

## 第四章 2,2 二氯丙烷光游離解離動態學

### 4-1 實驗結果

#### 4-1-1 門檻光電子能譜

圖 4-1(A)是 2,2 二氯丙烷( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ )在能量範圍 10-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派，圖中訊號強度經入射光光通量歸一化處理，每一點的波長間隔為  $2.4 \text{ \AA}$ ，相當能量間隔 0.02-0.06 eV，累積時間 5 秒。圖 4-1(B)是 2,2 二氯丙烷在能量範圍 10.6-12.2 eV 的門檻光電子能譜，每一點的波長間隔為  $1.2 \text{ \AA}$ 。我們利用兩條線性擬合之交點的平均值求得游離能為  $10.78 \pm 0.02 \text{ eV}$ ，和 G3B3 理論計算預測 2,2 二氯丙烷游離能 10.51 eV 有差異，顯示出 2,2 二氯丙烷分子與其離子的結構有些許的不同。

我們觀測到幾個譜帶在光能量 10-18 eV 的範圍。為進行譜帶指派，我們使用 Gaussian03 套裝軟體內建的 MP2/6-311+G\*\* 層次計算得到各離子能態的能量與電子雲組態特徵。由於理論計算得到的能量值與實驗上得到的結果有差距，我們將理論計算的第一個能量值位移到實驗的第一個譜帶值 11.01 eV，再依此為依據，將理論計算求得的能量位移 0.81 eV。2,2 二氯丙烷利用 MP2/6-311+G\*\* 層次求得的離子能態能量和實驗值、相對應的電子雲組態特徵和各譜帶的指派列於表 4-1。每一個分子軌域的對稱性、特徵和電子雲密度分佈如圖 4-2 所示。

由電子雲密度分佈和軌域特性，實驗所得的各譜帶之相對應的電子躍遷可以被指派。第一譜帶位置在 11.01 eV，其對稱性和特徵是  $b_1(n_{\text{Cl}})$ ，相對應圖 4-2(a)中的分子軌域 29。第二個離子能態的理論計算值為 11.20 eV，但實驗上無法解析出對應的譜帶，譜帶的標示以計算值為依據，其對稱性和特徵是  $b_2(n_{\text{Cl}})$ ，相對應圖 4-2(a)中的分子軌域 28。第三個離子能態的理論計算值為 11.60 eV 與實驗上觀測到的第二譜帶在 11.57 eV 的結果吻合，其對

稱性和特徵是  $a_2(n_{Cl})$ ，相對應圖 4-2(a) 中的分子軌域 27。第四個離子能態的理論計算值為 11.81 eV 與實驗上觀測到的第三譜帶在 11.81 eV 的結果吻合，其對稱性和特徵是  $a_1(n_{Cl})$ ，相對應圖 4-2(b) 中的分子軌域 26。上述四個離子能態皆是氯原子的非鍵結電子對游離的結果。第五個離子能態的理論計算值為 13.29 eV，我們指派寬譜帶的最強訊號的位置為對應位置，為碳原子與氯原子間的  $\sigma$  鍵結電子對游離的結果，其對稱性和特徵是  $b_1(\sigma_{CCl})$ ，相對應圖 4-2(b) 中的分子軌域 25。第六個與第七個離子能態的理論計算值為 13.75 eV 和 14.01 eV，但是實驗上並無法清楚的解析出對應的譜帶，譜帶的標示依計算值為依據，分別為甲基上  $\pi$  鍵結電子對與碳原子與碳原子間的  $\sigma$  鍵結電子對游離的結果，其對稱性和特徵是  $b_2(\pi_{CH_3})$  和  $a_1(\sigma_{CC})$ ，相對應圖 4-2(b) 中的分子軌域 24 和 23。第八個與第九個離子能態的理論計算值為 14.91 eV 和 16.24 eV，但是實驗上無法解析出對應的譜帶，僅以譜帶最高強度位置訊號的能量 14.55 eV 和 15.53 eV 為標示，其對稱性和特徵是  $a_2(\pi_{CH_3})$  和  $b_2(\pi_{CH_3})$ ，分別對應圖 4-2(c) 中的分子軌域 22 和 21。第十個與第十一個離子能態的理論計算值為 16.64 eV 和 16.89 eV，而實驗也無法解析對應的兩譜帶，譜帶的標示依計算值為依據，其對稱性和特徵是  $a_1(\pi_{CH_3})$  和  $b_1(\pi_{CH_3})$ ，分別對應圖 4-2(c) 中的分子軌域 20 和 19。第八個至第十一個離子能態皆是甲基上  $\pi$  鍵結電子對游離的結果。

#### 4-1-2 門檻光電子光離子同現質譜

我們使用同步輻射光光游離氦氣、氫氣和氦氣等已知質荷比的鈍氣，進行本次實驗條件下的飛行時間校正，實驗結果如(4-1)式，校正曲線如圖 4-3 所示。

$$T_0(\text{ns}) = 2122.6 (m/z)^{1/2} + 217 \quad (4-1)$$

由此校正曲線得到質荷比 79, 77 和 41 的離子的飛行時間為 19.1、18.8 和 13.8  $\mu\text{s}$ 。

我們測量 2,2 二氯丙烷分子在 10.80 – 13.00 eV 光能量間約每 0.05 eV 的門檻光電子光離子同現質譜，數據擷取和處理方式同第三章所述。圖 4-4(a)-(p) 為 2,2 二氯丙烷在激發光能量範圍 10.80 – 13.00 eV 內測得的門檻光電子光離子同現質譜，本系列飛行時間質譜的解析度為 1 ns，其中質荷比 79 與 77 的離子訊號即  $\text{CH}_3\text{C}^{37}\text{ClCH}_3^+$  和  $\text{CH}_3\text{C}^{35}\text{ClCH}_3^+$ ，質荷比 41 的訊號是  $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+$  離子。由圖 4-4 中可以觀察到在 10.8 – 11.4 eV 光能量區間，碎片離子  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  的強度和半高寬明顯隨著光能量增高而增加，且沒有觀察到母離子 ( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$ ) 的生成。推測 2,2 二氯丙烷分子被光游離後，形成一個很不穩定的結構而馬上碎裂成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$ ，釋放大量的動能。此外，在能量高於 12.20 eV 時，碎裂離子  $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$  開始被觀察到。

