

# 國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

利用間質隔離法研究  $\text{CH}_3$  與  $\text{SO}_2$

在  $p\text{-H}_2$  間質中的光解反應

**Infrared Absorption of  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  Observed  
upon Irradiation of a  $p\text{-H}_2$  Matrix  
Containing  $\text{CH}_3\text{I}$  and  $\text{SO}_2$**

研究生：李俞範 (Yu-Fang Lee)

指導教授：李遠鵬 博士 (Dr. Yuan-Pern Lee)

中華民國一百年六月

## 摘要

此研究利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀(FTIR)研究  $\text{CH}_3\text{I}$  與  $\text{SO}_2$  在 *para*- $\text{H}_2$  (*p*- $\text{H}_2$ ) 間質中之光解反應。利用 *p*- $\text{H}_2$  間質的微弱晶格效應，以 254 nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$  自由基再和  $\text{SO}_2$  反應，可觀察到位於 633.8、917.5、1071.1、1272.5 及 1416.0  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  紅外吸收譜線，其吸收譜線分別可指認為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之 C-S 伸張( $\nu_{11}$ )， $\text{CH}_3$  搖擺( $\nu_{10}$ )， $\text{SO}_2$  對稱伸張( $\nu_8$ )， $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_7$ ) 及  $\text{CH}_2$  剪式( $\nu_4$ ) 振動模。接著觀察到此產物在以 365 nm 光源照射時減少並再次產生  $\text{CH}_3$  及  $\text{SO}_2$ 。 $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的  $\nu_7$  及  $\nu_8$  振動模吸收頻率和氣態的觀測(1280 及 1076  $\text{cm}^{-1}$ )符合，但本實驗新觀測到了另外三根譜線，其中包括 C-S 伸張( $\nu_{11}$ )振動模之吸收。此實驗中亦另外觀測到在 1150.1 及 1353.1  $\text{cm}^{-1}$  之吸收譜線，其特徵峰可指認為  $\text{ISO}_2$  的  $\text{SO}_2$  對稱伸張及不對稱伸張振動模。 $\text{CH}_3\text{SO}_2$  及  $\text{ISO}_2$  振動模吸收譜線之指認係由比較  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  的同位素取代實驗結果及 B3P86/aug-cc-pVTZ 理論計算預測之 IR 譜線位置、強度及同位素位移所得。實驗上只觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  而未觀測到  $\text{CH}_3\text{OSO}$  和理論計算所預測之  $\text{CH}_3$  與  $\text{SO}_2$  反應產生  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的能障幾乎為零，而產生  $\text{CH}_3\text{OSO}$  具有約 50–80  $\text{kJ mol}^{-1}$  的能障是一致的。

## 謝誌

回想當年還在台中念大學時，回家的時候媽媽總會問我說什麼時候要回交大，結果碩班就真的跑來交大了！這兩年來歷經各種挫折，一轉眼兩年就過了，總算走到了這一步！這一路上要感謝你們！

首先要感謝我的指導教授李遠鵬老師，感謝您願意收我這個程度欠佳的學生當研究生，給予我機會在這個實驗室學習全新的東西，並訓練我的邏輯思考。一直覺得我當初的膽子還滿大的，沒太多的物化知識，想著要嘗試完全不一樣的東西，就跑來這個實驗室了。感謝您在實驗上耐心的指導，批改論文時也不厭其煩的教導。能當您的學生很幸運，因為您總是會替每一位學生著想。最後謝謝您讓我參加 Matrix 2011 的會議，難能可貴的國際交流讓我印象深刻，也讓我學到很多。此外，也感謝松為宏幸教授、田中桂一教授對我的指導與鼓勵，以及王念夏老師與李耀昌老師對本論文的指導。

謝謝 Momo 在我剛認識 matrix 系統的時候教我很多，不管是實驗還是原理方面。謝謝小韓學姊在我剛進實驗室的時候介紹所有系統，不過那時候完全聽不懂，枉費妳這麼細心的介紹。謝謝大學長棋文(好像是在互嗆中認識的樣子)在各方面的指導和開導，我會好好學習你的花俏投影片。雪兒學姊能認識妳真的很開心，妳是個有趣的學姊。

脾氣溫順的姚姚，謝謝你的講義資料。Megan 學姊，坐在你隔壁收穫良多，幫助我很多。雅苓學姊，謝謝妳帶我認識 matrix 系統，也感謝妳在我低潮的時候陪我聊了許多，跟妳一起跑步的日子讓我瘦了許多，真好；海哥崇愷，分享了很多的減肥經驗。同時間一起進實驗室的皇上，能和你一起分享很多事很開心，謝謝你的聆聽，再一起加油！同時，感謝孔令鈞從我進實驗室到現在，不厭其煩的幫助我，你終於遇到讓你開心的人和地方，每個人都會陪你的，加油。陳勁達、兩大長人龍龍和洋洋(好像很喜歡奇怪的歌)、林書毓和菜哥(希望你的糗事可以贏過我)也一併感謝。吳振宇，持續保持認真的態度，加油！

謝謝月貴和建亨的幫忙和照顧，感謝之心無法言盡。

謝謝祥祐一路的陪伴和關心，還有聽我發牢騷。靜宜很呆的聲音讓我打起精神，還有巧婷的關心，謝謝妳們。閔士帶我逃離學校餐廳的魔掌！雯心，能一起逛街發發牢騷，謝謝你們兩個在新竹的陪伴。

最後謝謝我的家人們，爸爸和媽媽在我過去的每個求學階段都讓我接受良好的教育。雖然家裡偶而有事發生，幸好我們都同心協力分擔撐過艱難的日子。媽媽總是煮好料讓我帶回新竹，及各式各樣的水果，讓我吃得健康。回家總能和姊姊分享實驗心得及挫折，很感謝妳的幫助才能讓我順利面對難題。還有總是無厘頭的妹妹，讓我回家大聊。因為有你們讓家裡充滿溫暖，我會常回家看你們的，謝謝你們！

# 目錄

第一章 緒論.....	1
參考資料.....	20
第二章 實驗原理.....	22
2-1 間質隔離法 (Matrix-isolation method).....	22
2-1-1 間質隔離法的原理.....	22
2-1-2 光譜上的間質效應.....	24
2-1-3 間質的選擇.....	26
2-2 間質隔離法的新進展：以 <i>para</i> -hydrogen 為間質.....	28
2-2-1 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 的基本性質.....	29
2-2-2 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 的發展.....	30
2-2-3 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 的製備與保存.....	33
2-2-3 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 的特性.....	35
2-2-4 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 為間質的優點.....	37
2-3 霍氏轉換紅外光譜儀.....	39
2-3-1 麥克森干涉儀基本原理.....	40
2-3-2 霍氏轉換紅外光譜儀裝置.....	43
2-3-3 霍氏轉換紅外光譜儀之優點.....	45
參考資料.....	63
第三章 實驗裝置與步驟.....	65
3-1 實驗裝置.....	65
3-1-1 真空系統.....	65
3-1-2 低溫系統.....	65
3-1-3 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 轉換系統.....	66
3-1-4 偵測系統.....	67
3-1-5 光解光源.....	68

3-2 實驗步驟.....	68
3-2-1 樣品製備 .....	68
3-2-2 實驗步驟 .....	69
第四章 結果.....	73
4-1 理論計算結果.....	73
4-1-1 過去相關理論計算參考文獻 .....	73
4-1-2 幾何結構之理論計算結果 .....	74
4-1-3 簡諧振動頻率之理論計算結果.....	76
4-2 光解在 $p$ -H <sub>2</sub> 間質中的 CH <sub>3</sub> I 與 SO <sub>2</sub> .....	78
4-2-1 CH <sub>3</sub> I 與 SO <sub>2</sub> 之光吸收截面積與鍵能 .....	78
4-2-2 SO <sub>2</sub> / $p$ -H <sub>2</sub> 光解前後之紅外吸收光譜.....	79
4-2-3 CH <sub>3</sub> I/ $p$ -H <sub>2</sub> 光解前後之紅外吸收光譜.....	79
4-2-4 CH <sub>3</sub> I/SO <sub>2</sub> / $p$ -H <sub>2</sub> 之光解反應.....	80
4-3 CH <sub>3</sub> I 與 <sup>18</sup> O 同位素取代之 SO <sub>2</sub> 的光解反應 .....	82
參考資料.....	98
第五章 討論 .....	99
5-1 過去相關研究之參考文獻.....	99
5-2 指派物種 A 為 CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> 的分析及討論 .....	100
5-3 指派物種 B 為 ISO <sub>2</sub> 的分析及討論.....	105
5-4 反應機構研究與 $p$ -H <sub>2</sub> 間質的微弱晶格效應的討論.....	108
參考資料.....	110
第六章 結論 .....	111

## 第一章 緒論

甲磺醯自由基 (methylsulfonyl radical,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ) 為二甲硫 (dimethylsulphide,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , 簡稱 DMS) 一連串氧化反應中的主要中間物。1, 2, 3, 4, 5 根據文獻研究顯示,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  可能可以經由  $\text{CH}_3\text{SO}$  和  $\text{NO}_2$  及  $\text{O}_3$  反應, 2, 3 或在低溫下經由  $\text{CH}_3\text{S}$  和  $\text{O}_2$  反應形成  $\text{CH}_3\text{SOO}$ , 再異構化(isomerization)形成  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 。6 Kukui 等人 2, 3 利用脈衝雷射光解 (pulse laser photolysis) 及雷射誘發螢光法 (laser-induced fluorescence) 測量  $\text{CH}_3\text{SO}$  和  $\text{O}_3$  及  $\text{NO}_2$  的反應速率常數, 在 300 K 分別為  $(3.2 \pm 0.9) \times 10^{-13}$  及  $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3\text{SO}_2$  也可經由另一中間物, 二甲亞砜(dimethyl sulfoxide,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , 簡稱 DMSO) 和 OH 自由基或 O 原子反應形成。7, 8 Wine 等人 7 及 Bedjanian 等人 8 分別利用雷射誘發螢光法(laser flash photolysis)及放電氣流質譜法(discharge-flow mass spectrometry)測得 DMSO 和 OH 及 O 反應速率常數在 298 K 分別為  $(8.7 \pm 1.6) \times 10^{-11}$  及  $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3\text{SO}_2$  可再分解成  $\text{CH}_3$  和  $\text{SO}_2$  或是和  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  及  $\text{O}_3$  反應並生成不同的硫酸鹽類之衍生物,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  或甲磺酸(methanesulfonic acid,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 簡稱 MSA)等。1, 9, 10 這些最終產物的形成會間接與水氣進行水合(hydration)反應並形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 隨著

雨滴降到地面即形成所謂的酸雨，並影響懸浮粒子及雲凝結核的形成。

<sup>11</sup> 硫化物在大氣中的氧化過程綜合於圖 1-1。<sup>10</sup>

不同的研究組利用不同的理論方法計算  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之自由基結構，其鍵角及鍵長如表 1-1 所示。除了 McKee 計算所得到的結構為 CH 鍵與 SO 鍵於同一平面之 eclipse 構形，<sup>15</sup> 其餘的計算得到的結果皆為包含其中一個 CH 之平面平分  $\text{SO}_2$  角之  $\text{C}_s$  構形。<sup>12, 13, 14, 16, 25</sup> 對於 McKee 得到的 eclipse  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  構形，Frank 及 Turecek<sup>12</sup> 根據前研究結果<sup>15</sup> 表示，其構形為幾何優選(geometry optimization)時所產生的鞍點(saddle point)，並非穩定的結構。

Davis、Frank 及 Turecek 和本實驗室 Chu 及 Lee 也計算兩種  $\text{CH}_3\text{OSO}$  之結構異構物，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ ，之自由基結構，其鍵角及鍵長如表 1-2 所示。<sup>12</sup> Davis、Frank 及 Turecek<sup>12</sup> 和本實驗室 Chu 及 Lee<sup>25</sup> 所得到的計算結果大致符合。另外，Frank 及 Turecek 以 B3LYP/6-31+G(d,p) 方法<sup>12</sup> 和 Davis 以 MP2SDTQ/6-311G(d,p)方法<sup>14</sup> 計算並得到  $\text{CH}_3$  和  $\text{SO}_2$  反應形成的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  及  $\text{CH}_3\text{OSO}$  之過渡態(transition state)結構。

對於  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  和 *syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  之相對能量計算，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  比 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  穩定約  $8\text{--}12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，且比  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  穩定約  $10\text{--}37 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。<sup>12, 17, 18, 25</sup> 另外，Davis 以 MP2SDTQ/6-311G(d,p)



方法計算<sup>14</sup>只考慮 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 結構，並得到 CH<sub>3</sub>OSO 比 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 穩定約 10 kJ mol<sup>-1</sup>。CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>、*anti*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 之相對能量計算結果如圖 1-3 所示。

根據 Lau (CCSD(T))、<sup>17</sup> Frank 及 Turecek (G2(MP2))<sup>12</sup> 和 Lau 及 Butler (G3//B3LYP/6-311++G(3df,2p))<sup>18</sup> 等人之計算結果，CH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 反應主要可經由兩種途徑形成產物：第一種途徑為 CH<sub>3</sub> 接近 SO<sub>2</sub> 的 S 原子形成 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>，其能障幾乎為零，另一種途徑為 CH<sub>3</sub> 接近 SO<sub>2</sub> 的 O 原子形成 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 或 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO，其能障約為 50–80 kJ mol<sup>-1</sup>。上述三組研究的能障計算結果如圖 1-3 所示。另外，*anti*-CH<sub>3</sub>OSO 可越過 0.9–2.9 kJ mol<sup>-1</sup> 之能障來異構化形成 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO。Frank 及 Turecek 計算 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 異構化形成 CH<sub>3</sub>OSO 之能障為 98 kJ mol<sup>-1</sup>，<sup>12</sup> 但是 Lau 等人<sup>17</sup> 和 Lau 及 Butler<sup>18</sup> 等人計算其異構化能量為 199 kJ mol<sup>-1</sup>，明顯和 Frank 及 Turecek 所計算的不符。Lau 及 Butler 等人利用 Frank 及 Turecek 的計算方法再次計算其過渡態結構及能量並得到 207.9 kJ mol<sup>-1</sup> 的結果，<sup>18</sup> 因此推測 Frank 及 Turecek 所預測的 98 kJ mol<sup>-1</sup> 並不正確。

Davis 利用 MP2/6-311G(d,p) 方法計算，<sup>14</sup> 本實驗室 Chu 及 Lee 則是利用 B3LYP 及 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法計算 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率，<sup>25</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 之簡諧振動頻率計算結果如表 1-3 所示，

*syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率計算結果分別如表 1-4 及表 1-5 所示。兩者之 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 簡諧振動頻率結果大致上符合。CH<sub>3</sub>OSO 的簡諧振動頻率結果大致上也符合，除了 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 的 CH<sub>3</sub> 的搖擺振動模( $\nu_7$ )頻率分別高估約 200 及 300 cm<sup>-1</sup>。

另外，Davis 所得到的 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 有一虛頻，顯示其並非穩定結構。

<sup>14</sup> 本研究則是利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法計算 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>，*syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 的結構。

對於 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 液態方面的研究，三個研究組以電子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 測得其光譜及 g 值。Davies 等人利用 Et<sub>3</sub>Si 自由基擷取 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl 的 Cl 以產生 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基，並觀測到其電子自旋共振光譜。<sup>20</sup> Chatgialloglu 等人利用光解含甲基磺酸酯 (methylsulphinat ester, CH<sub>3</sub>S(O)OCH<sub>3</sub>) 及過氧化二(三級丁基) (di-t-butyl peroxide, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 溶液也觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的 ESR 光譜。

<sup>21</sup> Sevilla 等人則是利用半胱氨酸(cysteine)及谷胱甘肽(glutathione)產生硫自由基(RS·)，再和氧分子反應形成硫化過氧自由基(RSOO·)；

硫化過氧自由基吸收可見光後其 SOO 基團會異構化成 SO<sub>2</sub> 而形成 RSO<sub>2</sub>· 自由基。Sevilla 等人利用 ESR 並測得其 g 值和前研究符合。

<sup>19</sup> Chatgialloglu 等人根據所觀察到的 EPR 光譜並利用間略微分重疊 (intermediate neglect of differential overlap, INDO) 計算方法，得知

CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基為  $\sigma$  結構且有一未鍵結電子位於 SO<sub>2</sub> 基團。<sup>22</sup>

在紫外可見光光譜學研究上，Eriksen 及 Lind 以脈衝輻射光解 (pulse radiolysis) 含有 CH<sub>3</sub>OH 及 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl 的溶液產生 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基後，產物的紫外可見光吸收光譜在 332 nm 附近有一組強吸收譜線，如圖 1-4 (a) 所示。<sup>23</sup> Chatgililoglu 等人以調制光譜 (modulation spectroscopy) 法研究含有 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl、Et<sub>3</sub>SiH 及 *t*-BuO-OBu-*t* 的異辛烷 (isooctane) 溶液之光解，其光解是利用 1000 W 的汞-氬燈光源。光解後觀察到在 327–350 nm 附近有一組可被指認為 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 之強吸收譜線，<sup>24</sup> 如圖 1-4 (b) 所示。

在氣態研究方面，Frank 及 Turecek 利用可變時間中和-再游離質譜分析法 (variable-time neutralization-reionization mass spectrometry) 先將 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> 以 70 eV 的電子束撞擊後產生 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>+</sup>，並利用三甲胺 (trimethylamine) 中和 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>+</sup>，之後再利用 O<sub>2</sub> 再游離並測得 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 及 CH<sub>3</sub>OSO 的質譜光譜。<sup>12</sup> Lau 等人光解 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl 後利用質譜儀觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>，並進一步研究其動能分佈及動態學資訊，並利用所測得資訊推算出 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 分解成 CH<sub>3</sub> 及 SO<sub>2</sub> 所需的能障為 14 ± 2 kcal mol<sup>-1</sup>。<sup>18</sup> 本實驗室 Chu 及 Lee 利用 248 nm 光解流動式 CH<sub>3</sub>I，SO<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 氣體混合物且以步進式時域解析霍氏轉換紅外吸收光譜法 (time-resolved Fourier-transform spectroscopy) 觀測到在 1280 及 1076

$\text{cm}^{-1}$  的兩組  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  吸收，<sup>25</sup> 分別指認為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的  $\text{SO}_2$  不對稱 (antisymmetric) 及對稱 (symmetric) 伸張，但並未發現其他  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  振動模，尤其是  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之 C-S 振動模。另外，對於  $\text{CH}_3\text{OSO}$  之氣態研究，本實驗室 Chen 及 Lee 利用 248 nm 光解  $\text{CH}_3\text{OSOCl}$  且以同樣方法觀測到三組 *syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  之紅外吸收譜線。<sup>26</sup> 第一組為位於 2991 及 2956  $\text{cm}^{-1}$  之兩微弱重疊譜線，第二組為位於 1151 及 1154  $\text{cm}^{-1}$  之重疊譜線，第三組為位於 994  $\text{cm}^{-1}$  之譜線，可分別指認為  $\text{CH}_3$  不對稱伸張、 $\text{CH}_3$  對稱伸張、S=O 伸張/ $\text{CH}_3$  左右搖擺 (rocking)、S=O 伸張/ $\text{CH}_3$  前後搖擺 (wagging) 及 C-O 伸張振動模。

為了觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  其他振動模的吸收，本研究利用間質隔離法來進行此研究。間質隔離法的優點之一為，樣品能夠長時間累積，以達足夠吸收強度，對於吸收強度較弱之振動模式可有較佳的觀測結果。在間質中，大部份待測分子會被固定於間質中無法轉動，因此在光譜中觀測到的大多是不含轉動只有振動吸收之狹窄單峰。再者，在低溫下待測分子大多分佈於振動基態，而不受熱譜帶干擾，因此，上述之兩項優點可大幅減少前驅物和欲觀測之自由基之間的譜線重疊。然而，惰性間質之晶格效應常阻礙光解後分子碎片的生成。光解後所產生的分子碎片，一般其所獲得之動能不足以克服晶格對其之束縛能，因此會留在原晶格中並和其它分子碎片互相碰撞，而產生原來之前驅物或

其結構異構物或其他產物。近年來以  $p\text{-H}_2$  量子固體作為間質之研究日漸增加，利用其微弱晶格效應逐漸發展出一些新的應用。在  $p\text{-H}_2$  間質中，因晶格束縛能較小，光解產物有較大機會逸出柔軟晶格並穩定的保存於間質中，有利於研究光解後所產生的自由基。<sup>27, 28, 29</sup> Shida 等人利用 UV 光源照射  $p\text{-H}_2$  中的  $\text{CH}_3\text{I}$  並觀測到  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$ ；<sup>30, 31</sup> 他們也同樣利用 UV 光源照射  $p\text{-H}_2$  中的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  並觀測到  $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。<sup>32</sup> Raston 及 Anderson 以 355 nm 雷射光光解  $p\text{-H}_2$  間質中的  $\text{Cl}_2$ ，並成功觀測到光解後隔離於間質中的 Cl 原子位於  $943.8\text{ cm}^{-1}$  的電子自旋軌域躍遷 (spin-orbital transition)  $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$  譜線。<sup>33</sup> 本實驗室 Bahou 及 Lee 利用不同光源光解  $p\text{-H}_2$  中的  $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  及  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  並觀測到  $\text{CH}_3\text{S}$  的吸收。<sup>34</sup> 由於晶格效應的減小，研究上亦可利用光解產生的自由基或原子進行雙分子方面的反應。本實驗室利用 UV 光源光解  $\text{Cl}_2$  產生 Cl 原子，再和  $\text{CS}_2$  或  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$  反應形成  $\text{ClSCS}$  (Ref. 35) 或  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})(\text{CH}_3)$ 。<sup>36</sup> 因此，本研究預期可利用  $p\text{-H}_2$  間質隔離法，光解  $\text{CH}_3\text{I}$  後產生  $\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_3$  再和  $\text{SO}_2$  反應，以形成  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  自由基並觀測其紅外吸收光譜。

本研究係將  $\text{CH}_3\text{I}$  與  $\text{SO}_2$  共同沉積於低溫的  $p\text{-H}_2$  氣體間質中，在不光解  $\text{SO}_2$  的情況下，利用合適的光源光解  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$  自由基。 $\text{CH}_3$  自由基可逸出原來之晶格而和  $\text{SO}_2$  反應產生  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 。同理，I

原子可和  $\text{SO}_2$  反應產生  $\text{ISO}_2$ 。在間質回火時仍可持續觀測到兩種產物自由基的增加。同時也利用  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  同位素取代實驗並利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 理論計算作進一步對 IR 譜線的指認，並對其可能的反應途徑和產生的二次光解產物(如， $\text{CH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等)加以研究分析。



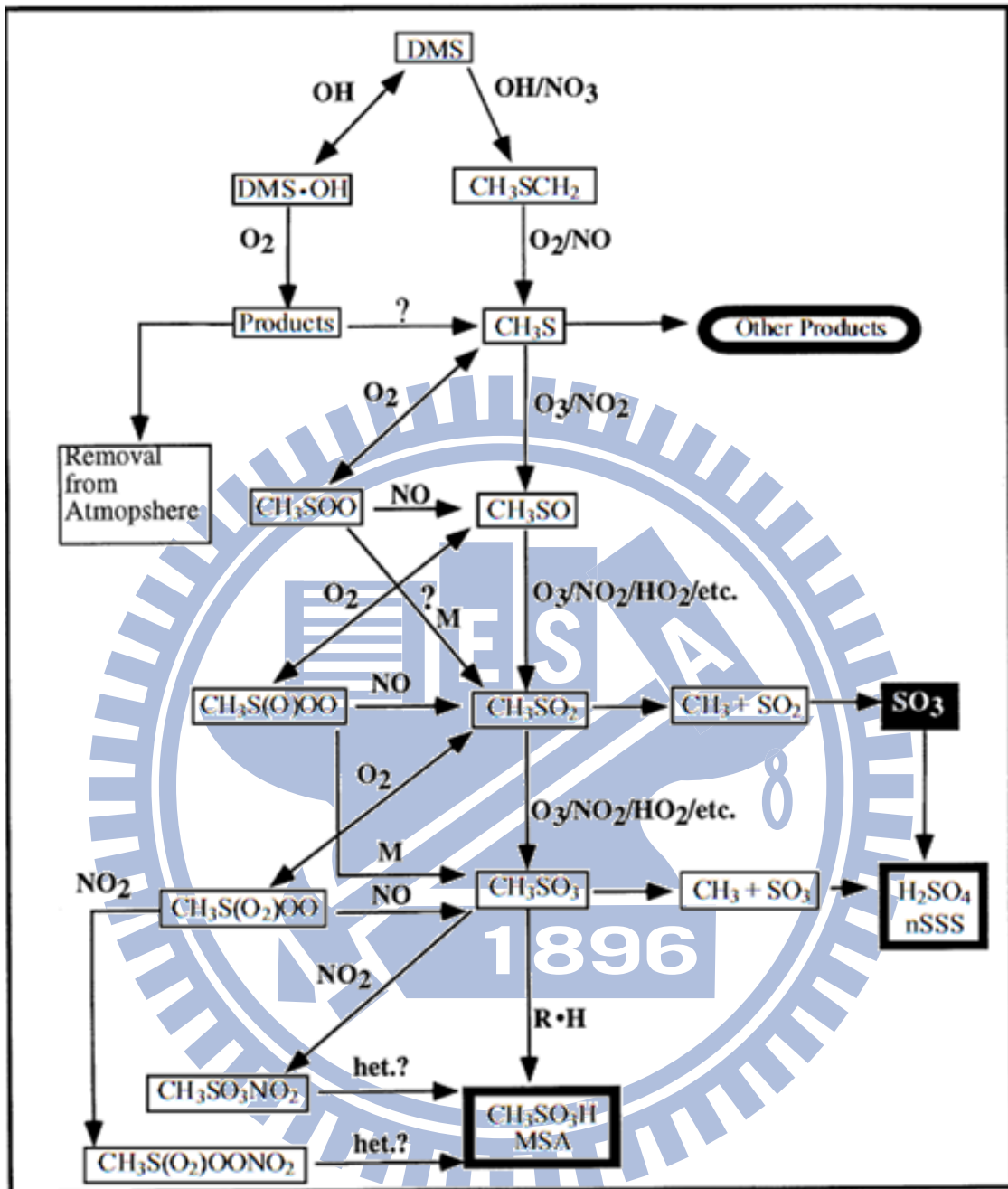


圖 1-1 大氣中硫化物的氧化過程。<sup>10</sup>

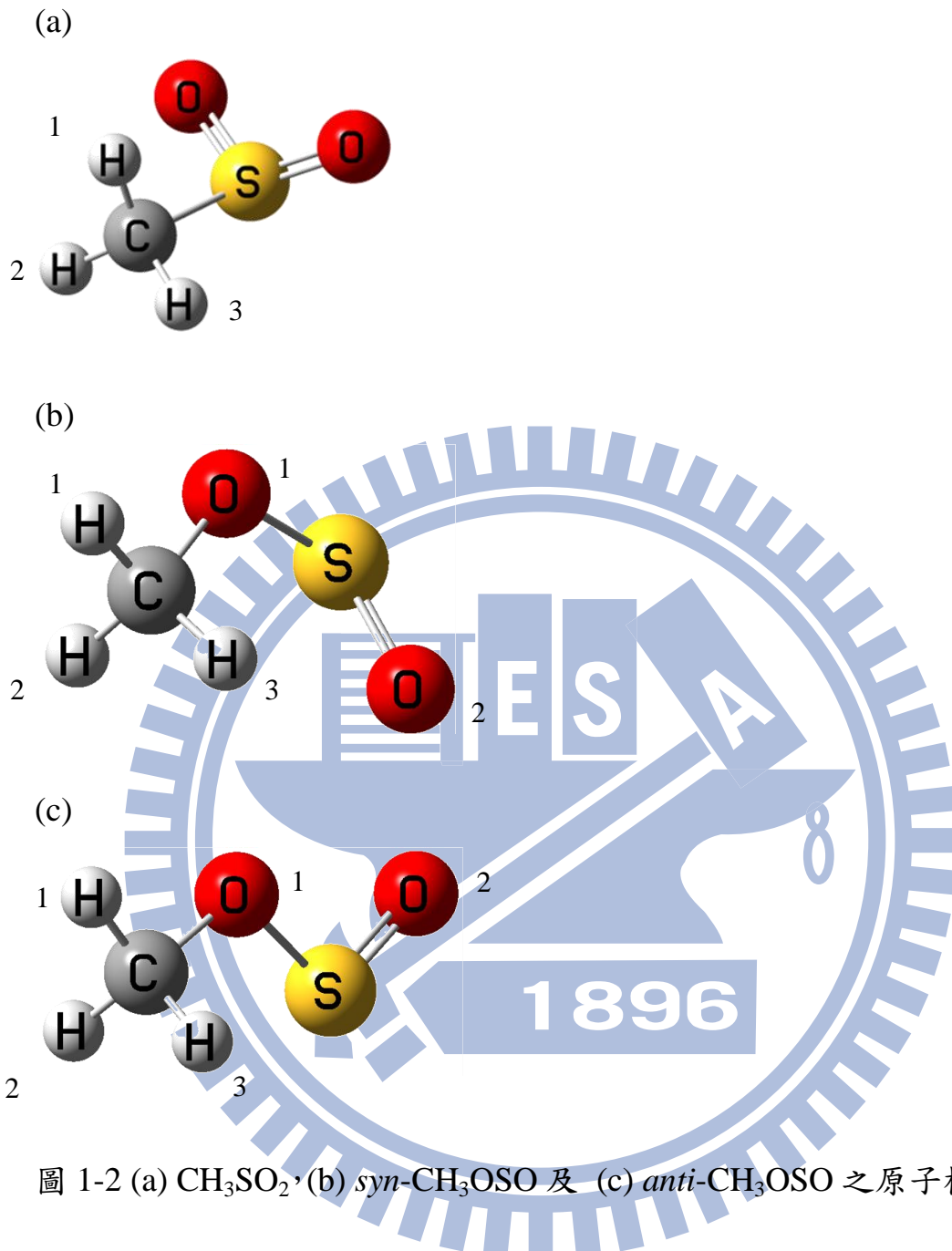


圖 1-2 (a)  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ , (b) *syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  及 (c) *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  之原子標號。

以不同理論方法得到的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  鍵長鍵角如表 1-1 所示，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$

