

## 第三章 1,3 二氯丙烷光游離解離動態學

### 3-1 實驗結果

#### 3-1-1 門檻光電子能譜

圖 3-1(A)是 1,3 二氯丙烷( $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ )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  $2.4 \text{ \AA}$ ，相當於能量間隔 0.02-0.06 eV，累積時間 5 秒。本實驗所得到的門檻光電子能譜圖，與 Baker 等人[2]研究 1,3 二氯丙烷分子得到的光電子能譜一致，但是他們並沒有標示出各個譜帶的特性。圖 3-1(B)是 1,3 二氯丙烷在能量範圍 10.5-11.8 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  $10.75 \pm 0.02 \text{ eV}$ ，和 G3B3 理論計算預測  $C_2$  對稱的 1,3 二氯丙烷分子游離形成  $C_1$  對稱性結構的游離能 10.81 eV 或形成  $C_{2v}$  對稱性結構的游離能 10.82 eV 相近。

我們觀測到幾個譜帶在能量 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 10.99 eV，再依此為依據，將理論計算求得的能量位移 0.82 eV。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列於表 3-1。每一個分子軌域的對稱性、特徵和電子雲密度分佈如圖 3-2 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 10.99 eV，其對稱性和特徵是  $a(n_{Cl})$ ，相對應圖 3-2(a)中的分子軌域 29。第二個離子態的理論計算值為 11.01 eV，由於此值和第一個離子態的能量 10.99 eV 非常相近，而我們的門檻光電子

能譜並無法解析這兩個能態，因此，將第一譜帶也指派為第二個能態對應的譜帶。第二能態的對稱性和特徵是  $b(n_{Cl})$ ，相對應圖 3-2(a) 中的分子軌域 28。第三個離子能態的理論計算值為 11.24 eV 與實驗上觀測到的第二譜帶在 11.21 eV 的結果吻合，其對稱性和特徵是  $b(n_{Cl})$ ，相對應圖 3-2(a) 中的分子軌域 27。第四個離子能態的理論計算值為 11.36 eV 與實驗上觀測到的第三譜帶在 11.43 eV 的結果相吻合，其對稱性和特徵是  $a(n_{Cl})$ ，相對應圖 3-2(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 12.96 eV 與實驗觀測到的第四譜帶在 12.67 eV 的結果吻合，其對稱性和特徵是  $b(\sigma_{CCl})$ ，相對應圖 3-2(b) 中的分子軌域 25。第六個離子能態的理論計算值為 13.49 與實驗觀測到的第六譜帶在 13.40 eV 的結果吻合，其對稱性和特徵是  $a(\sigma_{CCl})$ ，相對應圖 3-2(b) 中的分子軌域 24。第五與第六個離子能態皆為碳原子與氯原子間的  $\sigma$  鍵結電子對游離的結果。第七個離子能態的理論計算值為 14.42 eV 與實驗得到第六譜帶在 14.62 eV 的結果相吻合，為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  $a(\sigma_{CC})$ ，相對應圖 3-2(b) 中的分子軌域 23。第八個離子能態的理論計算值為 14.86 eV 與實驗得到第七譜帶在 15.08 eV 的結果相吻合，為  $CH_2Cl$  基上  $\pi$  鍵結電子對或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  $a(\pi_{CH_2})$  或  $a(\sigma_{CC})$ ，相對應圖 3-2(c) 中的分子軌域 22。第九個離子能態的理論計算值為 15.51 eV，但是實驗上並無法清楚解析出對應的譜帶，譜帶的標示依計算值為依據，是  $CH_2Cl$  基上  $\pi$  鍵結電子對游離的結果，其對稱性和特徵是  $b(\pi_{CH_2})$ ，相對應圖 3-2(c) 中的分子軌域 21。第十個和第十一個離子能態的理論計算值為 17.32 eV 和 17.50 eV，實驗上也無法解析對應的兩譜帶，僅以譜帶最高強度位置訊號的能量 16.56 eV 為標示，是  $CH_2Cl$  基上  $\pi$  鍵結電子對游離的結果，其對稱性和特徵是  $b(\pi_{CH_2})$  和  $a(\pi_{CH_2})$ ，分別對應圖 3-2(c) 中的分子軌域 20 和 19。

