

## 第二章 實驗技術和理論計算

### 2-1 實驗原理[11]

本實驗使用的分子束/門檻光電子光離子同現實驗系統，主要是以分子束技術搭配同現的技術，偵測特定能態離子的光解離性質。分子經過真空紫外光游離後的反應為



經游離生成的離子內能可以表示為

$$E_{\text{ion}} = h\nu - IP + \langle E_{\text{th}} \rangle - KE(e^-) \quad (2-2)$$

其中  $E_{\text{ion}}$  是離子內能、 $h\nu$  是光能量、 $IP$  是游離能、 $\langle E_{\text{th}} \rangle$  是  $AB$  分子的熱內能與  $KE(e^-)$  是電子動能。在能量守恆的原則(2-2)，我們藉由此關係式可以得知，在固定光激發能量下，偵測特定能量的電子就可以得知相對應產生的離子內能。圖 2-1 是分子光游離過程中，電子動能分佈情形和可能的解離過程，在圖中，我們可以得到離子在特定內能下，不同能態離子和對應電子動能的關係。

#### 2-1-1 分子束(Molecular Beam，簡稱 MB)[12]

以一個自由分子而言，分子的運動模式有移動( translation )、振動( vibration )和轉動( rotation )三種。分子將所具有的能量分布在各個運動模式上，其中的移動模式有三個維度 X、Y 和 Z，轉動模式依其結構為直線型或非直線型，分別有兩個或三個自由度，振動模式的自由度也依分子的結構分別是直線型分子有  $3N-5$  個，非直線型分子有  $3N-6$  個。

分子束的技術是利用高壓氣體經由噴嘴( nozzle ; 直徑  $D$  ,  $D \gg \lambda_0$  ,  $\lambda_0$  為氣體分子在噴嘴內的平均自由徑)向低壓區域噴射的快速絕熱膨脹過程，將氣體分子的內能(振動和轉動)轉換成特定運動方向的移動動能，使得移動速度的分布範圍極小。在氣體膨脹的過程中，分子在初期藉著碰撞作用進行內能(振動和轉動)與移動動能間的能量轉移，在持續的膨脹過程中，分子的密度愈來愈稀，分子間的相對速度減小，碰撞頻率也降低，此時分子束內的分子進入一個低內能、低溫度且幾乎無碰撞狀態，因此可以達到分子冷卻的目的，卻不會像穩定流動的樣品在溫度過低時，氣體分子會冷凝成液體或是固體。圖 2-2(a)是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 0.15 mm 之條件下所獲得。圖 2-2(b)是分子射束速度( $V$ )，溫度( $T$ )，密度( $n$ )，碰撞頻率( $\nu$ )和流動距離( $X$ )的關係及相對變化趨勢圖。一般而言，移動、振動和轉動皆可藉此過程達到低溫，但仍以移動的溫度最低、轉動次之、振動最高，且實際上分子束的溫度也和前置壓力( stagonation pressure )、背景壓力、樣品氣體與攜帶氣體( carrier gas )混合比例和攜帶氣體種類有關。

在熱平衡狀態時，氣體的速度是馬克斯威爾-波茲曼分佈，因此溫度決定分佈曲線寬度和分子的動能分佈，平均速度決定曲線尖峰的位置和動能分佈。圖 2-3 是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。我們利用分子束的技術提供了低內能、低溫和近乎無碰撞的氣態分子環境，分子束在解離動態學研究上的優點，可歸納如下：

1. 分子運動速度的分佈，此結果反應在飛行時間譜帶的窄寬度，可提高質譜的解析度。
2. 多原子分子利用分子束技術冷卻下來時，可大大降低分子的熱能 ( $E_{th}$ )，減少熱譜帶的產生。

## 2-1-2 飛行時間質譜儀( Time of Flight Mass Spectrometry, 簡稱 TOFMS)

Cameron 和 Eggers[13]認為傳統磁場掃描式的質譜儀取得全譜太費時，在 1948 年發展出快速測量質譜的飛行時間質譜儀技術，利用飛行時間來鑑定離子質量和動能。飛行時間質譜儀可分為單階段式加速區和雙階段加速區兩種。單階段加速區的作用原理是當中性的原子或分子被特定能量游離後，提供一段固定距離的加速電壓( $E=[V_1-V_0]/d$ ,  $E$  是電場、 $V_0$  是起始電壓、 $V_1$  是加速電壓及  $d$  是  $V_1$  到  $V_0$  間的距離)使離子帶有動能( $KE = qE$ ,  $q$  是電荷)，再進入一段自由飛行區( $L$ )，依不同質荷比( $m/q$ )粒子的飛行時間差異來分辨質量，如方程式(2-3)所示。

$$q\varepsilon = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2 \quad \rightarrow \quad t = \sqrt{\frac{L^2m}{2q\varepsilon}} \quad \rightarrow \quad t = A\left(\frac{m}{q}\right)^{\frac{1}{2}} + C \quad (2-3)$$

其中， $q$  是電荷、 $\varepsilon$  是外加電場、 $m$  是質量、 $L$  是飛行距離及  $t$  是飛行時間。由此方程式可知質荷比大的飛行時間長而質荷比小的飛行時間短。圖 2-4(a) 是傳統直線型單階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。單階段式直線型飛行時間質譜儀的解析度受限於下列因素：

