

國立交通大學  
應用化學系分子科學研究所

碩士論文

利用間質隔離法研究  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  在 *para*- $\text{H}_2$  間質  
中的雷射光解反應

Reactions between  $\text{CS}_2$  and  $\text{Cl}_2$  in *para*- $\text{H}_2$  after  
Photoirradiation upon Matrix Isolation Method

研究生：黃瓊緯 (Chiung-Wei Huang)

指導教授：李遠鵬 (Yuan-Pern Lee) 博士

中華民國九十八年八月

## 摘要

本論文利用低溫間質隔離技術搭配霍氏轉換紅外光譜儀 (FTIR) 研究  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  在 *para*- $\text{H}_2$  (*p*- $\text{H}_2$ ) 間質中的雷射光解反應。利用 *p*- $\text{H}_2$  間質的無晶格效應，以 340 nm 光解  $\text{Cl}_2$  產生的 Cl 原子和  $\text{CS}_2$  形成 CISCS，接著觀察到此產物在 355 nm 光解光源時如預期地減少，並以  $^{34}\text{S}$  和  $^{13}\text{C}$  同位素取代實驗及理論計算的配合鑑定此分子的  $\nu_1$  振動模吸收頻率。由 355 nm 造成的光解產物可再經由不同反應途徑形成其他產物，如本實驗也觀察到 CICS 和 *trans*- $\text{Cl}_2\text{CS}_2$ 。另外，*cis*- $\text{Cl}_2\text{CS}_2$  只有在以 308 nm 雷射光解樣品間質時生成。



## 謝誌

在新竹的六年就這樣過去了，我永遠記得到交大第一天身體不適的情形，現在看來小小的校園在當時卻感覺永遠走不回竹軒。幾千個日子裡有很多回憶，出門在外才為宜蘭感到驕傲的蘭友會、佔據一大部分生活的文服團、評鑑前得熬夜的 POP 社、可惜無法久待的熱舞社...大三開始力挽狂瀾救成績，大四推甄幸運的進入碩班生涯。兩年多來歷經挫折，從沮喪到要放棄.....總算走到這一步！這一路上要感謝有你們的幫助！

指導教授李遠鵬博士，雖然當初只是抱著進來實驗室看看的心理，我很慶幸最後選擇當你的學生。帶著物化一不及格的烙印，天曉得我怎麼有膽子到這個實驗室當專題生，謝謝你給我機會。（經過重修和熱力學洗禮，仍覺得這門學問比宇宙還大大大...）你孜孜不倦、認真面對每件事物的態度總是給我啟發和刺激，讓我能重拾做研究的心情。也謝謝你對我的耐心教導，到後來更是慢慢感受你常強調的邏輯概念是何等重要，雖然我離真正理解還有萬丈之遠吧...最後謝謝你讓我參加 2008 日本的 summer school 及 2009 英國的 GRC 會議，難能可貴的國際交流和經驗給我很深刻的印象。

助理莊媽，一直很佩服妳有條不紊整理那麼多文件，謝謝妳幫我們處理很多報帳和公文的細節。

帶我入門的師父們，升大四的暑假和羅文瑞學長做實驗、架系統，謝謝你讓我從實驗經驗值幾乎為零開始上升；近在同幅的吳宇中學長，常常被我敲 MSN 問事情，謝謝你不厭其煩解答我的疑惑；相處最久的李盈琪學姊（還是叫 Ella 吧...），儀器不乖時總是找妳求助，謝謝妳都認真的跟我分享實驗和討論事情。

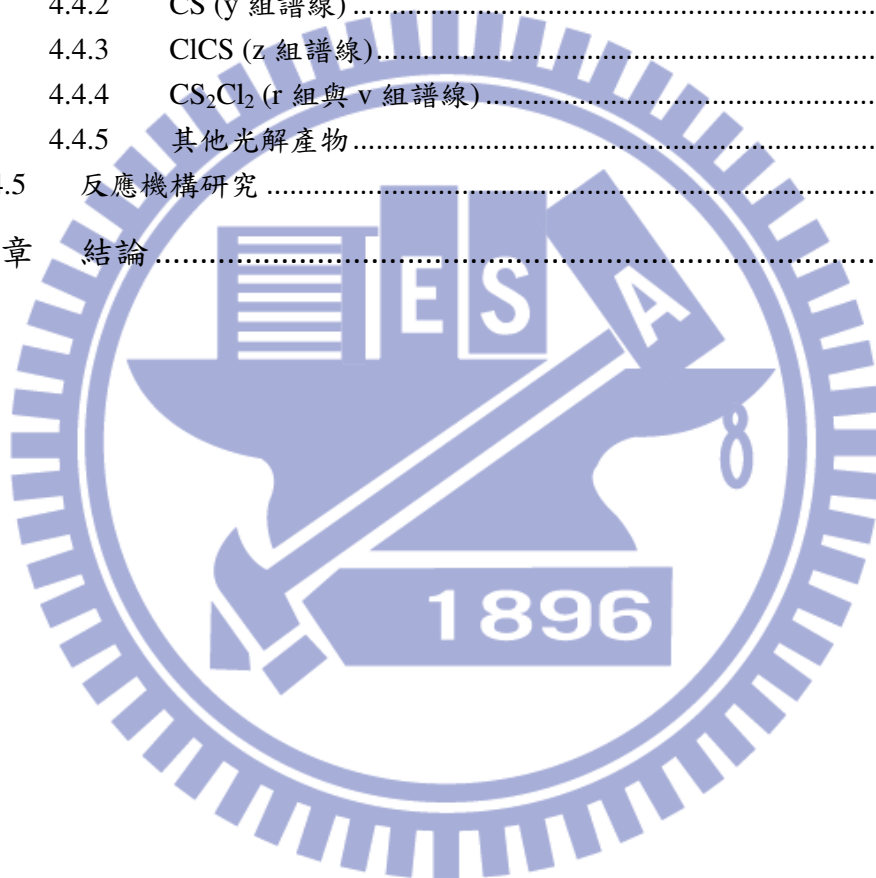
實驗室的大夥兒：目前遠在美國的花叔，從你身上總是得到很多活力；喜歡煮菜泡茶的一姐小韓，總是包辦很多事也了解很多東西，妳無疑是實驗室裡的定心丸；越來越單的大學長棋文，我會好好學習你做的投影片；很有想法的 megan 郁璇，跟妳坐隔壁後收穫良多，我會記得這些一起苦的日子；心思細膩（精神緊繃？）的 yy 姿敏，會幫大家打氣加油，鬧妳是解除鬱悶的出口之一；頗有個人風格的鴻菊大姊，從妳那裡拿到需要的管件真是開心；個人風格二號的兩津筍陽，日夜顛倒總讓人驚訝你的出現；脾氣溫順的 maxy 仕文，姚博士寫作業寫到嗨；長髮背殺的妹妹雅苓，妳真的很寶，實驗室有妳多了一股很大的歡樂；載貨載人到處跑的海哥崇愷，有你讓大家有機會逃脫交大三餐的魔掌。

謝謝家人提供我安穩的讀書環境，讓我不愁生活開銷；謝謝男友志宏給我鼓勵，拼畢業論文之際還要包容我不穩定的情緒；所有一起抱怨、歡笑、互相支持的好友們，謝謝你們給我的回憶！

# 目錄

第一章	緒論	1
第二章	原理簡介	15
2.1	間質隔離法 (matrix-isolation method)	15
2.1.1	間質隔離法的原理	15
2.1.2	光譜上的間質效應	17
2.1.3	間質的選擇	19
2.2	間質的新進展：使用 <i>para</i> -hydrogen	21
2.2.1	<i>p</i> -H <sub>2</sub> 的基本性質	21
2.2.2	<i>p</i> -H <sub>2</sub> 的發展	23
2.2.3	<i>p</i> -H <sub>2</sub> 的製備與保存	25
2.2.4	<i>p</i> -H <sub>2</sub> 的特性	27
2.2.5	以 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 為間質的優點	28
2.3	霍氏紅外轉換光譜儀	30
2.3.1	麥克森干涉儀基本原理	31
2.3.2	霍氏紅外光譜儀裝置	34
2.3.3	FTIR 之優點	35
第三章	實驗裝置及步驟	50
3.1	實驗裝置	50
3.1.1	真空系統	50
3.1.2	低溫系統	50
3.1.3	偵測系統	52
3.1.4	光解光源	52
3.2	實驗步驟	54
3.2.1	樣品製備	54
3.2.2	實驗步驟	54
第四章	結果與討論	57
4.1	光解前之樣品間質	57
4.1.1	純 CS <sub>2</sub> 在 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 間質之紅外光譜	57
4.1.2	CS <sub>2</sub> ·Cl <sub>2</sub> 複合體在 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 間質之紅外光譜	58
4.2	樣品間質光解後之紅外吸收光譜	59
4.2.1	CS <sub>2</sub> 在 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 間質中光解之紅外光譜	59
4.2.2	Cl <sub>2</sub> CS 在 <i>p</i> -H <sub>2</sub> 間質中光解之紅外光譜	60

4.2.3	$\text{CS}_2 + \text{Cl}_2$ 在 $p\text{-H}_2$ 間質中光解和回火之紅外光譜 .....	63
4.2.4	$^{34}\text{S}$ 和 $^{13}\text{C}$ 同位素取代實驗 .....	66
4.3	振動波數之理論計算和已知文獻值 .....	70
4.3.1	$\text{CS}_2(\text{Cl})$ .....	70
4.3.2	$\text{CS}_2\text{Cl}_2$ .....	72
4.3.3	$\text{CSCl}$ 、 $\text{ClCSCl}$ .....	74
4.3.4	$\text{C}_2\text{S}_2$ 、 $\text{CS}_3$ (ring- $\text{CS}_3$ 和 S-SCS) .....	75
4.4	光解產物之指派 .....	76
4.4.1	CISCS (x 組譜線) .....	76
4.4.2	CS (y 組譜線) .....	78
4.4.3	CICS (z 組譜線) .....	78
4.4.4	$\text{CS}_2\text{Cl}_2$ (r 組與 v 組譜線) .....	79
4.4.5	其他光解產物 .....	81
4.5	反應機構研究 .....	81
第五章	結論 .....	142





## 第一章 緒論

工業革命後，雖然加速了人類文明的進步，但大量使用化石能源及冶煉各種金屬，促使了環境遭受更嚴重的破壞，諸如空氣汙染、水汙染、溫室效應、酸雨...等問題，已嚴重影響我們的生活品質。直到三、四十年前才漸漸地有人開始重視這些問題，研究造成破壞的主要原因、其可能的反應途徑與解決方法。

硫在地殼的成分少於 500 ppm，在大氣層中的成分更遠低於 1 ppm，<sup>1</sup>然而在生物圈裡，含硫化合物的化學反應卻有著極為重要的地位。在整個大氣化學中，硫化物的問題不僅造成空氣汙染，更進一步形成酸雨，<sup>2</sup>而酸雨是目前人類在環境汙染上所面臨的嚴重問題之一。自然界中，生物圈及火山活動每年會產生大量的還原態硫化物，如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  等，<sup>3</sup>這些硫化物在對流層（troposphere）中第一步與 OH 自由基反應，其後經由一連串複雜的氧化反應可生成為數可觀的  $\text{SO}_2$ ；這些散佈於大氣中的  $\text{SO}_2$  若進一步被氧化成  $\text{SO}_3$ ，再與雲霧中的水氣進行水合（hydrolysis）反應形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，隨著雨滴降落到地面即形成所謂的酸雨。硫化物在大氣中的循環過程如圖 1-1 所示， $\text{CS}_2$  和 OH 在大氣中進行氧化反應後會產生  $\text{COS}$  或  $\text{SO}_2$ ，再經由圖中所示之途徑最後造成酸雨。

環境污染的另一個嚴重問題是平流層 (stratosphere) 中的臭氧 ( $O_3$ ) 濃度大量減少。從 1970 年代開始，每逢春季，科學家便會在南極上空觀測到臭氧層有顯著減少的現象，宛如破了一個大洞，即俗稱的臭氧層破洞，結果會使得來自於外太空的紫外線進入到地表的強度增加而造成動植物的傷害。由於人類使用的冷媒、噴霧劑或電路板洗液內含有氟氯碳化物 (chlorofluorocarbons, CFCs)，如  $CFCl_3$  和  $CF_2Cl_2$ ；這些分子被排放到大氣中後，在對流層雖為惰性分子，但上升到平流層後會被紫外光光解而釋出 Cl 原子，Cl 原子會經由催化循環反應破壞臭氧層。

研究硫化物來源之一的  $CS_2$  與自由基的反應是大氣化學中重要的一環。大氣中的對流層和平流層約含 2-120 ppt 的  $CS_2$ 。<sup>1</sup>  $CS_2$  主要會和 OH 反應，其反應速率常數已被研究詳盡。在 295 K，700 torr 的一般空氣中， $CS_2$  與 OH 反應之總反應速率常數約為  $(1.5-2.8) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，且速率隨著  $O_2$  分壓增加而增加。<sup>4-6</sup> 除了和 OH 反應， $CS_2$  與鹵化物如 Cl、ClO 和  $ClO_2$  等自由基的反應也漸漸受到重視。<sup>7</sup> 1987 年，Martin 等人<sup>8</sup> 發現  $CS_2$  和 Cl 的反應速率常數很小，且會隨  $O_2$  分壓變化，並提出以下可能的反應途徑：





式中將產物表示為  $\text{CS}_2(\text{Cl})$ ，表示未指名  $\text{CS}_2$  和  $\text{Cl}$  反應後產物的正確結構。在本論文中，若是  $\text{Cl}$  和  $\text{CS}_2$  的  $\text{C}$  原子鍵結則表示為  $\text{ClCS}_2$ ， $\text{Cl}$  和  $\text{CS}_2$  的  $\text{S}$  原子鍵結則表示為  $\text{ClSCS}$ 。在 293 K，空氣總壓 760 torr ( $\text{O}_2$  分壓 150 torr， $\text{N}_2$  分壓 610 torr) 下， $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}$  的總反應速率常數為  $8.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。<sup>8</sup> 相同條件下， $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}$  反應速率比  $\text{CS}_2$  與  $\text{OH}$  的反應慢了至少 20 倍。

針對 Martin 提出的反應機構，Wine 等人<sup>9</sup> 在 1990 年利用時間解析共振螢光光譜法 (time-resolved resonance fluorescence spectroscopy)，藉由偵測  $\text{Cl}$  訊號隨時間的消失，計算  $\text{CS}_2$  和  $\text{Cl}$  反應形成  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  的平衡常數  $K_p$ ，再利用 van't Hoff eq. 中  $K_p$  與溫度的關係得到  $\Delta H$  為  $(-10.34 \pm 0.23) \text{ kcal mol}^{-1}$  及  $\Delta S$  為  $(-25.94 \pm 1.02) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。他們假設產物為  $\text{ClCS}_2$ ，並以此結構計算出反應在 221K 時  $\Delta S$  為  $-26.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，和實驗值接近，表示他們的實驗值誤差不大。最後以此結構計算 298K 時  $\Delta H_{298}^\circ$  為  $(-10.5 \pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}$ ， $\Delta S_{298}^\circ$  為  $(-26.8 \pm 2.4) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。McKee<sup>10</sup> 以 MP4/6-311G(d) 方法預測此反應的  $\Delta H_{298}^\circ$  為  $-8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，而 Wilson 和 Hirst<sup>11</sup> 以 MP2(Full)/6-311G(d, p) 方法預測此反應的  $\Delta H_{298}^\circ$  為  $-7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，均較實驗結果略小。

在 UV-vis 光譜學研究上，Chateauneuf<sup>12</sup> 研究在含有 0.25 M  $\text{CS}_2$  的  $\text{CCl}_4$  溶液裡，以雷射閃光光解 (laser flash photolysis) 和脈衝輻射分解

(pulse radiolysis)方法產生 Cl 自由基後，產物的 UV-visible 吸收光譜在 370 nm 附近有一強吸收峰，在 490 nm 有一較寬且強度較弱的吸收帶，作者認為這兩個譜帶皆是  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  的吸收。Wine 等人<sup>13</sup> 以波長 248 nm 光解  $\text{Cl}_2\text{CO}$  氣體產生 Cl 原子再與反應槽內的  $\text{CS}_2$  氣體反應，測量產物在 320–600 nm 的光吸收截面積 (cross-section)，發現在 365 nm 處光吸收截面積最大，為  $2.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，另一微弱寬頻吸收的最大值在 480 nm，光吸收截面積為  $3.94 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，他們觀測到的譜帶吸收位置和 Chateaufeuf 的溶液態結果大致相符。在前人的紅外吸收光譜實驗和理論計算振動波數研究中，<sup>14</sup> 他們指派  $\text{CS}_2$  和 Cl 反應的生成物應是 CISCs，因此 Wine 認為在 365 nm 處的吸收峰是 CISCs，但 480 nm 處的吸收峰是 CISCs 或  $\text{CICS}_2$  則未定論。

Phillips 等人<sup>14</sup> 以 218 nm 之光源照射含有  $\text{CS}_2$  的  $\text{CCl}_4$  溶液， $\text{CCl}_4$  光解產生 Cl 原子後再和  $\text{CS}_2$  形成  $\text{CS}_2(\text{Cl})$ ，他們測量產物之拉曼 (Raman) 光譜，觀察到位於  $1468$  和  $639 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰，將其分別指派為 CISCs 中  $\text{CS}_2$  反對稱振動和對稱振動 (symmetric stretch)，並由在  $1383$ 、 $1335$  和  $712 \text{ cm}^{-1}$  結合吸收譜線及  $1265 \text{ cm}^{-1}$  泛頻吸收譜線推論 CISCs 的 S-Cl 振動吸收約為  $118 \text{ cm}^{-1}$ ，由在  $1383 \text{ cm}^{-1}$  結合吸收帶推論 C-S-Cl 彎曲運動模為  $70\text{--}73 \text{ cm}^{-1}$ 。Romano 等人<sup>15</sup> 在 Ar 間質中觀測到  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  以凡得瓦爾力形成複合物的紅外吸收光譜，除了觀測到複合物的吸收譜線

位於 CS<sub>2</sub> 吸收譜線附近，CS<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 因對稱性被改變，其 IR-inactive 振動模也被觀測到。Romano 等人<sup>16</sup> 將 CS<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 與 Ar 以 2/1/200 或 0.5/1/200 的比例沉積在 15 K 的靶面上，以波長 200–800 nm 的 UV-Vis 光源光解間質，觀測到 CS<sub>2</sub> 與 Cl 反應產物在 Ar 間質中的紅外吸收光譜；因為間質晶格效應影響，光解後的 Cl 無法脫離原晶格，主要產物為含兩個 Cl 原子的 *cis*-SC(Cl)SCl 和 *trans*-SC(Cl)SCl，並觀察到其他微弱吸收譜線。此外，他們藉由理論計算及比對已知的光解產物，將位於 1481.5 cm<sup>-1</sup> 及 914.6 cm<sup>-1</sup> 之譜線分別指派為 CISCs 和 ClCS<sub>2</sub> 的吸收。

Marshall<sup>17</sup> 利用 HF 方法研究 ClCS<sub>2</sub>，並考慮兩種可能結構：一為 C<sub>2v</sub> 對稱性，其 C-S 鍵長相等；另一為 C<sub>s</sub> 對稱性，其 C-S 鍵長不相等，兩個 C-S 鍵長差異約 10-15 pm。Wilson 及 Hirst<sup>11</sup> 以 MP2(Full)/6-311G(d,p) 方法針對 ClCS<sub>2</sub> 的 C<sub>2v</sub> 結構做幾何優選 (geometry optimization)，並首次得到 CS<sub>2</sub> 和 Cl 反應形成 ClCS<sub>2</sub> 過渡態 (transition state) 結構。McKee<sup>10</sup> 用 MP2/6-31G 方法，除了計算 ClCS<sub>2</sub>，也得到 CISCs 的結構。Phillips 等人<sup>14</sup> 用電子密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 搭配不同基底函數對 ClCS<sub>2</sub> 和 CISCs 計算幾何結構，結果和前人之報導<sup>10,11</sup> 符合。所有結果整理於表 1-1，表中在 CISCs 部分，除了以 MP2 方法得到的 Cl-S 鍵長較長和 Cl-S-C 鍵角較小，其餘方法所得的 Cl-S 鍵長約在 235~255 pm，Cl-S-C 鍵角約在 108~111°。而在 ClCS<sub>2</sub> 部分，

以 HF/3-21G 方法得到的 C-Cl 和 C-S 鍵長較長，其餘方法的 Cl-C 鍵長約在 173~175 pm，Cl-S 鍵長約在 165~173 pm。Phillips<sup>14</sup> 認為 ClCS<sub>2</sub> 的 Cl-C 鍵長比 ClSCS 的 Cl-S 鍵長短，鍵結較強，因此推斷 ClCS<sub>2</sub> 會較穩定。Marshall、<sup>17</sup> McKee<sup>10</sup> 和 Phillips 研究組<sup>14, 18</sup> 以不同方法計算反應物 CS<sub>2</sub> 和 Cl 與生成物 CS<sub>2</sub>(Cl) 的能量，其結果整理於表 1-2，計算結果中除了低階的 HF 和 MP2/6-31G(d) 及使用較小基底函數的 UB3LYP 方法預測 ClCS<sub>2</sub> 能量比 ClSCS 能量高，其他方法皆預測 ClCS<sub>2</sub> 能量比 ClSCS 能量低，其中又以 C<sub>2v</sub> 對稱性之 ClCS<sub>2</sub> 的能量最低，且使用越大的基底函數 ClCS<sub>2</sub> 相對能量越低。Phillips<sup>14</sup> 認為利用 DFT 方法如 UB3LYP 和 UBPW91 會高估分子的鍵能，造成計算得到的 CS<sub>2</sub>(Cl) 能量會太低。

振動波數計算方面，Phillips 等人<sup>14</sup> 用 DFT 方法搭配不同基底函數計算 ClSCS 和 ClCS<sub>2</sub> 的振動頻率，ClSCS 與前人的計算結果<sup>10, 11</sup> 大致符合，但 ClCS<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub> 結構) 的 C-S 反對稱振動 (asymmetric stretch) 波數以不同計算方法所得結果卻有相當大的差異，Phillips 計算其約在 962-996 cm<sup>-1</sup>，而 McKee<sup>10</sup> 和 Wilson<sup>11</sup> 的計算結果分別為 1652 cm<sup>-1</sup> 和 1686 cm<sup>-1</sup>。McKee 認為計算 C<sub>2v</sub> 結構分子的計算因牽涉到對稱破壞 (symmetry breaking)，因此推論用 MP2 方法得到的結果並不精確。在前人對 CS<sub>2</sub> 激發態的研究中<sup>19, 20</sup> 發現其結構為非線性，C-S 反對稱振動波數約為 940 cm<sup>-1</sup>，由於 CS<sub>2</sub> 激發態和 ClCS<sub>2</sub> 中的 CS<sub>2</sub> 構形類似，

Phillips<sup>14</sup>認為 CICS<sub>2</sub> 的 C-S 反對稱振動波數應和 CS<sub>2</sub> 激發態的 C-S 反對稱振動波數接近，因此用 DFT 方法計算 CICS<sub>2</sub> 的振動波數較合理。

Wang 和 Phillips<sup>18</sup> 以 UB3LYP/6-311G(d) 計算 CS<sub>2</sub> 與 Cl 的反應和生成物間的異構化之能量關係，如圖 1-2 所示。他們發現 CS<sub>2</sub> 與 Cl 反應形成 CISCs 的能障幾乎為零，且反應過程中沒有產生過渡態，表示 Cl 和 S 的鍵結力弱，幾乎不改變 CS<sub>2</sub> 的結構和能量，但 CS<sub>2</sub> 與 Cl 反應形成 CICS<sub>2</sub> 卻有 17.8 kcal mol<sup>-1</sup> 能障，和 Wilson 及 Hirst<sup>11</sup> 計算結果 19.2 kcal mol<sup>-1</sup> 大致相符。CISCs 克服 13.2 kcal mol<sup>-1</sup> 的能障後可進一步異構化成 CICS<sub>2</sub>，逆反應 CICS<sub>2</sub> 異構化成 CISCs 能障為 12.0 kcal mol<sup>-1</sup>。當 Cl 濃度提高時，第二個 Cl 靠近 CISCs 的 C 使 CISCs 異構成 CICS<sub>2</sub> 反應能障會變小至 2.6 kcal mol<sup>-1</sup>，若是靠近 CICS<sub>2</sub> 的 S 使 CICS<sub>2</sub> 異構成 CISCs 反應能障會變小至 1.4 kcal mol<sup>-1</sup>。由於直接形成 CICS<sub>2</sub> 的能障較高，作者認為 Cl 和 CS<sub>2</sub> 反應時會先形成 CISCs，而 CICS<sub>2</sub> 主要是由 CISCs 異構化而來。

利用間質晶格效應可製造許多氣態下不易觀測的新穎分子，例如近年來本實驗室羅文瑞等人利用 248 nm 光解 Ar 間質中的 O<sub>3</sub> 和 CS<sub>2</sub>，成功鑑別出 OSCs 和 O(CS<sub>2</sub>)，<sup>21</sup> 或利用 193 nm 光解 Ar 間質中的 H<sub>2</sub>S 和 CO，產生 *trans*-HSCO。<sup>22</sup> Romano 研究組光解 Ar 間質中的 Cl<sub>2</sub> 和 COS，卻因晶格效應限制了 Cl 原子的移動性，光解後的兩個 Cl 原子和 COS



被陷在原晶格中產生  $\text{ClC(O)SCl}$ ，而無法觀測到  $\text{ClCOS}$ 。<sup>23</sup> 近年來以  $p\text{-H}_2$  作為間質漸漸發展出新的應用。由於  $p\text{-H}_2$  提供的柔軟環境幾乎無晶格效應，有些無法在 Ar 間質中產生的自由基卻能在  $p\text{-H}_2$  間質中形成，如：Shida 研究組用 UV 光源照射  $p\text{-H}_2$  中的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ，觀測到  $\text{C}_2\text{H}_5$  及其它產物的吸收譜線；<sup>24</sup> 用波長 253.7 nm 的光源照射  $p\text{-H}_2$  中的  $\text{CH}_3\text{I}$ ，觀測到  $\text{CH}_3$  的吸收譜線。<sup>25</sup> 在 Ar 間質中因晶格效應較大，使體積大的 I 原子不易離開原晶格，但在較柔軟的  $p\text{-H}_2$  環境中，I 原子可逸出  $p\text{-H}_2$  晶格而不會和光解後的自由基反應又形成原反應物，因此可觀測到反應物光解後產生的自由基。

Raston 和 Anderson 以 355 nm 光解  $p\text{-H}_2$  間質中的  $\text{Cl}_2$ ，並成功觀測到光解後的 Cl 原子其電子自旋軌域躍遷 (spin-orbital transition)  $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$  的吸收譜線位於  $943.8 \text{ cm}^{-1}$ ，<sup>26</sup> 表示在  $p\text{-H}_2$  間質中可一一隔離 Cl 原子，因此期望在  $p\text{-H}_2$  間質中此 Cl 原子和其他分子反應後，可成功觀測到只帶有一個 Cl 的自由基分子。

本實驗將  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  共沉積於低溫的  $p\text{-H}_2$  氣體間質中，在不光解  $\text{CS}_2$  的情況下，利用合適的光源光解  $\text{Cl}_2$  形成 Cl 原子，預期以  $p\text{-H}_2$  的無晶格效應特性， $\text{Cl}_2$  分子分解的 Cl 原子因為可以逸出晶格，而和  $\text{CS}_2$  產生  $\text{CS}_2(\text{Cl})$ ，並被保存在低溫間質晶格中，以利進一步地利用紅外光譜儀作結構上的鑑定或光化學反應的分析。同時也利用  $^{34}\text{S}$  和  $^{13}\text{C}$  同位



素取代對其結構做進一步的確認，並對其可能的反應途徑和產生的二次光解產物（如 CS、CICS 等）加以討論。



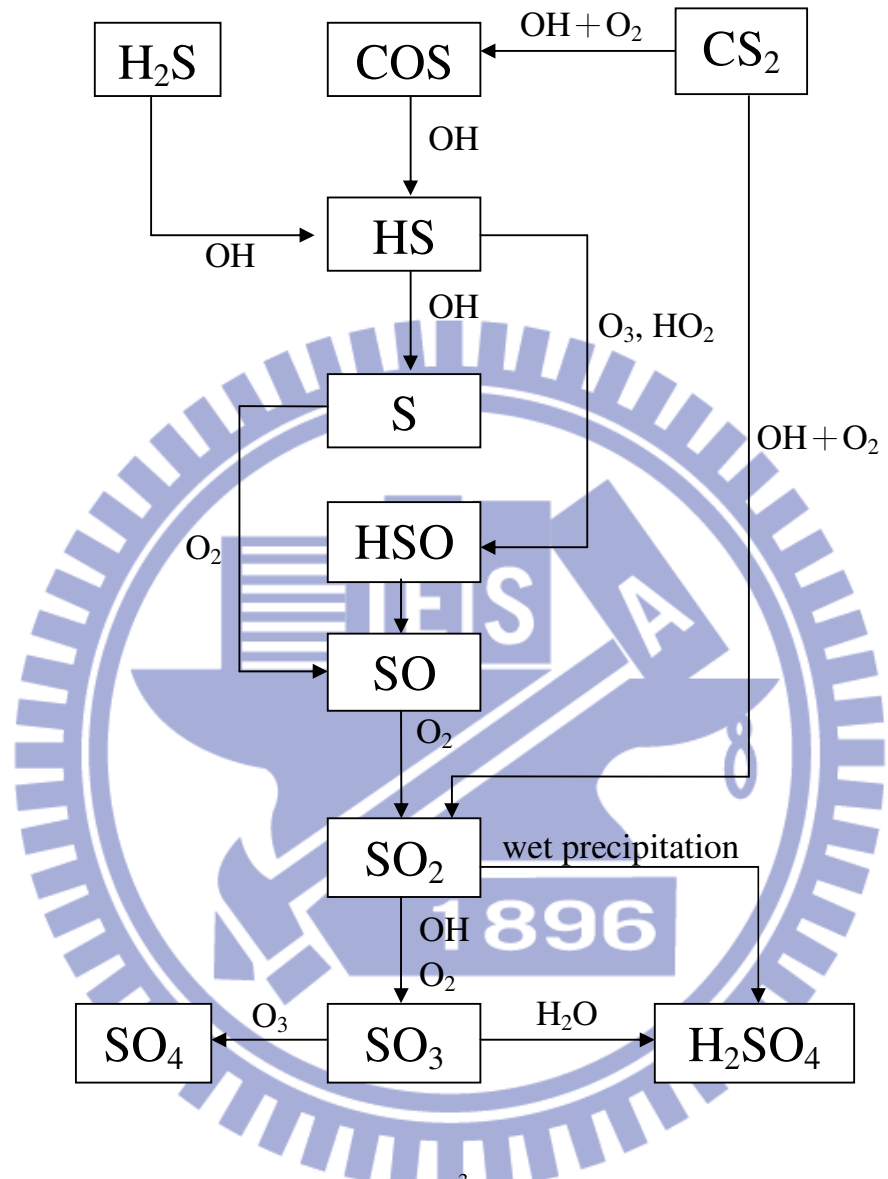


圖 1-1 大氣中硫化物的循環過程。<sup>3</sup>

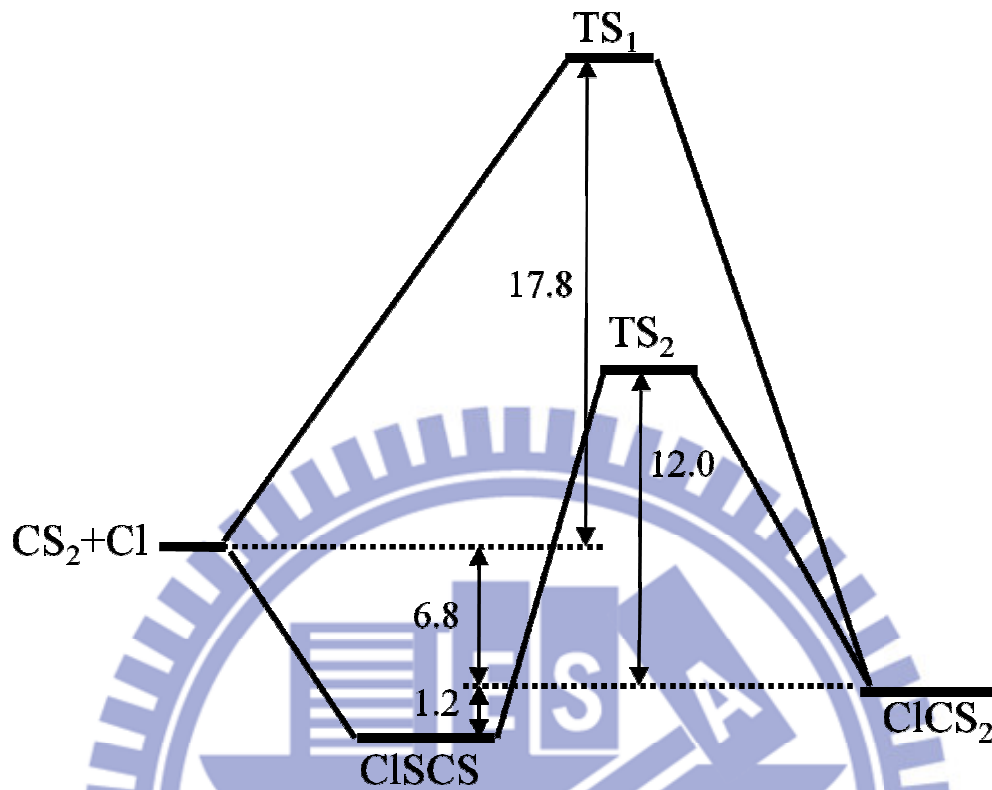


圖 1-2 以 B3LYP/6-311G(d) 計算 CS<sub>2</sub> 與 Cl 反應途徑及 CS<sub>2</sub>(Cl) 異構化的相對能量 (單位為 kcal mol<sup>-1</sup>)。<sup>18</sup>

表 1-1 利用不同理論方法計算 CS<sub>2</sub>(Cl)結構

(a) ClSCS

method	r(C-S <sub>1</sub> )/ pm	r(C-S <sub>2</sub> )/ pm	r(Cl-S <sub>2</sub> )/ pm	∠S <sub>2</sub> -C-S <sub>1</sub>	∠C-S <sub>2</sub> -Cl
MP2/ 6-31G <sup>10</sup>	155.9	156.6	321.0	180.0°	91.8°
UB3LYP/ cc-PVDZ <sup>14</sup>	156.4	157.9	255.4	178.8°	107.5°
UB3LYP/ aug-cc-PVTZ <sup>14</sup>	155.3	156.7	243.7	177.6°	108.5°
UBPW91/ aug-cc-PVTZ <sup>14</sup>	156.5	157.8	235.7	176.3°	110.6°

(b) ClCS<sub>2</sub>

species	method	r(Cl-C)/ pm	r(C-S)/ pm	∠S-C-S	∠Cl-C-S
C <sub>s</sub>	HF/ 3-21G <sup>17</sup>	182.8	178.0 163.1	126.6°	122.8°
	HF/ 3-21G(d) <sup>17</sup>	175.2	172.7 161.8	124.5°	123.0°
	MP2/ 6-31G <sup>10</sup>	174.2	171.3 162.9	119.0°	116.3°
C <sub>2v</sub>	HF/ 3-21G <sup>17</sup>	180.1	168.7	116.0°	
	HF/ 3-21G(d) <sup>17</sup>	172.5	164.8	113.7°	
	MP2/ 6-31 <sup>10</sup>	173.3	165.7	116.0°	122.0°
	MP2/ 6-311G(d, p) <sup>11</sup>	173.0	165.0	116.1°	121.9°
	UB3LYP/ cc-PVDZ <sup>14</sup>	175.2	167.0		121.9°
	UB3LYP/ aug-cc-PVTZ <sup>14</sup>	174.2	165.8		122.1°
	UBPW91/ aug-cc-PVTZ <sup>14</sup>	174.7	166.6		121.7°

表 1-2 利用不同理論方法計算反應物  $\text{CS}_2 + \text{Cl}$  與生成物  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  的相對能量 (單位為  $\text{kcal mol}^{-1}$ )

method	basis set	CICS <sub>2</sub>		CISCS	$\Delta E^a$	Ref.
		C <sub>s</sub>	C <sub>2v</sub>			
HF	6-311G(d)	7.25	13.09	1.47	-11.62	
MP2	6-31G(d)	5.18	-0.60	-1.07	-0.47	
	6-311G(d)	3.90	-1.91	-0.88	1.03	
	6-311G+ (d)	2.20	-3.59	-1.84	1.75	10
	6-311G(2df)	1.33	-5.45	-0.87	4.58	
MP4	6-311G(d)	4.28	-1.14	-0.82	0.32	
	6-311G+ (d)	2.46	-2.97	-1.81	1.16	
	6-311G(2df)	0.86	-5.23	-1.70	3.53	
	6-311 G +(2df, p)		-7.97			11
QCISD	6-311G(d)	-2.43	-3.73	-1.07	2.66	10
UB3LYP	6-311G(d)		-6.80	-8.00	-1.20	18
	aug-cc-pVTZ		-10.50	-8.20	2.30	14
UBPW91	aug-cc-pVTZ		-15.30	-14.30	1.00	

a : CISCS 的能量減去 CICS<sub>2</sub> (C<sub>2v</sub> 結構) 的能量

## 參考資料

1. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics* (John Wiley & Sons, New York, 1997).
2. P. J. Crutzen, *Geophys. Res. Lett.* **3**, 73 (1976).
3. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmosphere* (Clarendon Press, Oxford, 2000).
4. B. M. Jones, J. P. Burrows, R. A. Cox, and S. A. Penkett, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 372 (1982).
5. I. Barnes, K. H. Becker, E. H. Fink, A. Reiner, H. Niki, and F. Zabel, *Int. J. Chem. Kinet.* **15**, 631 (1983).
6. P. H. Wine, A. J. Hynes, and J. M. Nicovich, *J. Phys. Chem.* **92**, 3846 (1988)
7. R. J. Cicerone, *Geophys. Space Phys.* **19**, 123 (1981).
8. D. Martin, I. Barnes and K. H. Becker, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 195 (1987).
9. J. M. Nicovich, C. J. Shackelford, and P. H. Wine, *J. Phys. Chem. A* **94**, 2896 (1990).
10. M. L. McKee, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 195 (1993).
11. C. Wilson and D. M. Hirst, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2831 (1997).
12. J. E. Chateaufneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1915 (1993).
13. V. Dookwah-Roberts, R. Soller, J. M. Nicovich, and P. H. Wine, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* **176**, 114 (2005).
14. D. Wang, Y. L. Li, W. S. Ho, K. H. Leung, and D. L. Phillips, *J. Org. Chem.* **67**, 747 (2002).
15. R. M. Romano, A. L. Picone, and A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **110**, 12129 (2006).
16. Y. A. Tobón, R. M. Romano, C. O. D. Védova, and A. J. Downs, *Inorg. Chem.* **46** (11), 4692 (2007).
17. P. Marshall, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **236**, 309 (1991).
18. D. Wang and D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 205 (2002).
19. B. Kleman, *Can. J. Phys.* **41**, 2034 (1963).
20. C. Jungen, D. N. Malm and A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **51**, 1471 (1973).
21. W. J. Lo, H. F. Chen, P. H. Chou, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **121**, 12371 (2004).
22. W. J. Lo, H. F. Chen, Y. J. Wu, and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 5717 (2004).
23. Y. A. Tobón, L. I. Nieto, R. M. Romano, C. O. D. Védova, and A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2674 (2006)
24. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem. A* **101**, 522 (1997).
25. M. Fushitani, N. Sogoshi, and T. Wakabayashi, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
26. P. L. Raston and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **126**, 021106 (2007).



