

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

環硫乙烯和 1,3 環硫丙烷光游離解離動態學：

門檻光電子光離子同現質譜研究與量子理論計算研究

研究生 方永勝

指導教授 江素玉 博士

中華民國九十四年七月

## 謝 誌

感謝江博士在兩年前的最後一刻願意指導我，讓我接觸同步輻射研究中心，這樣的研究環境帶給我與大學四年不一樣的經歷，給我這兩年全新的體驗。在這兩年多一點點的研究路程上，特別感謝宜鋒學長願意指導我這不成才學弟，雖然沒有搞濫過你的系統過，但也影響到你交女朋友的時間，特此致上感謝與歉意。這段期間還有之攷、茂峰、智祥及專題生：能哥和小摩的協助與幫忙。當然，還有家人的支持與慧茹在我的背後為我加油，謝謝大家。



環硫乙烯和 1,3 環硫丙烷光游離解離動態學：  
門檻光電子光離子同現質譜研究與量子理論計算研究

學生：方永勝

指導教授：江素玉博士

國立交通大學應用化學所碩士班

摘 要

本論文利用門檻光電子光離子同現質譜技術和量子理論 G3 方法的計算，研究環硫乙烯和 1,3 環硫丙烷光游離解離動態學。我們由環硫乙烯在光能量範圍 10.6-11.8 eV 的同現質譜譜線的面積和半高寬，得到  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CS}^+$  和  $\text{HCS}^+$  在各個光能量的分枝比和釋放的平均動能。實驗中觀察到環硫乙烯離子解離成  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  的解離通道釋放出大量的平均動能，並採用 G3 計算預測環硫乙烯離子的解離通道，推測環硫乙烯離子異構化至次穩定態  $\text{CH}_3\text{CSH}^+$  結構，再經過渡態結構，斷裂 S-H 鍵生成  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  和 H，同時釋放出大量的動能。另一方面，形成  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  解離通道線性擬合的門檻值  $10.99 \pm 0.04$  eV 與 G3 計算值 11.05 eV 一致，釋放的平均動能與統計計算值相當吻合，以理論計算推測解離途徑也顯示此解離通道沒有逆反應能障。

我們由 1,3 環硫丙烷在光能量範圍 10.2-10.9 eV 的同現質譜譜線的飛行時間和半高寬，得到  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  和  $\text{H}_2\text{CS}^+$  在各個光能量的分枝比，和唯一的解離通道  $\text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  釋放的平均動能。實驗值和統計方法的準平衡理論的預測平均動能相吻合；G3 的解離門檻預測值 10.35 eV 與線性擬合的實驗值  $10.41 \pm 0.05$  eV 相符，我們也預測解離途徑，顯示完成此反應途徑無逆反應能障，和  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}$  解離形成  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  的情形相似。

Dissociations of c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> and c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sup>+</sup>: threshold photoelectron photoion coincidence experiments and quantum-chemical calculations

Student: Yung-Sheng Fang

Advisor: Dr. Su-Yu Chiang

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Dissociations of energy-selected c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> and c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sup>+</sup> were investigated with a threshold photoelectron photoion coincidence technique and quantum-chemical calculations with Gaussian-3 method. For dissociation of c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> in a region 10.6–11.8 eV, branching ratios and average releases of kinetic energy in channels of formation of c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup> and HCS<sup>+</sup> were obtained from well-resolved coincidence mass spectra. A large releases of kinetic energy for channel CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup> + H of least energy might result from a dissociation mechanism according to which c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> isomerizes to a local minimum CH<sub>3</sub>CSH<sup>+</sup> and then dissociates through a transition state to form CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup> + H. On the other hand, a predicted dissociation energy 11.05 eV for c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S → HCS<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> agrees with a linearly extrapolated threshold at 10.99 ± 0.04 eV and a predicted dissociation mechanism that c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> isomerizes to CH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup> before dissociating to HCS<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> supports the experimental results.

For dissociation of c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sup>+</sup> in a region ~10.2–10.9 eV, only dissociation channel H<sub>2</sub>CS<sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was observed. Measured average releases of kinetic energy agree satisfactorily with statistical calculations near the appearance threshold; a predicted dissociation energy 10.35 eV for this channel also agrees with a linearly extrapolated threshold at 10.41 ± 0.05 eV. Plausible dissociation mechanisms of c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sup>+</sup> to form H<sub>2</sub>CS<sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was reported on the basis of experimental results and G3 calculations.

# 目 錄

|      | 頁次  |
|------|-----|
| 中文摘要 | i   |
| 英文摘要 | ii  |
| 目錄   | iii |
| 圖目錄  | v   |
| 表目錄  | ix  |

|                    | 頁次 |
|--------------------|----|
| 第一章 緒論             | 1  |
| 1-1 環硫乙烯簡介         | 1  |
| 1-2 1,3 環硫丙烷簡介     | 4  |
| 1-3 同現質譜的應用        | 7  |
| 第二章 實驗技術和理論計算      | 13 |
| 2-1 實驗原理           | 13 |
| 2-1-1 分子束          | 13 |
| 2-1-2 飛行時間質譜儀      | 14 |
| 2-1-3 門檻光電子能譜儀     | 16 |
| 2-1-4 門檻光電子光離子同現質譜 | 17 |
| 2-2 實驗系統           | 18 |
| 2-2-1 同步輻射光源       | 18 |
| 2-2-2 真空抽氣系統       | 19 |
| 2-2-3 門檻光電子能譜儀     | 20 |
| 2-2-4 飛行時間質譜儀      | 20 |

|       |                    |    |
|-------|--------------------|----|
| 2-3   | 實驗步驟               | 21 |
| 2-3-1 | 光束線光軸校準            | 21 |
| 2-3-2 | 樣品前處理              | 22 |
| 2-3-3 | 門檻光電子能譜訊號和離子能譜測量   | 22 |
| 2-4   | Gaussian-3(G3)計算方法 | 24 |
| <br>  |                    |    |
| 第三章   | 環硫乙烯光游離解離動態學       | 35 |
| 3-1   | 實驗結果與討論            | 35 |
| 3-1-1 | 門檻光電子能譜            | 35 |
| 3-1-2 | 離子飛行時間校正曲線         | 35 |
| 3-1-3 | 門檻光電子光離子同現質譜       | 36 |
| 3-2   | 環硫乙烯理論計算結果         | 37 |
| 3-3   | 分枝比和平均動能釋放         | 39 |
| 3-4   | 環硫乙烯離子解離機制         | 42 |
| 3-5   | 結論                 | 44 |
| <br>  |                    |    |
| 第四章   | 1,3 環硫丙烷光游離解離動態學   | 72 |
| 4-1   | 實驗結果與討論            | 72 |
| 4-1-1 | 門檻光電子能譜            | 72 |
| 4-1-2 | 門檻電子光離子同現質譜        | 72 |
| 4-2   | 1,3 環硫丙烷理論計算結果     | 73 |
| 4-3   | 分枝比和平均動能釋放         | 74 |
| 4-4   | 1,3 環硫丙烷解離通道機制預測   | 75 |
| 4-5   | 結論                 | 76 |



## 圖 目 錄

頁次

- 圖 1-1 Butler 和 Baer 以光游離質譜法研究環硫乙烯所得的光游離效率圖， $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$  ( $m/z=60$ )， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  ( $m/z=59$ )， $\text{HCS}^+$  ( $m/z=45$ )。 8
- 圖 1-2 Butler 和 Baer 以門檻光電子光離子同現質譜研究  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  解離通道釋放的平均動能，其中的實線為準平衡理論計算值。 8
- 圖 1-3 本實驗室之前以光游離質譜研究環硫乙烯所得的光游離效率圖，得到  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$  ( $AE_0=13.07\text{ eV}$ )， $\text{H}_2\text{S}^+$  ( $AE_0=11.96\text{ eV}$ )， $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $AE_0=11.96\text{ eV}$ )， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  ( $AE_0=10.71\text{ eV}$ )， $\text{HCS}^+$  ( $AE_0=11.13\text{ eV}$ )。 9
- 圖 1-4 Butler 和 Baer 以光游離質譜研究 1,3 環硫丙烷之光游離效率圖， $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  ( $m/z=74$ )， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  ( $m/z=59$ )， $\text{H}_2\text{CS}^+$  ( $m/z=46$ )， $\text{HCS}^+$  ( $m/z=45$ ) 和  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  ( $m/z=41$ )。 10
- 圖 2-1 分子光游離過程中，電子動能分佈情形和可能的解離過程。 27
- 圖 2-2 擴散分子與超音速分子射束分佈圖的比較；Z 軸方向定為噴嘴噴出分子之方向。 27
- 圖 2-3 (a)分子射束示意圖及各項物理參數隨距離變化之表格，其表格中的參數是於噴嘴內壓力 10 大氣壓的氮氣，噴嘴直徑 0.15mm 之條件下所獲得。(b)之曲線為分子射束速度( $V$ )，溫度( $T$ )，密度( $n$ )，碰撞頻率( $v$ )和流動距離( $X$ )的關係及相對變化趨勢圖。 28

- 圖 2-4 (a)傳統直線型單階段式加速區(b)Wiley-McLaren 式直線型兩階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。 29
- 圖 2-5 兩種門檻光電子能量分析儀(a)理想的點游離源(b)較大面積的游離源之電子束的角動量分布， $\gamma_{fc}$  為電子在到達偵測器前的角動量分佈。 29
- 圖 2-6 光電子被吸引往小孔洞的收集率與初始動能的關係：(a)符合點游離源的電子收集率(b)符合較大面積游離源的電子收集率， $E_i$  為電子的初始動能， $E_g$  為電子經電場加速後所具有的動能，各相對的門檻電子能量分析儀如圖 2-5。 30
- 圖 2-7 (a)經光游離後的  $AB^+$  進行兩種途徑解離，所釋放動能和解離產物間的示意圖(b)各樣的同現質譜所代表的離子特性。 31
- 圖 2-8 實驗系統空間分布概圖。 32
- 圖 2-9 國家同步輻射 04 號 SEYA 光束線光學元件配置圖。 33
- 圖 2-10 自製門檻光電子能量分析儀結構圖。 34
- 圖 2-11 自製離子飛行時間質譜儀構造圖。 34
- 圖 3-1 環硫乙烯( $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}$ )在能量範圍 8.9-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派。 46
- 圖 3-2 (a)氮氣在光能量 14 eV 之同現質譜(b)氮氣在光能量 15.76 eV 之同現質譜(c)氮氣在光能量 24.65 eV 之同現質譜(d)研究環硫乙烯動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線。 47
- 圖 3-3 氮氣分子以(a)門檻光電子驅動所得的同現質譜(b)由電腦驅動隨機假電子所得環境假離子(強度乘上 5 倍)的同現質譜。 48
- 圖 3-4 環硫乙烯被各個光能量激發的同現質譜。 49

- 圖 3-5 經 7000 計數歸一化，激發光能量(a) 9.06 (b) 10.83 (c) 10.88  
 (d) 10.98 (e) 11.04 eV 的環硫乙烯同現質譜。 63
- 圖 3-6 經 7000 計數歸一化，激發光能量(a) 11.13 (b) 11.31 (c) 11.50  
 (d) 11.71 (e) 11.81 eV 的環硫乙烯同現質譜。 64
- 圖 3-7 G3 方法計算所得之環硫乙烯離子和  $C_2H_3S^+$ 異構物的結構；  
 鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示。 65
- 圖 3-8 環硫乙烯在光能量 10.6-11.8 eV 的分枝比，方形為環硫乙烯  
 離子，圓形為  $C_2H_3S^+$ 及三角形為  $HCS^+$ 含量百分比。 66
- 圖 3-9 環硫乙烯離子光解離通道(a)  $CH_3CS^+ + H$ (b)  $HCS^+ + CH_3$  釋  
 放之平均動能(圓圈為實驗值和三角型為文獻值)、準平衡理  
 論計算(虛線)、線性擬合(長實線)和衝擊模型計算(短虛線)  
 結果。 67
- 圖 3-10 G3 理論計算預測  $c-C_2H_4S^+$ 形成  $CH_3CS^+$ 和  $HCS^+$ 的解離通  
 道，離子結構以 MP2(full)/6-31G(d)方法進行結構最佳化的  
 結果，鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示。 68
- 圖 4-1 1,3 環硫丙烷( $c-C_3H_6S$ )在能量範圍 8.5-11.5 eV 的門檻光電子  
 能譜。 77
- 圖 4-2 研究 1,3 環硫丙烷離子光解離動態學的實驗條件之飛行時間  
 質譜校正曲線。 77
- 圖 4-3 1,3 環硫丙烷被各個光能量激發的同現質譜。 78
- 圖 4-4 經 4000 計數歸一化，激發光能量(a) 10.43 (b) 10.44 (c) 10.48  
 (d) 10.50 (e) 10.54 eV 的 1,3 環硫丙烷同現質譜。 83

圖 4-5 以 Lee 等人以 G3 方法計算求得 1,3 環硫丙烷離子形成  $\text{H}_2\text{CS}^+$  +  $\text{C}_2\text{H}_4$  可能的解離通路之結構和位能示意圖；鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示，能量單位為 eV。 84

圖 4-6  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  和  $\text{H}_2\text{CS}^+$  在光能量範圍 10.2–10.9 eV 間的分枝比，圓圈為  $\text{H}_2\text{CS}^+$  和三角形為 c- $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  的離子生成含量比例。 85

圖 4-7 解離通道 c- $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  在光能量區間 10.3–10.9 eV 的平均動能釋放，圓圈為實驗值，兩組虛線為準平衡理論預測結果，及實線為線性擬合 85



## 表 目 錄

頁次

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 表 1-1 | Butler 和 Baer 以 c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S , c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S , c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S 和 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S 為前驅物的光游離質譜研究所得 HCS <sup>+</sup> 初現能和生成熱結果比較。 | 11 |
| 表 1-2 | 表 1-2 環硫乙烯光游離解離後主要生成的碎片離子初現能實驗值和 G3 理論計算值，比較能量後推測可能的解離通道。  | 12 |
| 表 3-1 | 有關 c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sup>+</sup> →CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup> + H 和 HCS <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> 解離通道的各種分子和離子之 G3 方法計算結果。   | 69 |
| 表 3-2 | CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup> 和 HCS <sup>+</sup> 使用 HF 方法計算並乘上修正因子 0.8929 後的簡諧振動頻率波數。  | 70 |
| 表 3-3 | 環硫乙烯離子經光解離後所產生的碎片離子 CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup> 及 HCS <sup>+</sup> 譜線半高寬和相對應解離通道釋放的平均動能。   | 71 |
| 表 4-1 | 有關 c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sup>+</sup> →H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 解離通道的各種分子和離子之 G3 方法計算結果。   | 86 |
| 表 4-2 | 由文獻上離子初現能值與理論計算結果比較，分析 1,3 環硫丙烷可能的光游離解離途徑。   | 87 |
| 表 4-3 | H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup> 和 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 使用 HF/6-31G(d)方法計算並乘上修正因子 0.8929 後的簡諧振動頻率波數。  | 88 |
| 表 4-4 | H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup> 的飛行時間譜線半高寬和相對應的解離通道 c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 釋放的平均動能值。                             | 89 |

# 第一章 緒論

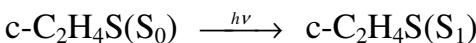
## 1-1 環硫乙烯簡介

環硫乙烯( ethylene sulfide , c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S )結構為三角環狀，是具有高環張力的結構。環硫乙烯分子受紫外光激發後容易進行一系列的開環和重組過程，解離產生許多重要的離子和自由基，因此光解離( photodissociation )和光游離解離( dissociative photoionization )機制受到研究人員的注目。

許多研究者利用各種理論計算和實驗的方法探討環硫乙烯光解離的特性，對於環硫乙烯及其光解產物的結構和熱力學反應已經有不少的研究成果[1,2,3,4,5,6,7,8]。1965 年 Wiebe 和 Gunning 等人[9,10]發現硫原子因為能態的不同 S(<sup>3</sup>P)和 S(<sup>1</sup>D)，與乙烯反應後的產物性質不同。



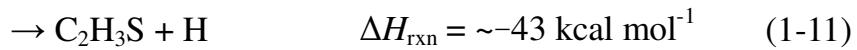
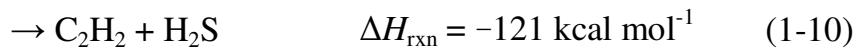
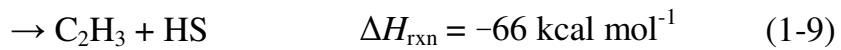
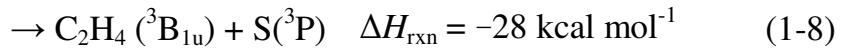
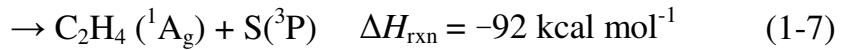
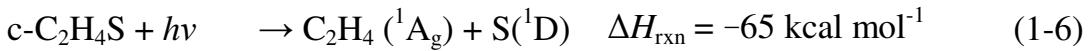
Lown 等人[11]在 1981 年時使用波長範圍 180-240nm 的光能量，將環硫乙烯由基態激發到 S<sub>1</sub> 激發態，發現一系列反應：



其中(1-4)所生成的 H<sub>2</sub>S , C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> , CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 等在燃燒化學和大氣污染中扮演重要角色。

文獻上，很多研究人員利用波長 193 nm ( 148 kcal mol<sup>-1</sup> )的雷射光來光

解離環硫乙烯分子，解離後的主要產物為： $\text{C}_2\text{H}_4$  和 S(產物能態 $^1\text{D}$  和 $^3\text{P}$ )，六個主要解離的反應式如下[4,12,13,14]。



Kim 等人[13]在 1989 年時發現環硫乙烯解離產生硫原子和乙烯分子，因為解離後的產物 S( $^1\text{D}$ )帶有  $20.5 \pm 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  的移動動能，造成測得的雷射激發螢光光譜(Laser Induced Fluorescence，簡稱 LIF)產生都卜勒增寬效應，且當時只能偵測到 S( $^1\text{D}$ )，無法偵測到 S( $^3\text{P}$ )。Felder 等人[14]在 1992 年以交叉分子束研究光解離光譜(Photofragment Translational Spectroscopy，簡稱 PTS)，但仍無法分辨反應式(1-6)，(1-7)和(1-8)。以上的研究皆以電子撞擊法游離產物，易造成產物進行游離解離反應，測量到複雜光譜，不易分析。Qi 等人[4]在 2000 年開始以可任意調變波長的同步輻射光研究環硫乙烯解離後的產物，利用偵測硫原子的兩個能態( $^3\text{P}$  和  $^1\text{D}$ )，發現 S( $^3\text{P}$ )與  $\text{C}_2\text{H}_4$  三重態( $^3\text{B}_{1u}$ )同時生成，利用這樣的結果再以同步輻射光研究  $\text{C}_2\text{H}_4(^3\text{B}_{1u})$  特性，得到(1-8)式的反應能量。

在環硫乙烯的光游離性質的研究上，Butler 和 Baer[1]使用光游離質譜( Photoionization Mass Spectroscopy，簡稱 PIMS)的技術偵測環硫乙烯經真空紫外光游離後的解離機制和產物，發現環硫乙烯經光游離解離後產生的離子產物為  $\text{HCS}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ ，並且利用實驗的光游離效率圖( Photoionization Efficiency，簡稱 PIE)，如圖 1-1，得到的初現能(Appearance Energy，簡稱

AE)求得上述離子的生成熱。其中經由 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S 產生的 HCS<sup>+</sup>之  $\Delta H_{f0}^0$ (HCS<sup>+</sup>) = 245 kcal mol<sup>-1</sup>，而 c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S 和 c-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S 光游離質譜實驗所得到  $\Delta H_{f0}^0$ (HCS<sup>+</sup>) = 233 kcal mol<sup>-1</sup>。兩者比較之後，發現前者高出 12 kcal mol<sup>-1</sup>，詳細的實驗結果整理如表 1-1。另外，在文章中提及他們也利用門檻光電子光離子同現質譜研究環硫乙烯離子的解離動態學，由不同光能量測得的同現質譜的 HCS<sup>+</sup>譜帶半高寬，求得 HCS<sup>+</sup>在初現能約有 0.03 eV 的平均動能釋放，文獻詳細平均動能圖如圖 1-2。由於實驗上 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S 產生的 HCS<sup>+</sup>生成熱，與 c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S 和 c-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S 所產生的 HCS<sup>+</sup>生成熱相較下顯得過高，Butler 和 Baer 認為產生 HCS<sup>+</sup>的解離通道中應有一道能障，0.5 eV (12 kcal mol<sup>-1</sup>)貢獻在 HCS<sup>+</sup>的內能上，以解釋實驗中所觀察到的 0.03 eV 動能。Bruna 等人[15]在 1978 年計算出 HCS<sup>+</sup>不同鍵角的能量變化，觀察出 HCS<sup>+</sup>的能量在鍵角為 143° 時比 180° 時高出約 13 kcal mol<sup>-1</sup>，又環硫乙烯離子的 HCS 鍵角亦為 143°，因此，Butler 和 Baer 認為環硫乙烯高環張狀結構，使多出 12 kcal mol<sup>-1</sup> 能量貢獻在最後的產物 HCS<sup>+</sup>角型的結構上。

直到 1992 年 Ruscic 和 Berkowitz[16]使用 CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCl 和 CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> 為前趨物，以光游離質譜法研究 HCS<sup>+</sup>，實驗結果得到  $\Delta H_{f0}^0$ (HCS<sup>+</sup>) = 242.6 ± 2.0 kcal mol<sup>-1</sup> 和由親合力得到的  $\Delta H_{f0}^0$ (HCS<sup>+</sup>) = 242.6 ± 1.3 kcal mol<sup>-1</sup> [17,18] 相當吻合，也和 Butler 和 Baer 由環硫乙烯生成的  $\Delta H_{f0}^0$ (HCS<sup>+</sup>) = 243.9 ± 1.2 kcal mol<sup>-1</sup> 相當接近。

在本實驗室之前的實驗中，我們利用可隨意調變波長的同步輻射光當作游離光源，量測環硫乙烯在 9-20 eV 能量範圍的光游離質譜圖[19]。由實驗結果得知環硫乙烯的游離能(Ionization Energy, 簡稱 IE)為 9.051 ± 0.003 eV，與利用 G3 方法預測形成 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>的理論計算值 9.07 eV 相當的接近。其他五個碎片離子 CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup>, HCS<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> 和 CH<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>的初現能可以從光游離效率圖如圖 1-3，得到初現能分別為 10.71 ± 0.01, 11.13 ± 0.01, 11.96 ± 0.03, 12.58 ± 0.03 和 13.07 ± 0.04 eV。我們搭配理論計算的結果，依照理

論計算的反應能量同於或低於實驗初現能的原則下，推斷出六組可能的解離機制，能量關係列表如表 1-2：



由兩組解離機制： $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  (1-12)和  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  (1-13)的光游離質譜得到初現能為 10.71 和 11.13 eV，與理論計算所需的反應能量 10.51 和 11.05 eV 做比較後，發現兩途徑分別有 0.2 和 0.08 eV 的差值。我們無法由先前的光游離質譜實驗中[20,21]，推斷此誤差是否來自於能量障礙的存在或動能釋放的結果，因此在本次的研究中，我們將使用分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜(Molecular Beam / Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence，簡稱 MB/TPEPICO)實驗系統來研究  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  和  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  這兩個解離通道所釋放出的平均動能，並搭配 G3 方法[22]的理論計算結果進行解離機制的討論。我們將測得  $\text{CH}_3\text{CS}^+$ ， $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$  和  $\text{HCS}^+$  在不同光能量下的門檻光電子光離子同現質譜，依照所測得的各離子的含量取得離子分枝比，並由各譜線半高寬得到各離子所釋放的平均動能，並由理論計算結果討論可能的解離通道。

## 1-2 1,3-環硫丙烷簡介

1,3-環硫丙烷( $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}$ )在常溫中具有方形環狀且對稱的結構。在光解離

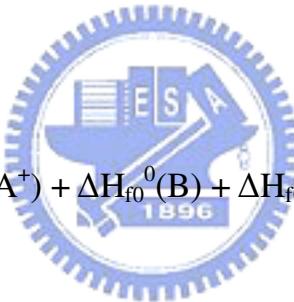
研究方面，Wiebe 和 Heicklen[23]在 1970 年以汞燈為光源，研究 1,3 環硫丙烷受波長 213.9，228.8 和 253.7 nm 激發後的光解離性質，實驗結果觀察到試樣會生成  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$  和高分子聚合物，同時發現若光解環境中存在氧氣的話，二氧化硫也會產生；其中若以波長 253.7 nm 照射後，1,3-環硫丙烷也會裂解成  $C_2H_4$  和  $CH_2S$ 。在 1973 年 Dice 和 Steer[24]認為  $C_2H_4$  和  $CH_2S$  是使用波長 254 和 313 nm 光激發下唯一的一級解離反應，推測分子經過光激發，到達分子最低能量的單重激發態後，C-S 鍵開始斷裂得到產物 1,4 雙自由基( 1,4 diradical )的中間產物，最後再斷鍵生成  $C_2H_4$  和  $CH_2S$ 。Dorer 等人[25]在 1981 年使用波長 214 和 229 nm 重新檢視此光解離機制，發現 1,3-環硫丙烷除了解離成  $C_2H_4$  和  $CH_2S$  外，亦解離成環丙烷( cyclopropane )和硫原子，其中的硫原子能態為  $^3P$ 。此外，Dorer 等人亦推測另一個光解離機制為：1,3-環硫丙烷被光激發到  $^1B_2$  電子激態後，經過跨自旋系統轉移( intersystem crossing )到達  $^3B_2$  電子激態以達成 C-S 鍵斷鍵，形成斷鍵後的產物 1,4 雙自由基。直到 2001 年時，Qi 等人[26]重新檢視 1,3-環硫丙烷的光解離機制，以波長 193 nm 雷射光進行光解離光譜技術量測產物的解離動態學，並使用同步輻射光源為游離源。由能量守恆的觀點，可推測出下列的光解離機制：



但由 Qi 等人[28]的研究結果中，發現 1,3-環硫丙烷只會光解離成(1-18a)得到  $S(^1D)$ ，無法觀察到反應式(1-18b)，這樣的結果不同於環硫乙烯進行光解

離後可以得到硫原子兩個能態： $S(^1D)$ 和  $S(^3P)$ 。

在 1,3 環硫丙烷的光游離性質的研究上，Butler 和 Baer[1]使用光游離質譜的技術偵測 1,3 環硫丙烷經真空紫外光游離後的解離機制和產物。圖 1-4 為作者測得的 1,3 環硫丙烷和碎片離子的光游離效率圖。由圖中可以觀察出 1,3 環硫丙烷光游離解離後的光解產物是  $C_2H_3S^+(m/z = 59)$ ， $H_2CS^+(m/z = 46)$ ， $HCS^+(m/z = 45)$ 和  $C_3H_5^+(m/z = 41)$ ，且得知各離子的初現能( $AE_{298}$ )分別為 10.0，9.9，10.4 和 10.5 eV，經由下列反應式(1-23)的觀察，和(1-24)式的計算，可求得各離子的 0 K 生成熱， $\Delta H_{f0}^0(C_2H_3S^+) = 216.2 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ， $\Delta H_{f0}^0(H_2CS^+) = 232.2 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ， $\Delta H_{f0}^0(HCS^+) = 233 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  和  $\Delta H_{f0}^0(C_3H_5^+) = 231.2 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。其中環硫乙烯分子的 0 K 與 298 K 間內能差值為 0.1 eV。



$$AE_0 + \Delta H_{f0}^0(AB) = \Delta H_{f0}^0(A^+) + \Delta H_{f0}^0(B) + \Delta H_{f0}^0(e^-) \quad (1-24)$$

Gallegos 和 Kiser[27,28]在 1961 年以環硫乙烯、1,3 環硫丙烷和五環硫為前趨物，得到  $\Delta H_{f298}^0(H_2CS^+) = 245.1, 233.1, 246.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，與 Jones 和 Lossing[29]在 1967 年推論  $\Delta H_{f298}^0(H_2CS^+) \leq 242.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  的結果比較下，Butler 和 Baer 認為本次實驗中的  $\Delta H_{f298}^0(H_2CS^+) = 234.1 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  可信度較高。 $H_2CS^+$ 是 1,3 環硫丙烷經光游離解離後最先產生的離子(可由圖 1-4 得知)，實驗得到的初現能不易受到其他解離通道干擾；此外和 Jones 和 Lossing 推論的上限值  $\Delta H_{f298}^0(H_2CS^+) \leq 242.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，與 Gallegos 和 Kiser 以 1,3 環硫丙烷為前趨物的  $\Delta H_{f298}^0(H_2CS^+) = 233.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  皆相符合。

