

國立交通大學

應用化學系分子科學研究所

碩士論文

NH_3 在 Ar 間質及 $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜

Infrared Absorption Spectra of Ammonia in Ar matrix and in solid

$para\text{-H}_2$



研究生：李盈琪 (Ying-Chi Lee)

指導教授：李遠鵬 (Yuan-Pern Lee) 博士

中華民國九十七年八月

摘要

本論文利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀 (FTIR) 研究 NH_3 在 Ar 間質和 *para*- H_2 (*p*- H_2) 間質中 $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ 光區的紅外吸收光譜。在 Ar 間質中首度觀測到 ν_1 和 ν_3 振動模除 $aR(0,0)$ 和 $a^{\text{r}}R(0,0)$ 外之轉動譜線，及泛頻 $2\nu_2$ 之吸收譜線。由 ν_2 和 ν_4 振動模之譜線強度隨時間的變化，測得核自旋衰減速率約為 0.100 h^{-1} 。藉極化差異光譜指認間質造成 $J=1$ 分裂成 $M=0$ 和 ± 1 能階之平均分裂大小為 1.3 cm^{-1} 。在 *p*- H_2 間質中成功觀測到 ν_1 、 ν_3 和 ν_4 振動模的轉動譜線，且在 ν_2 和 ν_4 光區中各有一強度隨沉積步驟結束即迅速減弱之譜線，推論為孤立的 NH_3 吸收譜線。由各振動模的譜線測得核自旋衰減速率介於 $0.056\text{-}0.098\text{ h}^{-1}$ 之間。藉極化差異光譜指認間質造成 $J=1$ 能階之分裂小於 0.5 cm^{-1} 。

謝誌

在新竹交大的六個寒暑真是人生中既痛苦又甜蜜的日子！

還記得初次離開高雄的孤單寂寞，一口氣加入 POP 社、系女籃、系學會填滿大一大二的生活。直到大三上遇見李老師深入淺出的物化課，加上聖誕舞會學長的美言，因緣際會下進入同學口中要通過考試才能作專題的實驗室，實驗也因此成為大四的生活重心。一轉眼就過了三年，首先最要感謝我的指導教授—李遠鵬博士，從專題到碩士班一路上的耐心指導，尤其在論文後期不斷叮嚀要修改到最接近完善的一面，越來越發覺您一再強調的思考邏輯很強大，想必未來在職場上也會受用無窮。再來要感謝大四暑假帶我做實驗的羅文瑞博士，一個星期七天都到實驗室報到的日子，不僅讓我一下子就進入狀況，也順利完成專題報告並拿下國科會的研究創作獎。謝謝吳宇中博士在實驗室搬家時帶著我一步步重組系統，奠下日後的基礎，且近在同輻服役的您無疑是我最穩固的靠山。謝謝學長姐們：鍾昭宇、小花、慧芬、小韓、雪兒、鄭祺文、黃登瑞、芝敏、韶徽，在光譜分析和實驗技巧上的指導，使我的研究工作更能得心應手。謝謝學弟妹們：瓊緯、美根、小 y、兩津、鴻菊，因為有你們讓沉悶的實驗室增添許多歡樂氣氛。

最後要感謝親愛的家人及男友健豪，陪我度過一次次的心情低潮和最後這段難熬的日子，謹將這本論文獻給你們。

盈琪 謹誌

97 年 8 月 新竹交大

目錄

第一章 緒論	1-8
附圖	6
參考文獻	8
第二章 原理與實驗步驟	9-42
2.1 間質隔離法 (matrix-isolation method)	9
2.1.1 間質隔離法的原理	9
2.1.2 光譜上的間質效應	10
2.1.3 間質的選擇	13
2.2 間質的新焦點： <i>para</i> -hydrogen	14
2.2.1 <i>p</i> -H ₂ 的基本性質	14
2.2.2 <i>p</i> -H ₂ 的發展	15
2.2.3 <i>p</i> -H ₂ 的製備與保存	17
2.2.4 <i>p</i> -H ₂ 的特性	20
2.2.5 以 <i>p</i> -H ₂ 為間質的優點	21
2.3 霍氏轉換光譜儀 (Fourier transform spectrometer)	22
2.3.1 麥克森干涉儀基本原理	23
2.3.2 霍氏紅外光譜儀裝置	25
2.3.3 優點	26
2.4 實驗裝置與步驟	27
2.4.1 真空系統	28



2.4.2 低溫系統	28
2.4.3 偵測系統	29
2.4.4 實驗步驟	29
2.5 偏光 (polarization) 實驗	30
2.5.1 原理	30
2.5.2 實驗步驟	31
2.5.3 光譜分析	32
附圖	33
附表	39
參考文獻	42
第三章 NH ₃ 的光譜特性及分析	43-84
3.1 NH ₃ 的光譜特性	43
3.2 NH ₃ 的光譜分析	55
附圖	58
附表	81
參考文獻	84
第四章 NH ₃ 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜	85-160
4.1 NH ₃ 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜	85
4.1.1 NH ₃ 振轉基態	85
4.1.2 NH 對稱伸張振動模 ν_1	86
4.1.3 NH ₃ 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2	91



4.1.4 NH 不對稱伸張振動模 ν_3	101
4.1.5 NH 不對稱彎曲振動模 ν_4	106
4.1.6 NH ₃ 的泛頻： $2\nu_4$ 和 $2\nu_2$	111
4.2 結論	115
附圖	117
附表	155
參考文獻	160
第五章 NH ₃ 在 p -H ₂ 間質中的紅外吸收光譜	161-207
5.1 NH ₃ 在 p -H ₂ 間質中的紅外吸收光譜	161
5.1.1 NH 對稱伸張振動模 ν_1	161
5.1.2 NH ₃ 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2	166
5.1.3 NH 不對稱伸張振動模 ν_3	169
5.1.4 NH ₃ 不對稱彎曲振動模 ν_4	173
5.1.5 NH ₃ 的泛頻： $2\nu_4$	177
5.2 結論	177
附圖	179
附表	202
參考文獻	207



第一章 緒論

氨 (ammonia, NH_3) 是氮循環中的重要分子，用於生產硝酸、肥料、玻璃清潔劑、合成纖維、塑料及染料，也是合成藥物不可或缺的一部分。 NH_3 有較大的偶極矩 (基態約為 1.47 D) [1]，因為上述之重要性及其在紅外光譜中具有足夠的強度而容易觀測，是早期被科學家大量研究的分子之一。 NH_3 的四個振動模分別是：NH 對稱伸張振動模 ν_1 、傘狀彎曲翻轉振動模 (umbrella motion) ν_2 、NH 不對稱伸張振動模 ν_3 及不對稱彎曲振動模 ν_4 ，如圖 1.1 所示。

NH_3 具有兩種互為掌性異構物的穩定構形，藉翻轉運動相互轉換，如圖 1.2 所示，並造成振轉能階分裂，在氣態中其能階的相對位置已被充分研究。在間質中 NH_3 是少數可轉動的分子，其位能曲面受間質效應影響，使得翻轉能障增大進而改變能階分裂大小，藉由觀測光譜中譜線分裂情形並與氣態結果比對，可知間質效應對分子位能之影響。70 年代因儀器靈敏度不足，為了得到較佳的間質光譜， NH_3 與間質的比例須介於 1/500-1/1000 之間。然而因 NH_3 分子極性大，分子間作用力強，在此濃度下的 NH_3 易形成雙體或多體，干擾光譜之分析。隨著光譜儀偵測靈敏度增加，吾人成功地將 NH_3 與間質比例降至 1/10000，而大幅減少多體吸收之干擾，得到較準確的翻轉資訊及轉動結構。

在氣態的實驗中，有許多研究組觀測過 NH_3 的紅外吸收光譜 [2,3,4,5,6,7,8]，1980 年 Urban 研究組[9]利用二極體雷射和真空光柵分光紅外光譜儀再度觀測在 $10\ \mu\text{m}$ 光區 ν_2 振動模和 $6\ \mu\text{m}$ 光區 $2\nu_2$ 及 ν_4 振動模之躍遷譜線，並測得 ν_2 、 $2\nu_2$ 、 ν_4 、 $3\nu_2$ 和 $\nu_2 + \nu_4$ 的轉動參數。此研究組將遠紅外區光譜解析度提高至 $0.03\text{-}0.06\ \text{cm}^{-1}$ ，首次觀測到 ν_2 振動模中振動量子數 $\nu=1$ 的相同與不同轉動量子數 J 之翻轉能階間的躍遷譜線。1984 年相同研究組[10]用 FTIR 觀測到 $10\ \mu\text{m}$ 光區 ν_2 振動模和 $6\ \mu\text{m}$ 光區 ν_4 振動模的躍遷譜線，及超過 900 個禁制躍遷，其解析度為 $0.005\ \text{cm}^{-1}$ ，得到振動基態及 ν_2 振動模的能階資訊，並建議將 ν_2 振動模 $\nu=1$ 的譜帶起始點 (band origin) 由 $931.6415\ \text{cm}^{-1}$ 修正為 $932.43387\ \text{cm}^{-1}$ 。1989 年 Guelachvili 研究組[11]利用 FTIR 觀測 $3\ \mu\text{m}$ 光區 ν_1 、 ν_3 和 $2\nu_4$ 振動模的躍遷譜線，其解析度為 $0.005\ \text{cm}^{-1}$ ，由觀測到的譜線計算得到轉動參數資訊。

NH_3 在間質之實驗部分，在 N_2 間質並未觀測到翻轉運動所造成振轉能階分裂的譜線[12]，但在其他間質可觀測到 ν_2 光區翻轉及轉動譜線 [13,14,15,16,17]，及在 Ar 間質經核自旋弛緩造成譜線的吸收強度變化 [18]。在 Ne 和 Ar 間質中 NH_3 和氘同位素取代之 ND_3 、 NH_2D 和 NHD_2 各振動模的基本譜帶已被觀測，其翻轉分裂均較氣態的略小 25%，且在 Ne 間質中 NH_3 有 fcc 和 hcp 兩種主要的晶格位置(trapping site)[16,19, 20]。1987 年 Süzer 研究組[21]利用 FTIR 觀測 NH_3 和 ND_3 分子在 Ne、

Ar 和 N₂ 間質中 200-5200 cm⁻¹ 光區的紅外吸收光譜。在 N₂ 和 Ne 間質中無法觀測到轉動譜線。在 Ar 間質中觀測到 ν_1 振動模的 $aR(0,0)$ 、 ν_2 振動模之 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $sP(1,0)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ ， ν_3 和 ν_4 振動模之 $a^rR(0,0)$ 等吸收，以及多體和 CO₂、H₂O 等不純物誘發的吸收。NH₃ 在間質之理論計算部份，1985 年 Girardet 研究組[22]計算 NH₃ 的振轉基態及 ν_2 振動模在 Ar 間質中能態因間質造成分裂的情形，根據躍遷選擇律得到理論光譜，其與當時的高解析實驗光譜對照，因侷限於解析度，尚無法解析出預期的分裂譜線。

直到 1993 年 Gauthier 研究組[23,24]利用 FTIR 觀測 NH₃ 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.1 cm⁻¹，其中 NH₃ 和 Ar 間質的比例介於 1:200 到 1:3600 之間。觀測到 ν_2 振動模的 $aQ(1,1)$ 吸收分裂成三重峰， ν_4 振動模的 $^pP(1,1)$ 和 $a^rR(0,0)$ 吸收分別分裂成二重峰，參考 Girardet 研究組[22]的計算結果，將其解釋為能階受間質影響造成簡併移除之譜線，但並未明確指派其躍遷能階。此研究組並量測 $aQ(1,1)$ 吸收強度隨時間的變化，說明即使在 278 ppm 之濃度條件下仍無法觀測到單純的核自旋弛緩速率 (decay rate)，僅導出單純的弛緩速率應小於 0.156 h⁻¹。

近期發展的氦液滴 (helium droplet) 技術是利用氦在 2.2 K 以下具有超臨界流體性質，將分子摻雜在此氦團簇物 (helium cluster) 中，搭配可掃描波長的雷射及質譜儀，偵測不同激發波長的離子訊號大小，

得到與氣態較為相近之結果[25,26]。在 1998 年 Behrens 研究組[27]利用 CO₂ 雷射及質譜儀觀測 NH₃ 在 0.37 K 氬團簇物中 940-1060 cm⁻¹ 光區的光譜，對光譜適解後得到 ν_2 振動模的譜帶起始點 (band origin)，即振動基態和激發態的最低轉動能階間之躍遷值，往高頻位移 17.4 cm⁻¹，並導出轉動參數較氣態下的略小 24%。在振動基態和激發態中的翻轉分裂分別為 0.2 cm⁻¹ 和 24.6 cm⁻¹，較氣態的小 75%和 31%，作者推測因氬與 NH₃ 的作用力較一般分子大，才會造成轉動常數和翻轉分裂與氣態下有如此大的差距。2005 年 Slipchenko 研究組[28]利用 OPO-OPA (optical parametric oscillator-amplifier) 雷射系統搭配質譜儀觀測 NH₃ 在 0.37 K 氬團簇物中 3 μm 光區的光譜，觀測到 ν_1 、 ν_3 和 $2\nu_4$ 振動模起始於 $v=0$ 的 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能階躍遷，並導出轉動參數較氣態下的略小 5%。他們同時建議修正 Behrens 研究組對 ν_2 振動模的指派，其得到在基態和 ν_2 振動態的翻轉分裂分別為 0.8 和 33.7 cm⁻¹，和氣態的 0.79 和 35.7 cm⁻¹ 較為相近。

在文獻報導中，氣態 NH₃ 的四個振動模態資訊已被詳細研究，在 Ne 和 Ar 間質中因吸收強度較弱及多體吸收的干擾，缺少 ν_1 和 ν_3 振動模的轉動資訊，且在 Ar 間質中尚觀測到 ν_2 振動模和 ν_4 振動模中共三個因能階簡併移除而分裂的吸收譜線，也未明確說明偵測到的分裂譜線所對應的躍遷。同時， ν_2 振動模中 $sQ(1,1)$ 的三重峰受限於解析度無法完全解析，致無法測量核自旋弛緩的衰減速率。而在氬液滴中尚

缺乏 v_4 振動模的能態資訊。吾人將 NH_3 與 Ar 間質比例降至 1/5000—1/10000，以改善多體吸收的干擾情形，解析度提高至 0.05 cm^{-1} ，以觀測各振動模中譜線受間質影響而分裂的情形，並量測其核自旋衰減速率。此外，因躍遷選擇律 $\Delta M=0$ 和 ± 1 分別對垂直和水平極化方向的光有較強之吸收，可由其極化差異光譜分辨譜線的能階躍遷進而推論其能階分裂情形。

近期開始發展以 $p\text{-H}_2$ 作為間質之研究[29,30]，因為 *para*-hydrogen ($p\text{-H}_2$) 為量子固體，晶格較其他間質柔軟，分子較有機會在此間質中轉動，且可得到高解析的光譜。基於上述優點，本實驗室於 2006 年發表 CH_3OH 在 $p\text{-H}_2$ 間質中扭轉運動的研究成果[31]，成功的觀測到扭轉 (torsion) 運動與其他振動模耦合而造成譜線分裂，以及譜線經核自旋弛緩造成消長的情形。實驗結果也證明 $p\text{-H}_2$ 的柔軟性及與客體作用力極小的優點，且因可得到解析度較鈍氣間質高的光譜，使譜線較易解析而便於量測譜線衰減速率，是研究分子內轉動的理想間質。同理， $p\text{-H}_2$ 應也是研究 NH_3 翻轉運動的理想間質，觀測 NH_3 的翻轉運動與其他振動模耦合而造成譜線分裂，及核自旋弛緩造成譜線消長情形，並與其他間質及氬液滴結果比較。

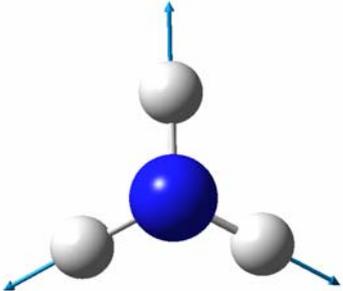
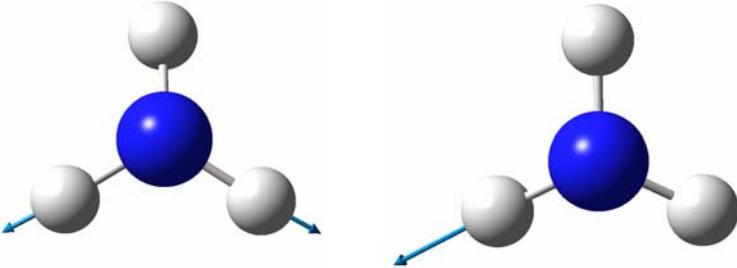
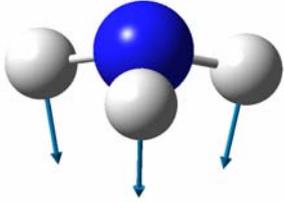
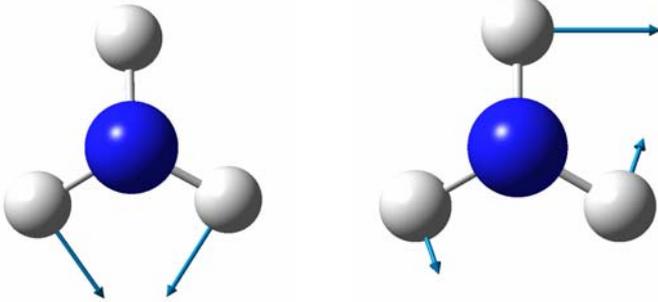
非簡併振動模	簡併振動模
 <p data-bbox="225 875 592 913">NH 對稱伸張振動模 ν_1</p>	 <p data-bbox="794 875 1198 913">NH 不對稱伸張振動模 ν_3</p>
 <p data-bbox="225 1339 603 1377">傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2</p>	 <p data-bbox="847 1339 1150 1377">不對稱彎曲振模 ν_4</p>

圖 1.1 NH₃ 的四個振動模。圖中的箭號方向代表振動時原子移動方向。

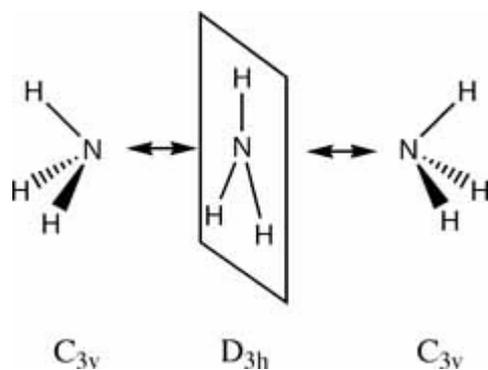


圖 1.2 NH_3 兩掌性異構物藉傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 ，經由穿遂效應互相轉換。此圖摘自 <http://www.ch.ic.ac.uk/wiki/images/c/c4/Inversion.jpg>



参考文献

- ¹ K. Shimoda, Y. Ueda, and J. Iwahori, *Appl. Phys.* **21**, 181 (1980).
- ² J. S. Garing, H. H. Nielsen, and K. Narahari Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **3**, 496 (1959).
- ³ H. M. Mould, W. C. Price, and G. R. Wilkinson, *Spectrochim. Acta* **15**, 313, (1959).
- ⁴ W. S. Benedict, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **61**, 123 (1958).
- ⁵ W. S. Benedict and E. K. Plyler, *Canad. J. Phys.* **35**, 1235 (1957).
- ⁶ W. S. Benedict, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, *J. Chem. Phys.* **29**, 829 (1958).
- ⁷ W. S. Benedict, E. K. Plyler, and E. D. Tidwell, *J. Chem. Phys.* **32**, 32 (1960).
- ⁸ J. M. Dowling, *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 527 (1968).
- ⁹ Š. Urban, V. Špirko, and D. Papoušek, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 455 (1980).
- ¹⁰ Š. Urban, R. D’Cunha, and K. Narahari Rao, *Can. J. Phys.* **62**, 1775 (1984).
- ¹¹ G. Guelachvili, A. H. Abdullah, and N. Tu, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 345 (1989).
- ¹² G. C. Pimentel, M. O. Bulanin, and M. Van. Thiei, *J. Chem. Phys.* **36**, 500 (1962).
- ¹³ B. Gauthier-Roy, P. Boissel, and L. Abouaf-Marguin, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 147 (1986).
- ¹⁴ P. Boissel, B. Gauthier-Roy, and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **82**, 1056 (1985).
- ¹⁵ J. A. Cugley and A. D. E. Pullin, *Chem. Phys. Lett.* **17**, 406 (1972).
- ¹⁶ L. Abouaf-Marguin, M. E. Jacox, and D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 34 (1977).
- ¹⁷ L. Abouaf-Marguin, H. Dubost, and F. Legay, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 61 (1970).
- ¹⁸ H. P. Hopkins, Jr., R. F. Curl, Jr., and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **48**, 2859 (1968).
- ¹⁹ L. Abouaf-Marguin and H. Dubost, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 445 (1972).
- ²⁰ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.* **228**, 414 (2004).
- ²¹ S. Süzer and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **87**, 5131 (1987).
- ²² C. Girardet and A. Lafhlifi, *J. Chem. Phys.* **83**, 5506 (1985).
- ²³ B. Gauthier-Roy and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **98**, 6827 (1993).
- ²⁴ P. Boissel, B. Gauthier-Roy, and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **98**, 6835 (1993).
- ²⁵ P. Sindzingre, M. L. Klein, and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1601 (1989).
- ²⁶ M. V. Rama Krishna and K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1126 (1990).
- ²⁷ M. Behrens, U. Buck, and R. Frochtenicht, *J. Chem. Phys.* **109**, 5914 (1998).
- ²⁸ M. N. Slipchenko and A. F. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 176 (2005).
- ²⁹ T. Momose, M. Miki, and M. Uchida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
- ³⁰ M. E. Fajardo and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998).
- ³¹ Y. P. Lee, Y. J. Wu, and R. M. Lees, *Science* **311**, 365 (2006).

第二章 原理與實驗步驟

2.1 間質隔離法 (matrix-isolation method)

西元1954年Porter研究組[1]及Pimentel研究組[2]分別發展出間質隔離技術，其後Pimentel及其他研究組致力發展相關技術及其應用，使其成為研究不穩定分子的重要技術，研究對象涵蓋離子、不穩定物、有機和無機金屬化合物。以下對低溫間質隔離法的原理、光譜上的間質效應及間質的選擇等加以說明。

2.1.1 間質隔離法的原理

間質隔離法是將少量待測分子（或稱客體，guest）與做為間質的大量惰性原（分）子（或稱主體，host）在氣態下均勻混合，沈積於低溫（4-10 K）的樣品靶（sample target）上，主體因低溫冷凍形成固體晶格，待測分子的濃度相較於主體低，被稀疏的鑲嵌在晶格中。晶格的穩固性將待測分子個別隔離在晶格中，降低其移動性，使其不若氣態下可自由運動而反應[3,4,5]。且主體為惰性原（分）子，與客體間作用力小，不易發生反應，且低溫下主體有效地將待測分子的內能弛緩，即使是不穩定分子或活性強的自由基，也能長時間保存於間質中，有利於進一步的研究。此外，沉積樣品可以長時間累積，以達足夠吸收強度供光譜儀測定，可提升光譜的訊雜比。相較於氣態實驗使用的樣品用量較少，可以做同位素實驗。

在間質中，除了少數小分子，如HCl、H₂O、NH₃外，大部分待測分子被固定在間質中無法轉動，而無轉動能階，在光譜中觀測到的多是不含轉動只有振動吸收之狹窄單峰。再者，依據波茲曼分佈（Boltzmann distribution）原理，低溫下（4-10 K）待測分子大多分布於振動基態（ $v=0$ ），故主要觀測到的是基頻（fundamental）、泛頻（overtone）和結合吸收帶（combination band），遠較氣態下的紅外光譜簡化，易於分析。

待測分子處於間質中，經適當的光源光解後可產生不穩定的分子碎片（photofragment），分子碎片獲得之動能若不足以克服晶格對其之束縛能，光解產物會留在原晶格中，不同於氣態實驗中分子碎片處於低壓而不易碰撞，間質晶格中的分子碎片可以有多次碰撞，經由不同途徑繼續反應，可能形成原來的分子、其結構異構物（structural isomer）或其他產物。利用晶格效應（cage effect），可產生在一般氣態或溶液態中不易產生的新穎分子，這些分子常在大氣化學或星際化學扮演重要的角色。

2.1.2 光譜上的間質效應

間質主體對待測分子所造成的干擾，使間質光譜的譜線頻寬（band width）、吸收頻率和吸收係數與氣態光譜有所不同，因間質環境造成與氣態光譜的差異，統稱為「間質效應（matrix effect）」。以下討論幾種在光譜學上常見的間質效應：

(1) 間質位移

因間質主體與待測分子間的作用力，導致間質光譜與氣態光譜的吸收頻率差異 $\Delta\nu$ ，稱為「間質位移 (matrix shift)」，定義為 $\Delta\nu \equiv \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{matrix}}$ 。根據Jacox[6]比較230組雙原子分子在氣態與惰性間質中的振動頻率，顯示平均間質位移小於2%。一般而言，不同間質主體位移大小依序為 $\text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{N}_2$ 。至於間質位移是藍位移 (blue shift) 或紅位移 (red shift)，則視客體與間質主體的作用力而定，目前仍無簡單準則可循。

(2) 多重晶格位置 (multiple trapping sites)

間質主體因急速冷卻成固體，得到非平衡態晶體，呈現多孔性 (porosity)、錯排 (dislocation) 及空位 (vacancy) 的現象。待測分子鑲嵌在間質主體的模式有很多種，可能取代一個或多個主體的位置 (substitutional site)、鑲嵌在四面體或八面體的間隙中 (interstitial site)，或以錯排 (dislocation) 的方式插在間質晶格中。待測分子處於不同晶格位置，所受到周遭間質主體的作用不同，使得待測分子具有些微不同的能階，其間質光譜因而出現較寬之譜線或多重吸收峰的現象。此類多重譜線的特徵是相對強度不隨待測分子的濃度變化，反而隨回火 (anneal) 或沉積條件而改變；通常可藉由提高間質溫度使晶格重新排列或改變沉積條件，形成較穩定的晶格結構，以減少多重譜線。

表2.1列出一些鈍氣及 H_2 的固態晶格參數及游離能[7]。根據結晶學

理論，惰性氣體在低溫中通常以面心立方（face-centered cubic，fcc）結構形成晶格。Meyer等人提出以惰性氣體當間質主體時，若含有少量的O₂、N₂及CO等分子，會使部份面心立方結構轉換為六方最密堆積結構（hexagonal close-packed，hcp）[8]。Winn在紅外吸收光譜及理論研究中指出，待測分子在Ar間質中有結晶格位置（crystal cage site）和非結晶格位置（non-crystalline cluster site or amorphous cluster site）等兩種堆積位置，且形成非最密堆積的結構[9]。

(3) 聚合現象（aggregation）

待測分子濃度過高或分子間作用力強時，易形成雙體（dimer）甚至是多體（polymer）共同沉積於同一晶格中，使間質光譜中出現多體的吸收峰，此類譜線可藉由濃度稀釋而消除；雙體或多體吸收譜線在待測分子濃度達一定濃度之下時，即會減弱甚至消失。另外，當間質不夠穩固或照光給予能量後，經擴散（diffusion）作用也會發生聚合現象而出現多體的吸收峰。

(4) 選擇律（selection rule）

受間質環境干擾，可能破壞待測分子波函數的對稱性，增加原先在氣相中禁制（forbidden）躍遷的躍遷機率（transition probability），使得氣態中不易觀測的譜線，可在間質中被觀測；如在紅外光區中，O₂氣態分子的對稱伸張振動模是禁制的，但在間質中可觀測到此譜線吸收[10]。

2.1.3 間質的選擇

間質隔離法是利用大量間質主體隔離待測分子，適當的間質主體可減低與待測分子間的相互作用，有助於光譜分析。間質的選擇通常須考慮下列幾項因素：

(1) 間質純度

間質主體與待測分子的比例通常約在1：100以上，有時高達1：10000，若間質主體純度不足，所含雜質量可能高於待測分子的量，不僅對光譜造成干擾，甚至影響待測分子的物理和化學性質。一般使用純度99.9%以上，甚至99.9995%以上之氣體作為間質主體。

(2) 光區透明性

間質主體在欲研究的光區內不能有吸收，避免遮蔽待測分子的吸收，進而影響光譜分析。表2.2列出常用間質的吸收波長，由表得知：間質主體的吸收範圍多在真空紫外光區，對於波長大於200 nm的光區範圍無影響。

(3) 間質鈍性

為了使間質主體對待測分子的干擾降至最低，應選用化性較低，不易與待測分子反應的間質主體。又因間質主體與待測分子間的作用力會造成間質效應，造成間質光譜與氣態光譜所得到的光譜參數有所差異，宜選用微擾最小的分（原）子作為間質。一般最常用鈍氣做為間質主體，其與待測分子間只存在微弱的凡得瓦力（van der Waals

force)。此外，因凡得瓦力與分子大小成正比，故宜選用質量數較小的鈍氣做為間質主體，將其對待測分子的干擾降到最低。

(4)間質堅固性

間質主體的溫度決定了晶格堅固性，其溫度至少需低於間質熔點的二分之一，才能抑制擴散運動發生。表2.3中列出常用間質的擴散溫度、熔點及沸點，當溫度低於擴散溫度時，能有效抑制擴散現象。

考慮上述四個因素，最常使用惰性氣體（如：Ne、Ar、Kr等）或氮氣（ N_2 ）作為間質主體。在電子態躍遷的研究中，因Ne間質對電子態的微擾作用最小，常使用Ne作為間質主體；從事紅外光譜學研究時，Ar的擴散溫度（35 K）高於Ne的擴散溫度（10 K），且Ar間質的間質位移通常小於2%，故常用Ar作為間質主體。

2.2 間質的新焦點：*para*-hydrogen

近年來，由於低溫技術及相關科技的普及與進步，得以用氫分子（ H_2 ）和氦（ 4He ）作為間質主體，並分別發展出有別於傳統間質隔離的技術。以He的超流體性質（superfluid）發展出的技術稱為helium nanodroplet；而用 H_2 中轉動量子數 $J=0$ 的*para*- H_2 ，針對其量子固體（quantum solid）的特性，也展開了新的研究領域。以下即對*p*- H_2 的基本性質、發展、製備與保存、特性及其作為間質的優點加以簡介。

2.2.1 *p*- H_2 的基本性質

分子的波函數包含電子態、振動、轉動以及核自旋波函數。以氫

原子為例，核自旋量子數 $I=1/2$ ，屬於費米子（fermion），必須符合 Fermi-Dirac 的統計方式：粒子交換符合反對稱的波函數性質。而氫分子具有封閉殼層（closed-shell），電子態波函數 Ψ_e 或振動波函數 Ψ_v 在交換過程中皆對稱，因此由轉動波函數 Ψ_r 和核自旋波函數 Ψ_s 來決定整個波函數的對稱性。氫分子的轉動波函數經交換運算子（exchange operator） P_{12} 化為： $P_{12}Y_{JM}(\theta\phi) = (-1)^J Y_{JM}(\theta\phi)$ ，其中 Y_{JM} 為轉動波函數， J 為轉動量子數。當 J 是奇數，轉動波函數是反對稱的（antisymmetric）；當 J 是偶數，轉動波函數是對稱的（symmetric）。為了符合粒子交換後是反對稱的波函數性質，轉動量子數 J 為奇數時，必須對應到平行核自旋（ $I=1$ ），稱為 *ortho*-H₂（*o*-H₂）；轉動量子數 J 為偶數時，必須對應到反向核自旋（ $I=0$ ），稱為 *para*-H₂（*p*-H₂）。室溫下氫分子在奇數和偶數 J 的分佈（population）相近，但平行核自旋有三個簡併數，而反向核自旋則非簡併，所以在室溫下之氫氣（*n*-H₂）中，*o*-H₂ 和 *p*-H₂ 的比例約為 3：1。在極低溫（ ~ 4 K）下，轉動能階分佈會移往能量低的能階，但由於對稱性的因素，*o*-H₂ 和 *p*-H₂ 彼此不易轉換，其比例仍維持 3：1。唯有在低溫下經磁性催化劑使核自旋翻轉，才能將 *o*-H₂ 轉換成能量較低的 *p*-H₂，符合波茲曼分佈。

2.2.2 *p*-H₂ 的發展

80 年代中期芝加哥大學 Oka 教授研究組發現固態 *p*-H₂ 光譜的特殊性質，由 *p*-H₂ 形成的固態晶體在紅外光區之吸收譜線（ $v=0 \leftarrow 0$ ， $J=$

6←0) 半高寬 (FWHM) 窄至 0.006 cm^{-1} [11]。在 Raman 光譜的研究中， $p\text{-H}_2$ 的譜線寬度更窄至 0.0003 cm^{-1} [12]，較一般凝態下所量測的光譜半高寬窄許多，因而推測固態 $p\text{-H}_2$ 分子間作用力極小，或許可作為間質使用。因氫分子的沸點為 20 K，三相點為 13.6 K，即使在 4.2 K 下，仍有很高的蒸汽壓 ($\sim 10^{-6}\text{-}10^{-7}$ torr) [13]，一般壓縮機式冷卻系統只能達到 4.5 K，無法使氫分子直接沉積。日本京都大學的 Momose 和 Shida 研究組發展以 enclosed-cell 結晶方式將 $p\text{-H}_2$ 作為間質主體 [14]。他們利用液氦為冷卻工具，在銅製腔體兩端的光學鏡片與腔體之間，以導熱性佳的銦 (In) 作為墊片形成真空腔體。實驗時待測分子與 $p\text{-H}_2$ 以小於 100 ppm 的濃度比例預先混合收集於鋁瓶中，再以 300 mmol h^{-1} 的流速通入溫度保持在 7 K 的銅製腔體，約經過 3 小時沉積可形成長 6 cm、寬和高約 3 cm 的長方結晶。待結晶完成後，將溫度降至 5 K 取光譜。此結晶方式得到之晶體為穩定的六方最密堆積結構，待測分子能階分裂受晶體對稱軸之影響，會產生不同的譜線位置。此法的樣品槽設計使得光束受限特定方向，僅有一個光軸可運用，實驗上並不方便。另外，待測物對 $p\text{-H}_2$ 的溶解度低，易在結晶過程中形成團聚物 (cluster)，雖可將濃度控制在 100 ppm 以下以減少團聚物，卻不易觀測待測分子較微弱的吸收譜線。90 年代中期，美國空軍實驗室的 Fajardo 研究組發展出與傳統間質隔離法類似的快速沉積法 (rapid vapor deposition) [15]，將 $n\text{-H}_2$ 於沉積前直接轉換成 $p\text{-H}_2$ ，並以大流量 ($\sim 0.2 \text{ mol h}^{-1}$)

沉積於低溫金屬靶，其裝置如圖 2.1 所示。他們對液氮抽氣，使金屬靶溫度可降至 2.2 K，在此溫度下的 H₂ 蒸汽壓僅剩 10⁻¹³ torr，故可直接快速沉積大量樣品。由於 enclosed-cell 結晶方式，使用液氮冷卻花費昂貴，濃度僅可控制在 100 ppm 以下不利觀測微弱吸收，且只有一個光軸可以運用等缺點，而快速沉積法的低溫系統結構雖與傳統間質隔離系統相似，且可大流量沉積，但唯一缺點是使用液氮冷卻的花費昂貴。由於上述幾項缺點使得兩種技術皆不若以 Ar 為間質的隔離法般被廣泛應用。

本實驗室原有之封閉循環式三段壓縮系統，最低溫僅可達 5 K。為了利用此系統，發展出脈衝式沉積法以進行 *p*-H₂ 為間質主體的實驗 [16]。實驗時利用預先配置好的待測分子與 *p*-H₂ 由脈衝噴閥 (General Valve) 噴出至低溫樣品靶沉積，噴出的瞬間壓力大於 H₂ 在 5 K 下的蒸汽壓 10⁻⁴ torr，可以有效在低溫靶上形成結晶，維持沉積速率大於揮發速率即可進行沉積，因為對間質抽氣，可維持數小時以供光譜測量。比較此法與 Tam 研究組 [17] 利用快速沉積法取得 CH₄ 在 *p*-H₂ 間質中得到的光譜，幾乎完全相同。現今商業化的低溫冷卻系統已能降至 3.2 K，此溫度下 H₂ 的蒸氣壓僅有 10⁻¹⁰ torr，*p*-H₂ 可直接沉積，不僅免除使用液氮所需的昂貴花費，且產生之間質能維持數天以上，可從事長時間之實驗。

2.2.3 *p*-H₂ 的製備與保存

在低溫下，若無磁性作用幫助核自旋反轉，處在 $J=1$ 的 $o\text{-H}_2$ 無法弛緩到 $J=0$ 的 $p\text{-H}_2$ 。欲得到高純度的 $p\text{-H}_2$ ，需在低溫下將 $n\text{-H}_2$ 通過磁性催化劑使核自旋翻轉，其轉換效率取決於轉換時催化劑的溫度和 $o\text{-H}_2$ 對催化劑的吸附效率。目前文獻中發表過兩種磁性催化劑，一為 APACHI[18]，以順磁性的鎳包覆特殊矽膠，有效催化面積大，具有良好的催化效率。另一種為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [19]，是目前本實驗室所使用的。Farjardo 研究組在不同溫度下做 $p\text{-H}_2$ 轉換，並計算 H_2 的 $Q_1(0)$ 與 $Q_1(0)+S_0(1)$ 的吸收譜線面積比，求得 $o\text{-H}_2$ 與 $p\text{-H}_2$ 的比例[20]。如圖 2.2(a) 所示，當轉換溫度為 15 K 時， $o\text{-H}_2$ 約只有 0.01%，隨著轉換溫度提高， $o\text{-H}_2$ 的濃度越來越高，在 37 K 時， $o\text{-H}_2$ 的濃度高達 8%。由於氫分子 $J=1$ 與 $J=0$ 的能階差為 117.9 cm^{-1} ，根據波茲曼分布，在 37 K 時其分布比例為 0.01 : 1，即 $o\text{-H}_2$ 的濃度應為 1%，在此實驗系統中卻高達 8%，顯示轉換效率不只與溫度有關，也與 $o\text{-H}_2$ 吸附在催化劑及去吸附的效率有關。

本實驗室用來放置磁性催化劑的低溫中空腔體[19,20]，是使用導熱效果佳的無氧銅製成，腔體尺寸為直徑 63 mm、高 17 mm 的圓柱體，腔體的內部構造圖如圖 2.3 所示，內部設計數道溝槽加長 $n\text{-H}_2$ 的行經路線以增加轉換效率，上蓋部份製成螺絲以直接與低溫系統的冷卻頭連接，其中加上導熱性佳的鈦作為墊片，以提高熱傳導率。在腔體兩端連接真空管件並在其中填入玻璃棉，防止在通入 $n\text{-H}_2$ 轉換時，催化劑

被高壓的 $n\text{-H}_2$ 氣體衝出。中空腔體內部填滿 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 催化劑後，將上蓋與腔體焊接，使其可承受實驗結束後回溫產生的高壓氣體。將焊接好的腔體放入烘箱中以超過 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度烘烤一天以上，使磁性催化劑活化。之後將腔體連接於冷卻頭上，腔體兩端的真空管件連接至真空系統，並與氫氣鋼瓶形成通路。由於催化劑上吸附的水氣與雜質會減少 $o\text{-H}_2$ 的吸附面積，限制轉換效率，故宜用加熱吹風機將腔體加熱至 $165\text{ }^\circ\text{C}$ ，同時流入高純度（99.9995%）的 $n\text{-H}_2$ 氣體約16小時，除去催化劑吸附的水氣與雜質[18]。

$p\text{-H}_2$ 轉換系統包含低溫系統及內外層腔體。高純度的氫氣連接內層腔體，末端連接真空系統管路，使轉換後的 $p\text{-H}_2$ 可直接沉積於低溫靶面。內層腔體連接冷卻頭及低溫系統，低溫系統啟動約45分鐘後可由室溫降至8 K，可用溫度控制器（Lakeshore 331S）調整至實驗需要的轉換溫度。外層真空腔體用來隔絕熱傳導，所需之真空度利用機械前置幫浦（Edward RV-12，抽氣速率為 300 L min^{-1} ）達成。外層真空腔體使用之壓力計為熱偶真空計（MKS，model 223B），其量測範圍是 $10^3\text{-}10^{-1}$ torr。

製備高純度的 $p\text{-H}_2$ 催化劑的溫度需維持在15 K以下，圖 2.3 顯示在15 K時 H_2 的飽和蒸汽壓約只有100 torr，即轉換後的 $p\text{-H}_2$ 無法以高壓的方式儲存在收集瓶中，故本實驗室將轉換器的末端管路直接導入低溫系統，將轉換得到的 $p\text{-H}_2$ 直接沉積於低溫靶面，使轉換腔體內的

壓力維持在 H_2 的飽和蒸汽壓之下。

因 $p-H_2$ 接觸磁性物質會漸漸轉換成 $o-H_2$ ，所以轉換後的 $p-H_2$ 須儘量避免接觸不鏽鋼或鐵磁性物質，必要時使用鋁、銅或玻璃製的收集瓶儲存。此外，儲存容器內的氧氣含量也須減到最低，避免催化 $p-H_2$ 轉變為 $o-H_2$ 。

2.2.4 $p-H_2$ 的特性

(1) 低溫下僅佔據一個轉動態：

氫分子的轉動常數為 60 cm^{-1} ， $J=0$ 至 $J=2$ 的能階差為 356.9 cm^{-1} (4.28 kJ mol^{-1})，在低溫下 ($1-14\text{ K}$) 形成固體後，絕大部分均分佈在 $J=0$ 。

(2) 固態氫分子幾乎能自由轉動：

氫分子固體間的鍵結為長距離作用力 (long-rang interaction)，因此氫分子形成固體後依然可以自由轉動[21]。

(3) 晶格常數 (lattice constant)：

$p-H_2$ 分子間相互作用力很弱，因此其形成固體後晶格之大小為 3.78 \AA ，較 Ne 晶格 (3.20 \AA) 更大，而和 Ar 晶格 (3.77 \AA) 相似。

(4) 大幅度的零點運動 (zero-point amplitude motiom)：

比較量子固體 (H_2 , D_2) 與一般鈍氣固體 (Ne, Ar) 的均方根位移與晶格常數的比值， $H_2=0.18$ ， $D_2=0.14$ ， $Ne=0.09$ ， $Ar=0.05$ ，可知 $p-H_2$ 的零點振動幅度約為平衡鍵長的 20% 左右[21,22]。此外，量子

固體的原子間作用力為長距離作用力，因此 $p\text{-H}_2$ 可提供客體分子柔軟的環境。

(5)極大的導熱性 (thermal conductivity)：

高純度的 $p\text{-H}_2$ 結晶體之導熱係數約為 $0.72 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18]，其略大於鐵的 $0.68 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，而一般非金屬之導熱係數皆小於 $0.02 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

(6)球形的電荷分布對稱性質：

固態 $p\text{-H}_2$ ($v=0, J=0$) 的電荷密度分布為球形對稱，因此分子間沒有任何多重偶極矩作用力，僅存在微弱的分散力。

2.2.5 以 $p\text{-H}_2$ 為間質的優點

(1)待測分子有較大的機會在間質中轉動：

由於 $p\text{-H}_2$ 具有較大的晶格常數及零點振動能，鑲嵌在其中的待測分子有較大的空間可轉動。根據 Pauling 在 1930 年的假設[23]，分子欲在固體晶格中轉動須滿足下式：

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

其中 V_{\max} 為分子在固體晶格中轉動時遭遇的能障， B 為分子的轉動常數。若其數值小於 1，分子可在晶格中轉動；反之，則作震盪運動

(oscillation)。由於 $p\text{-H}_2$ 間質較其他間質柔軟， V_{\max} 相對於其他間質小，分子有較大的機會在 $p\text{-H}_2$ 間質中轉動，並得到分子的轉動資訊。

(2) 高解析光譜：

固體 $p\text{-H}_2$ ($v=0, J=0$) 的電荷分布是球形對稱，形成固體晶格時，12 個 $p\text{-H}_2$ 圍繞在待測分子周圍，其作用力因方向不同而彼此相互抵銷而無偶極矩，分子間僅有分散作用力 (dispersion force) [24]。而傳統間質易與待測分子形成偶極-誘導偶極及分散力等作用力，造成非均相譜線增寬效應 (inhomogeneous line broadening)，故在 $p\text{-H}_2$ 間質中較易取得高解析的紅外吸收光譜，其吸收譜線之半高寬小於 0.01 cm^{-1} [17]。

(3) 無晶格效應：

在鈍氣間質中的待測分子經光解或其他方式得到能量後，若產物無足夠能量逸出晶格外，會再度與晶格中其他光裂解物結合，形成原來的分子或是其異構物，不易形成自由基。而在 $p\text{-H}_2$ 間質中，因晶格束縛能較小且晶格常數較大，光解產物有較大的機會逸出晶格，剩下的光裂解物較易形成穩定的自由基被保存在間質中，有利於研究光解後所產生的自由基物種。Shida 研究組用波長 253.7 nm 的光源照射 $p\text{-H}_2$ 間質中的 CH_3I ，可觀測到 CH_3 自由基的吸收譜線[25]。

2.3 霍氏轉換光譜儀 (Fourier transform spectrometer)

1891 年 Michelson 發明干涉儀 (interferometer) [26]，用干涉現象取得干涉圖譜。到 1950 年陸續由 Fellgett[27]和 Jacquinet[28]等人提出霍氏轉換光譜法 (Fourier transform spectroscopy)，在較短的時間內可

得到比光柵或稜鏡分光靈敏度更高的光譜。1965年 Cooley 和 Tukey[29] 發展出快速霍氏轉換演算法，大幅降低轉換時間。1980 年左右，搭配電腦的霍氏紅外光譜儀問世後，到現在幾乎全面取代傳統的紅外光譜儀。但霍氏轉換型儀器應用於紫外光及可見光區，相較於傳統以單光儀分光並不具有優勢，故未被廣泛應用。

霍氏轉換光譜儀[30]主體為麥克森干涉儀，搭配電腦系統做霍氏轉換及數據處理。以下分別介紹麥克森干涉儀的基本原理及霍氏轉換紅外光譜儀的基本裝置和優點。

2.3.1 麥克森干涉儀基本原理

麥克森干涉儀以分光片 (beam splitter) 將一平行光束分成強度幾近相等的兩道光束，一光束穿透分光片到達固定鏡 (fixed mirror)；另一光束由分光片反射至與光軸方向平行作等速運動之移動鏡 (moving mirror)。兩道光束分別由固定鏡及移動鏡反射後於分光片上混合，穿過待測樣品，再由光學鏡組聚焦至偵測器。若移動鏡及固定鏡分別與分光片相距 m 及 l ，則兩束光線的光程差 (retardation，或稱遲滯) 為 $2(m-l)$ ，兩光束混合產生干涉現象。若光源為單色光，當光程差為單色光波長 λ 整數倍時，形成建設性干涉 (constructive interference)，此時混合光束的強度最強；當光程差為單色光半波長 $\lambda/2$ 的奇數倍，則形成破壞性干涉 (destructive interference)，此時混合光束的強度最弱。若移動鏡以等速率移動，兩束光線光程差大小隨移動鏡位置變化而改

變，且隨移動鏡的移動呈現週期性的建設性與破壞性干涉，以偵測器測得之光強度隨時間變化的訊號大小即為干涉光譜（interferogram）。相較於傳統光譜是量測光強度隨波長或頻率之變化，干涉儀所產生之干涉光譜是測量光強度隨光程差的變化，波長（或頻率）與光程差可藉由霍氏轉換互相變換。當光源為連續性光源時，其光強度 $I(s)$ 可表示為：

$$I(s) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \nu s d\tilde{\nu} \quad (2.2)$$

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(s) \cos 2\pi \nu s ds \quad (2.3)$$

其中 $I(s)$ 為干涉光譜， $B(\tilde{\nu})$ 為傳統光譜， s 為光程差， $\tilde{\nu}$ 為連續光源的波數。數學上， $B(\tilde{\nu})$ 稱為 $I(s)$ 的霍氏餘弦轉換， $I(s)$ 稱為 $B(\tilde{\nu})$ 的逆霍氏餘弦轉換。只要將得到的干涉光譜作霍氏餘弦轉換即可得到傳統光譜。

由(2.2)的積分式可知，要將干涉光譜 $[I(s)]$ 作霍氏轉換須從 $s = -\infty$ 積分到 $s = \infty$ ；考慮干涉譜的對稱性，也須從 $s = 0$ 積分到 $s = \infty$ ，才能得到傳統光譜 $[B(\tilde{\nu})]$ 。但實際上移動鏡的移動距離有限，若移動鏡移動至 m ，其最大光程差 $s = 2(m-l)$ ，測得之光譜如同完整的干涉光譜在光程差 s 處被截斷（truncated），可視為在(2.3)的積分式中乘上一匣式截斷函數（boxcar truncation function） $D(\delta)$ ：

$$D(\delta) = 1 \quad \text{當 } -s \leq \delta \leq s \quad (2.4)$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{當 } \delta > |s| \quad (2.5)$$

$D(\delta)$ 經霍氏轉換可得 $f(\tilde{\nu})$ ：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{2s \sin(2\pi\tilde{\nu}s)}{2\pi\tilde{\nu}s} = 2s \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}s) \quad (2.6)$$

函數 $f(\tilde{\nu})$ 稱為儀器波形函數 (instrument line shape function)。最後得到光譜函數 $G(\tilde{\nu})$ 表示為：

$$G(\nu) = B(\nu) * f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)f(\nu - \nu')d\nu \quad (2.7)$$

其中*代表卷積。當單色光頻率為 ν_1 時，

$$G(\tilde{\nu}) = 2sB(\tilde{\nu}_1) \operatorname{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})s] \quad (2.8)$$

如圖2.4所示，光譜主峰兩邊產生微小的波紋，易與鄰近側波吸收混淆。為除去小波紋，可用其他數學函數來取代 $D(\delta)$ 來減少干擾，此法稱為「削足」(apodization)。通常削足越徹底，主峰的半高寬越大，但解析度越差。本實驗所使用的削足函數名稱為HAMMING，方程式為 $0.53856 + 0.46144(\cos\pi D)$ ，其中 $D = \text{光程差}(s)/\text{最大光程差}(S)$ 。此函數特點為兼顧主峰之寬度與側邊微波 (side lobe) 之消除，經HAMMING削足後，主峰之半高寬 (FWHM) 等於 $0.91/S$ ，最大側邊微波極低值為主峰極高值的 0.71% 。

2.3.2 霍氏紅外光譜儀裝置

霍氏轉換光譜儀包含三組干涉儀，共用一套分光片和移動鏡的驅動裝置。主干涉儀用來偵測樣品，其光源、分光鏡及偵測器則依實驗欲偵測之光區做不同的搭配。紅外光區選用碳矽棒 (SiC, globar) 作為光源，其須用電加熱至 $1300-1500 \text{ K}$ ，鍍鍺 (Ge) 的KBr晶片為分光

片，偵測器為MCT (Hg-Cd-Te)。遠紅外光區改用Myler為分光片，DTGS為偵測器。可見光區以石英-鹵素燈 (quartz-halogen lamp) 作為光源，石英 (quartz) 為分光片，偵測器為光電倍增管 (photomultiplier tube, PMT)。第二組干涉儀是用小燈泡作為光源放出連續波長之光譜，稱為白光光源 (white light source)，如圖2.6(C)所示，其干涉光譜為一窄而強的波峰，利用此波峰可控制電腦開始讀取數據的時間，使每個干涉譜的起始點一致，在重覆掃瞄時，可將每次掃瞄的結果絲毫不差地加上。第三組干涉儀是以穩定頻率的氦氖雷射為光源，其干涉光譜為餘弦函數，如圖2.6(B)所示。此餘弦函數的頻率與移動鏡移動速率成正比，提供電腦正確的讀取數據之光程差間隔，隨移動鏡速率而產生的餘弦函數，使電腦讀取時間隨之微調，確使干涉光譜的取樣點是對應真正的光程差而非時間。

2.3.3 優點

以下簡單說明霍氏轉換紅外光譜儀較傳統分光方式具有優勢之處。

(1) Jacquinot 優點：

干涉儀不使用狹縫及光柵，透光率較傳統光譜儀高，偵測器所能量測到的訊號強度較傳統光譜大，對吸收物質的偵測靈敏度提高。此為 1960 年 Jacquinot 首次提出，又稱為賈氏優點。

(2) Fellgett 優點：

霍氏紅外光譜儀在同一時間內可測得所有頻率的光，不需分光掃

描，相較傳統光譜節省很多時間，取得多次的干涉光譜可加以平均，使訊雜比（signal to noise ratio，S/N）大為提升，並提高對微弱吸收的偵測靈敏度。

(3)Connes 優點：

霍氏紅外光譜儀使用頻率穩定的氦氖雷射測定光程差，測得精準等間距的干涉光譜，使得經霍氏轉換後的波數準確度達 0.001 cm^{-1} 。

(4)Stray-light 優點：

當干涉儀掃描時，已將訊號加以調頻（modulation），頻率與移動鏡速度成正比，也與光束的波數成正比。對非單一波長組成的光束，雖以固定速度掃描，卻能用不同頻率對不同波長的光調頻，可有效的抑制迷光（stray light）的干擾，甄別率較用固定頻率調頻的扇葉式或音叉式（tuning fork）的機械調頻高。

(5)解析度：

干涉儀的理論解析度是 $1/2S$ ， S 為移動鏡的最大移動距離。但光學元件的對正（alignment）、移動鏡移動時的對正、光學鏡面的平整度、光照孔徑（aperture）大小以及使用的削足函數等，都是影響解析度的因素。但一般霍氏紅外光譜儀可輕易達到 0.5 cm^{-1} 以上的解析度，是傳統利用光狹縫和光柵分光的紅外光譜儀所無法達到的。本實驗所使用之 FTIR，其解析度最佳可達 0.04 cm^{-1} 。

2.4 實驗裝置與步驟

實驗裝置由真空系統、低溫系統、 p -H₂轉換系統及霍氏紅外轉換光譜儀等四部份組成。真空系統是用分子渦輪幫浦抽氣，系統壓力維持在 5.0×10^{-5} torr 以下。低溫系統為封閉循環式兩段壓縮系統，啟動後約 40 分鐘可由室溫降至 3.2 K。 p -H₂轉換系統製造純度達~99.99%的 p -H₂，末端連接至真空系統。偵測系統是霍氏紅外轉換光譜儀 (Bomem DA8)，原理與特性如 2.3 節所述。

2.4.1 真空系統

真空系統包含前端樣品球氣體管路及腔體兩部份。其所需之真空度利用機械前置幫浦 (Edward RV-12，抽氣速率為 300 L min^{-1}) 和分子渦輪幫浦 (Varian turbo-V 70，抽氣速率為 690 L s^{-1}) 來達成。壓力計分別為熱偶真空計 (MKS, model 223B) 和離子式真空壓力計 (ion gauge, Ulvac GI-TL2)，其量測壓力範圍則分別為 10^3 - 10^{-1} torr 和 10^{-3} - 10^{-8} torr。此真空系統之壓力可維持在 5.0×10^{-5} torr 以下。

2.4.2 低溫系統

當真空系統壓力降至 5.0×10^{-5} torr 時，啟動封閉循環式兩段壓縮低溫系統 (Sumitomo CSW-71)，其中包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器 (Lakeshore 331S)。啟動壓縮機組時，壓縮機內部氬氣壓力由 1.69 MPa (245 psi) 壓縮至約 2.65 MPa (384 psi)，經過膨脹器進行氣體膨脹帶走熱量，此時氬氣壓力下降至約 100 psi 並流回壓縮機，利用此循環達到降溫的目的。約 40 分鐘可由室溫降至 3.2 K。

2.4.3 偵測系統

本實驗之研究光區為近紅外光區，故以溴化鉀為分光片，矽化碳為紅外光源，偵測器為 MCT，其綜合有效偵測光區為 $450\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ ，光譜解析度設定為 0.05 cm^{-1} ，移動鏡速度選用 0.7 cm s^{-1} ，光圈大小選用 2.5 mm ，掃描次數設定為 200 次，擷取吸收光譜時間約 1 小時。

2.4.4 實驗步驟

進行 NH_3 與 Ar 間質之實驗時，當真空系統壓力降至 $5.0 \times 10^{-5}\text{ torr}$ 時啟動壓縮機開始降溫，待靶面溫度達 3.2 K 後，利用溫度控制器將靶面溫度升高，維持在 20.0 K 左右，並取光區為 $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ 的參考光譜 (reference spectra)。待取完參考光譜後，打開預先配置的 NH_3/Ar 樣品球，用流量計 (Tylan FM-360, 10 sccm ，其中 sccm 表示 STP 下的 $\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$ ，STP 為壓力 760 torr ，溫度 273 K) 讀取流速，以針閥控制樣品流速在約 1 sccm 以下並沉積於 20.0 K 的靶面上。依所需觀測之譜線吸收強度，配製不同濃度之樣品，沉積步驟約進行一至兩小時。

進行 NH_3 與 $p\text{-H}_2$ 間質之實驗時，當真空系統壓力降至 $5.0 \times 10^{-5}\text{ torr}$ 時啟動壓縮機開始降溫，待靶面溫度達 3.2 K 時，取光區為 $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ 的參考光譜。啟動 $p\text{-H}_2$ 轉換系統之壓縮機降溫，外層腔體以真空幫浦維持在粗略真空狀態。待溫度降至 8.0 K 後，用溫度控制器將溫度升高至 12.2 K 。先將主低溫系統的靶面轉開，打開內層腔體至主低溫系統之沉積靶面間的閥門，再打開氫氣鋼瓶至內層腔體間的閥門，將轉換後

的 p -H₂壓力穩定維持在20 torr左右。此時，打開另一裝有NH₃的樣品球之氣體管路，並以針閥控制樣品流量。使NH₃與 p -H₂在氣體管路中混合後再共同沉積於3.2 K的靶面上。依所需觀測之譜線吸收強度，調整連接於NH₃氣體管路上的針閥圈數，沉積步驟約進行一至六小時。

待沉積步驟結束後兩實驗依下列條件擷取紅外吸收光譜：

1. 在 3.2 K 擷取剛沉積之光譜。
2. 以 0.1 K s⁻¹ 的速率升溫至 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K (p -H₂ 間質) 擷取光譜。
3. 溫度快速降回 3.2 K 擷取光譜。
4. 在 3.2 K 靜置一段時間後擷取光譜。
5. 以 0.1 K s⁻¹ 的速率升溫至 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K (p -H₂ 間質) 並維持在該溫度 15 分鐘再快速降回 3.2 K 擷取光譜。

2.5 偏光 (polarization) 實驗

用偏光濾鏡取得平行和垂直極化方向的極化吸收光譜 (polarized infrared absorption spectroscopy, PIRAS)，並得到其差異光譜幫助光譜分析。

2.5.1 原理

偏光濾鏡 (Harrick, wire grid polarizer) 是以 KRS-5 (Thallium bromideiodide, 有效光區為 250-16600 cm⁻¹) 鹽片為基底，上置有間距為 0.2 μm 的金屬鋁細線，光圈直徑為 22 mm，有效光區為 285-5000

cm^{-1} 。當電場極化方向與金屬線平行時，有高反射率；電場與金屬線垂直時，有高穿透率，且波數為 2000 cm^{-1} 該極化光穿透效率最高達 95%。當偏極光入射後，躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 者不會改變光的極化方向；選擇律為 $\Delta M=\pm 1$ 者會將光的極化方向旋轉 90 度。

2.5.2 實驗步驟

偏光濾鏡固定在一可轉動角度的支架上，置於光源與樣品靶間，利用可見光源對偏光濾鏡的位置作微調，使入射光徑與鏡面垂直且光源能幾乎完全進入。光源通過偏光濾鏡致強度減弱、訊號較低，為了改善此現象，放大光圈至 7.0 mm，使較多的入射光進入。由於光源通過不同偏光角度的強度不同，須依實驗所需擷取不同偏光角度之參考光譜。當偏光濾鏡刻度調整至 0 或 180 度時，金屬線垂直水平面，僅有水平極化方向的光可穿透並照射至樣品，最後反射入偵測器中，經過霍氏轉換得到紅外吸收極化光譜。當偏光濾鏡刻度調整至 90 或 270 度時，金屬線平行水平面，僅有垂直水平方向的極化光可穿透，依相同光徑取得紅外吸收極化光譜。極化差異光譜為偏光濾鏡刻度為 0 度與 90 度所取得之吸收光譜相減得之。

依下列條件擷取紅外吸收光譜：

1. 偏光濾鏡刻度調整至 0 度，在 3.2 K 擷取參考光譜。
2. 偏光濾鏡刻度調整至 90 度，在 3.2 K 擷取參考光譜。
3. 待沉積步驟結束後偏光濾鏡刻度維持在 90 度，在 3.2 K 擷取剛

沉積之光譜。

4. 偏光濾鏡刻度調整至 0 度，在 3.2 K 擷取剛沉積之光譜。
5. 偏光濾鏡刻度維持在 0 度，以 0.1 K s^{-1} 的速率升溫至 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K (*p*-H₂ 間質) 並維持在該溫度 15 分鐘再迅速降回 3.2 K 擷取紅外吸收光譜。
6. 偏光濾鏡刻度調整至 90 度，以 0.1 K s^{-1} 的速率升溫至 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K (*p*-H₂ 間質) 並維持在該溫度 15 分鐘再迅速降回 3.2 K 擷取紅外吸收光譜。

2.5.3 光譜分析

極化實驗中僅在光源和樣品靶間置一偏光濾鏡，光源通過偏光濾鏡產生偏極光，照射在樣品靶面並反射至球面鏡上，最後由偵測器收集訊號。當樣品靶面垂直於水平面且與入射光呈 45 度角時，樣品靶對垂直偏極光，即偏光濾鏡刻度為 90 度時的反射效率較佳，訊號較大。待測分子沉積於樣品靶面後，入射偏極光受待測分子不同躍遷選擇律的影響，反射光之極化方向可能改變，收集到的光可能具有多種極化方向，理應在樣品靶至偵測器間加上另一偏光濾鏡，才可確定激發和收集的光是相同或垂直之極化方向，但因僅能取得一個偏光濾鏡，故藉由極化差異光譜指出各躍遷對水平或垂直的極化光吸收較強。

