

國立交通大學
應用化學系分子科學碩士班
碩士論文

利用間質隔離法研究 CH_3O 分子在 $p\text{-H}_2$ 間
質中的紅外吸收光譜

研究生：周煒得 (Wei-Te Chou)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

利用間質隔離法研究 CH_3O 分子在 $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收
光譜

**Infrared absorption of CH_3O observed upon irradiation of
 CH_3ONO in $p\text{-H}_2$ matrix**

研究生：周煒得 Student：Wei-Te Chou

指導教授：李遠鵬 Advisor：Yuan-Pern Lee

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

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

June 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇二年六月

摘要

此研究利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀(FTIR)研究 CH_3ONO 在 *para*- H_2 (*p*- H_2) 間質中之光解產生 CH_3O 。利用 *p*- H_2 間質的微弱晶格效應，以 355 nm 光解 CH_3ONO 產生 CH_3O 自由基，觀察到位於 689.3/694.6、945.9/951.7、1041.8、1224.7、1235.5、1347.7、1365.4、1427.5、1519.5、1522.3 cm^{-1} 的 CH_3O 紅外吸收譜線，其中各振動模分別指認為電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{3/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 、電子態 $E_{3/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{1/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 及電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_5 。以 355nm 光解 CD_3ONO 產生 CD_3O 自由基觀察到位於 728.4/731.4、910.9、916.2、973.7、1037.2 及 1185.0 cm^{-1} 的 CD_3O 紅外吸收譜線。其中各振動模分別為電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 及電子態 $E_{1/2} a_2$ 或 e 對稱性的 ν_5 。吸收譜線的指認係由比較實驗結果及 Sibert III 研究組計算預測之 IR 譜線位置及紅外吸收強度、以及與先前實驗組所得譜線位置比較後所得。

內容

第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	12
第二章 實驗原理.....	14
2-1 間質隔離法 Matrix isolation system.....	14
2-1-1 間質隔離法原理.....	14
2-1-2 光譜的間質效應.....	16
2-1-3 間質的選擇.....	18
2-2 間質隔離法的新進展：以仲氫 (<i>para</i> -hydrogen) 為間質.....	20
2-2-1 <i>p</i> -H ₂ 的基本性質.....	20
2-2-2 <i>p</i> -H ₂ 的發展.....	22
2-2-3 <i>p</i> -H ₂ 的製備與保存.....	25
2-2-4 <i>p</i> -H ₂ 的特性.....	27
2-2-6 <i>p</i> -H ₂ 作為間質的優點.....	29
2-3 霍氏轉換紅外光譜儀.....	30
2-3-1 麥克森干涉儀基本原理.....	31
2-3-2 霍氏轉換紅外光譜儀裝置.....	35
2-3-3 霍氏轉換紅外光譜儀之優點.....	36
參考文獻.....	51
第三章 實驗裝置與步驟.....	53
3-1 實驗裝置.....	53
3-1-1 真空系統.....	53
3-1-2 低溫系統.....	54
3-1-3 <i>p</i> -H ₂ 轉換系統.....	55
3-1-4 偵測系統.....	55
3-1-5 光解光源.....	56

3-2 實驗步驟.....	56
3-2-1 樣品合成	56
3-2-2 間質樣品製備	58
3-2-3 樣品沉積	59
3-2-4 樣品光解	59
參考文獻.....	62
第四章 結果與討論.....	63
4-1 甲氧基的光譜性質.....	63
4-2 CH ₃ ONO 之光解	65
4-3 CH ₃ ONO/ <i>p</i> -H ₂ 間質中光解前後的紅外吸收光譜	67
4-4 CD ₃ ONO 在 <i>p</i> -H ₂ 間質中的光解前後的紅外吸收光譜	70
4-5 過去相關研究之參考文獻.....	73
4-6 指派物種 A 為 CH ₃ O 的分析及討論	74
4-7 反應機制.....	81
4-8 結論.....	84
參考文獻.....	109

第一章 緒論

甲氧基 (methoxy radical, CH_3O) 在大氣光化學反應[1]和碳氫化合物的燃燒反應與氧化過程[2]中是個重要的中間體，它亦可能存在於星際太空中[3]。此外甲氧基在分子結構的研究上，由於 Jahn-Teller 作用與自旋軌域作用的交互影響是相當具代表性的，使得甲氧基成為廣泛研究的重要課題[4]。因甲氧基的分子結構為 C_{3v} 對稱群，且具簡併態的 2E 電子基態。甲氧基的六個振動模如圖 1-1 所示。其電子態會受三個非全對稱振動模 (non-totally symmetric vibrational mode; ν_4 、 ν_5 、 ν_6) 運動之影響，產生楊-泰勒效應，使甲氧基分子結構扭曲成為 C_s 對稱群，破壞其 C_{3v} 的對稱性，加上氧原子上未配對電子所造成的自旋軌域分裂，因而造成 2E 電子態振轉能階的分裂，使其光譜極為複雜。

在甲氧基光譜學的研究上，已有數個實驗組利用雷射誘發螢光法研究甲氧基在電子激態 (A^2A_1) 的振動譜線及 $A-X$ 的躍遷原點 [5][6]。而甲氧基的轉動常數及自旋軌域的分裂常數也已被利用數種實驗技術所得到，包括微波吸收光譜法 (microwave absorption spectrum)[7]，LMR (laser magnetic resonance)[8] 及轉動解析的雷射誘發螢光法 (rotationally resolved LIF)[9]。而本次實驗欲觀測的甲氧基

在電子基態(X^2E)的振動譜線，最早是 Hunziker 實驗組[10]在 1970 年光解 $HCOOCH_3$ 產生 CH_3O 並偵測其紫外吸收光譜，根據光譜裡熱譜帶的吸收譜線，進而得到 ν_3 的吸收譜線位置。接著陸續有其他實驗組利用放光光譜(emission spectrum)[11-12]及雷射誘發螢光(laser-induced fluorescence)[13-15]觀測 CH_3O 的振動譜線，但都僅觀測到片段的振動譜線。直到 Miller 實驗組[5]利用脈衝分子射束和雷射誘發螢光技術的結合，才觀測到較為完整的振動能階。而本實驗室江素玉學姊[16]有鑑於氣態甲氧基光譜易存在熱譜帶(hot band)常誤導光譜的確認，因此利用間質隔離法，以中壓汞燈光解 CH_3ONO 產生甲氧基，將甲氧基冷凍在固態氫結晶中，取得其雷射誘發螢光光譜，實驗結果所指認的振動譜線與 Miller 實驗組的結果一致。本實驗室李英裕學長認為 Miller 的譜線存在些許的疑點，包括 ν_2 譜線的位置，與類似結構分子($CH_3F:CH_3Cl$ 與 $CH_3O:CH_3S$)的比例不符，以及自旋軌域分裂數值有大幅變動($68-100\text{ cm}^{-1}$)的現象，因為利用脈衝分子射束和雷射誘發螢光技術進行實驗，依據碳-13 的同位素效應配合 Franck – Condon factor 的理論計算結果，修正了基態振動頻率 ν_2 及 ν_5 的認定[6]。其後是 Temps 實驗組[17]利用 SEP (stimulated emission pumping)技術所獲得 CH_3O 之振動能階，其結果也是目前研究組獲得 CH_3O 的振動頻率最為完整的實驗組，觀測到大部分因自旋軌域分裂

的振動譜線。先前各實驗組的觀測結果列在表 1-1 中比較。

甲氧基的紅外吸收光譜的研究上，目前僅有 Curl 實驗組[19]，利用 jet-cooled 技術產生極低溫的 CH_3ONO ，再利用紫外光雷射光解 CH_3ONO ，產生甲氧基分子，搭配紅外光譜儀偵測其紅外吸收光譜，但由於偵測光源為紅外雷射，限制了偵測光源的範圍僅為 $3003-2756\text{ cm}^{-1}$ 。Curl 實驗組的觀測結果僅指派了吸收譜線位於 2885 cm^{-1} 為 C-H 不對稱伸張振動模(ν_4)。而 Curl 在文獻中也提到觀測到的其它吸收譜線，可能為較低波數的振動模的泛頻或者是 combination band。目前仍然尚未有其他實驗組觀測到其他光區的紅外吸收譜線。

在理論計算研究方面，有許多研究組利用不同的方法對甲氧基進行計算，在甲氧基的結構方面有 Boggs 研究組[20]利用 EOMIP (equation-of-motion coupled-cluster)方法，搭配 aug-cc-pVTZ 作為基底函數，得到受楊-泰勒效應所導致的結構扭曲，及扭曲前的結構。比較兩種結構的位能，得知甲氧基因楊-泰勒效應所獲得的穩定能量約為 270 cm^{-1} 。

他們並以 EOMIP 方法搭配多重結構在類簡併態的二次微擾理論 (multi-configuration quasi-degenerate second perturbation theory)研究在電子基態 (X^2E)上的楊-泰勒效應及自旋軌域耦合對振動頻率的影響

[21]，其結果如表 1-1 所示。Shao 與 Mo 實驗組[22]利用 ab initio UCCSD(T)-F12a 搭配 cc-pVQ(T)Z-F12a 作為基底函數獲得絕熱勢能面(adiabatic potential energy surfaces)進而得到 CH₃O 的基態振動頻率值，其結果如表 1-1 所示。Sibert III 研究組[23]利用 CCSD(T)方法搭配 cc-pVTZ 基底函數算出 quartic potential energy force field 及四極矩(quadratic dipole moment)進而求得電子基態的振動頻率，計算中考慮了楊-泰勒(Jahn-Teller)效應及費米耦合(Fermi coupling)，在漢米爾頓(Hamiltonian)算符內，加入楊-泰勒及費米耦合的貢獻項，得到其貢獻項與簡諧頻率的關係圖，利用其關係圖與觀測到的振動的頻率值比較，對 coupling constant 作 fitting 使其得到最大的吻合，其結果與實驗值的比較如表 1-1 所示。可知 Sibert III 研究組計算所得的結果與實驗結果較為相近。

有關 CH₃O 的反應途徑的理論研究上，Walch 研究組[24]利用 CASSCF (complete active space self-consistent)方法搭配 CCI (contracted configuration-interaction)得到甲氧基異構化成 CH₂OH 的反應能障，為 30 kcal mol⁻¹，而 H 原子加上甲醛反應成甲氧基的反應能障為 6 kcal mol⁻¹。而 Lin 研究組[25]利用 MRCI (multi-reference configuration interaction)方法也得到 H 原子加上甲醛反應成甲氧基的反應能障為 8 kcal mol⁻¹，並且得到甲氧基裂解成甲醛加上 H 原子的

反應能障，為 26 kcal mol^{-1} 。而在實驗上，Temps 實驗組[26]利用 SEP 技術，能將甲氧基激發至特定激發態，因此可得甲氧基裂解實驗位能圖，如圖 1-3 所示。從圖 1-3 可得知甲氧基裂解成甲醛和 H 原子的反應能障為 24 kcal mol^{-1} ，甲氧基異構化成 CH_2OH 的反應能障約為 $29 - 34 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。其結果與 Walch 研究組及 Lin 研究組的結果相當接近。

依據 Jackels 研究組[27]以理論計算推測，甲氧基的 A^2A_1 電子態可能和附近的三個分解電子態 (dissociative electronic state) 4A_2 、 2A_2 、 2E 的位能面相交叉，而有預分解 (predissociation) 現象。Neumark 實驗組[18]利用 PTS (photofragment translational spectroscopy) 證實此現象，得到在甲氧基第一激態 (2A_1) 上 CH_3 搖擺振動模 (CH_3 Rocking, ν_6) 的六倍頻時，約高於基態 35419 cm^{-1} ，為預分解的起始位置。

為了觀測到 CH_3O 的振動模的吸收，本研究利用 $p\text{-H}_2$ 間質隔離法來進行此研究。間質隔離法的優點之一，為不穩定分子可被固定在低溫晶格中，不易進行反應，而且樣品能夠長時間累積，以達足夠吸收強度，對於吸收強度較弱之振動模式可有較佳的觀測結果。在間質中，大部份待測分子會被固定於間質中無法轉動，因此在光譜中觀測到的大多是不含轉動只有振動吸收之狹窄單峰。再者，在低溫下待測分子

大多分佈於振動基態，而不受熱譜帶干擾，因此，上述之優點可大幅減少前驅物和欲觀測之自由基之間的譜線重疊。然而，惰性間質之晶格效應常阻礙光解後分子碎片逸出晶格形成間質隔離的自由基。一般來說光解後所產生的分子碎片所獲得之動能不足以克服晶格對其之束縛能，因此會留在原晶格中並和其它分子碎片互相反應，而產生原來之前驅物或其結構異構物或其他產物。

近年來以 $p\text{-H}_2$ 量子固體作為間質之研究日漸增加，利用其微弱晶格效應逐漸發展出一些新的應用。在 $p\text{-H}_2$ 間質中，因晶格束縛能較小，光解產物有較大機會逸出柔軟晶格並穩定的保存於間質中，有利於研究光解後所產生的自由基 [28-30]。Shida 等人[31,32]利用 UV 光源照射 $p\text{-H}_2$ 中的 CH_3I 並觀測到 CH_3 、 CH_4 及 C_2H_6 的紅外吸收；他們也同樣利用 UV 光源照射 $p\text{-H}_2$ 中的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 並觀測到 C_2H_5 、 CH_4 及 C_2H_6 的紅外吸收[33]。Anderson 實驗組 [34]以 355 nm 雷射光光解 $p\text{-H}_2$ 間質中的 Cl_2 ，並成功觀測到光解後隔離於間質中的 Cl 原子位於 943.8 cm^{-1} 的電子自旋軌域躍遷 (spin-orbital transition) $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$ 譜線。本實驗室 Bahou 及 Lee[35]利用不同光源光解 $p\text{-H}_2$ 中的 CH_3SH 、 CH_3SCH_3 及 CH_3SSCH_3 並觀測到 CH_3S 的紅外吸收。由於晶格效應的減小，研究上亦可利用光解產生的自由基或原子進行雙分子方面的反應。本實驗室利用 UV 光源光解 Cl_2 產生 Cl 原子，再和 CS_2 或

CH_2CHCH_3 反應形成 CISCS [36] 或 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ [37] 自由基。因此，本研究預期光解在 $p\text{-H}_2$ 間質中的 CH_3ONO 產生 CH_3O 及 NO 並希望對 CH_3O 之紅外吸收光譜有一完整的觀測。同時也利用氘 (D) 同位素取代實驗作進一步對 IR 譜線的指認，並對其可能的反應途徑加以研究分析。



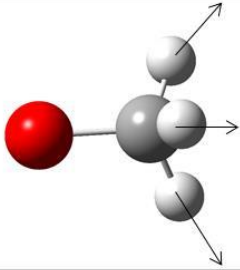
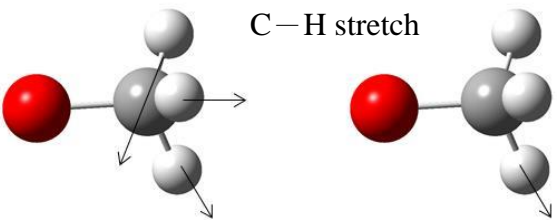
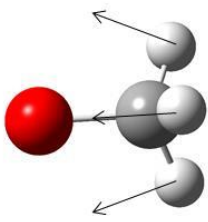
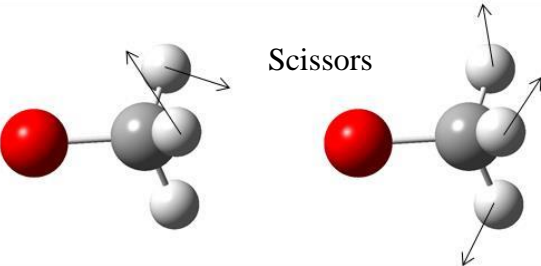
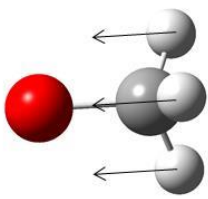
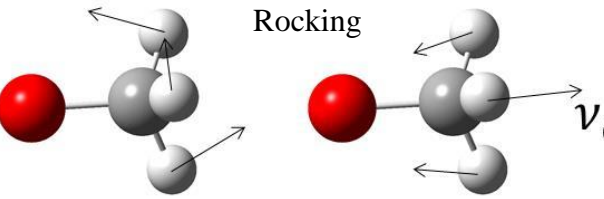
非簡併振動模	簡併振動模
 <p>C-H stretch ν_1</p>	 <p>C-H stretch ν_4</p>
 <p>Umbrella ν_2</p>	 <p>Scissors ν_5</p>
 <p>C-O stretch ν_3</p>	 <p>Rocking ν_6</p>

圖 1-1 CH_3O 的六個振動模。圖中的箭號方向代表以 B3LYP 搭配 aug-cc-pvtz 方法計算所觀測之振動時原子移動之向量。

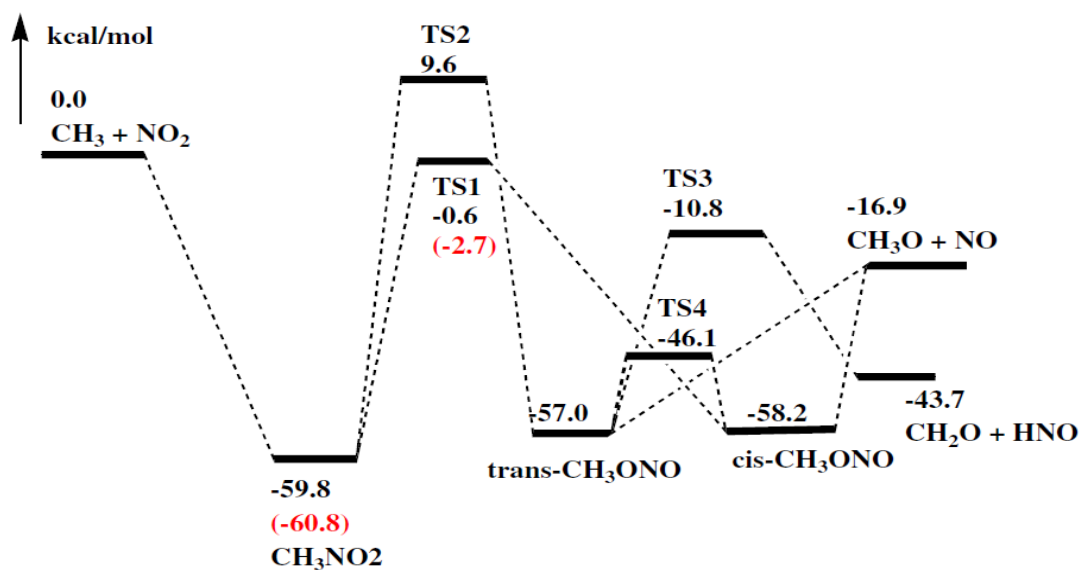
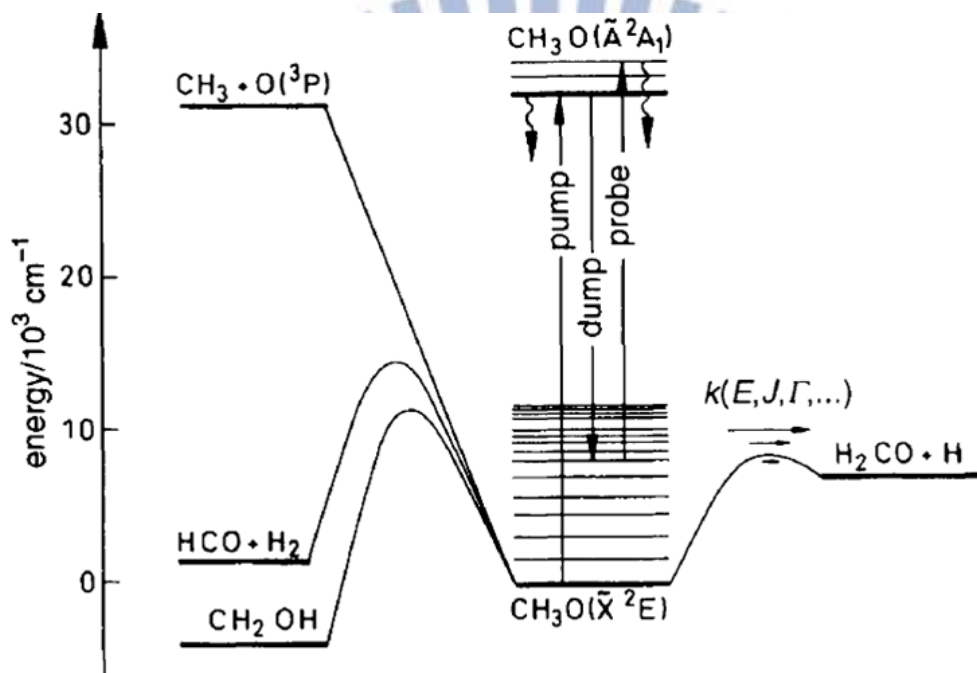


圖 1-2 Lin 研究組以利用 UCCSD (T)/CBS 方法，所得到的 CH_3NO_2 裂解位能圖，TS1 及 CH_3NO_2 括號內的值為以 CASPT3(8,8)/6-311+G(3df,2p)//CASSCF(8,8)/6-311+G(d)方法所得。[25]



Energy diagram of the CH_3O system and experimental approach

圖 1-3 Temps 實驗組利用 SEP 技術所獲得的甲氧基裂解位能圖。[26]

表 1-1 先前研究組利用實驗以及理論計算所得 CH₃O 基態振動態之頻率比較表(單位:cm⁻¹)。

State	Experimental				Theoretical		
	LIF	LIF	Ar	SEP	Fitting	EOMIP	APES
1 ₁ ⁻	2986		2840				2781
1 ₁ ⁺	2937						2822
2 ₁ ⁻	1360	1371	1362	1365	1373	1445	1382
2 ₁ ⁺	1428	1418		1413	1415	1489	1430
3 ₁ ⁻	1047	1047	1047	1043	1045	1112	1046
3 ₁ ⁺	1110	1111		1107	1107	1182	1110
4 ₁ ⁻				2808			
4 ₁ ⁺	2806	2930	2774	2868			
4 ₁ ⁻				2888			
4 ₁ ⁺							
5 ₁ ⁻				1344	1344	1443	1384
5 ₁ ⁺				1433	1433	1511	1465
5 ₁ ⁻	1519	1521	1487	1517	1516	1571	1533
5 ₁ ⁺				1523	1521	1581	1547
6 ₁ ⁻	685	685	653	682	685	756	718
6 ₁ ⁺				944	946	1189	969
6 ₁ ⁻				1224	1221	1327	1244
6 ₁ ⁺	1230			1232	1233	1341	1254
Ref.	[5]	[6]	[16]	[17]	[23]	[21]	[22]

參考文獻

1. Veronique Daele, Gerard Laverdet, Georges Le Bras, and G. Poulet, *J. Phys. Chem.* **99**, 1470 (1995).
2. G. Patnaik and K. Kailasanath, *Combust. Sci. Technol.* **131**, 39 (1998).
3. F. Allard, P. H. Hauschildt, D. R. Alexander, A. Tamanai and A. Schweitzer, *Astrophys. J.* **556**, 357 (2001).
4. F. Temps, "Intramolecular Dynamics and State Specific Unimolecular Dissociation of CH₃O (X²E)", *Molecular Dynamics and Spectroscopy by Stimulated Emission Pumping*, Eds. H. L. Dai, und R. W. Field, World Scientific, Singapore, 1995, pp. 375, invited paper.
5. S. C. Foster, P. Misra, and T. Miller, *J. Phys. Chem.* **92**, 5914 (1988).
6. Y.-Y. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **99**, 9465 (1993).
7. Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **81**, 122 (1984).
8. D. K. Russell, and H. E. Radford, *J. Chem. Phys.* **72**, 2750 (1980).
9. S. C. Foster, P. Misra, and T. Miller, *J. Phys. Chem.* **93**, 2266 (1989).
10. H. R. Wendt, and H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.* **71**, 5202 (1979).
11. S. D. Brossard, P. G. Carrick, E. L. Chappell, S. C. Hulegaard, and P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.* **84**, 2459 (1986).
12. M. Sutoh, N. Washida, H. Akimoto, M. Nakamura, and M. Okuda, *J. Chem. Phys.* **73**, 591 (1980).
13. P. G. Carrick, S. D. Brossard, and P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.* **83**, 1995 (1985).
14. T. Ebata, H. Yanagishita, K. Obi, and I. Tanaka, *Chem. Phys.* **69**, 27 (1982).
15. K. Fuke, K. Ozawa, and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 119 (1986).
16. S.-Y. Chiang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **90**, 81 (1989).
17. F. Temps, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **4**, 375 (1995).
18. D. L. Osborn, D. J. Leahy, E. M. Ross, and D.M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 484 (1995).
19. J. X. Han, S. M. Hu, H. B. Chen, Y. Utkin, J. M. Brown, and R. F. Curl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3725 (2007).
20. A. V. Marenich, and J. E. Boggs, *J. Mol. Stru.* **780-781**, 163 (2006).
21. A. V. Marenich, and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **122**, 024308 (2005).
22. Z. Shao, and Y. Mo, *J. Chem. Phys.* **138**, 244309 (2013).
23. J. Nagesh, and E. L. Sibert III, *J. Phys. Chem. A* **116**, 3846 (2012).

24. R. Guadagnini, G. C. Schatz, and S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **98**, 4 (1993).
25. R.S. Zhu, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **93**, 11 (1989).
26. S. Dertinger, A. Geers, J. Kappert, F. Temps, and J. Wiebrecht, *Faraday Discuss.* **102**, 31 (1995).
27. C. F. Jackels, *J. Chem. Phys.* **76**, 505 (1982)
28. Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **39**, 503 (1992).
29. Y.-P. Lee, *J. Chin Chem. Soc. (Taipei)* **52**, 641 (2005).
30. M. Bahou, C.-W. Huang, Y.-L. Huang, J. Glatthaar, and Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **57**, 771 (2010).
31. T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
32. M. Fushitani, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
33. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem. A* **101**, 522 (1997).
34. P. L. Raston, and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **126**, 021106 (2007).
35. M. Bahou, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **133**, 164316 (2010).
36. C.-W. Huang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **132**, 164303 (2010).
37. J. Amicangelo, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2956 (2010).