## 第二章 原理簡介

### 2.1 間質隔離法 (matrix-isolation method)

西元 1954 年 Porter 研究組<sup>1</sup> 及 Pimentel 研究組<sup>2</sup> 分別發展出低溫間質隔離技術，其後 Pimentel 及其他研究組陸續發展相關技術及應用，使其成為研究不穩定分子的重要方法，研究對象涵蓋離子、自由基、有機和無機金屬化合物。以下對低溫間質隔離法的原理、間質的選擇及光譜上的間質效應等詳細說明。

#### 2.1.1 間質隔離法的原理

間質隔離方法是將少量待測分子（稱為客體，guest）與做為間質的大量惰性原（分）子（稱為主體，host）在氣態下均勻混合後，再共同沉積於低溫（2-30 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極低而被稀疏鑲嵌在此晶格中。藉由晶格的穩固性可將待測分子個別的隔離在間質中，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（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地弛緩客體內能，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，以累積到足夠吸收強度供光譜儀測定，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氣態實驗少，使得使用昂貴同位素的實驗變為可能。

除了少數小分子，如 HCl、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 外，大部分待測分子會被固定在間質中無法轉動，而無轉動能階，因此在光譜中觀測到的多是不含轉動只有振動吸收之狹窄單峰。再者，因為分子處於極低溫(2-30 K)，根據波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 原理，分子大多分布於振動基態 ( $v=0$ )，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，遠較氣態下的紅外光譜簡化，易於分析。

待測分子處於間質中，經適當的光源光解後可產生不穩定的分子碎片 (photofragment)，若分子碎片獲得的動能不足以克服晶格對其之束縛能，光解產物會留在原晶格中。不同於氣態實驗中分子碎片因處於低壓而不易碰撞，在同一個間質晶格中的分子碎片可互相碰撞，經由不同途徑繼續反應，可能形成原來的分子、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。利用此「晶格效應 (cage effect)」可產生在一般氣態或溶液態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角色。

## 2.1.2 光譜上的間質效應

由於間質主體對於待測分子仍有微擾 (perturbation) 作用，使光譜的譜線頻寬 (bandwidth)、吸收頻率和吸收係數與氣態光譜有所不同，這些因間質環境造成與氣態光譜的差異稱為「間質效應 (matrix effect)」。

以下討論幾種在光譜學上常見的間質效應：

### (1) 間質位移

待測分子與間質主體間的作用力會導致間質光譜與氣態光譜有吸收頻率差異  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu \equiv \Delta\nu_{\text{gas}} - \Delta\nu_{\text{matrix}}$ )，稱為「間質位移 (matrix shift)」。

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，<sup>3</sup> 顯示平均間質位移小於 2%，且隨不同之間質主體其平均位移大小依序為  $\text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{N}_2$ 。至於間質位移是藍位移 (blue shift) 或紅位移 (red shift)，則視待測分子之基態與振動激發態和間質主體的作用力而定，目前並無明顯準則可循。

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

表 2-1 列出一些鈍氣及  $\text{H}_2$  的固態晶格參數及游離能。<sup>4</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  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  或  $\text{CO}$  等分子時，會使部分面心立方結構轉換為六方最密堆積 (hexagonal close-packed, hcp) 結構的晶格。<sup>5</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>6</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。通常可藉提高間質溫度使晶格重新排列，以形成更穩定的晶格結構。

待測分子鑲嵌在間質主體中的模式有很多種，可能取代一個或多個間質分子的位置(substitutional site)、鑲嵌在四面體或八面體的間隙中(interstitial site)，或形成非理想結晶的錯排(dislocation)方式差在間質晶格中。待測分子處於不同晶格位置，所受間質主體的作用力亦不同，造成待測分子能階些微分裂，其間質光譜因而出現較寬之譜線或多重吸收峰的現象。此類多重譜線的特徵是相對強度不隨待測分子濃度不同變化，反而隨回火(annealing)或沉積條件而改變。

### (3) 聚合現象(aggregation)

待測分子濃度過高或分子間作用力強時，於氣態中即形成雙體(dimer)、多體(polymer)甚至是叢聚物(cluster)最後共同沉積於同一晶格中，使間質光譜中出現多重吸收峰，此類譜線可藉由稀釋樣品濃度而消除。另外，當間質不夠穩固時，照光給予能量或提升靶面溫

度後，客體經擴散（diffusion）作用也會發生聚合現象而出現叢聚物的吸收峰。

#### （4）選擇率（selection rule）

由於間質環境對待測分子造成微擾，使其波函數的對稱性被破壞，增加原本在氣相中為禁制（forbidden）躍遷的躍遷機率（transition probability），使得在氣態中不易觀測到的譜線，可在間質中被觀測。如  $O_2$  氣態分子在紅外光區的對稱伸張模是禁制的，但在  $O_2$  形成的間質中卻可觀測到此吸收譜線。<sup>7</sup>

### 2.1.3 間質的選擇

間質隔離法須利用大量間質主體隔離待測分子，適當的間質主體可減低與其待測分子間的相互作用，有助於光譜分析。選擇間質時通常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。一般使用純度 99.9% 以上，甚至 99.9995% 以上之氣體做為間質主體。

#### （2）間質鈍性



為了使間質主體對待測分子的干擾降至最低，應選用化學活性較低，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，造成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（原）子做為間質。一般常用鈍氣做為間質主體，因其與待測分子間只存在微弱的凡得瓦力（van der Waals force）。凡得瓦力與分子的大小成正比，因此通常盡可能選用質量數較小的鈍氣，如 Ar 或 Ne 做為間質主體。但為了特殊目的，如促進禁制躍遷，則可選用 Xe 當間質主體。

### (3) 間質堅固性

間質主體的溫度決定了晶格堅固性，其溫度至少需低於間質熔點的二分之一，晶格的穩定性才能抑制擴散現象發生。表 2-3 列出常用間質的擴散溫度、熔點及沸點，當溫度低於擴散溫度時才能有效抑制擴散現象。

### (4) 光區透明性

間質主體在欲研究的光區內不能有吸收，避免遮蔽待測分子的吸收而影響光譜分析。表 2-2 列出常用間質的吸收波長。由表得知，常用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 的光區範圍無影響。

考慮上述四個因素，最常使用惰性氣體（如：Ne、Ar、Kr）或氮



氣 ( $N_2$ ) 作為間質主體。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，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 間質造成的間質位移不大，而分子在 Ne 間質常有 multiple trapping sites，故實驗常用 Ar 當間質主體。

## 2.2 間質的新進展：使用 *para*-hydrogen

近年來，由於低溫技術及相關科技的普及和進步，得以利用氫分子 ( $H_2$ ) 和氦 ( $^4He$ ) 作為間質主體，並分別發展出有別於傳統間質隔離的技術。當溫度略低於氦的臨界溫度 (transition temperature, 2.12 K) 時，氦會轉變成超流體 (superfluid)，以此特性發展出的技術稱為 superfluid helium nanodroplet。<sup>8</sup> 而利用氫分子轉動量子數  $J=0$  的 *para*-hydrogen ( $p-H_2$ )，針對其量子固體 (quantum solid) 的特性，亦開拓一個新的研究領域。以下即對  $p-H_2$  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簡介。

### 2.2.1 $p-H_2$ 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's 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>9</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：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： $P_{12}Y_{JM}(\theta,\phi)=(-1)^J Y_{JM}(\theta,\phi)$ ，其中  $Y_{JM}$  為轉動波函數， $J$  為轉動量子數， $\theta$  和  $\phi$  為三度空間球座標表示法中的角度。當  $J$  是奇數，轉動波函數是反對稱的 (antisymmetric)；當  $J$  是偶數，轉動波函數是對稱的 (symmetric)。為了符合粒子交換後是反對稱的波函數性質，轉動量子數  $J$  為奇數時，必須對應到平行核自旋 ( $I=1$ )，稱為 *ortho*-H<sub>2</sub> (*o*-H<sub>2</sub>)；轉動量子數  $J$  為偶數時，必須對應到反向核自旋 ( $I=0$ )，稱為 *para*-H<sub>2</sub> (*p*-H<sub>2</sub>)。室溫下氫分子在奇數和偶數  $J$  的分佈 (population) 相近，但平行核自旋有三個簡併數 (degeneracy=3)，而反向核自旋則非簡併 (non-degenerate)，所以室溫下的氫氣 (*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 (~4 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。所以通常必須在低溫下使用磁性的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 教授研究組發現固態  $p$ -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 (FWHM) 窄至  $0.006\text{ cm}^{-1}$ 。<sup>10</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>11</sup> 較一般凝態下所量測的光譜半高寬窄許多，因而推測固態  $p$ -H<sub>2</sub> 分子間作用力極小，或許可作為間質使用。因氫分子的沸點為 20 K，三相點為 13.6 K，即使在 4.2 K 下仍有很高的蒸汽壓 ( $\sim 10^{-6}$ - $10^{-7}$  torr)，<sup>12</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，故常使用液氦。

日本京都大學 Momose 和 Shida 研究組發展以 enclosed-cell 結晶方式將  $p$ -H<sub>2</sub> 作為間質主體。<sup>13</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，放置導熱性佳的銦 (In) 作為墊片形成真空腔體，其裝置如圖 2-1 所示。實驗時待測分子以極稀薄的濃度比例 (小於 100 ppm) 與  $p$ -H<sub>2</sub> 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 小時沉積可形成長 6 cm、寬與高約 3 cm 的長方結晶。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結構，待測分子能階分裂會受晶體對稱軸影響，而產生不同的譜線位置。在結晶過程中，因待測物對  $p$ -H<sub>2</sub> 溶解度低，易形成團聚物，雖可將濃度控制在 100

ppm 以下以減少團聚物，卻不易觀測待測分子較微弱的吸收譜線。此外，此法的樣品槽設計使得光束受限特定方向，僅有一個光軸可運用，實驗上並不方便。90 年代中期，美國空軍實驗室的 Fajardo 研究組發展出與傳統間質隔離法類似的快速沉積法 (rapid vapor deposition):<sup>14</sup> 在實驗系統上直接裝置  $p\text{-H}_2$  轉換系統，於沉積前將  $n\text{-H}_2$  轉換成  $p\text{-H}_2$ ，並藉控制轉換溫度來改變  $p\text{-H}_2$  轉換率，並以大流量 ( $\sim 200 \text{ mmol h}^{-1}$ ) 沉積於低溫金屬靶，其裝置如圖 2-2 所示。他們對液氦抽氣使金屬靶溫度可降至 2.2 K，故可直接快速沉積大量樣品。用此方法，當轉換溫度為 15 K 時，可產生高純度的  $p\text{-H}_2$  (99.99%)，且流量最大可達  $1 \text{ mol h}^{-1}$ 。Enclosed-cell 結晶方式缺點為使用液氦冷卻花費昂貴，濃度僅可控制在 100 ppm 以下，且只有一個光軸可運用，而快速沉積法的低溫系統結構雖與傳統間質隔離系統相似，且可大流量沉積，但唯一缺點是使用液氦抽氣冷卻的花費更為昂貴。由於上述幾項缺點使得兩種技術皆不若以 Ar 為間質的隔離法般被廣泛應用。

本實驗室原有之封閉循環式三段壓縮系統，最低溫僅可達 5 K。為了利用此系統，發展出脈衝式沉積法以  $p\text{-H}_2$  進行為間質主體的實驗。

<sup>15</sup> 實驗上將預先配置好的待測分子與  $p\text{-H}_2$  混合氣體由脈衝噴閥

(General Valve) 噴出至低溫樣品靶沉積，噴出的瞬間壓力大於  $\text{H}_2$  在 5 K 下的蒸汽壓 ( $10^{-4} \text{ torr}$ )，可有效在低溫靶上形成結晶，維持沉積速

率大於揮發速率即可進行沉積。比較此法與 Tam 研究組<sup>16</sup>利用快速沉積法取得 CH<sub>4</sub> 在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中得到的光譜，幾乎完全相同。現今商業化的低溫冷卻系統已能降至 3.2 K，在此溫度下 H<sub>2</sub> 的蒸汽壓僅有 10<sup>-10</sup> torr，可直接沉積 *p*-H<sub>2</sub>，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 (~4 K)，若無磁作用力幫助核自旋反轉，處在  $J=1$  的 *o*-H<sub>2</sub> 也無法弛緩到  $J=0$  的 *p*-H<sub>2</sub>。欲得到高純度的 *p*-H<sub>2</sub>，需在低溫下將 *n*-H<sub>2</sub> 通過磁性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 *o*-H<sub>2</sub> 對催化劑的吸附效率。目前文獻中發表過兩種磁性催化劑，一種為 APACHI，<sup>17,18</sup> 以順磁性的鎳包覆特殊矽膠，因有效催化面積大，具有良好的催化效率。另一種為 Fe(OH)<sub>3</sub>，<sup>19</sup> 是目前本實驗室所使用的。Farjado 研究組在不同溫度下做 *p*-H<sub>2</sub> 轉換，並計算 H<sub>2</sub> 的 Q<sub>1</sub>(0) 與 Q<sub>1</sub>(0)+S<sub>0</sub>(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。20 如圖 2-3(a) 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 cm<sup>-1</sup>，根據波茲曼分布，在 37 K 時其分布比例應為 0.01 : 1，即 *o*-H<sub>2</sub> 的濃度應為 1 %，顯示轉換效率不只與溫度有關，也與 *o*-H<sub>2</sub> 吸附在催化劑及去吸附的效率有關，



並非單純的波茲曼分布決定兩能態的比例。

本實驗室用來放置磁性催化劑的低溫中空腔體，<sup>20</sup> 是使用導熱效果佳的無氧銅（含氧量在 0.003% 以內的純銅稱無氧銅）製成，腔體是直徑為 63 mm、高 17 mm 的圓柱體，內部設計數道溝槽加長  $n\text{-H}_2$  的行經路線使其與催化劑接觸面積增大，以增加轉換效率，上蓋部分製成螺絲以直接與低溫系統的冷卻頭連接，兩個接面間加入導熱性佳的銅作為墊片，以提高熱傳導率。在腔體兩端連接真空管件，並在腔體內部連接處填入玻璃棉，防止在轉換時催化劑被高壓的  $n\text{-H}_2$  氣體衝出。中央腔體內部填滿  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  催化劑後，將上蓋與腔體焊接，使其可承受實驗結束後回溫高壓氣體的產生。將焊接好的腔體放入烘箱中，以 100-150 °C 的溫度烘烤活化磁性催化劑維持一天以上以去除水分。之後將腔體連接於冷卻頭上，腔體兩端的真空管件連接至真空系統，並與氫氣鋼瓶形成通路。由於催化劑上吸附的水氣與雜質會減少  $o\text{-H}_2$  的吸附面積，降低轉換效率，故宜用加熱吹風機將腔體加熱至 165 °C，同時流入高純度（99.9995 %）的  $n\text{-H}_2$  氣體約 16 小時，除去吸附的水氣與雜質。<sup>17</sup>

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，圖 2-4 顯示在 15 K 時  $\text{H}_2$  的飽和蒸汽壓約只有 100 torr，即轉換後的  $p\text{-H}_2$  無法以高壓的方式儲存在收集瓶中，故本實驗室將轉換器的末端管路直接



導入間質隔離的低溫系統，將轉換得到的  $p\text{-H}_2$  直接沉積於低溫靶面，也可將銅腔體的壓力保持在  $\text{H}_2$  飽和蒸汽壓下。

$p\text{-H}_2$  接觸磁性物質會漸漸轉換成  $o\text{-H}_2$ ，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。轉換系統到主要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，但儲存容器內的氧氣含量須減到最低，避免催化  $p\text{-H}_2$  轉變為  $o\text{-H}_2$ 。

#### 2.2.4 $p\text{-H}_2$ 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  $60\text{ cm}^{-1}$ ， $J=0$  至  $J=2$  的能階差為  $356.9\text{ cm}^{-1}$  ( $4.28\text{ kJ mol}^{-1}$ )， $^{17}p\text{-H}_2$  在低溫下 ( $1\text{-}14\text{ K}$ ) 形成固體後，轉動量子數幾乎全部分佈在  $J=0$ ，在  $4\text{ K}$  時， $J=2$  的能階之佈居數小於  $5\times 10^{-57}$ 。

(2) 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-rang interaction)，因此氫分子形成固體後依然可以自由轉動。<sup>21</sup>

(3) 晶格常數 (lattice constant)：

分 (原) 子間的距離稱為晶格常數。 $p\text{-H}$  分子間相互作用力很弱，形成固體後晶格大小為  $3.78\text{ \AA}$ ，較  $\text{Ne}$  晶格 ( $3.16\text{ \AA}$ ) 更大，而和  $\text{Ar}$  晶格 ( $3.77\text{ \AA}$ ) 相似。

(4) 大幅度的零點運動 (zero-point amplitude motion)：

比較量子固體 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) 與一般鈍氣固體 ( $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ) 的均方位移與晶格常數的比值,  $\text{H}_2=0.18$ ,  $\text{D}_2=0.14$ ,  $\text{Ne}=0.09$ ,  $\text{Ar}=0.05$ , 可知  $p\text{-H}$  的零點振動幅度約為平衡鍵長的 20 % 左右。<sup>21,22</sup> 此外, 量子固體的分子間作用力為長距離作用力, 因此  $p\text{-H}_2$  可提供客體分子柔軟的環境。

(5) 極大的導熱性 (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>17</sup> 略大於鐵的  $0.68 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 而一般非金屬之導熱係數皆小於  $0.02 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。實驗用的無氧銅導熱係數約為  $4.10 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

(6) 球形的電荷分佈對稱性質:

固態  $p\text{-H}_2$  ( $\nu=0, J=0$ ) 的電荷密度分布為球形對稱, 因此分子間沒有任何多重偶極矩作用力, 僅存在微弱的分散力。

### 2.2.5 以 $p\text{-H}_2$ 為間質的優點

(1) 高解析光譜:

固態  $p\text{-H}_2$  ( $\nu=0, J=0$ ) 的電荷分布是球形對稱, 形成固體晶格時, 12 個  $p\text{-H}_2$  圍繞在待測分子周圍, 其作用力因方向不同彼此相互抵銷而無偶極矩, 分子間僅有分散作用力 (dispersion force)。<sup>23</sup> 又因  $p\text{-H}_2$  晶格之柔軟度, 每一待測分子所處的環境極為相似, 故在  $p\text{-H}_2$  間質中較易取得高解析的紅外吸收光譜, 其吸收譜線之半高寬可窄至  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 。

<sup>16</sup> 而傳統間質分子有較大的體積，易與待測分子形成偶極-誘導偶極及分散力等作用力，造成非均相譜線增寬效應 (inhomogeneous line broadening)。

## (2) 無晶格效應

如前所述，在鈍氣間質中的待測分子經光解或其他方式得到能量後，若產物無足夠能量逸出晶格外，會再度與晶格中其他光裂解物結合，形成原來的分子或是其異構物，不易製造自由基物種。而在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中，因晶格束縛能較小，光解產物有較大機會逸出此柔軟的晶格，剩下的光裂解物形成自由基被穩定保存在間質中，有利於研究光解後所產生的自由基物種。利用光解可在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中產生自由基但不能在 Ar 間質中產生相同自由基已有一些例子，如：Shida 研究組用 UV 光源照射 *p*-H<sub>2</sub> 中的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I，觀測到 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 自由基及其它產物的吸收譜線；<sup>24</sup> 用波長 253.7 nm 的光源照射 *p*-H<sub>2</sub> 中的 CH<sub>3</sub>I，觀測到 CH<sub>3</sub> 自由基的吸收譜線。<sup>25</sup>

## (3) 待測分子有較大機會在間質中轉動：

由於 *p*-H<sub>2</sub> 具有較大的晶格常數及零點振動能，鑲嵌在其中的待測分子有較大的空間可轉動。根據 Pauling 在 1930 的假設，<sup>26</sup> 分子欲在固體晶格中轉動須滿足下式：

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

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，則作震盪運動(oscillation)。由於  $p\text{-H}_2$  間質較其它間質柔軟， $V_{\max}$  相對於其它間質小，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。

### 2.3 霍氏紅外轉換光譜儀

早期的紅外光譜儀多是利用單光儀，而 1891 年 Michelson 發明干涉儀 (interferometer)，<sup>27</sup> 用干涉現象取得干涉圖譜，並由理論推算此干涉圖譜可經由霍氏轉換得到一般光譜，但礙於技術困難，並沒有廣泛地被應用。直到 1950 年代，Fellgett<sup>28</sup> 和 Jacquinot<sup>29</sup> 等人提出霍氏轉換光譜法 (Fourier Transform Spectrometer)，短時間內可得到比傳統用光柵或稜鏡分光的光譜儀靈敏度更高的光譜。1965 年 Cooley 和 Tukey<sup>30</sup> 發展出快速霍氏轉換 (Fast Fourier Transform) 演算法，大幅降低轉換時間。之後，隨著微電腦處理系統與氦氖雷射製造的突破，讓霍氏紅外光譜儀幾乎全面取代傳統的紅外光譜儀：搭配一般的電腦就可把干涉譜轉換成傳統光譜，並利用氦氖雷射使干涉儀能以相當精確的間隔作取樣。但在紫外光及可見光區，霍氏紅外光譜儀較不具有優勢，故未被廣泛應用。

霍氏紅外光譜儀<sup>31</sup> 主體為麥克森干涉儀，搭配電腦系統做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

麥克森干涉儀主要架構如圖 2- 5(A)所示，光源經分光片 (beam splitter) 變為平行光。將此平行光束分成強度幾近相等的兩道光束，一光束穿透分光片到達固定鏡 (fixed mirror)，另一光束則經由分光片反射至與光軸方向平行作等速移動的移動鏡 (moving mirror)。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  $l$ ，則兩束光線在分光片上會產生光程差 (retardation, 或稱遲滯)  $\delta = 2(m-l)$ ，而發生干涉現象。若光源為單色光 (monochromatic)，當光程差為單色光波長  $\lambda$  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；當光程差為單色光半波長  $\lambda/2$  奇數倍時產生破壞性干涉 (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隨移動鏡位置變化而作線性改變，並呈現週期性的建設性與破壞性干涉，如圖 2- 5(B)所示，以偵測器測得之光強度隨時間變化的訊號大小即為干涉光譜 (interferogram)。相較於傳統光譜是量測光強度隨波長或頻率之變化，干涉儀所產生的干涉光譜是測量光強度隨光程差的變化，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（光強度對光程差的函數）， $B(\tilde{\nu})$  為傳統光譜（光強度對波數的函數）。上式可藉由 Euler formula ( $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ ) 展開

成：

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

若只考慮實數部分且假設理想的干涉光譜為一左右對稱圖形，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。

但實際上移動鏡的移動距離有限，僅能在  $-L$  至  $L$  間掃描，因此若移動鏡移動至  $L$ ，測得之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(2.4)的積分式中乘上一匣式截斷函數 (boxcar 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) :

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

實驗上所觀測到的截斷干涉光譜為  $I_L(\delta) = I(\delta) \times D(\delta)$ 。根據數學上的卷積定理 (convolution theorem)，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 2-6 所示，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測波 (side lobe)，易與附近微弱吸收峰混淆。為除去這些小測波，會將干涉光譜再乘上另一特殊函數，此步驟稱為「削足」(apodization)。通常削足越徹底，其主峰的半高寬 (FWHM) 越大，即測波強度越小則解析度越差。本實驗所使用的削足函數名稱為 HAMMING，方程式為  $0.53856 + 0.46144(\cos \pi D)$ ，其中  $D = \text{光程差}(\delta) / \text{最大光程差}(L)$ ；經此函數削足後主峰的半高寬變為原本的 91%，側波

最大振幅為主峰極高值的 0.71 %。

### 2.3.2 霍氏紅外光譜儀裝置

本實驗使用之霍氏轉換光譜儀包含三組干涉儀，共用一套分光片和移動鏡的驅動裝置。主干涉儀用來偵測樣品，其光源、分光鏡及偵測器則依實驗欲偵測的光區作不同的搭配。當偵測光區為紅外光區，以碳矽棒 (SiC, globar) 為光源，其需用電加熱至 1300-1500 K，KBr 晶片上鍍鍺 (Ge) 的為分光片，偵測器為 MCT (Hg-Cd-Te)。當偵測光區為遠紅外光區，以 Myler 為分光片，偵測器為 DTGS。當偵測光區為可見光區，以石英-鹵素燈 (quartz-halogen lamp) 為光源，石英 (quartz) 為分光片，偵測器為光電倍增管 (photomultiplier tube, PMT)。第二組干涉儀是用小燈泡作為光源放出連續波長之光譜，稱為白光光源 (white light source)，其干涉光譜在零光程差 (zero path difference) 的位置為一窄而強的波峰，如圖 2-7(C) 所示，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，在重覆掃描時，可將每次掃描的結果絲毫不差地加上去。第三組干涉儀是以穩定頻率的氬氫雷射 (波長 632.8 nm) 為光源，其干涉光譜為餘弦函數，如圖 2-7(B) 所示，此餘弦波每段波長有兩個零交叉點 (zero-crossing)，電腦以零交叉點作為定位點來定義移動鏡位置。

### 2.3.3 FTIR 之優點

以下簡單說明霍氏轉換紅外光譜儀較傳統分光式 (dispersive) 光譜儀具有優勢之處。

#### (1) Jacquinot 優點：

一般單光儀的波長解析度取決於光柵的色散與狹縫的寬度，出射光須通過一定寬度的出口狹縫以達到解析兩單色光的目的，會使光強度變弱。干涉儀不使用光柵及狹縫，透光率較傳統光譜儀高，偵測器所能量測到的訊號強度較大，對吸收物質的偵測靈敏度因而增加。此高光通量 (high throughput) 優點在 1954 年由 Jacquinot 首次提出，<sup>32</sup> 又稱賈氏優點。

#### (2) Fellgett 優點：

分光式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單一波長投影在出口狹縫上，因此一次只能作單一波長的測量，但干涉儀可同時偵測到所有頻率的入射光，不須分光掃描，不僅相較傳統光譜節省很多時間，也可避免單一波長掃描時受到系統（如：光源、吸收分子濃度）不穩定之影響。此種多重波長 (multiplex) 優點在 1952 年由 Fellgett 提出。<sup>33</sup> 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 (signal to noise ration, S/N) 大為提升，並提高對微弱吸收的偵測靈敏度。

### (3) Connes 優點：

傳統分光式光譜儀的波數正確性決定於：(1) 使用外部標準波長進行校正，(2) 光柵旋轉的穩定及狹縫的控制。霍氏紅外光譜儀使用頻率穩定的氦氖雷射測定光程差，測得精確等間距的干涉光譜，使得經霍氏轉換後的波數準確度達  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ 。此高波數精確性 (spectral accuracy) 優點在 1958 年由 Connes 提出。<sup>34</sup>

### (4) 抑制散射光

對於一波數為  $\tilde{\nu}$  的單色光，若移動鏡以等速  $v$  移動，則偵測器測得的是一頻率  $f_{\tilde{\nu}} = 2v\tilde{\nu}$  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，雖以固定速度掃描，卻能用不同頻率對不同波長的光調頻，如再加上電子式或數位式的濾波處理，可有效抑制迷失光 (stray light) 的干擾，甄別率較用固定頻率調頻的扇葉式或音叉式 (tuning fork) 的機械調頻高。

### (5) 高解析度

干涉儀的理論解析度是  $1/2L$ ，其中  $L$  為移動鏡的最大移動距離。但光學元件的對正、移動鏡移動時的對正 (alignment)、光學鏡面的平整度、光照孔徑 (aperture) 大小以及使用的削足函數等，都是影響解析度的因素。一般霍氏紅外光譜儀可輕易達到  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  以上的解析度，是