1. 游離光源或電子槍的時間空間分佈。
2. 離子初速度的分布。
3. 加速或導向電場的均勻度。
4. 空間電荷效應。
5. 偵測器響應時間。

因此，單階段式質譜解析度通常小於 200。

1955 年 Wiley 和 McLaren[14]發展出兩段式加速區的質譜儀結構，利用兩特性提高質譜的解析度。1. 延遲選取(delay extraction)，使相同質荷比卻

具有不同起始動能的離子到達偵測器的時間差異縮小。2. 兩段式選取 (two-stage extraction)，使在不同空間生成的同質荷比離子飛行時間差異縮小。圖 2-4(b)是 Wiley-McLaren 式直線型兩階段加速區飛行時間質譜儀簡圖。1985 年 Reilly 等人[15]以分子束的技術減少離子初速度的分布，並由實驗證明利用短波脈衝雷射，將分子束中分子游離，並以低加速電壓驅動離子，可大大的提高質譜解析度到 4650 以上。

1972 年 Mamyrin[16]提出反射式飛行時間質譜儀。在離子飛行路徑裝設一組電子式離子反射器 (reflection)，使在飛行中的各個離子，帶微量動量分布的譜線變寬效應窄化，又大幅地提高質譜解析度。圖 2-4(c)是 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 是離子到反射器前的自由飛行區、5 是離子經由反射器反射的自由飛行區及 6 是偵測器。因此飛行時間質譜儀受到延遲選取、兩段式選取和離子反射器的貢獻，解析度大幅地提升。



### 2-1-3 門檻光電子能譜儀( Threshold Photoelectron Spectrometry，簡稱 TPES)

門檻光電子產生的概念是分子吸收足夠的光能量，到達游離態變成離子並產生相對應近似於零動能的電子。偵測門檻光電子的能量分析儀結構一般為前端開一個直徑 5 公釐孔洞和長 20 公分的管柱。早期使用此簡單裝置可以將電子能量解析度控制在 30 meV 以下。電子能量分析儀具有分辨零能和具有動能電子的能力，主要是利用零能電子在空間上沒有角動量，可以被微小電場的吸引，由游離區抽出後順利通過上述的分析儀。相反的，大部分具有動能的電子在非偵測器方向上具有速度，會撞上管柱或孔洞邊緣而消失，只剩下微量在偵測器方向具有動能的電子會被偵測到。

圖 2-5(a)為點游離源的電子能量分析儀簡圖，圖 2-5(b)為較大面積游離源的電子能量分析儀簡圖。其中電子經分析儀加速後到達偵測器前的角平面  $\gamma_{fc} = 0.5d/(l + 2a)$ ， $d$  為電子能量分析儀最後一組孔洞的大小， $l$  為分析儀管柱深度， $a$  為光游離區與分析儀的第 1 片電極板的距離。電子經此電子分析儀吸引後的穿隧效率經 Spohr 等人在 1971 年[17]提出 2-4 和 2-5 方程式加以解釋電子穿隧效率、電子動能和分析儀結構的關係式

$$F(E) = 1 \quad , \quad E_i \leq E_g \tan^2 \gamma_{fc} \quad (2-4)$$

$$F(E) = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{E_g}{E_i} + 1 \right) \sin^2 \gamma_{fc} \right]^{1/2} \quad , \quad E_i \geq E_g \tan^2 \gamma_{fc} \quad (2-5)$$

這兩個方程式中的  $F$  為電子穿隧效率， $E_i$  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。

圖 2-6(a)中是以點游離源的電子能量分析儀與電子初始動能的關係圖，圖 2-6(b)是以較大面積的電子能量分析儀與電子初始動能的關係圖。由這兩個關係圖可觀察到電子的初始能量高時，分析儀的收集效率下降很快。另外，我們無法利用帶動能電子具有速度角動量的特性將帶動能電子直射分析儀的問題完全解決，動能電子的穿隧效率無法完全降低到零，因此若要進一步提高門檻電子能譜的解析度，可外加上簡單的動能分析儀或電子飛行時間分析儀，減少帶動能電子的干擾。

#### 2-1-4 門檻光電子光離子同現質譜(Threshold Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy，簡稱 TPEPICO)[18]

門檻光電子光離子同現質譜是由同現離子訊號和非同現離子訊號形成連續背景訊號組成，由 Powis 等人[19]在 1995 年建立此技術。此同現技術

的核心在於門檻光電子被偵測到後，偵測特定時域內離子到達偵測器的時間，若和偵測到的門檻光電子非同步產生的離子，會以隨機的時間點進入偵測器，而真正與電子同現的離子會在固定時間被偵測到，因此隨著偵測時間的累積，同現離子訊號會形成一結構完整的飛行時間譜線，非同現離子訊號則隨機分布在不同飛行時間。要提高同現質譜的訊雜比可以利用增加光游離週期和減少光游離訊號降低假同現訊號的方式，例如使用高頻率游離光源和降低光通量或氣體濃度。

門檻光電子光離子同現質譜技術藉由分析不同質量的離子所具有的動能，可以探討解離成各離子的解離特性，是研究特定能態離子解離過程的一個很好方法。圖 2-7(a)是分子 AB 經光游離後， $AB^+$ 進行兩種解離途徑所釋放的動能和解離產物間的示意圖，圖 2-7(b)是離子產物的同現質譜所代表的釋放動能特性。



