

圖 4-4-5 激發光能量(m) 12.50 (n) 12.60(o) 12.80 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。

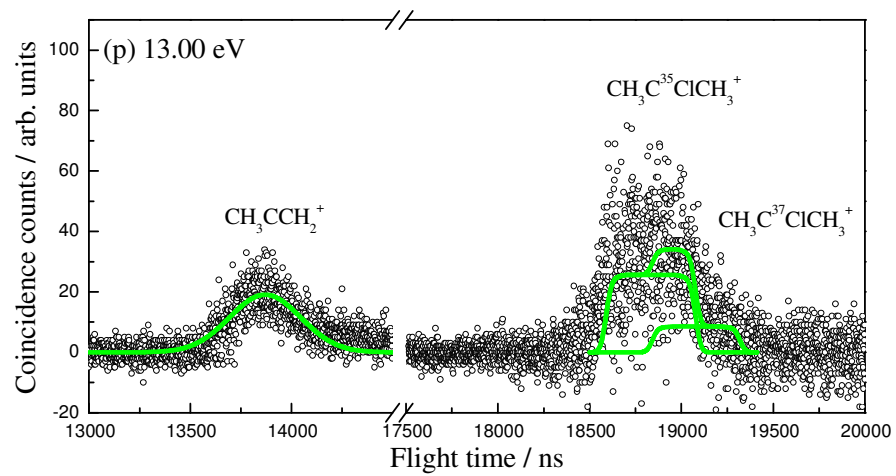
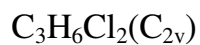
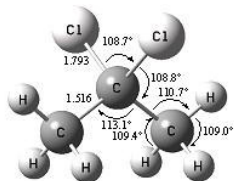


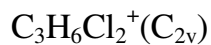
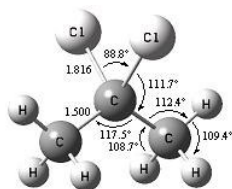
圖 4-4-6 激發光能量(p) 13.00 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜。



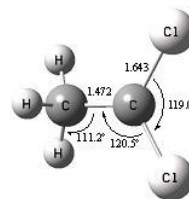
(1)



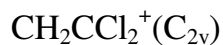
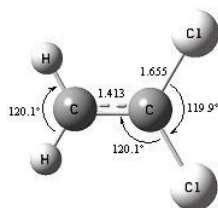
(2)



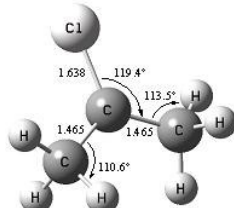
(3)



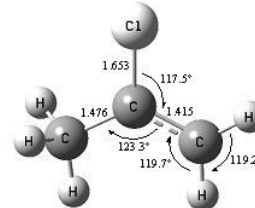
(4)



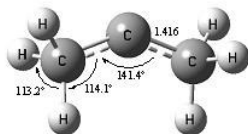
(5)



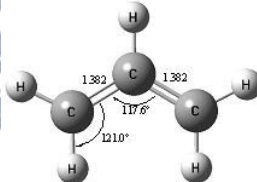
(6)



(7)



(8)



(9)

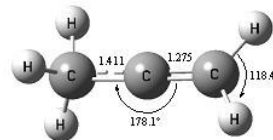


圖 4-5 G3 方法中的 MP2(full)/6-31G(d) 層次計算所得之 2,2- $C_3H_6Cl_2$ 與離子
 碎裂結構；鍵長以埃 (\AA) 和鍵角以度 ($^\circ$) 表示。