傳統利用光狹縫和光柵分光的紅外光譜儀所無法達到的。本實驗之 FTIR，其解析度最佳可達  $0.04\text{ cm}^{-1}$ 。



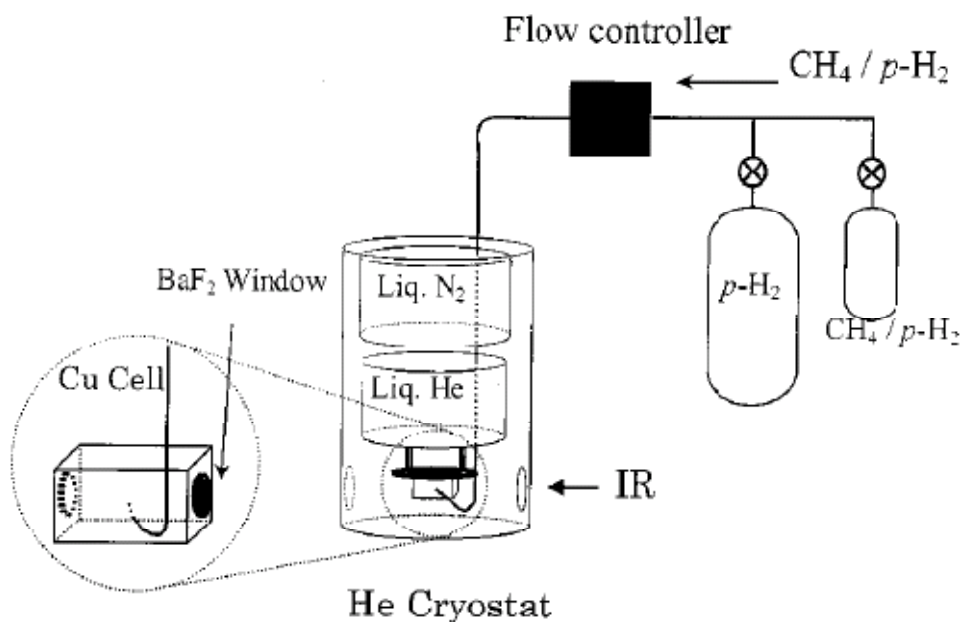


圖 2-1 京都大學 Momose 研究組的封閉系統 (enclosed-cell) 實驗裝置

圖。16





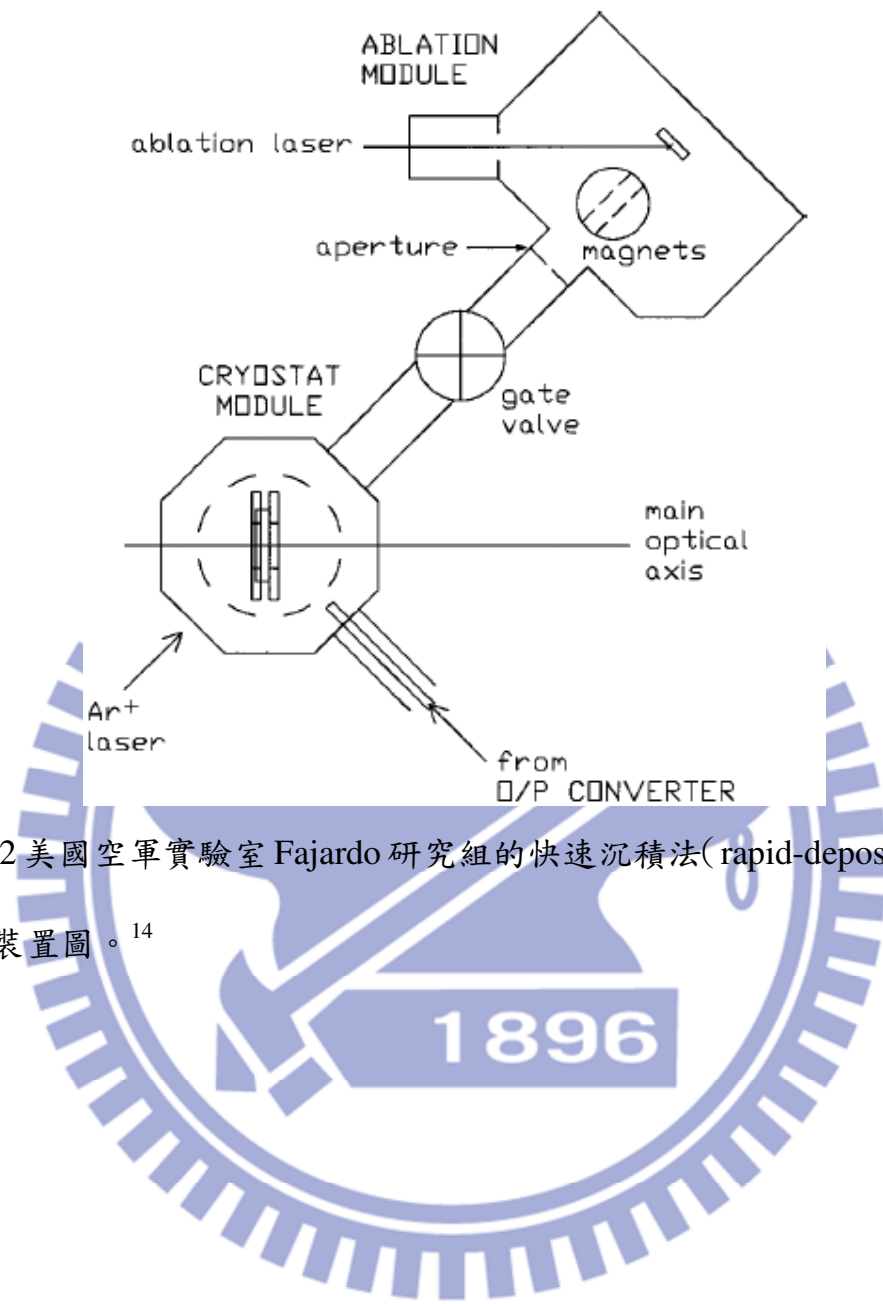


圖 2- 2 美國空軍實驗室 Fajardo 研究組的快速沉積法(rapid-deposition) 實驗裝置圖。<sup>14</sup>

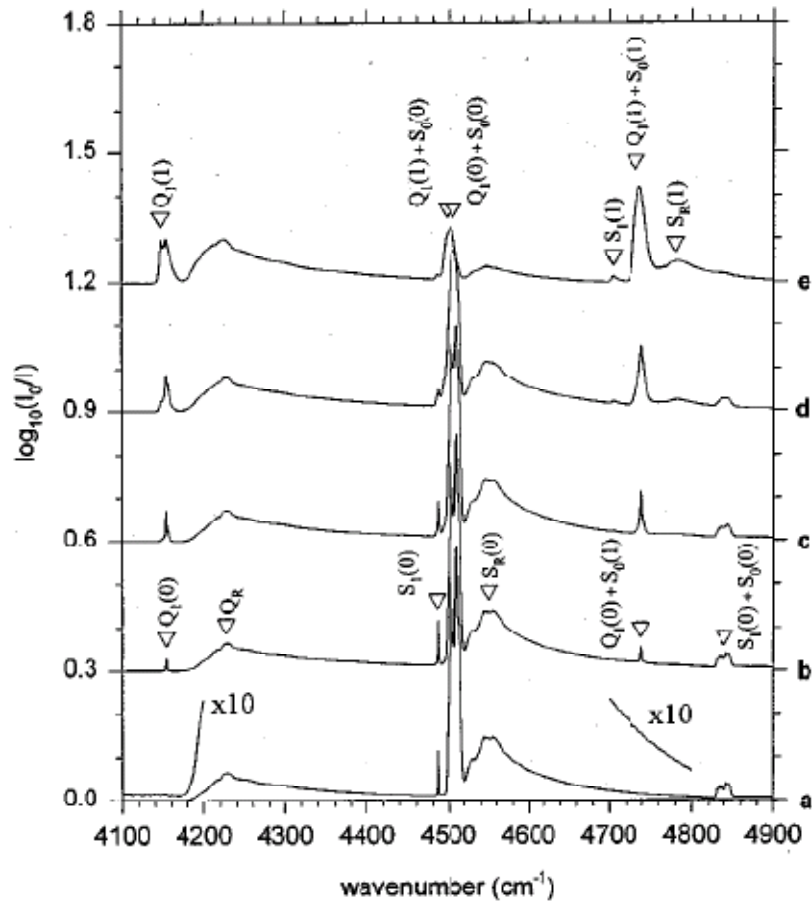


圖 2-3  $p\text{-H}_2$  在不同轉換溫度及  $o\text{-H}_2$  濃度沉積於低溫樣品靶上的紅外吸收光譜。(a) 15K, 0.01%, (b) 28K, 2%, (c) 37K, 8%, (d) 52K, 25%, (e) 135K, 75%。其中  $Q_1(0)$  為  $p\text{-H}_2$  的  $\nu=1\leftarrow 0, J=0\leftarrow 0$  之禁制躍遷，但  $p\text{-H}_2$  間質中的  $o\text{-H}_2$  會誘發此吸收，可用此譜線與  $Q_1(0)+S_0(0)$  譜線之吸收面積比值估算  $o\text{-H}_2$  在間質中的比例。<sup>20</sup>

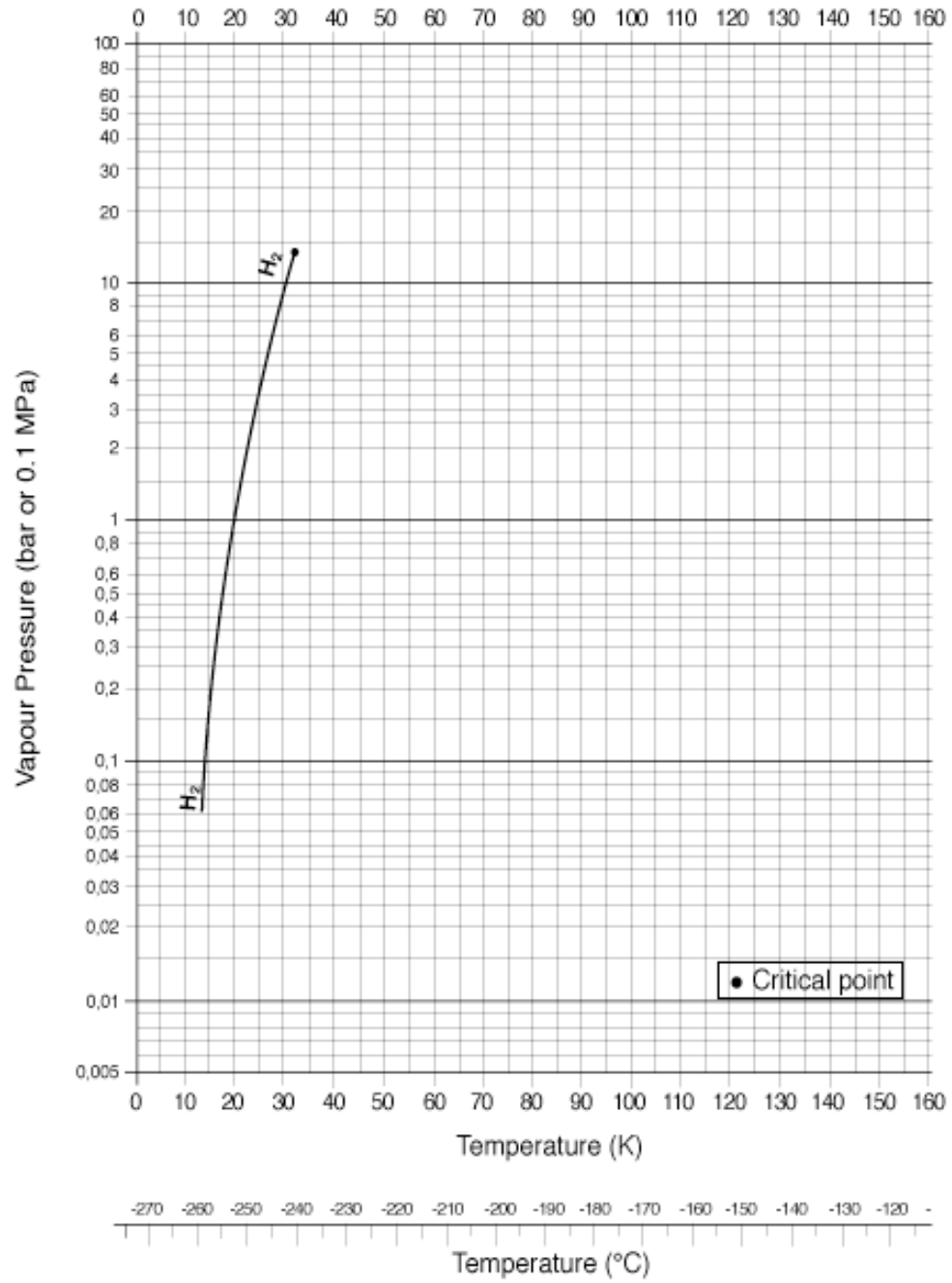


圖 2- 4 H<sub>2</sub> 飽和蒸汽壓與溫度的關係圖。

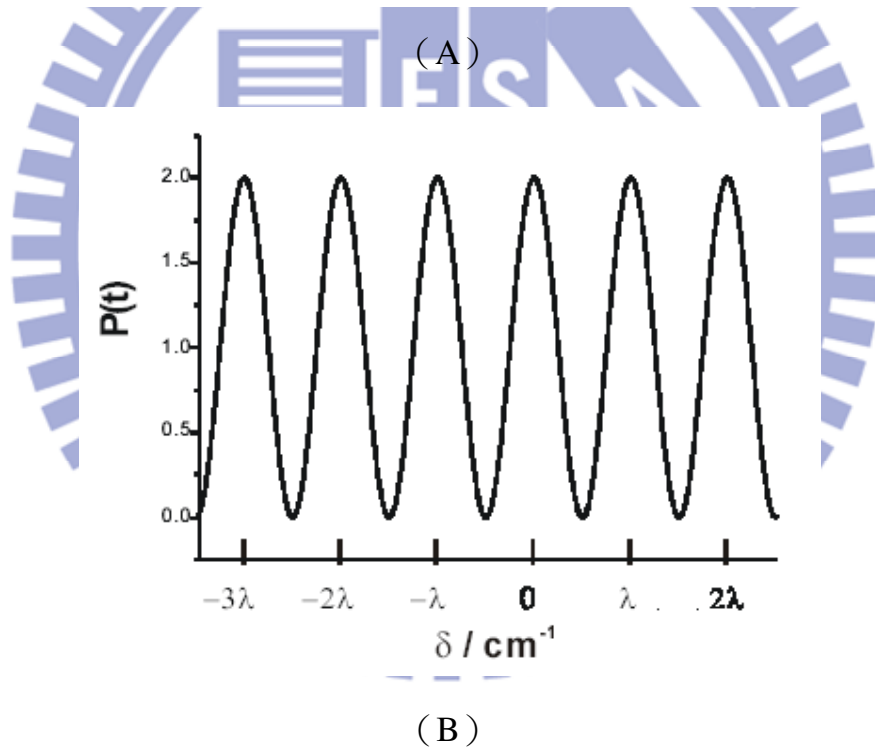
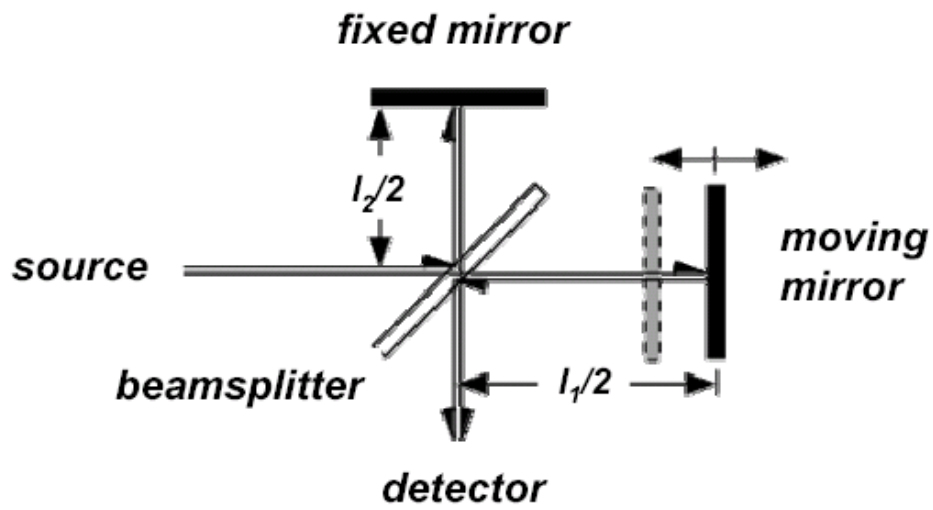


圖 2- 5(A) 麥克森干涉儀 (Michelson interferometer) 基本構造；(B)光強度與移動鏡位置之關係之干涉圖譜。

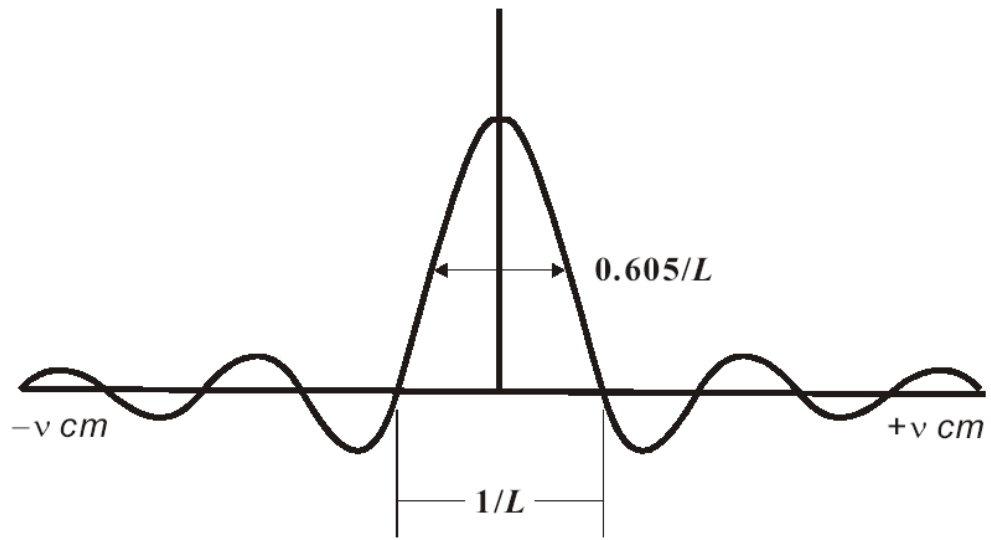
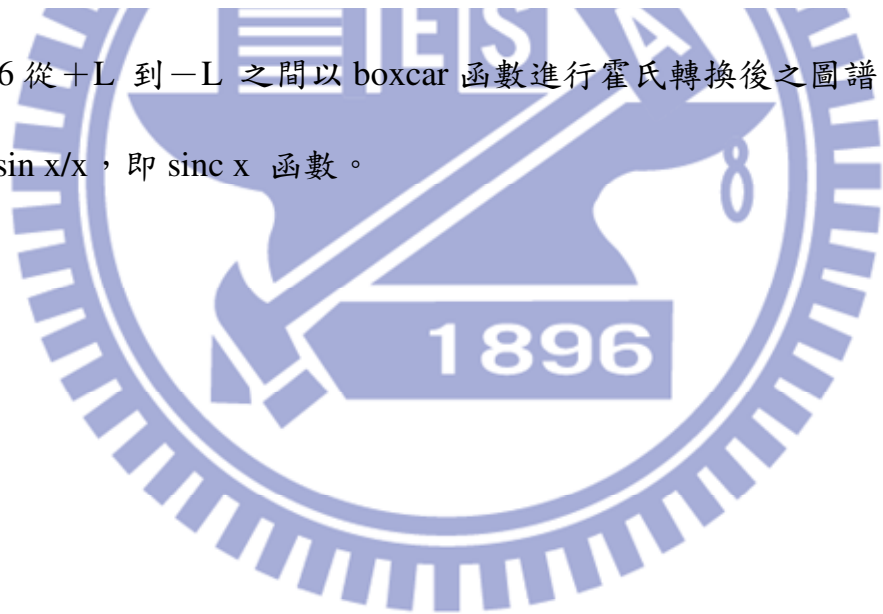


圖 2-6 從  $+L$  到  $-L$  之間以 boxcar 函數進行霍氏轉換後之圖譜，其波形為  $\sin x/x$ ，即 sinc  $x$  函數。



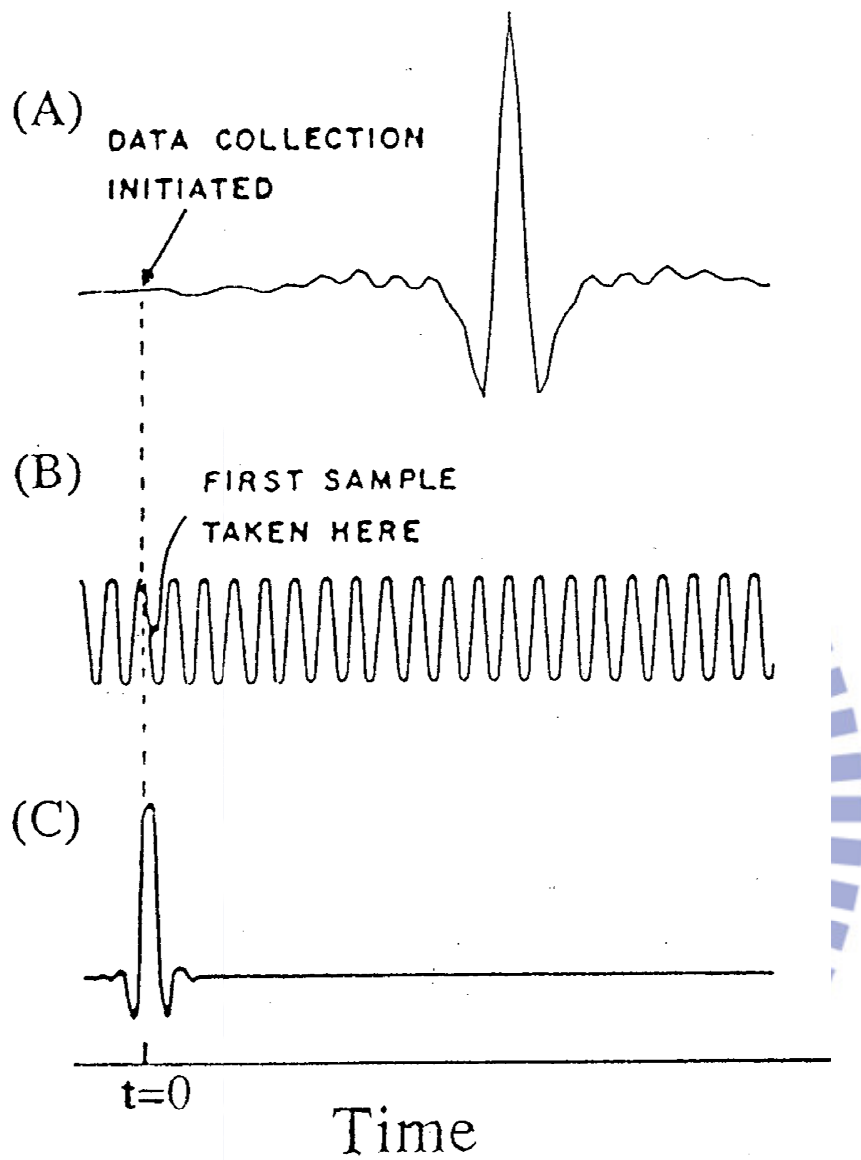


圖 2-7 霍氏紅外光譜儀中三組干涉儀的干涉光譜。(A) 碳化矽光源照射待測樣品，(B) 氬氫雷射，(C) 白光。



表 2-1 鈍氣分子及 H<sub>2</sub> 的固態晶格參數及游離能。<sup>4</sup>

	Ne	Ar	Kr	Xe	H <sub>2</sub>
Space group	fcc	fcc	fcc	fcc	hcp
Atomic radius/ Å	0.71	0.98	1.12	1.31	0.53
Lattice parameter/ Å	4.47	5.31	5.65	6.13	4.7
Substitutional hole/ Å	3.16	3.75	3.99	4.34	3.6
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

表 2-2 鈍氣分子允許電子躍遷之最低能量波長及波數。

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

表 2-3 一般常用間質的熱性質參數。<sup>4</sup>

間質	擴散溫度( $T_d$ )/K	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
NO	--	109.6	184.7
SO <sub>2</sub>	--	197.6	263.1
SF <sub>6</sub>	--	222.7	209.4

## 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. M. E. Jacox, *J. Mol. Struct.* **157**, 43 (1987).
4. I. R. Dunking, *Matrix-Isolation Techniques: a practical approach* (Oxford University Press, New York, 1998).
5. L. Meyer, C. S. Barrett, and P. Jaaser, *J. Chem. Phys.* **40**, 2744 (1964).
6. J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **94**, 5275 (1991).
7. B. R. Cairns, and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3432 (1965).
8. S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
9. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Pergamon, Oxford, 1981).
10. M. Okumura, M. C. Chan, and T. Oka, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 32 (1989).
11. T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299 (1993).
12. T. J. Lee, *J. Vac. Sci. Tech.* **9**, 257 (1972).
13. T. Momose, M. Miki, and M. Uchida, *J. Chem. Phys.* **103**, 1400 (1995).
14. M. E. Fajardo and S. Tam, *J. Chem. Phys.* **108**, 4237 (1998).
15. Y. J. Wu, X. Yang, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **120**, 1168 (2004).
16. S. Tam, M. E. Fajardo, and H. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **111**, 4191 (1999).
17. I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393 (1980).
18. T. C. Nast and I. C. Hsu, *Adv. Cryog. Eng.* **29**, 723 (1984).
19. B. AN, M. VI, and P. AN, *Instrum. Exp. Tech.* **35**, 607 (1992).
20. S. Tam and M. E. Fajardo, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1926 (1999).
21. J. V. Kranendonk, *Solid hydrogen*. (Plenum, New York, 1982).
22. T. R. Koehler, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-holland, Amsterdam, 1975).
23. R. J. Hinde, *J. Chem. Phys.* **119**, 6 (2003).
24. N. Sogoshi, T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Phys. Chem. A* **101**, 522 (1997).
25. M. Fushitani, N. Sogoshi, and T. Wakabayashi, *J. Chem. Phys.* **109**, 6346 (1998).
26. L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 430 (1930).
27. A. A. Michelson, *Philos. Mag.* **31**, 256 (1891).
28. P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **19**, 187 (1958).
29. P. Jacquinot, *Rep. Prog. Phys.* **23**, 267 (1960).
30. J. W. Cooley, and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297 (1965).
31. P. R. Griffiths, and J. A. Haseeth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. (John Wiley & Sons, New York, 1986).

32. P. Jacquinot, XV<sup>e</sup> Congrès du G.A.M.S., Paris (1954).  
33. P. B. Fellgett, Symposium Ohio State Univ. (1952).  
34. J. Connes, J. Phys. Radium **19**, 197 (1958).



## 第三章 實驗裝置及步驟

### 3.1 實驗裝置

#### 3.1.1 真空系統

真空系統包含間質隔離腔體及腔體前端樣品球之氣體管路二部分。利用機械前置幫浦 (Edward RV-12, 抽氣速率為  $300\text{ L min}^{-1}$ ) 及分子渦輪幫浦 (Varian turbo-V70, 抽氣速率為  $690\text{ L s}^{-1}$ ) 可達成及維持系統的真空度在  $3.5 \times 10^{-5}$  torr 以下。壓力計分別使用熱偶真空計 (MKS, model 223B) 和離子式真空計 (ion gauge, Ulvac GI-TL2), 量測範圍分別為  $10^3$ - $10^{-1}$  torr 和  $10^{-3}$ - $10^{-8}$  torr。

#### 3.1.2 低溫系統

低溫系統包含間質隔離低溫系統及  $p$ - $\text{H}_2$  轉換系統二部分。間質隔離低溫系統是由密閉循環式二段壓縮系統 (Sumitomo CSW-71) 而  $p$ - $\text{H}_2$  轉換系統則利用 Advanced Research Systems (DE204A) 運作, 兩者均包含壓縮機組、膨脹器、高壓連結管路及溫度控制器 (Lakeshore 331)。

當間質隔離腔體壓力下降至  $3.5 \times 10^{-5}$  torr 以下時, 啟動壓縮機組, 壓縮機內部氬氣壓力由靜置時的  $1.69\text{ MPa}$  ( $245\text{ psi}$ ) 壓縮至約  $2.65\text{ MPa}$  ( $384\text{ psi}$ ), 此高壓氬氣經高壓連結管傳送至膨脹器, 由膨脹器內的閥



門馬達控制此高壓氦氣進入第一級及第二級之置換器內部，氦氣在此因膨脹帶走熱量而產生降溫作用。膨脹後的低壓氦氣（約 100 psi）經由低壓管路導回壓縮機而完成一次的制冷循環。藉由重複多次的壓縮及膨脹循環過程而達到降溫目的。約 40 分鐘可由室溫降至 3.2 K。用於沉積間質樣品的低溫樣品靶則安裝在膨脹器的最末端，其溫度由細二極體（Si diode）測量，並由溫度控制器讀取，並可視實驗需要由控制器加熱樣品靶提高溫度。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）鹽片及石英片（quartz），以便實驗中進行紅外光譜偵測或雷射光解時使用。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自由轉動，依實驗的需要將樣品靶分別轉向樣品沉積口及紅外光譜偵測方向，或是雷射光解的光窗。

$p\text{-H}_2$  轉換系統包含低溫系統及內外層腔體。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 8 K，用溫度控制器可調整實驗需要的轉換溫度。外層真空腔體用來隔絕熱傳導，所需之真空度用機械式前置幫浦（Edward RV-12，抽氣速率為  $300\text{L min}^{-1}$ ）達成，使用之壓力計為熱偶真空計（MKS，model 223B），量測範圍為  $10^3\text{-}10^{-1}$  torr。

### 3.1.3 偵測系統

於本實驗中，霍氏紅外光譜儀是以 globalbar 為紅外光源（放射波長範圍為  $200-10000\text{ cm}^{-1}$ ），以 KBr 為分光片（ $400-5000\text{ cm}^{-1}$ ），偵測器為 MCT（光區為  $400-5000\text{ cm}^{-1}$ ），光圈大小選用  $3.5\text{ mm}$ ，光譜解析度設定為  $0.1$  或  $0.5\text{ cm}^{-1}$ ，移動鏡移動速度選用  $0.7\text{ cm s}^{-1}$ ，平均掃描次數 400 次，於此條件下擷取光譜時間約 80 分鐘，解析度為  $0.5\text{ cm}^{-1}$  時，擷取光譜時間約 20 分鐘。

### 3.1.4 光解光源

實驗所使用的光解光源主要包括：

(1) 氟化氬準分子雷射 (KrF excimer laser, Lambda Physik, LPX 240i) – 其共振腔內充入  $150\text{ mbar}$  氬 (Kr) 氣體， $120\text{ mbar}$  氟氬混合氣體 ( $5\%$ ,  $\text{F}_2/\text{He}$ ) 和  $3280\text{ mbar}$  氬 (Ne) 氣體，經過高壓放電後可由雷射共振腔輸出波長為  $248\text{ nm}$  的無偏極性雷射光，最大輸出能量為  $240\text{ mJ/pulse}$ ，輸出雷射光脈衝寬度 (FWHM) 為  $14\text{ ns}$ 。實驗使用輸出能量  $16.3\text{ mJ/pulse}$ ，同時在光解窗口放置一片在  $248\text{ nm}$  波長穿透率約為  $40\%$  的濾光片，降低光解能量至  $6.5\text{ mJ/pulse}$ 。

(2) 氟化氙準分子雷射 (XeCl excimer laser, Lambda Physik, LPX 100) – 其共振腔內充入  $110\text{ mbar}$  氙 (Xe) 氣體， $90\text{ mbar}$  氟化氙及氙氣混合

氣體 (5%, HCl in He) 和 3100 mbar 氦 (Ne) 氣體，經過高壓放電後可由雷射共振腔輸出波長為 308 nm 的無偏極性雷射光，最大輸出能量為 160 mJ/pulse，輸出雷射光脈衝寬度 (FWHM) 為 17 ns。實驗使用輸出能量 17.5 mJ/pulse，同時在光解窗口放置一片在 308 nm 波長穿透率約為 20 % 的濾光片 (KG-1)，降低光解能量至 3.5 mJ/pulse。

(3) 染料雷射：本實驗使用的染料雷射為 XRES-D-1800 (Sirah)，可利用兩個光柵 ( $G_2$  和  $G_3$ ,  $1800 \text{ g mm}^{-1}$ ) 來選擇輸出波長。激發光源為一台 Nd:YAG 雷射 (Spectra Physics) 以 10 Hz 的頻率發出時間脈寬為 8-10 ns、波長 1064 nm 的近紅外光。此紅外光可經由諧頻產生器 (harmonic generator, model HG-4) 內的一組可控溫穩頻裝置的 KDP 經體轉換成波長 532 nm 的諧頻光，再利用兩片 532 nm 的分色鏡 (dichroic mirror) 將 532 nm 的光分離出來。當 532 nm 之垂直偏極性雷射光激發共振腔內染料槽的染料，產生之染料雷射光經由擴展光束稜鏡組和光柵後，從共振腔出來之染料雷射大部分為水平偏極性。本實驗用的染料為 LDS-698，光區在 660-725 nm，入射雷射光能量為 300 mJ 時，染料雷射在 342 nm 最大輸出能量約  $53 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 。實驗使用 0.5 mJ 的 340 nm 和 355 nm 波長。

## 3.2 實驗步驟

### 3.2.1 樣品製備

實驗中樣品的沉積是採用預先配好特定比例之主客體混合氣體玻璃球，以針閥控制適當流速，同時和客體( $p\text{-H}_2$ )共沉積於樣品靶上，已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至  $1.0 \times 10^{-5}$  torr，接著關閉通往幫浦的閥門，通入約 3 torr 樣品氣體至樣品球中，待壓力平衡後再通入  $p\text{-H}_2$  氣體，稀釋至特定比例。

製備  $^{32}\text{S}\text{-C}\text{-}^{34}\text{S}$  樣品部分，是  $\text{C}^{32}\text{S}_2$  和  $\text{C}^{34}\text{S}_2$  將以 1 比 1 通入玻璃球內，外部纏上細銅管並電擊。 $\text{C}^{32}\text{S}_2$  和  $\text{C}^{34}\text{S}_2$  分子受高能量電子撞擊斷鍵形成  $\text{C}^{32}\text{S}$  和  $\text{C}^{34}\text{S}$ ，以及  $^{32}\text{S}$  和  $^{34}\text{S}$ ，停止電擊後  $\text{C}^{32}\text{S}$  和  $^{34}\text{S}$  再結合或是  $\text{C}^{34}\text{S}$  和  $^{32}\text{S}$  再結合即形成  $\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$  分子。

連接至沉積口之氣體管路及樣品的配置如圖 3-1 所示，包括樣品玻璃球、流量計(MKS, 10 sccm)、針閥等。沉積條件是  $p\text{-H}_2$  流量  $19.4 \text{ mmol h}^{-1}$ ，兩個氣體樣品  $\text{CS}_2/p\text{-H}_2$  和  $\text{Cl}_2/p\text{-H}_2$  流量分別為  $0.19 \text{ mmol h}^{-1}$  和  $0.065\text{-}0.11 \text{ mmol h}^{-1}$ ，沉積的樣品間質濃度為  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2 = 1/0.3\text{-}0.8/1000$ ，沉積時間為兩小時。

### 3.2.2 實驗步驟

當真空系統壓力降至壓力下降至  $3.5 \times 10^{-5}$  torr 以下時啟動壓縮機組

開始降溫，待樣品靶面溫度達 3.2 K 時，取一張 450-5000  $\text{cm}^{-1}$  的參考 (reference) 光譜。啟動 *para*- $\text{H}_2$  轉換系統之壓縮機降溫，外層腔體以真空幫浦維持在粗略真空狀態，待溫度降至 8.0 K 後，打開內層腔體至主低溫系統之沉積靶面的閥門，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 12.3 K，調整鋼瓶至內層腔體間的針閥 (needle valve) 使轉換後的 *p*- $\text{H}_2$  壓力穩定維持在 20 torr 左右。此時，打開兩個分別裝有  $\text{CS}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的樣品球之氣體管路閥門，並以針閥控制樣品流量，樣品與 *p*- $\text{H}_2$  在氣體管路中混合後再共同沉積於 3.2 K 的靶面上。經過兩小時的沉積時間後，將靶面轉向偵測紅外光譜之方向，取得一張樣品間質的吸收光譜，再將靶面轉向光解的石英窗口，依實驗需要選擇不同波長的光源照射，並控制照光時間，且於每個不同的照光階段後，測量樣品間質照光後的紅外吸收光譜。