本次實驗所得到的飛行時間質譜為一個非高斯分佈的方形波，隨著光能量持續增加，此方形波的特性就越來越明顯而不適合用高斯方程式去擬合，因此使用本實驗室自己寫的程式去擬合本次實驗所得的飛行時間質譜，特性與處理方式同第三章所述。程式擬合的結果如圖 4-4 中 10.8-11.4 eV 的飛行時間質譜所示，圖中也附有每個方形波對應的平均動能之機率。

## 4-2 2,2 二氯丙烷理論計算結果

我們使用 G3 方法中的 MP2(full)/6-31G(d) 層次計算得到的 2,2 二氯丙烷分子、2,2 二氯丙烷離子與碎裂離子結構如圖 4-5；鍵長以埃 ( $\text{\AA}$ ) 和鍵角以度 ( $^\circ$ ) 表示。在圖 4-5 中，(1)-(2) 分別是 2,2 二氯丙烷  $\text{C}_{2v}$  分子與相對應的 2,2 二氯丙烷離子結構，(3)-(9) 則是實驗觀察到的碎裂離子結構。

表 4-2 是有關 2,2 二氯丙烷解離通道的各種分子和離子之 G3、G3B3 與

B3LYP/6-311++G(3df,2p)方法的計算結果。表 4-3 是利用 G3、G3B3 與 B3LYP/6-311++G(3df,2p)方法計算 2,2 二氯丙烷離子解離途徑的反應能量。根據表 4-3 的量子理論計算結果顯示，解離通道  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  的反應能量預測值 10.73 eV(G3B3)可解釋同現質譜實驗在激發光能量小於 10.81 eV 時觀察到  $\text{CH}_3\text{ClCH}_3^+$  的結果。另外一個解離通道  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CCH}_2^+ + \text{HCl} + \text{Cl}$  的反應能量預測值 12.26 eV(G3B3)與同現質譜實驗觀察到  $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$  的初現能  $12.25 \pm 0.05$  eV 一致。

G3B3 方法計算 2,2 二氯丙烷的游離能為 10.51 eV，與由門檻光電子實驗所得的游離能  $10.78 \pm 0.02$  eV 有些許的差距。推測 2,2 二氯丙烷分子與其離子的結構有些許的不同，導致理論值與實驗值有明顯的誤差。另外，我們使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 2,2 二氯丙烷離子的位能曲面圖，做法是逐漸拉長 C-Cl 鍵並進行單點能量計算，描繪出位能曲線，如圖 4-6 所示。在圖 4-6 中，圓圈是使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算結構最佳化，三角形是以穩定的  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+(\text{I})$  結構與 Cl 原子慢慢拉近，方形則是以圖中的(b)結構(II)當出發點，將 C-Cl 鍵拉長的結果。我們得知  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  需要經過一個能障 10.74 eV(G3B3)比實驗觀測的游離能  $10.78 \pm 0.02$  eV 還要低，因此 2,2 二氯丙烷分子被光游離後，垂直躍遷到離子位能曲面的高點後，由於此時具有的能量足夠可以使 C-Cl 鍵斷裂，所以迅速的走向此一路徑。使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 2,2 二氯丙烷離子的位能曲面上的單點能量整理於表 4-4 (能量單位為 Hartree)，與表 4-5 (能量單位為 eV)。理論計算發現  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  的穩定結構中，兩個甲基位置是錯開的，因此，推測在解離的過程中，能量足夠讓  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  的兩個甲基形成錯開的穩定結構。我們嘗試使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  旋轉一個甲基的位能曲面圖如圖 4-7 所示，發現旋轉一個甲基所需的能量大約只需要 0.1 eV，所以  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  的兩個甲基可以容易的旋轉形成錯開的穩定結構。B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  旋



轉一個  $\text{CH}_3$  基的單點能量整理於表 4-6。

### 4-3 分枝比和平均動能釋放

由於本次實驗得到的飛行時間同現質譜是一個非高斯分佈的方形波而不適用 Origin 軟體內建的高斯方程式擬合，因此我們將各個光能量的同現質譜中的離子訊號積分，再照比例計算分枝比。圖 4-8 是  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  和  $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$  在光能量範圍 12.00–13.00 eV 間的分枝比，圓圈為  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  和方形為  $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$  的離子生成含量比例。我們得知 2,2 二氯丙烷分子在光能量 12.15 eV 之前只有生成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ ，並沒有看到母離子 ( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$ ) 的訊號，而在約 12.20 eV 開始有碎片離子  $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$  產生。在本實驗中所的得到的飛行時間質譜均看不到母離子 ( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$ ) 的生成，表示此分子一接受到光游離後，馬上碎裂成其他離子碎片，與我們利用理論計算 B3LYP/6-311++G(3df,2p) 層次模擬 C-Cl 鍵斷裂的結果吻合。

在門檻光電子光離子同現質譜中，因為碎片離子  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  訊號不適用 Origin 軟體內建的高斯方程式擬合，所以採用本實驗室自己寫的程式來擬合而得到的動能釋放如表 4-7。圖 4-9 是解離通道  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  在光能量範圍 10.80–11.40 eV 釋放的平均動能，圓圈為程式擬合、實線為衝擊模型計算和虛線為準平衡理論計算結果。預測動能釋放的準平衡理論計算所需要  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  的振動頻率，採用 G3B3 方法所得的 B3LYP/6-31G(d) 的理論計算值乘上修正因子 0.96，經修正後的波數 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 列於表 4-8。由圖 4-9 中，我們發現 2,2 二氯丙烷被光游離後釋放出大量的動能與準平衡理論計算出的趨勢不符，因此，也嘗試用著使用非統計方式且適用於解離通道釋放大量動能的衝擊模型 (impulsive model) [37,38]。衝擊模型計算的數學式表示如下。

$$\langle \text{KER} \rangle = (\mu_b / \mu_f) E_{\text{avail}} \quad (4-2)$$

$\mu_b$  為斷鍵的兩個原子的約化質量(C 和 Cl)， $\mu_f$  是斷鍵後兩個產物的約化質量( $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  和 Cl)， $E_{\text{avail}}$  為光能量與預測的初現能的差值( $E_{\text{avail}} = h\nu - 10.73$ )。計算結果與解離通道  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  釋放大量平均動能的趨勢相符，但初現能利用程式線性擬合是在 10.53 eV 被觀察到，仍有些許的差異。

