

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜法

研究 CH_3OSO 之紅外吸收光譜

Infrared absorption spectra of CH_3OSO detected with step-scan
time-resolved Fourier-transform spectroscopy

研究生：陳勁達 (Jin-Dah Chen)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國一百年六月

利用步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜法
研究 CH₃OSO 之紅外吸收光譜
Infrared absorption spectra of CH₃OSO detected with
step-scan time-resolved Fourier-transform spectroscopy


研究生：陳勁達

Student：Jin-Dah Chen

指導教授：李遠鵬

Advisor：Dr. Yuan-Pern Lee

國立交通大學
應用化學系碩士班
碩士論文



A Thesis
Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Applied Chemistry

June 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一十年六月

摘要

利用步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外光譜儀搭配多重吸收槽，偵測 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl}/\text{N}_2$ 或 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl}/\text{CO}_2$ 氣體混合樣品經 248 nm 雷射光解產生 CH_3OSO 於 2991、2956、1152 及 994 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶。其中 1152 cm^{-1} 之譜帶可指派為 *syn*- CH_3OSO 的 S=O 振動與 CH_2 左右擺動混合模(ν_8 , 1154 \pm 3 cm^{-1})與 S=O 振動與 CH_2 上下擺動混合模(ν_9 , 1151 \pm 3 cm^{-1})的貢獻，而 994 cm^{-1} 之譜帶則可指派為 C-O 伸張振動模(ν_{10} , 994 \pm 6 cm^{-1})的貢獻。而在 2991 及 2956 cm^{-1} 之強度較弱的譜帶則可指派為 *syn*- CH_3OSO 的 CH_3 反對稱伸張振動模(ν_2 , 2991 \pm 6 cm^{-1})與 CH_3 對稱伸張振動模(ν_3 , 2956 \pm 3 cm^{-1})的貢獻。根據理論計算 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測之振動基態與激發態轉動常數與偶極矩導數，吾人利用光譜模擬程式 SpecView 模擬各個振動模的振轉動譜帶，其輪廓與實驗光譜相當吻合。此外，*anti*- CH_3OSO 之 S=O 伸張振動模(ν_7 , 1164 cm^{-1})可能對 1152 cm^{-1} 之譜帶有少許貢獻。根據吾人假設之動力學模型，可得到 CH_3OSO 自體反應之二級反應常數 $k_5 = (4 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

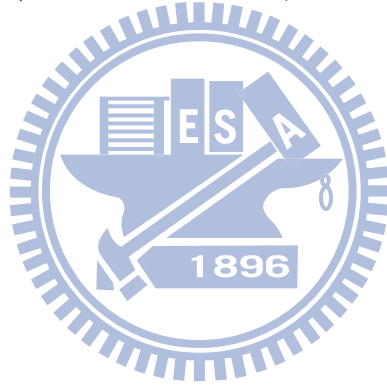
Abstract

A step-scan Fourier-transform spectrometer coupled with a multipass absorption cell was employed to detect temporally resolved infrared absorption spectra of CH₃OSO produced upon irradiation of a flowing gaseous mixture of CH₃OS(O)Cl in N₂ or CO₂ at 248 nm. Two intense transient features with origins near 1152 and 994 cm⁻¹ are assigned to *syn*-CH₃OSO; the former is attributed to overlapping bands at 1154 ± 3 and 1151 ± 3 cm⁻¹, assigned to the S=O stretching mixed with CH₂ rocking (ν₈) and the S=O stretching mixed with CH₂ wagging (ν₉) modes, respectively, and the latter to the C–O stretching (ν₁₀) mode at 994 ± 6 cm⁻¹. Two weak bands at 2991 ± 6 and 2956 ± 3 cm⁻¹ are assigned as the CH₃ antisymmetric stretching (ν₂) and symmetric stretching (ν₃) modes, respectively. Observed vibrational transition wavenumbers agree satisfactorily with those predicted with quantum-chemical calculations at level B3P86/aug-cc-pVTZ. Based on rotational parameters predicted at that level, the simulated rotational contours of these bands agree satisfactorily with experimental results. The simulation indicates that the S=O stretching mode of *anti*-CH₃OSO near 1164 cm⁻¹ likely makes a small contribution to the observed band near 1152 cm⁻¹. A simple kinetic model of self-reaction is employed to account for the decay of CH₃OSO and yields a second order rate coefficient $k = (4 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

謝誌

在交大度過六年，終於到了要離開的時候。首先要感謝李遠鵬老師的教導，讓我能順利完成碩士學位，也感謝老師能包容我很隨性的個性。此外，感謝土屋莊次教授與松為宏幸教授的指導，以及王念夏教授與朱立岡教授對本論文的指導。

另外，感謝筍哥與實驗室的其他學長姐(陳慧芬、韓慧玲、鄭祺文、黃郁璇與姚仕文)在實驗上的幫助，以及實驗室其他夥伴(皇上、李俞範、傅龍、洋洋與書毓)的協助。由衷感謝你們。最後祝福學弟妹們實驗順利。



陳勁達

2011年8月

目錄

第一章 緒論.....	1
參考文獻.....	5
第二章 實驗原理與技術.....	7
2.1 傅氏轉換紅外光譜法.....	7
2.1.1 麥克森干涉儀.....	8
2.1.2 傅氏轉換紅外光譜儀之基本原理.....	9
2.2 傅氏轉換紅外光譜儀的優點.....	16
2.3 時域解析傅氏轉換紅外光譜法.....	18
2.4 步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外吸收光譜法.....	23
參考文獻.....	35
第三章 實驗裝置、步驟與條件.....	37
3.1 實驗裝置.....	37
3.1.1 雷射系統.....	37
3.1.2 反應系統與管路架設.....	38
3.1.3 偵測系統.....	40
3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統.....	41
3.2 實驗前準備工作.....	42
3.2.1 White cell 之對正.....	43
3.2.2 質量流量器之校正.....	45
3.2.3 樣品的合成與純化.....	46
3.2.4 樣品之光吸收截面積的量測.....	47
3.3 實驗步驟.....	48
3.3.1 光解雷射之準備與對光.....	48
3.3.2 光譜儀之準備.....	49
3.3.3 周邊儀器之設定.....	50

3.4 實驗條件.....	51
3.4.1 實驗樣品.....	51
3.4.2 光解效率之評估.....	51
3.5 參數設定.....	52
3.5.1 連續式掃描模式之參數設定.....	52
3.5.2 步進式掃描模式之參數設定.....	54
參考文獻.....	63
第四章 結果與討論.....	64
4.1 理論計算.....	64
4.2 反應槽內靜態氣體樣品之光解產物分析.....	68
4.3 CH ₃ OS(O)Cl/N ₂ 與 CH ₃ OS(O)Cl/CO ₂ 於 248 nm 雷射光解之結果.....	69
4.3.1 CH ₃ OS(O)Cl/N ₂ 於 248 nm 雷射光激發下之時域解析差異光譜.....	69
4.3.2 CH ₃ OS(O)Cl/CO ₂ 於 248 nm 雷射光激發下之較高解析差異吸收光譜.....	71
4.4 A ₁ – A ₄ 吸收譜帶之指派.....	71
4.4.1 振動波數之比較.....	72
4.4.2 模擬光譜與實驗光譜之比較.....	74
4.5 B 吸收譜帶之指派.....	81
4.6 CH ₃ OSO 之反應動力學.....	83
4.7 結論.....	85
參考文獻.....	111

第一章 緒論

二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)是大氣中蘊藏量最豐富的天然含硫化合物[1]。而二甲基硫及其他還原態的含硫化合物(如 CH_3SH 、 CH_3SSCH_3)的氧化反應不僅在酸雨的形成上扮演重要的角色，其氧化後所形成的硫酸鹽(sulfate)粒子具有核聚(nuclearization)的作用，因此對於雲的形成極為重要[2]。其中 CH_3SO_2 (methylsulfonyl radical)及 CH_3SOO (methylthio peroxy radical)則被視為還原態含硫化合物在大氣中的氧化過程裡相當重要的反應中間物[3, 4, 5]。而第三種同分異構物 CH_3OSO (methoxy sulfinyl radical)雖然不會經由含硫化合物在大氣中的氧化反應生成，理論計算預測其為這三個同分異構物中最穩定的分子[6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]。在含硫石化燃料的燃燒過程中，氫原子會藉由 SO_2 的催化(catalysis)而逐漸消耗，



其中HOSO在此反應中扮演著非常重要的角色[15]。由於石化燃料的燃燒過程中會產生許多碳氫化合物(hydrocarbon)，因此 CH_3OSO 亦很可能是含硫石化燃料的燃燒過程裡一個重要的反應中間物。

在凝態中， CH_3OSO 可利用 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ (dimethylsulfite)、

$\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ (methylchlorosulfite) 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$ (methylphenylmethanesulfinate) 溶於cyclopropane中照光激發後生成 [16, 17]。而進行電子順磁共振光譜(electron paramagnetic resonance, EPR)之研究，結果顯示 CH_3OSO 為 π 型態的自由基。

在氣態反應中， CH_3OSO 可藉由碰撞電子轉移(collisional electron transfer)方法製造並以可變時間-中和再游離質譜法(variable-time neutralization-ionization mass spectroscopy)進行偵測[6]。然而，目前對於 CH_3OSO 尚無氣態光譜的研究。

就理論計算之文獻中得知， CH_3 與 SO_2 反應有兩種途徑，如圖1-1所示：一個為沿著幾乎沒有能量障礙的位能曲面生成 CH_3SO_2 ，另一個則需越過 $46\text{--}58\text{ kJ mol}^{-1}$ 的能量障礙形成 CH_3OSO [11, 13, 14]。理論計算指出 CH_3OSO 有*syn*-及*anti*-兩種穩定的異構物(conformer)；*syn*- CH_3OSO 較*anti*- CH_3OSO 穩定 $\sim 8\text{ kJ mol}^{-1}$ ，而較 CH_3SO_2 穩定 $9\text{--}21\text{ kJ mol}^{-1}$ [6, 13, 14]。此外*anti*- CH_3OSO 轉換成*syn*- CH_3OSO 的能障只有 $1\text{--}3\text{ kJ mol}^{-1}$ 。Frank與Turecek [6]利用G2(MP2)計算得到 CH_3SO_2 異構化(isomerization)成 CH_3OSO 的能障約為 98 kJ mol^{-1} ，但近年Butler研究組 [13, 14]分別利用CCSD(T)及G3//B3LYP計算得到此異構化反應的能障約為 199 kJ mol^{-1} ，此外他們還利用內反應座標(intrinsic reaction coordinate, IRC)計算確認他們算出的反應過渡態(transition state)是正

確的，並指出Frank與Turecek的結果可能並不正確。

本實驗系統利用時間解析傅氏轉換紅外光譜儀(time-resolved Fourier transform infrared spectrometer)搭配多重吸收槽(White cell)，可偵測反應中間物(intermediate)在氣態下的瞬態吸收光譜，例如 CH_3SO_2 [18]與 CH_3SOO [19]。本實驗室利用波長為248 nm之雷射光照射 $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/\text{CO}_2$ 的混合氣體，觀測到1280與 1076 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶並分別指派為 CH_3SO_2 的 SO_2 反對稱伸張振動模與 SO_2 對稱伸張振動模 [18]。本實驗室亦利用波長為248 nm之雷射光照射 $\text{CH}_3\text{SSCH}_3/\text{O}_2$ 的混合氣體，觀測到1431、1397及 1110 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶並分別指派為 CH_3SOO 的 CH_3 對稱變形(deformation)模、 CH_3 反對稱變形模與O—O伸張振動模 [19]。此外， CH_3SOO 會自體反應(self-reaction)產生 CH_3SO ，其S=O伸張振動模之振動波數為 1071 cm^{-1} [19]，亦於此工作中被觀測到。

目前為止 CH_3OSO 在氣態下的紅外光譜尚未被觀測到，也無人研究過其相關動力學。因此吾人利用雷射光照射 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{N}_2$ 或 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{CO}_2$ 的流動混合氣體來產生 CH_3OSO ，並利用時間解析傅氏轉換紅外光譜儀首次偵測到 CH_3OSO 在氣態下的紅外吸收光譜。

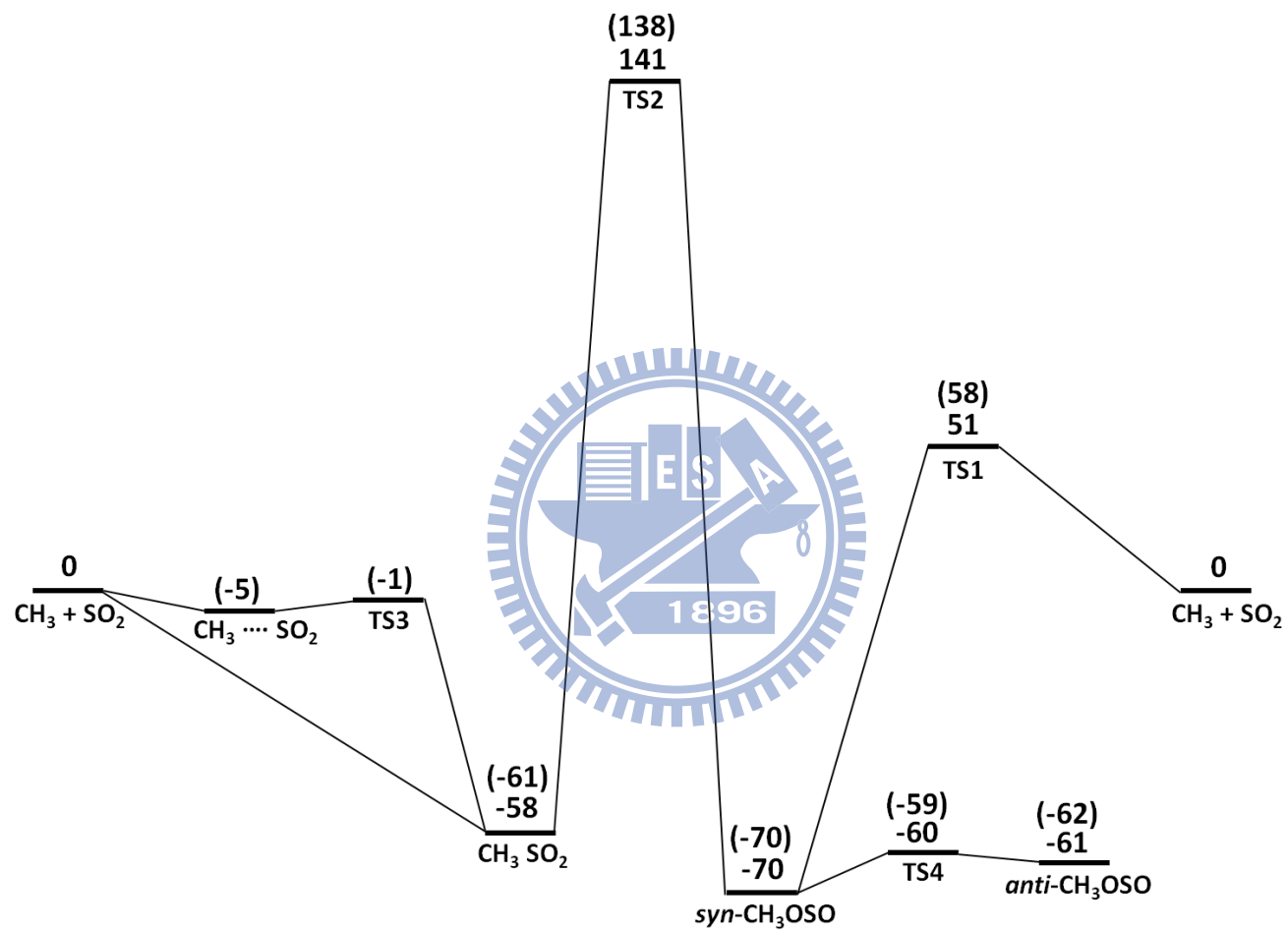


圖 1-1 CH_3 與 SO_2 反應之位能圖。利用 G3//B3LYP/6-311++G(3df,2p) 計算 CH_3SO_2 、 CH_3OSO 及反應能量障礙之相對能量[14]；以 CCSD(T) 方法完成之計算結果列於括號中[13]。單位為 kJ mol^{-1} 。

參考文獻

- [1] T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber, *J. Atmos. Chem.* **14**, 315 (1992).
- [2] R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, and S. G. Warren, *Nature* **326**, 655 (1987).
- [3] I. Barnes, K. H. Becker, and N. Mihalopoulos, *J. Atmos. Chem.* **18**, 267 (1994).
- [4] S. B. Barone, A. A. Turnipseed, and A. R. Ravishankara, *Faraday Discuss.* **100**, 39 (1995).
- [5] I. Barnes, J. Hjorth, and N. Mihalopoulos, *Chem. Rev.* **106**, 940 (2006).
- [6] A. J. Frank and F. Turecek, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5348 (1999).
- [7] S. R. Davis, *J. Phys. Chem.* **97**, 7535 (1993).
- [8] M. L. McKee, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 643 (1993).
- [9] S. M. Resende and F. R. Ornellas, *J. Braz. Chem. Soc.* **13**, 565 (2002).
- [10] L. Zhu and J. W. Bozzelli, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **728**, 147 (2005).
- [11] L. Zhu and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **110**, 6923 (2006).
- [12] X. Li, L. Meng, and S. Zheng, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **847**, 52 (2007).
- [13] B. J. Ratliff, X. Tang, L. J. Butler, D. E. Szpunar, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044304 (2009).
- [14] B. W. Alligood, B. L. FitzPatrick, E. J. Glassman, L. J. Butler, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044305 (2009).
- [15] S. E. Wheeler and H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6779 (2009).
- [16] B. C. Gilbert, C. M. Kirk, and R. O. C. Norman, *J. Chem. Research* (S) 173, (M) 1974 (1977).

- [17] C. Chatgililoglu, B. C. Gilbert, C. M. Kirk, and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1084 (1979).
- [18] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **124**, 244301 (2006).
- [19] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **133**, 184303 (2010).



第二章 實驗原理與技術

分子在紅外光區有特性吸收，其吸收光譜如同人類的指紋般具有獨特性，因此常用來鑑定未知的分子。此外，紅外光譜的譜線吸收強度經由校正(calibration)後可用於分子的定量分析。

紅外光譜儀依工作原理可分為兩種：(1)利用光柵(grating)或稜鏡(prism)分光的傳統光譜儀及(2)利用干涉效應(interference effect)的傅氏轉換光譜儀(Fourier transform spectrometer)。相較於傳統光譜儀，傅氏轉換光譜儀具有高靈敏度、高解析度、偵測時間短、及容易與其他儀器搭配使用等優勢，目前已逐漸取代傳統光譜儀[1]。

近年來由於時間解析傅氏轉換光譜法(time-resolved Fourier transform spectroscopy)的發展，對於偵測生命期較短暫的分子有很大的幫助。利用此技術除了可鑑定未知的不穩定分子外，更可進一步研究化學反應的動力學[2, 3, 4]、動態學[5]等，使研究領域不再侷限於鑑定穩定分子的結構。

2.1 傅氏轉換紅外光譜法

西元 1891 年 Michelson [6]發明干涉儀(interferometer)，得以將干涉現象的理論實際應用於干涉圖譜(interferogram)與一般光譜的轉換上，但受限於當時技術不成熟而無法製成一般廣用型的光譜儀。西元 1950 年 Fellgett [7]首次經由計算將干涉圖譜轉換成傳統光譜。西元

1965 年 Cooley 與 Tukey [8]發展出快速傅氏轉換法(fast Fourier transform, FFT)可大幅減少光譜轉換的計算量，並藉由微電腦的快速計算能力，使干涉圖譜轉換為一般光譜的效率大為提升。西元 1980 年後，商業化之傅氏轉換紅外光譜儀逐漸取代傳統分光式紅外光譜儀。

2.1.1 麥克森干涉儀

麥克森干涉儀由一組移動鏡(moving mirror)、固定鏡(fixed mirror)及分光片(beamsplitter)所組成，如圖 2-1 所示。點光源經透鏡聚光後形成平行光，此入射平行光經過分光片後分成強度相同的兩道光束，其中一道穿透分光片到達移動鏡，再經由移動鏡反射回分光片後導向偵測器，另一道則由分光片反射至固定鏡，再經由固定鏡反射回分光片後導向偵測器。當移動鏡沿光軸方向來回移動時，匯集於偵測器之兩道光束所經過的光程便會不同，造成相位差(phase difference)的改變，因而產生干涉現象。

對單色光而言，光程差是半波長偶數倍時為建設性(constructive)干涉，光束強度最強；而光程差是半波長的奇數倍時為破壞性(destructive)干涉，光束強度最弱。所以當移動鏡來回移動時，由於光程差的改變，匯集的光束重複地經過建設性及破壞性干涉，因此可由偵測器測得光強度隨光程差變化之干涉圖譜。

2.1.2 傅氏轉換紅外光譜儀之基本原理

光為電磁波，因此可利用電場隨位置與時間變化的函數來描述，以平面波為例：

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

其中 E_0 為電場振幅(amplitude)、 k 為波向量(wave vector)、 r 為位置向量(position vector)、 ω 為角頻率(angular frequency)、 t 為時間(time)、 ϕ_0 為初始相位角(initial phase angle)、 c 為光速、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)，而光束強度 I 為 $\frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, t)|^2$ 。以波數為 $\tilde{\nu}$ 之單色光為例，因光程 $d = c \times t$ ，故電場變化函數可改寫成 $E(r, d) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d + \phi_0)}$ 。因此經過分光片分成的兩道光束匯集於偵測器的兩道光束之強度可表示為：

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, d_1) + E(r, d_2)|^2 \\ &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \left| \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_1 + \phi_0)} + \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_2 + \phi_0)} \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} c \varepsilon_0 \right) E_0^2 [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)] \\ &= \frac{1}{2} I(0) [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)] \end{aligned} \quad (2-2)$$

其中光程差 $\delta = d_1 - d_2$ 。即單色光的干涉圖譜為一向上平移之餘弦函數。圖 2-2 為不同光源及其對應的干涉圖譜，圖 2-2 (a) 為單色光源的干涉圖譜，為一餘弦函數；圖 2-2 (b) 為波數相近之雙色光源的干涉圖譜；圖 2-2 (c) 為連續光源的干涉圖譜。

干涉圖譜與傳統光譜可藉由傅氏轉換(Fourier transform)及逆傅氏

轉換(inverse Fourier transform)互相作轉換，數學式如下：

$$\begin{aligned} B(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta - i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\ &= F_{\cos} \{I(\delta)\} + iF_{\sin} \{I(\delta)\} \end{aligned} \quad (2-3 a)$$

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2-3 b)$$

對於傅氏轉換的定義有兩類說法：一類為將頻域(frequency domain)轉換成時域(time domain)稱為傅氏轉換，而將時域轉換為頻域則稱為逆傅氏轉換，此為最初數學上之定義，另一類則是將時域轉換成頻域稱為傅氏轉換，而將頻域轉換成時域稱為逆傅氏轉換，此為訊號處理上常用之定義。吾人在本章所採用之定義為第二類，將式 2-3 (a) 定義為傅氏轉換，而將式 2-3 (b) 定義為逆傅氏轉換。式 2-3 (a) 的實數部分為干涉圖譜經傅氏餘弦轉換所得到之傳統光譜，如下表示：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-4)$$

由於理想的干涉圖譜為左右對稱，因此式 2-4 可改寫為：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2-5)$$

但是實際上干涉圖譜的取樣點並非是連續的，因此原本的積分式必須改寫為總和式，故式 2-3 (a) 可改寫為：

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \quad (2-6)$$

其中 Δx 為取樣間隔。此種由固定間隔取樣之干涉圖譜轉換成傳統光

譜的方法稱為固定間隔傅氏轉換(discrete Fourier transform, DFT)。此種取樣方法得到的光譜會以 $\frac{1}{\Delta x}$ 的週期重複出現，即為：

$$\begin{aligned} B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{p}{\Delta x}\right) &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\left(\tilde{\nu} - \frac{p}{\Delta x}\right) \cdot j\Delta x} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot e^{-i2\pi p j} \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{-i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \\ &= B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2-7)$$

其中 p 為任意整數，且 $e^{-i2\pi p j} = 1$ 。因此取得的傳統光譜實際上為所有重複週期的總和光譜，可用級數表示為：

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{p=0}^{\infty} B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{p}{\Delta x}\right) \quad (2-8)$$

而此現象則稱為疊合(folding)。

由於移動鏡的移動距離有限，光程差無法達到無限大，只能在光程差 $\delta = -L$ 至 L 間掃描，即干涉譜在 $|\delta| > L$ 時被截斷。因此引入一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ [9]，其定義如下：

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 \quad \text{當 } |\delta| \leq L \\ D(\delta) &= 0 \quad \text{當 } |\delta| > L \end{aligned} \quad (2-9)$$

所以偵測器所測得的光束強度隨光程差的變化可改寫為：

$$I'(\delta) = I(\delta) \cdot D(\delta) \quad (2-10)$$

故 $I'(\delta)$ 經由傅氏餘弦轉換得到的傳統光譜 $B'(\tilde{\nu})$ 為：

$$\begin{aligned}
 B'(\tilde{\nu}) &= 2 \int_0^{\infty} I'(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\
 &= 2 \int_0^{\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta
 \end{aligned}
 \tag{2-11}$$

根據卷積定理(convolution theorem)，兩個函數之乘積作傅氏轉換為此兩個函數各別作傅氏轉換後之卷積。卷積的定義如下：

$$h(t) = f(t) * g(t) = \int f(\tau) g(t - \tau) d\tau \tag{2-12}$$

其中*表示卷積。匣式截斷函數作傅氏轉換後為一 sinc 函數 $W(\tilde{\nu})$ ，其數學式為：

$$W(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = \frac{2 \sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{2\pi\tilde{\nu}} = 2L \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \tag{2-13}$$

此函數又稱為儀器譜線形狀函數(instrument line shape function, ILS)。

因此儀器所測量到的實際光譜 $G(\tilde{\nu})$ 為理想傳統光譜與儀器譜線形狀函數的卷積：

$$\begin{aligned}
 G(\tilde{\nu}) &= B(\tilde{\nu}) * W(\tilde{\nu}) \\
 &= \int B(\tilde{\nu}') W(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}'
 \end{aligned}
 \tag{2-14}$$

對波數為 $\tilde{\nu}_1$ 之單色光而言，式 2-14 可寫為：

$$G(\tilde{\nu}) = 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)L] \tag{2-15}$$

如圖 2-3 所示，原本為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且無限窄頻寬的圖譜，經由匣式截斷函數的修正使譜線變寬，主峰的半高寬(full width at half maximum, FWHM) 為 $\frac{0.605}{L}$ ，此半高寬常被用來表示傅氏紅外光譜的理論解析度(theoretical resolution)。此外，在主峰的兩側亦會產生額外的側波(side lobe)；對 Boxcar 函數而言，側波最大振幅值(side lobe amplitude

maximum，SLAM)與主峰高度的比值為 21.7 %。

當主峰附近有其他微弱的吸收訊號則易與此側波混淆。為除去側波的干擾，可引入一削足函數(apodization function)來取代匣式截斷函數。表 2-1 列出數種常用的削足函數[10]，從中可發現削足函數雖然可以降低側波的干擾，但也導致主峰的半高寬變寬，削足能力越強的函數，其儀器譜線形狀函數之半高寬越寬。由於本實驗的目的是觀測自由基分子的紅外吸收光譜，而這些自由基的結構與所使用的前驅物類似，所以兩者的吸收波數往往相去不遠，因此若使用削足能力較弱的函數，會造成欲觀測的自由基之吸收峰與側波重疊，造成嚴重的干擾。因此本實驗使用削足能力較強的 Blackman 函數(或稱 Blackman-Harris 3-term 函數)，其數學形式如下：

$$\begin{aligned} A(\delta) &= 0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right) & \text{當 } |\delta| \leq L \\ A(\delta) &= 0 & \text{當 } |\delta| > L \end{aligned} \quad (2-16)$$

經由傅氏轉換後，其譜線形狀函數的數學形式為：

$$W(\tilde{\nu}) = \frac{(0.84 - 0.36L^2\tilde{\nu}^2 - 2.17 \times 10^{-19}L^4\tilde{\nu}^4) \sin(2\pi L\tilde{\nu})}{2\pi\tilde{\nu}(1 - L^2\tilde{\nu}^2)(1 - 4L^2\tilde{\nu}^2)} \quad (2-17)$$

Blackman 函數與其譜線形狀函數如圖 2-4 所示，其主峰半高寬為 $\frac{1.15}{L}$ ，側波最大振幅與主峰高度之比值為 0.11 %。

由於光學元件、不當取樣及使用電子濾波器來過濾雜訊等因素會造成相位誤差(phase error)，影響干涉圖譜之對稱性。以不當取樣為例，

理想的干涉圖譜對稱於 $\delta=0$ ，但如果干涉圖譜對稱於 $\delta=-\varepsilon$ 而非 $\delta=0$ 時，則實際上得到的干涉圖譜可表示為：

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta - \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-18)$$

因此必須將得到的干涉圖譜之零光程差的參考點平移至 $\delta=-\varepsilon$ 才能得到正確的干涉圖譜。

使用電子濾波器來過濾雜訊時也會造成相位誤差，此誤差可在餘弦函數內引入一個額外的相位角 $\theta(\tilde{\nu})$ 來表示，而此效應稱為相位延遲 (phase lag)。因此實際上得到的干涉圖譜可表示為：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}\delta - \theta(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) [\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\cos(\theta(\tilde{\nu})) + \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)\sin(\theta(\tilde{\nu}))] d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2-19)$$

上式中的 $\theta(\tilde{\nu})$ 之效應相當於在理想的干涉圖譜中引入一正弦函數的成分，使得原本對 $\delta=0$ 對稱之干涉圖譜變的稍不對稱。為了避免此相位誤差造成光譜轉換後所得的傳統光譜發生錯誤，可利用數學步驟來修正此誤差，稱為相位修正 (phase correction)。本實驗所使用的相位修正方法為 Mertz method [11, 12]。

為了節省掃描時間及縮短傅氏轉換運算量與時間，通常實驗僅擷取單邊之干涉圖譜，故相位修正的程序相當重要。實驗時於干涉圖譜 $\delta=0$ 左側多取 n 個數據點，得到一個含 $2n$ 數據點之雙邊干涉圖譜，如圖 2-5 所示，再將對稱區域進行傅氏轉換，如下表示：

$$\begin{aligned}
Y(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta - \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta \quad (2-20) \\
&= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu})
\end{aligned}$$

其中 $A(\delta)$ 為所使用之削足函數，其範圍為對稱區域所對應的光程差位置。而上式之實數部分及虛數部分可利用下列運算式得到相位誤差資訊，以用來做相位修正：

$$\theta(\tilde{\nu}) = \arctan \left[\frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \right] \quad (2-21)$$

因此修正前之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 與修正後之傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 可用下列關係式表示：

$$\begin{aligned}
B(\tilde{\nu}) &= B''(\tilde{\nu})e^{-i\theta(\tilde{\nu})} \\
&= F_{\cos}\{I(\delta)\}\cos[\theta(\tilde{\nu})] + F_{\sin}\{I(\delta)\}\sin[\theta(\tilde{\nu})] \quad (2-22)
\end{aligned}$$

