

目 錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
目錄	iii
圖目錄	v
表目錄	xi
第一章 緒論.....	
1-1 1,3 二氯丙烷.....	1
1-2 2,2 二氯丙烷.....	2
1-3 同現光譜.....	3
第二章 實驗技術和理論計算.....	
2-1 實驗原理.....	6
2-1-1 分子束.....	6
2-1-2 飛行時間質譜儀.....	8
2-1-3 門檻光電子能譜儀.....	9
2-1-4 門檻光電子光離子同現質譜.....	10
2-2 實驗系統.....	11
2-2-1 同步輻射光源.....	11
2-2-2 真空抽氣系統.....	12
2-2-3 門檻光電子能譜儀.....	13
2-2-4 離子飛行時間質譜儀.....	13
2-3 實驗步驟.....	14
2-3-1 光束線光軸校準.....	14

2-3-2	樣品前處理.....	14
2-3-3	門檻光電子能譜訊號和離子能譜測量.....	15
2-4	理論計算方法.....	16
2-4-1	電子密度泛函數理論.....	17
2-4-2	基底函數.....	17
2-4-3	Gaussian-3(G3)計算方法.....	19
2-4-4	Gaussian-3(G3//B3LYP)計算方法.....	21
2-4-5	過渡態結構.....	21
第三章	1,3 二氯丙烷光游離解離動態學.....	
3-1	實驗結果.....	34
3-1-1	門檻光電子能譜.....	34
3-1-2	飛行時間質譜校正曲線.....	36
3-1-3	門檻光電子光離子同現質譜.....	36
3-2	1,3 二氯丙烷理論計算結果.....	37
3-3	分枝比和平均動能釋放.....	39
3-4	1,3 二氯丙烷離子解離機制.....	42
3-5	結論.....	43
第四章	2,2 二氯丙烷光游離解離動態學.....	
4-1	實驗結果.....	67
4-1-1	門檻光電子能譜.....	67
4-1-2	門檻光電子光離子同現質譜.....	68
4-2	2,2 二氯丙烷理論計算結果.....	69
4-3	分枝比和平均動能釋放.....	71
4-4	2,2 二氯丙烷解離通道機制.....	72
4-5	結論.....	73

圖 目 錄

	頁次
圖 1-1 Baker 等人以氦氣 584-Å 波長的輻射光激發 1,3 二氯丙烷得到光電子能譜.....	5
圖 2-1 分子光游離過程中，電子動能分佈情形和可能的解離過程...	23
圖 2-2 (a)分子射束示意圖及各項物理參數隨距離變化之表格，其表格中的參數是於噴嘴內壓力 10 大氣壓的氦氣，噴嘴直徑 0.15mm 之條件下所獲得。(b)之曲線為分子射束速度(V)，溫度(T)，密度(n)，碰撞頻率(ν)和流動距離(X)的關係及相對變化趨勢圖.....	24
圖 2-3 擴散分子與超音速分子射束分佈圖的比較，Z 軸方向定為噴嘴噴出分子之方向.....	25
圖 2-4 (a)傳統直線型單階段式加速區(b)Wiley-McLaren 式直線型兩階段加速區飛行時間質譜儀簡圖(c)Mamyrin 提出的反射式飛行時間質譜儀簡圖，1 是離子束焦點、2 到 4 是到反射器前的自由飛行區、5 是經由反射器反射的自由飛行區及 6 是偵測器.....	26
圖 2-5 兩種門檻光電子能量分析儀(a)理想的點游離源(b)較大面積的游離源之電子束的角動量分布， γ_{fc} 為電子在到達偵測器前的角動量分佈.....	27
圖 2-6 光電子被吸引往小孔洞的收集率與初始動能的關係：(a)符合點游離源的電子收集率(b)符合較大面積游離源的電子收集率， E_i 為電子的初始動能， E_g 為電子經電場加速後所具有的動能，各相對的門檻電子能量分析儀如圖 2-5.....	28

