

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

利用步進式時間解析霍氏轉換紅外光譜法
研究 2-氯丙烯在 193 nm 光解所產生
氯化氫之內能分佈



研究生：張芝敏 (Chih-Min Chang)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國 九十六年 七月

摘 要

本論文利用步進式掃瞄時間解析霍氏轉換紅外放光光譜法技術研究 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子於 193 nm 波長下之光解動態學。經由觀測 HCl 之振轉動放光譜線，以分析光解產物 HCl 之內能分佈。 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子經激發後躍遷至高電子激發態，再經由內轉移至基態位能面進行兩種四中心解離途徑產生 HCl。

在 2000-2900 cm^{-1} 光區內，實驗可觀測到最高振動達 $v = 6$ ，轉動態達 $J' = 13$ 之 HCl 振-轉動解析放光光譜，其平均轉動能量為 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $85 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，而 HCl ($v = 0-6$) 之振動態佈居數相對比率為 14.1 : 17.2 : 18.0 : 19.7 : 15.0 : 10.2 : 5.8，振動佈居數分佈出現倒反轉 (inverted) 的振動激發。

利用 RRKM 理論推測經 TS A 過渡態：TS B 過渡態之解離途徑分枝比率為 0.59 : 0.41。由於兩個解離途徑極為相似，由實驗數據無法清楚分出兩個途徑所產生的 HCl 之振轉佈居分佈，但改良衝擊模式分別預測經過 TS A 及 TS B 之產物 HCl 分配之轉動能量分別為 36 kJ mol^{-1} 及 31.4 kJ mol^{-1} ，分別乘以其相對之分枝比率後，與實驗觀測值一致。理論計算得到之過渡態結構，顯示 H-Cl 距離明顯增長，因此，可說明實驗觀測到之振動佈居數反轉。

謝 誌

在新竹這段日子，從陌生到熟悉，從不安到適應，雖然只有短短兩年的時間，卻發現自己成長了許多。首要感謝我的指導教授—李遠鵬老師。感謝老師在生活經驗中，要我們重視邏輯的概念，實驗過程中，要我們訓練獨立思考的能力，雖然目前的我未能達到其精髓，但與過去的自己相較下，在待人處事上的想法和態度確實有一些改變。

接著，要感謝我的師父—廖雪兒學姊。謝謝學姊忍受我這個反應很慢又粗心大意的學妹，一直都認真地教導我注意實驗上的每個小細節。每當我遇到任何問題，學姊總是能輕鬆解決，常令我瞠目結舌，心想「也太厲害了吧！」，在她身上讓我學到了不少東西。

當初剛進實驗室的我，好在有溫柔的佳燕學姊與愛運動的鍾昭宇學長，他們很有耐心帶領我進入這實驗室。個性和長相有衝突的小花學長，讓我在他身上看到很不一樣的人生觀，而在生活上或課業上都教導我許多。漂亮的慧芬學姊，也總是為我解答在實驗上遇到的瓶頸。小韓學姊在美的事物上更是不遺餘力，這方面請教她，一定會有滿滿的收穫。當然要謝謝一起同甘苦共患難的好伙伴，我的同學們鄭棋文、黃登瑞以及韶徽。還有實驗室裡所有的同胞們，小呂學長、白馬學長、阿隆學長、盈琪、瓊瑋、郁璇以及總是笑容滿面的莊媽，真的是謝謝你們了。

一路走來，在我身邊的好朋友們，荳荳、夜蟲、豪哥、佩珈、怡珊、老大、意瑄、小內、姍姍、雅玲、……等，謝謝你們的不斷鼓勵我，為我打氣，真的是「有你們真好」。

最後，感謝我的家人，從小到大一直讓我自由的發展，支持我做任何一件我自己決定的事，課業上也從不對我要求，認為只要我過得開心就好，每當我心情不好，回家總能抒發情緒，獲得再撐下去的力量。謝謝我最親愛的家人。



目 錄

第一章 緒論.....	1
參考資料.....	9
第二章 實驗原理.....	10
2-1 霍氏轉換紅外光譜儀簡介.....	11
2-2 Michelson 干涉儀.....	11
2-3 霍氏轉換紅外光譜儀基本原理.....	13
2-4 霍氏轉換紅外光譜儀的優點.....	19
2-5 時間解析霍氏轉換紅外光譜法.....	22
附圖.....	28
附表.....	34
參考資料.....	35
第三章 實驗技術與數據處理.....	37
3-1 實驗裝置.....	37
3-2 準備工作.....	41
3-3 實驗步驟及條件設定.....	52
3-4 數據處理.....	57
附圖.....	64
附表.....	75



參考資料.....	84
第四章 結果與討論.....	85
4-1 結果與分析.....	85
4-2 結論.....	98
附圖.....	99
附表.....	110
參考資料.....	114



第一章 緒論

含鹵素之碳氫化合物富含於大氣層中，加上強烈的紫外光照射下，此類分子之光解行為、離子化反應在大氣化學中成為相當重要的研究主題。由於分子光解後有多重的反應途徑，對於不同反應途徑之研究極為重要。此類分子無論是經光解後釋放出鹵素原子而形成自由基或是解離出鹵化氫及另一較穩定之裂解物，其牽涉之化學動態學研究亦受到重視。

含鹵素之碳氫化合物中，構造較簡單者如鹵化乙烯（vinyl halide, CH_2CHX , $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br ）無論是本實驗組或其他實驗家與理論計算家，都對其光解動態學有相當深入的研究。Blank 等人[1]以 193nm 光解氯乙烯（vinyl chloride, CH_2CHCl ）分子束，研究其初始解離與二次解離反應過程之動態學，利用真空紫外光（vacuum ultraviolet, VUV）同步輻射光源游離產物，以光裂解物移動能光譜法（photofragment translational spectroscopy, PTS）量測產物碎片的移動能分佈，首次觀測到 H、 H_2 、HCl 和 Cl 等產物；實驗中並測量到經初始解離所得之自由基再進行二次解離的途徑，包含來自 Cl 解離後之 H 原子的解離，及 H 解離後之 Cl 原子的解離；他們並從 HCl 產物之光游離光譜中，推斷光解後 HCl 碎片之內能約佔可用能量（available energy）的 40%，但無法判斷 HCl 是經由三中心解離或四

中心解離之途徑產生。Berry[2]利用光化學雷射 (photochemical laser) 研究 CH_2CHCl 在波長大於 155nm 的紫外光光解下產生 HCl 分子之放光，測量到 HCl ($v = 1-4$) 振轉動態之佈居數分佈。有關 HCl 之轉動能量分佈，Reilly 等人[3]利用激發-偵測 (pump-probe) 技術配合分子束實驗，以共振加強多光子游離光譜 (resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy, REMPI) 與飛逸時間 (time of flight, TOF) 法，測量 CH_2CHCl 分子於光解後產物 HCl 和 Cl，實驗結果得知 HCl ($v = 1, 2$) 之轉動佈居數類似 Boltzmann 分佈，其轉動溫度分別為 $2100 \pm 250 \text{ K}$ 與 $1850 \pm 250 \text{ K}$ 。而 HCl ($v = 0$) 之轉動溫度出現雙模轉動分佈 (bimodal distribution) 的形式，分別分佈於 340 K 和 22600 K。指出 $v = 0$ 和 $v > 0$ 時，有不同的轉動分佈形式，推斷有雙重的光解機制存在。而本實驗組曾利用時間解析之步進式掃瞄霍氏紅外光譜法 (TR-FTS) 之技術，研究於鹵化乙烯類分子之光分解反應，發現一系列的鹵化乙烯 (CH_2CHX , $X = \text{F}$ 、Cl 或 Br) 在 193 nm 光解後，其產物 HX 之內能分佈在各振動態下皆存在屬於兩種溫度分佈的雙模轉動分佈形式[4,5]。本實驗組 Lin 等人[4]對 CH_2CHCl 光解之研究，觀測到最高振動態達 $v = 7$ 轉動態達 $J' = 7$ 之 HCl 放射紅外光譜，分析出兩組轉動組成溫度為 500 K 及 9500 K，分別推斷為來自於四中心解離所產生之低轉動組成的 HCl 及三中心解離途徑所產生之高轉動

組成的 HCl，並量測到四中心解離和三中心解離途徑產生之 HCl 分枝比約為 0.16 : 0.84。而後 Martínez-Núñez 研究組[6, 7]利用古典軌跡計算 (classical trajectory calculation) 法研究 CH₂CHCl 在 193 nm 光解後其 HCl 之能量分配，假定 HCl 分子經由三中心解離與四中心解離途徑之分枝比為 4 : 1，進而估算其移動能；並且說明三中心解離反應與 vinylidene (CCH₂) 異構化成 acetylene (HCCH) 之反應是一致的發生，但並非同步的形成；至於 HCl 轉動態的分佈情形，其預測之轉動分佈與實驗結果相近[4]，但他們認為光解初生態時四中心解離途徑具有較高的轉動能階，而三中心解離途徑則是分佈到較低轉動能階，與本實驗組之推論不一致。本實驗組 Bahou[8]再利用狹縫噴嘴 (slit jet) 產生分子束，有別於原本使用分子流 (flow) 的形式來觀測初生態之 HCl 振轉動態分佈，相較於過去實驗結果，低轉動組成分佈情形明顯降低，因此推斷過去實驗所測得之 HCl 的低轉動組成有部分應是由於分子間的碰撞造成轉動弛緩 (quenching) 的形成。然而即便如此，HCl 的轉動分佈仍不屬於 Boltzmann 分佈，在 $v = 1$ 時亦分析出兩組轉動溫度，分別約為 3000 K 及 10650 K。而此實驗 $v = 1-6$ 全部的轉動態分佈，符合 Martínez-Núñez 等人之古典軌跡計算法的研究結果[6]。

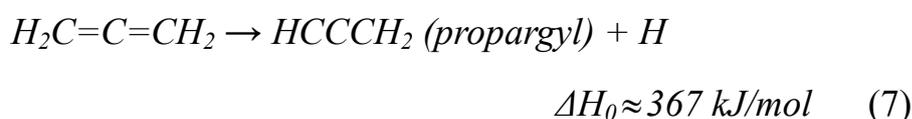
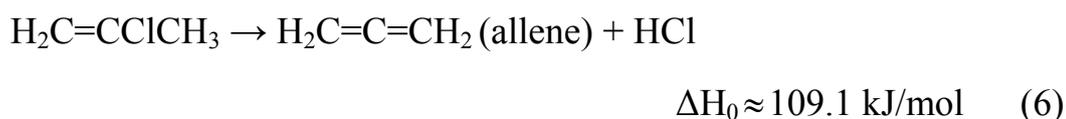
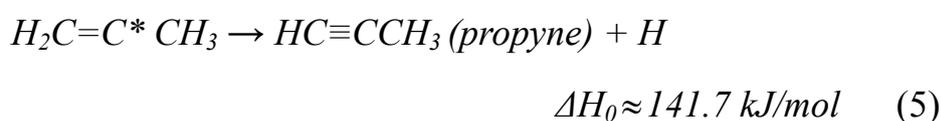
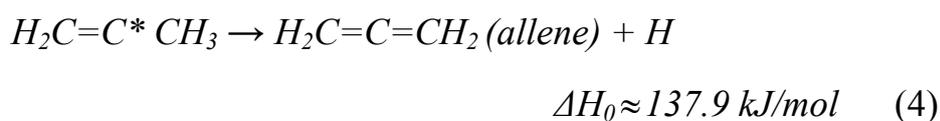
在眾多的研究中，已對鹵化乙烯分解動態學上有相當程度的瞭

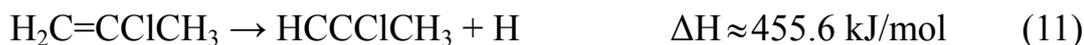
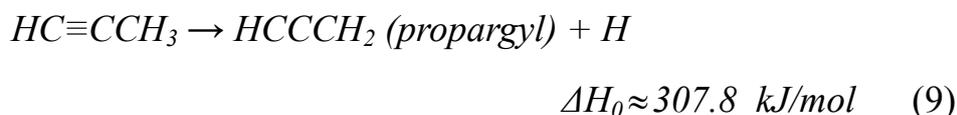
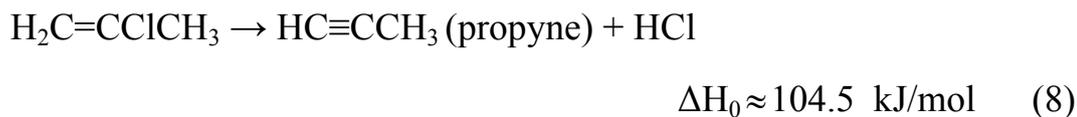
解，本實驗組也對其光解產生 HX 分子之動態學已有相當的經驗及理解。因此，希望更進一步研究其他含鹵素之不飽和碳氫化合物之光解動態學。

2-氯丙烯 (2-chloropropene, $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$)，是一個極類似於氯乙烯 (CH_2CHCl) 之分子，即 2-碳上的 H 原子以甲基 ($-\text{CH}_3$) 取代。

$\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子之 UV 吸收光譜亦在波長 190-220 nm 有明顯的吸收譜帶，屬於 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的躍遷 (transition)，在激發光源為 193 nm 時，有足夠的能量產生多重相互競爭的解離途徑，因此

$\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 受到單一 193 nm 光子之激發，若僅考慮各物種之熱焓，其可能反應途徑如下列所示 (斜體字型為二次解離之反應途徑) [9]：





Butler 研究組[9]研究以 193 nm 光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子束之實驗，利用 VUV 同步輻射光源使產物離子化，並以光裂解產物移動光譜法 (photofragment translational spectroscopy, PTS) 的技術，研究 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子經 193 nm 光解後產物移動能之分佈，主要觀測到產物 Cl 和 HCl，以及極少量的 CH_3 ；其中量測 Cl 原子移動能可分為快速及慢速，快速的 Cl 原子是來自 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 電子激發態之 C-Cl 分解而得，而慢速的 Cl 原子是由 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 經由雷射激發到激發態，再經過內部轉移 (internal conversion) 過程回到電子基態之 C-Cl 分解而得。因此，初始解離可得 [快速 Cl] : [慢速 Cl] : [HCl] = 62 % : 23 % : 15 %。 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 經由初始裂解出 Cl 原子後的自由基 H_2CCCH_3 ，由於仍具有足夠的能量再進行二次解離，即上述反應 (4) 及反應 (5)。Butler 等人也同時確認了此兩反應途徑的發生。此外，Butler 等人並

無法直接經由實驗結果得知 HCl 是由反應 (6) 或 (8) 產生，僅能根據 RRKM 的計算，得到此兩反應之分枝比例為反應 (8): 反應 (6) = 1.7 : 1，即推測初始裂解出 HCl 之兩種反應途徑均有可能，而以 HCl + HC≡CCH₃ (propyne) 佔較多之比例。

H₂CCClCH₃ 分子經 193 nm 光子光解，藉 C-Cl 斷鍵得到 H₂CCCH₃ 自由基 (2-propenyl radical)，因此，Mueller 等人[10]針對 H₂CCCH₃ 自由基再進行二次分解之反應 (4) 及反應 (5)，得知產物 H + H₂C=C=CH₂ (allene) / H + HC≡CCH₃ (propyne) 之分枝比率隨著反應物 H₂CCCH₃ 自由基內能高低而變化。具有較 H + HC≡CCH₃ 產物途徑之能障 (energy barrier) 高 63 kJ mol⁻¹ 之內能的自由基，和具有較 H + HC≡CCH₃ 產物途徑之能障高 13 kJ mol⁻¹ 之內能的自由基，其產生 H₂C=C=CH₂ (allene) 分子之量子產率比值為 2.0 (+0.05/-0.15)，由 RRKM 計算不同內能分佈的自由基經二次光解之反應途徑並適當地平均其所得反應 (5) / 反應 (4) 之分枝比率為 2.2。

此外，H₂CCClCH₃ 分子光解後，可經反應 (6) 或反應 (8) 途徑初始解離出 HCl 分子，Parsons 等人[11]藉由理論計算研究當 H₂CCClCH₃ 經由光解後產生 HCl 的反應途徑，算出產物為 HCl + HC≡CCH₃ (propyne) 及 HCl + H₂C=C=CH₂ (allene) 之過渡態能障 (energy barrier)，利用 MP2/6-311G(d,p)、QCISD(T)/6-311+G(d,p)//

MP2/6-311G(d,p), 和 G3//B3LYP 等方法, 得到反應 (8) 及反應 (6) 之過渡態能障分別為 72.5 kJ mol^{-1} 及 73.2 kJ mol^{-1} 、 71.0 kJ mol^{-1} 及 70.5 kJ mol^{-1} , 和 66.9 kJ mol^{-1} 及 67.3 kJ mol^{-1} 等值, 隨著基底函數越高階, 其所計算結果之能障越低, 且兩過渡態能階差異也越小, 由 RRKM 計算分子經 193 nm (619 kJ mol^{-1}) 光子激發, 越過能障產生 $\text{HCl} + \text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ (propyne) 之分枝比率為 67%。

由理論計算可知, 反應 (8) 及反應 (6) 之過渡態能障和產物位能的差異皆相當的小, Butler 研究組的實驗也無法確認兩反應途徑的分枝比率, 僅能表示其 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解後所產生之 HCl 具有相當高的內能。



而相較於一般的 FTIR, 時間解析霍氏轉換光譜法 (time-resolved Fourier-transform spectroscopy, TR-FTS) 技術, 能在一次實驗中即可獲得有關紅外放光之時間解析及波長解析之訊息, 即可應用於偵測瞬態物種之紅外放光, 此技術更具有高解析度及靈敏度等優點。而本實驗組利用 TR-FTS 技術研究過鹵化乙烯 (vinyl halide, CH_2CHX , $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br) [4, 5]、2-氯-1, 1-二氟乙烯 (2-chloro-1, 1-difluoroethene, CF_2CHCl) [12]、氟化苯 (fluorobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$) [13]、鄰-氟化甲苯 (ortho-fluorotoluene) 與對-氟化甲苯 (para-fluorotoluene) [14] 等分子在 193 nm 光解後所產生 HX ($\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br) 之放射光譜, 分析

出 HX 分子之初生態振轉態佈居數及其內能分佈，以探討其光解動態學及可能之反應機制。因此，希望能進一步提供 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解之動態學資訊。



參考資料：

1. D. A. Blank, W. Sun, A. G. Suits, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **108**, 5414 (1998).
2. M. J. Berry, *J. Chem. Phys.* **61**, 3114 (1974).
3. P. T. A. Reilly, Y. Xie, and R. J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 511 (1991).
4. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. Chou, I-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **114**, 160 (2001).
5. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. Chou, I-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **114**, 7396 (2001).
6. E. Martínez-Núñez, A. Fernández-Ramos, S. A. Vázquez, F. J. Aoiz, L. Bañares, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7611 (2003).
7. E. Martínez-Núñez, S. A. Vázquez, F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 225 (2004).
8. M. Bahou, and Y. P. Lee, *Aust. J. Chem.* **57**, 1 (2004) .
9. J. A. Mueller, B. F. Parsons, and L. J. Butler, *J. Chem. Phys.* **114**, 4505 (2001).
10. J. A. Mueller, J. L. Miller, and L. J. Butler, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11261 (2000).
11. B. F. Parsons, L. J. Butler, and B. Ruscic, *Mol. Phys.* **100**, 865 (2002).
12. C. Y. Wu, C. Y. Chung, Y. C. Lee, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **117**, 9785 (2002).
13. C. Y. Wu, Y. J. Wu, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **121**, 8792 (2004).
14. S. K. Yang, S. Y. Liu, H. F. Chen, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **123**, 224304 (2005).

第二章 實驗原理

化合物的辨認除了可以利用外觀、顏色、氣味等方式之外，還可以利用紅外光譜法(infrared spectroscopy)來分析化合物，藉由得到的光譜資訊推測並了解化合物的結構與物性。紅外光譜法常用於定性或定量的化學分析。在定性上，除了同核雙原子分子外，大多數有機化合物的振動模(vibrational mode)在紅外光區上有特定的吸收，而不同分子的紅外光譜吸收譜線圖就如同化合物的指紋(fingerprint)一般，故可利用紅外光譜儀偵測化合物，以指認化合物的種類。而在定量方面，可以利用紅外譜線之強度得到分子振轉動分佈強度，以得到該化合物的內能分佈。



紅外光譜儀一般可以分成兩種，一種是利用光柵(grating)或稜鏡(prism)的分光式傳統光譜儀；另一種是利用干涉效應(interference effect)的霍氏轉換光譜儀。而霍氏轉換光譜儀與傳統光譜儀相較下，具有高解析度、高靈敏度、較短的偵測時間，以及容易和其他儀器搭配使用等優勢，故近年來已漸漸取代傳統光譜儀[1]。

但一般的霍氏轉換光譜儀因為技術上的限制，僅能擷取連續訊號。而經過訊號的擷取方式改進之後，具有時間解析的霍氏轉換紅外光譜法(time-resolved Fourier-transform spectroscopy)技術的發展，使得研究領域不再侷限於鑑定穩定分子的結構，對於生命期短的不穩

定化合物或穩定化合物的激發態，可利用此技術進行研究，並且對相關的氣態或液態之分子光譜學、化學動力學[2-4]與動態學[5]提供進一步的探討。

2-1 霍氏轉換紅外光譜儀簡介

西元 1891 年，Michelson 發明干涉儀 (interferometer) [6]。藉由兩束光經過不同的光程所產生的干涉現象，將所得的干涉圖譜轉換成一般傳統光譜。但早期的轉換因為未能使用電腦，計算非常粗略，加上當時技術有限而並未被廣泛使用。西元 1949 年，Fellgett[7]首次經由精確計算將干涉圖譜轉換成傳統光譜。至西元 1965 年，Cooley 和 Tukey 等人[8]設計一種快速霍氏轉換 (fast Fourier transform, FFT) 的數學演算法，使計算時間減少，並提升干涉圖譜的轉換效率。接著，西元 1960 年代後期，由於微電腦與小分子氣體雷射兩大技術的發展，藉由使用氦氖雷射 (He-Ne laser) [9]精確地定位干涉儀中移動鏡的位置，並結合新進的微電腦處理數據，改善原本複雜又費時的霍氏轉換法。西元 1980 年後，霍氏轉換紅外光譜儀的商業發展逐漸取代利用分光技術的傳統紅外光譜儀。

2-2 Michelson 干涉儀

霍氏轉換紅外光譜儀主要組成包含 Michelson 干涉儀及訊號收集

處理系統。Michelson 干涉儀的基本結構如圖 (2-1)，干涉儀主要由分光鏡 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成。光源經聚光後，形成平行光進入干涉儀，再經分光鏡分光。理想情況下，入射的平行光導向分光鏡之後，會被平均分成兩束光，一束光經由固定鏡反射後，再經由分光鏡導向偵測器；另一束光則經由移動鏡反射後，再經由分光鏡導向偵測器，當移動鏡沿光軸移動時，會造成導向移動鏡之光束與導向固定鏡之光束所經過的光程不同，造成相位差 (phase difference) 的改變，使得匯集於偵測器的兩束光因而產生干涉現象。當移動鏡與分光片之距離和固定鏡與分光片的距離相等時，此兩道光束經過相同的光程，其光程差 (optical path difference) 為 0 ($\delta=0$)，此時偵測器量測到很強的訊號；移動鏡隨光程差而改變，當光程差為波長的整數倍 ($\delta=n \times \lambda$; $n=0,1,2,3,\dots$) 時，此兩道光束抵達偵測器時為同相位 (in phase)，造成建設性 (constructive) 干涉，此時匯集之光強度最強；若光程差為半波長之奇數倍 ($\delta=(n+1/2) \lambda$; $n=0,1,2,3,\dots$)，則抵達偵測器時為反相位 (out of phase)，造成破壞性 (destructive) 干涉，光束強度最弱。因此當移動鏡來回移動時，由於光程差的改變，使得匯集之光束重複地經過建設性和破壞性干涉，各偵測器所量測之訊號會隨之變強變弱。當移動鏡以定速 (v) 移動時，光程差之變化率隨時間成正比 ($\delta=2vt$)。

因此，量測偵測器所測得的訊號隨時間變化，即可得到干涉圖譜（interferogram）。

2-3 霍氏轉換紅外光譜儀基本原理

光是電磁波的一種，因此可利用電磁波的電場變化函數來表示：

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

其中 k 是波向量（wave vector）、 r 是位置向量（position vector）、 ω 是角頻率（angular frequency）、 t 是時間點（time）、 ϕ_0 是初始時間下的相位（phase）、 c 是光速、 $\tilde{\nu}$ 是波數（wavenumber）。

以一固定波數 $\tilde{\nu}$ 的單光源為例，當它經過分光鏡之後的兩束光，其電場變化可分別表示為：

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} E_0 \cos(k \cdot r - 2\pi\tilde{\nu}y + \phi_0) \\ E_2 &= \frac{1}{2} E_0 \cos[k \cdot r - 2\pi\tilde{\nu}(y + \delta) + \phi_0] \end{aligned} \quad (2-2)$$

其中 $y/2$ 為固定鏡與分光之距離， δ 為光程差。由於光束的強度 I 與電場強度平方 $|E(r,t)|^2$ 成正比。因此，光束經過分光片分開後再結合

$$\begin{aligned} I(\delta) &= |E_1 + E_2|^2 \\ &= |E_0 \cos(k \cdot r - 2\pi\tilde{\nu}y + \phi_0) \cos(\pi\tilde{\nu}\delta)|^2 \\ &= E_0^2 \cos^2(k \cdot r - 2\pi\tilde{\nu}y + \phi_0) \cos^2(\pi\tilde{\nu}\delta) \\ &= I(0) \cos^2(\pi\tilde{\nu}\delta) \\ &= \frac{I(0)}{2} [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)] \\ &= \frac{I(0)}{2} + \frac{I(0)}{2} \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \end{aligned} \quad (2-3)$$

即單色光的干涉圖譜為一個向上平移過的餘弦函數，隨光程差變化頻率為 $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$ 。

對於連續光源而言，偵測器量測之訊號應為所有單色光匯集干涉的結果。以霍氏轉換方式將干涉圖譜轉換成傳統光譜，其數學式如下：

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

只考慮實數部分，可以描述干涉圖譜經霍氏餘弦轉換所得到之傳統光譜如下：

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

如圖 (2-2) 所示即為不同光源所對應的干涉圖譜，圖 (2-2a) 為單一光源的干涉圖譜，為一簡單的餘弦波；圖 (2-2b) 為兩道不同頻率但頻率相差不大的光源所得的干涉圖譜；圖 (2-2c) 為一連續光源之干涉圖譜。

而理想之干涉圖譜應為一左右對稱圖形，必須記錄到光程差由零至無限大的強度，可改寫成兩倍的 $\delta = 0$ 到 $+\infty$ 積分表示：

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

但在實際上，移動鏡移動的距離有限，光程差無法達到無限大，如果實驗上只能得到 $\delta = -L$ 到 L 之間的干涉圖譜，則該干涉圖如同理想之干涉圖譜受到一匣式截斷函數 (boxcar truncation function) $D(\delta)$ 的作用[10]，其中 $D(\delta)$ 的定義如下：

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

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

偵測器所測得的光束強度隨光程差的變化函數可改寫成下列的式子：

$$I_D(\delta) = \sum_{\tilde{\nu}=0}^{\infty} I(\delta) \cdot D(\delta) \quad (2-7)$$

即傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ ：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-8)$$

匣式截斷函數 $D(\delta)$ 作霍氏餘弦轉換後為一 sinc 函數 $f(\tilde{\nu})$ ，此函數稱為儀器譜線形狀函數 (instrumental line shape function, ILS)，如圖 (2-3a) 所示，其數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{\pi\tilde{\nu}} = 2L \cdot \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2-9)$$

而 $I(\delta)$ 作霍氏餘弦轉換後為 $B(\tilde{\nu})$ ，根據霍氏分析卷積定理 (the convolution theorem of Fourier analysis)，兩個函數之乘積的霍氏轉換為此兩個函數個別霍氏轉換後之卷積 (convolution)，因此，理想傳統光譜和儀器響應函數卷積的結果為：

$$G(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \times D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-10)$$

$G(\tilde{\nu})$ 為實驗所得到的真實光譜，* 表示卷積。對於單色光 $\tilde{\nu}_1$ 而言，上式可簡化為：

$$G(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu})$$

$$= 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L] \quad (2-11)$$

原本應為單一波數的 $\tilde{\nu}$ 且無限窄頻寬的圖譜，因匣式截斷函數的修

正，干涉儀只能偵測到光程差 $-L \leq \delta \leq L$ 的干涉圖譜，而使得譜線變寬，解析度變差，如圖 (2-3b) 所示，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 (theoretical resolution)。而主峰兩側產生額外的測波，側波最大振幅值 (side lobe amplitude maximum, SLAM) 與主峰高度的比值為 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right| = 21.7\%$ 。

為了除去匣式截斷函數的作用造成側波的干擾，可用其他函數取代匣式截斷函數，其作用彷彿削去主峰旁邊伸出的足部一樣，故可稱此類函數為削足函數 (apodization function)。表 (2-1) 列出幾種簡單的削足函數[11]，從中可發現削足函數的效用雖然可以削去主峰以外的足部，但是卻也導致主峰的頻寬增加，降低譜線的解析度。因此，必須視實驗所需條件而選擇適合的削足函數，如果頻寬不是重要的考量，則可選擇 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$ 值較小的削足函數；反之，若頻寬是主要的考量因素，則可選用 FWHM 較小的削足函數。

本實驗中，選擇使用的削足函數為 Hamming (又稱 Happ-Genzel) 函數，其定義如下：

$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L$$

$$A(\delta) = 0 \quad \text{當 } \delta > |L|$$

經由霍氏轉換之後，其儀器譜線形狀函數的數學表示式如下：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{(1.08 - 0.64L^2\tilde{\nu}^2)L\sin(2\pi L\tilde{\nu})}{2\pi L\tilde{\nu} - 8\pi L^3\tilde{\nu}^3} \quad (2-12)$$

Hamming 函數與其儀器譜線形狀函數如圖 (2-4) 所示，其 FWHM 為

$$\frac{0.908}{L}, \text{ 而 } \left| \frac{H_s}{H_m} \right| = 0.69\%。$$

理想情況下，干涉圖譜應為對稱的圖形。但由於電子濾波器，光學元件及不當取樣等因素，會造成相位差 (phase error)，影響干涉圖譜之對稱性；因此，必須經由相位角修正才能描述實際量測的干涉圖譜。

若以電子濾波器過濾干涉圖譜中的雜訊時，對不同頻率的光亦會產生不同的相位延遲 ($\theta(\tilde{\nu})$, phase lag) 效應，或光學元件對不同頻率之響應亦有此效應存在。因此必須加以 $\theta(\tilde{\nu})$ 進行修正相位角，以描述真實之干涉圖譜：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}\delta - \theta(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu} \\ &= \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) [\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\cos(\theta(\tilde{\nu})) + \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)\sin(\theta(\tilde{\nu}))] d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2-13)$$

