

## 第一章 緒論

大氣在構成我們居住的環境中占有一個重要的角色，而其組成基本上是恆定的。但因近年來人口增多，工業發展，使的有害氣體越來越多，超過了大氣的自淨能力，使其組成發生變化，有害氣體更是危害了人類的生存與發展，進而形成大氣污染。而大氣中的污染物大多是由不穩定的分子(如 free radical 自由基)，在大氣經過一連串的氧化過程後形成，所以在大氣化學及燃燒反應中，自由基扮演著重要的角色；在其中自由基如 H, OH, CH, CN, NCO 常常被發現為重要的中間物。而反應機構的全貌，多是自由基與自由基、自由基與穩定分子、穩定分子與穩定分子間所發生的各基元反應(elementary reaction)所構成。

NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>)是大氣對流層(troposphere)中主要的污染物之一，會造成酸雨和光化學煙霧等危害生態環境的現象。依其來源可分為自然來源與人為來源。自然來源包括森林火災、土壤中的厭氧性過程和雷雨。人為來源則包含了燃油、天然氣與燃煤之燃燒生成。因此為了瞭解燃燒過程所造成的大氣污染，我們有必要去研究涉及有關氮氧化合物的機制及反應動力學。

在 1960 年, Jennings 和 Linnett 已經在含有碳氫化合物及氮氣火燄中發現 NCN 自由基在 329 nm 的放光,<sup>1</sup> 證實 NCN 自由基的存在。1964 年 Herzberg 和 Travis<sup>2</sup> 利用閃光光解 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(diazomethane), 觀察 NCN 的 UV 吸收光譜。Jacox<sup>3</sup> 和 Kroto<sup>4</sup> 分別利用 NCN<sub>3</sub>(cyanogen azide)分子當作產生 NCN radical 的光解前驅物, 觀察 NCN 的 UV 吸收光譜。在 nitramine 推進燃料系列的燃燒中, 亦可發現 NCN 中

間體的存在。<sup>5</sup> 此外 Brorosen-Metcalf<sup>6</sup> 在紫外光放射的研究上也證明了 NCN 自由基的存在，同時也是 CN 自由基的來源。但是值得注意的是，有關測量 NCN 自由基反應的動力學研究卻不多見。到目前為止，我們只知道兩篇有關 NCN 自由基反應動力學的研究。<sup>7,8</sup> 2002 年時，Baren 和 Hershberger<sup>7</sup> 利用雷射光解雷射誘發螢光法(Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence)，在 298 K 及 ~3 torr 下測量 NCN + NO 反應之速率常數值，得到一速率常數值  $k(\text{NCN}+\text{NO}) = (2.88 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。Baren 和 Hershberger<sup>7</sup> 亦在有限的溫度及壓力範圍 (298 K 及 1 ~ 3 torr) 測量 NCN 與 O<sub>2</sub>，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 NO<sub>2</sub> 之反應，但並未觀察到 NCN 與之(O<sub>2</sub>，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 NO<sub>2</sub>)反應：其中 NCN 與 NO<sub>2</sub> 反應僅得到一上限： $k_{298\text{K}, \sim 3\text{torr}} < 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。另一為 2005 年時，本實驗室<sup>8</sup> 研究 NCN + NO 的動力學：利用 NCN<sub>3</sub>(cyanogen azide)當光解前驅物，再利用雷射光解/雷射誘發螢光技術，分別在 254~353K 及 30~600 torr He、N<sub>2</sub> 中，測量 NCN + NO 反應之速率常數。

雖然 Baren 和 Hershberger 並未觀察到 NCN 與 NO<sub>2</sub> 之反應，但可能原因為他們的實驗條件不適合(298 K 及 1-3 torr)，由於 NCN + NO<sub>2</sub> 可能為一三分子反應，在低溫及高壓下可能會有較快的反應，故我們便嘗試在低溫( $\leq 296 \text{ K}$ )及高壓(數百 torr)之條件下來測量 NCN + NO<sub>2</sub> 之反應速率。

本實驗中，我們用 LP-LIF 方法，分別在 296、283、260 K 及 100、200、300、400、500 torr 之 He 及 N<sub>2</sub> 中，測量 NCN + NO<sub>2</sub> 反應之速率常數。

## 第二章 實驗原理

### 2.1 自由基的產生及反應速率的量測

燃燒化學與大氣化學中有許多自由基反應，由於自由基的活性很大，其反應速率極快，所以必須用快速的量測技術加以研究。利用不同的實驗技術可以製造出自由基，然後藉由量測其濃度隨時間之變化，求得反應的速率常數值。而常用的自由基產生的方式有閃光光解法(flash photolysis)、氣流管法(discharge flow tube)、雷射光解法(laser photolysis)、熱分解法(thermal decomposition)…等等。

#### 2.1.1 自由基的生成

##### (1) 閃光光解法(flash photolysis)



閃光光解法是在 1950 年由 Norrish 和 Porter<sup>9</sup> 發展出來，原理是利用閃光燈光解的方法來製造自由基。由於是瞬間產生自由基，且自由基生命極短，故需要一個反應很快的偵測器以得到較佳時間解析度(time resolution)的時間輪廓(time profile)；因自由基僅在反應槽中心的部份被光解產生自由基，並且利用即時(real time)的偵測方法，在自由基尚未擴散至反應器壁即被偵測，故不會有異相反應的限制。但閃光光解需要適當的前驅物(precursor)與光源配合才能成功的製造出想獲得的自由基，若系統中另一個反應物也會吸收此光源所發出的光子而產生不必要的自由基，將會使反應複雜化，此為最大的弱點。由於雷射的出

現，使我們漸漸捨去閃光燈而採用雷射做光源。雷射光解的原理與閃光光解原理是相同的，但雷射具有高能量、高光子密度、單光性和波長可調性等特性，使我們可以選擇不同的波長來光解適當的前驅物得到想要的自由基，並可避免產生其他不必要的自由基干擾反應。

## (2) 氣流管法(discharge flow tube)

氣流管法首度由 Small Wood<sup>10</sup> 在 1929 年應用在自由基動力學的研究上。氣流管的方法是指利用放電(electric discharge)來分解前驅物以產生自由基，然後再參與反應。此化學反應是在一個連續而穩定流動的氣流管裡進行，由測量自由基濃度和反應距離(相當於反應時間)的衰變關係求得速率常數。而"flow"則是指利用大量且安定性高的氣體(如氦氣，He)當做載流氣體(carrier gas)，由氣流管前端不斷流入，帶動反應物，然後被末端的幫浦抽走。當這些自由基進入氣流管後可直接參與反應或經由化學反應產生其他我們要的自由基再參與反應。氣流管的好處是利用化學反應來產生自由基，產物的靈活度大，因自由基產生並進入氣流管後，被大量的載流氣體所稀釋，而易於控制其二次反應(secondary reaction) 的影響。此法的缺點是自由基易在管壁上發生異相反應(heterogeneous reaction)，此異相反應可能會造成速率常數值嚴重的誤差。此外，濃度梯度和壓力梯度也是需要考慮的問題。上述的種種原因限制了氣流管法只能在較低壓下進行，壓力在 10 torr 以上的正確數據不易獲得。

氣流管的基本構造，包含以下各部份：(1)原子或自由基產生器；(2)氣流管

本體和活動進氣管；(3)偵測系統。氣體在氣流管內維持穩定的黏滯流，氣體的流速一定，當自由基與反應物在活動進氣管末瑞相混合並開始反應時，若移動活動進氣管的位置，即可改變活動進氣管末瑞與偵測區的距離，改變反應距離也就改變了反應的時間。測量自由基的訊號與反應距離的關係，即可求得反應速率常數。

### (3) 雷射光解法(laser photolysis)

原理與閃光光解法一樣，不同的是雷射具有高亮度、極佳的單光性以及高方向性，比較容易選擇出適當波長的雷射光，來有效地光解前驅物而產生所需的自由基，避免產生不必要的自由基來干擾。而脈衝雷射的高方向性及較短的脈寬可降低散射光並縮小觀測時間。目前普遍使用的雷射其脈寬約為 10 奈秒 (ns) 以內，故可觀測幾十分之一微秒內的變化。

#### 2.1.2 自由基的偵測

自由基偵測的方法很多，如：吸收光譜法(absorption)、雷射誘發螢光法(laser induced fluorescence)、共振螢光法(resonance fluorescence)、質譜法(mass spectroscopy)、…等等。質譜法雖然極為靈敏且可以同時看到所有的反應物與生成物的消長，但由於其破壞性的偵測法，偵測物種的信號可能有部分來自其母體的貢獻而無法分辨，則是此偵測技術的最大缺點。吾人實驗室中常用之自由基偵測的方法有三種：(1)吸收光譜法(absorption)、(2)共振螢光法(resonance

fluorescence)、(3)雷射誘發螢光法(laser induced fluorescence)。

### (1)吸收光譜法

其原理是利用待測物(sample)的吸光特性來做作為偵測的依據，先量得反應槽在未置待測物時的光通量，再量得反應槽置有待測物時的光通量，進而得到光通量差，依據比爾定律(Beer's law)，即可求得待測物的濃度。此方法原理簡單，但是在大量的背景光下，欲精確量出微小的變化並不容易，故靈敏度不高，誤差也較大。

### (2)共振螢光法

#### 1. 線光譜(line spectra)

當被激發原子鬆弛(relaxation)回到較低能階時，會以光子形式釋放出過多能量而產生電磁輻射，在氣態中，其行為如獨立的個體且通常僅產生少數特定波長的輻射。一般放射光譜(emission spectrum)有三種類型：線光譜、帶光譜以及連續光譜。由特定光源產生的輻射線，可經由放射光譜鑑定其特徵。線光譜是由一系列狹窄的尖峰所組成，代表原子中不同軌域的躍遷。帶光譜則為分子鬆弛時放射光譜的特性。

#### 2. 共振螢光(Resonance Fluorescence)

螢光可發生於氣相、液相及固相的化學系統。最簡單的一種螢光是由稀薄的原子蒸氣所呈現。例如：蒸氣態的鈉原子基態的3s電子可以吸收波長589.0 nm及589.6 nm之輻射而被激發。約 $10^{-5}$ 到 $10^{-8}$ 秒之後，電子回到基態，同時向各

方向放出與此二波長相同之輻射。此種螢光是吸收輻射後，其發射出的波長與原來用來激發的波長相同，故稱為共振螢光。

共振螢光法與傳統的連續式光譜比較，其優點是共振燈會放射出特定的輻射譜線，且僅有特定的分子被激發，而不會激發其他的分子，因此具有特殊地專一性，不易受其他分子的干擾。我們偵測共振螢光的強度，就可以知道系統內自由基濃度的變化。

### (3)雷射誘發螢光法

雷射誘發螢光(Laser Induced Fluorescence 簡稱 LIF)是一個研究光譜以了解分子結構的重要技術。基本原理是以雷射激發待測分子或自由基至電子激發態(electronic excited state)，再觀測分子或自由基回到基態時放出的螢光。在激發光源的強度維持一定時，所偵測到的螢光訊號的大小與電子激發態的分子或自由基濃度成正比，也就和電子基態的分子或自由基濃度成正比，故可做為測量分子或自由基濃度的方法。

利用雷射誘發螢光法取得數據或光譜的方法有兩種：激發掃描(excitation scan)以及螢光掃描(fluorescence scan)。<sup>11</sup> 激發掃描如圖(2-1)所示，讓雷射光掃描整個吸收區域，每當一個吸收線符合雷射頻率，而且躍遷機率不為零時，分子就會吸收雷射光而躍遷至激發態然後產生螢光。因此要選擇適當的偵測器與濾波器(filter，通常是指濾光片或單光儀)，使任何激發能階的螢光都能被偵測到。所以激發掃描光譜與吸收光譜非常類似。但不同的是，吸收光譜是在一片

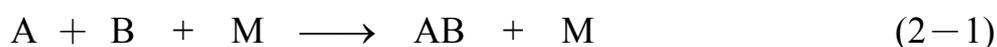
強的背景光下偵測分子吸收產生微小的訊號變化；而激發光譜是在無背景光的干擾下偵測分子發出的螢光訊號，因此，激發光譜較吸收光譜靈敏。

而螢光掃描是雷射頻率固定在特定位置，然後偵測其激發至特定電子激發態後偵測其所放出的螢光，如圖(2-1)。激發掃描的好處是對於相同吸收波長但放出不同波長之螢光的物質可用不同的干涉濾光片，偵測不同光區的螢光訊號，來達到同時偵測不同物質的效果。

雷射誘發螢光法的優點在於：(一)有很好的靈敏度，與吸收光譜比較其靈敏度可達 1000 倍以上；(二)選擇性好，可分辨不同種類的分子；(三)對所偵測的物質不會產生破壞性。但並不是每種分子吸收後都會放出螢光，主要是有些分子其電子激態並不穩定，容易經由預分解、光解的途徑解離而不發螢光或是電子激態以無放光的弛緩途徑回到基態，因而限制了此雷射誘發螢光法適用的對象；目前雷射光的波長在可見光及近紫外光區的可調性是連續的，但在真空紫外光區和紅外光區的可調性卻有限，因此對吸收波長在真空紫外光區分子而言，雷射誘發螢光法便不適用。

## 2.2 三分子反應和擬一級反應(pseudo-first-order reaction)

考慮一反應物 A 與自由基 B 在大量第三體 M 中的三分子反應：



其反應速率可以表示為：

$$\text{Rate} = -d[B]/dt = k^{\text{III}} [A] [B] [M] = k^{\text{II}} [A] [B] \quad (2-2)$$

其中  $k^{\text{II}}$  是二級反應速率常數， $k^{\text{II}} = k^{\text{III}} [M]$ ， $[A]$  是反應物 A 的濃度， $[B]$  則為自由基 B 的濃度。若如果控制實驗條件為  $[A]_0 \gg [B]_0$ ，則因為  $[A]$  在反應中的變化非常微小，可視為常數，因此觀測  $[B]$  隨時間的變化將表現出一級反應的特性。故稱為擬一級反應(pseudo-first-order reaction)。擬一級反應條件下的特點就是不需要知道自由基 B 的絕對濃度，只要知道其相對濃度隨時間的變化即可求得  $k^{\text{I}}$ 。由(2-5)式可得

$$d \ln [B] / dt = -k^{\text{II}} [A] = -k^{\text{I}} \quad (2-3)$$

$k^{\text{I}}$  即為擬一級反應速率常數，若取  $\ln [B]$  對時間的變化作圖所得的斜率負值，就得到在一定  $[A]$  條件下的擬一級反應速率常數  $k^{\text{I}}$ 。在不同的  $[A]$  值下來測量  $k^{\text{I}}$  值，再由不同的值  $k^{\text{I}}$  對  $[A]$  值作圖，便可以求得此二級反應的速率常數  $k^{\text{II}}$ 。

$$k^{\text{II}} = dk^{\text{I}} / d[A] \quad (2-4)$$

由此可知，我們必須準確的量測反應物 A 的濃度，才會測得準確的  $k^{\text{II}}$  值。

求得  $k^{\text{II}}$  值後，我們可求  $k^{\text{III}}$  值。如果實驗條件控制在  $[M] \gg [A]$  時， $k^{\text{II}}$  和  $k^{\text{III}}$  的關係為：

$$k^{\text{II}} = k^{\text{III}} [M] \quad (2-5)$$

在不同  $[M]$  值下測量  $k^{\text{II}}$  值，便可求得此三級反應的速率常數  $k^{\text{III}}$ 。



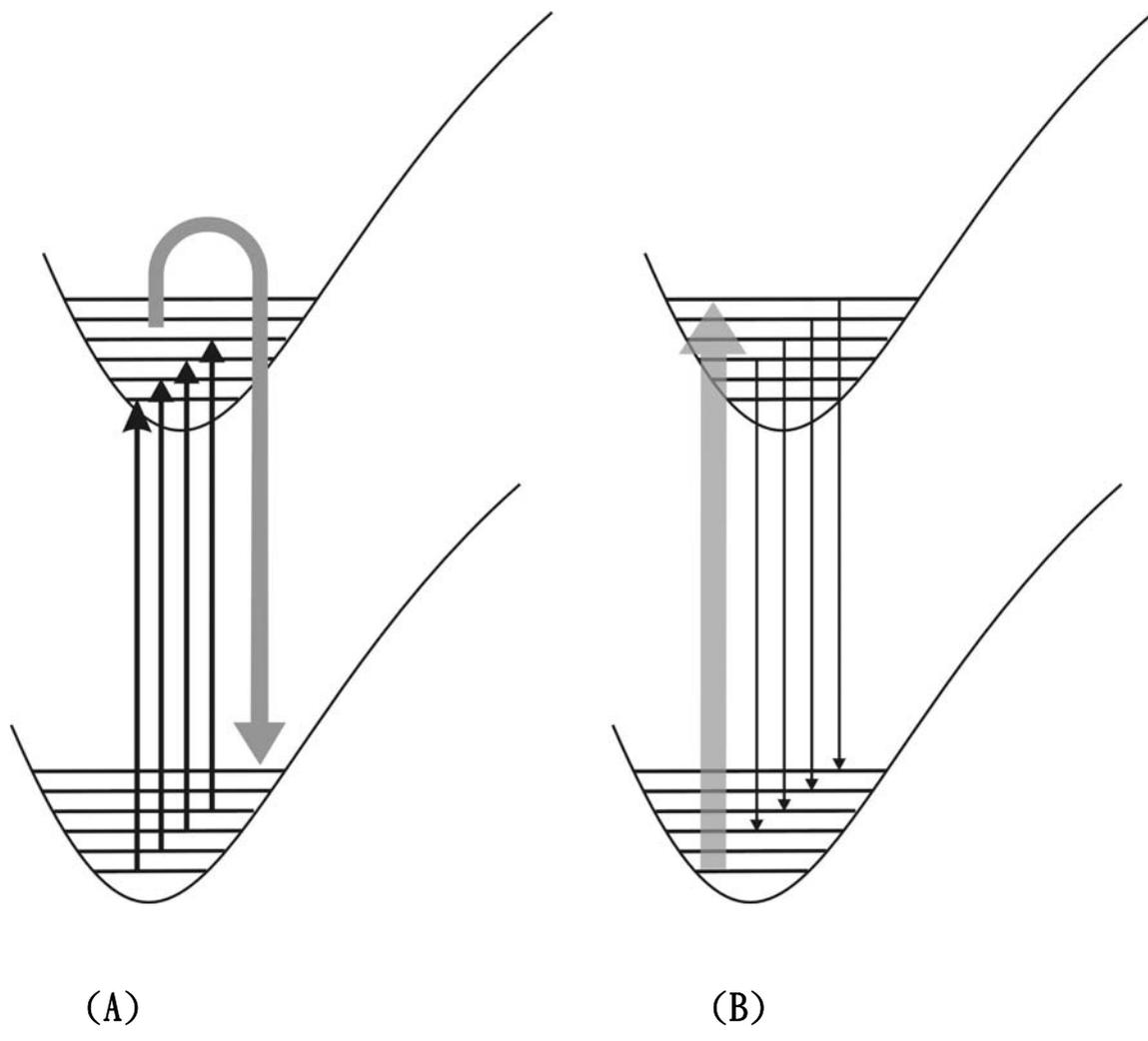


圖 2-1: (A) 激發光譜 (B) 螢光光譜。

### 第三章 實驗系統

#### 3.0 前言：

本研究所使用的雷射光解—雷射誘發螢光系統是由雷射光源、反應系統與自由基產生系統、真空系統、溫度控制系統、偵測及數據處理系統、控制系統和程式控制所組成。如圖 3-1 所示。實驗是在一體積約為 250 ml 之 Pyrex 玻璃反應槽中進行，將自由基前驅物和反應物先由載流氣體(氮氣或氬氣)帶入反應槽內，再利用機械幫浦將其從反應槽末端抽走，使得此反應混合物在反應槽中能保持緩慢流動的狀態(流速約為  $5-10 \text{ cm s}^{-1}$ )；在實驗的過程中，首先，利用一道雷射光(光解雷射)分解前驅物以產生反應所需要的自由基，再由另一道雷射光(偵測雷射)，將自由基激發至電子激態後，當其回到電子基態時會發出螢光，我們在垂直於兩道雷射光的正上方，以一光學鏡組收集此螢光後送入光電倍增管(photomultiplier tube)加以轉換放大為電壓訊號，再將此訊號傳送至閘氏積分器(gated integrator)累積、平均，最後再經由 IEEE-488(GPIB)介面，將數據傳送到電腦作數據的分析與處理，所得之濃度對時間輪廓(time profile)數值以非線性曲線適解法(nonlinear curve fitting method)適解，適解所求得的參數，經計算後可得到擬一級反應速率係數值。而在校正濃度時，兩道雷射之擊發的時間差由一與電腦連線之脈衝/延遲產生器(pulse/delay generator)來控制。整個實驗的進行是由一台個人電腦經由 Asyst 語言所寫成的程式來控制。以下各節將分別詳述各部份的裝置與原理。

### 3.1 雷射光源：

#### 3.1.1 光解雷射系統

準分子雷射(Excimer laser) - 光解光源

準分子雷射是紫外光區高輸出高效率雷射，以波長 193 nm 的準分子雷射為例：利用惰性原子(Ar)和鹵素(F<sub>2</sub>)混合，加以緩衝氣體(Neon、Helium)並施加高電壓(17~23 kV)來激發原子，使形成激發態的 ArF\* 分子後放出波長 193 nm 的雷射光，然後回到基態。由於基態 ArF 分子非常不穩定，其存活期約為 10<sup>-12</sup>-10<sup>-13</sup> 秒即分解成個別 Ar 或 F 原子，此稱為無束縛的遷移(bound free migration)。由於無束縛的遷移在激態產生的分子 ArF\* 不存在。如此 ArF 很容易處於居量反置(Population Inversion)的狀況，可得到很高的雷射增益(gain)，有利於雷射光的產生，其位能圖如圖 3-2 所示。一般的準分子雷射常用的氣體組合及其波長有 ArF(193 nm)、KrF(248 nm)、XeCl(308 nm)或 XeF(351 nm) …等等。緩衝氣體的功能為改善氣體放電的均勻性、平衡氣體溫度…等等。表 3-1 為稀有氣體鹵化物雷射的振盪波長列表。

本實驗使用 Lambda Physik 公司出品的 LPX 200 準分子雷射做為光解雷射光源和抽提染料雷射的光源，每發雷射最高可以達到 180mJ，脈衝時寬為 17-23 ns。準分子雷射的優點是只能產生固定波長的雷射光束，使分子的斷鍵具有選擇性，同時光源能量穩定性高，低散射光為其優點。

本實驗所選用雷射波長為 193 nm，其所使用的氣體為 F<sub>2</sub>/He (99.995 %，5 %) 100 mbar，Ar (99.999 %) 150 mbar 及 Ne(99.996 %) 2750 mbar。為維持雷射能量之較高穩定度，故在較高電離電壓下操作(21-24 kV)。