即修正後的光譜為修正前的傅氏餘弦與傅氏正弦轉換值各別乘上相位誤差角的餘弦值與正弦值之總和。

一般傅氏轉換紅外光譜儀具有三組干涉儀，包括連續波長的紅外光源、氦氖雷射及連續白光光源之干涉儀，分別做為偵測樣品光譜、測量取樣點之相對光程差、定義零光程差位置之用途，圖 2-6 為其干涉圖譜與傳統光譜。此三組干涉儀共用同一組分光片及移動鏡。氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源，其波長為 632.8 nm，干涉圖譜為一餘弦函數。如圖 2-7 所示，餘弦波每段波長具有兩個零交叉點 (zero-crossing)，每個相鄰的零交叉點相距 316.4 nm。傅氏轉換紅外光

譜儀即以這些零交叉點作為移動鏡的定位點，即為取樣的間隔。由於氬氬雷射只能定位移動鏡位移每段距離的相對位置，因此利用白光光源干涉圖譜的最高點作為零光程差的參考位置。如圖 2-6 (c)所示，連續波長的白光在 $\delta=0$ 時為完全建設性干涉，光強度最大，而在 $\delta \neq 0$ 時強度迅速減弱，故可產生一個強而窄的干涉訊號，並以此定位取樣的起始點。由於本實驗系統所使用之傅氏轉換紅外光譜儀(NEXUS 870, ThermoNicolet)是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準定位移動鏡的絕對位置，因此在實驗前利用紅外光源(globar)對正(align)干涉儀，並儲存干涉圖譜的波峰位置，作為零光程差的參考位置，藉此省去所需之白光干涉儀。

2.2 傅氏轉換紅外光譜儀的優點

傅氏轉換紅外光譜儀相較於傳統的分光式光譜儀有下列優點：

1. 高光通量之優點(throughput advantage)：

由於干涉儀不像分光式光譜儀須使用光狹縫及光柵等裝置，僅利用光圈來限制光的散射角，因此光通量遠高於分光式光譜儀，偵測器所測得的訊號亦較大，靈敏度較高，也有更好的訊雜比(signal to noise ratio, SNR)，此優點由 Jacquinot 提出，故又稱 Jacquinot 優點[13]。

2. 多重波數之優點(multiplex advantage)：

分光式光譜儀是利用光柵將多色光分散後，調整光柵的角度使欲

觀測的單一波長投影在出口狹縫上，因此僅能在同一時間內偵測單一波長，且必須掃描不同波長，才可得到完整的光譜，而干涉儀則可在同一時間內偵測整個光區的光譜。此外，對於相同光譜範圍及相同解析度之光譜，傅氏轉換紅外光譜儀所需的偵測時間遠小於分光式光譜儀。因此在相同時間下，干涉儀可藉由多次掃描平均訊號來提高訊雜比，其與掃描次數 N 的關係如下：

$$SNR \propto \sqrt{N} \quad (2-23)$$

此優點由 Fellgett 提出，亦稱 Fellgett 優點[7]。

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

分光式光譜儀必須利用標準樣品產生的已知譜線來校正其絕對波數，且光柵旋轉的穩定度及狹縫的控制亦會影響波數的精確性。而干涉儀是利用氬氙雷射標定光程差，干涉圖譜經由傅氏轉換得到的傳統光譜之波數準確度可達 0.001 cm^{-1} 。因此干涉儀在波數的準確度上遠高於分光式光譜儀，且不需額外進行波數的校正工作。此優點為 Connes 提出，又稱 Connes 優點[14]。

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

分光式光譜儀的解析度受限於狹縫寬度與光柵的刻痕密度之限制，其解析度一般不易優於 0.1 cm^{-1} 。而干涉儀的解析度基本上如無其他重大的影響因子，是與最大光程差 δ_{\max} 成反比，關係式如下：

$$R = \frac{1}{\delta_{\max}} = \frac{1}{2L} \quad (2-24)$$

其中 L 為干涉儀之移動鏡所能移動的最大距離。目前市售的傅氏轉換紅外光譜儀的最大解析度可達到 0.001 cm^{-1} ，遠高於分光式光譜儀。

5. 抑制散逸光(stray-light)之優點：

分光式光譜儀由於光學元件之不完美，常會有波長與單光儀設定不同之光束從出口狹縫射出而被偵測器偵測到，此稱為散逸光。對於分光式光譜儀而言，欲降低此散逸光並不容易。而對於干涉儀而言，若移動鏡的移動速率為 v ，則波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光源，偵測器測得之調頻(modulation)訊號的頻率為 $f = 2v\tilde{\nu}$ 。因此可利用適當的電子濾波器除去其他頻率範圍的訊號，則偵測器僅能測到特定波段的訊號，便可有效抑制其他波段的散逸光。

6. 靈活且應用廣泛(versatile)之優點：

傅氏轉換光譜儀只需更換適用於遠紅外光、紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區的光學元件，即可偵測各光區的光譜。此外亦可搭配氣相層析儀(GC)、高效能液相層析儀(HPLC)或多重反射吸收槽(White cell)等，可使分析工作變得更容易且精確。

2.3 時域解析傅氏轉換紅外光譜法

由於傅氏轉換紅外光譜儀掃描一張完整的干涉譜至少需數十毫秒到數分鐘，因此並不適用於偵測一些生命期較短的物種如自由基、

反應中間物、分子離子、微弱鍵結分子及高激發態分子等。為了改進此不足，目前已發展出許多技術，使傅氏轉換紅外光譜儀得以進行瞬態物種的偵測，以利化學動力學、動態學及光譜學等的研究。各種常見的方法介紹如下：

1. 連續式掃描模式(continuous-scan mode)

連續式掃描模式可依取樣方式分為以下幾種：

(1) 氣流管(flow tube)法

此方法並不改變傅氏轉換紅外光譜儀的取樣方式，僅改變與反應系統之間的連結。氣流管裝置是以氣體流動的形式進行化學反應，藉由調整氣流管的流速或伸縮管的位置來改變反應氣體開始混合到偵測區域的距離，即可改變反應時間。因此利用傅氏轉換紅外光譜儀偵測不同反應距離的光譜，即可得到不同反應時間的光譜。然而，此方法的時間解析度都在十毫秒的範圍，對於更快的反應變化($< 1 \text{ ms}$)則無法偵測，且每一次測量僅能得到一個時間點的光譜[15, 16, 17, 18]。

(2) 快速掃描(rapid scan)

直接利用傅氏轉換紅外光譜儀擷取光譜來偵測反應的產物，因此時間的解析度即為一次或數次快速掃描所需的時間，故時間的解析度主要受限於移動鏡的移動速率。而移動鏡的移動速率則受限於其在快

速移動時的穩定度，因此利用快速掃描可達到的時間解析度只有數十毫秒[19]，且訊雜比通常較差。

(3) 同步式掃描(synchronous scan)

此方法為在移動鏡持續地移動下，於每個零交叉點送出脈衝觸發雷射以光解反應物，使反應開始進行，並同時在固定延遲時間擷取訊號[20, 21, 22, 23]。以本實驗系統所使用的傅氏轉換紅外光譜儀為例，其移動鏡的最小移動速率約為 0.02 cm s^{-1} ，則每秒會通過 1264 個零交叉點。以目前用來進行光解的高能量脈衝式雷射來說，很難產生如此高重複頻率且強度足夠又穩定之雷射光；而且在高重複頻率的動作下，反應系統內氣體的更新速率也要相對提高，以避免因抽氣效率不足而造成訊號累積的問題，但不易有幫浦可滿足如此高抽氣速率的條件。此外，移動鏡的移動速率之穩定性亦是問題之一。

(4) 非同步式掃描(asynchronous scan)

此方法是利用移動鏡重複地掃描，而光解雷射則以另一重複頻率觸發。每次在反應起始後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃描後，將訊號點組成干涉譜再轉換成傳統光譜。因為雷射的觸發與干涉譜的掃描並非同步進行，即氬氫雷射的零交叉點與反應起始時間並無關連。利用此法的優點是反應觸發無須與移動鏡到達零交叉點的時間同步，可避免同步式掃描對光解雷射的高重複頻率之要求。但是缺點

是每一次實驗只能得到單一延遲時間下的光譜，無法一次得到所有反應觸發後不同時間下的光譜[24]。故利用同步式掃描對於動力學的研究仍有許多限制。

2. 步進式掃描模式(step-scan mode)

步進式掃描模式即移動鏡並非是連續式地移動，而是利用電子儀器控制移動鏡停在零交叉點上，待移動鏡穩定後才觸發反應，開始擷取不同反應時間下的訊號，並可多次觸發反應平均訊號以提升訊雜比，偵測完畢後再移到下一個零交叉點的位置並重複上述的步驟，待完成所有的擷取訊號程序後，重新組合並轉換成光譜即可得到不同反應時間下的光譜[25, 26, 27, 28, 29]。當移動鏡移動到下一個位置時，需要時間待其穩定靜止，此段時間稱為定位時間(settling time)，定位時間與移動鏡之移動速率與移動距離有關，通常在數十到數百毫秒的範圍內。本實驗系統使用的步進式傅氏轉換紅外光譜儀的移動鏡位置之準確度可達 ± 0.2 nm [30]，定位時間通常設在 300 – 600 ms 之範圍內。

步進式掃描模式示意圖如圖 2-8。當移動鏡停於 x_1 的位置，待反應觸發後，擷取不同反應時間下的訊號，並觸發多次反應來平均訊號，即可得到訊號陣列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、……、 $I(x_1, t_m)$ 。接著移動鏡移動到下一位置 x_2 ，並取得訊號陣列 $I(x_2, t_1)$ 、 $I(x_2, t_2)$ 、 $I(x_2, t_3)$ 、……、 $I(x_2, t_m)$ ；重複上述步驟至擷取完所有訊號陣列，即可得

到光強度在各個定位點隨時間變化的二維訊號陣列。之後再重組此二維訊號陣列，可得到不同反應時間的干涉圖譜，例如： $I(x_1, t_i)$ 、 $I(x_2, t_i)$ 、 $I(x_3, t_i)$ 、……、 $I(x_n, t_i)$ 訊號陣列即表示在反應時間 t_i 下測到的干涉圖譜，再經由傅氏轉換即可得到在反應時間 t_i 之傳統光譜。對所有反應時間點之訊號陣列作相同的步驟，即可得到具有時間解析的傳統光譜。

由於氦氖雷射的波長為 632.8 nm，即每個零交叉點相距 316.4 nm，若移動鏡在每個零交叉點停留取樣，則能偵測光譜的波數範圍為 15802 cm^{-1} 。由於使用固定間隔取樣的方式會產生疊合的現象，因此偵測的光譜波數範圍為 $0 - 15802 \text{ cm}^{-1}$ 、 $15802 - 31604 \text{ cm}^{-1}$ 、……等，而紅外光區的波數範圍約為 $100 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ ，因此所量測到的光譜並不受其他光區干擾。為了節省取樣時間，此時可利用跳點取樣 (undersampling) 的方法來進行掃描，即移動鏡是在固定間隔數個零交叉點才停留取樣。舉例來說，若每隔一個零交叉點才停留取樣，則可偵測的光譜波數範圍為 $0 - 7901 \text{ cm}^{-1}$ 、 $7901 - 15802 \text{ cm}^{-1}$ 、……等。因此在相同解析度下，欲測量的光譜範圍越窄，則可跳過的零交叉點越多，即取樣點越少，故所需的時間也越少。使用跳點取樣時必須加入濾光片 (optical filter) 將欲偵測光區外的光源完全濾掉，以避免偵測光區以外的光源訊號疊合或失真 (aliasing)，造成不必要的譜線干擾。

2.4 步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外吸收光譜法

到目前為止，步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜儀已發展到相當成熟的階段，但主要還是應用於放光光譜法，用以偵測光激發分解反應及雙分子反應(bimolecular reaction)產生之激發態(excited state)分子的放光，而吸收光譜技術的發展則相對較為緩慢，主要原因為放光光譜法是在一個零背景的環境中擷取訊號，而吸收光譜法則是在很大的背景訊號下測量極微小的變化量，靈敏度相對較差。但是一旦化學反應產生的瞬態分子多分佈在基態(ground state)或不以放光的形式衰減能量，則無法利用放光光譜法進行研究。而當分子在基態比激發態有較大的佈居數(population)分佈時，則可利用吸收光譜法進行研究。因此相較於放光光譜法，吸收光譜法所具有的優勢在於可獲得反應中間物在基態的光譜，提供反應中間物的鑑定，對於分子光譜學與反應動力學的研究較具全面性。

本實驗系統的偵測器利用 dc 耦合(dc-couple)及 ac 耦合(ac-couple)的方式偵測訊號；dc 耦合訊號為系統的背景訊號並提供相位資訊，ac 耦合訊號則為反應觸發前與觸發後偵測器測得的光強度在不同反應時間之變化量。訊號處理過程如圖 2-9。首先利用偵測器以 dc 耦合的方式擷取樣品在受到雷射激發前的靜態(static)干涉譜 $I_0(x)$ ，經由傅氏轉換後可得樣品的背景穿透光譜(transmittance spectrum) $S_0(\tilde{\nu})$ 並得到

相位資訊 $\phi(\tilde{\nu})$ ，後者可用於 ac 耦合訊號的相位修正。當 dc 耦合訊號擷取完畢後，由光譜儀主導觸發雷射系統以起始(initiate)反應槽內樣品的光化學反應，此時利用偵測器以 ac 耦合的方式擷取反應觸發前與觸發後光強度在不同反應時間之變化量。因此在每個特定光程差 g 可測得一組 ac 訊號陣列 $\Delta I_g(t)$ ，當掃描完畢後可得到一個二維 ac 訊號陣列 $\Delta I_x(t)$ 。此二維 ac 訊號陣列經重新排列後可得到特定時間 t 下干涉譜的變化訊號陣列 $\Delta I_t(x)$ ，再經由傅氏轉換與相位修正的過程則可得到特定時間 t 下穿透光譜強度的變化量 $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ ，並依照下式計算差異吸收光譜(difference absorption spectrum)：

$$\begin{aligned} \Delta A_t(\tilde{\nu}) &= -\log \left[\frac{S_0(\tilde{\nu}) + \Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})} \right] \\ &= -\log \left[1 + \frac{\Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})} \right] \end{aligned} \quad (2-25)$$

因此，當反應被觸發後有新產物生成時，則紅外光被吸收， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為負值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 呈現正值，即為波峰向上的譜帶；反之當反應物消失時， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為正值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 呈現負值，即為波峰向下的譜帶。

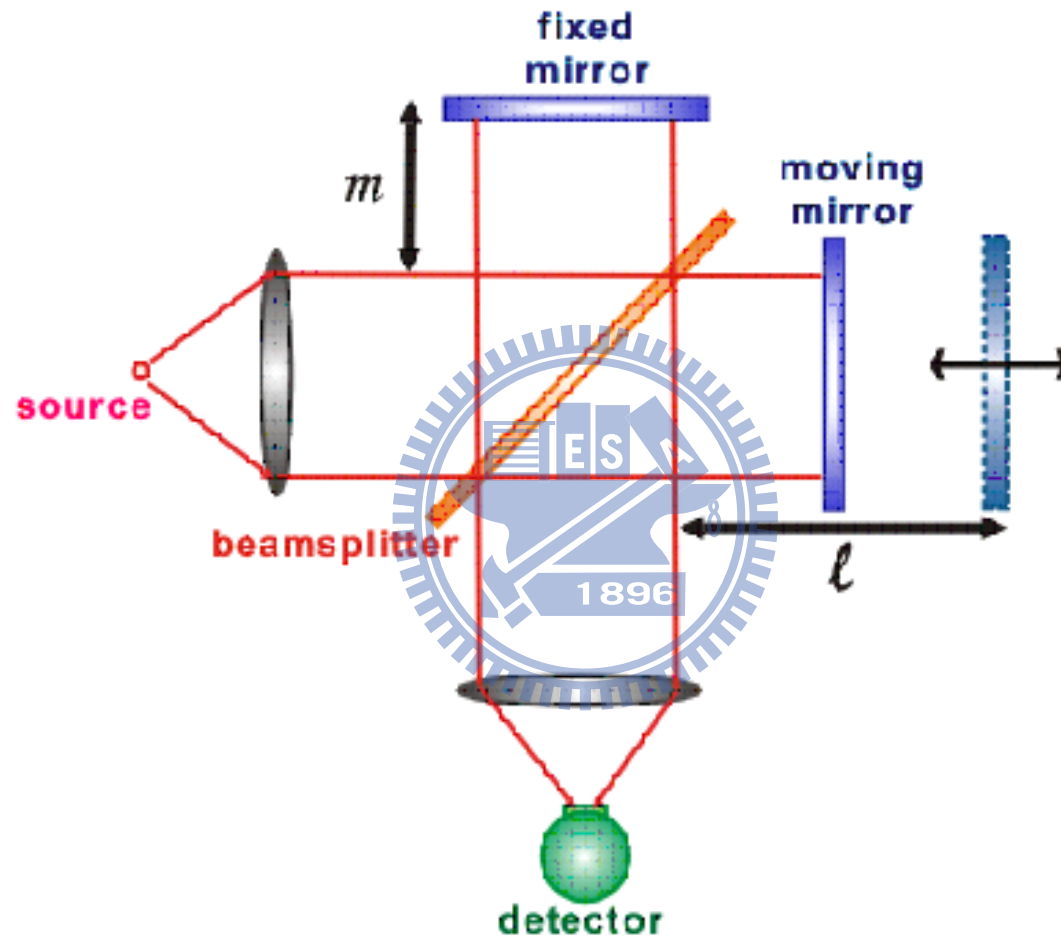


圖 2-1 Michelson 干涉儀之示意圖。其主要由分光片、固定鏡及移動鏡所組成。

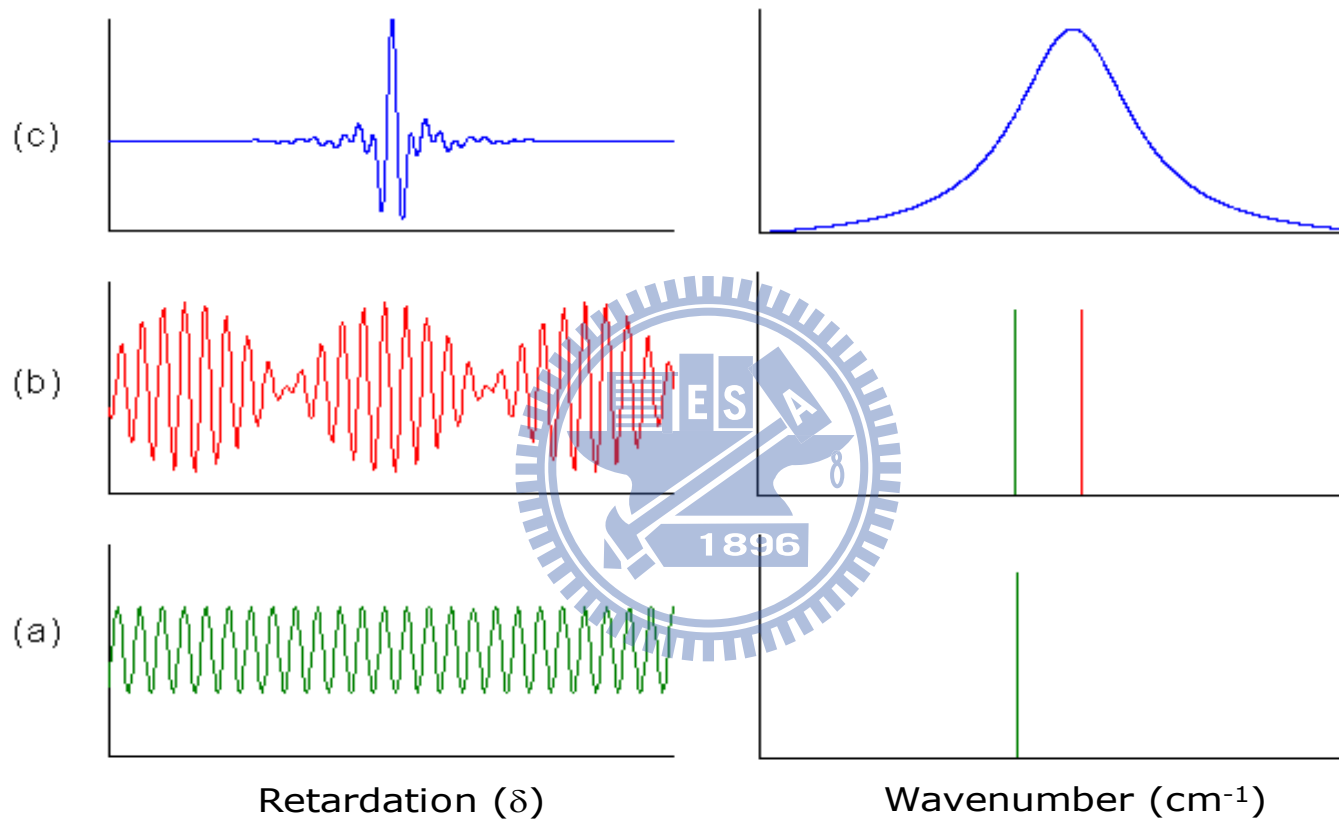


圖 2-2 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉譜(左側)。

(a) 單色光源，(b) 強度相同，波數相近之雙色光源，(c) 連續光源。

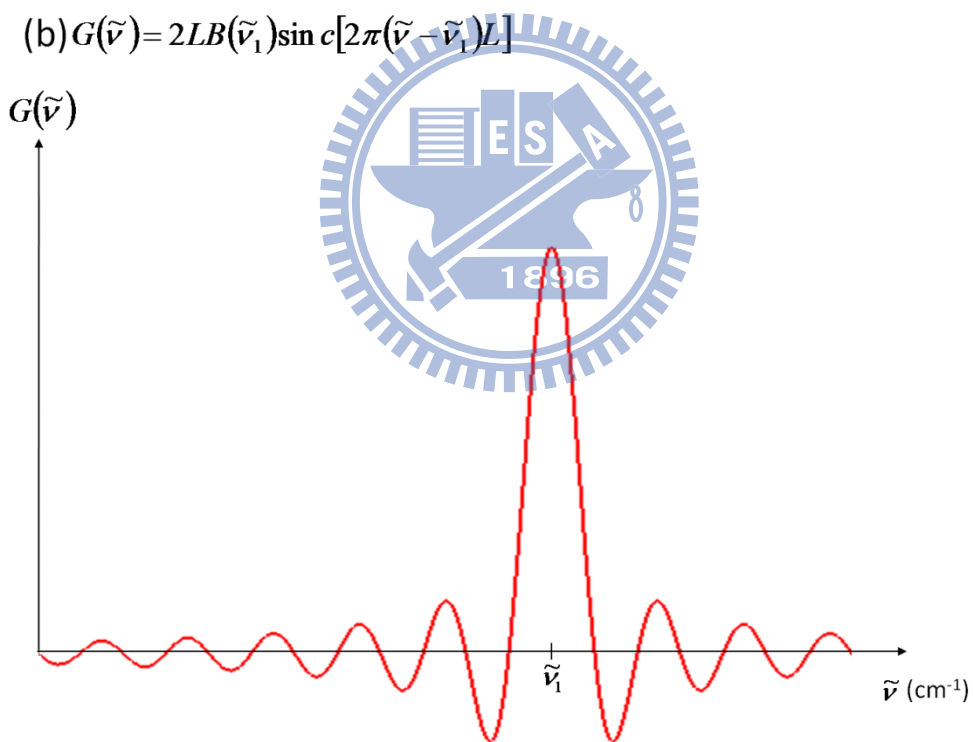
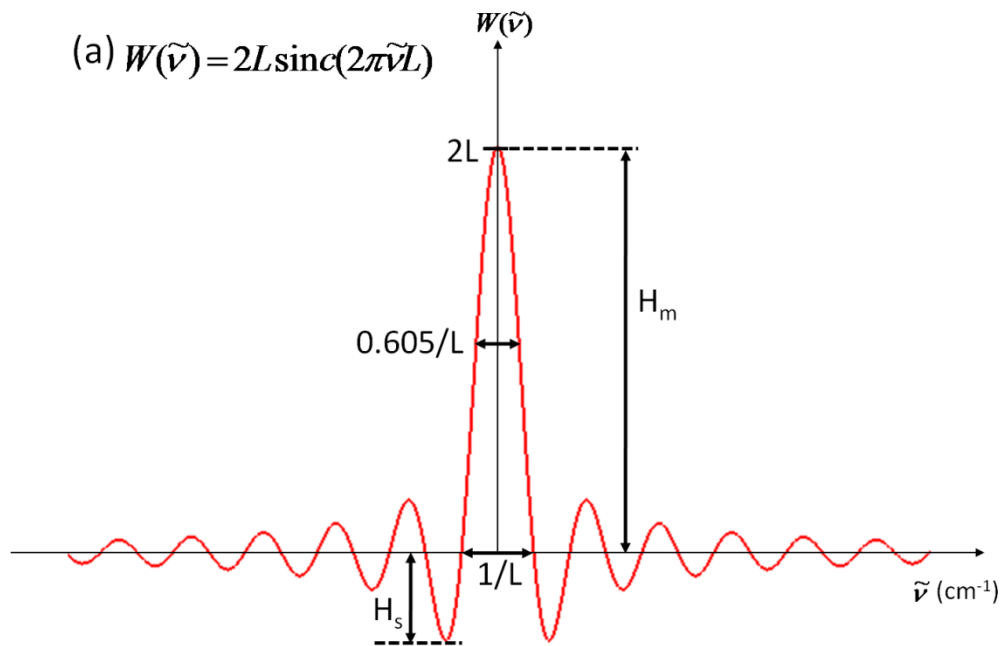


圖 2-3 匣式截斷函數進行傅氏轉換後之儀器譜線形狀函數。

- (a) 匣式截斷函數進行傅氏轉換後之圖譜，其波形為 sinc 函數；
- (b) 移動鏡在有限位移 $\pm L$ 下，單色光波數為 $\tilde{\nu}_1$ 之干涉圖譜乘上匣式截斷函數後經傅氏轉換得到之傳統光譜。

$$A(\delta) = 0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right) \quad \text{當 } |\delta| \leq L$$

