

# 以步進式 FTIR 吸收光譜法 研究氣態不穩定物

## Detection of Unstable Gaseous Species with a Step-Scan FTIR Absorption Spectrometer

朱立岡、李遠鵬

Li-Kang Chu, Yuan-Pern Lee

傳統的傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 無法偵測生命期短的不穩定化合物。吾人利用步進式的 FTIR，並配合 ac/dc 耦合的偵測器及多重反射之紅外吸收和紫外光解，成功地建立了時域解析的 FTIR 吸收光譜法，得以在實驗室偵測以傳統方法不易測得的許多大氣化學中重要的不穩定氣態化合物，如 ClCO、ClCS、ClSO、CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OO、ClCOOH、CH<sub>3</sub>SO 及 CH<sub>3</sub>C(O)OO，並分析其紅外吸收光譜。此系統具有 10 ns 之時域解析度及 0.13 cm<sup>-1</sup> 之光譜解析度，但在吾人之實驗中，通常使用 1 μs 之時域解析度及 1 cm<sup>-1</sup> 之光譜解析度，以得到較理想之光譜。

Conventional Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) cannot detect species with short lifetime. We employed step-scan FTIR coupled with ac/dc detection and multiple reflection of both IR probe beam and UV photolysis beam to establish time-resolved FTIR absorption spectrometry so as to detect in the laboratory several unstable gaseous species that are important in atmospheric chemistry: ClCO, ClCS, ClSO, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OO, ClCOOH, CH<sub>3</sub>SO, and CH<sub>3</sub>C(O)OO via their IR absorption. The system is capable of 10 ns temporal resolution and 0.13 cm<sup>-1</sup> spectral resolution, but for radical studies we typically employed 1 μs temporal resolution and 1 cm<sup>-1</sup> spectral resolution to obtain spectra with improved S/N ratio.

### 一、前言

紅外光區通常被稱為分子的指紋區 (fingerprint region)，因為每一個分子的紅外光譜都不相同，所以紅外光譜法常被用來偵測在環境科學、大氣化學及工業生產中的微量分子，並可研究待測物之分子鍵結情形。八零年代起由於傅立葉轉換紅外光譜儀

(Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR) 的發展，傳統分光式紅外光譜儀 (dispersive IR spectrometer) 幾乎已完全被其取代。FTIR 具有可同時測量多重波長 (multiplex)<sup>(1)</sup>、高通量 (high throughput)<sup>(2)</sup>、波數準確 (wavenumber accuracy)<sup>(3)</sup> 與高解析度等優點，以及具備抑制散射光 (stray light) 的功能，遠較傳統的紅外光譜儀具有較大的

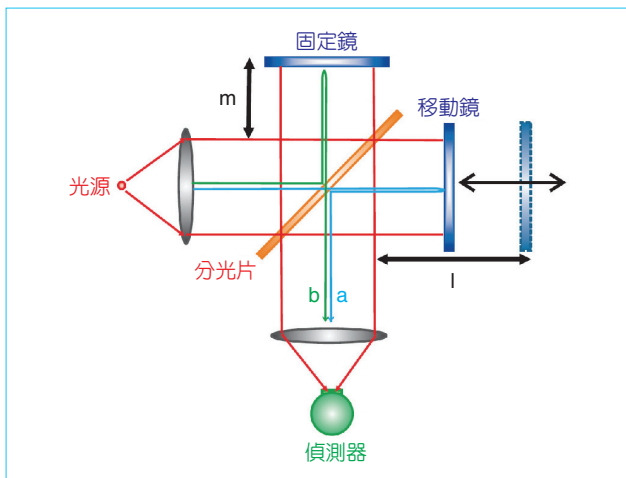


圖 1. 麥克生干涉儀示意圖。

優勢。對於 FTIR 之基本工作原理及應用，本刊曾經討論過<sup>(4)</sup>。

一般常用的 FTIR 雖有上述之優點，卻也有一些限制。由於 FTIR 之取樣通常依靠以定速移動之移動鏡來改變光程差，即使以最快的速度移動鏡子，並掃描較短距離以得到較低解析度之光譜，至少也要數十毫秒才可以完成一次掃描。因此對於生命期短於數十毫秒的化合物，傳統的 FTIR 並無法偵測。為了要打破這項限制，有許多不同的方法紛紛被提出來，其效果也各有千秋，有興趣的讀者可以參考 Seakins 的回顧文章<sup>(5)</sup>。本文僅就其中最具優勢的一種方法：步進式掃描加以介紹。

相較於以往連續式掃描式 FTIR，步進式掃描式 FTIR 則同時具備光譜及時間解析的功能。步進式掃描光譜法之發展可回溯至七零年代。1975 年 Murphy 等人<sup>(6)</sup> 以數位化取樣方式，研究以脈衝電子源激發  $N_2/O_2$ ，觀測產物激發態之瞬態放光之生成及弛緩，其時間解析度可達  $50 \mu s$ 。1993 年 Hancock 研究組<sup>(7)</sup> 以停止一掃描的模式應用於雙分子反應之動態及動力學研究。1992 年 Dai 研究組以市售之步進式光譜儀進行化學動態學之研究<sup>(8)</sup>。其後技術開始發展，在凝態的研究如金屬錯合物<sup>(9,10)</sup>、蛋白質光化學<sup>(11,12)</sup>、胜肽光化學<sup>(13)</sup> 及觸媒反應<sup>(14)</sup>，通常是測量時間解析之吸收光譜。但是對於氣態的研究，由於吸收光譜測量不易，過去之研究都是測量放射光譜，研究化學動力學或動態學，觀測反應