Ruscic 和 Berkowitz[16]在 1992 年使用  $CH_3SH$ ， $CH_3SCl$  和  $CH_3SSCH_3$  為前趨物，發表以光游離質譜法得到  $\Delta H_{f0}^0(H_2CS^+) = 245.9 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，這結果與 Butler 和 Baer 所推論的有很大的差異。由理論計算的觀點，Lee 等

人[30,31]在 2003 年使用 G3 方法研究  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  的同分異構物結構和能量結果，發現 19 個  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$  同分異構物，和 22 個  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  同分異構物；另外，還求得  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+)=244.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，這樣的結果與 1992 年的光游離質譜實驗值  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+)=245.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  一致。對於 1,3 環硫丙烷離子解離成  $\text{H}_2\text{CS}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的機制，作者以 G3 方法計算的結果推測出此解離通道的過渡態結構，得知此過渡態的能量比  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  高出  $138.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $1.44 \text{ eV}$ )。

本計畫中，我們將以分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜的實驗技術，來研究 1,3 環硫丙烷光游離解離的動態學資訊，並結合理論計算，探討各解離通道的解離機制。

### 1-3 同現光譜的應用



距離 McCulloh[32]在 1965 年發表第一篇以電子撞擊法得到的同現光譜，和 Brehm 與 von Puttkammer[33]在 1967 年發表第一篇光電子-光離子同現光譜( Photoelectron-Photoion Coincidence，簡稱 PEPICO )的研究以來，近 40 年使用同現光譜技術的研究方法持續增加，如離子和光子同現光譜 ( Photoion-Photon Coincidence，簡稱 PIFCO )、電子和光子同現光譜 ( Photoelectron-Photon Coincidence，簡稱 PEFCO )、離子和雙電荷前趨物產生的離子同現光譜( Photoion-Photoion Coincidence，簡稱 PIPICO )、電子和雙離子的三重同現光譜( Photoelectron-Photoion-Photoion Coincidence，簡稱 PEPIPICO )和高解析度的脈衝場游離光電子-光離子同現光譜( Pulsed Field Ionization Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence，簡稱 PFI-PEPICO )。同現光譜的研究主要用來研究特定能態或特定能量離子的解離動態學( ion dissociation dynamics )及特定能態離子和分子間的相互作用 ( ion-molecule reaction )。本研究計畫主要探討特定能量離子的解離反應機

制( unimolecular dissociation reaction )，得到的資訊包含各解離通道的分枝比和各解離通道的平均動能釋放。

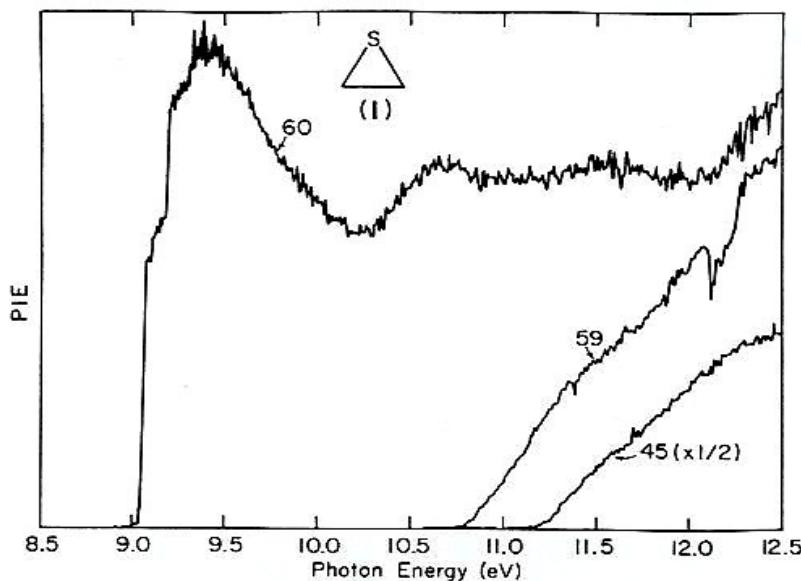


圖 1-1 Butler 和 Baer 以光游離質譜法研究環硫乙烯所得的光游離效率圖，  
 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$  ( $m/z=60$ )， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  ( $m/z=59$ )， $\text{HCS}^+$  ( $m/z=45$ )。

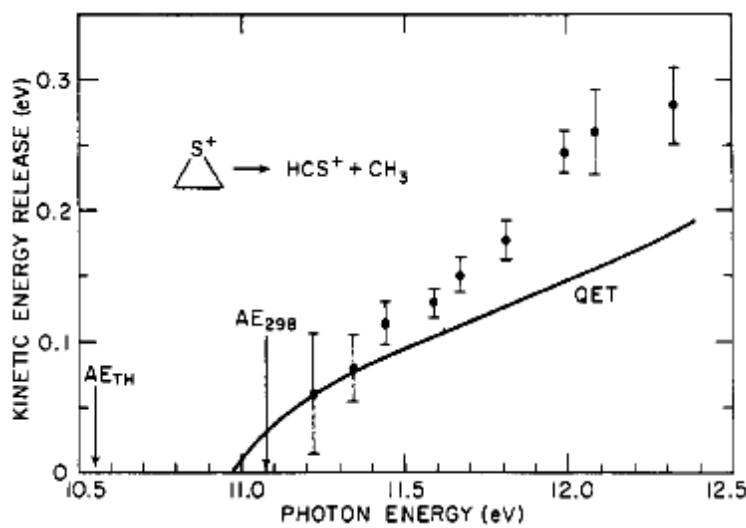


圖 1-2 Butler 和 Baer 以門檻光電子光離子同現質譜研究  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{HCS}^+$

+ CH<sub>3</sub>解離通道釋放的平均動能，其中的實線為準平衡理論計算值。

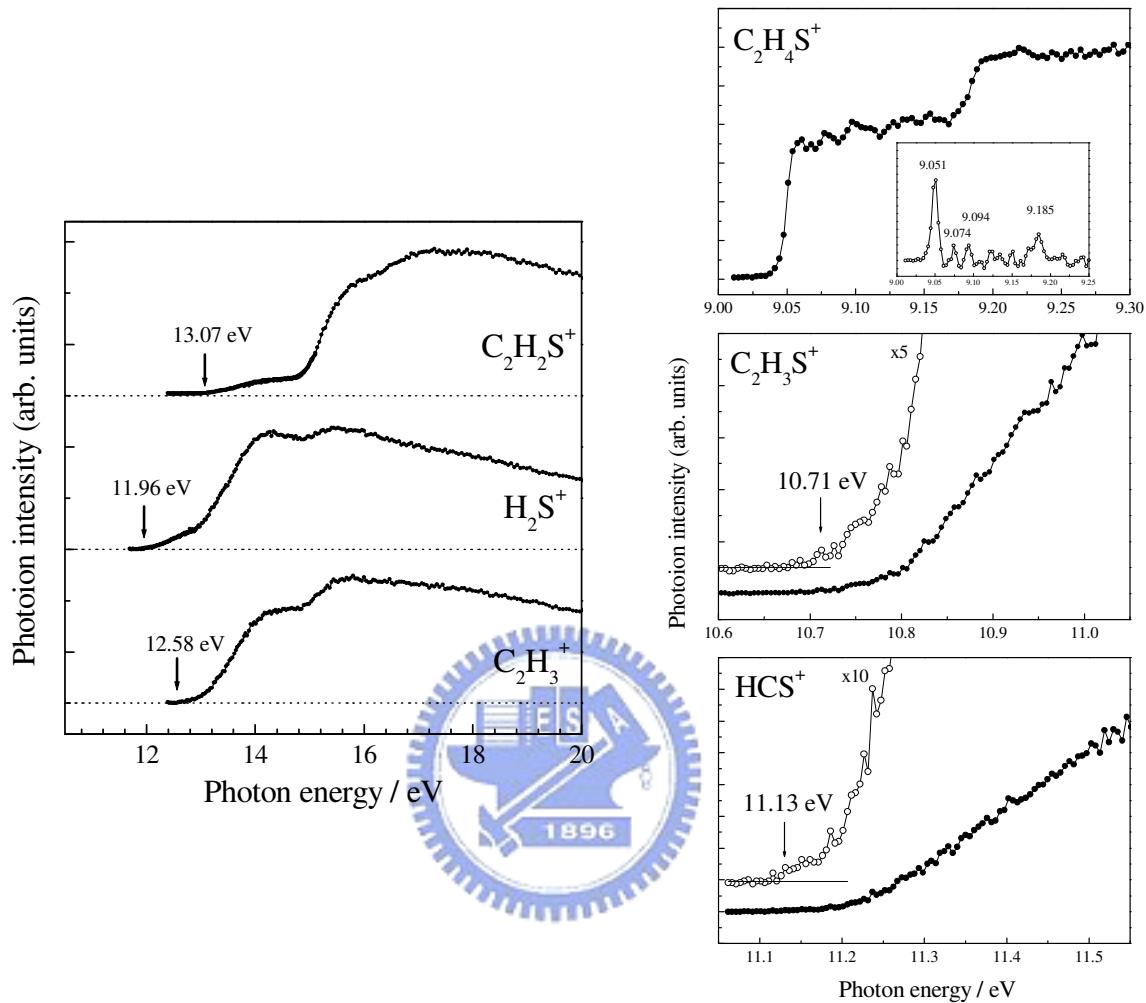


圖 1-3 本實驗室之前以光游離質譜研究環硫乙烯所得的光游離效率圖，得到 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>(AE<sub>0</sub>=13.07 eV) , H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>(AE<sub>0</sub>=11.96 eV) , C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(AE<sub>0</sub>=11.96 eV) , C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>( AE<sub>0</sub>=10.71 eV) , HCS<sup>+</sup>( AE<sub>0</sub>=11.13 eV) 。

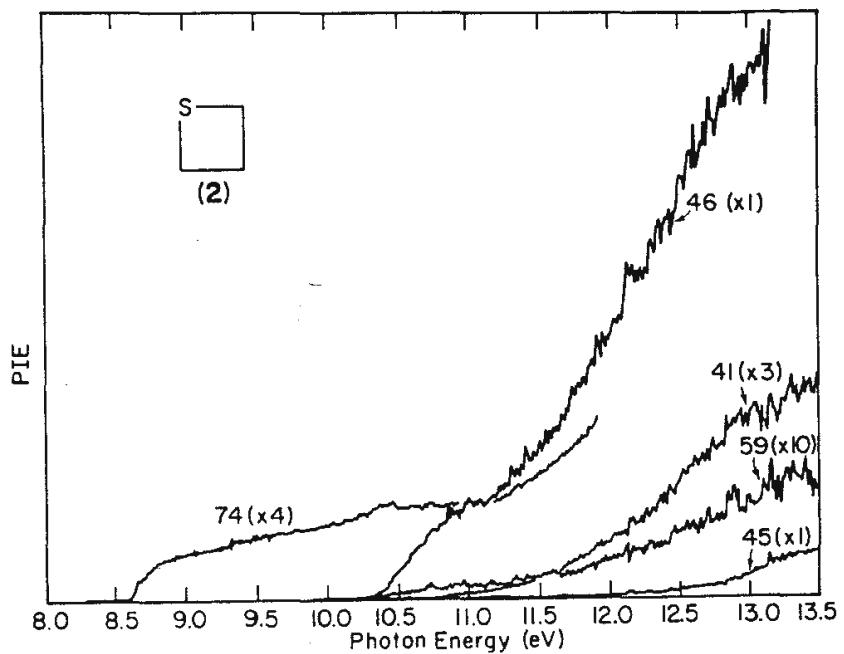


圖 1-4 Butler 和 Baer 以光游離質譜研究 1,3 環硫丙烷之光游離效率圖，  
 $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$ ( $m/z = 74$ )， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ ( $m/z = 59$ )， $\text{H}_2\text{CS}^+$ ( $m/z = 46$ )， $\text{HCS}^+$ ( $m/z = 45$ )和  
 $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ( $m/z = 41$ )。

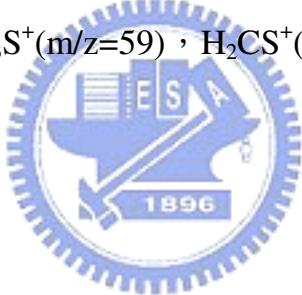


表 1-1 Butler 和 Baer 以 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S，c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S，c-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S 和 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S 為前驅物的光游離質譜研究所得 HCS<sup>+</sup>初現能和生成熱結果比較。

| 樣品                                | 298 K 初現能              | 0 K 初現能              | 298 K 生成熱  | 0 K 生成熱  | ref |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------|--|--|-----|
|                                   | AE <sub>298</sub> / eV | AE <sub>0</sub> / eV | ΔH <sub>f298</sub> <sup>0</sup> / kcal mol <sup>-1</sup> | ΔH <sub>f0</sub> <sup>0</sup> / kcal mol <sup>-1</sup> |     |
| c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S | 11.07 ± 0.04           | 11.13 ± 0.04         | ≤ 245 ± 2  | 245 ± 2  | 1   |
|                                   | 12.3 ± 0.2             |                      | 271  |  | 30  |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S | 10.4 ± 0.1             | 10.5 ± 0.1           | ≤ 233 ± 2  | 233 ± 2  | 1   |
|                                   | 13.9 ± 0.2             |                      | 271  |  | 31  |
| c-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S | 11.0 ± 0.1             | 11.1 ± 0.1           | ≤ 233 ± 2  | 233 ± 2  | 1   |
|                                   | 13.8 ± 0.2             |                      | 278  |  | 31  |
| C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S   | 13.19 ± 0.04           |                      | ≤ 251 ± 2  |  | 34  |

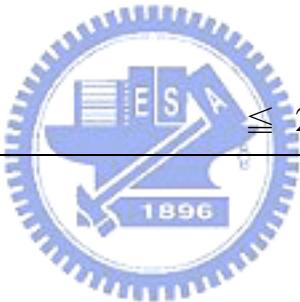


表 1-2 環硫乙烯光游離解離後主要生成的碎片離子初現能實驗值和 G3 理論計算值，比較能量後推測可能的解離通道。

| 環硫乙烯光游離解離途徑                                    |                                 | 初現能實驗值                     | G3 計算值      |
|--|---------------------------------|----------------------------|-------------|
| c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S →            |                                 | AE(lit.) <sup>a</sup> / eV | ΔE(G3) / eV |
| CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup>                | + H                             | 10.71 ± 0.01               | 10.51       |
| CH <sub>2</sub> CSH <sup>+</sup>               | + H                             |                            | 11.61       |
| c-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup> | + H                             |                            | 11.74       |
| H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup>                 | + CH <sub>2</sub>               | 11.13 ± 0.01               | 11.05       |
| H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>                  | + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 11.96 ± 0.03               | 11.33       |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>     | + HS                            | 12.58 ± 0.03               | 10.70       |
| CH <sub>2</sub> CS <sup>+</sup>                | + H <sub>2</sub>                | 13.07 ± 0.04               | 10.00       |
| CHCSH <sup>+</sup>                             | + H <sub>2</sub>                |                            | 11.20       |

<sup>a</sup> 光游離質譜實驗值，參考文獻 19。

## 第二章 實驗技術和理論計算

### 2-1 實驗原理

本實驗使用的分子束/門檻光電子光離子同現實驗系統，主要是以分子束技術搭配同現的技術，偵測特定能態離子的光解離性質。分子經過真空紫外光游離後的反應為：



經游離生成的離子內能可以表示為：

$$E_{ion} = h\nu - IP + < E_{th} > - KE(e^-) \quad (2-2)$$

在能量守恆的原則(2-2)，我們藉由此關係式可以得知，在固定光能量下，偵測特定能量的電子就可以得知相對應產生的離子所帶有的內能。

#### 2-1-1 分子束( Molecular Beam , 簡稱 MB )[35]

以一個自由分子而言，分子的運動模式有移動( translation )、振動( vibration )和轉動( rotation )三種。分子將所具有的能量分布在各個運動模式上，其中的移動模式有三個維度 X 、 Y 和 Z ，和轉動模式依其結構非直線型分子有三個和直線型分子有兩個，而振動的自由度會依分子的結構和組成所決定，直線型分子為  $3N-5$  個和非直線型  $3N-6$  個。

分子束的技術是利用高壓氣體由噴嘴( nozzle ；直徑 D ，  $D \gg \lambda_0$  ，  $\lambda_0$  為氣體分子在噴嘴內的平均自由徑)，向低壓區域噴射的快速絕熱膨脹過程，將氣體分子的內能(振動和轉動)，轉換成特定運動方向的移動動能，使得移動動能的分布極小；其分子運動速度的分佈及方向如圖 2-2 所示。在氣體膨

脹的過程中，分子在初期藉著碰撞作用進行內能(振動和轉動)與移動動能間的能量轉移，在持續的膨脹過程中，分子的密度愈來愈稀，分子間的相對速度減小，碰撞頻率也降低，形成低溫且幾乎無碰撞的分子束，此時分子束內的分子進入一個低內能、低溫度的狀態，因此可以達到分子冷卻的目的，卻不會像穩定流動的樣品在溫度過低時，氣體分子會冷凝成液體或是固體。溫度、速度與流動距離的關係，如圖 2-3 所示。分子束的應用，通常以帶有小孔的圓錐形漏斗器( skimmer )，隔開大部份的氣體，只擷取軸心密度較高且行為一致的氣體進入實驗系統，以避免高背景壓力的干擾。一般而言，移動、振動和轉動皆可藉此過程達到低溫，但仍以移動的溫度最低、轉動次之、振動最高，且實際上分子束的溫度也和前置壓力( stagnation pressure )、背景壓力、樣品氣體與攜帶氣體( carrier gas )混合比例和攜帶氣體種類有關。

在熱平衡狀態時，氣體的速度是由馬克斯威爾-波茲曼分佈定律決定的，溫度決定分佈曲線寬度和分子的動能分佈，平均速度決定曲線尖峰的位置和動能分佈。我們利用分子束的技術提供了低內能和低碰撞頻率，近乎孤立的氣態分子環境，其在解離動態學研究上的優點，可歸納如下：

1. 分子運動速度的分佈很窄，如圖 2-2 所示。此結果反應在飛行時間譜帶的窄寬度，可提高質譜的解析度。
2. 一般而言，當多原子分子沒有被分子束技術冷卻下來時，此時的分子就擁有明顯的熱能( $E_{th}$ )。

## 2-1-2 飛行時間質譜儀( Time Of Flight Mass Spectrometry，簡稱 TOFMS)

飛行時間質譜儀利用飛行時間來鑑定原子或分子質量和動能，是 Cameron 和 Eggers[36]認為傳統磁場掃描式的質譜儀取得全譜太費時，在 1948 年發展出快速測取質譜的技術。飛行時間質譜儀可分為單階段式加速

區和雙階段加速區兩種。單階段加速區的作用原理是當中性的原子或分子被特定能量游離後，提供一段固定距離的加速電壓(電場  $E = [V_1 - V_0]/d$ )使離子(電量  $q$ )帶有動能  $KE = qE$ ，再進入一段自由飛行區( $L$ )，依不同質荷比( $m/q$ )的粒子具有飛行時間的差異來分辨質量：

$$q\varepsilon = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2 \rightarrow t = \sqrt{\frac{L^2 m}{2q\varepsilon}} \rightarrow t = A\left(\frac{m}{q}\right)^{\frac{1}{2}} + C \quad (2-3)$$

如方程式(2-3)所示，質荷比大的飛行時間長而質荷比小的飛行時間短。圖2-4(a)是傳統直線型單階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。鑑於傳統單階段式直線型飛行時間質譜儀的解析度受限於下列因素：

1. 游離光源或電子槍的時間空間分佈。
2. 離子初速度的分布。
3. 加速或導向電場的均勻度。
4. 空間電荷效應。
5. 偵測器響應時間。



單階段式質譜解析度通常小於 200。1955 年 Wiley 和 McLaren[37]發展出兩段加速區的質譜儀結構，提供下列特性：

1. 延遲吸引(delay extraction)，使相同質荷比卻具有不同起始動能的離子到達偵測器的時間差異縮小。
2. 兩段式聚焦(two-stage extraction)，使在不同空間生成的同質荷比離子飛行時間差異縮小。

圖 2-4(b)是 Wiley-McLaren 式直線型兩階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。

1985 年 Opsal、Owen 和 Reilly[38]等人以分子束的技術減少離子初速度的分布，並由實驗證明利用短波脈衝雷射，將分子束中分子游離，並以低加速電壓驅動離子，可大大的提高質譜解析度到 4650 以上。另一方面，1972 年

Mamyrin[39]提出反射式飛行時間質譜儀，在離子飛行路徑裝設一組電子式離子反射器( reflection )，使在飛行中的各個離子，帶微量動量分布的譜線變寬效應窄化，又大幅地提高質譜解析度。因此飛行時間質譜儀受到延遲吸引、兩段式聚焦和離子反射器的貢獻，解析度可以大幅地提升。

### 2-1-3 門檻光電子能量分析儀( Threshold Photoelectron Spectroscopy，簡稱 TPES)

門檻光電子產生的概念是分子吸收足夠的光能量，到達游離能態形成離子，產生相對應近似於零動能的電子。偵測門檻光電子的能量分析儀結構一般為一個 20 公分長的管柱，在前端開一個直徑 15 公釐寬的孔洞，早期使用此簡單裝置可以將電子能量解析度控制在 30 meV 以下。電子能量分析儀具有分辨零能和具有動能的電子的能力，主要在偵測門檻光電子是利用其空間上沒有角動量的特性，零能電子可以被微小電場的吸引，由游離區抽出後順利通過上述孔洞與管柱長比例大的分析儀，而大部分具有動能的電子在非偵測器方向上具有速度，會撞上管柱或孔洞邊緣而消失，只剩下微量在偵測器方向具有動能的電子會被偵測到。

圖 2-5(a)為點游離源的電子能量分析儀簡圖，圖 2-5(b)為較大面積游離源的電子能量分析儀簡圖。其中  $\gamma_{fc} = 0.5d/(l + 2a)$  為電子經分析儀加速後到達偵測器前的角平面， $d$  為電子能量分析儀最後一組孔洞的大小， $l$  為分析儀管柱深度， $a$  為光游離區與分析儀的第一片電極板的距離。電子經此電子分析儀吸引後的穿隧效率經 Spohr 等人在 1971[40] 年提出 2-4 和 2-5 方程式加以解釋：

$$F(E) = 1 \quad , \quad E_i \leq E_g \tan^2 \gamma_{fc} \quad (2-4)$$

$$F(E) = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{E_g}{E_i} + 1 \right) \sin^2 \gamma_{fc} \right]^{1/2}, \quad E_i \geq E_g \tan^2 \gamma_{fc} \quad (2-5)$$

這兩個方程式為電子穿隧效率、電子動能和分析儀結構的關係式，其中的 F 為電子穿隧效率， $E_i$  為電子的初始動能， $E_g$  為電子經電場加速後所具有的動能。

圖 2-6(a)中表示出以點游離源的電子能量分析儀與電子初始動能的關係圖，圖 2-6(b)的對象是以較大面積的電子能量分析儀與電子初始動能的關係圖。由圖觀察到電子的初始能量高時，分析儀的收集效率下降很快，因此，由這兩個關係圖可以得知當分析儀的結構設計良好的話，可以使具有一定動能以上的電子穿透率降低，即可以只收集到接近零動能的電子。另外，電子穿隧效率受到帶動能電子直射分析儀的結果，無法利用帶動能電子具有速度角動量的特性將之排除在外，因此穿隧效率無法到達 0。若要進一步得到理想的門檻電子能量分析儀，可外加上簡單的動能分析儀或電子飛行時間分析儀。分析儀的結合不只有得到最佳的低動能電子，再搭配電子飛行時間分析儀(Wiley and McLaren, 1955)的空間聚焦方式可將寬廣的光束所產生的電子分散效應降低，進而提高解析度。

#### 2-1-4 門檻光電子光離子同現質譜(Threshold Photoelectron-Photoion coincidence spectrometry，簡稱 TPEPICO)[41]

一般分子本身的熱能依然保有 60-100 meV，利用分子束的技術可以大幅降低分子的熱能；選擇不同離子能態時，需要利用同現的技術，同時偵測離子和電子訊號。同現技術的核心在於門檻光電子被偵測到後，特定偵測時域內，離子到達偵測器的時間，若和偵測到的門檻光電子非同步產生的離子，會以隨機的時間點進入偵測器，而真正與電子同現的離子會在固

定時間被偵測到，因此隨著偵測次數的累積，同現離子訊號會形成一結構完整的飛行時間譜線，非同現離子訊號則隨機分布在不同飛行時間，同現質譜是由同現離子訊號和非同現離子訊號形成連續背景訊號組成。要提高同現質譜的訊雜比可以利用延長光游離過程的週期和減少光游離訊號，來降低假同現訊號的產生，例如降低光通量或氣體濃度。

門檻光電子光離子同現質譜的技術是研究離子的解離通道很好的工具，我們可以藉由分析不同質量的離子所具有的動能，探討解離成各離子的解離特性。圖 2-7(a)是分子 AB 經光游離後的離子  $AB^+$  進行兩種途徑解離，所釋放的動能和解離產物間的示意圖，圖 2-7(b)是各樣的同現質譜所代表離子產物的動能釋放特性，我們可以由圖上得知不一樣動能表現的離子在飛行時間圖譜中的譜線型式，其中當離子的解離速率過慢時，就會造成像圖中的不對稱譜線的結果。



## 2-2 實驗系統

分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現光譜的實驗系統使用同步輻射真空紫外光為游離源。實驗系統主要包含分子束、自製的零能電子偵測器與飛行時間質譜儀、數據處理系統和真空系統所共同組成的，空間上的配置如圖 2-8 所示，詳細的介紹如下[42,43]。

### 2-2-1 同步輻射光源

我們使用國家同步輻射研究中心編號 04 號光束線( Seya-Namioka )當成光源，其光學元件配置如圖 2-9。此光束線具有四種光柵可依實驗所需光能量而調整；original 600、original 1200、original 2400 和 replica 1200 溝槽/mm。本篇論文中有兩部份的實驗樣品；環硫乙烯和 1,3 環硫丙烷各使用 original 1200 和 original 600 溝槽/mm 的光柵所解析出的單一波長同步輻射光做激發

光源。實驗時前後狹縫的寬度皆固定在  $150\text{ }\mu\text{m}$  下，解析度為 2.1 和 4.8 埃。同步輻射光光波長校正部分，我們取用氬氣門檻光電子能譜，與文獻上 Huffman 等人以光吸收研究氬氣分子，定義氬氣( $^2\text{P}_{1/2}11\text{s}'$ )的譜線位置波長 786.5 埃相比較。

## 2-2-2 真空抽氣系統

本實驗分子束使用連續式的進樣，為了維持游離腔體內的高真空，本實驗裝置架設了三段抽氣系統如圖 2-8，在結構上分為腔體 1 ( MB1 )、腔體 2 ( MB2 )和光游離腔體( PI )。腔體 1 和腔體 2 之間靠著內徑 2 公釐圓錐形漏斗器( skimmer )相通，而腔體 2 和光游離腔體之間靠內徑 1 公釐的圓錐形漏斗器相通。分子束的噴嘴位在腔體 1 內且靠近內徑 2 公釐的圓錐型漏斗器 0.5 公分的位置，構造為外徑 0.25 英吋和內徑為 0.15 英吋的不鏽鋼管，一端以不鏽鋼材質封口而形成一封閉管路，然後在封口的圓心位置上鑽一個 0.125 公釐的噴口。實驗中噴嘴所噴出來的氣體，部分都被圓錐型漏斗器擋掉，只有中心密度較高的氣體樣品進入腔體 2，再由第 2 個圓錐型漏斗器過濾後，進入到光游離腔體內。

腔體 1 的抽氣系統是由渦輪分子幫浦( Seko-Seki , STP-H2000C )和前置機械幫浦( Alcatel , 2033C1 )組成，腔體 2 是由兩個渦輪分子幫浦( Seko-Seki , STP-451C 和 Leboy , NT340M )接上一組前置分子和機械幫浦( Alcatel , cff450 和 2010C )所組成的抽氣系統。光游離腔體是由兩個磁浮式渦輪分子幫浦，( Seko-Seki , STP-400C 和 STP-1000C )接上一組前置幫浦的抽氣系統( Varian , ISP-500 )。另外，還有一個分段式抽氣系統連接光束線和光游離腔體，靠著一顆渦輪分子幫浦(Seko-Seki , STP-300C )和前置機械幫浦維持光束線的高真空。

在偵測真空系統的壓力方面，當腔體壓力高於  $10^{-4}$  托耳時，我們使用

熱偶( thermal couple )真空計( GP-275 )測量，當壓力低於  $10^{-4}$  托耳時，則使用離子( ion gauge )真空計( GP-274 )測量。樣品在進樣前暫以高壓狀態儲存在樣品管路內，以薄膜式電容壓力計( MKS )來量測樣品壓力。當樣品還未進入實驗腔體內時，各腔體的壓力各為  $3 \times 10^{-10}$ ,  $3 \times 10^{-10}$  和  $7 \times 10^{-10}$  托耳。當樣品在樣品管路時，以氦氣將氣態樣品帶入 1 公尺長不鏽鋼管經由噴嘴噴出。氣體樣品氦氣混合氣體在高壓的環境(~300 托耳)由噴嘴噴出進入腔體 1。