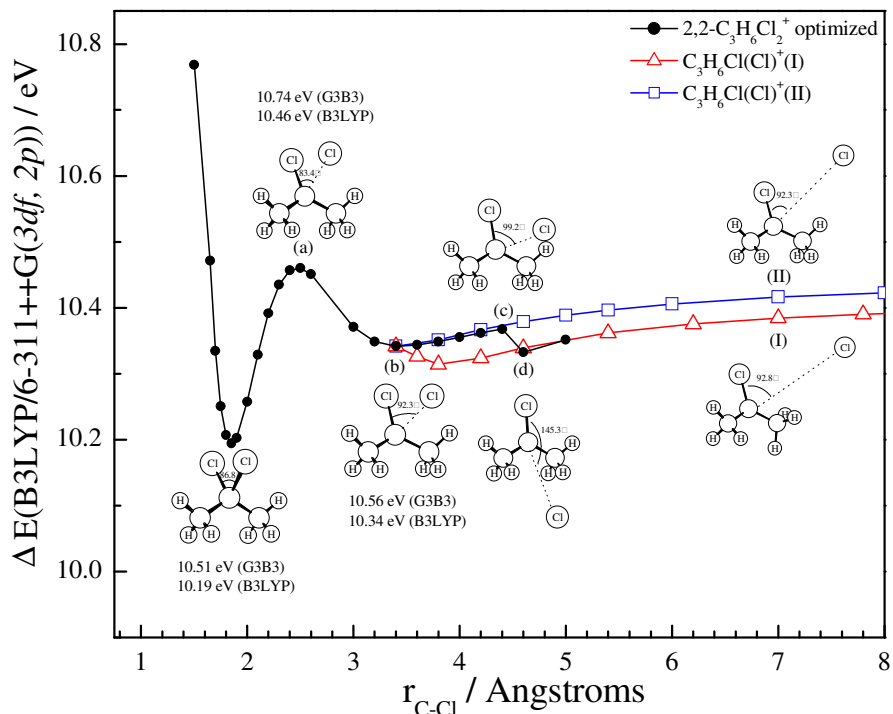


圖 4-6 使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 2,2 二氯丙烷離子的位能曲面圖；圓圈是利用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次結構最佳化，三角形是以穩定的 $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ (I) 結構與 Cl 原子慢慢拉近，方形則是以圖中的 (b) 結構 (II) 當出發點，將 C-Cl 鍵拉長的結果。

