

圖 3-5-4 激發光能量(j) 11.45 (k) 11.70 (l) 11.80 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜。

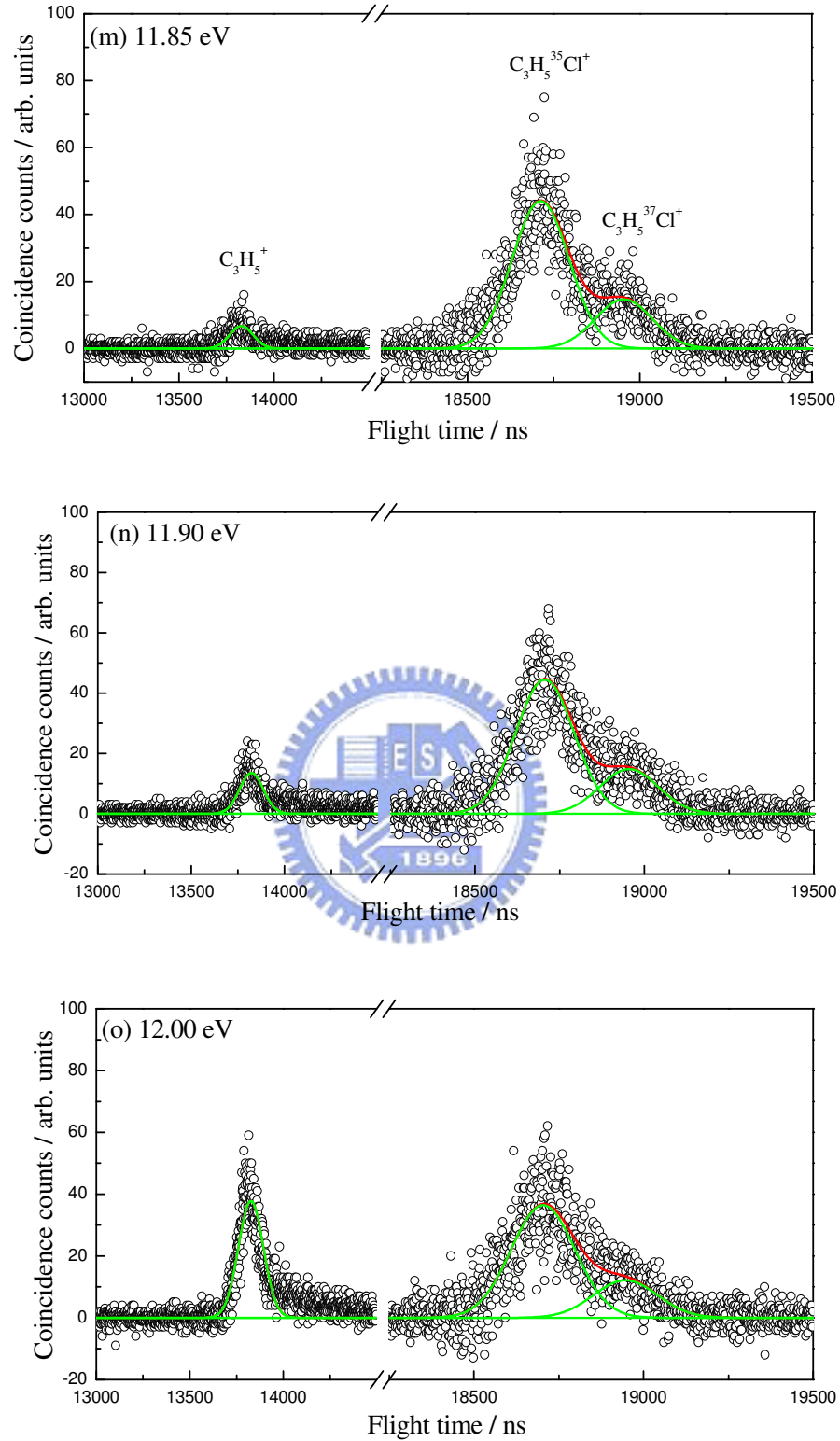


圖 3-5-5 激發光能量(m) 11.85 (n) 11.90 (o) 12.00 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜。