## 2-2 實驗系統

分子束/脈衝式門檻光電子光離子同現光譜的實驗系統使用同步輻射真空紫外光為游離源，實驗系統主要包含分子束、自製的零能電子偵測器與飛行時間質譜儀、數據處理系統和真空系統，空間上的配置如圖 2-8 所示，詳細的介紹如下[20,21]。

### 2-2-1 同步輻射光源

我們使用國家同步輻射研究中心編號 04 號光束線 (Seya-Namioka) 當成光源，其光學元件配置如圖 2-9。此光束線提供光能量範圍為 300 Å 到 2000 Å (40 eV-6 eV)，有四種光柵可依實驗所需光能量範圍來選擇：600、1200、2400 和 replica 1200 lines/mm。本次實驗兩實驗樣品：1,3 二氯丙烷和 2,2 二氯丙烷皆使用 1200 l/mm 光柵解析的單一波長同步輻射光做激發光源。實驗

時前後狹縫的寬度皆固定在 120  $\mu\text{m}$  下，解析度為 2.4 埃。同步輻射光光波長校正部分，我們取用氫氣門檻光電子能譜，與文獻上 Huffman 等人以光吸收研究氫氣分子，定義氫氣( $^2\text{P}_{1/2}$ )11s' 的譜線位置波長 786.5 埃相比較[22]。

### 2-2-2 真空抽氣系統

本實驗分子束使用連續式的進樣，為了維持游離腔體內的高真空，本實驗裝置架設了三段抽氣系統如圖 2-8。實驗系統分為腔體 1 (MB1)、腔體 2 (MB2) 和光游離腔體(PI)。腔體 1 和腔體 2 之間靠著內徑 1 公釐圓錐形漏斗器(skimmer)相通，而腔體 2 和光游離腔體之間靠內徑 2 公釐的圓錐形漏斗器相通。分子束的噴嘴位在腔體 1 內且靠近內徑 1 公釐的圓錐型漏斗器 0.5 公分的位置，構造為外徑 0.25 英寸的不鏽鋼管口端以不鏽鋼材質封口，並在封口的圓心位置上鑽一個 0.125 公釐的噴口。實驗中噴嘴所噴出來的氣體，部分都被圓錐型漏斗阻擋掉，只有中心密度較高的氣體樣品進入腔體 2，再由第 2 個圓錐型漏斗器過濾後，進入到光游離腔體內。

腔體 1 的抽氣系統是由渦輪分子幫浦(Seko-Seki, STP-H2000C)和前置機械幫浦(Alcatel, 2033C1)組成，腔體 2 是由兩個渦輪分子幫浦(Seko-Seki, STP-451C 和 Leboy, NT340M)接上一組前置分子和機械幫浦(Alcatel, cff450 和 2010C)所組成的抽氣系統。光游離腔體是由兩個磁浮式渦輪分子幫浦，(Seko-Seki, STP-400C 和 STP-1000C)接上一組前置幫浦的抽氣系統(Varian, ISP-500)。另外，還有一個分段式抽氣系統連接光束線和光游離腔體，靠著一顆渦輪分子幫浦(Seko-Seki, STP-300C)和前置機械幫浦維持光束線的高真空。

在偵測真空系統的壓力方面，當腔體壓力高於  $10^{-4}$  托耳時，我們使用熱偶(thermal couple)真空計測量，當壓力低於  $10^{-4}$  托耳時，則使用離子(ion gauge)真空計測量。樣品在進樣前暫以高壓狀態儲存在樣品管路內，以薄膜式電容壓力計(MKS)來量測樣品壓力。當樣品還未進入實驗腔體內時，

各腔體的壓力各為  $3 \times 10^{-10}$ ， $3 \times 10^{-10}$  和  $7 \times 10^{-10}$  托耳。

### 2-2-3 門檻光電子能譜儀

門檻光電子能譜儀結構如圖 2-10 所示，由 4 片圓形電極片、一個飛行管、兩片圓形電極板和兩片式微孔道板偵測器( Micro-Channel Plate，簡稱 MCP)所組成。空間上位在垂直於同步輻射光和分子束交會平面的軸上，我們定義為-Y 軸。電極板施加正電壓吸引和聚焦門檻光電子，其中最接近光游離區的第 1 片電極板的圓孔處鋪上一層金網，目的是使入口處的電場均勻。電子由第 1 片電極板加速，經過直徑 5 公釐開口後，再經第 2-5 片電極片的加速和聚焦，撞擊微孔道板進行訊號放大，放大倍率約在  $10^6$ - $10^8$  倍左右。放大的訊號用金屬板偵測後傳送到前置放大器( MF-100PS )放大 100 倍，再傳送到計數器( EG&G 9400 )計數和八通道時間訊號轉換器( Time-to-Digital Converter，簡稱 TDC )啟動離子飛行時間的測量。