第二章 實驗原理

2-1 間質隔離法 Matrix isolation system

間質隔離法是由 Porter 實驗組[1]及 Pimentel 實驗組[2]在 1954 年分別發展出來的一種研究不穩定分子與自由基的技術。其後 Pimentel 與其他實驗組持續發展相關的技術與應用，使得間質隔離法成為研究不穩定分子的重要方法之一。

2-1-1 間質隔離法原理

間質隔離法是將少量的待測分子(稱為客體，guest)與大量的惰性原(分)子(稱為主體，host)在氣態下混和均勻後沉積在低溫的樣品靶(sample target)上，主體因低溫的環境形成穩定的晶格，而客體則被鑲嵌在晶格中。藉由晶格的穩定性可將客體個別隔離在間質主體中，使其無法像在氣態下自由移動，如圖 2-1 所示。又因主體為惰性原(分)子，不易與客體發生反應，故不穩定的分子或活性高的自由基即可長時間的保存在間質中，以利進一步的光譜測定。另外，樣品可以經長時間的沉積以達足夠的吸收強度以供光譜儀測定，而提高訊雜比。而在樣品的使用量上，因為幾乎所有樣品都沉積在樣品靶上，間質隔離

法使用的樣品量遠較氣態實驗少，故可以使用昂貴的化合物或者同位素進行實驗。

在間質中，除了少數的小分子，如 HCl、H₂O、NH₃ 等，大部分的待測分子都會被固定在間質中無法轉動，因此沒有轉動譜線。此外因為分子處於極低溫(3-30 K)狀態，根據波茲曼分布(Boltzmann distribution)原理，待測分子大多分布在最低的振動基態($\nu = 0$)，故主要觀測到的是基頻(fundamental)、泛頻(overtone)和結合吸收帶(combination band)，但不會有熱譜帶(hot band)，因此較氣態的紅外光譜簡化且易於分析。

待測分子處於間質晶格中，經適當的光源光解後可能產生不穩定的分子碎片(photofragment)。若分子碎片所獲得的動能不足以克服晶格對其之束縛能，則光解產物會留在原晶格中，此性質稱為「晶格效應(cage effect)」。產物可經由各種不同的途徑繼續反應，可能形成原來的分子，或其結構異構物(structural isomer)或其他產物。但此性質使得利用光解前驅物產生自由基的方法並不容易，因自由基的高反應性，極易與其他光解碎片反應，如未能適當隔離，不易形成穩定的自由基。但在晶格束縛能較小的仲氫(*p*-H₂)間質中晶格效應就沒那麼顯著，自由基的產生相較傳統的間質則容易許多。

2-1-2 光譜的間質效應

由於間質主體對於待測客體造成的微擾，使待測客體在間質主體中的光譜相較於氣態光譜，仍有些微的差異。這種因間質環境所造成的差異，稱為「間質效應(matrix effect)」。以下討論幾種在光譜學上常見的間質效應：

(1) 間質位移

當待測分子被獨立鑲嵌於晶格中，可能與間質主體作用，使得間質隔離光譜與氣態光譜的吸收頻率有些微之差異，此差異即為「間質位移(matrix shift)」。根據 Jacox[3]比較 230 組雙原子分子在氣態與惰性間質中的振動頻率後，顯示間質的平均位移小於 2%，且隨著不同間質主體造成分子譜線位移大小依序為 $\text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{N}_2$ 。至於間質位移是藍位移(blue shift)或紅位移(red shift)，則視客體與間質主體的作用力對該振動模之影響而定，並無明顯準則。

(2) 多重晶格位置(multiple trapping sites)

根據結晶學理論，惰性氣體在低溫中通常以面心立方(face-centered cubic)的結構形成晶格。Meyer 實驗組[4]提出當以惰性氣體為間質主體時，若含有少量的 O_2 、 N_2 及 CO 等分子，將使得部分面心立方轉換為六方最密堆積(hexagonal close-packed)。Winn[5]在紅外吸收光譜及理論研究中指出，在 Ar 間質中的待測分子會有結晶

格位置(crystal cage site)和非結晶格位置(non-crystalline cluster site or amorphous cluster site)等兩種堆積位置，且形成非最密堆積的結構。因為氣體急速冷卻至固體所得到的非平衡態晶體，會呈現多孔性(porosity)、錯排(dislocation)及空位(vacancy)的現象。通常可藉由回火(anneal)提高間質溫度使晶格重新排列，以形成更穩定的晶格結構。

表 2-1 列出一些鈍氣及 H₂ 的固態晶格參數及游離能[6]。

待測分子鑲嵌於間質主體的方式有許多種。依待測分子相對之大小，可能取代一個或多個主體的位置(substitutional site)、或鑲嵌在四面體或八面體的間隙中(interstitial site)、或因為間質快速冷卻造成非平衡態晶格，而以錯排(dislocation)的方式插入間質晶格中。待測分子在不同晶格位置，所受周遭間質環境的作用亦不同，使得待測分子具有一些微不同能階，其間質光譜因而出現較寬之譜線或多重吸收譜線的現象。此類多重譜線的特徵為其相對強度不隨待測分子的濃度的不同而有顯著的變化，但可能因間質回溫(annealing)數分鐘或者改變沉積條件而改變。

(3)選擇率(selection rule)

因待測分子受到間質環境的微擾(perturbation)，破壞了待測分子波函數的對稱性，使原本在氣態下為禁制(forbidden)的躍遷增加躍遷機率(transition probability)，使得在氣態下不易觀測到的譜線，可在間質

光譜中測得；如 O_2 氣態分子的對稱伸張吸收在紅外光區下是禁制的，但在氧氣間質下卻可觀測到此吸收譜線[7]。

(4) 聚合現象(aggregation)

當待測分子濃度過高或者分子間作用力強時，於氣態中易形成雙體、多體、甚至是團聚體沉積在晶格中，使得間質光譜中出現多重吸收峰，此類譜線可藉由降低樣品濃度而減弱或消除。此外，當間質不夠穩固時，照光給予能量或者提升靶面溫度後，客體經由擴散作用也可能會有聚合現象。

2-1-3 間質的選擇

由於間質隔離法是利用大量惰性氣體當作間質主體來隔離偵測分子，若能選擇適當的間質主體，則可減少主體與客體間的相互作用，有助於光譜的分析。選擇間質主體時須考慮下列幾項因素：

(1) 間質純度：

待測分子與間質主體的混合比例通常在 1：1000 以上，甚至高達 1：10000，當間質主體的純度不夠高(< 99.9%)時，所含的雜質量可能高於待測分子的濃度，如此，不僅會對光譜造成干擾，甚至影響到待測分子的物理性質以及化學性質。

(2) 間質惰性：

為了降低待測分子所受間質主體的干擾，選用的間質主體活性要小，不能與待測分子發生反應。又因間質主體會造成待測分子的譜線位移，故選用微擾較小的分(原)子當作間質主體時，所測得的光譜參數會較近似於氣態下的光譜參數。一般常用的間質主體為惰性氣體，其與待測分子的作用力只存在微弱的凡得瓦力(van der Waals force)。此外，因凡得瓦力與分子大小成正比，故選用質量數較小的惰性氣體做為間質主體，始對於待測分子的干擾降到最低。

(3)間質堅固性

間質晶格的穩固性決定於間質的溫度，一般而言，間質溫度至少需低於其熔點的二分之一，才能抑制擴散現象的發生。表 2-2 列出一般常用間質之擴散溫度、熔點及沸點。

(4)光區透明性

選用的間質主體不能在欲研究的光區內有吸收，否則可能會遮蔽了待測分子的吸收。表 2-3 為常用間質的吸收波長；由表得知，惰性氣體間質主體的吸收波長多落於真空紫外光區，因此對於波長大於 200 nm 以上之光譜範圍並不受影響。

考慮上述四項因素後，傳統上最常用的間質主體為惰性氣體(如：Ne、Ar 和 Kr)或氮氣 (N₂)。在電子態躍遷的研究中，因 Ne 間質對電子態的微擾最小，故常使用 Ne 當作間質主體；在紅外吸收光譜的

研究中，因為 Ar 的擴散溫度為 35 K 較 Ne 的擴散溫度 10 K 高，Ar 的晶格常數較 Ne 的為大，較不會有多重晶格效應，且 Ar 間質對振動頻率的干擾不大，故以 Ar 當間質主體在實驗上較為方便。

但由於傳統上常用的間質主體伴隨著較大的束縛能，使得自由基的產生受限於間質效應，及在傳統間質中觀測到的光譜會受到間質體微擾使得譜線位置位移。 $p\text{-H}_2$ 的間質能減少以上兩種效應的影響，使得間質隔離法的應用更為廣泛。

2-2 間質隔離法的新進展：以仲氫 (*para*-hydrogen) 為間質

近年來，由於低溫技術和致冷技術的進步，使得以凝固點為 14 K 的氫分子(H_2)當作間質的想法得以實現，因此發展出有別於傳統間質隔離法的新技術。利用氫分子 $J=0$ 的 *para*- H_2 ($p\text{-H}_2$) 當作間質，因其量子固體(quantum solid)的特殊性質[8]，而展現出與傳統間質不同的特性。以下介紹以 $p\text{-H}_2$ 當作介質不同於傳統介質的特性。

2-2-1 $p\text{-H}_2$ 的基本性質

完整描述一個分子的波函數需包含電子態、振動、轉動及核自旋波函數。而根據泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)，當分子具

有核自旋不為零的兩個以上原子時，此分子即具有核自旋異構物 (nuclear spin isomers)，而這些異構物的差異就在於核自旋總量子數不同。以氫分子為例，氫原子的核自旋量子數 $I = 1/2$ ，屬於費米子 (fermion)，必須符合 Fermi-Dirac 的統計方式，即粒子交換必須符合反對稱的波函數性質。對具有 $D_{\infty h}$ 對稱性的封閉殼層 (closed-shell) 電子組態之氫分子而言，電子態波函數 Ψ_e 或振動態波函數 Ψ_v 在核粒子交換過程中皆對稱，因此整個波函數的對稱性由轉動波函數 Ψ_r 和核自旋波函數 Ψ_s 來決定。氫分子可能的自旋波函數 Ψ_s 有四種可能，分別為 $\Psi_s(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$ 、 $\beta(1)\beta(2)$ 、 $\alpha(1)\beta(2)$ 、 $\alpha(2)\beta(1)$ ，其中 α 代表自旋態為自旋朝上， β 代表自旋態為自旋朝下，括弧內的數字代表氫原子的編號。但第三項及第四項的波函數違反了泡利原則中相同粒子無法區分的原則。為了決定波函數的對稱性，利用 Slater determinants，將自旋波函數改寫成 $\Psi_s(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$ 、 $\beta(1)\beta(2)$ 、 $[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$ 、 $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$ ，將 $\Psi_s(1,2)$ 改寫成 $\Psi_s(2,1)$ 時發現前三項的波函數與 $\Psi_s(1,2)$ 相同，但第四項為 $-\Psi_s(1,2)$ ，因此可得知前三項為對稱性的波函數，且此對稱性的波函數具有三個簡併態，而第四項為反對稱的波函數。氫分子的轉動波函數經交換運算子 (exchange operator, P_{12}) 運算可表示為 $P_{12}Y_{JM}(\theta, \varphi) = (-1)^J Y_{JM}(\theta, \varphi)$ ，其中 Y_{JM} 為轉動波函數， J 為轉動量子數， θ 和 φ 為三度空間球座標

表示法中的角度。當 J 為奇數時，轉動波函數為反對稱(antisymmetric)，此類波函數就必須對應到對稱性核自旋($I = 1$)，稱為 *ortho*-H₂ (*o*-H₂)；當 J 為偶數時，轉動波函數為對稱(symmetric)，此波函數就必須對應到反對稱核自旋($I = 0$)，稱為 *para*-H₂ (*p*-H₂)。由於對稱性核自旋有三個簡併度(degeneracy 為 3)，而反對稱性核自旋則為非簡併(non-degenerate)，而在室溫下，氫分子在奇數 J 和偶數 J 的轉動佈居數(population)相近，所以 *o*-H₂ 和 *p*-H₂ 的比例約為 3 : 1。當溫度降低時，轉動能階的分佈會往能量低的能階作轉移，但由於對稱性的不同，*o*-H₂ 和 *p*-H₂ 並不易彼此轉換，既使在極低溫下(~3 K)，比例仍維持 3 : 1，並不符合 $J = 0$ 應佔絕大多數的波茲曼分佈的規範。為了產生 *p*-H₂，必須在低溫下使用磁性催化劑促進核自旋轉換，才能使佈居數符合波茲曼分佈將 *o*-H₂ 轉換成能量較低的 *p*-H₂。

2-2-2 *p*-H₂ 的發展

固態 *p*-H₂ 的光譜特殊性質是在八十年代中期由芝加哥大學 Oka 教授實驗組[9]所發現。他們發現 *p*-H₂ 固態晶體在紅外光區下的譜線吸收($\nu = 0 \leftarrow 0, J = 6 \leftarrow 0$)之半高寬(FWHM)窄至 0.006 cm^{-1} ，而在 Raman 光譜的研究中譜線更可達到 0.0003 cm^{-1} [10]，與一般凝態下所測量的光譜半高寬相對窄了許多，因此可推論固態 *p*-H₂ 分子間作用

力極小，適合當作間質使用。但由於氫分子的沸點為 20 K，三相點為 13.6 K，即使在 4.2 K 下仍有很高的蒸氣壓($\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} torr)[11]，因此無法利用一般可冷卻至 10 或 4.5 K 的壓縮機式低溫系統直接做沉積。

日本京都大學 Momose 和 Shida 實驗組[12]發展出以封閉式樣品槽(enclosed-cell)結晶方式將 p -H₂ 作為間質主體。他們利用液氫為冷卻工具，並在銅製腔體兩端的光學鏡片與真空腔體之間，利用導熱性佳的錮(Indium)作為墊片隔絕光學鏡片與真空腔體，其裝置如圖 2-2 所示。實驗時，先把待測分子與 p -H₂ 以小於 100 ppm 的濃度比例預先混合收集於鋁瓶中，再以 300 mmol h⁻¹ 的流速流入溫度保持在 7 K 的銅製腔體，約經過 3 小時沉積可形成一個長 6 cm、寬與高約 3 cm 的長方晶體。待養晶完成後，將溫度降至 5 K 量測光譜。此結晶方式得到之晶體為最穩定的六方最密堆積(hcp)結構，但待測分子對稱性與晶體不同，會受晶體的微擾造成其譜線位移。在結晶過程中，如待測物對 p -H₂ 溶解度低，易形成團聚體，一般雖可將濃度控制在 100 ppm 以下以減少團聚體的產生，卻增加觀測待測分子較微弱的吸收譜線的難度。此外，其密閉結晶樣品槽的設計使得光束受限於特定方向，僅有一個光軸可運用，實驗上並不方便。

在 90 年代中期，美國空軍實驗室 Fajaro 實驗組[13]發展出與傳統

間質隔離法類似的快速沉積法(rapid vapor deposition)。在實驗系統上直接裝置 $p\text{-H}_2$ 轉換系統，於沉積前將 $n\text{-H}_2$ 轉換成 $p\text{-H}_2$ ，並藉由溫度的控制改變其轉換效率，其裝置如圖 2-3 所示。由於轉換溫度需低於 15 K 時，才有良好的轉換效率(可達 99.99%)， $p\text{-H}_2$ 在沉積到金屬靶前會經過預冷的過程，且他們對液氦抽氣使金屬靶溫度可降至 2.2 K，故可以大流量($\sim 200 \text{ mmol h}^{-1}$)直接快速沉積樣品。但由於使用液氦冷卻花費極為昂貴，使得兩種技術皆不像 Ar 為間質的隔離法般被廣泛應用。

由於利用上述兩種技術進行以 $p\text{-H}_2$ 為間質的實驗並不容易，而早期市售封閉循環式三段壓縮系統最低溫僅可達 5 K，因此本實驗室遂發展出脈衝式沉積法[14]。將預先配製完成的待測分子與 $p\text{-H}_2$ 混合氣體由脈衝噴閥噴出至低溫樣品靶沉積。由於噴出的瞬間壓力大於 H_2 在 5 K 下的蒸氣壓(10^{-4} torr)，因此只要維持沉積速率大於揮發速率即可有效的在低溫靶上形成固體。比較此法與 Fajardo 實驗組[15]利用快速沉積法取得 CH_4 在 $p\text{-H}_2$ 間質中得到的光譜，幾乎完全相同。顯示利用 5 K 封閉循環式三段壓縮系統進行以 $p\text{-H}_2$ 為間質之實驗是可實行的，但缺點為在 5 K 下， H_2 之蒸氣壓約為 $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ ，其間質會慢慢揮發，一般在沉積後只能維持約四小時。由於現今商業化的低溫冷卻系統已能降溫至 3.2 K；在此溫度下 H_2 的蒸氣壓僅有 10^{-10} torr 。

利用使新系統，就可以如同一般間質隔離實驗直接沉積 $p\text{-H}_2$ ，也免除使用液氫所需的昂貴花費。此外相較於液氫充填後只能維持數日，此方法產生的間質能維持數週甚至數月以上，可從事長時間之實驗。

2-2-3 $p\text{-H}_2$ 的製備與保存

即使在極低溫的環境下，若無磁作用力幫助核自旋反轉，位於 $J=1$ 的 $o\text{-H}_2$ 並無法緩弛到 $J=0$ 的 $p\text{-H}_2$ 。因此，若要得到高純度的 $p\text{-H}_2$ 則需在低溫下將 $o\text{-H}_2$ 通過磁性催化劑促使核自旋反轉，其轉換效率決定於 $o\text{-H}_2$ 對催化劑的吸附效率以及轉換時催化劑的溫度。Fajardo 實驗組[16]曾在不同溫度下作 $p\text{-H}_2$ 轉換，並計算 H_2 的 $Q_1(0)$ 與 $Q_1(0) + S_0(1)$ 的吸收譜線面積比，求得 $o\text{-H}_2$ 與 $p\text{-H}_2$ 的比例，如圖 2-4 所示。當轉換溫度為 15 K 時， $o\text{-H}_2$ 約有 0.01 %，隨著轉換溫度提高， $o\text{-H}_2$ 的濃度也逐漸上升。在 37 K 時， $o\text{-H}_2$ 的濃度已高達 8 %。由於氫分子 $J=1$ 與 $J=0$ 的能階差為 117.9 cm^{-1} ，根據波茲曼分佈，在 37 K 時其分佈比例應為 0.01 : 1，即 $o\text{-H}_2$ 的濃度應為 1 %，這顯示轉換效率不僅與溫度有關，也與 $o\text{-H}_2$ 吸附在催化劑及吸附的效率有關，並非僅由波茲曼分佈決定兩能態的比例。目前文獻發表過三種磁性催化劑，第一種為 APACHI [17]，由順磁性的鎳包覆特殊矽膠所組成，其有效催化面積大，具有良好的轉換效率；第二種為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [18]，為本實

驗室先前所使用的催化劑；第三種為 Fe_2O_3 ，其表面積較大且粒子大小相同，具有良好的轉換效率，是目前本實驗室所使用的。

在製備 $p\text{-H}_2$ 前，必須將催化劑作前處理。本實驗室利用 1/8" 的銅管，填充約 3 g 的 Fe_2O_3 ，並在催化劑前後兩端填入玻璃棉，防止在轉換時催化劑被高壓的 H_2 氣體帶出。將銅管纏繞在直徑為 2 cm、高 3 cm 之導熱效果佳的無氧銅(oxygen free high conductivity copper, OFHC，為氧原子含量在 0.003 % 以內的純銅)圓柱體上。利用銅片包覆銅管及圓柱體，減少圓柱體與銅管間之空隙，增加溫度傳導效果。然後利用螺絲及墊片將圓柱體固定於冷卻頭上，且在墊片及圓柱體間、圓柱體和冷凝頭間，分別塞入導熱性佳的鈦作為墊片，以提高熱傳導效果。此外，將連接 H_2 進氣口端的銅管設置於低溫系統的冷凝頭尾端，而將出氣口設於靠近低溫系統冷凝頭的地方，可確保出氣口位於冷凝頭之最低溫的部位。裝填催化劑後，將加熱帶纏繞至銅管及圓柱體上，以 160 °C 的溫度烘烤活化磁性催化劑三天並抽真空去除水分後，以高純度的 H_2 (99.9999 %) 氣體流過催化劑 8 小時，再流入 Ne 氣體約 8 小時用以除去吸附在催化劑上的水氣與空氣。因為催化劑上若吸附過多的水氣與雜質則會降低轉換效率。

圖 2-5 為 $J=1$ 的 $o\text{-H}_2$ 與 $J=0$ 的 $p\text{-H}_2$ 波茲曼分佈和溫度的關係圖，由此可知，製備高純度的 $p\text{-H}_2$ 需要將催化劑溫度維持在 15 K 以下。

但圖 2-6 顯示在 15 K 時 H_2 的飽和蒸汽壓只有 100 torr，即轉換後的 $p-H_2$ 無法以高壓的方式儲存在鋁製氣體收集瓶中。故本實驗室將轉換器的出口端直接導入間質隔離系統，將轉換得到的 $p-H_2$ 直接沉積於低溫靶面，因此銅腔體的壓力可保持在 H_2 在該溫度下之飽和蒸汽壓。

$p-H_2$ 如接觸磁性物質會逐漸轉換成 $o-H_2$ ，所以轉換後的 $p-H_2$ 須儘量避免接觸不鏽鋼或鐵磁性物質。 $p-H_2$ 轉換系統間的管路也儘量以銅管連接，必要時可使用鋁、銅或玻璃製的收集瓶儲存，但儲存容器內的鐵磁性雜質含量須減至最低，避免催化 $p-H_2$ 轉變為 $o-H_2$ 。

2-2-4 $p-H_2$ 的特性

(1) 低溫下僅佔據一個轉動能態

氫分子的轉動常數為 59.3 cm^{-1} ， $J = 0$ 至 $J = 2$ 的能階差為 354.4 cm^{-1} (4.3 kJ mol^{-1}) [8]，在 4 K 時， $J = 2$ 能階之佈居數小於 1.5×10^{-55} 。因此， $p-H_2$ 在低溫下形成固體後，轉動量子數幾乎全部分佈在 $J = 0$ 。此外， $J = 1$ 至 $J = 3$ 的能階差為 587.1 cm^{-1} (7.05 kJ mol^{-1})。因此在低溫下，幾乎全部的 $p-H_2$ 和 $o-H_2$ 的佈居數分別在為 $J = 0$ 和 $J = 1$ 的能態。

(2) 球形的電荷分佈對稱性質

$p\text{-H}_2$ ($v=0, J=0$)的電荷分佈為球形對稱，形成固體晶格時， $p\text{-H}_2$ 圍繞在待測分子之緊鄰周圍，其作用力因方向不同相互抵銷，因此分子間沒有任何多重偶極矩作用力，僅有微弱的分散作用力(dispersion force)[15]。

(3)固態氫分子幾乎能自由轉動

氫分子固體間的作用力為 long-range dispersion，因此氫分子形成固體後依然可以自由轉動[19]。Balasubramanian 實驗組[20]指認在實驗中觀察到的 940.0 cm^{-1} 和 1173.5 cm^{-1} 為 $S_0(0) + S_0(1)$ 和 $S_0(1) + S_0(1)$ 之雙重轉動躍遷譜線，及 1167.1 cm^{-1} 和 1619.8 cm^{-1} 為 $U_0(0)$ 和 $U_0(1)$ 之純轉動躍遷譜線。

(4)晶格常數(lattice constant)

原子或分子間形成固體晶格之最小單位晶格(unit cell)間的距離為晶格常數。由於 $p\text{-H}_2$ 分子間的相互作用力很弱，形成固體晶格後，分子間距離大小為 3.78 \AA ，較 Ne 晶格(3.16 \AA)大，而和 Ar 晶格(3.75 \AA)相近。

(5)大幅度的零點運動(zero-point amplitude motion)

由於 $p\text{-H}_2$ 分子間僅存在微弱的分散力，且質量數較一般的鈍氣原子小，因此具有較大的晶格零點振動幅度。比較量子固體(H_2 , D_2)與一般鈍氣固體(Ne, Ar)的方均根位移(root-mean-square amplitude)與晶

格常數的比值， $H_2 = 0.18$ ， $D_2 = 0.14$ ， $Ne = 0.09$ ， $Ar = 0.05$ ，可知 $p\text{-}H_2$ 晶格的零點振動幅度約為晶格常數的 18 % 左右[21]，較其他鈍氣間質大很多，因此可提供間質客體柔軟的環境。

(6)極大的熱導性(thermal conductivity)

高純度的 $p\text{-}H_2$ 結晶體之導熱係數為 $0.72 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [8]，略大於鐵的 $0.68 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，而 Ar 之導熱係數為 $0.04 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [22]，較 $p\text{-}H_2$ 小很多。實驗用的無氧銅導熱係數約為 $4.10 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

2-2-6 $p\text{-}H_2$ 作為間質的優點

(1)待測分子有較大機會在間質中轉動

由於 $p\text{-}H_2$ 有較大的晶格常數及零點振動能，可提供介質客體柔軟的環境，因此鑲嵌在其中的待測分子有較大的機會可轉動[23]。根據 Pauling[24]在 1930 年提出，分子欲在固體晶格中自由轉動須滿足下式：

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_{\max}}{B}} < 1 \quad (2.1)$$

其中 V_{\max} 為分子在固體晶格中轉動時遭遇的能障， B 為分子的轉動常數。若其數值小於 1，分子可在晶格中轉動；反之，則作擺動運動 (libration)。由於 $p\text{-}H_2$ 間質較其它間質柔軟， V_{\max} 相對於其他間質小，待測分子有較大的機會在 $p\text{-}H_2$ 間質中轉動，進而得到分子在 $p\text{-}H_2$ 的轉動資訊。

(2) 譜線寬度小

由於 $p\text{-H}_2$ 間質柔軟性，使得 $p\text{-H}_2$ 分子較易調整到能量最小的位置，因此每個客體在 $p\text{-H}_2$ 間質中環境類似，使得非勻相譜線增寬效應(inhomogeneous line broadening)變小譜線寬度變小。故在 $p\text{-H}_2$ 間質下易取得高解析的紅外吸收光譜，其吸收譜線之半高寬可窄至 0.01 cm^{-1} 。¹⁵

(3) 微弱無晶格效應(diminished cage effect)

鈍氣間質中的待測分子經照光或以其它方式獲得能量分解後，若產物無足夠能量逸出原晶格位置，會再度與晶格中其他光解產物結合，形成原來的分子或是其異構物，不易產生自由基物種。而在 $p\text{-H}_2$ 間質中，因晶格束縛能較小，光解產物有較大機會逸出原晶格位置並穩定的保存於間質中，有利於研究光解後所產生的物種，尤其是不穩定的自由基。

2-3 霍氏轉換紅外光譜儀

西元 1891 年 Michelson[25]發明干涉儀(interferometer)，利用干涉現象及理論推算，將干涉圖譜和傳統的頻域光譜連結起來。礙於當時技術有限，僅能由干涉圖譜判斷出係由於頻率相近之兩根原子線光譜的細微結構(fine structure)所致。直到 1950 年，Fellgett 實驗組[26]和

Jacquinet 實驗組[27]提出所得之干涉譜，可經由霍氏轉換的方式將干涉圖譜轉換成傳統光譜；此霍氏轉換光譜儀(Fourier-transform spectrometer)，可在短時間內得到較使用光柵或稜鏡分光之傳統光譜儀更高靈敏度的光譜。西元 1965 年 Cooley 和 Turkey 實驗組[28]提出快速霍氏轉換(fast-fourier-transform, FFT)演算法，並結合微電腦處理系統，大幅降低轉換時間。近年來，隨著氦氖雷射的普及使得干涉儀可以利用它決定相當精確的取樣間隔，再配合著微電腦處理系統之快速計算，霍氏紅外光譜儀幾乎已完全取代傳統之紅外光譜儀。

霍氏紅外光譜儀[29]主體為麥克森干涉儀，搭配電腦系統作霍氏轉換及數據擷取和處理。以下分別介紹麥克森干涉儀的基本原理及霍氏轉換紅外光譜儀的基本裝置和優點。

2-3-1 麥克森干涉儀基本原理

麥克森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，其架構如圖 2-7 (a)所示。光源經一拋物面鏡或凸透鏡後，形成平行光射至與光軸成 45° 的分光片，再經分光片分成強度幾近相等的兩道光束，其中一道光束穿透分光片到達固定鏡，另一光束則經由分光片反射至與光軸方向作等速移動的移動鏡。不同路徑之兩道光束分別由固定鏡及移動鏡反射後於分光片上混合，混和後的光束有一半會被導回光源處，另一半則穿過待測樣品，再由

光學鏡組聚焦至偵測器。若移動鏡及固定鏡分別與分光片相距 m 及 l ，則兩束光線會在抵達偵測器時產生光程差 $\delta = 2(m-l)$ ，或稱遲滯 (retardation)，而發生干涉現象。當光源為單色光且光程差為單色光波長 λ 之整數倍時，則形成建設性干涉 (constructive interference)，此時混合光束的強度最強；若光程差為單色光波長 $\lambda/2$ 之奇數倍時，則形成破壞性干涉 (destructive interference)，此時混合光束的強度最弱。若移動鏡以等速率移動，兩束光線光程差之大小因移動鏡位置變化而隨時作線性改變，並呈現週期性的建設性與破壞性干涉，因此可由偵測器測得光強度隨時間變化的干涉光譜 (interferogram)，如圖 2-7 (b) 所示。干涉光譜可藉由霍氏轉換，而得到光強度隨波長或頻率之變化之傳統光譜：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \quad (2.2)$$

其中 $I(\delta)$ 為干涉光譜 (光強度 I 為光程差 δ 的函數)， $B(\tilde{\nu})$ 為傳統光譜 (光強度 I 為波數 $\tilde{\nu}$ 的函數)。上式可藉由 Euler formula ($e^{ix} = \cos x + i \sin x$) 展開成：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2.3)$$

理想的干涉光譜應為左右對稱，故可只考慮實數部份，上式可寫成：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2.4)$$

數學上， $B(\tilde{\nu})$ 稱為 $I(\delta)$ 的霍氏餘弦轉換， $I(\delta)$ 稱為 $B(\tilde{\nu})$ 的逆霍氏餘弦

轉換。只要將得到的干涉光譜作霍氏餘弦轉換即可得到傳統光譜。

由式(2.4)可知，要將干涉光譜作霍氏轉換須從 $\delta = 0$ 積分到 $\delta = \infty$ ，才能得到傳統光譜。實際上移動鏡的移動距離有限，光程差無法達到無限大，僅能在自 $\delta = -L$ 至 L 間掃描。若移動鏡移動至 L ，測得光譜如同完整的干涉光譜在光程差 L 處被截斷(truncated)，可視為在式(2.4)的積分式中乘上一匣式截斷函數(boxar truncation function) $D(\delta)$ ：

$$D(\delta) = 1 \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L, \quad (2.5)$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{當 } \delta > |L|. \quad (2.6)$$

$D(\delta)$ 經霍氏轉換得到一個 sinc 函數 $f(\tilde{\nu})$ ，稱為儀器波形函數(instrument line shape function)：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{2L \sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{2\pi\tilde{\nu}L} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2.7)$$

實驗上所觀測到的截斷干涉光譜為 $I_L(\delta) = I(\delta) \times D(\delta)$ 。根據霍氏分析卷積定理(the convolution theorem of Fourier analysis)，兩個函數之乘積(multiplication，數學符號為“ \times ”)的霍氏轉換為此兩個函數個別之霍氏轉換的卷積(convolution，數學符號為“ $*$ ”)，即：

$$F\{I_L(\delta)\} = F\{I(\delta) \times D(\delta)\} = G(\tilde{\nu}) \quad (2.8)$$

$$F\{I(\delta)\} * F\{D(\delta)\} = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}') f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' = G(\tilde{\nu}) \quad (2.9)$$

$G(\tilde{\nu})$ 即是截斷後之干涉光譜經霍氏轉換後得到的實際光譜。

當單色光頻率為 $\tilde{\nu}_1$ 時，式(2.10)可表示為：

$$G(\tilde{\nu}) = 2LB(\tilde{\nu}_1)\text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L] \quad (2.10)$$

如圖 2-8 所示，原本應為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且無線窄頻寬的圖譜，經過匣式截斷函數修正後，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霍氏紅外光譜的理論解析度。經截斷的干涉光譜轉換成傳統光譜後，在主峰兩邊會產生微小的側波(side lobe)，若主峰附近有微弱吸收訊號則易與側波混淆。為除去匣式截斷函數所造成的側波干擾，可將干涉光譜再乘上另一特殊函數來取代匣式截斷函數，以削去主峰旁的“足部”，此類函數稱為削足函數(apodization function)。雖然削足函數可降低側波干擾，但削足得越徹底，也會導致其主峰的半高寬越大。因此，若頻寬非重要考量，則可選擇側波最大振幅值 H_s (side lobe amplitude maximum, SLAM)與主峰高度 H_m 的比值較小但 FWHM 較大的削足函數；反之，若頻寬為主要考量，則可選用 FWHM 較小但 $\frac{H_s}{H_m}$ 較大的削足函數。

本實驗使用的削足函數為 HAMMING，方程式為 $\frac{27}{50} + \frac{23}{50} \cos \frac{\pi\delta}{L}$ ，其中 δ 為光程差， L 為最大光程差。經 HAMMING 削足後，其 FWHM 為 $\frac{0.91}{L}$ ，而 $\frac{H_s}{H_m} = 0.69\%$ 。