速率或反應產物的振轉動能之分布<sup>(15-31)</sup>。我們於 2001 年起開始發展氣態的時間解析傅立葉轉換紅外吸收光譜法<sup>(32)</sup>，以偵測不穩定化合物之振動光譜，歷經七、八年的努力，目前技術已趨成熟，得以在實驗室偵測許多以傳統方法不易測得的大氣化學中重要的不穩定氣態化合物，如  $ClCO$ <sup>(33)</sup>、 $ClSO$ <sup>(34)</sup>、 $CH_3SO_2$ <sup>(35)</sup>、 $C_6H_5SO_2$ <sup>(36)</sup>、 $ClCS$ <sup>(37)</sup>、 $CH_3OO$ <sup>(38)</sup>、 $ClCOOH$ <sup>(39)</sup>、 $CH_3SO$  及  $CH_3C(O)OO$ ，並分析其紅外吸收光譜。

## 二、原理及儀器架設

### 1. 傅立葉轉換光譜儀之基本原理

傅立葉轉換光譜儀的主要構造為麥克生干涉儀 (Michelson interferometer)，由一組分光片 (beamsplitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成，如圖 1 所示。

點光源經一透鏡或拋物面鏡使其成為平行光入射於分光片後將其分成強度相同的兩光束  $a$  與  $b$ ，其中光束  $a$  (藍色線) 穿過分光片後經移動鏡反射，再經過分光鏡反射至偵測器方向；而光束  $b$  (綠色線) 則經分光片反射至固定鏡，經固定鏡反射後穿透分光片導向偵測器。由於移動鏡至分光片間的距離  $l$  與固定鏡至分光片間的距離  $m$  不同，抵達偵測器的光束  $a$  與  $b$  具有光程差 (optical path difference 或 optical retardation,  $\delta = 2l - 2m$ )。如果改變移動鏡的位置，兩束光線會隨著光程差之改變發生干涉效應，偵測器接收到的信號強度會隨著光程差變化。如果光源為單色光，偵測器接收到的信號強度之交流信號可表示成

$$I(\delta) = 2I_0 \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) \quad (1)$$

其中  $\tilde{\nu}$  為單色光之波數 (wavenumber,  $cm^{-1}$ )， $I_0$  為光強度。

當入射光源為多色光 (polychromatic)，在特定光程差下所有不同波數之光所造成之干涉信號可表示為

$$I(\delta) = R \left[ \int_0^\infty E(\tilde{\nu}) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\tilde{\nu} \right] \quad (2)$$

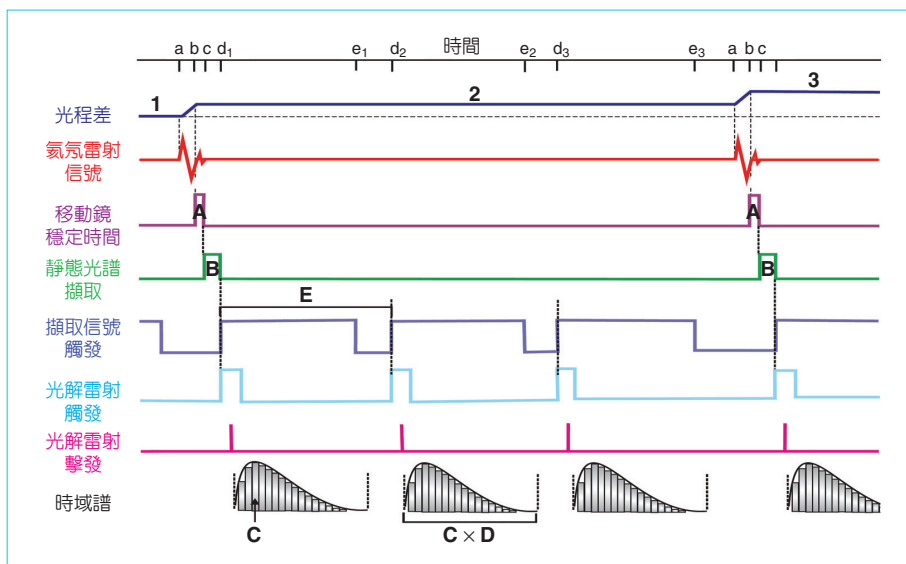


圖 2. 步進式傅立葉轉換光譜儀從事光解實驗吸收光譜之時序控制。

其中  $R$  表示取函數之實數部分， $E(\tilde{\nu})$  表示不同波數  $\tilde{\nu}$  之光強度，即傳統光譜。由上式可知傳統光譜  $E(\tilde{\nu})$  得經由干涉譜  $I(\delta)$  之逆傅立葉轉換 ( $F^{-1}$ ) 而導出：

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{-i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta = F^{-1}\{I(\delta)\} \quad (3)$$

實際上，干涉圖譜的擷取並非連續式，而是移動鏡在由 He-Ne 雷射單色光所造成的餘弦干涉譜 (式 1) 中的零交叉點 (zero-crossing points) 上進行數據擷取，因此所得的干涉譜或傳統光譜都是數位化的，而彼此的轉換即有賴快速傅立葉轉換 (fast Fourier transform, FFT)<sup>(40)</sup>。

