

步進式霍氏紅外光譜法在化學動態學上的應用

清華大學化學系 李遠鵬

一、前言

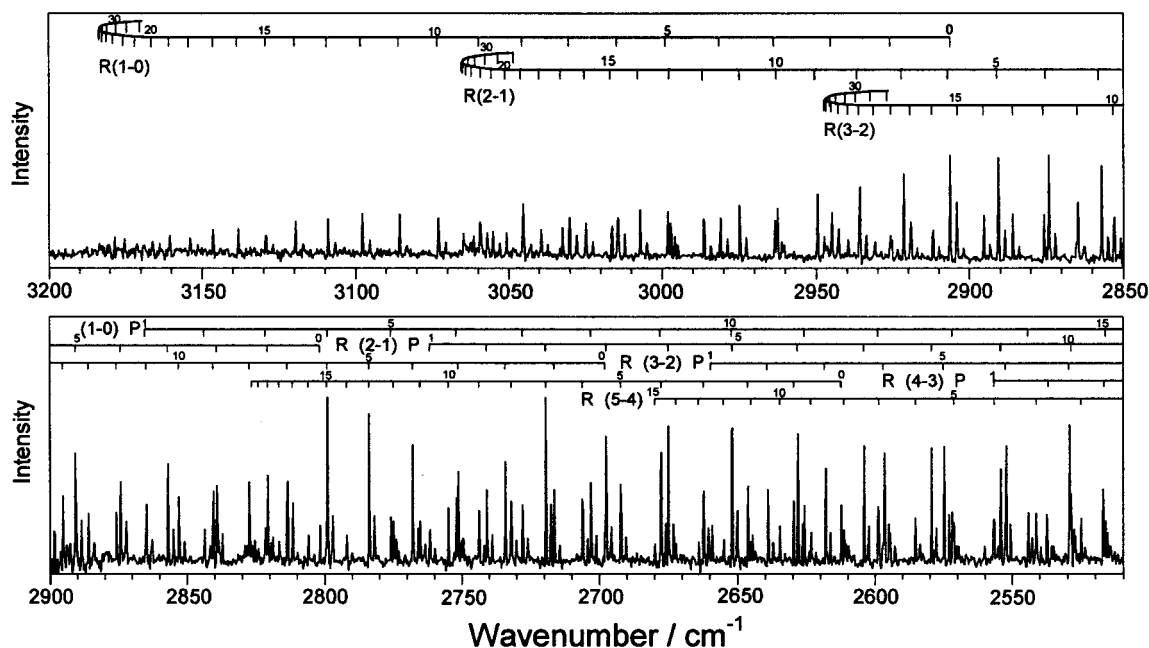
霍氏紅外光譜儀(Fourier-transform infrared spectrometer)在二十多年前商品化後，由於雷射及電腦技術突飛猛進，現在幾乎已經完全取代傳統的分光式的紅外光譜儀，不論是低階的凝態吸收光譜儀或是高階的高解析度光譜儀，都已是霍氏紅外光譜儀的天下。相較於傳統的分光式光譜儀，霍氏紅外光譜儀具有較高的偵測靈敏度及再現性，且可以達到前者無法達到的高解析度，對於研究能力的提昇，功不可沒。此外，它具有多頻(multiplex)的特性，可以同時觀測到所有波長的資訊，這是和傳統光譜儀很不一樣的。但是，由於它是藉著連續地移動一面移動鏡來改變兩束光線之光程差以得到干涉譜，再將干涉譜進行霍氏轉換而得到傳統光譜，通常一次掃描需要至少數十毫秒(低解析度，快速掃描)到數分鐘(高解析掃描)，所以對於僅存在數微秒或更短的瞬態的信號並不易偵測得到。

吾人有興趣的自由基或是高能態之分子，因其生命期極短，所以無法利用一般的霍氏紅外光譜儀來偵測。過去常用的方法是利用一快速的氣流管(flow tube)，不斷產生待測分子，使其在產生與被抽走之間，達成一穩定狀態，再以霍氏紅外光譜儀偵測[1,2]。但是，這種作法因受限於氣流之速度，一般也是只能具有數十毫秒左右的時間解析度，對於高振轉態的快速弛緩(relaxation)並無法避免。傳統分光光譜法固然可以將光譜儀鎖定在某一特定波長，再測量其時域解析之光譜，但通常除了波長掃描費時外，其靈敏度極低，無法從事這些微量不穩定分子之研究。以往的實驗只能退而求其次，以窄頻寬(約數十 cm^{-1})的濾光片取代光譜儀來增加靈敏度，但也因此喪失了光譜的解析度[3]。近年來，固然有各式的連續式紅外光雷射，如：雙極雷射、差頻雷射等等之誕生，兼