### 2-2-4 離子飛行時間質譜儀

飛行時間質譜儀與同步輻射光和分子束互相垂直且相對於門檻光電子能譜儀位於+Y 軸的位置。離子由 4 片電極板和一個聚焦電極柱加速和聚焦進入 30 公分長的自由飛行時間管柱，由兩片式微孔道板進行偵測和訊號放大，詳細結構如圖 2-11 所示。量測門檻光電子光離子同現質譜時，不同於門檻光電子能譜儀利用第 1 片電極片吸引電子，離子飛行時間質譜儀位在光游離區的第 1 片電極板初期並未加電壓，離子由門檻光電子能譜儀第 1 片所提供的正電壓，慢慢加速往飛行時間質譜儀的方向移動，待量測到電子訊號，離子第 1 片電極板才瞬間增壓到 20 伏特，加速離子進入飛行時間質譜儀，離子偵測器所測量到的電流同樣經過前置放大器( MF-100PS )將訊號轉換後，送到計數器和八通道時間訊號轉換器( TDC )記錄離子飛行時間。

## 2-3 實驗步驟

### 2-3-1 光束線光軸校準

在實驗進行前必須先調整同步輻射光的光徑，確保光點分子束重疊，為了方便觀察光束行進的路徑，我們利用白光進行校準，並使用精準水平儀輔助，調整系統的位置、高度和傾角，使光束、分子束、電子能量分析儀和飛行時間質譜儀等三條校正線有最佳的重合度，得到最強的電子和離子訊號。光游離腔體內的電子和離子能譜儀的第 1 片電極板相距 1 公分，兩片電極板間的中心處是我們所定義的光游離區，實驗前的對光會將分子束及光束線的交會點，控制在這個區間。

光軸校正的工作需要很嚴謹的進行。首先將飛行時間質譜儀和光游離區的 STP-1000C 磁浮式渦輪分子幫浦拆除，接著在門檻光電子偵測器上放置陶瓷環，利用陶瓷環來模擬門檻光電子和離子分析儀間的空間。陶瓷環高度為 1 公分且在 0.5 公分高度鑽上四個直徑為 1 公釐相互成 90 度角的孔洞，可以緊密放在電子能量分析儀第 1 片電極板的溝槽。兩組孔洞的交會點可定義為光束和分子束交會所形成的光游離區，另取其中一組孔洞、分子束噴嘴、遮蔽套筒上的圓洞和游離腔體法蘭等五個參考點的中心點位置定義分子束軸，然後找到分子束和分析儀重合度最佳的位置。陶瓷環上另一組在 X 軸方向的孔洞，配合游離腔體入光和出光口的法蘭，定義為光束線軸，調整整個實驗系統水平位置和軸向，使得同步輻射光源、兩組分析儀和分子束重疊。

### 2-3-2 樣品前處理

實驗樣品 1,3 二氯丙烷(Aldrich，純度 99 %)和 2,2 二氯丙烷(Aldrich，純度 98 %)在室溫下是液體。1,3 二氯丙烷是澄清無色但具有臭味的液體，

沸點為 120.4 °C 和密度為 1.186 g/cm<sup>3</sup>；2,2 二氯丙烷是具有臭味和高可燃性的透明無色液體、密度是 1.09 g/cm<sup>3</sup> 和沸點為 69.0 °C。兩試樣若接觸到眼睛和皮膚會造成過敏，需以大量的清水沖洗並送醫，誤食後造成嘔吐的情形，則需進食維他命或牛奶等以稀釋試樣的濃度，吸入時需盡快將患者移到新鮮空氣的環境中並趕快送醫。實驗中使用到三種純氣分別為氫氣(三福化工，純度 99.999 %)、氫氣(健仁氣體，純度 99.999 %)和氫氣(健仁氣體，純度 99.999 %)。1,3 二氯丙烷或 2,2 二氯丙烷在裝入樣品瓶後，需要經過液態氮的冷卻、抽氣、再回溫的過程三次以上，將樣品裝瓶時所混入的氣體排出以完成純化的步驟。實驗時，我們使用高純度氫氣 300 托耳攜帶室溫下的 1,3 二氯丙烷，蒸氣壓為 18 托耳，和氫氣 500 托耳攜帶 0°C 下蒸氣壓 50 托耳的 2,2 二氯丙烷樣品，然後將混和氣體減壓到 280 托耳進入噴嘴內(1,3-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 和 2,2-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 的濃度分別約 6 % 和 10 %)。在 1,3 二氯丙烷進樣時，MB2 真空腔之壓力為 2.4 x 10<sup>-6</sup> 托耳和 PI 真空腔壓力為 2.1 x 10<sup>-7</sup> 托耳；2,2 二氯丙烷的進樣時，MB2 真空腔壓力為 2.5 x 10<sup>-6</sup> 托耳和 PI 真空腔為 2.2 x 10<sup>-7</sup> 托耳。

### 2-3-3 門檻光電子能譜和離子能譜量測

我們是利用氫氣的雷德堡能態( Rydberg state )的躍遷 3p<sup>6</sup>-3p<sup>5</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)11s 譜線強度來進行光電子和光離子訊號強度的最佳化和減少熱電子的訊號強度。電壓最佳化後，飛行時間質譜儀的第 1-6 片電極板的電壓分別為 0.0、-54.0、-64.0、-250.0、-92.0 和 -126.0 伏特。門檻光電子能譜儀電極板的電壓部份，分別為 1.0、3.2、3.2、0.5 和 5.0 伏特。

