on the potential curves indicate the vibrational levels.

圖 (3-6) : CO 位能曲線圖。 [19]



Emission spectrum of the CO resonance lamp. Conditions: AR/CO₂ (2000/1), 7 mbar, 10 ml min⁻¹ (STP); microwave power: 20 W; spectral resolution: 1 nm. The strongest vibronic bands are assigned by v', v'' .

圖 (3-7)：文獻取得的 CO 真空紫外光區放射光譜。^[18]

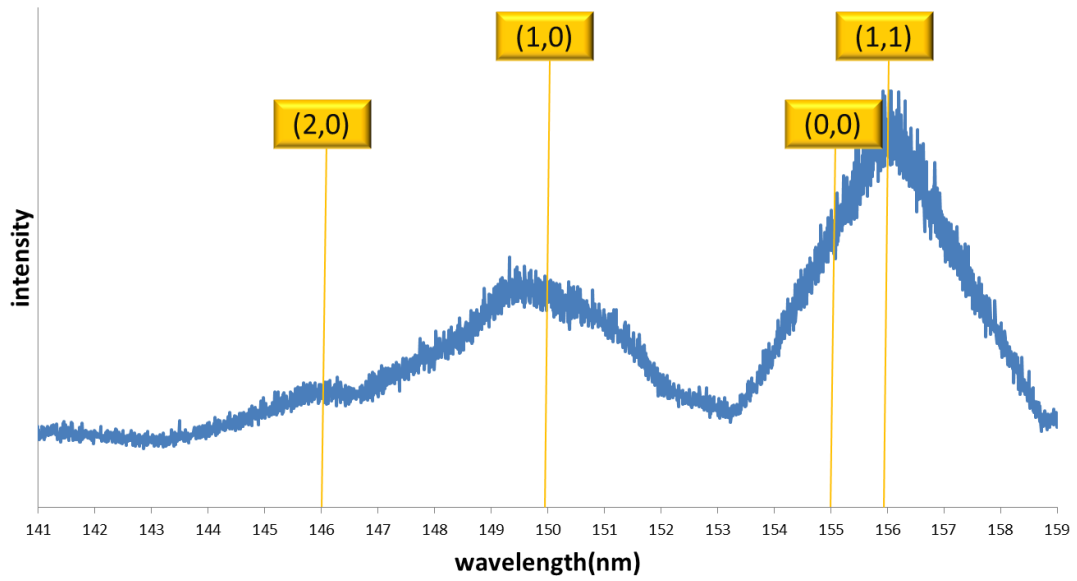


圖 (3-8)：實驗取得的 CO 真空紫外光區放射光譜。

實驗條件：

0.033 % CO₂ 於 He、3 Torr 總壓、60 W 微波功率、1.4 nm 解析度



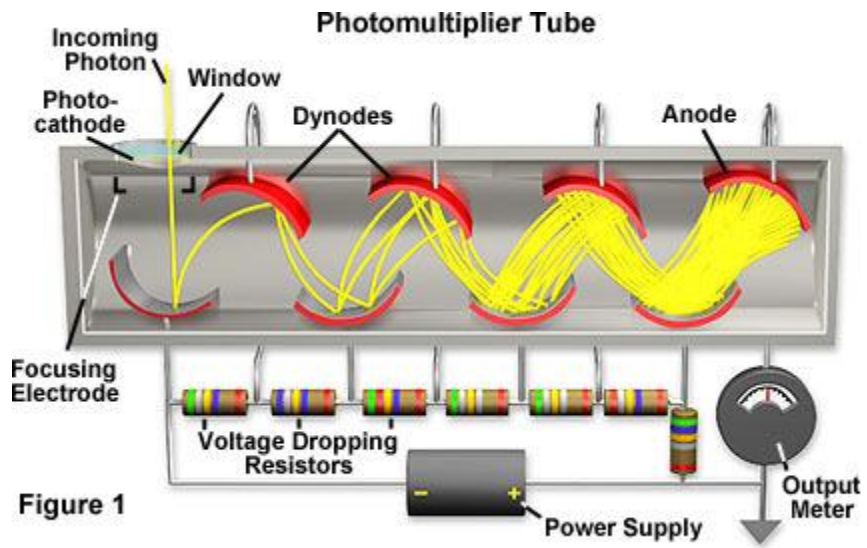


圖 (3-9)：光電倍增管構造示意圖。[24]

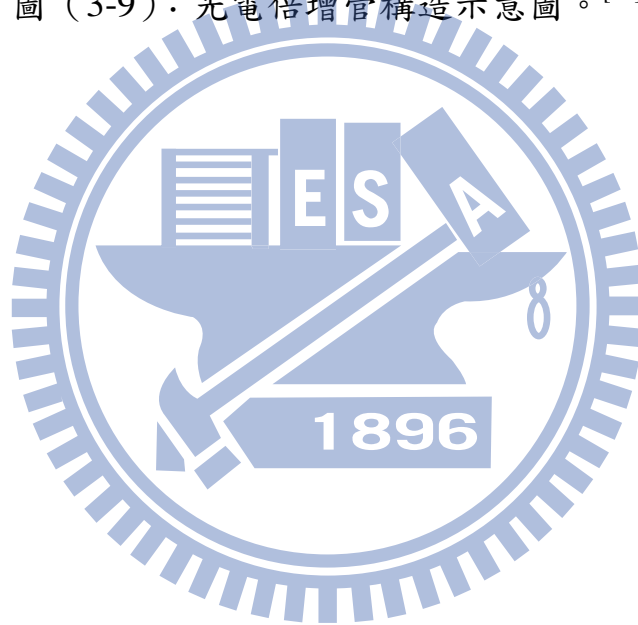


表 (3-1): 理論與實驗所得 CO 分子的螢光產率。^[18]

以 ($v' = 1, v'' = 0$) 轉變當基底 (設為 10) 完成圖 (3-7) 的歸一化。

Excitation transition	Relative intensity $\phi_{v',o}$ (Fig. 2)	Transitions observed in fluorescence	Wavelength (Å)	Intensity of fluorescence $I_{v',v''}$ (calculated)	$I_{v',v''} \cdot T \cdot \epsilon$	Intensity of fluorescence observed (Fig. 3)
(0,0)	7.7	(0,0)	1544	1.9	—	—
		(0,1)	1597	3.8	—	—
		(0,2)	1653	3.6	0.7	—
		(0,3)	1712	2.1	10.6	—
		(0,4)	1775	0.9	7.7	—
		(0,5)	1842	0.3	3.5	—
		(0,6)	1913	0.1	1.6	—
		(0,7)	1988	0.01	0.3	—
total fluorescence intensity ($\Sigma_{v''} I_{v',v''}$):				12.7	24.4	21
(1,0)	10.0	(1,0)	1510	10	—	—
		(1,1)	1560	5.9	—	—
		(1,2)	1614	0.0	—	—
		(1,3)	1670	2.9	1.5	—
		(1,4)	1730	5.9	34.9	—
		(1,5)	1793	4.7	44.5	—
		(1,6)	1860	2.4	31.4	—
		(1,7)	1932	0.8	13.1	—
		(1,8)	2007	0.2	3.8	—
		(1,9)	2088	0.04	0.8	—
total fluorescence intensity ($\Sigma_{v''} I_{v',v''}$):				32.8	130	130
(2,0)	5.6	(2,0)	1478	7.0	—	—
		(2,1)	1526	0.1	—	—
		(2,2)	1577	2.5	—	—
		(2,3)	1631	2.5	—	—
		(2,4)	1687	0.0	—	—
		(2,5)	1748	1.2	8.6	—
		(2,6)	1811	2.7	34.3	—
		(2,7)	1879	2.3	31.6	—
		(2,8)	1950	1.2	19.1	—
		(2,9)	2027	0.4	7.2	—
		(2,10)	2108	0.1	1.8	—
total fluorescence intensity ($\Sigma_{v''} I_{v',v''}$):				20.0	102.6	62
(3,0)	2.7	(3,0)	1447	2.3	—	—
		(3,1)	1494	0.4	—	—
		(3,2)	1543	1.1	—	—
		(3,3)	1594	0.0	—	—
		(3,4)	1648	0.7	0.1	—
		(3,5)	1705	0.6	2.1	—
		(3,6)	1766	0.0	—	—
		(3,7)	1830	0.6	6.2	—
		(3,8)	1898	1.0	13.3	—
		(3,9)	1970	0.6	11.4	—
		(3,10)	2048	0.4	6.0	—
		(3,11)	2130	0.16	2.1	—
total fluorescence intensity ($\Sigma_{v''} I_{v',v''}$):				7.8	41.2	31

ϵ : PMT 量子產率

第四章 實驗步驟

4-1 樣品的配製

4-1-1 高純度樣品的配製

以製備高純度 CH_2I_2 當作範例，由於本實驗採用之 99 % CH_2I_2 (Alfa Aesar 製造) 試劑具備光解性質，因此加入細銅線作為穩定劑，並儲藏於陰涼處避免藥品變性。 CH_2I_2 在每次進行反應試劑配置前，仍須額外步驟純化，藉以除去溶於其中的大氣分子，確保樣品的高純度。儀器配置順序顯示於圖 (4-1)。

由亨利定律方程式 $P = K_H \times X$ 得知，溶質溶於溶劑的量在固定溫度下將隨分壓下降而遞減，因此將藥品置入取樣瓶後，經油氣冷凝裝置連接機械幫浦，使取樣液上方呈現真空狀態，從而移除絕大部分的雜質。接著利用液態氮將 CH_2I_2 液體凝固，藉由擴散幫浦讓取樣瓶達到高真空狀態，重複此步驟三次後，即完成實驗所需的高純度樣品。

高純度 CH_3CHO 樣品的配製採用與高純度 CH_2I_2 相同的純化法。

4-1-2 混合樣品的配製

混合樣品配製系統如圖 (4-2) 所示，由九個不鏽鋼樣品瓶及三個電容式壓力計 (MKS 211BA-25000B, 211BA-01000B, 211BA-00010B) 所組成。實驗前確保所有樣品瓶及管件皆經過高溫加熱烘烤，並且藉

由渦輪分子幫浦對系統持續抽氣，使其真空度維持在 3.0×10^{-7} Torr 左右超過 12 小時。稀薄濃度之混合氣體配製，採取序列稀釋法，逐步稀釋至反應所需之濃度，有效減少濃度上的誤差值與實驗氣體的耗費量。操作程序上即優先製備高濃度的混合氣體，然後再利用此高濃度的樣品，稀釋成實驗所需之範圍。

混合樣品的步驟如下：

以在 1 號鋼瓶中配製 3000 Torr 的 1000 ppm CH_2I_2 為例，首先關閉除了 V15 號以外的閥，隨後打開 V1 與 V17 閥，將 1.2 Torr 的 CH_2I_2 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V17 閥，靜置 15 分鐘左右後，打開 V10 閥，利用真空幫浦將氣體抽掉，當真空度到達 3.0×10^{-7} Torr 時，關閉 V10 閥，再次打開 V17 閥，灌入 1.2 Torr 的 CH_2I_2 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V1 與 V17 閥，並打開 V10 閥，將鋼瓶外區域的氣體抽掉，在圖 (4-2) 中以藍色區塊表示，當真空度再次到達 3.0×10^{-7} Torr 時，關閉 V10 與 V15 閥，打開 V13 與 V19 閥，將 3000 Torr 高純度的 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關 V19 閥，開 V1 閥，此時藍色區域的高壓 Ar 氣體會向 1 號鋼瓶擴散，待壓力接近平衡時，關 V1 閥，再次打開 V19 閥，將高壓 Ar 氣體灌入藍色區域的管中，關 V19 閥，開 V1 閥，Ar 再次灌入鋼瓶中，反覆數次，直到鋼瓶的壓力到達 3000 Torr 為止，然後加熱鋼瓶在約 30°C 左右並靜置一晚等待

鋼瓶中的氣體樣品混合均勻，即可得 1000 ppm CH₂I₂ 樣品。接下來我們可以利用上述步驟，將高濃度氣體樣品稀釋成所需的濃度。配置混合氣體的濃度範圍如圖 (4-3) 所示。

本實驗所使用的各類高純度氣體如下：Ar：99.9995 % (AGA Specialty Gas 製造)；He：99.9995 % & O₂：99.999 % & CO₂/He：1/99 % (均為 Linde LienHwa 製造)。

4-2 反應溫度及濃度的計算

在衝擊波管的研究中，反應區的壓力、溫度與濃度皆由流體力學相關方程式所換算求得，只要能取得正確的馬赫數，就可以經過換算求得壓力、溫度與濃度等物理量。

入射衝擊波的馬赫數為入射衝擊波速度 u_1 和聲速 a_1 的比值： $M_1 = u_1/a_1$

聲速 a_1 之值藉由氣體動力學理論求得： $a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2}$

其中 $\gamma = C_p/C_v$ ，因為本實驗以 Ar 作為稀釋濃度的介質，故在 ppm 層級的稀薄樣品，採用單原子分子 $\gamma = 5/3$ 當作代表。

R_s 為單位重量 (kg) 的氣體常數。

以 298 K 的 Ar 當作範例計算其聲速可得：

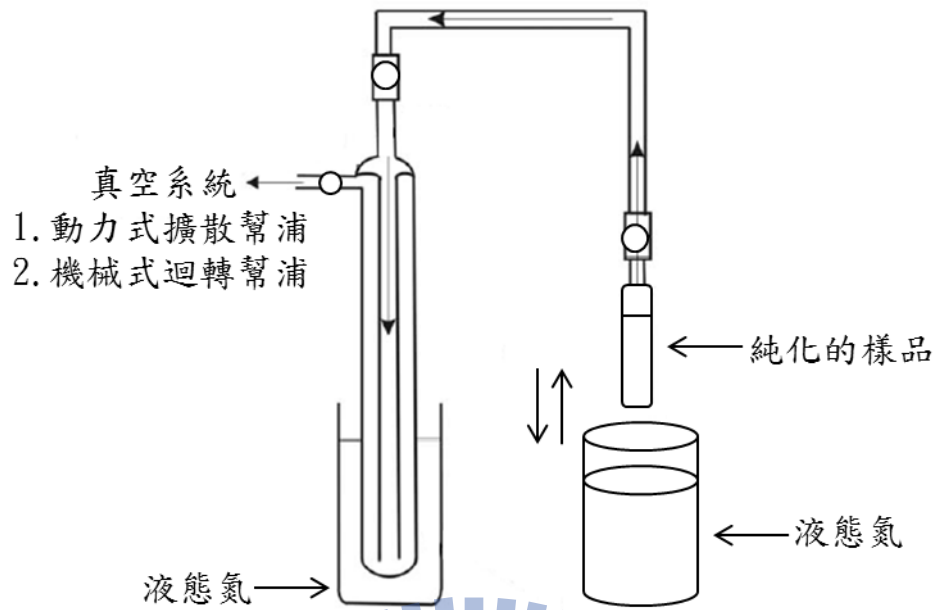
$$\text{Ar 的 } R_s = 8.3145/0.039984 = 207.95 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$$

$$a_1 (\text{Ar}) = (5/3 \times 207.95 \times 298)^{1/2} = 321.37 \text{ ms}^{-1}$$

衝擊波的速度經由實驗直接量測，藉由計時器所偵測到的時間差，

我們可得知衝擊波在衝擊波管的行進速度 u_1 ，接著再依 $M_1 = u_1/a_1$ 便可求出入射衝擊波行進時之馬赫值。將馬赫值代入方程式 (2-9) 與 (2-10)，進一步得到經過反射衝擊波壓縮後氣體分子的壓力 (P_5) 與溫度 (T_5)。憑藉固定低壓反應區和高壓驅動區的壓力比，就能使入射衝擊波的馬赫數維持恆定，達到控制反應在特定的壓力和溫度下進行。