及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  鍵長鍵角如表 1-2 所示。



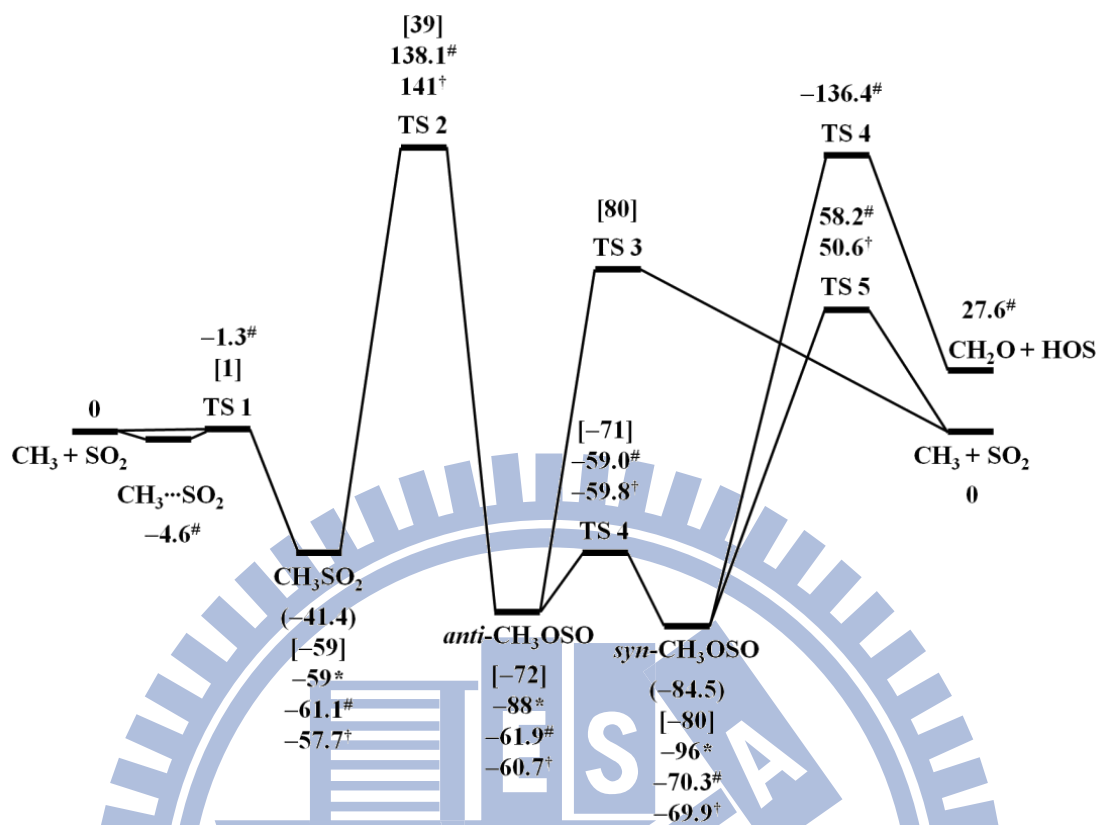
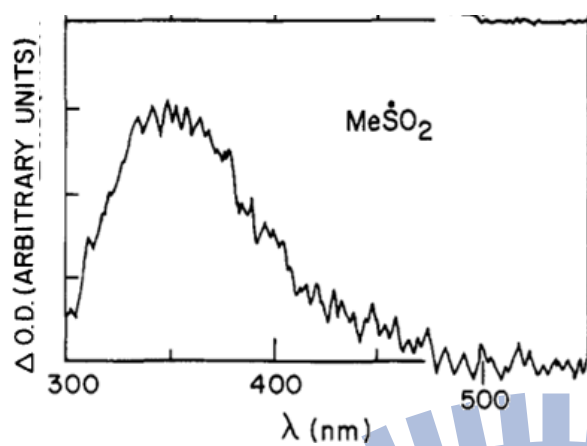


圖 1-3 利用不同理論方法計算反應物  $\text{CH}_3 + \text{SO}_2$  與各個生成物的相對能量 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )。圓括弧之數據係由 PMP4SDTQ/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) 方法計算,<sup>14</sup> 中括弧之數據係由 G2(PMP2) 方法計算,<sup>12</sup> 以\*標示之數據係由 B3LYP/aug-cc-pVTZ 方法計算,<sup>25</sup> 以#標示之數據係由 CCSD(T) 方法計算,<sup>17</sup> 以†標示之數據係由 G3//B3LYP/6-311++G(3df,2p) 方法計算。<sup>18</sup>

(a)



(b)

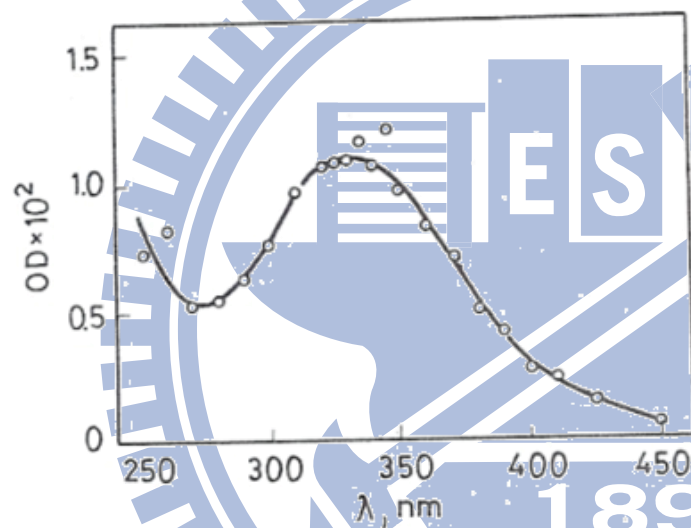


圖 1-4  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之 UV-VIS 吸收光譜。(a)以脈衝輻射光解含有  $\text{CH}_3\text{OH}$  的  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  溶液及<sup>23</sup> (b)以調制光譜法光解含有  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Et}_3\text{SiH}$  及  $t\text{-BuO-OBu-}t$  的異辛烷溶液。<sup>24</sup>

表 1-1 利用不同理論方法計算出的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之結構，(a)為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之鍵長及 (b)為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之鍵角。  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的原子標號參照圖 1-2 (a)。

(a)

	<b>UHF/ STO-3G*</b>	<b>UHF/ 6-31G(d)</b>	<b>SCF/ 6-31G (d,p)</b>	<b>MP2/ 6-311G (d,p)</b>	<b>B3LYP/ 6-31+G (2d,p)</b>	<b>MP2(full) /6-31+G (2d,p)</b>	<b>MP2/ cc-pVTZ</b>	<b>B3P86/ aug-cc- pVTZ</b>	<b>B3LYP/ aug-cc- pVTZ</b>
<b>r(C-H<sub>1</sub>)</b>	1.089		1.082	1.091	1.092	1.088	1.084	1.088	1.088
<b>r(C-H<sub>2</sub>)</b>	1.088		1.080	1.088	1.090	1.085	1.087	1.086	1.085
<b>r(C-S)</b>	1.818	1.794	1.793	1.809	1.836	1.811	1.807	1.816	1.836
<b>r(S-O)</b>	1.479	1.443	1.443	1.470	1.473	1.470	1.465	1.467	1.474
<b>Ref.</b>	13	15	14	14	12	12	16	25	25

(b)

	<b>UHF/ STO- 3G*</b>	<b>UHF/ 6-31G(d)</b>	<b>SCF/ 6-31G (d,p)</b>	<b>MP2/ 6-311G (d,p)</b>	<b>B3LYP/ 6-31+G (2d,p)</b>	<b>MP2(full<br )="" 6-31+g<br=""/>(2d,p)</b>	<b>MP2/ cc-pVTZ</b>	<b>B3P86/ aug-cc- pVTZ</b>	<b>B3LYP/ aug-cc- pVTZ</b>
$\angle(\text{O-S-O})$	122.8	121.8						121.0	120.7
$\angle(\text{O-S-C})$	106.5		107.6	106.4	106.7	106.9	107.2	107.0	106.8
$\angle(\text{S-C-H}_1)$	109.1		107.2	106.2	107.4	105.7	105.7	106.1	106.1
$\angle(\text{S-C-H}_2)$			108.4	108.3	107.4	107.9	107.9		
$\angle(\text{H}_1\text{-C-H}_2)$								111.4	111.6
$\angle(\text{H}_1\text{-C-H}_3)$								112.3	112.4
$\angle(\text{O-S-C-H}_1)$			66.39	66.44				65.5	65.3
<b>Ref.</b>	13	15	14	14	12	12	16	25	25

表 1-2 利用不同理論方法計算出的 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之結構，(a)為 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之鍵長及(b)為 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之鍵角。 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的原子標號參照圖 1-2 (a)，*anti*-CH<sub>3</sub>OSO 的原子標號參照圖 1-2 (b)。

(a)

	SCF/ 6-31G (d,p)	MP2/ 6-311G (d,p)		B3LYP/ 6-31+G (2d,p)		MP2(Full)/ 6-31+G (2d,p)		B3P86/ aug-cc-pVTZ		B3LYP/ aug-cc-pVTZ	
		<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
<b>r(C-O<sub>1</sub>)</b>	1.421	1.436	1.430	1.441	1.437	1.446	1.444	1.432	1.428	1.442	1.438
<b>r(O<sub>1</sub>-S)</b>	1.613	1.652	1.658	1.664	1.677	1.663	1.668	1.638	1.649	1.650	1.663
<b>r(S-O<sub>2</sub>)</b>	1.468	1.474	1.458	1.488	1.479	1.481	1.467	1.481	1.472	1.487	1.479
<b>r(C-H<sub>1</sub>)</b>	1.079	1.088	1.088	1.091	1.095	1.084	1.084	1.091	1.086	1.091	1.086
<b>r(C-H<sub>2</sub>)</b>	1.081	1.092	1.095	1.092	1.095	1.086	1.089	1.086	1.092	1.086	1.091
<b>r(C-H<sub>3</sub>)</b>	1.085			1.095	1.091	1.088	1.089	1.088	1.092	1.088	1.091
<b>Ref.</b>	14	14	14	12	12	12	12	25	25	25	25

(b)

	SCF/ 6-31G (d,p)	MP2/ 6-311G (d,p)		B3LYP/ 6-31+G (2d,p)		MP2(Full)/ 6-31+G (2d,p)		B3P86/ aug-cc-pVTZ		B3LYP/ aug-cc-pVTZ	
		<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>Anti</i>
$\angle(\text{H}_1\text{-C-O}_1)$	106.1	105.1	105.8	105.4	111.2	104.8	105.3				
$\angle(\text{H}_2\text{-C-O}_1)$	110.5	111.0	111.6	110.7	111.2	110.7	111.1				
$\angle(\text{H}_3\text{-C-O}_1)$	110.6			110.3	105.5	110.5	111.1				
$\angle(\text{C-O}_1\text{-S})$	118.1	116.1	112.9	117.5	113.9	115.4	112.0	117.4	113.6	118.1	114.4
$\angle(\text{O}_1\text{-S-O}_2)$	108.7	111.2	108.6	110.6	105.8	110.6	107.0	110.1	105.8	110.2	105.7
$\angle(\text{H}_3\text{-C-O}_1\text{-S})$								54.3		55.8	
<b>Ref.</b>	14	14		12		12		25		25	

表 1-3 利用不同理論方法計算出的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 之簡諧振動頻率 (cm<sup>-1</sup>)

及吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>，列於括弧內)。

CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>			
Mode	MP2/6-311G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ	B3P86/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup>
v <sub>15</sub>	206	163 (0)	165 (0)
v <sub>14</sub>	326	293 (0)	296 (0)
v <sub>13</sub>	396	368 (21)	374 (21)
v <sub>12</sub>	460	445 (16)	452 (16)
v <sub>11</sub>	690	612 (15)	644 (15)
v <sub>10</sub>	961	932 (6)	928 (7)
v <sub>9</sub>	998	949 (0)	946 (0)
v <sub>8</sub>	1102	1044 (60)	1074 (62)
v <sub>7</sub>	1359	1223 (125)	1262 (134)
v <sub>6</sub>	1402	1304 (1)	1297 (1)
v <sub>5</sub>	1459	1446 (6)	1437 (5)
v <sub>4</sub>	1473	1453 (10)	1444 (11)
v <sub>3</sub>	3113	3061 (0)	3071 (0)
v <sub>2</sub>	3230	3165 (1)	3181 (1)
v <sub>1</sub>	3251	3182 (0)	3200 (0)
	<b>Ref. 14</b>	<b>Ref. 25</b>	<b>Ref. 25</b>

a: 本研究以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測之簡諧振動頻率為 165.6 (0)、296.7 (0)、374.4 (21)、452.1 (16)、646.2 (15)、928.7 (7)、946.8 (0)、1073.7 (62)、1261.5 (134)、1298.6 (1)、1437.2 (5)、1444.3 (11)、3070.5 (0)、3179.9 (1) 及 3199.0 (0) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值為紅外光譜吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>)。

表 1-4 利用不同方法計算出的 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率 (cm<sup>-1</sup>) 及吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>，列於括弧內)。

<i>syn</i> -CH <sub>3</sub> OSO			
Mode	MP2/6-311G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ	B3P86/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup>
v <sub>15</sub>	34	73 (7)	75 (7)
v <sub>14</sub>	157	123 (3)	121 (3)
v <sub>13</sub>	251	250 (9)	254 (10)
v <sub>12</sub>	502	479 (5)	486 (5)
v <sub>11</sub>	708	690 (103)	717 (103)
v <sub>10</sub>	1055	995 (181)	1028 (176)
v <sub>9</sub>	1198	1136 (73)	1162 (33)
v <sub>8</sub>	1198	1165 (3)	1166 (36)
v <sub>7</sub>	1374	1181 (4)	1181 (12)
v <sub>6</sub>	1450	1461 (1)	1455 (1)
v <sub>5</sub>	1504	1486 (9)	1479 (10)
v <sub>4</sub>	1524	1502 (11)	1497 (12)
v <sub>3</sub>	3098	3036 (35)	3046 (34)
v <sub>2</sub>	3186	3114 (16)	3129 (15)
v <sub>1</sub>	3232	3146 (6)	3163 (5)
	<b>Ref. 14</b>	<b>Ref. 25</b>	<b>Ref. 25</b>

a: 本研究以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測之簡諧振動頻率為 75.7 (7)、119.8 (3)、254.4 (10)、486.7 (5)、716.3 (103)、1027.8 (176)、1162.3 (33)、1166.4 (36)、1180.9 (12)、1454.8 (1)、1479.2 (10)、1496.6 (12)、3045.6 (34)、3129.2 (15) 及 3162.9 (5) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值為紅外光譜吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>)。



表 1-5 利用不同理論方法計算出的 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率 (cm<sup>-1</sup>) 及吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>, 列於括弧內)。

<i>anti</i> -CH <sub>3</sub> OSO			
Mode	MP2/6-311G(d,p)	B3LYP/aug-cc-pVTZ	B3P86/aug-cc-pVTZ <sup>a</sup>
v <sub>15</sub>	36i	45 (0)	46 (0)
v <sub>14</sub>	124	107 (2)	102 (2)
v <sub>13</sub>	253	242 (0)	241 (0)
v <sub>12</sub>	415	414 (2)	420 (2)
v <sub>11</sub>	730	715 (133)	742 (132)
v <sub>10</sub>	1073	1014 (186)	1046 (184)
v <sub>9</sub>	1197	1167 (80)	1168 (1)
v <sub>8</sub>	1201	1168 (1)	1185 (8)
v <sub>7</sub>	1483	1185 (6)	1195 (82)
v <sub>6</sub>	1497	1467 (1)	1460 (1)
v <sub>5</sub>	1510	1493 (9)	1486 (10)
v <sub>4</sub>	1527	1500 (14)	1494 (16)
v <sub>3</sub>	3069	3022 (48)	3031 (46)
v <sub>2</sub>	3148	3084 (26)	3100 (23)
v <sub>1</sub>	3221	3138 (6)	3156 (5)
	<b>Ref. 14</b>	<b>Ref. 25</b>	<b>Ref. 25</b>

a: 本研究以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測之簡諧振動頻率為 45.9 (0)、102.0 (2)、241.1 (0)、420.3 (2)、741.7 (132)、1045.8 (184)、1168.0 (1)、1184.6 (8)、1195.2 (82)、1460.5 (1)、1486.1 (10)、1494.1 (16)、3031.5 (46)、3100.4 (23)及 3156.2 (5) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值為紅外光譜吸收強度 (km mol<sup>-1</sup>)。

## 參考資料

1. S. B. Barone, A. A. Turnipseed, and A. R. Ravishankara, *Faraday Discuss.* **100**, 39 (1995).
2. D. Borissenko, A. Kukui, G. Laverdet, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1155 (2003).
3. A. Kukui, V. Bossoutrot, G. Laverdet, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **104**, 935 (2000).
4. A. Ray, I. Vassalli, G. Laverdet, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem.* **100**, 8895 (1996).
5. N. R. Jensen, J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov, and G. Restelli, *J. Atmos. Chem.* **14**, 95 (1992).
6. A. A. Turnipseed, S. B. Barone, and A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **96**, 7502 (1992).
7. S. P. Urbanski, R. E. Stickel, and P. H. Wine, *J. Phys. Chem. A* **102**, 10522 (1998).
8. V. Riffault, Y. Bedjanian, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5404 (2003).
9. A. A. Turnipseed and A. R. Ravishankara, "The atmospheric oxidation of dimethyl sulfide: Elementary steps in a complex mechanism," in *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, edited by G. Restelli, and G. Angeletti (Kluwer, Dordrecht, 1993), p. 185.
10. A. R. Ravishankara, Y. Rudich, R. Talukdar, and S. B. Barone, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B* **352**, 171 (1997).
11. R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, and S. G. Warren, *Nature (London)* **326**, 655 (1987).
12. A. J. Frank and F. Turecek, *J. Phys. Chem. A* **103**, 5348 (1999).
13. R. J. Boyd, A. Gupta, R. F. Langler, S. P. Lownie, and J. A. Pincock, *Can. J. Chem.* **58**, 331 (1980).
14. S. R. Davis, *J. Phys. Chem.* **97**, 7535 (1993).
15. M. L. McKee, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 643 (1993).
16. S. M. Resende and F. R. Ornellas, *J. Braz. Chem. Soc.* **13**, 565 (2002).
17. B. J. Ratliff, X. Tang, L. J. Butler, D. E. Szpunar, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044304 (2009).
18. B. W. Alligood, B. L. FitzPatrick, E. J. Glassman, L. J. Butler, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044305 (2009).

19. M. D. Sevilla, D. Becker, and M. Yan, *Int. J. Radiat. Biol.* **57**, 65 (1990).
20. A. G. Davies, B. P. Roberts, and B. R. Sanderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 626 (1973).
21. C. Chatgililoglu, B. C. Gilbert, C. M. Kirk, and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1084 (1979).
22. C. Chatgililoglu, B. C. Gilbert, and R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1429 (1980).
23. T. E. Eriksen, and J. Lind, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **25**, 11 (1976).
24. C. Chatgililoglu, D. Griller, and M. Guerra, *J. Phys. Chem.* **91**, 3747 (1987).
25. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **124**, 244301 (2006).
26. J.-D. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 094304 (2011)
27. Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **39**, 503 (1992).
28. Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **52**, 641 (2005).
29. M. Bahou, C.-W. Huang, Y.-L. Huang, J. Glatthaar, and Y.-P. Lee, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **57**, 771 (2010).
30. T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
31. M. Fushitani, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
32. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem. A* **101**, 522 (1997).
33. P. L. Raston and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **126**, 021106 (2007).
34. M. Bahou and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **133**, 164316 (2010).
35. C.-W. Huang, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **132**, 164303 (2010).
36. J. Amicangelo and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2956 (2010).

## 第二章 實驗原理

### 2-1 間質隔離法 (Matrix-isolation method)

西元 1954 年 Porter 等人<sup>1</sup>及 Pimentel 等人<sup>2</sup>分別發展出間質隔離技術，其後 Pimentel 及其他等人陸續發展相關技術及其應用，使其成為研究不穩定分子的重要技術，研究對象涵蓋離子、不穩定物、有機和無機金屬化合物。<sup>3,4</sup> 以下對低溫間質隔離法的原理、光譜上的間質效應及間質的選擇加以說明。

#### 2-1-1 間質隔離法的原理

間質隔離法是將少量待測分子(稱為客體分子, guest molecules)與做為間質的大量惰性原子或分子(稱為主體分子, host molecules)在氣態下均勻混合後，共同沉積於低溫(3–30 K)樣品靶面(sample target)上，此時主體因低溫冷凍形成穩定的固體晶格，而待測分子因濃度相較於主體較低而被稀疏地鑲嵌在此晶格中，如圖 2-1 所示。藉由晶格的穩固性可將待測分子個別隔離於間質中，降低其移動性，使其無法像在氣態下自由運動而反應。又因主體為惰性原子或分子，與客體間作用力小，不易發生反應，且低溫下主體能有效的弛緩客體內能，即使是不穩定的分子或活性強的自由基也可被長時間保留在間質中，以利進

一步的光譜測定。此外，樣品能夠長時間沉積，以達足夠吸收強度供光譜測定，不僅可提升光譜的訊雜比，對於吸收強度較弱的振動模式也有較佳的觀測結果。在樣品使用量方面，間質隔離法使用的樣品量遠較流動式的氣態實驗少，因此可使用昂貴的化合物或同位素進行實驗。

在間質中，除了少數小分子，如 HCl、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 等，大部份的待測分子會被固定於間質中無法轉動，因此在光譜中觀測到的大多是不含轉動只有振動吸收之狹窄單峰。再者，依據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 原理，低溫下 (3–30 K) 待測分子大多分佈於振動基態 ( $v = 0$ )，故主要觀測到的是基頻 (fundamental)、泛頻 (overtone) 和結合吸收帶 (combination band)，而不受熱譜帶 (hot band) 干擾，因此較氣態下的紅外光譜簡化且易於分析。

待測分子處於間質中，經適當的光源光解後可能產生不穩定的分子碎片 (photofragment)，若分子碎片所獲得的動能不足以克服晶格對其之束縛能，則光解產物會留在原晶格中。原晶格中的分子碎片可互相碰撞，經由各種不同的途徑繼續反應，可能形成原來的分子，或其結構異構物 (structural isomer) 或其他產物，此即以間質隔離法進行光化學的一個重要性質，稱為「晶格效應 (cage effect)」。利用晶格效應，可產生在一般氣態或溶液中不易產生的新穎分子，這些分子常在大氣

化學或星際化學扮演重要的角色。本實驗室利用 193 nm 雷射光解隔離於 Ar 間質中之線性 CS<sub>2</sub> 分子而得到環狀 CS<sub>2</sub> 的結構異構物。<sup>5</sup> 另外，同樣利用 193 nm 雷射在 Ar 間質下光解 SO<sub>2</sub> 分子，也觀察到了角形的 SOO 分子。<sup>6</sup>

### 2-1-2 光譜上的間質效應

由於間質主體對於待測客體造成的微擾(perturbation)，使待測客體在間質主體中的光譜相較於氣態光譜，仍有些微的差異。這種因間質環境所造成光譜不同於氣態光譜的差異，稱為「間質效應(matrix effect)」。<sup>8</sup> 以下討論幾種在光譜學上常見的間質效應：

#### (1) 間質位移

獨立鑲嵌於晶格中之待測分子與間質主體微弱的作用，使得間質隔離光譜與氣態光譜的吸收頻率有些微之差異  $\Delta\nu$ ，此差異即為「間質位移(matrix shift)」，定義為  $\Delta\nu = \nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{matrix}}$ 。根據 Jacox 比較 230 組雙原子分子在氣態與惰性間質中的振動頻率，顯示間質位移之絕對值平均小於 2 %。<sup>7</sup> 一般而言，不同間質主體造成分子譜線位移大小依序為 Ne < Ar < Kr < N<sub>2</sub>。至於間質位移是藍位移(blue shift)或紅位移(red shift)，則視客體與間質主體的作用力對該振動模之影響而定。

## (2) 多重晶格位置(multiple trapping sites)

待測分子鑲嵌於間質主體依其相對之大小，可能取代一個或多個主體的位置(substitutional site)、鑲嵌在四面體或八面體的間隙中(interstitial site)、或以錯排(dislocation)的方式插入間質晶格中。待測分子處於不同晶格位置，所受周遭間質主體的作用不同，使得待測分子的吸收譜線有些微不同，其間質光譜因而出現較寬之譜線或多重吸收譜線的現象。此類多重譜線的特徵為其相對強度不隨待測分子的濃度而變化。

表 2-1 列出一些鈍氣及 H<sub>2</sub> 的固態晶格參數及游離能。<sup>8</sup> 根據結晶學理論，惰性氣體在低溫中通常以面心立方(face-centered cubic, fcc)結構形成晶格。Meyer 等人提出以惰性氣體當間質主體時，若含有少量的 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 及 CO 等分子，會使部分面心立方結構轉換為六方最密堆積結構(hexagonal close-packed, hcp)。<sup>9</sup> Winn 在紅外吸收光譜及理論研究中指出，待測分子在 Ar 間質中有結晶格位置(crystal cage site)和非結晶格位置(non-crystalline cluster site or amorphous cluster site)等兩種堆積位置，且形成非最密堆積的結構。<sup>10</sup> 因間質氣體急速冷卻成固體所得到的非平衡態晶體，會呈現多孔性(porosity)、錯排(dislocation)及空位(vacancy)的現象。上述之多重譜線現象與晶格構形，可藉由回火(anneal)提高間質溫度使晶格重新排列，或改變沉積條件，

形成更穩定的晶格結構。

### (3) 聚合現象(aggregation)

待測分子濃度過高或分子間作用力強時，於氣態中易形成雙體(dimer)、多體(polymer)甚至是叢聚物(cluster)共同沉積於同一晶格中，使間質光譜中出現多重吸收譜線。此類譜線可藉由稀釋樣品濃度而減弱或消除。如  $\text{SO}_2$  屬於作用力強的分子，大量稀釋後仍然有叢聚物。Ito 等人曾指派  $\text{SO}_2$  在不同間質中之雙體及叢聚物之特徵峰。<sup>11</sup> 不同樣品間也有機會因高濃度及作用力而形成複合體(complex)於同一晶格中。另外，當間質不夠穩固時，照光給予能量或提升靶面溫度時，客體經擴散(diffusion)作用也會發生聚合現象。

### (4) 選擇率(selection rule)

由於待測分子會受到間質環境的微擾，使其波函數的對稱性可能會被破壞，增加原本在氣相中為禁制躍遷(forbidden transition)的躍遷機率(transition probability)，使得在氣態中不易觀測到的譜線，可在間質中被觀測到。

## 2-1-3 間質的選擇

由於間質隔離法是利用大量惰性間質主體來隔離待測分子，若能選擇適當的間質主體，則可減低主體與客體之間的相互作用，有助於



光譜的分析。在選擇間質主體時須考慮下列幾項因素：

### (1)間質純度

待測分子與間質主體的混合比例通常在 1：100 以上，甚至高達 1：10000，若間質主體的純度不高，所含雜質之量可能高於待測分子之量，不僅對光譜造成干擾，甚至影響待測分子的物理和化學性質。因此，一般使用純度 99.99 %，甚至 99.9995 % 以上之氣體做為間質主體。

### (2)間質惰性

為了使間質主體對待測分子的干擾降至最低，應選用化性較低且不易與待測分子發生反應的間質主體；又因間質主體與待測分子間的作用力會造成間質效應，而使間質光譜的光譜參數與氣態光譜有差異，宜選用微擾最小的分子或原子做為間質。一般常用鈍氣做為間質主體，其與待測分子間只存在微弱的凡得瓦力(van der Waals force)。此外，因凡得瓦力與分子大小成正比，因此通常會選用質量較小的鈍氣，如 Ar 或 Ne 做為間質主體。

### (3)間質堅固性

間質主體的溫度決定了間質晶格的堅固性，其溫度至少須低於熔點的二分之一，晶格的穩定性才能抑制擴散現象發生。表 2-2 列出一般常用間質之擴散溫度、熔點及沸點。

#### (4)光區透明性

間質主體在欲研究的光區內不能有吸收，否則將會遮蔽待測分子的吸收，進而影響光譜的分析。表 2-3 列出常用間質的吸收波長，由表得知間質主體的吸收範圍多在真空紫外光區，因此對於波長大於 200 nm 的光區範圍並無影響。

考慮上述四個因素，最常使用惰性氣體，如 Ne、Ar、Kr 和 N<sub>2</sub>，做為間質主體。在電子態躍遷的研究中，因 Ne 間質對電子態的微擾作用最小，故常使用 Ne 作為間質主體。從事紅外光譜學研究時，Ar 的擴散溫度高於 Ne 擴散溫度，且 Ar 間質所造成的間質位移不大，而分子在 Ne 間質常有多重晶格位置，故常使用 Ar 作為間質主體。

#### 2-2 間質隔離法的新進展：以 *para*-hydrogen 為間質

近年來，由於低溫技術的普及和致冷技術的進步，得以利用氫分子(H<sub>2</sub>)作為間質主體，因此發展出有別於傳統間質隔離法的技術。利用氫分子轉動量子數  $J = 0$  的 *para*-hydrogen (*p*-H<sub>2</sub>)具有量子固體 (quantum solid)的優點，<sup>12</sup> 亦開拓一個新的研究領域。以下即對 *p*-H<sub>2</sub> 的基本性質、發展，製備與保存、特性及其作為間質的優點加以說明。

### 2-2-1 $p\text{-H}_2$ 的基本性質

分子的完整波函數包含電子態、振動、轉動及核自旋波函數。根據泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)，當分子具有核自旋不為零的兩個以上原子時，此分子有核自旋異構物(nuclear spin isomers)，<sup>13</sup> 而這些異構物的差異就在於核自旋量子數的不同。以氫分子為例，氫原子的核自旋量子數  $I = 1/2$ ，屬於費米子(fermion)，必須符合 Fermi-Dirac 的統計方式，即粒子交換符合反對稱的波函數性質。而氫分子具有封閉殼層(closed-shell)，電子態波函數  $\Psi_e$  或振動態波函數  $\Psi_v$  在交換過程中皆對稱，因此由轉動波函數  $\Psi_r$  和核自旋波函數  $\Psi_s$  來決定整個波函數的對稱性。氫分子的轉動波函數經交換運算子(exchange operator,  $P_{12}$ ) 運算可表示為  $P_{12}Y_{JM}(\theta, \varphi) = (-1)^J Y_{JM}(\theta, \varphi)$ ，其中  $Y_{JM}$  為轉動波函數， $J$  為轉動量子數， $\theta$  和  $\varphi$  為三度空間球座標表示法中的角度。當  $J$  為奇數時，轉動波函數為反對稱(antisymmetric)；當  $J$  為偶數時，轉動波函數為對稱(symmetric)。為了符合粒子交換後為反對稱的波函數性質，轉動量子數  $J$  為奇數時，必須對應到對稱核自旋( $I = 0$ )，稱為 *ortho*- $\text{H}_2$  (*o*- $\text{H}_2$ )；轉動量子數  $J$  為偶數時，必須對應到反對稱核自旋( $I = 1$ )，稱為 *para*- $\text{H}_2$  (*p*- $\text{H}_2$ )。室溫下，氫分子在奇數  $J$  和偶數  $J$  的分佈(population)相近，但對稱核自旋有三個簡併數(degeneracy 為 3)，而反對稱核自旋則為非簡併(non-degenerate)，所以

室溫下的氫氣(*normal*-H<sub>2</sub>, *n*-H<sub>2</sub>)其 *o*-H<sub>2</sub> 和 *p*-H<sub>2</sub> 的比例約為 3:1。在極低溫(~3 K)下，轉動能階分佈會移往能量低的能階，但由於對稱性不同，*o*-H<sub>2</sub> 和 *p*-H<sub>2</sub> 不易彼此轉換，其比例仍維持 3:1，並不符合波茲曼分佈的規範  $J=0$  應佔大多數。為了產生 *p*-H<sub>2</sub>，必須在低溫下使用磁性催化劑促進核自旋反轉，才能將 *o*-H<sub>2</sub> 轉換成能量較低的 *p*-H<sub>2</sub>。