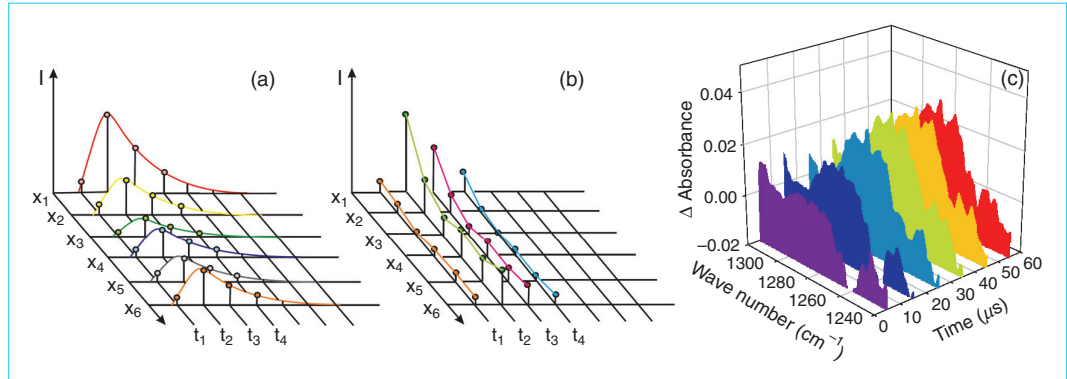
## 2. 步進式光譜儀之操作模式

傳統的 FTIR 將移動鏡以定速移動改變  $\delta$  以掃描干涉譜  $I(\delta)$ 。步進式 FTIR 則將移動鏡固定在特定位置上；此移動鏡之位置係由 He-Ne 雷射之零交叉點來設定，且利用一個複雜的電子迴路系統，將移動鏡的位置維持在小於 0.2 nm 的精準度<sup>(41)</sup>。移動鏡位置固定後，可以開始擷取因雷射光或其他觸發所產生之時間解析的時域譜 (temporal profile)，並可多次重複擷取時域譜，以達信號平均之目的。等到在該移動鏡位置的時域譜擷取完成後，才將移動鏡移到下一位置，擷取另一移動鏡位置之時域譜。

實際上之操作程序依不同廠牌儀器及需求而略有不同。以下之說明係以從事光解實驗為例。當步進式光譜儀於主動模式 (master mode) 下工作時，其工作時序皆可由光譜儀本身所主導，如圖 2 所示。移動鏡在光程差 1 號位置往 2 號位置移動過程中 (時間由 a  $\rightarrow$  b)，會造成 He-Ne 雷射訊號一個調變 (modulation)。當移動鏡抵達 2 號位置，需要一段時間才會趨於穩定 (settling time b  $\rightarrow$  c，如 A 所示)，所以要在時間點 c 之後，開始擷取背景光譜，其擷取時間 B (=  $d_1 - c$ ) 可視實驗需求設定。而後 FTIR 送出擷取信號 (TKDA) 的觸發。此信號一方面可以觸發光解雷射，一方面亦可以觸發光譜儀外部之類比-數位轉換器 (analog-to-digital converter, ADC)，記錄時域譜。擷取移動鏡在  $x$  位置之時域譜  $I_x(t)$  時，C 表示訊號積分閘門 (gate) 的大小，D 表示積分閘門的個數，故  $C \times D$  即表示所擷取時間的範圍；而 TKDA 觸發信號送出的重複頻率可以  $1/E$  表示。在圖 2 中所表示的是移動鏡在光程差位置 2 上重覆擷取三次相同的事件的時域譜用以平均，之後再移動至下一個光程差處 (如 3 號位置) 擷取下一個移動鏡位置之時域譜。

圖 3(a) 表示訊號強度 ( $I$ ) 和移動鏡位置 ( $x_i$ ) 以及時間 ( $t_n$ ) 的關係。當移動鏡在  $x_1$  位置時，其時域譜如紅色曲線所示，在  $x_2$  位置時，其時域譜如黃色曲線所示。依此下去，電腦儲存一系列的移動鏡位置  $x_i$  的時域譜  $I_{x_i}(t_n)$ 。待實驗完成後，電腦

圖 3. 步進式時間解析光譜之數據處理示意圖。



將  $I_{xi}(t_n)$  數據重組為  $I_m(x_i)$  陣列，如圖 3(b) 所示，橘色曲線即為在時間  $t_1$  的干涉圖譜  $I_{i1}(x_i)$ ，綠色曲線即為時間  $t_2$  的干涉圖譜  $I_{i2}(x_i)$ 。這些干涉圖譜經逆傅立葉轉換，即可獲得時間解析之傳統光譜，如圖 3(c) 所示。

### 3. 測量吸收光譜之特殊操作

一般放射光譜之測量是偵測在幾乎零背景下的微弱放光，但是吸收光譜之測量則是偵測在一個強背景光的微弱吸收，遠較放射光譜之測量困難。一般而言，要偵測強信號之微小變化，就要採用交流 (ac) 耦合之測量。但是對步進式 FTIR 之測量來說，如果只偵測信號的變化，就喪失了背景光譜及干涉譜之相位資訊。因此實驗中吾人必須同時測量 ac 及 dc 耦合之信號<sup>(11, 42)</sup>。如圖 4 所示，首先使用 dc-耦合模式擷取尚未以雷射激發反應物之干涉圖譜  $I_0(g)$ ，經傅立葉轉換成背景光譜  $S_0(\tilde{\nu})$ ，並得到其相位譜  $\phi(\tilde{\nu})$ 。