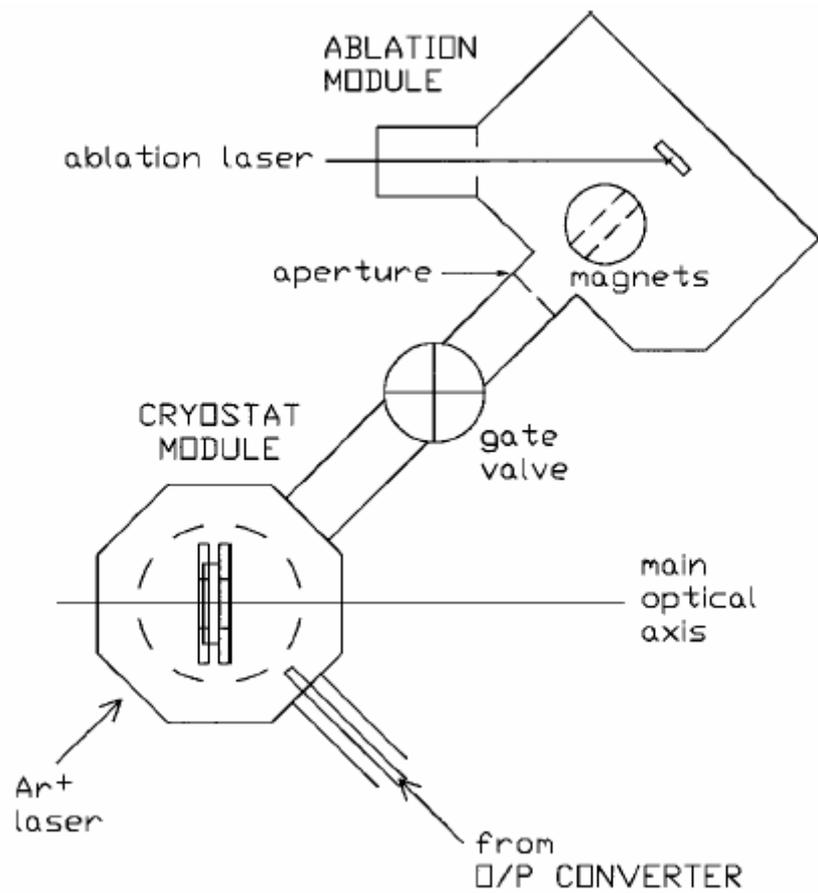


圖 2.1 美國空軍實驗室 Fajardo 研究組快速沉積法的實驗裝置示意圖。此圖摘自參考文獻 15。

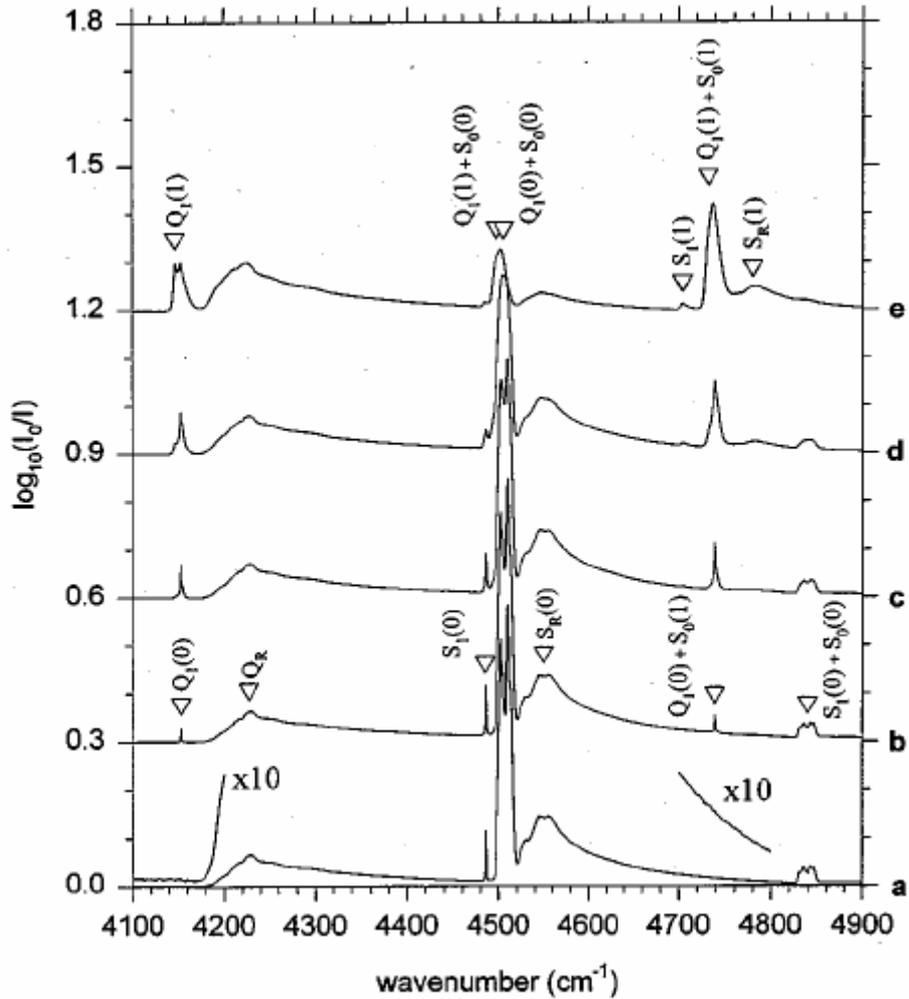


圖 2.2 p -H₂ 在不同轉換溫度（列於第一個數字）及 o -H₂ 濃度（列於第二個數字）沉積於低溫樣品靶上的紅外吸收光譜。(a)15 K，0.01%，(b) 28 K，2%，(c) 37 K，8%，(d)52 K，25%和(e)135 K，75%。其中 $Q_1(0)$ 為 p -H₂ 的 $\nu=1\leftarrow 0, J=0\leftarrow 0$ 之禁制躍遷，因為 p -H₂ 間質中的 o -H₂ 會誘發此吸收，可用此譜線與 $Q_1(0)+S_0(0)$ 譜線之吸收面積比值估算 o -H₂ 在間質中的比例。此圖摘自參考文獻 20。

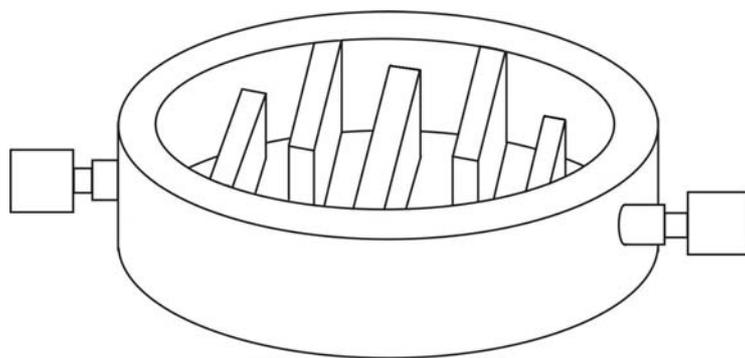


圖 2.3 p -H₂ 轉換系統內層腔體之溝槽示意圖。其材質為具高熱傳導係數的無氧銅，兩旁為連接至真空系統之真空管件。

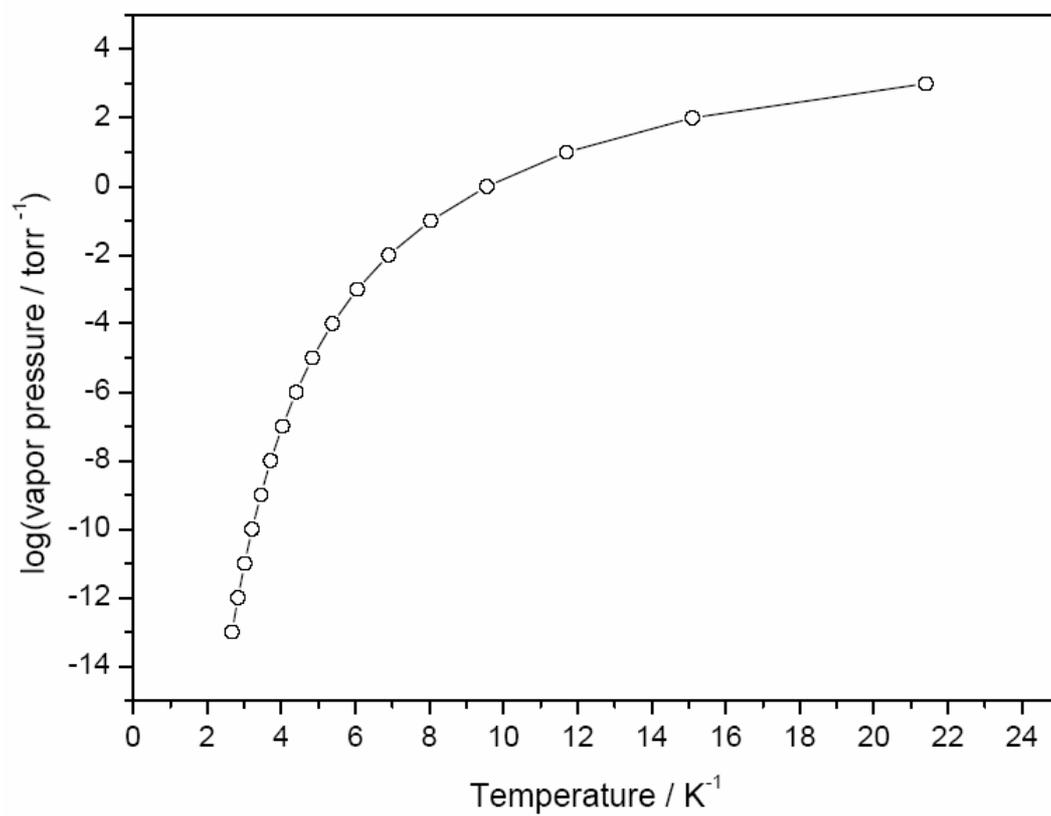


圖 2.4 H₂ 的飽和蒸氣壓與溫度之關係圖。

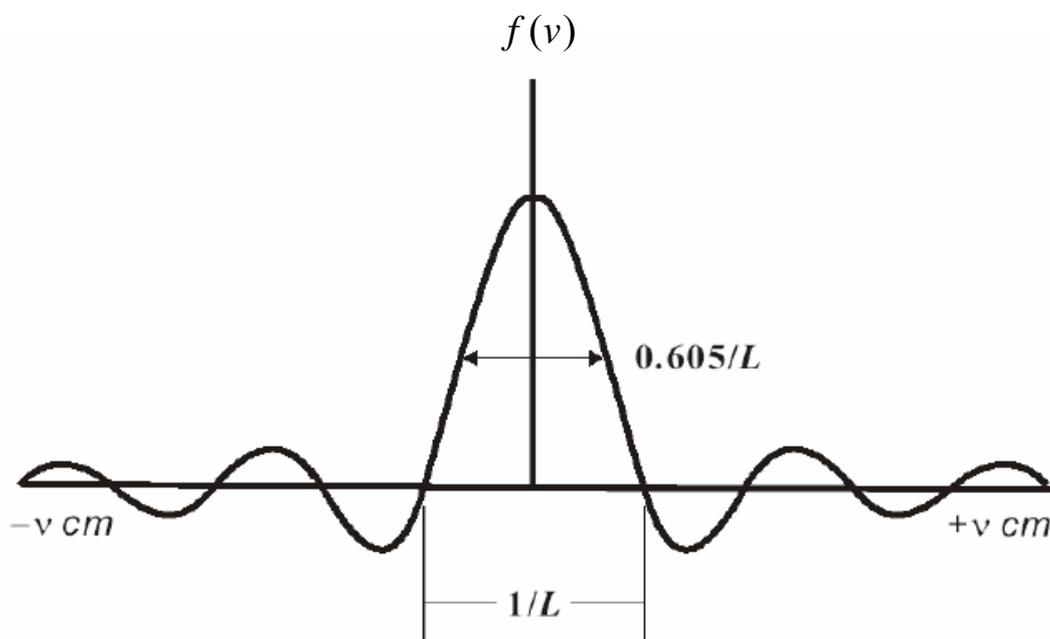


圖 2.5 從+L 到-L 之間以 boxcar 函數進行霍氏轉換後的圖譜，其波形為 $\text{sinc}x/x$ ，即為 $\text{sinc}x$ 函數。

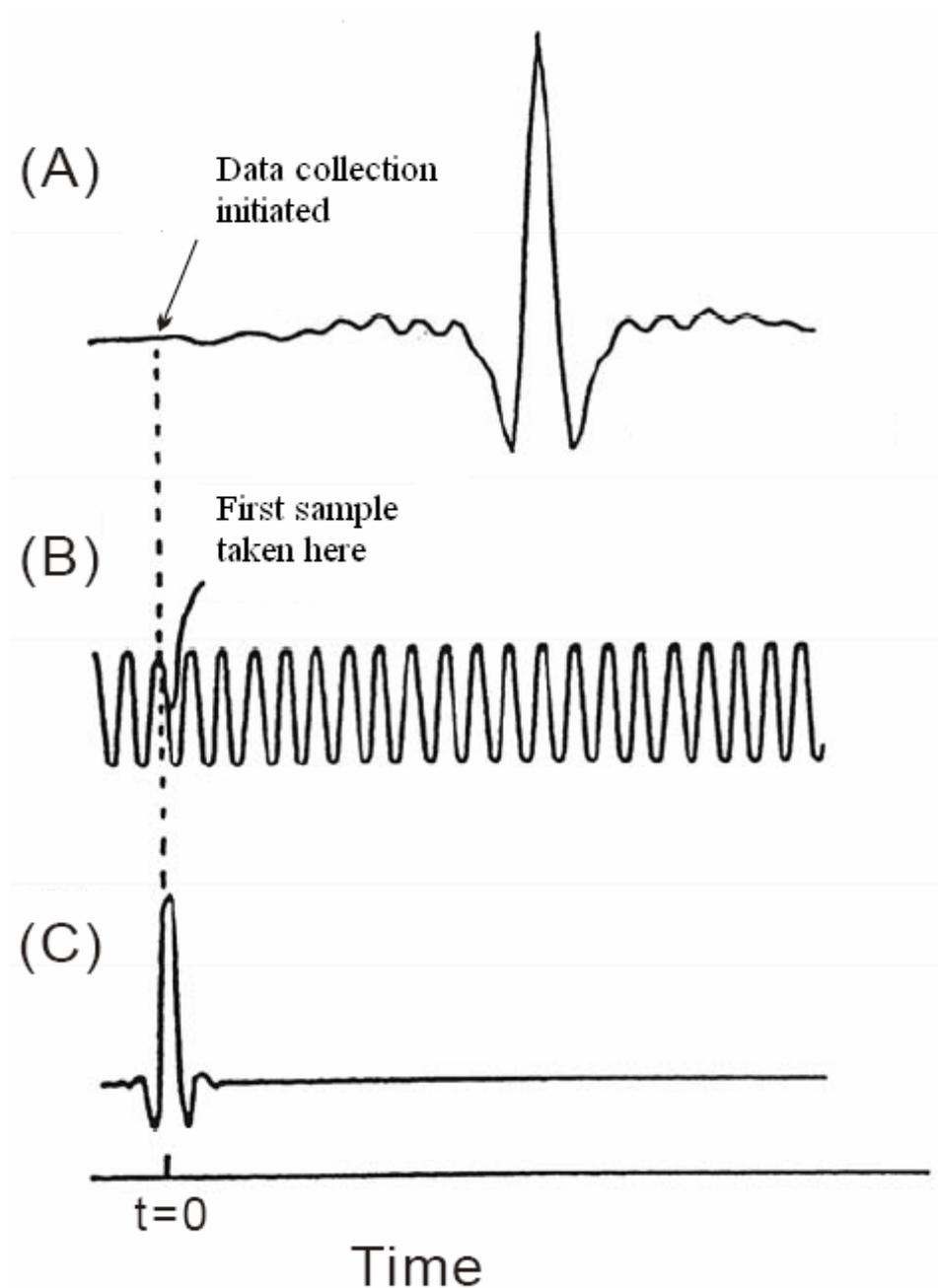


圖 2.6 霍氏紅外光譜儀中三組干涉儀的干涉光譜。(A)矽化碳光源照射待測樣品，(B)氬氬雷射，(C)白光。

表 2.1 鈍氣分子及 H₂ 形成固態的晶格參數與游離能。

	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂
Space group	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp
Atomic radius/ Å	0.71	0.98	1.12	1.31	0.53
Lattice parameter/ Å	4.47	5.31	5.65	6.13	4.7
Substitutional hole/ Å	3.16	3.75	3.99	4.34	3.6
Octahedral hole/ Å	1.31	1.56	1.65	1.80	--
Tetrahedral hole/ Å	0.71	0.85	0.90	0.97	--
Ionization energy/ eV	21.56	15.8	14.0	12.1	15.4

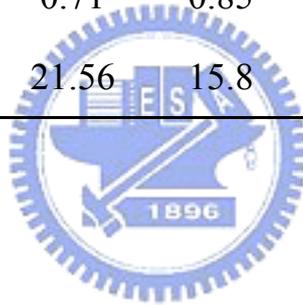


表 2.2 鈍氣分子最低允許躍遷之波長及波數。

氣體	波長/nm	波數/ 10^4 cm^{-1}
He	58.43	17.114
Ne	73.59	13.589
	74.37	13.446
Ar	104.82	9.550
	106.67	9.375
Kr	116.49	8.585
	123.58	8.092
Xe	129.56	7.718
	146.96	6.804

表 2.3 一般常用間質的熱性質參數。

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

參考文獻

- ¹ I. Norman and G. Porter, *Nature*, **74**, 508 (1954).
- ² E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
- ³ L. Andrews and M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*; North-Holland: Amsterdam, 1989.
- ⁴ R. J. H. Clark and R. E. Hester, *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*; Wiley: New York, 1989.
- ⁵ Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc.* **52**, 641 (2005).
- ⁶ M. E. Jacox, *J. Mol. Struct.* **157**, 43 (1987).
- ⁷ I. R. Dunking, *Practical Approach in Chemistry Series, Matrix-Isolation Techniques: a practical approach*; Oxford press: New York, 1998.
- ⁸ L. Meyer, C. S. Barrett, and P. Jaaser, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
- ⁹ J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
- ¹⁰ B. R. Cairns and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3432 (1965).
- ¹¹ M. Okumura, M. C. Chan, and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32 (1989).
- ¹² T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299 (1993).
- ¹³ T. J. Lee, *J. Vac. Sci. Tech.* **9**, 257 (1972).
- ¹⁴ T. Momose, M. Miki, and M. Uchida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
- ¹⁵ M. E. Fajardo and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998).
- ¹⁶ Y.-J. Wu, X. Yang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 1168 (2004).
- ¹⁷ S. Tam, M. E. Fajardo, and H. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191 (1999).
- ¹⁸ I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
- ¹⁹ <http://www.cchem.com/opcat/specs.html>
- ²⁰ S. Tam and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1926 (1999).
- ²¹ J. Van Kranendonk, *Solid hydrogen* (Plenum, New York, 1982).
- ²² T. R. Koehler, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-holland, Amsterdam, 1975).
- ²³ L. Pauling, *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
- ²⁴ R. J. Hinde, *J. Chem. Phys.* **119**, 6 (2003).
- ²⁵ M. Fushitani, N. Sogoshi, and T. Wakabayashi, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
- ²⁶ A. A. Michelson, *Philos. Mag.* **31**, 256 (1891).
- ²⁷ P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
- ²⁸ P. Jacquinet, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
- ²⁹ J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965).
- ³⁰ P. R. Griffiths and J. A. Haseeth, de *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; John Wiley & Sons: New York (1986).

第三章 NH₃ 的光譜特性及分析

3.1 NH₃ 的光譜特性

NH₃ 屬於 C_{3v} 對稱群，通常將垂直於包含三個氫原子的平面且通過氮原子之軸定為分子座標軸 (molecular frame) 的 z 軸。NH₃ 之質心位於 z 軸上。x 軸和 y 軸為通過質心且與三個氫原子平面平行之相互垂直的兩軸，如圖 3.1 所示。C_{3v} 的對稱特徵表 (character table) 如下：

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	R _z
E	2	-1	0	(x,y); (R _x ,R _y)

NH₃ 的四個振動模分別是：NH 對稱伸張振動模 ν_1 、傘狀彎曲翻轉振動模 (umbrella motion) ν_2 、NH 不對稱伸張振動模 ν_3 及不對稱彎曲振動模 ν_4 。其中 ν_1 和 ν_2 振動模皆為 A₁ 對稱性，簡併數為 1； ν_3 和 ν_4 振動模為 E 對稱性，簡併數為 2。四個振動模皆具紅外光活性 (infrared active)。

基態的 NH₃ 有兩種互為掌性異構物的穩定構形，氣態下其所具有的平均能量雖不足以跨越 2023 cm⁻¹ 的內轉動能障[1]，但可藉由穿遂效應 (tunneling effect) 經由 ν_2 振動模快速翻轉，使得兩異構物的能態相

互作用，其相互作用的近似波函數為兩異構物波函數的線性組合，如下式：

$$\begin{aligned}\Psi_s &= \frac{\Psi_L + \Psi_R}{\sqrt{2}} \\ \Psi_a &= \frac{\Psi_L - \Psi_R}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad (3.1)$$

其中 Ψ_L 和 Ψ_R 分別代表圖 3.2 中左邊和右邊掌性異構物的波函數。線性組合後的兩波函數相對於翻轉平面對稱者標示為 Ψ_s ，其所對應之振轉態標示為 s ；而非對稱者標示為 Ψ_a ，其所對應之振轉態標示為 a 。當振轉量子數相同時， s 能階的能量較 a 能階低，對於 NH_3 的 ν_n ($n=1-4$) 振動模以及振動基態 (以 $n=0$ 表示)，其翻轉分裂能量值用 $\Delta_\nu(J,K)$ 表示，其中 J 和 K 代表該能階的轉動量子數。而兩振轉態的分裂大小隨振動量子數 ν 增加而增大，例如 ν_2 振動模中， $\nu=1$ 的 $\Delta_2(1,1)$ 為 36.9 cm^{-1} ， $\nu=2$ 的 $\Delta_2(1,1)$ 則增加至 285 cm^{-1} [2]。此外，翻轉運動會與其他振動模耦合，使其振動態也分裂成 a 和 s ，但其分裂大小約在 1 cm^{-1} 左右，不若 ν_2 振動模有如此顯著差異。

NH_3 在三軸上的轉動慣量 (moment of inertia) 大小為： $I_x = I_y \leq I_z$ ，習慣上將轉動慣量最大的軸定為分子 c 軸，其次為分子 b 軸及 a 軸，故 NH_3 的 z 軸為分子 c 軸， x 軸和 y 軸為分子 a 和 b 軸。此類型的分子屬於扁平陀螺形對稱性 (oblate top)，其轉動能量簡式可表示為： $E_{\text{rot}} = BJ(J+1) + (C-B)K^2$ ，其中 $B (=A)$ 和 C 分別為沿 b 和 c 軸轉動的

轉動常數，其中 J 和 K 皆為轉動量子數， J 為對實驗室座標軸 (laboratory frame) Z 軸的投影量， K 為對分子座標軸旋轉主軸 c 軸的投影量。

分子的波函數包含電子態、振動、轉動以及核自旋波函數。 NH_3 中三個氫原子各自的核自旋量子數 $I=1/2$ ，屬於費米子 (fermion)，須符合 Fermi-Dirac 的統計方式：粒子交換符合反對稱的波函數性質。而 NH_3 分子具有封閉殼層 (closed-shell)，基態的電子態波函數 Ψ_e 在交換過程中為對稱，因此由振動波函數 Ψ_v 、轉動波函數 Ψ_r 和核自旋波函數 Ψ_s 來決定整個波函數的對稱性。 NH_3 的振動波函數經粒子交換後，振動基態、振動態 ν_1 和 ν_2 為 A_1 對稱性，而振動態 ν_3 和 ν_4 為 E 對稱性。轉動波函數可表示為： $\Psi_r = \Theta_{JKM}(\vartheta) \cdot e^{iM\chi} \cdot e^{\pm iK\varphi}$ ，其中 ϑ ， χ 和 φ 為 Euler angles，即實驗室座標 X 、 Y 、 Z 軸分別與分子座標軸轉動 x 、 y 、 z 所夾的角度。其中 M 為磁量子數 (magnetic quantum number)， K 為轉動量子數。粒子交換可視為將 φ 旋轉 $2\pi/3$ ，若 $K=3q \pm 1$ 轉動波函數改變，屬於 E 對稱性，簡併數為 2；若 $K=3q$ ($q=0, 1, \dots$) 則轉動波函數不變，屬於 A 對稱性 (含 A_1 和 A_2 對稱性)，簡併數為 1。其中轉動量子數 J 為偶數時， s 和 a 能階的對稱性分別為 A_1 和 A_2 ；當 J 為奇數時，則 s 和 a 能階分別為 A_2 和 A_1 對稱性。故振動波函數的對稱性為 A_1 時， $\Psi_v\Psi_r$ 的對稱性分別為 $A_1 \times E = E$ ($K=3q \pm 1$) 和 $A_1 \times A = A$ ($K=3q$)，其中偶數 J 的 s 能階和奇數 J 的 a 能階之 $\Psi_v\Psi_r$ 為 A_1 對稱性，奇數 J 的 s 能階和偶數 J 的 a 能階之 $\Psi_v\Psi_r$ 為 A_2 對稱性。當振

動波函數的對稱性為 E 時， $\Psi_v\Psi_r$ 的對稱性分別為 $E \times E = A_1 + A_2 + E$ ($K = 3q \pm 1$) 和 $E \times A = E$ ($K = 3q$)。

氫原子的核自旋量子數為 1/2，其投影量為 1/2 和 -1/2，NH₃ 的三個氫原子組合後的核自旋排列共有八種，如圖 3.3 所示，其八種不同的核自旋波函數以 Ψ_s^n ($n = I-VIII$) 表示。其中，核自旋波函數 Ψ_s^I 和 Ψ_s^{VIII} ，以及線性組合後的 $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^{II} + \Psi_s^{III} + \Psi_s^{IV})$ 和 $\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^V + \Psi_s^{VI} + \Psi_s^{VII})$ 在粒子交換後波函數不變，屬於 A₁ 對稱性，簡併數為 1。其餘線性組合的波函數，在粒子交換後為 E 對稱性，簡併數為 2，其分別為 $[\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_s^{II} - \Psi_s^{III} - \Psi_s^{IV})]$ ， $[\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s^{III} - \Psi_s^{IV})]$ 和 $[\frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_s^V - \Psi_s^{VI} - \Psi_s^{VII})]$ ， $[\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s^{VI} - \Psi_s^{VII})]$ ，核自旋波函數的對稱性共為四個 A₁ 對稱和兩個 E 對稱，列於表 3.1。為了符合粒子交換後為反對稱性的波函數性質， $\Psi_v\Psi_r$ 為 A₁ 對稱性時，無 A₂ 對稱性的 Ψ_s 相對應，故此能階不存在； $\Psi_v\Psi_r$ 為 A₂ 對稱性時，對應到 A₁ 對稱性的 Ψ_s ，其波函數的對稱性為 $A_2 \times A_1 = A_2$ ；當 $\Psi_v\Psi_r$ 的對稱性為 E 時，對應到 E 對稱性的 Ψ_s ，其波函數的對稱性為 $E \times E = E + A_1 + A_2$ 。由於具有 A₁ 對稱性的核自旋波函數有四個簡併數，而 E 對稱性的僅有兩個簡併數，除了 K=0 能階外，常溫下核自旋為 A₁ 對稱性和 E 對稱性的比例約為 2:1，故轉動能階的統計分布比例為 K=0:K=3q (q≠0):K=3q±1=1:2:1。在極低溫 (~4 K) 下，轉動能階分布會移往能量低的能階，但由於 A₁ 和 E 對稱性不同不易互相轉換，其

比例仍維持 2 : 1。唯有在低溫間質中經具有磁性的雜質分子催化使核自旋翻轉，才能將 E 對稱性轉換成能量較低的 A_1 對稱性。

能階躍遷符號以 $\alpha\Delta J(J'', K'')$ 的形式表示，其中 α 為 a 或 s ，表示吸收躍遷的起始能階之對稱性是 a 或 s 。P、Q、R 則分別代表 $\Delta J = -1$ 、0、1。括號中以逗點隔開的數字代表躍遷起始能階資訊，第一個數字表示轉動量子數 J'' ，第二個數字代表轉動量子數 K'' 。

當 $K=0$ 時， $J=1$ 和 $J=0$ 能階在氣態中之能量差為 19.1 cm^{-1} ，在量測光譜的三種溫度 3.2 K、4.5 K 和 35.0 K 下，用波茲曼分佈計算此兩能階的分佈比值分別為 10^{-4} 、 10^{-3} 和 0.4。當 $K=1$ 時， $J=2$ 與 $J=1$ 能階在氣態中之能量差約為 40 cm^{-1} ，此兩能階的分佈比值分別為 10^{-8} 、 10^{-6} 和 0.2。顯示在 4.5 K 以下時僅需考慮起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能階的躍遷；當升溫至 35.0 K 時則需多考慮起始於 $K=0$ ， $J=1$ 和 $K=1$ ， $J=2$ 能階的新增躍遷。若核自旋弛緩可以很快時， $K=J=0$ 的 a 能階和 $K=J=1$ 的 s 能階能量相差 15.4 cm^{-1} ，在量測的三種溫度 3.2 K、4.5 K 和 35.0 K 下，兩能階的分布比值分別為 10^{-3} 、 7×10^{-3} 和 0.5。顯示在 4.5 K 以下僅需考慮起始於 $K=J=0$ 能階的躍遷；當升溫至 35.0 K 時則需多考慮起始於 $K=J=1$ 能階的新增躍遷。

ν_1 和 ν_2 振動模的紅外吸收屬於平行躍遷 (parallel transition)，選擇律 (selection rules) 為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J = 0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K = 0$ 。圖 3.4 和圖 3.5 分別為 ν_1 和 ν_2 振動模的躍遷能階示意圖，圖中僅標示在 4.5 K

以下之可能躍遷為 $aR(0,0)$ 、 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 。若將振動基態 $K=J=0$ 的 s 能階能量定為 0，則各躍遷能量由小至大的表示式如下：

$$aQ(1,1) = \nu_0 - \Delta_0(1,1) + B' + C' - B'' - C''$$

$$sQ(1,1) = \nu_0 + \Delta_\nu(1,1) + B' + C' - B'' - C''$$

$$aR(0,0) = \nu_0 - \Delta_0(0,0) + 2B'$$

$$aR(1,1) = \nu_0 - \Delta_0(1,1) + 5B' + C' - B'' - C''$$

$$sR(1,1) = \nu_0 + \Delta_\nu(2,1) + 5B' + C' - B'' - C''$$

其中''和'分別代表振動基態和激發態， ν_0 為激發態的 $K=J=0$ 轉動能階之能量值。由於相同振動量子數的 a 和 s 能態之轉動常數相近，吾人假設在間質中轉動常數 $B_s = B_a = B$ 和 $C_s = C_a = C$ 。 $\nu=1$ 的轉動常數及翻轉能階分裂大小可由下列關係式分別得到：

$$aR(1,1) - aQ(1,1) = 4B'$$

$$sR(1,1) - sQ(1,1) = 4B'$$

$$sQ(1,1) - aQ(1,1) = \Delta_0(1,1) + \Delta_\nu(1,1)$$

$$sR(1,1) - aR(1,1) = \Delta_0(1,1) + \Delta_\nu(2,1)$$

ν_1 振動模在光譜中的譜線躍遷位置如圖 3.6 所示。由於 $aQ(1,1)$ 與 $sQ(1,1)$ 譜線以及 $aR(1,1)$ 與 $sR(1,1)$ 譜線之吸收位置均相差 1.78 cm^{-1} ，在光譜中可能因譜線半高寬較寬或解析度較差而無法解析，因此預期在最強的 $aR(0,0)$ 譜線之兩旁分別有一 $Q(1,1)$ 及 $R(1,1)$ 之譜線。 ν_2 振動模在光譜中的譜線躍遷位置如圖 3.7 所示。由於 $\Delta_2(1,1)$ 和 $\Delta_2(2,1)$ 均較 $\Delta_1(1,1)$ 和 $\Delta_1(2,1)$ 之值大，使得 $aQ(1,1)$ 與 $sQ(1,1)$ 譜線吸收位置相差 36.37 cm^{-1} ，

而 $aR(1,1)$ 與 $sR(1,1)$ 譜線吸收位置相差 35.66 cm^{-1} ，因此預期在最強的 $aR(0,0)$ 譜線右側（吸收波數較小者）將觀測到 $aQ(1,1)$ 譜線，而在左側（吸收波數較大者）將觀測到 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 之譜線。若在 35.0 K 則須考慮起始於 $K=0, J=1$ 和 $K=1, J=2$ 能階的躍遷，圖 3.8 和圖 3.9 分別為 ν_1 和 ν_2 振動模新增 $sP(1,0)$ 、 $sR(1,0)$ 、 $aP(2,1)$ 、 $sP(2,1)$ 、 $aQ(2,1)$ 和 $sQ(2,1)$ 等躍遷的示意圖。各躍遷能量由小至大的表示式如下：

$$\begin{aligned} aP(2,1) &= \nu_0 - \Delta_0(2,1) + B' + C' - 5B'' - C'' \\ sP(2,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(1,1) + B' + C' - 5B'' - C'' \\ sP(1,0) &= \nu_0 + \Delta_\nu(0,0) - 2B'' \\ aQ(2,1) &= \nu_0 - \Delta_0(2,1) + 5B' + C' - 5B'' - C'' \\ sQ(2,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,1) + 5B' + C' - 5B'' - C'' \\ sR(1,0) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,0) + 6B' - 2B'' \end{aligned}$$

其在光譜中 ν_1 和 ν_2 振動模新增譜線的躍遷位置分別如圖 3.10 和圖 3.11 所示，實線代表新增譜線，虛線代表在 4.5 K 下即可觀測到之譜線。由新增譜線亦可得到 $\nu=1$ 的轉動參數，如下列的關係式所示：

$$\begin{aligned} sR(1,0) - sP(1,0) &= 6B' \\ aQ(2,1) - aP(2,1) &= 4B' \\ sQ(2,1) - sP(2,1) &= 4B' \\ sP(2,1) - aP(2,1) &= \Delta_\nu(1,1) + \Delta_0(2,1) \\ sQ(2,1) - aQ(2,1) &= \Delta_\nu(2,1) + \Delta_0(2,1) \end{aligned}$$

ν_3 和 ν_4 振動模的紅外吸收屬於垂直躍遷 (perpendicular transition)，選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ 和 ± 1 ， $\Delta K=\pm 1$ 。圖 3.12 為 ν_3 振動模的躍遷能

階示意圖，圖中僅標示在 4.5 K 以下之可能躍遷為 $a^rR(0,0)$ 、 $a^pP(1,1)$ 、 $s^pP(1,1)$ 、 $a^pQ(1,1)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^rR(1,1)$ 和 $s^rR(1,1)$ 。由於 ν_3 與 ν_4 振動模的能階及可能躍遷相同，故省略 ν_4 振動模之示意圖。若將基態 $K=J=0$ 的 s 能階能量定為 0，則各躍遷能量由小至大的表示式如下：

$$\begin{aligned} a^pP(1,1) &= \nu_0 - \Delta_0(1,1) - B'' - C'' \\ s^pP(1,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(0,0) - B'' - C'' \\ a^pQ(1,1) &= \nu_0 - \Delta_0(1,1) + 2B' - B'' - C'' \\ s^pQ(1,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(1,0) + 2B' - B'' - C'' \\ a^rR(0,0) &= \nu_0 - \Delta_0(0,0) + B' + C' \\ a^rR(1,1) &= \nu_0 - \Delta_0(1,1) + 2B' + 4C' - B'' - C'' \\ s^rR(1,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,2) + 2B' + 4C' - B'' - C'' \end{aligned}$$

第一振動激發態 a 和 s 能階的轉動常數及基態與激發態能階分裂大小的和，可由下列關係式分別得到：

$$\begin{aligned} a^pQ(1,1) - a^pP(1,1) &= 2B' \\ s^pQ(1,1) - s^pP(1,1) &= 2B' \\ a^rR(1,1) - a^pQ(1,1) &= 4C' \\ a^rR(1,1) - a^pQ(1,1) &= 4C' \\ s^pP(1,1) - a^pP(1,1) &= \Delta_\nu(0,0) + \Delta_0(1,1) \\ s^pQ(1,1) - a^pQ(1,1) &= \Delta_\nu(1,0) + \Delta_0(1,1) \\ s^rR(1,1) - a^rR(1,1) &= \Delta_\nu(2,2) + \Delta_0(1,1) \end{aligned}$$

其在光譜中譜線的躍遷位置如圖 3.13 所示。由於 $^pP(1,1)$ 、 $^pQ(1,1)$ 和 $^rR(1,1)$ 起始於 a 和 s 能階的譜線吸收位置僅相差約 0.5 cm^{-1} ，在光譜中可能因譜線半高寬較寬或解析度較差而無法解析，因此預期在最強的 $aR(0,0)$ 譜線右側（吸收波數較小者）將觀測到 $P(1,1)$ 及 $Q(1,1)$ 譜線，而

在左側（吸收波數較大者）將觀測到 R(1,1) 譜線。若在 35.0 K 則須考慮起始於 K=0, J=1 和 K=1, J=2 能階的躍遷，圖 3.14 為 ν_3 振動模新增 $s^rQ(1,0)$ 、 $s^rR(1,0)$ 、 $a^pP(2,1)$ 、 $s^pP(2,1)$ 、 $a^pQ(2,1)$ 、 $s^pQ(2,1)$ 、 $a^rQ(2,1)$ 和 $s^rQ(2,1)$ 等躍遷的示意圖。各躍遷能量由小至大的表示式如下：

$$\begin{aligned}
 a^pP(2,1) &= \nu_0 - \Delta_0(2,1) + 2B' - 5B'' - C'' \\
 s^pP(2,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(1,0) + 2B' - 5B'' - C'' \\
 s^rQ(1,0) &= \nu_0 + \Delta_\nu(1,1) + B' + C' - 2B'' \\
 a^rQ(2,1) &= \nu_0 - \Delta_0(2,1) + 2B' + 4C' - 5B'' - C'' \\
 s^rQ(2,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,2) + 2B' + 4C' - 5B'' - C'' \\
 s^rR(1,0) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,1) + 5B' + C' - 2B'' \\
 a^pQ(2,1) &= \nu_0 - \Delta_0(2,1) + 5B' + C' - 5B'' - C'' \\
 s^pQ(2,1) &= \nu_0 + \Delta_\nu(2,0) + 5B' + C' - 5B'' - C''
 \end{aligned}$$

其在光譜中新增譜線的躍遷位置如圖 3.15 所示，實線代表新增譜線，虛線代表在 4.5 K 下即可觀測到之譜線。由新增譜線亦可得到 $\nu=1$ 的轉動常數 B'，如下列的關係式所示：

$$\begin{aligned}
 a^rQ(2,1) - a^pQ(2,1) &= 4C' \\
 s^rQ(2,1) - s^pQ(2,1) &= 4C' \\
 s^pP(2,1) - a^pP(2,1) &= \Delta_0(2,1) + \Delta_\nu(1,0) \\
 s^pQ(2,1) - a^pQ(2,1) &= \Delta_0(2,1) + \Delta_\nu(2,0) \\
 s^rQ(2,1) - a^rQ(2,1) &= \Delta_0(2,1) + \Delta_\nu(2,2)
 \end{aligned}$$

氣態 NH_3 四個振動模基本譜帶（fundamental band）及泛頻譜帶（overtone）的 ν_0 值整理於表 3.2。在 3 μm 光區的譜線較為複雜，因為包含 ν_1 和 ν_3 振動模的基本譜帶， $2\nu_4$ 和 $4\nu_2$ 的泛頻譜帶， $2\nu_2 + \nu_4$ 的組合

譜帶 (combinational band)，以及其他熱譜帶 (hot band) 均在此光區，且態間相互微擾增加光譜分析的困難度。

在低溫間質中雖能使譜線數目減少，但因 NH_3 受到間質效應，使能階簡併 (degeneracy) 移除造成分裂。一般此間質效應可利用電場作用 (稱為 Stark effect) 來解釋。扁平陀螺形對稱性分子受電場影響導致能階分裂情形可表示為[3]：

$$E_E = -\frac{\mu E K M_J}{J(J+1)} + \frac{\mu^2 E^2}{2B} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M_J^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M_J^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\} \quad (3.2)$$

其中， μ 為分子之永久偶極矩 (permanent electric dipole moment)， E 為間質造成之電場， $M_J = -J, \dots, -1, 0, 1, \dots, J$ 。 NH_3 因翻轉運動造成偶極矩在各方向的平均值為零，所以上式中的第一項 (first-order) 為零 [4]。而第二項 (second-order) 僅與 M_J^2 有關，在電場作用下每個能階分裂成 $(J+1)$ 個能階，除了 $M_J=0$ 的能階非簡併外，其餘能階的簡併數均為 2，亦即 $J=0$ 不分裂， $J=1$ 分裂成 $M_J=0$ 和 ± 1 共兩個能態， $J=2$ 分裂成 $M_J=0, \pm 1$ 和 ± 2 共三個能態。其躍遷選擇律為 $\Delta M_J=0$ 和 ± 1 。

Höjer 研究組[5]利用 CO_2 雷射並外加電場研究氣態 NH_3 的 ν_2 振轉能階受電場影響之分裂情形，如圖 3.16 所示，能量較高的 a 能階依能量低至高分裂成 $M=0$ 至 $M=J$ 能階，而 s 能階則依序為 $M=J$ 至 $M=0$ 能階。故吾人假設 NH_3 能階在 Ar 間質中之分裂情形與 Höjer 研究組

觀測到的相同。

根據(3.2)式及 Höjer 研究組的研究結果，若僅討論在 4.5 K 下可觀測到的譜線，其能階及躍遷分裂情形如下：在 ν_1 和 ν_2 振動模中， $aR(0,0)$ 是 $\nu=0, K=J=0$ 的 a 能階躍遷到 $\nu=1, K=0, J=1$ 的 s 能階之譜線，其中 $J=0$ 能階不分裂， $J=1$ 能階分裂成能量較低的 $M=\pm 1$ 和能量較高的 $M=0$ 能階，根據躍遷選擇律 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $aR(0,0)$ 譜線預期會分裂成二重峰，其中 $M=0 \leftarrow 0$ 的躍遷值大於 $M=\pm 1 \leftarrow 0$ 的躍遷值。 $aQ(1,1)$ 為 $\nu=0, K=J=1$ 的 a 能階躍遷到 $\nu=1, K=J=1$ 的 s 能階之譜線， $\nu=0$ 和 $\nu=1$ 的 $J=1$ 能階皆分裂成 $M=0$ 和 ± 1 ，假定 $\nu=0$ 和 $\nu=1$ 的 $J=1$ 能階之分裂大小相同，根據躍遷選擇律 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $aQ(1,1)$ 譜線將分裂成三重峰，中間為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷，兩旁的側鋒皆為 $\Delta M=0$ 的躍遷，其中 $M=0 \leftarrow 0$ 大於 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ 之躍遷值。同理， $sQ(1,1)$ 亦分裂成三重峰，中間亦為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷，兩旁的側鋒皆為 $\Delta M=0$ 的躍遷，其中 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ 大於 $M=0 \leftarrow 0$ 之躍遷值。 $aR(1,1)$ 為 $\nu=0, K=J=1$ 的 a 能階躍遷到 $\nu=1, K=J=2$ 的 s 能階之譜線， $\nu=0$ 的 $J=1$ 能階分裂成 $M=0$ 和 ± 1 ，而 $\nu=1$ 的 $J=2$ 能階分裂成 $M=0, \pm 1$ 和 ± 2 ，假定 $J=1$ 和 $J=2$ 能階之分裂大小相同，根據躍遷選擇律 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $aR(1,1)$ 譜線將分裂成四重峰。同理， $sR(1,1)$ 亦分裂成四重峰。 ν_1 振動模的能階及躍遷分裂情形如圖 3.17 所示，其預期光譜如圖 3.18 所示，由於起始於 a 和 s 能階的 $Q(1,1)$ 或 $R(1,1)$ 躍遷譜線相差皆在 2 cm^{-1} 以

內，當間質導致的能階分裂大小約為 1 cm^{-1} 時，可能會因譜線寬度較寬或光譜儀解析度不足而無法解析，僅能觀測到重疊譜線。 ν_2 振動模的能階及躍遷分裂情形如圖 3.19 及圖 3.20 所示，圖 3.19 標示振動基態和激發態 $J=1$ 能階之分裂情形及 $aR(0,0)$ 、 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 躍遷的分裂情形，而圖 3.20 主要標示 $J=2$ 能階的分裂情形及 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 躍遷的分裂情形。其預期光譜如圖 3.21 所示，其中 $sQ(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 躍遷譜線重疊，可能會因譜線寬度較寬或光譜儀解析度不足而無法解析。

在 ν_3 和 ν_4 振動模中，由氣態躍遷值得知振動激發態的 s 能階能量均較 a 能階高，故在此假設 ν_3 和 ν_4 振動模 $\nu=1$ 中能量較高的 s 能階依能量低至高分裂為 $M=0$ 至 $M=J$ 能階，而 a 能階依序分裂為 $M=J$ 至 $M=0$ 能階，但 $\nu=0$ 的分裂情形同 ν_1 和 ν_2 振動模之討論。 $a^rR(0,0)$ 是 $\nu=0$ ， $K=J=0$ 的 a 能階躍遷至 $\nu=1$ ， $K=J=1$ 的 s 能階之譜線，其中 $J=0$ 能階不分裂， $J=1$ 能階分裂成能量較高的 $M=\pm 1$ 和能量較低的 $M=0$ ，故 $a^rR(0,0)$ 譜線將分裂成二重峰，且 $M=\pm 1 \leftarrow 0$ 大於 $M=0 \leftarrow 0$ 之躍遷值。 $a^pP(1,1)$ 是 $\nu=0$ ， $K=J=1$ 的 a 能階躍遷至 $\nu=1$ ， $K=J=0$ 的 s 能階之譜線，其中 $J=0$ 能階不分裂， $J=1$ 能階分裂成 $M=0$ 和 ± 1 能階，故 $a^pP(1,1)$ 譜線預期分裂成二重峰，且 $M=0 \leftarrow 0$ 大於 $M=0 \leftarrow \pm 1$ 的躍遷值。同理 $s^pP(1,1)$ 譜線亦會分裂成二重峰，但 $M=0 \leftarrow \pm 1$ 大於 $M=0 \leftarrow 0$ 的躍遷值。 $a^pQ(1,1)$ 是 $\nu=0$ ， $K=J=1$ 的 a 能階躍遷至 $\nu=1$ ，

$K=J=1$ 的 s 能階之譜線，其中 $v=0$ 和 1 的 $J=1$ 能階皆分裂成 $M=0$ 和 ± 1 ，假定 $v=0$ 和 $v=1$ 的 $J=1$ 能階之分裂大小相同，則 $a^pQ(1,1)$ 譜線預期會分裂成三重峰，兩旁的側鋒分別為躍遷值較大的 $M=\pm 1 \leftarrow 0$ 和較小的 $M=0 \leftarrow \pm 1$ ，中間為 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ 和 $0 \leftarrow 0$ 的躍遷，與 v_1 和 v_2 振動模中的 $Q(1,1)$ 譜線不同。同理 $s^pQ(1,1)$ 亦分裂成三重峰，兩旁的側鋒分別為躍遷值較大的 $M=0 \leftarrow \pm 1$ 和較小的 $M=\pm 1 \leftarrow 0$ ，中間為 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ 和 $0 \leftarrow 0$ 的躍遷。 $a^rR(1,1)$ 是 $v=0, K=J=1$ 的 a 能階躍遷至 $v=1, K=J=2$ 的 s 能階之譜線，其中 $J=1$ 能階分裂為 $M=0$ 和 ± 1 ， $J=2$ 能階分裂成 $M=0, \pm 1$ 和 ± 2 ，假定 $J=1$ 和 $J=2$ 能階之分裂大小相同，則 $a^pP(1,1)$ 譜線預期會分裂成三重峰，躍遷值由小至大分別為： $M=0 \leftarrow \pm 1$ ， $M=0 \leftarrow 0$ 和 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ ，以及 $M=\pm 1 \leftarrow 0$ 和 $M=\pm 2 \leftarrow \pm 1$ 。同理， $s^rR(1,1)$ 亦分裂成三重峰，躍遷值由小至大分別為： $M=\pm 1 \leftarrow 0$ 和 $M=\pm 2 \leftarrow \pm 1$ ， $M=0 \leftarrow 0$ 和 $M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$ ，以及 $M=0 \leftarrow \pm 1$ 。 v_3 振動模的能階及躍遷分裂情形如圖 3.22 所示，其預期光譜如圖 3.23 所示。由於起始於 a 和 s 能階的 $^pP(1,1)$ 、 $^pQ(1,1)$ 或 $^rR(1,1)$ 躍遷譜線相差皆在 1 cm^{-1} 以內，當間質導致的能階分裂大小約為 1 cm^{-1} 時，可能會因譜線寬度較寬或光譜儀解析度不足而無法解析，僅能觀測到重疊譜線。

3.2 NH₃ 的光譜分析

由於 NH₃ 具有上述之光譜特性，吾人設計一系列實驗以指派在低溫間質中觀測到的譜線，並得到核自旋衰減速率、翻轉及轉動參數等

資訊。以下說明在各實驗光譜中所能得到的資訊。

在 35.0 K (Ar 間質) 的光譜中，根據波茲曼分佈計算在此溫度的分佈結果，可觀測到起始於 $K=0, J=1$ 和 $K=1, J=2$ 能階的躍遷。不過提高溫度也會使得譜線寬度增加，相互重疊的機會增加，增加譜線指派的困難度。

在剛沉積結束的光譜與回火至 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K ($p\text{-H}_2$ 間質) 後，再降回 3.2 K 之差異光譜中，由於間質晶格在回火時可獲得較多能量，使其晶格趨於最穩定排列，消除在剛沉積光譜中因晶格排列不佳而造成的譜線吸收，並重複回火 35.0 K (Ar 間質) 或 4.5 K ($p\text{-H}_2$ 間質) 再降回 3.2 K 之步驟，直到譜線不再增減為止。由剛沉積結束與最後回火後再降回 3.2 K 之差異光譜中，可指認晶格效應所造成的譜線吸收位置。並且從譜線的半高寬可大約判定為單一譜線或重疊譜線的吸收。

在長時間靜置後所取得之光譜與靜置前的差異光譜中，由於 NH_3 在間質中受不純物的誘發而發生核自旋弛緩，由 $K=1 (I=1/2)$ 能階弛緩至 $K=0 (I=3/2)$ 能階，造成以 $K=1$ 為起始態躍遷的譜線強度隨時間而減弱，自 $K=0$ 吸收者則強度增強。在 3.2 K 時，僅需考慮躍遷起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 之能階，故隨時間增強的譜線應為起始於 $K=J=0$ 能階的躍遷，隨時間減弱的譜線為躍遷起始於 $K=J=1$ 能階的躍遷。量測其譜線吸收面積對時間的變化，可得到核自旋弛緩的

速率。但是，因間質晶格隨時間亦可能有自我回火 (self-anneal) 效應，晶格趨向於最穩定排列而造成相關譜線強度的增減，可能干擾上述之核自旋弛緩之測量。另外，強度未隨時間變化的譜線一般可推斷為多體所造成之吸收。

由間質造成的電場 (crystal field) 會使 NH_3 中不同 M 值之能階略有偏移，在光譜中可觀測到譜線分裂。為了區分躍遷選擇律 $\Delta M=0$ 和 ± 1 所造成的譜線，在極化實驗中，當偏光濾鏡的刻度設為 0 度 (90 度) 時，僅允許水平 (垂直) 方向的偏極光入射至樣品靶。由於樣品靶面係垂直放置，故對垂直偏極光的反射效率較佳。當躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 時不改變入射光的極化方向，偏光濾鏡為 90 度的訊號會較 0 度的大，故在 0 度減去 90 度之極化差異光譜中，可將向下的譜線視為選擇律 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線。當躍遷選擇律為 $\Delta M=\pm 1$ 時會將入射光的極化方向旋轉 90 度，使得水平方向的入射偏極光變成垂直偏極光，垂直方向的入射偏極光變成水平偏極光，由於垂直偏極光的反射效率較佳，偏光濾鏡為 0 度時產生水平方向的入射偏極光，其訊號較 90 度的大，故在 0 度減去 90 度之極化差異光譜中，可將向上的譜線視為選擇律 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線。最後根據譜線的分裂大小可回推能階分裂情形，可利用 (3.2) 式估算間質造成的電場大小。

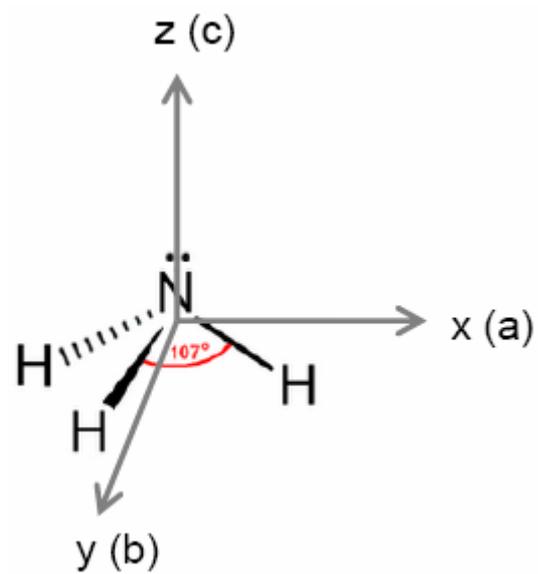


圖 3.1 NH_3 的質心座標系。



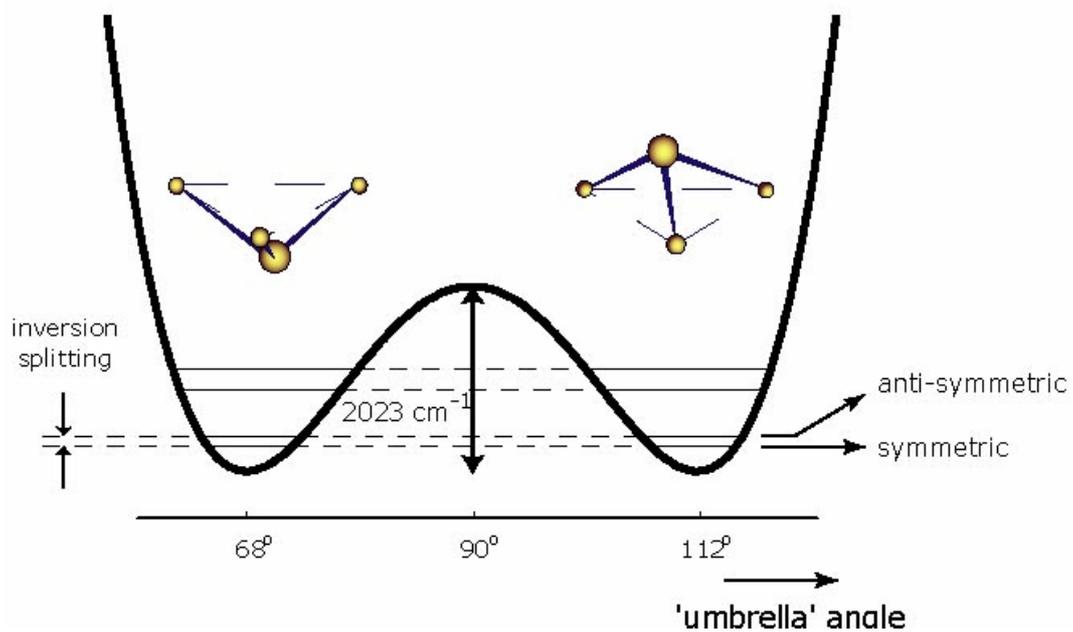


圖 3.2 基態 NH_3 的位能曲面圖。 NH_3 具有兩種互為掌性異構物的穩定構形，其內轉動能障為 2023 cm^{-1} ，由於能階相互作用使簡併的能階分裂為 a 和 s 能階。此圖摘自 <http://www.pballew.net/oblate.jpg>

	1	2	3
I	↑	↑	↑
II	↑	↑	↓
III	↑	↓	↑
IV	↓	↑	↑
V	↑	↓	↓
VI	↓	↓	↑
VII	↓	↑	↓
VIII	↓	↓	↓

圖 3.3 NH₃ 中三個氫原子核自旋的八種可能排列方式。1、2 和 3 代表三個氫原子，其核自旋可為 1/2 (以↑表示) 或 -1/2 (以↓表示)。其核自旋波函數及對稱性如表 3.1 所示。

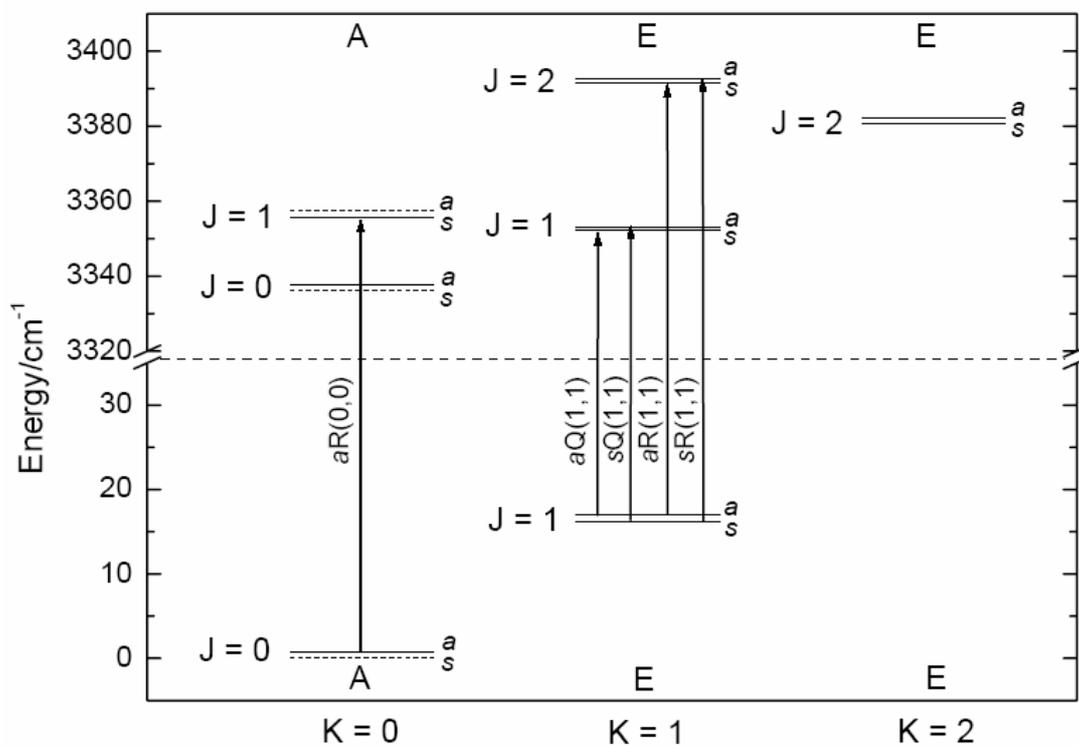


圖 3.4 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

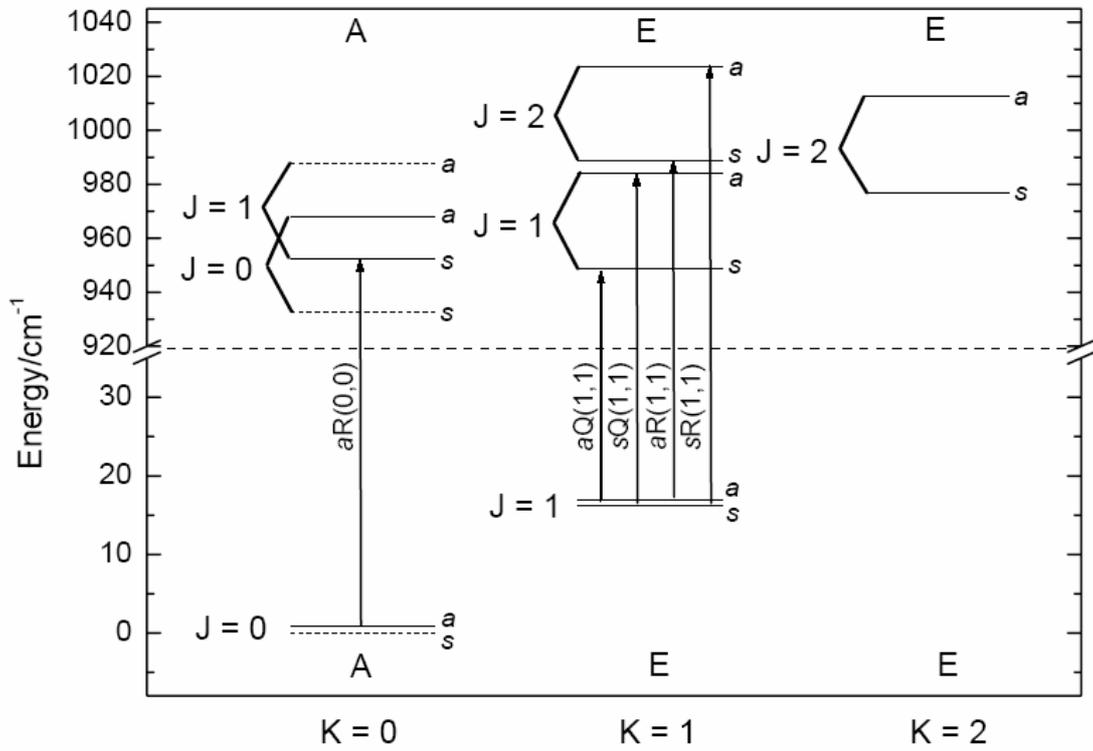


圖 3.5 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $v=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

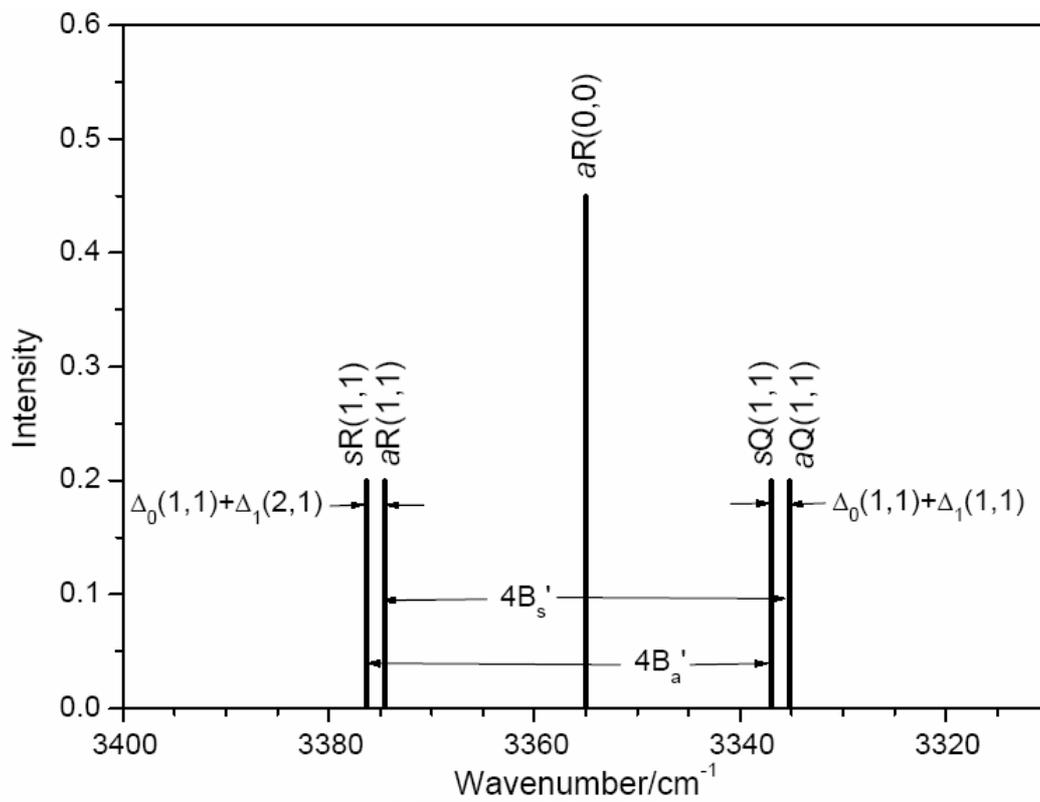


圖 3.6 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1\leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