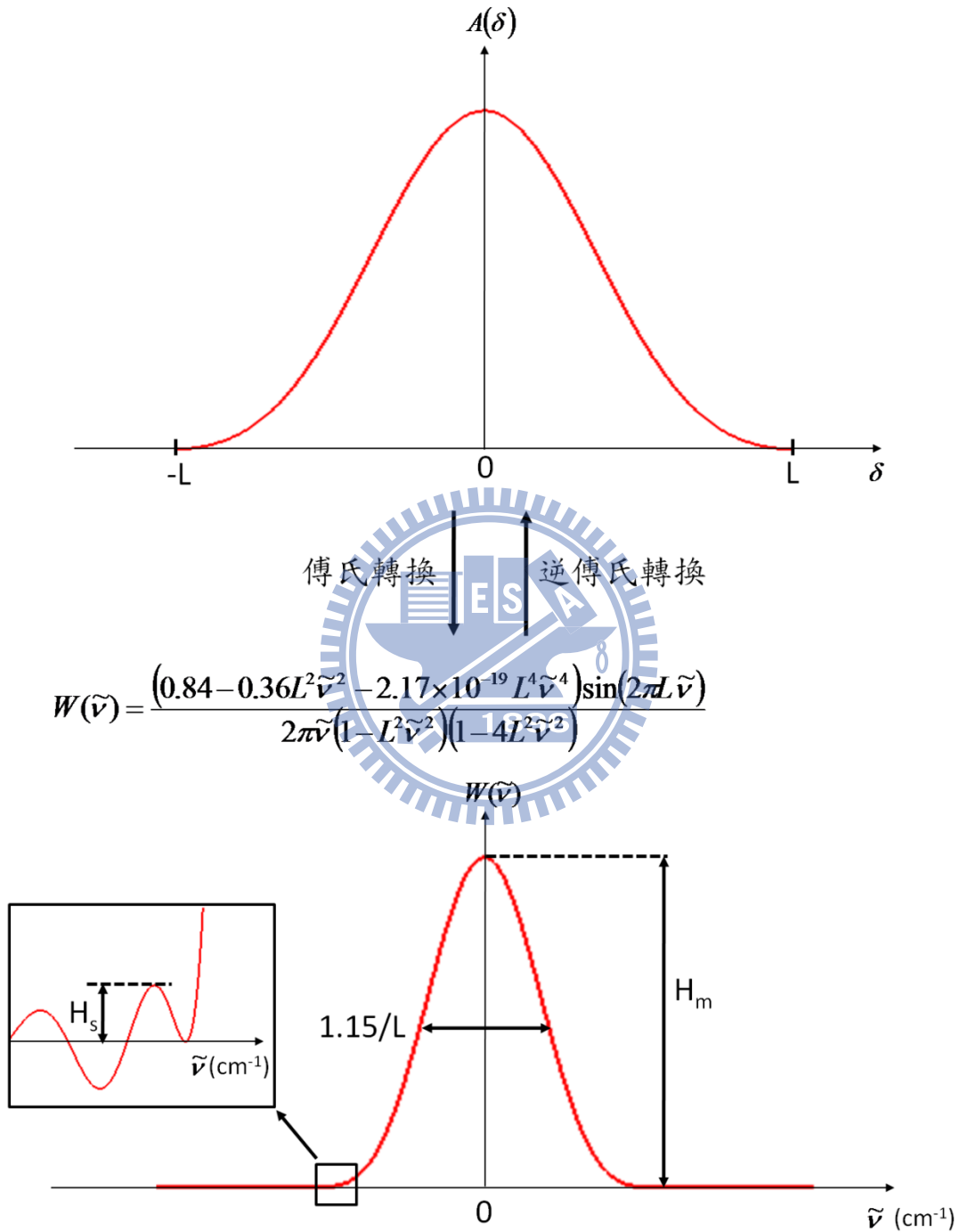


圖 2-4 Blackman 函數與其經傅氏轉換後得到之儀器譜線形狀函數。

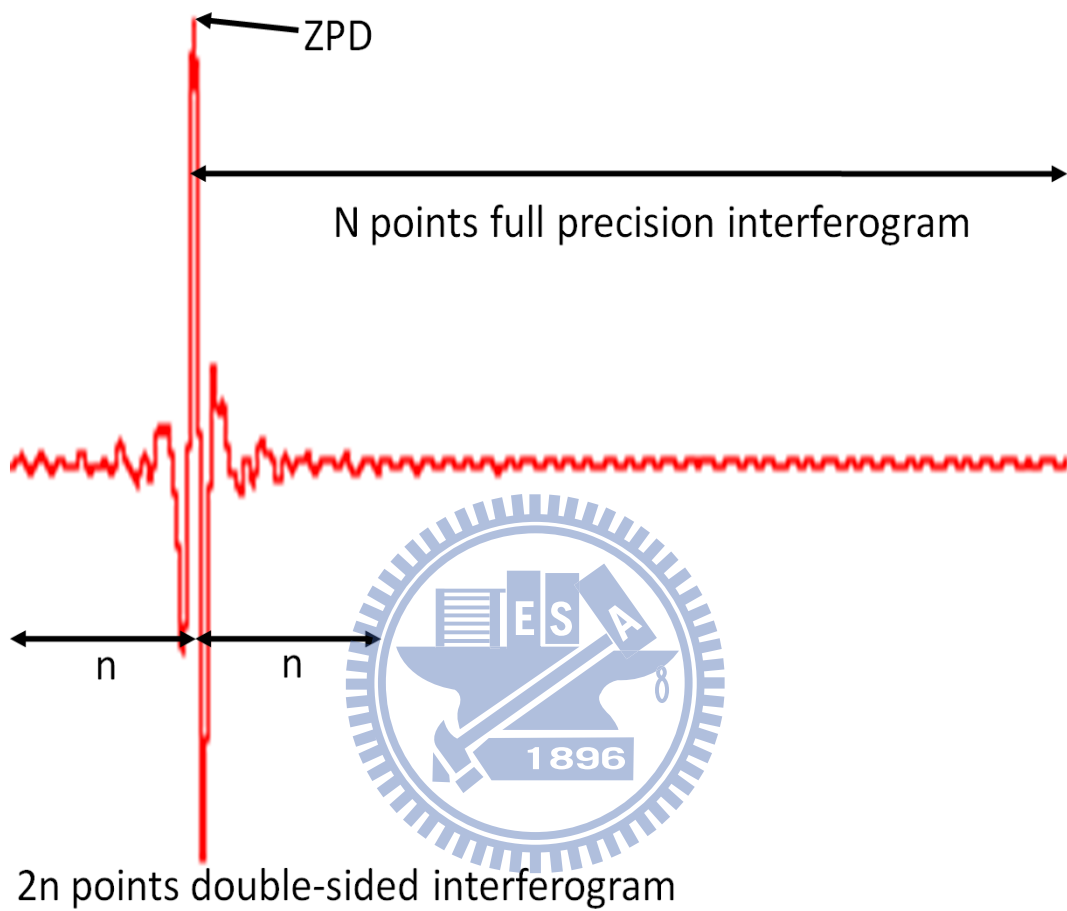


圖 2-5 干涉圖譜之取樣示意圖。實驗時擷取單邊含有 N 個數據點之干涉圖譜，並在零光程差點左邊多取 n 個數據點以進行相位修正。

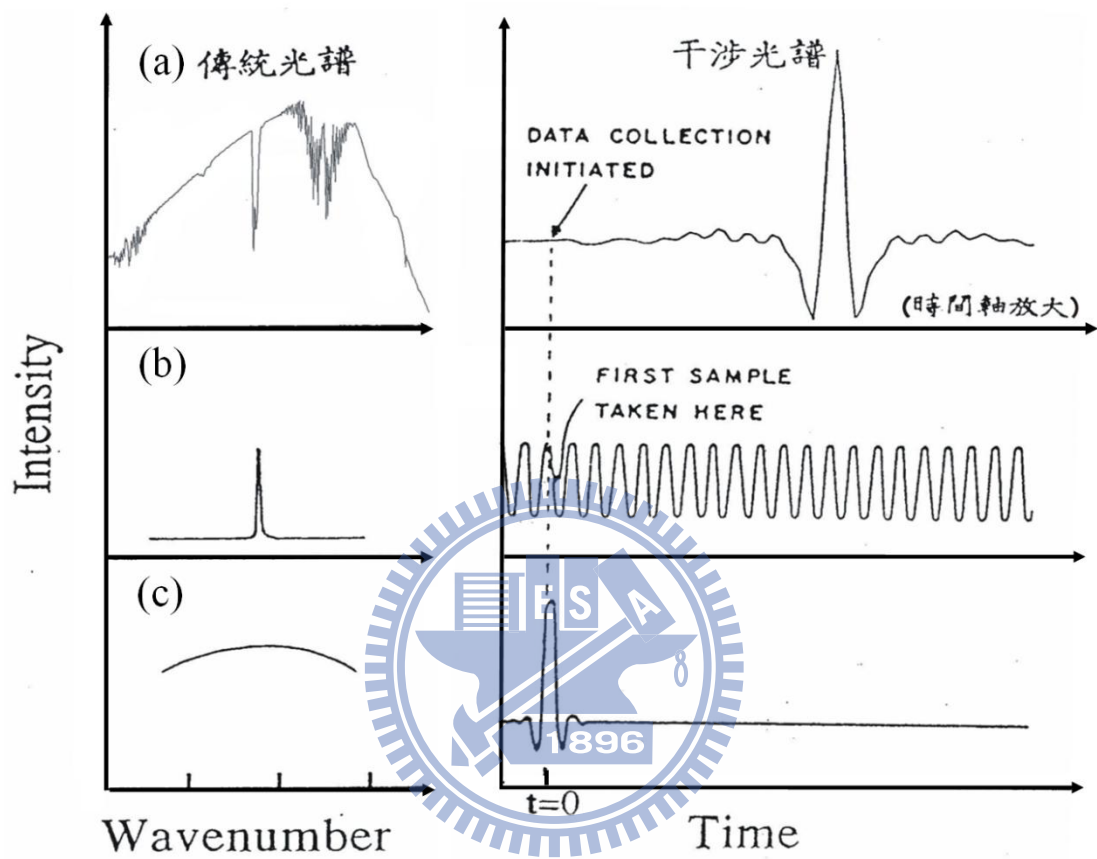


圖 2-6 干涉圖譜及其對應之傳統光譜。(a) 連續波長之紅外光源；(b) 氦氖雷射，其波長為 632.8 nm；(c) 連續波長之白光光源。

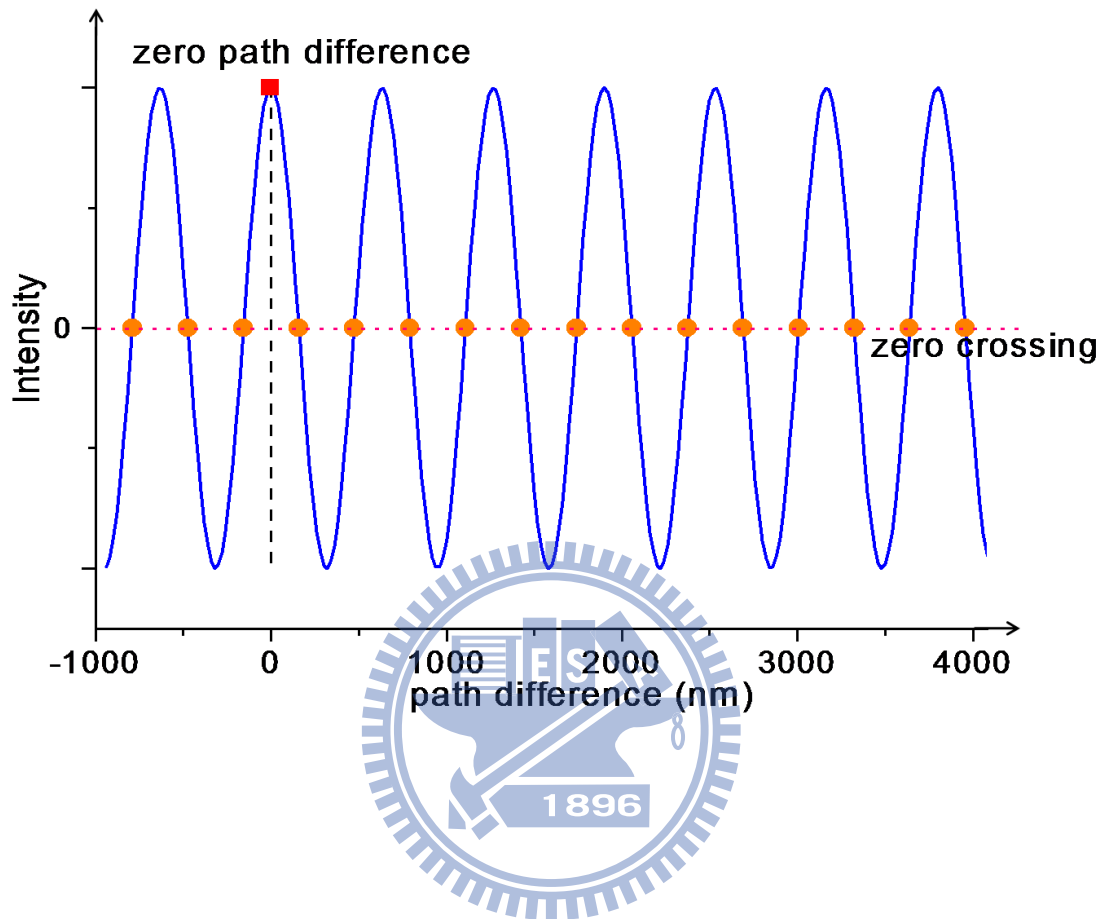


圖 2-7 氦氖雷射之干涉圖譜。圖中實心方格為零光程差點，實心圓點為零交叉點，每個零交叉點相隔 316.4 nm。

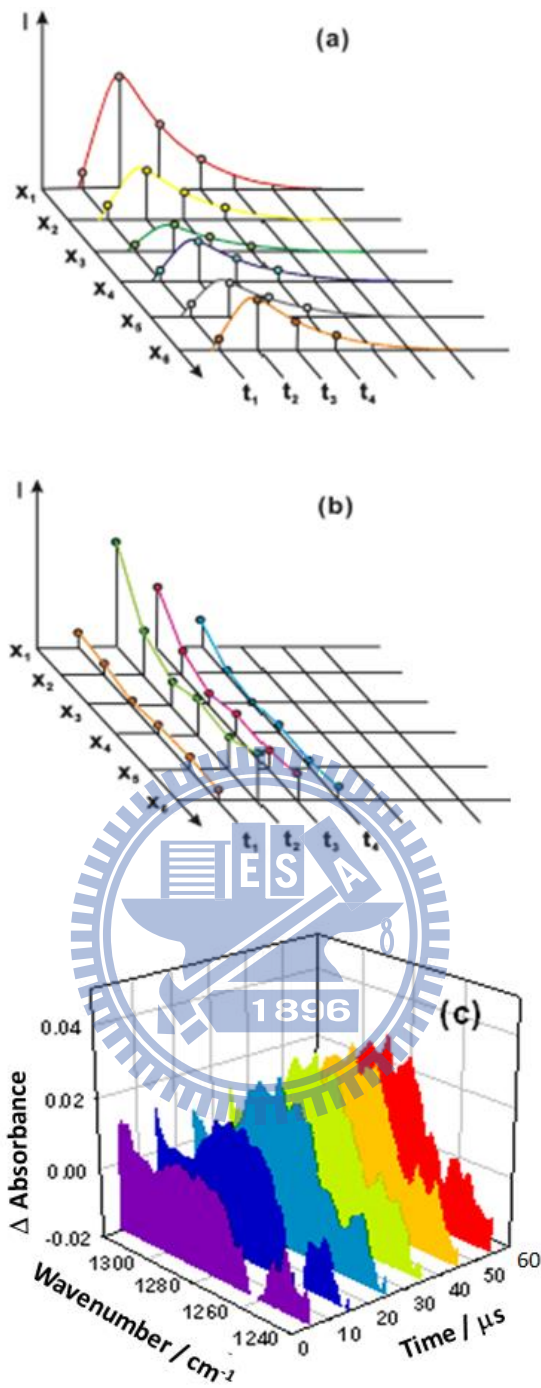


圖 2-8 步進式掃描模式取樣示意圖。其中 x 為光程差， t 為反應時間， I 為訊號強度。(a) 各曲線表示移動鏡在光程差為 x_i 時擷取之時間解析訊號；(b) 各曲線表示數據重組後在不同反應時間 t_i 下之干涉圖譜；(c) 干涉圖譜經傅氏轉換後得到在不同反應時間 t_i 下之傳統光譜。

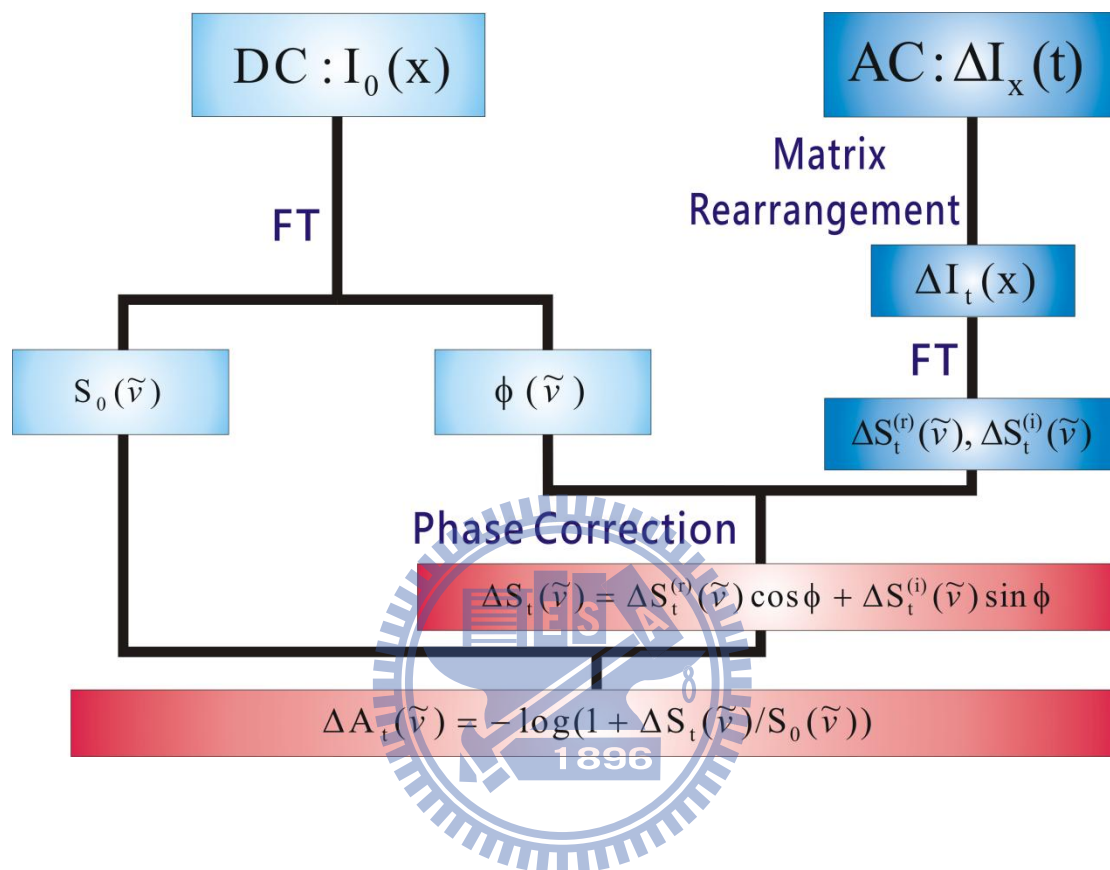


圖 2-9 利用 dc 耦合與 ac 耦合訊號得到差異吸收光譜之步驟示意圖。dc 耦合訊號提供背景穿透光譜及相位資訊，ac 耦合訊號則為反應起使前與起始後光強度在不同反應時間下的變化量。

Apodization Function		Instrument Function		Instrument Function Side Lobes	
Blackman $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.12\%$
Hamming (Happ-Genzel) $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.73\%$
Triangular (Bartlett) $1 - \frac{ \delta }{L}$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 4.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.59}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 8.62\%$
Uniform 1			$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$		$\left \frac{H_s}{H_m} \right = 21.72\%$

表 2-1 幾種常見之削足函數與其對應之譜線形狀函數。 $\Delta\nu_{1/2}$ 為主峰之半高寬。 L 為移動鏡所能到達之最大光程差。

$\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$ 為側波最大振幅值 H_s 與主峰高度 H_m 之百分比絕對值。圖取自 Ref. 10。

參考文獻

- [1] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press (1996).
- [2] P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3042 (1998).
- [3] P. Y. Chen and R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.* **51**, 580 (1997).
- [4] J. Eberhard, P. S. Yeh, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem.* **107**, 649 (1997).
- [5] G. V. Hartland, D. Qin, H.-L. Dai, A. Simon, and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [6] A. A. Michelson, *Phil. Mag. Ser. 5*, **31**, 256 (1891).
- [7] P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
- [8] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [9] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy*, 1st edition, Wiley-VCH (2001).
- [10] http://bbs.sachina.pku.edu.cn/Stat/Math_World/math/a/a279.htm.
- [11] L. Mertz, *Transformation in Optics*, Wiley, New York (1965).
- [12] L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
- [13] P. Jacquinet, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
- [14] J. Connes and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
- [15] D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
- [16] E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).
- [17] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).
- [18] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.* **102**, 9715

- (1998).
- [19] L. Mertz, *Astron. J.* **70**, 548 (1965).
- [20] E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **92**, 5387 (1988).
- [21] P. W. Seakins and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **96**, 4478 (1992).
- [22] P. W. Seakins, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **97**, 5633 (1993).
- [23] C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
- [24] K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.* **46**, 560 (1992).
- [25] R. E. Murphy, F. H. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1974).
- [26] R. A. Palmer, C. J. Manning, J. A. Rzepiela, J. M. Widder, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
- [27] G. V. Hartland, W. Xie, and H.-L. Dai, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [28] D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
- [29] G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
- [30] E. Y. Jiang, *Spectroscopy (Eugene, Or.)* **17**, 22 (2002).

第三章 實驗裝置、步驟與條件

將雷射導入反應槽觸發光化學反應以產生待測之瞬態分子，再以大量淬息體(quencher)將待測分子淬息至基態，並利用步進式傅氏轉換紅外光譜儀搭配多重吸收槽(White cell)擷取訊號。完成光譜擷取後，分析不同反應時間下的光譜，可得到瞬態分子在基態之紅外吸收光譜及相關反應動力學之資訊。

3.1 實驗裝置

本實驗系統裝置主要分成四個部分：雷射系統、反應系統與管路架設、偵測系統及數據擷取與儀器時序控制系統。如圖 3-1 所示。茲分述如下：



3.1.1 雷射系統

本實驗使用氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser, Lambda Physik, LPX110i)，產生波長為 248 nm 的雷射光來光解前驅物以觸發光化學反應。其出口處之光束截面為 1 cm (寬) × 3 cm (長)的長方形，最快重複頻率為 100 Hz，每發雷射的最高能量約為 260 mJ。在迷你控制器(mini controller)中輸入不同的電壓值可改變雷射輸出能量大小，並可在出口處利用能量計(power meter)量測能量。吾人使用兩平面反射鏡分別置於反應槽前方與後方的光窗(window)外，用來反射雷射光以增加雷射光通過反應槽的次數，藉此增加光解效率以提高訊號強度。

3.1.2 反應系統與管路架設

不鏽鋼反應槽置於光譜儀之樣品室中，其體積約為 1600 cm^3 。反應槽之設計如圖 3-2 所示，在 x 軸方向的反應槽兩側各別裝上 12.5 cm (長) \times 3.0 cm (寬) 之長方形石英(quartz)光窗，使雷射光可入射反應槽。在 z 軸方向的反應槽底座則裝上兩片材質為 BaF_2 的 1 吋圓形光窗，使偵測樣品之紅外光可導入及導出反應槽，並將反應槽與光譜儀區隔開。y 軸方向則為氣體的流動方向，氣體反應物經由一具有數個刺穿小洞之鐵氟龍(teflon)圓環進入反應槽內，如此可使樣品較均勻的散佈於反應槽內，減少擾流(turbulence flow)的產生，以降低光譜的雜訊。反應槽的夾層可通入適當的流體以供加熱或降溫，用來改變反應槽內氣體之溫度，並在反應槽內設置一熱偶(thermocouple)溫度計以測量反應槽內氣體的實際溫度。此外，在兩個石英光窗下方各放置一鐵氟龍檔板，使部分惰性氣體進入反應槽時可快速流過光窗以清洗(purge)石英光窗，避免反應物經雷射光解後產生的碳化物或硫化物附著在石英光窗上，降低光窗之穿透率使雷射能量下降。

為了增加瞬態產物的吸收度，反應槽設計為多重吸收槽，內放置一組多重反射鏡(Infrared Analysis, model M-3-8V)來增加紅外光之吸收路徑長度。如圖 3-3 所示，White cell 鏡組包含三片已切割之表面鍍金的球面鏡，曲率半徑皆為 20 cm ，其中一片由一球面鏡切為 T 形

(M1)，另兩片則由另一球面鏡切割成為兩半圓形(M2 及 M3)。半圓形鏡與 T 形鏡相距 20 cm，即為球面鏡的兩倍焦距。入射光束由 T 形鏡的缺口處導入，在兩半圓形鏡與 T 形鏡間進行多次反射，最後再由 T 形鏡的另一缺口射出。反射次數可經由調整兩個半圓形鏡之夾角改變，在本實驗中通常為 32 次，因此紅外光之吸收路徑長為 6.4 m。為了避免紅外光的強度經多次反射後降低太多，本實驗系統使用金作為鍍膜 (coating) 的材質，其反射率在 2.5 – 20 μm 大於 98 %，紅外光經反射 32 次後仍有 52 % 以上的強度。

反應槽上方管路連接至乾式真空幫浦 (dry pump, TAIKO, model SLT-333P)，其抽氣速率為 800 L min^{-1} 。反應槽側面接上兩個電容式壓力計，用來測量系統的壓力，其最大讀數 (full scale) 分別為 10 Torr (MKS, model 622A) 及 1000 Torr (MKS, model 122AA)。反應樣品的流量使用針閥 (needle valve) 控制，並以質量流量器 (mass flow transducer, MKS, model 0258C, 1000 sccm) 進行測量。

管路架設如圖 3-4 所示，氮氣或二氧化碳由高壓鋼瓶流出，經一溫度為 218 K 之低溫陷阱 (trap) 冷凝雜質後分成兩路：一路為大流量 (約為 10.7 – 12.5 sccs) 作為淬息體，直接經質量流量器及針閥組，從兩片石英光窗下方進入反應槽，並經由鐵氟龍檔板控制流向以清洗光窗；另一路則為小流量 (約為 0.3 – 0.4 sccs)，經質量流量器及針閥組

後通往樣品瓶，用以帶出反應前驅物，並經由上述之鐵氟龍圓環注入反應槽中。

3.1.3 偵測系統

本實驗系統使用之步進式傅氏轉換紅外光譜儀為 NEXUS 870 (ThermoNicolet)，其最佳解析度為 0.13 cm^{-1} 。為了保持移動鏡的穩定度，需將之放置在具有隔離振動作用(vibration-free)的光學桌上。由於光譜儀內部無法保持真空狀態，吾人通入氮氣以排出光譜儀內之水氣及二氧化碳，降低其干擾。本實驗系統可選用之光譜儀內部光學元件如下：

1. 光源：可選用 tungsten-halogen (可見光)或 globar (紅外光， $20 - 9600 \text{ cm}^{-1}$)。本實驗使用 globar 產生紅外光。光源為氣冷式，不需外接冷卻水。

2. 分光片：可選用的材質為 CaF_2 (適用光區 $1200 - 14500 \text{ cm}^{-1}$)或 KBr (適用光區 $350 - 7400 \text{ cm}^{-1}$)。本實驗選用材質為 KBr 的分光片。

3. 偵測器：可選用光致電壓型(photovoltaic)的 MCT (Mercury Cadmium Telluride，偵測面積 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ，頻寬 20 MHz，響應時間為 50 ns)或 InSb (Indium Antimonide，偵測面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ，頻寬 25 MHz，響應時間為 40 ns)，兩者皆具有 ac 及 dc 耦合訊號同時輸出的功能，工作溫度皆為 77 K。本實驗選用 MCT 偵測器。

4. 濾光片：本實驗使用濾光片來縮限光區範圍，分別為 800 – 4200 cm^{-1} (Andover, 2.40ILP-50)及 850 – 1650 cm^{-1} (SPECTROGON, LP-6500 nm)。

3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統

本實驗系統使用的 NEXUS 870 步進式傅氏轉換紅外光譜儀之訊號擷取方式可分為 ac 耦合及 dc 耦合模式。ac 耦合模式用來偵測反應槽內光強度隨時間的變化量，輸出之訊號利用一訊號放大器(low noise preamplifier, Stanford Research System, model SR560)進行放大。放大後之訊號利用一 14 位元的類比/數位轉換器(analog to digital convertor, Gage Applied Technology, CompuScope 14100, $10^8 \text{ sample s}^{-1}$)進行擷取。而 dc 耦合訊號則不經過訊號放大器，直接由 FTIR 自身之 16 位元數位/類比轉換器($2 \times 10^5 \text{ sample s}^{-1}$)進行訊號擷取。

關於儀器的時序控制，吾人將 NEXUS 870 步進式傅氏轉換紅外光譜儀設定為主動模式(master mode)，即由光譜儀主導控制所有動作的起始時間。如圖 3-5 所示，當移動鏡由 1 號位置移往下一定位點之 2 號位置後(時間由 a \rightarrow b)，會造成氦氖雷射訊號的調變。移動鏡抵達 2 號位置後需要一定時間 $A = c - b$ 使其穩定，並在穩定後之時間點 c 以 dc 耦合的方式擷取反應槽內的靜態背景光譜，擷取時間 $B = d - c$ (static average time)可依實驗需求設定。而後光譜儀於時間點 d 送

出一方波來觸發脈衝產生器(pulse generator, Stanford Research System, DG535), 再由脈衝產生器觸發雷射與外部類比/數位轉換器。由於雷射接受觸發到出光會有延遲, 因此須設定一前置觸發延遲時間 $F = e_1 - d$ (post-trigger delay), 使雷射光在時間點 e_1 到達反應槽以觸發反應, 同時光譜儀開始進行訊號的擷取。此時偵測器以 ac 耦合的方式偵測反應槽內光強度隨時間的變化量。此 ac 耦合訊號輸出到外部的訊號放大器進行訊號放大, 再由外部的類比/數位轉換器進行記錄。為了增加訊雜比, 可在同一光程差位置多次觸發雷射並平均擷取之訊號, 雷射擊發的重複頻率為 $1/E$; 圖 3-5 中顯示移動鏡在同一光程差位置擷取三次相同的化學反應事件用以平均訊號, 之後再移往下一個光程差位置進行上述的步驟直到得到完整的干涉譜。在時域譜 $I_x(t)$ 中, C 代表時間積分閘門(gate)的大小, 此為光譜的最小時間解析度, 而 D 則代表時間積分閘門的個數(time slice), 因此 $C \times D$ 代表時域譜的總時間。吾人進行步進式掃描實驗之詳細參數請參見本文 3.5.2。

3.2 實驗前準備工作

實驗前的準備工作可分為下列幾個部分: White cell 之對正、質量流量器之校正、樣品的合成與純化及樣品之光吸收截面積(absorption cross section)的量測。

3.2.1 White cell 之對正

由於人眼無法看見紅外光，因此需先利用白光對正 White cell。以下為對正 White cell 之步驟：

1. 將光源切換為白光，並將分光片更換為 CaF_2 ，於樣品室與偵測器之間的白光光束路徑上置入一減光片(Screen B)，設定光圈為 32，並拆下樣品底座，使光束能到達偵測器。此時到達偵測器的光束大小會與偵測器的光窗相同，其為一直徑約為 0.94 cm 之圓形。進行自動對正(auto align)。
2. 將樣品底座裝回，並將 White cell 平穩放置於底座上，此時 M1 鏡片之缺口朝向樣品室外側。
3. 將鏡片 M1 調整至鏡架上的中間位置，並調整入射光窗下方之反射鏡的角度，使白光光束聚焦於鏡片 M1 的延伸平面上，如圖 3-3 中標示為 0 的位置。
4. 微調鏡片 M3 於鏡架的位置及反射鏡的角度，使由聚焦點發散的白光光束能完整覆蓋整個鏡片 M3。步驟 3 及 4 需重複數次，以達到最佳化之對正。
5. 調整鏡片 M3 背面的三顆螺絲來改變鏡片的角度，使白光光束聚焦於鏡片 M1 上標記為 2 的位置。
6. 調整鏡片 M1 背面的三顆螺絲來改變鏡片的角度並微調鏡片 M2 於

鏡架的位置，使反射後之發散的白光光束能完整覆蓋整個鏡片 M2。

7. 調整鏡片 M2 背面的三顆螺絲來改變鏡片的角度，使白光光束聚焦於鏡片 M1 上標記為 4 的位置。

8. 微調鏡片 M2 及 M3 的角度，使白光光束在鏡片 M1 上呈現兩列平行排列的聚焦點，如圖 3-3 所示。白光光束經 32 次反射後導至出口光窗。此時須檢查鏡片 M1 上的聚焦點形狀與大小是否一致，若否，則須繼續微調螺絲直到形狀及大小均一致為止。

9. 調整出口光窗下方反射鏡之角度，直到偵測器測得的光強度達到最大。記錄光強度之最大振幅及零光程差點的參考位置。


10. 將光源切換為紅外光，並將分光片更換為 KBr，此時於樣品室與偵測器之間的紅外光之光束路徑上置入一減光片(Screen B)，設定光圈為 32。待 global 預熱完畢後，將已對正之 White cell 鏡組拿下，並將樣品底座拆下，進行自動對正。

11. 將樣品底座裝回，並將 White cell 平穩放置於底座上。微調兩個光窗下方之反射鏡的角度，直到偵測器測得的光強度達到最大，記錄光強度之最大振幅及零光程差點的參考位置，若光強度之振幅最大值小於 3.7 V，則須進行檢查及微調，使訊號強度恢復至以前的大小即完成 White cell 之對正。

3.2.2 質量流量器之校正

由於本實驗須測量氣體樣品的流量，因此需要校正質量流量器以利後續的定量分析。首先校正讀值器(readout)，先以電源供應器提供電壓為 0 V 的訊號給讀值器，並調整讀值器的歸零可變電阻將讀值歸零，再提供電壓為 5 V 的訊號給讀值器，並調整讀值器的放大可變電阻將讀值調至最大刻度。

吾人利用濕式測量法(wet testmeter)來校正質量流量器，利用測量單位時間內排出的氣體之體積，換算成標準狀態(STP，即溫度為 273 K、壓力為 1 atm)下的流量，並記錄對應的讀值器之讀值。換算公式如下：


$$F_s = F_a \times \frac{P_{room} - P_{water}}{760} \times \frac{273}{T_{room}} \quad (3-1)$$

其中 F_s 為標準狀態下之流量(ccs，STP cubic centimeter per second)、 F_a 為藉由測量得到的流量($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)、 P_{room} 及 T_{room} 分別為周遭的壓力(Torr)及溫度(K)、 P_{water} 則為水的飽和蒸汽壓(Torr)；括弧內表示使用的單位。

為了提高準確度，可測量不同流量及記錄相對應的讀值，並以讀值對流量作圖，可得到一線性之校正曲線；必須注意待測流量對應的讀值必須涵蓋讀值器大部分的範圍，以避免曲線適用之區域過小。

3.2.3 樣品的合成與純化

本次實驗使用的樣品為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ ，可利用 CH_3OH 及 Cl_2SO 反應產生，反應方程式如下：



本實驗合成 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的方法參考自 Berti [1]，詳細的合成及純化之步驟如下：

1. 準備一個短頸圓底燒瓶(25 cm^3)、一個量筒(20 cm^3)、數個燒杯(50 cm^3)、一個磁攪拌子、一個攪拌器。玻璃器皿須保持乾燥，避免反應物與殘留的水氣反應。
2. 利用滴管取出約 10 mL 之 Cl_2SO (約 16.3 g ， 0.14 mol)加入含有磁攪拌子之圓底燒瓶。 Cl_2SO 之使用量可依實驗需求增加或減少。
3. 將圓底燒瓶置於攪拌器上方開始攪拌。利用滴管取出相同莫耳數之 CH_3OH (約 4.4 g ， 5.6 mL)，並緩慢將其加入攪拌中之圓底燒瓶。合成過程中會產生 HCl 氣體，因此圓底燒瓶內的液體會有小氣泡冒出。加入 CH_3OH 的速度約為數秒一滴，以避免造成突沸使液面濺起，發生危險。
4. 將 CH_3OH 全數加入圓底燒瓶內後，再取出約 0.4 g (第一次加入的 10%)之 CH_3OH 緩慢加入圓底燒瓶內反應，以避免殘留 Cl_2SO 。產物 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 如含有 Cl_2SO ， Cl_2SO 光解會產生 ClSO ，其吸收譜帶可