當 dc-耦合訊號擷取完畢，觸發雷射光源，引發欲觀察的光化學反應。此時偵測器送出的 ac-耦合信號經過電壓放大器再次放大後，送入類比-數位轉換器儲存。ac 時域譜  $\Delta I_t(t)$  擷取完成後，由電腦重新組合之  $\Delta I_t(g)$  的干涉譜陣列，結合相位譜  $\phi(\tilde{\nu})$  資訊作逆傅立葉轉換可得到差異光譜  $\Delta S_t(\tilde{\nu})$ 。但因吾人有興趣的是差異吸收光譜 (difference absorbance spectrum,  $\Delta A_t(\tilde{\nu})$ )，故必須將  $\Delta S_t(\tilde{\nu})$  依下式轉換

$$\Delta A_t(\tilde{\nu}) = -\ln [1 + \Delta S_t(\tilde{\nu})/S_0(\tilde{\nu})] \quad (4)$$

若反應中有新的產物生成時，則在特定波數之紅外光被吸收，因此  $\Delta S_t(\tilde{\nu})$  為負值，故  $\Delta A_t(\tilde{\nu})$  會呈現正值；反之，當有反應物消失時， $\Delta S_t(\tilde{\nu})$  為正值，故  $\Delta A_t(\tilde{\nu})$  會呈現負值，亦即最後所得的差異吸收光譜中會有向上及向下之譜線，向上的譜線表示生成，而向下的譜線表示消失。

### 4. 跳點取樣

因為 FTIR 係採用數位化取樣，所以其實所得的干涉譜或光譜只是一個數列，而干涉譜的數列點數和經過 FFT 後所得的傳統光譜的數列點數是相同的。干涉譜數列之間距是由 He-Ne 雷射的波長來決定。FTIR 光譜的解析度  $\Delta \tilde{\nu}$  係由移動鏡移動的距離  $L$  來決定 [ $\Delta \tilde{\nu} = 1/(2L)$ ]。假設移動鏡移動  $L$  cm，則干涉譜 (由光程差  $\delta = 0$  到  $\delta = 2L$ ) 會有  $2L/(6328 \times 10^{-8})$  點，其中  $6328 \times 10^{-8}$  cm 係 He-Ne

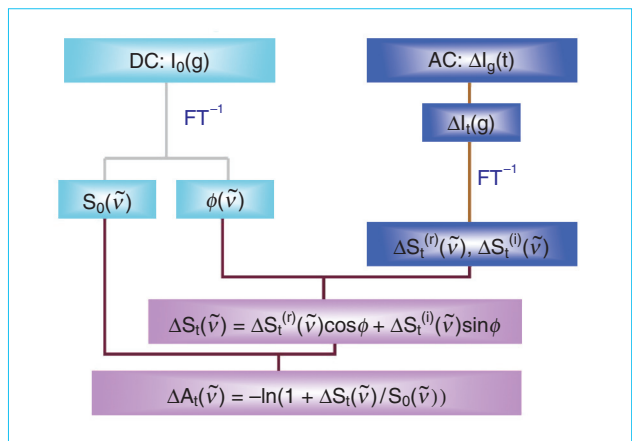


圖 4. 時間解析吸收光譜之 ac/dc 耦合信號處理。

雷射之波長。經過 FFT 後，得到傳統光譜之波數範圍為  $0-7900\text{ cm}^{-1}$ ，每一點的間距 (解析度  $\Delta\nu$  之半) 為  $1/(4L)$ 。從另一角度來看，如果確知光波之波數範圍，則沒有必要測量包含  $0-7900\text{ cm}^{-1}$  之全光區，只要測量包含已知光波的範圍，如  $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ 。如此傳統光譜之點數可以減少，亦即干涉譜的點數可以減少。

但是干涉譜的點數減少，並不表示移動鏡可以移動較少之距離。如上所述因為移動鏡移動的最大距離決定光譜的解析度，所以要減少取樣點數必須利用跳點取樣 (undersample)，亦即原來是每一個 He-Ne 零交叉點進行取樣，現在變成每隔  $n$  個零交叉點才取樣一次。如此進行跳點取樣，可以大幅縮減干涉譜之取樣點數，亦即縮減實驗的時間。依據 Nyquist criterion，凡週期性信號的不連續取樣，其取樣頻率須大於或等於該信號的兩倍頻寬，才得以正確地描述此信號，而不致有混疊 (folding) 或是失真 (aliasing) 的現象<sup>(43)</sup>。所以欲進行跳點取樣，一定要確認所有光波均在限定範圍之內，否則就會引起混疊或失真。實驗上通常使用各種濾光片的組合來確認此條件。假設實驗時光波僅在  $1053-2106\text{ cm}^{-1}$  範圍，則  $(\Delta x)_{\text{Nyquist}} = 4.748 \times 10^{-4}\text{ cm}$ ，相當於 7.5 個 He-Ne 雷射光波數，而一個 He-Ne 雷射光波長可定義兩個零交叉點，故在此情況下使用的跳點取樣可為  $2 \times 7.5 = 15$ ，亦即每 15 個 He-Ne 的零交叉點才擷取一次信號，故可以有效地減少取樣點數，但仍可獲得相同的光譜資訊。在我們的實驗中，藉由跳點取樣可以將原來數十小時的取樣時間大幅減少到較合理之一至三小時。

## 5. 實驗系統

相較於凝態反應，氣態反應中瞬態產物的濃度通常低很多。依照 Beer-Lambert law：

$$A = \epsilon bc = \log(I_0/I) \quad (5)$$

其中  $A$  指吸收度 (absorbance)， $\epsilon$  為吸收截面積 (absorption cross section)， $b$  為吸收光徑長， $c$  為待測物的濃度， $I_0$  指通過空樣品槽的紅外光強度， $I$  指通過含有樣品之樣品槽的光強度。因此為了提高