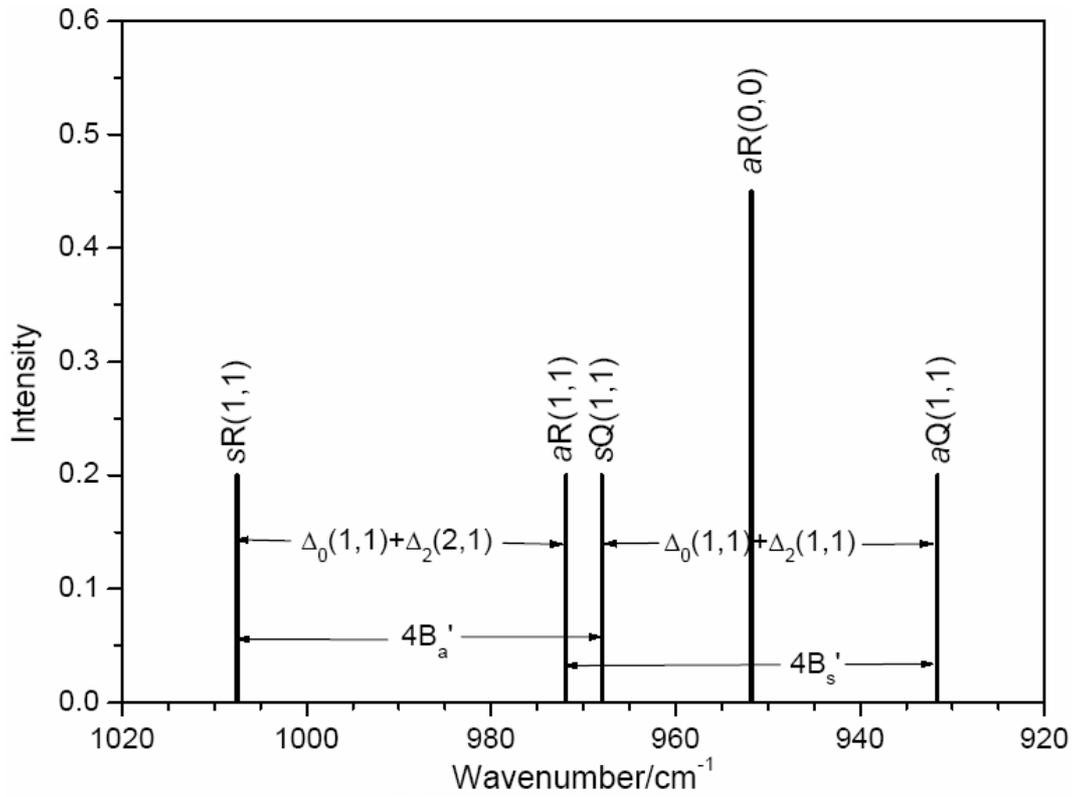


圖 3.7 NH₃ 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

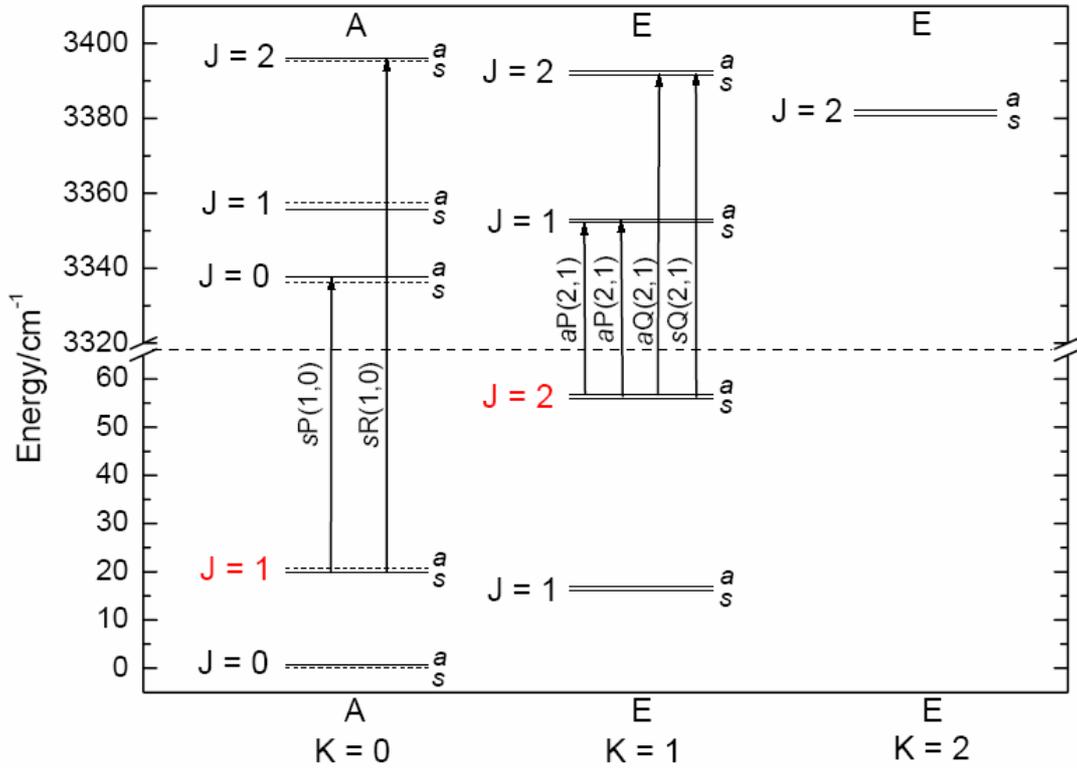


圖 3.8 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。標示在升高溫度至 35.0 K 時起始於 $K=0, J=1$ 和 $K=1, J=2$ 能階的新增躍遷。

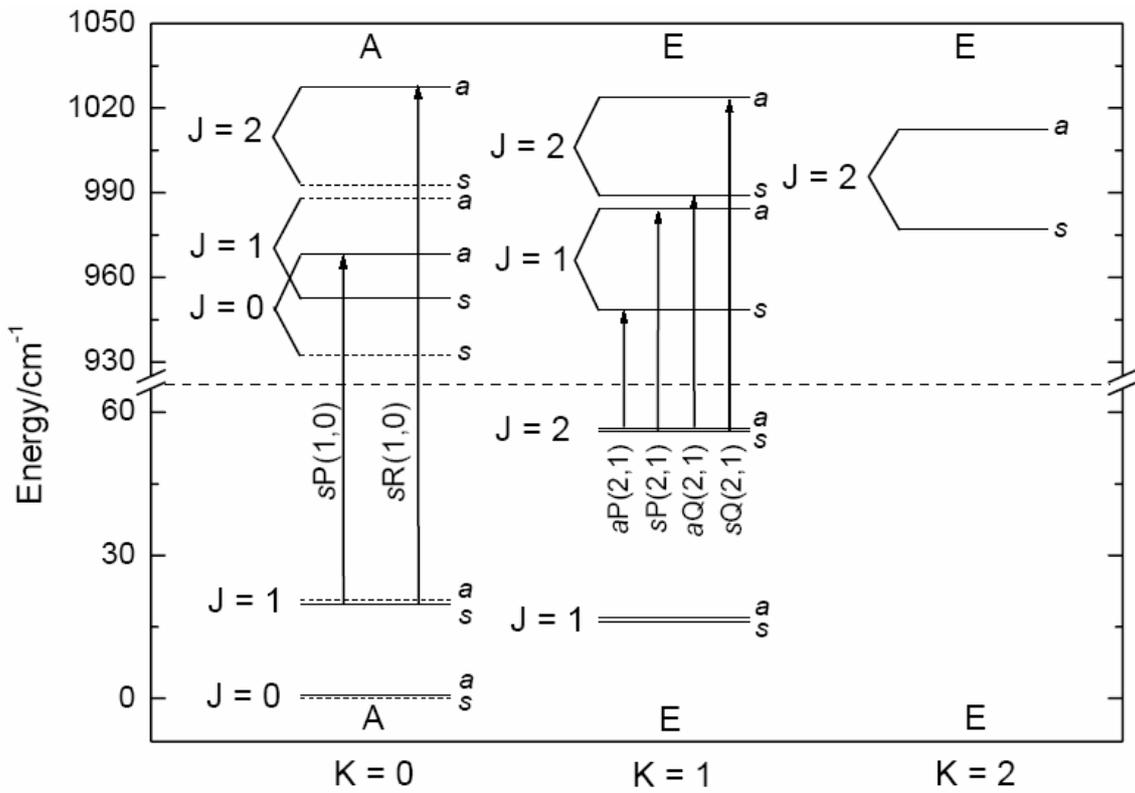


圖 3.9 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $v=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。
 標示在升高溫度至 35.0 K 時起始於 $K=0$ ， $J=1$ 和 $K=1$ ， $J=2$ 能階的
 新增躍遷。

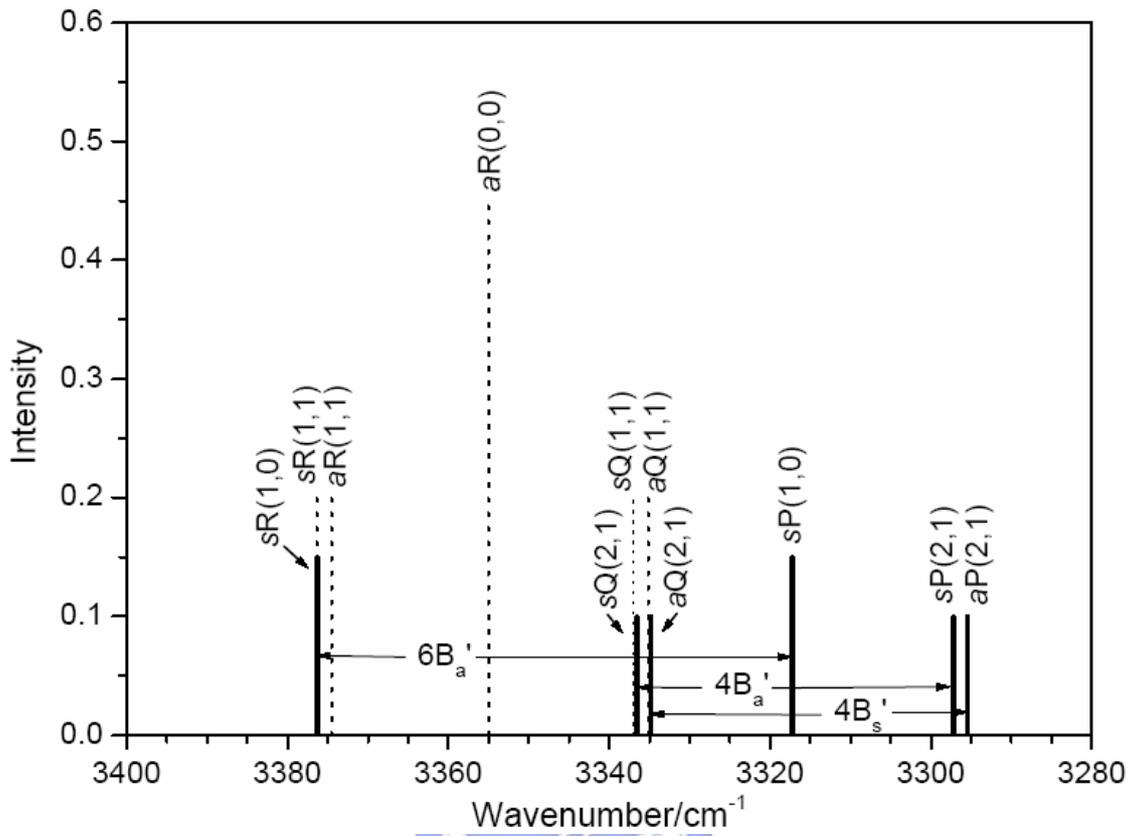


圖 3.10 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 35.0 K 下新增譜線的躍遷位置。實線代表新增譜線，虛線代表在 4.5 K 下即可觀測到的譜線。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

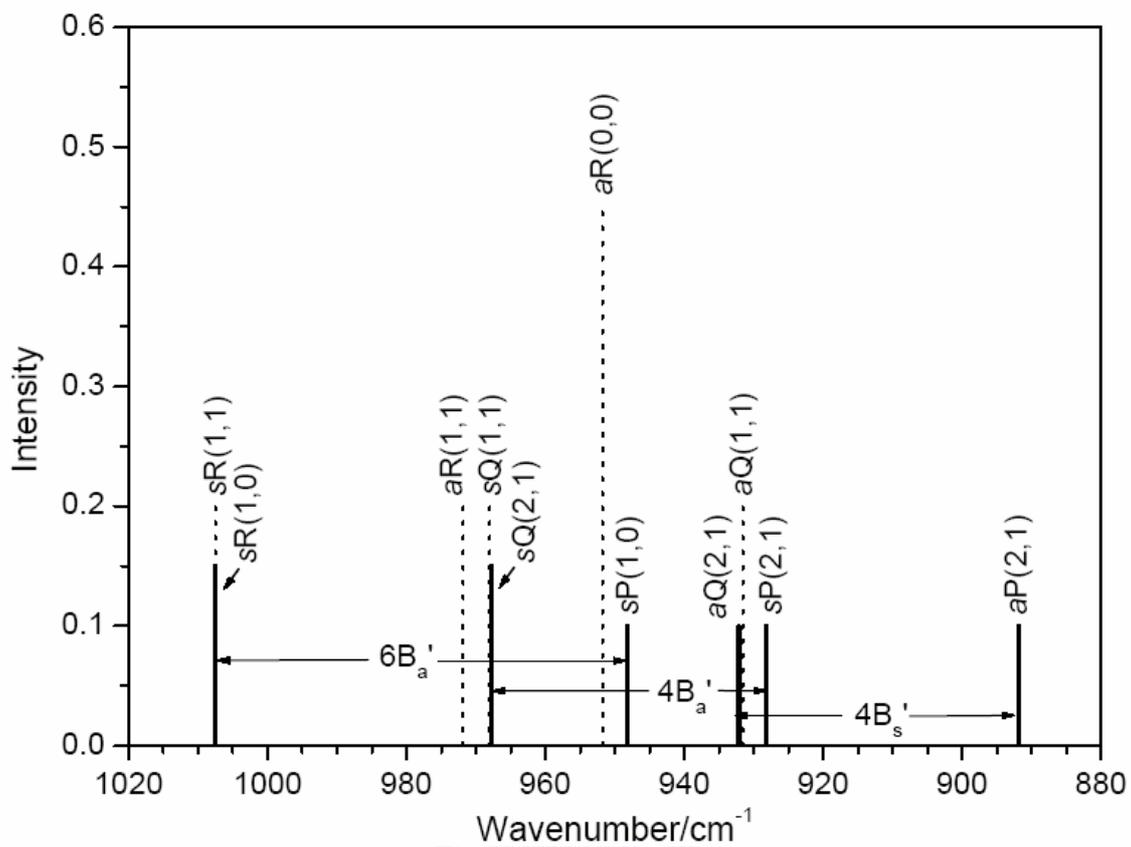


圖 3.11 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1\leftarrow 0$ 在 35.0 K 下新增譜線的躍遷位置。實線代表新增譜線，虛線代表在 4.5 K 下即可觀測到的譜線。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

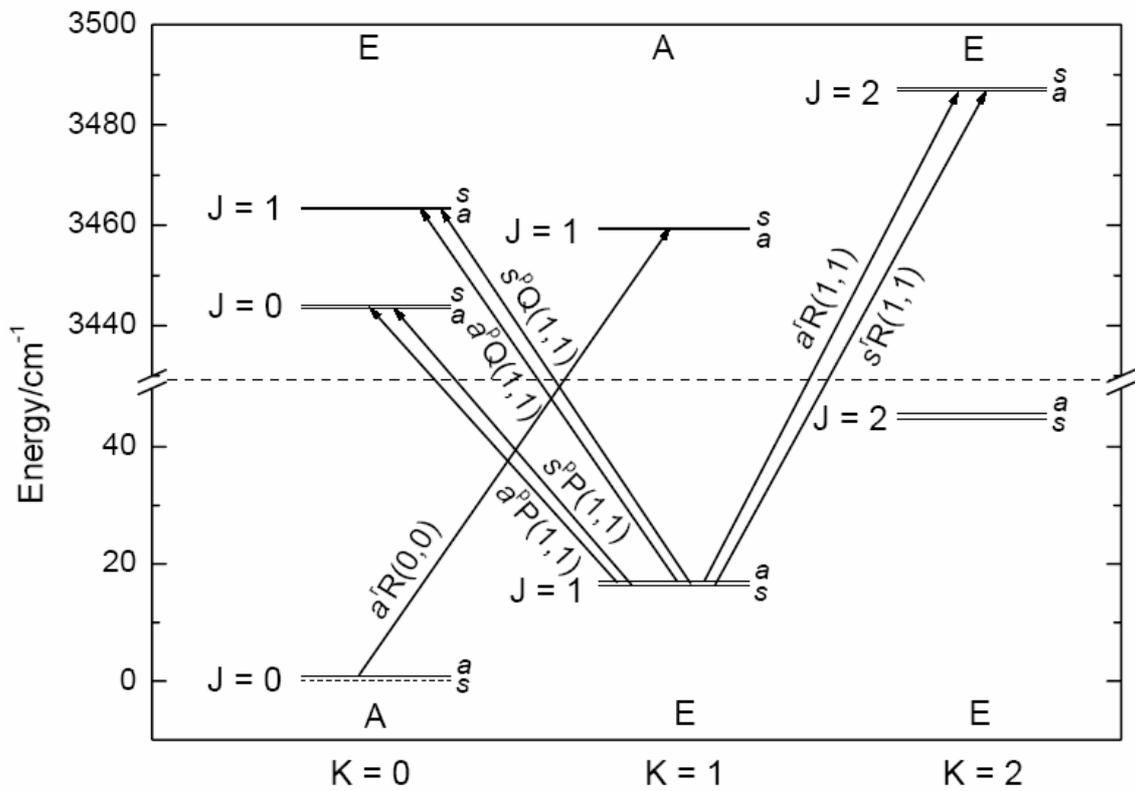


圖 3.12 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K = \pm 1$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

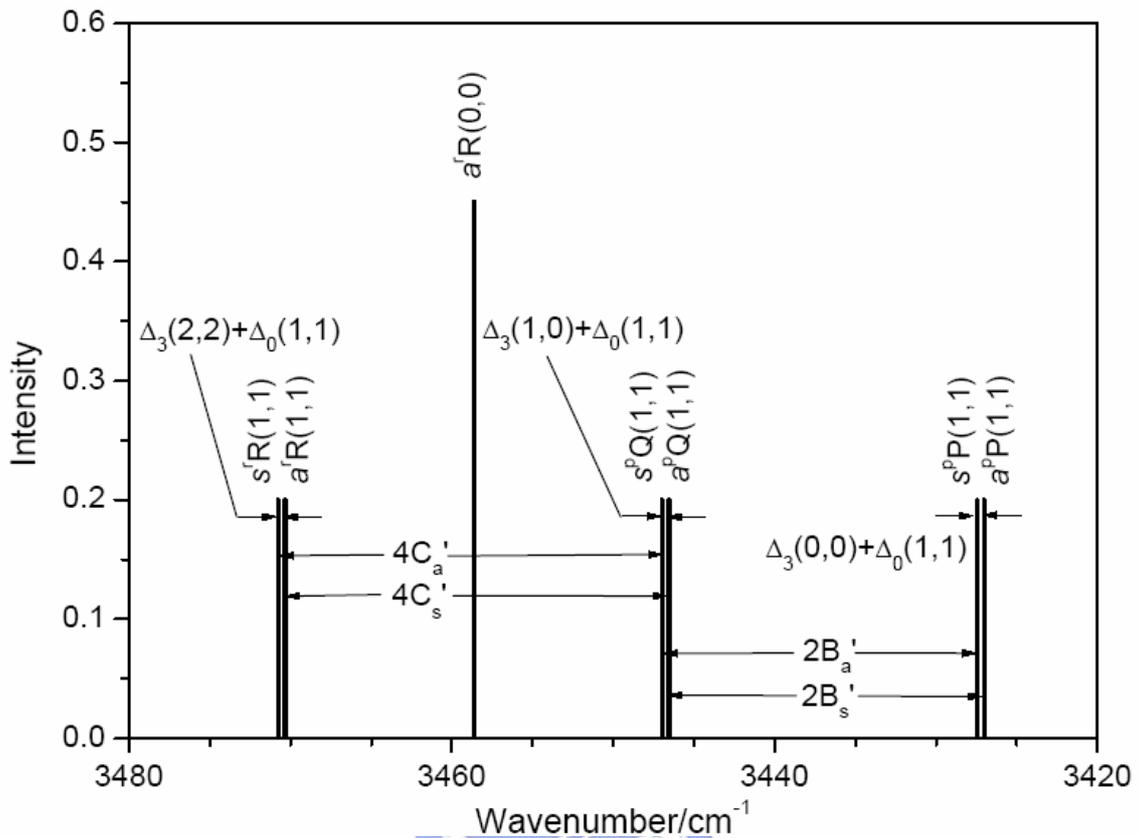


圖 3.13 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

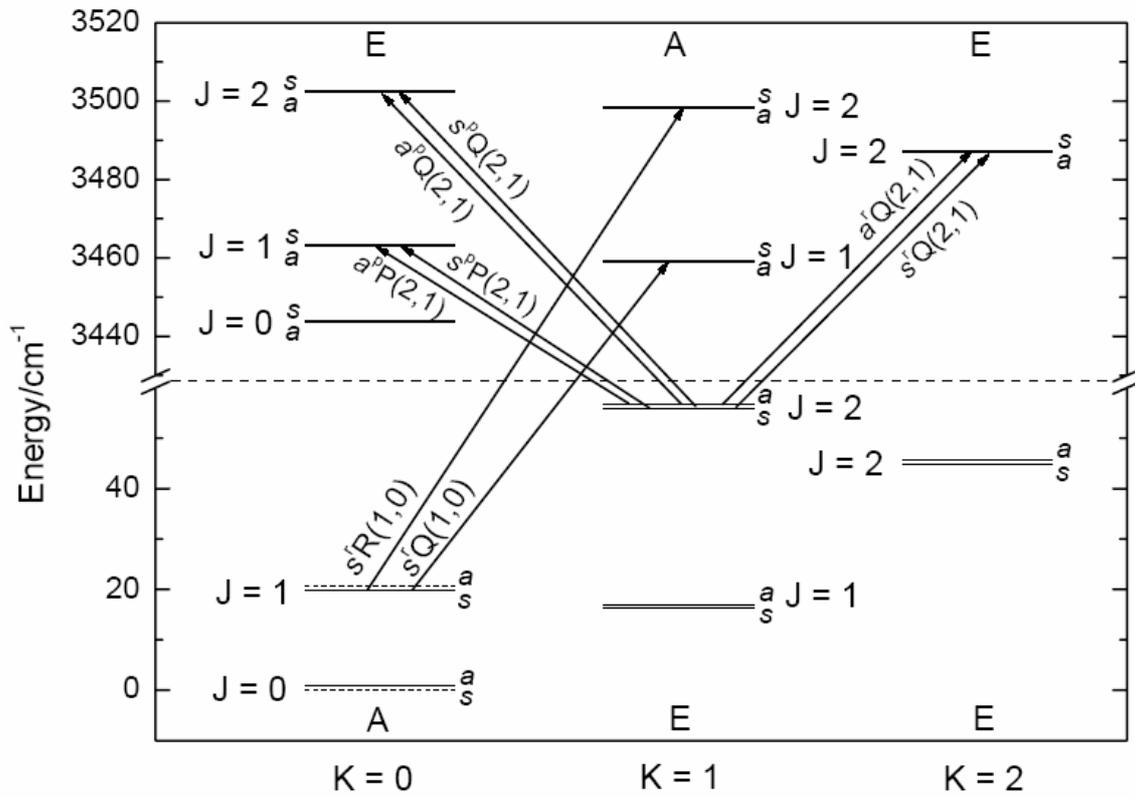


圖 3.14 NH 非對稱伸張振動模 ν_3 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。

標示在升高溫度至 35.0 K 時起始於 $K=0$, $J=1$ 和 $K=1$, $J=2$ 能階的新增躍遷。

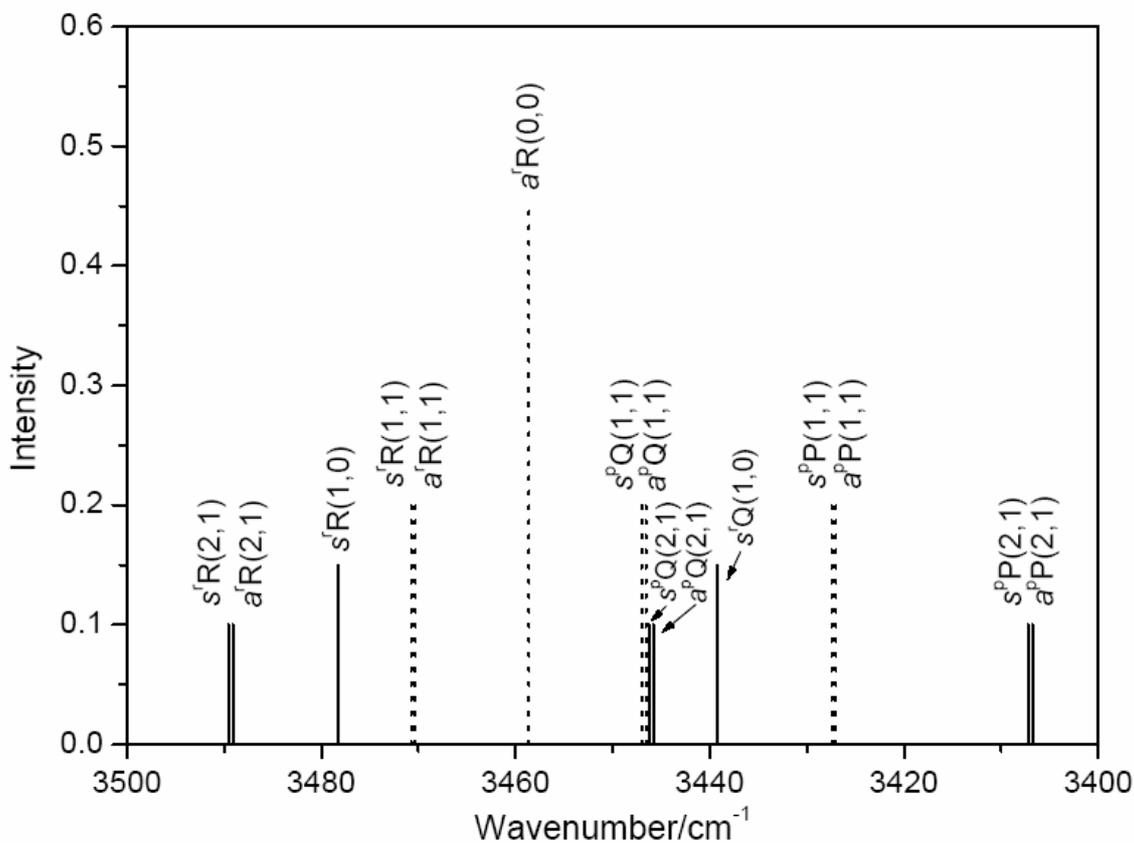


圖 3.15 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 的 $\nu=1\leftarrow 0$ 在 35.0 K 下新增的譜線位置。實線表示新增譜線位置，虛線表示在 4.5 K 下即可觀測到的可能躍遷位置。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

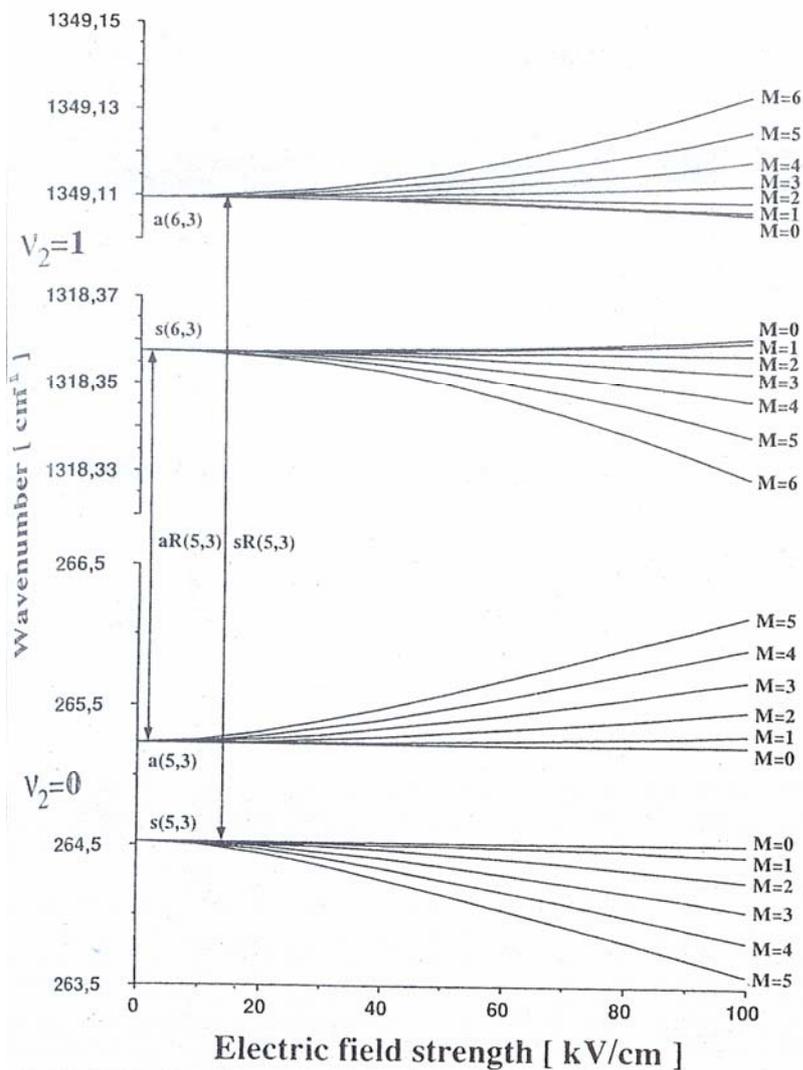


Fig. 5. Calculated energy levels as a function of applied external electric field strength

圖 3.16 氣態 NH_3 的能階因外加電場而分裂，但 a 和 s 能階分裂方向相反。參考文獻 5。

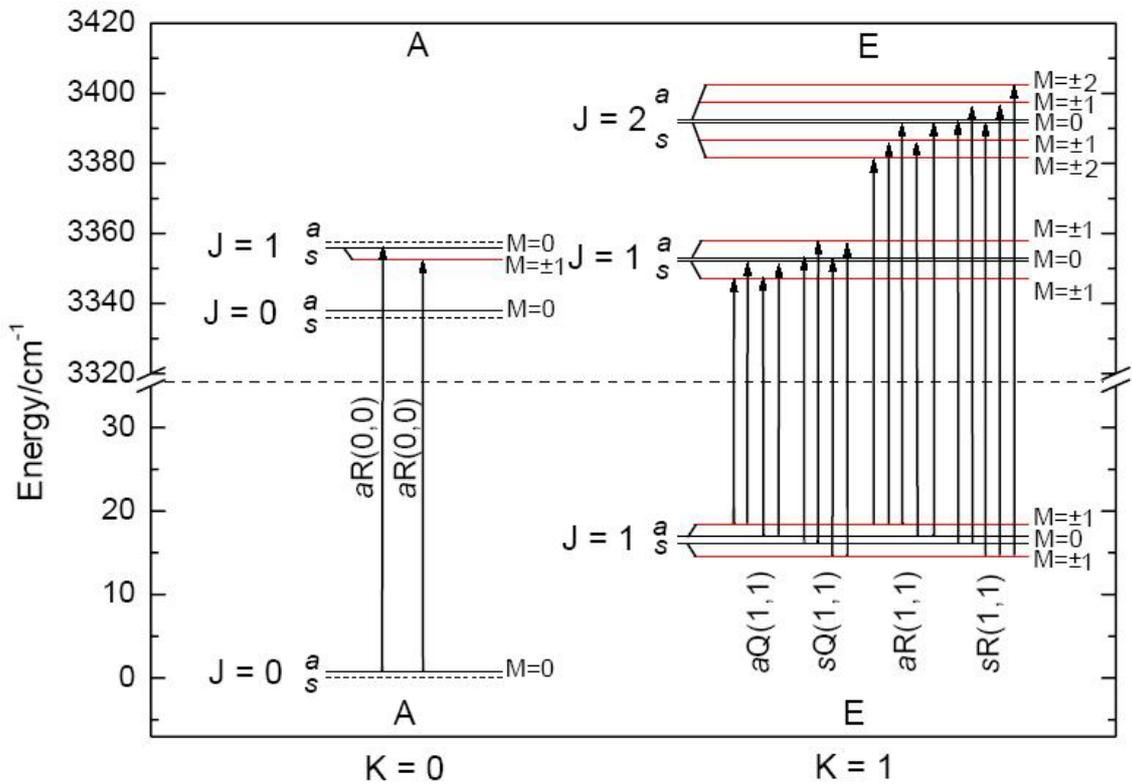


圖 3.17 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷受間質造成之電場影響而分裂。能階受電場分裂之大小未依實際比例顯示。躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 , $a \leftrightarrow s$, $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 , $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

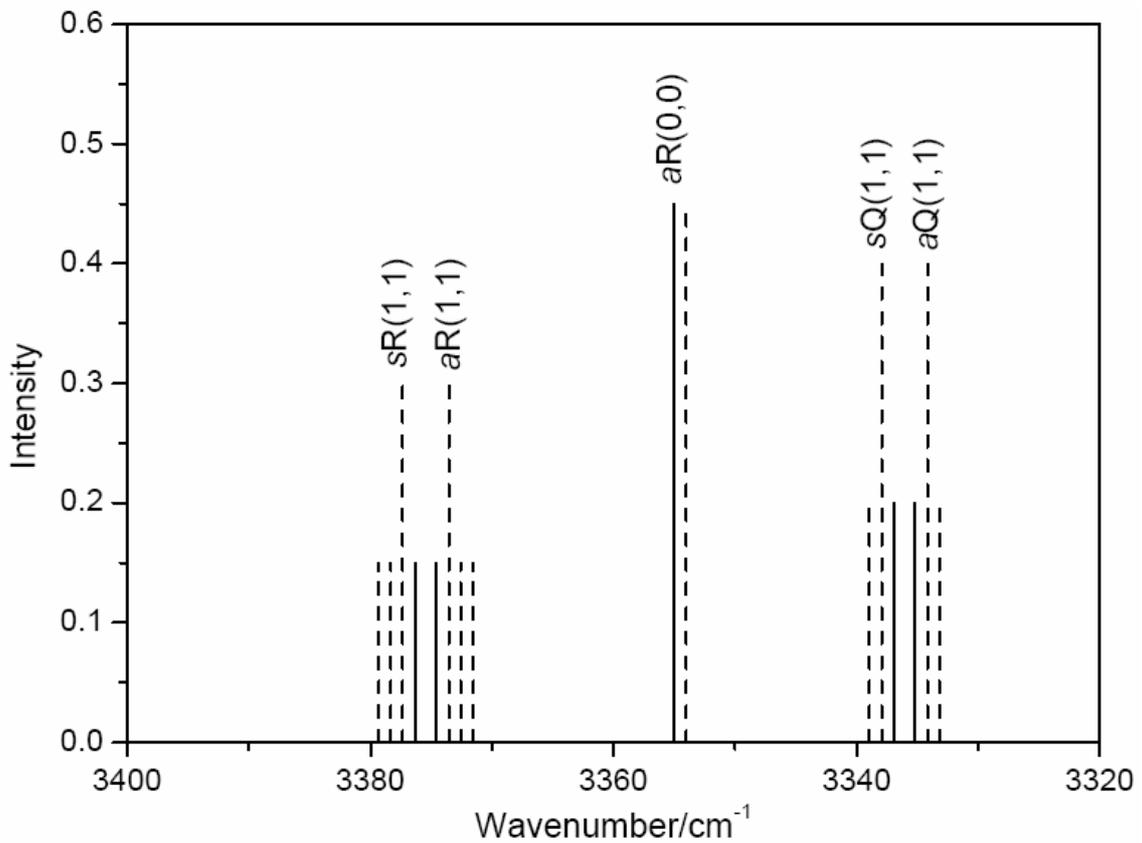


圖 3.18 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉譜線受間質之電場影響使得譜線分裂。僅標示在 4.5 K 下可觀測到的 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線的分裂情形，其譜線受電場分裂之大小未依實際比例顯示。其中實線代表分裂前的譜線位置，虛線代表因能階分裂而新增之譜線。分裂譜線的吸收位置及強度未依實際比例顯示。

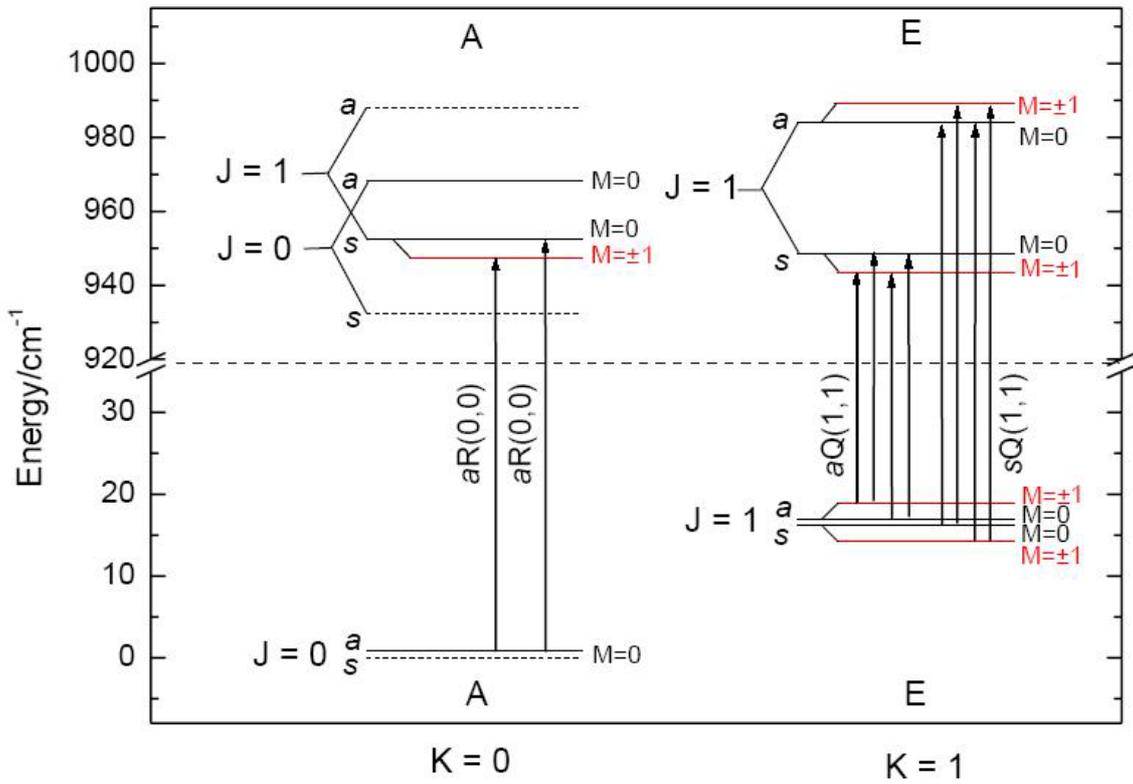


圖 3.19 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷受間質造成之電場影響而分裂。能階受電場分裂之大小未依實際比例顯示。躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

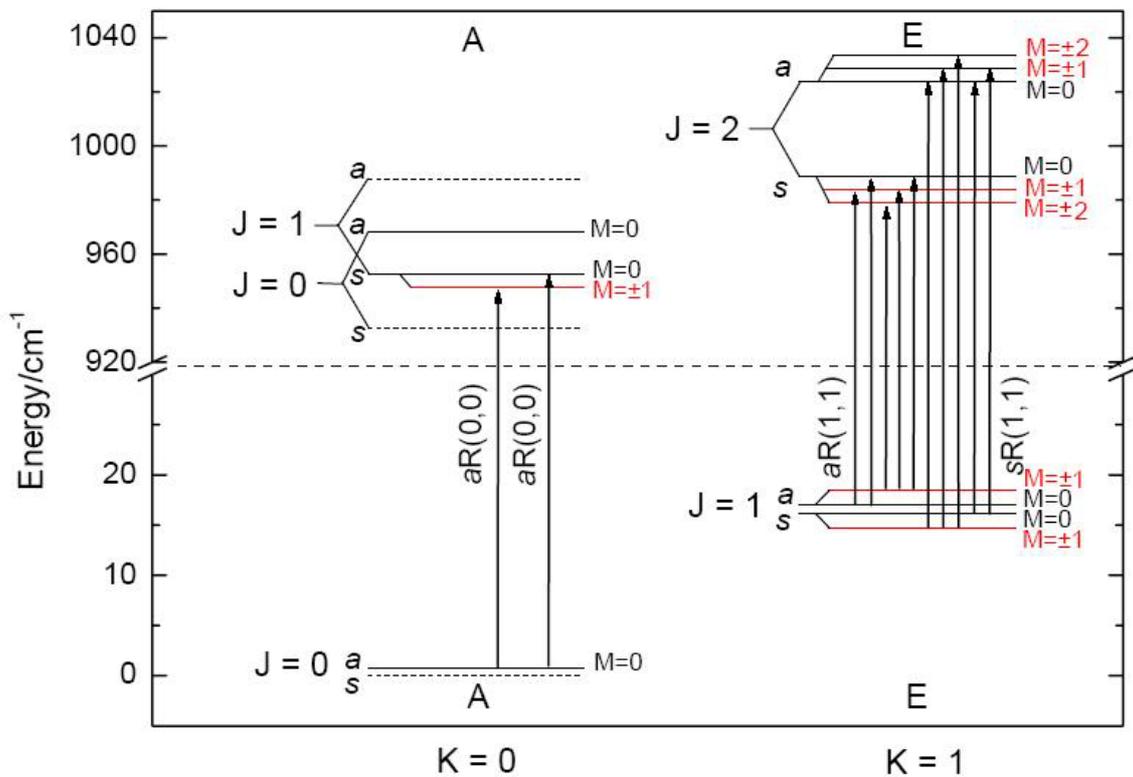


圖 3.20 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷受間質造成之電場影響而分裂。對 $K=1$ ，僅標示 $J=2$ 能階的分裂情形及 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 躍遷的分裂情形，且其能階受電場分裂之大小未依實際比例顯示。選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

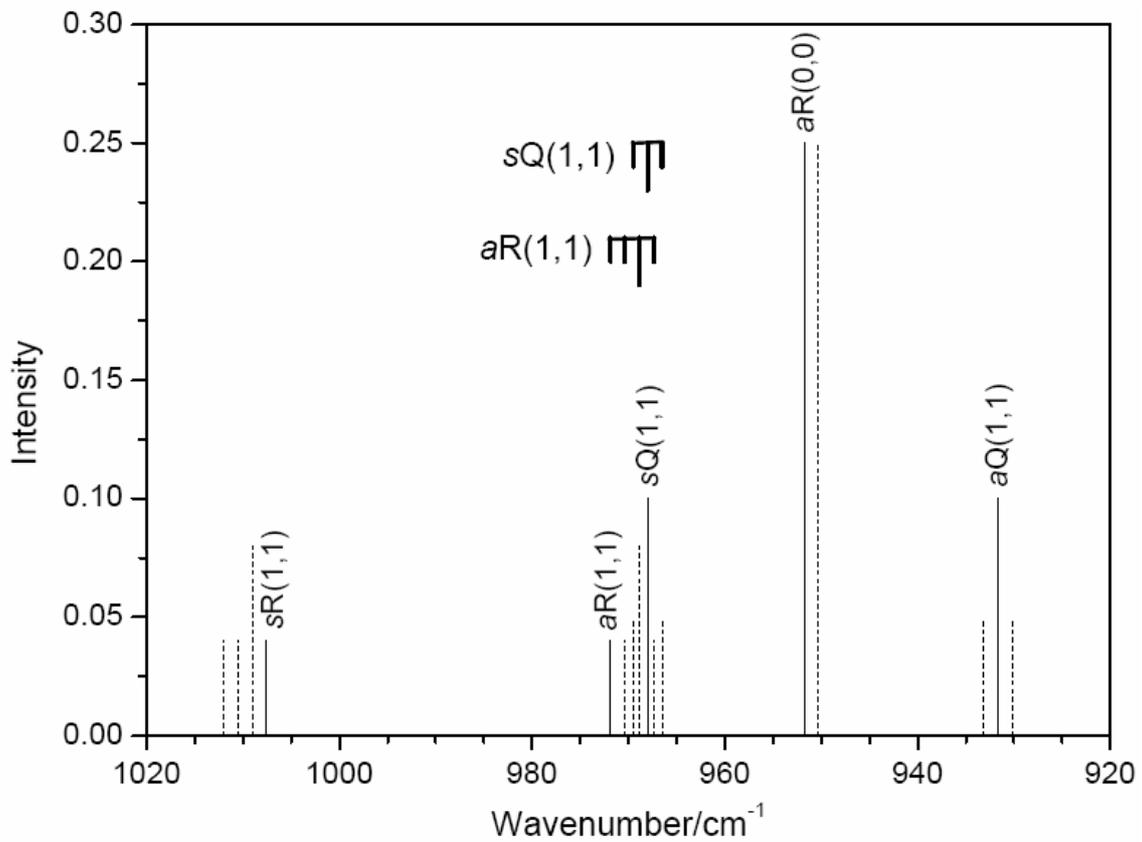


圖 3.21 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 振轉譜線受間質之電場影響使得譜線分裂。僅標示在 4.5 K 下可觀測到的 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線的分裂情形，其譜線受電場分裂之大小未依實際比例顯示。其中實線代表分裂前的譜線位置，虛線代表因能階分裂而新增之譜線。分裂譜線的吸收位置及強度未依實際比例顯示。

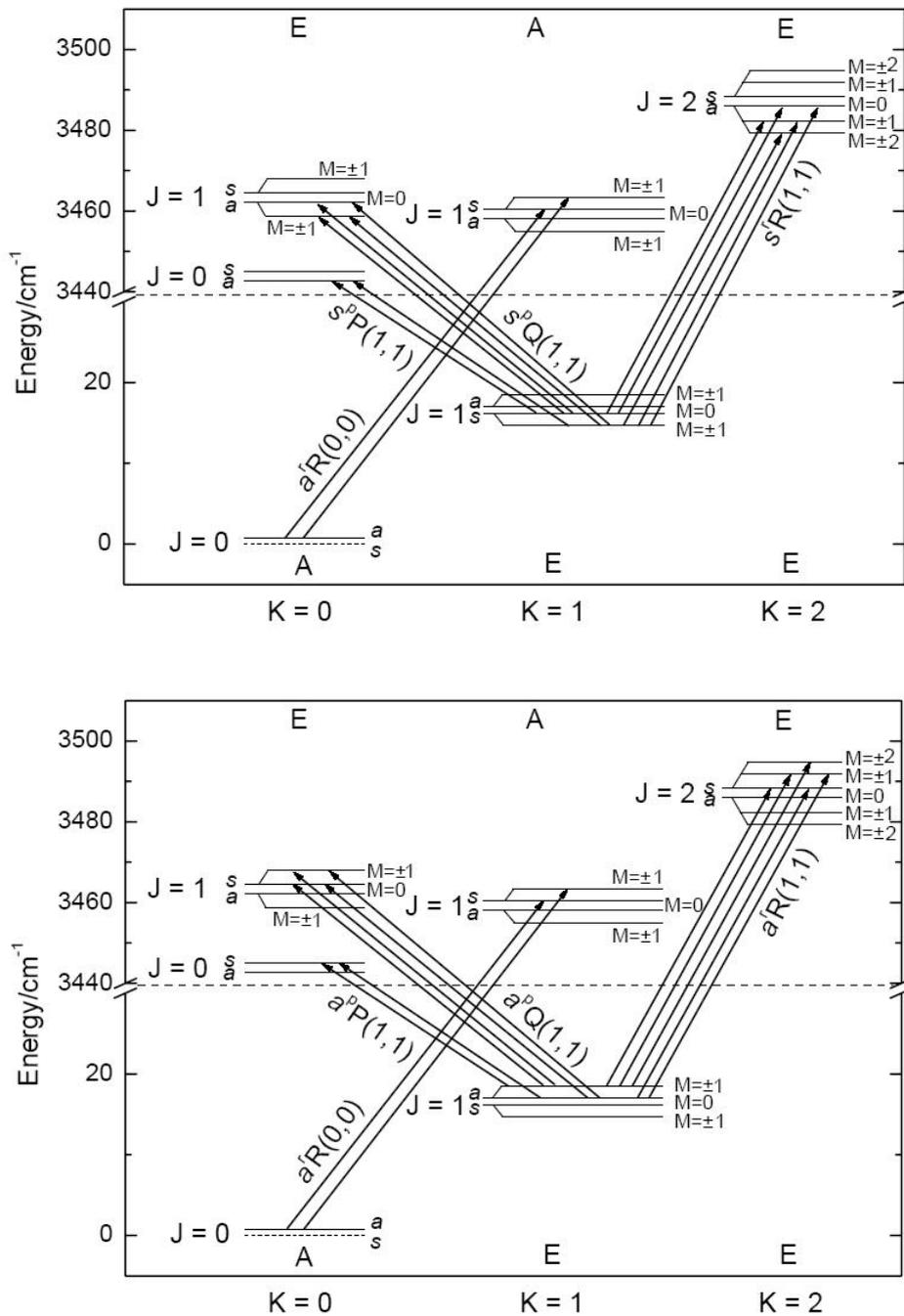


圖 3.22 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 的 $v=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷受間質造成之電場影響而分裂。對 $K=1$ ，上圖與下圖分別標示起始於 $J=1$ 的 s 或 a 能階躍遷的分裂情形，其能階受電場分裂之大小未依實際比例顯示。躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=\pm 1$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

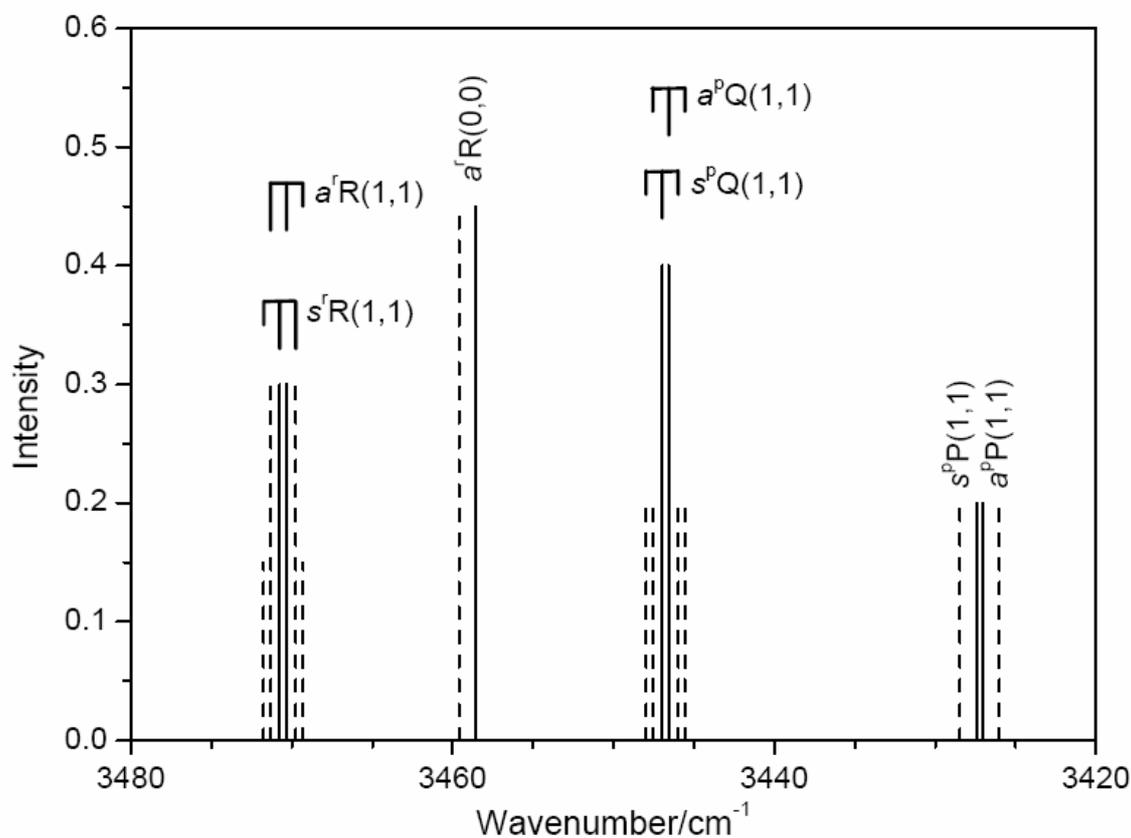


圖 3.23 NH_3 的 NH 非對稱伸張振動模 ν_3 的 $v=1 \leftarrow 0$ 振轉譜線受間質之電場影響使得譜線分裂。僅標示在 4.5 K 下可觀測到的 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線的分裂情形，其譜線受電場分裂之大小未依實際比例顯示。其中實線代表分裂前的譜線位置，虛線代表因能階分裂而新增之譜線。分裂譜線的吸收位置及強度未依實際比例顯示。

表 3.1 NH₃ 三個氫原子的核自旋波函數組合後之對稱性，以 Ψ_s^n (n= I-VIII) 表示核自旋波函數，共有四個 A₁ 對稱性和兩個 E 對稱性。

對稱性	A ₁	E
核自旋 波函數	Ψ_s^I	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_s^{II} - \Psi_s^{III} - \Psi_s^{IV}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s^{III} - \Psi_s^{IV}) \end{array} \right.$
	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^{II} + \Psi_s^{III} + \Psi_s^{IV})$	
	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\Psi_s^V + \Psi_s^{VI} + \Psi_s^{VII})$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_s^V - \Psi_s^{VI} - \Psi_s^{VII}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s^{VI} - \Psi_s^{VII}) \end{array} \right.$
	Ψ_s^{VIII}	



表 3.2 氣態 NH₃ 振動模的基本譜帶及泛頻譜帶躍遷起始點的整理表。

$\Delta_v(0,0)$ 代表譜帶起始點 a 和 s 能階的差值。

振動模	躍遷譜帶起始點		$\Delta_v(0,0)$	Ref.
	s 能階	a 能階		
ν_1	3336.1071	3337.0949	0.9878	[6]
ν_2	932.4339	933.2273	0.7934	[7]
ν_3	3443.6266	3443.9882	0.3616	[6]
ν_4	1629.9907	1630.3391	0.3484	[8]
$2\nu_2$	1882.1751	1596.6753	285.4998	[8]
$2\nu_4$	3216.103	3217.783	1.680	[6]

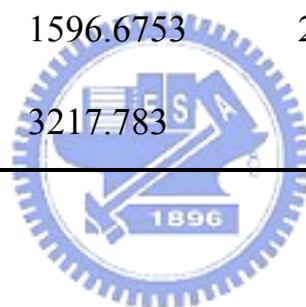
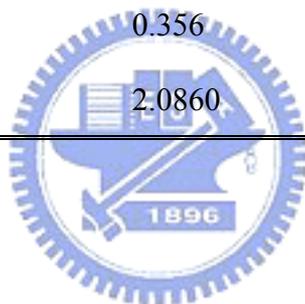


表 3.3 各振動模 a 和 s 能階的分裂大小。其中 $\Delta_v(J,K)$ 代表翻轉分裂能量值， J 和 K 代表該能階的轉動量子數。

振動模	$\Delta_v(1,1)$	Ref.
v_0	0.7904	[7]
v_1	0.9899	[6]
v_2	35.5796	[7]
$2v_2$	284.440	[8]

振動模	$\Delta_v(1,0)$	Ref.
v_3	0.3549	[6]
v_4	0.356	[8]
$2v_4$	2.0860	[6]



參考文獻

- ¹ E. A. Cohen and R. L. Poynter, *J. Mol. Spectry.* **53**, 131 (1974).
- ² M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.* **228**, 414 (2004).
- ³ J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1998).
- ⁴ C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1975).
- ⁵ S. Höjer, H. Ahlberg, and A. Rosén, *Appl. Phys. B* **52**, 200 (1991).
- ⁶ G. Guelachvili, A. H. Abdullah, and N. Tu, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 345 (1989).
- ⁷ Š. Urban, R. D’Cunha, and K. Narahari Rao, *Can. J. Phys.* **62**, 1775 (1984).
- ⁸ Š. Urban, V. Špirko, and D. Papoušek, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 455 (1980).



