

國立交通大學

應用化學系

碩士論文

以紅外光-真空紫外光游離光譜法研究
甲硫醇團聚體之紅外吸收光譜

研究 生：傅 龍 (Lung Fu)

指導教授：李遠鵬 教授 (Prof. Yuan-Pern Lee)

中華民國一〇一年六月

以紅外光-真空紫外光游離光譜法研究

甲硫醇團聚體之紅外吸收光譜

Infrared Spectra of Methanethiol Clusters (CH_3SH)_n Investigated with
the Infrared Depletion and Vacuum-ultraviolet Ionization Technique

研究 生：傅 龍

Student : Lung Fu

指 導 教 授：李遠鵬

Advisor : Yuan-Pern Lee



A Thesis Submitted to M. S. Program,

Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年六月

摘要

吾人以紅外光削減-真空紫外光游離光譜法研究了甲硫醇團聚體($(\text{CH}_3\text{SH})_n$, $n = 2-5$)之紅外吸收光譜。利用四波混頻產生之 132.5 nm 真空紫外光游離分子射束中的甲硫醇團聚體，搭配飛行時間質譜儀可分別偵測到不同大小團聚體之離子訊號。實驗時以可調變波長的OPO/OPA雷射作為紅外光源，掃描 $2470-2670\text{ cm}^{-1}$ (S-H伸張模光區)及 $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ (C-H伸張模光區)之波長。若團聚體在被游離前吸收紅外光會造成預解離，使其濃度減少，其相對應之離子訊號也會減少。記錄離子訊號隨波長之變化可得到各團聚體之作用光譜，而根據分子射束中團聚體之分布以及團聚體中分子間束縛能等資訊，可將作用光譜轉換為紅外吸收光譜。

甲硫醇單體之S-H伸張模(ν_3)譜帶位於 2605 cm^{-1} ，而雙聚體之 ν_3 譜帶位於 2601 cm^{-1} ，相較於單體僅有 4 cm^{-1} 之紅位移，顯示甲硫醇雙聚體間應不以氫鍵鍵結。此外，在具氫鍵之甲醇雙聚體光譜中可觀察到因質子施體與質子受體而造成各吸收峰分裂的現象，在本實驗中並無觀察到，亦為甲硫醇雙聚體間不以氫鍵鍵結之證據。另一方面，三聚體、四聚體及五聚體之 ν_3 譜帶皆位於 2567 cm^{-1} ，相較於單體有 38 cm^{-1} 之紅位移，吸收強度也較單體強，顯示這些團聚體中甲硫醇分子間應以氫鍵互相鍵結。本實驗結果證實了前人從理論計算結果得出甲硫醇雙聚體最穩定之結構並無氫鍵鍵結，而三聚體皆為氫鍵鍵結之環狀結構的結論。

Abstract

We investigated IR spectra in the CH- and SH-stretching regions of size-selected methanethiol clusters, $(\text{CH}_3\text{SH})_n$ with $n = 2–5$, in a pulsed supersonic jet by using the infrared (IR)-vacuum ultraviolet (VUV) ionization technique. VUV emission at 132.5 nm served as the source of ionization in a time-of-flight mass spectrometer. The tunable IR laser emission served as a source of predissociation. The variations of intensity of methanethiol cluster ions $(\text{CH}_3\text{SH})_n^+$ and CH_3SH^+ were monitored as the IR laser light was tuned across the range 2470–3100 cm^{-1} . In the SH-stretching region, the spectrum of $(\text{CH}_3\text{SH})_2$ shows a weak band near 2601 cm^{-1} , only 4 cm^{-1} red-shifted from that of the monomer. In contrast, all spectra of $(\text{CH}_3\text{SH})_n$, $n = 3–5$, show a broad band near 2567 cm^{-1} with much greater intensity. In the C–H stretching region, absorption bands of $(\text{CH}_3\text{SH})_2$ are located near 2865, 2890, 2944, and 3010 cm^{-1} , red-shifted by 3–5 cm^{-1} from those of CH_3SH . These red shifts increase slightly for higher clusters and bands near 2856, 2884, 2938, and 3005 cm^{-1} were observed for $(\text{CH}_3\text{SH})_5$. The results indicate that the S–H \cdots S hydrogen bonding exists in clusters with $n = 3–5$, but not in $(\text{CH}_3\text{SH})_2$, in agreement with theoretical predictions. The absence of a band near 2605 cm^{-1} might indicate that the dominant stable structures of $(\text{CH}_3\text{SH})_n$, $n = 3–5$, have cyclic hydrogen-bonding framework.

謝誌

當年高三來新竹推甄面試的回憶如今還挺鮮明，轉眼間已是碩士論文口試；口試結束的當下並沒有多少畢業的感覺，如今撰寫謝誌時，交大六年的種種回憶突湧上心頭。

非常感謝李遠鵬老師的指導，從您那裡學到的不只是專業知識，還有邏輯思考的能力，每次聽您講道理時雖都看您一派輕鬆，但對我來說句句都受用無窮。另外，也要感謝大四升碩一暑假在溫哥華 UBC 的指導教授 Ed Grant，那兩個月是非常難忘的回憶，在一流大學的實驗室學習，著實讓我有見了世面的感覺。



感謝辛苦架設 IR-VUV 系統的小韓學姊，因為妳的細心指導我才能順利完成實驗，相信妳將來一定會是一位偉大的學者。感謝一起共同奮鬥了快四年的林震洋與林書毓，尤其是坐我旁邊，得忍受我種種無理取鬧與無聊玩笑的林震洋，我們培養出的深刻默契是無可取代的。感謝實驗室的夥伴們，建亨、月貴、Momo、Prasanta、Barbara、Megan 學姊、俞範學姐、棋文學長、皇上學長、菜哥、吳振宇、Wade、蘇育德、陳威宇、陳奕安。感謝應化 99 的大家，你們帶給我太美好的大學回憶。也要感謝不一定會看到此篇謝誌的高中死黨們，期許十年後的我們都能小有成就。

感謝 Radiohead、Dream Theater、The Flaming Lips 以及太多偉大的樂

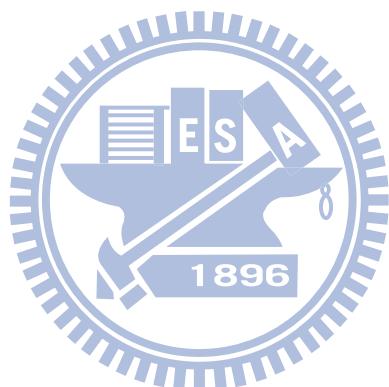
團，你們的音樂帶給了我莫大的動力。

謝謝女朋友昀瑄，不只持續給我鼓勵，也稱職的扮演我的 Office 小幫手，助我順利完成論文。

最後感謝我的家人們，他們是我最大的支柱；最關心我進度，不時給我方向的爸爸、每周末回家都準備佳餚的媽媽，以及時常與我交換文藝與音樂資訊的弟弟，謹將此小小成就與你們分享。

傅龍

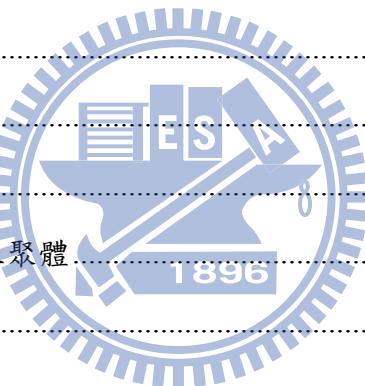
2012 年 夏



目錄

摘要	i
Abstract	ii
謝誌	iii
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 緒論	1
參考文獻	11
第二章 實驗原理與技術	13
2.1 紅外光-真空紫外光游離光譜技術簡介	13
2.2.1 真空紫外光游離偵測-紅外光預解離技術 (VUV-ID-IRPDS)	15
2.2.2 紅外光-真空紫外光游離光譜法 (IR-VUV-PIS)	16
2.2 真空紫外光光源	17
2.3 光參量共振與光參量放大技術	21
2.3.1 光學參量震盪器	21
2.3.2 光學參量放大	25
2.4 分子射束法	26
2.5 直線型飛行時間質譜儀	30
參考文獻	43
第三章 實驗裝置	47
3.1 儀器架設	47
3.1.1 真空紫外光光源	47
3.1.2 可調式紅外光光源	49
3.1.3 分子射束系統	53
3.1.4 飛行時間質譜儀裝置	54
3.1.5 訊號偵測及時序控制	56

3.2 實驗步驟	57
3.2.1 樣品配置	57
3.2.2 對光步驟	58
3.2.3 光譜擷取	59
參考文獻	71
第四章 結果與討論	73
4.1 理論計算	73
4.2 甲硫醇團聚體飛行時間質譜圖	75
4.3 控制分子射束中團聚體分布	79
4.4 甲硫醇及其團聚體紅外光吸收光譜之推導	80
4.5 光譜指派與比較	84
4.5.1 甲硫醇單體	84
4.5.2 甲硫醇雙聚體	86
4.5.3 甲硫醇三聚體	89
4.5.4 甲硫醇四聚體及五聚體	89
4.6 結論	90
參考文獻	114



表目錄

表 1-1 理論計算得到甲硫醇雙聚體與三聚體的 SH 伸張模相對於單體之紅位移及吸收強度（參考文獻 25 中 Table 3、5、6），各結構之作用能亦列於表中。.....	10
表 4-1 實驗中觀測到甲硫醇單體及團聚體 ν_3 之吸收與理論計算結果之比較。.....	110
表 4-2 本實驗所觀測到不同大小之甲硫醇團聚體在 C-H 伸張模光區之吸收與理論計算結果之比較（其中振動頻率單位為 cm^{-1} ，吸收強度單位為 km mol^{-1} ）。.....	111
表 4-3 甲硫醇單體、雙聚體、三聚體及四聚體中，質荷比為 M+1 及 M+2 之質譜訊號積分面積相對於質荷比為 M 之質譜訊號積分面積之比例，實驗所得之值(Expt.) 以及依碳及硫原子同位素比例計算出之值(Calc.) 皆列於表中。比例小於 0.01% 之離子未列於表中。.....	112
表 4-4 前人理論計算所得之甲硫醇團聚體解離能 (dissociation energy) (單位為 eV) 。	113

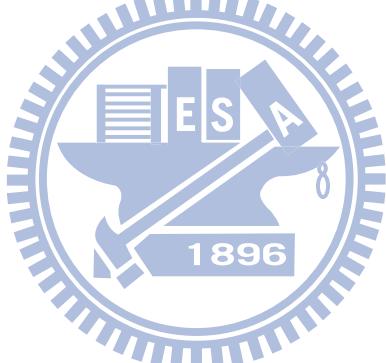


圖 目 錄

圖 1-1 Bakó 和 Pálinkás 經理論計算所得之兩種甲硫醇雙聚體穩定結構（摘自參考文獻 25）。	8
圖 1-2 Cabaleiro-Lago 和 Rodríguez-Otero 理論計算所得最佳化之甲硫醇團聚體結構。	9
圖 2-1 兩種不同的 IR-VUV 光游離偵測機構。	33
圖 2-2 共振四波和頻 ($\omega_{VUV} = 2\omega_1 + \omega_2$) 及差頻 ($\omega_{VUV} = 2\omega_1 - \omega_2$) 之示意圖。	34
圖 2-3 相位匹配參數隨 $b\Delta k$ 值的變動(假設 $b/L=0, f/L = 0.5$) (參考文獻 28 繪製)。	35
圖 2-4 使用 Hg, Xe, Kr, Ar 等非線性氣體作共振加強四波和頻或差頻之能階示意圖，及可產生的真空紫外光範圍 (參考文獻 27 繪製)。	36
圖 2-5 一些常見利用非線性晶體產生可調變光源的示意圖。	37
圖 2-6 OPO 及 OPG 中相位匹配之示意圖 (參考文獻 34 繪製)。	38
圖 2-7 常用於 OPO 的非線性晶體及其可利用光區，其中灰色區域為放光較弱之光區 (摘自參考資料 33)。	39
圖 2-8 OPA 中相位匹配之示意圖 (參考文獻 34 繪製)。	40
圖 2-9 超音波射束之示意圖。	41
圖 2-10 雙電場加速直線型飛行時間質譜儀示意圖。	42
圖 3-1 IR-VUV 光游離光譜法裝置簡圖。	61
圖 3-2 真空紫外光光源裝置簡圖。	62
圖 3-3 MgF ₂ 在不同波長下之折射率 (參考文獻 1 繪製)。	63
圖 3-4 可調式紅外光光源 (OPO/OPA, LaserVision) 內部架構簡圖。	64
圖 3-5 以 520 mJ 之 Nd:YAG 雷射激發 OPO/OPA 系統後所能得到的紅外光能量示意圖。	65
圖 3-6 在本實驗掃描光區內測得之紅外光能量。	66
圖 3-7 紅外光光徑及光聲效應訊號擷取示意圖，光聲效應使用之電路亦示於圖中。	67
圖 3-8 Even-Lavie 分子射束閥及相關裝置 (驅動器、電源供應器、數位脈衝產生器) 接線示意圖	68
圖 3-9 飛行時間質譜儀架構圖，其中 MCP 偵測器內部架構圖示於左上方。	69
圖 3-10 實驗中使用 BNC575 產生之觸發脈衝時脈示意圖。	70
圖 4-1 甲硫醇分子 (CH ₃ SH) 之結構。	92
圖 4-2 MP2/aug-cc-pVDZ 理論計算所得之五種雙聚體之穩定結構。	93

圖 4-3 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 理論計算所得之五種三聚體穩定結構(摘自參考文獻 3)。	94
圖 4-4 甲硫醇分子射束飛行時間質譜圖	95
圖 4-5 使用 9.4520 eV 真空紫外光作為游離光源所得到的質譜圖。圖中可觀察到質荷比 M+1 及 M+2 之訊號，各波峰皆以 Gauss 函數適解，以計算其面積比例。	96
圖 4-6 觀察質譜中質荷比為 48、49 及 50 的訊號隨真空紫外光能量增強之變化。	97
圖 4-7 使用不同分子射束閥驅動電流所觀測到的質譜圖。	98
圖 4-8 比較不同條件下團聚體離子訊號之大小。	99
圖 4-9 控制分子射束中最大物種為雙聚體（文中條件 A）所取得之 (A) 飛行時間質譜圖，(B) 紅外光作用光譜。飛行時間質譜圖中標示*之離子為殘留在分子射束閥或飛行時間質譜儀中的二甲基二硫 (DMDS, m/z = 94)。	100
圖 4-10 控制分子射束中雙聚體佔 80 % 以上，且最大物種為五聚體（文中條件 B）所取得之 (A) 飛行時間質譜圖，(B) 紅外光作用光譜。	101
圖 4-11 控制分子射束中最大物種約為二十聚體（文中條件 C）所取得之 (A) 飛行時間質譜圖，(B) 紅外光作用光譜。	102
圖 4-12 比較條件 B 中之實線為四聚體之作用光譜，虛線為若假設五聚體全部解離為四聚體，照質譜圖中之訊號大小比例 (1 : 0.25) 將五聚體之作用光譜與四聚體之作用光譜相加所得之光譜。	103
圖 4-13 不同條件下雙聚體作用光譜之比較。	104
圖 4-14 比較五聚體、六聚體、七聚體及八聚體在 C-H 伸張吸收光區之作用光譜。	105
圖 4-15 甲硫醇及其團聚體 ($(CH_3SH)_n$, n = 2–5) 之紅外吸收光譜。	106
圖 4-16 以 IR-VUV 光譜法取得之 CH_3SH 紅外吸收光譜。以 SpecView 軟體對 ν_3 及 ν_2 振動模擬所得之光譜亦列於圖中。	107
圖 4-17 甲硫醇分子在室溫下之氣態 FT-IR 光譜。	108
圖 4-18 三聚體、四聚體及五聚體在 S-H 伸張吸收光區光譜之比較。	109

第一章 緒論

科學家一直都對分子團聚體（cluster）的研究有很大的興趣，因為了解團聚體之特性有助於了解分子在固態或液態下之作用力。團聚體中單體間通常靠微弱的凡得瓦力(van der Waals force)或較強的氫鍵(hydrogen bond)相吸引，其大小範圍從兩個單體大至數千、數萬個單體。光譜學的研究通常最能了解團聚體的結構與性質，隨著超音波分子射束(supersonic molecular beam)及雷射技術的進步，科學家發展出許多具有團聚體大小選擇性(size-selectivity)的光譜技術[1-4]，而得以從光譜的變化研究從小團聚體發展至大團聚體時結構排列與鍵結強度等等變化。這些在氣態無碰撞(collision-free)條件下所獲得的實驗結果有助於從微觀分子角度來了解分子間(inter-molecular)或分子內(intra-molecular)的作用，進而解釋巨觀下凝態分子的種種現象。

在團聚體的研究中以含有氫鍵之團聚體研究最為廣泛[5-9]。氫鍵為許多凝態分子，如：水、醇類等，重要的分子間作用力。氫鍵也在生物學中扮演舉足輕重的角色，構成DNA雙股螺旋的鹼基透過氫鍵配對，生物體內的各種高分子也透過氫鍵形成二級、三級或四級結構。近年來有許多研究組結合超音波射束及多樣的雷射光譜技術研究DNA鹼基、胺基酸及其團聚體，並得到氣態下的振動光譜、游離能等等資訊[10,11]。

氫鍵發生在已經以共價鍵與X原子鍵合的氫原子與另一個原子Y之間($X-H\cdots Y$)，其中X及Y原子通常都是電負度較強的原子，如氮(N)、氧(O)及氟(F)等等。電負度相對較弱的原子，如硫(S)、氯(Cl)也可能形成氫鍵，但鍵能較低。就硫而言，硫氫基(sulphydryl group)是否能形成氫鍵曾是具有爭議的[12]。凝固點降低測定法(cryoscopy)無法觀察到硫醇類分子具有其他含氫鍵之分子間會發生的自結合(self-association)現象[13]，而硫醇類的沸點相對於醇類低很多，亦為硫醇類分子間作用力較弱之證據。然而，隨著紅外光譜法和核磁共振光譜法(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)技術的漸臻成熟，再加上計算化學的興起，科學家陸續提出許多有力證據來證實S-H \cdots S類型氫鍵的存在。以結構和水分子相仿的硫化氫(hydrogen sulfide, H₂S)為例，間質隔離(matrix isolation)光譜中可以觀測到以氫鍵鍵結的硫化氫雙聚體(dimer)((H₂S)₂)之振動吸收[14]，科學家亦利用理論計算所得之結構和束縛能等資訊證實硫化氫分子間會形成氫鍵[15,16]。除了S-H \cdots S類型的氫鍵，科學家近年也以光譜技術證實O-H \cdots S類型的氫鍵[17]與N-H \cdots S類型氫鍵[18]的存在；此兩種類型的氫鍵常見於生物體內含硫的分子，如半胱氨酸(cysteine)及蛋胺酸(methionine)這兩種胺基酸，與體內其他分子的鍵結[19]，故研究這些含硫的氫鍵有助於我們了解人體內蛋白質的摺疊機制。

制。硫氫氫鍵的重要性早已不可同日而語，是故越來越多的研究組投入研究各種含硫之氫鍵。

紅外光譜法為辨別氫鍵是否存在最有力的方法之一，參與氫鍵鍵結的官能基，其振動吸收峰頻率通常都會有明顯的紅位移（red-shift），亦即其頻率會較無氫鍵鍵結時為低，且吸收強度較無氫鍵鍵結時的強度增加。但是相較於 O–H 及 C–H 等等伸張躍遷而言，由於 S–H 伸張躍遷通常為較弱的吸收，所以需要雷射光譜法等具有較高靈敏度的技術來研究硫醇分子的光譜。

本論文研究的分子為硫醇(thiols)類中分子最小的甲硫醇(methanethiol, CH₃SH)。甲硫醇存在於人類與其他動物的血液、大腦，以及植物組織中[20]，但相較於與其結構類似的甲醇(methanol, CH₃OH)，有關於甲硫醇及其團聚體的研究非常的少。

Barnes等人在間質隔離光譜中除了觀測到甲硫醇單體在 2603 cm⁻¹ 之吸收外，亦觀測到甲硫醇的團聚體吸收 [21]，並將在 2576 cm⁻¹ 的吸收指派為甲硫醇開環雙聚體(open-chain dimer)之吸收。他們並藉由和甲醇團聚體的光譜比較紅位移，將 2550 cm⁻¹ 的吸收指派為環狀四聚體(cyclic tetramer)之吸收。

Odutola等人利用分子束電場偏轉(molecular beam electric deflection, MBED)技術發現甲硫醇雙聚體與三聚體(trimer)都為極性分子 [22]，相

對於甲醇雙聚體為極性，而三聚體而非極性，可以推論甲硫醇三聚體與甲醇三聚體有不同的分子排列結構。其中甲醇三聚體的結構已經得到實驗及理論計算的驗證為環狀結構，且所有O–H…O的氫鍵都位於同一平面上，因此為非極性分子 [6]。

理論計算方面，Pecul和Janoschek曾使用SCF-MO-LCGO（self-consistent field-molecular orbital-linear combination of Gaussian orbitals）計算方法計算出甲硫醇雙聚體之結構 [23]，並計算出其相對於甲硫醇單體之作用能（interaction energy）為 -5.9 kJ mol^{-1} 。此外，他們也模擬出甲硫醇雙聚體在溫度為20 K時，S–H伸張模區域的振動光譜，其中雙聚體的吸收為 2312 cm^{-1} ，相較於計算出的單體吸收 2324 cm^{-1} 有 12 cm^{-1} 的紅位移。他們認為，雖然計算出之振動頻率與Barnes等人^{8[21]}得到的光譜間有約 280 cm^{-1} 之差距，但整體而言光譜中吸收譜帶之分布相類似。

近十年來，隨著電腦硬體以及計算方法的進步，科學家可以利用更複雜且更完善的方法來進行理論計算，科學家也發現早期一些利用簡單計算方法得出的結果往往都與實驗值有很大的偏差。Sum和Sandler曾利用HF/6-31G**計算法得出甲硫醇雙聚體、三聚體以及四聚體（tetramer）的最佳化結構 [24]，並利用更高階的MP2 計算方法搭配aug-cc-pVDZ基底函數組算出團聚體的作用能、團聚體形成的平衡常數等等資訊。他們將甲硫醇的計算結果和甲醇、乙醇以及正丙醇的結果比較，指出甲硫醇沒有表現如

醇類的協同現象（cooperativity effect），而得出甲硫醇間不會形成氫鍵的結論。其後，有兩個研究組對甲硫醇團聚體進行理論計算研究而得到和Sum 和Sandler不同的結果 [25,26]。Bakó和Pálinkás [25]利用B3LYP密度泛函理論（density function theory）及MP2 計算方法搭配 6–31+G**或 6–311+G**基底函數組對甲硫醇雙聚體結構做最佳化，得出兩種不同的甲硫醇雙聚體穩定結構，示於圖 1-1。其中一種結構（T1）與Sum和Sandler [24]得到的結構相類似，單體間具有S–H···S形式的鍵結，而以MP2/6–311+G**計算出之作用能為 -2.3 kJ mol^{-1} 。在Bakó和Pálinkás得到的另外一種結構（T2）中，分子間不具有S–H···S形式的鍵結。T2 結構中兩個分子的CSH平面互相垂直，雖然不具備類似氫鍵鍵結的結構，但其作用能卻較強，以 MP2/6–311+G**計算出之作用能為 -4.4 kJ mol^{-1} 。他們以B3LYP計算方法算出T1 結構在SH伸張模的紅位移有約 50 cm^{-1} ，使用MP2 計算方法算出之紅位移也有約 20 cm^{-1} ；但在兩種計算方法中，T2 結構的紅位移只有約 $1–4\text{ cm}^{-1}$ ，顯示了S–H···S形式的鍵結對紅位移大小的影響。

另一方面，Cabaleiro-Lago和Rodríguez-Otero指出Sum和Sandler [24]直接使用HF/6-31G**最佳化所得的結構來進行MP2 運算得出的結果不盡精確。他們認為HF計算方法沒有考慮分子間的分散作用力（dispersion interactions），而在鍵結較弱的團聚體中，分散作用力往往是影響其結構的重要因子，若使用HF等較低階的計算方法會得到過短的分子間距離。事

實上，對甲硫醇團聚體這類弱鍵結的分子來說，最少需要MP2，甚至CCSD(T)等級的高階計算方法並搭配一定程度大小的基底函數組才能夠得到較準確的結構 [27]。Cabaleiro-Lago和Rodríguez-Otero使用MP2 計算方法搭配 aug-cc-pVDZ基底函數組對甲硫醇雙聚體和三聚體做結構最佳化，並在雙聚體和三聚體的位能面上分別找到了五個不同結構的能量最低點，這些不同的穩定結構分別圖示於**圖 1-2 (A)**和**圖 1-2 (B)**。他們所計算出雙聚體的五種結構(**圖 1-2 (A)**中 2A–2E)裡只有兩種結構具有氫鍵鍵結(2A及 2E結構)，而最穩定(作用能最強)的結構 2B則不具有氫鍵鍵結的結構，其作用能為 -11.2 kJ mol^{-1} ，較其他四種結構強約 $0.7\text{--}2.8\text{ kJ mol}^{-1}$ 不等。此外他們指出，在甲醇雙聚體中可以觀察到質子施體(proton donor)甲醇分子的O–H鍵鍵長因氫鍵鍵結而增加，但在甲硫醇雙聚體中卻沒有觀察到S–H鍵的增長。更重要的是，在S–H伸張模振動波數的理論計算中，並沒有在最穩定的 2B結構之吸收頻率觀察到明顯的紅位移，僅在具有氫鍵鍵結的 2A及 2E中分別觀察到 55 cm^{-1} 及 41 cm^{-1} 之紅位移(參見**表 1-1**)。至於甲硫醇三聚體而言，該實驗組計算出的五種穩定結構(**圖 1-2 (B)**中 3A–3E)皆具有S–H…S鍵結，且偶極矩皆不為 0，與MBED實驗結果吻合 [22]。其中具有最強作用能的結構為 3C，其作用能為 -28.1 kJ mol^{-1} 。而在三聚體的振動波數計算方面，五種穩定結構在S–H伸張模皆有明顯的紅位移，在 $67\text{--}87\text{ cm}^{-1}$ 之間，且吸收峰的強度較單體增加了 30 倍以上(參見**表 1-1**)。基於這些計算結

果，Cabaleiro-Lago和Rodríguez-Otero認為甲硫醇雙聚體不具有氫鍵鍵結，而三聚體具有氫鍵鍵結。

至今仍無實驗組發表氣態下甲硫醇團聚體之光譜，無法證實理論計算之結果。對團聚體之光譜研究而言，使用超音波分子射束雖有利於團聚體的生成，亦可以簡化振動光譜，但在分子射束中通常都會有多種不同大小之團聚體存在，這些團聚體通常在光譜中之吸收區域相近，使得光譜重疊難以辨析。飛行時間質譜儀（time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS）可藉由飛行時間的差異分離游離後不同質荷比（質量和帶電荷的比值）的離子，搭配靈敏度高的雷射光譜技術，為研究團聚體適合之選擇。本實驗室先前已成功利用紅外光-真空紫外光游離光譜技術搭配飛行時間質譜儀研究小型甲醇團聚體在 $2650\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ 光區之吸收，並依照其解離機構以作用光譜推導出其紅外吸收光譜 [28]。從吸收光譜可證實甲醇雙聚體結構為 O-H…O 氢鍵直線排列的開環結構（open-chain structure），而三聚體、四聚體、五聚體（pentamer）及六聚體（hexamer）皆為環狀結構。在本論文中，吾人將同樣的技術應用於甲硫醇團聚體上，首次觀測到 $(\text{CH}_3\text{SH})_n$ ($n = 1\text{--}5$) 在氣態中的光譜，光譜顯示雙聚體並不具氫鍵鍵結，而三、四、五聚體皆為具氫鍵鍵結之結構。

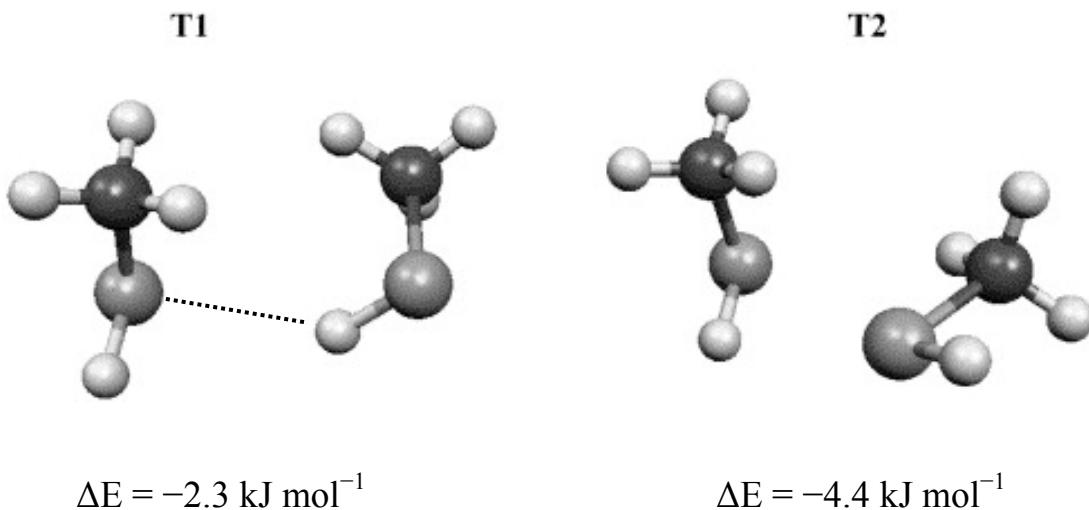


圖 1-1 Bakó 和 Pálinkás 經理論計算所得之兩種甲硫醇雙聚體穩定結構（摘自參考文獻 25）。

該實驗組以 MP2/6-311+G**方法計算出之作用能（相對於單體之能量）列於結構圖下方。



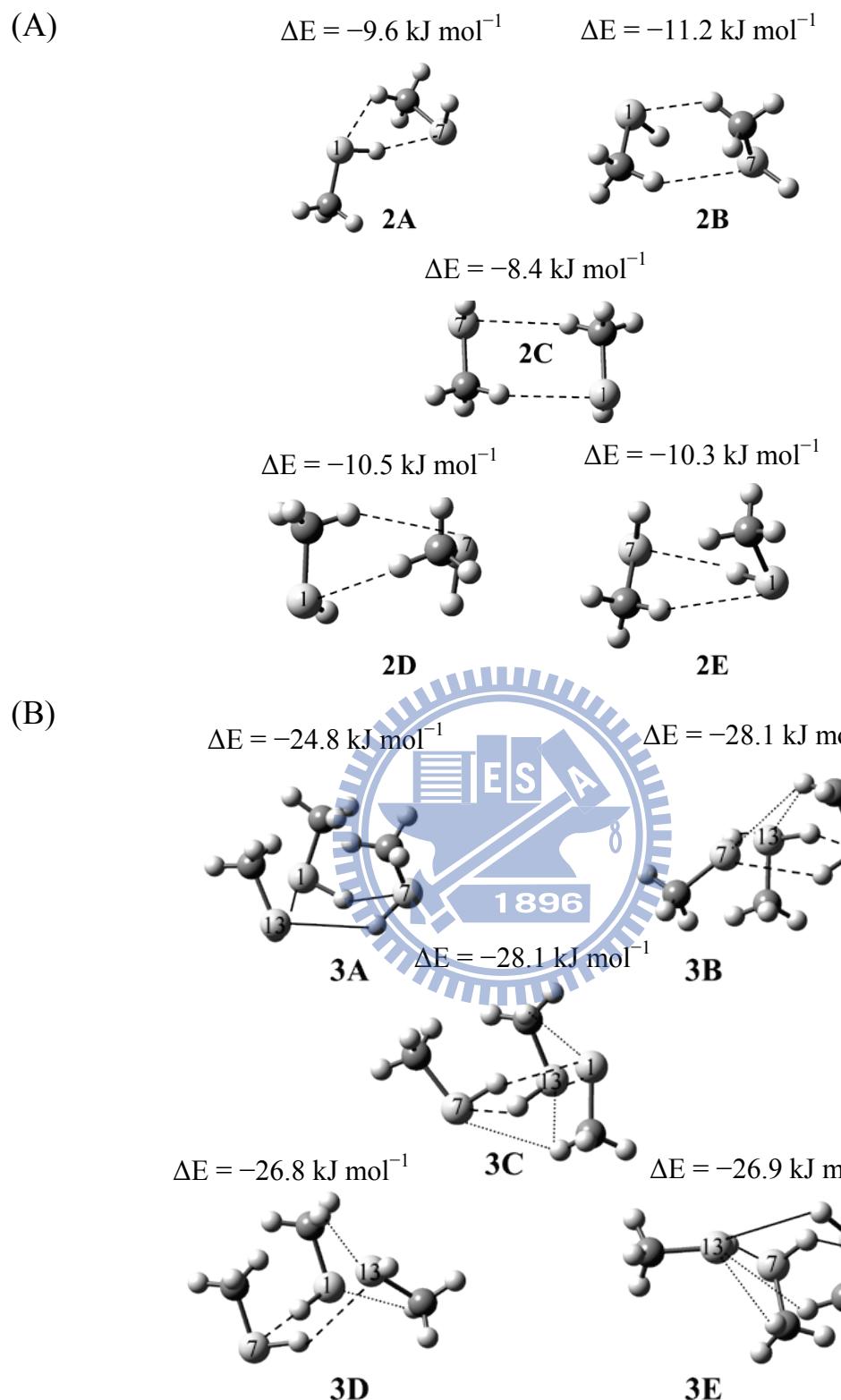


圖 1-2 Cabaleiro-Lago 和 Rodríguez-Otero 理論計算所得最佳化之甲硫醇團

聚體結構 (A)甲硫醇雙聚體，(B)甲硫醇三聚體（摘自參考文獻 26）。以

MP2/aug-cc-pVDZ 計算方法所得之作用能標示於各結構上方。

表 1-1 理論計算得到甲硫醇雙聚體與三聚體的 SH 伸張模相對於單體之紅位移及吸收強度（參考文獻 26 中 Table 3、5、6），各結構之作用能亦列於表中。

	B3LYP/aug-cc-pVDZ			MP2/aug-cc-pVDZ		
	ΔE (kJ)	$\Delta\omega$ (cm^{-1}) ^a	I/I_0 ^b	ΔE (kJ)	$\Delta\omega$ (cm^{-1}) ^a	I/I_0 ^b
2A	-4.9	-64.6 2.8	23.3 0.4	-9.6	-54.6 -6.6	79.1 0.2
2B	-3.9	-7.6 -6.8	2.1 0.5	-11.2	-6.1 -4.3	2.7 0.5
2C	-3.3	-1.7 -1.7	1.9 0.0	-8.4	-4.6 -4.5	0.0 1.9
2D	-3.7	-4.4 -4.1	0.2 1.7	-10.5	-2.8 -2.1	0.4 0.7
2E	-4.7	-62.4 2.8	23.5 0.6	-10.3	-40.7 -6.2	30.9 1.4
3A	-11.4	-73.2 -67.0 -67.0	0.0 32.7 32.7	-24.8		
3B	-13.0	-85.3 -75.6 0.1	33.8 42.5 -0.5	-28.1		
3C	-13.5	-87.2 -67.5 -58.8	24.6 27.0 27.3	-28.1		
3D	-11.7	-70.4 -63.2 -1.8	19.2 31.2 1.1	-26.8		
3E	-12.3	-86.7 -75.3 -2.4	32.2 37.8 0.6	-26.9		

^a 相對於單體之波數位移，負值代表紅位移。

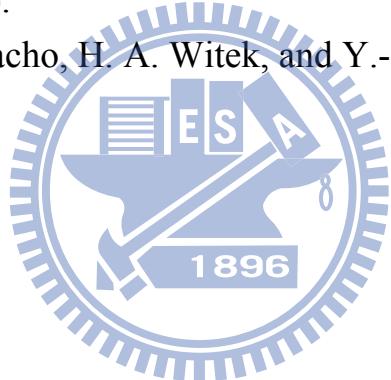
^b 吸收強度相較於單體之倍數。

參考文獻

- [1] T. S. Zwier, Annu. Rev. Phys. Chem. **47**, 205 (1996).
- [2] B. Brutschy and P. Hobza, Chem. Rev. **100**, 3861 (2000).
- [3] J. M. Lisy, J. Chem. Phys. **125**, 132302 (2006).
- [4] Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1279 (2009).
- [5] T. Ebata, A. Fujii, and N. Mikami, Int. Rev. Phys. Chem. **17**, 331 (1998).
- [6] U. Buck and F. Huisken, Chem. Rev. **100**, 3863 (2000).
- [7] R. Ludwig, Angew. Chem. Int. Edit. **40**, 1808 (2001).
- [8] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, and S. A. C. McDowell, Chem. Phys. Lett. **463**, 1 (2008).
- [9] H. M. Lee, A. Kumar, M. Kolaski, D. Y. Kim, E. C. Lee, S. K. Min, M. Park, Y. C. Choi, and K. S. Kim, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6278 (2010).
- [10] L. Belau, K. R. Wilson, S. R. Leone, and M. Ahmed, J. Phys. Chem. A **111**, 7562 (2007).
- [11] M. S. de Vries and P. Hobza, Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 585 (2007).
- [12] M. R. Crampton, *The Chemistry of the Thiol Group*, edited by S. Patai (John Wiley & Sons, Bristol, 1974) Vol. 1, pp. 379
- [13] E. N. Lassettre, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).
- [14] H. Tsujii, K. Takizawa, and S. Koda, Chem. Phys. **285**, 319 (2002).
- [15] G. de Oliveira and C. E. Dykstra, Chem. Phys. Lett. **243**, 158 (1995).
- [16] J. M. Hermida-Ramon, E. M. Cabaleiro-Lago, and J. Rodriguez-Otero, J. Chem. Phys. **122**, 204315 (2005).
- [17] H. S. Biswal, S. Chakraborty, and S. Wategaonkar, J. Chem. Phys. **129**, 184311 (2008).
- [18] H. S. Biswal and S. Wategaonkar, J. Phys. Chem. A **113**, 12763 (2009).
- [19] L. M. Gregoret, S. D. Rader, R. J. Fletterick, and F. E. Cohen, Proteins: Struct., Funct., Bioinf. **9**, 99 (1991).
- [20] Hazardous Substances Data Bank [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US); Methyl Mercaptan; Hazardous Substances

Databank Number: 813; Available from:
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

- [21] A. J. Barnes, H. E. Hallam, and J. D. R. Howells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **68**, 737 (1972).
- [22] J. A. Odutola, R. Viswanathan, and T. R. Dyke, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4787 (1979).
- [23] K. Pecul and R. Janoschek, *Theor. Chem. Acc.* **36**, 25 (1974).
- [24] A. K. Sum and S. I. Sandler, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1121 (2000).
- [25] I. Bakó and G. Pálinskás, *Theochem-J. Mol. Struct.* **594**, 179 (2002).
- [26] E. M. Cabaleiro-Lago and J. Rodríguez-Otero, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7440 (2002).
- [27] C. Morgado, M. A. Vincent, I. H. Hillier, and X. Shan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 448 (2007).
- [28] H.-L. Han, C. Camacho, H. A. Witek, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 144309 (2011).



