

國立交通大學

應用化學系分子科學研究所

碩士論文

利用共振腔振盪衰減法研究 C_6H_5O 近紅外吸收光譜

研究生：鄭棋文 (Chi-Wen Cheng)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國九十六年六月


摘要

吾人利用共振腔振盪衰減光譜法觀測 C_6H_5O 在 1.15–1.33 μm 光區之吸收光譜。其中， C_6H_5O 係由 193 nm 雷射光光解氣態之甲氧苯 ($C_6H_5OCH_3$) 和乙氧苯 ($C_6H_5OC_2H_5$) 產生。在 8097 cm^{-1} 、 8360 cm^{-1} 、 8403 cm^{-1} 和 8630 cm^{-1} 觀測到 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷的電振吸收譜帶。由理論計算所得之電子態能階及激發態振動波數之結果和譜帶輪廓的指認，上述譜帶可分別指派為 12_0^1 、 14_0^1 、 17_0^1 和 18_0^1 躍遷，而 8148 cm^{-1} 、 8197 cm^{-1} 和 8451 cm^{-1} 可分別指派為 $14_0^1 20_1^1$ 、 $14_0^1 20_2^1$ 、 $17_0^1 20_1^1$ 熱譜帶，其中 ν_{20} (186 cm^{-1}) 是 C_6H_5O 之 \tilde{X} 基態的最低能量之振動模。在 8540 cm^{-1} 和 8607 cm^{-1} 亦觀測到微弱之吸收譜帶，根據計算之結果，暫時指派為 15_0^1 、 16_0^1 躍遷。此外吾人亦觀察到在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶為躍遷譜帶起始點，與利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 和 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 之計算方法所得之能量分別為 7304 cm^{-1} 和 8032 cm^{-1} ，僅相差約 5%。

謝誌

兩年了！真的兩年了！在新竹活了兩年，轉眼間又到了回憶的時候了。聽說回憶是老化的開始，雖然如此，但是還是強忍著淚水回憶這兩年的心酸血淚成長史。

首先是我的指導教授—李遠鵬老師。感謝老師這兩年來不厭其煩的指導我，並且忍受我這個腦袋裡無邏輯可言外加中文爛到爆的人。由您的教導，讓懵懂無知的我，對於這個”大”領域有更深的瞭解。這兩年最常聽到的邏輯和思考能力，在我身上可能不易見，我想吾人應需非常加強，否則出外打拼，可是會丟了老師的臉呢！



兩年前，初到位於光復路旁的清大，那時正值實驗室大搬家的時候。當時靠著搬家的機會，可說是天天”水電工”上身，水管、電線、鎖螺絲、搬鋼瓶、鑽地...等等，沒有一樣是沒有受到專業的訓練，老師在講沒有不敢不聽的，真的是忙到翻掉了。但是很幸運的一件事，就是跟實驗室的大家有了更深的認識與瞭解：天天保持笑容且親切的”美聲加保養品教主”佳燕學姐、傾全力把東西傳給我就好比傳球豪邁+盡全力的”強肩體壯”鐘昭宇學長、常常糾正我”前天≠去年≠昨天”和”謝謝—不客氣—沒關係”和”神錦≠什錦炒飯”滴號稱”有多高就有多高+台語小破天后”的芝敏大大，在那時最深刻的印象就是那個會飛的 chamber，搞到真是疲憊不堪呀！但是還是蠻好玩的。

讓人捉不到看的到又飄呼不定且招牌拍照姿勢”下巴”的黃登登，能夠瞭解”弟弟”滴心聲和”香水天王+永遠不會老”的朱小花學長，講中文好比講廣東話而且超好相處又食物總比我吃兩倍多的雪兒都不”雪兒”、走路輕飄飄又”請問那個很白的女生在嗎?”的慧芬學姐、超獨立又自主的”網拍皇后”小韓、酷酷的呂志偉學長、熱心且人超讚的白馬和隆哥、不小心我常寫錯名字總覺得很不好意思的韶徽，還有盈琪、郁旋、瓊緯、親愛滴莊媽，謝謝你們平時能夠幫助那龜毛的我和容忍我那冷冷的”笑”話，跟你們相處的這兩年，總覺得很開心。

還有許多大學的摯友：李阿皮、陳大頭、許大俠、蔡大隻、玉菁、菲姐、和老杜，謝謝你們能夠在某些特定的假日挪出時間，放鬆休閒一下，讓我的生活增添了不少色彩。

最後，要感謝的是我最親愛的家人，尤其是在我心情低落時，給我大大的鼓勵，讓我無時無刻都能感受到你們對我的愛護和關心。我想沒有你們的支持，我會很難熬過這兩年來的學習。最後，我想把這一丁點的成就獻給我最愛的家人。

鄭棋文

2007年7月 交大

目錄

第一章 緒論.....	1
附表.....	7
參考文獻.....	10
第二章 實驗原理與技術	
2.1 共振腔振盪衰減光譜法簡介.....	13
2.2 共振腔振盪衰減光譜法的原理	
2.2.1 光子彈模型.....	14
2.2.2 腔模.....	16
2.2.3 雷射頻寬效應.....	18
2.2.4 模匹配.....	20
2.2.5 受激拉曼散射.....	21
2.3 共振腔振盪衰減光譜法的優點.....	23
附圖.....	26
參考文獻.....	28
第三章 實驗系統與實驗步驟	
3.1 實驗系統.....	30
3.2 實驗步驟.....	34



3.3 實驗條件.....	37
---------------	----

附圖.....	40
---------	----

第四章 結果與討論

4.1 C ₆ H ₅ O 之電振躍遷.....	48
--	----

4.2 理論計算.....	51
---------------	----

4.3 實驗結果與分析

4.3.1 C ₆ H ₅ O 的電振吸收譜帶.....	56
--	----

4.3.2 C ₆ H ₅ O 光譜的指認.....	57
--	----

4.4 結論.....	66
-------------	----

附圖.....	67
---------	----

附表.....	74
---------	----

參考文獻.....	78
-----------	----

附錄 4-1.....	80
-------------	----



第一章 緒論

C_6H_5O (phenoxy)被視為苯(benzene)於大氣中的氧化過程，以及甲氧苯(anisole)或苯酚(phenol)的高溫裂解中，很重要的中間產物[1、2、3、4]。關於 C_6H_5O 的應用研究相當的廣泛，如：過渡金屬催化的反應，以 Cu(II)為中心的錯合物，當加入 C_6H_5O 之官能基的衍生物，如 $CH_3C_6H_4OH$ ，在溶液中會生成 $C_6H_5O-Cu(II)$ 的錯合物。可藉由偵測其 UV-VIS 吸收光譜，從吸收譜帶之位置瞭解半乳糖氧化酶(galactose oxidase)是否被活化的依據[5]。當生物體內進行酵素反應時，如：山葵過氧化酵素(horseradish peroxidase) [6]，會生成 C_6H_5O 。可添加 NADH (nicotinamide adenine dinucleotide)與 C_6H_5O 反應，並藉由偵測 NADH 之消失速率，瞭解酵素代謝路徑的機制。此外還有許多動力學的研究，測量氣態之 C_6H_5O 和氧氣、臭氧、一氧化氮、二氧化氮、及 CH_3 的反應速率[7、8、9、10、11]。

許多研究組由電子自旋共振光譜(electron spin resonance spectroscopy)獲得電子密度分布，並指出 C_6H_5O 的 C=O 鍵是具有雙鍵的性質[12、13、14、15、16、17]。關於 C_6H_5O 基態(ground state)之振動波數(wavenumber)，Spanget-Larsen 等人[18]利用間質隔離(matrix isolation)技術，觀測到 C_6H_5O 在 Ar 間質下的紅外吸收光譜，並指認出 C_6H_5O 三十個振動模式中的二十六個振動波數。此外，許多研究組使

用共振增強(enhanced)激發光源分別為240 nm [19]、245 nm [20]、400 nm [21、22、23]，偵測C₆H₅O之共振拉曼光譜(resonance Raman spectra)，總共指派八個振動波數，如表(1-1)所列。

到目前為止，已有五個C₆H₅O的電子激發態， \tilde{A}^2B_2 、 \tilde{B}^2A_2 、 \tilde{C}^2B_1 、 \tilde{D}^2A_2 、 \tilde{E}^2B_1 ，被觀測到，其能量分別高於基態約8900 cm⁻¹ [24、25]、16000 cm⁻¹ [25、26、27、28、32]、25200 cm⁻¹ [25、26、29、31、32]、33900 cm⁻¹ [8、25、29、30、31、32]及41800 cm⁻¹ [8、25、29]，如表1-2所示。

利用閃光光解(flash photolysis)技術，Porter 及 Wright [31]、Porter 及 Ward [32]、Ward [27]光解氣態的苯酚(phenol, C₆H₅OH)和甲氧苯(anisole, C₆H₅OCH₃)，並將在600 nm、392 nm和292 nm觀測到的寬頻吸收光譜指派為C₆H₅O。其中Ward [27]在600 nm寬頻的吸收光譜旁亦觀察到間隔為500 cm⁻¹的序列峰(progression peak)，但並未指派其振動模式。當時討論此能階之躍遷可能為 $n \rightarrow \pi^*$ 之型式，電子從C₆H₅O的氧原子上的未鍵結 n 軌域躍遷到苯環上 π 電子反鍵結軌域。Johnston 等人[28]利用雷射閃光光解技術，使用308 nm雷射光光解双第三丁基過氧化物(Di-tert-butyl peroxide)，產生C₄H₉O與苯酚反應，擷取苯酚上O-H鍵的氫以產生C₆H₅O，在600 nm得到與Ward [27]所觀測到之相似光譜，但他們將其指派為 $\pi \rightarrow \pi^*$ 型態之躍遷，並將

Ward [27]所觀測到的 500 cm^{-1} 序列峰指派為 C-C-C 彎曲(bend)運動。他們利用 CAS-SCF (complete active space self-consistent-field)之理論計算方法，認為 Ward [27]當時將此躍遷指派為 $n \rightarrow \pi^*$ ，卻沒有看到羰基伸展(carbonyl stretch)序列峰，是有爭議的。此外，依據他們的理論計算，認為 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷之能量差約為 10161 cm^{-1} (1.26 eV)，為對稱禁制(symmetry forbidden)躍遷，但當時並無實際觀測到此躍遷。

Gunion 等人[24]利用光致分離(photodetachment)技術觀測 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 之光電子光譜(photoelectron spectrum)，得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 電子基態 \tilde{X} 之兩個振動波數，分別為 515 cm^{-1} 和 1490 cm^{-1} ，並且將在距離電子基態約 8550 cm^{-1} (1.06 eV)處觀測到的譜線指派為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 激發到其第一個電子激態之躍遷， $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 。Radziszewski 等人[25]，利用間質隔離技術，搭配 UV-VIS 偏極化光譜(ultraviolet-visible polarization)，於 Ar 間質中觀測到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 五個電子激發態和其相關之躍遷偶極矩(transition dipole)方向，分別為 $\tilde{A} \ ^2B_2$ 、 $\tilde{B} \ ^2A_2(y)$ 、 $\tilde{C} \ ^2B_1(z)$ 、 $\tilde{D} \ ^2A_2(y)$ 、 $\tilde{E} \ ^2B_1(z)$ ；其中括號表示躍遷偶極矩方向。在這些激發電子態中，對於第一個電子激發態 $\tilde{A} \ ^2B_2$ ，他們僅在 8900 cm^{-1} (1.10 eV)觀察到微弱的吸收，但測量不出其躍遷偶極矩。間質隔離光譜所觀測到的 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 躍遷能量和 Gunion 等人[24]利用光電子譜技術所測之躍遷能量(8550 cm^{-1})，差異達 350 cm^{-1} 。

多數對於 C_6H_5O 電子態的理論計算研究，均指出其基態 \tilde{X} 為平面分子，屬於 C_{2v} 對稱群組，對稱性為 2B_1 。而 C_6H_5O 結構中，C—O 鍵長約為 1.24 Å，與一般 C—O 鍵長為 1.43 Å，C=O 鍵長為 1.12 Å 相比較， C_6H_5O 的 C—O 鍵長介於單鍵和雙鍵之間。

至於由量子計算所得 C_6H_5O 之各個電子態之垂直躍遷能量，差異頗大[11、25、33、34、35、36、37]，尤其是對於第一電子激發態 $\tilde{A} {}^2B_2$ 之垂直躍遷能量，預測值由 5322 至 12685 cm^{-1} 不等，相差約 2 倍，如表 1-3 所列。 \tilde{A} 電子態之對稱性為 B_2 ，與基態構形上的差別，主要是 $\tilde{A} {}^2B_2$ 激發態之 C—O 鍵長拉長，從基態之 1.24 Å 伸長為 1.35Å，具有單鍵的性質。Chang [33] 等人，利用 CNDO/S 半經驗計算方法，計算三個等同電子組態 (isoelectronic configuration) 分子，分別為 $C_6H_5CH_2$ (benzyl)、 C_6H_5NH (anilino)、和 C_6H_5O ，指出 C_6H_5O 第一電子激發態垂直躍遷能量為 5322 cm^{-1} 。Chipman 等人[35]利用不同的方法和基底進行量子化學計算，指出需描述更多電子組態之交互作用力 (correlation) 並加入多個偏極性 (polarized) 基底 (basis set)，才能精確地預測基態 C_6H_5O 的結構。Liu 等人[36]，利用 CAS-SCF 計算方法，考慮活躍空間 (active space) 是由九個電子，即七個 π 電子加上氧原子上兩個孤對 (lone pair) 電子，在八個軌域中之分配，預測各電子激發態的構形、躍遷能量、振動頻率，並排出能階順序。他們指出第一電子

激發態 \tilde{A} 垂直躍遷能量約為 10564 cm^{-1} ，與 Chang [33] 等人預測差 5242 cm^{-1} 。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之電子組態相似，其相關之研究亦有助吾人對 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之瞭解。Tripathi [38] 等人，利用共振拉曼光譜法得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 之全對稱振動波數，並且以 RO(restricted open)-HF/3-21G* 之計算方法，計算 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 之基態的振動波數和 $\tilde{A}^2 B_2 \leftarrow \tilde{X}^2 B_1$ 對稱禁制躍遷之垂直(vertical)激發態能量(3226 cm^{-1})。他們指出 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 \tilde{X} 結構主要的差異，為 C-S 是單鍵性質，未成對電子大部份定域化(localized)在硫原子之 3p 軌域上；而 C-O 鍵是介於單鍵和雙鍵之間，未成對電子大部份定域化在環上。關於 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 $\tilde{A}^2 B_2 \leftarrow \tilde{X}^2 B_1$ 躍遷型式，前者主要是由硫原子之 σ 軌域(HOMO-1)躍遷至硫原子 π 軌域(SOMO)，而後者主要是由氧原子上之 n 軌域(HOMO-2)躍遷到苯環的 π^* 軌域(SOMO)。兩者 \tilde{X} 態之分子軌域排序不同，主要是氧原子之 2p 原子軌域與碳環之 π 軌域混合程度較大，而硫原子之 3p 原子軌域與碳環之 π 軌域作用程度小所造成。Lim 等人利用 H 或 D 離子動能顯像(ion velocity imaging)技術，以偏極化的 248 nm 雷射選擇性光解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SD}$) 產生 H (或 D)，由兩個明顯的非均相性(anisotropic)的 H (D) 離子影像，得到光解碎片之全動能分布，並藉由此動能譜推測

出 C_6H_5S 之第一激發態 \tilde{A} 躍遷能量約為 $2600 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ，證實了此低能量激發態的存在[39、40]。他們亦利用 CASPT2 (complete active space second-order perturbation theory) 計算方法，預測出 \tilde{A} 躍遷能量為 2674 cm^{-1} ，和其實驗值及 Tripathi [38] 等人之計算值相符合。

綜上所述， C_6H_5O 之 \tilde{A} 電子態僅有兩個研究組觀測到，為 Gunion [24] 等人以光致分離技術在 8550 cm^{-1} 觀測到一根譜線和 Radziszewski [25] 等人以間質隔離技術在 8900 cm^{-1} 觀測到一微弱的吸收譜帶，其躍遷能量差異不小並且無電振譜帶的資訊。由於 C_6H_5O 之 $\tilde{A} \ ^2B_2 \leftarrow \tilde{X} \ ^2B_1$ 為禁制躍遷，偵測不易，而共振腔振盪衰減光譜法具有高靈敏度，適合用來研究此禁制躍遷。以 CH_3OO 之 $\tilde{A} \ ^2A' \leftarrow \tilde{X} \ ^2A''$ 躍遷為例，利用共振腔振盪衰減光譜法仍可觀察到吸收截面積僅為 $2.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 之躍遷譜帶起始點 (7382.8 cm^{-1}) [41]，並且觀測到許多 \tilde{A} 之電振吸收譜帶，如 7_0^1 、 6_0^1 和 $7_0^1 12_1^1$ 躍遷[42]。在此論文中，吾人討論以 193 nm 雷射光解氣態之甲氧苯、乙氧苯(phenolate)產生 C_6H_5O ，再利用共振腔振盪衰減光譜法觀察其在 $1.15 \text{ }\mu\text{m}$ 到 $1.35 \text{ }\mu\text{m}$ 光區的吸收光譜，並且以理論計算為輔助，首次對 C_6H_5O 的 \tilde{A} 電子態之能階及振動波數作出精確之測量。

表 1-1 C₆H₅O 電子基態之振動波數(cm⁻¹)及振動模式

No.	Sym	Experiment		Calculation	Mode description
		Matrix ^a	Raman ^b	B3LYP/cc-pVTZ ^a	
1	a ₁	3090		3199	CH str
2	a ₁	3065		3188	CH str
3	a ₁	3018		3166	CH str
4	a ₁	1550	1557	1598	CC str
5	a ₁	1481	1505	1482	CO str
6	a ₁	1397	1398	1422	CH bend/CO str
7	a ₁	1167	1163	1167	CH bend
8	a ₁	1038		1011	CH bend/ring breath
9	a ₁	977	990	991	CCC bend
10	a ₁	813	801	807	ring breath
11	a ₁	520	528	533	CCC bend
12	a ₂			996	HCCH tor
13	a ₂			809	CH wag
14	a ₂			383	ring def
15	b ₁	1061		1010	HCCH tor
16	b ₁	898		936	CH wag/boat def
17	b ₁	784		808	CO CH wag/chair def
18	b ₁	635		660	CH wag / chair def
19	b ₁	472		487	CO wag/ boat def
20	b ₁			191	boat def / CO wag
21	b ₂	3074		3196	CH str
22	b ₂	3054		3172	CH str
23	b ₂	1515		1550	CC str/CH bend
24	b ₂	1441		1449	CC str/CH bend
25	b ₂	1318	1331	1340	CC str/CH bend
26	b ₂	1266		1277	CC str/CH bend
27	b ₂	1140		1167	CH bend
28	b ₂	1072		1092	CH bend/CC str
29	b ₂	616		599	CCC bend
30	b ₂	446		447	CO bend

a. 參考文獻 18；

b. 參考文獻 19、20、21、22、23。

表 1-2 實驗觀測 C₆H₅O 之各個電子態的躍遷起始點(T₀ / cm⁻¹)及振動波數(cm⁻¹)

States	T ₀	Vibrational wavenumber	References
$\tilde{E} \ ^2B_1$	43100		8
	41800		25、29
$\tilde{D} \ ^2A_2$	33900		8、25、29、30、31、32
$\tilde{C} \ ^2B_1$	25320		29、31、32
	25175	920、1140、1462	25、26
$\tilde{B} \ ^2A_2$	16360	500	27、28、32
	15930		25、26
$\tilde{A} \ ^2B_2$	8900		25
	8550		24
$\tilde{X} \ ^2B_1$	0	見表 1-1	



表 1-3 C₆H₅O 之各個電子態之垂直躍遷能量(ΔE^{vert})的理論預測值(cm^{-1})。

計算值	\tilde{A}^2B_2	\tilde{B}^2A_2	\tilde{C}^2B_1	\tilde{D}^2A_2	\tilde{E}^2B_1	參考文獻
計算方法						
CNDO/S	5322	18870	25967	30725	38145	33
MR-SD-CI	12685	23774	26330	41596	46435	34
CAS-SCF/6-311G(2d,p)		20967	28225			35
CASSCF/6-31G(d,p)	10564	20737	27697			36
TD-UB3LYP/cc-pVDZ	8467	19193				37
TD-UB3LYP/cc-pVTZ	8300	19200	28900	36300	44000	25
TD-UB3LYP/aug-cc-pVTZ	8400	18900	28800	36000	43100	11

參考文獻

- [1] D. S. Haynes, in *Fossil Fuel Combustion*, edited by W. Bartok and A. F. Sarofim (Wiley, New York, 1991), pp. 261.
- [2] H. Bockhorn, in *Soot Formation in Combustion* (Springer-Verlag, New York, 1995).
- [3] C. Y. Lin and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **90**, 425 (1986).
- [4] R. G. W. Norrish and G. W. Taylor, *Proc. Soc. London, A* **234**, 160 (1956).
- [5] S. Itoh, M. Taki, and S. Fukuzumi, *Coord. Chem. Rev.* **198**, 3 (2000).
- [6] J. Xu, X. Wu, W. Yan, and R. Cai, *Talanta* **70**, 323 (2006).
- [7] F. Berho and R. Lesclaux, *Chem. Phys. Letter* **279**, 280 (1997).
- [8] J. Platz, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, J. C. Ball, M. D. Hurley, A. M. Straccia, W. F. Schneider, and J. Sehested, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7964 (1998).
- [9] Z. Tao and Z. Li, *Int. J. Chem. Kinet.* **31**, 65 (1999).
- [10] T. Yu, A. M. Mebel, and M. C. Lin, *J. Phys. Org. Chem.* **8**, 47 (1995).
- [11] K. Tonokura, T. Ogura, and M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7801 (2004).
- [12] T. J. Stone and W. A. Waters, *Proc. Chem. Soc. London* 253 (1962).
- [13] W. T. Dixon and R. O. C. Norman, *Proc. Chem. Soc. London* 97 (1963).
- [14] T. J. Stone and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 213 (1964).
- [15] W. T. Dixon and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* 4857 (1964).
- [16] P. Neta and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **78**, 523 (1974).
- [17] W. T. Dixon and D. Murphy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **72**, 1221 (1976).
- [18] J. Spanget-Larsen, M. Gil, A. Gorski, D. M. Blake, J. Waluk, and J. G. Radziszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11253 (2001).