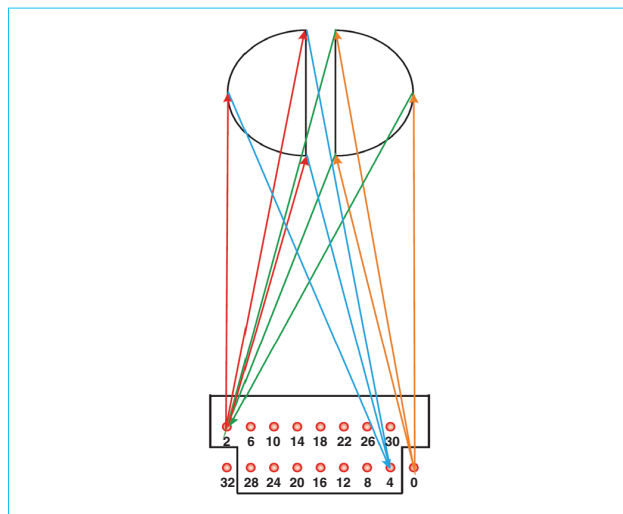


圖 5. 多重反射吸收槽示意圖。

吸收度，吾人使用多重反射吸收槽 (white cell) 來增加吸收路徑長，如圖 5 所示。

White cell 係由一組三件金或銀鍍膜的凹球面鏡所構成，將入射光源由圖 5 之 U 型鏡缺口處 (標示為 0) 導入，於 U 型鏡與兩半圓鏡間進行多次反射，可增加吸收光徑數十倍，有助於吸收度的提升。圖 5 顯示的是 32 次反射的光點，其中前 4 之反射光徑以不同顏色表示。通常 white cell 所使用的反射鏡需要有很高的反射率 ( $> 99\%$ )，如此可以確保紅外光經多次反射後，光線損失不致造成訊號降低太多。

實驗架設如圖 6 所示，反應槽內裝 white cell，體積約 1.6 升，其側邊有 2 個長條狀石英光窗，使光解雷射光通過。吾人可選擇不同的雷射光源光解前驅物，製造欲觀察之自由基分子。為了提高光解之效率，吾人亦使用另一組置於反應槽外的反射鏡組，增加雷射通過反應槽的次數。反應槽具有可控溫的夾層，通入適當的流體，以供加熱或降溫，用以改變反應槽溫度。

吾人所使用之步進式光譜儀為 NEXUS 870 (Thermo Nicolet)，其光源可選擇紅外光或可見光，分光片則有 KBr ( $7400-400\text{ cm}^{-1}$ ) 或  $\text{CaF}_2$  ( $14500-1200\text{ cm}^{-1}$ )，而偵測器則使用光伏特型 (photovoltaic) 的 MCT (mercury cadmium telluride, 20 MHz 的頻寬) 或 InSb (indium antimonide, 25 MHz

### 三、時間解析紅外光譜之應用

對於偵測光解後的不穩定產物，因為產物常帶有多餘能量，而處於振轉動激發的狀態。同時前驅物受光激發後，並不是每一個分子都會光解，常有許多前驅物分子未能光解而處於高度振轉動激發態。前者會使得待測物譜線變寬，不易分析，後者由於高度激發的振轉動能階佈居數變多，則會在前驅物消失的向下譜線兩旁，多出向上的譜線干擾附近的待測物光譜。圖 7(a) 即顯示  $\text{Cl}_2\text{SO}$  (0.36 Torr) 於 248 nm 光解後之瞬態吸收差異光譜，其中位於  $1252\text{ cm}^{-1}$  向下的  $\text{Cl}_2\text{SO}$  譜線左右各有向上的譜線出現，而在  $1162.9\text{ cm}^{-1}$  之新生成之  $\text{ClSO}$  譜線則較為寬廣<sup>(34)</sup>。如果在系統中加入 24 Torr 的 Ar 當作緩衝氣體 (buffer gas)，則光解後所得之差異光譜如圖 7(b) 所示，除了  $1162.9\text{ cm}^{-1}$  之  $\text{ClSO}$  譜線變為較窄

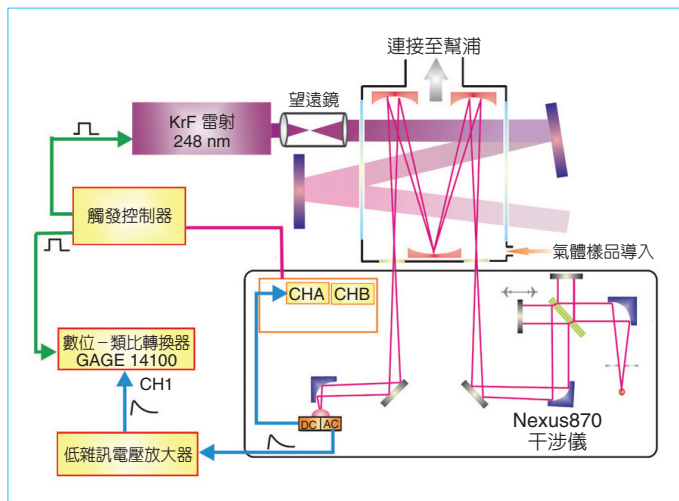


圖 6. 實驗裝置圖。

的頻寬)，兩者皆具有 ac/dc 耦合輸出的功能，工作溫度為 77 K，其響應時間分別約為 50 及 40 ns。ac-耦合信號可利用外部電壓放大器放大，並設定電子濾波頻寬 (通常為 300–1 MHz)。放大後之信號經 14 位元之數位/類比轉換器 ( $10^8\text{ sample}\cdot\text{s}^{-1}$ ，GAGE 14100) 記錄，時間解析度最快可達 10 ns。而 dc-耦合信號不經過任何放大，由 FTIR 自身 16 位元的數位-類比轉換器 ( $2 \times 10^5\text{ sample}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 進行擷取。