具高解析度及高靈敏度，但是由於其在同一時間下只能偵測單一波長，無法作全面性的觀測，所以在動態學及光譜學上之研究，有其受限之處。綜上所述，過去十多年來，許多科學家一直在想如何改造傳統的霍氏光譜儀，使其可以從事時間解析的偵測；在各種不同的方法中，以步進法最具廣用性也最具穩定性，在近年來發展最快[4]。

二、步進式霍氏紅外光譜法的工作原理

比起其他的方法，步進式霍氏紅外光譜儀的工作原理其實是最簡單的[5]。傳統的霍氏紅外光譜儀是以一近乎固定的速度連續移動移動鏡，再藉著一個紅色氦氖雷射來測量光程差，而在每次氦氖雷射之干涉譜強度為零(稱「零交叉」，zero-crossing)時，量取實驗中待測紅外光干涉譜之強度，如此即使是鏡子移動速度不很固定，也可以得到以固定之光程差間隔來取樣的干涉譜。Leone 等人[6-8]即是如上述般維持鏡子連續式的移動，在每個氦氖雷射之零交叉點上啟動一系列的時間解析測量；但因所有之測量均由零交叉點開始，而鏡子未必能以等速運動，所以受限極大。步進式光譜儀則是利用精密的電子線路，將鏡子以步進式移動，每移到一個零交叉點就停止，並利用微調將鏡子維持在該位置(位置精準到 1 nm 左右)，此時即可以利用一般的方法從事時間解析的偵測，例如：觸發雷射以產生光解，再觀測其產物之放光隨時間之變化[4]。鏡子在定點時，也可以連續不斷地重覆上述之動作，以為信號平均。俟所有時間解析之測量完成，鏡子才被移到下一個零交叉點，重覆上述之實驗。等鏡子「步進」完全程後，電腦即可以整理所得之數據，收集在各個不同的零交叉點位置上相當於雷射觸發後 t 微秒所測得之信號之數據即為雷射觸發後 t 微秒的干涉譜，這些相當於不同時域的干涉譜經霍氏轉換後即可得到一組不同時域的傳統的



圖一 以 193 nm 雷射光光解 CH_2CHCl (130 mTorr) 與 Ar (380 mTorr) 之混合氣體所測得 HCl 0.3 cm^{-1} 高解析放光光譜。光譜指認列於圖上，每一根譜線即代表一個 HCl 的振轉態之放光。

光譜。

以目前的发展情形，此技術之時間解析度係受限於偵測器、放大器及比/數位轉換器之頻率響應速度。一般而言，對較強的信號可以做到 2ns 之解析度，但在較實際的條件下，以 25ns 之解析度取樣，再將其累加到 0.5~1 μs ，可以得到極佳的光譜，供動態學的定量測量。而光譜的解析度最佳可以到達 0.12 cm^{-1} ，如果配合適當的濾光片選擇較小的偵測光區，則實驗通常可以在 30 分到數小時內完成。

