

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 Criegee 中間體 CH_2OO 之紅外吸收光譜

Infrared absorption spectra of the simplest Criegee intermediate
 CH_2OO detected with step-scan time-resolved Fourier-transform
spectroscopy

研究生：蘇育德 (Yu-Te Su)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國一百零二年六月

利用步進式掃描時域解析傅氏轉換紅外光譜法研究 Criegee

中間體 CH_2OO 之紅外吸收光譜

Infrared absorption spectra of the simplest Criegee intermediate CH_2OO
detected with step-scan time-resolved Fourier-transform spectroscopy

研究生：蘇育德

Student: Yu-Te Su

指導教授：李遠鵬

Advisor: Yuan-Pern Lee



July 2013

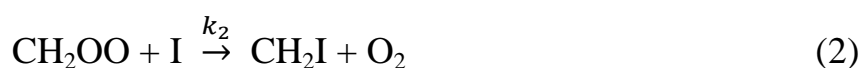
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

摘要

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 或 355 nm 雷射照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 流動混合氣體，成功觀測到 CH_2OO 於 1435、1286、1240、908 及 848 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶，可分別指派為 CH_2OO 之 CH_2 平面交剪振動與 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動之混合模(ν_3 , 1435 cm^{-1})， $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動與 CH_2 平面交剪振動之混合模(ν_4 , 1286 cm^{-1})， CH_2 平面擺動振動模(ν_5 , 1241 cm^{-1})， $\text{O}-\text{O}$ 伸張振動模(ν_6 , 908 cm^{-1})與 CH_2 非平面搖擺振動模(ν_8 , 848 cm^{-1})。此結果與文獻及衛恆理教授利用 NEVPT2/aVDZ 預測所得之振動波數及紅外吸收相對強度符合，此外其吸收譜線波數中， $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模較一般大；而， $\text{O}-\text{O}$ 伸張振動模較小，亦印證理論計算結果預測 CH_2OO 為兩性離子結構。

波長 355 nm 雷射光光解 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 的實驗中， CH_2OO 產率隨淬熄氣體的壓力上升而減少，其意味著 CH_2I 與 I 之反應中間物被淬熄穩定使得 CH_2OO 及 I 原子之產率下降，吾人之實驗結果顯示氧氣對 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 的反應淬熄效率約 10 倍於氮氣。藉由動力學模擬軟體 CHEMKIN 以林明璋老師實驗室計算之 CH_2OO 與 I 及 CH_2OO 之反應速率常數及反應機構(1)至(5)模擬 CH_2OO 濃度隨時間之變化，並將模擬曲線與實驗觀測之結果相比較的結果顯示：





模擬曲線與實驗結果雖未完全一致，但使用此五個反應機構之模擬結果與實驗數據已非常接近。然而造成 CH_2OO 衰減之主要反應機構仍需後續研究進行驗證。



目錄

第一章 緒論	1
參考文獻	8
第二章 實驗原理與技術	10
2.1 傅氏轉換紅外光譜法	11
2.2 傅氏轉換紅外光譜儀之基本原理	11
2.2.1 Michelson 干涉儀	11
2.2.2 傅氏轉換之基本原理	12
2.2.3 截斷函數(truncation function)	15
2.2.4 相位修正(phase correction)	18
2.2.5 解析度(resolution)	21
2.2.6 傅氏轉換紅外光譜儀(FT-IR spectrometer)	23
2.3 傅氏轉換光譜儀之優點	23
2.4 時間解析傅氏轉換紅外光譜法	26
2.5 步進式時間解析傅氏轉換紅外吸收光譜法	32
參考文獻	45
第三章 實驗裝置、步驟與條件	49
3.1 實驗裝置	49
3.1.1 雷射系統	49
3.1.2 反應系統與管路架設	50
3.1.3 偵測系統	53
3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統	55
3.2 實驗前之準備工作	56
3.2.1 White cell 之對正	56
3.3 實驗步驟	58
3.3.1 光解雷射之準備與對光	58
3.3.2 光譜儀之準備	60

3.4 實驗條件	60
3.4.1 觀測瞬態分子吸收光譜之實驗條件	61
3.4.2 探討 CH ₂ OO 產率隨淬熄氣體壓力變化之實驗條件	62
3.4.3 由紅外光譜線推算分子濃度	62
3.4.4 系統分子擴散速度之評估	63
3.5 實驗參數設定	65
3.5.1 連續式掃描模式之參數設定	65
參考文獻	74
第四章 結果與討論	75
4.1 理論計算	75
4.1.1 理論計算相關文獻	75
4.2 雷射光解之結果	78
4.2.1 CH ₂ I ₂ /N ₂ /O ₂ 於 248 nm 雷射光照射下之時間解析差異低解析光譜	78
4.2.2 CH ₂ I ₂ /N ₂ /O ₂ 於 248 nm 雷射光照射下較高解析度之時間解析差異光譜	80
4.3 A ₁ -A ₅ 吸收譜帶之指派	81
4.3.1 雷射光解 CH ₂ I ₂ /N ₂ /O ₂ 之相關反應	81
4.3.2 觀測振動波數與理論計算之比較	82
4.3.3 CH ₂ OO 之模擬光譜	83
4.3.4 實驗光譜與 CH ₂ OO 模擬光譜之比較	84
4.4 B ₁ 及 B ₂ 吸收譜帶之指派	87
4.5 CH ₂ OO 產率隨淬熄氣體壓力之變化	89
4.5.1 分子濃度數據處理	89
4.5.2 CH ₂ OO 初始濃度之修正	95
4.5.3 CH ₂ OO 產率與淬熄氣體壓力變化之關係	96
4.6 CH ₂ OO 之反應動力學	100
4.7 結論	104
參考文獻	136

第一章 緒論

數十年來已有許多科學家研究大氣中氣態不飽和烴類與臭氧之反應。目前不飽和烴類的臭氧解(ozonolysis)反應被認為與大氣對流層中 OH 自由基分子的生成相關連[1,2,3]。例如，夏季時 OH 自由基分子主要來自臭氧之光化學反應，臭氧被太陽光光解後產生 $O(^1D)$ 原子，而 $O(^1D)$ 隨即與大氣中之水氣反應生成 OH 自由基分子[4]，反應機構如下：



冬季時臭氧的光解效率至少下降 50%。然而 Harrison 等人在 1999 年於英國量測各種空氣污染物之濃度，偵測結果顯示夏季及冬季 OH 自由基分子的濃度相當接近。因此，科學家認為不飽和烴類的臭氧解反應產生的 OH 自由基分子為冬季中 OH 主要來源[4]。

1949年德國科學家Rudolf Criegee提出臭氧光解與不飽和烴類反應機構[5]。其示意圖如圖1-1所示。此反應之第一步為臭氧對不飽和烴類的C=C雙鍵進行環狀加成反應(cycloaddition)形成一五圓環中間體(trioxolane intermediate)。此反應之大量放熱使得此中間體之C-C鍵及其中一個O-O鍵斷裂，生成一羰基分子與羰基氧化物(carbonyl oxide)。此羰基氧化物亦被命名為Criegee中間體。乙烯的臭氧解反應

可產生最簡單的Criegee中間體 CH_2OO 及甲醛(H_2CO)，而臭氧與乙烯之反應會大量放熱使得產物 CH_2OO 快速的異構化或裂解產生 $\text{H}\cdot\text{OH}$ 、 CH_3 、 CO 、 CO_2 及其他產物，如圖1-1所示。圖1-2為藉由理論計算所得之 CH_2OO 及其結構異構物環氧乙烷(dioxirane), methylenebis(oxy), 甲酸(formic acid)的最佳幾何構形。過去有許多實驗組研究 CH_2OO 之結構及反應[6,7,8,9]，然而即使最簡單Criegee中間體 CH_2OO 都尚未被偵測到，直到2012年才首次被直接量測。Taatjes[10]及Welz等人[11]利用 $\text{CH}_3\text{SOCH}_2 + \text{O}_2$ 及 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 之反應產生 CH_2OO 並藉由同步輻射(synchrotron radiation)光游離質譜法(photoionization mass spectrometry)偵測到產生 $m/z = 46$ 之陽離子(cation)訊號的光游離門檻(threshold)約為10 eV，與理論計算預測 CH_2OO 之游離能約為9.98 eV[12]吻合，並小於其他可能的異構物，如：dioxirane(理論計算預測值約為10.82[12])及甲酸(實驗值為11.3 eV[13])，因而證實 $m/z = 46$ 之訊號來源是 CH_2OO 之貢獻。此外，Welz[11]等人藉由於反應槽中加入 SO_2 、 NO_2 及 H_2O 量測到 CH_2OO 與 NO_2 及 SO_2 之反應速率常數約為 $7 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 及 $3.9 \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，而 CH_2OO 與 H_2O 之反應速率過慢，Welz等人僅量測到上限(upper-limit)反應速率常數約為 $4 \times 10^{-15} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。

Beames等人[14]利用類似的方法偵測 CH_2OO ，以波長為118 nm

之光游離 CH_2OO ，他們又使用紫外光譜法而偵測到 CH_2OO 之 $X^1A' \rightarrow B^1A'$ 於320–350 nm之吸收躍遷。此外，先前文獻中Sehested等人[15]及Gravestock等人[16]認為 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 之反應產物為 CH_2IOO 並指派紫外光譜法中觀測到327 nm或250–450 nm範圍內之吸收躍遷為 CH_2IOO ，但依Taatjes[10]、Welz[11]及Beames等人[14]的結果顯示， CHOO 應對此吸收峰有相當大的貢獻[14]。

Huang等人[17]利用波長為355 nm的雷射光光解含有 CH_2I_2 、氧氣及其他淬息氣體之流動混合氣體，並偵測碘原子之產率，其結果顯示雷射光光解前驅物 CH_2I_2 時產生第一個I原子，當此光解反應系統存在 O_2 時， CH_2I 隨即與系統中的 O_2 反應產生第二個I原子及 CH_2OO ，偵測到的I原子濃度因而上升，反應式如下：



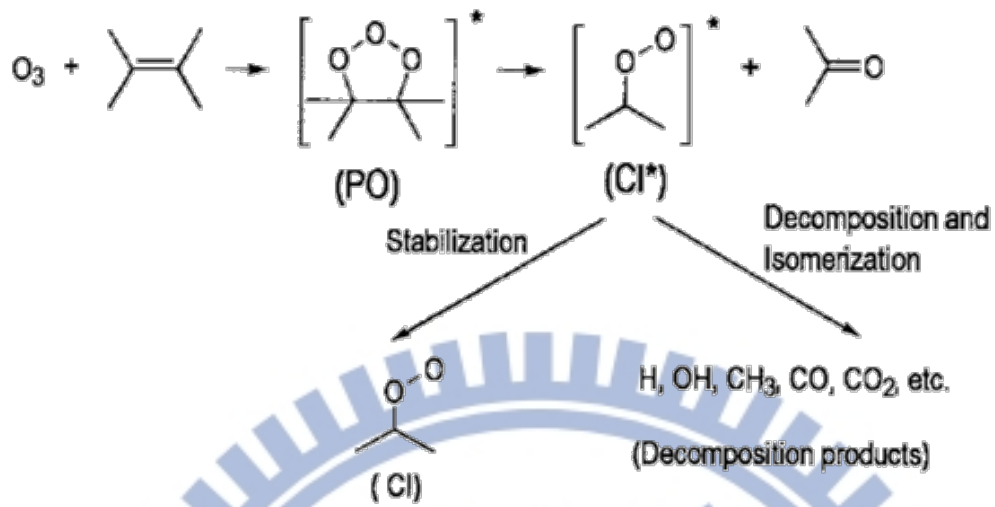
此結果亦印證 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 反應產物為 CH_2OO 與I。他們觀測到偵測到的碘原子產率隨著淬息氣體壓力上升而下降，意味著 CH_2I 與 O_2 反應之可能中間產物 CH_2IOO 被淬息穩定，而使得 CH_2OO 及I原子產率降低。此外，Huang等人發現氧氣的淬息能力是氮氣或氬氣的淬息能力的13倍，可能是因為氧氣與 CH_2IOO 進行反應使得氧氣的淬息能力遠大於其他氣體。

最近除了最簡單之Criegee中間體。CH₂OO被直接偵測外，Taatjes等人[18]利用CH₃CHI與O₂之反應並藉由同步輻射光游離質譜法偵測到的Criegee中間體CH₃CHO。他們由離子產率與游離能量之關係可知量測到的CH₃CHOO之光游離光譜為二種結構異構物*syn*-CH₃CHOO及少量*anti*-CH₃CHOO所構成。此外，Taatjes[11]等人藉由於反應槽中加入SO₂、NO₂及H₂O量測到*anti*-CH₃CHOO及*syn*-CH₃CHOO與SO₂之各別反應速率常數約 $6.7 \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 及 $2.4 \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，與NO₂之各別反應速率常數約 $3.1 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 及 $2.0 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ；CH₃CHOO與H₂O之反應速率過慢，Taatjes等人僅量測到*syn*-CH₃CHOO與H₂O之反應速率常數上限約為 $4 \times 10^{-15} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，而*anti*-CH₃CHOO與H₂O之反應速率常數約為 $1 \times 10^{-14} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。所觀測到的*anti*-CH₃CHOO與其他物種的反應速率皆快於*syn*-CH₃CHOO，Taatjes等人認為*anti*-CH₃CHOO之結構中甲基之位相較易進行反應；相反的，在*syn*-CH₃CHOO之結構中反應則易受到甲基阻礙，使得*syn*-CH₃CHOO之反應速率較慢。

過去十幾年有許多文獻使用理論計算研究CH₂OO分子之幾何結構[12,19,20,21,22]，然而其結果因計算方法不同而有很大的差異。例如Harding等人[23]預測CH₂OO分子為雙自由基(biradical)結構；

CH₂OO分子之O-O鍵與C-O鍵的鍵長相近，約為1.34 Å。而近幾年Fang[22]及Nguyen[12]等人利用coupled-cluster theory CCSD(T)及多重電子組態的complete active space self-consistent field (CASSCF)方法預測CH₂OO之電子結構較接近兩性離子(zwitterion)，其結構中C=O鍵較具有雙鍵特性，因此鍵長較短，約為1.28 Å，而O-O鍵受到C-O鍵雙鍵性質影響使得O-O鍵結變弱而具有較長的鍵長，約為1.35 Å。

雖然Taatjes[10]及Welz[11]等人藉由同步輻射光游離質譜法偵測到CH₂OO，但質譜法無法直接鑑定CH₂OO之分子結構。紅外光譜法一般被用來鑑定分子之特性結構，但到目前為止CH₂OO在氣態下之紅外光譜尚未被觀測到。本實驗中吾人利用波長為248 nm之雷射光激發CH₂I₂/O₂/N₂混合氣體或波長為355 nm之雷射光激發CH₂I₂/O₂/N₂混合氣體產生CH₂OO，再藉由步進式時間解析傅氏轉換紅外光譜儀(time-resolved Fourier transform infrared spectrometer)首次偵測到CH₂OO在氣態下的五個紅外吸收譜線，由其紅外吸收光譜可知CH₂OO分子較接近兩性離子結構。



Representations of the Criegee intermediates (CI)

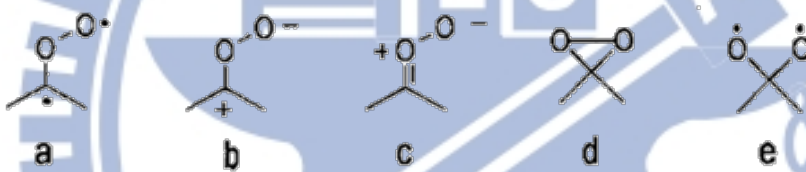


圖 1-1 不飽和烴類臭氧解之反應機構示意圖。附圖取自 ref 3.

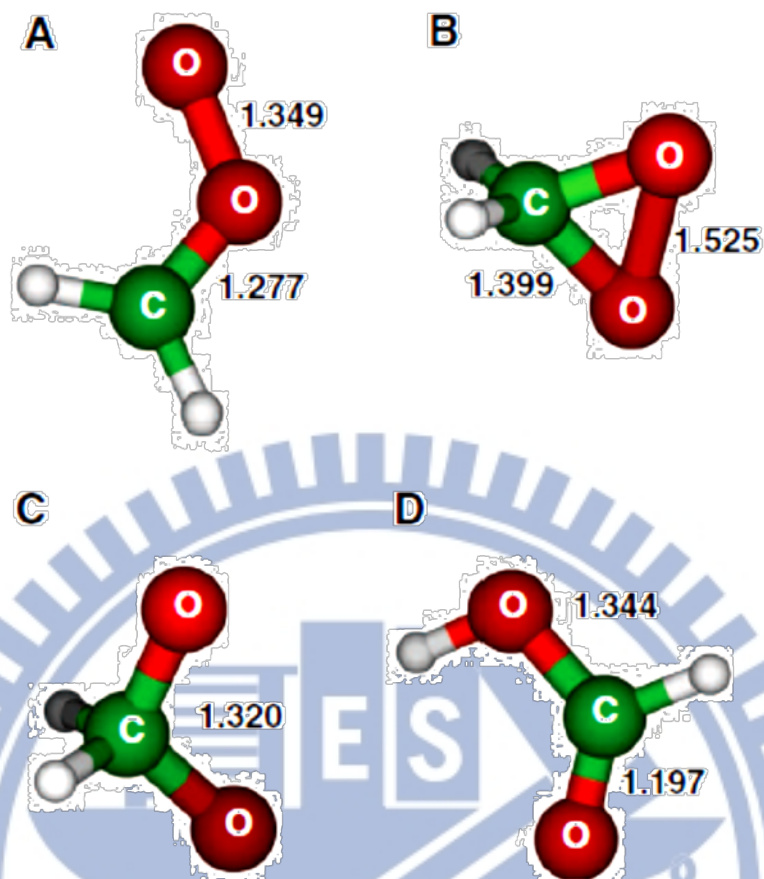


圖 1-2 CH_2O_2 各種結構異構物之幾何構形。

(A) Formaldehyde oxide CH_2OO , (B) dioxirane, (C) methylenebis(oxy), (D) formic acid。鍵長單位為 \AA 。其中(A-C)為利用 NEVPT2/aVDZ 計算之最佳化幾何構形，(D)為利用 B3LYP/aVDZ 計算其最佳化幾何構形。

参考文献

- [1] D. Johnson and G. Marston, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 699 (2008).
- [2] J. G. Calvert, R. Atkinson, J. A. Kerr, Sasha Madronich, G. K. Moortgat, Timothy J. Wallington, and G. Yarwood, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*, Oxford University Press, Oxford, UK (2000).
- [3] O. Horie and G. Moortgat, *Acc. Chem. Res.* **31**, 387 (1998).
- [4] R. M. Harrison, J. Yin, R. M. Tilling, X. Cai, P. W. Seakins, J. R. Hopkins, D. L. Lansley, A. C. Lewis, M. C. Hunter, D. E. Heard, L. J. Carpenter, D. J. Creasey, J. D. Lee, M. J. Pilling, N. Carslaw, K. M. Emmerson, A. Redington, R. G. Derwent, D. Ryall, G. Mills, and S.A. Penkett, *Sci. Total Environ.* **360**, 5 (2006).
- [5] R. Criegee and G. Wenner, *Chem. Ber.* **9**, 564 (1949).
- [6] W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 344 (1990).
- [7] W. H. Bunnelle, *Chem. Rev.* **91**, 335 (1991).
- [8] S. Hatakeyama and H. Akimoto, *Res. Chem. Intermed.* **20**, 503 (1994).
- [9] G. Marston, *Science* **335**, 178 (2012).
- [10] C. A. Taatjes, G. Meloni, T. M. Selby, A. J. Trevitt, D. L. Osborn, C. J. Percival, and D. E. Shallcross, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11883 (2008).
- [11] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, and C. A. Taatjes, *Science* **335**, 204 (2012).
- [12] M. T. Nguyen, T. L. Ngyuen, V. T. Ngan, and H. M. T. Ngyuen, *Chem. Phys. Lett.* **448**, 183 (2007) and references therein.
- [13] T. A. Cool, J. Wang, K. Nakajima, C. A. Taatjes, and A. McIlroy, *Int.*

- J. Mass Spectrom. **247**, 18 (2005).
- [14] J. M. Beames, F. Liu, L. Lu, and M. I. Lester, J. Am. Chem. Soc. **134**, 20045 (2012).
- [15] J. Sehested, T. Ellermann, and O. J. Nielsen, Int. J. Chem. Kinet. **26**, 259 (1994).
- [16] T. J. Gravestock, M. A. Blitz, W. J. Bloss, and D. E. Heard, ChemPhysChem **11**, 3928 (2010).
- [17] H. Huang, A. J. Eskola, and C. A. Taatjes, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 3399 (2012).
- [18] C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. K. W. Mok, D. L. Osborn, and C. J. Percival, Science **340**, 204 (2013).
- [19] J. M. Anglada, J. González, and M. Torrent-Sucarrat, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 13034 (2011).
- [20] L. Vereecken and J. S. Francisco, Chem. Soc. Rev. **41**, 6259 (2012).
- [21] D. Cremer, J. Gauss, E. Kraka, J. F. Stanton, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **209**, 547 (1993).
- [22] D.-C. Fang and X.-Y. Fu, J. Phys. Chem. A **106**, 2988 (2002) and references therein.
- [23] L. B. Harding and W. A. Goddard, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7180 (1978).

第二章 實驗原理與技術

分子的運動可分為移動、轉動及振動三種方式，一般分子之振動躍遷(transition)能階和紅外光子能量接近，因此分子可吸收紅外光進行轉動-振動能態的躍遷。由於分子由不同鍵結組成，而每一鍵結在紅外光區有各自特性吸收，因此分子的紅外吸收光譜有如人類的指紋般具有獨特性，故常用以鑑定未知分子。紅外吸收光譜不但可用於定性分析外，其譜線吸收強度經由校正(calibration)後亦可用於分子的定量分析。

紅外光譜儀依據工作原理的差異可以分為以下兩種(1)利用光柵(grating)或是稜鏡(prism)分光的傳統光譜儀及(2)利用干涉效應(interference effect)的傅氏轉換紅外光譜儀(Fourier-transform spectrometer)。相較於傳統分光式光譜儀，傅氏轉換紅外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特點，目前已逐漸取代傳統分光式光譜儀[1]。

近年來，由於時間解析傅氏轉換紅外光譜法(time-resolved FT-IR spectroscopy)技術的發展，使其應用之範圍不再侷限於鑑識穩定分子之結構，可進而偵測液態或氣態之不穩定分子，即生命期短暫的分子；利用此偵測技術亦可用於研究相關之反應動力學及動態學[2,3,4,5]。

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)的測量及瞭解其與傳統光譜之關係，但受限於當時技術之而未被廣泛使用。西元 1949 年 Fellgett [7]等人首次經由計算方式將干涉圖譜轉換成傳統光譜。1965 年 Cooley 與 Tukey [8]發展出快速傅氏轉換法(fast Fourier transform, FFT)大幅減少光譜轉換的計算量，縮短計算時間。其後因為小型氣體雷射技術與微電腦的發展，使光譜儀能使用氦氖雷射(He-Ne laser)[9]精確量測干涉儀中移動鏡產生的光程差，也藉由新進之微電腦的快速計算能力，使干涉圖譜轉換為傳統光譜的效率大為提升。近年來，商業化之傅氏轉換紅外光譜儀已幾乎全面取代傳統分光式紅外光譜儀。

2.2 傅氏轉換紅外光譜儀之基本原理

2.2.1 Michelson 干涉儀

Michelson 干涉儀是傅氏轉換紅外光譜儀最重要的元件之一，主要是由分光片(beam splitter)、移動鏡(moving mirror)及固定鏡(fixed mirror)所組成，其結構如圖 2-1 所示。點光源經透鏡聚光後形成平行光進入干涉儀，平行光入射分光片後分成強度相同的兩道光束，理想中經由分光片分光的兩道光束強度為相同，其中一道穿透分光片後，

經由固定鏡反射回分光片反射後導向偵測器。而另一道光束則被分光片反射至移動鏡，再經由移動鏡反射回分光片穿透後導向偵測器。因此當移動鏡沿著光軸移動時，匯集於偵測器的兩道光束會因經過的光程不同，造成相位差(phase difference)，而產生了干涉現象。

以單色光為例，當光程差為半波長偶數倍時，兩道光束抵達偵測器時為同相位(in phase)，形成建設性干涉(constructive interference)，此時匯集之光強度最強；若光程差為半波長的奇數倍時，則兩道光束抵達偵測器時為反相位(out of phase)，形成破壞性干涉(destructive interference)，光強度為零。因此當移動鏡持續性移動時，由於光程差的改變，使得匯集至偵測器的兩道光束重複地經過建設性及破壞性干涉，偵測器即測得光強度隨光程差變化之干涉圖譜(interferogram)。

2.2.2 傅氏轉換之基本原理

光為電磁波的一種，可利用電磁波之電場隨位置與時間變化的函數來描述。以平面波為例：

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

其中 k 為波向量(wave vector)、 r 為位置向量(position vector)、 ω 為角頻率(angular frequency)、 t 為時間點(time)、 ϕ_0 為初始時間下的相位角(initial phase angle)、 c 為光速、 $\tilde{\nu}$ 為波數(wavenumber)。光束強度 I 與電場之函數關係如下：

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, t)|^2 \quad (2-2)$$

其中 ε_0 為真空介電常數，以波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光為例，當經過分光片分成兩道強度相同光束時，其電場變為 $E(r, t) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi c \tilde{\nu} t + \phi_0)}$ 。因光程 $d = c \times t$ ，故電場變化函數可改寫成 $E(r, d) = \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d + \phi_0)}$ 。則經過

分光片分成兩道光束匯集於偵測器的光束可由下式表示：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E(r, d_1) + E(r, d_2)|^2 \\ &= \frac{1}{2} c \varepsilon_0 \left| \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_1 + \phi_0)} + \frac{1}{2} E_0 e^{i(k \cdot r - 2\pi \tilde{\nu} d_2 + \phi_0)} \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} c \varepsilon_0 \right) E_0^2 [1 + \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)] \\ &= \frac{1}{2} I_0 + \frac{1}{2} I_0 \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) \end{aligned} \quad (2-3)$$

其中光程差 $\delta = d_1 - d_2$ ，即單色光干涉圖譜 $I(\delta)$ 為一有正偏移量(offset)之餘弦函數，其中隨光程差改變的訊號即為 $\frac{1}{2} I_0 \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta)$ 。圖 2-2 為不同光源及其對應的干涉圖譜：(a) 為單色光源之干涉圖譜，為一餘弦函數，(b) 為強度相同且頻率相近之兩色單色光源的干涉圖譜，為一重複出現的波包，而(c) 為連續光源的干涉圖譜，為一成指數消逝至零的訊號。

藉由傅氏轉換(Fourier transform)即可將干涉圖譜轉換為傳統光譜，一般將時域(time domain)轉換為頻域(frequency domain)的方法定為傅氏轉換(Fourier transform)如式(2-4 a)。而逆傅氏轉換(inverse Fourier transform)則為將頻域轉換成時域，如式(2-4 b)其數學式如下：

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

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \quad (2-4 \text{ b})$$

其中 Re 及 Im 分別為干涉圖經傅氏餘弦轉換及正弦轉換結果。理想的干涉圖譜於 $\delta=0$ 處左右對稱，因此干涉圖譜經傅氏正弦轉換後所得之虛數部分為零，剩下的實數部分即為干涉圖譜經由傅氏餘弦轉換所得之傳統光譜，如下表示：

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

式(2-5)因干涉圖譜為左右對稱可改寫為：

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

由於實際操作時，干涉圖譜的取樣並非是連續式的，原本的積分式(2-6)必須改寫為總和式，如下式：

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot \Delta x \quad (2-7)$$

其中 $B^{\Delta x}(\tilde{\nu})$ 表示無限級數所構成之固定間隔光譜。而將固定間隔取樣 Δx 之干涉圖譜轉為傳統光譜的方法稱為固定間隔傅氏轉換(discrete

Fourier transform, DFT)。此種固定間隔取樣方法所得到之光譜會以

$\frac{1}{\Delta x}$ 的週期重複出現，如下式所示：

$$\begin{aligned}
B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}\right) &= \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}) \cdot j\Delta x} = \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \cdot e^{-i2\pi k j} \\
&= \Delta x \sum_{j=-\infty}^{\infty} I_j e^{i2\pi\tilde{\nu} \cdot j\Delta x} \\
&= B^{\Delta x}(\tilde{\nu})
\end{aligned} \tag{2-8}$$

其中 k 為任意整數，且 $e^{-i2\pi k j} = 1$ 。因此取得的傳統光譜可能是

$B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}\right)$, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ，的總和光譜，可用下式級數表示：

$$B^{\Delta x}(\tilde{\nu}) = \sum_{k=0}^{\infty} B^{\Delta x}\left(\tilde{\nu} - \frac{k}{\Delta x}\right) \tag{2-9}$$

此為疊合(folding)現象。因此為避免非偵測光區光譜會疊合至欲偵測光區中，造成光譜干擾，取樣頻率則須遵守 Nyquist criterion 或利用濾光片去除疊合的訊號(於 2.4 節詳述)。

2.2.3 截斷函數(truncation function)

式(2-6)中之傅氏轉換中積分範圍為零至無限大，因此理想之干涉圖譜必須記錄由零至無限遠之光程差的光強度變化，但由於干涉儀的移動鏡只能移動有限度的距離，實際上能到達之最大光程差僅為 L ，即干涉圖譜相當於在 $|\delta| > L$ 後被截斷(truncated)。因此必須引入一匣式截斷函數(boxcar truncation function) $D(\delta)$ [10]，定義如下：

$$\begin{aligned}
D(\delta) &= 1 && \text{當 } |\delta| < L \\
D(\delta) &= 0 && \text{當 } |\delta| > L
\end{aligned} \tag{2-10}$$

因此經由偵測器所測得之干涉圖譜 $I'(\delta)$ 為理想之干涉圖譜乘上匣式截斷函數，如下式：

$$I'(\delta) = I(\delta) \times D(\delta) \quad (2-11)$$

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

$$\begin{aligned} B'(\tilde{\nu}) &= 2 \int_0^L I'(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\ &= 2 \int_0^L I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \end{aligned} \quad (2-12)$$

根據卷積理論(convolution thorem)：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。其定義如下：

$$f(t) * g(t) = \int f(\tau) g(t-\tau) d\tau \quad (2-13)$$

其中*表示卷積，而式 2-10 匣式截斷函數作傅氏轉換後為一 *sinc* 函數 $f(\tilde{\nu})$ 此函數又稱儀器譜線形狀函數(instrument line shape function，

ILS)其數學式為：

$$f(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta = \frac{2 \sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{2\pi\tilde{\nu}} = 2L \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2-14)$$

因此偵測器所量測到的實際光譜 $I'(\delta)$ 為理想干涉圖譜經傅氏餘弦轉換後的傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 與儀器譜線形狀函數的卷積：

$$\begin{aligned} I'(\delta) &= B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \\ &= \int B(\tilde{\nu}') f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \end{aligned} \quad (2-15)$$

以波數為 $\tilde{\nu}_1$ 之單色光為例，式(2-15)可改寫為：

$$I'(\delta) = 2LB(\tilde{\nu}_1) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1)L] \quad (2-16)$$

如圖 2-3 所示，原本頻寬無限窄之單色光譜線之干涉譜，經由匣式截

斷函數的修正後得到的傳統光譜譜線變寬，其主峰的半高寬(full width at half maximum, FWHM)為 $\frac{0.605}{L}$ ，其中 L 為移動鏡所能造成之最大光程差。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，由圖 2-3 所示，*sinc* 函數會使主峰的兩側產生側波(side lobe)，以 Boxcar 截斷函數為例所造成的側波最大振幅值(side lobe amplitude maximum, SLAM)與主峰高度的比值為 $\left|\frac{H_s}{H_m}\right|=21.7\%$ ，因此當主峰附近有其他微弱吸收訊號時，測波的干擾容易造成混淆。

一般可使用削足函數(apodization function)取代匣式截斷函數降低側波干擾，以避免吸收訊號微弱而與附近主峰測波重疊造成之混淆。一般而言，削足能力越強之削足函數，其儀器譜線形狀函數之半高寬也越寬，因此當引入削足函數，理想光譜譜線與此削足函數對應之儀器譜線形狀函數卷積後會造成解析度下降。而本實驗的目的為觀測自由基分子的紅外吸收光譜，因其結構與所使用的前驅物相近，因此吸收譜線波數差異不大，選擇削足能力較強的削足函數可降低因前驅物吸收譜帶側波與欲觀察自由基吸收峰重疊造成的干擾；又因實驗中並不去解析轉動譜線，所以 FWHM 較大仍可接受。表 2-1 列出數種常用的削足函數[11]，為減低測波造成之干擾，本實驗使用削足能力較強的 Blackman-Harris 3-term 函數，其數學式如下：

$$\begin{aligned}
A(\delta) &= 0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right) && \text{當 } |\delta| \leq L \\
A(\delta) &= 0 && \text{當 } |\delta| > L
\end{aligned} \tag{2-17}$$

經傅氏轉換後，其儀器譜線形狀函數的數學式為：

$$W(\tilde{\nu}) = \left(\frac{0.84 - 0.36L^2\tilde{\nu}^2 - 2.17 \times 10^{-19} L^4\tilde{\nu}^4}{2\pi\tilde{\nu}(1 - L^2\tilde{\nu}^2)(1 - L^4\tilde{\nu}^4)} \right) \sin(2\pi L\tilde{\nu}) \tag{2-18}$$

Blackman-Harris 3-term 函數與其儀器譜線形狀函數如圖 2-4 所示，與削足函數卷積後其主峰的半高寬為 $\frac{1.16}{L}$ ，其中 L 為移動鏡所能產生之最大光程差。而側波最大振幅(H_s)與主峰高度(H_m)之比值僅為 0.11 %。

2.2.4 相位修正(phase correction)

理想的干涉圖譜於 $\delta=0$ 處左右對稱，但因光學元件不夠精密或對正不良、取樣不夠精確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)，而影響干涉圖譜之對稱性。

以取樣不精確為例，當干涉儀並非在正確的零光程差點位置取樣，使零光程差的參考點由 $\delta=0$ 偏移到 $\delta=\varepsilon$ ，原本對稱於 $\delta=0$ 干涉圖譜變為對稱於 $\delta=\varepsilon$ ，則干涉圖譜與傳統光譜之間的傅氏轉換方程式變為：

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}(\delta + \varepsilon)] d\tilde{\nu} \quad (2-19)$$

因此必須將干涉圖譜的零光程差點之參考點平移 $-\varepsilon$ ，得以修正為正確的干涉圖譜。

如為了過濾雜訊，一般會使用電子濾波器於收集訊號的電路系統上，而電子濾波器作用的結果會導致對不同頻率的訊號產生不同相位延遲(phase lag)的效應，造成相位誤差。因此實際上所得到的干涉圖譜可表示為：

$$\begin{aligned} I(\delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos[2\pi\tilde{\nu}\delta - \theta(\tilde{\nu})] d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}) [\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)\cos(\theta(\tilde{\nu})) + \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)\sin(\theta(\tilde{\nu}))] d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (2-20)$$

式(2-20)所示之相位延遲現象相當於理想的干涉圖譜中引入一正弦函數來描述，使得原本對 $\delta = 0$ 對稱之干涉圖譜變得稍不對稱。而此相位誤差(非對稱於 $\delta = 0$)干涉圖譜使得式(2-4 a)中傅氏轉換後所得之傳統光譜發生差異。以 $I''(\delta)$ 表示有相位誤差之干涉圖譜， $B''(\tilde{\nu})$ 為 $I''(\delta)$ 經傅氏轉換後之傳統光譜，式(2-4 a)可改寫為下式：

$$\begin{aligned} B''(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I''(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \\ &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (2-21)$$

左右對稱的理想干涉圖譜經傅氏轉換後只剩實數部分的傳統光譜，但因誤差造成干涉圖譜 $I''(\delta)$ 不對稱，使其干涉圖譜經傅氏轉換後正弦項不為零，因此使傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 同時具有實數與虛數部分，造成傳

統光譜資訊不正確，如圖 2-5 (b)、(c)所示。因此，必須利用相位修正 (phase correction) 來修正此誤差。首先，可利用尤拉公式改寫同時具有實數與虛數部份傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ ：

$$\begin{aligned} B''(\tilde{\nu}) &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu}) \\ &= |B''(\tilde{\nu})| e^{i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= \sqrt{\text{Re}(\tilde{\nu})^2 + \text{Im}(\tilde{\nu})^2} \cdot e^{i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= B(\tilde{\nu}) e^{i\theta(\tilde{\nu})} \end{aligned} \quad (2-22)$$

其中 $B(\tilde{\nu})$ 即為僅有實數部份之正確傳統光譜，即 $\theta = 0$ 。再將將式 (2-22) 中正確之傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 和具有相位誤差之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 改寫成下式關係式：

$$\begin{aligned} B(\tilde{\nu}) &= B''(\tilde{\nu}) e^{-i\theta(\tilde{\nu})} \\ &= [\text{Re}(\tilde{\nu}) + i \text{Im}(\tilde{\nu})] \cdot [\cos \theta(\tilde{\nu}) - i \sin \theta(\tilde{\nu})] \\ &= \text{Re}(\tilde{\nu}) \cos \theta(\tilde{\nu}) + \text{Im}(\tilde{\nu}) \sin \theta(\tilde{\nu}) \\ &\quad + i [\text{Im}(\tilde{\nu}) \cos \theta(\tilde{\nu}) - \text{Re}(\tilde{\nu}) \sin \theta(\tilde{\nu})] \end{aligned} \quad (2-23)$$

因正確傳統光譜僅有實數部分，故式 (2-23) 之虛數部分應為零，因此可得相位角數學關係式為：

$$\theta(\tilde{\nu}) = \arctan \left[\frac{\text{Im}(\tilde{\nu})}{\text{Re}(\tilde{\nu})} \right] \quad (2-24)$$

故將有相位誤差之干涉圖譜 $I''(\delta)$ 分別進行傅氏餘弦與正弦轉換後，利用式 (2-24)，得到須修正之相位角後，代入式 (2-23)，可進一步得到修正後之正確傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 。修正後的光譜為修正前的傅氏餘弦轉換值乘上相位角的餘弦值與正弦轉換值乘上相位角的正弦值之總和，如圖 2-5(g)-(i) 所示。其數學式如下：

$$\begin{aligned}
 B(\tilde{\nu}) &= B''(\tilde{\nu})e^{-i\theta(\tilde{\nu})} \\
 &= \text{Re}(\tilde{\nu}) \cos \theta(\tilde{\nu}) + \text{Im}(\tilde{\nu}) \sin \theta(\tilde{\nu})
 \end{aligned}
 \tag{2-25}$$

此相位修正法稱為 Mertz method [12, 13]，亦為本實驗所使用之方法。

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，但是只有雙邊干涉圖譜可以給予正確相位修正資訊。因此量測干涉譜 $\delta=0$ 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 2-6 所示，其中 n 值之決定取決於實驗時之相位解析度(phase resolution)，再將干涉譜進行傅氏轉換，以取得相位誤差資訊，如下表示：

$$\begin{aligned}
 S(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta - \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)A(\delta)\sin(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta \tag{2-26} \\
 &= \text{Re}(\tilde{\nu}) + i\text{Im}(\tilde{\nu})
 \end{aligned}$$