能會造成干擾[2]。

5. 將溶液放置攪拌約 15 分鐘，待氣泡不再產生後，利用滴管將圓底燒瓶內的液體移至樣品瓶內，並置於溫度為 253 K 之冰箱內保存 2–4 天，以確保反應完全。樣品瓶須作封口處理，避免水氣進入樣品瓶內與樣品反應。

6. 利用酒精與液態氮混合調製溫度約為 193 K 之低溫陷阱，再將樣品瓶置於此低溫陷阱中，並以幫浦抽去 SO₂ 與 HCl 等不純物；抽氣時間約為 3–4 小時。純化過程中可利用光譜儀擷取樣品之氣態光譜，以確認產物之純度，若已去除樣品中大部分之不純物即完成

CH₃OS(O)Cl 之純化。若仍有大量不純物殘留，則須重複步驟 6 直到去除大部分的不純物。此外，若樣品中有大量 Cl₂SO 殘留，則需重複步驟 4–6，以減少 Cl₂SO 之殘留量。

3.2.4 樣品之光吸收截面積的量測

光吸收截面積為分子對於特定波長之光子的吸收截面積。根據比爾定律(Beer's Law)，光束穿透特定濃度下的介質，其穿透前及穿透後的光強度變化如下：

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma bc \quad (3-3)$$

其中 I₀ 及 I 分別為光束穿透樣品前及穿透樣品後的光強度、σ 為分子的光吸收截面積(cm² molecule⁻¹)、b 為光束通過樣品的吸收路徑長

(cm)、c 為分子的濃度(molecule cm⁻³)；括弧內表示使用的單位。

為測得 CH₃OS(O)Cl 在 248 nm 下之光吸收截面積，本次測定以反應槽作為樣品槽，其吸收路徑長約為 17 cm，以 248 nm 雷射光作為入射光束，並以雷射能量計作為量測強度的工具；本實驗系統測定目標物為氣態分子，故式 3-3 可改寫為：

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma b \frac{P}{RT} \quad (3-4)$$

其中 P 為氣體的壓力(Pa)、T 為量測時的室溫(K)、R 為氣體常數(8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹)。

為了提高準確度，可在不同壓力下，量測雷射光束的強度，並以 ln(I₀/I) 對 P 作圖，求得斜率後，再由斜率轉換得到光吸收截面積。實驗中必須注意雷射的光通量不可太高，以避免偵測之訊號過飽合(saturated)，且樣品濃度亦不可過高，以免偏離比爾定律。CH₃OS(O)Cl 在 248 nm 下之光吸收截面積的量測結果如圖 3-6 所示，其光吸收截面積為 8.5 × 10⁻¹⁹ cm² molecule⁻¹。

3.3 實驗步驟

3.3.1 光解雷射之準備與對光

依序開啟 Lambda Physik 雷射及迷你控制器之電源，待 Thyatron 熱機 500 秒，並開啟冷卻循環水。利用能量計連接至示波器，測量雷射出口的能量，若能量不足則須執行氣體更新(new fill)。

光解雷射經一長焦距透鏡聚焦，以避免雷射光束嚴重發散 (diverge)，再利用反射鏡將雷射光束導向反應槽並穿過兩片光窗的中央位置，並確定其不會照射到環形注入器及 White cell；入射光束之垂直位置可依實驗需求調整。測量雷射光在光窗前的能量，利用感熱紙查看雷射光束之截面積，並計算雷射光通量。使用兩平面反射鏡分別置於反應槽前方與後方的光窗口，用來反射雷射光以增加雷射光通過反應槽的次數；在本實驗中，通常將雷射光反射 2-6 次。

3.3.2 光譜儀之準備

1. 開啟光譜儀主機電源開關及啟動 OMNIC 軟體，待 global 預熱 20 分鐘。
2. 將 MCT 偵測器內加滿液態氮，以降溫至 77 K。偵測器每次加滿液態氮通常可使用 24 小時以上，若未滿 24 小時即需重新充填液態氮，則表示偵測器之真空夾層的保溫效果變差，須利用幫浦將其壓力抽至 10^{-6} Torr 以下並持續抽氣 12 小時以上再使用。
3. 記錄干涉圖譜的 peak position 及 Max/Min (即干涉圖譜之 ZPD 位置及 ADC 數值的最大值與最小值)。如 Max 數值小於 3.7 (增益為 8、分光鏡為 KBr、光源為 IR、光圈為 10、偵測器為 MCT、濾光片為 82 號的情況下)，則須確認 White cell 是否有對正及其表面是否有髒污。
4. 裝設實驗所需之濾光片，並利用膠帶將樣品室之隙縫封住，以避

免水氣及二氧化碳對光譜造成干擾。同時確認光譜儀 purge port 入口之氮氣的流量是否正常。此流量通常為 10 – 20 SCFH (standard cubic feet per hour)。

5. 更改偵測光區，並適當地加大光圈；當使用的光圈太大以致會影響光譜解析度時，光譜儀會自動調整光圈至適合的大小。

6. 以連續式掃描模式擷取一張背景光譜，觀察光譜是否有水氣及二氧化碳以外的譜帶，若有其他譜帶，則可能來自於反應槽除氣(degas)、White cell 鏡片之表面或反應槽下方之光窗有髒污，則需清除後再進行實驗；若無其他譜帶，即完成光譜儀之準備(詳細參數設定請參見本文 3.5.1)。



3.3.3 周邊儀器之設定

1. BNC 線路接線：

如圖 3-1 所示，主要分為觸發訊號(以實線表示)及光譜訊號(以虛線表示)兩部分。觸發訊號以光譜儀為控制中樞，藉由外部觸發 DG535 來控制光解雷射及偵測訊號之時序。其中光譜儀之 Trigger 輸出端連接 DG535 之 Ext 輸入端，而 DG535 之 T₀ 輸出端(high impedance、TTL、normal)連接光解雷射，經適當延遲時間後再以 A 輸出端(high impedance、TTL、normal)觸發 CompuScope 14100，以控制訊號擷取。偵測器之 dc 耦合訊號直接傳送到光譜儀之類比/數位轉換器進行擷取；

ac 耦合訊號則傳送到 SR560 之 A 輸入端，將訊號放大 20 倍並經由高、低頻過濾(本實驗頻寬為 100 – 1MHz)後，由 SR560 之 50Ω 輸出端傳送至 CompuScope 14100 之 A 輸入端進行擷取。

2. 時序：

利用光二極體(photodiode)量測雷射觸發後抵達反應槽之延遲時間為 1.6 μs。由於 CompuScope 14100 擷取訊號之延遲時間可於步進式掃描選單中設定(請參見本文 3.5.2)，因此不需於 DG535 設定此延遲時間，即 DG535 之輸出端的時序設為 $T_0 = A$ 。

3.4 實驗條件

3.4.1 實驗樣品

本次實驗所使用的樣品為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ ，合成所使用的試劑為 CH_3OH (Absolute Grade, 100.0%, J. T. Baker) 及 Cl_2SO (> 98%, Riedel-de Haën)。在實驗中使用的其他試劑為 N_2 (99.9995%, 洽隆) 與 CO_2 (99.9995%, AGA Specialty Gases)，其中 CO_2 在使用前須流過置於溫度為 218 K 之低溫陷阱中的銅管，以冷凝其他雜質。

3.4.2 光解效率之評估

本實驗利用波長為 248 nm 的雷射光照射前驅物 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 以產生 CH_3OSO 分子。在石英光窗前測得之雷射光能量約為 95 mJ pulse^{-1} 、光束截面積約為 3 cm^2 。雷射光在反應槽中的吸收路徑長約為 34 cm。

由本文 3.2.4 的討論可知 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 在 248 nm 下之光吸收截面積為 $8.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ，而雷射光之光通量(fluence)為 $4 \times 10^{16} \text{ photon cm}^{-2}$ ，則可得到 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的光解效率約為 3.4 %。吾人在解析度為 1.0 cm^{-1} 的實驗中使用分壓為 1 Torr (濃度為 $3.24 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$)之 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 。假設 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 光解產生 CH_3OSO 之量子產率(quantum yield)為 1，且產生之 CH_3OSO 分子由照射區域 ($34 \times 3 = 102 \text{ cm}^3$)平均散佈至整個反應槽(約 1600 cm^3)，則可知雷射光解 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 後產生濃度約為 $7.0 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ 的 CH_3OSO 分子。

3.5 參數設定

3.5.1 連續式掃描模式之參數設定

啟動 OMNIC 軟體，選擇上方工具列之 Collect 選項並進入 Experimental Setup 視窗(快捷鍵為 Ctrl + E)，進行連續式掃描模式之參數設定。以下為吾人進行解析度為 1.0 cm^{-1} 的實驗之參數設定：

Collect :

No. of Scans : 1

Resolution : 1.0 cm⁻¹

Background Handling : Collect background before every sample

Bench :

Gain : Autogain

Velocity : 1.8988 cm s⁻¹

Aperture : 70

Sample compartment : Main

Detector : TRS-20MHz

Beamsplitter : KBr

Source : IR

Accessory : None

Window material : None

Spectral range : 1650 – 850 cm⁻¹

Advanced :

Zero filling : 1 level

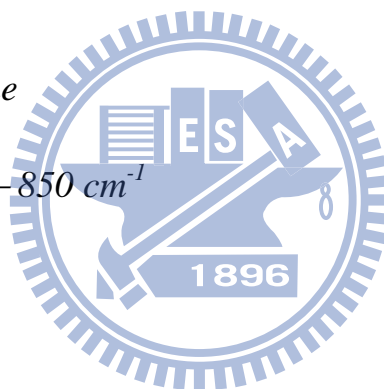
Apodization : Blackman-Harris

Sample spacing : 1.0

Phase correction : Mertz

Choose “Single-sided interferogram”

完成參數設定後按下 OK 回到原視窗，選擇選擇上方工具列之 Collect 選項並按下 Collect Background (快捷鍵為 Ctrl + B)即可以連續式掃描模式擷取傳統光譜。



3.5.2 步進式掃描模式之參數設定

啟動 OMNIC 軟體，選擇上方工具列之 SST 選項並進入 Step-Scan Time-Resolved 視窗，進行步進式掃描模式之參數設定，如圖 3-7 所示。以下為吾人進行解析度為 1.0 cm^{-1} 的實驗之參數設定：

Spectral resolution : 1.0 cm^{-1}

IFG points before ZPD : 128

Sample spacing : 19

Input range : $\pm 1 \text{ V}$

Settling time : 600 ms

Settling factor : 1

Phase calculation : Static IFG

Static avg. time : 300 ms

Post-trigger delay : $1.60 \mu\text{s}$

Trigger interval : 0.250 s

Number of scans : 1

Number of triggers per step : 20

Number of time slices : 300

Initial time resolution : $1.00 \mu\text{s}$

Average data points : 100



完成參數設定後按下 OK 回到原視窗，選擇上方工具列之 SST 選項並按下 Collect Sample 即可以步進式掃描模式擷取具有時間解析之傳統光譜。本實驗在 $850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ 光區及 1.0 cm^{-1} 解析度下，所需擷取的訊號點數總數為 1888，當雷射於每個定位點以 4 Hz 之重覆頻率觸發 20 次相同反應事件以平均訊號時，總擷取時間約為 200 分鐘。



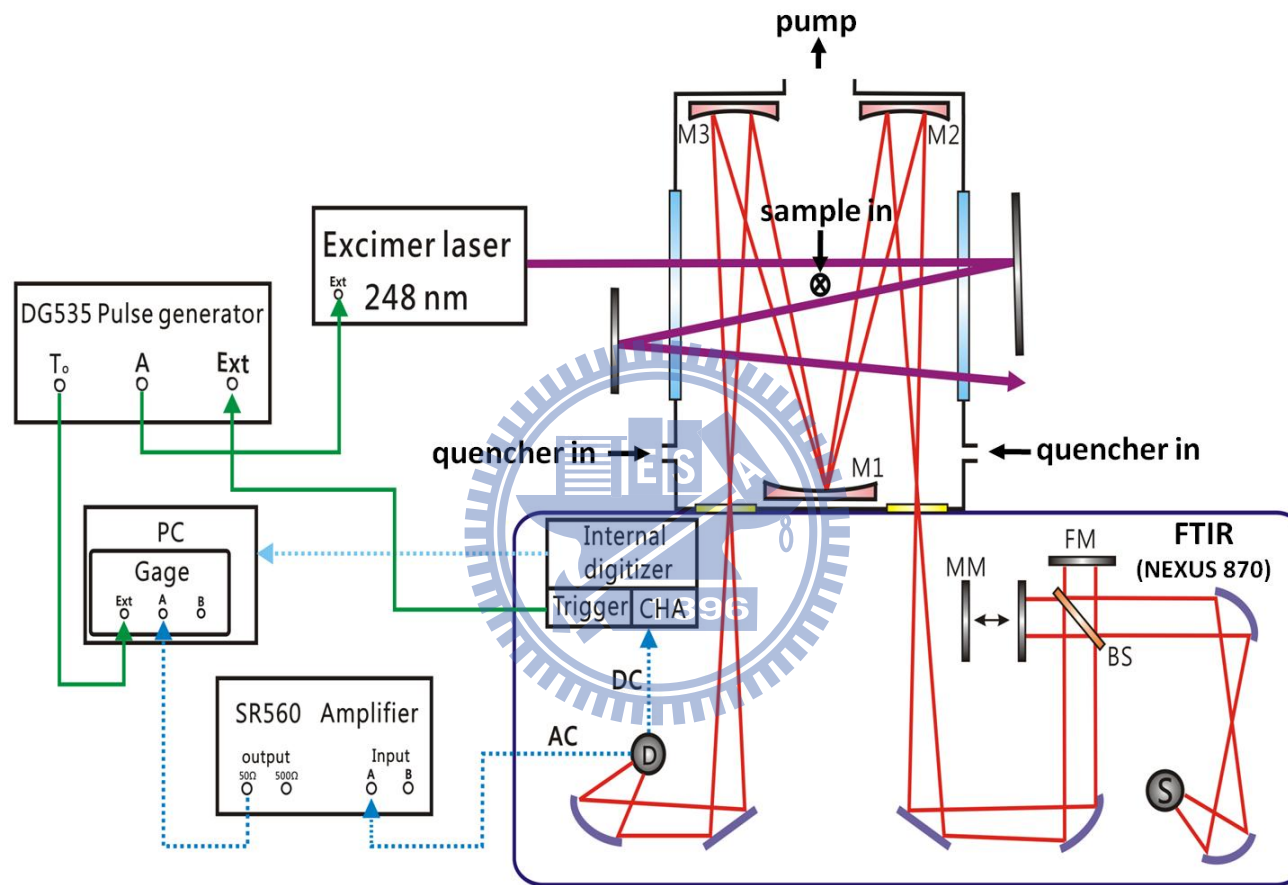


圖 3-1 實驗系統裝置圖。圖中右下方為光譜儀，右上方為反應槽，左方為周邊儀器，上方中間為雷射系統。

(BS : beamsplitter , MM : moving mirror , FM : fixed mirror , D : detector , S : source , M : White cell mirror)

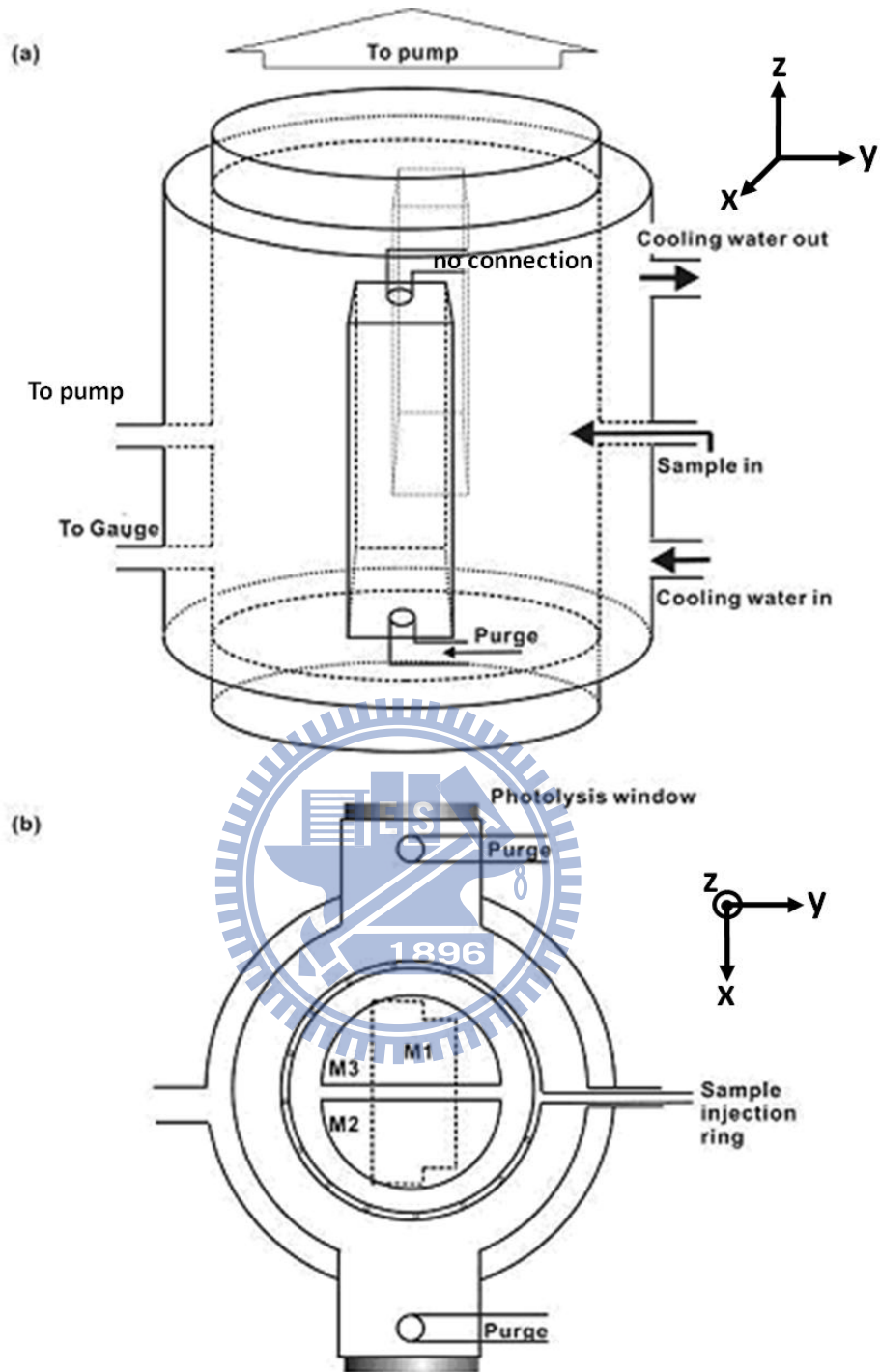


圖 3-2 反應槽設計圖。(a)為透視圖；(b)為俯視圖。其中 x 軸方向為光解雷射之入射方向；y 軸方向為氣體樣品之流動方向；z 軸方向為偵測樣品之紅外光的入射方向。White cell 的鏡片 M1、M2 及 M3 則

分別位於反應槽的下方及上方。

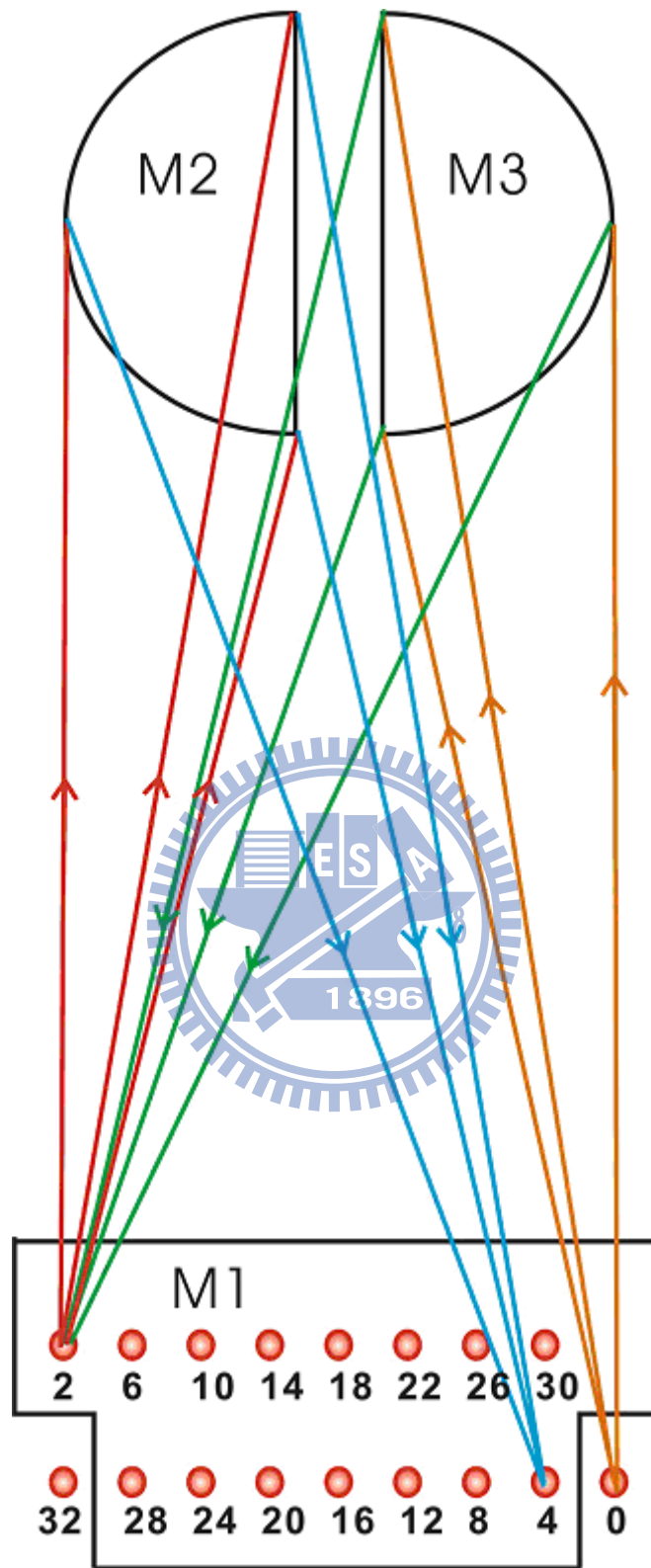


圖 3-3 White cell 光束行進示意圖。上圖僅表示前 4 次反射之光徑。

各數字則表示光束抵達 M1 鏡面時已進行的反射之次數。

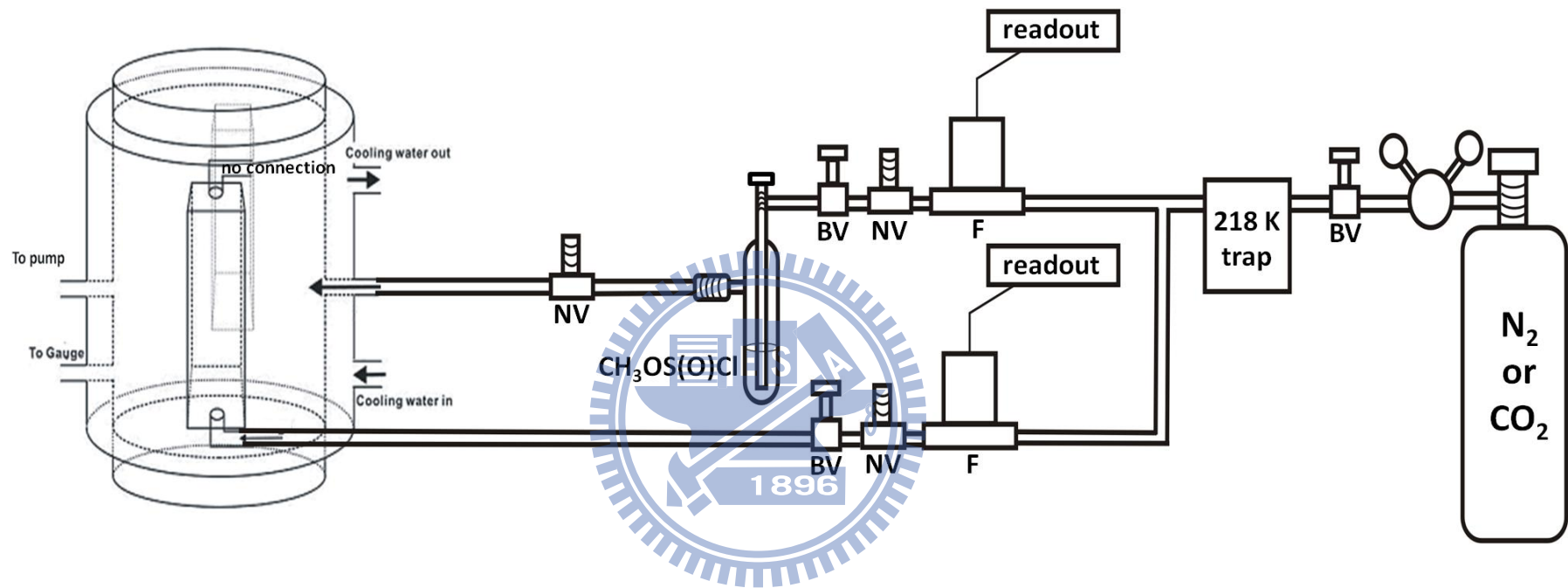


圖 3-4 反應系統與管路配置圖。氣體流出鋼瓶後流經一低溫陷阱，下方管路為大流量作為淬息體，直接進入反應槽；上方管路為小流量，用以帶出樣品進入反應槽。(F：mass flow transducer，BV：bellows valve，NV：needle valve)

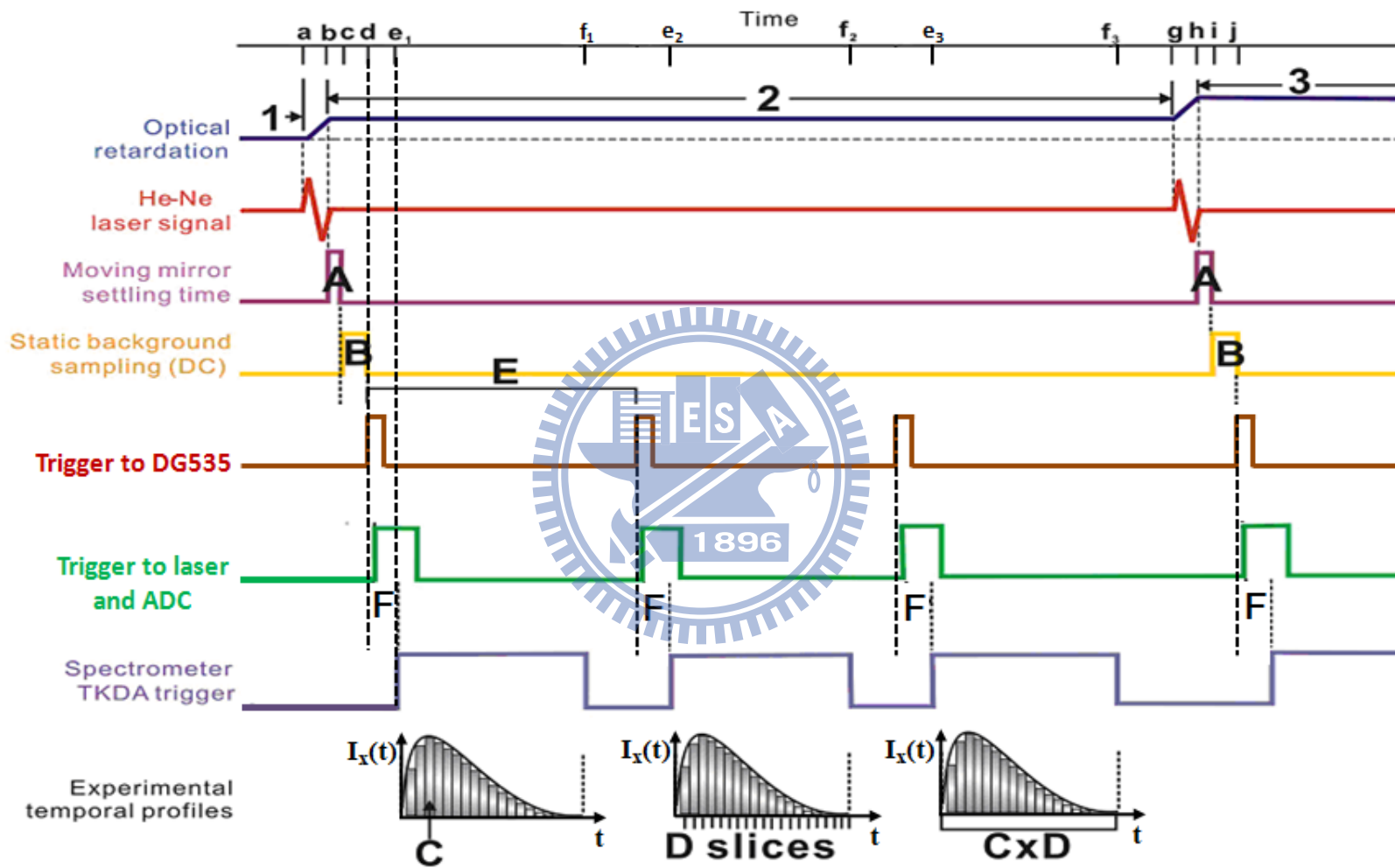


圖 3-5 NEXUS 870 進行時間解析吸收光譜實驗的時序控制圖。

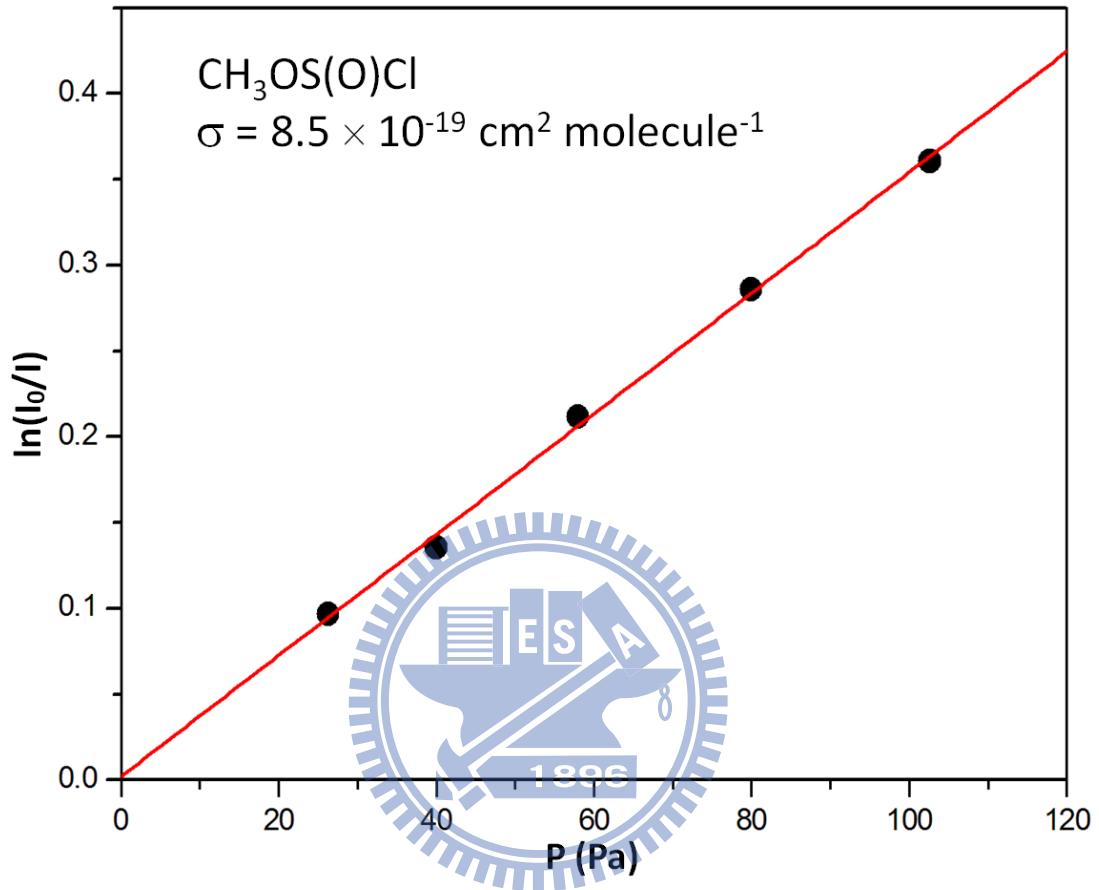


圖 3-6 CH₃OS(O)Cl 樣品在 248 nm 之光吸收截面積量測圖。上圖中黑點表示數據點，斜直線則表示線性方程式之最適解。其中最適解之斜率為 0.00352，經轉換後得樣品之光吸收截面積為 $8.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 。