### 3.1.2 偵測雷射系統

#### 釹鈮鋁石榴石雷射抽提染料雷射(Nd-YAG laser pumped dye laser)

Nd-YAG 雷射為固態雷射，其活性介質(active medium)是參雜(doped)在 yttrium aluminum garnet (YAG)晶體內的 Neodymium ion (Nd<sup>3+</sup>)。當利用 Xe 閃光燈來抽提(pump)時，活性介質中的 Nd<sup>3+</sup> 離子吸收光子，而被激發至 E<sub>4</sub> 能帶，此能帶並不是單一能階，而是一連串單一能階所組成的，如圖 3-3。當 Nd<sup>3+</sup> 離子由 E<sub>4</sub> 快速降至 E<sub>3</sub> 時，是以無放光 (radiationless) 的弛緩釋出能量。因而促使雷射的活性介質發熱，同樣地由 E<sub>2</sub> 傳遞至 E<sub>1</sub> 通常亦為不放光傳遞。E<sub>2</sub> 能階的居量(population)與各位能階遲緩速率皆依據活性介質的溫度而定，因此使用水冷方式來移去多餘的熱，同時消除周圍的熱能來減少下層能階的居量。主要的雷射光是產生於 <sup>4</sup>F<sub>2/3</sub> 至 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 的受激放光(stimulated emission)，所發射為 1064 nm 的近紅外光。為了加強雷射激光的能量輸出，在腔內振盪器與全反射鏡之間加入一組 Q 開關(Q-Switch)，其組件包含一個偏光鏡(polarizer)，普客爾盒(pockel cell)及 1/4 波板(quarter-wave plate)，如圖 3-4 所示。它的基本原理是利用 pockel cell 中單軸晶體(KDP)的線性電光效應(electro-optical effect)，在晶體受到高電壓時，會使得通過之光束的偏振狀態(polarization)改變，因而利用此原

理可得到最大的增益(gain)。藉瞬間高電壓(本實驗為 3600 kV)加於 cell，可達到快速接通或切斷腔內振盪光路的開關作用。Q 開關器中的“Q”表示雷射共振腔的品質，當 Q 開關關閉時，Q-switch 阻止了內部光束回授(Feedback)而保持迴路增益值為零，直到儲存在活性介質中的能量達到最大值為止，如此產生最大的居量反轉。此時打開 Q 開關時迴路增益值迅速上升到最大值，乃因迅速接通了光子往返的迴路而瞬間消耗累積的分佈居數反轉(population inversion)，因而產生短時間高功率的雷射輸出。當 pockel cell 加入 3600 V 時迴路接通，產生雷射光。若未加電壓時，則迴路切斷並未有雷射光產生。Nd-YAG 雷射所發出波長為 1064 nm 的雷射光，在進入倍頻 KDP 晶體組(SHG, THG)後，波長被倍頻轉換為 532 nm, 355 nm。由於經過倍頻晶體出來的光與原波長的光混在一起，所以必須藉助分光鏡(dichroic mirror)組合來選擇所需之波長的雷射光，以用來抽提染料雷射。本實驗使用 Continuum 公司出品的 SureliteIII-10 雷射及 ND 60 染料雷射。表 3-2, 3-3 為 SureliteIII-10 和染料的參數資料，圖 3-5 為 SureliteIII-10 的內部結構造圖。我們選擇 SureliteIII-10 產生的波長為 532 nm 的雷射光作為染料雷射抽提光源。染料雷射其活性介質為一定濃度的有機染料溶液。當此溶液中的染料吸收抽提雷射的能量，而使基態的染料分子躍遷至高能階，在足夠能量的抽提光源激發下達到分佈居數反轉而形成雷射振盪。由於染料分子的振動-轉動能階多且密，故其放射光譜帶非常寬，因此具有輸出波長可以在較大範圍內連續可調的特點。若使用多種染料並配合倍頻(doubling)或混

頻(mixing)的技術，將可獲得從近紅外光到紫外光任一波長的雷射光，因此染料雷射在雷射光譜研究上是不可或缺的。

染料雷射本身無法發出雷射光，必須提供一外在抽提(pump)光源(如：Excimer、Nd-YAG laser)，在激發染料後，產生波長可調的雷射光。染料雷射有三個染料槽(dye cell)用以接受抽提光源的雷射光：(1)振盪槽(Oscillator)、(2)前置放大槽(Pre-Amplifier)、(3)放大槽(Amplifier)。抽提光源進入染料雷射後，經一分光片(Beam splitter)分出一道雷射光進入共振腔激發振盪槽內之染料，另一道光經反射鏡提高位置後，進入前置放大槽及放大槽中，振盪槽輸出選定波長之雷射光進入前置放大槽及放大槽中激發染料分子到激發態，再被剩餘抽提光束以激發輻射(stimulated emission)之方式，使染料分子回到基態釋放能量，增強雷射的輸出能量。



染料分子的電子轉動-振動(electronic rotation-vibration)能階多而密，故其吸收譜帶較寬，所以染料雷射產生之放光，在一定的波長範圍下，其輸出呈連續性。利用共振腔內光柵(grating)角度的改變，使其中單一波長得到加強共振，則可得到不同的輸出波長。圖 3-6 所示為本實驗所使用之 Continuum ND-60 染料雷射構造。由 SureliteIII-10 產生的波長標示 532 nm 的雷射光，進入 ND-60 後先經過第一個分光鏡(beam splitter 標示 1)，將 532 nm 光分成兩束。其中一束為振盪光束通過一組透鏡聚焦，從側面激發共振染料槽(oscillator dye cell 標示 14) 內染料，再配合光柵和稜鏡，以選擇所需雷射光的波長。另外一束光為

放大光束，當放大光束通過第二個分光鏡(標示 **2**)時分成兩束光。其中一束光為前置放大光束，通過一組透鏡聚焦激發前置染料槽(preamplifier cell 標示 **19**)中的染料，以增加輸出染料雷射的增益(gain)，另一穿透光束為放大光束，經由稜鏡和一組凹凸透鏡聚焦，從側面進入放大染料槽(amplifier dye cell 標示 **21**)與前置染料槽輸出的窄頻寬染料雷射光重合，進而產生高能量的雷射光束。本實驗所選用的染料為 DCM，經倍頻後可產生 329.000 nm 波長之雷射來偵測 NCN 自由基。在實驗操作中，染料雷射輸出之波長並非維持不變，可能會由於溫度或其他因素影響硬體造成最大放光位置發生微位移(約 $\pm 0.005\text{nm}$ )，為了確保有最好的 S/N 值，因此在實驗進行中必須加以微調染料雷射波長。



### 3.1.3 倍頻器

本實驗所使用的倍頻器是 Continuum 公司生產 UVX-1 Harmonic Generation，其中包含控制器(controller)和偵測盒(detector box) 兩部分，並且與染料雷射 ND60 相連接。裝置如圖 3-7 所示：當 Dye Laser Beam 經過三個直角稜鏡後，進入 DCC 倍頻晶體後即產生倍頻之雷射光，再經由 Pellin-Broca 稜鏡 (PB-1) 將 fundamental beam 和 doubling beam 分離。由於染料雷射進入 DCC 倍頻晶體的角度必須隨波長的不同而有所調整，在此以轉動改變 DCC 角度為之，但也使得倍頻後輸出之雷射光之方向改變。所以在染料雷射入射前，藉由 QCC crystal 的輔助，使得輸出之倍頻光方向不隨波長而變。

偵測盒中包含許多光學元件，其功能如下：

(a) QCC crystal：QCC 是一個石英晶體，通常與 doubling crystal (DCC)相連接。因為 DCC crystal 的角度可變調，所以當角度改變時，fundamental beam 的入射位置將會隨之改變。即所謂的"Walk"。因此，須藉由 QCC crystal 輔助將 laser beam 位置修正至原位。

(b) DCC crystal：doubling crystal 是一個  $KD^*P$  (Potassium Dideuterium phosphate  $KD_2PO_4$ ) 晶體。

(c) Attenuation prism：是一小型的 Glan-taylor prism，可以藉由它來調整雷射進入 dual photodiode 的能量。

(d) Cylindrical lens：可以將雷射聚焦在某一平面上。就此倍頻器而言雷射光被聚焦在垂直面上。



(e) Filters：可用來消除不必要的光源，且只允許倍頻雷射通過，使得 dual photodiode 可偵測到正確的波長。

(f) Dual photodiodes：由兩個小型的 photodiode 組成，彼此十分靠近。當 cylindrical lens 將雷射光聚焦在兩者之間時，每個 photodiode 將會偵測到 laser beam 的其中一邊之能量。藉由兩邊的能量差，使得 tracking system 得以追蹤波長的變化。

(g) ID photodetector：可用來決定 tracking system 是否具有足夠的能量去追蹤波長的變化。Beam splitter 的兩面可將雷射分出兩道光，一道光進入 Dual

photodiodes，另一道光則進入 ID photodetector。如果染料雷射的能量降至某一程度時，則 UV 信號太弱使得 Dual photodiodes 無法偵測，這時 ID photodetector 將會發出信號使得 tracking system 停止自動追蹤。Autotracking 的運作原理為：當 doubling crystal 的角度不恰當時，使得 laser beam 的某一邊能量衰退，造成雷射兩邊能量不同。此時藉由 Dual photodiodes 偵測 laser beam 兩邊的能量差，幫助 tracking system 決定 doubling crystal 調整之方向，如圖 3-8 所示。要特別注意的是 Dual photodiodes 的位置須位於雷射焦點之前，否則 doubling crystal 將會轉往相反方向。所以 autotracking 是否能正常運作，除了染料雷射的能量之外，dye laser 之 beam quality 與 alignment 以及 Dual photodiodes 的位置也是非常重要。<sup>12</sup>



### 3.2 反應系統

系統中流量最大且不參與反應的氣體，稱之為載流氣體(carrier gas)，必須藉助它將各反應物帶入反應槽中。它也決定了系統的壓力、溫度、與流速等物理性質。一般載流氣體必須具備安全性高，擴散性佳及良好的導熱度等特性，氮氣為一極佳的選擇。氮氣是以高壓儲存於鋼瓶中，利用調壓器(regulator)將輸出壓力控制在 2 大氣壓下，再利用針閥(needle valve)控制流量。系統的管路大部分是以 1/4 吋的不銹鋼(stainless-316)管與連接頭(Swagelok fittings)所組成。管路與石英槽之間則是利用可彎曲鋼管(flexible tube)與便捷 O-形環連接頭(Ultratorr fitting)連接。反應物如  $\text{NCN}_3$  和  $\text{NO}_2$  則是與 Ar 混合配置不同比例

的混合氣體，分別儲存在二十二升的玻璃球中，再利用 1/4 吋的鐵弗龍管與系統相連。最後與載流氣體混合並流入反應槽中。

### 3.2.1 反應槽

反應槽約 15 cm 長，直徑 5 cm，由派瑞克斯(Pyrex)玻璃製成，其設計具有雙層器壁，體積約 250 cm<sup>3</sup>，一端為進氣口，另一端則為出氣口；反應槽的溫度由一支 K 型熱電偶(OMEGA, K-type thermocouple)溫度計所量測，此熱電偶是由反應槽下方伸入，其尖端位於反應區(光解雷射與偵測雷射光束交叉點)下方約 1 cm 處。於實驗時，系統溫度的控制則利用 NESLAB 公司生產的低溫冷浴循環器(LT-50DD, Low Temperature Bath/Circulator)，輸送葯用酒精至反應槽之外層來達成。並使用乙醇作為冷劑，實驗中利用鐵氟龍管輸送冷劑，乃因其在低溫操作下亦不至變硬或被乙醇溶解。

反應槽接了四隻互成 90° 的玻璃管臂(arm)，光解雷射及偵測雷射由此進入反應槽且在中心相交；玻璃管臂末端貼上的是石英片(S1 UV)視窗(Window)，角度約 31.5°(Brewster's angle)，其作用是使入射雷射光的穿透率最大，反射量最少，以減少散射光；雷射光離開系統的兩根管臂末端裝有塗黑的牛角光陷(light trap)收集反射光，以防止雷射光散射造成的雜訊影響訊號的穩定度；另外管臂內裝有阻光片(baffle)可降低雷射散射光對螢光訊號的干擾；此外，反應槽外部均被塗黑，以防止光線的反射，並以不透光材質的布層層包裹，阻絕非訊號光源的干擾。

### 3.2.2 壓力控制及測量

反應槽內的氣體是利用機械幫浦抽取使其流動，而為求得反應槽內之正確壓力讀數，有 0.000—10.000 torr 和 0.0—1000.0 torr 兩組電容式絕對壓力計(MKS Baratron 122A)來量測，並配置自動切換頻道讀數計(MKS PDR—C—2 power supply readout)分別讀取兩壓力計之壓力，另有一組 10.0 torr 的電容式相對壓力計，可用於校正流量計或用  $\Delta P/\Delta t$  法測量反應物的流量時使用。

### 3.3 流量與濃度

#### 3.3.1 流量校正

載流氣體氮氣與  $\text{NCN}_3$ 、 $\text{NO}_2$  和 Ar 的混合氣體的流量(flow rate)均使用 Tylan 公司生產的質量流量計測量，依流量需求分別有 10 SCCM (SCCM 為 STP cc/min，STP 為標準狀況)、100 SCCM 及 1 SLM (SLM 為 STP liter/min)三種規格。流量計測量前必須先作校正，其校正誤差約在 1% 以內。視需求選擇下列三種其一來作校正：溼式測量儀法(Wet test meter，適用的流量大於 100 SCCM)；氣泡校正法(Bubble calibration，適用的流量小於 100 SCCM，但大於 10 SCCM)；以及定容下壓力對時間變化率法(適用的流量小於 10 SCCM)將其分別概述於下：

##### (a) 溼式測量儀法與氣泡校正法

均屬於利用排水測氣的方法，測量流出氣體隨時間的變化，再換算為 STP 標準狀況。

$$F = (dV / dt) \times (P - P_s) / 760 \times (273.15 / T) \quad (3-1)$$

其中 F 表流量(STP cc/sec)，dV / dt 表體積變化率(cm<sup>3</sup>/s)，P 表大氣壓力(torr)，P<sub>s</sub> 表室溫下水的飽和蒸汽壓(torr)，T 表室溫(K)。

### (b) 定容下壓力對時間變化率法(dP / dt 法)

其原理為將一定流量的待測氣體通入一已知體積(V)之玻璃球中，量測該玻璃球壓力 P (torr)隨時間 t (sec)之變化率，即 dP / dt 值，再參考當時的室溫 T(K)，修正後可得在標準狀況下的氣體流量 F(cc/s)。公式表示如下：

$$F = (dC / dt) \times (V / C) = (dP / dt) \times (V / P) \quad (3-2)$$

V 為玻璃球體積，C 為待測物之濃度，P 為平均壓力，dP / dt 即是已知玻璃球體積內壓力隨時間的變化；若以 STP 為標準，則可轉換為：

$$F = (dP / dt) \times (V / 760) \times (273.15 / T) \quad (3-3)$$

再乘上氣體混何物之混合比例因子(factor)，可求得該待測物的流量 F<sub>sample</sub>。

$$F_{\text{sample}} = F \times \text{factor} \quad (3-4)$$

### 3.3.2 產物及反應物的流速

為了不讓反應物與產物在反應槽內累積，所以實驗在適當之流速下進行，

載流氣體的流速必須夠快，以避免前一發光解雷射所產生之自由基被偵測到或繼續反應而干擾所觀測的反應，若光解雷射光束通過系統中心時的直徑為 4 mm，則系統流速必須至少為 4 mm/pulse，雷射及儀器均控制其取點重覆率為 10 Hz，所以系統的總流速至少必須為 4 cm/sec，而流速  $v$  的計算公式如下：

$$v = (1/\pi r^2) \times (760/P_{\text{sys}}) \times (T_{\text{sys}}/273.15) \times F_t \quad (3-5)$$

$F_t$  為系統氣體總流量(STP cc/s)， $T_{\text{sys}}$  為系統溫度(K)， $P_{\text{sys}}$  為系統壓力(torr)， $\pi r^2$  為反應槽截面積( $\text{cm}^2$ )， $v$  為系統氣體的平均流速(cm / sec)。



### 3.3.3 反應物與自由基濃度的估算

欲估算反應物濃度[sample]的方法，就是以測得的流量為基礎，再配合反應槽內的溫度  $T_{\text{sys}}$  (K)和壓力  $P_{\text{sys}}$  (torr)，再乘上換算因子( $9.66 \times 10^{18}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ )，即可得到待測物的濃度(molecule  $\text{cm}^{-3}$ )。公式如下：

$$[\text{sample}] = (F_{\text{sample}}/F_t) \times (P_{\text{sys}}/T_{\text{sys}}) \times 9.66 \times 10^{18} \quad (3-6)$$

其中  $F_{\text{sample}}$  和  $F_t$  各代表樣品流量和系統總流量。而光解產生之自由基的濃度則由下式計算：

$$[\text{radical}]_0 = \Phi \times \sigma_{\text{sample } 193\text{nm}} \times F \times [\text{sample}] \quad (3-7)$$

其中  $\Phi$  為量子產率(quantum yield)， $\sigma_{\text{sample } 193\text{nm}} = 4.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ atom}^{-1}$  表  $\text{NCN}_3$  在波長 193 nm 之吸收截面積(absorption cross section)， $F$  表光解雷射的光子密度(photons/cm<sup>2</sup>)。需由所量測的雷射能量及通過的截面積計算得到。計算方式如下：

$$F = (E_L / E_p) \times (1 / \pi r^2) \quad (3-8)$$

$r$  是進入反應槽雷射光束的半徑(cm)

$E_L$  是進入反應槽雷射的能量(J)，用能量計測量。

$E_p$  是每個入射光子的能量(J/photon)，以波長 193nm 的光子為例：

$$E_p = hv = hc / \lambda = 8.02 \times 10^{-19} \text{ J/photon} \quad (3-9)$$

### 3.4 偵測與控制系統

#### 3.4.1 控制系統

整個實驗是由一台 16 位元的微電腦控制，此電腦配備 I/O Tech 的 IEEE-488 介面卡以便與脈衝產生器(pulse/delay generator；Stanford Research System，DG535)，閘式積分器(Boxcar integrator；Stanford Research System，SR 280)互相

溝通。控制程式是利用 Macmillan 軟體公司所發展之 Asyst 的語言所撰寫，內容包含了實驗中儀器的控制，數據的傳送，處理與讀存作業。在數據處理部份包含了作圖，線性最小平方根法(linear least squares fitting method)以及誤差的計算。在儀器控制方面，電腦透過 IEEE-488 介面發出二台雷射擊發的時間的指令到脈衝產生器(DG535)，使其發出脈衝先後啟動光解雷射及偵測雷射系統，兩道雷射光束間之延遲時間即為反應時間。當光電倍增管偵測到螢光後並將其轉換為電流後，隨之送往前置放大器(Hamamatsu, C-1053-01, DC—5 MHz)放大，再傳送至閘式積分器 (Boxcar integrator, SR 280) 做累積，平均。另有一台數位示波器 (Tektronix 2232, 100 MHz digital storage oscilloscope) 可觀察訊號大小，閘寬(gate width)及開閘的延遲時間(delay time)，以利調整所需。閘式積分器所得的訊號之平均值輸入類比/數位轉換(A/D converter)的電腦介面卡(SR245)後再經由 IEEE-488 介面卡傳回電腦，做數據讀取及處理。當電腦接到從積分器送來的訊號後，在發出下一組延遲時間的指令給脈衝產生器，以進行下一組不同雷射擊發時間差的自由基濃度量測。

### 3.4.2 光電倍增管(photomultiplier tube, PMT)

光電倍增管(PMT)包含了一個光陰極(photocathode)，一組加上等電位差的增益電極群(dynodes)及一個陽極(anode)。其原理是利用愛因斯坦的光電效應，當光子打在功函數很小的材質製成的光陰極上時會放出電子，此電子受到高電

壓電場加速後，再連續撞擊具有電位差的增益電極群，光電子流因此逐級放大倍增，由一個電子在短時間內(20—50 ns)放大為  $10^5 - 10^8$  個電子( $10^{-11} - 10^{-14}$  庫倫)，以達到可偵測的程度，其半高寬約 3—10 ns，形成尖峰值約  $1\mu\text{A} - 3\text{mA}$  的電流脈衝，電流訊號再經前置放大器轉換成電壓並加以放大後，傳送至巴斯卡積分器。一般光電倍增管有其頻譜回應(spectral response)主要取決於光陰極材料及封管視窗；本研究所使用光電倍增管為 Hamamatus R1104 型，其陽極靈敏度為  $1.3 \times 10^6$  Amp/W，有效波長範圍 185—850 nm，最大反應波長為 420 nm，當外加的電壓達 1500 伏特時，會有最大的電流放大率  $2.0 \times 10^7$  倍。其訊號輸出經由一個寬頻前置放大器(Hamamatsu, C-1053-01 型)放大處理；即使是無光線照射的狀態下，光電倍增管亦會產生一些雜訊(又稱暗電流)，一般分為三類：

(1)訊號高度低於光電子之脈衝，大多來自次級電極的熱電子，這些電子受到光電倍增管放大的倍數較小，但數目多是構成暗電流的主要成分；(2)訊號高於光電子之脈衝，主要來源是宇宙射線(cosmic rays)或電子偏離正常運動軌跡，撞擊管壁而產生的玻璃閃光(glass scintillation)，會形成非常高的脈衝輸出；(3)訊號高度與光電子的脈衝相近之輸出，主要是光陰極產生之熱電子，由於受到放大的倍數與光電子相近，輸出的脈衝高度接近光電子電流脈衝；為減少熱電子干擾，可將光電倍增管冷卻可獲得改善。

本實驗之光電倍增管放置在與二道雷射光束互相垂直的上方，做為收集微弱螢光的偵測器。為了減少散射光干擾及有效收集螢光訊號，實驗上除了在管

壁加上遮光環(baffle)及牛角光陷(woods horn)等，來減弱散射光外，更在光電倍增管上方加上一組平凸透鏡(焦距分別為 3 吋及 2 吋)及可調式光圈(iris)控制進入光電倍增管的光量，並將大部分管壁反射而來的散射光給濾掉，只收集反應槽中心的螢光訊號。同時為了減少散射光進入光電倍增管及選定某特定波長範圍的放光，因此使用一組玻璃濾光片(glass filter)及干涉濾光片(interference filter)。圖 3-9 為收集  $330\pm 5$  nm 波長範圍 NCN 的放光的光學設計。玻璃濾光片 WG305 用來減少光解雷射 193 nm 散射光進入光電倍增管。

### 3.4.3 閘式積分器

閘式積分器為 Stanford Research System 出品的電容式積分器，亦稱為巴斯卡積分器(Boxcar integrator)，利用電容充電的方式，將所得訊號送至介面(Stanford Research System SR245)，經類比/數位轉換器(A/D converter)轉換後傳至電腦。實驗時為擷取最佳訊號狀況，會將訊號接至示波器(Oscilloscope)以便於觀察；另外為避開雷射散射光並收集到最大的訊號，便需微調積分器的延滯時間(delay time)，同時配合自由基電子弛緩速度，調整閘門(gate)寬度，本實驗約控制在  $0.2-0.4 \mu\text{s}$  之間，訊號累積(平均)的方式有兩種：一為總和累積法(summation)，另一為指數累積法(exponent)。前者將每次的訊號累積起來，將最後的總和除以總訊號數，這種方式每次的訊號比重(weight)都一樣。後者原理類似充電器的充電方式，剛開始的訊號比重大，後來的比重越來越小，猶如指數的關係逐漸逼近最大值。根據電容的充電關係式如下：

$$S_t = S_f \times (1 - e^{-t/t_p}) \quad (3-10)$$

$t_p$  為 time constant 與電容大小有關， $S_t$  是累積到時間  $t$  的訊號值， $S_f$  是趨近無限大時的訊號值。由於訊號在 Boxcar 中是以指數形式累積，故每次訊號所佔的比重皆不同，取樣範圍由 1 到 10k samples。根據定義，若設定取樣 300 次，在累積 300 次後，訊號僅僅達全部信號的 63%，由式(3-10)可知取樣次數達 600、900、1200、1500 後，訊號達到最大值的 89%、95%、99%、100%。對要平均 100 次螢光訊號的實驗而言，若要達到最大積分訊號的 95% 就必須把取樣次數設為 30。取樣次數越多，訊號雜訊比(S/N ratio)會越好，相對累積時間就越長，但過長的取樣時間會使實驗條件改變而對實驗產生誤差的影響。積分器的優點有：(1)多次地累積及平均特定區域的放光訊號以提高訊號雜訊比；(2)設定不同的取樣時間，可降低雷射散射光的干擾。本實驗閘式積分器設定之取樣的點數(sample)為 30 點，在平均 10 次螢光訊號(即完成一個數據點需時間 30 秒)後，再輸出至電腦聯結介面卡，然後將訊號送至電腦處理。