#### 4-4 2,2 二氯丙烷解離通道機制

以理論計算推測 2,2-二氯丙烷離子的兩種解離通道：



2,2 二氯丙烷的解離通道預測以實驗中觀察到的碎片離子為  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  或  $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+$  為目標。當 2,2 二氯丙烷分子開始被光游離後，由於此過程很快，所以其分子結構不變，但是其內能大於解離能障而導致第一個 C-Cl 鍵馬上斷裂生成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$ ，並且釋放出大量的動能；而當光能量持續增加到某一程度時，推測第二個 C-Cl 鍵與鄰近的 C-H 鍵可能會形成一個四圓環的過渡態，進而生成  $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+ + \text{Cl} + \text{HCl}$ 。

由理論計算結果發現  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_2^+ + \text{HCl}$  此解離通道所需的反應能量為 10.18 eV，但是在飛行時間質譜實驗結果中並沒有發現  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2^+$  離子的生成，因此推測 2,2 二氯丙烷分子在形成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2^+$  離子時可能會先經過一個高能障的四圓環過渡態進而解離成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2^+ + \text{HCl}$ 。圖 4-10 是以 G3B3 方法計算求得 2,2 二氯丙烷離子形成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2^+ +$

HCl 可能解離通路之示意圖；分子結構以 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。經由理論計算發現此一過渡態的能量為 11.49 eV 比形成  $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  的能量 10.73 eV 要高出許多，因此可以合理的解釋本次實驗所觀察到的結果。

#### 4-5 結論

我們利用分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜技術，研究 2,2 二氯丙烷分子的門檻光電子能譜，並利用 MP2/6-311+G\*\*層次計算進行譜帶的指派。也研究特定能量 2,2 二氯丙烷離子在 10.80 – 13.00 eV 間的解離動態學。實驗結果顯示 2,2 二氯丙烷離子在此光能量範圍內有兩個解離途徑， $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  和  $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+ + \text{HCl} + \text{Cl}$ 。理論計算預測 2,2 二氯丙烷被光游離後形成的 2,2 二氯丙烷離子結構不穩定而馬上解離成  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$  並釋放大量的動能，合理解釋同現質譜中看不到母離子 ( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$ ) 訊號的結果，和釋放的平均動能可用衝擊模型描述。我們由同現質譜中  $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$  和  $\text{CH}_2\text{CCH}_3^+$  的飛行時間譜線面積的分析，也得到 12.00 – 13.00 eV 間的分枝比。

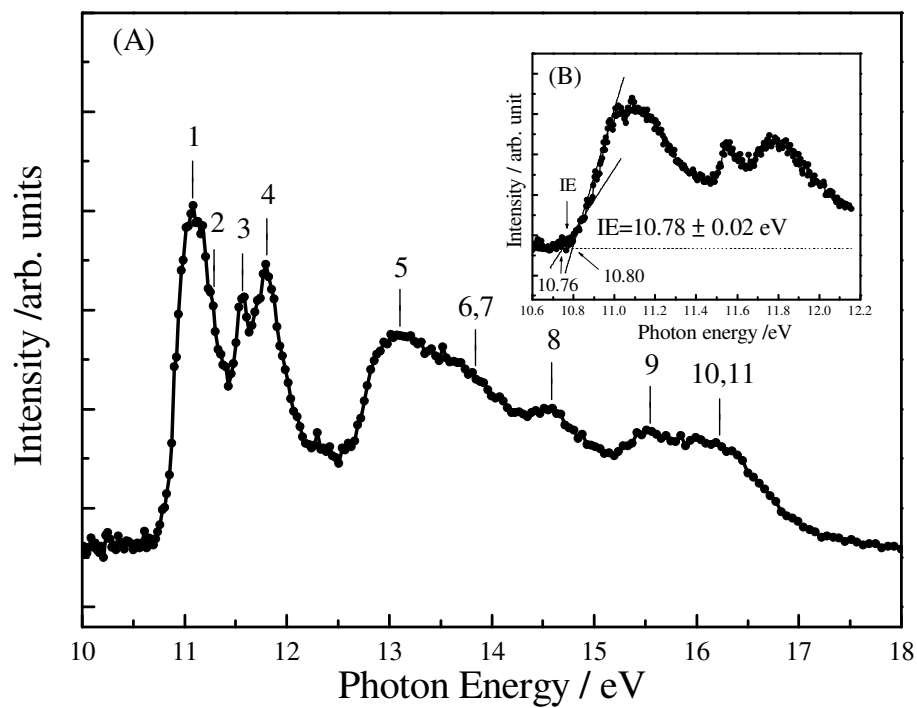


圖 4-1 (A) 2,2 二氯丙烷( $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ )在能量範圍 10-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派 (B) 2,2 二氯丙烷在能量範圍 10.6-12.2 eV 的門檻光電子能譜。