重複操作數次

圖 (4-1)：樣品純化實驗裝置圖。



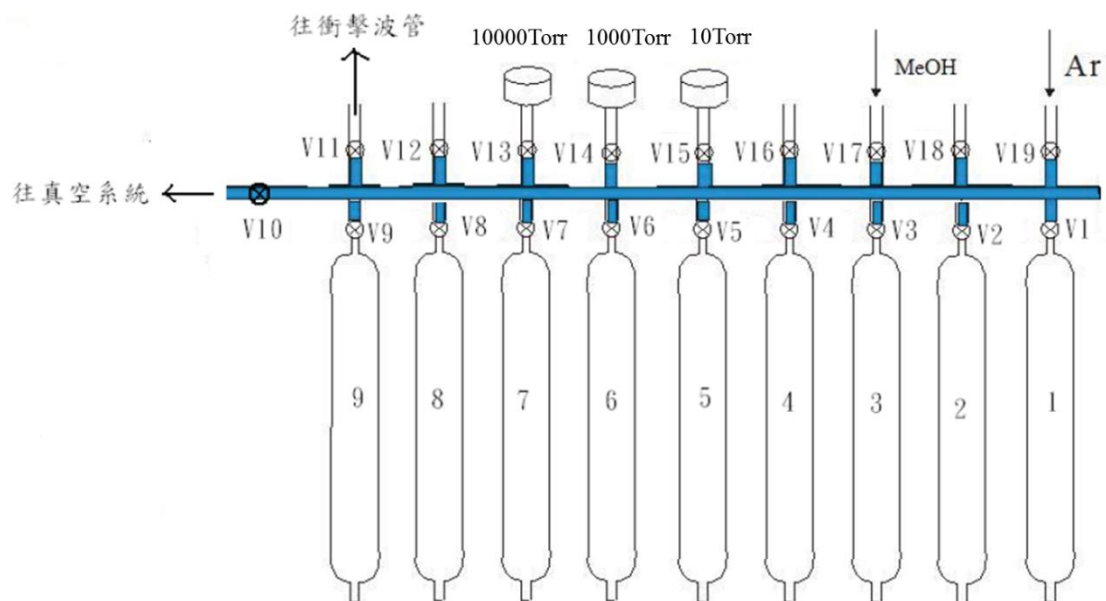


圖 (4-2): 真空系統中的氣體樣品配置圖。

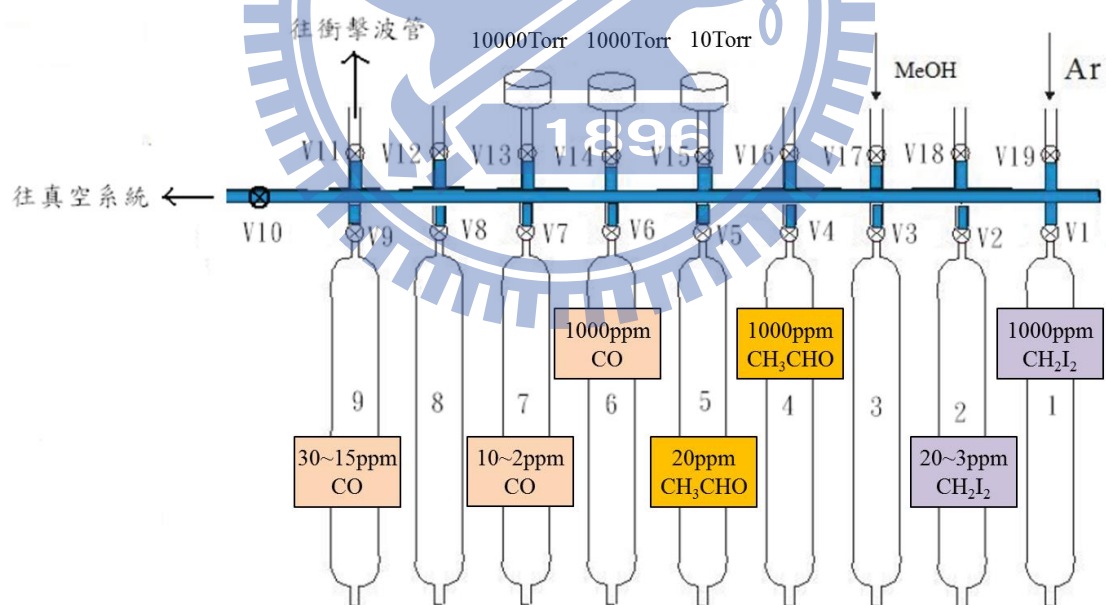


圖 (4-3): 實驗製備的混合氣體濃度範圍。

第五章 結果與討論

5-1 CO 分子校正曲線

在實驗的過程中，將依據 CO 分子對共振螢光的吸收度變化得到相對應的濃度。由於符合吸收度與濃度呈線性關係式的 Beer-Lambert 定律僅適用於極低濃度，因此為了提升實驗的準確性與精密度，首要之務，便是先完成吸收度與 CO 濃度的校正曲線。

文獻^[20]顯示 CO 分子於高溫時仍然十分穩定，在高達 6000 K 的環境下，熱解成 C 與 O 的速率常數值僅 $6.36 \times 10^{-18} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ，與所欲進行實驗的 2000 K 以下溫度相比，差距甚大，反應可以完全不用列入考慮，所以利用純度 99 % 的 CO 分子（Linde LienHwa 生產）製做校正曲線，是最直接與簡便的方法。

圖（5-1）為 CO 分子加熱前後，訊號強度變化圖。實驗濃度：25 ppm、最終溫度：1711 K。 I_0 代表入射衝擊波通過偵測區前所測得的光強度。 I_i 代表入射衝擊波通過偵測區後所測得的光強度。 I_r 代表反射衝擊波通過偵測區後所測得的光強度。在實驗中，我們發現 I_r 相較於 I_0 強度明顯地變小，此乃反射衝擊波通過後，CO 分子被衝擊波加熱至高溫後因濃度改變所導致吸收度出現變化的現象。藉由 I_0 與 I_r 的比值，即可得知 CO 分子在此濃度下的吸收度 $A(t)$ 大小。

$$A(t) = \ln [I_0 / I_t]$$

在 1287 K-2528 K 的溫度範圍，使用不同的 CO 濃度(1.51×10^{13} - 3.38×10^{14} molecule cm^{-3}) 進行測量，藉此得到吸收度與濃度的關係式。

圖 (5-2) 與圖 (5-3) 分別為吸收度 $A(t)$ 對不同濃度 CO 作圖，其相關實驗數據彙整於表 (5-1) 與表 (5-2)。由於吸收度與濃度的關係偏離 Beer-Lambert 定律，所以實驗前預先透過理論計算，估計用於 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應與 CH_3CHO 熱解動力學參數判斷需要的 CO 濃度變化範圍，之後再依據此需求製作校正曲線。

不同 CO 濃度的實驗數據，分別做一元二次方程式的適解得：

CO 濃度 (1.51×10^{13} - 8.95×10^{13} molecule cm^{-3}) 的校正曲線：

$$[\text{CO}]/10^{14} \text{ (molecule/cm}^3\text{)} = 90.797A^2 - 4.3715A \quad (5-1a)$$

CO 濃度 (1.13×10^{14} - 3.38×10^{14} molecule cm^{-3}) 的校正曲線：

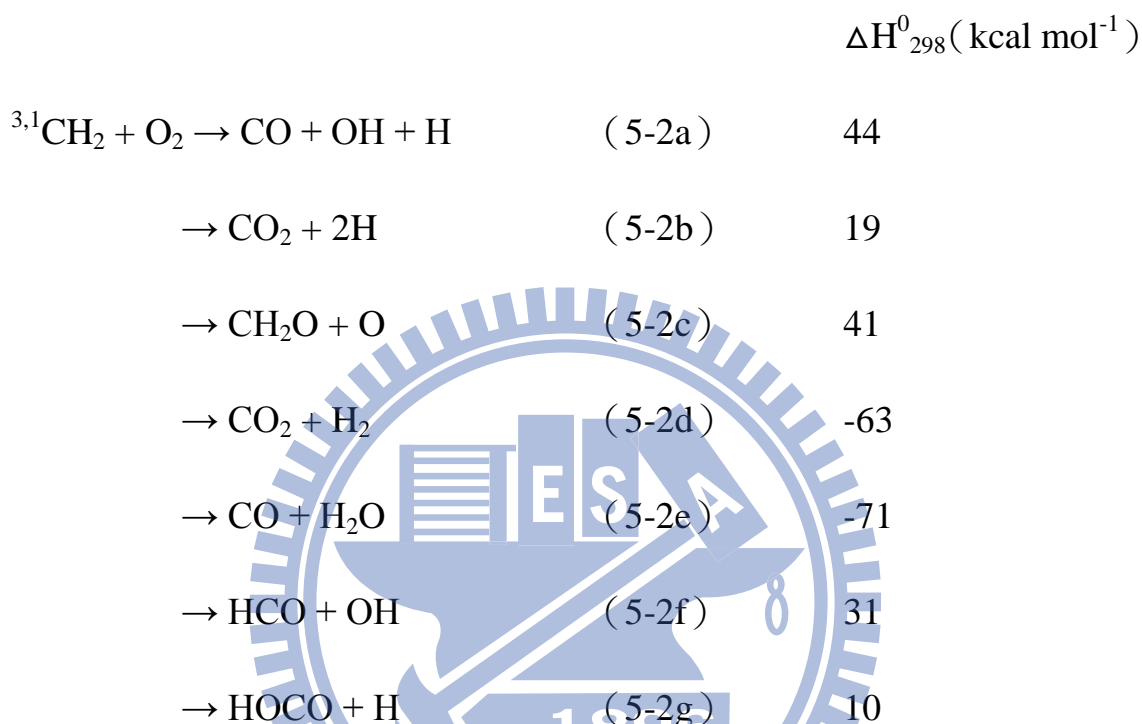
$$[\text{CO}]/10^{14} \text{ (molecule/cm}^3\text{)} = 68.589A^2 - 5.9305A \quad (5-1b)$$

完成上述校正曲線後，往後的實驗只要將吸收度 $A(t)$ 代入方程式 (5-1a) 或 (5-1b) 中，即可推算出各個時間點 CO 分子的濃度，進而取得相關的動力學資訊。校正曲線出現偏差的數據點，推測可能產生的原因有二，其一來自於實驗過程中伴隨的隨機雜訊干擾，另一種比較大的可能性為吸收度並非僅受濃度影響，壓力與溫度同時也扮演重要的因數。更進一步的數據分析，仍須仰賴充足資料庫的建立。

5-2 $^3,^1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應研究

5-2-1 $^3,^1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應機構探討

$^3,^1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應機構基於理論計算的結果，可能的反應途徑如下：



ΔH_{298}^0 表示與 Dioxirane (CH_2O_2) 的相對位能值，如圖 (5-4) 所示。 [21]

就過往文獻資料對上述的反應途徑做歸納：

1. Vinckier 與 Debruyne [3] 以 Mass Spectroscopy 在 $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ 的實驗研究此反應 [$P = 2.5$ Torr, $T = 295 - 600$ K]，過程中觀察到 $\text{CHO} + \text{OH}$ 的生成，但卻沒有量測到 H 、 H_2 、 CO_2 或 CHOOH 物質的質譜訊號，由此推論 (5-2f) 為主要反應途徑。
2. Moore 實驗組 [5] 以雷射光解 CH_2CO 配合 IR Diode Laser 吸收研究此反應 [$P = 1 - 25$ Torr, $T = 298$ K]，得到不同的產物分支比。CO：

0.34 ± 0.06 (3-12a), CO_2 : $0.40 \pm [0.07-0.09]$ (3-12b), CH_2O :
 0.16 ± 0.04 (3-12c), 非直接證據之 OH: 0.30 ± 0.05 。

3. Dombrowsky 團隊^{[6][7]}用 CH_2I_2 當作前驅物產生 $^{3,1}\text{CH}_2$, 藉由 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 與 O 原子進行直接量測 [T = 1000 - 1700 K], 實驗結果顯示 H 原子產生途徑 (5-2 a)、(5-2b) 與 (5-2g) 共佔整體產物分支比約 0.2; O 原子產生途徑 (5-2c) 則佔整體產物分支比約 0.1。
4. 本實驗室發表的文章^[8]同樣採用 CH_2I_2 當作前驅物產生 $^{3,1}\text{CH}_2$, 以 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 與 O 原子進行直接量測 [P = 1.7 - 2.1 atm, T = 1850 - 2050 K], 憑藉有效降低 $^{3,1}\text{CH}_2$ 的濃度, 減少二次反應產生的干擾, 得到 (5-2a)、(5-2b) 與 (5-2g) 共佔整體產物分支比約 0.59 ± 0.06 , (5-2c) 則佔整體產物分支比約 0.23 ± 0.06 的結論。

過去雖有多組數據藉由產物的量測, 推論 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 可能的反應途徑與分枝比, 但是並無實驗針對穩定態分子 CO 進行直接的測量, 為求更精確探究 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應, 將設計實驗首次針對 CO 進行偵測。

5-2-2 $^{3,1}\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 實驗結果與討論

本次實驗分別以 20、8 及 3 ppm CH_2I_2 與 50、300 ppm O_2 混合成各種比例的氣體樣品在 2000 K 進行熱解, 其相關實驗數據彙整於表

(5-3) 與表 (5-4)。經由直接偵測 CO 分子濃度的變化情況，同時配合動力學軟體的模擬，取得相關的動力學資料。

偵測光源的取得藉由激發態的 CO 分子放出波長 151 nm ($v' = 1$, $v'' = 0$) 的特性螢光。由文獻圖 (5-5) ^[23] 發現 O₂ 本身也具備吸收此波長的特性，所以在 CH₂I₂ 與 300 ppm O₂ 混合的樣品其數據經分析後發現，幾乎所有的吸收訊號皆來自於 O₂ 本身。圖 (5-6) 與圖 (5-7) 所示分別為 300 ppm 與 50 ppm O₂ 在溫度範圍 1613 至 2027 K 吸收度隨時間的變化。為改善此現象並同時確保藉由 CH₂I₂ 所產生的 ^{3,1}CH₂ 能夠充分地與過量的 O₂ 反應，減少其它可能干擾反應的競爭，因此降低 O₂ 濃度至 50 ppm。

我們藉著增加 CH₂I₂ 的濃度來提升 ^{3,1}CH₂ 的生成量，期待 ^{3,1}CH₂ 與 O₂ 反應產生 CO 分子也隨之增加而使吸收度能明顯提升，但從實驗結果，如圖 (5-8) 至圖 (5-11) 所示，縱使 CH₂I₂ 的濃度從 3 ppm 上升至 8 ppm 與 20 ppm，反應後吸收度的增幅仍然十分有限，主要還是來自於 50 ppm O₂ 的吸收，但是經由圖 (5-12) 比較 300 ppm O₂、50 ppm O₂ 與 2 ppm CO 在 2000 K 吸收度上的差異，觀察後發現 2 ppm CO 吸收度約為 50 ppm O₂ 吸收度的 2 倍，CO 訊號可能被 O₂ 訊號遮蔽的情況在可接受範圍。

由實驗得知，20 ppm、8 ppm 及 3 ppm CO 與 50 ppm O₂ 在 2000 K

反應後，吸收值增加量分別為 0.029、0.030 及 0.027，相當於 $[\text{CO}] < 10^{13}$ molecule cm^3 ，但此結果受限於 O_2 吸收之干擾及 S/N 不佳，僅能提供我們粗略之資料，此點仍有待我們改善 CO 之偵測靈敏度與克服 O_2 之干擾後，繼續研究。在此我們判斷 CO 分子並非 $^3,1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應主要生成物之一，與文獻^[5]指出 CO 約佔整體反應分支比 0.34 略有出入。

此次針對 CO 偵測的實驗結果對時間作圖，取得靈敏度曲線圖 (5-13)。同時配合文獻^[8]針對 H 與 O 量測的數據，利用動力學軟體 Chemkin & Senkin 分析，得到 2000 K 下 $^3,1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 反應途徑分支比：