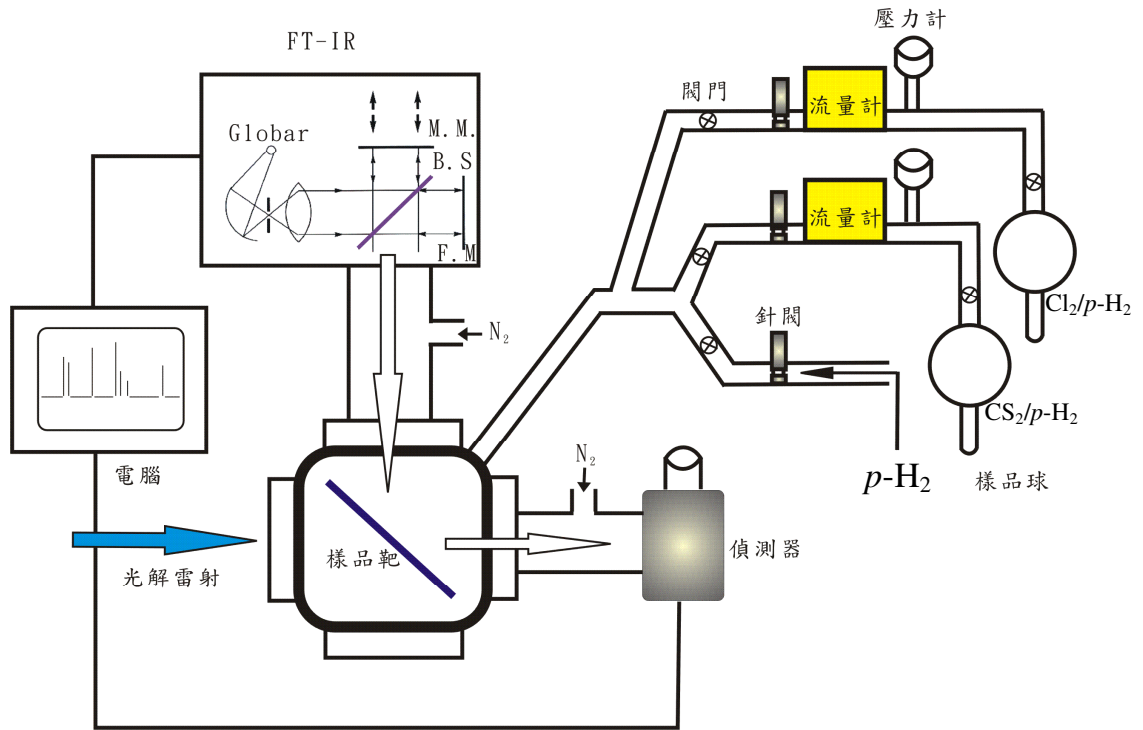


圖 3- 1 實驗裝置圖。壓力計(1000 torr)用於配置合適比例的氣體樣品；  
針閥與流量計用於控制氣體流量。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 光解前之樣品間質

#### 4.1.1 純 CS<sub>2</sub> 在 *p*-H<sub>2</sub> 間質之紅外光譜

將預先混合的 CS<sub>2</sub> 與 *p*-H<sub>2</sub> 氣體樣品（比例 CS<sub>2</sub>/*p*-H<sub>2</sub>=1/10）和純 *p*-H<sub>2</sub> 分別以 1.2 mcc/s 和 120 mcc/s 流量共沉積於靶面上，經過兩小時的沉積，CS<sub>2</sub> 樣品間質之紅外吸收光譜如圖 4-1 所示。CS<sub>2</sub> 有三個振動模式， $\nu_1$  為 C-S<sub>2</sub> 對稱伸張 (symmetric stretch)，拉曼吸收譜線位於 658.0 cm<sup>-1</sup>。 $\nu_2$  為 SCS 彎曲運動 (bending)，氣態下紅外吸收譜線位於 396.8 cm<sup>-1</sup>。 $\nu_3$  為 C-S<sub>2</sub> 不對稱伸張 (asymmetric stretch)，氣態下紅外吸收譜線位於 1535.4 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup> 因  $\nu_1$  振動偶極矩變化為零，無法觀測其紅外吸收譜線，而  $\nu_2$  在本實驗偵測光區範圍外，故只能觀測到  $\nu_3$  振動模，其在 *p*-H<sub>2</sub> 間質吸收譜線位於 1531.8 (1530.1、1528.4) cm<sup>-1</sup>，括號內為較弱的吸收，回火後強度會減弱，推測 1530.1 和 1528.4 cm<sup>-1</sup> 為 CS<sub>2</sub> 在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中的 fcc 晶格之吸收。假設不考慮非簡諧性影響，藉由分別位於 2182.0 和 2324.7 cm<sup>-1</sup> 結合譜線 (combination band)  $\nu_1+\nu_3$  和  $2\nu_2+\nu_3$ ，可推算 CS<sub>2</sub> 的  $\nu_1$  和  $\nu_2$  在 *p*-H<sub>2</sub> 間質吸收位置應約為 650.2 和 396.4 cm<sup>-1</sup>。CS<sub>2</sub> 在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中與前人在 Ar 與 Ne 間質中<sup>2,3</sup> 所觀測的譜線位置比較

結果列於表 4-1 中； $p\text{-H}_2$  間質中  $\text{CS}_2$  吸收譜線位置都比 Ar 間質偏向藍位移；而  $p\text{-H}_2$  間質中  $\text{CS}_2$  的  $\nu_3$  和  $\nu_1+\nu_3$  振動模吸收譜線位置比 Ne 間質偏向紅位移， $2\nu_2+\nu_3$  則偏向藍位移。

#### 4.1.2 $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$ 複合體在 $p\text{-H}_2$ 間質之紅外光譜

將  $\text{CS}_2/p\text{-H}_2=1/10$  與  $\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/10$  的兩個氣體樣品分別以 1.2 mcc/s 及 0.4 mcc/s 的流量和  $p\text{-H}_2$  共沉積於靶面上，經過兩小時的沉積，將其與純  $\text{CS}_2$  的光譜如圖 4-2 (a) 比較，可觀察到一些不屬於  $\text{CS}_2$  的吸收譜線，且強度會隨  $\text{Cl}_2$  濃度增加而提高，如圖 4-2 (b) 中標示\*處，我們推測這是由於  $\text{Cl}_2$  和  $\text{CS}_2$  以凡得瓦爾力形成的複合體所致，其吸收位置會和  $\text{CS}_2$  的吸收接近，但略有偏移。在  $p\text{-H}_2$  間質中，複合物分別位於 2825.9、2178.7、1528.9 (1531.3、1529.5、1529.2、1529.1、1528.9、1528.8) 及 1479.3 (1481.4、1479.7、1479.4、1479.2 和 1479.0)  $\text{cm}^{-1}$ ，括弧內為較弱的吸收譜線。 $\text{Cl}_2$  分子的拉曼吸收譜線位於 549.1  $\text{cm}^{-1}$ ，<sup>4</sup> 因  $\text{Cl}_2$  為同核雙原子分子，振動偶極矩變化為零，應無法觀測其紅外吸收譜線，但  $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$  複合物會使  $\text{Cl}_2$  原本的對稱性改變，因此若間質中  $\text{Cl}_2$  濃度很高時，也可觀測到  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質的振動吸收位於 547.9 和 540.5  $\text{cm}^{-1}$ ，如圖 4-2 (b) 中標示  $\text{Cl}_2$  處。表 4-2 為實驗所得到的  $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$  複合物吸收譜線位置與前人在 Ar 所觀測的譜線位置<sup>5</sup> 比較，可發現此複合物在  $p\text{-H}_2$  間質中吸收譜線偏向藍位移。

## 4.2 樣品間質光解後之紅外吸收光譜

### 4.2.1 CS<sub>2</sub>在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中光解之紅外光譜

在本研究中，期望能觀測到 Cl 原子與 CS<sub>2</sub> 反應所產生的 CS<sub>2</sub>(Cl) 加成物：Cl 接在 S 上的 ClSCS 或 Cl 接在 C 上的 ClCS<sub>2</sub>，因此須先選擇適合的光源，在不會光解 CS<sub>2</sub> 的情形下，光解 Cl<sub>2</sub> 產生 Cl 原子。由圖 4-3(a) 中可看到 Cl<sub>2</sub> 在 300-360 nm 的近紫外光區有較強的吸收，<sup>6</sup> 因操作準分子雷射較為容易，故在實驗室中常用波長 308 nm 準分子雷射做為光解 Cl<sub>2</sub> 的光源，Cl<sub>2</sub> 在此波長的光吸收截面積約為  $1.7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，<sup>7</sup> CS<sub>2</sub> 在此波長的光吸收截面積約為  $7.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ 。<sup>8</sup>

圖 4-4(a) 為以 308 nm 雷射光照射 *p*-H<sub>2</sub> 間質中 CS<sub>2</sub> 20 分鐘後減去照光前之差異光譜 (difference spectrum)；圖中向上的譜線表示生成，向下的譜線表示消失，可看到在 1285-1265 cm<sup>-1</sup> 光區處產生一系列譜線，(與 Andrews 研究組<sup>10</sup> 在 Ar 間質下觀測的 CS 吸收譜線 (1275.4 cm<sup>-1</sup>) 位置相近)，顯示 308 nm 會使 CS<sub>2</sub> 斷鍵，並可能生成 CS，故此波長不適用於此實驗中。

在實驗室中另一常用來光解 Cl<sub>2</sub> 的波長為由 Nd:YAG 雷射經三倍頻產生器作用輸出的 355 nm，Cl<sub>2</sub> 在此波長的光吸收截面積約為  $1.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，<sup>7</sup> 和在 308 nm 的吸收截面積差異不大，而 CS<sub>2</sub> 在

此波長的光吸收截面積約為  $2.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，<sup>8</sup> 約為在 308 nm 的光吸收截面積的 1/300 倍，應可做為本實驗的光解光源。然而在 Wine 研究組<sup>9</sup> 對  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物做的近紫外光波長吸收光譜研究中，得知其 350-380 nm 光區有一強吸收，在 355 nm 的光吸收截面積約  $1.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，如圖 4-5 所示。本實驗欲研究的  $\text{ClSCS}$  或  $\text{ClCS}_2$  在此波長被二次光解的機會很大，所以我們選擇對  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物吸收截面積較低(約  $3.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ) 的 340 nm 波長雷射光當光解光源； $\text{Cl}_2$  在此波長的光吸收截面積約為  $2.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，<sup>7</sup> 而  $\text{CS}_2$  在此波長的光吸收截面積約為  $4.9 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$ ，<sup>8</sup> 和在 355 nm 的光吸收截面積大小差異不大，但產物二次光解的機會較低，比 355 nm 更適合做為光解光源。

圖 4-4 (b) 為  $\text{CS}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中以 340 nm 雷射光照射 30 分鐘後減去照光前之差異光譜，和

圖 4-4 (a) 比較，以 340 nm 光源並不會使  $\text{CS}_2$  斷鍵生成光解產物  $\text{CS}$ 。除此之外，經 340 nm 光解後的  $\text{CS}_2$  吸收譜線形狀有變化，可能光解的雷射能量讓間質有回火的效應。

#### 4.2.2 $\text{Cl}_2\text{CS}$ 在 $p\text{-H}_2$ 間質中光解之紅外光譜

因實驗結果觀測到一些二次光解後的產物，可藉由已知的分子並光解之來幫助指派這些產物。 $\text{Cl}_2\text{CS}$  經 248 nm 光解後，約 80 % 的反應

物會光解產生 ClCS 和 Cl。<sup>11</sup> 將 Cl<sub>2</sub>CS 與 *p*-H<sub>2</sub> 比例為 1/10 的氣體樣品以 1.2 mcc/s 流速與 *p*-H<sub>2</sub> 以 120 mcc/s 流速共沉積於靶面上，經過一小時沉積，Cl<sub>2</sub>CS 樣品間質之紅外吸收光譜(解析度 0.5 cm<sup>-1</sup>)如圖 4-6 (a) 所示。因實驗偵測光區限制，本實驗只能觀測到 Cl<sub>2</sub>CS 的六個基頻振動模式其中三個： $\nu_1$  位於 1133.6 (1127.7, 1130.6) cm<sup>-1</sup>、 $\nu_2$  位於 502.8 (494.3, 498.5) cm<sup>-1</sup>、 $\nu_5$  位於 816.0 (809.0, 812.3) cm<sup>-1</sup>，並觀測到泛頻  $2\nu_4$  位於 944.8 cm<sup>-1</sup>、結合譜帶 $\nu_3+\nu_4$  位於 773.3 (770.9) cm<sup>-1</sup> 及 $\nu_2+\nu_6$  位於 791.5 (782.2, 787.1) cm<sup>-1</sup>，括號內為較弱的吸收，其中  $\nu_2$  及 $\nu_2+\nu_6$  的三重峰吸收強度約為 9:6:1。由於  $\nu_2$  為含兩個 Cl 的 C-Cl<sub>2</sub> 伸張模，推測較弱的吸收峰是 <sup>37</sup>Cl 天然同位素取代造成，將結果與前人在氣態與 Ar 間質下的吸收譜線及理論計算結果整理於表 4-3 中，表中可看到由一個 <sup>37</sup>Cl 取代分子的 $\nu_2$  振動模位移約 4.2 cm<sup>-1</sup>，與實驗值 4.3 cm<sup>-1</sup> 符合。

圖 4-6(b)為 Cl<sub>2</sub>CS 照射 248 nm 雷射光 (1 Hz，於光解窗口所測得的能量為 6.5 mJ pulse<sup>-1</sup>) 1 分鐘後所得之吸收光譜與照光前的光譜相減後所得之差異光譜 (difference spectrum)。圖中可看到 Cl<sub>2</sub>CS 被光解後消失，並生成一組產物其吸收譜線位於 1193.8 (1191.8、1187.2 和 1185.3) cm<sup>-1</sup> 及 637.4 (634.6、632.5、629.7 及 623.8) cm<sup>-1</sup>，括號內為較弱的吸收，其中 632.5 cm<sup>-1</sup> 吸收強度大小約為 637.4 cm<sup>-1</sup> 的 1/3。此組譜線與本實驗室朱立崗等人<sup>12</sup> 以時間解析霍氏紅外光譜儀偵測的氣態



CICS 吸收譜線 ( $1212\text{-}1181\text{ cm}^{-1}$ ) 相近, 也和 Schallmoser 研究組<sup>13</sup> 在 Ar 間質下觀測到的 CICS 譜線 ( $1189.3$  和  $632.1\text{ cm}^{-1}$ ) 相近。Ar 間質中 CICS 的  $\nu_1$  振動模不同晶格位置吸收譜線位於  $1189.3$ 、 $1188.8$ 、 $1187.0$  和  $1186.4\text{ cm}^{-1}$  (標示為 a、b、c 和 d), a、b 和 c 在  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移至  $1182.8$ 、 $1182.3$  和  $1180.5\text{ cm}^{-1}$ , 波數比例  $1182.8/1189.3$ 、 $1182.3/1187.0$  和  $1180.5/1186.4$  均為  $0.9945$ , 與 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 的計算結果  $0.9938$  相差不大, a 在  $^{13}\text{C}$  取代位移至  $1155.8\text{ cm}^{-1}$ , 波數比例  $1155.8/1189.3 = 0.9718$ , 與理論值  $0.9694$  大致相符。在  $p\text{-H}_2$  間質中則觀測到兩種晶格位置吸收譜線位於  $1193.8$  和  $1191.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $^{34}\text{S}$  同位素取代分別位移至  $1187.2$  和  $1185.3\text{ cm}^{-1}$ , 波數比例  $1187.2/1193.8$  和  $1185.3/1191.8$  均為  $0.9945$ , 與 Ar 間質中的波數比例相同,  $^{13}\text{C}$  取代分別位移至  $1159.7$  和  $1158.0\text{ cm}^{-1}$ , 波數比例  $1159.7/1193.8$  和  $1158.0/1191.8$  分別為  $0.9714$  和  $0.9716$ , 與 Ar 間質中的波數比例接近。Ar 間質中 CICS 的  $\nu_3$  振動模不同晶格位置吸收譜線位於  $632.1$  和  $631.4\text{ cm}^{-1}$  (標示為 e 和 f), e 和 f 在  $^{37}\text{Cl}$  同位素取代位移至  $627.3$  和  $626.4$ , 波數比例  $627.3/632.1$  和  $626.4/631.4$  為  $0.9924$  和  $0.9921$ , 與 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 的計算結果  $0.9921$  相差不大, e 在  $^{34}\text{S}$  和  $^{13}\text{C}$  同位素取代分別位移至  $629.5$  和  $618.5$ , 波數比例  $629.5/632.1$  和  $618.5/632.1$  為  $0.9959$  和  $0.9785$ , 與理論值  $0.9962$  和  $0.9776$  大致符合。在  $p\text{-H}_2$  間質中則只觀測到  $637.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ 、



$^{34}\text{S}$  和  $^{13}\text{C}$  同位素取代分別位移至  $632.5$ 、 $634.6$  和  $623.8\text{ cm}^{-1}$ ，波數比例  $632.5/637.4$ 、 $634.6/637.4$  和  $623.8/637.4$  分別為  $0.9923$ 、 $0.9956$  和  $0.9787$ ，與 Ar 間質中的波數比例差異不大。將其結果與 Ar 間質下觀測的譜線位置整理於表 4-4 中比較，可看出在  $p\text{-H}_2$  間質中以  $248\text{ nm}$  光解  $\text{Cl}_2\text{CS}$  後的產物，其譜線和氣態及 Ar 間質下觀察到的 CICS 譜線符合。

#### 4.2.3 $\text{CS}_2+\text{Cl}_2$ 在 $p\text{-H}_2$ 間質中光解和回火之紅外光譜

在 4.2.1 中，已討論使用不同波長光源對  $\text{CS}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的光解結果。在本研究中，預期  $\text{Cl}_2$  經第一光解光源  $340\text{ nm}$  光解後產生的  $\text{Cl}$  原子會和  $\text{CS}_2$  反應形成  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物，接著再以  $355\text{ nm}$  雷射光當第二光解光源，因為此光源會大量光解  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物，使得屬於此加成物的譜線強度會減弱，可確認指派的譜線是否正確。

$\text{CS}_2$  之  $\nu_3$  振動模附近的  $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$  複合物消長情形如圖 4-7 所示。圖 4-7(a) 為照光前吸收光譜，標示\*處為  $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$  複合物，(b) 為樣品間質 ( $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/0.3/1000$ ) 照射  $340\text{ nm}$  ( $30\text{ Hz}$ ，於光解窗口所測得的能量為  $0.5\text{ mJ pulse}^{-1}$ ) 雷射光 30 分鐘後減去未照光所得之差異光譜，(c) 為已照射  $340\text{ nm}$  雷射光之樣品間質回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前之差異光譜，(d) 為繼續照射  $355\text{ nm}$  ( $30\text{ Hz}$ ，於光解窗口所測得的能量為  $0.5\text{ mJ pulse}^{-1}$ ) 雷射光 40 分鐘減去照  $355\text{ nm}$  前之差異光譜，(e) 為已照射  $355\text{ nm}$  雷射光之樣品間質回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前所得

之差異光譜。圖中可看到  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物都是在光解後減少，回火後增加；Romano 等人<sup>5</sup> 計算  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物的  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  間的鍵結能量約為  $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，因此 340 nm 和 355 nm 除了可光解  $\text{Cl}_2$  分子，也可能將  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  間的鍵結斷鍵使  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物減少。而  $\text{CS}_2$  在 340 nm 光解後減少情形並不明顯，且吸收譜線形狀有改變，和純  $\text{CS}_2$  被 340 nm 光解後的情形一樣如圖 4-4 (b)。 $\text{CS}_2$  在回火後大量減少，經 355 nm 光解後增加，再回火又減少。

圖 4-8 到圖 4-11 為樣品間質  $\text{CS}_2 / \text{Cl}_2 / p\text{-H}_2 = 1/0.3/1000$  照光光解在不同光區的吸收光譜。

圖 4-8 為光區  $1485\text{-}1465 \text{ cm}^{-1}$  之吸收光譜，(a) 為照光前吸收光譜，因  $^{13}\text{C}$  取代之  $\text{CS}_2$  中 C-S 不對稱振動模吸收也位於此光區，將  $^{13}\text{C}$  取代之  $\text{CS}_2$  位於  $1482.0 \text{ cm}^{-1}$  標示為  $^{13}\text{CS}_2$ ，而  $^{13}\text{C}$  和一個  $^{34}\text{S}$  取代之  $\text{CS}_2$  位於  $1478.4 \text{ cm}^{-1}$  標示為  $^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$ 。(b) 為樣品間質照射 340 nm 雷射光後減去未照光之差異光譜。圖中可發現有生成一組譜線，分別位於  $1479.5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1480.3 \text{ cm}^{-1}$  及  $1480.8 \text{ cm}^{-1}$  (標示為 x、 $x_a$  及  $x_b$ )。圖 4-9 (b) 為光區  $1250\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$  的差異光譜，有一組譜線生成，分別位於  $1272.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1283.9 \text{ cm}^{-1}$  及  $1272.1 \text{ cm}^{-1}$  (標示為 y、 $y_b$  及  $y_d$ )。 $\text{Cl}_2$  光解後產生 Cl 原子，其電子自旋軌域躍遷 (spin-orbital transition)  $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^2\text{P}_{3/2}$  位於  $943.8 \text{ cm}^{-1}$ ，<sup>14</sup> 如圖 4-11 (b) 所示。

上述已照射 340 nm 雷射光之樣品間質回火後減去回火前在光區 1465-1485  $\text{cm}^{-1}$  所得之差異光譜如

圖 4- 8 (c)。圖中可看到  $\text{CS}_2$  減少，而  $x$  和  $x_b$  持續增加；在 1479.5  $\text{cm}^{-1}$  旁標示\*處的  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物 (1481.4、1479.4、1479.2 和 1479.0  $\text{cm}^{-1}$ ) 和圖 4- 7 (c) 一樣，回火後增加。圖 4- 9 (c) 為光區 1250-1290  $\text{cm}^{-1}$  之差異光譜， $y$  和  $y_d$  減少， $y_b$  增加，新增 1277.8  $\text{cm}^{-1}$  和 1288.9  $\text{cm}^{-1}$  (標示為  $y_a$  和  $y_c$ )。圖 4- 10 (c) 為光區 1130-1150  $\text{cm}^{-1}$  及 1180-1200  $\text{cm}^{-1}$  之差異光譜，新增一組譜線標示為  $z$ ，且分裂成雙重峰，位於 1193.9 和 1193.6  $\text{cm}^{-1}$ 。

上述樣品間質再繼續照射 355 nm 雷射光後減去未照 355 nm 在光區 1465-1485  $\text{cm}^{-1}$  所得之差異光譜如

圖 4- 8 (d)。圖中看到  $\text{CS}_2$  增加， $x$ 、 $x_b$  和  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物減少。圖 4- 9 (d) 為光區 1250-1290  $\text{cm}^{-1}$  之差異光譜， $y$  和  $y_d$  增加，其中  $y_d$  增加的量比  $y$  多，新增 1272.8  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $y_e$ 。圖 4- 10 (d) 為光區 1130-1150  $\text{cm}^{-1}$  之差異光譜，新增 1145.3  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $r$ 。圖 4- 11 (d) 為光區 915-955  $\text{cm}^{-1}$  之差異光譜，圖中可看到 Cl 原子在 943.8  $\text{cm}^{-1}$  之吸收因為被 355 nm 雷射光光解而又增加。

上述樣品間質回火後減去回火前在光區 1465-1485  $\text{cm}^{-1}$  所得之差異光譜如

圖 4-8 (e)。可看出第二次回火的效應和圖(c)中第一次回火效應類似，即  $\text{CS}_2$  減少， $x$  和  $x_b$  增加， $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物只有  $1479.4 \text{ cm}^{-1}$  較明顯增加。圖 4-9 (e) 為光區  $1250\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$  之差異光譜， $y$  和  $y_d$  譜線減少， $y_a$ 、 $y_b$ 、 $y_c$  增加。圖 4-10 (e) 為光區  $1130\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$  及  $1180\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  之差異光譜， $z$  和  $r$  組譜線增加。圖 4-11 (e) 為光區  $915\text{-}955 \text{ cm}^{-1}$  之差異光譜，新增  $w$  組譜線位於  $943.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

當以  $308 \text{ nm}$  雷射光解間質時，我們發現有一組新的譜線產生。圖 4-12 為樣品間質濃度  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/0.8/1000$  照射  $308 \text{ nm}$  雷射光 35 分鐘後減去照光前之差異光譜。我們發現有一組新的譜線只有在使用  $308 \text{ nm}$  雷射光時才會產生，其位於  $1090.6$  和  $889.9 \text{ cm}^{-1}$ ，標示為  $v$ 。

所有產物對不同雷射波長光解和回火的消長情形整理於表 4-5。

#### 4.2.4 $^{34}\text{S}$ 和 $^{13}\text{C}$ 同位素取代實驗

以  $308$ 、 $340$  和  $355 \text{ nm}$  雷射光解共沉積於  $p\text{-H}_2$  間質中的  $\text{CS}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ，產生一系列譜線吸收，為了更進一步對這些光解產物做結構鑑定，必須藉由同位素取代的實驗得到更多資訊。本實驗完成了兩個  $^{34}\text{S}$  同位素取代、一個  $^{34}\text{S}$  同位素取代和  $^{13}\text{C}$  同位素取代的  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  的光解反應。光解前不同同位素取代的  $\text{CS}_2$  吸收譜線亦被指認，圖 4-13 為  $2\nu_1+\nu_3$  振動模，圖 4-14 為  $2\nu_2+\nu_3$  振動模，圖 4-15 為  $\nu_1+\nu_3$  振動模，圖 4-16 為  $\nu_3$  振動模，將所有譜線與 Ar 和 Ne 間質的吸收譜線<sup>2,3</sup> 整理於表 4-1 中。

圖 4-17 和圖 4-18 分別為  $^{34}\text{S}$  同位素取代樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$  和  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/1/0.3$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照光光解於  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜，(a)為照光前吸收光譜，(b)為樣品間質照射  $340\text{ nm}$  雷射光後減去未照光之差異光譜，(c)為上述樣品間質回火後減去回火前之差異光譜，(d)為樣品間質繼續照射  $355\text{ nm}$  雷射光減去未照  $355\text{ nm}$  之差異光譜，(e)為上述樣品間質回火後減去回火前之差異光譜。位於  $1479.5\text{ cm}^{-1}$  的 x 組譜線在兩個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中位移到  $1472.7\text{ cm}^{-1}$  (圖 4-17 中標示  $x_4$  處)，同位素波數位移比例(isotopic ratio)  $1472.7/1479.5 = 0.9954$ ，在只有一個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到  $1476.7$  和  $1475.6\text{ cm}^{-1}$  (圖 4-18 中標示  $x_2$  和  $x_3$  處)，波數位移比例分別為  $1476.7/1479.5 = 0.9981$  和  $1475.6/1479.5 = 0.9974$ 。圖 4-19 為  $^{13}\text{C}$  同位素取代樣品 ( $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$ ) 在  $p\text{-H}_2$  間質中照光光解於  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜，圖(a)到圖(e)如上所述。由於  $^{13}\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物在此樣品間質含量較多，x 產物會被這些吸收譜線干擾，因此不易辨別，但我們仍可清楚看到位於  $1479.5\text{ cm}^{-1}$  的 x 組譜線在  $^{13}\text{C}$  取代之光解實驗中位移到  $1431.6\text{ cm}^{-1}$ ，標示為  $x_5$ ，波數位移比例  $1431.6/1479.5 = 0.9676$ 。

圖 4-20 為同位素取代樣品 ( $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.8$ ) 在  $p\text{-H}_2$  間質中照射  $308$  和  $355\text{ nm}$  後在  $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  及  $1080\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  光區之



差異光譜。(a)為照光前之吸收光譜，(b)為照射 355 nm 60 分鐘後減去未照光之差異光譜，(c)為上述樣品照射 308 nm 減去未照 308 nm 之差異光譜，(d)為上述樣品照射 355 nm 減去照 355 nm 前之差異光譜。位於 1090.6 和 889.5  $\text{cm}^{-1}$  的  $\nu$  譜線，在兩個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到 1084.4 和 886.2  $\text{cm}^{-1}$ ，波數位移比例為  $1084.4/1090.6=0.9943$  和  $886.2/889.5=0.9963$ ，此譜線在以 308 nm 光解時生成如圖 4-20(c)，並於 355 nm 光解時消失如圖 4-20(d)。

圖 4-21 為在 1230-1245  $\text{cm}^{-1}$  及 1255-1280  $\text{cm}^{-1}$  光區中，以不同同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 並回火後繼續照射 355 nm 減去未照射 355 nm 之差異光譜。(a)為無同位素取代，(b)為含兩個  $^{34}\text{S}$  取代樣品，(c)為含只有一個  $^{34}\text{S}$  取代樣品，(d)為含  $^{13}\text{C}$  取代樣品。位於 1272.2  $\text{cm}^{-1}$  的  $y$  譜線在兩種  $^{34}\text{S}$  同位素取代皆位移到 1262.1  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_2$ ，位於 1272.1  $\text{cm}^{-1}$  的  $y_d$  譜線在兩種  $^{34}\text{S}$  同位素取代皆位移到 1262.0  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_{d2}$ ，位於 1272.8  $\text{cm}^{-1}$  的  $y_e$  譜線在兩種  $^{34}\text{S}$  同位素取代皆位移到 1262.7  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_{e2}$ ，位移比例均為 0.9921。在  $^{13}\text{C}$  同位素取代之光解實驗中， $y$  譜線位移至 1236.4  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_3$ ，波數位移比例  $1236.4/1272.2=0.9719$ ， $y_d$  譜線位移至 1235.3  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_{d3}$ ，波數位移比例  $1235.3/1272.1=0.9711$ ， $y_e$  譜線位移至 1237.0  $\text{cm}^{-1}$ ，標示為  $y_{e3}$ ，波數位移比例  $1237.0/1272.8=0.9719$ 。



圖 4- 22 到圖 4- 24 為不同同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 和 355 nm 並回火減去未照光之差異光譜。圖 4- 22 為 1193.9 和 1193.6  $\text{cm}^{-1}$  的 z 組譜線吸收差異光譜，在兩種  $^{34}\text{S}$  同位素取代皆位移到 1187.2 和 1187.0  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $z_2$ ，波數位移比例  $1187.2/1193.9 = 0.9944$ ， $1187.0/1193.6 = 0.9945$ 。在  $^{13}\text{C}$  同位素取代之光解實驗中，z 譜線位移至 1159.8 和 1159.5  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $z_3$ ，波數位移比例分別為  $1159.8/1193.9 = 0.9714$  和  $1159.5/1193.6 = 0.9714$ 。

圖 4- 23 為 1145.3  $\text{cm}^{-1}$  的 r 譜線吸收差異光譜，在兩個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到 1139.5  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $r_4$ ，波數位移比例  $1139.5/1145.3 = 0.9949$ ，在只有一個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到 1144.5 和 1140.6  $\text{cm}^{-1}$  分別標示為  $r_2$  和  $r_3$ ，波數位移比例分別為  $1144.5/1145.3 = 0.9930$  和  $1140.6/1145.3 = 0.9959$ 。在  $^{13}\text{C}$  同位素取代之光解實驗中，r 譜線位移至 1112.5  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $r_5$ ，波數位移比例  $1112.5/1145.3 = 0.9714$ 。

圖 4- 24 為 943.0 (943.3)  $\text{cm}^{-1}$  的 w 譜線吸收差異光譜，在兩個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到 940.5 (940.9)  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $w_4$ ，波數位移比例  $940.5/943.0 = 0.9973$ ，在只有一個  $^{34}\text{S}$  同位素取代位移到 942.0(942.4)和 941.5  $\text{cm}^{-1}$  分別標示為  $w_2$  和  $w_3$ ，波數位移比例分別為  $942.0/943.0 = 0.9989$  和  $941.5/943.0 = 0.9984$ ，括號中為較弱的吸收。在  $^{13}\text{C}$  同位素取代之光解實驗中，w 譜線位移至 940.3  $\text{cm}^{-1}$  標示為  $w_5$ ，波數位移比例  $940.3/$

943.0 = 0.9971。

### 4.3 振動波數之理論計算和已知文獻值

$\text{Cl}_2$  和  $\text{CS}_2$  的系統光解後，除了生成  $\text{Cl}$ ，產物還有可能二次光解生成  $\text{S}$  和  $\text{CS}$ ，因此可能的的光解產物有 (1) 含一個  $\text{Cl}$  和  $\text{CS}_2$  的  $\text{CS}_2(\text{Cl})$ ，(2) 含兩個  $\text{Cl}$  和  $\text{CS}_2$  的  $\text{CS}_2\text{Cl}_2$ ，(3) 含  $\text{Cl}$  和  $\text{CS}$  的  $\text{CSCl}$ 、 $\text{ClCSCl}$ ，(4)  $\text{CS}$  和  $\text{CS}$  形成的  $\text{C}_2\text{S}_2$  或含  $\text{S}$  和  $\text{CS}_2$  的  $\text{CS}_3$ 。吾人針對上述可能的分子從事相關之理論計算以預測其振動波數及紅外吸收強度，如有文獻值亦列入比較。

#### 4.3.1 $\text{CS}_2(\text{Cl})$

$\text{CS}_2(\text{Cl})$  有兩種異構物： $\text{ClSCS}$  和  $\text{ClCS}_2$ 。利用 Gaussian 03W 套裝程式，以 B3LYP 及 BPW91 兩種 density function theory (DFT) 方法搭配 aug-cc-pVTZ 的基底函數 (basis-set) 進行  $\text{ClSCS}$  的理論計算，並將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的幾何結構整理於圖 4- 25(a)，為了將兩個  $\text{S}$  原子區分，把  $\text{ClSCS}$  表示為  $\text{ClS}_{(2)}\text{CS}_{(3)}$ 。圖中可看到  $\text{CS}_2$  不再為線性分子而有些微彎曲， $\text{C-S}_{(2)}$  鍵長較  $\text{C-S}_{(3)}$  長約 0.01 Å。將計算結果的  $\text{ClSCS}$  振動頻率及其紅外吸收相對強度列於表 4- 6 中，並與 Phillips 研究組<sup>16</sup> 用 B3LYP/ cc-pVDZ 所得的結果一併列出做比較，表中可看到  $\nu_2$  的吸收強度遠小於  $\nu_1$ ，而  $\nu_3$  到  $\nu_6$  在本實驗偵測光區範圍外，故實驗