### 2-2-2 *p*-H<sub>2</sub> 的發展

80 年代中期芝加哥大學 Oka 等人發現固態 *p*-H<sub>2</sub> 光譜的特殊性質：由 *p*-H<sub>2</sub> 形成的固態晶體在紅外光區之吸收譜線( $\nu = 0 \leftarrow 0$ ,  $J = 6 \leftarrow 0$ )半高寬(full width at half maximum, FWHM)窄至  $0.006 \text{ cm}^{-1}$ 。<sup>14</sup> 在 Raman 光譜的研究中，*p*-H<sub>2</sub> 的譜線寬度更窄至  $0.0003 \text{ cm}^{-1}$ ，<sup>15</sup> 相較於一般凝態下所量測的光譜之半高寬窄了許多，因此推測固態 *p*-H<sub>2</sub> 分子間作用力極小，或許可作為間質使用。但由於氫分子的沸點為 20 K，三相點為 13.6 K，即使在 4.2 K 下仍有很高的蒸氣壓( $\sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  torr)，<sup>16</sup> 而當時常用之壓縮機式冷卻系統只能達到 10 K，無法使氫分子直接沉積，必須使用液氦冷卻，實驗上較不方便且經費需求極高。

日本京都大學 Momose 和 Shida 等人發展以封閉式樣品槽(enclosed-cell)結晶方式將 *p*-H<sub>2</sub> 作為間質主體。<sup>17</sup> 他們利用液氦為冷卻工具，並在銅製腔體兩端的光學鏡片與腔體之間，放置導熱性佳的銅

(Indium)作為墊片形成真空腔體，其裝置如圖 2-2 所示。實驗時待測分子與  $p\text{-H}_2$  以小於 100 ppm 的濃度比例預先混合收集於鋁瓶中，再以  $300 \text{ mmol h}^{-1}$  的流速流入溫度保持在 7 K 的銅製腔體，約經過 3 小時沉積可形成一個長 6 cm、寬與高約 3 cm 的長方晶體。待結晶完成後，將溫度降至 5 K 量測光譜。此結晶方式得到之晶體為穩定的六方最密堆積(hcp)結構。在結晶過程中，因待測物對  $p\text{-H}_2$  溶解度低，易形成叢聚物，雖可將濃度控制在 100 ppm 以下以減少叢聚物，卻不易觀測待測分子較微弱的吸收譜線。此外，其樣品槽設計使得光束受限於特定方向，僅有一個光軸可運用，實驗上並不方便。

90 年代中期，美國空軍實驗室 Fajaro 等人發展出與傳統間質隔離法類似的快速沉積法(rapid vapor deposition)。<sup>18</sup> 在實驗系統上直接裝置  $p\text{-H}_2$  轉換系統，且藉控制轉換溫度來改變  $p\text{-H}_2$  轉換率，於沉積前將  $n\text{-H}_2$  轉換成  $p\text{-H}_2$ ，其裝置如圖 2-3 所示。由於  $p\text{-H}_2$  在沉積到金屬靶前經過預冷的過程，且他們對液氮抽氣使金屬靶溫度  $s$  可降至 2.2 K，在此溫度下  $\text{H}_2$  的蒸氣壓僅  $10^{-13}$  torr，故可以大流量( $\sim 200 \text{ mmol h}^{-1}$ )直接快速沉積大量樣品。當轉換溫度為 15 K 時，利用此方法可產生高純度的  $p\text{-H}_2$  (99.99 %)，且流量最大可達  $1 \text{ mmol h}^{-1}$ 。

總結以上兩種方式，封閉式樣品槽結晶方式缺點為沉積方式受限制，濃度僅可控制在 100 ppm 以下，且只有一個光軸可運用，實驗廣

用度較低。快速沉積法的低溫系統結構與傳統間質隔離系統相似，且可使用大流量沉積。兩者共同的缺點為使用液氦抽氣冷卻花費極為昂貴。由於上述幾項缺點使得兩種技術皆不像 Ar 為間質的隔離法般被廣泛應用。

由於利用上述兩種技術進行以  $p\text{-H}_2$  為間質的實驗並不容易，而早期一般封閉循環式三段壓縮系統最低溫僅可達 5 K，因此本實驗遂發展出脈衝式沉積法。將預先配製完成的待測分子與  $p\text{-H}_2$  混合氣體由脈衝噴閥噴出至低溫樣品靶沉積。<sup>19</sup> 由於噴出的瞬間壓力大於  $\text{H}_2$  在 5 K 下的蒸氣壓 ( $10^{-4}$  torr)，因此只要維持沉積速率大於揮發速率即可有效的在低溫靶上形成結晶。比較此法與 Fajardo 等人利用快速沉積法取得  $\text{CH}_4$  在  $p\text{-H}_2$  間質中得到的光譜，幾乎完全相同。<sup>20</sup> 此方法使得擁有 5 K 封閉循環式三段壓縮系統之實驗室可以進行以  $p\text{-H}_2$  為間質之實驗，但缺點為在 5.4 K 下， $\text{H}_2$  之蒸氣壓約為  $1 \times 10^{-4}$  torr，其間質會慢慢揮發，一般只能維持四小時。現今商業化的低溫冷卻系統已能降至 3.2 K，在此溫度下  $\text{H}_2$  的蒸氣壓僅有  $10^{-10}$  torr，如同一般間質隔離實驗，可直接沉積  $p\text{-H}_2$ ，不僅免除使用液氦所需的昂貴花費，且產生的間質能維持數天以上，可從事長時間之實驗。

### 2-2-3 $p$ -H<sub>2</sub> 的製備與保存

即使在極低溫下( $\sim 3$  K)，若無磁作用力幫助核自旋反轉，處在  $J=1$  的  $o$ -H<sub>2</sub> 並無法弛緩到  $J=0$  的  $p$ -H<sub>2</sub>。因此，欲得到高純度的  $p$ -H<sub>2</sub>，須在低溫下將  $n$ -H<sub>2</sub> 通過催化劑促使核自旋翻轉，其轉換效率取決於轉換時催化劑的溫度和  $p$ -H<sub>2</sub> 對催化劑的吸附效率。目前文獻中發表過三種催化劑，第一種為 APACHI，<sup>12, 21</sup> 由順磁性的鎳包覆特殊矽膠所組成，因其有效催化面積大，具有良好的轉換效率。第二種為 Fe(OH)<sub>3</sub>，<sup>22</sup> 為本實驗室先前所使用之催化劑。第三種為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，因其表面積較大且粒子大小相同，而具有良好的轉換效率，是目前本實驗室所使用的。Fajardo 等人在不同溫度下作  $p$ -H<sub>2</sub> 轉換，並計算 H<sub>2</sub> 的  $Q_1(0)$  與  $Q_1(0) + S_0(1)$  的吸收譜線面積比，求得  $o$ -H<sub>2</sub> 與  $p$ -H<sub>2</sub> 的比例。<sup>23</sup> 如圖 2-4 所示，當轉換溫度為 15 K 時， $o$ -H<sub>2</sub> 約只有 0.01 %，隨著轉換溫度提高， $o$ -H<sub>2</sub> 的濃度越來越高。在 37 K 時， $o$ -H<sub>2</sub> 的濃度高達 8 %。由於氫分子  $J=1$  與  $J=0$  的能階差為  $117.9 \text{ cm}^{-1}$ ，根據波茲曼分佈，在 37 K 時其分佈比例應為 0.01 : 1，即  $o$ -H<sub>2</sub> 的濃度應為 1 %，顯示轉換效率不僅與溫度有關，也與  $o$ -H<sub>2</sub> 吸附在催化劑及吸附的效率有關，並非僅由波茲曼分佈來決定兩能態之比例。對於較低濃度之  $o$ -H<sub>2</sub> 計算，Abouaf-Marguin 等人以位於 1593–1600 之  $(o\text{-H}_2)_n : \text{H}_2\text{O}$  叢聚物多重譜線推出此叢聚物在經過特定時間後的消失速率，並進一步

的計算出  $o\text{-H}_2$  的濃度。<sup>24</sup>

在催化劑的前處理部分，本實驗室利用 1/8”的銅管，填充約 3 g 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，並在催化劑前後兩端填入玻璃棉，防止在轉換時催化劑被高壓的  $\text{H}_2$  氣體衝出。將銅管纏繞在直徑為 2 cm、高 3 cm 之導熱效果佳的無氧銅(oxygen free high conductivity copper, OFHC, 為氧原子含量在 0.003 % 以內的純銅)圓柱體上，如圖 2-5 所示。銅管的纏繞可加長  $\text{H}_2$  的行經路線使其通過催化劑之時間增長，以增加轉換效率。並利用銅片包覆銅管及圓柱體，降低圓柱體與銅管間之空隙，增加溫度傳導效果。利用螺絲及墊片將圓柱體固定於冷卻頭上，且在墊片及圓柱體間、圓柱體和冷凝頭間，分別加入導熱性佳的鈦作為墊片，以提高熱傳導率。且將連接  $\text{H}_2$  進氣口端的銅管設置於低溫系統的冷凝頭尾端，而將出氣口設於靠近低溫系統冷凝頭的地方(溫度較尾端為低)，可確保出氣口位於冷凝頭最低溫的部位。裝填催化劑後，將加熱帶纏繞至銅管及圓柱體上，以  $160\text{ }^\circ\text{C}$  (此溫度下能有效的去除水氣但不會破壞催化劑的結構及活化位置)的溫度烘烤活化磁性催化劑三天並抽真空去除水分後，以高純度的  $\text{H}_2$  (99.9999 %) 氣體流過催化劑 8 小時，再流入 Ne 氣體約 8 小時用以除去吸附在催化劑上的水氣與空氣。因為催化劑上若吸附過多的水氣與雜質則會降低轉換效率。<sup>12</sup>

圖 2-6 為  $J = 1$  的  $o\text{-H}_2$  與  $J = 0$  的  $p\text{-H}_2$  波茲曼分佈和溫度的關係圖，



由此可知，製備高純度的  $p\text{-H}_2$  需要將催化劑溫度維持在 15 K 以下才能使  $o\text{-H}_2$  之濃度低於 110.1 ppm。但圖 2-7 之  $\text{H}_2$  蒸氣壓與濃度關係圖顯示在 15 K 時  $\text{H}_2$  的飽和蒸汽壓只有 100 torr，即轉換後的  $p\text{-H}_2$  無法以高壓的方式儲存在集氣瓶中。故本實驗室將轉換器的出口管路直接導入間質隔離系統，將轉換得到的  $p\text{-H}_2$  直接沉積於低溫靶面。轉換後的  $p\text{-H}_2$  氣體會事先在管路間流動直到壓力穩定，因此沉積時的壓力可保持在  $\text{H}_2$  在該溫度下之飽和蒸汽壓。

$p\text{-H}_2$  如接觸磁性物質會轉換成  $o\text{-H}_2$ ，所以轉換後的  $p\text{-H}_2$  須儘量避免接觸不鏽鋼或鐵磁性物質。 $p\text{-H}_2$  轉換系統間的管路也儘量以銅管連接，必要時可使用鋁、銅或玻璃製的收集瓶儲存，但儲存容器內的  $\text{O}_2$ (順磁性)含量減至最低，避免催化  $p\text{-H}_2$  轉變為  $o\text{-H}_2$ 。<sup>25</sup>

### 2-2-3 $p\text{-H}_2$ 的特性

#### (1) 低溫下僅佔據一個轉動能態

氫分子的轉動常數為  $59.3\text{ cm}^{-1}$ ， $J = 0$  至  $J = 2$  的能階差為  $354.4\text{ cm}^{-1}$  ( $4.28\text{ kJ mol}^{-1}$ )，<sup>12</sup> 在 4 K 時， $J = 2$  能階之佈居數小於  $1.5 \times 10^{-55}$ 。因此， $p\text{-H}_2$  在低溫下形成固體後，轉動量子數幾乎全部分佈在  $J = 0$ 。此外， $J = 1$  至  $J = 3$  的能階差為  $587.1\text{ cm}^{-1}$  ( $7.05\text{ kJ mol}^{-1}$ )。在低溫下， $p\text{-H}_2$  和  $o\text{-H}_2$  的轉動量子數分別表示為  $J = 0$  和  $J = 1$ 。 $J = 0$  和  $J = 1$  的

相對能階差為  $118.0 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.411 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。

## (2) 球形的電荷分佈對稱性質

固態  $p\text{-H}_2$  ( $v = 0, J = 0$ ) 的轉動波函數為對稱，故電荷分佈為球形對稱，形成固體晶格時，十二個  $p\text{-H}_2$  圍繞在待測分子之緊鄰周圍，其作用力因方向不同彼此相互抵銷因此分子間沒有任何多重偶極矩作用力，僅有分散力作用 (dispersion force)。<sup>20</sup>

## (3) 固態氫分子幾乎能自由轉動

氫分子固體間的鍵結為長距離作用力 (long-range interaction)，因此氫分子形成固體後依然可以自由轉動。<sup>26</sup> Balasubramanian 等人指認在在固態  $p\text{-H}_2$  實驗中觀察到的  $940.0 \text{ cm}^{-1}$  為  $S_0(0) + S_0(1)$  雙重轉動躍遷譜線和  $1167.1 \text{ cm}^{-1}$  為  $U_0(0)$  純轉動躍遷譜線。另外也指認在固態  $n\text{-H}_2$  實驗中觀測到的  $1173.5 \text{ cm}^{-1}$  為  $S_0(1) + S_0(1)$  雙重轉動躍遷譜線和  $1619.8 \text{ cm}^{-1}$  為  $U_0(1)$  純轉動躍遷譜線。<sup>27</sup> 轉動躍遷譜線之位置指認係藉由比較氣態分子常數<sup>28</sup> 理論計算其譜線位置所得到的。

## (4) 晶格常數 (lattice constant)

原子或分子間形成固體晶格之最小單位晶格 (unit cell) 間的距離為晶格常數。對具有相同晶格結構的原子或分子而言，通常晶格常數越大，則原子或分子間距離越大，如表 2-1 所示。 $p\text{-H}_2$  分子間的相互作用力很弱，形成固體晶格後，分子間距離大小為  $3.78 \text{ \AA}$ ，較 Ne 晶格

(3.16 Å)更大，而和 Ar 晶格(3.75 Å)相近。

#### (5)大幅度的零點運動(large amplitude zero-point motion)

雖然  $p\text{-H}_2$  形成固體晶格後，分子間的距離(3.78 Å)和 Ar 原子間的距離(3.75 Å)相差不大，但由於  $p\text{-H}_2$  分子間僅存在微弱的分散力，且質量數較一般的鈍氣原子小，因此具有較大的零點振動幅度。比較量子固體 ( $\text{H}_2$ ， $\text{D}_2$ ) 與一般鈍氣固體 (Ne，Ar) 的方均根位移 (root-mean-square amplitude) 與晶格常數的比值， $\text{H}_2 = 0.18$ ， $\text{D}_2 = 0.14$ ， $\text{Ne} = 0.09$ ， $\text{Ar} = 0.05$ ，可知  $p\text{-H}_2$  晶格的零點振動幅度約為晶格常數的 18% 左右，<sup>25, 29</sup> 因此可提供間質客體柔軟的環境。

#### (6)極大的熱導性(thermal conductivity)

高純度的  $p\text{-H}_2$  結晶體之導熱係數為  $0.72 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，<sup>12</sup> 略大於鐵的  $0.68 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，而 Ar 之導熱係數為  $0.04 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。<sup>30</sup> 實驗用的無氧銅導熱係數約為  $4.10 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

### 2-2-4 $p\text{-H}_2$ 為間質的優點

#### (1)待測分子有較大機會在間質中轉動

由於  $p\text{-H}_2$  可以提供間質客體柔軟的環境，因此鑲嵌在其中的待測分子有較大的機會可轉動。<sup>31</sup> 根據 Pauling 在 1930 年的假設，分子欲在固體晶格中轉動須滿足下式：<sup>32</sup>

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_{\max}}{B}} < 1 \quad (2.1)$$

其中  $V_{\max}$  為分子在固體晶格中轉動時遭遇的能障， $B$  為分子的轉動常數。若其數值小於 1，分子可在晶格中轉動；反之，則作擺動運動 (libration)。由於  $p\text{-H}_2$  間質較其他間質柔軟， $V_{\max}$  相對於其他間質小，分子有較大的機會在  $p\text{-H}_2$  間質中轉動，進而得到分子的轉動資訊。

## (2) 高解析光譜

由於  $p\text{-H}_2$  間質柔軟性，使得  $p\text{-H}_2$  分子都能調整到能量最小的位置，因此每個客體在  $p\text{-H}_2$  間質中環境類似，且分子間僅有分散力作用，使得非勻相譜線增寬效應 (inhomogeneous line broadening) 變小。故在  $p\text{-H}_2$  間質下易取得高解析的紅外吸收光譜光譜，其吸收譜線之半高寬可窄至  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。<sup>20</sup> 而傳統間質分子有較大的體積，本身的擾動及與待測分子形成偶極-誘導偶極及分散力作用，而導致譜線增寬效應。

## (3) 無晶格效應

在鈍氣間質中的待測分子經照光分解後，若產物無足夠能量逸出晶格外，會再度與晶格中其他光解產物結合，形成原來的分子或是其異構物，不易產生自由基物種。而在  $p\text{-H}_2$  間質中，因晶格束縛能較小，光解產物和自由基有較大機會逸出柔軟晶格並穩定的保存於間質中，有利於研究光解後所產生的物種。Shida 等人用 UV 光源照射  $p\text{-H}_2$

中的  $C_2H_5I$ ，觀測到  $C_2H_5$  自由基及其他產物的吸收譜線。<sup>33</sup> 他們亦利用波長 253.7 nm 的光源照射  $p-H_2$  中的  $CH_3I$ ，觀測到  $CH_3$  自由基的吸收譜線。<sup>34, 35</sup>

### 2-3 霍氏轉換紅外光譜儀

早期紅外光譜儀多是利用單光儀。而西元 1891 年 Michelson 發明干涉儀(interferometer)，利用干涉現象及理論堆算，將干涉圖譜轉成一般光譜，得到傳統頻域之光譜資訊。<sup>36</sup> 礙於當時技術有限，僅能解析原子線光譜的細微結構(fine structure)，因此未被廣泛應用。直到 1950 年， Fellgett 和 Jacquinot 等人提出霍氏轉換光譜儀(Fourier Transform Spectrometer)，<sup>37, 38</sup> 經由計算方式將干涉圖譜轉換成傳統光譜，並可取得多次干涉光譜，短時間內可提升對吸收的偵測靈敏度。西元 1965 年 Cooley 和 Turkey 提出快速霍氏轉換(Fast Fourier Transform, FFT)演算法，<sup>39</sup> 並結合微電腦處理系統，大幅降低轉換時間。近年來，隨著氦氖雷射之普及使干涉儀以相當精確的間隔作取樣，及微電腦處理系統之快速計算，因此霍氏紅外光譜儀幾乎已完全取代傳統之紅外光譜儀。但在紫外光區及可見光區，霍氏紅外光譜儀較不具優勢，故未被廣泛應用。

霍氏紅外光譜儀主體為麥克森干涉儀，<sup>40</sup> 搭配電腦系統作霍氏轉

換及數據擷取和處理。以下分別介紹麥克森干涉儀的基本原理及霍氏轉換紅外光譜儀的基本裝置和優點。

### 2-3-1 麥克森干涉儀基本原理

麥克森干涉儀主要由分光片 (beam splitter)、移動鏡 (moving mirror) 及固定鏡 (fixed mirror) 所組成，其架構如圖 2-8 (a) 所示。光源經聚光後，形成平行光進入干涉儀，再經分光片分成強度幾近相等的兩道光束，其中一道光束穿透分光片到達固定鏡，另一光束則經由分光片反射至與光軸方向作等速移動的移動鏡，兩道光束分別由固定鏡及移動鏡反射後於分光片上混合，每一束光有一半會被導回光源處，另一半則穿過待測樣品，再由光學鏡組聚焦至偵測器。若移動鏡及固定鏡分別與分光片相距  $m$  及  $l$ ，則兩束光線會在分光片上產生光程差  $\delta = 2(m-l)$ ，或稱遲滯 (retardation)，而發生干涉現象。若光源為單色光 (monochromatic light)，當光程差為單色光波長  $\lambda$  之整數倍時會產生建設性干涉 (constructive interference)，此時混合光束的強度最強；當光程差為單色光波長  $\lambda/2$  之奇數倍時會產生破壞性干涉 (destructive interference)，此時混合光束的強度最弱。若移動鏡以等速率移動，兩束光線光程差大小因移動鏡位置變化而對時間作線性改變，並呈現周期性的建設性與破壞性干涉，如圖 2-8 (b) 所示。以偵測器測得光強

度隨時間(光程差)改變而變化為干涉光譜(interferogram)。相較於傳統光譜是量測光強度隨波長或頻率之變化，干涉光譜與傳統光譜可藉由霍氏轉換互相變換：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{i2\pi\tilde{\nu}\delta} d\delta \quad (2.2)$$

其中 $I(\delta)$ 為干涉光譜(光強度為光程差的函數)， $B(\tilde{\nu})$ 為傳統光譜(光強度為波數的函數)。上式可藉由 Euler formula ( $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ ) 展開成：

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta + i \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2.3)$$

若只考慮實數部份且理想的干涉光譜應為左右對稱，上式可寫成：

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (2.4)$$

數學上， $B(\tilde{\nu})$ 稱為 $I(\delta)$ 的霍氏餘弦轉換， $I(\delta)$ 稱為 $B(\tilde{\nu})$ 的逆霍氏餘弦轉換。只要將得到的干涉光譜作霍氏餘弦轉換即可得到傳統光譜。

由式(2.4)可知，要將干涉光譜作霍氏轉換須從 $\delta = 0$ 積分到 $\delta = \infty$ ，才能得到傳統光譜。實際上移動鏡的移動距離有限，光程差無法達到無限大，僅能在自 $\delta = -L$ 至 $L$ 間掃描。若移動鏡移動至 $L$ ，測得光譜如同完整的干涉光譜在光程差 $L$ 處被截斷(truncated)，可視為在式(2.4)的積分式中乘上一匣式截斷函數(boxar truncation function)  $D(\delta)$ ：

$$D(\delta) = 1 \quad \text{當 } -L \leq \delta \leq L \quad (2.5)$$

$$D(\delta) = 0 \quad \text{當 } \delta > |L| \quad (2.6)$$

$D(\delta)$ 經霍氏轉換得到一個 sinc 函數 $f(\tilde{\nu})$ ，稱為儀器波形函數 (instrument line shape function)：

$$f(\tilde{\nu}) = \frac{2L \sin(2\pi\tilde{\nu}L)}{2\pi\tilde{\nu}L} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi\tilde{\nu}L) \quad (2.7)$$

實驗上所觀測到的截斷干涉光譜為 $I_L(\delta) = I(\delta) \times D(\delta)$ 。根據霍氏分析卷積定理(the convolution theorem of Fourier analysis)，兩個函數之乘積(multiplication，數學符號為“ $\times$ ”)的霍氏轉換為此兩個函數個別之霍氏轉換的卷積(convolution，數學符號為“ $*$ ”)，即：

$$F\{I_L(\delta)\} = F\{I(\delta) \times D(\delta)\} = G(\tilde{\nu}) \quad (2.8)$$

$$F\{I(\delta)\} * F\{D(\delta)\} = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) \quad (2.9)$$

$$G(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) * f(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\tilde{\nu}') f(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \quad (2.10)$$

當單色光頻率為 $\tilde{\nu}_1$ 時，式(2.10)可表示為：

$$G(\tilde{\nu}) = 2LB(\tilde{\nu}_1) \operatorname{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})L] \quad (2.11)$$

$G(\tilde{\nu})$ 即是截斷後之干涉光譜經霍氏轉換後得到的實際光譜。

如圖 2-9 所示，原本應為單一波數 $\tilde{\nu}_1$ 且無線窄頻寬的圖譜，由於移動鏡無法移動至無限遠處而經匣式截斷函數修正，使得譜線變寬，主峰之半高寬(full width at half maximum，FWHM)為 $\frac{0.605}{L}$ ，此半高寬常被用來表示霍氏紅外光譜的理論解析度。經截斷的干涉光譜轉換成傳統光譜後，在主峰兩邊會產生微小的側波(side lobe)，側波最大振幅值  $H_s$ (side lobe amplitude maximum，SLAM)與主峰高度  $H_m$  的比值為 $\frac{H_s}{H_m} = 21.72\%$ 。當主峰附近有微弱吸收訊號則易與側波混淆，為除去匣式截斷函數所造成的側波干擾，可將干涉光譜再乘上另一特殊函



數來取代匣式截斷函數，以削去主峰旁的“足部”，故稱此類函數為削足函數(apodization function)。表 2-4 列出削足函數對儀器譜線形狀函數的影響。雖然削足函數可降低側波干擾，但削足得越徹底會導致其主峰的半高寬越大，即側波強度越小則解析度越差。因此，若頻寬非重要考量，則可選擇側 $\frac{H_s}{H_m}$ 值較小的削足函數；反之，若頻寬為主要考量，則可選用 FWHM 較小的削足函數。除了這些考慮因素外，還須考量解析度與譜線密度，再選擇適合該實驗條件的削足函數。本實驗使用的削足函數為 HAMMING，方程式為 $\frac{27}{50} + \frac{23}{50} \cos \frac{\pi\delta}{L}$ ， $\delta$  為光程差， $L$  為最大光程差。經 HAMMING 削足後，其 FWHM 為 $\frac{0.91}{L}$ ，而 $\frac{H_s}{H_m} = 0.69\%$ 。

### 2-3-2 霍氏轉換紅外光譜儀裝置

一般的霍氏轉紅外光譜儀包含三組不同光源之干涉儀，共用一套分光鏡和移動鏡。三組光源包括連續波長的偵測光源、氦氖雷射(He-Ne laser)及白光光源(white light source)，分別作為偵測樣品光譜、測量取樣之相對光程差、定義零光程差位置之用途。

用來偵測樣品之干涉儀，其光源、分光片及偵測器則依實驗欲偵測的光區作不同的搭配。當偵測區為紅外光區時，以碳矽棒(SiC，globar)為光源，如圖 2-10 (a)所示，其需通電加熱至 1300-1500 K，以

KBr 晶片上鍍鍺(Ge)作為分光片，以 MCT (Hg-Cd-Te)為偵測器。當偵測光區為遠紅外光區時，則以 Myler 作為分光片，以 DTGS 為偵測器。當偵測光區為可見光區時，以石英-鹵素燈(quartz-halogen lamp)為光源，以石英(quartz)為分光片，以光電倍增管為(photomultiplier tube, PMT)偵測器。

氦氖雷射可提供頻率極為穩定之單色光源(波長為 632.8 nm)，故其干涉圖譜為一餘弦函數，如圖 2-10 (b)所示。餘弦波每段波長有兩個零交叉點，其間隔為 316.4 nm。霍氏轉換紅外光譜儀以氦氖雷射干涉圖譜的零交叉點(zero-crossing)作為定位點，建立一個固定光程差的量度法，並以之作為取樣的間隔。由於此餘弦波之頻率與移動鏡速度成正比，若移動鏡速率稍有變動時，則餘弦波之頻率亦隨之改變。因此，電腦不能依固定時間間隔取樣，而必須依固定之光程差(即氦氖雷射干涉圖譜之零交叉點)取樣，才能確保每一個取樣點之光程差的準確性。

由於氦氖雷射只能定位移動鏡位移每段距離的相對位置，故利用白光光源(以小燈泡作為光源放出連續波長)干涉圖譜的最高點作為零光程差(zero path difference)位置的訂定。如圖 2-10 (c)所示，連續波長的白光，其干涉圖譜在  $\delta = 0$  時，為完全建設性干涉，強度最大；在  $\delta > 0$  時其強度迅速減弱，顯示一強而窄的波峰訊號。利用此波峰

可控制電腦開始讀取數據的時間，使每個干涉譜的起始點一致，在每次掃描時能將每次的結果絲毫不差的加上。

### 2-3-3 霍氏轉換紅外光譜儀之優點

霍氏轉換紅外光譜儀相較於傳統分光(dispersive)光譜儀具有下列幾項優點：

#### (1) Jacquinot 優點/高光通量之優點(throughput advantage)

由於傳統分光儀的解析度受到光柵的色散與狹縫寬度的限制，出射光須通過可解析出特定波長之出口狹縫，因此光通量會遠低於本身光源。干涉儀無需使用光柵及光狹縫，只是利用光圈來限制光的發散角，因此光通量遠高於傳統分光儀。相較於傳統分光儀，偵測器所能量測到的訊號強度較大，對較弱的吸收訊號的偵測靈敏度變高，也有更好的訊雜比(signal-to-noise ratio, S/N)。此光通量優點由 Jacquinot 於 1954 年提出，又稱 Jacquinot 優點。<sup>41</sup>

#### (2) Fellgett 優點/多重波數之優點(multiplex advantage)

分光光譜儀是利用光柵將多色光分散開，並調整光柵角度使欲觀測的特定波長投影在出口狹縫，因此在特定時間下只能作特定波長測量；但干涉儀可同時偵測所有頻率的入射光，不需分光掃描，不僅相較傳統光譜節省很多時間，也可避免特定波長掃描時受到光源或吸收

分子濃度等不穩定之影響。此外，在固定偵測時間內，霍氏紅外光譜儀可取得多次干涉光譜並加以平均，使訊雜比大為提升，並提高對微弱吸收的偵測靈敏度。此優點由 Fellett 於 1952 年提出，亦稱 Fellgett 優點。<sup>42</sup>

### (3) Connes 優點/波數高準確性之優點 (spectral accuracy advantage)

傳統分光光譜儀因為轉動光柵之機件設計所限，無法準確測量光柵的轉動角度來量測光束實際的波數，須經常利用標準樣品產生的已知譜線來校正光譜儀的波數讀數。而霍氏紅外光譜儀則是使用頻率穩定的氦氖雷射來測定光程差，得到準確等間距之干涉光譜，經霍氏轉換干涉圖譜後，如果不受限於儀器之構造，可得到波數準確度相當於 He-Ne 頻率精確度(通常為  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  或更佳)的傳統光譜，不需進行波數的校正。此優點由 Connes 於 1958 年提出，又稱 Connes 優點。<sup>43</sup>

### (4) 抑制散射光之優點 (small stray-light advantage)

使用傳統分光光譜儀時，波長與單光儀設定波長不同之光子穿越入口狹縫後，理論上不應由出口狹縫射出，但因為光學零件之不完美，極少數之光子仍可由出口狹縫散射出而被偵測到，以稱為散射光 (stray light)。對於傳統分光儀而言，欲降低此散射光並不容易。然而就干涉儀而言，對於一波數為  $\tilde{\nu}$  的單色光，若移動鏡以等速  $\nu$  移動，則偵測器可測得調制頻率為  $f_{\tilde{\nu}} = 2\nu\tilde{\nu}$  之餘弦干涉訊號，即干涉儀掃描

光譜時，已藉由移動鏡速度對訊號加以調頻(modulation)。對非單一  
波長組成的光束，移動鏡雖以固定速度掃描，卻用不同頻率對不同波  
長之光作調頻，如選用適當的電子濾波器將其他頻率範圍的訊號過濾，  
便可有效抑制特定波段的散射光。