### 2-2-3 門檻光電子能譜儀

門檻光電子能譜儀結構如圖 2-10 所示，由 4 片圓形電極片、一個飛行管、兩片圓形電極板和兩片式微孔道板偵測器( Micro-Channel Plate , 簡稱 MCP)之排列方式所組成。空間上位在垂直於同步輻射光和分子束交會平面的軸上，我們定義為-Y 軸。電極板施加正電壓吸引和聚焦門檻光電子，其中最接近光游離區的第 1 片電極板的圓孔處鋪上一層金網，目的是使入口處的電場均勻。電子由第 1 片電極板加速，經過直徑 5 公釐開口後，再經第 2-6 片電極片的加速和聚焦，撞擊微孔道板被偵測到，並進行訊號放大，放大倍率約在  $10^6$ - $10^8$  倍左右。被放大後的電子訊號，最後撞擊收集板傳送到前置放大器( pre-amplified 9301 )，將電流轉換成電壓並放大 10 倍，最後傳送到計數器( EG&G 9400 )計數。

### 2-2-4 離子飛行時間質譜儀

飛行時間質譜儀與同步輻射光和分子束互相垂直且相對於門檻光電子能譜儀位於+Y 軸的位置。離子由 4 片電極板和一個聚焦電極柱加速和聚焦進入 30 公分長的自由飛行時間管柱，由兩片式微孔道板進行偵測和訊號放大，詳細結構如圖 2-11 所示。量測門檻光電子光離子同現質譜時，不同於

門檻光電子能譜儀利用第 1 片電極片吸引電子，離子飛行時間質譜儀位在光游離區的第 1 片電極板初期並未加電壓，離子由門檻光電子能譜儀第 1 片所提供的正電壓，慢慢加速往飛行時間質譜儀的方向移動，待量測到電子訊號，離子第 1 片電極板受到驅動才瞬間增壓到 20 伏特，加速離子進入飛行時間質譜儀，離子偵測器所測量到的電流同樣經過前置放大器 (MF-100PS) 將訊號轉換後，送到計數器。

## 2-3 實驗步驟

### 2-3-1 光束線光軸校準

在實驗進行前必須先調整同步輻射光的光徑，確保光點分子束重疊，為了方便觀察光束行進的路徑，我們利用白光進行校準，並使用精準水平儀輔助，調整系統的位置、高度和傾角，使光束、分子束、電子能量分析儀和飛行時間質譜儀等三條校正線有最佳的重合度，得到最強的電子和離子訊號。光游離腔體內的電子和離子能譜儀的第 1 片電極板相距 1 公分，兩片電極板間的中心處是我們所定義的光游離區，實驗前的對光會將分子束及光束線的交會點，控制在這個區間。

光軸校正的工作需要很嚴謹的進行。首先將飛行時間質譜儀和光游離區的 STP-1000C 磁浮式渦輪分子幫浦拆除，接著在門檻光電子偵測器上放置陶瓷環，利用陶瓷環來模擬門檻光電子和離子分析儀間的空間。陶瓷環高度為 1 公分且在 0.5 公分高度鑽上四個直徑為 1 公釐相互成 90 度角的孔洞，可以緊密放在電子能量分析儀第 1 片電極板的溝槽。兩組孔洞的交會點可定義為光束和分子束交會所形成的光游離區，另取其中一組孔洞、分子束噴嘴、遮蔽套筒上的圓洞和游離腔體法蘭等五個參考點的中心點位置定義分子束軸，然後找到分子束和分析儀重合度最佳的位置。陶瓷環上另

一組在 X 軸方向的孔洞，配合游離腔體入光和出光口的法蘭，定義為光束線軸，調整整個實驗系統水平位置和軸向，使得同步輻射光源、兩組分析儀和分子束重疊。

### 2-3-2 樣品前處理

實驗樣品環硫乙烯和 1,3 環硫丙烷(Aldrich，純度 98 %)在室溫下是液體，環硫乙烯是澄清無色的液體但具有臭味，其沸點為 55.7 °C 和密度為 1.01 g/cm<sup>3</sup>；1,3-環硫丙烷具有特殊的臭味、密度 = 1.02 g/cm<sup>3</sup>、沸點為 94.9 °C，是高可燃性的透明無色液體。試樣接觸到眼睛和皮膚會造成過敏，需以大量的清水沖洗並送醫、誤食後會造成嘔吐的情形則需進食維他命或牛奶等以稀釋試樣的濃度，和吸入時需盡快將患者移到新鮮空氣的環境中並趕快送醫。實驗中使用到三種鈍氣分別為氮氣(三福化工，純度 99.999 %)、氬氣(健仁氣體，純度 99.999 %)和氪氣(健仁氣體，純度 99.999 %)。環硫乙 烯和 1,3 環硫丙烷在裝入樣品瓶後，需要經過液態氮的冷卻抽氣再回溫的過程三次以上，將樣品裝瓶時所混入的氣體排出，然後再放入冰桶內，0°C 時的蒸氣壓各為 80 和 30 托耳。實驗時，我們使用高純度氮氣 800 和 300 托耳攜帶 0°C 的樣品，然後將混和氣體減壓到 280 托耳進入噴嘴內(樣品溶度約 10 %，c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S : He = 80 : 800 和 c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S : He = 30 : 300)，此時在環硫乙 烯的進樣下，MB2 之壓力為  $2.3 \times 10^{-6}$  托耳和 PI 壓力為  $9.4 \times 10^{-8}$  托耳；1,3 環硫丙烷的進樣下，MB2 壓力為  $3.2 \times 10^{-6}$  托耳和 PI 為  $1.1 \times 10^{-7}$  托耳。

### 2-3-3 門檻光電子能譜和離子能譜量測

我們是利用氬氣的雷德堡能態(Rydberg state)的躍遷  $3p^6-3p^5(^2P_{1/2})11s$  譜線強度來進行光電子和光離子訊號強度的最佳化和減少熱電子的訊號強度。電壓最佳化後，飛行時間質譜儀的第 1-6 片電極板的電壓分別為 0.0、

-55.3、-64.8、-250.14、-91.96 和 -125.6 伏特。門檻光電子能譜儀電極板的電壓部份，分別為 1.0、5.35、5.35、0.646、6.45 和 0.833 伏特。

#### (a) 門檻光電子能譜和非同現離子能譜測量

測量門檻光電子能譜和離子能譜時，光電子第 1 片電極板加壓 1 伏特，離子第 1 片電極板不加電壓，這樣的微量電場可以避免過多帶有動能的電子被偵測到，另一方面離子也有足夠的訊號強度。我們利用程式驅動光束線的光柵進行波長掃描，每到達一波長位置時進行訊號讀取，收集為期至少一秒的門檻光電子和離子訊號，另外在通過游離區後的視窗法蘭上，裝置上鎳金屬材質的網篩( mesh )測量光強度變化，最後將門檻光電子和離子訊號與光通量強度變化進行歸一化( normalization )，即可得到門檻光電子能譜和離子能譜。

#### (b) 門檻光電子和光離子同現質譜測量

進行門檻光電子/光離子同現質譜測量時，當門檻光電子能譜儀偵測到零能電子時，同時送出兩個訊號，一個定義為飛行時間質譜儀的時間零點，傳送到八通道時間訊號轉換器( Time-to-Digital Converter，簡稱 TDC )開始紀錄 30  $\mu\text{s}$  時域內偵測到的離子飛行時間，另外一個訊號傳送到延遲脈衝產生器( DG-535 )，產生 30  $\mu\text{s}$  脈寬的 TTL ( Transistor-Transistor Logic ) 脈衝，驅動脈衝電壓產生器，供應離子飛行時間質譜儀的第 1 片電極板 20 伏特負電壓，加速離子進入兩段式加速區。時間訊號轉換器記錄在 30  $\mu\text{s}$  內的離子飛行時間後，電腦送出的隨機假電子訊號，取得環境假離子的訊號，完成第一回同現訊號的測量。當第二個門檻光電子被偵測到時，將重新開始計時，啟動新的數據擷取步驟。時間訊號轉換器所記錄到的飛行時間傳送到電腦上進行讀值累加。

以本實驗系統的電子收集率，試樣在各個光能量的電子產生率和同步輻射光通量的條件下，一張結構完整譜帶的同現質譜，至少需要一次同步

輻射光注射時間(約 8 小時)。由於氰氣和氦氣的電子產生率高，因此只需要 10 分鐘就可以得到結構完整的譜帶，而試樣受到特定光能量的離子生成個數和門檻光電子產率低的影響，因此通常需要兩次注射時間(16 小時)。

## 2-4 Gaussian-3(G3)計算方法

本實驗室使用 Gaussian03 套裝軟體視窗版[44]運作在個人電腦上，使用軟體本身已經定義好的 G3 計算方法，求得各種分子和離子可能結構能量和振動頻率。G3 方法包含一系列 ab initio 分子軌域計算；HF / 6-31G( d )、MP2( full ) / 6-32G( d )、MP4 / 6-31G( d )、QCSID( T ) / 6-31G( d )、MP4 / 6-31+G( d )、MP4 / 6-31G( 2df 、 p )、MP2( full ) / G3large。此方法使用繁多的計算原則如下：

1. 分子的起始結構以 HF / 6-31G( d )的計算層級加以幾何結構最佳化 ( optimization )，假若分子為單重態( single state )則以自旋限定 ( spin-restricted )理論方法 RHF 進行計算，若為其他多重態則以自旋無限定( spin-unrestricted )理論方法 UHF 進行計算得到結果。
2. HF / 6-31G( d )計算下所得到的穩定結構，亦被利用來求得分子的簡諧振動頻率( harmonic frequency )，在經驗法則的因素下，此計算方法的簡諧振動頻率結果需要乘以一修正因子( scaling factor ) 0.8929，此結果亦被用來求得零點振動能( zero-point energy )。
3. 分子在本理論方法下的穩定結構，最後是使用考慮所有電子效應的 MP2( full ) / 6-31G( d )計算結果，此幾何最佳化的結構也是在高階計算方法進行單點能量計算時所使用的結構。
4. 接下來為一系列使用高階計算方法的單點能量，其中 MP4 / 6-31G( d )的單點能量計算結果被當為所有能量校正的基礎，能量校正的目的有四種；擴散函數( diffuse function )校正、極化函數( polarization function )校

正、QCISD(T)與MP4方法計算的效應校正和基底函數(basis set)校正：

- a. 擴散函數校正  $\Delta E(+)=E[MP4/6-31+G(d)]-E[MP4/6-31G(d)]$
- b. 極化函數校正  $\Delta E(2df,p)=E[MP4/6-31G(2df,p)]-E[MP4/6-31G(d)]$
- c. QCISD(T)與MP4校正  $\Delta E(QCI)=E[QCISD(T)/6-31G(d)]-E[MP4/6-31G(d)]$
- d. 基底函數校正  $\Delta E(G3large)=E[MP2(full)/G3large]-E[MP2/6-31G(2df,p)]-E[MP2/6-31+G(d)]+E[MP2/6-31G(d)]$

5. MP4/6-31G(d)方法計算所得的能量經過上述四種能量校正後再考慮自旋軌域(spin-orbit)校正  $\Delta E(SO)$ ；

$$E(\text{combined})=E[MP4/6-31G(d)]+\Delta E(+)+\Delta E(2df,p)+\Delta E(QCI)+\Delta E(G3large)+\Delta E(SO)$$

其中自旋軌域校正值由文獻中的實驗所得。

6. 考慮高層次計算校正(higher level correction，簡稱HLC)來彌補計算值與實驗值在前五步驟校正後仍存在的誤差。

$$E_e(G3)=E(\text{combined})+E(\text{HLC})$$

對於分子的HLC為 $-An_\beta-B(n_\alpha-n_\beta)$ ，對於原子的HLC為 $-Cn_\beta-D(n_\alpha-n_\beta)$ ，其中的 $n_\alpha$ 和 $n_\beta$ 各為 $\alpha$ 和 $\beta$ 電子在外層軌域的個數，A和C為配對電子在外層軌域的校正參數，B和D為非配對電子在外層軌域的校正參數，各為A=6.386、B=2.977、C=6.219、D=1.185。

7. 最後，由步驟6所得的 $E_e(G3)$ 為分子在位能曲面上的最低點，仍需外加上零點振動能E(ZPE)才是分子以G3方法求得的0K能量；

$$E_0(G3)=E_e(G3)+E(\text{ZPE})$$

我們理論計算所使用的G3方法由於上述的校正結果，對於預測分子的能量如原子化能、生成熱、游離位能、電子親合力和質子親合力等，平均看來與實驗值比較的絕對誤差在 $1.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ 以下，因此我們使用此計算

方法來預測分子光游離解離後的產物生成熱和反應能量。

經 G3 計算方法幾何最佳化( geometry optimization )後的分子結構，無法得知這個結果是否為穩定態( universal minimum )或者是個次穩定態( local minimum )，因此由 HF/6-31G( d )的計算下的簡諧振動頻率( harmonic oscillation frequency )的驗證。如果分子所有的振動頻率皆為正值，則表示這分子結構是穩定的，若有一個或一個以上振動頻率為虛值則表示此幾何結構為過渡態。另外，由於簡諧頻率計算並未考慮非簡諧振動的效應，一般而言計算值皆比理論值高，所以根據經驗上的統計依照不同的理論計算方法，將計算值乘上一修正因子( scaling factor )。鑑於 G3 方法的簡諧頻率驗證的 HF/6-31G(d) 的計算層次太低，所以在本次計算中我們另外再進行一次 MP2(full)/6-31G(d) 的計算來驗證各個結構的穩定性。

為了進一步了解樣品的氣相光游離解離之機構，我們使用本質反應座標計算( Intrinsic Reaction Coordinate，簡稱 IRC )[45]，以確認位能面上各分子和過渡態在反應座標上的連貫性。但由於本質反應座標相當耗時，且無法使用 G3 方法來計算，所以我們選用 G3 方法的結構最佳化理論層次之 MP2(full)/6-31G(d) 進行驗算。

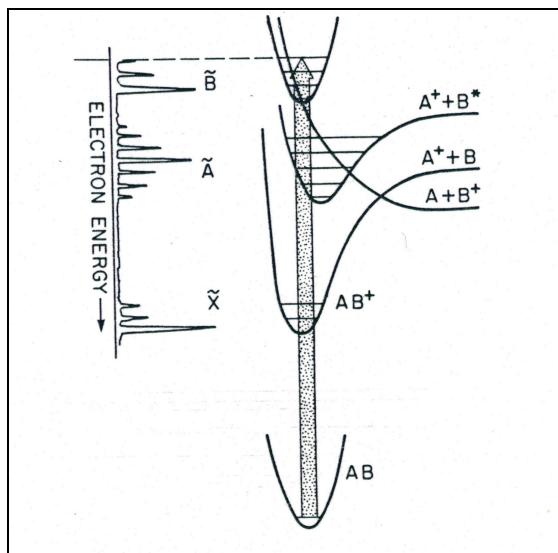


圖 2-1 分子光游離過程中，電子動能分佈情形和可能的解離過程。

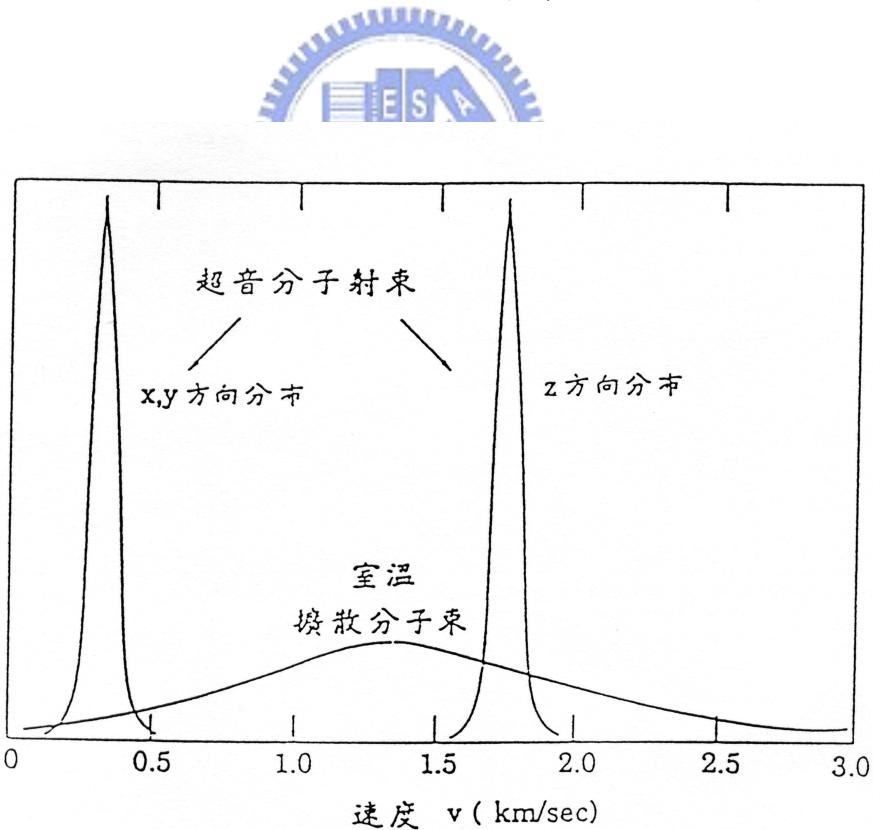


圖 2-2 擴散分子與超音速分子射束分佈圖的比較；Z 軸方向定為噴嘴噴出分子之方向。

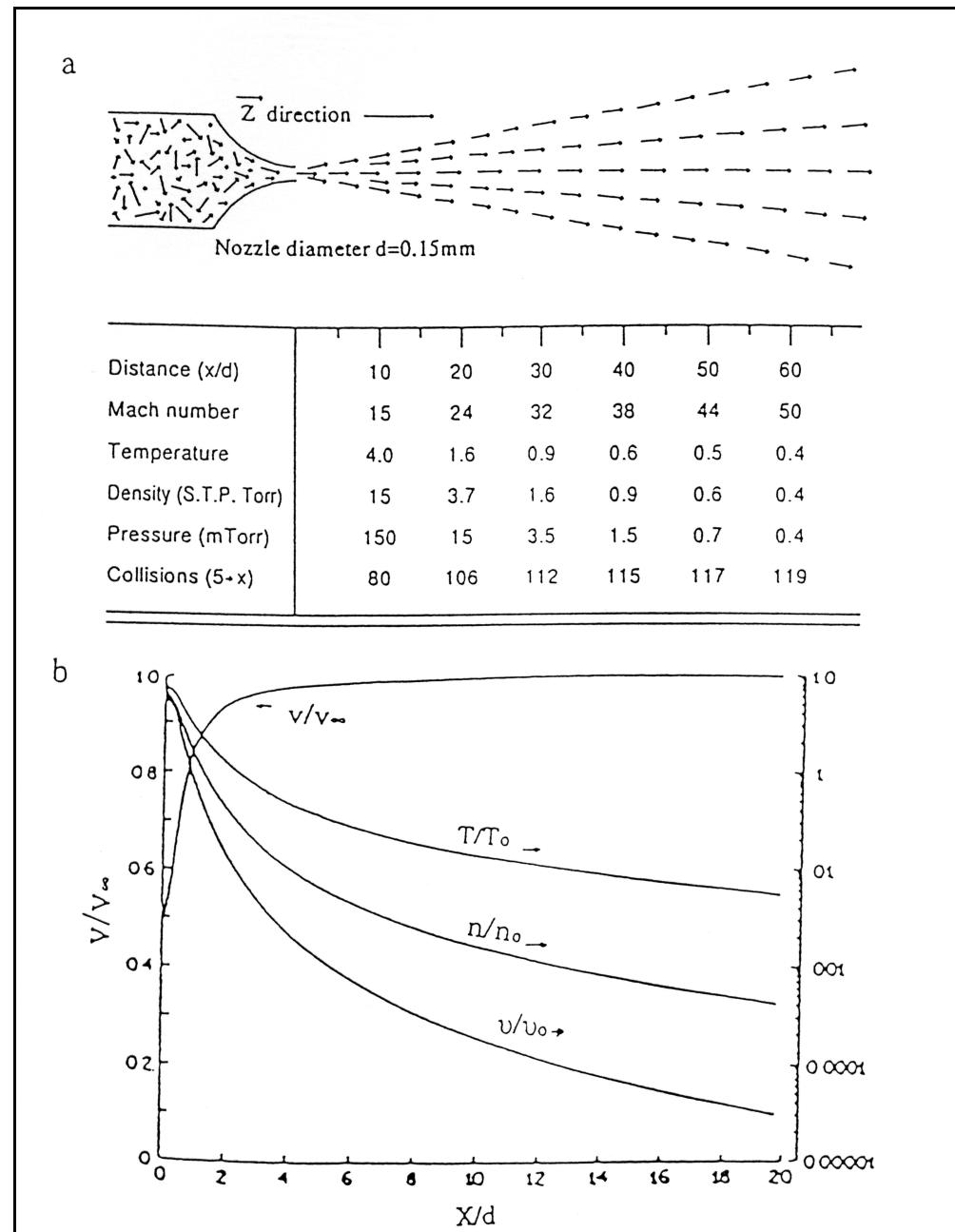


圖 2-3 (a)分子射束示意圖及各項物理參數隨距離變化之表格，其表格中的參數是於噴嘴內壓力 10 大氣壓的氮氣，噴嘴直徑 0.15mm 之條件下所獲得。(b)之曲線為分子射束速度( $V$ )，溫度( $T$ )，密度( $n$ )，碰撞頻率( $v$ )和流動距離( $X$ )的關係及相對變化趨勢圖。

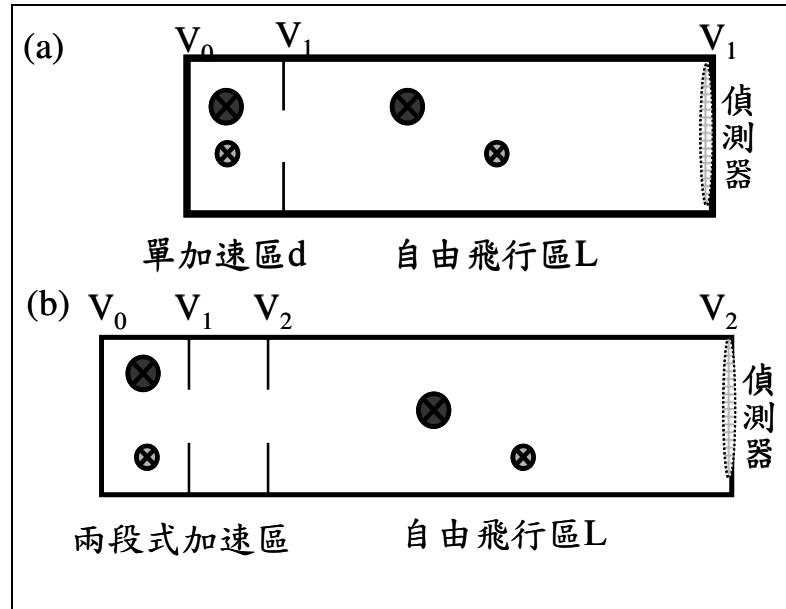


圖 2-4 (a)傳統直線型單階段式加速區(b)Wiley-McLaren 式直線型兩階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。

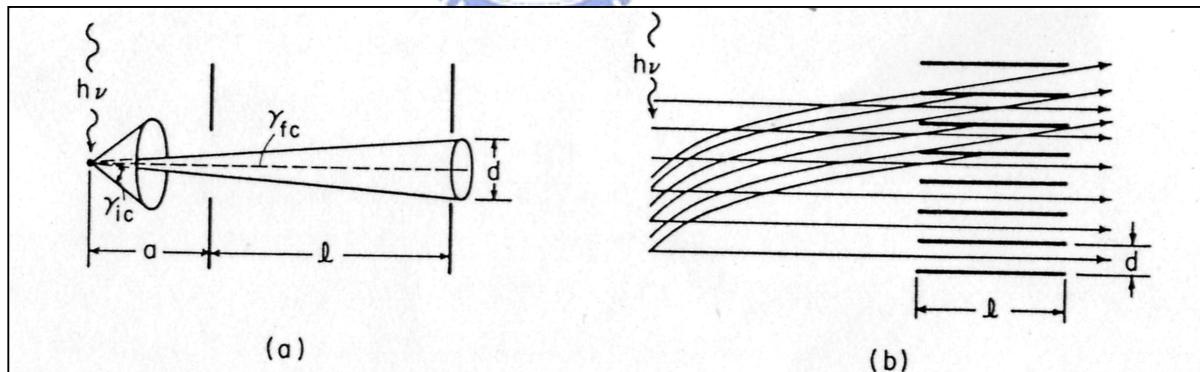


圖 2-5 兩種門檻光電子能量分析儀(a)理想的點游離源(b)較大面積的游離源之電子束的角動量分布， $\gamma_{fc}$  為電子在到達偵測器前的角動量分佈。

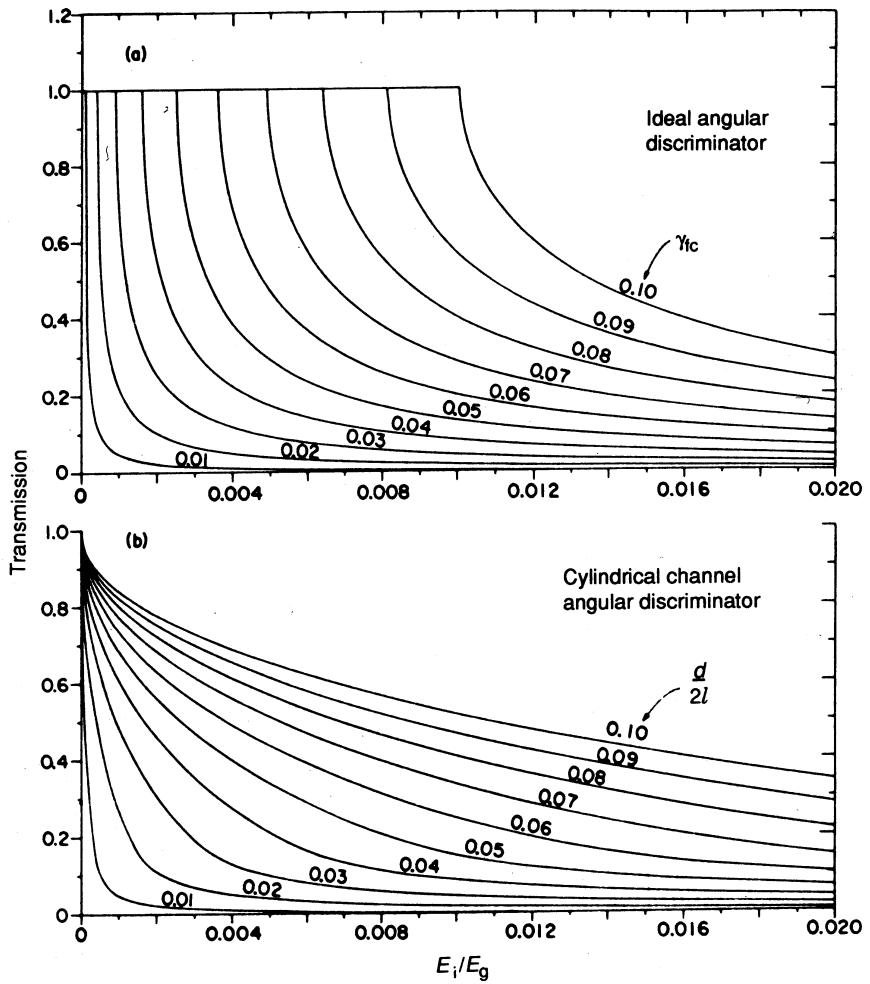


圖 2-6 光電子被吸引往小孔洞的收集率與初始動能的關係：(a)符合點游離源的電子收集率(b)符合較大面積游離源的電子收集率， $E_i$ 為電子的初始動能， $E_g$ 為電子經電場加速後所具有的動能，各相對的門檻電子能量分析儀如圖 2-5。