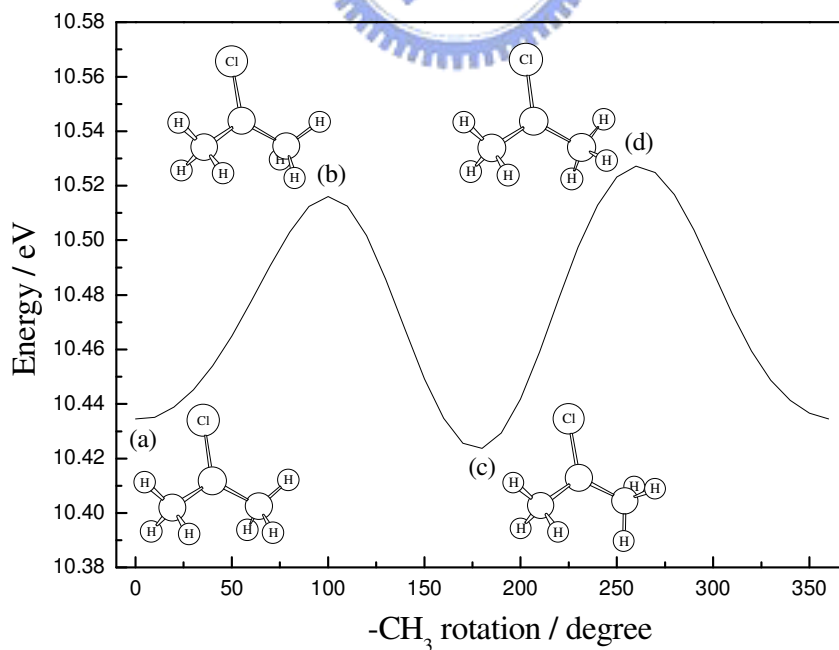


圖 4-7 使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ 旋轉一個甲基的位能曲面圖。

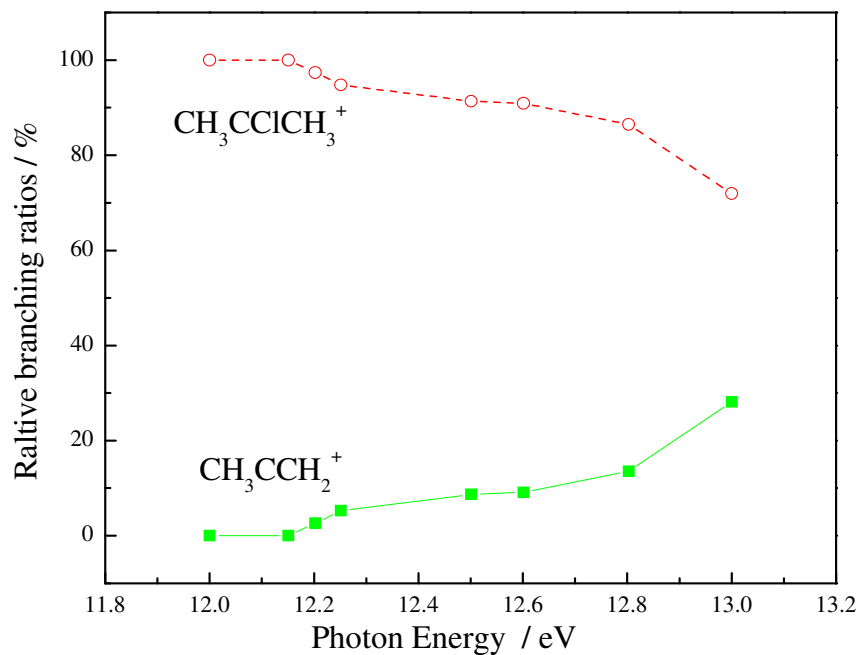


圖 4-8 $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ 和 $\text{CH}_3\text{CCH}_2^+$ 在光能量範圍 12.00–13.00 eV 間的分枝比。

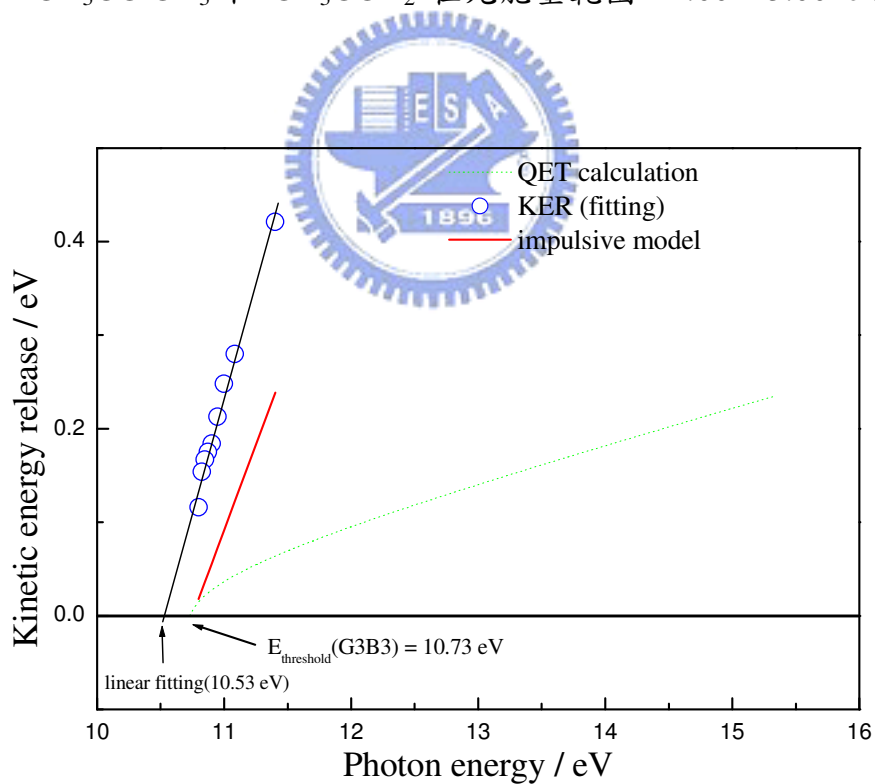


圖 4-9 解離通道 $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$ 在光能量範圍 10.80–11.40 eV 釋放的平均動能，圓圈為程式擬合、實線為衝擊模型計算和虛線為準平衡理論計算結果。