H 原子產生途徑 (5-2a)、(5-2b) 與 (5-2g) 佔分支比 0.65

O 原子產生途徑 (5-2c) 佔分支比 0.29

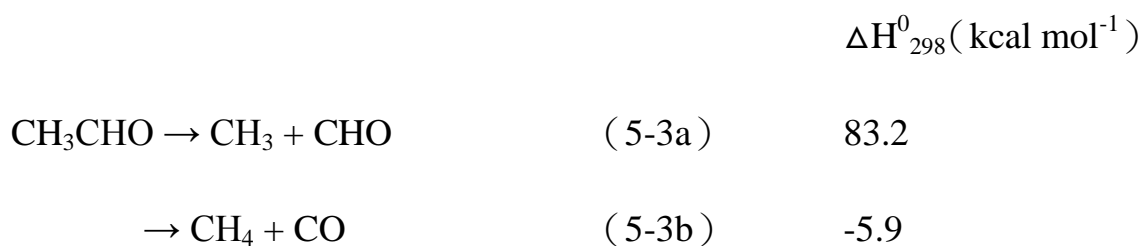
CO 分子產生途徑 (5-2a) 與 (5-2e) 佔分支比 0.06

其它途徑： ϕ_{5-2d} 、 $\phi_{5-2f} = 0$

5-3 CH_3CHO 反應研究

5-3-1 CH_3CHO 反應機構探討

CH_3CHO 的反應機構基於理論計算的結果，可能的反應途徑如下：





ΔH_{298}^0 表示與 CH_3CHO 的相對位能值，如圖 (5-14) 所示。 [22]

就過往文獻資料對上述的反應途徑做歸納：

1. Gupte 與 Kiefer [11] 藉由 RRKM 計算法搭配 Laser-Schlieren [P = 1 - 10⁵ Torr, T = 600 - 2500 K]，針對熱解後得到的 H 原子數據做判讀，推斷在 2500 K 以下的環境，(5-3a) 將是最主要的反應途徑，佔整體產物分支比超過 0.93，而 H 原子產生途徑 (5-3d) 佔整體產物分支比僅僅不到 0.02。
2. Matthias Olzmann 團隊 [11] 藉由 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 原子進行直接量測 [P = 1.4 - 4.5 Torr, T = 1250 - 1650 K]，經由分析訊號的增減，得到處於不同壓力的 Arrhenius 方程式組， $k(T, 1.4 \text{ bar}) = 2.9 \times 10^{14} \exp(-38120/T) \text{ s}^{-1}$ 、 $k(T, 2.9 \text{ bar}) = 2.8 \times 10^{14} \exp(-37170/T) \text{ s}^{-1}$ 與 $k(T, 4.5 \text{ bar}) = 1.1 \times 10^{14} \exp(-35150/T) \text{ s}^{-1}$ ，但卻缺乏對產物分支比做更進一步的探討。
3. J. V. Michael 團隊 [12] 使用 Shock Tube-Atomic Resonance Absorption Spectroscopy 對 H 原子進行直接量測 [P = 6 - 31 Torr, T = 1405 - 1790 K]，實驗結果顯示 CO 分子產生途徑 (5-3b) 共佔

整體產物分支比約 0.23 ± 0.09 ; H 原子則佔整體產物分支比約 0.77 ± 0.09 。H 原子的主要途徑來自於 (5-3a) 產物 CHO 再次進行熱分解，並非經由 (5-3d) 與 (5-3e) 直接產生，其結果與理論值有相當高的一致性。

5-3-2 CH₃CHO 熱解實驗結果與討論

本次實驗以 20 ppm CH₃CHO/Ar 氣體樣品在 1391 至 1547 K 進行熱解，其相關實驗數據彙整於表 (5-5)。經由直接偵測 CO 分子濃度的變化情況，同時配合動力學軟體的模擬，取得相關的動力學資料。Chemkin & Senkin 模擬機制列於表 (5-6)。

反應初期，CO 分子的產生途徑主要來自於 (5-3b)，在時間 100 μs 後，經由 (5-3a) 產生的 CHO 於高溫環境下會迅速地解離成 CO 分子與 H 原子，提供額外的 CO 分子生成渠道。藉由分析此次實驗的熱解圖譜，如圖 (5-15) 至圖 (5-18)，我們得到在 1547、1485、1445 與 1391 K 之反應速率常數值分別為 $k(2 \text{ atm}) = 3273.12 \text{ s}^{-1}$ 、 $k(2 \text{ atm}) = 2270.69 \text{ s}^{-1}$ 、 $k(2 \text{ atm}) = 964.41 \text{ s}^{-1}$ 與 $k(2 \text{ atm}) = 403.30 \text{ s}^{-1}$ 。我們發現來自 CH₃ 飄移途徑 (5-3b) 產生的 CO 約佔整體反應分支比 0.28 ± 0.09 ，與文獻^[22]所得值 0.23 ± 0.09 相當吻合。

將所有實驗數據以校正型 Arrhenius 方程式 [$k = T^n A \exp(-E/RT)$] 適解，配合文獻^{[1][2]}已知值共同繪製於圖 (5-19)。由圖 (5-20) 方程

式 $y = 28.581(\pm 3.7726) - 31.358(\pm 5.5219)x$ 的斜率與截距得到 $n = 0$ 、 $(E/R) = 31300 (\pm 5500)$ 和 $A = 6.9 (\pm 4.3) \times 10^{13}$ ，將其結合後產生此次實驗取得的 Arrhenius 形式： $k(T, 2 \text{ atm}) = (6.9 \pm 4.3) \times 10^{13} \exp[(-31300 \pm 5500)/T] \text{ s}^{-1}$ ，與文獻值^[11] $k(T, 1.38 \text{ atm}) = 2.9 \times 10^{14} \exp(-38120/T) \text{ s}^{-1}$ 與 $k(T, 2.86 \text{ atm}) = 2.8 \times 10^{14} \exp(-37170/T) \text{ s}^{-1}$ 相比，其值略小於文獻的結果。實驗數據出現偏差的情況，推測可能的原因應該是在高溫環境下，增加反應途徑 (5-3c)、(5-3d) 與 (5-3e) 的分支比，造成 CO 分子的生成速率低於預期。雖然與文獻值存在部分差異，但是其結果在判斷 CH_3CHO 熱解速率時，仍然提供一定程度上的資訊。不過由於在不同溫度上的取樣數據稍嫌不足，依然需要更多資料的建立以提升分析成果的可靠度。

此次針對 CO 偵測的實驗結果對時間作圖，取得靈敏度曲線圖 (5-20)。同時配合文獻^[12]針對 H 量測的數據，利用動力學軟體 Chemkin & Senkin 進行分析，得到在 1391-1547 K 溫度範圍， CH_3CHO 反應途徑的分支比：

$$(5-3a) \text{ CH}_3 + \text{CHO} \text{ 途徑：} \phi_{5-3a} = 0.72$$

$$(5-3b) \text{ CH}_4 + \text{CO} \text{ 途徑：} \phi_{5-3b} = 0.28$$

$$\text{其它途徑：} \phi_{5-3c}、\phi_{5-3d}、\phi_{5-3e} = 0$$

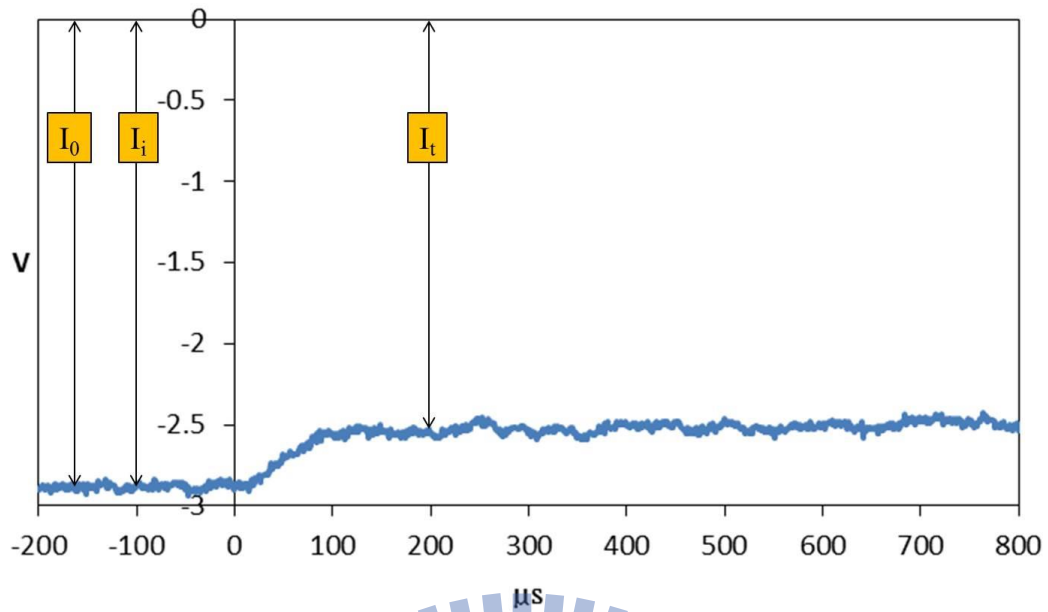


圖 (5-1)：CO 原始實驗圖譜，電壓(V)隨時間(t)的變化圖。

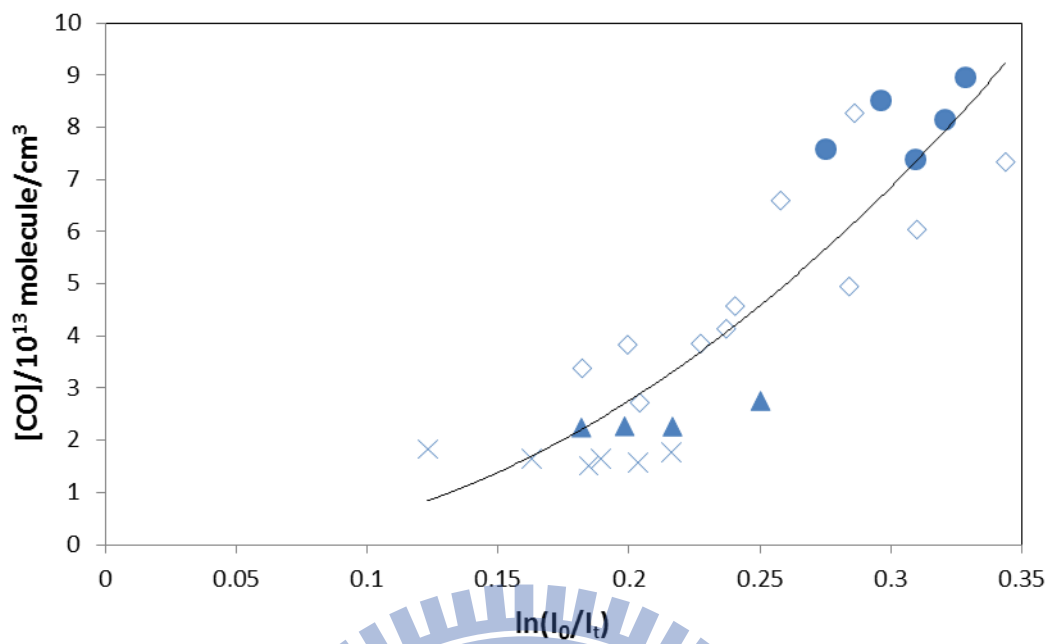
註：訊號經光電倍增管、電流放大器與電壓放大器增強處理。

樣品濃度：25 ppm，低壓反應區(P_1)：43.2 Torr，高壓驅動區(P_4)：2400 Torr，初始溫度(T_1)：298 K，最終溫度(T_4)：1711 K。

I_0 代表入射衝擊波通過偵測區前所測得的光強度。

I_i 代表入射衝擊波通過偵測區後所測得的光強度。

I_t 代表反射衝擊波通過偵測區後所測得的光強度。

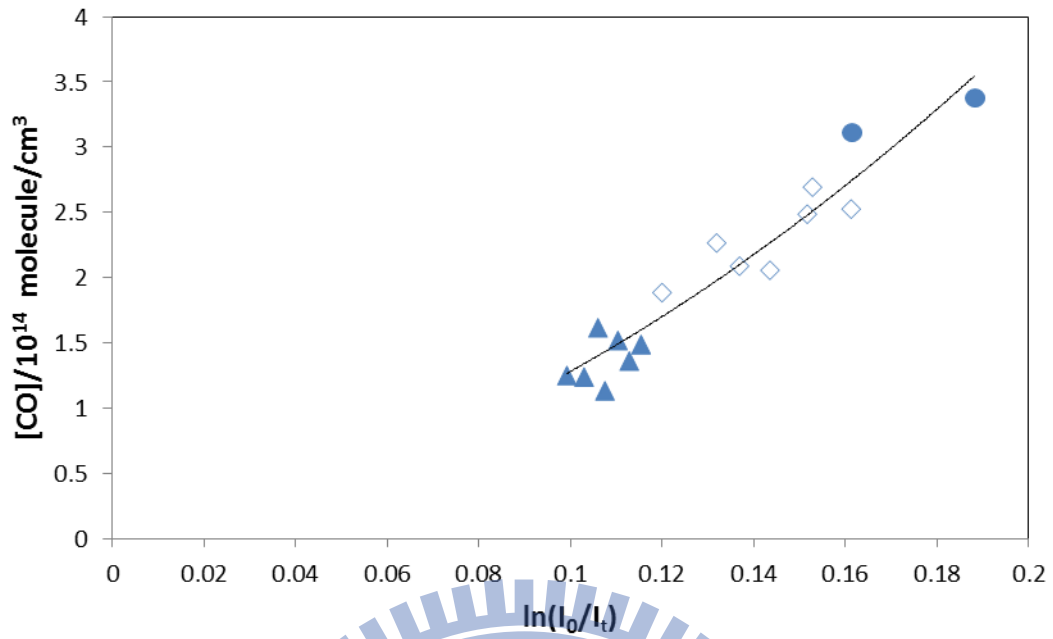


圖(5-2): CO 濃度 $1.51 \times 10^{13} - 8.95 \times 10^{13}$ molecule cm^{-3} 的校正曲線。

吸收度 $[A(t) = \ln(I_0/I_t)]$ 與 CO 分子濃度的關係圖。

× : 2 ppm CO, ▲ : 3 ppm CO, ◇ : 8 ppm CO, ● : 10 ppm CO

$$[\text{CO}]/10^{14} \text{ (molecule/cm}^3\text{)} = 90.797A^2 - 4.3715A$$



圖(5-3): CO 濃度 $1.13 \times 10^{14} - 3.38 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3} 的校正曲線。

吸收度 $[A(t) = \ln(I_0/I_t)]$ 與 CO 分子濃度的關係圖。

▲ : 15 ppm CO, ◇ : 25 ppm CO, ● : 30 ppm CO

$$[\text{CO}]/10^{14} \text{ (molecule/cm}^3\text{)} = 68.589A^2 - 5.9305A$$

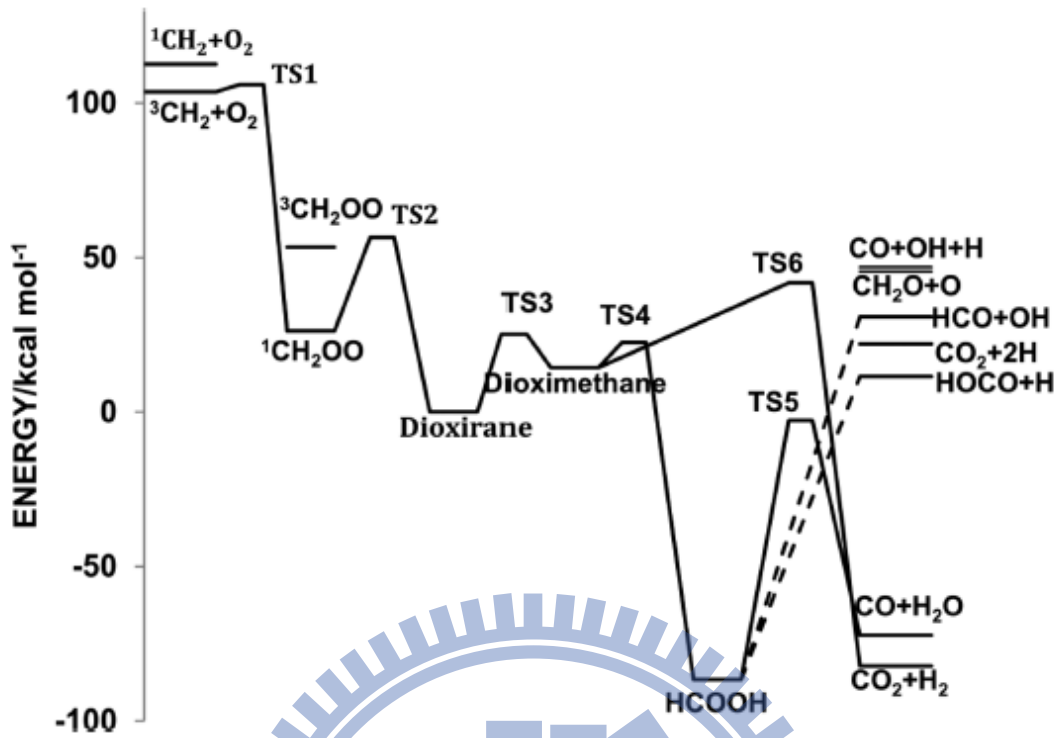


圖 (5-4)： ${}^3, {}^1\text{CH}_2 + \text{O}_2$ 的反應途徑與產物。^[21]