-
- [19] A. Mukherjee, M. L. McGlashen, and T. G. Spiro, *J. Phys. Chem.* **99**, 4912 (1995).
- [20] G. R. Johnson, M. Ludwig, and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 905 (1986).
- [21] S. M. Beck and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **76**, 4700 (1982).
- [22] G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **81**, 113 (1984).
- [23] G. N. R. Tripathi and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **92**, 5129 (1988).
- [24] R. F. Gunion, M. K. Gilles, M. L. Polak, and W. C. Lineberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **117**, 601 (1992).
- [25] J. G. Radziszewski, M. Gile, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, and B. J. Mroz, *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001).
- [26] D. Pullin and L. Andrews, *J. Mol. Struct.* **95**, 181 (1982).
- [27] B. Ward, *Spectrochim. Acta* **24**, 813 (1967).
- [28] L. J. Johnston, N. Mathivanan, F. Negri, W. Siebrand, and F. Zerbetto, *Can. J. Chem.* **71**, 1655 (1993).
- [29] J. L. Roebber, *J. Chem. Phys.* **37**, 1974 (1962).
- [30] F. Bayrakceken, S. Aktas, M. Toptan, and A. Unlugedik, *Spectrochimica Acta Part A* **59**, 135 (2003).
- [31] G. Porter and F. J. Wright, *Trans. Faraday. Soc.* **51**, 1469 (1955).
- [32] G. Porter and B. Ward, *J. Chim. Phys.* **61**, 1517 (1964).
- [33] H. M. Chang, H. H. Jaffe, and C. A. Masmanidis, *J. Phys. Chem.* **79**, 1118 (1975).
- [34] J. Takahashi, T. Momose, and T. Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 964 (1994).
- [35] D. M. Chipman, R. Liu, X. Zhou, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **100**, 5023 (1994).
- [36] R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **100**, 9314 (1996).

-
- [37] M. Dierksen and S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **120**, 3544 (2004).
- [38] G. N. R. Tripathi, Q. Sun, D. A. Armstrong, D. M. Chipman, and R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **96**, 5344 (1992).
- [39] J. S. Lim, I. S. Lim, K. S. Lee, D. S. Ahn, Y. S. Lee, and S. K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6290 (2006).
- [40] I. S. Lim, J. S. Lim, Y. S. Lee, and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **126**, 034306 (2007).
- [41] M. B. Pushkarsky, S. J. Zalyubovsky, and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **112**, 10695 (2000).
- [42] 鐘昭宇，國立清華大學博士論文，民國九十五年。



第二章 實驗原理與技術

2.1 共振腔振盪衰減光譜法(cavity ringdown spectroscopy, CRDS)簡介

共振腔振盪衰減光譜法(CRDS)最早開始發展主要是由 Herbelin 等人[1]，以連續式雷射(cw-laser)為光源，用來測量鏡子的反射率。1988年，O'Keefe 及 Deacon[2]改以脈衝式雷射(pulsed laser)作為偵測光源，偵測氣態分子，其最小可偵測的吸收度可低於 1 ppm，從此共振腔振盪衰減法研究的領域逐漸拓展開來。他們認為脈衝式雷射因其同調長度(coherence length)短，當光子在共振腔體來回振盪時不會發生自我干涉現象(self-interference)，亦即注入共振腔體所有頻率的光都可以離開腔體，與共振腔體的長度無關，可提升測量振盪衰減時間的穩定性。而且利用脈衝式雷射為光源可以不用去觀測能量是否達到離開腔體的臨界值(threshold value)，或者在觀察到衰減訊號後關掉雷射，大為簡化了測量訊號的架設。

如果反射鏡的反射率很高時，當光強度衰減至原來強度的 $1/e$ 時，光吸收的路徑長可達數十公里，因此共振腔振盪衰減光譜法靈敏度很高，可以利用此技術來偵測濃度很低的自由基光譜，或者分子微弱吸收譜線，也可用來測量分子間的反應速率[3]，或者研究液相[4]、薄膜[5]、以及表面[6]的分子光譜。

2.2 共振腔振盪衰減光譜法的原理

2.2.1 光子彈模型 (photon bullet model)

利用光子彈模型可以簡單說明共振腔振盪衰減光譜法的原理，如圖 2-1 所示。將脈衝雷射光視為粒子，當脈衝雷射光注入到由兩面高反射率鏡子($R > 99.99\%$)所組成的共振腔內，並在腔體內作來回反射時，每次只有一小部分的光子可以穿過鏡子，抵達偵測器。隨著時間變化，偵測器可偵測到一連串的光子，而光子間隔的時間為

$$t_r = \frac{2L}{c} \quad , \quad (2-1)$$

其中 L 為腔體長度， c 為光速。如果腔體長度為 65 公分，則 $t_r = 4.3\text{ns}$ 。偵測器所得到的訊號為入射光強度隨時間變化，強度的衰減可利用微分方程式表示成

$$dI/dt = -(1 - R + \alpha L')Ic/L \quad , \quad (2-2)$$

其中 L' 為物質的吸收長度。式(2-2)亦可表示成

$$I = I_0 e^{-ct(1-R+\alpha L')/L} \quad , \quad (2-3)$$

其中 I_0 表示入射光強度， I 為偵測器所測得的強度， t 是時間， R 為鏡片反射率， α 為腔內氣體吸收係數，單位為 cm^{-1} 。從偵測器所得到的訊號為入射光強度的衰減呈現單一指數衰減的情形，則當 $\alpha = 0$ ， I 衰減成 I_0 的 $1/e$ 時，吾人定義其振盪衰減時間(ringdown time)為

$$\tau_{empty} = \frac{L}{c(1-R)}, \quad (2-4)$$

其中 $1-R$ 代表在真空下每經過腔體一次，光強度的部分漏失比例 (fractional loss per pass)。例如， $R=0.9999$ ，則漏失比例為 100 ppm。當 $\alpha \neq 0$ 時，假設腔內物質吸收符合 Beer-Lambert law，其強度呈現單一指數衰減，振盪衰減時間為

$$\tau_{abs} = \frac{L}{c(1-R+\alpha L')}, \quad (2-5)$$

而光子在腔體裡平均來回反射次數 n ，可以表示成

$$n = \frac{\tau_{empty}}{t_r} = \frac{1}{2(1-R)}, \quad (2-6)$$

例如 1 公尺的腔體， $R=0.9999$ ， $n=5000$ ，平均光徑可以達到 10 公里。在波長 λ 下吸收的物質，可以由(2-4)及(2-5)式相減得到吸收係數為

$$\alpha = \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_{empty}} \right) \frac{1}{c}, \quad (2-7)$$

當得到物質吸收峰在特定波長之吸收度 $S^p = N\sigma_p L'$ ，可以結合(2-7)式表示成

$$S^p = N\sigma_p L' = \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_{empty}} \right) \frac{L}{c}, \quad (2-8)$$

其中 σ_p 為樣品的吸收截面積(cross section)， N 為單位體積的分子個數。假設 $\Delta\tau_{min} (= \tau_{empty} - \tau_{abs})$ 夠小，則最小可偵測到的吸收係數為

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{c\tau_{abs(\min)}} - \frac{1}{c\tau_{empty}} = \frac{\Delta\tau_{\min}}{c\tau_{abs(\min)}\tau_{empty}} = \frac{1}{c\tau_{empty}} \left(\frac{\Delta\tau}{\tau_{abs(\min)}} \right) \quad (2-9)$$

$$\cong \frac{\Delta\tau_{\min}}{\tau_{empty}^2} \frac{1}{c}, \quad (2-10)$$

由(2-9)可知，當物質吸收度大時， τ_{abs} 變小，會降低偵測的靈敏度。

如果是反射率高的鏡子， τ_{empty} 變大，可以增加偵測的靈敏度。由(2-10)

式可知，振盪衰減時間的準確度可以決定共振腔振盪衰減光譜法的靈

敏度，以本實驗系統而言， $R=99.99\%$ ， $L=90\text{cm}$ ， $\tau=30\mu\text{s}$ ，振盪衰

減時間測量的準確度大約在 $0.1-0.25\mu\text{s}$ 之間，因此估計本系統之最小

可偵測到的吸收係數為 $(0.6-1.5) \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$ 之間[7]，與世界上以脈衝式

雷射作為偵測光源的共振腔振盪衰減光譜法所能達到的最佳靈敏度

相當。



2.2.2 腔模 (cavity modes)

光子彈模型只是簡單的描述共振腔振盪衰減光譜法，無法完整地解釋其它複雜光學現象，如：多重(multi)腔模所產生模拍頻(mode beating)的現象，導致不能精確得到衰減時間，而降低偵測系統的靈敏度。或者因吸收物質譜線寬太窄以至於不能夠包含一個腔模，導致不易觀測到吸收的譜線。相同地，如果當雷射線寬比腔模頻率間距(spacing)窄，在掃瞄雷射波長時，有些波長沒包含到一個腔模，光線不會振盪

衰減出腔體被偵測到。在此小節吾人以另一種角度簡單說明腔模的原理。

根據光學原理，兩面曲率半徑為 r 的高反射率鏡子，相距 L ，若當 $0 < L < r$ 或 $r < L < 2r$ 時，所形成的共振腔為一穩定共振腔 (stable resonator)，而所形成的縱模(longitudinal mode)及橫模(transverse mode)可表示成

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[q + (m+n+1) \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{L}{[L(2r-L)]^{1/2}} \right) \right], \quad (2-11)$$

其中 q 為縱模模數， m, n 為橫模模數。當 $m = n = 0$ 時，所形成的模稱為 TEM₀₀ 模(transverse electromagnetic waves)。由(2-11)式可知其縱模間距，又稱自由光譜範圍(free spectral range)為

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L}, \quad (2-12)$$

橫模間距為

$$\frac{c}{\pi L} \tan^{-1} \left(\frac{L}{[L(2r-L)]^{1/2}} \right). \quad (2-13)$$

依據費布立—培若(Fabry-Perot)原理，因光波在腔體內來回反射時，光波本身會自我干涉，當共振腔體為共軛腔體時($L = r$)，此時的共振腔體就像是一個頻率的選擇器，只有頻率為 $\frac{c}{4L}$ 的整數倍的光才能離開腔體。但當 $L \neq r$ 且橫模間距與縱模間距的比值是無理數時，可將

共振腔體內的模結構視為一連續的結構 [8、9]，因此當雷射注入共振腔時所有頻率的光皆可離開腔體，並不會發生有某些頻率的光出不去的情形。

若注入共振腔體的雷射光是多重模，或者雷射光在腔體內包含多種腔模，例如腔體長度 65 公分，鏡子曲率半徑 6 公尺，則縱模間距為 230 MHz，橫模間距為 35 MHz，如果染料雷射的線寬為 0.2 cm^{-1} (6 GHz)，則一個脈衝雷射會包含約 26 個腔模。當上述情況發生時，因為光在共振腔體內來回反射時，不同的模所行經的光徑不同，故離開腔體的週期亦不同，造成強度呈現多重指數衰減的情形，會使得雜訊增加。若偵測器反應時間夠快，則可偵測到模拍頻的現象。然而模拍頻的頻率是很快的，一般都在數十至數百個 MHz [10]。目前實驗系統所使用的腔體長度為 65 cm 或 90 cm，鏡子的反射率為 99.99%，測量到腔體振盪衰減時間約 20~30 μs ，因此利用單一指數函數去適解此振盪衰減曲線可以平均掉模拍頻的效應。但在某些光區因鏡子的反射率不好，例如 $R=99.9\%$ ，且腔體長度很短 $L=10 \text{ cm}$ ，振盪衰減時間變短至奈秒(nanosecond, 10^{-9} s)等級，則就不可忽略模拍頻的現象，此時便不易得到正確的振盪衰減時間。

2.2.3 雷射頻寬效應 (laser bandwidth effect)

吸收物質線寬需要大於雷射線寬，使每個雷射頻率的光被物質吸收，才能符合 Beer-Lambert law 的條件。1994 年 Zalicki 及 Zare [11] 認為若雷射的線寬大於吸收物質的線寬，則光強度隨時間的衰減情形就不適合以 Beer-Lambert law 來描述。因為在雷射的線寬範圍內，有些頻率的光會被物質吸收，有些雷射頻率則無法被物質所吸收，因此造成其強度衰減呈現非單一指數衰減(non-single exponential decay) 的情形，故若只是用單一指數函數去適解此物質吸收振盪衰減曲線 (ringdown curve)，隨著選取適解衰減曲線的時間變長，會得到較小的吸收係數，因為前面時間部份，會因物質吸收有較快的衰減，得到較大且正確的吸收係數，後面時間部份，越接近無吸收的衰減時間。他們亦利用光學理論去估計若只是去適解振盪衰減曲線的前面時間部分，其所得到的吸收係數的誤差應會小於 10%。1996 年，Hodges 等人[12]利用兩種不同線寬的雷射，去測量 O_2 的 $b^1\Delta_g^+ - X^3\Sigma_g^-$ 躍遷之 $R(9)$ 吸收峰，雷射線寬越窄所得到的衰減曲線會越趨近單一指數的衰減，不會因為選取適解的時間，強度有太大的變化。在 1999 年，Newman 等人[13]利用霍式轉換紅外光譜儀(Fourier-transformed infrared spectrometer)及共振腔振盪衰減光譜法測量 O_2 的 $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-(0,0)$ 吸收譜帶，用來證明 Zalicki 及 Zare [11] 的理論。此共振腔振盪衰減法的實驗條件為雷射線寬為 0.25 cm^{-1} ， O_2 的都卜勒

線寬(Doppler linewidth)為 0.098 cm^{-1} ，若去適解振盪衰減曲線前面的時間($0-0.5 \mu\text{s}$)，則共振腔振盪衰減光譜法所得之 $\text{O}_2 \text{ } a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^- (0,0)$ 吸收譜帶的整體譜帶強度(integrated band strength)與用霍式轉換紅外光譜儀(其解析度為 0.0015 cm^{-1})所得之整體譜帶強度只有相差 2% 左右。

2.2.4 模匹配 (mode matching)

利用近軸近似理論(paraxial approximation) [14]，假設雷射光束為高斯光束(Gaussian beam)，在腔體中心，光束腰(waist)大小為 w_0 ，則在離腔體中心距離 z 的光束其大小 $w(z)$ ，可表示成

$$w(z) = w_0 \left(1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2-14)$$

而共聚焦系數(confocal parameter)，

$$b = \sqrt{d(2R-d)} = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (2-15)$$

其中 d 為鏡子距離腔體中心的距離， R 為鏡子的曲率半徑。例如雷射波長為 $1.2 \mu\text{m}$ ，共振腔體長 65 cm ，鏡子曲率半徑為 6 m ，則 $b=1.94 \text{ m}$ ， $w_0=1.22 \text{ mm}$ ， $w(32.5 \text{ cm})=1.29 \text{ mm}$ 。

為了避免模拍頻的現象，模匹配是必要的。利用一望遠鏡組以及針孔(iris)使雷射光模變成 TEM_{00} 模，聚焦至共振腔體中心，雷射聚焦大

小和利用公式(2-14)所算出至腔體中央和至兩面鏡子時光束大小一致，此為模匹配。

2.2.5 受激拉曼散射 (stimulated Raman scattering, SRS)

運用受激拉曼散射的原理是一種改變雷射光頻率有效率的方法，而且架設簡易。簡單的來說，就是利用高能量的雷射光，經由聚焦後，在受激物質的焦點附近產生頻移，此頻移大小取決於受激物質的振動能階，如果改變填充的受激物質，則可以改變頻移的大小。利用受激拉曼散射的方式，吾人可以很容易地利用染料雷射的可見光束產生近紅外或者可見雷射光。通常利用 single-pass 的方式產生的第一史拖克 (1st Stokes) 雷射頻率，其轉換效率約為 5-15% [15]，而第二、第三…史拖克雷射頻率的轉換效率呈指數遞減。也可以使用 multipass 的方式產生第一和第二史托克雷射，效率分別提升到 27% 和 12.5% [16、17]，也減低產生頻移門檻(threshold)，可使用較低的入射能量和較小的受激物質壓力。以下簡單介紹受激拉曼散射的原理。

受激拉曼散射為一四波混頻(four-wave mixing)的過程，與受激物質的第三階極化率(susceptibility) $\chi^{(3)}$ 有關。其激發過程如圖 2-2 所示。一般說來， $\chi^{(3)}$ 為一複數的四階張量(tensor)，與頻率 w_L 、 w_s 及 w_A 有關。 w_L 、 w_s 及 w_A 分別表示激發雷射頻率、史拖克頻率以及反史拖克

(anti-Stokes)頻率。物質的增益因子(gain factor)可表示成 [18]

$$g = \frac{192\pi^2 w_s}{c^2 n^2} \chi^{(i)}(-\omega_s, \omega_L, -\omega_L, \omega_s), \quad (2-16)$$

其中 c 為光速， n 是物質在史拖克頻率下的折射率， $\chi^{(i)}$ 是 $\chi^{(3)}$ 的虛數部分。對頻率為 w_0 ，阻尼常數為 Γ ，具有拉曼活性(active)的振動躍遷來說，(2-16)式就變成

$$g = \frac{16\pi^2 c^2 N \Delta}{\hbar w_s^3 n^2 \Gamma} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \frac{\Gamma^2 / 4}{[w_0 - (w_L - w_s)]^2 + \Gamma^2 / 4}, \quad (2-17)$$

其中 N 是單位體積內的分子數， Δ 為振動基態與激發態佈居數

(population)之差， $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ 是散射截面積。值得注意的是 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ 與 $w_L w_s^3$ 成

正比，當激發頻率越小，散射截面積越小，則 g 值也越小。而 g 值也

與 $\frac{N}{\Gamma}$ 成正比，但是當壓力增至某個值時會因壓力增寬效應(pressure

broadening)的影響， g 值的變化就與壓力無關。以氫氣來說，當壓力

上升至超過 20 大氣壓時 [19]，此時其 g 值的變化與壓力無關。

若以強度為 I_L 的雷射作為激發光源，則受激拉曼散射的強度可表示成

$$I_a = I_e \exp(g I_L l), \quad (2-18)$$

I_e 和 I_a 分別表示為初始及放大(amplified)史拖克強度， l 為增益物質的

長度。由(2-18)式可知，當 $I_L l > g^{-1}$ 時，自發性拉曼散射(spontaneous

Raman scattering)開始轉變成受激拉曼散射， I_a 會隨著 I_L 或 l 的增加急遽地增加強度。若將激發雷射聚焦至增益物質，則在焦點附近因激發雷射的光通量高，可提升史拖克雷射的強度。而此時增益因子可表示成[20]

$$g = \frac{4f\alpha P}{\lambda_L} \tan^{-1}\left(\frac{2l}{b}\right)$$

$$= \frac{2f\alpha P}{\lambda_L} \quad (\text{for } b \ll 2l)。$$
(2-19)

$f = \frac{\lambda_s}{(\lambda_s + \lambda_L)}$ 是模充填參數(mode filling parameter)， α 為(2-16)式的增益因子， b 為共聚焦參數， P 是入射雷射功率(W)。由(2-19)式可知史拖克雷射的強度與增益物質的長度無關，只和物質濃度、入射雷射波長以及雷射功率有關，亦可看出受激拉曼散射大都在焦點附近產生。

2.3 CRDS 的優點

利用吸收技術來偵測氣態的原子或分子光譜一直是一種很簡單且實用的方法。吾人首先比較光源的部份。傳統的吸收技術主要是直接偵測光被物質吸收後所造成的差異，然而傳統的光源強度較弱，如：汞燈、氬燈光源等，造成光強度的差異變化很小，那麼很難去區別是因物質吸收而造成光強度上的差異，還是周邊儀器的雜訊(如暗電

流)，造成光強度上的變化。

CRDS 是以雷射做為光源的吸收技術，由於雷射光源之強度比上述的傳統光源強度要高上好幾個級數，可以彌補傳統光源之強度微弱的缺點，故可大大提升訊雜比(signal to noise ratio)。此外，雷射光源具有高同調性(coherence)和高直準性，當吸收光徑增長時，雷射光的發散程度比傳統光源小，故靈敏度高；再者，雷射光源的解析度通常要比傳統光源還好，在掃瞄雷射頻率不但可以直接得到分子光譜，其頻率的準確度也比利用傳統光源的方法還高。