### 3-1-2 飛行時間質譜校正曲線

我們使用同步輻射光光游離氬氣、氫氣和氦氣等已知質荷比的鈍氣得到對應的門檻光電子光離子同現質譜如圖 3-3 (a)-(c)。圖 3-3(a)為氬氣經光能量 14 eV 游離得到的同現質譜，我們可以在同現質譜觀察到氬氣同位素的四個質荷比(  $m/z$  ) 82、83、84 和 86 對應的譜線，相對應的飛行時間為 19.4、19.6、19.7 和 19.9  $\mu\text{s}$ 。圖 3-3(b)為氫氣經光能量 15.76 eV 游離得到的同現質譜，質荷比 40 譜線的飛行時間為 13.6  $\mu\text{s}$ 。圖 3-3(c)為氦氣經光能量 24.65 eV 游離得到的同現質譜，荷質比 4 譜線的飛行時間為 4.5  $\mu\text{s}$ 。利用上述結果，我們得到 1,3 二氯丙烷實驗條件之飛行時間質譜校正曲線如圖 3-3(d) 所示，而方程式如下

$$T_0(\text{ns}) = 2122.6 (m/z)^{1/2} + 217 \quad (3-1)$$

我們藉由此校正曲線得到質荷比 116、114、112、78、76 和 41 的離子的飛行時間為 23.1、22.9、22.7、19.0、18.7 和 13.8  $\mu\text{s}$ 。

### 3-1-3 門檻光電子光離子同現質譜

我們測量 1,3 二氯丙烷分子在能量範圍 10.85-12.00 eV 間的門檻光電子光離子同現質譜。鑒於同步輻射光以多頻率光束( multi-bunch )的模式運作，游離腔體內存在著非同現的環境假離子，因此以門檻光電子當成觸發，所取得的同現質譜包含了真正的同現離子訊號和假的環境離子訊號，如圖 3-4(a)所示。為了取得假的環境離子訊號，我們也利用電腦隨機產生驅動訊號，測量同現質譜，如圖 3-4(b)。我們將兩組結果相減後就可以得到真正的門檻光電子光離子同現質譜圖，如圖 3-4(c)。

圖 3-5(a)-(o)為 1,3 二氯丙烷在激發光能量範圍 10.85-12.00 eV 內測得的

門檻光電子光離子同現質譜，圖中的圓圈是實驗值，實線是以高斯方程式(3-2)加以擬合得到。

$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\pi/2}} e^{-2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3-2)$$

其中  $w \sqrt{\ln 4}$  為半高寬、 $A$  為譜線面積與  $x_c$  為譜線中心點。

飛行時間質譜的解析度為 1 ns，飛行時間 23.1、22.9、22.7、19.0、18.7 和 13.8  $\mu$ s 對應的譜帶分別是 1,3- $C_3H_6Cl_2^+$ (37,37)、1,3- $C_3H_6Cl_2^+$ (35,37)及 1,3- $C_3H_6Cl_2^+$ (35,35)的母離子訊號和  $C_3H_5^{37}Cl^+$ 、 $C_3H_5^{35}Cl^+$ 和  $C_3H_5^+$ 的碎片離子訊號。由圖中我們可以明顯看出母離子譜線寬度在不同光能量下沒變化，反倒是隨著光能量增加，母離子訊號逐漸減弱，碎片離子  $C_3H_5^{35}Cl^+$ 和  $C_3H_5^{37}Cl^+$ 訊號的寬度和強度逐漸增加。譜帶的寬度與離子在游離腔體內所具有的初始動能有關，我們的實驗結果顯示  $C_3H_5^{35}Cl^+$ 和  $C_3H_5^{37}Cl^+$ 離子隨著光能量增加，初始動能也增加。此外，能量高於 11.70 eV 時，碎裂離子  $C_3H_5^+$ 開始被觀察到。

### 3-2 1,3 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 1,3 二氯丙烷分子和 1,3 二氯丙烷離子異構物與碎裂離子結構如圖 3-6；鍵長以埃 ( $\text{\AA}$ ) 和鍵角以度 ( $^\circ$ ) 表示。在圖 3-6 中，(1)-(8)分別是對稱性  $C_2$ 、 $C_1$ 、 $C_{2v}$  及  $C_s$  的 1,3 二氯丙烷分子與對稱性  $C_1$ 、 $C_1$ 、 $C_{2v}$  及  $C_s$  的 1,3 二氯丙烷離子結構，(9)-(18)則是實驗觀察到的碎裂離子結構。我們由計算結果得知 1,3 二氯丙烷分子和離子各有四個穩定的異構物，分子的對稱性分別是  $C_2$ 、 $C_1$ 、 $C_{2v}$  及  $C_s$ ，離子的對稱性分別是  $C_1$ 、 $C_1$ 、 $C_{2v}$  及  $C_s$ 。不過，和  $C_2$  對稱性結構相對應的離子結構不穩定，相近的結構是  $C_1$  對稱性。四種對稱性的分子結構