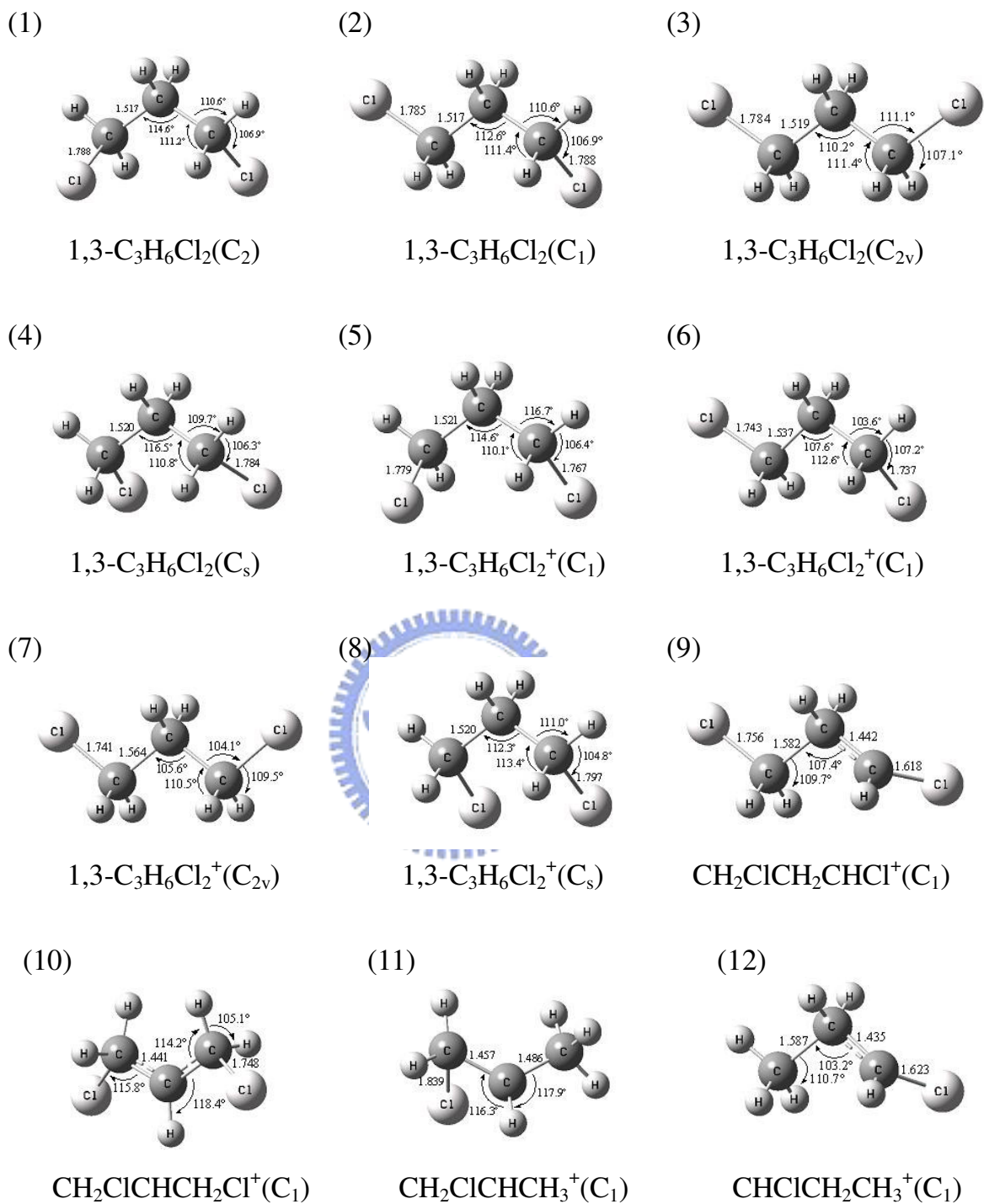
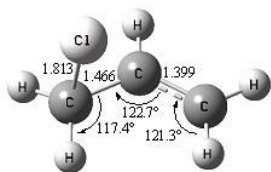
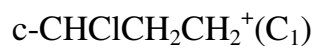
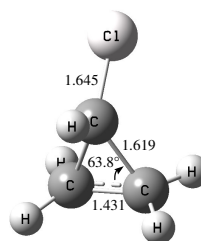