相較於其它雷射吸收技術比較，如頻率調變光譜法(frequency modulation spectroscopy)等，CRDS 技術的優點如下：

(1) 直接得到物質之絕對濃度

由式 2-8 可知，利用 CRDS 技術得到物質之差異光譜(扣除背景值)的吸收強度，在已知吸收截面積之下，可以直接得到物質之絕對濃度。不需要另外測量已知的標準物，間接得到物質之絕對濃度。

(2) 不受雷射光源強度波動的影響

CRDS 技術是偵測光在共振腔體內光強度的衰減速率，而不是偵測光強度的差異，故外在的雷射波動並不會影響在共振腔體內物質吸收的情形。

(3) 靈敏度高

因為光在腔體中來回地反射，其吸收光徑很長，在衰減時間內(當光強度衰減至原來強度的 $1/e$ 所需時間)可達到數十公里，所以使用的 CRDS 的靈敏度很高。



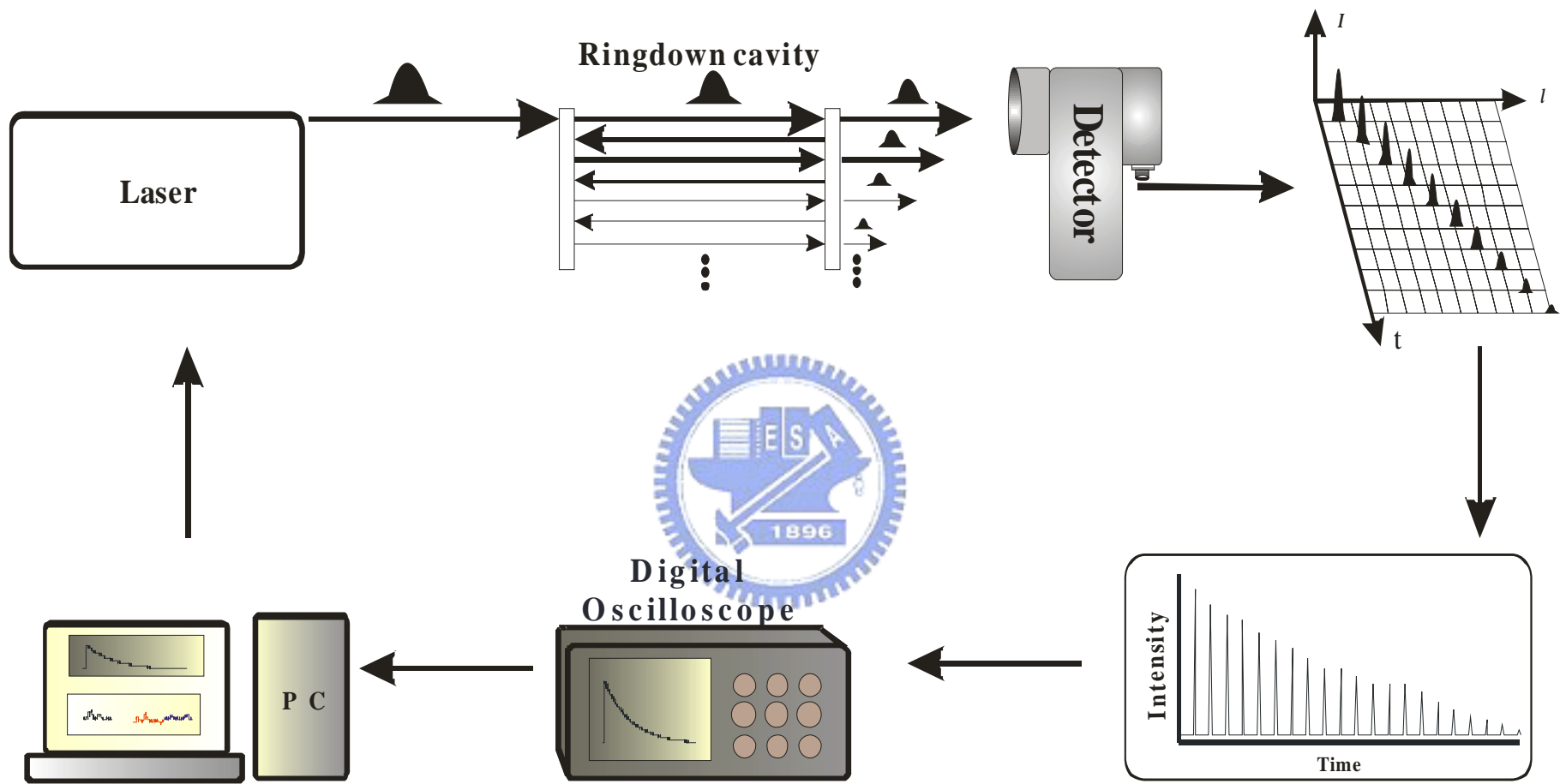


圖 2-1 以光子彈模型圖說明共振腔體衰減法之示意圖。

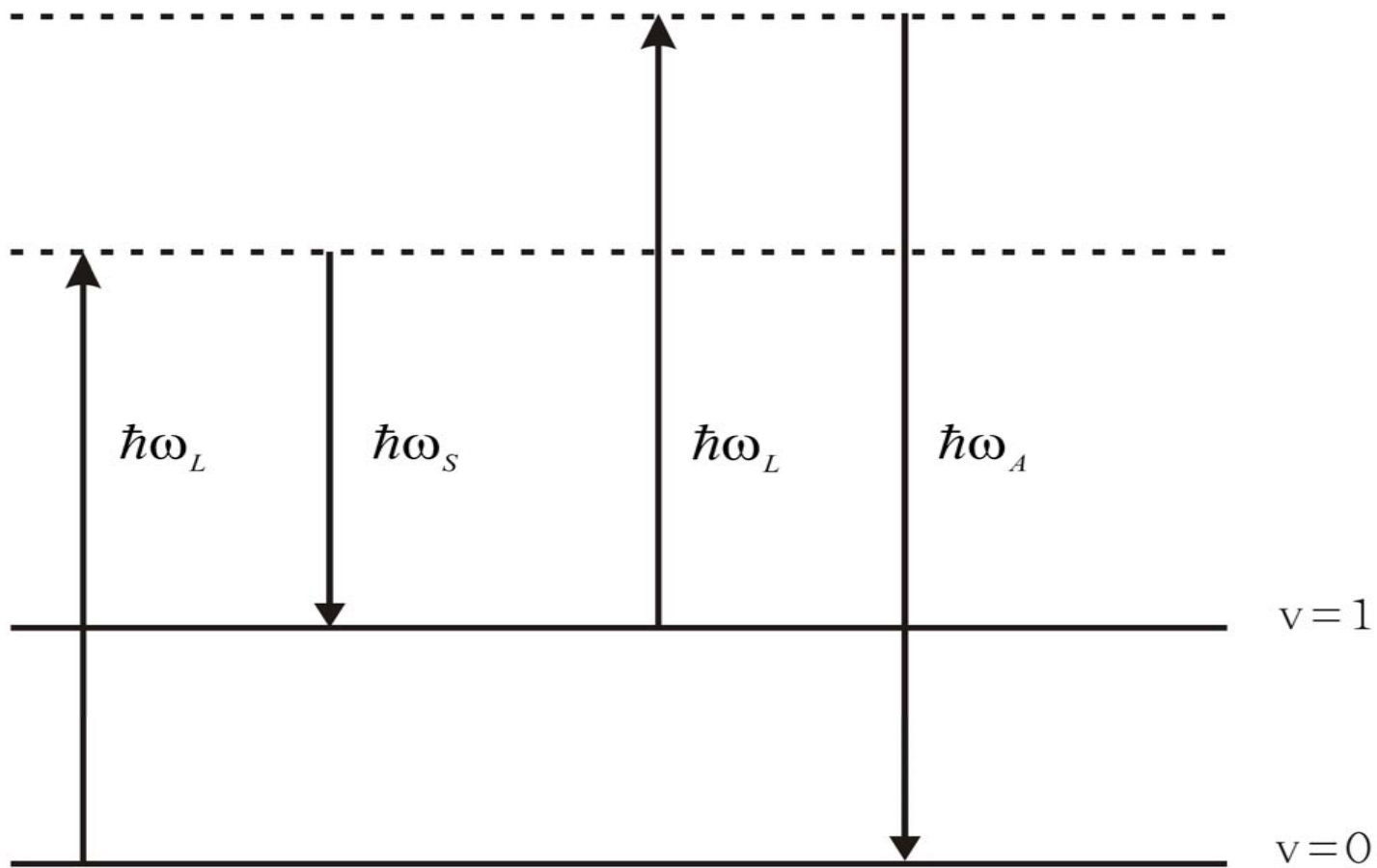


圖 2-2 拉曼散射示意圖，虛線表示虛態(virtual state)，實線表示分子之振動態。其中 ω_L 、 ω_S 及 ω_A 分別表示激發雷射頻率、史拖克頻率以及反史拖克(anti-Stokes)頻率。

參考文獻

- [1] J. M. Herbelin, J. A. Mckay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, and D. J. Benard, *Appl. Opt.* **23**, 1238 (1984).
- [2] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988).
- [3] T. Yu and M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4371 (1993).
- [4] A. J. Hallock, E. S. F. Berman, and R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1158 (2003).
- [5] R. Engeln, G. V. Helden, A. J. A. V. Roij, and G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **110**, 2732 (1999).
- [6] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens, and R. E. Huie, *Chem. Phys. Lett.* **280**, 104 (1997).
- [7] C. Y. Chung, J. F. Ogilvie, and Y.- P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7854 (2005).
- [8] G. Meijer, G. H. Boogaarts, R. T. Jongma, D. H. Parker, and A. M. Wodtke, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 112 (1994).
- [9] J. Martin, B. A. Paldus, P. Zalicki, E. H. Wahl, T. G. Owano, J. S. Jr. Harris, C. H. Kruger, and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 63 (1996).
- [10] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, and R. Saykally, *J. Chem. Rev.* **97**, 25 (1997).
- [11] P. Zalicki, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **102**, 2708 (1995).
- [12] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee, *Appl. Opt.* **38**, 3951 (1999).
- [13] S. M. Newman, I. C. Lane, A. J. Orr-Ewing, D. A. Newnham, and J. Ballard, *J. Chem. Phys.* **110**, 10749 (1999).
- [14] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3th ed. (John Wiley, New York, 1975).

-
- [15] K. W. Aniolek, D. L. Miller, N. P. Gernansky, and K. G. Owens, *App. Spectr.* **51**, 820 (1997).
- [16] R. Sussmann, T. Weber, E. Riedle, and H. J. Neusser, *Opt. Comm.* **88**, 408 (1992).
- [17] W. Hartig, and W. Schmidt, *Appl. Phys.* **18**, 235 (1979).
- [18] M. Maier, *Appl. Phys.* **11**, 209 (1976).
- [19] J. B. Paul, Ph. D. Dissertation, University of California at Berkeley, 1998.
- [20] P. Rabinowitz, A. Stein, R. Brickman, and A. Kaldor, *Opt. Lett.* **3**, 147 (1978).



第三章 實驗系統與實驗步驟

3.1 實驗系統

實驗系統如圖 3-1 所示，主要由雷射光源、拉曼頻移器(Raman shifter)、濾光片組、模匹配鏡組以及偵測系統五部分所組成，以下分別說明之：

3.1.1 雷射光源

雷射光源是由脈衝式釹鋁石榴石雷射(Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet, Nd-YAG)及染料雷射(dye laser)所組成。

釹鋁石榴石雷射(model Pro-270, Spectra Physics)以 10 Hz 的頻率發出時間脈寬為 8-10 ns、波長 1064 nm 的近紅外光。此近紅外光可經由諧頻產生器(harmonic generator, model HG-4)內的一組可控溫穩頻裝置的 KDP 晶體(SHG)轉換成波長 532 nm 的諧頻光，再利用兩片 532 nm 的分色鏡(dichroic mirror)將 532 nm 的光分離出來。吾人利用此垂直偏極性之 532 nm 雷射光為染料雷射的激發光源。

本實驗使用的染料雷射有兩種，分別為 PDL-3 (Spectra Physics)和 XRES-D-1800 (Sirah)。初期實驗主要利用 PDL-3 當作可調頻染料雷射，以下為其工作原理。

圖 3-2(A)為 PDL-3 之光學元件架構，當 532 nm 雷射光進入染料雷

射內，會經由第一片分光片(B_1)將雷射光分成兩束，其中一束反射光會經由柱狀聚焦鏡(C_1)聚焦後激發共振腔內染料槽(DC_1)的染料產生染料雷射光；另一束穿透光經過由兩個稜鏡(P_1 和 P_2)所組成的時間延遲稜鏡組後，經由第二片分光片(B_2)將 532 nm 的雷射光分成兩束，其中一束反射光經柱狀聚焦鏡(C_2)聚焦後，激發前級放大染料槽(DC_2)的染料產生雷射光，與由共振腔出來的染料雷射重合；另一束穿透光先經 90° 稜鏡(P_3)以及柱狀透鏡(C_3)聚焦，再經由柱面反射鏡(M_1)將 532 nm 的雷射光橫向展開並以 90° 的角度射入放大染料槽(DC_3)，並在此槽內和經前級放大的染料雷射光重合以增大雷射光的增益。




圖 3-2(B)為 XRES-D-1800 之光學元件架構，工作原理與 PDL-3 相似，不同之處在於共振腔內的設計：XRES-D-1800 之擴展光束稜鏡組(PE_2)和光柵為水平擺設；PDL-3 之擴展光束稜鏡組(PE_1)和光柵為垂直擺設。當 532 nm 之垂直偏極性雷射光激發共振腔內染料槽的染料(DC_4)，產生之染料雷射光經由擴展光束稜鏡組(PE_2)和光柵後，從共振腔出來之染料雷射大部份為水平偏極性。利用布魯士板使水平偏極性之染料雷射通過，經過特殊之 180° 稜鏡組改變染料雷射光成為垂直偏極性和光行徑之方向，使染料雷射光再次入射回染料槽(DC_4)，與另一道以 532 nm 之垂直偏極性雷射光激發染料槽(DC_4)的染料雷射重合。此設計使產生染料雷射光束的效率大大提升。

XRES-D-1800 可利用兩個光柵(G_2 和 G_3 , 1800 g mm^{-1})來選擇輸出的波長，雷射線寬在波長 625nm 下約為 0.06 cm^{-1} ，而 PDL-3 使用單一光柵(G_1 , 600 g mm^{-1})，雷射線寬約為 0.13 cm^{-1} 。輸出皆為水平偏極性之染料雷射光，可調變雷射光的範圍為 $400\sim 900 \text{ nm}$ 。吾人比較染料雷射光之轉換效率，將量測到染料雷射光的強度對波長作圖，如圖 3-3 所示，XRES-D-1800 之轉換效率比 PDL-3 高約 3% 左右。其中使用的染料為 LDS-821 (Exciton, Inc.)，波長範圍 $790\text{ -}855 \text{ nm}$ ，入射雷射光能量為 300 mJ ，

另外，本實驗中以氟化氬準分子雷射(ArF excimer laser, Lambda Physik, model LPX 120i)作為光解光源，雷射共振腔輸出波長為 193 nm ，最大輸出能量為 $160 \text{ mJ pulse}^{-1}$ ，雷射出口處之雷射光大小約 $2.4\times 1.1 \text{ cm}^2$ 。

3.1.2 拉曼頻移器

染料雷射光通過焦距為 12 英吋的圓形聚焦鏡後，聚焦在拉曼頻移器的中央以產生史拖克雷射光。拉曼頻移器長度為 50 公分，腔體兩端以兩片直徑為兩英吋、厚度為一英吋的 BK7 光窗封住，內部充入約 $300\text{ -}400 \text{ psi}$ 的氫氣。因為氫氣的振動頻率為 4155 cm^{-1} ，是所有物質中振動頻率最大的，所以可以利用染料雷射輸出的可見光束，經過

拉曼頻移器產生近紅外光雷射。例如輸出波長為 800 nm 的染料雷射光，經過頻移後產生的第一史托克雷射光波長為 1198 nm，而第二史托克雷射光波長為 2386 nm。本實驗以單次通過頻移器的方式，產生第一史托克頻移雷射光的轉換效率約 13%，而第二史托克頻移雷射光的轉換效率約 2%。

3.1.3 濾光片組

雷射光經過拉曼頻移器後，會產生第一、第二等多階之史托克頻移雷射光，本實驗利用多片濾光片做波長的篩選，將 $11494 - 12787 \text{ cm}^{-1}$ 之染料雷射光頻移後，使波長 $7300 - 8650 \text{ cm}^{-1}$ 通過。吾人所使用的濾光片，由 OMEGA 出品的為 1200WB200 ($8900 - 7600 \text{ cm}^{-1}$)、1420WB250 ($7820 - 7020 \text{ cm}^{-1}$)；由 SPECTROGON 出品的為 SP-2000 nm ($9600 - 4990 \text{ cm}^{-1}$)、SP-1420 nm ($13600 - 7090 \text{ cm}^{-1}$)、SP-1310 nm ($10864 - 7600 \text{ cm}^{-1}$) 和 LP-1200 nm ($8400 - 2100 \text{ cm}^{-1}$)。

3.1.4 模匹配鏡組

利用一組凸透鏡組及針孔將史托克頻移雷射光變成接近 TEM_{00} 模，且調成幾乎是平行光，進入振盪衰減腔體。

3.1.5 偵測系統

史拖克雷射經過濾光片組，進入已抽真空的振盪衰減腔體後，訊號由 Indium-Antimonide(InSb, Kolmar Technologies)或者 Mercury-Cadmium-Telluride(MCT, Kolmar Technologies)偵測器偵測。

3.2 實驗步驟

3.2.1 振盪衰減腔體的對正步驟

利用氦氖雷射(Uniphase, model 1107P-0622)來作振盪腔體的對正，如圖 3-1 所示。其步驟如下：

- (1) 首先先將振盪衰減腔體(不包含振盪衰減鏡座)固定在光學桌上，儘量與光學桌平行。
- (2) 在共振腔體的兩端放入兩個壓克力材質的小孔，往復調整 M_1 及 M_2 反射鏡使氦氖雷射通過此兩小孔以決定振盪衰減腔體的中心位置。接下來將兩個振盪衰減鏡座固定於振盪衰減腔體上，調整兩個振盪衰減鏡座的角度使氦氖雷射亦通過振盪衰減鏡座的中心。
- (3) 放入 P_1 及 P_2 可調式光圈(iris)，使氦氖雷射通過其中心。其目的在於利用 P_1 及 P_2 以標定出通過腔體中心之光軸。
- (4) 利用 M_3 及 M_4 反射鏡將氦氖雷射導至 M_6 、 M_5 反射鏡處，並與拉曼頻移雷射光束大致重合。
- (5) 放入 P_3 及 P_4 可調光圈，使氦氖雷射通過其中心。

- (6) 放入 L_2 凸透鏡(焦距 2 英吋)使得氦氖雷射依然通過 L_2 和 P_4 之中心，不改變光徑，接著放入 L_3 凸透鏡 (焦距 3 英吋) 使得氦氖雷射通過 L_3 和 P_4 之中心。 L_2 及 L_3 的距離可依據(2-14)式所計算出來之光束腰來決定。
- (7) 放入濾光片 F_1 、 F_2 、 F_3 、及 F_4 在光徑上，往復調整 M_5 及 M_6 使拉曼頻移雷射光可以通過 P_3 及 P_4 。此時在氦氖雷射處應可以看到 dye laser 的光點。
- (8) 將靠近 P_2 端的振盪衰減鏡片裝上，調整振盪衰減鏡座的角度，使得氦氖雷射經由此鏡子之光點通過 P_1 且可在氦氖雷射出口處看到反射點。
- (9) 將靠近 P_1 端的另一振盪衰減鏡片裝上，調整振盪衰減鏡座的角度，使得氦氖雷射的反射點通過 P_1 且可在氦氖雷射出口處看到反射點。
- (10) 將振盪衰減腔體抽真空，並將偵測器所觀測到的訊號接至示波器上，微調振盪衰減鏡座的角度及 M_3 、 M_4 、 L_2 、 L_3 以得到最佳之振盪衰減訊號。

3.2.2 訊號擷取之步驟

由偵測器所偵測到的訊號先接到數位儲存示波器(Tektronix TDS220，解析度 8 bit，取樣速度 1GHz)上作初步的觀測，粗略移動

偵測器位置得到訊號。然後藉由調整 xyz 軸精密平移台，微調偵測器的位置和微調振盪衰減鏡片的的角度得到最強的振盪衰減訊號，將此訊號接至在電腦主機板上的 GaGe 取樣板(GaGe Applied, Model 14100，A/D 解析度 14 bit，單通道最大取樣速度 100 MHz)擷取振盪衰減波形，此時也可以微調振盪衰減鏡片的的角度得到鏡子最佳的漏失比例。當無法得到最佳的漏失比例(鏡子反射率為 $R=99.99\%$ 時，漏失比例應該為 100 ppm 左右)，經常發生的情形為鏡子表面不潔，需要重新擦拭，再重覆上述的步驟。一般觀察到的波形如圖 3-4 所示。

3.2.3 模匹配之步驟

如圖 3-5 所示，吾人使用一組 BK7 凸透鏡組(直徑 2 英吋，焦距分別為 3 英吋及 2 英吋) 及針孔將史拖克頻移雷射光變成接近 TEM_{00} 模後，聚焦至腔體中心(必要條件)。雷射光通過鏡組後之焦距 f 可由下式求得