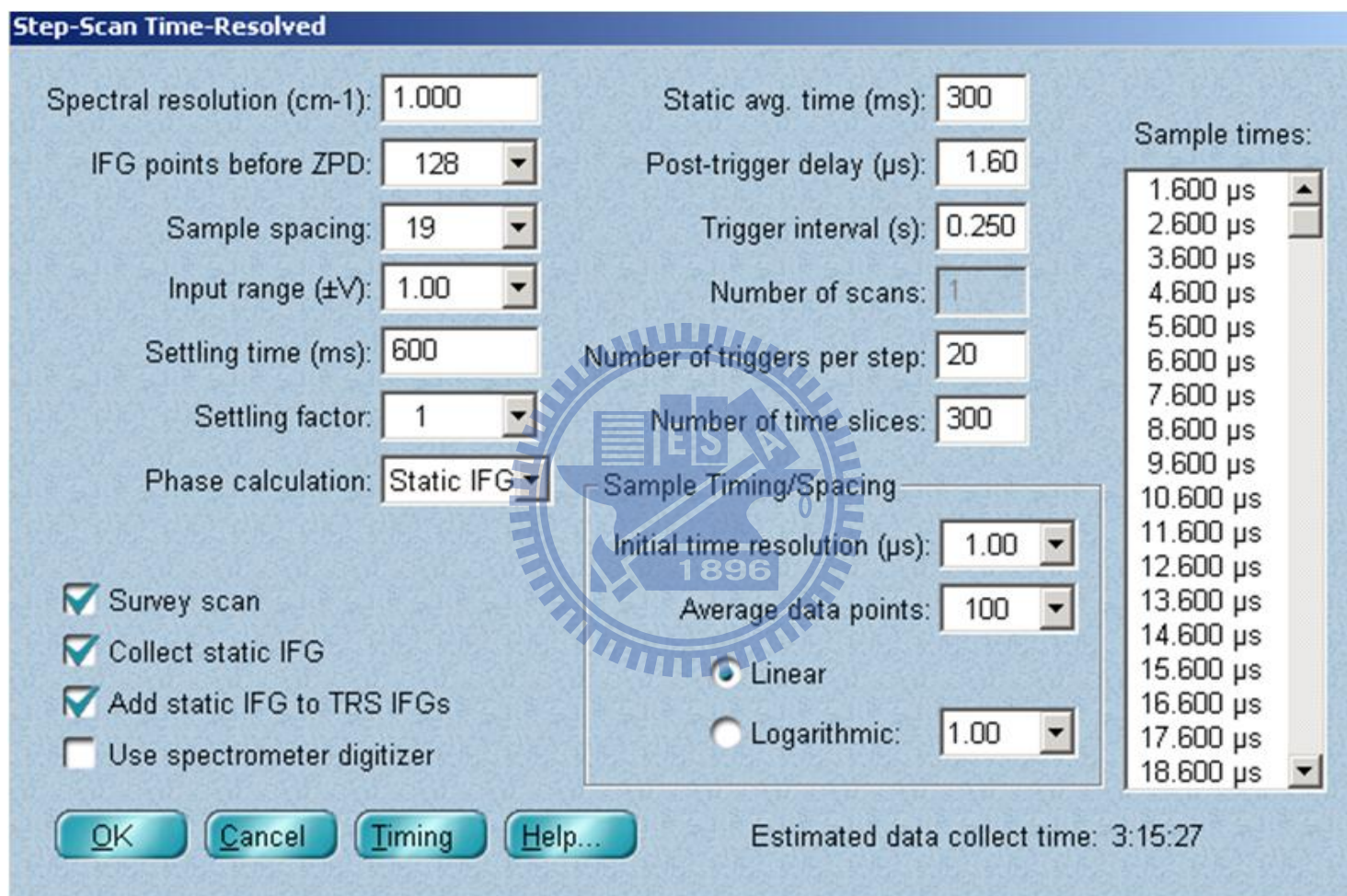


圖 3-7 NEXUS 870 進行時間解析吸收光譜實驗之參數設定視窗圖。

參考文獻

- [1] G. Berti, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1213 (1954).
- [2] L.-K. Chu, Y.-P. Lee, and E. Y. Jiang, J. Chem. Phys. **120**, 3179 (2004).



第四章 結果與討論

吾人以波長為 248 nm 之雷射光照射 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{N}_2$ 或 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{CO}_2$ 之混合氣體，利用步進式時間解析傅氏轉換紅外光譜儀擷取 CH_3OSO 之瞬態吸收光譜。為了獲得 CH_3OSO 在基態之吸收光譜，吾人加入大量的 N_2 或 CO_2 使含有高內能之產物得以藉由碰撞淬息(quench)而達到熱平衡。在 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{N}_2$ 之實驗中，維持 N_2 流速約為 12.5 sccs ($\text{STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，其中 STP 代表溫度為 273.15 K 及壓力為 1 atm)，總壓約為 180 Torr， $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的分壓約為 0.5 Torr，其中約有 0.2 % 的 N_2 直接流過樣品瓶，用以帶出 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 樣品。雷射光之光通量為 28 mJ cm^{-2} ，重複頻率為 10 Hz。而在 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{CO}_2$ 之實驗中，維持 CO_2 流速為 10.7 – 12.4 sccs，總壓約為 105 Torr， $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的分壓約為 1 Torr，其中約有 0.3 % 的 CO_2 直接流過樣品瓶，用以帶出 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 樣品。雷射光之光通量為 32 mJ cm^{-2} ，重複頻率為 4 Hz。吾人以相同實驗條件重複九次實驗，將所得之九張光譜平均以提高訊雜比。

4.1 理論計算

吾人使用 Gaussian 03 軟體[1]，以密度泛函理論(density-functional theory) B3LYP [2, 3]及 B3P86 [4]方法搭配 aug-cc-pVTZ [5, 6]基底函數，預測 CH_3OSO 之相對能量、最佳幾何結構、簡諧與非簡諧振動

波數、紅外光吸收強度、振動基態($v = 0$)與激發態($v = 1$)之轉動常數。

藉由理論計算之文獻可知 CH_3OSO 有 *syn*- CH_3OSO 及 *anti*- CH_3OSO 兩種穩定的異構物(conformer)，如圖 4-1 所示。圖中列出以 B3P86/aug-cc-pVTZ 及 B3LYP/aug-cc-pVTZ (列於括號內)預測之幾何結構[7]。其中 *syn*- CH_3OSO 具有非平面之 OSOC 結構，末端 O 原子與甲基位於同一側，而末端之 S=O 鍵結為雙鍵，鍵長為 1.481 Å (1.487 Å)，稍長於 SO_2 之實驗值 1.432 Å [8]，且能量較 *anti*- CH_3OSO 穩定約 8 kJ mol^{-1} ，與 Frank 和 Turecek [9]以 G2(MP2)/6-31+G(2d, p) 計算之結果相近。而 *anti*- CH_3OSO 則具有平面之 OSOCH*結構，末端之 S=O 鍵結稍短於 *syn*- CH_3OSO ，而 S-O 鍵結則稍長；H*表示與 OSOC 結構共平面之 H 原子。

表 4-1 與 4-2 分別列出文獻中前人以 B3LYP/aug-cc-pVTZ 與 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*- CH_3OSO 及 *anti*- CH_3OSO 之簡諧振動波數和紅外吸收強度[7]，以及吾人計算之非簡諧振動波數。以 B3P86 計算所得 *syn*- CH_3OSO 之簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶 (IR 強度 $> 30 \text{ km mol}^{-1}$ ，依紅外吸收強度遞減)為 1028、717、1166、3046 及 1162 cm^{-1} ，分別代表 C-O 伸張振動模(ν_{10})、S-O 伸張振動模(ν_{11})、S=O 振動與 CH_2 左右擺動(rocking)混合模(ν_8)、 CH_3 對稱伸張振動模(ν_3)及 S=O 振動與 CH_2 上下擺動(wagging)混合模(ν_9)。而以

B3LYP 計算之結果為 995 (ν_{10})、690 (ν_{11})、1165 (ν_8)、3036 (ν_3)及 1136 (ν_9) cm^{-1} 。其中 B3LYP 計算預測 ν_8 與 ν_9 振動模之相對紅外吸收強度與 B3P86 計算結果有很大的差異； ν_8 為 CH_2 左右擺動模且紅外吸收強度減弱，而 ν_9 為 $\text{S}=\text{O}$ 伸張振動模且紅外吸收強度增強。Frank 和 Turecek [9]以 B3LYP/6-31+G(2d, p)預測之結果為 989 (ν_{10})、663 (ν_{11})、1165 (ν_8)、3038 (ν_3)及 1105 (ν_9) cm^{-1} ，與上述參考資料 7 利用較大基底函數預測之結果的差異小於 4.1 %。

以 B3P86 計算所得 *anti*- CH_3OSO 之簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶(IR 強度 $> 30 \text{ km mol}^{-1}$ ，依紅外吸收強度遞減)為 1046、742、1195 及 3031 cm^{-1} ，分別代表 $\text{C}-\text{O}$ 伸張振動模(ν_{10})、 $\text{S}-\text{O}$ 伸張振動模(ν_{11})、 $\text{S}=\text{O}$ 伸張振動模(ν_7)及 CH_3 對稱伸張振動模(ν_3)。而以 B3LYP 計算之結果為 1014 (ν_{10})、715 (ν_{11})、1167 (ν_7)及 3022 (ν_3) cm^{-1} 。其中 B3LYP 計算預測之 $\text{S}=\text{O}$ 伸張振動模(ν_7)與 CH_2 左右擺動模(ν_9)波數的排序與 B3P86 計算結果不同；吾人根據 B3P86 計算結果排列振動模之順序，如表 4-2 所示。Frank 和 Turecek [9]以 B3LYP/6-31+G(2d, p)預測之結果為 1008 (ν_{10})、689 (ν_{11})、1139 (ν_9)及 3023 (ν_3) cm^{-1} ，與上述參考資料 7 利用較大基底函數預測之結果的差異小於 3.8 %。

以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*- CH_3OSO 之 ν_2 、 ν_3 、 ν_7 - ν_{11} 與 *anti*- CH_3OSO 之 ν_2 、 ν_3 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{11} 振動模的振幅向量(細箭頭)和偶

極矩導數(粗箭頭)投影在分子 a、b、c 轉軸上的分量列於圖 4-2，其中 a、b、c 轉軸以黑色細線表示。

利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 計算 *syn*-CH₃OSO 之 ν_2 、 ν_3 、 $\nu_7 - \nu_{11}$ 與 *anti*-CH₃OSO 之 ν_2 、 ν_3 、 ν_7 、 ν_{10} 及 ν_{11} 振動模於振動激發態($\nu_i = 1$)與基態($\nu = 0$)的轉動常數之比值列於表 4-3，其中 A'、B'、C' 代表振動激發態之轉動常數，A''、B''、C'' 代表振動基態之轉動常數。

由於 CH₃OS(O)Cl 之紅外光譜並未被觀測過，吾人利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測其能量、最佳化結構及簡諧振動波數。經由理論計算可知 CH₃OS(O)Cl 有 *syn*-CH₃OS(O)Cl 及 *anti*-CH₃OS(O)Cl 兩種穩定的異構物，如圖 4-3 所示。而 *syn*-CH₃OS(O)Cl 較 *anti*-CH₃OS(O)Cl 穩定約 10 kJ mol⁻¹。

以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OS(O)Cl 及 *anti*-CH₃OS(O)Cl 之簡諧振動波數與紅外吸收強度列於表 4-4。理論計算所得 *syn*-CH₃OSO 之簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶(IR 強度 ≥ 71 km mol⁻¹，依紅外吸收強度遞減)為 1009、1246、459 及 731 cm⁻¹；稍弱的譜帶($26 \geq$ IR 強度 / km mol⁻¹ ≥ 9 ，依紅外吸收強度遞減)為 3065、554、1495、235 及 1479 cm⁻¹。

理論計算所得 *anti*-CH₃OS(O)Cl 之簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶(IR 強度 ≥ 71 km mol⁻¹，依紅外吸收強度遞減)為 1278、

1032、750、451 及 474 cm^{-1} ；稍弱的譜帶($26 \geq \text{IR 強度}/\text{km mol}^{-1} \geq 9$ ，依紅外吸收強度遞減)為 3047、1494、1482 及 3129 cm^{-1} 。

4.2 反應槽內靜態氣體樣品之光解產物分析

進行流動氣體之時域解析光譜前，吾人先進行靜態反應槽光解實驗。首先將壓力約 0.05 Torr 之 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 注入反應槽，其吸收光譜如圖 4-4 (a)所示；光譜解析度為 1 cm^{-1} 。其中在 978、1240、1460 及 2966 cm^{-1} 附近之譜帶為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的吸收光譜；在 1360 cm^{-1} 附近之譜帶則為不純物 SO_2 之吸收光譜。由於理論計算預測 *syn*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 較 *anti*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 穩定約 10 kJ mol^{-1} ，根據波茲曼分佈(Boltzmann distribution)，在溫度為 298 K 的條件下，*syn*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 與 *anti*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的濃度比例約為 1 : 0.02，因此圖 4-4 (a)之吸收光譜可能主要為 *syn*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之貢獻。

以 B3P86/aug-cc-pVTZ 計算預測 *syn*- $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之簡諧振動波數，在吾人使用之偵測器的偵測範圍內為 1009、1246、3065、1495 及 1479 cm^{-1} ，與實驗觀測到之 978、1240、1460 及 2966 cm^{-1} 一致。而少量之不純物如 SO_2 及 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ 的吸收譜帶則分別位於 1151、1360 cm^{-1} 及 1014 cm^{-1} ； $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ 其他較強之譜帶為 980、1214、1242 及 2960 cm^{-1} ，跟 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的吸收譜帶重疊。 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ 之光譜與 Borba 等人[10]在 Ar 間質中觀測到之振動波數相近。

此靜態樣品經 248 nm 雷射光(32 mJ cm^{-2} , 10 Hz)照射 1 分鐘後，所獲得之差異吸收光譜如圖 4-4 (b)所示。其中接近 978、1240、1460 及 2966 cm^{-1} 之向下的吸收峰表示 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl}$ 因光解而消耗，向上的吸收峰表示新物種生成，分別為 SO_2 (1151 及 1360 cm^{-1})、 H_2CO (1746 、 2783 及 2843 cm^{-1})與 CO (2143 cm^{-1})。吾人並未發現任何可指派為 CH_3OSO 之吸收譜帶。

4.3 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl/N}_2$ 與 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl/CO}_2$ 於 248 nm 雷射光解之結果

反應的前驅物經光激發後如未被光解，會具有很多內能，這些高內能之前驅物會在原本吸收譜帶的兩側產生熱譜帶之干擾。在差異吸收光譜中，這些由熱譜帶造成之向上吸收峰常會與吾人感興趣的光解碎片或反應中間物的吸收譜帶重疊，造成偵測上的混淆。因此吾人加入 100 – 200 Torr 之穩定性氣體(如： N_2 、 CO_2 等)將這些受激發的分子淬息以達到熱平衡的狀態，減少熱譜帶的干擾。

4.3.1 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl/N}_2$ 於 248 nm 雷射光激發下之時域解析差異光譜

壓力為 0.1 Torr 的 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl}$ 反應前驅物之吸收光譜顯示於圖 4-5 (a)。壓力總合為 180 Torr 的 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl/N}_2$ (0.5/180)流動混合氣體以 248 nm 雷射(28 mJ cm^{-2} , 10 Hz)激發後 0 – 150 μs ，以 30 μs 為時間間隔之時間解析差異光譜顯示於圖 4-5 (b)；解析度為 4 cm^{-1} 。在此差異光譜中向上的吸收峰表示產物生成，而向下的吸收峰表示前驅

物的消耗。其中在 978、1240、1460 及 2966 cm^{-1} 之向下的吸收峰表示 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的消耗；在 978 及 1240 cm^{-1} 附近之雜亂吸收峰是因為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 的飽和吸收造成的影響，因此在這些區域(以灰色表示)內無法提供可信的資訊。於圖 4-5 (b)中，在 1360 cm^{-1} 附近可觀測到 SO_2 之生成，在 2991、2956、1152 及 994 cm^{-1} 附近有四個照光後立即生成並隨時間衰減之吸收譜帶，吾人將其分別標記成 A_1 (2991 cm^{-1})、 A_2 (2956 cm^{-1})、 A_3 (1152 cm^{-1})及 A_4 (994 cm^{-1})。而在 1170 cm^{-1} 附近的譜帶則在較晚的時間生成，其強度隨時間緩慢衰減，吾人將其標記成 B。其中 A_4 譜帶由於受到 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 飽和吸收的干擾，僅能觀測到一部分之譜帶輪廓。而 A_3 譜帶則因受到 B 譜帶的影響，其譜帶輪廓隨反應時間的變化並不一致。此外， A_1 、 A_2 及 A_3 譜帶分別受到 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 於 2940 – 2990 cm^{-1} 區域與 SO_2 於 1090 – 1210 cm^{-1} 區域之微弱譜帶的干擾。為去除這些干擾以得到正確之 A_1 、 A_2 及 A_3 譜帶，吾人將 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之光譜乘上一比例常數加回 1 – 17 μs 之時間解析差異光譜，使 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 於 1420 – 1500 cm^{-1} 區域之吸收度差異為零以修正 2940 – 2990 cm^{-1} 光區之光譜；以相同方法，將 SO_2 之光譜乘上一比例常數與 1 – 17 μs 之時間解析差異光譜相減，使 SO_2 於 1320 – 1400 cm^{-1} 區域之吸收度差異為零以修正 1090 – 1210 cm^{-1} 光區之光譜。修正後之光譜如圖 4-6 (a)所示；吾人用此修正光譜與模擬之光譜

作比較。

4.3.2 CH₃OS(O)Cl/CO₂ 於 248 nm 雷射光激發下之較高解析差異吸收光譜

吾人亦擷取解析度為 1 cm⁻¹ 之光譜來與模擬光譜比較以獲得更多資訊。壓力總合為 105 Torr 的 CH₃OS(O)Cl/CO₂ (1/100) 流動混合氣體以 248 nm 雷射 (32 mJ cm⁻², 4 Hz) 激發後 1 – 9 μs 之時間解析差異光譜顯示於圖 4-7 (d) – (f)；解析度為 1 cm⁻¹。由於 CH₃OS(O)Cl 飽和吸收的干擾以及在高解析擷取模式所得之光譜的訊雜比較差，吾人僅能對於 A₃ 譜帶得到適當訊雜比之光譜並與模擬光譜比較。

4.4 A₁ – A₄ 吸收譜帶之指派

以 248 nm 雷射光解 CH₃OS(O)Cl 之可能產物如下所示：



上式所列之反應熱為利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 計算之結果，皆包含零點位能。在這些可能的產物中，氣態之 CH₃ 分子有一較強之譜線接近 606.5 cm⁻¹ [11] 及另一較弱之譜線位於 3160.8 cm⁻¹ [12]；前者並不在實驗的偵測範圍內，後者則並未於實驗中觀測到。雖然 CH₃O 之紅外光譜並未被觀測過，但藉由前人之雷射誘發螢光實驗及理論計算可知，

CH₃O 之振動波數為 2840 (ν_1)、1412 (ν_2)、1047 (ν_3)、2885 (ν_4)、1465 (ν_5)及 652 (ν_6) cm^{-1} [13, 14, 15, 16, 17]，並不在 1152 及 994 cm^{-1} 附近。

因此吾人於後續之討論中僅考慮含硫分子的貢獻。

4.4.1 振動波數之比較

CISO₂ 之紅外光譜僅在 Ar 間質中被觀測過，其振動波數為 1309.6 及 1098.2 cm^{-1} [18]，分別為 SO₂ 非對稱伸張及對稱伸張振動模，以虛線列於圖 4-6 (d)；利用 B3P86 預測之振動波數則以實線表示，線條高度表示紅外吸收之相對強度。由於這些振動波數與 A₁–A₄ 譜帶不一致，因此觀測到之譜帶並非由 CISO₂ 所致。

本實驗室已利用同一套系統偵測到 CISO 之氣態紅外光譜，其 S=O 伸張振動模之振動波數為 1162.9 cm^{-1} [19]，如圖 4-6 (e)所示；其振動波數稍大於本實驗所觀測到之 A₃ 譜帶(1152 cm^{-1})。藉由比較實驗光譜與 CISO 之光譜，雖然無法完全排除 CISO 可能對 A₃ 譜帶有部分的貢獻，但可知其並非是 A₃ 譜帶之主要貢獻。

利用 B3P86 方法預測 *syn*-CH₃OSO 之簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶為 1028 (ν_{10})、717 (ν_{11})、1166 (ν_8)、3046 (ν_3)及 1162 (ν_9) cm^{-1} ，而 *anti*-CH₃OSO 則為 1046 (ν_{10})、742 (ν_{11})、1195 (ν_7)及 3031 (ν_3) cm^{-1} 。利用 B3P86 方法預測 *syn*-CH₃OSO 之非簡諧振動波數，其紅外吸收強度較強的譜帶為 995 (ν_{10})、700 (ν_{11})、1147 (ν_8)、2949 (ν_3)及 1142

(ν_9) cm^{-1} ，而 *anti*-CH₃OSO 則為 1015 (ν_{10})、725 (ν_{11})、1183 (ν_7)及 2950 (ν_3) cm^{-1} 。由於 ν_{11} 之振動波數在偵測器的偵測範圍外，因此實驗無法觀測到 ν_{11} 之吸收譜帶。理論計算預測 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之簡諧振動波數分別以實線列於圖 4-6 (b)及(c)，非簡諧振動波數則以虛線表示，線條高度表示紅外吸收之相對強度。吾人於實驗中觀測到強度最強之兩個譜帶分別位於 994 及 1152 cm^{-1} 附近，與理論計算預測 *syn*-CH₃OSO 之簡諧振動波數僅有 3.3 及 1.2 % 的差異，而與理論計算預測 *anti*-CH₃OSO 之簡諧振動波數則有 5.0 及 3.6 % 的差異。此兩個譜帶與理論計算預測 *syn*-CH₃OSO 之非簡諧振動波數僅有 0.1 及 -0.4 % 的差異，而與理論計算預測 *anti*-CH₃OSO 之非簡諧振動波數則有 2.1 及 2.6 % 的差異。

吾人亦以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測類似分子 *cis*-HOSO 及 *cis*-OOSO 之 S=O 伸張振動模的簡諧與非簡諧振動波數，並與實驗值作比較。以 B3P86 方法預測 *cis*-HOSO 之 S=O 伸張振動模的簡諧振動波數為 1189 (1160) cm^{-1} ，與在 Ar 間質中觀測到的振動波數 1168 cm^{-1} [20]有 1.8 (-0.7) % 的差異；其中括號內表示理論計算預測之非簡諧振動波數及其與實驗結果的差異。以 B3P86 方法預測 *cis*-OOSO 之 S=O 伸張振動模的簡諧振動波數為 1274 (1247) cm^{-1} ，與在 Ar 間質中觀測到的振動波數 1230 cm^{-1} [21]有 3.5 (1.4) % 的差異。藉由比較理論

計算與實驗所觀測到 *cis*-HOSO 及 *cis*-OOSO 之 S=O 伸張振動模的振動波數得到的誤差範圍為 1.8 – 3.5 (-0.7 – 1.4) %，與 *syn*-CH₃OSO 得到的 1.2 (-0.4) % 較接近。

具有高內能之 CH₃OSO 可能進行異構化反應生成 CH₃SO₂ 或 CH₃SOO。氣態 CH₃SO₂ 之吸收譜帶已於本實驗室觀測到，其 SO₂ 反對稱伸張振動模及 SO₂ 對稱伸張振動模之振動波數分別為 1280 及 1076 cm⁻¹ [7]，與 A₁ – A₄ 譜帶不一致。氣態 CH₃SOO 之吸收譜帶亦已被本實驗室觀測到，其紅外吸收強度較強之 O–O 伸張振動模與較弱之 CH₃ 反對稱變形(deformation)模之振動波數分別為 1110 及 1397 cm⁻¹ [22]，亦與 A₁ – A₄ 譜帶不一致。

綜合以上討論，吾人觀測到之 A₁ – A₄ 譜帶很可能為 CH₃OSO 之紅外吸收光譜；其兩種異構物之貢獻可藉由波茲曼分佈決定。假設系統達到熱平衡，若 *anti*-CH₃OSO 與 *syn*-CH₃OSO 之能量相差 8 ± 4 kJ mol⁻¹，根據波茲曼分佈，在系統溫度為 298 K 的條件下，*anti*-CH₃OSO 與 *syn*-CH₃OSO 之相對佈居數的比值為 $0.04^{+0.16}_{-0.03}$ 。

4.4.2 模擬光譜與實驗光譜之比較

利用 B3P86 計算預測 CH₃OSO 振動模之偶極矩導數在分子 a、b、c 轉軸上的分量如圖 4-2 所示。其中 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 與 ν_9 振動模互相耦合且紅外吸收強度相似； ν_8 振動模之偶極矩導數的分量比例為 a：

$b : c = 0.46 : 0.53 : 0.01$ ，而 ν_9 振動模之偶極矩導數的分量比例則為 $0.31 : 0.57 : 0.12$ 。對於 *syn*-CH₃OSO 的其他振動模，以 B3P86 計算預測 ν_2 振動模之偶極矩導數的分量比例為 $0.15 : 0.23 : 0.62$ ， ν_3 振動模之偶極矩導數的分量比例為 $0.47 : 0.27 : 0.26$ ，而 ν_{10} 振動模之偶極矩導數的分量比例則為 $0.69 : 0.26 : 0.05$ 。而對於 *anti*-CH₃OSO 在偵測器之偵測範圍內較強的振動模，以 B3P86 計算預測 ν_7 振動模之偶極矩導數的分量比例為 $0.78 : 0.22 : 0$ ，而 ν_{10} 振動模之偶極矩導數的分量比例則為 $0.84 : 0.16 : 0$ 。吾人利用光譜模擬程式 SpecView [23]對各個振動模進行光譜模擬，並與實驗結果作比較。

1. 解析度為 4 cm^{-1} 之模擬光譜與實驗光譜的比較結果

利用 B3P86 計算預測 CH₃OSO 於振動基態($v = 0$)及激發態($v = 1$)之轉動常數進行光譜模擬，光譜模擬程式的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} 。 *syn*-CH₃OSO 的 ν_2 、 ν_3 、 ν_8 、 ν_9 及 ν_{10} 振動模與 *anti*-CH₃OSO 的 ν_2 、 ν_3 、 ν_7 及 ν_{10} 振動模之 a 型、b 型、c 型及以理論計算之比例混合之最終混合型的模擬光譜如圖 4-8、圖 4-9、圖 4-10、圖 4-11 及圖 4-12 所示，圖(A)為各個振動模之 a 型躍遷的模擬光譜；圖(B)為各個振動模之 b 型躍遷的模擬光譜；圖(C)為各個振動模之 c 型躍遷的模擬光譜；圖(D)為各個振動模以理論計算之比例混合之最終混合型的模擬光譜。由於 *syn*-CH₃OSO 在吾人之實驗條件下

有較大的相對佈居數，因此吾人在實驗結果與模擬光譜的比較中優先考慮 *syn*-CH₃OSO 的貢獻。

syn-CH₃OSO 之 ν_8 、 ν_9 及 ν_{10} 振動模的模擬光譜如圖 4-13 (a) 所示。其中譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_8 = 1147 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_9 = 1142 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_{10} = 995 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。*anti*-CH₃OSO 之 ν_7 及 ν_{10} 振動模的模擬光譜如圖 4-13 (b) 所示。其中譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_7 = 1183 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_{10} = 1015 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。吾人藉由調整 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 、 ν_9 及 ν_{10} 振動模之模擬光譜的譜帶原點及積分相對強度對實驗光譜適解，結果如圖 4-13 (c) 所示，則得到譜帶原點分別為 $\nu_8 = 1154 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_9 = 1151 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_{10} = 994 \text{ cm}^{-1}$ ，積分相對強度為 $\nu_8 : \nu_9 : \nu_{10} = 113 : 100 : 397$ ；紅色及藍色細線分別表示 ν_8 及 ν_9 振動模的貢獻，而棕色粗線則表示兩者相加的結果。其中 A₄ 譜帶受到 CH₃OS(O)Cl 飽和吸收的干擾(以灰色表示)，僅能觀測到其較大波數側的譜帶輪廓，因此吾人估計 ν_{10} 之譜帶原點的誤差為 $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ 。而 ν_8 或 ν_9 振動模之模擬光譜的輪廓雖然皆與 A₃ 譜帶相似，但利用 ν_8 及 ν_9 的模擬光譜以 B3P86 計算預測之相對強度作相加得到之譜帶輪廓與 A₃ 譜帶較一致。

syn-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 振動模的模擬光譜如圖 4-14 (a) 所示。其中

譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_2 = 2988 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_3 = 2949 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。

anti-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 振動模的模擬光譜如圖 4-14 (b)所示。其中譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_2 = 2962 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_3 = 2950 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。吾人藉由調整 *syn*-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 振動模之模擬光譜的譜帶原點及積分相對強度對實驗光譜適解，結果如圖 4-14 (c)所示，則得到譜帶原點分別為 $\nu_2 = 2991 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_3 = 2956 \text{ cm}^{-1}$ ，積分相對強度為 $\nu_2 : \nu_3 = 27 : 68$ ；紅色及藍色細線分別表示 ν_2 及 ν_3 振動模的貢獻，而棕色粗線則表示兩者相加的結果。其中 *syn*-CH₃OSO 之 ν_3 振動模的模擬光譜具有清楚的 P、Q 及 R 分支輪廓，與 A₂ 譜帶較吻合。而 *anti*-CH₃OSO 之 ν_3 振動模的模擬光譜僅具有 P 及 R 分支輪廓，與 A₂ 譜帶不一致。

將 *syn*-CH₃OSO 之模擬光譜與實驗光譜作比較，其模擬光譜之輪廓與實驗結果一致。理論計算預測 *syn*-CH₃OSO 之振動波數與實驗結果比較所得之誤差也較小。此外，*syn*-CH₃OSO 之能量較 *anti*-CH₃OSO 穩定約 8 kJ mol^{-1} ，故於吾人的實驗條件下，*syn*-CH₃OSO 之相對佈居數遠大於 *anti*-CH₃OSO。基於以上討論，吾人可確定 A₁ - A₄ 譜帶主要係為 *syn*-CH₃OSO 之吸收譜帶。