與前人使用 MP2/6-31+G(d) 和 B3LYP/6-31G(d) 層次等計算方法所計算出的結果相近[4,5]。

表 3-2 是 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。表 3-3 是 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。根據表 3-2 的量子理論計算結果顯示  $C_2$  對稱性的 1,3 二氯丙烷是最穩定的結構。我們由門檻光電子能譜得到 1,3 二氯丙烷的游離能為  $10.75 \pm 0.02$  eV，此結果和 G3B3 理論計算結果比照，我們推測此分子被光游離後，有可能由原本  $C_2$  對稱性結構，旋轉一個  $CH_2Cl$  變成  $C_1$  對稱性的離子結構，其游離能為 10.81 eV，也有可能旋轉兩個  $CH_2Cl$  變成  $C_{2v}$  對稱性，其理論預測值為 10.82 eV。由於兩預測值皆和實驗值  $10.75 \pm 0.02$  eV 相近，單由門檻光電子能譜的實驗並不能明確的判斷生成的離子對稱性為  $C_1$  或  $C_{2v}$ 。我們也嘗試利用理論計算 B3LYP/6-311++G(3df,2p) 層次模擬  $C_2$  對稱的 1,3 二氯丙烷離子旋轉  $CH_2Cl$  變成  $C_1$  對稱性和  $C_{2v}$  對稱性結構的能障，結果如圖 3-7 所示。我們發現近似  $C_2$  分子結構的離子( $C_1$  對稱性)旋轉一個  $CH_2Cl$  變成  $C_1$  對稱性的離子結構所需要的轉動能障約為 0.15 eV，而  $C_1$  對稱性結構旋轉一個  $CH_2Cl$  變成類似  $C_{2v}$  對稱性的轉動能障約為 0.22 eV。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  $CH_2Cl$  變成類似  $C_1$  對稱性，(2) $C_1$  對稱性旋轉  $CH_2Cl$  變成類似  $C_{2v}$  對稱性結構在位能曲面上的能量整理於表 3-4。目前，我們並不能判斷  $C_2$  對稱的 1,3 二氯丙烷被光游離後的離子結構是變成  $C_1$  對稱性或  $C_{2v}$  對稱性，我們將由產物的過渡態性質做進一步的討論。

由同現質譜，我們發現 1,3 二氯丙烷離子在激發光能量小於 10.79 eV 時已經碎裂掉一分子 HCl。搭配理論計算，發現兩種可能的碎裂途徑：  
(1) $CH_2ClCHCH_2^+ + HCl$ ，反應能量 10.57 eV(G3B3)。 (2) $c-CHClCH_2CH_2^+ + HCl$ ，反應能量 10.62 eV(G3B3)。但由反應能量並無法判斷生成的產物是

$\text{CH}_2\text{ClCHCH}_2^+$  或  $\text{c-CHClCH}_2\text{CH}_2^+$ 。在激發光能量  $11.77 \pm 0.03 \text{ eV}$  時，另外一個解離通道  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+ + \text{HCl} + \text{Cl}$  被發現，與理論計算預測的反應能量  $11.77 \text{ eV}$  (G3B3) 相吻合。

### 3-3 分枝比和平均動能釋放

我們使用 Origin 軟體內建的高斯方程式，擬合在各個光能量的同現質譜的離子訊號。單一離子訊號經高斯方程式擬合後得到其面積，再與所有離子訊號的面積和照比例計算分枝比。圖 3-8 是 1,3 二氯丙烷在光能量  $10.79\text{-}12.00 \text{ eV}$  的分枝比。由圖中我們觀察到在光能量  $10.79 \text{ eV}$  已經有  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  生成，也可觀察到  $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  及  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  含量變化的相對關係。在光能量  $10.91 \text{ eV}$  時， $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$  與  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  的比例各佔 50%，而在約  $11.00 \text{ eV}$  時母離子  $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+$  完全消失。 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  在  $11.70 \text{ eV}$  以後進一步解離生成碎片離子  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ，且含量隨著光能量提高持續減少，相反地， $\text{C}_3\text{H}_5^+$  的含量持續增加。

圖 3-5 中 1,3 二氯丙烷離子訊號經由上述的高斯方程式加以擬合後得到半高寬  $88 \text{ ns}$ 。此譜線變窄效應來自於分子束冷卻氣體的結果，可由譜線寬度和下列公式[30,31]得到氣體的移動溫度。

$$T_t = \frac{1}{8 \ln 2} \frac{1}{M_p R} (q \varepsilon \times fwhm)^2 \quad (3-3)$$