第二章 實驗原理與技術

2.1 紅外光-真空紫外游離光譜技術簡介

使用超音波分子射束冷卻產生的團聚體通常不適合以如傅氏轉換紅外光譜法 (FTIR) 等的傳統紅外光譜法研究，主要是由於不同大小的團聚體分子之光譜極為相似，如系統中含有不只一種大小之團聚體，則光譜相互重疊，導致光譜難以分析。因此，具有選擇性的光譜技術便成了研究團聚體最適合的選擇。

共振加強多光子游離 (REMPI, resonance-enhanced multiphoton ionization) 係一具選擇性的團聚體偵測技術 [1]。其原理為，團聚體分子從其電子基態吸收m個光子後躍遷至穩定中間態 (intermediate state)，再吸收n個光子後游離，搭配飛行時間質譜儀可依抵達偵測器時間之不同分別觀察不同大小團聚體之訊號。REMPI中最常用於團聚體偵測之技術為m及n皆為1的共振雙光子游離 (R2PI, resonant two-photon ionization) [2,3]，使用雷射波長通常在可見光及紫外光範圍，由於不同大小的團聚體分子皆具有相同之吸光團 (chromophore) 官能基，吸光波長相近，故通常單一雷射便可偵測所有不同大小之團聚體。將R2PI結合紅外光雷射，可以取得團聚體之紅外吸收光譜，此方法被稱為紅外光削減共振雙光子游離 (IR-R2PI, IR-depletion resonant two-photon ionization) [3]，其原理為，若施加一道紅外光雷射使團

聚體分子躍遷至振動激發態，則團聚體會因振動預解離（vibrational predissociation）而使數量變少，在數十或數百奈秒後，以R2PI技術偵測團聚體，便可觀察到有吸收紅外光之團聚體離子訊號減少。IR-R2PI已被廣泛用於研究各種具有氫鍵之團聚體在N-H及O-H光區之吸收光譜 [4–7]。然而，IR-R2PI雖具有選擇性，卻無法應用於芳香族等等不具有可吸收紫外光而躍遷至穩定中間態的吸光團之分子，導致其應用有限。且雙光子游離的吸收截面（cross section）很小，需要高強度雷射才能進行雙光子游離，並且容易產生大量離子碎片。

直接用真空紫外光（VUV）游離分子可克服前述的限制。VUV雷射直接游離分子有諸多優點，如：

- (a) 許多分子及其團聚體的游離能量皆在真空紫外光範圍 [8]，分子經VUV光照射後直接游離，不受中間激發態生命期的限制。
- (b) VUV為軟性游離的光源（soft ionization source），較不會有分子碎片的產生 [9]。
- (c) VUV之吸收截面較雙光子游離者大，游離效率較高。

多年來，VUV光游離光譜法已經被應用於研究分子光解以及分子反應動態學研究 [10–16]。如Ng研究組所發展出的紅外光-真空紫外光游離光譜法（IR-VUV photoionization spectroscopy, IR-VUV-PIS） [10–13]，以及Fujii研究組發展出之真空紫外光游離偵測紅外光預解離技術（VUV-ionization

detected-IR predissociation spectroscopy, VUV-ID-IRPDS) [14,15] 和光誘導拉曼真空紫外光光游離光譜法 (stimulated Raman-VUV-photoionization spectroscopy) [16] 等等。有關許多不同的紅外光-真空紫外光光譜技術及其應用於團聚體研究之實例，Matsuda等人有對此做詳細的回顧 [17]，在此不加詳述，僅對吾人所採用的兩種不同技術簡單介紹。

2.2.1 真空紫外光游離偵測-紅外光預解離技術 (VUV-ID-IRPDS)

Matsuda等人曾利用VUV-ID-IRPDS研究氮的團聚體以及甲醯胺與水的團聚體 [17]，此一光譜法的機制如圖 2-1(A)所示。從超音波分子射束產生的團聚體被一道能量略高於其游離能之真空紫外光游離，單光子游離會產生相對應的離子，且此離子不會再進一步解離，而在通過飛行時間質譜儀後可分別偵測到不同大小團聚體之離子訊號。若不同大小團聚體之游離效率皆相近，離子訊號的強弱分布便與團聚體分子在基態的數量成正比。若在真空紫外雷射光照射分子射束前大約數十或數百奈秒先照射一道紅外雷射光，則當紅外光的頻率與團聚體分子之振動能階能量相同時，團聚體會躍遷至振動激發態，如果此能量高於團聚體之解離能，則會產生解離，因而造成其濃度減少，亦即離子訊號的減少。故掃描紅外光波長並觀察不同大小團聚體離子訊號的減少，便可以得知其紅外吸收光譜。但因含有n個單體的團聚體解離時會產生具n-1個單體甚至更小的團聚體，而造成較小團聚體離子訊號的增加，故在將團聚體之預解離光譜轉換為吸收光譜時需考慮

較大團聚體對其數量的貢獻 [18]。此光譜技術的優點為分子不需具有吸光團便可偵測，但缺點為不適用於在躍遷至振動激發態後不會解離之分子或團聚體，亦無法研究較低頻率之振動模，因能量不足以使分子解離。

2.2.2 紅外光-真空紫外光游離光譜法 (IR-VUV-PIS)

IR-VUV-PIS 為 Ng 實驗組所發展出之光譜技術，該實驗組曾利用此光譜技術研究如三氯乙烷、氯及丙炔等等分子的高解析紅外光譜 [13]，圖 2-1 (B)為此光譜法之示意圖。與 VUV-ID-IRPD 光譜法不同的地方在於，實驗中使用之真空紫外光雷射的能量略低於欲研究分子的游離能，故只照射真空紫外光時無法觀測到其相對應的離子訊號。但若分子吸收紅外光並躍遷至振動激發態，此時紅外光加上真空紫外光的能量高過其游離能，離子可被游離，便可偵測到離子訊號，而離子訊號隨掃描紅外光波長的增加程度即可對應為分子之吸收光譜。IR-VUV-PIS 最大的優點在於，若紅外光的波長不符合分子之振動躍遷時幾乎觀測不到離子訊號，亦即沒有背景訊號的干擾，故此光譜法的靈敏度非常高。此光譜技術亦有分子不需具有吸光團之優點，然而在研究某些分子時，其振動激發態與離子態之結構相差較大，造成游離之 Franck-Condon 重疊較低，離子訊號較弱，此類分子較不適用於此光譜技術。

2.2 真空紫外光光源

目前較常見的真空紫外光源可分為兩種，一種為利用電子加速所產生的同步輻射（synchrotron radiation），經單光儀（monochromator）等儀器區分出實驗所需頻率的真空紫外光。另外一種則是利用共振加強四波混頻（resonance enhanced four-wave mixing）的方法產生。

四波混頻為一種非線性光學現象，主要概念為三道入射光波交互作用於物質上，經由介質之第三階非線性磁化率 $\chi^{(3)}$ (non-linear susceptibility) 引導出第三階非線性極化 $P^{(3)}$ ，產生第四道雷射光。非線性介質被一或多道雷射光照射時，雷射光會對此介質施加一電場 $E(\omega)$ ，產生一非線性極化的現象，其強度 $P(\omega)$ 取決於入射雷射電場的強度。其作用可用多項式展開成多階形式如下：

$$P(\omega) = N(\chi^{(1)}\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(3)}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \dots), \quad (1)$$

其中 N 為介質的密度， $\chi^{(1)}$ 為物質的線性磁化率， $\chi^{(n)}$ 為介質的第 n 階非線性磁化率。在通常的弱電場條件下，高階項因為係數很小而可以忽略，極化的程度和電場強度可近似成線性的正比關係。但是在強雷射場作用下，極化強度的高階項強度變為不可被忽略。

線性磁化率 $\chi^{(1)}$ 的大小通常和介質的折射和吸收現象有關，而第二階非線性磁化率 $\chi^{(2)}$ 則和二倍頻產生（second harmonic generation, SHG）或是光學參量產生（optical parametric generation, OPG）等現象有關。這些非線性

光學現象的極化強度與和入射的兩道光的電場強度乘積成正比。SHG及OPG現象被廣泛應用於雷射技術中，基本上從遠紅外光至UV光都可以靠SHG及OPG產生。但具有高 $\chi^{(2)}$ 的非線性晶體如BBO等，通常都會吸收如真空紫外光等短波長的光，而無法作為真空紫外光的光源。科學家於是利用如惰性氣體 [19–23]或金屬蒸氣 [24–26]等等的介質來產生真空紫外光。然而由於這些介質具有反轉對稱性 (inversion symmetry)，其 $\chi^{(2)}$ 值為 0，故科學家利用更高次的 $\chi^{(3)}$ 來產生真空紫外光。通常 $\chi^{(3)}$ 值較 $\chi^{(2)}$ 小，且氣體的密度也較晶體低，故通常需使用較高能量的雷射光，並聚焦於氣體腔體中。

另外，若入射的雷射頻率和作為介質的氣體的吸收頻率符合的話，便能夠因共振現象而顯著提升轉換效率，是為共振加強四波混頻。Yamanouchi及Tsuchiya曾對共振加強四波混頻做完整的回顧 [27]，以下就其原理做簡單介紹。

共振加強四波混頻可分為和頻產生及差頻產生，如圖 2-2 所示，使用兩道頻率分別為 ω_1 及 ω_2 的雷射光並將兩者都聚焦在裝有介質氣體的腔體中，便可得到一頻率為 ω_{vuv} 的真空紫外光， ω_{vuv} 值可由式(2)算出：

$$\omega_{vuv} = 2\omega_1 \pm \omega_2 \quad (2)$$

若使用的兩道雷射光聚焦點重合，且為橫模 (transverse mode) 皆相同的高斯光束 (Gaussian beam)，產生的真空紫外光能量可以下式計算出：

$$P_{VUV} \propto N^2 |\chi^{(3)}|^2 P_{\omega_1}^2 P_{\omega_2} F(b\Delta k), \quad (3)$$

其中 Δk 為波向量 (wave vector) 之不匹配，可以以下二式計算出：

$$\Delta k = k_{vuv} - (2k_1 + k_2) \quad (\text{適用於和頻混波}) \quad (4)$$

$$\Delta k = k_{vuv} - (2k_1 - k_2) \quad (\text{適用於差頻混波}) \quad (5)$$

b 值為共聚焦參數 (confocal parameter)，或稱景深 (depth of focus)，其定義為

$$b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} = \frac{2\pi w_0^2 n}{\lambda_0} \quad (6)$$

其中 w_0 為雷射在聚焦處之光點半徑，亦即光腰 (beam waist)，其值等於 $\frac{f\lambda}{\pi w_1}$ ， f 為焦距， w_1 則是聚焦鏡上的光點大小， λ 為光在非線性介質的波長， n 為介質之折射率，而 λ_0 為光在真空中的波長。在強烈聚焦的情形下， b 值會遠小於氣體腔體的長度 L ，而聚焦的區域不超出氣體腔體之範圍，即 $b \leq f \leq L - b$ 。

對和頻混波來說，此時的相位匹配 (phase-matching) 參數 $F(b\Delta k)$ 可以下式表示 [28]：

$$F_{sum}(b\Delta k) = \pi^2 (b\Delta k)^2 \exp\left(\frac{b\Delta k}{2}\right) \quad (\Delta k < 0) \\ = 0 \quad (\Delta k \geq 0) \quad (7)$$

對差頻混波來說， $F(b\Delta k)$ 值為

$$F_{diff}(b\Delta k) = \pi^2 \exp(-b|\Delta k|) \quad (8)$$

圖 2-3 描繪了若我們假設在強烈聚焦的情形下， $\frac{b}{L} = 0$ ， $\frac{f}{L} = 0.5$ ，相位匹配參數 $F(b\Delta k)$ 隨 $b\Delta k$ 值的變動。圖 2-3(A) 中可以看到對和頻混波來說，相位匹配參數的最大值發生在 $b\Delta k = -4$ 時，由圖我們可以得知，對和頻混波來說，

相位匹配的條件較嚴謹，因為產生和頻混波時必須要是負色散（negative dispersion），意即新生成的真空紫外光之波向量要小於原本入射的光波之波向量和($\Delta k < 0$)。但對差頻混波而言，在正色散（positive dispersion）($\Delta k > 0$)或負色散的條件下皆可以產生真空紫外光，如式(8)及圖 2-3(B)中所示。在強聚焦情況下，高斯光束會在聚焦處產生一相位滑動(phase slip)，此一相位滑動通常稱為Gouy phase [29,30]，其大小為 $\tan^{-1} \xi$ ，其中 $\xi = \frac{z\lambda}{\pi\omega_0^2}$ ， z 為光波的位置。對於和頻混波而言，入射光有 $3\tan^{-1} \xi$ 的相位滑動，而新生成的真空紫外光有 $\tan^{-1} \xi$ 的相位滑動，兩者間的差為 $2\tan^{-1} \xi$ 。對於差頻混波而言，入射光的相位滑動為 $\tan^{-1} \xi$ ，而新生成的光亦有 $\tan^{-1} \xi$ 的相位滑動，兩者間的差為 0。這些相位滑動可以利用波向量的不匹配來補償，以得到最佳的出光，補償相位滑動後的最佳 Δk 值 Δk_{opt} 可表示如下：

$$\Delta k_{opt} \cong \begin{cases} -2.2/b & (\text{適用於和頻混波}) \\ 0 & (\text{適用於差頻混波}) \end{cases}, \quad (9)$$

故對和頻混波而言，最佳的 $b\Delta k$ 值為 $b\Delta k_{opt} = -2.2$ ，而對差頻混波而言，最佳的 $b\Delta k$ 值為 $b\Delta k_{opt} = 0$ 。通常可藉由調整聚焦的強弱程度來改變 b 的大小，而改變介質氣體的壓力或是在腔體內添加緩衝氣體(buffer gas)可以調整 Δk 的大小，進而使 $b\Delta k$ 值接近 $b\Delta k_{opt}$ 。

圖 2-4 列出了幾種常用於四波混頻的非線性介質，以及可用來進行差頻或和頻混波的能階。以本實驗使用的氪(krypton, Kr)為例，若使用 212.556 nm 之 ω_1 和其 $4p-5p [1/2,0]$ 躍遷共振，再搭配另一出光波長範圍為 220–740

nm之雷射光，可以產生範圍在 124–206 nm的真空紫外光。使用氪生成真空紫外光時，可在腔體中添加氩（argon, Ar）以利相位匹配，Marangos等人發現若調整氣體的壓力比為 $\frac{P_{Ar}}{P_{Kr}} = 3$ 時可達到最佳的相位匹配 [31]。

2.3 光參量共振與光參量放大技術

2.3.1 光學參量震盪器

光學參量震盪器（optical parametric oscillator, OPO）提供可調變的紅外波長輸出，在紅外光譜技術中扮演相當重要的角色。在紅外光區中有許多雷射光源的選擇，如摻有稀土金屬（如Tm、Ho、Er等等）的晶體或纖維，利用金屬之電振躍遷（vibronic transition）發光的固態雷射（如Fe或Cr），或是異質界面（heterojunction）的雷射二極體，以及最近興起的量子級聯雷射（quantum cascade laser）等等，都是實驗室常用的紅外光源。這些光源中，唯獨OPO具有可調變波長範圍大、輸出能量強等等優點，使得OPO成為近數十年實驗中主流的紅外光源 [32,33]。

若使用一道雷射光入射一個第二階非線性磁化率 $\chi^{(2)}$ 值不為 0 的晶體，而光強度足以達到所謂的參量增益（parametric gain）時，便會放出參量螢光（parametric fluorescence）。參量螢光與固態雷射放大器（amplifier）中會發生的自發輻射（spontaneous emission）現象類似，但只會發生在滿足相位匹配的方向，故通常出光方向與入射光相同，利用參量螢光相位匹配

條件的不同產生不同波長光的技術稱為光學參量產生（optical parametric generation, OPG）。入射的激發光（pump beam）經由 OPG 會轉換為兩道較低能量的光，分別稱為訊號光（signal beam）及閒頻光（idler beam），如圖 2-5(A)所示，其中訊號光定義為兩道出光中頻率較高的光。因能量守恆，入射光的頻率 ω_p 等於新生成的訊號光頻率 ω_s 及閒頻光頻率 ω_i 和，

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i . \quad (10)$$

在滿足相位匹配條件時，入射光的動量 k_p 亦等於訊號光動量 k_s 及閒頻光動量 k_i 之和，

$$k_p = k_s + k_i . \quad (11)$$

而因為動量可轉換成下列形式：

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n(\omega)\omega}{c} , \quad (12)$$

其中 λ 為波長， $n(\omega)$ 為光在介質中之折射率， c 為光速，可得知，

$$n(\omega_p)\omega_p = n(\omega_s)\omega_s + n(\omega_i)\omega_i . \quad (13)$$

根據式(10)及式(13)：

$$n(\omega_p) = n(\omega_s) = n(\omega_i) . \quad (14)$$

從式(14)可得知，若要滿足相位匹配條件，激發光、訊號光及閒頻光在非線性晶體中的折射率要相同，故須選用具備雙折射性（birefringent）的晶體。所謂的雙折射性是指不同極化方向的光在晶體中具有不同的折射率，其中依其極化方向的不同可分為常態光（ordinary wave）及非常態光

(extraordinary wave)，兩道光電場互相垂直。雙折射性晶體組成分子在晶體中排列之對稱軸稱為光軸 (optical axis)，常態光的極化方向與光波前進的方向以及晶體的光軸垂直，其折射率不因其光波前進方向而改變。非常態光的折射率則與光波前進方向與晶體光軸的夾角有關。常態光折射率 n_o 與非常態光折射率 n_e 與光軸夾角 θ 的關係可以下式表示：

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(90^\circ)} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2}。 \quad (15)$$

由上式可得知，旋轉非線性晶體的角度可以調整訊號光及閒頻光的能量比，藉以調變出光的波長。

在OPG及後述的OPO中，相位匹配可以入射光與生成光極化方向的不同而區分為第一類相位匹配 (type-I phase-matching) 和第二類相位匹配 (type-II phase-matching) 兩種情形 [34]。第一類相位匹配中，訊號光與閒頻光的極化方向相同，而激發光的極化方向與該二道光不同，如圖 2-6(A) 所示。第二類相位匹配中，訊號光與閒頻光的極化方向不同，而激發光的極化方向與閒頻光相同，如圖 2-6(B) 所示。

若在非線性晶體外加上一共振腔，使 OPG 生成的光波可以在晶體來回反射加強能量，稱為光學參量震盪 (optical parametric oscillation, OPO)，如圖 2-5(B) 所示。選擇共振腔端面反射鏡 (end mirror) 及輸出耦合鏡 (output coupler) 的材質使其會在共振腔內共振，OPO 可以此分類為只有訊號光或閒頻光在腔內共振的單共振 OPO (singly resonant OPO)、訊號光及閒頻光

都會共振的雙共振 OPO (doubly resonant OPO) ，以及激發光、訊號光以及間頻光都會共振的三重共振 OPO (triply resonant OPO) 。

選用不同的非線性晶體材料可以輸出不同範圍的波長，從 $1\text{ }\mu\text{m}$ 到 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的範圍都可以涵蓋，如圖 2-7 所示。對於一般波長較短的中紅外光 (mid-infrared) 範圍 ($2\text{ }\mu\text{m}$ – $5\text{ }\mu\text{m}$)，週期性極化的鐵電氧化物 (periodically poled ferroelectric oxides) 如 LiNbO₃、KTP、KTA、LiTaO₃ 等等為合適的選擇，這些物質皆可使用出光波長 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的固態雷射作為激發光源，且具有準相位匹配 (quasi-phase-matching, QPM) 的特性。QPM 為藉由在晶體內部製造週期性的結構所達到的相位匹配；因為晶體內的非線性週期性的改變，產生一個新的波向量 ($\frac{2\pi}{\lambda}$)，因而補償了波動量的不匹配，達到動量守恆。QPM 提供了許多優點，如激發光、訊號光以及間頻光可以在同樣的光徑上傳遞而不會有行進方向偏離波向量方向的情形發生，角度可調範圍大而不會受到相位匹配條件的限制等等。PP KTP 及 PP KTA 為兩種被廣泛使用於 OPO 的材質，其損傷臨界值較其他常見之晶體高，且折射率較低，光通過晶體時產生的偏折較小。目前最常見的 OPO 使用 Q-switched Nd:YAG 脈衝雷射作為激發光源，可以發出近紅外光 (near-infrared) 及中紅外光區的紅外光，而其出光能量在毫焦耳 (millijoule) 等級。

對於波長較長的 IR 光 (5 – $12\text{ }\mu\text{m}$) 而言，一般的鐵電氧化晶體本身會吸收此光區的光，故需要使用其他非線性晶體材料，如 ZGP (ZnGeP₂) 、

CdSe、AGSe (AgGaSe₂) 等等，這些材料一般需要波長在 2 μm 附近的激發光源，且其轉換效率通常較鐵電氧化晶體差。

2.3.2 光學參量放大

光學參量放大 (optical parametric amplification, OPA) 中，當一道訊號光伴隨著頻率較高的激發光入射非線性晶體時，激發光的光子會轉換為與訊號光頻率相同的光子，使訊號光之強度增強，同時並產生一道閒頻光，如圖 2-5(C)所示。閒頻光之頻率為激發光與訊號光之差，意即

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s , \quad (16)$$

和 OPG 及 OPO 一樣，OPA 的相位匹配可分為二類：在第一類相位匹配中，訊號光與新生成的閒頻光極化方向相同，但與激發光極化方向不同，如圖 2-8(A)所示 [34]。第二類相位匹配中，新生成的閒頻光與激發光極化方向相同，而訊號光極化方向與該二者不同，如圖 2-8(B)所示。

OPA 的作用和一些常見雷射的放大器作用類似，惟 OPA 可以產生一頻率不同的額外出光。通常會將 OPG 或 OPO 的晶體與 OPA 晶體串接，利用 OPG 或 OPO 所產生之訊號光或閒頻光作為 OPA 的訊號光，此時不僅前一階段的放光可以得到加強，亦可以產生一頻率更低的光。本實驗所使用的可調變紅外雷射 (LaserVision) 即是串接 OPO 及 OPA 以得到中紅外光出光，其內部架構詳述於 3.1.2 節。

2.4 分子射束法

室溫下，氣相的分子有足夠的內能分布在能量較高的振動與轉動能階。對能階單純的小分子而言尚不致於造成偵測的光譜譜線過於擁擠，但對大分子而言，振動模數目增加和振轉能階間複雜的偶合現象，容易造成光譜譜線的增加和重疊，甚至成為很寬的譜帶，無法解析。降低溫度雖可使分子內能減少，測得的光譜簡化，但靜態或穩定流動的樣品在溫度太低時其分子會凝結成液體或固體，又增添了光譜的複雜性。分子射束技術的發展，使分子能保持在低內能溫度及低碰撞頻率而近乎孤立狀態的環境。以此技術結合各種光學與非光學的偵測方法，成為研究氣態原子、分子或離子的光譜和化學動力學的最佳方法之一 [35–40]。



分子射束形成的過程是利用高壓氣體由噴嘴（nozzle）向高真空區域噴射的快速絕熱膨脹（adiabatic expansion）過程中，將沿著噴射方向之氣體分子的內能（internal energy）轉變成分子傳動能（translational energy），而此傳動能之分布極窄。此急速膨脹冷卻之過程具有溫度不平衡之現象，可在分子間不凝結，且分子的振動能不完全消除的情況下，得到非常低的轉動及徑向傳動溫度。由於低溫使得可進行之分子躍遷減少，可達到簡化光譜、增強訊號的目的。

圖 2-9 為分子射束膨脹的示意圖，射束的核心區域在膨脹過程中進行了可逆的絕熱膨脹，通常被稱為等熵區（isentropic region）。由於此區氣體不

受背景壓力的干擾，故又稱無聲區（zone of silence）。在超音波膨脹中，可以馬赫數（Mach number, M）來描述射束的性質。M 之定義為分子流的速度 u 和以該氣體為介質之音速 v_s 的比值：

$$M = \frac{u}{v_s} , \quad (17)$$

其中 v_s 可由下列算式算出

$$v_s = \left(\frac{\gamma RT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} , \quad (18)$$

其中 m 為氣體的分子量，γ 代表等壓熱容 (C_P) 和等體積熱容 (C_V) 的比值，R 為理想氣體常數，T 為氣體溫度。根據熱力學第一定律，我們可以列出：

$$h + \frac{u^2}{2} = h_0 , \quad (19)$$

其中 h₀ 及 h 分別為噴嘴內外氣體單位質量的焓 (enthalpy)。在氣體膨脹時，焓下降而平均速度上升。對理想氣體而言，焓和熱容量的關係可表示為：

$$dh = C_p dT , \quad (20)$$

由式(19)和(20)和可得到分子射束的平均速度及溫度的關係如下：

$$u^2 = 2(h_0 - h) = 2 \int_{T_0}^{T_0} C_p dT , \quad (21)$$

對於理想氣體，C_p 不隨溫度改變，

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{m} , \quad (22)$$

又分子射束經膨脹及能量轉移後，內能溫度會降得很低，即 T ≪ T₀，故可利用式(21)及(22)計算分子射束的終極速度為：

$$u_{\infty} = \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_0}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

由上式可看出，氣體的分子量越小，可到達的終極速度就越快。因此，在實驗中可將質量大的分子稀釋在質量小的氣體分子中，以增加分子射束的終極速度。對於理想氣體混合物而言，熱容量和分子量可由組成分率 x_i 取平均值，即

$$C_p = \sum_i x_i C_{p_i} = \sum_i x_i \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_{i-1}} \right) \frac{R}{m}, \quad (24)$$

而 $m = \sum_i x_i m_i$ ，將此平均分子量及熱容量值代入式(23)即可估算混合氣體的終極速度。

在超音波膨脹的過程中，M值會持續上升，在過度膨脹後，前緣會產生壓縮的現象而形成衝擊波前；因該波前呈一碟狀，故慣稱為馬赫碟域 (Mach disk)。越過馬赫碟域後，分子射束的性質會受到衝擊波擾亂或背景壓力影響使其性質難以掌握，故通常會使用一金屬製的圓錐 (skimmer) 設置於馬赫碟域前，來排除非無聲區的氣體。Bier和Schmidt [41]曾推導出馬赫碟域在分子射束中形成的位置 X_M 為：

$$X_M \cong 0.67d \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (25)$$

其中 d 為噴嘴的直徑， P_0 為噴嘴內壓力， P_b 為噴嘴外壓力。 d 通常遠大於高壓氣體在噴嘴內的平均自由徑，由此式可知噴嘴內外壓力會影響馬赫碟域形成的位置。

超音波膨脹的過程中會形成團聚體，在超音波膨脹的過程中氣體的壓力

及溫度快速的下降，而當下降到一定程度時，若分子間之作用力不可忽略且分子濃度較高，氣體分子會互相聚集，並發生成核（nucleation）現象並形成團聚體，這樣的成核現象通常僅需數個微秒即可完成，其過程尚未被科學家詳細解釋 [42]。我們可定義一 Γ 值來描述超音波膨脹後團聚體的組成：

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^{[(2-\gamma)q-2]/2(\gamma-1)}, \quad (26)$$

其中 n_0 為氣體的密度， T_0 為氣體的溫度，而 q 則為一介於 0.5 到 1 的經驗參數，不同氣體具有不同的 q 值。具有相同 Γ 值的不同超音波膨脹條件下會得到相同的團聚體組成。Hagena 在 1981 年使用另一參數 Γ^* 藉以比較不同氣體進行超音波膨脹所得到的團聚體組成 [42]。他定義出特性溫度 T_{ch} (characteristic temperature) 及特性半徑 r_{ch} (characteristic radius) 兩個參數，其中 T_{ch} 被定義為

$$T_{ch} = \frac{\Delta H_0}{k}, \quad (27)$$

其中 ΔH_0 為氣體在 0 K 時的昇華焓 (sublimation enthalpy)， k 為波茲曼常數。而 r_{ch} 定義為

$$r_{ch} = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (28)$$

其中 ρ 為物質在固態下的密度。 Γ^* 可由下式導出：

$$\Gamma^* = n r_{ch}^3 \left(\frac{d}{r_{ch}} \right)^q \left(\frac{T_0}{T_{ch}} \right)^{[(2-\gamma)q-2]/2(\gamma-1)}. \quad (29)$$

從 Γ^* 的值可以判斷超音波膨脹後會得到的團聚體組成分布，Hagena 將其歸

納成三種情形：

- (a) $\Gamma^* \leq 200$ 時，無團聚體生成。
- (b) $200 < \Gamma^* \leq 1000$ 時，通常形成較小的團聚體，大小不超過 100 個單體。
- (c) $\Gamma^* > 1000$ 時，形成較大的團聚體，大小超過 100 個單體。

2.5 直線型飛行時間質譜儀

飛行時間質譜儀為Cameron和Eggers在1948年發展出之質譜技術 [43]。

當中性的分子被游離時，以一靜電場加速帶電荷的離子，進入一段自由飛行的區域。由於同電荷之離子所獲得之動能相同，質荷比之不同造成各種離子具有不同之初速度，因此經過一定距離的飛行後到達偵測器的時間亦不相同，藉此區分不同質荷比之離子物種。由於飛行距離 (L) 為已知，精確記錄離子的飛行時間 (t)，即可得到離子的速度 ($v = \frac{L}{t}$)。而因為離子的動能 E 為已知，從 $E = \frac{1}{2}mv^2$ 即可得到離子的質量。簡單地說，測得離子飛行時間即可得到原子或分子的質量。

與四極式 (quadrupole)、磁控式 (magnetic sector) 等其他質譜技術相比，飛行時間質譜儀的解析度較低，這是因為具有相同質量的離子因為初速的不同，以及其在游離區域的空間分布不是一點所造成的。初速不同的問題可以使用如延遲脈衝萃取 (delayed pulse extraction) [44]、反射型架構 (reflectron) [45] 或靜電磁極 (electrostatic sectors) [46] 等等改良式的飛行

時間質譜儀解決。而分子空間分布的問題可以多重電場加速型的飛行時間質譜儀解決。Wiley和McLaren在 1955 年發明的雙電場加速直線型飛行時間質譜儀即為一例 [44]。

雙電場加速直線型飛行時間質譜儀通常在游離區有三片電極，分別為推斥電極 (repel plate)、萃集柵極 (extraction grid) 以及接地柵極 (ground grid)，如圖 2-10 所示。假設推斥電極電壓為 V_{A1} ，萃集柵極電壓為 V_{A2} ，此二電極之電壓差為 $V_p (= V_{A2} - V_{A1})$ ，其距離為 d_1 ，則在此游離區之電場為 $\frac{V_p}{d_1}$ 。對於一個帶有電荷 q 的離子，其所感受到的電場 $\frac{V_p}{d_1} = \frac{ma_1}{q}$ ，其中 m 為離子之質量，則我們可以推導出離子在游離區的加速度 $a_1 = \frac{V_p q}{md_1}$ 。飛行時間 t_1 可以下式導出：

$$t_1 = \sqrt{\frac{2s}{a_1}} = \left(\frac{2sm d_1}{V_p q} \right)^{\frac{1}{2}} = (2m)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{s d_1}{V_p q} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (30)$$

而在通過萃集柵極時的速度為

$$v_1 = \frac{a_1}{t_1} = \left(\frac{2s V_p q}{m d_1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (31)$$

假設從萃集柵極與接地柵極間之距離為 d_2 ，而離子從萃集柵極飛行至接地柵極之時間為 t_2 ，則根據如下式的動能守恆：

$$\text{動能} = q \cdot \frac{V_p}{d_1} \cdot s + q \cdot V_{A2} = \frac{1}{2} m v^2, \quad (32)$$

其中 $q \cdot \frac{V_p}{d_1} \cdot s$ 為推斥電極及萃集柵極間得到的動能， $q \cdot V_{A2}$ 為萃集柵極和接地柵極間得到的動能，可以導出離子在通過接地柵極時之速度 v_2 為

$$v_2 = \left(\frac{2q}{m} \left(\frac{V_p}{d_1} + V_{A2} \right) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (33)$$