上式中之 $\theta(\tilde{\nu})$ 效應相當於原餘弦函數中引入一正弦函數成分，使原本對 $\delta=0$ 對稱之干涉譜變得稍不對稱。如果只是以餘弦霍氏轉換將會導致光譜上的誤差，因此，將 (2-8) 式複數形式寫做是：

$$\begin{aligned} B(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^\infty I(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\ &= \int_{-\infty}^\infty I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^\infty I(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\ &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i\text{Im}(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2-14)$$

將干涉圖譜進行霍氏餘弦及正弦轉換後可得相位角，表示如下：

$$\theta(\tilde{\nu}) = -\arctan \frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \quad (2-15)$$

最後，可進一步得到修正後之傳統光譜。

另外，不當取樣也會影響所量測之干涉圖譜。當理想的干涉譜對稱於 $\delta = 0$ 時，但第一個取樣點並非於 $\delta = 0$ 時，而是在 $\delta = -\varepsilon$ ；因此實際之干涉圖譜應修正表示為[8]：

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}(\delta - \varepsilon) d\tilde{\nu} \quad (2-16)$$

因此，無論是不當取樣或濾波等因素所產生干涉譜的相位誤差均可以相位校正（phase correction）之數學步驟加以修正，以避免光譜轉換時發生嚴重的誤差。

通常實驗僅擷取單邊之干涉圖譜（single side interferogram），以節省掃描時間及縮短霍氏轉換運算量及時間，故相位校正程序相當重要，確保取樣時 $\delta = 0$ 數據點的準確性，避免圖譜扭曲。在相位修正上，實驗時於干涉圖譜 $\delta = 0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含 $2n$ 個數據點的雙邊干涉圖譜，再將對稱區域進行 FFT 轉換，可取得相位誤差資訊，作為相位校正。

霍氏轉換紅外光譜儀一般設計有三組干涉儀，包括內部連續波長的紅外光源、氦氖雷射以及連續白光光源之干涉儀，三組干涉儀共用分光鏡和移動鏡，圖（2-5）為其干涉圖譜及傳統光譜。霍氏轉換紅外光譜儀擷取訊號模式可用連續白光光源與氦氖雷射干涉圖譜來決

定，白光光源用來決定零光程差（zero path difference, ZPD）的絕對位置，如圖（2-5C）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，產生一個強而窄的訊號，以此定位取樣的起始點；而以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點（zero-crossing）作為數據擷取點的位置，利用頻率穩定的氦氖雷射光，干涉圖譜為一餘弦函數，如圖（2-5B），其波長為 632.8 nm，餘弦波每段波長有兩個零交叉點，相鄰兩個零交叉點間隔為 316.4 nm，則每當移動鏡行進到零交叉點時，立即擷取訊號，待完成所有訊號點的擷取後，即可以得到干涉圖譜。然而，本實驗所使用的 Bruker FTIR 是利用步進式馬達來驅動鏡子的移動，利用紅外光源之干涉圖譜，即可以精確測量到移動鏡的位置；所以僅使用兩組干涉儀，沒有連續白光干涉儀的部分。在本實驗正式擷取數據前，利用光譜儀的紅外光源（globar）來對正（alignment）干涉儀，確認並儲存干涉圖譜的波峰位置，作為零光程差的參考基準點，確保每個干涉圖譜擷取訊號的起始點一致，即可避免誤差，以提供多張光譜的累加。

2-4 霍氏轉換紅外光譜儀的優點

利用霍式轉換光譜儀相較於傳統分光光譜儀有下列之優點：

1. 高光通量之優點（throughput advantage）：

由於傳統分光儀的解析度受到狹縫開口的限制，而干涉儀無須使

用光狹縫及光柵等裝置，只是利用光圈來限制光的散射角，因此光通量遠高於傳統分光儀。相較於傳統分光儀，偵測器所測得訊號較強，靈敏度較高，也有更好的訊雜比，又俗稱 Jacquinot 優點[12]。

2. 多重波長之優點 (multiplex advantage) :

干涉儀可以在同一時間內測到整個光區的光譜，而傳統分光儀僅能在同一時間內對單一頻率的偵測。干涉儀擷取訊號較傳統分光儀省時，若在相同時間內，干涉儀還可藉由多次掃瞄得到多張光譜來平均提高訊雜比。如果雜訊是以隨機的形式出現，則該訊雜比 (signal to noise ratio, SNR) 與掃瞄次數 N 的關係如下：


$$\text{SNR} \propto \sqrt{N}$$

此優點亦稱 Fellgett 優點[7]。

3. 高波數精確性之優點 (spectral accuracy advantage) :

傳統分光儀無法直接利用光柵的轉動角度來準確地對應實際選擇的波數，必須利用標準樣品產生的已知譜線來校正其絕對波數位置。而干涉儀則是利用氦氖雷射精確地標定光程差，經由霍氏轉換干涉圖譜得到波數準確度可達 0.001cm^{-1} 的傳統光譜。因此，干涉儀在波數的準確度上遠高於傳統分光儀，且不需要另外進行波數的校正工作。又稱 Connes 優點[13]。

4. 高解析度之優點 (high resolution advantage) :

傳統分光儀的解析度主要是受到光柵刻痕密度的限制，而干涉儀的解析度是與最大光程差 δ_{\max} 成反比，關係式如下：

$$\Delta\nu = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{1}{\delta_{\max}}$$

其中 $\tilde{\nu}_1$ 、 $\tilde{\nu}_2$ 恰為兩道可完全解析的波數， $\Delta\nu$ 即為解析度[8]。而最大光程差 δ_{\max} 即為移動鏡移動距離的兩倍，因此，解析度亦可與兩倍的移動鏡移動距離成反比。目前市售 FTIR 之最大解析度可達到 0.001cm^{-1} 的解析度。

5. 抑制散逸光之優點 (stray-light control) :

對於傳統分光儀而言，對於非選定波長之光子，因為分光儀結構及對正的不完美，容易從出口狹縫散逸出來，而被偵測器測到，此稱為散逸光 (stray-light)。然而就干涉儀而言，對於每一波數 $\tilde{\nu}$ 的單光源，若移動鏡的移動速率為 v ，則偵測器可測得餘弦干涉訊號頻率為 $f = 2v\tilde{\nu}$ 。選用適當的電子濾波器將其他頻率範圍的訊號過濾除去，則偵測器僅能測到特定波段的訊號，便可有效抑制其他波段的散逸光。

6. 靈活且應用廣泛之優點 (versatile) :

只要選擇適當的光源、分光鏡、鏡片及偵測器等光學元件，便可將霍氏轉換光譜儀應用在遠紅外光、中紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區的測量。此外，若再對光譜儀搭配其他元件，例如：氣相層

析儀 (GC)、液相層析儀 (HPLC)、質譜儀 (MS) 與多重反射吸收槽 (White cell) 等，即可進行其他不同物種在定量、定性或動態學上的分析。

2-5 時間解析霍氏轉換紅外光譜法

一般的霍氏轉換紅外光譜儀取樣模式並不適用於觀測瞬態訊號，因此對一些生命期短的物種，例如：自由基、反應中間物、分子離子、微弱鍵結分子及高激發態的分子等，都無法進行鑑定，為了改進此不足，目前已發展出許多技術，使得霍氏轉換紅外光譜儀具有時間解析的功能。常見的各種方法介紹如下：

一. 連續式掃描模式 (continuous-scan mode) :

對於霍氏轉換紅外光譜儀取樣模式不作任何的改變，僅改變與反應系統之間的連結。連續式掃描模式又可分成幾種的掃描技術：

1. 氣流管法 (flow tube method) :

氣流管裝置是以氣體流動的形式進行化學反應，藉由調整反應氣體開始混合到被偵測的距離，即可改變反應時間，所以利用霍氏轉換紅外光譜儀偵測不同反應距離的光譜，即可得到不同反應時間的光譜。然而，此方法的時間解析度僅在數十毫秒 (ms) 範圍，對於更快的反應變化，則無法偵測，而且每一次測量只能得到一個時間點的光譜[14-17]。

2. 快速掃瞄 (rapid scan) :

直接利用移動鏡快速掃瞄一次或數次的時間為時間的解析度，故時間的解析度主要受限於移動鏡的移動速率。而移動鏡在快速移動中，其穩定度也間接限制了移動速率，因此利用快速掃瞄可達到的時間解析度也只能有數十毫秒(ms)範圍[18]，且訊雜比通常受到限制。

3. 同步式掃瞄 (synchronous scan) :

移動鏡需保持固定速率持續的移動，通過零交叉點時送出脈衝以觸發反應，產生瞬態放光，並同時在固定延遲時間擷取訊號[19-22]。以本實驗所使用的光譜儀為例，其移動鏡的最小移動速率為 0.05cm s^{-1} ，則每秒會通過 3161 個零交叉點。對目前進行光解的高能量脈衝雷射來說，是很難產生如此強又穩定的高重複頻率之雷射光；而且在高重複頻率的動作下，反應系統內氣體的更新速率也相對要提高，但不易有幫浦可滿足如此高抽氣速率的條件。此外，在同步式掃瞄模式下，移動鏡移動速度是否能長時間維持其穩定性，亦是造成誤差的大問題之一。

4. 非同步式掃瞄 (asynchronous scan) :

非同步式掃瞄是利用移動鏡反覆穩定地掃瞄，每次觸發雷射後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃瞄之後，將訊號點集合在一起所成的干涉圖譜轉換成傳統光譜。所以雷射之觸發與干涉圖譜掃瞄之

間並非同步進行，即氬氬雷射干涉圖譜和反應起始時間並沒有關連。此方法的優點是反應觸發無須與移動鏡到達零交叉點的時間同步，可避免同步式掃瞄對光解雷射的高重複頻率之要求。然而，非同步式掃瞄的缺點是每一次實驗只能得到某單一時間下的光譜，無法一次得到所有觸發後不同時間下的光譜[23]。

二. 步進式掃瞄模式 (step-scan mode) :

步進式掃瞄模式即移動鏡並非連續式地移動，而是利用電子儀器控制移動鏡精準地定位在氬氬雷射零交叉點上，等待移動鏡穩定後才觸發反應，開始擷取時間解析的訊號。在此一特定的移動鏡位置（定位點）上，可累積多次的訊號加以平均後，再移動到下一個定位點擷取訊號，待完成所有的擷取訊號程序後，重新組合並轉換成光譜，即可得到不同時間下的光譜[24-28]。當每次移動鏡移動到下一個停留點時，需要時間待其穩定靜止，此時間稱為定位時間 (settling time)，定位時間與移動鏡所走距離有關，通常在 20-100 ms 之範圍內。待移動鏡穩定後，反應隨即被觸發並開始擷取訊號。

步進式掃瞄模式示意圖如圖 (2-6)。當移動鏡穩定停在 x_1 位置，待反應觸發之後，每隔固定的時間間隔擷取訊號，即可得到訊號序列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、……、 $I(x_1, t_m)$ 。接著，當移動鏡移動到下一個位置 x_2 ，並取得訊號序列 $I(x_2, t_1)$ 、 $I(x_2, t_2)$ 、 $I(x_2, t_3)$ 、……、

$I(x_2, t_m)$ ；重複此方式至移動鏡已在每個訊號擷取點得到所有的訊號序列，將這些訊號序列組合成訊號陣列，得到一個三維圖。最後，把同一時間 t_k 下的訊號序列 $I(x_1, t_k)$ 、 $I(x_2, t_k)$ 、 $I(x_3, t_k)$ 、……、 $I(x_n, t_k)$ 取出組成在時間 t_k 下所測到的干涉圖譜，再轉換成傳統光譜，即可得到相當於對時間 t_k 之傳統光譜；對所有之時間點 t_j 作相同的轉換，即可得到時間解析的光譜。

步進式掃描模式的時間解析度僅受到偵測器與類比/數位轉換器反應時間（response time）的限制。與同步式掃描模式相比較，步進式掃描可以經由掃描一次得到各個不同反應時間下的光譜；取樣過程中，在每個訊號擷取點可進行多次訊號的累計以提高訊雜比，且對於能量不穩定的雷射脈衝亦有平均其脈衝強度的效果，亦不受限於掃描速度快慢的影響；也不需要高重複頻率之雷射光或高效率抽氣幫浦。

由於氦氬雷射波長為 632.8 nm，即每一個零交叉點相距 316.4 nm，若移動鏡在每一個零交叉點停留取樣的話，能偵測波段範圍為 15802 cm^{-1} 的訊號，即可量測光譜範圍為 $0\text{-}15802\text{ cm}^{-1}$ 、 $15802\text{-}31604\text{ cm}^{-1}$ …等，由於紅外光區的波段範圍約 $100\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$ ，因此本實驗之 FTIR 所量測到的光譜範圍應在 15802 cm^{-1} 之內，若要量測大於波數 15802 cm^{-1} 的光譜，要另外使用適當的偵測儀器及光學元件來偵測。由步進式掃描模式可知，擷取訊號的時間與移動鏡所需掃描的點

數有關，為了節省取樣時間，此時就可用跳點取樣（undersampling）的方法來進行掃瞄。假設干涉儀欲偵測的訊號範圍為 $\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min}$ (cm^{-1})，所需要的解析度為 $\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})，則所需取樣的點數為 N：

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

在相同的解析度下，欲測量的光譜範圍越窄，表示光譜的點數愈少，則可跳過的零交叉點越多；取樣點減少，所需的時間也就越少。若每兩個零交叉點才停留取樣，偵測波段範圍為 7901 cm^{-1} ，則可取最大光譜範圍為 $0-7901 \text{ cm}^{-1}$ 及 $7901-15802 \text{ cm}^{-1}$ 等光譜；每三個零交叉點才停留擷取訊號，能偵測波段範圍為 5267 cm^{-1} ，可量測 $0-5267 \text{ cm}^{-1}$ 、 $5267-10534 \text{ cm}^{-1}$ 及 $10534-15082 \text{ cm}^{-1}$ 等光譜訊號，以此類推。但使用跳點取樣必須注意在偵測某個光區的訊號時，不能有其他光區的光線進入偵測器，所以必須加入濾光片（optical filter）將欲偵測光區以外的光源濾掉，以免造成偵測光區以外的光源訊號疊合（folding）或失真（aliasing），以避免不必要的譜線干擾。

除了訊號的再現性、偵測器本身的雜訊干擾會影響光譜資訊之精確度之外，進行步進式掃瞄時，受限於移動鏡位置之準確度與穩定性，其取樣定位點的誤差會影響光譜的訊雜比。即移動鏡位置的不準確度將造成訊雜比降低，其關係式如下：

$$\text{SNR} = \frac{4}{\Delta\delta \cdot \tilde{\nu}_{\max}}$$

其中 $\Delta\delta$ (cm) 為移動鏡位置的誤差， $\tilde{\nu}_{\max}$ (cm^{-1}) 為光譜最大的波數 [12]；當 $\Delta\delta$ 越大時，所得到的訊雜比越差。目前技術使得移動鏡停留的位置的準確度可達到 ± 1.1 nm [13]，若 $\tilde{\nu}_{\max} = 4000\text{cm}^{-1}$ ，則 $\text{SNR} = 9000$ 。所以目前移動鏡停留位置的不準度並非一嚴重的受限因素。

另外，在步進式掃瞄中，其移動鏡是停留在固定位置上，故對瞬態放光物種隨時間而變化的研究來說，其偵測反應時間沒有上限，而此時間的下限 (lower limit)，則只受限於偵測器、放大器及干涉儀數位化電子元之響應時間 (response time)，在實驗前，應利用相同的偵測系統及相同的實驗條件下，以量測偵測器及其他相關電子儀器之響應時間，實驗取得有時間解析之光譜後，才能精確地外推到有效的紅外光訊號之起始時間。倘若各儀器的響應時間沒有精確地測定，最後會造成 FTIR 之控制取樣時間設定有所誤差，即擷取各時間點之訊號強度也將造成誤差；假設訊號強度隨時間增加而遞減，原本時間 t_k 對應之訊號強度為 I_k ，但由於取樣時間點 (t) 的誤差，若 $t < t_k$ 所取得的訊號強度較大而增加了訊雜比，反之，若 $t > t_k$ 取樣卻降低了訊雜比，皆非實際上 t_k 所對應之訊號強度，因此，在取樣時間的準確性上，也相對地影響光譜的訊雜比。

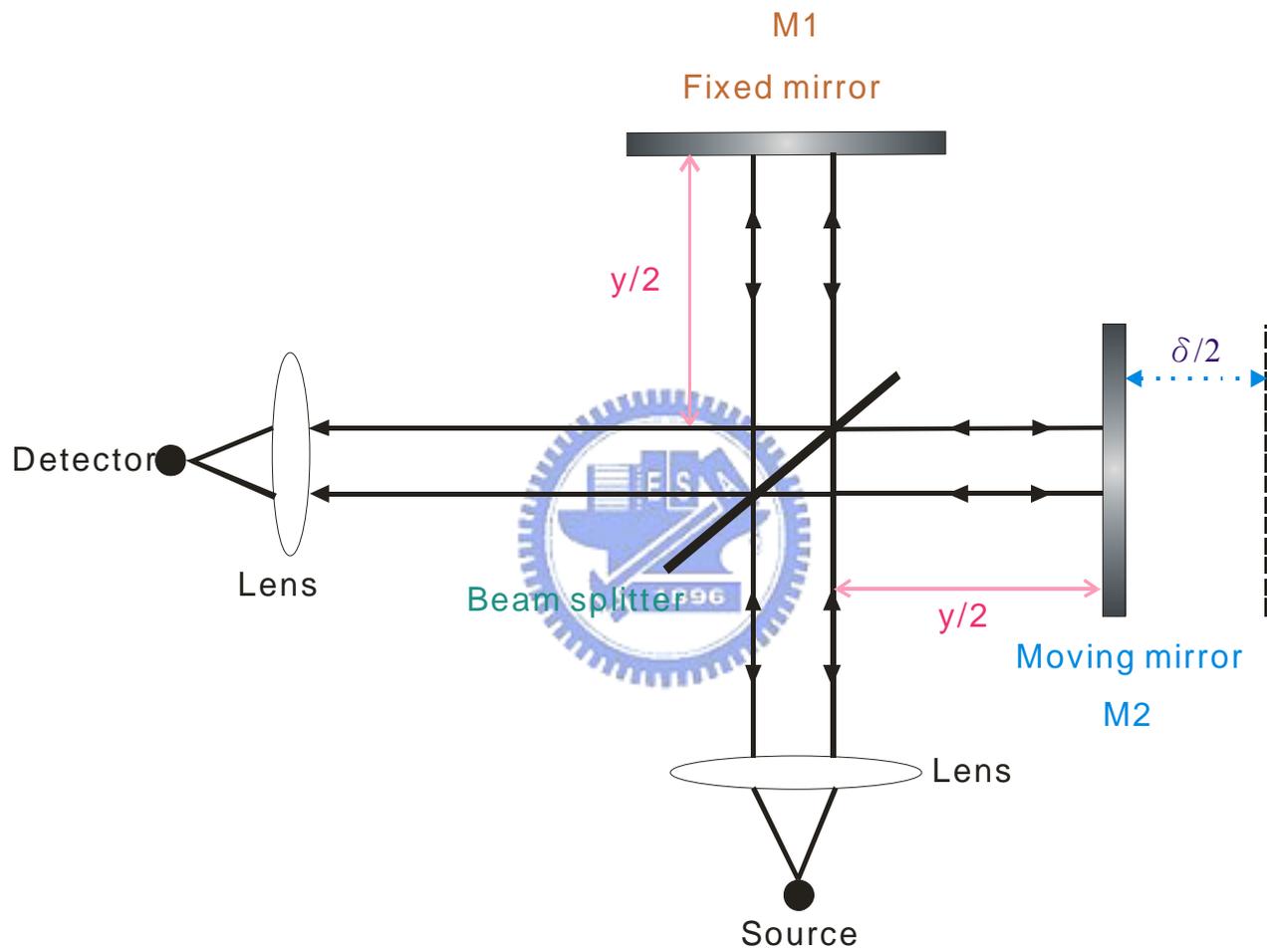


圖 (2-1) : Michelson 干涉儀示意圖。

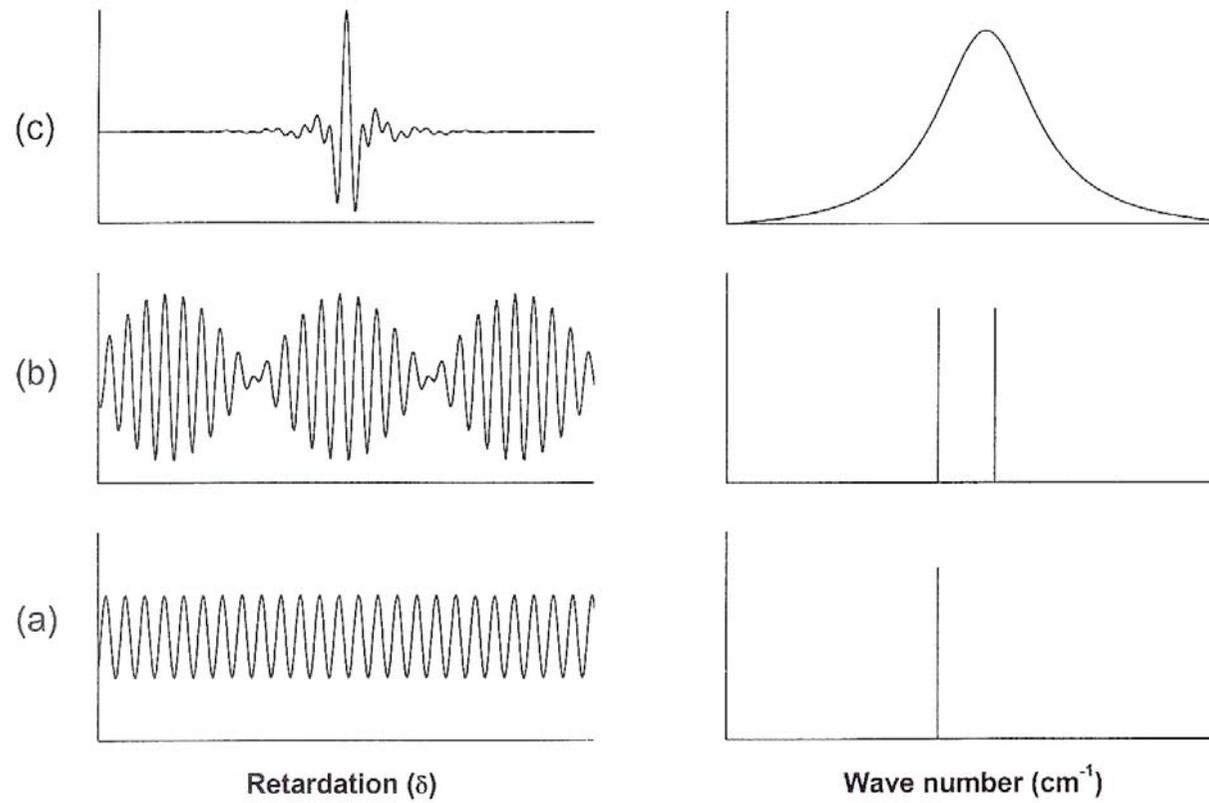
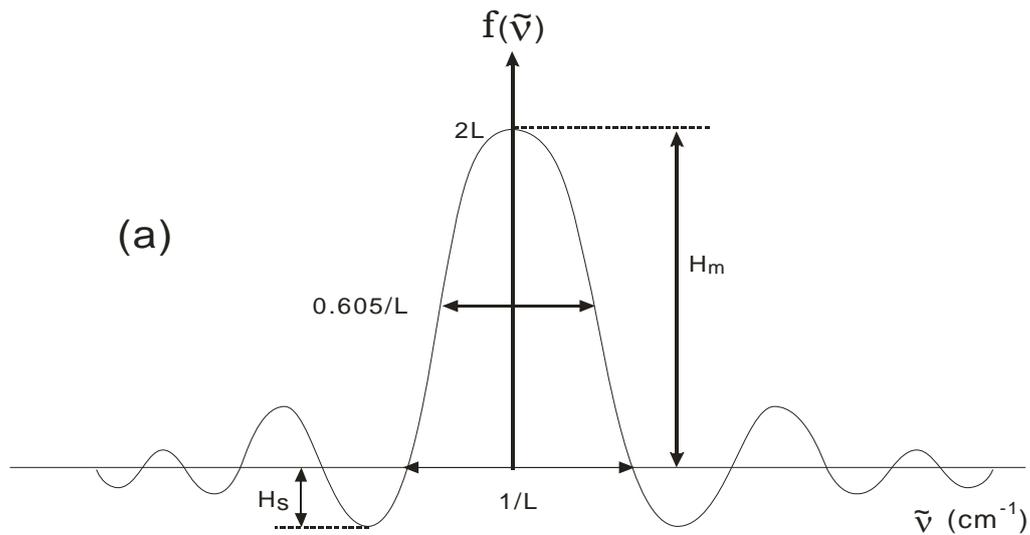


圖 (2-2)：不同光源對應之干涉圖譜 (左圖) 與傳統光譜 (右圖)。

(a)單色光源 (b)相同強度波數相近之兩單色光源 (c)連續光源。

$$(a) f(\tilde{\nu}) = 2L \cdot \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L)$$



$$(b) B(\tilde{\nu}) = 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L]$$

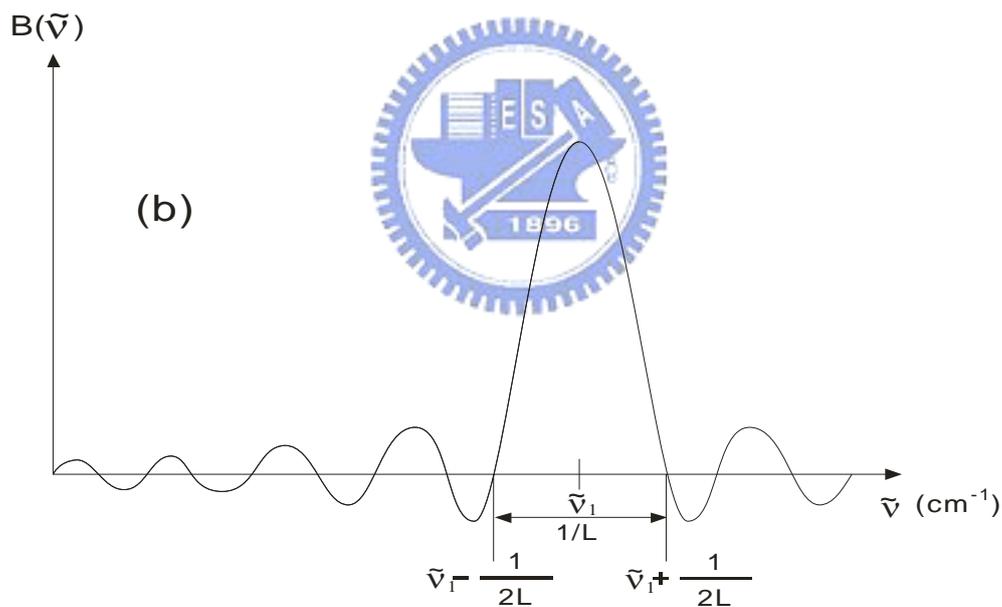
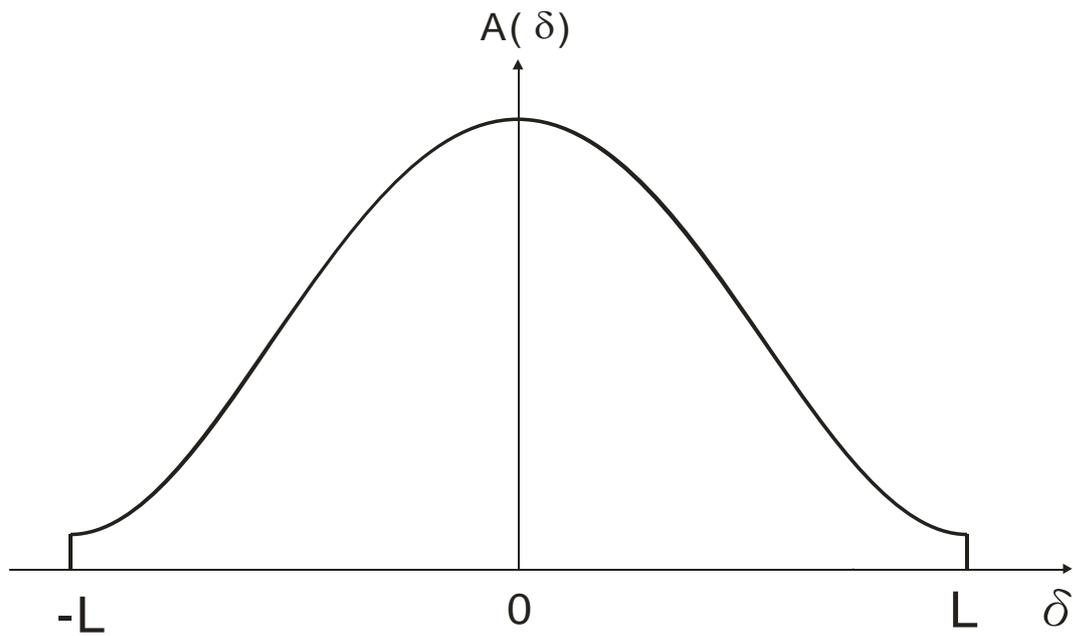


圖 (2-3)：在有限之位移 (L) 下量測單色光波數之頻寬變化：(a)

從 +L 到 -L 之間以 boxcar 函數進行霍氏轉換後之圖譜其
 波形為 $\sin x/x$ 或 $\text{sinc } x$ 函數；(b) 單色光波數為 ν_1 之正弦
 干涉光譜進行霍氏轉換後之圖譜，此干涉圖譜的最大光
 程差為 $L \text{ cm}$ 。