預期只觀測到 CISCS 的 C-S 不對稱伸張振動模  $\nu_1$ 。表 4-7 為 CISCS 及其同位素取代分子的振動頻率，由表中可看出  $\nu_1$  振動模中  $^{37}\text{Cl}$  取代的分子幾乎不造成位移，表示此振動模中的 Cl 幾乎不動。而  $^{34}\text{S}_{(3)}$  取代造成較大的位移，主要因為  $^{34}\text{S}_{(2)}$  與 Cl 鍵結，有效質量較大，以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的波數位移比例為  $1497.2/1501.1 = 0.9974$ ，而  $^{34}\text{S}_{(2)}$  取代的波數位移比例為  $1498.1/1501.1 = 0.9980$ 。 $^{13}\text{C}$  取代的波數位移比例為  $1451.4/1501.1 = 0.9669$ 。表 4-7 可看出以 B3LYP 和 BPW91 搭配 aug-cc-pVTZ 函數計算得到的  $\nu_1$  的同位素波數比例幾乎相同。將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 理論計算所得的結果畫出 CISCS 的六個振動模向量圖整理於圖 4-26(a)。

以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的  $\text{CICS}_2$  幾何結構整理於圖 4-25(a)，圖中可看到兩個 C-S 鍵長同為  $1.658 \text{ \AA}$ ，而 C-Cl 鍵長約  $1.742 \text{ \AA}$ ，比 CISCS 分子的 C-Cl 鍵長短約  $0.7 \text{ \AA}$ ，表示 Cl 和 C 鍵結較強。將本實驗計算結果和 Phillips 研究組<sup>16</sup> 計算的  $\text{CICS}_2$  振動頻率及其紅外吸收相對強度列於表 4-8，和 CISCS 的情形類似，由於  $\nu_3$  到  $\nu_6$  在本實驗偵測光區範圍外，而  $\nu_2$  的吸收強度遠大於  $\nu_1$ ，故實驗預期只觀測到  $\text{CICS}_2$  的 C-S 對稱伸張振動模  $\nu_2$ 。表 4-9 為  $\text{CICS}_2$  及其同位素取代分子的振動頻率，和 CISCS 相比，由表中可看出  $\text{CICS}_2$  的  $\nu_2$  振動模  $^{37}\text{Cl}$  取代分子的波數位移較大，以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的位移約為  $0.8 \text{ cm}^{-1}$ ，

波數位移比例為  $921.0/921.8 = 0.9991$ ，主要因為此振動模中含 Cl 的運動。因  $\text{ClCS}_2$  為  $C_{2v}$  對稱性分子，不像  $\text{ClSCS}$  兩個 S 原子處於不同環境，故在  $\text{ClCS}_2$  中一個  $^{34}\text{S}$  取代的部分只有一種形式，其同位素波數比例為  $919.0/921.8 = 0.9970$ 。 $^{13}\text{C}$  取代的位移比例為  $894.1/921.8 = 0.9669$ 。表 4-9 可看出以 B3LYP 和 BPW91 搭配 aug-cc-pVTZ 函數得到的  $\nu_2$  的同位素位移比例幾乎相同。以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 理論計算所得的結果畫出  $\text{ClCS}_2$  的振動模向量圖，如圖 4-26(b) 所示。

### 4.3.2 $\text{CS}_2\text{Cl}_2$

兩個 Cl 接在  $\text{CS}_2$  的 C 和 S 上的  $\text{CS}_2\text{Cl}_2$  有兩種異構物：*cis*-SC(Cl)SCl 和 *trans*-SC(Cl)SCl，將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的幾何結構整理於圖 4-25(b)，並將 SC(Cl)SCl 表示為  $\text{S}_{(2)}\text{C}(\text{Cl}_{(4)})\text{S}_{(3)}\text{Cl}_{(5)}$ 。以 B3LYP 和 BPW91 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 *cis*-SC(Cl)SCl 計算，將本實驗計算結果和 Romano 研究組<sup>17</sup> 結果列於表 4-10，而同位素取代分子的振動頻率列於表 4-11，因  $\nu_3$  到  $\nu_9$  在本實驗偵測光區範圍外，實驗預測只觀測到 C-S 不對稱伸張振動模  $\nu_1$  和 C-S 對稱伸張振動模  $\nu_2$ 。對 *anti*-SC(Cl)SCl，兩個  $^{37}\text{Cl}$  取代對  $\nu_1$  振動模的影響皆不大， $^{34}\text{S}_{(2)}$  取代的位移比例以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算結果為  $1069.9/1076.3 = 0.9941$ ，而  $^{34}\text{S}_{(3)}$  取代幾乎不造成位移， $^{13}\text{C}$  取代的位移比例為  $1043.0/1076.3 = 0.9691$ ，表示  $\nu_1$  振動模大部分為 C- $\text{S}_{(2)}$  振動。對  $\nu_2$  振動模而言， $^{37}\text{Cl}_{(4)}$

取代的位移比例為  $870.8/871.7 = 0.9990$ ，而  $^{37}\text{Cl}_{(5)}$  取代幾乎不造成位移， $^{34}\text{S}_{(3)}$  取代的位移比例為  $868.6/871.7 = 0.9964$ ，比  $^{34}\text{S}_{(2)}$  取代的  $0.9989$  位移比例大， $^{13}\text{C}$  取代的位移比例為  $843.1/871.7 = 0.9672$ ，表示  $\nu_2$  振動模包含較多 C- $\text{S}_{(3)}$  振動。

以 B3LYP 和 BPW91 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 *trans*-SC(Cl)SCl 計算，將本實驗計算結果和 Romano 研究組<sup>17</sup> 結果列於表 4-12，而同位素取代分子的振動頻率列於表 4-13，因  $\nu_3$  到  $\nu_9$  在本實驗偵測光區範圍外，實驗預測只觀測到 C-S 不對稱伸張振動模  $\nu_1$  和 C-S 對稱伸張振動模  $\nu_2$ 。對 *trans*-SC(Cl)SCl，兩個  $^{37}\text{Cl}$  取代同位素對  $\nu_1$  振動模的影響皆不大， $^{34}\text{S}_{(2)}$  取代以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的位移比例為  $1143.4/1149.3 = 0.9949$ ，比  $^{34}\text{S}_{(3)}$  取代的  $0.9994$  位移比例大， $^{13}\text{C}$  取代的位移比例為  $1113.0/1149.3 = 0.9684$ ，表示  $\nu_1$  振動模含較多 C- $\text{S}_{(2)}$  振動。在  $\nu_2$  振動模方面， $^{37}\text{Cl}_{(4)}$  取代以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的位移比例為  $714.0/715.0 = 0.9986$ ，而  $^{37}\text{Cl}_{(5)}$  取代幾乎不造成位移， $^{34}\text{S}_{(3)}$  取代位移比例為  $714.0/715.0 = 0.9986$ ，比  $^{34}\text{S}_{(2)}$  取代的  $0.9992$  位移比例大， $^{13}\text{C}$  取代的位移比例為  $691.4/715.0 = 0.9670$ ，表示  $\nu_2$  振動模含較多 C- $\text{S}_{(3)}$  振動。

另一種  $\text{CS}_2\text{Cl}_2$  為兩個 Cl 都接在 S 上。以 B3LYP 和 BPW91 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 ClCS<sub>2</sub>Cl 計算，將結果列於表 4-14 中；



表中可看到 CICS<sub>2</sub>Cl 的九個振動模中， $\nu_3$  到  $\nu_9$  振動模在本實驗偵測光區範圍外，CICS<sub>2</sub>Cl 的 CS<sub>2</sub> 對稱伸張模  $\nu_1$  和 CS<sub>2</sub> 不對稱伸張模  $\nu_2$  紅外吸收位置約在 1310~1333 cm<sup>-1</sup> 和 633~646 cm<sup>-1</sup>，但強度僅有最強振動模  $\nu_6$  的 1/5。<sup>37</sup>Cl 取代對  $\nu_1$  和  $\nu_2$  振動模幾乎不造成位移，兩個 <sup>34</sup>S 取代分子的位移比例為 1304.7/ 1310.3 = 0.9957 和 627.2/ 645.9 = 0.9910，<sup>13</sup>C 取代分子的位移比例為 1266.4/ 1310.3 = 0.9665 和 645.4/ 645.9 = 0.9992。

### 4.3.3 CSCI、CICSCI

以 B3LYP 和 BPW91 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 CSCI 計算，將結果列於表 4-15 中；表中可看到 CSCI 的三個振動模中，以 B3LYP 方法得到的結果為  $\nu_1$  振動模最強，但以 BPW91 結果為  $\nu_2$  振動模最強。C-S 伸張模  $\nu_1$  紅外吸收位置約在 1067~1130 cm<sup>-1</sup>，<sup>37</sup>Cl 取代分子幾乎不造成位移，<sup>34</sup>S 取代分子以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的位移比例為 1121.5/ 1130.0 = 0.9925，<sup>13</sup>C 取代分子的位移比例為 1097.1/ 1130.0 = 0.9709。CSCI 的  $\nu_2$  和  $\nu_3$  振動模則在本實驗偵測光區範圍外。

以 B3LYP 和 BPW91 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 CICSCI 計算，將結果列於表 4-16 中；表中可看到 CICSCI 的六個振動模中，CICS 對稱伸張模  $\nu_1$  和 CICS 不對稱伸張模  $\nu_2$  在本實驗偵測光區範圍內，其紅外吸收位置約在 1316~1332 cm<sup>-1</sup> 和 600~613 cm<sup>-1</sup>，接在 S 上的 <sup>37</sup>Cl



取代分子幾乎不造成位移，但接在 C 上的  $^{37}\text{Cl}$  取代分子以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的位移比例為  $1330.6/1331.9 = 0.9990$  和  $606.1/612.6 = 0.9894$ ， $^{34}\text{S}$  取代分子的位移比例為  $1325.9/1331.9 = 0.9955$  和  $607.4/612.6 = 0.9915$ ， $^{13}\text{C}$  取代分子的位移比例為  $1289.4/1331.9 = 0.9681$  和  $605.4/612.6 = 0.9882$ 。CICSCI 所有振動模以  $\nu_5$  的強度最強，但  $\nu_3$  到  $\nu_6$  振動模則在本實驗偵測光區範圍外。

#### 4.3.4 $\text{C}_2\text{S}_2$ 、 $\text{CS}_3$ (ring- $\text{CS}_3$ 和 S-SCS)

以 B3LYP 和 B3P86 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行  $\text{C}_2\text{S}_2$  計算，將結果列於表 4-17 中，並將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的幾何結構整理於圖 4-27(a)；表中可看到七個振動模中吸收強度最強為 C-S 不對稱振動  $\nu_2$ ，位於  $1184\sim 1207\text{ cm}^{-1}$ 。當  $\text{C}_2\text{S}_2$  其中一個 C 為  $^{13}\text{C}$  取代時即不為對稱性分子，表中可看到一個  $^{34}\text{S}$  取代時，以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法計算的  $\nu_2$  振動模位移比例分別為  $1161.9/1183.6 = 0.9817$  和  $1162.2/1183.6 = 0.9819$ ，兩者差異不大，表示兩個 C-S 鍵在此振動模中貢獻差不多。

以 B3LYP 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 ring-SC(S)S 計算，將結果列於表 4-18 中，並將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的幾何結構整理於圖 4-27(b)；表中可看到六個振動模中吸收強度最強為 C-S 不對稱振動  $\nu_1$ ，位於  $1184\sim 1207\text{ cm}^{-1}$ 。

以 B3LYP 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數進行 S-SCS 計算，將結果列於表 4-19 中，並將以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法得到的幾何結構整理於圖 4-27 (c)；表中可看到六個振動模中吸收強度最強為 C-S 不對稱振動  $\nu_1$ ，約位於  $1178 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 4.4 光解產物之指派

##### 4.4.1 CISCS (x 組譜線)

在同位素取代實驗中顯示 x ( $1479.5 \text{ cm}^{-1}$ )和  $x_b$  ( $1480.8 \text{ cm}^{-1}$ )包含兩個不同 S 和一個 C 的振動模，且吸收位置與  $\text{CS}_2$  的  $\nu_3$  (C-S<sub>2</sub> 不對稱伸張模) 接近，表示 x 組譜線應是含 SCS 伸張振動的分子。由 4.3 節裡可能形成的產物的理論計算振動波數，與 x 組譜線最接近的是 CISCS。位於  $1479.5 \text{ cm}^{-1}$  的 x 譜線在兩個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中位移比例為 0.9954，與 CISCS 的 C-S<sub>2</sub> 反對稱振動頻率之理論值 0.9953 (0.9954) 相同；所列數值為用 B3LYP 方法得到的結果，而括號內數值為 BPW91 之結果；在只有一個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中位移比例為 0.9981 和 0.9974，與 CISCS 的 C-S<sub>2</sub> 反對稱振動頻率之理論值 0.9980 (0.9981) 和 0.9974 (0.9974) 相同；在  $^{13}\text{C}$  取代之光解實驗中位移比例為 0.9676，與 CISCS 的 C-S<sub>2</sub> 反對稱振動頻率之理論值 0.9669 (0.9670) 差異不大，其結果整理於表 4-7。

欲得到  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物，我們使用 340 nm 雷射光光解  $\text{Cl}_2$  形成  $\text{Cl}$  原子後，這些  $\text{Cl}$  原子再和鄰近  $\text{CS}_2$  形成  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物，另外也可藉由回火過程，些微提升樣品間質溫度使  $p\text{-H}_2$  間質變柔軟，讓  $\text{Cl}$  原子可在  $p\text{-H}_2$  間質中移動，和較遠的  $\text{CS}_2$  靠近並鍵結，因此回火後  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物譜線也會增加。實驗結果中， $x$ 、 $x_a$  和  $x_b$  在 340 nm 光解後增加，回火後發現只有  $x$  和  $x_b$  會增加，其消長情形整理於表 4-5(a) 中。根據 Wine 研究組<sup>9</sup> 對  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物做的近紫外光波長吸收光譜結果， $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物在 355 nm 光解後應會減少，而本實驗結果中  $x$  和  $x_b$  經 355 nm 光解會減少。 $x$  譜線亦和 Romano 等人<sup>17</sup> 在  $\text{Ar}$  間質下觀測的  $\text{ClSCS}$  吸收譜線 ( $1481.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及 Phillips 研究組<sup>16</sup> 在  $\text{CCl}_4$  溶液中觀測的  $\text{ClSCS}$  吸收譜線 ( $1468.0 \text{ cm}^{-1}$ ) 相近，故將  $x$  組指派為  $\text{ClSCS}$ ，並將結果整理於表 4-6。

$x$  譜線和  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物兩者吸收位置相近，且在回火後都增加，如

圖 4-8 (c)， $x$  譜線有可能是此複合物的吸收；但  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物在 340 nm 光解後減少，如圖 4-7 (a)，可能是將  $\text{Cl}_2$  分子斷鍵或光解  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$  間的鍵結，而  $x$  譜線在 340 nm 光解後為增加，和  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物的光解效應不同，表示  $x$  並不為  $\text{CS}_2 \cdot \text{Cl}_2$  複合物。

$x_b$  譜線對不同雷射光及回火效應的消長情形和  $x$  一樣，但  $x_b$  吸收強度較低，且兩譜線吸收位置差異小 (約  $1.3 \text{ cm}^{-1}$ )， $x_b$  可能為間質中

Cl 圍繞在 CISCs 旁干擾的吸收。在較高濃度 Cl 間質中， $x_b/x$  的比例提高，如表 4-5(a)， $x_b$  在 340 nm 光解後與  $x$  的比例由 0.16 增加到 0.27。

#### 4.4.2 CS (y 組譜線)

位於  $1272.1\text{ cm}^{-1}$  之  $y_d$  譜線、 $1272.2\text{ cm}^{-1}$  之  $y$  譜線和  $1272.8\text{ cm}^{-1}$  之  $y_e$  譜線與 Andrews 研究組<sup>3</sup> 在 Ar 間質下觀測的 CS 吸收譜線 ( $1275.4\text{ cm}^{-1}$ ) 位置相近。圖 4-21 中， $y_d$ 、 $y$  和  $y_e$  譜線在兩種  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中位移比例均為 0.9921，與 Ar 間質中的實驗值 0.9918 大致符合， $y$  和  $y_e$  譜線在  $^{13}\text{C}$  取代之光解實驗中位移比例均為 0.9719，和 Ar 間質中的實驗值 0.9718 相同，但  $y_d$  譜線位移比例為 0.9711，與 Ar 間質中的實驗值相差較大，故只有  $y$  和  $y_e$  較有可能是 CS 吸收譜線，將結果整理於表 4-20 中；表中可看到 Andrews 研究組<sup>3</sup> 另外觀測到  $(\text{CS})_2$  ( $1281.2\text{ cm}^{-1}$ ) 與 CS site 的吸收譜線 ( $1270.2\text{ cm}^{-1}$ )，並發現回火後 CS 譜線減少，而  $(\text{CS})_2$  譜線增加。實驗中可能的 CS 譜線 ( $y$  和  $y_e$ ) 裡只有  $y$  在回火後減少，將  $y$  指派為 CS 單體譜線。

而圖 4-9 中的  $y_a$ 、 $y_b$  及  $y_c$  在同位素取代實驗中並未清楚觀測到對應的位移譜線。

#### 4.4.3 CICS (z 組譜線)

圖 4-10 中的  $z$  產物位於  $1193.9\text{ cm}^{-1}$ ，與我們在  $p\text{-H}_2$  間質中利用 248

nm 光解  $\text{Cl}_2\text{CS}$  所得到的 CICS 紅外吸收光譜位置一致，如表 4-4 所示。圖 4-22 中，CICS 的  $\nu_1$  振動模在兩種  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中位移比例為 0.9944，與在 Ar 間質中的實驗值 0.9945 相近，在  $^{13}\text{C}$  取代之光解實驗中位移比例均為 0.9714，和在 Ar 間質中的實驗值 0.9718 大致符合；且此譜線與 Schallmoser 研究組<sup>13</sup> 在 Ar 間質下觀測的 CICS 譜線 ( $1189.3\text{ cm}^{-1}$ ) 相近，因此將 z 產物指派為 CICS。 $\nu_3$  振動模吸收強度較弱，在低濃度  $\text{Cl}_2$  ( $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/\text{p-H}_2 = 1/0.3/1000$ ) 時產生的 CICS 少，因此未觀測到此振動模的吸收。

CICS 在 355 nm 光解並回火後才大量增加，可能是 355 nm 光解 CISCs 後產生的 CS 再回火後與 Cl 反應形成 CICS。

#### 4.4.4 $\text{CS}_2\text{Cl}_2$ (r 組與 $\nu$ 組譜線)

圖 4-23 中位於  $1145.3\text{ cm}^{-1}$  之 r 譜線在兩個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中波數比例為 0.9948，與 *trans*-SC(Cl)SCL 的  $\nu_1$  振動波數之理論值 0.9942 (0.9944) 差異不大，如表 4-13；同位素理論值係使用 B3LYP 方法得到的結果，而括號內數值為 BPW91 之結果。在只有一個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中波數比例為 0.9958 和 0.9993，與 *trans*-SC(Cl)SCL 的  $\nu_1$  振動頻率之理論值 0.9949 (0.9950) 和 0.9994 (0.9993) 差異不大；在  $^{13}\text{C}$  取代之光解實驗中波數比例為 0.9714，與 *trans*-SC(Cl)SCL 的  $\nu_1$  振動波數之理論值 0.9684 (0.9683) 大致符合，將結果比較於表 4-13。而 r 譜線亦和



Romano 等人<sup>17</sup>在 Ar 間質下觀測 *trans*-SC(Cl)SCl 的  $\nu_1$  振動模吸收位置 (1145.5-1143.4  $\text{cm}^{-1}$ ) 相近，如表 4-12，故將 r 譜線指派為 *trans*-SC(Cl)SCl。由於此高解析度 (Res. 0.1  $\text{cm}^{-1}$ ) 並掃描 400 次的實驗光譜於 700  $\text{cm}^{-1}$  到 800  $\text{cm}^{-1}$  雜訊比 (S/N ratio) 較大，不易觀察此光區中吸收較弱的譜線，我們無法清楚觀測到 r 譜線的  $\nu_2$  振動模波數。

位於 1090.6 和 889.5  $\text{cm}^{-1}$  的  $\nu$  譜線在以 308 nm 光解時產生，如圖 4-12 和圖 4-20 (c)，在 355 nm 光解後會一起減少，如圖 4-20 (d)，故推測此兩根譜線為同一組產物。圖 4-20(c)中， $\nu$  譜線在兩個  $^{34}\text{S}$  取代之光解實驗中波數位移比例為 0.9943 和 0.9963，與 *cis*-SC(Cl)SCl 的  $\nu_1$  和  $\nu_2$  振動頻率之理論值 0.9940(0.9940)和 0.9963(0.9960)接近；同位素理論值係使用 B3LYP 方法得到的結果，而括號內數值為 BPW91 之結果，並將結果列於表 4-11。且此譜線亦和 Romano 等人<sup>17</sup>在 Ar 間質下觀測 *cis*-SC(Cl)SCl 的  $\nu_1$  和  $\nu_2$  振動模位置 (1088.5 和 889.4  $\text{cm}^{-1}$ ) 相近，故將  $\nu$  譜線指派為 *cis*-SC(Cl)SCl，並將結果列於表 4-10。此低解析度 (Res. 0.5  $\text{cm}^{-1}$ ) 並掃描 400 次的實驗光譜於低波數光區雜訊比較小，因此觀察到此光區中吸收較弱的  $\nu_2$  譜線。本實驗並未以 308 nm 光解  $\text{Cl}_2$  和一個  $^{34}\text{S}$  及  $^{13}\text{C}$  取代之  $\text{CS}_2$  樣品，故沒有觀測到  $\nu$  產物的同位素取代波數位移。



#### 4.4.5 其他光解產物

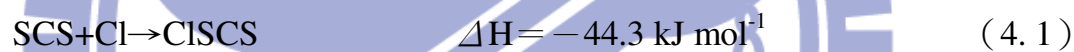
在 4.3 節中討論的可能光解產物但未觀測到分子有  $\text{ClCS}_2$ 、 $\text{ClCS}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CSCl}$ 、 $\text{ClCSCl}$ 、 $\text{C}_2\text{S}_2$  和  $\text{CS}_3$ 。

實驗中尚未被指派的譜線為  $x_a$ 、 $y_a$ 、 $y_b$ 、 $y_c$  及  $w$ 。其中位於  $943.0\text{ cm}^{-1}$  的  $w$  譜線在同位素取代實驗顯示其包含兩個不同環境的 S 原子和一個 C 原子，如圖 4-24(b) 兩個  $^{34}\text{S}$  取代實驗中波數比例為 0.9973，圖(c) 一個  $^{34}\text{S}$  取代實驗中波數比例為 0.9989 和 0.9984，圖(d) 的  $^{13}\text{C}$  取代實驗中波數比例為 0.9971。理論計算中最接近此振動波數位置的分子為  $\text{ClCS}_2$ ，以 B3LYP 和 BPW91 搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數計算的  $\nu_2$  振動模波數分別為  $921.8\text{ cm}^{-1}$  和  $890.9\text{ cm}^{-1}$ ，如表 4-8。但  $\text{ClCS}_2$  為對稱性分子，兩個 S 原子處於相同環境，和  $w$  譜線並不符合。考慮  $\text{CS}_2$  的 C 與其他光解產物鍵結可能形成的分子，如 CIS 的 S 接在  $\text{CS}_2$  的 C 形成  $\text{CIS-CS}_2$ ，以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算的  $\nu_1$  振動模波數為  $992.8\text{ cm}^{-1}$ ，其  $^{13}\text{C}$  取代的同位素波數比例為  $960.8/992.8=0.9678$ ，和實驗值(0.9971)差異頗大。 $w$  譜線應為某分子與  $\text{CS}_2$  上的 C 鍵結形成的產物吸收譜線。

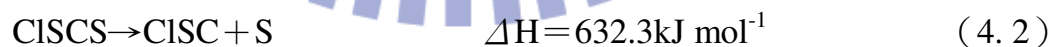
#### 4.5 反應機構研究

$\text{Cl}_2$  分子被光解成 Cl 原子後，若 Cl 原子逸出原晶格和  $\text{CS}_2$  鍵結即

形成 CS<sub>2</sub>(Cl) 加成物。參考 Wang 和 Phillips 的理論計算結果，Cl 與 CS<sub>2</sub> 反應形成 CISCs 的能障幾乎為零，但形成 CICS<sub>2</sub> 卻有 74.4 kJ mol<sup>-1</sup> 能障。<sup>18</sup> Cl<sub>2</sub> 鍵能約為 240 kJ mol<sup>-1</sup>，340 nm 可提供約 352 kJ mol<sup>-1</sup> 的能量，雖然光解後的 Cl 原子剩餘能量足以跨越此能障，但其動能會被大量的間質淬息 (quenching)，且處於低溫 (3.2-4.5 K) 環境的間質僅有 4.4-6.2 J mol<sup>-1</sup> 的能量，不可能越過此能障，故我們推斷在 *p*-H<sub>2</sub> 間質中 Cl 與 CS<sub>2</sub> 反應只可以形成 CISCs，此和我們觀測到 CISCs 卻未觀測到 CICS<sub>2</sub> 一致。我們以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法計算 Cl 與 CS<sub>2</sub> 反應形成 CISCs 的反應熱為 -44.3 kJ mol<sup>-1</sup>。



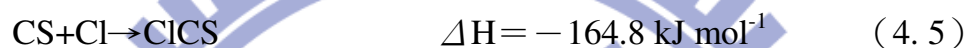
CISCs 在 320-360 nm 光區會被二次光解成 CIS 和 CS，如式 (4.2)，或是 Cl 與 S 斷鍵又形成反應物 CS<sub>2</sub> 和 Cl，如式 (4.3)，或 C 與 S 斷鍵形成 CISC 和 S，如式 (4.4)。我們以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法計算三個反應熱分別為 219.2 kJ mol<sup>-1</sup>、45.1 kJ mol<sup>-1</sup> 和 632.3 kJ mol<sup>-1</sup>。



由於反應途徑 (4.2) 需吸收 632.3 kJ mol<sup>-1</sup> 的熱量，而實驗中使用的最短波長 340 nm 僅能提供 352 kJ mol<sup>-1</sup> 能量，不足以使反應途徑 (4.

2) 發生而產生 CISC，實驗也未觀測到 CISC 譜線。

CIS 在 Ne 間質中吸收位置為  $574.2\text{ cm}^{-1}$ ，<sup>19</sup> 本實驗光譜在此光區中的雜訊比很大無法確定是否有觀測到此產物，但實驗中有看到 CS 吸收譜線，表示反應途徑 (4.3) 有發生。此反應形成 CS 後，CS 可和 Cl 反應形成 CICS 或 CISC，如式(4.5)和式(4.6)，以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 方法計算得到的兩個反應熱分別為  $-164.8\text{ kJ mol}^{-1}$  和  $-20.8\text{ kJ mol}^{-1}$ 。



340 nm 對 CISC 加成物的光吸收截面積較小，實驗結果可看到光解產物 CS 和 CICS 的產率也都較小，當以 355 nm 為光解光源時，可看到 CS 和 CICS 的吸收強度變大，即是因為 CISC 在 355 nm 的光吸收截面積大，CISC 被二次光解後可經由 (4.2) 產生 CS 及 Cl，再由 (4.5) 形成 CICS，CICS 甚至可經由 (4.7) 產生  $\text{Cl}_2\text{CS}$ 。CS 和 Cl 反應可經 (4.6) 形成 CISC，但實驗結果中沒有看到 CISC 的譜線。

若 CISC 在 355 nm 光解途徑為反應 (4.4)，則 Cl 原子和反應物  $\text{CS}_2$  會增加。因為 355 nm 也會光解  $\text{Cl}_2$  生成 Cl 原子，無法由 Cl 原子的增加判定途徑 (4.4) 是否發生。然而實驗中以 355 nm 光解間質樣品後，有明顯看到  $\text{CS}_2$  生成，因此可推測 355 nm 亦會使反應途徑 (4.4)

發生。

以 355 nm 光解後，我們觀測到明顯的 H<sub>2</sub>S 吸收譜線，推測是由 S 原子和鄰近的 H<sub>2</sub> 分子反應而來。由於沒有觀測到反應途徑 (4.2) 的 CISC，因此 S 原子並非從此途徑而來，可能是由 355 nm 造成的二次光解產物(CS、CIS)又進行光解而生成。CS ( $\Delta H_f=280.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 斷鍵會形成 C ( $\Delta H_f=716.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 和 S ( $\Delta H_f=277.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ )，其反應熱為  $713.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，如式 (4.8)；而 CIS ( $\Delta H_f=156.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 斷鍵會形成 Cl ( $\Delta H_f=121.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 和 S，其反應熱為  $241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，如式 (4.9)。由於實驗使用的最短波長 340 nm 僅能提供  $352 \text{ kJ mol}^{-1}$  能量，不足以使反應途徑 (4.8) 發生，且經 340 nm 或 355 nm 光解後並未看到 CS 譜線減少，因此推斷 S 原子可能是從 CIS 經反應途徑 (4.9) 形成。



綜言之，355 nm 會光解 CISCs，而實驗中觀測到 (4.2) 和 (4.3) 的反應途徑。

我們以 B3LYP/ aug-cc-pVTZ 計算 *cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 *trans*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的相對能量，結果為 *cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 比 *trans*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 穩定約  $0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。實驗以 340 nm 和 355 nm 為光解光源時，只觀測到 *trans*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，可能是因為形成

*cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的反應能障較高或是又被 340 nm 和 355 nm 二次光解；而以 308 nm 為光解光源時，則可同時觀測到 *cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 *trans*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，且 *cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 產率較高，可能波長較短的 308 nm 提供較多能量，CS<sub>2</sub> 和 Cl<sub>2</sub> 反應後越過能障而形成較穩定的 *cis*-CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。



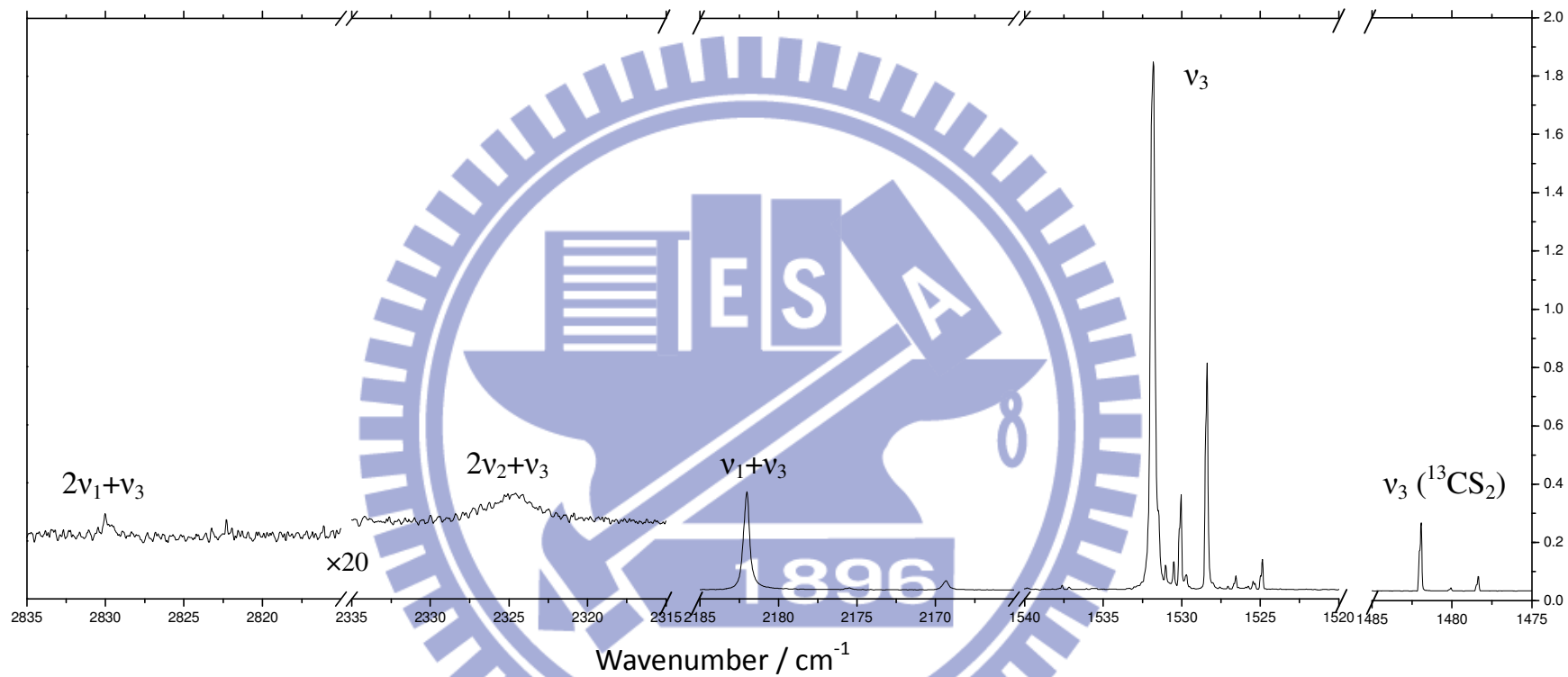


圖 4-1 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2/p\text{-H}_2 = 1/1000$  共沉積兩小時之紅外吸收光譜



