

# 第一章 緒論

## 1-1 1,3 二氯丙烷 (1,3-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>)

1962 年，Watanabe 等人[1]利用光游離( Photoionization，簡稱 PI)技術來研究 1,3 二氯丙烷分子的游離能，並由訊號開始產生處得到游離能為  $10.85 \pm 0.05$  eV。1971 年，Baker 等人[2]以氦氣 584-Å 波長的輻射光激發 1,3 二氯丙烷分子得到光電子能譜，並由電子訊號出現位置得到游離能為 10.93 eV；他們得到在光能量 10-19 eV 的電子能譜如圖 1-1 所示，但並未對觀察到的譜帶進行指派。1974 年，Kim 等人[3]利用質譜儀研究含氯烷類離子解離生成 HCl 的能量分佈( Energy partitioning )，由動能釋放與熱化學性質分析得到 1,3 二氯丙烷離子經由 1,3 脫去機制( 1,3-elimination mechanism )脫掉一分子 HCl 的初現能為 11.10 eV，並且釋放出 0.031 eV 的微小動能。2003 年，Durig 等人[4]研究 1,3 二氯丙烷分子結構的穩定性，測量在溫度 -105 到 -150°C 氬( krypton )溶液的中的紅外光譜( infrared spectra )，與 1,3 二氯丙烷氣體和固體的遠紅外光譜( far infrared spectra )。研究發現 C<sub>2</sub> 結構與 C<sub>1</sub> 結構的熱焓差異有  $272 \pm 27$  cm<sup>-1</sup> (  $3.25 \pm 0.32$  kJ/mol )，證實 C<sub>2</sub> 結構是最穩定的分子，並且得到室溫下 1,3 二氯丙烷分子四種異構物的含量分別是 62±2% C<sub>2</sub> 結構、33±2% C<sub>1</sub> 結構、5±1% C<sub>2v</sub> 結構，以及幾乎 0% C<sub>s</sub> 結構。他們也使用 MP2/6-311+G(d,p)與 B3LYP/6-31G(d)等理論計算方法驗證四個異構物分子的穩定性分別是 C<sub>2</sub>>C<sub>1</sub>>C<sub>2v</sub>>C<sub>s</sub>。2004 年，Duffy 等人[5]研究 1,3 二氯丙烷的振動光譜( Vibrational spectrum )，在紅外光譜( infrared spectrum )或拉曼光譜( Raman spectrum )中並沒有發現 C<sub>s</sub> 結構的存在。他們也利用 MP2/6-31+G(d)層次理論計算方法研究 1,3 二氯丙烷分子的異構物，發現 C<sub>s</sub> 結構的熱焓比最穩定的 C<sub>2</sub> 結構多了 1500 cm<sup>-1</sup>，而四個分子異構物的穩定性分別是 C<sub>2</sub>>C<sub>1</sub>>C<sub>2v</sub>>C<sub>s</sub>，再次證實 1,3 二氯丙烷在 C<sub>2</sub> 對稱性是最穩定的結構。2006 年，Yang 等人[6]利用電子撞擊( Electron Impact，簡稱 EI)質譜技

術來研究氬液滴中 1,3 二氯丙烷的裂解產物，發現主要有兩種，其一是脫掉一個 HCl 分子所生成的離子  $C_3H_5Cl^+$ ，另一個是脫掉 HCl 和 Cl 所生成的離子  $C_3H_5^+$ 。