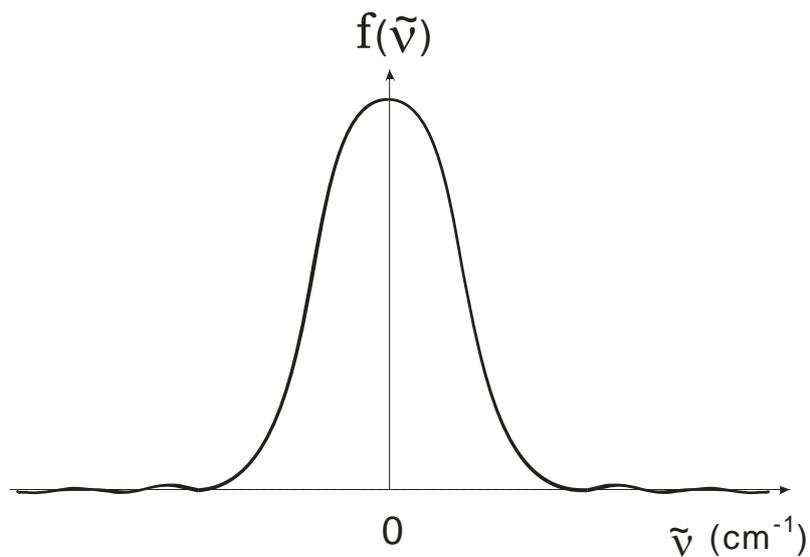
$$A(\delta) = 0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L$$



霍氏轉換 逆霍氏轉換

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{(1.08 - 0.64L^2\tilde{\nu}^2)L \sin(2\pi L\tilde{\nu})}{2\pi L\tilde{\nu} - 8\pi L^3\tilde{\nu}^3}$$

$$\text{FWHM} = \frac{0.908}{L} ; \left| \frac{H_s}{H_m} \right| = 0.69\%$$



圖(2-4): Hamming 函數與其經霍氏轉換後所得的儀器譜線形狀函數。

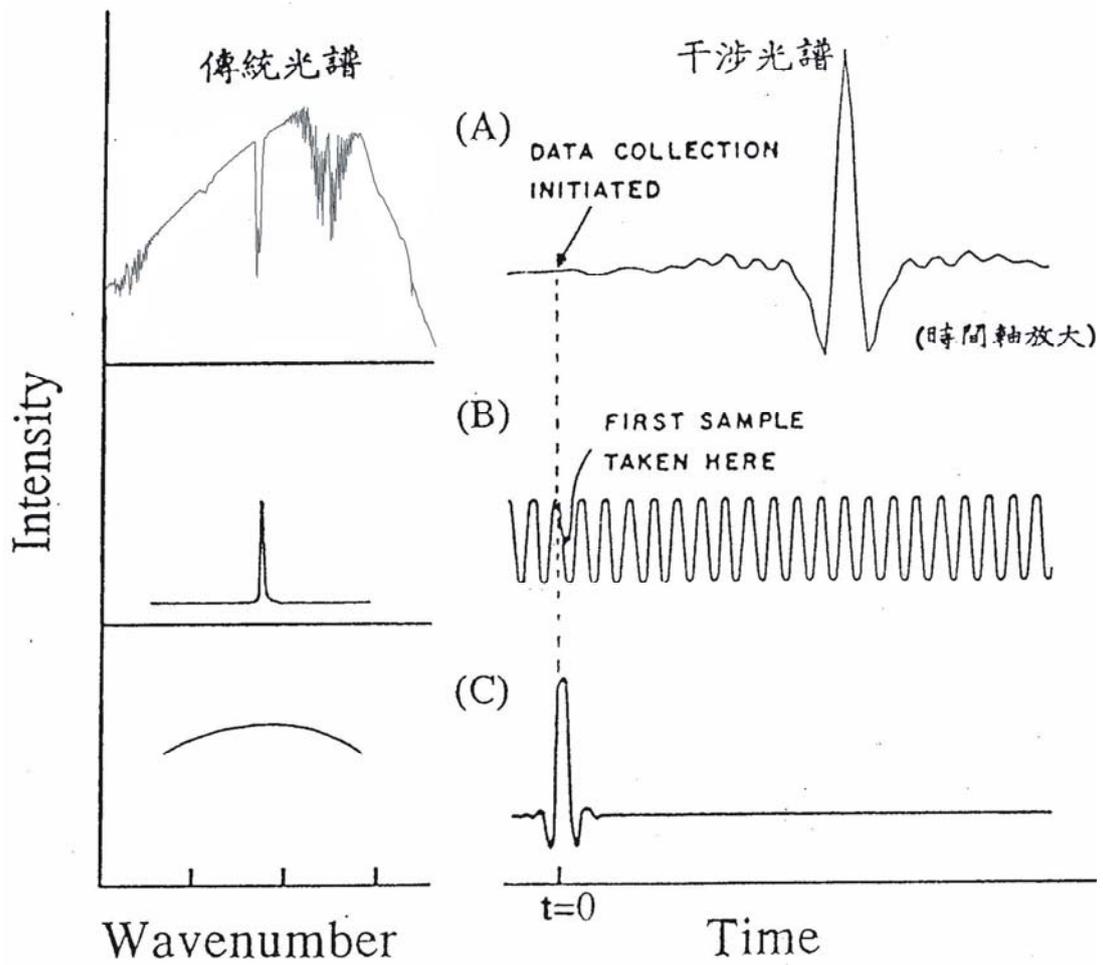
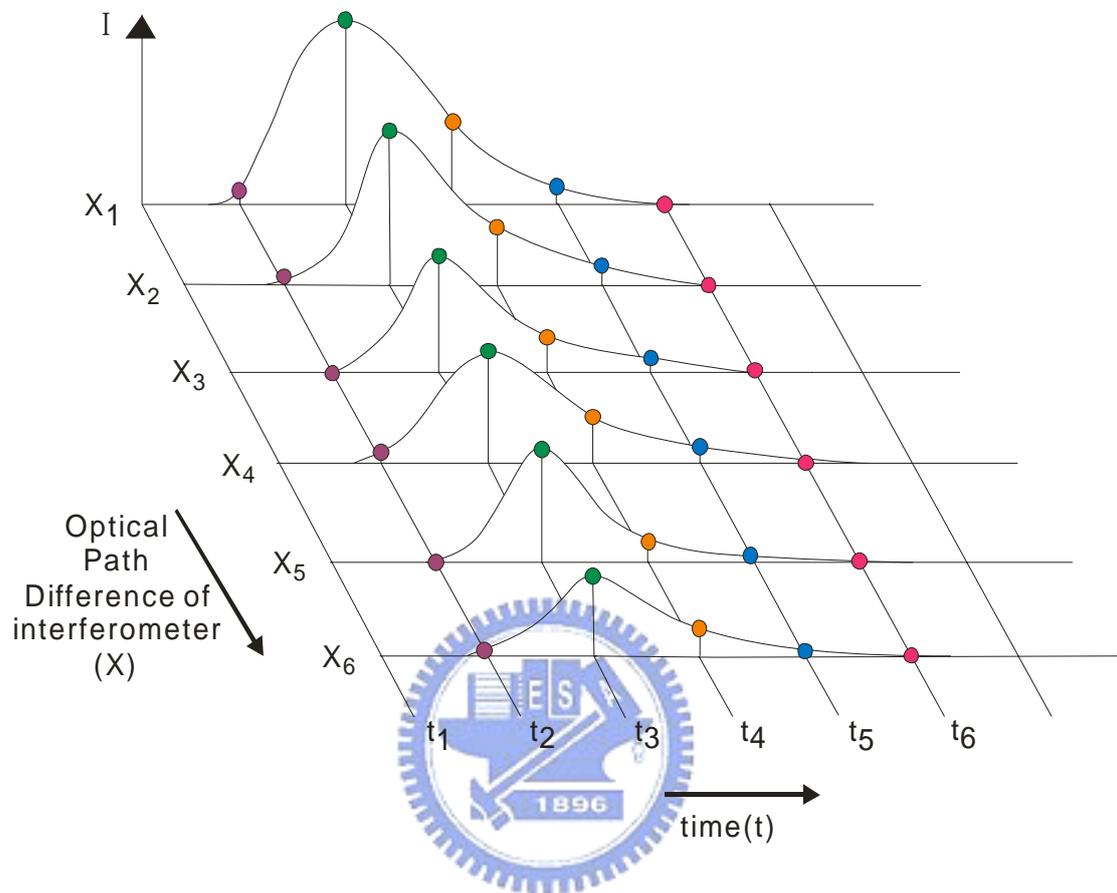


圖 (2-5)：傳統光譜及對應之干涉圖譜：(A) Globar 光源；(B) 氬雷射光源；(C) 連續白光光源。



圖(2-6): 步進式掃瞄模式-取樣示意圖。 X 為光程差； t 為反應時間；

I 為訊號強度。

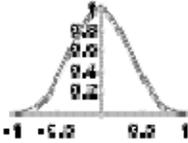
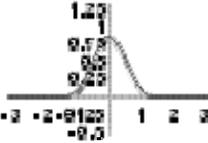
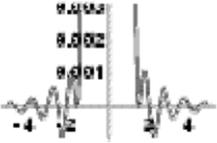
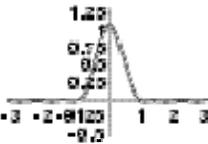
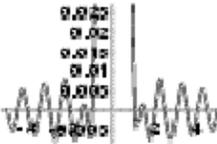
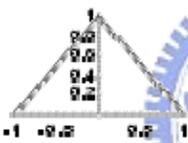
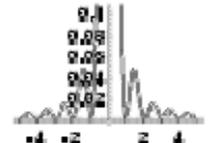
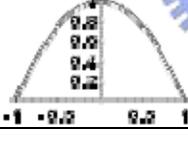
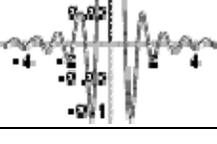
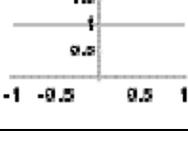
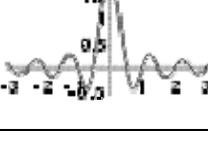
Apodization Function		Instrument Function		Instrument Function Side lobes	
Blackman $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta V_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.11\%$
Hamming $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.69\%$
Bartlett $1 - \frac{ \delta }{L}$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 4.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.59}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 8.61\%$
Uniform 1			$\Delta V_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 21.72\%$

表 (2-1) : 幾種簡單削足函數對儀器譜線形狀函數的影響。 $\Delta v_{1/2}$ 為主峰之半高寬 (full width at half maximum, FWHM),

而 $\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$ 為側波最大振幅值 H_s (side lobe amplitude maximum, SLAM) 與主峰高度 H_m 之百分比絕對值。

參考資料：

1. B. C. Smith, in *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, (1996).
2. P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3042 (1998).
3. P. Y. Chen, R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.*, **51** (4), 580 (1997).
4. J. Eberhard, P. S. Yeh, and Y. P. Lee, *J. Phys. Chem.*, **107** (16), 649 (1997).
5. G. V. Hartland, D. Qin, and H. -L. Dai, A. Simon and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
6. A. A. Michelson, *Phil. Mag., Ser. 5*, 31, 256 (1891).
7. P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
8. P. R. Griffith and J. A. de Haseth, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, (1986).
9. A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
10. Jyrki Kauppinen, and Jari Partanen, in *Fourier Transforms in Spectroscopy*, 1st edition (Berlin, Germany, 2001).
11. http://bbs.sachina.pku.edu.cn/Stat/Math_World/math/a/a279.htm
12. P. Jacquinet, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
13. J. Connes, and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
14. D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
15. E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).
16. N. I. Butkovskaya, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).

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

第三章 實驗技術與數據處理

雷射光射入反應槽激發待測物，光解後的產物會自發性放光，而產物雷射光在反應槽內的 Welsh cell 作多重反射後，經過兩個 CaF_2 透鏡將光束導入霍氏轉換紅外光譜儀進行測量。

3-1 實驗裝置

本實驗系統裝置圖如圖 (3-1) 所示，此實驗裝置主要有四個部分：1.雷射系統、2.反應系統、3.偵測系統、4.其他周邊儀器。

1. 雷射系統：

本實驗利用氟化氬準分子雷射 (ArF excimer laser, Gam Laser, EX100H/60)，產生波長為 193 nm 無偏極性的雷射光，出口光束截面為 11.5 mm (長) × 4.2 mm (寬) 的長方形，其最快重複頻率為 60 Hz，每發雷射的最高能量為 100 mJ。利用能量計 (power meter) 量測雷射出口能量，在電腦中所輸入不同的電壓值量測所對應的出口能量大小，故雷射能量可藉由電腦的電壓讀值得知。

2. 反應系統：

反應槽為一六面相通圓筒狀的不鏽鋼體，如圖 (3-2) 所示。x 軸方向為雷射光行進方向，通過腔體的前後兩端開口上各有一個材質為 SiUV 的 2 吋光窗 ($\lambda \geq 180 \text{ nm}$ ，穿透度 $\geq 90\%$)。在 y 軸方向上放

置兩組已切割之鍍金球面鏡 (Welsh mirror, 直徑=2 吋, 焦距=4 吋, 兩鏡組之間距離=4 吋), 利用 Welsh cell 收集光解後產物的 IR 放光, 產物的 IR 放光在這兩組球面鏡間作至少 8 次的來回反射, 理論上可增加收集的訊號強度約 7.4 倍 [1,2]。但實際上, 由於 Welsh cell 對正誤差與球面鏡表面易受待測分子污染等因素, 估計訊號強度增加大約為 4-5 倍。Welsh cell 所收集之放光再經由一個 2 吋材質為 CaF_2 ($5000 \geq \lambda \geq 800 \text{ cm}^{-1}$, 穿透度 $\geq 95\%$) 光窗射出反應槽, 導入 FTIR 中。z 軸方向為欲光解之氣體流動方向, 反應氣體從反應槽下方經一狹縫噴嘴 (slit jet) 噴出, 其狹縫出口大小為 125 mm (長) \times 0.125 mm (寬), 藉由狹縫式脈衝閥控制器 (pulse generator, General Valve, IOTA) 控制噴嘴開啟之時間; 利用流量控制器 (flow controller, Brooks, model 5850E, 10 sccm) 來控制反應氣體的流量, 而 He 則利用針閥 (needle valve) 控制流量, 並用流量計 (flow meter, MKS, 10 sccm) 量測流量, 保持兩者之間有特定之流速比, 並於混合球內先行混合, 配置成濃度約為 15 % 的樣品, 再由噴嘴進入反應槽內。

抽氣系統在反應槽的上方, 利用油擴散式幫浦 (diffusion pump, VARIAN, HS-16, 抽氣速率為 10000 L s^{-1}) 進行抽氣, 並使用乾式真空幫浦 (dry vacuum pump, TAIKO, model BEH-1800, 抽氣速率為 25000 L min^{-1}) 為前置幫浦。在反應槽側面接一熱陰極離子真空計 (hot

cathode ion gauge)，用來量測反應槽內的壓力，維持反應槽壓力維持在 10^{-4} Torr 以下。

3. 偵測系統：

本實驗使用步進式霍氏轉換紅外光譜儀 (Fourier-transform spectrometer, Bruker, model IFS-66 v/s)，其移動鏡為步進式移動，因此為了保持移動鏡的穩定度，須獨立擺放在具有隔離振動作用 (vibration-free) 的光學桌上，且幫浦前段抽氣管亦須以重物將其固定於地上，以免來自幫浦的振動傳至系統，此 FTIR 之最佳解析度為 0.13 cm^{-1} 。

在反應槽與 FTIR 間架設一組 CaF_2 透鏡組 (直徑=2 吋，焦距=4 吋及 6 吋)，可將 Welsh cell 收集之產物放光有效率地引導至 FTIR 偵測。光束進入 FTIR 後先後經光圈 (aperture)、干涉儀、濾光片 (optical filter)，最後到達偵測器。

本實驗欲觀測 HCl 放光，在 $2000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 區間進行產物 HCl 放光之擷取，因此必須依此限制選用 FTIR 的相關光學組件，如下所示：

- (I) 偵測器：InSb 紅外光偵測器 (Kolmer, model KISDP-1-LJ2, 光區 $1666\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$, rise time 220 ns)，需用液態氮冷卻至 77K，偵測器內置一前置放大器，把電流訊號放大並轉為電壓訊號，

並將訊號以 ac 與 dc 兩種形式輸出。

(II) 分光片 (beam splitter): CaF₂ 分光片 (光區為 1200-10000 cm⁻¹)。

(III) 光圈直徑大小：光圈直徑大小與解析度之關係式如下，

$$Apt=2\times FL\times(RE/SX)^{1/2} \quad (3-1)$$

其中 Apt 為光圈直徑 (aperture diameter, cm); FL 為曲面鏡的

焦距 (focal length of concave mirror); RE 為解析度 (resolution);

SX 為掃瞄光區的最大波數。在本實驗中 FL=15 cm, SX=2900

cm⁻¹, RE=0.4 cm⁻¹ 時, Apt=0.35 cm。

(IV) 濾光片 (optical filter): 置於光圈位置後方, 加入適合偵測範圍

的濾光片 (band pass filter), 避免掃瞄範圍外的光進入偵測,

造成摺疊現象 (folding), 並且可以節省掃瞄時間。本實驗使用

之濾光片其穿透光區為 2000-2900 cm⁻¹ (OCLI, W04214-4)。

4. 其他周邊儀器：

利用脈衝產生器 (digital delay pulse generator, Stanford Research System, model DG535) 產生一脈衝以觸發光解雷射, 由於雷射受到觸發, 需要經過一定時間才能射出光束至反應槽, 因此必須設定脈衝產生器在適宜的延遲時間 (delay time) 再送出另一個脈衝控制 FTIR 進行數據擷取。偵測器輸出之電流訊號經其內置放大器後, 把電流訊號放大並轉換電壓訊號, 於交流電耦合模式 (ac-coupled mode) 下,

再利用電壓放大器（low-noise preamplifier，Stanford Research Systems，model SR560，bandwidth 30 Hz-1 MHz）以適當倍率作二次放大，然後訊號經放大器放大後，再傳送到 FTIR 之類比/數位轉換器（analogue to digital converter，ADC）進行數據擷取程序。本實驗所使用之類比/數位轉換器為插置於電腦主機板的 PAD 1232，其 A/D 解析度為 12 bit，時間解析度為 25 ns，訊號上限為 1 V；而 FTIR 內部亦配置一類比/數位轉換器，其 A/D 解析度為 16 bit，時間解析度為 5 μ s，訊號上限為 10 V。此外，本實驗並利用示波器（oscilloscope，Tektronix，TDS 220），以觀測訊號強度及時間分佈，及雷射輸出能量之強度。



3-2 準備工作

實驗前的準備工作可分成下列幾個部分：1. CaF_2 透鏡組架設與 Welsh cell 對正（alignment）、2. 氣體流速校正、3. 儀器響應曲線之量測、4. 儀器運作之響應時序的量測、5. 移動鏡之穩定時間的量測。

1. CaF_2 透鏡組架設與 Welsh cell 對正步驟：

利用光的可逆性作為對光的原理，以逆向對光的方式作 Welsh cell 之對正。放置一鹵素（quartz-halogen）燈於光譜儀之偵測器位置，將光束逆向導回反應槽，以調整 CaF_2 透鏡組的架設、Welsh cell 在反

應槽的位置及相關之光學元件，其步驟如下：

- (I) 裝置 Welsh cell：將切開的兩組鍍金球面反射鏡（直徑=2 吋，焦距=4 吋）固定於光解反應槽中之鏡座上，其中一球面鏡中間對切約 0.5 cm 之間隙放置在靠近放光出口位置如圖（3-1）之 M1，M2 位置，而另一組中間切割 0.25 cm 間隙之球面鏡則放在 M3，M4 的位置，鏡座上均有調整鈕，可調整並控制兩組球面鏡的角度，其間距必須保持 4 英吋之距離，即構成一個集光之 Welsh cell。
- (II) 架設鹵素燈：於 OPUS-NT 軟體中更改內部光源為 NIR 且偵測器為 DTGS。取一鹵素燈並放在 DTGS 偵測器位置上，調整鹵素燈位置，使 NIR 光束聚焦點集中在鹵素燈絲的中心。完成後，關閉 NIR 光源。
- (III) 架設 CaF₂ 透鏡組：將 FTIR 設定改為放光（emission）偵測模式，使 FTIR 內之光源聚焦鏡導向至外在光源位置，隨後打開鹵素燈，使其光束通過干涉儀鏡組，逆向地導出 FTIR。當 FTIR 內部聚焦轉向外在光源位置時，其焦點約在放光入口視窗處 1 吋位置，並放置一光圈（iris），A1，如圖（3-1）所示，使鹵素燈光束的聚焦點通過光圈的正中央。把 CaF₂ 透鏡（直徑=2 吋，焦距=4 吋），L1，如圖（3-1）所示，放在距離 FTIR 放光入口

5 吋之位置，並調整其位置，使光束經 L1 後形成平行光。然後另一 CaF₂ 透鏡（直徑=2 吋，焦距=6 吋），L2，如圖（3-1）所示，放置於 L1 與反應槽之間，經過 L1 透鏡後的平行光，再經 L2 透鏡聚焦至反應槽內部，並調整其位置使此光束聚焦於反應槽內部的球面鏡 M1 與 M2 之球面間隙的中間位置。

(IV) 微調 Welsh cell：如圖（3-3a）所示，聚焦於 M1，M2 之間的光點發散後集中覆蓋於 M4 球面鏡之中央。利用球面鏡座上的 x、y 方向調整鈕調整 M4 之反射角，使反射光聚焦於 M2 靠內側之垂直中心位置，形成第一個聚焦光點；接著調整 M2 的反射角，使光發散到 M3 鏡面之中央；同理，調整 M3 之反射角，使反射光聚焦在 M1 靠內側之垂直中心位置，第一個聚焦光點之旁邊，形成第二個聚焦光點。如此重覆調整，直至在 M1，M2 鏡面上各自呈現 4-5 個以水平排列的聚光點，使各點亮度均勻、大小一致且於鏡面中央等高處，如圖（3-3b）所示，即完成反應槽與 FTIR 相對位置之對正步驟。

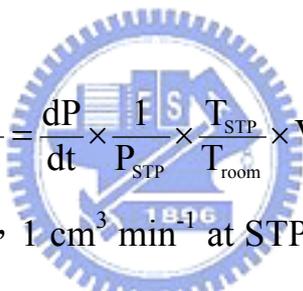
2. 氣體流速校正：

在實驗進行前必須先量測各反應氣體與 He 的流速，並轉換成標準狀態下的流量，再由相對流速比估算各反應氣體之分壓。本實驗分別使用定容下壓力對時間之變化率（ dp/dt ）及定壓下體積對時間之變

化率 (dV/dt) 兩種校正方法來校正流量計及流量控制器。不同的氣體及不同的流速範圍應選用其適當之流速校正法，才能精確地量測氣體之流速。

(1) 定容下 dP/dt 校正法：

如圖 (3-4a) 所示，將氣體校正球 (體積約 1116.5 cm³) 及所有管路抽真空後，關閉抽氣閥，以特定流速讓氣體流入校正球內，在體積固定情況下，以碼錶計時，量測氣體壓力對時間之變化量。重複測量 3-4 次，加以平均，並利用下式計算於標準狀態 (STP) 下之氣體流量 (F_{STP})：


$$F_{STP} \equiv \frac{dV_{STP}}{dt} = \frac{dP}{dt} \times \frac{1}{P_{STP}} \times \frac{T_{STP}}{T_{room}} \times V_{total} \quad (3-2)$$

其中 F_{STP} 為流量 (sccm, 1 cm³ min⁻¹ at STP)，dP/dt 為校正的測量值 (torr s⁻¹)，P_{STP} 為標準狀態壓力 (760 torr)，T_{STP} 為標準狀態溫度 (273.15 K)，T_{room} 為室溫 (K)，V_{total} 為氣體流經校正球與所有管路間的體積 (cm³) 總和。將流量計讀數對應測量所得之流量值作圖，便可得到校正曲線。此方法適合校正小流量之流速 (小於 10 sccm)，流量大時，因量測時間不夠長，且壓力計反應時間跟不上氣體壓力變化時間，其不準度將會增加。

(2) 定壓下 dV/dt 校正法：

如圖 (3-4b) 所示，利用氣泡校正法 (bubble method)，將欲量

測的無毒性且不溶於水之氣體導入含蒸餾水之三角瓶，再接至含肥皂液之玻璃管，量測在定壓下不同流速之氣體所產生的肥皂膜上升的體積與時間之變化量 (dV/dt)。並利用下式計算於標準狀態 (STP) 下之氣體流量 (F_{STP}):

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

其中 dV/dt 為校正的測量值 ($cm^3 s^{-1}$)， T_{STP} 為標準狀態溫度 (273.15 K)， T_{room} 為室溫 (K)， P_{room} 為當時氣壓 (torr)， P_{water} 為室溫下水的蒸氣壓 (torr)， P_{STP} 為標準狀態壓力 (760 torr)。將流量計讀數對應測量所得之流量值作圖，便可得校正曲線。此方法適合用於 10-100 sccm 的中等流量之校正，對於小流量的量測，水的蒸氣壓及肥皂液的選擇均會嚴重影響其流速量測的結果，故不準度較高。

3. 儀器響應曲線之量測—黑體輻射校正 (black body calibration):

由於待測光線通過各種的光學元件，對於不同波長的光之穿透率或反射率並不全然相同，而且所使用的偵測器對不同的波長的光其靈敏度也有差異。故在實驗系統中，所有光學元件及不同的偵測器對不同波長應有其特定之響應關係，所以在實驗之前，必須使用已知溫度的黑體輻射源 (blackbody radiation source) 取得反應系統中所有光學元件對不同波長之響應值，以校正實驗量測之放光譜線強度，如此才能得到反應之真正放光相對強度。雖然在黑體輻射校正程序中並無法

修正 Welsh cell 內鍍金球面鏡之反射響應值，但從實驗前的測試報告可知，在測量光區內，其反射率幾乎為定值，故造成之誤差很小，其影響可忽略不計。而校正步驟如下（使用 InSb 偵測器為例）：

- (I) 首先，於 OPUS-NT 軟體中更改內部光源為 NIR 且偵測器為 DTGS，架置鹵素燈於 DTGS 偵測器之焦點位置，將 FTIR 設定改為放光（emission）偵測模式，使鹵素燈之光束 FTIR 內部導出以抵達反應槽之位置。
- (II) 黑體輻射源（Graseby, model SR20）架設在原反應槽的位置上，因此記錄原反應槽位置後，將其移開。微調黑體輻射校正儀的位置，使黑體輻射源的輸出小孔正好位於鹵素燈光束通過 CaF_2 透鏡組聚焦後之聚焦點位置，並固定其位置。關閉鹵素燈，設定光譜儀之偵測器位置為 InSb，使外部黑體輻射光可傳送至 InSb 偵測器。
- (III) 設定黑體輻射源溫度，使其逐漸升溫至 1273 K（約費時 1-2 小時）。利用 FTIR 對正程序，觀測黑體輻射源的強度（ADC counts），再調整黑體輻射源的位置，及輸出光圈大小，使訊號最佳化，但應避免訊號過飽和（saturated）而造成誤差。
- (IV) 掃瞄全光區（以 InSb 偵測器為例，其偵測光區範圍為 $1666\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ ）光譜，不放任何濾光片，先做低解析度（ 16 cm^{-1} ）

放光光譜量測。在熱平衡之條件下，黑體輻射源其單位波數
(cm^{-1}) 區間內之輻射密度為：

$$\rho(\tilde{\nu}, T) = \frac{8 \times 10^8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/(kT)} - 1} \quad (\text{J m}^{-3}/\text{cm}^{-1}) \quad (3-4)$$

其中 $\tilde{\nu}$ 為放射光波數 (cm^{-1})、 T 為溫度 (K)、 c 為光速 ($2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)、 h 為 Planks 常數 ($6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。因此，可計算黑體輻射源在 1273 K 時，其光譜曲線最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。若光譜極大值小於 2500 cm^{-1} ，表示黑體輻射光源位置不佳，偵測器量測到部分低溫之放光(可能為黑體輻射源出口的金屬轉盤之低溫所致)。所以必須調整黑體輻射源的位置，使放光譜線的最大值約在 2500 cm^{-1} 附近。

(V) 將 FTIR 內部抽真空，以實驗所需的解析度，進行全光區之一般模式掃瞄 (normal scan)。如圖 (3-5) 中的 Curve A 所示。由於前步驟所量測的光譜可能含有水及二氧化碳之吸收，因此利用軟體將此吸收峰去除後，即可得到如圖 (3-5) 中的 Curve B 所示。理論上所設定溫度的黑體輻射曲線可直接經由電腦軟體計算出來，但是由於實驗利用之紅外光偵測器所得到的訊號為能量分佈 (energy per wavenumber)，其定義如下：

$$\text{Radiance} = \rho(\tilde{\nu}, T) \times \frac{c}{\Omega}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{8 \times 10^8 \pi h c \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/(kT)} - 1} \times \frac{c}{4\pi} \\
&= \frac{2 \times 10^8 h c^2 \tilde{\nu}^3}{e^{100hc\tilde{\nu}/(kT)} - 1}
\end{aligned} \tag{3-5}$$

其中 Ω 為立體角 (solid angle, sr)。而在實驗上最後要研究的是每個能階之個數分佈，因此必須將偵測器量測之能量訊號轉換為光子訊號；故在計算黑體輻射曲線時必須採用光子/波數分佈 (photon/wavenumber distribution) 的方式，即光子通量密度 (photon flux density)，其表示式如下：

$$\text{photon flux density} = \frac{\text{radiance}}{E_{\text{photon}}} = \frac{\text{radiance}}{100hc\tilde{\nu}} = \frac{2 \times 10^6 c \tilde{\nu}^2}{e^{100hc\tilde{\nu}/(kT)} - 1} \tag{3-6}$$

利用 OPUS-NT 軟體內建的黑體輻射光子通量密度理論曲線，並設定黑體輻射溫度為 1273 K 後，即可得之曲線如圖 (3-5) 中的 Curve C 所示。將 Curve B 除以 Curve C，即可得到反應系統之儀器響應曲線。

(VI) 在實驗上為了光譜的量測時間，採取跳點取樣模式，故為了避免光譜的疊合效應，通常會在實驗中使用濾光片。因此必須考慮使用不同的濾光片時，所造成之響應關係時，將濾光片放置於光徑中進行黑體輻射源之放光量測；也可以利用 FTIR 內部光源測量濾光片之穿透度，如圖 (3-5) 中的 Curve D 所示。因此，若實驗中加入濾光片，將全光區之黑體輻射源放光光譜除以特定溫度下之黑體輻射理論曲線後，再乘以濾光片之儀器響

應曲線即為完整之儀器響應曲線。

4. 儀器運作之響應時序的量測：

由於整個實驗中牽涉到許多儀器之間的配合，因此必須量測各部分儀器的響應時序；不同的偵測器其響應時間（response time）也不同，而且訊號經過前置放大器及其他電子儀器容易導致響應時間變長，影響較快的瞬時訊號之量測，故要設定適當的延遲時間來進行實驗。

首先將一短脈衝的 IR 雷射光導入 FTIR 中，並利用本實驗所使用相同的實驗條件下，以量測偵測器及其他相關電子儀器之響應時序，精確地判斷瞬時放光訊號之起始時間。