#### 3.4.4 示波器(Oscilloscope)

可以捕捉瞬間的訊號觀察到訊號波形的變化，因此對選擇閘式積分器之開關時間、開關寬度及檢查兩道雷射光之時間差助益不少。本實驗中選用 Tektronix 2232 的數位儲存示波器，取樣速度 100 Ms/s，頻寬 100 MHz。

### 3.4.5 DG535 脈衝/延時產生器

本實驗所使用的脈衝產生器為 Stanford Research System 出品(型號 DG535)，有  $T_0$ 、A、B、C、D 五個頻道輸出，其中  $T_0$  是脈衝產生器同步觸發(trigger)以作為各頻道的脈衝輸出的基準點。頻道 A 控制 SureliteIII-10 雷射的閃光燈啟動；頻道 B 控制 pockel cell 的開啟時間，以得到最佳能量的輸出；頻道 C 與 B 同步，用來觸發積分器以追蹤訊號；頻道 D 則是用來控制光解雷射的擊發時間。實驗的重復率依反應條件而定，大多控制在 10Hz，即以 100 ms 為一週期。各儀器的時脈關係如圖 3-10。

A 和 B 及 C 和 D 又可互相結合為 AB(positive)、AB(negative) 及 CD(positive)、CD(negative)輸出；在 A、B、C、D 中，最長延遲時間者(channel C)其脈衝寬度為  $0.8 \mu\text{s}$ ，此也決定了  $T_0$  以及其餘三個頻道(A、B、D)的脈衝寬度。

實驗設定每秒發出 10 發脈衝，首先將 DG535 設定為  $A = T_0 + 50 \text{ ms}$ ， $B = A + 240 \mu\text{s}$ ， $C = B$ ， $D = B - \text{delay time}$ ；即是以頻道 D 控制準分子雷射的擊發時間，此為製造參與反應自由基的首要步驟。頻道 B 用來擊發染料雷射，以便偵測螢光訊號之變化；今在頻道 B、D 間，設定一延遲時間(delay time)以利於偵測訊號的產生。

### 3.5 氣體樣品配製

(1) BrCN (cyanogen bromide) : 熔點 50~53 °C , 沸點 61~62 °C , vapor pressure = 80 torr at room temperature) , Fluka 公司出品 , 純度  $\geq 97\%$  。

(2) NaN<sub>3</sub>(sodium azide) : vapor pressure =121 torr at 25 °C , Riedel-de Haën 公司出品 , 純度  $\geq 99\%$  。

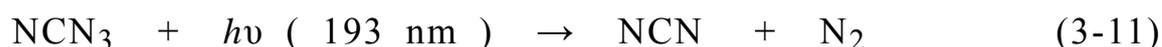
(3) NCN<sub>3</sub>(cyanogen azide) : 首先將適量(約 1.8 g)的 BrCN (cyanogen bromide , Fluka 公司出品 , 純度  $\geq 97\%$  , vapor pressure = 80 torr at 20 °C )和約 2 g 的 NaN<sub>3</sub> ( sodium azide , Riedel-deHaen 公司出品 , 純度 =99 % , vapor pressure = 121 torr at 25 °C )放入試管中 , 再將試管抽真空後靜置反應一個晚上後。將主產物 NCN<sub>3</sub> 氣體與 Ar 配成濃度約 0.3 % 的混和氣體 , 靜置一夜後使用。<sup>13</sup>

(4) NO<sub>2</sub> (nitric dioxide) : 熔點 -9.3 °C , 沸點 21 °C , 室溫時為紅棕色氣體。配置過程是由 NO (Scientific Gases 99.0 %)和過量的 O<sub>2</sub> (Scientific Gases 99.995 %)在 1000 torr 的壓力下反覆地緩慢混和反應而得 , 並於乾冰的溫度(- 78°C)下凍住 NO<sub>2</sub> 白色固體(此時多為 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) , 而將其他不純物(NO、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)由 O<sub>2</sub> 帶出反應槽。為使 NO 完全反應成 NO<sub>2</sub> , 反應所得的 NO<sub>2</sub> 儲存在約二大氣壓的 O<sub>2</sub> 下至少二十四小時 , 使其混合均勻 , 然後在 -196 °C 下將 O<sub>2</sub> 抽走。使用前經一次低溫蒸餾純化過程後 , 再與 Ar 配置成約 1.05%之混合氣體。

### 3.6 實驗步驟和條件

本實驗以雷射光解法產生自由基，並利用雷射誘發螢光法偵測螢光訊號。

製造 NCN 自由基的方法是以 ArF ( $\lambda=193$  nm)雷射光光解  $\text{NCN}_3$ ，反應式如下：



反應物  $\text{NO}_2$  則事先經過純化配置，再與 Ar 混和配成約 1% 的混合氣體貯存於 12 升玻璃球中直接流入反應槽中使用。載流氣體氦氣(He, 99.99%)及氮氣( $\text{N}_2$ , 99.99%)，是以高壓存於鋼瓶中，經調壓器將輸出壓力控制在大約 2 大氣壓下使用。實驗中均由針閥控制其流量，而流量經由校正後的質量流量計 (Tylan FM360) 偵測，由於反應物  $\text{NO}_2$  濃度要求精確，因此使用  $\Delta p/\Delta t$  法量測其流量。載流氣體和反應物先在不鏽鋼軟管中均勻混和後再進入反應槽中，實驗狀況控制在緩慢流動(slow flow,  $5-10 \text{ cm s}^{-1}$ )下。利用延遲/脈衝產生器觸發準分子雷射 ArF ( $\lambda=193$  nm)光解  $\text{NCN}_3$  產生 NCN 自由基後，與  $\text{NO}_2$  反應，經一段延遲時間後再觸發染料雷射將 NCN 由基態 ( $X^3\Sigma_g^-$ ) 激發至電子激態 ( $A^3\Pi_u$ )，然後收集 NCN 所放出波長在 329.008nm 的螢光訊號。此信號經由光電倍增管及前置放大器放大後，送入閘式積分器平均，所得的數值經由 IEEE-488 匯流排的介面傳送至微電腦再進一步做數據處理分析。

實驗進行時的條件如下：

系統壓力：P = 100、200、300、400、500 torr (He/ $\text{N}_2$ )

系統氣體總流量： $F_{\text{total}} = 3 \sim 15 \text{ STP cm}^3 \text{ s}^{-1}$

系統溫度： $T = 296、283、260 \text{ K}$

染料雷射能量： $\sim 0.5 \text{ mJ}$

Excimer 雷射能量： $\sim 0.5 \text{ mJ}$

NCN 起始濃度： $[\text{NCN}]_0 \sim (0.2 - 1.5) \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$

$\text{NO}_2$  起始濃度： $[\text{NO}_2]_0 \sim (0.1 - 1.3) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$



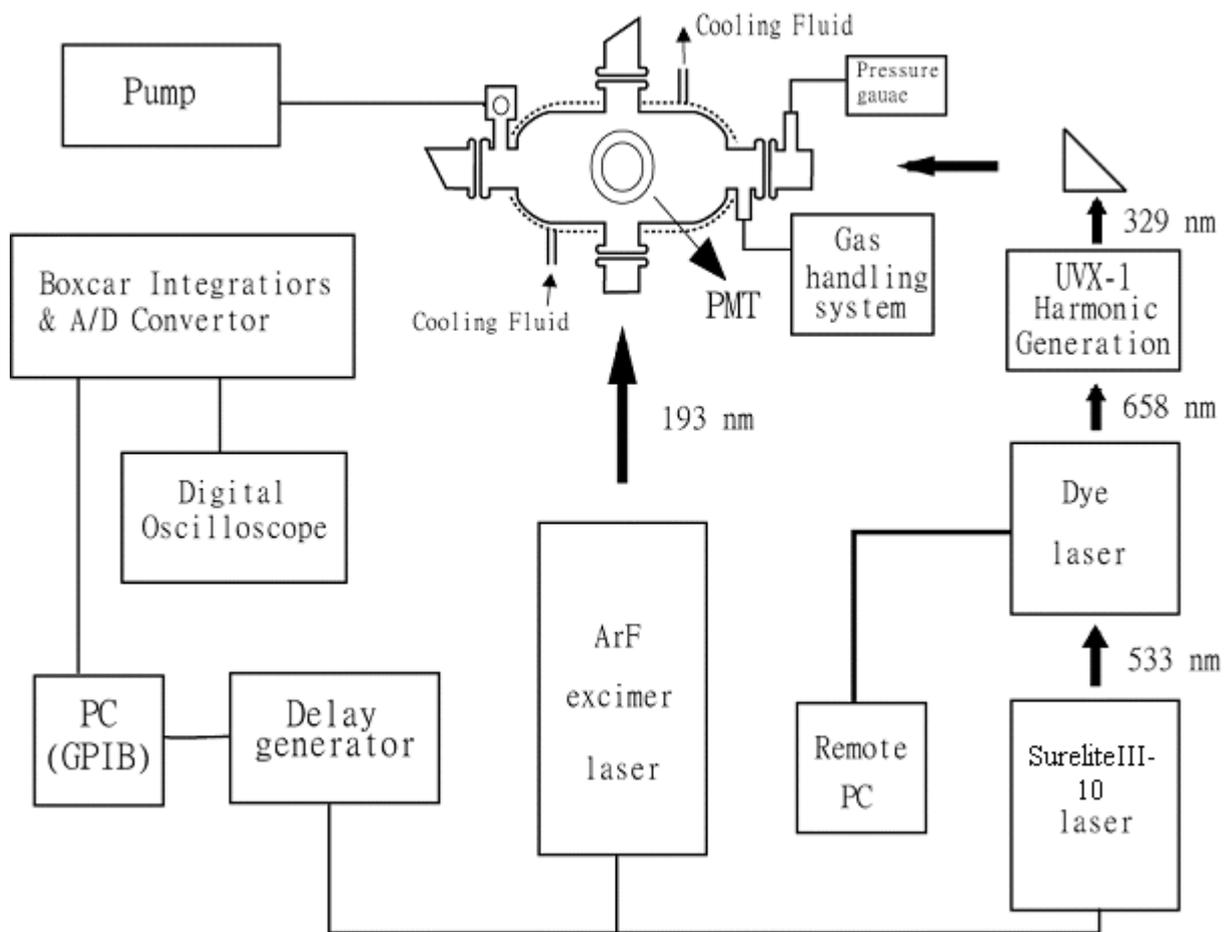


圖 3-1.雷射光解 / 雷射誘發螢光系統的儀器配置圖。

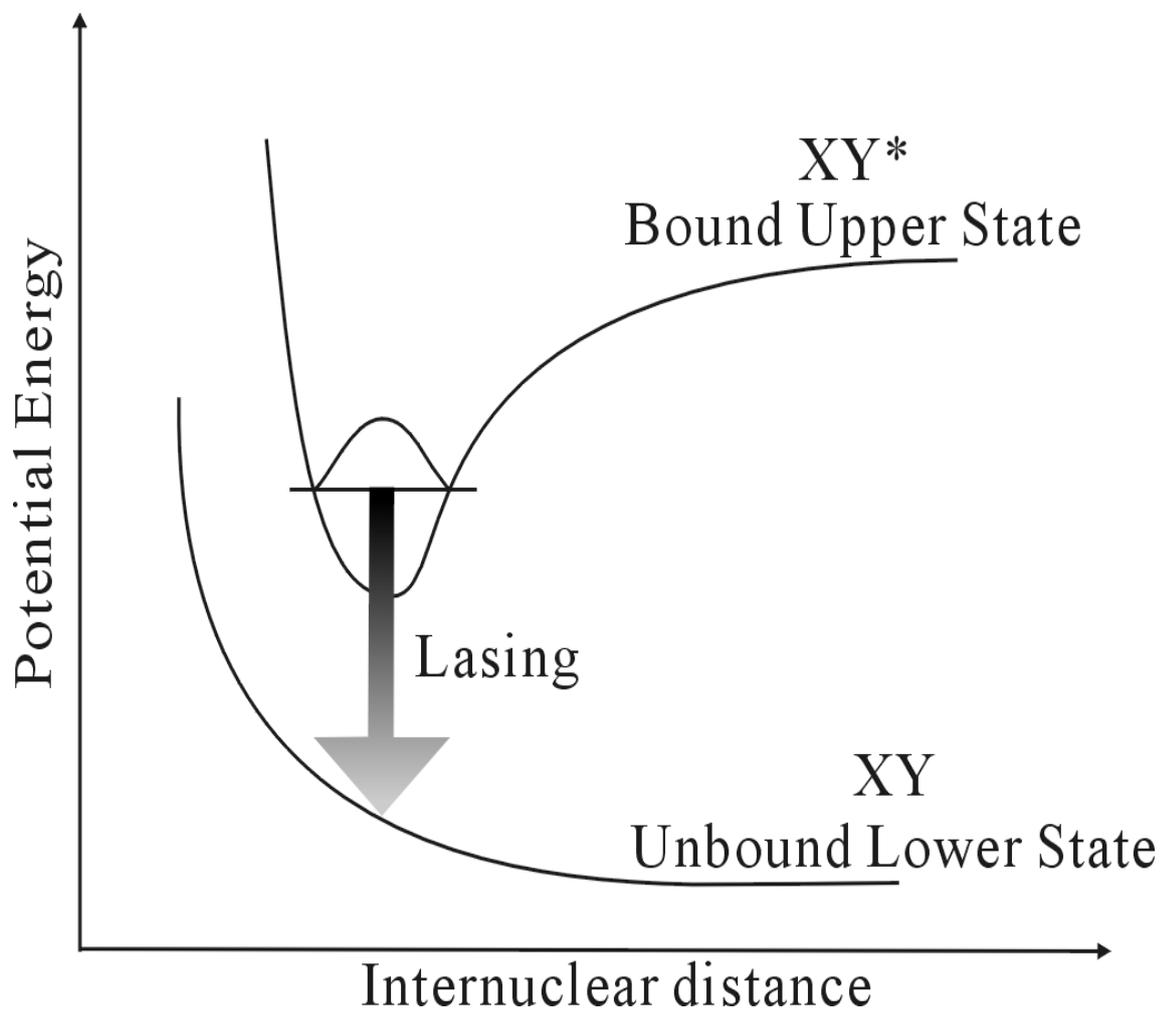


圖 3-2 準分子雷射高、低能態位能圖。

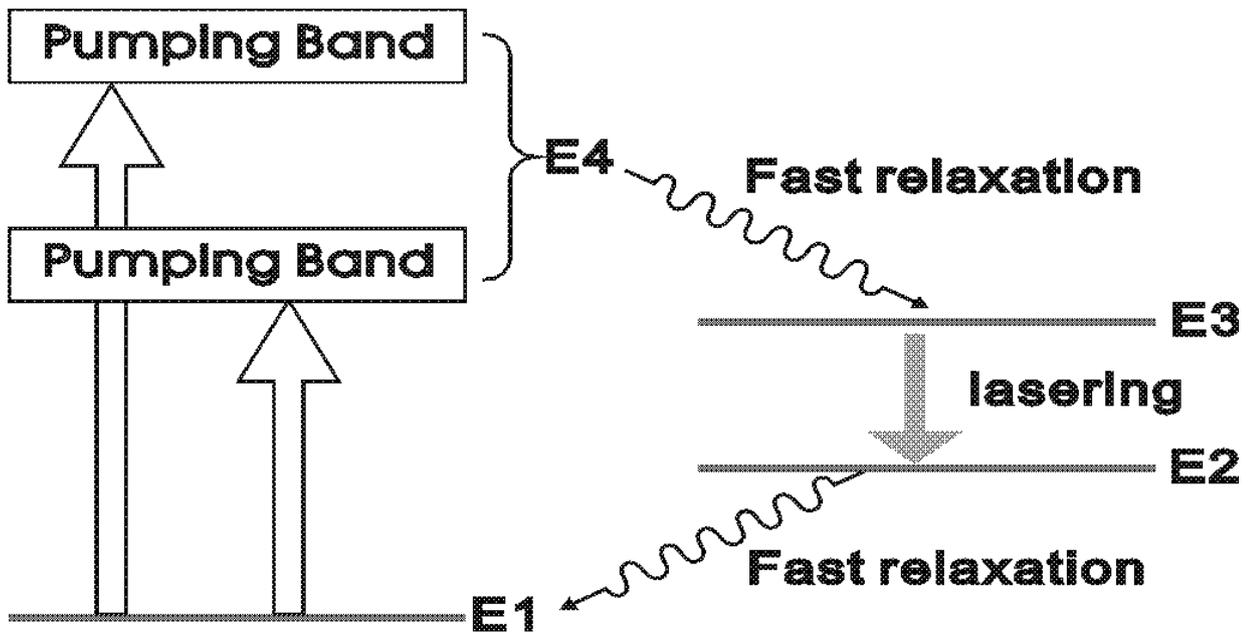
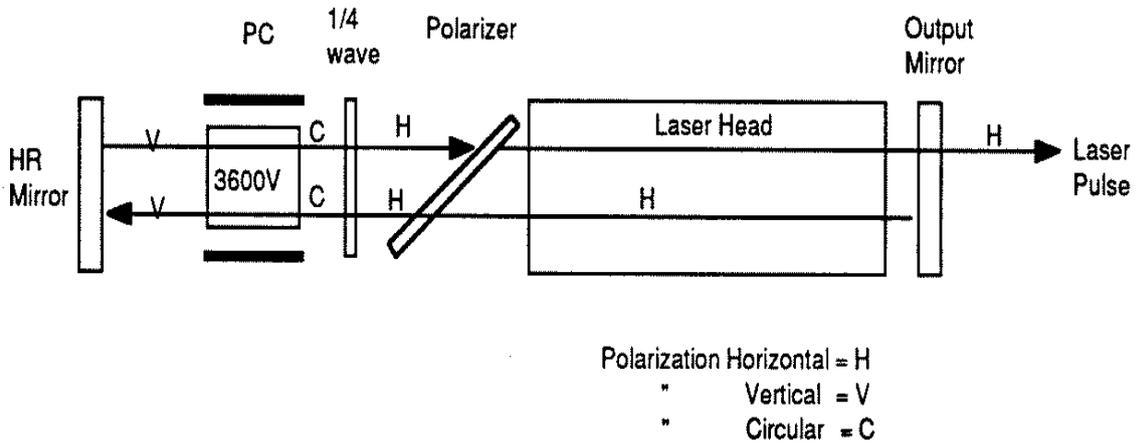


圖 3-3 Nd-YAG 雷射受激發射(stimulation emission)能階圖。

### Cavity Open and Lasing



### Cavity Closed No Lasing

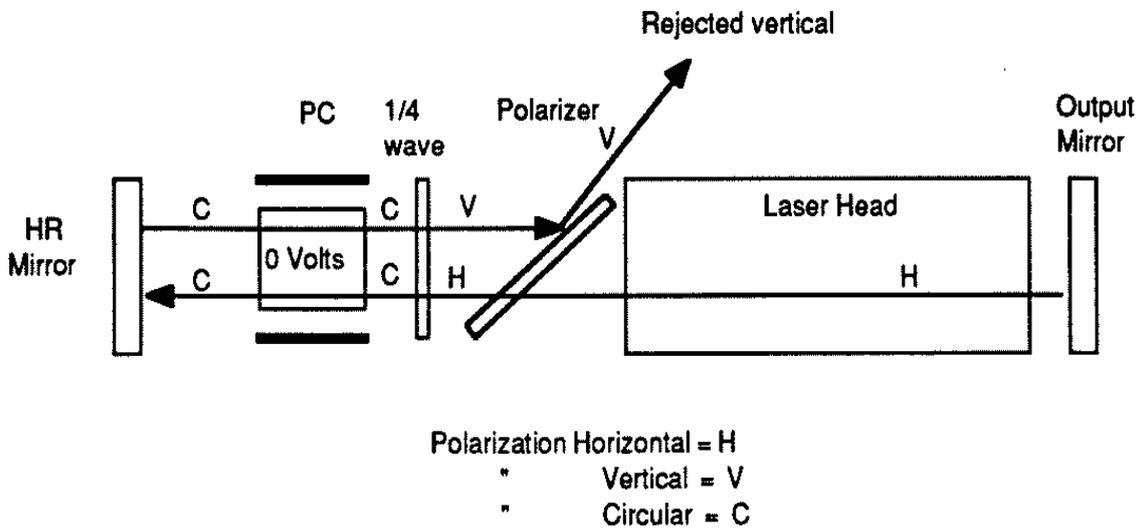


圖 3-4 Q-switch 裝置簡圖。

稀有氣體	(鹵素) F (nm)	Cl (nm)	Br (nm)
Ar	193	175	
Kr	248	222	
Xe	351	308	282

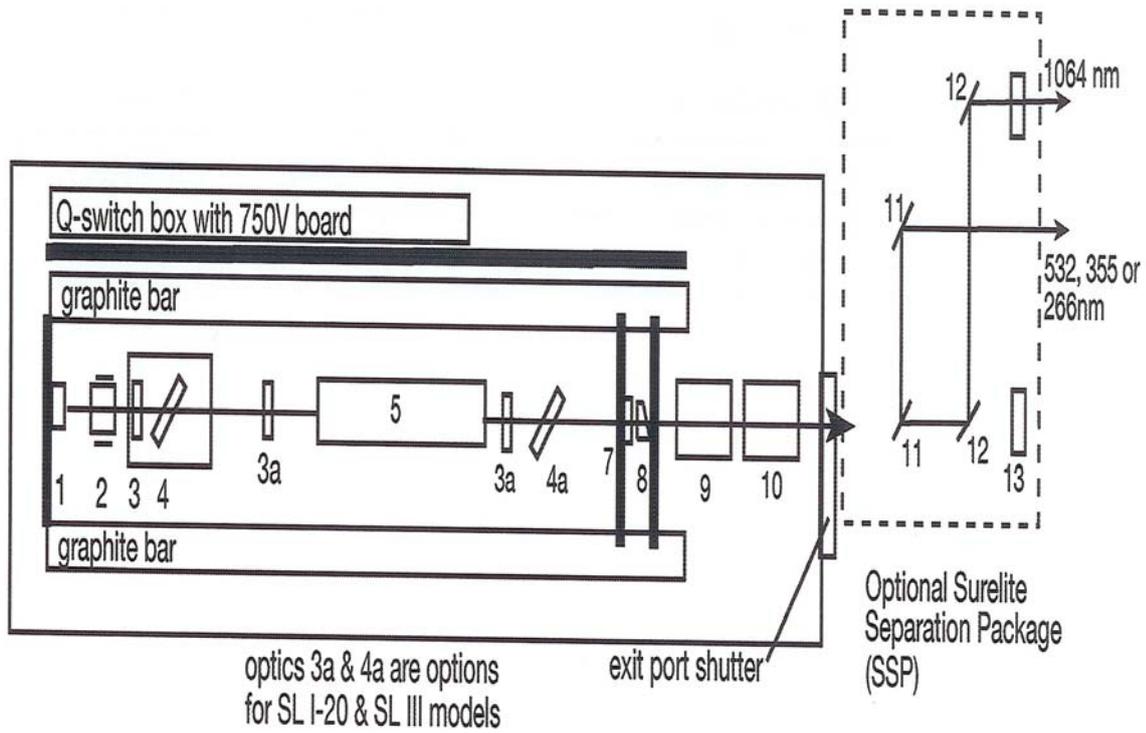
表 3-1：稀有氣體鹵素雷射的振盪波長。

SureliteIII-10	1064nm	532nm	355nm	266nm
Energy (mJ)	850	425	225	100
Pulse width (ns)	4-6	3-5	3-5	3-5
Energy stability ( $\pm\%$ )	2.5	3.5	4.0	7
Power drift ( $\pm\%$ )	3.0	5.0	5.0	8.0