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。

2.2.5 解析度(resolution)

以兩道單色光 $\tilde{\nu}_1$ 和 $\tilde{\nu}_2$ 為例，譜線剛好能完全解析的解析度如下：

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{1}{\delta_{\max}} = \frac{1}{2L}
 \tag{2-27}$$

其中 δ_{\max} 為最大光程差， L 為移動鏡之最大移動距離，因此解析度與

移動鏡移動距離的兩倍成反比，而吾人使用之傅氏轉換紅外光譜儀 (bruker vertex 80v) 使用 triangular 函數為削足函數定義儀器解析度為 $\frac{0.9}{2L}$ ，然而，吾人實驗中使用 Blackman-Harris 3-term 削足函數之頻寬為 $\frac{1.16}{2L}$ 。因此，以儀器解析度為 1 cm^{-1} 為例，實際上吾人觀測到之光譜譜線頻寬則為 $\frac{1.16}{0.9} \times 1 = 1.28 \text{ cm}^{-1}$ 。光譜解析度除了由移動鏡移動所造成之最大光程差與削足函數對應之譜線形狀函數之主峰半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 所決定之外，亦會受到光譜儀光圈 (aperture) 所影響，因為入射光非完全平行造成破壞性干涉，使有效之光程差下降，此效應稱之為 aperture broadening，其數學式如下 [10]：

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_0 \Omega}{2\pi} = \frac{A \tilde{\nu}_0}{2\pi f^2} \quad (2-28)$$

其中 Ω 表示光源的立體角 (solid angle)， $\Omega = \frac{A}{f^2}$ ， f 表示球面鏡 (或凸透鏡) 的焦距 (如圖 2-1 所示)， $\tilde{\nu}_0$ 為吸收峰中心波長， A 為光圈直徑。因此，雖然光圈越大，所測得的干涉圖譜訊號會越強，能提高訊雜比 (signal to noise ratio)，但會使得光譜解析度變差。故光圈大小要與實驗所需解析度互相配合，以免因光圈過大而無法進行所需的光譜解析度，以本實驗為例，擷取解析度為 1 cm^{-1} ，最大波數約為 1500 cm^{-1} 的情況下，最大可選用的光圈直徑約為 5 mm。

2.2.6 傅氏轉換紅外光譜儀(FT-IR spectrometer)

一般的傅氏轉換紅外光譜儀有三組不同光源之干涉儀，三組光源中有連續波長的紅外光源、氬氬雷射以及連續白光光源，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；三組光源干涉圖譜和傳統光譜如圖2-7所示。氬氬雷射提供波長為632.8 nm之單色光源，其干涉圖譜為一餘弦函數，如圖2-7(b)所示。餘弦波每段波長有兩個零交叉點(zero-crossing point)，其固定間隔為316.4 nm。氬氬雷射提供的單色光源極為穩定，因此傅氏轉換紅外光譜儀以氬氬雷射干涉圖譜的零交叉點做為定位點，以此做為取樣間隔。由於氬氬雷射只能定義光程差的相對位置，因此利用白光光源干涉圖譜的最高點作為零光程差的位置的訂定。如圖2-7(c)所示，連續波長的白光光源在光程差 $\delta = 0$ 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，因此產生一個強而窄的訊號，並以此定位取樣的起始點。然而，本實驗所使用的Bruker FTIR 是利用步進式馬達來驅動移動鏡，可精準的定位移動鏡的位置，因此僅使用兩組干涉儀，不需使用連續白光干涉儀的部分。

2.3 傅氏轉換光譜儀之優點

傅氏轉換光譜儀與傳統分光式(dispersive)光譜儀比較，有以下的優點：

1. 多重波長之優點(multiplex advantage)

傳統分光式光譜儀是利用光柵將多色光作色散後，透過調整光柵的角度使選定波長的光投影在出口狹縫上，因此同一時間內僅能偵測一特定波長，必須持續轉動光柵，掃描不同波長才能得到完整光譜，而干涉儀則是可在同一時間內偵測整個光區內所有波長的光。此外，若欲以相同解析度取得相同光區之光譜，利用傅氏轉換光譜儀所需的偵測時間遠小於分光式光譜儀。如果雜訊以隨機形式出現，則光譜訊雜比 SNR(signal-to-noise ratio)與掃描次數 N 平方根成正比，如下式：

$$\text{SNR} \propto \sqrt{N} \quad (2-29)$$

因此在相同的實驗時間下，使用干涉儀可由多次掃描平均訊號來提高訊雜比。此優點由 Fellgett 提出，亦稱 Fellgett 優點[7]。

2. 高光通量優點(throughput advantage)

分光式光譜儀使用狹縫(一般約 0.1-1 mm)與光柵等裝置去選定特定波長的光，故通過狹縫後光強度大大降低，而傅氏光譜儀中僅利用光圈(一般約 1-10 mm)限制光束之散射角，因此光通量遠高於單光儀，即偵測器所能量測之訊號比分光式光譜儀大，能提高偵測靈敏度及訊雜比。此優點由 Jacquinot 提出，又稱 Jacquinot 優點[14]

3. 高波數精確性(spectral accuracy advantage)

傳統分光光譜儀是藉由轉動光柵掃描取得光譜，為了確定光柵轉

動角度所對應的波長與實際值是否一致，必須利用標準樣品所產生之譜線進行校正。且光柵轉動的穩定度以及狹縫的控制亦會影響波數的精確度。而干涉儀是利用頻率穩定的氦氖雷射標定光程差，可量測到光程差極準確的干涉光譜，干涉圖譜經由傅氏轉換後的傳統光譜精確度可達 0.001 cm^{-1} 以上。因此干涉儀不需特別進行波數校正工作且波數的準確度遠高於分光式光譜儀。此優點為 Connes 提出，又稱 Connes 優點[15]。

4. 高解析度優點(high-resolution advantage)

傳統分光式光譜儀解析度決定於狹縫寬度與光柵的刻痕密度，其解析度一般不易優於 0.1 cm^{-1} 。而干涉儀解析度主要是與光程差最大值有關。目前市售的傅氏轉換光譜儀解析度一般都可以達到 0.2 cm^{-1} ，甚至高階者可優於 0.001 cm^{-1} ，遠優於分光式光譜儀。

5. 抑制散逸光之優點(suppressed advantage)

傳統分光式光譜儀利用光柵分光，因此非單光儀所選定波長之散逸光(stray-light)因光學元件不完美，有可能從狹縫出口射出而被偵測到，造成干擾。一般分光式光譜儀欲降低散逸光常會連帶測光一起降低。對於傅氏轉換光譜儀而言，當干涉儀在掃描時，移動鏡前後掃描時會對偵測訊號加以調頻(modulation)。例如，移動鏡以移動速率 v 掃描時，對波數為 $\tilde{\nu}$ 的單色光源而言，偵測器測得之調頻(modulation)

訊號的頻率為 $f = 2\nu\tilde{\nu}$ 。因此當移動鏡以固定速度掃描時，不同波數之光受到不同的頻率調頻後，吾人可選擇適當的電子濾波器除去不擬偵測光區的信號，可有效的抑制散逸光。

6. 靈活且應用廣泛之優點(versatile advantage)

傅氏轉換光譜儀只需更換光學元件、偵測器，便可偵測遠紅外光、中紅外光、近紅外光、可見光或紫外光區的光譜。此外，搭配其他原件，例如：氣相層析儀(GC)、高效能液相層析儀(HPLC)、質譜儀(MS)、多重反射吸收槽(white cell)或顯微鏡等，可更精確地進行各種定量、定性分析。

2.4 時間解析傅氏轉換紅外光譜法

傳統傅氏轉換紅外光譜儀掃描一張完整的干涉圖譜至少需要數十毫秒到數分鐘的時間，因此生命期短暫的分子，例如：自由基、反應中間物、弱鍵結分子及高激發態分子等，即無法使用連續式掃描的傅氏轉換紅外光譜儀進行偵測。但目前已經發展許多技術，使得傅氏轉換紅外光譜儀具有時間解析的功能，得以進行瞬態物種的偵測，可應用於光譜學、化學動力學、動態學等研究。各種常見的時間解析技術介紹如下：

1. 連續式掃描模式(continuous-scan mode)

此方法中如同傳統傅氏紅外光譜儀般其移動鏡為連續式地移動。

依各種不同技術在連續式掃描模式下得到時間解析光譜的方法介紹如下：

(1) 氣流管(flow tube)法

氣流管法其原理為透過調整氣流管內氣體流速或是改變其內部伸縮管的位置使氣體開始混和至偵測區域之間的距離改變，使得混合氣體到達偵測器時的時間會因而不同，即可用傅氏紅外轉換光譜儀以傳統方法偵測混合氣體在該反應時間下的光譜。但此方法受限於氣流速度及混和氣體所需時間，其時間解析度僅在數毫秒(ms)的範圍，對於更快的反應變化 ($<ms$)，則無法偵測，且每一次僅能測得一個時間點下的光譜[16, 17, 18, 19]。

(2) 快速掃描法(rapid scan)

相對於氣流管法，快速掃描法是直接利用移動鏡快速掃描偵測反應的產物，因此其時間解析度為一次或數次快速掃描所需的時間，故增加移動鏡的移動速率可提高時間解析度，但移動速率會受限於移動鏡快速移動中的穩定度，因此利用快速掃描可達到的時間解析度只有數十毫秒(ms) [20]，且訊雜比通常較差。

(3) 同步式掃描(synchronous scan)

藉由移動鏡以固定速率持續的移動，並於每個氬氖雷射零交叉點送出脈衝訊號觸發反應，並在固定延遲時間擷取訊號[21, 22, 23, 24]。

以一般所使用的傳統傅氏轉換紅外光譜儀為例，其移動鏡的最小移動速率約為 0.05 cm s^{-1} ，即每秒會通過 3161 個零交叉點。但目前的高能量脈衝式雷射很難產生如此高重複頻率且強度足夠又穩定之雷射光。而且在如此高重複頻率的動作下，反應系統內的樣品更新速度也要提高，以避免因抽氣效率不足而產生訊號累積的問題，但目前不易有幫浦可以達到如此高的抽氣效率；另一方面，系統內氣體流速越快易導致亂流(turbulence)的產生而造成雜訊。另外在同步式掃描模式下，移動鏡移動速率的穩定性也是問題之一。

(4) 非同步式掃描(asynchronous scan)

非同步式掃描中移動鏡以固定頻率重複地掃描，而光解雷射則以另一重複頻率觸發。每次在雷射觸發起始反應後，在固定延遲時間擷取訊號，經過多次掃描後，將訊號組合成一干涉圖譜再經由傅氏轉換得到傳統光譜，因此雷射觸發和移動鏡掃描之間並非同步進行。此法之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。缺點則是每一次實驗僅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[25]，故此法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)

在步進式掃描模式下干涉儀的移動鏡並非連續式地移動，而是由

電子儀器精準控制移動鏡定位在氦氖雷射的零交叉點上，待移動鏡穩定靜止後，便開始觸發反應且擷取訊號，並可利用在同一移動鏡位置上，進行多次觸發反應平均訊號以提升訊雜比。待此零交叉點位置上之訊號擷取完畢後，移動鏡會移動到下一個取樣點(零交叉點)的位置，並重複上述步驟。待移動鏡掃描完畢，經訊號重組後即可取得不同反應時間下之完整干涉圖譜，再經由傅氏轉換，即可得到不同反應時間下的傳統光譜[26, 27, 28, 29, 30]。當移動鏡移動到下一個取樣點時，需要時間待其穩定靜止，此段時間稱為定位時間(settling time)。定位時間長短與移動鏡之移動速率與取樣間隔有關，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在移動鏡移動速度(scan velocity)為 20 kHz(相當於 0.0633 cm s^{-1})的設定下，當移動鏡之跳點取樣間隔數為 10 到 20 的範圍內時，其定位時間通常設定在 150-250 ms，若跳點取樣間隔數取數大於 20，則需要更長的定位時間。

步進式掃描模式數據擷取示意圖如圖 2-8 所示。當移動鏡移動停在 x_1 位置時，待雷射被觸發啟動反應後，偵測器擷取不同反應時間點下的訊號陣列 $I(x_1, t_1)$ 、 $I(x_1, t_2)$ 、 $I(x_1, t_3)$ 、.....、 $I(x_1, t_m)$ ，訊號擷取完畢後，移動鏡會接著移動到 x_2 位置，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取樣點隨時間變化的二維訊號陣列。再重組此二維訊號陣列，便可以得到在反應時間 t_i 下的訊號陣列： $I(x_1, t_i) \cdot I(x_2, t_i) \cdot I(x_3, t_i) \cdot \dots \cdot I(x_n, t_i)$ ，即可得在反應時間 t_i 下的干涉圖譜。將不同反應時間下 $t_1, t_2, t_3, \dots, t_m$ 之干涉圖譜進行傅氏轉換，即可得到具有時間解析之傳統光譜。

因此和前述同步式掃描相比，步進式掃描可由一次訊號擷取得到各個不同反應時間下的時間解析光譜；亦可透過進行訊號點多次擷取以提高訊雜比，也因此雷射重複頻率不再受限於光譜儀掃描速率快慢，抽氣速率的要求也大大降低。

在步進式掃描中一般是利用氦氖雷射的零交叉點定位移動鏡之位置，而氦氖雷射的零交叉點為氦氖雷射半波長 316.4 nm。依據 Nyquist criterion，凡周期性信號的不連續取樣，其取樣頻率需大於或等於該信號頻率的兩倍，才可正確描述此訊號，否則會產生混疊(folding)或失真的結果，其數學式如下：

$$(\Delta x_{\text{Nyquist}}) = \frac{1}{2\tilde{\nu}_{\text{max}}} \quad (2-30)$$

因此若移動鏡在每一個氦氖雷射之零交叉點取樣，其取樣間距為 316.4 nm，能偵測的波段範圍即為 15802 cm^{-1} ，且因使用固定間隔取樣方式會造成疊合現象，因此可偵測的光譜範圍為 $0-15802 \text{ cm}^{-1}$ 、 $15802-31604 \text{ cm}^{-1}$ 、 $31604-47406 \text{ cm}^{-1}$ 、.....等，由於紅外光區的波段

範圍約 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ，因此所測得光譜之光區範圍不會受到其他光區的疊合干擾。然而為避免因取樣時間過長使得氣流量不穩或周邊環境震動影響等問題造成雜訊，當實驗中僅需擷取某段光區之光譜時，可使用跳點取樣(under-sampling)方式進行掃描，即移動鏡不在每一個氦氬雷射的零交叉點皆停留取樣，而是固定間隔數個零交叉點才停留取樣，如此可大量減少取樣點數以縮短實驗時間，仍不影響光譜資訊。

舉例來說，若每隔一個零交叉點才取樣，即取樣間隔為 632.8 nm ，根據 Nyquist criterion 則偵測的波段範圍為 7901 cm^{-1} ，可量測 $0\text{-}7901\text{ cm}^{-1}$ 、 $7901\text{-}15802\text{ cm}^{-1}$ 、.....等光區。若每隔兩個零交叉點才取樣，代表可偵測的波段範圍為 5276 cm^{-1} ，可量測 $0\text{-}5276\text{ cm}^{-1}$ 、 $5276\text{-}10534\text{ cm}^{-1}$ 、.....等光區。因此在相同的光譜解析度下，欲測量的光區越窄，移動鏡可跳過的零交叉點越多，即可減少取樣點數，將大量縮短實驗時間。然而使用跳點取樣方式掃描時，必須加入濾光片(optical filter)將欲偵測光區以外的光源完全濾掉，以避免非偵測光區光譜會疊合至欲偵測光區中，造成光譜干擾。以本實驗所使用之跳點取樣為例：吾人使用實驗中使用跳點點數為九點，實驗光區為 $0\text{-}1579.8\text{ cm}^{-1}$ ，則必須使用光穿透範圍等於或小於 $0\text{-}1579.8\text{ cm}^{-1}$ 之濾光片，本實驗中是使用範圍 $1510\text{ cm}^{-1}\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ 的濾光片，去除波數大於 1579.8 cm^{-1} 的光，以避免波段範圍為 $1579.8\text{-}3159.6\text{ cm}^{-1}$ 甚至 $3159.6\text{-}4739.4\text{ cm}^{-1}$ 光區之

訊號疊合至波段範圍為 $0-1579.8\text{cm}^{-1}$ 光譜中，造成不必要的譜線干擾。

2.5 步進式時間解析傅氏轉換紅外吸收光譜法

步進式時間解析傅氏轉換紅外光譜儀已發展相當成熟，但主要運用於放光光譜法，用以偵測光激發分解反應[31,32]及雙分子反應(bimolecular reaction)之激發態分子之放光光譜[33,34,35]。相較於放光光譜法，吸收光譜法的發展則較為困難，原因主要是放光光譜法是由零背景的環境中觀測微弱的放光訊號，而吸收光譜法則是在極大的背景訊號下觀測其微小改變量，靈敏度相對較差。但當瞬態分子在多處於基態，或以不放光方式衰減能量時，則無法以放光光譜法進行研究，可利用吸收光譜法研究之。與放光光譜法相比，吸收光譜法的優勢在於獲得化學反應中間物之基態吸收光譜以進行反應中間物的鑑定，並利用來研究其反應動力學[36-48]。

本實驗系統的偵測器利用 ac 耦合(ac-couple)及 dc 耦合(dc-couple)的方式偵測訊號；ac 耦合訊號是反應觸發前與觸發後偵測器所測得之光強度於不同的反應時間點下的變化量，而 dc 耦合訊號為系統的背景資訊並提供相位資訊。訊號擷取與儀器時序控制於 3.1.4 節詳述，訊號處理過程如圖 2-9 所示，ac 耦合訊號和 dc 耦合訊號是分開擷取。ac 耦合訊號之擷取時，移動鏡會先停留到定位點上，經脈衝產生器

(DG535)同時觸發偵測器進行訊號擷取及觸發雷射激發樣品，此時可記錄下偵測器 ac 耦合訊號隨時間之變化。吾人亦可在此定位點上重複觸發多次反應以平均訊號。待訊號擷取結束，移動鏡會移到下一個定位點，並重複上述步驟。而 dc 耦合訊號的擷取中，一般使用光譜儀之內部觸發(internal trigger)，當移動鏡停留在定位點上時，光譜儀內部觸發偵測器，偵測器會以 dc 耦合的方式擷取樣品訊號，即尚未受到雷射激發前的紅外光強度，同樣亦可在同一定位點上多次觸發反應以平均訊號。因此在當掃描完畢後可得到一組 ac 訊號陣列 $\Delta I_x(t)$ 與一組 dc 訊號陣列 $I_x(t)$ 。此 dc 訊號陣列 $I_x(t)$ 經重組後即可得到一序列時間區間 t 下之干涉圖譜的訊號陣列 $I_t(x)$ ，再經由傅氏轉換後可得一序列時間間隔 t 下之傳統光譜 $S_t(\tilde{\nu})$ 與相位資訊 $\phi_t(\tilde{\nu})$ 。因樣品未受到雷射激發， $S_t(\tilde{\nu})$ 不隨時間變化，可將其所有時間間隔訊號平均後得到背景光譜 $S_0(\tilde{\nu})$ 。相位資訊 $\phi_t(\tilde{\nu})$ 則可用於 ac 耦合訊號的相位修正。而 ac 訊號陣列 $\Delta I_x(t)$ 亦經重新排列後可得到一序列時間區間 t 下干涉圖譜的變化訊號陣列 $\Delta I_t(x)$ ，經由相位修正與傅氏轉換後，即可得到一序列時間間隔 t 下穿透光譜強度的變化量 $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ ，再使用下式可計算出其差異吸收光譜(difference absorption spectrum)：

$$\begin{aligned}\Delta A_t(\tilde{\nu}) &= -\log\left[\frac{S_0(\tilde{\nu})+\Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})}\right] \\ &= -\log\left[1+\frac{\Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})}\right]\end{aligned}\quad (2-31)$$

因此當反應被觸發後若有新產物生成並吸收紅外光， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 為負值，故 $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ 呈現正值，可觀察到差異吸收光譜中有波峰向上的譜帶；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，則可觀察到差異吸收光譜中有波峰向下的譜帶。此外，實驗中所擷取的 ac 耦合訊號及 dc 耦合訊號皆會經過前置放大器(fast preamplifier)放大，再送入一 24 位元的類比/數位轉換器，將類比訊號轉換為數位訊號，而 ac 耦合訊號經過前置放大器後的放大倍率為 dc 耦合訊號之 2.2 倍 (MCT 偵測器)；因此計算出差異光吸收光譜之式子(3-31)則改為：

$$\begin{aligned}\Delta A_t(\tilde{\nu}) &= -\log\left[\frac{S_0(\tilde{\nu})+\Delta S_t(\tilde{\nu})/2.2}{S_0(\tilde{\nu})}\right] \\ &= -\log\left[1+\frac{\Delta S_t(\tilde{\nu})}{S_0(\tilde{\nu})\times 2.2}\right]\end{aligned}\quad (2-32)$$

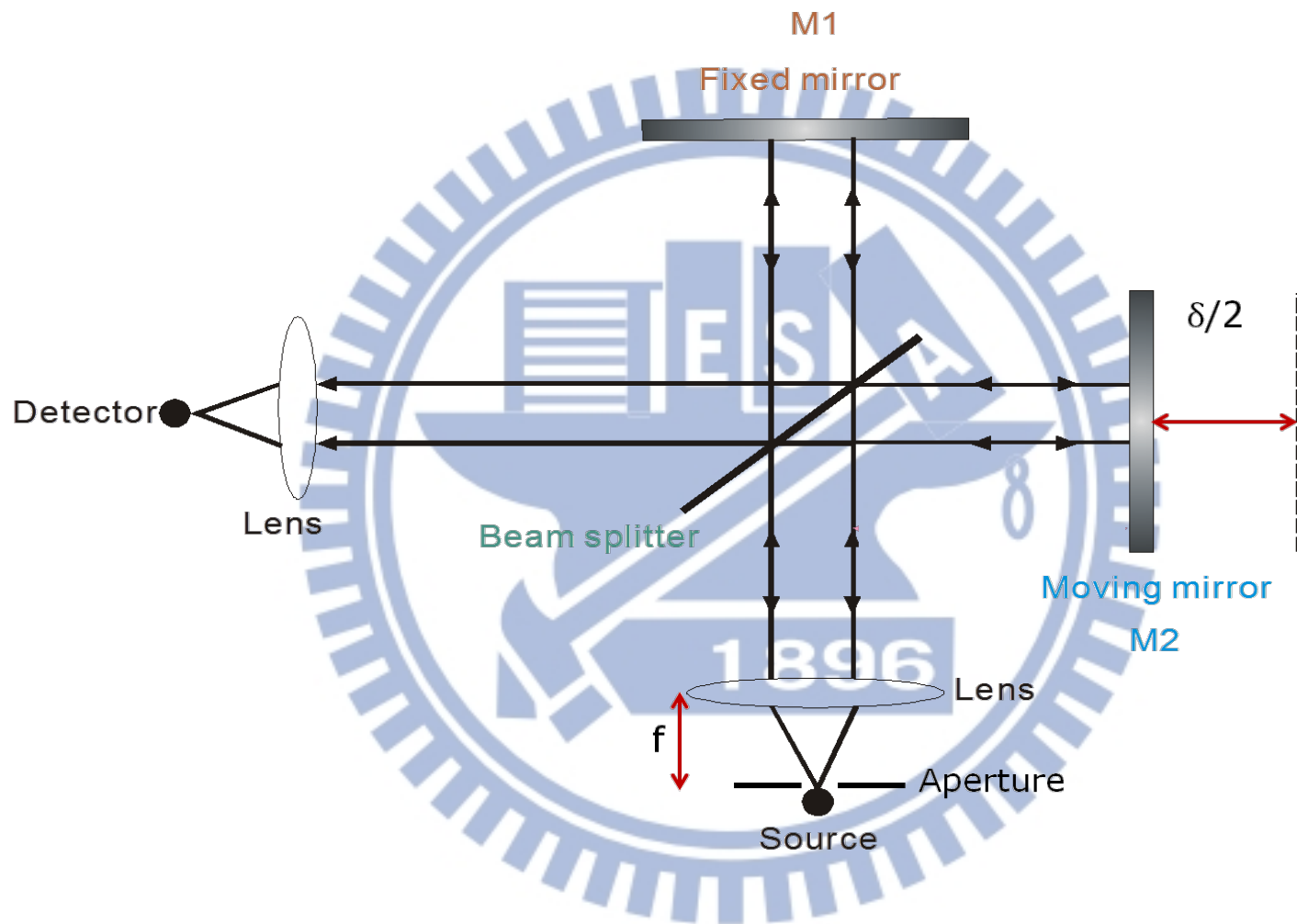


圖 2-1 Michelson 干涉儀之基本構造。主要由 Beam splitter、fixed mirror 及 moving mirror 所組成。

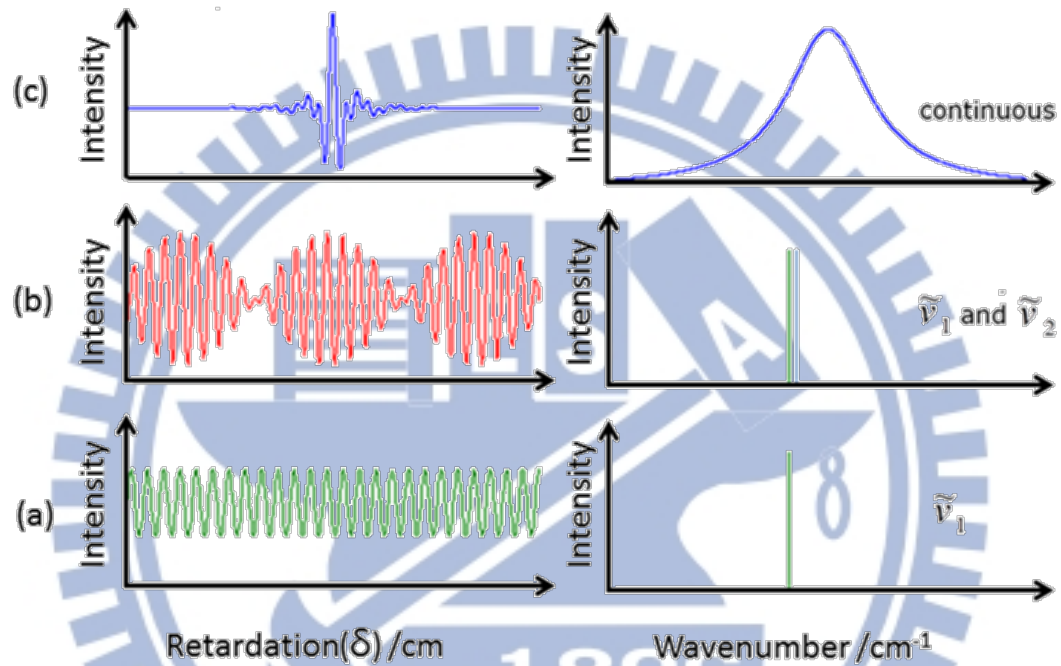


圖 2-2 不同光源之傳統光譜(右側)及其對應之干涉譜(左側)。

(a) 單色光源;(b) 強度相同，波數相近之兩單色光源;(c) 連續光源。圖取自 Ref. 8。

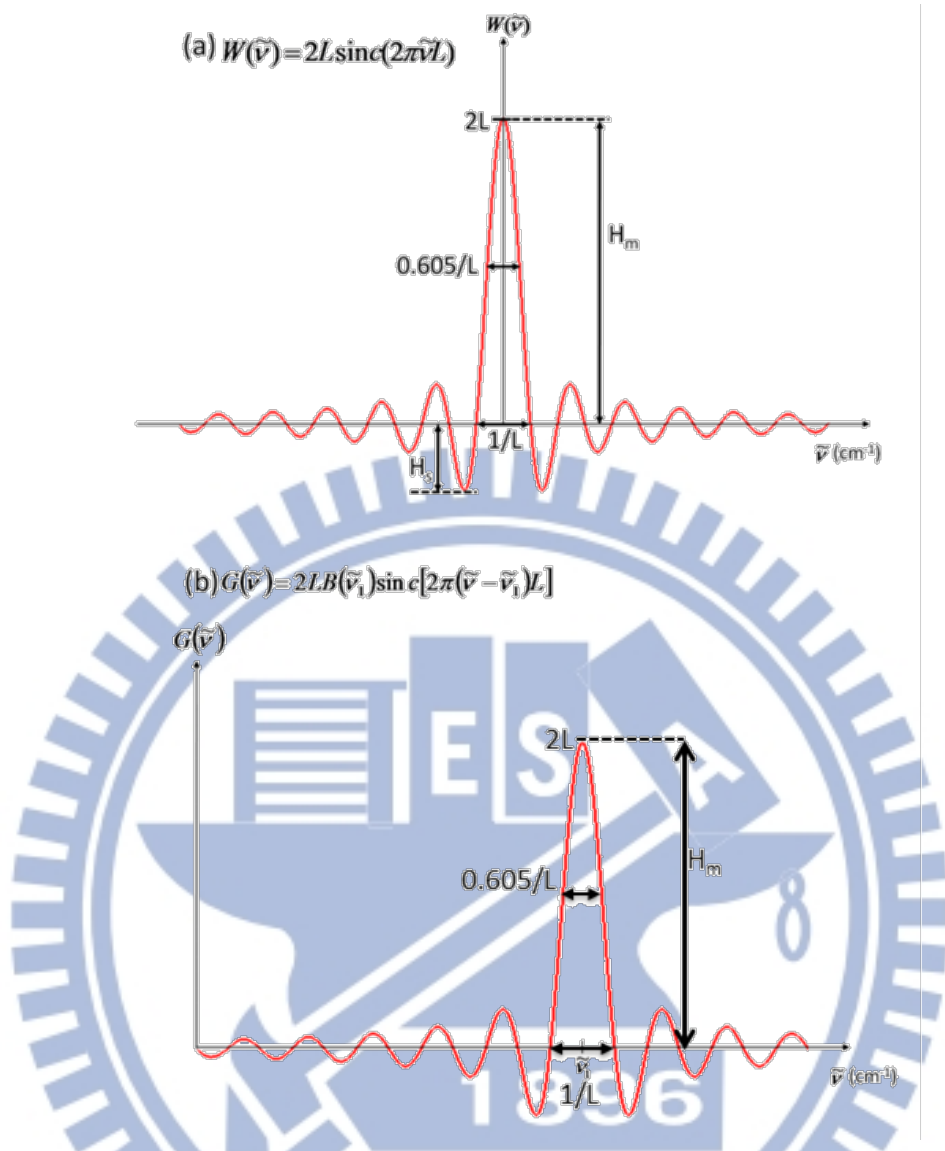


圖 2-3 匣式截斷函數進行傅氏轉換後之儀器譜線形狀函數。

- (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 $\pm \frac{L}{2}$ 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。圖取自 Ref. 11。

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

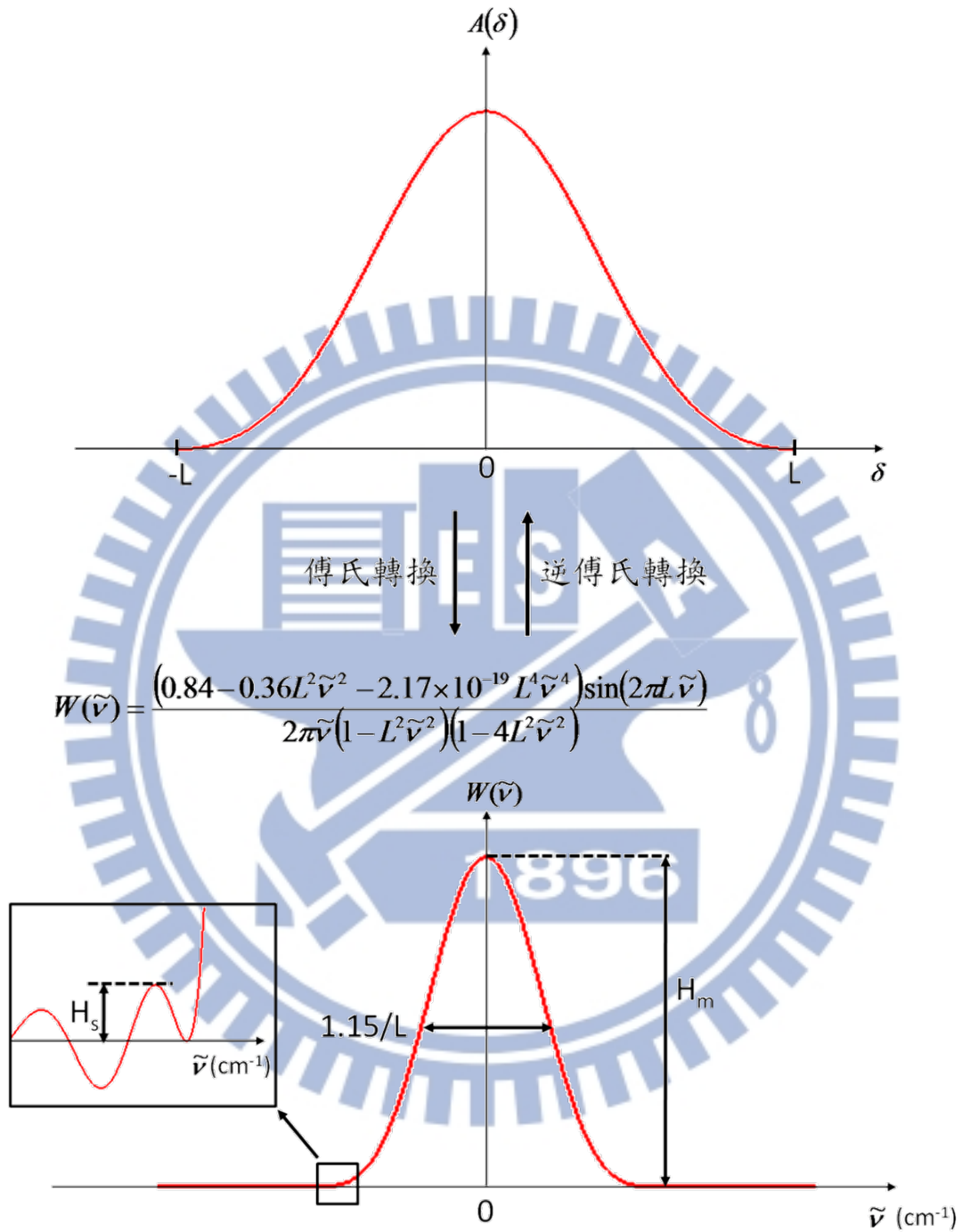


圖 2-4 Blackman 函數 $A(\delta)$ 與其經傅氏轉換後得到之儀器譜線形狀函數 $W(\tilde{\nu})$ 。圖取自 Ref. 11。

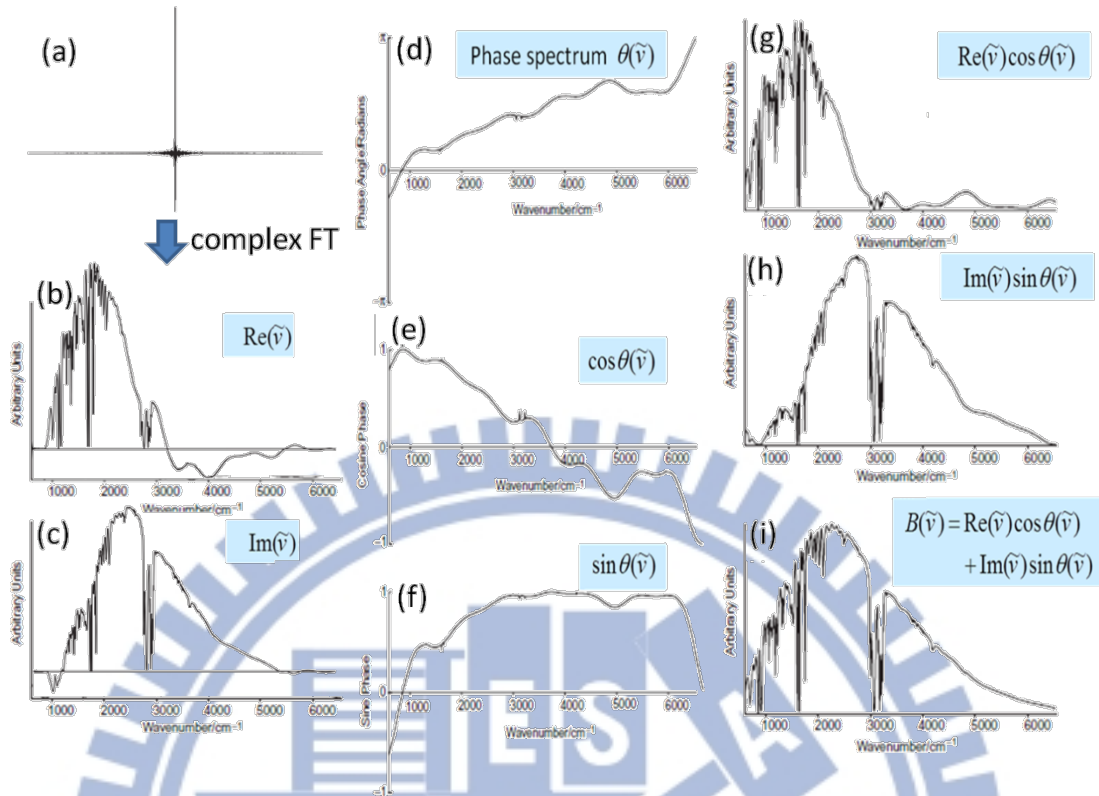


圖 2-5 未經相位修正之傳統光譜、相位光譜(phase spectrum)與經相位修正(phase correction)後之傳統光譜；資料取自參考資料[1]章節 4.4。

(a) 有相位誤差之干涉圖譜 $I''(\delta)$ ；(b) 未經相位修正傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 之實數部分；(c) 未經相位修正傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 之虛數部分；(d) 利用干涉圖譜進行傅氏餘弦與正弦轉換所得各個波數下的相位角，即相位光譜(phase spectrum)；(e) 各波數下之相位角餘弦值；(f) 各波數下之相位角正弦值；(g) 修正前之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 的實數部分與相位角餘弦值的乘積；(h) 修正前之傳統光譜 $B''(\tilde{\nu})$ 的虛數部分與相位角正弦值的乘積；(i) 經相位修正後之傳統光譜 $B(\tilde{\nu})$ 。