以 dioxirane 位能值當起始。

實線表示已知的反應途徑；虛線表示可能的反應途徑。

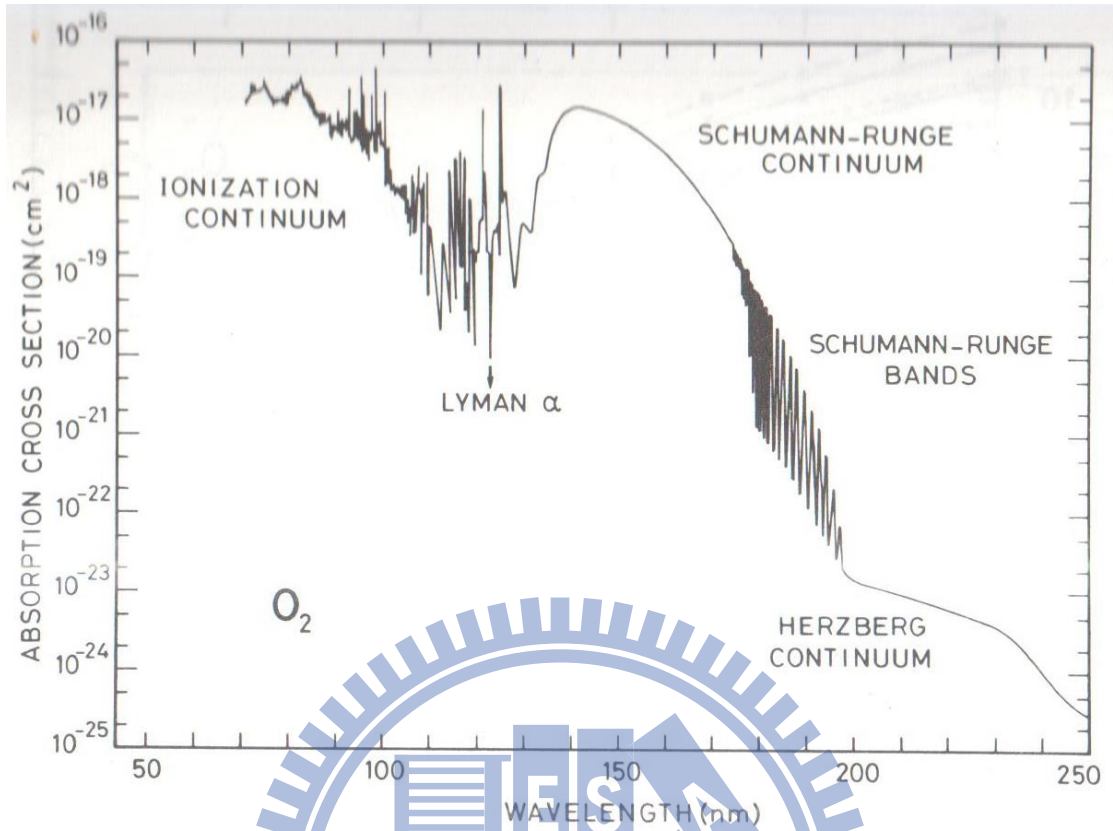


圖 (5-5) : O₂ 分子在紫外光區吸光截面積與波長關係圖。[23]

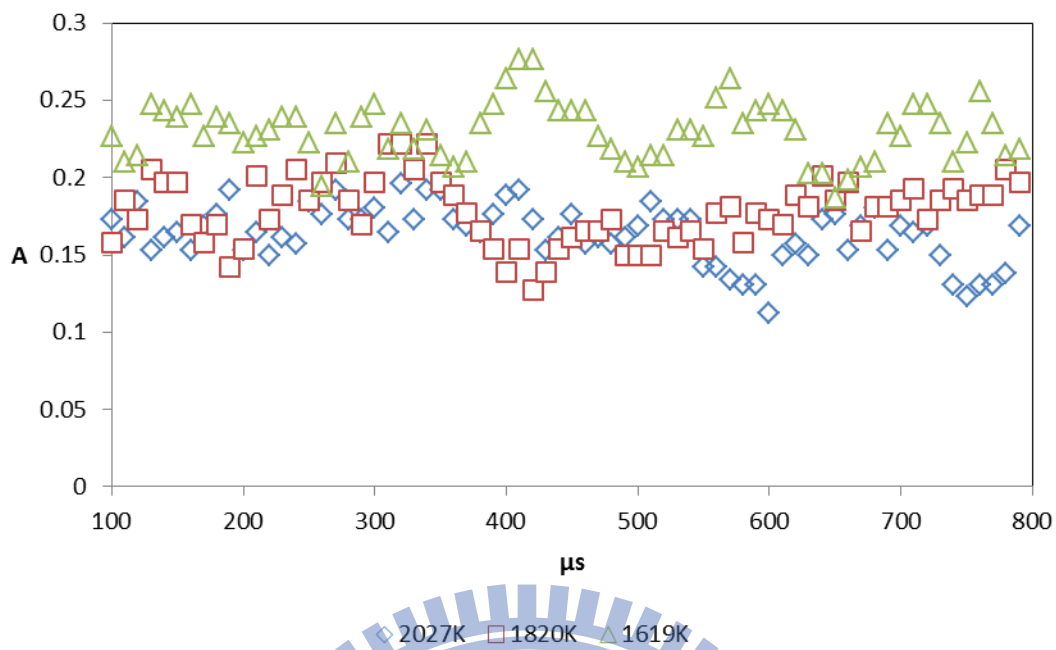


圖 (5-6)：150 nm 光源下 300 ppm O₂ 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

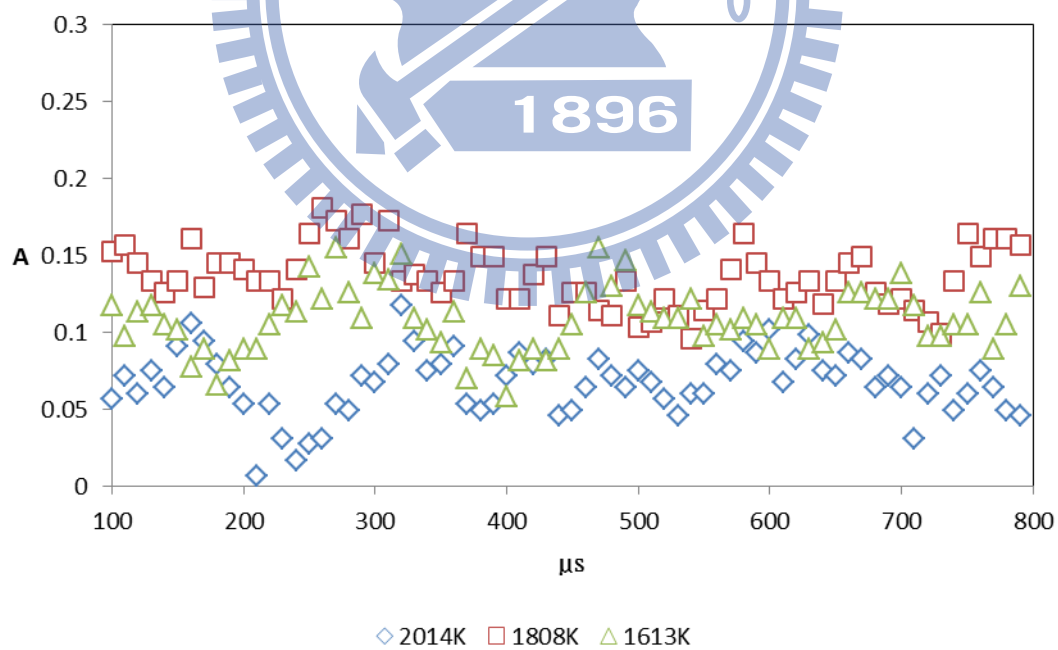


圖 (5-7)：150 nm 光源下 50 ppm O₂ 吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

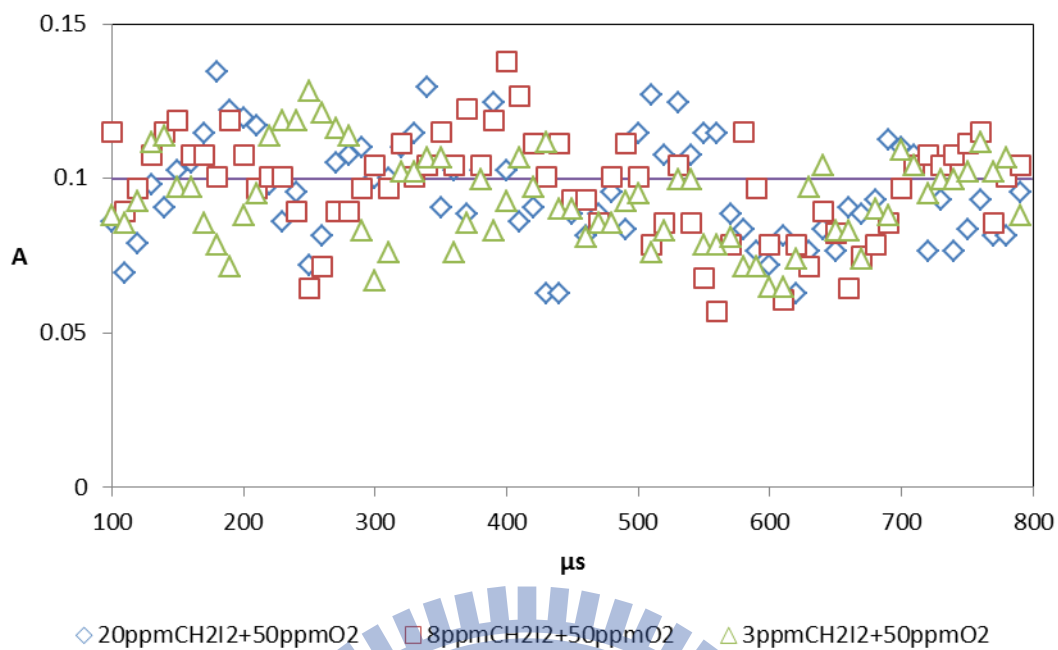


圖 (5-8) : 20 & 8 & 3 ppm CH₂I₂ + 50 ppm O₂ 在 2000 K

吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

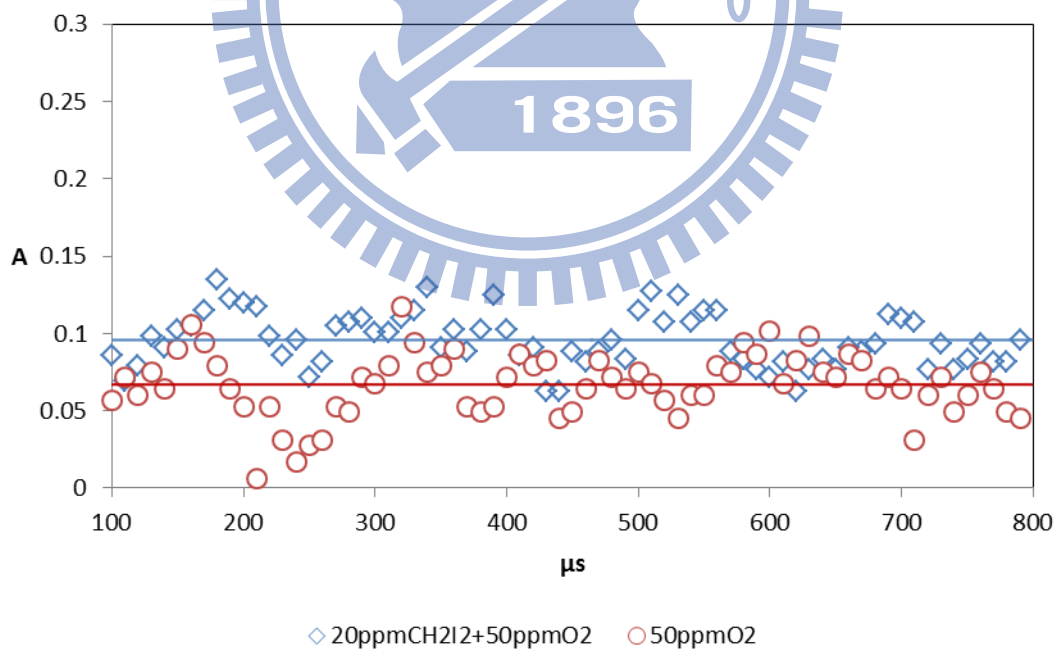


圖 (5-9) : 20 ppm CH₂I₂ + 50 ppm O₂ 在 2000 K

吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

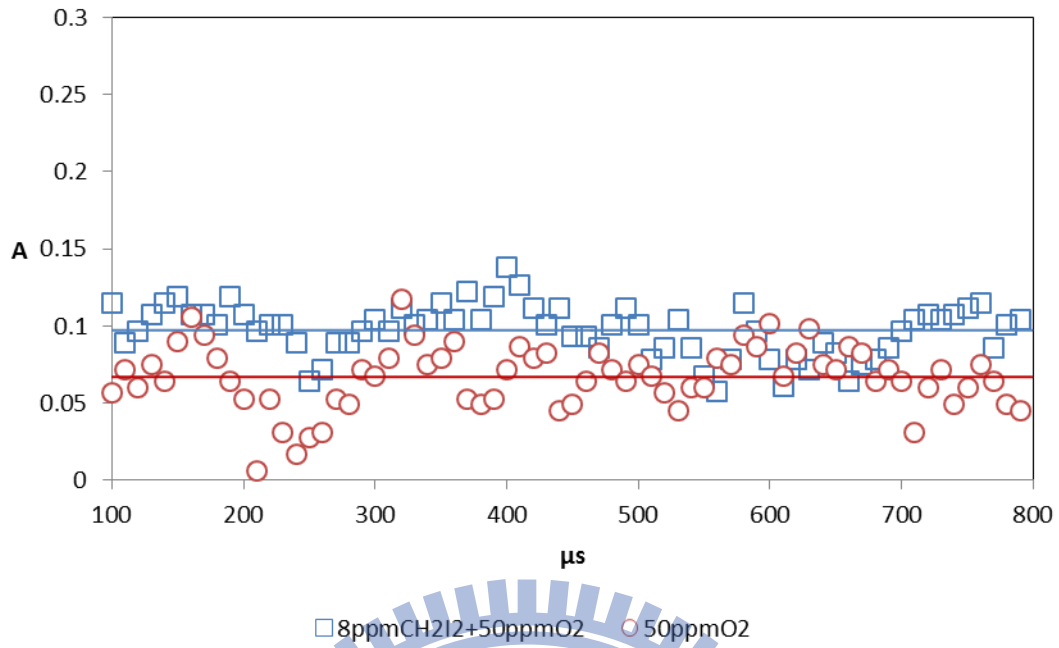


圖 (5-10) : 8 ppm CH_2I_2 + 50 ppm O_2 在 2000 K
吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