表 3 - 2：SureliteIII-10 雷射相關參數表。

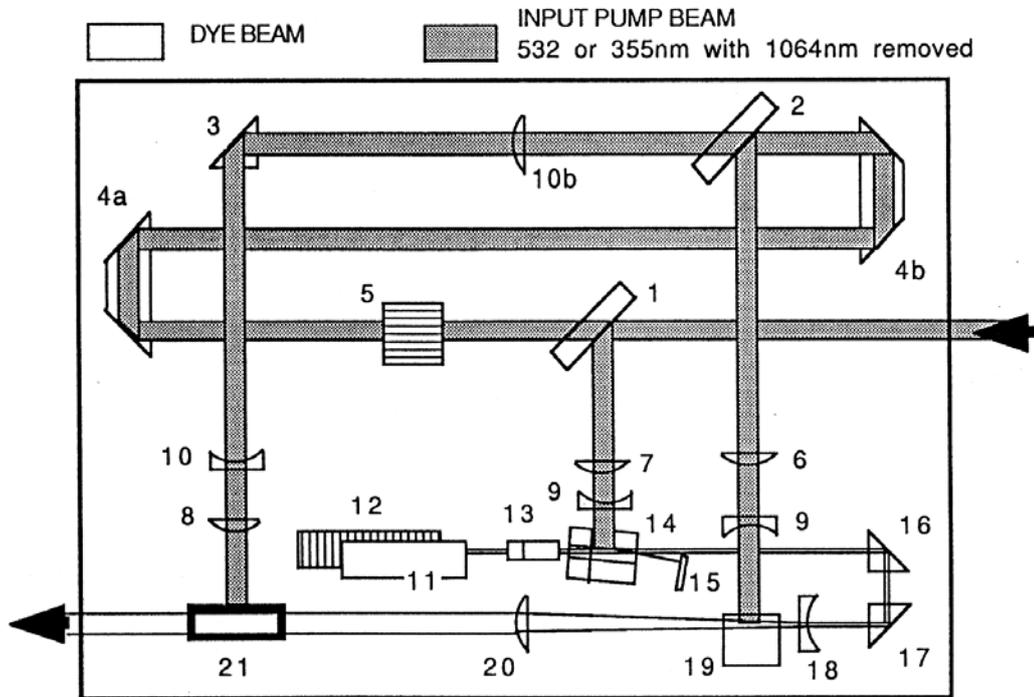
染料種類	波峰(nm)	光區(nm)	效率(%)	濃度(g/L)	溶劑
DCM	640	607-670	21	0.14 (Osc) 0.044 (Amp)	methanol

表 3 - 3：DCM 雷射染料相關參數表。



- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Rear mirror          | 7. Mirror , Gaussian 10Hz  |
| 2. Pockels cell         | 8. Output beam compensator |
| 3. 1/4 wave plate       | 9. Doubler Type 1          |
| 4. Dielectric polarizer | 10. Tripler                |
| 5. Rod Flashlamp        | 11.12. Dichroic separators |
| 6. Intra-cavity shutter | 13. Beam dump              |

圖 3 - 5 : SureliteIII-10 雷射構造圖。取自 Continuum Surelite 雷射手冊。



ND60 OPTICAL LAYOUT		
1,2 - Beam splitter	11 - Turning Mirror	16,17 - 90° Prism
3 - 90° Prism	12 - Grating	18 - Diverging Lens
4a,4b- Dove Prism	13 - Polarizer Plate	19 - Pre-Amplifier Dye Cell
5 - Beam Dump	14 - Oscillator Dye Cell	20 - Converging Lens
6,7,8 - Cylindrical Lens	15 - Oscillator Output Coupler	21 - Amplifier Dye Cell
9,10 - Diverging Lens		
10b - Collimating Lens		

圖 3 - 6: Continuum ND-60 染料雷射構造圖。取自 Continuum ND-60 雷射手冊。

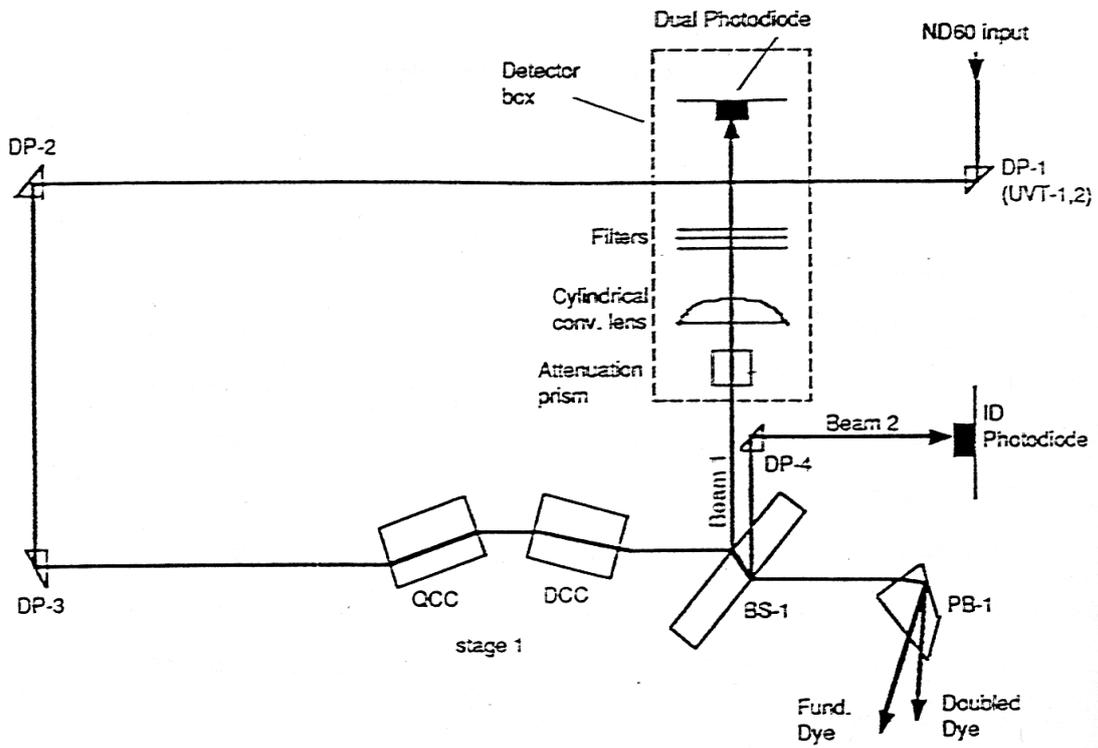


圖 3 - 7 : UVX-1 倍頻器構造圖。

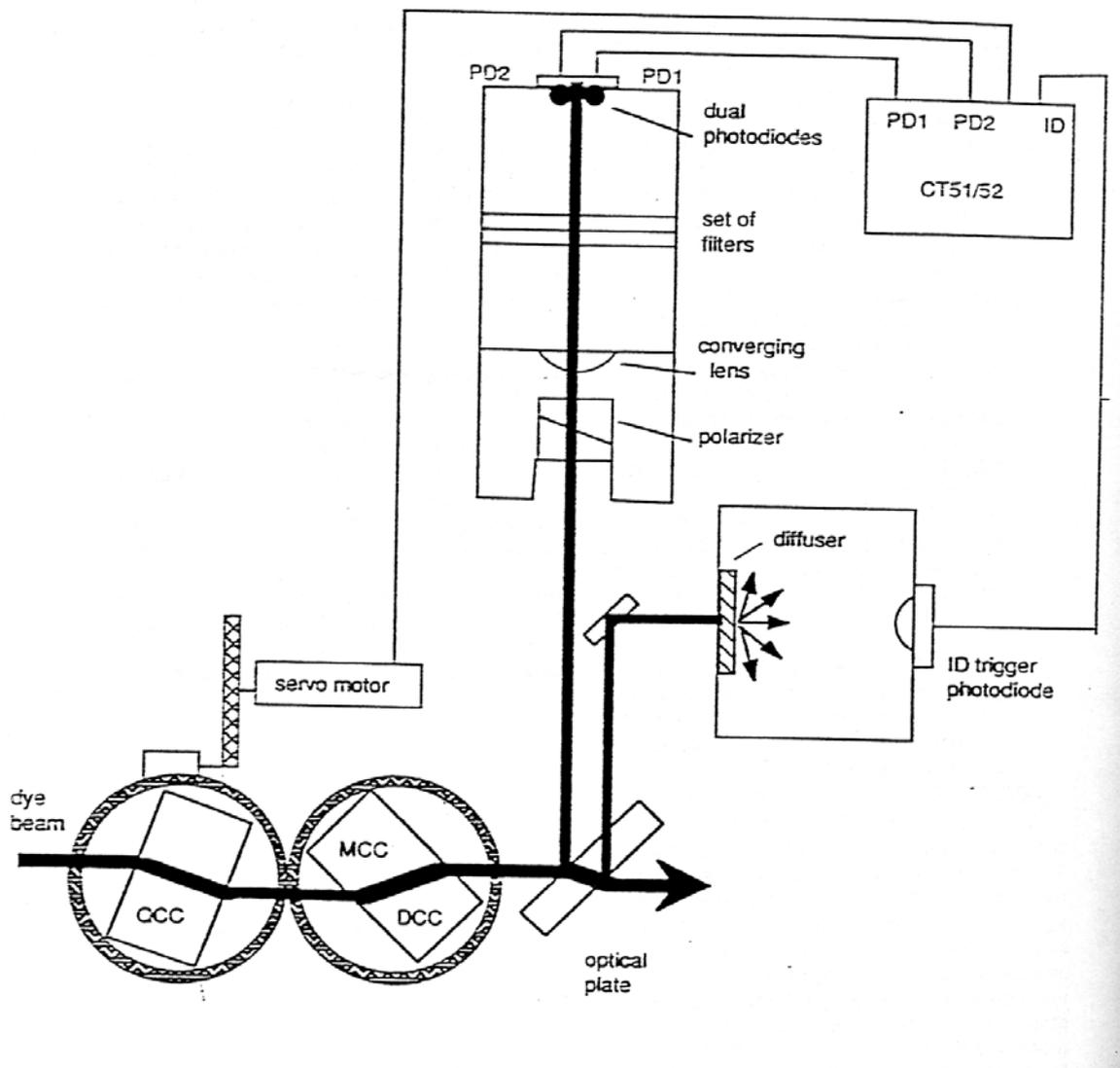


圖 3 - 8：追蹤原理（Tracking theory）。

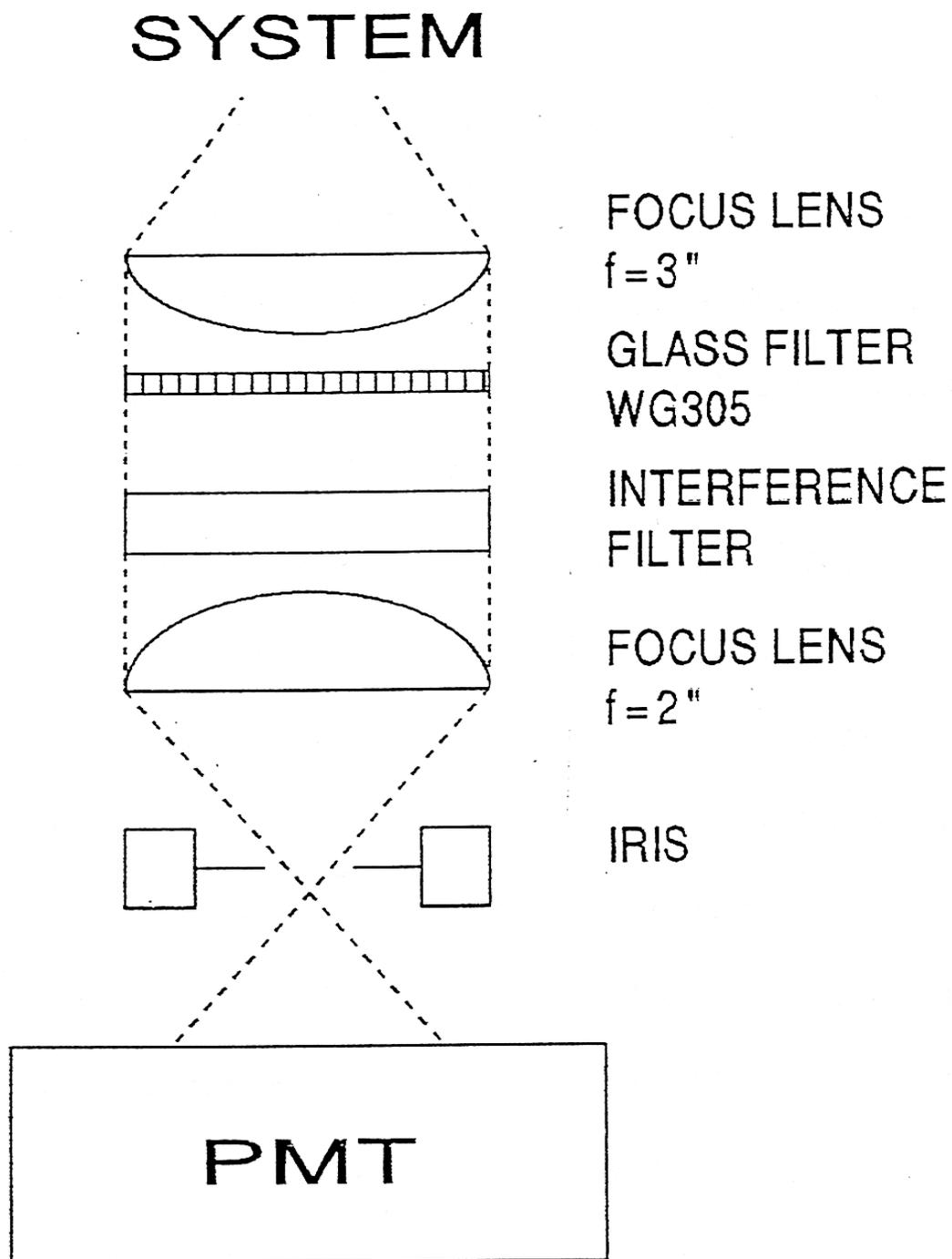


圖 3 - 9：收集雷射螢光的光學元件配置圖。

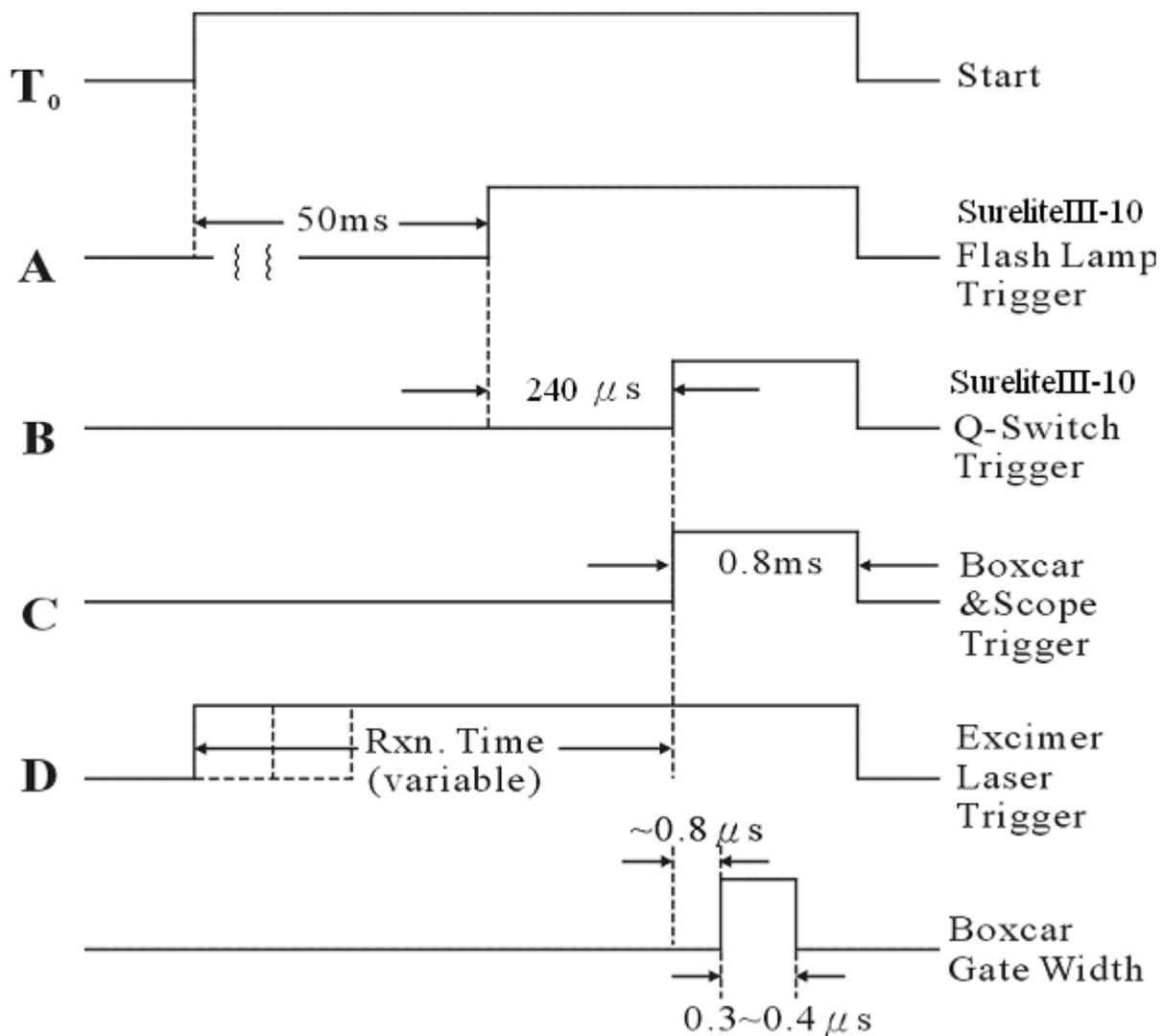


圖 3 - 10：本實驗各儀器間的時間相關圖。

## 第四章 結果與討論

### 4.0 前言

本研究是以光解  $\text{NCN}_3$  來生成  $\text{NCN}$  自由基後測量其與  $\text{NO}_2$  之反應速率常數值，故首先應確定  $\text{NCN}$  已被產生，此由所取之激發光譜與文獻對照來達成。

### 4.1 $\text{NCN}$ 激發光譜 ( $\text{NCN}$ excitation spectrum)

圖 4-1 所示為 Gregory 和 Richard<sup>14</sup> 所得之  $\text{NCN}$  光譜圖，可知在 328.6、329.0 和 329.5 nm 較強的吸收，分別為  $\text{NCN}$  由電子基態  $X^3\Sigma_g^-$  躍遷至電子激態  $A^3\Pi_u$  的 transition bands (表 4-1)。其中以在 329 nm 處的吸收最強。在本實驗中利用準分子雷射所發出波長為 193 nm 的雷射光來光解前驅物  $\text{NCN}_3$  產生  $\text{NCN}$  自由基，並由雷射誘發螢光法偵測  $\text{NCN}$ 。圖 4-2 為本實驗所得之  $\text{NCN}$  自由基的激發光譜。在進行動力學測量時選用波長為 329.008 nm 的雷射光將  $\text{NCN}$  由電子基態 ( $X^3\Sigma_g^-$ , 0 0 0) 激發至電子激態 ( $A^3\Pi_u$ , 0 0 0) 後，收集  $\text{NCN}$  在  $330 \pm 5$  nm 的放光。

### 4.2 $\text{NCN}$ 自由基的產生

本實驗利用 193 nm 雷射光解  $\text{NCN}_3$  產生  $\text{NCN}$  自由基。所得  $\text{NCN}$  之濃度可由下式來估計：

$$[\text{NCN}]_0 = \Phi \times \sigma(\text{NCN}_3, 193\text{nm}) \times F \times [\text{NCN}_3] \quad (4-1)$$

$\Phi$  為量子產率(quantum yield)，由於無法從文獻上得知，所以在本實驗中  $\Phi$  值設為 1。 $\sigma$  為吸收截面積(absorption cross section)，由文獻得知， $\sigma(\text{NCN}_3, 193 \text{ nm}) = 4.06 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ atom}^{-1}$ 。<sup>13</sup> F 表光解雷射之光子密度(photon /  $\text{cm}^2$ )。在進行動力學測量時，須將 NCN 濃度控制得不可過高。這是為了使實驗在擬一級反應的條件下進行，即  $[\text{NO}_2] \gg [\text{NCN}]$  必須成立，另也可減少自由基間快速反應對測量造成干擾。本實驗中 NCN 濃度維持在  $(0.2 - 1.5) \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ 。

### 4.3 反應速率的量測

本實驗中所有的動力學測量均在擬一級反應條件下進行，亦即實驗進行時的  $\text{NO}_2$  初始濃度遠大於 NCN 的初始濃度： $\text{NO}_2$  濃度維持在  $(0.1 - 1.3) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$ ， $[\text{NO}_2] / [\text{NCN}]$  約控制在 600 - 60000 的範圍左右。我們由量測 NCN 自由基的雷射誘發螢光訊號，隨反應時間而呈指數衰減的關係，可求得擬一級反應速率常數  $k^I$  值，再將所得到的  $k^I$  值對反應物  $\text{NO}_2$  濃度作圖，由其斜率即可得我們所要量測的二級反應速率常數  $k$  值。在此反應條件下不需要準確地量測自由基之絕對濃度，使實驗難度降低許多。為了準確地量測 NCN 與  $\text{NO}_2$  之反應速率常數值，因此我們須減低其他因素的干擾，如因偵測雷射光所造成之散射光，其方法為在取樣剛開始時將光解雷射延遲至偵測雷射之後擊發，視作其反應已完全結束，所偵測到的背景放光作為散射光，電腦程式自動將之扣除。每次在實驗前先取一組空白實驗，即反應物  $\text{NO}_2$  濃度為零時，量測 NCN 濃度隨時間之遞減情形。本實驗取樣 NCN 與  $\text{NO}_2$  反應時間(reaction period)