利用 Nd-YAG 雷射（Spectra Physics，Lab 170）激發染料雷射（Spectra Physics，PDL-3），產生波長 $\lambda=830\text{ nm}$ 之可見光，並導入內裝有約 15 bar H_2 的拉曼位移槽，產生一個拉曼移頻之 IR 光（ $\tilde{\nu}_{IR}=12048-4155.2=7892.8\text{ cm}^{-1}$ ），再將此紅外光減弱後導入反應槽，IR 光在 Welsh cell 內作多次反射後，經 CaF_2 透鏡組被引導至 FTIR 進行偵測。偵測器所記錄之訊號經過其內置放大器放大後，再傳送到 SR560 將訊號以 200 倍率放大（SR560 之設定需於實驗條件一樣），最後傳送至數位式示波器觀測並存檔，且將此訊號傳送至 FTIR 之 PAD 1232 A/D converter，以擷取光譜，此訊號可視為真實之儀器響應

函數(instrument response function, IRF)。相關裝置連接情形如圖(3-6)所示。

圖(3-7)為觸發 Nd-YAG 雷射及 FTIR 取樣之時序關係。其中，利用脈衝產生器 DG535 控制各儀器間之先後觸發順序，以快速響應的光感二極體測量雷射光束抵達反應區之延遲時間，其時序控制如下：

T_0	觸發 Nd-YAG 雷射之 flash lamp
$A = T_0 + 182 \mu s$	觸發 Nd-YAG 雷射之 Q-switch
$B = A + 344 ns$	觸發 FTIR 開始取樣

其中，Nd-YAG 雷射之 Q-switch 在 DG535 觸發 flash lamp 後約 $182 \mu s$ 才啟動。而產生之 IR 光抵達反應槽之延遲時間相當於 $B = A + 344 ns$ ，此為 FTIR 偵測之時間零點，即 PAD 1232 A/D converter 之延遲時間亦為 $B = A + 344 ns$ 。

以示波器量測 IR 雷射光經相關電子儀器之響應函數 (IRF)，如圖(3-8)所示，利用 Gaussian 函數適解之，

$$y = y_0 + A \times (w\sqrt{\pi/2})^{-1} \exp[-2 \times (x - x_c/w)^2]$$

其中 x_c 為訊號峰的中心位置之 x 軸座標， y_0 表示訊號峰之基線 (baseline) 位置， A 為積分面積， w 為半高寬約為 $0.42 \mu s$ 。圖(3-8)中顯示當 IR 雷射訊號到達 FTIR 後，需經過 $1.14 \mu s$ 才能到達訊號強

度最大值。

5. 移動鏡之穩定時間的量測

在步進式掃瞄模式中，每次移動鏡抵達到下一個定位點時，必須待其移動鏡穩定後，才可以擷取數據，因此，需要一段時間供其完全停穩。而在採用跳點取樣方式擷取時間解析之放光光譜時，會因實驗解析度及掃瞄光區不同，移動鏡所需略過零交叉點數目不同，故移動鏡抵達於下一個定位點後所需的穩定時間 (settling time) 也會不同。因此，在進行實驗之前，必須在實驗時所設定的參數下，量測移動鏡所需之穩定時間，其步驟如下所述：

- (I) 脈衝產生器(DG535)參數設定: DG535 設定為內部觸發(internal trigger)，23 Hz。A 輸出端：High impedance，TTL，A = T₀；將 A 輸出端連接至 FTIR 之 PAD 1232 A/D converter 之觸發輸入端 (trigger input)。
- (II) FTIR 完成準備及對光後，將 FTIR 的 laser A 接到示波器上，利用 laser A 本身之訊號觸發示波器之取樣。進入 OPUS-NT 軟體，於 measurement 視窗中設定欲量測之實驗條件（光譜範圍：2000-2900 cm⁻¹，光譜解析度：0.4 cm⁻¹）。
- (III) 再進入時間解析之視窗 time resolved step-scan，並設定參數：time resolution 為 25 ns、number of time slice 為 400、

coadditioncount 為 75、stablization delay 為 0 ms、experiment trigger mode 為 external positive edge。

(IV) 完成參數設定後，按下 start step scan time resolved measurement

進行數據擷取程序。由於移動鏡每到一個新的位置時，均會前後稍微振動，因此光譜儀內的氦氖雷射干涉訊號會隨之變化，從示波器上可以看到由 FTIR 的 laser A 輸出端所輸出的氦氖雷射訊號隨移動鏡而上下跳動，並隨著移動鏡的穩定而減少，故只須從示波器上測量由信號開始到歸零時之時間間隔，便可決定移動鏡之穩定時間，如圖（3-9）所示。

經由量測得知，本實驗在掃描光區為 $1974.77\text{-}2962.15\text{ cm}^{-1}$ 情況下，及光譜解析度為 0.4 cm^{-1} 之條件下，取樣點數大約是 4665 個點，stabilization delay 設定應為 50 ms。

3-3 實驗步驟及條件設定

1. FTIR (Bruker IFS 66v/s) 之準備及對光：

(I) 先放 CaF_2 分光片於 FTIR 中，再打開 FTIR 電源，在正常情況下，此時移動鏡指示燈應閃黃燈；連接 FTIR 上的 laser A 輸出端至示波器，正常情況下，FTIR 內的氦氖雷射之波形應為 6-7 V 的正弦波。

- (II) 開啟 MIR(為 Global 光源)並同時開啟其冷卻水幫浦的電源，MIR 光源需開啟 30 分鐘後，使其光源穩定才可進行對光程序。將 InSb 偵測器內加滿液態氮，以降溫至 77 K 後，並把 FTIR 內部抽真空。
- (III) 將 FTIR 的偵測器之 1st output 輸出端連接至 FTIR 上的 detector input 輸入端。
- (IV) 利用三用電錶檢查前置放大器之電池其供應電壓是否在 ± 13 V 左右；若低於 13 V，須把電池重新充電。直至電池之供應電壓正常時，才把前置放大器之電源打開。
- (V) 待 MIR 光源強度穩定後，進入 OUPS-NT 3.1 軟體中，並進入 measurement 視窗，完成以下的參數設定：
- Set advanced parameters:
- Resolution: 0.4 cm^{-1}*
- Result Spectrum: **Transmittance***
- Save Data from: 2000 cm^{-1} to 2900 cm^{-1}*
- Data Blocks to be saved: **Single Channel/Sample Interferogram***
- Set Optic parameters:
- Source Setting: **MIR-Source***
- Beamsplitter: **quartz***
- Aperture Setting: **0.25 mm***
- Measurement Channel: **Front***
- Detector Setting: **External 2***

Scanner Velocity: 6;10.0 kHz

Sample Signal Gain: 1

Background Signal Gain: 1

Switch Gain: Off

Delay after Device Change: 0

Delay before Measurement: 0

Window in Points: 1000

Set Acquisition parameters

Wanted High Frequency Limit: 2962 cm^{-1}

Wanted Low Frequency Limit: 1975 cm^{-1}

Low Pass Filter: Open

Acquisition Mode: Single Sided

Correlation Mode: No

Set FT parameters:

Phase Resolution: 8 cm^{-1}

Phase Correction Mode: Mertz/No Peak Search

Apodization Function: Happ-Genzel

Zero Filling Factor: 4

(VI) 執行 **check signal**，再點選 **auto align**，此時 FTIR 會自動調整固定鏡至 ZPD 位置（在 ZPD 位置時，訊號強度為最大值）。檢查 MIR 光源之干涉圖譜於 ZPD 位置之 ADC 數值是否介於正常數值範圍。在未使用濾光片情況下，其 ADC count 應約為 26000 左右。待 auto align 程序結束後，點選 **save peak position**，並 **exit** 退出，即完成 FTIR 之干涉儀與偵測器間的對正程序。

2. 周邊儀器之設定：

(I) 各實驗儀器之觸發時序如圖 (3-10) 所示。以 DG535 訊號產生器提供脈衝波作為脈衝閥控制器、雷射和光譜儀之間的觸發訊號。其中以 T_0 (TTL 波, high Z) 輸出端觸發狹縫式脈衝閥控制器, 而 A 輸出端觸發 EX100H/60 準分子雷射, 設定雷射延遲時間為 $A=T_0 + 725 \mu s$ (TTL 波, high Z), 並另外再將 A 輸出端接到示波器之 channel 1, 可觀察到 DG535 提供雷射之脈衝波形。以光二極體偵測器量測雷射光抵達反應槽之延遲時間為 $2.28 \mu s$, 將 B 輸出端接至 PAD 1232 之觸發輸入端 (trigger input), 以控制取樣時序, 設定 $B=A + 2.28 \mu s$ (TTL 波, high Z), 此為時間零點。

(II) FTIR 之偵測器所產生的訊號先經由偵測器之內置放大器放大後, 再傳送到 SR560 電壓前置放大器之訊號接收端 A, 以適當倍率放大, 一般而言放大倍率 < 500 , 才可得到 S/N 較好之放光光譜。並藉由 SR560 之 filter cutoffs 功能, 將過低和過高頻率過濾, 而本實驗所用之 bandwidth 為 30 kHz - 1 MHz。接著再由 SR560 之 50Ω 輸出端傳回 FTIR 之 PAD 1232 A/D converter。必須特別注意放大後之訊號於 SR560 上不可過載 (overload), 並檢查濾頻後之訊號波形有否失真。FTIR 與周邊儀器線路連接

如圖 (3-11) 所示。

3. 進行光解實驗量測產物之放光訊號：

- (I) 開啟油擴散式幫浦使反應槽抽氣至 10^{-5} Torr 以下，若無法達正常範圍，需確定系統是否有漏；若否，可能是系統表面釋氣 (degas)，可將系統內充入鈍氣清洗 (purge) 管路或加熱反應槽及金屬管路以排出吸附氣體。
- (II) 開啟雷射，再進入 ExLaser 軟體，熱機十分鐘，以 3 Hz 的重複頻率產生雷射。利用能量計與示波器測量雷射的能量是否足夠，若發現能量不足，需執行雷射內氣體更新 (new fill)。
- (III) 調整 FTIR 原有樣品格內與 FTIR 外之光圈大小為 0.35 cm，並放置透光區為 $2000-2900\text{ cm}^{-1}$ 的濾光片於 FTIR 樣品格內光圈之後方，接著將 FTIR 內部抽真空。
- (IV) 將 FTIR 改成放光 (emission) 偵測模式。於 OPUS-NT 軟體之 measurement 視窗之 optic 中，將 Source Setting 改為 *emission*，並執行 check signal。
- (V) 關閉 MIR 光源與其冷卻水幫浦之電源，並進入 time resolved step-scan 視窗，完成下列的參數設定：

Recorder Setup:

Device: PAD 1232c

Time Resolution: 25 ns

Number of Timeslices: 1

Repetition Count: 1

Trigger Mode: Internal

Stabilization delay after stepping: 65 ms

完成後按 **start step scan time resolved measurement**，移動鏡開始進行步進式掃瞄，即 FTIR 以步進式模式運作，此時，觀察移動鏡指示燈應閃橘燈。

(VI) 調整氣體之流速及混合氣體之源頭壓力，並檢查周邊儀器之連線及設定。確認無誤後，以重複頻率為 23 Hz 觸發雷射。於示波器上先檢視產物放光訊號，並調整電壓放大器的放大值，使訊號得到最好的 S/N 值，又不超過 PAD 1232 之訊號上限 1 V。本實驗所使用之放大值為 200 倍。列印示波器上所示的訊號以作為實驗記錄。



(VII) 進入 **time resolved step-scan** 視窗，設定實驗所需之參數：

Resolution: 0.4 cm⁻¹

Time Resolution: 25ns

Number of Timeslices: 400

Repetition Count: 75

Trigger Mode: External Positive Edge

Phase Resolution: 8 cm⁻¹

按下 **start step scan time resolved measurement**，開始擷取時間解析之放光光譜。

3-4 數據處理

1. HCl 放光譜線與振-轉能階佈居數之關係：

實驗主要是藉由分析 HCl 振-轉動能階之佈居數以瞭解光解產物 HCl 的內能分佈。位於不同能階的 HCl 分子其躍遷之自發性愛因斯坦係數 (Einstein coefficients for spontaneous emission) 不同，因此實驗所得之放光光譜經由前述的儀器響應值及濾光片之修正後，尚無法直接由修正後之譜線強度得到其相對應之振-轉動能階的佈居數，必須考慮修正後的放光譜線強度與不同躍遷之自發性愛因斯坦係數，才能推導其相對應之振-轉動能階的佈居數：

$$I(v, J) = P(v, J) \times A(v, J) \quad (3-7)$$

其中 $I(v, J)$ 為 $(v, J) \rightarrow (v-1, J \pm 1)$ 躍遷修正後之譜線強度(經儀器及濾光片響應修正後)，以其放射譜線吸收峰面積表示； $P(v, J)$ 為在 (v, J) 能階之佈居數； $A(v, J)$ 為此躍遷之自發性放射愛因斯坦係數。因此，將實驗量測之放光光譜之譜線積分值，除以其相對應的儀器響應值、濾光片響應值、及愛因斯坦係數後，便可計算出每一個振轉動態能階的佈居數。

2. HCl 分子之躍遷譜線位置及自發性放射愛因斯坦係數：

本實驗中研究之 HCl 分子光譜其分子常數可從文獻上得到 [3,4]，因此可利用下列公式計算出 HCl 各個振-轉動能階的能量值 (term value)：

$$E_{v,J} = G(v) + F_v(J) \quad (3-8)$$

各振動態 v 之振動能階 $G(v)$ 及轉動能階 $F_v(J)$ 之能量值表示如下：

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \omega_e z_e(v+1/2)^4 \quad (3-9)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 + L_v [J(J+1)]^4 + M_v [J(J+1)]^5 \quad (3-10)$$

其中， ω_e 為振動波數， x_e 為非簡諧常數， y_e 及 z_e 為高次項之振動修正項， B_v 為轉動常數， D_v 為離心變形（centrifugal distortion）常數。而 H_v 、 L_v 和 M_v 為較高次項的轉動常數修正項係數。此外，轉動常數

（ B_v ）與離心變形常數（ D_v ）在不同振動態必須加以修正：

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 + \dots \quad (3-11)$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v+1/2) + \dots \quad (3-12)$$

其中， α_e 為振動-轉動作用常數。有關 HCl 之參數與各振轉能階，如表（3-1）、表（3-2）所示。

當氣體分子受激發而振動躍遷時，同時伴隨著轉動躍遷，因此振-轉光譜較為複雜。一般而言，雙原子分子在振動與轉動的耦合交互作用較不嚴重，故在考慮能階躍遷選擇率（selection rule）時，可視為純振動及純轉動躍遷光譜，即各別考慮振動能階躍遷（ Δv ）與轉動能階躍遷（ ΔJ ）的限制。

根據量子力學理論的非簡諧振動（anharmonic oscillator）模式，

分子吸收光子或放射光子必須遵循其振動躍遷選擇率，即為 $\Delta v = \pm 1$ ，其中“+”表示吸收，“-”表示放射；由於真實分子之偶極矩並非正比於核間距，必須考慮非簡諧位能，才能建構真實之位能面；因此有倍頻振動（overtone）躍遷 $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4 \cdots \pm n$ 的微弱吸收產生。實際上，基頻（fundamental tone）躍遷 $\Delta v = \pm 1$ 遠大於倍頻（overtone）躍遷，而隨 Δv 值增加，其躍遷機率降低。

至於在不同振動態間轉動能階的轉移，其選擇率為 $\Delta J = 0, \pm 1$ ；由 $\Delta J = -1$ 躍遷所產生之譜線，稱為光譜之 P 支（P branch）；由 $\Delta J = 0$ 躍遷所產生之譜線，稱為光譜之 Q 支（Q branch）；由 $\Delta J = +1$ 躍遷所產生之譜線，稱為光譜之 R 支（R branch）。對於雙原子分子，只有當 $\Delta J = \pm 1$ 時，其偶極矩（dipole moment）的積分值（ $R = \int \psi_r^{J'M'*} \mu \psi_r^{J'M} d\tau$ ）不為 0，其 $\Delta J = 0$ 之躍遷不被允許，所以光譜中只有 P 分支和 R 分支之躍遷譜線。利用 Arunan、Coxon 等人[4,5]所發表之光譜參數計算 HCl 放光之振轉動譜線位置，以指認 HCl 放光譜線，如表（3-4）所示。

根據量子力學理論，由較高能階 n （振-轉動量子數為 ν', J' ）之分子進行自發性放射（spontaneous emission）躍遷至較低能階 m （振-轉動量子數為 ν'', J'' ）的愛因斯坦係數為

$$A_{\nu' \rightarrow \nu''}(m) = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{|R_{\nu' \rightarrow \nu''}(m)|^2}{g_n} \quad (3-13)$$

$$R_{v' \rightarrow v''}(m) = \int_0^\infty \psi_{v'J'}(r) \mu(r) \psi_{v''J''}(r) r^2 dr \quad (3-14)$$

其中 h 為 Planck's constant, $\tilde{\nu}$ 為此躍遷的振動波數, $|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 為此躍遷的 dipole matrix element, $\mu(r)$ 為 dipole moment function, $\psi_{vJ}(r)$ 為該振轉動態下的波函數, g_n 為能階 n 之簡併數 (degeneracy), 對轉動能階而言, 其 $g_n = 2J'+1$ 。對於 HCl 分子而言, 可得更簡易之愛因斯坦係數表示式:

$$A_{v' \rightarrow v''}(m) = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{3h} \frac{|m|}{2J'+1} |R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2 \quad (3-15)$$

其中, 在 R 分支時, $m = 2J''+1$; P 分支時, $m = -J''$ 。

由 $R_{v' \rightarrow v''}(m)$ 之積分展開式, 可得到與 m 相關之三項多項式, 如下式:

$$R_{v' \rightarrow v''}(m) = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3 \quad (3-16)$$

Ogilvie[5] 等人計算 HCl 分子於不同的振動能階躍遷下 $R_{v' \rightarrow v''}(m)$ 展開式之 a_i 值, 計算 $R_{v' \rightarrow v''}(m)$, 如表 (3-3), 並計算 HCl 之 P 及 R 躍遷愛因斯坦係數, 列於表 (3-4) 中。

3. 產物能量分析

(I) 轉動溫度及平均轉動能量

對於 HCl 分子假設各振動態之轉動佈居數是 Boltzmann 分佈, 則

特定轉動態之佈居數為:

$$\frac{P_J}{P} = (2J+1) \frac{e^{-E_{rot}/kT_{rot}}}{\sum_J (2J+1) e^{-E_{rot}/kT_{rot}}} \quad (3-17)$$

其中 P_J 為分子於特定轉動態之佈居數; P 為全部佈居數; c 為光速

($2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) ; h 為 Planks 常數 ($6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) ; k 為 Boltzmann 常數 ($1.380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) ; E_{rot} 為轉動能量 ; T_{rot} 為轉動溫度 (K) 。利用半對數作圖法，將各轉動態佈居數除以 $2J+1$ 後取其自然對數值再對 E_{rot} 作圖，

$$\ln[P_v(J)/(2J+1)] = -E_{\text{rot}}/kT_{\text{rot}} = \text{slope} \times E_{\text{rot}} \quad (3-18)$$

即 $\text{slope} = -1/kT_{\text{rot}}$ 。

因此，轉動溫度可從斜率 (slope) 所得：

$$T_{\text{rot}} = -\frac{1}{k \times \text{slope}} \quad (3-19)$$

因此，即可估算各振動能階之轉動溫度。

根據實驗中所得 HCl 之不同振動態下轉動能階佈居數 $P_v(J)$ ，經正規化後可得到每個振動態下各個轉動能階之相對佈居數，再分別乘以其相對應之轉動能階的能量項值 (rotation term value) 。最後將此乘積值相加，即為各振動態下之平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 。將各振動態下的轉動態佈居數加總之 ($P_v = \sum_j P_v(J)$)，則為該振動態下之佈居數 (P_v)，經正規化後可得到各振動態下之相對佈居數 (P'_v)。因此，產物之平均轉動能量可由加總正規化後之振動相對佈居數 (P'_v) 與對應之轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 之乘積。

(II) 振動溫度及平均振動能量

根據 Boltzmann 分佈，在古典振動態中，分子數目與 $\exp(-E/kT)$ 成

正比，因此可符合下式，

$$P(v) = \frac{N_v}{N} = \frac{e^{-hc \tilde{\nu}_v / kT_{\text{vib}}}}{\sum_v e^{-hc \tilde{\nu}_v / kT_{\text{vib}}}} \quad (3-20)$$

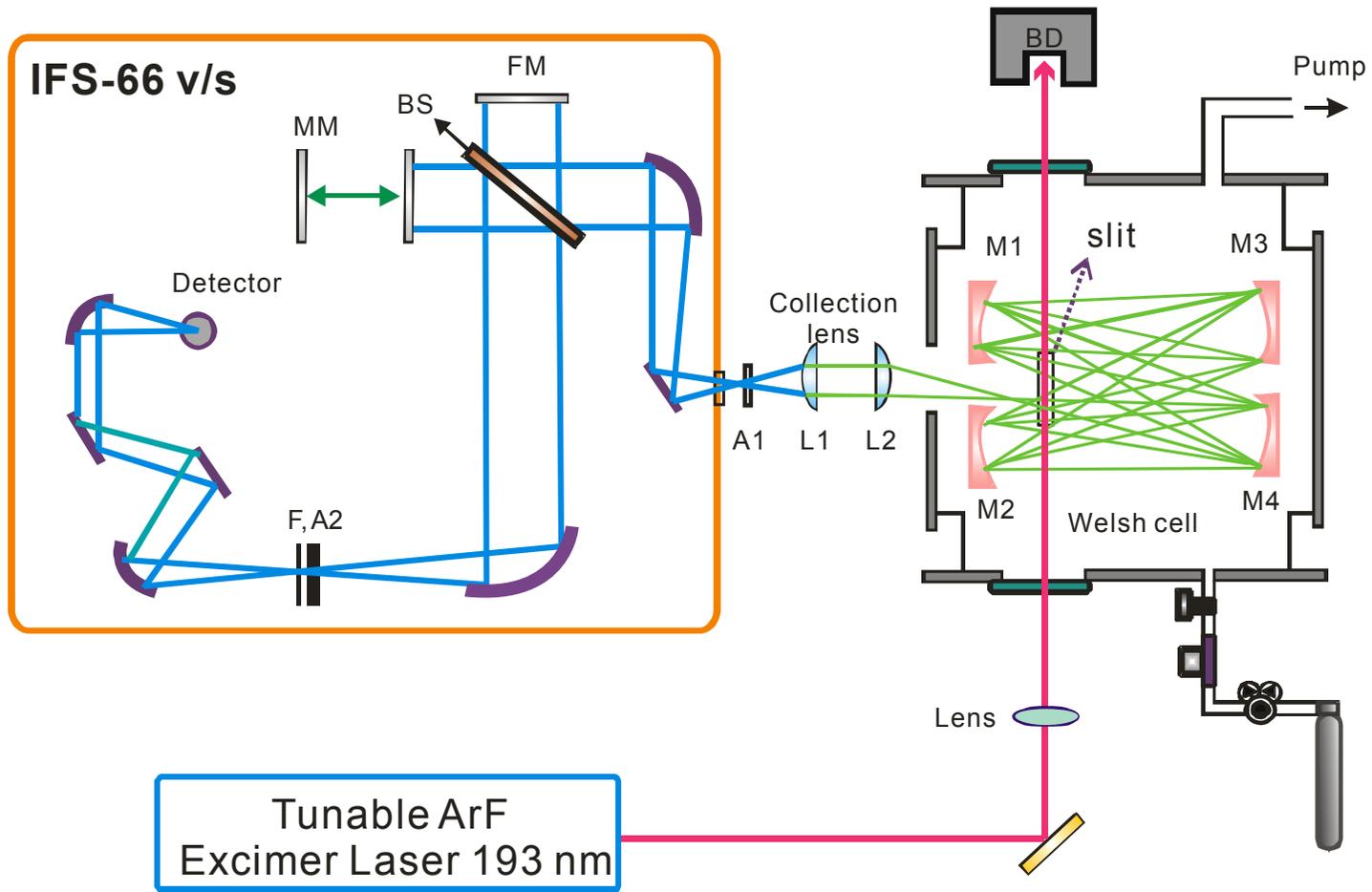
其中， N_v 為分子於特定振動態之佈居數， N 為全部佈居數， $\tilde{\nu}_v$ 為振動波數 (cm^{-1})。將振動佈居數與各振動能量作其半對數圖，

$$\ln P(v) = -\frac{hc}{kT_{\text{vib}}} \tilde{\nu}_v = \text{slope} \times \tilde{\nu}_v \quad (3-21)$$

$$T_{\text{vib}} = -\frac{-hc}{k \times \text{slope}} \quad (3-22)$$

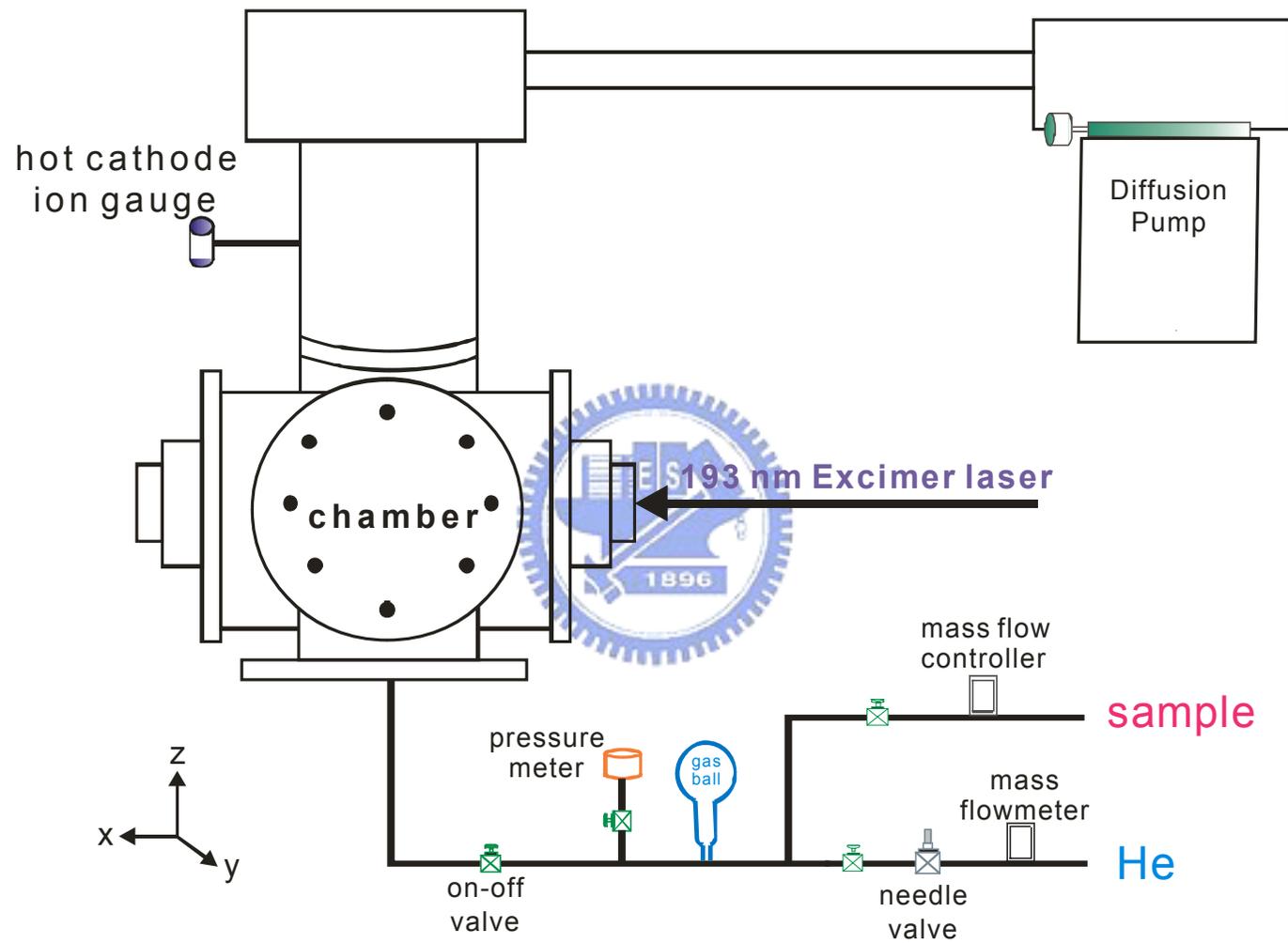
因此，經最小平方和適解後從斜率可求得振動溫度。將正規化後的相對振動佈居數乘以對應之振動能量 (vibrational term value)，相加後可得到產物之平均振動能量。





圖(3-1)：實驗儀器裝置圖。

(BS:beamsplitter, MM:moving mirror, FM:fixed mirror, A:aperture, F:filter, BD:beam dump)