2-3-2 霍氏轉換紅外光譜儀裝置

一般的霍氏轉紅外光譜儀包含三組不同光源之干涉儀，共用一套分光鏡和移動鏡。三組光源包括連續波長的偵測光源、氦氖雷射 (He-Ne laser) 及連續白光光源 (white light source)，分別作為偵測樣品光譜、測量取樣之相對光程差、定義零光程差位置之用途。

氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源 (波長為 632.8 nm)，故其干涉圖譜為一餘弦函數，



圖 2-9(b) 所示。餘弦波每段波長有兩個零交叉點，其間隔為 316.4 nm。霍氏轉換紅外光譜儀以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點 (zero-crossing) 作為定位點，建立一個固定光程差的量度法，並以之作為取樣的間隔。由於此餘弦波之頻率與移動鏡速度成正比，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，電腦不必依固

定時間間隔取樣，而可以依固定之光程差(即氬氬雷射干涉圖譜之零交叉點)取樣，才能確保每一個取樣點之光程差的準確性。

由於氬氬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(以小燈泡作為光源放出連續波長)干涉圖譜的最高點作為零光程差(zero path difference)位置的訂定。



圖 2-9(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；在 $\delta > 0$ 時其強度迅速減弱，故其干涉譜顯示一強而窄的波峰訊號。利用此波峰定義取樣之起始點，使每個干涉譜的起始點一致。

2-3-3 霍氏轉換紅外光譜儀之優點

霍氏轉換紅外光譜儀相較於傳統分光(dispersive)光譜儀具有下列幾項優點：

(1) Jacquinot 優點/高光通量之優點(throughput advantage)

傳統分光儀的解析度受限於光柵的色散與狹縫寬度的限制，使得光通量會遠低於本身光源。而干涉儀無需使用光柵及光狹縫，只是利用光圈來限制光的發散角，因此光通量遠高於傳統分光儀，故偵測器所能量測到的訊號強度較大，對較弱的吸收訊號的偵測靈敏度變較高，也有更好的訊雜比(signal-to-noise ratio, S/N)。此光通量優點由 Jacquinot 於 1954 年提出，又稱 Jacquinot 優點[30]。

(2) Fellgett 優點/多重波數之優點(multiplex advantage)

干涉儀可同時偵測所有頻率的入射光，不需分光掃描，因此較不光源或樣品吸收強度隨時間變化之影響，此及多重波數之優點。此外在固定偵測時間內，霍氏紅外光譜儀可取得多次干涉光譜並加以平均，使訊雜比較傳統光譜儀大為提升，並提高對微弱吸收的偵測靈敏度。此優點由 Fellgett 於 1952 年提出，亦稱 Fellgett 優點[31]。

(3) Connes 優點/波數高準確性之優點 (spectral accuracy advantage)

霍氏紅外光譜儀使用頻率穩定的氬氫雷射來測定光程差，得到準確等間距之干涉光譜，經霍氏轉換得到傳統光譜後，如果不受限於儀器之構造，波數準確度可達 0.001cm^{-1} 。此優點由 Connes 於 1958 年提出，又稱 Connes 優點[32]。

(4)抑制散射光之優點 (small stray-light advantage)

干涉儀掃描光譜時，會將訊號加以調頻(modulation)。調頻的頻率和移動鏡速度成正比也和光束之波數成正比，例如一波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光，若移動鏡以等速 ν 移動，則偵測器可測得調制頻率為 $f_{\tilde{\nu}} = 2\nu\tilde{\nu}$ 之餘弦干涉訊號。亦即對一混合波長組成的光束，移動鏡雖以固定速度掃描，卻是以不同頻率對不同波長之光作調頻，如選用適當的電子濾波器將其他頻率範圍的訊號過濾，便可有效抑制特定波段的散射光(stray light)。

(5)高解析度之優點 (high resolution advantage)

干涉儀的理論解析度為 $\frac{0.6}{L}$ ，其中 L 為移動鏡的最大移動距離。雖然光學元件及移動鏡移動時的對正(alignment)、光學鏡面的平整度，光圈(aperture)大小及使用的削足函數等，都是影響解析度的因素，但一般霍氏紅外光譜儀可輕易達到 0.2 cm^{-1} 以上的解析度，甚至可以達到 0.001 cm^{-1} ，遠較於傳統分光儀高出許多。本實驗所使用之FTIR，其解析度最佳可達 $0.0024\text{ cm}^{-1}(\frac{0.6}{L})$ 。

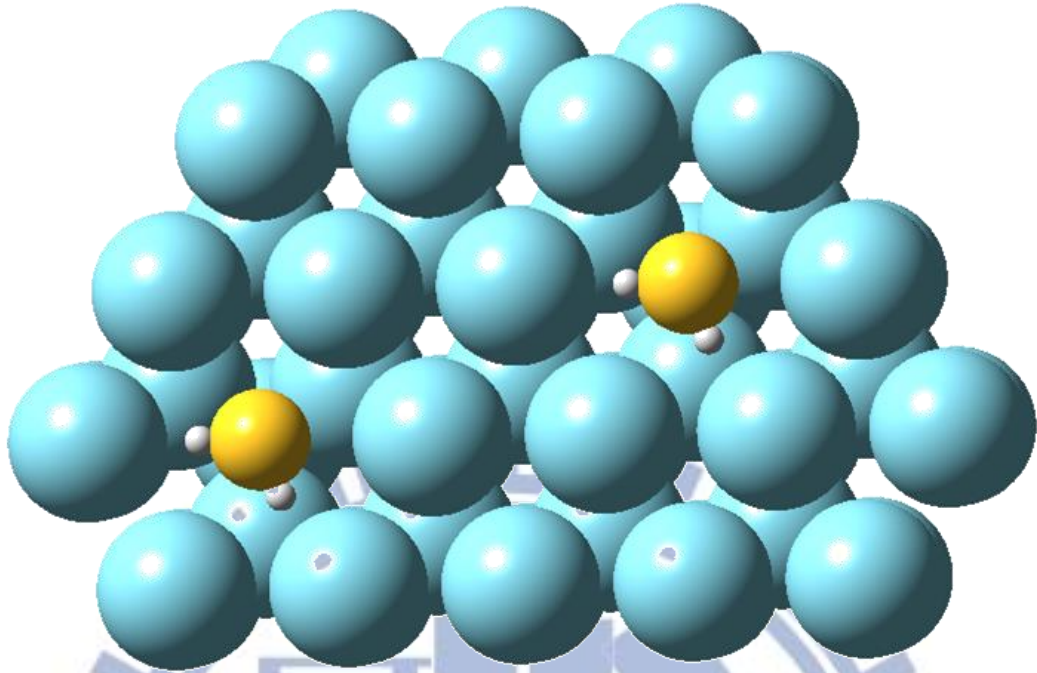


圖 2-1 低溫間質隔離法之示意圖。少量客體分子以圓球表示與大量主體分子在氣態下混和均勻後，共同沉積於低溫樣品靶面上。此時主體因低溫冷凍形成穩定晶格，而待測分子被稀疏鑲嵌在晶格中。

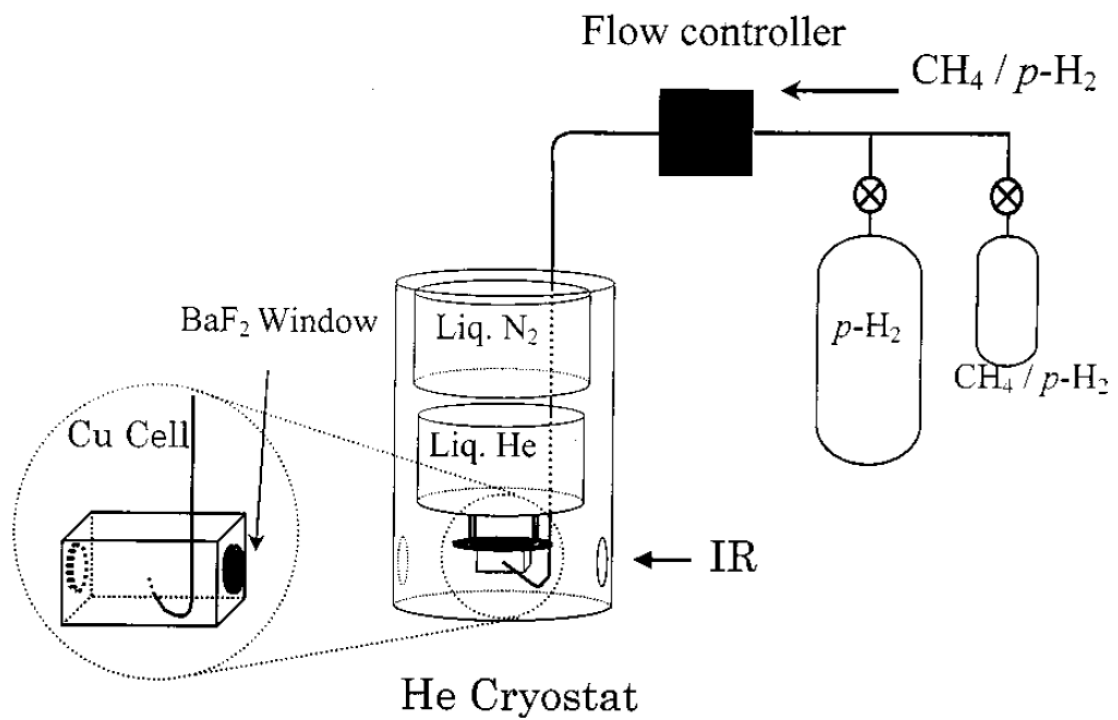


圖 2-2 京都大學 Momose 實驗組之封閉式樣品槽(enclosed-cell)實驗裝置圖[12]。



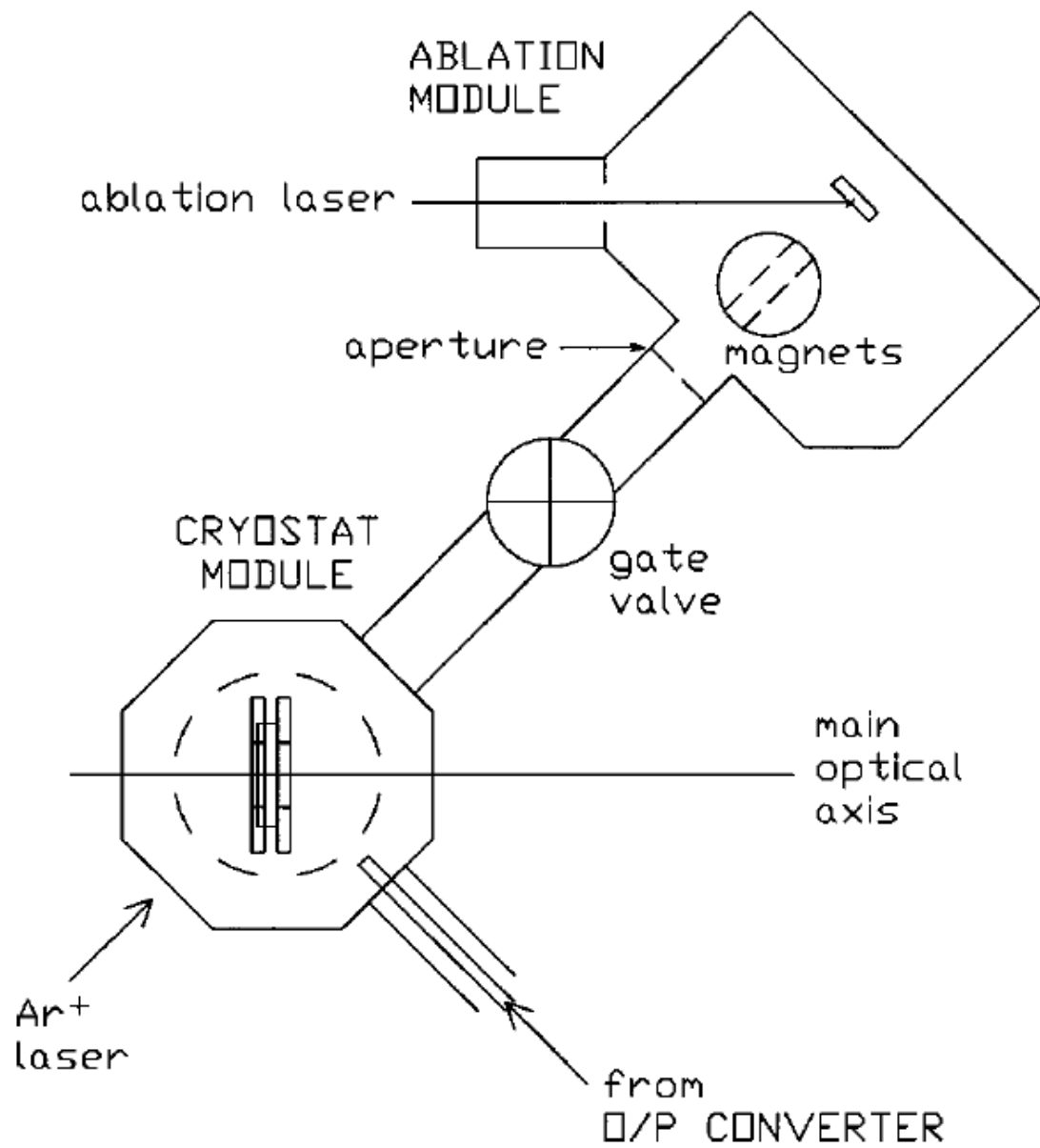


圖 2-3 美國空軍實驗室 Fajardo 實驗組快速沉積(rapid-deposition)的實驗裝置示意圖[13]。

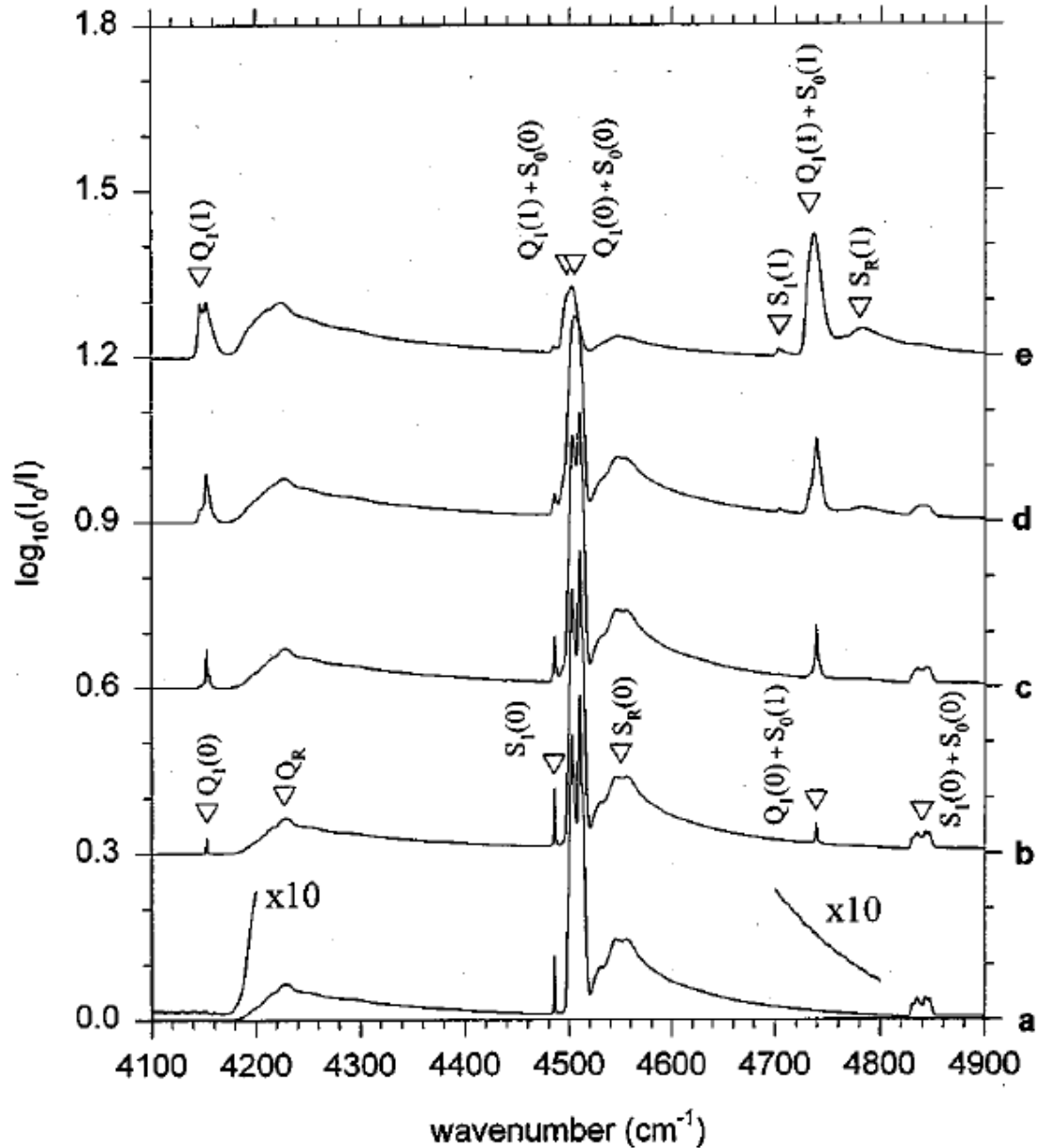


圖 2-4 $p\text{-H}_2$ 在不同轉換溫度 (下列之的一個數字) 下 $o\text{-H}_2$ 濃度 (以百分比列於第二個數字) 沉積於低溫樣品靶上的紅外吸收光譜。(a) 15 K, 0.01 % ; (b) 28 K, 2 % ; (c) 37 K, 8 % ; (d) 52 K, 25 % ; (e) 135 K, 75 % 。其中 $Q_1(0)$ 為 $p\text{-H}_2$ 的 $\nu = 1 \leftarrow 0, J = 0 \leftarrow 0$ 之禁制躍遷。 $p\text{-H}_2$ 間質中的 $o\text{-H}_2$ 會誘發此吸收, 可用此譜線與 $Q_1(0) + S_0(0)$ 譜線之吸收面積比值估算 $o\text{-H}_2$ 在間質中的比例[16]。

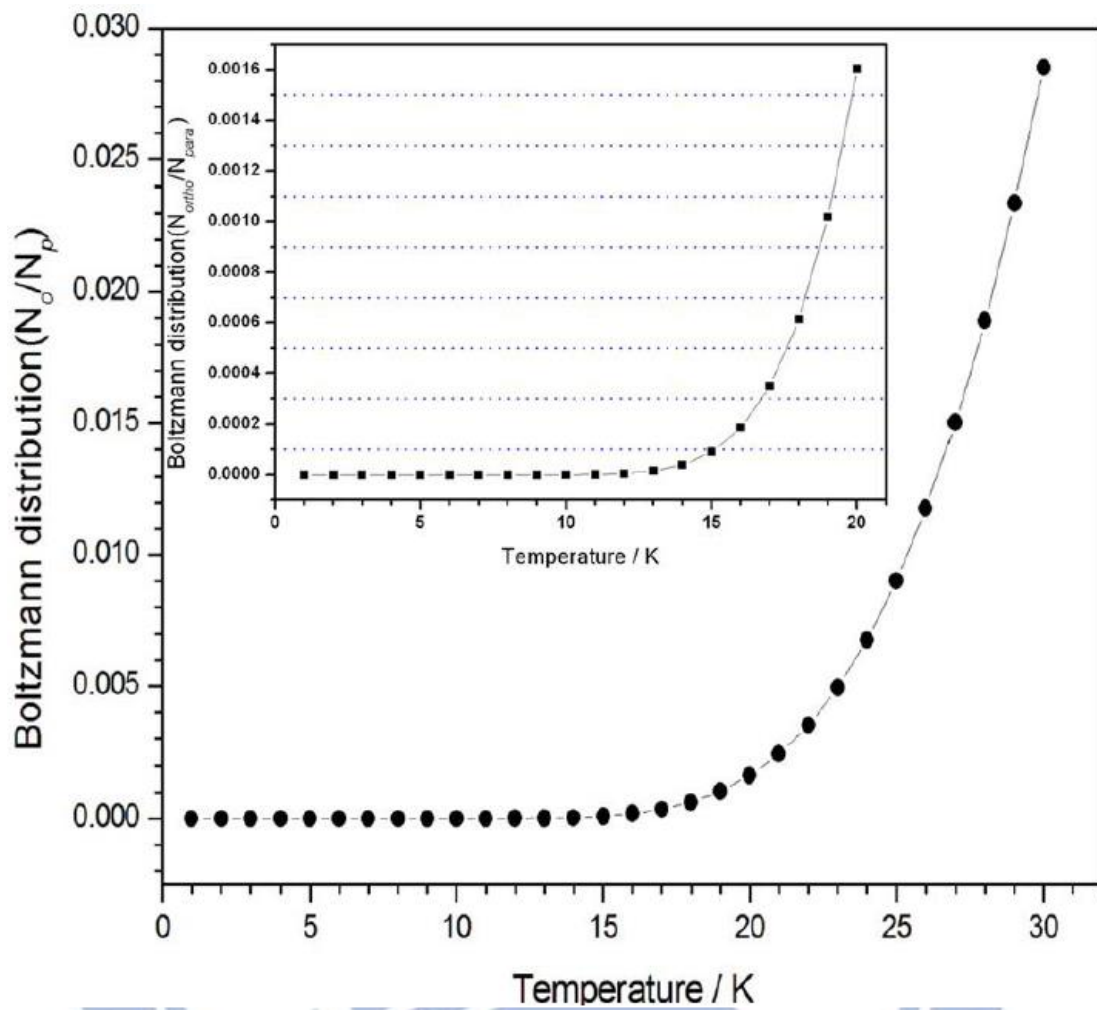


圖 2-5 $J=1$ 之 $o\text{-H}_2$ 與 $J=2$ 之 $p\text{-H}_2$ 波茲曼分佈和溫度之關係圖。

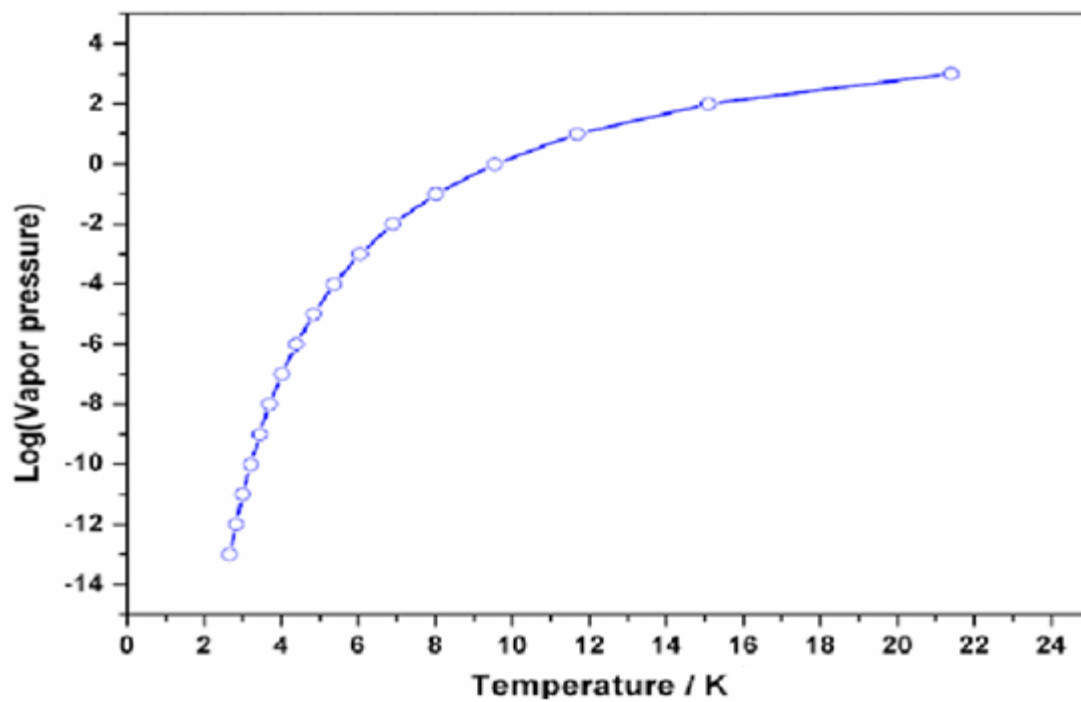


圖 2-6 H₂ 飽和蒸汽壓與溫度的關係圖。[33]



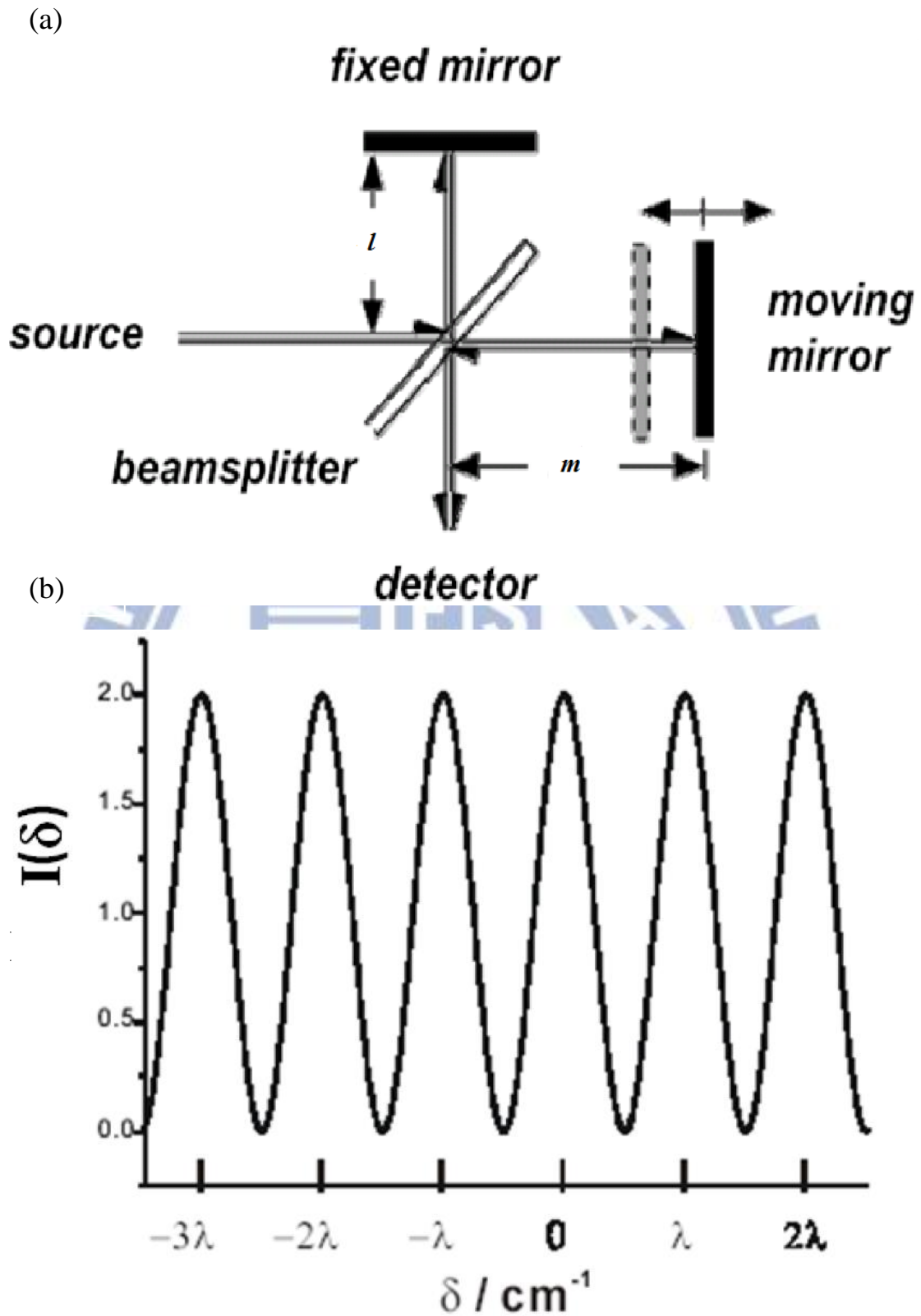


圖 2-7 (a)麥克森干涉儀(Michelson interferometer)基本架構示意圖；(b)

單色光強度與光程差 δ 關係之干涉圖譜。

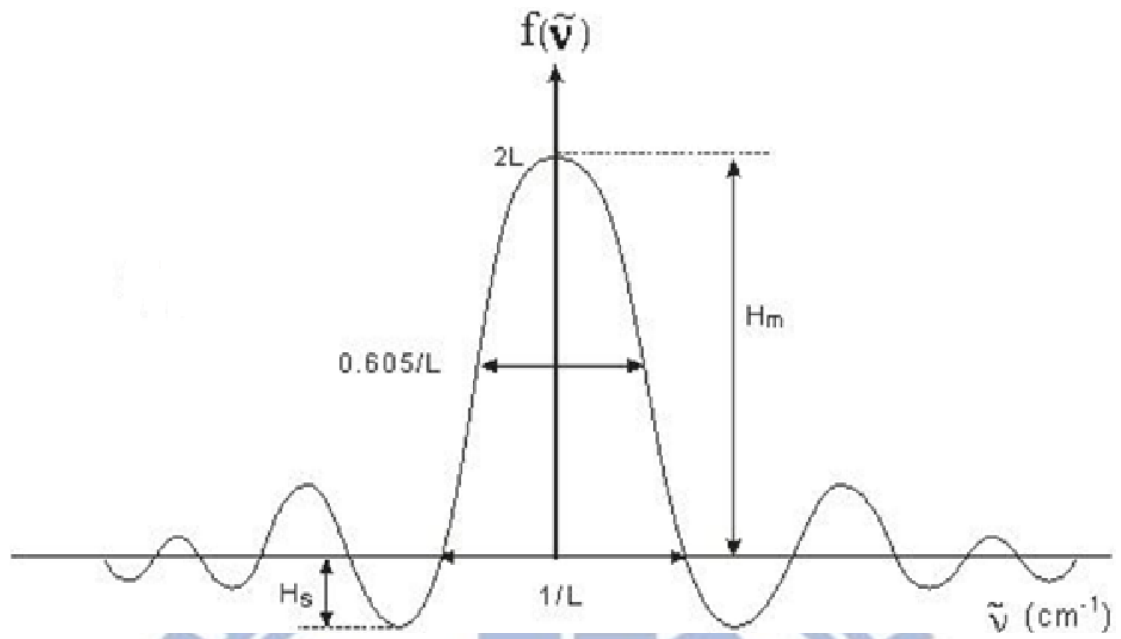


圖 2-8 匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為 \sin^x/x ，即 sinc x 函數。