其中  $T_t$  為 1,3 二氯丙烷離子在偵測器方向的移動溫度，1,3 二氯丙烷離子及同位素的質量分別是  $M_p = 116 \times 10^{-3}$ 、 $114 \times 10^{-3}$  和  $112 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ ， $R$  是理想氣體常數，離子的電荷  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，光游離區內的加速電場強度  $\varepsilon = 2100 \text{ V/m}$ 。經過分析後我們得知氣體經噴嘴和圓錐形入口器形成分子束

後，氣體在 Z 方向的移動溫度從室溫 298 K 冷卻到 85 K。假若氣體未經過分子束冷卻，氣體分子的速度將符合馬克斯威爾—波茲曼分布，會造成 1,3 二氯丙烷的譜線明顯變寬，相鄰譜線容易重疊難以解析。

在同現質譜中，非母離子訊號的譜線亦以高斯方程式加以擬合。一般而言，只要飛行時間質譜的譜線可以被高斯方程式完美的描述，皆可將譜線的半高寬導入馬克斯威爾方程式 (Maxwellian equation) [32,33] 中，計算解離通道釋放的平均動能 <KER>：

$$\langle \text{KER} \rangle = \frac{3}{15 \ln 2} q^2 \varepsilon^2 (\text{fwhm})^2 \frac{M_p}{M_f(M_p - M_f)} - \frac{3}{2} RT_t \frac{M_f}{(M_p - M_f)} \quad (3-4)$$

其中離子加速電場強度  $\varepsilon = 2100 \text{ V/m}$ 、fwhm(ns) 是碎片離子的譜線半高寬、 $M_p$  (g/mol) 是母離子質量、 $M_f$  (g/mol) 是碎片離子質量、 $R = 8.314 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$  是理想氣體常數和  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  是離子帶電荷， $T_t$  是(3-3)方程式中利用母離子譜線半高寬所求得的移動溫度。又前項是由譜線半高寬計算出平均動能，而後項是將分子束本身具有的移動動能扣除。表 3-5 是  $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+ + \text{HCl}$  解離通道在 10.79-12.00 eV 間的各個光能量下  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  的半高寬和釋放的平均動能。由於 1,3 二氯丙烷母離子有三個同位素 112、114、和 116 g/mol，而碎片離子  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}^+$  有兩個同位素 76 和 78 g/mol，因此釋放的平均動能是個別代入(3-4)方程式中，求得的平均值。我們也嘗試將同現質譜擬合得到的母離子與碎片離子半高寬相減得到真正碎片離子的半高寬 (式子為  $((W_d^2 - W_p^2)^{1/2}) \sqrt{\ln 4}$ )，其中  $W_d$  是碎裂離子擬合的半高寬與  $W_p$  是母離子擬合的半高寬)，再代入(3-4)方程式中得到釋放的平均動能。另外，我們也不考慮(3-4)方程式中的母離子溫度效應項  $3/2RT_t(M_f/(M_p - M_f))$ ，得到另外一組釋放的平均動能。這些結果皆標示於圖 3-9 中。此外，我們也使用實

驗室自己寫的程式來擬合同現質譜，因為單一動能釋放在程式擬合下為一個方形波，但是分子束本身具有速度分佈，所以程式模擬所描繪出來會是一個類似方形波的曲線。我們先把分子束的速度分佈切割成三份，分別將三份的速度分佈經由我們的程式個別模擬成三個具單一動能的類似方形波曲線，再將三個曲線依初猜機率為模擬的光譜圖。最後，將模擬出的光譜值與實驗值代入複迴歸線性模式( Multiple Linear Regression )，並調整速度分佈的機率，得到一組最小的差平方和。以圖 3-5-3 中 1,3 二氯丙烷在光能量 11.00 eV 之同現質譜為例，附圖是利用程式擬合而得到的每個方形波釋放動能的分佈機率，將各個方形波相疊合即為模擬的光譜圖。

圖 3-9 為 1,3 二氯丙烷離子光解離通道  $C_3H_5Cl^+ + HCl$  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( Quasi-Equilibrium Theory，簡稱 QET ) [34,35,36] 結果。準平衡理論計算式如下：

$$h\nu - E_0 = \frac{(r+1)}{2} \langle KE \rangle + \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp(\frac{h\nu_i}{\langle KE \rangle}) - 1} \quad (3-5)$$