2. 解析度為 1 cm^{-1} 之模擬光譜與實驗光譜的比較

吾人擷取解析度為 1 cm^{-1} 的 A_3 譜帶光譜，其具有清楚的 P、Q 及 R 分支輪廓，可提供更多光譜資訊。由於 SO_2 於 $1090 - 1210\text{ cm}^{-1}$ 區域有微弱的吸收譜帶，為去除這些干擾以得到正確之 A_3 譜帶，吾人將 SO_2 之光譜乘上一比例常數與 $1 - 9\text{ }\mu\text{s}$ 之時間解析差異光譜相減，使 SO_2 於 $1320 - 1400\text{ cm}^{-1}$ 區域之吸收度差異為零以修正 $1090 - 1210\text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜。修正後之光譜如圖 4-7 (d) - (f) 所示；吾人用此修正光譜與模擬之光譜作比較。由於 B3P86 與 B3LYP 計算預測之 $\nu_7 - \nu_9$ 振動模因為不同程度的耦合使其紅外吸收相對強度有很大的差異，如表 4-1 所示。故吾人除了利用 B3P86 預測之轉動常數進行光譜的模擬與實驗光譜比較外，亦利用 B3LYP 預測之轉動常數得到之模擬光譜與實驗光譜作比較。利用 B3P86 及 B3LYP 預測之轉動常數模擬 *syn*- CH_3OSO 之 ν_8 及 ν_9 振動模與利用 B3P86 預測之轉動常數模擬 *anti*- CH_3OSO 之 ν_7 及 ν_8 振動模的 a 型、b 型、c 型及以理論計算之比例混合之最終混合型的模擬光譜如圖 4-15、圖 4-16 及圖 4-17 所示，圖(A)為各個振動模之 a 型躍遷的模擬光譜；圖(B)為各個振動模之 b 型躍遷的模擬光譜；圖(C)為各個振動模之 c 型躍遷的模擬光譜；圖(D)為各個振動模以理論計算之比例混合之最終混合型的模擬光譜。利用 B3P86 計算預測 *syn*- CH_3OSO 於振動基態 ($\nu = 0$) 及激發態 ($\nu = 1$) 之轉動常數進行 ν_8 及 ν_9 振動模之光譜模擬，光譜模擬程式的參數分別為

$J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ，所得之模擬光譜如圖 4-7 (a) 所示。其中譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_8 = 1147 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_9 = 1142 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。由於理論計算預測 ν_7 振動模之相對強度遠小於 ν_8 及 ν_9 振動模，因此並不考慮其貢獻。利用 B3LYP 計算預測 *syn*-CH₃OSO 於振動基態 ($\nu = 0$) 及激發態 ($\nu = 1$) 之轉動常數進行 ν_8 及 ν_9 振動模之光譜模擬，光譜模擬程式的參數分別為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ，所得之模擬光譜如圖 4-7 (b) 所示。其中譜帶原點設為 B3LYP 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_8 = 1142 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_9 = 1121 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3LYP 預測之強度。利用 B3P86 計算預測 *anti*-CH₃OSO 於振動基態 ($\nu = 0$) 及激發態 ($\nu = 1$) 之轉動常數進行 ν_7 及 ν_8 振動模之光譜模擬，光譜模擬程式的參數分別為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ，所得之模擬光譜如圖 4-7 (c) 所示。其中譜帶原點設為 B3P86 預測之非簡諧振動波數，分別為 $\nu_7 = 1183 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_8 = 1150 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶積分相對強度則使用 B3P86 預測之強度。由於理論計算預測 ν_9 振動模之相對強度遠小於 ν_7 及 ν_8 振動模，因此並不考慮其貢獻。

將以 B3LYP 預測之轉動常數模擬 *syn*-CH₃OSO 之 ν_9 振動模的模擬光譜改變譜帶原點對實驗光譜適解，結果如圖 4-7 (d) 所示。所得之譜

帶原點為 $\nu_9 = 1153.5 \text{ cm}^{-1}$ 。而以 B3P86 預測之轉動常數模擬 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 及 ν_9 振動模的模擬光譜改變譜帶原點對實驗光譜適解，結果如圖 4-7 (e) 所示。所得之譜帶原點分別為 $\nu_8 = 1153.7 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_9 = 1151.2 \text{ cm}^{-1}$ ，其中紅色及藍色細線分別表示 ν_8 及 ν_9 振動模的貢獻，而棕色粗線則表示兩者相加的結果。由上述結果可知，以 B3P86 預測之轉動常數模擬之光譜輪廓與實驗光譜較接近。基於以上討論，吾人將 A₃ 譜帶指派為 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 及 ν_9 振動模的貢獻，譜帶原點分別為 $\nu_8 = 1154 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_9 = 1151 \text{ cm}^{-1}$ ；由於此兩個振動模波數之排序可能因為耦合程度不同而互調，因此吾人估計兩個譜帶原點的誤差為 $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 。

由於以 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 及 ν_9 振動模的模擬光譜相加後之輪廓與實驗光譜仍有些不一致處[如圖 4-7 (e) 所示]，為了使模擬光譜的輪廓更接近實驗光譜，吾人考慮 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 振動模於 A₃ 譜帶的貢獻。首先固定 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 及 ν_9 振動模之模擬光譜的譜帶原點及相對積分面積，再藉由調整 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 振動模之模擬光譜的譜帶原點及相對積分面積使三者相加後之譜帶輪廓與實驗結果接近，如圖 4-7 (f) 所示。如此適解所得 *anti*-CH₃OSO 之譜帶原點為 $\nu_7 = 1164.0 \text{ cm}^{-1}$ (以綠色細線表示其貢獻)，而 *syn*-CH₃OSO 之 ν_9 振動模及 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 振動模的相對積分面積比例約為 1 : 0.2。若考慮理

論計算預測的相對紅外吸收強度比例為 33 : 82，則可推得 *anti*-CH₃OSO 與 *syn*-CH₃OSO 之相對濃度比值約為 0.08。如果利用理論計算預測 *syn*-CH₃OSO 與 *anti*-CH₃OSO 之相對能量為 $8 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及考量波茲曼分佈，則可推得其相對佈居數的比值為 $0.04_{+0.16}^{-0.03}$ ，與適解所得之比值一致。但考量到光譜的訊雜比較差且 *anti*-CH₃OSO 之貢獻較小，對於 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 振動模的指派並無法完全確認。

4.5 B 吸收譜帶之指派

如圖 4-5 (b)所示，在 1170 cm^{-1} 附近之微弱吸收 B 譜帶於較晚的時間生成，其強度隨時間緩慢衰減。由於其與 A₃ 譜帶重疊且無清楚的 P、Q 及 R 分支輪廓，因此較難正確指派此譜帶的貢獻。以下吾人將以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測可能之後續反應產物的簡諧振動波數來試圖指派 B 譜帶的貢獻。

以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測可能之後續反應產物的簡諧振動波數如表 4-5 所示。其中具有紅外吸收強度較強之振動模且振動波數與 B 譜帶較相近的分子為 CH₃OS(O)S(O)OCH₃ (1190 cm^{-1})、CH₃OS(O)CH₃ (1172 及 1175 cm^{-1}) 及 CH₃OS(O)OSO (1160 cm^{-1})；振動波數列於括號內，這些強吸收的譜帶，均為 S=O 振動與 CH₂ 上下擺動混合模或 S=O 振動與 CH₂ 左右擺動混合模。

理論計算亦預測 CH₃OS(O)CH₃ 還有其他兩個較 S=O 振動與 CH₂

上下擺動混合模及 S=O 振動與 CH₂ 左右擺動混合模吸收強度更強之振動模，振動波數為 1061 及 683 cm⁻¹；前者並未於實驗中觀測到，而後者並不在偵測器之偵測範圍內。因此 B 譜帶較不可能為 CH₃OS(O)CH₃ 之貢獻。理論計算亦預測 CH₃OS(O)S(O)OCH₃ 還有另一個較 S=O 振動與 CH₂ 上下擺動混合模紅外吸收強度更強之振動模，振動波數為 1029 cm⁻¹，其與 CH₃OS(O)Cl 之飽和吸收峰重疊。理論計算亦預測 CH₃OS(O)OSO 還有其他六個較 S=O 振動與 CH₂ 上下擺動混合模吸收強度更強之振動模，振動波數為 512、579、723、760、1002 及 1261 cm⁻¹；前四者並不在偵測器之偵測範圍內，最後二個則與 CH₃OS(O)Cl 之飽和吸收峰重疊。此外，CH₃OS(O)S(O)OCH₃ 及 CH₃OS(O)OSO 其他振動模的紅外吸收強度皆小於 S=O 振動與 CH₂ 上下擺動混合模的 25% 以下，故可忽略這些紅外吸收較弱的振動模之貢獻。因此利用理論計算預測之振動波數與實驗結果比較，B 譜帶較有可能是 CH₃OS(O)S(O)OCH₃ 或 CH₃OS(O)OSO 的貢獻。

CH₃OS(O)OSO 可經由 CH₃OSO 與 SO₂ 反應產生，而 CH₃OS(O)S(O)OCH₃ 則可經由 CH₃OSO 與 CH₃OSO 反應產生，



上式所列之反應熱為利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 計算之結果，皆包含零點位能。當系統達到熱平衡時，吾人預期放熱反應較容易進行，因此將 B 譜帶指派為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$ 的貢獻。此外，雖然反應 4-5 (b) 亦可能進行，但 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSOCH}_3$ 紅外吸收強度較強之振動模(612、757、1014、1030 及 1245 cm^{-1})皆與 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之飽和吸收峰重疊或不在偵測器之偵測範圍內，故吾人無法藉由觀測 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSOCH}_3$ 之吸收譜帶來確認反應 4-5 (b)是否進行。

根據理論計算預測之振動波數及反應方程式之反應熱，吾人認為 B 譜帶較可能為 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$ 的吸收光譜。其由 CH_3OSO 自體反應(self reaction)生成，與本實驗系統觀測到 CH_3SO 會自體反應生成 $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OSCH}_3$ 及 $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ 的結果一致[22]。

4.6 CH_3OSO 之反應動力學

根據本文 4.5 之討論， CH_3OSO 的後續反應途徑主要為其自體反應(式 4-5)。由於實驗系統之壓力維持在 105 Torr，吾人假設反應 4-5 已達到高壓極限(high-pressure limit)，因此可預期此反應為二級反應(second-order reaction)。藉由推導二級反應動力學方程式可知，對於自體反應：



反應物之濃度的倒數與反應時間呈一線性關係，關係式如下：

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt \quad (4-7)$$

其中[A]表示反應時間 t 下之反應物濃度、[A]₀ 表示反應物的初始濃度、k 為二級反應速率常數、t 為反應時間。吾人以 CH₃OSO 之譜帶積分面積表示其相對濃度，為了減少 CH₃OS(O)S(O)OCH₃ 譜帶之干擾，譜帶積分範圍為 1135 – 1150 cm⁻¹。以 CH₃OSO 之 ν₈/ν₉ 譜帶的積分強度之倒數(I⁻¹)對反應時間(t)作圖，如圖 4-18 所示。考慮反應後期後續反應的干擾會較嚴重，僅對 5–50 μs 之數據點進行線性方程式最適解分析，可得其斜率為(1.0 ± 0.1) × 10⁵ s⁻¹，截距為 1.9 ± 0.3；其中誤差表示最適解分析的一個標準差(standard deviation)。由本文 3.4.2 之討論可知壓力為 1 Torr 的 CH₃OS(O)Cl 經 248 nm 雷射光(32 mJ cm⁻²)光解後可產生濃度約為 7.0 × 10¹³ molecule cm⁻³ 的 CH₃OSO 分子。假設最適解之截距的倒數(1/1.9)對應 CH₃OSO 之初始濃度(7.0 × 10¹³ molecule cm⁻³)，則吾人可將最適解之斜率(2k₅)轉換得到 CH₃OSO 的自體反應(式 4-5)之反應常數 k₅ = (4 ± 2) × 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹；其中誤差來自考慮最適解之斜率(16%)與截距(10%)及 CH₃OSO 之濃度的估計(40%)之誤差。吾人亦利用相同方式分析總壓為 180 Torr 之實驗結果。以 CH₃OSO 之 ν₈/ν₉ 譜帶的積分強度之倒數(I⁻¹)對反應時間(t)作圖，如圖 4-19 所示。考慮反應後期後續反應的干擾會較嚴重，僅對 5–50 μs 之數據點進行線性方程式最適解分析，可得其斜率為(2.7 ±

$0.4) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ，截距為 5.1 ± 1.3 ；其中誤差表示最適解分析的一個標準差。由本文 3.4.2 之討論可知壓力為 0.5 Torr 的 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 經 248 nm 雷射光(29 mJ cm^{-2})光解後可產生濃度約為 $3.2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ 的 CH_3OSO 分子。假設最適解之截距的倒數($1/5.1$)對應 CH_3OSO 之初始濃度($3.2 \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$)，則吾人可將最適解之斜率($2k_5$)轉換得到 CH_3OSO 的自體反應(式 4-5)之反應常數 $k_5 = (8 \pm 4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ；其中誤差來自考慮最適解之斜率(15%)與截距(25%)及 CH_3OSO 之濃度的估計(40%)之誤差。吾人在系統壓力為 105 及 180 Torr 的條件下所得到之 CH_3OSO 的譜帶衰減速率常數一致，因此吾人推論反應 4-5 已達到高壓極限。反應 4-5 之反應常數未曾被前人測量過，吾人之結果顯示 CH_3OSO 之反應性很高。

4.7 結論

吾人利用步進式掃描時間解析傅氏轉換紅外吸收光譜儀搭配多重吸收槽，以 248 nm 雷射照射 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{N}_2$ 或 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{CO}_2$ 流動混合氣體，成功觀測到 *syn*- CH_3OSO 於 2991、2956、1152 及 994 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶。其中 1152 cm^{-1} 之譜帶可解析為兩個振動模之貢獻，分別指派為 *syn*- CH_3OSO 的 S=O 振動與 CH_2 左右擺動混合模(ν_8 ， $1154 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$)與 S=O 振動與 CH_2 上下擺動混合模(ν_9 ， $1151 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$)，而 994 cm^{-1} 之譜帶則可指派為 C-O 伸張振動模(ν_{10} ， $994 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$)。

在 2991 及 2956 cm^{-1} 之強度較弱的譜帶可分別指派為 *syn*- CH_3OSO 的 CH_3 反對稱伸張振動模(ν_2 , $2991 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$)與 CH_3 對稱伸張振動模(ν_3 , $2956 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$)。此結果與 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測之振動波數與紅外吸收相對強度一致。此外, *anti*- CH_3OSO 之 $\text{S}=\text{O}$ 伸張振動模(ν_7 , 1164 cm^{-1})可能對 1152 cm^{-1} 之譜帶有少許貢獻。吾人藉由考慮 *syn*- CH_3OSO 與 *anti*- CH_3OSO 之譜帶積分面積及理論計算預測之紅外吸收強度, 可估計 *anti*- CH_3OSO 與 *syn*- CH_3OSO 之濃度比值約為 0.08, 與利用理論計算之能量差 $8 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 及考量波茲曼分佈所預測之比值 $0.04_{+0.16}^{-0.03}$ 一致。經由觀測後期的時間解析光譜, 吾人指派在 1170 cm^{-1} 附近之譜帶為由 CH_3OSO 自體反應產生的 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$ 之吸收光譜。根據吾人假設之動力學模型, 可得到 CH_3OSO 自體反應之二級反應常數 $k_5 = (4 \pm 2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

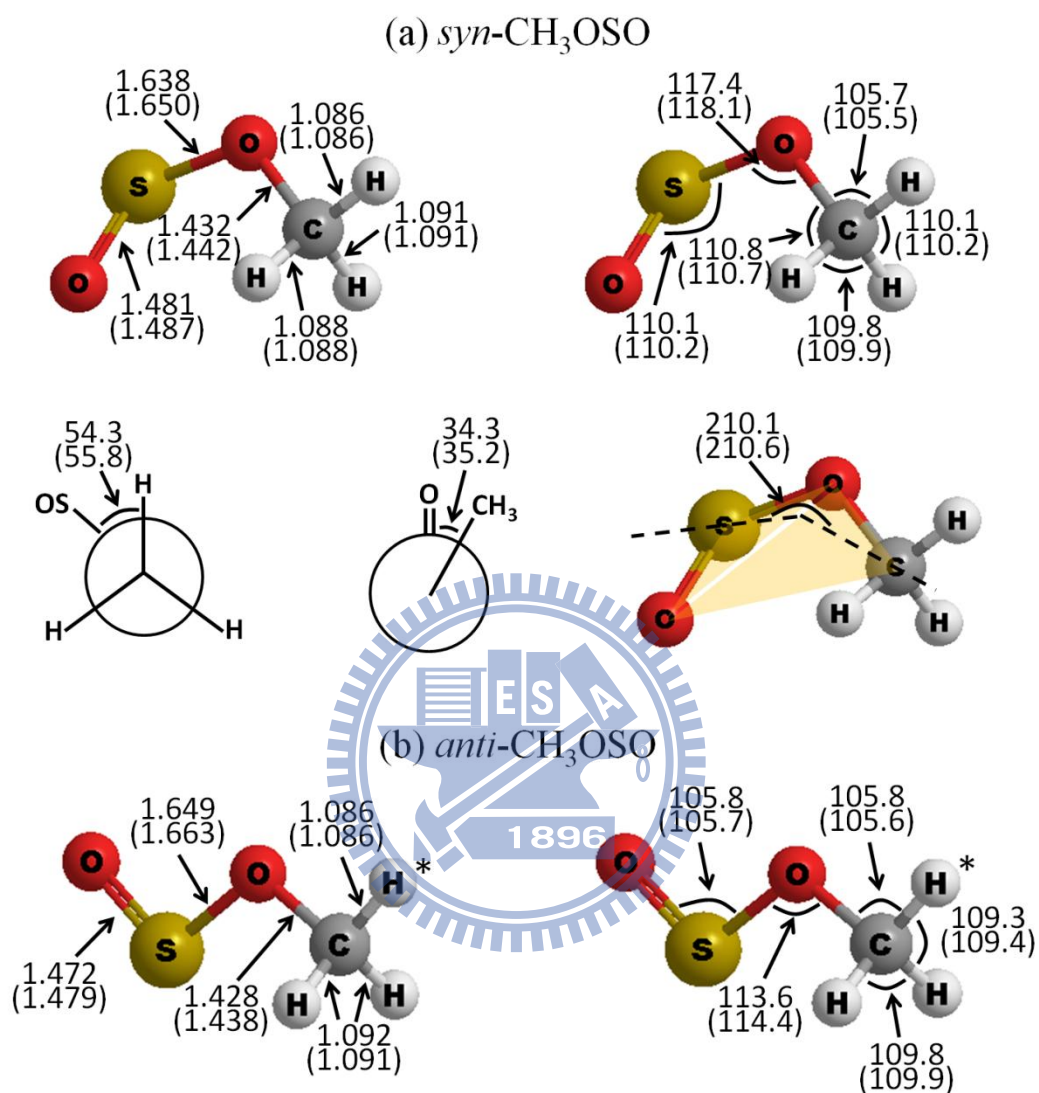


圖 4-1 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之最佳化幾何結構。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ；括號內表示 B3LYP/aug-cc-pVTZ 計算之結果。
anti-CH₃OSO 之 H*原子表示與 OSOC 結構共平面之 H 原子。其中鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。圖取自參考資料 7 之 FIG. 2。

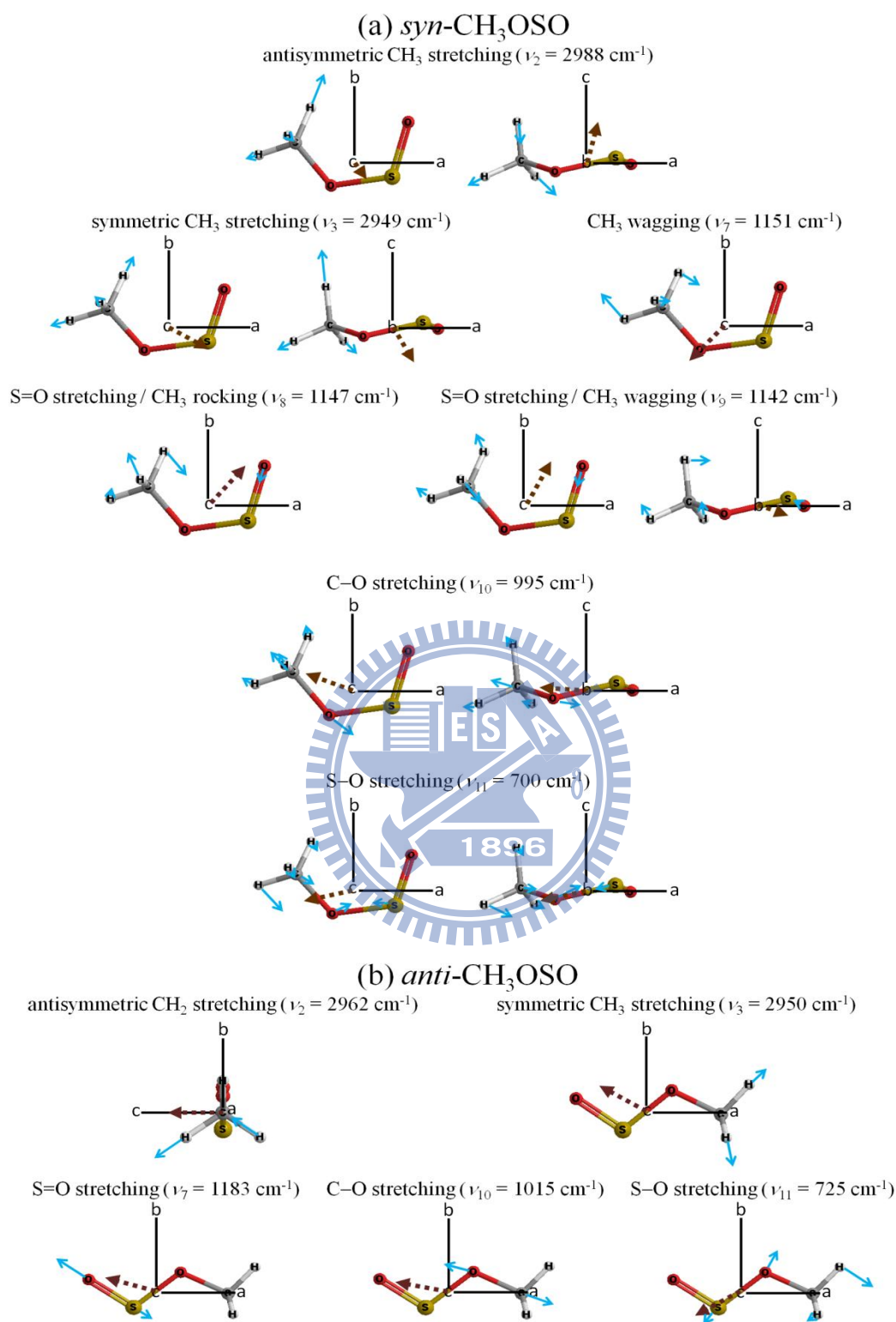


圖 4-2 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 的振動模之偶極矩導數分量圖。

計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。振幅向量和偶極矩導數分別以實線

細箭頭與虛線粗箭頭表示。

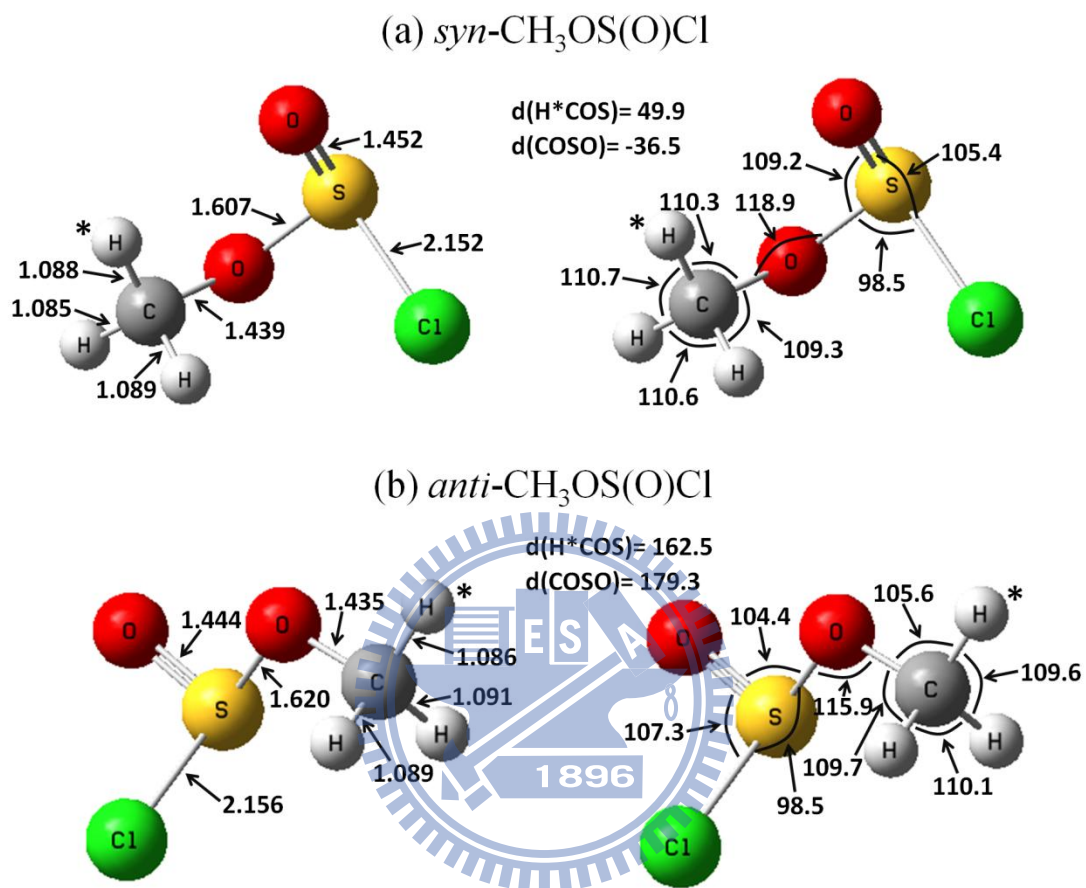


圖 4-3 *syn*-CH₃OS(O)Cl 及 *anti*-CH₃OS(O)Cl 之最佳化幾何結構。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。其中鍵長單位為 Å，鍵角單位為度。

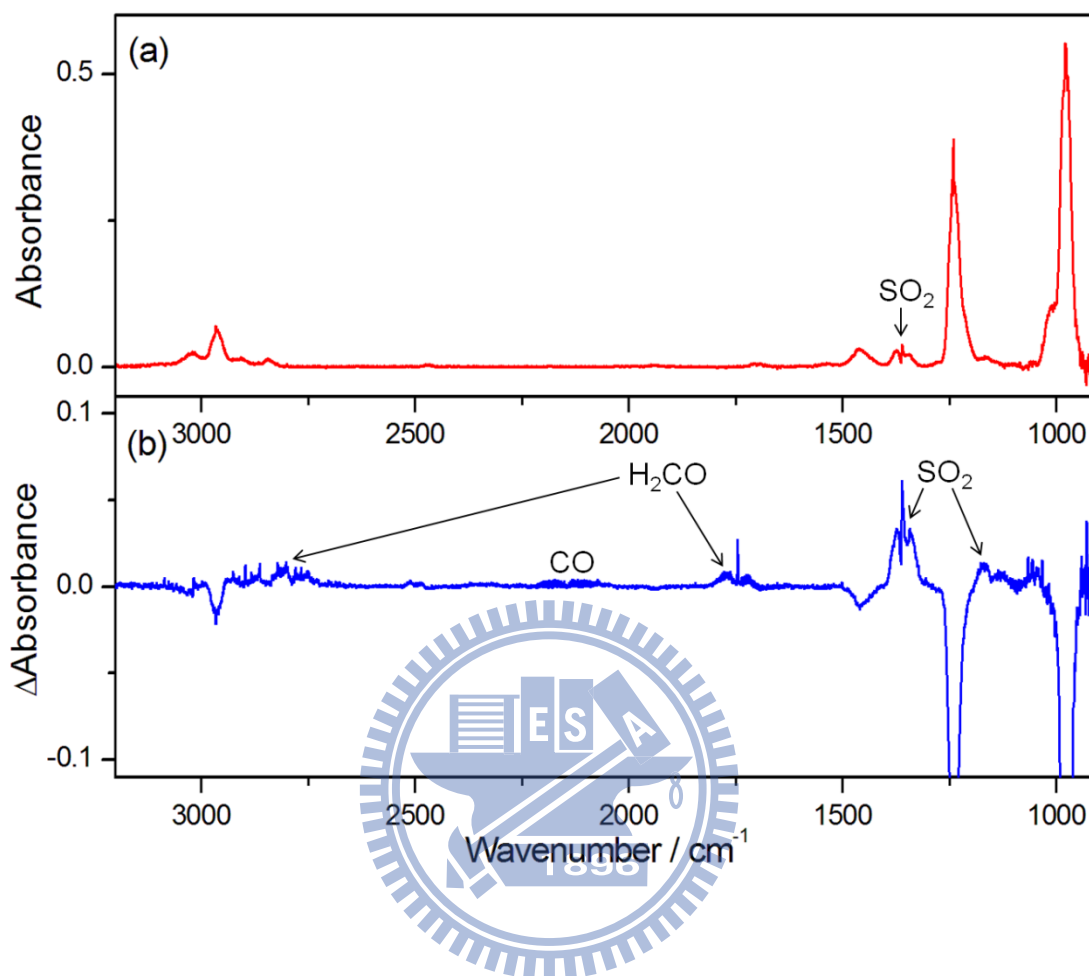


圖 4-4 靜態反應槽光解實驗結果。(a) 於反應槽注入壓力約 50 mTorr 之 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 樣品的吸收光譜。少量之 SO_2 不純物之吸收譜帶已標出。(b) 以 248 nm 雷射光(32 mJ cm^{-2} , 10 Hz)照射樣品 1 分鐘後的差異光譜。其中向下之吸收峰表示 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之消耗，向上的吸收峰分別表示 H_2CO 、 CO 及 SO_2 之生成。解析度為 1 cm^{-1} 。