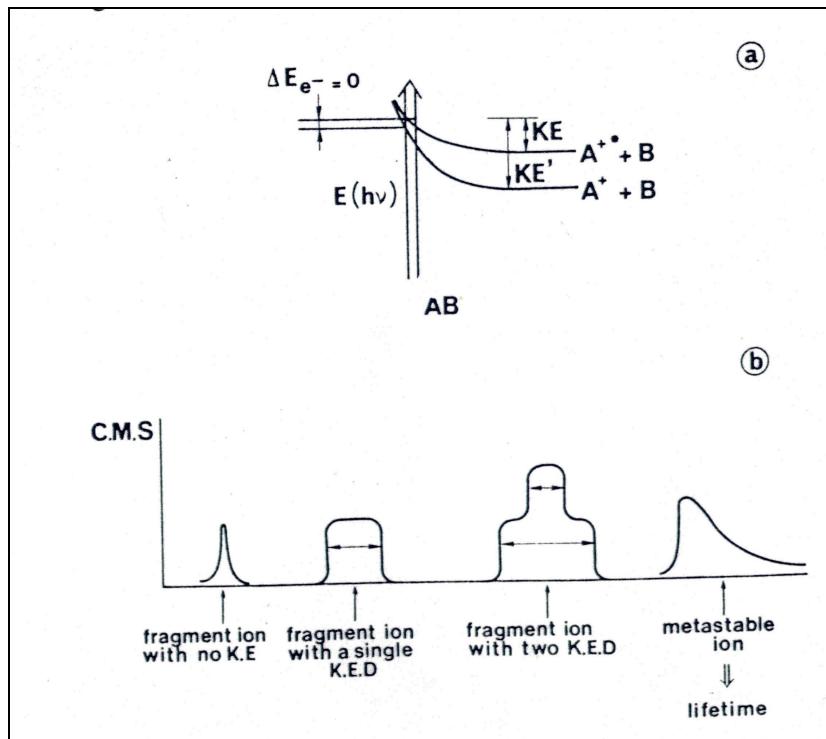


圖 2-7 (a) 經光游離後的  $AB^+$ 進行兩種途徑解離，所釋放動能和解離產物間的示意圖(b)各樣的同現質譜譜線形狀所代表的離子釋放的平均動能。

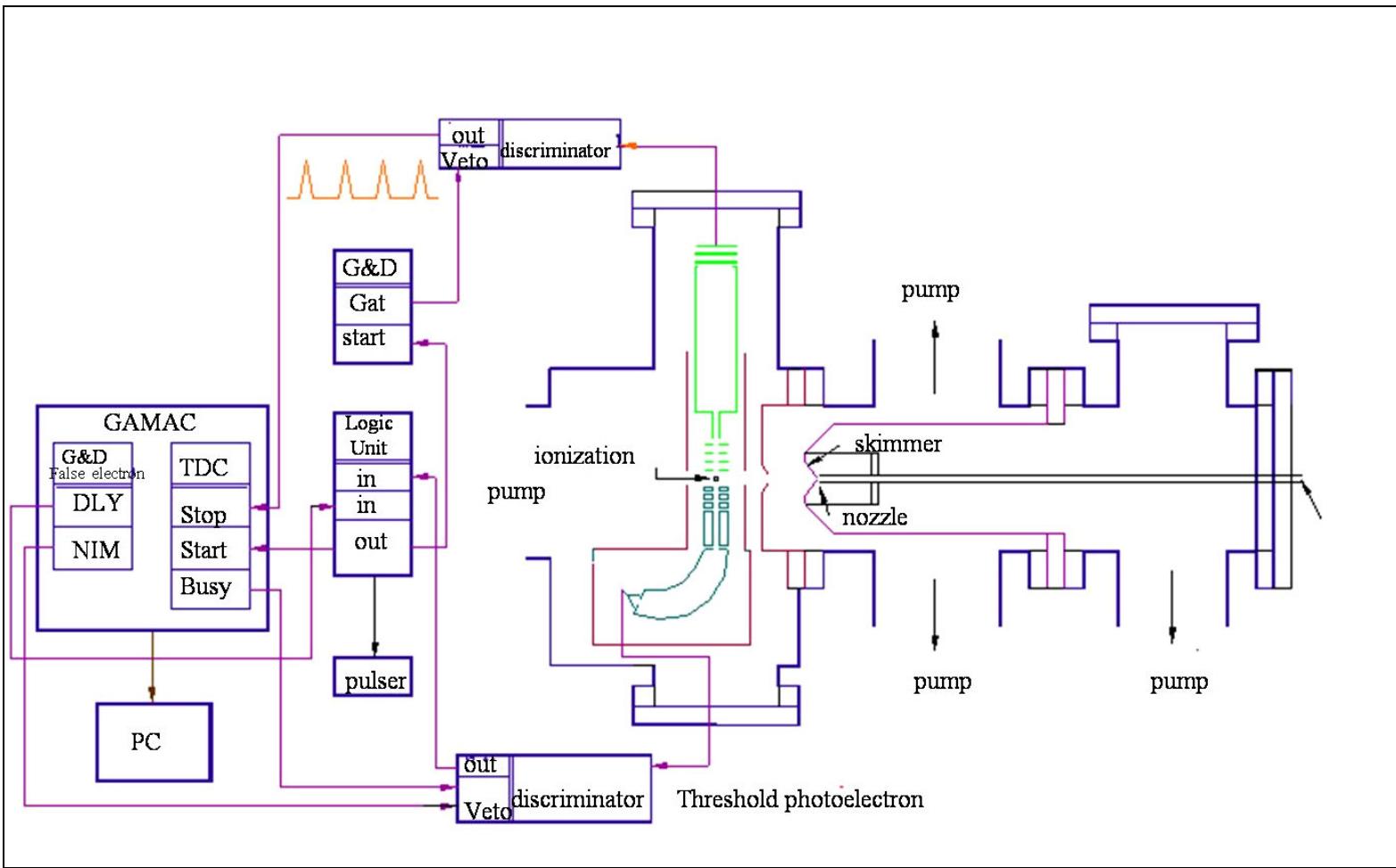


圖 2-8 實驗系統空間分布概圖。

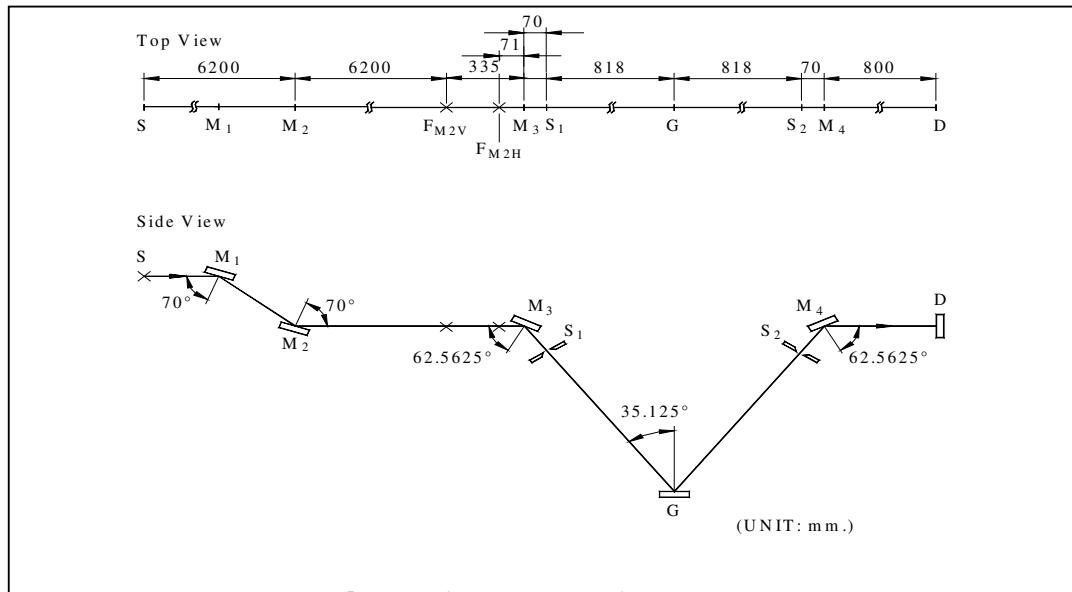


圖 2-9 國家同步輻射 04 號 SEYA 光束線光學元件配置圖。

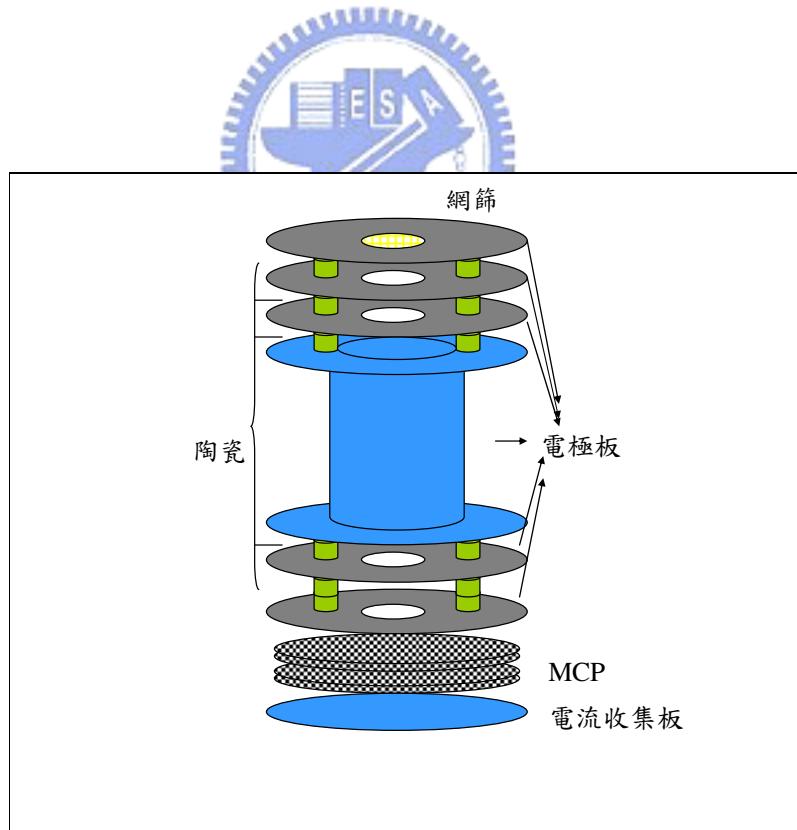


圖 2-10 自製門檻光電子能量分析儀結構圖。

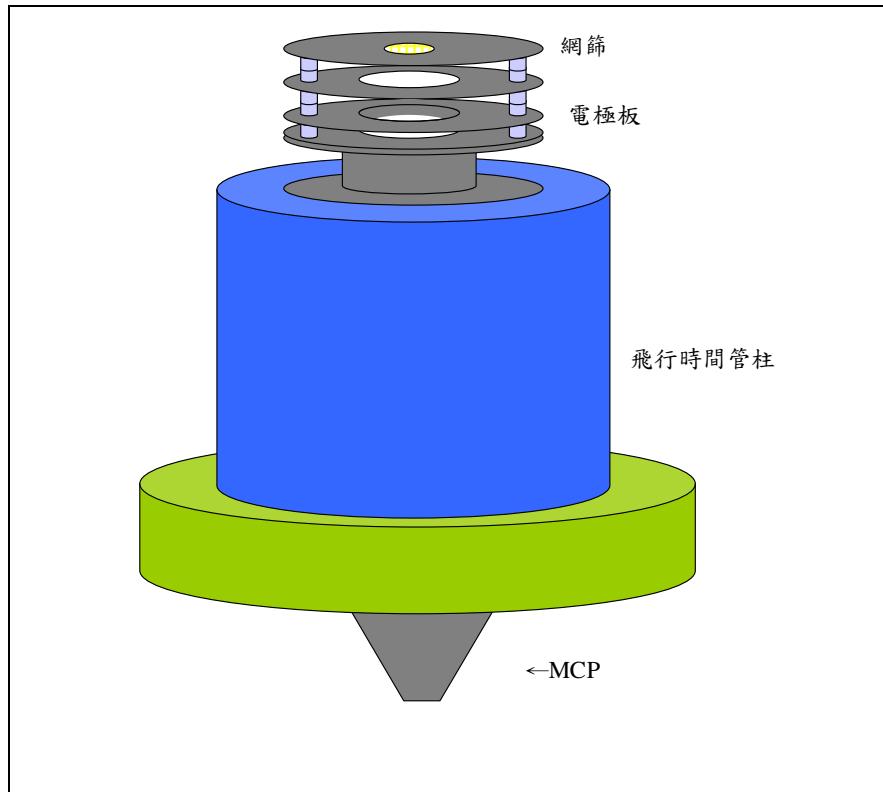


圖 2-11 自製離子飛行時間質譜儀構造圖。

### 第三章 環硫乙烯光游離解離動態學實驗

#### 3-1 實驗結果

##### 3-1-1 門檻光電子能譜

圖 3-1 是環硫乙烯在能量範圍 8.9-18 eV 的門檻光電子能譜，圖中訊號強度經入射光光通量歸一化處理，每一點的能量間隔約為 0.01-0.05 eV，累積時間 48 秒。本實驗所得到的門檻光電子能譜圖的譜帶，與 Aue 和 Webb 等人[46]研究環硫乙烯分子所得到的光電子能譜的譜帶位置一樣。門檻光電子能譜各譜帶相對應的電子躍遷標示於圖中。9.05 eV 譜帶相對應為  $b_1(n)$  電子游離，即硫原子上的非共價鍵電子對；與文獻上以光游離質譜法得到的游離能 9.05 eV 一樣[1]，而且從此譜帶中的譜線間隔  $1089 \text{ cm}^{-1}$ (0.135 eV)，推測為環硫乙烯離子的亞甲基(methylene)彎曲形振動態(bending mode,  $1090 \text{ cm}^{-1}$ )[19]。譜帶最強位置在 11.37 eV 相對應為  $b_2(\sigma_a)$  電子游離；與  $b_2(\sigma_a)$  電子組態重疊且譜帶最強位置在 11.93 eV 為  $a_1(\sigma_s)$  電子游離。另外，13.51 eV 譜帶為  $a_2(\pi)$  電子游離；15.33 eV 譜帶為非共價鍵  $a_1(n)$  的游離；能量最高的譜帶為  $b_1(\pi)$  電子。

##### 3-1-2 飛行時間質譜校正曲線

我們使用氮氣、氬氣和氦氣等已知質荷比的鈍氣，在其游離能附近進行光游離得到其門檻光電子光離子同現質譜如圖 3-2 (a)-(c)。圖 3-2(a)為氮氣的同現質譜，我們可以觀察到氮氣四種質荷比的同位素  $m/z = 82, 83, 84$  和 86 出現在同現質譜上，相對應的飛行時間為 19.9, 20.0, 20.1 和 20.4  $\mu\text{s}$ ；圖 3-2(b)為氬氣的同現質譜，其  $m/z = 40$  和相對應的飛行時間為 13.9  $\mu\text{s}$ ；圖 3-2(c)為氦氣之同現質譜，其  $m/z = 4$  和相對應的飛行時間為 4.5  $\mu\text{s}$ 。利用上述結果和飛行時間關係式(2-4)換算成本次實驗的飛行時間校正曲線如

圖 3-2(d) , 方程式如下。

$$T_0(\text{ns}) = 2175.2 (\text{m/z})^{1/2} + 231.1 \quad (3-1)$$

我們藉由此校正曲線得到質荷比 60 , 59 和 45 的離子的飛行時間為 17.1 , 16.9 和 14.8  $\mu\text{s}$  。

### 3-1-3 門檻光電子光離子同現質譜

我們測量環硫乙烯分子在能量範圍 10.6-11.8 eV 間以約 0.05 eV 間隔的門檻光電子光離子同現質譜。鑑於同步輻射光以多頻率光束( multi-bunch )的模式運作，游離腔體內存在著非同現的環境假離子，因此我們以門檻光電子當成觸發，所取得的同現質譜包含了真正的同現離子訊號和假的環境離子訊號，如圖 3-3(a)所示，外加一個由電腦隨機觸發，取得假的環境離子訊號如圖 3-3(b)，將兩組結果相減後就是修正後的門檻光電子光離子同現質譜圖。

圖 3-4(a)-(r)為本次研究測量的環硫乙烯門檻光電子光離子同現質譜，圖中的圓圈是本次實驗值，實線是以高斯方程式(3-2)加以擬合：

$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(x - x_c)^2}{w^2}} \quad (3-2)$$

方程式(3-2)中的  $w\sqrt{\ln 4}$  為半高寬、 $A$  為譜線面積與  $x_c$  為譜線中心點。

圖 3-5(a)-(e)為環硫乙烯在 9.06 、 10.83 、 10.88 、 10.98 和 11.04 eV 的光能量下所測量的同現質譜，飛行時間質譜的解析度為 1 ns 且總離子訊號讀值以 7000 計數( count )加以歸一化。由飛行時間校正曲線，同現質譜譜線的

飛行時間  $17.1 \mu\text{s}$  和  $16.9 \mu\text{s}$  對應質荷比為 60 和 59 的離子訊號，即環硫乙烯母離子( $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ )訊號和碎片離子  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 的訊號。圖中我們可以明顯看出母離子譜線寬度在不同光能量下仍然很窄，反倒は碎片離子  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 會隨著光能量增加，訊號的寬度和強度明顯的增大。譜帶的寬度與離子在游離腔體內所具有的初始動能有關，實驗結果顯示  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 離子隨著光能量增加，動能隨之增加。圖 3-6(a)-(e)為環硫乙烯分子在  $11.13$ 、 $11.31$ 、 $11.50$ 、 $11.71$  和  $11.81 \text{ eV}$  的光能量下測量到的同現質譜，飛行時間質譜的解析度為  $1 \text{ ns}$  且總離子訊號讀值以 7000 計數( count )加以歸一化。在飛行時間  $14.8 \mu\text{s}$  首次出現離子訊號，經由飛行時間校正曲線計算後得知為質荷比 45 的離子訊號，可能的分子式為  $\text{HCS}^+$ 。在圖中依然觀察到碎片離子  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 和  $\text{HCS}^+$ 的訊號寬度隨著光能量上升而增加，即動能的表現的結果，且  $\text{HCS}^+$ 的離子強度有超越過  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 的趨勢。



### 3-2 環硫乙烯理論計算結果

我們使用 G3 方法所計算出來的環硫乙烯離子異構物和產物  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 可能的結構如圖 3-7，G3 能量值整理於表 3-1。環硫乙烯離子有五個穩定的同分異構物  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CHS}^+$ 、cis-和 trans- $\text{CH}_2\text{CHSH}^+$ 及  $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ ， $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 有三個異構物  $\text{CH}_3\text{CS}^+$ 、 $\text{CH}_2\text{CSH}^+$ 及  $\text{c-C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 。上述的  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 、 $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ ， $\text{CH}_3\text{CS}^+$ ， $\text{CH}_2\text{CSH}^+$ 和  $\text{c-C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 結構與前人使用不同方法所計算出的結果相近[47,48]。根據表 3-1 的量子理論計算結果顯示  $\text{CH}_3\text{CHS}^+$ 是五個同分異構物中最穩定的結構，另外 cis-和 trans- $\text{CH}_2\text{CHSH}^+$ 在能量上也只有各  $0.9$  和  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  高於  $\text{CH}_3\text{CHS}^+$ 。另一方面，與 BelBruno[47]使用 QCISD(full)/6-31G(d)的計算方法比較下， $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 和  $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ 在能量上差距  $10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  與本理論計算的結果  $10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  非常吻合。同樣地，在  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 的同分異構物中  $\text{CH}_3\text{CS}^+$ 是三個中最穩定的結構，但其中的  $\text{CH}_2\text{CHS}^+$

在較高階 MP2(full)/6-31G(d)的振動頻率運算中被認定為不穩定結構。

根據文獻上以不一樣的實驗方法所求得的環硫乙烯游離能  $9.04 \pm 0.01$ 、 $9.051 \pm 0.003$  和  $9.051 \pm 0.006$  eV [3,22,24]。以 G3 方法計算環硫乙烯游離形成異構物  $\text{CH}_3\text{CHS}^+$ ，cis-與 trans- $\text{CH}_2\text{CHSH}^+$ ，c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 和  $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ 的能量分別為 8.85、8.89、8.91、9.07 和 9.37 eV，相較之下，c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 的理論計算值 9.07 eV 為較吻合的結果，因此推測環硫乙烯游離過程中不會改變環狀的結構；主要原因是硫原子上的未共用電子對游離的結果。在解離一個氫原子後形成  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 的解離機制方面，c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$ ， $\text{CH}_2\text{CSH}^+ + \text{H}$  和 c- $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+ + \text{H}$  的游離解離能各為 10.51，11.61 和 11.74 eV。分子假如要維持在環狀結構的話，游離能必須為 11.74 eV，這比之前光游離質譜研究中 [3,22]  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 離子的初現能為 10.71 eV 之結果大上許多，相反地文獻值與生成  $\text{CH}_3\text{CS}^+$ 的理論計算結果 10.51 eV 只有 0.2 eV 的差別，是目前所有推測中最有可能的解離機制。

最後 c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  計算出的游離解離能為 11.05 eV 與之前  $\text{HCS}^+$ 文獻的初現能， $11.13 \pm 0.04$  和  $11.13 \pm 0.01$  eV 相當地接近[3,22]，而且這結果也說明本次實驗及文獻上 Butler and Baer 在門檻光電子光離子同現質譜研究中[1]，在解離門檻附近僅觀察到釋放 0.03 eV 的平均動能。另一方面，值得一提的是  $\text{HCS}^+$ 的結構在本次的理論計算上看來應該為直線型而非前人所推論的彎曲型[1]。

$\text{CH}_3\text{CHS}^+$ 和  $\text{HCS}^+$ 的簡諧振動頻率是由 Hartree-Fock 層次的計算乘上 0.8929 的結果，如表 3-2 所示，這些結果將用來準平衡理論的計算，其中  $\text{HCS}^+$ 經過修正因子處理過的理論計算結果 3122 和  $788 \text{ cm}^{-1}$  與文獻值 3141 和  $766 \text{ cm}^{-1}$  相當吻合[49]。

### 3-3 分枝比和平均動能釋放

我們使用 Origin 軟體內建的高斯方程式，擬合在各個光能量的飛行時間同現質譜，將某一離子經高斯方程式擬合後的訊號面積 A，與同一光能量下所有離子譜線面積和，依照其比例畫成分枝比圖。圖 3-8 為環硫乙烯分枝比圖，由圖中可以觀察到在光能量 10.75 eV 以下只有 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>生成，在約 10.78 eV 碎片離子 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>開始出現，直到 10.87 eV 時與 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>的含量各為 50 %。在約 11.18 eV 的 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>的含量百分比最大，從此之後受到 HCS<sup>+</sup>離子開始產生的影響，C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>的含量百分比開始持續下降。另一碎片離子 HCS<sup>+</sup>在光能量約 11.15 eV 開始出現，一直到本實驗所觀察到的範圍光能量 11.8 eV 內，HCS<sup>+</sup>的含量百分比隨著光能量上升而持續提高。

圖 3-4(a)中環硫乙烯離子的譜線經由上述的高斯方程式加以擬合後得到其半高寬 26 ns。此譜線變窄效應來自於分子束冷卻氣體的結果，由下列的公式[50,51]，我們可由譜線寬度得到氣體的移動溫度：

$$T_t = \frac{1}{8 \ln 2} \frac{1}{M_p R} (q \varepsilon \times fwhm)^2 \quad (3-3)$$

方程式中的  $T_t$  為環硫乙烯離子在偵測器方向的移動溫度、環硫乙烯離子質量  $M_p = 60 \times 10^{-3}$  kg mol<sup>-1</sup>、 $R$  是理想氣體常數、離子的電荷  $q = 1.6 \times 10^{-19}$  C 和光游離區內的加速電場強度  $\varepsilon = 2100$  V/m。經過分析後我們得知氣體經噴嘴和圓錐形入口器形成分子束後，氣體在 X 和 Y 方向的移動溫度從室溫 298 K 冷卻到 10 K。假若氣體未經過分子束冷卻，氣體分子的速度將符合馬克斯威爾－波茲曼分布，造成環硫乙烯離子的譜線將明顯變寬，嚴重時會造成譜線重疊難以分析。

飛行時間同現質譜中，其他非母離子訊號的譜線亦以高斯方程式加以

擬合。一般而言，只要飛行時間質譜的譜線可以被高斯方程式完美的描述，皆可將譜線的半高寬導入 Maxwellian equation [53,52] 中，計算解離通道釋放的平均動能 $\langle KER \rangle$ ：

$$\langle KER \rangle = \frac{3}{15\ln 2} q^2 \epsilon^2 (\text{fwhm})^2 \frac{M_p}{M_f(M_p - M_f)} - \frac{3}{2} RT_t \frac{M_f}{(M_p - M_f)} \quad (3-4)$$

其中的光游離區的離子加速電場強度  $\epsilon = 2100 \text{ V/m}$ 、碎片離子的譜線半高寬 fwhm(ns)、母離子質量  $M_p$  (g/mol)、碎片離子質量  $M_f$  (g/mol)、理想氣體常數  $R = 8.314 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$  和  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ， $T_t$  為(3-3)方程式中利用母離子譜線半高寬所求得的移動溫度；前項是由譜線半高寬計算出平均動能，而後項是將分子束本身具有的移動動能扣除。因此，我們取飛行時間質譜譜線半高寬，以(3-4)的方程式，將質荷比 59 和 45 的離子在 10.6-11.8 eV 間的各個光能量下，相對應的解離通道  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  和  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  釋放的平均動能求出，不同的光能量下各離子的半高寬和解離通道釋放的平均動能的結果如表 3-3 所示，且圖示在圖 3-9 a-b 中。

以時間延遲脈衝電壓測量飛行時間質譜，因為離子偵測時間的延遲，有可能會造成離子的譜線半高寬減小。理想的同現質譜是在同一時間偵測到電子和相對應的離子，但在本實驗條件下，偵測零能電子只需要小電壓，而偵測離子需要高電壓，因此電子被偵測到至離子脈衝電壓產生之間，需要驅動脈衝產生器(DG-535)和 20 伏特電源供應器等電子物件，會造成一定程度的時間延遲。為了得知時間延遲的長短，我們使用兩部脈衝產生器、電源供應器和示波器，將第一部脈衝產生器以內部模式驅動( internal )，提供 TTL 脈衝波以視為偵測到電子的時刻，第二部脈衝產生器接收到 TTL 脈衝波後，以外部模式驅動( external )產生另一  $30 \mu\text{s}$  時脈寬的 TTL 脈衝波觸發電源供應器產生脈衝電壓，我們使用示波器觀察第一個 TTL 脈衝波開始

的時間，和電源供應器產生脈衝電壓開始的時間，發現之間的時間差約為 231 ns，這與飛行時間校正曲線  $T_0(\text{ns}) = 2175.2 (\text{m}/\text{q})^{1/2} + 231.1$  中的常數項一致。解離通道  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+ + \text{H}$  釋放約 0.4-0.88 eV 的平均動能，由於時間延遲的影響，造成碎片離子  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  在低加速電場 1 V/cm 移動約 0.04-0.06 mm；解離通道  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  釋放約 0.04-0.17 eV 的平均動能，造成  $\text{HCS}^+$  移動約 0.08-0.1 mm。這些位移與光游離區距飛行時間質譜儀 5 公釐，相較之下，時間延遲所造成的平均動能損失可忽略。

在圖 3-9a 中的三角形是 Butler 和 Baer[2]1983 年在門檻光電子光離子同現質譜實驗中，測量  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  解離通道釋放的平均動能，圓圈是本次實驗中所測量釋放的平均動能，實線是將本次實驗值線性擬合 (linear fitting) 的結果，而虛線是使用準平衡理論 (Quasi-Equilibrium Theory，簡稱 QET)[53,54,55] 描述解離通道釋放的平均動能的計算結果，計算式如下：



$$h\nu - E_0 = \frac{(r+1)}{2} \langle KE \rangle + \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp(\frac{h\nu_i}{\langle KE \rangle}) - 1} \quad (3-5)$$

其中  $E_0$  是離子的初現能、 $r$  為碎片離子 ( $\text{CH}_3\text{CS}^+$  或  $\text{HCS}^+$ ) 與分子產物 ( $\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ) 的轉動能自由度， $\nu_i$  為兩者的所有振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )。由圖上可以看出本次研究  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  解離通道釋放的平均動能結果與文獻值 [2] 很吻合，另外圖中的實線以外插的方式得到的門檻游離值為  $10.99 \pm 0.04$  eV 跟使用 G3 理論計算  $11.05$  eV 相當一致。準平衡理論採用  $\text{HCS}^+$  的初現能  $10.99$  eV 計算的結果與游離門檻較遠的實驗值差異較大，但是與游離門檻附近的實驗值非常吻合。其中  $\text{CH}_3$  振動組態值  $3004.4, 606.5, 3160.8$  和  $1396 \text{ cm}^{-1}$  取自於文獻值 [56]， $\text{HCS}^+$  的振動波數以 G3 方法計算求得，詳如表 3-2 所示。