#### (a) 門檻光電子能譜和離子能譜測量

測量門檻光電子能譜和離子能譜時，光電子第 1 片電極板加壓 1 伏特，離子第 1 片電極板不加電壓，這樣的微量電場可以避免過多帶有動能的電

子被偵測到，另一方面離子也有足夠的訊號強度。我們利用程式驅動光束線的光柵進行波長掃描，每到達一波長位置時進行訊號讀取，收集為期至少一秒的門檻光電子和離子訊號，另外在通過游離區後的視窗法蘭上，裝置上鍍金屬材質的網篩( mesh )測量光強度變化，最後將門檻光電子和離子訊號與光通量強度變化進行歸一化( normalization )，即可得到門檻光電子能譜和離子能譜。

### **(b)門檻光電子和光離子同現質譜測量**

進行門檻光電子/光離子同現質譜測量時，當門檻光電子能譜儀偵測到零能電子時，同時送出兩個訊號，一個定義為飛行時間質譜儀的時間零點，傳送到八通道時間訊號轉換器( Time-to-Digital Converter，簡稱 TDC )開始紀錄 30  $\mu$ s 時域內偵測到的離子飛行時間，另外一個訊號傳送到延遲脈衝產生器( DG-535 )，產生 30  $\mu$ s 脈寬的 TTL ( Transistor-Transistor Logic ) 脈衝，驅動脈衝電壓產生器，供應離子飛行時間質譜儀的第 1 片電極板 20 伏特負電壓，加速離子進入兩段式加速區。時間訊號轉換器記錄在 30  $\mu$ s 內的離子飛行時間後，電腦送出隨機假電子訊號，取得環境假離子的訊號，完成第一回同現訊號的測量。當第二個門檻光電子被偵測到時，將重新開始計時，啟動新的數據擷取步驟。時間訊號轉換器所記錄到的飛行時間傳送到電腦上進行讀值累加。

本實驗系統的門檻光電子和光離子同現質譜收集率大約在 6-8 %，且收集的速度也要考慮於此能量的光電子訊號強度，一般而言，取得一張質譜所需花費時間約為 6-8 各小時甚至更久，所以要定時存檔，以免實驗途中某些不確定的因素，造成整個流程所取得的數據皆不可使用。

## **2-4 理論計算方法[23]**

### 2-4-1 電子密度泛函數理論 (density function theory, 簡稱 DFT)

近幾年，電子密度泛函數理論常被用於計算離子能量、高激發態能量、能量解析梯度和真實解析頻率等，相較於 Hartree Fock 理論有較好的準確度。Gaussian03 套裝軟體視窗版[24]提供了多種的電子密度泛函數理論模型。電子密度泛函數理論計算包括電子動能項( electrons kinetic energy )、電子與核的吸引作用( nuclear-electron attraction)、古典庫倫互斥能量( Coulomb repulsion )、和交換-相干泛函數( exchange-correlation )。在電子密度泛函數理論中的交換-相干泛函數中，此一泛函數可被分成交換泛函數 (exchange functional) 和相干泛函數 (correlation functional) 兩個項，而在 Hartree Fock 理論中，是將電子的相干能量加以省略，可視為電子密度泛函數理論的一個特例，即相干泛函數等於零的特例；也因此電子密度泛函數理論計算的結果會比 Hartree Fock 理論計算的結果來的精準。

### 2-4-2 基底函數 (Basis function)

量子理論計算利用基底函數線性組合來描述多電子系統的分軌域。因此執行分子軌域理論計算時，需選用一套合適的基底函數組，因為基底函數組的大小將會影響計算時間及精確度，通常是選擇一個相較之下準確又省時的基底函數組來運算。

在分子軌域理論計算常用的基底函數有兩種，分別為 Slater 型軌域 (STO, Slater-type orbitals) 及高斯型軌域 (GTO, Gaussian-type orbital)。在1930年，Slater[25]提出Slater型軌域，其軌域形式為：

$$\Phi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = A(n, \zeta) Y_l^m(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-r\zeta} \quad (2-6)$$

其中  $n$ 、 $l$ 、及  $m$  為正整數、 $\zeta$  為 orbital exponent、 $A(n, \zeta)$  為歸化常數

(normalization constant)、 $Y_l^m(\theta, \varphi)$  為 spherical harmonic functions。高斯型函數，是由Boys[26]所提出，其軌域形式如下

(1) 以直角座標系統(Cartesian coordinates)表示

$$\Phi_{\alpha, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = A(n, \alpha) x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad (2-7)$$

(2) 以極座標系統(polar coordinates)表示

$$\Phi_{\alpha, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = A(n, \alpha) r^{2n-2-l} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2-8)$$

其中  $n$ 、 $l$ 、及  $m$  為正整數， $A(n, \alpha)$  為正規化常數， $\alpha$  為 Gaussian orbital exponent， $Y_l^m(\theta, \varphi)$  為 spherical harmonics。高斯型軌域通常以極座標表示。