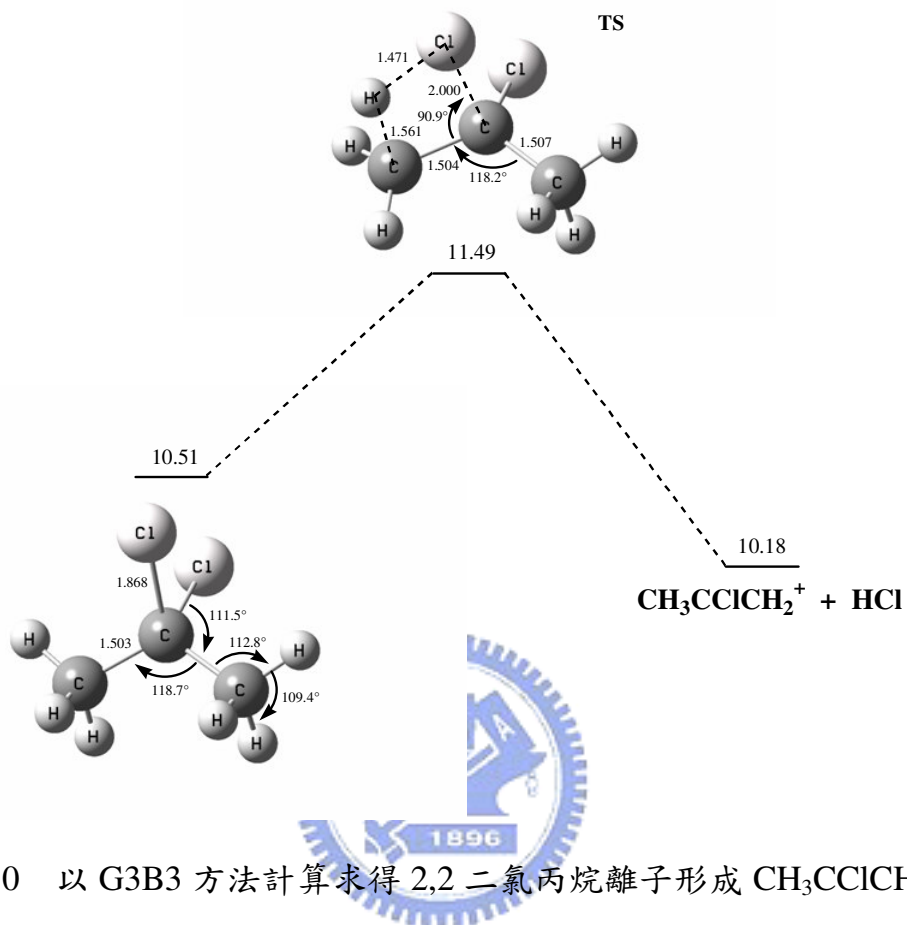


圖 4-10 以 G3B3 方法計算求得 2,2 二氯丙烷離子形成 $\text{CH}_3\text{CClCH}_2^+ + \text{HCl}$ 可能解離通路之位能示意圖；分子結構以 B3LYP/6-31G(d)層次最佳化，鍵長以埃 (Å) 和鍵角以度 (°) 表示，能量單位為 eV。

表(4-1) 2,2 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.	Exp. VIE	MP2		
	/eV	/6-311+G**	Sym.	Character
		E_{cal}/eV		
	10.78 ^a	10.51 ^b		
1	11.01	11.01	b ₁	<i>n</i> _{Cl}
2	11.25	11.20	b ₂	<i>n</i> _{Cl}
3	11.57	11.60	a ₂	<i>n</i> _{Cl}
4	11.81	11.81	a ₁	<i>n</i> _{Cl}
5	13.10	13.29	b ₁	σ_{CCl}
6	~13.86	13.75	b ₂	π_{CH_3}
7	~13.86	14.01	a ₁	σ_{CC}
8	14.55	14.91	a ₂	π_{CH_3}
9	15.53	16.24	b ₂	π_{CH_3}
10	~16.23	16.64	a ₁	π_{CH_3}
11	~16.23	16.89	b ₁	π_{CH_3}