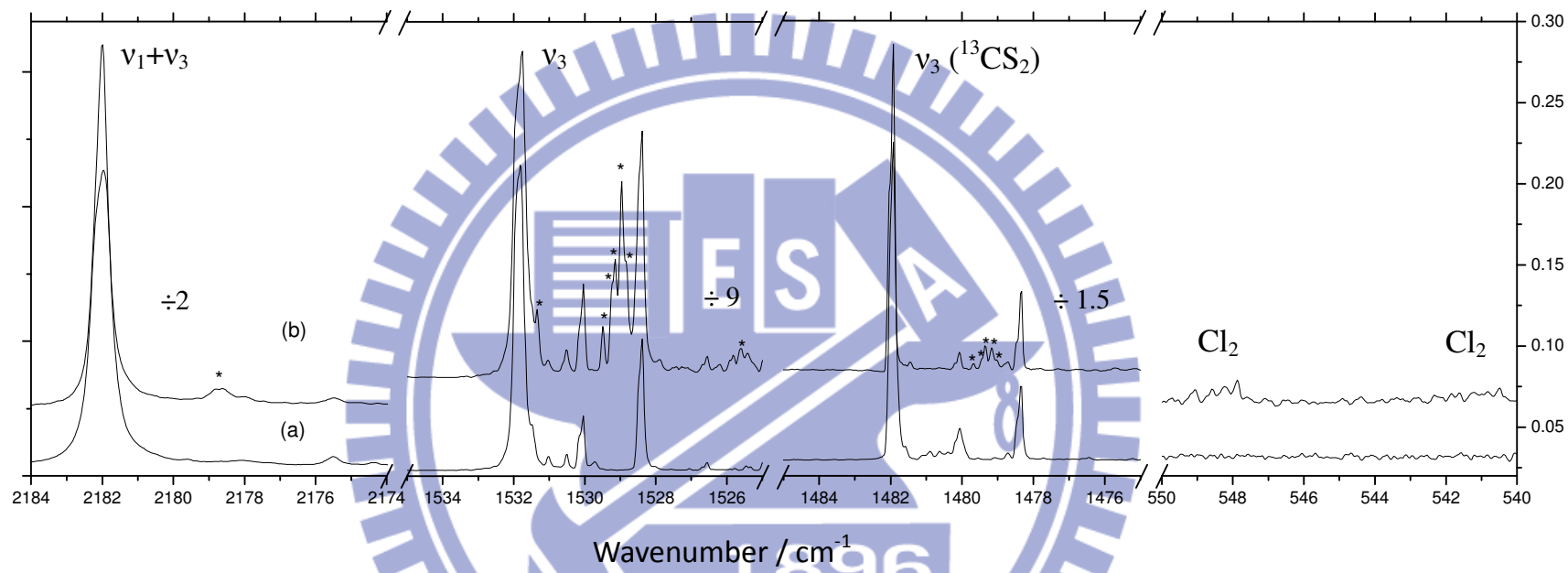


圖 4-2

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / p\text{-H}_2 = 1/1000$  共沉積兩個小時之紅外吸收光譜

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 / p\text{-H}_2 = 1/0.8/1000$  共沉積兩個小時之紅外吸收光譜

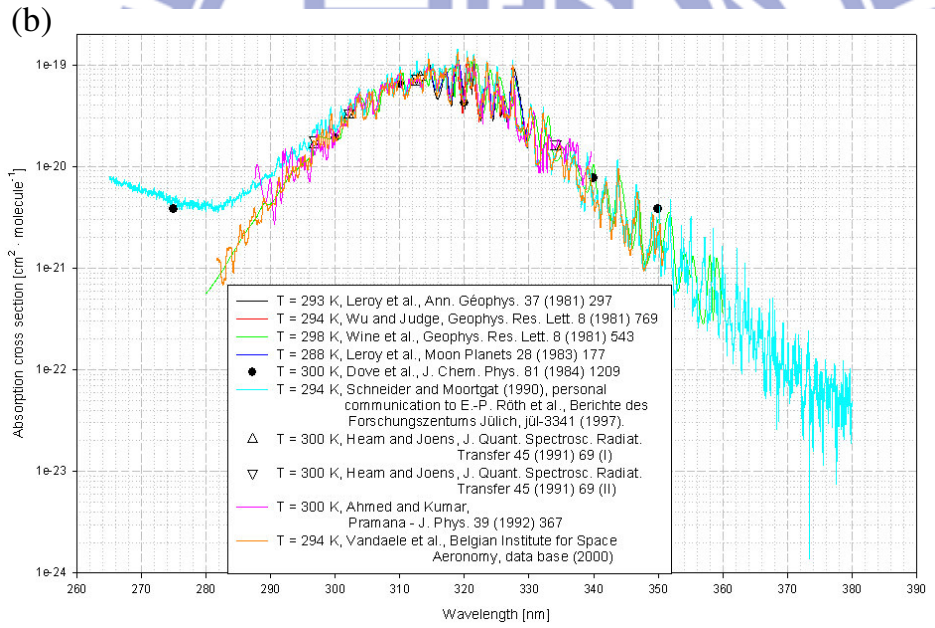
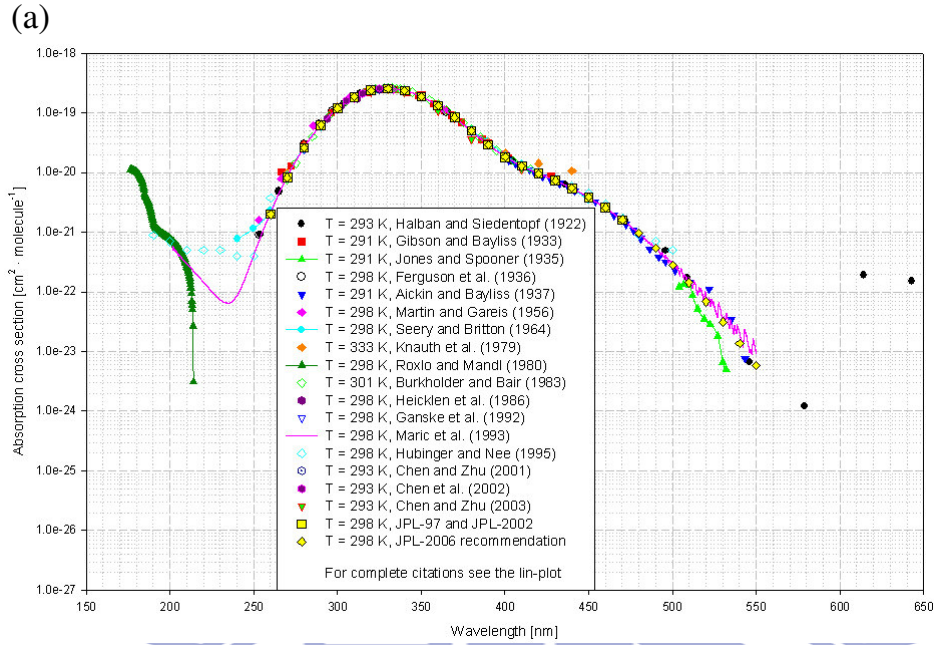


圖 4- 3  $\text{Cl}_2$  與  $\text{CS}_2$  在近紫外光區的吸收光譜

(a)  $\text{Cl}_2$  在光區 200-550 nm 範圍之吸收<sup>6</sup>

(b)  $\text{CS}_2$  在光區 265-360 nm 範圍之吸收<sup>6</sup>

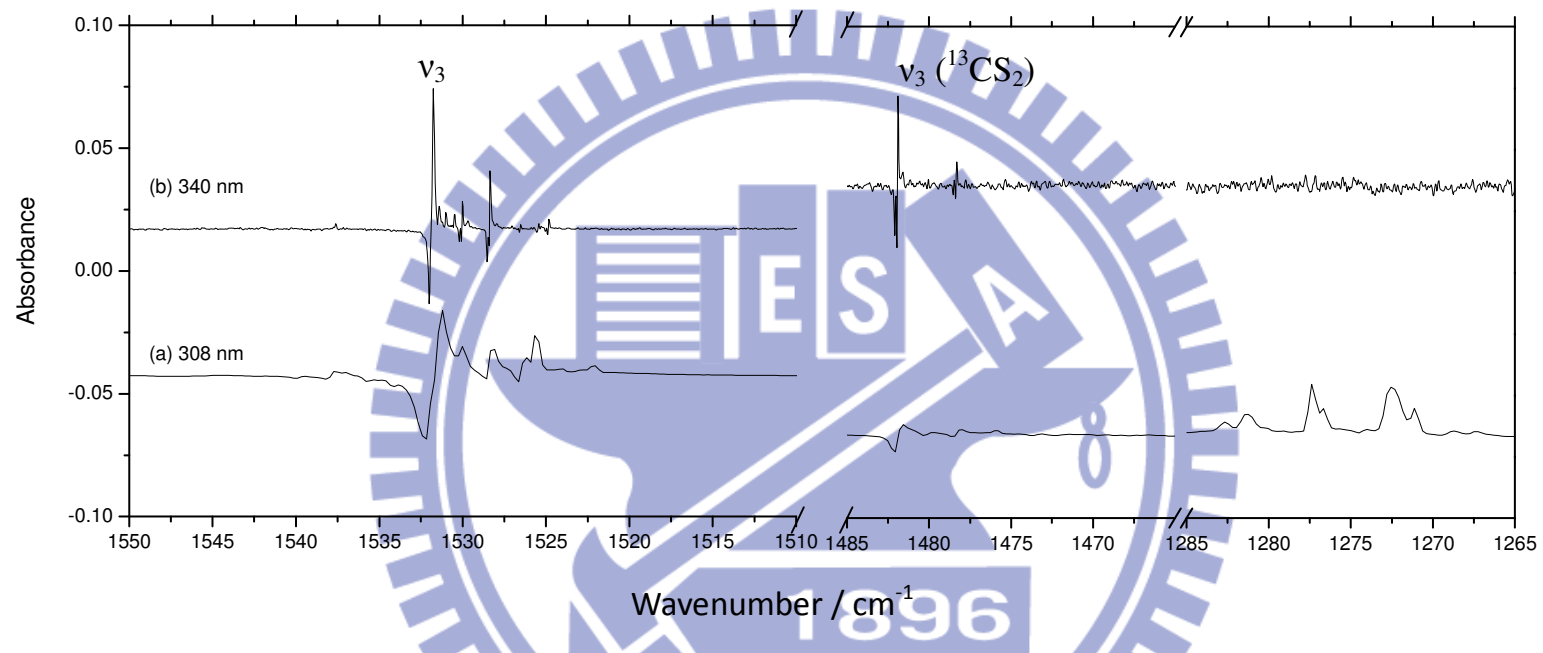


圖 4-4  $\text{CS}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質以不同光源光解後之吸收光譜

(a) 樣品照射 308 nm 後減去照光前之差異光譜 (Res.  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ )

(b) 樣品照射 340 nm 後減去照光前之差異光譜 (Res.  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ )

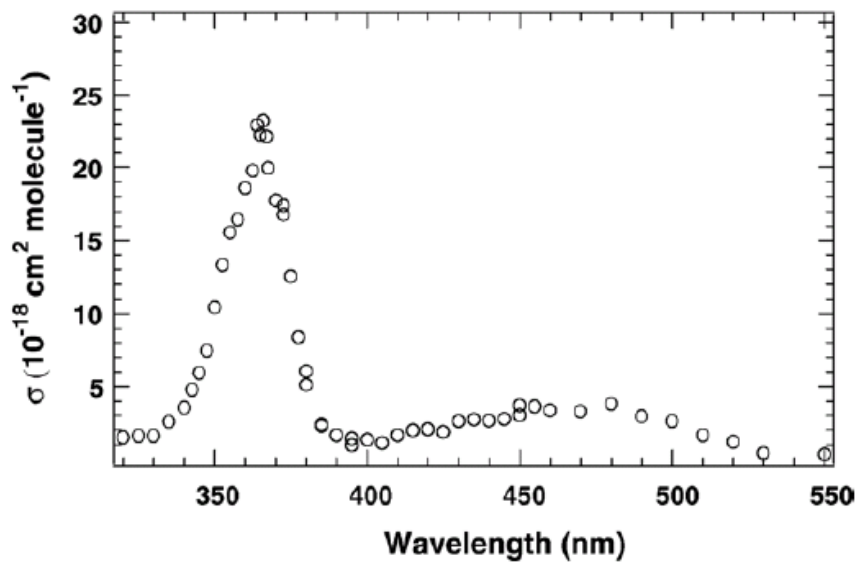


圖 4- 5  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物在 320-600 nm 的吸收截面積。<sup>9</sup>



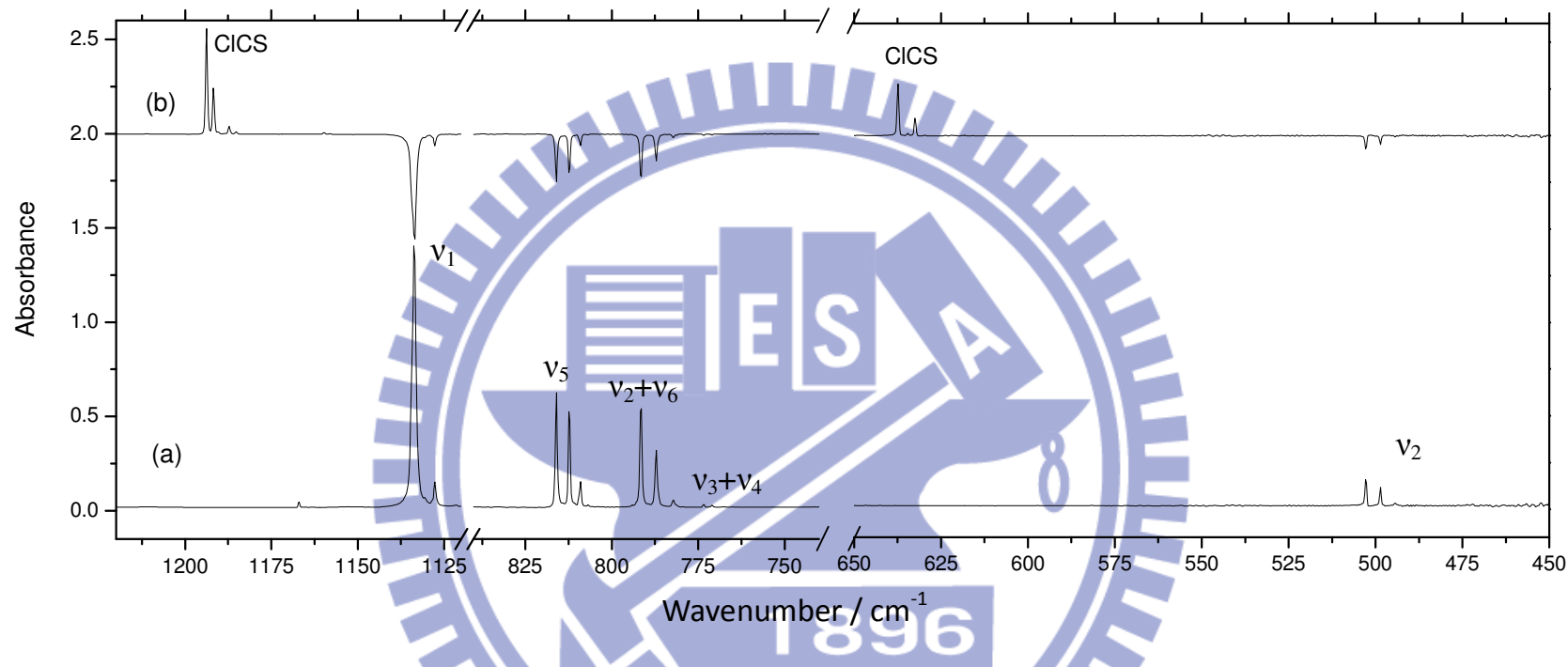


圖 4- 6  $\text{Cl}_2\text{CS}$  在  $p\text{-H}_2$  間質經 248 nm 光解後之吸收光譜

(a) 樣品未照光前之吸收光譜

(b) 樣品照射 248 nm 1 分鐘後減去照光前之差異光譜

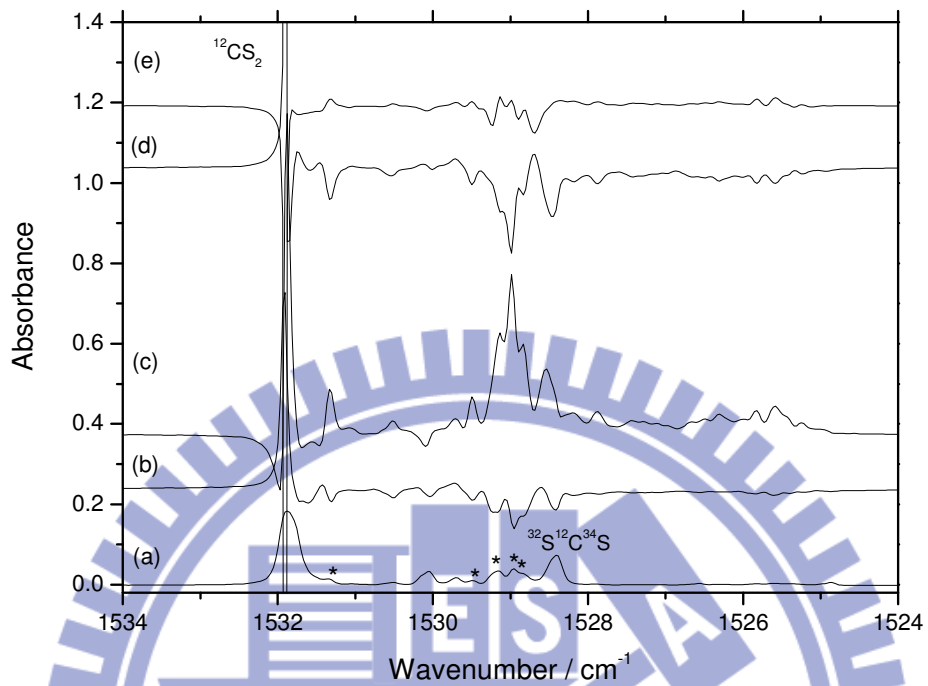


圖 4- 7  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/0.3/1000$  照光光解在  $1534\text{-}1524\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 40 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

\*為  $\text{CS}_2\cdot\text{Cl}_2$  複合物



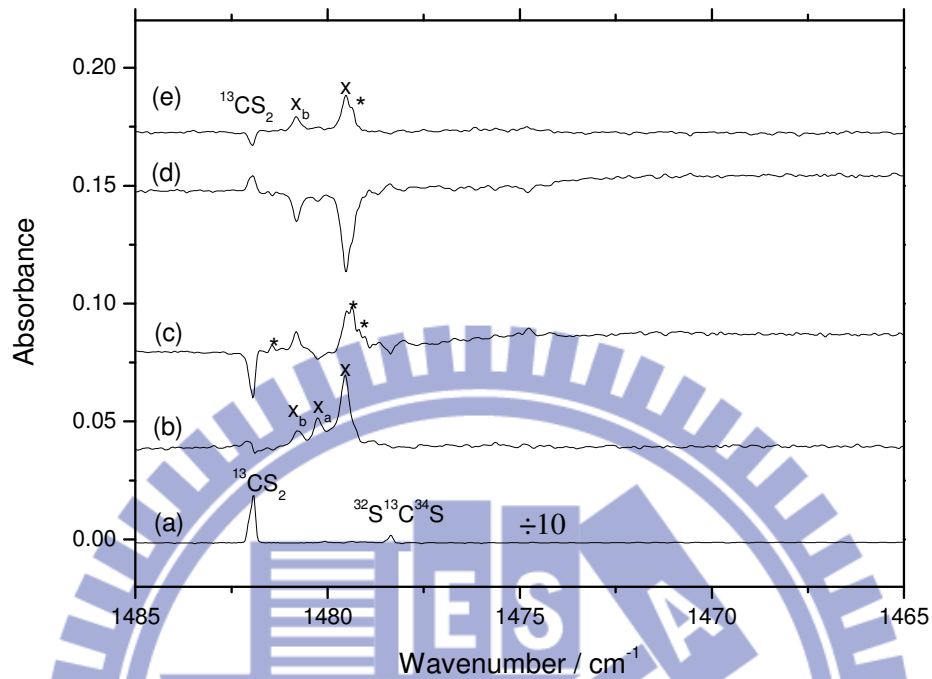


圖 4- 8  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/0.3/1000$  照光光解在  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區之吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 40 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

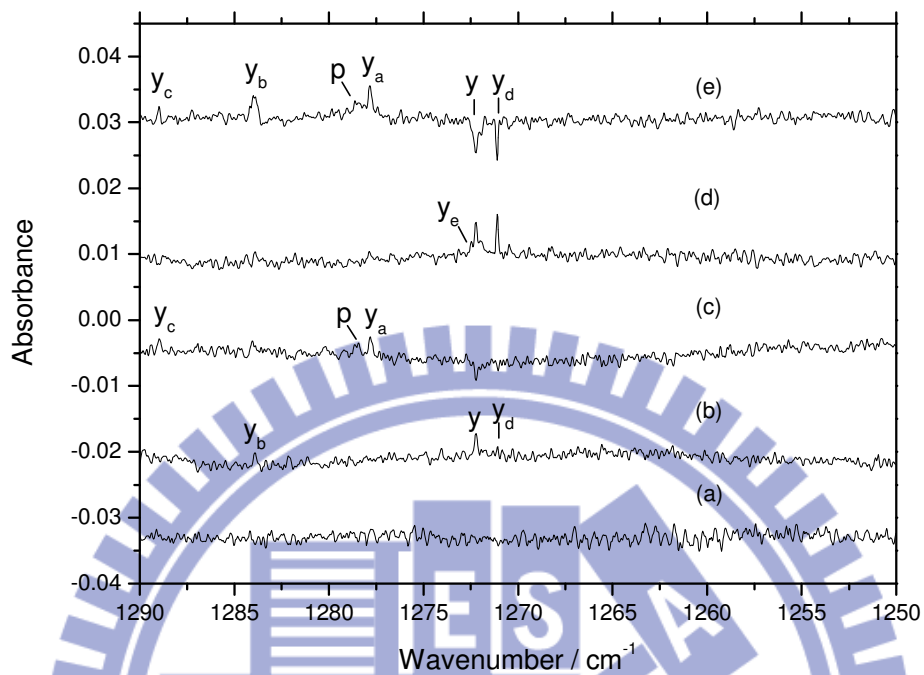


圖 4-9  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2 = 1/0.3/1000$  照光光解在  $1250\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 40 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 40 分鐘減去回火前之差異光譜

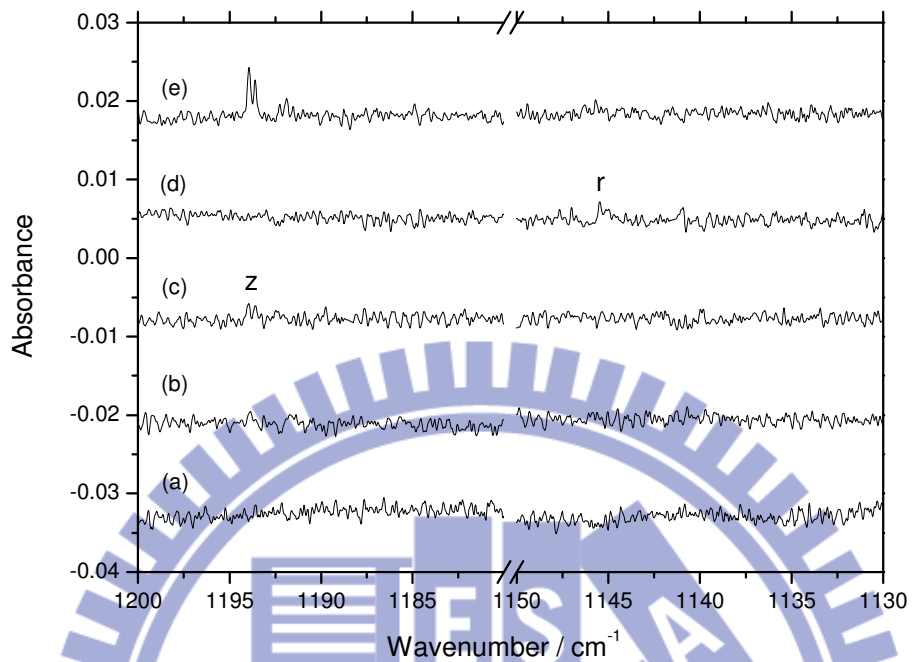


圖 4- 10  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/\text{p-H}_2 = 1/0.3/1000$  照光光解在  $1130\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  及  $1180\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜；圖中  $625\text{-}645\text{ cm}^{-1}$  光區其  $\text{Cl}_2$  樣品濃度不同 ( $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/\text{p-H}_2 = 1/0.8/1000$ )

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射  $340\text{ nm}$  30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射  $355\text{ nm}$  40 分鐘減去照射  $355\text{ nm}$  前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前之差異光譜

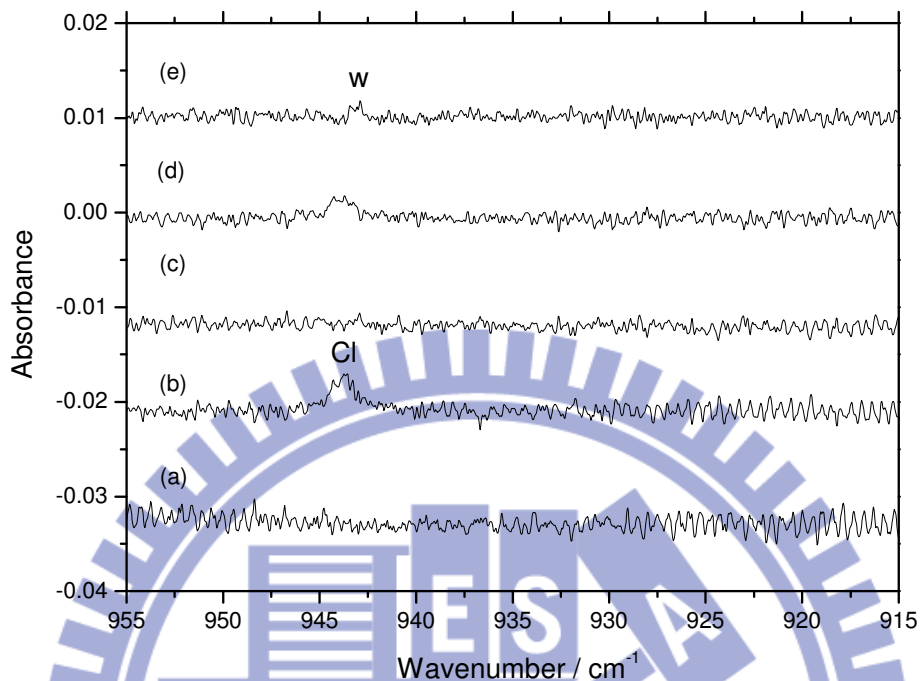


圖 4- 11  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2 = 1/0.3/1000$  照光光解在  $915\text{-}955\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射  $340\text{ nm}$  30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射  $355\text{ nm}$  40 分鐘減去照射  $355\text{ nm}$  前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至  $4.5\text{ K}$  40 分鐘減去回火前之差異光譜

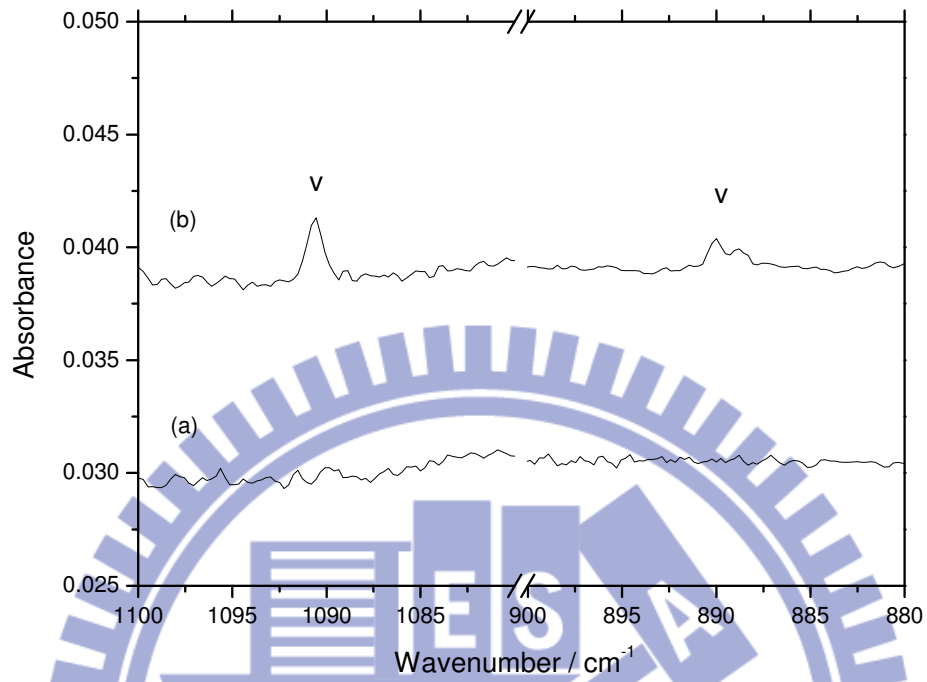


圖 4- 12 樣品  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2=1/0.8/1000$  共沉積一小時後，照光光解在  $1080\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  及  $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 308 nm 35 分鐘減去未照光之差異光譜

(解析度  $0.5\text{ cm}^{-1}$ )

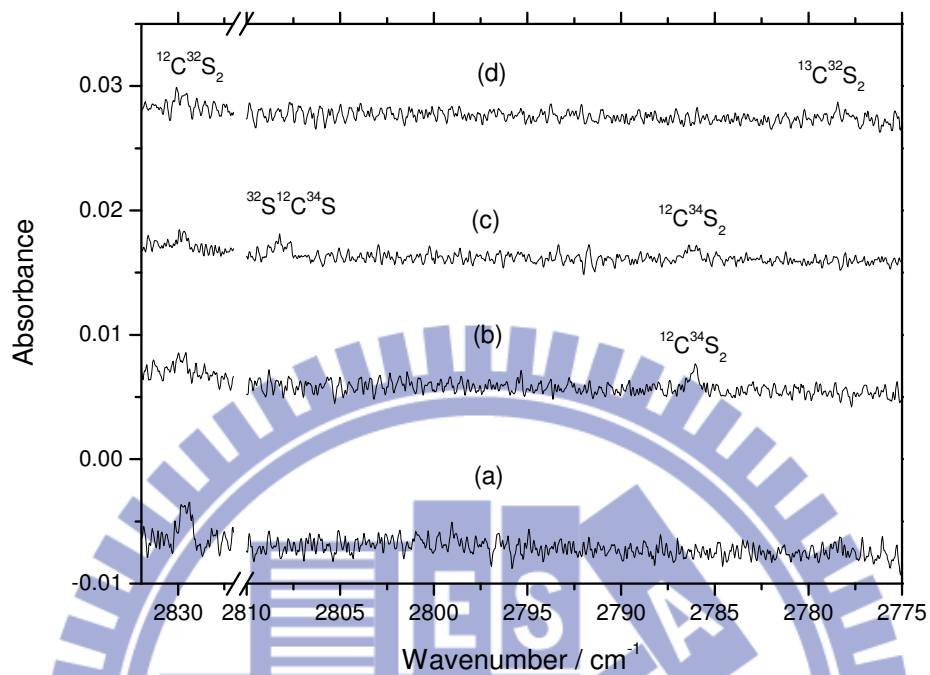


圖 4- 13  $\text{CS}_2$  的  $2\nu_1+\nu_3$  振動模及同位素取代分子與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照  
光前之紅外吸收光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{CS}_2 / ^{13}\text{CS}_2 / \text{Cl}_2=1/1/0.5$



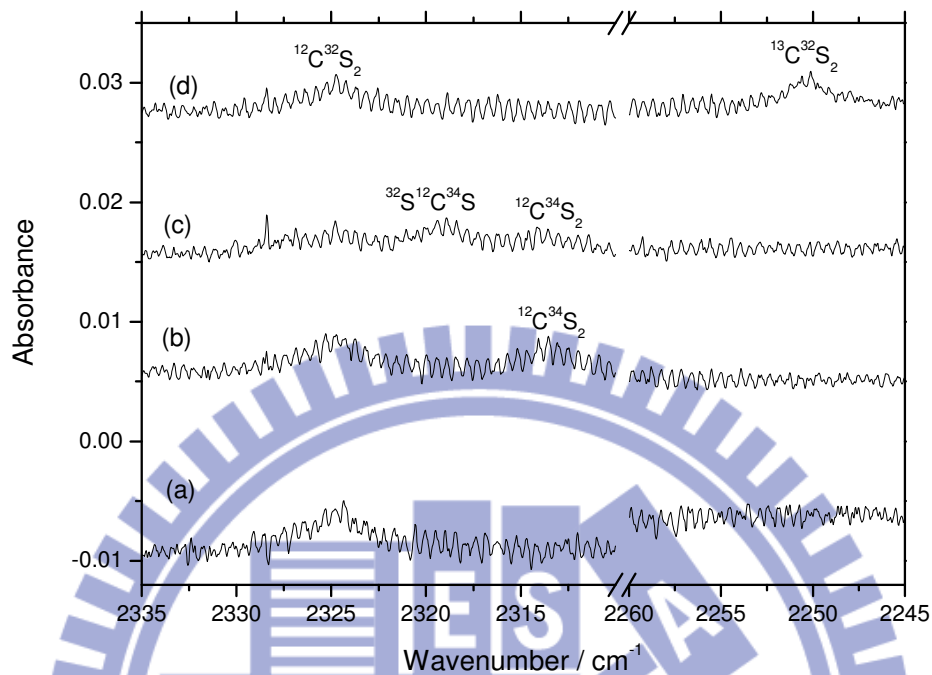


圖 4- 14  $\text{CS}_2$  的  $2\nu_2+\nu_3$  振動模及同位素取代分子與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照  
光前之紅外吸收光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{CS}_2 / ^{13}\text{CS}_2 / \text{Cl}_2=1/1/0.5$

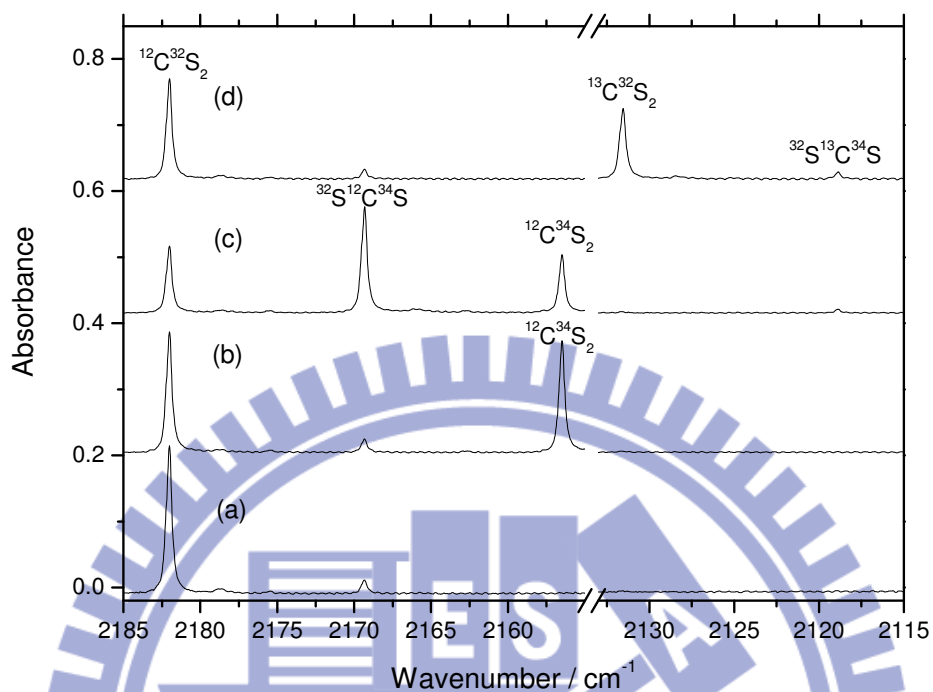


圖 4- 15  $\text{CS}_2$  的  $\nu_1+\nu_3$  振動模及同位素取代分子與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照  
光前之紅外吸收光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{CS}_2 / ^{13}\text{CS}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