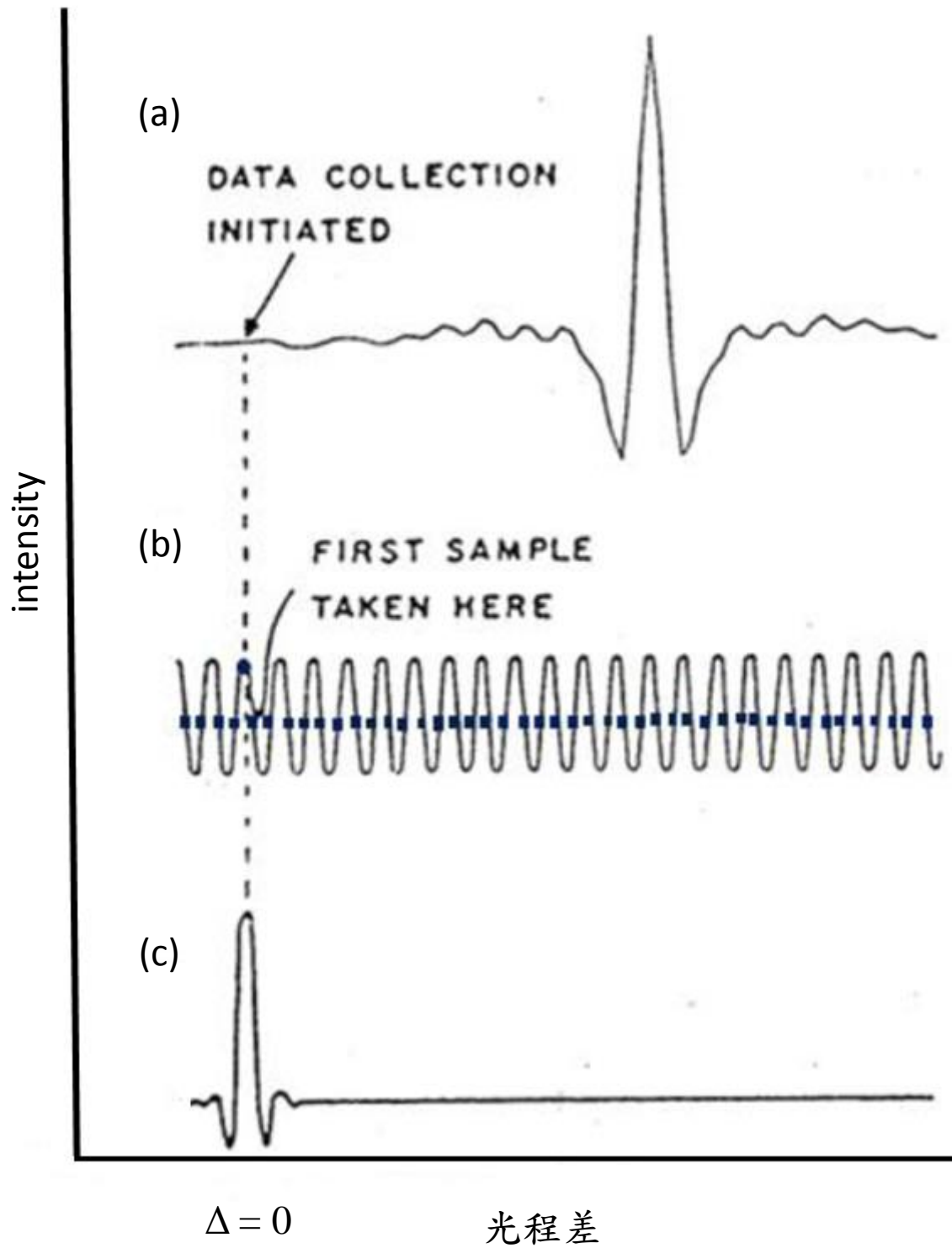


圖 2-9 霍氏紅外光譜儀中三組干涉儀之干涉光譜。(a)碳化矽紅外光源照射待測樣品；(b)氬氬雷射，圖中實心原點為零光程差點，實心方格為零交叉點；(c)白光光源。

表 2-1 鈍氣氖子及 H₂ 的固態晶格參數及游離能[3]。

	Ne	Ar	Kr	Xe	<i>p</i> -H ₂	
Space group	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp
Atomic radius/Å	0.71	0.98	1.12	1.31	0.74	
Lattice parameter/Å	4.47	5.31	5.65	6.13	5.312	3.761
						6.105
Substitutional hole/Å	3.16	3.75	3.99	4.34	3.789	
Octahedral hole/Å	1.31	1.56	1.65	1.80	-	
Tetrahedral hole/Å	0.71	0.85	0.90	0.97	-	
Ionization energy/eV	21.56	15.8	14.0	12.1	15.4	



表 2-2 一般常用間質的熱性質參數[6]。

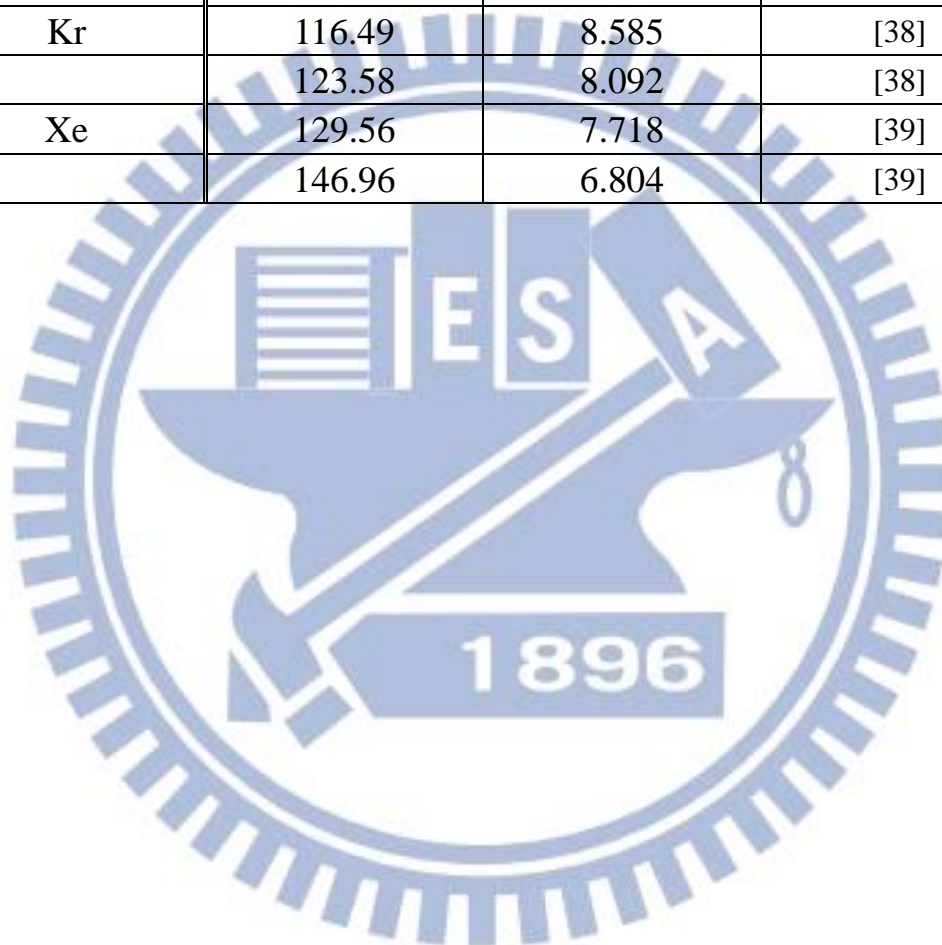
間質	擴散溫度(T_d)/K ^a	熔點/K	沸點/K
Ne	10	24.5	27.1
Ar	35	83.9	87.4
Kr	50	116.6	120.8
Xe	65	161.3	166.0
N ₂	30	63.3	77.4
CH ₄	45	90.7	109.2
CF ₄	--	123.0	144.0
CO	35	68.1	81.7
CO ₂	63	212.6	194.6b
NO	--	109.6	184.7
SO ₂	--	197.6	263.1
SF ₆	--	222.7	209.4b

a：鑲嵌在晶格中的待測客體，因間質溫度提高使待測客體不再穩定於個別晶格中，可觀測到此擴散現象的溫度稱為擴散溫度 T_d 。

b：直接昇華之溫度。

表 2-3 鈍氣分子最低能量之非禁制電子躍遷之波長及波數。

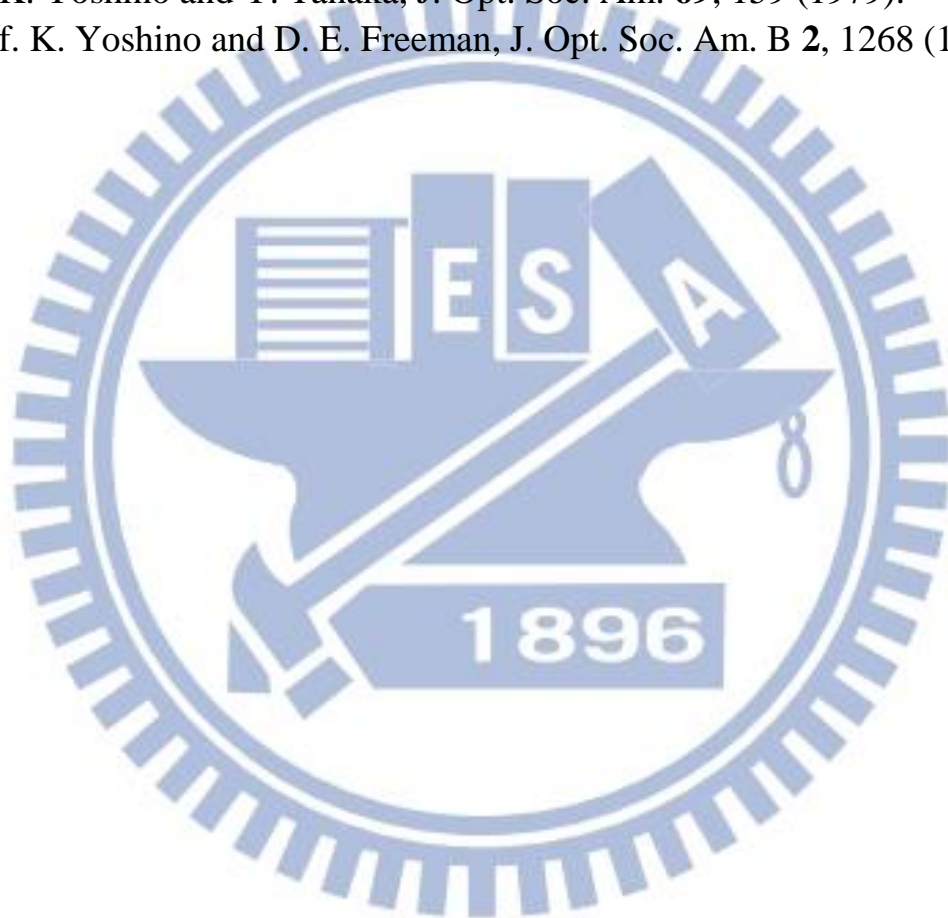
氣體	波長/nm	波數/ 10^4 cm^{-1}	參考資料
He	58.43	17.114	[34]
Ne	73.59	13.589	[35]
	74.37	13.446	[36]
Ar	104.82	9.550	[37]
	106.67	9.375	[37]
Kr	116.49	8.585	[38]
	123.58	8.092	[38]
Xe	129.56	7.718	[39]
	146.96	6.804	[39]



参考文献

1. I. Norman and G. Porter, *Nature* **174**, 508 (1954).
2. G. C. Pimental, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
3. M. E. Jacox, *J. Mol. Struct.* **157**, 43 (1987).
4. P. Jaaser, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
5. J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
6. I. R. Dunking, *Matrix-Isolation Techniques: a practical approach* (Oxford University Press, New York, 1998).
7. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3432 (1965)
8. I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
9. T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32 (1989).
10. T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299 (1993).
11. T. J. Lee, *J. Vac. Sci. Tech.* **9**, 257 (1972).
12. T. Momose and M. Uchida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
13. M. E. Fajardo and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998).
14. Y. J. Wu, X. Yang and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 1168 (2004).
15. M. E. Fajardo and H. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191 (1999).
16. S. Tam and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum* **70**, 1926 (1999).
17. T. C. Nast and I. C. Hsu, *Adv. Cryog. Eng* **29**, 723 (1984).
18. B. AN, M. VI and P. AN, *Instrum. Exp. Tech.* **35**, 607 (1992).
19. J. V. Kranendonk, *Solid hydrogen*. (Plenum, New York, 1982).
20. T. K. Balasubramanian, C. H. Lien, J. R. Gaines, K. Narahari Rao, E.K. Damon and R. J. Nordstorm, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 77 (1982).
21. T. R. Koehler, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-holland, Amsterdam, 1975).
22. G. K. White and S. B. Woods, *Phil. Mag.* **3**, 785 (1958).
23. H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **110**, 5728 (1999).
24. L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 430 (1930).
25. A. A. Michelson, *Philos. Mag.* **31**, 256 (1891).
26. P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
27. P. Jacquinot, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
28. J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 197 (1965).
29. P. R. Griffiths and J. A. Haseh, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. (John Wiley & Sons, New York, 1986).

30. P. Jacquinot, XVII ème Congrès du G.A.M.S., Paris (1954).
31. P. B. Fellgett, Symposium Ohio State Univ (1952).
32. J. Connes, J. Phys, Radium **19**, 197 (1958).
33. 李俞範, 國立交通大學碩士班碩士論文, 民國一百年.
34. B. Schiff and C. L. Pekeris, Phys. Rev. **134**, A638 (1964).
35. M. A. Baig and J. P. Connerade, J. Phys. B **17**, 1785 (1984).
36. Kaufman and L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **62**, 92 (1972).
37. L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **63**, 1185 (1973).
38. K. Yoshino and Y. Tanaka, J. Opt. Soc. Am. **69**, 159 (1979).
39. f. K. Yoshino and D. E. Freeman, J. Opt. Soc. Am. B **2**, 1268 (1985).



第三章 實驗裝置與步驟

3-1 實驗裝置

實驗裝置是由真空系統、低溫系統、 $p\text{-H}_2$ 轉換系統、偵測系統以及光解光源五個部分組成。真空系統是利用機械幫浦配合分子渦輪幫浦抽氣，而使系統壓力維持在高真空。低溫系統為封閉循環式兩段壓縮系統，可使其樣品靶維持於 3.2 K。 $p\text{-H}_2$ 轉換系統可製造純度約 99.99% 的 $p\text{-H}_2$ 。偵測系統則是霍式紅外轉換光譜儀(Bomen DA8)。分述如下：

3-1-1 真空系統

真空系統包含間質隔離腔體及樣品球氣體管路兩部份。利用機械前置幫浦(Edwards RV12，抽氣速率為 237 L min^{-1})及分子渦輪幫浦(Varian turbo-V301 Navigator，抽氣速率為 280 L s^{-1})可達成並維持系統的真空在 1.5×10^{-6} torr 以下。壓力計分別使用電容式真空計(MKS，model 223B)和離子式真空計(ion gauge，ULVAC GI-TL2)，量測範圍分別為 $10^3\text{--}10^{-1}$ Torr 和 $10^{-3}\text{--}10^{-8}$ Torr。

3-1-2 低溫系統

間質隔離低溫系統是利用循環式二段壓縮系統(Sumitomo CSW-71)包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器(Lakeshore 331)。當間質隔離腔體真空降至 1.5×10^{-6} Torr 以下時，啟動壓縮機組，壓縮機內部氦氣壓力由靜置時的 1.5 MPa (217 psi) 壓縮至約 2.6 MPa (384 psi)。此高壓氦氣經高壓連結管傳送至膨脹器，由膨脹器內的閥門馬達控制此高壓氦氣進入第一級及第二級之置換器內部，氦氣因膨脹而產生降溫作用。膨脹後的低壓氦氣(約 100 psi) 經由低壓管路導回壓縮機而完成一次的制冷循環。壓縮機啟動後約 40 分鐘，可將樣品靶由室溫降至 3.2 K。用於沉積間質的樣品靶安裝於第二級置換器最末端，其材質為無氧銅表面鍍金，而樣品靶溫度則由矽二極體溫度計(silicon diode thermometer)測量，並由溫度控制器讀取，且可視實驗需求由控制器提高樣品靶溫度。低溫裝置之真空外腔底部為四面窗型，依實驗需要分別裝上溴化鉀(KBr)鹽片及石英(quartz)片，以利實驗中進行紅外光譜偵測或紫外及可見光光解時使用。此外，膨脹器和真空腔外管之間裝有兩個 O 型環，使膨脹器得以在保持真空狀態下轉動，可將樣品靶分別轉向樣品沉積口、紅外光譜偵測方向或是光解的方向。

3-1-3 p -H₂ 轉換系統

p -H₂ 轉換系統包含低溫系統及內外層腔體。低溫系統是由 Advanced Research Systems (DE204A) 運作，包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器(Lakeshore 331)。而內層腔體連接低溫系統的冷卻頭，啟動壓縮機組後約 45 分鐘，可使低溫系統由室溫降至 10.0 K。利用溫度控制器可調整實驗所需要的轉換溫度。外層真空腔體用來隔絕熱傳導，所需之真空度利用機械式前置幫浦(Edwards RV12，抽氣速率為 237 L s⁻¹)及分子渦輪幫浦(Varian turbo-V70，抽氣速率為 68 L s⁻¹)達成及維持系統的真空度在 4.0×10^{-4} Torr 以下。壓力計分別使用電容式真空計(MKS，model 223B)和熱對流式真空計(convectron gauge，ULVAC GI-TL2)，量測範圍分別為 10^3 - 10^{-1} Torr 和 1 - 10^{-4} Torr。

3-1-4 偵測系統

於本實驗中，霍氏紅外光譜儀(Bomen DA8 FT-IR spectrometer)是以碳矽棒(globar)為紅外光源(放射波長範圍為 200-10000 cm⁻¹)，以溴化鉀(KBr)為分光片(450-5000 cm⁻¹)，偵測器為 MCT (光區為 400 - 5000 cm⁻¹)。實驗中光圈大小設定為 2.5 mm 之光圈，光譜解析度設定

為 0.5 cm^{-1} ，移動鏡移動速度選用 1.5 cm s^{-1} ，平均掃描次數 30 次，於此條件下擷取光譜時間約為 1 分鐘。一般而言，光譜平均掃描次數約略 500 次，擷取光譜時間約 10 分鐘。本實驗中，因欲觀測產物譜帶會隨時間而遞減，故透過縮短掃描次數以縮短光譜擷取時間，以利產物消失前觀測，但也相對增加光譜雜訊強度。

此外，FTIR 至偵測器之間，暴露於大氣部份皆通入氮氣，以除去光徑中大氣所含的 CO_2 及 H_2O ，降低其在紅外光區的吸收所造成的光譜干擾。

3-1-5 光解光源

實驗所使用光解光源為 Nd-YAG 雷射 (LOTIS TII) 三倍頻波長 355 nm。

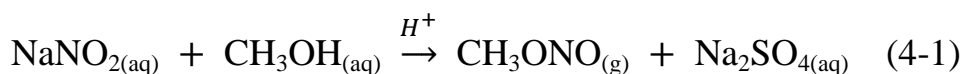
3-2 實驗步驟

實驗步驟包含：樣品合成，製備，沉積及光解，分述如下：

3-2-1 樣品合成

本實驗中，甲氧基的生成是利用紫外光解異硝化甲烷 (methyl nitrite, CH_3ONO) 產生，同位素實驗則是光解氘取代異硝化甲烷 (CD_3ONO)。

CH₃ONO 的製備是依據文獻[1]的方法進行下列反應：



合成步驟如下：以 4.5 g 的 NaNO₂，25 ml 的 CH₃OH，及 12.5 ml 的 H₂O 置入 50 ml 的三頸瓶，在水浴(25 °C)下一邊以磁攪拌子攪動，一邊將 12.5 ml 6M 硫酸慢慢滴入進行反應。產物 CH₃ONO 為氣態，可利用機械幫浦將產物帶出，並以液態氮和酒精混合制冷之低溫(-80 °C)冷阱收集於樣品瓶。產物 CH₃ONO 為藍綠色液體，若硫酸滴入三頸瓶的速度過快，會造成劇烈反應進而產生甲醇及黃綠色的產物(一氧化氮)，則提升冷阱溫度至 -30 °C 做真空蒸餾，即可除去一氧化氮，而得到藍綠色的產物。產物的純度是利用傅式紅外光譜儀作紅外光譜檢驗，確認無雜質的吸收後，將其樣品瓶存放在低溫(-20 °C)冰箱中以備實驗使用。即使利用真空蒸餾法仍然會存在些許的甲醇於樣品中。

CD₃ONO 的製備方法，依將 CH₃OH 以 CD₃OD 取代：



合成步驟如下：以 0.81 g 的 NaNO₂，4.5 ml 的 CD₃OD，及 2.25 ml 的 H₂O 置入 50 ml 的三頸瓶，在水浴下一邊以磁攪拌子攪動，一邊將

2.25 ml 6M 硫酸慢慢滴入進行反應。產物之收集及純化和 CH_3ONO 相同。

3-2-2 間質樣品製備

本實驗沉積的樣品是採用玻璃球中預先配好特定比例 ($\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2 = 1/1500$) 之主客體混合氣體，以針閥控制適當流速沉積於樣品靶上。樣品的製備是先將樣品球及真空管路抽至 1.0×10^{-6} Torr，關上幫浦的閥門，通入約 0.6 Torr 的樣品氣體至樣品球中，待壓力平衡後再通入的 $p\text{-H}_2$ 氣體，稀釋至特定比例 ($\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2 = 1/1500$)。

製備 $p\text{-H}_2$ 的步驟為，外層腔體以真空幫浦維持在 1.5×10^{-4} Torr 以下後，啟動 $p\text{-H}_2$ 轉換系統之壓縮機降溫。待系統溫度降至 10.0 K 左右後，打開內層腔體至主低溫系統前端之 $p\text{-H}_2$ 氣體管路閥門，再打開氫氣鋼瓶至內層腔體間的閥門，用溫度控制器將系統溫度升高至 12.6 K。調整 H_2 (99.9999 %，Scott Specialty Gases) 鋼瓶至內層腔體間的針閥使轉換後的 $p\text{-H}_2$ 氣體在管路間壓力約大於 100 Torr 左右。此時打開裝有 CH_3ONO 的樣品球之氣體管路閥門，直到樣品與 $p\text{-H}_2$ 在氣體管路及樣品球中混合及稀釋至特定濃度。本實驗催化劑之溫度為 12.6 K。

連接至沉積口之氣體管路及樣品的配製裝置如圖 3-1 所示，包含

樣品玻璃球、流量計(MKS, 10 sccm, sccm 表示 STP $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, STP 狀態下之壓力為 760 torr 及溫度為 273 K)、針閥等。

3-2-3 樣品沉積

將真空系統壓力抽至 1.5×10^{-6} Torr 以下時啟動壓縮機組開始降溫,待樣品靶面達 3.2 K 時(約 40 分鐘),取 500 張光區為 450 – 5000 cm^{-1} 之 phase 及參考(reference)光譜。光譜擷取完成後,打開預先配製完成的樣品球($\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2 = 1/1500$)開關閥及沉積管路閥門,並以針閥控制樣品流量為 5 – 6 STP sccm。經過約七小時的沉積時間後,擷取沉積完成之光譜。

3-2-4 樣品光解

吾人在 IR 光徑上放置一稜鏡如圖 3-2 所示,透過此稜鏡將光解光源(355 nm)導至靶面上,即可在光解結束後立即擷取光譜,可免除將靶面轉向的時間約 20 秒。由於本實驗欲觀測的譜帶會隨時間經過而遞減,若能在光解樣品後立即取得其紅外光譜,因此得到較大的產物吸收訊號。