三、步進式霍氏紅外放射光譜法在光解動態學之應用

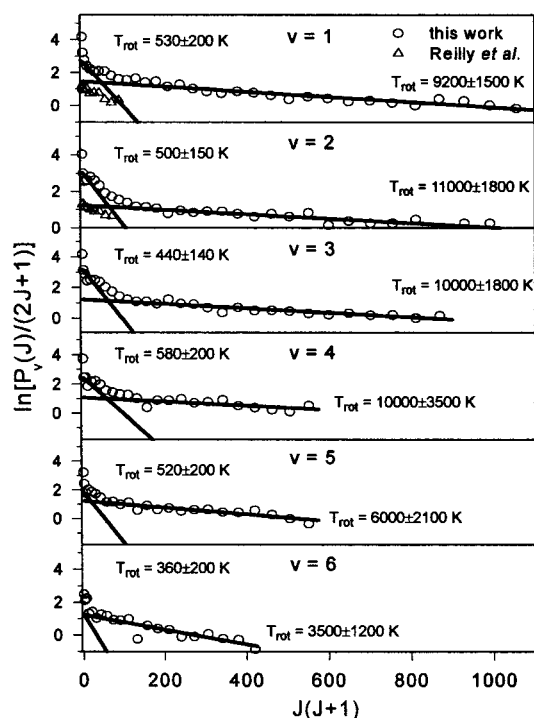
在光解動態學的研究上，大家一定都會同意分子束配合飛逸時間(time-of-flight)及質譜偵測的光裂解動能譜(photofragmentation translational spectroscopy)法是最廣用最精確的工具。中央研究院原子分子研究所是世界上這方面研究的聖地。但是，分子束光解動能譜可以得到光解後產物的動能分布，卻對於產物內能(振動、轉動能)之偵測，有較大的限制。因此，利用步進式霍氏紅外放射光譜法測量光解產物在振轉激發態的放光，以得到產物之內能

分布，適與其互補。吾人最近研究的一系列鹵化乙烯(vinyl halide, H_2CCHX , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 在 193nm 的光解動態學，就充分地顯示出此二種方法的互補性。以氯乙烯(vinyl chloride, H_2CCHCl) 為例[9]，光解產生 HCl 的途徑有兩種：



其中途徑(1a)經由一個三中心(3-center，指碳原子及其上的氫原子和氯原子)的過渡態，途徑(1b)經由一個四中心(4-center，指 2 個碳原子及分別在其上的一個氫原子及一個氯原子)過渡態，反應極為不同，但均產生 HCl。經由上述兩個不同途徑產生的 HCl，其內能分布應有很大的不同。分子束實驗雖然可以測到 HCl 之產物動能分布，卻無法分辨 HCl 到底由何途徑產生；雖知道 HCl 有極高的內能，卻無法知道其振轉態的分布及平均振動能及轉動能。

圖一顯示我們利用步進式霍氏紅外放射光譜法偵測氯乙烯在 193nm 光解後所產生的 HCl 之放光光譜之一部分，解析度為 0.3 cm^{-1} ，時



圖二 HCl 振轉態佈居數分布圖，偵測時間為光解後 0-1 μs ，分壓為 110 mTorr (CH_2CHCl) 及 240 mTorr (Ar)。Reilly 等人[10]的 $v = 1$ 及 2 之結果以符號 ρ 列出(但向下平移以利比較)。

域為 0~1 μs ；圖中每一根譜線即代表一個特定的 HCl 之振轉態的放光。由光譜的指認，我們可知 HCl 產物最高被激發到 $v = 7$ 的振動激態，而在較低的振動態中，其轉動量子數可高達 43。我們可以由此光譜推導出 HCl 在各振轉態的佈居數，如圖二所示。圖中很清楚地可以看出在各振動態中，HCl 均具有兩種不同的轉動分布：轉動溫度高達 10000 K 的高轉動態分布以及約 350 K 的低轉動態分布；前者係由三中心斷鍵(反應途徑 1a)而來，後者則由四中心斷鍵(反應途徑 1b)所產生。

Gordon 實驗組曾利用共振多光子游離法 (REMPI, resonance-enhanced multiphoton ionization) 偵測 HCl 產物，只觀測到 HCl ($v = 0-2$) 之態，且認為在 $v = 1$ 及 2 振動態中，僅有一種轉動分布，其結果亦比較於圖二中 [10-12]。兩種不同偵測方法所得之結果其實是一致的，只是他們只偵測到全部產物態分布的一小部分，因而被誤導為 HCl 的 $v = 1$ 及 2 的能

態只有一種轉動分布，係由三中心斷鍵所產生，而吾人的實驗則窺到了全貌。步進式霍氏紅外光譜法的多頻特性，在此展露無遺，它提供了吾人全面性觀測產物態分布的能力，這是其他方法所不易做到的。