圖(3-2)：實驗管路配置圖。

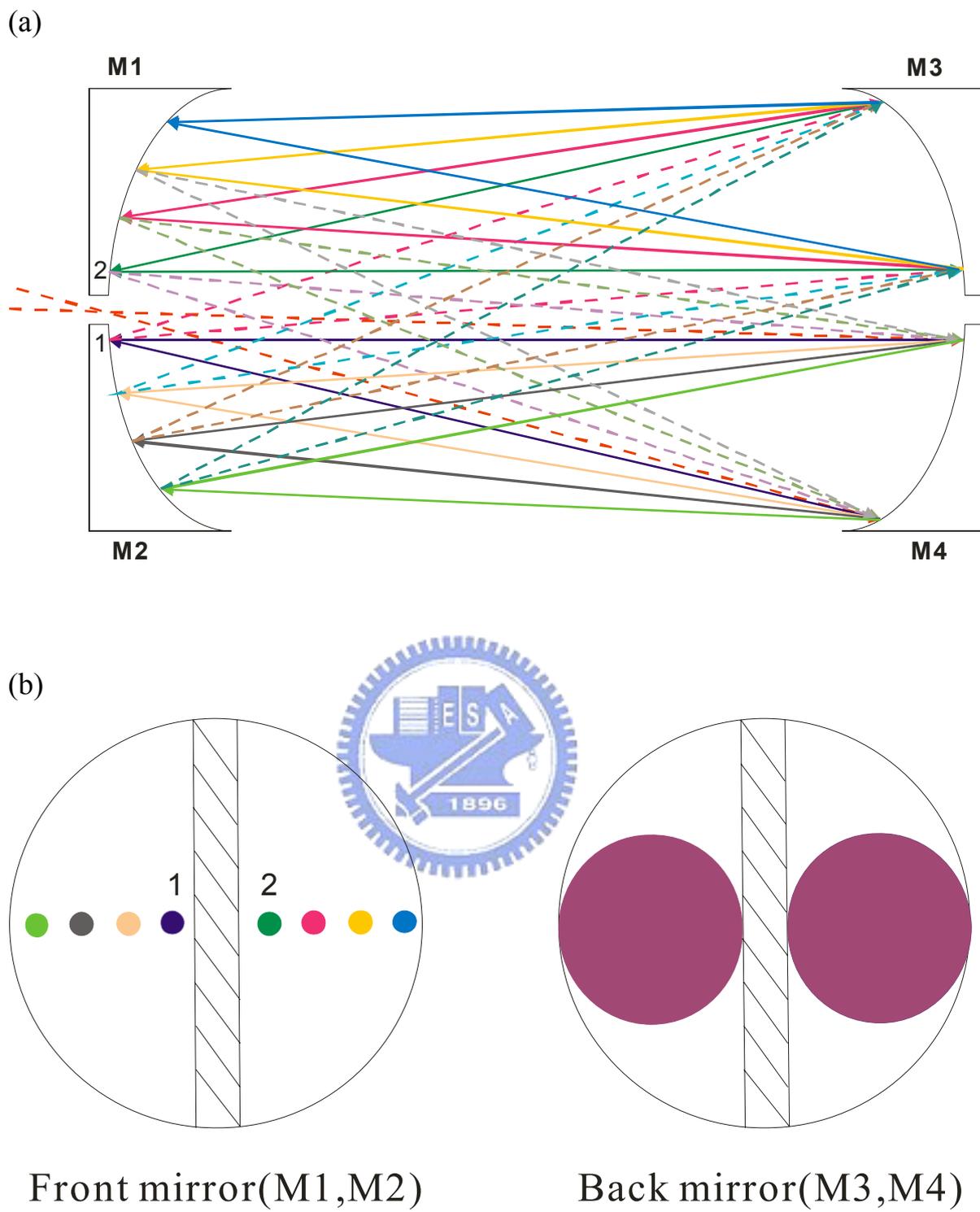
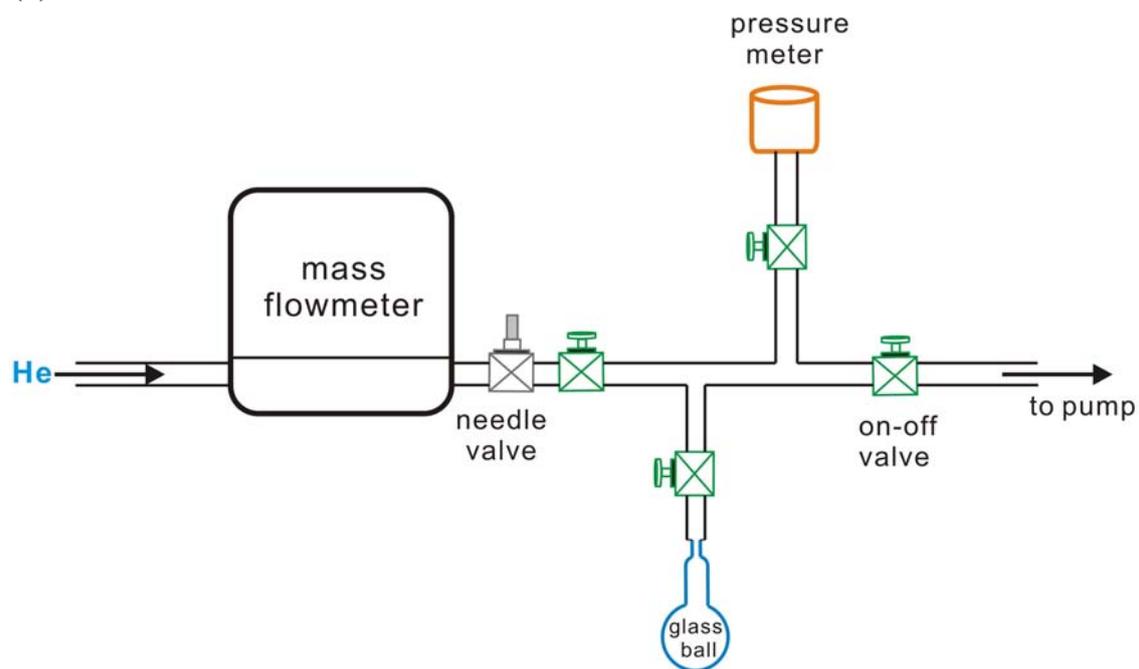
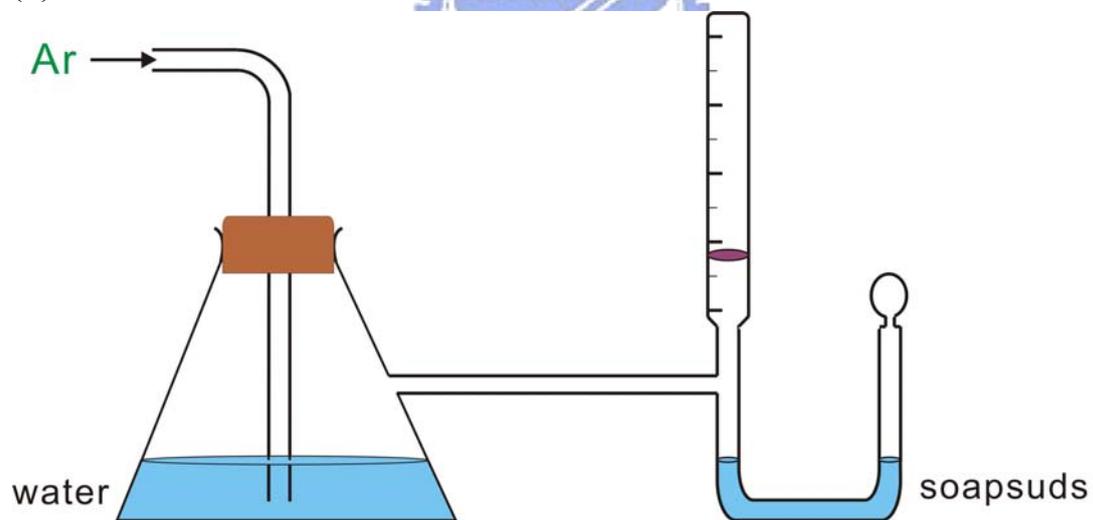


圖 (3-3) : Welsh cell 球面鏡組光徑及光點示意圖。(a)對光路徑 (b)對光後鏡面上之光點。1、2 各別標示為第一、二聚焦點。

(a) dP/dt method



(b) dV/dt method



圖(3-4)：流量校正法示意圖。(a) 定容下 dP/dt 校正法 (b) 定壓下 dV/dt 校正法。

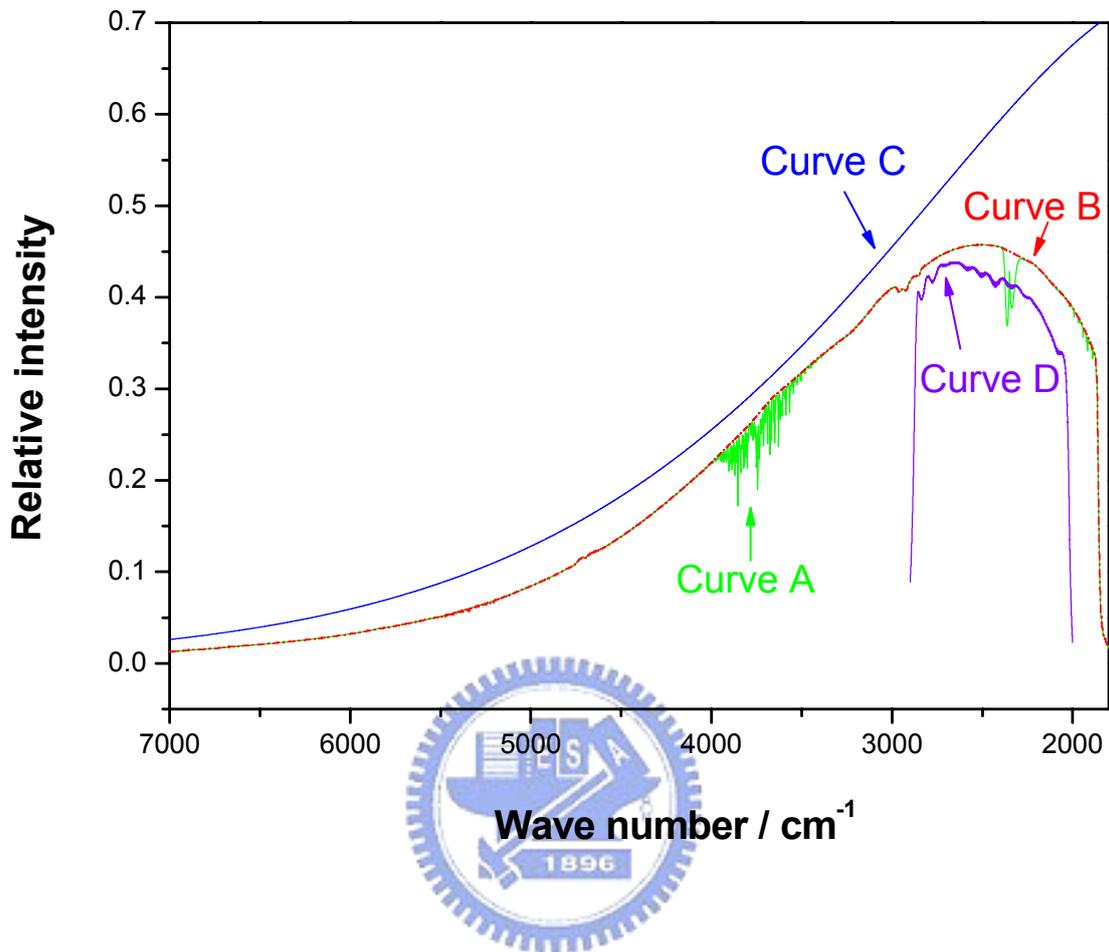
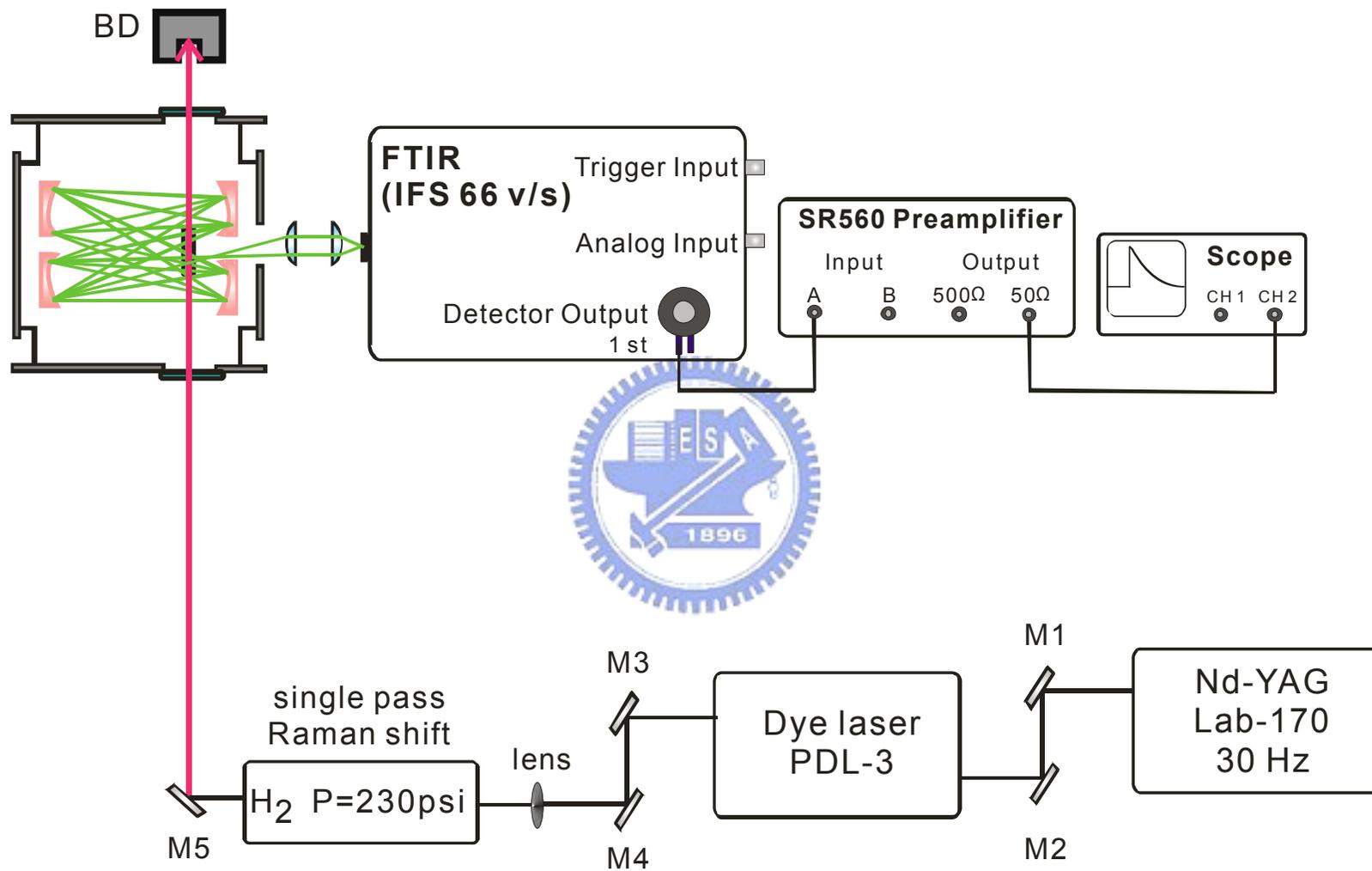


圖 (3-5)：量測黑體輻射源 ($T=1273\text{K}$) 之紅外放光光譜。

Curve A：未加濾光片之黑體輻射曲線。Curve B：將 CO_2 與 H_2O 吸收峰去除後之黑體輻射曲線。Curve C：理論計算之黑體輻射曲線 ($T = 1273\text{K}$)。Curve D：加入 $2000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 濾光片之光譜。



圖(3-6)：儀器響應時間量測之實際裝置示意圖。

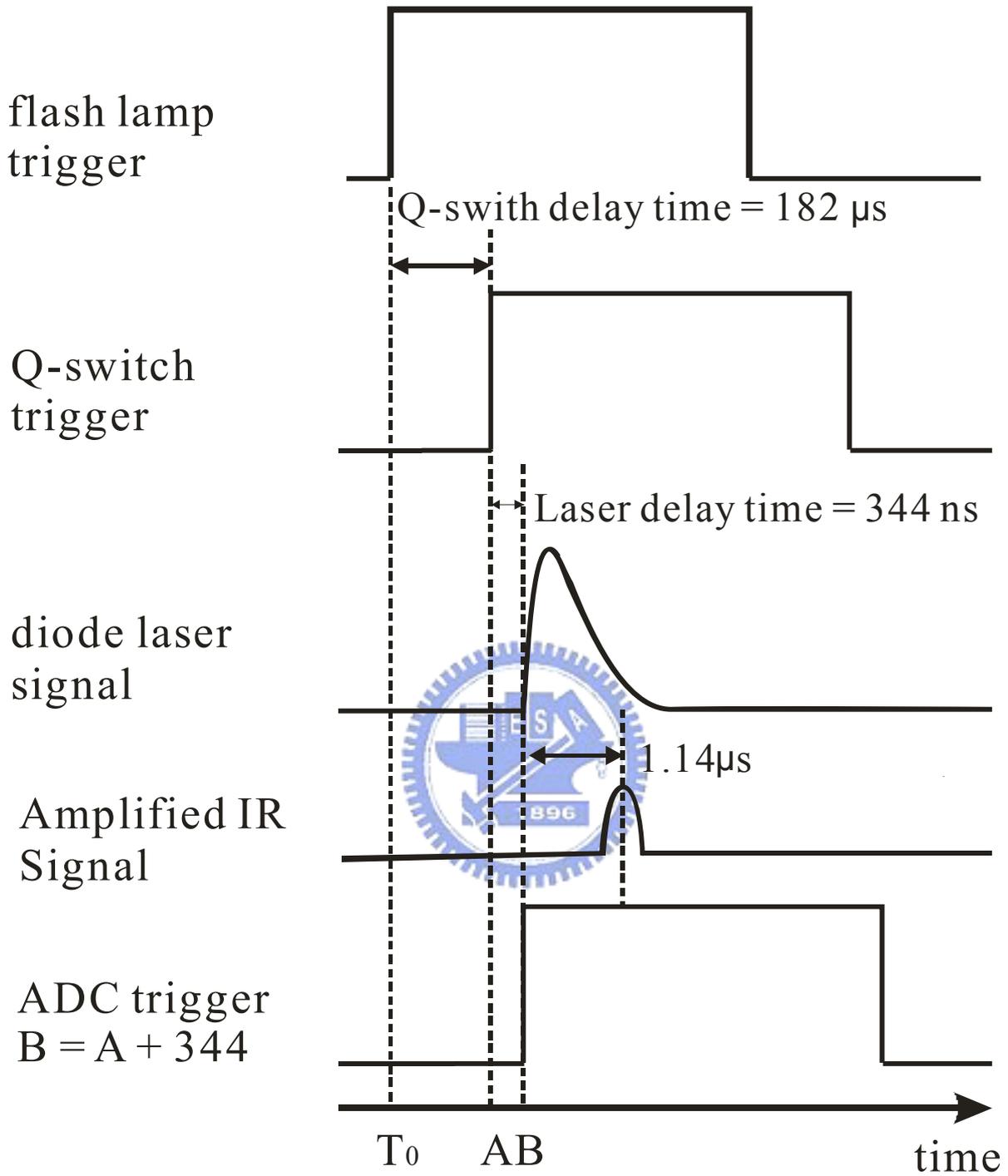


圖 (3-7)：量測儀器響應函數之 DG535 時序設定。以 DG535 控制 Nd-YAG 雷射及 FTIR 取樣之時序。見文中說明。

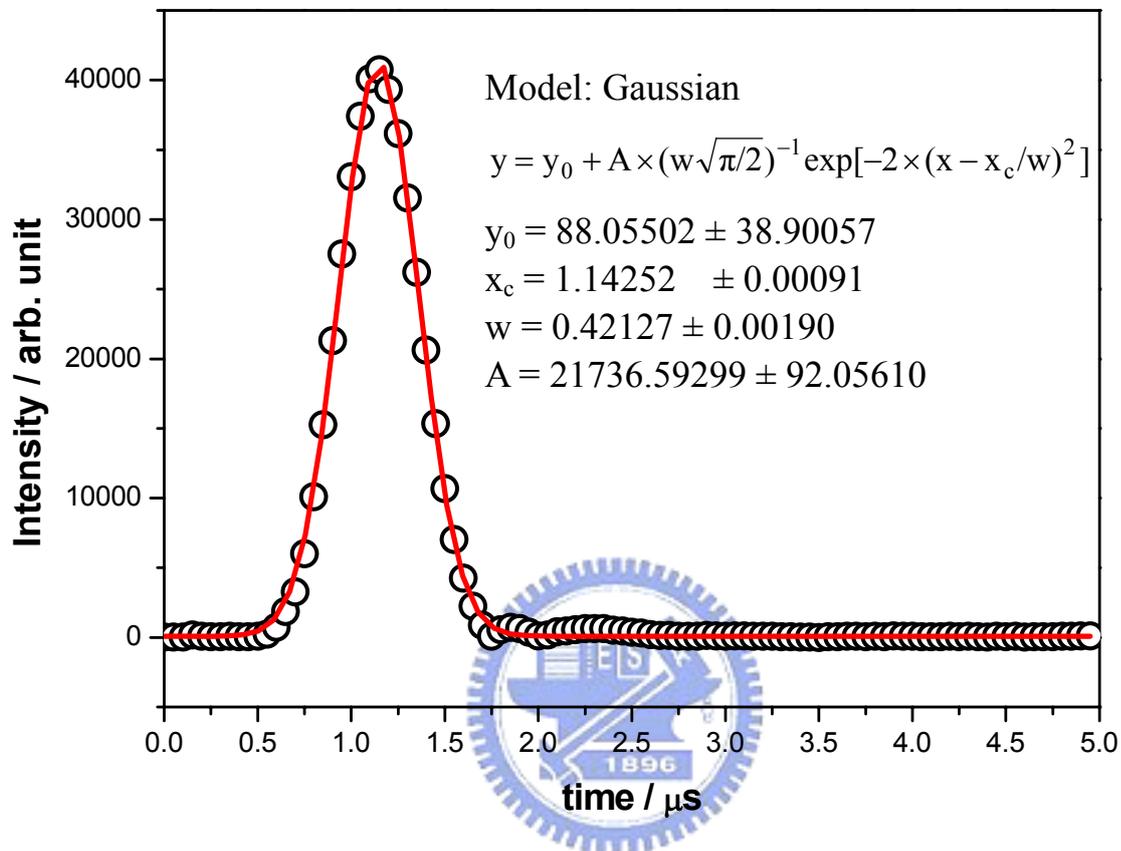


圖 (3-8): 本實驗之相關電子儀器之響應函數。○ 為偵測器所量測之紅外雷射光訊號，實線為 Gaussian 函數之適解結果。其中 $t=0$ 為 FTIR 取樣之時間零點。

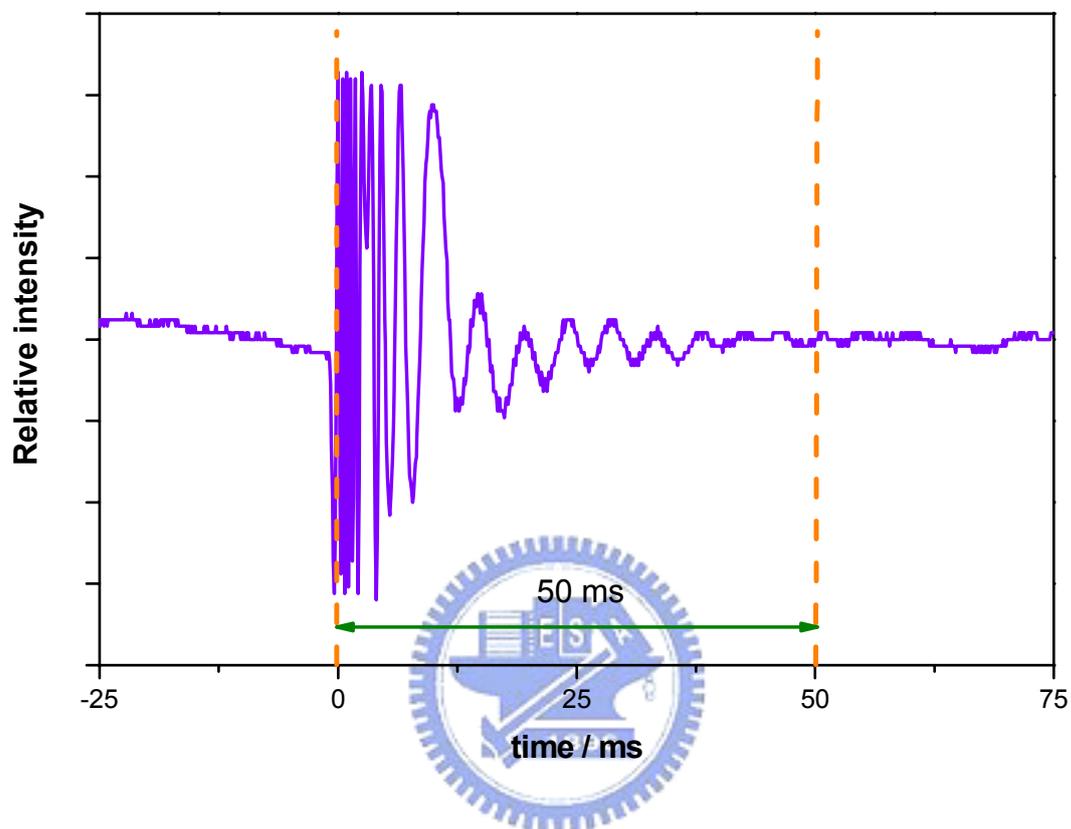


圖 (3-9)：氬氬雷射之干涉訊號隨移動鏡步進至下一步之變化示意

圖。由圖可決定移動鏡完全靜止時所需時間 (settling time) 約 50 ms。

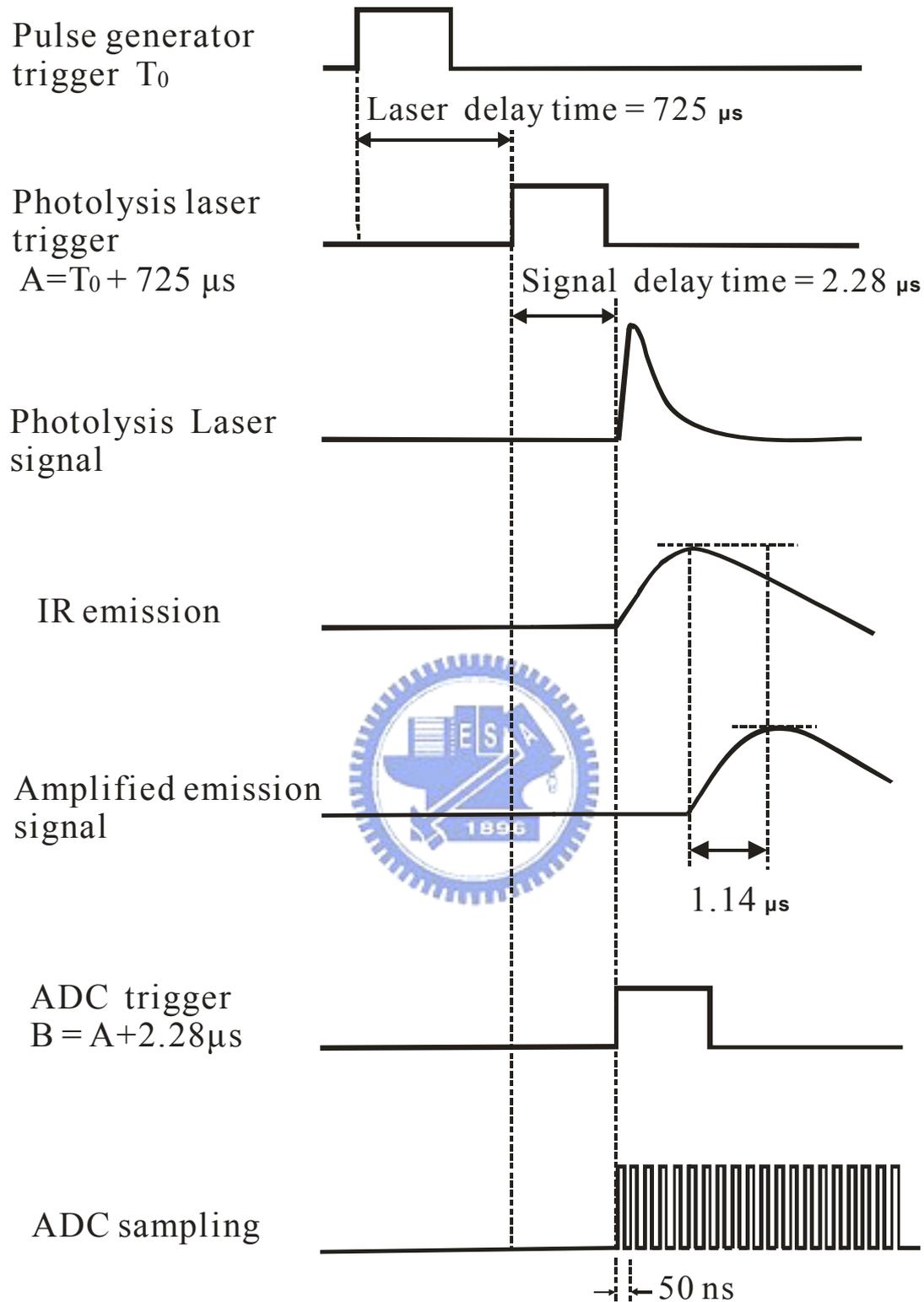
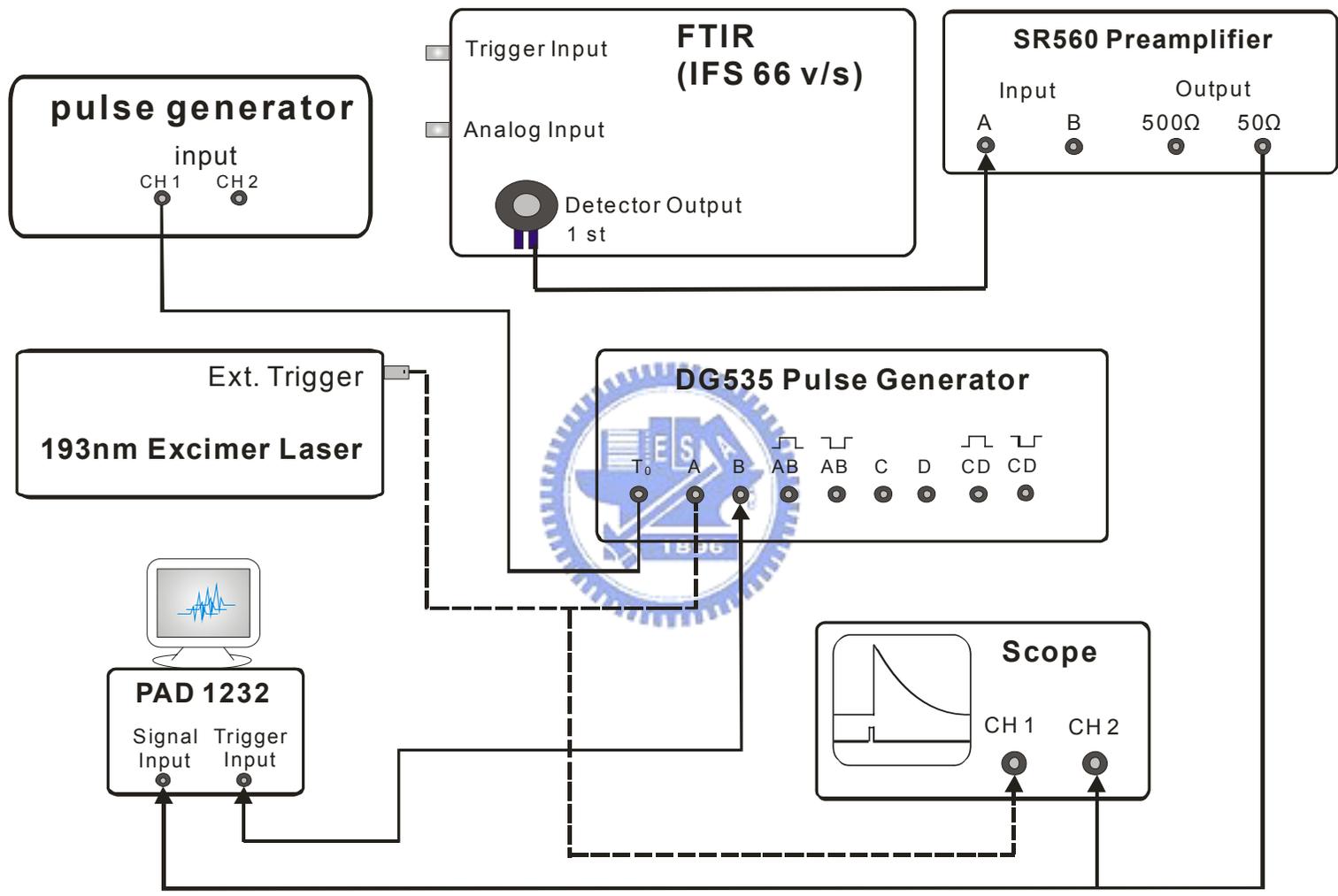