而利用如下式的動量守恆：

$$\text{動量} = q \frac{V_{A2}}{d_2} t_2 = m(v_2 - v_1) , \quad (34)$$

可推導出從萃集柵極飛行至接地柵極之時間 t_2 為：

$$t_2 = \left(\frac{2m}{q}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{d_2}{V_{A2}}\right) \left[\left(\frac{sV_p}{d_1} + V_{A2}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{sV_p}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} \right] . \quad (35)$$

由於自由飛行區之電場為 0，故離子感受到的加速度為 0，離子飛行的速度

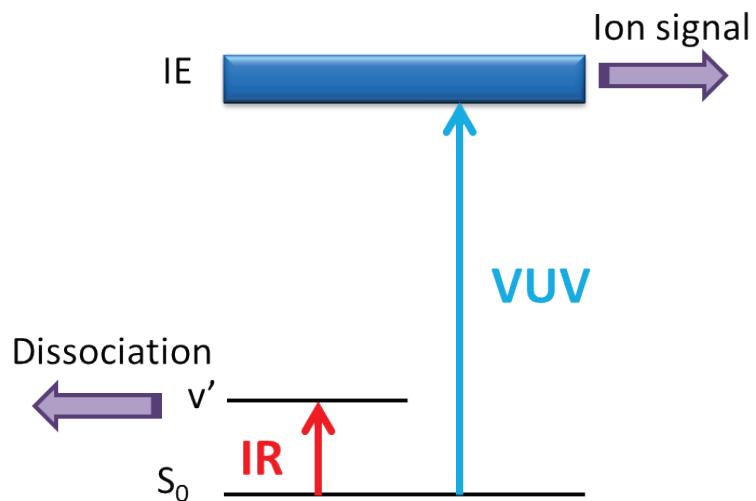
保持在 v_2 ，其在自由飛行區的飛行時間 t_3 可以下式算出：

$$t_3 = \frac{L}{v_2} = L \cdot \left[\frac{2q}{m} \left(\frac{sv_p}{d_1}\right) + V_{A2}\right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (36)$$

根據式(30)、(35)及(36)，可以得知分子從游離區至偵測器的飛行時間 t_f 為：

$$t_f = \left(\frac{2m}{q}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \left(\frac{sd_1}{V_p}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{d_2}{V_{A2}}\right) \left[\left(\frac{sV_p}{d_1} + V_{A2}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{sV_p}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} + \frac{L}{\left[\frac{2q}{m} \left(\frac{sv_p}{d_1}\right) + V_{A2}\right]^{\frac{1}{2}}} . \quad (37)$$

(A)



(B)

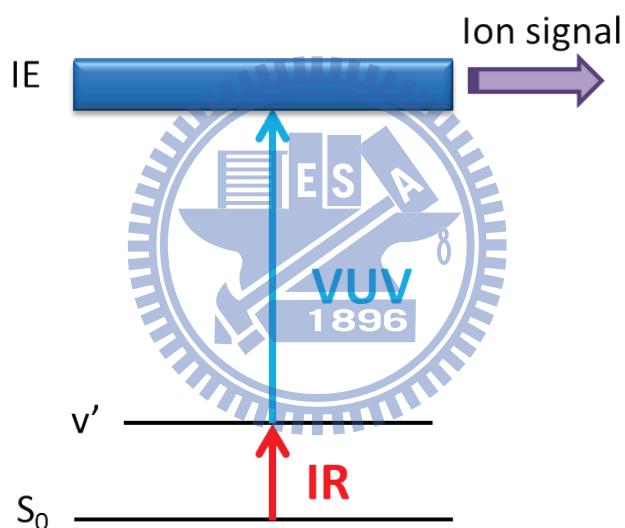


圖 2-1 兩種不同的 IR-VUV 光游離偵測機構。

(A) 真空紫外光游離偵測-紅外光預解離光譜法 (VUV-ID-IRPD) , (B) 紅外光-真空紫外光游離光譜法 (IR-VUV-PI) 。

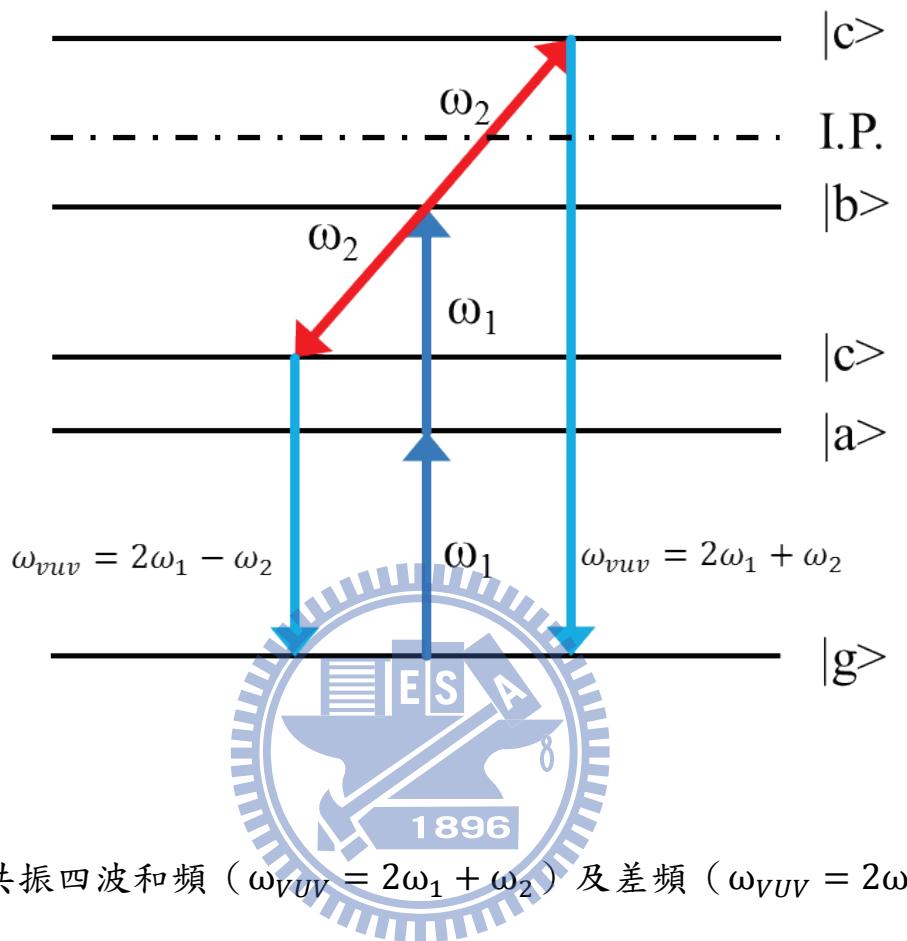
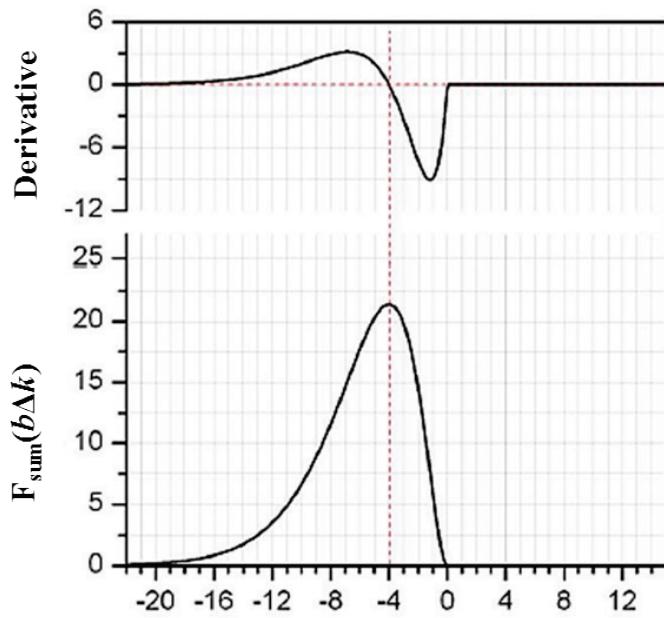


圖 2-2 共振四波和頻 ($\omega_{VUV} = 2\omega_1 + \omega_2$) 及差頻 ($\omega_{VUV} = 2\omega_1 - \omega_2$) 之示意圖。

(A)



(B)

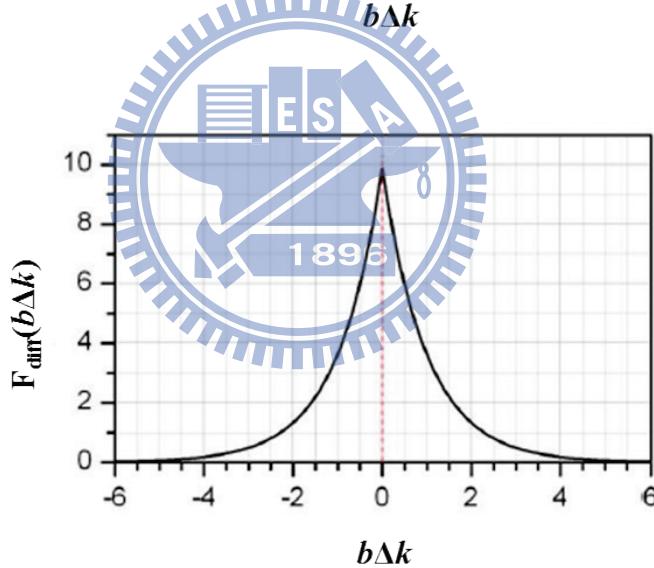


圖 2-3 相位匹配參數隨 $b\Delta k$ 值的變動（假設 $\frac{b}{L} = 0$ ， $\frac{f}{L} = 0.5$ ）（參考文獻 28 繪製）。

(A) 下半圖為和頻混波中 $F(b\Delta k)$ 值的變化，上半圖為 $F(b\Delta k)$ 之一次微分， $b\Delta k = -4$ 時為 $F(b\Delta k)$ 之最大值；(B) 差頻混波中 $F(b\Delta k)$ 值的變化，最大值出現於 $b\Delta k = 0$ 時。

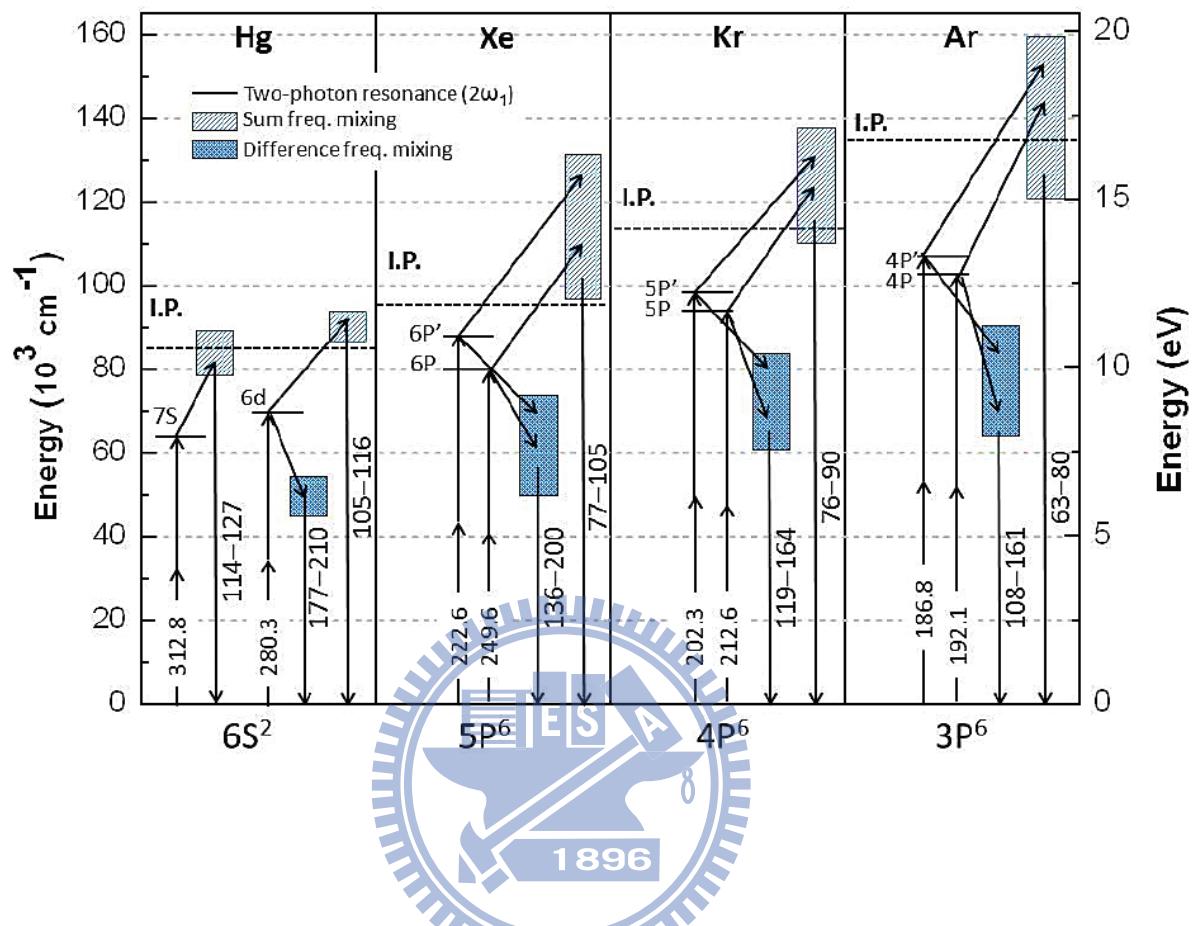
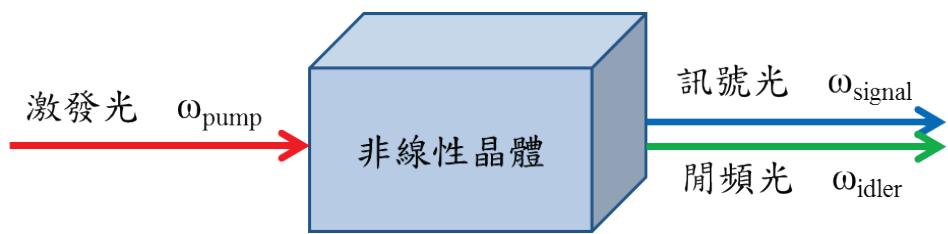
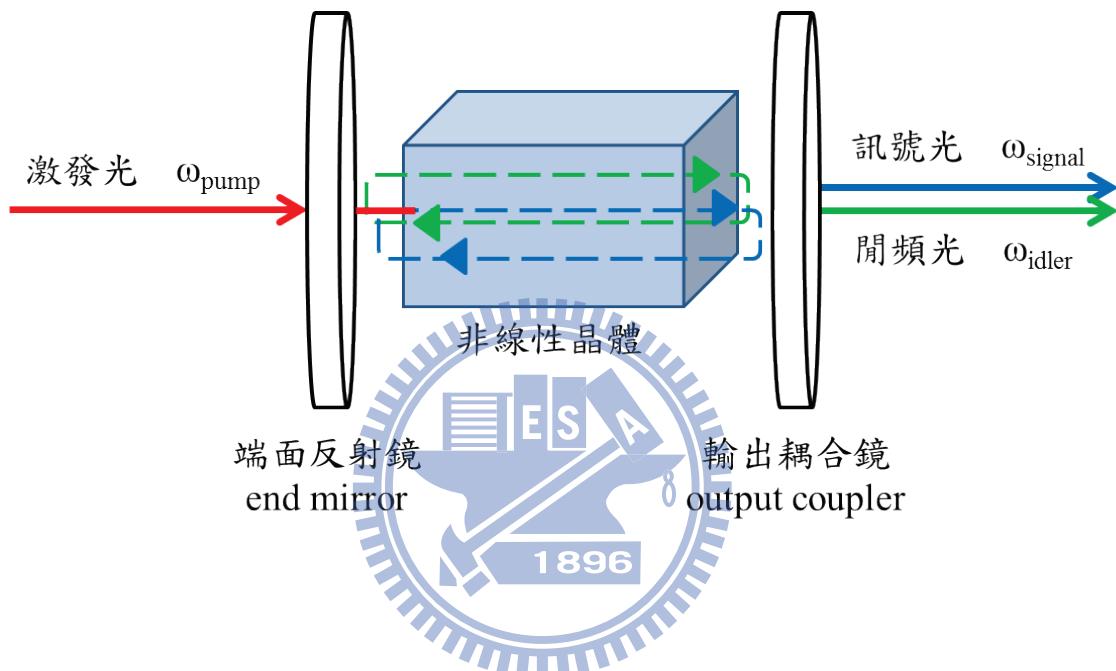


圖 2-4 使用 Hg, Xe, Kr, Ar 等非線性氣體作共振加強四波和頻或差頻之能階示意圖，及可產生的真空紫外光範圍（參考文獻 27 繪製）。

(A)



(B)



(C)

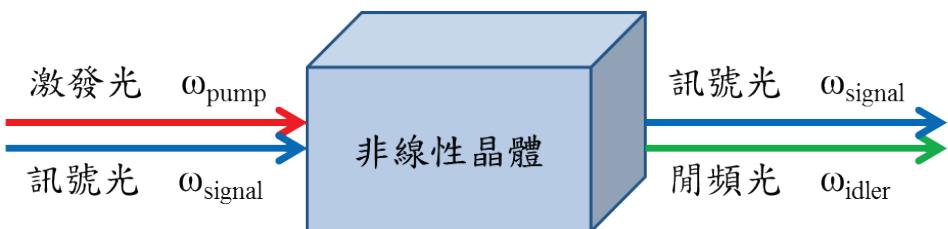
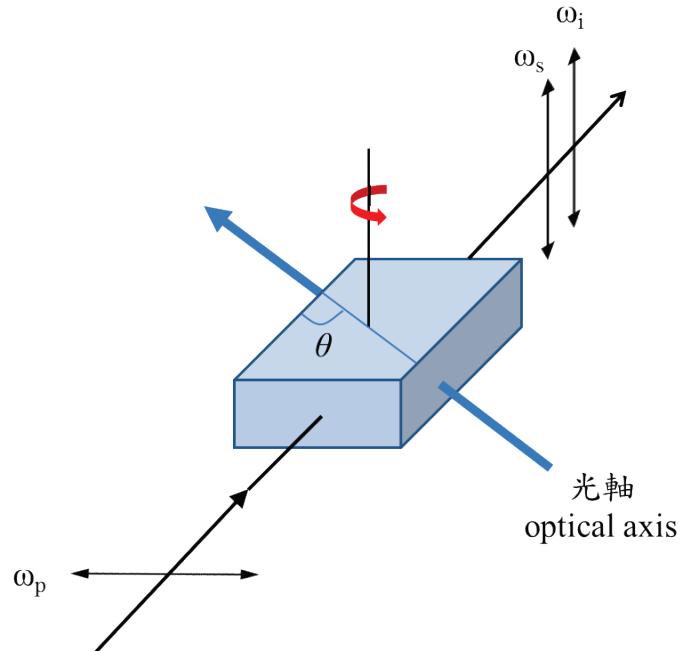


圖 2-5 一些常見利用非線性晶體產生可調變光源的示意圖。

(A)光學參量產生 (optical parametric generation, OPG) , (B)光學參量震盪 (optical parametric oscillation, OPO) , (C)光學參量放大 (optical parametric amplification, OPA) 。

(A)



(B)

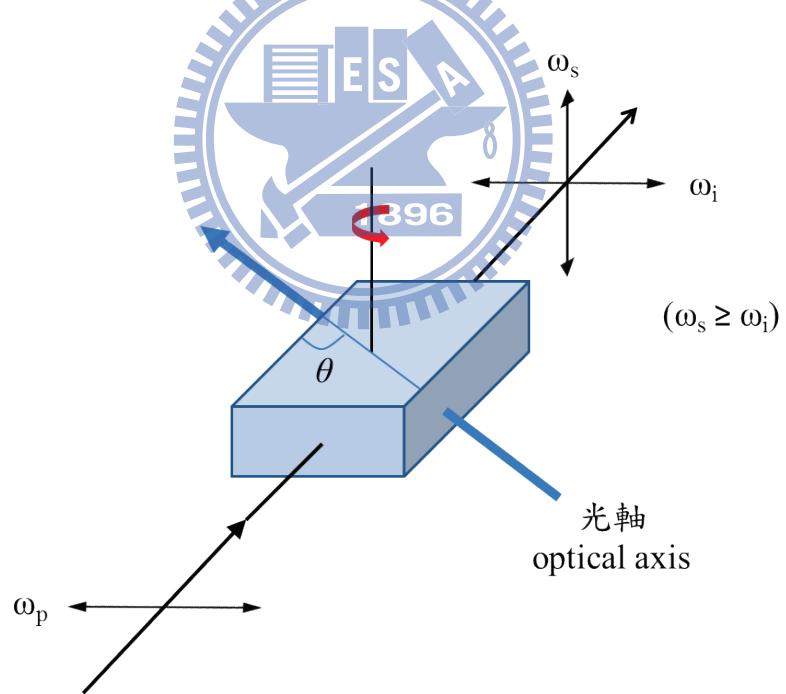


圖 2-6 OPO 及 OPG 中相位匹配之示意圖（參考文獻 34 繪製）。

(A) 第一類相位匹配 (type-I phase-matching)，(B) 第二類相位匹配 (type-II phase-matching)。其中 ω_p 、 ω_s 、 ω_i 分別為激發光、訊號光及閒頻光。

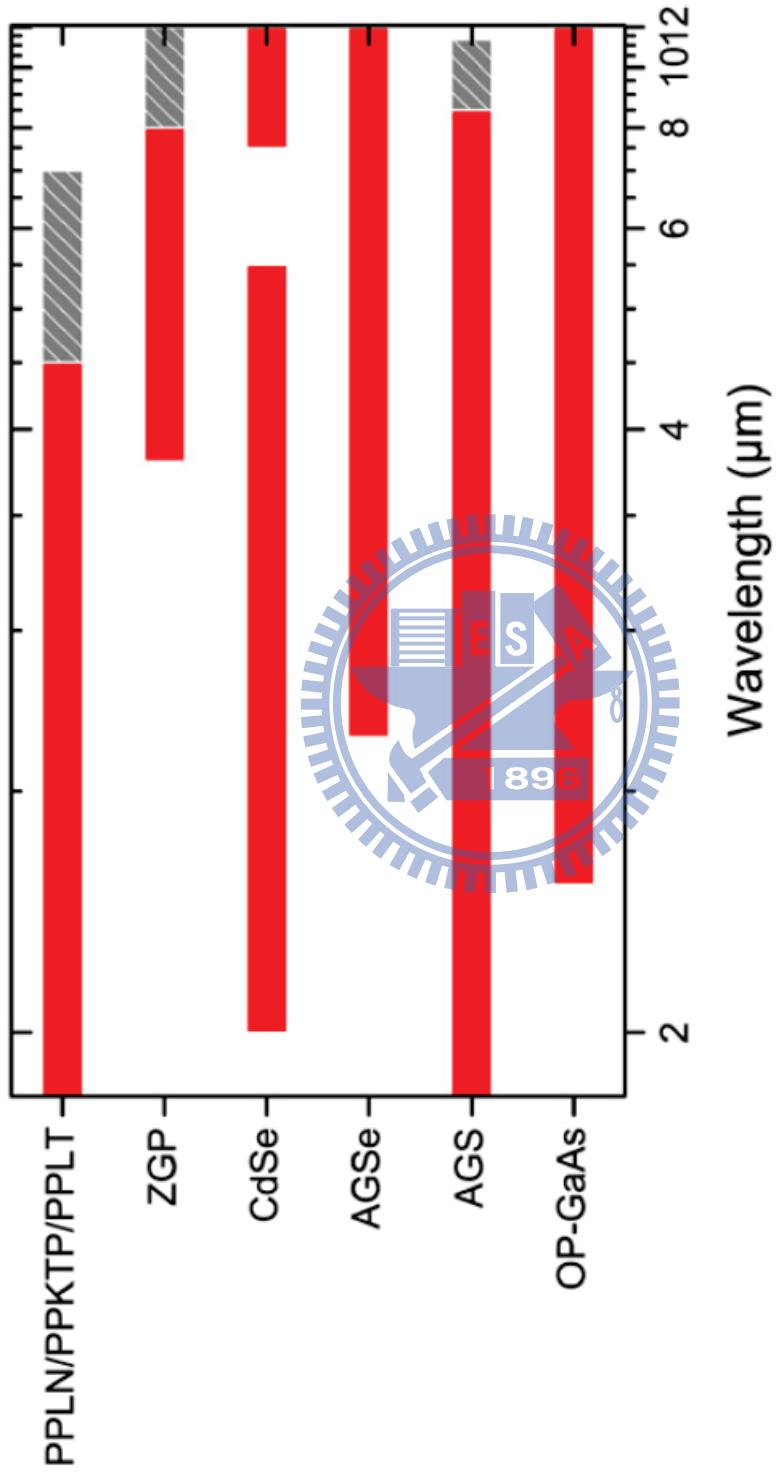
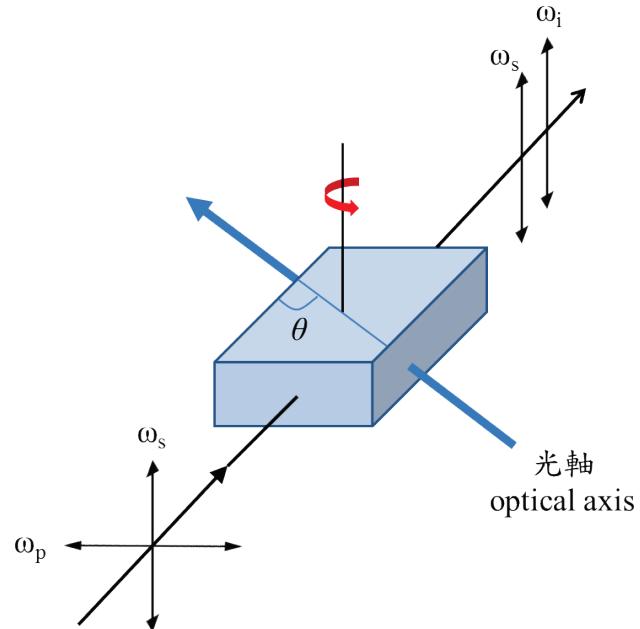


圖 2-7 常用於 OPO 的非線性晶體及其可利用光區，其中灰色區域為放光較弱之光區
(摘自參考資料 33)。

(A)



(B)

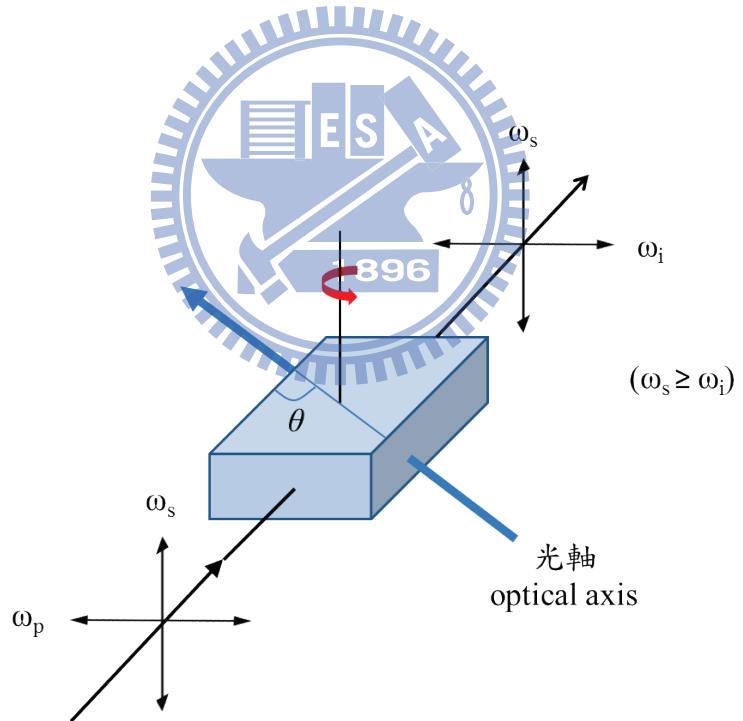


圖 2-8 OPA 中相位匹配之示意圖（參考文獻 34 繪製）。

(A) 第一類相位匹配 (type-I phase-matching)，(B) 第二類相位匹配 (type-II phase-matching)。其中 ω_p 、 ω_s 、 ω_i 分別為激發光、訊號光及閒頻光。

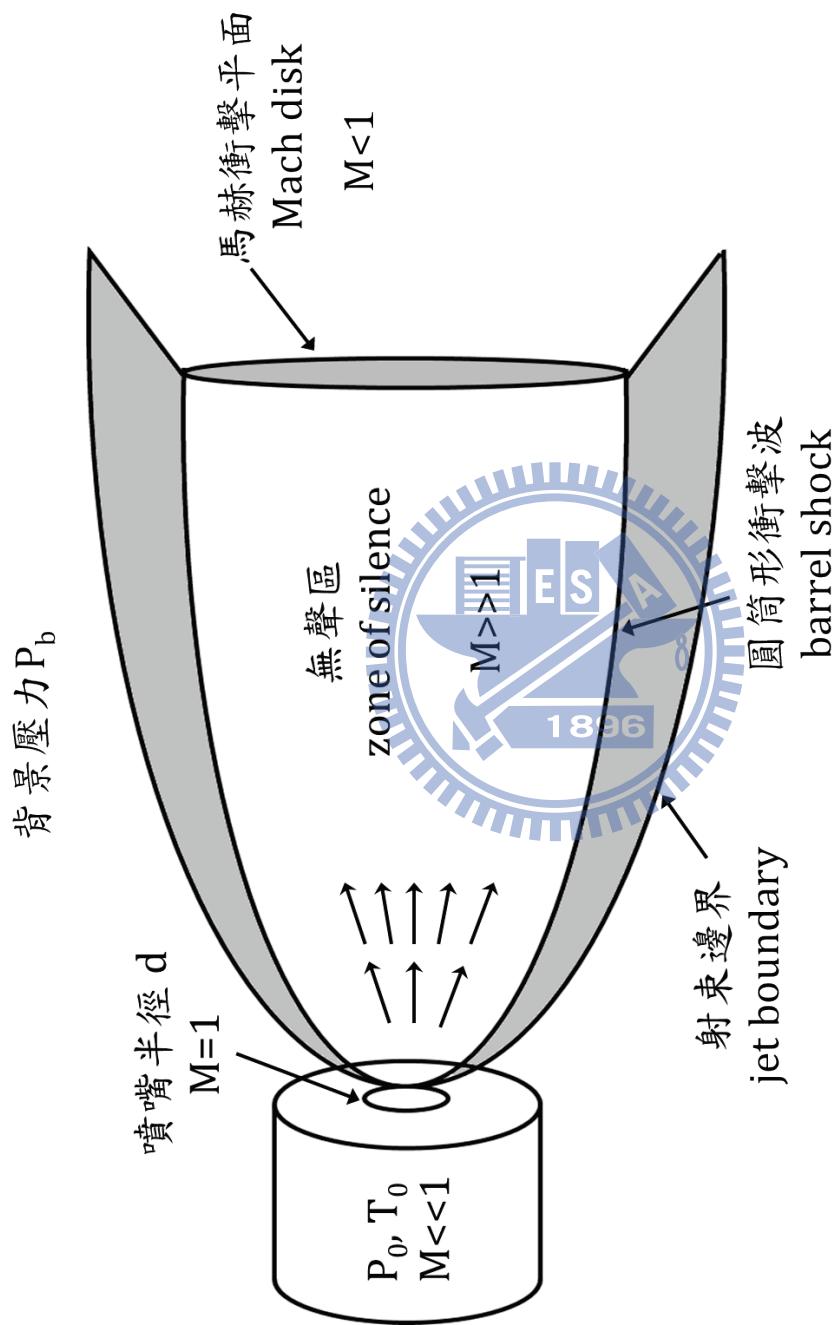


圖 2-9 超音波射束之示意圖。

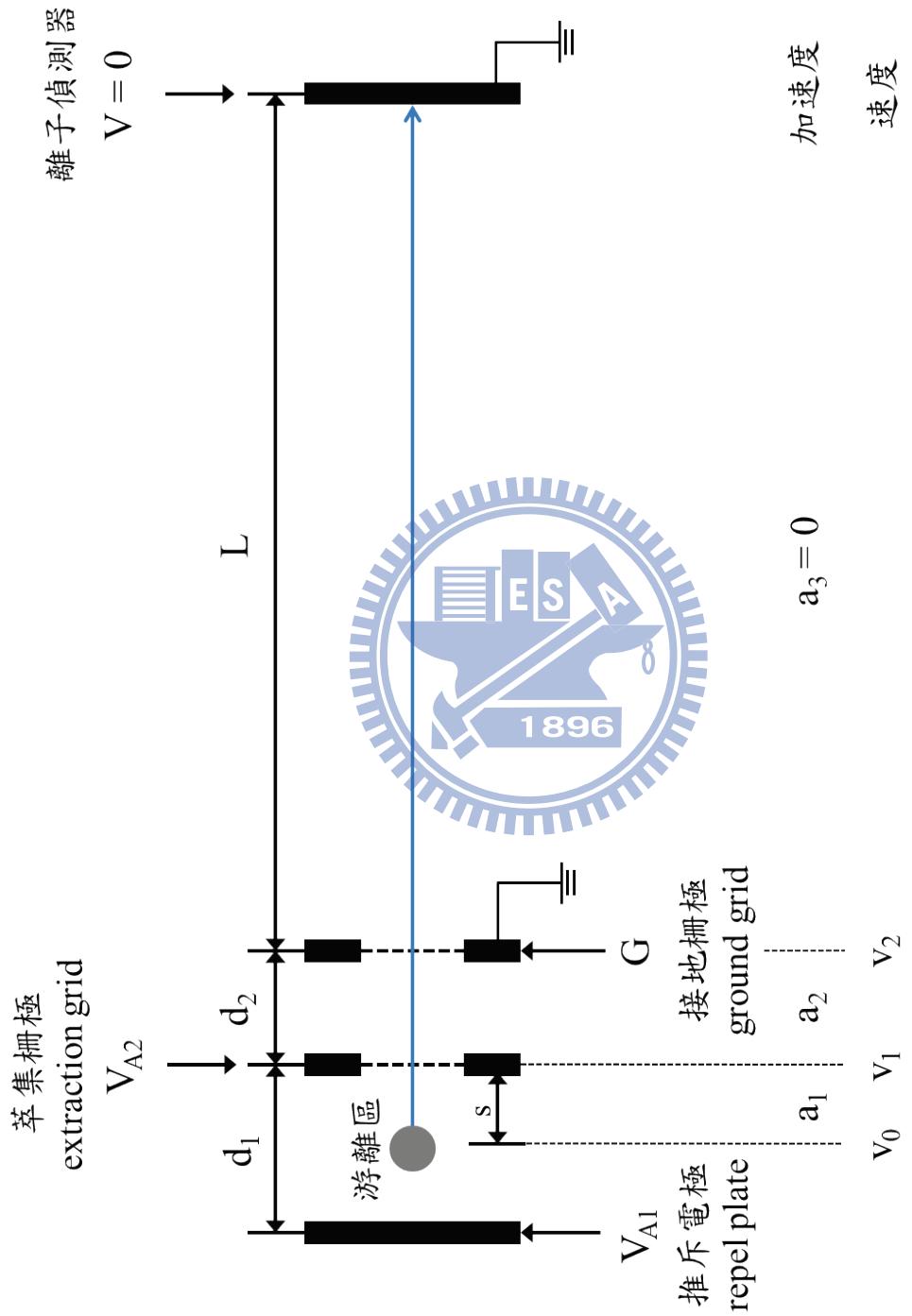


圖 2-10 雙電場加速直線型飛行時間質譜儀示意圖。

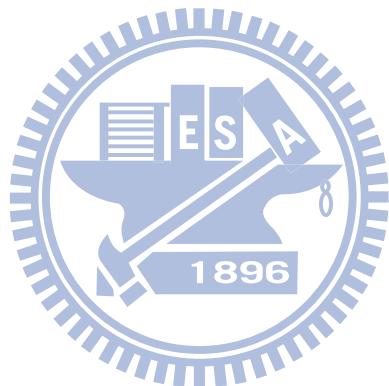
參考文獻

- [1] C. E. H. Dessent and K. Müller-Dethlefs, Chem. Rev. **100**, 3999 (2000).
- [2] T. S. Zwier, Annu. Rev. Phys. Chem. **47**, 205 (1996).
- [3] B. Brutschy, Chem. Rev. **100**, 3891 (2000).
- [4] T. Ebata, A. Fujii, and N. Mikami, Int. Rev. Phys. Chem. **17**, 331 (1998).
- [5] R. Brause, H. Fricke, M. Gerhards, R. Weinkauf, and K. Kleinermanns, Chem. Phys. **327**, 43 (2006).
- [6] H. Fricke, G. Schafer, T. Schrader, and M. Gerhards, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 4592 (2007).
- [7] K. Bartl, A. Funk, and M. Gerhards, J. Chem. Phys. **129**, 234306 (2008).
- [8] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Lerin, and W. G. Mallard, J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. **17** (1988)
- [9] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, and E. R. Bernstein, J. Chem. Phys. **124**, 224319 (2006).
- [10] H. K. Woo, P. Wang, K.-C. Lau, X. Xing, C. Chang, and C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **119**, 9333 (2003).
- [11] M.-K. Bahng, X. Xing, S. J. Baek, and C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **123**, 84311 (2005).
- [12] M.-K. Bahng, X. Xing, S. J. Baek, X. Qian, and C. Y. Ng, J. Phys. Chem. A **110**, 8488 (2006).
- [13] C. Y. Ng, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, edited by L. Jaan (Elsevier, Amsterdam, 2009), pp. 659.
- [14] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **422**, 378 (2006).
- [15] D. Sakai, Y. Matsuda, M. Hachiya, M. Mori, A. Fujii, and N. Mikami, J. Phys. Chem. A **112**, 6840 (2008).
- [16] Y. Matsuda, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, Chem. Phys. Lett. **442**, 217 (2007).
- [17] Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1279

(2009).