圖 3-6-1 G3 方法中的 MP2(full)/6-31G(d) 層次計算得到的 1,3 二氯丙烷、1,3 二氯丙烷離子異構物與碎裂離子結構；鍵長以埃 (Å) 和鍵角以度 (°) 表示。

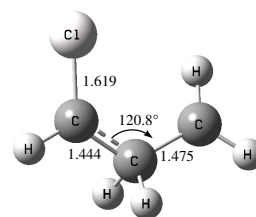
(13)



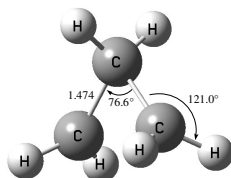
(14)



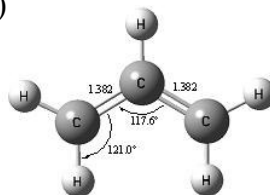
(15)



(16)



(17)



(18)

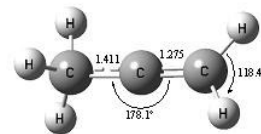


圖 3-6-2 G3 方法中的 MP2(full)/6-31G(d) 層次計算得到的 1,3 二氯丙烷、1,3 二氯丙烷離子異構物與碎裂離子結構；鍵長以埃 (Å) 和鍵角以度 (°) 表示

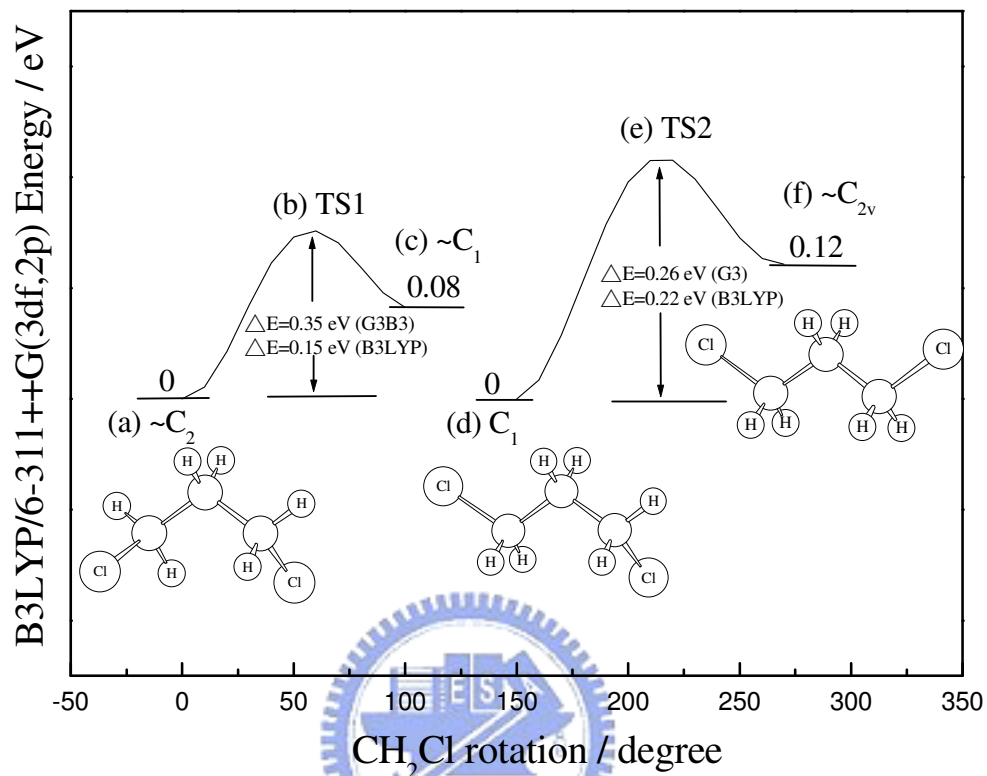


圖 3-7 使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 1,3 二氯丙烷離子由(1)類似  $C_2$  對稱性旋轉  $\text{CH}_2\text{Cl}$  群變成類似  $C_1$  對稱性，(2) $C_1$  對稱性旋轉  $\text{CH}_2\text{Cl}$  群變成類似  $C_{2v}$  對稱性結構的位能曲面圖。