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

其中 f_1 、 f_2 分別為凸透鏡之焦距， d 為兩凸透鏡的距離。接下來大約測量雷射光束之大小，需與利用公式(2-14)所算出至腔體中央和至兩面鏡子時光束大小一致。並且確定入射至腔體中央之雷射光束為高斯光束。完成後，此為模匹配。

3.2.4 周邊儀器時序控制與振盪衰減波形擷取

圖 3-6 所示，本實驗利用脈衝產生器(Stanford Research Systems, DG535)提供數個脈衝波觸發 Nd-YAG 雷射、準分子雷射及 GaGe 取樣板。其中 T_0 和 A(TTL 脈衝, 50Ω)輸出端分別觸發 Nd-YAG 雷射之 lamp 和 Q-switch，其中 $A=T_0+182\ \mu\text{s}$ 。B 輸出端觸發 GaGe 取樣板， $B=A$ 。當需要光解時，C 輸出端觸發 excimer 雷射， $C=T_0+180\ \mu\text{s}$ 。實際的儀器接線圖如圖 3-7 所示。

3.2.5 振盪衰減波形擷取與數據處理

振盪衰減波形擷取是以 Labview (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench)語言撰寫的程式，內部數據處理是以迴圈的方式進行，首先指定波長給染料雷射後，染料雷射會回傳實際波長給電腦，接下來以 Labview 擷取 GaGe 取樣板上的振盪衰減波形後，利用單一指數函數去適解所得到之振盪波形，得到振盪衰減時間(τ_{get})。代入 $Loss = \frac{L}{c \times \tau_{get}}$ (其中 L 為腔體長度，c 為光速)，得到漏失比例。迴圈之步數取決於掃描的波長範圍和每一步之距離，例如掃描之波長範圍 800~830 nm，每 0.5 nm 記錄一點，則需要 60 步完成。吾人使用波長校正器(model 4550, Burleigh)校正上述染料雷射輸出之波長。

3.3 實驗條件

3.3.1 偵測光源

本實驗中，吾人所使用的染料分別為 LDS867 和 1:1 的 LDS821 與 LDS765(Exciton, Inc.)染料混合物。前者適用光區為 832 -900 nm，在波長 850 nm 時，輸出能量約為 35 mJ pulse⁻¹；後者適用光區為 820 -770 nm，在波長 800 nm 時，輸出能量約為 30 mJ pulse⁻¹。利用焦距為 12 英吋的凸透鏡，將染料雷射光聚焦後導入內裝約 350 psi 氫氣的拉曼頻移器中。上述兩種染料雷射光經移頻後產生第一史托克的波長分別約為 1.314 μm 和 1.2 μm，能量均約為 3 mJ pulse⁻¹。



3.3.2 光解雷射

本實驗中，吾人使用氟化氫準分子雷射作為光解光源，光通量 (fluence) 約為 57 mJ cm⁻² (雷射能量為 150 mJ pulse⁻¹，雷射光面積為 2.4×1.1 cm²)。關於 C₆H₅OCH₃ 和 C₆H₅OC₂H₅ 在波長 193 nm 之吸收截面積 σ，目前並無相關文獻。吾人可以大約量測樣品之吸收截面積，根據 Beer-Lambert law，可表示成

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma Lc = \sigma L \times \frac{P}{RT}, \quad (3-2)$$

其中 I 為穿透後的光強度、 I_0 為穿透前的光強度、 L 為光束通過樣品的路徑長度(cm)、 c 為樣品的濃度(molecule cm⁻³)、 P 為氣體的壓力 (mTorr)、 T 為溫度(K)、 R 為氣體常數(1.036×10⁻¹⁶ mTorr cm³ molecule⁻¹)

K^{-1})。吾人調控樣品之壓力，以 193 nm 雷射光作為量測光源，利用雷射能量計(power meter)量測光束通過樣品的強度。以 $\ln(I_0/I)$ 對 P 作圖，求其斜率，再由斜率轉換成吸收截面積。本實驗樣品的吸收截面積如圖 3-8 所示： $C_6H_5OCH_3$ 約為 $2.86 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ， $C_6H_5OC_2H_5$ 約為 $9.07 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 。

3.3.3 樣品與反應條件

吾人以 193 nm 雷射光光解 $C_6H_5OCH_3$ (99%, Aldrich) 或 $C_6H_5OC_2H_5$ (98%, Aldrich) 產生 C_6H_5O 自由基。所使用的試劑皆未加以純化，在室溫下(298 K)， $C_6H_5OCH_3$ 和 $C_6H_5OC_2H_5$ 的蒸汽壓分別約為 3 torr 及 1.5 torr。當光解雷射抵達腔體中心 $2 \mu\text{s}$ 之後，偵測脈衝光源才抵達腔體以偵測此生成物。而各樣品在標準狀態(S.T.P., 273K, 1atm)下之流速分別為： $F_{C_6H_5OCH_3+N_2} \cong 2.9$ 或 $F_{C_6H_5OC_2H_5+N_2} \cong 3.5$ 、 $F_{N_2} \cong 48 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。 $C_6H_5OCH_3$ 和 N_2 的比例為 1:72，而 $C_6H_5OC_2H_5$ 和 N_2 的比例為 1:145，壓力總和控制在 220 Torr。

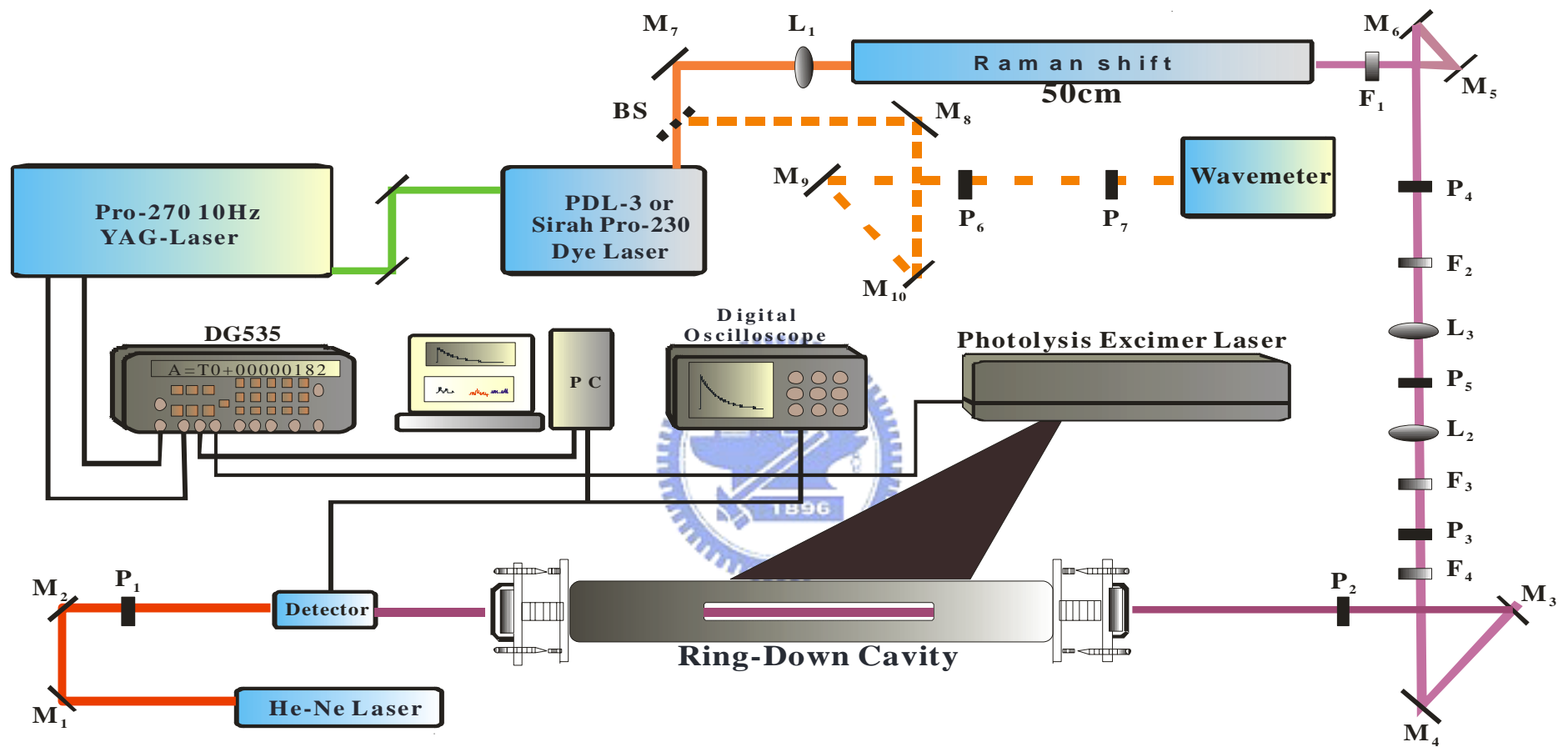


圖 3-1 實驗儀器裝置圖。其中 L1 焦距為 20 英吋，L2 焦距為 2 英吋，L3 焦距為 3 英吋，P₁~P₇ 代表可調式光圈(iris)，M₁~M₁₀ 表示反射鏡，B.S. 為分光片。

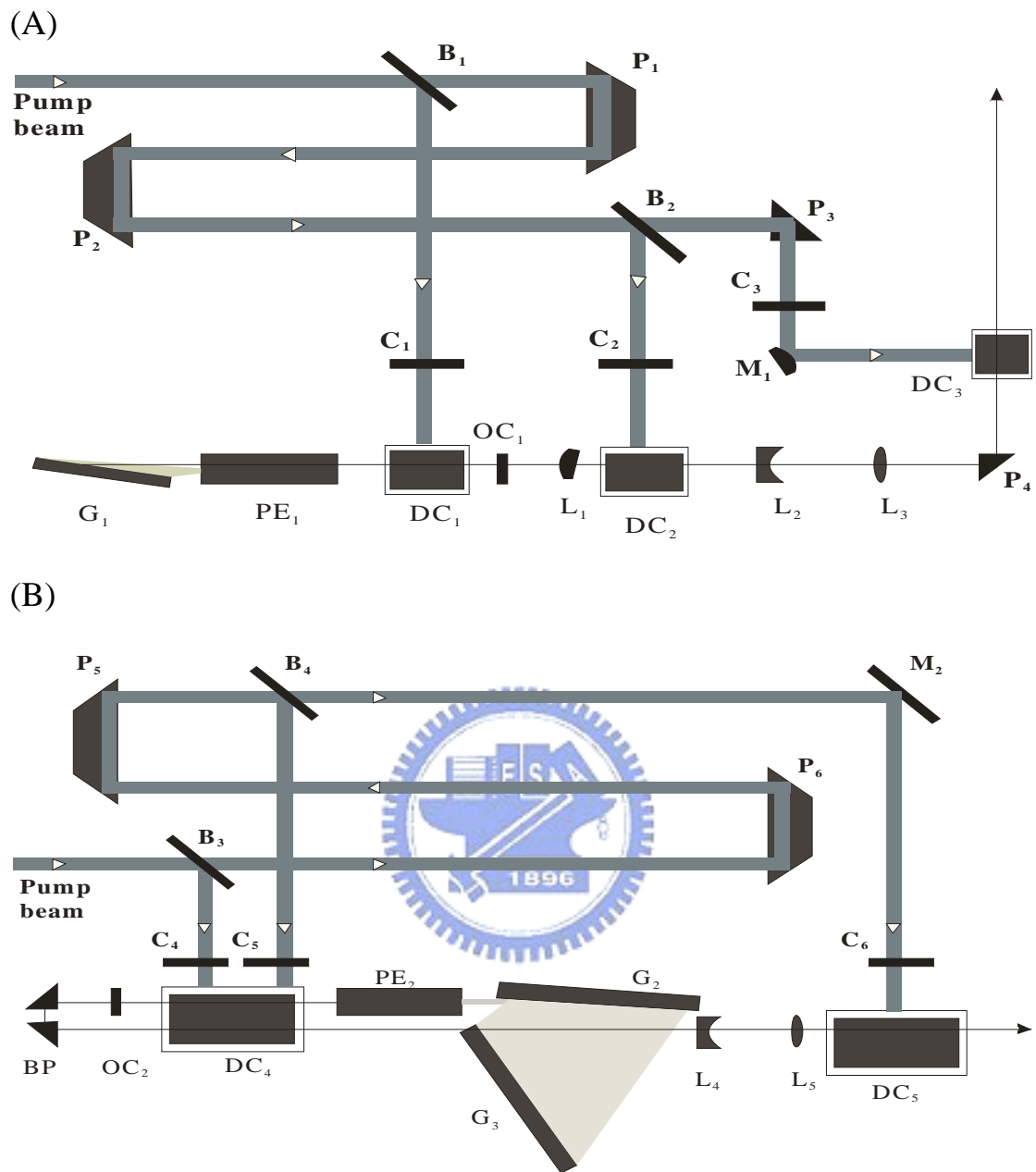


圖 3-2 (A) PDL-3 之光學元件架構。(B) XRES-D-1800 之光學元件架構。粗線和細線分別為入射雷射光和染料雷射光之光徑。其中 P₁~P₆ 為稜鏡，B₁~B₄ 為分光片，C₁~C₆ 為柱狀聚焦鏡，L₁~L₅ 為望遠鏡組，G₁~G₃ 為光柵，PE₁ 和 PE₂ 為擴展光束之稜鏡組，DC₁~DC₅ 為染料槽，OC₁ 和 OC₂ 為輸出耦合器，BP 為布魯士板和偏極化稜鏡組。

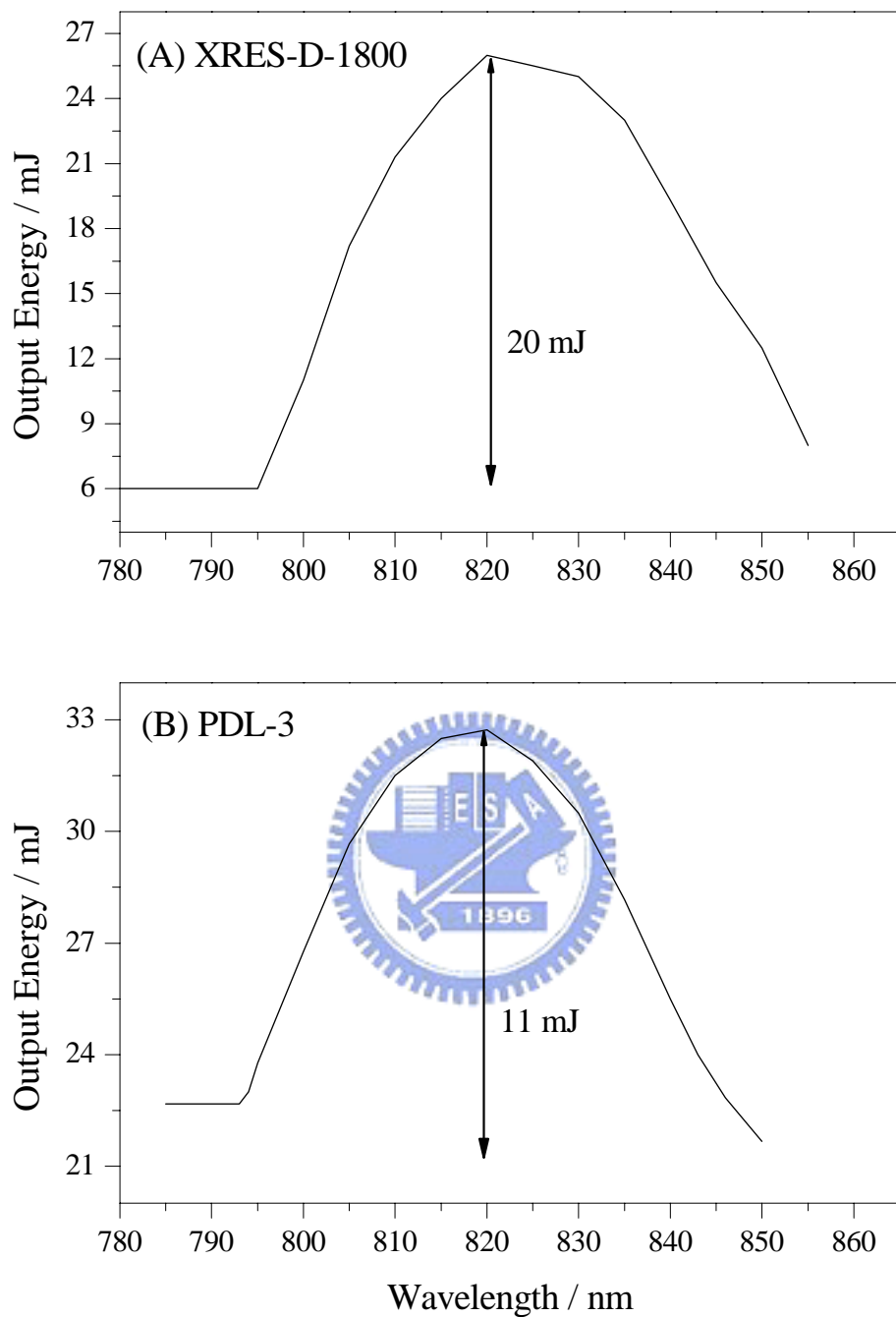


圖 3-3 比較(A) XRES-D-1800 和(B) PDL-3 輸出染料雷射之轉換效率，分別約為 7%和 4%。其中使用的染料為 LDS-821，波長 532 nm 之入射能量為 $300 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 。