- [18] H.-L. Han, C. Camacho, H. A. Witek, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **134**, 144309 (2011).
- [19] R. Wallenstein, *Frontiers of Laser Spectroscopy of gases*, edited by A. C. P. Alves, J. M. Brown, and J. M. Hollas, NATO Advanced Study Institute Series C **234**, 53 (1988).
- [20] R. G. Tonkyn, J. W. Winniczek, and M. G. White, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 137 (1989).
- [21] H. H. Fielding and T. P. Softley, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 199 (1991).
- [22] G. Hilber, A. Lago, and R. Wallenstein, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 1753 (1987).
- [23] W. Kong, D. Rodgers, and J. W. Hepburn, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 497 (1993).
- [24] R. T. Hodgson, P. P. Sorokin, and J. J. Wynnc, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 343 (1974).
- [25] W. Jamroz and B. P. Stoicheff, *Prog. Optics* **20**, 327 (1983).
- [26] C. R. Vidal, *Tunable Lasers, Topics in Applied Physics*, edited by L. F. Mollenauer and J. C. White (Springer, Heidelberg, 57, 1988).
- [27] K. Yamanouchi and Soji Tsuchiya, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 133 (1995).
- [28] G. Bjorklund, *IEEE J. Quantum Electron.* **11**, 287 (1975).
- [29] L. G. Gouy, *C. R. Acad. Sci. Paris* **110**, 1251 (1890).
- [30] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, 1986)
- [31] J. P. Marangos, N. Shen, H. Ma, M. H. R. Hutchinson, and J. P. Connerade, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1254 (1990).
- [32] *Solid-state mid-infrared laser sources*, edited by I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov (Springer-Verlag, 2003).
- [33] A. Godard, *C. R. Phys.* **8**, 1100 (2007).
- [34] *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, H. H. Telle, A. González Ureña, and R. J. Donovan (Wiley, Chichester, U.K., 2007)
- [35] D. H. Levy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31**, 197 (1980).
- [36] *Atomic and Molecular Beam Methods*, edited by G. Scoles (Oxford University Press, Oxford, U.K., 1998).

- [37] *Atomic and Molecular Beams*, edited by R. Campargue (Springer, Berlin, 2001).
- [38] T. A. Miller, Science **223**, 545 (1984).
- [39] Y. T. Lee, Science **236**, 793 (1987).
- [40] P. C. Engelking, Chem. Rev. **91**, 399 (1991).
- [41] K. Bier and B. Schmidt, Z. Angew. Phys. **13**, 493 (1961).
- [42] O. F. Hagen, Surf. Sci. **106**, 101 (1981).
- [43] A. E. Cameron and J. D. F. Eggers, Rev. Sci. Instrum. **19**, 605 (1948).
- [44] W. C. Wiley and I. H. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955).
- [45] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin, Sov. Phys. JETP **37**, 45 (1973).
- [46] W. P. Poschenrieder, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **9**, 357 (1972).





第三章 實驗裝置

3.1 儀器架設

本實驗之儀器架設如圖 3-1 所示，主要包括真空紫外光光源、可調式紅外光光源、分子射束系統及飛行時間質譜儀裝置，以下分別說明之：

3.1.1 真空紫外光光源

本實驗中使用之真空紫外光係由共振加強四波差頻 ($\omega_{\text{vuv}} = 2\omega_1 - \omega_2$) 產生。系統中設計一腔體裝填氪氣與氬氣（壓力比 1 : 3，總壓 60 torr），連接於飛行時間質譜儀裝置上，並使用一道波長為 ω_1 的雷射光，與氪之 $4P^6(^1S_0) \rightarrow 4P^5(^2P_{3/2}^0)5P(^2[1/2]_0)$ 路遷（能階差 94092.86 cm^{-1} ）行雙光子 ($2\omega_1$) 共振，並與另一道頻率較低的雷射光 (ω_2) 行非線性光學作用後產生真空紫外光，其架設圖如圖 3-2 所示，並詳細說明於下。

前述之 ω_1 及 ω_2 分別由兩台染料雷射 (2E-OG, Scanmate, Lambda Physik) 產生，此二台染料雷射皆使用一內建三倍頻晶體之 Nd:YAG 雷射 (GCR-270, Spectra Physics, 能量 230 mJ, 出光波長 355 nm, 垂直極化) 作為激發光源。其中一台染料雷射使用 Stilbene 420 染料 (Exciton, 別稱 LC4200 或 Stilbene 3, 可放光範圍 412–444 nm)，輸出波長設定為 425.112 nm，其輸出雷射光極化方向和激發光源同為垂直極化，光束大小約為 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 。在雷射出口處設有一由兩面直角石英稜鏡組成的光延遲裝置 (optical delay line)，增加

雷射光的行經距離以確保 ω_1 及 ω_2 到達氣體腔體的時間相同。此道雷射光隨後被導入一 BBO 晶體 (Castech, type I, 晶體編號：2-43203-0001)，二倍頻後生成波長 212.556 nm，水平極化之 ω_1 。該 BBO 晶體放置於一以電腦操控的可旋轉平台 (SGSP-60YAW, Sigma Koki) 上，可藉由旋轉其水平擺放角度達到最佳相位匹配條件。雷射光在通過 BBO 晶體後被導入一 Pellin-Broca 積鏡，藉以將 425.112 nm 之基頻光與新生成的 212.556 nm 倍頻光分離；因兩道光在積鏡中折射率不同，212.556 nm 的光會以與原本光徑夾 90°角的路徑射出積鏡，425.112 nm 的光徑則以一大於 90°之角度射出積鏡。此 Pellin-Broca 積鏡放置的角度為 212.556 nm 雷射光的 Brewster 角度，降低因反射而造成的能力損失。另外一台染料雷射裝填 LC5400 染料 (Exciton，別稱 C153，可放光範圍 516–575 nm)，波長設定為 537 nm，出光極化方向為垂直極化。在雷射出口端將光束導入一自製的透鏡組 (-100 mm, +250 mm) 以將光束大小放大至 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ，隨後進入一半波片 (half-wave plate)，將雷射光極化方向由垂直極化轉換為與 ω_1 相同的水平極化，以利後續四波混頻。

系統中以一可穿透 ω_2 、反射 ω_1 的雙色鏡 (dichroic mirror) (LWP-45-R210-TP308-PW-1025-UV, CVI)，使兩道原本行進方向相垂直之雷射光重合，接著以一凸透鏡 ($\text{MgF}_2, f = 200 \text{ mm}$) 將兩道光聚焦於氣體腔體中。由於經非線性作用生成的真空紫外光與 ω_1 、 ω_2 之行進路線相同，

故需將此三道光分開，只讓真空紫外光照射至分子射束上以避免因多光子游離（multi-photon ionization）產生的離子訊號影響質譜判讀；系統中使用一個位於氣體腔體終端的凸透鏡($\text{MgF}_2, f= 150 \text{ mm}$)來分隔三道雷射。 MgF_2 透鏡對不同波長光波的折射率分別為： $n(125\text{--}150 \text{ nm}) = 1.588\text{--}1.484$ 、 $n(212.6 \text{ nm}) = 1.410$ 、 $n(350\text{--}500 \text{ nm}) = 1.393\text{--}1.381$ [1]，如圖 3-3 所示，通過透鏡後三道雷射光束因折射率不同會產生大小不等的位移。因 MgF_2 材質的鏡片會吸收波長在 115 nm 以下的光波（波數 $> 87000 \text{ cm}^{-1}$ ），故無需考慮因共振加強四波和頻 ($\omega_{\text{vuv}} = 2\omega_1 + \omega_2$) 產生之真空紫外光。真空紫外光隨後進入飛行時間質譜儀的游離區（photoionization chamber），照射分子射束並游離甲硫醇團聚體分子。掃描光譜時使用之真空紫外光波長設定為 132.50 nm ($9.3572 \text{ eV}, 75471 \text{ cm}^{-1}$)，能量較甲硫醇單體之游離能 ($9.446 \pm 0.01 \text{ eV}$ [2]) 略低 716 cm^{-1} ，而比團聚體的游離能要高。根據理論計算結果雙聚體游離能約 8.3 eV ，參考 4.1 節。

3.1.2 可調式紅外光光源

實驗中利用 KTP/KTA-OPO/OPA 系統（LaserVision）來產生波長可調式紅外光光源，雷射架構如圖 3-4 所示，並說明如下。

OPO/OPA 系統以 Nd:YAG 雷射（PL8000, Continuum）做為激發光源。Nd:YAG 雷射前端接有一台種子雷射（seeder laser, SI-2000, Continuum），其二極體發出頻寬極窄 ($< 5 \text{ kHz}$) 的雷射光，注入 Nd:YAG 雷射之共振腔，

使 Nd:YAG 雷射之出光頻寬變窄 ($\sim 100 \text{ MHz}$)。Nd:YAG 雷射輸出波長為 1064 nm (脈衝長度 8 ns ，水平偏振)，導入 OPO/OPA 系統後經由一片分光片分為兩道光束，其中一道經分光片反射的光帶有 34% 之能量，該道光經過半波片後轉變為垂直偏振，再經 KTP 晶體產生 532 nm 倍頻光，此道倍頻光經由一 532 nm 反射鏡導入 OPO 組件。OPO 組件包含一個低掠角光柵 (near grazing incidence, $1800 \text{ grooves mm}^{-1}$) 及微調鏡 (tuning mirror) 組、一面銀鏡、兩個角度可調之 KTP 晶體以及一面輸出耦合鏡。 532 nm 之雷射光通過第一個 KTP 晶體 (第二類相位匹配) 後會產生兩道能量較低的光：訊號光 (signal 1，波長約在 $712\text{--}880 \text{ nm}$ ，水平偏振) 和閒頻光 (idler 1， $1.35\text{--}2.1 \mu\text{m}$ ，垂直偏振)，第二個 KTP 晶體用於補償掃描波長時光束之位移。新生成的二道光大部分會被輸出耦合鏡反射而再次通過兩個 KTP 晶體，之後進入一稜鏡。由於二道光在稜鏡中折射率不同，故閒頻光會折射至銀鏡，訊號光會折射至光柵和微調鏡組。如對光譜解析度要求較低可將微調鏡組遮蔽起來，使用銀鏡作為端面反射鏡，因銀鏡只具反射作用而無法分光，故其出光波長分布會較廣，頻寬約為 1.5 cm^{-1} 。而掃描解析度較高的光譜時可將銀鏡遮蔽起來，使用經過光柵分光，以微調鏡組作為端面反射鏡的共振腔。光柵與入射光之夾角約為 5° ，光柵反射之訊號光的第一級繞射光會再度與 KTP 晶體行非線性光學作用，讓出光分布變窄，頻寬約為 0.2 cm^{-1} 。OPO 階段產生的訊號光與閒頻光經過半波片分別轉變成垂直偏振與

水平偏振，而利用擺放角度為 Brewster 角度的矽板（silicon plate）可將垂直偏振的訊號光反射掉，只讓水平偏振的閒頻光通過。

最初經分光片分出的另外一部份 1064 nm 雷射光（具 66% 能量）經過半波片轉為垂直偏振後，與 OPO 階段產生的閒頻光在 OPA 階段結合。在 OPA 階段中以此閒頻光作為 OPA 階段的訊號光，1064 nm 的光作為激發光，兩道光重合後在 KTA 晶體（第二類相位匹配）中行光學參量放大作用，將訊號光能量（signal 2, 波長 1.35–2.1 μm, 水平偏振）加強並新生成一道閒頻光（idler 2, 波長 2.1–5 μm, 垂直偏振）。光束最後通過一面雙色鏡將剩餘的 1064 nm 激發光反射至 beam dump，再進入由三片矽板所組成的極化器，其擺放角度為 Brewster 角度，平放時可以讓水平偏振的訊號光通過，垂直轉九十度角後可以讓垂直偏振的閒頻光通過，故可視光譜波長需要調整其角度。最終紅外光可調波長範圍為 1.35–5 μm。圖 3-5 為可調波長範圍內所測得之紅外光能量大小，其中 1064 nm 激發光能量為 520 mJ。紅外光在 1.5–3 μm 處能量較高，轉換效率約為 3.8–5.8 %。

紅外光經一凸透鏡 ($\text{CaF}_2, f = 500 \text{ mm}$) 聚焦後以一鍍銀的拋物面鏡 ($f = 200 \text{ mm}$) 導入游離區，照射到分子射束上的光束大小約為 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 。本實驗中激發 OPO/OPA 系統之 Nd:YAG 雷射之 1064 nm 光束能量約為 400 mJ，而 OPO/OPA 輸出紅外光能量因出光波長而有所不同；在 2470 cm^{-1} 時進入游離區前之能量約為 1 mJ，之後隨著波數增加能量亦增加，在 2670 cm^{-1}

時能量約為 2.5 mJ，在 $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 光區能量約為 4–5 mJ，如圖 3-6 所示。紅外光行進方向與真空紫外光相反但相平行，約比真空紫外光提前 100 ns 照射至分子射束上。

實驗時，在紅外光光徑上以一藍寶石片（sapphire window）導出一部分紅外光進入光聲效應（photoacoustic）氣體腔體中以作波長校正。光聲效應為一靈敏度高之光譜技術，常被應用於少量氣體的分析 [3]。其原理為：入射光符合分子振轉能階差時分子吸收光子並躍遷至激發態後，經分子間碰撞弛緩（collisional relaxation）後，吸收的光能會以熱能的形式釋放出來，造成局部加熱及膨脹而引發聲波，收集此聲波並觀察其強度隨雷射波長的變化，即可得到分子之振轉光譜。本實驗使用兩個內建麥克風（KUC1223, Hosiden）並分別填充甲烷 (CH_4) 及甲硫醇 (CH_3SH) 於腔體，在掃描較低波數光區時使用甲硫醇氣體，記錄麥克風收集之聲波變化以取得其 S–H 伸張模 (v_3) 在 $2500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收光譜。掃描 3000 cm^{-1} 附近光區時使用甲烷腔體，記錄其 C–H 伸張模 (v_1 及 v_3) 在 $2850\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 的吸收光譜。記錄時以一濾波放大器（SR560, Stanford Research Systems）過濾聲波中的雜訊後，輸出訊號至閘式積分及平均模組（SR250, Stanford Research Systems），將特定時域之訊號擷取後輸出至 SR245 通訊傳輸裝置（Stanford Research Systems），傳送至電腦儲存，相關接線圖示於圖 3-7。波長校正時，比對 FTIR 所偵測甲硫醇及甲烷之吸收，與實驗時電腦記錄之光聲效應吸收

比較即可得知實驗進行時真正的紅外光波長。此外，在進入OPA階段前被矽板反射之OPO階段訊號光以兩面銀鏡導出OPO/OPA系統，並導入一波長儀（WA-4550, Burleigh）以監控其出光波長，使用波長儀之etalon B時，其準確度在 0.02 cm^{-1} 以內。吾人可由near-IR波數推得mid-IR之波數，兩者關係為：

$$\text{near-IR}(\text{cm}^{-1}) - 9396.73\text{ cm}^{-1} = \text{mid-IR}(\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

實驗中一般都使用比對光聲效應光譜之方法進行波長校正，但若掃描光區範圍沒有會吸收紅外光之標準品，或標準品之吸收譜線過少時便會使用波長儀進行波長校正。

3.1.3 分子射束系統



本實驗使用Even-Lavie分子射束閥 (type E.L.-5-5-HRR-2004) [4]，此分子射束閥以一自製的驅動器供給脈衝電流，該驅動器利用直流電源供應器 (GPS-6010, Instek) 供給電壓。分子射束閥內部有一活塞，由一金屬棒及包覆在其外之彈簧構成，靜止狀態時，金屬棒之前端因氣體管路與射束閥外部之壓力差而抵住射束閥前端噴嘴，管路處於密合狀態。使用時，數位脈衝產生器供給驅動器一個約 $30\text{ }\mu\text{s}$ 之TTL波，驅動器內部電容放電持續約 $30\text{ }\mu\text{s}$ ，高電流在活塞外部線圈產生的磁場，推動金屬棒彈回，讓管路中高壓氣體得以從射束閥前端噴嘴噴出，行絕熱膨脹形分子射束。當無電流通過時，金屬棒會回到初始密合位置。分子射束閥相關接線圖示於圖 3-8，

使用時將電源供應器輸出之直流電接入驅動器的POWER接頭，並將數位脈衝產生器產生之觸發脈衝接入TTL IN接頭中，最後將VALVE接頭輸出之電流接至射束閥上之線圈即可。射束閥運行時可以BNC線將驅動器的MONITOR接頭接至示波器觀察驅動器輸出至射束閥之電流大小；其脈波電壓峰值可對應於電流大小，轉換倍率為 100 A/V，例如 1.10 V即相對於 110 A之電流。

經絕熱膨脹的分子射束最後通過一個直徑 1 mm 的金屬製圓錐形入口 (skimmer, Model 1, Beam Dynamics) 進入飛行時間質譜儀之游離區，分子射束閥出口與金屬製圓錐入口間距離約為 2 公分。

3.1.4 飛行時間質譜儀裝置



飛行時間質譜儀 (R. M. Jordan Co.) 裝置包括飛行管組合、MCP 偵測器、脈衝產生器和電壓供應器等部份，如圖 3-9 所示，各部份詳述如下：

飛行管組合總長度約 120 公分，內部分隔為分子射束產生區及游離區。為了維持游離區內有更低的操作氣壓，以分區抽氣 (differential pumping) 的方式進行抽氣。分子射束產生區是以一台連接前置機械幫浦的渦輪幫浦 (600 l s^{-1} for He, STP 600, Seiko Seiki) 抽氣，游離區則使用另一組連接前置機械幫浦的渦輪幫浦 (450 l s^{-1} for He, V-551, Varian) 抽氣。在分子射束產生區，有分子射束注入與無分子射束注入時的壓力分別為 1.0×10^{-6} torr 及 1.2×10^{-7} torr，而游離區內，有分子射束與無分子射束注入時的壓力分別

為 7.0×10^{-7} torr 及 8.0×10^{-8} torr。游離區中有三片平行且間距為 1 cm 的電極板，由下而上分別是推斥電極、萃集柵極及接地柵極，其電位分別是 V_{A1} 、 V_{A2} 和 0。 V_{A1} 和 V_{A2} 之電壓由電壓供應器供給，可調範圍為 0–4000 V，偵測正離子訊號時 $V_{A1} \geq V_{A2}$ ，本實驗中 $V_{A1} = 1700$ V， $V_{A2} = 1450$ V。飛向偵測器的途中，有兩組調整 X、Y 方向（離子飛行方向為 Z）的偏極板，可以用來修正離子飛行的軌道。

離子經過自由飛行之後會抵達位於游離區頂端的 MCP 微孔道板偵測器（microchannel plate, MCP-188, Galileo）。MCP 偵測器的結構為七片組件的組合，如圖 3-9 左上所示。最靠近飛行管的一片是接地的柵極，目的為隔離偵測器與自由飛行區的電壓干擾。第二片是中空電極板，電壓為 V_{D1} ，用於提高正離子的動能並抑制電子進入 MCP，接著串連兩片 MCP 偵測放大器，其間以金屬環隔開，並通以高電壓，電壓分別控制在 54.5 % 和 9.1 % V_{D1} 。其工作原理為，具有高動能之正離子撞擊 MCP 板表面而放出電子，電子受電壓差加速並導入具有斜角的微孔道內，連續撞擊微孔道表面後逐步釋放出更多電子，而達到訊號放大的效果。本實驗使用的 MCP 板直徑為 1 吋，有效偵測直徑是 0.71 吋，厚度為 0.017 吋，板上每一個微孔道的直徑是 10 μm ，微孔道中心間距為 12 μm ，孔道在 MCP 板的斜角是 5°。偵測器組合之最內部是一片不鏽鋼板，收集由 MCP 偵測器射出的電子。此 MCP 之輸出阻抗為 50 歐姆， V_{D1} 為 –2400 V 時訊號增益約為 10^7 倍，偵測訊號

的響應時間小於 1 ns。

3.1.5 訊號偵測及時序控制

從飛行時間質譜儀頂端 MCP 輸出的訊號會先送進一前置訊號放大器（Model 9306, EG&G ORTEC, 頻寬 1 GHz, 響應時間 350 ps, 訊號增益 100 倍, 非反向放大）。訊號放大後輸出至裝置於個人電腦內的波形取樣板（CS8327, GaGe Instruments, 100 MS/s）擷取訊號。掃描光譜時 SR250 閘式積分及平均模組會同步監控紅外光之能量及光聲效應之訊號以便後續處理時能量及波長之校正, 並以 SR245 通訊傳輸裝置經 GPIB 介面傳送至電腦。

實驗過程中，所有儀器的觸發時間皆以數位脈衝產生器（BNC575, Berkeley Necleonics Corporation, 8 頻道）控制，包括雷射系統、分子射束閥驅動器、閘式積分器及波形取樣板等等，而所有儀器之重複頻率皆為 10 Hz。實驗中各脈衝時間的關係圖如圖 3-10 所示，所有觸發訊號波形皆為 TTL。閘式積分器（SR245 及 SR250）觸發訊號（channel A）、激發紅外光 OPO/OPA 的 Nd:YAG 雷射之閃光燈管（channel D）及 Q-switch（channel E）觸發訊號時間寬度為 100 μs，激發染料雷射的 Nd:YAG 雷射之閃光燈管（channel B）、Q-switch（channel C）觸發訊號和波形取樣板之觸發訊號（channel F）時間寬度為 50 μs，而觸發分子射束閥之訊號（channel G）時間寬度為 30 μs。其中 Q-switch 延遲時間因雷射而異，激發紅外光 OPO/OPA 之 Nd:YAG 雷射其閃光燈管觸發時間與 Q-switch 觸發時間差 247 μs (E = D)

+ 247 μs)，激發染料雷射之 Nd:YAG 雷射其閃光燈管觸發時間與 Q-switch 觸發時間差 179 μs ($C = B + 179 \mu s$)。由於閘式積分器用於擷取紅外光造成之光聲效應訊號及紅外光能量，故其觸發時間設為與 channel E 相同 ($A = E$)。為了使 OPO/OPA 送出之紅外光較真空紫外光雷射光提早 100 ns 照射到分子射束上，設定 channel E 較 channel C 提前 100 ns ($E = C - 100 \mu s$)。而由於分子射束噴出後約 151 μs 後會抵達游離區，故設定 channel G 較 channel C 提前約 151 μs ($G = C - 151 \mu s$)，此時間差因混合氣體之平均分子量不同而略有差別，可觀察離子訊號強弱調整。圖 3-10 中，若設 channel D 為起始時間 ($D = T_0$)，則約在 96 μs 後分子射束閥被觸發噴出超音波分子射束，在約 247 μs 時紅外光照射到分子射束，而約 247.1 μs 時分子射束會被游離，此後 MCP 偵測器可偵測到離子訊號。

在擷取光譜時，電腦會傳送一觸發信號至數位脈衝產生器，使程式與其同步。

3.2 實驗步驟

3.2.1 樣品配置

實驗樣品甲硫醇 (99.5%) 常溫下為氣態，實驗時以氮氣 (99.995%, Scientific Gas Products) 稀釋之。吾人在氣體管路上加裝鋼瓶以儲存實驗氣體。配置混合氣體時，先將系統管路抽至真空後，在室溫下充入甲硫醇至

壓力達 50 torr，再添加氖氣至總壓 5000 torr，經靜置數小時後，混合氣體中甲硫醇之濃度為 1%。實驗時將混合氣體經由氣體管路流至分子射束閥，並控制脈衝閥之供給氣體壓力約為 2500 torr。

3.2.2 對光步驟

在將雷射光導入裝有四波混頻介質氣體之腔體前，須使 ω_1 及 ω_2 兩道光完全重合方能達到最佳的真空紫外光轉換效率。實驗前先將經 BBO 晶體產生的 212.556 nm 紫外光導入氣體腔體中，此道紫外光的路徑可由圖 3-2 中 M3 及 M4 兩面鏡子調整，使其通過 I1、I2 兩個光圈（iris）。固定紫外光之光徑後，利用 M1 及 M2 兩面鏡子使波長 ω_2 的可見光與 ω_1 重合。為精確審視二道光之重合程度，可利用裝置於一可翻上翻下之鏡架（flipper mount）上的銀鏡（M5）將雷射光導至遠處確認之。M2 及 M4 都裝置在 piezo motion controller（AG-M100N, Newport, 雙軸，靈敏度 1 μ rad，可調範圍 $\pm 2^\circ$ ）上，可對光路作微調，以求對光精確。實驗時將分子射束注入游離區，可將由前置訊號放大器送出之 MCP 偵測器之訊號接於示波器上，藉觀察離子訊號強弱來微調 ω_1 及 ω_2 之對光。

要將紅外光導入游離區，可使用一黏貼於線性傳輸棒（linear motion feedthrough）之液晶薄片（如圖 3-9 所示）；對光時將液晶薄片以線性傳輸棒移至飛行時間質譜儀游離區之正中央，觀察因照射紅外光受熱而變色之光點，判斷紅外光是否有通過游離區的推斥電極及萃集柵極兩片極板間，

對光完畢後再將液晶薄片移開即可。而由於 OPO/OPA 雷射輸出不同波長時出光位置會有些許改變，故實驗中掃描不同光區時，會稍微調整將紅外光導入游離區的拋物面鏡之對光。甲硫醇分子若只吸收真空紫外光時能量不足以游離，但若吸收紅外光並躍遷至振動激發態時，紅外光加上真空紫外光的能量高過其游離能，便可觀察到甲硫醇離子訊號，故吾人可觀察甲硫醇離子訊號之強弱調整紅外光對光。掃描 S-H 伸張光區 ($2470\text{--}2670\text{ cm}^{-1}$) 時，因甲硫醇單體之 S-H 伸張模 (ν_3) 吸收位於 2605 cm^{-1} ，故可先將 OPO/OPA 雷射之輸出調至此波數，藉觀察質荷比為 48 (CH_3SH^+) 之離子訊號變化調整拋物面鏡之對光。同理，掃描 C-H 伸張光區 ($2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) 時先將 OPO/OPA 輸出之 IR 波數調至 CH_3SH 之 C-H 伸張模 (ν_2) 在 2948 cm^{-1} 之吸收，藉觀察質荷比為 48 之離子訊號之變化調整拋物面鏡之對光。

3.2.3 光譜擷取

擷取光譜時，吾人將前置訊號放大器送出之訊號連接到裝置於電腦中的波形擷取板。使用 LabVIEW 語言 (National Instrument) 撰寫之程式，可設定在掃描紅外光波長時持續擷取特定時域的訊號（最多可設定八個不同時域，時域寬度約為 70 ns ）。本實驗中監控時域設定在約 $14.0\text{ }\mu\text{s}$ 、 $19.8\text{ }\mu\text{s}$ 、 $24.2\text{ }\mu\text{s}$ 、 $27.9\text{ }\mu\text{s}$ 、 $31.1\text{ }\mu\text{s}$ 、 $34.1\text{ }\mu\text{s}$ 、 $36.8\text{ }\mu\text{s}$ 及 $39.2\text{ }\mu\text{s}$ ，以分別監控質荷比為 48 (甲硫醇單體陽離子)、96 (甲硫醇雙聚體陽離子)、144 (甲硫醇三聚體陽離子)、192 (甲硫醇四聚體陽離子)、240 (甲硫醇五聚體陽離子)、

288（甲硫醇六聚體陽離子）、336（甲硫醇七聚體陽離子）及 384（甲硫醇八聚體陽離子）之訊號變化。另在程式設定 OPO/OPA 系統分別掃描 2470– 2670 cm^{-1} 及 $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 之 IR 光波長，並設定每一數據點平均發數為 100 發（雷射重複頻率為 10 Hz ，故需時 10 秒），OPO/OPA 之掃描速率為 $0.18\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，故平均 100 發後由 OPO/OPA 射出之雷射光之波數增加了 1.8 cm^{-1} ，在此條件下，掃描一張範圍 300 cm^{-1} 的光譜需時約 28 分鐘。