圖 (3-10)：儀器運作之響應時序示意圖。見文中說明。



圖(3-11)：光譜儀與周邊儀器線路連接圖。

表 (3-1)：計算 HCl 分子能量 (term value) 所使用之轉動常數 (cm^{-1})。

v	B_v	D_v	H_v	L_v	M_v
0	10.44013	5.28E-04	1.67E-08	-8.63E-13	3.00E-17
1	10.13610	5.21E-04	1.62E-08	-8.89E-13	2.60E-17
2	9.83448	5.15E-04	1.55E-08	-9.30E-13	1.80E-17
3	9.53462	5.10E-04	1.47E-08	-9.78E-13	3.00E-18
4	9.23576	5.06E-04	1.38E-08	-1.04E-12	-2.10E-17
5	8.93699	5.03E-04	1.26E-08	-1.11E-12	-5.80E-17
6	8.63721	5.06E-04	1.38E-08	-1.04E-12	-2.10E-17

表 (3-2) HCl 之各振轉態之能量值 (cm^{-1})。

HCl		term value				
J	v=1	v=2	v=3	v=4	v=5	v=6
0	2885.93	5667.88	8346.61	10922.59	13395.95	15766.45
1	2906.20	5687.55	8365.68	10941.06	13413.82	15783.72
2	2946.73	5726.87	8403.80	10977.99	13449.55	15818.26
3	3007.49	5782.82	8460.95	11033.35	13503.12	15870.02
4	3088.44	5864.36	8537.10	11107.10	13574.49	15938.99
5	3189.54	5962.45	8632.19	11199.21	13663.61	16025.12
6	3310.73	6080.02	8746.17	11309.60	13770.42	16128.33
7	3451.92	6217.00	8878.95	11438.21	13894.85	16248.56
8	3613.03	6373.30	9030.46	11584.95	14036.81	16385.74
9	3793.97	6548.82	9200.60	11749.72	14196.22	16539.75
10	3994.61	6743.46	9389.27	11932.42	14372.95	16710.50
11	4214.85	6957.09	9596.33	12132.93	14566.90	16897.86
12	4454.54	7189.58	9821.65	12351.11	14777.93	17101.71
13	4713.53	7440.78	10065.10	12586.83	15005.91	17321.89
14	4991.67	7710.54	10326.52	12839.92	15250.67	17558.27
15	5288.79	7998.69	10605.74	13110.23	15512.05	17810.68
16	5604.70	8305.04	10902.58	13397.57	15789.87	18078.93
17	5939.22	8629.42	11216.86	13701.76	16083.96	18362.85
18	6292.14	8971.62	11548.38	14022.61	16394.11	18662.22
19	6663.25	9331.42	11896.91	14359.89	16720.11	18976.86
20	7052.32	9708.61	12262.26	14713.40	17061.74	19306.53
21	7459.12	10102.94	12644.18	15082.90	17418.78	19651.00
22	7883.40	10514.19	13042.43	15468.16	17790.99	20010.05
23	8324.92	10942.10	13456.77	15868.92	18178.11	20383.41
24	8783.39	11386.40	13886.93	16284.92	18579.89	20770.82
25	9258.56	11846.82	14332.64	16715.90	18996.05	21172.02
26	9750.14	12323.09	14793.63	17161.58	19426.33	21586.72
27	10257.83	12814.92	15269.60	17621.67	19870.43	22014.63
28	10781.35	13322.00	15760.27	18095.88	20328.05	22455.46
29	11320.37	13844.04	16265.33	18583.90	20798.90	22908.90
30	11874.60	14380.72	16784.46	19085.42	21282.65	23374.63
31	12443.69	14931.71	17317.35	19600.12	21778.99	23852.32
32	13027.33	15496.70	17863.68	20127.67	22287.58	24341.63
33	13625.17	16075.35	18423.09	20667.74	22808.09	24842.23

表 (3-3) $\Delta v = 1$ 躍遷下 HCl 各振動態之 a_i 數值 ($\text{ergs}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$)。

HCl				
v'	a_0	a_1	a_2	a_3
1	7.308E-20	-9.525E-22	2.656E-24	-6.398E-26
2	1.019E-19	-1.386E-21	2.038E-24	-9.039E-26
3	1.221E-19	-1.744E-21	-4.386E-26	-1.126E-25
4	1.365E-19	-2.069E-21	-3.667E-24	-1.320E-25
5	1.459E-19	-2.375E-21	-9.183E-24	-1.476E-25
6	1.503E-19	-2.671E-21	-1.716E-23	-1.582E-25
7	1.488E-19	-2.958E-21	-2.837E-23	-1.635E-25
8	1.406E-19	-3.235E-21	-4.417E-23	-1.564E-25

說明： $|R_{v' \rightarrow v''}(m)|^2$ 為此躍遷的 dipole matrix element，而 $R_{v' \rightarrow v''}(m) = \int_0^\infty \psi_{v''}(r) \mu(r) \psi_{v'}(r) r^2 dr$ ，由 $R_{v' \rightarrow v''}(m)$ 之積分展開式，

可得到與 m 相關之三項多項式，即 $R_{v' \rightarrow v''}(m) = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3$ 。

表(3-4) HCl 之振-轉動躍遷譜線位置及相對應之自發性放射愛因斯坦係數($A_{n \rightarrow m}$)

HCl (1-0)							
P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2865.05	0	1	40.43	2906.20	1	0	13.35
2843.58	1	2	27.04	2925.85	2	1	15.92
2821.52	2	3	24.39	2944.87	3	2	16.94
2798.90	3	4	23.26	2963.24	4	3	17.42
2775.71	4	5	22.62	2980.95	5	4	17.65
2751.99	5	6	22.20	2998.00	6	5	17.74
2727.73	6	7	21.88	3014.36	7	6	17.74
2702.96	7	8	21.62	3030.04	8	7	17.67
2677.69	8	9	21.39	3045.01	9	8	17.54
2651.92	9	10	21.17	3059.27	10	9	17.38
2625.68	10	11	20.96	3072.80	11	10	17.18
2598.97	11	12	20.76	3085.60	12	11	16.96
2571.82	12	13	20.54	3097.65	13	12	16.70
2544.23	13	14	20.32	3108.95	14	13	16.43
2516.22	14	15	20.09	3119.49	15	14	16.13
2487.80	15	16	19.86	3129.25	16	15	15.81
2458.99	16	17	19.61	3138.24	17	16	15.48
2429.79	17	18	19.35	3146.43	18	17	15.13
2400.22	18	19	19.08	3153.82	19	18	14.76
2370.30	19	20	18.81	3160.40	20	19	14.39
2340.04	20	21	18.52	3166.17	21	20	14.00
2309.44	21	22	18.22	3171.12	22	21	13.59
2278.53	22	23	17.90	3175.24	23	22	13.18
2247.32	23	24	17.58	3178.52	24	23	12.76
2215.81	24	25	17.25	3180.96	25	24	12.33
2184.02	25	26	16.91	3182.55	26	25	11.90
2151.96	26	27	16.56	3183.29	27	26	11.46
2119.64	27	28	16.20	3183.17	28	27	11.02
2087.08	28	29	15.84	3182.18	29	28	10.57
2054.28	29	30	15.47	3180.32	30	29	10.12
2021.25	30	31	15.09	3177.59	31	30	9.67
1988.01	31	32	14.70	3173.98	32	31	9.22
1954.56	32	33	14.31	3169.49	33	32	8.78

HCl (2-1)

P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2761.68	0	1	70.47	2801.62	1	0	23.23
2740.82	1	2	47.17	2820.67	2	1	27.67
2719.38	2	3	42.58	2839.09	3	2	29.39
2697.38	3	4	40.63	2856.88	4	3	30.19
2674.82	4	5	39.54	2874.01	5	4	30.55
2651.72	5	6	38.81	2890.48	6	5	30.65
2628.10	6	7	38.27	2906.27	7	6	30.58
2603.97	7	8	37.82	2921.38	8	7	30.40
2579.33	8	9	37.42	2935.79	9	8	30.13
2554.21	9	10	37.05	2949.49	10	9	29.78
2528.61	10	11	36.68	2962.47	11	10	29.37
2502.55	11	12	36.30	2974.73	12	11	28.90
2476.05	12	13	35.92	2986.24	13	12	28.39
2449.11	13	14	35.53	2997.01	14	13	27.84
2421.75	14	15	35.11	3007.02	15	14	27.25
2393.98	15	16	34.68	3016.26	16	15	26.62
2365.82	16	17	34.23	3024.72	17	16	25.96
2337.28	17	18	33.76	3032.40	18	17	25.28
2308.37	18	19	33.27	3039.28	19	18	24.57
2279.10	19	20	32.75	3045.36	20	19	23.83
2249.48	20	21	32.22	3050.62	21	20	23.08
2219.54	21	22	31.66	3055.07	22	21	22.31
2189.28	22	23	31.09	3058.69	23	22	21.52
2158.70	23	24	30.50	3061.48	24	23	20.72
2127.84	24	25	29.89	3063.43	25	24	19.91
2096.68	25	26	29.26	3064.53	26	25	19.09
2065.26	26	27	28.61	3064.78	27	26	18.26
2033.57	27	28	27.95	3064.17	28	27	17.43
2001.63	28	29	27.28	3062.69	29	28	16.59
1969.44	29	30	26.59	3060.34	30	29	15.76
1937.03	30	31	25.90	3057.12	31	30	14.93
1904.39	31	32	25.19	3053.01	32	31	14.11
1871.53	32	33	24.47	3048.02	33	32	13.30

HCl (3-2)

P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2659.06	0	1	90.43	2697.80	1	0	29.73
2638.81	1	2	60.59	2716.25	2	1	35.37
2617.98	2	3	54.74	2734.08	3	2	37.52
2596.59	3	4	52.28	2751.28	4	3	38.47
2574.65	4	5	50.90	2767.83	5	4	38.85
2552.17	5	6	49.99	2783.71	6	5	38.89
2529.17	6	7	49.31	2798.93	7	6	38.72
2505.65	7	8	48.74	2813.47	8	7	38.40
2481.64	8	9	48.24	2827.31	9	8	37.95
2457.15	9	10	47.75	2840.45	10	9	37.40
2432.18	10	11	47.27	2852.87	11	10	36.78
2406.75	11	12	46.79	2864.56	12	11	36.08
2380.87	12	13	46.28	2875.53	13	12	35.31
2354.56	13	14	45.76	2885.74	14	13	34.49
2327.83	14	15	45.20	2895.20	15	14	33.62
2300.70	15	16	44.62	2903.90	16	15	32.71
2273.16	16	17	44.01	2911.82	17	16	31.75
2245.24	17	18	43.37	2918.95	18	17	30.76
2216.96	18	19	42.70	2925.30	19	18	29.74
2188.31	19	20	42.00	2930.84	20	19	28.69
2159.31	20	21	41.27	2935.57	21	20	27.61
2129.99	21	22	40.51	2939.49	22	21	26.51
2100.33	22	23	39.73	2942.57	23	22	25.40
2070.37	23	24	38.92	2944.83	24	23	24.27
2040.10	24	25	38.09	2946.24	25	24	23.14
2009.55	25	26	37.23	2946.80	26	25	22.00
1978.71	26	27	36.35	2946.51	27	26	20.85
1947.60	27	28	35.45	2945.35	28	27	19.71
1916.23	28	29	34.53	2943.33	29	28	18.57
1884.61	29	30	33.60	2940.42	30	29	17.45
1852.75	30	31	32.65	2936.64	31	30	16.33
1820.65	31	32	31.69	2931.96	32	31	15.23
1788.32	32	33	30.71	2926.39	33	32	14.15

HCl (4-3)

P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2556.91	0	1	100.66	2594.45	1	0	32.99
2537.26	1	2	67.53	2612.31	2	1	38.37
2517.03	2	3	61.08	2629.55	3	2	40.65
2496.25	3	4	58.39	2646.15	4	3	41.62
2474.91	4	5	56.90	2662.11	5	4	41.96
2453.04	5	6	55.92	2677.41	6	5	41.94
2430.65	6	7	55.18	2692.04	7	6	41.67
2407.74	7	8	54.57	2706.00	8	7	41.22
2384.34	8	9	54.01	2719.26	9	8	40.63
2360.46	9	10	53.48	2731.82	10	9	39.93
2336.10	10	11	52.94	2743.66	11	10	39.13
2311.28	11	12	52.38	2754.79	12	11	38.25
2286.01	12	13	51.80	2765.17	13	12	37.29
2260.31	13	14	51.19	2774.82	14	13	36.28
2234.18	14	15	50.55	2783.71	15	14	35.20
2207.64	15	16	49.86	2791.83	16	15	34.07
2180.71	16	17	49.14	2799.18	17	16	32.89
2153.39	17	18	48.38	2805.74	18	17	31.68
2125.69	18	19	47.59	2811.52	19	18	30.43
2097.63	19	20	46.75	2816.49	20	19	29.15
2069.22	20	21	45.88	2820.64	21	20	27.85
2040.47	21	22	44.98	2823.98	22	21	26.52
2011.39	22	23	44.04	2826.49	23	22	25.19
1981.99	23	24	43.07	2828.15	24	23	23.84
1952.28	24	25	42.08	2828.97	25	24	22.49
1922.27	25	26	41.06	2828.94	26	25	21.14
1891.98	26	27	40.01	2828.04	27	26	19.80
1861.40	27	28	38.94	2826.27	28	27	18.46
1830.55	28	29	37.84	2823.62	29	28	17.15
1799.43	29	30	36.73	2820.09	30	29	15.85
1768.06	30	31	35.61	2815.65	31	30	14.58
1736.44	31	32	34.46	2810.32	32	31	13.34
1704.58	32	33	33.31	2804.07	33	32	12.13

HCl (5-4)

P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2454.89	0	1	101.99	2491.23	1	0	33.29
2435.84	1	2	68.55	2508.49	2	1	39.43
2416.21	2	3	62.09	2525.14	3	2	41.62
2396.02	3	4	59.42	2541.14	4	3	42.46
2375.28	4	5	57.97	2556.50	5	4	42.63
2354.01	5	6	57.02	2571.21	6	5	42.41
2332.21	6	7	56.31	2585.25	7	6	41.93
2309.90	7	8	55.71	2598.60	8	7	41.27
2287.09	8	9	55.16	2611.27	9	8	40.46
2263.79	9	10	54.61	2623.23	10	9	39.52
2240.02	10	11	54.06	2634.48	11	10	38.49
2215.79	11	12	53.48	2645.01	12	11	37.37
2191.11	12	13	52.87	2654.80	13	12	36.17
2165.99	13	14	52.21	2663.84	14	13	34.91
2140.44	14	15	51.52	2672.13	15	14	33.59
2114.48	15	16	50.77	2679.65	16	15	32.22
2088.11	16	17	49.99	2686.39	17	16	30.81
2061.35	17	18	49.16	2692.34	18	17	29.37
2034.21	18	19	48.28	2697.50	19	18	27.90
2006.71	19	20	47.37	2701.85	20	19	26.40
1978.84	20	21	46.41	2705.38	21	20	24.90
1950.62	21	22	45.41	2708.08	22	21	23.38
1922.07	22	23	44.38	2709.95	23	22	21.87
1893.19	23	24	43.31	2710.97	24	23	20.36
1863.99	24	25	42.22	2711.13	25	24	18.87
1834.47	25	26	41.09	2710.43	26	25	17.39
1804.66	26	27	39.94	2708.85	27	26	15.94
1774.55	27	28	38.76	2706.38	28	27	14.52
1744.16	28	29	37.57	2703.02	29	28	13.14
1713.48	29	30	36.35	2698.76	30	29	11.80
1682.53	30	31	35.12	2693.57	31	30	10.52
1651.32	31	32	33.88	2687.47	32	31	9.28
1619.84	32	33	32.63	2680.42	33	32	8.11

HCl (6-5)

P-Branch				R-Branch			
wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹	wavenumber cm ⁻¹	upper J'	lower J''	A(J'-J'') s ⁻¹
2352.63	0	1	95.54	2387.77	1	0	31.01
2334.17	1	2	64.35	2404.43	2	1	36.61
2315.13	2	3	58.41	2420.47	3	2	38.50
2295.54	3	4	55.99	2435.87	4	3	39.11
2275.39	4	5	54.70	2450.63	5	4	39.09
2254.70	5	6	53.86	2464.72	6	5	38.70
2233.48	6	7	53.24	2478.15	7	6	38.05
2211.75	7	8	52.70	2490.89	8	7	37.23
2189.52	8	9	52.20	2502.94	9	8	36.25
2166.80	9	10	51.69	2514.28	10	9	35.17
2143.59	10	11	51.16	2524.91	11	10	33.98
2119.92	11	12	50.59	2534.80	12	11	32.71
2095.80	12	13	49.98	2543.96	13	12	31.37
2071.23	13	14	49.33	2552.37	14	13	29.97
2046.23	14	15	48.62	2560.01	15	14	28.52
2020.81	15	16	47.86	2566.88	16	15	27.03
1994.97	16	17	47.05	2572.97	17	16	25.51
1968.74	17	18	46.20	2578.27	18	17	23.97
1942.12	18	19	45.29	2582.75	19	18	22.41
1915.12	19	20	44.34	2586.42	20	19	20.85
1887.75	20	21	43.35	2589.26	21	20	19.29
1860.02	21	22	42.32	2591.27	22	21	17.74
1831.94	22	23	41.25	2592.42	23	22	16.21
1803.52	23	24	40.14	2592.71	24	23	14.71
1774.77	24	25	39.00	2592.13	25	24	13.24
1745.69	25	26	37.84	2590.66	26	25	11.82
1716.29	26	27	36.65	2588.30	27	26	10.45
1686.58	27	28	35.44	2585.04	28	27	9.13
1656.56	28	29	34.21	2580.85	29	28	7.89
1626.25	29	30	32.97	2575.73	30	29	6.71
1595.64	30	31	31.72	2569.66	31	30	5.61
1564.73	31	32	30.45	2562.64	32	31	4.60
1533.54	32	33	29.18	2554.65	33	32	3.68

參考資料：

1. H. L. Welsh, C. Cumming, E. J. Stansbury, J. Opt. Soc. Am. **41**, 712 (1951).
2. H. L. Welsh, E. J. Stansbury, J. Romanko, T Feldman, J. Opt. Soc. Am. **45**, 338 (1995).
3. D. H. Ram, B. S. Rao, and T. A. Wiggins, J. Mol. Spectrosc. **17**, 122 (1965).
4. J. A. Coxon, and U. K. Roychowdhury, Can. J. Phys. **63**, 1485 (1985).
5. E. Arunan, D. W. Setser, and J. F. Ogilvie, J. Chem. Phys. **97**, 1734 (1992).



第四章 結果與討論

4-1 結果與分析

以氟化氫準分子雷射，產生波長為 193 nm 之無偏極性雷射光，光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子，利用步進式霍氏紅外光譜儀擷取光解產物 HCl 的放光光譜。為了瞭解光解反應其產物之初生態資訊，本實驗使用狹縫噴嘴 (slit jet) 產生超音射束，以進行分子無碰撞狀態下之光解反應，維持源頭壓力約 380 Torr，噴嘴加熱至 80 °C， $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 在 He 中濃度約 15 %，並於最佳化之訊雜比下擷取光譜以分析光解後產物內能之分佈。 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子在 193 nm 波長下其吸收面積約為 $5.1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ，為了確保每個 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子只吸收一個光子，在相同的實驗條件下，用不同的雷射光通量照射反應物，並記錄示波器上的訊號，觀測光解產物之放射訊號強度和雷射光通量是否呈線性關係，如圖 (4-1) 所示。實驗中雷射光通量採用約 50-60 mJ cm^{-2} 時有適當的訊號強度供其取樣，可估算 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 在 193 nm 波長下之光解率為 27 %。控制相同實驗條件下，重複四次實驗將 HCl 放光光譜平均之，以得到較佳訊雜比之 HCl 放光光譜。

1. HCl ($v = 1-6$) 振-轉能階解析之放光光譜

圖 (4-2) 所示為 193 nm 雷射光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子束，在光區

2110-2880 cm^{-1} ，光譜解析度為 0.4 cm^{-1} ，所觀測光解後不同時間下 HCl ($v = 1-6$) 之振轉能階解析放光光譜。採用 InSb 紅外光偵測器，配合外接於 PAD 1232 上的 A/D 取樣板進行取樣，可以得到時間解析為 25 ns 之光譜，並以 2 μs 為時間間隔，分別將 1-80、80-160、160-240 及 240-320 的光譜累加起來平均，相當於得到 0-2 μs 、2-4 μs 、4-6 μs 及 6-8 μs 時間範圍內之 HCl 放光光譜。從光譜中可發現隨時間進展，HCl 振轉譜線訊號強度明顯減弱，進而消失。此為放光分子飛離觀察區所致。本實驗利用分子束實驗，分子間無碰撞情形發生，可排除發生轉動弛緩 (quenching) 的形成，因此斷定初期訊號來自於光解後，HCl 初生態之振轉動能態的分佈。

本實驗主要是研究 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解後之初生態，故著重於 0-2 μs 內的放光光譜進行譜線分析，利用 Arunan、Coxon 等人[1, 2] 所發表之光譜參數計算 HCl 放光之振轉動譜線位置，以指認 HCl 之放光譜線，如圖 (4-3)、(4-4) 所示。在光譜中可觀測到最高振動態到 $v = 6$ ，而最高轉動能階達 $J' = 13$ 。由於 HCl 之 P 分支的自發性放射愛因斯坦係數較 R 分支大，因此僅量測 HCl 之 P 分支放光譜線，將各轉動譜線積分後，經過對應之儀器響應函數以及濾光片吸收度的校正，再除以對應之自發性放射愛因斯坦係數[1]，可得各振轉動能階佈居數， $P_v(J')$ 。若完全無法分開之譜線，在計算其強度時，則

假設產物轉動為 Boltzmann 分佈，以內差法估算其佈居數。

2. HCl ($v = 1-6$) 之轉動分佈分析

為了瞭解產物初生態之轉動能量，先分析 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子於光解後 0-2 μs 內 HCl ($v = 1-6$) 各振動態下之轉動能階分佈圖，如圖 (4-5)、(4-6) 所示。再利用半對數作圖法，將產物 HCl ($v = 1-6$) 之轉動分佈以 $\ln[P_v(J)/(2J'+1)]$ 對 $J'(J'+1)$ 作圖，如圖 (4-7)、(4-8) 所示，發現在各振動態下轉動分佈類似於 Boltzmann 形式。而將 $v = 1-6$ 對應之轉動態分佈進行最小平方差之線性適解，可得到各振動態之轉動溫度分別為 $6760 \pm 1660 \text{ K}$ ($v = 1$)、 $6350 \pm 1380 \text{ K}$ ($v = 2$)、 $5160 \pm 980 \text{ K}$ ($v = 3$)、 $4120 \pm 860 \text{ K}$ ($v = 4$)、 $3090 \pm 440 \text{ K}$ ($v = 5$) 及 $3190 \pm 2200 \text{ K}$ ($v = 6$)，其中轉動溫度誤差為適解之標準偏差。

從產物 HCl 放光光譜中，將測量所得 HCl 各轉動能階之佈居數相加起來，即為實驗觀測之轉動能階佈居數之總和，稱為「觀測佈居數」($P_v = \sum_J P_v(J)$)。考慮因偵測系統靈敏度的限制，或許無法觀測到各振動態下可能分佈的較高轉動能階。因此，根據實驗光譜中所觀測到分佈至最高的振轉動能階，假設各振動態之較高轉動能仍然遵循著 Boltzmann 分佈之條件下，進而外推到其他振動態在相當能量下分佈之最高轉動態，並將實驗未能觀測並以外差法求得之轉

動佈居數與實驗觀測之轉動佈居數加總起來，其總和稱之為「推斷佈居數」。兩者佈居數如表(4-1)所示，而括號內之值為「推斷佈居數」。

在本實驗中受限於偵測系統靈敏度與濾光片吸收度的限制，觀測到各振動態下之轉動能階最大值為 $J' = 27 (v = 1)$ 、 $J' = 25 (v = 2)$ 、 $J' = 23 (v = 3)$ 、 $J' = 21 (v = 4)$ 、 $J' = 17 (v = 5)$ 及 $J' = 13 (v = 6)$ ，將各振動態下之轉動能階佈居數正規化後，可得各振動態下各個轉動能階之相對佈居數，分別再乘以相對應之轉動能階的能量項值 (rotation term value)，將此乘積相加起來，即為各振動態下之平均轉動能量 $E_{\text{rot}}(v)$ 。接著，再分別將各振動態下所有轉動能階的佈居數加總起來，得到各振動態之佈居數，將其正規化後，得到各振動態的相對佈居數。最後，將各振動態相對佈居數乘以其相對應之轉動能量，並加總計算後，所得即為產物 HCl 之平均轉動能量。此為由「觀測佈居數」所求得之平均轉動能量為 $24 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

由實驗中觀測到最高的振轉態為 $v = 6$ ， $J' = 13$ ，相當於振轉能量約 17322 cm^{-1} ，即達 $J' = 38 (v = 1)$ 、 $J' = 35 (v = 2)$ 、 $J' = 31 (v = 3)$ 、 $J' = 26 (v = 4)$ 及 $J' = 20 (v = 5)$ 及 $J' = 13 (v = 6)$ 之振轉態，由此估算出「推斷佈居數」，進而求得其平均轉動能量為 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。產物 HCl 在「觀測佈居數」與「推斷佈居數」兩種情況下所

估算之轉動能量及各振動態佈居數，如表 (4-1) 所示。

3. HCl ($v = 1-6$) 之振動分佈分析

將實驗所得 HCl 之各振動態 ($v = 1-6$) 所有的轉動能階佈居數加總起來，即為表 (4-1) 所示之 $\Sigma P_v(J)$ ，再進行正規化，可求得實驗量測之 HCl 各振動態相對佈居數比例為 ($v = 1$):($v = 2$):($v = 3$)
($v = 4$):($v = 5$):($v = 6$) = 20.0 : 21.1 : 22.9 : 17.4 : 11.9 : 6.7。

於放光實驗中分析出其振動佈居數分佈出現倒反轉 (inverted) 的振動激發，其中 $v = 3$ 具有最大佈居數的分佈。 $v = 0$ 之振動佈居數利用二次曲線粗略地估算得到 16.5。正規化後得相對振動佈居數比例為 ($v = 0$):($v = 1$):($v = 2$):($v = 3$):($v = 4$):($v = 5$):($v = 6$) = 14.1 : 17.2 : 18.0 : 19.7 : 15.0 : 10.2 : 5.8。HCl 之 $v = 0-6$ 各振動態與其相對振動佈居數表示如圖 (4-9)。將各振動態相對佈居數乘以對應之振動能階能量，加總計算後即為平均振動能量。因此，產物 HCl 經由「觀測佈居數」求得平均振動能量為 $85 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而由「推斷佈居數」得到平均振動能量為 $82 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。其振動佈居數與平均振動能量皆列於表 (4-1)。

4. $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 光解過程之過渡態

本節中理論計算部分為本實驗室廖雪兒學姐利用 GAUSSIAN

03 程式所計算之結果。

利用 GAUSSIAN 03 程式，於 B3LYP/6-311G++(d, p) 密度函數理論方法，計算 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解後產生 HCl，經過兩種解離途徑之各過渡態結構與相對能量。兩種解離途徑分別為反應 (A) 與反應 (B)：

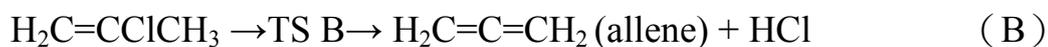


表 (4-2) 列出以 B3LYP/6-311G++(d, p) 方法計算出過渡態 TS A 及 TS B 各振動模之振動波數。圖 (4-10) 顯示 TS A 及 TS B 之最佳化結構及其虛頻振動模之位移向量，TS A 及 TS B 的虛頻振動模之振動波數，分別為 $i1102.9 \text{ cm}^{-1}$ 和 $i1116.4 \text{ cm}^{-1}$ ；假設 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解後其 H 原子運動方向沿著過渡態的虛頻振動模之向量位移，則 TS A 及 TS B 之虛頻振動模向量與 H-Cl 鍵軸之夾角 ϕ 分別為 16.1° 與 14.9° 。進一步在計算 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子光解後產物之相對位能關係，如圖 (4-11) 即表示反應 (A) 與反應 (B) 兩解離途徑之位能關係圖。其中反應 (A) 與反應 (B) 解離途徑之反應能障分別為 242 kJ mol^{-1} 與 237 kJ mol^{-1} 。相較於 Parson 等人[3]以利用 MP2/6-311G(d,p)、QCISD(T)/6-311+G(d, p)//MP2/6-311G(d,p)，和 G3//B3LYP 等方法，得到過渡態 TS A 與 TS B 能障分別為 303 kJ mol^{-1} 及 305 kJ

mol^{-1} 、 297 kJ mol^{-1} 及 294 kJ mol^{-1} ，和 279 kJ mol^{-1} 及 281 kJ mol^{-1} 等值，隨著基底函數越高階，其所計算結果之能障越低。並且計算所得產物為 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ (propyne) + HCl 及 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (allene) + HCl 之相對位能為 97 kJ mol^{-1} 與 89 kJ mol^{-1} 。顯示反應 (A) 與反應 (B) 不論是過渡態或是產物彼此兩者間之能量差皆相當小。

由圖 (4-10) 兩過渡態最佳化結構得知，TS A 與 TS B 之 H-Cl 距離分別為 1.908 \AA 及 1.898 \AA ，和雙原子分子 HCl 之平衡距離 1.275 \AA 明顯增長許多，具有高振動激發，實驗結果亦顯示具有高振動能量，約 $85 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。因此，可說明實驗所觀測之振動佈居數反轉現象。