不同於  $\text{HCS}^+$  的解離過程，另一個環硫乙烯光游離解離通道  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  釋放的平均動能實驗值，以線性外插得到的游離起始值 9.87 eV 和 G3 方法的計算值 10.51 eV，PIMS 實驗初現能值 10.71 eV 差距皆相當大。而且  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  解離通道釋放的平均動能實驗值，與採用 G3 預測的游離起始能 10.51 eV 的準平衡理論計算比較，兩者的結果差異很大；即使以其他高於環硫乙烯游離位能的光能量視為初現能值，準平衡理論計算結果亦無法吻合地擬合  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  釋放的平均動能實驗值，詳示如圖 3-9b。另外，我們嘗試著使用非統計方式的衝擊模型( impulsive model )[57,58]計算，此模型適用於解離通道釋放大量的動能，希望可以將  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  大量釋放的平均動能實驗值描述地清楚。衝擊模型計算由簡單的數學式來表示：

$$\langle \text{KER} \rangle = (\mu_b / \mu_f) E_{\text{avail}} \quad (3-6)$$



$\mu_b$  為斷鍵的兩個原子的簡縮質量(C 和 H)， $\mu_f$  是斷鍵後兩個產物的簡縮質量( $\text{CH}_3\text{CS}^+$  和 H)， $E_{\text{avail}}$  為光能量與預測的初現能的差值( $E_{\text{avail}} = h\nu - 10.5$ )。計算結果與解離通道  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  釋放大量的平均動能的實驗結果比較，非統計方式的衝擊模型計算結果依然無法吻合。

### 3-4 環硫乙烯離子解離機制

以理論計算推測環硫乙烯離子兩種解離通道：



與 G3 預測的反應能量的關係如圖 3-10 所示，圖中的每一個結構的能量皆

是 G3 方法計算的結果，重要的環硫乙烯異構物和產物的詳細鍵長和鍵角在圖 3-7，G3 能量列於表 3-1。其中的鍵角的單位為度，鍵長單位為埃。根據圖 3-10 所示，環硫乙烯被光激發後而形成 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup>離子。再經過一系列斷鍵和鍵結的過程，最後解離形成 CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup>和 HCS<sup>+</sup>，詳細預測解離通道如下：

1. 一開始藉由 C 上 H 原子移動的過程，使 H 原子從 C 上轉移到 S 原子上，此過程會經過 TS1 過渡態到達位能面上的局部穩定態 (local minimum) LM1-1，其 G3 方法能量障礙為 1.94 eV。
2. 接著在同一個 C 上的 H 原子，經由擺動的過程，在幾乎不需要能障的狀態下，由 LM1-1 的位能面經由 TS1-2 的過渡態轉移到 LM1-2 的位能面。
3. 到達 LM1-2 之後就接著進行 C-S 的斷鍵，躍過能障 1.3 eV 的 TS2 過渡態，形成了 cis-CH<sub>2</sub>=CHSH<sup>+</sup>的結構。
4. 形成 cis-CH<sub>2</sub>=CHSH<sup>+</sup>結構的離子，再躍過能障 1.86 eV 的 TS3 過渡態，使 CH 上的 H 原子轉移到 CH<sub>2</sub> 上形成 LM3 的結構。
5. 最後，LM3 的離子經過能障 1.74 eV 的 TS4 過渡態，將 S 上的 H 原子轉移到鄰近的 C 上，形成預解離態 CH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup>的結構。

解離通道的計算結果顯示，當環硫乙烯離子異構化至 CH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup>結構時，此時的 C-C 鍵會斷裂進行 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> → HCS<sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 解離通道。由能量的觀點看來，環硫乙烯離子異構化到 CH<sub>3</sub>CHS<sup>+</sup>的結構需經過 1.94 eV 的能障。理論計算預測直線型的 HCS<sup>+</sup> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的能量為 11.05 eV，環硫乙烯游離能為 9.05 eV，兩者的能量差為 2.0 eV，略高於計算出的能障 1.94 eV。這結果顯示生成 HCS<sup>+</sup>的解離通道所經過能量障礙，低於此解離通道的起始能，解離過程中平均動能的釋放可用統計模型說明，與實驗中解離門檻附近只觀察到 0.037 eV 的平均動能相吻合。

關於環硫乙烯另外一個解離通道 c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sup>+</sup> → CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup> + H，由實驗結果中得到此解離通道附近有約 0.3 eV 的平均動能。我們由解離通道的預測結果，認為過渡態 TS4 和 CH<sub>3</sub>CS<sup>+</sup> + H 的能量差約為 0.29 eV，和本實驗中

得到的平均動能相符，因此推論環硫乙烯離子異構化至 TS4 過渡態後立即解離成  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$ ，多餘的能量以分子和離子動能的方式釋放出來。然而在環硫乙烯離子異構化的過程裡，最大的能量障礙為異構化第一步的 1.94 eV，而光游離質譜實驗所得的初現能 10.71 eV 與環硫乙烯的游離能 9.05 eV 的差值 1.66 eV，理論計算能量障礙值和光游離質譜實驗結果的差距約 0.28 eV，但仍在 G3 計算合理的誤差範圍內。我們嘗試依照文獻中 BelBruno[50] 在 1996 年以 ab initio 理論計算的預測方式，將 c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 結構以 C-C 鍵斷裂的方式生成  $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ 。我們以 G3 方法計算其過渡態能量，發現只需要經過 1.87 eV 的能量障礙就可異構為  $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+$ ，但是在尋找下一個過渡態的步驟卻受阻。就鍵結強度而言，C-C 鍵的強度一般比 C-S 鍵較強，所以需要較高的能量來斷鍵，因此 BelBruno 預測這個解離機制比較不容易進行。

另一方面，若以直觀的想法先將 C-S 鍵斷鍵，再經由 H 原子在 C-C 間的移動過程；或者先移動 H 原子再斷 C-S 鍵亦為一途徑，就可以異構成我們事先預期的  $\text{CH}_3\text{CHS}^+$ 結構。不過，這樣簡單的想法在理論計算中不被支持，因為環硫乙烯離子斷 C-S 鍵的結構不穩定，且找不到適當的過渡態結構來進行環硫乙烯離子結構異構化。

### 3-5 結論

我們利用分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜技術，研究特定能量環硫乙烯離子在 10.6 - 11.8 eV 間的解離動態學。實驗結果顯示環硫乙烯離子在此能量範圍內可解離成  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$ ,  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$ 。由同現光譜中 c- $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{CS}^+$ 和  $\text{HCS}^+$ 的飛行時間譜線面積與半高寬的分析，得到這三種離子在 10.6 - 11.8 eV 間的分枝比與  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$ ,  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  兩種解離通道釋放的平均動能。實驗結果觀察到環硫乙烯離子解離成  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  的解離通道中，在  $\text{HCS}^+$ 的初現能 11.13 eV 附近釋放出少量的動能 (~ 0.037 eV)，和統計準平衡理論計算的平均動能預測值相吻合，另外，以線性擬合的方

式所得到解離極值  $10.99 \pm 0.04$  eV 和 G3 方法預測值 11.07 eV 吻合。我們的結果確認 Butler 和 Baer[2]在 1983 年的環硫乙烯的光游離質譜和門檻光電子光離子同現光譜實驗結果， $\Delta H_{f_0}^0(\text{HCS}^+) = 245 \text{ kcal mol}^{-1}$  和  $0.03 \pm 0.01$  eV 的平均動能。相反地，環硫乙烯離子解離成  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  時，在初現能 10.71 eV 附近的動能釋放約為 0.3 eV，且平均動能分佈遠比統計方法準平衡理論的預測值大，也無法用非統計方法衝擊模型的結果解釋。

我們也進行 G3 理論計算預測  $\text{c-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  和  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  的反應能和可能的解離途徑。形成  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  的理論計算結果顯示能障低於解離能，配合實驗中觀察到釋放出少量的平均動能，我們推論解離成  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  的過程是由最穩定的異構物  $\text{CH}_3\text{CHS}^+$  直接斷 C-C 鍵。而形成  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  過程釋放的平均動能很大，我們推論解離過程需越過一個能障，因此次穩定態  $\text{CH}_3\text{CSH}^+$  越過 TS4 過渡態是較可能的解離途徑。



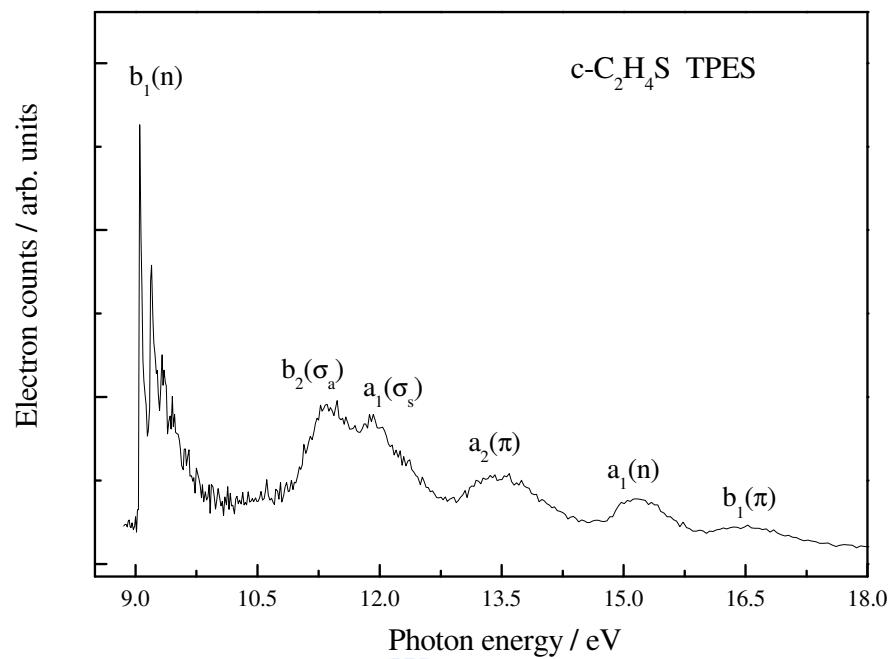


圖 3-1 環硫乙烯( $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}$ )在能量範圍 8.9-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派。



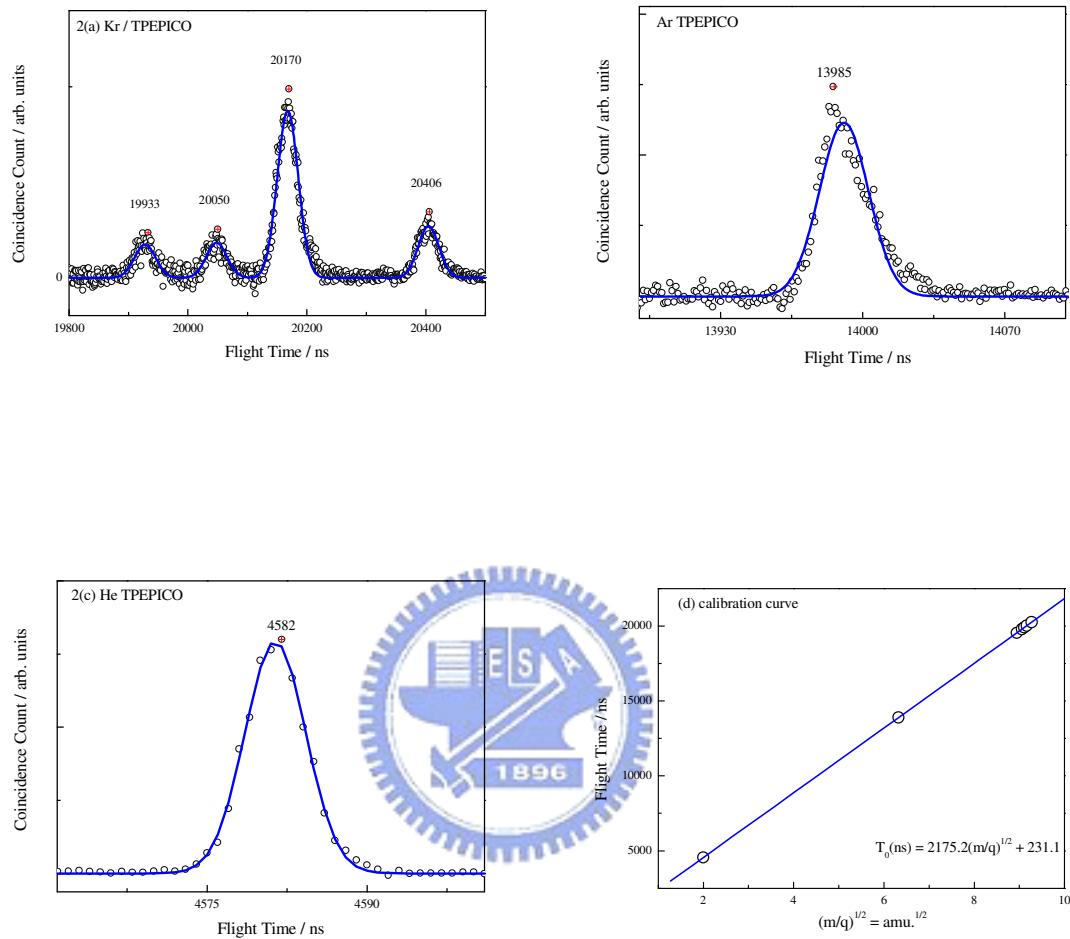


圖 3-2 (a) 氪氣在光能量 14 eV 之同現質譜(b) 氣氣在光能量 15.76 eV 之同現質譜(c) 氦氣在光能量 24.65 eV 之同現質譜(d) 研究環硫乙烯動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線。

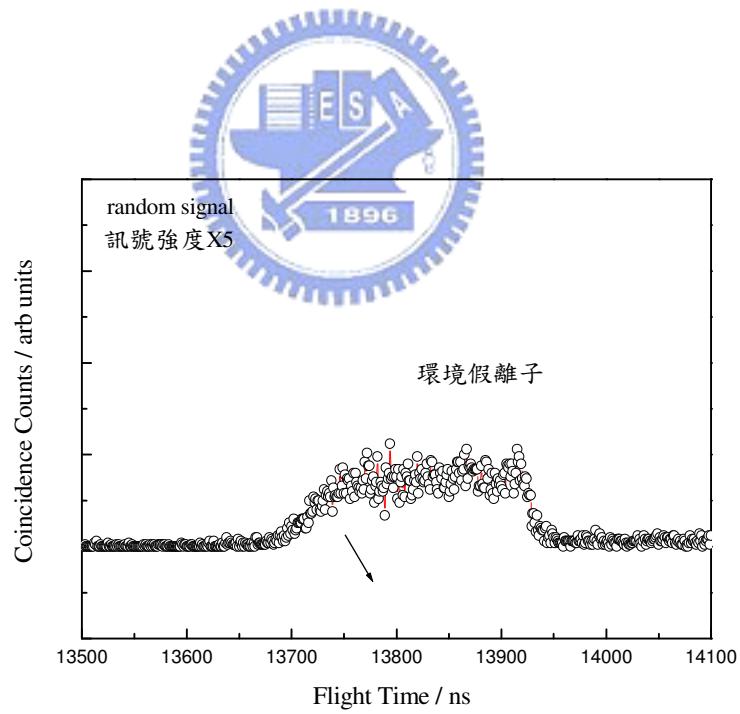
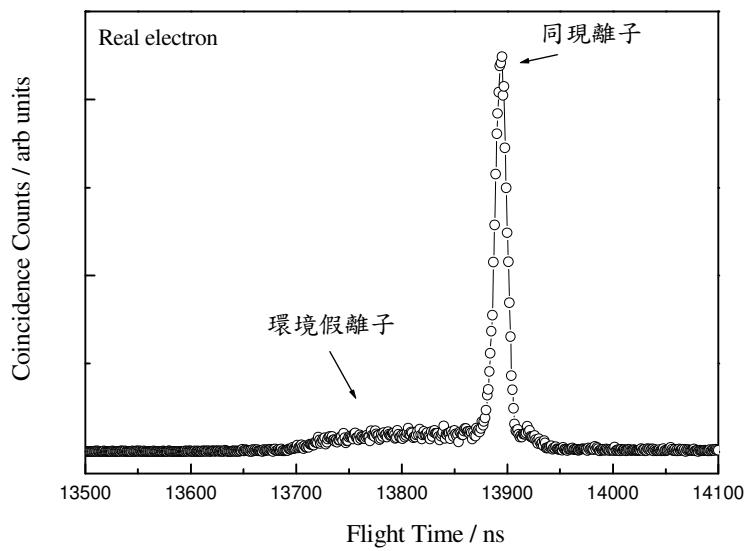