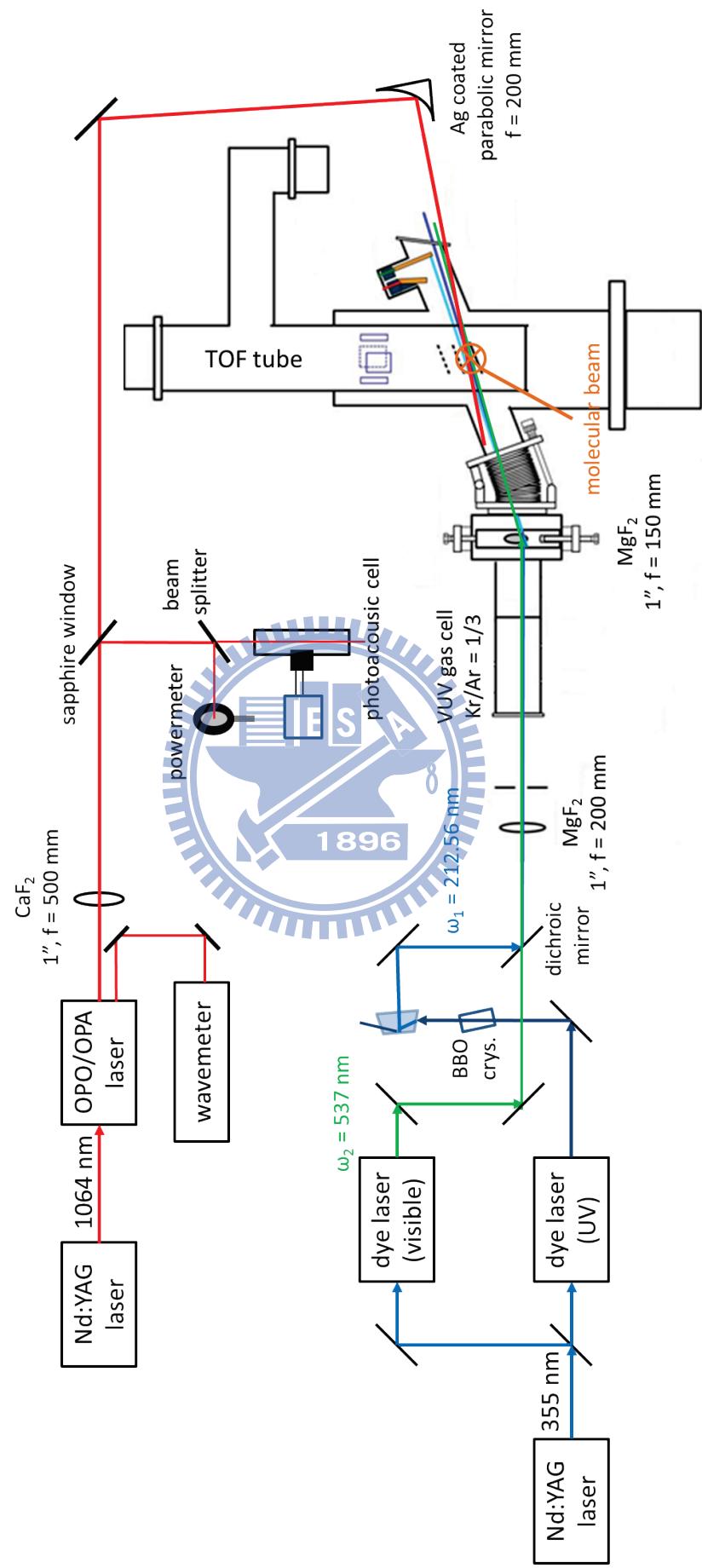


圖 3-1 IR-VUV 光游離光譜裝置簡圖。

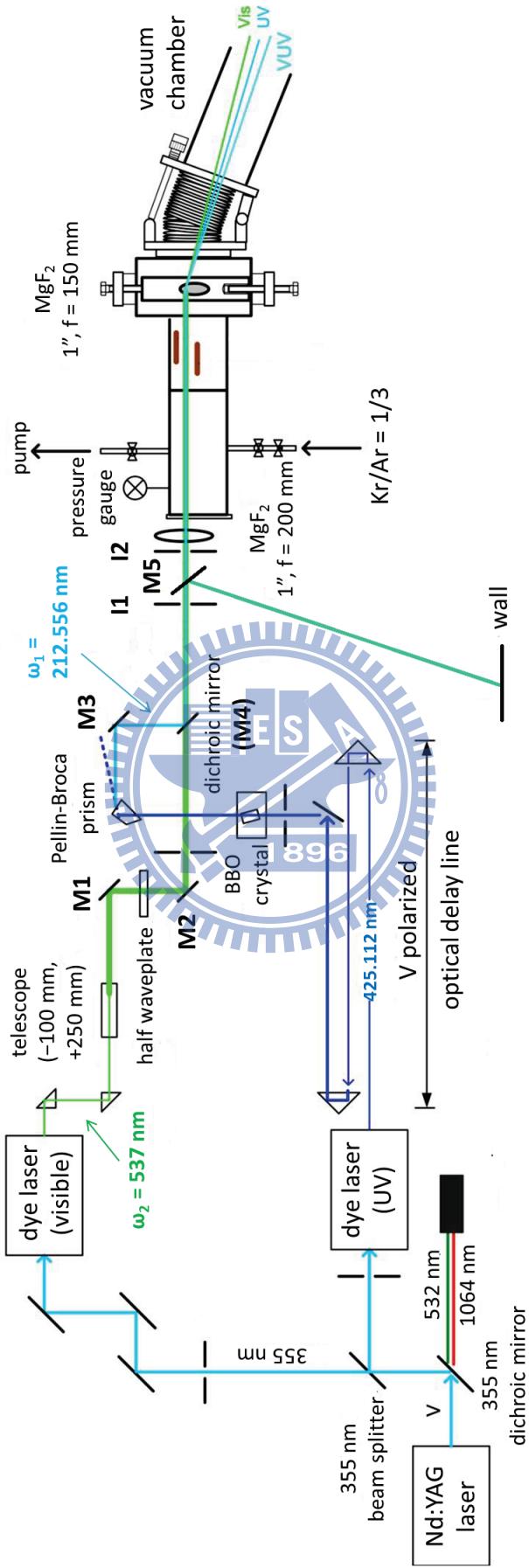


圖 3-2 真空紫外光光源裝置簡圖。

其中 M1、M2、M3 為銀鏡，M4 為雙色鏡，M5 為裝置在 flipper mount 上，對光用之銀鏡，I1、I2 為 iris。

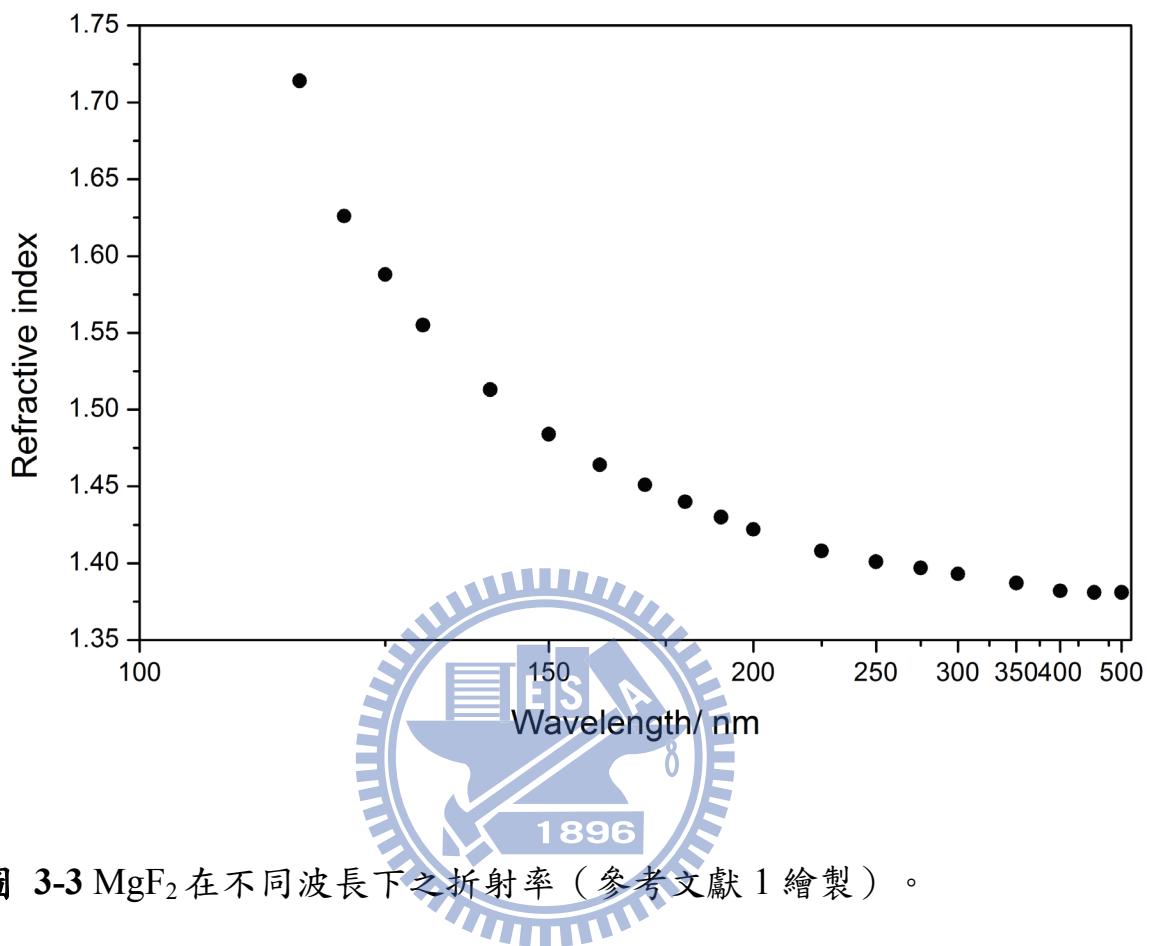


圖 3-3 MgF_2 在不同波長下之折射率（參考文獻 1 繪製）。

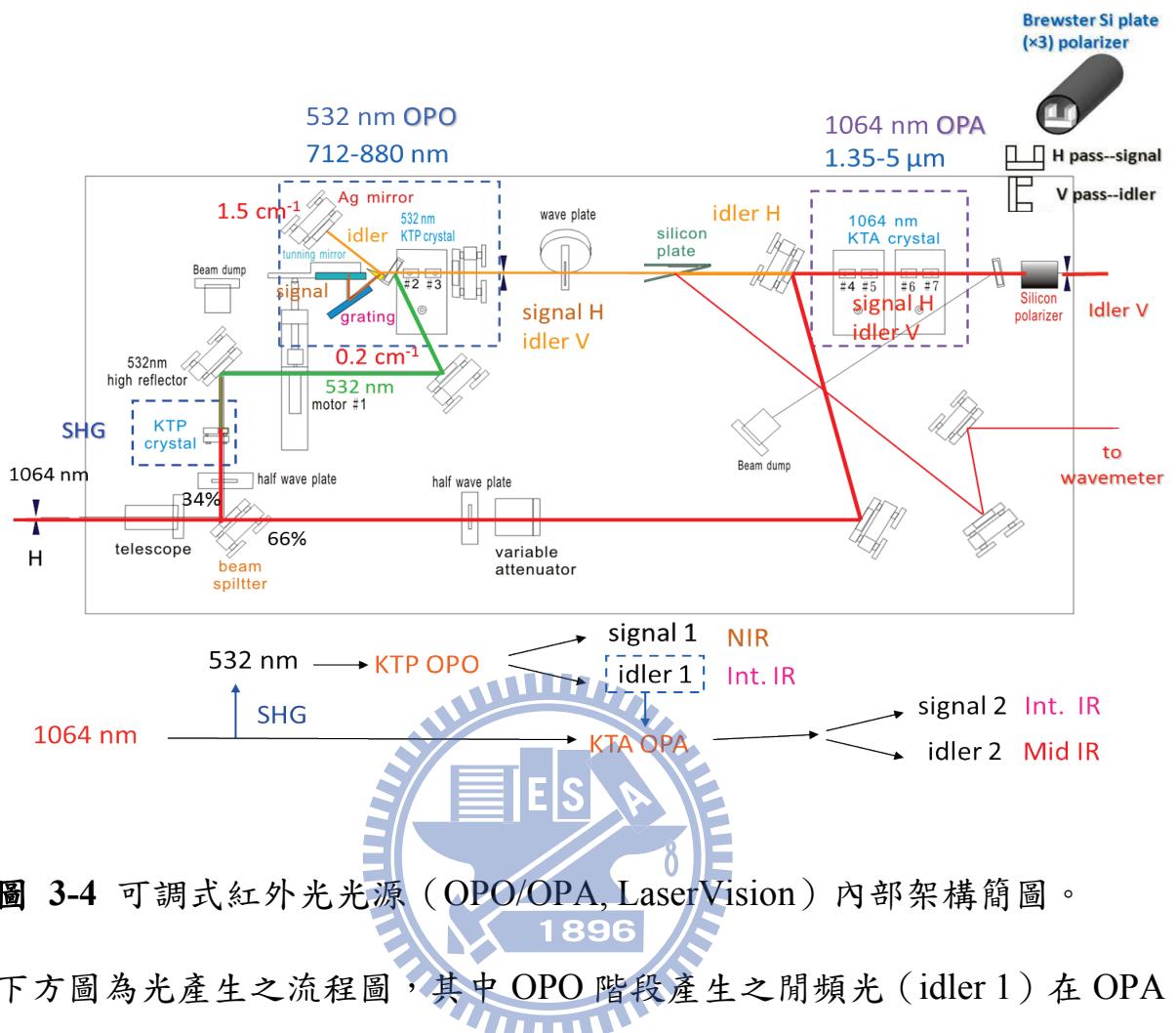


圖 3-4 可調式紅外光光源 (OPO/OPA, LaserVision) 內部架構簡圖。

下方圖為光產生之流程圖，其中 OPO 階段產生之閒頻光 (idler 1) 在 OPA 階段作為訊號光 (signal 2)，最終可產生波長 $1.35\text{--}2.1 \mu\text{m}$ (signal 2) 及 $2.1\text{--}5 \mu\text{m}$ (idler 2) 的兩道光，由於兩道光極化方向不同，故可藉轉動一擺放角度為 Brewster 角度之矽板選擇出光，其固定座放置匚字形時水平極化之 signal 2 會通過，匚字形時垂直極化之 idler 2 會通過。

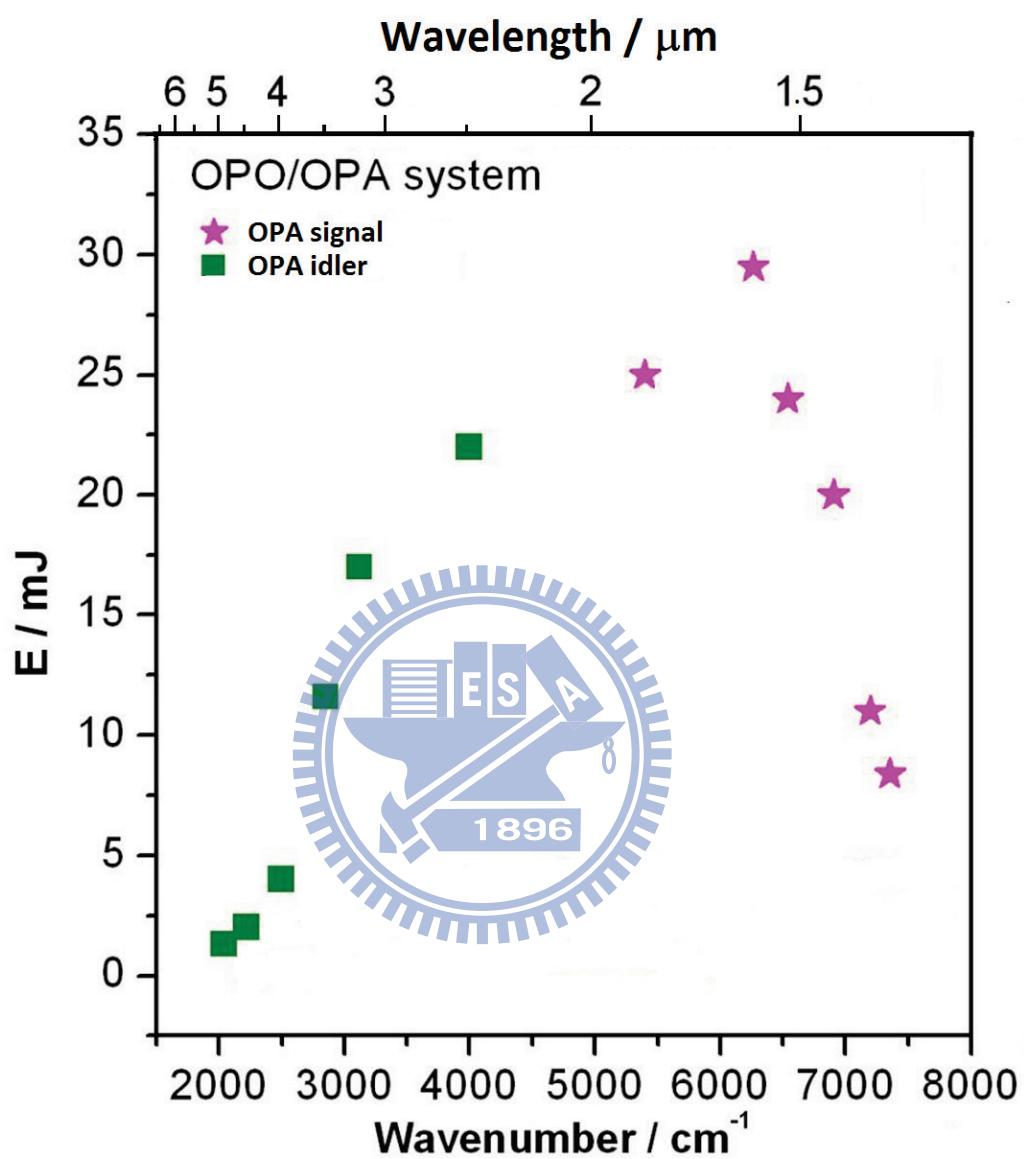


圖 3-5 以 520 mJ 之 Nd:YAG 雷射激發 OPO/OPA 系統後所能得到的紅外光能量示意圖，■代表選用 OPA 階段的閒頻光，★代表選用 OPA 階段的訊號光。

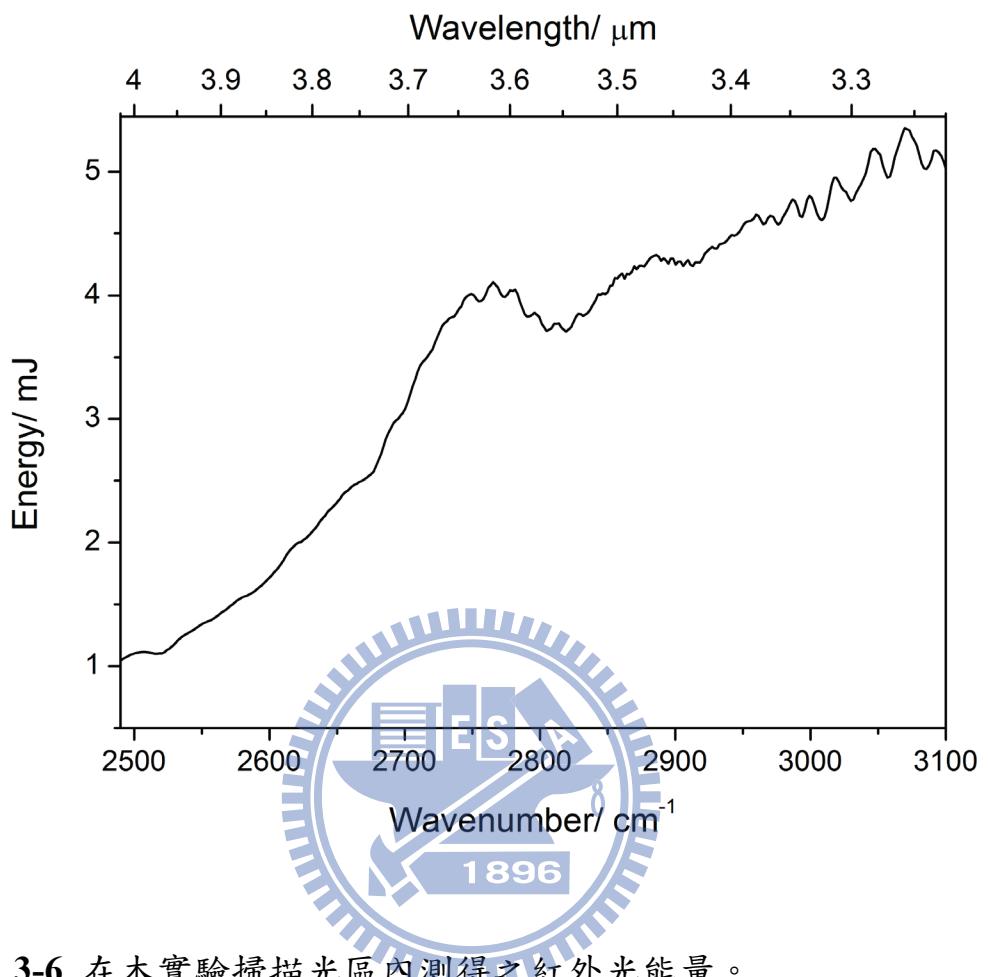


圖 3-6 在本實驗掃描光區內測得之紅外光能量。

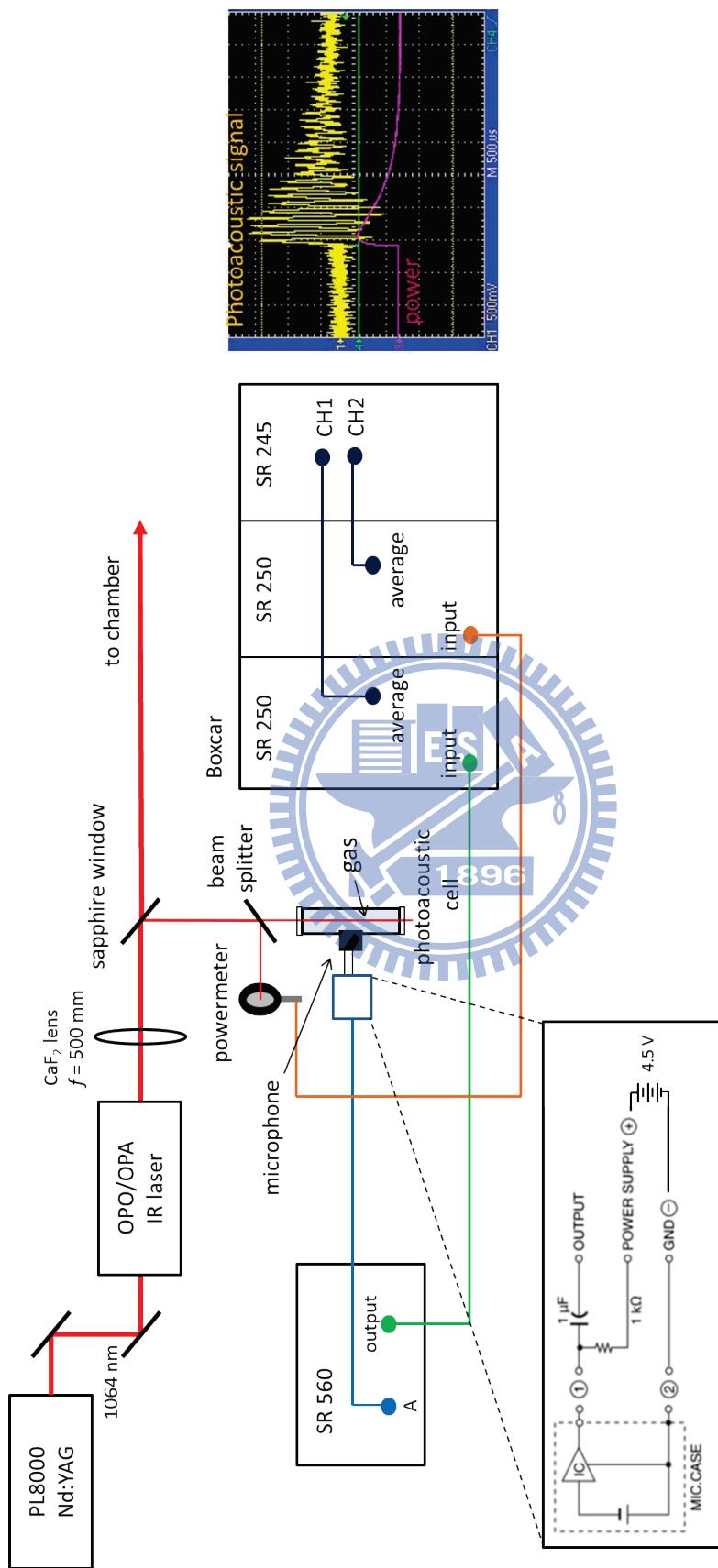


圖 3-7 紅外光光徑及光聲效應訊號擷取示意圖，光聲效應使用之電路亦示於圖中。

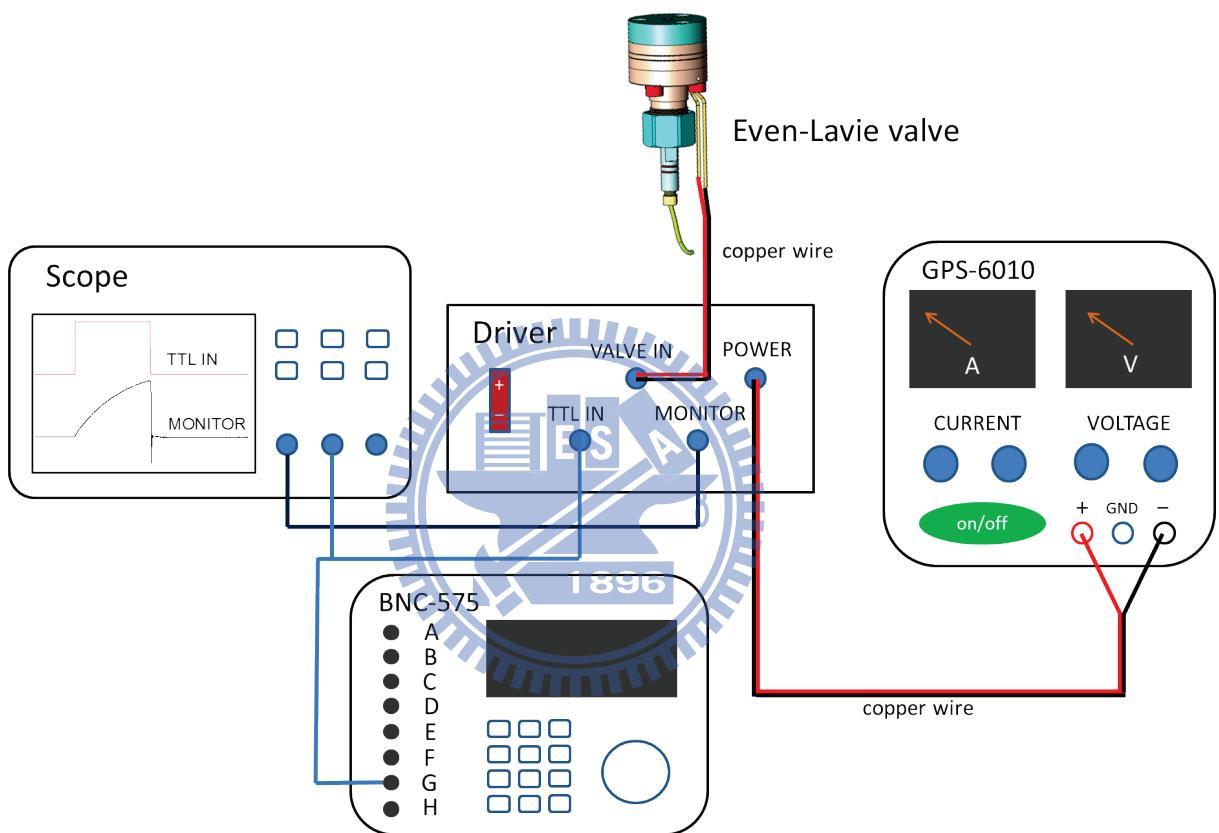


圖 3-8 Even-Lavie 分子射束閥及相關裝置（驅動器、電源供應器、數位脈衝產生器）接線示意圖。

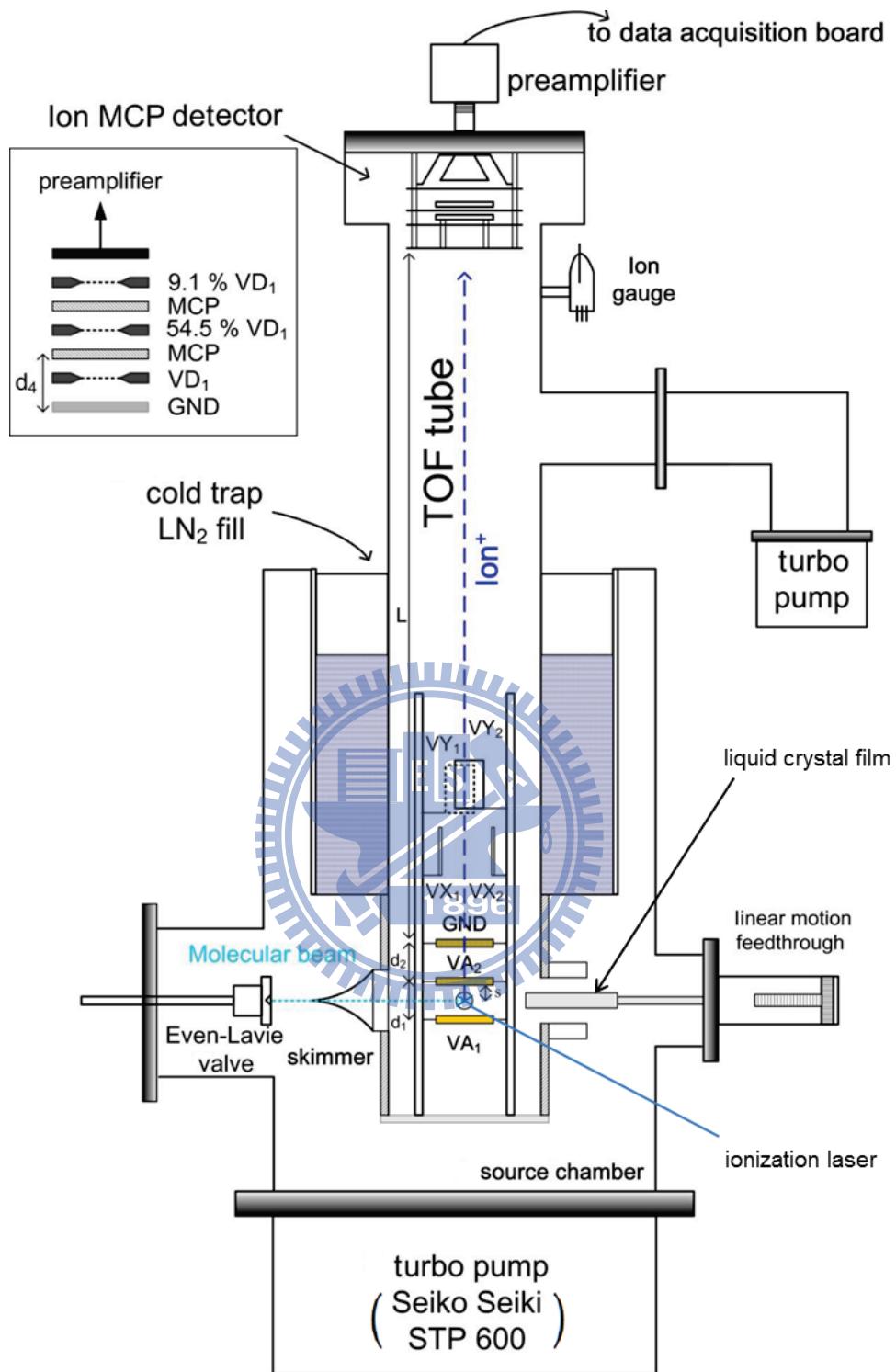


圖 3-9 飛行時間質譜儀架構圖，其中 MCP 偵測器內部架構圖示於左上方。

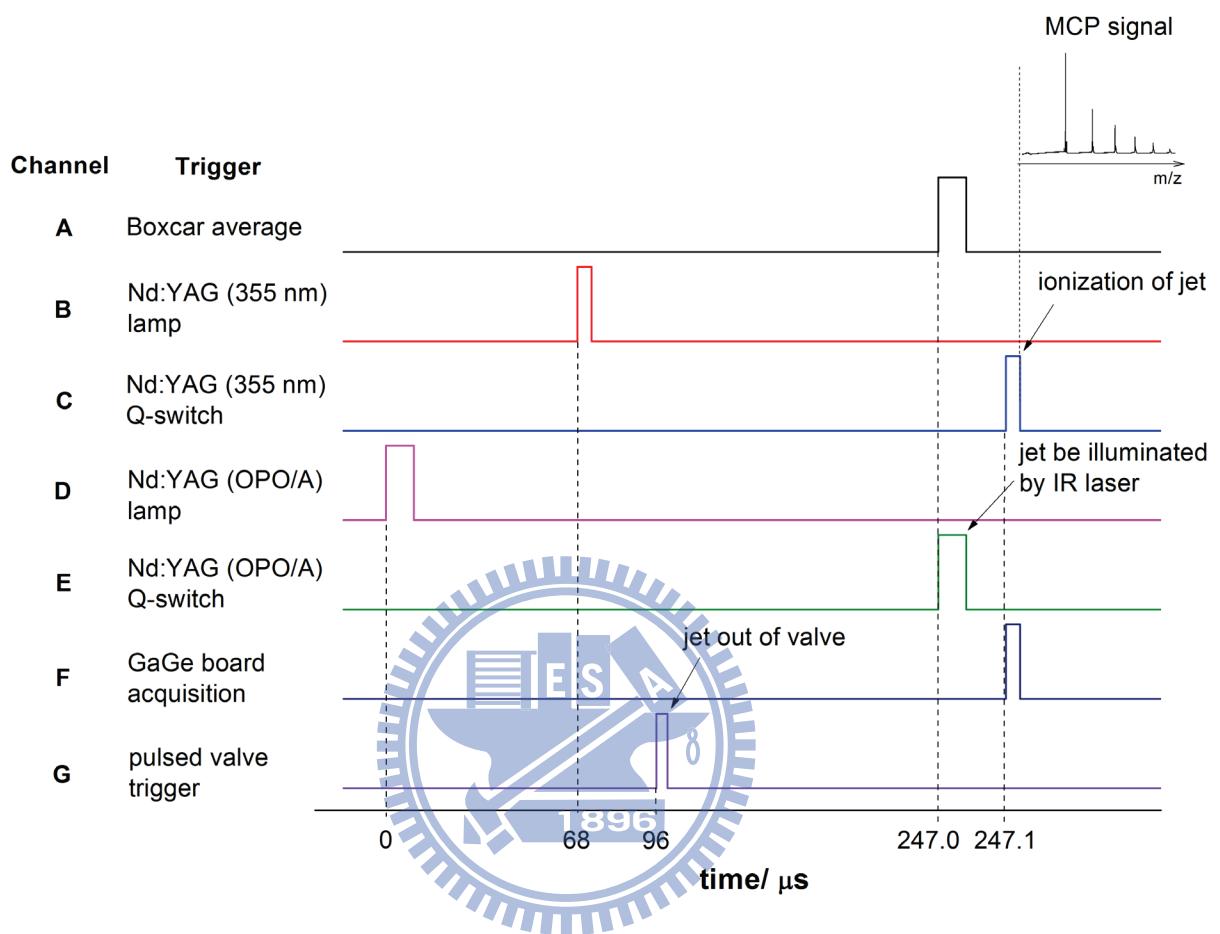


圖 3-10 實驗中使用 BNC575 產生之觸發脈衝時脈示意圖。

所有儀器皆以圖中 TTL 波之上升緣 (rising edge) 觸發，時間軸未按照比例繪製。

參考文獻

- [1] M. W. Williams and E. T. Arakawa, *Appl. Opt.* **18**, 1477 (1979).
- [2] S. Nourbakhsh, K. Norwood, H.-M. Yin, C.-L. Liao, and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **95**, 946 (1991).
- [3] A. Miklos, P. Hess, and Z. Bozoki, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 1937 (2001).
- [4] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, and C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **112**, 8068 (2000).