設定在 0.4 – 2 ms。實驗進行時以電腦程式改變準分子雷射與偵測雷射間的延遲時間(delay time)。並取 20-30 個不同延遲時間的數據點來觀察 NCN 濃度隨反應時間變化的情形。在空白實驗下，[NCN]會隨時間衰減的主要因素為 NCN 自由基由偵測區域擴散(diffusion)出去，其次是自由基自身反應(self-reaction)或是與其他分子反應而消失。空白實驗所測量的衰減值為  $k_b$ ，在處理數據時先把  $k_b$  值扣除： $k^I = k^I(\text{實驗值}) - k_b$ 。扣除  $k_b$  後所得  $k^I$  值取對數後對  $[\text{NO}_2]$  作圖，將數據點取最小均方根擬合法(least squares fittings)所得之斜率就是二級反應速率常數  $k$ 。

$$\ln ([\text{NCN}]/[\text{NCN}]_0) = -k^I t = -k [\text{NO}_2] t \quad (4-2)$$

$k^I$ (單位為  $\text{s}^{-1}$ ) 是自由基衰減一級速率常數， $k$ (單位為  $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) 為待測之二級反應常數。

#### 4.4 NCN 與 $\text{NO}_2$ 的反應

本實驗中反應速率常數的測量是在擬一級反應條件下進行， $[\text{NCN}]_0 \ll [\text{NO}_2]$ 。在不同的  $\text{NO}_2$  濃度下，取  $[\text{NCN}]$  隨時間衰減的對數關係圖，如圖 4-3 所示，由圖中之斜率決定其擬一級反應的速率常數  $k^I$  值。再將不同的  $\text{NO}_2$  濃度下所取的  $k^I$  值對  $\text{NO}_2$  濃度作圖，如圖 4-4 所示，其斜率即是二級反應速率常數  $k$  值。由圖 4-4 至 4-9 顯示我們在 296、283、260 K 下改變反應系統壓力，分別在 100, 200, 300, 400 及 500 torr 不同 He 或  $\text{N}_2$  所測量結果的線性關係，這說

明了擬一級反應的特性，亦可表示其他可能發生的二次反應應該可以忽略，也探討壓力對此反應速率常數可能的影響，所得的結果列於表 4-2。其中誤差求得是取最小均方根擬合法所得之一個標準差( $1\sigma$ )。

圖 4-10、圖 4-11、圖 4-12 分別表在 296 K、283 K、260 K 及比較不同載流氣體(He, N<sub>2</sub>)下 NCN + NO<sub>2</sub> 的反應速率常數和系統總壓力的關係圖，可看出 NCN + NO<sub>2</sub> 在 N<sub>2</sub> 中較在 He 中的反應速率為快。除此之外，反應速率常數值在溫度升高時變小，其原因是溫度升高時 NCN+NO<sub>2</sub> 結合反應生成之中間物(intermediate)較易變回反應物，因此不利於反應之進行。所有的反應條件均列於表 4-3 至 4-8 中。



#### 4.5 反應活化能的估計

此反應具有負的溫度效應，這對有中間物的生成的自由基與自由基的反應而言，是常見的。本實驗在溫度 296、283 及 260 K 下，測量之反應速率常數值，如表 4-3 至 4-8 所示，經由最小平方法，分別求得在 He 和 N<sub>2</sub> 中之 Arrhenius 表示式為：

在 He 中( $k$  之單位為  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )，如圖 4-13 所示：

$$k(100 \text{ torr}) = (2.20 \pm 0.64) \times 10^{-15} \exp[(1519.06 \pm 80.83)/T]$$

$$k(200 \text{ torr}) = (2.18 \pm 0.21) \times 10^{-15} \exp[(1674.94 \pm 26.74)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (1.45 \pm 0.20) \times 10^{-15} \exp[(1864.72 \pm 38.81)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (8.68 \pm 0.25) \times 10^{-16} \exp[(2053.96 \pm 8.13)/T]$$

$$k(500 \text{ torr}) = (6.97 \pm 2.85) \times 10^{-16} \exp[(2143.33 \pm 113.90)/T]$$

在  $N_2$  中 ( $k$  之單位為  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )，如圖 4-14 所示：

$$k(100 \text{ torr}) = (2.07 \pm 1.31) \times 10^{-15} \exp[(1562.01 \pm 175.60)/T]$$

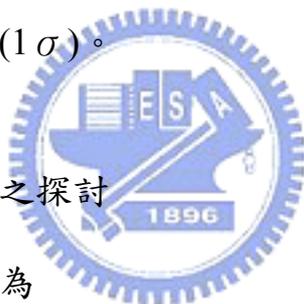
$$k(200 \text{ torr}) = (3.03 \pm 0.79) \times 10^{-15} \exp[(1617.92 \pm 72.88)/T]$$

$$k(300 \text{ torr}) = (2.58 \pm 0.01) \times 10^{-15} \exp[(1725.02 \pm 1.27)/T]$$

$$k(400 \text{ torr}) = (2.07 \pm 0.87) \times 10^{-15} \exp[(1877.11 \pm 117.20)/T]$$

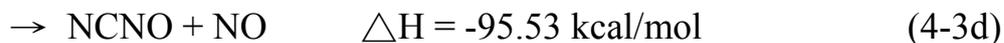
$$k(500 \text{ torr}) = (1.40 \pm 0.39) \times 10^{-15} \exp[(2047.96 \pm 76.92)/T]$$

所列之誤差值為一個標準偏差 ( $1\sigma$ )。



#### 4.6 $\text{NCN} + \text{NO}_2$ 反應可能產物之探討

此反應之可能路徑及其反應熱為

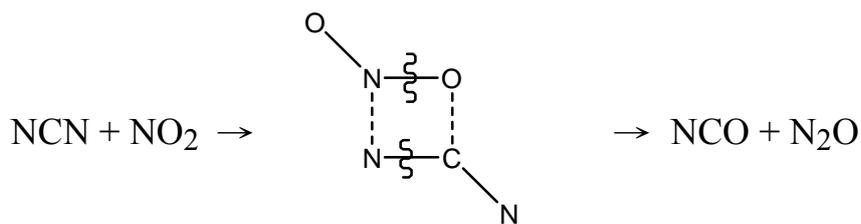


估算反應熱時各反應物及產物之生成熱取自參考文獻。<sup>15</sup>

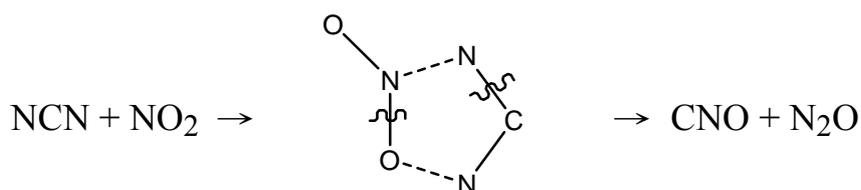
反應(4-3a) 為一吸熱  $12.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  之路徑，其可能性甚低。而式(4-3b) ~ (4-3d)

皆為放熱反應：推測式(4-3b) 之中間體應形成一四員環(four-member ring)，且

須斷 2 個鍵方可產生  $\text{NCO}$  與  $\text{N}_2\text{O}$ 。



推測式(4-3c) 之中間體為一五員環，且須斷 2 個鍵方可產生 CNO 與 N<sub>2</sub>O。



推測式(4-3d) 之路徑較直接，其中間體 NCNONO 為線型，僅需斷一個鍵變可形成 NCNO 與 NO，故推測其為較可能之反應途徑。



此點仍有待理論計算之結果相比較。

#### 4.7 可能干擾因素之探討

##### (1) NCN<sub>3</sub> 來源的影響

本實驗中 NCN<sub>3</sub> 是利用 NaN<sub>3</sub> 和 BrCN 的蒸氣壓來反應產生，在反應的過程中也許會有部分的反應不完全，而使得 NCN<sub>3</sub> 內可能包含有 NaN<sub>3</sub> 或 BrCN 的存在，或一些雜質的生成，造成我們高估 NCN<sub>3</sub> 的濃度，進而高估 NCN 之濃度，但此並不會影響到擬一級之條件。另 BrCN 受 193 nm 雷射光解會產生 CN 自由

基，但其並不會對 NCN 的量測造成干擾。除此之外，NCN<sub>3</sub> 分子很不穩定且室溫下易分解，所以為了降低此因素的干擾，在室溫下將 NCN<sub>3</sub> / Ar mixture 儲存於 12 升之玻璃球中，可使 NCN<sub>3</sub> 濃度維持一段時間。並在混和氣配置完成後之兩天內使用。<sup>14</sup>

## (2) NO 的影響

由於 NO<sub>2</sub> 合成過程中可能有 NO 殘留，因此 NCN + NO 的反應可能會造成我們實驗上的量測 NCN + NO<sub>2</sub> 反應時的誤差。根據本實驗室<sup>8</sup>的研究結果顯示：(a) NCN + NO 的反應速率常數  $k^{\text{II}}$  (298 K, 100 torr, N<sub>2</sub>) =  $2.05 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而本實驗所測得 NCN + NO<sub>2</sub> 的反應速率常數  $k^{\text{II}}$  (296 K, 100 torr, N<sub>2</sub>) =  $0.42 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。假設所合成之 NO<sub>2</sub> 含有 1% 的 NO，則由

$$\begin{aligned} d \ln [\text{NCN}] / dt &= k_{4.2}^{\text{II}} [\text{NO}_2] + k_{4.2}^{\text{II}} [\text{NO}] \\ &= (0.42 \times 10^{-12})(1 \times 10^{14}) + (2.05 \times 10^{-12})(0.01 \times 10^{14}) \\ &= 41.58 + 2.05 \\ &= 43.63 \end{aligned}$$

可知在 296 K, 100 torr 之 N<sub>2</sub> 之條件下，NO<sub>2</sub> 中若有 1% 的 NO 將造成約 5% 的誤差。

(b) NCN + NO 的反應速率常數  $k^{\text{II}}$  (260 K, 400 torr, N<sub>2</sub>) =  $9.75 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而本實驗所測得 NCN + NO<sub>2</sub> 的反應速率常數  $k^{\text{II}}$  (260 K, 400

torr, N<sub>2</sub>) = 2.89 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 若 NO<sub>2</sub> 中有 1% 的 NO, 則由

$$\begin{aligned} d \ln [\text{NCN}] / dt &= k_{4,2}^{\text{II}} [\text{NO}_2] + k_{4,2}^{\text{II}} [\text{NO}] \\ &= (2.89 \times 10^{-12})(1 \times 10^{14}) + (9.75 \times 10^{-12})(0.01 \times 10^{14}) \\ &= 289 + 9.75 \\ &= 298.75 \end{aligned}$$

可知在 260 K, 400 torr 之 N<sub>2</sub> 下, 1% 的 NO 將造成約 3% 的誤差。

圖 4-15 為本實驗所用 NO<sub>2</sub> 之 IR 光譜圖, 我們藉此判斷其中 NO 之含量, 在 1900 cm<sup>-1</sup> 處未見吸收, 可知中之 NO 含量甚少 (<1%), 故 NO 對此反應速率的影響不超過 5%。

### (3) NO<sub>2</sub> 濃度之誤差

在室溫下, 部分 NO<sub>2</sub> 會形成 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 此也可見於圖 4-15 光譜圖中, 因而影響到 NO<sub>2</sub> 濃度的計算



實驗所配製的反應物, 是將 8.2 torr 之 NO<sub>2</sub> 以 Ar 稀釋成約 1.05% 之混合氣體, 儲存於 12 升之容器中。在此壓力下, 約有 0.48 torr 的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 產生, 但在此 NO<sub>2</sub>/Ar 混合物進入反應器後, NO<sub>2</sub> 之分壓降為 0.04 torr, 此時僅產生 1 × 10<sup>-5</sup> torr 之 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 可忽略 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之產生, 故在 NO<sub>2</sub> 的濃度計算上, 會造成約 5.5% 的誤差, 即反應時 NO<sub>2</sub> 濃度應為由所配置之混和氣體計算出值之 1.055 倍。而在本實驗之低溫(260K)時, K<sub>p</sub> = 0.24 torr<sup>-1</sup>: 在此 NO<sub>2</sub>/Ar 混何物進入反應器後,

選取一最高之  $\text{NO}_2$  分壓為 0.0376 torr，此時僅產生  $3.4 \times 10^{-4}$  torr 之  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，亦可忽略  $\text{N}_2\text{O}_4$  之產生。所以在整個  $\text{NO}_2$  的濃度計算上，會造成約 5.5% 的誤差，即反應時  $\text{NO}_2$  濃度應為由所配置之混和氣體計算出值之 1.055 倍。於我們  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  的實驗中之  $\text{NO}_2$  的濃度估算上，均考慮這項因素，並作修正。



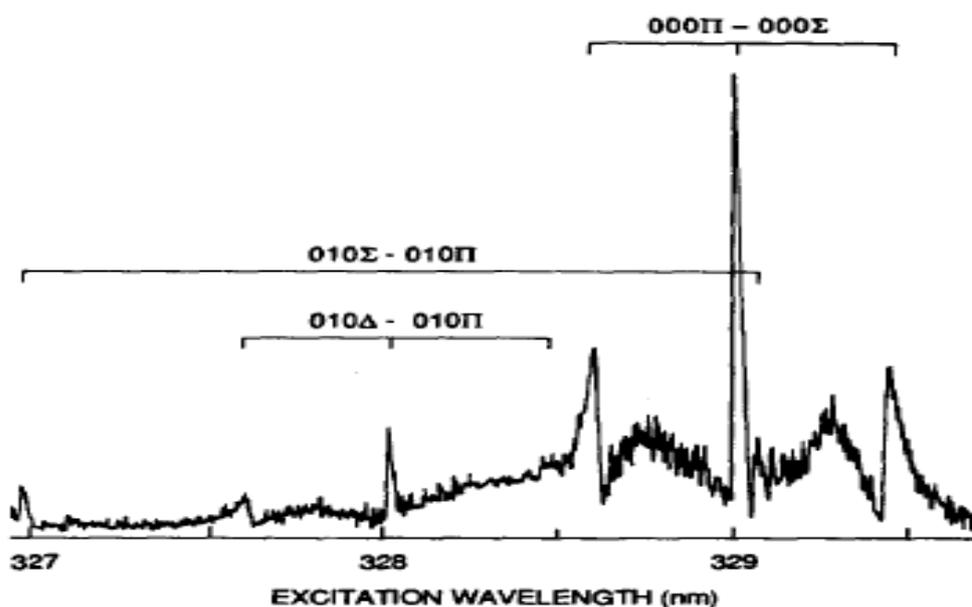


圖 4-1：NCN 自由基的激發光譜。<sup>14</sup>



Number	Wavelength (nm)	Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Shift from origin (cm <sup>-1</sup> )	Fluorescence peak (nm)
1	315.08	31729	1345	
2	100-000	315.66	1287	
3	030Δ-010	315.90	1262	324.3
4	100-000	316.15	1237	329.0
5	100-000	316.49	1203	329.0
6	020Π-000	316.97	1156	325.9
7		318.93	962	
8	030Δ-010	319.23	932	
9	020Π-000	319.55	901	328.4
10	020Π-000	319.56	900	
11		333.46	- 403	
12		335.13	- 553	375.5
13		335.25	- 564	

表 4-1：NCN A-X 和其他觀察到的波峰。<sup>14</sup>

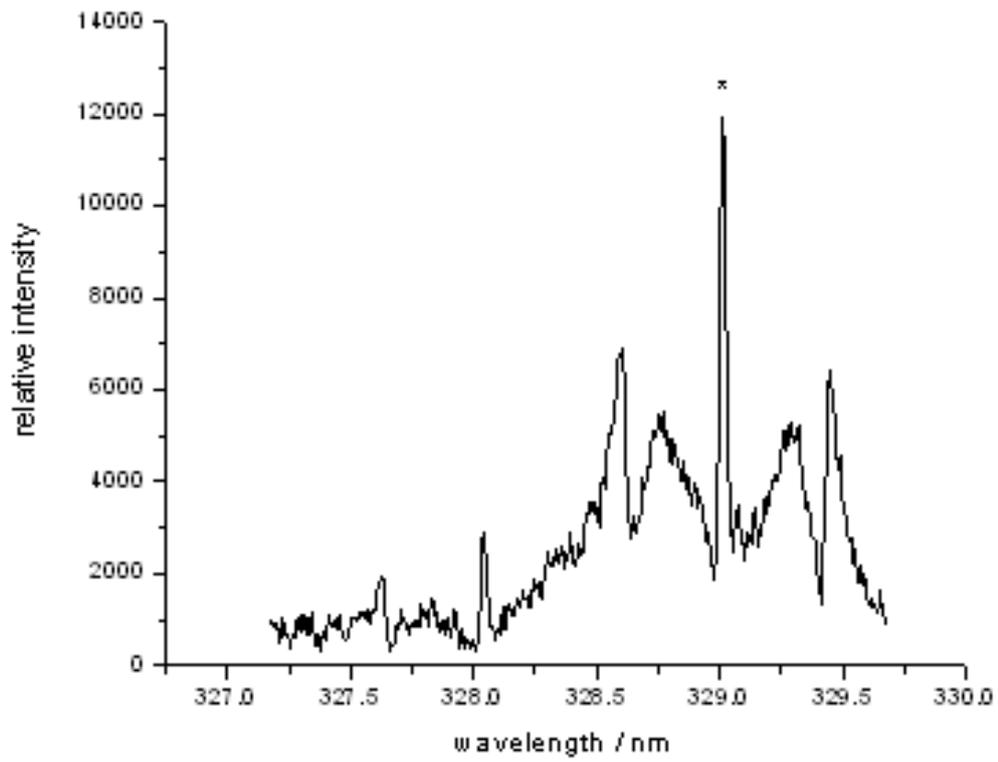


圖 4-2：本實驗所得 NCN 激發光譜，螢光是以(  $330\pm 5$  nm )干涉式濾光片收集。

\*表示(329.008nm)為動力學實驗時用來偵測 NCN 的波長。

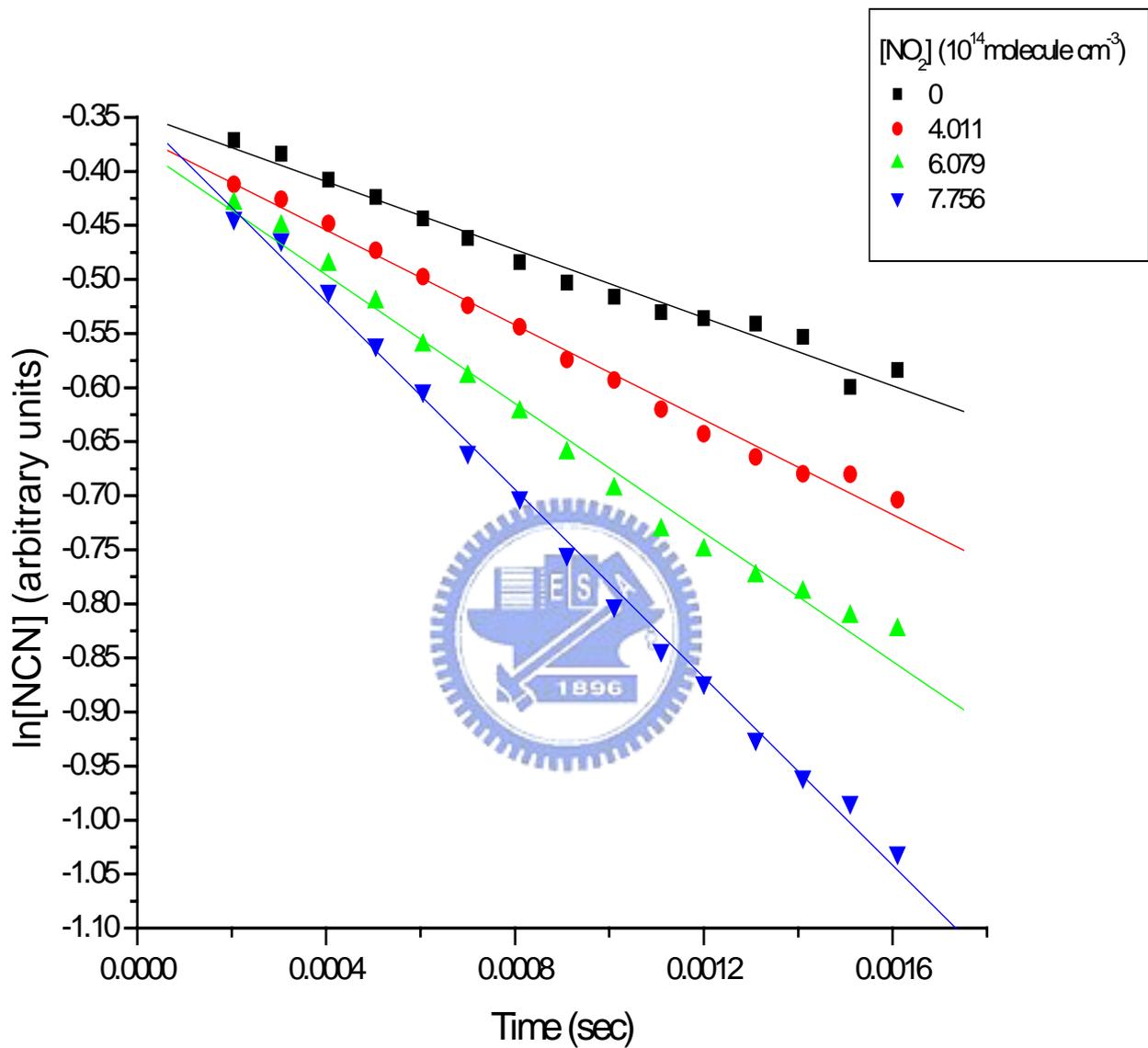


圖 4-3：NCN 在不同  $\text{NO}_2$  濃度下的衰減圖。T = 283 K, P = 100 torr (He)。

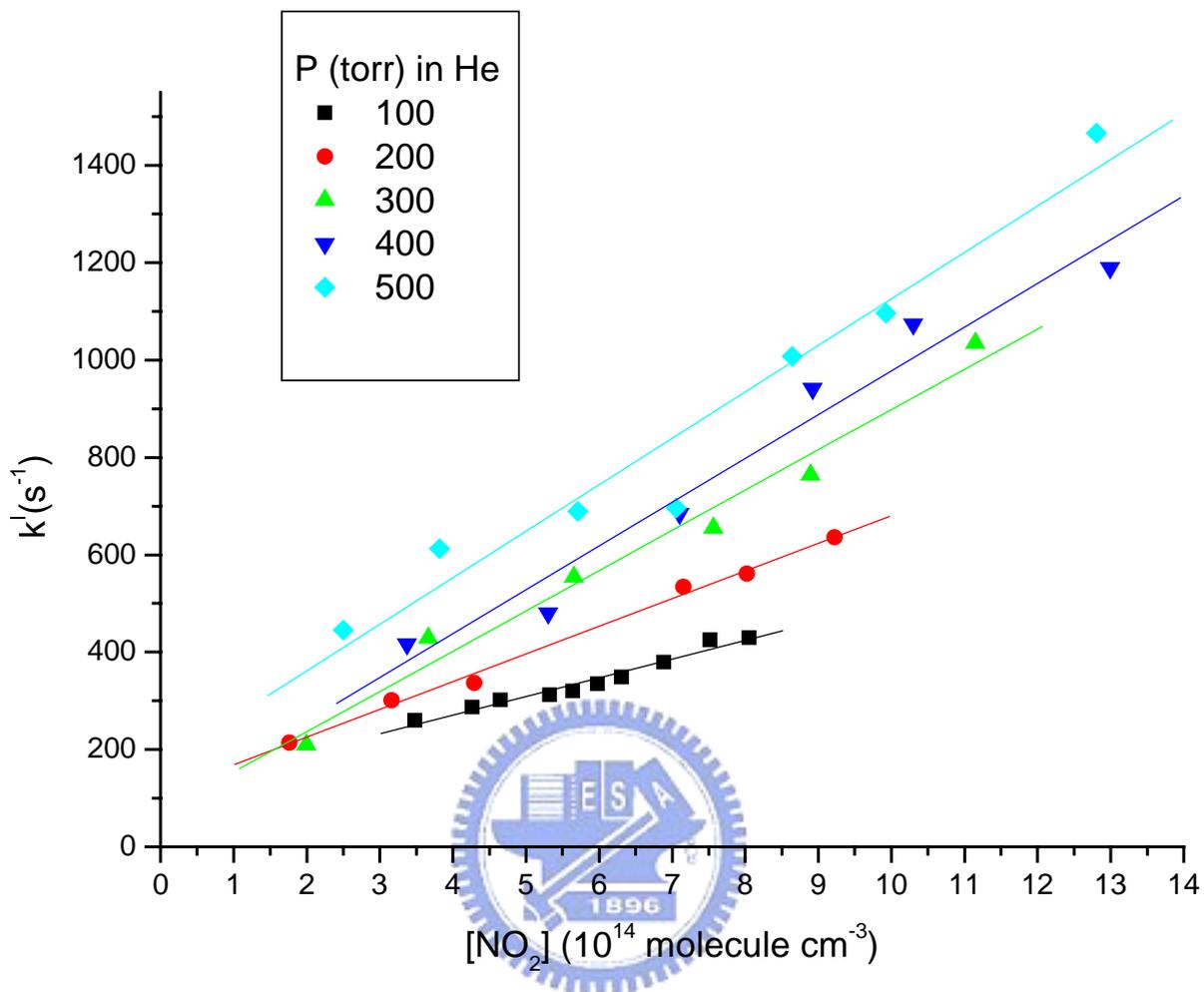


圖 4-4：在 296 K 及不同 He 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與

NO<sub>2</sub> 濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 ( k ) 值。k

(10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.38±0.03 (■)、0.63±0.02(●)、0.78