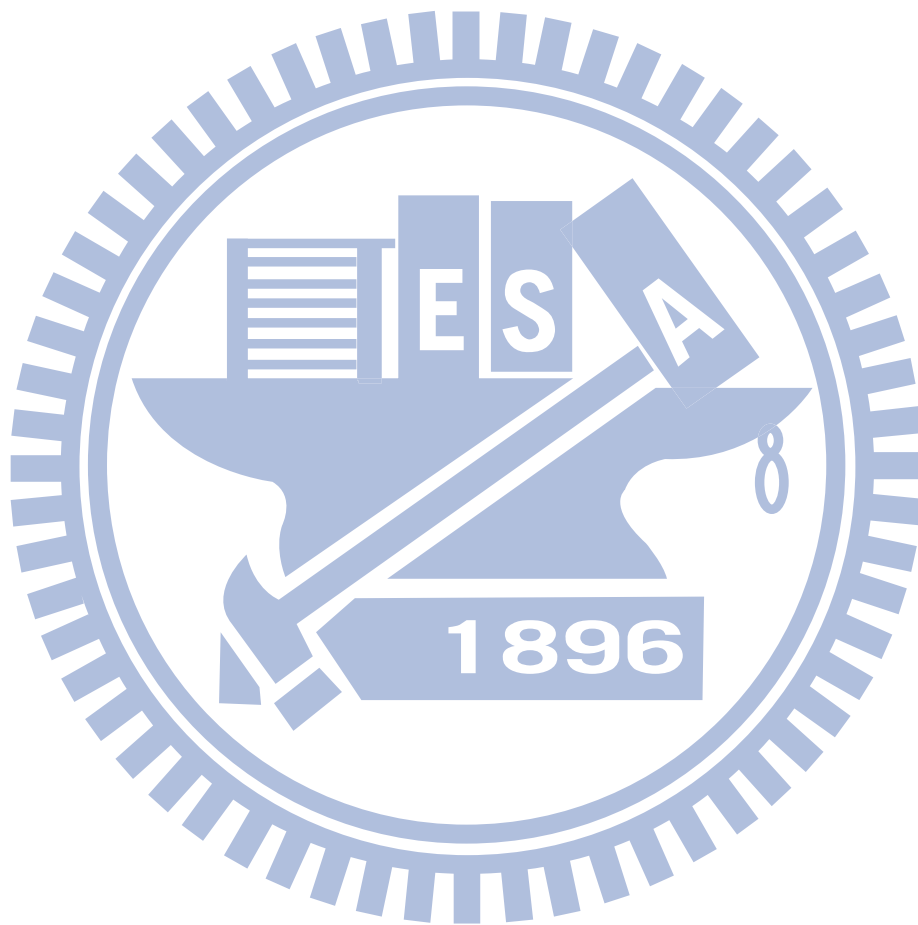
#### (5)高解析度之優點 (high resolution advantage)

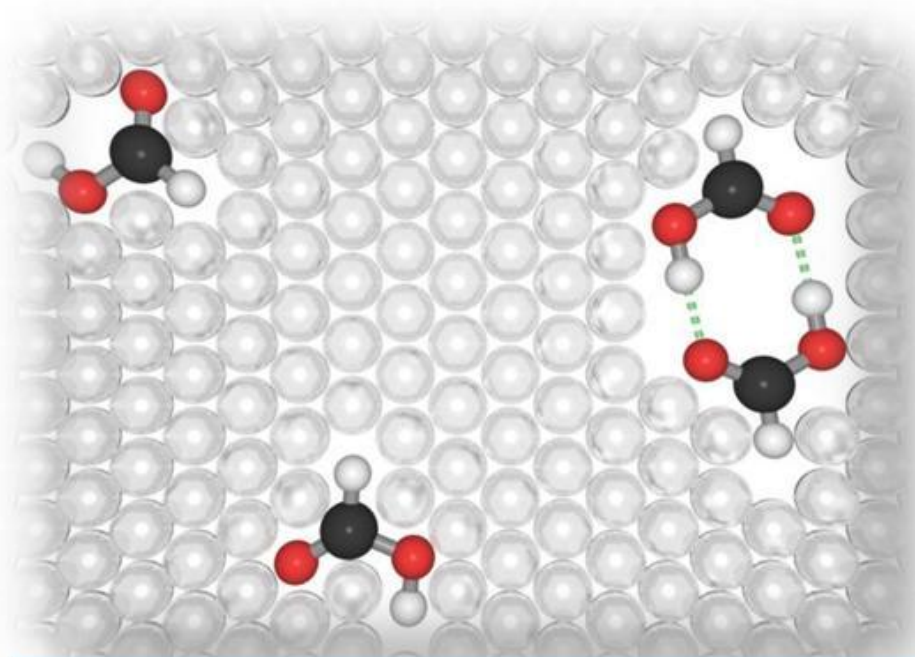
傳統分光儀的解析度主要由光柵刻痕距離和狹縫空間大小來決  
定，一般解析度不易優於  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ 。而干涉儀的理論解析度為  $1/2L$ ，  
與兩倍的移動鏡距離成反比，其中  $L$  為移動鏡的最大移動距離。雖然  
光學元件及移動鏡移動時的對正(alignment)、光學鏡面的平整度，光  
圈 (aperture)大小及使用的削足函數等，都是影響解析度的因素，但  
以常用的解析度而言，其影響不是很大。一般霍氏紅外光譜儀可輕易  
達到  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  以上的解析度，甚至可以達到  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ，遠較於傳統  
分光儀高出許多。本實驗之 FTIR，其解析度最佳可達  $0.0024 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### (6)靈活且應用廣泛之優點 (versatile advantage)

只要選擇適當的光源、分光鏡及偵測器等光學元件，即可將霍氏  
轉換紅外光譜儀應用在遠紅外光、中紅外光、近紅外光、可見光或是  
紫外光區的測量。此外，若將光譜搭配其他附件，例如：氣相層析儀  
(gas chromatography)、液相層析儀 (high-performance liquid  
chromatography)、質譜儀 (mass Spectrometry)、拉曼光譜儀 (Raman

spectroscopy)、光聲光譜儀(photoacoustic spectroscopy)與多重反射吸收槽(white cell)等，即可應用於其他定量定性的分析。





Low temperature target

圖 2-1 低溫間質隔離法之示意圖。少量的客體分子與大量的主體分子在氣態下均勻混合後，共同沉積於低溫樣品靶面上。此時主體因低溫冷凍形成穩定的固體晶格，而待測分子被稀疏鑲嵌在此晶格中。

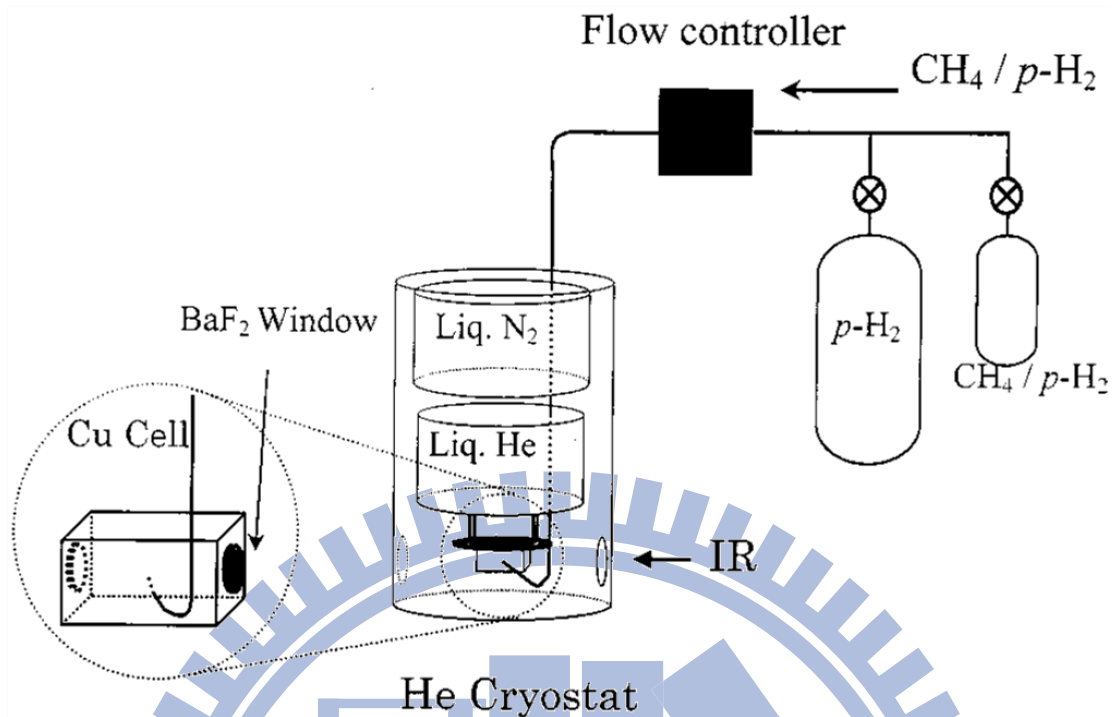


圖 2-2 京都大學 Momose 等人之封閉式樣品槽(enclosed-cell)實驗裝置

圖。<sup>20</sup>



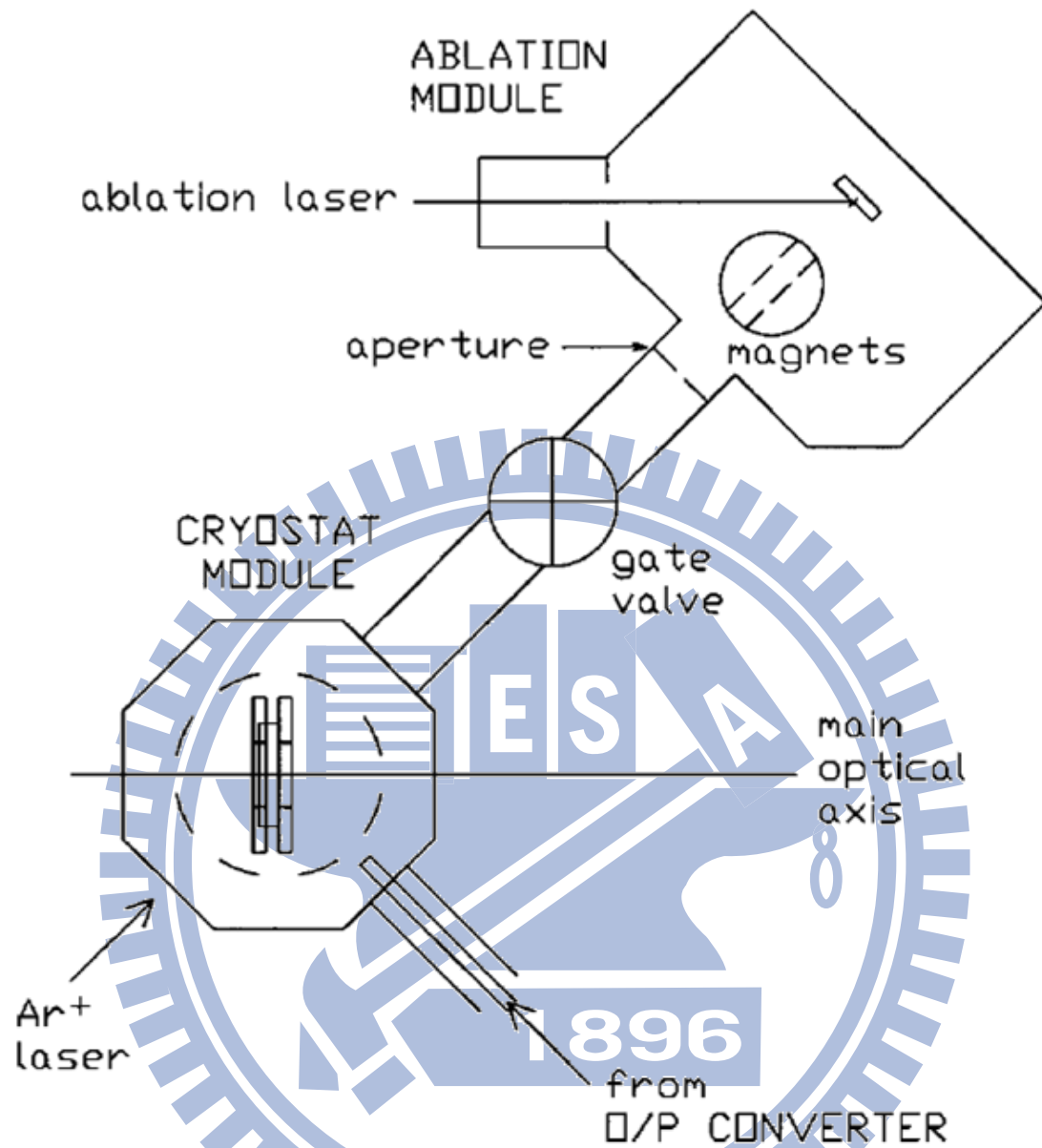


圖 2-3 美國空軍實驗室 Fajardo 等人快速沉積(rapid-deposition)的實驗裝置示意圖。<sup>18</sup>

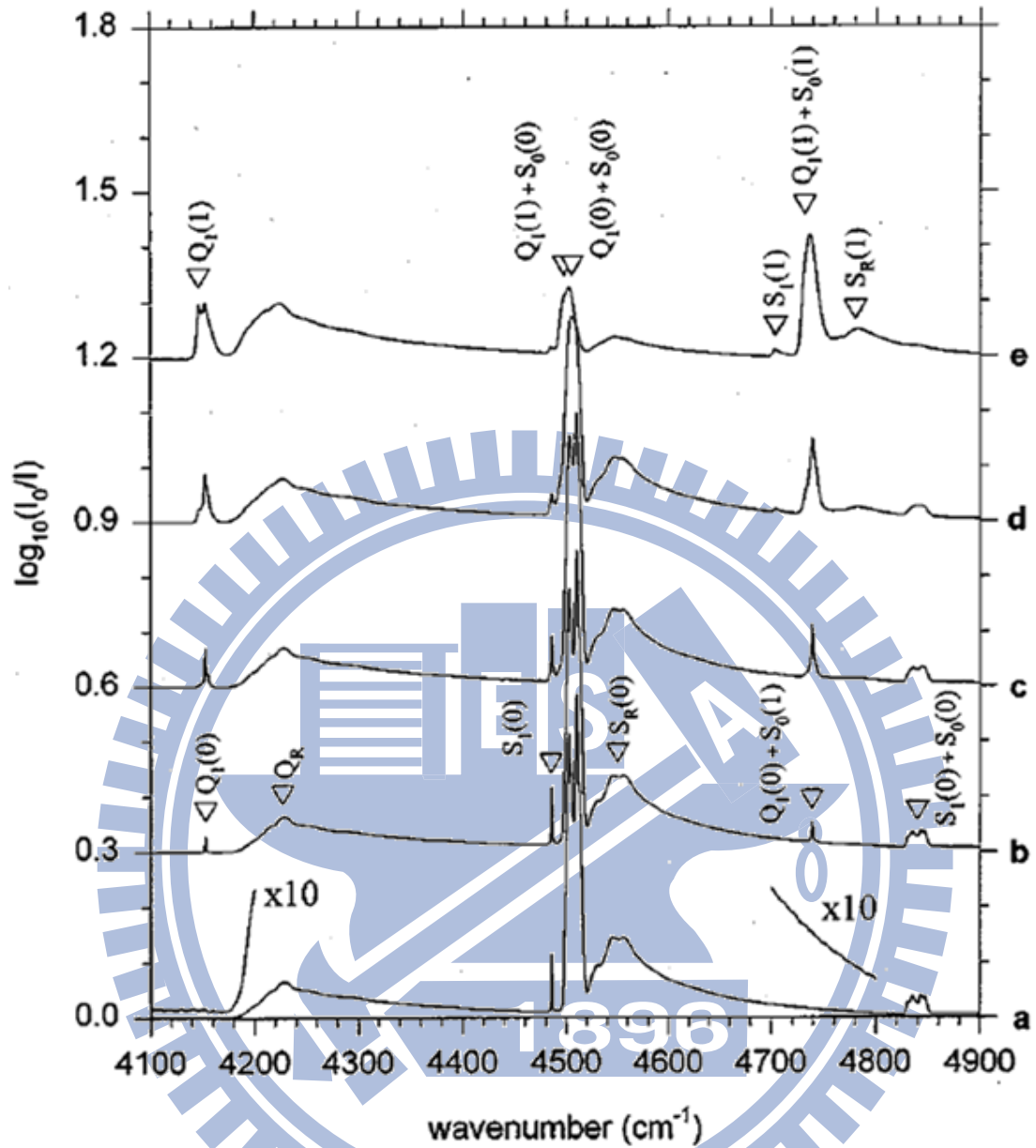


圖 2-4  $p\text{-H}_2$  在不同轉換溫度下  $o\text{-H}_2$  濃度(以百分比列於第二個數字)沉積於低溫樣品靶上的紅外吸收光譜。(a) 15 K, 0.01 % ; (b) 28 K, 2 % ; (c) 37 K, 8 % ; (d) 52 K, 25 % ; (e) 135 K, 75 % 。其中  $Q_1(0)$  為  $p\text{-H}_2$  的  $\nu = 1 \leftarrow 0, J = 0 \leftarrow 0$  之禁制躍遷。 $p\text{-H}_2$  間質中的  $o\text{-H}_2$  會誘發此吸收，可用此譜線與  $Q_1(0) + S_0(0)$  譜線之吸收面積比值估算  $o\text{-H}_2$  在間質中的比例。<sup>25</sup>

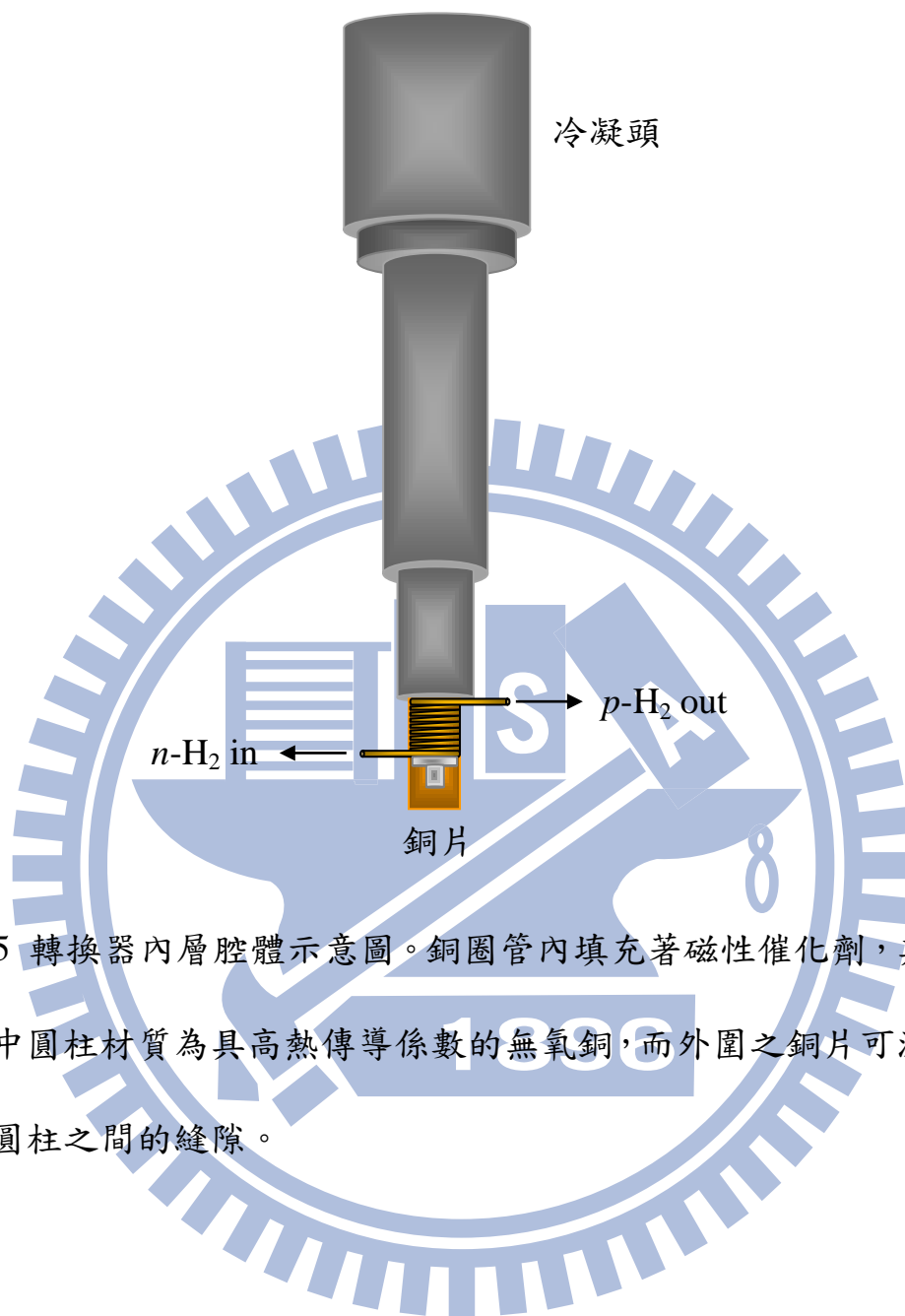


圖 2-5 轉換器內層腔體示意圖。銅圈管內填充著磁性催化劑，其圍繞著的中圓柱材質為具高熱傳導係數的無氧銅，而外圍之銅片可減少銅圈與圓柱之間的縫隙。

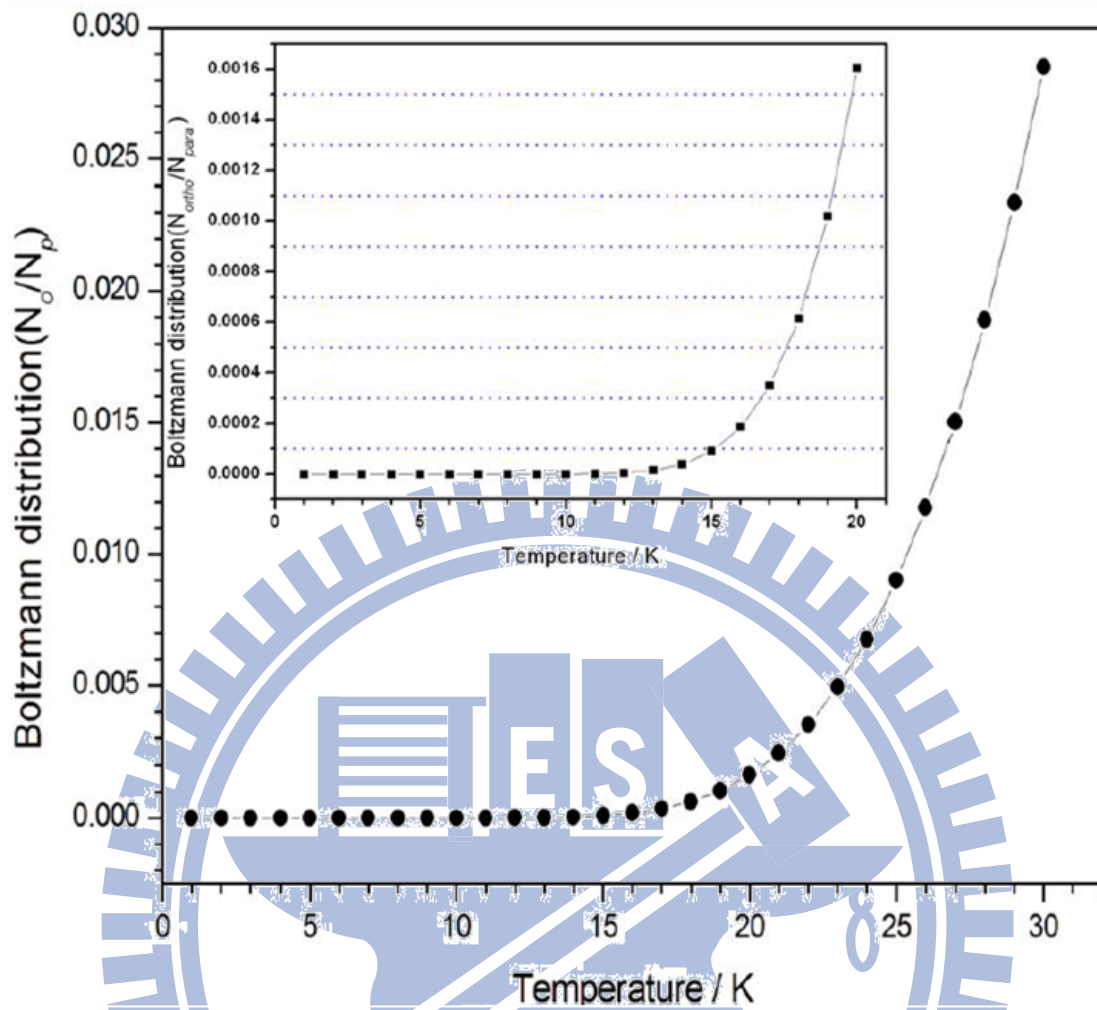


圖 2-6  $J=1$  之  $o\text{-H}_2$  與  $J=2$  之  $p\text{-H}_2$  波茲曼分佈和溫度之關係圖。

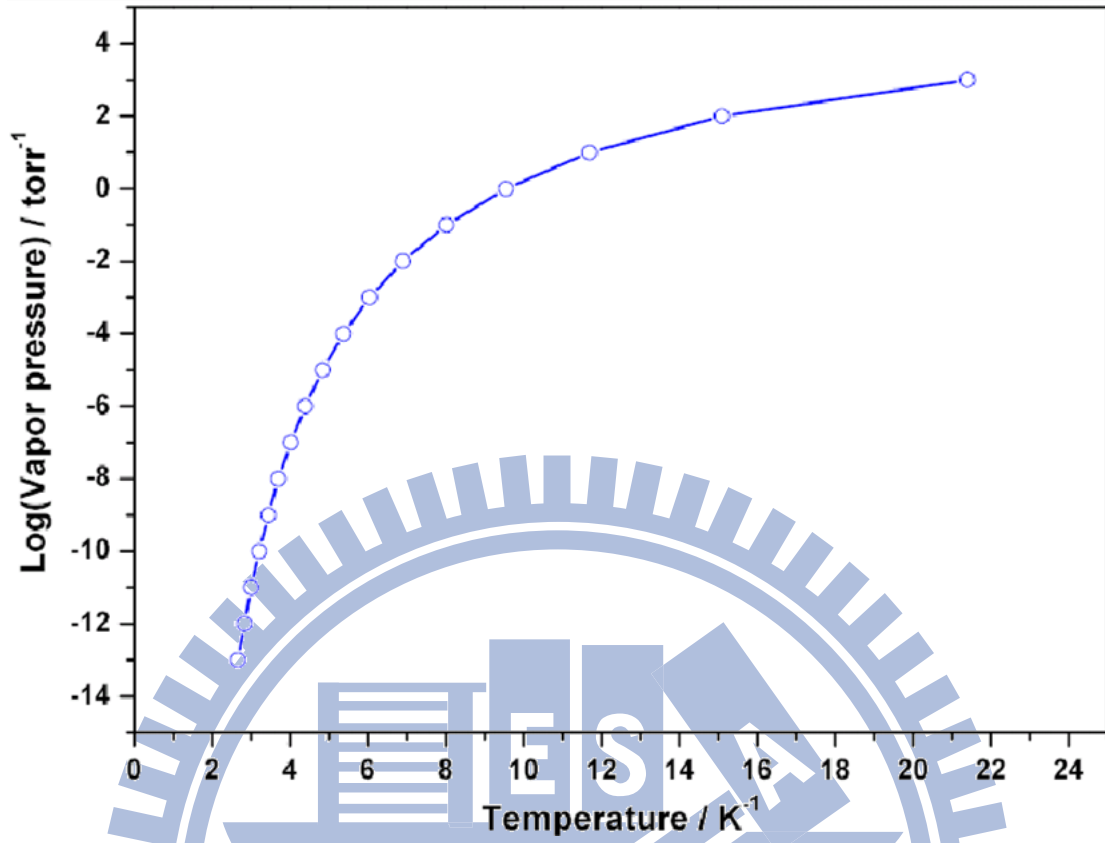


圖 2-7 H<sub>2</sub> 飽和蒸汽壓與溫度的關係圖。

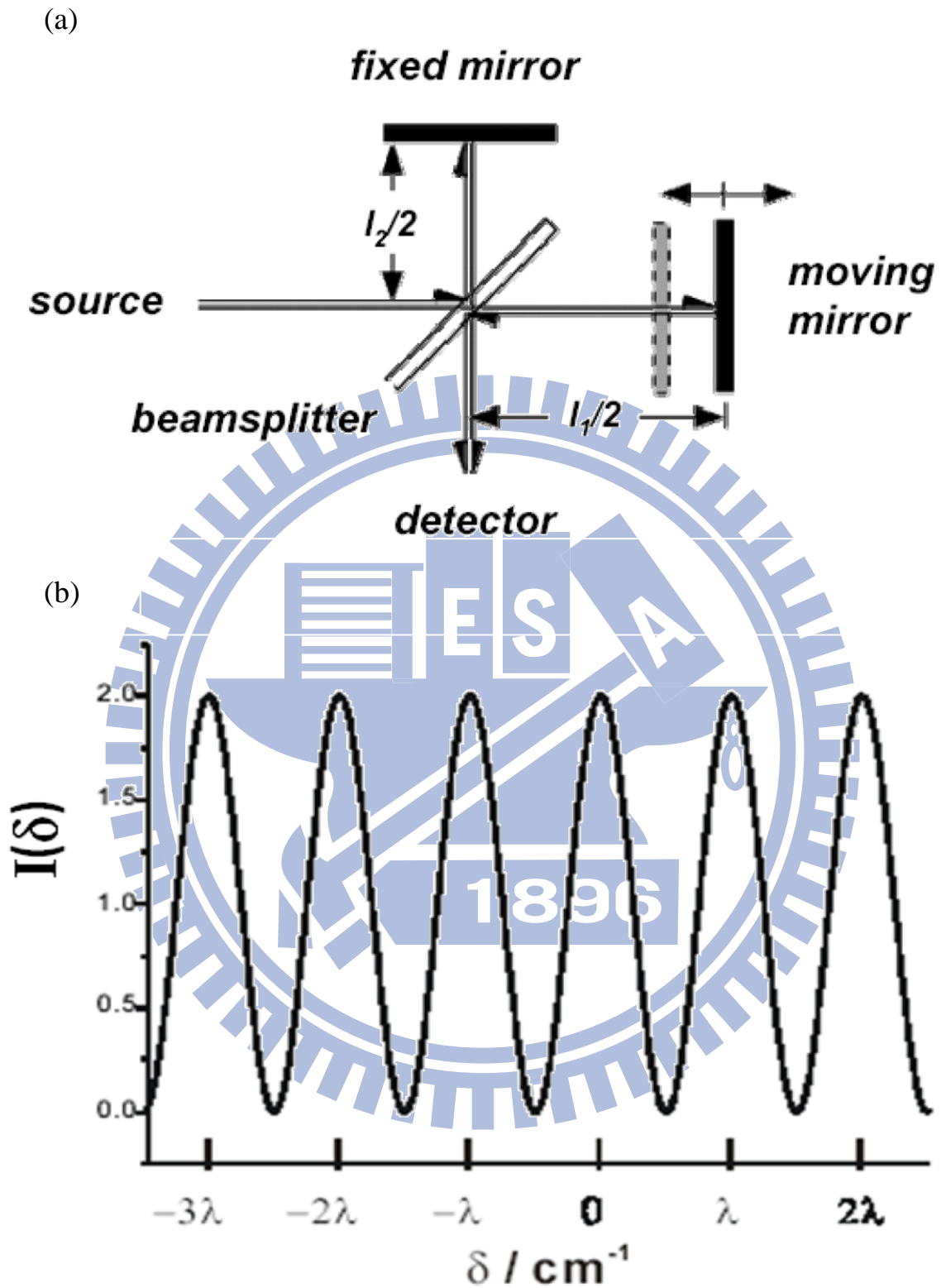


圖 2-8 (a) 麥克森干涉儀(Michelson interferometer)基本架構示意圖；(b) 單色光強度與光程差  $\delta$  關係之干涉圖譜。