第四章 結果與討論

本實驗利用紅外光-真空紫外光游離光譜法成功取得氣態下甲硫醇團聚體之光譜。以下先說明理論計算之細節，其次從飛行時間質譜比較其與其他含氫鍵分子團聚體的不同，並分析不同團聚體分布下所取得之光譜，最後再與理論計算結果比較。

4.1 理論計算

甲硫醇分子之結構圖示於圖 4-1，其結構與甲醇類似，也同為 C_s 對稱，圖中標示之鍵角與鍵長實驗值摘自參考文獻 [1,2]，吾人以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算出之鍵長及鍵角亦於括號中列出。

Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 曾利用 MP2 方法搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數組，但省略了氫原子之擴散函數（diffuse function），分別得到五種不同之雙聚體及三聚體之結構 [3]。雙聚體之五種結構列於圖 4-2，其中僅結構 2A 及 2E 中具有 S-H…S 形式之鍵結，而其甲基上之氫原子與硫原子間也會有微弱之作用；該實驗組指出，在作用較弱之團聚體中，此種分散作用力往往對其結構有重要之影響。結構 2B 及 2D 中兩個甲硫醇分子之 C-S 鍵夾角接近 90 度，結構 2C 中二分子之 C-S 鍵互相平行但排列方向相反；在結構 2B、2C 及 2D 中也可觀察到 C-H…S 形式之鍵結。三聚體之五種穩定結構列於圖 4-3，其與雙聚體不同，五種穩定結構中皆可觀察到氫鍵鍵結，除

結構 3D 外，其餘結構中三個 S–H 硫氫基皆以接近環狀的結構排列。

Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 亦曾以 B3LYP 及 MP2 方法搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數組計算甲硫醇團聚體之紅外吸收頻率，但該實驗組僅報告雙聚體及三聚體之頻率紅位移，且僅有 S–H 伸張模 (ν_3) 及 $\text{H}_\text{s}\text{SCH}_\text{p}$ 扭轉模 (ν_{12}) 之計算。再者，該報告中之振動頻率為簡諧頻率 (harmonic frequency)，並無考慮非諧性 (anharmonicity) 對振動頻率之影響，資訊不夠完整，故吾人認為有必要重新對其進行更完整之計算。

吾人使用 GAUSSIAN 09 理論計算軟體 [4]，根據 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 提供之團聚體結構執行 MP2 理論計算搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數組進行最佳化，最佳化程度設為 verytight。最佳化所得之五種雙聚體穩定結構之重要鍵角與鍵長列於圖 14-2，圖中亦於括號中列出 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 計算出之鍵角及鍵長等資訊以供比較。由於該實驗組是使用 GAUSSIAN 98 軟體進行計算，且計算時省略了氫原子之擴散函數，故吾人最佳化所得之鍵長與鍵角與該實驗組有些許出入，但整體結構仍相同。其中吾人計算出之 2A 結構與該實驗組相差較多，但仍為具有 S–H…S 之氫鍵鍵結之結構。吾人對計算出之五種雙聚體穩定結構以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算方法進行非簡諧 (anharmonic) 頻率計算，S–H 振動模與 C–H 振動模之結果分別列於表 4-1 及 4-2。由於三聚體之分子較大，計算費時，吾人僅對該實驗組之報告中之最穩定結構 3C 團聚體做結構最佳化

及簡諧振動頻率計算，結果亦分別列於表 4-1 及 4-2。

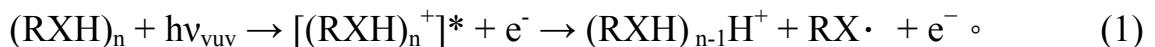
吾人亦利用G3 (Gaussian-3) 理論計算 [5]，比較雙聚體 2B在基態及其離子態之能量，得到其垂直游離能(vertical ionization energy)約為 8.3 eV。甲硫醇單體以相同方法計算出之游離能為 9.4 eV，與實驗值 9.446 ± 0.01 eV [6]接近。

4.2 甲硫醇團聚體飛行時間質譜圖

圖 4-4(A)為使用能量 9.3572 eV (132.50 nm, 902.83 kJ mol⁻¹) 的真空紫外光作為游離源所得到的飛行時間質譜圖，依據質荷比可以將圖中各訊號峰指派為不同大小的甲硫醇團聚體。由於質荷比 48 的甲硫醇單體其游離能 9.446 ± 0.01 eV [6]高於使用的游離光源，故無法觀察到離子訊號。另一方面，根據理論計算結果，雙聚體之游離能 (~8.3 eV) 較使用之真空紫外光能量低 1 eV以上，而通常團聚體之游離能會隨著團聚體大小增加而降低 [7,8]，故 $n \geq 2$ 的 $(CH_3SH)_n$ 皆可以被游離，而觀察到 $(CH_3SH)_n^+$ 陽離子。質譜中並未觀測到如 $m/z = 15$ (CH_3^+)、45 (CHS^+) 或 47 (CH_3S^+ / CH_2SH^+) 等等的分子碎片存在，顯示游離區中並無發生可能由 VUV(132.50 nm) + UV(212.556 nm) 造成的多光子游離。圖 4-4(B)為在真空紫外光游離分子射束前 50 ns 先照射波數為 2948 cm^{-1} (相當於 0.3655 eV) 的紅外光所得的質譜圖，若甲硫醇分子先行吸收此波數為 2948 cm^{-1} 之紅外光，躍遷至其C–H伸張模振動激發態後再吸收真空紫外光，此時分子獲得的總能量 (~9.7227 eV) 足以

使其游離，故可觀測到質荷比 48 之訊號。圖 4-4(B) 中亦可發現，在照射紅外光後所有團聚體的離子訊號都有減少，表示團聚體皆會吸收 2948 cm^{-1} 的紅外光而解離，造成其相對應離子訊號減少。

值得注意的是，甲硫醇的質譜中並無質子化團聚體 (protonated cluster) 之離子訊號。質子化的團聚體通常在游離一些具有氫鍵的團聚體時可觀察到，通常這類的分子在游離後都會迅速行質子轉移 (proton transfer) 反應，如下式所示：



以水和甲醇為例，兩者之團聚體離子態與其基態在結構上都有不小的差別，導致 Franck-Condon 重疊不高，游離後所得之離子處於高振動激發態，而因分子間以氫鍵鍵結， $X-H\cdots X$ 接近直線形排列，最後氫原子便利用多餘的能量由分子 A 轉移至分子 B 而團聚體裂解為 $(RXH)_{n-1}H^+ + RX\cdot$ ，故質譜中會觀察到質子化的團聚體 [9,10,11]。Bernstein 實驗組曾利用 26.5 eV 的雷射作為游離光源，研究分子射束中水、甲醇及氨團聚體之質譜分布 [12]。在他們所取得的質譜中，對於水和甲醇，除了雙聚體可觀測到少量未質子化之訊號外，其餘團聚體皆以質子化之形式存在。另一方面，對於氫鍵鍵結較弱之氨團聚體 $(NH_3)_n$ 而言，質子化團聚體仍為質譜中較強之訊號，但大小為 $2 \leq n \leq 22$ 之氨團聚體亦可觀測到未質子化之團聚體，顯示質子化團聚體之是否存在與氫鍵之強度有關。本實驗室先前利用 10.5 eV (118 nm) 真

空紫外光雷射研究甲醇團聚體時亦得到和Bernstein實驗組相似之質譜圖，除了一系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}\text{H}^+$ 離子外 ($2 \leq n \leq 6$)，亦觀察到少量未質子化的甲醇雙聚體陽離子 $(\text{CH}_3\text{OH})_2^+$ ，而未觀察到 $n > 3$ 之 $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ 離子 [錯誤！尚未定義書籤。]。

甲硫醇分子射束之質譜圖（圖 4-4）中未觀測到 $(\text{CH}_3\text{SH})\text{H}^+$ 之離子訊號（質荷比為 49），但雙聚體至五聚體皆有質荷比較團聚體大 1 或 2 之訊號，由於硫原子之同位素含量較多，故應考慮同位素所造成之質譜訊號。圖 4-5 為調整系統中 ω_2 至約 560 nm，使真空紫外光能量 (9.4520 eV) 高過甲硫醇單體游離能所得的質譜圖。分別觀察單體、雙聚體、三聚體及四聚體的飛行時間區域可發現，皆有少量質荷比為 $M+1$ 及 $M+2$ 的訊號存在 (M 為甲硫醇或其團聚體之質荷比)，吾人將質譜訊號以高斯 (Gauss) 函數適解 (fitting) 後，比較 $M+1$ 及 $M+2$ 之波峰面積相對於 M 之比例，列於表 4-3。若考量 ^{32}S 、 ^{33}S 及 ^{34}S 的比例約為 95%、0.75% 及 4.25%， ^{12}C 與 ^{13}C 之比例為 98.93% 及 1.03% [13]，計算出同位素造成的訊號相對於 M 之訊號大小亦列於表 4-3。對單體及雙聚體而言，實驗所取得之比例與計算相接近，表示 $M+1$ 及 $M+2$ 的訊號應為同位素所造成。但對三聚體及四聚體而言， $M+1$ 之訊號明顯較計算之值大，表示很有可能隨著團聚體大小增大，質子化團聚體也隨之出現。對氯之分子射束而言，質子化團聚體與未質子化團聚體之比例會隨著團聚體大小增加而增加 [12]，本實驗中因無法確認五聚體以上是否有質子

化團聚體，樣本不足暫無法確認是否有類似現象發生，這是由於隨著團聚體大小的增加， $M+1$ 及 $M+2$ 的同位素比例也會隨著增加，但 M 、 $M+1$ 及 $M+2$ 之訊號時間間隔也會縮短，使得五聚體以上之質譜訊號重疊而較難解析。例如對八聚體（質荷比 384）而言， $M+1$ 及 $M+2$ 之訊號大小可達 M 之 15.48% 及 36.57%，而在本系統中質荷比 48 和 49 之間時間差有 130 ns，但質荷比 384 和質荷比 385 訊號之間時間差僅有 47 ns。

此外，吾人觀察質荷比為 48、49 及 50 三物種在真空紫外光能量提升時訊號大小之變化，發現其訊號皆在靠近甲硫醇之游離能時快速增加（見圖 4-6），亦為質荷比 49 及 50 的物種皆為含有同位素之甲硫醇分子之證據。未來可將真空紫外光能量設為約 8 eV，觀察甲硫醇團聚體離子訊號隨真空紫外光能量增加之變化，以取得團聚體之光游離效率光譜並進而求得其游離能。

目前礙於資訊不足故無法確認甲硫醇分子射束中未質子化及質子化的團聚體隨大小變化之變化。但可以確定的是，對於較小的團聚體，其質譜分布和具有氫鍵之水或甲醇團聚體明顯不同，此一現象或許與其氫鍵的有無或單體間排列方式有關。日後應可計算質子化團聚體之相對能量，比較其與未質子化團聚體之不同，以探討為何並無觀測到質子化之團聚體。

4.3 控制分子射束中團聚體分布

本實驗中，因要儘量避免較大之團聚體對較小團聚體光譜之影響（詳後述），故需控制分子射束使其僅有較小之團聚體。一般而言，要改變團聚體在分子射束中之分布，可調整混合氣體之溫度、停滯壓力（stagnation pressure）、及射束噴嘴之開口大小 [14]；溫度越高、停滯壓力越小或射束噴嘴之直徑越小，分子射束中團聚體之平均大小就會越小。前述之參數中以停滯壓力最易調整，但經試驗發現，雖然降低停滯壓力能使團聚體之平均大小減少，但降低壓力後仍可觀察到最大之團聚體分布至五聚體、六聚體。



吾人發現，在相同濃度及管路壓力下，調整輸入分子射束閥的電流大小，為能夠改變團聚體分布之另一有效之方法；若電流越大，射束中較大的團聚體比例會增多。此現象或許是因為電流增大時，射束內部金屬棒之位移也會隨之增大，且開關時間也會變長，而此時間足以讓較大之團聚體生成。吾人利用此特性以取得利於光譜擷取與分析之團聚體分布，圖 4-7 為使用兩種不同大小驅動電流時所得到的質譜圖，比較圖 4-7(A)及 4-7(B)可以發現使用較大驅動電流時，較大的團聚體相對比例也隨之增加。圖 4-8 比較了使用不同電流時不同大小之團聚體的分布情形，其中圖 4-8(A)為停滯壓力 3.5 bar 時各團聚體訊號大小隨驅動電流的改變，圖 4-8(B)比較了不同停滯壓力及驅動電流下三聚體相對於雙聚體之比例，可發現停滯壓力及

驅動電流增大皆會提高三聚體相對於雙聚體之比例。圖 4-8(C)列出了停滯壓力 3.5 bar 時不同驅動電流下具有 n 個單體之甲硫醇團聚體與雙聚體的訊號比例，可以發現較大的團聚體比例會隨著電流上升而提高。以下藉由此特性，在 2500 torr 之停滯壓力下使用不同之驅動電流，以在不同之團聚體分布下分別取得各團聚體之紅外作用光譜並討論之。

4.4 甲硫醇及其團聚體紅外光吸收光譜之推導

圖 4-9、4-10 及 4-11 為在三種不同的團聚體分布下所記錄到團聚體之質譜圖及紅外光作用光譜。在作用光譜中，係以團聚體的離子訊號受紅外光照射後之變化比例表示，亦即：作用光譜 = (照射 IR 離子訊號 - 未照射 IR 離子訊號)/未照射 IR 離子訊號；所以作用光譜中負值表示離子訊號減少，正值表示離子訊號增加。其中因未照射紅外光時無 CH_3SH^+ 訊號，故只顯示其離子訊號之大小。

對於甲硫醇分子而言，因只有在同時照射紅外光及真空紫外光時才可觀測到 CH_3SH^+ 之訊號，表示此訊號為紅外光及真空紫外光雙光子共振所得；故若假設在不同振動激發態時其真空紫外光之游離效率皆相同，此訊號變化即為甲硫醇分子之紅外光吸收光譜。而由於單體需同時吸收紅外光及真空紫外光能量才足以游離，故因團聚體解離而生成之單體仍無法被游離；換言之，無需考慮團聚體對單體光譜之影響。

另一方面，要從團聚體之紅外光作用光譜中推得其吸收光譜，需先確認各種團聚體吸收紅外光後之解離途徑。本實驗室先前利用相同技術研究甲醇團聚體光譜時 [15]，根據解離能（dissociation energy；亦即 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 解離成 $(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$ 及 CH_3OH 之能量）及內能（internal energy）等資訊，推斷 $n \leq 6$ 之 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 團聚體在吸收 $2650\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ 光區之紅外光後僅會解離掉一個甲醇單體，亦即 $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 會變為 $(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}$ ，而不會進一步解離為 $(\text{CH}_3\text{OH})_{n-2}$ ，藉由此一準則可將各種團聚體之作用光譜扣除較大之團聚體對其造成之影響以得出各團聚體之紅外光吸收光譜。

前人理論計算所得之甲硫醇團聚體解離能列於表 4-4。考慮到本實驗掃描範圍的 $2470\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ 紅外光光子具有約 $0.31\text{--}0.38\text{ eV}$ 的能量，分子內能加上吸收紅外光所得之能量可能會使甲硫醇解離掉不只一個單體。以三聚體為例，雖然無法得知其內能大小，但使用不同實驗組計算出之解離能皆可發現，紅外光之能量扣除三聚體之解離能後仍大於雙聚體之解離能，故三聚體吸收紅外光後亦有可能會解離成單體。對於較大的團聚體而言，由於缺少其解離能及內能等資訊，故無法判斷其吸收紅外光後之解離產物。如果依解離能在 $0.12\text{--}0.13\text{ eV}$ 估計，每個紅外光光子可以解離出 3 個單體。以下就三種不同的團聚體分布下所取得之紅外光作用光譜，來討論其可能的解離途徑以及其紅外吸收位置。

作用光譜中，離子訊號的強度變化即為相對應中性分子在吸收紅外光

後數量的增減比例。對圖 4-9 之條件（以下簡稱條件 A）而言，可觀測到之物種僅有雙聚體，在紅外光照射後，雙聚體吸收紅外光解離造成數量減少，亦使其相對應離子訊號減少，故作用光譜中負值部分表示雙聚體有吸收紅外光，將作用光譜正負變換即可得雙聚體之紅外吸收光譜。

圖 4-10(A)及(B)為增加供給分子射束閥電流後所得之質譜圖及紅外光作用光譜，雖然系統中雙聚體訊號仍為最強，但系統中可產生少部分的 $(CH_3SH)_n$ ($n > 2$)，而能觀測到之最大團聚體為五聚體（以下稱條件 B）。此條件中，雙聚體、三聚體、四聚體及五聚體之離子強度的比例約為 1：0.16：0.04：0.01。由於五聚體為可觀測到之最大團聚體，所以可將其作用光譜直接轉換為吸收光譜，然而其餘物種皆須考慮較大團聚體是否會對其光譜產生影響。因缺乏五聚體之解離能及內能等資訊，並無法確認五聚體解離後會變為何種大小之團聚體，但由於三、四、五聚體在 S-H 伸張模光區及 C-H 伸張模光區之作用光譜非常相近，且光譜中亦無明顯訊號增強之部分，故可以預期五聚體對三聚體及四聚體光譜影響不大。即使假設所有五聚體解離後皆會變成四聚體，將其光譜依質譜圖中之波峰高比例(1:0.25)加回去，如圖 4-12 所示，可發現其對四聚體之光譜在吸收波峰位置並無太大影響，五聚體在吸收紅外光後可能會解離成雙聚體或單體。而若四聚體及五聚體光譜皆不會對三聚體光譜造成影響，三聚體之作用光譜也可轉換為紅外吸收光譜。綜上所述，吾人假設條件 B 中之三聚體、四聚體及五聚

體之作用光譜皆可轉換為吸收光譜。

圖 4-11(A)及(B)分別為進一步增加分子射束閥電流所觀測到的質譜圖及作用光譜（以下稱條件 C），此條件中 $n = 2-8$ 之 $(CH_3SH)_n^+$ 離子訊號強度比約為 $1 : 0.44 : 0.28 : 0.13 : 0.09 : 0.04 : 0.02$ ， $n \geq 9$ 之離子訊號比例皆在 0.01 以下，最大可觀察到之物種約為二十聚體。觀察質譜圖可發現條件 C 相較於條件 B，三聚體、四聚體及五聚體相對於雙聚體之比例明顯增加。在作用光譜（圖 4-11(B)）中，可以發現除了較大的六聚體、七聚體（heptamer）及八聚體（octamer）外，其餘分子皆可觀測到其離子訊號在特定波數時較初始值增加。在 S-H 伸張模吸收光區，和條件 B 之作用光譜（圖 4-10(B)）中有一向下之波峰不同，三聚體之作用光譜並無明顯增加或減少之波峰，表示其因吸收所減少之基態分子，因較大的團聚體解離增加其數量而抵銷。六聚體光譜中，可明顯觀察到在 2569 cm^{-1} 及 2540 cm^{-1} 處各有一向下之波峰，其中 2540 cm^{-1} 之波峰與四聚體光譜中增加之訊號位置相符，故此增加之訊號很有可能是因六聚體解離所造成。至於七聚體、八聚體只有 2569 cm^{-1} 之吸收峰較明顯，較 2540 cm^{-1} 低的波數之區域有較不明顯的增加訊號存在。至於在 C-H 吸收模區域，雙聚體至四聚體光譜中皆有明顯之正向訊號存在，為較大之團聚體解離所造成。理論上隨著團聚體大小增大，吸收峰之紅位移也會增加，此和 C-H 吸收光區之吸收峰訊號增加之部分皆在波峰之低波數側一致。以雙聚物而言，圖 4-13(A)比較了三種條件下取得之雙

聚體作用光譜，圖中可發現條件 A 及條件 B 之光譜相近，顯示條件 B 中較大團聚體對雙聚體光譜之影響應不大。至於條件 C 之作用光譜各吸收譜帶之低波數側皆有正向之訊號，代表較大之團聚體會解離成為雙聚體。圖 4-13(B) 中將條件 C 之雙聚體光譜減掉條件 A 所取得之雙聚體光譜，圖中方框內為因較大之團聚體解離而造成雙聚體訊號之增加，比較條件 B 所取得之五聚體作用光譜可發現訊號增加的部分皆在五聚體之吸收範圍內。至於五聚體至八聚體其 C-H 伸張光區之作用光譜如圖 4-14 所示，由圖可得知五聚體至八聚體之光譜變化並不大。

整體而言，條件 C 中由於分子射束中團聚體種類繁多，無法判斷較大的團聚體在吸收紅外光後解離之途徑，所以較難從作用光譜推得其紅外吸收光譜。



4.5 光譜指派與比較

圖 4-15 為本實驗取得之甲硫醇分子及雙聚體至五聚體的紅外吸收光譜，其中單體及雙聚體之光譜為條件 A 下取得，三聚體至五聚體之光譜為條件 B 下取得。以下對單體及不同大小之團聚體光譜分別進行指派及比較。

4.5.1 甲硫醇單體

前人曾報告甲硫醇分子在室溫下之氣態紅外光譜 [16]，吾人將本實驗所得之甲硫醇光譜與文獻中光譜比較後，將位於 2608 cm^{-1} 之吸收譜帶指派

為S–H伸張振動模 (v_3)， 2949 cm^{-1} 之吸收譜帶指派為C–H對稱伸張振動模 (v_2)，至於位於 3014 cm^{-1} 的吸收譜帶則指派為C–H不對稱伸張振動模 (v_1 及 v_9)，兩者波數相當接近而無法解析。另外光譜中亦可觀察到一些組合譜帶 (combination band) 或倍頻 (overtone) 吸收，分別為 2522 cm^{-1} 的 $v_4 + v_6$ ， 2868 cm^{-1} 的 $2v_{10}$ 及 2895 cm^{-1} 的 $2v_4$ 。吾人以SpecView光譜模擬程式 [17]對CH₃SH之IR-VUV光譜進行模擬。前人曾報告甲硫醇分子平衡狀態下之轉動常數為 $A = 3.425411$ 、 $B = 0.431877$ 、 $C = 0.413161\text{ cm}^{-1}$ [18]，吾人由MP2/aug-cc-pVDZ方法計算出之平衡狀態轉動常數為 $A = 3.38399$ 、 $B = 0.424297$ 、 $C = 0.406934\text{ cm}^{-1}$ ，而振動基態之轉動常數為 $A'' = 3.35274$ 、 $B'' = 0.419925$ 、 $C'' = 0.403071\text{ cm}^{-1}$ 。計算出的振動基態轉動常數與平衡狀態轉動常數的比例為： $A''/A = 0.990889$ 、 $B''/B = 0.9897$ 、 $C''/C = 0.9905$ ，將此比例乘上實驗值，可預測得較精確之振動基態之轉動常數為 $A'' = 3.39378$ 、 $B'' = 0.427429$ 、 $C'' = 0.409236\text{ cm}^{-1}$ 。同理將推算出之振動基態振動常數乘上計算出之振動激發態與基態轉動常數之比值，可得 v_3 振動激發態之轉動常數為 $A' = 3.36111$ 、 $B' = 0.427438$ 、 $C' = 0.408840\text{ cm}^{-1}$ ， v_2 振動激發態之轉動常數為 $A' = 3.37129$ 、 $B' = 0.427291$ 、 $C' = 0.409123\text{ cm}^{-1}$ 。吾人使用前述的轉動常數分別對 v_3 及 v_2 進行模擬，其中 v_3 因S–H伸張之振幅向量投影在分子之b軸上（參見圖 4-1），故以b型躍遷模擬，得到其振動波數為 2605 cm^{-1} （吸收峰最高值在 2608 cm^{-1} 處）。 v_2 因C–H對稱伸張之振幅向量皆投影在

a軸上（參見圖 4-1），故以a型躍遷模擬，得到其振動波數為 2947 cm^{-1} （吸收峰最高值在 2949 cm^{-1} 處），經比較後發現以轉動溫度 10 K 所模擬出的光譜與實驗最相近，其他模擬參數分別為： $J_{\max} = 15$ 、都普勒半高寬 = 2.0 cm^{-1} ，模擬所得之光譜與實驗之光譜同列於圖 4-16 中。比較實驗與模擬光譜可發現， v_2 吸收峰之高波數側，位於 2960 cm^{-1} 處之波峰應不屬於 v_2 吸收。根據波數大小推斷，此吸收譜帶有可能是 $v_8 + v_7 + v_{10}$ 或 $v_8 + v_7 + v_4$ 之組合譜帶，而因甲硫醇可能會有類似甲醇之E-A 能階分裂 [19]，此波峰亦有可能是因內轉動運動 (internal rotation) 使能階分裂造成之吸收，本實驗室先前利用IR-VUV光譜法取得之甲醇光譜中也可觀察到其 v_2 及 v_9 吸收峰有類似分裂 [15]。

吾人也以FT-IR取得甲硫醇室溫下在S-H及C-H伸張光區之氣態光譜，圖示於圖 4-17 以供比較。

4.5.2 甲硫醇雙聚體

雙聚體之 S-H 伸張吸收譜帶 (v_3) 自單體的 2605 cm^{-1} 紅位移至 2601 cm^{-1} ，且無分裂之波峰存在，與甲醇雙聚體光譜中可觀察到屬於質子施體 (proton donor) 與質子受體 (proton acceptor) 吸收峰的情形不同 [錯誤！尚未定義書籤。]，加上其吸收峰強度較單體並無明顯之增加，表示其應為非氫鍵鍵結之結構。吾人理論計算所得五種雙聚體結構之非簡諧頻率 (表 4-1) 中，只有具有氫鍵鍵結之結構 2A 及 2E 紅位移較明顯，其質子施體甲硫醇

分子之吸收頻率分別有 28 cm^{-1} 及 44 cm^{-1} 之紅位移，且吸收強度也為單體之數十倍以上。至於先前 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 計算出雙聚體中最穩定之結構為 2B，吾人計算出其非簡諧頻率相對於單體只有 9 cm^{-1} 之紅位移，其強度亦無明顯增加，另外，結構 2C 及 2D 也分別只有 5 cm^{-1} 及 9 cm^{-1} 之紅位移。

值得注意的是，對條件 B 所取得之雙聚體光譜（圖 4-10(B)）而言，在 S-H 伸張模光區，其作用光譜中除了 2601 cm^{-1} 之波峰外， 2565 cm^{-1} 及 2583 cm^{-1} 處也可觀察到波峰。考慮到 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 計算出之五種穩定雙聚體結構間作用能僅有不到 3 kJ mol^{-1} 之差距，分子射束中可能同時有多種雙聚體異構物存在，故位於 2565 cm^{-1} 及 2583 cm^{-1} 之波峰可能是不同雙聚體異構物所造成。若比較單體之非簡諧振動頻率 2652 cm^{-1} ，與實驗所得之頻率 2605 cm^{-1} ，將雙聚體各結構計算出的波數乘以比例： $2605/2652 = 0.982$ ，可得 2E 之質子施體的吸收在 2561 cm^{-1} ，而 2A 質子施體的吸收為 2577 cm^{-1} ，與實驗觀察到的 2565 cm^{-1} 及 2583 cm^{-1} 相近。至於為何條件 A 下並無觀測到此二波峰，吾人推測有二，一是條件 A 下亦有此吸收存在，但由於所取得之光譜訊雜比較差，此二波峰又較弱，故忽略了此二波峰之存在，二是自五聚體解離而成的雙聚體具有較多能量故可能以結構 2A、2E 等其他相對於結構 2B 不穩定之異構物存在。儘管如此，根據理論計算結果，具有氫鍵的結構（2A、2E）其質子施體分子之紅外光吸收

強度應較不具氫鍵之結構（2B、2C、2D）之吸收強數十倍（見表 4-1）。

在光譜中 2565 cm^{-1} 及 2583 cm^{-1} 之波峰強度皆較 2601 cm^{-1} 之波峰微弱，

可推斷 2A、2E 等結構仍為數量較少之結構。

至於 C–H 伸張光區之吸收， ν_2 之吸收譜帶自 2947 cm^{-1} 紅位移至 2944 cm^{-1} ， ν_1 及 ν_9 之吸收譜帶從單體之 3014 cm^{-1} 紅位移至 3010 cm^{-1} 。對 ν_2 而言，比較表 4-2 中計算所得之非簡諧頻率可發現，五種不同結構除 2E 之紅位移有 8 cm^{-1} ，且質子施體與受體間有 5 cm^{-1} 之分裂較大外，其餘四種結構之紅位移皆在 5 cm^{-1} 以內，且分裂之波數皆小於 2 cm^{-1} ，與實驗結果符合。 ν_9 方面，結構 2A–2D 之紅位移皆不超過 6 cm^{-1} ，惟 2E 結構中質子施體甲硫醇分子之吸收頻率有 15 cm^{-1} 之紅位移，而 ν_1 除結構 2C 有 3 cm^{-1} 之藍位移外，其餘四種結構之紅位移皆在 6 cm^{-1} 內，也皆在實驗所觀測到之吸收峰範圍內。總結言之，甲硫醇雙聚體在 C–H 伸張模之紅位移程度不大。相較之下，甲醇雙聚體在其 ν_3 (C–H 對稱伸張振動模)、 ν_2 (C–H 不對稱伸張振動模) 及 ν_9 (C–H 不對稱伸張振動模) 皆有 20 cm^{-1} 以上之分裂 [錯誤！尚未定義書籤。]。

綜上所述，可推斷甲硫醇雙聚體在分子射束中大部分應都以未具氫鍵鍵結之結構存在，此點與 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero [3] 比較作用能大小得出之結論相同。

4.5.3 甲硫醇三聚體

三聚體在 S–H 伸張模光區之吸收譜帶明顯和雙聚體在波數及強度上皆不同；其 ν_3 吸收譜帶波峰最大值在 2567 cm^{-1} 處，相較於單體有 38 cm^{-1} 之紅位移。而三聚體在波數~ 2600 cm^{-1} 處並無觀測到未鍵結 S–H 之吸收，表示應為環狀結構，此部分與 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 理論計算所得三聚體皆為環狀結構之結果相同。三聚體之吸收峰半高寬（FWHM, full width half maxima）為 35 cm^{-1} ，較單體及雙聚體都寬。對於 C–H 伸張模區域之振動模而言，三聚體之 ν_2 吸收位置為 2941 cm^{-1} ， ν_9 與 ν_1 吸收之波峰在 3008 cm^{-1} ，至於倍頻譜帶方面， $2\nu_{10}$ 吸收譜帶位於 2859 cm^{-1} ， $2\nu_4$ 吸收譜帶位於 2884 cm^{-1} ，兩者相對於單體皆有約 10 cm^{-1} 之紅位移。

4.5.4 甲硫醇四聚體及五聚體

圖 4-18 比較了三聚體、四聚體及五聚體在 S–H 伸張模光區之光譜，圖中可發現，四聚體及五聚體之吸收峰位置及強度和三聚體皆相近，波峰最高處亦位於 2567 cm^{-1} ，且無觀察到未鍵結之 S–H 吸收峰，顯示四聚體及五聚體也為環狀結構。其中五聚體波峰的形狀較不對稱，應是其在靠近 2540 cm^{-1} 處有一未解析之吸收峰。四聚體之 S–H 吸收峰半高寬約為 35 cm^{-1} ，與三聚體相同，而五聚體則是 42 cm^{-1} 。綜上所述，甲硫醇三聚體至五聚體的光譜中並無如甲醇團聚體光譜中隨著團聚體之大小增加，紅位移程度及

其吸收譜帶半高寬也明顯增加的現象，亦即其協同現象（cooperative effect）並不明顯，顯示其氫鍵鍵結隨著團聚體大小之增大，強度並沒有因此顯著增加。

在 C–H 伸張模光區，四聚體及五聚體之 ν_2 吸收位置分別為 2939 cm^{-1} 及 2937 cm^{-1} ， ν_9 與 ν_1 吸收之波峰分別在 3006 cm^{-1} 及 3004 cm^{-1} ， $2\nu_{10}$ 及 $2\nu_4$ 等倍頻譜帶相對於單體亦有約 10 cm^{-1} 之紅位移。相較於 S–H 伸張振動模而言，隨著團聚體大小增大可觀察到 C–H 伸張振動模之紅位移亦增加之現象，但其位移較小。

4.6 結論



吾人以紅外光-真空紫外光游離光譜法搭配飛行時間質譜儀取得了甲
硫醇與其團聚體($\text{CH}_3\text{SH})_n$ ($n = 2-5$) 陽離子在不同紅外光區之訊號強度變化，進而推算中性單體與團聚體之紅外吸收光譜。吾人亦發現甲硫醇團聚體中並無質子化團聚體之存在，與水及甲醇等具有氫鍵之團聚體不同。

實驗取得之雙聚體光譜在 S–H 伸張模相較於單體的 2605 cm^{-1} 僅有 4 cm^{-1} 之紅位移，而三聚體、四聚體及五聚體之 S–H 伸張模位於 2567 cm^{-1} ，相較於單體有 38 cm^{-1} 之紅位移，強度也較單體之吸收強，且無未鍵結 S–H 之吸收。至於 C–H 伸張模方面，雙聚體至五聚體雖皆有紅位移但位移較 S–H 伸張模小。本實驗結果證實了先前 Cabaleiro-Lago 和 Rodríguez-Otero 從理論計算結果得出雙聚體最穩定之結構並無氫鍵鍵結，而三聚體皆為氫

鍵鍵結之環狀結構的結論。

此實驗結果顯示，紅外光-真空紫外光游離光譜法搭配飛行時間質譜儀因具有物種選擇之優越性而使得此技術能夠應用於團聚體之研究，是取得團聚體紅外光譜理想之技術。使用共振加強四波混頻技術作為真空紫外光光源具有波長可調範圍廣之優點，應可研究相當多樣的團聚體光譜，但須考慮團聚體解離能大小，判斷不同大小團聚體照射紅外光後可能的解離途徑，方可從其作用光譜導出紅外吸收光譜。



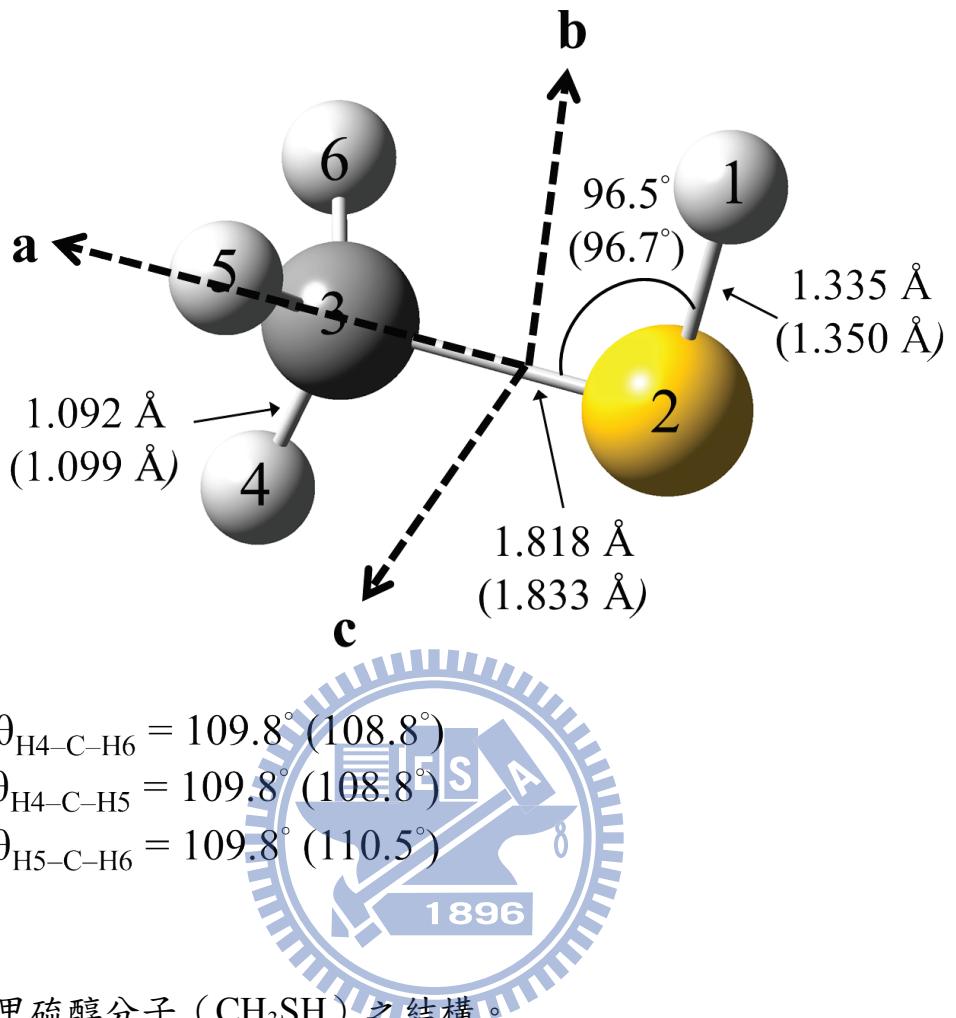


圖 4-1 甲硫醇分子 (CH_3SH) 之結構。

圖中標示之鍵長及鍵角為實驗值 [1,2]，括號中之數值為 MP2/aug-cc-pVDZ

方法計算出之數值。分子之 a、b、c 軸亦列於圖中。

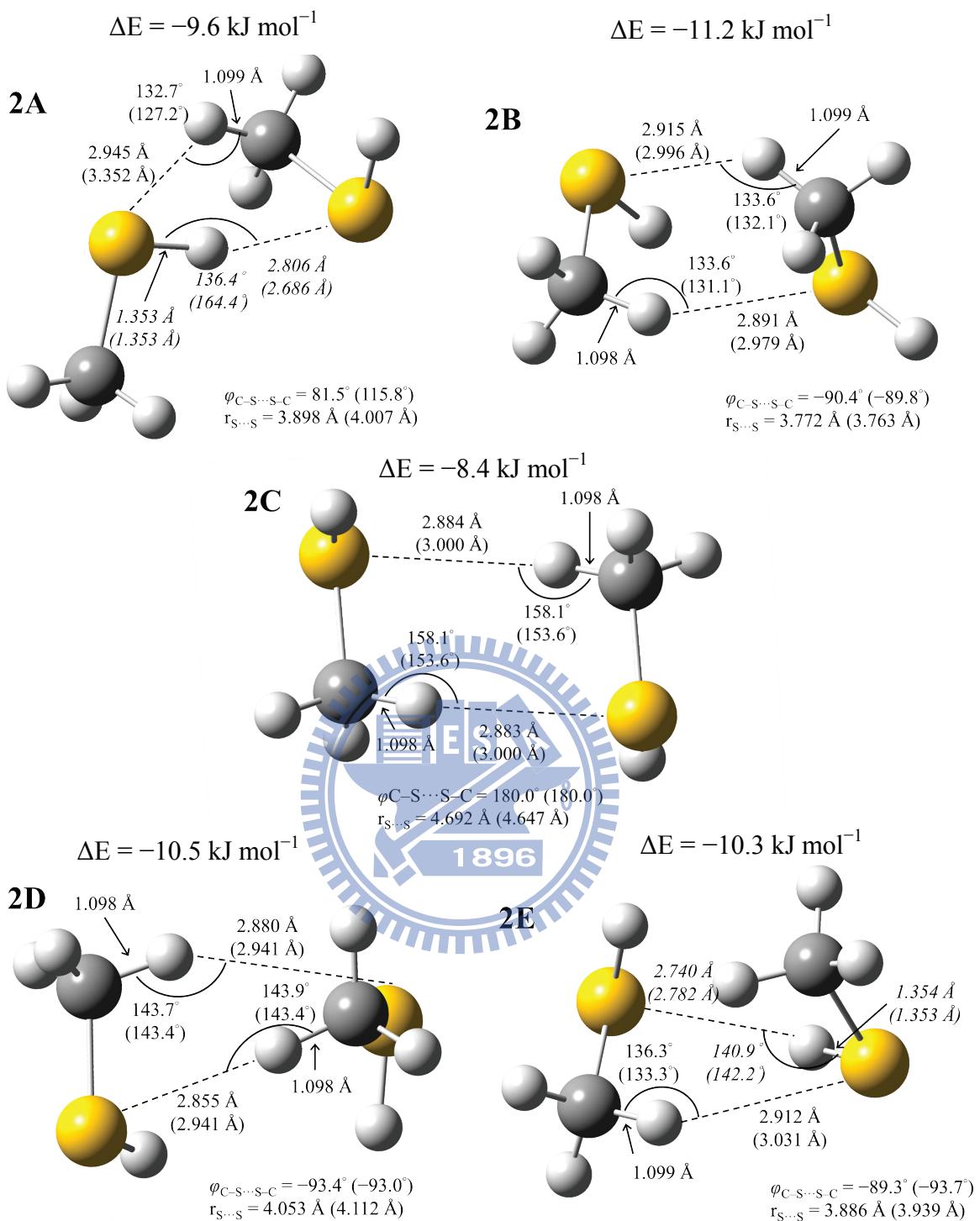


圖 4-2 MP2/aug-cc-pVDZ 理論計算所得之五種雙聚體之穩定結構。括號中為 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero [3]以 MP2/aug-cc-pVDZ 方法計算出之數值，該實驗組以 MP2/aug-cc-pVDZ 方法計算出之作用能（相較於單體之能量）亦列於各結構上方。圖中具有 S-H \cdots S 鍵結之參數以斜體表示。