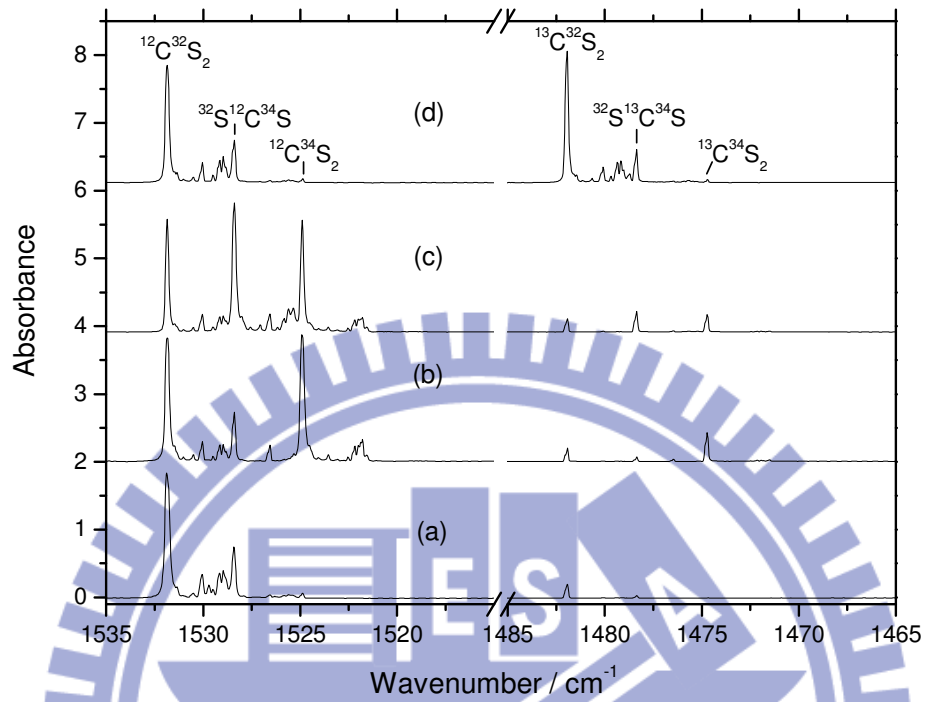


圖 4- 16  $\text{CS}_2$  的  $\nu_3$  振動模及同位素取代分子與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照光前之紅外吸收光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{CS}_2 / ^{13}\text{CS}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

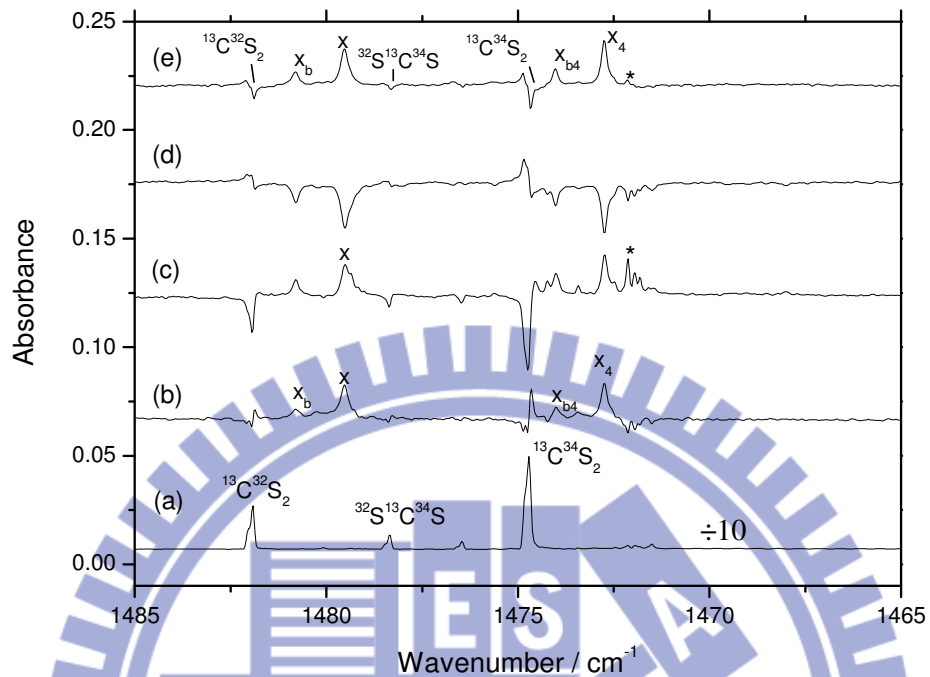


圖 4-17 同位素取代樣品  $^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 / p\text{-H}_2 = 1/1/0.3/1000$  照光  
光解於  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 20 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 30 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 20 分鐘減去回火前之差異光譜

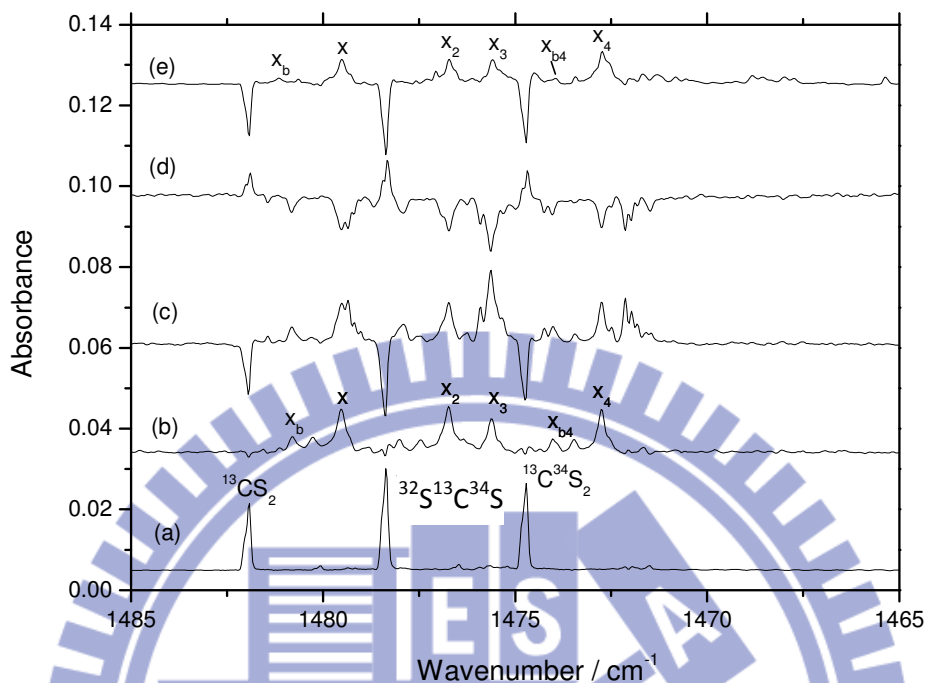


圖 4-18 同位素取代樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 / p\text{-H}_2 = 1/2/1/0.3/1000$  照光光解於  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 20 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 30 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 20 分鐘減去回火前之差異光譜

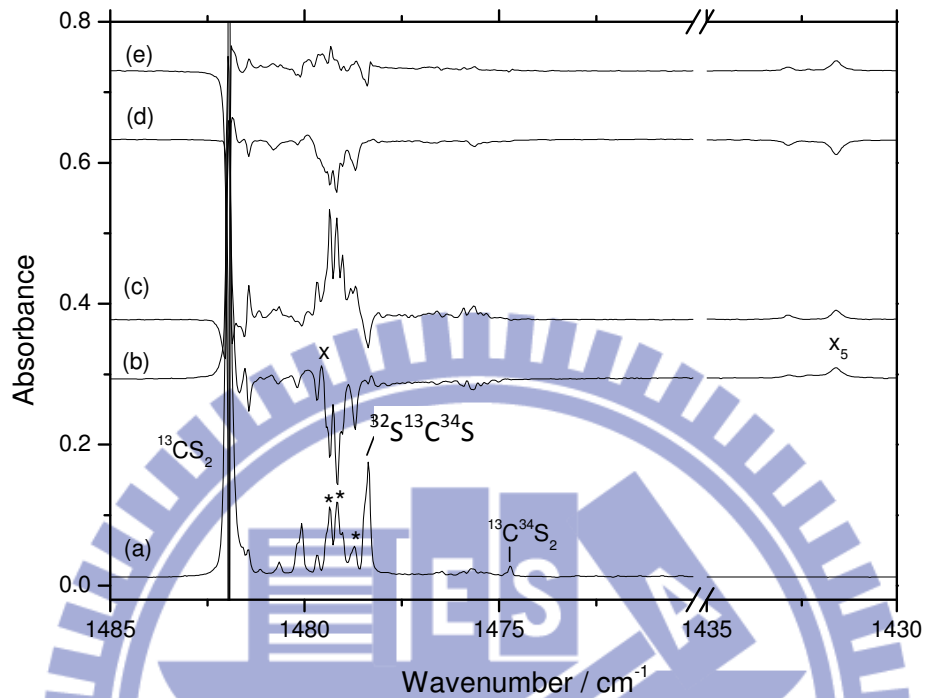


圖 4-19 同位素取代樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 / p\text{-H}_2 = 1/1/0.5/1000$  照光  
光解於  $1465\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 340 nm 30 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品回火至 4.5 K 30 分鐘減去回火前之差異光譜

(d) 上述樣品再照射 355 nm 30 分鐘減去照射 355 nm 前之差異光譜

(e) 上述樣品回火至 4.5 K 30 分鐘減去回火前之差異光譜



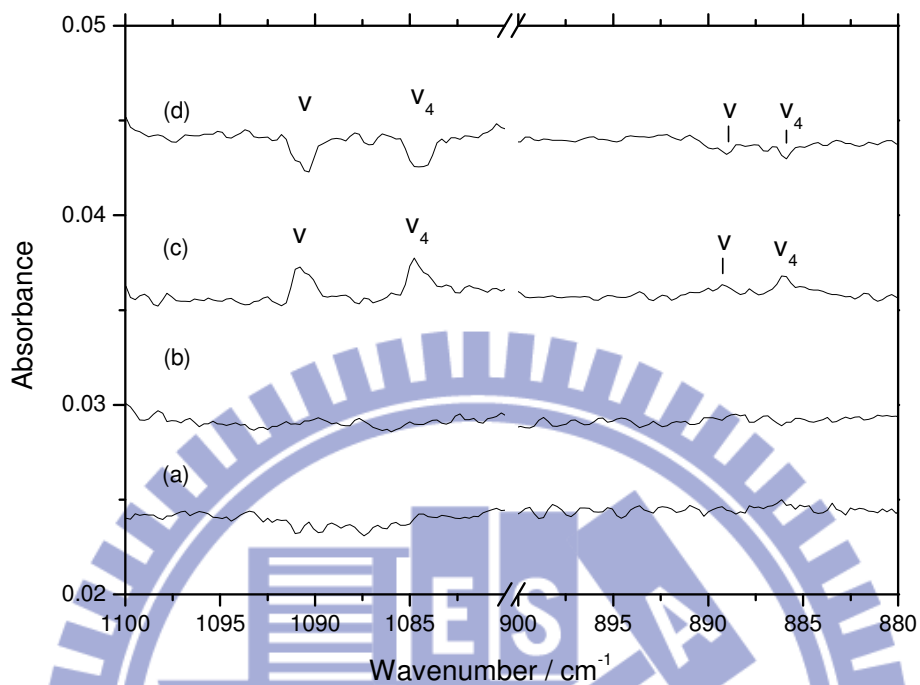


圖 4- 20 同位素取代樣品 ( $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2=1/1/0.8$ ) 在  $p\text{-H}_2$  間質中  
照光光解在  $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  及  $1080\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  光區吸收光譜

(a) 照光前之吸收光譜

(b) 照射 355 nm 60 分鐘減去照光前之差異光譜

(c) 上述樣品照射 308 nm 減去照光前之差異光譜

(d) 上述樣品照射 355 nm 減去照光前之差異光譜

(解析度  $0.5\text{ cm}^{-1}$ )

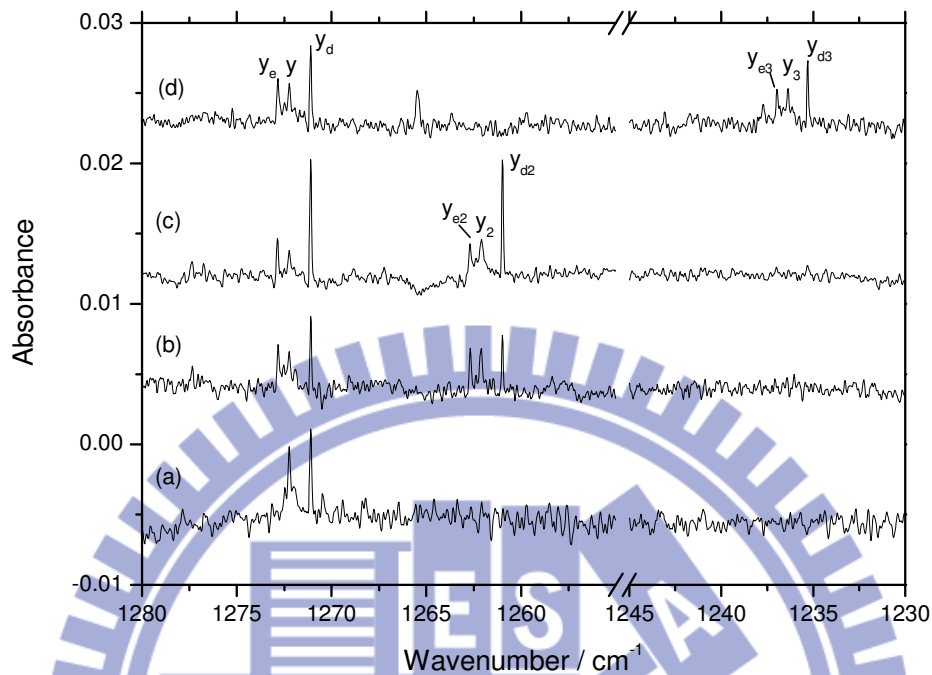


圖 4-21 同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 並回火後，繼續照射 355 nm 減去未照 355 nm 在  $1230\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$  及  $1255\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  光區之差異光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

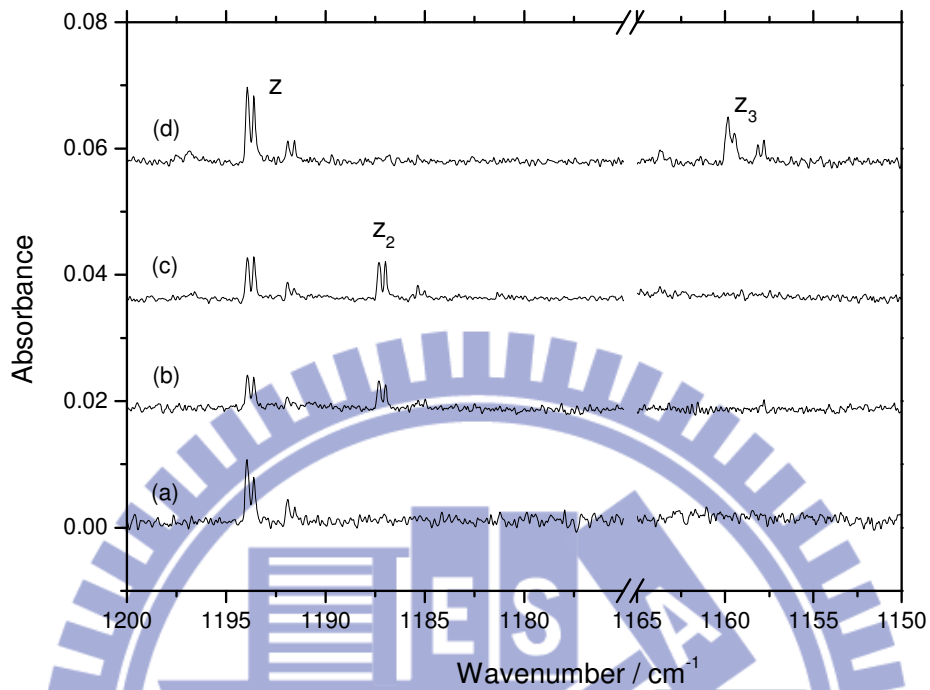


圖 4-22 同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 和 355 nm 並回火後減去照光前在  $1150\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$  及  $1175\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  光區之差異光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

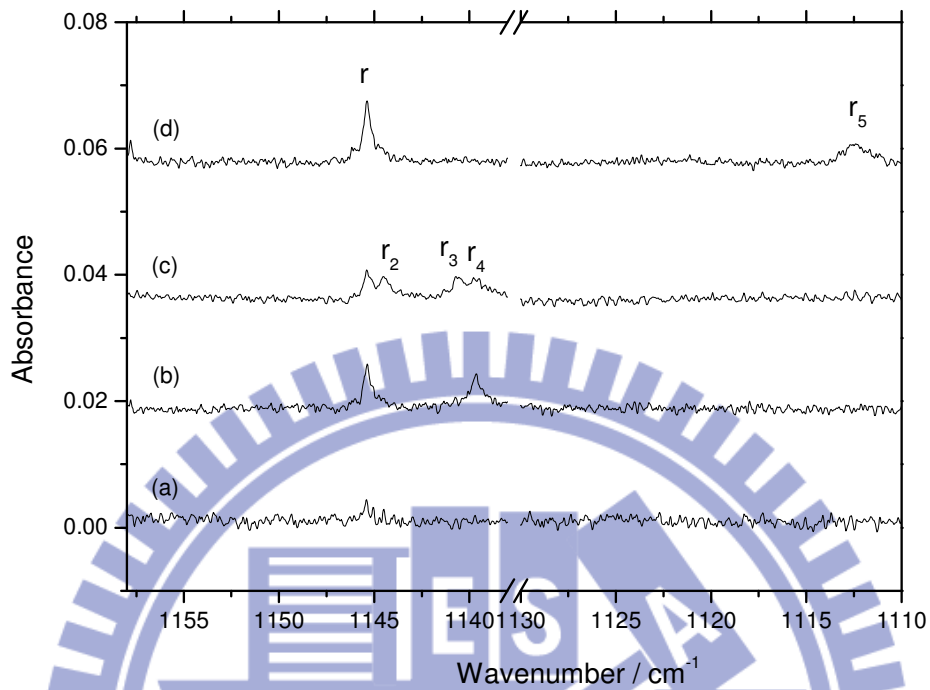


圖 4-23 同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 和 355 nm 並回火後減去照光前在  $1110\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$  及  $1138\text{-}1158\text{ cm}^{-1}$  光區之差異光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

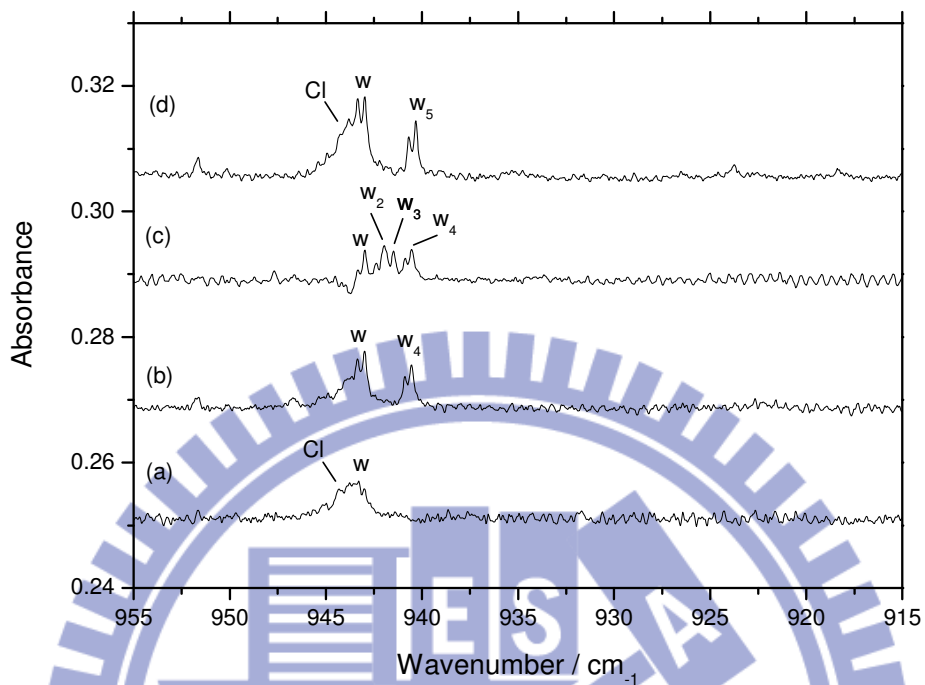


圖 4-24 同位素取代樣品與  $\text{Cl}_2$  在  $p\text{-H}_2$  間質中照射 340 nm 和 355 nm 並回火後減去照光前在  $915\text{-}955\text{ cm}^{-1}$  光區之差異光譜

(a) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/0.3$

(b) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.3$

(c) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S} / ^{12}\text{C}^{34}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/2/1/0.3$

(d) 樣品  $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2 / ^{13}\text{C}^{32}\text{S}_2 / \text{Cl}_2 = 1/1/0.5$

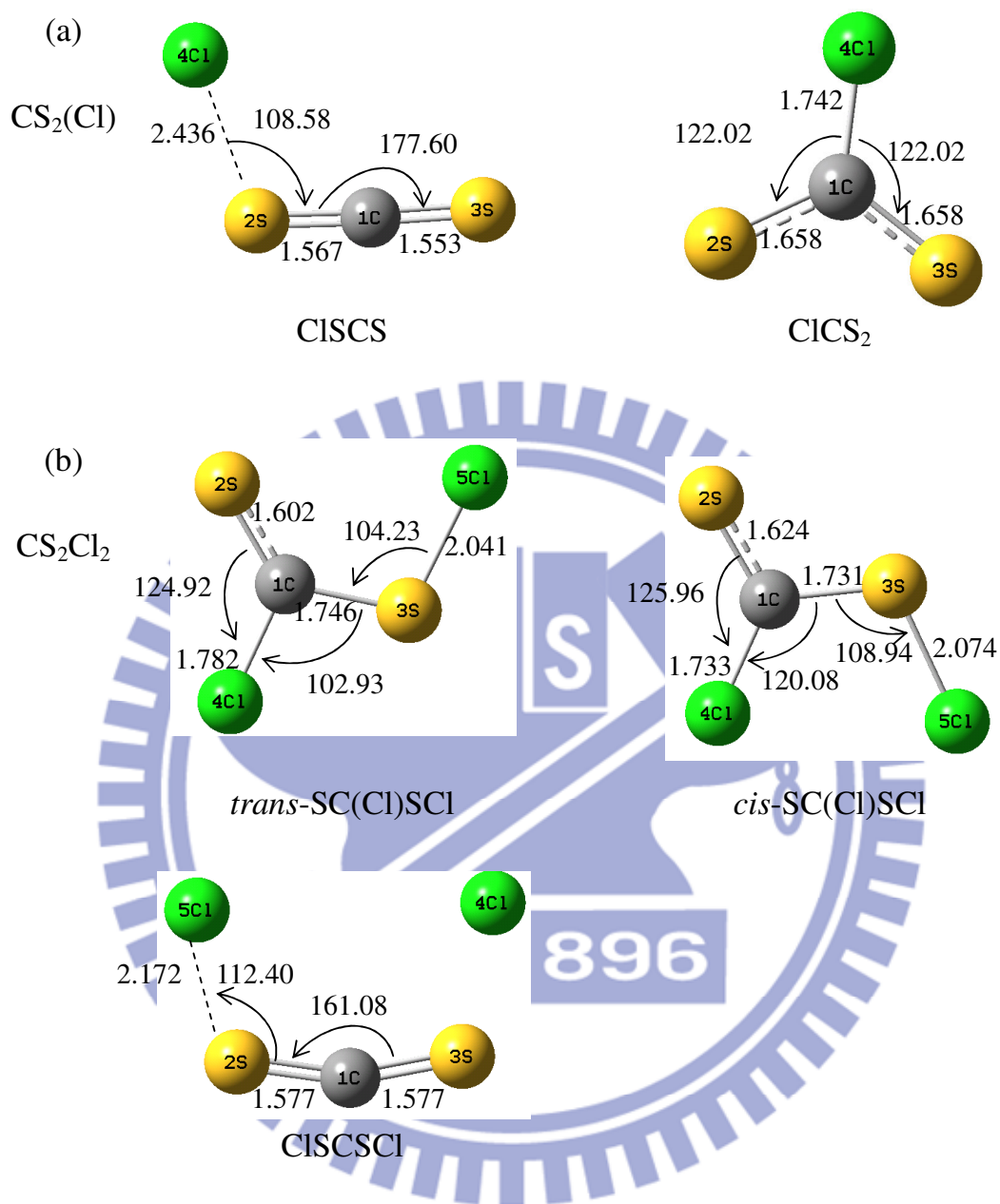
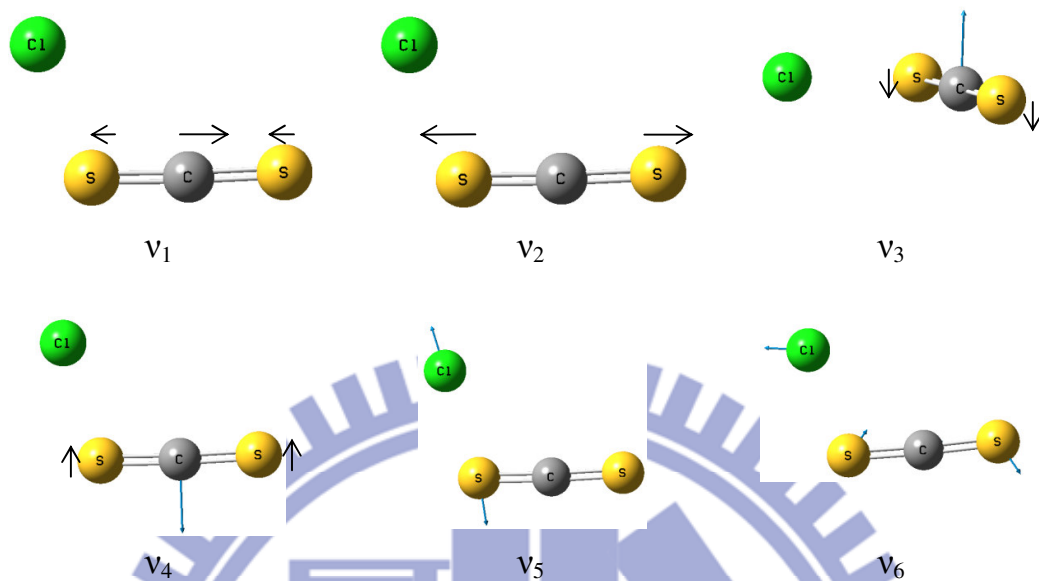


圖 4-25 以 B3LYP/aug-ccpVTZ 方法計算得到的(a)  $\text{CS}_2(\text{Cl})$ 和(b)  $\text{CS}_2\text{Cl}_2$

異構物的結構參數



(a) CISCS 振動模式



(b) CICS<sub>2</sub> 振動模式

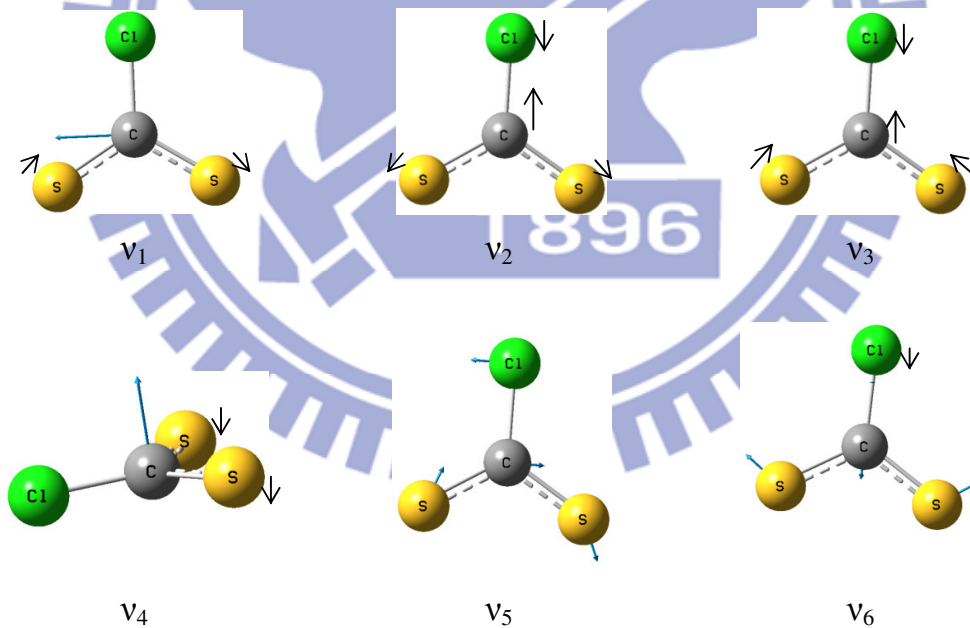


圖 4- 26 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算所得的 CS<sub>2</sub>(Cl)v<sub>1</sub>-v<sub>6</sub> 的振動模之向量圖

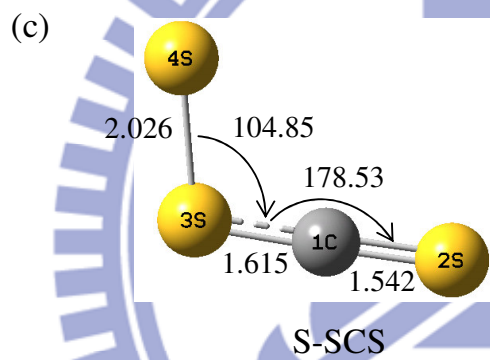
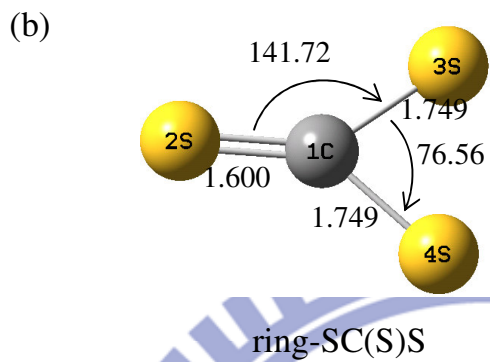
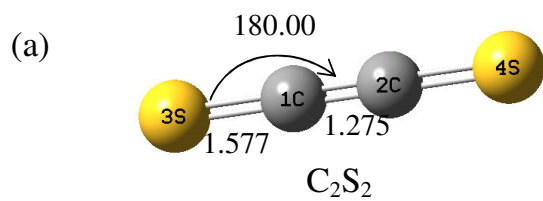


圖 4-27 利用 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理論計算所得的(a)  $C_2S_2$ ，(b) ring-SC(S)和(c)S-SCS 結構參數

表 4- 1 照光前樣品間質中 CS<sub>2</sub> 的吸收譜線位置與在 Ar<sup>a</sup> 和 Ne<sup>b</sup> 間質下的吸收譜線位置 (cm<sup>-1</sup>) 比較

vib. mode		<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C <sup>34</sup> S	<sup>34</sup> S <sup>13</sup> C <sup>34</sup> S
v <sub>3</sub>	Ar matrix <sup>a</sup>	1528.2	1524.5	1521.2	1478.4	1474.8	1471.2
	Ne matrix <sup>b</sup>	1533.2		1526.2	1483.2		
	this work	1531.8	1528.4	1524.9	1482.0	1478.4	1474.7
v <sub>1</sub> +v <sub>3</sub>	Ar matrix	2177.9	2165.2	2152.4	2127.6	2115.0	2102.1
	Ne matrix	2183.2		2157.8	2132.9		
	this work	2182.0	2169.3	2156.5	2131.5	2118.9	2106.0
2v <sub>2</sub> +v <sub>3</sub>	Ar matrix	2323.8	2318.3	2312.8	2248.7		
	Ne matrix	2324.2		2312.9	2249.7		
	this work	2324.7	2318.9	2313.5	2250.4	-	-
2v <sub>1</sub> +v <sub>3</sub>	Ar matrix	2825.4	2803.7	2781.6	2774.3		
	this work	2829.8	2808.1	2786.1	2778.4	-	-

a : ref. 2

b : ref. 3

表 4-2 照光前樣品間質中 CS<sub>2</sub>·Cl<sub>2</sub> 複合物的吸收譜線位置 (cm<sup>-1</sup>) 與前人實驗和理論計算結果比較

mode	calculation <sup>a</sup>	experiment	
	B3LYP/6-31+G*	Ar matrix <sup>a</sup>	<i>p</i> -H <sub>2</sub>
$\nu_{as}(\text{CS}_2)+2\nu_s(\text{CS}_2)$		2822.2	2825.9
$\nu_{as}(\text{CS}_2)+\nu_s(\text{CS}_2)$		2176.3	2178.7
$\nu_{as}(\text{CS}_2)$	1545.0	1526.6	1528.9 <sup>b</sup>
$\nu_{as}({}^{13}\text{CS}_2)$	1494.7	1476.8	1479.2 <sup>c</sup>
$\nu_s(\text{CS}_2)$	671.8	654.5	
$\nu({}^{35}\text{Cl}_2)$	481.3	536.2	547.9
$\nu(\text{Cl}_2)({}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{Cl}\dots\text{SCS})$	474.9	528.9	540.5
$\nu(\text{Cl}_2)({}^{37}\text{Cl}{}^{35}\text{Cl}\dots\text{SCS})$	474.5		
$\nu({}^{37}\text{Cl}_2)$	468.1	521.8	
$\delta(\text{CS}_2)$	404.6	399.9	
$\delta_{oop}(\text{CS}_2)$	401.4	393.7	

a : ref. 5

b: 其他強度較弱吸收譜線 1531.3, 1529.5, 1529.2, 1529.1, 1528.9, 1528.8, 1525.6

c: 其他強度較弱吸收譜線 1481.4, 1479.7, 1479.4, 1479.2, 1479.0

$\delta_{oop}$  : out-of-plane bending

表 4-3 Cl<sub>2</sub>CS 的吸收譜線位置 (cm<sup>-1</sup>) 與前人結果及理論計算比較

mode	gas <sup>a</sup>	Ar matrix <sup>b</sup>	<i>p</i> -H <sub>2</sub>	B3LYP/ aug-cc-pVTZ <sup>c</sup>	
v <sub>1</sub>	C-S str.	1137	1120-1135 1130 (strongest)	1127.7, 1130.6, 1133.6 (strongest)	1129.8 ( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 1129.9( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
v <sub>2</sub>	C-Cl <sub>2</sub> s-str.	505		494.3 ( <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> ), 498.5 ( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl), 502.8 ( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )	487.7 ( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 491.9 ( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
v <sub>3</sub>	C-Cl <sub>2</sub> scis	220			292.9( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 289.9( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
v <sub>4</sub>	oop bend	473			483.0( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 483.4( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
2v <sub>4</sub>			945.6, 946.4 (vw)	944.8 (vw)	
v <sub>3</sub> +v <sub>4</sub>			766.9 (vw) 765.4 (vw) 763.3 (vw)	770.9 (vw) 773.3 (vw)	
v <sub>5</sub>	C-Cl <sub>2</sub> a-str.	816	802.8 (m) 806.6 (vs) 810.9 (vs)	809.0 (m) 812.3 (vs) 816.0 (vs)	752.4( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 753.8( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
v <sub>6</sub>	C-S deform	294			299.5( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 301.9( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )
v <sub>2</sub> +v <sub>6</sub>			777.5 (m)	782.2 (m) ( <sup>37</sup> Cl <sub>2</sub> ) 781.6 (vs) 787.1(vs) ( <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> Cl) 785.4 (vs) 791.5 (vs) ( <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub> )	

a : ref. 1 ; b : ref. 13 ; c : this work

表 4-4 理論計算及實驗所得之 CICS 振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 比較表

	CICS	$^{37}\text{CICS}$	$\text{CIC}^{34}\text{S}$	$^{37}\text{CIC}^{34}\text{S}$	$\text{Cl}^{13}\text{CS}$	$^{37}\text{Cl}^{13}\text{CS}$
gas phase <sup>a</sup>						
$\nu_1$	1212-1181					
Ar matrix <sup>b</sup>						
$\nu_1$	1189.3		1182.8 (0.9945)		1155.8 (0.9718)	
	1188.8		1182.3 (0.9945)			
	1187.0		1180.5 (0.9945)			
	1186.4					
$\nu_3$	632.1	627.3 (0.9924) <sup>c</sup>	629.5 (0.9959)	624.8 (0.9885)	618.5 (0.9785)	613.6 (0.9707)
	631.4	626.4 (0.9921)				
<i>p</i> -H <sub>2</sub> 間質中以 248 nm 光解 Cl <sub>2</sub> CS						
$\nu_1$	1193.8		1187.2 (0.9945)		1159.7 (0.9714)	
	1191.8		1185.3 (0.9945)		1158.0 (0.9716)	
$\nu_3$	637.4	632.5 (0.9923)	634.6 (0.9956)	629.7 (0.9879)	623.8 (0.9787)	
z 組產物 (CICS)						
$\nu_1$	1193.9	1193.6 (0.9997)	1187.2 (0.9944)	1186.9 (0.9941)	1159.8 (0.9714)	1159.5 (0.9712)
	1191.9	1191.5 (0.9997)	1185.2 (0.9944)	1185.0 (0.9942)	1158.1 (0.9716)	1157.8 (0.9714)
B3LYP /aug-cc-pVTZ <sup>d</sup>						
$\nu_1$	1212.8	1212.4 (0.9997)	1205.3 (0.9938)	1205.0 (0.9936)	1175.7 (0.9694)	1175.4 (0.9692)