圖 2-7	(a)經光游離後的 AB^+ 進行兩種途徑解離，所釋放動能和解離產物間的示意圖(b)各樣的同現質譜譜線形狀所代表的離子釋放的平均動能.....	29
圖 2-8	實驗系統空間分布概圖.....	30
圖 2-9	國家同步輻射 04 號 SEYA 光束線光學元件配置圖.....	31
圖 2-10	自製門檻光電子能量分析儀結構圖.....	31
圖 2-11	自製離子飛行時間質譜儀構造圖.....	32
圖 3-1	(A) 1,3 二氯丙烷($1,3-C_3H_6Cl_2$)在能量範圍 10-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派 (B) 1,3 二氯丙烷在能量範圍 10.5-11.8 eV 的門檻光電子能譜.....	44
圖 3-2(a)	1,3 二氯丙烷分子軌域 29 到 27 的對稱性、特徵和電子雲密度圖.....	45
圖 3-2(b)	1,3 二氯丙烷分子軌域 26 到 23 的對稱性、特徵和電子雲密度圖.....	46
圖 3-2(c)	1,3 二氯丙烷分子軌域 22 到 19 的對稱性、特徵和電子雲密度圖.....	47
圖 3-3	(a)氬氣經光能量 14 eV 游離得到的同現質譜(b)氬氣經光能量 15.76 eV 游離得到的同現質譜(c)氬氣經光能量 24.65 eV 游離得到的同現質譜(d)研究 1,3 二氯丙烷動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線.....	48
圖 3-4	氬氣分子以(a)門檻光電子驅動所得的同現質譜訊號(b)由電腦驅動隨機假電子所得環境假離子的同現質譜(c)扣除後得到真的門檻光電子光離子同現質譜.....	49

圖 3-5-1	激發光能量(a) 10.85 (b) 10.88 (c) 10.90 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜.....	50
圖 3-5-2	激發光能量(d) 10.92 (e) 10.94 (f) 10.97 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜.....	51
圖 3-5-3	激發光能量(g) 11.00 (h) 11.05 (i) 11.10 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜.....	52
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.....	53
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.....	54
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(\AA)和鍵角以度($^\circ$)表示.....	55
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(\AA)和鍵角以度($^\circ$)表示.....	56
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 CH_2Cl 群變成類似 C_1 對稱性, (2) C_1 對稱性旋轉 CH_2Cl 群變成類似 C_{2v} 對稱性結構的位能曲面圖	57
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、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$ 及 C_3H_5^+ 含量百分比的相對關係.....	58

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	59
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.....	60
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.....	74
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.....	75
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.....	76
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.....	77
圖 4-3	研究 2,2 二氯丙烷離子光解離動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線.....	78
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.....	79
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.....	80

圖 4-4-3	激發光能量(d) 11.00 (e) 11.10 (f) 11.40 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜.....	81
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.....	82
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.....	83
圖 4-4-6	激發光能量(p) 13.00 eV 之 2,2 二氯丙烷同現質譜.....	84
圖 4-5	G3 方法中的 MP2(full)/6-31G(d) 層次計算所得之 2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ 與離子碎裂結構; 鍵長以埃(Å)和鍵角以度(°)表示.....	85
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 CH ₃ 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.....	86
圖 4-7	使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p) 層次計算 CH ₃ CClCH ₃ ⁺ 旋轉一個甲基的位能曲面圖.....	86
圖 4-8	CH ₃ CClCH ₃ ⁺ 和 CH ₃ CCH ₂ ⁺ 在光能量範圍 12.00–13.00 eV 間的分枝比.....	87
圖 4-9	解離通道 2,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺ → CH ₃ CClCH ₃ ⁺ + 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.....	87

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 (\AA) 和鍵角以度 ($^\circ$) 表示，能量單位為 eV..... 88



表 目 錄

	頁次
表 2-1 G3 與 G3B3 的計算步驟.....	33
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.....	61
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.....	62
表 3-3 1,3 二氯丙烷(C ₂)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.....	63
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 ₂ 對稱性旋轉 CH ₂ Cl 群變成類似 C ₁ 對稱性，(2)C ₁ 對稱性旋轉 CH ₂ Cl 群變成類似 C _{2v} 對稱性結構在位能曲面上的能量表.....	64
表 3-5 1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂ ⁺ → C ₃ H ₅ Cl ⁺ + HCl 解離通道在各個光能量下的平均動能釋.....	65
表 3-6 c-CHClCH ₂ CH ₂ ⁺ 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.....	66
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.....	89
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.....	90

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.....	91
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...	92
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.....	93
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.....	94
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.....	95
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.....	96