±0.06(▲)、0.90±0.09(▼)、0.95±0.09(◆)。

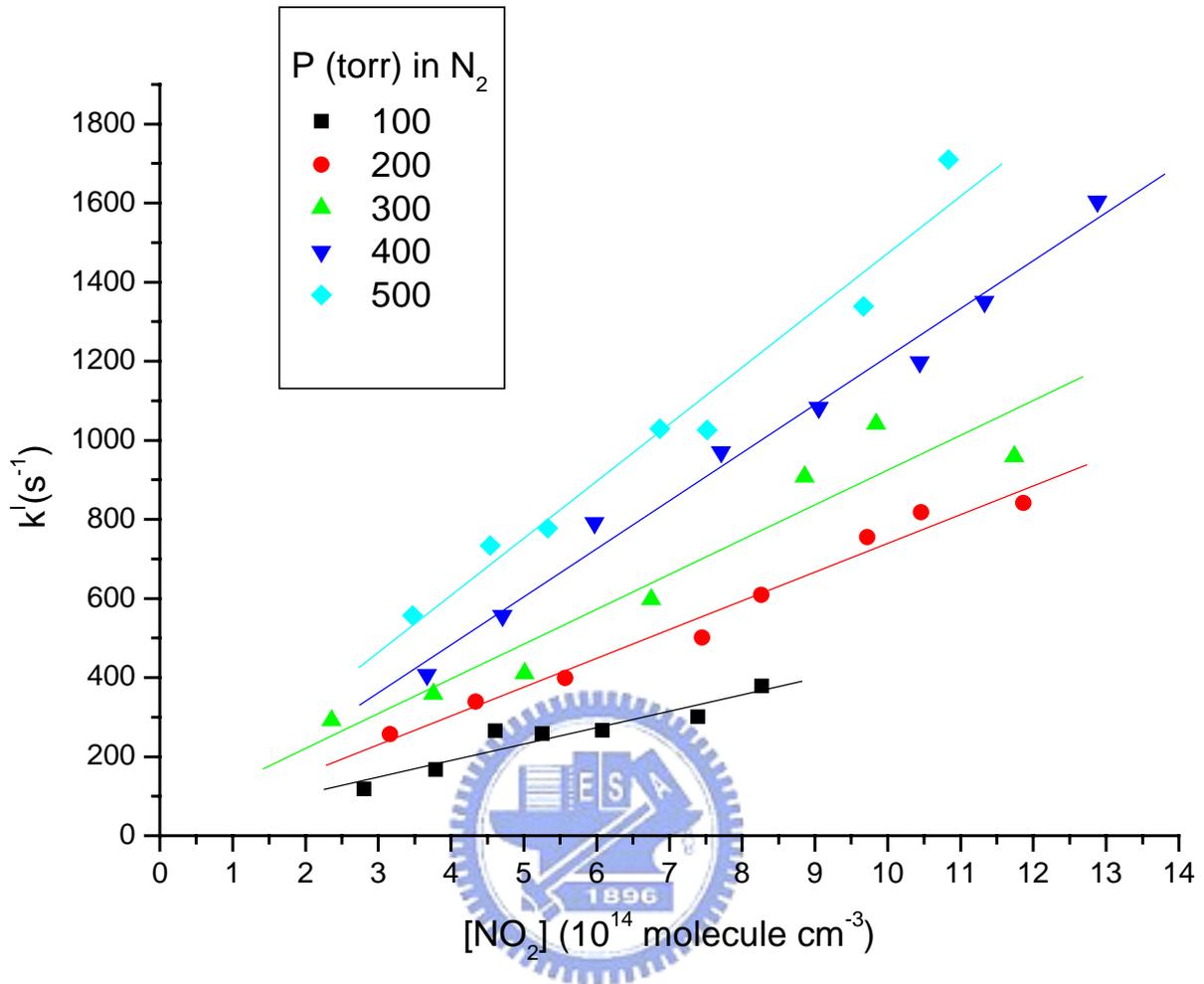


圖 4-5：在 296 K 及不同 N<sub>2</sub> 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與 NO<sub>2</sub> 濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 (k) 值。k (10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.42±0.06 (■)、0.73±0.04(●)、0.88±0.11(▲)、1.21±0.06(▼)、1.44±0.012(◆)。

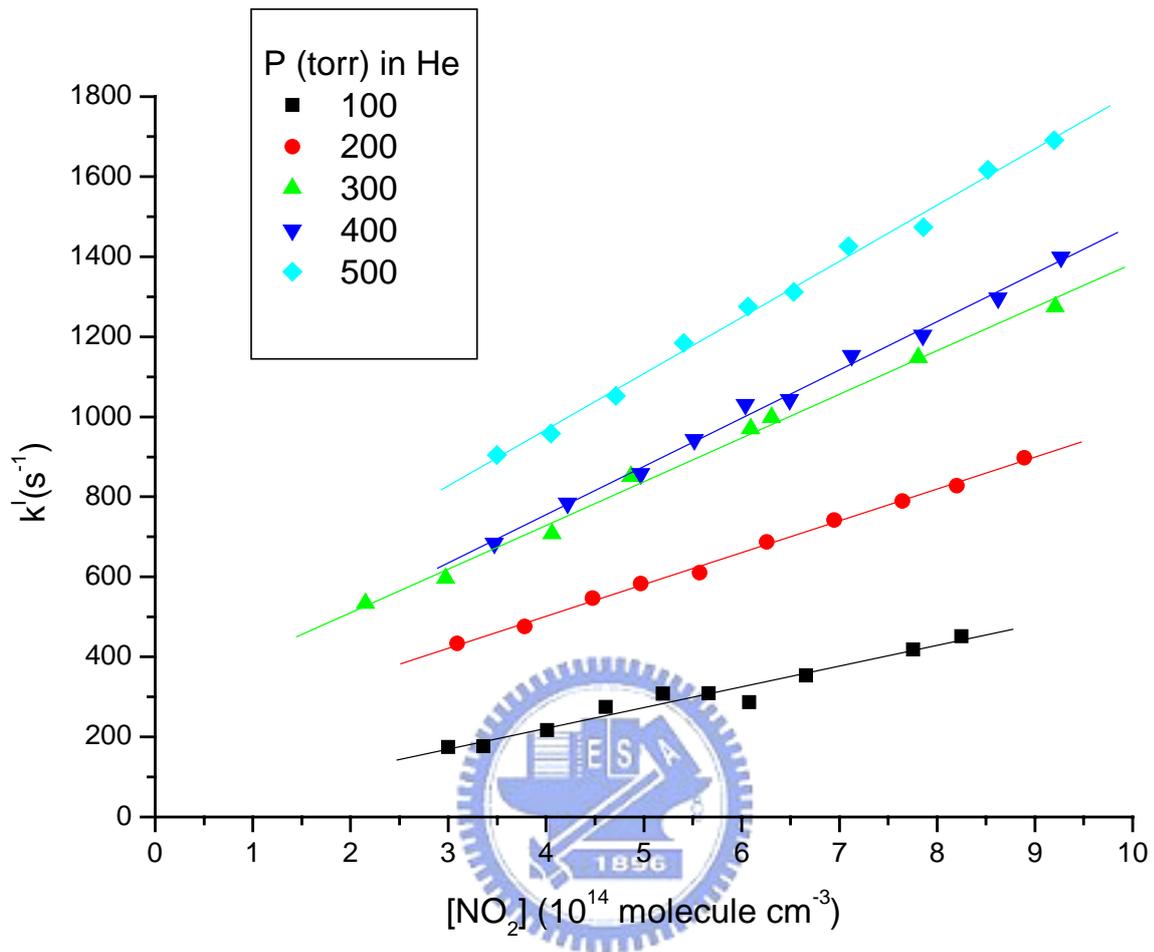


圖 4-6：在 283 K 及不同 He 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與

NO<sub>2</sub> 濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 (k) 值。k

(10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.46±0.04 (■)、0.80±0.02(●)、1.05

±0.04(▲)、1.22±0.03(▼)、1.38±0.04(◆)。

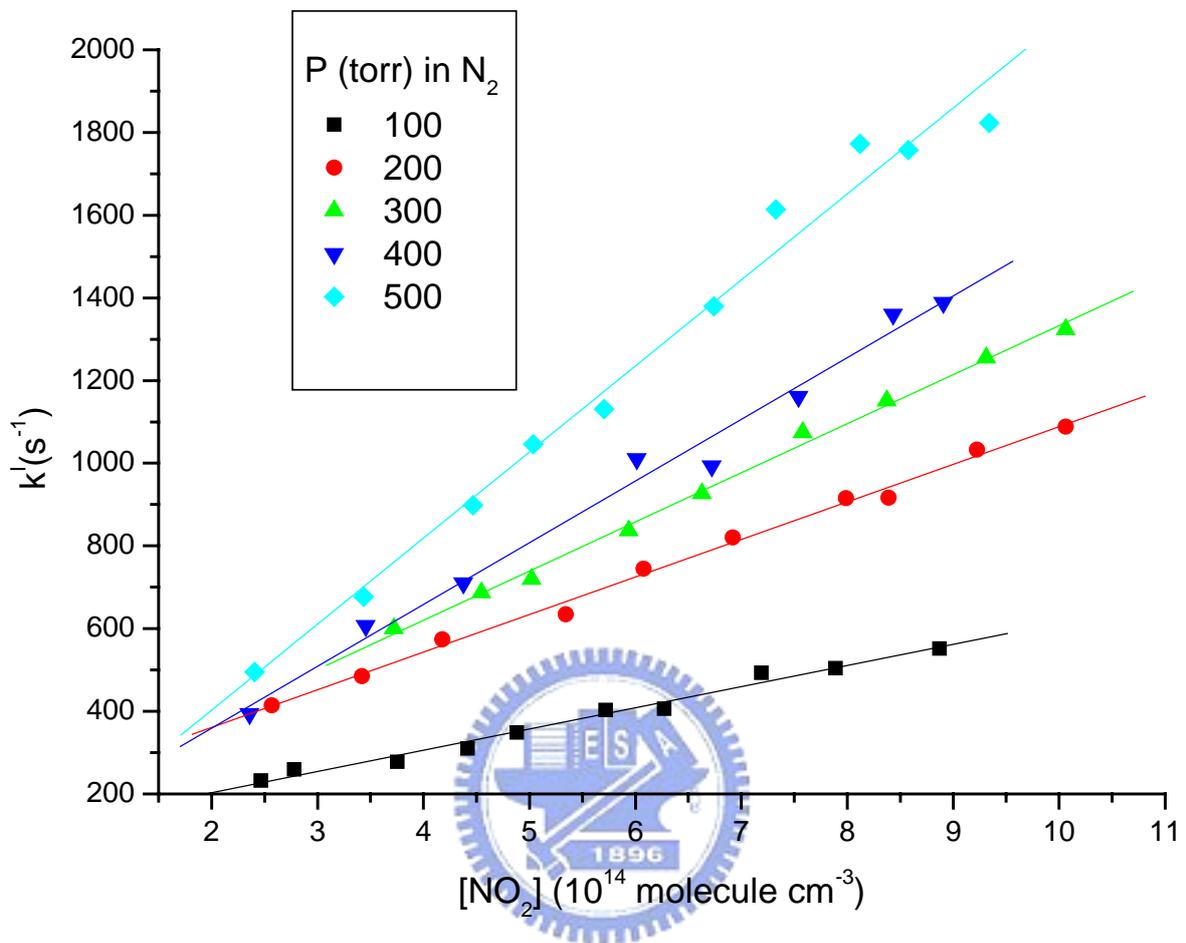


圖 4-7：在 283 K 及不同 N<sub>2</sub> 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與 NO<sub>2</sub> 濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 (k) 值。k (10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.49±0.03 (■)、0.90±0.04(●)、1.14±0.03(▲)、1.52±0.06(▼)、1.89±0.10(◆)。

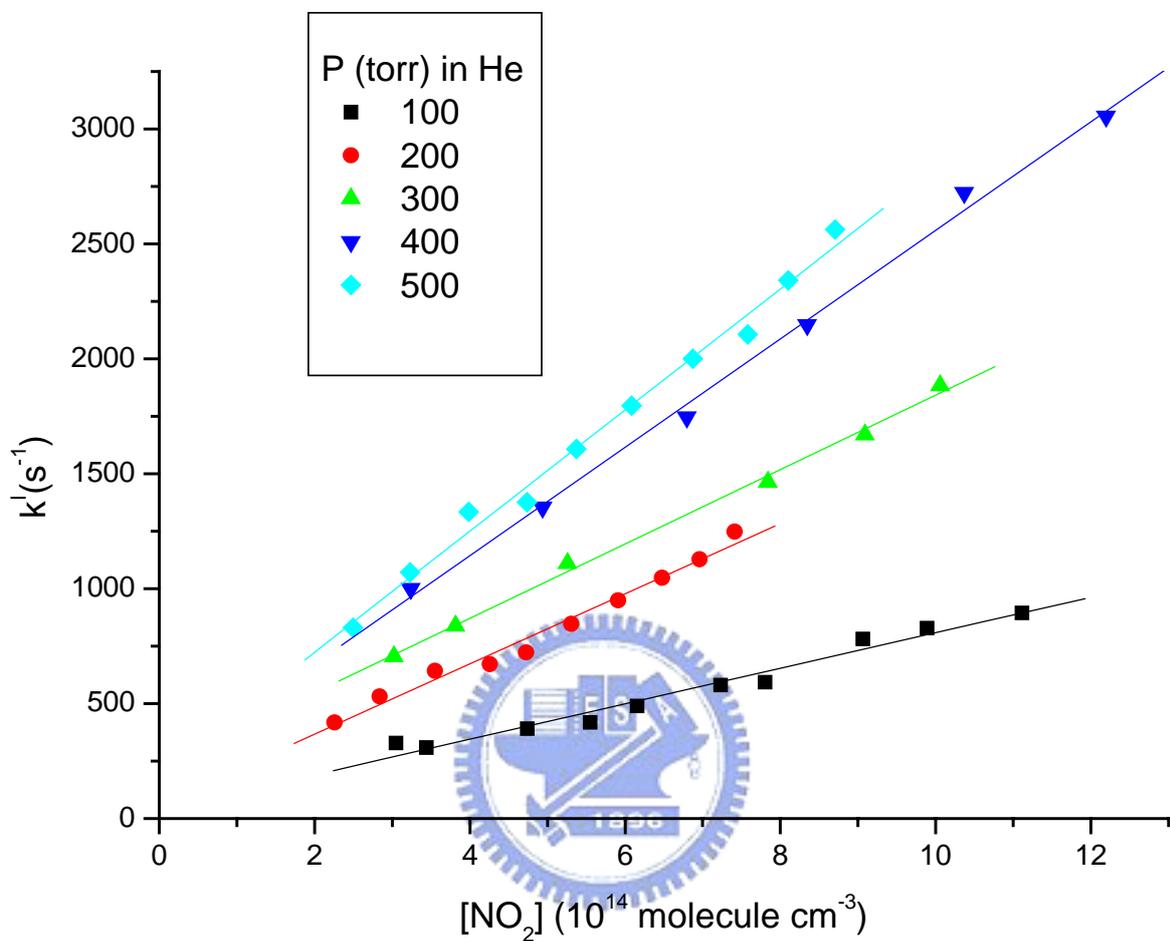


圖 4-8：在 260 K 及不同 He 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與

NO<sub>2</sub> 濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 ( k ) 值。k

(10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.77±0.05 (■)、1.38±0.07(●)、1.88

±0.05(▲)、2.36±0.07(▼)、2.63±0.09(◆)。

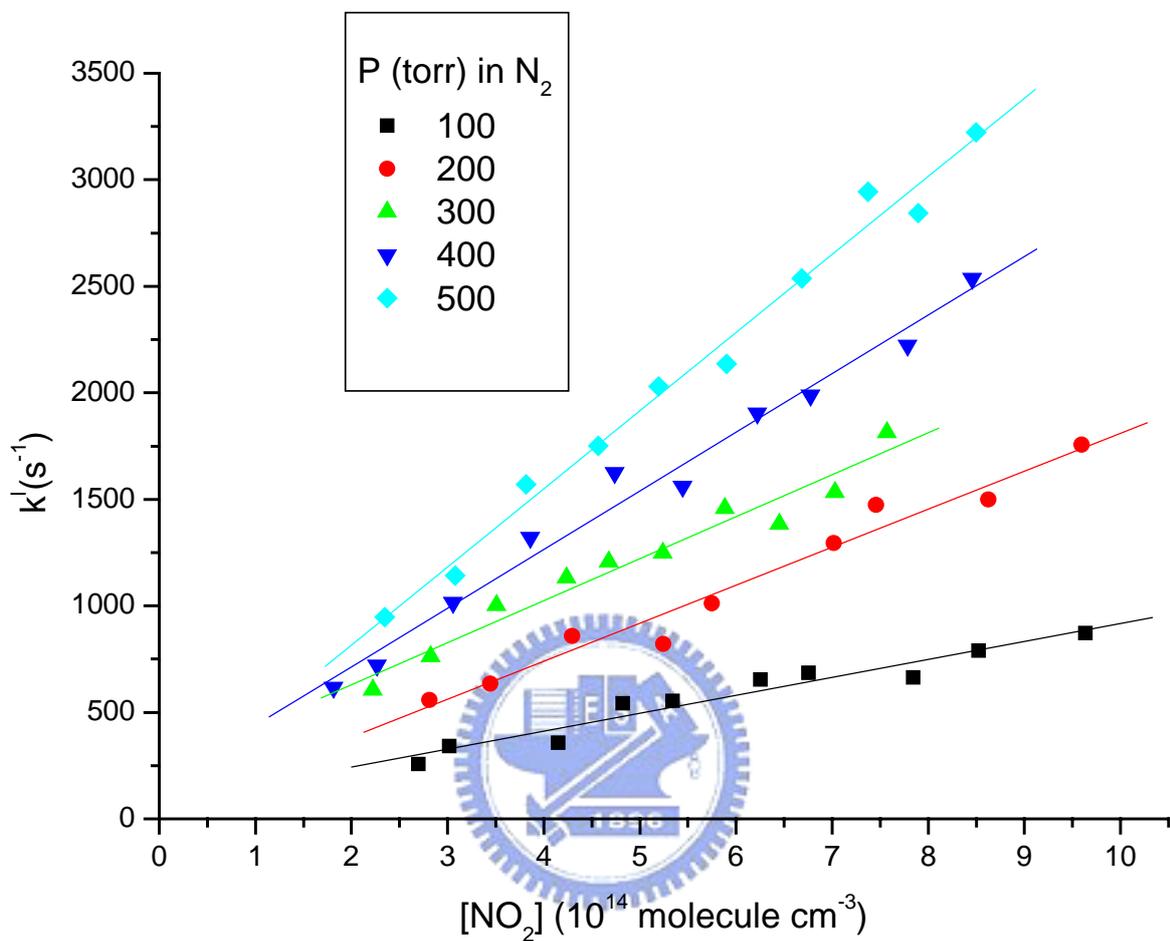


圖 4-9：在 260 K 及不同 N<sub>2</sub> 壓力下，NCN 自由基的一級衰變常數與 NO<sub>2</sub>

濃度的關係由斜率可得二級反應速率常數 (k) 值。k (10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = 0.86±0.07 (■)、1.55±0.12(●)、1.98±0.15(▲)、2.89±0.10(▼)、3.74±0.14(◆)。

T (K)	P (torr)		k ( $10^{-12}$ cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	He	N <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>
296	100		0.38±0.03	0.42±0.06
	200		0.63±0.02	0.73±0.04
	300		0.78±0.06	0.88±0.11
	400		0.90±0.09	1.21±0.06
	500		0.95±0.09	1.44±0.12
283	He	N <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>
	100		0.46±0.04	0.49±0.03
	200		0.80±0.02	0.90±0.04
	300		1.05±0.04	1.14±0.03
	400		1.22±0.03	1.52±0.06
	500		1.38±0.04	1.89±0.10
260	He	N <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>
	100		0.77±0.05	0.86±0.07
	200		1.38±0.07	1.55±0.12
	300		1.88±0.05	1.98±0.15
	400		2.36±0.07	2.89±0.10
	500		2.63±0.09	3.74±0.14

表 4-2 : NCN+NO<sub>2</sub> in He 和 N<sub>2</sub> 中反應在 100 , 200 , 300 , 400 and 500 torr