針對高強度而再現性佳之穩定信號而言，目前市售儀器規格可以達到 10 ns 之時間解析度及  $0.13\text{ cm}^{-1}$  之光譜解析度。但就吾人有興趣的自由基偵測而言，較可行 (即在有限的時間內取得可接受之訊雜比的光譜) 的實驗條件是約  $1\text{ }\mu\text{s}$  的時間解析度及  $1\text{ cm}^{-1}$  之光譜解析度。而一般而言，可偵測的吸收度差異約在  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  左右，亦即此時間解析的傅立葉紅外光譜法的特殊處並不是極高的靈敏度，而是在合理的靈敏度下，可以同時偵測到極寬廣範圍的光譜，對實驗系統有全面的瞭解。雖然有一些偵測法，如紅外雙極雷射吸收，共振腔衰減 (cavity ringdown) 可以提供較高的靈敏度，但是在同一時間內卻只能偵測一個波長之信號。如果使用這些方法並掃描波長，一方面需要長時間，一方面系統的穩定度會影響所得光譜之可信度。

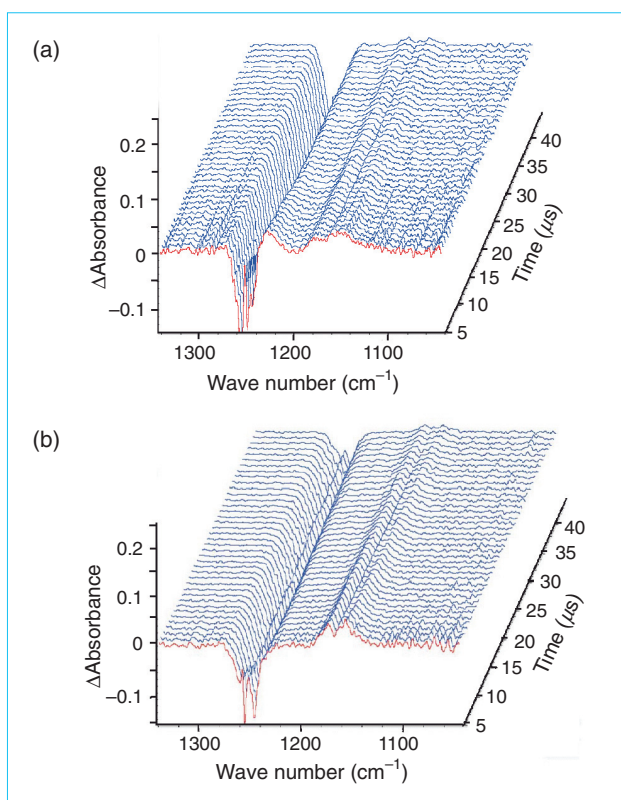


圖 7. 以 248 nm 激發流動反應槽中的  $\text{Cl}_2\text{SO}$  之時間解析差異光譜。(a)  $\text{Cl}_2\text{SO}$  = 0.36 Torr, (b)  $\text{Cl}_2\text{SO}$  = 0.36 Torr, Ar = 24 Torr。

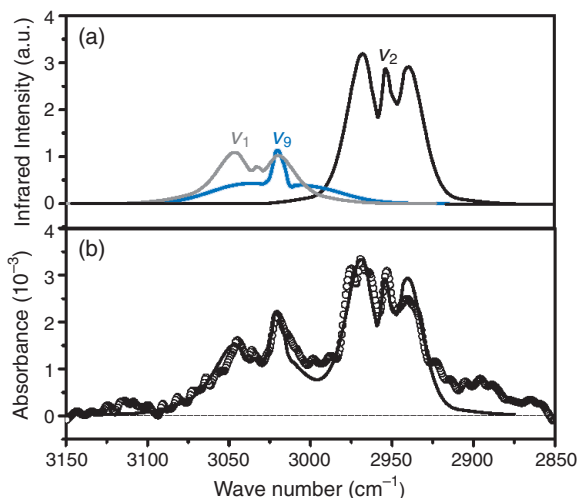


圖 8.  $\text{CH}_3\text{OO}$  之模擬光譜與實驗光譜的比較。(a) 三個振動模振轉譜帶輪廓模擬；(b) 結合三個振動模之模擬光譜 (實線) 與實驗值 (符號  $\circ$ ) 比較。

外， $1252\text{ cm}^{-1}$  向下譜線兩旁的向上譜線也消失了。

欲指認觀測到的不穩定物之吸收光譜，有賴三種考量。(1) 考慮及控制系統的化學反應及反應速率，以使待測物之濃度被最佳化。如有可能，使用兩種以上的前驅物，以確認所得光譜確是待測物所致。(2) 與理論計算或間質隔離 (matrix isolation) 實驗之振動波數及相對紅外光譜強度相比較。(3) 與模擬的轉動譜帶輪廓 (rotational contour) 比較。此光譜的模擬通常仰賴理論計算所得的分子結構 (即可推導出分子轉動常數) 以及振動時造成的偶極距改變之方向。這些參數由現在的理論計算通常可提供頗精確的預測，所以模擬光譜一般可以頗正確的。在間質隔離光譜研究中，光譜的指認通常只能考慮 (1) 及 (2)，但在吾人此技術之氣態光譜研究中，(3) 往往占極重要之地位，使得指認更精確可靠。