第四章 NH₃ 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜

4.1 NH₃ 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜

圖 4.1 是濃度 100 ppm 的 NH₃ 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。圖中顯示在 3000 cm⁻¹ 光區的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 ，NH 不對稱伸張振動模 ν_3 和泛頻 $2\nu_4$ ，其吸收強度遠小於在 900 cm⁻¹ 光區的傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 和在 1600 cm⁻¹ 光區的不對稱彎曲振動模 ν_4 的吸收強度。故吾人用 100 ppm 的濃度研究振動模 ν_2 和 ν_4 的紅外吸收光譜，而用 200 ppm 的濃度以及兩倍的沉積時間研究 ν_1 ， ν_3 和 $2\nu_4$ 的紅外吸收光譜。以下就各振動模的吸收譜線作詳細的討論與指派。

4.1.1 NH₃ 振轉基態

在氣態實驗中，Urban 研究組[1]用 FTIR 觀測到 6 μm 光區 ν_2 振動模和 10 μm 光區 ν_4 振動模的躍遷譜線，及超過 900 個禁制躍遷，其解析度為 0.005 cm⁻¹，得到振動基態及 ν_2 振動模的能階資訊。在振動基態中，當 $K=0$ 時，若將 $J=0$ 的 s 能階能量定為 0，則 a 能階之相對能量為 0.79340 cm⁻¹， $J=1$ 的 s 能階之相對能量為 19.88989 cm⁻¹。當 $K=1$ 時， $J=1$ 的 s 和 a 能階之相對能量分別為 16.17299 和 16.96334 cm⁻¹， $J=2$ 的 s 和 a 能階之相對能量分別為 55.93872 和 56.70921 cm⁻¹。對於 NH₃ 的 ν_n ($n=1-4$) 振動模以及振動基態（以 $n=0$ 表示），其 s 和 a 能階分裂用 $\Delta_\nu(J,K)$ 表示， J 和 K 代表該能階的轉動量子數，則 $\Delta_0(1,1)$

為 0.79035 cm^{-1} 。s 能階的轉動常數 B_0 為 9.94664 cm^{-1} ， C_0 為 6.22751 cm^{-1} ；a 能階的轉動常數 B_0 為 9.94158 cm^{-1} ， C_0 為 6.21539 cm^{-1} 。在氦液滴的研究中，Slipchenko 研究組[2]觀測到 $\Delta_0(1,1)$ 為 0.79 cm^{-1} ，基態的轉動常數 B_0 和 C_0 之和為 15.6 cm^{-1} 。

4.1.2 NH 對稱伸張振動模 ν_1

圖 4.2 是振動基態至 ν_1 激發態（振動量子數 $\nu=1 \leftarrow 0$ ）之振轉動能階示意圖，因間質溫度極低，僅標示基態中各個自旋多重性（spin multiplicity）的最低轉動能階（ $K=J=0$ 及 $K=J=1$ ）之躍遷。在氣態實驗中，Guelachvili 研究組[3]觀測到振動模 ν_1 起始於最低轉動能階的躍遷為 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aR(1,1)$ ，其分別位於 3335.17 、 3336.95 、 3355.00 和 3374.55 cm^{-1} ，但他們未觀測到 $sR(1,1)$ 的吸收，其預測值為 3376.33 cm^{-1} 。若以基態 $K=J=0$ 的 s 能階之能量為 0，定義譜帶起始點為振動激發態中 $K=J=0$ 能階之相對能量，根據所觀測到的躍遷譜線可導出 s 能階的譜帶起始點位於 3336.107 cm^{-1} ， ν_1 振動態之轉動常數 B_0 為 9.847 cm^{-1} ， C_0 為 6.180 cm^{-1} ；a 能階之譜帶起始點位於 3337.094 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 9.845 cm^{-1} ， C_0 為 6.186 cm^{-1} 。而由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_1(1,1)$ 為 1.78 cm^{-1} 。已知 $\Delta_0(1,1)$ 為 0.79035 cm^{-1} [1]，則 $\Delta_1(1,1)$ 為 0.99 cm^{-1} 。

圖 4.3 是 Slipchenko 研究組[2]用氦液滴技術觀測到 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aR(1,1)$ 躍遷分別位於 3335.1 、 3336.8 、 3353.8 和

3374.1 cm^{-1} 。由觀測到的譜線可導出 $v=1\leftarrow 0$ 的譜帶起始點位於 3335.8 cm^{-1} ，振動基態和激發態之轉動常數 B_0 的平均值為 9.4 cm^{-1} ，約為氣態的 95%。而由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_1(1,1)$ 為 1.7 cm^{-1} ，約為氣態的 96%。在間質研究方面，Jacox 研究組[4]發表 3 μm 光區濃度為 625 ppm 的 NH_3 在 4.3 K Ne 間質的紅外吸收光譜，觀測到 $aR(0,0)$ 吸收在 hcp 和 fcc 兩種主要晶格位置 (trapping site) 之譜線分別位於 3364.8 和 3350.2 cm^{-1} 。圖 4.4 是 Süzer 研究組[5]發表在 3 μm 光區濃度為 1667 ppm 的 NH_3 在 12 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，觀測到 v_1 振動模的 $aR(0,0)$ 吸收位於 3345.4 cm^{-1} ，而雙體吸收位於 3242.4 和 3310.8 cm^{-1} 。 v_1 振動模在氣態、氬液滴及各間質中的吸收譜線比較整理於表 4.2。在間質中的文獻均未報導除 $aR(0,0)$ 外之振轉躍遷。

圖 4.5 為吾人對於濃度 200 ppm 的 NH_3 在 3.2 K Ar 間質中所測得的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回火至 25.0 K 再降回 3.2 K 之樣品間質。圖(A)為剛沉積結束之光譜，位於 3376.7、3361.2、3345.4、3329.8、3327.7、3326.6、3310.5 和 3305.4 cm^{-1} 有吸收。圖(B)為靜置 384 分鐘後與圖(A)之差異光譜。由於多體吸收的強度不隨時間改變，指派位於 3310.5 及 3305.4 cm^{-1} 為多體吸收，與文獻中的 3310.8 和 3306 cm^{-1} 相近[5]。差異光譜中顯示吸收強度隨時間增強的譜線位於 3347.9 及 3345.5 cm^{-1} ，指派為 $aR(0,0)$ 躍遷，此兩譜線相互重疊、其半高寬為 1.5 cm^{-1} 。隨時間減弱的吸收位於

3361.2、3329.8、3327.7 及 3326.6 cm^{-1} 。根據圖 4.2 能階的相對位置，指派 3361.2 cm^{-1} 為 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線的重疊吸收，其半高寬約為 3 cm^{-1} 。根據第三章所述在 Ar 間質中預期此兩譜線將各自分裂成四重峰，因 $R(1,1)$ 譜線本身之強度較弱，故無法解析 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線。指派 3329.8、3327.7 及 3326.6 cm^{-1} 譜線為 $aQ(1,1)$ 與 $sQ(1,1)$ 的重疊吸收，其半高寬約為 4.5 cm^{-1} 。因在氣態中兩譜線之吸收位置僅相差 1.78 cm^{-1} ，故預期將觀測到（兩個）三重峰的重疊吸收，但因譜線吸收位置接近而無法解析。

圖 4.5(C) 為偏光濾鏡刻度為 0 度和 90 度（分別為水平和垂直極化光）所得光譜之極化差異光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回溫至 32.0 K 後再降回 3.2 K 之樣品間質。由於光源和樣品靶間加裝的偏光濾鏡僅允許特定極化方向的光通過，必須將光圈由 3.5 mm 調整到 7.0 mm，才能擷取到足夠大的訊號，也因此極化差異光譜的解析度較一般光譜的差。其中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 的 3345.6 cm^{-1} 譜線和 $Q(1,1)$ 的 3329.6 cm^{-1} 譜線；而向上的譜線視為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 的 3344.5 cm^{-1} 譜線和 $Q(1,1)$ 的 3327.5 cm^{-1} 譜線，以及位於 3326.5 cm^{-1} 之譜線。根據第三章所述 $Q(1,1)$ 三重峰的兩旁和中間譜線之躍遷選擇律分別為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ，其在極化差異光譜應分別是向下和向上譜線，但吾人的僅觀測到向下的 3327.5 cm^{-1} 和向上的 3329.6 cm^{-1} 譜線，及位於 3326.5 cm^{-1}

之向上譜線，故推論 3326.5 cm^{-1} 不是三重峰之吸收譜線，且三重峰中另一向下譜線被其遮蔽而無法觀測，由 3329.6 與 3327.5 cm^{-1} 之譜線差距為 2.1 cm^{-1} ，推測另一譜線吸收位置應位於 3325.4 cm^{-1} 。而 R(1,1) 譜線因吸收強度較弱，無法解析其 $\Delta M=0$ 和 ± 1 之躍遷譜線。藉由極化差異光譜吾人仍無法分辨出分別起始於 a 和 s 能階的 Q(1,1) 或 R(1,1) 譜線。

圖 4.5(B) 中位於 3326.6 cm^{-1} 之譜線由於與三重峰吸收重疊，其吸收強度隨時間之變化無法觀測。考慮 NH_3 受 Ar 間質影響而對稱性被破壞，有機會觀測到 NH_3 的禁制躍遷，可為起始於振動基態 $K=J=0$ 或 $K=J=1$ 能階的躍遷。此外，因振轉能階間能量的差值與轉動轉動常數成正比，分子的轉動常數受間質造成之阻力大小影響，在間質中之轉動常數會略小於氣態。根據圖 4.2 能階的相對能量得知，氣態中振動激發態 $K=J=0$ 的 a 能階與基態 $K=J=0$ 的 a 能階差值為 3336.31 cm^{-1} ，此 a - a 禁制躍遷與氣態 $aR(0,0)$ 躍遷差距為 -17.9 cm^{-1} ，而 Ar 間質中的 3326.6 cm^{-1} 與 $aR(0,0)$ 吸收的差距為 -18.8 cm^{-1} ，略大於氣態下之值，較不合理。且極化差異光譜中顯示 3326.6 cm^{-1} 為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷，在振動基態和激發態中 $K=J=0$ 能階受間質影響皆不分裂，僅有 $M=0\leftarrow 0$ 的躍遷。故此吸收可能不是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階至激發態 $K=J=0$ 的 a 能階之 a - a 禁制躍遷。此外，其亦可能為孤立而能階不受結晶場 (crystal field) 分裂的 NH_3 譜線，但正確之指認仍待進

一步之研究。

圖 4.6(A)為在 20.0 K 剛沉積完的紅外吸收光譜，(B)為回火至 25.0 K 後降回 3.2 K 的光譜。20.0 K 下的譜線寬度均較 3.2 K 的寬，如 R(1,1) 譜線之半高寬由 $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ 增為 $\sim 7\text{ cm}^{-1}$ ， $aR(0,0)$ 譜線之半高寬由 1.2 cm^{-1} 增為 2.3 cm^{-1} ，顯示溫度提高時能態間分佈的轉換較快，造成頻寬較寬的現象。而位於 3326.8 cm^{-1} 的吸收為變寬 Q(1,1)譜線與 3326.6 cm^{-1} 譜線重合所造成。高溫下有機會分佈到 $K=0, J=1$ 和 $K=1, J=2$ 能階，但積分後各譜線面積總和與 3.2 K 下的相同。另外，位於 3305.1 和 3309.4 cm^{-1} 的譜線為雙體吸收。

衰減速率的計算中，位於 3361.2 cm^{-1} 的譜線強度較弱無法準確量測其吸收面積。而 Q(1,1)與 3326.6 cm^{-1} 譜線重疊，量測其譜線吸收面積後，以沉積結束 32 分鐘的面積為歸一係數 (normalized factor)，取 \ln 值後對時間作圖可得圖 4.7，用線性方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，此重疊譜線之衰減速率為 $0.075\pm 0.01\text{ h}^{-1}$ 。將各振動模中得到之譜線衰減速率整理於表 4.1。

依實驗觀測到的譜線躍遷可計算 ν_1 振動模 $\nu=1$ 的轉動參數。由位於 3361.2 cm^{-1} 的 R(1,1)譜線和位於 3325.4 cm^{-1} 的 Q(1,1)譜線中 $\Delta M=0$ ($M=0\leftarrow 0$) 躍遷之差值，得轉動常數 $4B'$ 為 35.8 cm^{-1} ，是氣態的 91%，顯示在 Ar 間質中 NH_3 分子轉動時較氣態所受的阻力略大。由極化差異光譜中， $aR(0,0)$ 譜線分裂成 $\Delta M=0$ 的 3345.6 和 $\Delta M=\pm 1$ 的

3344.5 cm^{-1} 譜線，顯示其振動激發態 $K=0, J=1$ 的 s 能階分裂成能量較高的 $M=0$ 和能量較低的 $M=\pm 1$ 能階，與預期的分裂情形相同，兩能階的能量差為 1.1 cm^{-1} 。在 $Q(1,1)$ 三重峰中，波數較小之 $\Delta M=0$ 躍遷譜線可能與 3326.6 cm^{-1} 之 $\Delta M=\pm 1$ 躍遷譜線重疊，使向上和向下的譜線重合，造成光譜中在 3326 cm^{-1} 區域無譜線吸收。由於無法解析出 $Q(1,1)$ 譜線，無法得知振動基態和激發態的 $K=J=1$ 能階受間質影響的分裂大小。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 $R(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $Q(1,1)$ 譜線，以及位於 3310.5 和 3305.4 cm^{-1} 的多體吸收。其中僅觀測到較寬的 $Q(1,1)$ 和 $R(1,1)$ 譜線，而未能解析出因 Ar 間質造成電場而分裂的多重吸收峰。藉由 $Q(1,1)$ 和 $R(1,1)$ 的譜線差距導出轉動常數 B' 縮減為氣態的 91%。在高溫光譜中的譜線半高寬變寬，顯示其能態間分佈的轉換較 3.2 K 快。由極化差異光譜中分裂的 $aR(0,0)$ 譜線得知，簡併的 $K=0, J=1$ 能階在間質中分裂為 $M=0$ 和 $M=\pm 1$ 兩能階，其中非簡併的 $M=0$ 能階能量較簡併的 $M=\pm 1$ 能階能量高 1.1 cm^{-1} ，與前人在氣態下外加電場得到 $M=0$ 能階能量較 $M=\pm 1$ 能階能量高的結果相符[6]。根據此振動模在氣態能階的相對能量，推論與 $Q(1,1)$ 重疊之 3326.6 cm^{-1} 譜線不是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階至激發態 $K=J=0$ 的 a 能階之 a - a 禁制躍遷。其正確之指認仍待進一步之研究。

4.1.3 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2

圖 4.8 是振動基態至 v_2 激發態 ($v=1\leftarrow 0$) 之振轉動能階示意圖，因間質溫度極低，僅標示基態中各個自旋多重性的最低轉動能階 ($K=J=0$ 及 $K=J=1$) 之躍遷。在氣態實驗中，Urban 研究組[1]觀測到 v_2 起始於最低轉動能階的躍遷為 $sR(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ ，其分別位於 1007.54 、 971.88 、 968.00 、 951.78 和 931.63 cm^{-1} 。根據觀測到的躍遷譜線可導出轉動參數，其中 $v=1\leftarrow 0$ 的 s 能階之譜帶起始點位於 932.43387 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.07017 cm^{-1} ， C_0 為 6.08831 cm^{-1} ； a 能階之譜帶起始點位於 968.12197 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 9.89001 cm^{-1} ， C_0 為 6.15982 cm^{-1} 。而由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(1,1)$ 為 36.37 cm^{-1} ，由 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(2,1)$ 為 35.66 cm^{-1} 。已知 $\Delta_0(1,1)$ 為 0.79035 cm^{-1} [1]，則 $\Delta_2(1,1)$ 和 $\Delta_2(2,1)$ 分別為 35.58 和 34.87 cm^{-1} 。

在氦液滴之研究方面，1998 年 Behrens 研究組[7]觀測 940 - 1060 cm^{-1} 光區的光譜，指派 $sR(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 吸收分別位於 1009.5 、 970.6 和 954.5 cm^{-1} ，導出轉動常數 B_0 和翻轉分裂 $\Delta_2(1,1)$ 分別為 7.5 和 24.6 cm^{-1} ，為氣態之 75% 和 69% 。2005 年 Slipchenko 研究組[2]發表 3 μm 光區之光譜並建議 1009.5 、 970.6 和 954.5 cm^{-1} 應分別指派為 $aR(0,0)$ 、 $sQ(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 吸收，如圖 4.9 所示，才能導出與氣態下較為接近之轉動常數 B_0 和翻轉分裂 $\Delta_2(1,1)$ ，其分別為 9.9 和 33.7 cm^{-1} ，僅為氣態之 99% 和 94% 。相較於 3 μm 光區 v_1 振動模的 $aR(0,0)$

和 ν_3 振動模的 $a^1R(0,0)$ ，其吸收強度均較其他振轉譜線強，Slipchenko 研究組對 ν_2 振動光區的指派造成 $aR(0,0)$ 的吸收強度小於 $sQ(1,1)$ 吸收，須藉進一步研究找出造成此相對吸收強度之因素。

在間質研究方面，圖 4.10 為 Jacox 研究組[4]發表 10 μm 光區濃度為 625 ppm 的 NH_3 在 4.3 K Ne 間質的紅外吸收光譜，觀測到鑲嵌在 hcp 晶格之 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 分別位於 949.6 和 968.9 cm^{-1} ， $aR(0,0)$ 位於 966.2 和 968.2 cm^{-1} 。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(1,1)$ 為 19.3 cm^{-1} 。而鑲嵌在 fcc 晶格之 $aR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 吸收分別位於 976.7、964.2、961.0 和 942.4 cm^{-1} 。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(1,1)$ 為 21.8 cm^{-1} 。在 Ar 間質之文獻報導最多，1987 年 Süzer 研究組[5]發表濃度為 1667 ppm 的 NH_3 在 Ar 間質中的紅外吸收光譜，其解析度為 2 cm^{-1} ，觀測到 $sR(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 吸收分別位於 1014、993、979、974.3 和 956 cm^{-1} 。1993 年 Gauthier-Roy 研究組[8]將解析度提高至 0.1 cm^{-1} ，發表濃度為 5000 ppm 的 NH_3 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，如圖 4.11 所示，觀測到 $sR(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 吸收分別位於 1013.5、992.1、979.1、974.4 和 955.5 cm^{-1} ，雙體和三體的吸收分別位於 999.7 和 1018.0 cm^{-1} ， H_2O 誘發的吸收位於 1034.9 cm^{-1} 。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(1,1)$ 為 23.6 cm^{-1} 。圖 4.12 為相同研究組[9]觀測在不同濃度及靜置時間中 NH_3 的

$aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 吸收的光譜，由圖 c 可知靜置 4.5 分鐘後 $aQ(1,1)$ 譜線變窄。當濃度由 5000 ppm 降至 278 ppm 時，在圖 e 顯示 $aR(0,0)$ 吸收解析出二重峰，圖 f 顯示 $aQ(1,1)$ 吸收解析出三重峰。引用 1985 年 Girardet 研究組[10]計算振動基態及 ν_2 激發態在 Ar 間質中受電場影響造成能態分裂的情形，如圖 4.13 所示，圖中僅標示 8 K 下的能階分佈及可能躍遷情形。其中 $J=0$ 的能階均不分裂， $J \neq 0$ 的能態會分裂成 $M=0, \pm 1, \dots, \pm J$ 等，共 $(J+1)$ 個能階，其躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 。Gauthier-Roy 研究組[8]將觀測到的二重峰及三重峰解釋為間質造成能階簡併移除的譜線分裂。在實驗及理論計算部份均未明確說明造成 $aR(0,0)$ 二重峰及 $aQ(1,1)$ 三重峰的能階分裂及躍遷情形。 ν_2 振動模在氣態、氬液滴及各間質中的吸收譜線比較整理於表 4.3。

圖 4.14 為吾人對於濃度 100 ppm 的 NH_3 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回火至 34.0 K 再降回 3.2 K 之樣品間質。圖 4.15 為 $985\text{-}965 \text{ cm}^{-1}$ 之放大圖。(A) 剛沉積結束之光譜，位於 1018.0 、 1012.4 、 999.7 、 993.2 、 $(980.4$ 、 979.2 、 $977.8)$ 、 974.8 、 974.5 、 973.5 、 971.9 、 971.4 及 $(954.4$ 、 955.6 、 $957.0) \text{ cm}^{-1}$ 有吸收，其中括號表三重峰。(B) 為靜置 667 分鐘後與圖(A)之差異光譜。指派未發生強度變化的 1018.0 和 999.7 cm^{-1} 為多體吸收，與文獻中雙體和三體的吸收分別位於 999.7 和 1018.0 cm^{-1} 吻合[8]。強度隨時間增強的譜線位於 974.8 、 974.5 、 973.5 和 971.9 cm^{-1} ，指派強度較強

的 974.8 、 974.5 及 973.5 cm^{-1} 為 $aR(0,0)$ 躍遷，其譜線分裂是由於 Ar 間質效應造成振動激發態 $K=0, J=1$ 簡併能階分裂所導致。考慮 971.9 cm^{-1} 為起始於 $K=J=0$ 能階的禁制躍遷，若其為振動激發態 $K=J=0$ 能階的 a - a 禁制躍遷，則因 $aR(0,0)$ 躍遷係由振動基態之 $K=J=0$ 至 $v=1$ 振動態之 $K=J=1$ 能階，此兩譜線能階差值應為 $2B'$ ，但觀測到的差值僅為 3 cm^{-1} ，和預期的 $2B' \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ 相差甚大，故此吸收不可能是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階至激發態 $K=J=0$ 的 a 能階之 a - a 禁制躍遷。若考慮其為基態躍遷至 $v=1$ 振動態 $K=J=1$ 能階的禁制躍遷，參考圖 4.8 能階圖，可知其在氣態中應為 947.8 cm^{-1} ，與氣態 $aR(0,0)$ 譜線略小 3.98 cm^{-1} 。而 Ar 間質中的 971.9 cm^{-1} 較 $aR(0,0)$ 譜線略小 2.6 cm^{-1} ，此譜線有可能是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階躍遷至 $v=1$ 振動態 $K=J=1$ 的 s 能階之禁制躍遷。強度隨時間減弱的譜線位於 1012.4 、 $(980.4$ 、 979.2 、 $977.8)$ 、 993.2 、 971.4 及 $(957.0$ 、 955.6 、 $954.4) \text{ cm}^{-1}$ ，其中括號表三重峰，根據第三章中預測 $Q(1,1)$ 譜線受 Ar 間質影響將分裂為三重峰，所以指派位於 980.4 、 979.2 、 977.8 和 957.0 、 955.6 、 954.4 cm^{-1} 兩組三重峰分別為 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷，每一譜線的半高寬皆為 0.3 cm^{-1} 。指派位於 1012.4 和 993.2 cm^{-1} 之譜線分別為 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 躍遷，其半高寬皆約為 4 cm^{-1} 。由於 $R(1,1)$ 譜線受間質影響預期會分裂成四重峰，但因強度較弱且吸收位置相近，在吾人的實驗中無法解析，且導致其半高寬較 $Q(1,1)$ 譜線寬很多。

圖 4.14(C) 為極化差異光譜，解析度為 0.1 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回溫至 31.0 K 後再降回 3.2 K 之樣品間質。光譜中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 譜線的 974.8 和 974.5 cm^{-1} ， $sQ(1,1)$ 譜線的 980.4 ($M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$) 及 977.8 ($M=0 \leftarrow 0$) cm^{-1} ， $aQ(1,1)$ 譜線的 957.0 ($M=0 \leftarrow 0$) 及 954.4 ($M=\pm 1 \leftarrow \pm 1$) cm^{-1} ；而向上的譜線視為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 譜線的 973.5 cm^{-1} ， $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線的 979.2 和 955.6 cm^{-1} ，以及尚未指派的 971.9 和 971.4 cm^{-1} 。而 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 譜線因頻寬較寬且強度較弱，在極化光譜中無法解析出其 $\Delta M=0$ 和 ± 1 的躍遷。

圖 4.14 中尚未指派位於 971.4 cm^{-1} 的譜線，其吸收強度隨時間減弱，應是起始於 $K=J=1$ 能階之躍遷，根據圖 4.8 能階的相對位置，在振動基態中， $K=0, J=1$ 的 s 能階能量較 $K=J=1$ 的 s 能階能量高 3.7 cm^{-1} ， $sP(1,0)$ 躍遷吸收為 968.12 cm^{-1} 。在 Ar 間質中， $sP(1,0)$ 位於 961.3 cm^{-1} 。考慮 971.4 cm^{-1} 為躍遷至 $v=1$ 振動態 $K=J=0$ 能階的禁制躍遷，則此吸收應較 $sP(1,0)$ 的躍遷值小才合理，故此吸收不可能是振動基態 $K=J=1$ 的 s 能階至 $v=1$ 振動態 $K=J=0$ 的 a 能階之禁制躍遷。

圖 4.16 為 NH_3 濃度 100 ppm 的傘狀彎曲翻轉振動模 v_2 在 31.0 K 和 3.2 K 的 Ar 間質之紅外吸收光譜。(A) 為回火至 31.0 K 的光譜，(B) 為降溫回 3.2 K 的光譜。將間質回火至 20.0-35.0 K 時，位於 961.3 cm^{-1}

有新增譜線，再降溫回 3.2 K 時，此譜線完全消失，重複回火後再降溫的步驟可觀測到相同現象，顯示其濃度隨溫度之變化為可逆，且根據文獻[8]將此譜線指派為 $sP(1,0)$ ，由圖 4.17 可知當回火至 10.0 K 時可觀測到此譜線，當溫度繼續提高各譜線的半高寬增加、吸收強度減弱，是由於高溫下能態間的轉換較快而生命期較短之故，但各譜線總和的吸收面積仍維持定值。

在 3.2 K 靜置一段時間後，起始於 $K=J=1$ 能階之 $aQ(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線的吸收強度因核自旋弛緩而減弱，假設其衰減速率符合一級反應 e^{-kt} ，其中 k 代表反應速率， t 代表時間，量測不同靜置時間之譜線吸收面積並以剛沉積 35 分鐘的面積作為歸一係數，對正規化 (normalize) 後的吸收面積取 \ln 值並對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k 。由圖 4.18 左圖可得到 $sQ(1,1)$ 譜線的 980.4 及 977.8 cm^{-1} 之衰減速率均為 0.117 h^{-1} ，而 $aQ(1,1)$ 譜線的 957.0 和 954.4 cm^{-1} 之衰減速率分別為 0.119 和 0.108 h^{-1} 。但 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 三重峰之中間譜線 979.2 cm^{-1} 和 955.6 cm^{-1} ，以及未指派的 971.4 cm^{-1} 譜線，其吸收面積對時間的關係不符合吾人所假設之一級反應 $y=e^{-kt}$ ，反而符合 $y=Ae^{-kt}+Be^{-k't}$ 方程式，其中 A 和 B 為常數， k 和 k' 分別代表不同物種的衰減速率，利用此關係式對實驗點適解得圖 4.19，可知 $sQ(1,1)$ 的 979.2 cm^{-1} 譜線中兩物種之衰減速率分別為 0.093 和 0.037 h^{-1} ， $aQ(1,1)$ 的 954.4 cm^{-1} 譜線中兩物種之衰減速率

分別為 0.089 和 0.016 h⁻¹，而 971.4 cm⁻¹ 譜線中兩物種之衰減速率分別為 0.190 和 0.021 h⁻¹。圖 4.20 顯示 *sR*(1,1) 的 1012.4 和 *aR*(1,1) 的 993.2 cm⁻¹ 之衰減速率分別為 0.101 和 0.102 h⁻¹。以上譜線之衰減速率整理於表 4.1。由於在 3.2 K 下靜置 50 小時後選擇律為 $\Delta M=0$ 的 980.4、977.8、957.0 和 954.4 cm⁻¹ 譜線幾乎完全消失，而 $\Delta M=\pm 1$ 的 979.2 和 955.6 cm⁻¹ 譜線仍存在，其中衰減速率較快者與兩旁側鋒之衰減速率相近，推論為同一物種所貢獻之吸收譜線，如圖 4.21 所示。且將圖 4.14(C) 極化差異光譜中三重峰譜線各別積分後得到中間譜線面積為兩旁譜線面積總和的 1.5-2 倍。故推論在 955.6 及 979.2 cm⁻¹ 譜線中，可能有其他譜線之貢獻，最可能的就是孤立而未受間質干擾的 NH₃ 吸收單峰。由於此單峰與 $\Delta M=\pm 1$ 譜線重疊，才造成譜線吸收面積對時間的變化為 $y=Ae^{-kt}+Be^{-k't}$ 之關係，並得到此單峰之衰減速率介於 0.016-0.037 h⁻¹ 之間。根據文獻報導[8]基態 $K=J=1$ 能階之衰減速率與分子間（偶極-偶極）和分子內（核自旋）的作用相關，故 *aQ*(1,1) 三重峰之吸收面積對時間之關係式應為 $y=e^{-k_0t-(\alpha t)^{1/2}}$ ，其中 k_0 為核自旋弛緩速率，當濃度為 278 ppm 時得到 k_0 為 0.156 h⁻¹，作者說明即使在此濃度條件下仍無法觀測到單純的核自旋弛緩速率，且單純之弛緩速率應小於 0.156 h⁻¹。而 *sQ*(1,1) 因與 *aR*(0,0) 譜線重疊，無法量測其衰減速率。在吾人在濃度為 100 ppm 時量測到 *Q*(1,1) 三重峰中各譜線之衰減速率，為了與文獻值比較，分別將 *sQ*(1,1) 和 *aQ*(1,1) 三重峰的吸收面積相加，將

其歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，再用直線方程式適解，由圖 4.18 右圖得到其衰減速率均為 0.088 h^{-1} ，較文獻值的 0.156 h^{-1} 慢，可能較為接近單純的核自旋衰減速率。此外，尚未指派的 971.4 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.109 h^{-1} ，顯示此譜線不可能是單純起始於 $K=J=1$ 能階的吸收譜線。結果顯示振動基態 $K=J=1$ 能階的核自旋衰減速率平均為 0.104 h^{-1} 。

依實驗觀測到的譜線躍遷可計算 v_2 振動模 $v=1$ 的轉動參數。由位於 1012.4 cm^{-1} 的 $sR(1,1)$ 譜線和位於 977.8 cm^{-1} 的 $sQ(1,1)$ 譜線中 $\Delta M=0$ ($M=0 \leftarrow 0$) 躍遷之差值，得轉動常數 $4B'$ 為 34.6 cm^{-1} ，是氣態的 86%。位於 993.2 cm^{-1} 的 $aR(1,1)$ 譜線和位於 957.0 cm^{-1} 的 $aQ(1,1)$ 譜線中 $\Delta M=0$ ($M=0 \leftarrow 0$) 躍遷之差值，得轉動常數 $4B'$ 為 36.2 cm^{-1} ，是氣態的 92%。由於分別由 s 和 a 能階的躍遷譜線得到，故有些微差異，在氣態中 s 和 a 能階的轉動常數亦有些微差異。由位於 1012.4 cm^{-1} 的 $sR(1,1)$ 譜線和位於 993.2 cm^{-1} 的 $aR(1,1)$ 譜線之差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(2,1)$ 為 19.2 cm^{-1} ，是氣態的 53%。由位於 977.8 cm^{-1} 的 $sQ(1,1)$ 譜線和位於 957.0 cm^{-1} 的 $aQ(1,1)$ 譜線之差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2(1,1)$ 為 20.8 cm^{-1} ，是氣態的 57%。顯示在 Ar 間質中 NH_3 分子的翻轉能障較氣態的略大。根據極化差異光譜的結果，如圖 4.15 的放大圖及圖 4.22 能態分裂後的相對位置， $aR(0,0)$ 譜線的 974.8 和 973.5 cm^{-1} 顯示振動激發態中， $K=0$ ， $J=1$ 的 s 能階分裂成能量較高的 $M=0$ 能階和能量較低的

$M=\pm 1$ 能階，其能量差值為 1.3 cm^{-1} 。相對於 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 三重峰中觀測到孤立未受間質干擾的 NH_3 譜線，推論 $aR(0,0)$ 譜線中的 974.5 cm^{-1} 亦可能為孤立的 NH_3 吸收譜線。 $sQ(1,1)$ 譜線受間質影響分裂為 980.4 、 979.2 和 977.8 cm^{-1} ，由 $980.4 (M=\pm 1 \leftarrow \pm 1)$ 與 $979.2 \text{ cm}^{-1} (\Delta M = \pm 1)$ 譜線可知 $v=1$ 振動態 $K=J=1$ 的 a 能階和基態 $K=J=1$ 的 s 能階分裂大小皆為 1.2 cm^{-1} 。或由 $977.8 (M=0 \leftarrow 0)$ 與 $979.2 \text{ cm}^{-1} (\Delta M = \pm 1)$ 的譜線推算其分裂大小為 1.4 cm^{-1} 。取其分裂的平均值為 1.3 cm^{-1} 。由圖 4.14(A) 中 977.8 與 980.4 cm^{-1} 譜線之吸收面積比值為 0.53 ，說明基態 $K=J=1$ 的 s 能階分裂大小的確介於 1.2 - 1.4 cm^{-1} 之間。 $aQ(1,1)$ 譜線受間質影響分裂為 957.0 、 955.6 和 954.4 cm^{-1} ，由 $954.4 (M=\pm 1 \leftarrow \pm 1)$ 與 $955.6 \text{ cm}^{-1} (\Delta M = \pm 1)$ 的譜線可知 $v=1$ 振動態 $K=J=1$ 的 a 能階和振動基態 $K=J=1$ 的 s 能階分裂皆為 1.2 cm^{-1} 。或由 $957.0 (M=0 \leftarrow 0)$ 與 $955.6 \text{ cm}^{-1} (\Delta M = \pm 1)$ 的譜線可知其分裂皆為 1.4 cm^{-1} 。取其分裂的平均值為 1.3 cm^{-1} 。由圖 4.14(A) 中 977.8 與 980.4 cm^{-1} 譜線之吸收面積比值為 0.53 ，說明基態 $K=J=1$ 的 a 能階分裂大小的確介於 1.2 - 1.4 cm^{-1} 之間。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 $sR(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aQ(1,1)$ 和 $aR(0,0)$ 的吸收譜線，及位於 1018.0 和 999.7 cm^{-1} 的多體吸收。其中 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線受 Ar 間質造成電場而分裂成三重吸收峰。導出 s 和 a 能階在間質中的轉動常數 B' 分別是氣態下的 92% 和

86%，翻轉分裂 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(1,1)$ 和 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(2,1)$ 分別縮減為氣態下的 57%和 53%。極化差異光譜顯示受間質造成譜線分裂的情形與與文獻[11]相符， $v=1$ 振動態的 $K=0, J=1$ 能階中， $M=0$ 能階能量較 $M=\pm 1$ 能階高 1.3 cm^{-1} ， $v=0$ 和 $v=1$ 振動態的 $K=J=1$ 能階中， $M=0$ 能階與 $M=\pm 1$ 能階的能量差皆為 1.3 cm^{-1} ，唯 s 能階中 $M=0$ 能階的能量較高，而 a 能階中是 $M=\pm 1$ 的能階較高。量測到 $K=J=1$ 的核自旋衰減速率平均為 0.104 h^{-1} ，且因 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 三重峰中的 955.6 和 979.2 cm^{-1} 可能與孤立的 NH_3 吸收譜線重疊，導致 $\Delta M=\pm 1$ 譜線的衰減速率較 $\Delta M=0$ 的慢。而在 $aR(0,0)$ 中孤立的 NH_3 吸收譜線位於 974.5 cm^{-1} 。此外，尚觀測到 971.9 cm^{-1} 和 971.4 cm^{-1} 的吸收，其中 971.9 cm^{-1} 可能是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階躍遷至 $v=1$ 振動態 $K=J=1$ 的 s 能階之禁制躍遷，而 971.4 cm^{-1} 的衰減速率為 0.190 h^{-1} ，且吸收不可能是振動基態 $K=J=1$ 的 s 能階至 $v=1$ 振動態 $K=J=0$ 的 a 能階之禁制躍遷，其正確之指認仍待進一步之研究。

4.1.4 NH 不對稱伸張振動模 ν_3

圖 4.23 是振動基態至 ν_3 激發態 ($v=1 \leftarrow 0$) 之振轉動能階示意圖，因間質溫度極低，僅標示基態中各自旋多重性的最低轉動能階 ($K=J=0$ 及 $K=J=1$) 之躍遷。在氣態實驗中，Guelachvili 研究組[3]觀測到 ν_3 起始於最低轉動能階的躍遷為 $a^pP(1,1)$ 、 $s^pP(1,1)$ 、 $a^pQ(1,1)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 、 $a^rR(1,1)$ 和 $s^rR(1,1)$ ，其分別位於 3427.02 、 3427.46 、

3446.55、3446.98、3458.61、3470.32 和 3470.74 cm^{-1} 。根據觀測到的躍遷譜線可導出轉動參數，其中 $v=1\leftarrow 0$ 的 s 能階之譜帶起始點位於 3443.626 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 9.766 cm^{-1} ， C_0 為 6.234 cm^{-1} ； a 能階之譜帶起始點位於 3443.988 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 9.763 cm^{-1} ， C_0 為 6.234 cm^{-1} 。而由 $s^pP(1,1)$ 和 $a^pP(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_3(0,0) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.44 cm^{-1} ，由 $s^pQ(1,1)$ 和 $a^pQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_3(1,0) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.43 cm^{-1} ，由 $s^rR(1,1)$ 和 $a^rR(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_3(2,2) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.42 cm^{-1} 。已知 $\Delta_0(1,1)$ 為 0.79035 cm^{-1} [1]，則 $\Delta_3(0,0)$ 、 $\Delta_3(1,0)$ 和 $\Delta_3(2,2)$ 分別為 -0.35、-0.36 和 -0.37 cm^{-1} ，其負值顯示在 $v=1$ 的 $K=J=0$ 能階、 $K=0, J=1$ 能階及 $K=J=2$ 能階中， a 能階的相對能量均較 s 能階的低，而不如預期中 a 能階的相對能量較 s 能階的高。其在 4.5 K 和 35.0 K 下的預期光譜分別如第三章中圖 3.13 和圖 3.15 所示。

圖 4.24 是 Slipchenko 研究組[2]用氬液滴技術觀測到 $s^pP(1,1)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 和 $s^rR(1,1)$ 吸收分別位於 3427.5、3445.9、3457.3 和 3468.8 cm^{-1} 。由觀測到的譜線可導出 $v=1\leftarrow 0$ 的譜帶起始點位於 3443.1 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 和 C_0 分別為 9.2 和 6.0 cm^{-1} 。 NH_3 在間質之光譜研究方面，Jacox 研究組[4]發表在 3 μm 光區濃度為 625 ppm 的 NH_3 在 4.3 K Ne 間質的紅外吸收光譜，觀測到 $a^rR(0,0)$ 吸收在 hcp 和 fcc 兩種主要捕獲點之譜線分別位於 3455.9 和 3453.0 cm^{-1} 。而位於 3466.2 cm^{-1} 的譜線頻寬較寬，指派為 $s^rR(1,1)$ 和 $a^rR(1,1)$ 的重疊吸收。Süzer 研究

組[5]在 Ar 間質中僅觀測到 $a^1R(0,0)$ 吸收位於 3447.3 cm^{-1} ，雙體及 H_2O 誘發的吸收分別位於 3400.7 和 3434 cm^{-1} ，而無其他振轉躍遷之吸收。 ν_3 振動模在氣態、氦液滴及各間質中的吸收譜線比較整理於表 4.4。

圖 4.25 為吾人對於濃度 200 ppm 的 NH_3 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回火至 25.0 K 再降回 3.2 K 之樣品間質。(A) 剛沉積完的光譜，位於 3455.1 、 3447.2 、 3446.1 、 3433.5 、 3425.0 、 3420.8 、 3400.7 和 3390.7 cm^{-1} 有吸收譜線。(B) 為靜置 384 分鐘後與圖(A)的差異光譜。指派未發生強度變化的 3400.7 和 3390.7 cm^{-1} 為多體吸收。差異光譜中隨時間強度增強的譜線位於 3437.2 、 3446.1 及 3433.3 cm^{-1} ，根據文獻[5]指派 3447.2 和 3446.1 cm^{-1} 為 $a^1R(0,0)$ 躍遷。而隨時間減弱的譜線位於 3455.1 、 3436.8 、 3435.2 、 3425.0 和 3420.8 cm^{-1} 。根據圖 4.23 能階的相對位置，指派 3425.0 和 3420.8 cm^{-1} 為 $a^pP(1,1)$ 和 $s^pP(1,1)$ 的重疊吸收，此兩譜線在氣態中的躍遷值僅差距 0.43 cm^{-1} 。指派 3436.8 和 3435.2 cm^{-1} 為 $a^pQ(1,1)$ 和 $s^pQ(1,1)$ 的重疊吸收，此兩譜線在氣態中的躍遷值僅差距 0.44 cm^{-1} 。此外， $Q(1,1)$ 譜線應為三重峰，其中一譜線應是被 3433.5 cm^{-1} 遮蔽之故。指派 $a^1R(1,1)$ 和 $s^1R(1,1)$ 兩譜線的重疊吸收位於 3455.1 cm^{-1} ，此兩譜線在氣態中的躍遷值僅差距 0.42 cm^{-1} 。

圖 4.25(C) 為極化差異光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回溫至 32.0 K 後再降回 3.2 K 之樣品間質。光譜中向下

的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即圖中 $a^1R(0,0)$ 譜線的 3446.1 cm^{-1} ， $^pQ(1,1)$ 譜線的 3435.4 和 3431.3 cm^{-1} ，以及 $^pP(1,1)$ 譜線的 3420.8 cm^{-1} 。而向上的譜線視為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $a^1R(0,0)$ 譜線的 3447.2 ， $^pQ(1,1)$ 譜線的 3439.7 、 3433.3 和 $^pP(1,1)$ 譜線的 3419.5 cm^{-1} 。其中 $a^1R(0,0)$ 譜線預期的分裂情形如第三章所述，振動激發態的 $K=J=1$ 的 s 能階分裂為能量較大的 $M=\pm 1$ 能階和較小的 $M=0$ 能階，其分裂大小為 1.1 cm^{-1} 。 $^pP(1,1)$ 預期會分裂成二重峰， $s^pP(1,1)$ 與 $a^pP(1,1)$ 中躍遷值較大的分別為 $M=0 \leftarrow \pm 1$ 和 $0 \leftarrow 0$ ，躍遷值較小的則分別為 $M=0 \leftarrow 0$ 和 $0 \leftarrow \pm 1$ ，氣態中 $s^pP(1,1)$ 與 $a^pP(1,1)$ 兩譜線差距為 0.43 cm^{-1} ，在極化差異光譜中因相互重疊而無法解析，僅觀測到位於 3420.8 和 3419.5 cm^{-1} 的微弱譜線。而 $^pQ(1,1)$ 預期會分裂成三重峰，兩旁側鋒和中間譜線分別為躍遷選擇律 $\Delta M=\pm 1$ 和 0 ，觀測到位於 3439.7 、 3435.4 和 3433.3 cm^{-1} 譜線應是 $s^pQ(1,1)$ 和 $a^pQ(1,1)$ 之重疊譜線所造成。此外，位於 3455.1 cm^{-1} 的 $^1R(1,1)$ 譜線因吸收強度較弱，無法解析其 $\Delta M=0$ 和 ± 1 的躍遷譜線。藉由極化差異光譜吾人仍無法分辨出分別起始於 a 和 s 能階的 $^pP(1,1)$ 、 $^pQ(1,1)$ 或 $^1R(1,1)$ 譜線。

圖 4.25 中尚未指派位於 3433.5 cm^{-1} 的譜線，其可能為起始於 $K=J=0$ 的 a 能階之躍遷，根據圖 4.23 能階的相對位置，氣態中振動激發態 $K=J=0$ 的 a 能階與基態 $K=J=0$ 的 a 能階差值為 3443.19 cm^{-1} ，此 a - a 禁制躍遷與氣態 $a^1R(0,0)$ 躍遷差距為 -15.4 cm^{-1} ，而 Ar 間質中

的 3433.5 cm^{-1} 與 $a^1R(0,0)$ 吸收的差距為 -12.6 cm^{-1} ，略小於氣態下之值，此吸收可能是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階至激發態 $K=J=0$ 的 a 能階之 a - a 禁制躍遷。

衰減速率的計算中，位於 3455.1 、 3425.0 和 3420.8 cm^{-1} 的譜線強度較弱無法準確量測其吸收面積。而 $^1Q(1,1)$ 的 3436.8 與 3433.5 cm^{-1} 譜線重疊，量測其譜線吸收面積後，以沉積結束 32 分鐘的面積為歸一係數 (normalized factor)，取 \ln 值後對時間作圖可得圖 4.26，用線性方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，此重疊譜線之衰減速率為 $0.025\pm 0.005\text{ h}^{-1}$ 。將各振動模中得到之譜線衰減速率整理於表 4.1。

依實驗觀測到的譜線躍遷可計算 v_3 振動模 $v=1$ 的轉動參數。由 $^1PQ(1,1)$ 的 3435.4 cm^{-1} 和 $^1PP(1,1)$ 的 3420.8 cm^{-1} 譜線的差值可得轉動常數 $2B'$ 為 14.6 cm^{-1} ，是氣態的 75%。由 $^1R(1,1)$ 的 3455.1 cm^{-1} 和 $^1PQ(1,1)$ 的 3435.4 cm^{-1} 譜線的差值可得轉動常數 $4C'$ 為 19.7 cm^{-1} ，是氣態的 79%。在極化差異光譜中， $a^1R(0,0)$ 分裂成 3446.1 和 3447.2 cm^{-1} 兩譜線，顯示 $v=1$ 振動態中 $K=J=1$ 的 s 能階分裂成能量較高的 $M=\pm 1$ 能階和能量較低的 $M=0$ 能階，其能量差值為 1.1 cm^{-1} 。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 $^1R(1,1)$ 、 $a^1R(0,0)$ 、 $^1PQ(1,1)$ 和 $^1PP(1,1)$ 譜線，以及位於 3400.7 和 3390.7 cm^{-1} 的多體吸收。導出其轉動常數 B' 是氣態的 75%， C' 是氣態的 79%。 $v=1$ 振動態中 $K=J=1$ 能階的分裂與預期相同， $M=\pm 1$ 能階能量較 $M=0$ 能階高 1.1 cm^{-1} 。

此外，位於 3433.5 cm^{-1} 的譜線可能是振動基態 $K=J=0$ 的 a 能階至激發態 $K=J=0$ 的 a 能階之 a - a 禁制躍遷。

4.1.5 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4

由於振動模 ν_3 和 ν_4 皆屬於垂直躍遷，其振動基態至 ν_4 激發態 ($\nu=1\leftarrow 0$) 之振轉動能階示意圖與圖 4.23 相同，因間質溫度極低，僅標示基態中各自旋多重性的最低轉動能階 ($K=J=0$ 及 $K=J=1$) 之躍遷。在氣態實驗中，Urban 研究組[12]觀測到 ν_4 起始於最低轉動能階的躍遷為 $a^pP(1,1)$ 、 $s^pP(1,1)$ 、 $a^pQ(1,1)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 、 $a^rR(1,1)$ 和 $s^rR(1,1)$ ，其分別位於 1610.09 、 1610.36 、 1630.44 、 1630.88 、 1646.49 、 1661.14 和 1661.69 cm^{-1} 。根據觀測到的躍遷譜線可導出轉動參數，其中 $\nu=1\leftarrow 0$ 的 s 能階之譜帶起始點位於 1629.991 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.041 cm^{-1} ， C_0 為 7.608 cm^{-1} ； a 能階之譜帶起始點位於 1630.339 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.027 cm^{-1} ， C_0 為 7.611 cm^{-1} 。而由 $s^pP(1,1)$ 和 $a^pP(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_4(0,0) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.27 cm^{-1} ，由 $s^pQ(1,1)$ 和 $a^pQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_4(1,0) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.44 cm^{-1} ， $s^pR(1,1)$ 和 $a^pR(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_4(2,2) + \Delta_0(1,1)$ 為 0.55 cm^{-1} 。已知 $\Delta_0(1,1)$ 為 0.79035 cm^{-1} [1]，則 $\Delta_4(0,0)$ 、 $\Delta_4(1,0)$ 和 $\Delta_4(2,2)$ 分別為 -0.52 、 -0.35 和 -0.24 cm^{-1} ，其負值顯示在 $\nu=1$ 中的 $K=J=0$ 能階、 $K=0, J=1$ 能階及 $K=J=2$ 能階中， a 能階的相對能量均較 s 能階的低，而不如預期中 a 能階的相對能量較 s 能階的高。

NH₃ 在 Ne 間質之紅外光譜研究方面，Jacox 研究組[4]發表 6 μm 光區濃度為 625 ppm 的 NH₃ 在 4.3 K Ne 間質的紅外吸收光譜，如圖 4.27 所示，觀測到鑲嵌在 hcp 晶格之 $s^pP(1,1)$ 位於 1600.5 cm⁻¹， $a^rR(0,0)$ 位於 1635.5 和 1636.6 cm⁻¹。鑲嵌在 fcc 晶格之 $s^pP(1,1)$ 位於 1610.6 cm⁻¹， $s^pQ(1,1)$ 位於 1624.8 和 1625.8 cm⁻¹。 $a^rR(1,1)$ 位於 1642.3、1643.2 和 1644.8 cm⁻¹。在 Ar 間質之研究方面，1987 年 Süzer 研究組[5]觀測到在 Ar 間質中 $a^rR(0,0)$ 和雙體吸收分別位於 1638.9 和 1631 cm⁻¹。圖 4.28 為 1993 年 Gauthier-Roy 研究組[8]發表 ν_4 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，將解析度由 2 cm⁻¹ 提高至 0.1 cm⁻¹，並藉由靜置 5 分鐘和 144 分鐘的差異光譜觀測到 $^pQ(1,1)$ 、 $^rR(1,1)$ 和 $^pR(1,1)$ 吸收分別位於 1623.5、1645.4 和 1663.4 cm⁻¹。因間質效應使能階簡併移除造成譜線分裂， $^pP(1,1)$ 吸收分裂為 1606.3 和 1605.3 cm⁻¹， $^rR(0,0)$ 吸收分裂為 1638.43 和 1636.92 cm⁻¹。雙體吸收位於 1628.5、1630.1 和 1631.1 cm⁻¹。CO₂ 誘發的吸收位於 1630.0 cm⁻¹。 ν_4 振動模在氣態及各間質中的吸收譜線整理於表 4.5；在 Ar 間質中分裂譜線之躍遷能階尚未被明確指派。

圖 4.29 為吾人對於濃度 100 ppm 的 NH₃ 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm⁻¹，其為在 20.0 K 沉積結束後先回火至 32.0 K 再降回 3.2 K 之樣品間質。(A) 剛沉積完的光譜，位於 1645.0、1638.8、1638.4、1636.9、1630.3、(1628.9、1628.7、1628.5)、1623.9、1618.4、1617.9、1617.8、(1606.3、1606.1) 和 (1605.5、1605.3) cm⁻¹ 有

吸收譜線，其中括號標示多重吸收峰。根據 Michaut 研究組[13]報導 H₂O 在 Ar 間質中之振轉光譜，(如圖 4.31 所示)可知其彎曲振動模 ν_2 之振轉譜線吸收亦在此光區，由於間質的溫度極低，僅須考慮 H₂O 起始於不同核自旋多重性的最低振轉態躍遷，由於間質誘發核自旋弛緩，使位於 1623.9 cm^{-1} 的 $1_{11}\leftarrow 0_{00}$ 躍遷之吸收強度隨時間增強，而分別位於 1607.8 和 1636.8 cm^{-1} 之 $1_{10}\leftarrow 1_{01}$ 和 $2_{12}\leftarrow 1_{01}$ 躍遷的吸收強度隨時間減弱。另外，位於 1593.1 和 1592.6 cm^{-1} 的譜線分別是 H₂O 的雙體和 CO₂ 誘發吸收。故指派吾人之實驗光譜中位於 1607.8 和 1623.9 cm^{-1} 為 H₂O 單體的吸收，而位於 1636.8 cm^{-1} 的吸收譜線可能與 NH₃ 的譜線重疊而無法解析。(B)為靜置 879 分鐘後與剛沉積結束後之差異光譜。其中吸收強度隨時間增強的譜線位於 1638.8 、 1638.4 、 1636.9 、 1630.3 和 $(1628.9$ 、 1628.7 、 $1628.5)\text{ cm}^{-1}$ 。根據文獻[8]指派 1638.8 、 1638.4 和 1636.9 cm^{-1} 為 $a^1R(0,0)$ 的吸收。吸收強度隨時間減弱的譜線位於 1645.0 、 1623.9 、 1618.4 、 1617.9 、 1617.8 、 1614.9 、 1614.3 、 $(1606.1$ 、 $1606.3)$ 和 $(1605.3$ 、 $1605.5)\text{ cm}^{-1}$ 。根據圖 4.23 能階的相對位置，指派 $(1606.3$ 、 $1606.1)$ 和 $(1605.5$ 、 $1605.3)\text{ cm}^{-1}$ 為 $a^pP(1,1)$ 和 $s^pP(1,1)$ 的重疊吸收。位於 1623.9 cm^{-1} 的譜線已指派為 H₂O 的 $1_{11}\leftarrow 0_{00}$ 躍遷，其吸收強度應隨時間增加，卻觀測到其吸收強度隨時間減少，且當 H₂O 濃度增加時，其吸收強度隨時間減少的速率較為減緩，可能恰為 NH₃ 和 H₂O 譜線的重疊吸收，其 NH₃ 的吸收譜線指派為吸收強度隨時間減少的

$a^pQ(1,1)$ 和 $s^pQ(1,1)$ 。而位於 1645.0 cm^{-1} 譜線的吸收強度較弱且譜線寬度較寬，指派為 $a^rR(1,1)$ 和 $s^rR(1,1)$ 的重疊吸收。

圖 4.29(C)為極化差異光譜，解析度為 0.1 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回溫至 32.0 K 後再降回 3.2 K 之樣品間質。光譜中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $a^rR(0,0)$ 譜線的 1636.9 和 $^pQ(1,1)$ 譜線的 1623.9 cm^{-1} ， $^pP(1,1)$ 譜線的 1606.3 和 1606.1 cm^{-1} ，以及尚未指派的 $(1628.9、1628.7、1628.5)$ 、 1617.9 和 1614.9 cm^{-1} 。向上的譜線視為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即圖中 $a^rR(0,0)$ 譜線的 1638.8 及 1638.4 cm^{-1} 和 $^pQ(1,1)$ 譜線的 1625.0 cm^{-1} ， $^pP(1,1)$ 譜線的 1605.1 和 1604.8 cm^{-1} ，以及尚未指派的 1614.3 cm^{-1} 。 $^pQ(1,1)$ 譜線應為三重峰但僅觀測到兩吸收譜線，預期在小於 1623.9 cm^{-1} 處應有一 $\Delta M=\pm 1$ 之吸收譜線，可能因為強度較弱而導致其無法解析。而在 $^pP(1,1)$ 譜線部分，極化差異光譜中僅能解析出，根據第三章所述間質造成電場使能階分裂， $a^pP(1,1)$ 和 $s^pP(1,1)$ 譜線各自分裂為二重吸收峰，此二重峰因吸收位置相近而重疊，其外側譜線為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷，內側譜線為 $\Delta M=0$ 的躍遷，除了光譜中位於 $1606.3、1606.1、1605.1$ 和 1604.8 cm^{-1} 之譜線外，在波數大於 1606.3 cm^{-1} 譜線處觀測到一微弱的 $\Delta M=\pm 1$ 譜線，其吸收位置有可能屬於 $^pP(1,1)$ 重疊譜線。

衰減速率的計算中，位於 1645.0 cm^{-1} 的譜線強度較弱而無法準確量測其面積，僅分別量測 $^pP(1,1)$ 和 $^pQ(1,1)$ 的吸收面積。以剛沉積 35

分鐘的譜線吸收面積為歸一係數，取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解得到之斜率即為衰減速率 k ，如圖 4.32 所示，衰減速率整理於表 4.1。由於 ${}^p\text{Q}(1,1)$ 譜線與 H_2O 重疊而相互干擾，無法利用衰減速率作進一步探討。結果顯示 ${}^p\text{P}(1,1)$ 譜線中 $\Delta M = \pm 1$ 的躍遷譜線之衰減速率為較 $\Delta M = 0$ 的為慢，在 3.2 K 靜置一段時間後， $\Delta M = 0$ 譜線幾乎完全消失，而 $\Delta M = \pm 1$ 譜線仍存在，與振動模 ν_2 中 $\text{Q}(1,1)$ 情況相同，推論其可能部份譜線強度由孤立而未受間質干擾的 NH_3 吸收單峰所貢獻。由於此單峰與 $\Delta M = \pm 1$ 譜線重疊，才造成其衰減速率較 $\Delta M = 0$ 的慢。此外 ${}^p\text{P}(1,1)$ 譜線總和吸收面積的衰減速率為 0.096 h^{-1} ，即為振動基態 $K=J=1$ 能階的核自旋弛緩速率，與振動模 ν_2 得到之結果一致。

位於 1630.3 、 1628.9 、 1628.7 、 1628.5 、 1618.4 、 1617.9 、 1617.8 、 1614.9 和 1614.3 cm^{-1} 的吸收可能為泛頻吸收譜線、禁制躍遷譜線、不純物誘發譜線、多體吸收譜線或間質中不同晶格堆積造成之譜線，需要進一步之研究才能指派。

依實驗觀測到的譜線躍遷可計算 ν_4 振動模 $\nu=1$ 的轉動參數。由 ${}^p\text{Q}(1,1)$ 的 1623.9 cm^{-1} 和 ${}^p\text{P}(1,1)$ 的 1606.3 cm^{-1} 之差值可知轉動常數 $2B'$ 為 17.6 cm^{-1} ，是氣態常數的 88%。由 ${}^t\text{R}(1,1)$ 的 1645.0 cm^{-1} 和 ${}^p\text{Q}(1,1)$ 的 1623.9 cm^{-1} 之差值可知轉動常數 $4C'$ 為 21.1 cm^{-1} ，是氣態常數的 69%。根據 $a^t\text{R}(0,0)$ 譜線的分裂，可知 $\nu=1$ 振動態 $K=J=1$ 的 s 能階分裂成能量較高的 $M = \pm 1$ 能階和能量較低的 $M = 0$ 能階，其能量相差

1.5 cm⁻¹。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 ^rR(1,1)、^arR(0,0)、^pQ(1,1) 和 ^pP(1,1) 譜線。其中 Q(1,1) 譜線有部分與 H₂O 的 1₁₁←0₀₀ 躍遷譜線重疊，導出其轉動常數 B' 是氣態的 88%，C' 是氣態的 69%。v=1 振動態中 K=J=1 能階的分裂與預期相同，M=±1 能階能量較 M=0 能階高 1.5 cm⁻¹。量測到 K=J=1 的核自旋衰減速率為 0.096 h⁻¹，且因 ^pP(1,1) 譜線中的 1605.5 和 1605.3 cm⁻¹ 可能與孤立的 NH₃ 吸收譜線重疊，導致 ΔM=±1 譜線的衰減速率較 ΔM=0 的慢。此外，尚觀測到 1630.3、1628.9、1628.7、1628.5、1618.4、1617.9、1617.8、1614.9 和 1614.3 cm⁻¹ 的吸收，其正確之指認仍待進一步之研究。

4.1.6 NH₃ 的泛頻：2v₄ 和 2v₂

圖 4.33 為振動基態至 v₄ 激發態 (v=2←0) 之振轉動能階平行與垂直躍遷示意圖，因間質溫度極低，僅標示基態中各個自旋多重性的最低轉動能階 (K=J=0 及 K=J=1) 之躍遷。在氣態實驗中，Guelachvili 研究組[3]觀測到當角量子數 l=0 時，起始於最低振轉能階的躍遷為 ^aQ(1,1)、^sQ(1,1)、^aR(0,0)、^aR(1,1) 和 ^sR(1,1)，其分別位於 3215.54、3218.42、3235.91、3256.84 和 3260.11 cm⁻¹。根據觀測到的吸收譜線可導出其轉動參數，其中 v=2←0 的 s 能階平行躍遷之譜帶起始點位於 3216.1 cm⁻¹，轉動常數 B₀ 為 10.32 cm⁻¹，C₀ 為 6.12 cm⁻¹；a 能階之譜帶起始點位於 3217.7 cm⁻¹，轉動常數 B₀ 為 10.47 cm⁻¹，C₀

為 6.13cm^{-1} 。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷收的差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4^2(1,1)$ 為 2.88cm^{-1} ， $\Delta_4^2(1,1)$ 代表 ν_4 振動模 $\nu=2$ 中 s 和 a 能階分裂大小， J 和 K 為投影在不同座標軸之轉動量子數。由 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 躍遷收的差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4^2(2,1)$ 為 3.27cm^{-1} 。當角量子數 $l=2$ 時，起始於最低振轉能階的躍遷為 $s^pP(1,1)$ 、 $a^pP(1,1)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^pP(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 、 $s^rR(1,1)$ 和 $a^rR(1,1)$ ，其分別位於 3223.99 、 3224.64 、 3244.81 、 3245.59 、 3251.78 、 3258.18 和 3258.86cm^{-1} 。根據觀測到的吸收譜線可導出其轉動參數，其中 $\nu=2\leftarrow 0$ 的 s 能階垂直躍遷之譜帶起始點位於 3240.4cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.38cm^{-1} ， C_0 為 5.88cm^{-1} ； a 能階之譜帶起始點位於 3241.6cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.45cm^{-1} ， C_0 為 6.13cm^{-1} 。由 $a^pP(1,1)$ 和 $s^pP(1,1)$ 躍遷的差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4^2(0,0)$ 為 0.65cm^{-1} 。由 $a^pQ(1,1)$ 和 $s^pQ(1,1)$ 躍遷的差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4^2(1,0)$ 為 0.78cm^{-1} 。由 $a^pR(1,1)$ 和 $s^pR(1,1)$ 躍遷的差值可得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4^2(2,2)$ 為 0.68cm^{-1} 。其在 4.5K 下預期之光譜圖如圖 4.34 所示，最強吸收為 $aR(0,0)$ 和 $a^rR(0,0)$ 譜線，兩譜線中間有 $^pQ(1,1)$ 譜線， $^pP(1,1)$ 譜線之吸收位置在 $a^rR(0,0)$ 和 $Q(1,1)$ 之間，而 $^rR(1,1)$ 和 $R(1,1)$ 四譜線的吸收位置相近且皆在 $aR(0,0)$ 左側。

$2\nu_4$ 振動光區在氬液滴中的研究，Slipchenko 研究組[2]觀測到 $l=0$ 的 $sQ(1,1)$ 和 $aR(0,0)$ 分別位於 3217.8 和 3234.4cm^{-1} 。其 $\nu=2\leftarrow 0$ 的 s 能階平行躍遷之譜帶起始點位於 3216.1cm^{-1} ，振動基態和激發態轉動常數 B_0 的平均值為 9.6cm^{-1} 。 $l=2$ 的 $s^pP(1,1)$ 和 $a^rR(0,0)$ 分別位於 3224.4

和 3250.9 cm^{-1} 。其 $v=2\leftarrow 0$ 的 s 能階垂直躍遷之譜帶起始點位於 3238.7 cm^{-1} ，振動基態和激發態轉動常數 B_0 和 C_0 的平均值之和為 14.3 cm^{-1} 。在間質中的研究，Jacox 研究組[4]觀測到 NH_3 在 Ne 間質中 $a^1R(0,0)$ 和 $s^1R(1,1)$ 的吸收分別位於 3247.8 和 3253.6 cm^{-1} 。Süzer 研究組[5]觀測到在 Ar 間質中 $a^1R(0,0)$ 的吸收位於 3238.8 cm^{-1} 。

圖 4.35 為吾人對於濃度 200 ppm 的 NH_3 在 3.2 K Ar 間質中所測得的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回火至 25.0 K 再降回 3.2 K 之樣品間質。圖(A)為剛沉積結束的光譜，位於 3242.4 、 3238.8 、 3238.2 、 3232.7 、 3231.2 、 3230.9 、 3223.6 、 3223.1 、 3212.4 及 3206.5 cm^{-1} 有吸收。圖(B)為靜置 384 分鐘後與圖(A)之差異光譜。根據前人文獻[2]指派吸收強度隨時間增加的 3238.8 和 3238.2 cm^{-1} 為 $a^1R(0,0)$ 譜線， 3231.2 和 3230.9 cm^{-1} 為 $aR(0,0)$ 譜線。圖(C)為極化差異光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，其為在 20.0 K 沉積結束後先回溫至 32.0 K 後再降回 3.2 K 之樣品間質。光譜中向上譜線相當於躍遷選擇律 $\Delta M = \pm 1$ 的譜線，即 3242.6 和 3239.6 cm^{-1} ，向下譜線為選擇律 $\Delta M = 0$ 的譜線，即 3238.2 cm^{-1} 。其餘譜線由於強度較弱無法解析，其正確之指認仍待進一步之研究。

圖 4.36 為振動基態至 v_2 激發態 ($v=2\leftarrow 0$) 之振轉動能階躍遷示意圖，因間質溫度極低，僅標示基態中各個自旋多重性的最低轉動能階 ($K=J=0$ 及 $K=J=1$) 之躍遷。在氣態實驗中，Urban 研究組[12]

觀測到 $2\nu_2$ 起始於最低振轉能階的躍遷為 $aQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ ，其分別位於 1596.63、1616.98、1881.86、1637.40 和 1920.62 cm^{-1} 。由觀測到的譜線躍遷可導出其轉動參數，其中 $v=2 \leftarrow 0$ 的 s 能階之譜帶起始點位於 1882.175 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 10.567 cm^{-1} ； a 能階的譜帶起始點位於 1596.675 cm^{-1} ，轉動常數 B_0 為 9.737 cm^{-1} 。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2^2(1,1)$ 為 285.23 cm^{-1} 。由 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 躍遷的差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_2^2(2,1)$ 為 283.22 cm^{-1} 。其預期光譜如圖 4.37 所示， $aR(0,0)$ 之吸收強度最強，其右側有 $aQ(1,1)$ 吸收，左側則由波數大至小依序為 $sR(1,1)$ 、 $sQ(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 吸收。然而在氬液滴和各間質中皆未觀測到此振動模的泛頻吸收。

在吾人的實驗中， 1600 cm^{-1} 光區中尚有許多未指派的譜線，如圖 4.29(B)尚未指派的譜線中，吸收強度隨時間增加的譜線為 1630.3 、 $(1628.9、1628.7$ 和 $1628.6)\text{ cm}^{-1}$ ，括號代表三重峰。指派 1630.3 cm^{-1} 為 $2\nu_2$ 的 $aR(0,0)$ 吸收，即 974.8 cm^{-1} 的二倍頻吸收，位於 $1628.9、1628.7$ 和 1628.6 cm^{-1} 吸收可能為 $974.5、973.5$ 和 971.9 cm^{-1} 譜線之二倍頻吸收相互重疊所致。而強度隨時間減少的譜線位於 $1618.4、1617.9、1617.8、1614.9$ 和 1614.3 cm^{-1} ，指派位於 1614.9 和 1614.3 cm^{-1} 的譜線為 $2\nu_2$ 的 $aQ(1,1)$ 譜線。其中 ν_2 的 $aQ(1,1)$ 雖為三重峰，但位於 954.4 cm^{-1} 之譜線吸收強度較弱，二倍頻之後即無法觀測，故僅觀測到三重峰中的兩譜線，預期另一強度較弱之譜線位於 1613.7 cm^{-1} 。但於 $2000-1700$