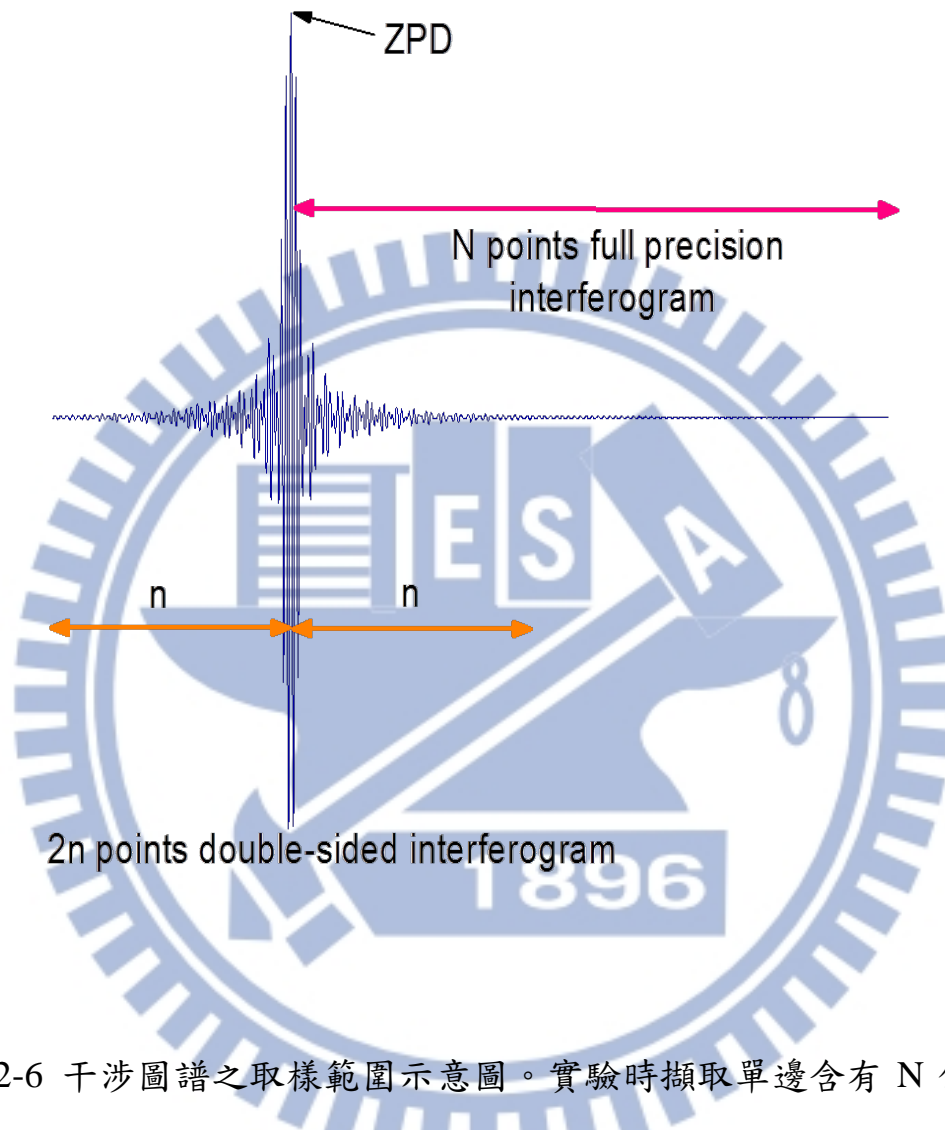


圖 2-6 干涉圖譜之取樣範圍示意圖。實驗時擷取單邊含有 N 個數據點之干涉圖譜，並在零光程差點左邊多取 n 個數據點以進行相位修正。

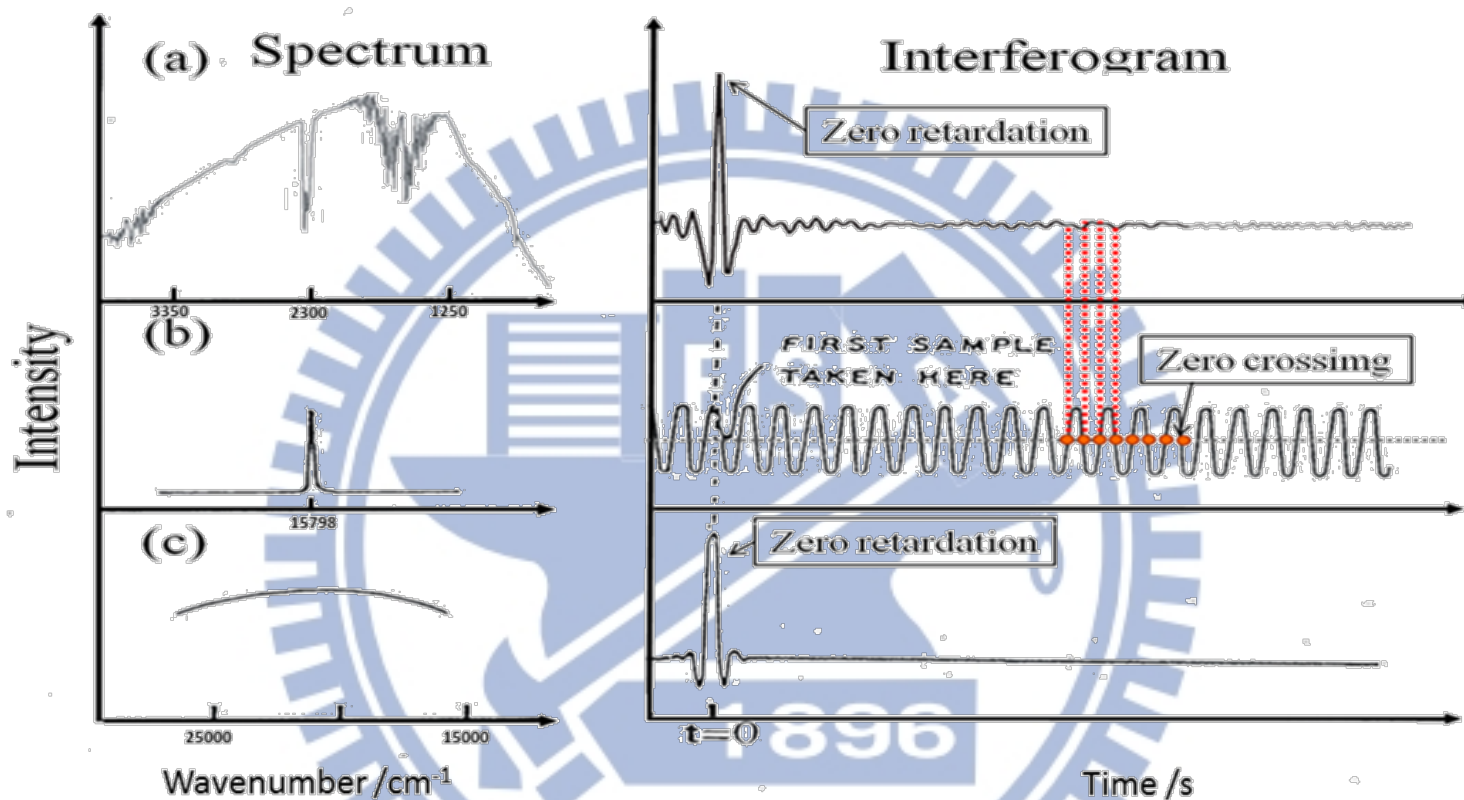


圖 2-7 干涉圖譜(右側)及其對應之傳統光譜(左側)。(a) 連續波長之紅外光源；(b) 氬氬雷射，其波長為 632.8 nm；干涉圖中標示部分之零交叉點為實心圓點，每個零交叉點相隔 316.4 nm，傅氏轉換紅外光譜儀即以零交叉點作為取樣點，擷取訊號(紅色虛線所示)(c) 連續波長之白光光源，作為取樣參考點。

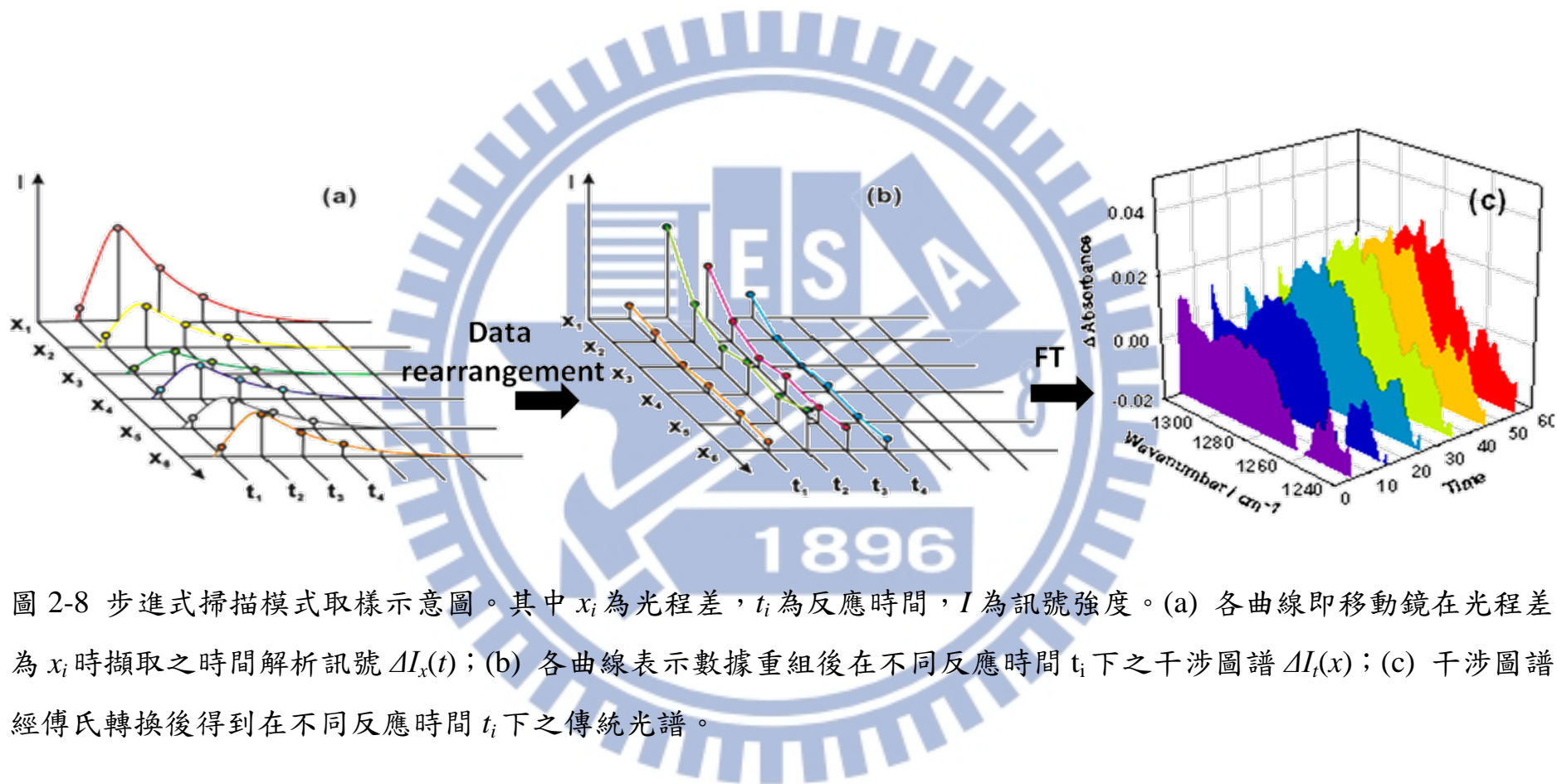


圖 2-8 步進式掃描模式取樣示意圖。其中 x_i 為光程差， t_i 為反應時間， I 為訊號強度。(a) 各曲線即移動鏡在光程差為 x_i 時擷取之時間解析訊號 $\Delta I_i(t)$ ；(b) 各曲線表示數據重組後在不同反應時間 t_i 下之干涉圖譜 $\Delta I_i(x)$ ；(c) 干涉圖譜經傅氏轉換後得到在不同反應時間 t_i 下之傳統光譜。

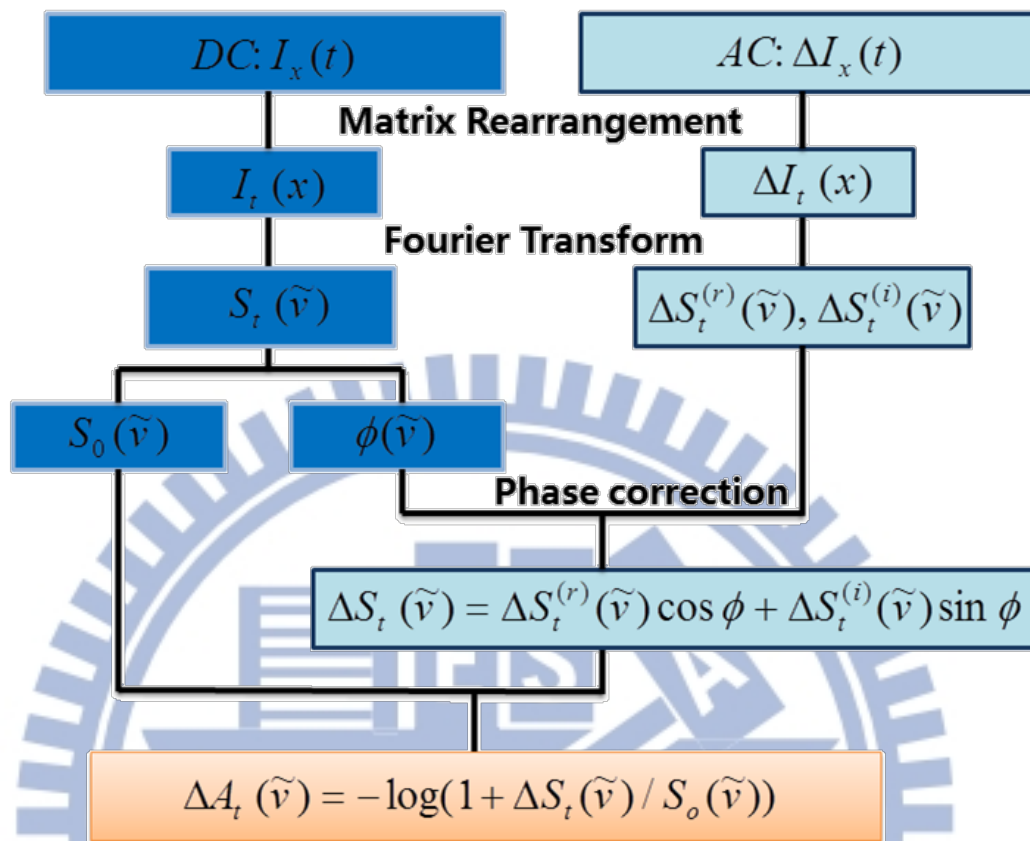


圖 2-9 利用 ac 耦合與 dc 耦合訊號得到差異吸收光譜之步驟示意圖。dc 耦合訊號 $I_t(x)$ 經傅氏轉換後 $S_t(\tilde{\nu})$ 可提供背景光譜 $S_0(\tilde{\nu})$ 及相位資訊 $\phi(\tilde{\nu})$ ，而 ac 耦合訊號 $\Delta I_x(t)$ 則為反應起始前與反應進行後光強度在不同反應時間下的變化量。

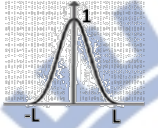
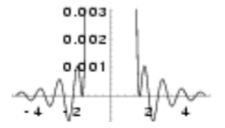
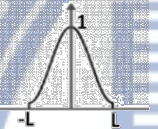
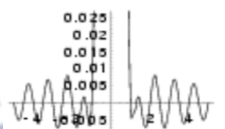
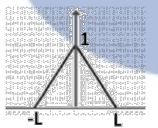
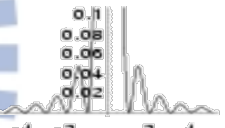

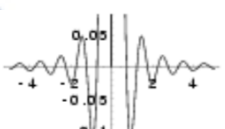
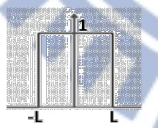
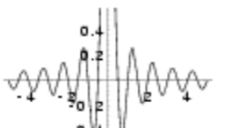
Apodization Function	Instrument Function	FWHM	Side Lobes
Blackman $0.42 + 0.5 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + 0.08 \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$		$\Delta\nu_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$	 $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.12\%$
Hamming (Happ-Genzel) $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$		$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$	 $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 0.73\%$
Triangular (Bartlett) $1 - \frac{ \delta }{L}$		$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$	 $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 4.72\%$
Welch $1 - \frac{\delta^2}{L^2}$		$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.59}{2L}$	 $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 8.62\%$
Boxcar 1		$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$	 $\left \frac{H_s}{H_m} \right = 21.71\%$

表 2-1 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

($-L \leq \delta \leq L$)，而 $|H_s/H_m|$ 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. 11。

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] A. Javan, W. R. Bennet, Jr., and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- [10] J. Kauppinen and J. Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy*, 1st edition, Wiley-VCH (2001).
- [11] <http://archive.lib.msu.edu/crcmath/math/math/a/a279.htm>
- [12] L. Mertz, *Transformation in Optics*, Wiley, New York (1965).
- [13] L. Mertz, *Infrared Phys.* **7**, 17 (1967).
- [14] P. Jacquinot, *Rep. Progr. Phys.* **23**, 267 (1960).
- [15] J. Connes and P. Connes, *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 896 (1966).
- [16] D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.* **82**, 1873 (1985).
- [17] E. Arunan, G. Manke II, and D. W. Setser, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 81 (1993).

- [18] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* **106**, 5028 (1996).
- [19] N. I. Butkovskara and D. W. Setser, *J. Phys. Chem.* **102**, 9715 (1998).
- [20] L. Mertz, *Astron. J.* **70**, 548 (1965).
- [21] E. L. Woodbridge, T. R. Fletcher, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **92**, 5387 (1988).
- [22] P. W. Seakins and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **96**, 4478 (1992).
- [23] P. W. Seakins, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **97**, 5633 (1993).
- [24] C. A. Carere, W. S. Neil, and J. J. Sloan, *Appl. Opt.* **35**, 2857 (1996).
- [25] K. Masutani, H. Sugisawa, A. Yokota, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.* **46**, 560 (1992).
- [26] R. E. Murphy, F. H. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 600 (1974).
- [27] R. A. Palmer, C. J. Manning, J. A. Rzepiela, J. M. Widder, and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **43**, 193 (1989).
- [28] G. V. Hartland, W. Xie, and H. L. Dai, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3261 (1992).
- [29] D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G. Hancock, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1438 (1993).
- [30] G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.* **100**, 7832 (1994).
- [31] S. K. Yang, S. Y. Liu, H. F. Chen, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **123**, 224304 (2005).

- [32] A. Bagchi, Y. H. Huang, Z. F. Xu, P. Raghunath, Y. T. Lee, C. K. Ni, M. C. Lin, and Y. P. Lee, *Chem. Asian J.* **6**, 2961 (2011).
- [33] K. S. Chen, S. S. Cheng, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **119**, 4229 (2005).
- [34] H. C. Chiang, N. S. Wang, S. Tsuchiya, H. T. Chen, Y. P. Lee, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A.* **113**, 13260 (2009).
- [35] C.-K. Huang, Z.-F. Xu, M. Nakajima, Hue M. T. Nguyen, M. C. Lin, S. Tsuchiya, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **137**, 164307 (2012).
- [36] S.-H. Chen, L.-K. Chu, Y.-J. Chen, I.-C. Chen, and Y.-P. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 365 (2001).
- [37] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 3179 (2004).
- [38] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **124**, 244301 (2006).
- [39] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **126**, 134311 (2007).
- [40] L.-K. Chu, H.-L. Han, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **126**, 174310 (2007).
- [41] D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 234318 (2007).
- [42] L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **130**, 174304 (2009).
- [43] Sun-Yang Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **132**, 114303 (2010).
- [44] J.-D. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 094304 (2011).
- [45] J.-D. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 094304 (2011).
- [46] B. Golec, J.-D. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **135**, 224302, (2011).
- [47] S.-Y. Lin and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **116**, 6366 (2012).

[48] Y.-T. Su, Y.-H. Huang, H. A. Witek, and Y.-P. Lee, *Science* **340**, 174 (2013).



第三章 實驗裝置、步驟與條件

本實驗目的為使用傅氏轉換紅外光譜法擷取不穩定分子 CH_2OO 之瞬態吸收光譜，並藉由改變實驗條件下光譜之監測研究其動力學行為。實驗之流程為藉由導入雷射光照射反應槽內氣態樣品而觸發化學反應產生待測之分子，並以大量淬熄體(quencher)與待測分子碰撞將其多餘能量淬熄至基態，再利用步進式傅氏轉換紅外光譜儀配合多重吸收槽(White cell)擷取瞬態吸收訊號。待完成光譜擷取程序後，分析不穩定分子在不同反應時間下的吸收光譜，可得到此分子在基態之紅外吸收光譜以及後續相關之反應動力學資訊。

3.1 實驗裝置

本實驗系統裝置可分成四個部分：雷射系統、反應系統與氣體管路架設、偵測系統及數據擷取與儀器時序控制系統，其儀器裝置示意圖如圖 3-1 所示。各系統分述如下：

3.1.1 雷射系統

本實驗依實驗目的分別使用兩種雷射系統進行實驗：

1. 氟化氬準分子雷射(KrF excimer laser, Coherent, Compex Pro 102F)，可產生波長為 248 nm 之雷射光以光解前驅物並產生光化學反應。藉由迷你控制器(mini controller)中輸入不同電壓值以改變雷射腔內激發

電壓，可改變雷射光輸出能量大小；電壓設定最大值為 30 kV，其最大功率約為 4 W。雷射光束截面積約為 1.7 cm^2 的長方形。因準分子雷射易發散，吾人利用兩片 cylindrical lens (scx-50.8-254.3-uv, $f = 500 \text{ mm}$, CLSQ-3040-300, $f = 300 \text{ mm}$) 將雷射光聚焦，再架設兩平面反射鏡將其置於反應槽前後的光窗(window)外，使雷射光可多次通過反應槽，以增加雷射光在反應槽內之光解路徑長度，提高光解產率，增加訊號強度。

2. Nd:YAG 雷射(Lotis tii, LS-2137)：利用非線性晶體可產生三倍頻波長為 355 nm 的雷射光，亦可用於誘發反應發生。於迷你控制器中可調整 lamp pumping energy 以調整雷射光輸出能量，能量設定值為 36 J 時，其最大功率約為 0.6 W，光束截面積約為 0.5 cm^2 的圓點。亦藉由架設兩平面反射鏡置反應槽前後的光窗(window)外，使雷射光可多次通過反應槽，以增加雷射光在反應槽內之光解路徑，增強訊號強度。

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 1372 cm^3 。反應槽設計示意圖如圖 3-2 所示。反應槽於(x 軸方向)前後兩側各別裝有長方形石英(quartz)光窗，其長寬各為 12.5 與 3.0 cm，使雷射光可入射反應槽。反應槽底座(z 軸方向) 則裝有兩片材質為 KBr 的 1 吋圓

形光窗，可使偵測樣品之紅外光射入及射出反應槽。反應槽上方(z 軸方向)可接上一電容式壓力計，用來測量系統壓力，壓力計可選用之最大讀數(full scale)分別為 1000 Torr (MKS, model 626A13)或 10 Torr (MKS, model 626A11)。反應槽右方(y 軸方向)則連接乾式螺旋幫浦(dry pump, HANBELL, PS80A, 抽氣速率 $1300-1600 \text{ L min}^{-1}$)，因此氣體反應物流動方向(y 軸方向)與雷射入射方向垂直。氣體反應物由管路注入反應槽時會先進入一長方體空間預混和後由兩不鏽鋼夾縫間滲入反應槽內，如此可使樣品較均勻的散佈於反應槽內，以避免發生擾流(turbulence flow)現象使光譜雜訊增加。氣體反應物的流量是利用質量流量控制器(MKS 1179A, MKS 1149A)中之針閥(needle valve)進行流量控制。

反應槽具有夾層設計，可通入高溫或低溫流體來改變反應槽內氣體之溫度。本實驗使用水作為循環流體，並保持反應槽內部溫度約為 70°C 。反應槽之光窗口有數個進氣孔，可使部分惰性氣體進入反應槽時能快速流過光窗以清洗(purge)石英光窗，避免反應物經雷射光解所產生的碳化物附著於石英光窗，使雷射光穿透率降低，造成雷射能量降低，降低光譜訊號。

由於實驗所產生的瞬態分子濃度極低，為了增加瞬態產物的光吸收度，反應槽內置一組多重反射鏡來增加紅外光之吸收路徑長度。如

圖 3-3 所示，此多重反射鏡為一組 White cell 包含鏡架與三片表面鍍金之球面鏡，其曲率半徑皆為 15 cm。下方鏡架上置放由一球面鏡切割成 T 型(圖 3-3 中的 M1)之鏡片，上方鏡架則置放由另一球面鏡切割為兩半圓形(圖 3-3 中的 M2 與 M3)之鏡片。半圓形鏡與 T 型鏡相距 15 cm，即為球面鏡的兩倍焦距。如圖 3-3 所示，偵測樣品之紅外光束由 T 型鏡下方缺口入射到上方的半圓鏡並且可在兩個半圓鏡與 T 型鏡之間來回反射 24 次，使紅外光之吸收路徑長增長為 3.6 m，最後紅外光由下方 T 型鏡另一缺口導出反應槽。為了避免紅外光強度在經由多次反射後下降太多，因此使用金做為反射球面鏡上的鍍膜 (coating) 材質，其反射率在波數範圍 $2500-20000\text{ cm}^{-1}$ 大於 98%，使得紅外光經由 24 次反射後仍有 61% 以上的強度。

氣體管路架設如圖 3-4 所示。依實驗目的不同，進氣管路亦有些微不同，共可分二種方式：

1. 目的為觀察瞬態分子 CH_2OO 之吸收光譜時，氧氣在實驗中除了當作反應物，亦可做為將瞬態分子淬熄至基態的淬熄體。氧氣由高壓鋼瓶流出後，由流量控制器控制流量，經由 teflon 管導入石英光窗口之進氣孔，用以清洗光窗。而氮氣則由高壓鋼瓶流出後，由流量控制器控制流量，流入樣品瓶內用以帶出反應前驅物，並經由 teflon 管導入反應槽中。

2. 實驗目的為改變淬息氣體(O_2 和 N_2)壓力來探討瞬態分子 CH_2OO 產率的變化時，主要淬息氣體由氣體鋼瓶流出後，由流量控制器控制其流量，經由 teflon 管導入石英光窗口之進氣孔，用以清洗光窗。而次要氣體由氣體鋼瓶流出後，由流量控制器控制其流量，流入樣品瓶內以帶出反應前驅物，並經由 teflon 管導入反應槽中

此外，如圖 3-5 所示室溫下前驅物 CH_2I_2 蒸氣壓僅約 1 Torr 左右[1]，為提升反應槽內 CH_2I_2 濃度以提升訊號強度，吾人將樣品隔水加熱至 $70^\circ C$ ，且管路纏以加熱帶，反應槽外槽以高溫循環水控溫在 $70^\circ C$ 以防止樣品於管路及反應槽中冷凝，在 $70^\circ C$ 時 CH_2I_2 之蒸氣壓約為 17 Torr。

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 Vertex 80v (Bruker)，其最佳儀器解析度為 0.075 cm^{-1} 。為了保持移動鏡的穩定度，將光譜儀放置在具有隔離振動作用(vibration-free)的光學桌上，且連接光譜儀之抽氣幫浦之抽氣管路亦須固定於地面，以免幫浦之振動藉由管路傳至光譜儀。

實驗可選用之光譜儀內部光學元件如下：

1. 光源：光源有兩種，一種是 globar 光源，材質為製成棒狀的碳化矽。此光源可經由電流加熱至白熱而發光，產生紅外光源適用光區範

圍為 $20-9600\text{ cm}^{-1}$ 。另一種為可產生 NIR 光源的 tungsten lamp，其發光原理為將鎢絲通大量電流使其發熱至白熱狀態而發光。兩種光源皆為氣冷式，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 $350-7400\text{ cm}^{-1}$)。由於適用光區不同，因此當選擇的光源為紅外光源時，一般選用材質為 KBr 之分光片；如使用近紅外光光源時，則選用材質為 CaF_2 之分光片。

3. 偵測器：可選用光致電壓型(photovoltaic)的 MCT (Mercury Cadmium Telluride, Kolmer, KV-100-B7/190, 適用光區 $600-7400\text{ cm}^{-1}$) 或 InSb (Indium Antimonide, InfraRed, D413/6, 適用光區 $1850-11500\text{ cm}^{-1}$)，兩者皆具有同時輸出 ac 及 dc 耦合訊號的功能。偵測器使用前皆必須加入液態氮使偵測器降低到 77 K 的工作溫度。本實驗主要之偵測波數範圍在 $800-4200\text{ cm}^{-1}$ ，故選用 MCT 偵測器。

4. 在進行高解析光譜測量時，為縮短實驗時間，光譜儀進行跳點取樣方式掃描。但如使用跳點取樣，則必需使用濾光片縮小光區範圍，如 2.4 節所述。實驗中所使用之濾光片之光區範圍分別為 $800-4200\text{ cm}^{-1}$ (Andover, 2.40ILP-50)、 $800-2500\text{ cm}^{-1}$ (Andover, 4.5ILP-50) 與 $530-1510\text{ cm}^{-1}$ (CFDL, 2783)。

3.1.4 數據擷取與儀器時序控制系統

本實驗使用 Vertex 80v 傅氏轉換紅外光譜儀進行偵測，其訊號擷取方式可分為 ac 耦合及 dc 耦合模式。ac 耦合模式用來偵測樣品受雷射照射後光強度隨時間的變化量，dc 耦合模式則用來擷取樣品未受雷射光激發時之紅外光強度。ac 耦合及 dc 耦合模式下所擷取到之訊號皆經前置放大器(fast preamplifier)放大後送入一光譜儀內建之 24 位元的類比/數位轉換器將訊號轉換為數位訊號，所以傳輸的訊號為數位訊號，可大幅降低於訊號傳輸時受雜訊之影響，而 MCT 偵測器中 ac 耦合訊號之放大倍率為 dc 耦合訊號的 2.2 倍。

在儀器的時序控制程序上，本實驗是利用脈衝產生器(pulse generator, Stanford Research System, DG 535)觸發傅氏轉換紅外光譜儀擷取訊號及觸發雷射擊發。如圖 3-5 所示，當光譜儀經內部觸發(Step Trigger)後移動鏡會往下一個定位點移動，經過 T 時間後，光譜儀會轉換為 Measurement trigger input 狀態。此 T 為移動鏡移動之時間及移動鏡的穩定時間(stabilization time)之和。當光譜儀轉換為 Measurement trigger input 狀態時，光譜儀才會接收由 DG535 產生的外部觸發(E_2)，開始進行訊號擷取。此時光譜儀內部會產生 Sequence trigger，觸發偵測器而開始進行訊號擷取。如圖 3-5，由 FTIR 內部產生之 sampling point trigger 中， C 為擷取時間閘門(gate)大小，其由時

間解析決定，以本實驗為例是 $12.5 \mu\text{s}$ ，D 則為設定所欲擷取時間閘門之個數(time slices)，因此 $C \times D$ 即為擷取訊號之總時間。

為了增加訊雜比，可在同一定位點進行多次雷射觸發以擷取多次反應訊號並加以平均。如圖 3-5 中，移動鏡在同一定位點上觸發三次相同的化學反應事件用以平均訊號，當此定位點完成所設定之訊號擷取後，移動鏡再移往下一個定位點進行上述的步驟直到得到完整的干涉圖譜。

3.2 實驗前之準備工作

實驗前準備工作主要為 White cell 之對正。

3.2.1 White cell 之對正

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

1. 將光源切換為 NIR，並將分光片更改換為 CaF_2 ，光圈大小設定為 1 mm，再使光譜儀進行自動對正(auto align)動作。
2. 將反應槽拆卸下，並將 White cell 平穩放置於底座上，由上俯視時可看見底座之 KBr 圓形光窗於 T 型鏡 M1 下方缺口。
3. 將鏡片 M1 調整至鏡架的中間位置，並調整 KBr 入射光窗下之反射鏡角度使光束位於鏡片 M1 的延伸平面上，如圖 3-3 中標示為 0 的位置。

4. 微調底座反射鏡的角度，使由聚焦點發散的光束能完整覆蓋但不超過整個鏡片 M3。
5. 稍微鬆開固定鏡片 M3 於鏡架上的螺絲(圖 3-3 中標示為 b_1 、 b_2 之螺絲)，並藉由微調鏡片 M3 背面的另三顆螺絲(圖 3-3 中標示為 b_3 、 b_4 、 b_5 之螺絲)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. 同步驟 5 稍微鬆開固定鏡片 M2 於鏡架上的螺絲(圖 3-3 中標示為 a_1 、 a_2 之螺絲)，並藉由微調鏡片 M2 背面的另三顆螺絲(圖 3-3 中標示為 a_3 、 a_4 、 a_5 之螺絲)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。
7. 同時微調鏡片 M2 及 M3 的角度，使光束在鏡片 M1 上呈現兩列平行排列的聚焦點，如圖 3-3 所示。此時鏡片 M1 上排(非缺口處)有六個聚焦點，下排(缺口處)則有五個聚焦點，代表白光光束經 24 次反射並導至出口光窗，此時的光路徑長為 3.6 m。此外，微調鏡片 M2 及 M3 背面的螺絲的同時亦須注意 M1 上的聚焦點形狀與大小是否相同。
8. 逐步地將固定鏡片 M2 及 M3 之螺絲鎖緊，此時可能會些微移動已對正之聚焦點，只需微調鏡片 M2 及 M3 之角度，並確定鏡片已確實固定且聚焦點呈正確排列與形狀即可。

9. 調整出口光窗下方反射鏡之角度，由肉眼觀察光點是否經由橢圓面鏡反射進入偵測器。可先將光圈調大以利肉眼觀察，再微調橢圓面鏡上之調整螺絲，直到偵測器訊號至最大值。
10. 將光源切換為紅外光，並將分光片更改換為 KBr，將光圈大小設定為 1 mm，使光譜儀再次進行自動對正動作。
11. 再次微調橢圓面鏡上之調整螺絲，確定偵測訊號為最大值。

3.3 實驗步驟

3.3.1 光解雷射之準備與對光

本實驗依實驗目的分別使用兩種雷射系統進行實驗：

1. 氟化氬準分子雷射

依序開啟準分子雷射與迷你控制器之電源，待 thyatron 熱機 500 秒後，啟動雷射並使用能量計測量雷射光出口能量。若出光能量不足則執行氣體更新(new fill)。本實驗使用兩片 cylindrical lens 將雷射光聚焦，降低雷射光束發散現象。雷射光經反射鏡導入反應槽中並穿過兩片石英光窗上方部分，確定第一道雷射光束可完整穿透兩片石英光窗後，架設兩平面反射鏡於前方與後方光窗外，用以反射雷射光。微調此反射鏡傾斜角度可增加雷射光通過反應槽次數，以提升光解產率；本實驗將 248 nm 雷射光於反應槽內來回反射 6 次，考慮石英光窗穿透度約為 80% 後，可得此 6 道雷射光束之能量總和為：

$$F + F \times 0.8 + F \times 0.8^2 + F \times 0.8^3 + F \times 0.8^4 + F \times 0.8^5 + F \times 0.8^6$$

其中 F 為雷射光入射石英光窗前之能量，實驗所使用之雷射能量 F 約為 220 mJ/pulse，故平均能量約為 75 mJ/pulse。

2. Nd:YAG 雷射(Lotis tii，LS-2137)

開啟雷射電源後並按下迷你控制器之 lamp 鈕，待燈管熱機後，依序按壓迷你控制器上之 lamp、shutter 及 Q-switch 即可使雷射出光。使用內部觸發(internal trigger)時，其觸發頻率為 10 Hz，而內部 lamp 與 Q-switch 之延遲時間約為 130 μ s。因此本實驗使用外部觸發雷射時，觸發 lamp 後需設定延遲時間 130 μ s 再觸發 Q-switch。相較於準分子雷射，Nd:YAG 雷射之雷射光束發散角極小，因此不需要進行聚焦。雷射光直接經由反射鏡導入反應槽並確定此雷射光束可完整穿透兩片石英光窗後，再於反應槽前後光窗各架設一平面反射鏡，微調此反射鏡傾斜角度可增加雷射光通過反應槽次數，以提升光解產率；本實驗中將此 355 nm 雷射於反應槽內來回反射 12 次，考慮石英光窗穿透度約為 95% 後，可得此 12 道雷射光束之能量總和為：

$$F + F \times 0.95 + F \times 0.95^2 + \dots + F \times 0.95^{11} + F \times 0.95^{12}$$

其中 F 為雷射光入射石英光窗前之能量，實驗所使用之雷射能量 F 約為 55 mJ/pulse，故平均能量約為 31 mJ/pulse。

3.3.2 光譜儀之準備

1. 開啟光譜儀主機及電腦電源與光譜儀之抽氣幫浦，置入 KBr 分光片後，啟動 Opus 軟體。點選 evacuate optics 將光譜儀內部抽至真空以去除大氣中之水氣及二氧化碳。抽氣至少須持續 30 min，以確保光譜儀內部水氣能降至最低。在 Opus 視窗中，點選 IR source，待 global 預熱 20 分鐘。正常情況下，Opus 視窗右下方會出現綠色燈號，代表光譜儀與電腦連接正常，且光譜儀內部光學元件均正常工作。
2. 將 MCT 偵測器內加滿液態氮，以降溫至工作溫度 77 K。偵測器每次加滿液態氮，可使用約 8 小時，若未滿 8 小時即需填加液態氮，代表偵測器之真空夾層的真空度下降，導致保溫效果變差。需利用幫浦將夾層壓力抽至 10^{-6} Torr 以下並持續抽氣 12 小時以上再使用。此外，如在光譜上觀測到冰於 3200 cm^{-1} 的寬廣吸收，亦代表偵測器之真空夾層的真空度下降，因此夾層內的水氣增加；當偵測器加滿液態氮時，夾層內的水氣凝結成冰，故可觀測到冰的吸收譜帶。
3. 於偵測器前裝置實驗所需之濾光片，並利用膠帶封住偵測器外盒空隙以避免水氣及二氧化碳造成吸收干擾。

3.4 實驗條件

本實驗利用波長 248 nm 或 355 nm 雷射光激發 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 之氣體混合物，並測量其時間解析吸收光譜。依實驗目的不同其各別實驗

條件分述如下:

3.4.1 觀測瞬態分子吸收光譜之實驗條件

此實驗之管路架設如圖 3-4 所示，實驗總壓控制在 90-100 Torr，樣品及反應槽溫度控制在 343 K。控制 O₂ 在標準狀態下的流速為 15 STP cm³s⁻¹、N₂ 在標準狀態下的流速為 0.4 STP cm³s⁻¹。本實驗利用波長 248 nm 的雷射光光解 CH₂I₂，其主要光解途徑為產生 CH₂I 及 I [2]。CH₂I₂ 光解產率之估計如下式：

$$\text{photolysis yield} = \sigma(248 \text{ nm}) \times \phi \times F(\text{photon cm}^{-2} \text{ pulse}) \quad (3-1)$$