吾人研究了一系列的分子： H_2CCHCl [9]， H_2CCHF ， H_2CCHBr [13] 及 F_2CCHCl [14]，均觀測到三中心及四中心斷鍵的產物，而從 F_2CCHCl 之光解實驗中同時觀測到 HF 及 HCl 之放光，更充分證明此二途徑的確均會發生。同時，藉由產物振動及轉動能的分布，吾人也確認了由於三中心斷鍵途徑之過渡態較“鬆弛”(接近產物)，所以可以用統計的方法，如：SSE 理論來解釋。而對於鹵化乙烯之光解， H_2CC ：異構化成為乙炔(HCCH)幾乎和 HCl 或 HF 之形成同時發生，所以有部分多餘的能量也轉到 HCl 或 HF 上面；HBr 則因質量較大，能量轉移的比例很小，實驗上觀測到的內能分布和統計理論之預測相當一致。另一方面，四中心斷鍵途徑所產生的 HX 之內能分布則無法用統計的方法來解釋。於是吾人以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 理論計算過渡態之結構發現 H 與鹵素原子的距離頗遠，而由其在鞍部(位能最高點)所對應的反應坐標中之各原子之位向量，發現氫原子幾乎是筆直地朝向鹵素原子移動，其衝擊參數(impact parameter)很小，因此可以解釋為何此途徑產生的 HX 具有極少的轉動能，較多的振動能。這種改良的衝撞模式(impulse model)可以圓滿解釋我們所觀測到的四中心斷鍵途徑產物之轉動分布。

最近，我們將此技術應用到 CO 放光的偵測，觀測 $(\text{ClCO})_2$ 在 248nm 的光解動態學。也是和鹵乙炔之光解研究一樣，分子束的實驗可以測量產物 Cl，CO 及 C1 的動能分布，但是對於 CO 的內能分布瞭解不多 [15,16]。我們初步的實驗成果顯示由於對 CO 偵測的靈敏度極高，實驗可以在無碰撞狀態下進行，且可以量得 0.13 cm^{-1} 解析度的高品質光譜。綜合我們的初步結果及分子束的結果，我們推斷 $(\text{ClCO})_2$ 在 248nm 的光解的第一個步驟是同時斷 C-C 鍵及一個 C-Cl 鍵產生 Cl, CO 及 ClCO，而 ClCO 隨即又分解成 Cl 及 CO；只有在第一步驟產生的 CO 才具有振動激發，且具有高度轉動激發，

第二步驟產生的 CO 能量不足以達到振動激發態。

四、結語

步進式時間解析霍氏光譜法使得全面性地觀測反應或光解產物的內能分布變為可能，因而使吾人對許多化學反應的瞭解更為透徹。此技術和分子束光裂解動能譜技術相輔相成，可以研究較複雜分子的光解或化學反應。此外，本實驗室亦將此技術推展至瞬態吸收光譜之應用，因篇幅的限制無法在此介紹。運用瞬態吸收光譜法可以偵測化學反應的中間物，對於反應機構可有進一步之瞭解。吾人預期此技術將來不論在氣態或凝態之研究上，會有許多有價值的應用，值得大家考慮運用。

- [1] D. J. Donaldson and J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **82**, 1873 (1985).
- [2] J. P. Sung, R. J. Malins, and D. W. Setzer, *J. Phys., Chem.* **83**, 1007 (1979).
- [3] D. J. Donaldson and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **85**, 817 (1986).
- [4] G. V. Hartland, W. Xie, H.-L. Dai, A. Simon, and M. J. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3261 (1992).
- [5] P. R. Griffiths and J. A. deHaseth, "*Fourier Transform Infrared Spectrometry*", John Wiley, New York (1978).
- [6] S. R. Leone, *Adv. Chem. Phys.*, **88**, 1287 (1984).
- [7] S. R. Leone, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 88 (1983).
- [8] P. W. Seakin, E. L. Woodbridge, and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5633 (1993).
- [9] 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).
- [10] P. T. A. Reilly, Y. Xie, and R. J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 511 (1991).
- [11] Y. Huang, Y. A. Yang, G. X. He, and R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2752 (1993).
- [12] Y. Huang, Y. A. Yang, G. X. He, S. Hashimoto, and R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **103**, 5476 (1995).
- [13] 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).
- [14] J.-Y. Wu, C.-Y. Chung, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, to be submitted to *J. Chem. Phys.*
- [15] M. Ahmed, D. Blunt, D. Chen, and A. G. Suits, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7617 (1997).
- [16] N. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem.*, **101**, 6633 (1997).