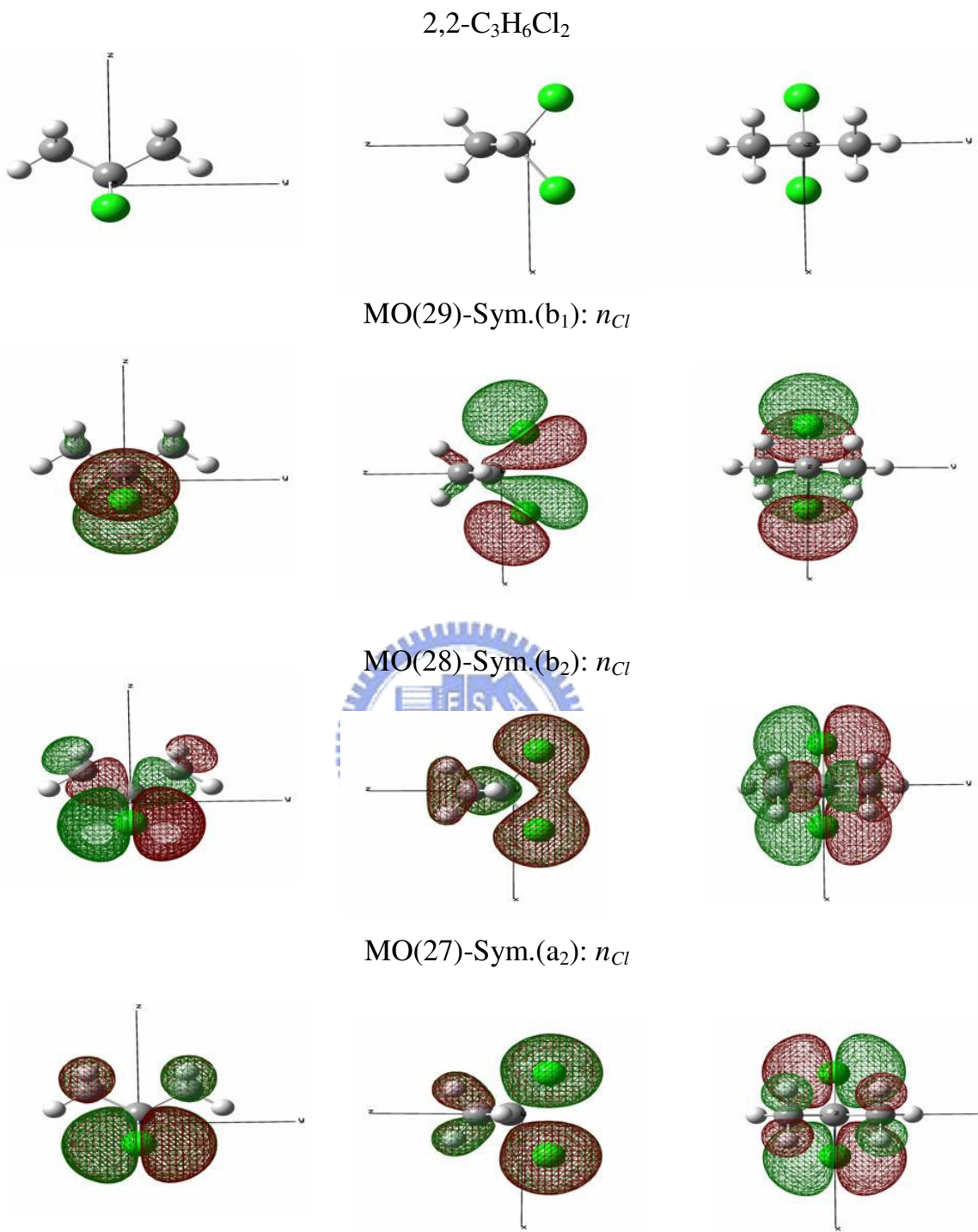


圖 4-2(a) 2,2 二氯丙烷分子軌域 29 到 27 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