5. 衝擊模式 (impulse model)

關於簡單衝擊模式[4, 5]可用來計算如 $\text{ABC} + h\nu \rightarrow \text{A} + \text{B}$ 之斷鍵過程其產物的能量分配。此模式是假設 ABC 分子經激發躍遷至其排斥位能面態而沿著化學鍵 A-B 迅速斷鍵，而沿著化學鍵 A-B 斷裂方向產生一衝擊力。起始時，假設 C 原子為旁觀者，斷鍵後可依質量反比之關係將所釋放的能量分配到 A 及 B 原子之相對動能上；而斷裂之 B 原子與緊鄰之 C 原子繼續碰撞，依照動量與能量守恆原理，B 原子之初始動能將完全轉移至產物 BC 之內能與動能上。

在產生衝擊的一剎那間，根據動量守恆與能量守恆原理，可得下列計算式：

$$p_A = p_B = P_A = P_{BC}$$

$$E_{\text{avail}} = \frac{1}{2} \left(\frac{p_A^2}{m_A} + \frac{p_B^2}{m_B} \right)$$

$$E_t = \frac{1}{2} \left(\frac{P_A^2}{M_A} + \frac{P_{BC}^2}{M_{BC}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{E_t}{E_{\text{avail}}} = \frac{m_A m_B / (m_A + m_B)}{M_A M_{BC} / (M_A + M_{BC})} = \frac{\mu_{A,B}}{\mu_{A,BC}}$$

其中 p 為原子動量， P 為斷裂後碎片動量， m 為原子質量， M 為斷裂後碎片質量， E_{avail} 為系統可用能量， E_t 為斷裂碎片之相對動能， μ 為約化質量(reduced mass)。而當斷鍵產物 BC 之內能可由 A 與 BC 鍵軸之夾角 ϕ 來估計，其斷裂碎片之相對動能、轉動能及振動能，如下列計算式表示：

$$E_t = \left(\frac{\mu_{A,B}}{\mu_{A,BC}} \right) \times E_{\text{avail}} \quad (4-1)$$

$$E_{\text{rot}} = \left(1 - \frac{\mu_{A,B}}{\mu_{A,BC}} \right) \times E_{\text{avail}} \times \sin^2 \phi \quad (4-2)$$

$$E_v = \left(1 - \frac{\mu_{A,B}}{\mu_{A,BC}} \right) \times E_{\text{avail}} \times \cos^2 \phi \quad (4-3)$$

但是，當分解過程同時打斷兩個化學鍵，如本實驗之四中心斷鍵途徑同時打斷 C-H 及 C-Cl 鍵，上述簡單的衝擊模式，將不適用於描述光解產物的能量分佈。因此，另外使用一改良式衝擊模式(modified impulse model) 理論來描述多重化學鍵斷鍵過程。假設

斷鍵過程中，分子能量在能障附近時，H 原子並非沿著斷鍵方向飛行，而是沿著過渡態虛頻振動模之位移向量方向運動，如圖 (3-7) 所指之箭頭方向。此模式假設斷鍵過程中，衝擊力主要是由 C-H 斷鍵所產生的，且因 H 原子質量小，故僅考慮 H 原子的移動，而視 Cl 為一旁觀者，忽略其位移，則衝擊能量在初始時只分配到 C 原子與 H 原子。再次根據能量及動量守恆原理，可知：

$$E_{\text{avail}} = \frac{1}{2}m_{\text{C}}v_{\text{C}}^2 + \frac{1}{2}m_{\text{H}}v_{\text{H}}^2 \quad (4-4)$$

$$p_{\text{C}} = m_{\text{C}}v_{\text{C}} = p_{\text{H}} = m_{\text{H}}v_{\text{H}} \quad (4-5)$$

其中 E_{avail} 系統可用能量即為衝擊能量， m_{C} 及 m_{H} 分別為 C 原子和 H 原子的質量， v_{C} 及 v_{H} 分別為 C 原子和 H 原子的速度，將式子 (4-5) 整理成 $v_{\text{C}} = \frac{m_{\text{H}}v_{\text{H}}}{m_{\text{C}}}$ 帶入式子 (4-4)，可得：

$$v_{\text{H}}^2 = \frac{2m_{\text{C}}}{m_{\text{H}}(m_{\text{C}}+m_{\text{H}})} \times E_{\text{avail}} \quad (4-6)$$

又得知約化質量 μ_{HCl} 與速度 v_{HCl} 之定義如下：

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}}+m_{\text{Cl}}}$$

$$v_{\text{HCl}} = v_{\text{H}} - v_{\text{Cl}} \cong v_{\text{H}} (\because v_{\text{Cl}} \cong 0)$$

從 H 原子運動方向與 H-Cl 鍵軸之夾角 ϕ ，可推導產物 HCl 之轉動能及動能，如下式：

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}} &= \frac{1}{2}\mu_{\text{HCl}}(v_{\text{HCl}} \sin \phi)^2 \\ &= \left[\frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{C}}}{(m_{\text{H}}+m_{\text{Cl}})(m_{\text{H}}+m_{\text{C}})} \right] \times E_{\text{avail}} \times \sin^2 \phi \quad (4-7) \end{aligned}$$

$$E_t = \frac{1}{2} \mu_{\text{HCl}} v_{\text{HCl}}^2$$

$$= \left[\frac{m_{\text{Cl}} m_{\text{C}}}{(m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})(m_{\text{H}} + m_{\text{C}})} \right] \times E_{\text{avail}} \quad (4-8)$$

以 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子而言，產物 HCl 之形成來自於兩種皆為四中心的解離途徑，經過 TS A 及 TS B 之過渡態，分別得知可用能量為 522 kJ mol^{-1} 及 530 kJ mol^{-1} ， ϕ 也各別為 16.1° 及 14.9° ，以改良式衝擊模式預測產物 HCl 分配之轉動能量分別為 36 kJ mol^{-1} 及 31.4 kJ mol^{-1} 。因此，實驗中可能無法如 CH_2CHCl 分子光解實驗一般，量測到雙模振動分佈 (bimodal) 形式。但其轉動能量皆與實驗推斷值 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 相近。進而討論其兩反應之分枝比，以提供平均轉動能量之預測值。

6. RRKM 理論預測之反應速率

RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理論是關於計算化學反應速率的理論和模型。用特定的能量激發母體分子，使之能越過能障抵達過渡態進行單分子解離反應過程，其反應速率可定義為：

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{G(E)}{N(E)} \quad (4-9)$$

其中 h 為蒲朗克常數， $G(E)$ 為激發能量 E 時過渡態之能態總數， $N(E)$ 為反應物於激發能量 E 時之能態密度。

延續 RRK 理論，Marcus 更進一步考慮反應物及其過渡態之振動及轉動能量，並將分子之零點位能（zero-point energy）納入激發能量 E 裡修正。則反應物之能態密度 $N(E)$ 與過渡態之能態總數 $G(E)$ 可利用 Whitten-Rabinovitch 方程式[6]來估算，如下表示之：

$$G(E) = \frac{(E + \alpha E_z)^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu} \quad (4-10)$$

$$N(E) = \frac{(E + \alpha E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu} \left[1 - \beta \frac{d\omega(E')}{dE'} \right] \quad (4-11)$$

其中， E_z 為分子之零點位能， E 為扣除 E_z 後之可用能量， $E' = E/E_z$ ， s 為分子振動模式之數目， ν 為分子各振動態模之振動波數 (cm^{-1})。 α 、 β 及 ω 均為經驗表示式，如下列所示：

$$\alpha = 1 - \beta\omega(E') \quad (4-12)$$

$$\beta = \frac{s-1 \langle \nu^2 \rangle}{s \langle \nu \rangle^2} \quad (4-13)$$

$$\omega(E') = [5.00E' + 2.73(E')^{0.5} + 3.51]^{-1} \quad (0.1 < E' < 1.0) \quad (4-14a)$$

$$\omega(E') = \exp[-2.419(E')^{0.25}] \quad (1.0 < E' < 8.0) \quad (4-14b)$$

利用 RRKM 理論估算反應速率其精確性和計算所得之位能面能障及過渡態之振動波數精確性有關。本實驗以 RRKM 理論預測 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子在 193nm 波長雷射光解下，受到激發的分子在基態位能面進行兩種四中心解離途徑，分別為反應 (A) 與反應 (B)。

經由 RRKM 理論計算後，所得之解離速率 k_A 為 $2.157 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，而 k_B 為 $1.497 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ，詳細計算列於表 (4-3)。推算得知產物 HCl 之解離途徑反應 (A) 與反應 (B) 的分枝比率為 0.59 : 0.41。從實驗上無法確切得知產物 HCl 之兩者反應途徑是否有不同的內能分佈情形，由於兩者過渡態能障及產物位能之差異值相當小。因此，配合 RRKM 理論所估算之兩者反應常數，仍推斷反應 (A) 還是擁有較高的分枝比率。將改良衝擊模式預測經由各過渡狀態所產生的 HCl 之轉動能量，分別乘以其相對之分枝比率，並取其平均值，則預測之平均轉動能為 34.1 kJ mol^{-1} ，亦於實驗值 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 相近。

本實驗組利用 B3LYP/6-311G++(d, p) 理論計算所得到過渡態之振動波數，計算出產物 HCl 之解離途徑反應 (A) 與反應 (B) 的分枝比率為 0.59 : 0.41。而 Parson 等人[3]利用 G3//B3LYP 方法計算反應途徑的相對能量，以 B3LYP/6-31G(d) 方法算出過渡態之振動波數，所算出產物 HCl 之解離途徑反應 (A) 與反應 (B) 的分枝比率為 0.67 : 0.33。兩者皆顯示反應 (A) 之解離途徑所佔的比例都稍微高一點。

7. 比較 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 與 CH_2CHCl 之四中心分子解離途徑所產生之 HCl 之內能分佈

相較於本實驗組 Lin 等人[7] 對 CH_2CHCl 光解之研究， $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 與 CH_2CHCl 兩分子經四中心解離均產生 HCl 分子，故作更進一步探討。利用 193 nm 雷射光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 之四中心解離途徑反應 (A) 與反應 (B)，以及 CH_2CHCl 分子之四中心解離時，可用能量相差不大，分別為 522 kJ mol^{-1} 、 530 kJ mol^{-1} 及 515 kJ mol^{-1} ，但 CH_2CHCl 光解產物 HCl 之轉動，分配到較少的能量，是由於 CH_2CHCl 之四中心解離過渡態中 H 原子運動方向與 H-Cl 鍵軸夾角為 4.3° ，轉動能量 3.8 kJ mol^{-1} 。相較於 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 之 TS A 與 TS B， ϕ 分別為 16.1° 及 14.9° ，預測之轉動能量分別為 36 kJ mol^{-1} 與 31.4 kJ mol^{-1} ，故 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 實驗得到較高之轉動能量與改良衝擊模式預測結果一致。而 Martínez-Núñez 研究組[8, 9]針對 CH_2CHCl 之四中心解離過渡態所計算求得其平均轉動能量約 84.9 kJ mol^{-1} ，與本實驗組推斷之實驗結果不一致。在振動方面， CH_2CHCl 四中心光解產生之 HCl 振動能量為 81 kJ mol^{-1} ，而 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 光解產生 HCl 之振動能量實驗值為 85 kJ mol^{-1} 。比較各過渡態之 H-Cl 距離， CH_2CHCl 之 TS 4 的 H-Cl 距離為 1.796 \AA ，而 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 之 TS A 與 TS B 的 H-Cl 距離，分別為 1.908 \AA 及 1.898 \AA ，與雙原子分子 HCl 之平衡距離 1.275 \AA ，皆相差甚遠，因此，可以解釋兩分子之光解產物皆呈振動佈居反轉及具有相當高之振動能量。並且由

$\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 之 TS A 與 TS B 得到 H-Cl 鍵長大於 CH_2CHCl 之 TS 4 的 H-Cl 鍵長，可解釋 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 光解後 HCl 之平均振動能量亦大於 CH_2CHCl 之四中心解離之 HCl 平均振動能量。

4-2 結論

本實驗利用步進式時間解析霍氏紅外放光光譜法技術研究 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子於 193 nm 波長下之光解動態學。 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 分子經激發後躍遷至高電子激發態，再經由內轉移至基態位能面進行兩種四中心解離途徑產生 HCl。在 2000-2900 cm^{-1} 光區內，實驗可觀測到最高振動達 $v = 6$ ，轉動態達 $J' = 13$ 之 HCl 振-轉動解析放光光譜，其平均轉動能量為 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，平均振動能量為 $85 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。利用 RRKM 理論推測經 TS A 過渡態：TS B 過渡態之解離途徑分枝比率為 0.59：0.41。由於兩個解離途徑極為相似，吾人的實驗數據無法清楚分出兩個途徑所產生的 HCl 之振轉佈居分佈，但改良衝擊模式分別預測經過 TS A 及 TS B 之產物 HCl 分配之轉動能量分別為 36 kJ mol^{-1} 及 31.4 kJ mol^{-1} ，分別乘以其相對之分枝比率後為 34.1 kJ mol^{-1} ，與實驗觀測值 $34 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 一致。理論計算得到之過渡態結構，顯示 H-Cl 距離明顯增長，因此，可說明實驗觀測到之振動佈居數反轉。

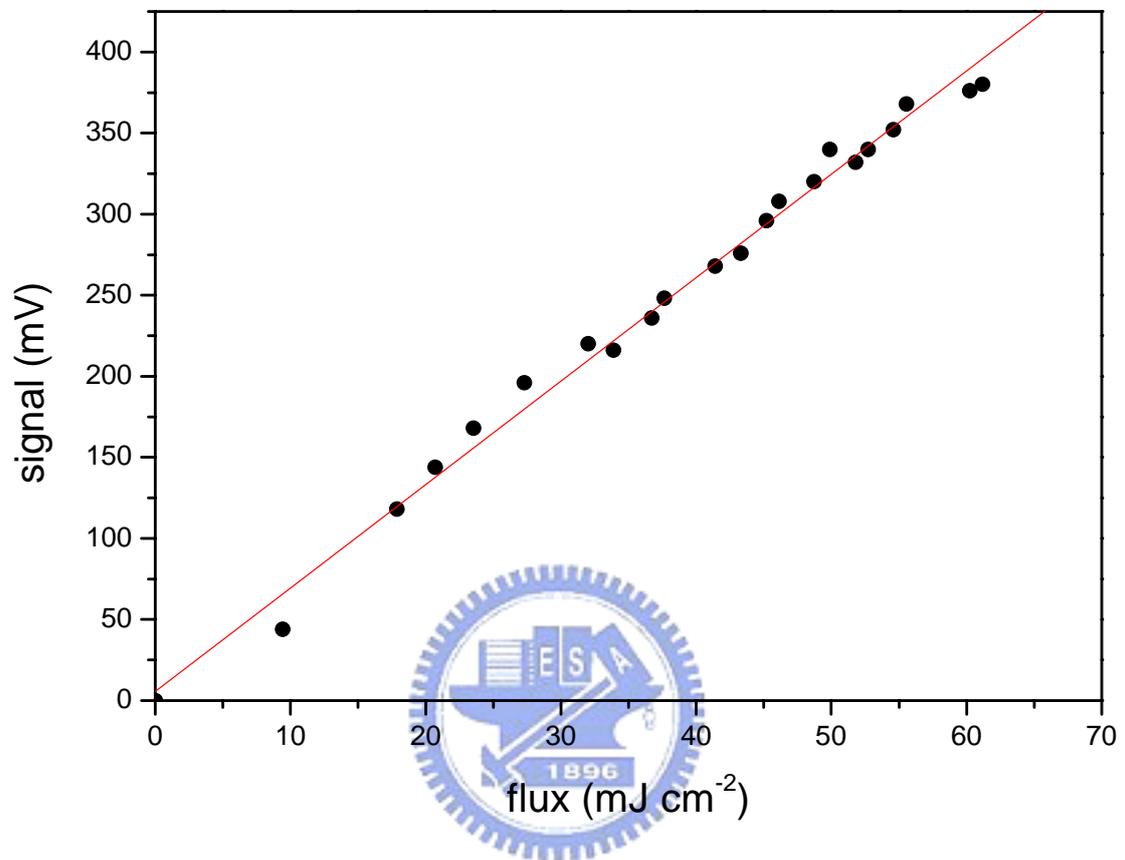


圖 (4-1)：以不同的雷射光通量照射 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 分子，示波器上所

反應之相對訊號，即為光解產物之放射訊號強度和雷射

光通量之關係圖。

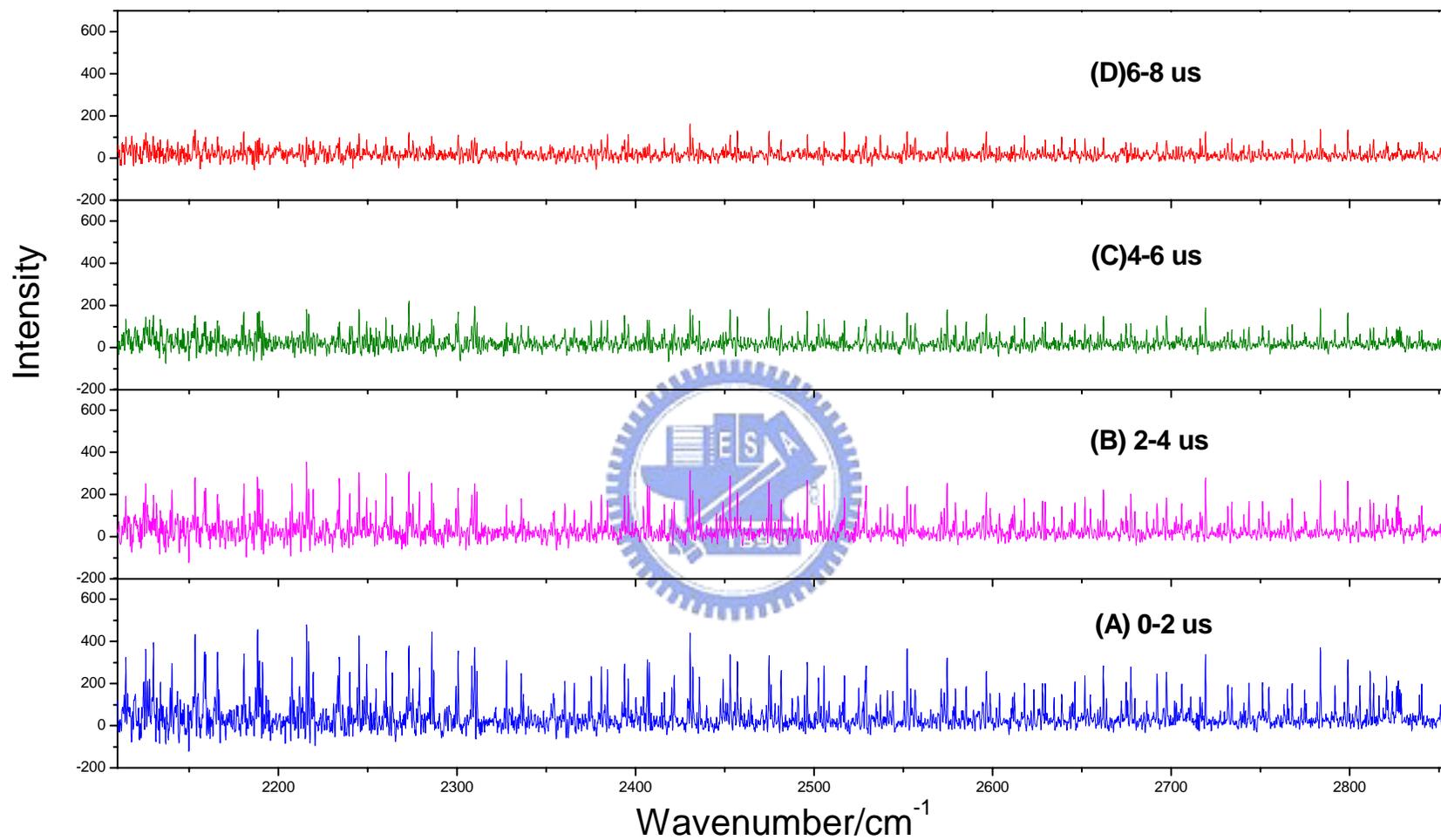


圖 (4-2) : 以 193 nm 雷射光光解 H_2CClCH_3 超音射束後，不同時間下所觀測之 HCl 放光光譜。(A) 0-2 μs ，(B) 2-4 μs ，(C) 4-6 μs ，(D) 6-8 μs 。光譜解析度為 0.4 cm^{-1} ；將相同實驗條件之 4 張光譜平均之。

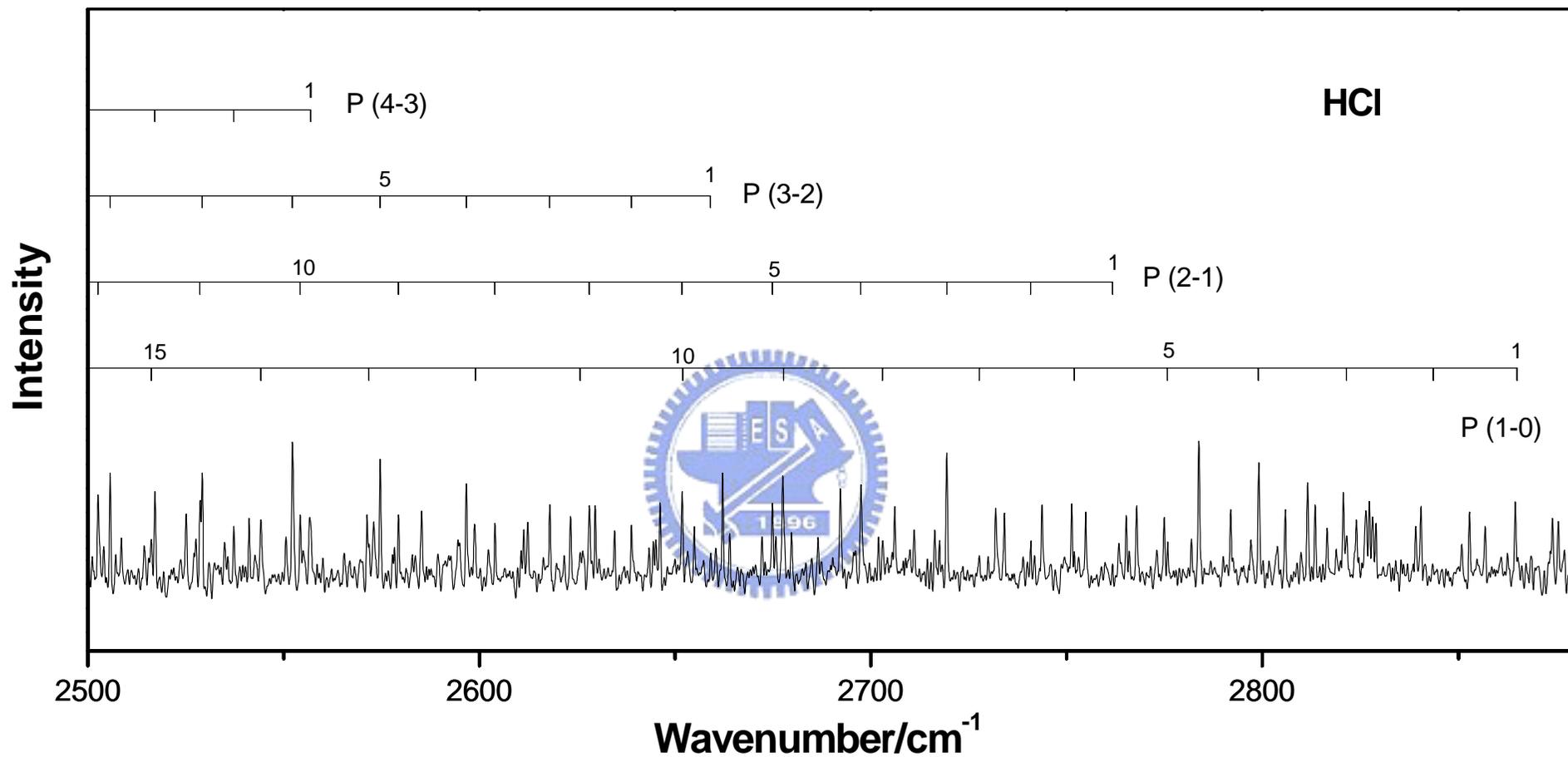


圖 (4-3)：以 193 nm 雷射光光解 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 超音射束，於 0-2 μs 內所觀測到 2500-2880 cm^{-1} 光區中 HCl 不同振動

態下之轉動能階的 HCl 放光光譜。光譜解析度為 0.4 cm^{-1} 。

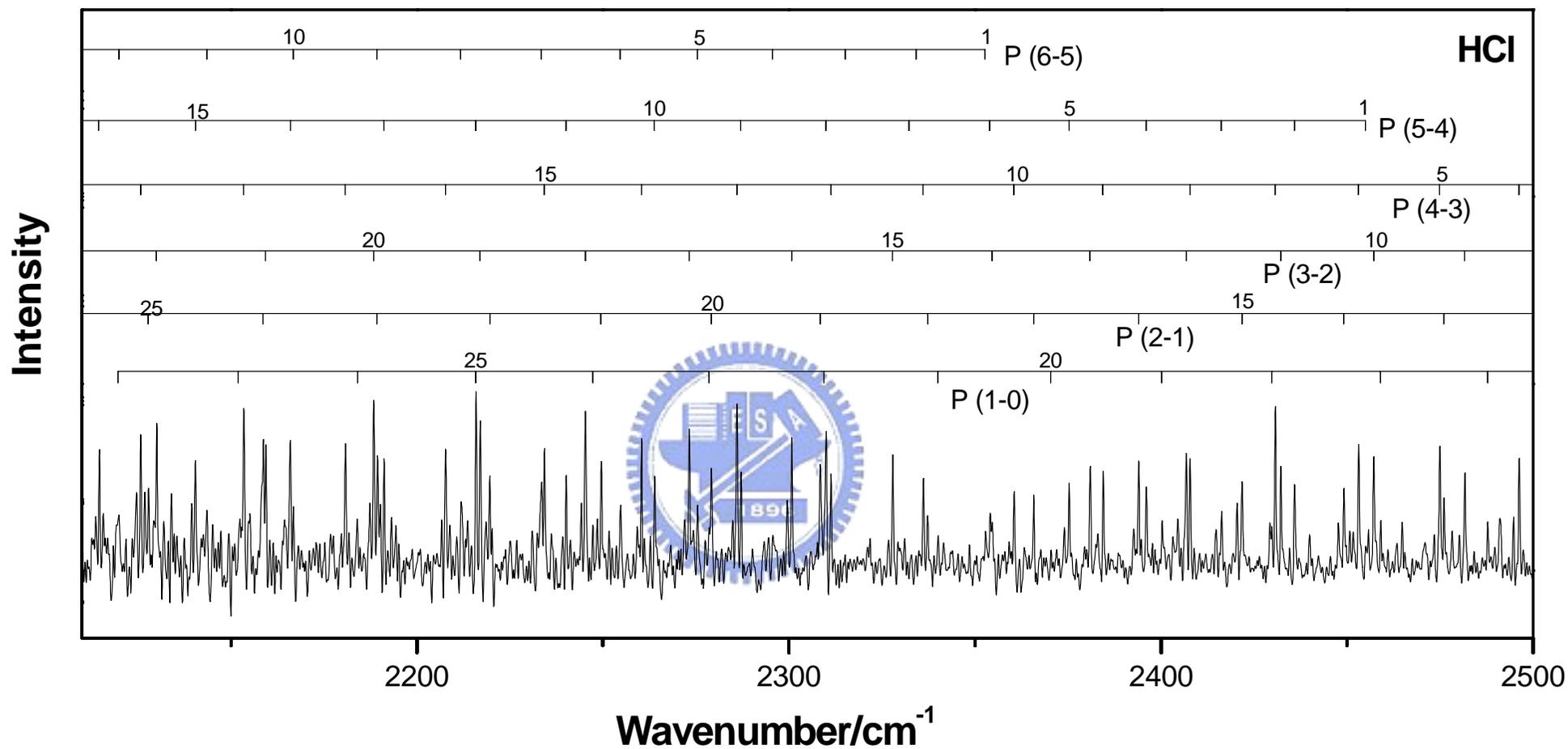


圖 (4-4)：以 193 nm 雷射光光解 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 超音射束，於 0-2 μs 內所觀測到 2110-2500 cm^{-1} 光區中 HCl 不同振動態下之轉動能階的 HCl 放光光譜。光譜解析度為 0.4 cm^{-1} 。

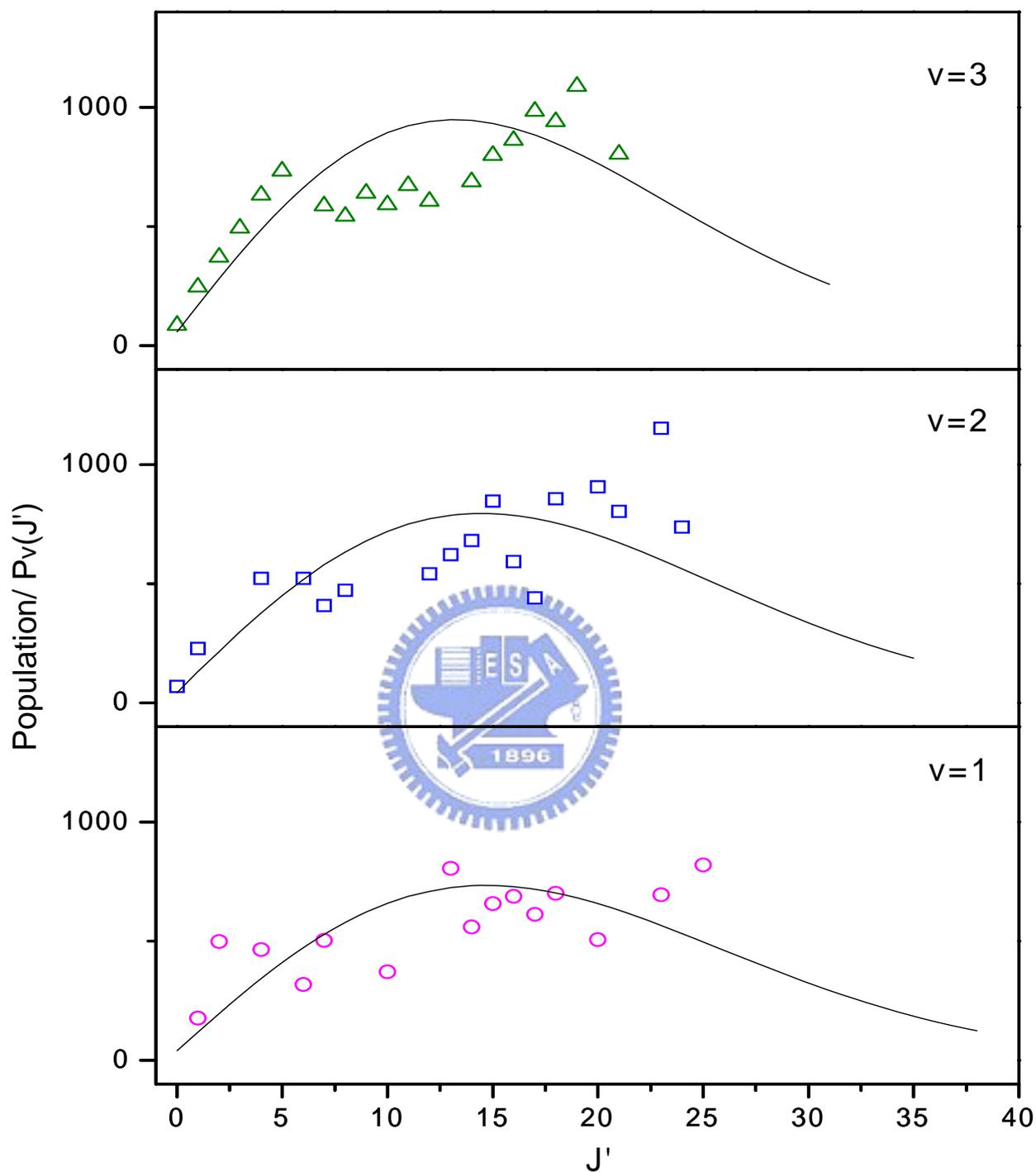


圖 (4-5) : $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 超音射束於 193 nm 光解後 0-2 μs 內，產物 HCl ($v = 1-3$) 之轉動分佈圖。(實線為「推斷佈居數」之轉動分佈曲線)。