圖 3-3 氬氣分子以(a)門檻光電子驅動所得的同現質譜訊號(b)由電腦驅動隨機假電子所得環境假離子(強度乘上 5 倍)的同現質譜。

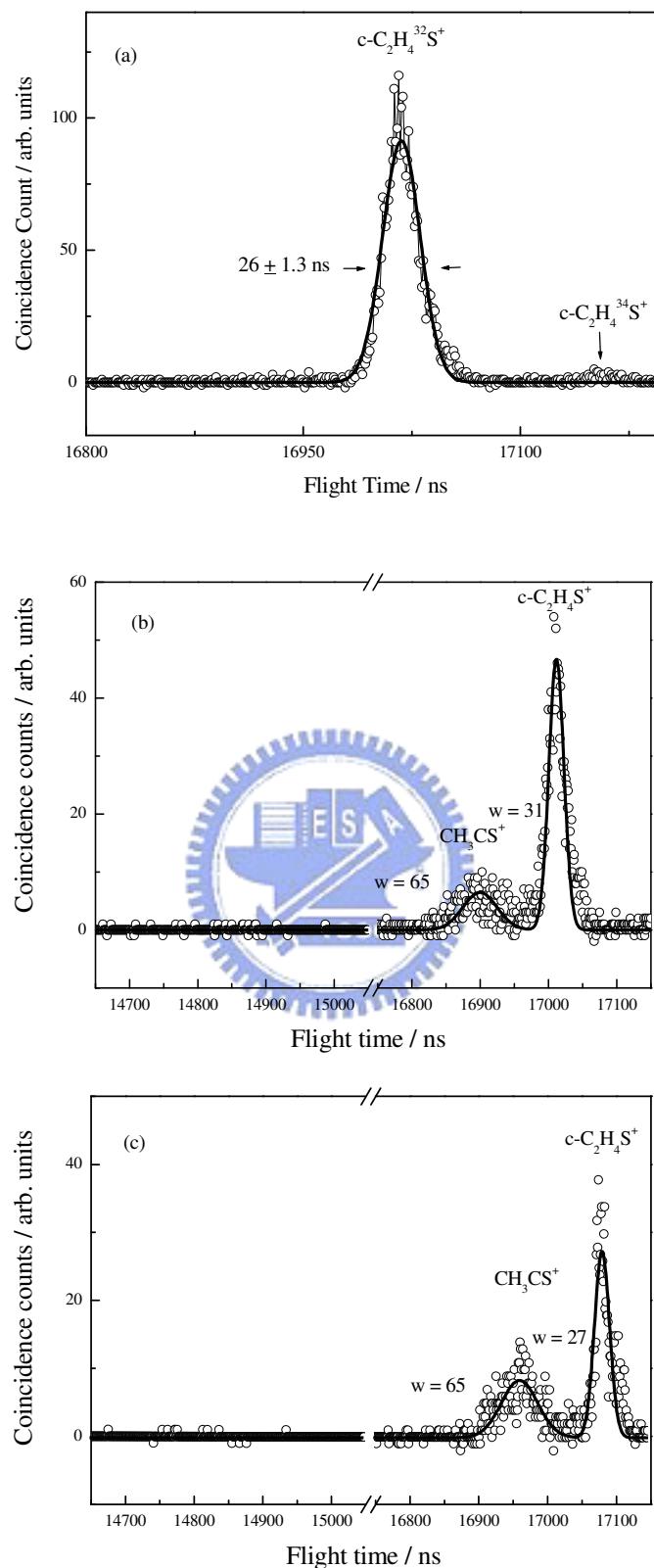


圖 3-4 激發光能量(a) 9.06 (b) 10.83 (c) 10.86 eV 之環硫乙烯同現質譜。

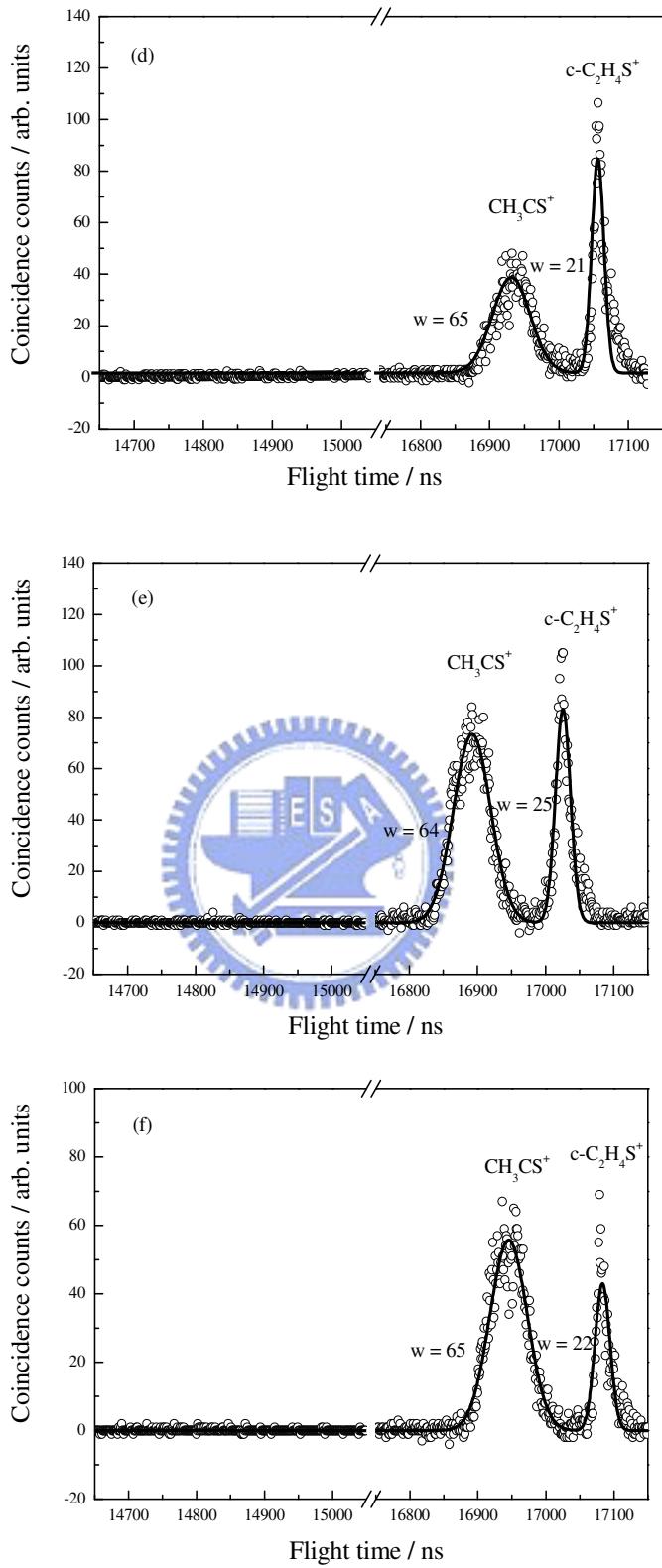


圖 3-4 激發光能量(d) 10.88 (e) 10.93 (f) 10.98 eV 之環硫乙烯同現質譜。

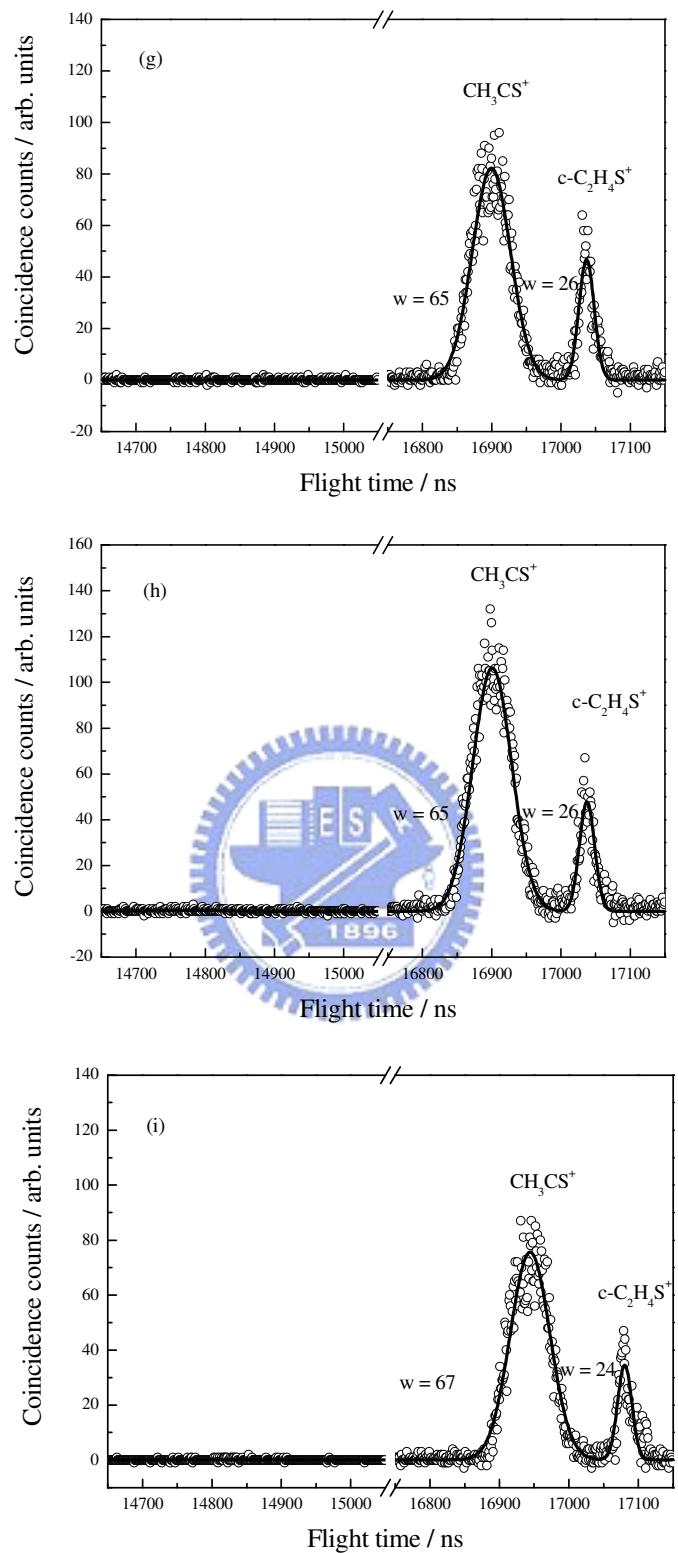


圖 3-4 激發光能量(g) 11.04 (h) 11.08 (i) 11.10 eV 之環硫乙烯同現質譜。

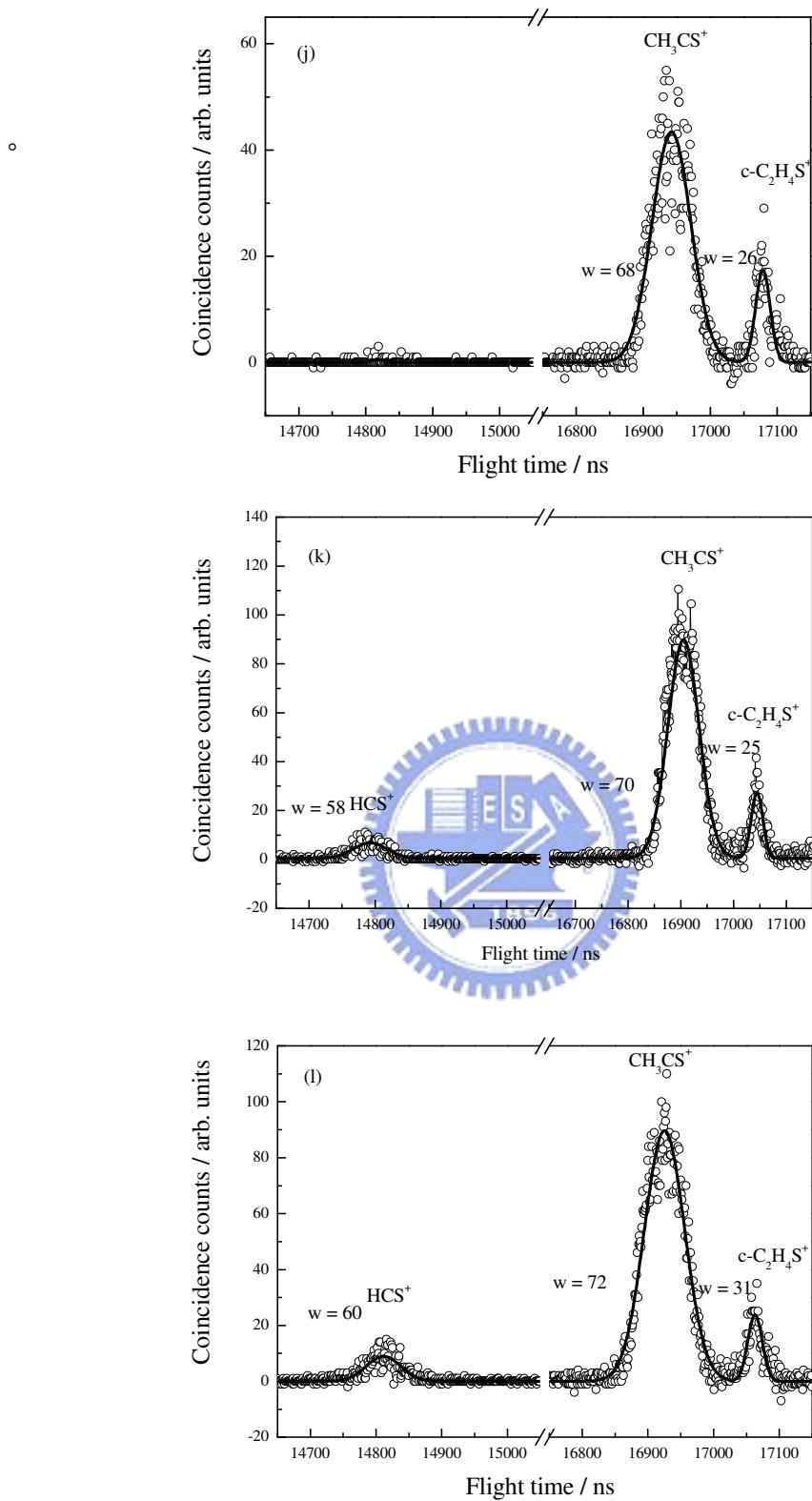


圖 3-4 激發光能量(j) 11.11 (k) 11.13 (l) 11.22 eV 之環硫乙烯同現質譜。

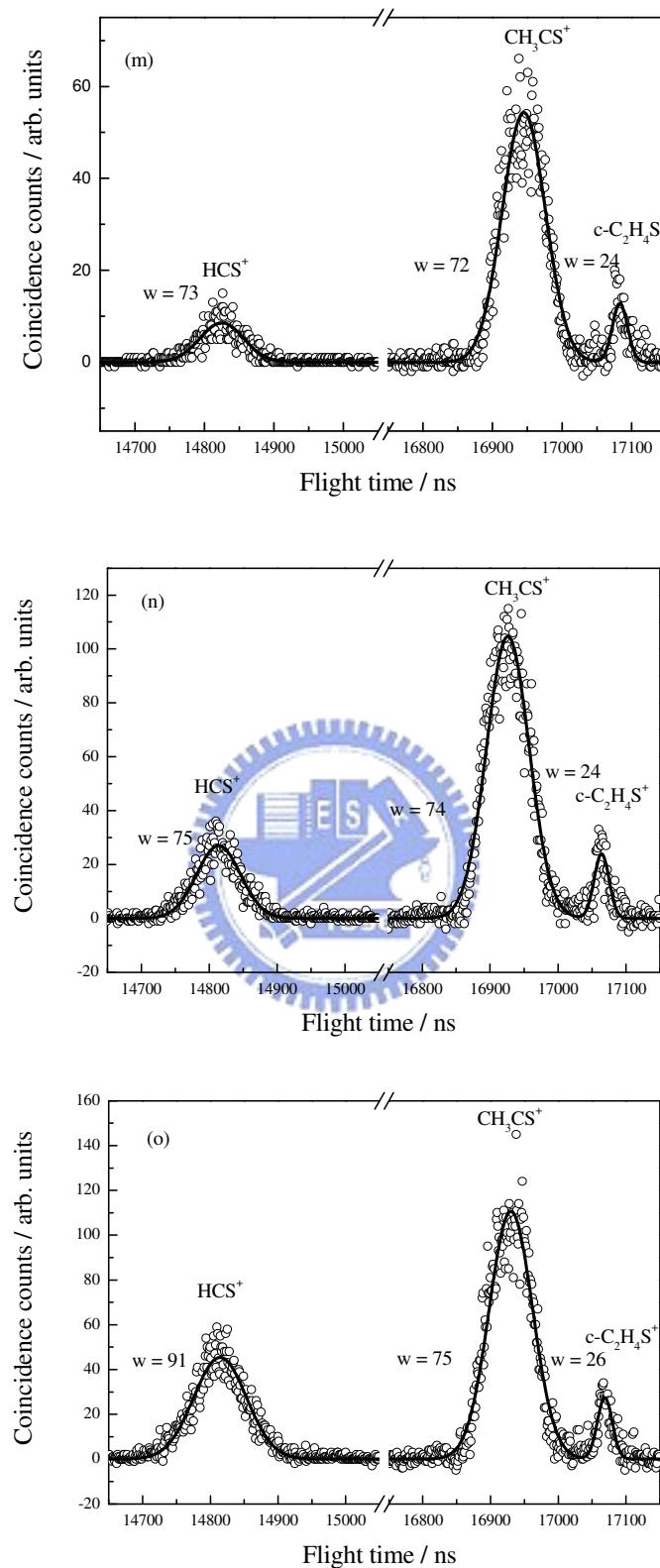


圖 3-4 激發光能量(m) 11.26 (n) 11.31 (o) 11.42 eV 之環硫乙烯同現質譜。

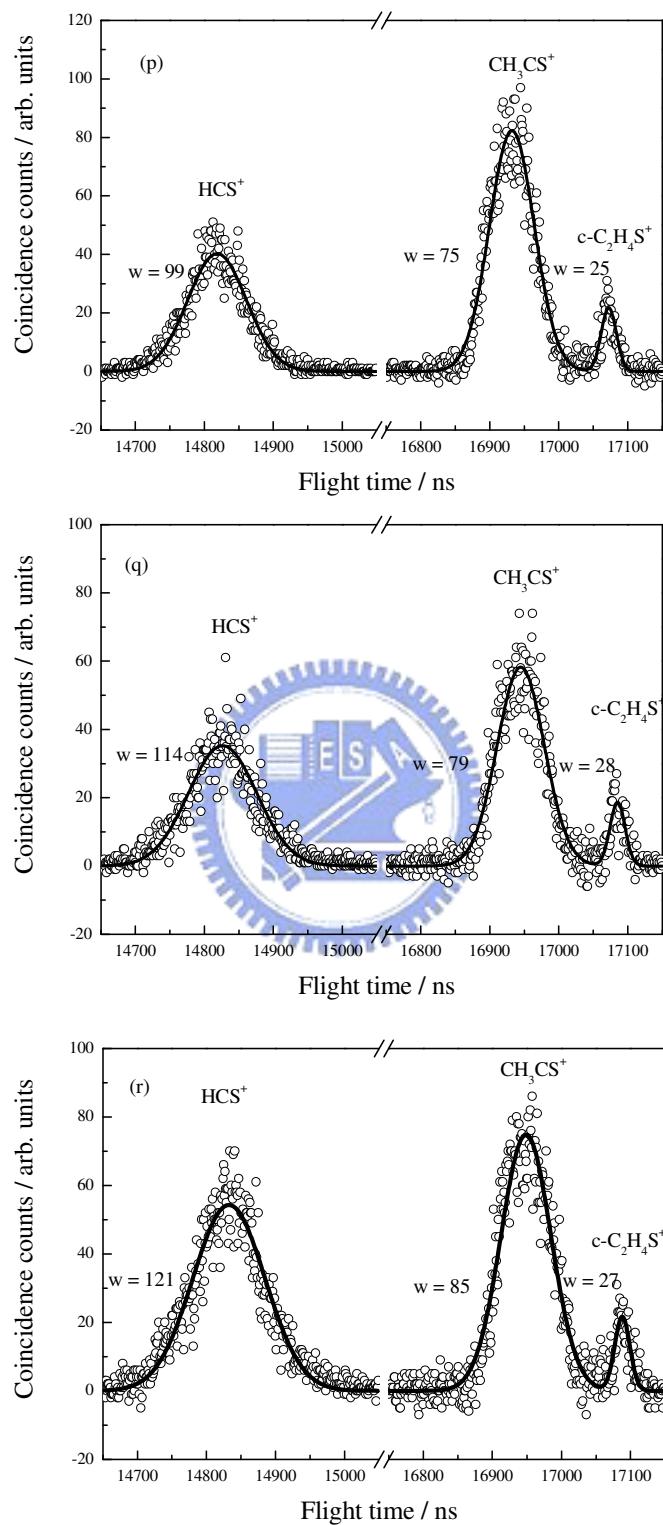


圖 3-4 激發光能量(p) 11.50 (q) 11.71 (r) 11.81 eV 之環硫乙烯同現質譜。

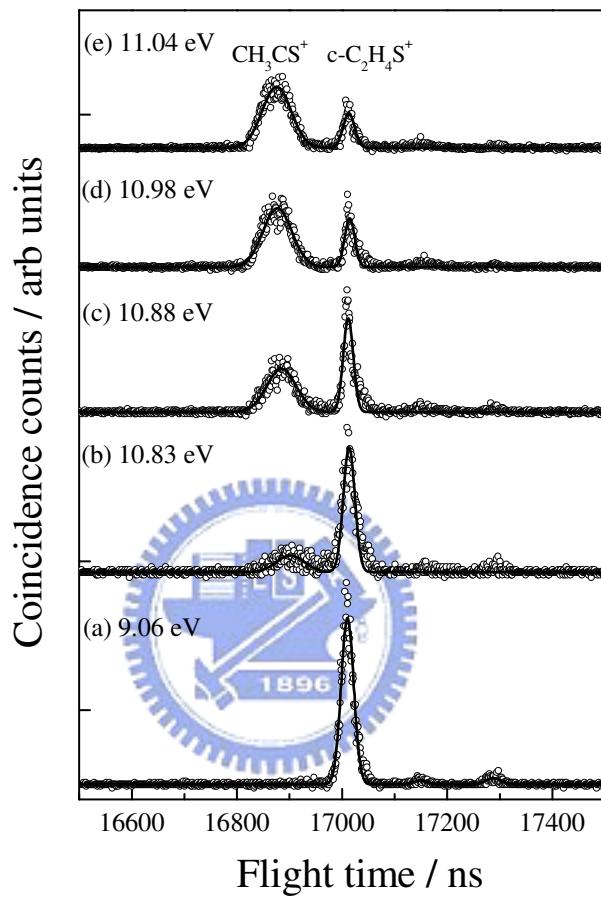


圖 3-5 經 7000 計數歸一化，激發光能量(a) 9.06 (b) 10.83 (c) 10.88 (d) 10.98  
(e) 11.04 eV 的環硫乙烯同現質譜。

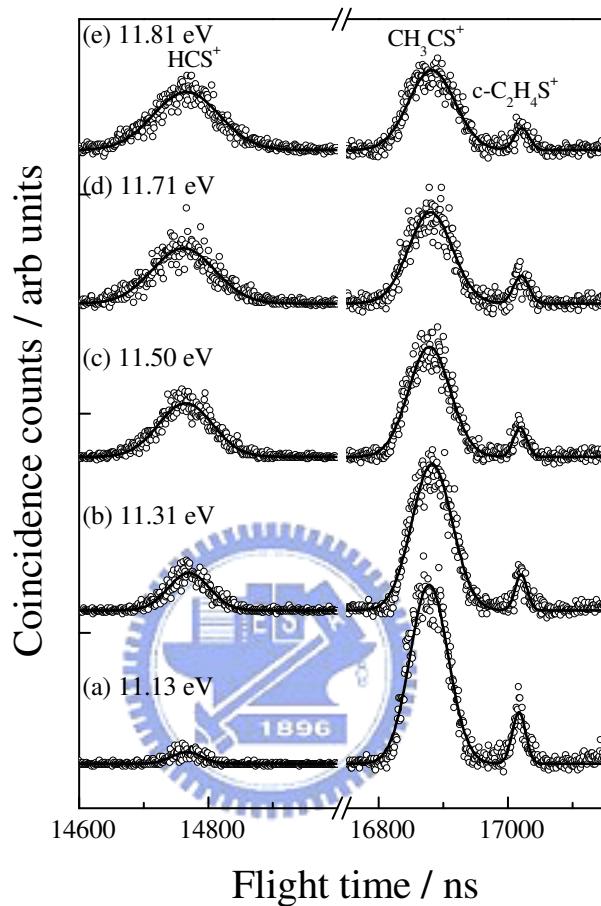


圖 3-6 經 7000 計數歸一化，激發光能量(a) 11.13 (b) 11.31 (c) 11.50 (d) 11.71  
(e) 11.81 eV 的環硫乙烯同現質譜。

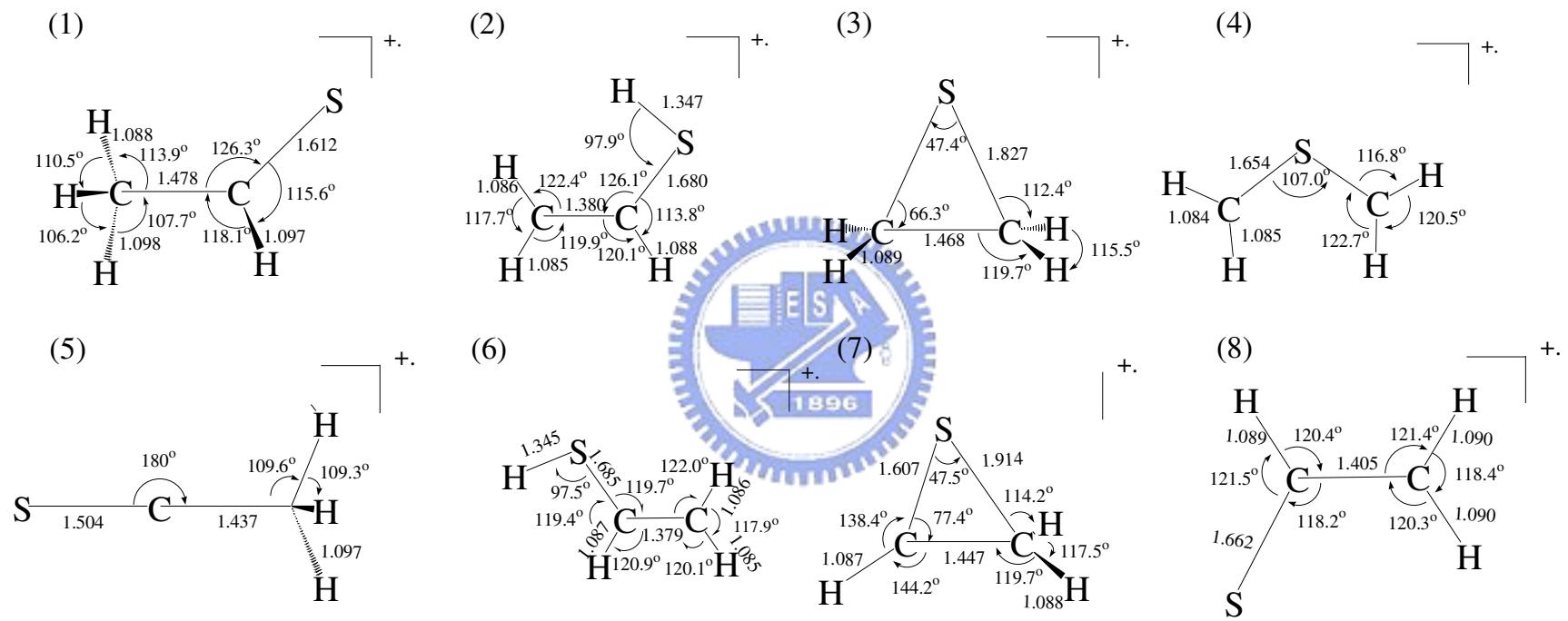


圖 3-7 G3 方法計算所得之環硫乙烯離子和  $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$  異構物的結構；鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示。

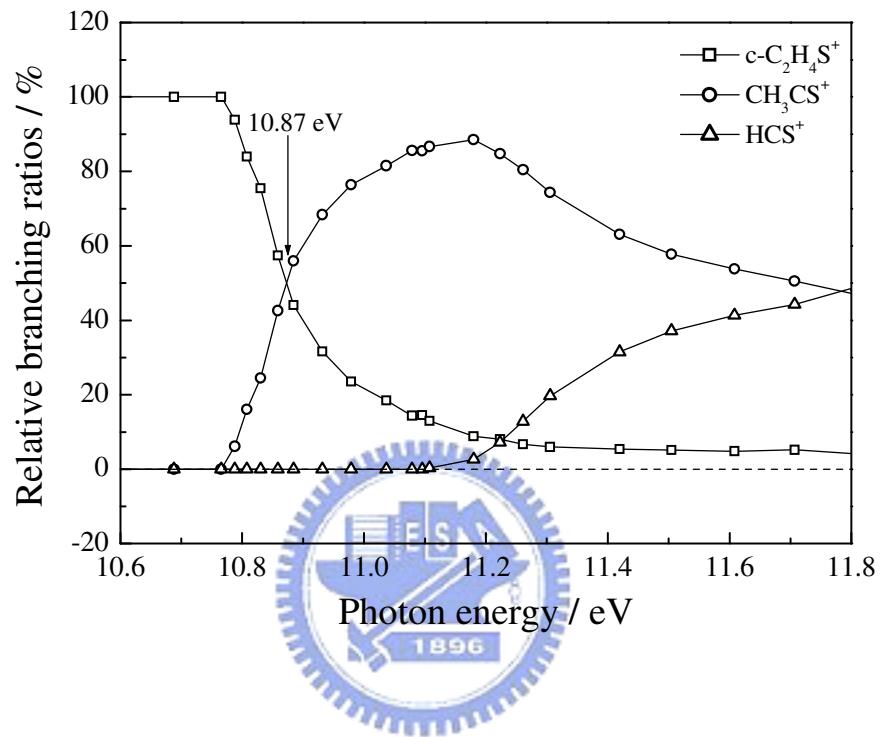


圖 3-8 環硫乙烯在光能量 10.6-11.8 eV 的分枝比，方形為環硫乙烯離子，圓形為  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  及三角形為  $\text{HCS}^+$  含量百分比。

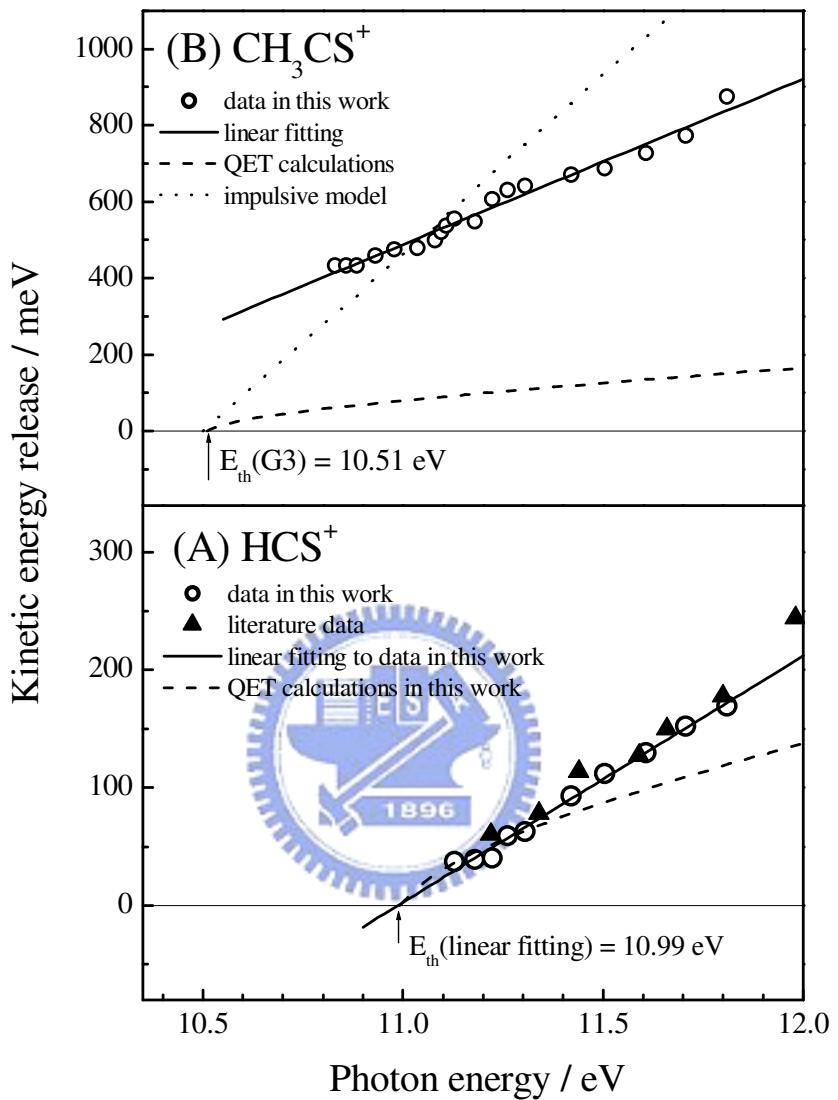


圖 3-9 環硫乙烯離子光解離通道(a)  $\text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$ (b)  $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  釋放之平均動能(圓圈為實驗值和三角型為文獻值)、準平衡理論計算(虛線)、線性擬合(長實線)和衝擊模型計算(短虛線)結果。

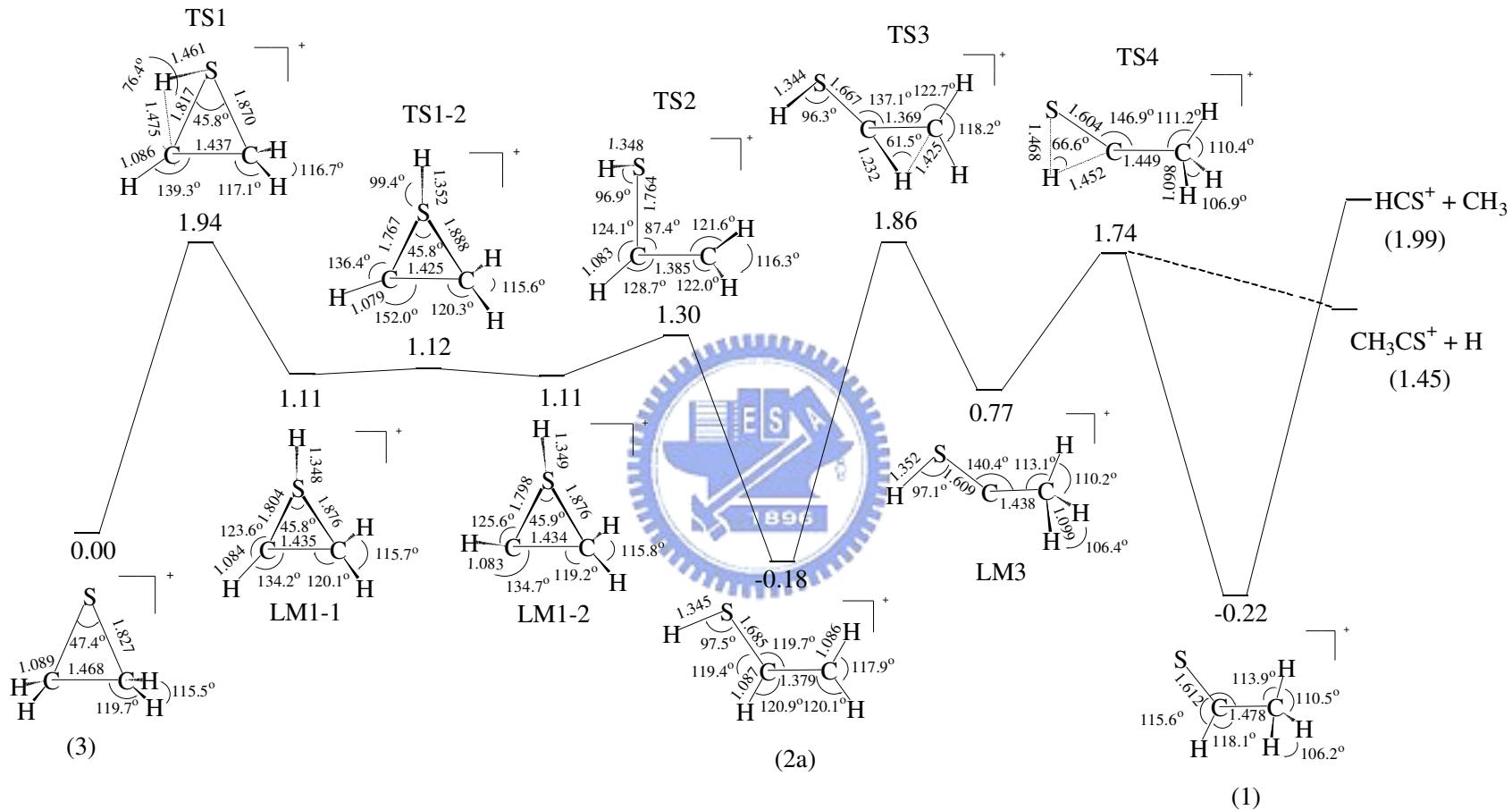


圖 3-10 G3 理論計算預測  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$  形成  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  和  $\text{HCS}^+$  的解離通道，離子結構以 MP2(full)/6-31G(d)方法進行結  
最佳化的結果，鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示。

表 3-1 有關  $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CS}^+ + \text{H}$  和  
 $\text{HCS}^+ + \text{CH}_3$  解離通道的各種分子和離子  
之 G3 方法計算結果。

| 種類                                    | 對稱性                              | G3( $E_0$ )/hartree |
|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}$      | $\text{C}_{2v} (^1\text{A}_1)$   | -476.56145          |
| $\text{CH}_3\text{CHS}^+(1)$          | $\text{C}_s (^2\text{A}')$       | -476.23622          |
| $\text{CH}_2\text{CHSH}^+(2a)$        | $\text{C}_s (^2\text{A}'')$      | -476.23475          |
| $\text{CH}_2\text{CHSH}^+(2b)$        | $\text{C}_s (^2\text{A}'')$      | -476.23385          |
| $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+(3)$ | $\text{C}_{2v} (^2\text{B}_1)$   | -476.22832          |
| $\text{CH}_2\text{SCH}_2^+(4)$        | $\text{C}_{2v} (^2\text{A}_2)$   | -476.21704          |
| $\text{CH}_3\text{CS}^+(5)$           | $\text{C}_{3v} (^1\text{A}_1)$   | -475.67411          |
| $\text{CH}_2\text{CSH}^+(6)$          | $\text{C}_s (^1\text{A}')$       | -475.63377          |
| $c\text{-C}_2\text{H}_3\text{S}^+(7)$ | $\text{C}_s (^1\text{A}')$       | -475.62884          |
| $\text{HCS}^+$                        | $\text{C}_{\infty v} (^1\Sigma)$ | -436.36196          |
| $\text{CH}_3$                         | $\text{D}_{3h} (^2\text{A}'_2)$  | -39.79330           |
| H                                     | $\text{K}_h (^2\text{S})$        | -0.50100            |
| TS1                                   | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.15671          |
| TS1-2                                 | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.18702          |
| TS2                                   | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.18050          |
| TS3                                   | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.15987          |
| TS4                                   | $\text{C}_s (^2\text{A}')$       | -476.16409          |
| LM1-1                                 | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.18743          |
| LM1-2                                 | $\text{C}_1 (^2\text{A})$        | -476.18768          |
| LM3                                   | $\text{C}_s (^2\text{A}')$       | -476.19997          |

表 3-2  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  和  $\text{HCS}^+$  使用 HF 方  
法計算並乘上修正因子 0.8929 後的  
簡諧振動頻率波數。

| 離子                       | 振動模式                | 波數/ $\text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------|---------------------|----------------------|
| $\text{CH}_3\text{CS}^+$ | $\nu_1(\text{e})$   | 2937                 |
|                          | $\nu_2(\text{a}_1)$ | 2852                 |
|                          | $\nu_3(\text{a}_1)$ | 1585                 |
|                          | $\nu_4(\text{e})$   | 1381                 |
|                          | $\nu_5(\text{a}_1)$ | 1365                 |
|                          | $\nu_6(\text{e})$   | 991                  |
|                          | $\nu_7(\text{a}_1)$ | 715                  |
|                          | $\nu_8(\text{e})$   | 336                  |
| $\text{HCS}^+$           | $\nu_1(\sigma)$     | 3122                 |
|                          | $\nu_2(\sigma)$     | 1421                 |
|                          | $\nu_3(\pi)$        | 788                  |