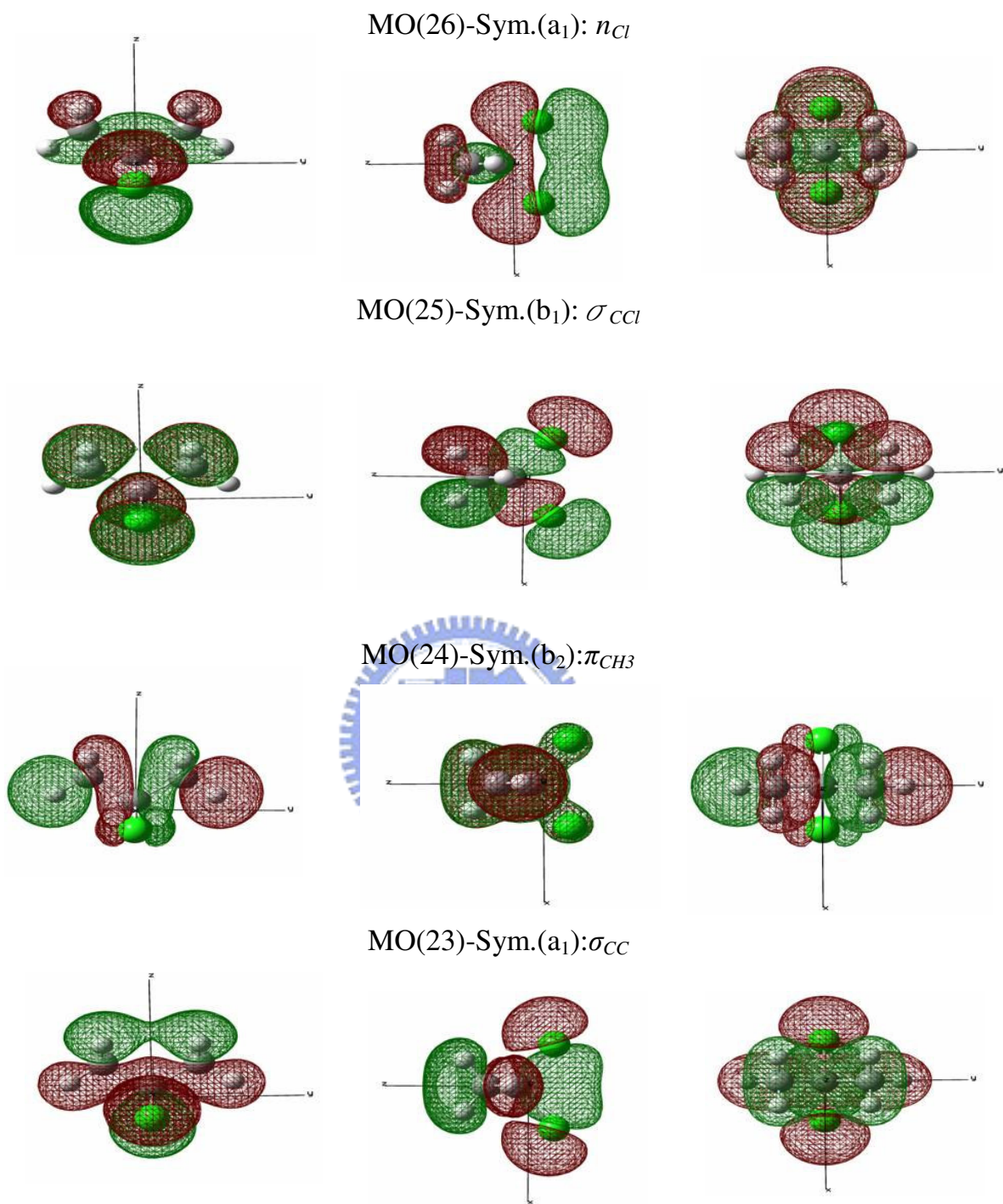


圖 4-2(b) 2,2 二氯丙烷分子軌域 26 到 23 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

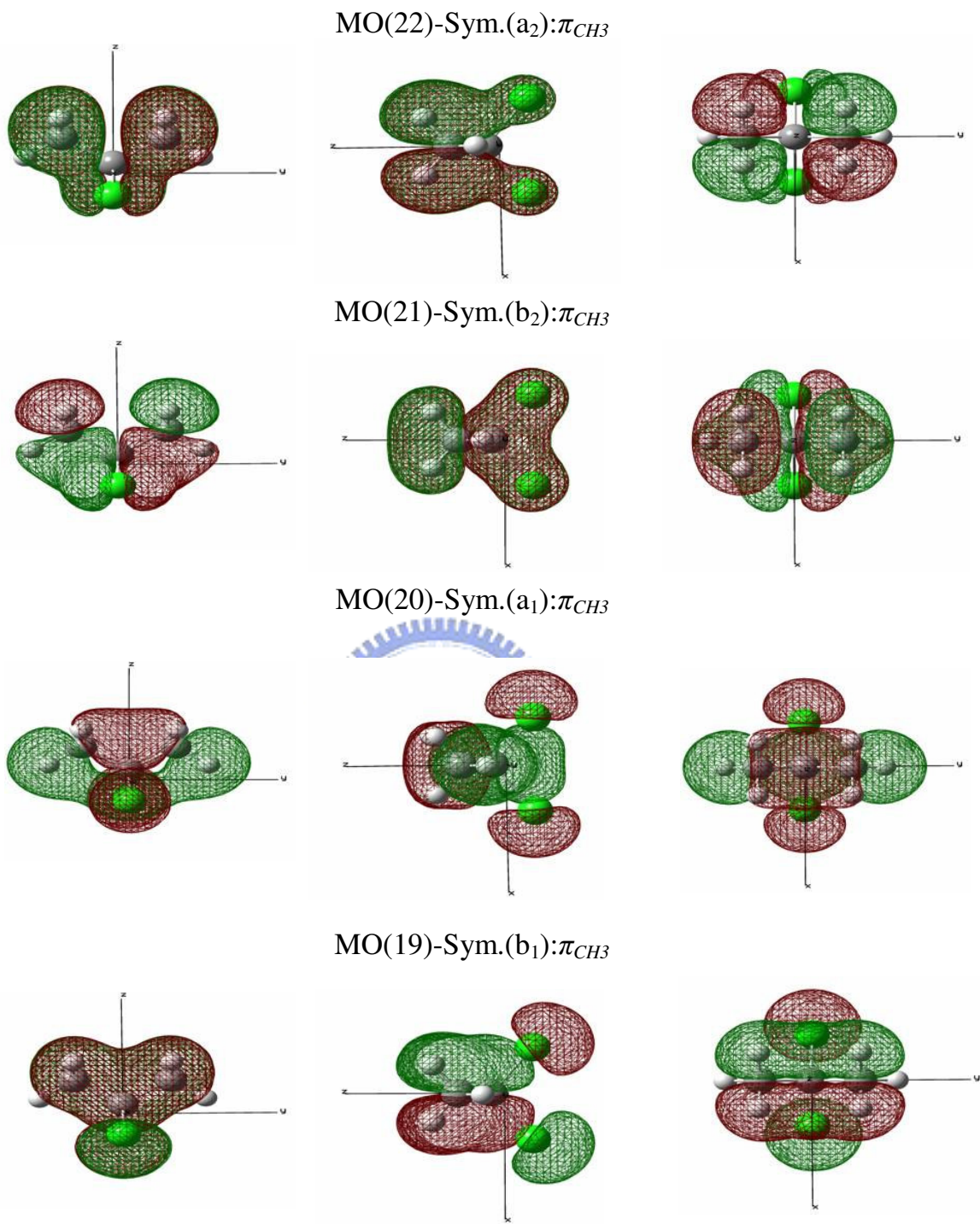


圖 4-2(c) 2,2 二氯丙烷分子軌域 22 到 19 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