(接續前頁)



	CICS	<sup>37</sup> CICS	CIC <sup>34</sup> S	<sup>37</sup> CIC <sup>34</sup> S	Cl <sup>13</sup> CS	<sup>37</sup> Cl <sup>13</sup> CS
v <sub>3</sub>	630.5	625.5 (0.9921)	628.1 (0.9962)	623.1 (0.9883)	616.4 (0.9776)	611.2 (0.9694)
BPW91/aug-cc-pVTZ <sup>d</sup>						
v <sub>1</sub>	1181.1	1180.8 (0.9992)	1173.9 (0.9939)	1173.5 (0.9936)	1145.0 (0.9694)	1144.6 (0.9691)
v <sub>3</sub>	622.0	617.2 (0.9923)	619.6 (0.9961)	614.8 (0.9884)	607.9 (0.9773)	602.8 (0.9691)

a : ref. 12

b : ref. 13

c : 括號中數值同位素波數位移比例 = 同位素取代分子振動波數 / 無同位素取代分子振動波數

d : this work



表 4- 5 x、y、r 和 v 產物吸收譜線 (cm<sup>-1</sup>) 在不同雷射波長與回火的消

長情形整理表。▲表示增加，▽表示減少。

(a) x 產物

	x	x <sub>a</sub>	x <sub>b</sub>	x <sub>b</sub> /x ratio <sup>a</sup>
	1479.5	1480.3	1480.8	
340 nm	▲	▲	▲	0.16 (0.27)
annealing	▲	▽	▲	0.41 (0.43)
355 nm	▽	▽	▽	-0.18 (0.29)
annealing	▲	▲	▲	0.49 (0.44)
assignment	CISCS			

(b) y 產物

	y <sub>d</sub>	y	y <sub>e</sub>	y <sub>a</sub>	y <sub>b</sub>	y <sub>c</sub>
	1271.1	1272.2	1272.8	1277.8	1283.9	1288.9
340 nm	▲	▲	--	--	▲	--
annealing	▽	▽	--	▲	▲	▲
355 nm	▲	▲	▲	▲	▲	--
annealing	▽	▽	▲	▲	▲	▲
assignment	CS					

(c) r、v、z 和 w 產物

	r	v	z	w
	1145.3	1090.6	1193.9	943.0
308 nm	▲	▲	--	--
annealing	▲	▲	▲	▲
355 nm	▲	▽	--	--
annealing	▲	--	▲	▲

---

assignments	<i>trans</i> -CS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>cis</i> -CS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CICS
-------------	---	---	------

---

a : 間質 (CS<sub>2</sub>/ Cl<sub>2</sub>=1/0.3) 照射雷射光或回火後 x<sub>b</sub> 吸收強度除以 x 吸收強度的比例。括號中為不同 Cl<sub>2</sub> 濃度間質 (CS<sub>2</sub>/ Cl<sub>2</sub>=1/0.8) 的比例。



表 4-6 理論計算及實驗所得之 ClSCS (x 譜線) 的振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )

及紅外吸收強度

vib. mode	B3LYP/ cc-PVDZ <sup>a</sup>	B3LYP/ aug-cc- PVTZ <sup>b</sup>	BPW91/ aug-cc- PVTZ <sup>b</sup>	expt.		
				in liquid <sup>a</sup>	in Ar matrix <sup>c</sup>	in <i>p</i> -H <sub>2</sub>
v <sub>1</sub> C-S asym stretch	1520	1501.1 (100) <sup>d</sup>	1466.9 (100)	1468	1481.5	1479.5
v <sub>2</sub> C-S sym stretch	663	660.0 (0.8)	636.3 (3)	639		
v <sub>3</sub> S-C-S oop bend	382	388.4 (0.8)	368.5 (1)			
v <sub>4</sub> S-C-S ip bend	363	363.4 (2)	337.9 (4)			
v <sub>5</sub> S-Cl stretch	149	182.1 (5)	231.8 (20)	118		
v <sub>6</sub> C-S-Cl bend	71	82.1 (0.3)	87.1 (0.8)	70-73		

a : ref. 16

b : this work

c : ref. 17

d : 括號內為 IR 相對強度(單位為  $\text{km mol}^{-1}$ )

表 4-7 理論計算及實驗所得之 CISCS 及其同位素取代分子之振動波數  
( $\text{cm}^{-1}$ ) 及同位素波數位移比例

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-PVTZ	BPW91/ aug-cc-PVTZ	expt.
$\nu_1$	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1501.1	1466.9	1479.5
	$^{37}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1501.1	1466.9	1479.5
		(1.0000) <sup>a</sup>	(1.0000)	(1.0000)
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	1497.2	1463.1	1475.6
		(0.9974)	(0.9974)	(0.9974)
	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1498.1	1464.1	1476.7
		(0.9980)	(0.9981)	(0.9981)
$\nu_2$	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	1494.1	1460.1	1472.7
		(0.9953)	(0.9954)	(0.9954)
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{13}$	1451.4	1418.5	1431.6
		(0.9669)	(0.9670)	(0.9676)
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	660.0	636.3	
	$^{37}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	660.0	636.3	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	650.4	627.1	
$\nu_3$	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	649.9	626.5	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	640.3	617.3	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{13}$	659.9	636.4	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	388.4	368.5	
	$^{37}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	388.4	368.5	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	387.5	367.7	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	387.4	367.6	
$\nu_3$	$^{35}\text{Cl}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{34}$	386.5	366.8	
	$^{35}\text{Cl}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}^{13}$	375.5	356.5	

a: 括號中數值為同位素波數位移比例

(接續前頁)

vib. mode	species	B3LYP/	BPW91/	expt.
		aug-cc-PVTZ	aug-cc-PVTZ	
v <sub>4</sub>	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	363.4	337.9	
	<sup>37</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	363.3	337.8	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	362.8	337.5	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	362.7	337.1	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	362.1	336.6	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>13</sup> C= <sup>32</sup> S	351.1	326.7	
v <sub>5</sub>	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	182.1	231.8	
	<sup>37</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	179.6	228.7	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	182.0	231.8	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	179.5	228.5	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	179.5	228.5	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>13</sup> C= <sup>32</sup> S	182.8	231.6	
v <sub>6</sub>	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	82.1	87.1	
	<sup>37</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	81.1	86.1	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	81.2	86.2	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	81.6	86.6	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>34</sup> S= <sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	80.7	85.7	
	<sup>35</sup> Cl... <sup>32</sup> S= <sup>13</sup> C= <sup>32</sup> S	82.0	86.9	



表 4-8 理論計算及實驗所得之 ClCS<sub>2</sub> 的振動波數 (cm<sup>-1</sup>) 及紅外吸收強度

vib. mode		B3LYP / cc-PVDZ <sup>a</sup>	B3LYP/ aug-cc-PVTZ <sup>b</sup>	BPW91/ aug-cc-PVTZ <sup>b</sup>	in Ar matrix <sup>c</sup>
v <sub>1</sub>	C-S asym stretch	967	960.9 (4) <sup>d</sup>	996.8 (14)	
v <sub>2</sub>	C-S sym stretch	932	921.8 (100)	890.9 (100)	914.6
v <sub>3</sub>	C-Cl stretch	500	497.8 (13)	486.2 (14)	
v <sub>4</sub>	S-C-S oop bend	453	458.6 (0.5)	449.2 (1)	
v <sub>5</sub>	S-C-Cl bend	269	267.0 (0.9)	257.3 (0.5)	
v <sub>6</sub>	S-C-S bend	252	248.6 (0.05)	230.9 (0.05)	

a : ref. 16

b : this work

c : ref. 17

d : 括號內為 IR 相對強度(單位為 km mol<sup>-1</sup>)

表 4-9 理論計算及實驗所得之 CICS<sub>2</sub> 及其同位素取代分子之振動波數

(cm<sup>-1</sup>)

vib. mode	species	B3LYP	BPW91
		aug-cc-PVTZ	aug-cc-PVTZ
v <sub>1</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	960.9	996.8
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	960.9	996.8
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	958.4	994.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	955.5	991.3
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	929.1	965.0
v <sub>2</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	921.8	890.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	921.0	890.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	919.0	888.2
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	916.6	885.7
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	894.1	864.5
v <sub>3</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	497.8	486.2
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	492.3	480.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	493.8	482.4
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	489.8	478.5
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	496.7	485.1
v <sub>4</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	458.6	449.2
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	458.2	448.8
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	458.1	448.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	457.6	448.2
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	442.8	433.5
v <sub>5</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	267.0	257.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	264.7	255.0
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	264.5	255.0
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	262.3	252.8
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	266.2	256.5
v <sub>6</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	248.6	230.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S	246.9	229.4
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	246.1	228.6
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S	243.5	226.2
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S	248.1	230.2

a: 括號中數值為同位素波數比例

表 4-10 理論計算及實驗所得 *cis*-S=C(Cl)SCl( $\nu$  譜線)的振動波數( $\text{cm}^{-1}$ )

及紅外吸收強度

vib. mode	B3LYP/ 6-31+G* <sup>a</sup>	MP2/ 6-31+G* <sup>a</sup>	B3LYP/ aug-cc- pVTZ <sup>b</sup>	BPW91/ aug-cc-p VTZ <sup>b</sup>	expt	
					in Ar <sup>a</sup>	<i>p</i> -H <sub>2</sub>
v <sub>1</sub> $\nu(\text{C}=\text{S})$	1079.3 (100) <sup>c</sup>	1148.8 (100)	1076.3 (100)	1049.7 (100)	1088.5 1084.7 (100)	1090.6
v <sub>2</sub> $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$	869.5 (74)	900.5 (93)	871.7 (66)	880.8 (81)	889.4 884.9 (58)	889.5
v <sub>3</sub> $\nu_{\text{s}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$	458.9 454.5 (19)	524.7 519.8 (25)	475.9 (8)	469.9 (11)	516.2 511.9 (9)	
v <sub>4</sub> $\nu(\text{S}-\text{Cl})$	477.0 (8)	495.1 (14)	471.2 (39)	440.1 (1)	449.3 (13)	
v <sub>5</sub> $\delta_{\text{wag}}(\text{S}=\text{C}-\text{S})$	458.8 (23)	432.2 (1)	458.0 (1)	437.3 (62)	445.6 (17)	
v <sub>6</sub> $\delta_{\text{rock}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S}-\text{Cl})$	313.5 (2)	326.8 (1)	310.1 (1)	300.6 (2)		
v <sub>7</sub> $\delta_{\text{scissor}}(\text{S}=\text{C}-\text{S})$			248.8 (1)	236.9 (2)		
v <sub>8</sub> $\delta_{\text{scissor}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S}-\text{Cl})$			143.7 (1)	129.6 (2)		
v <sub>9</sub> $\delta_{\text{twist}}(\text{S}=\text{C}-\text{S})$			83.0 (0.1)	93.4 (0.1)		

a : ref. 17

b : this work

c : 括號內為 IR 相對強度(單位為  $\text{km mol}^{-1}$ )

表 4-11 理論計算及實驗所得 *cis*-SC(Cl)SCl ( $\nu$  譜線) 及同位素取代分子的振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及同位素波數位移比例

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ	expt.
$\nu_1$	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1076.3	1049.7	1090.6
	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{37}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1076.2 (0.9999) <sup>a</sup>	1049.6 (0.9999)	
	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}$	1076.3 (1.0000)	1049.7 (1.0000)	
	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1069.9 (0.9941)	1043.4 (0.9940)	-- <sup>b</sup>
	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1076.3 (1.0000)	1049.7 (1.0000)	--
	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1069.9 (0.9940)	1043.4 (0.9940)	1084.4 (0.9943)
	$^{32}\text{S}^{13}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1043.0 (0.9691)	1017.4 (0.9692)	--
	$\nu_2$	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	871.7	880.8
$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{37}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$		870.8 (0.9990)	880.0 (0.9991)	
$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}$		871.6 (0.9999)	880.8 (1.0000)	
$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$		871.6 (0.9989)	880.7 (0.9989)	--
$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$		868.6 (0.9964)	877.4 (0.9961)	--
$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$		868.5 (0.9963)	877.3 (0.9960)	886.2 (0.9963)
$^{32}\text{S}^{13}\text{C}(^{35}\text{Cl})^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$		843.1 (0.9672)	852.1 (0.9674)	--

a: 括號中數值為同位素波數位移比例

b: 未進行實驗

(接續前頁)

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ
v <sub>3</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	475.9	469.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	471.2	463.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	475.9	469.8
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	473.0	466.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	472.2	466.2
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	468.9	463.1
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	475.2	469.3
v <sub>4</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	471.2	437.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	470.0	437.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	466.3	432.8
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	470.8	437.1
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	462.9	429.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	462.7	429.5
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	471.1	437.2
v <sub>5</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	458.0	440.1
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	457.7	439.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	458.0	440.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	457.3	439.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	457.8	439.9
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	457.1	439.2
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	441.9	424.6
v <sub>6</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	310.1	300.6
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	308.4	298.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	309.3	299.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	307.3	297.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	307.3	297.9
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	304.6	295.2
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	309.0	299.4

(接續前頁)

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ
v <sub>7</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	248.8	236.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	247.4	235.6
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	247.4	235.6
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	245.7	233.8
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	247.8	235.9
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	244.7	232.8
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	248.4	236.5
v <sub>8</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	143.7	129.6
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	142.1	128.2
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	141.8	127.9
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	143.4	129.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	143.4	129.4
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	143.2	129.2
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	143.5	129.5
v <sub>9</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	83.0	93.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	82.8	93.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	82.4	92.8
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	82.5	92.8
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	81.8	92.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	81.3	91.5
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	83.0	93.4



表 4-12 理論計算及實驗所得之 *trans*-S=C(Cl)SCL (r 譜線) 的振動波數  
( $\text{cm}^{-1}$ ) 及紅外吸收強度

vib. mode	B3LYP 6-31+G* <sup>a</sup>	MP2 6-31+G* <sup>a</sup>	B3LYP aug-cc- pVTZ <sup>b</sup>	BPW91 aug-cc- pVTZ <sup>b</sup>	expt	
					in Ar <sup>a</sup>	in <i>p</i> -H <sub>2</sub>
v <sub>1</sub> ν(C=S)	1145.1 (100) <sup>c</sup>	1188.9 (100)	1148.8 (100)	1141.3 (100)	1145.5	1145.3
					1145.0	
					1144.3	
					1143.4 (100)	
v <sub>2</sub> ν <sub>as</sub> (Cl-C-S)	723.1 (46)	802.5 (67)	715.4 (44)	679.3 (43)	808.8	-- <sup>d</sup>
					(48)	
v <sub>3</sub> ν(S-Cl)	520.4 515.7 (20)	561.0 555.5 (18)	526.8 (21)	510.5 (28)	540.0	
					(25)	
v <sub>4</sub> ν <sub>s</sub> (Cl-C-S)	500.5 (2)	521.3 (4)	502.0 (2)	489.6 (2)	503.4	
					(7)	
v <sub>5</sub> δ <sub>wag</sub> (Cl-C-S)	458.9 (1)	435.9 (2)	456.6 (0.7)	437.5 (0.8)	414.3	
					411.5	
					(5)	
v <sub>6</sub> δ <sub>rock</sub> (S=C-S-Cl)	315.5 (1)	334.0 (1)	311.8 (1)	298.7 (2)		
v <sub>7</sub> δ <sub>scissor</sub> (Cl-C-S)			243.0 (0.1)	230.7 (0.2)		
v <sub>8</sub> δ <sub>scissor</sub> (S=C-S-Cl)			142.6 (0.07)	129.5 (0.1)		
v <sub>9</sub> δ <sub>twist</sub> (Cl-C-S)			103.9 (0.07)	107.8 (0.04)		

a : ref. 17

b : this work

c : 括號內為 IR 相對強度(單位為  $\text{km mol}^{-1}$ )

d : 未清楚觀測到此振動模的吸收

表 4-13 理論計算及實驗所得之 *trans*-SC(Cl)SCl (r 譜線) 及同位素取

代分子的振動波數 (cm<sup>-1</sup>) 及同位素波數位移比例

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-PVTZ	BPW91/ aug-cc-PVTZ	expt.
v <sub>1</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1149.3	1141.8	1145.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1149.2	1141.8	
		(0.9999) <sup>a</sup>	(1.0000)	
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	1149.2	1141.8	
		(0.9999)	(1.0000)	
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1143.4	1136.1	1140.5
		(0.9949)	(0.9950)	(0.9958)
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	1148.6	1141.0	1144.5
	(0.9994)	(0.9993)	(0.9993)	
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	1142.7	1135.4	1139.5
	(0.9942)	(0.9944)	(0.9948)	
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1113.0	1105.6	1112.5
	(0.9684)	(0.9683)	(0.9714)	
v <sub>2</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	715.0	679.2	-- <sup>b</sup>
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	714.0	678.4	
		(0.9986)	(0.9990)	
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	715.0	679.1	
		(1.0000)	(1.0000)	
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	714.4	678.2	
		(0.9992)	(0.9985)	
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	713.6	677.6	
	(0.9986)	(0.9978)		
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	713.0	676.7	
	(0.9972)	(0.9963)		
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	691.4	657.3	
	(0.9670)	(0.9679)		

a: 括號中數值為同位素波數位移比例

b: 未清楚觀測到此振動模的吸收

(接續前頁)

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ
v <sub>3</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	527.1	510.5
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	526.4	509.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	522.0	506.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	526.7	509.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	518.4	502.5
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	517.9	501.6
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	526.9	510.4
v <sub>4</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	501.8	489.6
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	499.9	487.9
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	501.3	488.5
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	496.6	485.1
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	495.6	483.3
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	490.4	478.9
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	500.6	488.1
v <sub>5</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	456.7	437.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	456.4	437.1
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	456.7	437.4
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	456.0	436.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	456.3	437.0
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	455.6	436.3
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	440.8	422.1
v <sub>6</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	311.7	298.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	307.6	294.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	310.8	297.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	310.0	297.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	310.0	297.2
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	308.2	295.7
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	311.2	298.3

(接續前頁)

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ
v <sub>7</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	243.1	230.8
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	240.5	228.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	241.6	229.4
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	241.6	229.2
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	242.0	229.7
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	240.5	228.1
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	242.8	230.4
v <sub>8</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	142.3	129.4
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	142.1	129.2
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	140.6	127.9
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	140.7	128.0
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	142.0	129.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	140.4	127.7
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	142.1	129.2
v <sub>9</sub>	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	103.4	107.8
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>37</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	102.8	107.3
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	102.6	107.1
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	103.2	107.7
	<sup>32</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	101.8	106.2
	<sup>34</sup> S <sup>12</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	101.7	106.0
	<sup>32</sup> S <sup>13</sup> C( <sup>35</sup> Cl) <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	103.3	107.7

表 4-14 理論計算之 ClSCl 及其同位素取代分子之振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ )

及紅外相對吸收強度

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ	relative intensity
$\nu_1$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1310.3	1332.5	[20]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1310.2		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1304.7		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1266.4		
$\nu_2$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	645.9	632.7	[20]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	645.9		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	627.2		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	645.4		
$\nu_3$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	428.1	405.8	[90]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	427.8		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	424.9		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	417.1		
$\nu_4$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	376.0	360.0	[46]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	374.0		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	372.3		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	373.0		
$\nu_5$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	372.0	349.8	[3]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	372.0		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	369.9		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	370.1		
$\nu_6$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	370.1	363.6	[100]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	367.6		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	363.0		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	360.2		
$\nu_7$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	156.7	156.2	[35]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	155.5		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	154.7		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	156.5		
$\nu_8$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	122.5	124.5	[0]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	121.9		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	120.1		

vib. mode	species	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	BPW91/ aug-cc-pVTZ	relative intensity
$\nu_8$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	122.5		
$\nu_9$	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	50.0	46.5	[0.5]
	$^{37}\text{Cl}^{32}\text{S}^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	49.4		
	$^{35}\text{Cl}^{34}\text{S}^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	50.0		
	$^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	49.9		





表 4-15 理論計算之 CSCI 及其同位素取代分子之振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及紅外吸收相對強度

vib. mode	species	B3LYP aug-cc-PVTZ	relative intensity	BPW91 aug-cc-PVTZ	relative intensity
$\nu_1$	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1130.0	[100]	1067.6	[22]
	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}$	1129.9 (0.9999)		1067.6 (1.0000)	
	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1121.5 (0.9925)		1059.8 (0.9920)	
	$^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	1097.1 (0.9709)		1036.4 (0.9708)	
$\nu_2$	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	210.3	[85]	290.7	[100]
	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}$	208.5		287.5	
	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	206.6		285.9	
	$^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	209.5		290.3	
$\nu_3$	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	142.5	[17]	139.0	[22]
	$^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{37}\text{Cl}$	141.2		138.1	
	$^{12}\text{C}^{34}\text{S}^{35}\text{Cl}$	141.9		138.2	
	$^{13}\text{C}^{32}\text{S}^{35}\text{Cl}$	139.5		135.9	

表 4-16 理論計算及實驗所得之 ClCSCl 及其同位素取代分子之振動波

數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及紅外吸收相對強度

vib. mode	species	B3LYP	BPW91	relative intensity
		aug-cc-PVTZ	aug-cc-PVTZ	
v <sub>1</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1331.9	1316.3	[64]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1330.6		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	1331.9		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	1325.9	1310.5	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	1289.4	1274.2	
v <sub>2</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	612.6	599.8	[68]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	606.1		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	612.6		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	607.4	594.4	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	605.4	593.0	
v <sub>3</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	381.5	372.6	[0.06]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	380.4		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	380.7		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	378.6	370.0	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	372.7	363.8	
v <sub>4</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	378.9	370.4	[0.02]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	378.4		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	378.7		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	376.9	368.4	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	367.7	359.4	
v <sub>5</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	327.6	327.3	[100]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	327.6		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	323.7		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	322.1	321.9	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	327.5	327.2	
v <sub>6</sub>	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	72.1	77.0	[0.1]
	<sup>37</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	71.2		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>32</sup> S <sup>37</sup> Cl	71.2		
	<sup>35</sup> Cl <sup>12</sup> C <sup>34</sup> S <sup>35</sup> Cl	71.9	76.7	
	<sup>35</sup> Cl <sup>13</sup> C <sup>32</sup> S <sup>35</sup> Cl	72.0	76.8	

表 4- 17 (a) 理論計算之  $C_2S_2$  振動波數 ( $cm^{-1}$ ) 及紅外相對吸收強度

vib. mode	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3P86/ aug-cc-pVTZ	relative intensity
$\nu_1$	1957.4	1979.5	[0]
$\nu_2$	1183.6	1207.3	[100]
$\nu_3$	551.6	559.9	[0]
$\nu_4$	548.7	551.2	[0]
$\nu_5$	314.6	314.5	[0]
$\nu_6$	183.8	186.3	[1.2]
$\nu_7$	170.9	170.6	[0.02]

(b) 理論計算及實驗所得之  $C_2S_2$  及其同位素取代分子之振動波數 ( $cm^{-1}$ )

及同位素波數位移比例

	S=C=C=S	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	B3P86/ aug-cc-pVTZ	Ar matrix <sup>a</sup>
$\nu_2$	$^{32}S=^{12}C=^{12}C=^{32}S$	1183.6	1207.3	1179.7
CS anti sym. str.	$^{34}S=^{12}C=^{12}C=^{32}S$	1178.9	1202.5	1175.1
		(0.9960) <sup>b</sup>	(0.9960)	(0.9961)
	$^{34}S=^{12}C=^{12}C=^{34}S$	1174.1	1197.6	1170.3
		(0.9920)	(0.9920)	(0.9920)
	$^{32}S=^{13}C=^{12}C=^{32}S$	1165.9	1189.2	1161.9
		(0.9850)	(0.9850)	(0.9849)
	$^{34}S=^{13}C=^{12}C=^{32}S$	1161.9	1184.0	
		(0.9817)	(0.9807)	
	$^{32}S=^{13}C=^{12}C=^{34}S$	1162.2	1184.4	
		(0.9819)	(0.9810)	
	$^{34}S=^{13}C=^{12}C=^{34}S$	1157.2	1179.2	
		(0.9777)	(0.9767)	
	$^{32}S=^{13}C=^{13}C=^{32}S$	1149.9	1173.0	1146.4
		(0.9715)	(0.9716)	(0.9718)

a : ref. 10

b : 括號中數值同位素位移比例

表 4- 18 (a) 理論計算之 ring-SC(S)S 振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及紅外吸收相對

強度

vib. mode	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	relative intensity
$\nu_1$	1232.9	100
$\nu_2$	578.3	0.002
$\nu_3$	561.2	0.1
$\nu_4$	414.0	0.006
$\nu_5$	405.7	0.005
$\nu_6$	275.8	0.002

(b) 理論計算及實驗所得之 ring-SC(S)S 及其同位素取代分子之振動波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及同位素波數位移比例

	SC(S)S	B3LYP/ aug-cc-pVTZ
$\nu_1$	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{32}\text{S})^{32}\text{S}$	1232.9
	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{32}\text{S})^{32}\text{S}$	1228.0
		(0.9960)
	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{34}\text{S})^{32}\text{S}$	1232.4
		(0.9996)
	$^{32}\text{S}^{12}\text{C}(^{32}\text{S})^{32}\text{S}$	1227.4
		(0.9955)
	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{34}\text{S})^{32}\text{S}$	1231.8
	(0.9991)	
	$^{34}\text{S}^{12}\text{C}(^{34}\text{S})^{34}\text{S}$	1226.9
	(0.9951)	
	$^{32}\text{S}^{13}\text{C}(^{32}\text{S})^{32}\text{S}$	1192.6
	(0.9673)	

表 4- 19 (a)理論計算之 S-SCS ( $\text{cm}^{-1}$ ) 及紅外吸收相對強度

vib. mode	B3LYP aug-cc-pVTZ	relative intensity
$\nu_1$	1477.9	100
$\nu_2$	610.3	0.02
$\nu_3$	498.7	0.06
$\nu_4$	408.8	0.02
$\nu_5$	308.1	0.005
$\nu_6$	92.5	0.007

(b) 理論計算及實驗所得之 S-SCS 及其同位素取代分子之振動波數  
( $\text{cm}^{-1}$ ) 及同位素波數位移比例

vib. mode	species	B3LYP aug-cc-pVTZ
$\nu_1$	$^{32}\text{S}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1477.9
	$^{34}\text{S}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1477.9
		(1.0000)
	$^{32}\text{S}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1472.5
		(0.9963)
	$^{32}\text{S}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1476.1
		(0.9988)
$\nu_1$	$^{32}\text{S}\dots^{34}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1470.6
		(0.9951)
	$^{32}\text{S}\dots^{32}\text{S}=\text{C}=\text{S}$	1429.6
	(0.9673)	

表 4- 20 CS、(CS)<sub>2</sub>、CS site 及其同位素取代分子在 Ar 間質與 *p*-H<sub>2</sub> 間質下之振動波數 (cm<sup>-1</sup>) 和同位數波數位移比

例比較表

C=S	CS				(CS) <sub>2</sub>		CS site	
	Ar <sup>a</sup>	y <sub>d</sub>	y	y <sub>e</sub>	Ar <sup>a</sup>	shift <sup>b</sup>	Ar	shift <sup>b</sup>
<sup>12</sup> C= <sup>32</sup> S	1275.4	1272.1	1272.2	1272.8	1281.2	5.8	1270.2	-5.2
<sup>12</sup> C= <sup>34</sup> S	1264.9	1262.0	1262.1	1267.7	1271.1	6.3	1260.0	-4.9
	(0.9918) <sup>c</sup>	(0.9921)	(0.9921)	(0.9921)	(0.9921)		(0.9920)	
<sup>13</sup> C= <sup>32</sup> S	1239.5	1235.3	1236.4	1237.0	1245.1	5.6	1234.3	-5.2
	(0.9719)	(0.9711)	(0.9719)	(0.9719)	(0.9718)		(0.9717)	
<sup>13</sup> C= <sup>34</sup> S	1228.0				1234.1	6.1	1223.7	-4.3
	(0.9628)				(0.9632)		(0.9634)	

a : ref. 3

b : 在 Ar 間質中與 CS 的位移 (cm<sup>-1</sup>)

c : 括號中數值為同位素波數位移比例

## 參考資料

1. T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*. (National Bureau of Standards, 1972).
2. M. Bahou, Y. C. Lee, and Y. P. Lee, *J. Am. Chm. Soc.* **122**, 661 (2000).
3. R. B. Bohn, Y. Hannachi and L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **114**, 6452 (1992).
4. B. S. Ault, W. F. Jr. Howard, and L. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 217 (1975).
5. R. M. Romano, A. L. Picone, and A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **110**, 12129 (2006).
6. MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules.
7. D. Maric, J. P. Burrows, R. Meller, and G. K. Moortgat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **70**, 205 (1993).
8. C. H. Hearn and J. A. Joens, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **45**, 69 (1991).
9. V. Dookwah-Roberts, R. Soller, J. M. Nicovich, and P. H. Wine, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* **176**, 114 (2005).
10. B. B. Robert, Y. Hannachi, and L. Andrews, *J. Am. Chm. Soc.* **114**, 6452 (1992).
11. G. S. Ondrey and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **79**, 175 (1983).
12. L. K. Chu, H. L. Han and Y. P. Lee, *J. Chem. Phys.* **126**, 174310 (2007)
13. G. Schallmoser, B. E. Wurfel, A. Thoma, N. Caspary and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 528 (1993).
14. P. L. Raston, and D. T. Anderson, *J. Chem. Phys.* **126**, 021106 (2007).
15. D. Robert, J. Froese and J. D. Goddard, *J. Chem. Phys.* **96**, 7449 (1992).
16. D. Wang, Y. L. Li, , W. S. Ho, , K. H. Leung, and D. L. Phillips, *J. Org. Chem.* **67**, 747 (2002).
17. Y. A. Tobón, R. M. Romano, C. O. D. Védova, and A. J. Downs, *Inorg. Chem.* **46** (11), 4692 (2007).
18. D. Wang and D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 205 (2002).
19. Willner, H., *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **37A**, 405 (1981).



## 第五章 結論

以波長 340 nm 的雷射光照射共沉積於低溫  $p\text{-H}_2$  間質中的  $\text{CS}_2$  與  $\text{Cl}_2$ ，我們成功觀測到  $\text{CS}_2(\text{Cl})$  加成物的 CISCSCS 構形，且此產物在 4.5 K 回火後會增加，經由  $^{34}\text{S}$  和  $^{13}\text{C}$  的同位素取代實驗與理論計算的配合，將觀測的譜線指派為 S-C-S 不對稱伸張 ( $1479.5\text{ cm}^{-1}$ )。以 355 nm 為第二光解光源時，結果如預期 CISCSCS 會吸收此波長而被光解，同時會觀測到較多的二次光解產物，如  $\text{CS}$  ( $1272.2\text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{ClCS}$  ( $1193.9\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{trans-SC}(\text{Cl})\text{SCl}$  ( $1145.3\text{ cm}^{-1}$ )。而  $\text{cis-SC}(\text{Cl})\text{SCl}$  ( $1090.6$  和  $889.5\text{ cm}^{-1}$ ) 只在 308 nm 光解時被觀測到。本實驗觀測到主要產物為 CISCSCS 而非  $\text{SC}(\text{Cl})\text{SCl}$  表示  $p\text{-H}_2$  比傳統間質的晶格效應小，且回火後 Cl 原子因可在間質中移動和  $\text{CS}_2$  反應也增加了產物的生成。