以GTO來模擬分子軌域的優點是兩個高斯型軌域的乘積是另外一個高斯型軌域，簡化了多中心之雙電子積分計算的困難並縮短電算時間。而以STO為基底函數，對於以3個或4個不同原子核為中心之雙電子積分的計算不易處理且耗時。另外，以單一個GTO模擬原子軌域所得的計算結果與實驗值相比，較以單一個STO模擬得到的結果差，但是若以多個GTO線性組合後模擬STO，再以此組合函數模擬原子軌域，便可得到較接近實驗值之結果。我們稱被數個GTO函數線性組合模擬成的STO函數為contracted Gaussian type orbital (CGTO)，而用來線性組合的GTO函數為primitive Gaussian type orbital (PGTO)。

在本次計算中，所採用的基底函數是6-31G(d)，也可以表示成6-31G\*，此種基底函數稱為split-valence basis，6的意思是指用一組CGTO包含6個PGTO來描述核心電子軌域，3和1分別代表描述價電子層的兩組CGTO，其中一組是包含3組PGTO，而另外一組是用1組PGTO來描述；\*代表分子中除氫之外的重原子加入6個d型直角高斯函數(d-type Cartesian

Gaussian function) 來描述。而除了一個 \* 之外，仍可以加上第二個 \*，如 6-31G\*\*，此時第二個 \* 表示在氫原子上再加上 3 個 p-型直角高斯函數，這一類的函數，我們稱為極化函數 (polarization function)。

另外在函數組中，還可以加上擴散函數 (diffuse function)，我們用 + 表示，如 6-31+G，表示使用 6-31G 基底函數組時，對重原子加上一個 s 函數和一個 p 函數來描述，這樣的描述對於一些具有孤對電子的分子或重要的負電荷，是一種很重要的描述。同樣的，擴散函數也可以再加上第二個 + 以對氫原子增加一組 s 函數與一組 p 函數的描述。

### 2-4-3 Gaussian-3(G3)計算方法

Gaussian-3 theory 是根據 ab initio 分子軌域理論的計算方法，將不同計算層次的校正能量組合成  $E_0(\text{G3})$ 。G3 理論計算對於預測分子的能量如原子化能、生成熱、游離位能、電子親合力和質子親合力等，平均值與實驗值比較的絕對誤差在  $1.02 \text{ kcal mol}^{-1}$  以下，因此我們使用此計算方法來預測分子光游離解離後的產物能量和解離能。G3 能量計算方法包含一系列的單點能量計算：HF / 6-31G(d)、MP2(full) / 6-31G(d)、MP4 / 6-31G(d)、QCISD(T) / 6-31G(d)、MP4 / 6-31+G(d)、MP4 / 6-31G(2df,p)、MP2(full) / G3large。各計算層級的計算原則如下：

1. 分子的起始結構以 HF / 6-31G(d) 的計算層級加以幾何結構最佳化 (optimization)，假若分子為單重態 (single state) 則以自旋限定 (spin-restricted) 理論方法 RHF 進行計算，若為其他多重態則以自旋無限定 (spin-unrestricted) 理論方法 UHF 進行計算得到結果。
2. 使用考慮所有電子效應的 MP2(full) / 6-31G(d) 計算幾何最佳化的結構，並以此結構在高階計算進行單點能量。
3. 一系列使用高階計算方法的單點能量，其中 MP4 / 6-31G(d) 的單點能量

計算結果被當為所有能量校正的基礎，有四種能量校正：

- a. 擴散函數校正  $\Delta E(+) = E[\text{MP4} / 6-31+G(d)] - E[\text{MP4} / 6-31G(d)]$
- b. 極化函數校正  $\Delta E(2df, p) = E[\text{MP4} / 6-31G(2df, p)] - E[\text{MP4} / 6-31G(d)]$
- c. QCISD(T)與 MP4 校正  $\Delta E(\text{QCI}) = E[\text{QCISD}(T) / 6-31G(d)] - E[\text{MP4} / 6-31G(d)]$
- d. 基底函數校正  $\Delta E(\text{G3large}) = E[\text{MP2}(\text{full}) / \text{G3large}] - E[\text{MP2} / 6-31G(2df, p)] - E[\text{MP2} / 6-31+G(d)] + E[\text{MP2} / 6-31G(d)]$

4. 經過上述四種能量校正後，需考慮自旋軌域( spin-orbit )能量  $\Delta E(\text{SO})$  校正：

$$E(\text{combined}) = E[\text{MP4} / 6-31G(d)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(\text{QCI}) + \Delta E(\text{G3large}) + \Delta E(\text{SO})$$

其中自旋軌域校正值為文獻實驗值[27]。

5. 高層次能量校正( higher level correction, 簡稱 HLC )以減少計算值與實驗值在前五步驟校正後仍存在的誤差。

$$E_e(\text{G3}) = E(\text{combined}) + E(\text{HLC})$$

對於分子的 HLC 為  $-An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta)$ ，對於原子的 HLC 為  $-Cn_\beta - D(n_\alpha - n_\beta)$ ，其中的  $n_\alpha$  和  $n_\beta$  各為  $\alpha$  和  $\beta$  電子在外層軌域的個數，A 和 C 為配對電子在外層軌域的校正參數，B 和 D 為非配對電子在外層軌域的校正參數，值為  $A = 6.386$ ， $B = 2.977$ ， $C = 6.219$  和  $D = 1.185$ 。