其中 CH₂I₂ 在 248 nm 下之光吸收截面積 σ 為 1.57×10^{-18} cm² molecule⁻¹ [3]，雷射光在反應槽內連續反射六次，其平均雷射能量約為 75 mJ，光束截面積為 1.7 cm²，故其平均光通量 (fluence) F 為 5.5×10^{16} photon cm⁻²，另外假設 CH₂I₂ 之量子產率 (quantum yield) ϕ 為 1。由式(3-1)可計算出 CH₂I₂ 的光解產率 (photolysis yield) 約為 8.6 %。吾人在實驗中 CH₂I₂ 之分壓約為 0.12 Torr (濃度為 3.4×10^{15} molecule cm⁻³)，因此可由 $[\text{CH}_2\text{I}] = [\text{CH}_2\text{I}_2] \times \text{photolysis yield}$ 預估雷射光解前驅物 CH₂I₂ 後在光解區產生濃度約為 0.0107 Torr (3×10^{14} molecule cm³) 的 CH₂I 自由基分子。實驗中所使用之 CH₂I₂ (99%，Aldrich)、O₂ (99.99%，洽隆) 與 N₂ (99.9995%，洽隆) 皆直接使用未進一步純化；為提高 CH₂I₂ 之蒸氣壓以及防止樣品於管路中或反應槽中

冷凝，實驗中 CH_2I_2 樣品管，管路及反應槽皆控制溫度於 70°C 。

3.4.2 探討 CH_2OO 產率隨淬熄氣體壓力變化之實驗條件

實驗之管路架設如圖3-4所示，此實驗主要為改變淬熄氣體壓力並觀察瞬態分子之產率變化，因此為了能提高訊雜比，經過流量控制器進入樣品瓶而帶出反應前驅物之氣體(氧氣或氮氣)流量與上組實驗相比相對較大，約為 $1.0\text{-}1.7 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ，而大量的淬熄氣體則經由石英窗口之進氣孔進入反應槽，其流量約 $5\text{-}25 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。本實驗使用波長 355 nm 的雷射光光解 CH_2I_2 ，同上組實驗中 CH_2I_2 於 355 nm 雷射光之光解產率預估如(3-1)式。其中 CH_2I_2 在 355 nm 下之光吸收截面積為 $2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ [4]，雷射光在反應槽內連續反射十二次，其雷射平均能量約為 30 mJ ，光束截面積為 0.5 cm^2 ，故其光通量(fluence)為 $1.07 \times 10^{17} \text{ photon cm}^{-2}$ 。同樣假設 CH_2I_2 之量子產率(quantum yield) ϕ 為1，可計算出 CH_2I_2 的光解產率約為 2.1% 。而 CH_2I_2 濃度隨實驗不同大略控制於 $0.3\text{-}1.0 \text{ Torr}$ 。

3.4.3 由紅外光譜線推算分子濃度

分子之吸收不是太強時，其吸收度 A (absorbance) 遵循比爾(Beer-Lambert)定律 $A = \epsilon bc$ ， ϵ 為分子振動模之吸收截面積(absorption cross section, $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)， b 則為吸收路徑長(本實驗系統之紅

外光徑藉由 White cell 增加至 360 cm), c 為濃度, 若以譜帶積分面積為吸收度則 ϵ 為 IR intensity(km mol^{-1})。因此, 利用比爾定律由量測之譜線積分面積配合吸收截面積即可計算出分子濃度。若缺乏分子於紅外光下之確切吸收截面積資訊, 可利用理論計算得到各個振動模之紅外吸收強度大小, 估計觀測到的分子濃度。理論計算之紅外吸收強度誤差可能到 2-3 倍, 因此需要多比較數個振動模之吸收才會較精確。此外由於實驗中紅外光及光解雷射光並未疊合, 由光解產率估計的分子濃度為光解區之濃度與藉由光譜譜線積分面積和比爾定律所計算之紅外光通過區域之分子平均濃度並不相同。因為光解體積及紅外光偵測體積不易精確測量, 本實驗針對利用 248 nm 雷射光光解前驅物 CH_2I_2 所觀測之紅外光譜積分強度消失量與由光解產率所預估之 CH_2I_2 分子消失量進行比較以得知其體積比。使用 355 nm 雷射光進行光解時, 因實際觀測 CH_2OO 之實驗中使用之 CH_2I_2 濃度較大, 其紅外譜線吸收度已經飽和, 不適用比爾定律, 故先利用較低濃度的 CH_2I_2 光解來求得體積比, 細節將於第 4.5.1 節詳述。

3.4.4 系統分子擴散速度之評估

吾人於此節評估在實驗條件下, 經雷射光解後反應生成之分子由雷射照射區域平均散佈至反應槽與反應槽內氣氣混合均勻所需之時間。假設雷射光解照射區域是一個長寬高各為 $14 \times 0.5 \times 12 = 84 \text{ cm}^3$ 的

長柱體積(355 nm 雷射光截面積約 0.5 cm²，而兩石英光窗距離約 14 cm，雷射光於反應槽內反射 12 次)。反應槽高度為 15 cm (即 White cell 的半圓形鏡與 T 型鏡之距離)，則假設於雷射照射區域之待測分子或光解碎片經擴散平均散佈至一個高為 15 cm 的圓柱內(即雷射光入射位置於光窗中央)，與圓柱內的氮氣混合均勻時，其所需的時間可利用此方程式估算[4]，

$$t = \frac{3l^2}{4D} \quad (3-2)$$

其中 l 為圓柱反應槽之長度(cm)， D 是分子內擴散係數(inter diffusion coefficient, cm² s⁻¹) 雖此方程式對於反應系統於流動狀態(flow system) 下不適用，但亦可對分子擴散所需時間進行粗略估計。

又分子內擴散係數 $D_{1,2}$ 之數學式如下，

$$\begin{aligned} D_{1,2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 P}} \right) \bar{C}_{1,2} \\ &= \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 P}} \right) \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3-3)$$

其中 $\bar{C}_{1,2}$ 為氣體分子之相對平均速率(relative mean speed, m s⁻¹)， k 為氣體常數(J molecule⁻¹ s⁻¹)， P 為系統中壓力(Pa)， σ 為分子之碰撞截面積(collision cross-section, m²)， μ 為減縮質量(kg molecule⁻¹)， T 為溫度(K)。由於吾人缺乏待測分子 CH₂OO 於氧氣中之碰撞截面積資訊，因此利用理論計算值代替，由計算軟體 Gaussian 09 可得 CH₂OO 之分子體積約為 59 Å³，因此 CH₂OO 於氧氣中的碰撞截面積為 0.55 nm²[5]

代入式(3-3)。由於擴散係數與壓力成反比關係，因此選擇最小壓力(20 Torr)預估在 343 K 下 CH₂OO 最大擴散係數：

$$\begin{aligned}
 D &= \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 P}} \right) \times \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{1}{3} \left[\frac{1.386 \times 10^{-23} \times 343}{\sqrt{2} \times (0.55 \times 10^{-18}) \times 2666.45} \right] \times \left[\frac{8 \times (1.386 \times 10^{-23}) \times 343}{\pi \times (3.15 \times 10^{-26})} \right]^{1/2} \\
 &= \frac{1}{3} (2.28 \times 10^{-6} \text{ m})(620 \text{ m s}^{-1}) = 4.71 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 4.71 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned} \tag{3-4}$$

將所算出 CH₂OO 於氧氣中之擴散係數 $D = 4.71 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 以及圓柱高 $l = 15 \text{ cm}$ ，代入式(3-2)

$$t = \frac{3l^2}{4D} = \frac{3 \times 15^2}{4 \times 4.71} = 35.8 \text{ s} \tag{3-5}$$

代表系統於高壓條件下，分子擴散並平均散佈於反應槽所需的時間為 35.8 s，遠超過吾人偵測的時間範圍內(0-1250 μs)。而如只考慮反應發生後 100 μs，利用式(3-5)可計算出此時分子擴散距離僅約為 $l = 2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 。因此本實驗在後續動力學分析中，對於分子濃度之討論僅考慮分子於雷射光照射區域之濃度而非平均散佈至反應槽之濃度。

3.5 實驗參數設定

3.5.1 連續式掃描模式之參數設定

啟動軟體 Opus，選擇工具列中 Advanced Data collection 可設定連續掃描模式之參數；步進式掃描模式參數設定則為工具列中之 Time Resolved Step-Scan。依 Opus 版本功能有些許差異，以下為本實驗步進式掃描模式在 Opus 7.2 版本之參數設定(僅列重要參數)。

Basic

Operator name 及 Sample description 僅為實驗者名稱與樣品描述

Recorder Setup

Time resolution : 12.5 μ s

Number of timeslices : 100

Timebase : linear Timescale

Input range : ± 10 V

Repetition/coadd count : 10

Trigger mode : External Positive Edge

Pre/post-Trigger : 0 points

Experiment recovery time : 0 ms

Stabilization delay after stepping : 200-300 ms(視跳點數目實驗測量後決定，如 2.4 節所述)

Advanced

File name、Path 為實驗光譜檔案名稱及存檔路徑位置。

Resolution : 欲取光譜之解析度，本實驗中使用 4 cm^{-1} 及 1 cm^{-1} 。

Optic

Source setting : MIR

Beamsplitter : KBr(只要於光譜儀中正確放入 KBr 或 CaF_2 ，此項即會自動顯示所置入之分光片。)

Optical Filter setting : open

Aperture setting : 3 mm

Measurement channel : Right Exit

Acquisition

High pass filter : open

Low pass filter : 10 kHz

Acquisition Mode : Single side

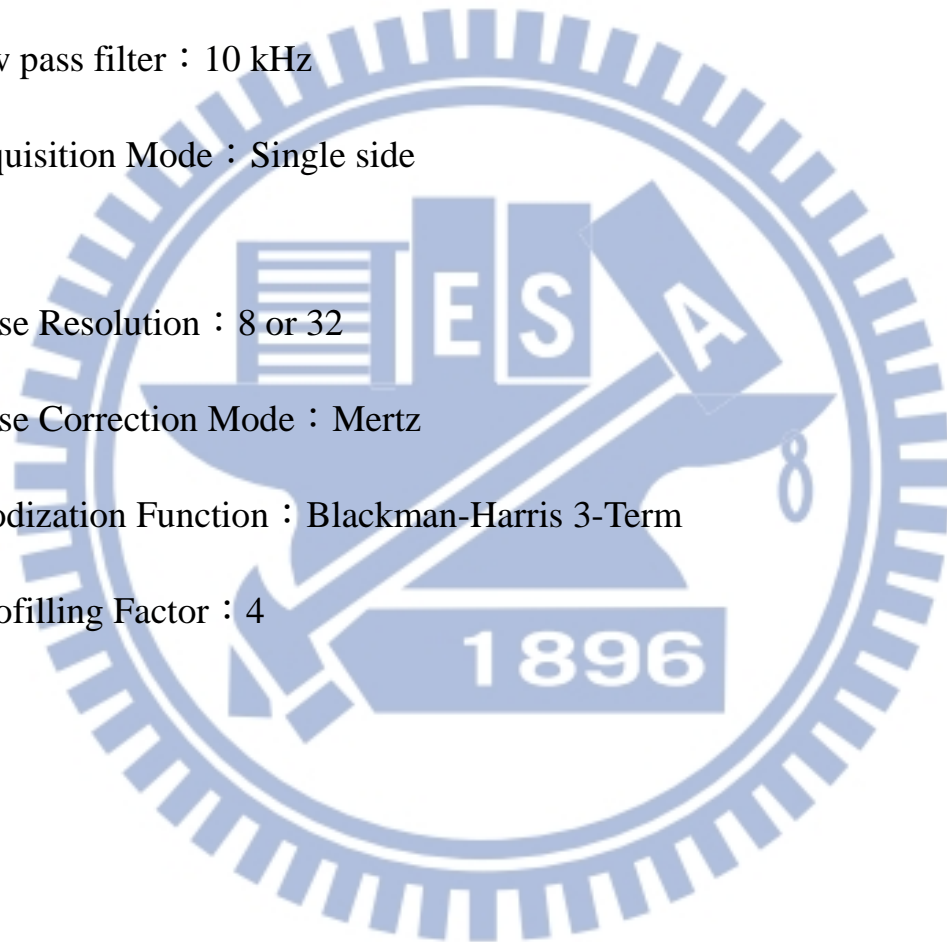
FT

Phase Resolution : 8 or 32

Phase Correction Mode : Mertz

Apodization Function : Blackman-Harris 3-Term

Zerofilling Factor : 4



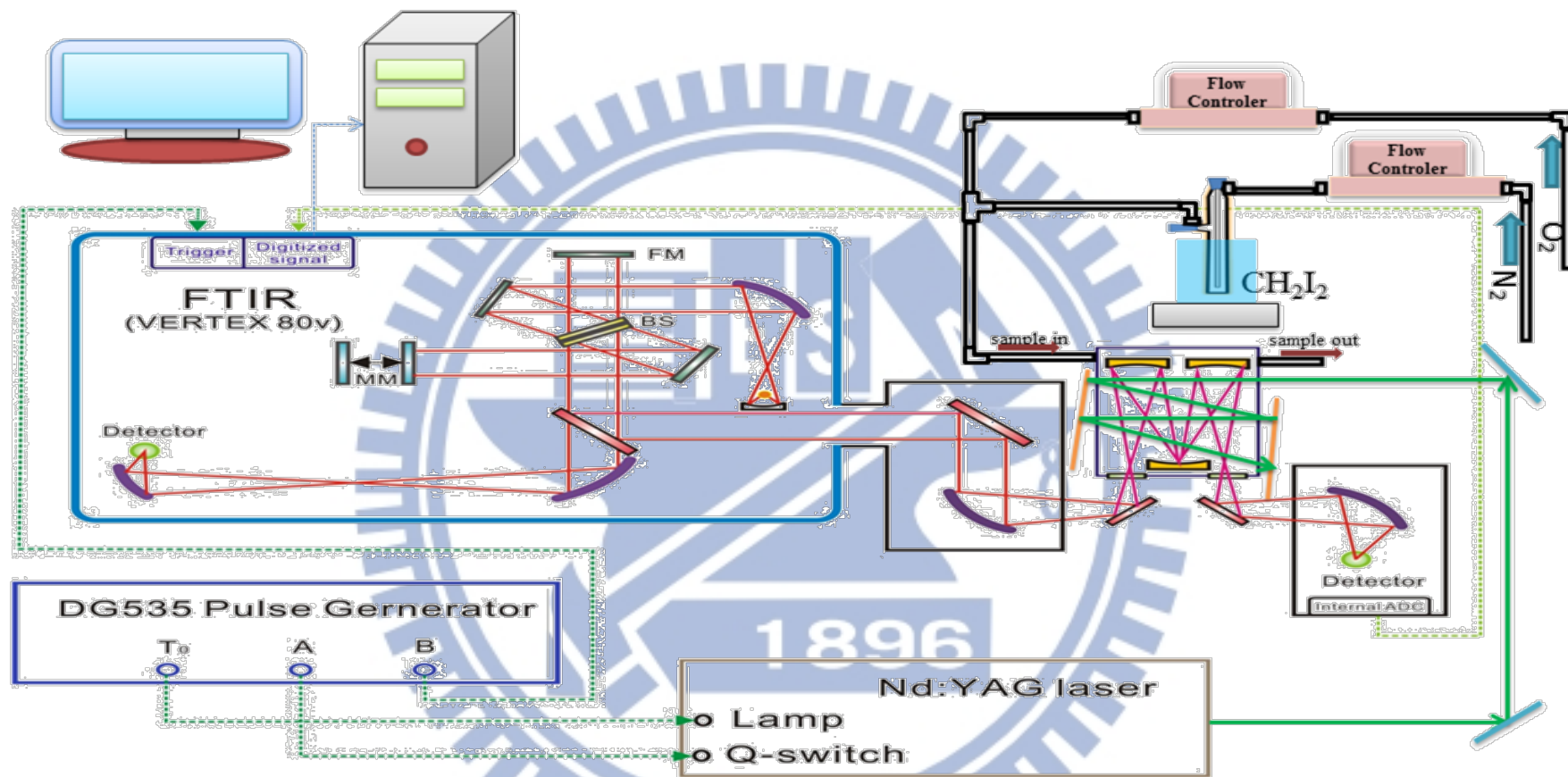


圖 3-1 實驗系統裝置圖。圖中右上方為反應系統與氣體管路，左方為偵測系統(光譜儀)，左下為雷射系統與儀器時序控制系統(DG535)。BS：beamsplitter，MM：moving mirror，FM：fixed mirror。

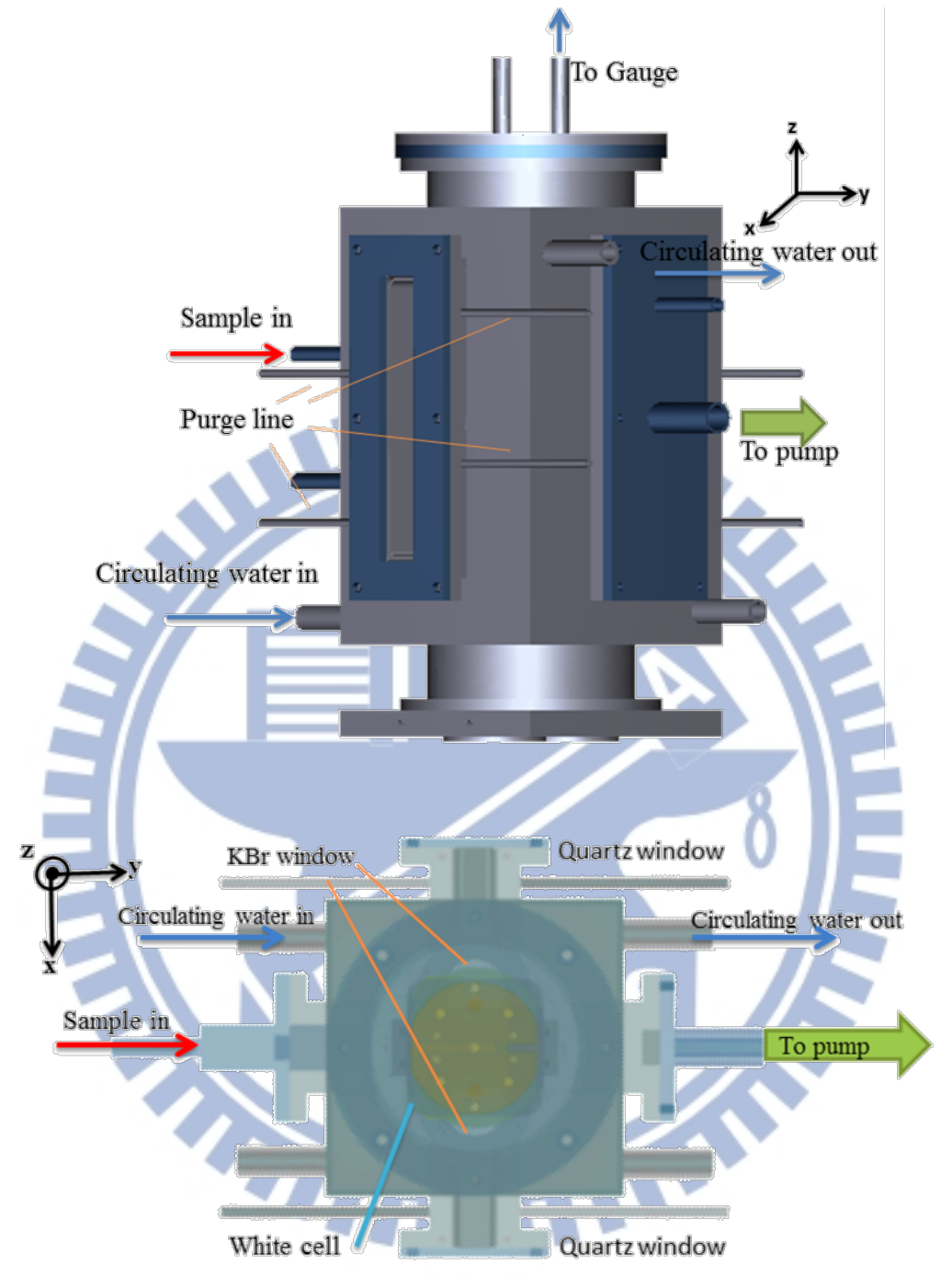


圖 3-2 反應槽設計圖。(a) 為側視圖；(b) 為俯視圖。其中 x 軸方向為光解雷射之入射方向；y 軸方向為氣體樣品的流動方向；z 軸方向為偵測樣品之紅外光源的入射方向。

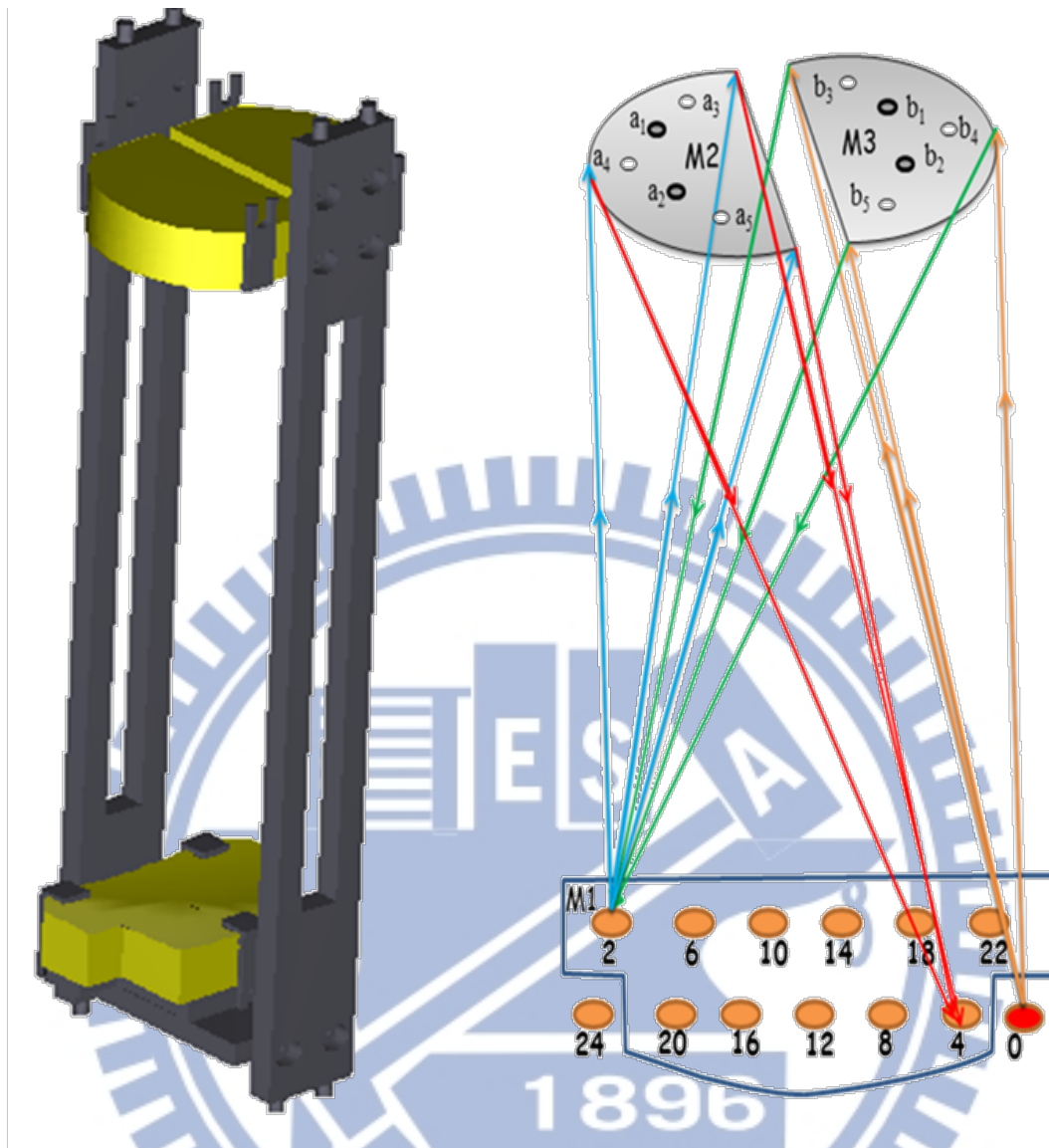


圖 3-3 White cell 構造圖與光束行進示意圖。M1 為 T 型鏡，M2 及 M3 為半圓鏡。右圖僅表示前 4 次反射之光徑。M2 與 M3 上的圓圈為螺絲及其編號。M1 上的數字則是表示光束抵達 M1 鏡面時已進行的反射之次數。

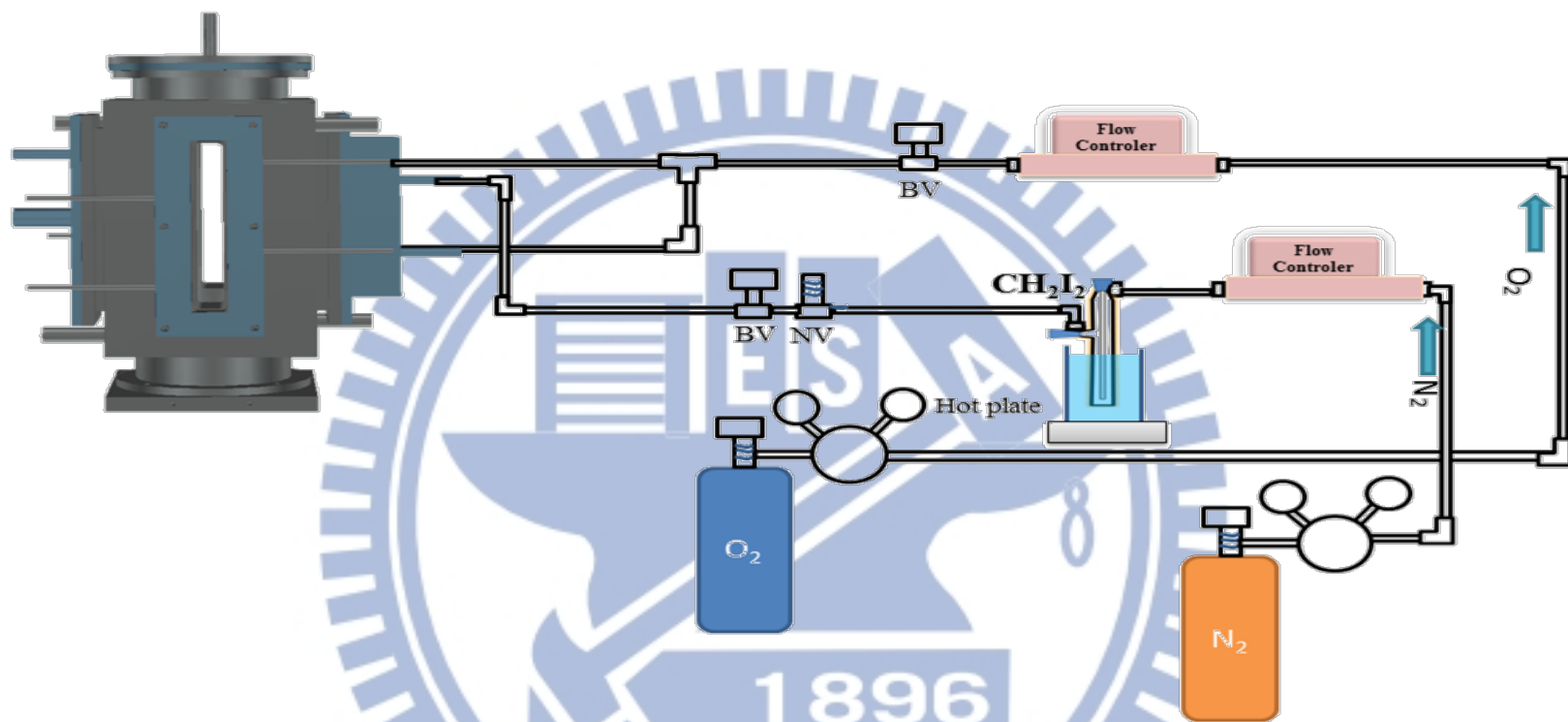


圖 3-4 實驗 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 之反應系統與管路配置圖。 O_2 氣體由鋼瓶流出由上方管路進入反應槽，並沖洗光窗； N_2 氣體則使用小流量，用以帶出樣品進入反應槽。(BV：bellows valve，NV：needle valve)

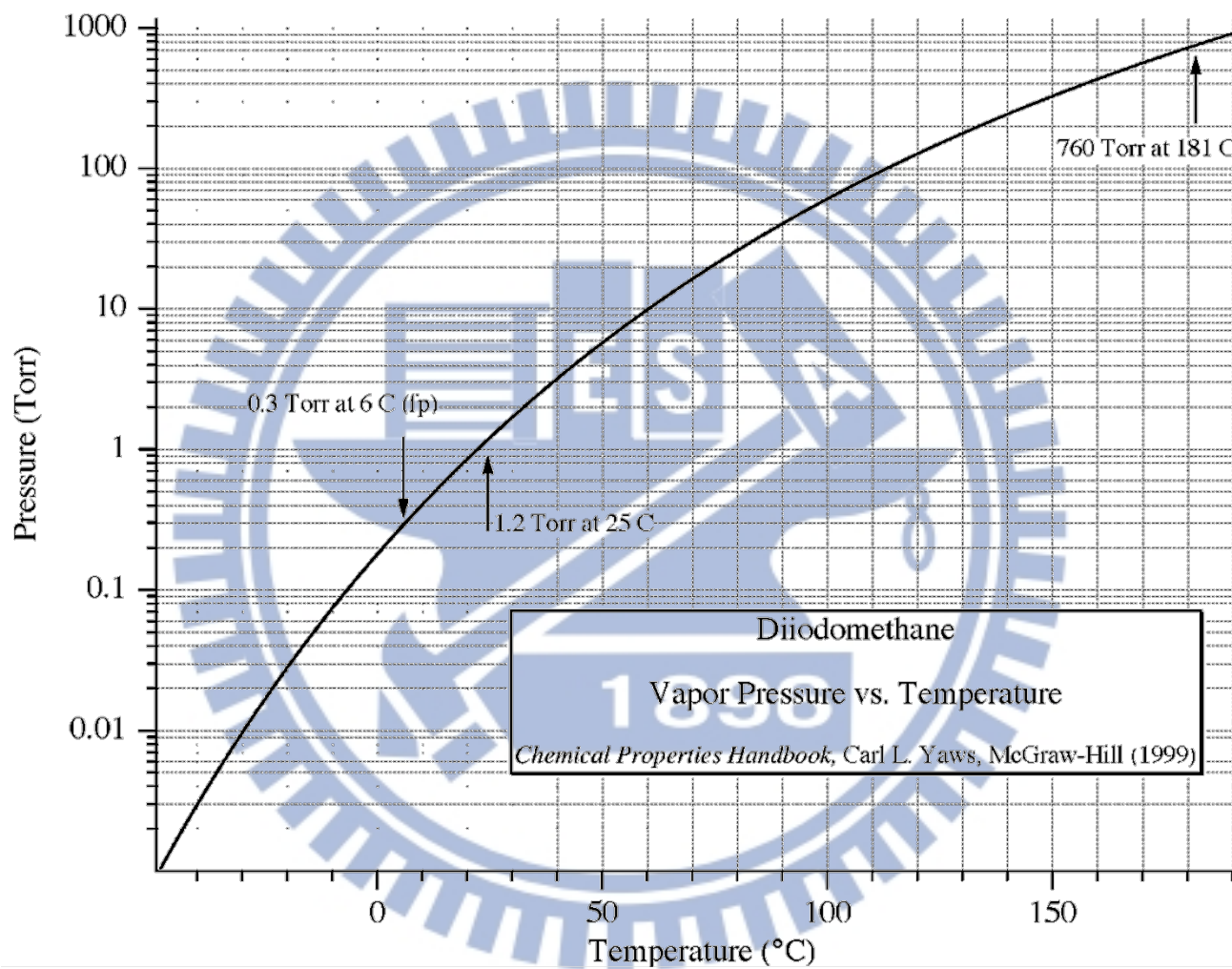


圖 3-5 CH_2I_2 蒸氣壓與溫度關係圖。圖取自 ref 1.

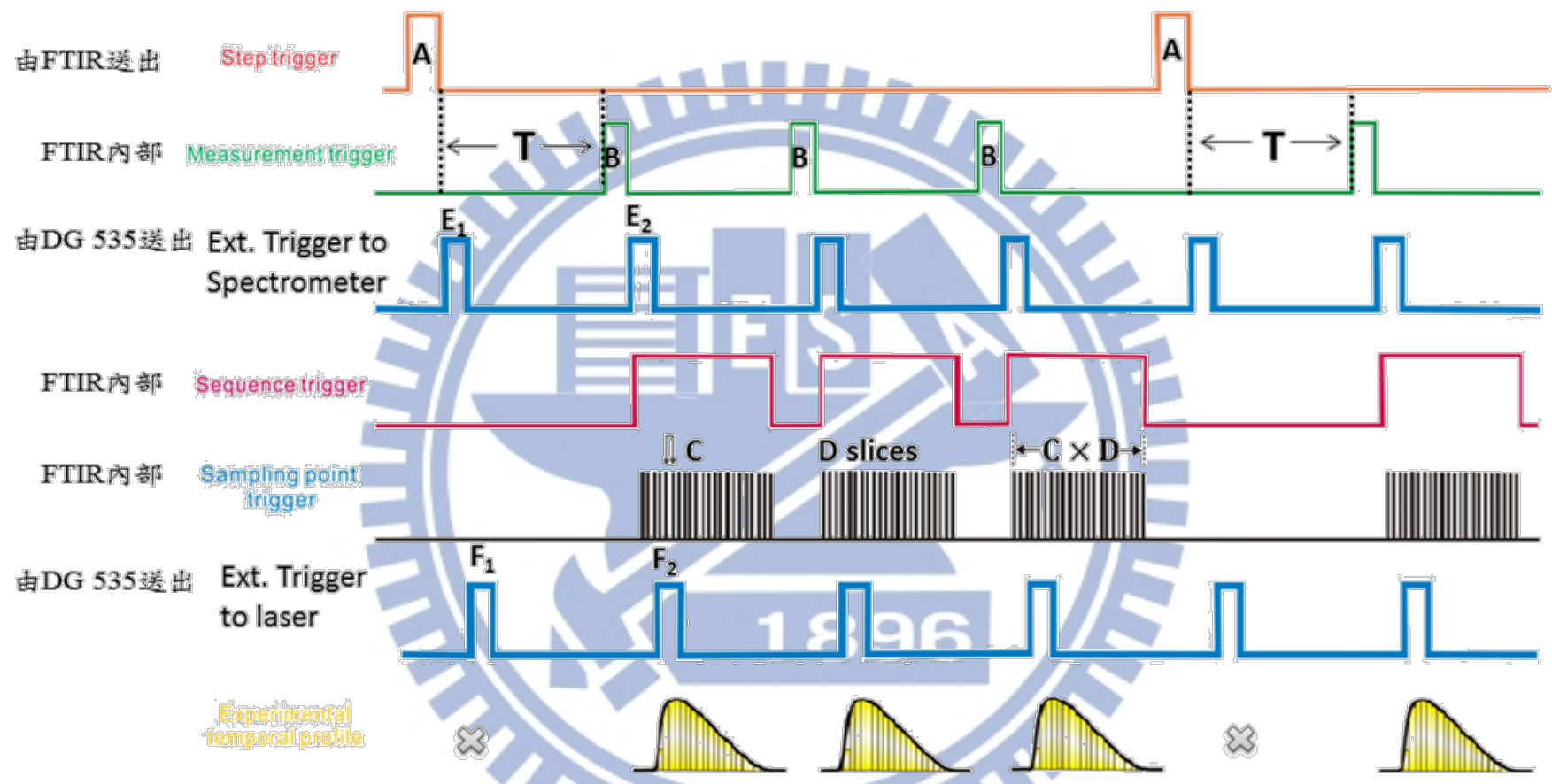
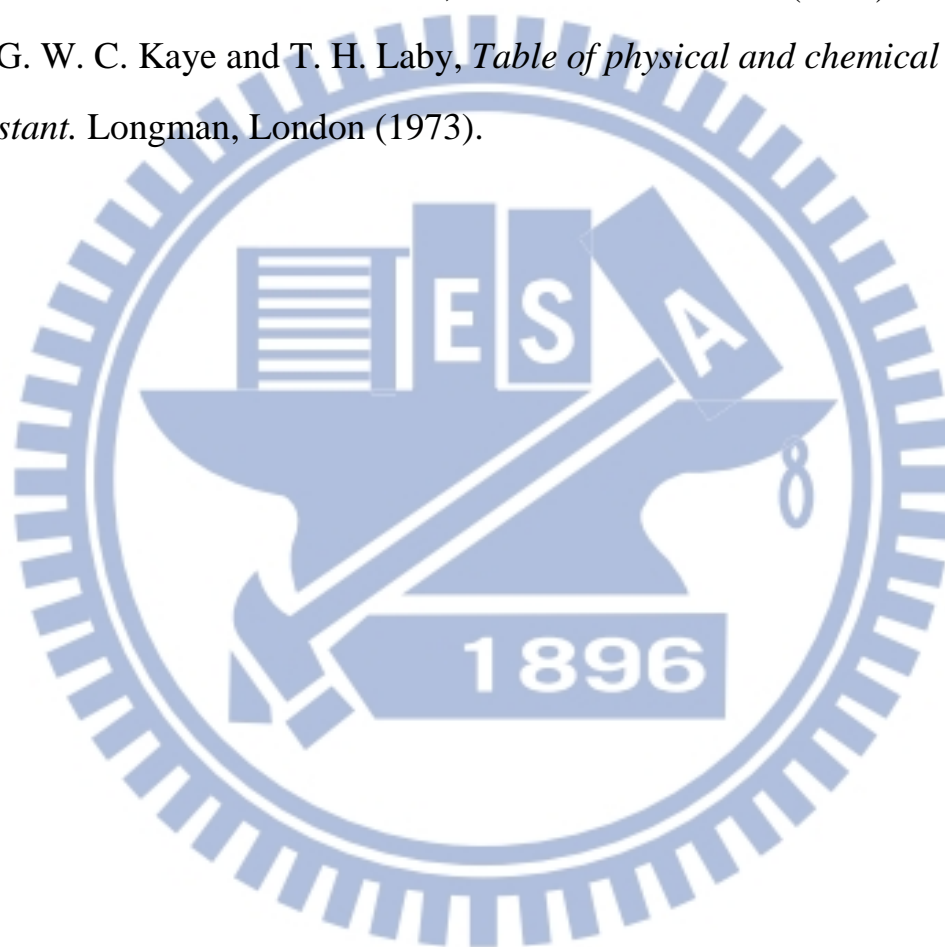


圖 3-6 Vertex 80v 進行時間解析吸收光譜實驗的時序控制圖。此圖顯示在每一個定位點上觸發三次反應以平均訊號後，移動鏡再移動到下一個定位點，並繼續擷取訊號的步驟。

參考文獻

- [1] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill (1999)
- [2] S. L. Baughcum and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **72**, 6531 (1980).
- [3] J.C. Mössinger, D.E. Shallcross, and R.A. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1391 (1998)
- [4] L. Batt and F. R. Cruickshank, *J. Chem. Soc. A.* **261** (1967).
- [5] G. W. C. Kaye and T. H. Laby, *Table of physical and chemical constant*. Longman, London (1973).