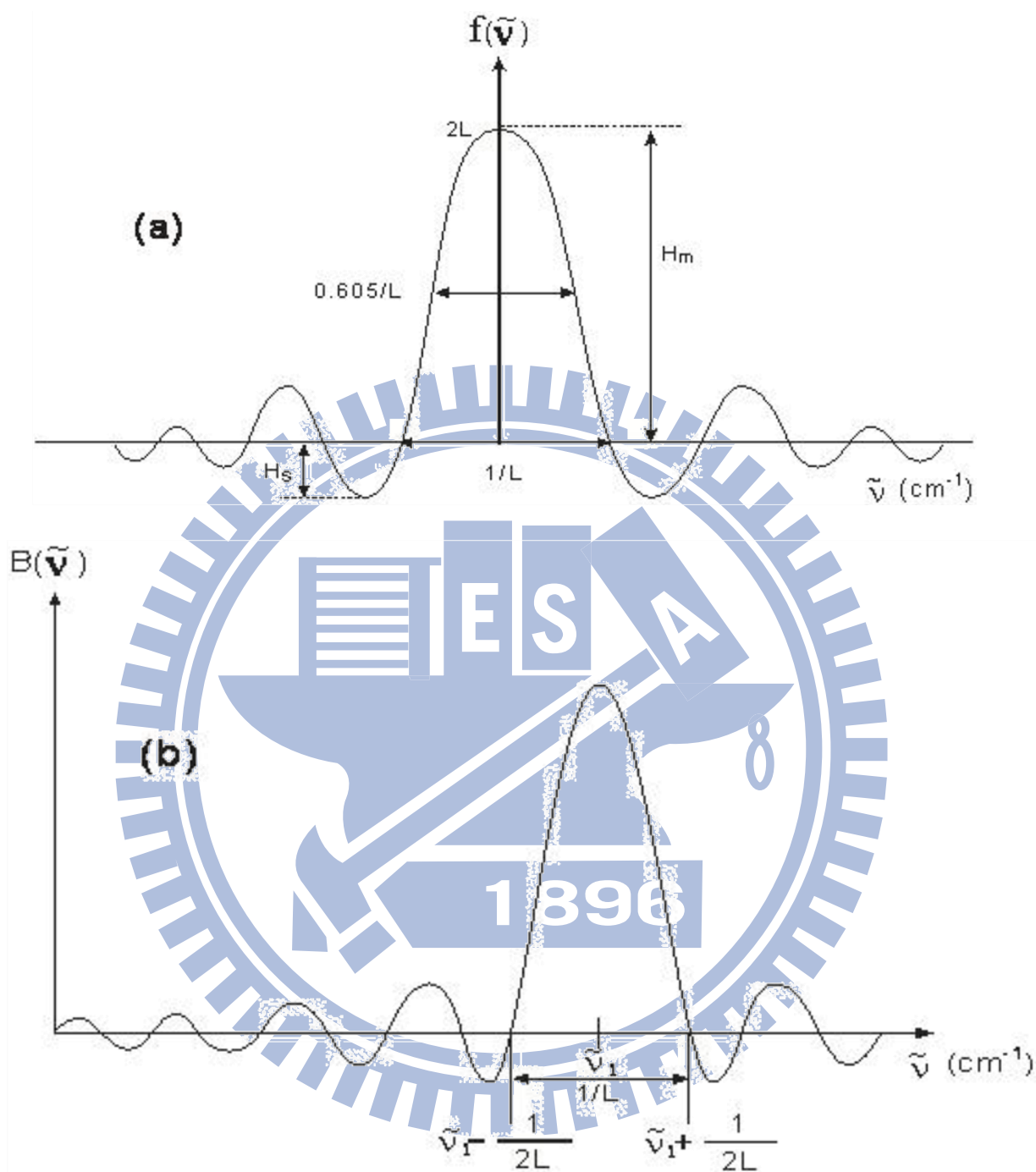


圖 2-9 (a) 匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為  $\frac{\sin x}{x}$ ，即  $\text{sinc } x$  函數；(b) 在移動鏡之有限位移  $\pm L$  下，單色光波數  $\tilde{\nu}_1$  之干涉圖譜以匣式截斷函數進行霍氏轉換後之圖譜。

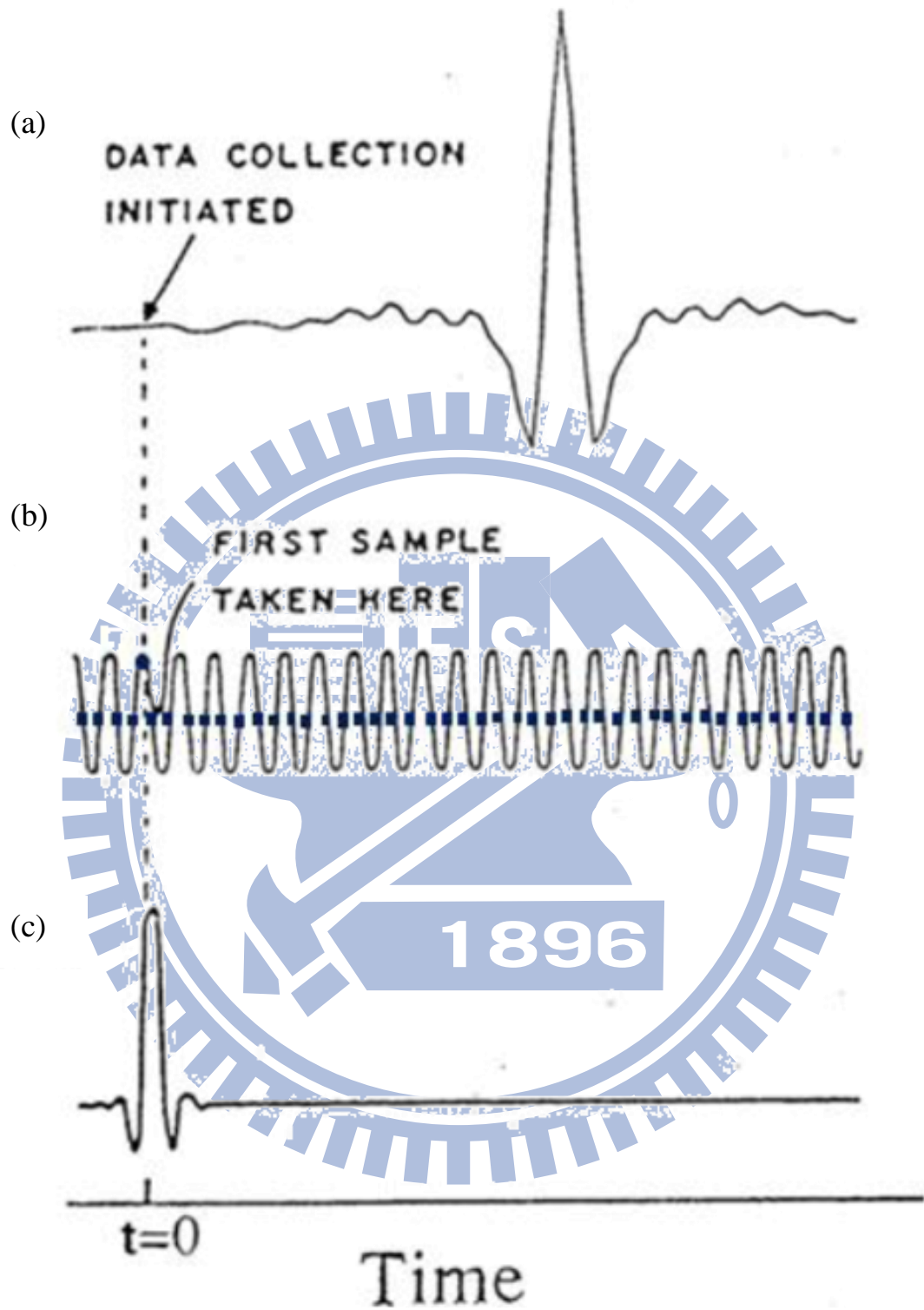


圖 2-10 霍氏紅外光譜儀中三組干涉儀之干涉光譜。(a)碳化矽紅外光源照射待測樣品；(b)氬氫雷射，圖中實心原點為零光程差點，實心方格為零交叉點；(c)白光光源。



表 2-1 鈍氣氦子及 H<sub>2</sub> 的固態晶格參數及游離能。8<sup>44</sup>

	Ne	Ar	Kr	Xe	H <sub>2</sub>	
Space group	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp
Atomic radius/Å	0.71	0.98	1.12	1.31	0.74 <sup>d</sup>	
Lattice parameter/Å	4.47	5.31	5.65	6.13	5.312	a: 3.761
						c: 6.105
Substitutional hole/Å	3.16	3.75	3.99	4.34	3.789 <sup>e</sup>	
Octahedral hole/Å	1.31	1.56	1.65	1.80	-	
Tetrahedral hole/Å	0.71	0.85	0.90	0.97	-	
Ionization energy/eV	21.56	15.8	14.0	12.1	15.4	

d: covalent bond length

e: reference 12

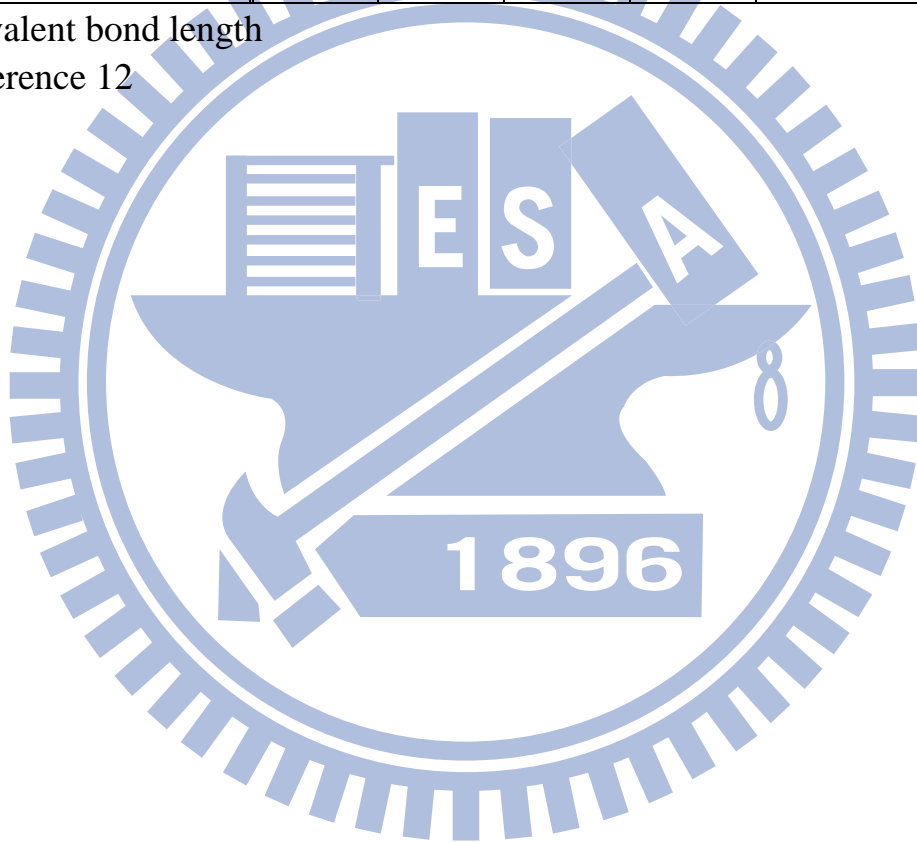


表 2-2 一般常用間質的熱性質參數。8

間質	擴散溫度( $T_d$ )/K <sup>b</sup>	熔點/K	沸點/K
Ne	10	24.5	27.1
Ar	35	83.9	87.4
Kr	50	116.6	120.8
Xe	65	161.3	166.0
N <sub>2</sub>	30	63.3	77.4
CH <sub>4</sub>	45	90.7	109.2
CF <sub>4</sub>	--	123.0	144.0
CO	35	68.1	81.7
CO <sub>2</sub>	63	212.6	194.6 <sup>a</sup>
NO	--	109.6	184.7
SO <sub>2</sub>	--	197.6	263.1
SF <sub>6</sub>	--	222.7	209.4 <sup>a</sup>

b：鑲嵌在晶格中的待測客體，因間質溫度提高使待測客體不再穩定於個別晶格中，可觀測到此擴散現象的溫度稱為擴散溫度 $T_d$ 。

a：直接昇華之溫度。

表 2-3 鈍氣分子最低能量非禁制電子躍遷之波長波數。

氣體	波長/nm	波數/ $10^4 \text{ cm}^{-1}$	參考資料
He	58.43	17.114	46
Ne	73.59	13.589	47
	74.37	13.446	48
Ar	104.82	9.550	49
	106.67	9.375	49
Kr	116.49	8.585	50
	123.58	8.092	50
Xe	129.56	7.718	51
	146.96	6.804	51

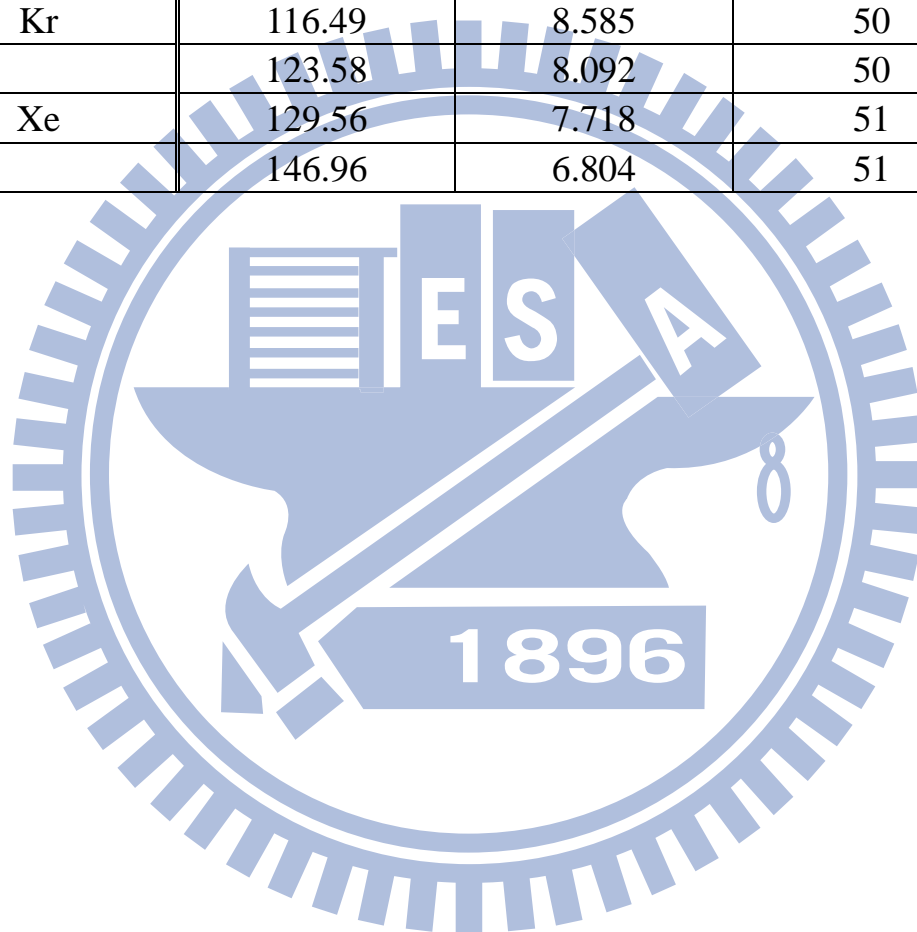
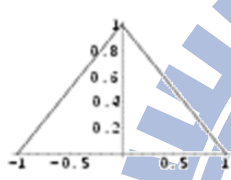
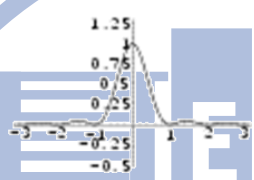
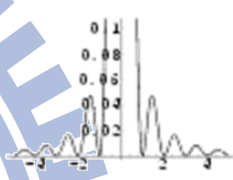
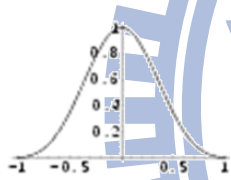
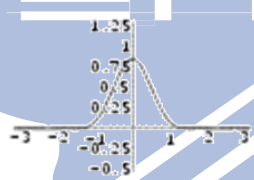
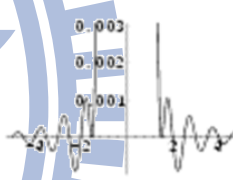
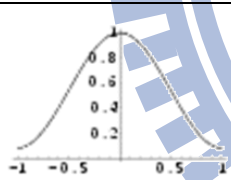
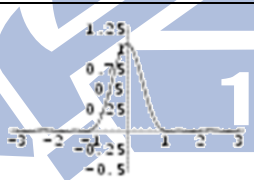
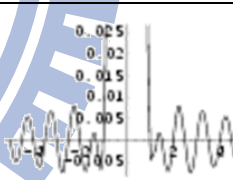
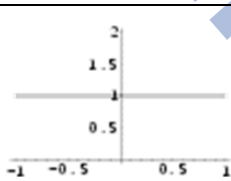
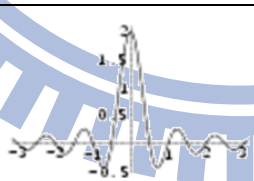
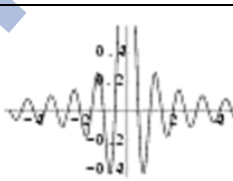


表 2-4 削足函數對儀器譜線形狀函數的影響。 $\Delta u_{1/2}$  為主峰之半高寬(full width at half maximum)，實驗可測得之光程差  $\delta$  的範圍為  $-L \leq \delta \leq L$ 。而  $\left| \frac{H_s}{H_m} \right|$  為側波最大振幅值  $H_s$  與主峰高度  $H_m$  之百分比絕對值。

Apodization Function		Instrument Function		Instrument Function Side Lobes	
Barlet $1 - \frac{ \delta }{L}$			$\Delta u_{1/2} = \frac{1.77}{2L}$		$\left  \frac{H_s}{H_m} \right  = 4.72 \%$
Blackman $\frac{21}{50} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right) + \frac{2}{25} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta u_{1/2} = \frac{2.30}{2L}$		$\left  \frac{H_s}{H_m} \right  = 0.11 \%$
Hamming $\frac{27}{50} + \frac{23}{50} \cos\left(\frac{\pi\delta}{L}\right)$			$\Delta u_{1/2} = \frac{1.82}{2L}$		$\left  \frac{H_s}{H_m} \right  = 0.69 \%$
Uniform 1			$\Delta u_{1/2} = \frac{1.21}{2L}$		$\left  \frac{H_s}{H_m} \right  = 21.72 \%$

## 參考資料

1. I. Norman, and G. Porter, *Nature* **174**, 508 (1954).
2. E. Whittle, D. A. Dows, and G. C. Pimental, *J. Chem. Phys.* **22**, 1943 (1954).
3. *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, edited by L. Andrews and M. Moskovits (North-Holland, 1989)
4. M. J. Almond and A. J. Downs, *Spectroscopy of Matrix-Isolated Species*, edited by R. J. H. Clark and R. E. Hester, (John Wiley & Sons, 1989)
5. M. Bahou, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 661 (2000).
6. L.-S. Chen, C.-I. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **105**, 9454 (1996).
7. M. E. Jacox, *J. Mol. Struct.* **157**, 43 (1987).
8. I. R. Dunking, *Matrix-Isolation Techniques: a practical approach* (Oxford University Press, New York, 1998).
9. L. Meyer, C. S. Barrett, and P. Jaaser, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
10. J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
11. F. Ito, and S. Hirabayashi, *Chem. Phys.* **358**, 209 (2009).
12. I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
13. L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Pergamon, Oxford, 1981).
14. M. Okumura, M. C. Chan, and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32 (1989).
15. T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299 (1993).
16. T. J. Lee, *J. Vac. Sci. Tech.* **9**, 257 (1972).
17. T. Momose, M. Miki, and M. Uchida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
18. M. E. Fajardo, and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998).
19. Y. J. Wu, X. Yang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 1168 (2004).
20. S. Tam, M. E. Fajardo, and H. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191 (1999).
21. T. C. Nast, and I. C. Hsu, *Adv. Cryog. Eng* **29**, 723 (1984).
22. B. AN, M. VI, and P. AN, *Instrum. Exp. Tech.* **35**, 607 (1992).
23. S. Tam, and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum* **70**, 1926 (1999).
24. L. Abouaf-Marguin, A.-M. Vasserot, and C. Pardanaud, *J. Chem. Phys.* **130**, 054503 (2009)
25. V. Shevtsov, P. Malmi, E. Ylinen, M. Punkkinen, *Physica B* **284**, 385

(2000).

26. J. V. Kranendonk, *Solid hydrogen*. (Plenum, New York, 1982).
27. T. K. Balasubramanian, C. H. Lien, J. R. Gaines, K. Narahari Rao, E.K. Damon, and R. J. Nordstorm, *J. Mol. Spectrosc.* **92**, 77 (1982).
28. P. Huber and R. H. Tipping, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
29. T. R. Koehler, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-holland, Amsterdam, 1975).
30. G. K. White, and S. B. Woods, *Phil. Mag.* **3**, 785 (1958).
31. H. Hoshina, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **110**, 5728 (1999).
32. L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 430 (1930).
33. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem. A* **101**, 522 (1997).
34. T. Momose, M. Uchida, N. Sogoshi, M. Miki, S. Masuda, and T. Shida, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 583 (1995).
35. M. Fushitani, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
36. A. A. Michelson, *Philos. Mag.* **31**, 256 (1891).
37. P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
38. P. Jacquinot, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
39. J. W. Cooley, and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 197 (1965).
40. P. R. Griffiths, and J. A. Haseeth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. (John Wiley & Sons, New York, 1986).
41. P. Jacquinot, XVII ème Congrès du G.A.M.S., Paris (1954).
42. P. B. Fellgett, Symposium Ohio State Univ (1952).
43. J. Connes, *J. Phys, Radium* **19**, 197 (1958).
44. R. L. Mills, and A. F. Schuch, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 722 (1965).
45. H.E. Hallam, ed. *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*; Wiley: London, 1973.
46. B. Schiff, and C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **134**, A638 (1964).
47. M. A. Baig, and J. P. Connerade, *J. Phys. B* **17**, 1785 (1984).
48. Kaufman, and L. Minnhagen, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 92 (1972).
49. L. Minnhagen, *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 1185 (1973).
50. K. Yoshino, and Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am.* **69**, 159 (1979).
51. f. K. Yoshino, and D. E. Freeman, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1268 (1985).

## 第三章 實驗裝置與步驟

### 3-1 實驗裝置

實驗裝置是由真空系統、低溫系統、 $p$ - $H_2$ 轉換系統、偵測系統以及光解光源五部分所組成。

#### 3-1-1 真空系統

真空系統包含間質隔離腔體及連接腔體前端樣品球氣體管路兩部份。利用機械前置幫浦(Edwards RV12, 抽氣速率為  $237 \text{ L min}^{-1}$ )及分子渦輪幫浦(Varian turbo-V301 Navigator, 抽氣速率為  $280 \text{ L s}^{-1}$ )可達成並維持系統的真空在  $1.5 \times 10^{-6} \text{ torr}$  以下。壓力計分別使用電容式真空計(MKS, model 223B)和離子式真空計(ion gauge, ULVAC GI-TL2), 量測範圍分別為  $10^3$ - $10^{-1} \text{ torr}$  和  $10^{-3}$ - $10^{-8} \text{ torr}$ 。

#### 3-1-2 低溫系統

間質隔離低溫系統是利用循環式二段壓縮系統(Sumitomo CSW-71)包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器(Lakeshore 331)。當間質隔離腔體真空降至  $1.5 \times 10^{-6} \text{ torr}$  以下時, 啟

動壓縮機組，壓縮機內部氬氣壓力由靜置時的 1.69 MPa (245 psi) 壓縮至約 2.65 MPa (384 psi)，此高壓氬氣經高壓連結管傳送至膨脹器，由膨脹器內的閥門馬達控制此高壓氬氣進入第一級及第二級之置換器內部，氬氣在此因膨脹帶走熱量而產生降溫作用。膨脹後的低壓氬氣 (約 100 psi) 經由低壓管路導回壓縮機而完成一次的制冷循環。壓縮機啟動後約 40 分鐘，可將樣品靶由室溫降至 3.2 K。用於沉積間質樣品的低溫樣品靶安裝在第二級置換器最末端，其材質為無氧銅表面鍍金，而溫度則由矽二極體溫度計 (silicon diode thermometer) 測量，並由溫度控制器讀取，且可視實驗需求由控制器提高溫度加熱樣品靶。低溫裝置之真空外腔底部為四面窗型，依實驗需要分別裝上溴化鉀 (KBr) 鹽片及石英 (quartz) 片，以利實驗中進行紅外光譜偵測或紫外及可見光光解時使用。此外，膨脹器和真空腔外管之間裝有兩個 O 型環，使膨脹器得以在保持真空狀態下轉動，而將樣品靶分別轉向樣品沉積口、紅外光譜偵測方向或是光解的方向。

### 3-1-3 $p$ -H<sub>2</sub> 轉換系統

$p$ -H<sub>2</sub> 轉換系統包含低溫系統及內外層腔體。低溫系統是由 Advanced Research Systems (DE204A) 運作，包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器 (Lakeshore 331)。而內層腔體連接低溫系



統的冷卻頭，啟動壓縮機組後約 45 分鐘，可使低溫系統由室溫降至 10.0 K。利用溫度控制器可以調整實驗所需要的轉換溫度。外層真空腔體用來隔絕熱傳導，所需之真空度利用機械式前置幫浦(Edwards RV12，抽氣速率為  $237 \text{ L s}^{-1}$ )及分子渦輪幫浦(Varian turbo-V70，抽氣速率為  $68 \text{ L s}^{-1}$ )達成及維持系統的真空度在  $4.0 \times 10^{-4}$  torr 以下。壓力計分別使用電容式真空計(MKS，model 223B)和熱對流式真空計(convectron gauge，ULVAC GI-TL2)，量測範圍分別為  $10^3$ – $10^{-1}$  torr 和  $1$ – $10^{-4}$  torr。

### 3-1-4 偵測系統

於本實驗中，霍氏紅外光譜儀是以碳矽棒(globar)為紅外光源(放射波長範圍為  $200$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$ )，以溴化鉀(KBr)為分光片( $450$ – $5000 \text{ cm}^{-1}$ )，偵測器為MCT(光區為  $400$ – $5000 \text{ cm}^{-1}$ )，光圈選用大小為  $2.5 \text{ mm}$  之光圈，光譜解析度設定為  $0.10 \text{ cm}^{-1}$ ，移動鏡移動速度選用  $1.5 \text{ cm s}^{-1}$ ，平均掃描次數 450 次，於此條件下擷取光譜時間約為 40 分鐘。

此外，FTIR 至偵測器之間，暴露於大氣部份皆通以氮氣，以除去光徑中大氣所含的  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ，降低其在紅外光區的吸收所造成的光譜干擾。

### 3-1-5 光解光源

實驗所使用的光解光源為中壓汞燈(medium-pressure mercury lamp, 200 W, China Electric, Model H200X)組合干涉濾光片(interference filter)。中壓汞燈的光區範圍為紫外光區至紅外光區。使用的干涉濾光片包含：

- (1)  $253.7 \pm 10$  nm 干涉濾光片，穿透率約 20%，起始光解時使用。
- (2)  $365 \pm 10$  nm 干涉濾光片，穿透率約 20%，二次光解時使用。

### 3-2 實驗步驟

實驗步驟包含樣品製備、沉積、回火及光解等。

#### 3-2-1 樣品製備

實驗中樣品的沉積是採用玻璃球中預先配好特定比例之主客體混合氣體，以針閥控制適當流速，並同時和主體( $p$ -H<sub>2</sub>)共同沉積於樣品靶上，而獲得隔離狀態較好的光譜。

樣品的製備是先將樣品球及真空管路抽氣至壓力為  $1.0 \times 10^{-6}$  torr，接著關閉通往幫浦的閥門，通入約 1.0 torr 的樣品氣體至樣品球中，待壓力平衡後再通入  $p$ -H<sub>2</sub> 氣體，稀釋至特定比例。依實驗需求設定  $p$ -H<sub>2</sub> 轉換系統之溫度為 11.5 K，在此溫度下之 H<sub>2</sub> 壓力約為 15.0 torr。

將其通入內含 1.0 torr 氣體之樣品球中稀釋二至四次可得到預混合之樣品濃度約為  $\text{CH}_3\text{I}/p\text{-H}_2$  (1/150–720)及  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (1/170–1260)。連接至沉積口之氣體管路及樣品的配製裝置如圖 3-1 所示，包含樣品玻璃球、流量計(MKS, 10 sccm 及 100 sccm, sccm 為  $\text{STP cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , STP 下之壓力為 760 torr 及溫度為 273 K)、針閥等。沉積條件是  $p\text{-H}_2$  流量為 2.0 sccm, 兩個氣體樣品  $\text{CH}_3\text{I}/p\text{-H}_2$  和  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  流量分別為 0.1–0.5 和 0.05–0.5 sccm, 沉積樣品間質濃度為  $\text{CH}_3\text{I}/p\text{-H}_2$  (1/1350–10800) 及  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (1/1450–1/28350), 沉積時間為二至五小時。

### 3-2-2 實驗步驟

啟動  $p\text{-H}_2$  轉換系統之壓縮機降溫, 外層腔體以真空幫浦維持在  $4.0 \times 10^{-4}$  torr 以下。待溫度降至 10.0 K 左右後, 打開內層腔體至主低溫系統前端之  $p\text{-H}_2$  氣體管路閥門, 再打開氫氣鋼瓶至內層腔體間的閥門, 用溫度控制器將溫度升高至 11.5 K。調整  $\text{H}_2$  (99.9999 %, Scott Specialty Gases)鋼瓶至內層腔體間的針閥(needle valve)使轉換後的  $p\text{-H}_2$  氣體在兩組管路間流動直到壓力穩定維持在 15.0 torr 左右。此時打開分別裝有  $\text{CH}_3\text{I}$  (99 %, Riedel-de Haen)或  $\text{SO}_2$  (99.9 %, Matheson)的樣品球之氣體管路閥門, 樣品分別與  $p\text{-H}_2$  在氣體管路及樣品球中混合及稀釋至特定濃度。