^a 本次實驗觀測的游離能。

^b G3B3 方法所得的垂直躍遷游離能 (VIE)。

表(4-2) 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。

Species	Symmetry	$E_0(G3)$ /hartree	$E_0(G3B3)$ /hartree	$B3LYP/6-311++G(3df,2p)$ /hartree
2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂	C _{2v} (¹ A ₁)	-1037.92996 -1037.92666 ^a	-1037.93451	-1038.44458
2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺	C _{2v} (¹ A ₁)	-1037.53681 ^b -1037.52389 ^c	-1037.54812 -1037.52813 ^c	-1038.06995 -1038.05412 ^c
CH ₃ CCl ₂ ⁺	C _s (¹ A')	-997.71801	-997.72176	
CH ₂ CCl ₂ ⁺	C _{2v} (¹ A ₁)	-997.07397	-997.07779	
CH ₃ CClCH ₃ ⁺	C ₁ (² A)	-577.54411	-577.54752	-577.89388
CH ₃ CClCH ₂ ⁺	C ₁ (² A)	-576.90079	-576.90442	-577.24347
CH ₃ CCH ₃ ⁺	C ₂ (² A)	-117.39148	-117.39433	
CH ₂ CHCH ₂ ⁺	C ₁ (¹ A)	-116.84410	-116.84656	
CH ₃ CCH ₂ ⁺	C ₁ (² A)	-116.83242	-116.83524	
Cl ₂	C _{∞h} (¹ Σ _g)	-920.07127	-920.07363	
HCl	C _{∞v} (¹ Σ)	-460.65466	-460.65613	-460.83854
Cl	K _h (² S)	-459.99096	-459.99274	-460.16841
CH ₄	T _d (¹ A ₁)	-40.45763	-40.45828	
CH ₃	D _{3h} (² A'' ₂)	-39.79330	-39.79362	
H	K _h (² S)	-0.50100	-0.50109	
2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺ (TS)	C ₁ (² A)		-1037.51232	
TS ^d	C _s (² A')		-1037.53994	-1038.06018
LM ^e	C _s (² A')		-1037.54633	-1038.06453

^a ZPE for MP2 (零點能用 MP2 取代 HF)

^b ZPE for MP2 (HF 計算有一個虛頻，不是穩定結構，改用 MP2 的零點能取代)

^c 分子游離後變成離子，結構不變

^d 相對於圖 4-6 中的(a)

^e 相對於圖 4-6 中的(b)

表(4-3) 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。

Dissociative photoionization of 2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ →	AE(exp.) /eV	ΔE(G3) /eV	ΔE(G3B3) /eV	ΔE(B3LYP/6-311++G(3df,2p)) /eV
2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺	10.78±0.02 ^a	10.61 ^b 11.05 ^c	10.51 11.06 ^c	10.19 10.63 ^c
CH ₃ CClCH ₂ ⁺ + HCl		10.19 10.17 ^d	10.18 -	9.87
CH ₃ CClCH ₃ ⁺ + Cl	<10.81	10.75	10.73	10.40
CH ₂ CCl ₂ ⁺ + CH ₄		10.84	10.84	
CH ₃ CCl ₂ ⁺ + CH ₃		11.39	11.41	
CH ₂ CHCH ₂ ⁺ + HCl + Cl		11.98	11.95	
CH ₃ CCH ₂ ⁺ + HCl + Cl	12.25±0.05	12.30	12.26	
CH ₃ CCH ₃ ⁺ + Cl ₂		12.71	12.70	
CH ₃ CClCH ₂ ⁺ + H + Cl		14.62	14.59	
CH ₃ CCH ₃ ⁺ + Cl + Cl		15.14	15.09	
CH ₂ CCl ₂ ⁺ + H + CH ₃		15.28	15.29	
2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺ (TS)			11.49	
TS ^e			10.74	10.46
LM ^f			10.56	10.34

^a 本次實驗觀測的游離能

^b ZPE for MP2 (離子算出來的 HF 有虛頻，所以 ZPE 用 MP2 取代 HF 所得的結果)

^c 分子游離後變成離子，結構不變

^d ZPE for MP2 (此能量的 ZPE 全部都是 MP2 取代 HF 算計的結果)