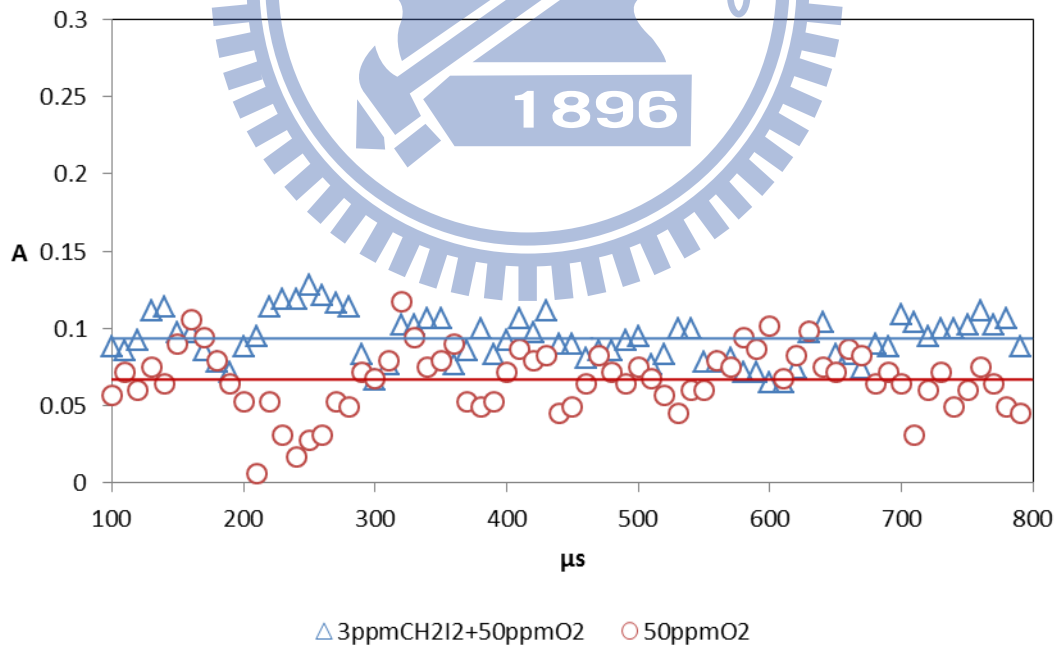


圖 (5-11) : 3 ppm CH_2I_2 + 50 ppm O_2 在 2000 K
吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

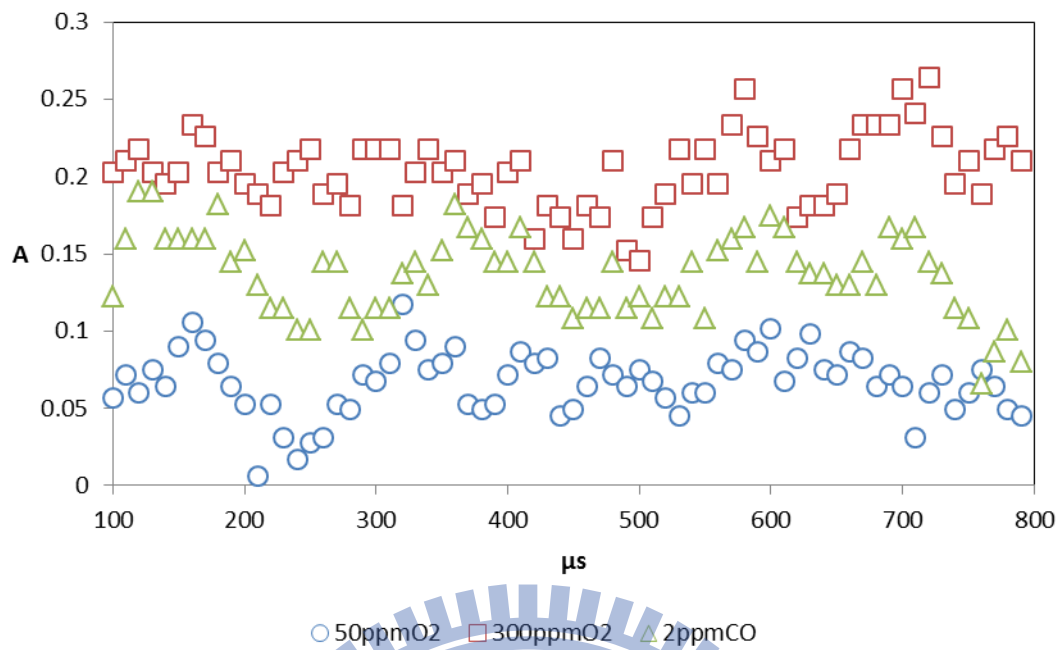


圖 (5-12) : 50 ppm O₂ & 300 ppm O₂ & 2 ppm CO 在 2000 K

吸收度(A)隨時間(t)的變化圖。

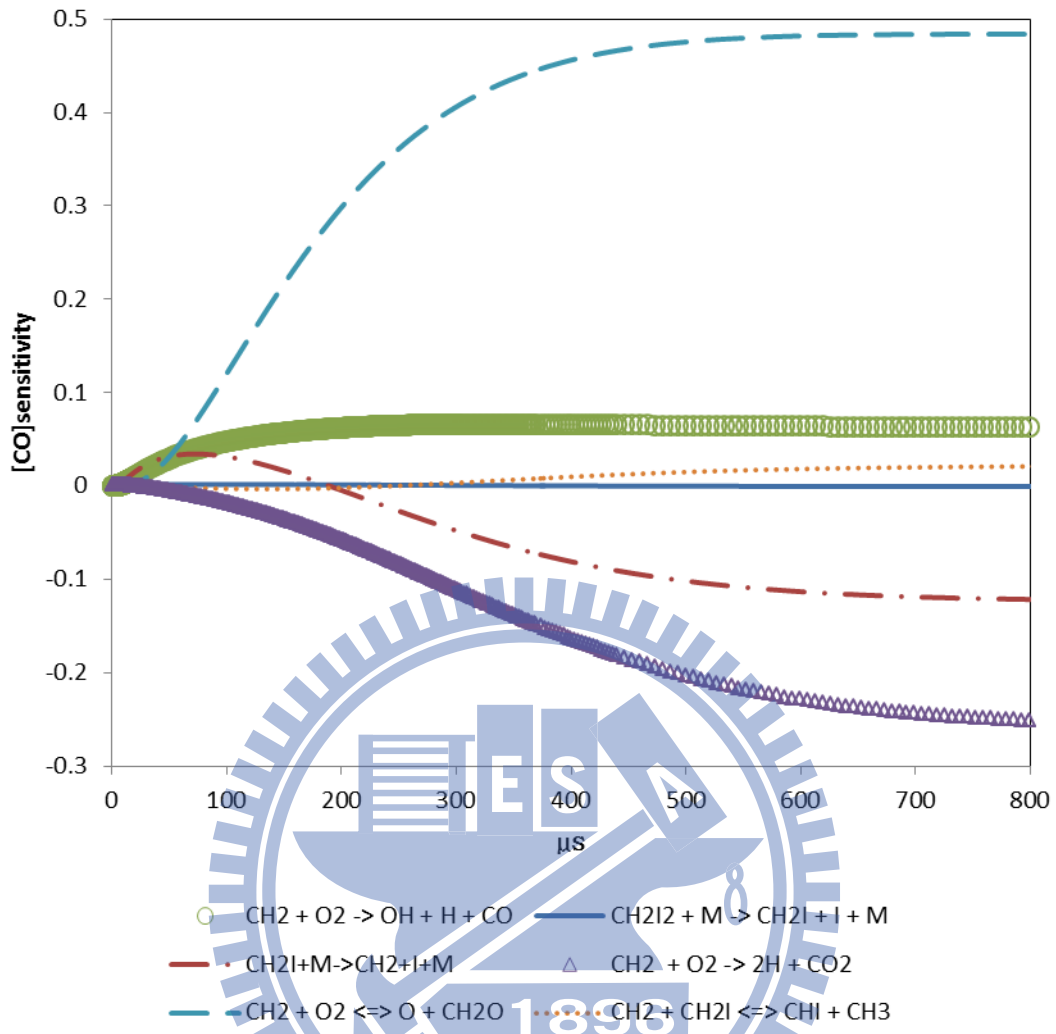


圖 (5-13)：2000 K 下 CH_2I_2 產生 CO 分子途徑的靈敏度分析。

$$S = \frac{dX_{\text{CO}}}{d\ln k_i}, X_{\text{CO}} : \text{CO 佔整體質量的比值}, k : \text{反應途徑 } i \text{ 的速率常數}$$

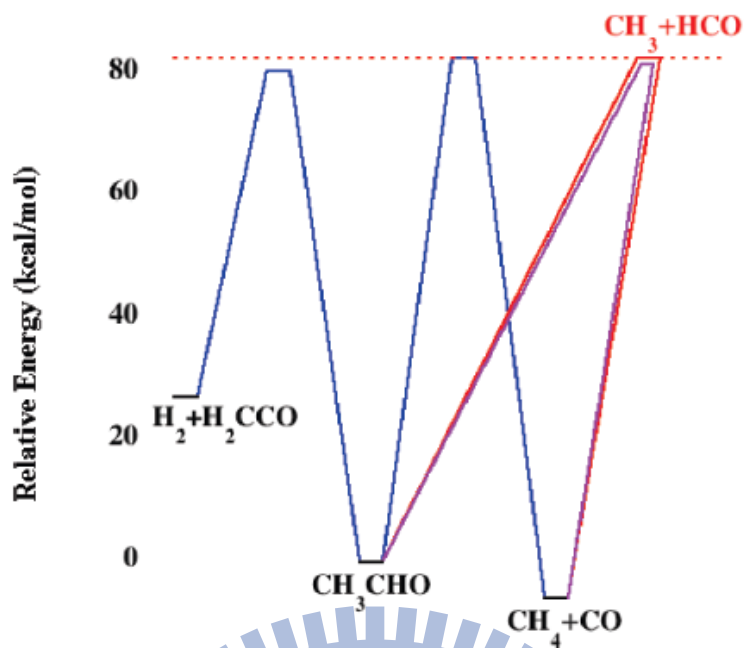


圖 (5-14)：CH₃CHO 的反應途徑與產物。 [22]