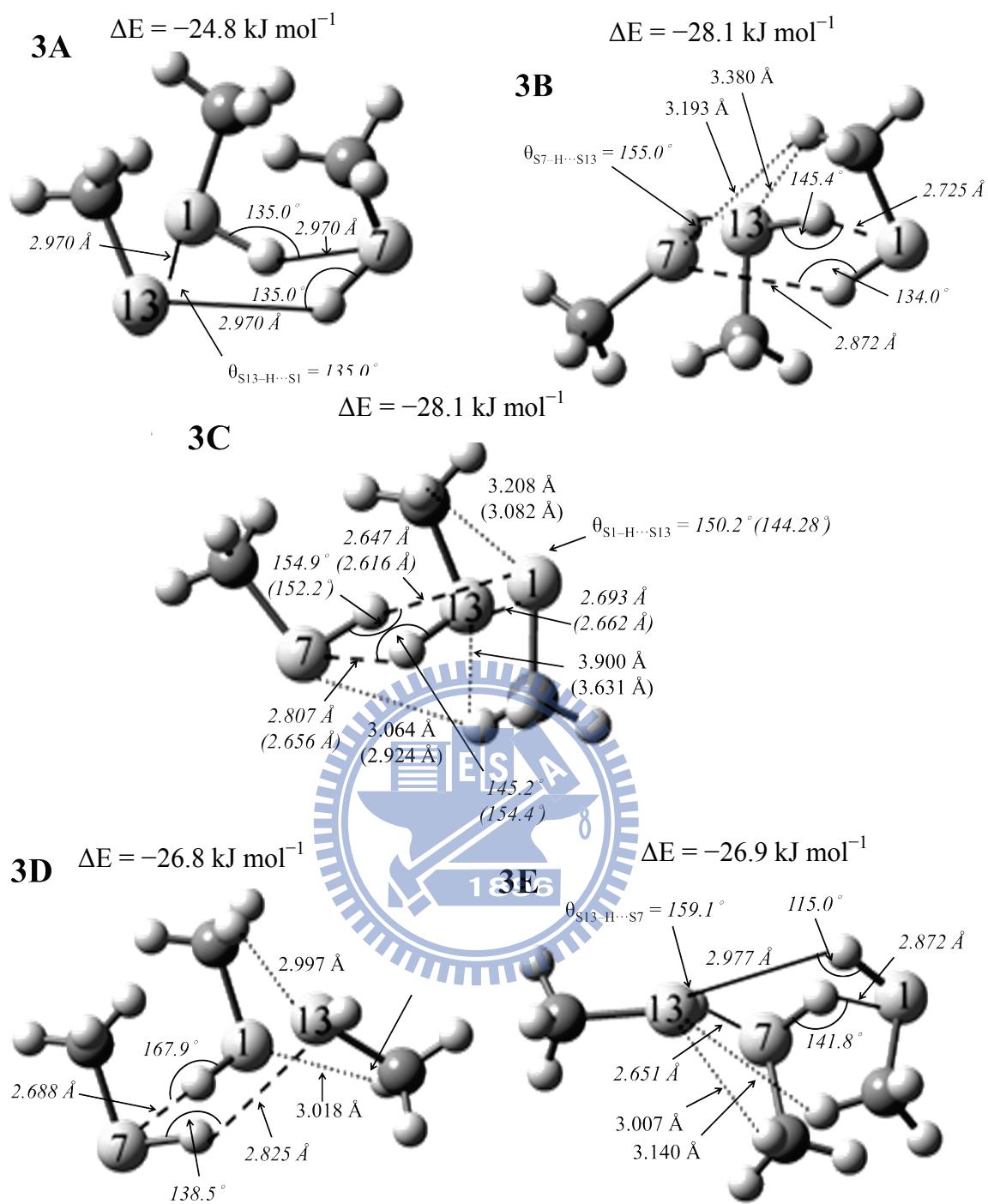


圖 4-3 Cabaleiro-Lago 及 Rodríguez-Otero 理論計算所得之五種三聚體穩定結構（摘自參考文獻 3）。該實驗組以 MP2/aug-cc-pVDZ 方法計算出之作用能（相較於單體之能量）亦列於各結構上方。吾人僅對結構 3C 做最佳化，結構 3C 中，括號中之數值為吾人計算出之數值。具有 S–H \cdots S鍵結之參數皆以斜體表示。

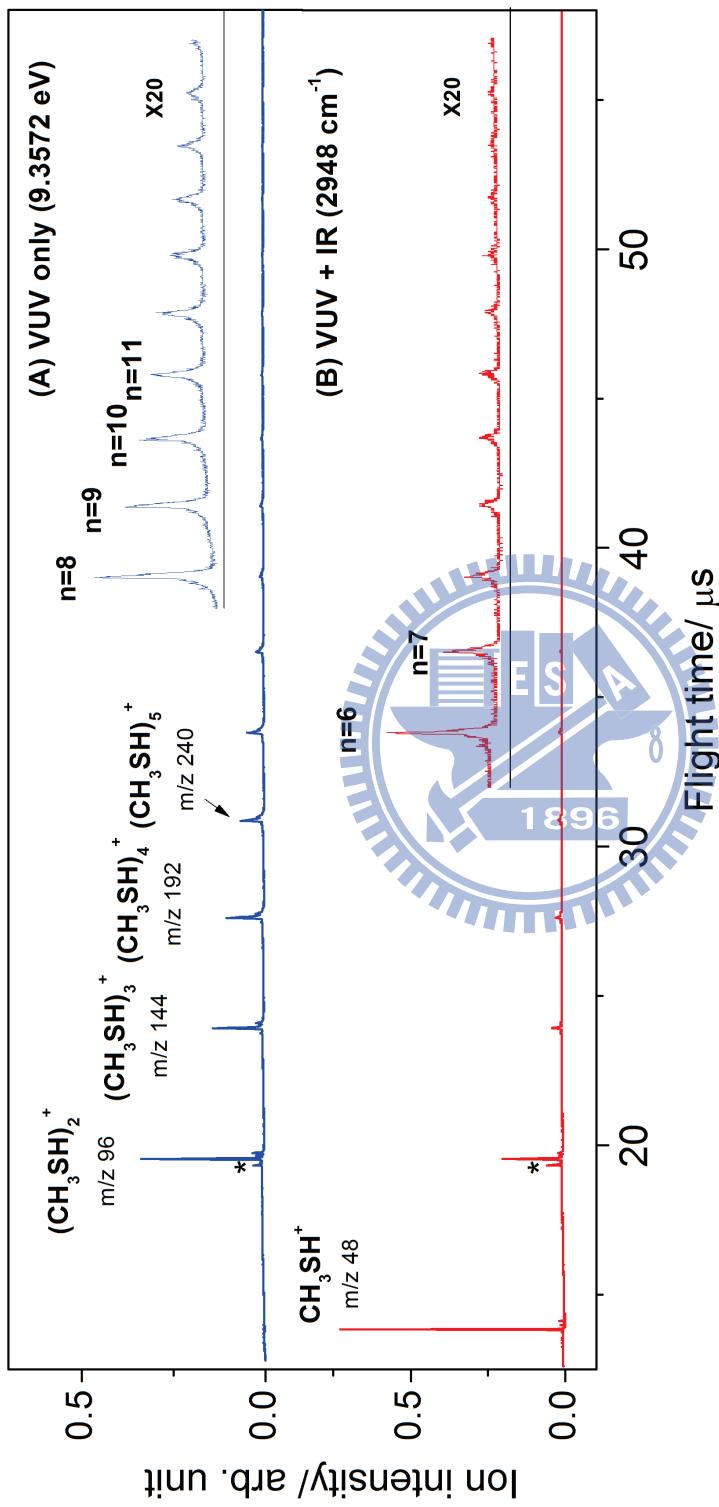


圖 4-4 甲硫醇分子射束飛行時間質譜圖

(A)只照射真空紫外光 (9.3572 eV) 時所得到的質譜圖，(B)在游離前 50 ns 照射一道 2948 cm⁻¹ 之紅外光所得到的質譜圖。其中標示*之離子為殘留在分子射束閥或飛行時間質譜儀中的二甲基二硫 (DMDS, m/z = 94)。

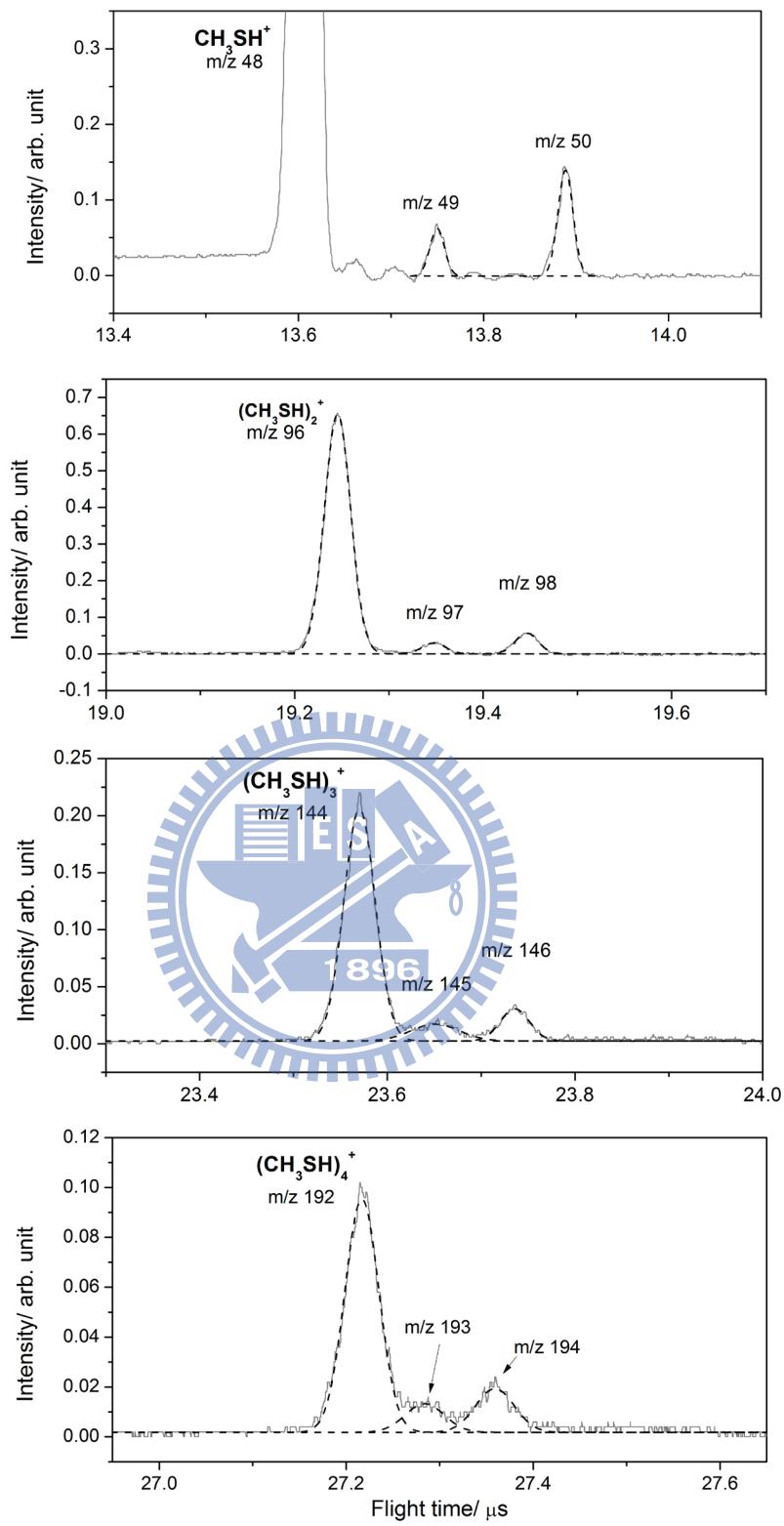


圖 4-5 使用 9.4520 eV 真空紫外光作為游離光源所得到的質譜圖。

圖中可觀察到質荷比 $M+1$ 及 $M+2$ 之訊號，各波峰皆以 Gauss 函數適解，以計算其面積比例。

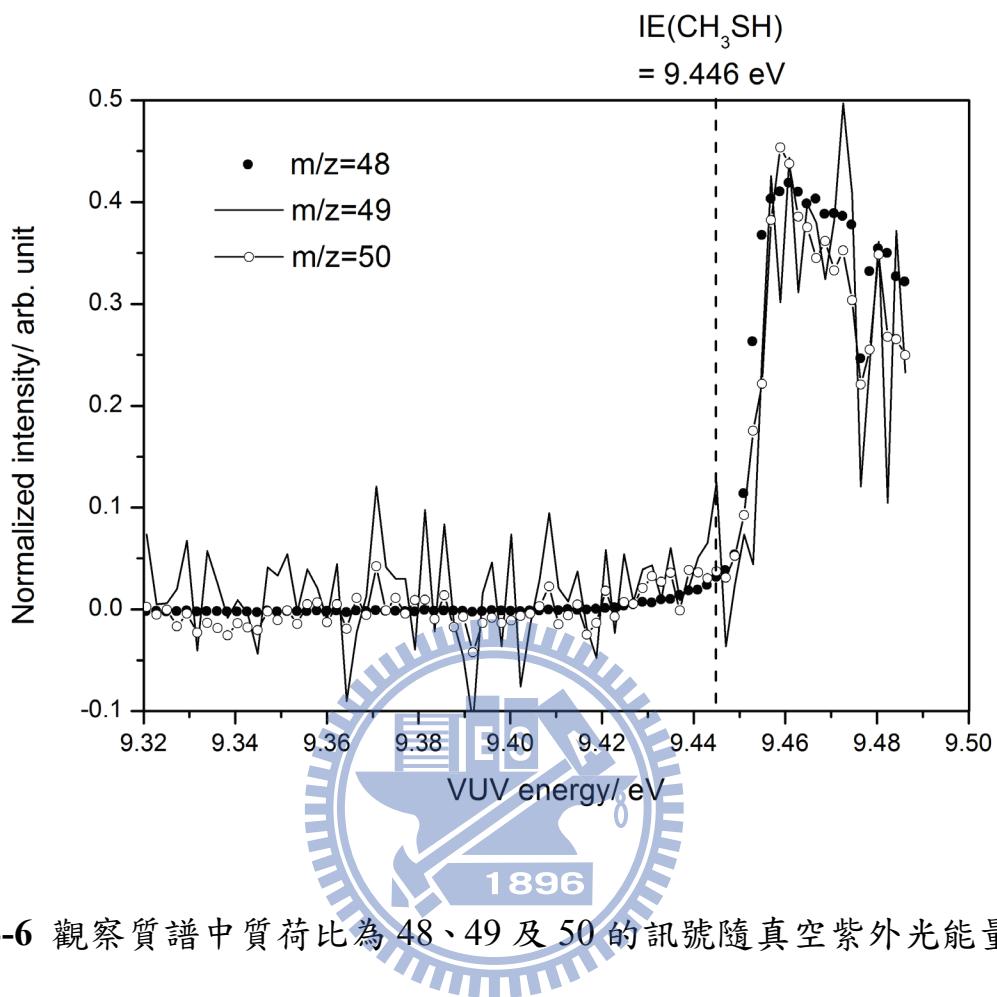


圖 4-6 觀察質譜中質荷比為 48、49 及 50 的訊號隨真空紫外光能量增強之變化。

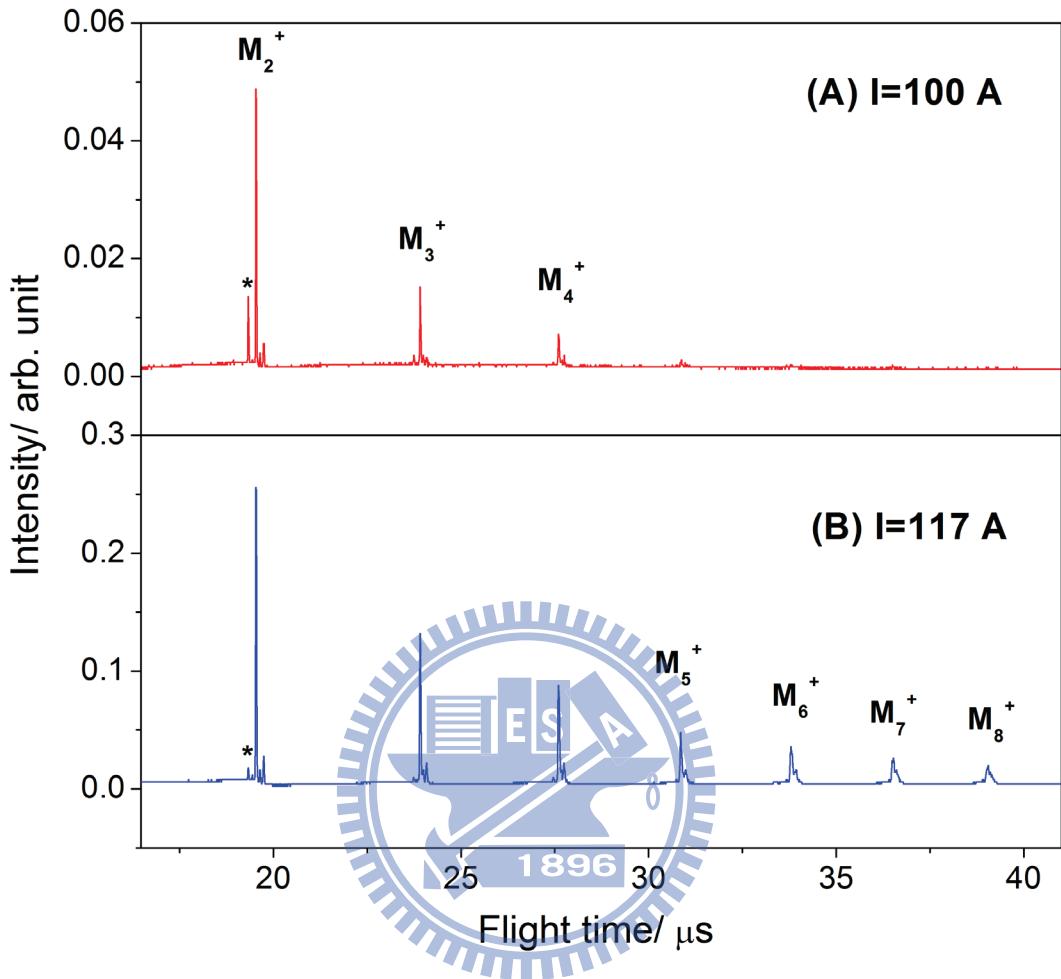
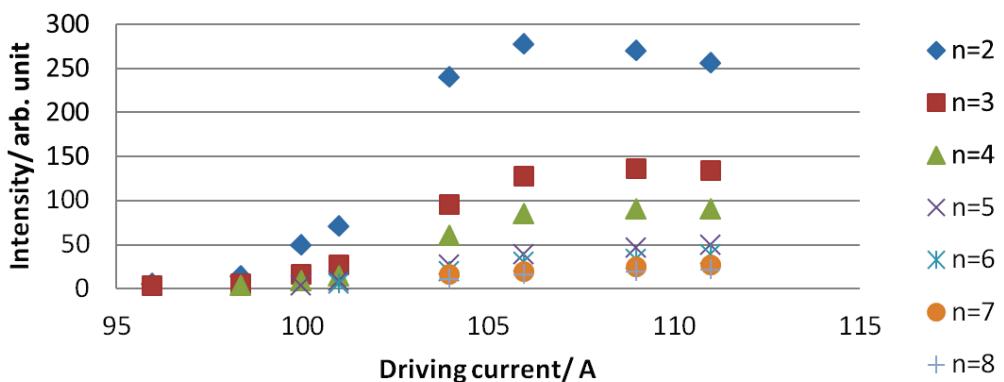


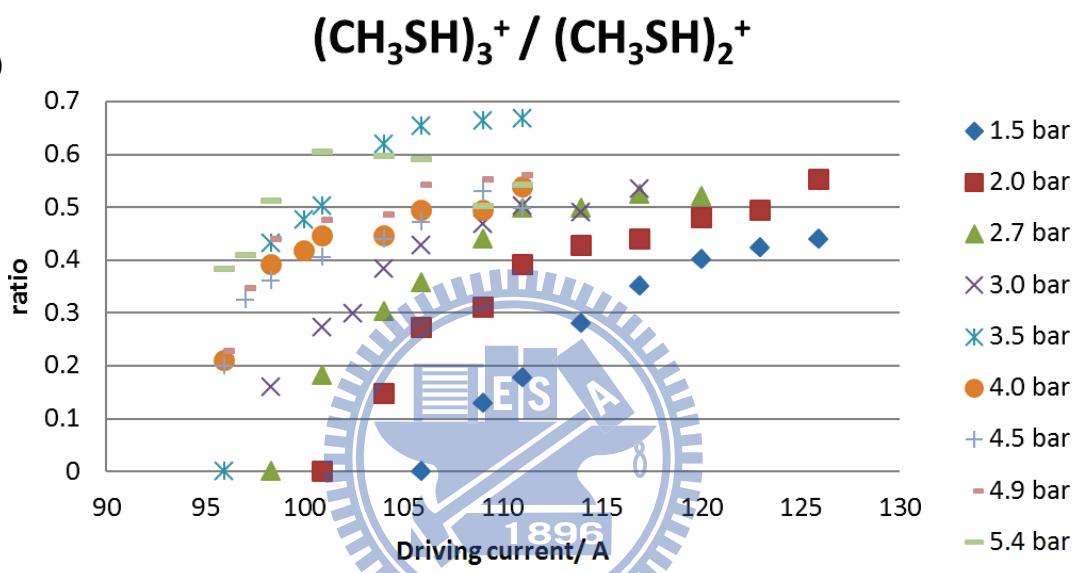
圖 4-7 使用不同分子射束閥驅動電流所觀測到的質譜圖。

(A)驅動電流為 100 A 時，(B)驅動電流增至 117 A 時。

(A) $(\text{CH}_3\text{SH})_n$ mass spectrum peak height



(B)



(C)

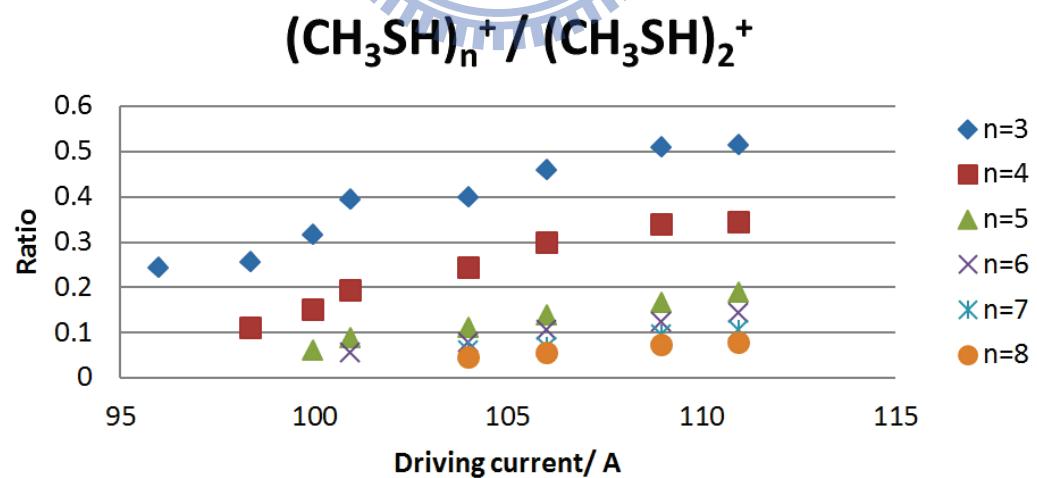


圖 4-8 比較不同條件下團聚體離子訊號之大小。

(A)不同驅動電流時各物種之質譜訊號大小，(B)不同停滯壓力及驅動電流下三聚體與雙聚體之比例，(C)不同驅動電流時團聚體($n \geq 3$)與雙聚體的離子訊號比例。

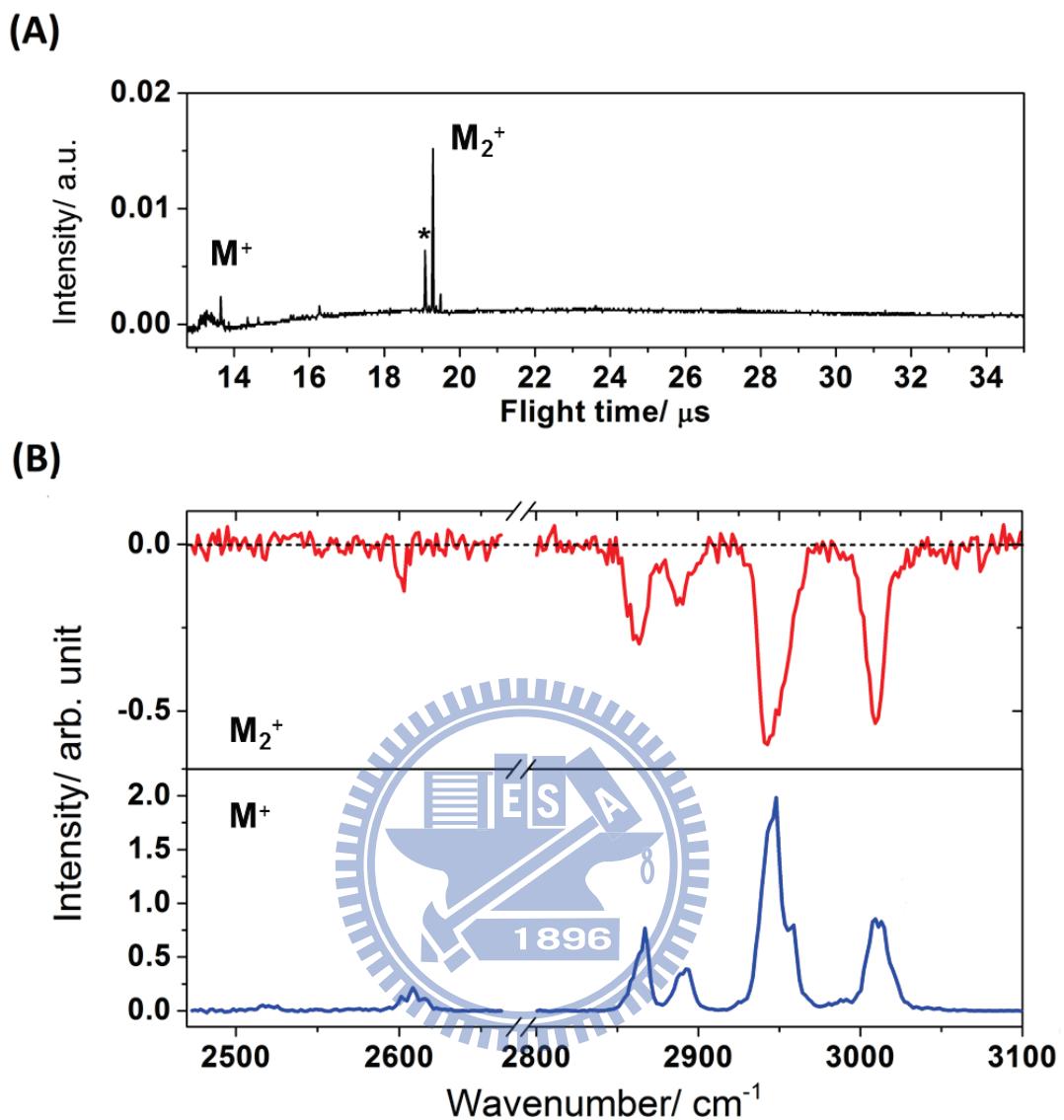


圖 4-9 控制分子射束中最大物種為雙聚體（文中條件 A）所取得之 (A) 飛行時間質譜圖，(B) 紅外光作用光譜。飛行時間質譜圖中標示*之離子為殘留在分子射束閥或飛行時間質譜儀中的二甲基二硫 (DMDS, $m/z = 94$)。