6. 在 HF / 6-31G(d) 計算下所得到的穩定結構，被用來計算分子的簡諧振動頻率( harmonic frequency)。由於簡諧頻率計算並未考慮非簡諧振動的效應，計算值皆比理論值高，所以須根據已知的實驗值進行修正。根據經驗法則，此計算方法的簡諧振動頻率結果需要乘以一修正因子( scaling factor ) 0.8929，再用於計算零振動能( zero-point energy )。最後計算能加上零振動能  $E(\text{ZPE})$  才是 G3 0 K 能量。

$$E_0(G3) = E_e(G3) + E(ZPE)$$

在 G3 計算中，幾何最佳化( geometry optimization )後的分子結構是否為穩定態( universal minimum )或者是次穩定態( local minimum )，主要由 HF/6-31G(d)的計算下的簡諧振動頻率( harmonic oscillation frequency )的驗證。如果計算得到分子所有的振動頻率皆為正值，則表示這分子結構是穩定的，若有一個或一個以上振動頻率為虛值則表示此幾何結構為過渡態。又鑒於 G3 方法的簡諧頻率驗證的 HF/6-31G(d)計算層次太低，在本論文中我們也進行 MP2(full)/6-31G(d)層級的計算來驗證各個結構的穩定性。

#### 2-4-4 Gaussian-3(G3//B3LYP)計算方法

因為考量計算時間以及適用的物種，有研究團隊嘗試更換 G3 步驟中的運算層次，發展出修飾 Gaussian-3 theory 的方法，以便在更短的計算時間內得到與 G3 相近、甚至更精確的能量，並適用於多種不同的分子。其中一種變化形為 G3//B3LYP[28](可表示為 G3B3)，將密度泛函數理論( DFT )中的 B3LYP 方法應用在 G3 的計算上。密度泛函數理論( DFT )透過電子密度的泛函數來計算電子相干效應，將電子能量分成數個項來計算。Gaussian 03 套裝軟體提供 B3LYP 指令，可進行交換電子項使用貝克三參數混合泛函數模型( B3LYP )代入的計算方法。因其結構比使用 HF 方法計算來的精確且運算速度比使用 MP2 方法快，故為一普遍使用的計算層次。G3B3 與 G3 方法類似，其每步驟進行的運算層次列於表 2-1。G3B3 方法與 299 個實驗值的平均標準差為 0.99 kcal/mol，較 G3 的 1.01 kcal/mol 略小。

#### 2-4-5 過渡態結構

當我們使用 B3LYP/6-31G(d)層次計算找到一個過渡態結構時，檢查是否為只有一個振動頻率是虛頻，表示為位能曲面上的鞍點( saddle point )為一個過渡態，為了進一步了解樣品的氣相光游離解離之機構，我們使用本

質反應座標計算( Intrinsic Reaction Coordinate, 簡稱 IRC )[29], 以確認位能面上各分子和過渡態在反應座標上的連貫性。但由於本質反應座標相當耗時, 且無法使用 G3B3 方法來計算, 所以我們選用 G3B3 方法的結構最佳化理論層次之 B3LYP/6-31G(d)進行驗算; 在確認完以上二步驟無誤後, 就可以把此結構進行 G3 或 G3B3 層次計算。