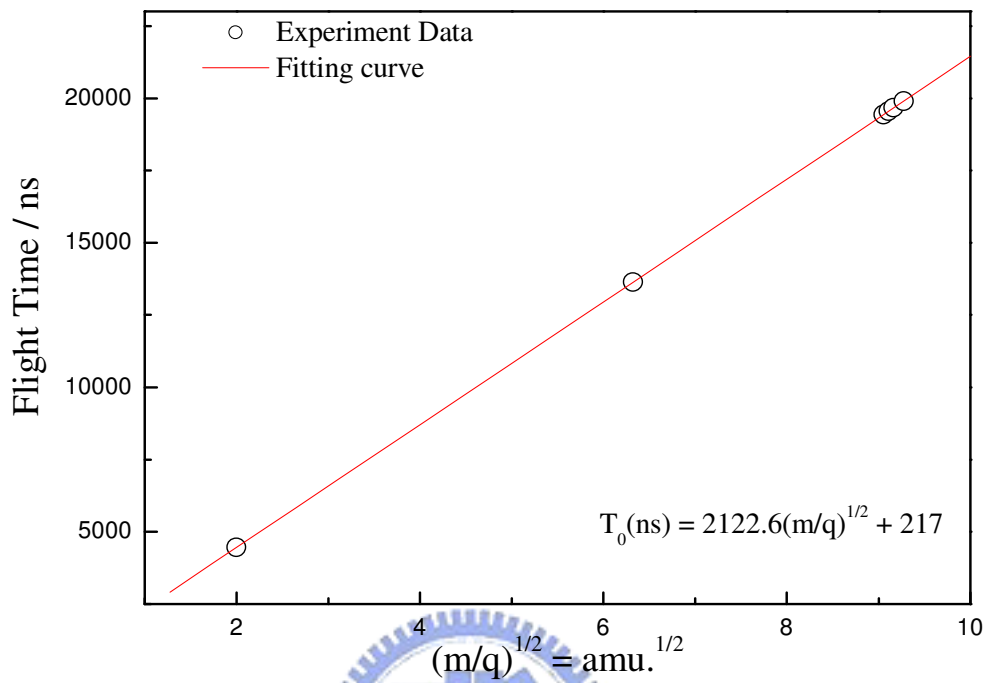


圖 4-3 研究 2,2 二氯丙烷離子光游離解離動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線。

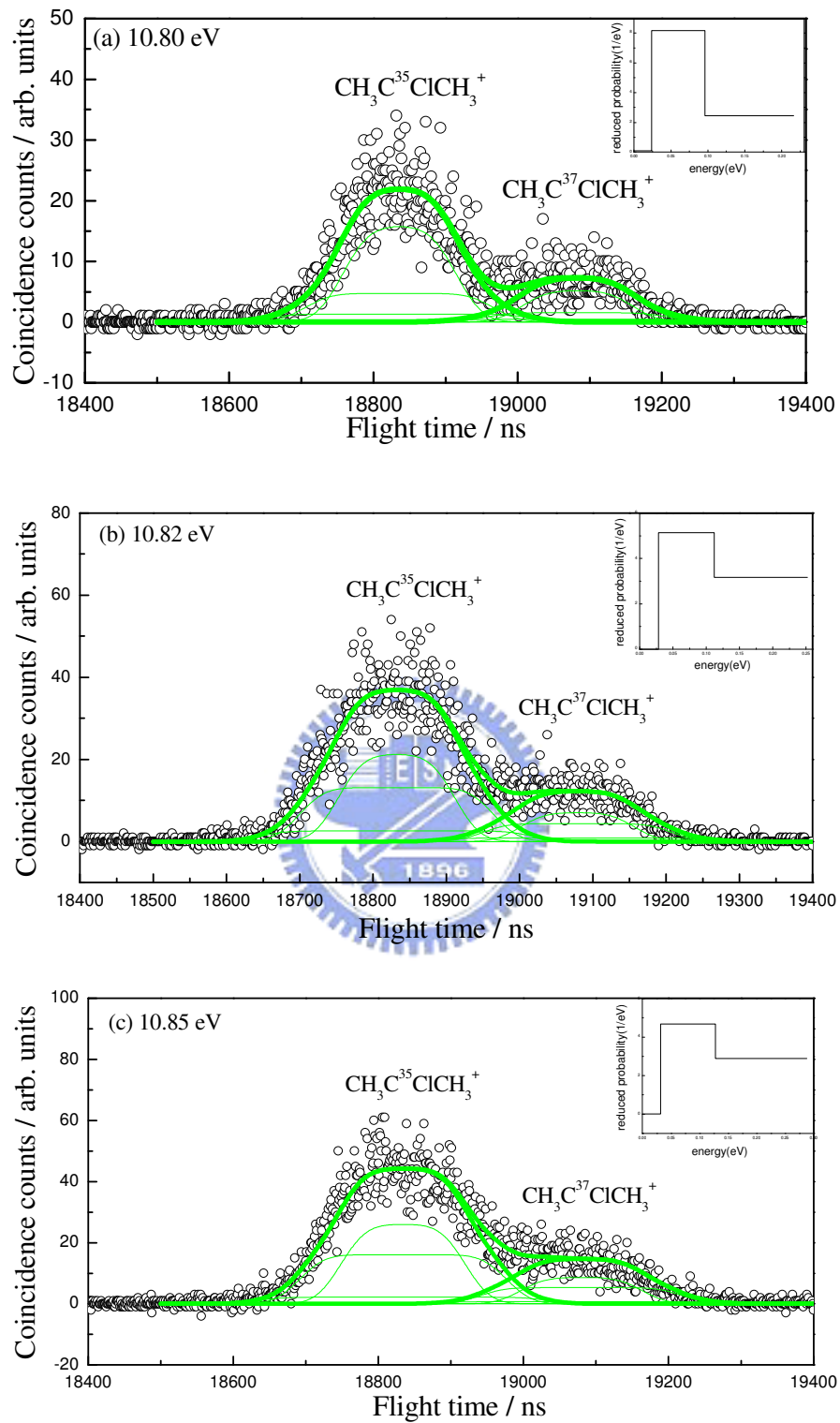


圖 4-4-1 激發光能量(a) 10.80 (b) 10.82 (c) 10.85 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。