本實驗以 355 nm 雷射光解間質樣品 110 秒後,關閉雷射後擷取數張紅外光譜,直至無明顯譜帶生長及衰減。

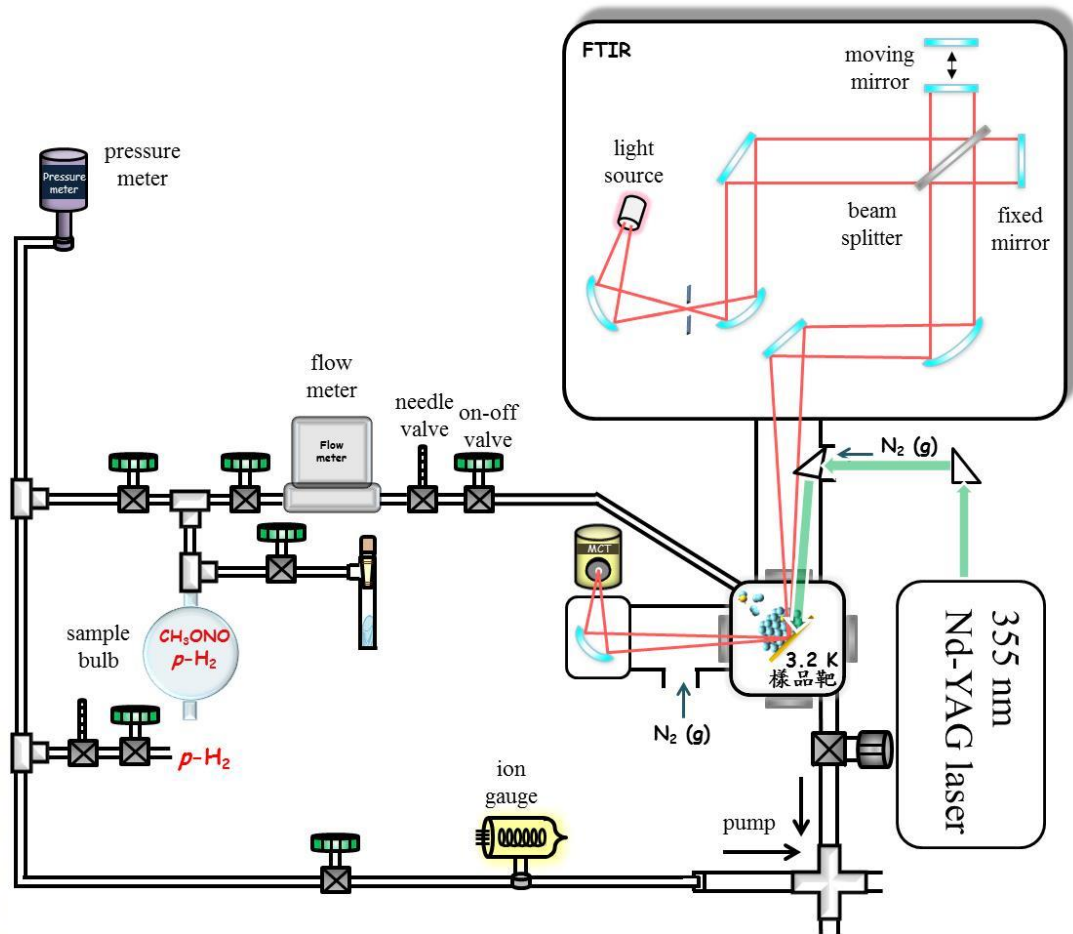


圖 3-1 實驗裝置示意圖。壓力計(1000 torr)用於配製適合比例的氣體樣品；針閥與流量計用於控制氣體流量。

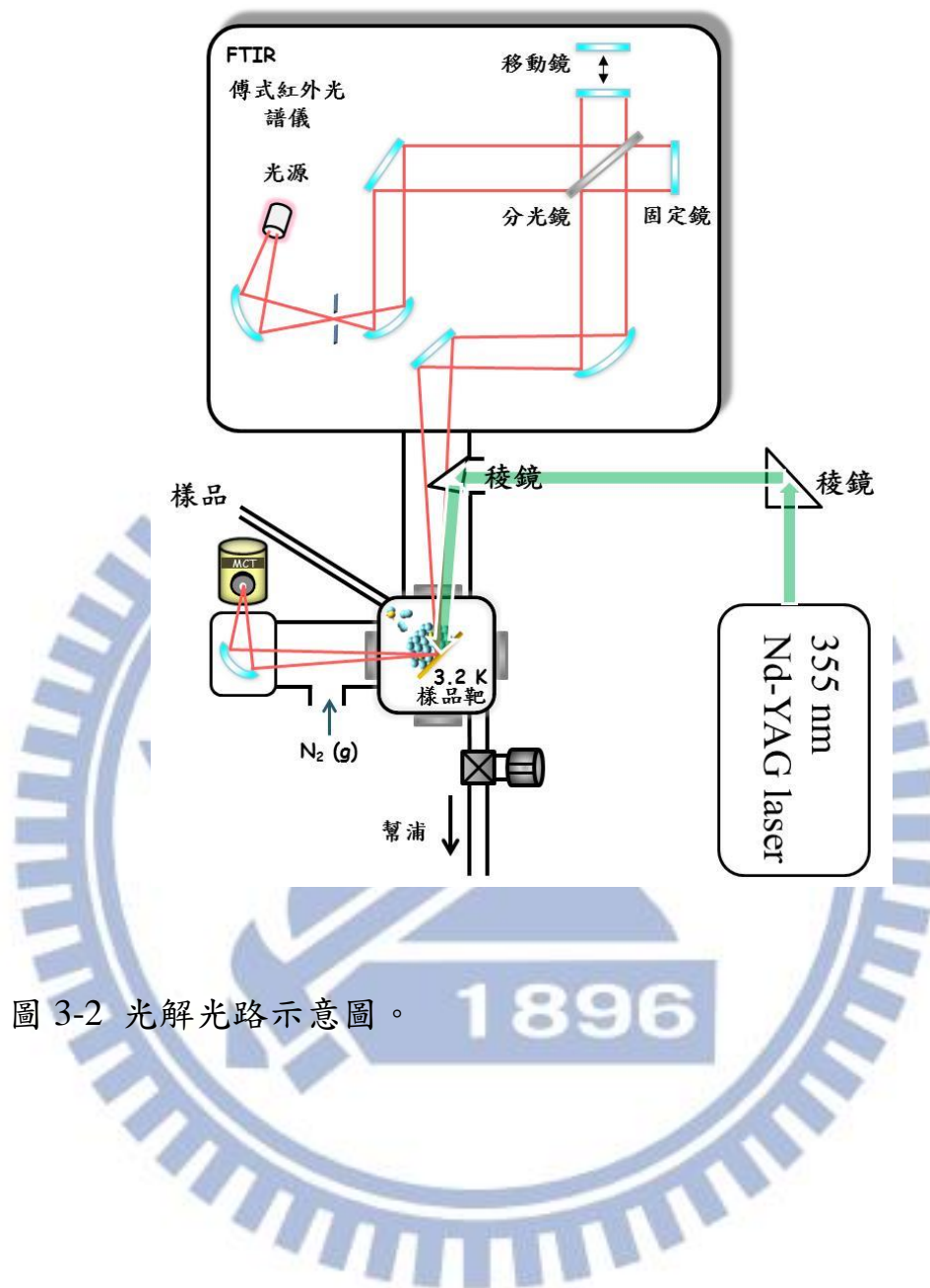
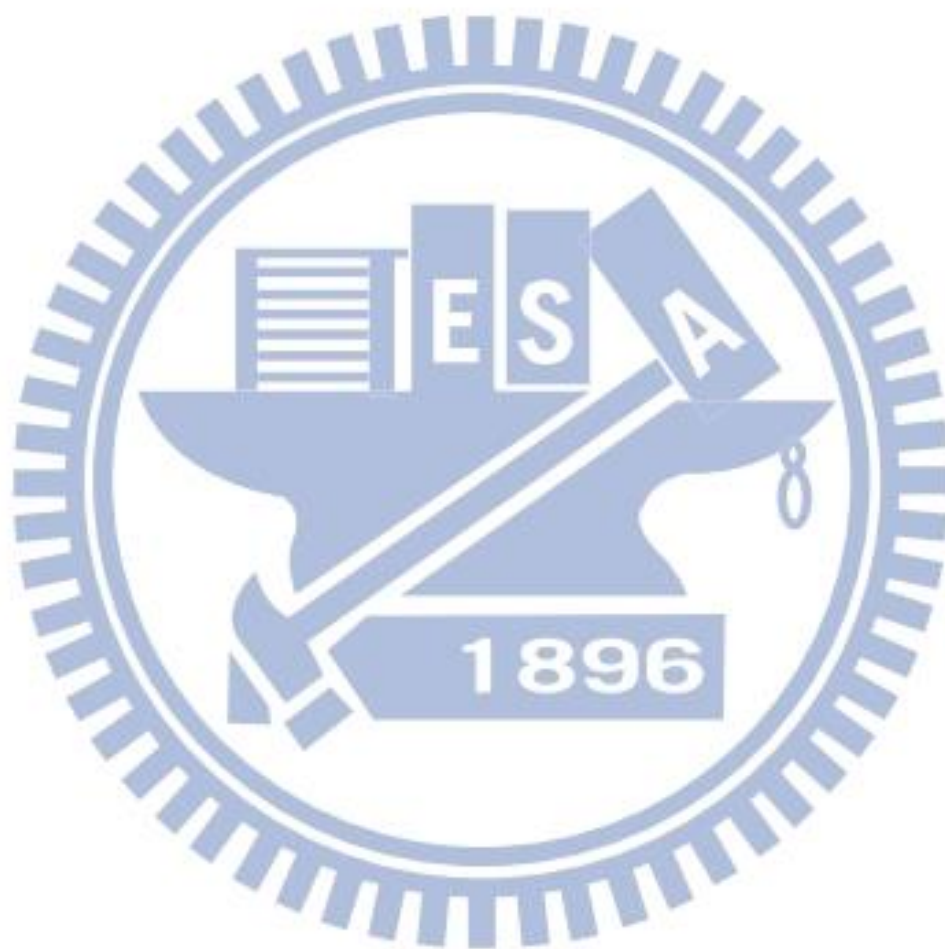


圖 3-2 光解光路示意圖。

參考文獻

1. A. H. Blatt, *Organic Synthesisi II*, Wiley, New York, (1963), p. 363



第四章 結果與討論

4-1 甲氧基的光譜性質

甲氧基分子結構的對稱性是以 C—O 鍵為對稱轉動軸的 C_{3v} 點群對稱，其電子基態以電子組態 $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1e)^4(5a_1)^2(2e)^3$ 組成的 2E 電子態，因 2E 電子態具雙重簡併性(doubly degenerate)使得甲氧基成為研究 Jahn-Teller 效應的最佳對象。Jahn-Teller 效應是由 Jahn 及 Teller [38]於 1933 年所提出的:具有簡併性電子態的非線性分子，其對稱於質量中心的簡併位能曲線，可能會受到非全對稱性振動模運動之影響，分裂成偏離對稱中心的位能曲線，以得到更低的能量。這種分子振動模與電子間的相互作用常造成分子結構的扭曲。在較弱的 Jahn-Teller 效應下，位能曲線偏離對稱中心之位置較小，得到穩定能較少，分子結構的扭曲程度也較小；如此分裂位能曲線在對稱中心形成的能障也較低，故只需很小的振動能量即可克服障礙，而在位能曲線間轉移；亦表示分子結構間的轉換較為容易。但在較強的 Jahn-Teller 效應作用下，位能曲線偏離中心之位置較大，分裂的位能曲線在對稱中心間的能障也較高，需較大的振動能量才能在位能曲線間移轉，這亦表示分子的結構將有較大的變化。以甲氧基為例:甲氧基以 C—O 鍵為 C_{3v} 對稱的轉動軸，在較強 Jahn-Teller 效應作用下，

C—O 鍵將偏離原來的對稱軸，甲氧基的分子結構對稱性降低為 Cs；²E 電子態則分裂成 ²A' 和 ²A'' 電子態，其中能量較低的電子態 ²A' 電子組態為 (1a')² (2a')² (3a')² (4a')² (1a'')² (5a')² (6a')² (2a'')² (7a')¹，而較高能量的電子態 ²A'' 電子組態 (1a')² (2a')² (3a')² (4a')² (1a'')² (5a')² (6a')² (2a'')¹ (7a')²。依先前研究組[39-41]的理論計算結果所示，Jahn-Teller 效應所造成的穩定能量約在 196-256 cm⁻¹ 之間，分裂位能曲線間的差值約為 37-59 cm⁻¹ 之間。

此外，Jahn-Teller 效應對分子的作用會受到自旋軌域分裂的影響。Jahn [42] 和 Mulliken 及 Teller [43] 分別發現當分子簡併性電子態之自旋軌域分裂的作用力越大時，受到 Jahn-Teller 效應的影響越弱。以 ²E 電子態為例：在自旋作用力大時，²E 分裂成兩個 (²E_{1/2} 和 ²E_{3/2}) 自旋簡併態 (Kramers degeneracy)，並不直接受到電場的影響，因此分子內原子振動與電子移動間耦合所產生的非磁場性的交互作用力 (Jahn-Teller 效應)，便無法使 ²E_{1/2} 或 ²E_{3/2} 的簡併態分裂，因此位能曲線之最低點仍在對稱中心的位置，如圖 4-1(a) 所示。然而，當自旋軌域作用力與 Jahn-Teller 效應的強度相近時，²E 會分裂成 ²E_{1/2} 和 ²E_{3/2} 兩個能態，其中較高的 ²E_{1/2} 位能曲線仍維持在對稱中心；但 ²E_{3/2} 能態則分裂成偏移對稱軸的兩個位能曲線，再加上自旋軌域作用力則形成圖中實線所示的位能曲線，如圖 4-1(b) 所示。甲氧基即屬於這種狀況，基態自

旋軌域作用力，與 Jahn-Teller 效應造成位能曲線分裂值相仿，使得光譜上會呈現由這兩種作用力交互影響的複雜現象。

4-2 CH₃ONO 之光解

氣態 CH₃ONO 的最大吸收截面積的波長約在 215 nm，其吸收截面積約為 $4.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ，而在 356 nm 的吸收截面積為 $1.9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ，如圖 4-2 所示[44]。CH₃ONO 斷鍵形成 CH₃O + NO 所需的斷鍵能量為 40 kcal molecule⁻¹(反式 CH₃ONO)，或 41 kcal molecule⁻¹(順式 CH₃ONO)，相當於波長 714 與 697 nm 之光子能量[45]。當光子能量大於 35419 cm⁻¹(波長小於 282 nm)時，CH₃O 開始預解離[46]。為了避免 CH₃O 的預解離，光解波長的選取必須大於 282 nm。

根據 Lin 實驗組[45]利用 UCCSD(T)/CBS 方法，所得到的 CH₃NO₂ 裂解位能圖，可得知 CH₃ONO 的最大反應能障 67 kcal mol⁻¹ 為異構化成 CH₃NO₂，本實驗所使用的光解光源為 355 nm 雷射，約為 80.5 kcal mol⁻¹。其光解 CH₃ONO 後可能途徑為 1. CH₃O + NO，反應能障為 41 kcal mol⁻¹、2. H₂CO + HNO，反應能障為 46 kcal mol⁻¹、3. 異構化 CH₃NO₂，反應能障為 67 kcal mol⁻¹。CH₃NO₂ 可能二次光解成 CH₃ + NO₂，其反應能障為 60 kcal mol⁻¹。

Heicklen 實驗組[47]利用 366 nm 的光源光解室溫條件下的 CH₃ONO，再以四極柱式質譜儀偵測 NO 的訊號，得知在此條件下

NO 的量子產率為 76%，此結果證實光解 CH_3ONO 產生 $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ 為主要反應。而 Jacox 實驗組[48]利用汞燈的 365 nm 放射譜線光解氫間質中的 CH_3ONO ，並以紅外光譜儀偵測光解的產物。雖然在紅外光譜上並未偵測到光解產物甲氧基的吸收譜線，但觀測到光解產物 NO 在 1875 cm^{-1} 的吸收譜線。而光解 CH_3ONO 之動態學的研究已經有相當多實驗組投入研究，其大部分實驗組研究其動態學主要是以光解 CH_3ONO 後所產生的 NO 分子進行偵測，偵測的方法有 TOF(time of flight) [49]，LIF(laser induced fluorescence) [50]及 REMPI(resonantly enhanced multiphoton ionization) [51]，其光解光源的光區主要因為 CH_3ONO 近紫外光吸收譜帶分成 S_1 state 及 S_2 state，其 S_1 state 光區約為 300—380 nm， S_2 state 光區約在 210 nm。本實驗光解光源 355 nm 位於 S_1 state 內，從圖 4-2 可看出在 S_1 state 的範圍內(300—380 nm) 存在許多吸收峰，依先前實驗組利用不同光源光解 CH_3ONO 後所得結果推測，為在 S_1 的 CH_3ONO 其能量會先傳遞到 NO 的振動態上，再轉換至 $\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{NO}$ 鍵，此時 ON 鍵會迅速的斷裂，因此那些吸收峰主要是因為 NO 振動態所造成的，先前實驗所用的光解光源有 318[52]、355[54]、364[49]、380[53]及 387 nm[50]。Solgadi 實驗組[50]所使用的光解光源 355 nm 與本次實驗的光解光源相同，在 Solgadi 實驗裡，他們利用雙光子的雷射誘導螢光光譜法偵測光解碎片 NO 的

放光光譜，分析光譜後得到結果為 NO 的移動能(translation energy)約 2600 cm^{-1} ，NO 的振動能(vibrational energy)約為 1980 cm^{-1} ，NO 的轉動能(rotational energy)約為 1775 cm^{-1} ，而他們透過線性的動量守恆定律，推測 CH_3O 的移動能為 2500 cm^{-1} ，振動能與轉動能的總和為 5465 cm^{-1} 。Yue 與 Han 實驗組[55]利用 LIF 方法偵測到光源 266 nm 光解 CH_3ONO 後產生的 OH 分子，Yue 與 Han 實驗組推論會產生 OH 的原因為光解 CH_3ONO 後所產生的 CH_3O 因擁有足夠的內能使 CH_3O 異構化成 CH_2OH ，而 CH_2OH 再分解成 $\text{CH}_2 + \text{OH}$ 。

4-3 $\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ 間質中光解前後的紅外吸收光譜

本實驗將預混合之氣體樣品 $\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ (1/1250) 沉積於 3.2 K 之樣品靶 7.5 小時，並偵測其紅外吸收光譜，如圖 4-3(a) 所示。 CH_3ONO 光譜的指派是依據文獻中之氣態光譜[56]，及在氬氣間質下[57]所觀測到的紅外吸收光譜。反式 CH_3ONO 較強的吸收譜線位於 564.3 、 809.2 、 1045.2 及 1671.9 cm^{-1} ；較弱的吸收譜線位於 1181.9 、 1365.2 、 1426.4 、 1469.5 及 3314 cm^{-1} ；順式 CH_3ONO 較強的吸收譜線位於 625.8 、 838.9 、 987.9 及 1616.3 cm^{-1} ；較弱的吸收譜線位於 1409.7 、 1440.8 、 1455.0 、 2947.4 、 2991.3 、 3033.3 及 3205.6 cm^{-1} ，如表 4-1 所示。從表 4-1 中可得知大部分的 CH_3ONO 譜線都有觀測到，且觀測到的吸

收譜線與氣態實驗中所觀測到的譜線較為接近。譜線位於 1030.3 與 3669.6 cm^{-1} 為 CH_3OH 的吸收譜線[58]。

圖 4-3(b)及(c)分別為 $^{13}\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ 間質經 355 nm 光解 110 秒後所測之差異光譜及結束光解後所擷取的第二張光譜與擷取的第一張光譜之差異光譜；差異光譜即為在此步驟下所擷取的光譜減去前一步驟所擷取的光譜，其中向上的吸收譜線表示經過此一實驗步驟而產生的物種之吸收，向下的吸收譜線表示經過此一實驗步驟而消失的物種之吸收。由於實驗中發現產物吸收峰會隨時間經過而減少，所以取光譜時僅使用 0.5 cm^{-1} 的解析度及 30 次掃描在 55 秒內完成。

如圖 4-3(b)所示， $\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ 間質經 355 nm 光解 110 秒後所測之差異光譜， CH_3ONO 的紅外吸收譜線強度下降，而新的吸收譜線產生。位於 1497.8、1742.4、2782.6 及 2843.2 cm^{-1} 的吸收譜線，與文獻中氣態下的甲醛紅外吸收光譜位於 1500.1、1746.1、2782.5 及 2843.1 cm^{-1} 一致[58, 59]。位於 1873.5 (以及 1869、1870.2、1876.9、1878 及 1880.5) cm^{-1} 的吸收譜線為一氧化氮(NO)紅外吸收譜線，括弧內之數值為 NO 在 $p\text{-H}_2$ 間質中產生的多重吸收譜線，根據先前實驗組[60]在不同間質下(氮氣，氫氣，氬氣)所得到的 NO 吸收譜線，NO 會有多重吸收譜線的吸收，1874.9 cm^{-1} (N_2)，1876.7、1871.8 cm^{-1} (Ar)，1875.7、1871.9、1869.1 cm^{-1} (Kr)，故吾人推測 $p\text{-H}_2$ 間質環境下，NO

亦有可能會有多重吸收譜線的可能性，也有可能部分譜線係受到鄰近 CH_3O 之微擾。位於 1046.9、1179.3、1332.1、1457.8、3038.5、3165.3 及 3651.8 cm^{-1} 的吸收譜線，與本實驗室李俞範[61]在 $p\text{-H}_2$ 間質中光解 $\text{CH}_3\text{OSOCl}/ p\text{-H}_2$ 後指派 CH_2OH 的紅外吸收譜線以及在氫氣間質下[62]所觀測的吸收譜線位於 1048、1183、1334、1459 及 3650 cm^{-1} 一致。位於 $3575.8 (3577.5)\text{ cm}^{-1}$ 的吸收譜線，與先前實驗組[64]在氫氣間質中得到的 OH 吸收譜線相符，故可能為 OH 自由基的吸收譜線。位於 1563.4 及 $2694.8 (2696.2)\text{ cm}^{-1}$ 的吸收譜線，根據先前實驗組[65]在氫氣間質中觀測到的次硝酸(HNO)吸收譜線位於 1563.2 及 2716.3 cm^{-1} ，而指派為 HNO。位於 689.3、694.6、945.9、951.7、1224.7、1233.5、1365.4、1519.5、1522.3、1650.8、1995.4 (2001.6)、2190.8、2217.7、2226.7、2286.2、2291.5、2357.7、2365.8、2479.5、2511.6、2542.3、 $2567.2 (2561.3)$ 及 2651.3 cm^{-1} 的吸收譜線，以”A”表示。此組新譜線可指派為甲氧基(CH_3O)的吸收譜線，將在 4-5 節加以分析及討論。

圖 4-3(c)為 結束光解後所擷取的第二張光譜與擷取的第一張光譜之差異光譜，此光譜內位於向下吸收譜線的位置，和圖 4-3(b)指派的 A 物種之譜線位置一致，表示物種 A 有衰減的行為，故吾人將圖 4-3(c)中向下在圖 4-3(b)向上，且強度比例一致的吸收譜線的位置歸

類為 A 物種的吸收譜線。但吸收譜線位於 1041.8、1347.7、1427.5 及 2982.2 cm^{-1} 的雖在圖 4-3 (b)無明顯吸收譜線，與 CH_3ONO 的吸收譜線 1045.2、1365.2、1426.4 及 2991.3 接近，故可能有背景吸收的干擾，但在圖 4-3 (c)有明顯的向下譜線，故吾人將這些吸收譜線歸類為可能係 A 物種的吸收譜線。而甲醇、甲醛及 CH_2OH 吸收譜線為向上，代表著這些物種會隨著時間增加。

4-4 CD_3ONO 在 $p\text{-H}_2$ 間質中的光解前後的紅外吸收光譜

同位素實驗將預混合之氣體樣品 $\text{CD}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2(1/1450)$ 沉積於 3.2 K 之樣品靶 5 小時，並偵測其紅外吸收光譜，如圖 4-4(a)所示。 CD_3ONO 光譜的指派是依據文獻中之氣態光譜[56]，及在氫氣間質下[66]所觀測到的紅外吸收光譜，其比較如表 4-2 所示。反式 CD_3ONO 較強的吸收譜線位於 551.3、776.4、949.3、1018.5 及 1670.5 cm^{-1} ；較弱的吸收譜線位於 1027.2、1054.6、1092.3、2075.7、2193.4 及 3312.8 cm^{-1} 。順式 CD_3ONO 較強的吸收譜線位於 597.3、799.3、910.9、1027.1 及 1614.8 cm^{-1} ；較弱的吸收譜線位於 1049.8、1089.8、1116.5、2081.8、2255.1、2278.2 及 3196.9 cm^{-1} 。位於 858.8、983.5、1127.1、2073.4、2212.6 及 3670.3 cm^{-1} 的譜線為 CD_3OH 的吸收譜線[58]。

如圖 4-4(b)所示， $\text{CD}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ 間質經 355 nm 光解 110 秒後所測

之差異光譜， CD_3ONO 的紅外吸收譜線強度下降，而產生一些新的吸收譜線。吸收譜線位於 2165.9 、 2060.8 、 1684.0 、 1098.7 及 988.6 cm^{-1} 為 D_2CO 的吸收譜線[58]。位於 840.7 、 1017.1 、 1212.9 、 1280.5 、 2197.0 及 3653.6 cm^{-1} 的吸收譜線根據本實驗室李俞範[9]的研究，指派其譜線為 CD_2OH 的吸收譜線，但其 2197.0 cm^{-1} 的譜線與其結果並不符 (2165.9 cm^{-1})，吾人推測為在李俞範的實驗中 CD_2OH 並非主要產物，故其吸收譜線訊號較弱，而造成譜線誤認，且其發表的文獻中所做的理論計算，可得知吸收譜線位於 843 、 1031 、 1303 及 2275 cm^{-1} 的紅外吸收強度相近，分別為 17 、 16 、 14 及 18 km mol^{-1} ，但其實驗光譜所觀測到吸收譜線位於 2165.9 cm^{-1} 的紅外吸收強度為其它吸收譜線的紅外吸收強度的二分之一，而在本實驗所觀測的吸收譜線位於 840.7 、 1017.1 、 1280.5 及 2197.0 cm^{-1} 的紅外吸收強度相近，與其理論計算結果相近，而從其文獻裡的光譜圖裡也可觀測到 2197.0 cm^{-1} 的吸收譜線，但並未作任何指派。而 CD_2OH 的同位素 CD_2OD 根據先前實驗組利用 Ar 間質所獲得的吸收譜線位置 765 、 1041 、 1223 及 2694 cm^{-1} 與本次觀測到的譜線並不吻合[63]。位於 1873.5 (以及 1869 、 1870.2 、 1876.9 、 1878 及 1880.5) cm^{-1} 的吸收譜線為一氧化氮(NO)多重紅外吸收譜線。位於 3575.8 cm^{-1} 的吸收譜線為 4-3 節指認的 OH 自由基的吸收譜線[64]。位於 2639.8 (2638.6) cm^{-1} 的吸收譜線，依據先

前實驗組[64]的結果，可能為 OD 吸收譜線。位於 1563.4 及 2694.8 (2696.2) cm^{-1} 的吸收譜線為次硝酸(HNO)吸收譜線[65]。位於 1267.1 及 2919.3 (2920.4) cm^{-1} 的吸收譜線，根據先前實驗組[67]在 CHD_2OH 氣態下所得的吸收光譜位於 1269.0 及 2919.3 cm^{-1} ，指派為 CHD_2OH 的吸收譜線。而物種 A(CH_3O)的吸收譜線，因同位素取代(CD_3O)，位移至 728.4、731.4、1185.0、1483.5、1797.3 及 1980.7 cm^{-1} 。

圖 4-4(c)為光解後擷取的第二張光譜減去光解後擷取的第一張光譜之差異光譜，此光譜內位於向下吸收譜線的位置，與 4-4(b)指派的 A 物種之吸收譜線位置及 CD_3OH 的吸收譜線一致，故吾人將向下吸收譜線的位置扣除 CD_3OH 的吸收譜線後，剩餘未指派的譜線有 910.9、916.2、973.7、1037.2、2101.4 (2104.2)、2171.6 及 2204.9 (2208.9) cm^{-1} ，吾人將這些譜線歸納為物種 A 之吸收。而這些譜線無法在圖 4-4(b) 觀測的原因為這些譜線的位置受到背景值的干擾，譜線位於 910.9 及 916.2 cm^{-1} 與 CD_3ONO 的 ν_6 的譜線相近，而譜線 973.7 cm^{-1} 與 CD_3OH 的譜線相近故使得這些譜線不易觀測，而譜線 2101.4 (2104.2)、2171.6 及 2204.9 (2208.9) cm^{-1} 位於 C—D stretch 的區帶裡，因本實驗間質中的各種物種幾乎都有 C—D stretch 的吸收譜帶，故在此區帶內的光譜相當雜亂。而向上吸收譜線位置與 D_2CO 吸收譜線、 CD_2OH 吸收譜線、 CHD_2OH 吸收譜線位置一致；其中 CHD_2OH 之吸收譜線位於 872.0、

945.3 及 1090.1 cm^{-1} 根據前實驗組結果，指派為 CHD_2OH 物種[67]。本次觀測到的 CHD_2OH 吸收譜線有 872.0、945.3、1090.1、1267.1 及 2919.3 cm^{-1} ，而 CHD_2OH 與同位素 CH_2DOH 及 CD_3OH 的吸收譜線大部分是相當接近的，譜線位於 872.0 cm^{-1} 為 CD_2 twisting CH_2DOH 並無此吸收譜線，且 2919.3 為 CH stretch 區帶的吸收譜線，故非為 CD_3OH ，因此可確認這些吸收譜線為 CHD_2OH 的吸收譜線。本實驗光解 CH_3ONO 及 CD_3ONO 後，除了物種 A 所觀測到的吸收譜線與文獻值比較整理於表 4-3 及 4-4 中。而本實驗所觀測到物種 A 及其同位素的吸收譜線位置，整理於表 4-5 及 4-6。

4-5 過去相關研究之參考文獻

甲氧基的基態振動態的研究，雖然文獻中尚完整無紅外光譜之發表，過去數個研究組包括本實驗室李英裕[68]、以及 Miller 及 Foster 實驗組[69]。利用紫外光光解 CH_3ONO 得到甲氧基，再利用雷射誘發螢光法(laser-induced fluorescence)，研究甲氧基的放光譜線，進而討論甲氧基的紅外吸收譜線位置。而 Temps 實驗組[70]利用兩種途徑得到甲氧基分別為(1)紫外光光解 CH_3ONO 以及(2)氟原子與甲醇的反應，產生甲氧基後再使用 SEP(stimulated emission pumping)光譜法研究甲氧基的放光譜線，進而討論甲氧基的紅外吸收譜線位置，並得到較 LIF 完整的基態振動態，其實驗結果如表 4-7 所示。

Nagesh 與 Sibert 實驗組[71]利用 ab initio 方法 CCSD(T)搭配 cc-pVTZ 作為基底函數算出 quartic potential energy force field 及四極矩 (quadratic dipole moment)進而求得電子基態的振動頻率，計算中考慮了楊-泰勒(Jahn-Teller)效應及費米耦合(Fermi coupling)，在漢米爾頓(Hamiltonian)算符內，加入楊-泰勒及費米耦合的貢獻項，得到其貢獻項與簡諧頻率的關係圖，利用其關係圖與觀測到的振動的頻率值比較，對 coupling constant 作 fitting 使其得到最大的吻合。

Shao 與 Mo 實驗組[72]利用 ab initio UCCSD(T)-F12a 搭配 cc-pVQ(T)Z-F12a 作為基底函數獲得絕熱勢能面(adiabatic potential energy surfaces)進而得到 $\text{CH}_3\text{O}/\text{CD}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{DO}/\text{CHD}_2\text{O}$ 的基態振動頻率值。因此本研究將以上述過去的研究文獻作為參考與比較，並進一步的指派與分析物種 A 的紅外吸收光譜。

4-6 指派物種 A 為 CH_3O 的分析及討論

根據 Lin 實驗組計算的 CH_3ONO 裂解位能圖，及 Temps 實驗組實驗所得 CH_3O 裂解位能圖推論，本實驗利用 355 nm 光源光解 CH_3ONO 經可能途徑產生的產物為 $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ 、 $\text{H}_2\text{CO} + \text{HNO}$ 、 CH_3NO_2 ，以及二次光解所得 $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$ ，和 CH_3O 裂解成 $\text{HCO} + \text{H}_2$ 及異構化成 CH_2OH 。其中 NO 、 H_2CO 、 HNO 及 CH_2OH 的吸收譜線已根據先前

實驗組的結果，在實驗光譜中指認[58, 59, 60, 61, 65]。本實驗觀測到 A 物種較強吸收譜線位於 689.3、694.6、945.9、951.7、1233.5 及 1365.4 cm^{-1} ，與 CH_3NO_2 在氣態下[73]所得到的強吸收譜線 657、1380、397、11410、1434 及 1583 cm^{-1} 和弱的吸收譜線 603、918、1096、1131、2974、3045 及 3080 cm^{-1} 並不相符。根據本實驗室李俞範[74]利用 $p\text{-H}_2$ 間質光解 CH_3I ，所得到的 CH_3 吸收譜線位於 624、1401.7、2779.3 及 3170.6 cm^{-1} 與本實驗結果也並不相符。與 NO_2 在氣態下的吸收譜線 750、1318、1618 cm^{-1} 也明顯不符[58]。HCO 在氣態下[74]的吸收譜線位於 1080、1868 及 2434 cm^{-1} 與本實驗結果也不相符。但 A 物種較強吸收譜線位於 689.3、694.6、945.9、951.7、1233.5 及 1365.4 cm^{-1} 與 CH_3O 的放光光譜[70]所推測出的振動能階 682 (ν_6)、944 (ν_6)、1224 (ν_6)、1365 (ν_2) cm^{-1} 相當吻合，因此物種 A 最有可能為 CH_3O 。而根據 Nagesh 與 Sibert 實驗組[71]計算之結果，較大的紅外吸收強度的譜線位於 685、946、1221 及 1373 cm^{-1} 與本實驗結果相符，其實驗值與理論計算所預測的振動頻率相較僅差 1.3%，進一步支持 CH_3O 的指派。表 4-7 為比較理論計算結果與實驗觀測到的 CH_3O 之紅外光吸收頻率。表 4-8 為比較理論計算結果與實驗觀測到的 CD_3O 之紅外光吸收頻率。而本實驗所觀測到的甲氧基 CH_3O 及 CD_3O 的吸收譜線與理論計算值的比較圖，如圖 4-6 及 4-7 所示。