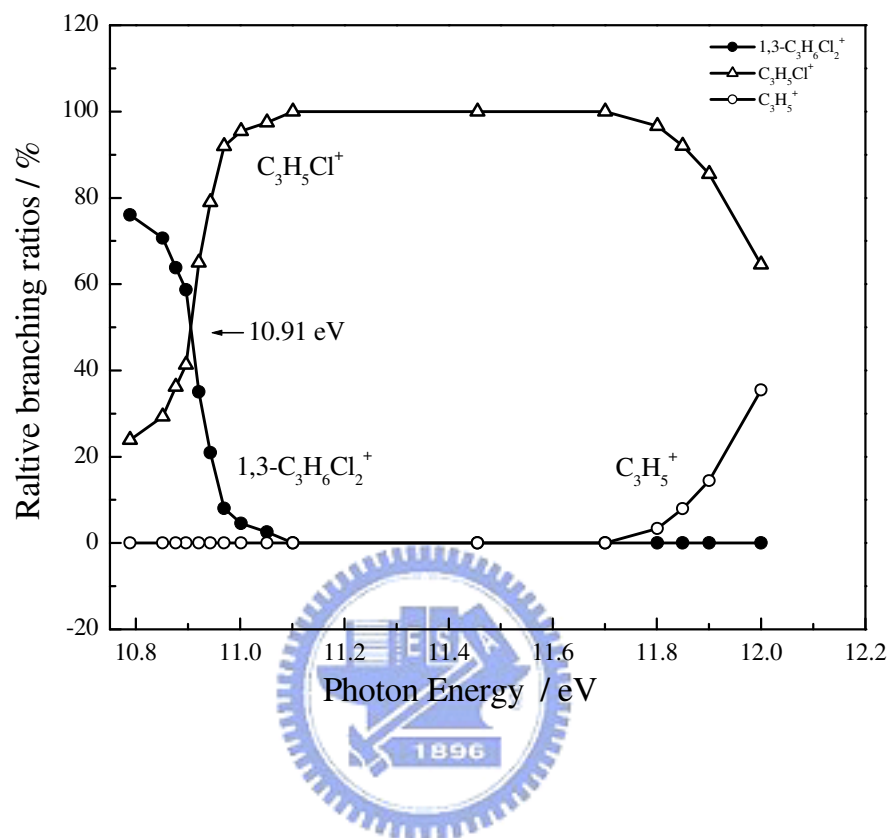


圖 3-8 1,3 二氯丙烷在光能量 10.79-12.00 eV 的分枝比，圖中可觀察出 1,3 二氯丙烷離子、 $C_3H_5Cl^+$  及  $C_3H_5^+$  含量百分比的相對關係。