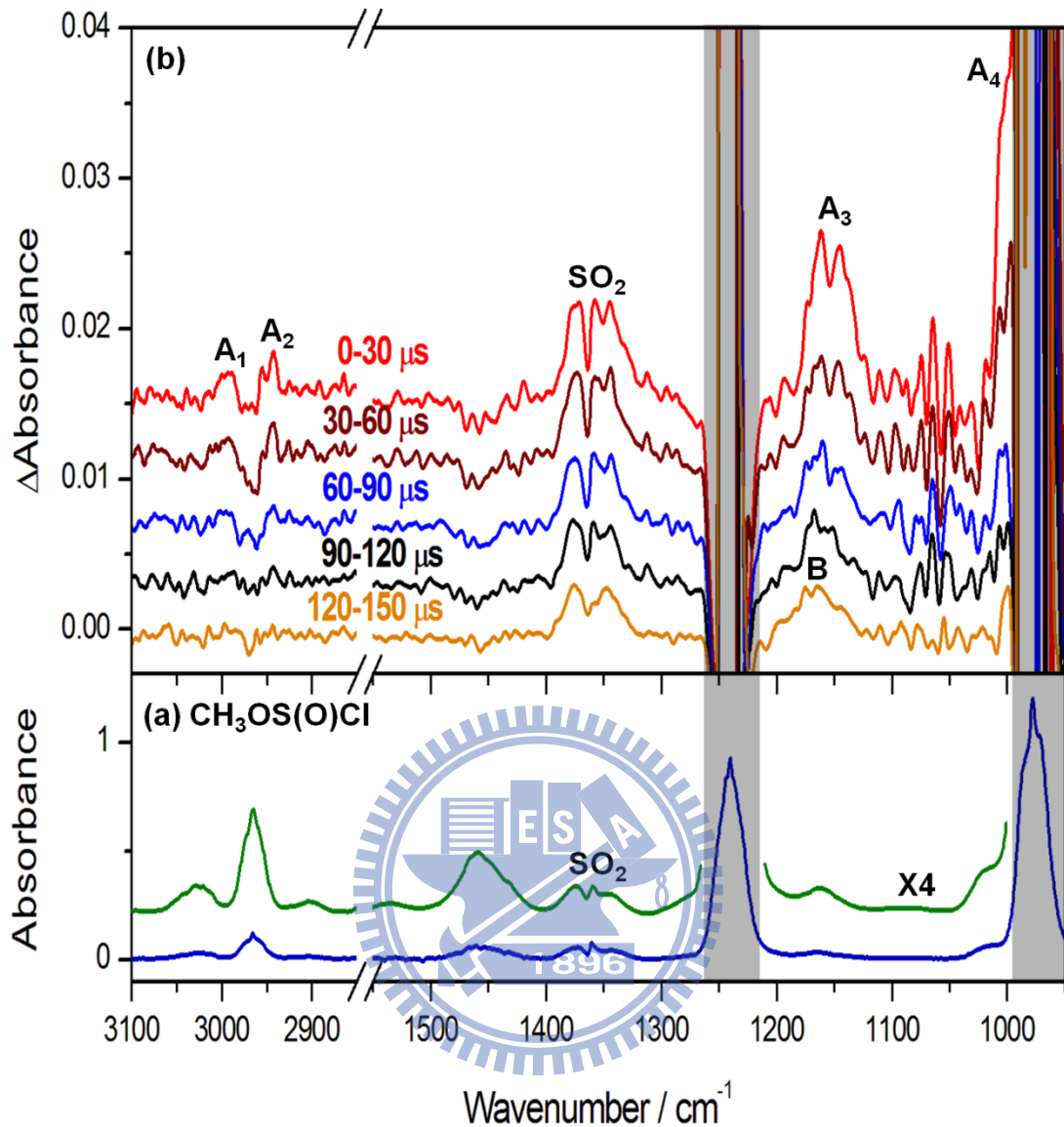


圖 4-5 時間解析差異光譜。灰色區域表示 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之飽和吸收譜帶。(a) $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ 之吸收光譜;吸收光徑長為 6.4 m, 壓力為 0.1 Torr。(b) 以 248 nm 雷射光(28 mJ cm^{-2} , 10 Hz)照射 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{Cl}/\text{N}_2$ (0.5/180, 總壓為 180 Torr)之流動氣體混合樣品, 溫度為 298 K, 於 0–150 μs 之反應時間內, 以 30 μs 為間距之時間解析差異光譜。解析度為 4 cm^{-1} 。

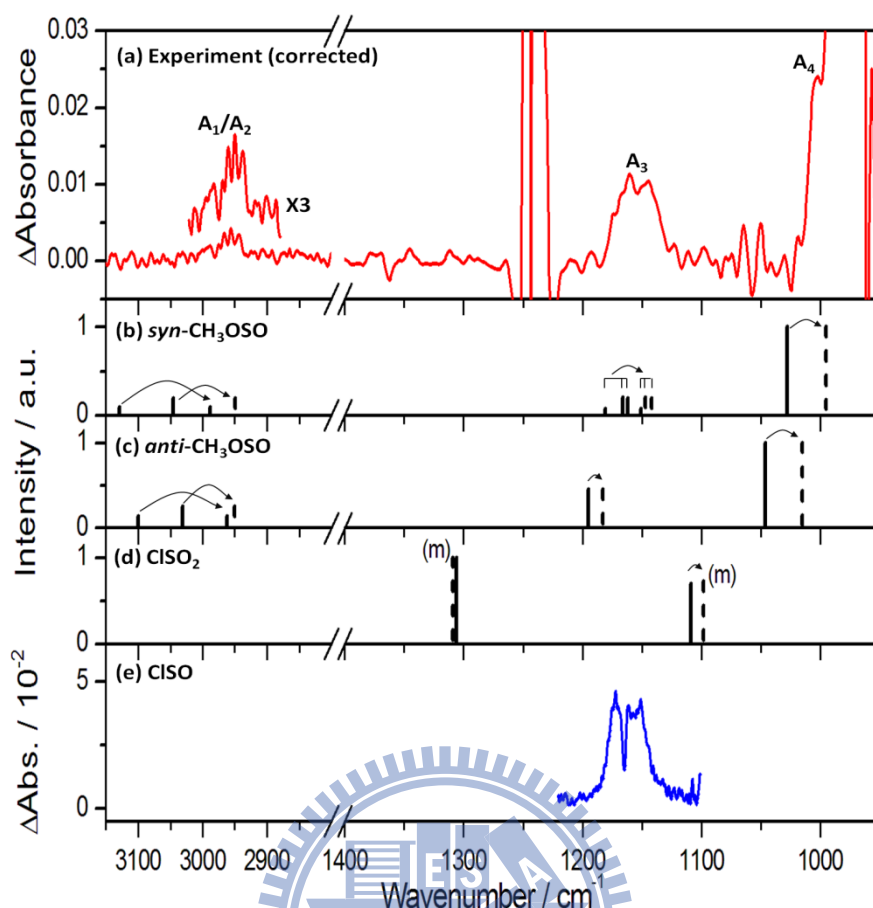


圖 4-6 實驗所得光譜與可能光解產物光譜比較圖。(a) 以 248 nm 雷射光(28 mJ cm^{-2} , 10 Hz)照射 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl/N}_2$ (0.5/180, 總壓為 180 Torr) 之流動氣體混合樣品, 溫度為 298 K, 於 1–17 μs 反應時間內之時間解析差異光譜。其中 SO_2 及 $\text{CH}_3\text{OS(O)Cl}$ 之干擾已修正。解析度為 4 cm^{-1} 。(b) *syn*- CH_3OSO 及 (c) *anti*- CH_3OSO 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測之振動波數; 實線表示簡諧振動波數, 虛線表示非簡諧振動波數; 線條高度表示紅外吸收相對強度。(d) ClSO_2 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 (以實線表示) 及在 Ar 間質中 (以虛線表示) 之振動波數與紅外吸收相對強度。(e) ClSO 之氣態光譜。圖取自參考資料 19 之 FIG. 5, 解析度為 1 cm^{-1} 。

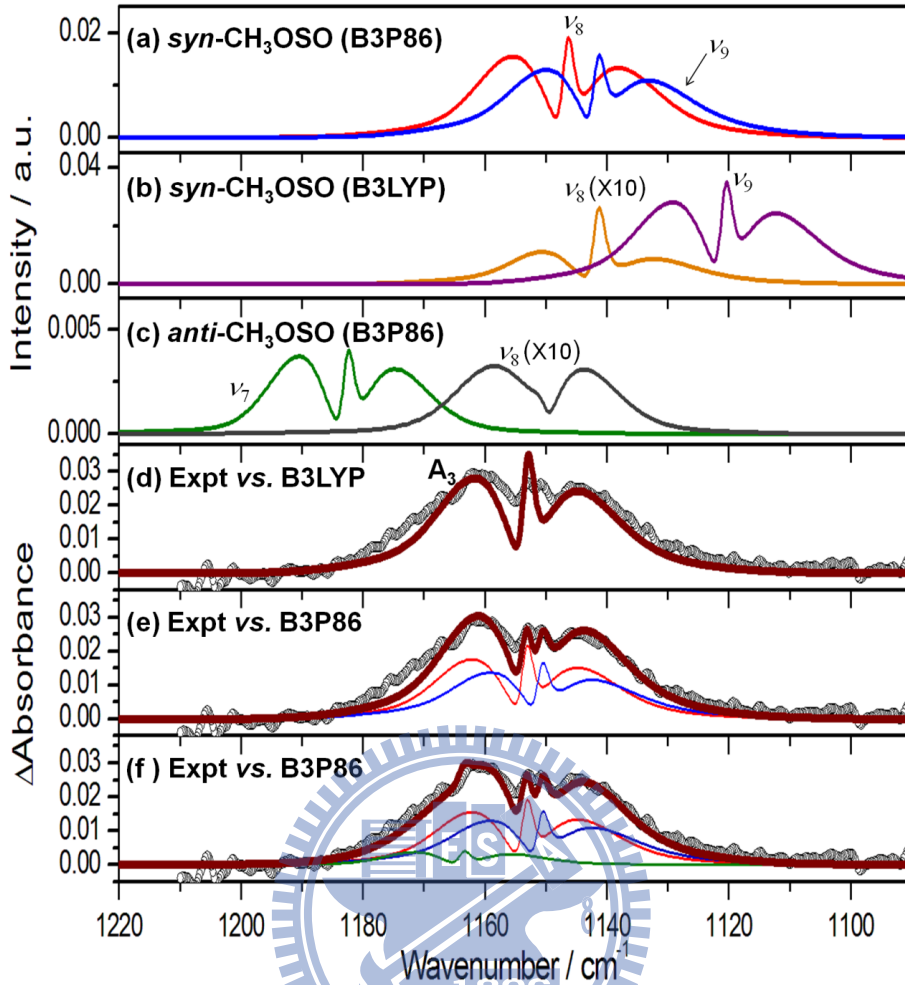


圖 4-7 實驗光譜與模擬光譜比較圖；解析度為 1 cm^{-1} 。(a) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 及 (b) B3LYP/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 與 ν_9 的轉動常數模擬之光譜。(c) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 與 ν_8 的轉動常數模擬之光譜。(d) 實驗光譜(以空心圓表示)與 *syn*-CH₃OSO 之 ν_9 的模擬光譜(B3LYP, 以褐色粗線表示)之比較結果。(e) 實驗光譜與 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 與 ν_9 的模擬光譜(B3P86)之比較結果及 (f) 加入 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 的貢獻之比較結果；*syn*-CH₃OSO 之 ν_8 與 ν_9 的貢獻分別以紅色與藍色細線表示，而 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 的貢獻以綠色細線表示，褐色粗線為相加結果。

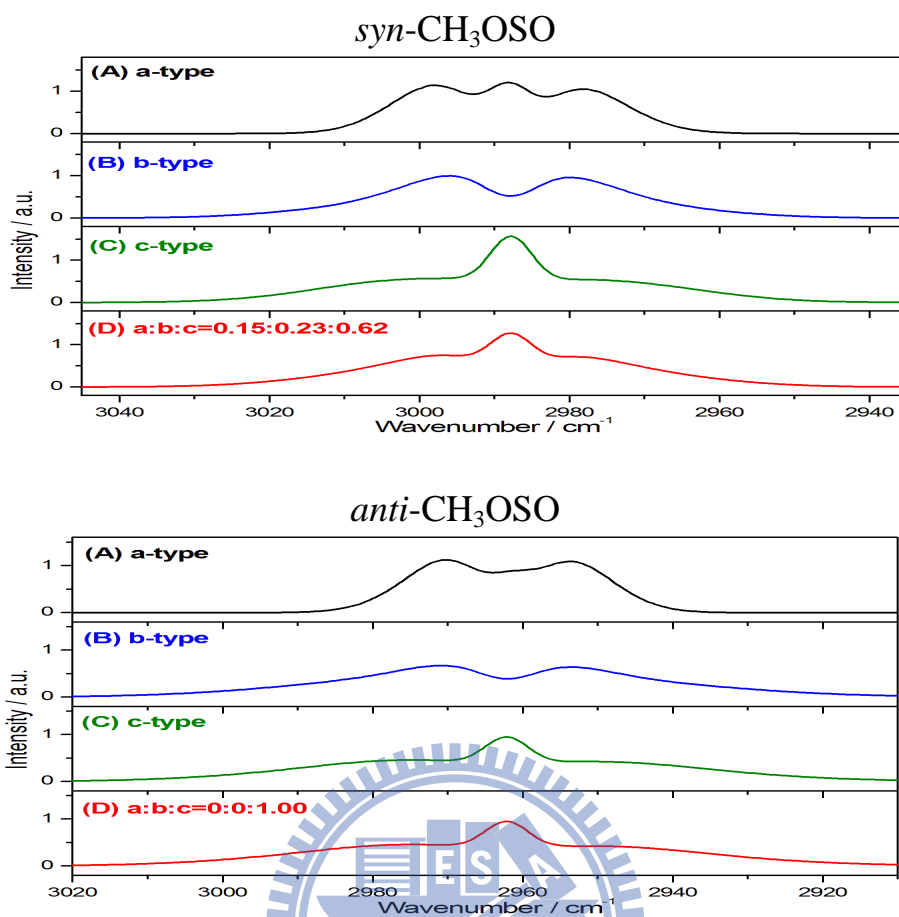


圖 4-8 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之 ν_2 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} ；*syn*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47822 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16410 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12763 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 2988 cm^{-1} ；*anti*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.94464 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.12526 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.11324 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 2962 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.15 : 0.23 : 0.62$ 及 $0 : 0 : 1.00$ 。

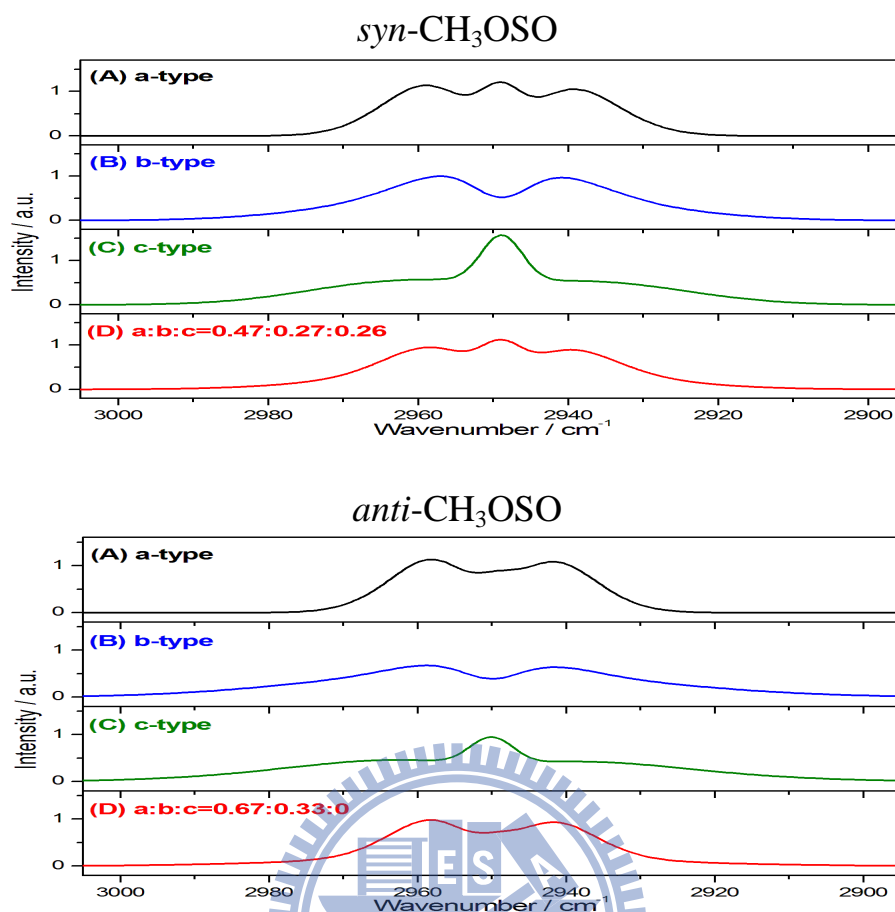


圖 4-9 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之 ν_3 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} ；*syn*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47808 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16408 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12768 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 2949 cm^{-1} ；*anti*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.94448 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.12521 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.11321 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 2950 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.47 : 0.27 : 0.26$ 及 $0.67 : 0.33 : 0$ 。

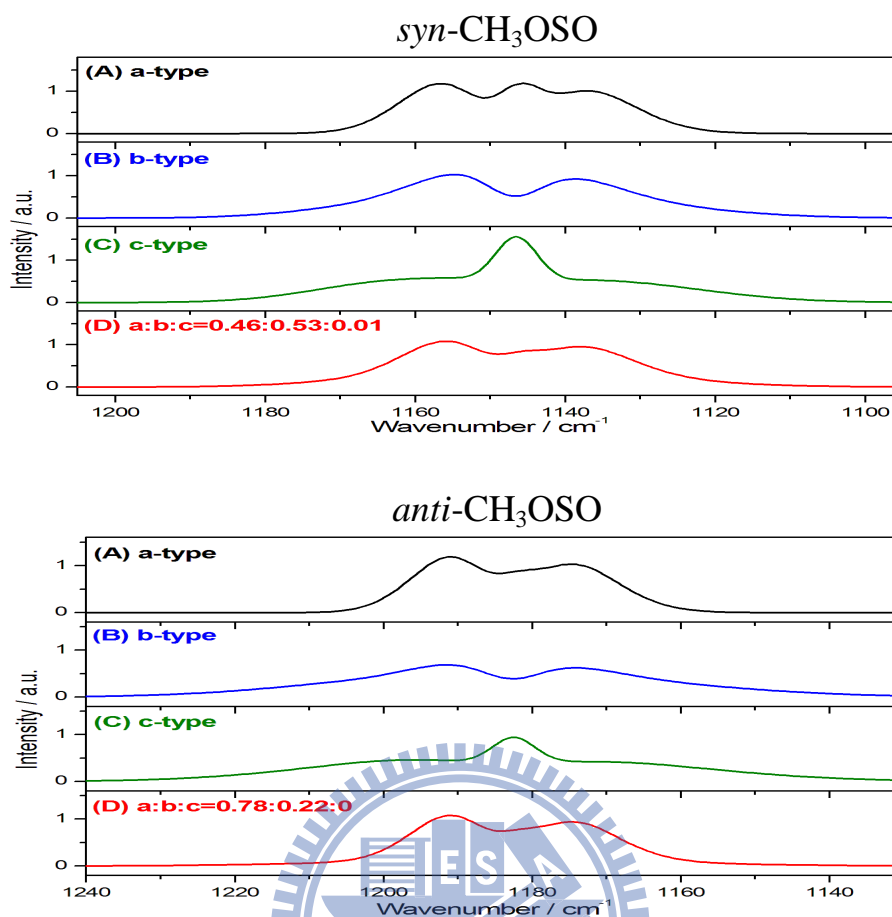


圖 4-10 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 及 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 4 cm⁻¹；*syn*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.47787$ cm⁻¹、 $B'' = 0.16429$ cm⁻¹、 $C'' = 0.12770$ cm⁻¹ 及 $A' = 0.47607$ cm⁻¹、 $B' = 0.16405$ cm⁻¹、 $C' = 0.12753$ cm⁻¹，譜帶原點為 1147 cm⁻¹；*anti*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.94664$ cm⁻¹、 $B'' = 0.12519$ cm⁻¹、 $C'' = 0.11319$ cm⁻¹ 及 $A' = 0.94361$ cm⁻¹、 $B' = 0.12498$ cm⁻¹、 $C' = 0.11300$ cm⁻¹，譜帶原點為 1183 cm⁻¹。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.46 : 0.53 : 0.01$ 及 $0.78 : 0.22 : 0$ 。

syn-CH₃OSO

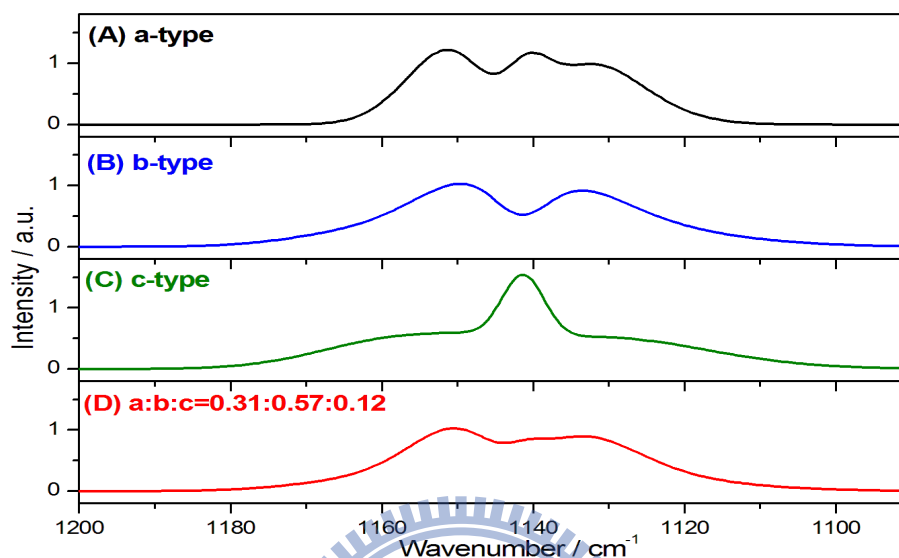


圖 4-11 *syn*-CH₃OSO 之 ν_9 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。光譜模擬程式的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} ；*syn*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.47787$ cm^{-1} 、 $B'' = 0.16429$ cm^{-1} 、 $C'' = 0.12770$ cm^{-1} 及 $A' = 0.47537$ cm^{-1} 、 $B' = 0.16373$ cm^{-1} 、 $C' = 0.12752$ cm^{-1} ，譜帶原點為 1142 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例為 $a : b : c = 0.31 : 0.57 : 0.12$ 。

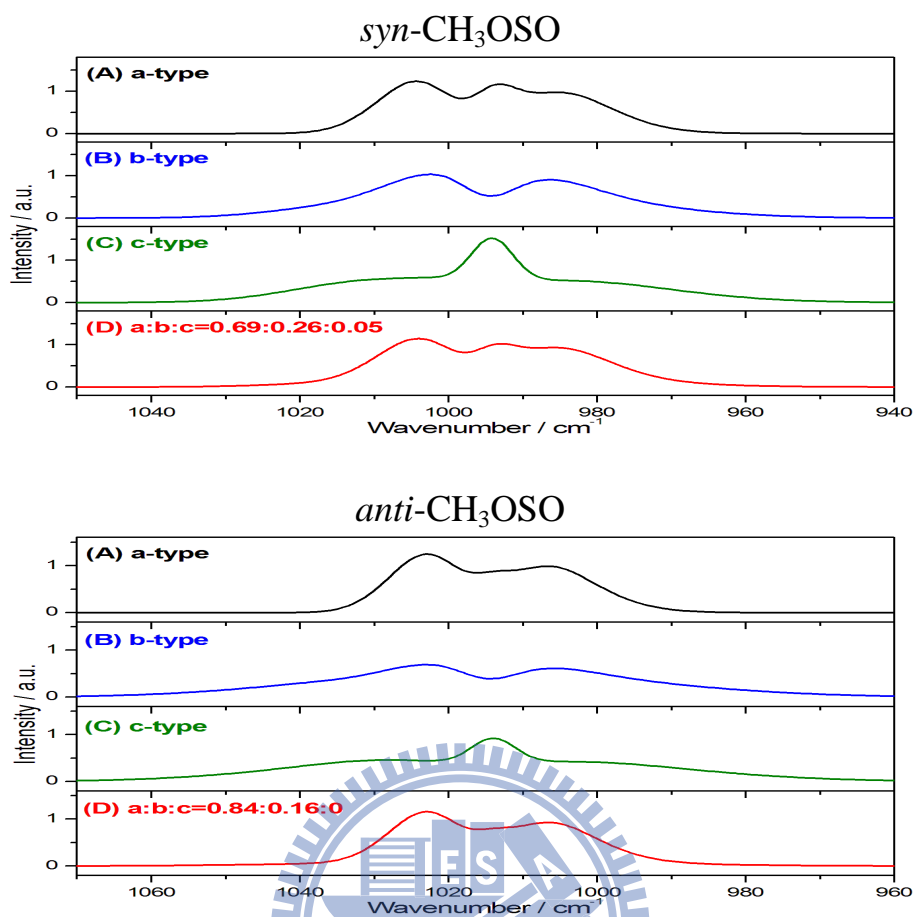


圖 4-12 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之 ν_{10} 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 4 cm^{-1} ；*syn*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47541 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16367 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12742 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 995 cm^{-1} ；*anti*-CH₃OSO 之轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.94453 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.12472 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.11280 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1015 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.69 : 0.26 : 0.05$ 及 $0.84 : 0.16 : 0$ 。

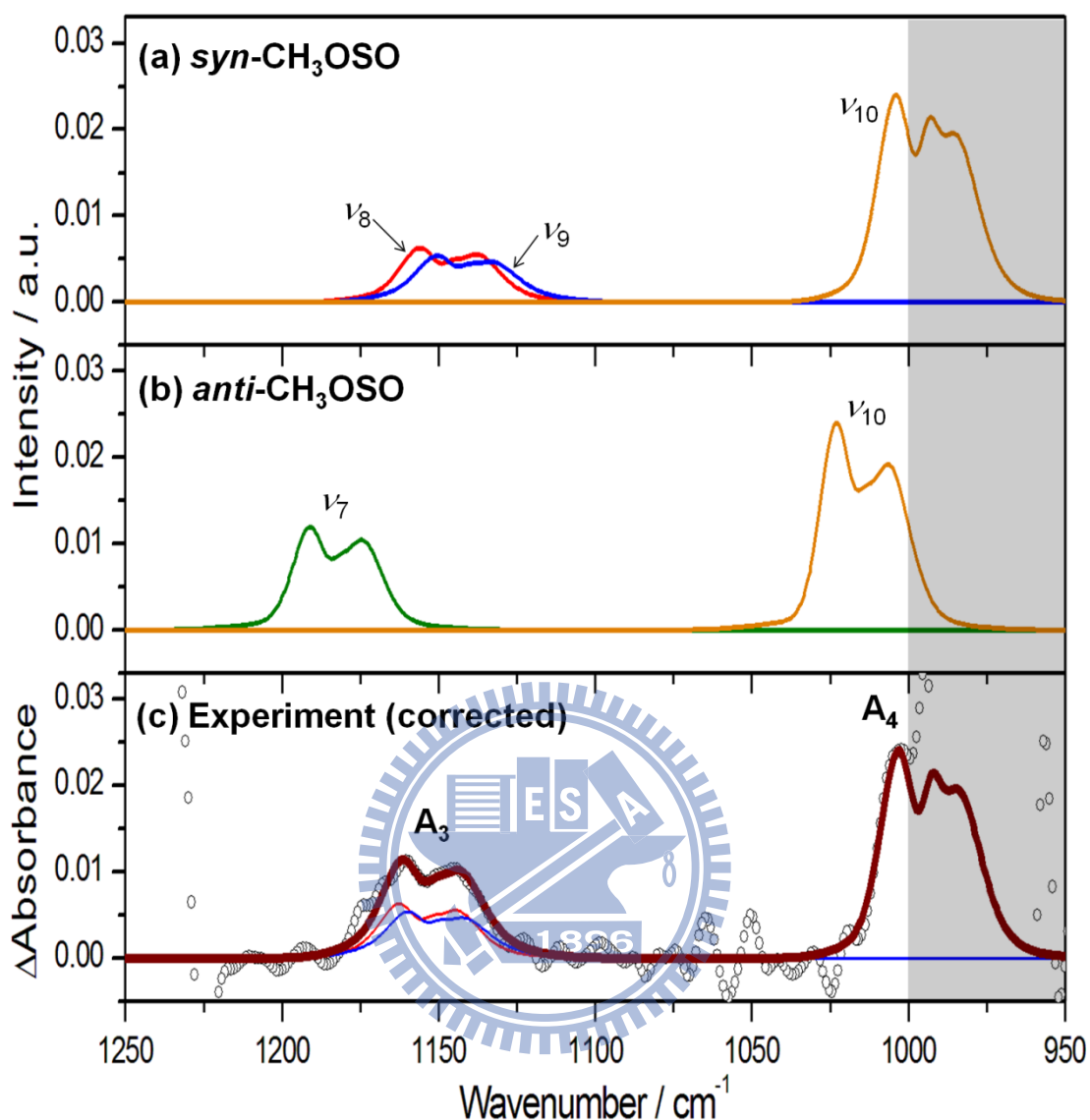


圖 4-13 實驗光譜與模擬光譜比較圖；解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 、 ν_9 及 ν_{10} 的轉動常數模擬之光譜。(b) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 及 ν_{10} 的轉動常數模擬之光譜。(c) 實驗光譜(以空心圓表示)與 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 、 ν_9 及 ν_{10} 的模擬光譜之比較結果。 ν_8 與 ν_9 的貢獻分別以紅色與藍色細線表示，褐色粗線為相加結果。

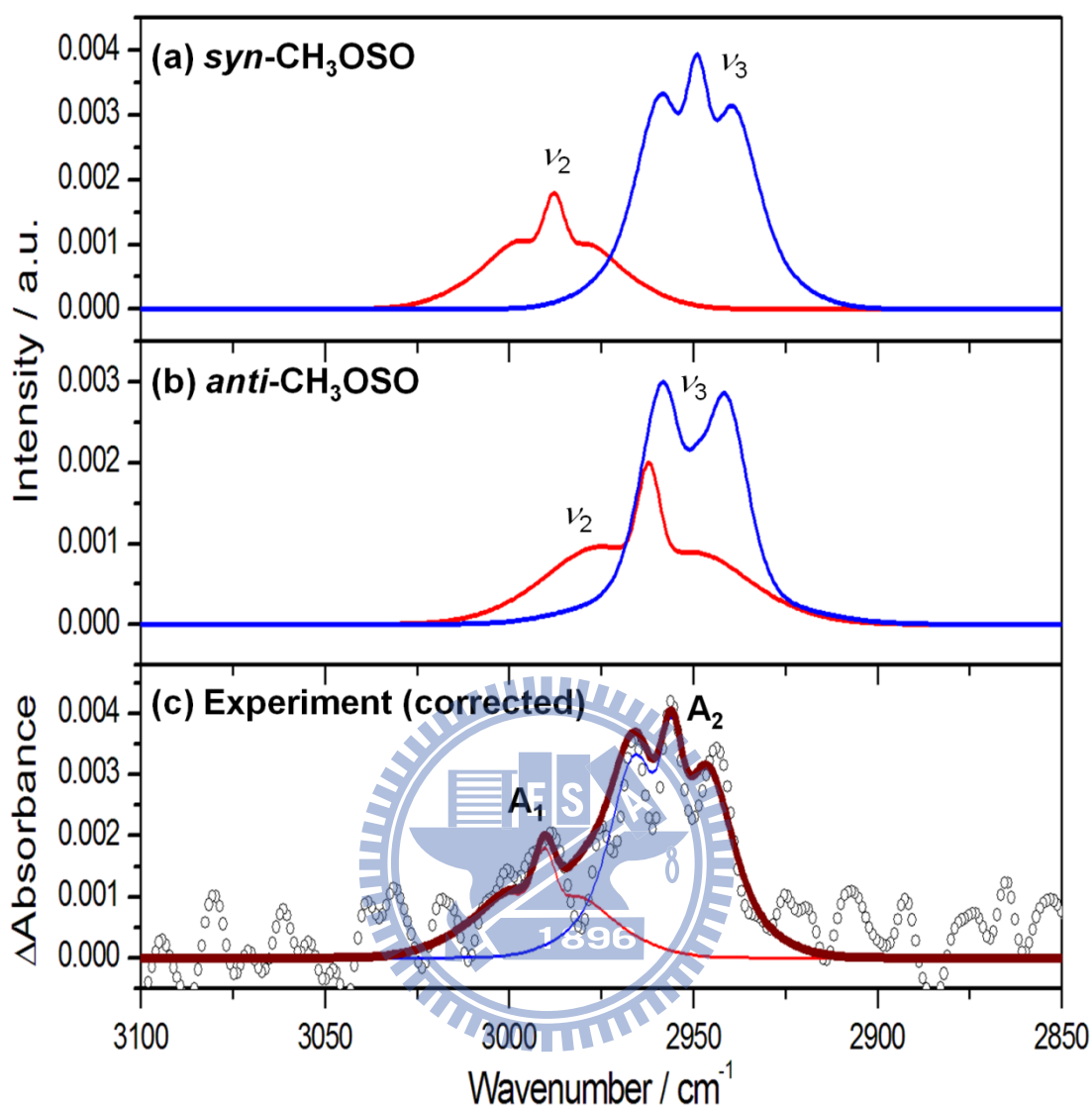


圖 4-14 實驗光譜與模擬光譜比較圖；解析度為 4 cm^{-1} 。(a) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 的轉動常數模擬之光譜。(b) 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *anti*-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 的轉動常數模擬之光譜。(c) 實驗光譜(以空心圓表示)與 *syn*-CH₃OSO 之 ν_2 及 ν_3 的模擬光譜之比較結果。 ν_2 與 ν_3 的貢獻分別以紅色與藍色細線表示，褐色粗線為相加結果。