依 Nagesh 與 Sibert 實驗組計算結果，預測甲氧基的 C—H 對稱彎曲振動模 (Umbrella, ν_2) 為 $1373 (2_1^-)$ 及 $1415 (2_1^+)$ cm^{-1} ，與本實驗所觀測到的吸收譜線 1365.4 及 1427.5 cm^{-1} 譜線位置相近，其差距僅為 0.5% 及 0.9% ，且與 LIF 實驗所觀測的譜線位於 $1371 (1360)$ 和 $1418 (1428) \text{ cm}^{-1}$ 及 SEP 實驗所觀測的譜線位於 $1365 (2_1^-)$ 和 $1413 (2_1^+)$ cm^{-1} 也相當吻合，故吾人指派吸收譜線 1365.4 cm^{-1} 為電子態 $E_{3/2}$ 的 C—H 對稱彎曲振動模，而吸收譜線 1427.5 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2}$ 的 C—H 對稱彎曲振動模。

根據理論計算結果，甲氧基的 C—O 伸張振動模 (ν_3) 為 $1044 (3_1^-)$ 及 $1107 (3_1^+)$ cm^{-1} ，但本實驗僅觀測到位於 1041.8 cm^{-1} 的吸收譜線。而依理論計算所得的紅外吸收強度，譜線 1044 cm^{-1} 為 2.1 km mol^{-1} 而譜線 1107 cm^{-1} 僅為 0.2 km mol^{-1} ，相對於 2.1 km mol^{-1} 較弱。因此吾人將譜線 1041.8 cm^{-1} 指派為位於電子態 $E_{3/2}$ 上的 ν_3 ，與理論值差距僅為 0.2% 。

甲氧基的 CH_2 剪式振動模 (scissors, ν_5) 有簡併態，故受到楊-泰勒效應及自旋軌域耦合後會各自分裂成四根吸收譜線，依照理論計算所預測的 ν_5 的吸收譜線為 $1344 (5_1^- a_1)$ 、 $1433 (5_1^+ a_2)$ 、 $1516 (5_1^- e)$ 及 $1521 (5_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ 。本實驗觀測的吸收譜線位於 1347.7 、 1427.5 、 1519.5 及 1522.3 cm^{-1} ，相當符合 ν_5 的吸收譜線位置，其差距僅為 0.3 、 0.4 、 0.3

及 0.1 %。並且從 LIF 觀測到的吸收譜線位於 $1521/1519 (5_1^- e) \text{ cm}^{-1}$ 及 SEP 實驗所觀測到的吸收譜線位於 $1344 (5_1^- a_1)$ 、 $1433 (5_1^+ a_2)$ 、 $1517(5_1^- e)$ 及 $1523 (5_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ 也相當吻合本實驗的結果。因此吾人指派吸收譜線位於 1347.7 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 ， 1519.5 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_5 ， 1427.5 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_5 ， 1522.3 cm^{-1} 為電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 。

甲氧基的 CH_3 搖擺振動模 (Rocking, ν_6) 有簡併態，故受到楊-泰勒效應及自旋軌域耦合後會各自分裂成四根吸收譜線，理論計算預測 ν_6 的吸收譜線為 $685 (6_1^- a_1)$ 、 $946 (6_1^+ a_2)$ 、 $1221 (6_1^- e)$ 及 $1233 (6_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ ，本實驗所觀測到的吸收譜線位於 $689.3 (694.6)$ 、 $945.9 (951.7)$ 、 1224.7 及 1235.5 cm^{-1} 與預測的 ν_6 的吸收譜線也一致，差距也僅為 0.4 (1.4)、0.01 (0.6)、0.3 及 0.2 %。且與 LIF 實驗所觀測到的吸收譜線位於 $685/685 (6_1^- a_1)$ 及 $1230 (6_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ 及 SEP 實驗所觀測到的吸收譜線位於 $682 (6_1^- a_1)$ 、 $944 (6_1^+ a_2)$ 、 $1224 (6_1^- e)$ 及 $1232 (6_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ ，的結果一致。故吾人指派 $689.3 (694.6) \text{ cm}^{-1}$ 為電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_6 ， 1224.7 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 ， $945.9(951.7) \text{ cm}^{-1}$ 為電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 ，和 1235.5 cm^{-1} 為電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 。

在 C—H 伸張光區，吾人觀測到一吸收譜線位於 2982.2 cm^{-1} ，而依據實驗結果所觀測到的譜線位置與理論計算值的比較，以及理論計

算值的紅外吸收強度，吾人將 2982.2 cm^{-1} 指派為理論計算值中 2990 cm^{-1} 的吸收譜線，其差距為 0.3% ，但從圖 4-3(c) 可得知在 2880 至 2950 cm^{-1} 間，有一明顯的寬譜帶會隨時間而下降，其半高寬約為 50 cm^{-1} 。從理論計算可得知此區域附近的吸收譜線，有 2899 、 2907 、 2933 、 2953 、 2954 、 2963 及 2967 cm^{-1} 。吾人利用理論計算所得譜線位置及紅外吸收強度，與譜帶隨時間經過下降的光譜比較，如圖 4-5 所示，依其譜線位置以及形狀，吾人推測 2930 至 2950 cm^{-1} 的譜帶，主要貢獻來自於 2953 、 2954 、 2963 及 2967 cm^{-1} 的吸收譜帶，而 2880 至 2930 cm^{-1} 的譜帶，主要貢獻來自於 2866 、 2899 、 2907 及 2933 cm^{-1} 的吸收譜帶，但譜線確切的位置仍然無法指派。由於根據理論計算在 2880 — 2950 cm^{-1} 共有位於 2899 、 2907 、 2933 、 2953 、 2954 、 2963 及 2967 cm^{-1} 的吸收譜線，可能因 lifetime broadening 使得在此區域的譜線變寬讓吸收譜線的重疊。

而本次實驗所觀測到 CH_3O 的尚未指派的吸收譜線應屬於泛頻及合頻的吸收譜線，根據 Sibert 實驗組與 Mo 實驗組的計算結果如表 4-5 所示，在泛頻與合頻的譜線比較上仍然是以 Sibert 實驗組的結果與本實驗較為相近。但 Nagesh 與 Sibert 實驗組的計算結果並為對這類的譜線作譜線的指認，因此吾人參考 Shao 與 Mo 實驗組的計算結果對泛頻及合頻的吸收譜線作指認，但 Shao 與 Mo 實驗組的計算結果並

未計算譜線的紅外吸收強度，因此泛頻及合頻的吸收譜線的指派僅依計算結果的頻率位置作指派，使得本次指派可能有其誤差，其指派的結果如表 4-5 所示。

光解 CD_3ONO 後所觀測到的吸收譜線，有可能因同位素取代產生的產物有 CD_3O 、 CD_2HO 及 CDH_2O ，本實驗光解 CD_3ONO 所產生較明顯的吸收譜線位於 728.4 、 731.4 、 910.9 、 916.2 及 973.7 cm^{-1} 依據 Shao 與 Mo 實驗組計算結果 CD_3O 在低於 1000 cm^{-1} 的吸收譜線有 538 、 741 、 920 、 925 及 992 cm^{-1} ，而 CD_2HO 低於低於 1000 cm^{-1} 的吸收譜線有 576 、 772 及 960 cm^{-1} ，而 CDH_2O 低於低於 1000 cm^{-1} 的吸收譜線有 669 及 969 cm^{-1} ，依 CD_3O 的計算結果與觀測到的譜線最為相近，因此可更加確認本次的光解產物為 CD_3O 。本實驗譜線的指派因 CH_3O 譜線指派上主要係利用依 Nagesh 與 Sibert 實驗組計算結果當作指派的依據，因此在 CD_3O 吸收譜線的指派仍依 Nagesh 與 Sibert 實驗組計算結果當作主要依據。

從 Nagesh 與 Sibert 實驗組計算結果可得知甲氧基的 CD_2 剪式振動模 (scissors, ν_5) 有簡併態，故受到楊-泰勒效應及自旋軌域耦合後會各自分裂成四根吸收譜線，依照理論計算所預測的 ν_5 的吸收譜線為 $970 (5_1^- a_1)$ 、 $1047 (5_1^+ a_2)$ 、 $1201 (5_1^- e)$ 及 $1181 (5_1^+ e) \text{ cm}^{-1}$ 。本實驗觀測的吸收譜線位於 973.7 、 1037.2 及 1185.0 cm^{-1} ，與理論計算值 970 、

1047 及 1181 cm^{-1} 的吸收譜線相當接近，其差距僅為 0.4、0.9 及 0.3 %。並且從 LIF 觀測到的吸收譜線位於 994、1060、1201 cm^{-1} 也相當吻合本實驗的結果。但譜線 1185.0 cm^{-1} 與理論計算值 1201 及 1181 皆相當靠近，但在 LIF 實驗所觀測到的吸收譜線僅有 1201 cm^{-1} ，且並無對電子態作指派，故無人並無法從譜線位置去指派 1185.0 cm^{-1} 的吸收譜線是屬於 $(5_1^- e)$ 或者 $(5_1^+ e)$ 。而 $(5_1^- e)$ 及 $(5_1^+ e)$ 的理論計算值所獲得的紅外吸收強度皆為 1.9 km mol^{-1} ，故也無法藉著紅外吸收強度的差異去指派譜線。因此 1185.0 cm^{-1} 吾人僅能確定此譜線是 ν_5 的吸收譜線，但並無法指派其確切的電子態，可能為 $(5_1^- e)$ 或者 $(5_1^+ e)$ 。此吾人指派吸收譜線位於 973.7 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 ，1037.2 cm^{-1} 為電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 ，1185.0 cm^{-1} 可能為電子態 $E_{1/2} a_2$ 或者電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_5 。

甲氧基的 CD_3 搖擺振動模 (Rocking, ν_6) 有簡併態，故受到楊-泰勒效應及自旋軌域耦合後會各自分裂成四根吸收譜線，理論計算預測 ν_6 的吸收譜線為 515 ($6_1^- a_1$)、721 ($6_1^+ a_2$)、904 ($6_1^- e$) 及 913 ($6_1^+ e$) cm^{-1} ，本實驗所觀測到的吸收譜線位於 728.4 (731.4)、910.9 及 916.2 cm^{-1} 與預測的 ν_6 的吸收譜線也一致，差距也僅為 1.0 (1.4)、0.8 及 0.4 %。且與 LIF 實驗所觀測到的吸收譜線位於 734、920 及 948 cm^{-1} 的結果一致。但本次實驗並無觀測到理論計算值為 515 cm^{-1} ，LIF 實驗值為

523 cm^{-1} 的吸收譜線，主要原因吾人推測為在 550 cm^{-1} 以下已經接近偵測光源的極限，因此有較大的雜訊難以觀測其訊號。故吾人指派 728.4 (731.4) cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 ，910.9 cm^{-1} 為電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 ，和 916.2 cm^{-1} 為電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 。

而本次實驗所觀測到 CD_3O 的尚未指派的吸收譜線根據理論計算結果，對泛頻及合頻的吸收譜線的指派如表 4-6 所示。

4-7 反應機制

實驗以 355 nm 光解 $\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2$ 間質後，觀測到 CH_3O 的紅外吸收譜線，但結束光解後 CH_3O 吸收譜線強度會逐漸下降直至完全消失。實驗上觀測到 CH_3O 自由基的生成，顯示以 355 nm 光解 CH_3ONO 時會使 CH_3ONO 裂解成 CH_3O 及 NO ，而從實驗光譜上也確實觀測到 CH_3O 及 NO 的吸收譜線。結束光解後其譜線會持續下降，表示反應並沒有隨著光解結束而停止。從 Temps 實驗組所得到 CH_3O 的裂解位能圖，可得知 CH_3O 可能裂解成 $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ 或者 $\text{HCO} + \text{H}_2$ ，也有可能異構化成會較為穩定的 CH_2OH 自由基。從實驗光譜上也的確觀測到 CH_2OH 及少量 H_2CO 的生成，前者之產生和 CH_3O 之消失有很好的相關性，如圖 4-8 所示。而在 CD_3O 的實驗中也觀察到 CD_3O 吸收譜線下降，而 CD_2OH 譜線上升如圖 4-9 所示，但 CD_3O 與 CD_2OH 的一

致性並沒有如 CH_3O 與 CH_2OH 的一致，吾人推測可能的原因為 CD_2OH 因同位素的置換使得濃度下降，或者是理論計算所獲得紅外吸收強度有所誤差，而在 CD_3O 的實驗中也觀測到了 CD_3OH 譜線的下降，吾人認為 CD_3OH 吸收譜線的下降可能為同位素置換，因在此實驗中吾人觀測到 CD_2HOH 的吸收譜線上升，其譜線的上升因由 CD_3OH 因同位素置換而來。但反應至 H_2CO 及 CH_2OH 所需跨越的能障個別為 8500 及 $10000-12000\text{ cm}^{-1}$ ，如圖 4-10 所示[76]。在低溫固態間質可有效的淬息光解產物之多餘能量，故因來不及淬息而導致 CH_3O 進行反應的可能性是相當低的。

而Ramos實驗組[77]以MC3BB/(CVT/ μOMT)做為基底函數，計算 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ 及 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$ 的反應位能，如圖4-11所示。由圖4-11可看出若 CH_3O 與 H_2 反應成 CH_2OH 與 H_2 後，可獲得約 3300 cm^{-1} 能量，但也必須跨越其反應能障約 5200 cm^{-1} ，這樣的反應能障，是有可能在擷取光譜時，golbar照射間質進而得到跨越能障的反應能，故吾人對此可能性作了一些測試。圖4-12(a)為光解後立即擷取的光譜，與未光解時所擷取的光譜所作之差異光譜。從圖4-12(a)得知確實有觀察到 CH_3O 以及 CH_2OH 的生成。接著吾人嘗試在光解 CH_3ONO 後，將間質放置黑暗中30分鐘後再擷取光譜，將此光譜與未光解的光譜做差異光譜如圖4-12(b)，發現光譜裡僅有 CH_2OH 及

H₂CO的吸收譜線並無發現CH₃O的吸收譜線。接著吾人將間質再次光解，光解後立即擷取光譜，將此光譜與光解前擷取的光譜做差異光譜，如圖4-12(c)。從圖4-12(c)可觀察到CH₃O以及CH₂OH的生成，證實CH₃O在4-12(b)未觀測到並不是因為前驅物在間質中含量過少的原因。故吾人排除因偵測光源照射，使得CH₃O進行反應的可能性。

吾人推測CH₃O亦有可能因為量子穿隧而反應至H₂CO及CH₂OH，若是因為量子穿隧而導致的反應，那CH₃O與CD₃O的衰減速率可能會有相當程度的不同，因為D的質量為H之兩倍，故吾人推測若為量子穿隧造成的反應，其衰減速率CD₃O應較CH₃O還慢。圖4-13為CH₃O及CD₃O下降與時間的作圖。從圖4-13可得知其結果並不符合吾人的推測，且在同位素實驗裡並無觀測到CD₂OD的生成反而觀測到CD₂OH的生成。

Francisco實驗組[78]利用CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//QCISD/6-31G(d)作為基底函數，分別以水、甲酸、硫酸分子當作催化劑時，計算CH₃O異構化成CH₂OH反應的位能圖。他們發現當CH₃O與水、甲酸、硫酸此類分子產生雙氫鍵鍵結的中間體時，其形成CH₂OH之反應能障分別降為9000、1500及800 cm⁻¹。故吾人推測其CH₃O異構化反應，可能受到類似分子的催化，使得反應屏障大量降低，讓異構化反應得以進行。但在CD₃O的實驗中並未觀測到CD₂OD的生成，因此可將異構化反應

的可能性去除。

4-8 結論

此研究利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀(FTIR)研究 CH_3ONO 在 *para*- H_2 (*p*- H_2) 間質中之光解產生 CH_3O 。利用 *p*- H_2 間質的微弱晶格效應，以 355 nm 光解 CH_3ONO 產生 CH_3O 自由基，觀察到位於 689.3/694.6、945.9/951.7、1041.8、1224.7、1235.5、1347.7、1365.4、1427.5、1519.5、1522.3 cm^{-1} 的 CH_3O 紅外吸收譜線，其中各振動模分別指認為電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{3/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 、電子態 $E_{3/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{1/2}$ 的 ν_2 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 及電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_5 。以 355nm 光解 CD_3ONO 產生 CD_3O 自由基觀察到位於 728.4/731.4、910.9、916.2、973.7、1037.2 及 1185.0 cm^{-1} 的 CD_3O 紅外吸收譜線。其中各振動模分別為電子態 $E_{1/2} a_2$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} e$ 對稱性的 ν_6 、電子態 $E_{1/2} a_1$ 對稱性的 ν_5 、電子態 $E_{3/2} e$ 對稱性的 ν_5 及電子態 $E_{1/2} a_2$ 或 e 對稱性的 ν_5 。吸收譜線的指認係由比較實驗結果及 Sibert III 研究組計算預測之 IR 譜線位置及紅外吸收強度、以及與先前實驗組所得譜線位置比較後所得。實驗中觀測到此 CH_3O 的吸收譜線在已停止光解後，仍然會持續的減弱，而光譜中的 CH_2OH 吸

收譜線會持續增強，顯示 CH_3O 會持續的轉換至 CH_2OH 。此現象顯示 CH_3O 及 CD_3O 會和 $p\text{-H}_2$ 間質作用，產生 CH_2OH 及 CD_2OH 。但理論計算預測 $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$ 反應有約 5400 cm^{-1} 之能障，在本實驗的條件下是難以跨越的，而同位素衰減速率的比較與量子穿隧反應預期的結果不符的，因此真正的原因仍有待更高階之計算來釐清。



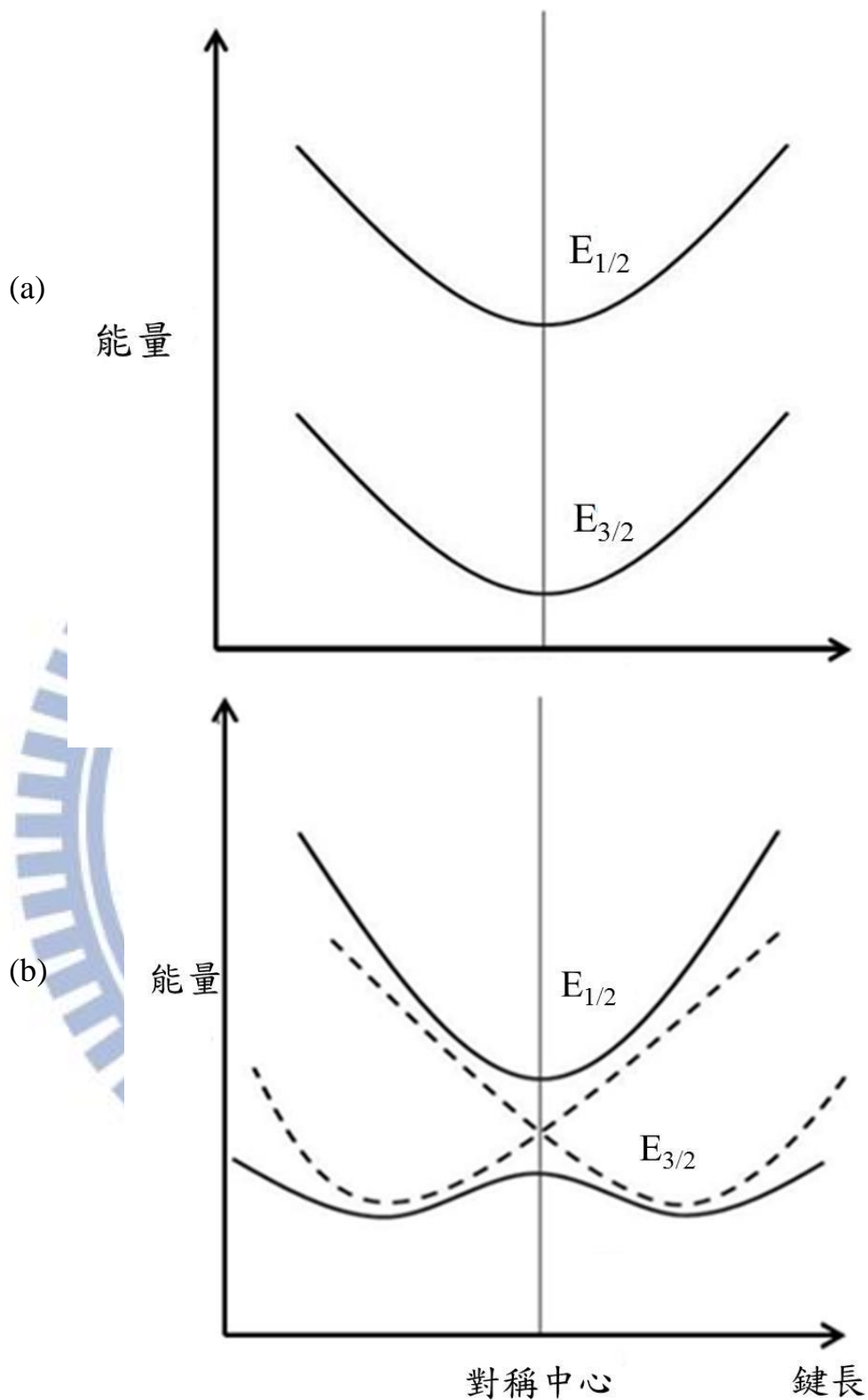
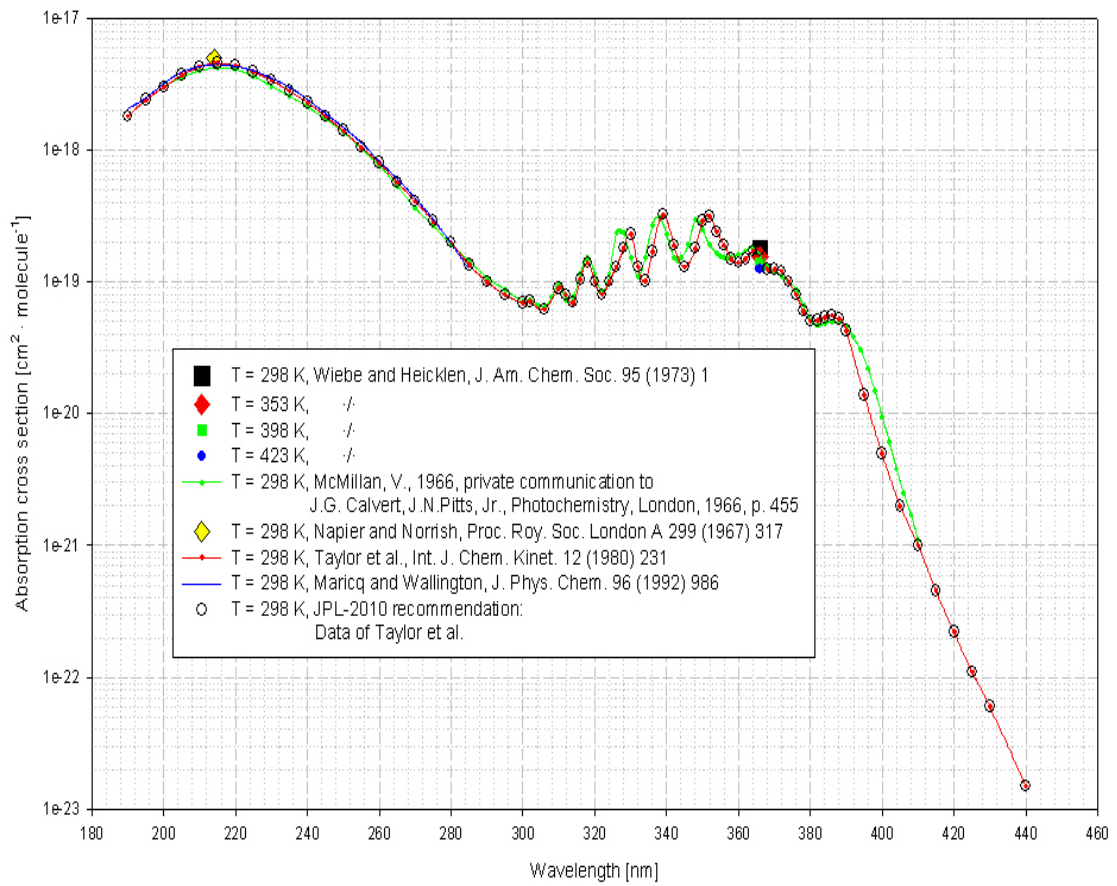


圖 4-1 Jahn-Teller 效應在不同自旋軌域作用力的分裂下，影響 2E 電子態位能曲線的示意圖(a)自旋軌域作用力大；(b)自旋軌域作用力小。



Absorption cross sections of methyl nitrite CH₃ONO at 295-423 K

圖 4-2 氣態 CH₃ONO 從 280 nm 至 460 nm 的光解截面積[44]。

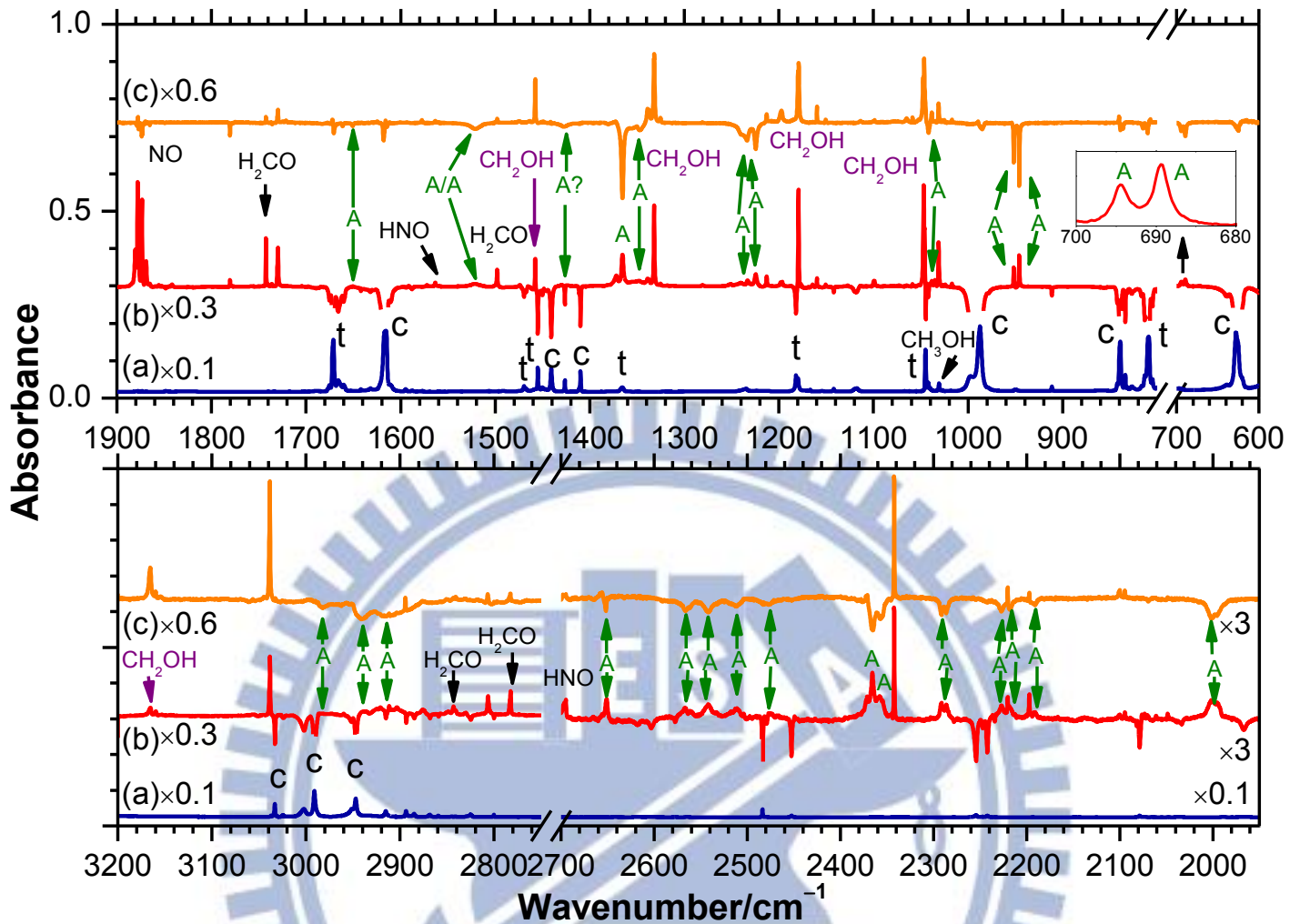


圖 4-3 光區範圍為 600—700、800—1900、1900—2700、2750—3200 cm^{-1} 之紅外吸收光譜。(a)間質樣品 $\text{CH}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2(1:1250)$ 共沉積 7.5 小時之紅外吸收光譜，c= cis- CH_3ONO ，t= trans- CH_3ONO (b)以 355 nm 光源光解間質 110 秒之差異光譜，(c)光解後擷取的第二張光譜減去光解後擷取的第一張光譜之差異光譜。