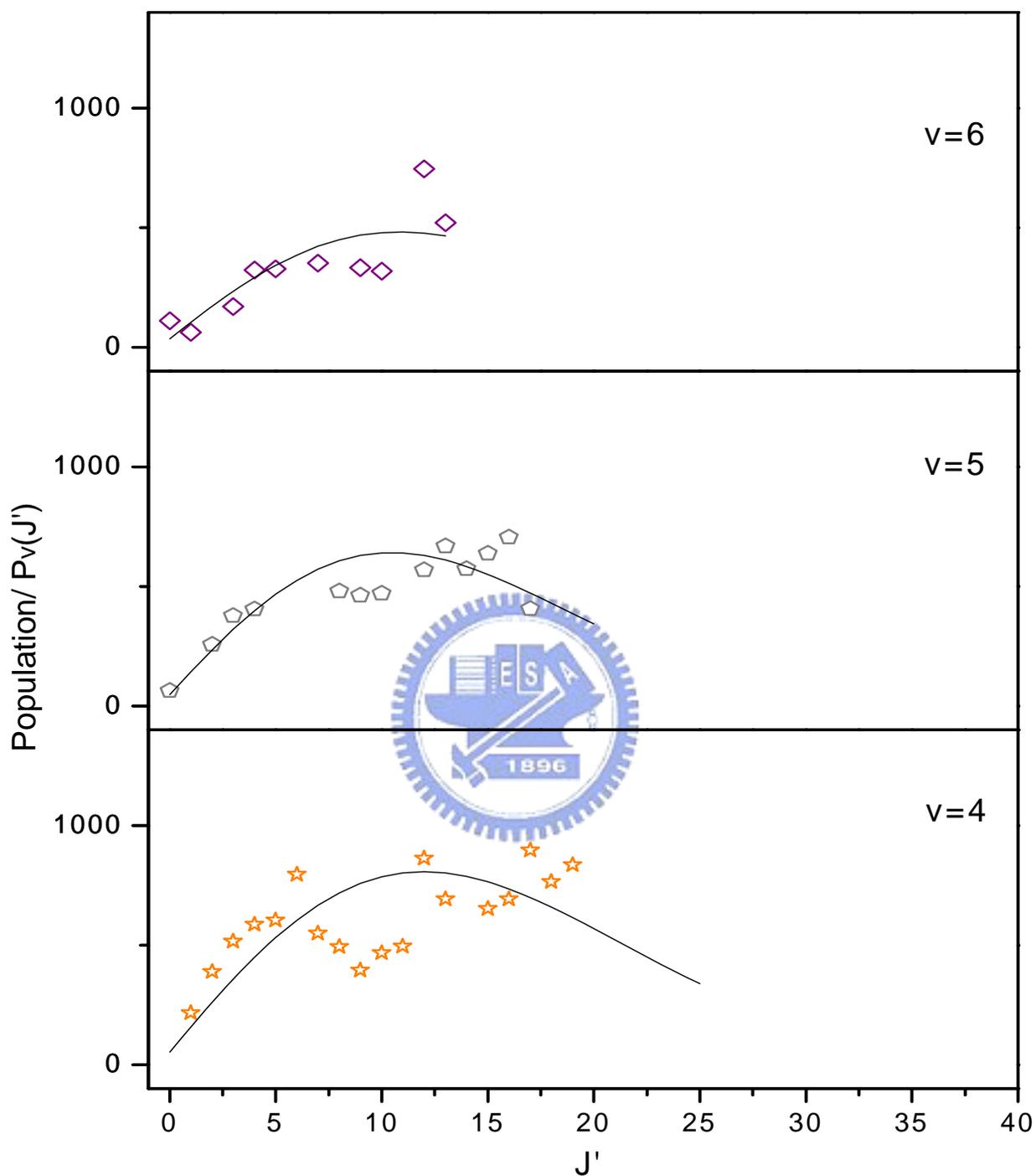


圖 (4-6) : $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 超音射束於 193 nm 光解後 0-2 μs 內，產物

HCl ($v = 4-6$) 之轉動分佈圖。(實線為「推斷佈居數」

之轉動分佈曲線)。

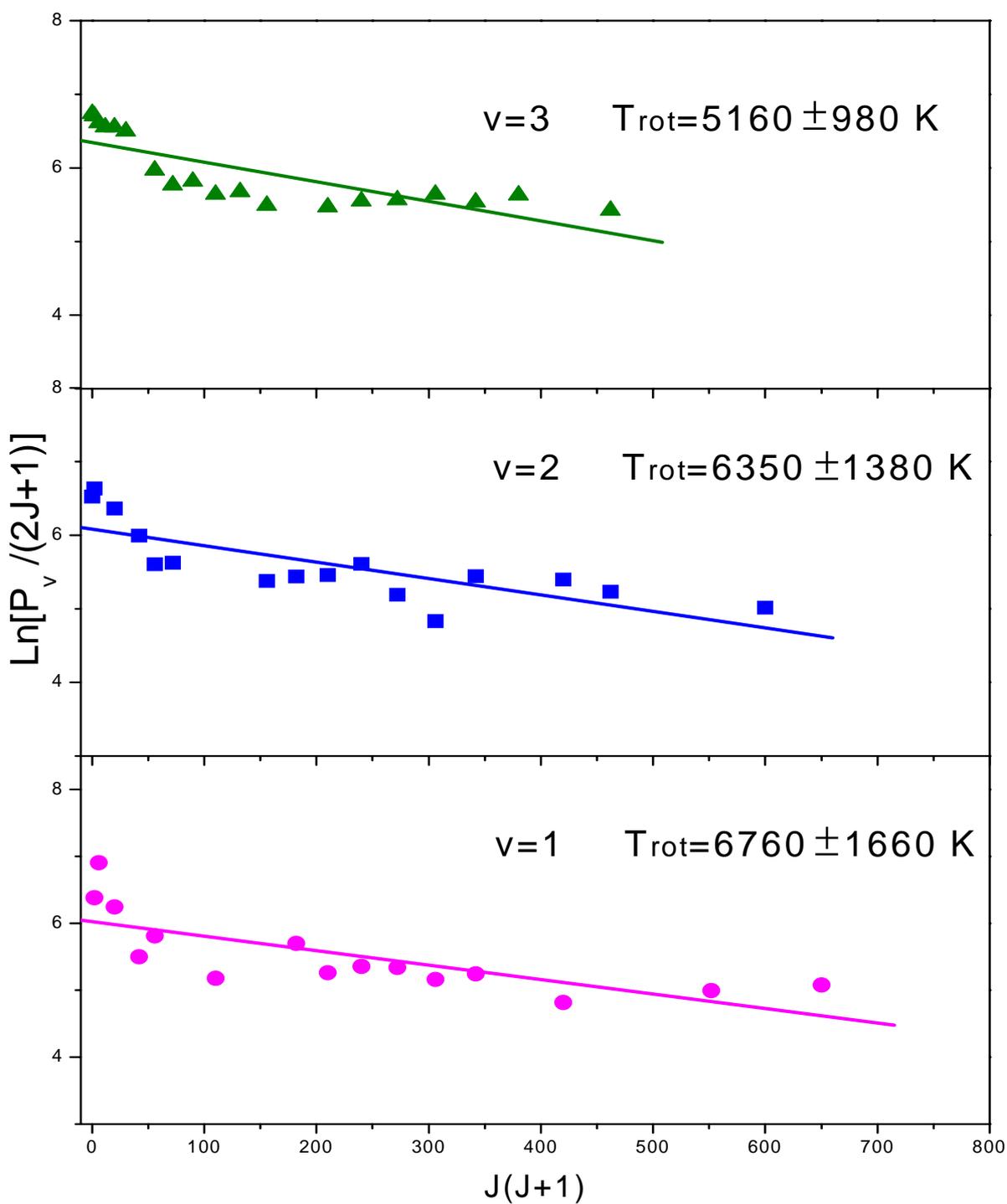


圖 (4-7) : $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 超音射束於 193 nm 光解後 0-2 μs 內，產物 HCl

($v = 1-3$) 之 Boltzmann 轉動分佈圖及適解之轉動溫度。

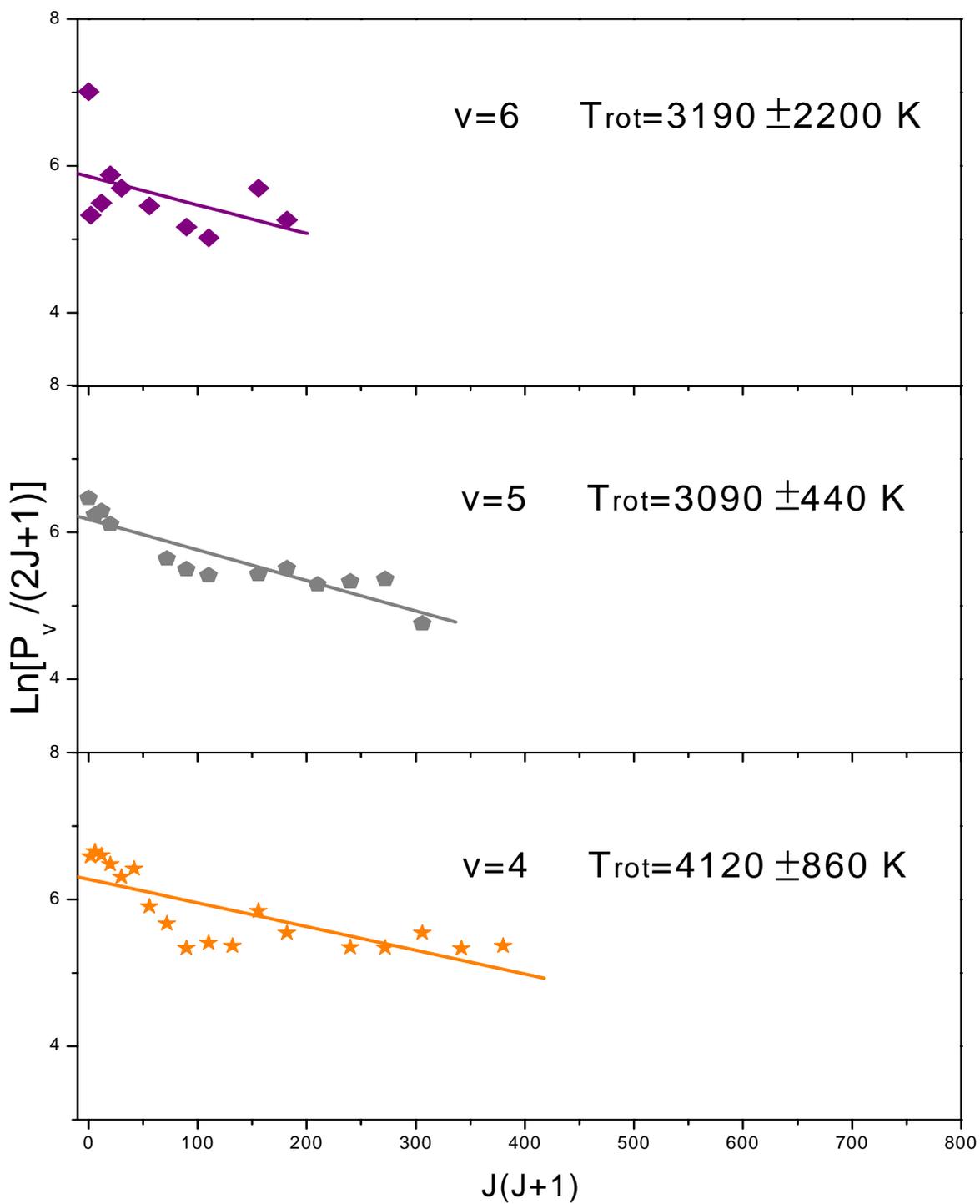


圖 (4-8) : $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 超音射束於 193 nm 光解後 0-2 μs 內，產物 HCl

($v = 4-6$) 之 Boltzmann 轉動分佈圖及適解之轉動溫度。

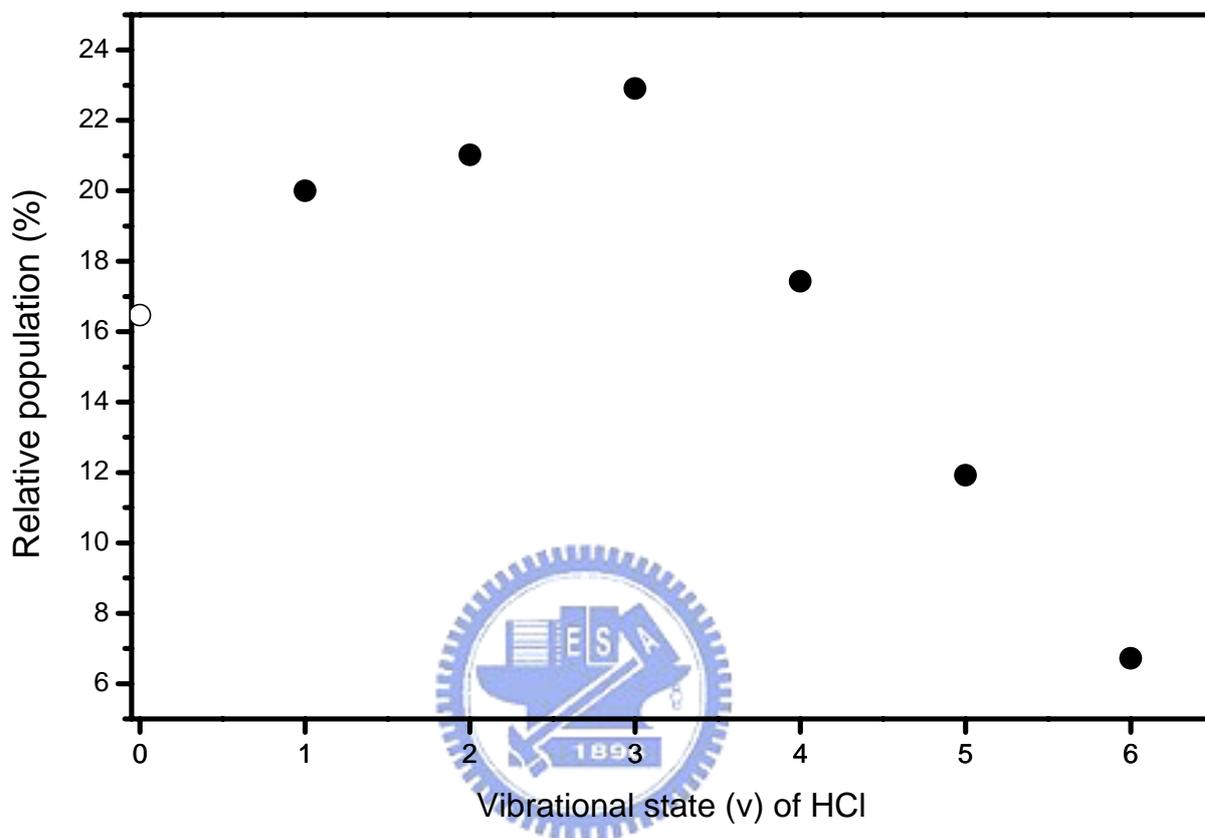


圖 (4-9)：以 193 nm 雷射光光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 超音射束，產物 HCl ($v=0-6$)

振動能階平均分佈比率圖。 $v=0$ 之佈居數以○表示之，為一估計值，如文中所討論。

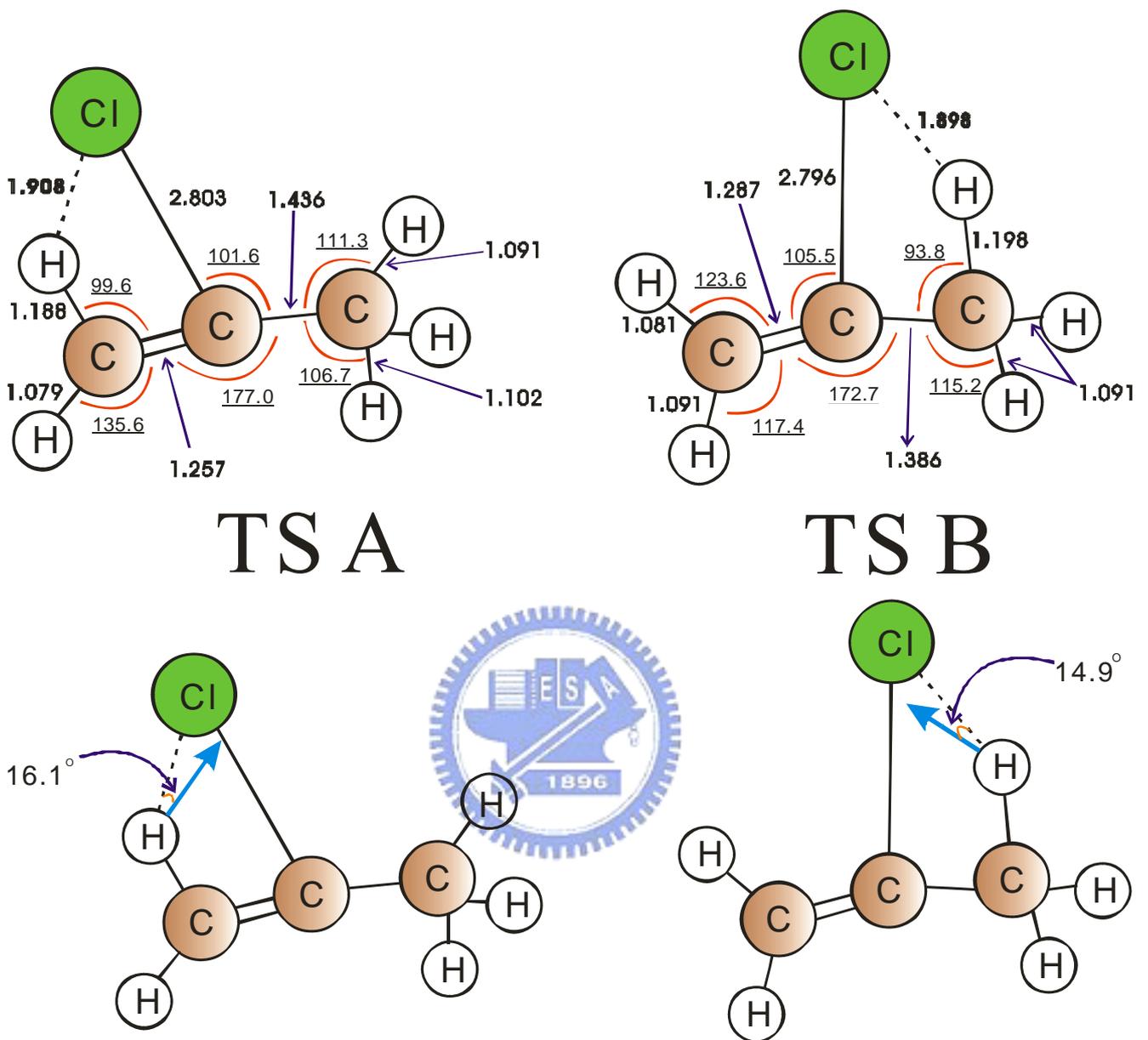


圖 (4-10)：利用 B3LYP/6-311G++(d, p)方法計算 $\text{H}_2\text{CCCICH}_3$ 產生 HCl 之兩

種解離過程，其過渡態 (TS A 和 TS B) 之幾何結構及結構參數。

實線箭頭方向表示虛頻振動頻率之位移向量。鍵長單位： (\AA) ，

鍵角： $(^\circ)$ 。

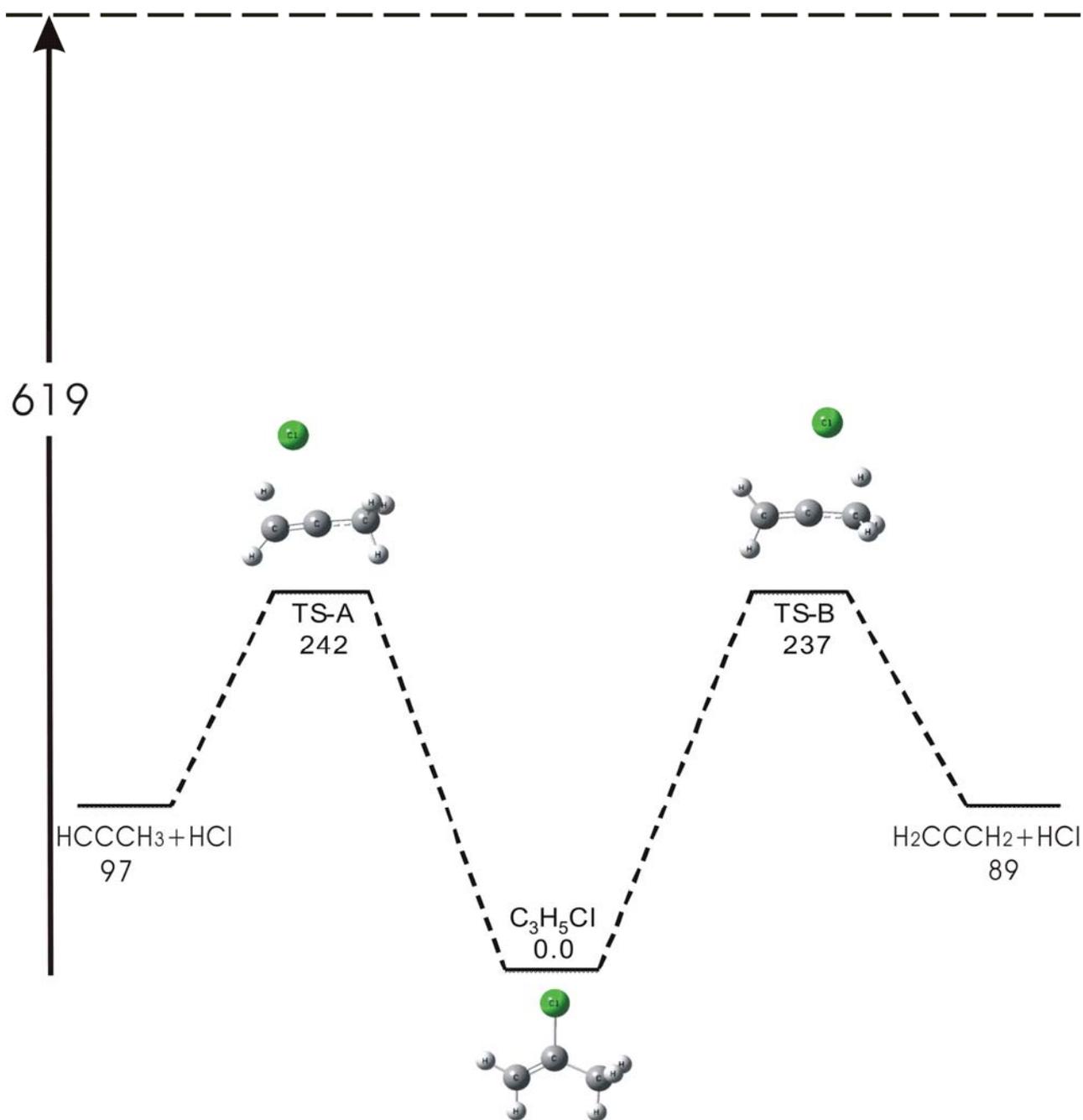


圖 (4-11)：以 193 nm 光解 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ ，所產生 HCl 兩種解離途徑之反應位能圖

(經零點能量校正，能量單位 kJ mole^{-1})

表 (4-1): H₂CCClCH₃ 超音射束於 193 nm 光解後 0-2 μs 內，所測量產物 HCl 之轉動溫度、平均轉動能量、振動分佈及振動能量。

v	T _{rot} / K	ΣP _v (J) ^a	E _{rot} / kJ mol ⁻¹	Vib. Pop. / %	E _{vib} / kJ mol ⁻¹
0				14.1 ^b (15.2) ^c	0
1	6760 ± 1660	1413 ^b (1771) ^c	31.5 ^b (47.8) ^c	17.2 (17.8)	5.9 ^b (6.2) ^c
2	6350 ± 1380	1486 (1811)	30.6 (43.6)	18.0 (18.3)	12.2 (12.4)
3	5160 ± 980	1619 (1941)	25.4 (35.0)	19.7 (19.6)	19.6 (19.6)
4	4120 ± 860	1232 (1446)	19.0 (24.9)	15.0 (14.6)	19.5 (19.1)
5	3090 ± 440	843 (958)	13.7 (16.9)	10.2 (9.7)	16.4 (15.5)
6	3190 ± 2200	475 (475)	9.2 (9.2)	5.8 (4.8)	10.9 (9.0)
			<E _{rot} > = 24.1 (34.3)	<E _{vib} > = 84.5 (81.8)	

^aΣP_v(J) = (放光譜線強度) / [(儀器響應函數) * (自發性放射愛因斯坦係數)] ; 任意單位。

^b「觀測佈居數」所得之數值。只考慮實驗所觀測之振轉動能階。見文中詳述。

^c「推斷佈居數」所得之數值。考慮最高振轉能量達 17322 cm⁻¹ (v = 6, J' = 13) 下之振轉動能階。見文中詳述。

表 (4-2)：以 B3LYP/6-311G++(d, p)方法計算 H₂CCClCH₃ 分子於基態和兩種四中心分子解離途徑之過渡態 TS A 及 TS B 之振動波數 (cm⁻¹)。

H ₂ CCClCH ₃				TS A				TS B			
207	347	403	453	146	166	298	328	182	234	294	342
622	706	909	927	527	547	860	871	522	565	851	902
1017	1072	1187	1407	1009	1032	1052	1379	990	1047	1187	1297
1430	1471	1489	1700	1417	1463	1849	2018	1347	1438	1724	1966
3031	3087	3112	3150	2983	3084	3128	3252	3066	3094	3147	3232
3243				<i>i</i> 1102				<i>i</i> 1116			

表 (4-3)：利用 RRKM 理論預測 $\text{H}_2\text{CCClCH}_3$ 於 193 nm 光解經兩種
四中心分子解離途徑之反應速率。

$\text{H}_2\text{CCClCH}_3$			
	Ground state	TS A	TS B
ν_1 (cm^{-1})	206.853	145.819	182.414
ν_2 (cm^{-1})	346.950	166.128	233.959
ν_3 (cm^{-1})	403.197	297.770	293.877
ν_4 (cm^{-1})	452.729	327.758	341.594
ν_5 (cm^{-1})	621.507	526.782	522.194
ν_6 (cm^{-1})	706.192	547.069	564.873
ν_7 (cm^{-1})	908.998	859.861	851.329
ν_8 (cm^{-1})	927.171	870.724	901.953
ν_9 (cm^{-1})	1016.568	1008.604	989.718
ν_{10} (cm^{-1})	1071.621	1032.107	1046.513
ν_{11} (cm^{-1})	1187.377	1052.186	1187.071
ν_{12} (cm^{-1})	1407.378	1378.613	1296.577
ν_{13} (cm^{-1})	1430.394	1417.235	1346.659
ν_{14} (cm^{-1})	1471.411	1462.630	1438.219
ν_{15} (cm^{-1})	1488.939	1849.282	1723.520
ν_{16} (cm^{-1})	1699.550	2017.647	1966.497
ν_{17} (cm^{-1})	3030.568	2983.466	3066.054
ν_{18} (cm^{-1})	3086.669	3083.729	3093.556
ν_{19} (cm^{-1})	3111.699	3128.415	3147.156
ν_{20} (cm^{-1})	3150.430	3251.841	3232.441
ν_{21} (cm^{-1})	3243.134		
E_{avail} (kJ/mole)	619	377	382
E_z (kJ/mole)	185.238	163.934	164.045
$E' = (E/E_z)$	3.342	2.300	2.329
ω	0.038	0.051	0.050
s	21	20	20
$\langle \nu_i^2 \rangle$	3.18E+06	2.89E+06	2.88E+06
$\langle \nu_i \rangle^2$	2.17E+06	1.88E+06	1.88E+06
β	1.393	1.462	1.456
α	0.947	0.926	0.927

G(E)		6.04E+14	4.19E+14
N(E)	4.22E+36		
k(E)		2.157E+10	2.322E+11
k(A) : k(B)		0.59 : 0.41	



參考資料：

1. E. Arunan, D. S. Setser, and J. F. Ogilvie, *J. Chem. Phys.* **97**, 1734 (1992).
2. J. A. Coxon and U. K. Roychowdhury, *Can. J. Phys.* **63**, 1485 (1985).
3. B. F. Parsons, L. J. Butler, and B. Ruscic, *Mol. Phys.* **100**, 865 (2002).
4. A. F. Tunk, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans*, **273**, 689 (1997).
5. D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **108**, 2448 (1998).
6. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Second Edition (Prentice Hall international, Inc., 1999).
7. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. Chou, I-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **114**, 160 (2001).
8. E. Martínez-Núñez, A. Fernández-Ramos, S. A. Vázquez, F. J. Aoiz, L. Bañares, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7611 (2003).
9. E. Martínez-Núñez, S. A. Vázquez, F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 225 (2004).