光區並無觀測到強度相當的 $sQ(1,1)$ 譜線。在衰減速率的計算方面，如圖 4.38 所示，由於此兩譜線的吸收強度較弱而有效參考的實驗點較少，以此得到位於 1614.9 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.073 h^{-1} ， 1614.3 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.045 h^{-1} 。

4.2 結論

吾人首次觀測到 NH_3 的 ν_1 和 ν_3 振動模在 Ar 間質中除 $R(0,0)$ 或 $^1R(0,0)$ 外之振轉譜線，並導出 ν_1 的轉動常數 $4B'$ 為 35.8 cm^{-1} (91%)， ν_3 的轉動常數 $2B'$ 和 $4C'$ 分別為 14.6 (75%) 和 19.7 cm^{-1} (79%)；其中括號代表與氣態數值之百分比。而 ν_2 的轉動常數 $4B'$ 為 34.6 (86%) 和 36.2 cm^{-1} (92%)， ν_4 的轉動常數 $2B'$ 為 17.6 (88%)， $4C'$ 為 21.1 cm^{-1} (69%)。且觀測到 $2\nu_2$ 的 $aR(0,0)$ 位於 1630.3 cm^{-1} ， $aQ(1,1)$ 位於 1614.9 和 1614.3 cm^{-1} 。在衰減速率的量測方面，觀測到 ν_2 振動模中 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 之中間吸收峰係由兩物種所貢獻，適解後得到較快的衰減速率平均為 0.091 h^{-1} ，與兩旁側鋒的 0.104 h^{-1} 相近，也與 $R(0,0)$ 譜線之衰減速率 0.100 h^{-1} 相近，衰減速率較慢者推論為孤立而未受間質干擾的 NH_3 吸收單峰。而在 ν_4 振動模中，首度量測 $^pP(1,1)$ 譜線之衰減速率為 0.096 h^{-1} ，與 ν_2 振動模之 $Q(1,1)$ 和 $R(1,1)$ 結果一致。故推論振動基態 $K=J=1$ 能階的核自旋衰減速率在 0.100 h^{-1} 等級。而 ν_1 和 ν_3 振動模中因譜線相互重疊而無法準確量測各譜線之衰減速率。

此外，吾人利用極化差異光譜成功指認 ν_2 振動模 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 三重峰之能階躍遷，並得振動基態和激發態 $K=J=1$ 的 a 或 s 能階之平均分裂大小為 1.3 cm^{-1} ，其中 a 能階分裂為能量較高的 $M=\pm 1$ 和較低的 $M=0$ 能階，而 s 能階分裂成能量較高的 $M=0$ 和較低的 $M=\pm 1$ 能階。各振動激發態的能階分裂情形如下：在 ν_1 和 ν_2 振動模中，由 $aR(0,0)$ 譜線可知 $K=0, J=1$ 的 s 能階分裂成能量較高的 $M=0$ 和較低的 $M=\pm 1$ 能階，此能階在 ν_1 和 ν_2 振動模中的分裂大小分別為 1.1 和 1.3 cm^{-1} 。在 ν_3 和 ν_4 振動模中，由 $a^rR(0,0)$ 譜線可知 $K=J=1$ 的 s 能階分裂為能量較高的 $M=\pm 1$ 和較低的 $M=0$ 能階，此能階在 ν_3 和 ν_4 振動模中的分裂大小分別為 1.1 和 1.5 cm^{-1} 。



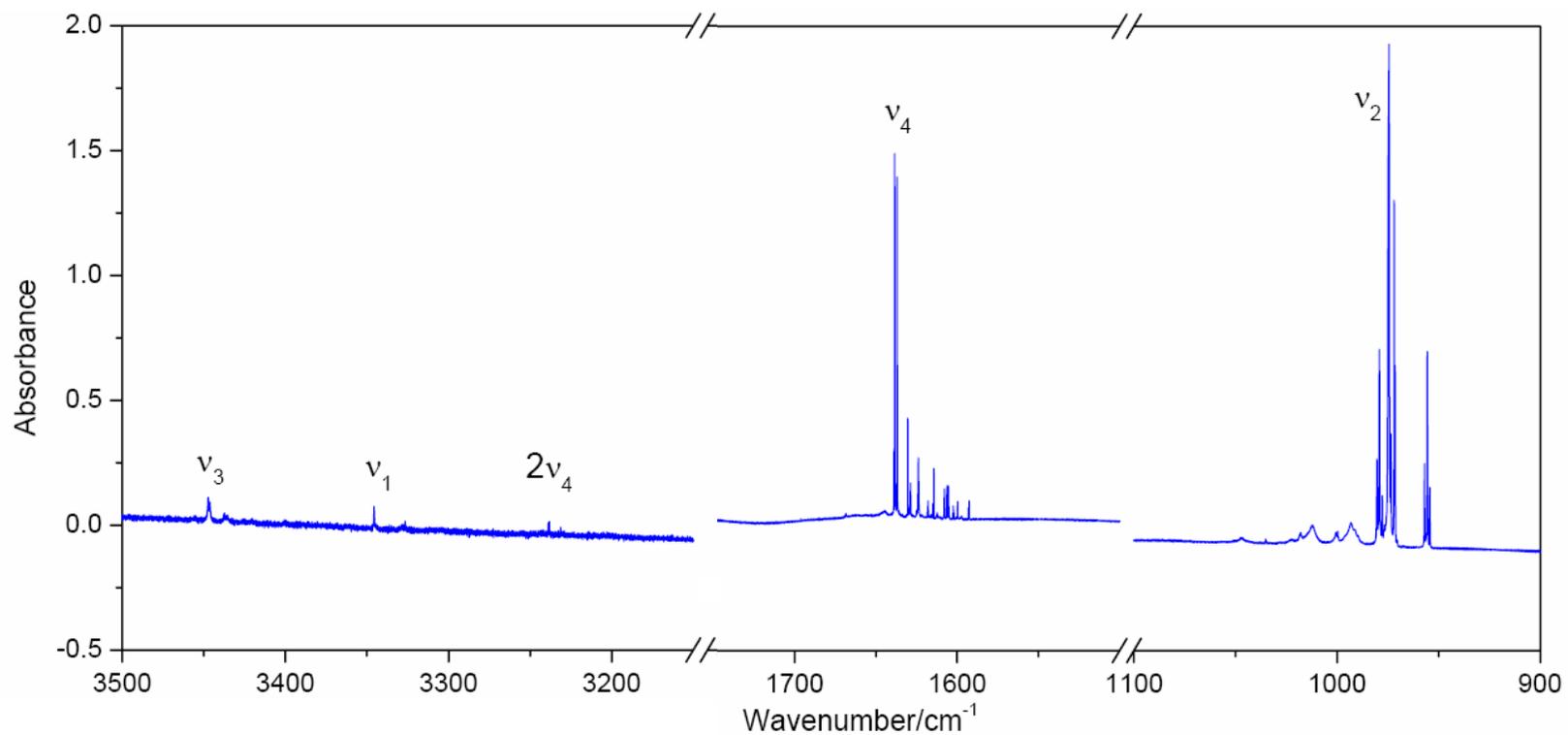


圖 4.1 NH_3 濃度為 100 ppm 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。在 3000 cm^{-1} 光區波數由大至小分別為 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 、NH 對稱伸張振動模 ν_1 和泛頻 $2\nu_4$ 。在 1600 cm^{-1} 光區的是不對稱彎曲振動模 ν_4 。在 900 cm^{-1} 光區的是傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 。

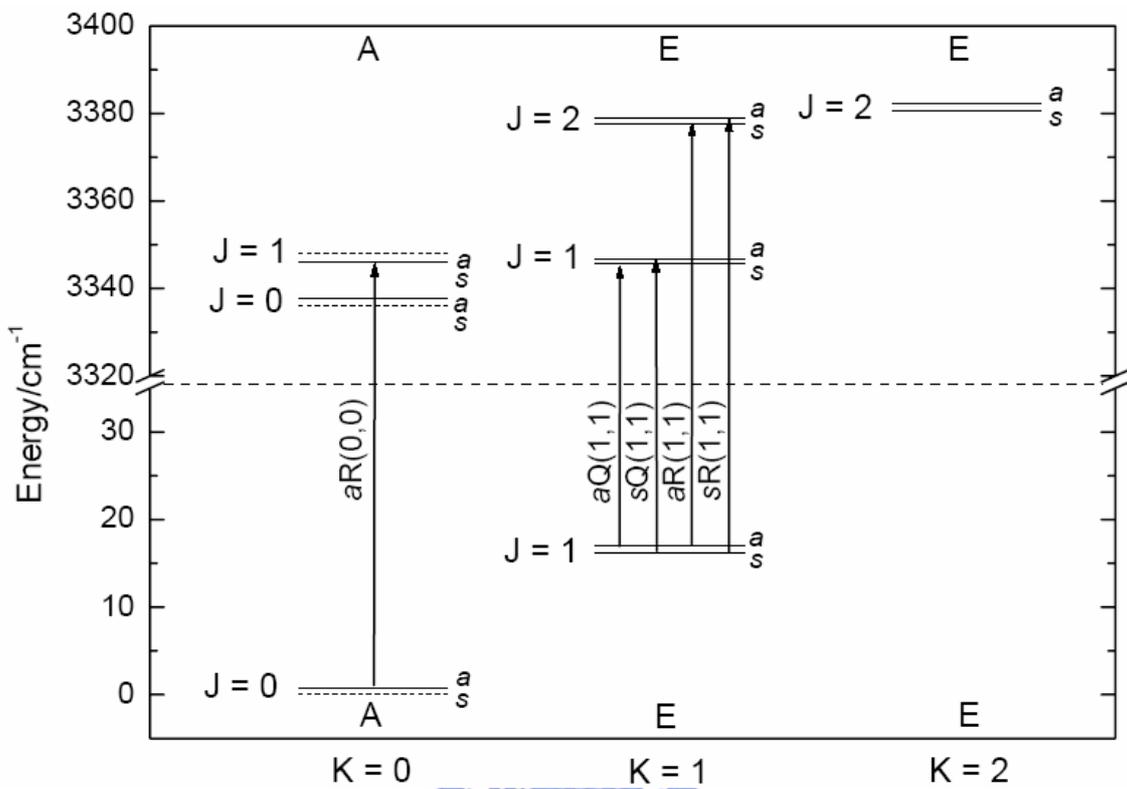


圖 4.2 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 Ar 間質中振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其躍遷選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J = 0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K = 0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

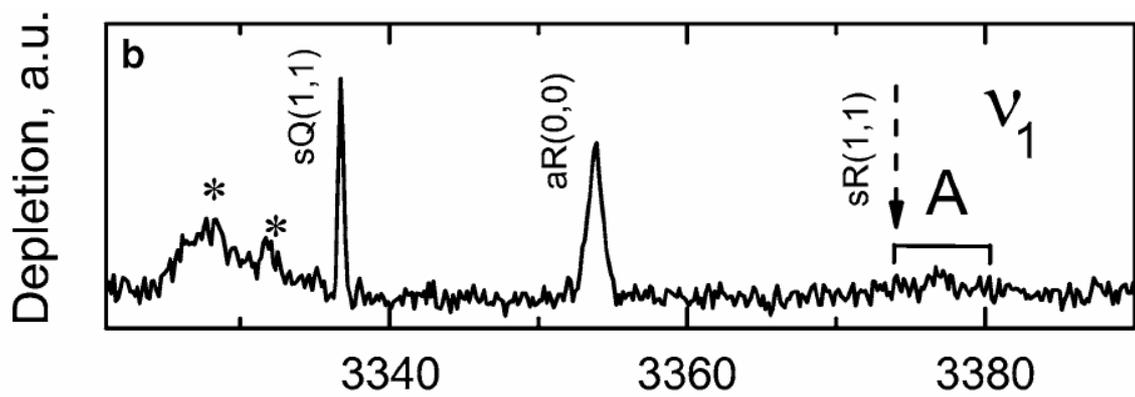


圖 4.3 利用氦液滴技術在 0.37 K 得到 NH_3 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 的光譜， NH_3 的壓力為 4×10^{-8} mbar，A 為位於 3376.9 cm^{-1} 半高寬約 8 cm^{-1} 的 $sQ(1,1)$ 吸收譜線，星狀符號為多體的吸收譜線。摘自文獻 2。

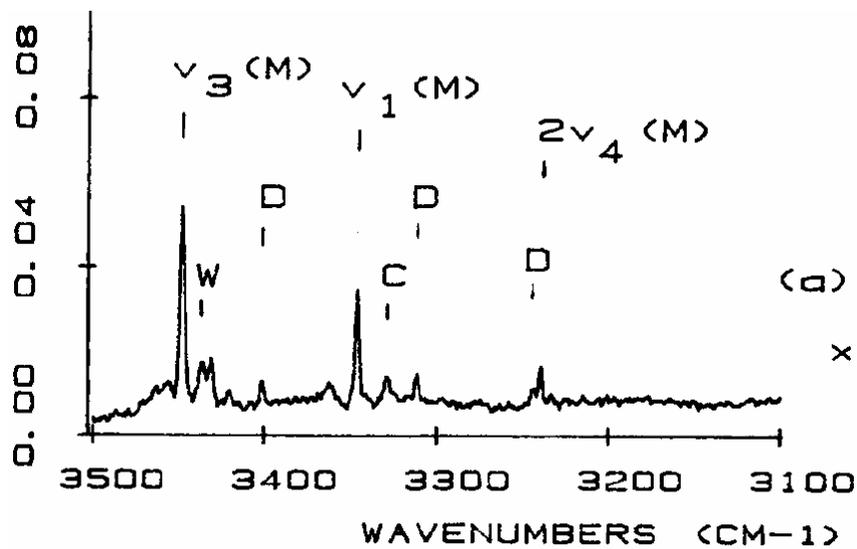


圖 4.4 NH_3 濃度為 1667 ppm 在 12 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，其中觀測到 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 、NH 對稱伸張振動模 ν_1 和 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 的二倍頻 $2\nu_4$ 。M 表示單體譜線，D 為雙體譜線，W 為 NH_3 和水的共聚物譜線，C 為 NH_3 和 CO_2 的共聚物譜線。摘自文獻 5。

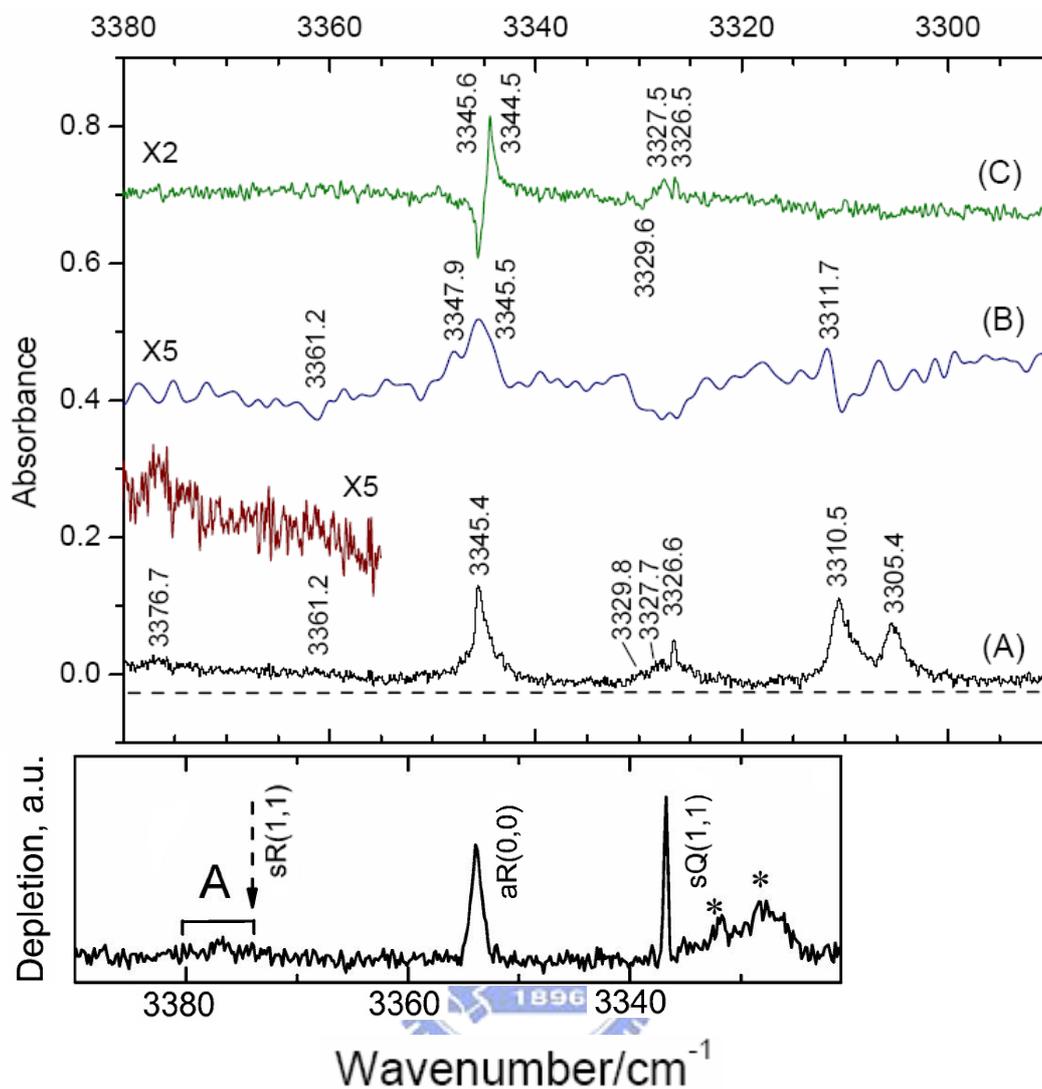


圖 4.5 上圖為 NH 對稱伸張振動模 ν_1 濃度為 200 ppm 在 3.2 K Ar 間質的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} 。(A)剛沉積完的光譜，(B)靜置 384 分鐘與圖(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氦液滴技術在此光區得到之光譜圖。將此兩圖的 $aR(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。

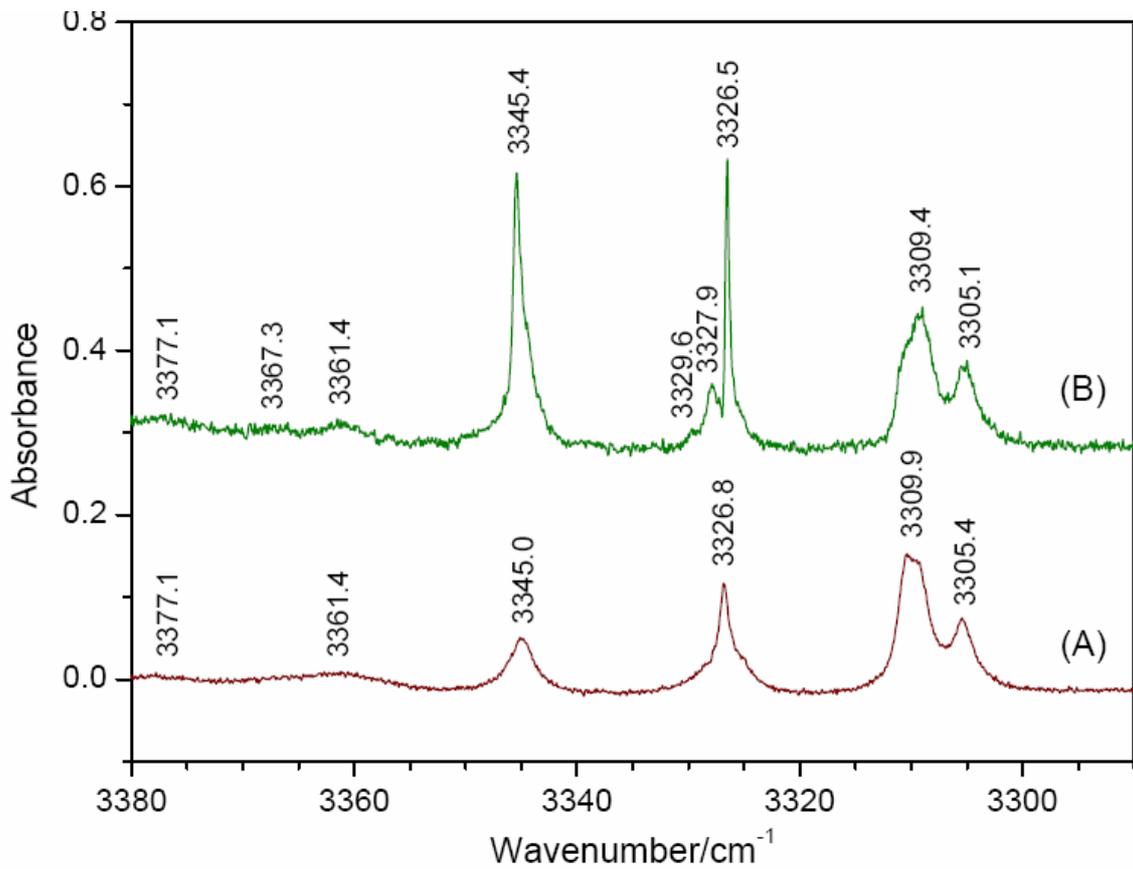


圖 4.6 NH 對稱伸張振動模 ν_1 濃度為 200 ppm 在不同溫度的 Ar 間質之紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} 。(A) 在 20.0 K 剛沉積完的光譜，(B) 為回溫至 25.0 K 後降回 3.2 K 的光譜。

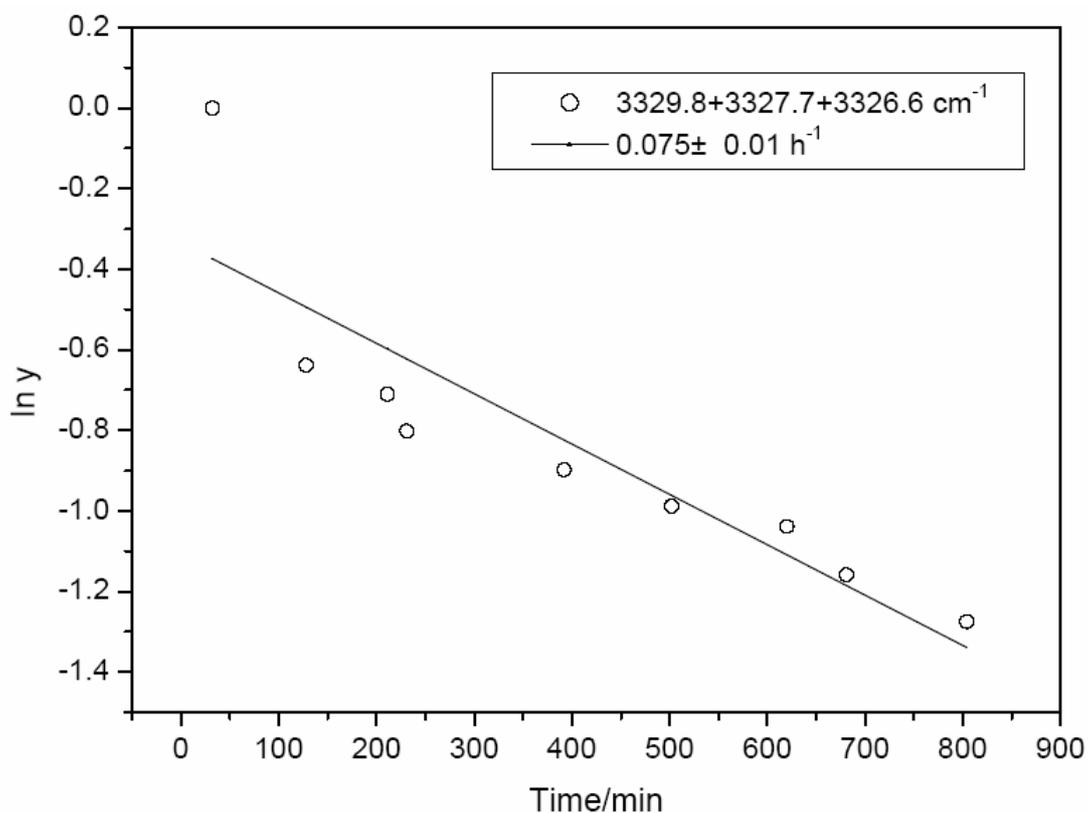


圖 4.7 上圖為 NH 對稱伸張振動模 ν_1 光區在 3.2 K Ar 間質中各譜線吸收面積隨時間的變化圖。以沉積結 32 分鐘所測得的吸收面積為歸一係數再對時間作圖。下圖方框中標示 Q(1,1) 與 3326.6 cm^{-1} 重疊譜線之衰減速率為 $0.075 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$ 。

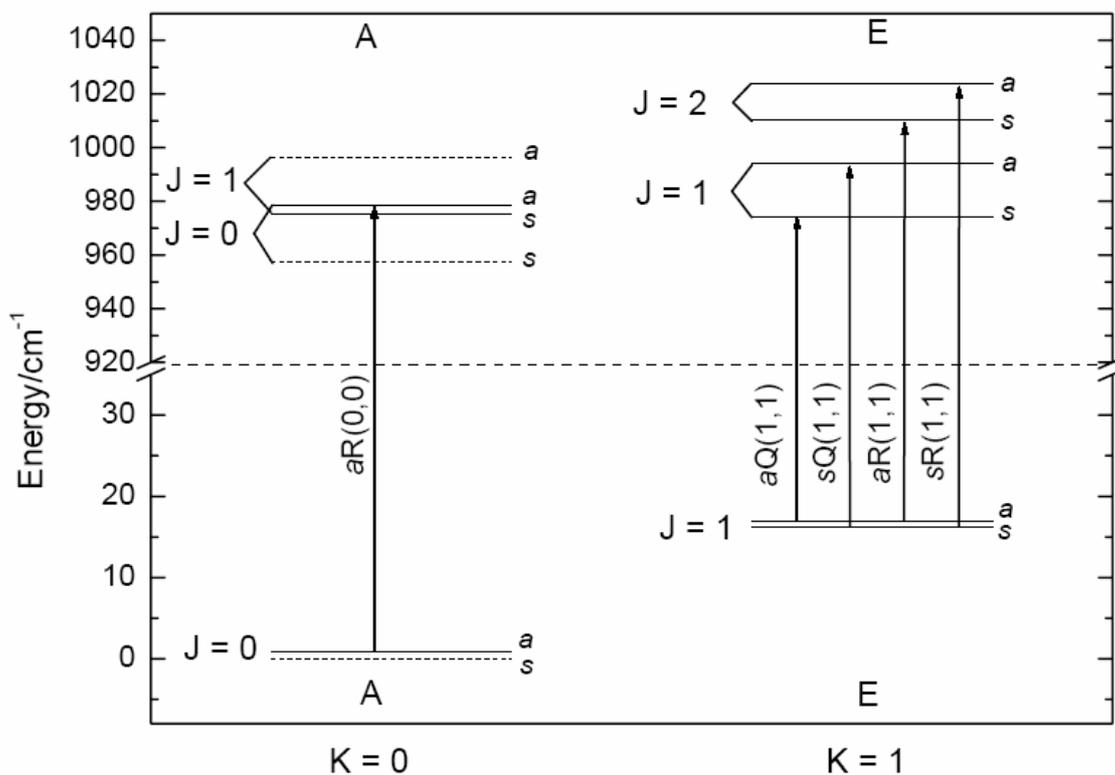


圖 4.8 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 Ar 間質中振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其躍遷選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

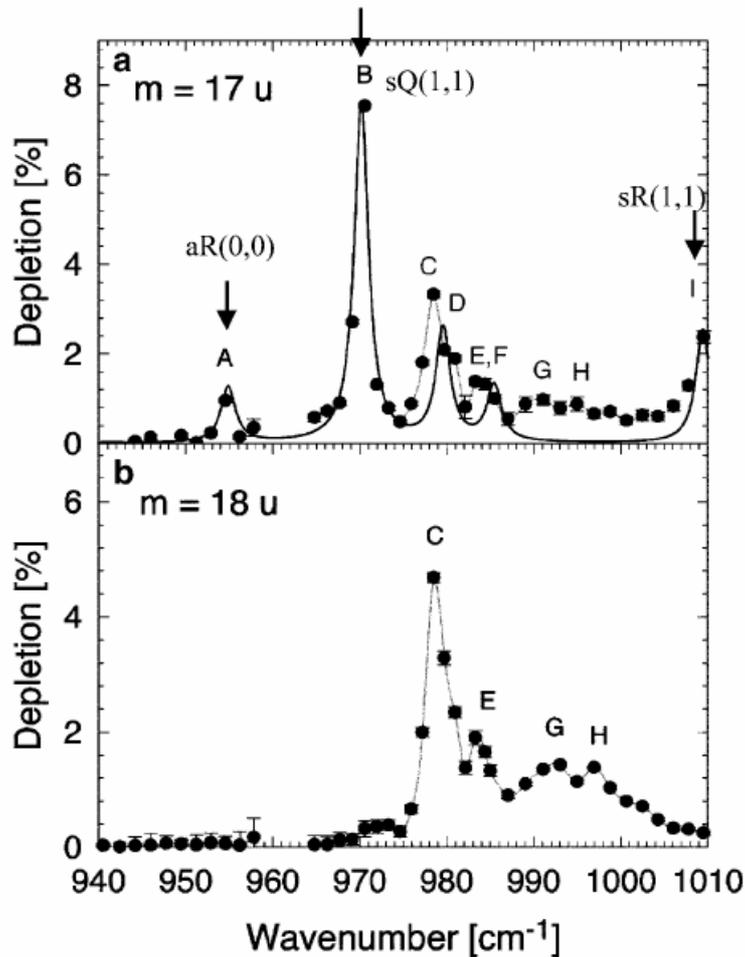


圖 4.9 利用氬液滴技術得到 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 0.37 K 的光譜， NH_3 的壓力介於 1×10^{-6} 至 1×10^{-4} mbar 之間。圖中黑點表示觀測到的實驗點，實線為用 Lorentzian 函數對實驗點適解之結果。圖 a 為質荷比為 17 的訊號強度，圖 b 為質荷比為 18 的訊號強度，其代表雙體的吸收譜線，分別標示為 C、E、G 和 H。由圖 b 推論圖 a 中僅 A、B 和 I 可能為單體吸收譜線。摘自文獻 2。

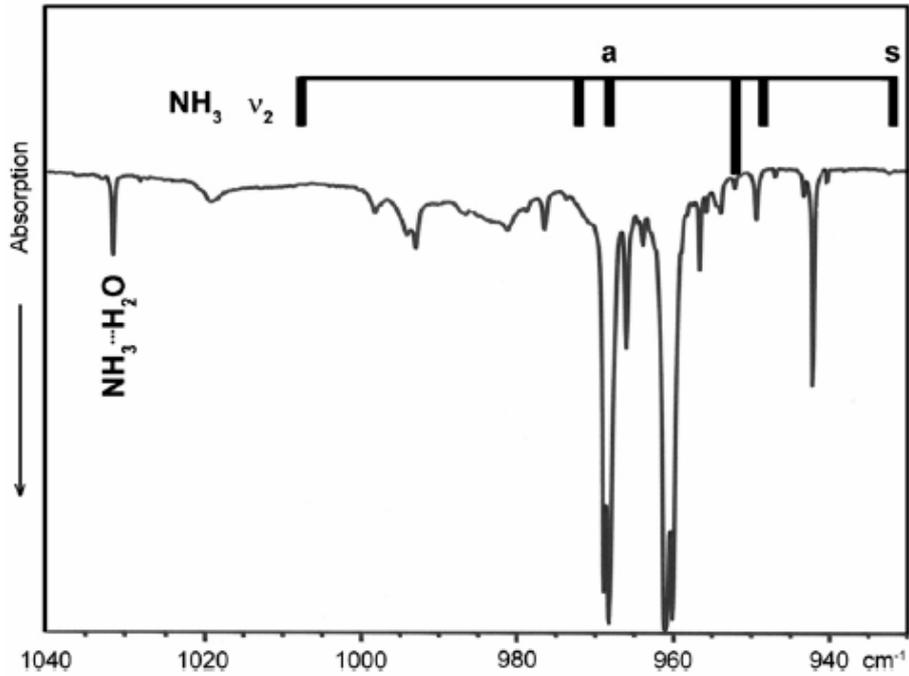


圖 4.10 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 濃度為 625 ppm 在 4.3 K Ne 間質中的紅外吸收光譜。摘自文獻 4。

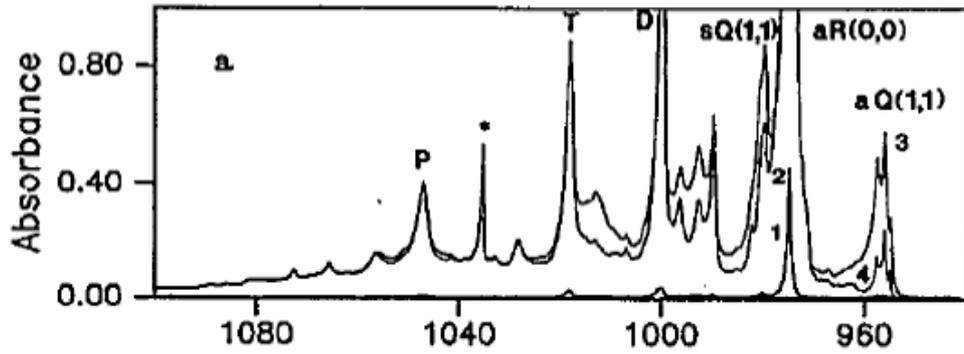


圖 4.11 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 濃度為 5000 ppm 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。l 代表沉積樣品的厚度(μm)， t_n 代表溫度降至 5 K 時到擷取光譜的時間間格(min)，n 為光譜編號。l=2.3， $t_1=2.5$ ； $t_2=116$ 。l=100， $t_3=5$ ； $t_4=95$ 。圖中 D、T、P 分別代表由雙體、三體及多體之吸收譜線，星狀符號代表 NH_3 與 H_2O 形成的共聚物所貢獻之吸收譜線。摘自文獻 8。

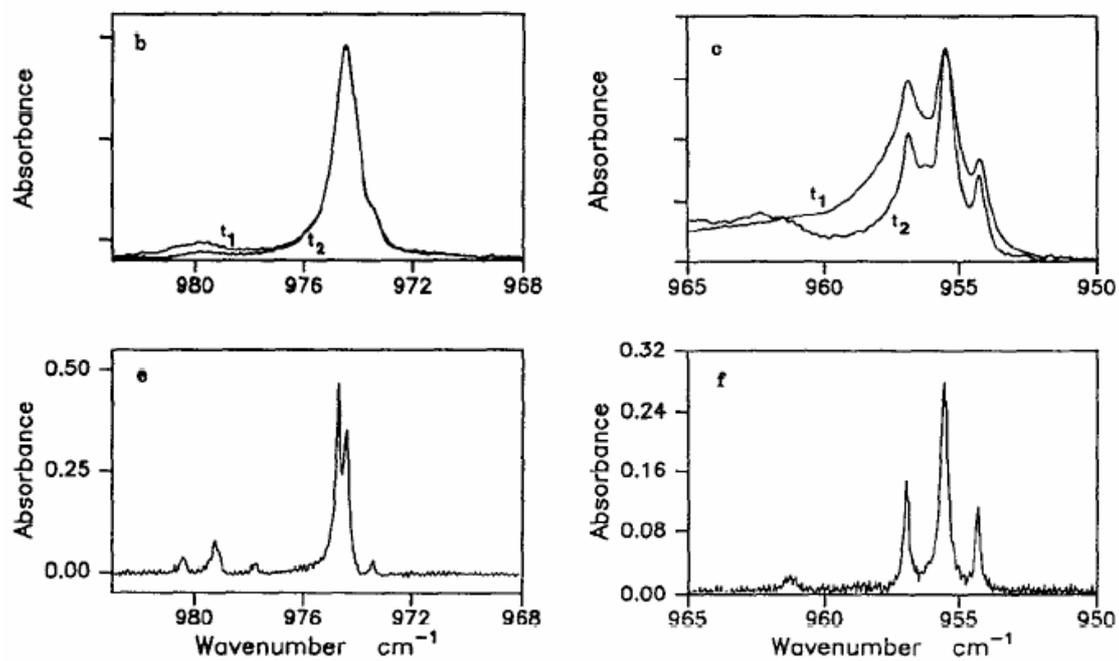


圖 4.12 不同靜置時間及濃度的 NH_3 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。l 代表沉積樣品的厚度 (μm)， t_n 代表溫度降至 5 K 時到擷取光譜的時間間格 (min)，n 為光譜編號。圖 b 為 $aR(0,0)$ 的吸收譜線，濃度為 5000 ppm， $l=2.3$ ， $t_1=2.5$ ； $t_2=116$ 。圖 c 為 $aQ(1,1)$ 的吸收譜線，濃度為 5000 ppm， $l=100$ ， $t_1=4.5$ ； $t_2=94$ 。圖 e 為 $aR(0,0)$ 的吸收譜線，濃度為 278 ppm， $l=28$ ， $t=43$ 。圖 f 為 $aQ(1,1)$ 的吸收譜線，濃度為 278 ppm， $l=113$ ， $t=25$ 。摘自文獻 9。

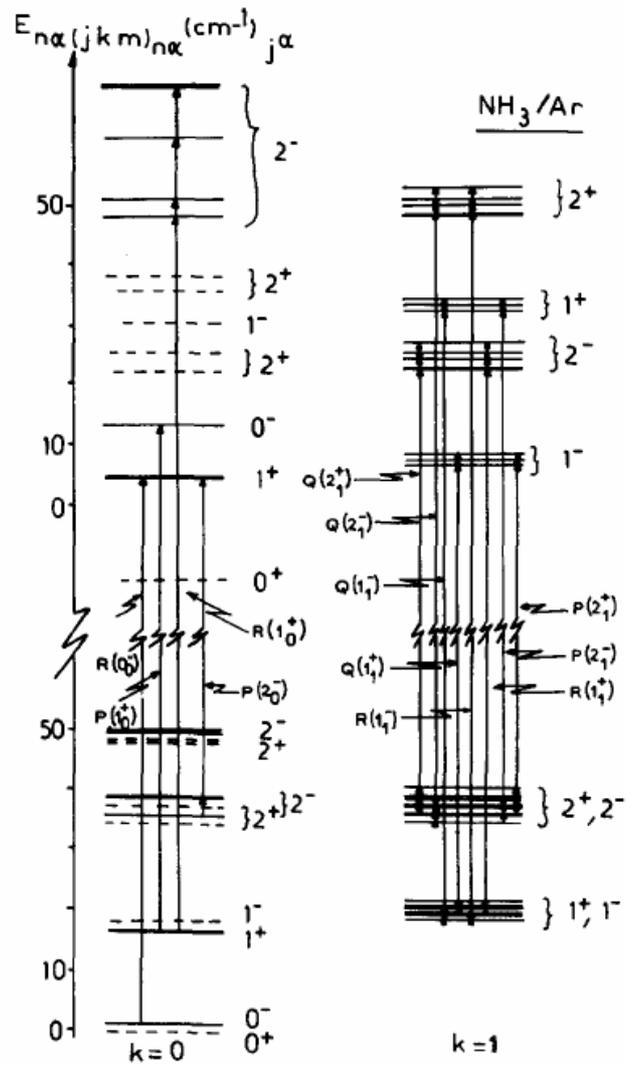


圖 4.13 Girardet 研究組用理論計算 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 8 K Ar 間質中躍遷情形，並算出受電場影響而分裂的能階數目。摘自文獻 10。

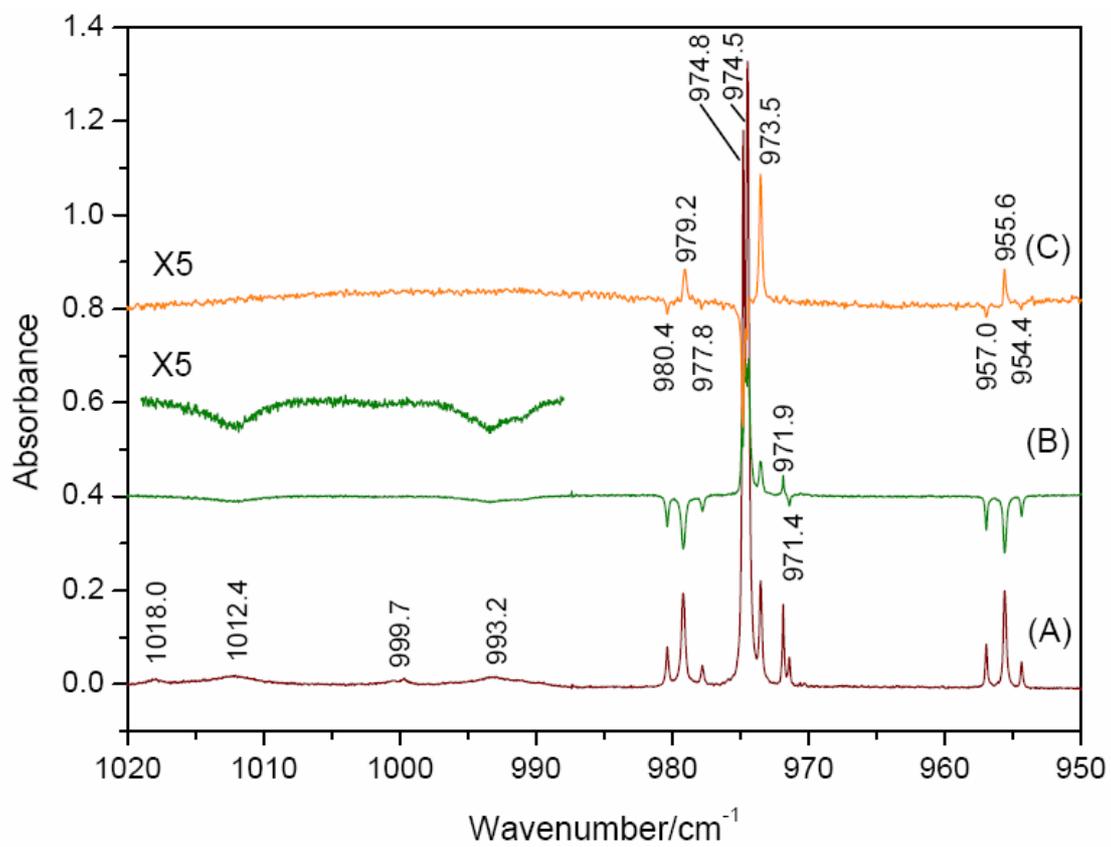


圖 4.14 濃度為 100 ppm NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} 。(A)剛沉積完的光譜，(B)靜置 667 分鐘與圖(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。

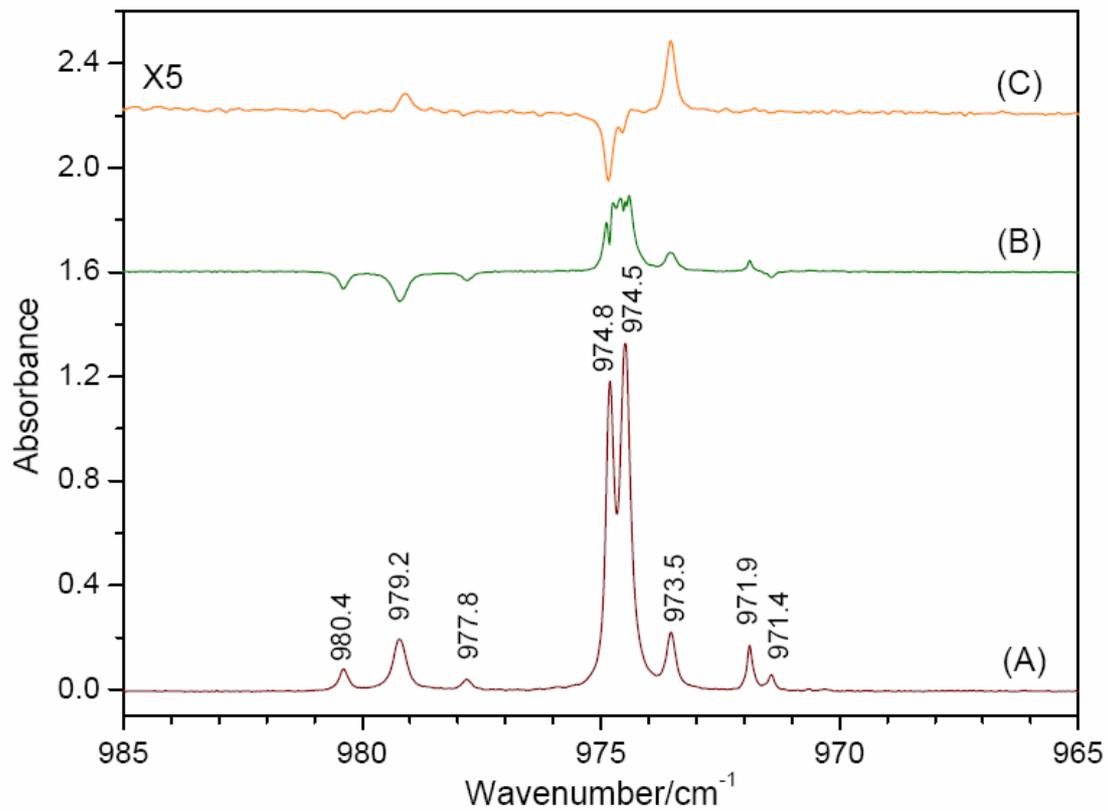


圖 4.15 為圖 4.14 的 $aR(0,0)$ 及 $sQ(1,1)$ 譜線吸收部份的放大圖，解析度為 0.05 cm^{-1} 。(A) 剛沉積完的光譜，(B) 靜置 667 分鐘與圖(A) 之差異光譜，(C) 極化差異光譜。

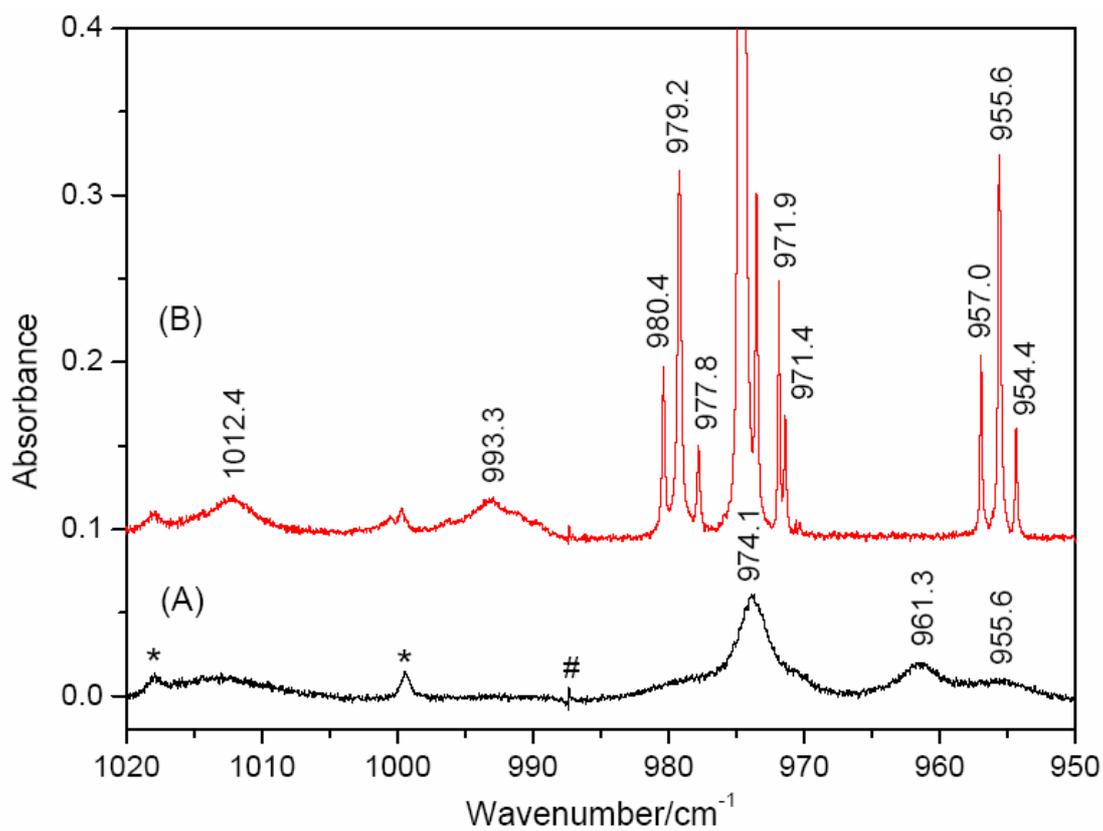


圖 4.16 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 濃度為 100 ppm 在 31.0 K 和 3.2 K 的 Ar 間質中之紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} 。(A)回火至 31.0 K 的光譜，(B)為降溫至 3.2 K 的光譜。星狀符號代表雙體的吸收譜線，#字符號代表不純物誘發的吸收譜線。

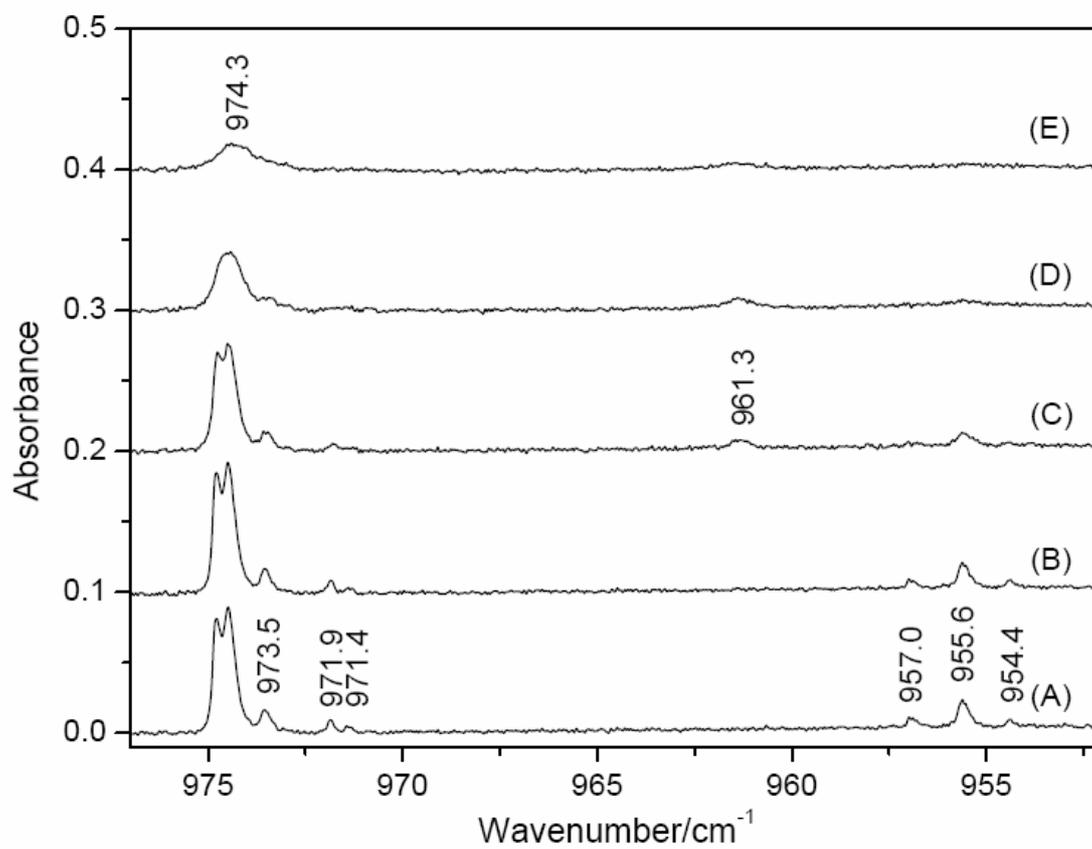


圖 4.17 NH_3 傘狀彎曲振動模 ν_2 濃度為 100 ppm 在不同溫度的 Ar 間質之紅外吸收光譜。(A)3.2 K, (B)5.0 K, (C)10.0 K, (D)15.0 K, (E)20.0 K。

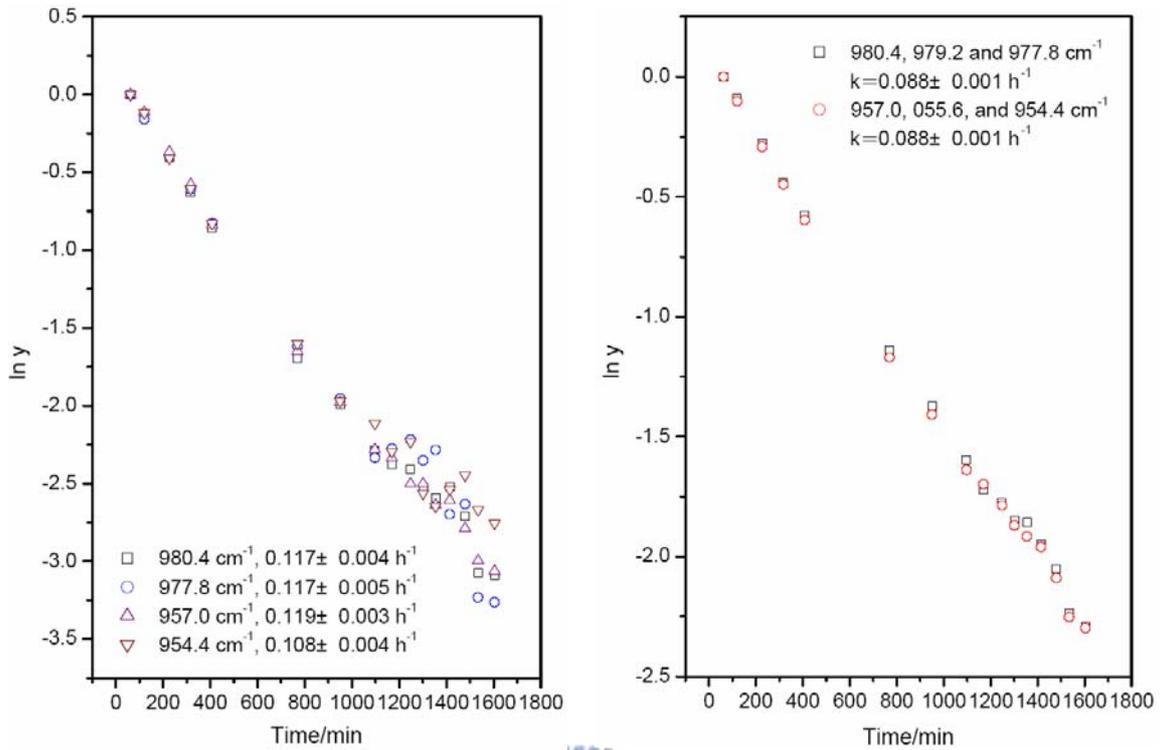


圖 4.18 NH₃ 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K Ar 間質中 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 三重峰譜線吸收面積對時間的變化。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於圖中。左圖為 $sQ(1,1)$ 的 980.4 和 977.8 cm⁻¹ 譜線之衰減速率均為 0.117 h⁻¹，而 $aQ(1,1)$ 的 957.0 和 954.4 cm⁻¹ 譜線之衰減速率分別為 0.119 h⁻¹ 和 0.108 h⁻¹。右圖為三重峰譜線面積加總後得到 $sQ(1,1)$ 的 980.4、979.2 和 977.8 cm⁻¹ 譜線之衰減速率為 0.088 h⁻¹， $aQ(1,1)$ 的 957.0、955.6 和 954.4 cm⁻¹ 譜線之衰減速率亦為 0.088 h⁻¹。

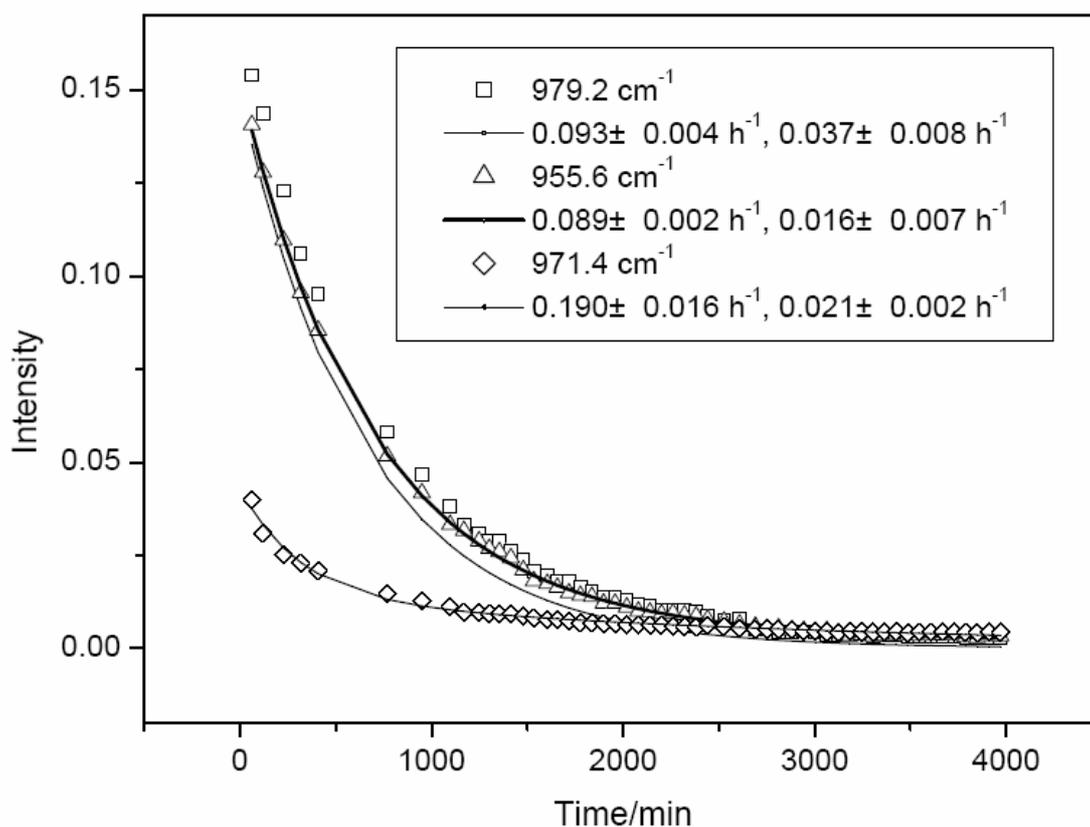


圖 4.19 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K Ar 間質中 $sQ(1,1)$ 、 $aQ(1,1)$ 三重峰之中間譜線及未指派的 971.4 cm^{-1} 譜線吸收面積對時間的變化圖。用方程式 $y = Ae^{-kt} + Be^{-k't}$ 適解後得到衰減速率 k 和 k' ，標示於方框中。其中 $sQ(1,1)$ 的 979.2 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.093 和 0.037 h^{-1} ， $aQ(1,1)$ 的 955.6 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.089 h^{-1} 和 0.016 h^{-1} ，而 971.4 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.190 和 0.021 h^{-1} 。

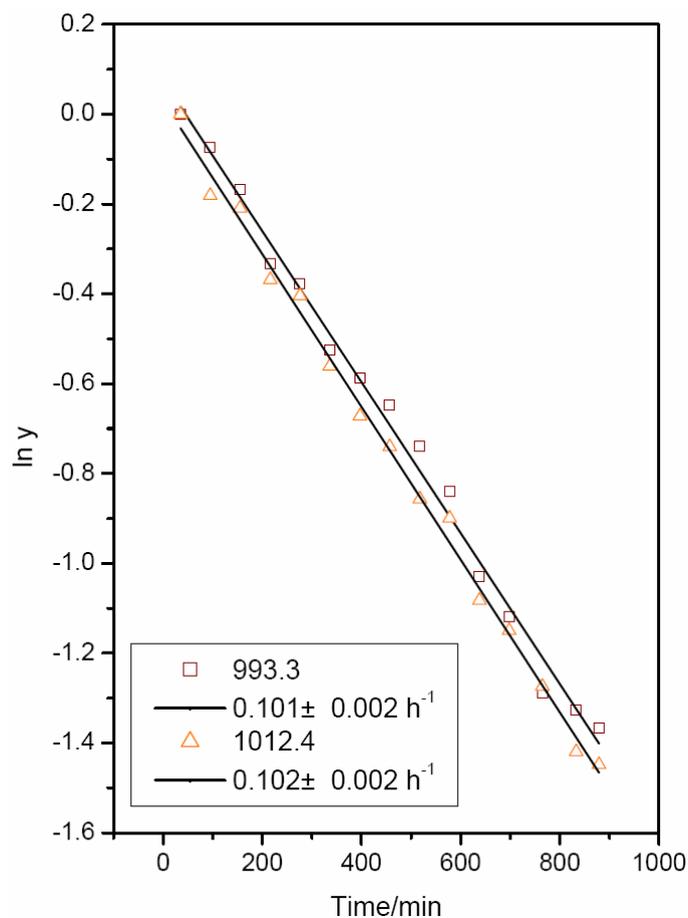


圖 4.20 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K Ar 間質中 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線之吸收面積隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於方框中。其中 $sR(1,1)$ 的 1012.4 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.101 h^{-1} ， $aR(1,1)$ 的 993.2 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.102 h^{-1} 。