^e 相對於圖 4-6 中的(a)

^f 相對於圖 4-6 中的(b)

表(4-4) B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 2,2 二氯丙烷分子與其相對應的離子的位能曲面上的單點能量，能量單位是 Hartree。

Species	$r_{C-Cl}/\text{Å}$	Neutral opt /hartree	$r_{C-Cl}/\text{Å}$	Ion opt /hartree	$r_{C-Cl}/\text{Å}$	Ion no opt /hartree	$r_{C-Cl}/\text{Å}$	Ion far no opt /hartree
	1.5	-1038.39795	1.5	-1038.04885	3.4	-1038.06453	3.4	-1038.06453
	1.6	-1038.42679	1.65	-1038.05977	3.8	-1038.06418	3.6	-1038.06510
	1.7	-1038.44037	1.7	-1038.06479	4.2	-1038.06361	3.8	-1038.06554
	1.8	-1038.44451	1.75	-1038.06788	4.6	-1038.06316	4.2	-1038.06519
1.817	-1038.44458		1.8	-1038.06949	5.0	-1038.06280	4.6	-1038.06463
	1.9	-1038.44310	1.852	-1038.06995	5.4	-1038.06251	5.4	-1038.06380
	2.0	-1038.43856	1.9	-1038.06964	6.0	-1038.06218	6.2	-1038.06329
	2.1	-1038.43240	2.0	-1038.06762	7.0	-1038.06178	7.0	-1038.06296
	2.2	-1038.42558	2.1	-1038.06502	8.0	-1038.06155	7.8	-1038.06275
	2.3	-1038.41862	2.2	-1038.06270	9.0	-1038.06143	8.6	-1038.0626
	2.4	-1038.41178	2.3	-1038.06110	10.0	-1038.06136	9.0	-1038.06255
	2.5	-1038.40522	2.4	-1038.06031	11.0	-1038.06132	10.5	-1038.06244
	2.6	-1038.39897	2.5	-1038.06018 ^a			11.0	-1038.06242
	2.7	-1038.39306	2.6	-1038.06052				
	2.8	-1038.38749	3.0	-1038.06346				
	3.3	-1038.36436	3.2	-1038.06428				
	3.7	-1038.35074	3.4	-1038.06453 ^b				
	4.1	-1038.36149	3.6	-1038.06447				
			3.8	-1038.06427				
			4.0	-1038.06403				
			4.2	-1038.06380				
			4.4	-1038.06358				
			4.6	-1038.06487				
			5.0	-1038.06417				

^a TS structure ; ^b LM structure ; neutral to ion(VIE) is -1038.05412 hartree ; far away is -1038.06229 hartree

表(4-5) B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 2,2 二氯丙烷分子與其相對應的離子的位能曲面上的單點能量，能量單位是 eV。

Species	$r_{C-Cl}/\text{\AA}$	Neutral opt /eV	$r_{C-Cl}/\text{\AA}$	Ion opt /eV	$r_{C-Cl}/\text{\AA}$	Ion no opt /eV	$r_{C-Cl}/\text{\AA}$	Ion far no opt /eV
	1.5	1.269	1.5	10.768	3.4	10.342	3.4	10.342
	1.6	0.484	1.65	10.471	3.8	10.351	3.6	10.326
	1.7	0.115	1.7	10.335	4.2	10.367	3.8	10.314
	1.8	0.002	1.75	10.251	4.6	10.379	4.2	10.324
1.817	0.000	1.8	10.207	5.0	10.389	4.6	10.339	
	1.9	0.040	1.852	10.194	5.4	10.397	5.4	10.362
	2.0	0.164	1.9	10.203	6.0	10.406	6.2	10.376
	2.1	0.331	2.0	10.258	7.0	10.416	7.0	10.384
	2.2	0.517	2.1	10.329	8.0	10.423	7.8	10.390
	2.3	0.706	2.2	10.392	9.0	10.426	8.6	10.394
	2.4	0.892	2.3	10.435	10.0	10.428	9.0	10.396
	2.5	1.071	2.4	10.457	11.0	10.429	10.5	10.399
	2.6	1.241	2.5	10.460 ^a			11.0	10.399
	2.7	1.402	2.6	10.451				
	2.8	1.553	3.0	10.371				
	3.3	2.183	3.2	10.349				
	3.7	2.553	3.4	10.342 ^b				
	4.1	2.261	3.6	10.343				
			3.8	10.349				
			4.0	10.355				
			4.2	10.362				
			4.4	10.368				
			4.6	10.332				
			5.0	10.351				