將真空系統壓力抽至  $1.5 \times 10^{-6}$  torr 以下時啟動壓縮機組開始降溫，待樣品靶面達 3.2 K 時(約 40 分鐘)，取 450 張光區為  $450\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  之 phase 及參考(reference)光譜。光譜完成後，打開兩個預先配製完成的  $\text{CH}_3\text{I}/p\text{-H}_2$  及  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  樣品球開關閥及沉積管路閥門，並以針閥控制樣品及  $p\text{-H}_2$  氣體流量( $\text{CH}_3\text{I}/p\text{-H}_2$ : 0.1–0.5 sccm;  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$ : 0.05–0.5 sccm;  $p\text{-H}_2$ : 2.0 sccm)。樣品與  $p\text{-H}_2$  在沉積管路中混合後再共同沉積於 3.2 K 靶面，經過二至五小時的沉積時間後，將靶面轉向紅外光譜偵測方向並擷取沉積完成之光譜。其後，將靶面升溫回火至 4.2–4.9 K 並維持 30–60 分鐘以增加  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  錯合物。回火時可取幾張光譜觀察錯合物的增加，再降溫回到 3.2 K 擷取光譜。

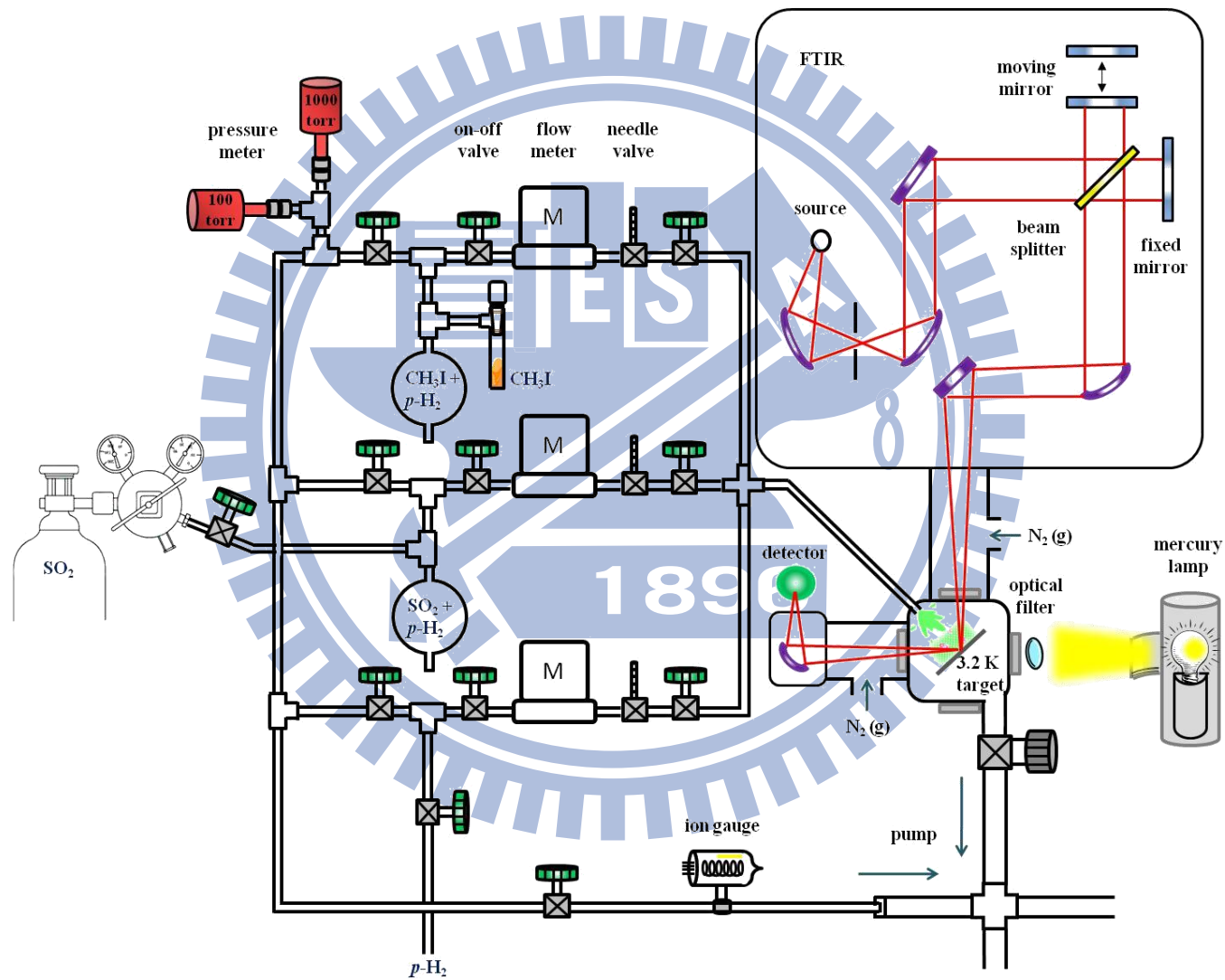
初始光解方面，將  $253.7 \pm 10\text{ nm}$  干涉濾光片放置於石英光窗前面，並將靶面轉向其窗口方向，以中壓汞燈的光源光解間質樣品 1–5 小時產生  $\text{CH}_3$  自由基，且於每個階段的照光後，將靶面轉回紅外光譜偵測方向並擷取紅外光譜。光解完成後，將靶面升溫回火至 4.2–4.9 K 並維持 3–40 分鐘以利自由基的擴散並增加產物的生成。回火之間可取幾張光譜觀察產物的增加，再降溫回到 3.2 K 擷取回火後之光譜。

二次光解方面，將  $365 \pm 10\text{ nm}$  干涉濾光片放置於石英光窗前面，並將靶面轉向其窗口方向，以中壓汞燈的光源光解含產物的間質 30 分鐘，且於每個階段的照光後，將靶面轉回紅外光譜偵測方向並擷取

紅外光譜。光解完成後，將靶面升溫回火至 4.2 K 並維持 25 分鐘後再降溫回到 3.2 K 擷取回火後之光譜。



圖 3-1 實驗裝置圖。壓力計(100 torr 及 1000 torr)用於配製適合比例的氣體樣品；針閥與流量計用於控制氣體流量。



## 第四章 結果

### 4-1 理論計算結果

#### 4-1-1 過去相關理論計算參考文獻

CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 結構計算方面，有不同研究組利用不同理論方法計算；其中 McKee 計算得到的結構為 CH 鍵與 SO 鍵於同一平面之 eclipse 構形，<sup>1</sup> 其餘的計算結果皆為包含其中一個 CH 之平面平分 SO<sub>2</sub> 角之 C<sub>s</sub> 構形。<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup> 本實驗室 Chu 及 Lee<sup>6</sup> 以 Gaussian 03 程式<sup>7</sup> 計算 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 及 CH<sub>3</sub>OSO 之穩定幾何結構、能量、簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度。計算方法是利用密度泛函理論(density functional theory, DFT)之 B3LYP (Ref. 8)及 B3P86 (Ref. 9) 搭配 aug-cc-pVTZ 為基底函數組(basis set)。<sup>10</sup> 為了更進一步對本實驗中相關物種之瞭解，本研究以 Gaussian 09 程式<sup>7</sup> 計算 CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 複合體及在間質中經由反應可能產生的物種 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OSO、ISO<sub>2</sub>、IOSO 之穩定結構、能量、簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度外，亦增加計算並得到上述物種的 <sup>18</sup>O 及 <sup>34</sup>S 的同位素取代之簡諧振動頻率及紅外譜線吸收強度之預測。

#### 4-1-2 幾何結構之理論計算結果

圖 4-1 列出利用上述不同計算方法所預測的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 、*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ 、*anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ 、 $\text{ISO}_2$  及  $\text{IOSO}$  之穩定幾何結構。 $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  複合體幾何結構是利用 B3P86/6-311G\*\*方法計算，計算結果如圖 4-1 (a)所示。

B3P86 計算方法使用 Becke 三參數混成泛函數(Becke's three-parameter hybride exchange functional)<sup>8</sup> 及 P86 為 Pedrew 梯度修正相關泛函數(Pedrew's gradient-corrected correlation functional)。<sup>9</sup> 6-311G\*\*計算方法同義於 6-311G(d,p)，\*\*表示對重原子加上一個 d 函數以及對氫原子加上一個 p 函數作為極化函數。<sup>11, 12</sup> 以 B3P86/6-311G\*\*方法預測的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  穩定結構為  $\text{CH}_3\text{I}$  的其中一個 H 和  $\text{SO}_2$  的其中一個 O 有微弱的相互作用， $\text{O}\cdots\text{H}$  距離為 2.285 Å。另外為  $\text{CH}_3\text{I}$  的 I 和  $\text{SO}_2$  的 S 有微弱的相互作用， $\text{I}\cdots\text{S}$  距離為 3.556 Å。

$\text{CH}_3\text{SO}_2$  的幾何結構是利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法計算，計算結果如圖 4-1 (b)所示。基底函數 aug-cc-pVTZ 為 Dunning 的相關一致極化函數之基底函數(Dunning's correlation-consistent polarized-valence triple-zeta basis set)，<sup>10</sup> aug 字串表示在 cc-pVTZ 基底函數組加上 s、p、d 及 f 之擴散函數。由 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  幾何結構，其 C-S 鍵長為 1.814 Å，與  $\text{CH}_3\text{SH}$  的 C-S 鍵長實驗值(1.818 Å)相近。<sup>14</sup> 另外，所預測的 S=O 鍵長為 1.467 Å，略長於  $\text{SO}_2$  鍵長實驗值(1.432 Å)<sup>15</sup> 及  $\text{ClSO}_2$  的 S=O 鍵長理論值



(1.450 Å)。<sup>16</sup>

CH<sub>3</sub>OSO 之兩種結構異構物，*syn*-CH<sub>3</sub>OSO 及 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之幾何結構是利用 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法計算，計算結果如圖 4-1 (c)及(d)所示。對於 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的結構，其末端 O 與 CH<sub>3</sub> 在 S-O 鍵的同側；S-O 鍵長為 1.638 Å，而末端 S=O 鍵長為 1.481 Å，略長於 SO<sub>2</sub> 鍵長實驗值(1.432 Å)。<sup>15</sup> *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 的 OSOCH 構形則為平面結構，其 S=O 鍵長(1.472 Å)略短於 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的 S=O 鍵長(1.481 Å)，S-O 鍵長(1.650 Å)略長於 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的 S-O 鍵長(1.638 Å)。

ISO<sub>2</sub> 的幾何結構是利用 B3P86/6-311G\*\*方法計算，計算結果如圖 4-1 (e) 所示。S=O 鍵長為 1.451 Å，與 ClSO<sub>2</sub> 的 S=O 鍵長理論值(1.450 Å)相近。<sup>16</sup> 由於 I 原子核較大，因此其 I-S 鍵長(2.788 Å)較以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的 ClSO<sub>2</sub> 的 Cl-S 鍵長(2.107 Å)來得長。<sup>16</sup>

IOSO 的幾何結構是利用 B3P86/sadlej-pVTZ 及 MP2/6-311G\*\*方法進行預測，計算結果如圖 4-1 (f)所示，括弧內之數值係由 MP2/6-311G\*\*方法所得到的結果。幾何結構計算方面，因以 B3P86/6-311G\*\*方法只得到 IOSO 的凡德瓦力複合體，因此改用 B3P86/sadlej-pVTZ 及 MP2/6-311G\*\*方法計算，並得到其的穩定結構。Sadlej-pVTZ 是個針對特定原子序之元素的計算方法，其基底函數輸入程式取自於 *Environmental and Molecular Sciences Laboratory*，*EMSL Basis Set Exchange* 機構之官方網站。<sup>13</sup> 以

B3P86/sadlej-pVTZ 方法預測的 I-O 鍵長為 2.050 Å，S=O 鍵長為 1.495 Å；以 MP2/6-311G\*\*方法預測的 I-O 鍵長為 2.060 Å，S=O 鍵長為 1.463 Å，兩種方法預測的 S=O 鍵長皆略長於 SO<sub>2</sub> 鍵長實驗值(1.432 Å)。<sup>15</sup> *syn*-IOSO 的末端 O 與 I 在 S-O 鍵之同側，與 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 結構相似。預測的 S-O 鍵長為 1.645 Å (1.664 Å)略長於以 B3P86/aug-cc-pVTZ 所預測的 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 之 S-O 鍵長(1.638 Å)。另外，以 B3P86/sadlej 所得到的 S=O 鍵長(1.495 Å)略長於 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的 S=O 鍵長(1.481 Å)，以 MP2/6-311G\*\*所得到的 S=O 鍵長(1.463 Å)則略小於 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 的 S=O 鍵長(1.638 Å)。

#### 4-1-3 簡諧振動頻率之理論計算結果

表 4-1 列出以 B3P86/6-311G\*\*方法所預測的 CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度。CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 反對稱伸張及對稱伸張振動模頻率分別為 1335 (ν<sub>6</sub>)及 1149 (ν<sub>8</sub>) cm<sup>-1</sup>，與同樣方法預測的 SO<sub>2</sub> 分子的反對稱伸張及對稱伸張振動模頻率(1353 及 1163 cm<sup>-1</sup>)相較有些微的紅位移。然而，CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 彎曲振動模頻率為 514 cm<sup>-1</sup>，和 SO<sub>2</sub> 分子預測的彎曲振動模頻率(514 cm<sup>-1</sup>)相同。

表 4-2 列出以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法所預測的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 及其 <sup>18</sup>O 和 <sup>34</sup>S 的同位素取代之簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度。紅外光譜吸收強度大於 7 km mol<sup>-1</sup> 的簡諧振動頻率有 1444 (ν<sub>4</sub>)、1262 (ν<sub>7</sub>)、1074 (ν<sub>8</sub>)、929 (ν<sub>10</sub>)、

646 ( $\nu_{11}$ )、452 ( $\nu_{12}$ )及 374 ( $\nu_{13}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ，其中以  $\nu_7$  及  $\nu_{10}$  的吸收強度為最強。根據計算預測的頻率同位素比例及位移向量(displacement vector)，其振動模之大致描述分別為： $\nu_4$  為  $\text{CH}_2$  剪式、 $\nu_7$  為  $\text{SO}_2$  不對稱伸張、 $\nu_8$  為  $\text{SO}_2$  對稱伸張、 $\nu_{10}$  為  $\text{CH}_3$  搖擺、 $\nu_{11}$  為 C-S 伸張、 $\nu_{12}$  為  $\text{SO}_2$  彎曲及  $\nu_{13}$  為  $\text{SO}_2$  搖擺 +  $\text{CH}_3$  搖擺振動模。在  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  所有振動模中， $\text{SO}_2$  的不對稱伸張及對稱伸張振動模譜線吸收強度為最強的。

$\text{CH}_3\text{OSO}$  的兩種結構異構物，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ ，其簡諧振動頻率及紅外譜線收強度是以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測，如表 4-3 及表 4-4 所示。*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  的紅外譜線吸收強度大於  $15 \text{ km mol}^{-1}$  的簡諧振動頻率有 3129 ( $\nu_2$ )、3046 ( $\nu_3$ )、1166 ( $\nu_8$ )、1162 ( $\nu_9$ )、1028 ( $\nu_{10}$ )及 716 ( $\nu_{11}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ，另外，*anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  的紅外譜線吸收強度大於  $15 \text{ km mol}^{-1}$  的簡諧振動頻率有 3100 ( $\nu_2$ )、3032 ( $\nu_3$ )、1494 ( $\nu_4$ )、1195 ( $\nu_7$ )、1046 ( $\nu_{10}$ )及 742 ( $\nu_{11}$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。上述吸收強度最強的簡諧振動頻率分別為 C-O 伸張( $\nu_{10}$ ，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  為 1028  $\text{cm}^{-1}$  及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  為 1046  $\text{cm}^{-1}$ )及 S-O 伸張( $\nu_{11}$ ，*syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  為 716  $\text{cm}^{-1}$  及 *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$  為 742  $\text{cm}^{-1}$ )振動模。

表 4-5 列出以 B3P86/6-311G\*\*方法所預測的  $\text{ISO}_2$  及其  $^{18}\text{O}$  和  $^{34}\text{S}$  的同位素取代之簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度。紅外譜線吸收強度最強的簡諧振動頻率為 1334 ( $\nu_1$ ， $\text{SO}_2$  反對稱伸張振動模)、1128 ( $\nu_2$ ， $\text{SO}_2$  對稱伸張振動模)及 498  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ， $\text{SO}_2$  彎曲振動模)，其中  $\text{SO}_2$  反對稱及對稱伸張振動模，

與同樣方法所預測的 SO<sub>2</sub> 分子的反對稱伸張及對稱伸張振動模頻率(1353 及 1163 cm<sup>-1</sup>)相較有些微的紅位移。

表 4-5 列出以 B3P86/sadlej-pVTZ 方法所預測的 IOSO 及其 <sup>18</sup>O 和 <sup>34</sup>S 的同位素取代之簡諧振動頻率與紅外譜線吸收強度。IOSO 的主要簡諧振動頻率為 1144 (1452)、638 (719)及 445 (505) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值係由 MP2/6-311G\*\*方法所得到的簡諧振動頻率。

## 4-2 光解在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中的 CH<sub>3</sub>I 與 SO<sub>2</sub>

### 4-2-1 CH<sub>3</sub>I 與 SO<sub>2</sub> 之光吸收截面積與鍵能

在 300 K 下，氣態 CH<sub>3</sub>I 在 260 nm 波長的光吸收截面積(absorption cross-section)約為  $1.4 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>，在 254 nm 波長的光吸收截面積約為  $1.0 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>。<sup>17</sup> CH<sub>3</sub>I 斷鍵形成 CH<sub>3</sub> + I 所需的斷鍵能量為 225 kJ mol<sup>-1</sup>，相當於波長 532.4 nm 之光子能量。<sup>18</sup> SO<sub>2</sub> 在 254 nm 波長的光吸收截面積約為  $2 \times 10^{-19}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>，<sup>19</sup> 但 SO<sub>2</sub> 斷鍵形成 SO + O 所需的斷鍵能量為 543 kJ mol<sup>-1</sup>，相當於波長 220 nm 之光子能量。<sup>20</sup> 本研究所使用的光源為中壓汞燈的 254 nm 光波，可光解 CH<sub>3</sub>I 產生 CH<sub>3</sub> 及 I，但因為 SO<sub>2</sub> 不會被光解，可避免產生 SO 及 O 物種方面的副反應，因此在間質中可能發生反應的物種為 CH<sub>3</sub>、I 及 SO<sub>2</sub>。

#### 4-2-2 SO<sub>2</sub>/*p*-H<sub>2</sub> 光解前後之紅外吸收光譜

本實驗將預先混合之氣體樣品 SO<sub>2</sub>/*p*-H<sub>2</sub> (1/10800) 沉積於 3.2 K 之樣品靶 5 小時，並偵測 SO<sub>2</sub> 的紅外吸收譜線，如圖 4-2 所示。其中較強的吸收譜線位於 1355.7 及 1355.0 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>，不對稱伸張振動模)，較弱的吸收譜線位於 1149.6 及 1148.6 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>，對稱伸張振動模) 和 517.7 及 518.3 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>，彎曲振動模)。位於 1338.8 及 1338.2 cm<sup>-1</sup> 與 1142.3 及 1141.3 cm<sup>-1</sup> 之紅外吸收譜線為 <sup>34</sup>SO<sub>2</sub> 的不對稱伸張(ν<sub>3</sub>)及對稱伸張(ν<sub>1</sub>)振動模。另外，以中壓汞燈的 254 nm 光源光解 SO<sub>2</sub>/*p*-H<sub>2</sub> 間質(1/2000) 1.5 個小時，並無觀測到 SO<sub>2</sub> 的消失及 SO 的生成，符合 SO<sub>2</sub> 斷鍵能為 543 kJ mol<sup>-1</sup> (220 nm 之光子能量)。

#### 4-2-3 CH<sub>3</sub>I/*p*-H<sub>2</sub> 光解前後之紅外吸收光譜

本實驗將預先混合之氣體樣品 CH<sub>3</sub>I/*p*-H<sub>2</sub> (1/18500) 沉積於 3.2 K 之樣品靶 4.5 小時，並偵測 CH<sub>3</sub>I 的紅外吸收譜線。其中較強的吸收譜線位於 2965.1 (ν<sub>1</sub>)、1248.4 (ν<sub>2</sub>) 及 884.5 (ν<sub>6</sub>) cm<sup>-1</sup>，較弱的吸收譜線位於 3057.5 (ν<sub>4</sub>)、1432.5 (ν<sub>5</sub>) 及 531.3 (ν<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>。以中壓汞燈的 254 nm 光源光解 CH<sub>3</sub>I/*p*-H<sub>2</sub> 間質 (1/18500) 3.5 個小時之後，觀測到位於 3170.6 (3171.4) (CH 簡併平面對稱伸張振動模，ν<sub>3</sub>)、2779.3 (2780.1) (2ν<sub>4</sub>)、1401.7 (1402.4、1402.7) (簡併平面彎曲振動模，ν<sub>4</sub>) 及 624.0 (623.1) (面外彎曲振動模，ν<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup> 的 CH<sub>3</sub> 紅外吸收譜

線；括弧內的數值為較弱的吸收譜線，和前研究組在  $p\text{-H}_2$  間質下觀測到之  $\text{CH}_3$  振動模頻率一致。<sup>21, 22</sup> 同樣以 254 nm 光源再持續光解 6.5 小時之後，觀測到位於 3026.0/3025.2 及 1308.3/1308.2  $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{CH}_4$  紅外吸收譜線。將間質回火至 4.7 K 並維持 2 分鐘後降溫至 3.2 K，觀測到  $\text{C}_2\text{H}_6$  的紅外吸收譜線，表示光解後有  $\text{CH}_3$  的產生且在 4.7 K 下會互相反應形成  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。Momose 等人以 184 nm 光解沉積於  $p\text{-H}_2$  間質下的  $\text{CH}_3\text{I}$  也觀測到  $\text{CH}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$  的生成。<sup>21</sup>

#### 4-2-4 $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$ 之光解反應

本研究利用光解  $\text{CH}_3\text{I}$  產生  $\text{CH}_3$  自由基再和  $\text{SO}_2$  反應，再利用二次光解並觀測產物的消失。一般實驗的步驟包含：(1) 以  $254 \pm 10$  nm 光解間質 1–3 小時(以“254 nm 光解”表示)，(2) 以 4.2–4.9 K 回火間質並持續 5–40 分鐘後降溫至 3.2 K (以“回火”表示)及(3)以  $365 \pm 10$  nm 光源二次光解(以“365 nm 光解”表示)間質 30 分鐘。所有光譜皆在間質為 3.2 K 時擷取。

將預先混合之氣體樣品  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2 \cong 1.1/1.0/3750$  沉積於 3.2 K 之樣品靶，並偵測間質之紅外吸收譜線，如圖 4-3 (a)所示。除了觀測到  $\text{CH}_3\text{I}$  及  $\text{SO}_2$  的吸收譜線外，在  $\text{SO}_2$  的振動頻率光區觀測到位於 1346.8 (1345.7)、1148.3 (1149.0、1148.1 及 1147.5)及 520.6 (521.9)  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  吸收譜線；括弧內的數值為較弱的吸收譜線。另外，在  $\text{CH}_3\text{I}$  的振動頻率光區也觀測到位於 2966.2、1436.9 (1434.7、1434.3)、1251.4 (1251.0)及 533.7  $\text{cm}^{-1}$  的

CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 吸收譜線。實驗上觀測到的 CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 紅外吸收譜線和理論方法計算結果一致，如表 4-1 所示。

圖 4-3 (b)–(d) 為“254 nm 光解”，“回火”及“365 nm 光解”之差異光譜；差異光譜即為在此步驟下所擷取的光譜減去前一步驟所擷取的光譜，其中向上的吸收譜線表示經過此一實驗步驟而產生的物種所致，向下的吸收譜線表示經過此一實驗步驟而消失的物種所致。

以 254 nm 光解 CH<sub>3</sub>I/SO<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> 間質 1 小時之後，CH<sub>3</sub>I 及 CH<sub>3</sub>I·SO<sub>2</sub> 的紅外吸收譜線強度下降，SO<sub>2</sub> 的紅外吸收譜線強度上升。根據物種生成速率的不同，光解後產生的物種譜線可分為三組，如圖 4-3 (b) 所示。第一組是位於 3170.6、2779.3、1401.7 及 624.0 cm<sup>-1</sup> 的 CH<sub>3</sub> 吸收譜線，此實驗所觀測到的 CH<sub>3</sub> 吸收譜線和前實驗光解 CH<sub>3</sub>I/p-H<sub>2</sub> 間質下所觀測到的吸收譜線一致。第二組是位於 1416.0、1272.5 (1273.0、1273.6)、1071.1 (1072.2)、917.5 及 633.8 cm<sup>-1</sup> 的吸收譜線，以“A”表示；括弧內之數值為物種 A 在些微不同間質環境影響下較弱的多重吸收譜線。於另一較稀釋的實驗(CH<sub>3</sub>I/SO<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> = 2.4/1.0/18900)，實驗結果如圖 4-4 (a) 所示，此圖為物種 A 的相關光區。物種 A 之吸收譜線可指認為 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基，此指認將在 5-2 節加以分析及討論。第三組是位於 1353.1 (1352.7) 及 1150.1 cm<sup>-1</sup> 的吸收譜線，以“B”表示。於另一較稀釋的實驗(CH<sub>3</sub>I/SO<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> = 2.4/1.0/18900)，實驗結果如圖 4-5 (a) 所示，此圖為物種 B 的相關光區。在圖 4-5 (a) 中，位於 1346.8 (1345.7) 及

1148.3 (1147.5)  $\text{cm}^{-1}$  的“C”向下吸收譜線為  $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{16}\text{OS}^{16}\text{O}$  複合體；位於 1353.1 (1352.7)及 1150.1  $\text{cm}^{-1}$  的向上吸譜線為物種 B。物種 B 之吸收譜線可指認為  $\text{ISO}_2$ ，此指認將在 5-3 節加以分析及討論。

回火後可觀測到物種 A ( $\text{CH}_3\text{SO}_2$ )及物種 B ( $\text{ISO}_2$ )的吸收譜線強度增加，如圖 4-3 (c)所示。另外也觀測到  $\text{CH}_3$  及  $\text{SO}_2$  的吸收譜線強度下降及  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  的吸收譜線強度上升。以 365 nm 光源二次光解後，可觀測到物種 A 及 B 的吸收譜線強度下降並伴隨著  $\text{CH}_3$  及  $\text{SO}_2$  的吸收譜線強度上升，如圖 4-3 (d) 所示。

#### 4-3 $\text{CH}_3\text{I}$ 與 $^{18}\text{O}$ 同位素取代之 $\text{SO}_2$ 的光解反應

本實驗所使用的  $^{18}\text{O}$  同位素取代的  $\text{SO}_2$  包含  $^{16}\text{OS}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$  及  $^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$  的混合氣體。預先以  $\text{CH}_3\text{I}$ ， $^{18}\text{O}$  同位素取代之  $\text{SO}_2$  及  $p\text{-H}_2$  混合之氣體樣品  $\text{CH}_3\text{I}/^{16}\text{OS}^{16}\text{O}/^{16}\text{OS}^{18}\text{O}/^{18}\text{OS}^{18}\text{O}/p\text{-H}_2 \cong 2.3/1.0/2.7/2.7/9030$  沉積於 3.2 K 之樣品靶 5 小時，並偵測間質之紅外光譜。 $^{16}\text{OS}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$  及  $^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$  的氣體混合比例分別由其  $\text{SO}_2$  不對稱伸張譜線的積分面積估算。

圖 4-4 (a)為物種 A 譜線的吸收光區，是以 254 nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2 = 2.4/1.0/18900$  間質 3 小時，再以 4.9 K 回火 5 分鐘後回到 3.2 K 之差異光譜。圖 4-4 (b) 為以 254 nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/^{16}\text{OS}^{16}\text{O}/^{16}\text{OS}^{18}\text{O}/^{18}\text{OS}^{18}\text{O}/p\text{-H}_2 \cong 2.3/1.0/2.7/2.7/9030$  間質 5 小時，再以 4.8 K 回火 20 分鐘後回到 3.2 K 之差



異光譜。以  $^{18}\text{O}$  同位素取代  $^{16}\text{O}^{32}\text{S}^{16}\text{O}$  後，物種 A 位於  $1272.5$  ( $1273.0$ 、 $1273.6$ )  $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{SO}_2$  不對稱伸張三重譜線位移至  $1255.2$  ( $1255.8$ 、 $1256.2$ )及  $1233.8$  ( $1234.4$ 、 $1234.8$ )  $\text{cm}^{-1}$ ；位於  $1071.1$  ( $1072.2$ )  $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{SO}_2$  對稱伸張二重譜線位移至  $1047.5$  ( $1048.8$ )及  $1027.3$  ( $1028.6$ )  $\text{cm}^{-1}$ ，而位於  $633.8$   $\text{cm}^{-1}$  之 C-S 伸張譜線位移至  $631.9$  及  $630.1$   $\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{SO}_2$  不對稱伸張、對稱伸張及 C-S 伸張振動模譜線的同位素位移形式顯示出此三種振動模式包含兩個 O 原子且給予此振動模相同的貢獻。物種 A 位於  $917.5$   $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{CH}_3$  搖擺振動譜線有些微位移至  $917.3$  及  $917.7$   $\text{cm}^{-1}$  重疊譜線，位於  $1416.0$   $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{CH}_2$  剪式振動譜線則無明顯的位移，顯示出此兩種振動模式並無 O 原子直接的貢獻。另外，位於  $1256.6$  ( $1257.1$ 、 $1257.6$ )及  $1064.1$  ( $1065.1$ )  $\text{cm}^{-1}$  的兩組譜線為  $^{34}\text{S}$  同位素取代之振動譜線。

圖 4-5 (a)為以  $254$  nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2 = 2.4/1.0/18900$  間質 3 小時後之差異光譜。光解後， $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  (C 物種)譜線吸收強度下降， $\text{SO}_2$  譜線吸收強度則上升。圖 4-5 (b)為以  $254$  nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/^{16}\text{OS}^{16}\text{O}/^{16}\text{OS}^{18}\text{O}/^{18}\text{OS}^{18}\text{O}/p\text{-H}_2 \cong 2.3/1.0/2.7/2.7/9030$  間質 5 小時後之差異光譜。 $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{16}\text{OS}^{16}\text{O}$  複合體位於  $1346.8$  及  $1345.7$   $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{SO}_2$  不對稱伸張振動模譜線位移至  $1328.9$  及  $1329.1$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{18}\text{OS}^{16}\text{O}$ )、 $1326.7$  及  $1326.6$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$ )和  $1303.8$  及  $1302.6$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$ )。另外，位於  $1148.3$  及  $1147.5$   $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{SO}_2$  對稱伸張振動模譜線位移至  $1121.5$  及  $1121.0$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{18}\text{OS}^{16}\text{O}$ )、 $1119.7$  及  $1118.9$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$ )

和  $1098.2$  及  $1097.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{I}\cdot^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$ )。此兩種振動模譜線的位移形式表示振動模式包含兩個 O 原子且給予此振動模相同的貢獻。 $^{16}\text{OS}^{16}\text{O}$  分子位於  $1355.0$  及  $1355.7 \text{ cm}^{-1}$  的不對稱伸張振動模譜線位移至  $1335.9$  及  $1336.5$  ( $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$ )和  $1311.7$  及  $1312.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$ )。另外，位於  $1149.6$  及  $1148.6 \text{ cm}^{-1}$  的對稱伸張振動模譜線位移至  $1121.8$  及  $1120.9$  ( $^{16}\text{OS}^{18}\text{O}$ )和  $1099.2$  及  $1098.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{18}\text{OS}^{18}\text{O}$ )。