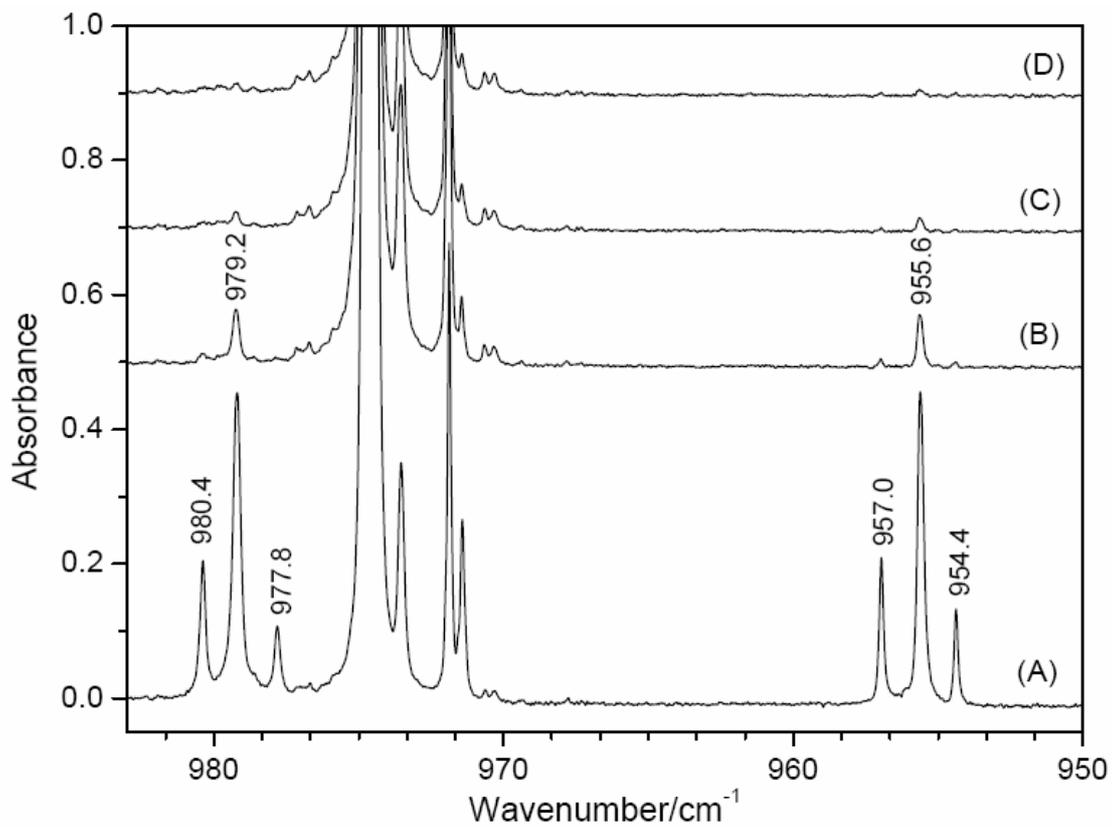


圖 4.21 NH_3 傘狀彎曲振動模 ν_2 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。

(A)在 20.0 K 沉積結束先回火至 34.0 K 再降回 3.2 K 的光譜，(B)在

3.2 K 靜置 1414 分鐘，(C)靜置 2690 分鐘，(D)靜置 3969 分鐘。

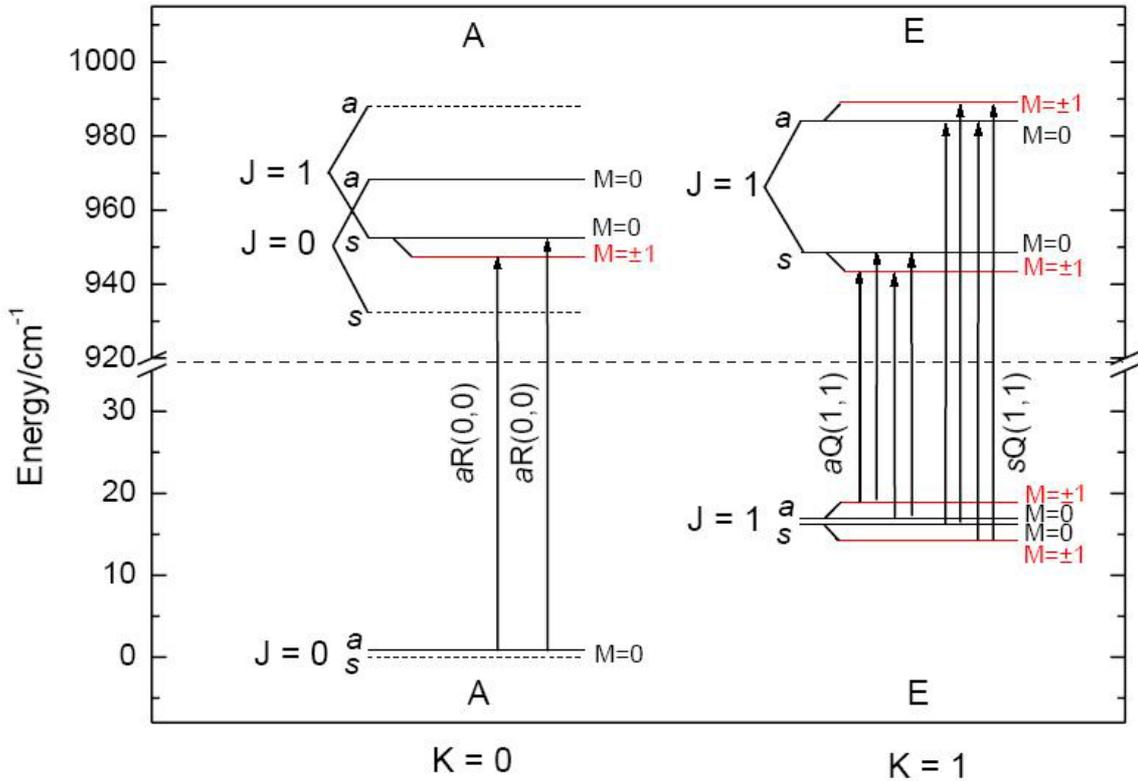


圖 4.22 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 的 $v=1 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷受物質造成之電場影響而分裂。僅標示 $J=1$ 能階的分裂情形及 $aR(0,0)$ ， $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 躍遷的分裂情形，其能階受電場分裂之大小未依實際比例顯示。其躍遷選擇律為 $\Delta M=0$ 和 ± 1 ， $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

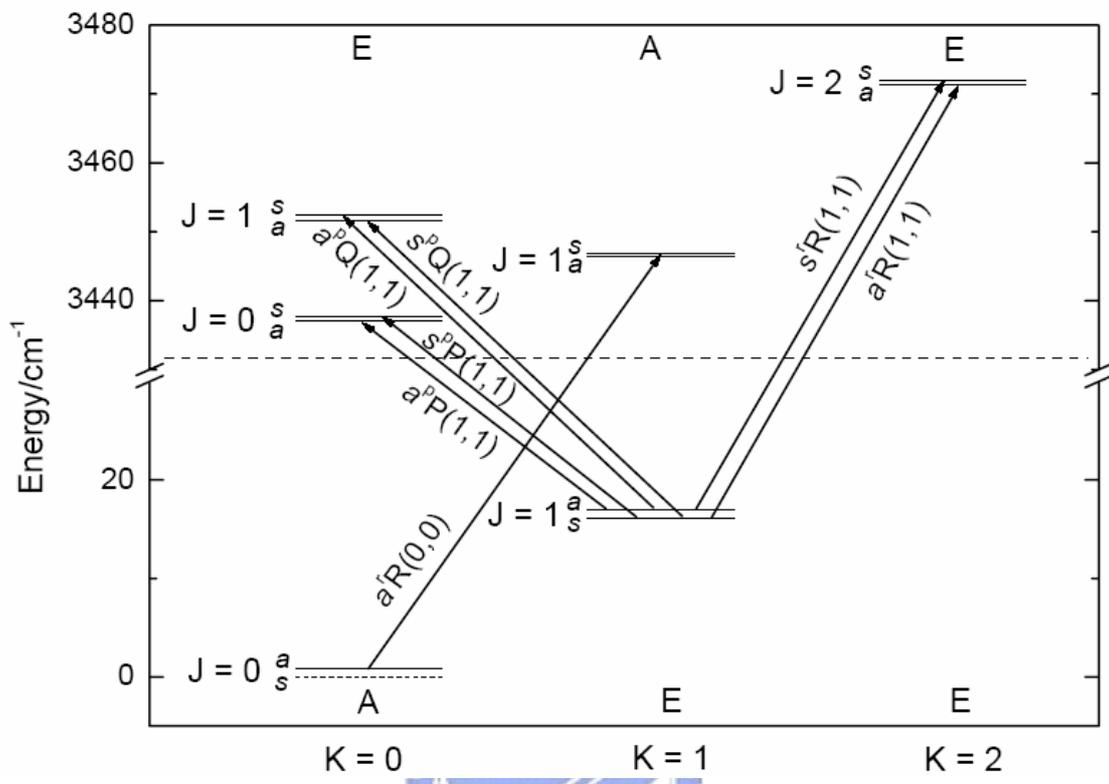


圖 4.23 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 的 $\nu=1 \leftarrow 0$ 在 Ar 間質中振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其躍遷選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$)， $\Delta K = \pm 1$ 。A 和 E 標示核自旋波函數的對稱性。

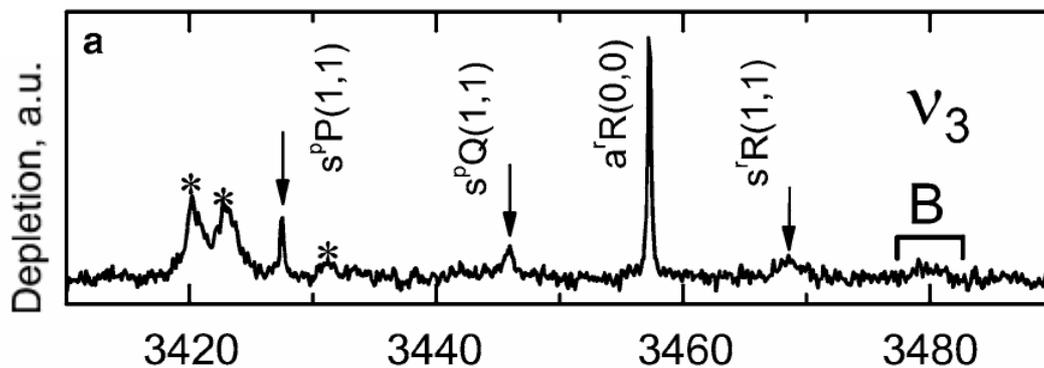


圖 4.24 利用氬液滴技術得到 NH_3 不對稱伸張振動模 ν_3 在 0.37 K 的光譜， NH_3 的壓力為 8×10^{-8} mbar，B 為 NH_3 與 H_2O 的聚合物吸收譜線，星狀符號為多體的吸收譜線。摘自文獻 2。



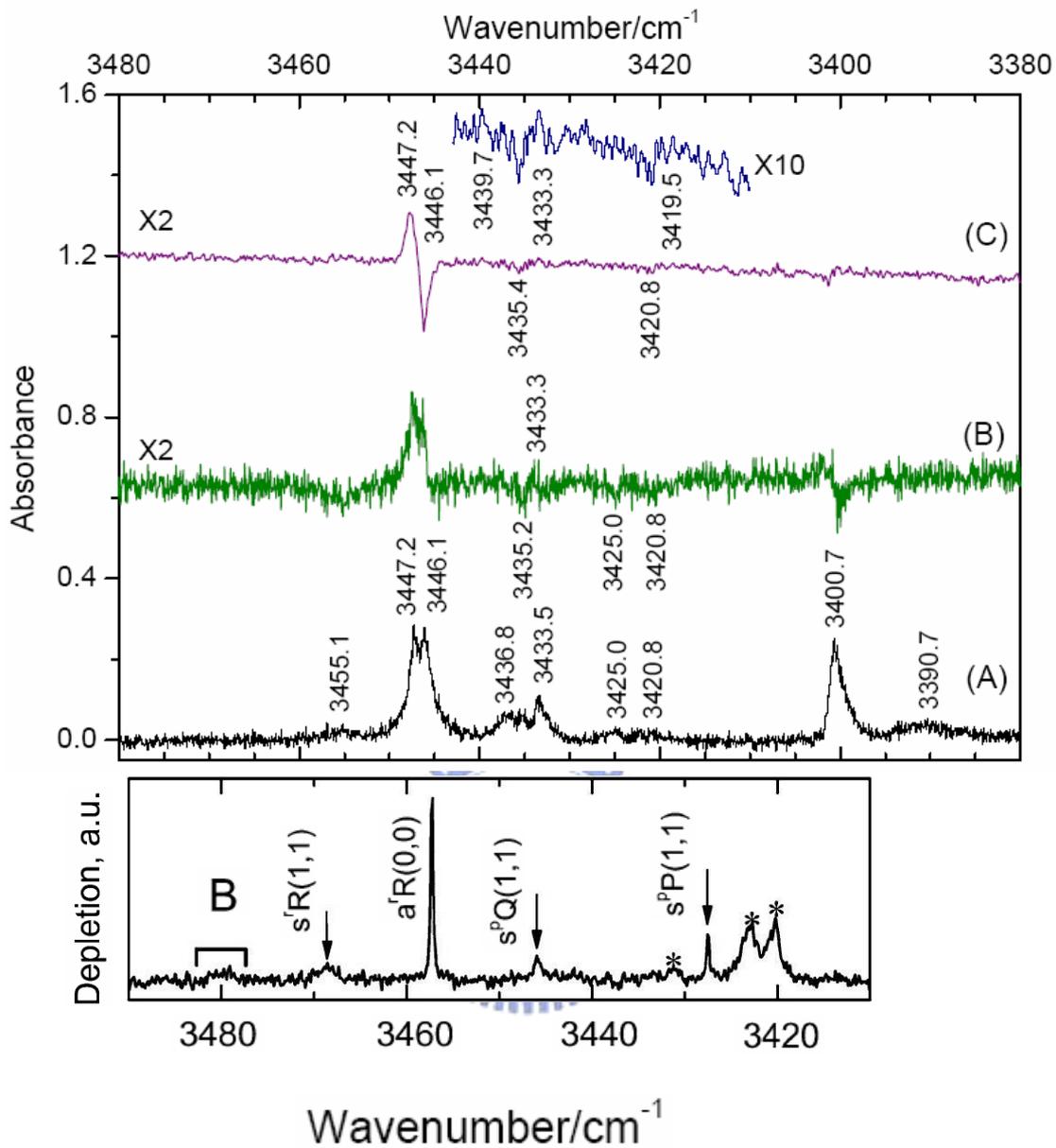


圖 4.25 上圖為 NH 不對稱伸張振動模 v_3 濃度為 200 ppm 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} 。(A)剛沉積完的光譜，(B)靜置 384 分鐘與圖(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氦液滴技術在此光區得到之光譜圖。將此兩圖的 $aR(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。

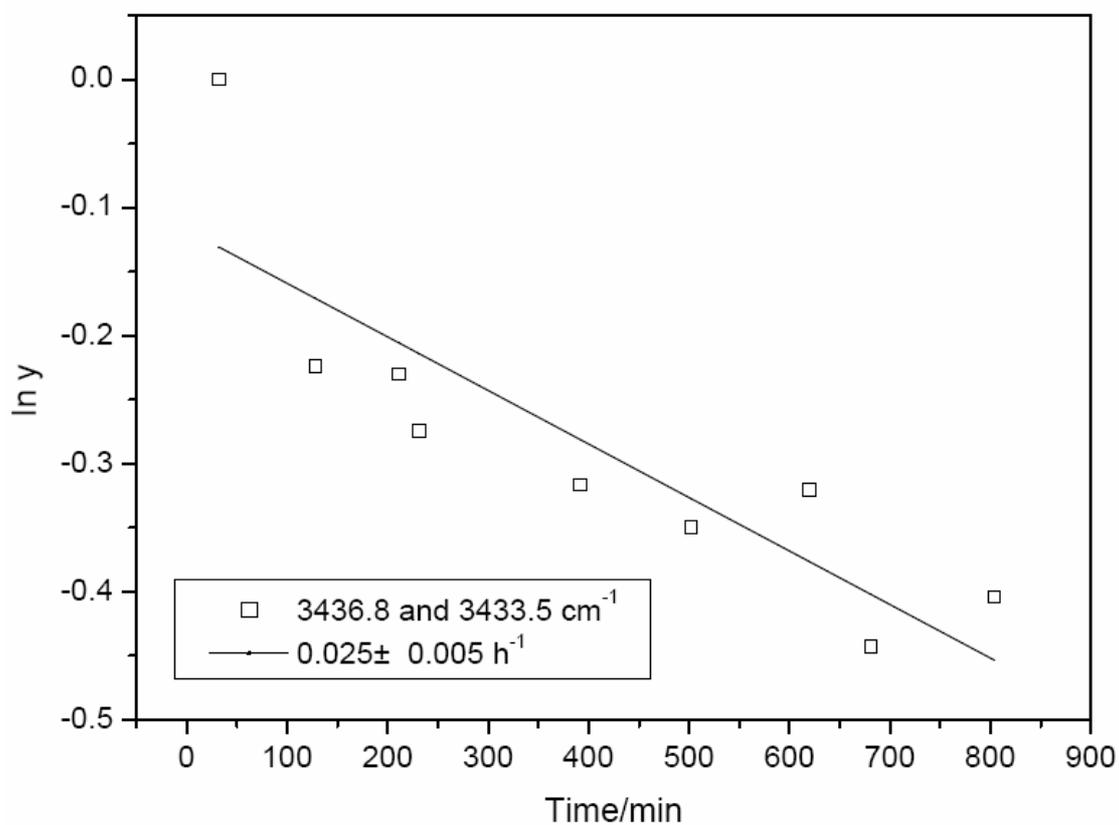


圖 4.26 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 光區在 3.2 K Ar 間質中 3436.8 和 3433.5 cm^{-1} 譜線吸收面積隨時間的變化圖。以沉積結束 32 分鐘所測得的吸收面積為歸一係數再對時間作圖。由於譜線面積重疊，無法準確量測特定譜線之衰減速率。

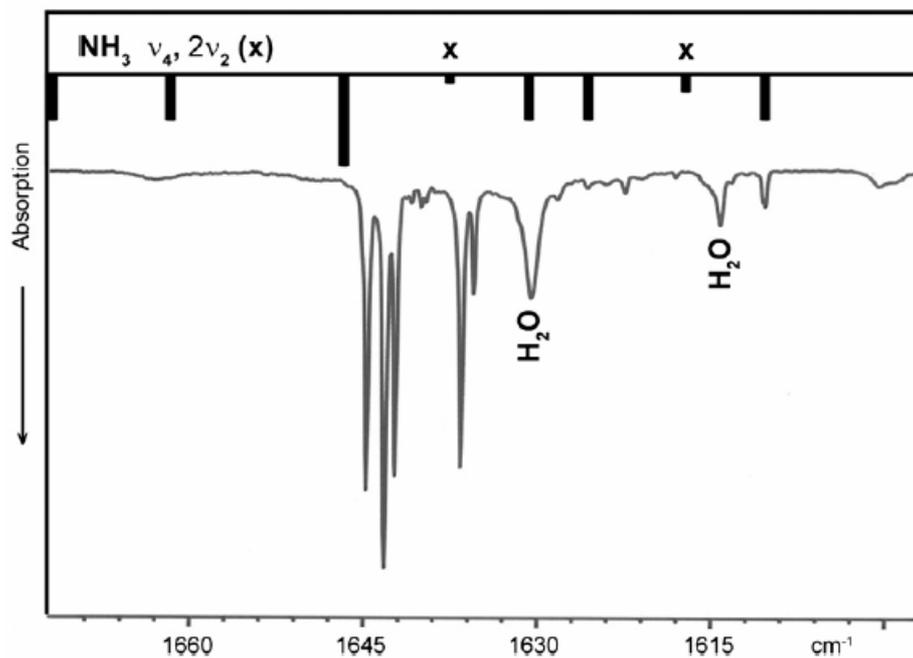


圖 4.27 NH₃ 不對稱彎曲振動模 ν_4 濃度為 625 ppm 在 4.3 K Ne 間質中的紅外吸收光譜。摘自文獻 4。

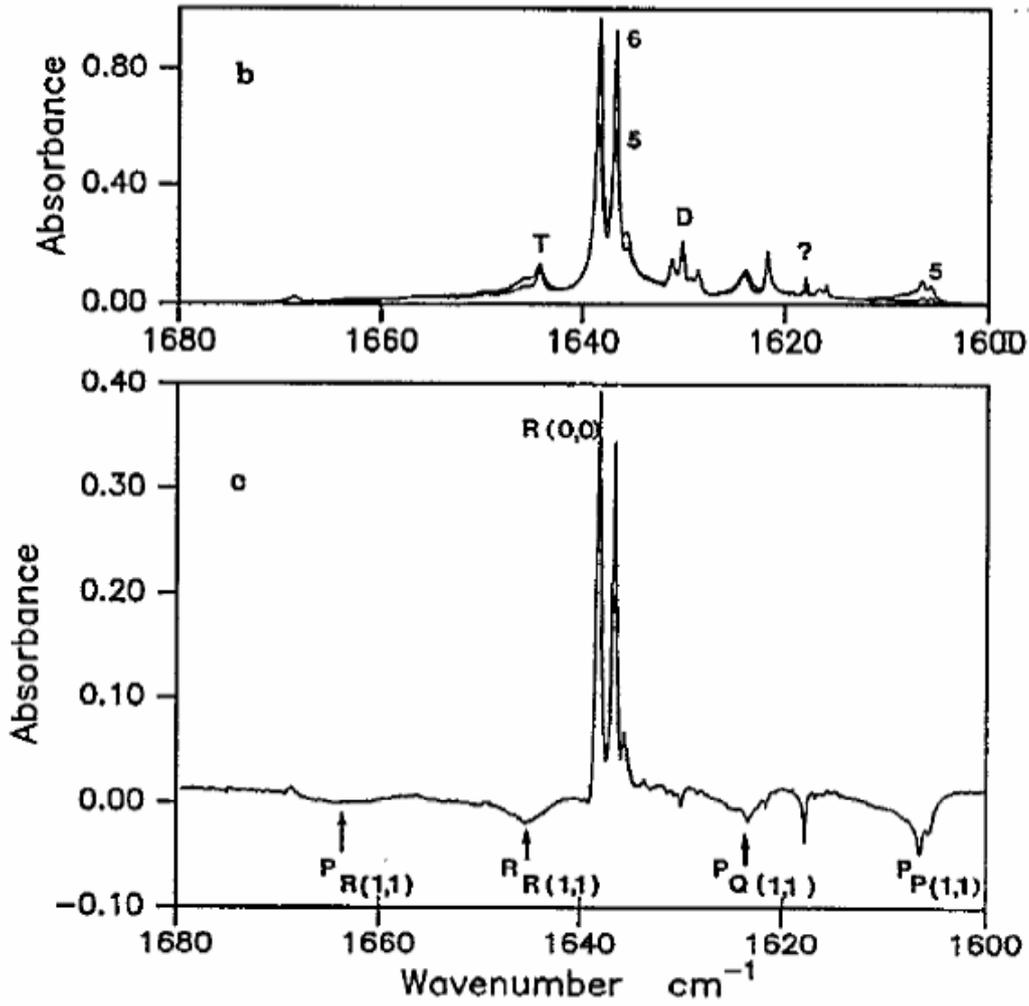


圖 4.28 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 濃度為 5000 ppm 在 5 K Ar 間質中的紅外吸收光譜。l 代表沉積樣品的厚度(μm)， t_n 代表溫度降至 5 K 時到擷取光譜的時間間格(min)，n 為光譜編號。圖 b 中 $l=42$ ， $t_5=5$ ； $t_6=144$ 。圖 c 為圖 b 中兩者的差異光譜及躍遷指派。圖中 D、T 分別代表由雙體及三體之吸收譜線，問號代表未指派的吸收譜線。摘自文獻 8。

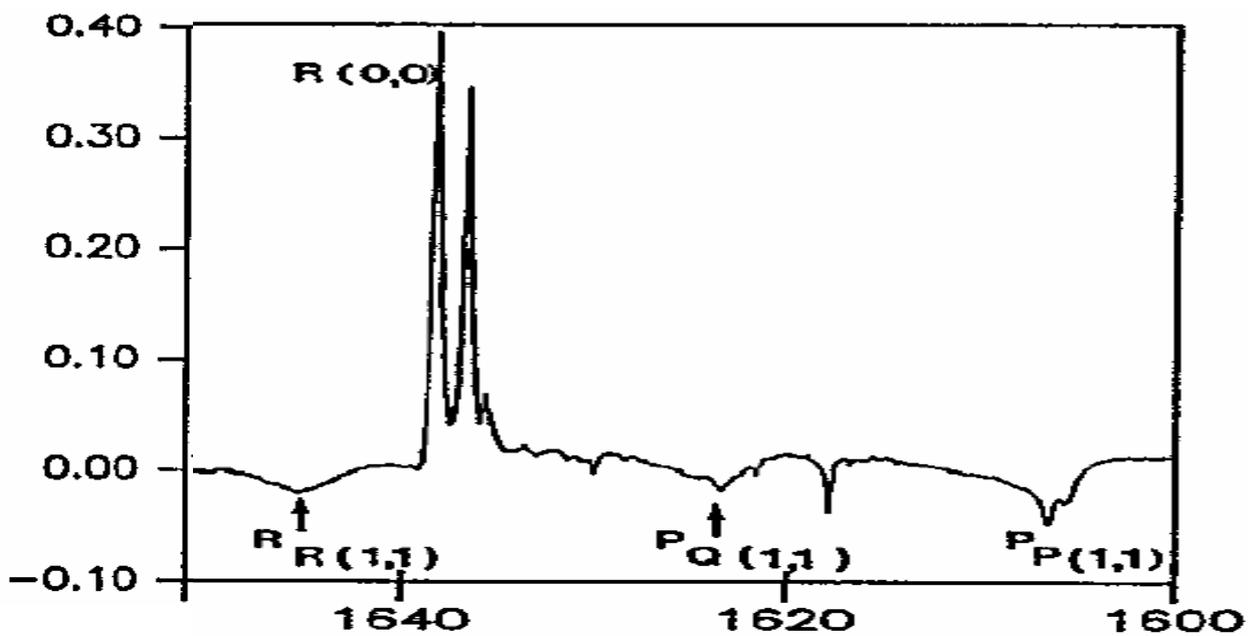
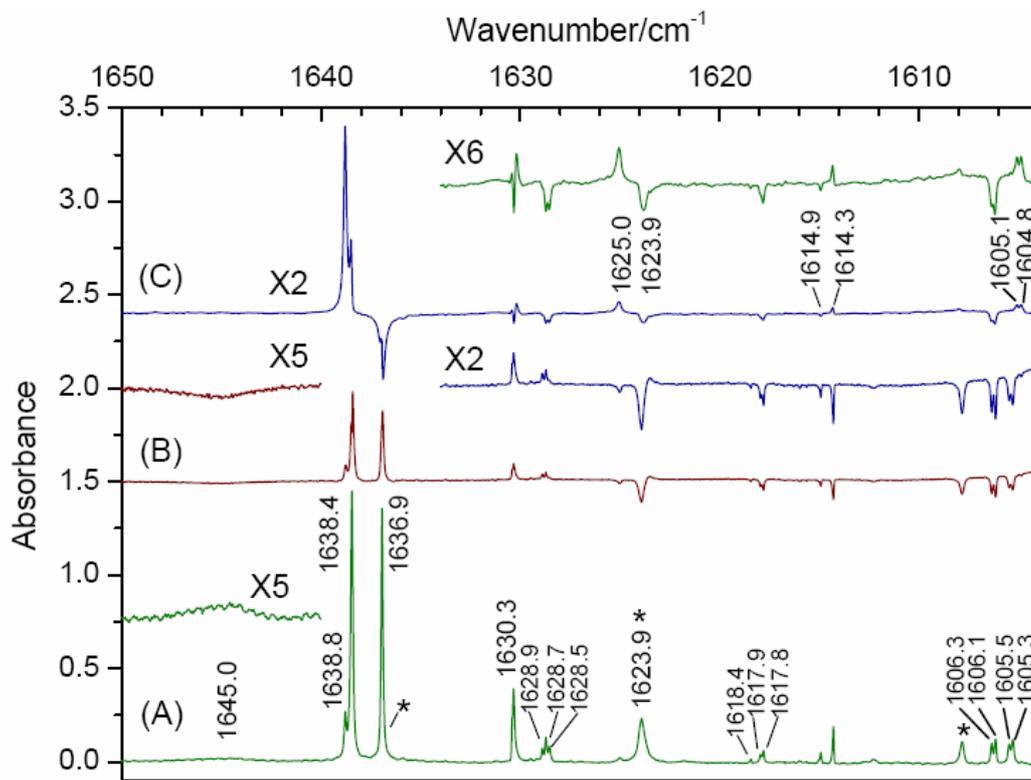


圖 4.29 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 濃度為 100 ppm 在 3.2 K Ar 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} 。(A)剛沉積完的光譜，(B)靜置 879 分鐘與圖 (A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。星狀符號代表 H_2O 的吸收譜線。

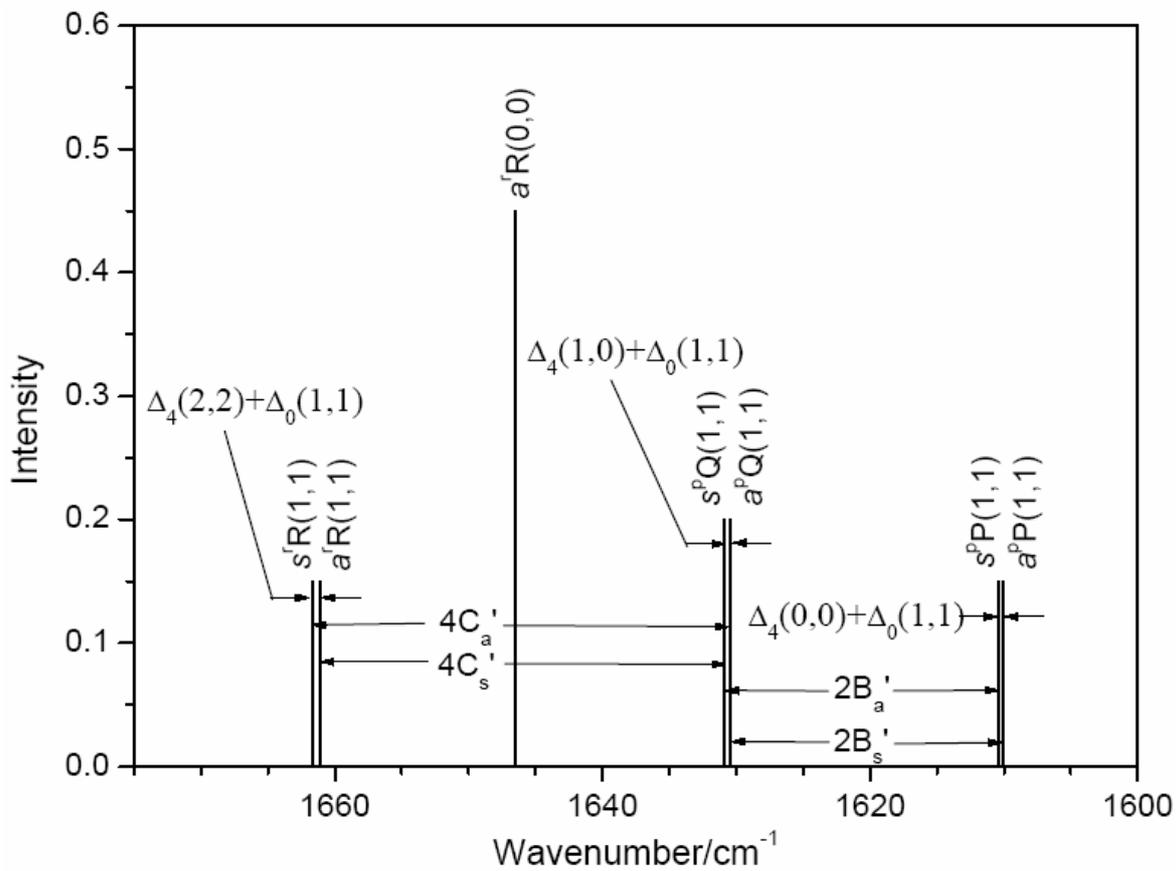


圖 4.30 NH_3 不對稱彎曲振動模 $\nu_4 = 1 \leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

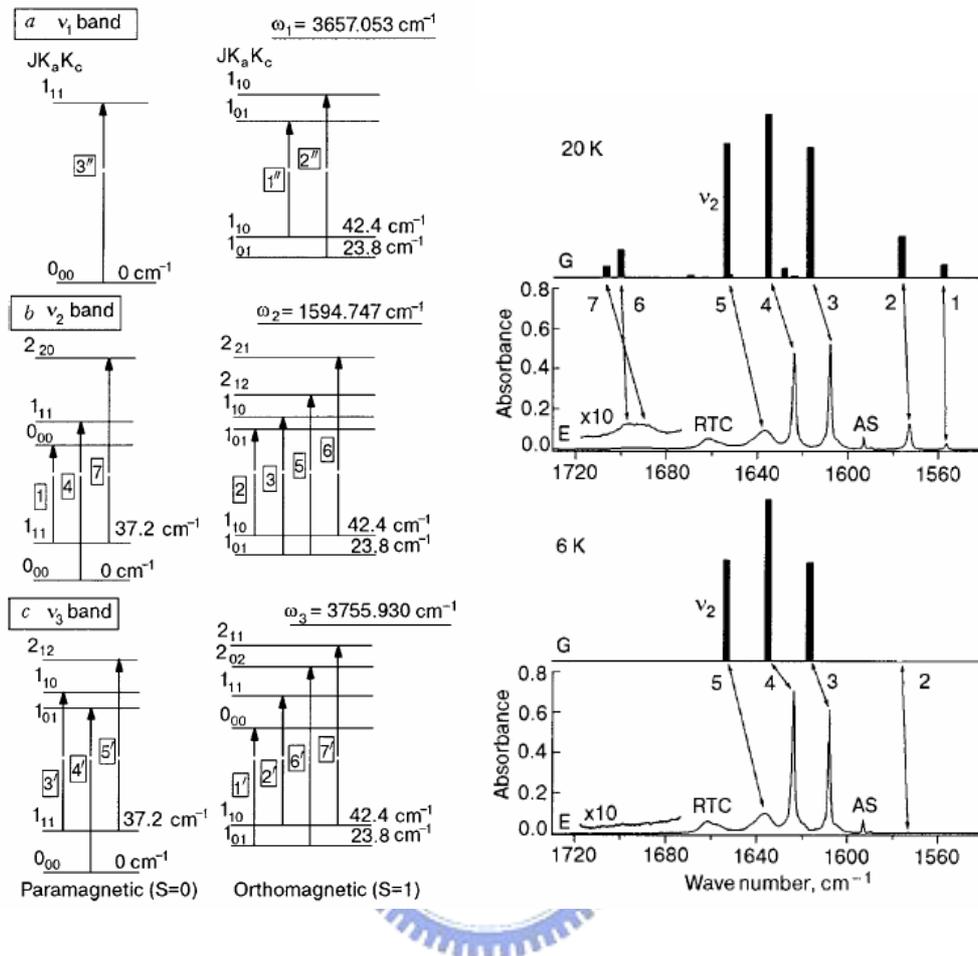


圖 4.31 左圖為 H_2O 的對稱伸張振動模 ν_1 、彎曲振動模 ν_2 和不對稱伸張振動模 ν_3 ，不同自旋多重性的振轉能階躍遷示意圖。右圖為 H_2O 的 ν_2 振動光區分別在 20 K 和 6 K Ar 間質下之紅外吸收光譜。以棒狀線條標示氣態下的吸收位置及強度，並以箭頭標示在 Ar 間質中的指派情形，其中 RTC 為轉動和移動耦合結構 (rotation-translation coupling structure) 的吸收，AS 為 H_2O 的雙體吸收。摘自文獻 13。

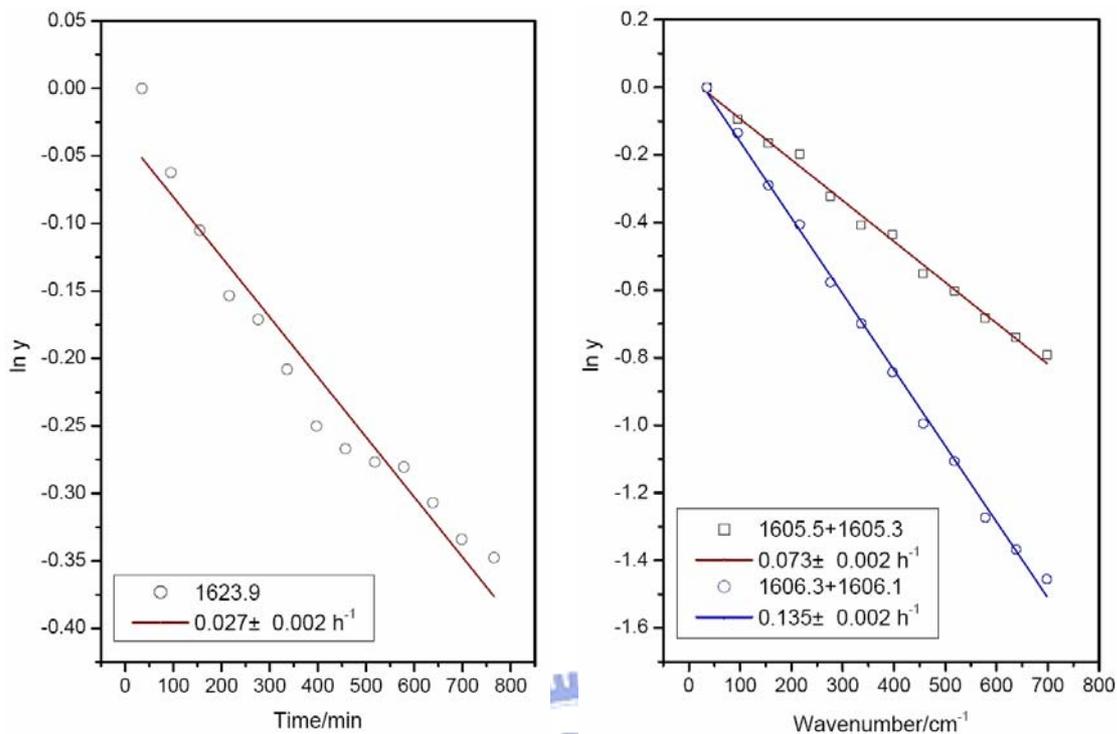


圖 4.32 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 在 3.2 K Ar 間質中 $^{\text{P}}\text{Q}(1,1)$ 和 $^{\text{P}}\text{P}(1,1)$ 譜線隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於方框中。左圖為與 H_2O 重疊之 $^{\text{P}}\text{Q}(1,1)$ 的 1623.9 cm^{-1} 譜線之吸收面積隨時間的變化圖，右圖分別為 $^{\text{P}}\text{P}(1,1)$ 的兩組譜線： 1605.5 和 1605.3 cm^{-1} 、 1606.3 和 1606.1 cm^{-1} 之吸收面積隨時間的變化圖。

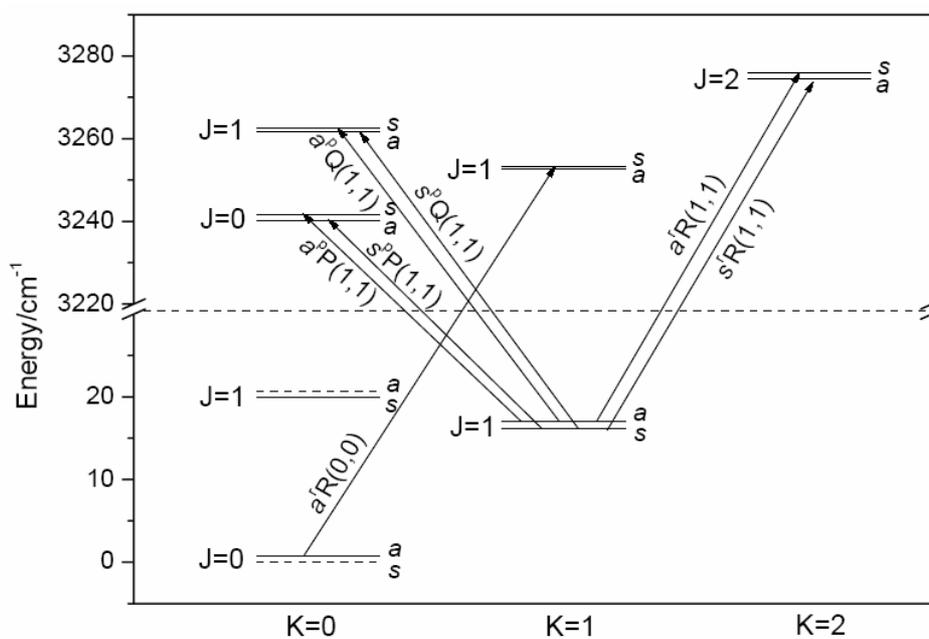
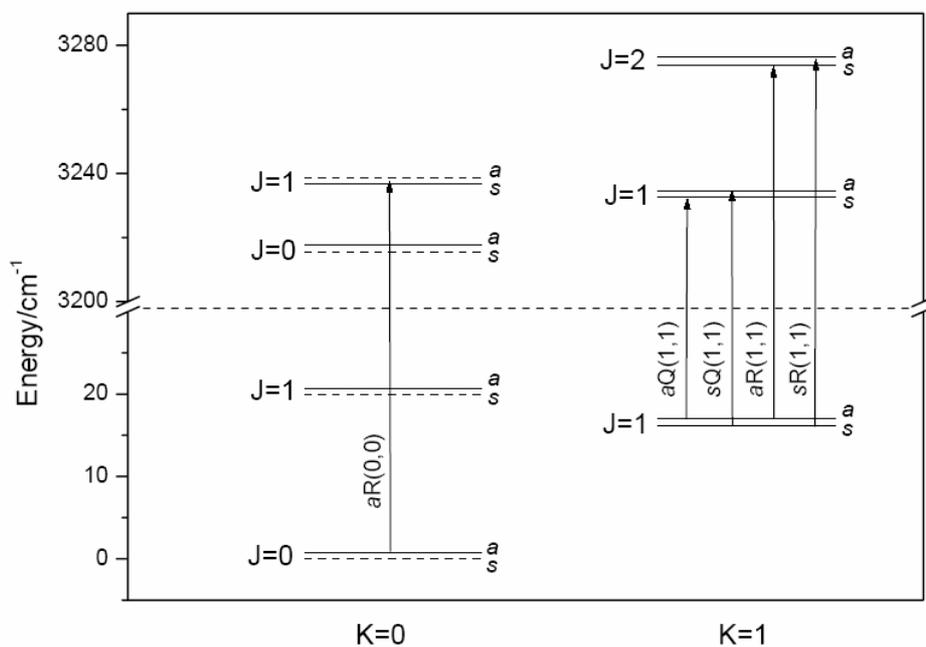


圖 4.33 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 的 $\nu=2 \leftarrow 0$ 之振轉能階及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 下的可能躍遷，其躍遷選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J=0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K=0$ (上圖，代表平行躍遷) 或 ± 1 (下圖，代表垂直躍遷)。

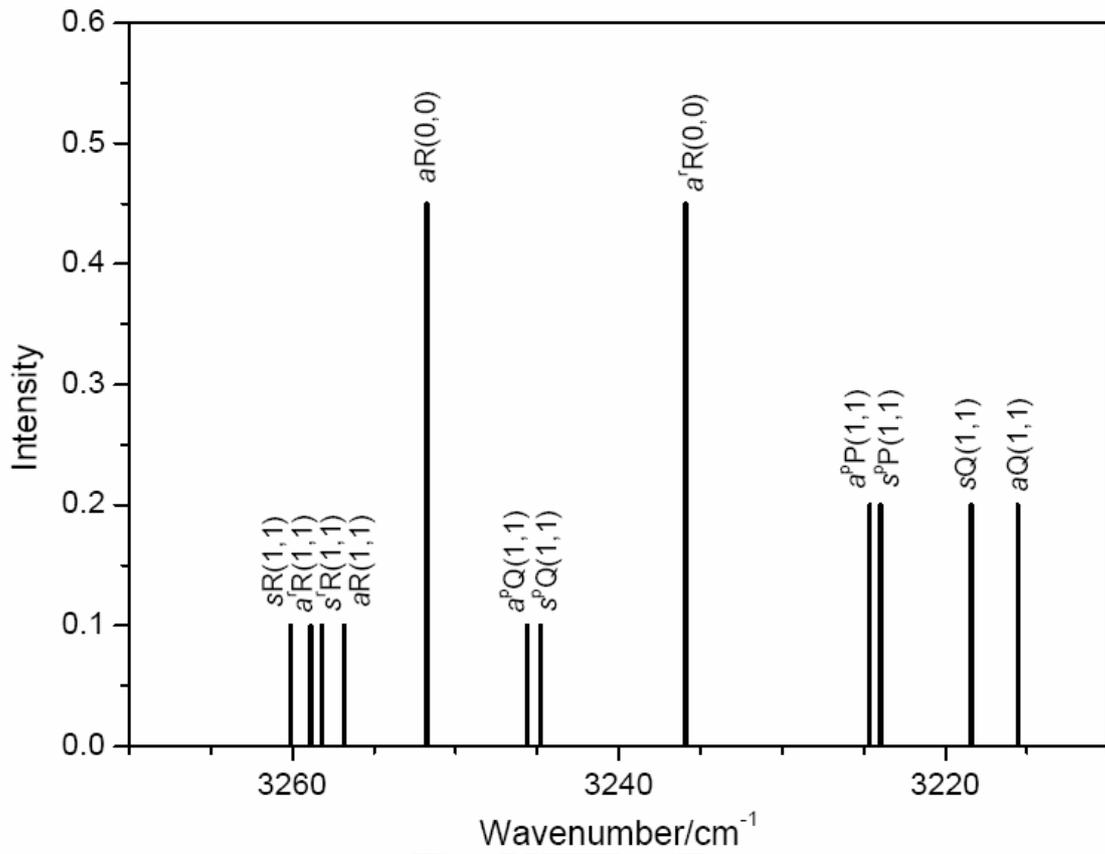


圖 4.34 NH₃ 不對稱彎曲振動模 ν_4 的 $v=2 \leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線

位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

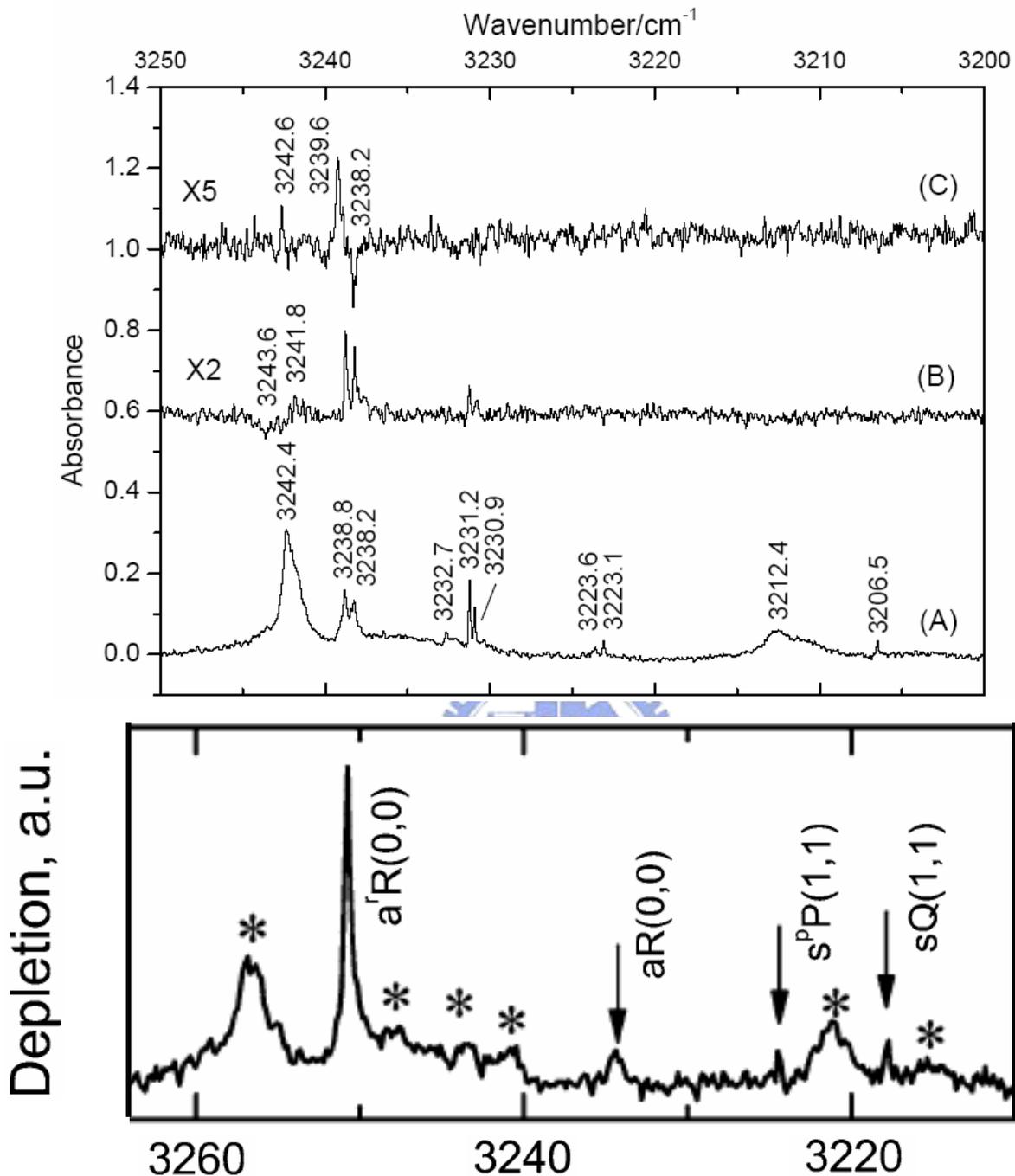


圖 4.35 上圖為 NH_3 泛頻 $2\nu_4$ 濃度為 200 ppm 在 3.2 K Ar 間質的紅外吸收光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} 。(A)剛沉積完的光譜，(B)靜置 384 分鐘與圖(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氬液滴技術在此光區得到之光譜圖，星狀符號為多體之吸收譜線。將此兩圖的 $a^1R(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。

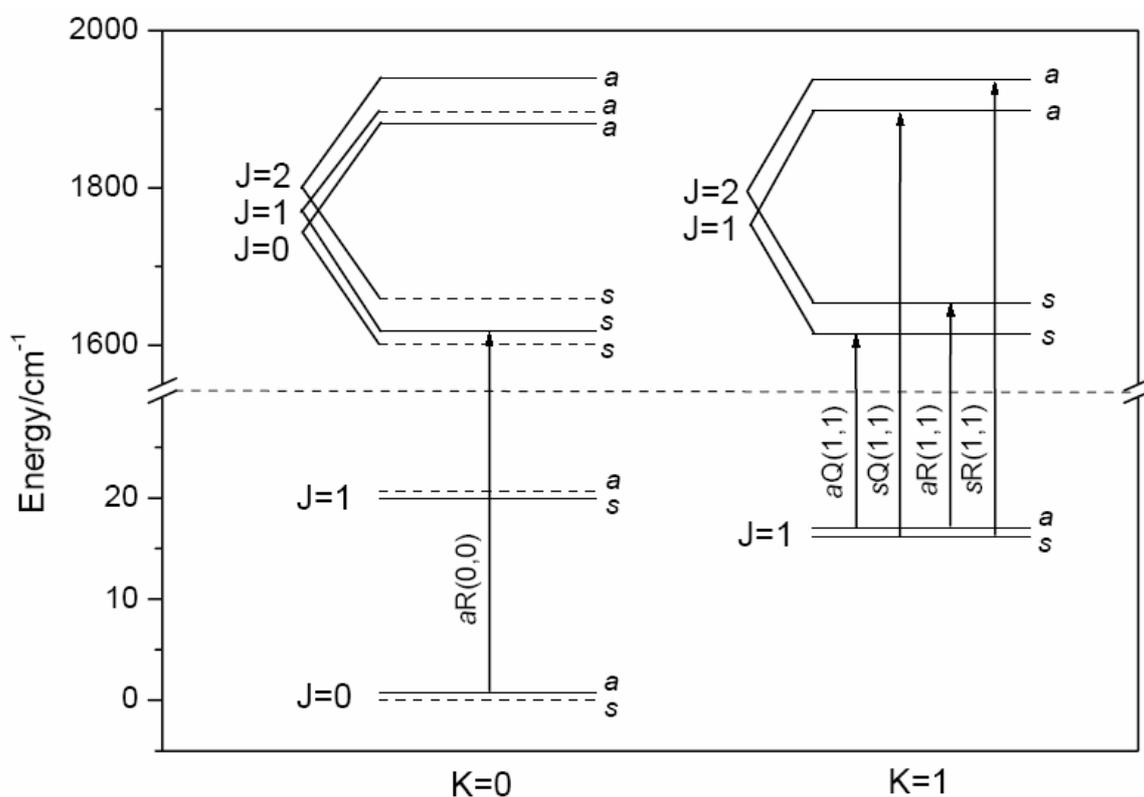


圖 4.36 NH_3 傘狀彎曲振動模 ν_2 的 $\nu=2 \leftarrow 0$ 振轉能態及躍遷示意圖。僅標示在 4.5 K 以下的可能躍遷，其選擇律為 $a \leftrightarrow s$ ， $\Delta J = 0$ ($J'' \neq 0$) 和 ± 1 ， $\Delta K = 0$ 。

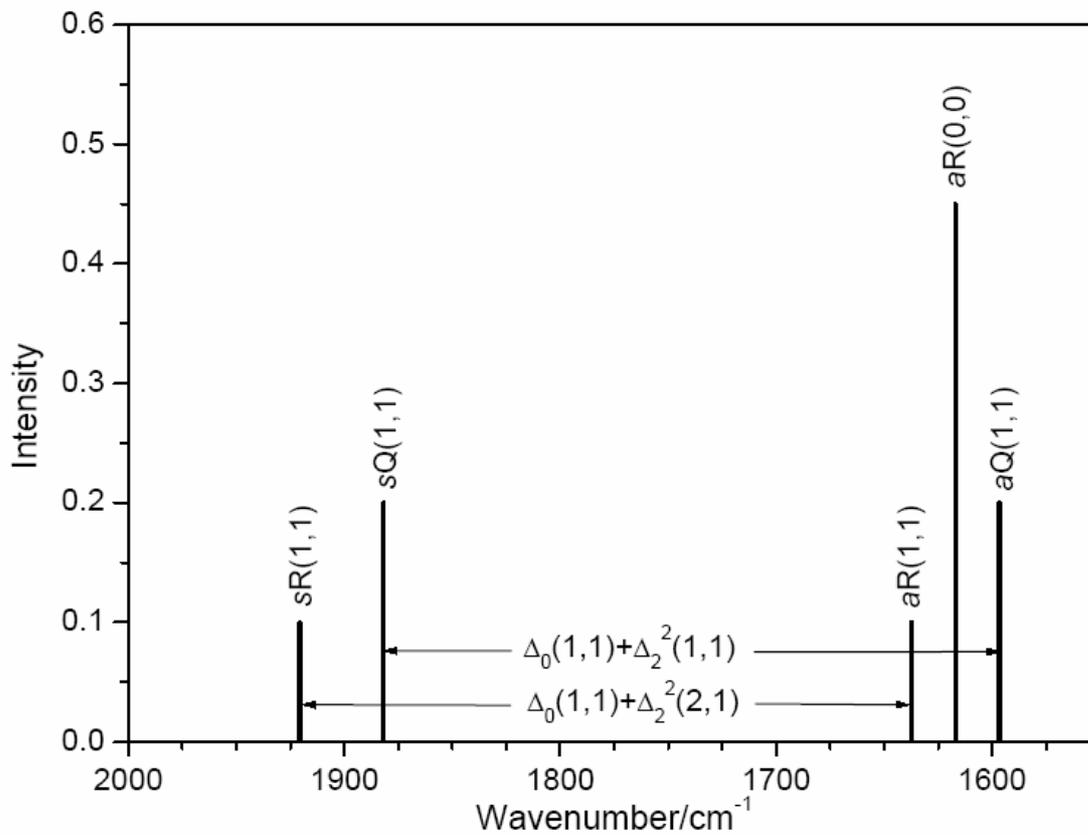


圖 4.37 NH₃ 傘狀彎曲振動模 ν_2 的 $\nu=2\leftarrow 0$ 在 4.5 K 下可能躍遷的譜線位置示意圖。譜線吸收強度未依實際比例顯示。

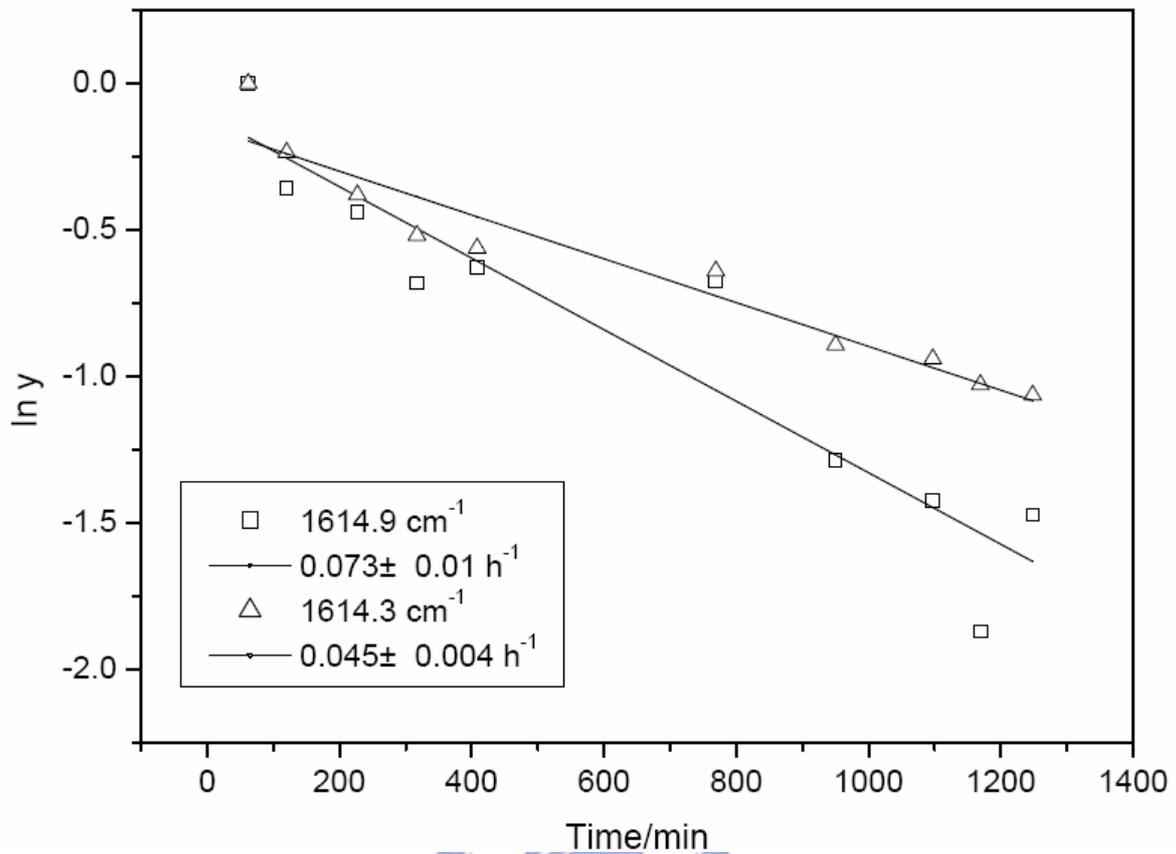


圖 4.38 NH_3 不對稱彎曲振動模 $2\nu_2$ 光區在 3.2 K Ar 間質中 1614.9 和 1614.3 cm^{-1} 譜線吸收面積對時間的變化。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於圖中。得到 $aQ(1,1)$ 的 1614.9 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.073 h^{-1} ，1614.3 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 0.045 h^{-1} 。

表 4.1 NH₃ 在 Ar 間質中譜線之衰減速率。其中 ΔM 代表磁量子數的躍遷選擇律。

Transition	Wavenumber / cm ⁻¹	ΔM	Decay rate / 100*h ⁻¹
Q(1,1)	3329.8/3327.7/3326.6		7.5±1
<i>a</i> Q(1,1)	954.4	0	10.8±0.4
	955.6	±1	8.9±0.2/1.6±0.7
	957.0	0	11.9±0.3
<i>s</i> Q(1,1)	977.8	0	11.7±0.5
	979.2	±1	9.3±0.4/3.7±0.8
	980.4	0	11.7±0.4
<i>a</i> R(1,1)	993.2		10.1±0.2
<i>s</i> R(1,1)	1012.4		10.2±0.2
?	971.4		19.0±2/2.1±0.2
^r Q(1,1)	3436.8		2.5±0.5
^p Q(1,1)	1623.9	0	2.1±0.2
^p P(1,1)	1606.3/1606.1	0	13.5±0.2
^p P(1,1)	1605.5/1605.3	±1	7.3±0.2

表 4.2 NH₃ 的 NH 不對稱伸張振動模 ν_1 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。其中 ΔM 代表磁量子數的躍遷選擇律，I 和 II 分別代表 NH₃ 在 Ne 間質的 hcp 和 fcc 晶格之吸收譜線。

	Gas [3]	He drop. [2]	Ne [4]	Ar [5]	this work	ΔM	
$aQ(1,1)$	3335.17	3335.1			3329.6	0	
					3327.5	± 1	
$sQ(1,1)$	3336.95	3336.8			3329.6	0	
					3327.5	± 1	
$aR(0,0)$	3355.00	3353.8	3364.8	I	3345.4	3345.6	0
			3350.2	II		3344.5	± 1
$aR(1,1)$	3374.55				3361.2	0	
$sR(1,1)$	(3376.33) ^a	3374.1			3361.2	0	



^a氣態光譜中無法觀測到 $sR(1,1)$ 的譜線躍遷，以推算出的躍遷值列於括號中。

表 4.3 NH₃ 對稱傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。其中 ΔM 代表磁量子數的躍遷選擇律，I 和 II 分別代表 NH₃ 在 Ne 間質的 hcp 和 fcc 晶格之吸收譜線。

	Gas [1]	He drop.[2]	Ne [4]		Ar [8]	this work	ΔM
<i>a</i> Q(1,1)	931.63		949.6	I	954.6	954.4	0
			942.4	II	955.7	955.6	± 1
					957.1	957.0	0
<i>s</i> P(1,0)	948.23		956.8	I	961.4	961.4	0
<i>a</i> R(0,0)	951.78	954.5	966.2	I	974.4	974.8	0
			968.2	I		973.5	± 1
			961.0	II			
<i>s</i> Q(1,1)	968.00	970.6	968.9	I	978.4	977.8	0
			964.2	II	979.4	979.2	± 1
					980.8	980.4	0
<i>a</i> R(1,1)	971.88		976.7	II	993.0	993.2	0
<i>s</i> R(1,1)	1007.54	1009.5			1012.2	1012.4	0

表 4.4 NH₃ 的 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。其中 ΔM 代表磁量子數的躍遷選擇律，I 和 II 分別代表 NH₃ 在 Ne 間質的 hcp 和 fcc 晶格之吸收譜線。

	Gas [3]	He drop. [2]	Ne [4]	Ar [5]	this work	ΔM
$a^pP(1,1)$	3427.02				3420.8	0
					3419.5	± 1
$s^pP(1,1)$	3427.46	3427.5			3420.8	0
					3419.5	± 1
$a^pQ(1,1)$	3446.55				3435.4	0
					3433.3	± 1
$s^pQ(1,1)$	3446.98	3445.9			3435.4	0
					3433.3	± 1
$a^fR(0,0)$	3458.61	3457.3	3455.9	I	3446.1	0
			3453.0	II		
$a^fR(1,1)$	3470.32		3466.2		3455.1	0
$s^fR(1,1)$	3470.74	3468.8			3455.1	0



表 4.5 NH₃ 不對稱彎曲振動模 ν_4 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。其中 ΔM 代表磁量子數的躍遷選擇律，I 和 II 分別代表 NH₃ 在 Ne 間質的 hcp 和 fcc 晶格之吸收譜線。

	Gas [12]	Ne [4]		Ar [8]	this work	ΔM
$s^pP(1,1)$	1610.09	1600.5	I	1605.3	1606.3/1606.1	0
		1610.6	II	1606.3	1605.1/1604.8	± 1
$a^pP(1,1)$	1610.36			1605.3	1606.3/1606.1	0
				1606.3	1605.1/1604.8	± 1
$s^pQ(1,1)$	1630.44	1624.8	II	1623.5	1623.9	0
		1625.8	II		1625.0	± 1
$a^pQ(1,1)$	1630.88			1623.5	1623.9	0
					1625.0	± 1
$a^rR(0,0)$	1646.49	1635.5	I	1636.9	1636.9	0
		1636.6	I	1638.4	1638.4	± 1
		1642.3	II		1638.8	± 1
		1643.2	II			
		1644.8	II			
$s^rR(1,1)$	1661.14			1645.4	1645.0	0
$a^rR(1,1)$	1661.69			1645.4	1645.0	0

参考文献

- ¹ Š. Urban, R. D’Cunha, and K. Narahari, *Can. J. Phys.* **62**, 1775 (1984).
- ² M. N. Slipchenko and A. F. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 176 (2005).
- ³ G. Guelachvili, A. H. Abdullah, and N. Tu, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 345 (1989).
- ⁴ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.* **228**, 414 (2004).
- ⁵ S. Süzer and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **87**, 5131 (1987).
- ⁶ S. Höjer, H. Ahlberg, and A. Rosén, *Appl. Phys. B* **52**, 200 (1991).
- ⁷ M. Behrens, U. Buck, and R. Frochtenicht, *J. Chem. Phys.* **109**, 5914 (1998).
- ⁸ B. Gauthier-Roy and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **98**, 6835 (1993).
- ⁹ P. Boissel, B. Gauthier-Roy, and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **98**, 6835 (1993).
- ¹⁰ C. Girardet and A. Lafhlifi, *J. Chem. Phys.* **83**, 5506 (1985).
- ¹¹ S. Höjer, H. Ahlberg, and A. Rosén, *Appl. Phys. B* **52**, 200 (1991).
- ¹² Š. Urban, V. Špirko, and D. Papoušek, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 455 (1980).
- ¹³ X. Michaut, A. M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin, *Low Temp. Phys.* **29**, 852 (2003).