以 CH₃CHO 位能值當起始。

藍色線表示穩定分子反應途徑。

紅色線表示自由基反應途徑。

紫色線表示飄移自由基反應途徑。

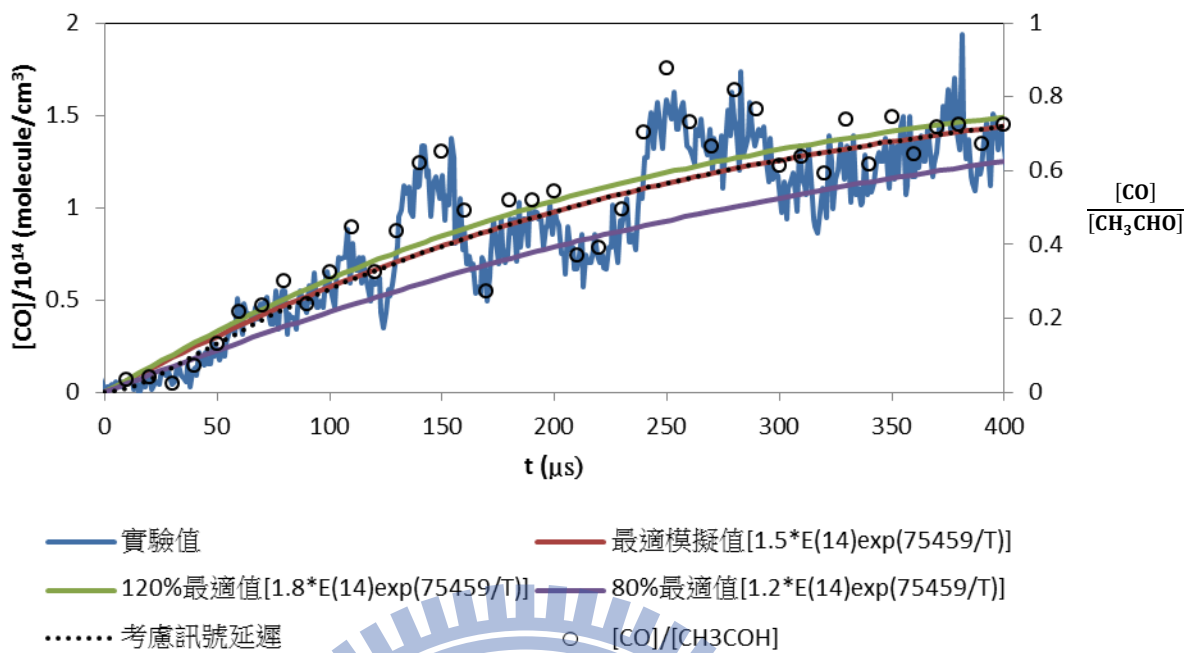


圖 (5-15) : 溫度 1547 K 下 20 ppm CH₃CHO 的熱解實驗結果。

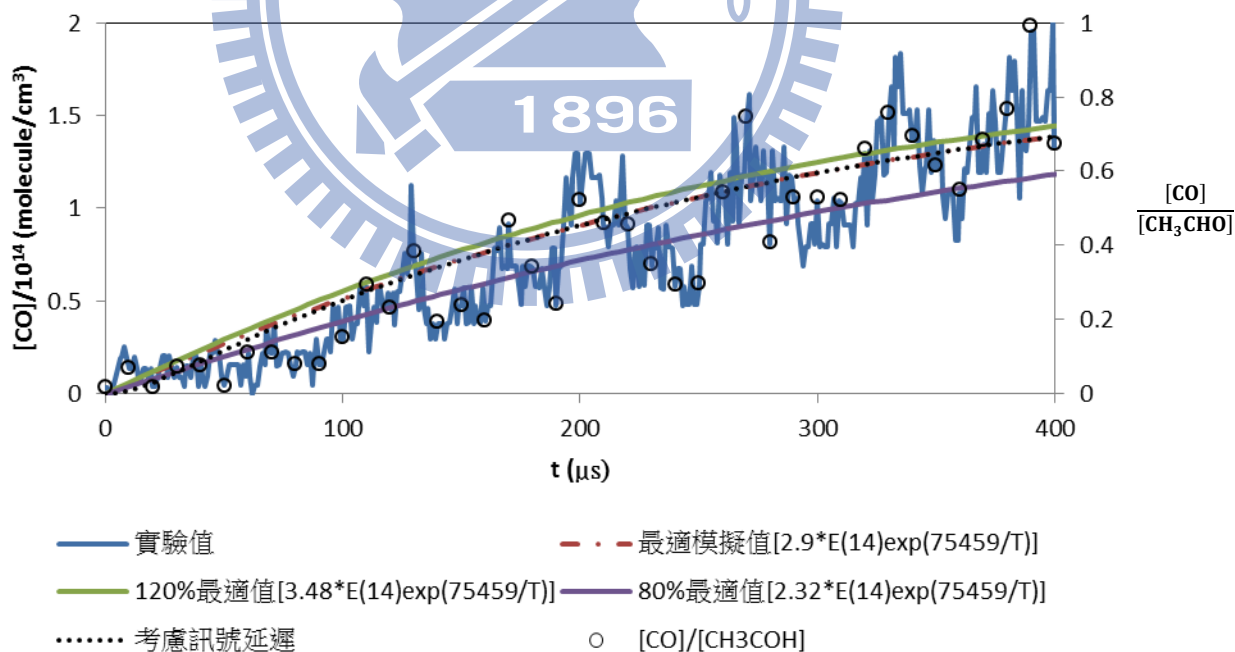


圖 (5-16) : 溫度 1485 K 下 20 ppm CH₃CHO 的熱解實驗結果。

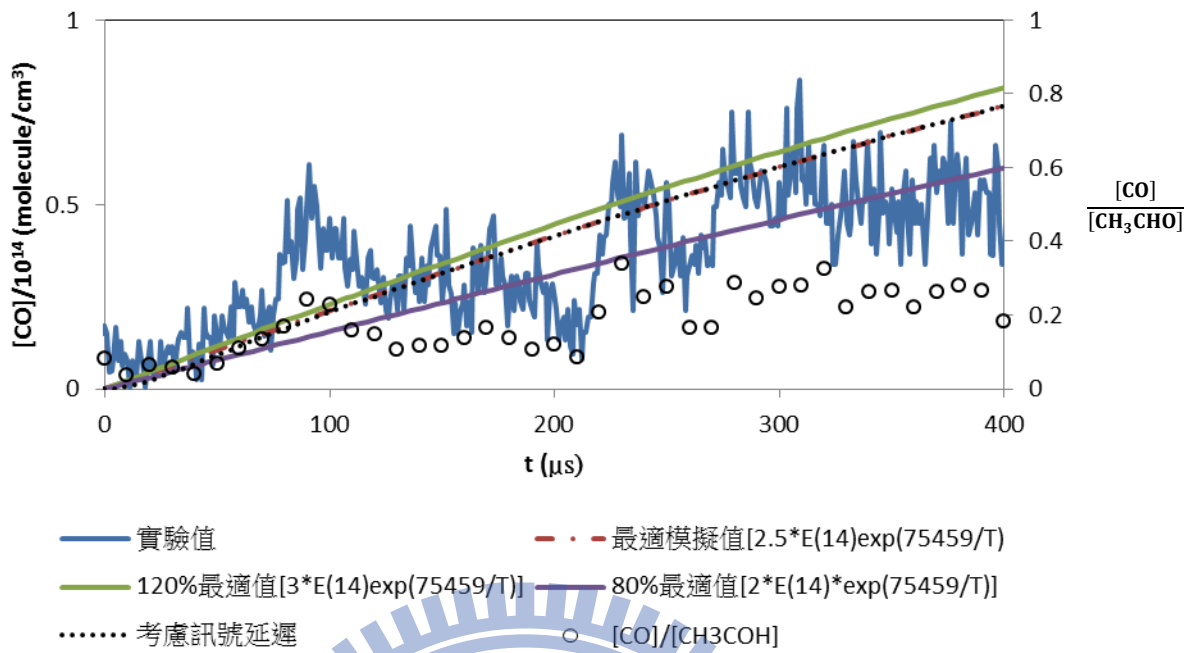


圖 (5-17)：溫度 1445 K 下 20 ppm CH₃CHO 的熱解實驗結果。

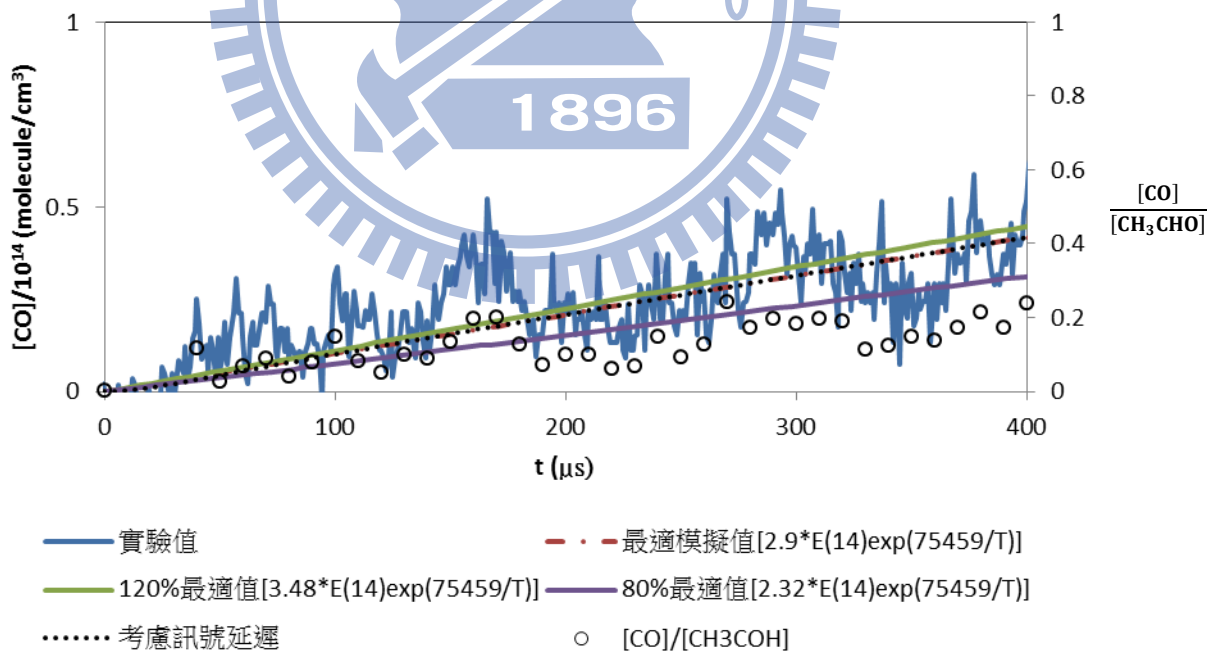
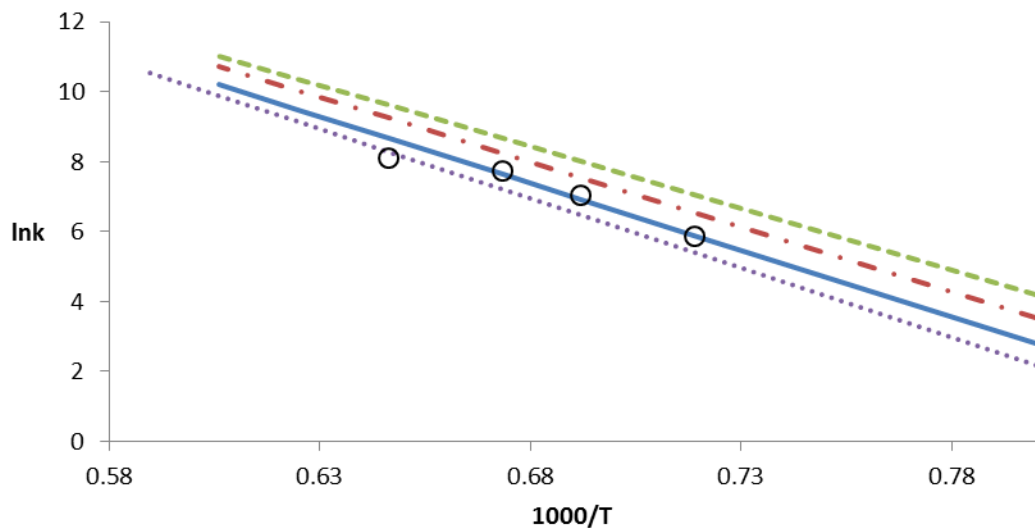


圖 (5-18)：溫度 1391 K 下 20 ppm CH₃CHO 的熱解實驗結果。



— Bentz(1.38 atm) - - - Bentz(2.86 atm) - - - Bentz(4.44 atm)
 Hidaka ○ this work(2 atm)

圖 (5-19) : CH_3CHO 熱解反應各實驗組的量測值。

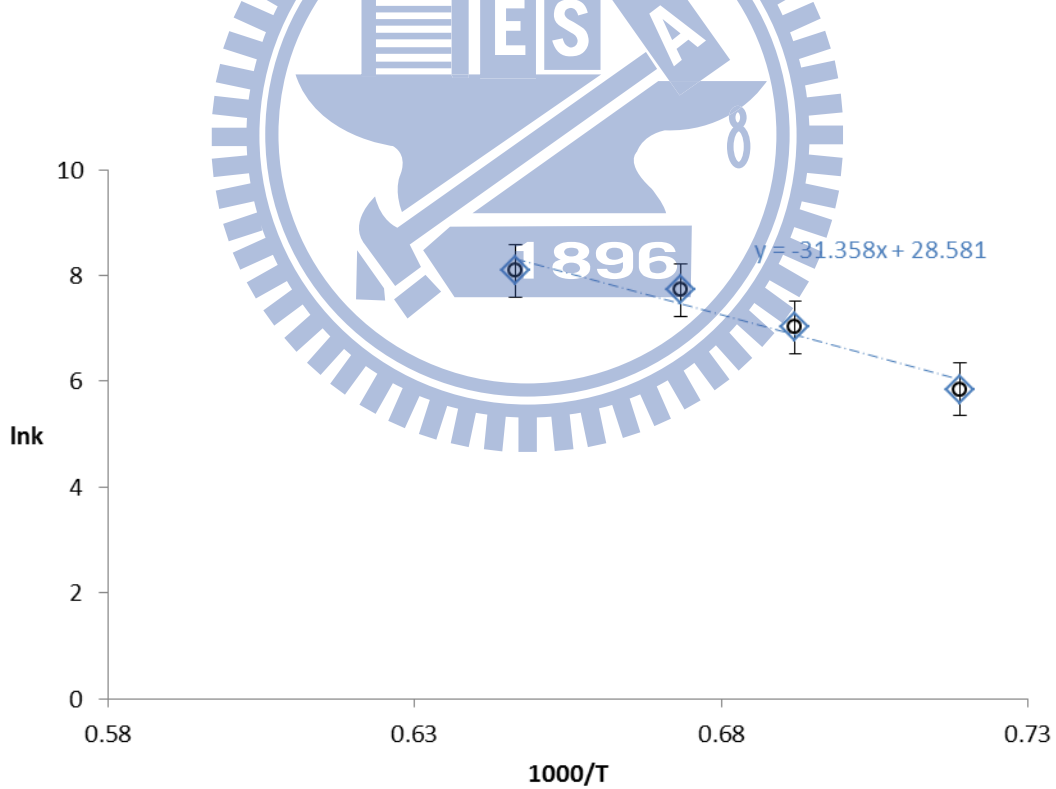


圖 (5-20) : CH_3CHO 熱解數據的 Arrhenius 圖。

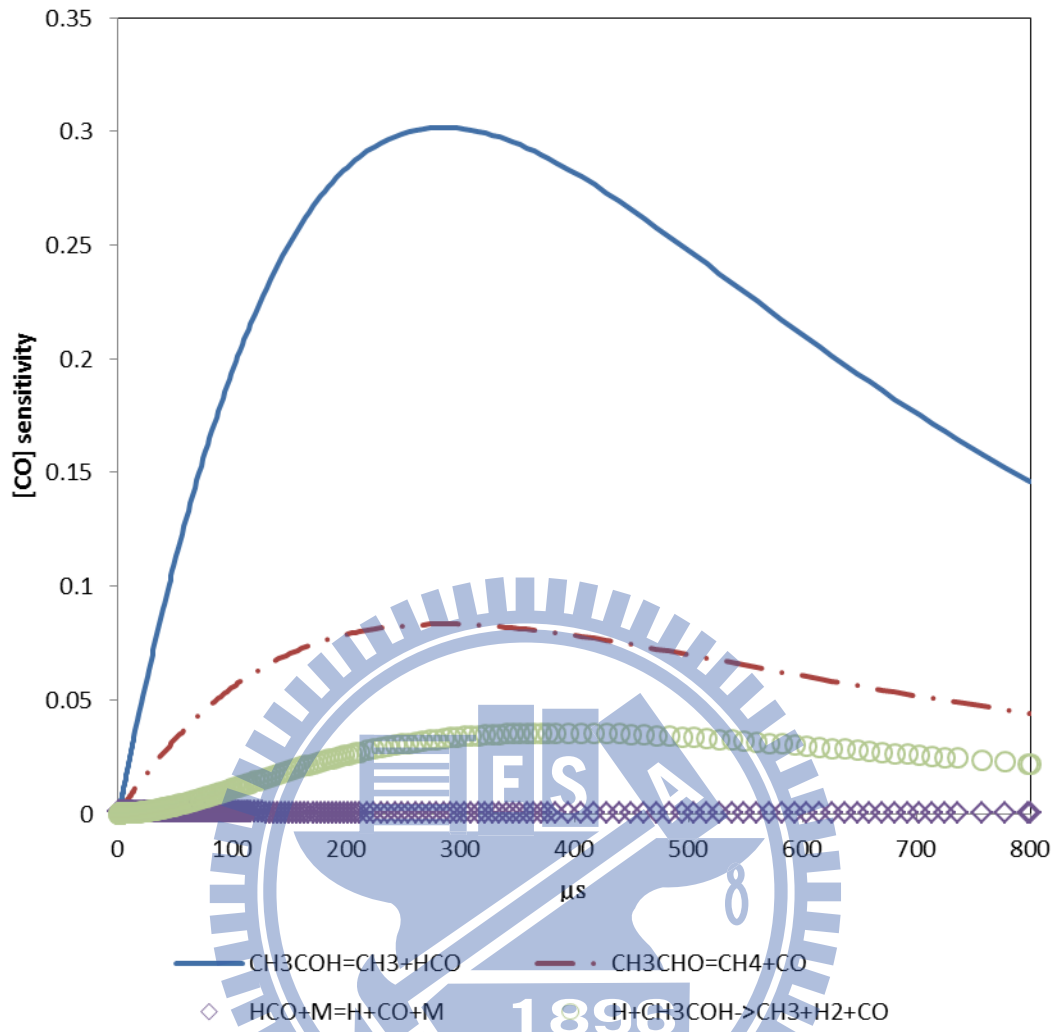


圖 (5-21) : 1500 K 下 CH_3CHO 產生 CO 分子途徑的靈敏度分析。

$S = \frac{dX_{\text{CO}}}{d \ln k_i}$, X_{CO} : CO 佔整體質量的比值, k : 反應途徑 i 的速率常數

表 (5-1)：溫度範圍 1371 至 2528 K 的 CO 校正曲線之實驗數據。

CO 濃度： 1.51×10^{13} - 8.95×10^{13} molecule cm^{-3}

	CO ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M	T ₁ ^c	T ₅ ^c	$\rho_5(\text{CO})^d$	$\rho_5(\text{Ar})^e$
1	10	36.7	2770	2.872	298	1984	7.59197	7.59197
2	10	36.3	2728	2.815	298	1911	7.38842	7.38842
3	10	41.4	2572	2.706	298	1776	8.14841	8.14841
4	10	45.0	2505	2.590	298	1637	8.50916	8.50916
5	10	48.5	2480	2.524	298	1561	8.94656	8.94656
6	8	15.0	2320	3.265	298	2525	2.72321	3.40401
7	8	19.0	2320	3.170	298	2388	3.38241	4.22801
8	8	22.0	2320	3.100	298	2289	3.85609	4.82011
9	8	22.0	2320	3.075	298	2254	3.83397	4.79246
10	8	24.0	2320	3.031	298	2194	4.13868	5.17335
11	8	27.0	2320	2.960	298	2099	4.57484	5.71855
12	8	36.3	2735	2.893	298	2010	6.04188	7.55235
13	8	30.0	2320	2.861	298	1970	4.94986	6.18732
14	8	41.5	2582	2.736	298	1813	6.59739	8.24674
15	8	48.5	2480	2.590	298	1637	7.33679	9.17098
16	8	60.3	2320	2.351	298	1371	8.27321	10.3415
17	3	36.3	2728	2.902	298	2022	2.27126	7.57085
18	3	36.3	2728	2.892	298	2009	2.26509	7.5503
19	3	36.4	2735	2.850	298	1955	2.24479	7.48262
20	3	48.5	2480	2.595	298	1643	2.75687	9.18958
21	2	36.3	2710	2.888	298	2004	1.50842	7.54208
22	2	38.8	2623	2.800	298	1892	1.57247	7.86235
23	2	41.5	2570	2.739	298	1816	1.65074	8.25369
24	2	41.5	2582	2.726	298	1800	1.64379	8.21895
25	2	48.5	2410	2.580	298	1626	1.82783	9.13915
26	2	47.5	2350	2.560	298	1603	1.77718	8.88591

a : ppm b : Torr c : K

d : $10^{13}(\text{molecule}/\text{cm}^3)$ e : $10^{18}(\text{molecule}/\text{cm}^3)$