第四章 結果與討論

4.1 理論計算

4.1.1 理論計算相關文獻

過去十幾年有許多文獻使用理論計算研究 CH_2OO 分子之幾何結構[1,2,3,4,5]。然而其結果不論是生成焓、電子態結構、及簡諧振動波數都因計算方法不同而有很大的差異。早期的理論計算利用GVB(3)-CI方法預測 CH_2OO 分子為雙自由基分子(bi-radical)結構，分子結構中C-O鍵和O-O鍵同為單鍵性質，並有著相近的鍵長1.34 Å[6]。然而近幾年的文獻中分別利用coupled-cluster theory, CCSD(T)及多重電子態的complete active space self-consistent field (CASSCF)方法預測 CH_2OO 具有較接近兩性離子結構(zwitterion)[1,3,4]；其結構中C=O鍵略具有雙鍵特性，因此鍵長較短，約為1.28 Å，O-O鍵結較弱而具有較長的鍵長，約為1.35 Å。但是利用此兩方法所預測之簡諧振動波數仍有很大的差異。例如，由CCSD(T)方法預測O-O伸張(stretching)振動模波數約為935 cm^{-1} [5]，但使用CASSCF方法的計算結果為849 cm^{-1} [1]；由CCSD(T)方法預測C=O伸張振動與 CH_2 平面交剪(scissor)振動之混合模的振動模波數約為1269 cm^{-1} [5]，而使用CASSCF方法的計算結果為1306 cm^{-1} [1]。因此吾人於光譜指派中相互參照多篇文獻

[1,5]及魏恆理(H.A. Witek)教授之計算結果。

魏恆理教授利用 Molpro 軟體 [7] 以 n-electron valence state perturbation theory (NEVPT2)[8] 搭配 aVDZ 為基底函數，並使用 CASSCF(8,8) 為參考波函數，計算 CH₂OO 分子之最佳幾何結構、簡諧與非簡諧振動波數、紅外吸收強度 [9]。圖 4-1 列出藉由此理論計算所得之 CH₂OO 分子及其結構異構物環氧乙烷 (dioxirane), methylenebis(oxy), 甲酸 (formic acid) 的最佳幾何構形。結果顯示 CH₂OO 較接近平面兩性離子結構，C=O 鍵具有雙鍵特性，鍵長為 1.277 Å，而 O-O 鍵長較長約為 1.349 Å，與 Fang 研究組 [1] 利用 CAS-(8,6)+1+2/cc-pVDZ 計算方法所得之 CH₂OO 結構中 C=O 鍵鍵長為 1.281 Å，O-O 鍵鍵長約為 1.356 Å 的結果非常相近。

表 4-1 比較魏恆理教授利用此理論方法預測 CH₂OO 分子的簡諧和非簡諧振動波數及紅外吸收強度 [9] 與過去之文獻值 [1,5]。由表 4-1 可知計算所得的 CH₂OO 各振動模中，最強紅外吸收譜帶波數為 916 (892) cm⁻¹ 及 1338 (1302) cm⁻¹；括號內所列為非簡諧振動波數。此二吸收譜帶分別為 CH₂OO 之 O-O 伸張振動模 (ν₆)，紅外吸收強度為 123 km mol⁻¹ 與 C=O 伸張振動與 CH₂ 平面交剪 (scissor) 振動之混合模 (ν₄)，紅外吸收強度為 124 km mol⁻¹。次強吸收譜帶為 CH₂OO 之 CH₂ 平面交剪振動與 C=O 伸張振動之混合模 (ν₃)，振動波數為 1500 (1458) cm⁻¹，

紅外吸收強度為 65 km mol^{-1} 。另一個紅外譜帶位於 $1235 (1220) \text{ cm}^{-1}$ 吸收強度稍弱(41 km mol^{-1})，為 CH_2 平面擺動(rocking)振動模(ν_5)。此外有個特殊的譜帶位於 $853 (853) \text{ cm}^{-1}$ 為 CH_2OO 之 CH_2 非平面搖擺(wagging)振動模(ν_8)，紅外吸收強度為 38 km mol^{-1} ；此振動模偶極(dipole)改變量方向與 CH_2OO 分子平面垂直。因為 CH_2OO 為平面分子，分子坐標軸 c 軸垂直於分子平面，造成此振動模之基頻吸收為 c -型躍遷(c -type transition)，具有很強的 Q 分枝(Q -branch)，但 P (P -branch) 及 R (R -branch)分枝則相對很弱。除了上述 5 個譜帶外，其餘振動模的紅外吸收強度皆小於 10 km mol^{-1} ，較難以被偵測。

吾人亦使用 Gaussian 09 軟體[10]，以密度泛函理論(density-functional theory)B3LYP[11,12]方法搭配 aug-cc-pVTZ [13,14] 或 6311g**[15,16]基底函數，預測 CH_2OO 、dioxirane、*cis*- CH_2IOO 及 *trans*- CH_2IOO 最穩定幾何結構並計算各物種之振動基態($\nu = 0$)與激發態($\nu = 1$)之轉動常數，轉動常數計算結果列於表 4-3[9]。

圖 4-2 為吾人利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法預測 CH_2OO 的 ν_3 、 ν_4 、 ν_5 、 ν_6 及 ν_8 振動模的振幅向量(藍色箭頭)與偶極矩導數(黃色箭頭)投影在分子座標軸 a 、 b 、 c 轉軸上之分量， a 、 b 、 c 轉軸以黑色實線表示。 ν_3 、 ν_4 及 ν_6 振動模之偶極矩導數的主要投影分量在 a 轉軸上，可預測此三個振動模之吸收譜帶主要為 a 型躍遷； ν_5 振動模之偶極矩導

數向量投影在 a 及 b 軸分量比約為 1.1:1.0 可預測此吸收譜帶幾乎為等比例混合的 a 型躍遷與 b 型躍遷，而振動模 ν_8 之偶極矩導數向量則僅投影在 c 轉軸上，故此振動模之吸收譜帶為單純 c 型躍遷。此外，表 4-2 列出 $\text{CH}_2\text{I}+\text{O}_2$ 反應之可能產物 CH_2OO 與其結構異構物環氧乙烷, methylenebis(oxy)，甲酸 $\text{cis-CH}_2\text{IOO}$ 和 $\text{trans-CH}_2\text{IOO}$ 的簡諧與非簡諧振動波數、紅外吸收強度[9]。

4.2 雷射光解之結果

本實驗利用 248 nm 雷射光激發 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 之混合氣體產生 CH_2OO ，並利用步進式掃描時間解析傅式轉換紅外光譜儀偵測氣態 CH_2OO 之紅外吸收光譜。

反應前驅物經雷射光激發後被光解，光解碎片或是經光解碎片反應而生成之待測反應中間物，如具有較多內能，可能進行解離，形成較小之分子碎片。如果前驅物經雷射激發後未被光解，具有極高之內能，可能會在原有譜線左右兩側產生熱譜帶之吸收，會干擾其他產物之觀測。因此吾人於實驗系統中加入約 100 Torr 之氣體(如: N_2 、 O_2)作為淬熄體，將待測分子及前驅物所具有之多餘內能淬熄，使其趨於熱平衡以利觀測及解析。

4.2.1 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 於 248 nm 雷射光照射下之時間解析差異低解析光譜

吾人利用 248 nm 雷射(75 mJ cm^{-2} ，11 Hz)照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$

(1/20/760)流動混合氣體，系統壓力總和為 95 Torr，平均溫度為 343 K。

未照射雷射光前，反應混合物之吸收光譜顯示於圖 4-3 (A)；光譜範圍為 $800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ，儀器解析度為 4 cm^{-1} ，主要為前驅物 CH_2I_2 之吸收。氣體經雷射激發後，以 $12.5\text{ }\mu\text{s}$ 為時間間隔的前四個光譜相對於反應時間為 $987.5\text{-}1000.0\mu\text{s}$ 之差異光譜，顯示於圖 4-3 (B-F)；差異吸收光譜中向上的吸收峰表示產物之生成，而向下的吸收峰則表示前驅物的消失。藉由時間解析差異光譜可以清楚地了解譜帶隨時間的消長趨勢，以利後續光譜分析；圖中在 1113 cm^{-1} 及 800 cm^{-1} 以下光區(後者已接近偵測器之低頻範圍所以無法準確辨識吸收波數)之向下吸收峰表示 CH_2I_2 光解後的消失。由圖 4-3 (B-F)，在光解初期可觀測到 $2000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ 區域有一寬吸收譜帶，此吸收譜帶隨時間往高波數方向衰減至 2348 cm^{-1} 附近；顯示光解初期會產生振動激發態之 CO_2 ，且在後期與大量淬熄氣體 O_2 碰撞而被淬熄至基態。另外在 $800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 區域新生成五個吸收譜帶，其波數分別為 1435 cm^{-1} 、 1286 cm^{-1} 、 1241 cm^{-1} 、 908 cm^{-1} 及 848 cm^{-1} ，這五個吸收譜帶的衰減趨勢一致，於起始時間點即生成，並於 $50.0\text{ }\mu\text{s}$ 時其強度即衰減至一半，因此很有可能為同一個物種所造成之貢獻，吾人將其分別標示為 A_1 (1435 cm^{-1})、 A_2 (1286 cm^{-1})、 A_3 (1241 cm^{-1})、 A_4 (908 cm^{-1}) 及 A_5 (848 cm^{-1})。

此外在後期的時間解析光譜中，可觀察到 2800 cm^{-1} 及 1745 cm^{-1} 兩個

吸收譜帶慢慢生成至最大值且不再明顯衰減，應為穩定分子之吸收，吾人將其分別標示為 $B_1(2800\text{ cm}^{-1})$ 及 $B_2(1745\text{ cm}^{-1})$ 。

4.2.2 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 於 248 nm 雷射光照射下較高解析度之時間解析差異

光譜

較高理論解析度之吸收光譜具有較清楚的 P、Q、R 分枝輪廓，可提供更多光譜資訊；因此，本實驗吾人擷取較高儀器解析度 (1 cm^{-1}) 之光譜與模擬光譜進行轉動輪廓比較以獲得更多資訊，並重複兩次實驗平均所得光譜以提升訊雜比。實驗條件與低理論解析度光譜 (4 cm^{-1}) 實驗相近，同樣使用 248 nm 雷射 (75 mJ cm^{-2} , 11 Hz) 照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ (1/20/760) 流動混合氣體，系統壓力總和為 94 Torr，平均溫度為 343 K。未照射雷射光前，反應前驅物 CH_2I_2 之吸收光譜顯示於圖 4-4 (A)；光譜範圍為 $800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ，儀器解析度為 1 cm^{-1} 。雷射激發後，以 $12.5\text{ }\mu\text{s}$ 為時間間隔的前四個差異光譜，顯示於圖 4-4 (B-E)。相較於低理論解析度光譜 (4 cm^{-1})， $A_1\text{-}A_5$ 譜帶之特徵峰更為明顯，例如： A_2 、 A_3 及 A_5 之吸收譜帶 Q 分枝有顯著的上升，尤其是 A_5 譜帶因受到前驅物 CH_2I_2 吸收譜帶干擾在低解析度光譜之特徵峰不明顯，然而在高解析度光譜 (1 cm^{-1}) 中此 A_5 吸收譜帶之 Q 分枝可明顯被觀察出。

4.3 A₁-A₅ 吸收譜帶之指派

4.3.1 雷射光解 CH₂I₂/N₂/O₂ 之相關反應

CH₂I₂ 光解後可能的兩種解離途徑如下所示：



在 248 nm 雷射光激發下，CH₂I₂ 之主要解離途徑為(4-1)，亦即 CH₂I 與 I 為最主要的產物[17]。CH₂I 會隨即與系統中大量的 O₂ 反應[18,19]，可能生成之產物為 *cis*-CH₂IOO 或 *trans*-CH₂IOO。如果 CH₂IOO 具有足夠之內能，會使得 C-I 鍵斷裂而生成 CH₂OO 分子與 I 原子。反應式如下：



由 Eskola 等人的研究可知 300 K 時，反應速率常數值為 $k = 1.39 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，故 CH₂I 與 O₂ 的反應速率極快[21]。在 350 K 下反應速率常數值 $k = 1.09 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 在吾人實驗條件下 $[\text{O}_2] = 2.6 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$ ，藉由擬一級反應(pseudo-first order)來推論，可估計反應進行 0.8 μs 後，大於 90% 的 CH₂I 即與 O₂ 反應形成 CH₂OO，因此於光解初期即可觀察到 CH₂OO 之生成，2012 年 Welz 等人[20] 進行上述之反應，並使用同步輻射質譜法偵測到 CH₂OO 分子證實此反應的確發生。

4.3.2 觀測振動波數與理論計算之比較

目前仍無文獻報導 CH_2OO 分子之紅外吸收光譜。因此，吾人將本實驗所觀測到的吸收譜帶與魏恆理教授計算結果及過去文獻所計算出的振動波數及紅外吸收強度之比較列於表 4-1。吾人所觀測到的譜帶為 A_1 (1435 cm^{-1})、 A_2 (1286 cm^{-1})、 A_3 (1241 cm^{-1})、 A_4 (908 cm^{-1}) 及 A_5 (848 cm^{-1})。吾人將各理論計算法所預測的 CH_2OO 之簡諧與非簡諧振動波數以實線繪於圖 4-5 中比較，可知實驗觀察之譜線與理論計算結果相當接近。Nguyen 等人[5]利用 CCSD(T)計算出在 $800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ 區域之簡諧振動模波數為 1483 (ν_3)、 1306 (ν_4)、 1231 (ν_5)、 935 (ν_6) 及 862 (ν_8) cm^{-1} ，與實驗觀測到 $A_1\text{-}A_5$ 譜帶相近，其平均誤差為 24 cm^{-1} ，而最大誤差約為 48 cm^{-1} ，Fang 等人[1]，利用 CAS(14,12)方法計算簡諧振動模波數結果為 1465 (ν_3)、 1269 (ν_4)、 1233 (ν_5)、 849 (ν_6) 及 793 (ν_8) cm^{-1} ，與實驗觀測到譜帶之平均誤差為 34 cm^{-1} ，而最大誤差約為 59 cm^{-1} 。魏恆理教授的非簡諧振動模波數理論計算結果為 1458 (ν_3)、 1302 (ν_4)、 1220 (ν_5)、 892 (ν_6) 及 853 (ν_8) cm^{-1} ，與實驗觀測到譜帶之平均誤差為 18 cm^{-1} ，而最大誤差約為 23 cm^{-1} 。其中，衛恆理教授的計算結果最為高階也與實驗值最為一致，並由衛恆理教授計算所得之各振動模的相對紅外吸收強度為 $\nu_3:\nu_4:\nu_5:\nu_6:\nu_8 = 52:100:33:100:31$ 與吾人觀測到 $A_1\text{-}A_5$ 吸收譜帶之積分相對強度 $A_1:A_2:A_3:A_4:A_5 =$

33:42:39:100:24 相比，除了 ν_4 外其比例相當吻合，可證實 A_1 - A_5 譜帶極可能是來自 CH_2OO 的貢獻。

4.3.3 CH_2OO 之模擬光譜

除了比較振動波數外，吾人亦可由各吸收峰之轉動譜帶輪廓來進一步判別可能之物種。吾人使用光譜模擬程式 PGOPHER[22] 對 CH_2OO 分子之 ν_3 、 ν_4 、 ν_5 、 ν_6 及 ν_8 振動模進行光譜模擬。吾人利用 B3LYP 理論預測 CH_2OO 振動基態 ($v = 0$) 及各振動模激發態 ($v = 1$) 之轉動常數，如表 4-3 所示，並設定光譜模擬程式的參數為 $J_{\max} = 150$ 、 $T = 343 \text{ K}$ 、譜線頻寬解析度為 1.28 cm^{-1} 進行光譜模擬。如 2.2.5 節所述，儀器解析度定義為 $\frac{0.9}{2L}$ ，考慮削足函數之頻寬為 $\frac{1.16}{2L}$ ，以儀器解析度 1 cm^{-1} 為例， $\frac{1}{2L} = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ ，光譜頻寬為 $1.1 \times 1.16 = 1.28 \text{ cm}^{-1}$ 。各振動模之模擬結果顯示於圖 4-6 至圖 4-8，圖(a)、(b)及(c)分別為各個振動模之 a 型、 b 型及 c 型躍遷的模擬光譜，其中譜帶原點設為實驗觀察到之譜帶波數，分別為 $\nu_3 = 1435 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_4 = 1286 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_5 = 1241 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_6 = 908 \text{ cm}^{-1}$ 及 $\nu_8 = 848 \text{ cm}^{-1}$ ；利用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算預測 CH_2OO 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。 ν_3 、 ν_4 、 ν_5 及 ν_6 振動模皆在分子平面上運動，故偶極矩導數僅在分子平面具有投影分量，所以振轉光譜僅會出現 a 型與 b 型躍遷。以 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算可預測 ν_3 - ν_6 振動模之偶極矩導數於

a 及 b 轉軸上的分量比例為 $0.97:0.03(v_3)$ 、 $0.72:0.28(v_4)$ 、 $0.51:0.49(v_5)$ 及 $0.89:0.11(v_6)$ ，故各振動模之 a -type/ b -type 比例分別為： $0.97^2/0.03^2(v_3)$ 、 $0.72^2/0.28^2(v_4)$ 、 $0.51^2/0.49^2(v_5)$ 及 $0.89^2/0.11^2(v_6)$ ；而 v_8 振動模為 CH_2 非平面搖擺振動模，此振動模之偶極矩導數位於垂直分子平面方向，故其轉動光譜為單純的 c 型躍遷。圖 4-6 至圖 4-8 的圖 (d) 為各個振動模以理論計算預測各型躍遷混成比例之最終的模擬光譜。

4.3.4 實驗光譜與 CH_2OO 模擬光譜之比較

圖 4-9 為 v_3 振動模之模擬光譜與觀測到的 A_1 譜帶之比較；圖中紅色實心線為考慮理論計算之躍遷混成比例混合之最終的模擬光譜 (a -type : b -type = $0.97^2 : 0.03^2$)，空心圓則為實驗光譜。由圖可以看出實驗光譜之 P、Q、R 分枝輪廓與模擬光譜非常相符。圖 4-10 為 v_4 及 v_5 振動模之模擬光譜與觀測到的 A_2 及 A_3 譜帶之比較；圖中紅色實心線為 v_4 及 v_5 振動模之模擬光譜 (a -type : b -type 分別為 $0.72^2:0.28^2(v_4)$ 及 $0.51^2 : 0.49^2(v_5)$)，空心圓為實驗光譜。由圖可以看出實驗光譜 A_2 譜帶之 P、Q、R 分枝輪廓與模擬光譜非常一致，但實驗光譜 A_3 譜帶之 P、Q、R 分枝輪廓因為強度較弱且光區可能受到前驅物吸收譜線 (1220 cm^{-1}) 或與其他可能之產物(如 dioxirane)吸收峰之干擾而造成此光譜與模擬光譜不是完全符合，且振動原點 v_0 約有 10 cm^{-1} 左右的誤

差。圖 4-11 為 ν_6 及 ν_8 振動模之模擬光譜與觀測到的 A_4 及 A_5 譜帶之比較； ν_6 及 ν_8 振動模之躍遷混成比例分別為 $a\text{-type} : b\text{-type} = 0.89^2 : 0.11^2$ 及 $c\text{-type} = 1$ 。由圖可以看出實驗光譜 A_4 譜帶之 P、Q、R 分枝輪廓與模擬光譜非常一致，而實驗光譜 A_5 譜帶之 Q 分枝輪廓與單純 c 型躍遷的 ν_8 模擬光譜相當符合，但受限於偵測器偵測光區範圍及前驅物於此光區(800 cm^{-1} 範圍)之吸收干擾造成訊雜比不佳，使得觀測到的 P、R 分枝輪廓不明顯。

圖 4-12 為吾人將實驗光譜與表 4-2 由理論計算預測可能物種的振動波數與實驗所觀察到之譜帶位置接近的可能產物 dioxirane、methylenebis(oxy)及 *cis*-CH₂IOO 之振轉模擬光譜進行比較；各物種模擬光譜所使用之振動基態轉動常數與振動激發態($v = 1$)轉動常數列於表 4-3。其中圖(D)為 CH₂OO 分子 ν_3 - ν_6 及 ν_8 振動模之模擬光譜，振動模之譜帶原點設為衛恆理教授計算之結果(列於表 4-1)可發現除 ν_4 振動模因強度較弱不易比較外，其餘振動模之模擬光譜與實驗光譜譜帶的 P、Q、R 分枝輪廓非常相近。圖(E)及圖(G)為 dioxirane 及 *cis*-CH₂IOO 於 $800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 光區範圍之各振動模模擬光譜，模擬光譜的參數為 $J_{\max} = 150$ 、 $T = 343\text{ K}$ 、儀器解析度 = 1 cm^{-1} ，各振動模之譜帶原點列於表 4-2。由圖(E)模擬光譜可發現 dioxirane 的模擬光譜轉動輪廓與實驗光譜譜帶 P、Q、R 分枝輪廓並不相近，且其振動模波

數約在 1238 及 911 cm^{-1} 左右，和實驗所觀察到的譜帶波數有很大的不同；由圖(G)模擬光譜可發現，有部分 *cis*-CH₂IOO 的振動模波數與實驗譜帶波數很接近，但因為 I 原子之質量極大導致 CH₂IOO 的轉動慣量變大，*cis*-CH₂IOO 模擬光譜之 P、Q、R 分枝轉動輪廓明顯比實驗光譜譜帶輪廓窄。圖(F)為 methylenebis(oxy)使用 3D VCI/NEVPT2 (2,2)/aVDZ 的理論計算各振動模之振動波數，因缺乏模擬光譜時所需用之振動基態轉動常數與振動激發態($v = 1$)轉動常數，吾人僅標示 methylenebis(oxy)於 800-1500 cm^{-1} 光區範圍之振動模振動波數；由圖中可發現其振動模波數位置與實驗光譜譜帶波數並不一致。

此實驗光譜是 CH₂I 自由基分子與 O₂ 反應產生瞬態分子之吸收光譜，因此，吾人於實驗所觀察到之譜帶波數與表 4-1 中以各種理論計算方法預測 CH₂OO 振動波數結果相當接近，如考慮非簡諧計算，差異小於 23 cm^{-1} 。觀測到的 CH₂OO 各譜帶的 P、Q、R 分枝輪廓也與模擬光譜相當一致。比較圖 4-12 與表 4-2 後，亦可排除各種可能的產物 (dioxirane, methylenebis(oxy), HCOOH, *cis*-CH₂IOO 及 *trans*-CH₂IOO)。綜上所述，吾人指派使用 248 nm 雷射照射 CH₂I₂/N₂/O₂ 流動混合氣體所觀測到之時間解析差異光譜 A₁-A₅ 之吸收譜帶為 CH₂OO 之 ν_3 - ν_6 及 ν_8 振動吸收。此外，值得一提的是 CH₂OO 的 ν_8 振動模之偶極矩導數落在垂直平面上的 *c* 軸，所以 ν_8 振動模為單純 *c*-

型躍遷。而光譜上亦觀測到 ν_8 吸收峰具有很強的 Q 分枝以及相對較弱的 P 及 R 分枝，因此，由譜線之轉動輪廓可以應證 CH_2OO 為平面分子結構。

實驗光譜 CH_2OO 之 O-O 伸張振動模(ν_6)的振動波數為 908 cm^{-1} ，明顯小於先前文獻[23,24,25]中類似結構的分子 CH_3OO 、 $\text{CH}_3\text{C(O)OO}$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OO}$ 之 O-O 伸張振動模振動波數，分別為 1117 [23]、 1102 [24]及 1108 [25] cm^{-1} ，顯示其鍵結較弱；而 CH_2OO 之 C-O 伸張振動模(ν_4)的振動波數為 1286 cm^{-1} ，明顯大於先前文獻[26]中類似結構分子 CH_3OO 於 Ar 間質隔離法中觀測到的 C-O 伸張振動模振動波數 902 cm^{-1} [26]，或於氣態所觀測到的 910 cm^{-1} [27]，顯示其鍵結強度強於 CH_3OO 。因此， CH_2OO 與類似過氧化物之分子相比，具有較強的 C-O 鍵結及較弱的 O-O 鍵結的特性，意味著 CH_2OO 之 C-O 鍵結長比一般之 C-O 鍵較短而 CH_2OO 之 O-O 鍵結長比一般之 O-O 鍵結長較長，和過去理論計算文獻[1,5]及魏恆理教授之理論結算[9]預測 CH_2OO 較接近兩性離子之結構一致。

4.4 B_1 及 B_2 吸收譜帶之指派

利用 248 nm 雷射(75 mJ cm^{-2} ， 11 Hz)照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ($1/20/760$) 流動混合氣體，系統壓力總和為 95 Torr ，平均溫度為 343 K 。以 $12.5\text{ }\mu\text{s}$ 為時間間隔，光譜範圍為 $800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ，儀器解析度為 4 cm^{-1} 之

時間解析差異光譜如圖 4-3 所示。標示 A_1 至 A_5 之吸收譜帶已於前一節分別指派為 CH_2OO 之 ν_3 - ν_6 及 ν_8 振動模。圖 4-3 (c) 中所標示之 B_1 (2800 cm^{-1}) 與 B_2 (1745 cm^{-1}) 譜帶強度為樣品經雷射光照射後於後期反應時間慢慢生成至最大吸收值，因此與反應起始時間即生成至最大吸收值的 A_1 至 A_5 譜帶及 2000 - 2400 cm^{-1} 光區的振動激發態之 CO_2 熱譜帶 (hot band) 是由不同分子所造成，且此二譜帶強度於後期反應時間無明顯衰減，故吾人可知 B_1 與 B_2 譜帶可能由 CH_2OO 的後續反應產生且為穩定分子之吸收所造成。而 Welz 研究組[20]使用同步輻射質譜法偵測到 CH_2OO 並於時間解析質譜法觀測到後期反應時間有甲醛 (H_2CO , formaldehyde) 訊號生成，因此吾人猜測 B_1 及 B_2 譜帶可能來自甲醛之吸收貢獻。圖 4-13 為時間解析差異光譜與甲醛及 CO_2 之紅外吸收光譜的比較，由圖(C)可發現在後期反應時間 CH_2OO 之 ν_3 - ν_6 及 ν_8 吸收譜帶已消失，而 B_1 與 B_2 譜帶則於後期反應時間生成。比較圖(C)與圖(D)可發現 B_1 與 B_2 之譜帶波數 (1750 cm^{-1} 及 2800 cm^{-1}) 及轉動輪廓與甲醛的氣態紅外吸收光譜 (1750 cm^{-1} 及 2800 cm^{-1} 附近) 非常相近，因此吾人推論 CH_2OO 後續反應產生的 B_1 與 B_2 之譜帶為甲醛的紅外吸收光譜譜線。吾人觀察到 CH_2OO 後續反應產物為甲醛分子與 Welz 研究組[20]所觀測到結果一致；但目前仍無文獻研究 CH_2OO 反應生成甲醛分子之反應機構。

4.5 CH₂OO 產率隨淬熄氣體壓力之變化

4.5.1 分子濃度數據處理

Huang 等人[28]發現以波長為 355 nm 的雷射光為光解光源時，I 的產率(假設亦即為 CH₂OO 之產率)會隨著淬熄氣體壓力增加而下降，可能是初產生之具有高內能的 CH₂I^{OO} 被淬熄後形成穩定之 CH₂I^{OO} 而不產生 CH₂OO 及 I；他並發現氧氣的淬熄能力約為氮氣的 13 倍大。Huang 研究組偵測的物種為碘原子，而吾人可直接偵測 CH₂OO 分子，因此本實驗系統研究 CH₂OO 的產率隨淬熄氣體壓力之變化較為直接。如 3.4.3 節所述，分子之吸收不是太強時，光譜譜線積分面積遵循比爾定律，因此由紅外光譜譜線積分面積可推算分子濃度。然而，吾人不知 CH₂OO 之正確吸收截面積而無法使用比爾定律將 CH₂OO 譜線積分強度轉換為濃度用以進行動力學或分子產率分析。此外，吾人藉由光解產率所估計的濃度為光解體積內之瞬態濃度與藉由紅外光譜譜線積分面積配合比爾定律所計算的紅外光偵測體積內之濃度並不相同。而因為光解體積及紅外光偵測體積不易精確量測，吾人必需由實驗針對 CH₂OO 紅外光譜譜線積分強度與由光解產率預測雷射光光解體積內產生的 CH₂OO 分子濃度繪製一簡量線用以進行譜線積分強度變化 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^\lambda$ 與波長為 λ 之雷射光光解體積內分子濃度 $[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^\lambda$ 之轉換，其數據處理之步驟詳述如下。首先吾人定義以下變數：

$\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^\lambda$: 以波長 λ 之雷射光解 $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{O}_2$ 產生 CH_2OO 之紅外光譜譜線積分強度。

$\Delta I_{\text{CH}_2\text{I}_2}^\lambda$: 以波長 λ 雷射光解前驅物 CH_2I_2 ， CH_2I_2 之紅外光譜譜線積分面積強度消失量(故損耗時為正值)。

$I_{\text{CH}_2\text{I}_2}$: 前驅物 CH_2I_2 之紅外光譜譜線積分面積強度。

$[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{IR}}^\lambda$: 以波長 λ 雷射光解 CH_2OO 在紅外光偵測體積內之平均濃度。

$[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^\lambda$: 以波長 λ 雷射光解 CH_2OO 於雷射光解體積內之瞬間濃度。

$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^\lambda$: CH_2I_2 經雷射光解後在紅外光偵測體積內平均濃度之減少量 (故損耗時為正值)。

$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda$: CH_2I_2 經雷射光光解後於雷射光光解體積內濃度之減少量 (故損耗時為正值)。

q_λ : dilution factor = $\frac{V_{\text{IR}}}{V_{\text{hv}}^\lambda} = \frac{\text{IR probe volume (紅外光偵測體積)}}{\text{photolysis volume at } \lambda \text{ (波長為 } \lambda \text{ 之雷射光解體積)}}$ 。

$R_{\text{CH}_2\text{I}_2}$: conversion factor = $\frac{[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}}{I_{\text{CH}_2\text{I}_2}}$ ，將觀測到的 CH_2I_2 之譜線積分強度變化轉換成 IR 偵測體積內之濃度變化。

$R'_{\text{CH}_2\text{OO}}$: conversion factor = $\frac{[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{IR}}}{I_{\text{CH}_2\text{OO}}} = \frac{\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^x}{I_{\text{CH}_2\text{OO}}}$ ，將觀測到的 CH_2OO

之譜線積分強度變化轉換成 IR 偵測體積內之濃度變化，x 為 CH_2OO 相對於 CH_2I_2 減少之產率，初步估計時以 $x=1$ 計算。

1. q_λ (dilution factor)之求得。

首先經由前驅物 CH_2I_2 譜線積分強度 $I_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ 與反應槽內之壓力 P 可繪製一簡量線用以進行前驅物濃度之定量，如圖 4-14。圖中之直線斜率可用以進行 CH_2I_2 譜線積分強度 $I_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ 與 CH_2I_2 分子濃度的轉換，即為

$R_{\text{CH}_2\text{I}_2} = \frac{[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}}{I_{\text{CH}_2\text{I}_2}} = \text{slope}^{-1}$ ，因此，濃度與積分強度之轉換如下式：

$$[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}} = I_{\text{CH}_2\text{I}_2} \times \text{slope}^{-1} \quad (4-4)$$

以 CH_2I_2 之 1220 cm^{-1} 譜線積分強度分別為 0.06 及 0.1 為例， $\text{slope} = 2.16 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3$ ， CH_2I_2 之分子濃度則分別為 2.78×10^{15} 及 $4.63 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ 。而前驅物經雷射光光解後可於紅外光譜上觀測到 CH_2I_2 消失之訊號，經由積分譜線可得到此消失譜線積分強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{I}_2}^\lambda$ ，將此消失譜線強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{I}_2}^\lambda$ 帶入圖 4-14 之簡量線(R)即可得到 CH_2I_2 經雷射光光解後紅外光偵測體積內之平均消失濃度。如下式：

$$\Delta I_{\text{CH}_2\text{I}_2}^\lambda \times R_{\text{CH}_2\text{I}_2} = \Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^\lambda \quad (4-5)$$

因此式(4-5)即可求得紅外光偵測體積內 CH_2I_2 分子經雷射光光解後在紅外光偵測體積內之消失濃度 $\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^\lambda$ 。而如 3.3.2 節及 3.3.3 節中之討論，吾人由下式預估前驅物 CH_2I_2 光解後在光解體積內消失的濃度：

$$\text{photolysis yield} = \sigma(248 \text{ nm}) \times \phi \times F(\text{photon cm}^{-2} \text{ pulse}) \quad (4-6)$$

其中 $\sigma(248 \text{ nm})$ 為 CH_2I_2 於 248 nm 下之光吸收截面積， F 為雷射光通量。故前驅物 CH_2I_2 濃度乘上光解產率(photolysis yield)即可預估 CH_2I_2 分子經雷射光解後於雷射光光解體積內減少之濃度 $\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda$ ；因此， CH_2OO 產率 x 與光解體積內 CH_2I 濃度乘積為 CH_2OO 於光解體積內之濃度。

$$[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^\lambda = x \times [\text{CH}_2\text{I}]_{\text{hv}} = x \times [\text{CH}_2\text{I}_2] \times \text{photolysis yield} \quad (4-7)$$

而實驗上求出 q_λ (dilution factor) 為藉由光解產率預估 CH_2I_2 經雷射光光解後於雷射光光解體積內之消失濃度與前驅物 CH_2I_2 經雷射光光解後紅外光偵測體積內之平均消失濃度的比值，換句話說此比值可當作紅外光偵測體積與雷射光光解體積之比值，如下式：

$$q_\lambda = \frac{V_{\text{IR}}}{V_{\text{hv}}^\lambda} = \frac{\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda}{\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^\lambda} \quad (4-8)$$

因此 q_λ 會隨著雷射光形狀，雷射光通過反應槽次數而不同。吾人使用兩種雷射光源 248 nm 及 355 nm 進行光解，使用此兩種波長進行實驗之雷射形狀及雷射光通過反應槽次數皆不同。由上述可得

$$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^{355 \text{ nm}} \sim 3.0 \times 10^{13} \text{ molecule/cc}$$

$$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^{355 \text{ nm}} \sim 2.3 \times 10^{13} \text{ molecule/cc}$$

$$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^{248 \text{ nm}} \sim 2.0 \times 10^{14} \text{ molecule/cc}$$

$$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{IR}}^{248 \text{ nm}} \sim 5.4 \times 10^{13} \text{ molecule/cc}$$

因此，各別 q_λ 之值如下：

$$q_{248 \text{ nm}} = 3.56$$

$$q_{355 \text{ nm}} = 1.30$$

2. CH₂OO 光譜譜線強度與濃度之轉換。

吾人觀測到使用波長為 355 nm 雷射光光解 CH₂I₂ 時，CH₂OO 之產率會隨著淬熄氣體 N₂ 或 O₂ 壓力上升而減少，但以波長為 248 nm 雷射光為光解光源時，CH₂OO 之產率卻不隨淬熄氣體壓力改變而有太大的不同。依據 Huang 研究組[28]之文獻，CH₂OO 的產率減少是由於 CH₂I₂ 被淬熄而穩定所造成，可能以波長為 248 nm 雷射光為光解光源時，CH₂I₂ 的能量太大使得 CH₂I₂ 未能被有效淬熄穩定。因此，吾人先假設使用波長為 248 nm 雷射光為光解光源時的實驗中 CH₂I₂ 自由基分子與 O₂ 反應產生瞬態分子 CH₂OO 的產率 x=1。因此，吾人可由不同實驗條件所得光譜中 CH₂OO 之紅外光譜譜線積分面積強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{248 \text{ nm}}$ 與藉由光解產率預測雷射光解體積內產生的 CH₂I₂ (即 CH₂I₂ 的消失) 分子濃度 $\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda$ 繪製一檢量線，得以進行 CH₂OO 光譜譜線強度與濃度之轉換，而其斜率 slope 即為 $R'_{\text{CH}_2\text{I}_2} \times q_{248 \text{ nm}}$ ，轉換式如下：

$$\begin{aligned} [\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{248 \text{ nm}} &= [\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{IR}} \times q_{248 \text{ nm}} \\ &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{248 \text{ nm}} \times R'_{\text{CH}_2\text{OO}} \times q_{248 \text{ nm}} \\ &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{248 \text{ nm}} \times \text{slope} \end{aligned} \quad (4-9)$$

因此使用式(4-9)可將 CH₂OO 之紅外光譜譜線積分面積強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{248 \text{ nm}}$

轉換為 CH₂OO 於光解體積內之分子濃度 $[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{248 \text{ nm}}$ 。

3. 以波長為 355 nm 雷射光為光解光源時的譜線強度與濃度之轉換。

如同前述，將 CH₂OO 光譜譜線強度與濃度進行轉換之轉換式如下：

$$\begin{aligned}
 [\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{355 \text{ nm}} &= [\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{IR}} \times q_{355 \text{ nm}} \\
 &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}} \times R'_{\text{CH}_2\text{OO}} \times q_{355 \text{ nm}} \\
 &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}} \times \text{slope}' \quad (4-10)
 \end{aligned}$$

然而，以波長為 355 nm 雷射光為光解光源的實驗中，CH₂OO 的產率 x 明顯小於 1，故無法由以波長為 355 nm 雷射光為光解光源的實驗，得到將 CH₂OO 之紅外光譜譜線積分面積強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}}$ 轉換為 CH₂OO 於光解體積內之分子濃度 $[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{355 \text{ nm}}$ 的檢量線；而 248 nm 雷射光和 355 nm 雷射光之雷射光解體積不同，故無法直接使用以波長為 248 nm 雷射光為光解光源時所求得之檢量線進行 CH₂OO 光譜譜線強度與濃度之轉換，但僅需考慮不同雷射光波長下之 dilution factor， q_λ 即可將 slope 修正為 slope'，如下式：

$$\begin{aligned}
 [\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{355 \text{ nm}} &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}} \times \text{slope}' \\
 &= \Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}} \times \text{slope} \times \frac{q_{355 \text{ nm}}}{q_{248 \text{ nm}}} \quad (4-11)
 \end{aligned}$$

式(4-11)可將以波長為 355 nm 雷射光光解時的 CH₂OO 光譜譜線強度 $\Delta I_{\text{CH}_2\text{OO}}^{355 \text{ nm}}$ 轉換為 CH₂OO 於光解體積內之分子濃度 $[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^{355 \text{ nm}}$ 。