下之反應速率常數，其中誤差值為  $1\sigma$ 。

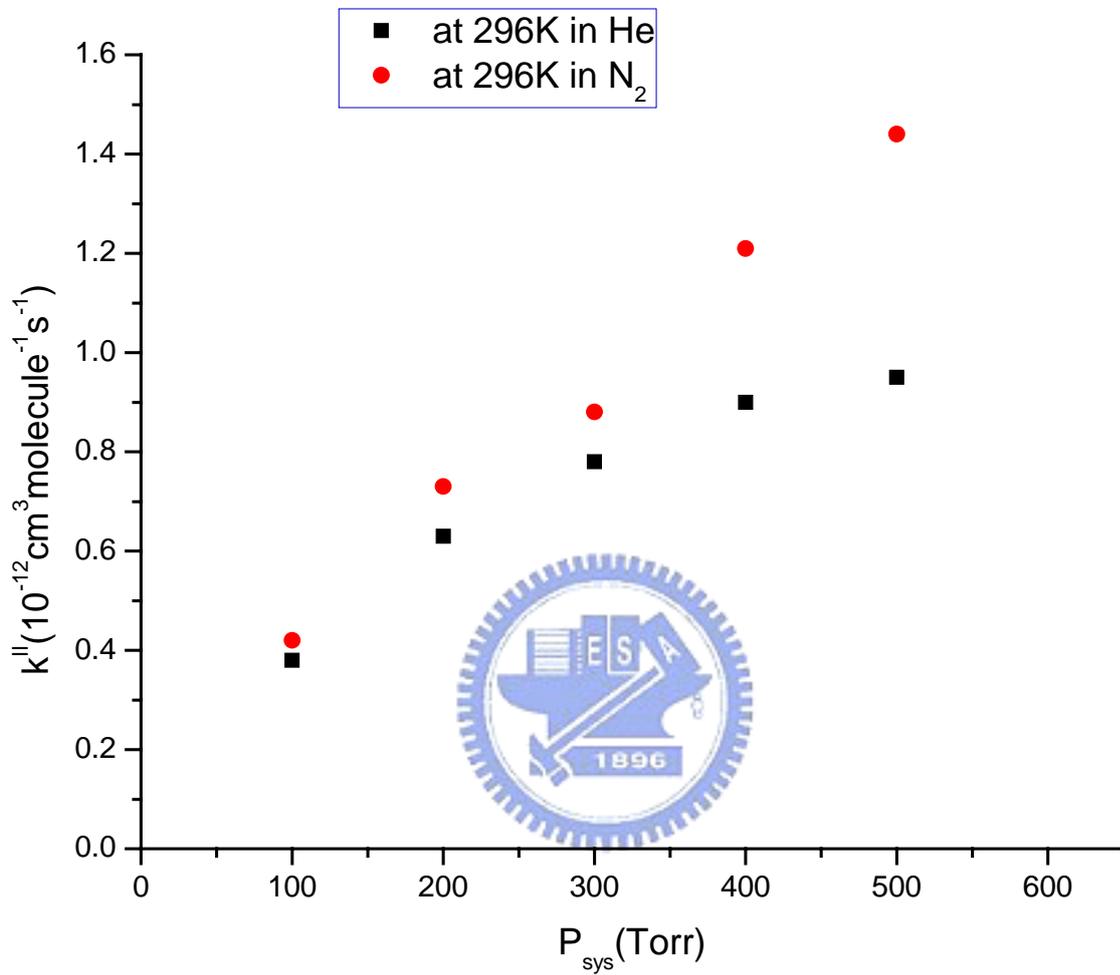


圖 4-10：在 296 K 及不同載流氣體(He,  $\text{N}_2$ )下， $\text{NCN} + \text{NO}_2$  的反應速率常數和系統總壓力的關係圖。

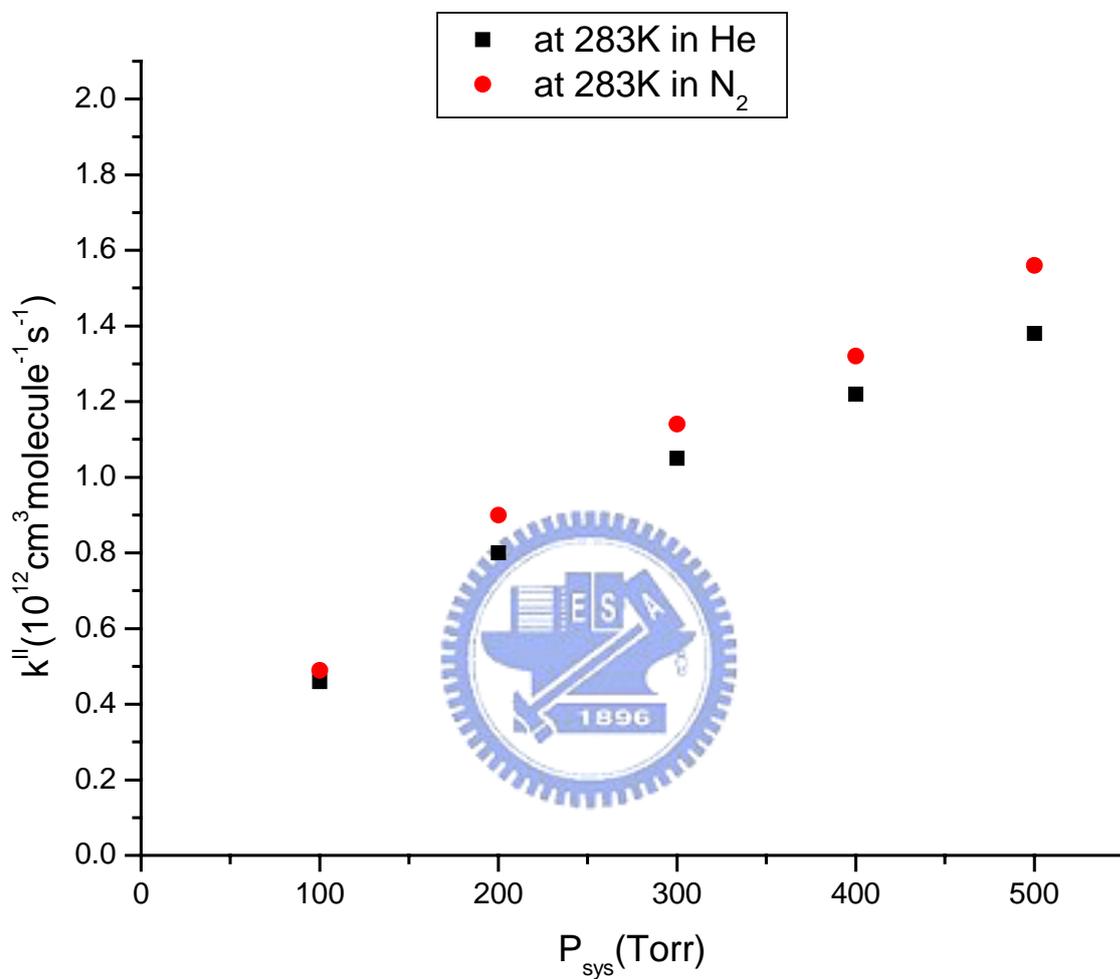


圖 4-11：在 283 K 及不同載流氣體(He, N<sub>2</sub>)下，NCN+NO<sub>2</sub> 的反應速率常數和系統總壓力的關係圖。

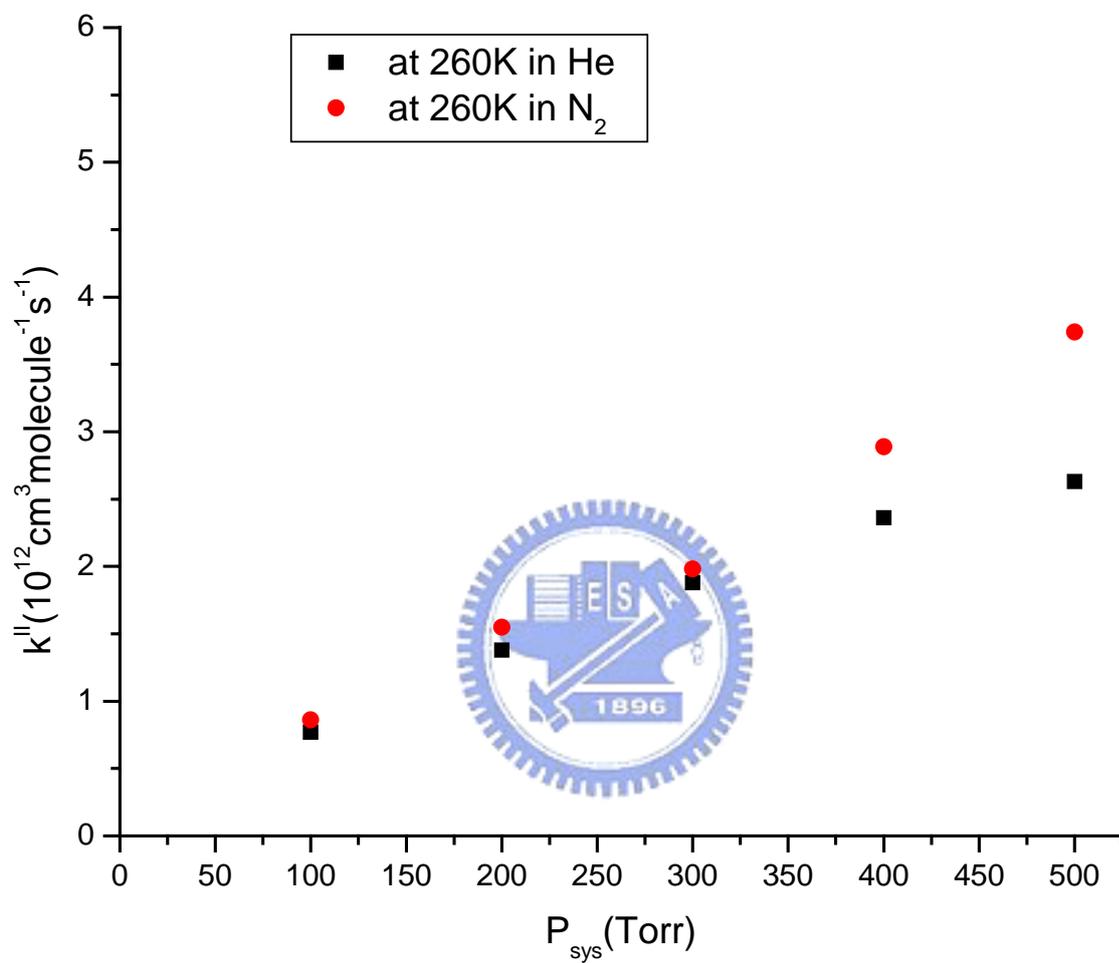


圖 4-12：在 260 K 及不同載流氣體(He , N<sub>2</sub>)下，NCN+NO<sub>2</sub> 的反應速率常數和系統總壓力的關係圖。

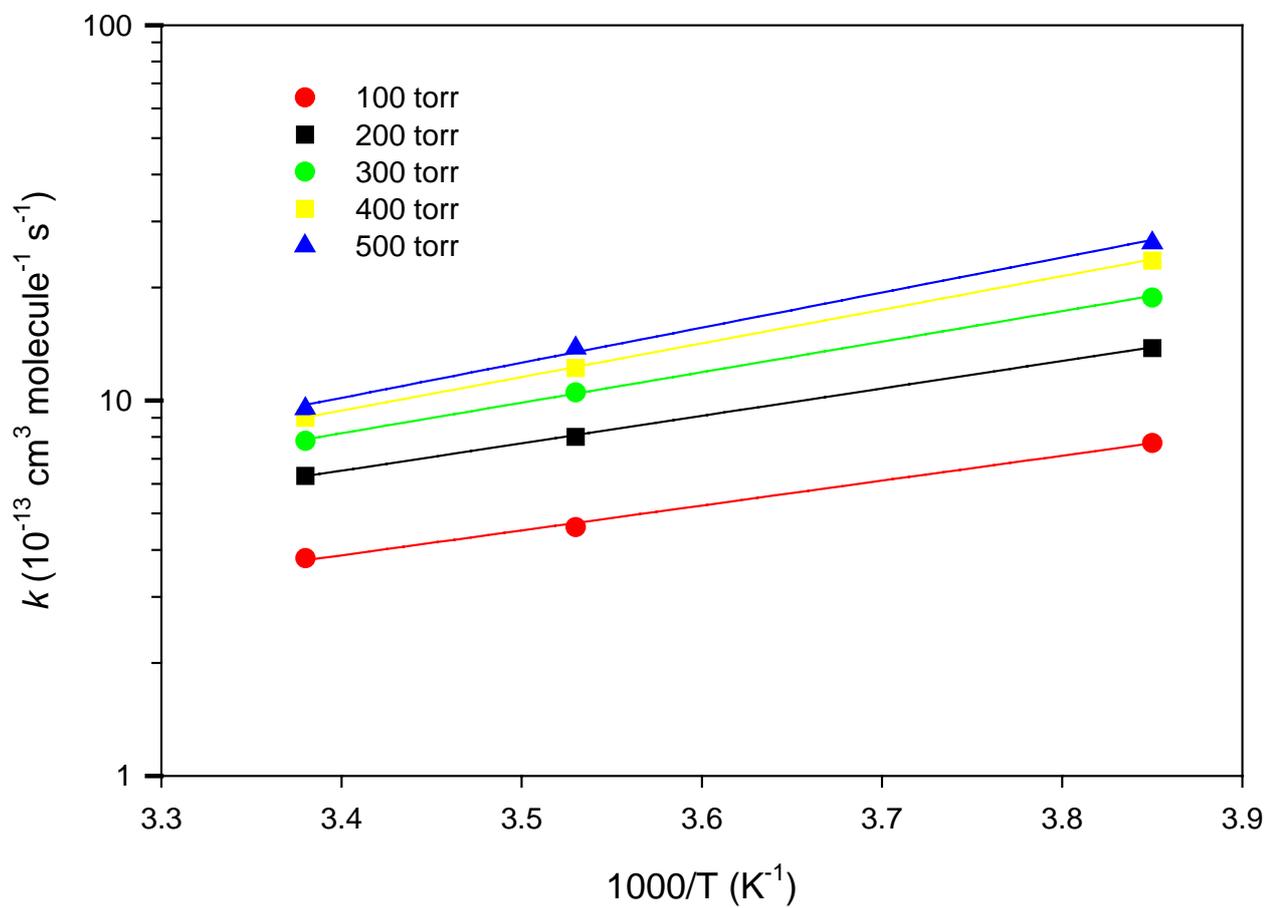


圖 4-13 : Arrhenius plot of NCN + NO<sub>2</sub> in He ◦

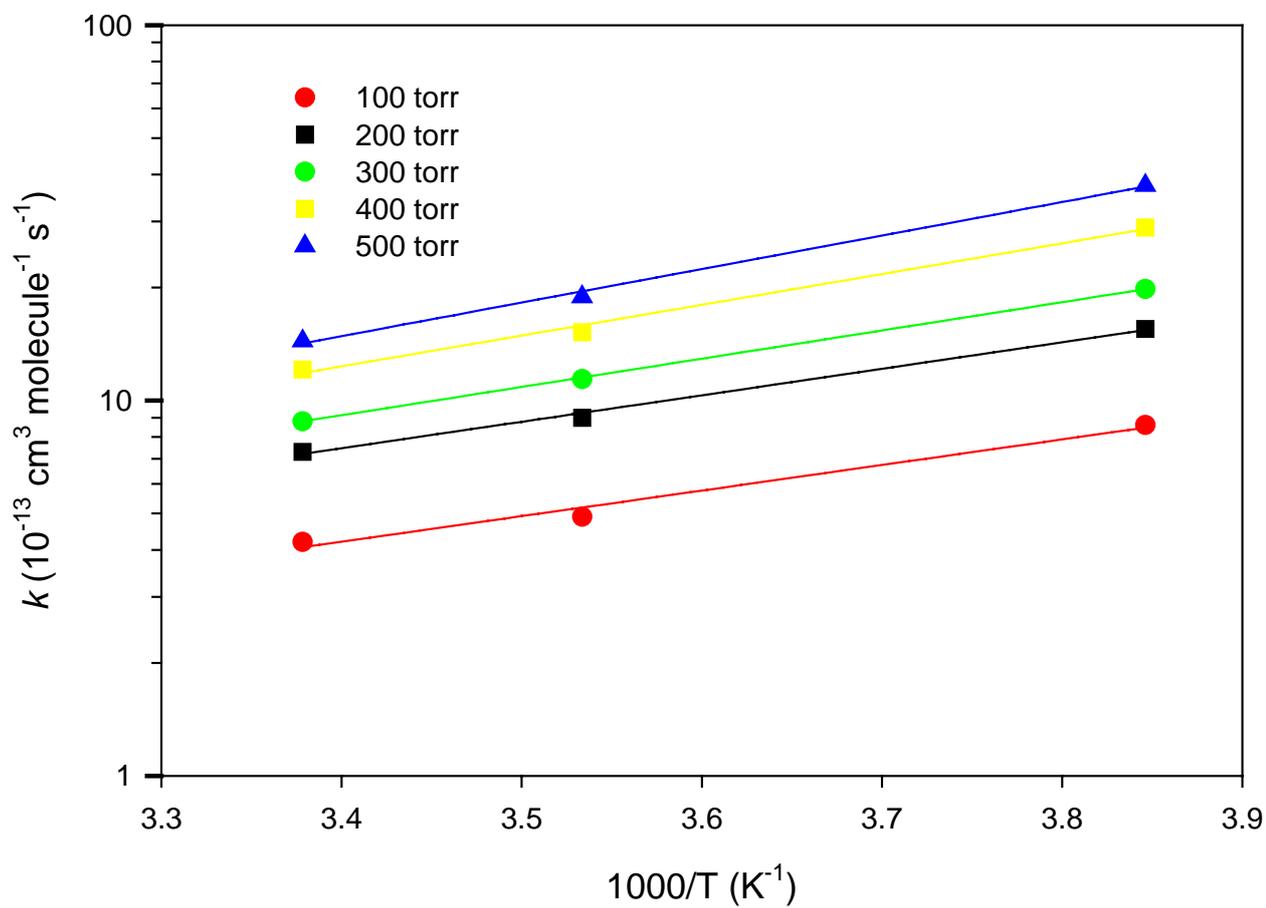


圖 4-14 : Arrhenius plot of  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  °

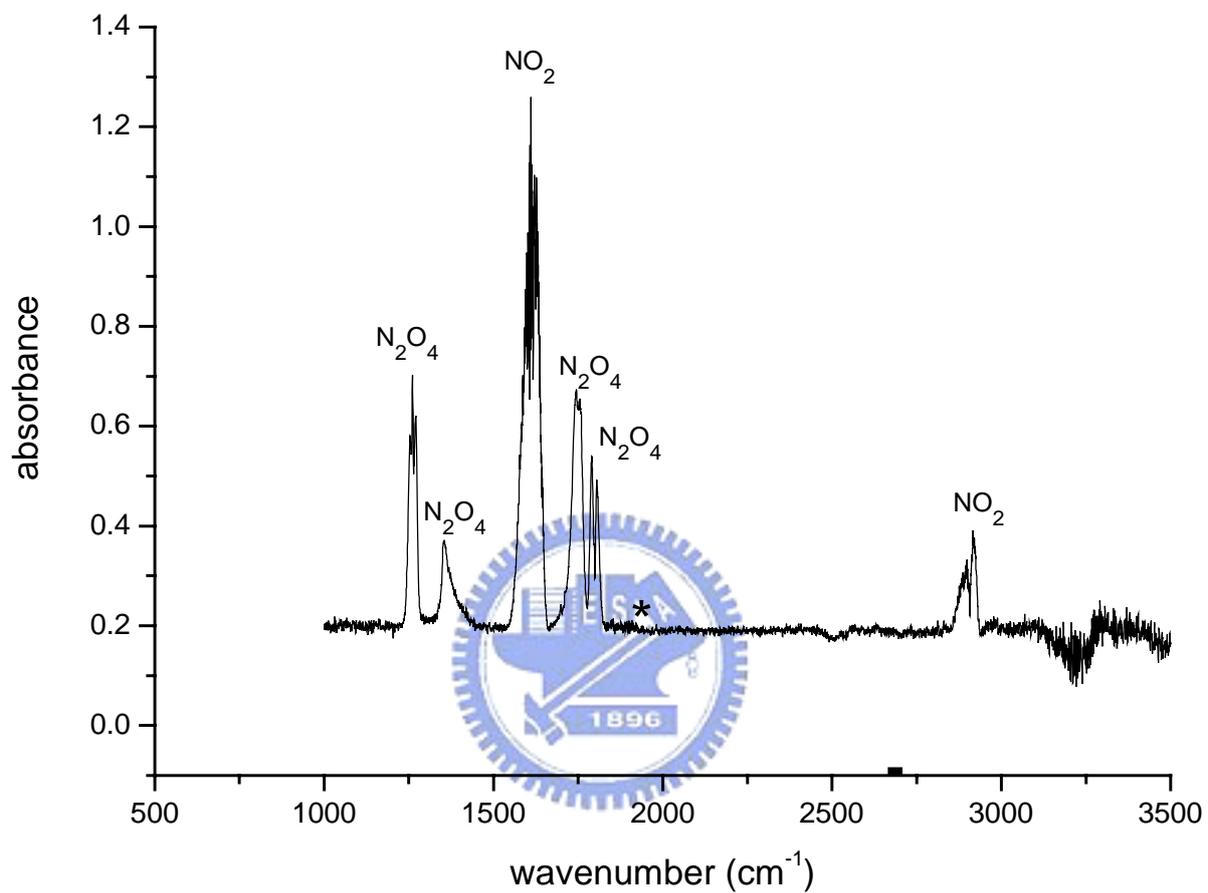


圖 4-15: 本實驗合成之 NO<sub>2</sub> 之 IR 光譜。<sup>16</sup>\* 為 NO 分子之吸收位置 1900 cm<sup>-1</sup>。

表 4-3 : 296 K 下 NCN + NO<sub>2</sub> in He 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	P <sub>sys</sub> /torr	T <sub>sys</sub> / K	F <sub>He</sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NCN<sub>3</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NO<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ]/10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	k <sup>1</sup> /s <sup>-1</sup>
061024-2	100.3	296.1	4.35	0.213	0.049	3.477	259.991
061024-3	100.1	295.9	4.35	0.211	0.085	5.979	335.296
061024-4	99.8	296	4.35	0.209	0.066	4.648	301.695
061024-5	100.3	296	4.35	0.209	0.098	6.888	379.448
061024-6	100.3	296	4.34	0.208	0.06	4.262	287.207
061024-7	99.6	296	4.34	0.208	0.09	6.307	348.926
061024-8	100	295.9	4.34	0.207	0.115	8.053	429.852
061024-9	100.5	296	4.34	0.296	0.075	5.323	312.809
061025-1	100.2	296	4.34	0.206	0.107	7.52	425.594
061025-2	99.9	296	4.34	0.206	0.08	5.638	319.843
060919-2	200	295.9	7.22	0.181	0.049	4.294	336.926
060919-3	200.4	296	7.22	0.18	0.02	1.763	214.357
060919-4	200.2	296	7.22	0.179	0.092	8.024	561.357
060919-5	200.5	296.1	7.23	0.178	0.036	3.163	301.44
060919-6	200.1	296.1	7.22	0.177	0.106	9.223	635.801
060919-8	200	296.1	7.22	0.176	0.082	7.155	534.024
060921-2	299.7	295.3	9.14	0.17	0.054	5.654	554.574
060921-4	300	295.5	9.14	0.168	0.107	11.146	1034.637
060921-5	299.9	295.5	9.14	0.168	0.019	1.997	209.56
060921-6	300.9	295.5	9.15	0.167	0.085	8.893	764.484
060921-7	299.5	295.6	9.14	0.166	0.035	3.667	428.646
090921-9	299.9	295.6	9.09	0.165	0.072	7.566	654.901
060922-2	400.6	295.6	9.91	0.17	0.041	5.303	480.57
060922-3	400.2	295.7	9.9	0.182	0.08	10.302	1074.239
060922-4	400.1	295.7	9.9	0.17	0.055	7.1	684.829
060922-5	400.6	295.8	9.9	0.17	0.101	12.991	1189.504
060922-6	400.6	295.9	9.89	0.169	0.026	3.372	416.716
060922-8	400.5	295.9	9.87	0.168	0.069	8.926	941.39