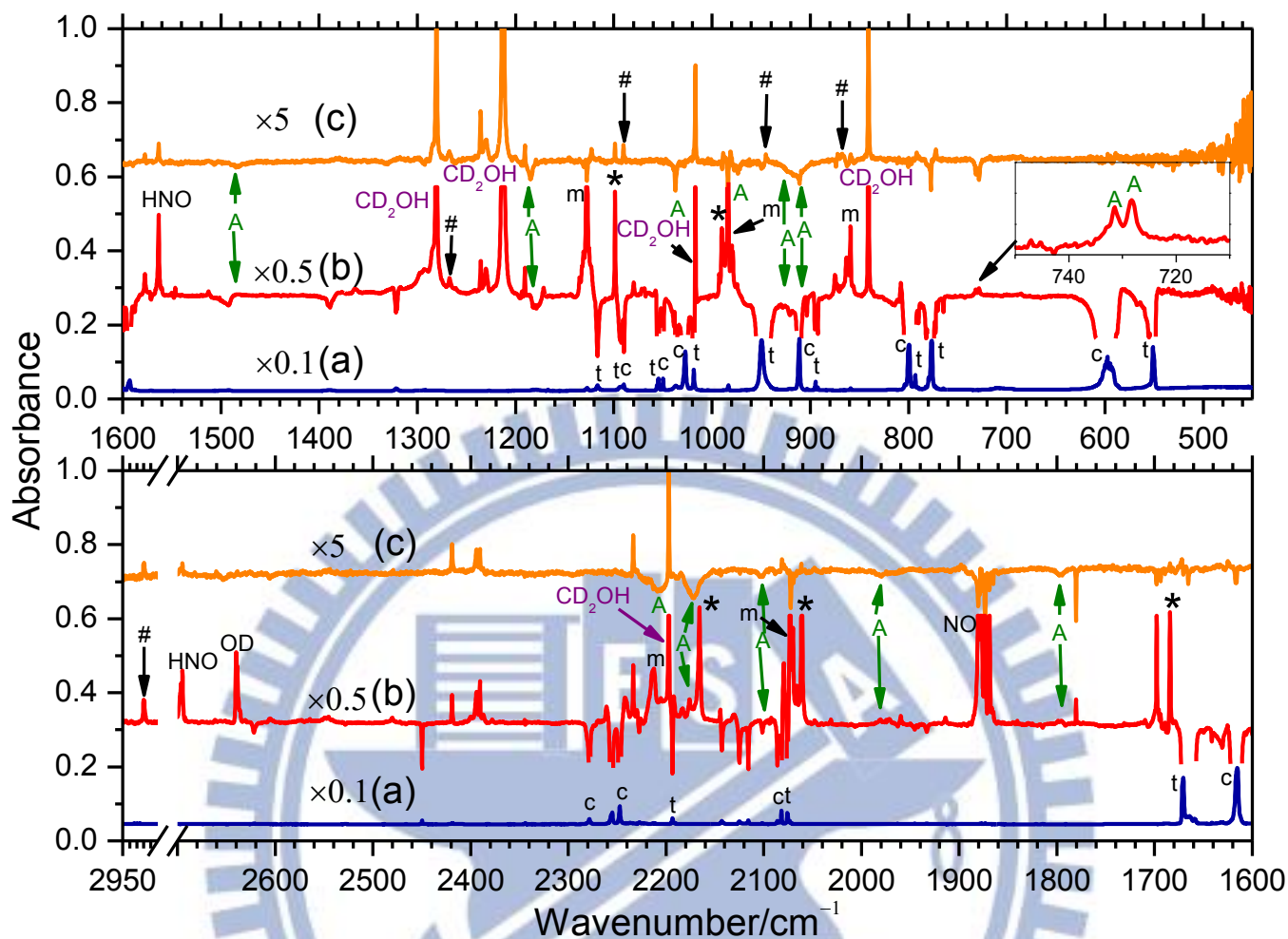


圖 4-4 光區範圍為 450—1600、1600—2700、2900—2950 cm^{-1} 之紅外吸收光譜。(a)間質樣品 $\text{CD}_3\text{ONO}/p\text{-H}_2(1:1450)$ 共沉積 6 小時之紅外吸收光譜，(b)以 355 nm 光源光解 110 秒之差異光譜，(c)光解後擷取的第二張光譜減去光解後擷取的第一張光譜之差異光譜。

: CD_2HOH , m: CD_3OH , * : D_2CO , c : cis- CH_3ONO , t : trans- CH_3ONO

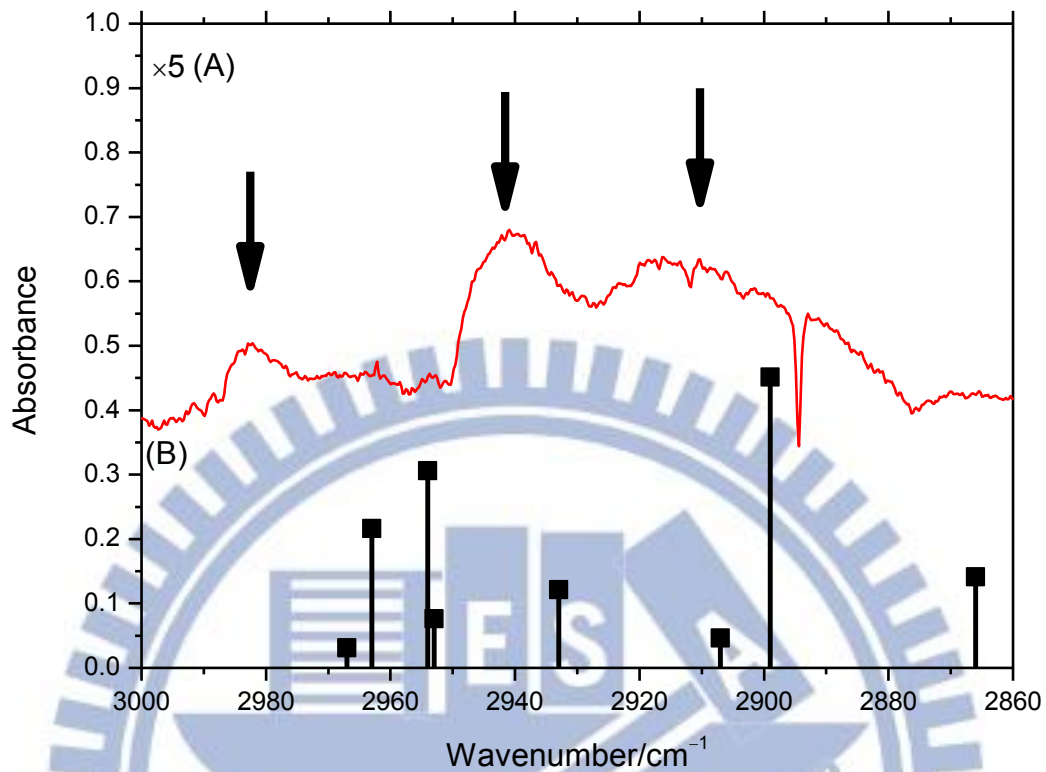


圖 4-5 (A)為 CH_3O 紅外吸收光譜，擷取自圖 4-2(c)並將其光譜倒轉，其光區範圍為 $2860\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ ，箭頭所指為 group A 之吸收。(B)為理論計算所得吸收譜線位置及其譜線的紅外吸收強度。[71]

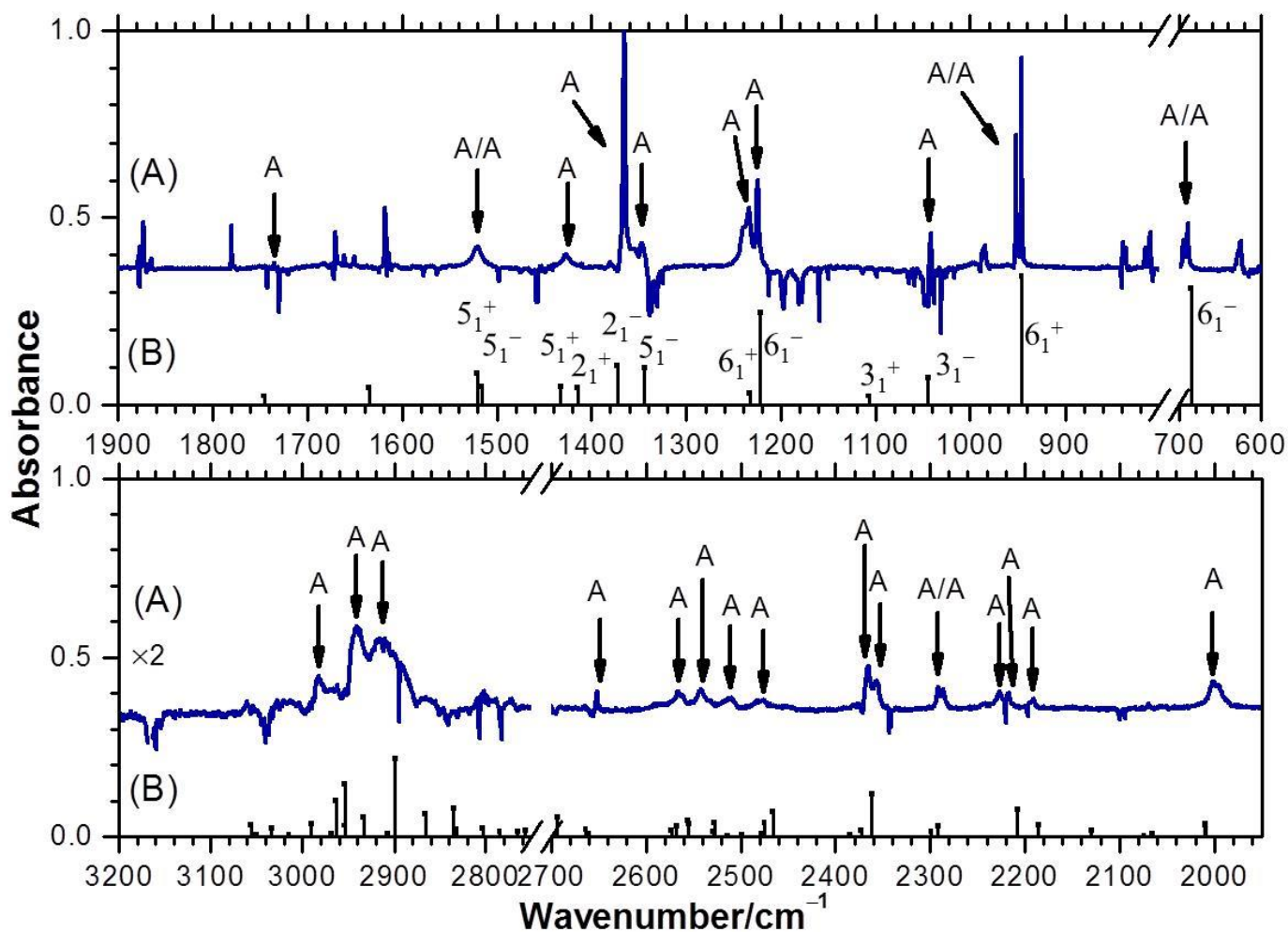


圖 4-6 (A)為 CH_3O 紅外吸收光譜，擷取自圖 4-2(c)並將其光譜倒轉，其光區範圍為 $600-700$ 、 $800-1900$ 、 $1900-2700$ 、 $2750-3200$ cm^{-1} ，group A 之吸收以符號 "A" 表示，(B)為理論計算所得吸收譜線位置及其譜線的紅外吸收強度。[71]

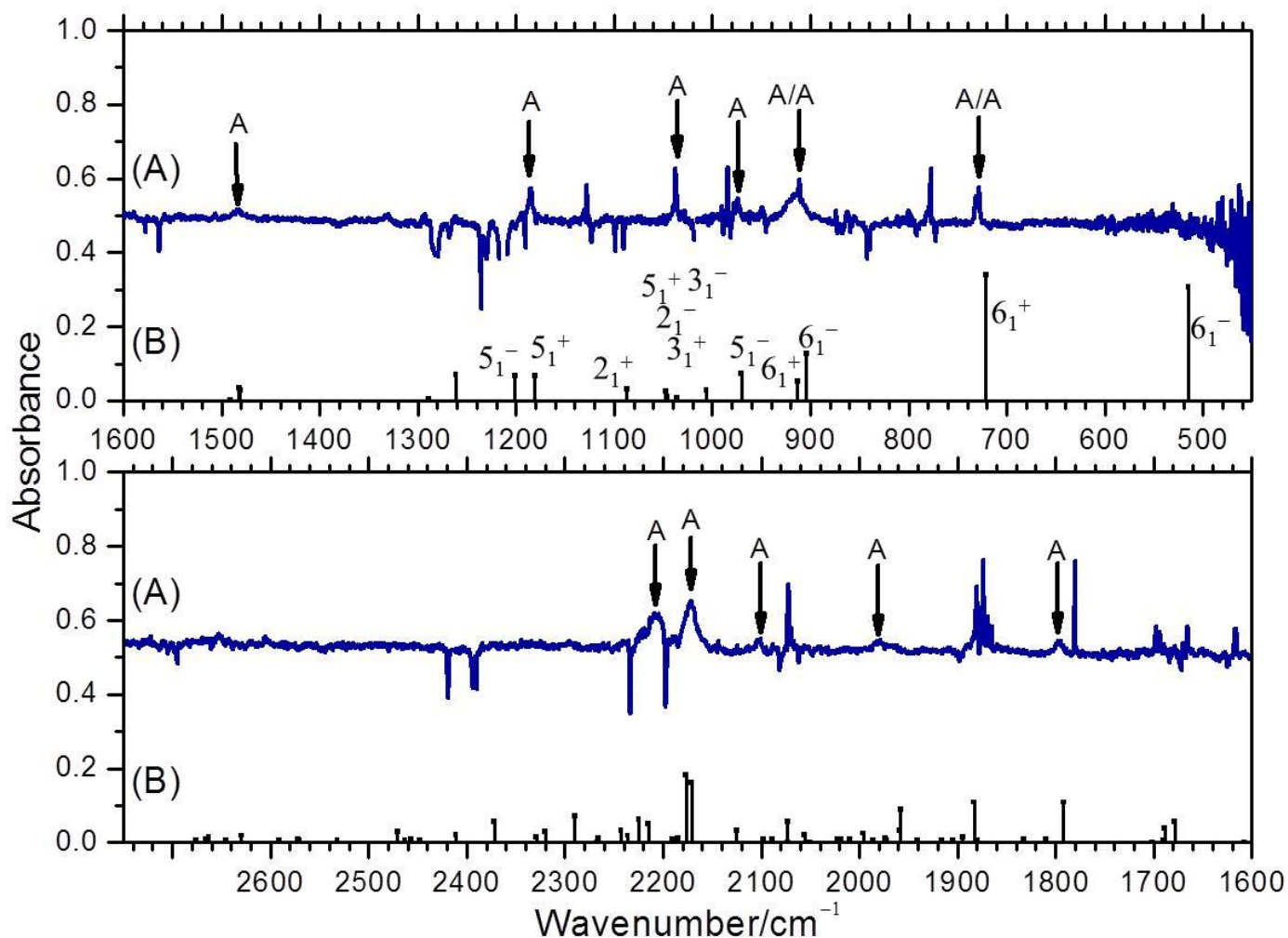


圖 4-7 (A)為 CD_3O 紅外吸收光譜，擷取自圖 4-3(c)並將其光譜倒轉，其光區範圍為 $450-1600$ 、 $1600-2700$ 、 $2900-2950 \text{ cm}^{-1}$ ，group A 之吸收以符號 "A" 表示，(B)為理論計算所得吸收譜線位置及其譜線的紅外吸收強度。[79]

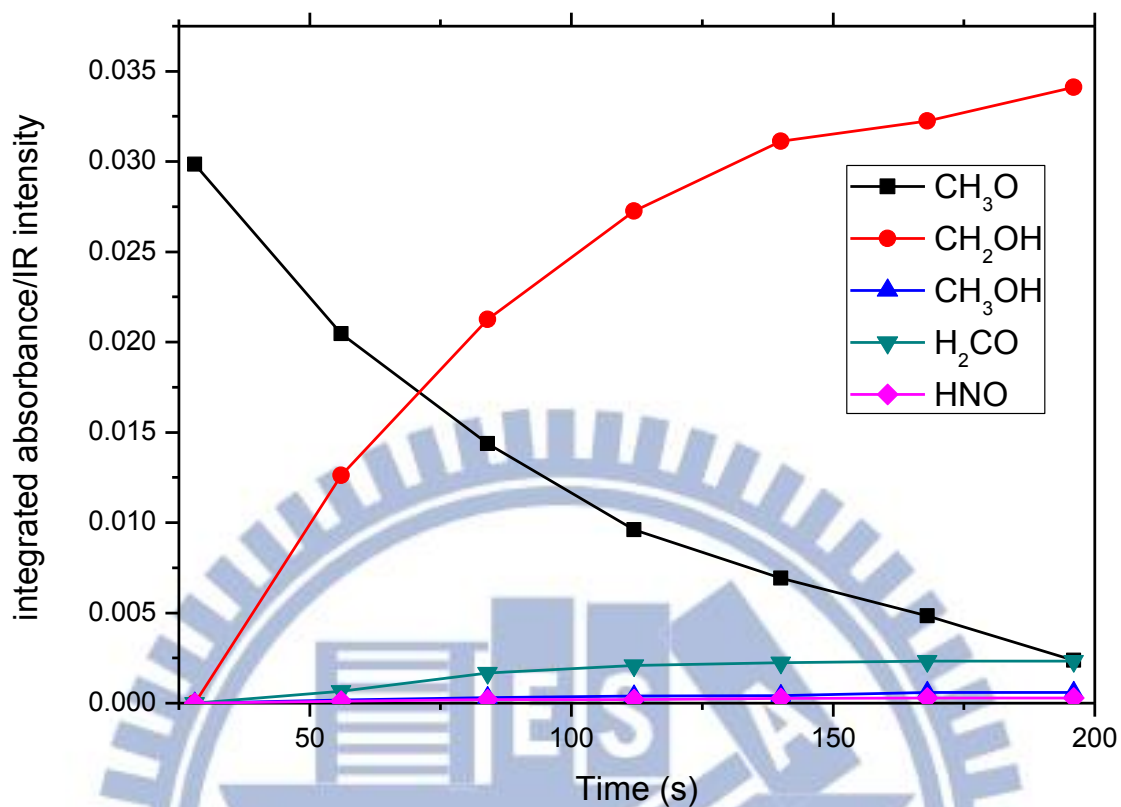


圖 4-8 CH₃O 下降以及 CH₂OH，CH₃OH，H₂CO 及 HNO 上升與時間作圖，Y 軸為譜線的積分值除掉該譜線，經由理論計算所得的紅外吸收強度，Y 軸單位為 mole/cm²。積分譜線的選擇為 CH₃O : 946.7-944.8 / 952.4-951.0 cm⁻¹，CH₂OH : 3168.3-3163.8 cm⁻¹，CH₃OH : 1032.0 -1029.3 cm⁻¹，H₂CO : 1499.8-1496.7 cm⁻¹，HNO : 1564.5-1562.4 cm⁻¹。時間為結束光解後的時間，每一點的間格為 28 秒係由於光譜擷取時間為 55 秒取其中間值 28 秒。

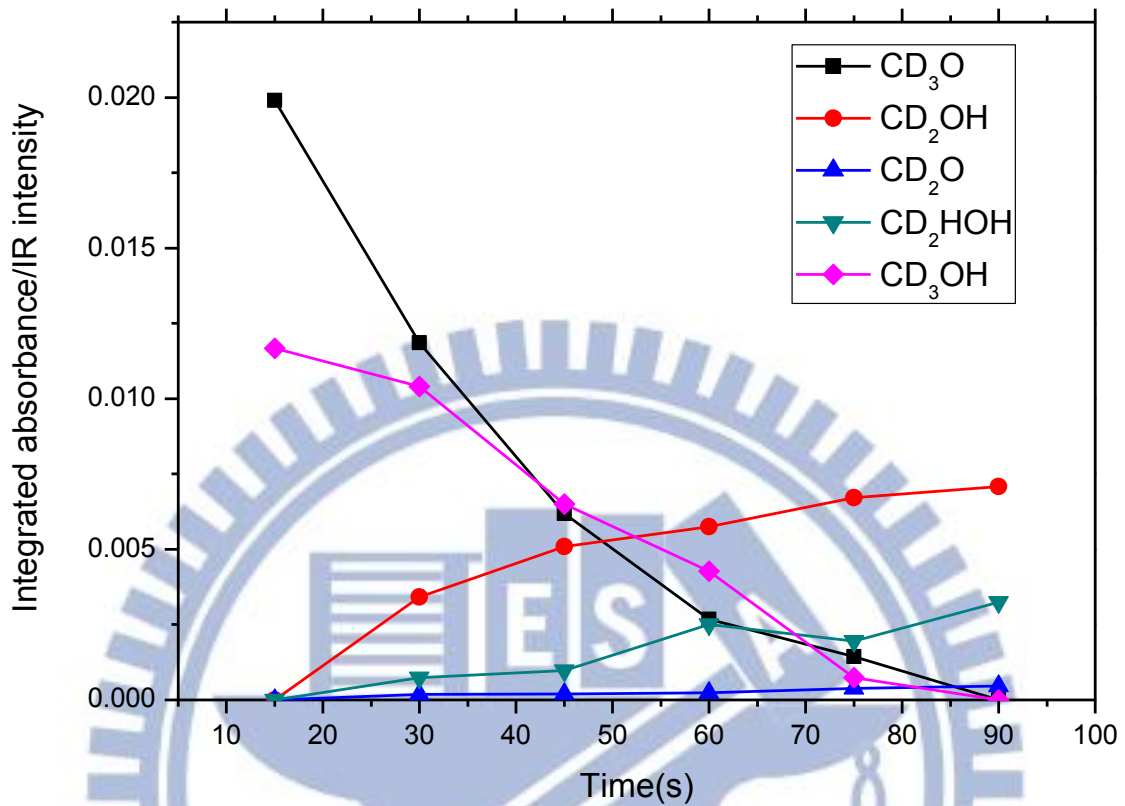


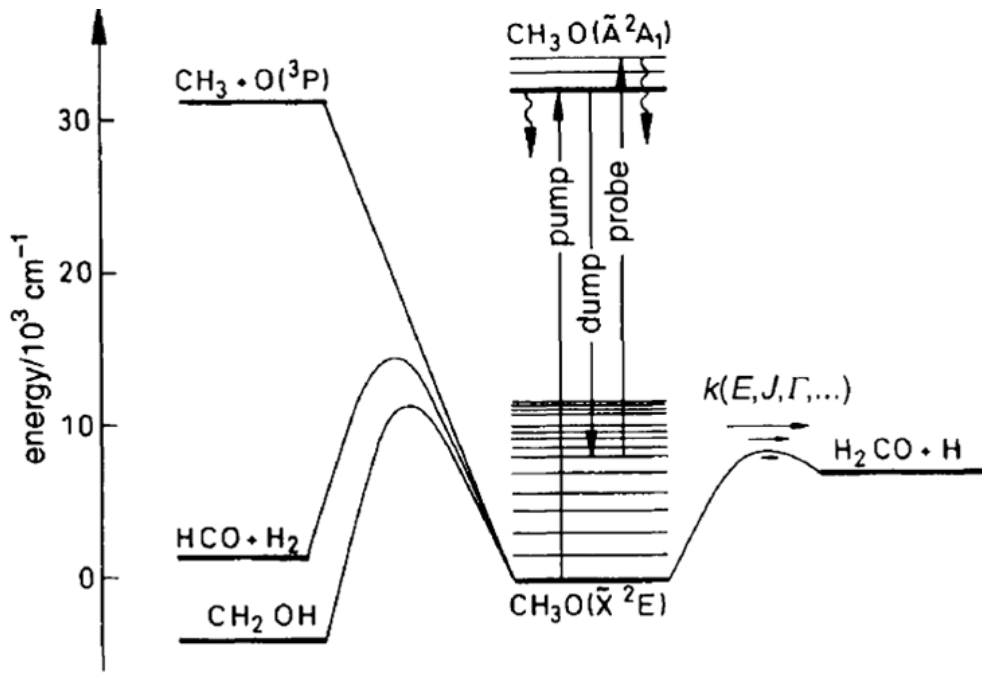
圖 4-9 CD₃O 及 CD₃OH 下降以及 CD₂OH，D₂CO 及 CD₂HOH 上升與時間作圖，Y 軸為譜線的積分值除掉該譜線，經由理論計算所得的紅外吸收強度，Y 軸單位為 mole/cm²。積分譜線的選擇為 CD₃O：

729.6-726.0/732.3-730.4 cm⁻¹，CD₂OH：1017.7-1015.9 cm⁻¹，CD₃OH：

1129.8-1125.7 cm⁻¹，D₂CO：1685.4-1683.0 cm⁻¹，CD₂HOH：

2921.6-2918.3 cm⁻¹。時間為結束光解後的時間，每一點的間格為 15

秒係由於光譜擷取時間為 30 秒取其中間值 15 秒。



Energy diagram of the CH_3O system and experimental approach



圖 4-10 Temps 實驗組利用 SEP 技術所獲得的甲氧基裂解位能圖

[76]。

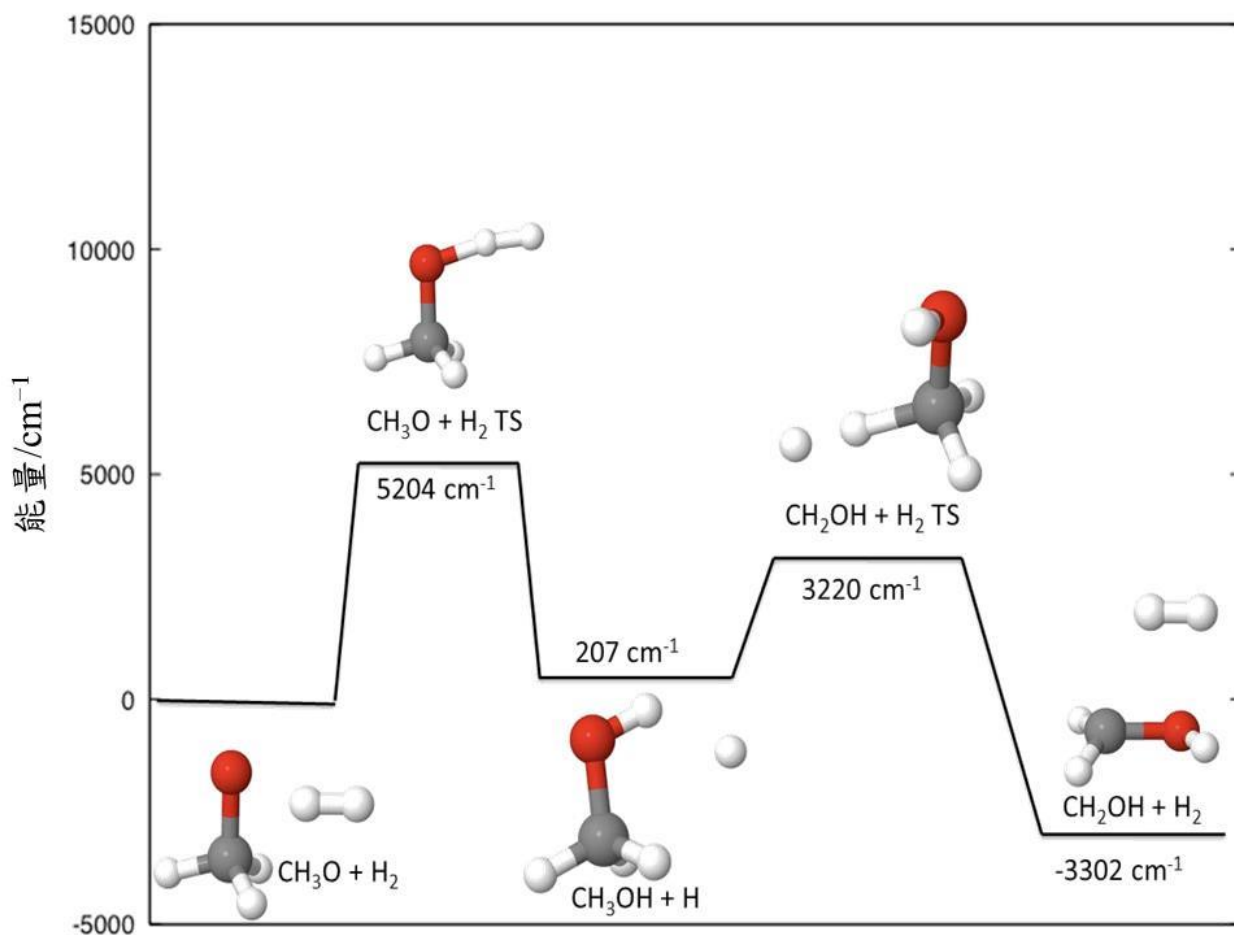


圖4-11 Ramos實驗組以MC3BB/(CVT/ μ OMT)方法，計算

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ 及 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$ 的反應