以上為吾人於淬熄氣體壓力與分子 CH₂OO 產率變化實驗及後續動力學分析之數據處理，其中雖有些瑕疵，例如假設以 248 nm 雷射

光為光解光源時吾人假設 CH_2OO 之產率為 1，實際上須考慮其他可能反應路徑，但此數據處理結果與真實濃度之誤差值應不超過一個數量級。

4.5.2 CH_2OO 初始濃度之修正

本實驗系統的實驗解析度為 $12.5 \mu\text{s}$ ，因此第一張差異光譜為反應時間 0.0 至 $12.5 \mu\text{s}$ (平均時間為 $6.25 \mu\text{s}$) 之結果，然而於 4.3.1 節中，吾人預估超過 90% 的瞬態分子 CH_2OO 將於 $1 \mu\text{s}$ 內生成並開始進行後續反應。因此，吾人嘗試使用動力學模型一級反應 (first order reaction) 及同類二級反應 (second order reaction) 進行線性迴歸分析推算時間零點時的分子 CH_2OO 濃度，如圖 4-15 至圖 4-18。總壓為 20 Torr 的氮氣壓力與 CH_2OO 產率變化實驗之一級反應及同類二級反應動力學模型線性迴歸分析結果如圖 4-17 及圖 4-18 所示。圖 4-17 (a) 為一級反應模型，吾人對濃度取自然對數並和時間 (s) 作線性迴歸分析之結果，迴歸係數值 R^2 為 0.918，圖 4-18 (a) 為同類二級反應模型，吾人對濃度取倒數並和時間做線性迴歸分析之結果，迴歸係數值 R^2 為 0.987；可發現使用同類二級反應模型做線性迴歸分析之迴歸係數值明顯優於一級反應模型之迴歸係數值，其他條件亦有類似情形。因此，吾人使用同類二級反應模型對所有實驗組的濃度取倒數和時間做線性迴歸分析，由線性迴歸分析之截距的倒數可得到時間零點的瞬態分子

CH₂OO 濃度；而線性迴歸分析的 1/2 倍斜率值為 CH₂OO 衰減之 effective 反應速率常數 k_{eff} 。各實驗組之實驗條件、CH₂OO 初始濃度及 k_{eff} 值列於表 4-4，可觀察到 CH₂OO 濃度隨淬熄氣體壓力 N₂ 或 O₂ 壓力上升而減少，而反應速率常數 k_{eff} 值則大約介於 1.89×10^{-10} 至 3.07×10^{-10} cm³molecule⁻¹s⁻¹ 之間。

4.5.3 CH₂OO 產率與淬熄氣體壓力變化之關係

雷射光光解前驅物 CH₂I₂ 與 O₂ 之混合氣體時會產生 CH₂I 自由基分子及 I 原子，CH₂I 隨即與系統中大量的 O₂ 反應[18,19]生成之可能產物 *cis*-CH₂I₂OO 或 *trans*-CH₂I₂OO，但因產物具有足夠內能使得 C-I 鍵結斷裂而生成 CH₂OO 與 I 原子[20]，如式 4-3。Huang 等人[28]利用波長 355 nm 的雷射光光解 CH₂I₂、氧氣及其他淬熄氣體之流動混合氣體，並偵測碘原子之產率。實驗中顯示，雷射光解前驅物 CH₂I₂ 時產生第一個 I 原子，當此光解反應系統存在 O₂ 時，CH₂I 隨即與系統中的 O₂ 反應產生 CH₂OO 及第二個 I 原子，偵測到的 I 原子濃度因而上升，此結果亦印證式 4-4。然而 Huang 等人[28]發現第二個 I 原子之產率隨淬熄氣體壓力增加而降低，此現象意味著 CH₂I₂OO 或 CH₂I 和 O₂ 反應產生之其他中間產物被淬熄而變穩定，使得 CH₂OO 與 I 原子之產率降低。他們亦發現 I 原子產率隨著不同的淬熄氣體壓力增加而減少的程度不同；氧氣的淬熄能力約 13 倍大於氮氣或氬氣的淬熄

能力[28]，但目前原因仍不清楚。在本實驗中，吾人可直接偵測 CH_2OO ，藉由 CH_2OO 紅外吸收可觀察 CH_2OO 之產率隨淬熄氣體氧氣或氮氣壓力的變化。

1. CH_2OO 產率與氧氣壓力變化之關係。

實驗中氮氣進氣速率大略保持固定並用以帶出樣品瓶內前驅物 CH_2I_2 ，再藉由調整氧氣進氣速率控制總壓於 20、38、55、77 及 95 Torr 後進行光解實驗。待光譜擷取程序結束，利用 4.5.1 及 4.5.2 節之數據處理進行瞬態分子 CH_2OO 譜線積分強度與分子濃度之轉換及時間零點之濃度修正。吾人定義產率(yield)為時間零點時光解體積內之瞬態分子 CH_2OO 濃度 $[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^\lambda$ 與由光解產率估計 CH_2I_2 經雷射光光解後於光解體積內之消失濃度 $\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda$ 之比值，如下式：

$$\text{yield} = \frac{[\text{CH}_2\text{OO}]_{\text{hv}}^\lambda}{\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]_{\text{hv}}^\lambda} \quad (4-12)$$

因此，可得不同總壓(20、38、55、77 及 95 Torr)下之 CH_2OO 產率，吾人將產率之倒數(1/yield)及淬熄氣體總壓 P 作線性迴歸分析，如圖 4-16 (a)，可得一斜率 $\text{slope}_{\text{O}_2}$ 約為 $20.6 \pm 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ 之直線。此斜率愈大表示 CH_2OO 產率受淬熄氣體壓力增大而變小的程度愈大，淬熄效果越佳。

2. CH_2OO 產率與氮氣壓力變化之關係。

實驗中氧氣進氣速率大略保持固定且保持分壓於 10 Torr 左右，其功

用亦為帶出樣品瓶內前驅物 CH_2I_2 ，再藉由調整氮氣進氣速率控制總壓於 20、40、60、80 及 100 Torr 後進行光解實驗。吾人依上節所述之數據處理法可得不同總壓之 CH_2OO 產率。將產率之倒數($1/\text{yield}$)及淬熄氣體總壓作線性迴歸分析，如圖 4-16 (b)，可得一斜率 slope_{N_2} 約為 $2.02 \pm 0.11 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$ 之直線，此斜率值 slope_{N_2} 遠小於 slope_{O_2} 。吾人使用 Huang 等人[28]提出之反應機構(4-13)至(4-16)，討論 CH_2OO 產率和 CH_2IOO^* 與淬熄氣體三體反應(third-body reaction)之關係：



其中 M 為淬熄氣體氮氣、氧氣或 CH_2I_2 ，因此可得到產率倒數與反應速率之關係如式(4-17)：

$$\frac{1}{\text{yield}} = 1 + \frac{k_3}{k_2} + \frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2} + \frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2} + \frac{k'_{CH_2I_2}[CH_2I_2]}{k_2} \quad (4-17)$$

$\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 反應之主要產物為 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{I}$ ，因此 $\frac{k_3}{k_2} \sim 0$ ，實驗中僅改變

O_2 或 N_2 之分壓；故式 4-17 可改寫為式(4-18)或(4-19)。

$$\frac{1}{\text{yield}} = 1 + \frac{k'_M[M]}{k_2} + \frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2} \quad (4-18)$$

$$\frac{1}{\text{yield}} = 1 + \frac{k'_M[M]}{k_2} + \frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2} \quad (4-19)$$

故可知此產率倒數對淬熄氣體(N₂ 或 O₂)壓力的線性迴歸斜率值為 $\frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2}$ 或 $\frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2}$ 。Huang 等人由(4-13)至(4-16)之反應機構及 $\frac{k_3}{k_2} \sim 0$ 推論 CH₂IOO 與淬熄氣體(氮氣或氧氣)之三體反應速率常數為 $k_M = k_1 \times (\frac{k'_M[M]}{k_2})$ ，其中 k_1 為 CH₂I + O₂ 之反應速率常數，在溫度 343 K 下約為 $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21]，因此可得三體反應速率常數 $k_{O_2} = 2.3 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ， $k_{N_2} = 2.2 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。故此斜率值意味著氮氣的淬熄能力約十倍弱於氧氣的淬熄能力，此結果和 Huang 等人[28]的結果一致。然而吾人利用線性迴歸分析所求出之斜率值($\frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2}$ 或 $\frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2}$)卻與 Huang 研究組之實驗結果有些差異，例如 Huang 研究組[28]利用線性迴歸分析求出之 $\frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2}$ 約為 40.9×10^{19} 大於吾人之實驗結果 $\frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2} = 20.6 \times 10^{19}$ 與 $\frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2}$ 為 3.1×10^{19} 亦大於吾人之實驗結果 $\frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2} = 2.02 \times 10^{19}$ 。吾人猜想此誤差來源有二可能性。一為吾人濃度估計之誤差；二為偵測物種不同造成之誤差，Huang 研究組[28]所偵測的物種為碘原子，吾人所偵測的物種為 CH₂OO，因此，此差異結果可能是其他未知反應機構成。然而吾人之實驗結果中氧氣對 CH₂I 和 O₂ 之反應的淬熄能力遠大於氮氣和 Huang 等人[28]的結果是一致的。

利用 355 nm 雷射光為光解光源的實驗中，吾人觀察到 CH₂OO 的

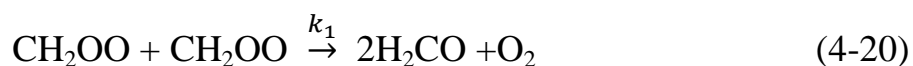
產率會隨著淬熄氣體總壓力不同而改變；然而，在先前以 248 nm 雷射光為光解光源的實驗，吾人並無觀察到此現象。對此差異結果，吾人猜想可能原因是以 248 nm 雷射光照射前驅物 CH_2I_2 產生 CH_2I 及 I 的光解過程中有較大的過剩能量(excess energy)，約為 263 kJ/mole，而以 355 nm 雷射光為光解光源所產生的過剩能量，約為 118 kJ/mole，而造成以 248 nm 雷射光為光解光源的實驗中，淬熄氣體無法將 CH_2IOO 或 CH_2I 及 O_2 的反應中間產物被淬熄而變穩並使得 CH_2OO 產率下降的現象。

4.6 CH_2OO 之反應動力學

由於吾人無法得知 CH_2OO 在紅外光下確切之光吸收截面積，因此 CH_2OO 之濃度是由 4.5.1 節中之數據處理求得。由圖 4-3 及圖 4-4 可知以波長 248 nm 雷射光為光解光源實驗中， CH_2OO 分子之生命期(lifetime)約為 50 μs 左右，而在 355 nm 雷射光光解實驗中， CH_2OO 分子之生命期增長至約 100-150 μs 左右。造成此差異結果的原因可能是前驅物 CH_2I_2 在 248 nm 的光吸收截面積約八倍於在 355 nm 的光吸收截面積[29]，且 248 nm 及 355 nm 實驗中所使用的雷射光通量接近，所以前驅物 CH_2I_2 以波長為 248 nm 雷射光光解後產生的 CH_2I 濃度大於以波長為 355 nm 雷射光光解之濃度，因此 248 nm 雷射光光解實驗中的 CH_2OO 濃度會大於 355 nm 雷射光光解實驗的 CH_2OO 濃度。若

CH₂OO 之衰減反應為雙分子反應(bimolecular reaction)則可以解釋高濃度下之 CH₂OO 生命期較短的現象。而 4.5.2 節，利用一級反應及同類二級反應動力學模型線性迴歸分析結果顯示 CH₂OO 之衰減反應為二級反應。

由 4.4 節之討論可知反應後期甲醛為主要產物，因此吾人猜想 CH₂OO 之衰減反應為 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{CH}_2\text{OO} \xrightarrow{k_1} 2\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$ 。由 4.5.2 節，同類二級反應動力學模型的線性迴歸分析結果之斜率可得到 CH₂OO 衰減之反應速率常數 k_{eff} ，結果列於表 4-4。然而此反應速率常數值 k 並非完全一致且介於 1.89×10^{-10} 至 $3.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 之間，可能原因為未考慮其他的可能反應機構或為實驗及數據處理造成之誤差。圖 4-20、圖 4-21、圖 4-22 及表 4-5 為林明璋老師實驗室利用 B3LYP/aug-cc-PVTZ 及 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-PVTZ 預測 CH₂OO 與各種可能物種(CH₂I、I 及 CH₂OO)反應位能圖(potential energy surface)及反應速率常數值 k 。因此可猜測 CH₂OO 衰減之可能的反應機構如下：





由圖4-20至圖4-22及表4-5，可知反應(4-20)CH₂OO先形成雙體(dimer)而後裂解為甲醛與氧氣的反應路徑之位能障礙(barrier)最少，且此反應最終產物為甲醛與吾人觀察到的光譜結果一致；而表4-5中理論計算(4-13)之反應速率值 k_1 最大，約為 $1.09 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，因此造成CH₂OO衰減之主要反應路徑應為反應(4-20)。反應(4-22)CH₂OO與I生成CH₂I + O₂之反應路徑的後期反應位能障礙太高造成後期反應不易進行，故其計算之反應速率值 k_3 較小約為 $2.56 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而反應(4-23)CH₂OO與I生成H₂CO + IO之反應路徑，雖然後期反應位能障礙少，但第一步反應需跨越一個0.6 kcal/mole之位能障礙才可進行後續反應，其計算之反應速率值 k_4 亦僅約為 $7.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。反應(4-22)及(4-24)為CH₂OO與CH₂OO及CH₂OO及I之反應中間產物(CH₂OO雙體及CH₂IOO)被淬熄穩定的反應，因此如表4-5所示，其反應速率與淬熄氣壓壓力有關。反應(4-22)為CH₂OO自身反應的中間產物CH₂OO雙體被淬熄而定之反應路徑；由位能圖可知，CH₂OO形成雙體後裂解為甲醛與氧氣之位能障礙不大，然而，因此CH₂OO雙體不易被淬熄而穩定，而計算之反應速率值 k_2 較小約介於 7.2×10^{-17} 至 $3.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

反應(4-24)為 CH_2OO 反應的中間產物 CH_2IOO 被淬熄而穩定之反應路徑；由位能圖可知， CH_2OO 與 I 形成 CH_2IOO 後裂解為 CH_2I 與 O_2 之位能障礙極高，因此 CH_2IOO 易被淬熄而穩定，而計算之反應速率值 k_5 較大，約介於 2.1×10^{-11} 至 $5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

吾人利用動力學模擬軟體CHEMKIN-II[30]以反應(4-20)至(4-24)模擬 CH_2OO 濃度隨時間之變化，並將模擬結果與實驗所觀測之結果相比較，如圖4-23及圖4-24。圖4-23及圖4-24中空心圓圈為 CH_2OO 隨時間衰減之曲線，紅色實線則為使用CHEMKIN模擬 CH_2OO 濃度隨時間變化之曲線，其中使用於模擬之反應速率常數值 k 列於表4-5。可發現改變氧氣壓力的實驗組中，低壓(20及38 Torr)實驗之 CH_2OO 衰減模擬曲線較實驗結果慢，但其與實驗結果差異不大；而高壓(77及95 Torr)實驗之模擬曲線與實驗結果相當一致。改變氮氣壓力的實驗組中， CH_2OO 衰減模擬曲線較與實驗結果吻合。故使用反應(4-20)至(4-24)可合理的描述 CH_2OO 衰減之反應機構。

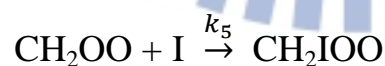
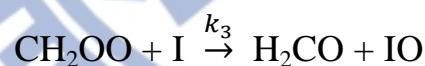
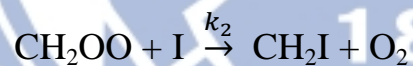
4.7 結論

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 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ 流動混合氣體，成功觀測到 CH_2OO 於 1435、1286、1241、908 及 848 cm^{-1} 之瞬態吸收譜帶，可分別指派為 CH_2OO 之 CH_2 平面交剪振動與 $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動之混合模(ν_3 , 1435 cm^{-1})， $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動與 CH_2 平面交剪振動之混合模(ν_4 , 1286 cm^{-1})， CH_2 平面擺動振動模(ν_5 , 1241 cm^{-1})， $\text{O}-\text{O}$ 伸張振動模(ν_6 , 908 cm^{-1})與 CH_2 非平面搖擺振動模(ν_8 , 848 cm^{-1})。此結果與文獻及衛恆理教授利用 NEVPT2/aVDZ 預測所得之振動波數及紅外吸收相對強度符合。由 CH_2OO 之吸收譜線波數中， $\text{C}=\text{O}$ 伸張振動模較一般大，而 $\text{O}-\text{O}$ 伸張振動模較小，亦印證理論計算結果預測以兩性離子結構描述其結構較為適當。

Huang 等人[28]推論 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 的反應與淬熄氣體(氮氣或氧氣)之三體反應速率常數為 $k_M = k_1 \times \left(\frac{k'_M[M]}{k_2}\right)$ ，其中 k_1 為 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 之反應速率常數，而 CH_2OO 產率倒數對淬熄氣體(N_2 或 O_2)壓力的線性迴歸斜率值為 $\frac{k'_{\text{O}_2}[\text{O}_2]}{k_2}$ 或 $\frac{k'_{\text{N}_2}[\text{N}_2]}{k_2}$ ，故可知此斜率值與淬熄氣體之淬熄能力有關。吾人實驗中， CH_2OO 的產率與氧氣或氮氣壓力變化之關係的結果顯示，氧氣對 $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$ 之反應的淬熄能力約 10 倍大於氮氣，與 Huang 研究組[28]之實驗結果一致，然而吾人利用線性迴歸得到之

$\frac{k'_{O_2}[O_2]}{k_2}$ 或 $\frac{k'_{N_2}[N_2]}{k_2}$ 值與 Huang 研究組之結果最大約有兩倍之差距，可能原因為實驗、濃度估計及數據處理之誤差或偵測物種不同造成。

根據同類二級反應動力學模型之線性迴歸分析結果，可推論 CH_2OO 的衰減反應為二級反應且由後續反應時間觀察到之甲醛吸收光譜，因此吾人猜測最主要之衰減反應路徑為 $CH_2OO + CH_2OO \xrightarrow{k} 2H_2CO + O_2$ 。然而利用同類二級反應模型得到之反應速率常數 k 並非一致，因此除了 CH_2OO 的雙分子反應外，必需考慮其他反應才能解釋 CH_2OO 的衰減。林明璋老師實驗室計算之 CH_2OO 與可能物種 (CH_2I 、 I 及 CH_2OO) 之反應位能圖及反應速率常數，顯示 CH_2OO 衰減之可能的反應機構如下：



其中， CH_2OO 之雙分子反應速率常數 k_1 大於其餘反應，與吾人推測 CH_2OO 之雙分子反應為其主要之衰減反應路徑一致。吾人使用動力學模擬軟體 CHEMKIN 以反應(4-20)至(4-24)模擬 CH_2OO 濃度隨時間之變化，並將模擬與實驗觀測之結果相比較，模擬曲線與實驗結果雖

未完全一致，但模擬結果與實驗數據已非常接近。因此使用反應(4-20)至(4-24)可更加合理的描述 CH_2OO 衰減之反應，然而其造成 CH_2OO 衰減之真實反應仍需後續研究進行驗證。



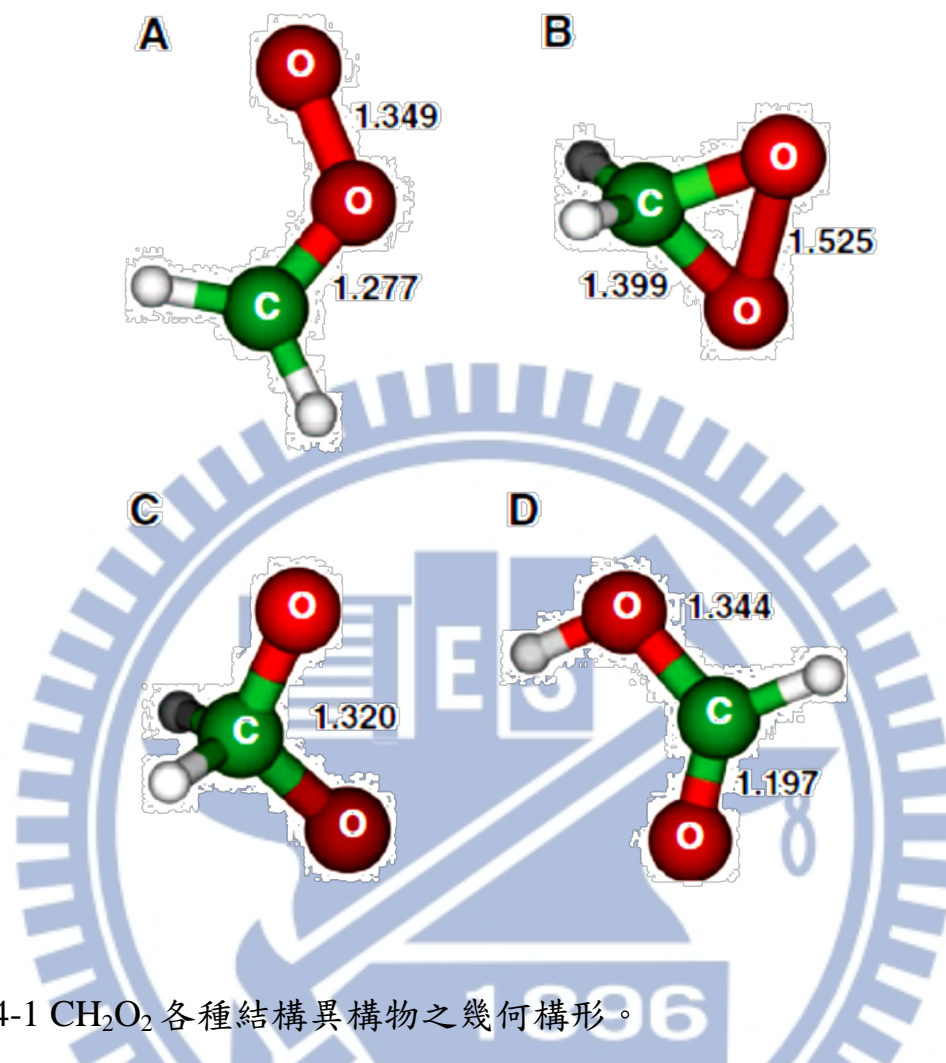
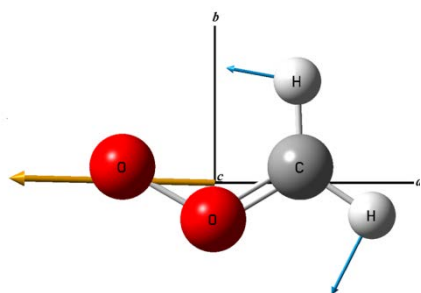


圖 4-1 CH_2O_2 各種結構異構物之幾何構形。

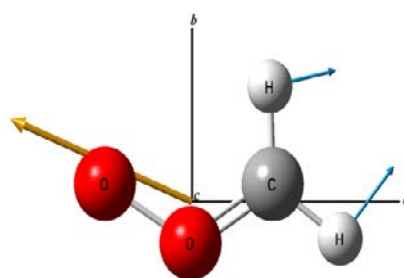
(A) Formaldehyde oxide CH_2OO , (B) dioxirane, (C) methylenebis(oxy), (D) formic acid。鍵長單位為 \AA 。其中(A-C)為利用 NEVPT2/aVDZ 計算之最佳化幾何構形，(D)為利用 B3LYP/aVDZ 計算其最佳化幾何構形。



CH₂ scissor/C=O stretching

($\nu_3 = 1458 \text{ cm}^{-1}$)

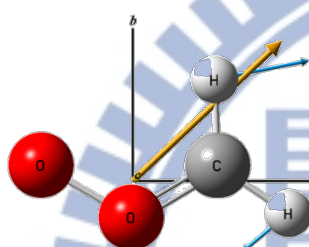
a-type/*b*-type = 0.97/0.03



C=O stretching/CH₂ scissor

($\nu_4 = 1302 \text{ cm}^{-1}$)

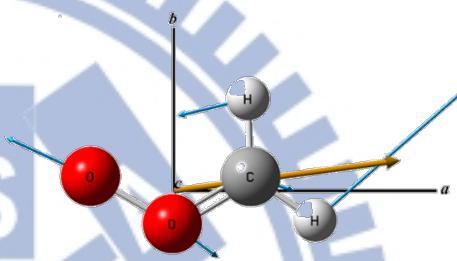
a-type/*b*-type = 0.72/0.28



CH₂ rocking

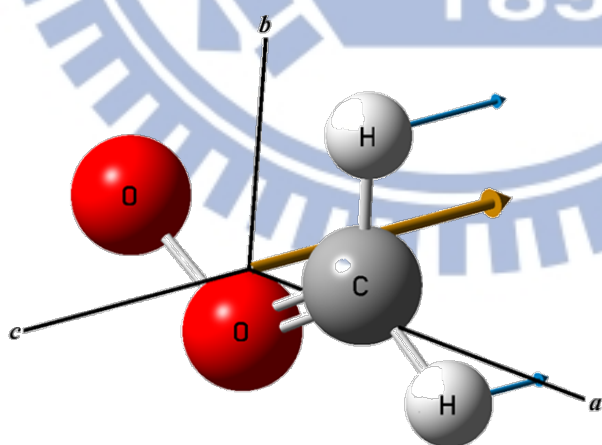
($\nu_5 = 1240 \text{ cm}^{-1}$)

a-type/*b*-type = 0.51/0.49



O-O stretching

($\nu_6 = 892 \text{ cm}^{-1}$)



CH₂ wagging

($\nu_8 = 853 \text{ cm}^{-1}$)

c-type = 1

圖 4-2 以 B3LYP/aug-cc-pVDZ 計算 CH₂OO 的振動模之位移向量(藍色實線)及偶極矩導數向量(黃色箭頭)圖。

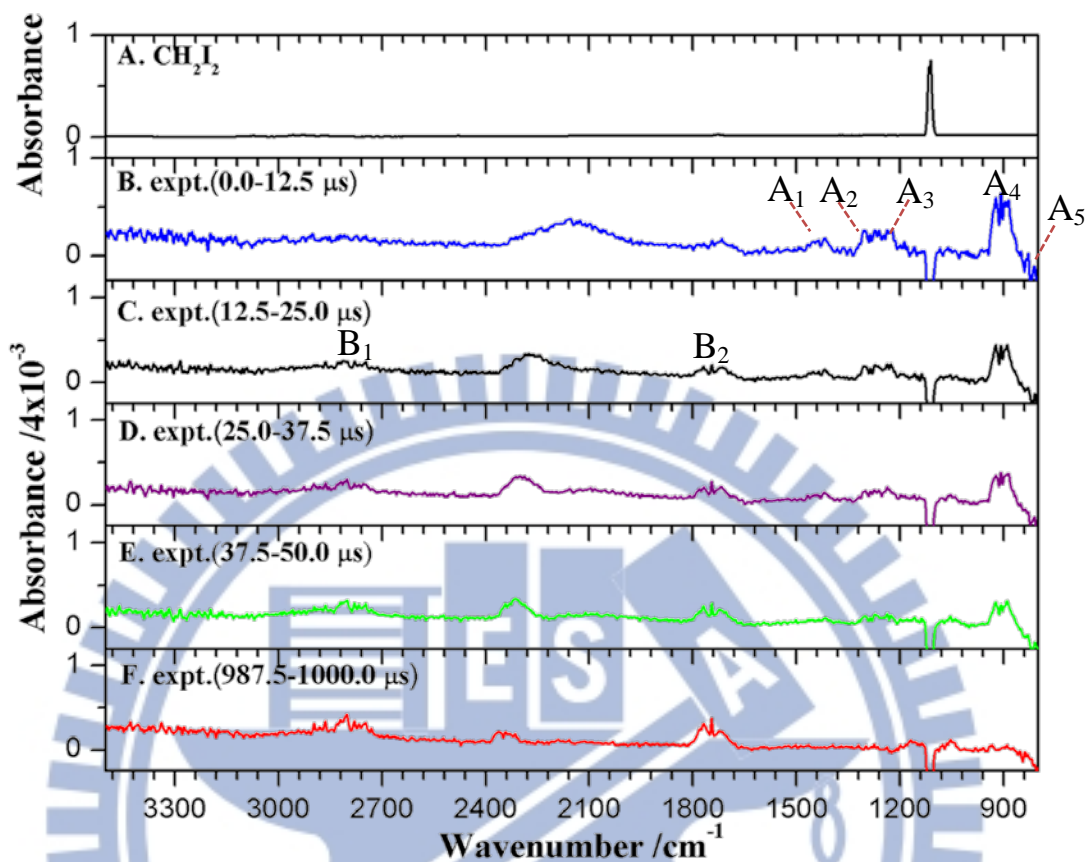


圖 4-3 以 248 nm 雷射光(75 mJ cm^{-2} , 11 Hz)照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ (1/20/760, 總壓力 95 Torr, 溫度為 343 K)之流動混合氣體後在 $800\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜, 儀器解析度為 4 cm^{-1} 。(A) 照射雷射前, CH_2I_2 之吸收光譜。(B-E) 雷射激發後 0-50 μs 之反應時間內, 以 12.5 μs 為間距之時間解析差異光譜。(F) 雷射激發後 987.5-1000.0 μs 反應時間內之差異光譜。

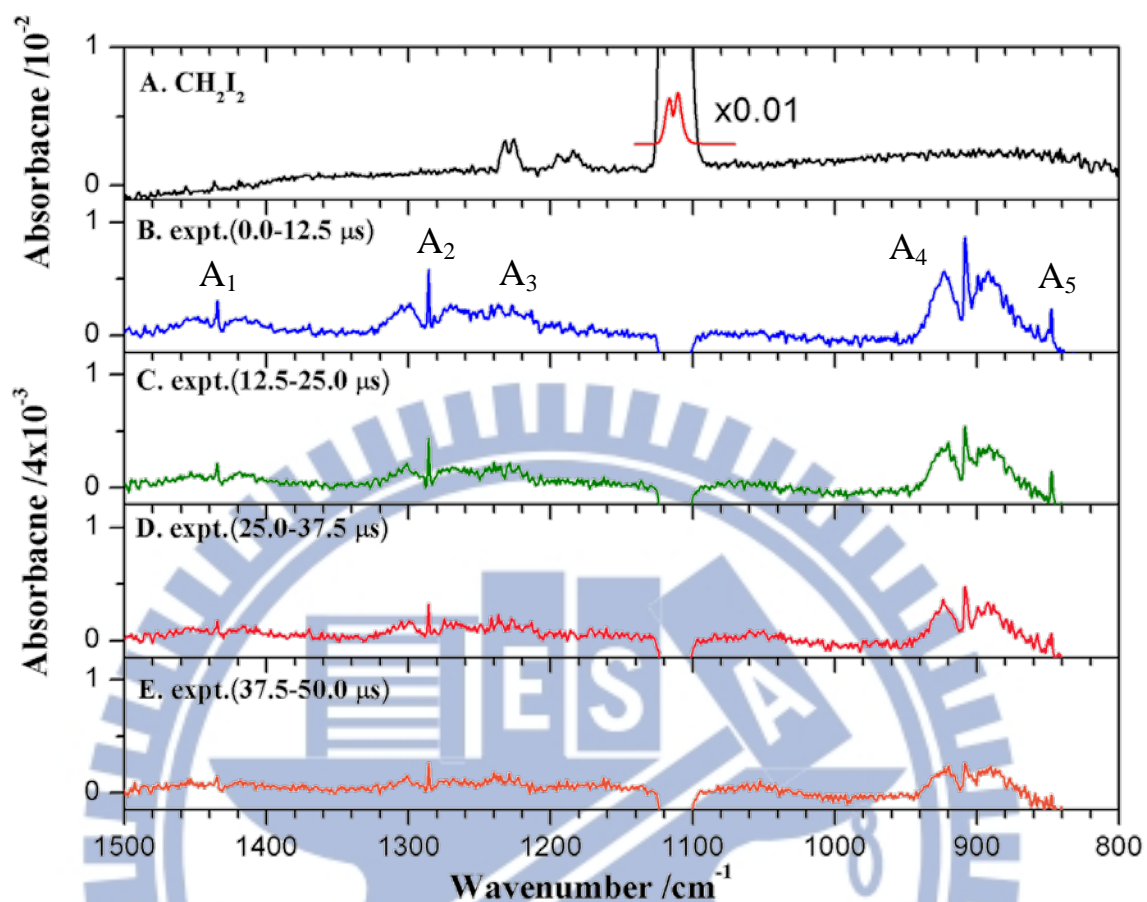


圖 4-4 以 248 nm 雷射光(75 mJ cm^{-2} , 11 Hz)照射 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ (1/20/760, 總壓力 94 Torr, 溫度為 343 K)之流動混合氣體後在 $800\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ 光區之光譜, 儀器解析度為 1 cm^{-1} , 為兩次相似實驗所得光譜平均結果。(A) 照射雷射前, CH_2I_2 之吸收光譜。(B-E) 雷射激發後 0-50 μs 之反應時間內, 以 12.5 μs 為間距之時間解析差異光譜。

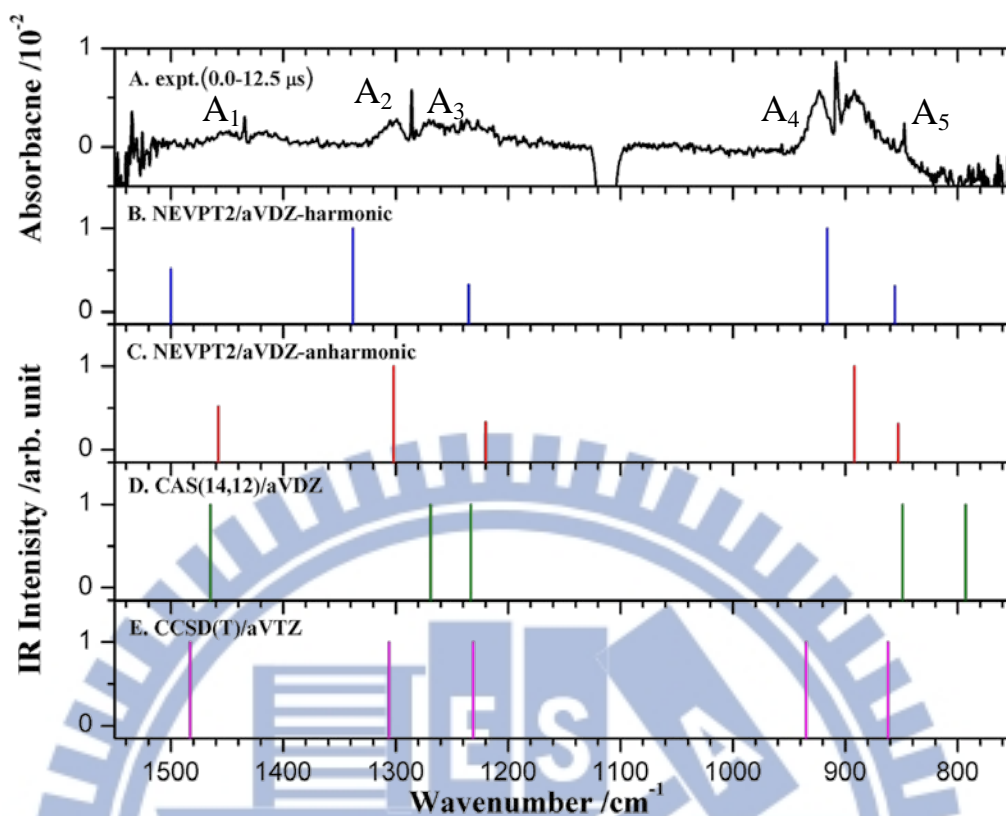


圖 4-5 實驗光譜與理論計算預測 CH_2OO 分子之振動波數之比較。(A) 為雷射激發後 0.0-12.5 μs 反應時間內之時間解析差異光譜，(B)及(C) 分別為以 NEVPT2/aVDZ 方法計算之簡諧振動與非簡諧振動波數，(D) 為以 CAS(14,12)/aVDZ 方法計算之簡諧振動波數[1]，(E)為以 CCSD(T)/aVTZ 方法計算之簡諧振動波數[5]。

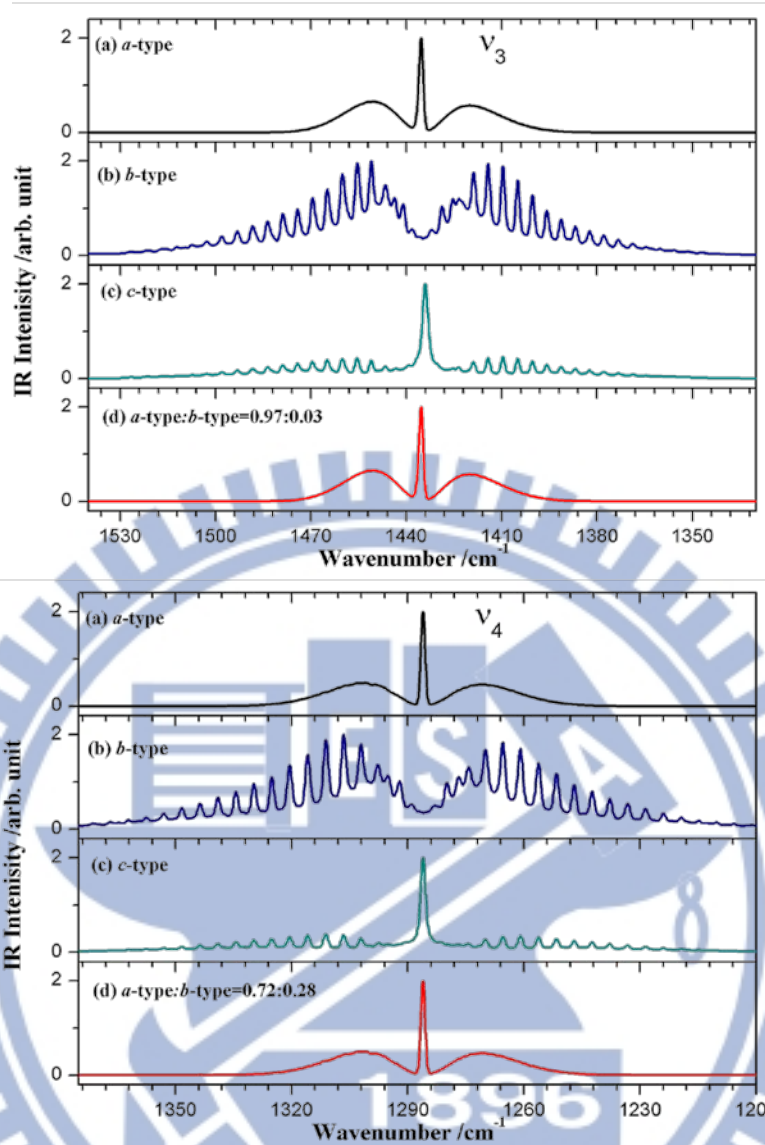


圖 4-6 CH_2OO 之 ν_3 與 ν_4 的模擬光譜。模擬的振動基態及激發態之轉動常數，列於表 4-3。 $J_{\max}=150$ ， $T=343\text{ K}$ ， Gaussian linewidth = 1.28 cm^{-1} 。 ν_3 及 ν_4 之振動模之譜帶原點分別設為 1435 及 1286 cm^{-1} 。 (a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) 以理論計算預測各型躍遷混成比例混成之最終模擬光譜， ν_3 及 ν_4 之混成比例分別為 $a\text{-type} : b\text{-type} = 0.97^2 : 0.03^2$ 及 $0.72^2 : 0.28^2$ 。