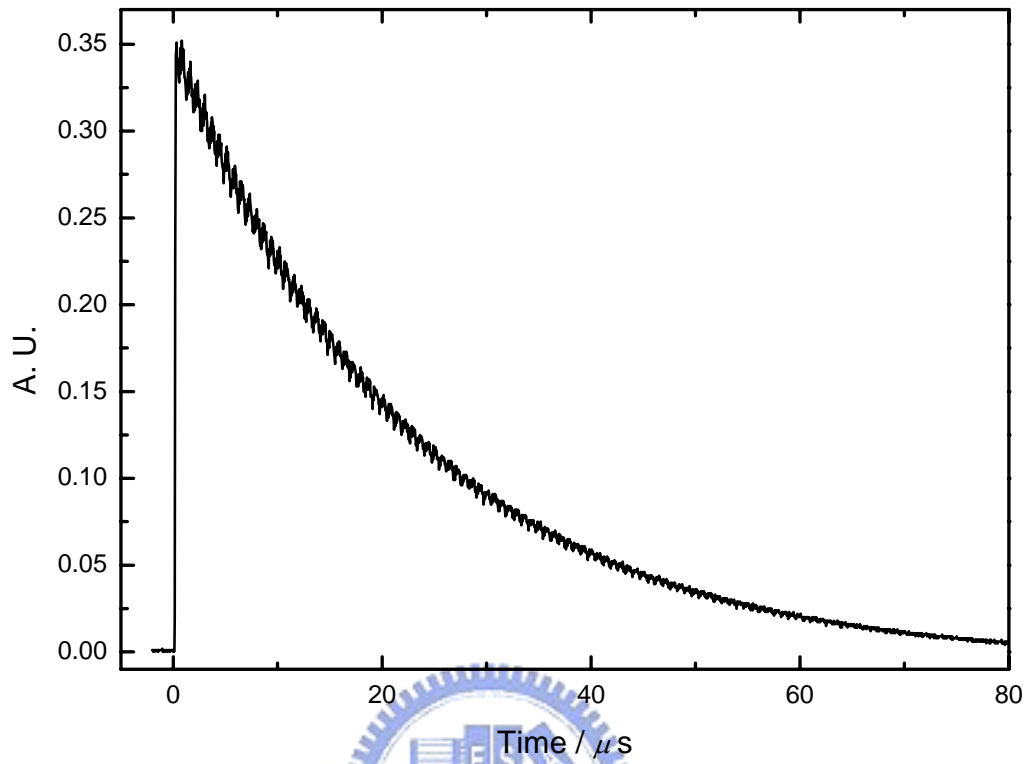


圖 3-4 振盪衰減波形。腔體長度 90 公分，鏡片反射率 99.99%。

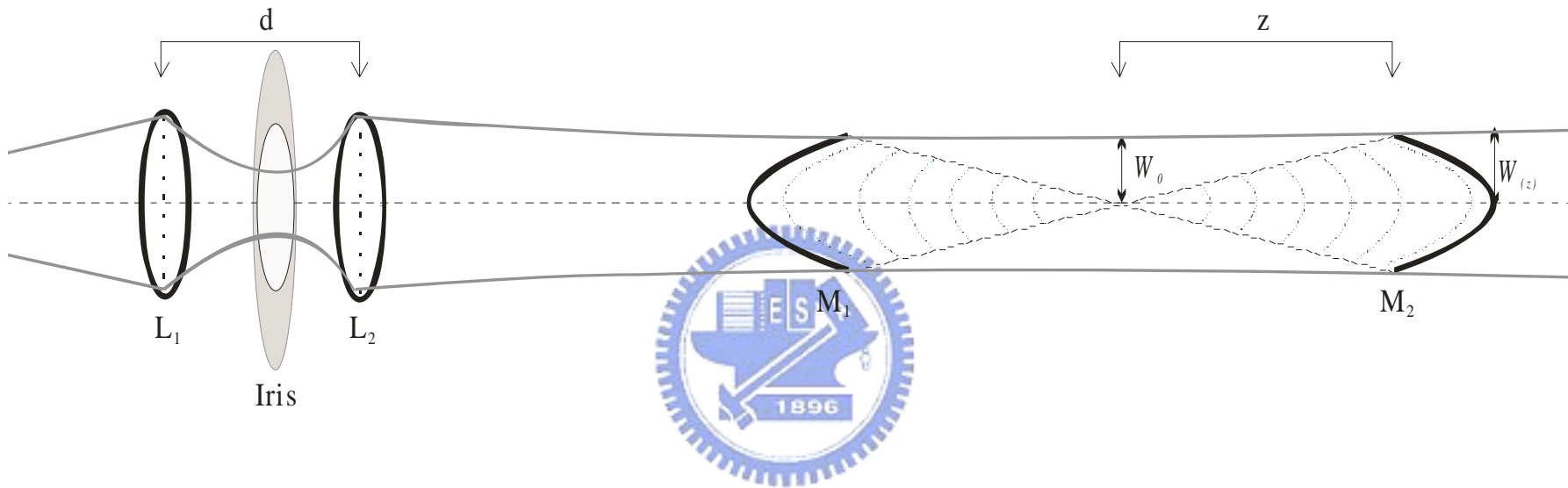
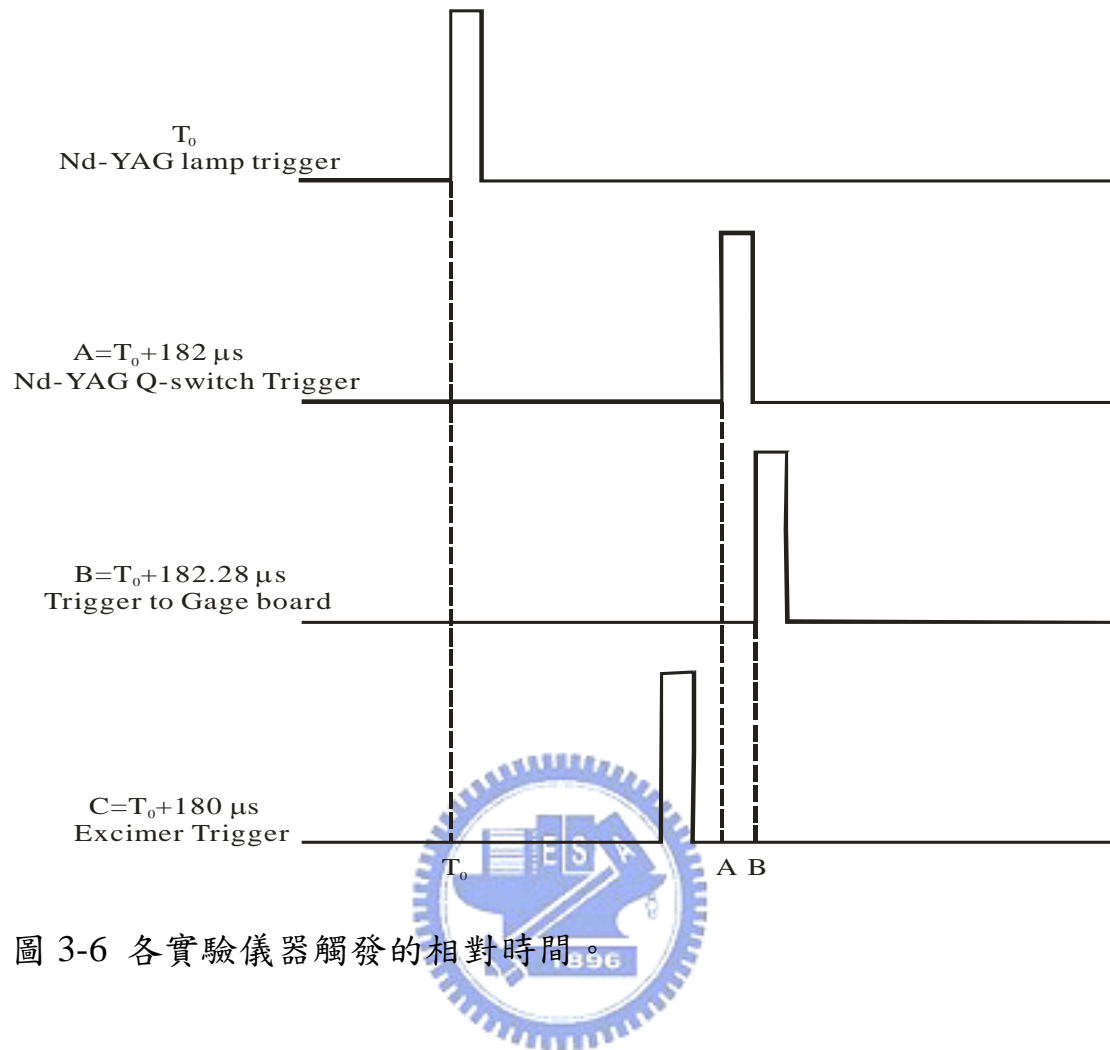


圖 3-5 模匹配之示意圖。其中 L_1 和 L_2 為凸透鏡， M_1 和 M_2 為高反射率鏡組， d 為鏡子的距離， W_0 和 $W_{(z)}$ 分別為光束腰和距離腔體中心 z 之光束大小。



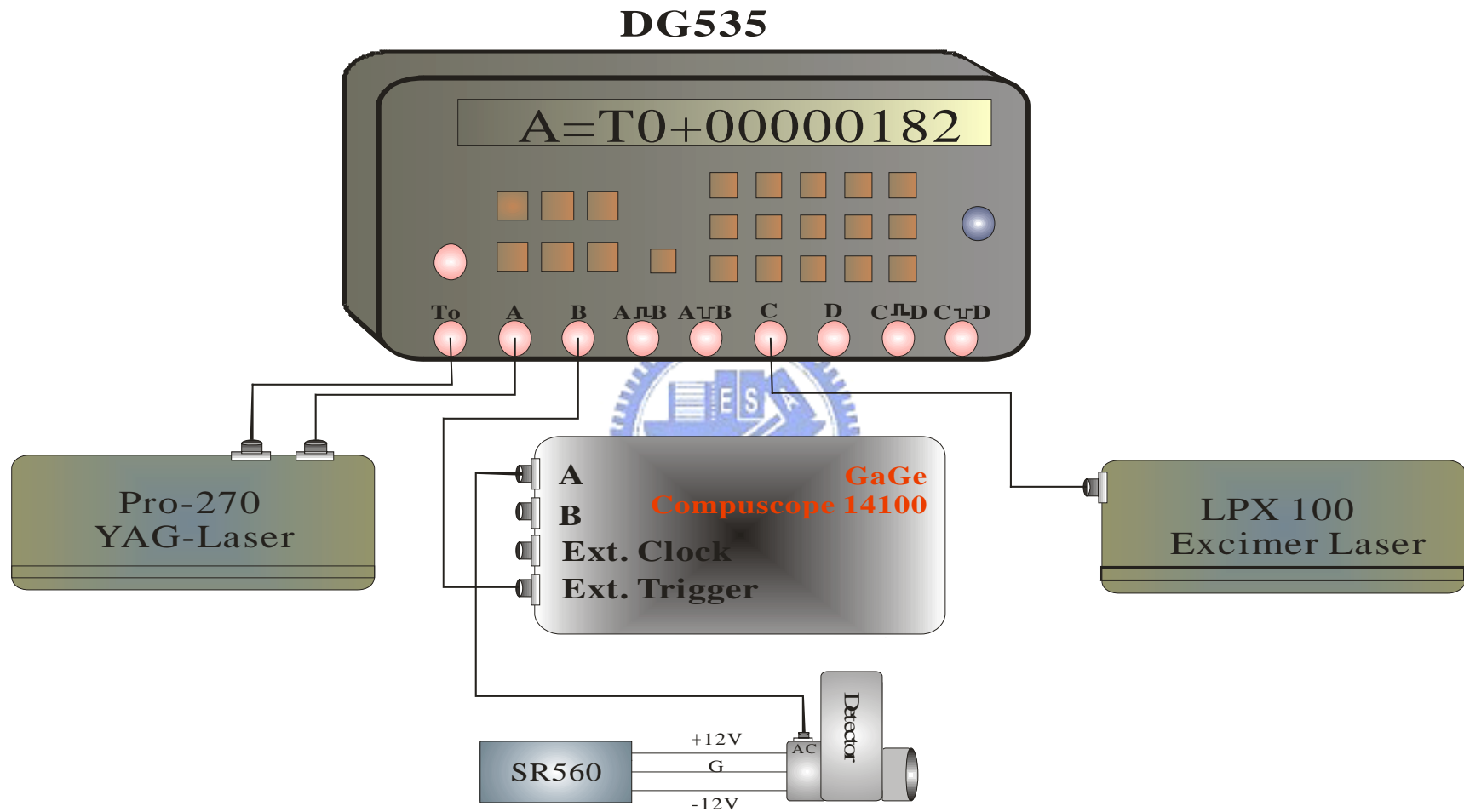


圖 3-7 共振腔振盪衰減(CRDS)實驗之周邊儀器線路連接圖。

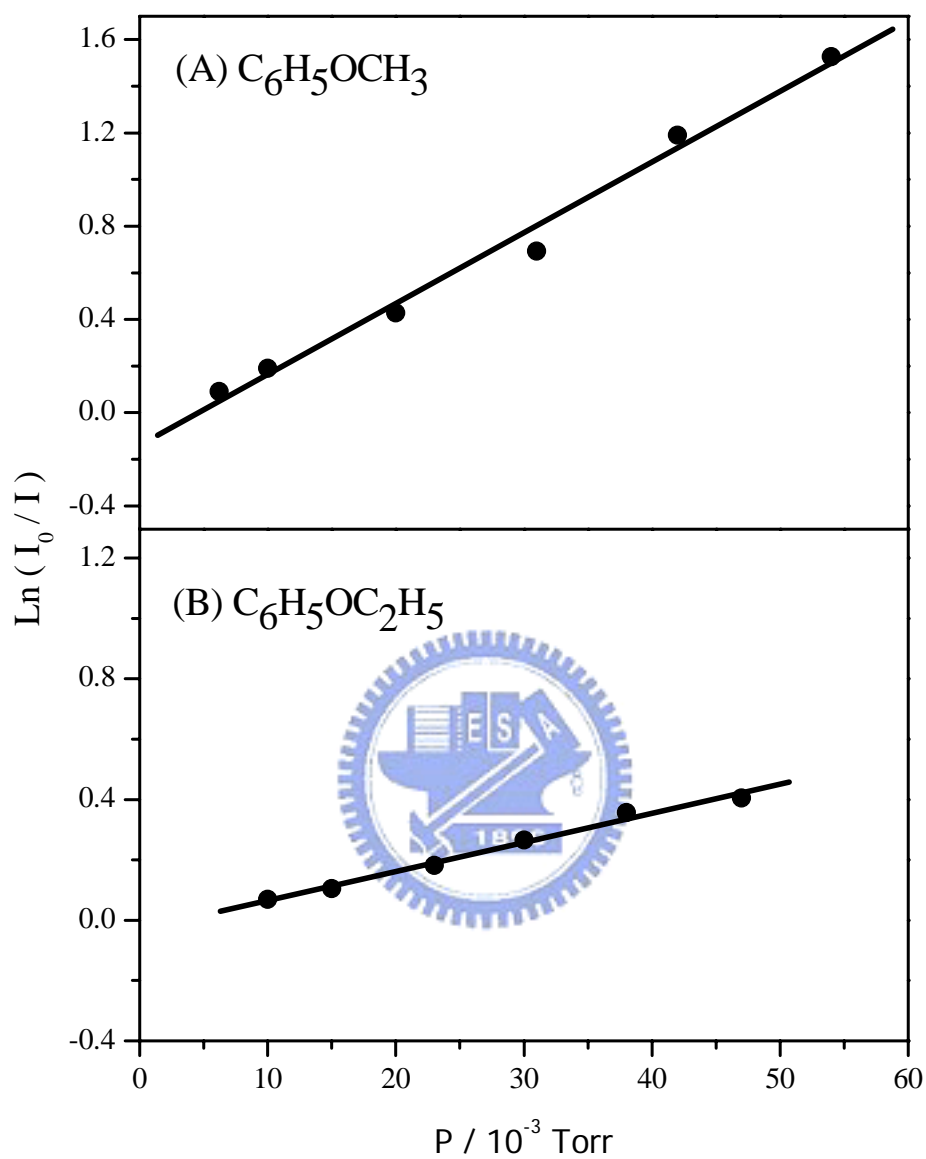



圖 3-8 以 193 nm 雷射光照射樣品之吸收截面積的量測。(A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ 之吸收截面積約為 $2.86 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 之吸收截面積約為 $9.07 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 。

第四章 結果與討論

本實驗利用 193 nm 雷射光光解 $C_6H_5OCH_3$ 或 $C_6H_5OC_2H_5$ 產生 C_6H_5O ，並利用共振腔體衰減光譜法研究 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 電子態對稱禁制躍遷。以下首先討論 C_6H_5O 之禁制躍遷選擇律，此對於其後光譜之分析極為重要。其次利用理論計算和 PGopher 之模擬軟體，做為指認 C_6H_5O 之電振譜帶的工具。

4.1 C_6H_5O 之電振躍遷

C_6H_5O 為平面分子，屬於 C_{2v} 對稱群組，吾人將此平面訂為 yz 平面，沿 $C-O$ 方向為 z 軸，如圖 4-1(A)所示。以下為 C_{2v} 之對稱特徵表 (character table)



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

依據 Born-Oppenheimer 近似，由於電子之運動速度很快，而原子核的運動速度很慢，當電子由初始態躍遷至終了態時，可將電子和原子核的運動分開處理，故可將分子之波函數表示成電子波函數和原子核的振動波函數之乘積。電振躍遷偶極矩可表示成

$$\begin{aligned}
R_{e'v'e''v''} &= \int \psi_{e'v'}^* \mu \psi_{e''v''} d\tau_{ev} = \int \psi_{e'}^* \psi_{v'}^* \mu \psi_{e''} \psi_{v''} d\tau_{ev} \\
&= \int \psi_{e'}^* \mu \psi_{e''} d\tau_e \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau_v = R_{e'e''} \int \psi_{v_1'}^* \psi_{v_1''} dQ_1 \int \psi_{v_2'}^* \psi_{v_2''} dQ_2 \cdots, \quad (4-1)
\end{aligned}$$

其中 $R_{e'v'e''v''}$ 為電振躍遷偶極矩， $R_{e'e''}$ 為電子躍遷偶極矩， ψ 為波函數， μ 為電子偶極矩，下標 e 和 v 分別表示電子態和振動態，' (prime) 的符號表示激發態，'' (double prime) 的符號表示基態， Q 為簡正振動模座標 (normal mode coordinate)。 $R_{e'e''}$ 之電子躍遷選擇律須考慮 $\psi_{e'}$ 、 μ 和 $\psi_{e''}$ 波函數之對稱性，其中 μ 之對稱性和位移 (x 、 y 和 z) 的對稱性相當，當三者之直積為全對稱，為可允許躍遷之條件。以 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 電子態躍遷為例， μ 之對稱性可為 A_1 、 B_1 和 B_2 ，由於 $B_2 \otimes A_1 \otimes B_1 = A_2$ 、 $B_2 \otimes B_1 \otimes B_1 = B_2$ 和 $B_2 \otimes B_2 \otimes B_1 = B_1$ 皆不為全對稱，故此為禁制躍遷；同理可知， $\tilde{B}^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 電子態躍遷為可允許之躍遷。對於可躍遷之電子態，全對稱振動模和非全對稱振動模的電振躍遷，其振動量子數的選擇律分別為 $\Delta v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 和 $\Delta v_i = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ，其強度由該振動模之 Franck-Condon 因子決定。但通常電子之運動會伴隨原子核之振動，此時不適用 Born-Oppenheimer 近似，原來為電子態之禁制躍遷可藉由電振作用 (vibronic interaction) 變為可允許之躍遷，此作用稱為 Herzberg-Teller 效應 [1]。在此情況下 (4-1) 可改寫成

$$R_{e'v'e''v''} = \int \psi_{vibronic'}^* \mu \psi_{vibronic''} d\tau, \quad (4-2)$$

其中 $\psi_{vibronic'}$ 和 $\psi_{vibronic''}$ 分別為電振基態和電振激發態之波函數。躍遷之選擇律必須考慮 $\psi_{vibronic''}$ 、 μ 和 $\psi_{vibronic'}$ 的對稱性。當三者之直積為全對稱時，為可允許之條件。禁制躍遷之譜帶強度取決於振動和電子態之波函數混合的程度。當混合程度不嚴重時，可用微擾理論來說明。將電子態波函數擴展成

$$\psi_{e'} = \psi_{e'}^0 + \sum c_k \psi_k^0 = \psi_{e'}^0 + \sum \psi_k^0 \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_{e'}^0 \rangle}{E_{e'}^0 - E_k^0}, \quad (4-3)$$

其中上標 0 表示為無電振作用力，k 為其它激發態， c_k 為混合係數， \hat{H}' 為對各個振動模座標之第一階泰勒展開項之和。而電子躍遷偶極矩可改寫成

$$R_{e'e''} = \int \psi_{e'}^* \mu \psi_{e''} d\tau_e = \int (\psi_{e'}^*)^0 \mu \psi_{e''}^0 d\tau_e + \sum c_k \int (\psi_k^*)^0 \mu \psi_{e''}^0 d\tau_e, \quad (4-4)$$

其中禁制躍遷之第一項為零，第二項不為零，稱之為強度借用 (intensity borrowing)。由於禁制躍遷之強度主要來自於電振作用，故須考慮下列式子之對稱性

$$\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_{e'}^0 \rangle = \left\langle \psi_k^0 \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_{Q_j=0} Q_i \right| \psi_{e'}^0 \right\rangle, \quad (4-5)$$

表示當電振波函數之對稱性 $\Gamma^{Q_i} \otimes \Gamma^{\psi_{e'}^0}$ 與躍遷電子態波函數之對稱性 $\Gamma^{\psi_k^0}$ 的直積為全對稱時，其躍遷之強度不為零。例如 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 電子態對稱禁制躍遷，雖然觀測不到起始譜帶 (band

origin), 當其它之電子態為可允許之躍遷時, 如 $\tilde{B}^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 和 $\tilde{C}^2B_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$, \tilde{A}^2B_2 之電子態可經由電振作用, 分別伴隨一個量子數之具 b_1 及 a_2 對稱性的振動模, 使 $\psi_{vibronic'} = B_2 \otimes b_1 = A_2$ 和 $\psi_{vibronic'} = B_2 \otimes a_2 = B_1$, 分別與 \tilde{B}^2A_2 和 \tilde{C}^2B_1 (或 \tilde{X}^2B_1) 躍遷電子態作用, 觀測到 \tilde{A} 之 b_1 和 a_2 振動模的電振譜帶。然而 b_2 之振動模也是可允許之電振躍遷, 但是因 \tilde{A}^2B_2 與鄰近之電子態無電振作用, 如未有 A_1 之電子態被觀測到, 故 \tilde{A} 之 b_2 振動模的電振譜帶強度應該非常微弱。



4.2 理論計算

吾人利用 Gaussian03 程式[2], 以密度泛函理論 UB3LYP 的方法, 搭配基底函數 6-311++G (3df, 3pd), 計算 C_6H_5O 之電子基態 \tilde{X}^2B_1 和第一電子激發態 \tilde{A}^2B_2 之最佳幾何結構、能量、轉動常數和振動頻率。此外, 吾人亦利用 MOLPRO 程式[3], 以全始分子軌域理論 CASSCF 和 CASPT2 方法, 搭配基底函數 cc-pVDZ, 考慮活性激發空間是由九個電子, 即七個 π 電子加上氧原子上兩個孤對電子在八個軌域中之分配, 以(9,8)表之, 計算 C_6H_5O 之電子基態 \tilde{X}^2B_1 和第一電子激發態 \tilde{A}^2B_2 之最佳幾何結構、能量和轉動常數。至於以全始分子軌域理論

之方法計算兩電子態之振動頻率，目前尚未得到可靠之結果。

圖 4-1(B)為 C_6H_5O 處於電子基態 \tilde{X}^2B_1 和電子激發態 \tilde{A}^2B_2 之最佳幾何結構，其中 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 之計算結果列於括號中。利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 和 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 的方法所得到之 \tilde{X}^2B_1 (及 \tilde{A}^2B_2) 的平衡結構，其鍵長和鍵角之差異很小：鍵長之差異小於 0.02 Å，鍵角之差異小於 1 度。在 \tilde{X}^2B_1 (或 \tilde{A}^2B_2) 之轉動常數也約略相同(相差小於 1.6 %)，如表 4-1 所示。故往後之討論皆利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 所預測之 \tilde{X}^2B_1 和 \tilde{A}^2B_2 平衡結構和轉動常數的數值。吾人計算所得之 \tilde{X}^2B_1 和 \tilde{A}^2B_2 的鍵長和鍵角，與 Liu [4] 等人利用 UMP2/6-31G* 方法所得到之結果相似，其鍵長誤差小於 0.03 Å，鍵角誤差小於 1 度。