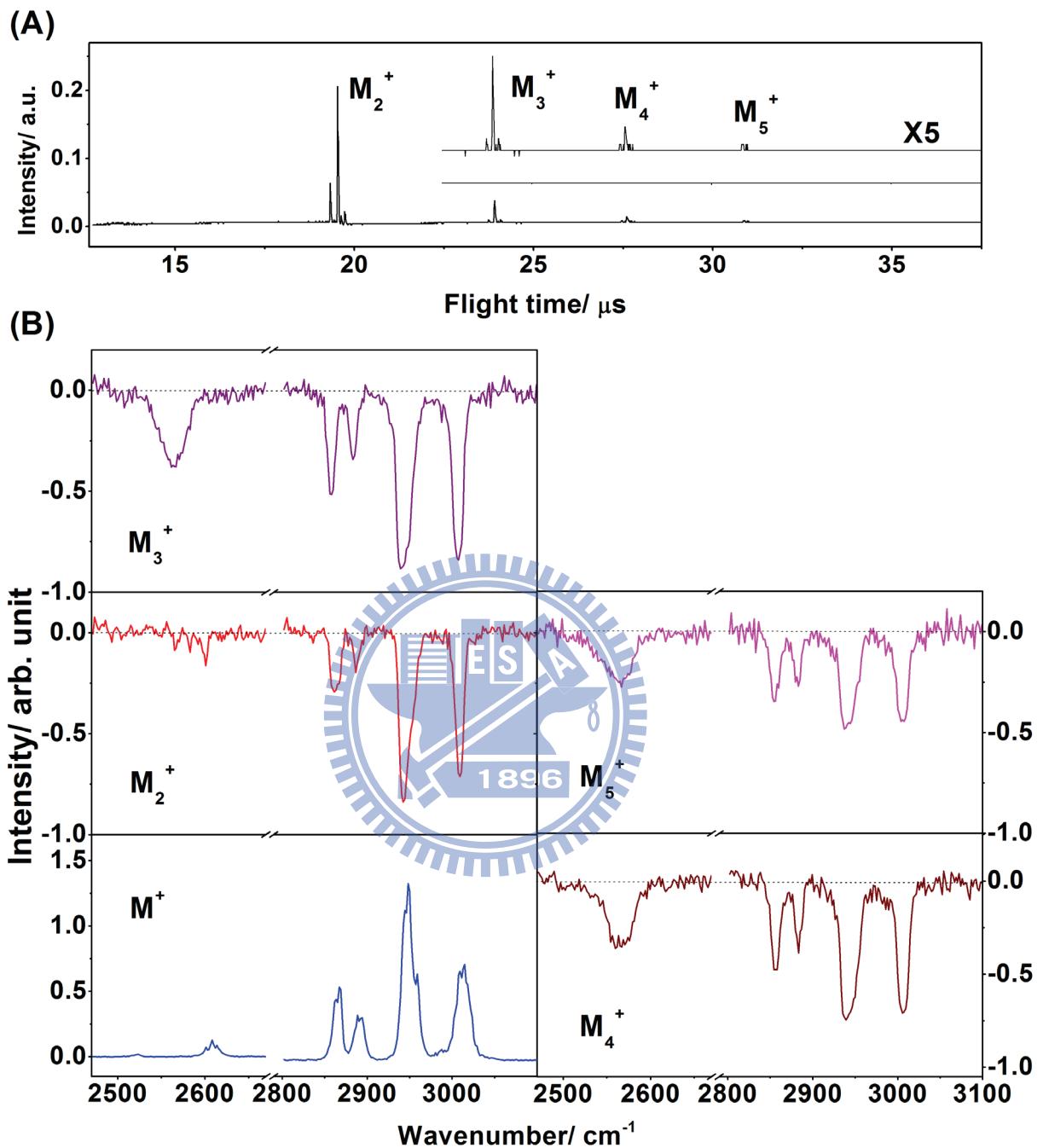


圖 4-10 控制分子射束中雙聚體佔 80 %以上，且最大物種為五聚體（文中條件 B）所取得之 (A) 飛行時間質譜圖，(B) 紅外光作用光譜。

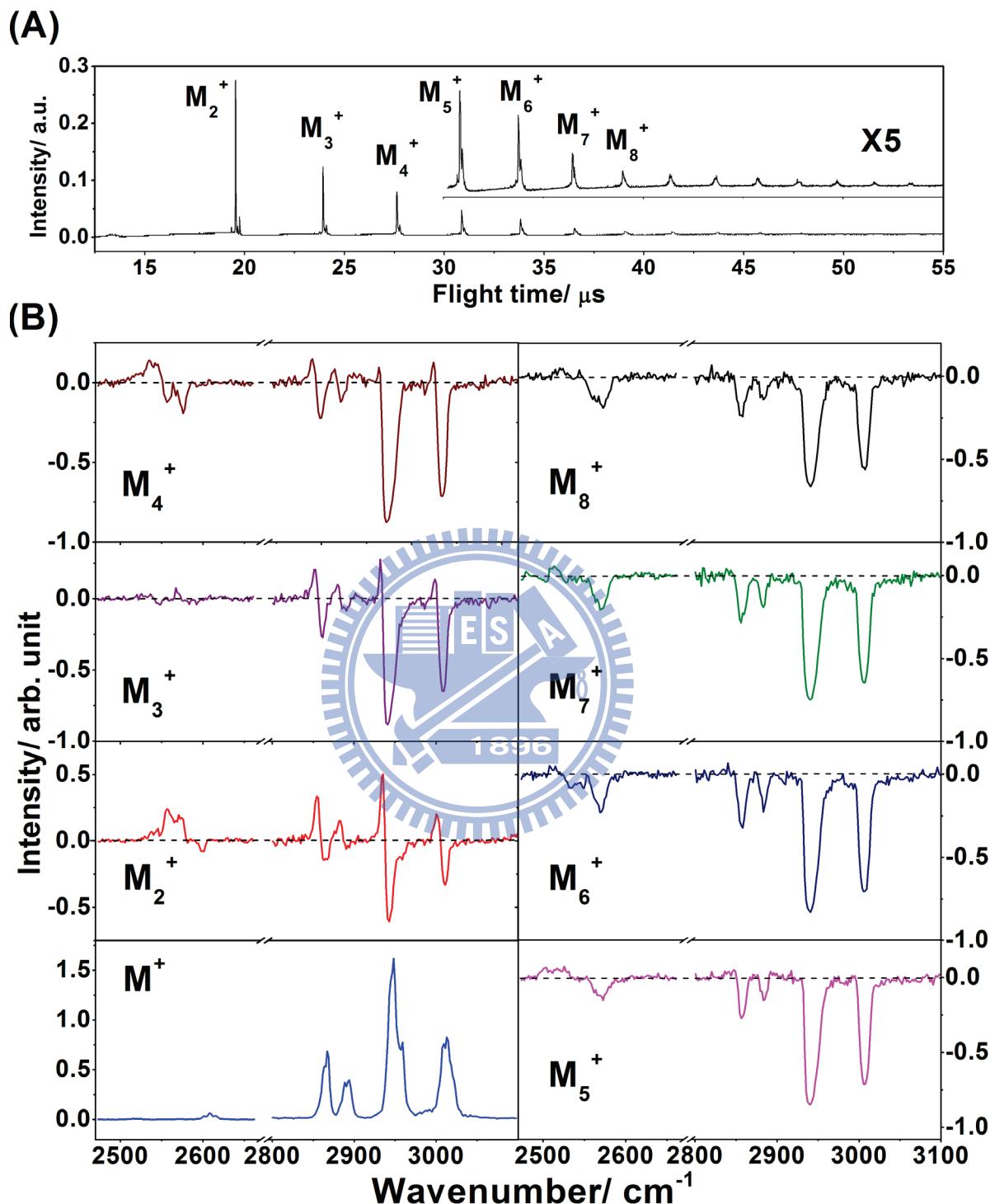


圖 4-11 控制分子射束中最大物種約為二十聚體（文中條件 C）所取得之
(A)飛行時間質譜圖，(B)紅外光作用光譜。

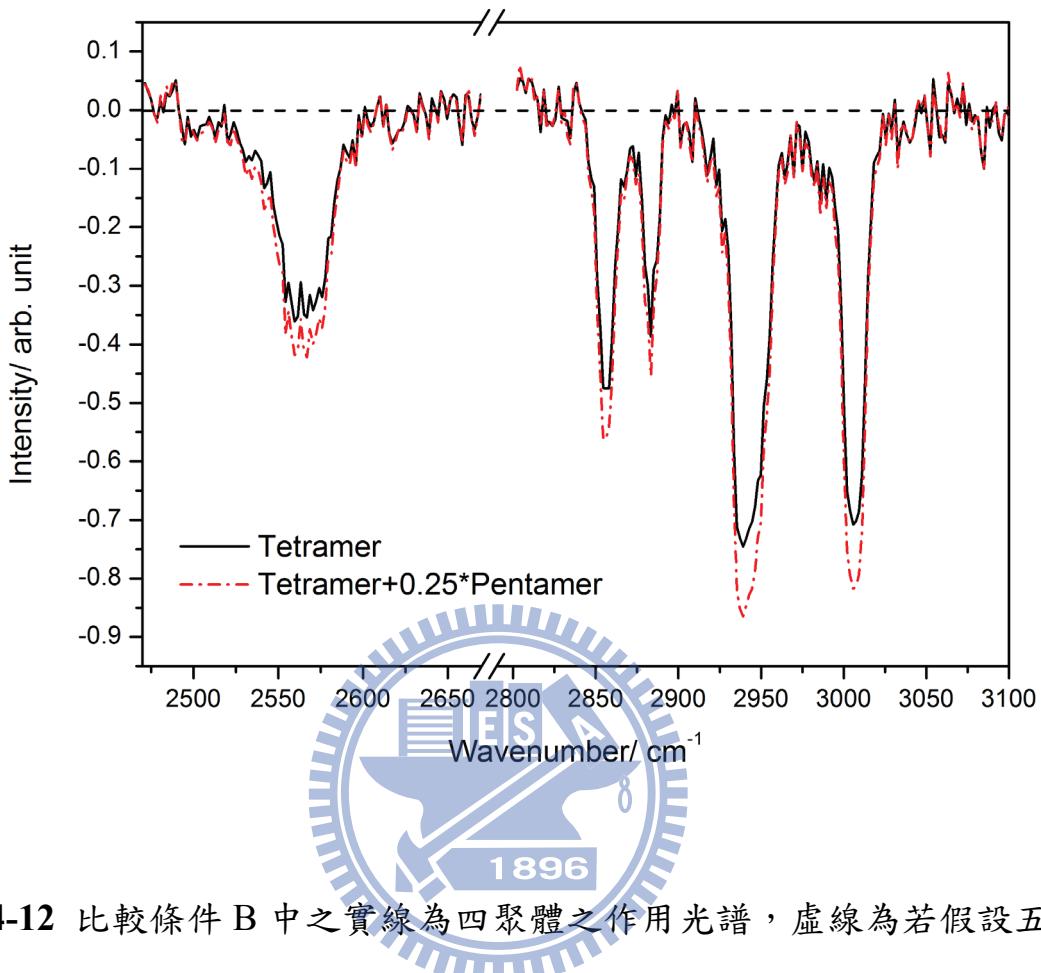
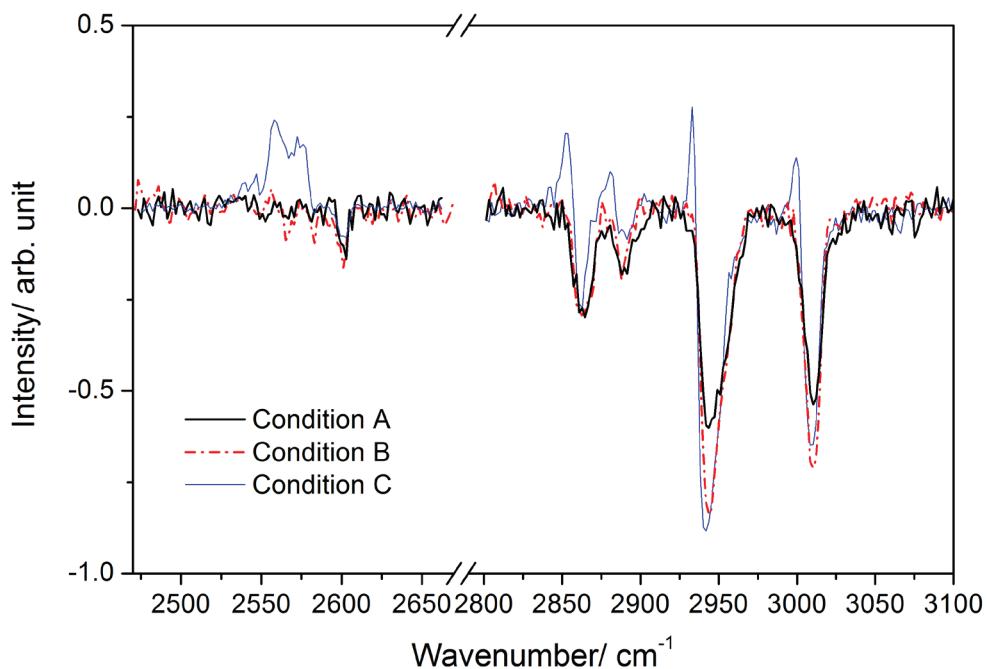


圖 4-12 比較條件 B 中之實線為四聚體之作用光譜，虛線為若假設五聚體

全部解離為四聚體，照質譜圖中之訊號大小比例（1：0.25）將五聚體之作
用光譜與四聚體之作用光譜相加所得之光譜。

(A)



(B)

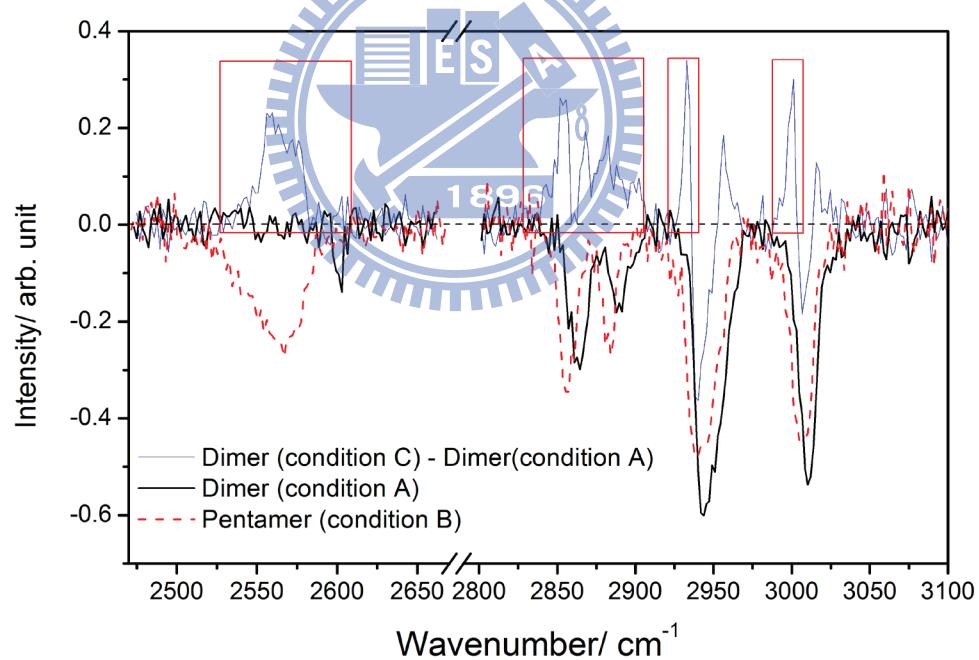


圖 4-13 不同條件下雙聚體作用光譜之比較。

(A)三種條件下所取得之雙聚體光譜，(B)將條件 C 之雙聚體光譜減掉條件 A 之雙聚體光譜所得之光譜與條件 A 之雙聚體作用光譜及條件 B 之五聚體作用光譜相比較。方框內部分為較大團聚體解離造成之訊號增加。

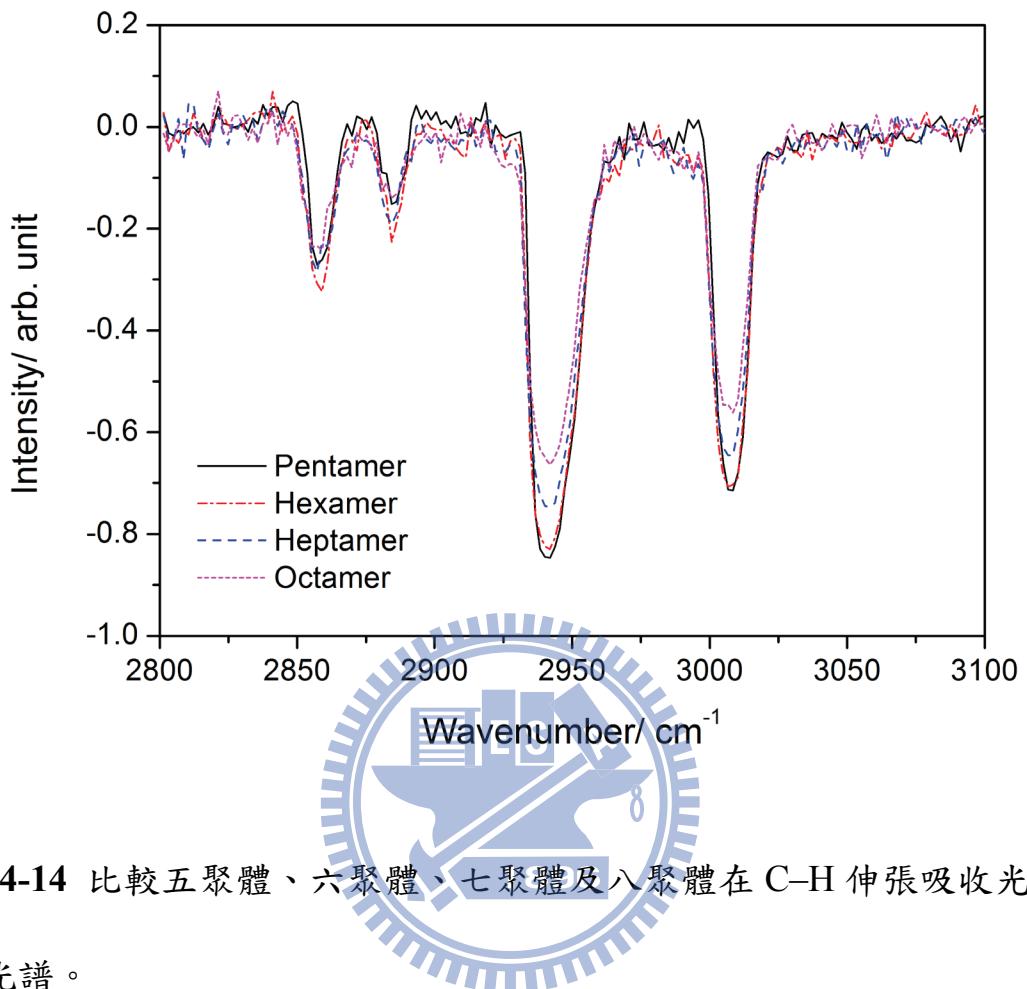


圖 4-14 比較五聚體、六聚體、七聚體及八聚體在 C-H 伸張吸收光區之作用光譜。

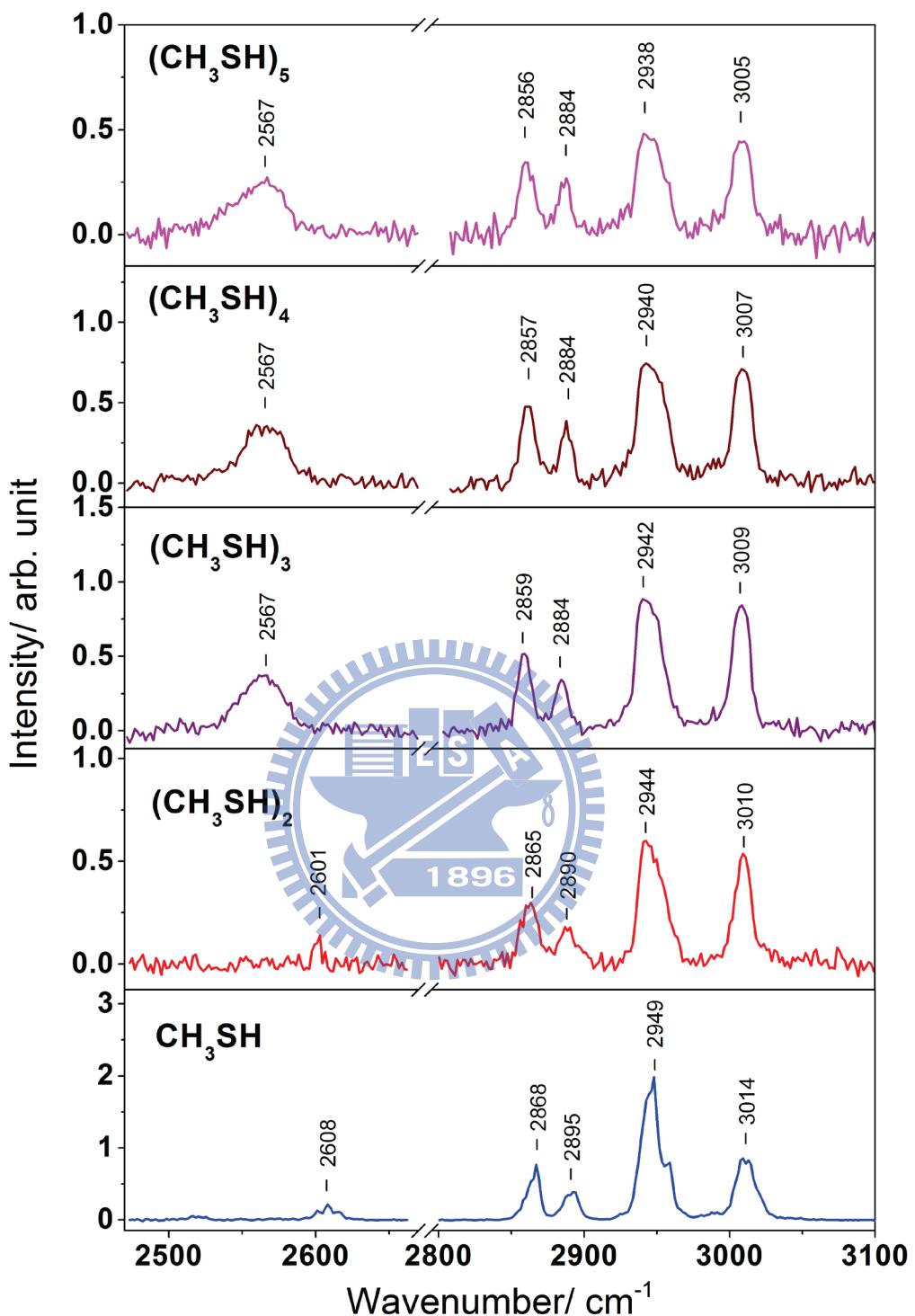


圖 4-15 甲硫醇及其團聚體 ($(\text{CH}_3\text{SH})_n$, $n = 2-5$) 之紅外吸收光譜。

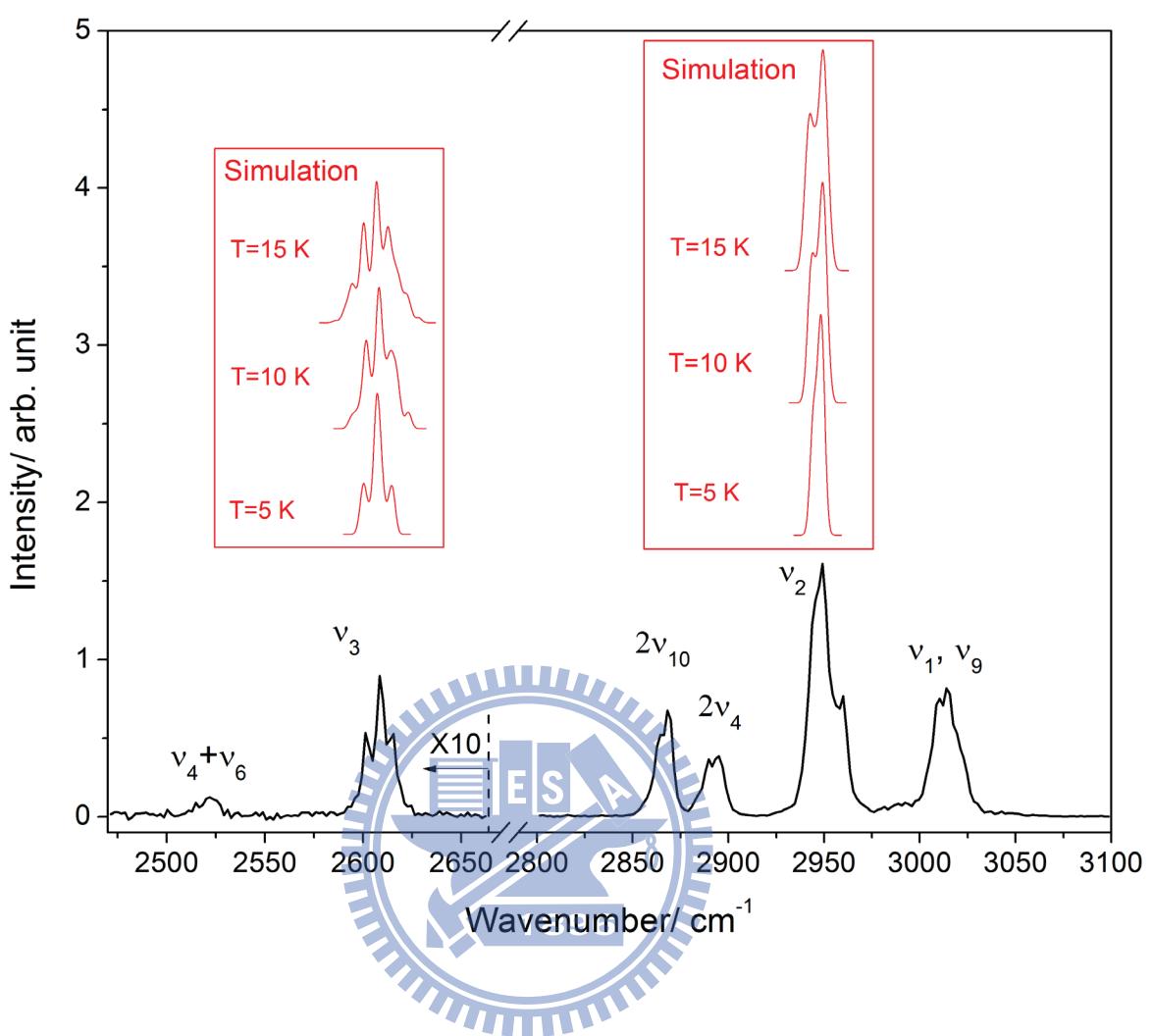


圖 4-16 以 IR-VUV 光譜法取得之 CH_3SH 紅外吸收光譜。以 SpecView 軟體對 ν_3 及 ν_2 振動模擬所得之光譜亦列於圖中。

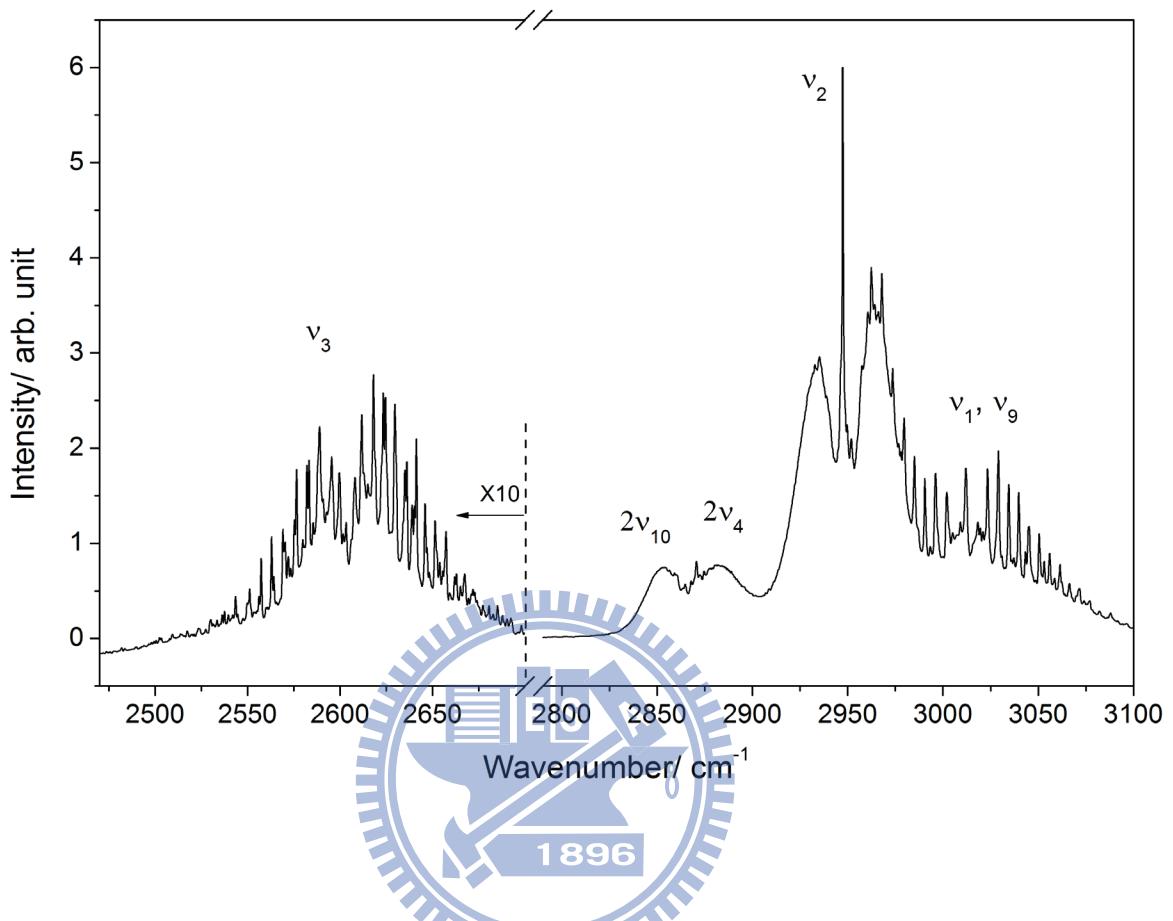


圖 4-17 甲硫醇分子在室溫下之氣態 FT-IR 光譜。

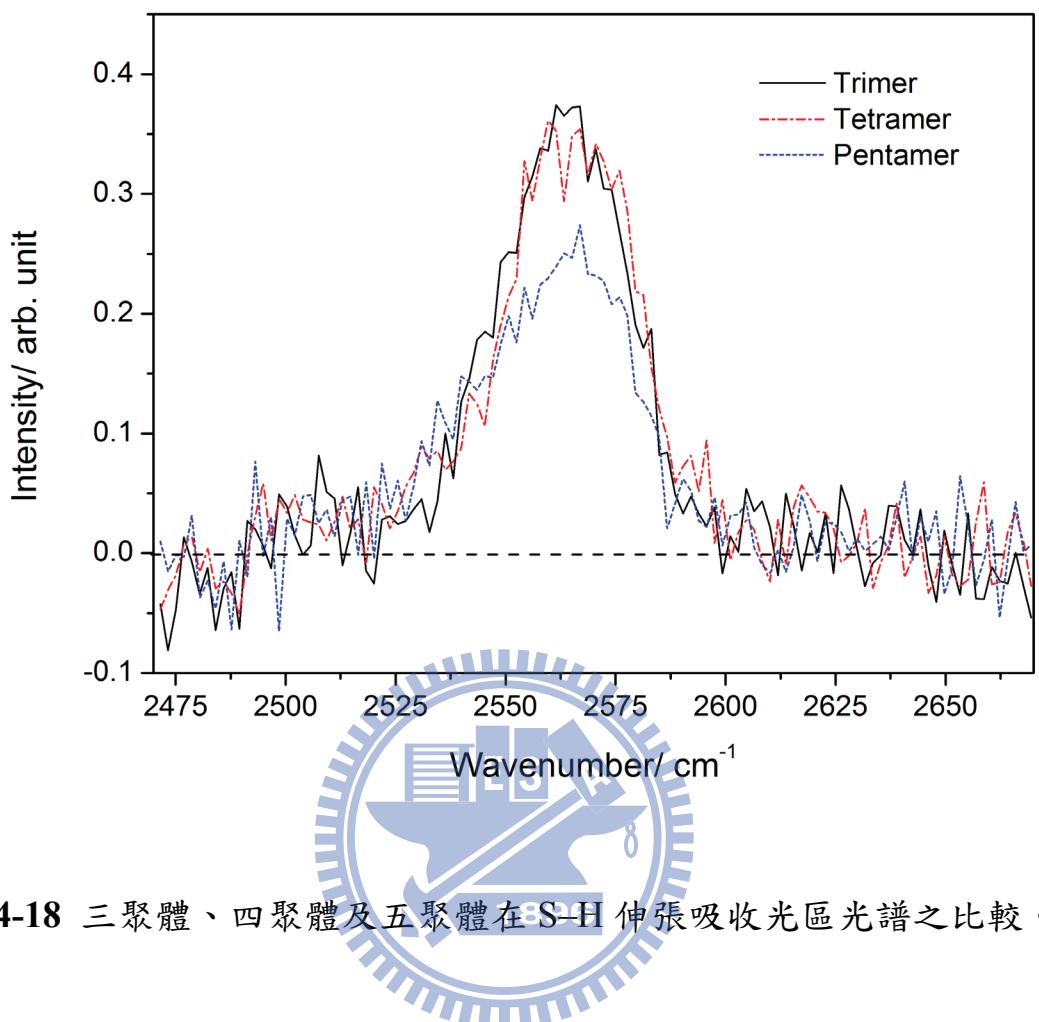


圖 4-18 三聚體、四聚體及五聚體在 S-H 伸張吸收光區光譜之比較。

表 4-1 實驗中觀測到甲硫醇單體及團聚體 ν_3 之吸收與理論計算結果之比較。

$(\text{CH}_3\text{SH})_n$	IR-VUV/ TOF ^a	B3LYP/		MP2/		MP2/	
		$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	I/I_0	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	I/I_0	$\nu (\text{cm}^{-1})^c$	$I (\text{km mol}^{-1})$
1	2605					2753 (2652)	2
2	2601						
	2583?						
	2565?						
2A		2.8	0.4	-6.6	0.2	2746 (2646)	0
[-9.6] ^d		-64.6	23.3	-54.6	79.1	2722 (2624)	16
2B		-6.8	0.5	-4.3	0.5	2749 (2647)	3
[-11.2]		-7.6	2.1	-6.1	2.7	2746 (2643)	1
2C		-1.7	1.9	-4.5	1.9	2747 (2647)	0
[-8.4]		-1.7	0.0	-4.6	0.0	2747 (2647)	3
2D		-4.1	1.7	-2.1	0.7	2749 (2646)	1
[-10.5]		-4.4	0.2	-2.8	0.4	2748 (2643)	1
2E		2.8	0.6	-6.2	1.4	2746 (2645)	2
[-10.3]		-62.4	23.5	-40.7	30.9	2705 (2608)	30
3	2567						
3A		-67.0	32.7				
[-24.8]		-67.0	32.7				
3B		-73.2	0.0				
[-28.1]		0.1	0.5	896			
3C		-58.8	27.3			2694	57
[-28.1]		-67.5	27.0			2674	87
		-87.2	24.6			2659	44
3D		-1.8	1.1				
[-26.8]		-63.2	31.2				
		-70.4	19.2				
3E		-2.4	0.6				
[-26.9]		-75.3	37.8				
		-86.7	32.2				
4	2567						
5	2567						
Ref.	This work	Cabaleiro-Lago <i>et al.</i> [3]			This work		

^a 除單體頻率為模擬所得外，團聚體之頻率皆取波峰最高值位置。

^b 所列為相較單體之波數位移，括號中值為吸收強度相較於單體吸收之倍數。

^c 括號中之數值為非簡諧振動頻率。

^d Cabaleiro-Lago 實驗組以 MP2/aug-cc-pVDZ 計算出之作用能 (kJ mol^{-1})。

表 4-2 本實驗所觀測到不同大小之甲硫醇團簇物在 C–H 伸張模光區之吸收與理論計算結果之比較(其中振動頻率單位為 cm^{-1} ，吸收強度單位為 km mol^{-1})。

$(\text{CH}_3\text{SH})_n$	IR–VUV/TOF ^a				MP2/aug-cc-pVDZ					
n	$2\nu_{10}$	$2\nu_4$	ν_2	ν_1/ν_9	ν_2^c	I_{ν_2}	ν_9	I_{ν_9}	ν_1	I_{ν_1}
1	2868	2895	2947	3014	3087 (2966)	23	3194 (3048)	6	3196 (3048)	5
2	2865	2890	2944	3010	3086 (2963)	22	3193 (3046)	5	3197 (3047)	4
2A					3078 (2962)	18	3185 (3042)	2	3196 (3044)	8
2B					3082 (2963)	21	3191 (3044)	5	3197 (3048)	4
2C					3081 (2961)	23	3189 (3044)	5	3195 (3047)	1
					3081 (2965)	32	3189 (3045)	10	3196 (3051)	4
					3080 (2964)	0	3189 (3045)	0	3195 (3050)	0
2D					3082 (2963)	22	3191 (3045)	4	3197 (3048)	1
					3080 (2963)	22	3190 (3044)	4	3196 (3047)	2
2E					3080 (2963)	18	3189 (3044)	2	3195 (3049)	3
					3076 (2958)	25	3179 (3033)	9	3190 (3043)	6
3 ^b	2859	2884	2942	3009	3086	22	3187	7	3198	4
					3079	17	3185	4	3194	4
					3071	20	3179	5	3193	4
4	2857	2884	2940	3007						
5	2856	2884	2938	3005						

^a 除單體之 ν_2 頻率為模擬所得外 (波峰最高值位於 2949 cm^{-1})，其餘所列頻率皆取波峰最高值位置。

^b 理論計算中，僅有對圖 4-3 中 3C 結構做簡諧頻率計算。

^c 括號中之數值為非簡諧振動頻率。

表 4-3 甲硫醇單體、雙聚體、三聚體及四聚體中，質荷比為 M+1 及 M+2 之質譜訊號積分面積相對於質荷比為 M 之質譜訊號積分面積之比例，實驗所得之值（Expt.）以及依碳及硫原子同位素比例計算出之值（Calc.）皆列於表中。比例小於 0.01% 之離子未列於表中。

		M+1	M+2	M+3	M+4	M+5	M+6
Monomer (M = 48)	Expt.	2.07 ± 0.05%	5.08 ± 0.06%				
	Calc.	1.93%	4.44%	0.051%	0.021%		
Dimer (M = 96)	Expt.	3.95 ± 0.10%	7.45 ± 0.10%				
	Calc.	3.87%	8.92%	0.273%	0.241%		
Trimer (M = 144)	Expt.	7.85 ± 0.27%	12.9 ± 0.20%				
	Calc.	5.80%	13.4%	0.668%	0.666%	0.028%	0.018%
Tetramer (M = 192)	Expt.	14.0 ± 0.47%	21.3 ± 0.42%				
	Calc.	7.74%	18.0%	1.24%	1.30%	0.079%	0.048%

表 4-4 前人理論計算所得之甲硫醇團聚體解離能 (dissociation energy) (單位為 eV)。

Method	Dimer	Trimer	Tetramer	Ref.
MP2/aug-cc-pVDZ ^a	0.079	0.135	0.124	[20]
MP2/6-311+G**	0.045			[21]
B3LYP/aug-cc-pVDZ ^b	0.034–0.051	0.067–0.089		[3]
MP2/aug-cc-pVDZ ^b	0.087–0.116	0.140–0.175		[3]
MP4/aug-cc-pVDZ ^b	0.079–0.095	0.127–0.147		[3]
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ + bf	0.119			[22]

^a 團聚體結構是以較低階的 HF/6-31G** 計算方法最佳化。

^b 解離能因團聚體結構而有不同，此處列出最弱及最強之解離能。



參考文獻

- [1] T. Kojima and T. Nishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 680 (1957).
- [2] T. Kojima, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 1284 (1960).
- [3] E. M. Cabaleiro-Lago and J. Rodríguez-Otero, J. Phys. Chem. A **106**, 7440 (2002).
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.* GAUSSIAN 09, Revision C.2, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **109**, 7764 (1998).
- [6] S. Nourbakhsh, K. Norwood, H.-M. Yin, C.-L. Liao, and C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **95**, 946 (1991).
- [7] W. M. Trott, N. C. Blais, and E. A. Walters, J. Chem. Phys. **69**, 3150 (1978).
- [8] E. A. Walters and N. C. Blais, J. Chem. Phys. **75**, 4208 (1981).
- [9] H. Tachikawa, Chem. Phys. **244**, 263 (1999).
- [10] H. Tachikawa, J. Phys. Chem. A **108**, 7853 (2004).
- [11] H. Tachikawa, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 11206 (2011).
- [12] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, and E. R. Bernstein, J. Chem. Phys. **124**, 224319 (2006).
- [13] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, and P. D. P. Taylor, Pure Appl. Chem. **75**, 683 (2003).
- [14] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters* (CRC Press, 2002).
- [15] H.-L. Han, C. Camacho, H. A. Witek, and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **134**, 144309 (2011).
- [16] I. W. May and E. L. Pace, Spectrochim. Acta **24A**, 1605 (1968).
- [17] V. Stakhursky and T. A. Miller, 56th OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, OH, 2001.
- [18] L. B. Fiona, K. V. L. N. Sastry, H. Eric, A. Sieghard, C. O. Lee, and C. D. L. Frank, Astrophys. J. **510**, 789 (1999).
- [19] Y.-P. Lee, Y.-J. Wu, R. M. Lees, L.-H. Xu, and J. T. Hougen, Science **311**, 365 (2006).

- [20] A. K. Sum and S. I. Sandler, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1121 (2000).
- [21] I. Bakó and G. Palinkás, *Theochem-J. Mol. Struct.* **594**, 179 (2002).
- [22] C. A. Morgado, J. P. McNamara, I. H. Hillier, N. A. Burton, and M. A. Vincent, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 1656 (2007).