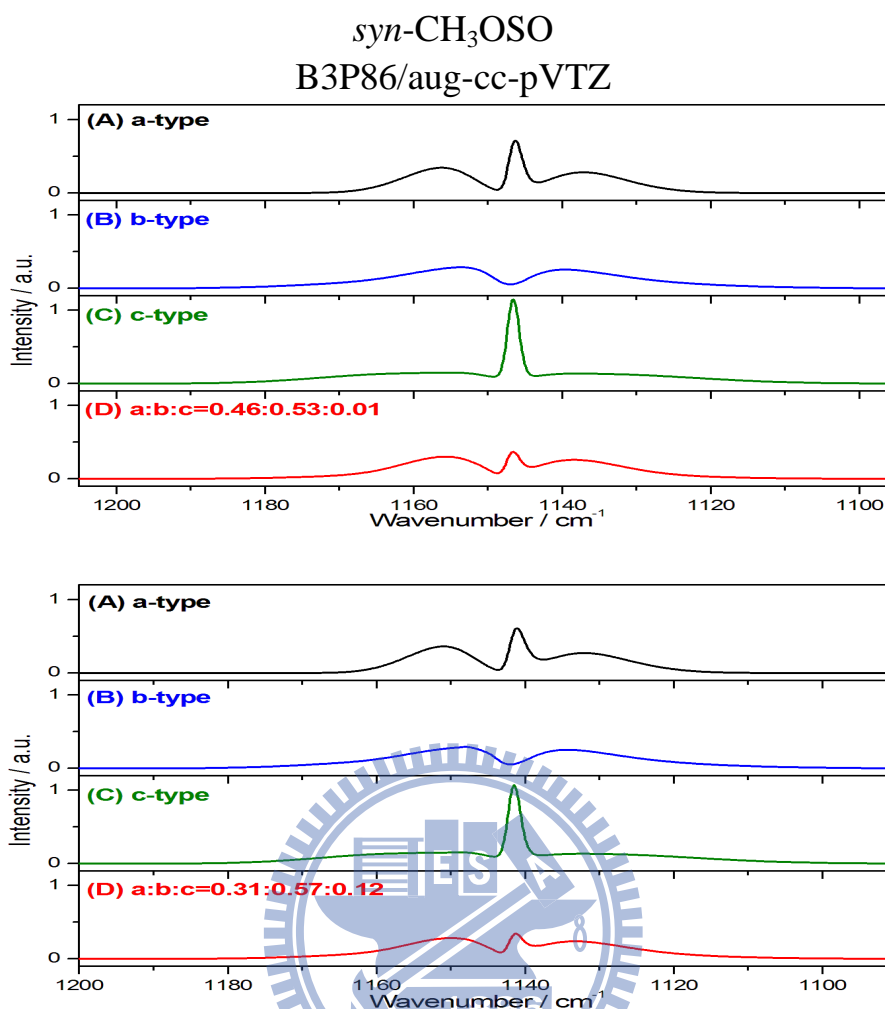


圖 4-15 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 (上圖) 及 ν_9 (下圖) 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ； ν_8 之轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47607 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16405 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12753 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1147 cm^{-1} ； ν_9 之轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47537 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16373 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12752 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1142 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.46 : 0.53 : 0.01$ 及 $0.31 : 0.57 : 0.12$ 。

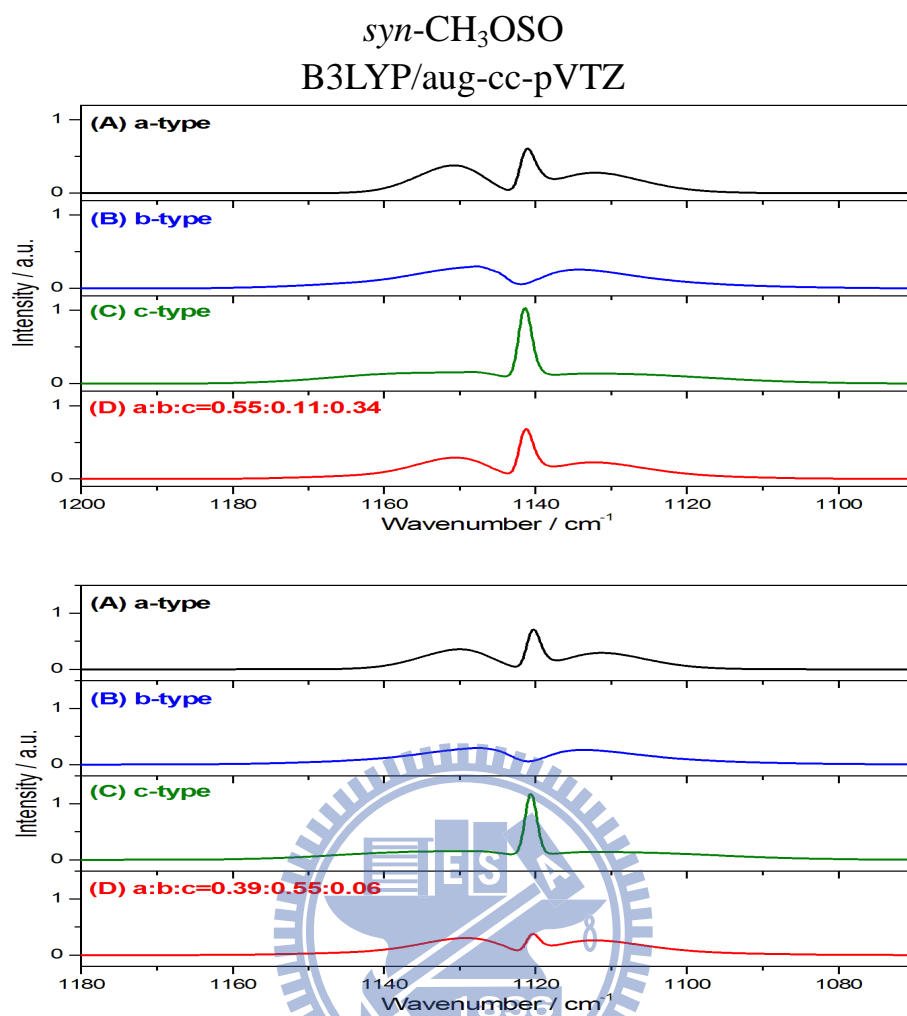


圖 4-16 *syn*-CH₃OSO 之 ν_8 (上圖) 及 ν_9 (下圖) 的模擬光譜。計算方法為 B3LYP/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ； ν_8 之轉動常數為 $A'' = 0.47596 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16085 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12545 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47344 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16024 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12522 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1142 cm^{-1} ； ν_9 之轉動常數為 $A'' = 0.47596 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16085 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.12545 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.47403 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.16059 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.12532 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1121 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.55 : 0.11 : 0.34$ 及 $0.39 : 0.55 : 0.06$ 。

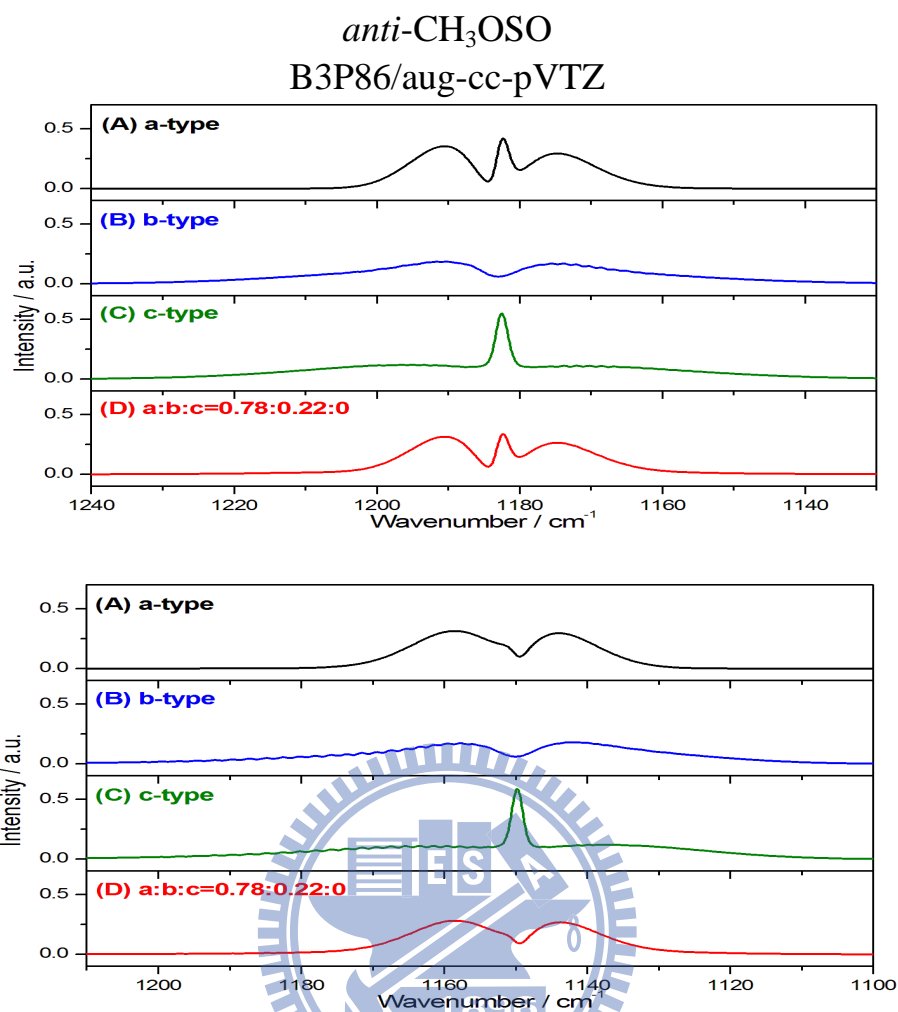


圖 4-17 *anti*-CH₃OSO 之 ν_7 (上圖) 及 ν_8 (下圖) 的模擬光譜。計算方法為 B3P86/aug-cc-pVTZ。模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 120$ 、 $T = 298$ K、都普勒半高寬 = 1 cm^{-1} ； ν_7 之轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.94361 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.12498 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.11300 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1183 cm^{-1} ； ν_8 之轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 及 $A' = 0.96569 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B' = 0.12510 \text{ cm}^{-1}$ 、 $C' = 0.11306 \text{ cm}^{-1}$ ，譜帶原點為 1150 cm^{-1} 。(A) a 型躍遷；(B) b 型躍遷；(C) c 型躍遷；(D) 以理論計算之比例混合之最終混合型，混合比例分別為 $a : b : c = 0.78 : 0.22 : 0$ 及 $0.78 : 0.22 : 0$ 。

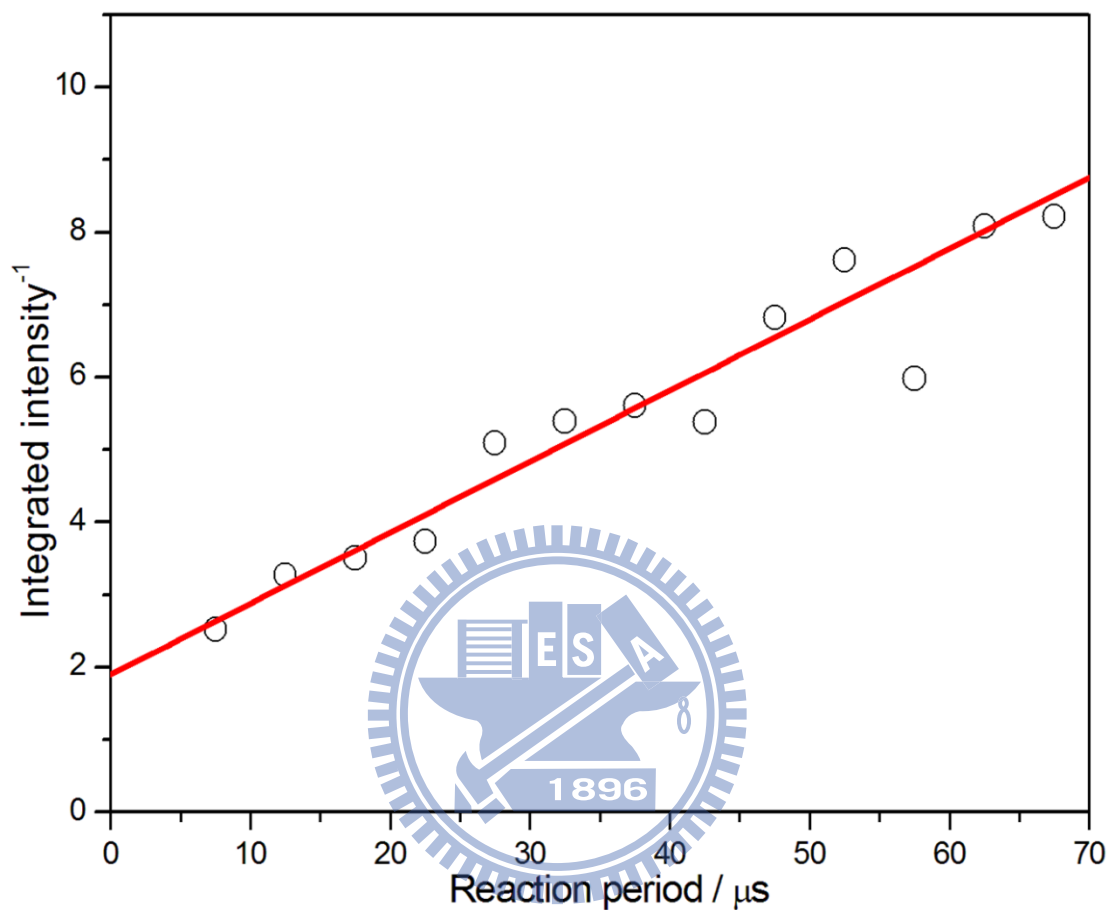


圖 4-18 CH_3OSO 之 ν_8/ν_9 譜帶的積分面積之倒數(I^{-1})對反應時間(t)之關係圖。系統壓力為 105 Torr。上圖中空心圓表示譜帶積分面積之倒數；譜帶積分範圍為 $1135\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 。紅色直線表示 $5\text{--}50\ \mu\text{s}$ 之數據點的最適解。其中最適解之截距為 1.9，斜率為 $1.0 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$ ，經轉換後可得 CH_3OSO 之自身反應速率常數 $k_5 = 4 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ 。

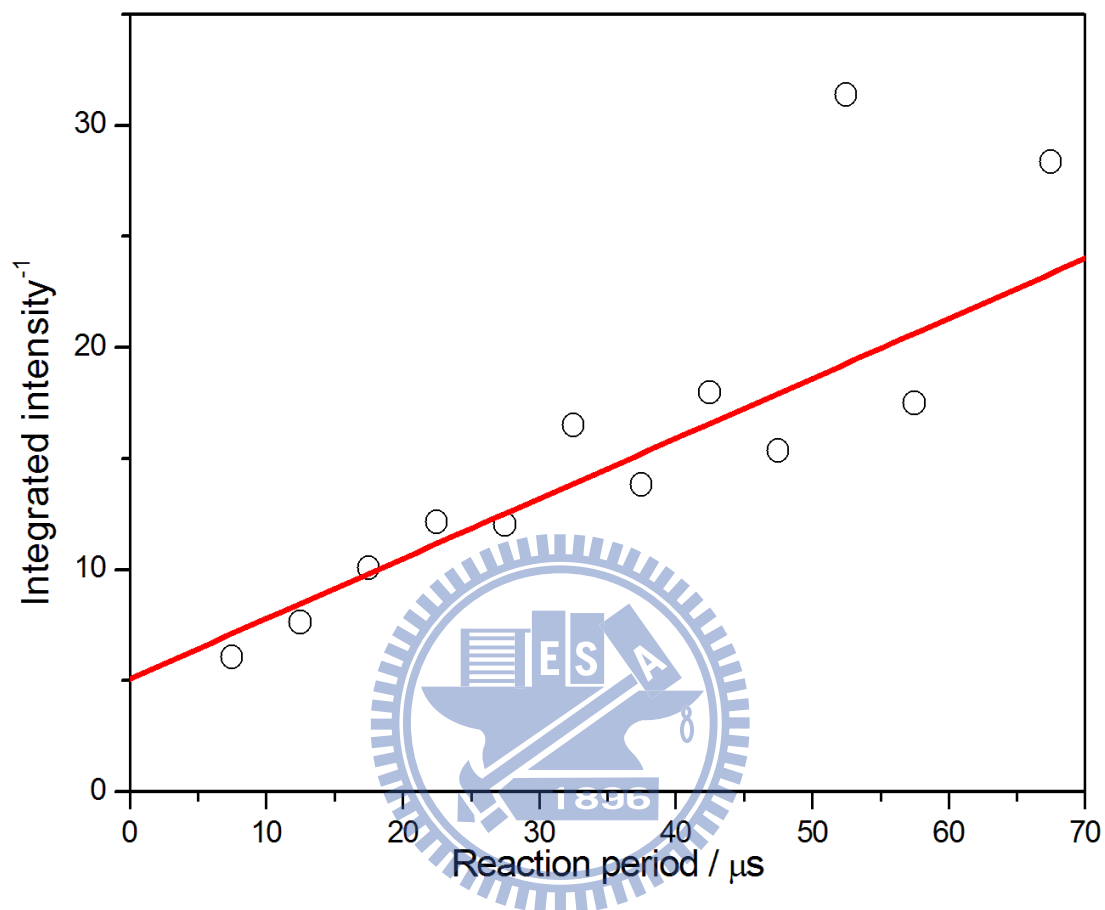


圖 4-19 CH_3OSO 之 ν_8/ν_9 譜帶的積分面積之倒數(I^{-1})對反應時間(t)之關係圖。系統壓力為 180 Torr。上圖中空心圓表示譜帶積分面積之倒數；譜帶積分範圍為 $1135\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 。紅色直線表示 $5\text{--}50\ \mu\text{s}$ 之數據點的最適解。其中最適解之截距為 5.1，斜率為 $2.7 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$ ，經轉換後可得 CH_3OSO 之自身反應速率常數 $k_5 = 8 \times 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{molecule}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ 。

表 4-1 利用 B3P86 及 B3LYP 搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數計算

syn-CH₃OSO 之振動波數(cm⁻¹)及紅外光吸收強度(km mol⁻¹)與本實驗

結果之比較。

ν_i	mode ^a	B3P86/aug-cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ		gas
		harmonic	anharmonic	harmonic	anharmonic	
ν_1	<i>a</i> - ν_{CH_2}	3163 (5)	3017	3146 (6)	2997	
ν_2	<i>a</i> - ν_{CH_3}	3129 (15)	2988	3114 (16)	2970	2991 ± 6 (27)
ν_3	<i>s</i> - ν_{CH_3}	3046 (34)	2949	3036 (35)	2951	2956 ± 3 (68)
ν_4	δ_s -CH ₃	1497 (12)	1449	1502 (11)	1457	
ν_5	<i>a</i> - δ_{CH_3}	1479 (10)	1434	1486 (9)	1442	
ν_6	<i>u</i> -CH ₃	1455 (1)	1421	1461 (1)	1428	
ν_7	ω_{CH_3}	1181 (12)	1151	1181 (4)	1151	
ν_8	$\nu_{\text{S=O}}/\rho_{\text{CH}_3}$	1166 (36)	1147	1165 (3) ^b	1142	1154 ± 3 (113)
ν_9	$\nu_{\text{S=O}}/\omega_{\text{CH}_3}$	1162 (33)	1142	1136 (73) ^b	1121	1151 ± 3 (100) ^c
ν_{10}	ν_{CO}	1028 (176)	995	995 (181)	961	994 ± 6 (397)
ν_{11}	$\nu_{\text{S-O}}$	717 (103)	700	690 (103)	675	
ν_{12}	<i>a</i> - $\delta_{\text{COS}}/\delta_{\text{OS=O}}$	486 (5)	478	479 (5)	472	
ν_{13}	<i>s</i> - $\delta_{\text{COS}}/\delta_{\text{OS=O}}$	254 (10)	265	250 (9)	248	
ν_{14}	$\tau_{\text{C-O}}$	121 (3)	10	123 (3)	53	
ν_{15}	$\tau_{\text{S-O}}$	75 (7)	23	73 (7)	39	
references		7	this work	7	this work	this work

^a ν : stretch, δ : bend or deform, δ_s : scissor, *u*: umbrella, ω : wag, ρ : rock,

τ : torsion, *a*: antisymmetric, *s*: symmetric.

^b B3LYP 計算預測 ν_8 為 CH₂ 左右擺動擺動模, ν_9 為 S=O 伸張振動模。

^c 紅外吸收強度為各吸收譜帶之積分面積相對於 ν_9 之積分面積的比例。

表 4-2 利用 B3P86 及 B3LYP 搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數計算

anti-CH₃OSO 之振動波數(cm⁻¹)及紅外光吸收強度(km mol⁻¹)與本實驗

結果之比較。

ν_i	mode ^a	B3P86/aug-cc-pVTZ		B3LYP/aug-cc-pVTZ		gas
		harmonic	anharmonic	harmonic	anharmonic	
ν_1	<i>a</i> - ν_{CH_3}	3156 (5)	3014	3138 (6)	2989	
ν_2	<i>a</i> - ν_{CH_2}	3100 (23)	2962	3084 (26)	2943	
ν_3	<i>s</i> - ν_{CH_3}	3031 (46)	2950	3022 (48)	2966	
ν_4	δ_s -CH ₃	1494 (16)	1447	1500 (14)	1455	
ν_5	<i>a</i> - δ_{CH_3}	1486 (10)	1442	1493 (9)	1449	
ν_6	<i>u</i> _{CH₃}	1460 (1)	1423	1467 (1)	1434	
ν_7	$\nu_{\text{S=O}}$	1195 (82)	1183	1167 (80) ^b	1153	1164?
ν_8	ω_{CH_3}	1185 (8)	1150	1185 (6) ^b	1151	
ν_9	ρ_{CH_3}	1168 (1)	1144	1168 (1) ^b	1142	
ν_{10}	ν_{CO}	1046 (184)	1015	1014 (186)	985	
ν_{11}	$\nu_{\text{S-O}}$	742 (132)	725	715 (133)	699	
ν_{12}	<i>a</i> - $\delta_{\text{COS}}/\delta_{\text{OS=O}}$	420 (2)	413	414 (2)	407	
ν_{13}	<i>s</i> - $\delta_{\text{COS}}/\delta_{\text{OS=O}}$	241 (0)	240	242 (0)	242	
ν_{14}	$\tau_{\text{C-O}}$	102 (2)	-11	107 (2)	17	
ν_{15}	$\tau_{\text{S-O}}$	46 (0)	-11	45 (0)	27	
references		7	this work	7	this work	this work

^a ν : stretch, δ : bend or deform, δ_s : scissor, *u*: umbrella, ω : wag, ρ : rock,

τ : torsion, *a*: antisymmetric, *s*: symmetric.

^b 利用 B3LYP 預測之 $\nu_7 - \nu_9$ 振動模排序與 B3P86 不同。吾人以 B3P86

預測之排序為準。

表 4-3 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OSO 及 *anti*-CH₃OSO 之振動激發態($v = 1$)與振動基態($v = 0$)的轉動常數之比值。

species	mode	wavenumber /cm ⁻¹	A'/A''	B'/B''	C'/C''
<i>syn</i> -CH ₃ OSO ^a	<i>a</i> -CH ₃ stretch (v_2)	3129	1.0007	0.9988	0.9994
	<i>s</i> -CH ₃ stretch (v_3)	3046	1.0004	0.9987	0.9998
	CH ₃ wag (v_7)	1181	1.0030	1.0012	0.9995
	S=O stretch/CH ₃ rock (v_8)	1166	0.9962	0.9986	0.9987
	S=O stretch/CH ₃ wag (v_9)	1162	0.9948	0.9966	0.9986
	C–O stretch (v_{10})	1028	0.9949	0.9962	0.9978
<i>anti</i> -CH ₃ OSO ^b	S–O stretch (v_{11})	717	0.9987	0.9967	0.9948
	<i>a</i> -CH ₂ stretch (v_2)	3100	0.9979	1.0006	1.0004
	<i>s</i> -CH ₃ stretch (v_3)	3031	0.9977	1.0002	1.0002
	S=O stretch (v_7)	1195	0.9968	0.9983	0.9983
	C–O stretch (v_{10})	1046	0.9978	0.9962	0.9966
	S–O stretch (v_{11})	742	0.9992	0.9960	0.9953

^a *syn*-CH₃OSO之振動基態的轉動常數為 $A'' = 0.47787 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.16429 \text{ cm}^{-1}$ 及 $C'' = 0.12770 \text{ cm}^{-1}$ 。

^b *anti*-CH₃OSO之振動基態的轉動常數為 $A'' = 0.94664 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B'' = 0.12519 \text{ cm}^{-1}$ 及 $C'' = 0.11319 \text{ cm}^{-1}$ 。

表 4-4 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 *syn*-CH₃OS(O)Cl 與 *anti*-CH₃OS(O)Cl 之簡諧振動波數(cm⁻¹)及紅外光吸收強度(km mol⁻¹)。

<i>syn</i> -CH ₃ OS(O)Cl	<i>anti</i> -CH ₃ OS(O)Cl
B3P86/aug-cc-pVTZ	
Vibrational wavenumbers/ cm ⁻¹ (IR intensities/ km mol ⁻¹)	
96 (3)	107 (1)
126 (2)	137 (2)
235 (11)	211 (1)
285 (4)	283 (8)
314 (8)	313 (7)
459 (143)	451 (74)
554 (18)	474 (71)
731 (114)	750 (153)
1009 (187)	1032 (163)
1165 (3)	1169 (1)
1180 (1)	1189 (7)
1246 (157)	1278 (168)
1452 (3)	1460 (2)
1479 (11)	1482 (12)
1495 (13)	1494 (15)
3065 (18)	3047 (26)
3153 (6)	3129 (9)
3178 (2)	3168 (3)

表 4-5 利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSO}$ 、 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$ 及 $\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSOCH}_3$ 之簡諧振動波數(cm^{-1})與紅外光吸收強度(km mol^{-1})。

species	B3P86/aug-cc-pVTZ
$\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{CH}_3$	99(9), 134(1), 182(0), 225(4), 308(3), 415(5), 441(10), 683(105), 694(31), 942(20), 952(20), 1061(155), 1172(83), 1175(66), 1192(12), 1313(10), 1441(8), 1444(9), 1459(1), 1482(9), 1501(12), 3030(45), 3062(1), 3106(18), 3149(8), 3171(0), 3174(1)
$\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSO}$	50(4), 88(4), 100(1), 139(2), 158(1), 239(10), 303(10), 369(8), 463(20), 521(200), 579(155), 723(108), 760(174), 1002(180), 1160(85), 1169(2), 1184(1), 1261(165), 1453(3), 1483(10), 1494(7), 3070(21), 3162(2), 3177(3)
$\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{OCH}_3$	31(6), 51(6), 62(0), 97(1), 112(0), 118(2), 160(15), 180(0), 232(0), 276(0), 351(14), 430(13), 439(0), 545(0), 709(0), 712(257), 1029(484), 1046(0), 1168(15), 1169(0), 1185(12), 1186(0), 1190(373), 1208(0), 1460(3), 1460(0), 1482(20), 1482(0), 1497(22), 1497(0), 3039(86), 3039(0), 3118(0), 3118(32), 3157(10), 3157(0)
$\text{CH}_3\text{OS}(\text{O})\text{OSOCH}_3$	36(1), 67(0), 82(0), 100(5), 120(2), 146(0), 202(2), 249(9), 289(9), 367(7), 387(8), 451(5), 544(64), 612(306), 726(54), 757(131), 764(33), 1014(110), 1030(186), 1166(2), 1167(1), 1179(1), 1187(2), 1245(176), 1451(2), 1454(1), 1477(17), 1482(2), 1493(1), 1496(14), 3041(39), 3063(26), 3121(18), 3144(10), 3147(11), 3171(4)

參考文獻

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B. 1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [2] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [3] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [4] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [5] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [6] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [7] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **124**, 244301 (2006).
- [8] M. H. Sirvetz, *J. Chem. Phys.* **19**, 938 (1951).
- [9] A. J. Frank and F. Turecek, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5348 (1999).
- [10] A. Borba, A. Gómez-Zavaglia, P. N. N. L. Simões, and R. Faosto, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3578 (2005).
- [11] C. Yamada, E. Hirota, and K. Kawaguchi, *J. Chem. Phys.* **75**, 5256 (1981).
- [12] T. Amano, P. F. Bernath, C. Yamada, Y. Endo, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **77**, 5284 (1982).
- [13] S. C. Foster, P. Misra, T.-Y. D. Lin, C. P. Damo, C. C. Carter, and T. A. Miller, *J. Phys. Chem.* **92**, 5914 (1988).
- [14] Y.-Y. Lee, G.-H. Wann, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **99**, 9465 (1993).
- [15] J.-X. Han, Y. G. Utkin, H.-B. Chen, L. A. Burns, and R. F. Curl, *J. Chem. Phys.* **117**, 6538 (2002).
- [16] T. M. Ramond, G. E. Davico, R. L. Schwartz, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **112**, 1158 (2000).

- [17] A. V. Marenich and J. E. Boggs, Chem. Phys. Lett. **404**, 351 (2005).
- [18] M. Bahou, S.-F. Chen, and Y.-P. Lee, J. Phys. Chem. A **104**, 3613 (2000).
- [19] L.-K. Chu, Y.-P. Lee, and E. Y. Jiang, J. Chem. Phys. **120**, 3179 (2004).
- [20] E. Isoniemi, L. Khriachtchev, J. Lundell, and M. Räsänen, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 1549 (2002).
- [21] S.-H. Jou, M.-Y. Shen, C.-H. Yu, and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **104**, 5745 (1996).
- [22] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **133**, 184303 (2010).
- [23] V. Stakhursky and T. A. Miller, SpecView: Simulation and Fitting of Rotational Structure of Electronic and Vibronic Bands, 56th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, 2001.