060920-2	500	296.1	10.96	0.149	0.068	9.924	1096.728
060920-3	500.6	296.1	10.95	0.148	0.017	2.498	445.32
060920-4	499	296.1	10.95	0.147	0.088	12.808	1466.869
060920-5	499.5	296.1	10.95	0.145	0.039	5.708	688.865
060920-6	500.7	296.1	10.95	0.144	0.059	8.641	1007.916
060920-7	500.3	296.1	10.95	0.144	0.026	3.816	612.289
060920-8	501.9	296.1	10.95	0.143	0.048	7.055	695.818



表 4-4 : 296 K 下 NCN + NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	P <sub>sys</sub> /torr	T <sub>sys</sub> / K	F <sub>N<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NCN<sub>3</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NO<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ]/10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	k <sup>1</sup> /s <sup>-1</sup>
061010-1	99.3	295.1	4.05	0.212	0.07	5.25	257.861
061010-3	99.9	295.3	4.06	0.214	0.037	2.805	118.649
061010-4	100	295.4	3.6	0.214	0.099	8.27	378.491
061010-5	100.2	295.5	3.72	0.214	0.046	3.786	167.137
061010-6	100.2	295.7	3.96	0.212	0.079	6.08	266.728
061010-7	99.8	295.8	3.83	0.211	0.058	4.61	265.415
061010-8	99.9	296	3.8	0.211	0.093	7.39	300.752
061012-3	200.2	296.5	5.98	0.173	0.053	5.57	399.192
061012-4	200.8	296.5	5.98	0.172	0.1	10.46	817.973
061012-5	200.1	296.5	5.98	0.171	0.03	3.16	256.791
061012-6	200.1	296.6	5.98	0.171	0.079	8.26	609.274
061012-7	200.8	296.7	5.97	0.169	0.041	4.34	339.646
061012-9	200.1	296.6	5.98	0.169	0.114	11.86	841.686
061013-1	200.6	296.5	5.98	0.169	0.071	7.45	501.053
061013-2	200.2	296.6	5.98	0.168	0.093	9.72	755.085
061009-2	300.5	295.2	8.15	0.209	0.076	8.86	908.184
061009-3	300.3	295.2	8.1	0.208	0.02	2.36	290.757
061009-4	300.4	295.2	8.1	0.208	0.084	9.84	1041.258
061009-5	302.2	295.2	8.17	0.207	0.032	3.76	358.647
061009-6	301	295.2	8.25	0.207	0.102	11.74	959.334
061009-7	299.3	295.1	8.36	0.207	0.044	5.01	410.404
061009-8	299.1	295.1	8.58	0.206	0.061	6.75	597.273
061013-4	400.7	296.8	11.08	0.222	0.052	5.97	791.928
061013-5	399.6	296.6	11.08	0.221	0.032	3.67	407.12
061013-6	400.6	296.6	11.09	0.219	0.079	9.05	1083.227
061013-7	400	296.7	11.07	0.217	0.041	4.71	557.344
061013-8	400.4	296.8	11.07	0.216	0.099	11.33	1350.127
061013-9	400	297	11.03	0.214	0.067	7.71	971.099
061014-1	400.2	296.8	11	0.212	0.112	12.88	1604.706
061014-3	399.4	296.8	10.9	0.212	0.09	10.44	1198.276

061011-2	500	296.6	14.76	0.232	0.032	3.47	557.069
061011-3	500.3	296.8	14.66	0.232	0.069	7.52	1026.461
061011-5	499.6	296.6	14.49	0.231	0.088	9.67	1338.86
061011-6	500.9	296.6	14.46	0.23	0.041	4.54	734.098
061011-7	500.5	296.6	14.42	0.227	0.062	6.87	1029.031
061011-8	500.3	296.7	14.41	0.227	0.098	10.83	1710.145
061012-1	499.6	296.4	14.39	0.225	0.048	5.33	777.655



表 4-5 : 283 K 下  $\text{NCN} + \text{NO}_2$  in He 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	$P_{\text{sys}}$ /torr	$T_{\text{sys}}$ / K	$F_{\text{He}}$ /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$F_{\text{NCN}_3}$ /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$F_{\text{NO}_2}$ /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	$[\text{NO}_2]/10^{14}$ molecule cm <sup>-3</sup>	$k^{\text{I/s}^{-1}}$
061026-8	100.1	283.3	4.33	0.197	0.062	4.611	274.784
061026-9	100.2	283.3	4.33	0.197	0.082	6.079	286.653
061027-1	100	283.3	4.33	0.196	0.045	3.357	176.703
061027-2	99.8	283.2	4.32	0.196	0.07	5.196	307.827
061027-3	99.5	283.2	4.32	0.195	0.054	4.011	216.848
061027-4	99.9	283.3	4.32	0.195	0.09	6.657	354.19
061027-5	100.2	283.3	4.32	0.195	0.04	3	174.748
061027-6	100.1	283.4	4.32	0.194	0.105	7.756	418.817
061027-7	100.3	283.4	4.32	0.193	0.076	5.662	309.523
061027-8	100	283.6	4.32	0.193	0.112	8.249	452.205
061025-5	200.3	283.2	6.55	0.272	0.045	4.477	547.257
061025-6	200.2	283.2	6.54	0.271	0.07	6.947	741.416
061025-7	199.9	283.3	6.54	0.27	0.038	3.782	475.973
061025-8	199.8	283.3	6.54	0.27	0.083	8.203	827.345
061025-9	200.1	283.3	6.54	0.269	0.031	3.092	433.787
061026-1	199.9	283.3	6.54	0.269	0.09	8.892	897.171
061026-2	199.7	283.4	6.53	0.268	0.05	4.97	583.186
061026-3	200.3	283.5	6.53	0.268	0.077	7.644	788.938
061026-4	200.1	283.5	6.53	0.267	0.056	5.572	610.354
061026-5	199.8	283.4	6.52	0.266	0.063	6.255	686.991
060916-1	301	283.6	9.7	0.32	0.062	6.305	998.761
060916-2	302.3	283.4	9.7	0.319	0.021	2.155	534.024
060916-3	300.4	283.4	9.71	0.317	0.091	9.209	1274.018
060916-4	302.4	283.5	9.7	0.314	0.029	2.975	596.018
060916-5	303.9	283.3	9.7	0.312	0.076	7.807	1147.965
060916-6	299.7	283.4	9.71	0.31	0.04	4.062	707.522
060916-7	299.9	283.4	9.7	0.307	0.06	6.093	970.088
060916-8	299.2	283.5	9.7	0.304	0.048	4.868	851.416
061028-2	400.2	283.4	12.3	0.302	0.056	6.04	1030.54
061028-3	399.7	283.4	12.29	0.301	0.073	7.854	1203.761

061028-4	399.9	283.3	12.28	0.3	0.046	4.968	857.743
061028-5	400.2	283.3	12.28	0.299	0.08	8.624	1296.681
061028-6	400.3	283.3	12.27	0.298	0.051	5.516	943.142
061028-7	400	283.4	12.27	0.298	0.086	9.266	1399.2
061028-8	399.9	283.2	12.27	0.298	0.039	4.22	784.282
061028-9	399.8	283.3	12.26	0.298	0.066	7.127	1152.876
061029-1	400.3	283.3	12.25	0.297	0.032	3.47	684.136
061029-2	400.2	283.3	12.26	0.296	0.06	6.49	1043.363
061029-5	500.1	283.3	14.82	0.33	0.042	4.714	1052.212
061029-6	500.2	283.3	14.81	0.329	0.076	8.52	1617.404
061029-7	500	283.3	14.8	0.329	0.054	6.064	1275.811
061029-8	500.1	283.2	14.8	0.328	0.082	9.197	1690.918
061029-9	499.8	283.3	14.79	0.327	0.036	4.049	958.407
061030-1	499.7	283.3	14.78	0.327	0.07	7.859	1473.746
061030-2	500.3	283.4	14.76	0.326	0.048	5.409	1184.071
061030-3	500.2	283.3	14.76	0.325	0.063	7.093	1425.664
061030-4	499.9	283.5	14.75	0.326	0.031	3.496	904.48
061030-5	500.1	283.4	14.75	0.325	0.058	6.533	1311.799

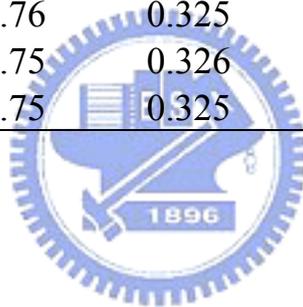


表 4-6 : 283 K 下 NCN + NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	P <sub>sys</sub> /torr	T <sub>sys</sub> / K	F <sub>N<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NCN<sub>3</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NO<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ]/10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	k <sup>1</sup> /s <sup>-1</sup>
061015-8	99.7	283.2	3.97	0.287	0.056	4.416	310.442
061015-9	99.7	283.5	3.97	0.286	0.092	7.188	492.625
061016-1	99.9	283.4	3.97	0.284	0.035	2.779	260.059
061016-2	99.6	283.3	3.97	0.282	0.08	6.272	406.372
061016-3	100.6	283.2	3.97	0.281	0.047	3.752	277.64
061016-4	100.6	283.2	3.97	0.281	0.1	7.887	504.661
061016-5	99.5	283.2	3.97	0.279	0.062	4.881	348.791
061016-6	99.5	283.2	3.97	0.278	0.114	8.87	552.161
061016-7	99.7	283.2	3.97	0.277	0.031	2.464	232.205
061016-8	99.2	283.2	3.97	0.276	0.073	5.719	403.186
061030-8	200.2	283.2	6.04	0.311	0.065	6.918	820.088
061030-9	199.9	283.1	6.04	0.311	0.032	3.42	484.513
061031-1	200.1	283.2	6.04	0.311	0.087	9.224	1032.714
061031-2	200.3	283.3	6.03	0.31	0.05	5.344	634.838
061031-3	199.8	283.2	6.03	0.31	0.079	8.388	916.436
061031-4	199.7	283.3	6.03	0.31	0.024	2.568	414.623
061031-5	200.3	283.2	6.03	0.309	0.075	7.989	916.013
061031-6	200.2	283.3	6.03	0.309	0.039	4.176	574.189
061031-7	199.8	283.3	6.03	0.308	0.095	10.061	1088.585
061031-8	199.9	283.2	6.03	0.307	0.057	6.079	745.044
061014-5	300	283.1	8.48	0.245	0.043	5.02	719.823
061014-6	300.4	283	8.49	0.243	0.065	7.58	1073.982
061014-7	299.4	283	8.52	0.243	0.032	3.72	600.42
061014-8	300.8	282.8	8.51	0.24	0.08	9.31	1255.575
061014-9	300.6	283.1	8.52	0.239	0.051	5.94	836.637
061015-1	300.6	283.1	8.51	0.237	0.072	8.374	1151.239
061015-2	300.3	283.2	8.51	0.236	0.039	4.547	687.434
061015-3	299.8	283.2	8.52	0.234	0.087	10.063	1323.682
061015-4	300.1	283.2	8.51	0.233	0.057	6.63	926.372
061019-8	400.2	283.2	11.03	0.494	0.057	6.719	993.451

061019-9	399.4	283.1	11.04	0.489	0.02	2.36	394.119
061020-1	399.8	282.9	10.94	0.481	0.075	8.906	1388.502
061020-2	399.9	283.1	10.95	0.476	0.029	3.455	607.257
061020-3	399.9	283	10.95	0.47	0.071	8.434	1360.177
061020-4	400.4	283	11.06	0.463	0.037	4.375	710.619
061020-5	399.8	283.1	11.06	0.457	0.064	7.539	1161.239
061020-6	400.4	283.1	11.07	0.451	0.045	5.316	856.814
061020-7	399.4	283.1	11.07	0.445	0.067	7.884	1194.513
061020-8	399.5	283.1	11.07	0.439	0.051	6.014	1010.089
061101-2	499.9	283.4	14.6	0.283	0.05	5.705	1131.086
061101-3	500.1	283.4	14.6	0.283	0.082	9.341	1823.308
061101-4	500.2	283.2	14.59	0.282	0.03	3.435	677.263
061101-5	499.9	283.3	14.58	0.282	0.059	6.74	1379.249
061101-6	500	283.3	14.58	0.282	0.021	2.406	495.098
061101-7	500.3	283.2	14.57	0.281	0.071	8.12	1772.158
061101-8	499.7	283.1	14.56	0.281	0.039	4.469	898.018
061101-9	500.1	283.3	14.56	0.28	0.064	7.323	1614.123
061102-1	499.9	283.3	14.55	0.279	0.044	5.036	1045.706
061102-2	499.8	283.3	14.55	0.279	0.075	8.576	1757.021

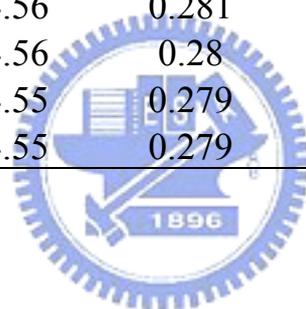


表 4-7 : 260 K 下 NCN + NO<sub>2</sub> in He 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	P <sub>sys</sub> /torr	T <sub>sys</sub> / K	F <sub>He</sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NCN<sub>3</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NO<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ]/10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	k <sup>1</sup> /s <sup>-1</sup>
061110-5	100.1	259.9	3.36	0.272	0.055	5.55	417.755
061110-6	99.8	260	3.36	0.272	0.091	9.063	781.367
061110-7	100	260.2	3.36	0.271	0.034	3.444	308.212
061110-8	99.8	260	3.36	0.269	0.078	7.802	593.866
061110-9	99.9	260.2	3.36	0.268	0.047	4.743	390.09
061111-1	100.3	260.3	3.36	0.267	0.099	9.89	829.372
061111-2	100.2	260.1	3.36	0.266	0.061	6.157	489.213
061111-3	99.8	260	3.36	0.264	0.112	11.116	894.668
061111-4	100.1	260.2	3.36	0.264	0.03	3.051	328.86
061111-5	100	260.3	3.36	0.263	0.072	7.231	579.588
061107-8	200.2	0.283	5.98	0.283	0.045	5.306	846.934
061107-9	200.1	0.282	5.98	0.282	0.024	2.838	530.237
061108-1	199.8	0.281	5.97	0.281	0.063	7.41	1247.806
061108-2	200	0.281	5.97	0.281	0.03	3.548	642.356
061108-3	200.3	0.28	5.97	0.28	0.059	6.957	1128.147
061108-4	200.2	0.28	5.97	0.28	0.036	4.257	671.663
061108-5	199.8	0.279	5.97	0.279	0.055	6.474	1046.816
061108-6	200.1	0.278	5.97	0.278	0.019	2.254	417.111
061108-7	199.8	0.277	5.97	0.277	0.04	4.725	722.245
061108-8	200	0.276	5.96	0.276	0.05	5.911	948.303
061001-2	301.1	260	8.31	0.158	0.029	3.818	837.397
061001-3	299.1	260.5	8.31	0.158	0.07	9.093	1668.916
061001-4	300.3	260.1	8.29	0.157	0.04	5.257	1108.771
061001-5	299.7	260	8.29	0.158	0.077	10.057	1883.563
061001-7	301.1	260.1	8.33	0.158	0.023	3.022	703.992
061001-8	301.3	259.9	8.35	0.158	0.06	7.842	1462.66
060928-4	400.1	259.7	8.57	0.146	0.029	4.935	1354.285
060928-5	400.2	260.1	8.54	0.143	0.061	10.37	2721.748
060928-6	401.1	260.3	8.56	0.143	0.019	3.243	1000.045
060928-7	399.9	260.7	8.52	0.141	0.072	12.198	3054.237

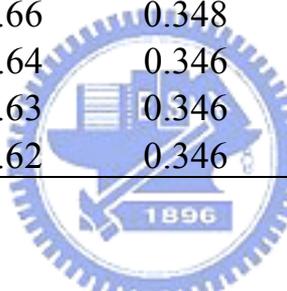
060928-8	399.5	259.8	8.56	0.143	0.04	6.796	1745.557
060929-1	401.7	260.3	8.56	0.141	0.049	8.348	2147.268
061109-2	500	260	14.59	0.318	0.049	6.086	1796.04
061109-3	500.3	206.1	14.58	0.318	0.032	3.983	1333.156
061109-4	499.7	260.2	14.58	0.317	0.026	3.232	1071.933
061109-5	500.1	260.3	14.56	0.316	0.061	7.579	2105.127
061109-6	500	260.1	14.55	0.315	0.02	2.495	831.181
061109-7	500.1	260.1	14.55	0.314	0.07	8.706	2562.282
061109-8	499.8	260.2	14.53	0.313	0.038	4.738	1375.426
061109-9	500	260.1	14.52	0.312	0.065	8.103	2340.509
061110-1	499.7	260	14.51	0.311	0.043	5.371	1607.329
061110-2	499.8	260	14.49	0.31	0.055	6.875	2000.304



表 4-8 : 260 K 下 NCN + NO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> 的實驗數據 (100 ~ 500 torr)

Exp No.	P <sub>sys</sub> /torr	T <sub>sys</sub> / K	F <sub>N<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NCN<sub>3</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	F <sub>NO<sub>2</sub></sub> /STPcm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	[NO <sub>2</sub> ]/10 <sup>14</sup> molecule cm <sup>-3</sup>	k <sup>1</sup> /s <sup>-1</sup>
061103-8	100.1	260	3.98	0.282	0.056	4.823	541.418
061103-9	99.9	260.1	3.98	0.281	0.092	7.842	665.202
061104-1	99.8	260.2	3.98	0.281	0.035	3.019	341.767
061104-2	99.9	260.1	3.98	0.28	0.079	6.755	686.092
061104-3	100.2	260	3.98	0.279	0.048	4.149	357.675
061104-4	100	260.1	3.98	0.278	0.1	8.522	790.254
061104-5	100.1	259.9	3.98	0.277	0.062	5.341	554.18
061104-6	100.3	260.1	3.98	0.276	0.113	9.635	872.429
061104-7	100.3	260	3.98	0.275	0.031	2.695	257.55
061104-8	99.8	260.1	3.98	0.274	0.073	6.253	653.503
061022-5	200.5	260	5.88	0.422	0.049	5.747	1012.058
061022-6	200.1	259.7	5.92	0.416	0.024	2.809	558.215
061022-7	199.9	260	5.93	0.41	0.083	9.597	1756.651
061022-8	200.1	259.8	6.14	0.406	0.038	4.294	859.717
061022-9	200	259.1	5.93	0.394	0.074	8.624	1499.655
061023-1	199.6	259.8	5.83	0.39	0.029	3.444	634.947
061023-2	199.4	260.4	6.19	0.391	0.067	7.455	1474.009
061023-3	200.4	259.9	5.96	0.389	0.045	5.242	822.425
061023-4	199.8	260.7	6.2	0.384	0.063	7.017	1294.709
061106-5	300.2	260.1	9.22	0.308	0.045	5.241	1247.574
061106-6	300	260	9.2	0.307	0.019	2.223	605.601
061106-7	299.9	260.2	9.19	0.305	0.065	7.57	1814.598
061106-8	299.8	260	9.19	0.303	0.03	3.509	1001.879
061106-9	299.6	259.9	9.18	0.3	0.04	4.679	1206.803
061107-1	300.2	259.8	9.16	0.299	0.024	2.825	761.851
061107-2	300.1	260	9.16	0.297	0.06	7.029	1533.461
061107-3	300	260	9.15	0.297	0.055	6.452	1384.194
061107-4	300.2	260.1	9.14	0.295	0.036	4.238	1131.784
061107-5	300.1	260	9.13	0.294	0.05	5.884	1457.793
061102-5	400.3	260.2	12.79	0.335	0.042	4.74	1624.631

061102-6	400.1	259.9	12.78	0.334	0.016	1.812	616.971
061102-7	400.3	260	12.78	0.333	0.069	7.785	2223.451
061102-8	399.8	260	12.77	0.332	0.027	3.055	1015.487
061102-9	400.2	260.3	12.76	0.332	0.075	8.46	2537.272
061103-1	400	259.9	12.76	0.331	0.02	2.268	720.501
061103-2	399.6	260	12.76	0.331	0.06	6.774	1989.351
061103-3	399.9	260	12.75	0.33	0.055	6.221	1904.13
061103-4	400.2	259.9	12.74	0.329	0.034	3.86	1320.059
061103-5	400.3	260	12.73	0.328	0.048	5.447	1559.734
061105-2	500.2	260	14.72	0.352	0.048	5.9	2135.546
061105-3	500.1	260.1	14.71	0.351	0.031	3.815	1570.133
061105-4	499.9	260.2	14.69	0.351	0.025	3.08	1141.003
061105-5	499.8	260.2	14.69	0.35	0.06	7.373	2943.523
061105-6	500.1	260.1	14.68	0.349	0.019	2.345	947.523
061105-7	500.2	260.1	14.67	0.349	0.069	8.496	3222.851
061105-8	499.8	260	14.66	0.348	0.037	4.567	1751.032
061105-9	499.7	259.9	14.64	0.346	0.064	7.898	2844.543
061106-1	500	260	14.63	0.346	0.042	5.195	2030.898
061106-2	500.3	260	14.62	0.346	0.054	6.683	2536.283



## 第五章 結論

本實驗利用雷射光解/雷射誘發螢光技術量測 NCN 與 NO<sub>2</sub> 在不同壓力(100 - 500 torr) 之載流氣體(He , N<sub>2</sub>)和溫度 (296 , 283 , 260 K) 下之反應速率常數值，實驗結果顯示出速率常數具有壓力和溫度的效應。從所得之速率常數值可看出 NCN+NO<sub>2</sub> 在 N<sub>2</sub> 中較 He 中的反應速率為快。反應速率常數值在系統壓力增加時變大。除此之外，反應速率常數值在溫度升高時變小，其原因是溫度升高時 NCN+NO<sub>2</sub> 結合反應生成之中間物(intermediate)較易變回反應物，因此不利於反應之進行。



## 參考文獻

- (1). Jenning, K. R. ; Linnett, J. R. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 1737.
- (2). Herzberg, G. ; Travis, D. N. *Can. J. Phys.* **1964**, 42, 1658.
- (3). Jacox, M. E. ; Bass, A. M. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 3149.
- (4). Kroto, H. W. *Can. J. Phys.* **1967**, 45, 1439.
- (5). Smith, G. P. ; Copeland, R. A. ; Crosley, D. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1987.
- (6). Odell, C. R. ; Miller, C. O. ; Cochran, A. L. ; Cochran, W. D. ; Opal, C. B. ;  
Barker, E. S. *Astrophys. J.* **1991**, 368, 616.
- (7). Baren, R. E. ; Hershberger, J. F. *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 11093.
- (8). Huang, C-Li ; Tseng, S-Y ; Wang, T-Y ; Wang, N-S ; Xu, Z-F ; Lin, M-C *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 184321.
- (9). Steinfeld, J. I. ; Francisco, J. S. ; Hase, W. L. “*Chem. Kinet. and Dynam.*”  
**1989**.
- (10). Smallwood, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1929, 51.
- (11). Black, G. ; Jusinski, L. E. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 136, 241.
- (12). Continuum公司出品之UVX&UVT Generation操作手冊, 1991.
- (13). Okabe, H. ; Mele, A. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2100.
- (14). Smith, G. P. ; Richard, A. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1987.

(15). Chase, M. W. ; Davies, C. A. ; Downey, J. R. ; Frurip, D. R. ; McDonald, R. A. ; Syverud, A. N. ; JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Suppl. 1 (1985).

(16).周勝隆.交通大學應用化學所. Private communication .























