大氣化學與燃燒化學中， $\text{CH}_3\text{OO}$  被視為是甲烷分子氧化過程裡很重要的中間產物，但是其氣態紅外光譜從未被偵測到。利用 KrF 準分子雷射 ( $248\text{ nm}$ ) 光解流動之  $\text{CH}_3\text{I}$  與  $\text{O}_2$  之混合樣品可光解  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_3$  快速與  $\text{O}_2$  作用，形成  $\text{CH}_3\text{OO}$ 。以本文中之技術， $\text{CH}_3\text{OO}$  之瞬態吸收光譜得以被偵測。圖 8(b) 顯示在  $2850\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$  光區在  $0\text{--}50\text{ }\mu\text{s}$  之差異光譜 (符號  $\circ$ )。

利用理論計算及分子光譜模擬程式，吾人可以利用三個不同振動模 ( $\nu_1$ ,  $\nu_9$ ,  $\nu_2$ ) 的譜帶輪廓，來適解觀測到的光譜如圖 8(b) 之實線所示。所得到的  $\nu_1$ 、 $\nu_9$ 、 $\nu_2$  振動模，如圖 8(a) 所示，其波數為  $3033 \pm 1$ 、 $3020 \pm 2$  及  $2954 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ ，和間質隔離光譜<sup>(44)</sup> 所得之  $3032$ 、 $3024$  及  $2954\text{ cm}^{-1}$  極為一致。對於  $\text{CH}_3\text{OO}$  分子，吾人共可觀測到 8 個不同的振動模之吸收<sup>(38)</sup>。

除了對單一反應的中間物之不同振動模的觀測外，吾人可以更進一步觀測不同構型之反應中間物的振動吸收。在大氣化學中，Cl 原子與甲酸 ( $\text{HCOOH}$ ) 反應會產生  $\text{HCl}$  及  $\text{CO}_2$ 。一般相信 Cl 原子擷取 C 原子上的 H 形成  $\text{HOCO}$  後， $\text{HOCO}$  會很快地與 Cl 反應，形成  $\text{ClCOOH}$ ，再迅速分解成  $\text{HCl}$  及  $\text{CO}_2$ ，但是從未有人真正觀測到中間物  $\text{ClCOOH}$  的紅外吸收光譜。利用步進式 FTIR 時間解析紅外吸收光譜法，吾人可偵測反應中間物  $\text{ClCOOH}$ ，並區分其順式與反式之構型。實驗利用三倍頻 Nd:YAG 雷射 ( $355\text{ nm}$ ) 光解  $\text{HCOOH}/\text{Cl}_2/\text{N}_2$  流動樣品，吾人可獲得如圖 9(c) 之瞬態差異吸收光譜 (符號  $\circ$ )。其中 A 譜帶組得指派為順式 (*c*- $\text{ClCOOH}$ )，而 B 譜帶組為反式 (*t*- $\text{ClCOOH}$ )；1 與 2 分別表示分子之 COH 彎曲及 C=O 伸展振動模。灰色區域為受前驅物吸收干擾的不可用區域。

利用光譜模擬方式所獲得之 *t*- $\text{ClCOOH}$  及 *c*- $\text{ClCOOH}$  譜帶輪廓，如圖 9(a) 及 (b) 所示。如果將 (a) 乘以 2.5 倍再加上 (b)，所得之光譜如 (c) 之實線所示，和實驗結果 (符號  $\circ$ ) 相當吻合。吾人利用兩異構物之吸收度比值及理論預測之吸收強度，並假設波茲曼分布，可獲得兩異構物之濃度比值為 2.6:1.0，並藉此推算 *t*- $\text{ClCOOH}$  較 *c*- $\text{ClCOOH}$  穩定約  $3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，與前人之理論計算預測值 ( $4\text{--}10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 一致。如果不使用紅外吸收光譜法，很難分辨出此兩種異構物，更遑論知道何者較穩定<sup>(39)</sup>。

## 四、展望

經由過去多年來的努力，終於使時域解析步進式傅立葉轉換紅外吸收光譜技術變得更成熟，並應用於氣態不穩定化合物之研究，已成為大氣化學或

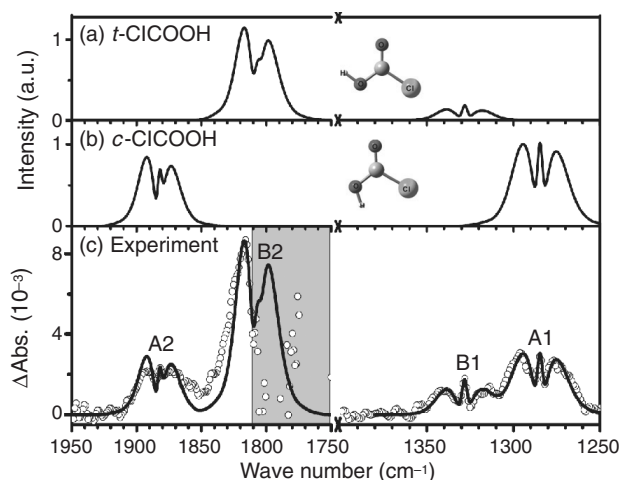


圖 9. CICOOH 之模擬光譜與實驗光譜的比較。

燃燒化學研究上的新利器。展望未來，此技術仍有極大的進步空間。在光譜解析度方面，新的市售儀器可達  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ，如果配合一些數學處理，可望達到  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  左右。此解析度應可解析不少分子之振轉譜線，而不必像目前只靠轉動輪廓 (contour) 之形狀來分析，因此可以直接得到分子之精確轉動常數。在儀器取樣的穩定度上，也有機會可以進一步降低雜訊，提高偵測靈敏度，使得此技術可以有更廣泛的應用性。