至目前為止，對於 1,3 二氯丙烷離子脫去一分子 HCl 是由四圓環的過渡態進行 1,2 脫去機制( 1,2-elimination mechanism )或是形成五圓環的過渡態進行 1,3 脫去機制( 1,3-elimination mechanism )尚未有詳細的實驗和理論；也沒有其它解離管道的探討。因此在本次的研究中，我們將在分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現質譜( Molecular Beam / Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence，簡稱 MB/TPEPICO )實驗系統進行 1,3 二氯丙烷的門檻光電子能譜與同現質譜的測量，研究目的有三：(1)1,3 二氯丙烷在光能量 10-18 eV 範圍內的門檻光電子能譜( Threshold Photoelectron Spectroscopy，簡稱 TPES )和相關譜帶區的特性，並利用理論計算方法求出譜帶區的特性進行譜帶指派。(2)藉由理論計算方法得到不同對稱性分子相對應的離子結構與游離時的特性。(3)1,3 二氯丙烷的離子態和特定態的 1,3 二氯丙烷離子在光能量 10.79-12.00 eV 範圍內的解離通道與解離過程釋放出的平均動能，並搭配 G3[7]與 G3B3[8]等理論計算方法的結果進行解離機制的討論。我們將測量 1,3 二氯丙烷在光能量 10-18 eV 的門檻光電子能譜和在光能量 10.79-12.00 eV 範圍內的門檻光電子光離子同現質譜，並由各離子對應譜線的面積得到離子的分枝比和各譜線的半高寬得到各離子所釋放的平均動能，且配合理論計算結果討論可能的解離產物結構和解離機制。

## 1-2 2,2 二氯丙烷 (2,2- $C_3H_6Cl_2$ )

2,2 二氯丙烷是一個具有  $C_{2v}$  對稱性結構的分子，與 1,3 二氯丙烷為同分異構物。在 1,3 二氯丙烷中，兩個氯原子的位置分別在第一與第三個碳上，而 2,2 二氯丙烷中，兩個氯原子皆在第二個碳上。在 1,3 二氯丙烷分子

中，被光游離後的主要產物是脫掉一分子 HCl 所生成的離子  $C_3H_5Cl^+$ 。相反地，研究 2,2 二氯丙烷分子的光電子能譜與其光游離解離動態學的文獻很少，對於此分子的光電子能譜譜帶特性與光游離解離機制還不太瞭解。因此，我們想探討不同取代基位置對解離產物性質和解離機制是否產生不同的效應。在本論文中，我們進行 2,2 二氯丙烷的門檻光電子能譜與同現質譜的測量，研究目的有三：(1)瞭解 2,2 二氯丙烷在光能量 10-18 eV 範圍內的門檻光電子能譜和相關譜帶區的特性，並利用理論計算方法求出譜帶區的特性進行譜帶指派。(2)藉由理論計算方法得到相對應的離子結構與游離時的特性。(3)2,2 二氯丙烷的離子態和特定態的 2,2 二氯丙烷離子在光能量 10.8-13.0 eV 範圍內的解離通道與解離過程釋放出的平均動能，並搭配 G3 與 G3B3 等理論計算方法的結果進行解離機制的討論。我們將測量 2,2 二氯丙烷在光能量 10-18 eV 的門檻光電子能譜和在光能量 10.8-13.0 eV 範圍內的門檻光電子光離子同現質譜，並由各離子對應譜線的面積得到離子的分枝比和各譜線的半高寬得到各離子所釋放的平均動能，並配合理論計算結果討論可能的解離產物結構和解離機制。

### 1-3 同現光譜 ( Coincidence Spectroscopy )

距離 McCulloh[9]在 1965 年發表第一篇以電子撞擊法得到的同現光譜，和 Brehm 與 von Puttkammer[10]在 1967 年發表第一篇光電子-光離子同現光譜( Photoelectron-Photoion Coincidence，簡稱 PEPICO )的研究以來，近 40 年使用同現光譜技術的研究方法持續增加。同現光譜技術應用於研究特定態或特定能量離子的解離動態學( ion dissociation dynamics )及特定態離子和分子間的相互作用( ion-molecule reaction )的組合方式有許多，如離子和光子同現光譜( Photoion-Photon Coincidence，簡稱 PIFCO )、電子和光子同現光譜( Photoelectron-Photon Coincidence，簡稱 PEFCO )、離子和雙

電荷前趨物產生的離子同現光譜(Photoion-Photoion Coincidence, 簡稱 PIPICO)、電子和雙離子的三重同現光譜(Photoelectron-Photoion-Photoion Coincidence, 簡稱 PEPIPICO)和高解析度的脈衝場游離光電子-光離子同現光譜(Pulsed Field Ionization Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence, 簡稱 PFI-PEPICO)等等。