比較 C_6H_5O 在 \tilde{X}^2B_1 及 \tilde{A}^2B_2 之平衡結構，C—O 鍵長從原本 1.25 Å 變成 1.32 Å，較 \tilde{X} 電子態伸長約 0.07 Å，而 C_1-C_2 和 C_1-C_3 鍵長由 1.45 Å 縮短至 1.40 Å，變化約 0.05 Å。鍵角上主要的差異為 $C_3-C_1-C_2$ 之鍵角由 117 度增加至 120 度。而 \tilde{A} 電子態與苯環之結構相似(C—C 鍵長約 1.4 Å，C—C—C 鍵角約 120 度)，具有共振結構的性質。

圖 4-2(A)為利用全始分子軌域 CASSCF(9,8) 之方法所得到的電子基態 \tilde{X}^2B_1 及第一電子激發態 \tilde{A}^2B_2 之分子軌域，其中 SOMO (singly

occupied molecule orbital)為單電子佔據之分子軌域，HOMO (highest occupied molecule orbital)、HOMO-1、HOMO-2 和 HOMO-3 為雙電子佔據之分子軌域。 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷，其電子是由氧原子之未鍵結 n 軌域(HOMO-2)躍遷至氧原子及苯環組成之 π^* 軌域(SOMO)。在躍遷的過程中，氧原子及苯環組成之 π^* 軌域(\tilde{X} 之 SOMO)可能與內層之 π 軌域(\tilde{X} 之 HOMO-1)混成，形成 \tilde{A} 之 π^* 軌域(HOMO)。而原來已填滿的 \tilde{X} 之 HOMO-2 變為之 SOMO，則各軌域之相對能量也因而改變，如圖 4-2(A)所示。由 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷之分子軌域的變化，可預期當電子由 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷時會造成 C—O 鍵的伸長和碳環之收縮。



利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd)、CASSCF(9,8)/cc-pVDZ 和 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 方法所得到 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 之躍遷能量與前人之實驗及計算結果作比較，如表 4-2 所示，其中前人計算所得之躍遷能量皆為垂直躍遷能量。吾人以 CASSCF(9,8)/cc-pVDZ 及 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 方法得到之垂直躍遷能量與 Liu [4]等人利用 CASSCF(9,8)/cc-pVDZ 方法之結果相似。如不考慮 CNDO/S 之半經驗計算方法[5]所得到之垂直躍遷能量，前人計算之垂直躍遷能量從 8400 cm^{-1} 至 12685 cm^{-1} [4、6、7、8、9]，相差甚大，而造成此能量之差異可能與使用之計算方法有關。由於垂直躍遷之能量高於絕熱之

躍遷能量，故吾人計算所得之結果與前人無不符之處。與 Radziszewski 等人[10]及 Gunion 等人[11]分別利用光電子譜和間質隔離技術所觀測之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷能量比較，以 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 方法得到之躍遷能量較接近實驗之數值，其誤差約 6 ~10%；以 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd)方法得到之躍遷能量較實驗數值為低，誤差約 17 ~21%；而以 CASSCF(9,8)/cc-pVDZ 方法得到之躍遷能量誤差更大，約 22 ~25%。一般而言，CASPT2 之方法在自由基分子之能量計算上較為可靠[12]。

表 4-3 為使用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd)的方法，計算 C₆H₅O 在 \tilde{X}^2B_1 和 \tilde{A}^2B_2 之振動頻率和相對應的分子振動模式。吾人計算之 \tilde{X}^2B_1 的振動頻率與 Radziszewski 等人在 Ar 間質中所觀測到 C₆H₅O 之振動波數及以 UB3LYP/cc-pVTZ 方法所從事之理論計算結果[10]比較，誤差不大；與其實驗值之誤差約小於 6%，而與其計算之結果誤差約小於 2 %。C₆H₅O 的 \tilde{X}^2B_1 和 \tilde{A}^2B_2 電子態之 $\nu_1 - \nu_{30}$ 振動模之位移向量，列於附錄 4-1 供作參考。

C₆H₅S 與 C₆H₅O 之電子組態相似，Lim 等人[13、14]利用 CASSCF(6,6) 的方法，得到 C₆H₅S 之電子基態 \tilde{X}^2B_1 及第一電子激發態 \tilde{A}^2B_2 之分子軌域，如圖 4-2(B)所示。C₆H₅S 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷，其電子主要是由硫原子之未鍵結 *n* 軌域(HOMO-1)躍遷至硫原子之 π 軌域

(SOMO)。在 \tilde{X}^2B_1 電子態，由於硫原子之外層原子軌域(3p)與碳環之 π^* 軌域的作用力較小，故 C_6H_5S 之 SOMO 軌域主要是由硫原子之 3p 軌域(p_x)組成，而 C_6H_5O 之 SOMO 軌域為氧原子 2p 軌域(p_x)與苯環組合成的 π^* 軌域，但一般而言 C_6H_5S 與 C_6H_5O 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷型態大致相同。對 C_6H_5O 或 C_6H_5S 而言，其 SOMO 軌域在 \tilde{X}^2B_1 電子態為氧或硫原子之 p_x ，而 \tilde{A}^2B_2 電子態為在分子平面之氧或硫原子之 p_y 或 p_z 軌域。比較吾人和 Lim 等人[13、14]利用 CASPT2 方法之計算結果， C_6H_5O 和 C_6H_5S 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 垂直躍遷能量分別為 9690 cm^{-1} 和 2674 cm^{-1} ，相差約為 7016 cm^{-1} 。而為何 C_6H_5O 和 C_6H_5S 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷能量差異大？由電子之躍遷可知，當 C_6H_5S 之 $\sigma \rightarrow \pi$ 躍遷後，硫原子之 3p 軌域與碳環上之 π 軌域混成，而 C_6H_5O 之 $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷後，氧原子之 2p 軌域與碳環上之 π 軌域混成。兩者軌域混成後造成之能階分裂的程度為前者較小，故造成 C_6H_5O 和 C_6H_5S 躍遷能量的差異。再者，氧原子和硫原子之 $^1D \leftarrow ^3P$ 躍遷能量分別為 15867.862 cm^{-1} 和 9238.609 cm^{-1} [15]，兩者相差約 6629 cm^{-1} ，而 C_6H_5O 及 C_6H_5S 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷可視為 p_x 與 p_y 或 p_z 軌域之變化。則當以硫原子取代 C_6H_5O 之氧原子時，其 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷能量可能隨之而變小。

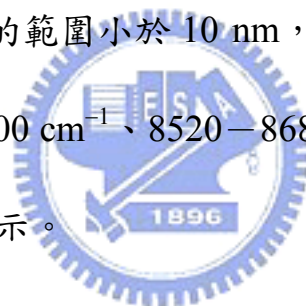
4.3 實驗結果與分析

4.3.1 C₆H₅O 的電振吸收譜帶

圖 4-3 為以 193 nm 雷射光照射流動之 C₆H₅OCH₃/N₂ (1 : 72) 氣態混合物，在光區範圍 1156–1307 nm (7500–8680 cm⁻¹)，掃瞄間隔為 0.05 nm 所測得之 CRD 吸收光譜，樣品在標準狀態下之流速分別為： $F_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3+\text{N}_2} \cong 2.9$ 及 $F_{\text{N}_2} \cong 48$ STP cm³ s⁻¹，總壓為 220 torr。其中(A)和(B)分別表示於偵測雷射觸發前 2 μs 觸發光解雷射和未觸發光解雷射所得到之吸收光譜，而(A)-(B)表示吸收之差異光譜。由(A)-(B)之差異光譜可知：在 7500–7850 cm⁻¹ 僅有一微弱之吸收譜帶，其譜線位置在 7681 cm⁻¹；在 7850–8080 cm⁻¹ 則無吸收之譜帶；在 8080–8680 cm⁻¹ 有許多吸收之譜帶，其譜線位置分別在 8097 cm⁻¹、8148 cm⁻¹、8197 cm⁻¹、8360 cm⁻¹、8403 cm⁻¹、8451 cm⁻¹、8548 cm⁻¹ 和 ~8607 cm⁻¹。此外，吾人利用不同的前驅物(C₆H₅OC₂H₅)，以 193 nm 雷射光照射流動之 C₆H₅OC₂H₅/N₂ (1 : 145) 氣態混合物，實驗之條件大約相同，在光區範圍 8060–8200 cm⁻¹ 和 8350–8680 cm⁻¹，也得到相似之吸收譜帶，如圖 4-4 所示，其中(A)和(B)分別為光解 C₆H₅OC₂H₅ 和 C₆H₅OCH₃ 所得到之光譜。以 193 nm 雷射光光解 C₆H₅OCH₃ 預期可產生 C₆H₅O + CH₃ 或 C₆H₅ + OCH₃，而光解 C₆H₅OC₂H₅ 預期可產生 C₆H₅O + C₂H₅

或 $C_6H_5 + OC_2H_5$ ，由於使用兩種不同之前驅物均得到相似之吸收光譜，可推測所觀測到之光譜最可能為 C_6H_5O 之吸收光譜。

由於光解前驅物時，兩面石英光窗容易污染，導致通過之光解雷射光隨實驗時間越長能量越低，所得到吸收譜帶之相對強度不正確，且影響訊雜比。實驗中吾人觀察到石英光窗受污染之可忍受的實驗時間約為 20 分鐘，如以實驗中每間隔 0.05 nm 取樣，每次取樣時間為 6 秒，則一次實驗可掃描的光區範圍為 10 nm，即必須清潔光窗。故吾人以 193 nm 雷射光照射流動之 $C_6H_5OCH_3/N_2$ (1:72) 氣態混合物，限制每次實驗之測量光區的範圍小於 10 nm，分別在 $\sim 7681\text{ cm}^{-1}$ 、 $8060 - 8200\text{ cm}^{-1}$ 、 $8350 - 8500\text{ cm}^{-1}$ 、 $8520 - 8680\text{ cm}^{-1}$ 附近得到最佳之吸收譜帶，如圖 4-5 (A) 所示。



4.3.2 C_6H_5O 光譜的指認

吾人利用 PGopher [16] 光譜模擬程式對於 C_6H_5O 之電振轉譜帶輪廓做指認。將使用 UB3LYP 方法所計算之 C_6H_5O 的電子基態和第一電子激發態之轉動常數輸入程式中，固定 C_6H_5O 之電振基態的對稱性為 B_1 (由 $B_1 \otimes a_1$ 而來)。對於電子激發態 B_2 ，具 a_1 、 a_2 、 b_1 和 b_2 對稱性之振動模，其電振激發態之對稱性分別為 B_2 (由 $B_2 \otimes a_1$ 而來)、 B_1 (由 $B_2 \otimes a_2$ 而來)、 A_2 (由 $B_2 \otimes b_1$ 而來) 和 A_1 (由 $B_2 \otimes b_2$ 而來)；其中括號表

示電子態 \otimes 振動模之直積。因 C_6H_5O 在 z 、 y 和 x 方向上之電子偶極矩的對稱性分別為 A_1 、 B_2 和 B_1 ，故知由 \tilde{X}^2B_1 電子態激發至 \tilde{A}^2B_2 電子態具 a_1 對稱性之振動模為禁制躍遷。由圖 4-1(A)可知， z 、 y 和 x 軸即為此分子之 a 、 b 和 c 軸，故對於自基底態 B_1 至電子激發態 B_2 之躍遷，電子激發態 B_2 具 a_2 、 b_1 和 b_2 對稱性之振動模的電振激發態躍遷型式分別為 a 型、 b 型和 c 型躍遷，其模擬譜帶之輪廓如圖 4-6(A)-(C)所示。

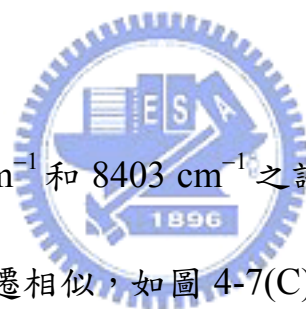
由於在 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶的訊雜比最佳，且譜帶之輪廓與模擬之 a 型譜帶輪廓十分吻合，如圖 4-7 所示，故吾人可確定在 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶為 a 型躍遷。由於此譜帶為 a 型躍遷，故其允許之振動躍遷的對稱性應為 a_2 ，從理論計算之結果可知， C_6H_5O 有三個振動模(ν_{12} 、 ν_{13} 和 ν_{14})屬於 a_2 之對稱性。以下吾人列舉三種指派之可能性，分別討論和說明之：

(1) 如果 8097 cm^{-1} 譜帶為 14_0^1 躍遷

如吾人指派 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶為 14_0^1 譜帶，則依理論計算之振動頻率，可能觀測到之譜線位置，如圖 4-5(B)所示。

吾人觀測到在 8148 cm^{-1} 和 8197 cm^{-1} 有兩吸收之譜帶，兩譜帶輪廓與 a 型躍遷相似，如圖 4-7(B)所示，距離 14_0^1 譜帶分別為 51 cm^{-1} 和 100 cm^{-1} 。根據表 4-3 所列出之計算結果，可能為 14_1^2 和 14_2^3 譜帶($\nu_{14}^1 - \nu_{14}^2 =$

51 cm^{-1} 和 $2\nu'_{14} - 2\nu''_{14} = 102 \text{ cm}^{-1}$ 或者 $14^1_0 20^1_1$ 和 $14^1_0 20^2_2$ 譜帶 ($\nu'_{20} - \nu''_{20} = 39 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\nu'_{20} - 2\nu''_{20} = 78 \text{ cm}^{-1}$)。兩譜帶之強度與 14^1_0 譜帶強度之比值分別約為 0.54 和 0.14，當考慮波茲曼分布時，與 $14^1_0 20^1_1$ 和 $14^1_0 20^2_2$ 躍遷之譜帶強度 (0.41 和 0.17) 相近，而與指派為 14^2_1 和 14^3_2 躍遷之譜帶強度 (0.16 和 0.02) 差異大，故吾人指派 8148 cm^{-1} 和 8197 cm^{-1} 分別為 $14^1_0 20^1_1$ 和 $14^1_0 20^2_2$ 躍遷。然而計算得到之 19^1_0 ($\nu'_{19} - \nu'_{14} = 83 \text{ cm}^{-1}$) 與 $14^1_0 20^2_2$ 譜帶 ($2\nu'_{20} - 2\nu''_{20} = 78 \text{ cm}^{-1}$) 相近，吾人暫時無法排除指派 8197 cm^{-1} 為 $19^1_0 + 14^1_0 20^2_2$ 躍遷之譜帶的可能性，往後需計算 Franck-Codon 因子來釐清 19^1_0 躍遷是否具有活性。



吾人觀測到在 8360 cm^{-1} 和 8403 cm^{-1} 之譜帶與 14^1_0 譜帶輪廓不同，兩譜帶之輪廓與 b 型躍遷相似，如圖 4-7(C) 所示，故其牽涉之 \tilde{A} 電子態振動躍遷的對稱性應該為 b_1 ，其中具 b_1 對稱性之振動模為 $\nu_{15} - \nu_{20}$ 。兩譜帶距離在 8097 cm^{-1} 之譜帶分別為 263 cm^{-1} 和 306 cm^{-1} ，根據表 4-3 所列出之計算結果，與 18^1_0 ($\nu'_{18} - \nu'_{14} = 239 \text{ cm}^{-1}$) 和 17^1_0 ($\nu'_{17} - \nu'_{14} = 302 \text{ cm}^{-1}$) 相近，誤差分別為 24 cm^{-1} 和 4 cm^{-1} 。故吾人指派在 8360 cm^{-1} 和 8403 cm^{-1} 之譜帶分別為 18^1_0 和 17^1_0 躍遷。

吾人觀測到在 8451 cm^{-1} 之吸收譜帶亦具有 b 型躍遷之轉動輪廓，如圖 4-7(C) 所示，且與 14^1_0 譜帶差距 354 cm^{-1} 。根據表 4-3 之計算結果，

可能為 $17_0^1 20_1^1$ ($\nu_{17}' + \nu_{20}' - \nu_{20}'' - \nu_{14}' = 341 \text{ cm}^{-1}$) 譜帶，誤差約 13 cm^{-1} 。由於吸收譜帶之位置與 17_0^1 相差 48 cm^{-1} ，與 14_0^1 和 $14_0^1 20_1^1$ 之譜帶差距相似，且其譜帶強度與 17_0^1 譜帶強度之比值約為 0.38，故吾人指派 8451 cm^{-1} 為 $17_0^1 20_1^1$ 躍遷。雖然 8451 cm^{-1} 譜帶亦有可能被指派為 13_0^1 ($\nu_{13}' - \nu_{14}' = 392 \text{ cm}^{-1}$)，但誤差大(38 cm^{-1})且與 b 型躍遷之譜帶輪廓不符，故排除此指派的可能性。

吾人觀測到在 8540 cm^{-1} 有一微弱的吸收譜帶，距離 14_0^1 譜帶為 443 cm^{-1} ，根據表 4-3 之計算結果，與吸收譜帶最接近的為 $\nu_{16}' - \nu_{14}' = 453 \text{ cm}^{-1}$ (誤差 10 cm^{-1})，然而因為 8540 cm^{-1} 之譜帶訊雜比低，目前由模擬之譜帶無法確認其躍遷型式，故吾人目前暫時指派為 16_0^1 躍遷，其譜帶輪廓與模擬之輪廓如圖 4-7(D)所示，尚稱相似。

吾人觀測到在 8607 cm^{-1} 和 8630 cm^{-1} 有兩吸收之譜帶，分別距離在 8097 cm^{-1} 之譜帶為 510 cm^{-1} 和 533 cm^{-1} 。根據表 4-3 之計算結果，可能為 12_0^1 ($\nu_{12}' - \nu_{14}' = 542 \text{ cm}^{-1}$) 和 15_0^1 ($\nu_{15}' - \nu_{14}' = 546 \text{ cm}^{-1}$) 譜帶。由於觀測到之兩吸收譜帶位置相近，相距約 23 cm^{-1} ，兩譜帶之輪廓可能部分重疊，故吾人先對於譜帶強度較強之 8630 cm^{-1} 吸收譜帶作指認。在 8630 cm^{-1} 之吸收譜帶，因其譜帶之輪廓與 a 型躍遷相似，如圖 4-7(D) 所示，故指派 8630 cm^{-1} 之譜帶為 12_0^1 躍遷，誤差為 11 cm^{-1} 。然而在

8607 cm^{-1} 之微弱吸收譜帶，其譜帶輪廓與 b 型躍遷較相似，如圖 4-7(D)

所示，故吾人暫時指派在 8607 cm^{-1} 之譜帶為 15_0^1 躍遷，誤差 36 cm^{-1} 。

吾人觀測到在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶距離 14_0^1 為 415 cm^{-1} ，其譜帶輪廓與 c 型躍遷相似，如圖 4-7(A) 所示，故其牽涉之 \tilde{A} 電子態振動躍遷的對稱性應該為 b_2 ，其中具 b_2 對稱性之振動模為 $\nu_{21} - \nu_{30}$ 。根據表 4-3 之計算結果，當以 b_2 之對稱性指派其譜帶時，可能為 \tilde{X} 和 \tilde{A} 之電子態分別伴隨一個量子數之具 a_2 和 b_1 對稱性的振動模，而其對稱性亦為 $b_2(a_2 \otimes b_1 = b_2)$ 。指派此 7681 cm^{-1} 之譜帶可能為 $19_1^0 14_0^1$ ($\nu_{19}'' = 479 \text{ cm}^{-1}$) 或者 $17_1^0 13_0^1$ ($\nu_{17}'' - \nu_{13}' - \nu_{14}' = 448 \text{ cm}^{-1}$)，誤差分別為 64 cm^{-1} 和 33 cm^{-1} 。如以 $19_1^0 14_0^1$ 和 $17_1^0 13_0^1$ 之躍遷譜帶回推 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點，分別為 7732 cm^{-1} 和 7661 cm^{-1} 。當改以 7732 cm^{-1} 或 7661 cm^{-1} 為躍遷譜帶起始點時，上述討論所指派之躍遷譜帶位置，與計算所得之振動頻率的誤差很大，故排除此種指派之可能性。

當以在 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶， 14_0^1 ，回推 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點為 7669 cm^{-1} ，與在 7681 cm^{-1} 之 c 型躍遷譜帶相近(誤差 12 cm^{-1})。根據計算之結果，在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶可能為 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點。當 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之對稱群組由 C_{2v} 退化為對稱性較低之 C_s 對稱群組時，吾人可將 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 σ_h 的對稱面訂於 xz 平面上，故 y 軸屬於 A'' ，

x 和 z 軸屬於 A'。則 C_S 對稱群組之 A' 與 C_{2v} 對稱群組之 A₁ 和 B₁ 的對稱性相當；C_S 對稱群組之 A'' 與 C_{2v} 對稱群組之 A₂ 和 B₂ 和的對稱性相當。當 \tilde{X} 和 \tilde{A} 電子態分別為 A' 和 A'' 之對稱性時， $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 為可允許之電子態躍遷。因此 C₆H₅O 之結構如考慮其零點振動能上之運動可能略為偏離平面之結構，造成實驗上觀測到此躍遷譜帶起始點。當改以 7681 cm⁻¹ 譜帶為 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點時，實驗上觀測到之各個譜帶位置與計算得到之 \tilde{A} 和 \tilde{X} 振動頻率相當符合，如表 4-4 所示，其平均誤差約 2%，故吾人指派 7681 cm⁻¹ 為 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點。