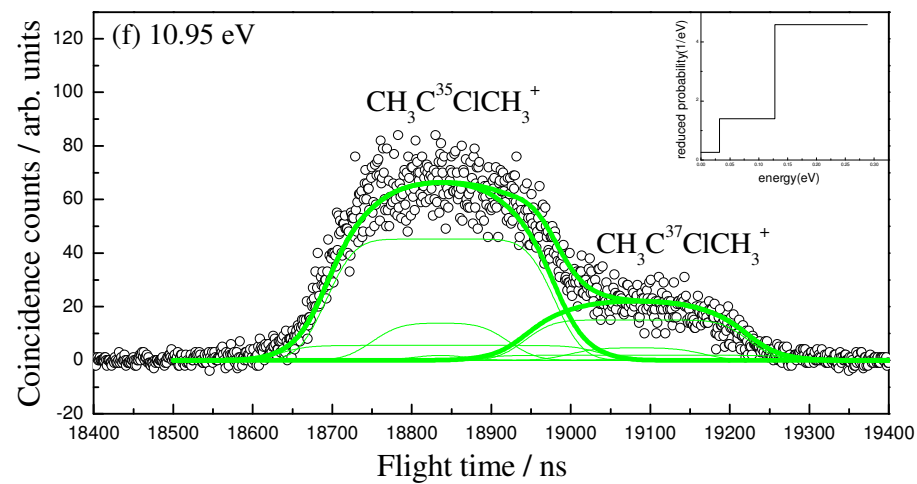
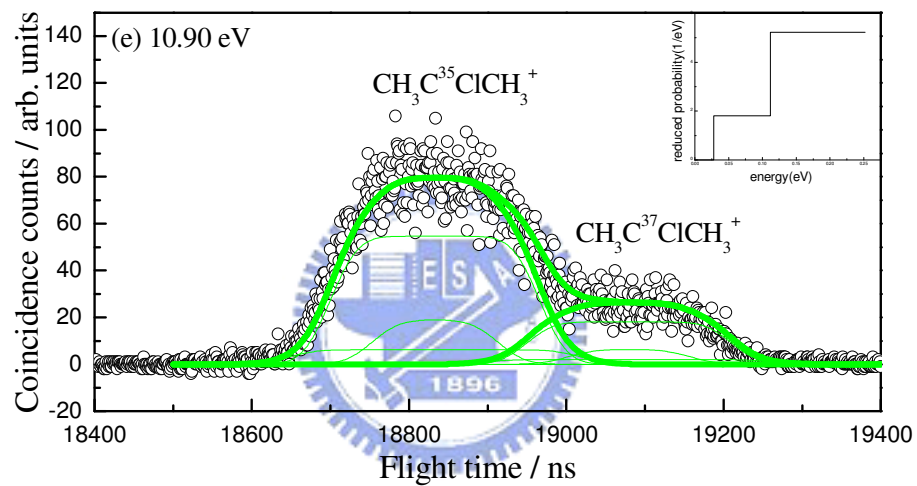
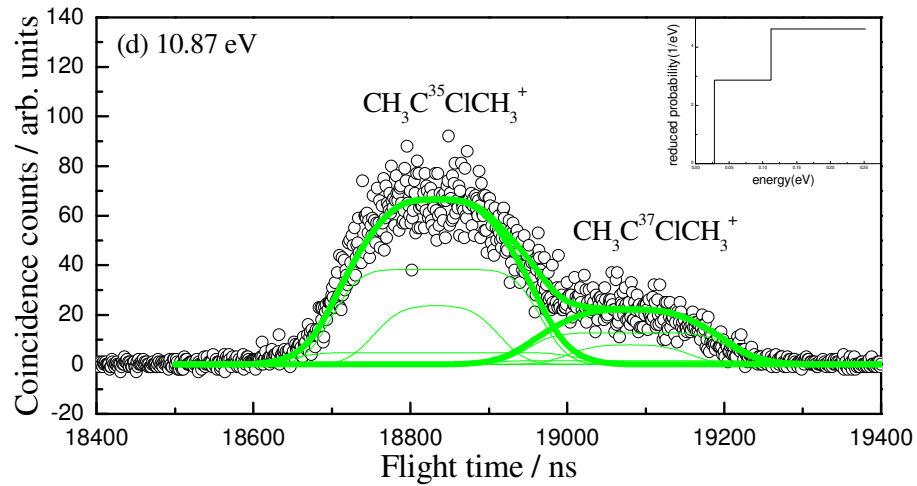


圖 4-4-2 激發光能量(d) 10.87 (e) 10.90 (f) 10.95 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。