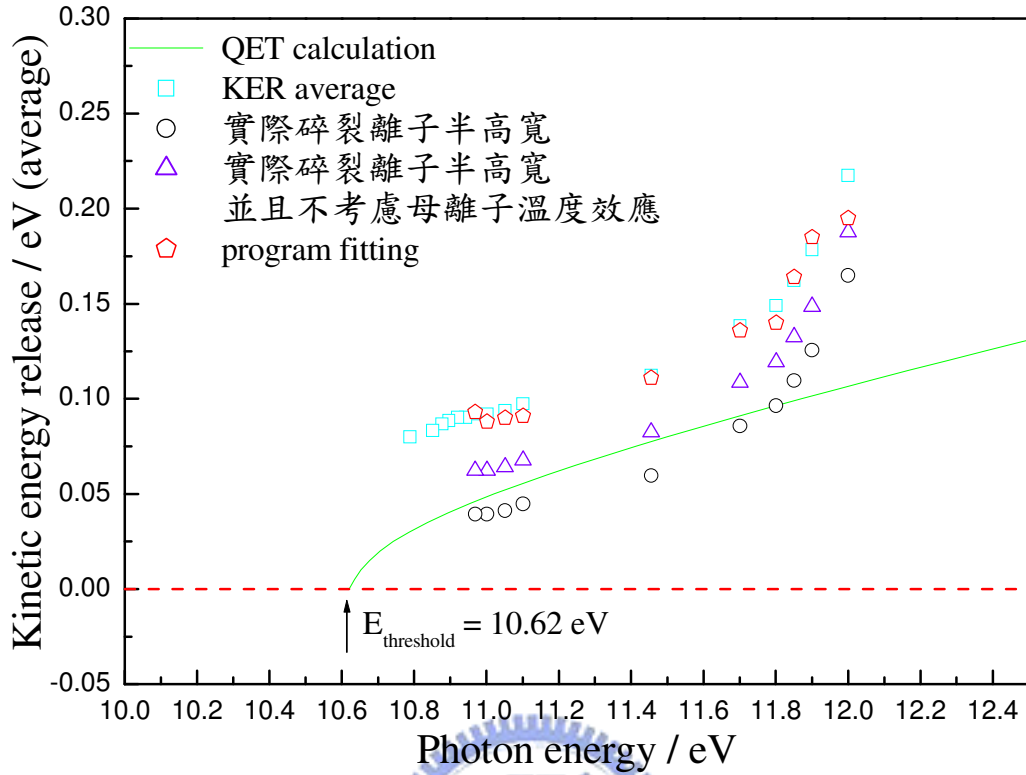


圖 3-9 1,3 二氯丙烷離子光解離通道  $c\text{-CHClCH}_2\text{CH}_2^+ + \text{HCl}$  釋放之平均動能；方形為實驗值、圓形為實際碎裂離子半高寬所釋放的平均動能、三角形為不考慮母離子溫度效應所釋放的平均動能、五角形為程式擬合值及實線是準平衡理論計算結果。