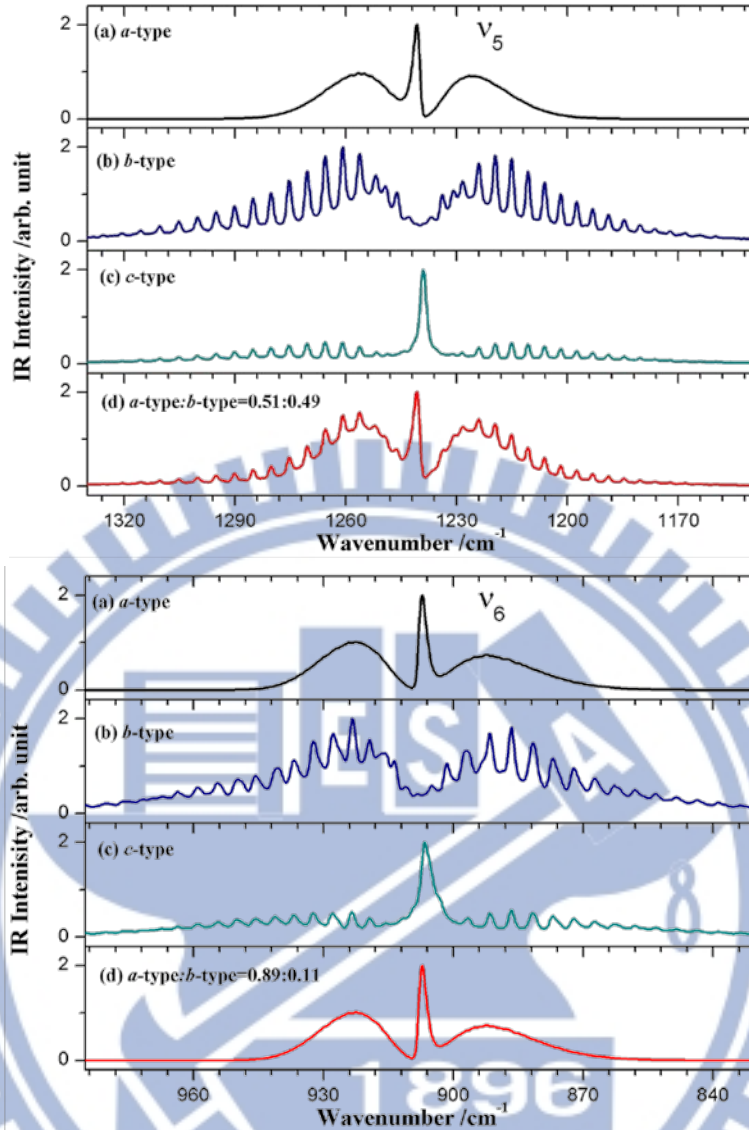


圖 4-7 CH_2OO 之 ν_5 與 ν_6 的模擬光譜。模擬的振動基態及激發態之轉動常數，列於表 4-3。 $J_{\text{max}}=150$ ， $T=343\text{ K}$ ， Gaussian linewidth = 1.28 cm^{-1} 。 ν_5 及 ν_6 之振動模之譜帶原點分別設為 1241 及 908 cm^{-1} 。(a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) 以理論計算預測各型躍遷混成比例混成之最終模擬光譜， ν_5 及 ν_6 之混成比例分別為 $a\text{-type} : b\text{-type} = 0.51^2 : 0.49^2$ 及 $0.89^2 : 0.11^2$ 。

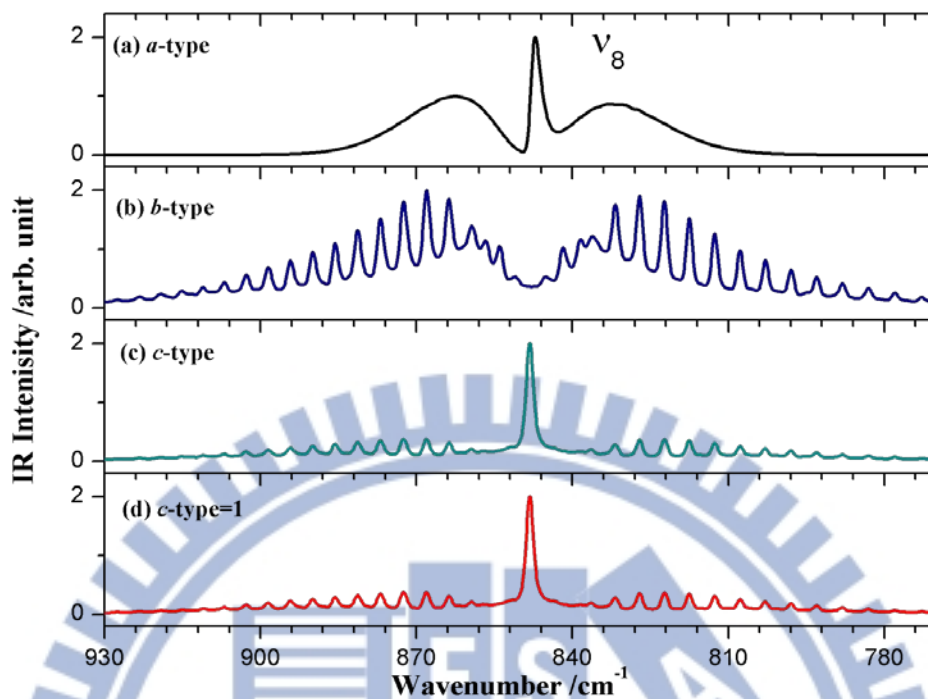


圖 4-8 CH_2OO 之 ν_8 的模擬光譜。模擬的振動基態及激發態之轉動常數，列於表 4-3。 $J_{\text{max}} = 150$, $T = 343 \text{ K}$, Gaussian linewidth = 1.28 cm^{-1} 。 ν_8 之振動模之譜帶原點設為 848 cm^{-1} 。(a) a 型躍遷；(b) b 型躍遷；(c) c 型躍遷；(d) 以理論計算預測各型躍遷混成比例混成之最終模擬光譜， ν_8 之混成比例為 $c\text{-type} = 1$ 。

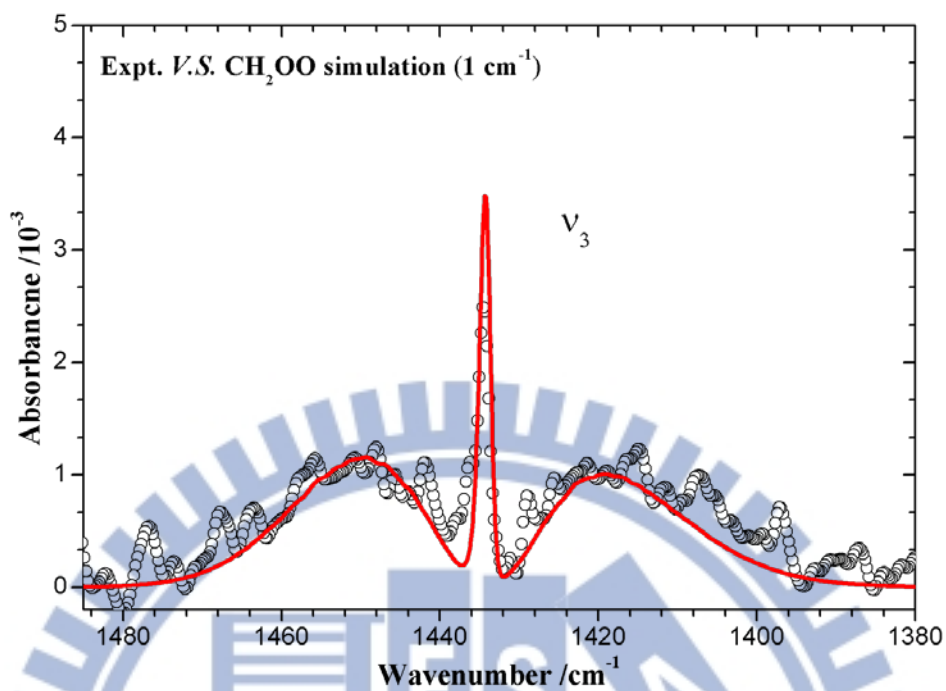


圖 4-9 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ (1/20/760, 94 Torr, 343 K) 以 248 nm 光解 0-12.5 μs 後所測得之 A_1 譜帶(以空心圓表示) 與 CH_2OO 之 ν_3 模擬光譜圖(實線) 比較圖。模擬光譜由圖 4-6 (d) 之 ν_3 振動模得來， a -type : b -type 之混成比例為 $0.97^2 : 0.03^2$ ， $\nu_0 = 1435 \text{ cm}^{-1}$ 。

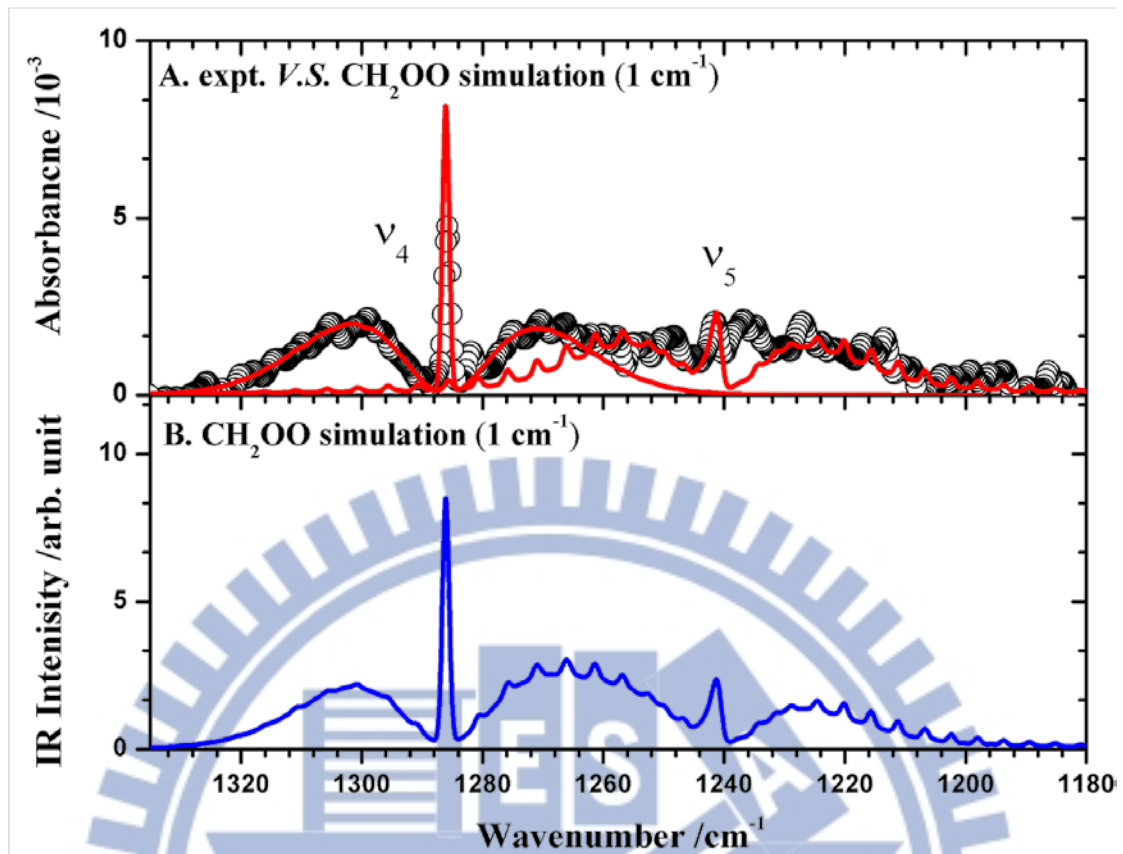


圖 4-10 CH₂I₂/N₂/O₂ (1/20/760, 94 Torr, 343 K) 以 248 nm 光解 0-12.5 μs 後所測得之 A₂ 及 A₃ 譜帶(以空心圓表示)與 CH₂OO 之 ν_4 及 ν_5 模擬光譜圖(實線)比較圖。模擬光譜由圖 4-6 (d)之 ν_4 振動模及圖 4-7 (d)之 ν_5 振動模得來, ν_4 及 ν_5 振動模中 *a*-type:*b*-type 之混成比例分別為 0.72² : 0.28², $\nu_0 = 1286 \text{ cm}^{-1}$ 及 0.51² : 0.49², $\nu_0 = 1241 \text{ cm}^{-1}$ 。(A)為實驗譜線與模擬光譜之比較。(B)為 ν_4 及 ν_5 振動模模擬光譜之疊加結果。

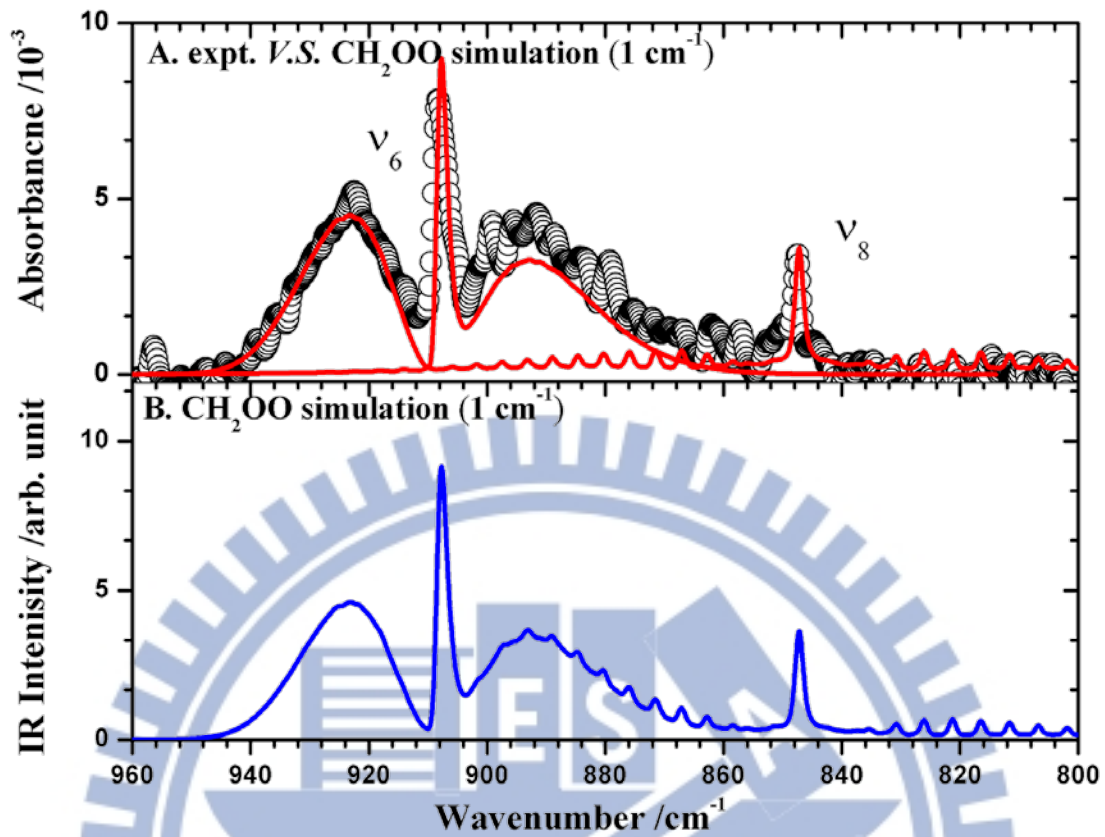


圖 4-11 $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ (1/20/760, 94 Torr, 343 K) 以 248 nm 光解 0-12.5 μs 後所測得之 A_4 及 A_5 譜帶(以空心圓表示) 與 CH_2OO 之 ν_6 及 ν_8 模擬光譜圖(實線)比較圖。模擬光譜由圖 4-7 (d) 之 ν_6 振動模及圖 4-8 (d) 得來， ν_6 振動模 a -type : b -type 之混成比例為 $0.89^2 : 0.1^2$ ， $\nu_0 = 908 \text{ cm}^{-1}$ 而 ν_8 之混成比例為 c -type = 1， $\nu_0 = 848 \text{ cm}^{-1}$ 。(A) 為實驗譜線與模擬光譜之比較。(B) 為 ν_6 及 ν_8 振動模模擬光譜之疊加結果。

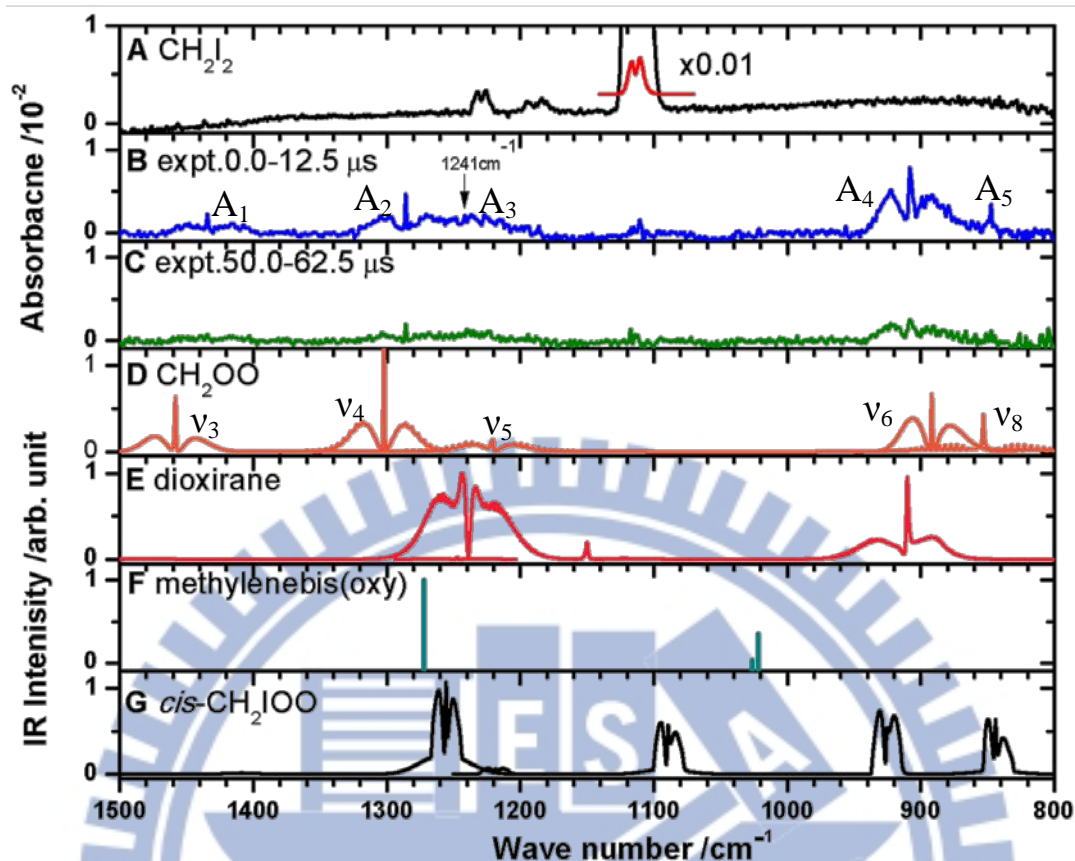


圖 4-12 800-1500 cm^{-1} 光區範圍實驗光譜與可能產物之模擬光譜比較。

(A) 照射雷射前之 CH_2I_2 吸收光譜。(B-C) 雷射激發後 0.0-12.5 μs 及 50.0-62.5 μs 之時間解析差異光譜。(D) CH_2OO 分子之模擬光譜，振動模之譜帶原點設為衛恆理教授計算之結果，列於表 4-1。(E)及(G) 為 dioxirane 及 *cis*- CH_2IOO 之模擬光譜，各模擬光譜的參數為 $J_{\text{max}} = 150$ 、 $T = 343 \text{ K}$ 、Gaussian linewidth = 1 cm^{-1} ，振動基態及激發態轉動常數列於表 4-3，振動模之譜帶原點列於表 4-2。(F) 使用 3D VCI/NEVPT2 (2,2)/aVDZ 理論計算預測 methylenebis(oxy)各振動模之振動波數。

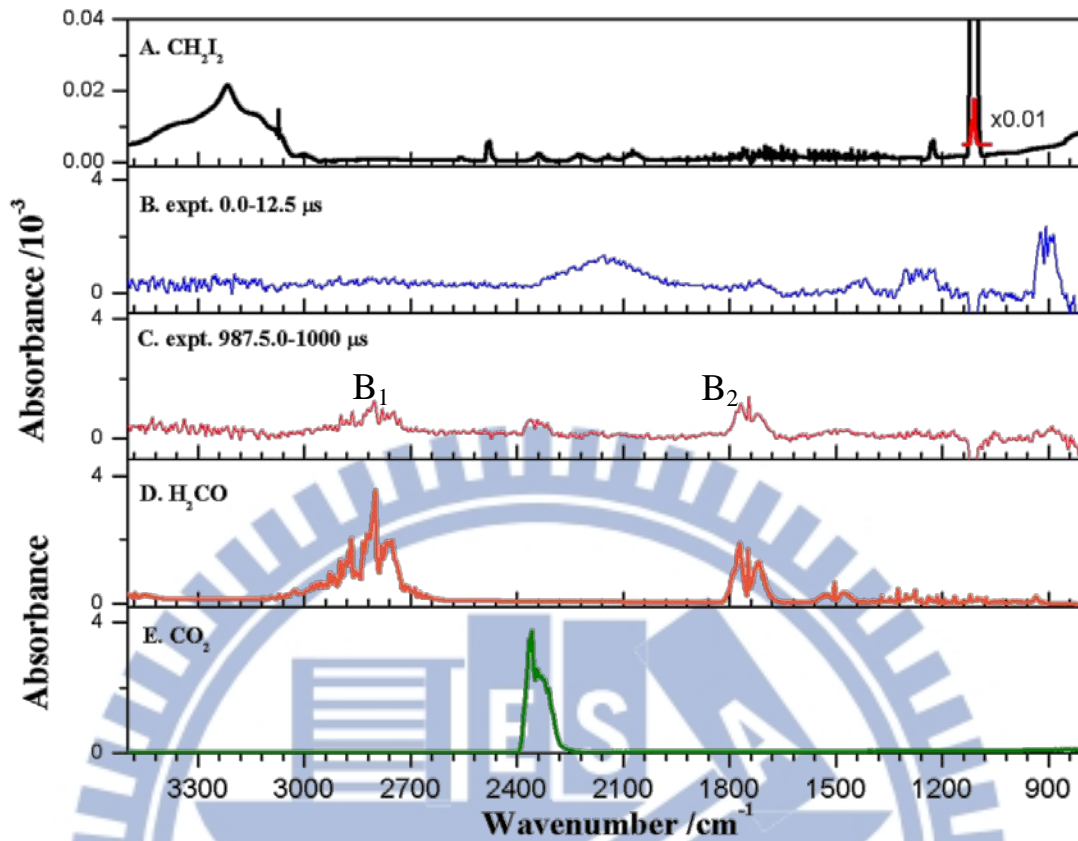
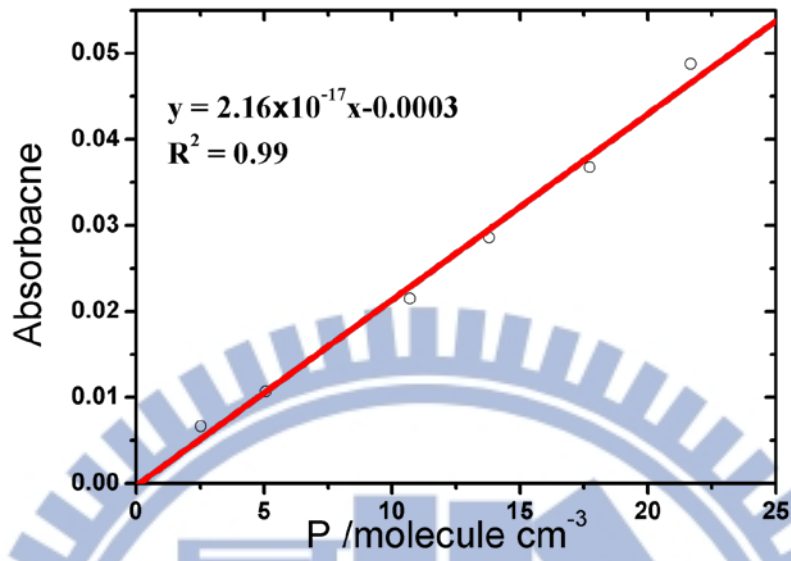


圖 4-13 觀測光譜與甲醛及二氧化碳紅外吸收光譜之比較。(A) 照射雷射前， CH_2I_2 之吸收光譜。(B-C) 雷射激發後 0.0-12.5 μs 及 987.5-1000.0 μs 之吸收光譜。(D) 甲醛 H_2CO 之氣態紅外吸收光譜。取自 ref. 31 (E) 二氧化碳 CO_2 之紅外吸收光譜。取自 ref. 31

(a)



(b)

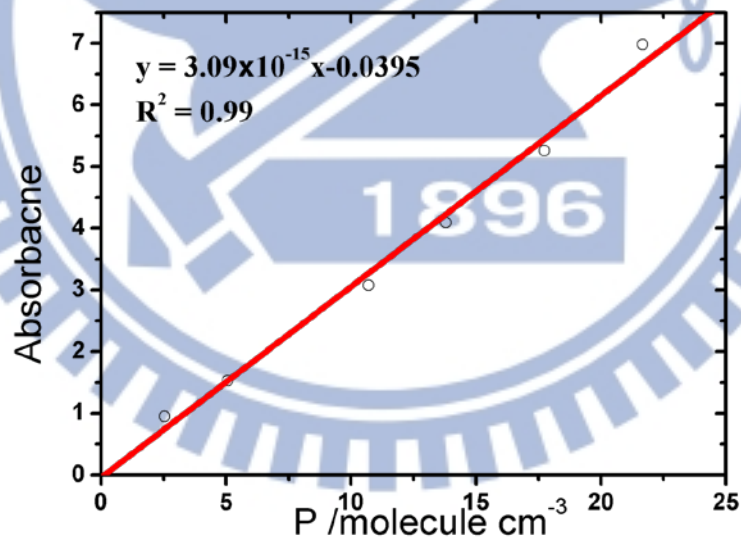


圖 4-14 前驅物 CH₂I₂ 譜線積分強度與壓力之關係圖。(a) 1220 cm⁻¹ 吸收峰。(b) 1113cm⁻¹ 吸收峰。

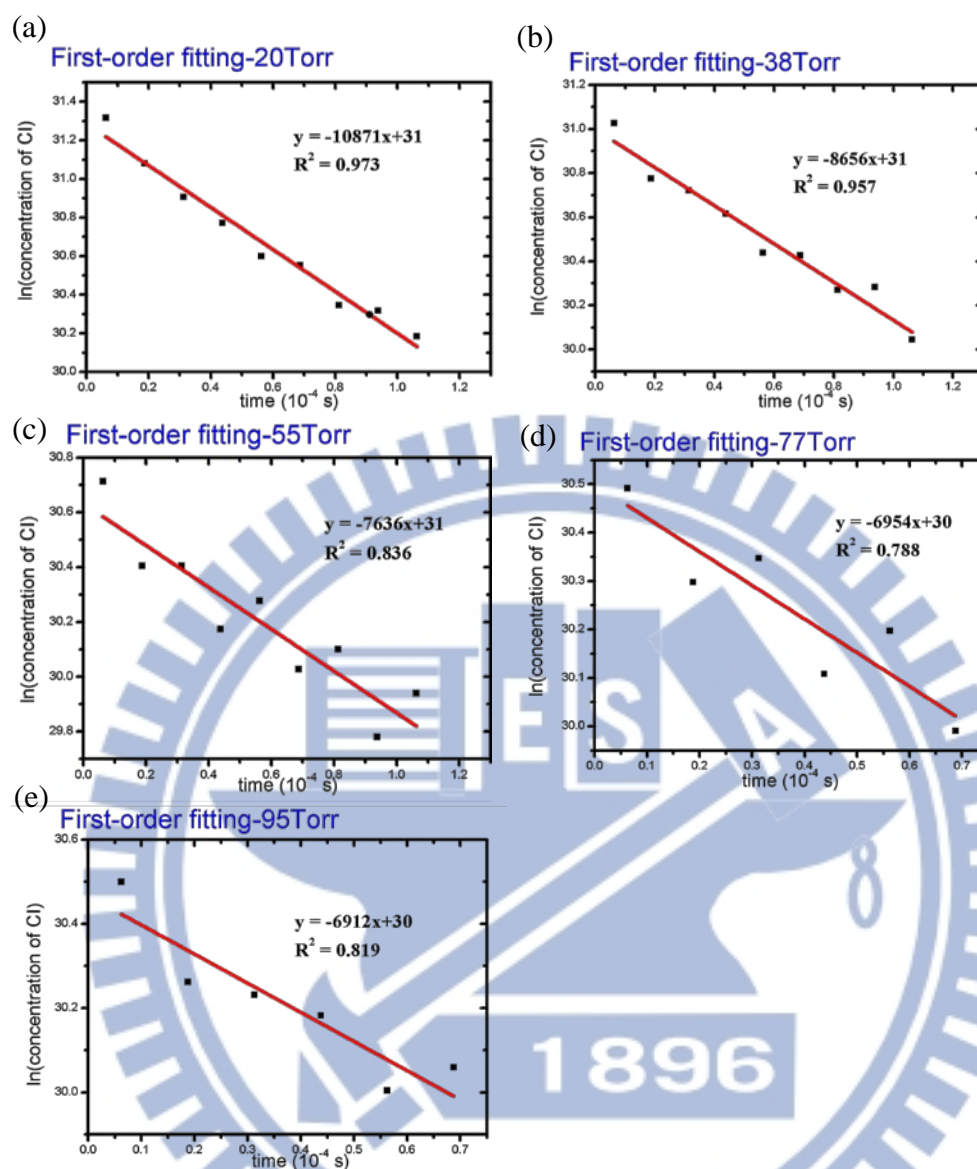


圖 4-15 CH₂OO 產率與氧氣壓力變化實驗之一級反應動力學模型線性迴歸分析結果。(a-e) 固定 N₂ 分壓下，調整 O₂ 分壓使總壓為 20、38、55、77 及 95 Torr 實驗組，對 CH₂OO 分子濃度取自然對數與時間之線性迴歸分析結果。

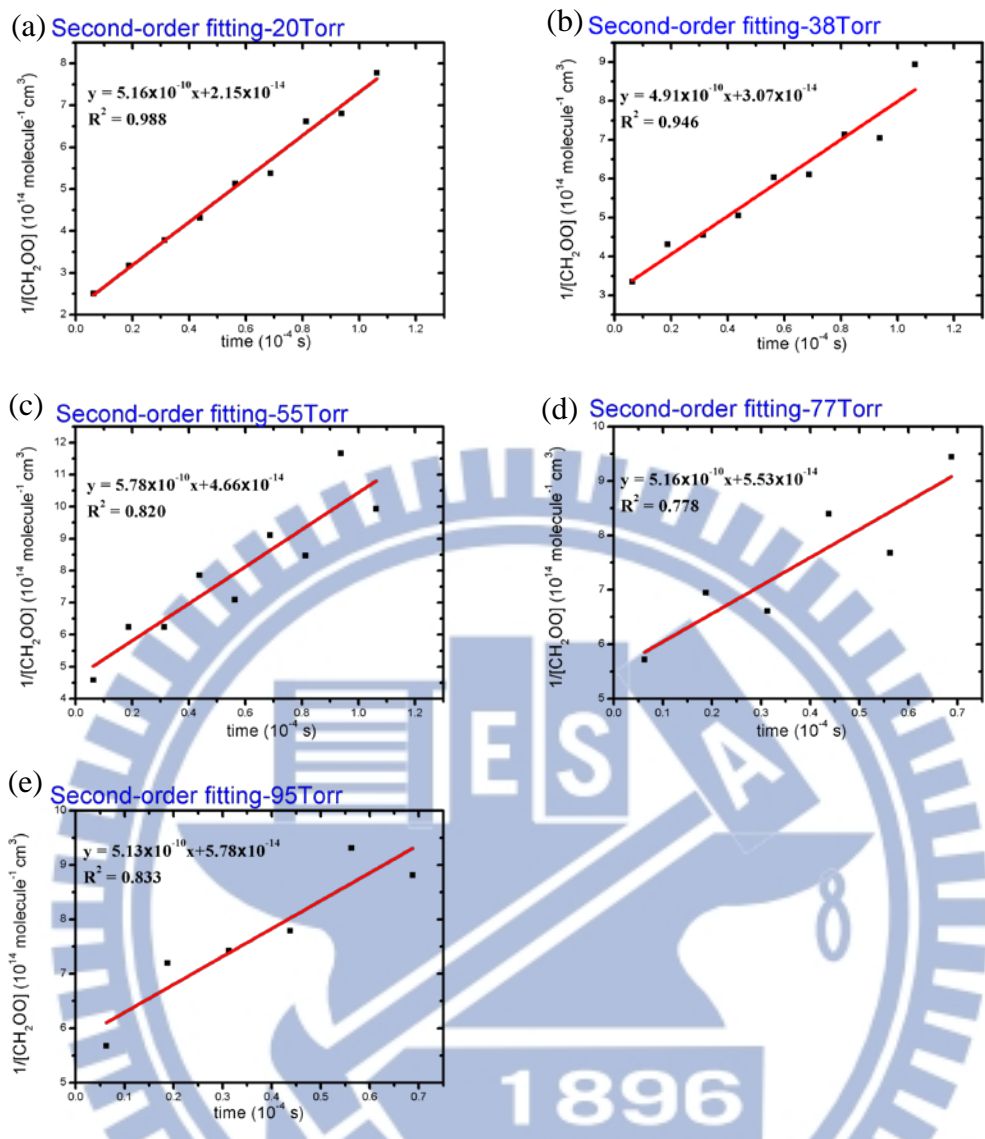


圖 4-16 CH₂OO 產率與氧氣壓力變化實驗之二級反應動力學模型線性迴歸分析結果。(a-e) 固定 N₂ 分壓下，調整 O₂ 分壓使總壓為 20、38、55、77 及 95 Torr 實驗組，對 CH₂OO 分子濃度取自然對數與時間之線性迴歸分析結果。

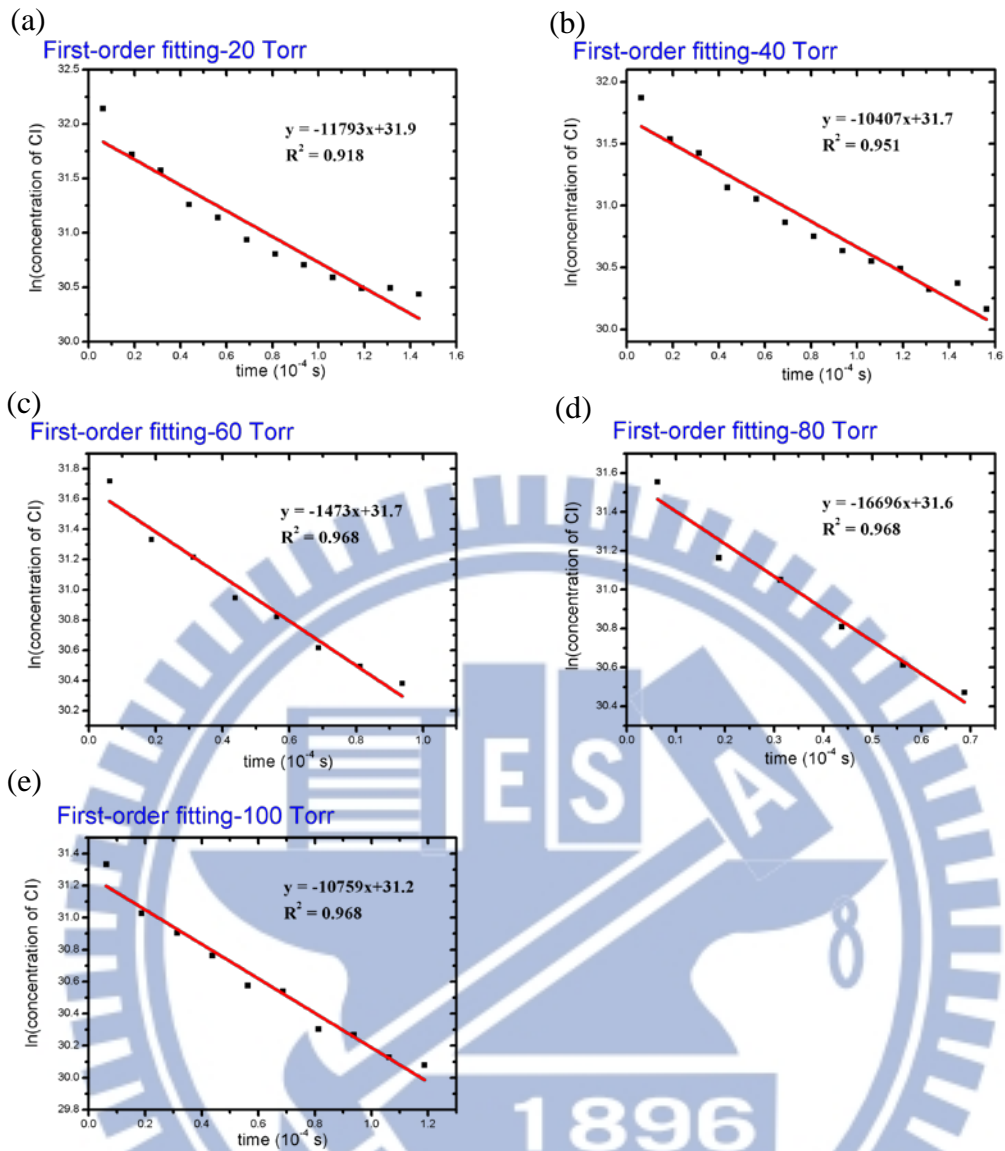


圖 4-17 CH₂OO 產率與氮氣壓力變化實驗之一級反應動力學模型線性迴歸分析結果。(a-e) 固定 O₂ 分壓下，調整 N₂ 分壓使總壓為 20、40、60、80 及 100 Torr 實驗組，對 CH₂OO 分子濃度取自然對數與時間之線性迴歸分析結果。