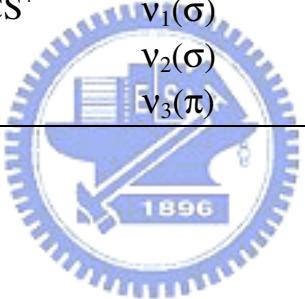


表 3-3 環硫乙烯離子經光解離後所產生的碎片離子  
 $\text{CH}_3\text{CS}^+$ 及  $\text{HCS}^+$ 譜線半高寬和相對應解離通道釋放  
 的平均動能。

| PE/eV | $\text{CH}_3\text{CS}^+$ |                                       | $\text{HCS}^+$ |                                       |
|-------|--------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------------------------|
|       | fhwm/ns                  | $\langle \text{KE} \rangle/\text{eV}$ | fhwm/ns        | $\langle \text{KE} \rangle/\text{eV}$ |
| 10.83 | 62.4                     | 0.434                                 | -              | -                                     |
| 10.86 | 62.4                     | 0.434                                 | -              | -                                     |
| 10.88 | 62.4                     | 0.434                                 | -              | -                                     |
| 10.93 | 63.9                     | 0.459                                 | -              | -                                     |
| 10.98 | 64.9                     | 0.475                                 | -              | -                                     |
| 11.04 | 65.1                     | 0.479                                 | -              | -                                     |
| 11.08 | 66.3                     | 0.500                                 | -              | -                                     |
| 11.10 | 67.5                     | 0.520                                 | -              | -                                     |
| 11.11 | 68.4                     | 0.537                                 | -              | -                                     |
| 11.13 | 69.5                     | 0.556                                 | 56.7           | 0.037                                 |
| 11.18 | 69.0                     | 0.548                                 | 61.0           | 0.039                                 |
| 11.22 | 72.2                     | 0.607                                 | 62.0           | 0.040                                 |
| 11.26 | 73.5                     | 0.631                                 | 7.39           | 0.059                                 |
| 11.31 | 74.1                     | 0.642                                 | 76.1           | 0.063                                 |
| 11.42 | 75.5                     | 0.670                                 | 91.8           | 0.093                                 |
| 11.50 | 76.3                     | 0.686                                 | 100.3          | 0.111                                 |
| 11.61 | 78.3                     | 0.727                                 | 107.9          | 0.130                                 |
| 11.71 | 80.5                     | 0.774                                 | 116.6          | 0.152                                 |
| 11.81 | 85.2                     | 0.876                                 | 122.8          | 0.170                                 |

## 第四章 1,3 環硫丙烷光游離解離動態學

### 4-1 實驗結果

#### 4-1-1 門檻光電子能譜

圖 4-1 是 1,3 環硫丙烷在能量範圍 8.5-11.5 eV 的門檻光電子能譜，圖中訊號強度經入射光光通量歸一化處理，每一點的能量間隔約為 1-2 meV，收集時間為 64 秒，圖 4-1 和文獻 Mollere 和 Houk[59]研究 1,3 環硫丙烷分子，測量光電子能譜和 ab initio 方法的理論計算，並進行譜帶指派的譜帶位置一樣。門檻光電子能譜的各譜線相對應的電子躍遷標示於圖中其中譜帶最強位置在 8.67 eV 相對應  $b_1(n)$  電子的游離，為硫原子 3p 軌域上的非共價鍵電子對游離的結果；與文獻上以光游離光譜得到的游離能  $8.65 \pm 0.01$  eV 相當接近[1]，而且此譜帶中三根譜線的間距  $694 \text{ cm}^{-1}$ ( $0.086$  eV)，對應 C-S 鍵對稱性伸縮振動模(symmetric stretching， $\nu = 698 \text{ cm}^{-1}$ )。第二個譜帶區的位置在 10.60 eV 相對應為  $a_1(\sigma)$  電子游離[59]；是本實驗研究環硫丙烷光游離解離的能量範圍 10.2 - 10.9 eV。

#### 4-1-2 門檻光電子光離子同現質譜

我們使用氰氣、氬氣和氦氣等已知質荷比的鈍氣，進行本次實驗條件下的飛行時間校正，實驗結果如(4-1)式和圖 4-2。

$$T_0(\text{ns}) = 2161.7 (\text{m/z})^{1/2} + 248.1 \quad (4-1)$$

在 1,3 環硫丙烷光游離解離實驗的同現質譜中，我們藉由此校正曲線得到質荷比 74 和 46 的離子的飛行時間為 18.9 和 14.9  $\mu\text{s}$ 。

我們量測 1,3 環硫丙烷分子在 10.2 - 10.9 eV 光能量間約每 5~10 meV 進

行激發的門檻光電子光離子同現質譜，數據擷取和處理方式同第三章所述。圖 4-3(a)-(p)為本次研測量的 1,3 環硫丙烷門檻光電子光離子同現質譜。圖 4-4(a)-(e)的同現質譜取自光能量 9.06、10.83、10.88、10.98 和 11.04 eV，本系列飛行時間質譜的解析度為 1 ns 且總離子訊號讀值以 4000 數加以歸一化，其中質荷比 76 的離子訊號即 1,3 環硫丙烷離子訊號，質荷比 46 的離子訊號即  $\text{H}_2\text{CS}^+$  離子訊號。由圖 4-4 中可以觀察到在 10.4 - 10.5 eV 光能量區間，碎片離子  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的強度和半高寬明顯隨著光能量增大而增加，然而 1,3 環硫丙烷離子  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  的譜線依然維持一定半高寬，且訊號強度隨光能量增大而愈變弱。圖 4-3(a)中只有 1,3 環硫丙烷離子的同現訊號，我們經由高斯方程式加以擬合後得到其半高寬 42 ns，將此半高寬帶入方程式(3-3)中，得知試樣在 X 和 Y 方向的移動溫度從室溫 298 K，經分子束和圓錐形入口器冷卻到  $T_t = 21$  K。



#### 4-2 1,3 環硫丙烷理論計算結果

我們參考 Lee 等人[33,34]在 2003 年對  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$  分子和離子的同分異構物的 G3 計算結果。依據 Lee 等人所找到 22 個 1,3 環硫丙烷離子穩定的同分異構物的生成熱，我們以 G3 方法計算 1,3 環硫丙烷異構物的游離能，其中 c- $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  為 8.68 eV 與文獻值  $8.65 \pm 0.01$  eV 較為吻合，因此我們推論 1,3 環硫丙烷經光游離後仍以環狀的結構存在，主要原因是硫原子上的未共用電子對游離的結果[59]。以 G3 方法所計算出來的 1,3 環硫丙烷離子和解離通道預測的結構如圖 4-5 和 G3 能量值與文獻值列表於表 4-1。我們嘗試依據 Butler 和 Baer 的光游離質譜[2,3]研究結果，在本實驗所觀察的光能量 10.2 - 10.9 eV 範圍內，尋找可能的 1,3 環硫丙烷離子解離通道，c- $\text{C}_3\text{H}_6\text{S} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CS}^+ (m/z = 73) + \text{H}$ ，c- $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}^+ + \text{H}$ ， $\text{CH}_2\text{CHSCH}_2^+ + \text{H}$ ， $\text{H}_2\text{CS}^+ (m/z = 46) + \text{C}_2\text{H}_4$ ， $\text{CH}_3\text{CS}^+ (m/z = 59) + \text{CH}_3$ ， $\text{CH}_2\text{CSH}^+ + \text{CH}_3$ ，c- $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+ + \text{CH}_3$ ，

$\text{HCS}^+ (m/z = 45) + \text{C}_2\text{H}_5$ ，文獻初現能與 G3 計算反應能列表如 4-2。不過在此光能量範圍 10.2-10.9 eV，我們只觀察到  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的產生，因此解離通道的模擬以  $\text{H}_2\text{CS}^+$  為目標，而在預測動能釋放的準平衡理論計算所需要  $\text{H}_2\text{CS}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的振動頻率，我們採用 G3 方法所得的 HF/6-31G(d) 的理論計算值乘上修正因子 0.8929，經修正後的波數( $\text{cm}^{-1}$ )列表如表 4-3。

### 4-3 分枝比和平均動能釋放

我們使用 Origin 軟體內建的高斯方程式，擬合在各個光能量的飛行時間同現質譜，將某一離子經高斯方程式擬合後的訊號面積，與同一光能量下所有離子譜線面積和，依照其比例畫成分枝比如圖 4-6。由圖 4-6 中得知 1,3 環硫丙烷分子在光能量 10.2-10.9 eV 間只有生成  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  和  $\text{H}_2\text{CS}^+$ ，而在約 10.35 eV 碎片離子  $\text{H}_2\text{CS}^+$  開始出現，直到 10.45 eV 時與  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  的生成含量各為 50%，在約 10.55 eV  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的生成含量接近百分百，在實驗的光能量範圍內沒有再看到其他離子的生成，但是文獻上生成  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  的初現能為 10.0 eV，一個可能性是離子的訊號太低和系統的靈敏度不夠，造成  $\text{CH}_3\text{CS}^+$  在高於初現能的光能量下仍無法觀察到。

在門檻光電子光離子同現質譜中，碎片離子  $\text{H}_2\text{CS}^+$  訊號亦以高斯方程式加以擬合，將譜線的半高寬導入 Maxwellian equation (3-4) 中 [53,55]，得到相對應的解離通道釋放的平均動能，其中本實驗條件中的  $\varepsilon = 2100 \text{ V/m}$  為光游離區離子的加速電場強度和  $T_t$  為氣體移動溫度 22 K。我們利用方程式 (3-4)，將質荷比 46 的離子所相對應的解離通道  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ ，在 10.4 - 10.9 eV 間釋放的平均動能求出，其半高寬和解離通道釋放的平均動能如表 4-4 所示，且圖示在圖 4-7 中。至於前述所提到的時間延遲脈衝電壓，本次的飛行時間校正曲線  $T_0 (\text{ns}) = 2161.7 (m/z)^{1/2} + 248.1$  中的常數項，與前述時間延遲模擬值 231 ns 亦相當接近，因此不會對平均動能結果造成

太大影響。

在圖 4-7 中的圓圈是本次研究中解離通道  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  所得到的平均動能，實線是將接近解離門檻的實驗值以線性擬合的結果，得到解離門檻為 10.41 eV，兩組虛線是使用方程式(3-5)的準平衡理論計算結果[56,57,58]，其中圖中左側短虛線的  $E_0$  採用 G3 理論計算 10.35 eV，右側長虛線的  $E_0$  採用線性擬合門檻值 10.41 eV。以外插的方式得到的門檻游離值為 10.41 eV 跟使用 G3 理論計算 10.35 eV 相當一致；而以  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的初現能為 10.41 eV 的準平衡理論計算結果與平均動能實驗結果在解離門檻附近很吻合。我們取  $\text{H}_2\text{CS}^+$  初現能預測值 10.41 eV、和文獻值  $\Delta H_{f0}^0(\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+) = 19.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  與乙烯文獻值  $\Delta H_{f0}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  [60] 導入生成熱公式(1-28)，求得  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 244.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，與 Ruscic 和 Berkowitz[17] 在 1992 年推測的結果  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 245.9 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  非常相近，Butler 和 Baer[3]在 1983 年以 1,3 環硫丙烷進行光游離解離所得到的  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 234.1 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  顯然太低了。若與 Gallegos 和 Kiserg[27,28]在 1962 年以不同前趨物得到  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的生成熱比較，反倒是環硫乙烯和五環硫為前趨物的生成熱值 245.1 和 246.1  $\text{kcal mol}^{-1}$  是較合理的。

#### 4-4 1,3 環硫丙烷解離通道機制預測

1,3 環硫丙烷的解離通道預測以實驗中觀察到唯一的碎片離子  $\text{H}_2\text{CS}^+$  生成途徑為目標，我們參考 Lee 等人[34,35]在 2003 年的 G3 計算結果，圖 4-5 中標示的  $13^+$  為 1,3 環硫丙烷離子， $12^+$  為 C-C 鍵斷裂開環後的離子結構，TSa 是上述兩個穩定離子結構間的過渡態。TSa 的能量高於 1,3 環硫丙烷離子 1.45 eV，而  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  所需的 G3 能量為 1.67 eV。因此，1,3 環硫丙烷離子經 TSa 過渡態以斷 C-C 鍵的振動模式開環，形成了  $12^+$  開環的結構後，再直接斷 C-S 鍵形成  $\text{H}_2\text{CS}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  結構，這樣的解離過程顯

示生成  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的解離通道所經過的能量障礙，低於此解離通道的起始能，解離過程中平均動能的釋放可用統計模型說明，並與實驗中解離門檻附近觀察到動能分佈結果相符合。

#### 4-5 結論

我們利用分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜技術，研究特定能量 1,3 環硫丙烷離子在 10.2 - 10.9 eV 間的解離動態學。實驗結果顯示 1,3 環硫丙烷離子在此能量範圍內只解離成  $\text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ 。我們由同現質譜中  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$  和  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的飛行時間譜線面積與半高寬的分析，得到 10.2 - 10.9 eV 間的分枝比與此解離通道釋放的平均動能。我們由線性擬合平均動能得到解離門檻為 10.41 eV，這個值和 G3 計算的  $\text{H}_2\text{CS}^+$  初現能為 10.35 eV 一致，準平衡理論計算以初現能為 10.41 eV 的結果也和實驗值在門檻能量附近相當吻合。我們由實驗結果為基礎，計算  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 244.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，這樣的結果顯示 Butler 和 Baer 在 1983 年的光游離解離實驗中，推論以 1,3 環硫丙烷為前趨物的  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 234.1 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  太低，反而 Ruscic 和 Berkowitz 在 1992 年推論  $\Delta H_{f0}^0(\text{H}_2\text{CS}^+) = 245.9 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  吻合。

$\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  可能的解離途徑，由 Lee 等人的 G3 計算結果顯示  $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+(13^+)$  斷 C-C 鍵開環後形成結構  $\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2^+(12^+)$ ，再直接斷另一 C-C 鍵解離成  $\text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ ，這個解離過程只需要經過 1.45 eV 過渡態的能量障礙，比起其反應能量 1.67 eV 少 0.22 eV，合理的解釋實驗測量到少量釋放的平均動能。

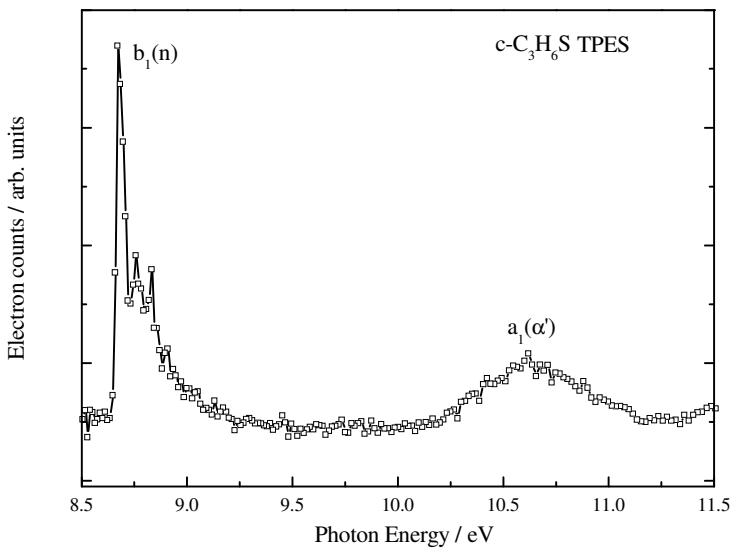


圖 4-1 1,3 環硫丙烷在能量範圍 8.5-11.5 eV 的門檻光電子能譜。

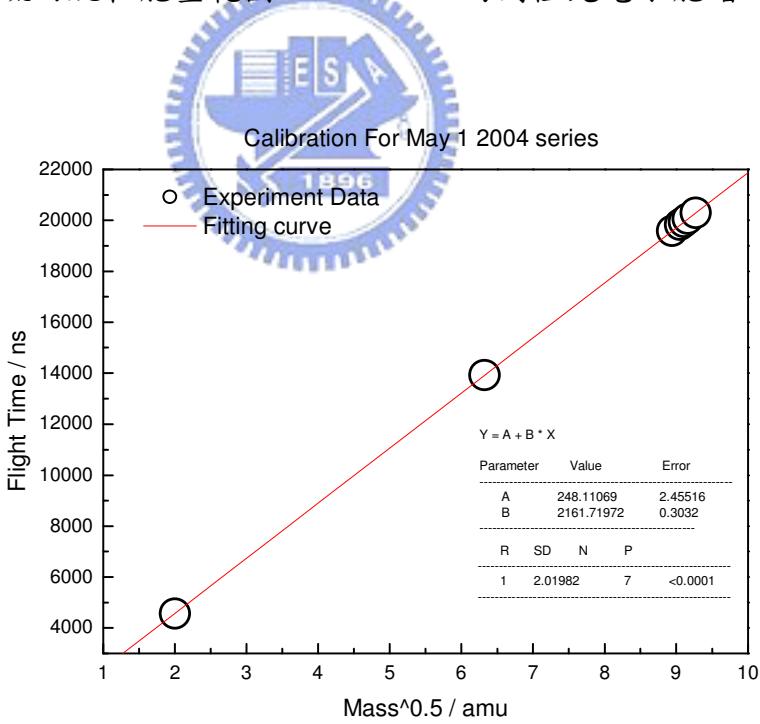


圖 4-2 研究 1,3 環硫丙烷離子光解離動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線。

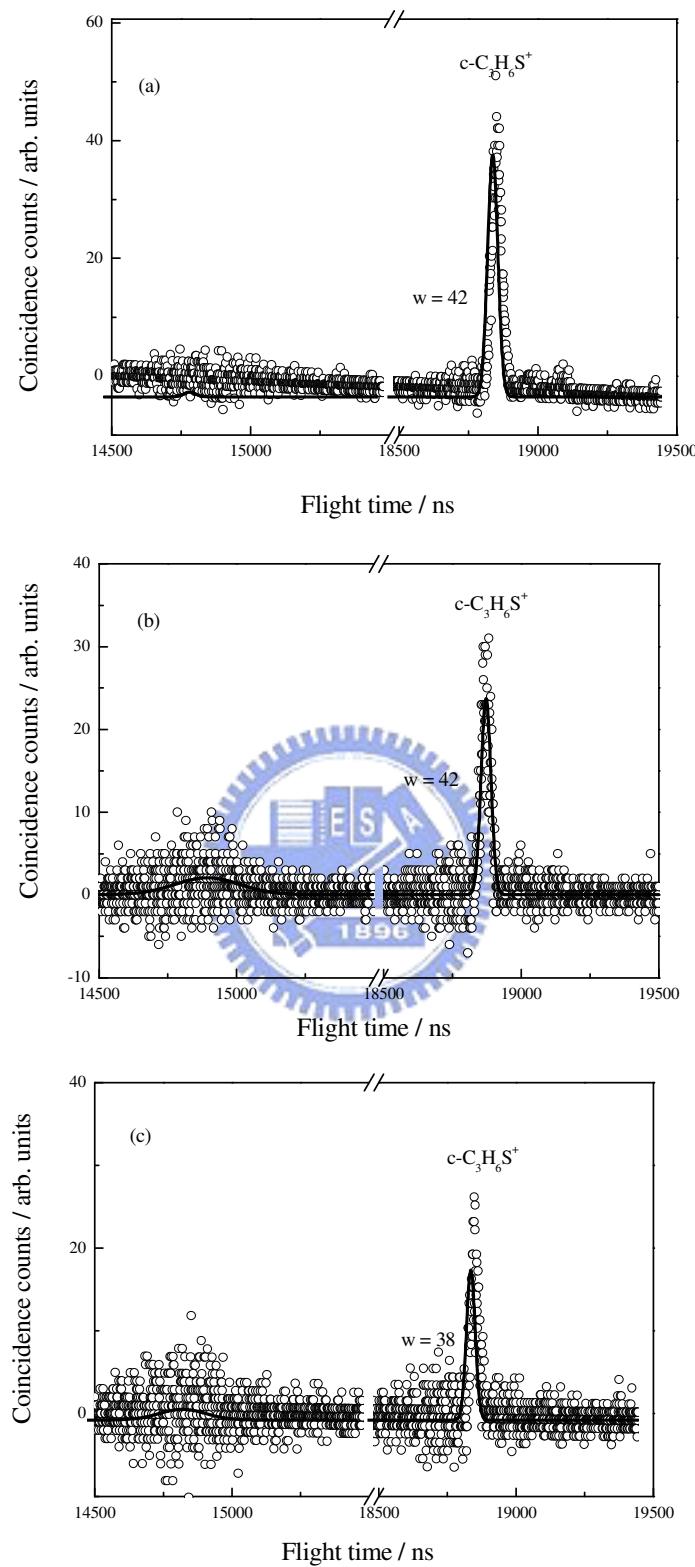


圖 4-3 激發光能量(a) 8.68 (b) 10.20 (c) 10.32 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

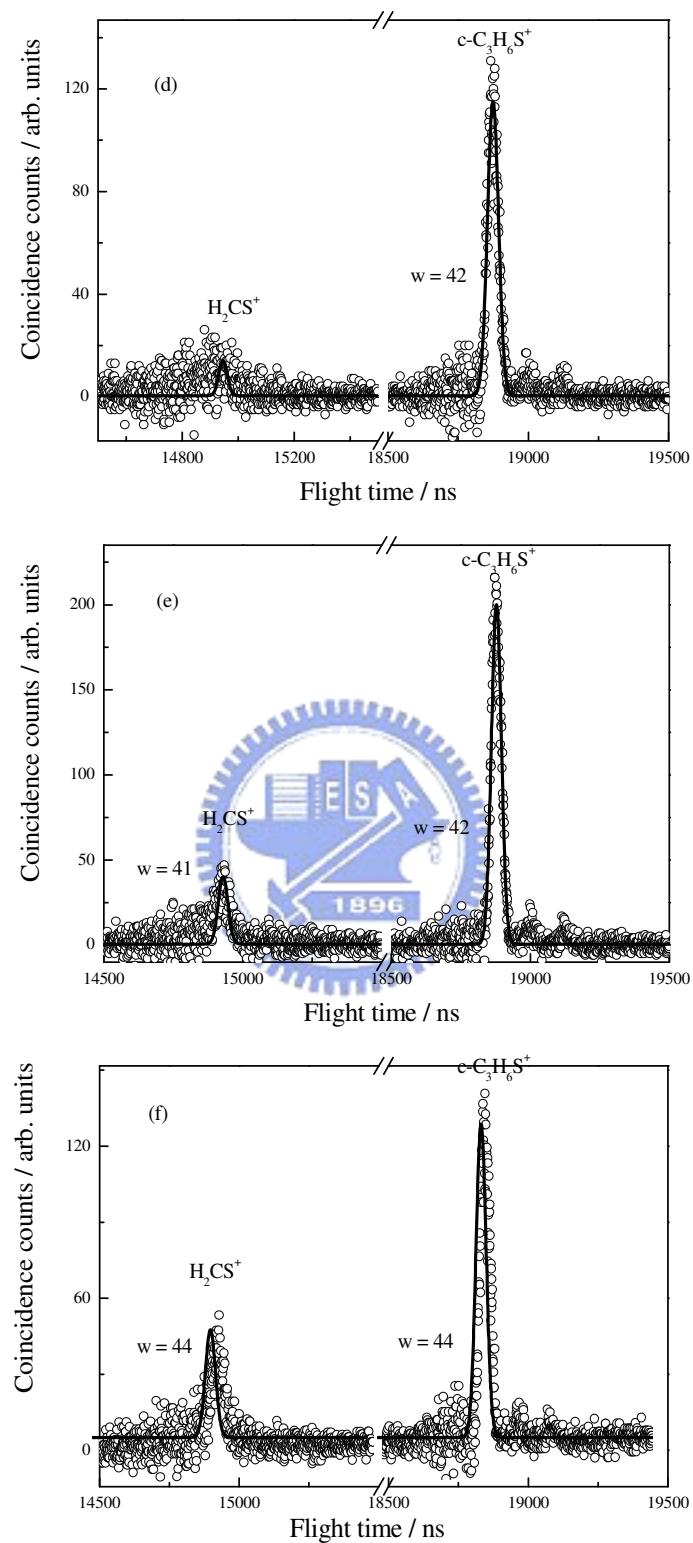


圖 4-3 激發光能量(d) 10.41 (e) 10.43 (f) 10.44 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

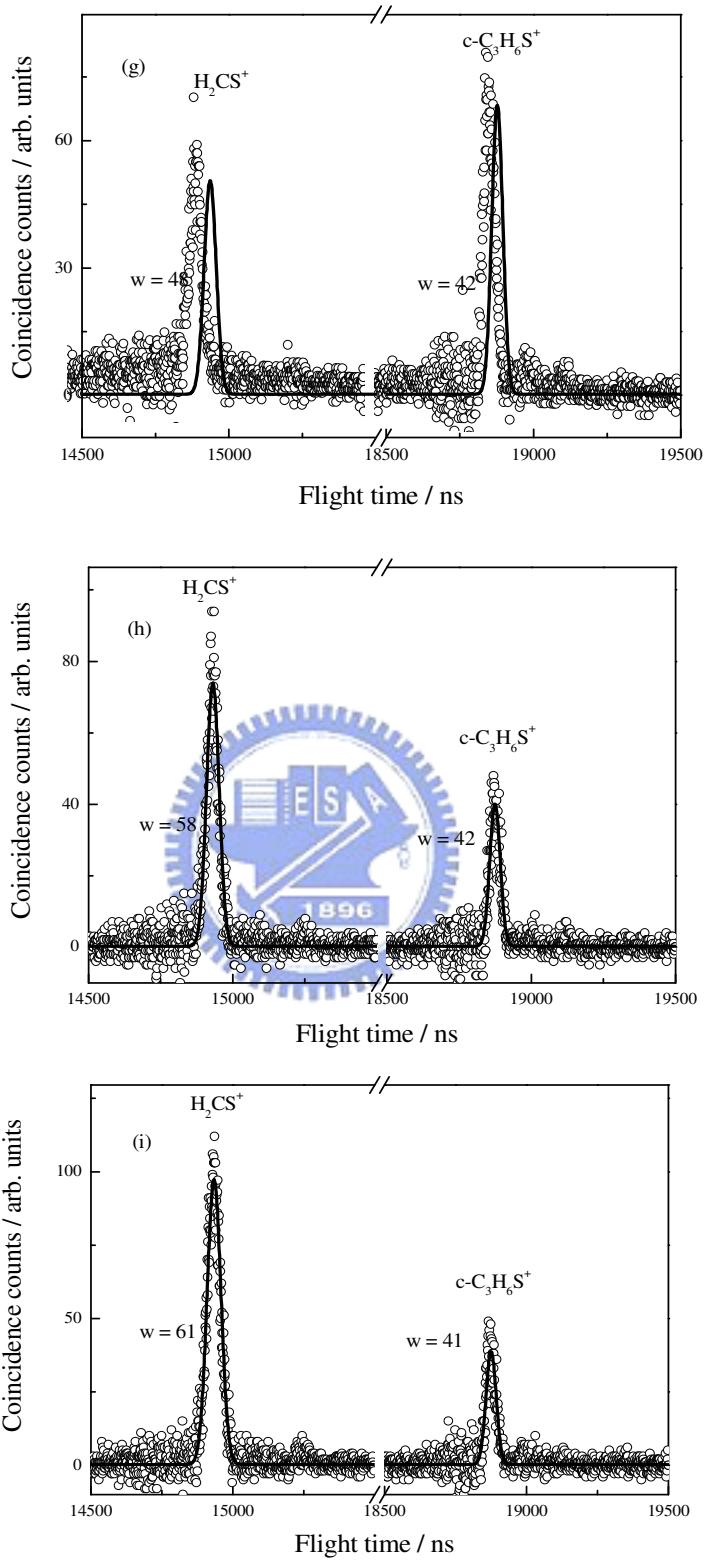


圖 4-3 激發光能量(g) 10.45 (h) 10.48 (i) 10.49 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