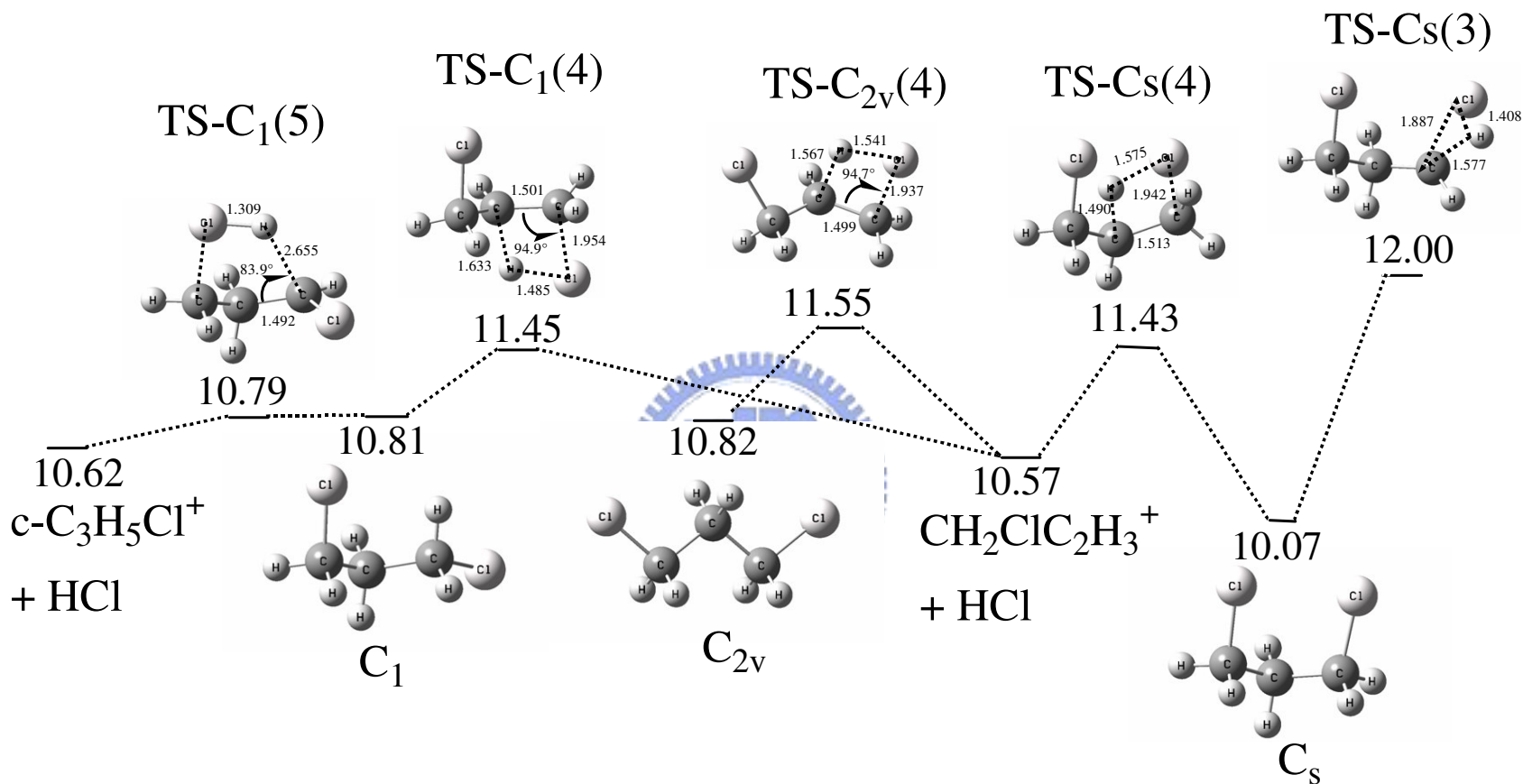


圖 3-10 以 G3B3 方法計算求得 1,3 二氯丙烷離子形成  $c\text{-CHClCH}_2\text{CH}_2^+ + \text{HCl}$  可能解離通路之位能示意圖；分子結構是以 B3LYP/6-31G(d) 層次最佳化，鍵長以埃 (Å) 和鍵角以度 (°) 表示，能量單位為 eV。



表(3-1) 1,3 二氯丙烷利用 MP2/6-311+G\*\*層次求得的離子態能量和實驗值相對應的電子雲組態特徵和各譜帶的指派。

No.	Lit.VIE /eV	Exp. VIE /eV	MP2 /6-311+G**		
			E <sub>cal</sub> /eV	Sym.	Character
	10.85±0.05 <sup>a</sup> 10.93 <sup>b</sup>	10.75±0.02 <sup>c</sup>	10.81 <sup>d</sup>		
1		~10.99	10.99	a	<i>n<sub>Cl</sub></i>
2		~10.99	11.01	b	<i>n<sub>Cl</sub></i>
3		11.21	11.24	b	<i>n<sub>Cl</sub></i>
4		11.43	11.36	a	<i>n<sub>Cl</sub></i>
5		12.67	12.96	b	<i>σ<sub>CCl</sub></i>
6		13.40	13.49	a	<i>σ<sub>CCl</sub></i>
7		14.62	14.42	b	<i>σ<sub>CC</sub></i>
8		15.08	14.86	a	<i>π<sub>CH2</sub>, σ<sub>CC</sub></i>
9		15.52	15.51	b	<i>π<sub>CH2</sub></i>
10		~16.56	17.32	b	<i>π<sub>CH2</sub></i>
11		~16.56	17.50	a	<i>π<sub>CH2</sub></i>

<sup>a</sup> 參考文獻[1]的游離能。

<sup>b</sup> 參考文獻[2]的游離能。

<sup>c</sup> 本次實驗觀測的游離能。

<sup>d</sup> G3B3 方法所得的垂直躍遷游離能 (VIE)。

表(3-2) 1,3 二氯丙烷解離通道的各種分子和離子之 G3 與 G3B3 計算結果。

Species	Symmetry	E <sub>0</sub> (G3) /hartree	E <sub>0</sub> (G3B3) /hartree
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (1)	C <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A)	-1037.92301 -1037.91980 <sup>a</sup>	-1037.92782
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (2)	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-1037.92132	-1037.92623
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (3)	C <sub>2v</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	-1037.92000	-1037.92494
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (4)	C <sub>s</sub> ( <sup>1</sup> A)	-1037.91639	-1037.92123
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-1037.51610 <sup>b</sup>	-1037.52700
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-1037.52214 <sup>c</sup>	-1037.53061
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	C <sub>2v</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>2</sub> )	-1037.52621	-1037.53027
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)	C <sub>s</sub> ( <sup>2</sup> A")	-1037.55390	-1037.55762
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CHCl <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-1036.97002	-1036.97404
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-1036.95205	-1036.95779
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-577.52619	-577.52927
CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-577.51993	-577.52322
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-576.88033	-576.88322
c-CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-576.87631	-576.88136
CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-576.85982	-576.86288
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2v</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	-117.40520	-117.40801
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>1</sup> A)	-116.84410	-116.84656
CH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)	-116.83242	-116.83524
Cl <sub>2</sub>	C <sub>∞h</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> )	-920.07127	-920.07363
HCl	C <sub>∞v</sub> ( <sup>1</sup> Σ)	-460.65466	-460.65613
Cl	K <sub>h</sub> ( <sup>2</sup> S)	-459.99096	-459.99274
H	K <sub>h</sub> ( <sup>2</sup> S)	-0.50100	-0.50109
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (3-ring TS)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)		-1037.48701
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (4-ring C <sub>s</sub> -TS)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)		-1037.50763
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (4-ring C <sub>1</sub> -TS)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)		-1037.50689
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (4-ring C <sub>2v</sub> -TS)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)		-1037.50333
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5-ring C <sub>1</sub> -TS)	C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> A)		-1037.53129