(2) 如果 8097 cm⁻¹ 譜帶為 13₀¹ 躍遷

如吾人亦可以指派 8097 cm⁻¹ 之吸收譜帶為 13₀¹ 躍遷，則依理論計算之振動頻率，可能觀測到之譜線位置，如圖 4-5(C) 所示。如此，則 8148 cm⁻¹ 和 8197 cm⁻¹ 之吸收譜帶，可依第(1)種指派熱譜帶之討論，指派為 13₀¹20₁¹ 和 13₀¹20₂²。而在 8197—8607 cm⁻¹ 之吸收譜帶，根據表 4-3 之計算結果，吾人可依序指派 8360 cm⁻¹ 為 28₀¹ 躍遷(誤差 10 cm⁻¹)、8403 cm⁻¹ 為 27₀¹ 躍遷(誤差 54 cm⁻¹)、8451 cm⁻¹ 為 27₀¹20₁¹ 躍遷(誤差 45 cm⁻¹)、8540 cm⁻¹ 為 26₀¹ 躍遷(誤差 1 cm⁻¹) 和 8630 cm⁻¹ 為 25₀¹ 躍遷(誤差 7 cm⁻¹)，

雖然計算與吸收譜帶之位置誤差不大($1-54\text{ cm}^{-1}$)，但是根據譜帶輪廓之指認， $\nu_{25}-\nu_{28}$ 均為 b_2 對稱性之振動模，則譜帶應均為c型躍遷輪廓，和實驗之觀測為a和b型躍遷輪廓不一致，故指派為 25_0^1 、 26_0^1 、 27_0^1 和 28_0^1 躍遷是不合理的。由上述之推論，吾人排除第(2)種指派的可能性。

(3) 如果 8097 cm^{-1} 譜帶為 12_0^1 躍遷

吾人亦可指派 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶為 12_0^1 躍遷，則依理論計算之振動頻率，可能觀測到之譜線位置，如圖 4-5(D)所示。如此，則 8148 cm^{-1} 和 8197 cm^{-1} 之吸收譜帶，亦可依第(1)種指派熱譜帶之討論，指派為 $12_0^1 20_1^1$ 和 $12_0^1 20_2^1$ 。在 $8197-8607\text{ cm}^{-1}$ 之吸收譜帶，由量子計算之結果，吾人可依序指派 8360 cm^{-1} 為 27_0^1 躍遷(誤差 53 cm^{-1})、 8403 cm^{-1} 為 26_0^1 躍遷(誤差 14 cm^{-1})、 8451 cm^{-1} 為 25_0^1 躍遷(誤差 22 cm^{-1})、 8540 cm^{-1} 為 24_0^1 躍遷(誤差 39 cm^{-1}) 和 8630 cm^{-1} 為 23_0^1 躍遷(誤差 77 cm^{-1})，計算與譜帶之位置誤差較大($14-77\text{ cm}^{-1}$)。再者，根據譜帶輪廓之指認， $\nu_{23}-\nu_{27}$ 均為 b_2 對稱性之振動模，則譜帶應均為c型躍遷輪廓，和實驗之觀測為a和b型躍遷輪廓不一致，故指派為 23_0^1 、 24_0^1 、 25_0^1 、 26_0^1 、 27_0^1 躍遷是不合理的。由上述之推論，吾人亦排除第(3)種指派的可能性。

由上述之討論可知，吾人如指派 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶為 14_0^1 躍遷，則實驗上觀測到的各個譜帶之位置與躍遷型態均可以得到合理的指派，而觀測到之譜帶 12_0^1 、 14_0^1 、 15_0^1 、 16_0^1 、 17_0^1 和 18_0^1 躍遷之振動運動模式主要與環型變運動和 C—O 鍵之擺動運動有關。但如 b 型躍遷之 20_0^1 譜帶和 a 型躍遷之 13_0^1 譜帶，其譜帶之位置分別約為 7894 cm^{-1} 和 8489 cm^{-1} ，在實驗上並無觀測到吸收之譜帶。觀測不到 20_0^1 譜帶可能是由於實驗之高反射率鏡組的反射率在此光區範圍(約 7894 cm^{-1})變差，造成偵測之靈敏度降低，使觀測不易；或者是因 20_0^1 譜帶強度遠小於目前觀測到之 15_0^1 、 16_0^1 、 17_0^1 和 18_0^1 譜帶的強度，故偵測不到此吸收之譜帶。往後吾人須藉由計算 Franck-Condon 因子，釐清是因實驗上觀測不易或者因無活性而觀測不到 20_0^1 譜帶。至於 13_0^1 之譜帶，可能由於 ν_{13}^1 之振動運動模式為 C—H 鍵之擺動運動，與所觀測到的電振譜帶之振動運動模式(主要為環型變運動和 C—O 鍵之擺動運動)不同，故吾人認為此為非活化之振動模，故觀測不到譜帶。

此外，Gunion 等人[11]和 Radziszewski 等人[10]實驗上所測量之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷能量分別為 8550 cm^{-1} 和 8900 cm^{-1} ，與吾人量測之 7681 cm^{-1} 高很多。當以 8550 cm^{-1} 為躍遷譜帶起始點，根據表 4-3 之計算結果，可能指派在 8360 cm^{-1} 、 8403 cm^{-1} 和 8451 cm^{-1} 之吸收

譜帶，分別為 20_1^0 、 20_2^1 和 20_3^2 ，而實驗觀測譜帶之強度約為1:2:1，與考慮波茲曼分布時之譜帶強度比為5:2:1不符；在 8097 cm^{-1} 、 8148 cm^{-1} 和 8197 cm^{-1} 之吸收譜帶，分別為 14_1^0 、 $14_1^0 20_1^1$ 和 $14_1^0 20_2^2$ ，而與計算之頻率誤差頗大，約 $54-76\text{ cm}^{-1}$ ；在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶為 28_1^0 ，而與計算之頻率誤差亦大，約 221 cm^{-1} 。同理，以 8900 cm^{-1} 為躍遷譜帶起始點，根據表4-3之計算結果，可能指派在 8360 cm^{-1} 、 8403 cm^{-1} 和 8451 cm^{-1} 之吸收譜帶，分別為 18_1^0 、 19_1^0 和 $19_1^0 20_1^1$ ，而與計算之頻率誤差頗大，約 $9-106\text{ cm}^{-1}$ ；在 8097 cm^{-1} 、 8148 cm^{-1} 和 8197 cm^{-1} 之吸收譜帶，分別為 13_1^0 、 $13_1^0 20_1^1$ 和 $13_1^0 20_2^2$ ，而與計算之頻率誤差較小，約 $3-25\text{ cm}^{-1}$ ；在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶為 27_1^0 ，而與計算之頻率誤差亦頗大，約 54 cm^{-1} 。

以前人之實驗值當作躍遷譜帶之起始點時，與計算之頻率誤差大，且所觀察到之譜帶位置須全指派為熱譜帶。然而造成多個振動模之 \tilde{X} 能階之布居數增加是不常見的，故吾人排除以前人之實驗值做為光譜之躍遷譜帶起始點的指派。

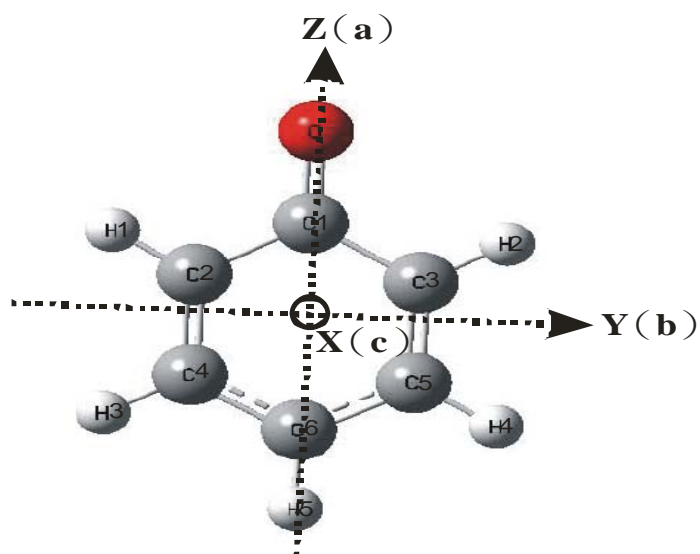
而前人觀測到之實驗值可能為 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 電振躍遷譜帶。根據表4-3之計算結果和吾人實驗上所觀測之吸收譜帶位置，在 8550 cm^{-1} 之譜帶可能為 16_0^1 躍遷，誤差 10 cm^{-1} 。至於在 8900 cm^{-1} 之

譜帶，由於實驗尚未對此光區進行偵測，並無譜帶之資訊。日後仍需往短波長做偵測，以得到更多譜帶之資訊。而根據表 4-3 之計算結果，在 8900 cm^{-1} 可能為 27_0^1 躍遷，誤差 39 cm^{-1} 。

4.4 結論

吾人利用共振腔振盪衰減法在 8097 cm^{-1} 、 8360 cm^{-1} 、 8403 cm^{-1} 和 8630 cm^{-1} 觀測到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷的電振吸收譜帶。由理論計算所得之電子態能階及激發態振動波數之結果和譜帶輪廓的指認，上述譜帶可分別指派為 12_0^1 、 14_0^1 、 17_0^1 和 18_0^1 躍遷，而 8148 cm^{-1} 、 8197 cm^{-1} 和 8451 cm^{-1} 可分別指派為 $14_0^1 20_1^1$ 、 $14_0^1 20_2^1$ 、 $17_0^1 20_1^1$ 熱譜帶，其中 ν_{20} (186 cm^{-1}) 是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 之 \tilde{X} 基態的最低能量之振動模。在 8540 cm^{-1} 和 8607 cm^{-1} 亦觀測到微弱之吸收譜帶，根據計算之結果，暫時指派為 15_0^1 、 16_0^1 躍遷。此外吾人亦觀察到在 7681 cm^{-1} 之吸收譜帶為躍遷譜帶起始點，與 Gunion 等人[11]和 Radziszewski 等人[10]分別利用光電子譜和間質隔離技術所測量之 $\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ 躍遷能量， 8550 cm^{-1} 和 8900 cm^{-1} ，差距很大，但與利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 和 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 之計算方法所得之能量分別為 7304 cm^{-1} 和 8031 cm^{-1} ，僅相差約 5%。

(A)



(B)

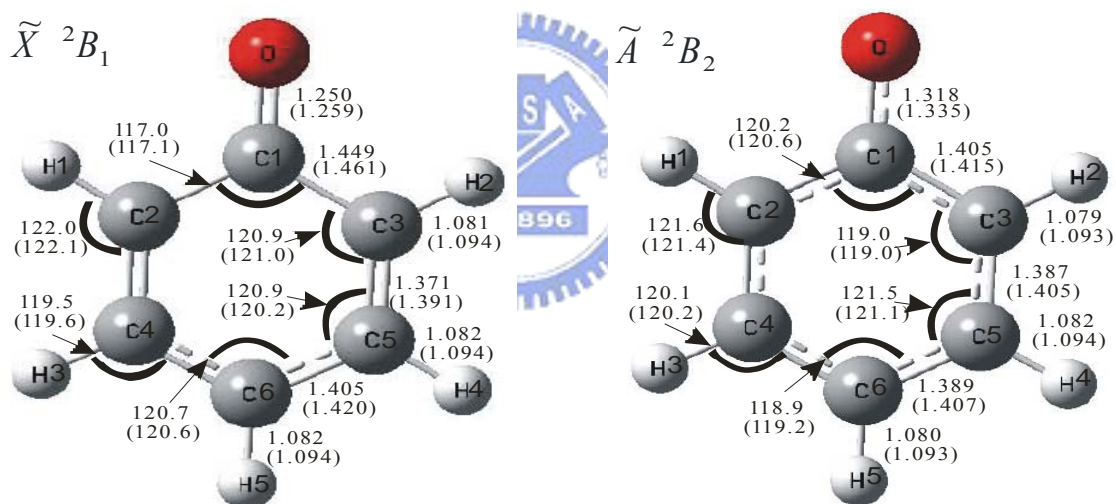


圖 4-1 (A) C_6H_5O 在 \tilde{X} 的分子轉軸 a、b 和 c。(B) 利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 及 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 方法所得之 C_6H_5O 在 \tilde{X} 和 \tilde{A} 的平衡結構。其中鍵長單位為 Å，鍵角單位為度，CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 之計算結果列於括號中。

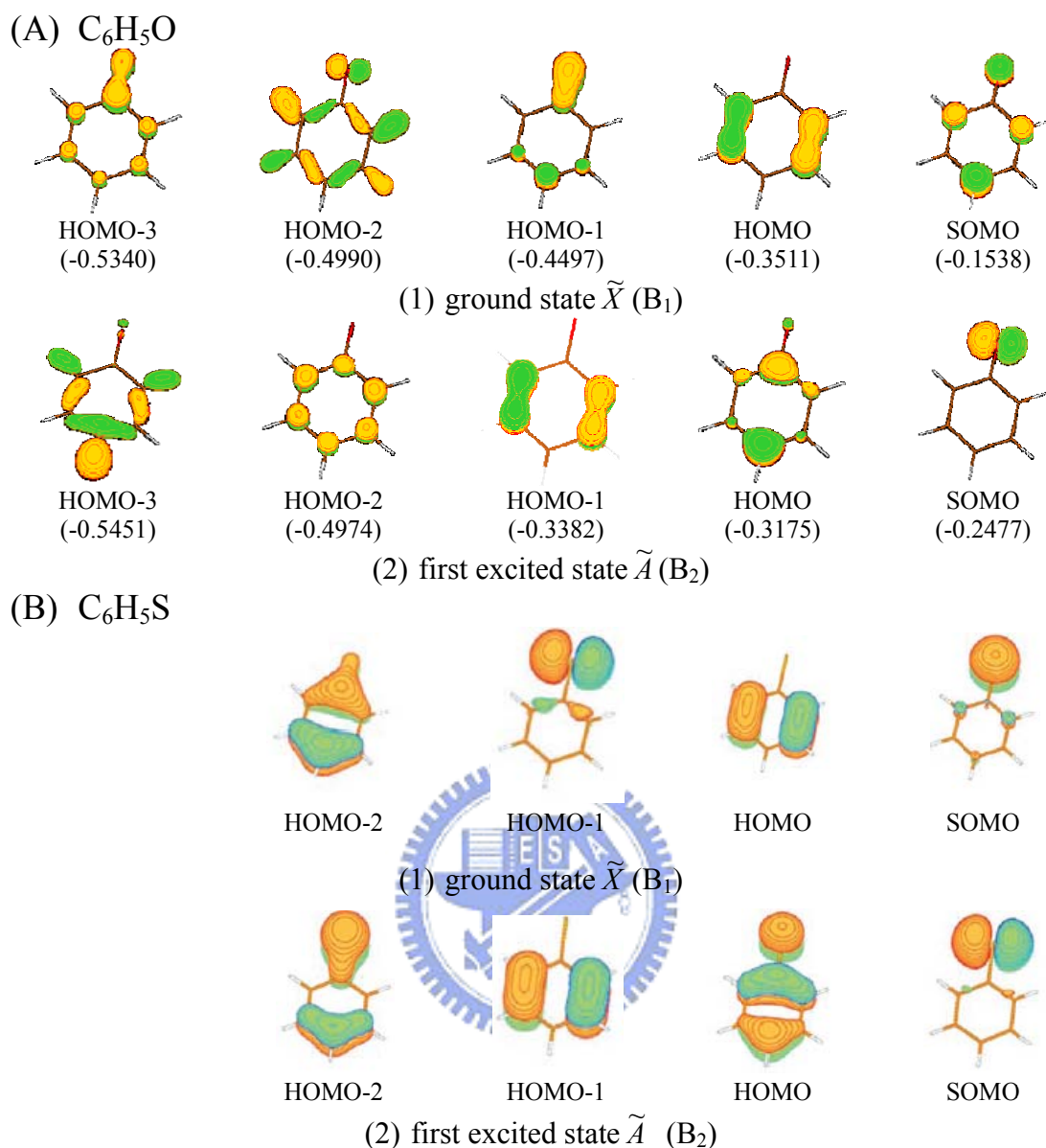


圖 4-2 (A)利用 CASSCF(9,8)方法所得之 C_6H_5O 的分子軌域，軌域之能量列於括號中，單位為 hatree。(B)由 Lim 等人利用 CASSCF(6,6)方法所得之 C_6H_5S 的分子軌域。其中 SOMO 為單電子佔據之分子軌域，HOMO、HOMO-1、HOMO-2 和 HOMO-3 為雙電子佔據之分子軌域。(1)和(2)分別表示電子基態 $\tilde{X} \ ^2B_1$ 及第一電子激發態 $\tilde{A} \ ^2B_2$ 。

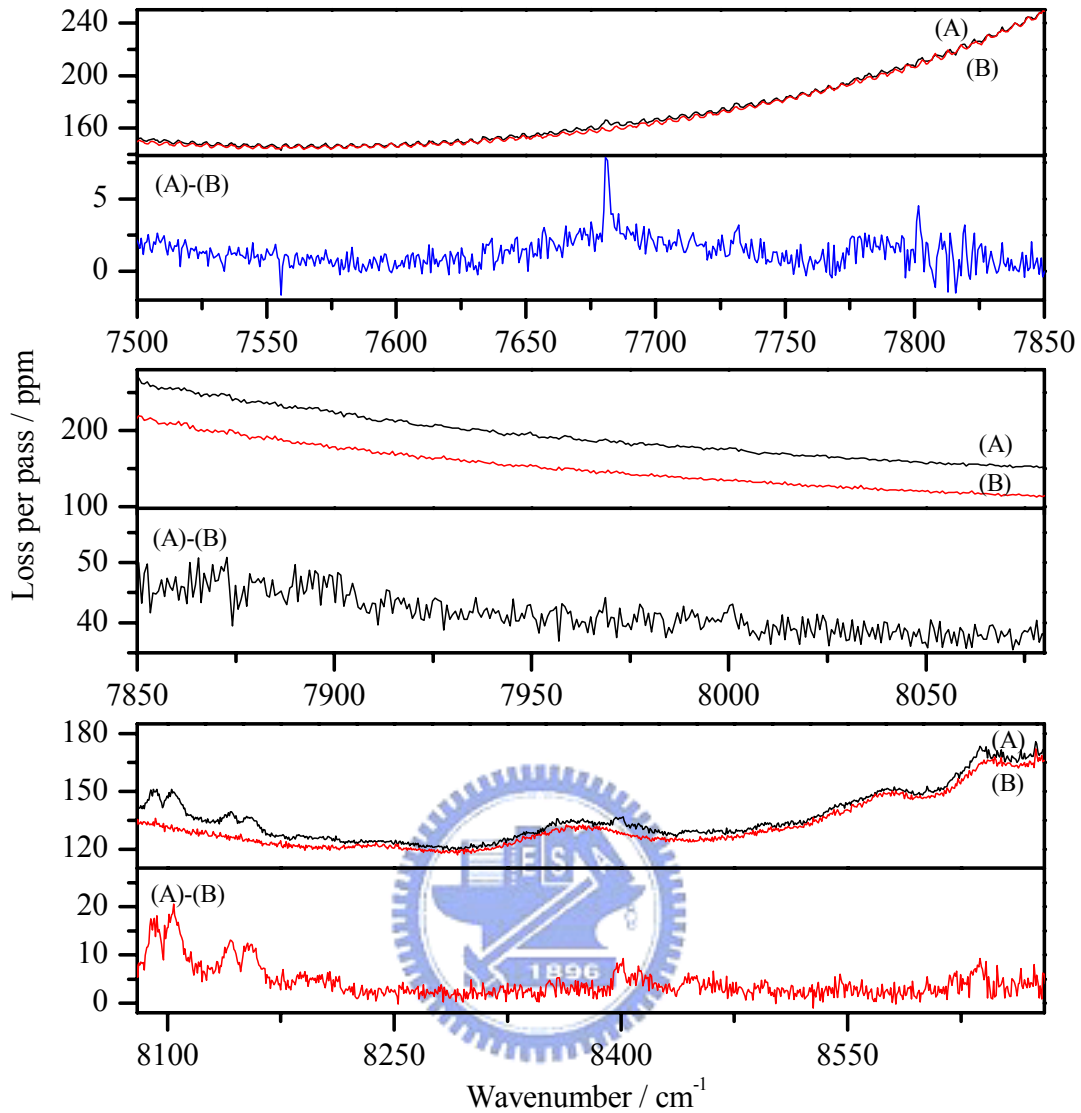


圖 4-3 利用共振腔體振盪衰減光譜法所得之 C_6H_5O 在 $7500-8680$ cm^{-1} 之吸收光譜。其中(A)和(B)分別表示觸發光解雷射和未觸發光解雷射所得到之吸收光譜，而 (A)-(B)表示吸收之差異光譜。