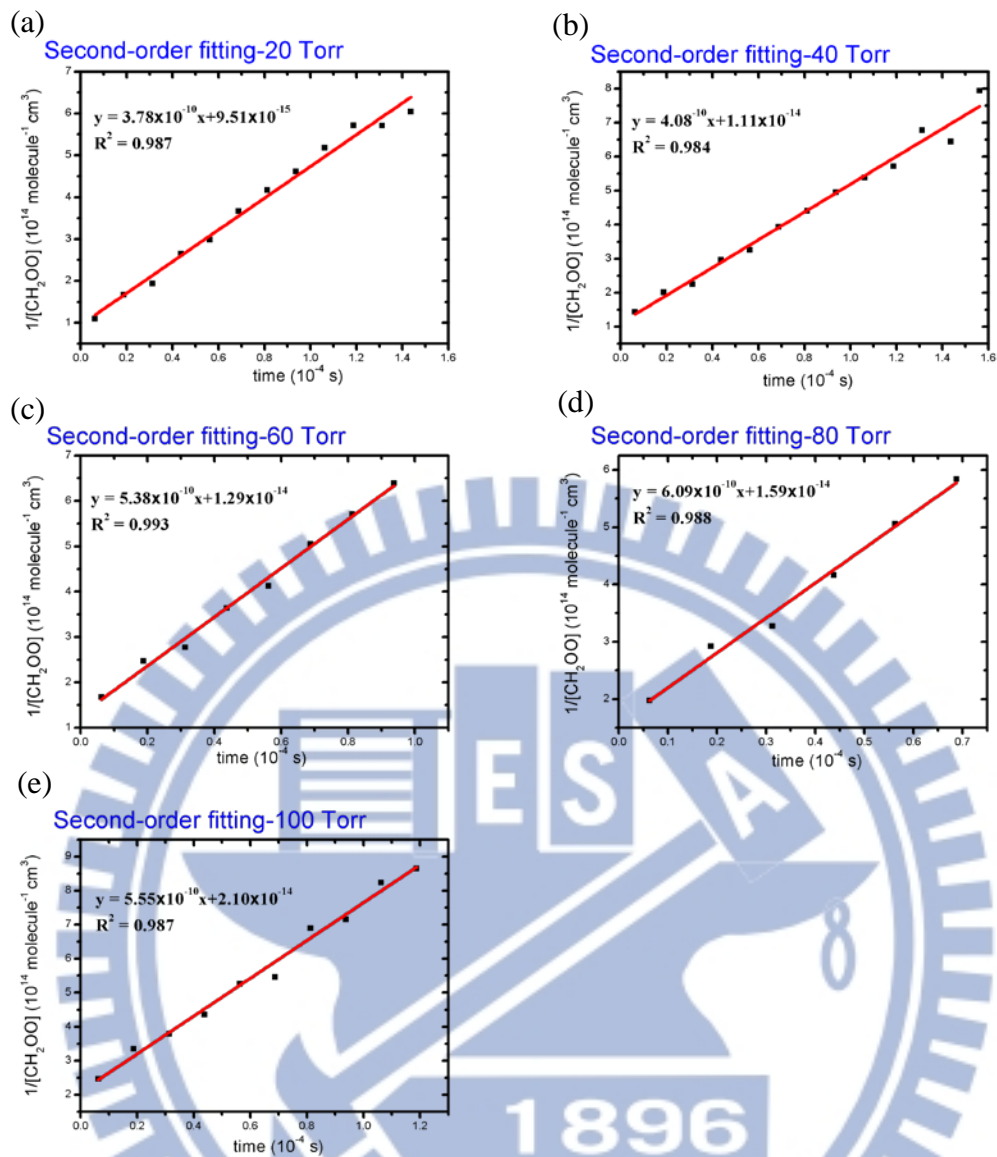
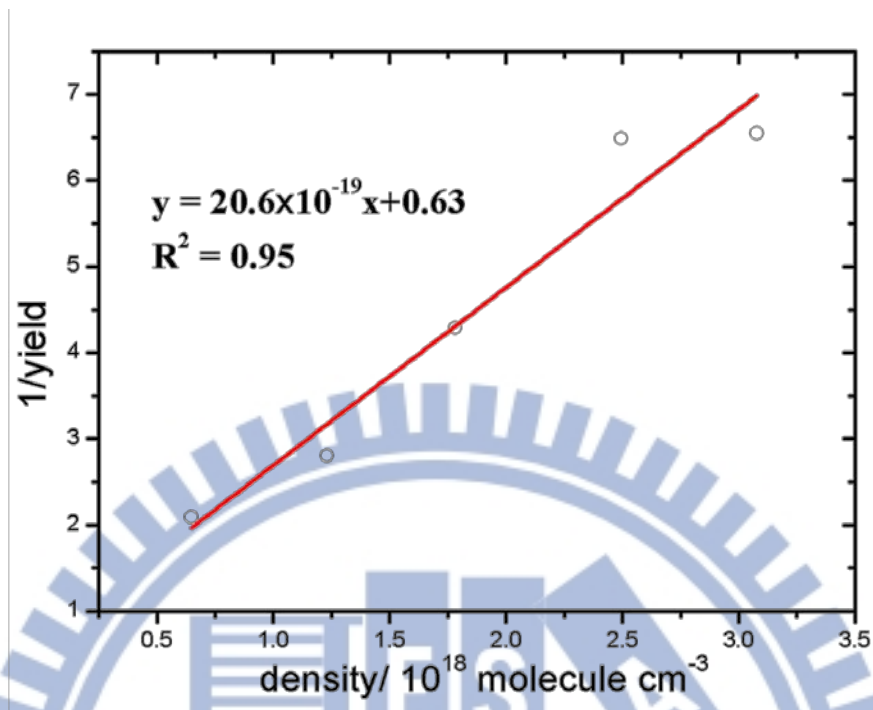


圖 4-18 CH₂OO 產率與氮氣壓力變化實驗之二級反應動力學模型線性迴歸分析結果。(a-e) 固定 O₂ 分壓下，調整 N₂ 分壓使總壓為 20、40、60、80 及 100 Torr 實驗組，對 CH₂OO 分子濃度取自然對數與時間之線性迴歸分析結果。

(a)



(b)

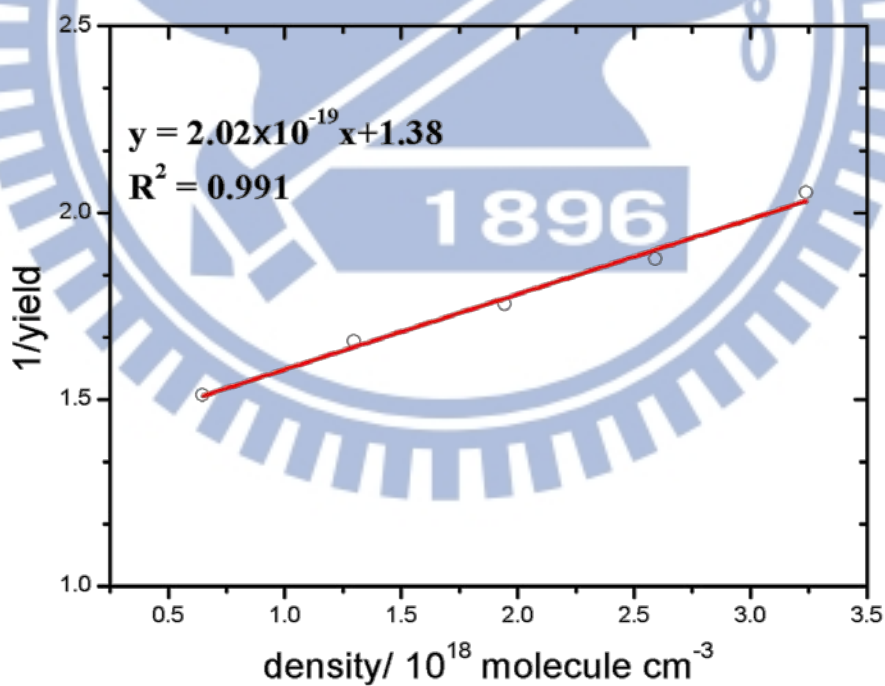


圖 4-19 CH_2OO 產率之倒數($1/\text{yield}$)與淬熄氣體壓力 P 之關係圖。

(a) CH_2OO 產率之倒數與氧氣壓力變化之關係。(b) CH_2OO 產率之倒數與氮氣壓力變化之關係。

PES of $^1\text{CH}_2\text{OO} + ^2\text{ICH}_2$

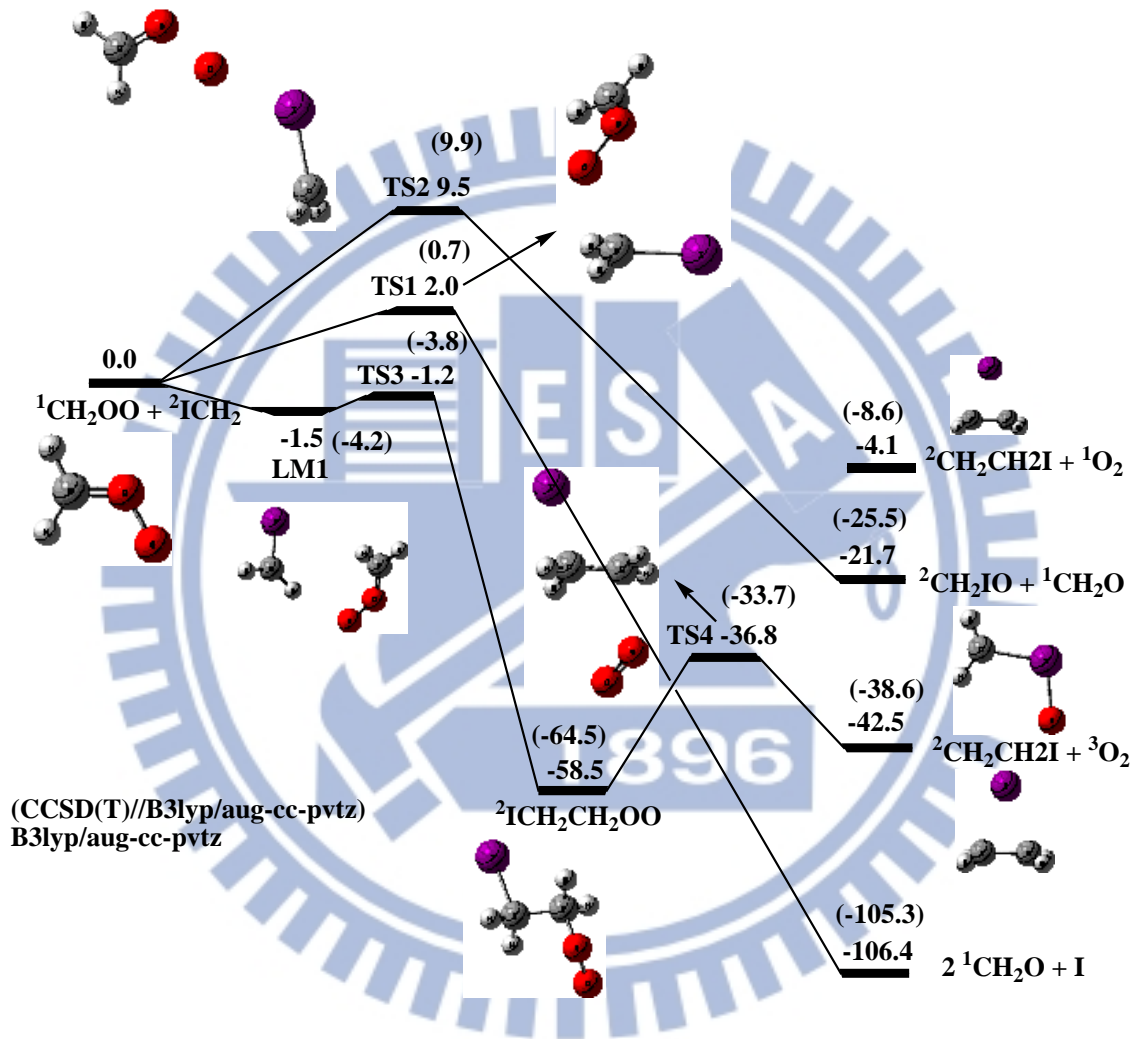


圖 4-20 利用 B3LYP/aug-cc-PVTZ 及 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-PVTZ

預測 CH_2OO 與 CH_2I 反應之位能圖。

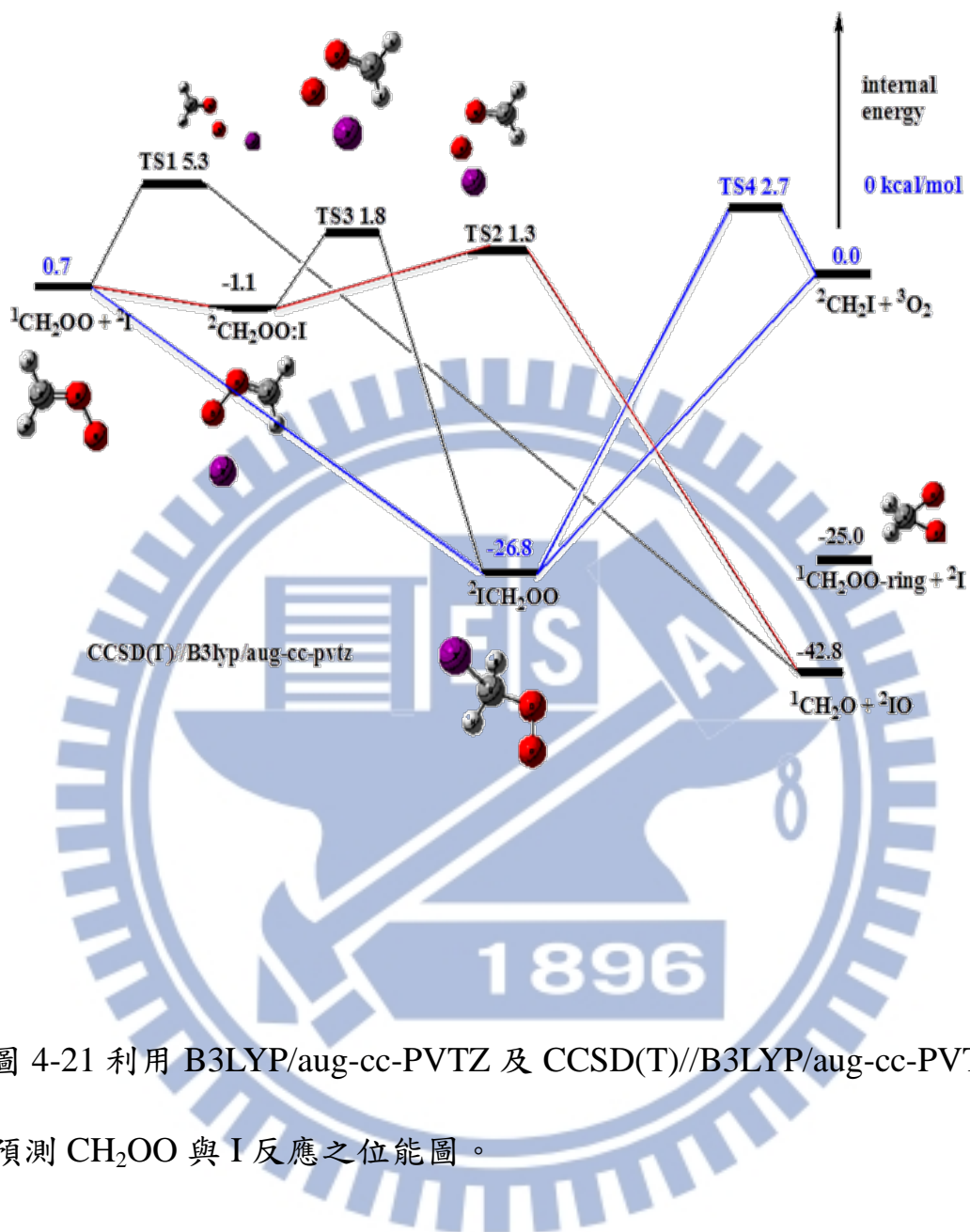


圖 4-21 利用 B3LYP/aug-cc-PVTZ 及 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-PVTZ 預測 CH_2OO 與 I 反應之位能圖。

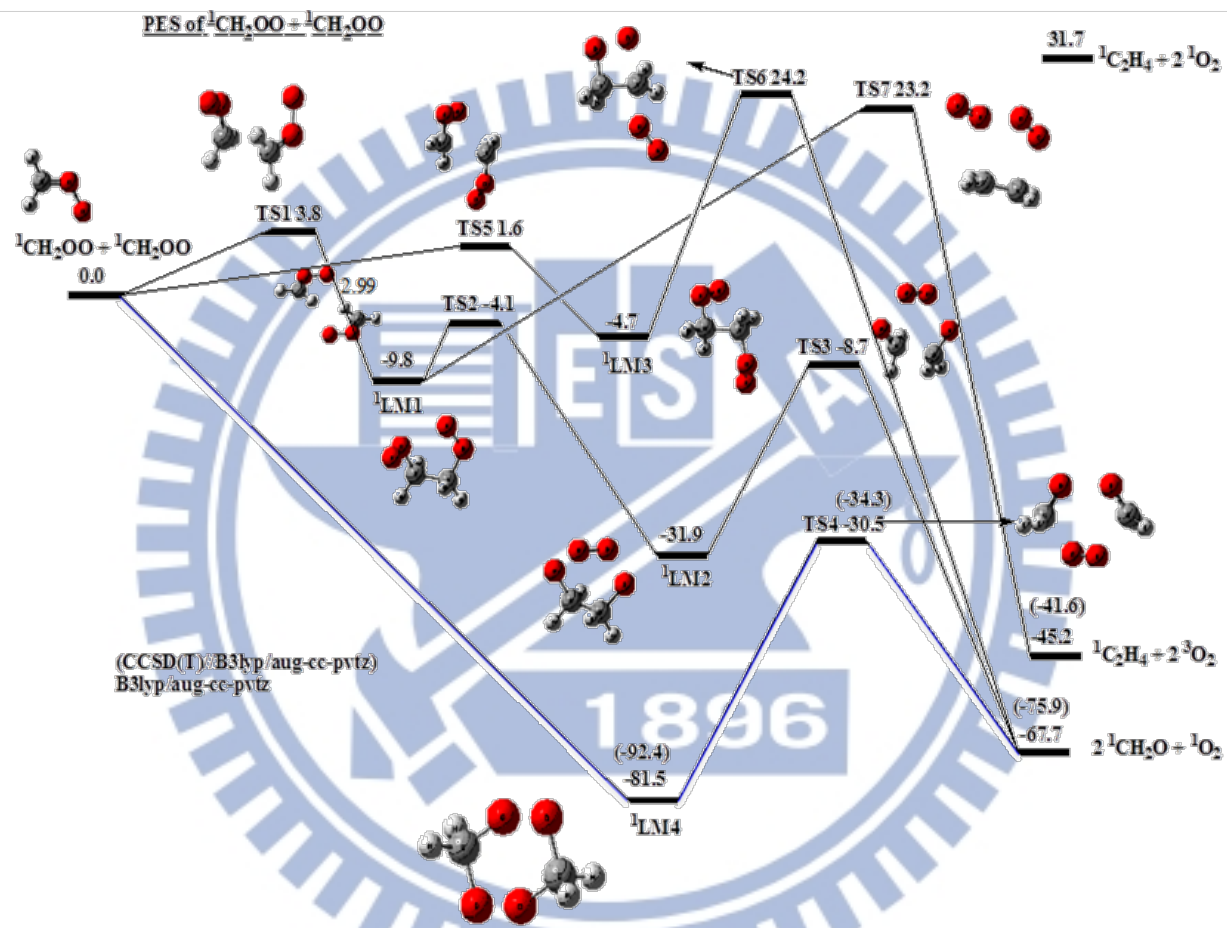
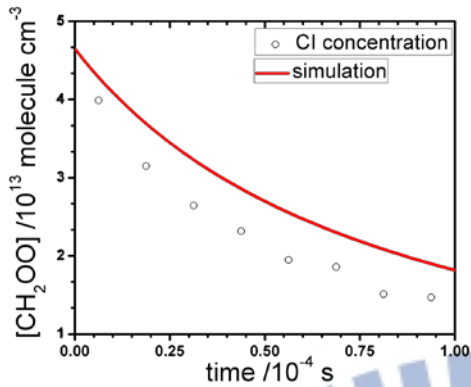
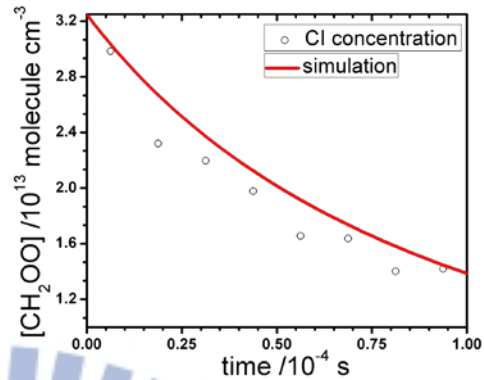


圖 4-22 利用 B3LYP/aug-cc-PVTZ 及 CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-PVTZ 預測 CH_2OO 與 CH_2OO 反應之位能圖。

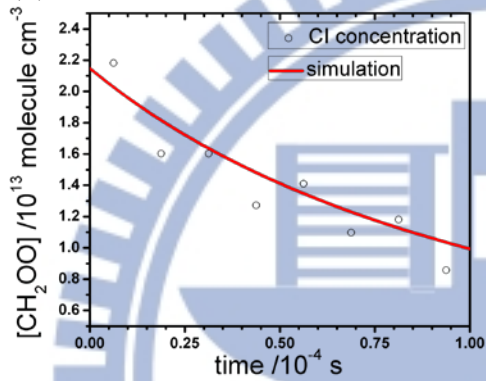
(a) P = 20 Torr



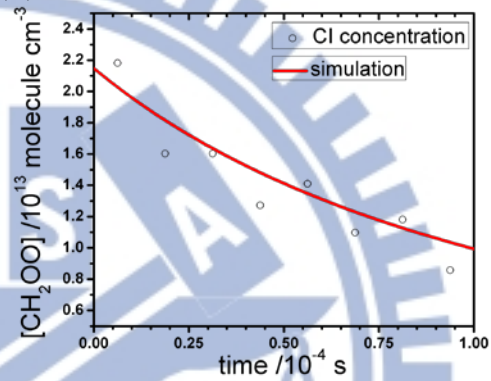
(b) P = 38 Torr



(c) P = 55 Torr



(d) P = 77 Torr



(e) P = 95 Torr

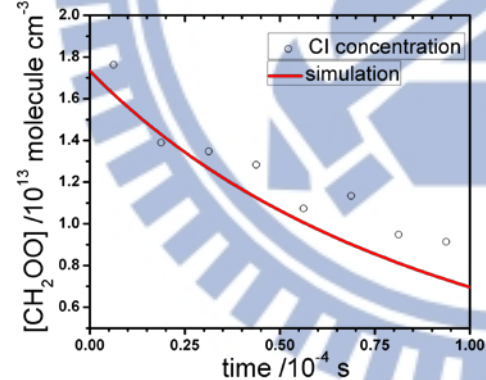


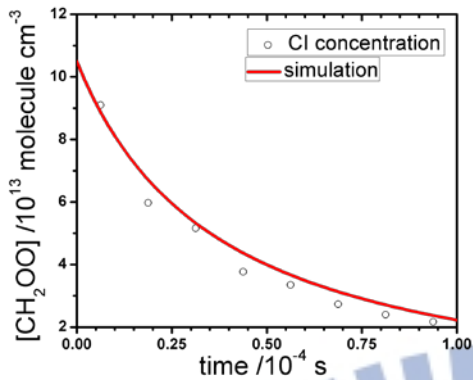
圖 4-23 CH₂OO 濃度隨時間變化之關係圖與 CHEMKIN 模擬結果之比較。

空心圓圈為實驗結果，紅色實線為動力學模擬軟體之模擬結果。

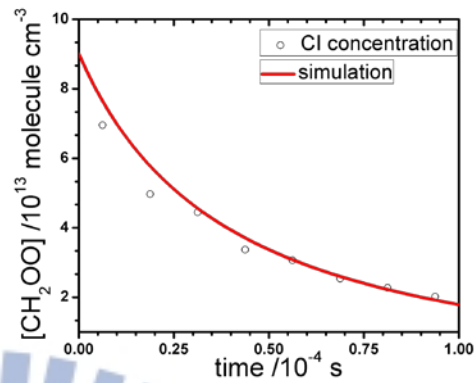
(a-e) 固定 N₂ 分壓下，調整 O₂ 分壓使總壓為 20、40、60、80 及 100 Torr

實驗與模擬之比較圖。

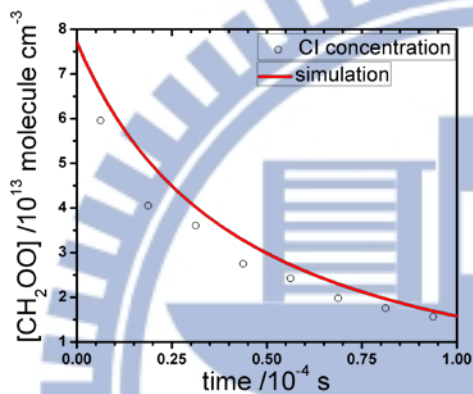
(a) P = 20 Torr



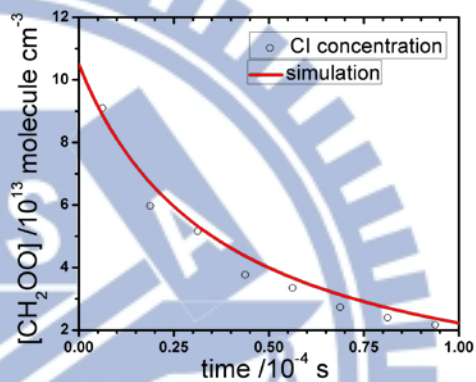
(b) P = 40 Torr



(c) P = 60 Torr



(d) P = 80 Torr



(e) P = 100 Torr

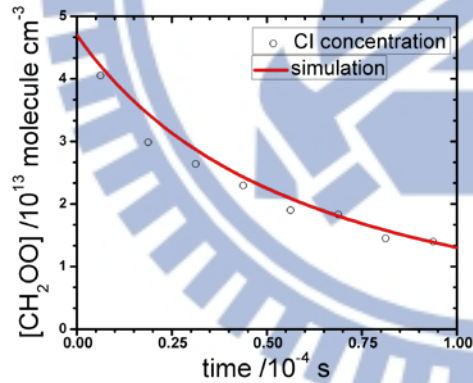


圖 4-24 CH₂OO 濃度隨時間變化之關係圖與 CHEMKIN 模擬結果之比較。空心圓圈線為實驗結果，紅色實線為動力學模擬軟體之模擬結果。固定 O₂ 分壓下，調整 N₂ 分壓使總壓為 20、40、60、80 及 100 Torr 實驗與模擬之比較圖。

4-1 本實驗觀察到譜線之波數與利用 NEVP2/aVDZ 計算 CH₂OO 之振動波數(cm⁻¹)及紅外吸收強度(km mol⁻¹)與前人
文獻計算結果之比較。

Mode	Sym.	Experiment	NEVP2/aVDZ		CAS(14,12)	CCSD(T)	Description†
			Harmonic	Anharmonic	/VDZ*	/aVTZ*	
v ₁	A'		3370	3149 (5)‡	3215	3290	a-CH str.
v ₂	A'		3197	3030 (1)	3065	3137	s-CH str.
v ₃	A'	1435 (33)§	1500	1458 (52)	1465	1483	CH ₂ scissor/CO str.
v ₄	A'	1286 (42)	1338	1302 (100)	1269	1306	CO str./CH ₂ scissor
v ₅	A'	1241 (39)	1235	1220 (33)	1233	1231	CH ₂ rock
v ₆	A'	908 (100)	916	892 (100)	849	935	OO str.
v ₇	A'		536	530 (1)	537	529	COO deform
v ₈	A''	848 (24)	856	853 (31)	793	862	CH ₂ wag
v ₉	A''		620	606 (2)	618	632	CH ₂ twist
Reference		This work	This work	This work	(18)	(12)	

*簡諧振動波數. †振動模之描述：a, 非對稱; s, 對稱; str., 伸張。 ‡紅外吸收強度為各振動模相對於v₄(124 km mol⁻¹)

強度的比例 §紅外吸收強度為各吸收譜帶之積分面積相對於v₆譜帶之積分面積的比例。

表4-2 利用二階微擾法(second-order perturbation theory energy surfaces)計算CH₂OO, dioxirane, methylenebis(oxy)·OCH₂O·, HCOOH, *cis*-CH₂IOO及*trans*-CH₂IOO之非簡諧振動波數(cm⁻¹)及紅外吸收強度(km mol⁻¹)。

experiment [*]	CH ₂ OO [†]	dioxirane [‡]	·OCH ₂ O· [§]	HCOOH [‡]	<i>cis</i> -CH ₂ IOO	<i>trans</i> -CH ₂ IOO
	3149 (6)	3100 (22)	2944 (0.3)	3551 (60)	3014 (0.2)	3011 (0.8)
	3030 (1)	2949 (10)	2770 (1)	3001 (23)	2984 (8)	2990 (8)
1435 (33)	1458 (65)	1498 (0.4)	1272 (59)	1740 (294)	1409 (2)	1417 (1)
1286 (42)	1302 (124)	1247 (0.8)	1026 (2)	1372 (2)	1256 (83)	1257 (44)
1241 (39)	1220 (41)	1238 (34)	1022 (21)	1293 (7)	1219 (6)	1160 (4)
908 (100)	892 (123)	1149 (7)	768 (0.1)	1058 (160)	1090 (48)	1110 (58)
848 (24)	853 (38)	998 (0.0)	670 (10)	1027 (3)	927 (61)	910 (67)
	606 (2)	911 (32)	548 (41)	624 (102)	844 (52)	841 (0.4)
	530 (1)	745 (1)	269 (0.3)	602 (35)	578 (39)	686 (54)
					503 (126)	368 (2)
					263 (2)	211 (3)
					86 (3)	69 (0.1)

* 括號內為相對紅外吸收強度。

† 振動波數為使用2D VCI/NEVPT2 (8,8)/aVDZ 之計算結果; 紅外吸收強度則由 CASSCF (8,8)/aVDZ dipole moment surfaces預測。

‡ 振動波數及紅外吸收強度為使用3D VCI/MP2/aVDZ之計算結果。

§ 振動波數為使用3D VCI/NEVPT2 (2,2)/aVDZ之計算結果; 紅外吸收強度則由CASSCF (2,2)/aVDZ dipole moment surfaces預測。

|| 振動波數為使用2D VCI/NEVPT2 (1,1)/aVDZ 之計算結果; 紅外吸收強度則藉由 ROHF/aVDZ dipole moment surfaces預測。

表4-3 利用密度泛函理論預測CH₂OO, dioxirane, *cis*-CH₂IOO及

trans-CH₂IOO之振動基態($v = 0$)與激發態($v = 1$)之轉動常數。

	CH ₂ OO*			dioxirane*		
	A /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C/cm ⁻¹	A /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C/cm ⁻¹
$v = 0$	2.68645	0.41067	0.35546	0.95366	0.85191	0.49521
$v_1 = 1$	2.67905	0.40996	0.35486	0.95377	0.84987	0.49481
$v_2 = 1$	2.67595	0.41021	0.35493	0.95273	0.84991	0.49499
$v_3 = 1$	2.69289	0.40993	0.35442	0.94987	0.85341	0.49756
$v_4 = 1$	2.68732	0.41062	0.35550	0.95169	0.85035	0.49363
$v_5 = 1$	2.70349	0.41128	0.35411	0.95214	0.85984	0.49239
$v_6 = 1$	2.67845	0.40821	0.35323	0.94767	0.84625	0.49881
$v_7 = 1$	2.67099	0.40964	0.35590	0.95350	0.85170	0.49070
$v_8 = 1$	2.69269	0.41061	0.35566	0.94675	0.85316	0.50488
$v_9 = 1$	2.67986	0.40962	0.35419	0.95845	0.84404	0.48069
	<i>cis</i> -CH ₂ IOO [‡]			<i>trans</i> -CH ₂ IOO [‡]		
	A /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C/cm ⁻¹	A /cm ⁻¹	B /cm ⁻¹	C/cm ⁻¹
$v = 0$	0.53224	0.05587	0.05265	1.15026	0.04693	0.04556
$v_1 = 1$	0.53128	0.05595	0.05270	1.14916	0.04696	0.04559
$v_2 = 1$	0.53140	0.05589	0.05267	1.14713	0.04695	0.04558
$v_3 = 1$	0.53350	0.05575	0.05258	1.14656	0.04691	0.04556
$v_4 = 1$	0.53148	0.05581	0.05260	1.14576	0.04691	0.04550
$v_5 = 1$	0.52928	0.05593	0.05265	1.14051	0.04696	0.04559
$v_6 = 1$	0.52972	0.05579	0.05256	1.14960	0.04684	0.04549
$v_7 = 1$	0.52885	0.05589	0.05262	1.14583	0.04678	0.04540
$v_8 = 1$	0.53308	0.05560	0.05245	1.14687	0.04682	0.04545
$v_9 = 1$	0.54089	0.05518	0.05219	1.14437	0.04681	0.04541
$v_{10} = 1$	0.52191	0.05625	0.05276	1.16408	0.04684	0.04547
$v_{11} = 1$	0.53383	0.05568	0.05250	1.16821	0.04692	0.04553
$v_{12} = 1$	0.54142	0.05577	0.05254	1.07645	0.04711	0.04584

* 利用B3LYP/aVTZ 預測之結果。

‡ 利用B3LYP/6-311G** 預測之結果。

表4-4 CH₂OO濃度倒數與時間之線性迴歸分析結果。

(a) 探討氧氣壓力與瞬態分子CH₂OO產率變化之關係實驗。

總壓 (Torr)	截距	濃度 (molecule/cc)	斜率	k 反應速率常數 (cm ³ /molecule s)
20	2.15×10^{-14}	4.65×10^{13}	5.16×10^{-10}	2.58×10^{-10}
38	3.08×10^{-14}	3.25×10^{13}	4.91×10^{-10}	2.45×10^{-10}
55	4.66×10^{-14}	2.15×10^{13}	5.78×10^{-10}	2.89×10^{-10}
77	5.38×10^{-14}	1.86×10^{13}	6.15×10^{-10}	3.07×10^{-10}
95	5.78×10^{-14}	1.73×10^{13}	5.13×10^{-10}	2.56×10^{-10}

(b) 探討氮氣壓力與瞬態分子CH₂OO產率變化之關係實驗。

總壓 (Torr)	截距	濃度 (molecule/cc)	斜率	k 反應速率常數 (cm ³ /molecule s)
20	9.51×10^{-15}	1.05×10^{14}	3.78×10^{-10}	1.89×10^{-10}
40	1.11×10^{-14}	9.01×10^{13}	4.08×10^{-10}	2.04×10^{-10}
60	1.29×10^{-14}	7.76×10^{13}	5.38×10^{-10}	2.69×10^{-10}
80	1.59×10^{-14}	6.28×10^{13}	6.09×10^{-10}	3.04×10^{-10}
100	2.09×10^{-14}	4.78×10^{13}	5.55×10^{-10}	2.78×10^{-10}

表4-5 林明璋老師實驗室計算CH₂OO與各種可能物種(CH₂I、I及CH₂OO)之反應速率常數

(a) CH₂OO與CH₂OO反應之反應速率計算值

Reaction	Pressure (Torr)	At N ₂ Gas (cm ³ /molecule s)	At O ₂ Gas (cm ³ /molecule s)
¹ CH ₂ OO + ¹ CH ₂ OO → ¹ CH ₂ OO dimer	20.0	9.43 x 10 ⁻¹⁷	7.24 x 10 ⁻¹⁷
	40.0	1.21 x 10 ⁻¹⁵	9.30 x 10 ⁻¹⁶
	60.0	5.31 x 10 ⁻¹⁵	4.10 x 10 ⁻¹⁵
	80.0	1.48 x 10 ⁻¹⁴	1.15 x 10 ⁻¹⁴
	100.0	3.21 x 10 ⁻¹⁴	2.51 x 10 ⁻¹⁴
¹ CH ₂ OO + ¹ CH ₂ OO → ¹ CH ₂ O + ¹ O ₂	20-100	1.09 x 10 ⁻¹⁰	

(b) CH₂OO與I反應之反應速率計算值

Reaction	Pressure (Torr)	At N ₂ Gas (cm ³ /molecule s)	At O ₂ Gas (cm ³ /molecule s)
¹ CH ₂ OO + ² I (² P _{3/2}) → ² ICH ₂ OO	20.0	2.22 x 10 ⁻¹¹	2.11 x 10 ⁻¹¹
	40.0	3.39 x 10 ⁻¹¹	3.24 x 10 ⁻¹¹
	60.0	4.24 x 10 ⁻¹¹	4.06 x 10 ⁻¹¹
	80.0	4.91 x 10 ⁻¹¹	4.72 x 10 ⁻¹¹
	100.0	5.46 x 10 ⁻¹¹	5.27 x 10 ⁻¹¹
¹ CH ₂ OO + ² I (² P _{3/2}) → ² CH ₂ I + ³ O ₂	20-100	2.56 x 10 ⁻¹²	
¹ CH ₂ OO + ² I (² P _{3/2}) → ¹ CH ₂ O + ² IO	20-100	7.41 x 10 ⁻¹³	

參考文獻

- [1] M. T. Nguyen, T. L. Ngyuen, V. T. Ngan, and H. M. T. Ngyuen, Chem. Phys. Lett. **448**, 183 (2007) and references therein.
- [2] J. M. Anglada, J. González, and M. Torrent-Sucarrat, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 13034 (2011).
- [3] L. Vereecken and J. S. Francisco, Chem. Soc. Rev. **41**, 6259 (2012).
- [4] D. Cremer, J. Gauss, E. Kraka, J. F. Stanton, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **209**, 547 (1993).
- [5] D.-C. Fang and X.-Y. Fu, J. Phys. Chem. A **106**, 2988 (2002) and references therein.
- [6] W. Sander, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29**, 344 (1990).
- [7] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 242 (2012).
- [8] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. **114**, 10252 (2001).
- [9] Y.-T. Su, Y.-H. Huang, H. A. Witek, and Y.-P. Lee, Science **340**, 174 (2013).
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [12] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [13] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [14] D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [15] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 650 (1980).

- [16] M.N. Glukhovstev, A. Pross, M.P. McGrath, and L. Radom, *J. Chem. Phys.* **103**, 1878 (1995).
- [17] S. L. Baughcum and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **72**, 6531 (1980).
- [18] T. J. Gravestock, M. A. Blitz, W. J. Bloss, and D. E. Heard, *ChemPhysChem* **11**, 3928 (2010).
- [19] H. Huang, A. J. Eskola, and C. A. Taatjes, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3399 (2012).
- [20] O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, and C. A. Taatjes, *Science* **335**, 204 (2012).
- [21] A. J. Eskola, D. Wojcik-Pastuszka, E. Ratajczak, and R. S. Timonen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1416 (2006).
- [22] PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, C. M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [23] D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **127**, 234318 (2007).
- [24] S.-Y. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **132**, 114303 (2010).
- [25] B. Golec, J.-D. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **135**, 224302 (2011).
- [26] S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7547 (2002).
- [27] H. Huang, A. J. Eskola, and C. A. Taatjes, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3399 (2012).
- [28] 徐國翔，國立交通大學論文，民國一百零二年，第四章。
- [29] J.C. Mössinger, D.E. Shallcross, and R.A. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 1391 (1998).

[30] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, and O. Adigun, *CHEMKIN Collection*, Release 3.6, Reaction Design Inc., San Diego, CA (2000).

[31] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Infrared Spectra" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved June 6, 2013).