在圖 4-5 (b)中，向下的吸收譜線表示經過  $254 \text{ nm}$  光解後而生成的物種所致。物種 B 位於  $1353.1$  ( $1352.7$ )  $\text{cm}^{-1}$  之  $\text{SO}_2$  不對稱伸張譜線位移至  $1334.1$  ( $1333.7$ )及  $1309.9$  ( $1309.5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ；位於  $1150.1 \text{ cm}^{-1}$  之  $\text{SO}_2$  對稱伸張譜線則位移至  $1122.4$  及  $1099.8 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{SO}_2$  不對稱伸張及對稱伸張振動模譜線的  $^{18}\text{O}$  同位素位移形式顯示此兩種振動模式包含兩個 O 原子且給予此振動模相同的貢獻。另外，位於  $1336.3$  ( $1335.9$ )及  $1142.8 \text{ cm}^{-1}$  的兩組譜線為  $^{34}\text{S}$  同位素取代的物種 B 振動譜線。

實驗上所測到的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  複合體、物種 A 及 B 之吸收譜線位置及與  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  的同位素取代實驗結果和其與 B3P86/aug-cc-pVTZ 理論計算預測之簡諧振動頻率分別整理於表 4-6、表 4-7 及表 4-8。

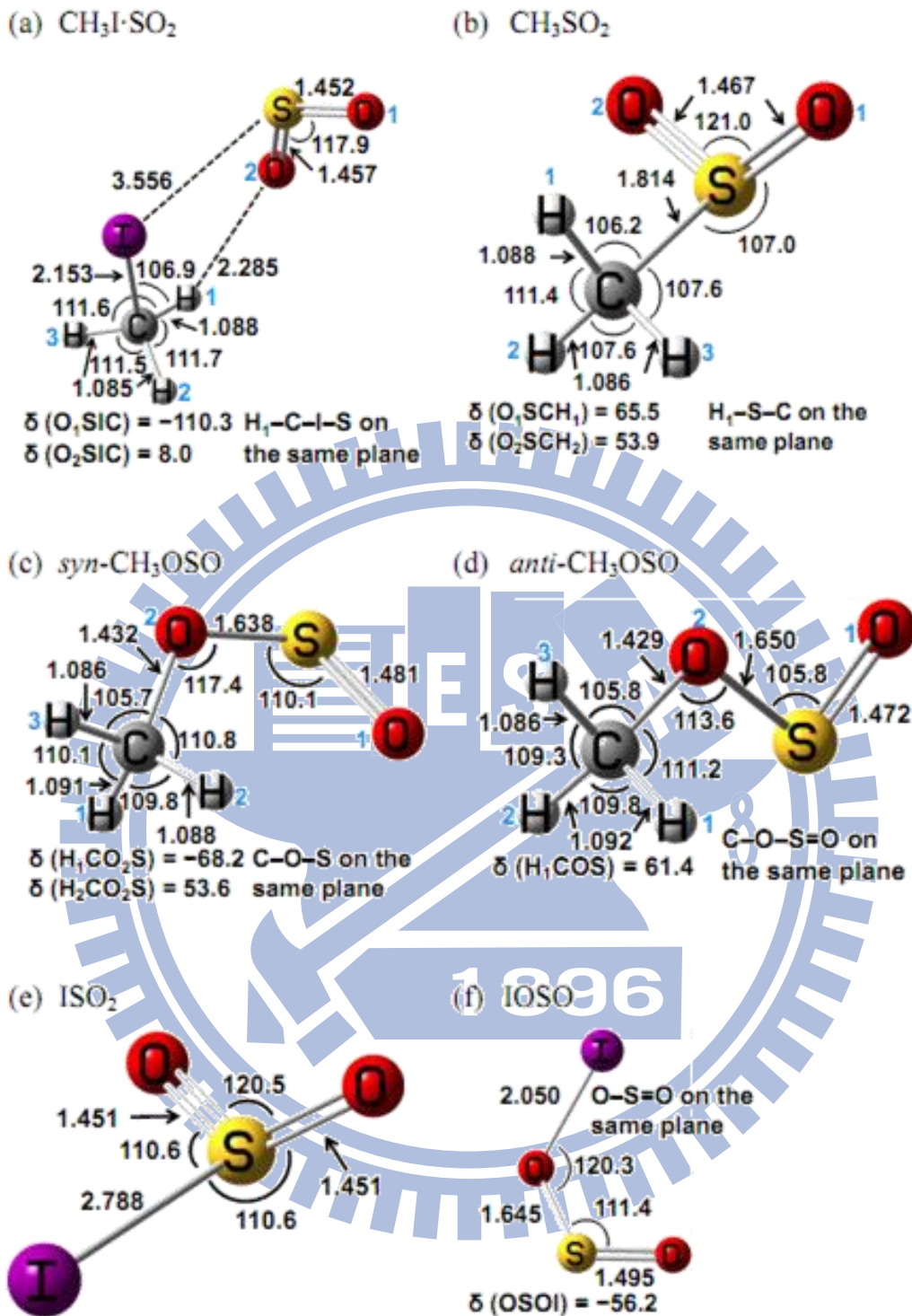


圖 4-1 (a)  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$ 、(b)  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 、(c) *syn*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ 、(d) *anti*- $\text{CH}_3\text{OSO}$ 、(e)  $\text{ISO}_2$  及(f)  $\text{IOSO}$  之幾何結構。鍵長單位為 Å，鍵角單位為 degrees。(a)–(d)結構係以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法計算，(e)及(f)結構係分別以 B3P86/6-311G\*\*及 B3P86/sadlej 方法計算。以 MP2/6-311G\*\*方法計算之(f)結構列於括弧中。

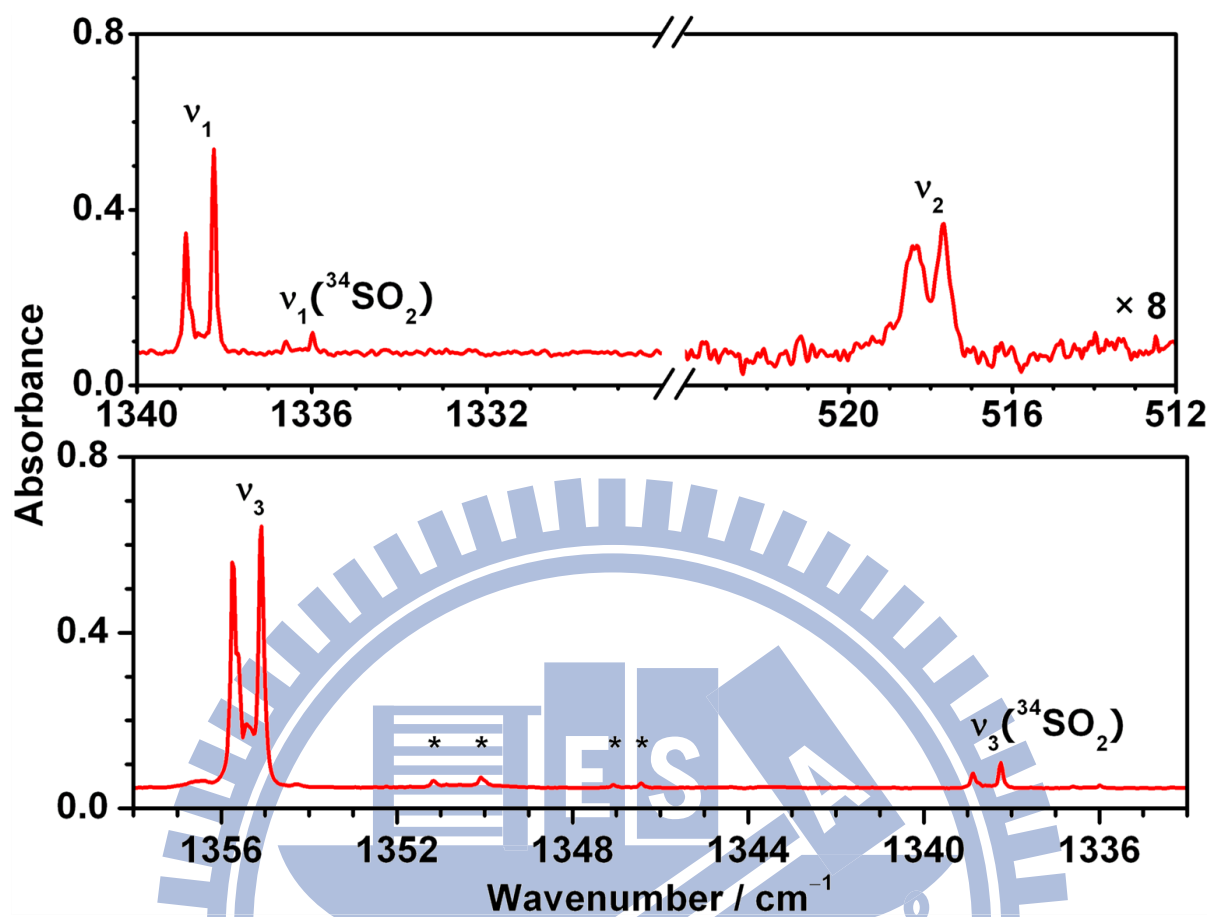


圖 4-2 間質樣品  $\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (1/10800) 沉積於 3.2 K 之樣品靶 5 小時之紅外吸收光譜。

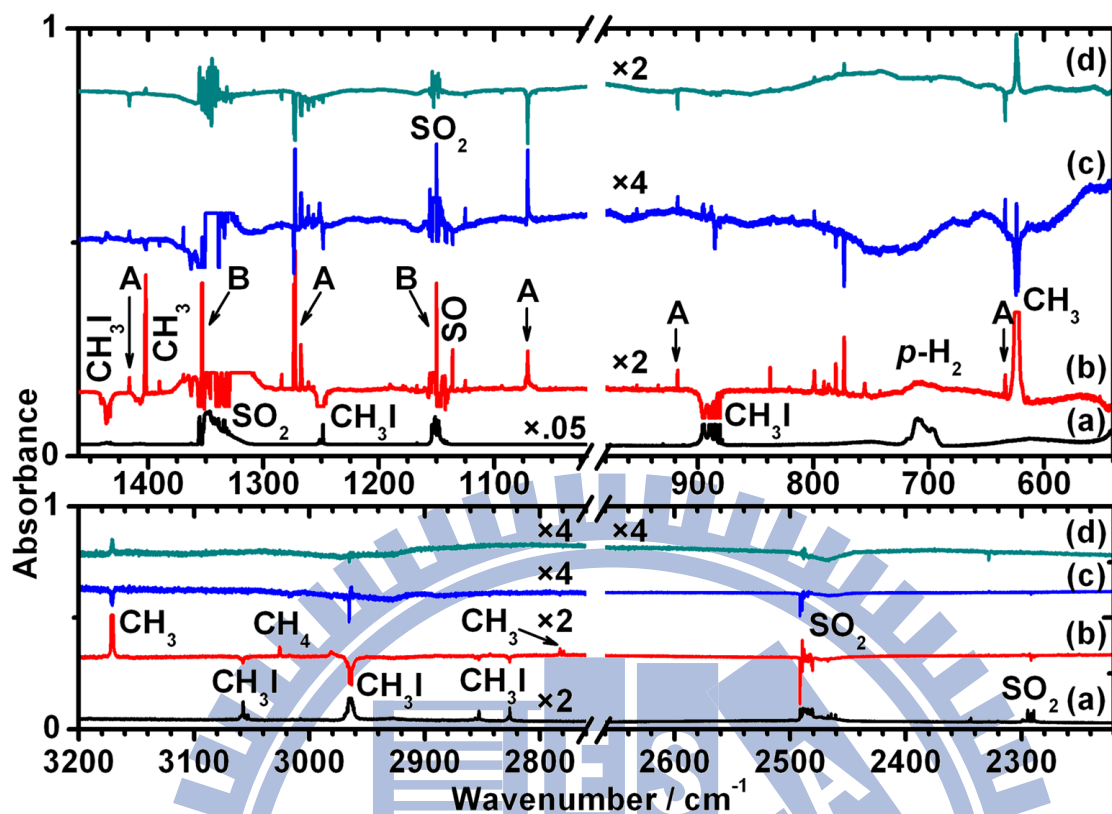


圖 4-3 光區範圍為 540–980、1040–1460、2220–2660 及 2760–3200  $\text{cm}^{-1}$  之紅外吸收光譜。(a)間質樣品  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (1.1/1.0/3750)共沉積 5 小時之紅外吸收光譜，(b)以中壓汞燈的  $254 \pm 10$  nm 光源光解 1 小時之差異光譜，(c)以 4.2 K 回火 40 分鐘再回到 3.2 K 之差異光譜及(d)以中壓汞燈的  $365 \pm 10$  nm 光源光解 30 分鐘之差異光譜。

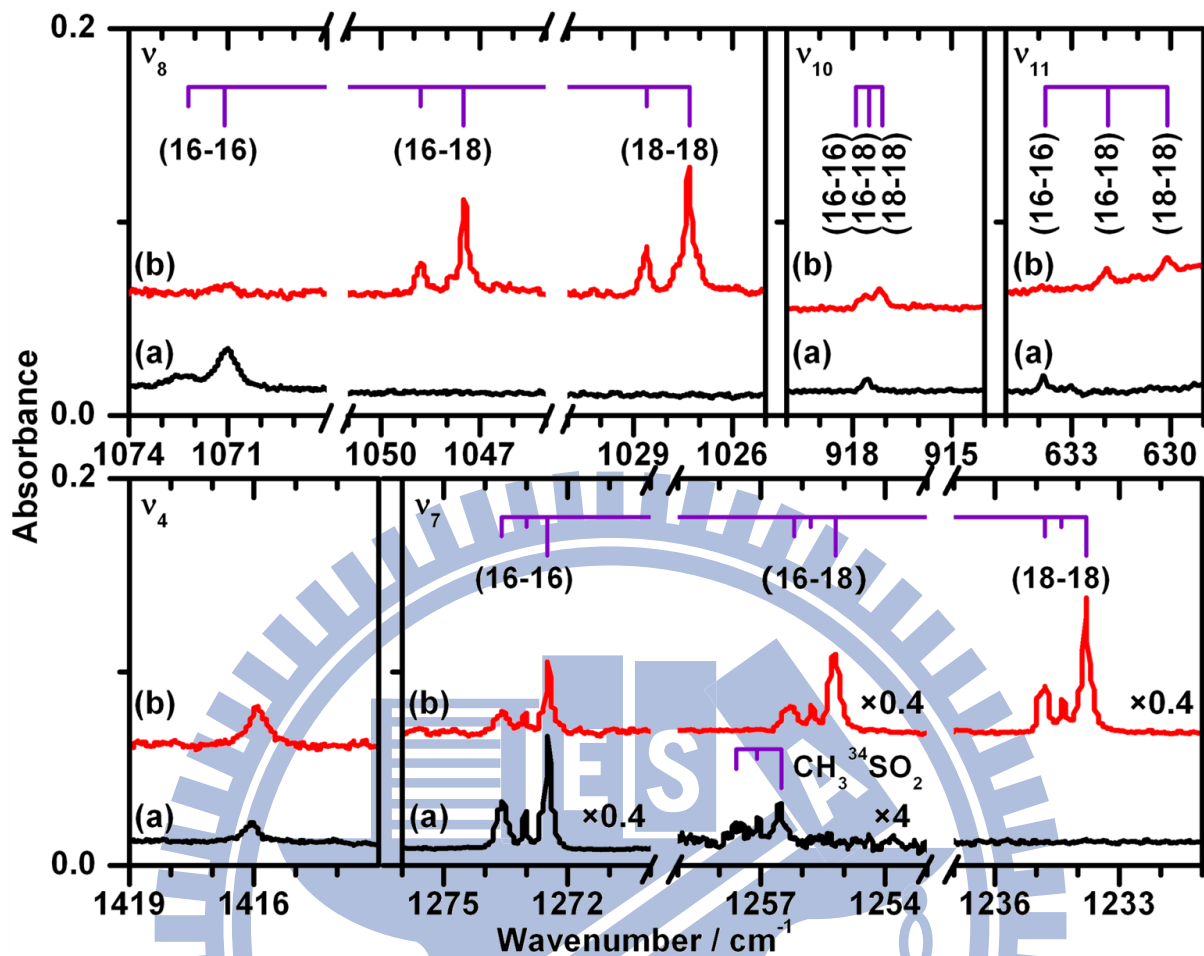


圖 4-4 物種 A 的紅外吸收光譜。(a)以中壓汞燈的  $254 \pm 10$  nm 光源光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (2.4/1.0/18900)間質 3 小時並在 4.9 K 回火 5 分鐘再回到 3.2 K 之差異光譜及(b)以中壓汞燈的  $254 \pm 10$  nm 光源光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (2.4/1.0/18900)間質 5 小時並在 4.8 K 回火 5 分鐘再回到 3.2 K 之差異光譜。

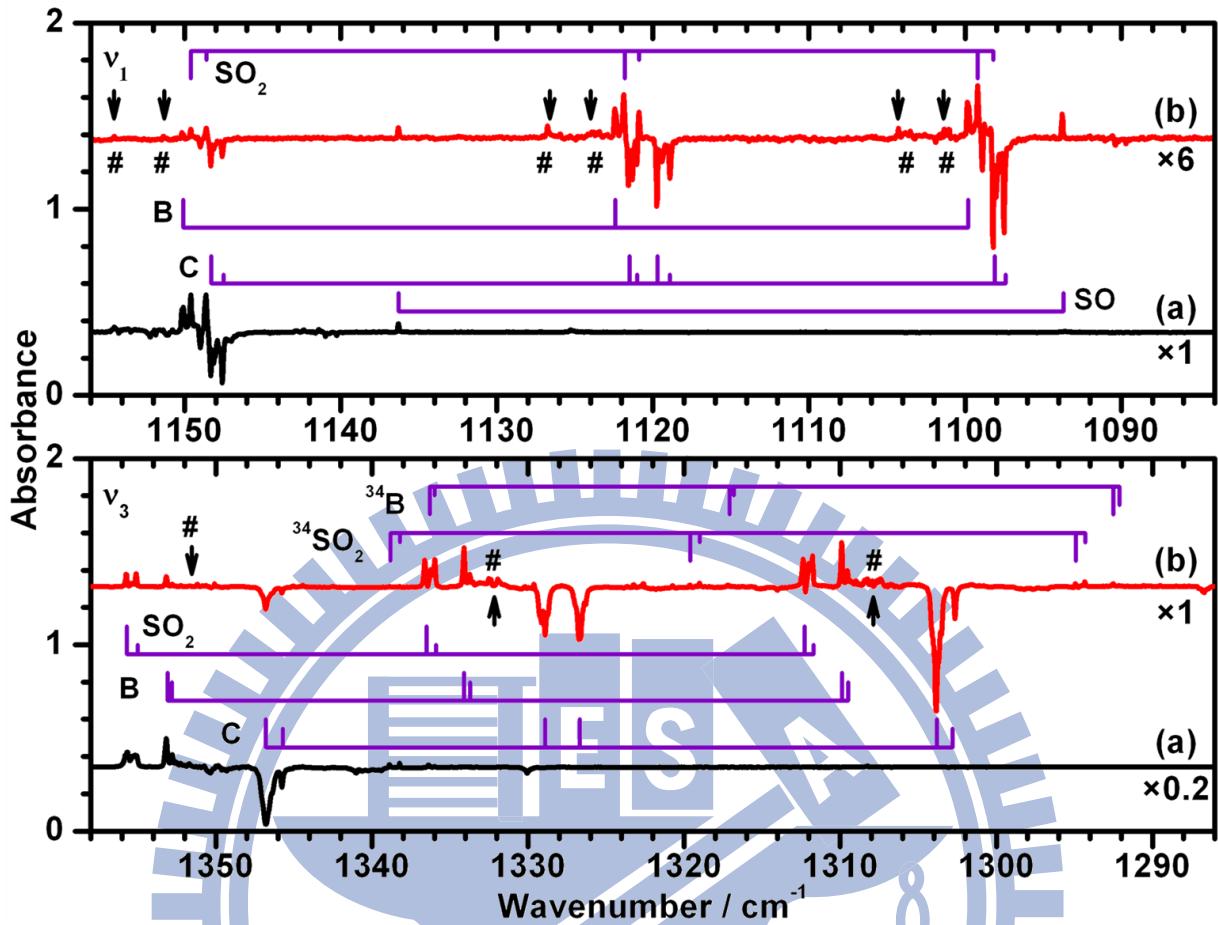


圖 4-5 物種 B 的紅外吸收光譜。(a)以中壓汞燈的  $254 \pm 10$  nm 光源光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (2.4/1.0/18900)間質 3 小時之差異光譜，(b)以中壓汞燈的  $254 \pm 10$  nm 光源光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  (2.4/1.0/18900)間質 5 小時之差異光譜。# 為  $\text{SO}_2$  叢聚物。

表 4-1 以 B3P86/6-311G\*\*方法預測  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  之簡諧振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )及紅外譜線吸收強度( $\text{km mol}^{-1}$ ，列於括弧內)。

<b><math>\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2</math></b>		
<b>Mode</b>	<b>Approximate Description</b>	<b>Vibrational Wavenumber (IR Intensity)</b>
$\nu_1$	$\text{CH}_2$ anti-sym stretch	3218.2 (0)
$\nu_2$	$\text{CH}_3$ anti-sym-stretch	3200.4 (0)
$\nu_3$	$\text{CH}_3$ sym stretch	3084.1 (7)
$\nu_4$	$\text{CH}_2$ scissor	1466.0 (9)
$\nu_5$	$\text{CH}_2$ scissor	1457.8 (6)
$\nu_6$	$\text{SO}_2$ anti-sym/ $\text{CH}_3$ umbrella	1334.6 (202)
$\nu_7$	$\text{CH}_3$ umbrella	1294.9 (10)
$\nu_8$	$\text{SO}_2$ sym str/ $\text{CH}_3$ deform	1148.5 (53)
$\nu_9$	$\text{CH}_3$ wag	927.7 (6)
$\nu_{10}$	$\text{CH}_3$ rock	911.5 (7)
$\nu_{11}$	C-I stretch	543.0 (6)
$\nu_{12}$	$\text{SO}_2$ bend	514.2 (34)
$\nu_{13}$	$\text{SO}_2$ rock/ $\text{CH}_3$ twist	145.1 (37)
$\nu_{14}$	$\text{SO}_2$ deform/ $\text{CH}_3$ deform	117.3 (0)
$\nu_{15}$	$\text{CH}_3$ twist	109.1 (3)
$\nu_{16}$	$\text{SO}_2$ wag/ $\text{CH}_3\text{I}$ deform	83.6 (4)
$\nu_{17}$	$\text{SO}_2$ wag/ $\text{CH}_3\text{I}$ deform	44.8 (2)
$\nu_{18}$	$\text{SO}_2$ twist/ $\text{CH}_3$ deform	32.4 (3)



表 4-2 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  及其  $^{18}\text{O}$  和  $^{34}\text{S}$  同位素取代分子之簡諧振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )及紅外譜線吸收強度( $\text{km mol}^{-1}$ ，列於括弧內)。

Mode	$\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3^{34}\text{SO}_2$	$\text{CH}_3\text{S}(^{16}\text{O})^{18}\text{O}$	$\text{CH}_3\text{S}^{18}\text{O}_2$
$\nu_1$	3199.0 (0)	3199.0 (0)	3199.0 (0)	3199.0 (0)
$\nu_2$	3179.9 (1)	3179.9 (1)	3179.9 (1)	3179.9 (1)
$\nu_3$	3070.5 (0)	3070.5 (0)	3070.5 (0)	3070.5 (0)
$\nu_4$	1444.3 (11)	1444.3 (11)	1444.3 (11)	1444.3 (11)
$\nu_5$	1437.2 (5)	1437.1 (6)	1437.2 (6)	1437.1 (6)
$\nu_6$	1298.6 (1)	1298.5 (1)	1298.6 (1)	1298.5 (1)
$\nu_7$	1261.5 (134)	1245.3 (130)	1244.1 (129)	1222.1 (125)
$\nu_8$	1073.7 (62)	1066.4 (60)	1048.3 (61)	1027.2 (60)
$\nu_9$	946.8 (0)	946.7 (0)	945.6 (0)	944.7 (0)
$\nu_{10}$	928.7 (7)	927.1 (7)	928.3 (7)	928.0 (7)
$\nu_{11}$	646.2 (15)	640.2 (15)	644.5 (14)	642.8 (13)
$\nu_{12}$	452.1 (16)	448.4 (16)	443.9 (15)	435.5 (14)
$\nu_{13}$	374.4 (21)	371.3 (21)	369.9 (21)	364.9 (20)
$\nu_{14}$	296.7 (0)	295.7 (0)	292.6 (0)	289.0 (0)
$\nu_{15}$	165.6 (0)	165.6 (0)	165.3 (0)	165.1 (0)

表 4-3 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )  
及紅外譜線吸收強度( $\text{km mol}^{-1}$ ，列於括弧內)。

(a)

<i>syn</i> -CH <sub>3</sub> OSO		
Mode	Approximate Description	Vibrational Wavenumber (IR Intensity)
$\nu_1$	CH <sub>2</sub> anti-sym stretch	3162.9 (5)
$\nu_2$	CH <sub>3</sub> anti-sym stretch	3129.2 (15)
$\nu_3$	CH <sub>3</sub> sym stretch	3045.6 (34)
$\nu_4$	CH <sub>2</sub> scissor	1496.6 (12)
$\nu_5$	CH <sub>2</sub> scissor	1479.2 (10)
$\nu_6$	CH <sub>3</sub> umbrella	1454.8 (1)
$\nu_7$	CH <sub>3</sub> rock	1180.9 (12)
$\nu_8$	S=O stretch/CH <sub>3</sub> rock	1166.4 (36)
$\nu_9$	S=O stretch/CH <sub>3</sub> wag	1162.3 (32)
$\nu_{10}$	C–O stretch	1027.8 (176)
$\nu_{11}$	S–O stretch	716.3 (103)
$\nu_{12}$	SO <sub>2</sub> bend	485.7 (5)
$\nu_{13}$	CH <sub>3</sub> –SO <sub>2</sub> bend	254.4 (10)
$\nu_{14}$	CH <sub>2</sub> twist	119.8 (3)
$\nu_{15}$	CH <sub>2</sub> twist	75.7 (7)

表 4-4 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之簡諧振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )  
及紅外譜線吸收強度( $\text{km mol}^{-1}$ ，列於括弧內)。

<i>anti</i> -CH <sub>3</sub> OSO		
Mode	Approximate Description	Vibrational Wavenumber (IR Intensity)
$\nu_1$	CH <sub>3</sub> anti-sym stretch	3156.2 (5)
$\nu_2$	CH <sub>2</sub> anti-sym stretch	3100.4 (23)
$\nu_3$	CH <sub>3</sub> sym stretch	3031.5 (46)
$\nu_4$	CH <sub>2</sub> scissor	1494.1 (16)
$\nu_5$	CH <sub>2</sub> scissor	1486.1 (10)
$\nu_6$	CH <sub>3</sub> umbrella	1460.5 (1)
$\nu_7$	S=O stretch	1195.2 (82)
$\nu_8$	CH <sub>3</sub> wag	1184.6 (8)
$\nu_9$	CH <sub>3</sub> rock	1168.0 (1)
$\nu_{10}$	C–O stretch	1045.8 (184)
$\nu_{11}$	S–O stretch/CH <sub>3</sub> rock	741.7 (132)
$\nu_{12}$	SO <sub>2</sub> bend	420.3 (2)
$\nu_{13}$	CH <sub>3</sub> –SO <sub>2</sub> bend	241.1 (0)
$\nu_{14}$	CH <sub>3</sub> twist	102.0 (2)
$\nu_{15}$	CH <sub>3</sub> twist	45.9 (0)

表 4-5 以 B3P86/6-311G\*\*方法預測 ISO<sub>2</sub> 及以 B3P86/sadlej-pVTZ 方法預的 IOSO 和其 <sup>18</sup>O 和 <sup>34</sup>S 同位素取代分子之簡諧振動頻率(cm<sup>-1</sup>)及紅外譜線吸收強度(km mol<sup>-1</sup>，列於括弧內)。

Mode	IS <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	I <sup>34</sup> SO <sub>2</sub>	IS( <sup>16</sup> O) <sup>18</sup> O	IS <sup>18</sup> O <sub>2</sub>
v <sub>1</sub>	1334.3 (145)	1317.3 (141)	1315.4 (142)	1291.5 (137)
v <sub>2</sub>	1127.5 (134)	1120.7 (128)	1099.6 (131)	1076.7 (129)
v <sub>3</sub>	498.1 (70)	493.5 (69)	488.2 (67)	478.1 (64)
v <sub>4</sub>	257.9 (13)	252.9 (13)	255.5 (13)	253.1 (13)
v <sub>5</sub>	131.3 (1)	130.7 (1)	128.2 (1)	125.2 (1)
v <sub>6</sub>	63.7 (1)	63.3 (1)	62.9 (1)	62.2 (1)
Mode	I <sup>16</sup> OS <sup>16</sup> O <sup>b</sup>	I <sup>18</sup> OS <sup>16</sup> O	I <sup>16</sup> OS <sup>18</sup> O	I <sup>18</sup> OS <sup>18</sup> O
v <sub>1</sub>	1143.8 (104)	1143.7 (104)	1101.3 (98)	1101.1 (97)
v <sub>2</sub>	637.8 (27)	617.2 (27)	637.1 (27)	616.5 (26)
v <sub>3</sub>	445.0 (6)	429.4 (6)	440.0 (5)	423.7 (5)
v <sub>4</sub>	352.1 (17)	339.8 (15)	348.7 (17)	336.9 (15)
v <sub>5</sub>	169.4 (3)	166.7 (3)	168.3 (3)	165.6 (3)
v <sub>6</sub>	53.4 (2)	53.3 (2)	51.1 (2)	51.1 (2)

<sup>a</sup>以B3P86/sadlej方法預測之簡諧振動頻率為1274.8 (125)、1079.1 (130)、472.7 (55)、311.5 (19)、163.6 (0)、122.1 (2) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值為紅外光譜吸收強度(km mol<sup>-1</sup>)。

<sup>b</sup>以MP2/6-311G\*\*方法預測之簡諧振動頻率為1452.3 (592)、719.2 (253)、505.3 (18)、400.9 (7)、158.1 (7)、77.9 (13) cm<sup>-1</sup>；括弧內之數值為紅外光譜吸收強度(km mol<sup>-1</sup>)

表 4-6 比較實驗上觀測到的物種 A 振動模吸收譜線及其  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  的同位素取代分子之實驗結果與 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的結果。