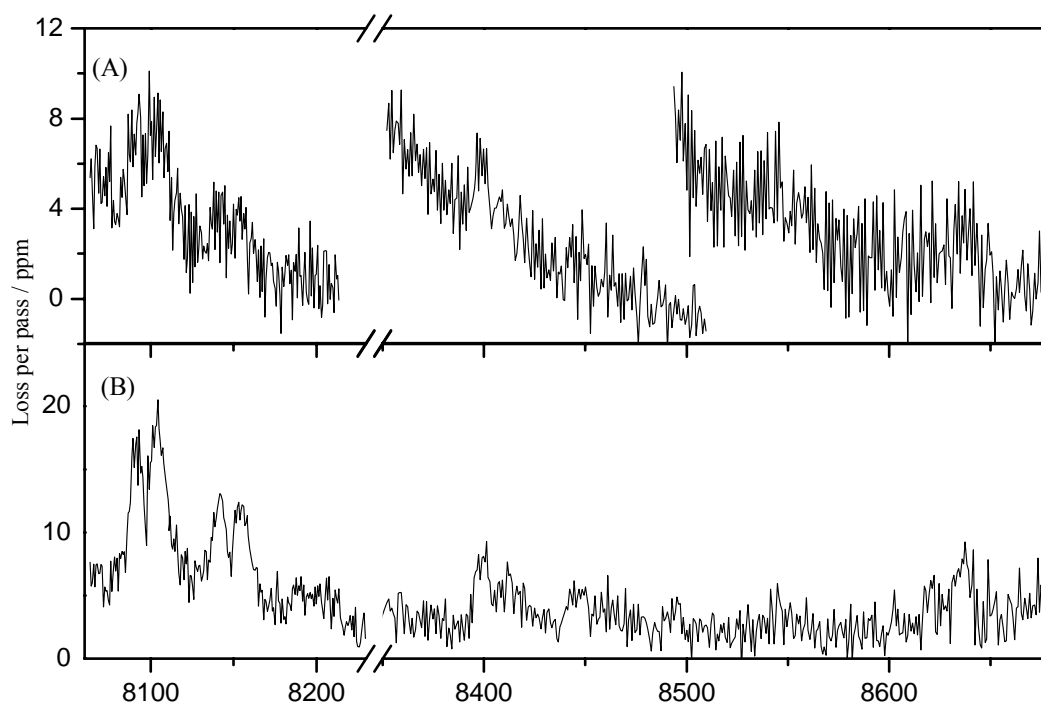


圖 4-4 以 193 nm 雷射光分別照射(A) $C_6H_5OC_2H_5/N_2$ (1 : 145) 氣態混合物和(B) $C_6H_5OCH_3/N_2$ (1 : 72) 氣態混合物所得到之 CRD 吸收光譜。兩實驗之條件大約相同：掃瞄間隔為 0.05 nm，總壓約 220 torr。

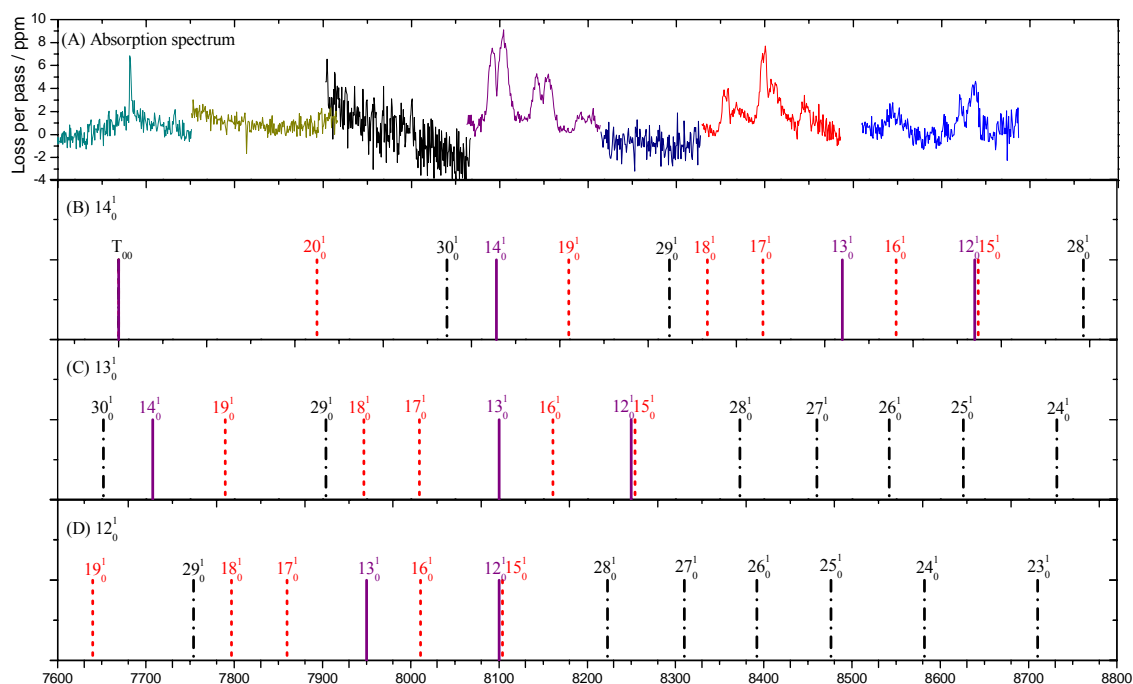


圖 4-5 (A) 以 193 nm 雷射光照射 $C_6H_5OCH_3/N_2$ (1 : 72) 所得到之吸收譜帶。分別在 7681 cm^{-1} 、 $8060\text{--}8200\text{ cm}^{-1}$ 、 $8350\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$ 、 $8520\text{--}8680\text{ cm}^{-1}$ 觀察到吸收譜帶。(B)-(D) 為考慮 8097 cm^{-1} 譜帶為 a 型躍遷，分別指派為 14_0^1 、 13_0^1 和 12_0^1 躍遷後，觀測到吸收譜帶位置之可能性，其中(B)-(D) 譜線位置係利用 UB3LYP/ 6-311++G (3df, 3pd) 計算方法所得之 \tilde{X} 和 \tilde{A} 電子態之振動頻率，圖中直線、虛線和點虛線分別表示電振激發態之振動模式為 a_2 、 b_1 和 b_2 的對稱性。

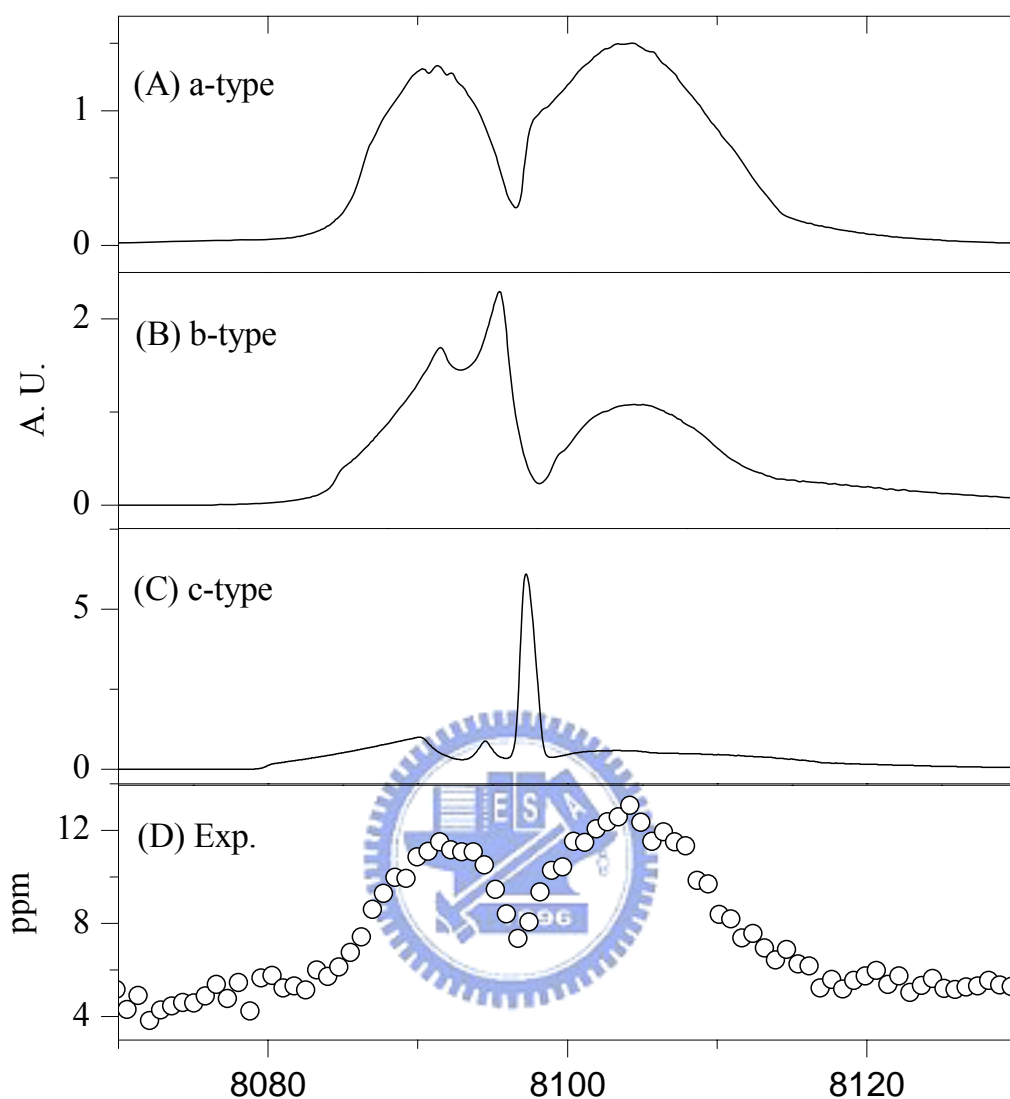


圖 4-6 在 8097 cm^{-1} 之吸收譜帶(D)與利用 PGopher 程式模擬之光譜 (A)-(C)的比較，而實驗之譜帶輪廓與 a 型躍遷十分吻合。模擬光譜之參數如下： $T=300 \text{ K}$ 、 $J_{max}=200$ 、 $A''=0.1849 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B''=0.0934 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C''=0.0621 \text{ cm}^{-1}$ 、 $A'=0.1905 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'=0.0926 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'=0.0623 \text{ cm}^{-1}$ 。

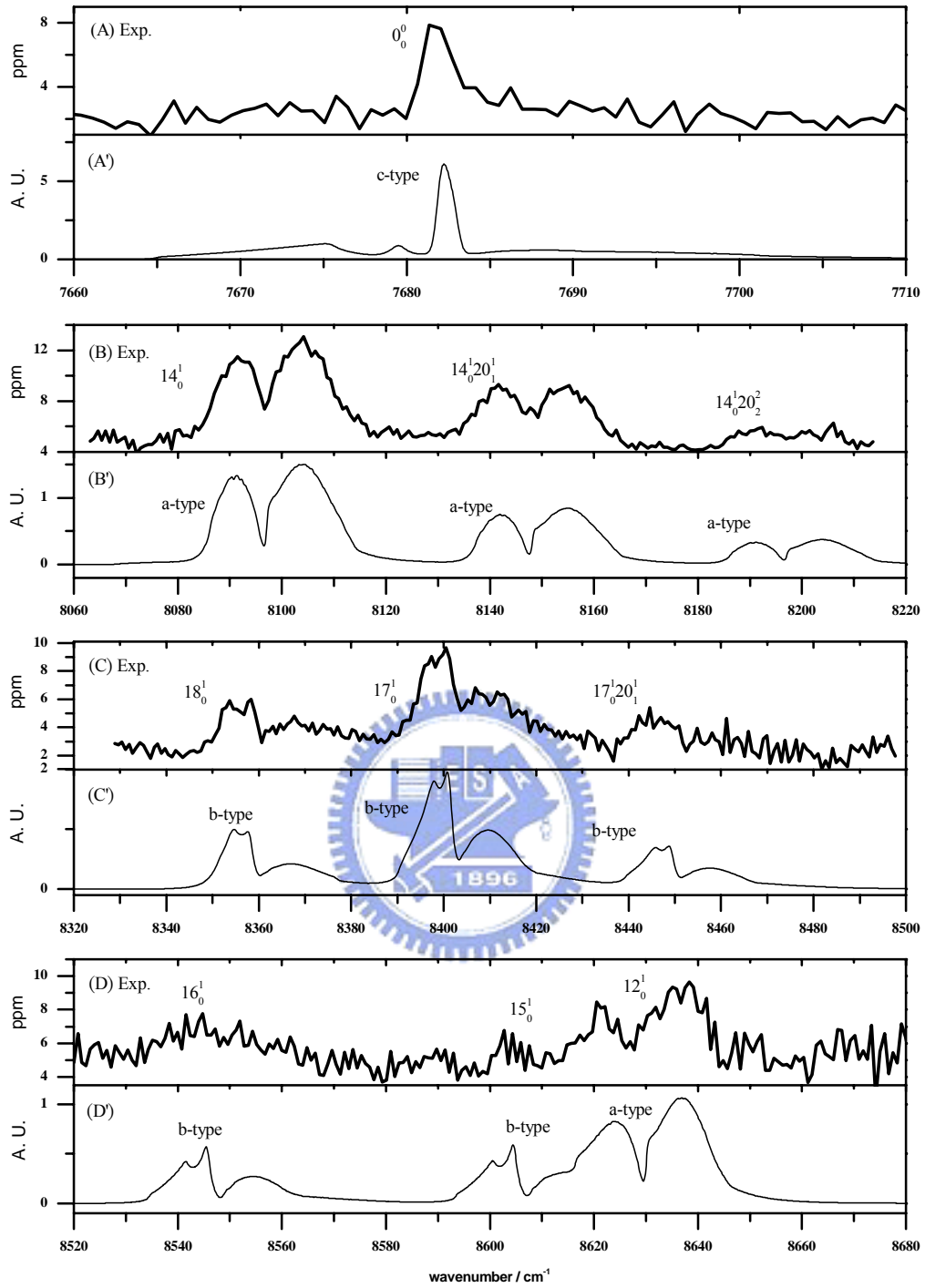


圖 4-7 實驗之吸收光譜(A)-(D)和模擬光譜(A')-(D')之比較。模擬光譜

之參數如同圖 4-6。

表 4-1 利用 UB3LYP/ 6-311++G (3df, 3pd)及 CASPT2(9,8)/cc-pVDZ 方法所得之 C_6H_5O 在 \tilde{X} 和 \tilde{A} 的轉動常數(A' 、 A'' 、 B' 、 B'' 、 C' 和 C'')。其中轉動常數之單位為 cm^{-1} 。

State		B3LYP/6-311++G (3df, 3pd)	CASPT2/cc-pVDZ
\tilde{X}	A''	0.1849	0.1820
	B''	0.09342	0.09328
	C''	0.06206	0.06168
\tilde{A}	A'	0.1905	0.1891
	B'	0.09258	0.09224
	C'	0.06229	0.06200



表 4-2 利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd) 、CASSCF(9,8)/cc-pVDZ 和 CASPT2/cc-pVDZ 方法所得到之 $\tilde{A} \ ^2B_2 \leftarrow \tilde{X} \ ^2B_1$ 躍遷能量與前人之實驗及計算之結果比較表。

	Method	$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ transition energy / cm^{-1}	Ref.
Exp.			
	Matrix isolation	8900	Radziszewski et al. ¹⁰
	Photoelectron	8550	Gunion et al. ¹¹
Cal.			
	CNDO/S	5322 ^a	Chang et al. ⁵
	TD-UB3LYP/ aug-cc-pVTZ	~8400 ^a	Tonokura et al. ⁶ Radziszewski et al. ⁷ Dierksen and Grimme ⁸
	CASSCF(9,8)/ 6-31G*	10564 ^a	Liu et al. ⁴
	MR-SD-CI	12685 ^a	Takahashi et al. ⁹
	UB3LYP/ 6-311G++ (3df, 3pd)	7304 ^b	This work
	CASSCF(9,8)/ cc-pVDZ	10570 ^a 、6648 ^b	This work
	CASPT2(9,8)/ cc-pVDZ	9690 ^a 、8031 ^b	This work

^a 垂直躍遷能量 (ΔE^{vert})

^b 絕熱躍遷能量 (ΔE^{adia})

表 4-3 利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd)計算方法所得之 C₆H₅O 在

\tilde{X}^2B_1 和 \tilde{A}^2B_2 電子態之振動頻率(cm⁻¹)、振動模式和對稱性。

mode	symmetry	\tilde{X}	\tilde{A}	approximate mode description
ν_1	a_1	3203	3212	CH str
ν_2	a_1	3192	3202	CH str
ν_3	a_1	3169	3170	CH str
ν_4	a_1	1583	1607	CC str/CO str
ν_5	a_1	1483	1454	CO str
ν_6	a_1	1419	1244	CH bend/CO str
ν_7	a_1	1165	1192	CH bend
ν_8	a_1	1009	1045	CH bend/ring breath
ν_9	a_1	972	987	CCC bend
ν_{10}	a_1	804	829	ring breath
ν_{11}	a_1	531	522	CCC bend
ν_{12}	a_2	993	970	HCCH tor
ν_{13}	a_2	806	820	CH wag
ν_{14}	a_2	377	428	ring def
ν_{15}	b_1	996	974	HCCH tor
ν_{16}	b_1	935	881	CH wag/boat def
ν_{17}	b_1	800	730	CO CH wag/chair def
ν_{18}	b_1	646	667	CH wag / chair def
ν_{19}	b_1	479	510	CO wag/ boat def
ν_{20}	b_1	186	225	CO wag/boat def
ν_{21}	b_2	3200	3211	CH str
ν_{22}	b_2	3177	3175	CH str
ν_{23}	b_2	1542	1580	CC str/CH bend
ν_{24}	b_2	1441	1452	CC str/CH bend
ν_{25}	b_2	1337	1346	CC str/CH bend
ν_{26}	b_2	1277	1262	CC str/CH bend
ν_{27}	b_2	1165	1180	CH bend
ν_{28}	b_2	1090	1093	CH bend
ν_{29}	b_2	596	624	CCC bend
ν_{30}	b_2	448	372	CO bend

表 4-4 指派實驗上觀測到 C_6H_5O 之 $\tilde{A} \ ^2B_1 \leftarrow \tilde{X} \ ^2B_1$ 躍遷在 7500–8680 cm^{-1} 的吸收譜帶。以 7681 cm^{-1} 譜帶為 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 之躍遷譜帶起始點，實驗上觀測到之各個譜帶位置與計算得到之 \tilde{A} 和 \tilde{X} 振動頻率相距 7681 cm^{-1} 譜帶之比較。

Assignment	Observed frequencies / cm^{-1}	Experimental shift / cm^{-1}	Calculated shift / cm^{-1}	Transition type
0_0^0	7681	0		c
14_0^1	8097	+416	+428	a
$14_0^1 20_1^1$	8148	+467	+467	a
$14_0^1 20_2^2$	8197	+516	+506	a
18_0^1	8360	+679	+667	b
17_0^1	8403	+722	+730	b
$17_0^1 20_1^1$	8451	+770	+769	b
16_0^1	8540	+859	+881	b
15_0^1	8607	+926	+974	b
12_0^1	8630	+948	+970	a

參考文獻

- [1] G. Herzberg and E. Teller, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **21**, 410 (1933).
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision D. 02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [3] H. -J. Werner, P. J. Knowles, R. D. Amos *et al.*, MOLPRO, a package of *ab initio* programs, version 2006.1.
- [4] R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem.* **100**, 9314 (1996).
- [5] H. M. Chang, H. H. Jaffe, and C. A. Masmanidis, *J. Phys. Chem.* **79**, 1118 (1975).
- [6] K. Tonokura, T. Ogura, and M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7801 (2004).
- [7] J. G. Radziszewski, M. Gile, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, and B. J. Mroz, *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001).
- [8] M. Dierksen and S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **120**, 3544 (2004).
- [9] J. Takahashi, T. Momose, and T. Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 964 (1994).
- [10] J. G. Radziszewski, M. Gile, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, and B. J. Mroz, *J. Chem. Phys.* **115**, 9733 (2001).
- [11] R. F. Gunion, M. K. Gilles, M. L. Polak, and W. C. Lineberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **117**, 601 (1992).
- [12] Z. Azizi, B. O. Roos, and Valera Veryazov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2727 (2006).
- [13] J. S. Lim, I. S. Lim, K. S. Lee, D. S. Ahn, Y. S. Lee, and S. K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 6290 (2006).
- [14] I. S. Lim, J. S. Lim, Y. S. Lee, and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **126**, 034306 (2007).

-
- [15] (a) W. L. Wiese, J. R. Fuhr, and T. M. Deters, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 7 (1996). (b) W. C. Martin, R. Zalubas, and A. Musgrove, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 821 (1990). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.2), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2007, June 1]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [16] PGopher, a Program for Simulating Rotational Structure, C. M. Western, University of Bristol.



附錄4-1 利用 UB3LYP/6-311++G (3df, 3pd)之方法計算 C₆H₅O 處於 \tilde{X}

和 \tilde{A} 電子態之 $\nu_1 - \nu_{30}$ 振動模之位移向量。

mode	\tilde{X} state	\tilde{A} state
ν_1		
ν_2		
ν_3		
ν_4		
ν_5		

	\tilde{X} state	\tilde{A} state
ν_6		
ν_7		
ν_8		
ν_9		
ν_{10}		

	\tilde{X} state	\tilde{A} state
ν_{11}		
ν_{12}		
ν_{13}		
ν_{14}		
ν_{15}		

	\tilde{X} state	\tilde{A} state
ν_{16}		
ν_{17}		
ν_{18}		
ν_{19}		
ν_{20}		

	\tilde{X} state	\tilde{A} state
ν_{21}		
ν_{22}		
ν_{23}		
ν_{24}		
ν_{25}		