## 誌謝

筆者誠摯地感謝國科會、教育部頂尖大學計畫、交通大學及中央研究院原子分子研究所之經費支助。

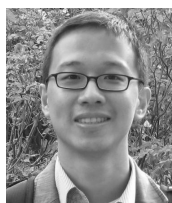
## 參考文獻

1. P. B. Fellgett, *J. Phys. Radium*, **19**, 187 (1958).
2. P. Jacquinot, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761 (1954).
3. J. Connes, *J. Phys. Radium*, **19**, 197 (1958).
4. Y.-P. Lee, *Instrum. Today*, **15**, 29 (1983).
5. P. W. Seakins, in *The Chemical Dynamics and Kinetics of Small Radicals*, K. Liu and A. Wagner, eds., World Scientific, Singapore (1995).
6. R. E. Murphy, F. H. Cook, and H. Sakai, *J. Opt. Soc. Am.*, **65**, 600 (1975).
7. D. E. Heard, R. A. Brownsword, D. G. Weston, and G.

Hancock, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1438 (1993).

8. G. V. Hartland, W. Xie, H.-L. Dai, A. Simon, and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3261 (1992).
9. P. Y. Chen, R. A. Palmer, and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3042 (1998).
10. A. J. Cowan, P. Portius, H. Kawanami, O. S. Jina, D. C. Grills, X.-Z. Sun, J. McMaster, and M. W. George, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **104**, 6933 (2007).
11. W. Uhmann, A. Becker, C. Taran, and F. Siebert, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 390 (1991).
12. X. Hu, H. Frei, and T. G. Spiro, *Biochemistry*, **35**, 13001 (1996).
13. C.-Y. Huang, Z. Getahun, T. Wang, W. F. DeGrado, and F. Gai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12111 (2001).
14. S. Vasenkov and H. Frei, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4327 (2000).
15. G. V. Hartland, D. Qin, and H.-L. Dai, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7832 (1994).
16. P.-S. Yeh, G.-H. Leu, Y.-P. Lee, and I.-C. Chen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4879 (1995).
17. S.-R. Lin and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9233 (1999).
18. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. Chou, I.-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **114**, 160 (2001).
19. S.-R. Lin, S.-C. Lin, Y.-C. Lee, Y.-C. Chou, I.-C. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7396 (2001).
20. C.-Y. Wu, C.-Y. Chung, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9785 (2002).
21. C.-Y. Wu, Y.-P. Lee, J. F. Ogilvie, and N. S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2389 (2003).
22. K.-S. Chen, S.-S. Cheng, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4229 (2003).
23. S.-S. Cheng, Y.-J. Wu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1792 (2004).
24. C.-Y. Wu, Y.-P. Lee, and N. S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6957 (2004).
25. C.-Y. Wu, Y.-J. Wu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **121**, 8792, (2004).
26. M. Bahou and Y.-P. Lee, *Aus. J. Chem.*, **57**, 1161 (2004).
27. S.-K. Yang, S.-Y. Liu, H.-F. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **123**, 224304 (2005).
28. H.-F. Chen and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12096 (2006).
29. H.-F. Chen, C.-W. Liang, J. J. Lin, Y.-P. Lee, J. F. Ogilvie, Z. F. Xu, and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **129**, 174303 (2008).
30. C.-M. Chang, Y.-H. Huang, S.-Y. Liu, Y.-P. Lee, M. Pombar-Pérez, E. Martínez-Núñez, and S. A. Vázquez, *J. Chem. Phys.*, **129**, 224301 (2008).
31. H.-F. Chen, H.-C. Chiang, H. Matsui, S. Tsuchiya, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3431 (2009).
32. Y.-J. Chen, L.-K. Chu, S.-R. Lin and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **115**, 6513 (2001).
33. S.-H. Chen, L.-K. Chu, Y.-J. Chen, I.-C. Chen, and Y.-P. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 365 (2001).

34. L.-K. Chu, Y.-P. Lee, and E. Y. Jiang, *J. Chem. Phys.*, **120**, 3179 (2004).
35. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **124**, 244301 (2006).
36. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **126**, 134311 (2007).
37. L.-K. Chu, H.-L. Han, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **126**, 174310 (2007).
38. D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234318 (2007).
39. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **130**, 174304 (2009).
40. J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.*, **19**, 297 (1965).
41. E. Y. Jiang, *Spectroscopy* (Eugene, Or.) **17**, 22 (2002).
42. J. Eberhard, P.-S. Yeh, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **107**, 6499 (1997).
43. P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd. ed., Wiley (2007).
44. S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 7547 (2002).



朱立岡先生為國立清華大學化學博士，現任美國喬治亞理工學院博士後研究員。

Li-Kang Chu received his Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently a postdoctoral fellow at the Georgia Institute of Technology, USA.



李遠鵬先生為美國加州柏克萊大學化學博士，現任國立交通大學應用化學系及分子科學研究所講座教授暨中央研究院院士。

Yuan-Pern Lee received his Ph.D. in chemistry from the University of California, Berkeley, USA. He is currently a chair professor of the Department of Applied Chemistry and Institute of Molecular Science at National Chiao Tung University and an academician of Academia Sinica.