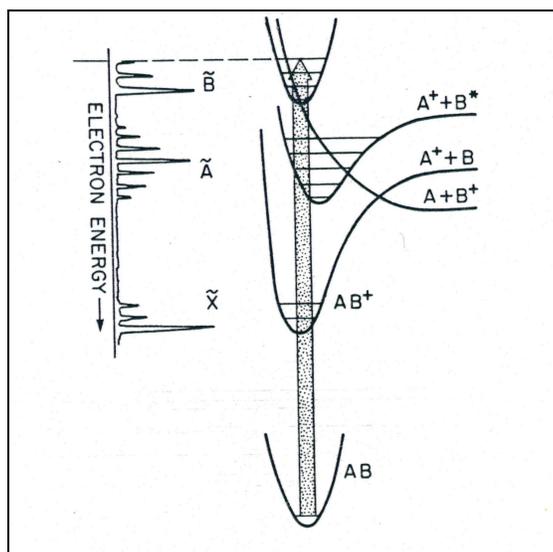


圖 2-1 分子光游離過程中，電子動能分佈情形和可能的解離過程。

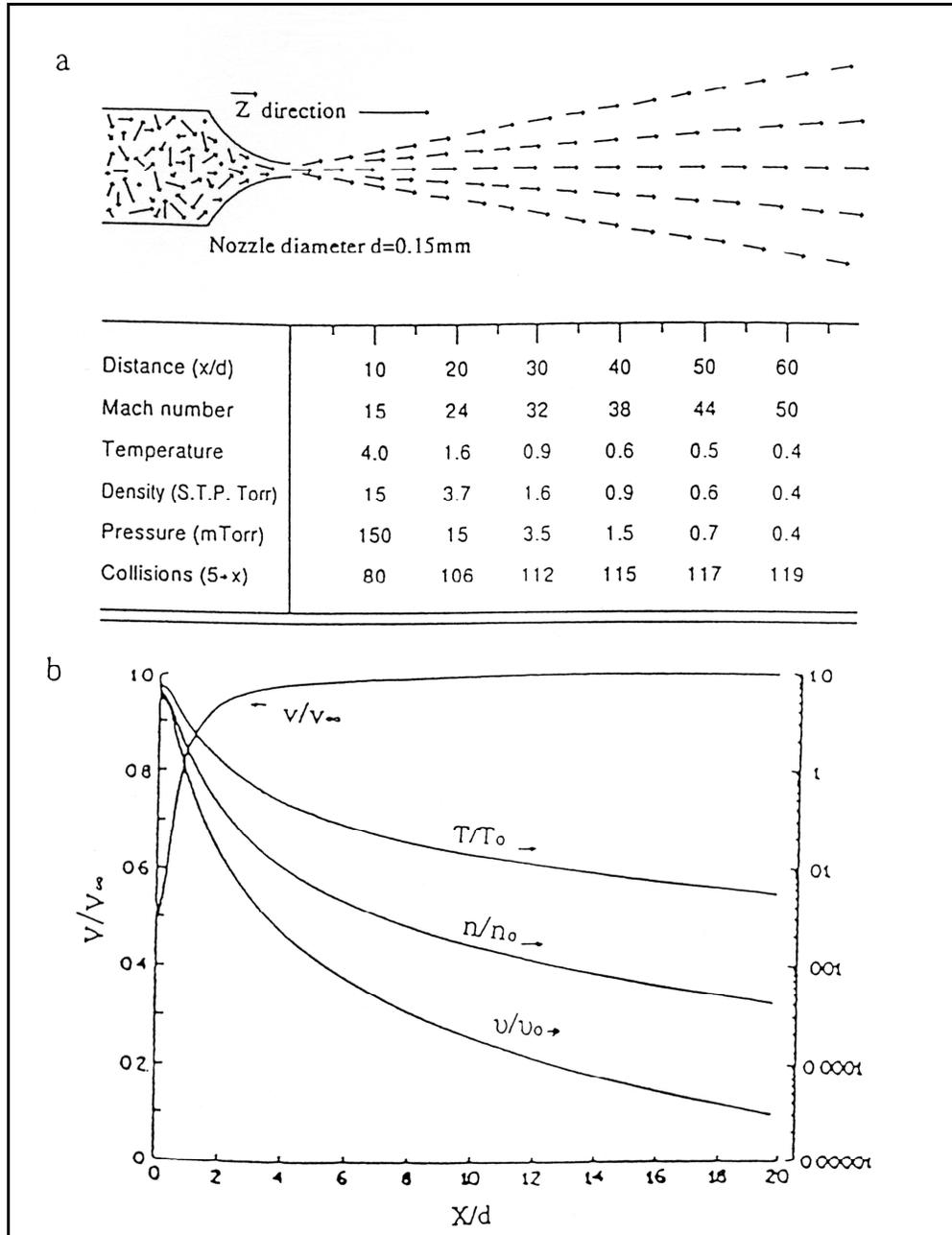


圖 2-2 (a)分子射束示意圖及各項物理參數隨距離變化之表格，其表格中的參數是於噴嘴內壓力 10 大氣壓的氬氣，噴嘴直徑 0.15mm 之條件下所獲得。(b)之曲線為分子射束速度(V)，溫度(T)，密度(n)，碰撞頻率( $\nu$ )和流動距離(X)的關係及相對變化趨勢圖。

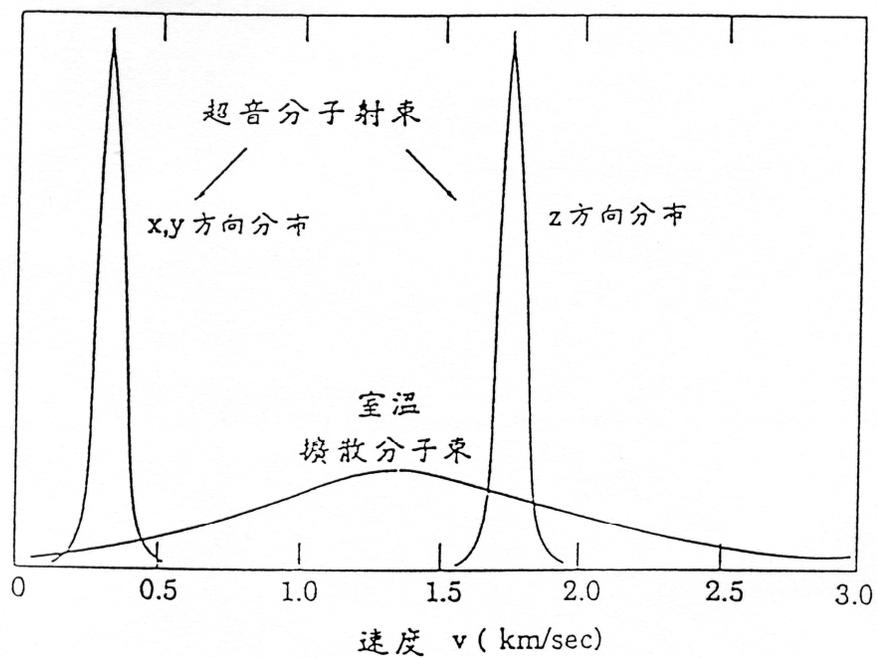


圖 2-3 擴散分子與超音速分子射束分佈圖的比較，Z 軸方向定為噴嘴噴出分子之方向。