位能圖[77]。Y軸單位為 cm^{-1} 。

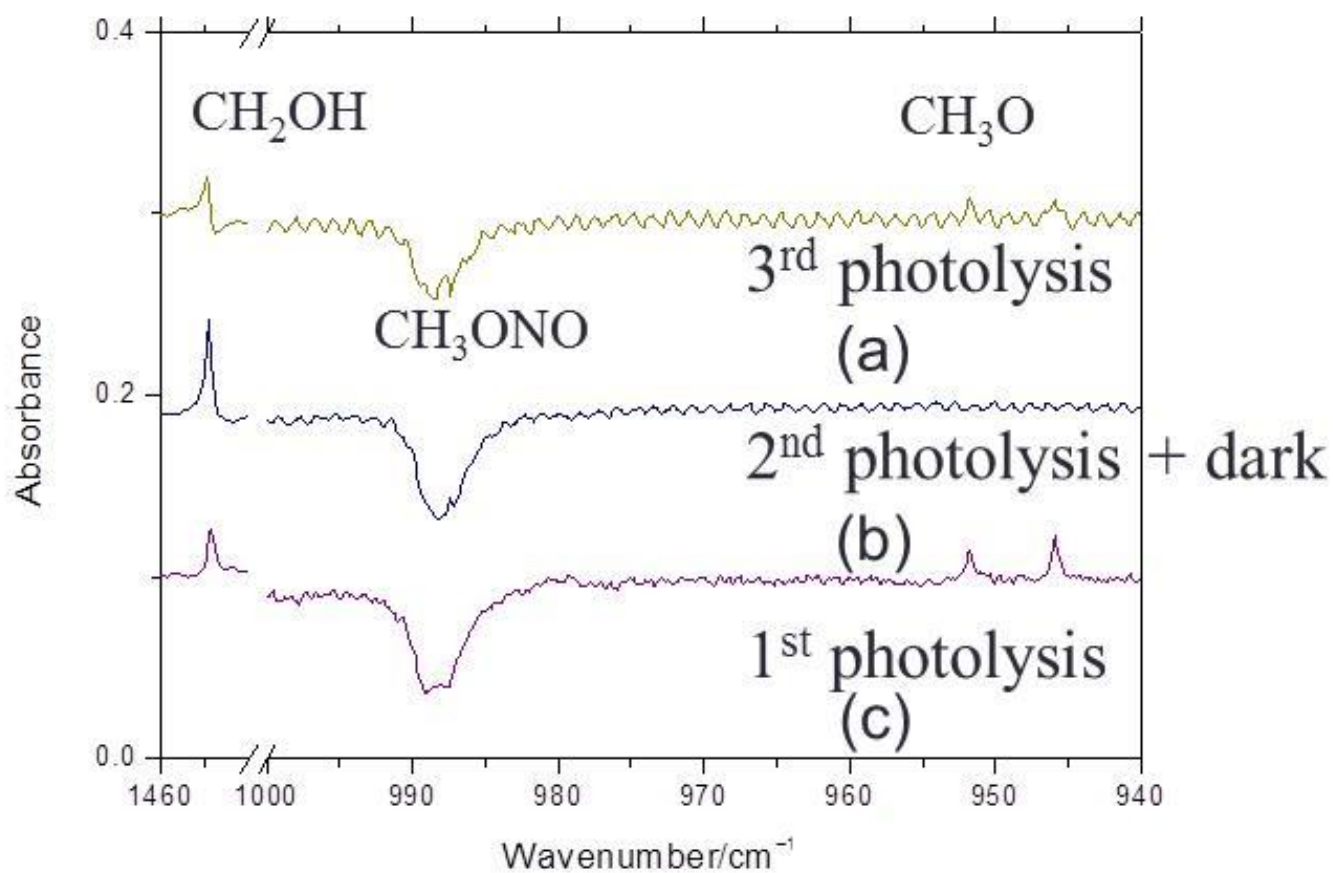


圖 4-12 CH₃ONO 間質連續光解後所獲得的實驗光譜，(a)以 355 nm 為光解 110 秒後立即擷取光譜後所得之差異光譜；(b)再以 355 nm 光解 110 秒後放置黑暗中 30 分後再擷取光譜後所得差異光譜；(c)再以 355 nm 光解 110 秒後立即擷取光譜後所得差異光譜。

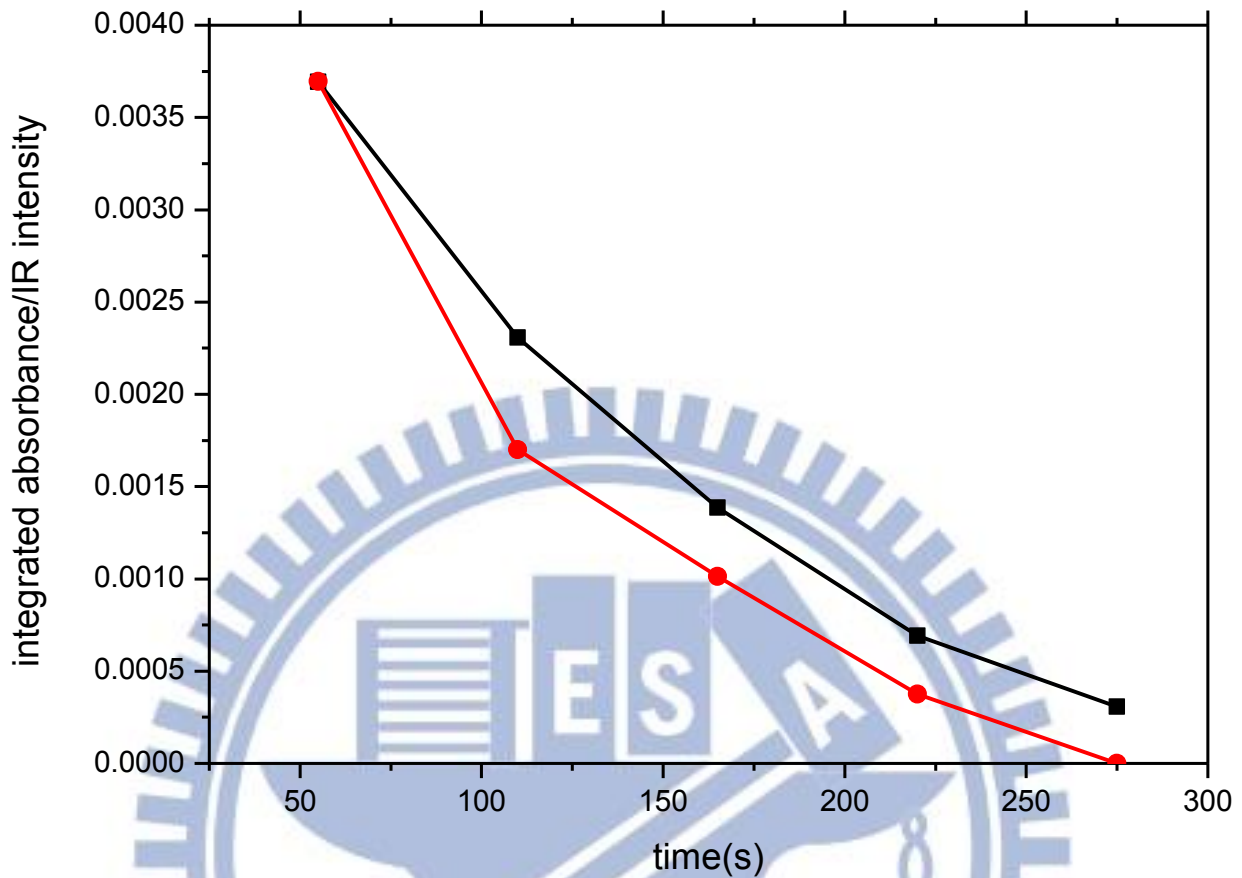


圖 4-13 CH₃O 及 CD₃O 譜線強度下降對時間的作圖，Y 軸為譜線的積分值除掉該譜線之理論計算所得的紅外吸收強度，Y 軸單位為 mole/cm²。●為 CH₃O、■為 CD₃O。積分譜線的選擇為 CH₃O：946.7-944.8 /952.4-951.0 cm⁻¹ 及 CD₃O：729.6-726.0/732.3-730.4 cm⁻¹。第一點作歸一化。時間為結束光解後的時間，每一點的間格為 28 秒係由於光譜擷取時間為 55 秒取其中間值 28 秒。

表 4-1 本實驗所觀測到的 CH_3ONO 吸收譜線(單位: cm^{-1})與文獻值的比較。

Cis- CH_3ONO

Ar	gas	<i>p</i> -H ₂	mode
3200	3212	3205.6	2v ₃
3031	3037	3033.3	v ₁ CH str.
3002	2991	2991.3	v ₁₁ CH str.
2952	2951	2947.4	v ₂ CH str.
1613	1623	1616.3	v ₃ N=O str.
1455	1463		v ₄ CH ₃ def.
1438	1444	1440.8	v ₁₂ CH ₃ def.
1408	1380	1409.7	v ₅ CH ₃ def.
1231	1239		v ₆ CH ₃ in plane rock
994	991	987.9	v ₁₃ CH ₃ out plane rock
985	985		v ₇ C—O str.
838	838	838.9	v ₈ N—O str.
625	621	625.8	v ₉ O—N=O def.
Ref. [57]	[56]	This work	[57]

Trans- CH_3ONO

Ar	gas	<i>p</i> -H ₂	mode
3295	3336	3314.0	2v ₃
2913			v ₁ CH str.
2883			v ₁₁ CH str.
2823			v ₂ CH str.
1665	1677	1671.9	v ₃ N=O str.
1467	1470	1469.5	v ₄ CH ₃ def.
1447	1458		v ₁₂ CH ₃ def.
1424	1420	1426.4	v ₅ CH ₃ def.
1364	1361	1365.2	v ₈ + v ₉
1180		1181.9	v ₆ CH ₃ in plane rock
1043	1046	1045.2	v ₇ C—O str.
1031			v ₁₃ CH ₃ out plane rock
807	812	809.2	v ₈ N—O str.
565	574	564.3	v ₉ O—N=O def.
Ref. [57]	[56]	This work	[57]

表 4-2 本實驗所觀測到的 CD₃ONO 吸收譜線與文獻值的比較。單

位:cm⁻¹

Cis-CD₃ONO

Ar	gas	p-H ₂	mode
3220	3220	3196.9	2v ₃
2275	2281	2278.2	v ₁ CH str.
2238	2247	2255.1	v ₁₁ CH str.
2119	2085	2081.8	v ₂ CH str.
1610	1619	1614.8	v ₃ N=O str.
1115	1127	1116.5	v ₄ CH ₃ def.
1091	1080	1089.8	v ₅ CH ₃ def.
1045	1052	1049.8	v ₁₂ CH ₃ def.
1024	1028	1027.1	v ₆ CH ₃ in plane rock
897	915	910.9	v ₇ C—O str.
798	801	799.3	v ₈ N—O str.
752			v ₁₃ CH ₃ out plane rock
596	593	597.3	v ₉ O—N=O def.
[66]	[56]	This work	[66]

Trans-CD₃ONO

Ar	gas	p-H ₂	Mode
3326	3333	3312.8	2v ₃
2180	2189	2193.4	v ₁ CH str.
2146	2135		v ₁₁ CH str.
2038	2079	2075.7	v ₂ CH str.
1664	1676	1670.5	v ₃ N=O str.
1095	1093	1092.3	v ₄ CH ₃ def.
1056	1048	1054.6	v ₅ CH ₃ def.
1040	1038	1027.2	v ₁₂ CH ₃ def.
1019	1025	1018.5	v ₆ CH ₃ in plane rock
950	957	949.3	v ₇ C—O str.
797			v ₁₃ CH ₃ out plane rock
775	779	776.4	v ₈ N—O str.
548	545	551.3	v ₉ O—N=O def.
[66]	[56]	This work	[66]

表 4-3 本實驗光解 CH₃ONO 後所觀測到的吸收譜線與文獻值的比較。

(單位:cm⁻¹)

光解 CH₃ONO

species	This work	Previous research	Ref.
CH ₃ OH	1030.3 , 3669.6	1033 , 3681	[58]
H ₂ CO	1497.8 , 1742.4 , 2782.6 , 2843.2	1500.1 , 1746.1 , 2782.5 , 2843.1	[58,59]
NO	1873.5(1869.0 , 1870.2 , 1876.9 , 1878.0 , 1880.5)	1874.9(N ₂) , 1876.7 , 1871.8(Ar) , 1875.7 , 1871.9 , 1869.1(Kr)	[60]
CH ₂ OH	1046.9 , 1179.3 , 1332.1 , 1457.8 , 3038.5 , 3165.3 , 3651.8	1048 , 1183 , 1334 , 1459 , 3650(Ar) 1047.0 , 1179.2 , 1332.1 , 1457.6 , 3038.5 , 3651.9(<i>p</i> -H ₂)	[61,62]
OH	3578.8(3577.5)	3548.9	[64]
HNO	1563.4 , 2694.2(2696.2)	1563.2 , 2716.3	[65]

表 4-4 本實驗光解 CD₃ONO 後所觀測到的吸收譜線與文獻值的比較。

(單位:cm⁻¹)

光解 CD₃ONO

species	This work	Previous research	Ref.
CD ₃ OH	858.8 , 983.5 , 1127.1 , 2073.4 , 2212.6 , 3670.3	877 , 988 , 1134 , 2077 , 2235 , 3690	[58]
D ₂ CO	988.6 , 1098.7 , 1684.0 , 2060.8 , 2165.9	990.2 , 1106.0 , 1700.0 , 2056.4 , 2160.3	[58]
NO	1873.5(1869.0 , 1870.2 , 1876.9 , 1878.0 , 1880.5)	1874.9(N ₂)、 1876.7 , 1871.8(Ar)、 1875.7 , 1871.9 , 1869.1(Kr)	[60]
CD ₂ OH	840.7 , 1017.1 , 1212.9 , 1280.5 , 2197.0 , 3653.6	840.7 , 1017.1 , 1212.9 , 1280.5 , 2165.9 , 3653.6	[61]
OH	3578.8	3548.9	[64]
OD	2639.8(2638.6)	2622.5	[64]
HNO	1563.4 , 2694.2(2696.2)	1563.2 , 2716.3	[65]
CHD ₂ OH	872.0 , 945.3 , 1090.1 , 1267.1 , 2919.3(2920.4)	871.0 , 946.5 , 1092.4 , 1269.0 , 2919.3	[67]

表 4-5 實驗上觀測到 CH₃O 的吸收頻率(cm⁻¹)及相對吸收強度與理論計算值之比較。*l* 為角動量量子數、Theo.為理論計算值、Exp.為本次實驗觀測到的吸收頻率，括弧內為相對紅外吸收強度，其數值為使得最佳譜線 945.9/951.7 cm⁻¹ 與理論值 13.0 km mol⁻¹ 一致[71,72]。

APES		Fitting			Exp.
Theo.	State	Theo.	<i>l</i>	state	
718	6 ₁	685 (11.6)	0	6 ₁ ⁻	689.3/694.6(8.6)
969	6 ₁ +5 ₁ +5 ₂	946 (13.0)	0	6 ₁ ⁺	945.9/951.7(13.0)
1046	3 ₁	1045 (2.1)	1	3 ₁ ⁻	1041.8(3.0)
1110	3 ₁	1107 (0.2)	2	3 ₁ ⁺	
1244	6 ₁ +5 ₁ +6 ₂	1222 (9.1)	2	6 ₁ ⁻	1224.7(11.7)
1254	6 ₁ +6 ₂ +2 ₁ +5 ₁	1233 (0.4)	1	6 ₁ ⁺	1233.5(28.6)
1382	2 ₁	1344 (3.2)	0	5 ₁ ⁻	1347.7(1.7)
1384	5 ₁	1373 (3.4)	1	2 ₁ ⁻	1365.4(27.8)
1430	2 ₁	1415 (1.1)	2	2 ₁ ⁺	
1465	5 ₁	1433 (1.2)	0	5 ₁ ⁺	1427.5(5.6)
1533	5 ₁	1516 (1.2)	2	5 ₁ ⁻	1519.5(4.7)
1547	5 ₁	1521 (2.6)	1	5 ₁ ⁺	1522.3(6.7)
1681	6 ₂	1635 (1.1)	2		1650.8(1.0)
1725	6 ₂	1746 (0.2)	0		
1788	3 ₁ 6 ₁				
2029	3 ₁ 6 ₁	2009 (1.3)	1		1995.4(5.1)
		2010 (1.4)	2		2001.6(3.3)
2059	5 ₁ 6 ₁				
2061	5 ₁ 6 ₁	2065 (0.3)	0		
2078	3 ₂	2074 (0.0)	1		
2090	2 ₁ 6 ₁				
2139	3 ₂	2130 (0.6)	2		
		2186 (1.3)	0		2190.8(1.0)
2251	3 ₁ 6 ₁ +3 ₁ 5 ₁	2208 (3.0)	2		2217.7/2226.7(3.8)
2266	6 ₃ +6 ₄	2292 (1.1)	2		2286.2(1.8)
2274	3 ₁ 6 ₁ +3 ₁ 6 ₂	2299 (0.5)	1		2291.5(1.4)
2333	2 ₁ 6 ₁	2362 (4.7)	2		2357.7(4.8)
2334	5 ₁ 6 ₁	2373 (0.7)	1		2365.8(5.1)

2345	5 ₁ 6 ₁	2384 (0.2)	0	
2390	2 ₁ 3 ₁	2466 (2.7)	0	
2397	2 ₁ 3 ₁ +3 ₁ 5 ₁ +5 ₁ 6	2475 (1.5)	2	2497.5(3.1)
2430	3 ₁ 6 ₁	2478 (0.3)	0	
2486	2 ₁ 3 ₁ +6 ₁	2499 (0.2)	1	
2504	2 ₁ 3 ₁	2514 (0.1)	1	
2508	3 ₁ 5 ₁	2528 (1.5)	2	2511.6(3.3)
2531		2529 (0.5)	1	
2551	3 ₁ 5 ₁ +2 ₁ 3 ₁ +2 ₁ 5	2555 (1.4)	2	2542.3(5.1)
2557	5 ₁ 6 ₁ +3 ₁ 5 ₁	2556 (1.7)	0	2561.3(0.8)
		2568 (1.1)	2	2567.2(1.6)
2592	6 ₃	2573 (0.7)	0	
2599	3 ₁ 5 ₁ +2 ₁ 5 ₁			
2605	5 ₁ 6 ₁			
2605	3 ₁ 5 ₁			
2622	5 ₁ 6 ₁ +2 ₁ 5 ₁ +5 ₁ 6	2661 (0.3)	1	2651.3(0.8)
2627	6 ₃	2664 (0.8)	2	
2697	5 ₂ +5 ₁ 6 ₁ +2 ₂	2694 (2.1)	2	
2715	5 ₁ 6 ₁ +5 ₁ 6 ₂			
2743	3 ₁ 6 ₂			
2749	2 ₂ +1 ₁ +2 ₁ 6 ₂	2757 (0.6)	2	
2762	2 ₁ 5 ₁			
2767	5 ₂	2765 (0.5)	1	
2781	1 ₁	2785 (0.5)	0	
2792	3 ₁ 6 ₂	2803 (0.9)	1	
2794	2 ₂ +2 ₁ 6 ₂ +2 ₁			
2822	1 ₁	2832 (0.8)	2	
2823	1 ₁ +4 ₁	2835 (3.1)	0	
2826	5 ₂			
2841	3 ₂ 6 ₁	2866 (2.5)	2	
2843	2 ₁ 5 ₁ +4 ₁			
2874	5 ₂ +2 ₂ +2 ₁ 5 ₁	2899 (8.7)	2	
2883	2 ₂	2907 (0.3)	0	
		2933 (2.1)	1	
		2954 (1.2)	1	
		2954 (5.8)	0	
		2963 (4.0)	2	
		2968 (0.3)	0	
		2990 (1.4)	1	
		3015 (0.2)	2	

表 4-6 實驗上觀測到 CD_3O 之吸收頻率(cm^{-1})及相對吸收強度與理論計算值之比較。 l 為角動量量子數、Theo.為理論計算值、Exp.為本次實驗觀測到的吸收頻率，括弧內為相對紅外吸收強度，其數值為使得最佳譜線 $728.4/731.4 \text{ cm}^{-1}$ 與理論值 9.7 km mol^{-1} 一致[72,79]。

APES		Fitting			Exp.
Theo.	State	Theo.	l	state	
538	6_1	515(8.8)	0	6_1^-	
741	6_1	721(9.7)	0	6_1^+	728.4/731.4(9.7)
920	5_1+6_1	904(3.6)	2	6_1^-	910.9(7.2)
925	3_1+6_1	913(0.1)	1	6_1^+	916.2(0.1)
992	5_1	970(2.1)	0	5_1^-	973.5(5.1)
1008	3_1+5_1	1006(0.8)	1	3_1^-	
1034	3_1	1036(0.2)	2	3_1^+	
1063	5_1	1047(0.7)	0	5_1^+	1037.2(6.7)
1064	2_1	1046(0.3)	1	2_1^-	
1107	$0_0+2_1+3_1$	1087(0.9)	2	2_1^+	
1193	$2_1+5_1+5_1 6_1$	1181(1.9)	1	5_1^+	1185.0(0.1)
1214	$2_1+5_1+6_1$	1201(1.9)	2	5_1^-	
1293	6_2	1261(2.0)	2		
1328	6_2	1289(0.1)	1		
1508	$3_1 6_1$	1481(0.8)	1		
1514	$5_1 6_1$	1482(1.0)	2		1483.5(0.0)
1516	$5_1 6_1$	1491(0.8)	0		
1646	$2_1 6_1$	1608(0.0)	0		
1715	$5_1 6_1+5_2$	1679(1.6)	2		
1716	$3_1 6_1$	1689(1.1)	0		
1726	$5_1 6_1+5_2$	1690(0.1)	1		
1740	6_3	1701(0.0)	0		
1818	$6_1+3_1 6_1$	1792(3.1)	2		1796.1(14.0)
1836	$6_1+3_1 6_1$	1810(0.1)	1		
1837	$2_1 6_1$	1833(0.2)	0		
1867	$5_1 6_1+5_2$	1880(0.1)	1		
1912	$5_2+5_1 6_1$	1883(3.1)	2		

1914	$3_1 5_1$	1895(0.4)	0	
1923	$3_1 5_1 + 5_1 6_1$	1905(0.1)	1	
1927	3_2	1916(0.1)	2	
1940	$5_1 6_1 + 5_2$	1941(0.1)	1	
1989	$3_1 5_1$	1958(2.5)	0	
1992	6_3	1959(0.9)	2	
1996	$3_1 5_1 + 2_1 3_1 + 3_2$	1973(0.1)	0	
1998	5_2	1974(0.3)	2	1980.7(12.5)
2005	6_3	1986(0.1)	1	
2016	$2_1 5_1 + 6_3 + 6_4$	1996(0.7)	2	
2019	$3_2 + 5_2 + 3_1 5_1$	2010(0.2)	1	
2034	1_1	2018(0.1)	2	
2035	$6_3 + 6_4$	2018(0.2)	1	
2043	$3_1 5_1$	2022(0.2)	0	
2045	$5_2 + 2_1 3_1$	2050(0.0)	1	
2056	5_2	2056(0.6)	1	
2067	$2_1 5_1 + 5_1 6_2$	2073(0.0)	1	
2072	$2_1 5_1$	2073(1.7)	2	
2078	1_1	2089(0.2)	0	
2098	$2_1 3_1$	2098(0.2)	2	2101.4(0.0)
2115	$2_1 6_2 + 2_1 6_1$	2125(0.9)	0	2104.2(3.0)
2125	$2_1 5_1 + 4_1$			
2128	5_2			
2131	4_1			
2167	$2_2 + 2_1 3_1$	2171(4.6)	2	
2178	4_1	2177(5.2)	2	2171.6(0.2)
2193	$2_1 3_1$	2185(0.3)	0	
2197	$2_2 + 2_1 3_1 + 3_1 5_1$	2191(0.2)	0	
2212	$5_2 + 4_1 + 5_2 6_1$	2215(1.4)	1	2204.9(5.9)
2230	4_1	2225(1.8)	0	2208.9(15.0)
2231	2_2	2236(0.5)	1	
		2243(.9)	2	
		2266(.3)	2	
		2267(0.0)	1	
		2290(2.0)	0	

表 4-7 本實驗所觀測到 CH₃O 的基頻吸收譜線(cm⁻¹)與先前實驗組

所得結果和理論計算值的比較。

State	Experimental					Theoretical		
	LIF	LIF	Ar	SEP	IR	Fitting	EOMIP	APES
1 ₁ ⁻	2986		2840					2781
1 ₁ ⁺	2937							2822
2 ₁ ⁻	1360	1371	1362	1365	1365.4	1373	1445	1382
2 ₁ ⁺	1428	1418		1413		1415	1489	1430
3 ₁ ⁻	1047	1047	1047	1043	1041.8	1045	1112	1046
3 ₁ ⁺	1110	1111		1107		1107	1182	1110
4 ₁ ⁻				2808				
4 ₁ ⁺	2806	2930	2774	2868				
4 ₁ ⁻				2888				
4 ₁ ⁺								
5 ₁ ⁻				1344	1347.7	1344	1443	1384
5 ₁ ⁺				1433	1427.5	1433	1511	1465
5 ₁ ⁻	1519	1521	1487	1517	1519.5	1516	1571	1533
5 ₁ ⁺				1523	1522.3	1521	1581	1547
6 ₁ ⁻	685	685	653	682	689.3/694.6	685	756	718
6 ₁ ⁺				944	945.9/951.7	946	1189	969
6 ₁ ⁻				1224	1224.7	1221	1327	1244
6 ₁ ⁺	1230			1232	1235.5	1233	1341	1254
Ref.	[69]	[68]	[80]	[70]	This work	[71]	[81]	[72]

"-"表示為電子態 E_{3/2}，"+"為電子態 E_{1/2}

表 4-8 比較理論計算結果其同位素取代 CD₃O 之紅外光吸收頻

率。

State	Fitting	APES	LIF	This work
2 ₁ ⁻	1046	1064	1060?	
2 ₁ ⁺	1087	1107	1087	
3 ₁ ⁻	1006	1008	1015	
3 ₁ ⁺	1036	1034	1039	
5 ₁ ⁻	970	992	994	973.7
5 ₁ ⁺	1047	1063	1060?	1037.2
5 ₁ ⁻	1201	1214	1201?	
5 ₁ ⁺	1181	1193	1201?	1185
6 ₁ ⁻	515	538	523	
6 ₁ ⁺	721	741	734	728.4/731.4
6 ₁ ⁻	904	920	920	910.9
6 ₁ ⁺	913	925	948	916.2
Ref.	[79]	[72]	[69]	

"-"表示為電子態 E_{3/2}，"+"為電子態 E_{1/2}

參考文獻

38. H. A. Jahn, and E. Teller, Proc, Roy. Soc. **161A**, 220 (1937).
39. G. D. Bent P. Botschwina, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76**, 4144 (1982).
40. T. A. Barckholtz, and T. A. Miller, J. Phys. Chem. A **103**, 2321 (1999).
41. U. Hoper, P. Botschwina, and H. Koppel, J. Chem. Phys. **112**, 4132 (2000).
42. H. A. Jahn, Proc, Roy. Soc. **164A**, 117 (1938).
43. R. S. Mulliken, and E. Teller, Phys. Rev. **61**, 283 (1942).
44. W. D. Taylor, T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski, and G. A. Takacs, Int. J. Chem. Kine. **12**, 231 (1980) .
45. R.S. Zhu, and M. C. Lin, Chem. Phys. Lett. 478, 11 (2009).
46. D. L. Osborn, D. J. Leahy, E. M. Ross, and D. M. Neumark, Chem. Phys. Lett. **235**, 484 (1995).
47. H. A. Wiebe, A. Villa, T. M. Hellman, and J. Heicklen, J. Am. Chem. **95**, 5(1973).
48. M. E, Jacox, and F. L. Rook, J. Chem. Phys. **86**, 2899(1982).
49. F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, Chem. Phys. Lett. **102**, 523 (1983).
50. M. Hippler, F. A. H. Al-Janabi, and J. Pfab, Chem. Phys. Lett. **192**, 173(1992).
51. J. W. Winniczek, R. L. Dubs, J. R. Appling, V. McKoy, and M. G. White, J. Chem. Phys. **90**, 949 (1989).
52. F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, Chem. Phys. Lett. **129**, 24 (1986).
53. M. Hippler, M. R. S. McCoustra, and J. Pfab, Chem. Phys. Lett. **198**, 168(1992).
54. F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi, Chem. Phys. Lett. **102**, 6(1983)
55. Xian-fang Yue, Ju-long Sun, Zhen-feng Liu, Qiang Wei, and Ke-li Han, Chem. Phys. Lett. **426**, 57(2006).
56. F. L. Rook, J. Chem. Eng. Data, **27**, 72 (1982).
57. A. M. Dwivedi, H. H. Gunthard, Spec. Acta A spectrosc. **37**, 5 (1981).
58. T. shimanouchi, "Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume I" National Bureau of Standards, **1** (1972).

59. Edward K. C. Lee, *J. Phys. Chem.* **86**, 4507 (1982).
60. H. Frei, and G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **85**, 3355 (1981).
61. Y.-F. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **136**, 124510 (2012).
62. M. E. Jacox, and D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 148 (1973)
63. M. E. Jacox, *Chem. Phys.* **59**, 213 (1981).
64. S. Suzer, and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **88**, 916 (1988).
65. M. E. Jacox, and D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 536 (1973).
66. P. N. Ghosh, H. H. Gunthard, *Spec. Acta A spectrosc.* **37**, 1055(1981).
67. O. V. Boyarkin, L. Lubich, R. D. F. Settle, D. S. Perry and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **107**, 22 (1997).
68. Y.-Y. Lee, Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **99**, 9465 (1993).
69. M. B. Pushkarsky, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **106**, 6863 (1997).
70. F. Temps, *Adv. Ser. Phys. Chem.* **4**, 375 (1995).
71. J. Nagesh, and E. L. Sibert III, *J. Phys. Chem. A* **116**, 3846 (2012).
72. Z. Shao, and Y. Mo, *J. Chem. Phys.* **138**, 244309 (2013).
73. *Atomic and Molecular Physics 7, Structure Data of Free Polyatomic Molecules.* Springer-Verlag. Berlin. 1976.
74. Y.-F. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 124314 (2011).
75. A. D. Sappey, and D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.* **93**, 7601 (1990).
76. S. Dertinger, A. Geers, J. Kappert, F. Temps and J. Wiebrecht, *Faraday Discuss.* **102**, 31 (1995).
77. R. M. Paneda, D. G. Truhlar, and A. F. Ramos, *J. Chem. Phys.* **134**, 094302 (2011).
78. R. J. Buszek, A. Sinha, and J. S. Francisco, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2013(2011).
79. Private communication with E. L. Sibert III.
80. S.-Y. Chiang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **90**, 81 (1989).
81. A. V. Marenich, and J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **122**, 024308 (2005).