Group A Mode	$\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3^{34}\text{SO}_2$		$\text{CH}_3\text{S}(^{16}\text{O})^{18}\text{O}$		$\text{CH}_3\text{S}^{18}\text{O}_2$	
	Observed	Observed	Predicted <sup>a</sup>	Observed	Predicted <sup>a</sup>	Observed	Predicted <sup>a</sup>
$\nu_4$	1416.0		1416.0	1416.0	1416.0	1436.0	1416.0
$\nu_7$	1272.5	1256.6	1256.2	1255.2	1254.9	1233.8	1232.8
	(1273.0)	(1257.1)		(1255.8)		(1234.4)	
	(1273.6)	(1257.6)		(1256.2)		(1234.8)	
$\nu_8$	1071.1	1064.1	1063.8	1047.5	1045.7	1027.3	1024.7
	(1072.2)	(1065.3)		(1048.8)		(1028.6)	
$\nu_{10}$	917.5		915.9	917.3 <sup>b</sup>	917.1	917.1 <sup>b</sup>	916.8
$\nu_{11}$	633.8		627.9	631.9	632.2	630.1	630.4

a：數值來自於實驗上所觀測到的  $\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$  的簡諧振動頻率乘以其同位素比值；同位素比值為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的同位素取代分子之理論簡諧振動頻率和  $\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$  之理論簡諧振動頻率的比值。理論計算之簡諧振動頻率來自於表 4-2。

b：重疊譜線。

表 4-7 比較實驗上觀測到的物種 B 振動模吸收譜線及其  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  的同位素取代分子之實驗結果與 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的結果。

Group B Mode	$\text{IS}^{16}\text{O}_2$	$\text{I}^{34}\text{SO}_2$		$\text{IS}(^{16}\text{O})^{18}\text{O}$		$\text{IS}^{18}\text{O}_2$	
	Observed	Observed	Predicted <sup>c</sup>	Observed	Predicted <sup>c</sup>	Observed	Predicted <sup>c</sup>
$\nu_1$	1353.1 (1352.7)	1336.3 (1335.9)	1335.9	1334.1 (1333.7)	1333.9	1309.9 (1309.5)	1309.7
$\nu_2$	1150.1	1142.8	1143.2	1122.4	1121.7	1099.8	1098.2

c：數值來自於實驗上所觀測到的  $\text{IS}^{16}\text{O}_2$  的簡諧振動頻率乘以其同位素比值；同位素比值為  $\text{ISO}_2$  的同位素取代分子之理論簡諧振動頻率和  $\text{IS}^{16}\text{O}_2$  之理論簡諧振動頻率的比值。理論計算之簡諧振動頻率來自於錯誤！找不到參照來源。

表 4-8 比較實驗上觀測到的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  物種振動模吸收譜線及其  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  的同位素取代分子之實驗結果與 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的結果。

Complex Mode	$\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{S}^{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{I}\cdot^{34}\text{SO}_2$		$\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{S}(^{16}\text{O})^{18}\text{O}$		$\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{S}^{18}\text{O}_2$	
	Observed	Observed	Predicted <sup>d</sup>	Observed	Predicted <sup>d</sup>	Observed	Predicted <sup>d</sup>
$\nu_6$	1346.8 (1345.7)	1328.9 (1329.1)	1330.9	1326.7 (1326.7)	1327.7	1303.8 (1302.6)	1313.7
$\nu_7$	1148.3 (1147.5)	1121.5 (1121.0)	1118.4	1119.7 (1118.9)	1122.4	1098.2 (1097.5)	1098.1

d：數值來自於實驗上所觀測到的  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{S}^{16}\text{O}_2$  的簡諧振動頻率乘以其同位素比值；同位素比值為  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  的同位素取代分子之理論簡諧振動頻率和  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{S}^{16}\text{O}_2$  之理論簡諧振動頻率的比值。理論計算之簡諧振動頻率來自於表 4-1。

## 參考資料

1. M. L. McKee, Chem. Phys. Lett. **211**, 643 (1993).
2. R. J. Boyd, A. Gupta, R. F. Langler, S. P. Lownie, and J. A. Pincock, Can. J. Chem. **58**, 331 (1980).
3. A. J. Frank and F. Turecek, J. Phys. Chem. A **103**, 5348 (1999).
4. S. M. Resende and F. R. Ornellas, J. Braz. Chem. Soc. **13**, 565 (2002).
5. S. R. Davis, J. Phys. Chem. **97**, 7535 (1993).
6. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **124**, 244301 (2006).
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., GAUSSIAN 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
8. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
9. J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
10. T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
11. A. D. McLean and G. S. Chandler, J. Chem. Phys. **72**, 5639 (1980).
12. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 650 (1980).
13. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
14. N. Solimene and B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **23**, 124 (1955).
15. M. H. Sirvetz, J. Chem. Phys. **19**, 938 (1951)
16. M. Bahou, S.-F. Chen, and Y.-P. Lee, J. Phys. Chem. A **104**, 3613 (2000).
17. A. Fahr, A. K. Nayak, and M. J. Kurylo, Chem. Phys. **197**, 195 (1995).
18. A. S. Carson, W. Carter, and J. B. Pedley, Proc. R. Soc. London Ser. A **260**, 550 (1961).
19. J. Rufus, G. Stark, P. L. Smith, J. C. Pickering, and A. P. Thorne, J. Geophys. Res. **108**, 5011 (2003).
20. C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Hauber, Chem. Phys. **142**, 311 (2001).
21. T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, and T. Shida, J. Chem. Phys. **103**, 1400 (1995)
22. M. Bahou and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **133**, 164316 (2010)
23. R. R. Williams, Jr. and R. A. Ogg, Jr., J. Chem. Phys. **15**, 696 (1947).
24. J.-D. Chen and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **134**, 094304 (2011).
25. M. Bahou, S.-F. Chen, and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. A **104**, 3613 (2000)



## 第五章 討論

### 5-1 過去相關研究之參考文獻

以中壓汞燈的 254 nm 光源光解氣態  $\text{CH}_3\text{I}$  (Ref. 1) 或沉積於  $p\text{-H}_2$  間質中的  $\text{CH}_3\text{I}$ ，<sup>2,3</sup> 主要的光解產物皆為  $\text{CH}_3$  及  $\text{I}$ 。<sup>4</sup> 以 254 nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  間質，在間質中可能產生的分子碎片有  $\text{CH}_3$ 、 $\text{I}$  及  $\text{SO}_2$ ；在這些分子碎片間可能產生反應並形成  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OSO}$ 、 $\text{ISO}_2$ 、 $\text{IOSO}$ 、 $\text{I}_2$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$  產物。

參考過去  $p\text{-H}_2$  間質下觀測到之  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$  振動模吸收頻率，<sup>2</sup> 此觀測過的物種可直接在  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  光解間質中指派；此指派與在 4-2-3 章節所描述的相同，因此可得知實驗上觀測到的物種 A 及 B 並非來自於  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。本實驗室 Chu 及 Lee 以步進式時域解析霍氏轉換紅外吸收光譜法觀測到位於  $1280 \pm 2$  及  $1076 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  的兩組  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  吸收譜線及位於  $1159$   $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{I}$  吸收譜線。

<sup>5</sup>  $\text{CH}_3\text{OSO}$  的研究方面，本實驗室 Chen 及 Lee 以同樣光譜方法觀測到三組紅外吸收譜線。<sup>6</sup> 第一組為位於  $2991 \pm 6$  及  $2956 \pm 3$  之兩微弱重疊譜線，第二組為位於  $1154 \pm 3$  及  $1151 \pm 3$  之重疊譜線，第三組為位於  $994 \pm 6$  之譜線。 $\text{ISO}_2$  及  $\text{IOSO}$  自由基並沒有光譜及計算方面的研究，因此本研究以  $\text{ClSO}_2$  的研究作為參考。本實驗室 Lee 等人光解

Cl<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/Ar 間質並觀測到位於 455.8、497.7、1098.2 及 1309.2 cm<sup>-1</sup> 之振動頻率，並指派其為 ClSO<sub>2</sub> 的吸收。<sup>7</sup> 因此，本研究以上述過去的研究文獻作為參考與比較，並進一步的指派及分析 A 及物種 B 的紅外光譜吸收譜線。

## 5-2 指派物種 A 為 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的分析及討論

實驗上觀測到物種 A 較強的紅外吸收譜線是位於 1272.5 及 1071.1 cm<sup>-1</sup>，和本實驗室 Chen 及 Lee 所觀測到的三組 CH<sub>3</sub>OSO 紅外吸收譜線(2991、2956、1154、1151 及 994 cm<sup>-1</sup>)明顯不符。<sup>5</sup> 另外，根據前研究理論計算所預測的 CH<sub>3</sub> 與 SO<sub>2</sub> 的反應，<sup>8,9</sup> 產生 CH<sub>3</sub>OSO 具有約 50–80 kJ mol<sup>-1</sup> 的能障，在低溫間質中是難以形成的。因此，由於上述之兩項研究，物種 A 之吸收譜線不屬於 CH<sub>3</sub>OSO。

由 B3P86/6-311G\*\* 方法預測的 ISO<sub>2</sub> 結構，其 I-S 鍵長為 2.788 Å。由於 I 原子核較大，因此其 I-S 鍵長較以 B3P86/aug-cc-pVTZ 方法預測的 ClSO<sub>2</sub> 的 Cl-S 鍵長(2.107 Å)來得長，顯示出 Cl-S 的鍵結相對於 I-S 的鍵結強。本實驗室 Lee 等人光解 Cl<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>/Ar 間質並觀測到位於 1089.2 及 1309.2 cm<sup>-1</sup> 的 ClSO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 對稱及不對稱伸張振動譜線。<sup>7</sup> ISO<sub>2</sub> 的 I-S 鍵結相對於 Cl-S 的鍵結弱，因此 ISO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 對稱及不對稱伸張振動頻率應大於 ClSO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 對稱及不對稱伸張振動頻率，

因此推測物種 A 不為 ISO<sub>2</sub>。根據上述描述之 I-S 鍵結強度，推測 ISO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 不對稱及對稱伸張振動模吸收頻率應接近 SO<sub>2</sub> 分子之相同振動模吸收頻率。以 B3P86/6-311G\*\* 方法預測的紅外譜線吸收強度最強的 ISO<sub>2</sub> 簡諧振動頻率為 1334 (SO<sub>2</sub> 不對稱伸張振動模) 及 1128 (SO<sub>2</sub> 對稱伸張振動模) cm<sup>-1</sup>，和以同樣方法預測的 SO<sub>2</sub> 分子的不對稱(1353 cm<sup>-1</sup>) 及對稱伸張(1163 cm<sup>-1</sup>) 振動模頻率比較下只有些微的紅位移。在 SO<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> 的實驗所觀測到的 SO<sub>2</sub> 之對稱及對稱伸張振動頻率分別為 1353.7 (1355.0) 及 1149.6 (1148.6) cm<sup>-1</sup>，括弧內之數值為較弱的吸收譜線。因此 ISO<sub>2</sub> 之 SO<sub>2</sub> 對稱伸張及不對稱伸張振動頻率應接近 SO<sub>2</sub> 分子的對稱及不對稱振動頻率。實驗觀測到物種 A 較強的吸收譜線是位於 1272.5 及 1071.1 cm<sup>-1</sup>，和 ISO<sub>2</sub> 不對稱及對稱伸張振動頻率可能的譜線位置有明顯的差別，因此推測物種 A 不為 ISO<sub>2</sub>。另外，實驗觀測到位於 1416.0、1272.5、1071.1、917.5 及 633.8 cm<sup>-1</sup> 之吸收譜線皆屬於物種 A 之譜線(初始、二次光解及回火時具有相同的消長速率)，進而排除 1272.5 及 1071.1 cm<sup>-1</sup> 為 ISO<sub>2</sub> 之吸收譜線的可能性。

IOSO 結構方面，由於 I 和 O 是以單鍵鍵結，因此 SO<sub>2</sub> 方面的振動模式只有 S-O 或 S=O 的伸張振動模。以 B3P86/6-311G\*\* 方法預測的較強吸收頻率為 S=O 的伸張振動模(1144 cm<sup>-1</sup>)，和實驗觀測到物種 A 的較強吸收頻率(1272.5 及 1071.1 cm<sup>-1</sup>) 有明顯的差別。另外，以

MP2/6-311G\*\*方法預測的較強吸收頻率(S=O 伸張振動模)為 1452  $\text{cm}^{-1}$ ，和具有相似結構之 *syn*-CH<sub>3</sub>OSO 或 *anti*-CH<sub>3</sub>OSO 之 S=O 伸張振動模實驗值(1154 及 1151  $\text{cm}^{-1}$ )比較下有明顯的藍位移，因此推測以此方法計算得到之 S=O 簡諧振動頻率和實驗值比較下會高估許多。另外，實驗觀測到位於 1416.0、1272.5、1071.1、917.5 及 633.8  $\text{cm}^{-1}$  之吸收譜線皆屬於物種 A 之譜線(初始、二次光解及回火時具有相同的消長速率)，且最強吸收譜線是位於 1272.5 及 1071.1  $\text{cm}^{-1}$ ，因此對於 IOSO 之最強吸收譜線僅 S=O 之伸張振動模，推測物種 A 不屬於 IOSO。

實驗上物種 A 較強的紅外光譜吸收譜線是位於 1272.5 及 1071.1  $\text{cm}^{-1}$ ，和氣態下所觀測到位於 1280 及 1076  $\text{cm}^{-1}$  的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的 SO<sub>2</sub> 不對稱伸張及對稱伸張振動模吸收譜線相近，因此物種 A 最有可能為 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>。5 以 B3P86/aug-cc-pVTZ 理論計算所預測的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 紅外光譜吸收頻率，在本實驗可偵測的光區範圍內，IR 吸收較強的振動模之簡諧頻率為 646、929、1074、1262 及 1444  $\text{cm}^{-1}$ 。實驗上觀測到的物種 A 吸收頻率是位於 633.8、917.5、1071.1、1272.5 及 1416.0  $\text{cm}^{-1}$ ，與理論計算所預測的簡諧振動頻率相較僅差 2.0 %，進一步支持 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的指派。

在 <sup>18</sup>O 同位素的取代實驗中，位於 1272.5 (1273.0、1273.6)  $\text{cm}^{-1}$

的吸收譜線位移至 1255.2 (1255.8、1256.2)及 1233.8 (1234.4、1234.8)  $\text{cm}^{-1}$ ，位於 1071.1 (1072.2)  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線則位移至 1047.5 (1048.8) 及 1027.3 (1028.6)  $\text{cm}^{-1}$ ，顯示出此兩種振動模式包含兩個具相同貢獻之 O 原子的振動，符合  $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_7$ )及對稱伸張( $\nu_8$ )振動模之指派。另外，位於 633.8  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線位移至 631.9 及 630.1  $\text{cm}^{-1}$ ，顯示出此振動模有 O 原子的少許貢獻。根據理論計算結果，此振動模為 C-S 伸張振動模( $\nu_{11}$ )及少許  $\text{SO}_2$  彎曲振動模的貢獻，和實驗觀察一致。位於 917.5  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線只有些微位移至 917.3 及 917.7  $\text{cm}^{-1}$  重疊譜線；位於 1416.0  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線則無明顯的位移，顯示出此兩組振動模和  $\text{CH}_3$  振動模相關，因此並無 O 原子直接的貢獻。根據理論計算結果，917.5  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線為  $\text{CH}_3$  搖擺振動模( $\nu_{10}$ )，1416.0  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線為  $\text{CH}_2$  剪式振動模( $\nu_4$ )，亦和實驗觀察一致。

表 4-6 比較理論計算結果與實驗觀測到的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  及其同位素取代之紅外光吸收頻率。表中所預測的數值來自於實驗上所觀測到的  $\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$  的振動頻率乘以理論計算的同位素比值；同位素比值即為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的同位素取代之簡諧振動頻率和  $\text{CH}_3\text{S}^{16}\text{O}_2$  之簡諧振動頻率的比值。實驗觀測到的振動頻率和利用以上方法預測的簡諧振動頻率比較，偏差值多在 1.0  $\text{cm}^{-1}$  以內，僅  $\text{SO}_2$  不對稱伸張振動模在  $\text{CH}_3\text{S}^{(16}\text{O})^{18}\text{O}$  取代時，振動頻率偏差值為 1.8  $\text{cm}^{-1}$  及在  $\text{CH}_3\text{S}^{18}\text{O}_2$  取代

時，振動頻率偏差值為  $2.7 \text{ cm}^{-1}$ 。但實驗觀測到的同位素取代比值  $1027.3/1071.1 = 0.9591$  和理論計算比值  $1027.2/1073.7 = 0.9567$  偏差值仍在 0.24 % 以內。一般而言，如果振動模沒有和其他振動模有嚴重的相互作用，實驗觀測到的同位素比值和理論計算的比值偏差應在 0.3 % 以內。另外，位於  $1256.5$  及  $1064.1 \text{ cm}^{-1}$  的吸收譜線為  $\text{CH}_3^{34}\text{SO}_2$  的  $\text{SO}_2$  不對稱伸張及對稱伸張振動模；和理論計算結果比較後偏差值為  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 。

根據上述之分析及討論，實驗上觀測到物種 A 之吸收譜線與理論計算  $\text{ISO}_2$  及  $\text{IOSO}$  之簡諧振動頻率及  $\text{CH}_3\text{OSO}$  的實驗值吸收譜線不符。另外， $\text{CH}_3$  與  $\text{SO}_2$  反應形成  $\text{CH}_3\text{OSO}$  具有  $50\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$  之能障，因此不易在低溫間質中形成。實驗上觀測到物種 A 之吸收譜線與理論計算  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之簡諧振動頻率相似；其中兩組強度較強的譜線頻率與在氣態下觀測到的  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之  $\text{SO}_2$  不對稱及對稱伸張譜線頻率相近。另外，根據實驗上觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的  $^{18}\text{O}$  同位素取代之譜線位移和其理論計算的比較，實驗上觀測到的物種 A 之五組譜線符合  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之指派。因此，物種 A 位於  $1272.5$  及  $1071.1 \text{ cm}^{-1}$  的最強的吸收譜線可指認為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的  $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_7$ )及對稱伸張( $\nu_8$ )振動模，位於  $633.8 \text{ cm}^{-1}$  的吸收譜線可指認為 C-S 伸張振動模( $\nu_{11}$ )，位於  $1416.0 \text{ cm}^{-1}$  的吸收譜線可指認為  $\text{CH}_2$  剪式振動模( $\nu_4$ )及位於  $917.5 \text{ cm}^{-1}$  的吸

收譜線可指認為  $\text{CH}_3$  搖擺振動模( $\nu_{10}$ )。

### 5-3 指派物種 B 為 $\text{ISO}_2$ 的分析及討論

實驗上在  $\text{SO}_2$  與  $\text{CH}_3\text{I}\cdot\text{SO}_2$  複合體吸收光區觀測到光解後位於  $1353.1$  ( $1352.7$ )及  $1150.1 \text{ cm}^{-1}$  的物種 B 吸收譜線。在  $^{18}\text{O}$  同位素的取代實驗中，位於  $1353.1$  ( $1352.7$ )  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線位移至  $1334.1$  ( $1333.7$ ) 及  $1309.9$  ( $1309.5$ )  $\text{cm}^{-1}$ ，位於  $1150.1 \text{ cm}^{-1}$  的吸收譜線則位移至  $1122.4$  及  $1099.8 \text{ cm}^{-1}$ ，顯示出此兩種振動模式包含兩個 O 原子且給予此振動模相同的貢獻，符合  $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_4$ )及對稱伸張( $\nu_5$ )振動模之指派，顯示出物種 B 部分結構包含  $\text{SO}_2$ 。根據實驗上觀測到的同位素位移形式，可以推測物種 B 不為  $\text{IOSO}$ 。實驗上觀測到的  $\text{SO}_2$  不對稱及對稱伸張振動模吸收頻率大於在 Ar 間質中觀測到的  $\text{ClSO}_2$  的  $\text{SO}_2$  不對稱及對稱振動模吸收頻率( $1309.6$  及  $1098.2 \text{ cm}^{-1}$ )，顯示出  $\text{Cl-S}$  的鍵結相對於物種 B 的相同鍵結來得強。以 B3P86/6-311G\*\*預測的  $\text{I-S}$  鍵長為  $2.788 \text{ \AA}$ ，確實略長於以 B3P86/aug-cc-pVTZ 預測的  $\text{Cl-S}$  鍵長( $2.107 \text{ \AA}$ )。物種 B 的  $\text{SO}_2$  對稱及不對稱伸張振動頻率相較於  $\text{SO}_2$  分子的對稱及不對稱伸張振動頻率只有約  $2 \text{ cm}^{-1}$  之位移，根據上述之分析，位於  $1353.1$  ( $1352.7$ )及  $1150.1 \text{ cm}^{-1}$  的物種 B 為  $\text{ISO}_2$ 。以 B3P86/6-311G\*\*理論計算所預測  $\text{ISO}_2$  較強紅外光譜吸收頻率，是位

於 1334.3 ( $\text{SO}_2$  不對稱伸張振動模)、1127.5 ( $\text{SO}_2$  對稱伸張振動模)及 498.1 ( $\text{SO}_2$  彎曲伸張振動模)  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線。實驗無關測到  $\text{SO}_2$  彎曲伸張振動模吸收譜線，其吸收頻率可能不在本實驗可偵測的光區範圍內。另外，如果  $\text{ISO}_2$  的  $\text{SO}_2$  彎曲伸張振動模是位於  $\text{SO}_2$  前驅物之彎曲振動模吸收頻率(517.7 及 518.3  $\text{cm}^{-1}$ )附近， $\text{ISO}_2$  的吸收頻率可能會受  $\text{SO}_2$  前驅物的干擾而不易觀測到其吸收譜線。 $\text{ISO}_2$  的 I-S 伸張振動模是位於 63.7  $\text{cm}^{-1}$ ，並不在本實驗可偵測的光區範圍內。實驗觀測到的物種 B 吸收頻率是位於 1353.1 (1352.7)及 1150.1  $\text{cm}^{-1}$ ，與理論計算所預測的簡諧振動頻率相差僅 2.0 %，進一步支持  $\text{ISO}_2$  的指派。

在  $^{18}\text{O}$  同位素的取代實驗中，位於 1353.1 (1352.7)  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線位移至 1334.1 (1333.7)及 1309.9 (1309.5)  $\text{cm}^{-1}$ ；位於 1150.1  $\text{cm}^{-1}$  的吸收譜線則位移至 1122.4 及 1099.8  $\text{cm}^{-1}$ ，顯示出此兩種振動模式包含兩個 O 原子且給予此振動模相同的貢獻，符合  $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_7$ )及對稱伸張( $\nu_8$ )振動模之指派。錯誤! 找不到參照來源。比較理論計算結果與實驗觀測的  $\text{ISO}_2$  及其同位素取代之紅外光吸收頻率。表中所預測的數值來自於實驗上所觀測到的  $\text{IS}^{16}\text{O}_2$  的振動頻率乘以理論計算的同位素比值；同位素比值即為  $\text{ISO}_2$  的同位素取代之簡諧振動頻率和  $\text{IS}^{16}\text{O}_2$  之簡諧振動頻率的比值。實驗觀測到的振動頻率和利用以上方法預測的簡諧振動頻率比較，偏差值在 1.0  $\text{cm}^{-1}$  以內；僅  $\text{SO}_2$  對稱



伸張振動模在  $IS^{18}O_2$  取代時，振動頻率偏差值為  $1.6\text{ cm}^{-1}$ 。但其實實驗觀測到的同位素取代比值  $1099.8/1150.1 = 0.9563$  和理論計算比值  $1076.7/1127.5 = 0.9549$  偏差值仍在  $0.14\%$  以內，小於一般預期的  $0.3\%$  之最大誤差。另外，位於  $1336.3$  及  $1142.8\text{ cm}^{-1}$  的吸收譜線為  $I^{34}SO_2$  的  $SO_2$  不對稱伸張及對稱伸張振動模；和實驗所觀測到的  $IS^{16}O_2$  的振動頻率乘以理論計算的同位素比值結果比較後偏差值為  $0.5\text{ cm}^{-1}$  以內。

於另一個  $p\text{-H}_2$  間質隔離實驗，將氣體樣品  $SO_2/p\text{-H}_2$  ( $1/580$ ，流速約為  $0.06\text{ mmol h}^{-1}$ ) 及  $I_2$  (流速約為  $0.03\text{ mmol h}^{-1}$ ) 共沉積於  $3.2\text{ K}$  之樣品靶 3 小時，並偵測其  $SO_2/I_2/p\text{-H}_2$  間質的紅外吸收譜線。以  $530\text{ nm}$  光解其間質 11 小時之後，觀測到位於  $1353.1$  及  $1149.9\text{ cm}^{-1}$  之吸收譜線。此實驗所得到的結果進一步證實  $ISO_2$  的指派。

在間質環境下，待測分子會受到間質環境的微擾或是容易與其他待測分子形成複合體，因此不能排除物種 B 亦有可能是間質微擾所形成的  $SO_2$  多重吸收譜線。實驗如果能夠觀測並指認 I-S 伸張振動模吸收譜線來明確的指認  $ISO_2$  自由基是最理想。然而 I-S 伸張振動模不在本實驗可偵測的光區範圍內，本實驗只能根據實驗觀測到的  $SO_2$  不對稱伸張及對稱伸張振動模譜線與其譜線在  $254$  及  $365\text{ nm}$  光解光源時不同速率的消長，指派物種 B 為  $ISO_2$ 。

#### 5-4 反應機構研究與 $p$ -H<sub>2</sub> 間質的微弱晶格效應的討論

實驗以 254 nm 光解 CH<sub>3</sub>I/SO<sub>2</sub>/ $p$ -H<sub>2</sub> 間質後，觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的紅外吸收譜線，以相同波長持續光解後仍可觀測到其譜線強度的增加。實驗上觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基的形成，表示以 254 nm 光解 CH<sub>3</sub>I 時有 CH<sub>3</sub> 自由基的產生，並和 SO<sub>2</sub> 反應生成 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基。以 254 nm 光解間質後，以 4.2–4.9 K 回火間質仍可觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 譜線強度的增加，表示在此溫度下，CH<sub>3</sub> 在間質中可以擴散移動，並和 SO<sub>2</sub> 反應以生成 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 自由基。實驗上只觀測到 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 而未觀測到 CH<sub>3</sub>OSO，和理論計算所預測的 CH<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> 反應產生 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> 的能障幾乎為零，而產生 CH<sub>3</sub>OSO 具有約 50–80 kJ mol<sup>-1</sup> 的能障是一致的；<sup>8,9</sup> 因此，CH<sub>3</sub>OSO 在此反應能障下是難以在低溫間質形成的。

實驗以 254 nm 光解 CH<sub>3</sub>I/SO<sub>2</sub>/ $p$ -H<sub>2</sub> 間質後，觀測到 ISO<sub>2</sub> 的紅外吸收譜線，表示以此光源光解 CH<sub>3</sub>I 時有 CH<sub>3</sub> 自由基和 I 原子的產生，I 原子再和 SO<sub>2</sub> 反應並生成 ISO<sub>2</sub> 自由基。以相同波長持續光解後可觀測到 ISO<sub>2</sub> 譜線強度的下降。光解間質之後，以 4.2–4.9 K 回火間質可觀測到 ISO<sub>2</sub> 譜線強度的增加，表示在此溫度下，I 原子在間質中可以擴散移動，並和 SO<sub>2</sub> 反應亦生成 ISO<sub>2</sub> 自由基。實驗上只觀測到 ISO<sub>2</sub> 而未觀測到 IOSO 和所預期的 I 與 SO<sub>2</sub> 反應產生 ISO<sub>2</sub> 的能障幾乎為零，

而產生 IOSO 具有相當的能障是一致的，如同  $\text{CH}_3$  與  $\text{SO}_2$  反應只能產生  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  一樣。

以 365 nm 光解  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  時，觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  吸收譜線強度的下降，並觀測到  $\text{CH}_3$  及  $\text{SO}_2$  吸收譜線強度的上升。此觀測和過去的研究所報導的一致，即  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  溶於各種溶劑中在 327–350 nm 附近有一組強 UV 吸收譜線。<sup>10, 11</sup> 以 254 及 365 nm 光解  $\text{ISO}_2$  時，也觀測到  $\text{ISO}_2$  吸收譜線強度有些微的下降，因此本研究認為在 254–365 nm 光源下， $\text{ISO}_2$  有足夠的光吸收截面積使其被光解形成 I 及  $\text{SO}_2$ 。



## 參考資料

1. R. R. Williams, Jr. and R. A. Ogg, Jr., *J. Chem. Phys.* **15**, 696 (1947)
2. T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
3. M. Fushitani, N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
4. C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Hauber, *Chem. Phys.* **142**, 311 (2001)
5. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **124**, 244301 (2006)
6. J.-D. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 094304 (2011).
7. M. Bahou, S.-F. Chen, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys. A* **104**, 3613 (2000)
8. B. J. Ratliff, X. Tang, L. J. Butler, D. E. Szpunar, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044304 (2009)
9. B. W. Alligood, B. L. FitzPatrick, E. J. Glassman, L. J. Butler, and K.-C. Lau, *J. Chem. Phys.* **131**, 044304 (2009)
10. T.E. Eriksen, and J. Lind, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **25**, 11 (1976)
11. C. Chatgililoglu, D. Griller, and M. Guerra, *J. Phys. Chem.* **91**, 3747 (1987)

## 第六章 結論

實驗以 254 nm 光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  間質及回火至 4.2–4.9 K 之後，觀測到位於 1416.0、1272.5，1071.1，917.5 及 633.8  $\text{cm}^{-1}$  的紅外吸收譜線，其吸收譜線分別指認為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  之  $\text{CH}_2$  剪式( $\nu_4$ )、 $\text{SO}_2$  不對稱伸張( $\nu_7$ )、 $\text{SO}_2$  對稱伸張( $\nu_8$ )、 $\text{CH}_3$  搖擺( $\nu_{10}$ )及 C–S 伸張( $\nu_{11}$ )振動模。經由  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  同位素取代實驗與理論計算的配合，進一步確認  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  譜線的指認。以 365 nm 為二次光解光源時，如預期觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的譜線消失及  $\text{CH}_3$  和  $\text{SO}_2$  譜線的上升。本研究觀測到的  $\text{SO}_2$  不對稱及對稱伸張振動模和本實驗室在氣態下所觀測到的兩組  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  振動模譜線位置一致，但較氣態下觀測到的譜線有些微紅位移。本研究則另外觀測到  $\nu_4$ 、 $\nu_{10}$  及  $\nu_{11}$  振動模，其中  $\nu_{11}$  (C–S 伸張)振動模可明確的指認產物的確為  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ 。

實驗中亦觀測到位於 1353.1 (1352.7)及 1150.1  $\text{cm}^{-1}$  之吸收譜線，並指派為  $\text{ISO}_2$  的  $\text{SO}_2$  不對稱( $\nu_1$ )及對稱伸張( $\nu_2$ )振動模。 $\text{ISO}_2$  的指認同樣係由光解及回火後生成速率的不同及比較其  $^{18}\text{O}$  及  $^{34}\text{S}$  同位素取代實驗與理論計算的配合所得。以 254 nm 光源持續光解或以 365 nm 光源二次光解後觀測到  $\text{ISO}_2$  的譜線的消失及  $\text{SO}_2$  譜線的上升。

利用  $p\text{-H}_2$  間質的微弱晶格效應，本研究光解  $\text{CH}_3\text{I}/\text{SO}_2/p\text{-H}_2$  間質並觀測到  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  及  $\text{ISO}_2$  為主要產物，且回火後  $\text{CH}_3$  自由基及 I 原子可在間質中移動和  $\text{SO}_2$  反應也增加了產物的生成。 $\text{CH}_3\text{SO}_2$  的產生與鑑定也許未來在大氣化學的研究上有很大的助益。