<sup>a</sup> ZPE for MP2 ( 零點能用 MP2 取代 HF )

<sup>b</sup> ZPE for MP2 ( 用 HF 計算出的結構會斷鍵，所以零點能用 MP2 取代 HF )

<sup>c</sup> ZPE for MP2 ( 用 HF 計算出的結構會斷鍵，G3 算不出能量。所以零點能用 MP2 取代 HF 分開去計算 )

表(3-3) 1,3 二氯丙烷(C<sub>2</sub>)光游離解離後，生成 1,3 二氯丙烷的游離能和可能的碎片離子的初現能和 G3 與 G3B3 理論計算的反應能量。

Dissociative photoionization of	AE(exp.)	ΔE(G3)	ΔE(G3B3)
	/eV	/eV	/eV
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> ) →			
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5,C <sub>1</sub> )		10.99 <sup>a</sup>	10.91
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6,C <sub>1</sub> )	10.75±0.02 <sup>c</sup>	10.82 <sup>b</sup>	10.81
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )		10.80	10.82
1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )		10.04	10.07
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + HCl		10.56	10.57
c-CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + HCl	≤ 10.79 <sup>d</sup>	10.67	10.62
CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + HCl		11.12	11.12
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + HCl + Cl	11.77±0.03	11.79	11.77
CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + HCl + Cl		12.11	12.07
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + Cl		11.04	11.04
CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + Cl		11.21	11.21
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cl <sub>2</sub>		12.15	12.14
CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CHCl <sup>+</sup> + H		12.30	12.32
CH <sub>2</sub> ClCHCH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> + H		12.79	12.76



<sup>a</sup> ZPE for MP2 (用 HF 計算出的離子結構會斷鍵，所以 ZPE 用 MP2 取代 HF)

<sup>b</sup> ZPE for MP2 (用 HF 計算出的離子結構會斷鍵，G3 算不出能量。所以 ZPE 用 MP2 取代 HF)

<sup>c</sup> 本次實驗觀測的游離能。

<sup>d</sup> 此實驗值是在游離能附近測得的結果。

表(3-4) 使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 1,3 二氯丙烷離子由(1)類似 C<sub>2</sub> 對稱性旋轉 CH<sub>2</sub>Cl 群變成類似 C<sub>1</sub> 對稱性，(2)C<sub>1</sub> 對稱性旋轉 CH<sub>2</sub>Cl 群變成類似 C<sub>2v</sub> 對稱性結構在位能曲面上的能量表。

Species	-CH <sub>2</sub> Cl/°	hartree	eV	Species	-CH <sub>2</sub> Cl/°	hartree	eV
(1)				(2)			
~C <sub>2</sub>	0	-1038.06441	-	C <sub>1</sub>	0	-1038.06698	-
	10	-1038.06401	0.011		10	-1038.06635	0.017
	20	-1038.06284	0.043		20	-1038.06487	0.057
	30	-1038.06129	0.085		30	-1038.06302	0.108
	40	-1038.05991	0.122		40	-1038.06118	0.158
	50	-1038.05904	0.146		50	-1038.05979	0.196
TS1	60	-1038.05884	0.152 <sup>a</sup>	TS2	60	-1038.05907	0.215 <sup>b</sup>
	70	-1038.05924	0.141		70	-1038.05906	0.215
	80	-1038.06003	0.119		80	-1038.05969	0.198
	90	-1038.06088	0.096		90	-1038.06066	0.172
~C <sub>1</sub>	100	-1038.06138	0.082		100	-1038.06165	0.145
					110	-1038.06233	0.127
				~C <sub>2v</sub>	120	-1038.06251	0.122