表 (5-2)：溫度範圍 1287 至 2008 K 的 CO 校正曲線之實驗數據。

CO 濃度： $1.13 \times 10^{14} - 3.38 \times 10^{14}$ molecule cm^{-3}

	CO ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M	T ₁ ^c	T ₅ ^c	$\rho_5(\text{CO})^d$	$\rho_5(\text{Ar})^e$
1	30	61.2	2200	2.327	298	1346	3.11349	1.03783
2	30	68.2	2200	2.271	298	1287	3.37616	1.12539
3	25	36.3	2390	2.887	298	2003	1.88501	0.75400
4	25	41.5	2550	2.728	298	1803	2.05647	0.82259
5	25	41.5	2550	2.728	298	1802	2.05589	0.82236
6	25	43.2	2400	2.653	298	1711	2.08794	0.83518
7	25	48.5	2390	2.564	298	1606	2.27089	0.90836
8	25	54.8	2300	2.482	298	1514	2.48655	0.99462
9	25	57.2	2300	2.417	298	1442	2.52606	1.01042
10	25	62.2	2300	2.373	298	1394	2.69364	1.07746
11	15	36.3	2390	2.891	298	2008	1.13224	0.75482
12	15	41.5	2550	2.737	298	1814	1.23736	0.82491
13	15	41.5	2550	2.732	298	1807	1.23527	0.82352
14	15	43.2	2400	2.645	298	1702	1.24954	0.83303
15	15	48.5	2390	2.558	298	1600	1.35976	0.90651
16	15	49.3	2300	2.517	298	1554	1.36092	0.90728
17	15	54.8	2300	2.474	298	1505	1.48708	0.99139
18	15	57.2	2300	2.421	298	1446	1.51791	1.01194
19	15	62.2	2300	2.372	298	1394	1.61570	1.07713

a : ppm

b : Torr

c : K

d : 10^{14} (molecule/ cm^3)

e : 10^{19} (molecule/ cm^3)

表 (5-3) : 溫度範圍 1613 至 2027 K , 300 & 50 ppm O₂ 實驗數據。

O ₂ ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M	T ₁ ^c	T ₅ ^c	ρ ₅ (O ₂) ^d	ρ ₅ (Ar) ^e
300	36.3	2728	2.910	298	2033	2.27619	7.58731
300	36.3	2728	2.900	298	2020	2.27002	7.56674
					T _{avg} =2027		
300	41.5	2582	2.745	298	1824	2.48098	8.26992
300	41.5	2582	2.739	298	1816	2.47611	8.25369
					T _{avg} =1820		
300	48.5	2410	2.577	298	1622	2.73856	9.12854
300	48.5	2410	2.571	298	1616	2.73300	9.11001
					T _{avg} =1619		
50	36.3	2710	2.897	298	2016	0.37803	7.56057
50	36.3	2710	2.894	298	2012	0.37772	7.55441
					T _{avg} =2014		
50	41.5	2570	2.734	298	1809	0.41199	8.23979
50	41.5	2570	2.733	298	1806	0.41187	8.23747
					T _{avg} =1808		
50	48.5	2410	2.571	298	1616	0.45550	9.11001
50	48.5	2410	2.566	298	1609	0.45457	9.09148
					T _{avg} =1613		

a : ppm

b : Torr

c : K

d : 10¹⁵(molecule/cm³)

e : 10¹⁸(molecule/cm³)

表 (5-4) : 溫度 2000 K , 20, 8, 3 ppm 之 $\text{CH}_2\text{I}_2 + 50 \text{ ppm O}_2$ 熱解實驗數據。

$\text{CH}_2\text{I}_2^{\text{a}}$	O_2^{a}	P_1^{b}	P_4^{b}	M	T_1^{c}	T_5^{c}	$\rho_5(\text{CH}_2\text{I}_2)^{\text{d}}$	$\rho_5(\text{O}_2)^{\text{d}}$	$\rho_5(\text{Ar})^{\text{e}}$
20	50	36.3	2710	2.888	298	2004	1.50842	3.77104	7.54208
20	50	36.3	2710	2.891	298	2008	1.50965	3.77412	7.54824
20	50	36.3	2710	2.887	298	2003	1.50800	3.77001	7.54002
						$T_{\text{avg}}=2005$			
8	50	36.3	2710	2.894	298	2012	0.60435	3.77720	7.55441
8	50	36.3	2710	2.898	298	2017	0.60501	3.78131	7.56263
8	50	36.3	2710	2.897	298	2016	0.60485	3.78029	7.56057
						$T_{\text{avg}}=2015$			
3	50	36.3	2710	2.893	298	2010	0.22657	3.77618	7.55235
3	50	36.3	2710	2.897	298	2016	0.22682	3.78029	7.56057
3	50	36.3	2710	2.890	298	2007	0.22639	3.77309	7.54619
						$T_{\text{avg}}=2011$			

a : ppm

b : Torr

c : K

d : $10^{14}(\text{molecule}/\text{cm}^3)$

e : $10^{18}(\text{molecule}/\text{cm}^3)$

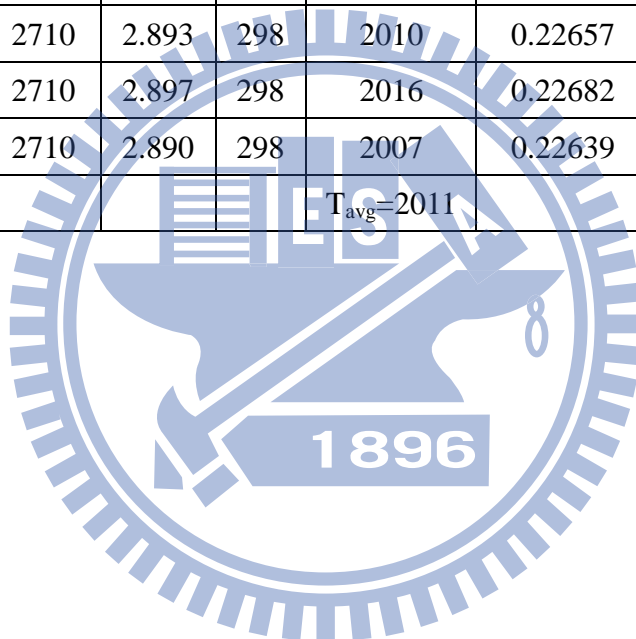


表 (5-5) : 溫度範圍 1391 至 1701 K , 20 ppm CH₃CHO 熱解實驗數據。

CH ₃ CHO ^a	P ₁ (driven) ^b	P ₄ (driver) ^b	M	T ₁ ^c	T ₅ ^c	ρ ₅ (CH ₃ CHO) ^d	ρ ₅ (Ar) ^e
20	49.3	2300	2.507	298	1542	1.80710	0.90355
20	49.3	2300	2.516	298	1552	1.81349	0.90675
20	49.3	2300	2.511	298	1547	1.81030	0.90515
					T _{avg} =1547		
20	54.8	2300	2.453	298	1481	1.96519	0.98259
20	54.8	2300	2.460	298	1489	1.97104	0.98552
20	54.8	2300	2.456	298	1485	1.96811	0.98406
					T _{avg} =1485		
20	57.2	2300	2.420	298	1445	2.02267	1.01133
20	57.2	2300	2.421	298	1446	2.02388	1.01194
20	57.2	2300	2.420	298	1445	2.02267	1.01133
					T _{avg} =1445		
20	62.2	2300	2.372	298	1394	2.15426	1.07713
20	62.2	2300	2.372	298	1393	2.15361	1.07681
20	62.2	2300	2.366	298	1387	2.14840	1.07420
					T _{avg} =1391		

a : ppm

b : Torr

c : K

d : 10¹⁴(molecule/cm³)

e : 10¹⁹(molecule/cm³)

表 (5-6) : CH₃CHO 熱解實驗模擬之反應機制

Reaction	A	n	Ea
1. CH ₃ CHO \rightleftharpoons CH ₃ +HCO	1.79E+14	0.0	75744.0
2. CH ₃ CHO \rightleftharpoons CH ₄ +CO	5.34E+13	0.0	75744.0
3. CH ₃ OH+M \rightleftharpoons CH ₃ +OH+M	5.58E+17	0.0	78314.0
4. CH ₃ OH+M \rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O+M	6.20E+16	0.0	78314.0
5. OH+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₂ OH+H ₂ O	1.78E+08	1.4	113.3
6. OH+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₃ O+H ₂ O	9.03E+01	3.0	-193.2
7. CH ₃ +CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₂ OH+CH ₄	1.56E+12	0.0	5733.0
8. H+CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₂ OH+H ₂	3.98E+13	0.0	6091.3
9. CH ₂ +CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₂ OH+CH ₃	3.81E-03	4.2	2337.5
10. CH ₃ +H ₂ \rightleftharpoons CH ₄ +H	6.86E+03	2.7	9414.0
11. CH ₂ +H ₂ \rightleftharpoons CH ₃ +H	4.41E+05	2.3	7346.0
12. OH+H ₂ \rightleftharpoons H ₂ O+H	2.14E+08	1.5	3449.4
13. CH ₂ (S)+M \rightleftharpoons CH ₂ +M	2.41E+10	0.9	0.0
14. OH+OH \rightleftharpoons O+H ₂ O	4.33E+03	2.7	-1822.0
15. CH ₃ +OH \rightleftharpoons CH ₂ (S)+H ₂ O	6.92E+14	-0.5	0.0
16. CH ₃ +OH \rightleftharpoons CH ₂ O+H ₂	2.04E+10	0.6	-1771.5
17. CH ₂ +OH \rightleftharpoons CH ₂ O+H	6.68E+13	0.0	18.1
18. 2CH ₃ (+M) \rightleftharpoons C ₂ H ₆ (+M)	6.77E+16	-1.2	654.0
19. CH ₃ +CH ₃ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ +H	3.17E+13	0.0	14680.5
20. CH ₃ +CH ₂ \rightleftharpoons C ₂ H ₄ +H	1.14E+14	-0.1	16.3
21. CH ₂ +CH ₂ \rightleftharpoons C ₂ H ₃ +H	1.44E+14	0.0	34.0
22. CH ₂ +CH ₂ \rightleftharpoons C ₂ H ₂ +H ₂	1.00E+13	0.0	0.0
23. CH ₃ +O \rightleftharpoons CH ₂ O+H	6.91E+13	0.0	0.0
24. CH ₃ +O \rightleftharpoons H ₂ +CO+H	1.52E+13	0.0	0.0
25. H+O ₂ \rightleftharpoons OH+O	9.76E+13	0.0	14845.4
26. O+H ₂ \rightleftharpoons OH+H	5.08E+04	2.7	6292.8
27. CH ₃ O+M \rightleftharpoons CH ₂ O+H+M	5.40E+13	0.0	13486.8
28. CH ₂ O+M \rightleftharpoons HCO+H+M	6.13E+15	0.0	76908.8
29. CH ₂ O+M \rightleftharpoons H ₂ +CO+M	2.81E+15	0.0	63770.5
30. CH ₂ OH+M \rightleftharpoons CH ₂ O+H+M	4.50E+25	-2.5	34159.0
31. HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M	3.61E+13	0.0	15343.6
32. CH ₂ O+OH \rightleftharpoons H ₂ O+HCO	3.43E+09	1.2	-447.1
33. CH ₂ O+CH ₃ \rightleftharpoons CH ₄ +HCO	1.00E+13	0.0	6091.3
34. CH ₂ O+H \rightleftharpoons H ₂ +HCO	2.51E+13	0.0	3995.2
35. CH ₂ O+O \rightleftharpoons OH+HCO	4.17E+11	0.6	2760.5

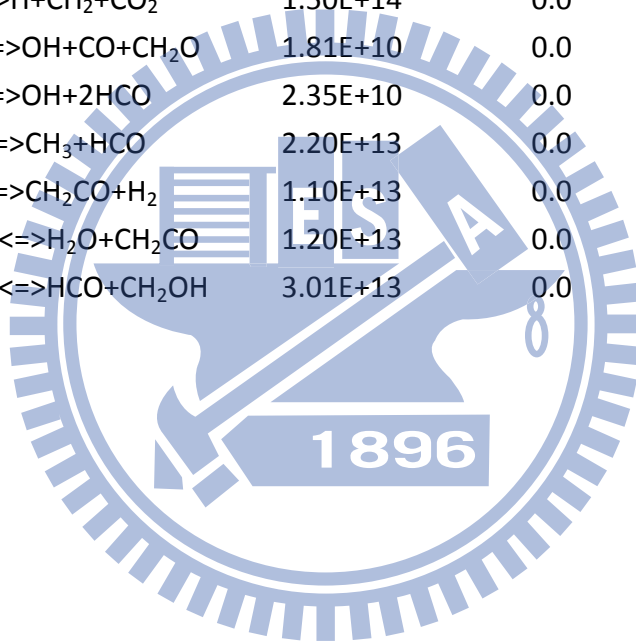
36.	$\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_3$	2.02E+13	0.0	5938.1
37.	$\text{HO}_2+\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	1.41E+14	-0.2	-111.2
38.	$\text{HO}_2+\text{M}\rightleftharpoons\text{H}+\text{O}_2+\text{M}$	4.58E+14	0.0	44747.0
39.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_6\rightleftharpoons\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5$	1.13E+14	0.0	7844.7
40.	$2\text{O}+\text{M}\rightleftharpoons\text{O}_2+\text{M}$	1.20E+17	-1.0	0.0
41.	$\text{O}+\text{H}+\text{M}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{M}$	5.00E+17	-1.0	0.0
42.	$\text{O}+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{O}_2$	2.00E+13	0.0	0.0
43.	$\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{HO}_2$	9.63E+06	2.0	4000.0
44.	$\text{O}+\text{CH}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}$	5.70E+13	0.0	0.0
45.	$\text{O}+\text{CH}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCO}$	8.00E+13	0.0	0.0
46.	$\text{O}+\text{CH}_2(\text{S})\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{CO}$	1.50E+13	0.0	0.0
47.	$\text{O}+\text{CH}_2(\text{S})\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCO}$	1.50E+13	0.0	0.0
48.	$\text{O}+\text{CH}_4\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_3$	1.02E+09	1.5	8600.0
49.	$\text{O}+\text{CO}(\text{+M})\rightleftharpoons\text{CO}_2(\text{+M})$	1.80E+10	0.0	2385.0
50.	$\text{O}+\text{HCO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CO}$	3.00E+13	0.0	0.0
51.	$\text{O}+\text{HCO}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}_2$	3.00E+13	0.0	0.0
52.	$\text{O}+\text{CH}_2\text{OH}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	1.00E+13	0.0	0.0
53.	$\text{O}+\text{CH}_3\text{O}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	1.00E+13	0.0	0.0
54.	$\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}$	3.88E+05	2.5	3100.0
55.	$\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}$	1.30E+05	2.5	5000.0
56.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}\rightleftharpoons\text{CH}+\text{CO}$	5.00E+13	0.0	0.0
57.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{HCCO}$	1.35E+07	2.0	1900.0
58.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{C}_2\text{H}$	4.60E+19	-1.4	28950.0
59.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CO}+\text{CH}_2$	6.94E+06	2.0	1900.0
60.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_3\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	3.00E+13	0.0	0.0
61.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{HCO}$	1.25E+07	1.8	220.0
62.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	2.24E+13	0.0	0.0
63.	$\text{O}+\text{HCCO}\rightleftharpoons\text{H}+2\text{CO}$	1.00E+14	0.0	0.0
64.	$\text{O}+\text{CH}_2\text{CO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{HCCO}$	1.00E+13	0.0	8000.0
65.	$\text{O}+\text{CH}_2\text{CO}\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{CO}_2$	1.75E+12	0.0	1350.0
66.	$\text{O}_2+\text{CO}\rightleftharpoons\text{O}+\text{CO}_2$	2.50E+12	0.0	47800.0
67.	$\text{O}_2+\text{CH}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{HCO}$	1.00E+14	0.0	40000.0
68.	$\text{H}+2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{O}_2$	2.08E+19	-1.2	0.0
69.	$\text{H}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O}$	1.13E+19	-0.8	0.0
70.	$2\text{H}+\text{M}\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{M}$	1.00E+18	-1.0	0.0
71.	$2\text{H}+\text{H}_2\rightleftharpoons 2\text{H}_2$	9.00E+16	-0.6	0.0
72.	$2\text{H}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$	6.00E+19	-1.2	0.0
73.	$2\text{H}+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{CO}_2$	5.50E+20	-2.0	0.0