第五章 NH₃ 在 *p*-H₂ 間質中的紅外吸收光譜

5.1 NH₃ 在 *p*-H₂ 間質中的紅外吸收光譜

NH₃ 在 *p*-H₂ 間質中的紅外吸收光譜，如同其在 Ar 間質的光譜，在 3 μm 光區的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 ，NH 不對稱伸張振動模 ν_3 和泛頻 $2\nu_4$ 吸收強度遠小於在 10 μm 光區的傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 和在 6 μm 光區的不對稱彎曲振動模 ν_4 的吸收強度。故吾人研究振動模 ν_1 ， ν_3 和 $2\nu_4$ 的紅外吸收光譜時，NH₃ 的沉積量為研究振動模 ν_2 和 ν_4 時的四倍。

前人研究 NH₃ 在氣態、氬液滴及各間質中的文獻，提供振動基態及 $\nu=1$ 振動態振轉能階相對位置及詳細的轉動參數資訊，詳如第四章所述。表 5.2 至表 5.5 依序為振動模 ν_1 至 ν_4 在氣態、各間質及氬液滴中吸收躍遷的比較表。其中包含 Fajardo 研究組[1]利用快速沉積法觀測 NH₃ 在 2.4 K *p*-H₂ 間質中振動模 ν_1 及 ν_2 光區的躍遷吸收，由實驗觀測值計算得到此兩振動模的轉動參數，將其所得結果與吾人實驗做比較。以下就 NH₃ 的四個振動模在 *p*-H₂ 間質中的吸收譜線作詳細的討論與指派。

5.1.1 NH 對稱伸張振動模 ν_1

圖 5.1 為 NH₃ 在 3.2 K *p*-H₂ 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.15cm^{-1} ，沉積時間為 203 分鐘。其沉積方式如第二章 2.4.4 節所述，NH₃ 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/8 圈之處。圖(A)為剛沉積結束的

紅外吸收光譜，位於 3364.4、3345.1、3328.9、3328.3 和 3315.1 cm^{-1} 有吸收。圖(B)為靜置 1697 分鐘後與圖(A)之差異光譜。指派未發生強度變化的 3315.1 cm^{-1} 為多體吸收。吸收強度隨時間增加的譜線位於 3345.1 cm^{-1} ，半高寬約為 2.3 cm^{-1} ，根據第三章圖 3.4 $\nu_1=1\leftarrow 0$ 的振轉能態及躍遷示意圖，指派其為 $aR(0,0)$ 躍遷的吸收。強度隨時間減弱的譜線位於 3364.4、3328.9 和 3328.3 cm^{-1} ，指派 3328.9 和 3328.3 cm^{-1} 為 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 躍遷的重疊吸收，由於氣態中兩譜線吸收位置僅相差 1.78 cm^{-1} ，故預期將觀測到（兩個）三重峰的重疊吸收，但因譜線吸收位置接近而無法解析，適解後可得其半高寬各為 0.4 和 0.5 cm^{-1} 。指派位於 3364.4 cm^{-1} 的吸收為 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 躍遷的吸收，半高寬約為 3.5 cm^{-1} ，氣態中預期兩譜線的吸收位置相差為 1.78 cm^{-1} ，在間質中因譜線寬度較寬且吸收強度較弱，僅能觀測到其重疊吸收。 $R(1,1)$ 譜線的半高寬較 $Q(1,1)$ 譜線的寬，顯示 $\nu=1$ 振動態中 $K=1, J=2$ 能階之生命期較 $K=J=1$ 能階短，較快弛緩至能量較低的能階。

圖 5.1(C)為極化差異光譜。其為偏光濾鏡刻度為 0 度和 90 度（分別為水平和垂直極化光）時沉積結束後先回火至 4.8 K 再降回 3.2 K 所取得之紅外吸收光譜，相減後即得到極化差異光譜，其解析度為 0.46 cm^{-1} ，沉積時間為兩小時。其中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 的 3346.1 和 $Q(1,1)$ 的 3329.3 cm^{-1} 。而向上的譜線為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $aR(0,0)$ 的 3344.3 和 $Q(1,1)$ 的 3328.1 cm^{-1} 。相較於 NH_3

在 Ar 間質中 ν_1 的 $aR(0,0)$ 譜線中躍遷選擇律 $\Delta M = \pm 1$ 和 0 之譜線位置相差 1.1 cm^{-1} ，其在 $p\text{-H}_2$ 間質中最高峰與最低峰的差距僅 0.2 cm^{-1} ，但實際上兩譜線的差距應該更小，須對兩譜線適解後才能得知其確切的吸收位置。而 $aQ(1,1)$ 和 $sQ(1,1)$ 譜線受間質造成的電場影響應分別分裂成三重峰，實驗中僅觀測到 $\Delta M = 0$ 的 3328.9 cm^{-1} 和 $\Delta M = \pm 1$ 的 3328.3 cm^{-1} 譜線，參照 Ar 間質中 $Q(1,1)$ 譜線因被禁制譜線遮蔽而無法解析，在 $p\text{-H}_2$ 間質中另一波數較小的 $\Delta M = 0$ 躍遷譜線亦有可能被遮蔽而無法觀測。此外，位於 3329.3 cm^{-1} 之譜線因與 3328.9 cm^{-1} 重合且同為躍遷選擇律 $\Delta M = 0$ 之譜線，故推論 3329.3 cm^{-1} 為 $sQ(1,1)$ 的 $M = 1 \leftarrow -1$ 躍遷， 3328.9 cm^{-1} 為 $aQ(1,1)$ 的 $M = 0 \leftarrow 0$ 躍遷。 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線預期應各分裂成四重峰，但其吸收強度較弱而無法解析。

將 NH_3 氣體管路之針閥調整至打開 $1/4$ 圈處，其與 $p\text{-H}_2$ 共同沉積 90 分鐘後先回火至 4.8 K 再降回 3.2 K ，得到之紅外吸收光譜即為圖 5.2(B)，解析度為 0.15 cm^{-1} 。而圖(A)與圖 5.1(A)同，(C)為間質(B)靜置兩小時半後之差異光譜。指派吸收強度未隨時間變化的 3326.8 ， 3315.1 和 3310.1 cm^{-1} 為多體吸收。位於 3329.3 、 3328.9 和 3328.3 cm^{-1} 的三重峰為 $Q(1,1)$ 吸收譜線，位於 3326.8 cm^{-1} 的多體吸收與 $Q(1,1)$ 譜線部分重疊而造成圖(C)中位於 3328.3 cm^{-1} 的譜線強度隨時間略為增加。圖 5.2(C)靜置差異光譜雖與圖 5.1(C)極化差異光譜中的譜線形狀相似，但其吸收位置不同，顯示 $p\text{-H}_2$ 間質在 3.2 K 靜置一段時間可能發生自我

回火，使 fcc 晶格轉變成能量較低的 hcp 晶格，此兩種晶格堆積造成不同的吸收譜線，如同 NH₃ 在 Ne 間質中 fcc 和 hcp 晶格亦造成不同的吸收譜線，但在 *p*-H₂ 間質中兩種譜線的差距較 Ne 間質中要小。

根據第三章中的計算，在 4.5 K 和 3.2 K 僅能觀測到起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能階之譜線躍遷，圖 5.3 為在 *p*-H₂ 間質中剛沉積、回火至 4.8 K 和降回 3.2 K 的紅外吸收光譜，解析度為 0.15 cm⁻¹，沉積時間為 994 分鐘，顯示譜線位置並無改變，表示 hcp 與 fcc 晶格的吸收譜線位置近似。

在衰減速率的計算中，位於 3364.4 cm⁻¹ 的譜線強度較弱而無法準確量測其面積，而圖 5.1(A) 中的 3328.3 和 3328.9 cm⁻¹ 為重疊譜線，僅能量測其總和吸收面積。以剛沉積結束後的譜線吸收面積為歸一係數，取 ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 *k*，如圖 5.4 所示，兩譜線之衰減速率為 0.056±0.001 h⁻¹。由於兩譜線重疊而相互干擾，無法利用衰減速率作進一步探討。譜線之衰減速率整理於表 5.1。

圖 5.5 為 Fajardo 研究組觀測 NH₃ 濃度為 88 ppm 在 *p*-H₂ 間質中的紅外吸收光譜，(A) 為沉積時所擷取的光譜，觀測到位於 3328.6、3329.7、3348.2、3365.6 和 3366.9 cm⁻¹ 有吸收譜線，(B) 為剛沉積結束的光譜，位於 3329.7 cm⁻¹ 之譜線快速消失，作者考慮基態 $K=J=1$ 中能量較高的 *a* 能階在沉積結束後會快速弛緩至能量較低的 *s* 能階，將

其指派 $aQ(1,1)$ 之吸收。(C) 為靜置一段時間的光譜。根據靜置後的消長情形分別指派 3328.6 、 3348.2 、 3365.6 和 3366.9 cm^{-1} 為 $sQ(1,1)$ 、 $aR(0,0)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 之吸收。但吾人認為根據第三章所述， $aQ(1,1)$ 應略小於 $sQ(1,1)$ 之躍遷值，此為 Fajardo 研究組之指派較不合理處。而圖 5.6(A) 為吾人實驗中正在沉積之光譜，解析度為 0.15 cm^{-1} ，(B) 為沉積結束後先回火至 4.8 K 再降回 3.2 K 後與(A)間質之差異光譜。差異光譜中向上譜線視為沉積結束後立刻消失之譜線，即 3329.3 、 3328.9 和 3326.6 cm^{-1} ，位於 3326.6 cm^{-1} 之譜線為多體吸收譜線，吾人亦觀測到在沉積結束後位於 3329.3 和 3328.9 cm^{-1} 之快速消失譜線，推論為沉積過程中晶格位置變動造成吸收改變。

依實驗觀測到的譜線躍遷可計算 v_1 振動模 $v=1$ 的轉動參數。由 $R(1,1)$ 的 3364.4 cm^{-1} 與 $Q(1,1)$ 的 3328.3 cm^{-1} 譜線差值得轉動常數 $4B'$ 約為 36.1 cm^{-1} ，是氣態的 92%。由 $Q(1,1)$ 譜線分裂成躍遷選擇律 $\Delta M = \pm 1$ 的 3328.3 cm^{-1} 和 $\Delta M = 0$ 的 3328.9 cm^{-1} ，若 3328.3 cm^{-1} 為 $sQ(1,1)$ 的 $\Delta M = \pm 1$ 躍遷，且振動基態和激發態的 $K=J=1$ 能階受 $p\text{-H}_2$ 間質影響之分裂大小相同時，其約為 0.6 cm^{-1} 。而 Fajardo 研究組由 $sR(1,1)$ 的 3366.9 cm^{-1} 和 $sQ(1,1)$ 的 3328.6 cm^{-1} 之差值得到 $4B'$ 為 38.3 cm^{-1} ，是氣態的 94%； $aR(1,1)$ 的 3365.6 cm^{-1} 與 $aQ(1,1)$ 的 3329.7 cm^{-1} 之差值得到 $4B'$ 為 35.9 cm^{-1} ，是氣態的 91%。由 $sR(1,1)$ 的 3366.9 cm^{-1} 和 $aR(1,1)$ 的 3365.6 cm^{-1} 之差值得 $\Delta_0(1,1) + \Delta_1(1,1)$ 為 1.3 cm^{-1} 。此研究組得到之轉

動常數雖與吾人之實驗值相近，但對 Q(1,1) 譜線的指派不同，且在吾人實驗中無法解析 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 R(1,1)、 $aR(0,0)$ 和 Q(1,1) 之吸收譜線，以及位於 3326.8、3315.1 和 3310.1 cm^{-1} 的多體譜線。由觀測到的譜線導出轉動常數 B' 縮減為氣態的 92%。此外，觀測到 Q(1,1) 譜線受 $p\text{-H}_2$ 間質造成譜線分裂成三重峰，推論振動基態和激發態 $K=J=1$ 能階分裂大小約為 0.6 cm^{-1} 。 $aR(0,0)$ 譜線之最高峰與最低峰的差距僅 0.2 cm^{-1} ，須對兩譜線適解後才能得知其確切的吸收位置。而 R(1,1) 譜線因吸收強度較弱而無法解析。

5.1.2 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2

圖 5.7 NH_3 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} ，沉積時間為 35 分鐘。其沉積方式如第二章 2.4.4 節所述， NH_3 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/8 圈之處。(A) 為沉積結束後先回火至 4.5 K 再降回 3.2 K 的紅外吸收光譜，位於 987.2、976.9、968.1、965.9、965.4、962.4 和 961.2 cm^{-1} 有吸收。(B) 為靜置兩小時後與圖(A) 之差異光譜。隨時間強度增強的譜線位於 968.1 cm^{-1} ，指派為 $aR(0,0)$ 。隨強度減弱的譜線位於 987.2、976.9、965.9、965.4、962.4 和 961.2 cm^{-1} ，位於 987.2 和 976.9 cm^{-1} 之半高寬分別為 1.3 和 0.9 cm^{-1} ，其餘譜線的半高寬皆為 0.3 cm^{-1} 。

圖 5.7(C) 為沉積結束後先回火至 4.5 K 再降回 3.2 K 所得到的極化

差異光譜，其解析度為 0.1 cm^{-1} ，沉積時間為 80 分鐘。其中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即圖中的 987.2 、 976.9 和 961.1 cm^{-1} 。而向上的譜線為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即位 968.1 、 967.1 、 965.9 、 963.0 和 961.3 cm^{-1} 的譜線。除了圖(A)中位於 961.2 cm^{-1} 之譜線在極化差異光譜中分裂為 961.3 和 961.1 cm^{-1} 以外，其餘譜線皆未觀測到分裂情形。

藉由濃度較高的實驗可以觀測到強度較弱的吸收，將沉積時間增加至 203 分鐘，得到之紅外吸收光譜即為圖 5.8 (B)，解析度為 0.1 cm^{-1} 。而圖(A)與圖 5.7 (A)同，(C)為間質(B)靜置 1697 分鐘之差異光譜。圖(B)中新增位於 949.4 cm^{-1} 之譜線，其吸收強度隨沉積時間增加而增強，但沉積結束後即快速減弱，推論為孤立未受間質影響的 NH_3 譜線，因結束沉積後即與 H_2 形成共聚物或與 NH_3 形成多體，造成此譜線在沉積結束後強度快速減弱。此外，圖(C)顯示位於 968.1 cm^{-1} 之 $aR(0,0)$ 譜線強度隨時間增加，而位於 987.2 、 976.9 、 965.9 、 965.4 、 962.4 、 961.2 和 949.4 cm^{-1} 之譜線強度均隨時間減弱。若指派 987.2 和 976.9 cm^{-1} 之譜線分別為 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ ，由其差距推算出 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(2,1)$ 僅 10.3 cm^{-1} ，是氣態的 28%。與吾人所認知在 $p\text{-H}_2$ 間質中應得到與氣態參數較接近之結果相違背。而小於 $aR(0,0)$ 吸收值的譜線，若指派吸收強度最強的 962.4 和 961.2 cm^{-1} 分別為 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線，由其差距推算出 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(1,1)$ 僅 1.2 cm^{-1} ，是氣態的 3%。需要進一步的研究才能指派此光區之譜線。

圖 5.9 為 NH_3 在不同溫度的 $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜，(A) 為在 3.2 K 剛沉積結束，(B) 為回火至 4.5 K，(C) 為降回 3.2 K 時之光譜。由於在 3.2 K 和 4.5 K 時僅能觀測到起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能階之躍遷譜線，圖中顯示不同溫度時譜線並無明顯改變，表示 hcp 與 fcc 晶格的吸收譜線位置近似，僅有位於 949.4 cm^{-1} 之譜線強度隨時間減弱。

圖 5.10 為 NH_3 與不同濃度的 $o\text{-H}_2$ 之紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} ，沉積時間為 52 分鐘， $p\text{-H}_2$ 轉換溫度為 17.0 K。以 $aR(0,0)$ 譜線的吸收面積為歸一係數，使圖(A)和(B)之 $aR(0,0)$ 譜線吸收面積相等。顯示當 $o\text{-H}_2$ 濃度較高時，位於 970.9 、 970.3 、 965.9 和 965.4 cm^{-1} 之譜線強度大幅增強，顯示其與間質中 $o\text{-H}_2$ 之濃度有關，推論其為被 $o\text{-H}_2$ 所誘發之譜線。

在衰減速率的計算中，圖 5.11 為 NH_3 在 $p\text{-H}_2$ 間質中強度較強的四根譜線之衰減速率，其中僅 976.9 cm^{-1} 譜線符合一級反應之假設 ($y = e^{-kt}$ ， k 為反應速率， t 為時間)，其衰減速率為 $0.076 \pm 0.001\text{ h}^{-1}$ 。其餘三根譜線以直線方程式對後期實驗點作適解，得到 961.2 、 962.9 和 987.2 cm^{-1} 譜線後段之衰減速率分別為 0.124 ± 0.001 、 0.071 ± 0.001 和 $0.060 \pm 0.001\text{ h}^{-1}$ 。各譜線之衰減速率整理於表 5.1。

圖 5.12 為 Fajardo 研究組[1]將 NH_3 濃度 88 ppm 沉積在 2.9 K 的 $p\text{-H}_2$ 間質中與此間質在 2.4 K 靜置 103 分鐘後之差異光譜。將吸收強度隨時間增加的 968.0 cm^{-1} 指派為 $aR(0,0)$ 譜線。而沉積結束後即消失的 949.4

cm^{-1} 指派為 $aQ(1,1)$ 譜線。吸收強度隨時間減弱的 976.9、987.0 和 1012 cm^{-1} 分別指派為 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線。由 $sR(1,1)$ 的 1012 cm^{-1} 和 $aR(1,1)$ 的 987.0 cm^{-1} 之差值及 $sQ(1,1)$ 的 976.9 cm^{-1} 和 $aQ(1,1)$ 的 949.4 cm^{-1} 之差值，得到轉動常數 $4B'$ 的平均值為 36.4 cm^{-1} ，是氣態的 91%。而由 $sR(1,1)$ 和 $aR(1,1)$ 譜線差值可得 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(2,1)$ 為 25.0 cm^{-1} ，是氣態的 70%。由 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線之差值可得 $\Delta_0(1,1)+\Delta_2(1,1)$ 為 27.5 cm^{-1} ，是氣態的 76%。但 $aQ(1,1)$ 吸收完全消失後，起始於相同能階的 $sQ(1,1)$ 、 $aR(1,1)$ 和 $sR(1,1)$ 譜線之強度雖減弱但無完全消失，是此指認工作較不合理處。此外，Fajardo 研究組推論孤立的 NH_3 吸收譜線可能被多體或 NH_3 與 $o\text{-H}_2$ 之錯合物的吸收遮蔽而無法觀測，在 960-966 cm^{-1} 觀測到的吸收譜線可能是由 NH_3 與 $o\text{-H}_2$ 錯合物造成的。

相較於吾人在 Ar 間質中可觀測到受間質影響而分裂成三重峰的 $sQ(1,1)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線，且由 $R(1,1)$ 和 $Q(1,1)$ 譜線差值得到比氣態略小 11% 的轉動參數。在 $p\text{-H}_2$ 間質中尚未能找出合理的指派。

總結來說，吾人在此光區中觀測到位於 968.1 cm^{-1} 的 $aR(0,0)$ 譜線，以及位於 987.2、976.9、965.9、965.4、962.4 和 961.2 cm^{-1} 等吸收強度隨時間減弱的譜線。已知相對於惰性間質，在 $p\text{-H}_2$ 間質中的轉動參數應與氣態參數更為接近，此光區尚無法找出合理指派符合此前提，需要進一步研究才能加以分析。

5.1.3 NH 不對稱伸張振動模 ν_3

圖 5.13 之上圖為 NH_3 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.15 cm^{-1} ，其沉積方式如第二章 2.4.4 節所述， NH_3 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/8 圈之處，沉積時間為 203 分鐘。(A) 為剛沉積完的光譜，位於 3456.1 、 3455.5 、 3449.5 、 3441.7 、 3440.6 、 3426.8 和 3406.5 cm^{-1} 有吸收譜線。(B) 為靜置 1697 分鐘後與(A)間質之差異光譜。指派未發生強度變化的 3406.5 cm^{-1} 為多體吸收。藉由濃度較高的實驗以觀測強度較弱的吸收，圖 5.14 為將 NH_3 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/4 圈之處，沉積時間為 90 分鐘所得到之紅外吸收光譜，解析度為 0.15 cm^{-1} ，(B) 為剛沉積結束後先回火至 4.8 K 再降回 3.2 K 的光譜，而圖(A)即為圖 5.13(A)，(C) 為間質(B)靜置約兩小時半的差異光譜。指派未發生強度變化的 3436.5 、 3407.3 和 3396.0 cm^{-1} 為多體吸收，與氬液滴中觀測到多體與 NH_3 譜線相對吸收位置吻合。

圖 5.13(B) 中指派吸收強度隨時間增強的 3449.5 cm^{-1} 為 $a^r\text{R}(0,0)$ 譜線。吸收強度隨時間減少的譜線位於 3456.1 、 3455.5 、 3441.7 、 3440.6 和 3426.8 cm^{-1} ，根據第三章圖 3.12 的能階圖，且已知氣態中 $a^p\text{P}(1,1)$ 和 $s^p\text{P}(1,1)$ 譜線的躍遷差距僅為 0.43 cm^{-1} ，故指派 3426.8 cm^{-1} 為 $a^p\text{P}(1,1)$ 和 $s^p\text{P}(1,1)$ 的重疊吸收。氣態中 $a^p\text{Q}(1,1)$ 和 $s^p\text{Q}(1,1)$ 兩譜線的躍遷差距僅為 0.44 cm^{-1} ，指派位於 3440.6 和 3441.7 cm^{-1} 為 $a^p\text{Q}(1,1)$ 和 $s^p\text{Q}(1,1)$ 的重疊吸收。氣態中 $s^r\text{R}(1,1)$ 之躍遷值較 $a^r\text{R}(1,1)$ 高 0.42 cm^{-1} ，故指派 3456.1 和 3455.5 cm^{-1} 分別為 $s^r\text{R}(1,1)$ 和 $a^r\text{R}(1,1)$ 譜線。

圖 5.17(C) 為沉積結束後先回火至 4.8 K 再降回 3.2 K 後所取得之極化差異光譜，解析度為 0.46 cm^{-1} ，沉積時間為兩小時。其中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $a^{\text{r}}\text{R}(0,0)$ 的 3449.6 、 $^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 的 3441.9 和 3440.8 ，以及 $^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 的 3427.1 cm^{-1} 。而向上的譜線為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $a^{\text{r}}\text{R}(0,0)$ 的 3449.3 、 $^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 的 3441.5 ，以及 $^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 的 3425.9 cm^{-1} 。相較於 NH_3 在 Ar 間質中 ν_3 的 $a^{\text{r}}\text{R}(0,0)$ 譜線中躍遷選擇律 $\Delta M=\pm 1$ 和 0 之譜線位置相差 1.1 cm^{-1} ，其在 $p\text{-H}_2$ 間質中最高峰與最低峰的差距僅 0.3 cm^{-1} ，但實際上兩譜線的差距應該更小，須對兩譜線適解後才能得知其確切的吸收位置。而 $^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 譜線受間質造成的電場影響預期應分裂成三重峰，其中間譜線為 $\Delta M=0$ 而兩旁側鋒為 $\Delta M=\pm 1$ ，實驗中的確觀測到 $\Delta M=0$ 的 3441.9 和 3440.8 cm^{-1} 譜線，以及 $\Delta M=\pm 1$ 的 3441.5 cm^{-1} 譜線，根據氣態中 $s^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 之躍遷值略大於 $a^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ ，故指派 3441.9 和 3440.8 cm^{-1} 分別為 $s^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 和 $a^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 的 $\Delta M=0$ 譜線。而 3441.5 cm^{-1} 為 $s^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 和 $a^{\text{p}}\text{Q}(1,1)$ 譜線的 $\Delta M=\pm 1$ 之重疊譜線。此外， $^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 譜線預期會分裂成二重峰， $a^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 分裂成躍遷值較大的 $\Delta M=0$ 和較小的 $\Delta M=\pm 1$ ，而 $s^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 分裂成躍遷值較大的 $\Delta M=\pm 1$ 和較小的 $\Delta M=0$ 。實驗中觀測到 $\Delta M=0$ 的 3427.1 和 $\Delta M=\pm 1$ 的 3425.9 cm^{-1} ，其為 $a^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 與 $s^{\text{p}}\text{P}(1,1)$ 之重疊譜線所致，就目前的光譜無法將其解析。 $a^{\text{r}}\text{R}(1,1)$ 和 $s^{\text{r}}\text{R}(1,1)$ 譜線預期應各分裂成三重峰，但其吸收強度較弱而無法解析。

根據第三章中的計算，在 4.5 K 和 3.2 K 僅能觀測到起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能階之譜線躍遷，圖 5.15 為在 $p\text{-H}_2$ 間質中剛沉積、回火至 4.8 K 和降回 3.2 K 的紅外吸收光譜，解析度為 0.15 cm^{-1} ，沉積時間為 994 分鐘，顯示譜線位置並無改變，表示 hcp 與 fcc 晶格的吸收譜線位置近似。

依實驗觀測到的譜線可計算 ν_3 振動模 $\nu=1$ 的轉動參數。由位於 $s^pQ(1,1)$ 的 3441.9 cm^{-1} 和 $^pP(1,1)$ 的 3427.1 cm^{-1} 之差值可知轉動常數 $2B'$ 為 14.8 cm^{-1} ，是氣態常數的 76%。由 $s^rR(1,1)$ 的 3456.1 cm^{-1} 的和 $s^pQ(1,1)$ 的 3441.9 cm^{-1} 譜線之差值可知轉動常數 $4C'$ 為 14.2 cm^{-1} ，是氣態常數的 57%。由 $s^pQ(1,1)$ 的 3441.9 cm^{-1} 和 $a^pQ(1,1)$ 的 3440.8 cm^{-1} 之差值可知 $\Delta_0(1,1)+\Delta_3(1,0)$ 為 1.1 cm^{-1} 。

在衰減速率的計算方面，因位於 3440.6 和 3441.7 cm^{-1} 譜線部份重疊，量測其共同衰減速率為 $0.035\pm 0.002\text{ h}^{-1}$ ，如圖 5.16 之左圖所示。其右圖為分別量測 $^rR(1,1)$ 的重疊譜線 3455.5 和 3456.1 、 $^pQ(1,1)$ 的 3441.7 和 3440.6 ，以及 $^pP(1,1)$ 的 3426.8 cm^{-1} ，可得其衰減速率分別為 0.088 ± 0.017 、 0.052 ± 0.002 、 0.040 ± 0.002 和 $0.098\pm 0.003\text{ h}^{-1}$ 。顯示吾人所指派的 $^rR(1,1)$ 與 $^pP(1,1)$ 譜線之衰減速率較為相近，而 $^pQ(1,1)$ 譜線之衰減速率明顯較慢。此振動光區各譜線之衰減速率整理於表 5.1。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 $s^rR(1,1)$ 、 $a^rR(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 、 $s^pQ(1,1)$ 、 $a^pQ(1,1)$ 和 $^pP(1,1)$ 的吸收譜線，以及位於 3426.8 、 3407.1 和

3310.1 cm^{-1} 之多體譜線。由觀測到的譜線導出轉動常數 B' 和 C' 分別縮減為氣態的 76% 和 57%。此外， ${}^p\text{Q}(1,1)$ 譜線受 $p\text{-H}_2$ 間質造成譜線分裂成三重峰，但僅觀測到其 $\Delta M=0$ 和重疊之 $\Delta M=\pm 1$ 之譜線。 ${}^a\text{r}(0,0)$ 譜線之最高峰與最低峰的差距僅 0.3 cm^{-1} ，須對兩譜線適解後才能得知其確切的吸收位置。而 ${}^t\text{r}(1,1)$ 譜線因吸收強度較弱而無法解析出其分裂峰。

5.1.4 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4

圖 5.17 為 NH_3 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} ，沉積時間為 35 分鐘，其沉積方式如第二章 2.4.4 節所述， NH_3 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/8 圈之處。(A) 為沉積結束後先回火至 4.5 K 再降回 3.2 K 的紅外吸收光譜，位於 1641.8 、 1641.2 、 1634.4 、 1631.5 、 1616.1 和 1615.9 cm^{-1} 有吸收。根據文獻指派 1631.5 cm^{-1} 為 H_2O 的單體吸收[2]。(B) 為靜置 1697 分鐘後與 (A) 間質之差異光譜，其中隨時間強度增強的譜線位於 1641.2 和 1641.8 cm^{-1} ，指派為 ${}^a\text{r}(0,0)$ 的躍遷。隨時間減弱譜線位於 1615.9 、 1616.1 和 1634.4 cm^{-1} ，根據第三章中圖 3.12 的能階圖，指派 1615.9 和 1616.1 cm^{-1} 為 ${}^a\text{pP}(1,1)$ 和 ${}^s\text{pP}(1,1)$ 之重疊譜線。位於 1634.4 cm^{-1} 的吸收指派為 ${}^a\text{pQ}(1,1)$ 和 ${}^s\text{pQ}(1,1)$ 之重疊譜線。由於氣態中 ${}^a\text{r}(1,1)$ 和 ${}^s\text{r}(1,1)$ 的躍遷差距僅 0.55 cm^{-1} ，且此兩譜線的頻寬較寬且吸收強度較弱，在光譜中並未能觀測到此兩譜線的吸收。藉由濃度較高的實驗可以觀測到強度較弱的吸收，圖 5.18 為將

氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/4 圈之處，沉積時間為 203 分鐘所得到之紅外吸收光譜，解析度為 0.1 cm^{-1} 。(A)為剛沉積結束的光譜，(B)為靜置 1697 分鐘後與間質(A)之差異光譜。相較於圖 5.17 新增位於 1651.9 、 1651.3 、 1616.8 和 1608.4 cm^{-1} 之吸收，指派位於 1651.9 和 1651.3 cm^{-1} 為 $a^rR(1,1)$ 和 $s^rR(1,1)$ 之重疊譜線。此外，觀測到位於 1608.4 cm^{-1} 之譜線強度在沉積結束後快速減弱，此與 ν_2 振動模中 949.4 cm^{-1} 譜線之消長情形一致，如圖 5.19 所示，(A)為正在沉積之光譜，(B)為剛沉積結束的光譜，(C)為在 3.2 K 靜置 20 分鐘之光譜。推論其為孤立不受間質影響之 NH_3 譜線，但其很快與間質形成共聚物，導致譜線強度迅速減弱。



圖 5.17(C)與圖 5.18(C)均為沉積結束後先回火至 4.5 K 再降回 3.2 K 所得到的極化差異光譜， NH_3 氣體管路上之針閥調整至 1/8 圈打開處，前者之解析度為 0.05 cm^{-1} ，沉積時間 30 分鐘；後者之解析度為 0.1 cm^{-1} ，沉積時間為 80 分鐘。其中向下的譜線相當於 $\Delta M=0$ 的躍遷譜線，即 $^rR(1,1)$ 的 1651.0 、 $a^rR(0,0)$ 的 1641.5 、 $^pQ(1,1)$ 的 1634.1 、未知的 1616.8 以及 $^pP(1,1)$ 的 1616.1 和 1615.9 cm^{-1} 。而向上的譜線為 $\Delta M=\pm 1$ 的躍遷譜線，即 $a^rR(0,0)$ 的 1641.5 和 $^pQ(1,1)$ 的 1634.5 cm^{-1} 。相較於 NH_3 在 Ar 間質中 ν_4 的 $a^rR(0,0)$ 譜線中躍遷選擇律 $\Delta M=\pm 1$ 和 0 之譜線位置相差 1.3 cm^{-1} ，其在 $p\text{-H}_2$ 間質中最高峰與最低峰的差距僅 0.3 cm^{-1} ，但實際上兩譜線的差距應該更小，須對兩譜線適解後才能得知其確切的吸收

位置。而 ${}^p\text{Q}(1,1)$ 譜線受間質造成的電場影響預期應分裂成三重峰，其中間譜線為 $\Delta M=0$ 而兩旁側鋒為 $\Delta M=\pm 1$ ，實驗中僅觀測到 $\Delta M=0$ 的 1634.1 cm^{-1} 及 $\Delta M=\pm 1$ 的 1634.5 cm^{-1} ，推論另一波數較小的 $\Delta M=\pm 1$ 躍遷可能被 H_2O 的 1631.5 cm^{-1} 譜線所遮蔽而無法解析。此外， ${}^p\text{P}(1,1)$ 譜線預期會分裂成二重峰， $a^p\text{P}(1,1)$ 分裂成躍遷值較大的 $\Delta M=0$ 和較小的 $\Delta M=\pm 1$ ，而 $s^p\text{P}(1,1)$ 分裂成躍遷值較大的 $\Delta M=\pm 1$ 和較小的 $\Delta M=0$ 。實驗中觀測到 $\Delta M=0$ 的 1616.1 和 1615.9 cm^{-1} ，其為 $a^p\text{P}(1,1)$ 與 $s^p\text{P}(1,1)$ 之重疊譜線所致，依據氣態中 $a^p\text{P}(1,1)$ 之躍遷值略大於 $s^p\text{P}(1,1)$ 之值，指派 1616.1 和 1615.9 cm^{-1} 分別為 $a^p\text{P}(1,1)$ 和 $s^p\text{P}(1,1)$ 的 $\Delta M=0$ 躍遷。 $a^r\text{R}(1,1)$ 和 $s^r\text{R}(1,1)$ 譜線預期應各分裂成三重峰，其吸收強度較弱而無法解析，但根據氣態中 $a^r\text{R}(1,1)$ 之躍遷值略大於 $s^r\text{R}(1,1)$ 之值，可指派位於 1651.9 和 1651.3 cm^{-1} 分別為 $a^r\text{R}(1,1)$ 和 $s^r\text{R}(1,1)$ 之譜線

圖 5.20 為 NH_3 與不同濃度的 $o\text{-H}_2$ 之紅外吸收光譜，解析度為 0.05 cm^{-1} ，沉積時間為 52 分鐘， $p\text{-H}_2$ 轉換溫度為 17.0 K 。以 $a^r\text{R}(0,0)$ 譜線的吸收面積為歸一係數，使圖(A)和(B)之 $a^r\text{R}(0,0)$ 譜線吸收面積相等。顯示當 $o\text{-H}_2$ 濃度較高時，位於 1634.4 、 1617.2 和 1616.8 cm^{-1} 之譜線強度大幅增強，顯示其與間質中 $o\text{-H}_2$ 之濃度有關，推論其為被 $o\text{-H}_2$ 所誘發之譜線。

圖 5.21 為剛沉積結束、回火至 4.5 K 和降回 3.2 K 時的紅外吸收光譜。由於在 3.2 K 和 4.5 K 時僅能觀測到起始於 $K=J=0$ 和 $K=J=1$ 能

階之躍遷譜線，圖中顯示譜線位置並無改變，表示 hcp 與 fcc 晶格的吸收譜線位置近似。

在衰減速率的計算中，因 ${}^pP(1,1)$ 的 1615.9 和 1616.1 cm^{-1} 譜線部分重疊，且此譜線不符合一級反應，故利用後期實驗點適解後得到其衰減速率為 $0.107 \pm 0.002\text{ h}^{-1}$ 。而未指派的 1616.8 cm^{-1} 譜線之衰減速率為 $0.199 \pm 0.003\text{ h}^{-1}$ ，如圖 5.22 左圖所示。其右圖顯示 ${}^pQ(1,1)$ 的 1634.4 以及 $s^rR(1,1)$ 和 $a^rR(1,1)$ 的重疊譜線 1651.3 和 1651.9 cm^{-1} 之衰減速率分別為 0.035 ± 0.001 和 $0.083 \pm 0.001\text{ h}^{-1}$ 。此振動模各譜線之衰減速率整理於表 5.1。

依實驗觀測到之譜線可計算 ν_4 振動模 $\nu=1$ 的轉動參數。由 ${}^pQ(1,1)$ 的 1634.4 和 $a^pP(1,1)$ 的 1616.1 cm^{-1} 譜線之差值可計算轉動常數 $2B'$ 為 18.3 cm^{-1} ，是氣態常數的 92%。由 $a^rR(1,1)$ 的 1651.9 cm^{-1} 和 ${}^pQ(1,1)$ 的 1634.4 cm^{-1} 譜線之差值可得轉動常數 $4C'$ 為 17.5 cm^{-1} ，是氣態常數的 58%。由 $a^pP(1,1)$ 的 1616.1 cm^{-1} 和 $s^pP(1,1)$ 的 1615.9 cm^{-1} 之差值可知 $\Delta_0(1,1) + \Delta_4(0,0)$ 為 0.2 cm^{-1} ，是氣態的 74%。

總結來說，吾人在此振動光區觀測到 $a^rR(1,1)$ 、 $s^rR(1,1)$ 、 $a^rR(0,0)$ 、 ${}^pQ(1,1)$ 、 $a^pP(1,1)$ 和 $s^pP(1,1)$ 的吸收譜線，以及位於 1631.5 cm^{-1} 的 H_2O 譜線、未指派的 1616.8 cm^{-1} 和快速消失的 1608.4 cm^{-1} 譜線。由觀測到的譜線導出轉動常數 B' 和 C' 分別縮減為氣態的 92% 和 58%。相較於吾人在 Ar 間質中可觀測到泛頻 $2\nu_2$ 之 $aR(0,0)$ 和 $aQ(1,1)$ 譜線，在 $p\text{-H}_2$ 間

質中未觀測到可指派為泛頻 $2\nu_2$ 之吸收。

5.1.5 NH_3 的泛頻： $2\nu_4$

圖 5.23 為 NH_3 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜，解析度為 0.15cm^{-1} ，沉積時間為 203 分鐘。其沉積方式如第二章 2.4.4 節所述， NH_3 氣體管路上的針閥大小維持在打開 1/8 圈之處。圖(A)為剛沉積結束之光譜，位於 3427.4 、 3246.9 、 3244.8 、 3237.5 及 3227.5cm^{-1} 有吸收。圖(B)為靜置 1697 分鐘後與(A)間質之差異光譜。指派吸收強度隨時間增加的 3244.8cm^{-1} 為 $a^1R(0,0)$ 譜線。吸收強度隨時間減弱的譜線位於 3246.8 和 3237.5cm^{-1} 。(C)為極化差異光譜，其中向上譜線相當於躍遷選擇律 $\Delta M = \pm 1$ 的譜線，即 3247.1 和 $a^1R(0,0)$ 的 3244.7cm^{-1} ，向下譜線為選擇律 $\Delta M = 0$ 的譜線，即 $a^1R(0,0)$ 的 3245.0cm^{-1} 。其餘譜線由於強度較弱無法解析，其正確之指認仍待進一步之研究。

5.2 結論

吾人成功觀測到 NH_3 在 $p\text{-H}_2$ 間質中各振動模的振轉及分裂譜線，並導出 ν_1 的轉動常數 $4B'$ 為 36.1cm^{-1} (92%)， ν_3 的轉動常數 $2B'$ 和 $4C'$ 分別為 14.8 (76%) 和 14.2cm^{-1} (57%)， ν_4 的轉動常數 $2B'$ 和 $4C'$ 分別為 18.3 (92%) 和 17.5cm^{-1} (58%)；其中括號代表與氣態數值之百分比。唯 ν_2 振動光區除 $aR(0,0)$ 譜線外，尚無法將觀測到之譜線作合理指派，而 Fajardo 研究組之指認工作顯示，起始於 $K=J=1$ 能階之譜線消長情形不一致，須進一步研究才能指派此光區中的所有譜線。此外，尚觀測

到 ν_2 的 949.4 和 ν_4 的 1608.4 cm^{-1} 譜線的吸收強度在沉積結束後快速減弱，推論其為孤立而未受間質干擾的 NH_3 吸收峰。在衰減速率的量測方面， ν_2 的 961.2 、 962.9 、 987.2 cm^{-1} 和 ν_4 的 ${}^{\text{P}}\text{P}(1,1)$ 重疊譜線，其衰減速率皆不符合吾人所假設的一級反應，故擷取後期實驗點以直線方程式適解後得到其衰減速率。表 5.1 中顯示除了未指派的 1616.8 cm^{-1} 之衰減速率較其他譜線快很多外， ν_2 的 961.2 cm^{-1} 和 ν_4 的 ${}^{\text{P}}\text{P}(1,1)$ 之衰減速率一致， ν_3 的 ${}^{\text{P}}\text{Q}(1,1)$ 重疊譜線和 ν_4 的 ${}^{\text{P}}\text{Q}(1,1)$ 譜線之衰減速率均為 0.035 h^{-1} ，其餘譜線之衰減速率則介於 0.056 - 0.098 h^{-1} 之間。造成衰減速率不一致的原因需要進一步研究才能得知。

此外，吾人利用極化差異光譜觀測到 ν_1 振動模的 $a\text{R}(0,0)$ 和 ν_3 和 ν_4 振動模的 $a^{\text{T}}\text{R}(0,0)$ 譜線受間質影響而分裂，但分裂譜線太過接近，須對譜線適解後得到之分裂值小於 0.5 cm^{-1} ，相較於能階在 Ar 間質中的平均分裂值為 1.3 cm^{-1} ，顯示 NH_3 能階受 $p\text{-H}_2$ 間質之影響較 Ar 間質小。

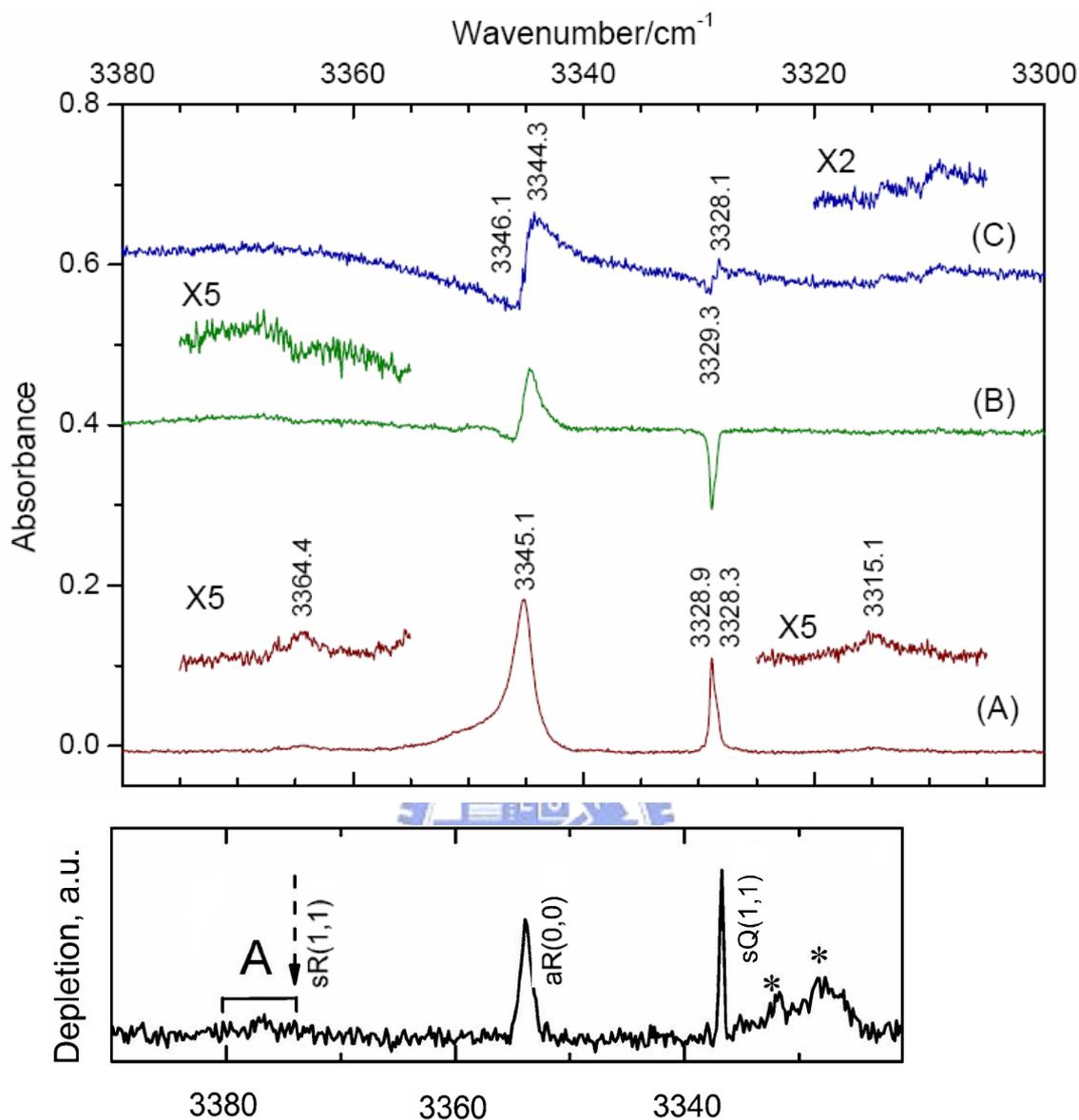


圖 5.1 上圖為 NH_3 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A)剛沉積結束，(B)靜置 1697 分鐘與(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氫液滴在此光區的光譜圖。將此兩圖的 $aR(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。星狀符號為多體吸收譜線。

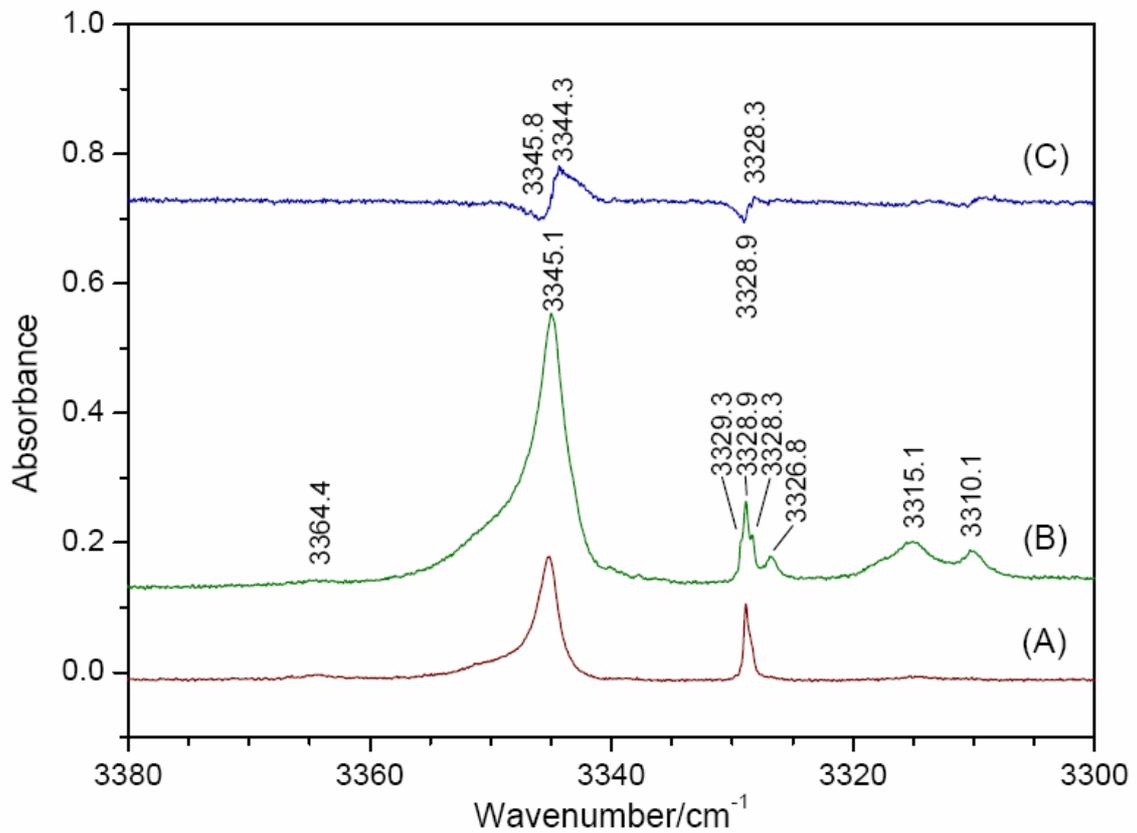


圖 5.2 不同樣品濃度 NH₃ 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在 $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A)沉積 203 分鐘，(B)沉積 90 分鐘但流量為(A)的兩倍，(C)間質(B)靜置兩小時半後之差異光譜。

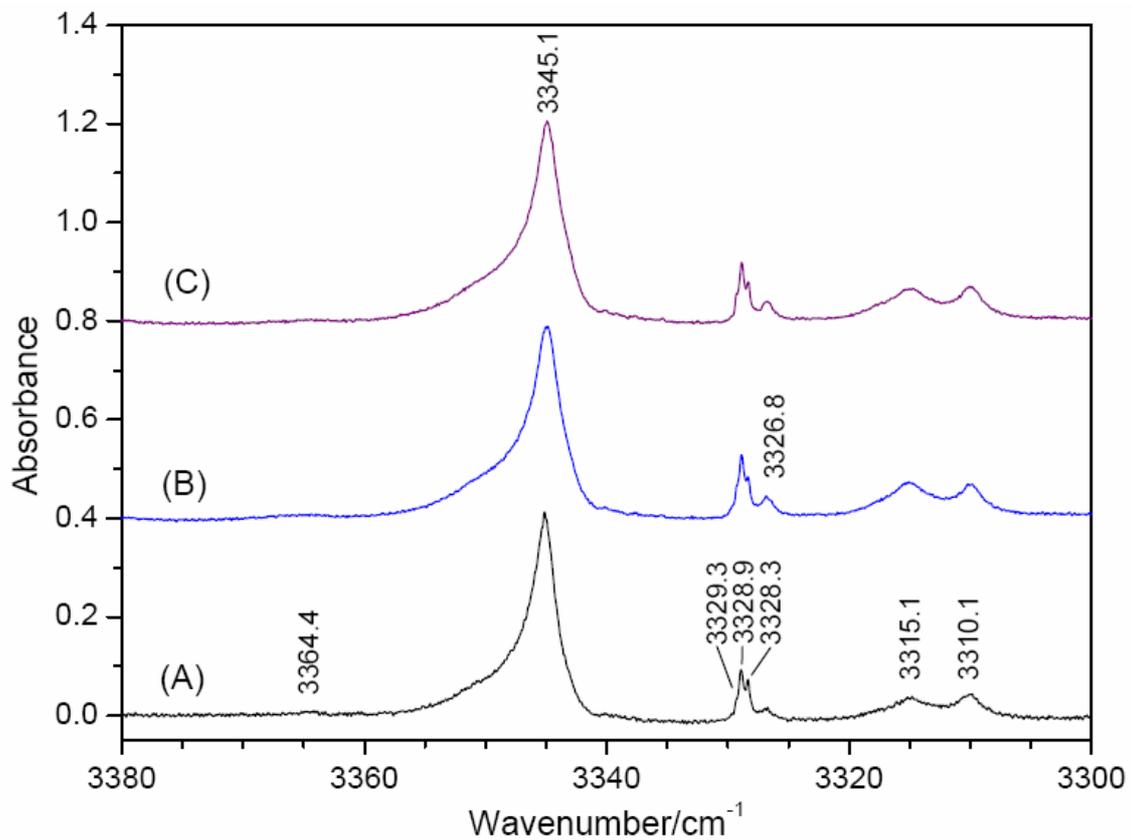


圖 5.3 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在不同溫度的 p -H₂ 間質中之紅外吸收光譜。(A)在 3.2 K 剛沉積結束，(B)回火至 4.8 K，(C)降回 3.2 K。

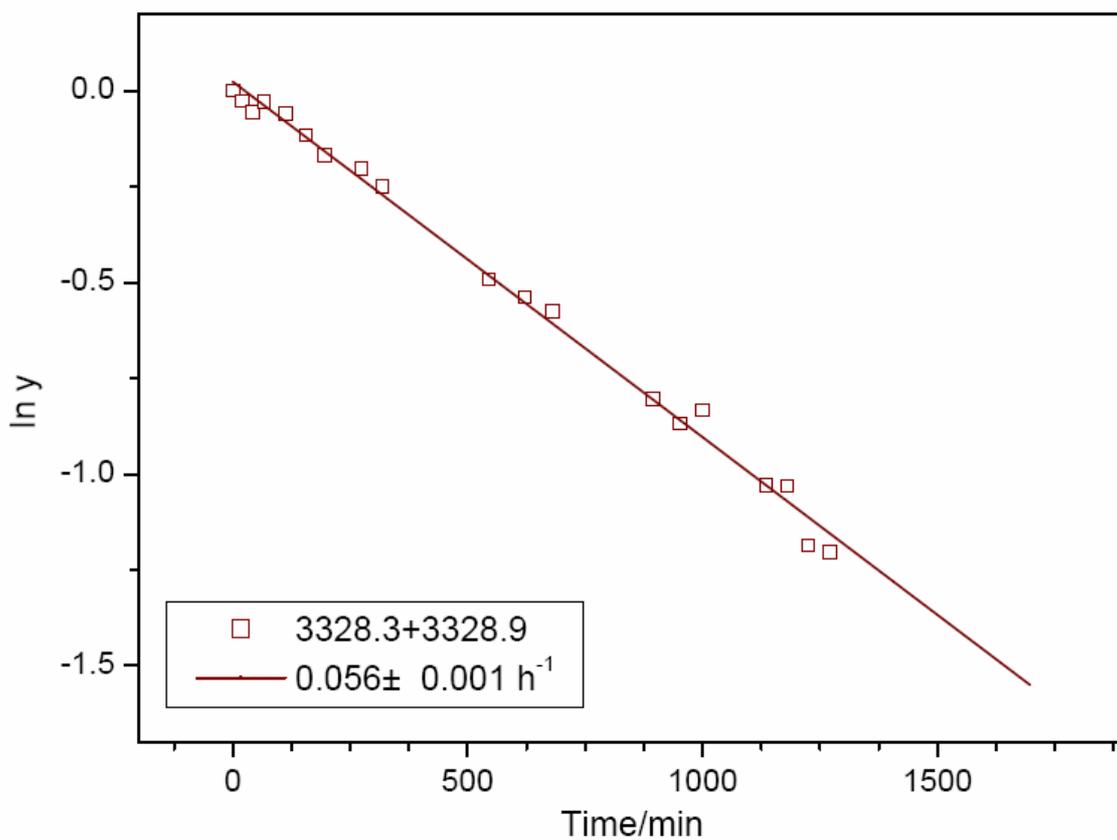


圖 5.4 NH_3 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中 3328.3 和 3328.9 cm^{-1} 譜線的總和吸收面積隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於方框中。由於此兩譜線面積重疊，僅能測量其總和吸收面積之衰減速率為 $0.056 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ 。

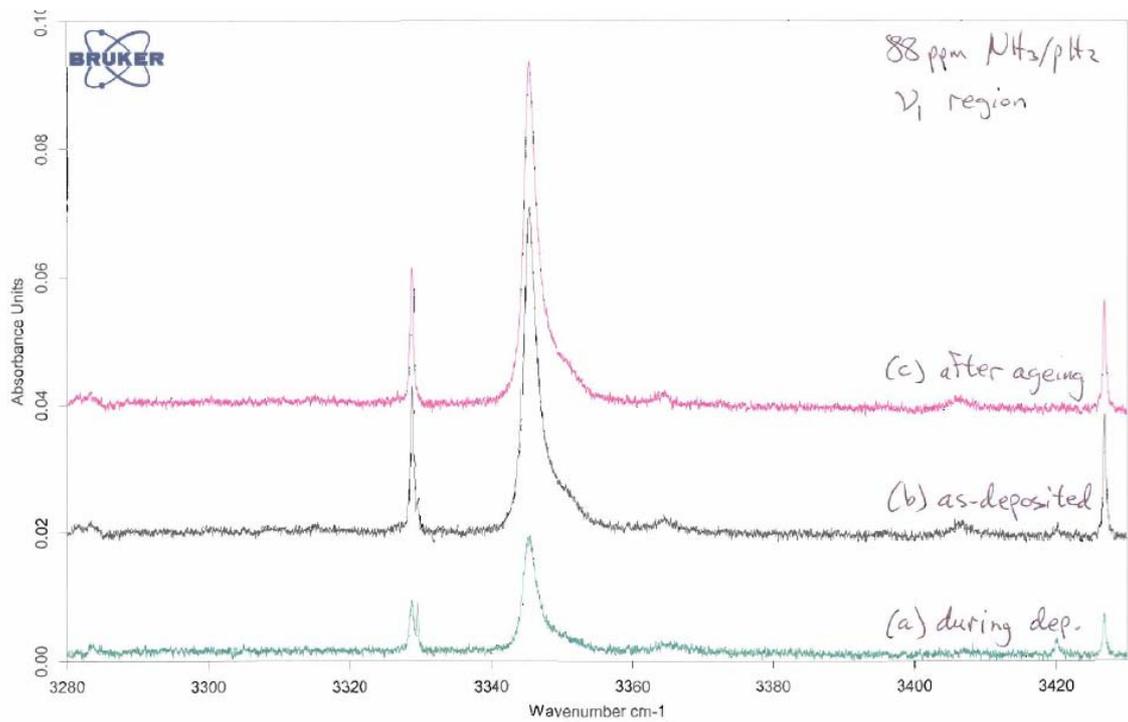


圖 5.5 Fajardo 研究組取得濃度為 88 ppm NH_3 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在 $p\text{-H}_2$ 間質中沉積 3 mm 厚度之紅外吸收光譜。(A)沉積中，(B)剛沉積結束，(C)靜置一段時間。

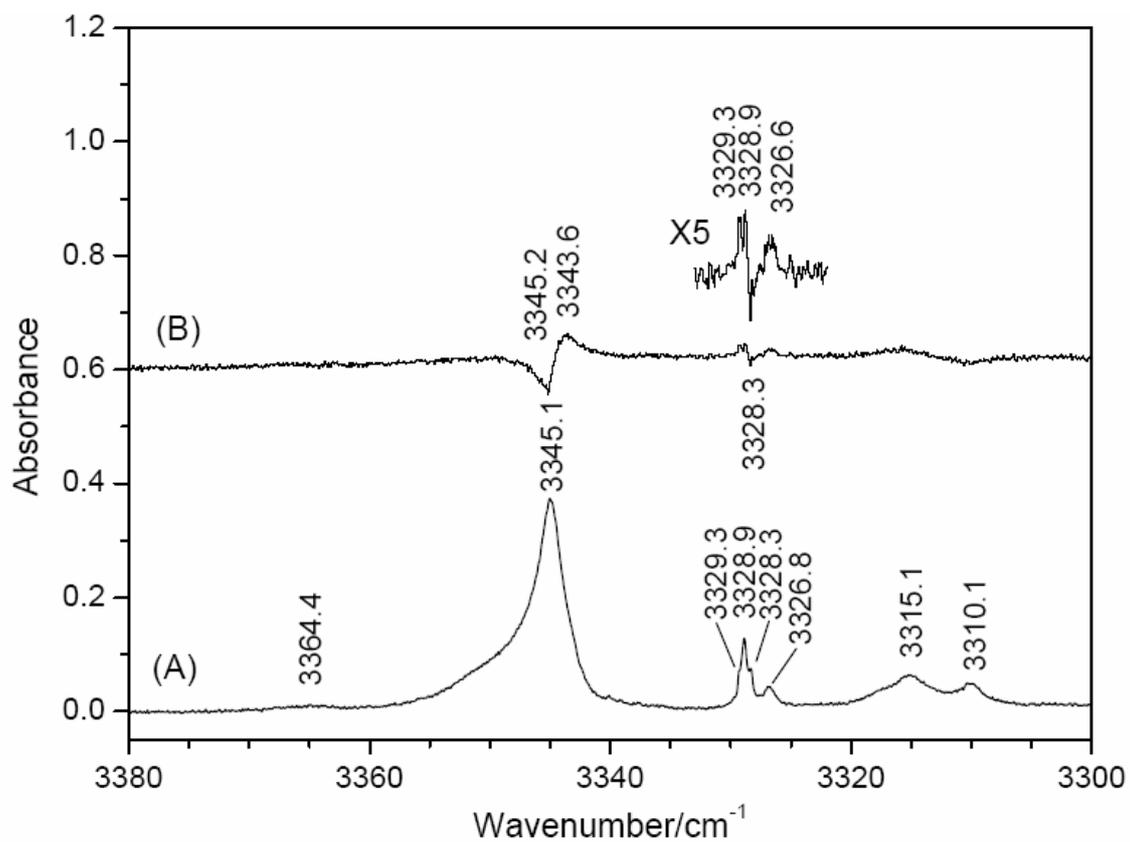


圖 5.6 NH_3 的 NH 對稱伸張振動模 ν_1 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質正在沉積與剛沉積結束之紅外吸收光譜。(A)正在沉積，(B)剛沉積結束後回火至 4.8 K 再降回 3.2 K 與(A)間質之差異光譜。