<sup>a</sup> 此能量值是類似 C<sub>2</sub> 對稱性轉動 CH<sub>2</sub>Cl 變成類似 C<sub>1</sub> 對稱性所需的能障，G3B3 值為-1037.51412 hartree，換算成 eV 為 11.26 eV，相對能障值為 0.35 eV (11.26-10.91)。

<sup>b</sup> 此能量值是 C<sub>1</sub> 對稱性轉動 CH<sub>2</sub>Cl 變成類似 C<sub>2v</sub> 對稱性所需的能障，G3B3 值為-1037.52034 hartree，換算成 eV 為 11.09 eV，相對能障值為 0.28 eV (11.09-10.81)。

表(3-5)  $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+ + \text{HCl}$  解離通道在各個光能量下的平均動能釋放。

PE/eV	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$		$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$	
	(高斯)平均值		(程式)	
	fwhm/ns	<T>/eV	<T>/eV	
10.79	144.8	0.080	-	-
10.85	147.2	0.083	-	-
10.88	149.5	0.087	-	-
10.90	150.7	0.089	-	-
10.92	151.9	0.090	-	-
10.94	151.9	0.090	-	-
10.97	153.1	0.092	0.093	-
11.00	153.1	0.092	0.088	-
11.05	154.2	0.094	0.090	-
11.10	156.6	0.097	0.091	-
11.46	166.0	0.112	0.111	-
11.70	181.3	0.138	0.136	-
11.80	187.2	0.149	0.140	-
11.85	194.3	0.162	0.164	-
11.90	202.5	0.178	0.185	-
12.00	221.4	0.218	0.195	-

PE/eV	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$		$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$	
	(高斯)平均值		(高斯)排除溫度效應	
	fwhm/ns	<T>/eV	fwhm/ns	<T>/eV
10.79	101.2	0.027	101.2	0.050
10.85	104.5	0.031	104.5	0.054
10.88	107.8	0.034	107.8	0.057
10.90	109.4	0.036	109.4	0.059
10.92	111.1	0.038	111.1	0.061
10.94	111.1	0.038	111.1	0.061
10.97	112.7	0.039	112.7	0.062
11.00	112.7	0.039	112.7	0.062
11.05	114.3	0.041	114.3	0.064
11.10	117.4	0.045	117.4	0.068
11.46	129.7	0.060	129.7	0.083
11.70	148.8	0.086	148.8	0.109
11.80	155.9	0.096	155.9	0.119
11.85	164.3	0.110	164.3	0.133
11.90	174.0	0.126	174.0	0.149
12.00	195.6	0.165	195.6	0.188

表(3-6) c-CHClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 HCl 使用 B3LYP 方法計算

並乘上修正因子 0.96 後的簡諧振動頻率波數。

離子	振動模式	波數/cm <sup>-1</sup>
c-CHClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	v <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> )	213
	v <sub>2</sub> (a <sub>1</sub> )	329
	v <sub>3</sub> (a <sub>1</sub> )	359
	v <sub>4</sub> (a <sub>1</sub> )	609
	v <sub>5</sub> (a <sub>1</sub> )	726
	v <sub>6</sub> (a <sub>1</sub> )	775
	v <sub>7</sub> (a <sub>1</sub> )	816
	v <sub>8</sub> (a <sub>1</sub> )	895
	v <sub>9</sub> (a <sub>1</sub> )	982
	v <sub>10</sub> (a <sub>1</sub> )	1038
	v <sub>11</sub> (a <sub>1</sub> )	1107
	v <sub>12</sub> (a <sub>1</sub> )	1152
	v <sub>13</sub> (a <sub>1</sub> )	1176
	v <sub>14</sub> (a <sub>1</sub> )	1304
	v <sub>15</sub> (a <sub>1</sub> )	1416
	v <sub>16</sub> (a <sub>1</sub> )	1457
	v <sub>17</sub> (a <sub>1</sub> )	2994
	v <sub>18</sub> (a <sub>1</sub> )	3049
	v <sub>19</sub> (a <sub>1</sub> )	3087
	v <sub>20</sub> (a <sub>1</sub> )	3101
	v <sub>21</sub> (a <sub>1</sub> )	3159
HCl	v <sub>1</sub> (σ <sub>g</sub> )	2813