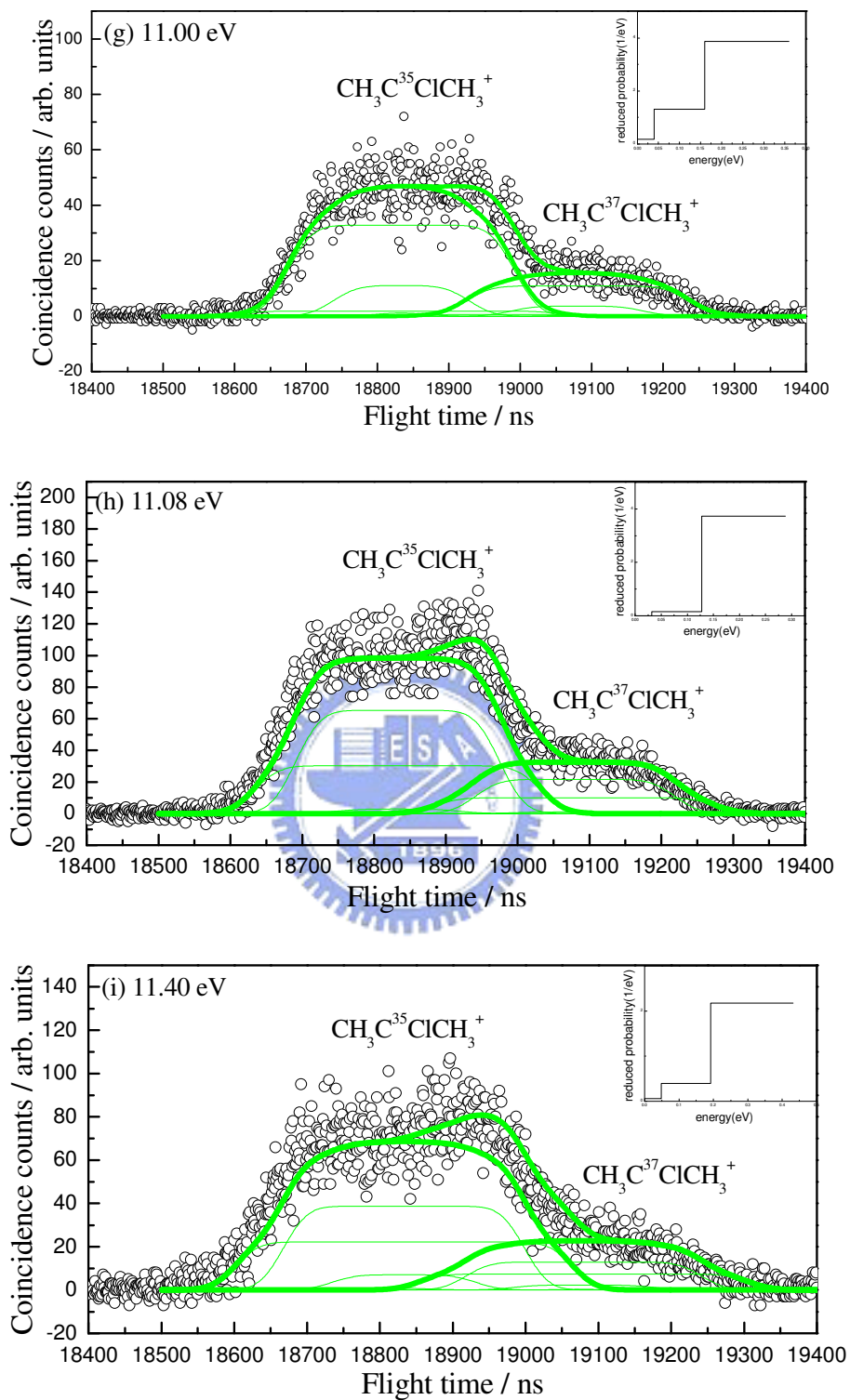


圖 4-4-3 激發光能量(g) 11.00 (h) 11.08 (i) 11.40 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。

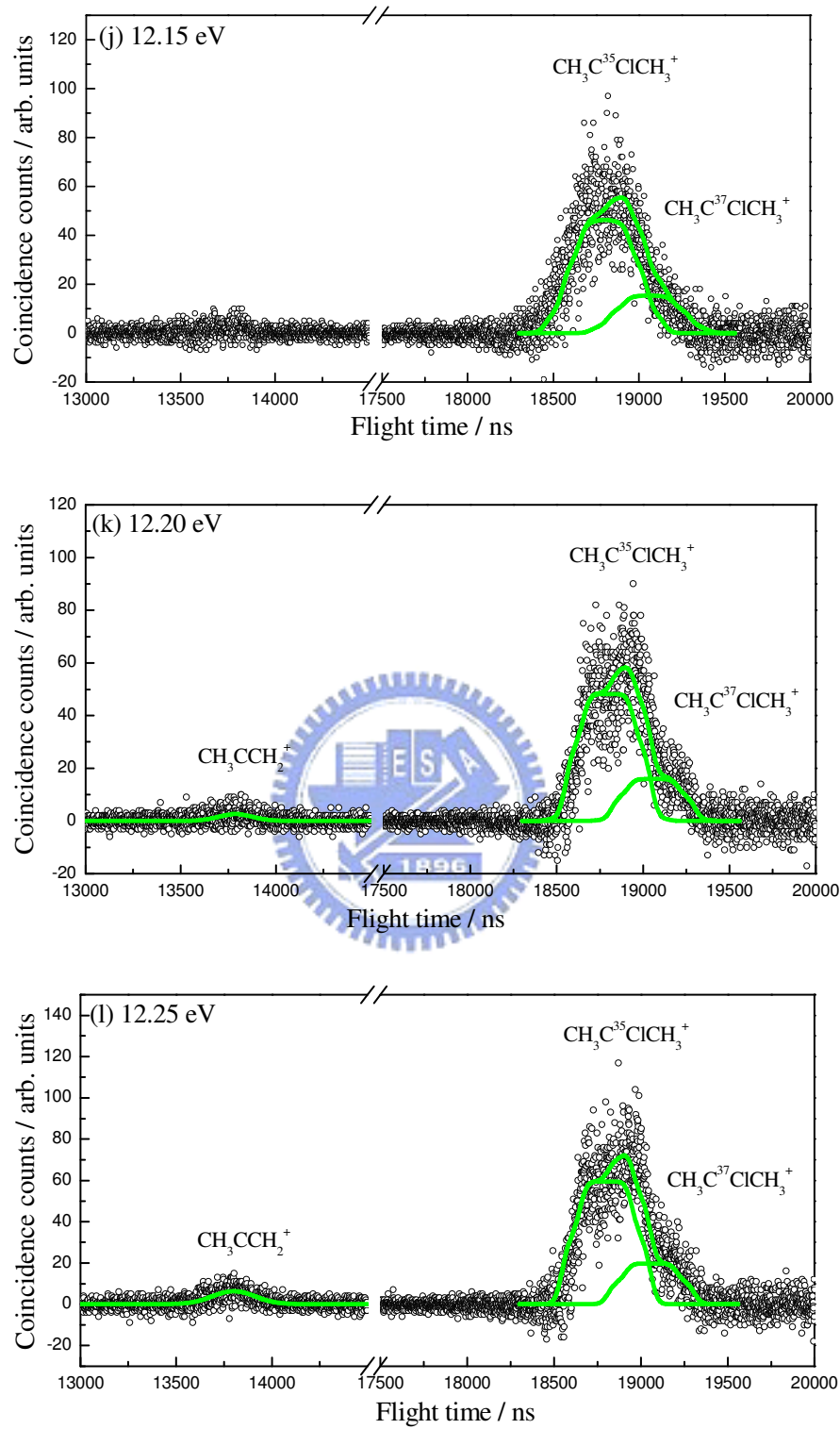


圖 4-4-4 激發光能量(j) 12.15 (k) 12.20 (l) 12.25 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。