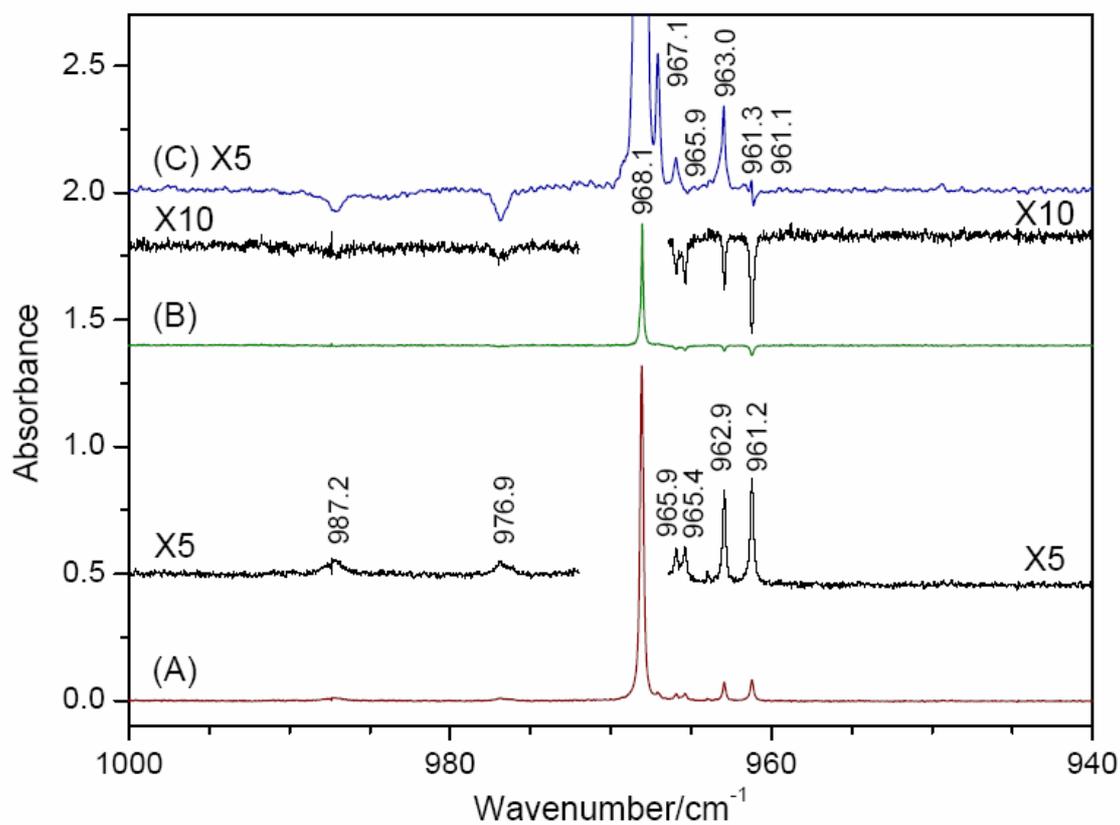


圖 5.7 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A)剛沉積完結束，(B)靜置 6 小時後與(A)間質之差異光譜，(C)極化差異光譜。

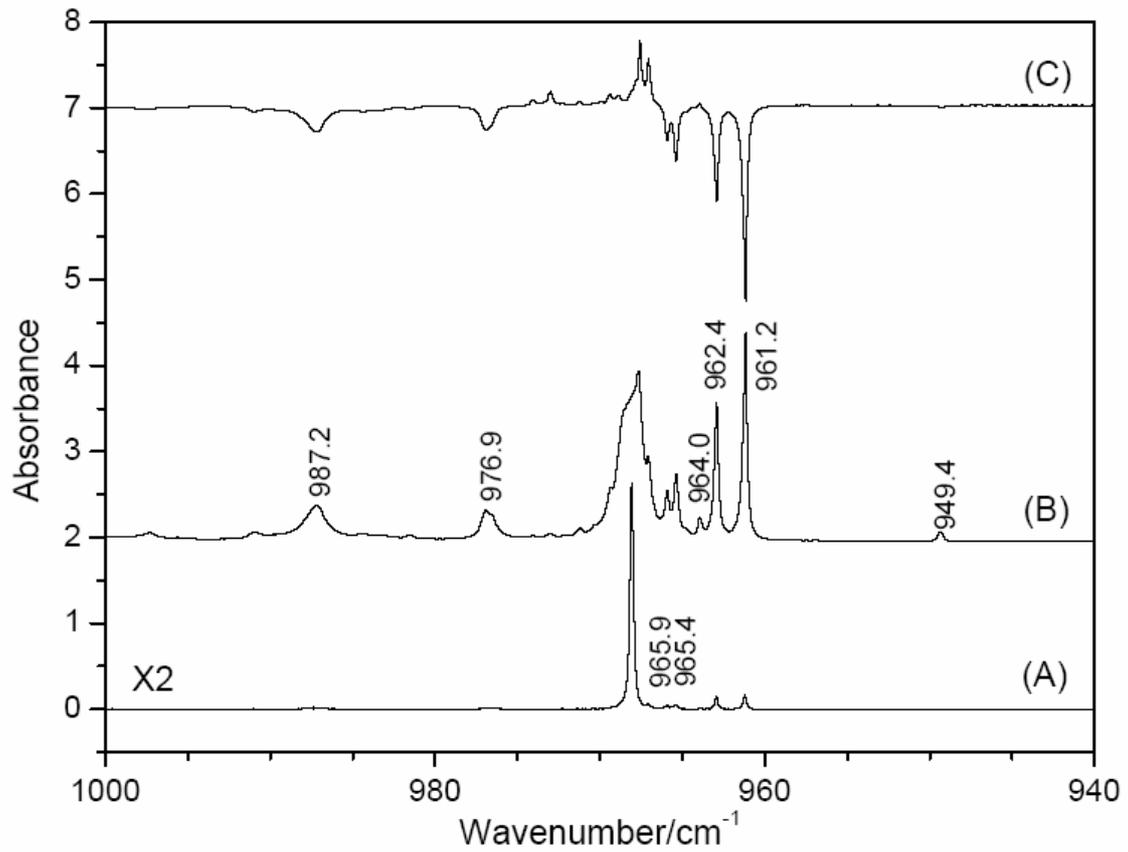


圖 5.8 不同濃度的 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 v_2 之紅外吸收光譜。(A) 沉積時間為 35 分鐘，(B)沉積時間為 203 分鐘且流量為(A)的兩倍，(C) 靜置 1697 分鐘後與(B)間質之差異光譜。

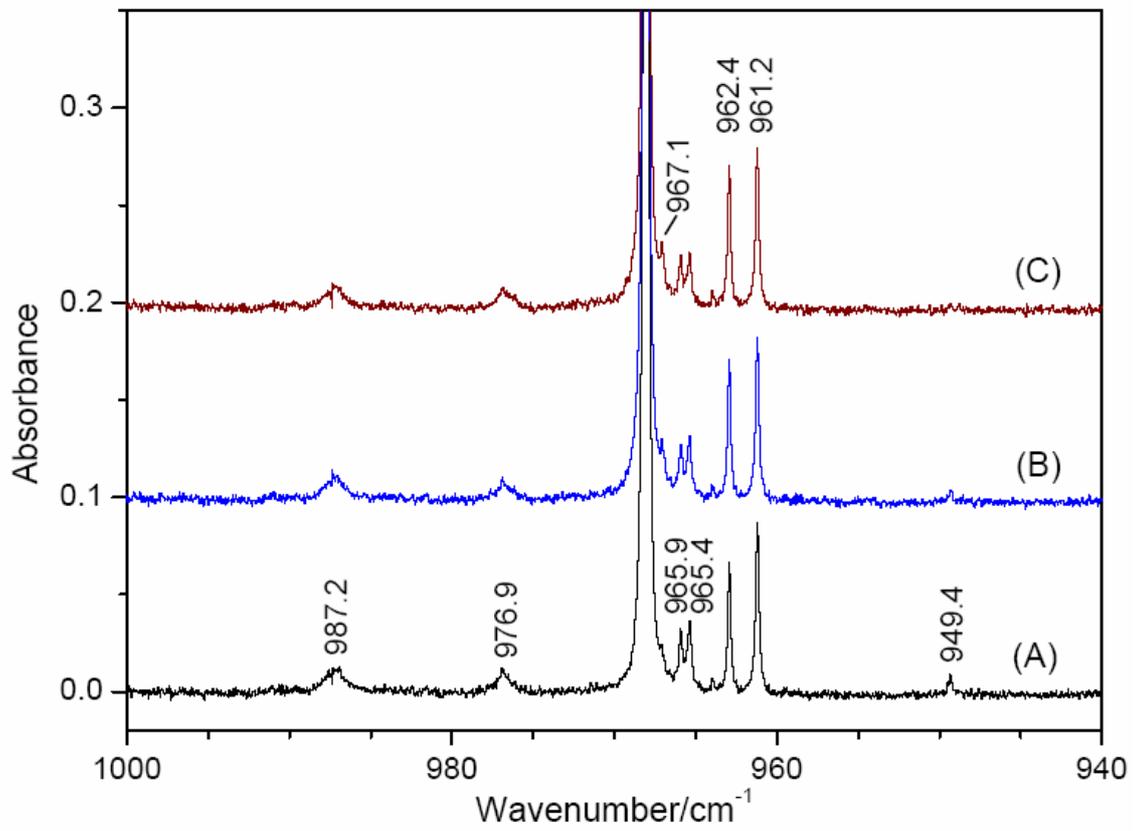


圖 5.9 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在不同溫度的 $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A)在 3.2 K 剛沉積結束，(B)回火至 4.5 K，(C)降回 3.2 K。

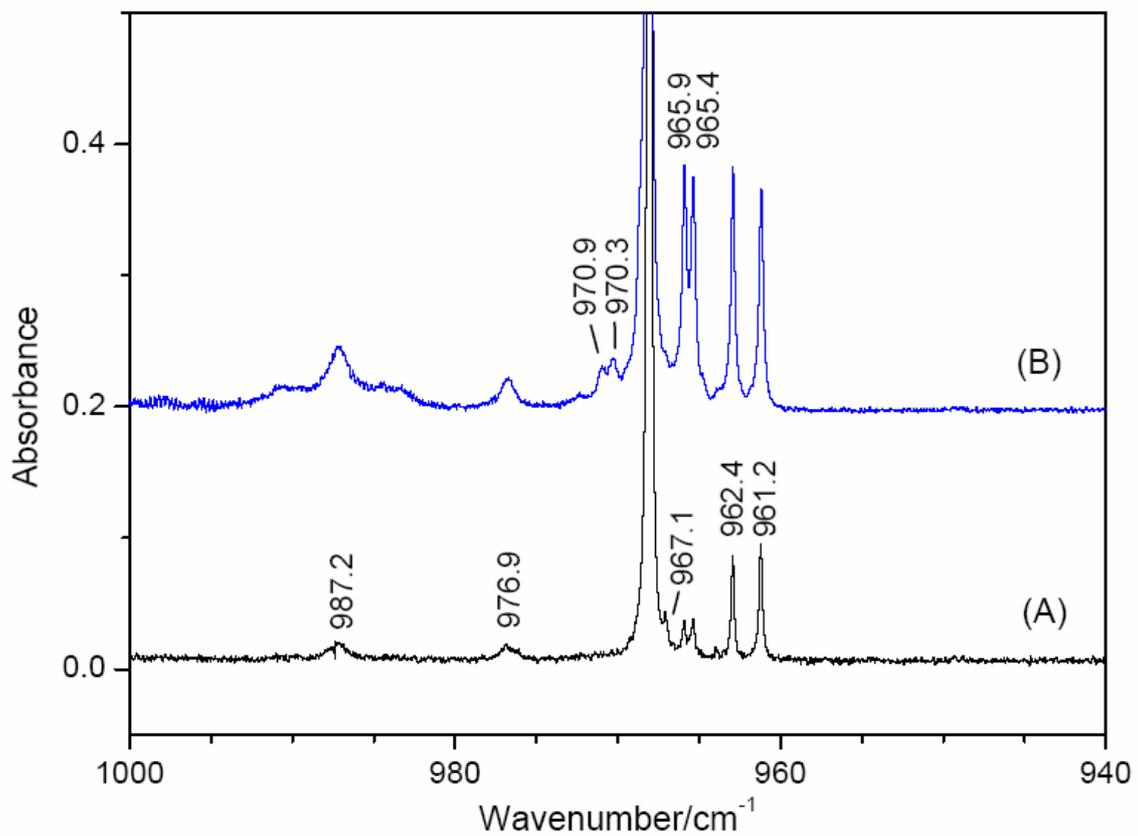


圖 5.10 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 與不同濃度的 $o\text{-H}_2$ 之紅外吸收光譜。(A) $o\text{-H}_2$ 濃度較稀，(B) $o\text{-H}_2$ 濃度較高。以 $aR(0,0)$ 譜線的吸收面積為歸一係數，使其面積相等以方便比對其他譜線的相對強度。

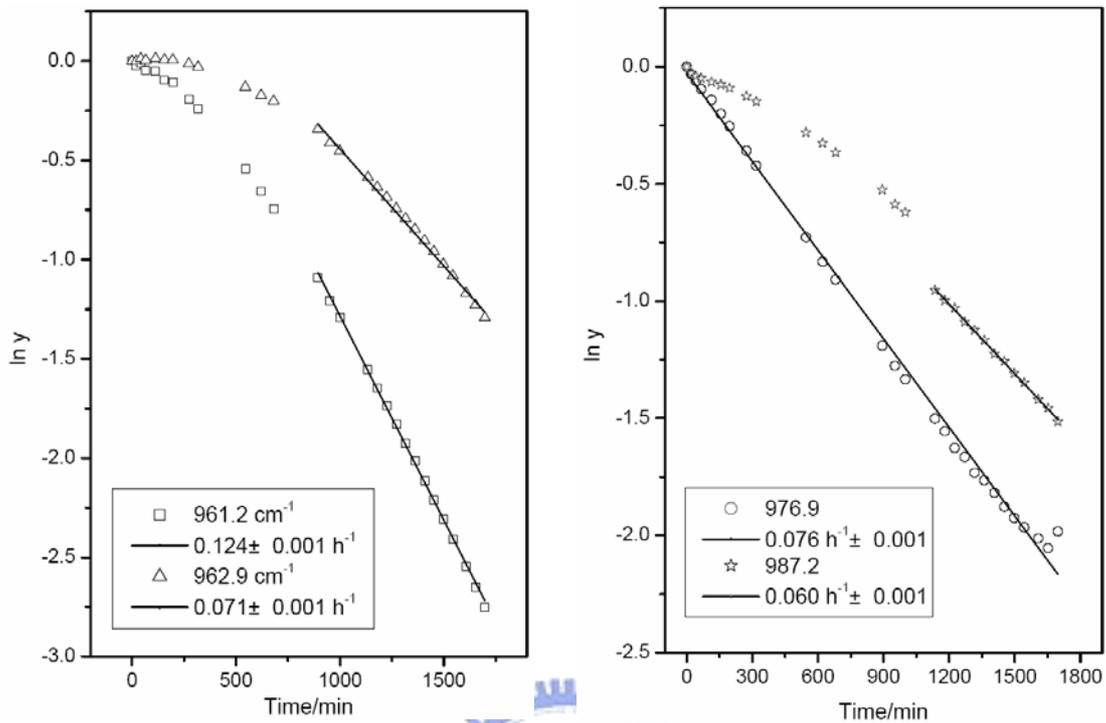


圖 5.11 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中各譜線隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於方框中。左圖顯示 961.2 和 962.9 cm^{-1} 譜線後段之衰減速率分別為 0.124 ± 0.001 和 $0.071 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ 。右圖顯示 976.9 cm^{-1} 之衰減速率為 $0.076 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ ，987.2 cm^{-1} 後段譜線之衰減速率為 $0.060 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ 。

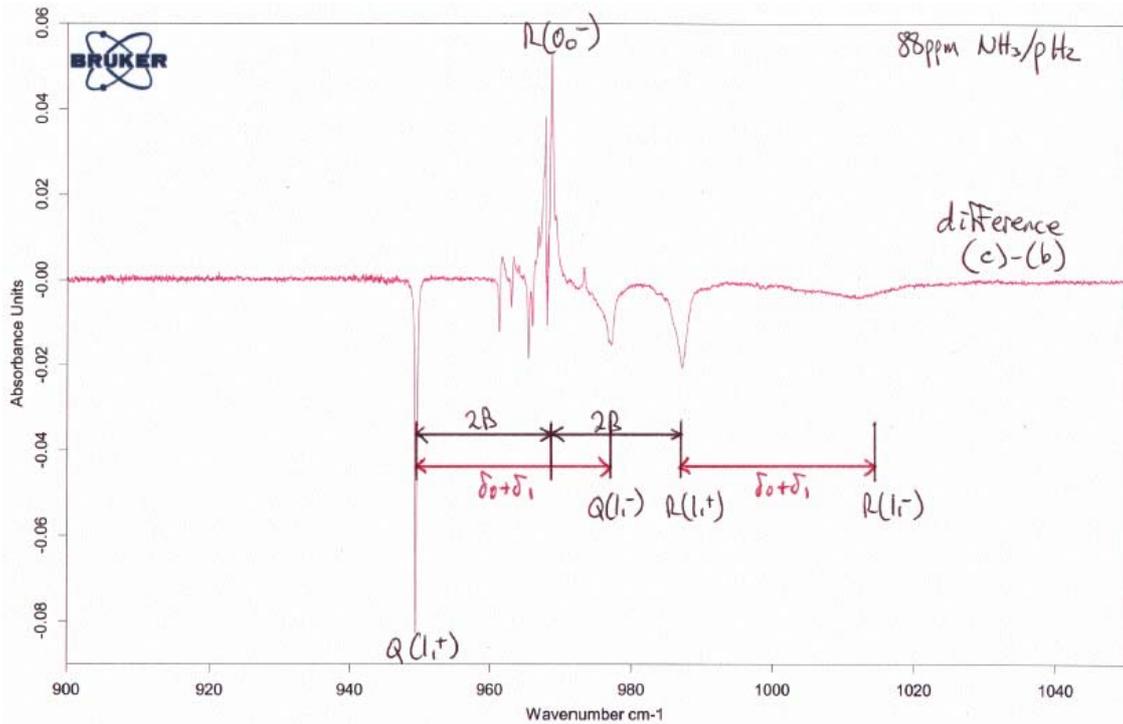


圖 5.12 Fajardo 研究組取得濃度為 88 ppm 的 NH₃ 傘狀彎曲振動模在 *p*-H₂ 間質中沉積 103 分鐘與剛沉積結束的差異光譜。其中 $Q(1_1^+)$ 代表 $aQ(1,1)$ ， $R(0_0^-)$ 代表 $aR(0,0)$ ， $Q(1_1^-)$ 代表 $sQ(1,1)$ ， $R(1_1^+)$ 代表 $aR(1,1)$ ，而 $R(1_1^-)$ 代表 $sR(1,1)$ 。2B 代表轉動常數， δ_0 和 δ_1 分別代表振動基態和激發態 *a* 和 *s* 能階的翻轉分裂大小。

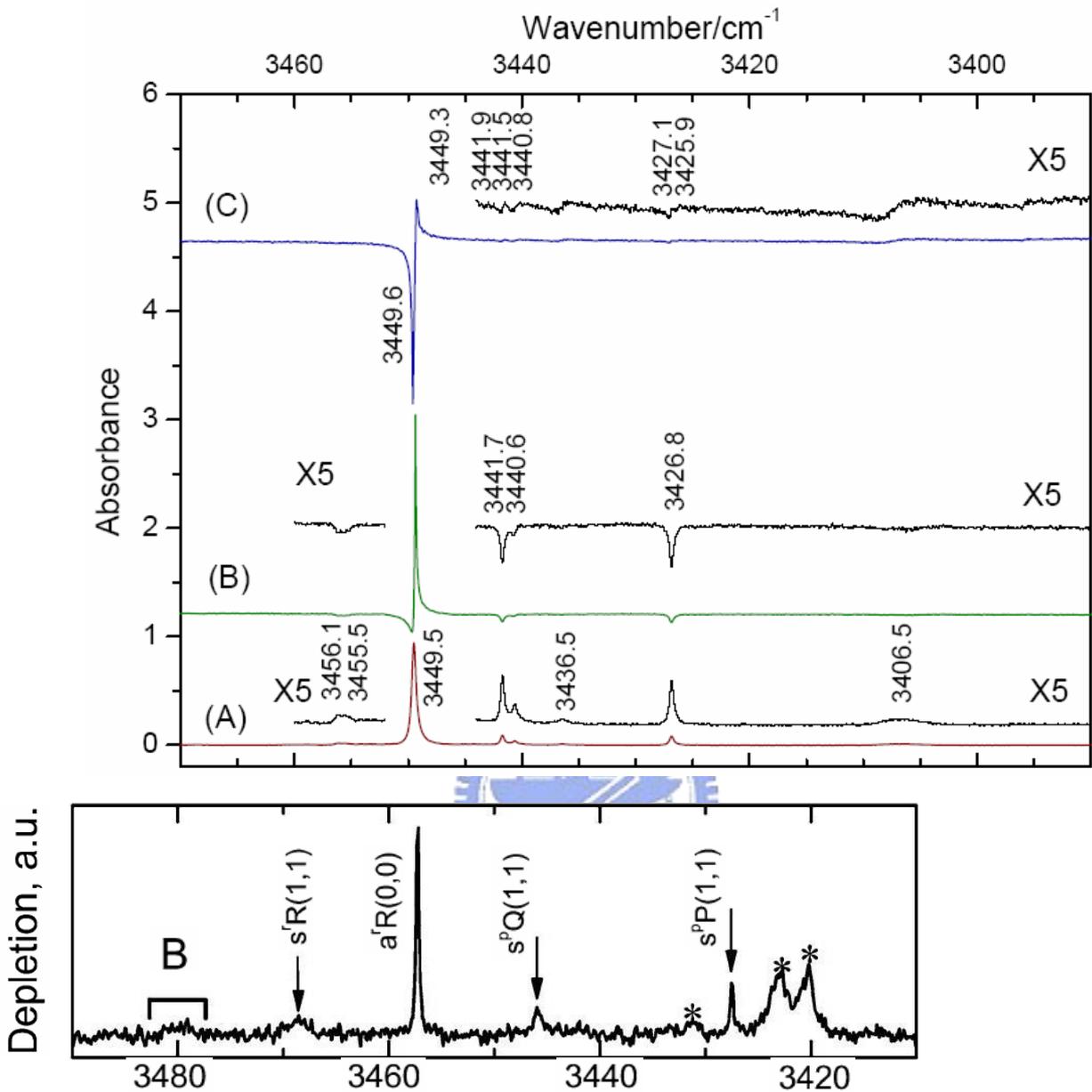


圖 5.13 上圖為 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 在 3.2 K p -H₂ 間質中的紅外吸收光譜。(A)剛沉積結束，(B)靜置 1697 分鐘與(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氬液滴技術在此光區得到之光譜圖，星狀符號為多體吸收譜線。將此兩圖的 $a^rR(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。

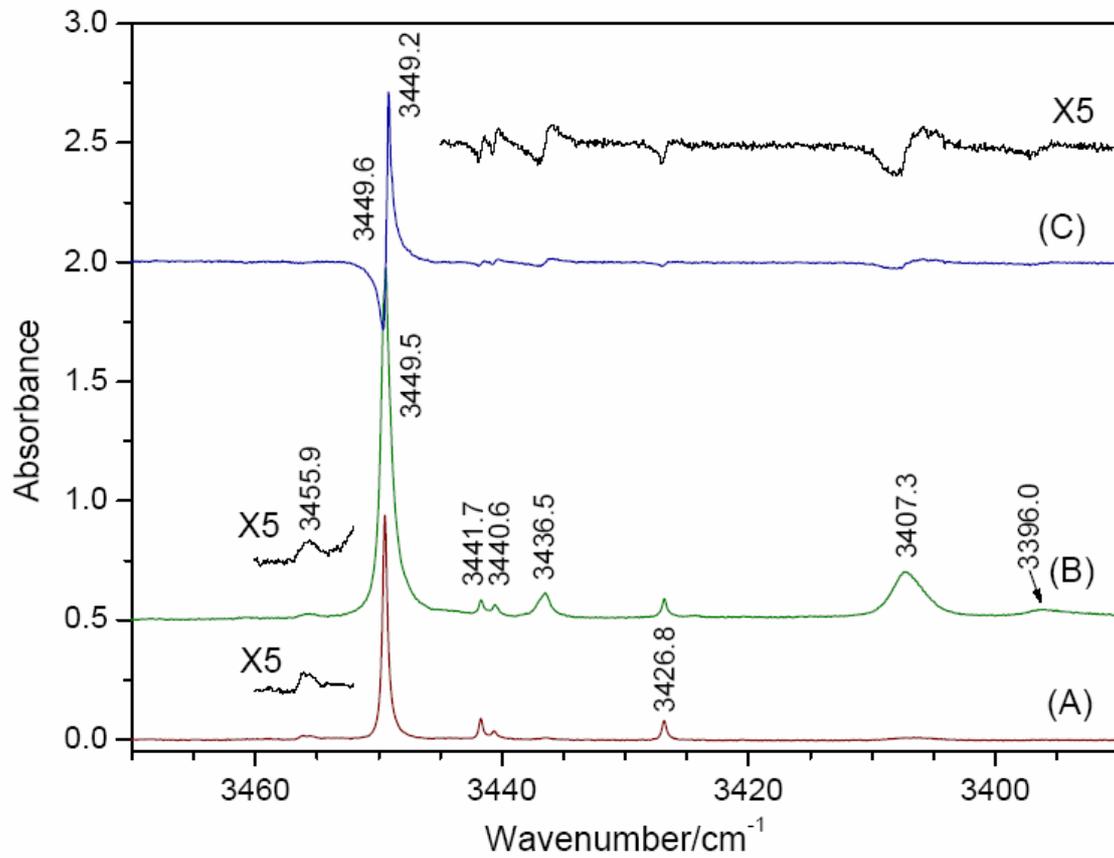


圖 5.14 不同濃度的 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 之紅外吸收光譜。(A)沉積時間為 203 分鐘，(B)沉積時間 90 分鐘但流量為(A)的兩倍，(C)靜置約 2 小時後與(B)間質之差異光譜。

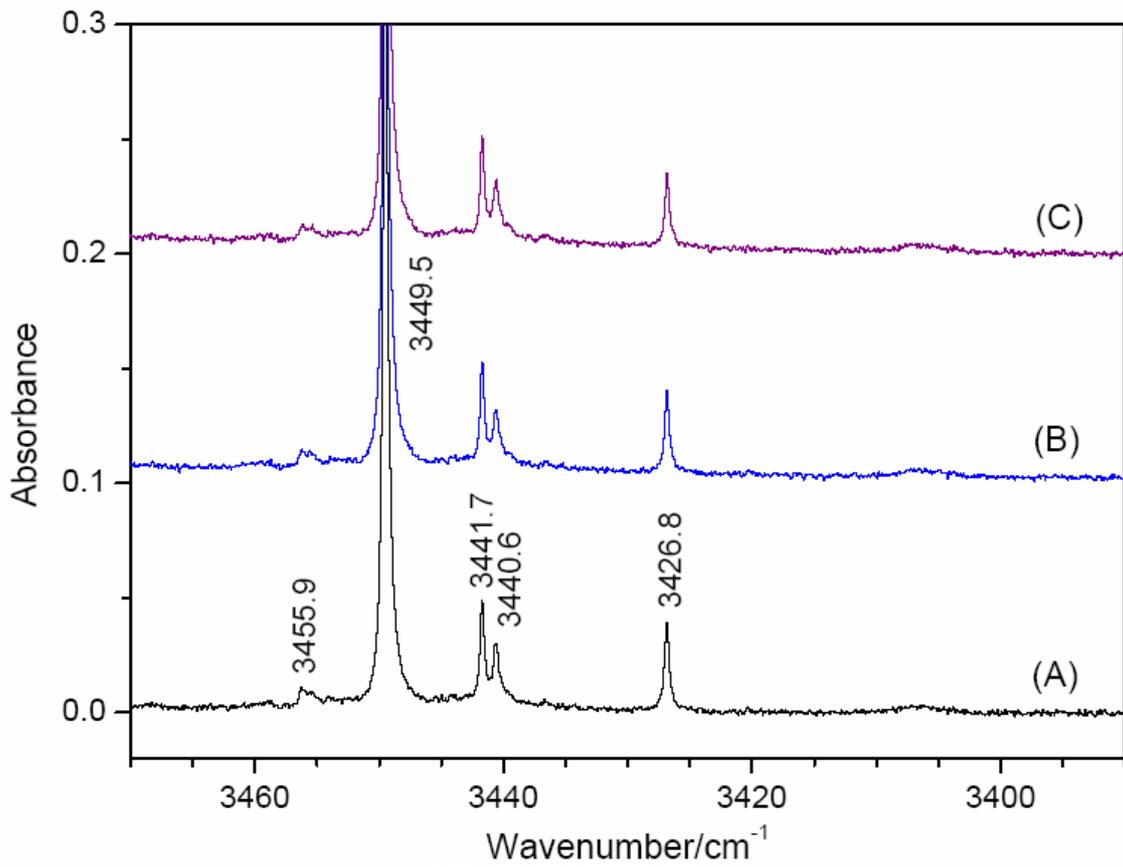


圖 5.15 NH₃ 的 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 在不同溫度的 p -H₂ 間質中之紅外吸收光譜。(A) 在 3.2 K 剛沉積結束，(B) 回火至 4.3 K，(C) 降回 3.2 K。

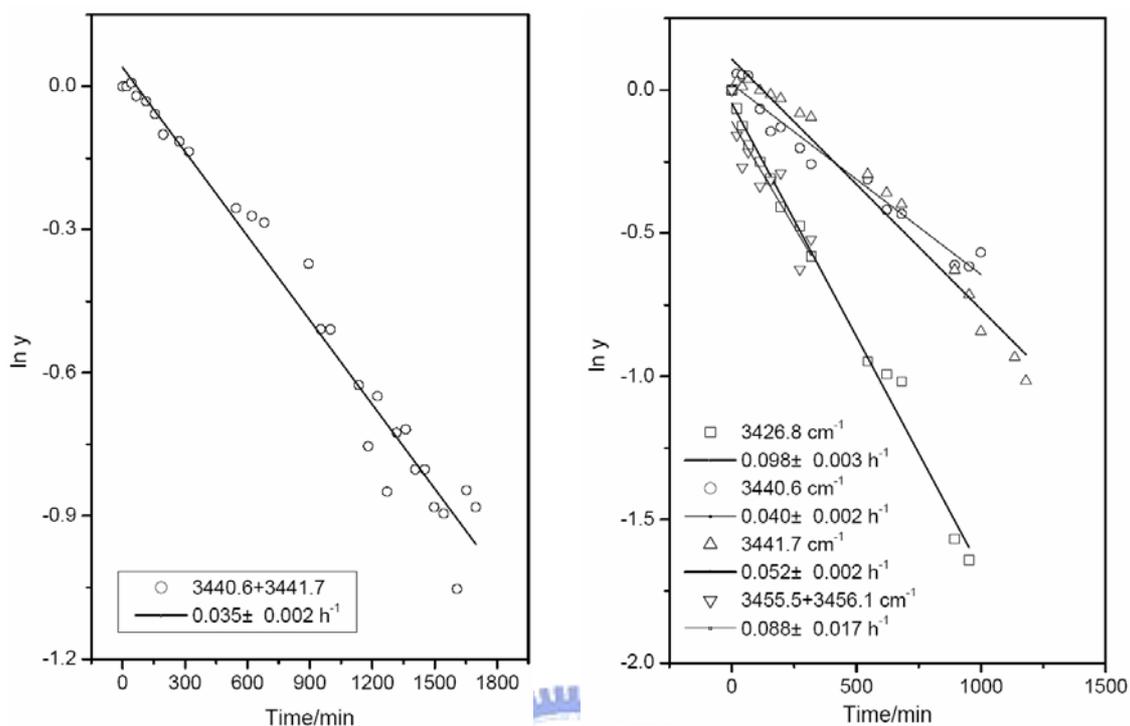


圖 5.16 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 在 3.2 K p -H₂ 間質中各譜線隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於圖中。左圖顯示重疊譜線 3440.6 和 3441.7 cm^{-1} 之衰減速率為 $0.035 \pm 0.002 \text{ h}^{-1}$ 。右圖顯示 3426.8、3440.6、3441.7 和重疊譜線 3455.5 和 3456.1 cm^{-1} 之衰減速率分別為 0.098 ± 0.003 、 0.040 ± 0.002 、 0.052 ± 0.002 和 $0.088 \pm 0.017 \text{ h}^{-1}$ 。

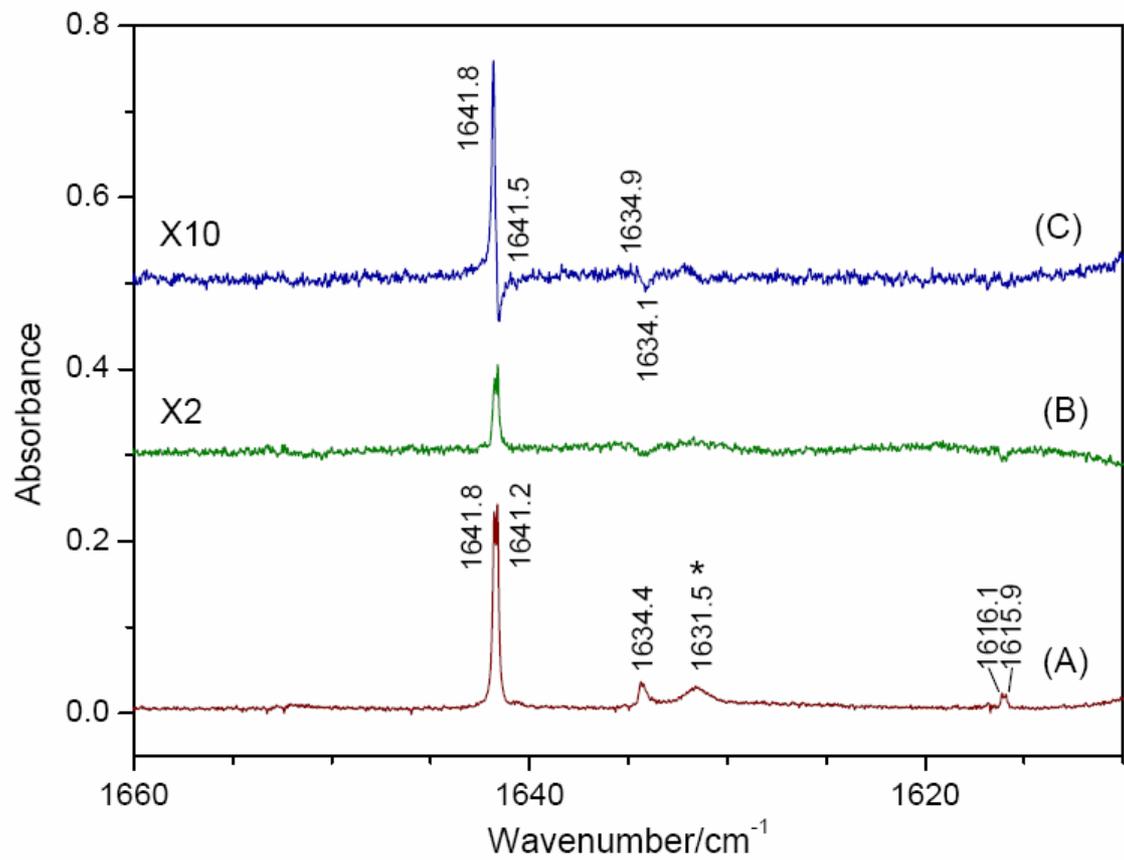


圖 5.17 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A)剛沉積結束，(B)靜置 6 小時與(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。星狀符號代表 H_2O 的吸收。

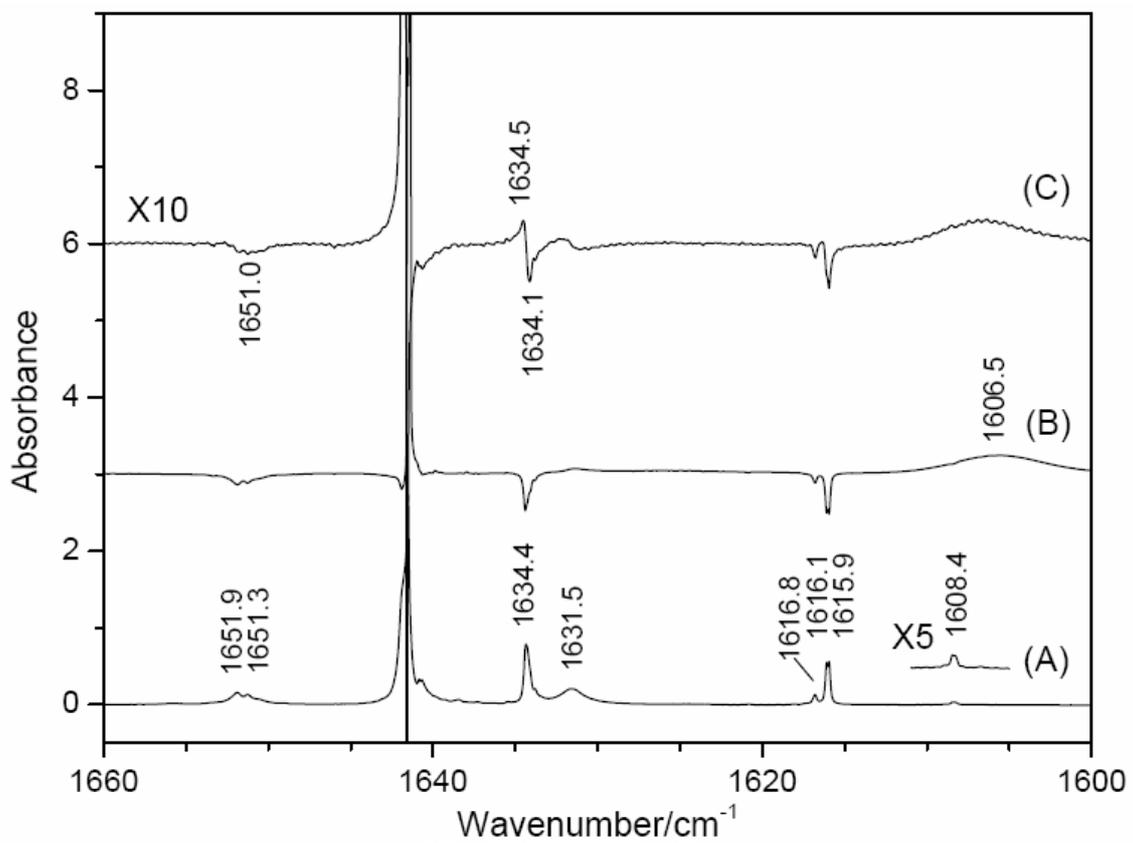


圖 5.18 不同濃度的 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 之紅外吸收光譜。(A)沉積時間為 203 分鐘且流量為圖 5.17(A)的兩倍，(B)靜置 1697 分鐘後與間質(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。

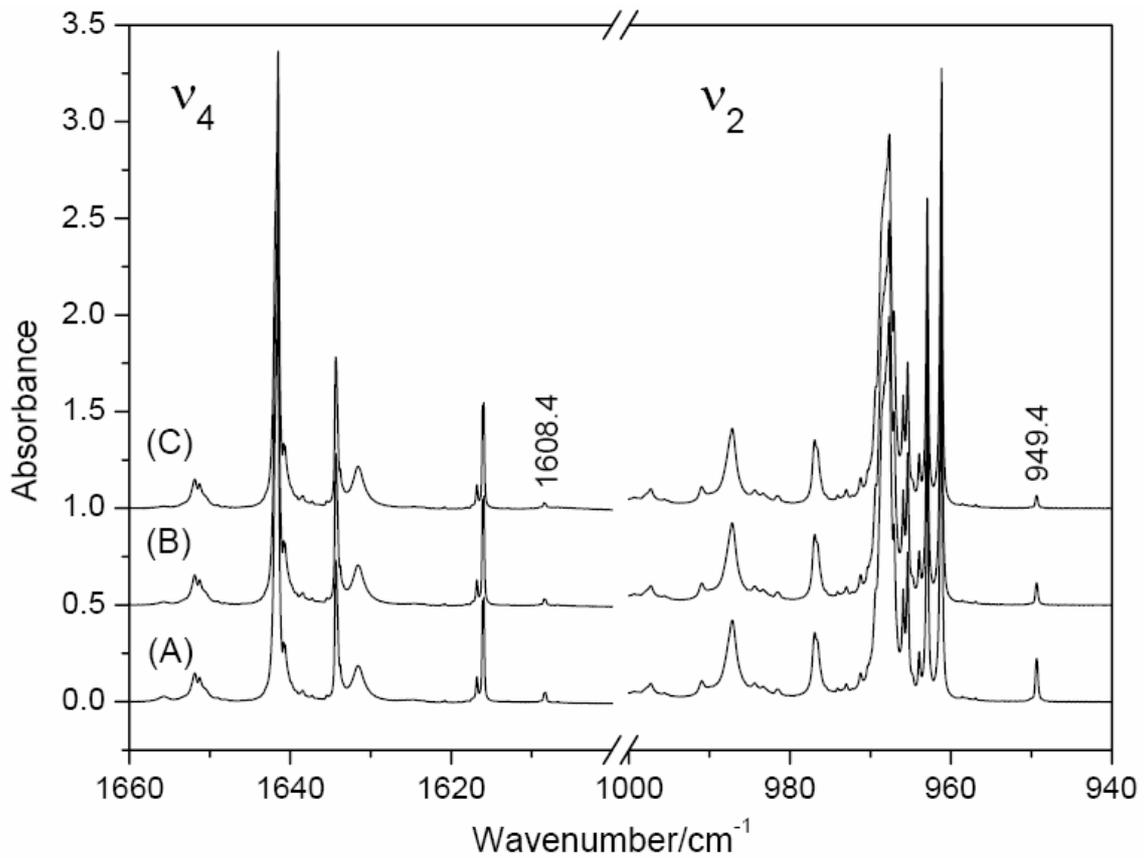


圖 5.19 NH_3 的不對稱彎曲振動模 ν_4 和傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質正在沉積與沉積結束之紅外吸收光譜。(A)正在沉積，(B)剛沉積結束，(C)靜置 20 分鐘之光譜。

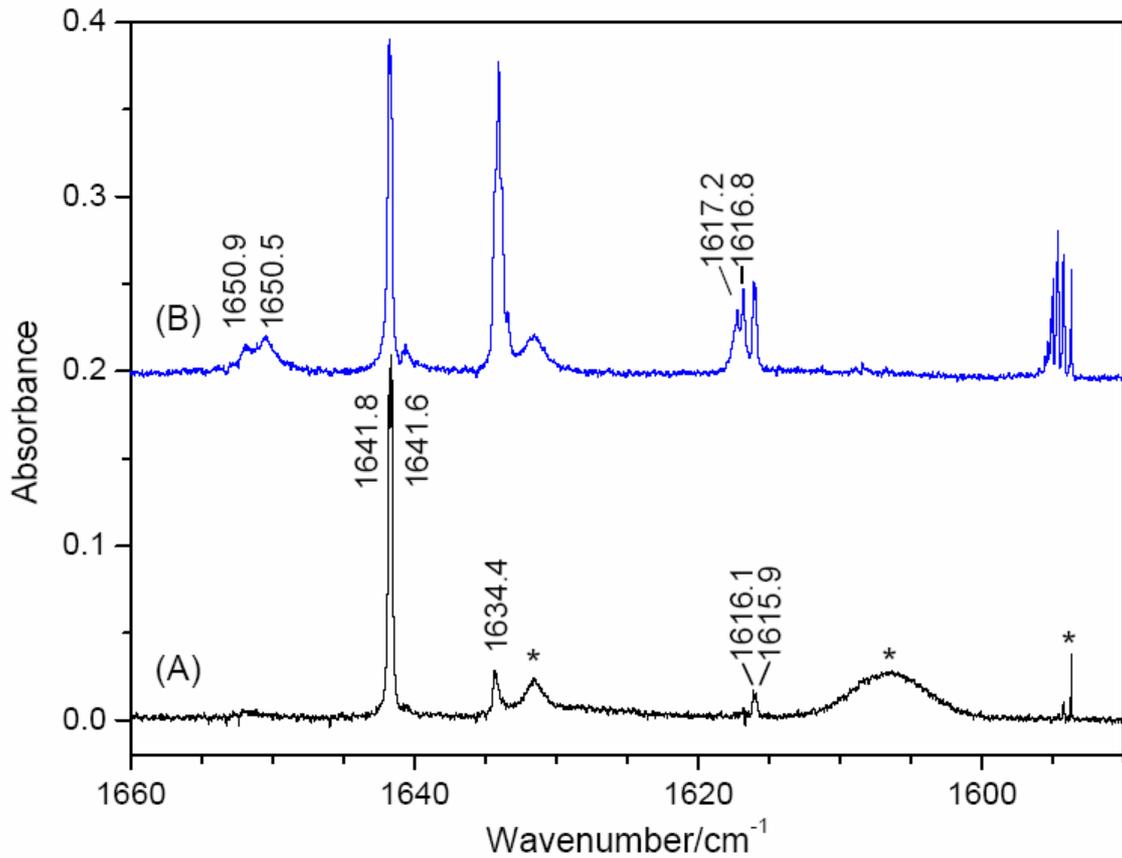


圖 5.20 NH₃ 的 NH 不對稱彎曲振動模 ν_4 與不同濃度之 *o*-H₂ 的紅外吸收光譜。(A)*o*-H₂ 濃度較稀，(B)*o*-H₂ 濃度較濃。星狀符號代表 H₂O 的吸收譜線。

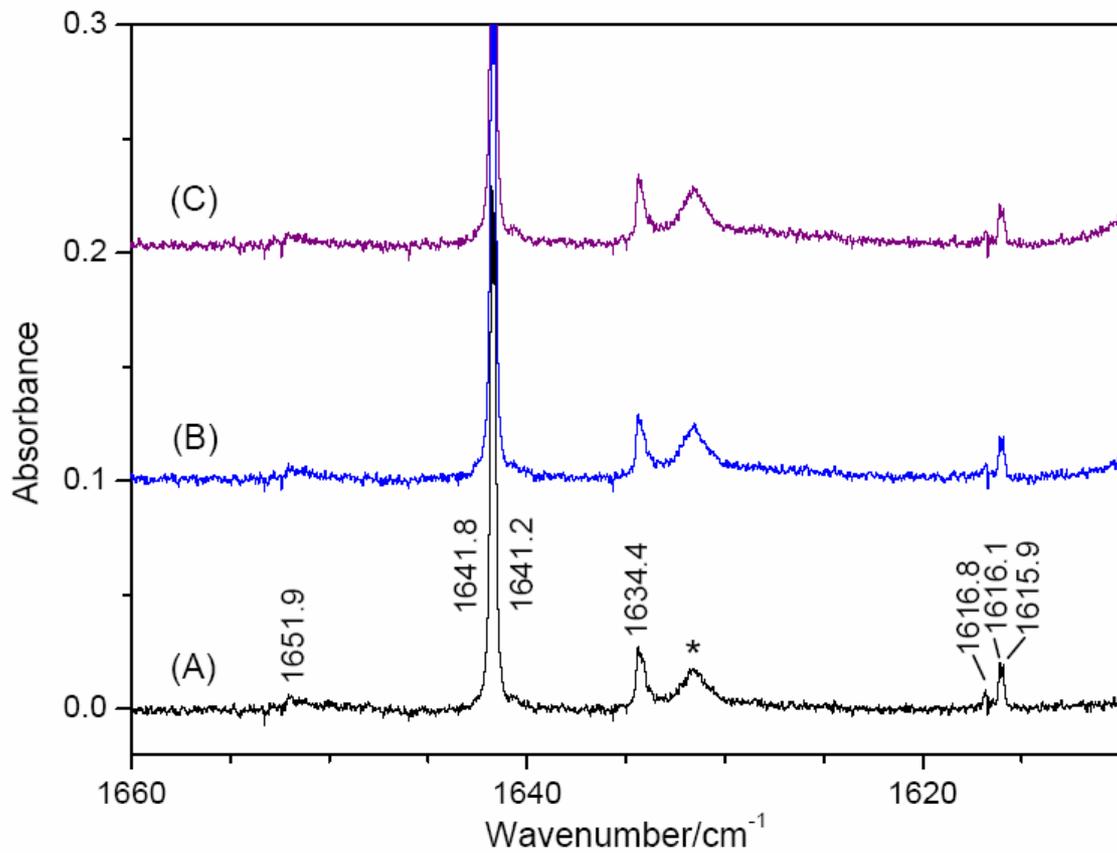


圖 5.21 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 在不同溫度的 $p\text{-H}_2$ 間質中之紅外吸收光譜。(A) 在 3.2 K 剛沉積結束，(B) 回火至 4.5 K，(C) 降回 3.2 K。星狀符號代表 H_2O 的吸收譜線。

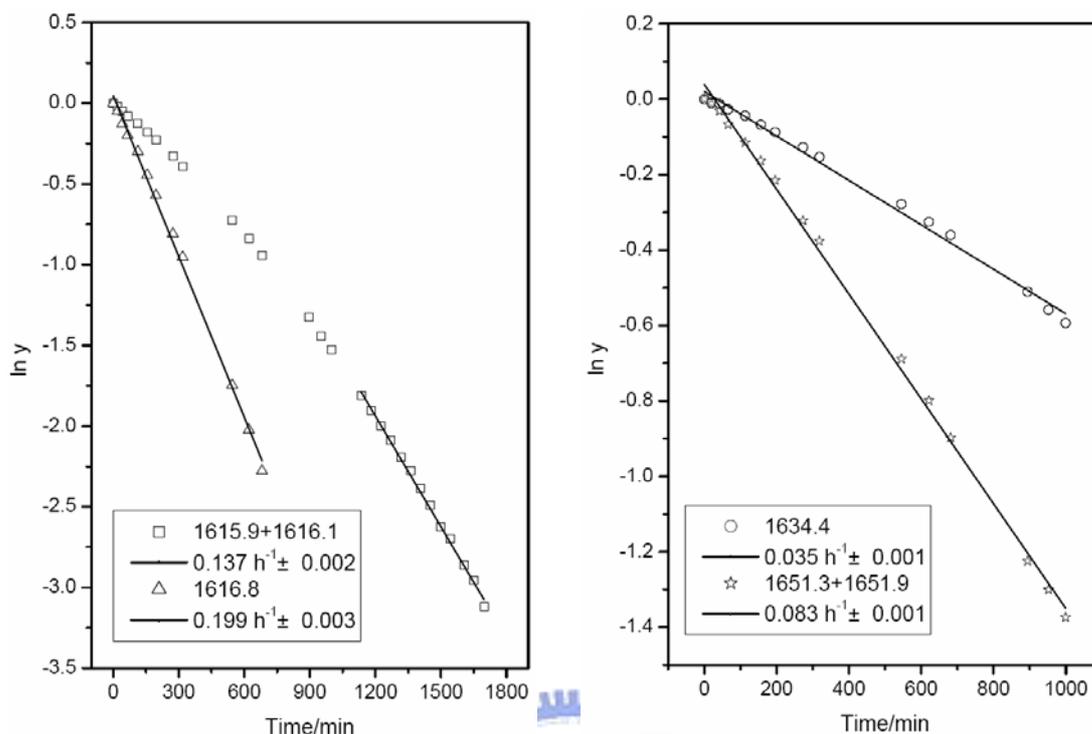


圖 5.22 NH_3 不對稱彎曲振動模 ν_4 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中各譜線隨時間的變化圖。將吸收面積歸一化、取 \ln 值後對時間作圖，用直線方程式適解後得到之斜率即為衰減速率 k ，標示於方框中。左圖顯示重疊譜線 1615.9 和 1616.1 cm^{-1} ，以及 1616.8 cm^{-1} 之衰減速率分別為 0.137 ± 0.002 和 $0.199 \pm 0.003 \text{ h}^{-1}$ 。右圖顯示 1634.4 以及重疊譜線 1651.3 和 1651.9 cm^{-1} 之衰減速率分別為 0.035 ± 0.001 和 $0.083 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ 。

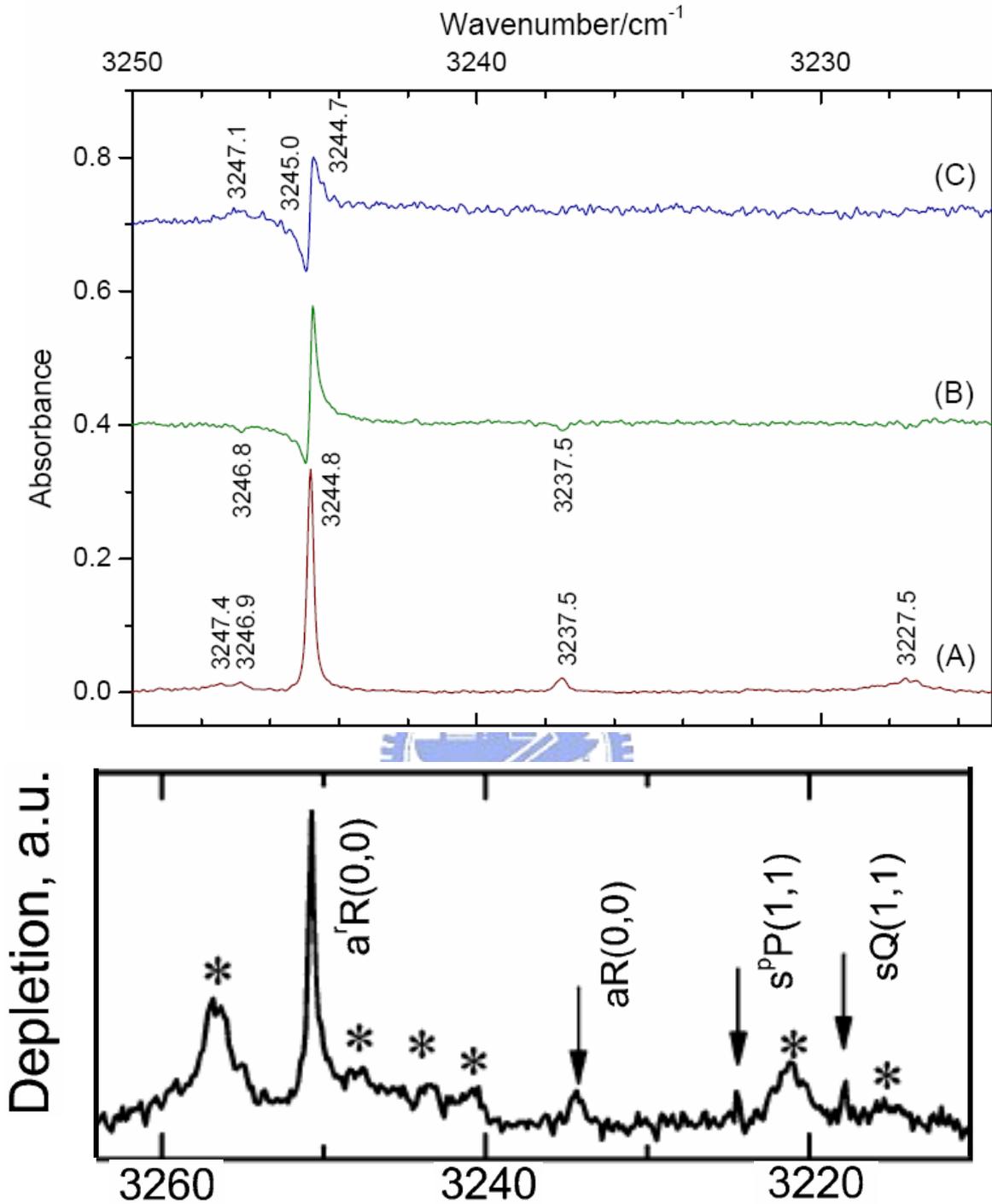


圖 5.23 上圖為 NH_3 的泛頻 $2\nu_4$ 在 3.2 K $p\text{-H}_2$ 間質中的紅外吸收光譜。(A) 剛沉積結束，(B) 靜置 1697 分鐘與(A)之差異光譜，(C)極化差異光譜。下圖為氬液滴在此光區的光譜圖。將此兩圖的 $a^1R(0,0)$ 躍遷對齊以便比較其他躍遷之相對位置。星狀符號為多體吸收譜線。

表 5.1 各振動模的部分譜線在 p -H₂ 間質中之衰減速率。

振動模	指派躍遷	波數 / cm ⁻¹	衰減速率 / 100*h ⁻¹
v ₁	Q(1,1)	3328.3+3328.9	5.6±0.1
v ₂	?	961.2	12.4±0.1 ^a
	?	962.9	7.1±0.1 ^a
	?	976.9	7.6±0.1
	?	987.2	6.0±0.1 ^a
v ₃	^p P(1,1)	3426.8	9.8±0.3
	^p Q(1,1)	3440.6	4.0±0.2
		3441.7	5.2±0.2
	^r R(1,1)	3455.5+3456.1	8.8±1.7
v ₄	^p P(1,1)	1615.9+1616.1	13.7±0.2 ^a
	?	1616.8	19.9±0.3
	^p Q(1,1)	1634.3	3.5±0.1
	^r R(1,1)	1651.3+1651.9	8.3±0.1

^a 將後期的實驗點用直線方程式適解後得到之衰減速率。

表 5.2 NH 不對稱伸張振動模 ν_1 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。^b

	Gas [3]	He drop. [4]	Ne [5]	Ar [6]	Ar	M	<i>p</i> -H ₂ [1]	<i>p</i> -H ₂ (this work)
<i>a</i> Q(1,1)	3335.17	3335.1			3329.6	0	3329.7	3328.9
					3327.9	±1		3328.3
<i>s</i> Q(1,1)	3336.95	3336.8			3329.6	0	3328.6	3329.3
					3327.9	±1		3328.3
<i>a</i> R(0,0)	3355.00	3353.8	3364.8 I	3345.4	3345.4	0	3345.3	3345.8
			3350.2 II		3344.5	±1		3344.3
<i>a</i> R(1,1)	3374.55				3361.4	0	3366.9	3364.4
<i>s</i> R(1,1)	(3376.33)	3374.1			3361.4	0		3364.4

^b 氣態光譜中無法觀測到 *s*R(1,1) 的譜線躍遷，以推算出的躍遷值代替。

表 5.3 NH_3 傘狀彎曲翻轉振動模 ν_2 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。

	Gas [3]	He drop.[4]	Ne [5]		Ar [7]	Ar	M	$p\text{-H}_2$ [1]	$p\text{-H}_2$ (this work)
$aQ(1,1)$	931.63		949.6	I	954.6	954.4	0	949.4	
			942.4	II	955.7	955.6	± 1		
					957.1	957.0	0		
$sP(1,0)$	948.23		956.8	I	961.4	961.4	0		
$aR(0,0)$	951.78	954.5	966.2	I	974.4	974.5	0	968.0	968.1
			968.2	I		974.8	0		
			961.0	II					
$sQ(1,1)$	968.00	970.6	968.9	I	978.4	977.8	0	976.9	
			964.2	II	979.4	979.2	± 1		
					980.8	980.4	0		
$aR(1,1)$	971.88		976.7	II	993.0	993.2	0	987.0	
$sR(1,1)$	1007.54	1009.5			1012.2	1012.4	0	1012.0	

表 5.4 NH 不對稱伸張振動模 ν_3 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。

	Gas [3]	He drop. [4]	Ne [5]	Ar [6]	Ar	M	<i>p</i> -H ₂ (this work)
$a^pP(1,1)$	3427.02				3420.8	0	3427.1
					3419.5	±1	3425.9
$s^pP(1,1)$	3427.46	3427.5			3420.8	0	3427.1
					3419.5	±1	3425.9
$a^pQ(1,1)$	3446.55				3435.4	0	3440.8
					3433.3	±1	3441.5
$s^pQ(1,1)$	3446.98	3445.9			3435.4	0	3441.9
					3433.3	±1	3441.5
$a^fR(0,0)$	3458.61	3457.3	3455.9 I 3453.0 II	3447.3	3446.1	0	3449.6
					3447.2	±1	3449.3
$a^fR(1,1)$	3470.32		3466.2		3455.1	0	3455.5
$s^fR(1,1)$	3470.74	3468.8			3455.1	0	3456.1

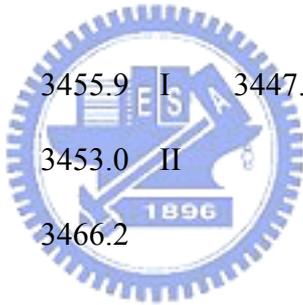


表 5.5 NH₃ 不對稱彎曲振動模 ν_4 在氣態及各種間質中之譜線躍遷比較表。

	Gas [8]	Ne [5]		Ar [7]	Ar	M	<i>p</i> -H ₂ (this work)
$s^pP(1,1)$	1610.09	1600.5	I	1605.3	1606.3	0	1615.9
		1610.6	II	1606.3	1605.1	± 1	
$a^pP(1,1)$	1610.36			1605.3	1606.1	0	1616.1
				1606.3	1604.8	± 1	
$s^pQ(1,1)$	1630.44	1624.8	II	1623.5	1623.9	0	1634.4
		1625.8	II		1625.0	± 1	
$a^pQ(1,1)$	1630.88			1623.5	1623.9	0	1634.4
					1625.0	± 1	
$a^rR(0,0)$	1646.49	1635.5	I	1636.9	1636.9	0	1641.5
		1636.6	I	1638.4	1638.4	± 1	1641.8
		1642.3	II		1638.8	± 1	
		1643.2	II				
		1644.8	II				
$s^rR(1,1)$	1661.14			1645.4	1645.0	0	1651.3
$a^rR(1,1)$	1661.69			1645.4	1645.0	0	1651.9

參考文獻

- ¹ Fajardo's group, unpublished work
- ² M. E. Fajardo, S. Tam, and M. E. DeRose, *J. Mol. Struct.* **695-696**, 111 (2004).
- ³ G. Guelachvili, A. H. Abdullah, and N. Tu, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 345 (1989).
- ⁴ M. N. Slipchenko and A. F. Vilesov, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 176 (2005).
- ⁵ M. E. Jacox and W. E. Thompson, *J. Mol. Spectrosc.* **228**, 414 (2004).
- ⁶ S. Süzer and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **87**, 5131 (1987).
- ⁷ B. Gauthier-Roy and L. Abouaf-Marguin, *J. Chem. Phys.* **98**, 6827 (1993).
- ⁸ Š. Urban, V. Špirko, and D. Papoušek, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 455 (1980).