74. H+OH+M<=>H ₂ O+M	2.20E+22	-2.0	0.0
75. H+HO ₂ <=>O+H ₂ O	3.97E+12	0.0	671.0
76. H+HO ₂ <=>O ₂ +H ₂	4.48E+13	0.0	1068.0
77. H+HO ₂ <=>2OH	8.40E+13	0.0	635.0
78. H+H ₂ O ₂ <=>HO ₂ +H ₂	1.21E+07	2.0	5200.0
79. H+H ₂ O ₂ <=>OH+H ₂ O	1.00E+13	0.0	3600.0
80. H+CH<=>C+H ₂	1.65E+14	0.0	0.0
81. H+CH ₂ (+M)<=>CH ₃ (+M)	6.00E+14	0.0	0.0
82. H+CH ₂ (S)<=>CH+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
83. H+CH ₃ (+M)<=>CH ₄ (+M)	1.39E+16	-0.5	536.0
84. H+HCO<=>H ₂ +CO	7.34E+13	0.0	0.0
85. H+CH ₂ O(+M)<=>CH ₃ O(+M)	5.40E+11	0.5	2600.0
86. H+CH ₂ OH(+M)<=>CH ₃ OH(+M)	1.06E+12	0.5	86.0
87. H+CH ₂ OH<=>H ₂ +CH ₂ O	2.00E+13	0.0	0.0
88. H+CH ₂ OH<=>OH+CH ₃	1.65E+11	0.7	-284.0
89. H+CH ₂ OH<=>CH ₂ (S)+H ₂ O	3.28E+13	-0.1	610.0
90. H+CH ₃ O(+M)<=>CH ₃ OH(+M)	2.43E+12	0.5	50.0
91. H+CH ₃ O<=>H+CH ₂ OH	4.15E+07	1.6	1924.0
92. H+CH ₃ O<=>H ₂ +CH ₂ O	2.00E+13	0.0	0.0
93. H+CH ₃ O<=>OH+CH ₃	1.50E+12	0.5	-110.0
94. H+CH ₃ O<=>CH ₂ (S)+H ₂ O	2.62E+14	-0.2	1070.0
95. H+CH ₃ OH<=>CH ₃ O+H ₂	4.20E+06	2.1	4870.0
96. H+C ₂ H(+M)<=>C ₂ H ₂ (+M)	1.00E+17	-1.0	0.0
97. H+C ₂ H ₂ (+M)<=>C ₂ H ₃ (+M)	5.60E+12	0.0	2400.0
98. H+C ₂ H ₃ (+M)<=>C ₂ H ₄ (+M)	6.08E+12	0.3	280.0
99. H+C ₂ H ₃ <=>H ₂ +C ₂ H ₂	3.00E+13	0.0	0.0
100. H+C ₂ H ₄ (+M)<=>C ₂ H ₅ (+M)	5.40E+11	0.5	1820.0
101. H+C ₂ H ₄ <=>C ₂ H ₃ +H ₂	1.32E+06	2.5	12240.0
102. H+C ₂ H ₅ (+M)<=>C ₂ H ₆ (+M)	5.21E+17	-1.0	1580.0
103. H+C ₂ H ₅ <=>H ₂ +C ₂ H ₄	2.00E+12	0.0	0.0
104. H+C ₂ H ₆ <=>C ₂ H ₅ +H ₂	1.15E+08	1.9	75105.0
105. H+HCCO<=>CH ₂ (S)+CO	1.00E+14	0.0	0.0
106. H+CH ₂ CO<=>HCCO+H ₂	5.00E+13	0.0	8000.0
107. H+CH ₂ CO<=>CH ₃ +CO	1.13E+13	0.0	3428.0
108. H+HCCOH<=>H+CH ₂ CO	1.00E+13	0.0	0.0
109. H ₂ +CO(+M)<=>CH ₂ O(+M)	4.30E+07	1.5	79600.0
110. 2OH(+M)<=>H ₂ O ₂ (+M)	7.40E+13	-0.4	0.0
111. OH+C<=>H+CO	5.00E+13	0.0	0.0

112. OH+CH<=>H+HCO	3.00E+13	0.0	0.0
113. OH+CH ₂ <=>CH+H ₂ O	1.13E+07	2.0	3000.0
114. OH+CH ₂ (S)<=>H+CH ₂ O	3.00E+13	0.0	0.0
115. OH+CH ₃ <=>CH ₂ +H ₂ O	5.60E+07	1.6	5420.0
116. OH+CH ₄ <=>CH ₃ +H ₂ O	1.00E+08	1.6	3120.0
117. OH+CO<=>H+CO ₂	4.76E+07	1.2	70.0
118. OH+HCO<=>H ₂ O+CO	5.00E+13	0.0	0.0
119. OH+CH ₂ OH<=>H ₂ O+CH ₂ O	5.00E+12	0.0	0.0
120. OH+CH ₃ O<=>H ₂ O+CH ₂ O	5.00E+12	0.0	0.0
121. OH+C ₂ H<=>H+HCCO	2.00E+13	0.0	0.0
122. OH+C ₂ H ₂ <=>H+CH ₂ CO	2.18E-04	4.5	-1000.0
123. OH+C ₂ H ₂ <=>H+HCCOH	5.04E+05	2.3	13500.0
124. OH+C ₂ H ₂ <=>C ₂ H+H ₂ O	3.37E+07	2.0	14000.0
125. OH+C ₂ H ₂ <=>CH ₃ +CO	4.83E-04	4.0	-2000.0
126. OH+C ₂ H ₃ <=>H ₂ O+C ₂ H ₂	5.00E+12	0.0	0.0
127. OH+C ₂ H ₆ <=>C ₂ H ₅ +H ₂ O	3.54E+06	2.1	870.0
128. OH+CH ₂ CO<=>HCCO+H ₂ O	7.50E+12	0.0	2000.0
129. 2HO ₂ <=>O ₂ +H ₂ O ₂	1.30E+11	0.0	-1630.0
130. HO ₂ +CH ₂ <=>OH+CH ₂ O	2.00E+13	0.0	0.0
131. HO ₂ +CH ₃ <=>O ₂ +CH ₄	1.00E+12	0.0	0.0
132. HO ₂ +CH ₃ <=>OH+CH ₃ O	3.78E+13	0.0	0.0
133. HO ₂ +CO<=>OH+CO ₂	1.50E+14	0.0	23600.0
134. HO ₂ +CH ₂ O<=>HCO+H ₂ O ₂	5.60E+06	2.0	12000.0
135. C+O ₂ <=>O+CO	5.80E+13	0.0	576.0
136. C+CH ₂ <=>H+C ₂ H	5.00E+13	0.0	0.0
137. C+CH ₃ <=>H+C ₂ H ₂	5.00E+13	0.0	0.0
138. CH+O ₂ <=>O+HCO	6.71E+13	0.0	0.0
139. CH+H ₂ <=>H+CH ₂	1.08E+14	0.0	3110.0
140. CH+H ₂ O<=>H+CH ₂ O	5.71E+12	0.0	-755.0
141. CH+CH ₂ <=>H+C ₂ H ₂	4.00E+13	0.0	0.0
142. CH+CH ₃ <=>H+C ₂ H ₃	3.00E+13	0.0	0.0
143. CH+CH ₄ <=>H+C ₂ H ₄	6.00E+13	0.0	0.0
144. CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)	5.00E+13	0.0	0.0
145. CH+CO ₂ <=>HCO+CO	1.90E+14	0.0	15792.0
146. CH+CH ₂ O<=>H+CH ₂ CO	9.46E+13	0.0	-515.0
147. CH+HCCO<=>CO+C ₂ H ₂	5.00E+13	0.0	0.0
148. CH ₂ +O ₂ <=>OH+H+CO	5.00E+12	0.0	1500.0
149. CH ₂ +CH ₄ <=>2CH ₃	2.46E+06	2.0	8270.0

150.	$\text{CH}_2+\text{CO}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CO}(+\text{M})$	8.10E+11	0.5	4510.0
151.	$\text{CH}_2+\text{HCCO}\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$	3.00E+13	0.0	0.0
152.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{AR}\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{AR}$	9.00E+12	0.0	600.0
153.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{OH}+\text{CO}$	2.80E+13	0.0	0.0
154.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.20E+13	0.0	0.0
155.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{H}$	7.00E+13	0.0	0.0
156.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	4.82E+17	-1.2	1145.0
157.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0.0	0.0
158.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CH}_3\rightleftharpoons\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4$	1.20E+13	0.0	-570.0
159.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CH}_4\rightleftharpoons 2\text{CH}_3$	1.60E+13	0.0	-570.0
160.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{CO}$	9.00E+12	0.0	0.0
161.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{CH}_2+\text{CO}_2$	7.00E+12	0.0	0.0
162.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}_2\rightleftharpoons\text{CO}+\text{CH}_2\text{O}$	1.40E+13	0.0	0.0
163.	$\text{CH}_2(\text{S})+\text{C}_2\text{H}_6\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_5$	4.00E+13	0.0	-550.0
164.	$\text{CH}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CH}_3\text{O}$	3.56E+13	0.0	30480.0
165.	$\text{CH}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	2.31E+12	0.0	20315.0
166.	$\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{CH}_4$	2.45E+04	2.5	5180.0
167.	$\text{CH}_3+\text{HCO}\rightleftharpoons\text{CH}_4+\text{CO}$	2.65E+13	0.0	0.0
168.	$\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{OH}\rightleftharpoons\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_4$	1.00E+07	1.5	9940.0
169.	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_4$	2.27E+05	2.0	9200.0
170.	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_6\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_4$	6.14E+06	1.7	10450.0
171.	$\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{H}+\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.50E+18	-1.0	17000.0
172.	$\text{HCO}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{CO}$	1.34E+13	0.0	400.0
173.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{CH}_2\text{O}$	1.80E+13	0.0	900.0
174.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{CH}_2\text{O}$	4.28E-13	7.6	-3530.0
175.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CO}$	1.00E+13	0.0	-755.0
176.	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\rightleftharpoons\text{H}+\text{C}_2\text{H}_2$	5.68E+10	0.9	1993.0
177.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CH}_2\text{O}$	4.58E+16	-1.4	1015.0
178.	$\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})\rightleftharpoons\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$	8.00E+12	0.4	86770.0
179.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	8.40E+11	0.0	3875.0
180.	$\text{HCCO}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{OH}+2\text{CO}$	3.20E+12	0.0	854.0
181.	$2\text{HCCO}\rightleftharpoons 2\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_2$	1.00E+13	0.0	0.0
182.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_2\text{CHO}$	6.70E+06	1.8	220.0
183.	$\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\rightleftharpoons\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}$	1.10E+14	0.0	0.0
184.	$\text{CH}+\text{H}_2(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_3(+\text{M})$	1.97E+12	0.4	-370.0
185.	$\text{CH}_2+\text{O}_2\rightleftharpoons 2\text{H}+\text{CO}_2$	5.80E+12	0.0	1500.0
186.	$\text{CH}_2+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	2.40E+12	0.0	1500.0
187.	$\text{CH}_2+\text{CH}_2\rightleftharpoons 2\text{H}+\text{C}_2\text{H}_2$	2.00E+14	0.0	10989.0

188. $\text{CH}_2(\text{S})+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{CH}_2\text{O}$	6.82E+10	0.2	-935.0
189. $\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{O}+\text{CH}_2\text{CHO}$	3.03E+11	0.3	11.0
190. $\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{HO}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	1.34E+06	1.6	-384.0
191. $\text{O}+\text{CH}_3\text{CHO}\rightleftharpoons\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}$	2.92E+12	0.0	1808.0
192. $\text{O}+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{OH}+\text{CH}_3+\text{CO}$	2.92E+12	0.0	1808.0
193. $\text{O}_2+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{HO}_2+\text{CH}_3+\text{CO}$	3.01E+13	0.0	39150.0
194. $\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}_2$	2.05E+09	1.2	2405.0
195. $\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{CH}_3+\text{H}_2+\text{CO}$	2.05E+09	1.2	2405.0
196. $\text{OH}+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$	2.34E+10	0.7	-1113.0
197. $\text{HO}_2+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{CO}$	3.01E+12	0.0	11923.0
198. $\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{CHO}=\text{CH}_3+\text{CH}_4+\text{CO}$	2.72E+06	1.8	5920.0
199. $\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}(+\text{M})\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CHO}(+\text{M})$	4.86E+11	0.4	-1755.0
200. $\text{O}+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{H}+\text{CH}_2+\text{CO}_2$	1.50E+14	0.0	0.0
201. $\text{O}_2+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{OH}+\text{CO}+\text{CH}_2\text{O}$	1.81E+10	0.0	0.0
202. $\text{O}_2+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{OH}+2\text{HCO}$	2.35E+10	0.0	0.0
203. $\text{H}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_3+\text{HCO}$	2.20E+13	0.0	0.0
204. $\text{H}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2$	1.10E+13	0.0	0.0
205. $\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.20E+13	0.0	0.0
206. $\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CH}_2\text{OH}$	3.01E+13	0.0	0.0



参考文献

- [1] T. Bentz, F. Striebel and a. M. Olzmann, *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 6120-6124, 2008.
- [2] K. Yasunaga, S. Kubo, H. Hoshikawa, T. Kamesawa and Y. Hidaka, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, p. 73, 2008.
- [3] C. Vinckler and W. Debruyne, *J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 2057-2062, 1979.
- [4] U. Bley, F. Temps, H. G. Wagner and M. B. B. Wolf, *Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 1043-1047, 1992.
- [5] D. C. Darwin, A. T. Young, H. S. Johnston and C. B. Moore, *J. Phys.*, vol. 93, pp. 1074-1078, 1989.
- [6] C. Dombrowsky, S. M. Hwang, M. Rohrig and H. B. Wagner, *Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 194-198, 1992.
- [7] C. Dombrowsky and H. G. B. B. Wagner, *Phys. Chem.*, vol. 96, pp. 1048-1056, 1992.
- [8] P.-F. Lee, H. Matsui, W.-Y. Chen and a. N.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, pp. 9245-9254, 2012.
- [9] F. O. Rice and K. F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, p. 284, 1934.
- [10] 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*, vol. 34, p. 757, 2005.
- [11] K. S. Gupte, J. H. Kiefer, R. S. Tranter, S. J. Klippenstein and L. B. Harding, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, pp. 167-174, 2007.
- [12] R. Sivaramakrishnan, J. V. Michael and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 755-764, 2010.
- [13] A. Kirshenbaum and A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, p. 2020, 1956.
- [14] C.-W. Lu, Y.-J. Wu, Y.-P. Lee, R. S. Zhu and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, p. 11020, 2003.
- [15] K. Bhaskaran and P. Roth, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 28, pp. 151-192, 2002.
- [16] M. Koshi, M. Yoshimura, K. Fukuda and H. Matsui, *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 8703, 1990.

- [17] C.-C. Hsiao, Y.-P. Lee, N.-S. Wang, J. H. Wang and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 10231, 2002.
- [18] A. Volz and D. Kley, *Journal of Atmospheric Chemistry*, pp. 345-357, 1985.
- [19] S. G. Tilford and J. D. Simmons, *J. Phys. Chem.*, vol. 1, pp. 147-187, 1972.
- [20] H.-J. Mick, M. Burmeister and P. Roth, *AIAA J.*, vol. 31, pp. 671 - 676, 1993.
- [21] B. Chen, M. Huang, H. Su and F. Kong, *ACTA. Physico. Chemica. Sinica.*, vol. 16, p. 869, 2000.
- [22] L. B. Harding, Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, pp. 765-777, 2010.
- [23] Guy Brasseur and Susan Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Second edition, p. 145, 1986.
- [24] <http://bauschka.wordpress.com/>
- [25] 周勝隆,利用衝擊波管研究 $O(^3P) + CH_3OH$ 高溫的反應速率常數及反應機制, 2004
- [26] 許鼎緯,利用衝擊波管研究甲醇高溫熱解的反應速率常數及其反應機制, 2010
- [27] 李佩芳,利用衝擊波管研究三重態亞甲基與氫氣和氧氣的高溫反應動力學, 2011