本實驗室已利用門檻光電子光離子同現技術研究一氧化二氮( $N_2O$ )、一氟二氯丙烷分子( $CH_3CFCl_2$ )、二氯甲烷分子( $CH_2Cl_2$ )、環硫乙烯分子( $c-C_2H_4S$ )、1,3 環硫丙烷分子( $c-C_3H_6S$ )、1,3 環氧丙烷分子( $c-C_3H_6O$ )與乙晴分子( $CH_3CN$ )的光游離解離動態學,得到各個分子被光游離後的解離通道分枝比與解離過程釋放的平均動能,並搭配理論計算探討可能的解離產物結構和解離機制。本論文的目的是用門檻光電子光離子同現技術研究 1,3 二氯丙烷分子與 2,2 二氯丙烷分子的光游離解離動態學,結合實驗和理論計算的結果探討可能的解離產物結構和解離機制。



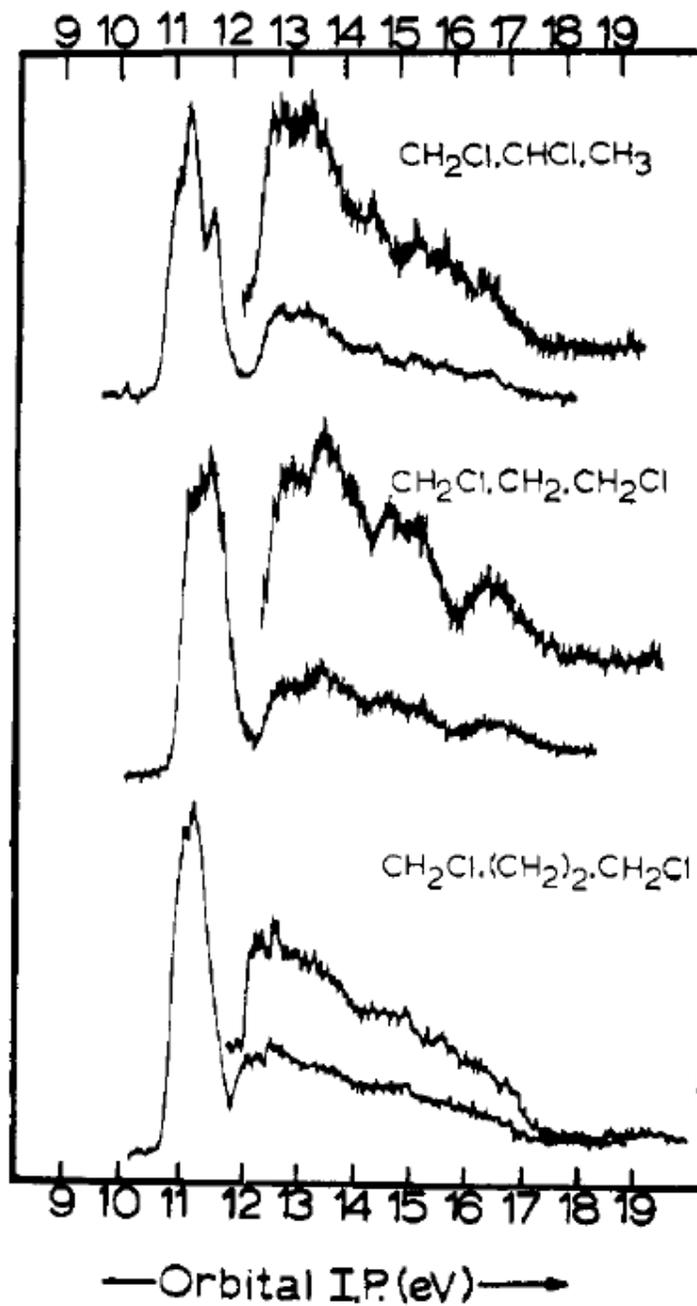


圖 1-1 Baker 等人以氬氣 584-Å 波長的輻射光激發 1,3 二氯丙烷得到光電子能譜。