^aTS structure ; ^bLM structure ; neutral to ion(VIE) is 10.625 eV ; far away eV is 10.403 eV

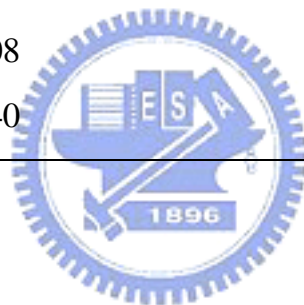
表(4-6) B3LYP/6-311++G(3df,2p)層次計算 $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ 旋轉一個 CH_3 基在位能曲面上的單點能量。

Species	$-\text{CH}_3 / ^\circ$	hartree	eV ^a	$-\text{CH}_3 / ^\circ$	hartree	eV ^a
	0	-577.89271	10.43	190	-577.89291	10.43
	10	-577.89269	10.44	200	-577.89244	10.44
	20	-577.89255	10.44	210	-577.89180	10.46
	30	-577.89232	10.45	220	-577.89109	10.48
	40	-577.89200	10.45	230	-577.89040	10.50
	50	-577.89159	10.46	240	-577.88983	10.51
	60	-577.89113	10.48	250	-577.88945	10.52
	70	-577.89065	10.49	260	-577.88931	10.53
	80	-577.89019	10.50	270	-577.88939	10.52
	90	-577.88985	10.51	280	-577.88969	10.52
	100	-577.88971	10.52	290	-577.89016	10.50
	110	-577.88984	10.51	300	-577.89073	10.49
	120	-577.89024	10.50	310	-577.89130	10.47
	130	-577.89083	10.49	320	-577.89180	10.46
	140	-577.89151	10.47	330	-577.89219	10.45
	150	-577.89217	10.45	340	-577.89246	10.44
	160	-577.89270	10.43	350	-577.89264	10.44
	170	-577.89304	10.43	360	-577.89271	10.43
	180	-577.89311	10.42			

^a eV 值為解離成 $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$ 所需的能量

表(4-7) $2,2\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CClCH}_3^+ + \text{Cl}$ 解離通道利用程式擬合在各個光能量下的平均動能釋放。

PE/eV	$\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ (程式) <T>/eV
10.80	0.116
10.82	0.154
10.85	0.167
10.87	0.175
10.90	0.184
10.95	0.213
11.00	0.248
11.08	0.280
11.40	0.421



表(4-8) $\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$ 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	Vibrational	wave numbers / cm^{-1}
$\text{CH}_3\text{CClCH}_3^+$	$\nu_1(\text{a})$	85
	$\nu_2(\text{a})$	161
	$\nu_3(\text{a})$	369
	$\nu_4(\text{a})$	372
	$\nu_5(\text{a})$	437
	$\nu_6(\text{a})$	667
	$\nu_7(\text{a})$	794
	$\nu_8(\text{a})$	934
	$\nu_9(\text{a})$	940
	$\nu_{10}(\text{a})$	1000
	$\nu_{11}(\text{a})$	1194
	$\nu_{12}(\text{a})$	1251
	$\nu_{13}(\text{a})$	1319
	$\nu_{14}(\text{a})$	1321
	$\nu_{15}(\text{a})$	1375
	$\nu_{16}(\text{a})$	1378
	$\nu_{17}(\text{a})$	1437
	$\nu_{18}(\text{a})$	1441
	$\nu_{19}(\text{a})$	2853
	$\nu_{20}(\text{a})$	2862
	$\nu_{21}(\text{a})$	2975
	$\nu_{22}(\text{a})$	2977
	$\nu_{23}(\text{a})$	3053
	$\nu_{24}(\text{a})$	3054