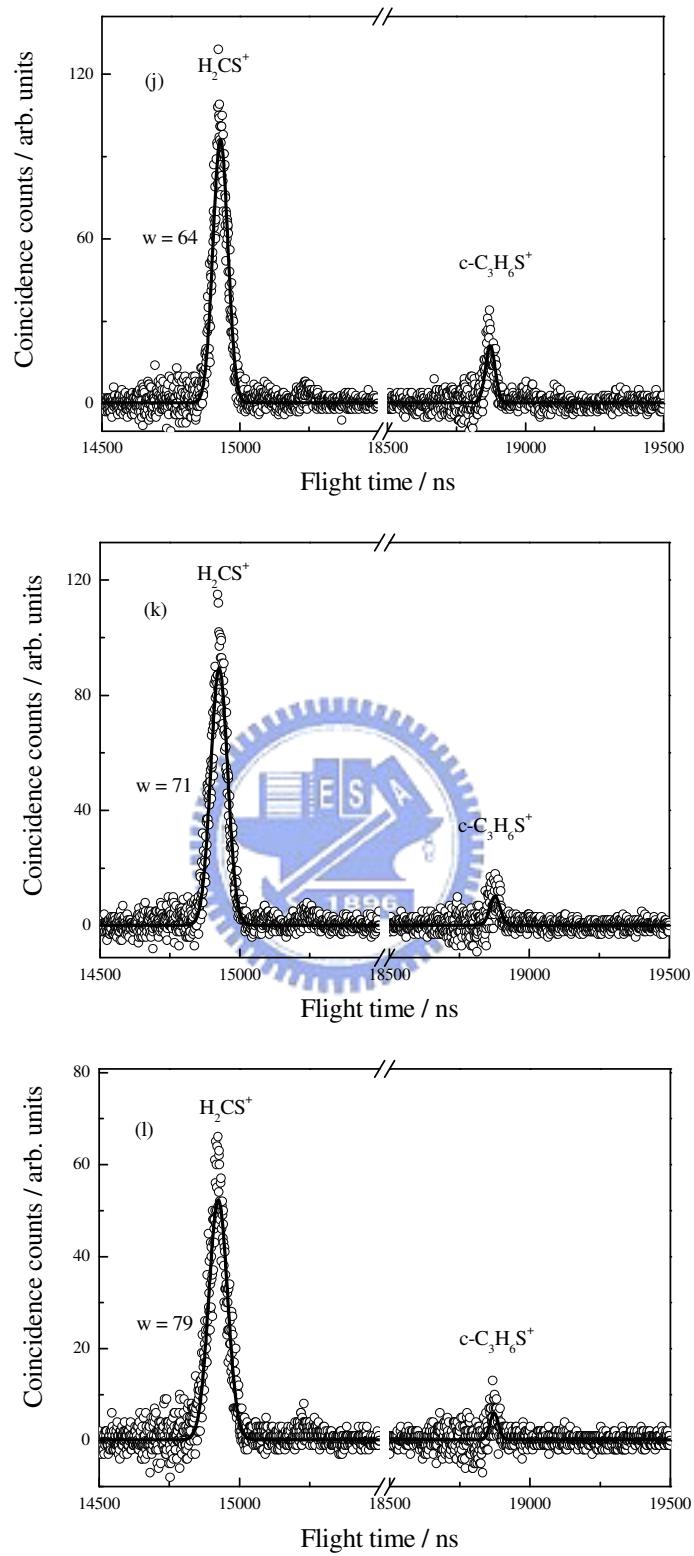


圖 4-3 激發光能量(j) 10.50 (k) 10.52 (l) 10.54 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

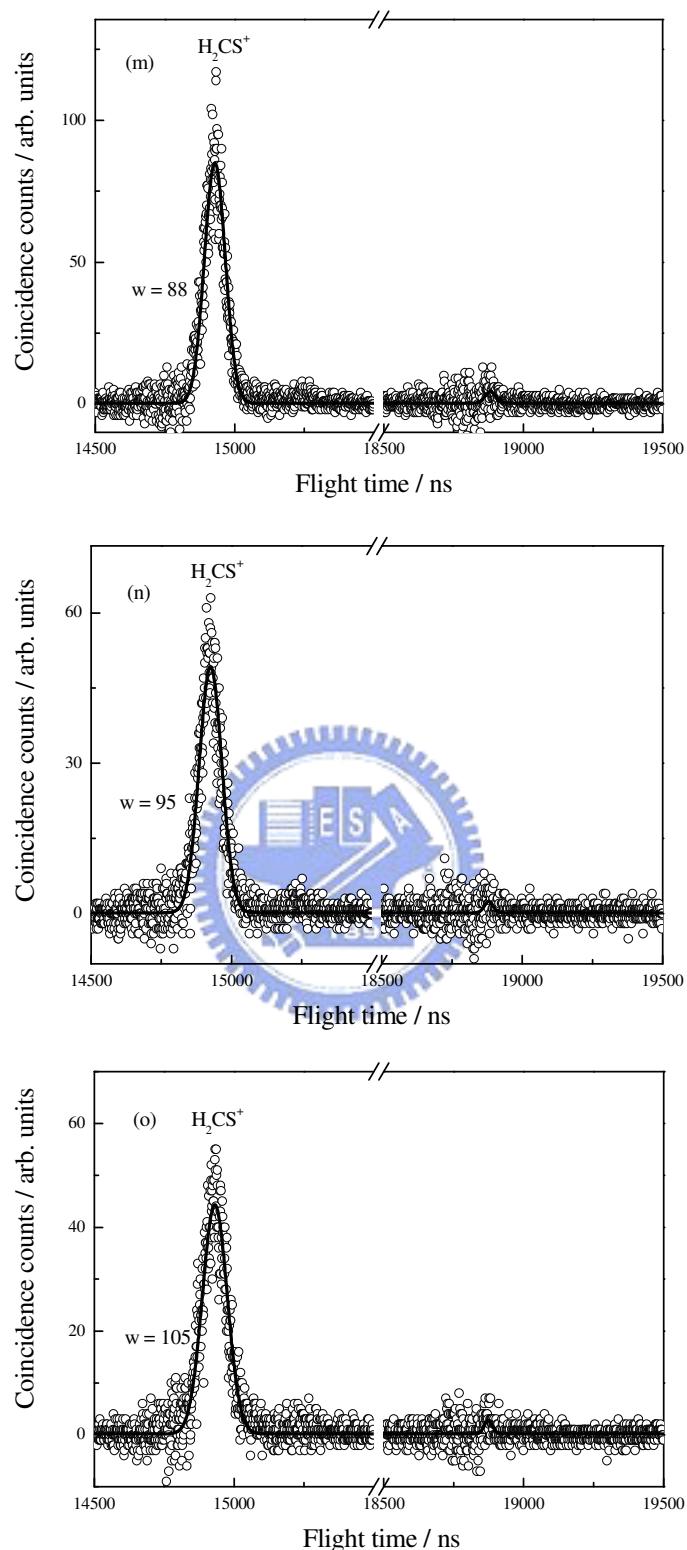


圖 4-3 激發光能量(m) 10.59 (n) 10.68 (o) 10.79 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

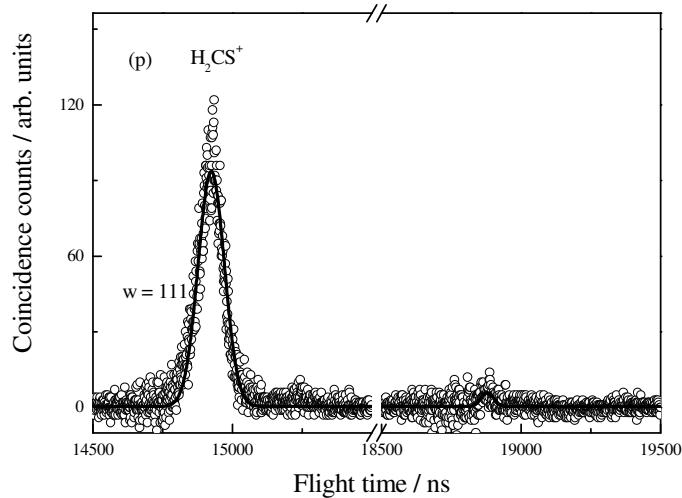


圖 4-3 激發光能量(p) 10.90 eV 之 1,3 環硫丙烷同現質譜。

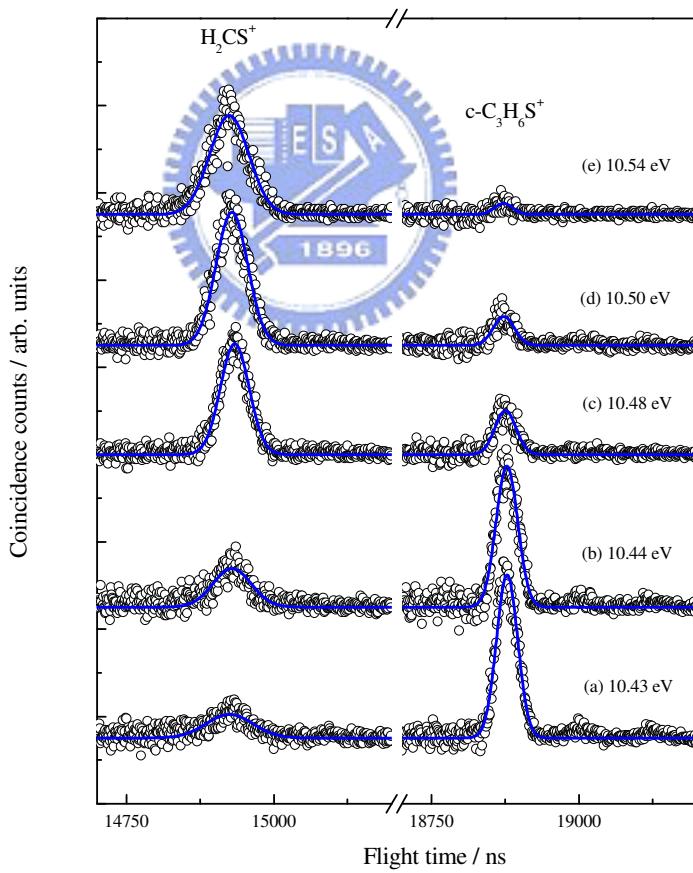


圖 4-4 經 4000 計數歸一化，激發光能量(a) 10.43 (b) 10.44 (c) 10.48 (d) 10.50 (e) 10.54 eV 的 1,3 環硫丙烷同現質譜。

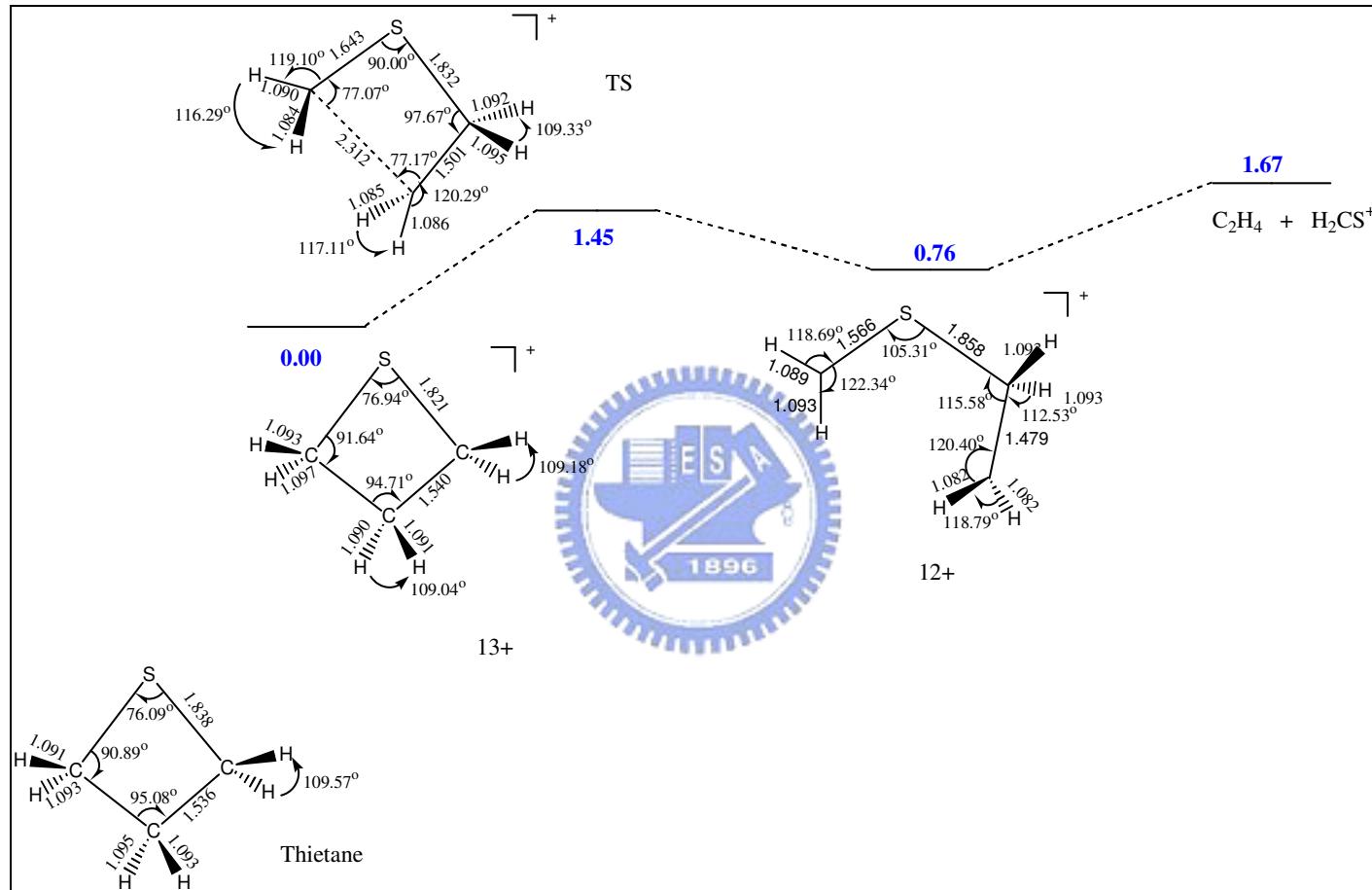


圖 4-5 以 Lee 等人以 G3 方法計算求得 1,3 環硫丙烷離子形成  $\text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  可能的解離通路之結構和位能示意圖；鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示，能量單位為 eV。

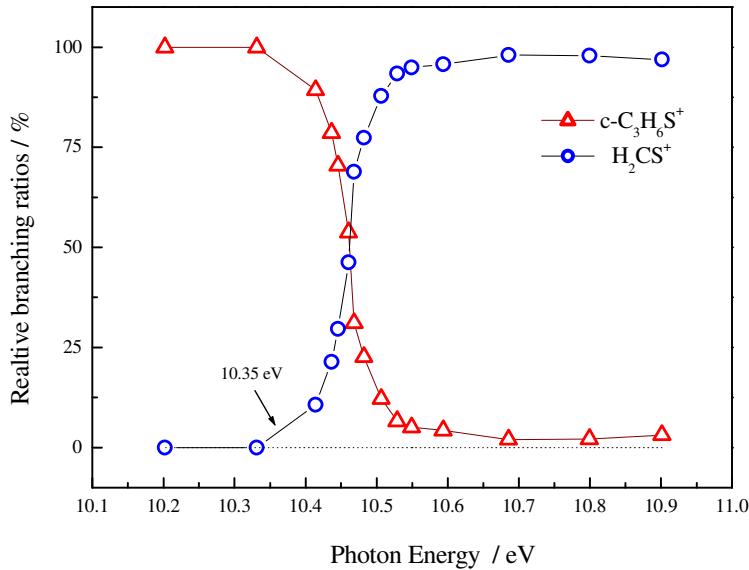


圖 4-6  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}^+$ 和  $\text{H}_2\text{CS}^+$ 在光能量範圍 10.2–10.9 eV 間的分枝比，圓圈為  $\text{H}_2\text{CS}^+$ 和三角形為  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$ 的離子生成含量比例。

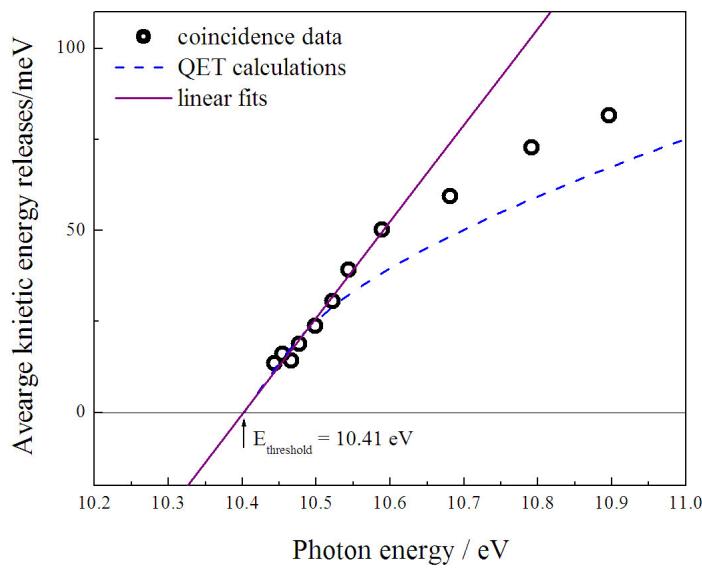


圖 4-7 解離通道  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  在光能量區間 10.3–10.9 eV 的平均動能釋放，圓圈為實驗值，虛線為準平衡理論預測結果，及實線為線性擬合。

表 4-1 有關  $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  解離通道的各種分子和離子之 G3 方法計算結果。

| 種類  | 理論計算值                          |                                    |   | 文獻實驗值   |  |  |
|---|--------------------------------|------------------------------------|---|---|--|--|
|   | $E_0(\text{G3})$<br>(hartrees) | $H_{298}(\text{G3})$<br>(hartrees) | $\Delta H_{f,0}^\circ$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_{f,298}^\circ$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_{f,0}^\circ$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | $\Delta H_{f,298}^\circ$<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S               | -515.82967                     | -515.82434                         | 19.8  | 15.6  | 19.1   | 14.5   |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sup>+</sup>  | -515.51058                     | -515.50502                         | 220.0   | 216.0   | 219.5  | 214.9  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CS <sup>+</sup> | -514.94934                     | -514.94339                         | 206.2   | 203.5   |  |  |
| CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup>                 | -475.67411                     | -475.66937                         | 212.5   | 211.2   |  | 204  |
| CH <sub>2</sub> CSH <sup>+</sup>                | -475.63377                     | -475.62879                         | 237.8   | 236.7   |  |  |
| c-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>  | -475.62884                     | -475.62452                         | 240.9   | 239.3   |  |  |
| C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>      | -116.84411                     | -116.83931                         | 231.0   | 228.4   | 228.9  | 226  |
| H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup>                  | -436.94173                     | -436.93779                         | 244.2   | 243.6   |  | 240  |
| HCS <sup>+</sup>                                | -436.36196                     | -436.35848                         | 242.0   | 242.1   | 243  | 243  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | -79.06398                      | -79.05905                          | 31.2  | 28.8  | 31   | 28   |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                   | -78.50742                      | -78.50341                          | 14.4  | 12.5  | 14.5   | 12.5   |
| CH <sub>3</sub>                                 | -39.79330                      | -39.78905                          | 34.6  | 34.1  | 35.6   | 34.8   |
| H   | -0.50100                       | -0.49864                           |   |   | 51.63  | 52.1   |

<sup>a</sup> 生成熱實驗值，參考文獻 60。

表 4-2 由文獻上離子初現能值與理論計算結果比較，分析  
1,3 環硫丙烷可能的光游離解離途徑。

| 游離解離通道<br>$c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S} \rightarrow$ | 文獻初現能 <sup>a</sup> 反應能(G3) |                        |                |
|--|----------------------------|------------------------|----------------|
|  |                            | /eV                    | /eV            |
| $c\text{-C}_3\text{H}_6\text{S}^+$                     |                            | 8.61                   | 8.68           |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}^+$                       | +                          | H                      | 10.8           |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CS}^+$                    | +                          | H                      | 10.62          |
| $\text{CH}_2\text{CHSCH}_2^+$                          | +                          | H                      | 10.88          |
| $\text{H}_2\text{CS}^+$                                | +                          | $\text{C}_2\text{H}_4$ | 9.9            |
| $\text{CH}_3\text{CS}^+$                               | +                          | $\text{CH}_3$          | 10.0           |
| $\text{CH}_2\text{CSH}^+$                              | +                          | $\text{CH}_3$          | 10.96          |
| $c\text{-C}_2\text{H}_3\text{S}^+$                     | +                          | $\text{CH}_3$          | 11.09          |
| $\text{HCS}^+$   | +                          | $\text{C}_2\text{H}_5$ | $10.5 \pm 0.1$ |
|  |                            |                        | 10.99          |

<sup>a</sup> 以光游離質譜法得初現能文獻值，參考文獻 2。

表 4-3  $\text{H}_2\text{CS}^+$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  使用  
HF/6-31G(d)方法計算並乘上修正因  
子 0.8929 後的簡諧振動頻率波數。

| 離子                      | 振動模式             | 波數/ $\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------|------------------|----------------------|
| $\text{H}_2\text{CS}^+$ | $v_1(b_2)$       | 3038                 |
|                         | $v_2(a_1)$       | 2928                 |
|                         | $v_3(b_1)$       | 1382                 |
|                         | $v_4(a_1)$       | 963                  |
|                         | $v_5(a_1)$       | 936                  |
|                         | $v_6(b_2)$       | 830                  |
| $\text{C}_2\text{H}_4$  | $v_1(a_g)$       | 2988                 |
|                         | $v_2(a_g)$       | 1656                 |
|                         | $v_3(a_u)$       | 1336                 |
|                         | $v_4(b_{1u})$    | 1031                 |
|                         | $v_5(b_{1u})$    | 2967                 |
|                         | $v_6(b_{2g})$    | 1437                 |
|                         | $v_7(b_{2u})$    | 981                  |
|                         | $v_8(b_{2u})$    | 3056                 |
|                         | $v_9(b_{2u})$    | 800                  |
|                         | $v_{10}(b_{3g})$ | 3033                 |
|                         | $v_{11}(b_{3g})$ | 1207                 |
|                         | $v_{12}(b_{3u})$ | 977                  |

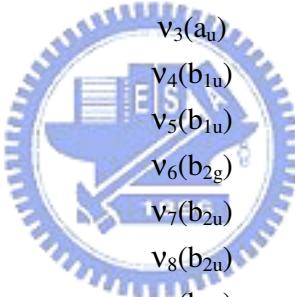


表 4-4  $\text{H}_2\text{CS}^+$  的飛行時間譜線半  
高寬和相對應的解離通道  
 $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{S}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CS}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$  釋放的  
平均動能值。

| PE/eV | $\text{H}_2\text{CS}^+$ |                                       |
|-------|-------------------------|---------------------------------------|
|       | fwhm/ns                 | $\langle \text{KE} \rangle/\text{eV}$ |
| 10.43 | 41.2                    | 0.007                                 |
| 10.44 | 43.6                    | 0.009                                 |
| 10.45 | 48.2                    | 0.012                                 |
| 10.46 | 50.6                    | 0.014                                 |
| 10.47 | 57.7                    | 0.019                                 |
| 10.49 | 63.6                    | 0.024                                 |
| 10.51 | 70.6                    | 0.031                                 |
| 10.53 | 78.9                    | 0.039                                 |
| 10.58 | 88.3                    | 0.050                                 |
| 10.67 | 95.4                    | 0.060                                 |
| 10.78 | 104.8                   | 0.073                                 |
| 10.89 | 110.7                   | 0.082                                 |

## 參 考 文 獻

- <sup>1</sup> J. J. Butler and T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5016 (1982).
- <sup>2</sup> J. J. Butler and T. Baer, *Org. Mass Spectrom.* **18**, 248 (1983).
- <sup>3</sup> F. Qi, O. Sorkhabi, and A. G. Suits, *J. Chem. Phys.* **112**, 10707 (2000).
- <sup>4</sup> J. W. Gardiner, *Combustion Chemistry* (Springer, New York, 1984).
- <sup>5</sup> M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, New York, 1985).
- <sup>6</sup> A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, and E. Ranzi, *Science*. **285**, 712 (1999).
- <sup>7</sup> M. C. Pirrung, *Acc. Chem. Res.* **32**, 711 (1999).
- <sup>8</sup> T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, and D. A. Bansleben, *Science*. **287**, 460 (2000).
- <sup>9</sup> H. A. Wiebe, A. R. Knight, O. P. Strausz, and H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1443 (1965).
- <sup>10</sup> H. E. Gunning, and O. P. Strausz, *Adu. Photochem.* **4**, 143 (1966).
- <sup>11</sup> E. M. Lown, K. S. Sidhu, A. W. Jackson, A. Jodhan, M. Green, and O. P. Strausz, *J. Phys. Chem.* **85**, 1089 (1981).
- <sup>12</sup> H. L. Kim, S. Satyapal, P. Brewer, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **91**, 1047 (1989).
- <sup>13</sup> P. Felder, E. A. J. Wannenmacher, I. Wiedmer, and J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **96**, 4470 (1992).
- <sup>14</sup> F. Qi, O. Sorkhabi, A. G. Suits, S.-H. Chien, and W.-K. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 148 (2001).
- <sup>15</sup> P. J. Bruna, A. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **27**, 33 (1978).
- <sup>16</sup> B. Ruscic, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **98**, 2568. (1993).
- <sup>17</sup> D. Smith and N. G. Adams, *J. Phys. Chem.* **89**, 3964 (1985).
- <sup>18</sup> P. Botschwina and P. Sebald, *J. Mol. Spectrosc.* **110**, 1 (1985).
- <sup>19</sup> S.-Y. Chiang and Y.-S. Fang, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 223 (2005).
- <sup>20</sup> B. P. Tsai, T. Baer, A. S. Werner, and S. F. Lin, *J. Phys. Chem.* **79**, 570 (1975).
- <sup>21</sup> H. Shiromaru, Y. Achiba, and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **91**, 17 (1987).
- <sup>22</sup> L. A. Curtiss, K. Raghavachari, R. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- <sup>23</sup> H.A. Wiebe, and J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7031 (1970).
- <sup>24</sup> D.R. Dice, and R.P. Steer, *J. Phys. Chem.* **77**, 434 (1973).
- <sup>25</sup> F.H. Dorer, M.E. Okazaki, and K.E. Salomon, *J. Phys. Chem.* **85**, 2671 (1981).
- <sup>26</sup> A. G. Suits, and F. Qi, *J. Elec. Spec. Rel. Pheno.* **119**, 127 (2001).
- <sup>27</sup> E. J. Gallegos, and R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **65**, 1177 (1961).
- <sup>28</sup> E. J. Gallegos, and R. W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **66**, 136 (1962).
- <sup>29</sup> A. Jones and F. P. Lossing *J. Phys. Chem.* **71**, 4111 (1967).
- <sup>30</sup> H. L. Lee, W. K. Li, and S. W. Chiu, *J. Mol. Struct. Theom.* **620**, 107 (2003).
- <sup>31</sup> H. L. Lee, W. K. Li, and S. W. Chiu, *J. Mol. Struct. Theom.* **629**, 237 (2003).
- <sup>32</sup> K. E. McCulloh, T. E. Sharp, and M. H. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **42**, 3501 (1965).
- <sup>33</sup> B. Brehm, and E. von Puttkamer, *Z. Naturforsch., Teil A* **22**, 8 (1967).
- <sup>34</sup> J. J. Butler and T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6764 (1980).
- <sup>35</sup> 李英裕, 清華大學化學所博士論文(1994).
- <sup>36</sup> A.E. Cameron, and D.F. Eggers, *Rev. Sci. Instrum.* **19**, 605 (1948).
- <sup>37</sup> W. L. Wiley, and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **16**, 1150 (1955).
- <sup>38</sup> R. B. Opsal, K. G. Owens, and J. P. Reilly, *Anal. Chem.* **57**, 1882 (1985).
- <sup>39</sup> V. I. Karataev, B. A. Mamyrin, and D. V. Smikk, *Sov. Phys.-Tech. Phys.* **16**, 1177 (1972).
- <sup>40</sup> R. Spohr, P.M. Guyon, W.A. Chupka, and J. Berkowitz *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1872 (1971).

- 
- <sup>41</sup> I. Powis, T Baer, and C. N. Ng, High resolution laser photoionization and photoelectron studies (1995).
- <sup>42</sup> S.-Y. Chiang and C.-I Ma, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1991 (2000).
- <sup>43</sup> S.-Y. Chiang, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1226 (2001).
- <sup>44</sup> M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- <sup>45</sup> K. Morokuma, and S. J. Kato, *Chem. Phys.* **72**, 6800 (1980).
- <sup>46</sup> D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, P. A. Kollman, and G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5151 (1980).
- <sup>47</sup> J. J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 321 (1996).
- <sup>48</sup> S.-W. Chiu, K.-C. Lau, and W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **104**, 3028 (2000).
- <sup>49</sup> W. G. Mallard and P. J. Linstrom, *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database No. 69*, 2003 Release (<http://webbook.nist.gov>).
- <sup>50</sup> R. Stockbauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **25**, 89 (1977).
- <sup>51</sup> K. M. Weitzel, J. A. Booze, and T. Baer, *Chem. Phys.* **150**, 263 (1991).
- <sup>52</sup> T. Baer, G. D. Whillett, D. Smith, and J. S. Phillips, *J. Chem. Phys.* **70**, 4076 (1979).
- <sup>53</sup> C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **58**, 5364 (1973).
- <sup>54</sup> C. E. Klots, *Adv. Mass Spectrom.* **6**, 969 (1974).
- <sup>55</sup> C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **64**, 4269 (1976).
- <sup>56</sup> A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **74**, 537 (1970).
- <sup>57</sup> G. E. Busch and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **56**, 3626 (1972).
- <sup>58</sup> K. E. Holdy, L. C. Klotz, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **52**, 4588 (1970).
- <sup>59</sup> P. D. Mollerela and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3226 (1977).
- <sup>60</sup> S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Dat. ( suppl. 1)* **17**, (1998).