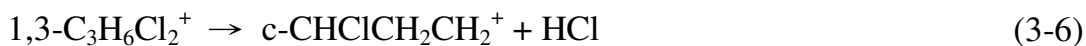
其中  $E_0$  是離子的初現能、 $r$  為碎片離子( $c\text{-CHClCH}_2\text{CH}_2^+$ )與分子產物(HCl)的轉動能自由度， $\nu_i$  為兩者的所有振動波數( $\text{cm}^{-1}$ )；而  $c\text{-CHClCH}_2\text{CH}_2^+$  和 HCl 的簡諧振動頻率是由 B3LYP 層次的計算值乘上 0.96 得到，結果整理於表 3-6。由圖 3-9 中，我們得知利用(3-4)的方程式所求得的结果略高於準平衡理論的計算值。因為 1,3 二氯丙烷是大分子，所以經由分子束技術冷卻下來的溫度只能達到 85K，推測母離子半高寬效應會影響真正碎裂離子動能釋放的判斷，造成高估動能釋放的結果。所以我們也試著排除母離子半高寬的效應，只考慮碎裂離子半高寬的結果，如圖中圓形的動能釋放值，發



現結果與準平衡理論預測的趨勢相當吻合。

### 3-4 1,3 二氯丙烷離子解離機制

以理論計算推測 1,3-二氯丙烷離子的兩種解離通道：



1,3 二氯丙烷的解離通道預測以實驗中觀察到的碎片離子為 c-CHClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 或 CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub><sup>+</sup> 為目標。圖 3-10 是以 G3B3 方法計算求得 1,3 二氯丙烷離子形成 c-CHClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> + 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。因為實驗觀測到 1,3 二氯丙烷分子開始被光游離後，第一個解離通道為碎裂一個 HCl 分子，推測可能的路徑有五種：(1) 1,3 二氯丙烷離子 (C<sub>1</sub> 對稱性) 的 C-Cl 鍵與鄰近的 C-H 鍵形成一個四圓環的過渡態結構，然後解離生成 CH<sub>2</sub>ClCHCH<sub>2</sub><sup>+</sup> + HCl，但是經由理論計算發現此四圓環的過渡態結構能量值 11.45 eV(G3B3) 比實驗觀測到碎裂掉一分子 HCl 的能量 10.79 eV 高出約 0.66 eV，推測此一路徑不可行。(2) 1,3 二氯丙烷離子 (C<sub>1</sub> 對稱性) 的第一個 C 上的 H 原子與第三個 C 上的 Cl 原子形成一個五圓環的過渡態結構，而此一過渡態結構的能量經由理論計算為 10.79 eV(G3B3) 和實驗觀測值碎裂掉一分子 HCl 所需的能量 10.79 eV 一致，故此一路徑為合理的路徑。(3) 1,3 二氯丙烷離子 (C<sub>2v</sub> 對稱性) 的 C-Cl 鍵與鄰近的 C-H 鍵形成一個四圓環的過渡態結構，然後脫掉一分子 HCl，由理論計算發現此過渡態能量值 11.55 eV(G3B3) 比實驗觀值還高，此一路徑不可行。(4) 1,3 二氯丙烷離子 (C<sub>s</sub> 對稱性) 的 C-Cl 鍵與鄰近的 C-H 鍵形成一個四圓環的過渡態結構，然後碎裂掉一分子 HCl，理論計算發現此過渡態結構能量值 11.55 eV(G3B3) 也比

實驗觀值高，所以不考慮。(5) 1,3 二氯丙烷離子( $C_s$  對稱性)同一個 C 上的 C-Cl 鍵與 C-H 鍵形成一個三圓環的過渡態結構而脫掉一分子 HCl，但是理論計算此過渡態能量 12.00 eV(G3B3)太高，因此也不考慮。另外，經由理論計算發現  $1,3-C_3H_6Cl_2^+ \rightarrow c-CHClCH_2CH_2^+ + HCl$  只需要 10.62 eV(G3B3)，而實驗觀測值也是在 1,3 二氯丙烷剛游離時 10.79 eV 就有此碎裂離子產生。綜合上述結果，推測有可能 1,3 二氯丙烷被游離時旋轉一個  $CH_2Cl$  變成  $C_1$  對稱的離子結構，然後不用經過能障就可以碎裂掉一分子 HCl。而當光能量持續增加到某一程度時，高內能  $c-CHClCH_2CH_2^+$  的 C-Cl 鍵和環狀的 C-C 碎裂，進一步生成  $CH_2CHCH_2^+ + Cl$ 。

### 3-5 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，得到 1,3 二氯丙烷在光能量 10-18 eV 範圍內的門檻光電子能譜，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 1,3 二氯丙烷離子在 10.79 – 12.00 eV 間的解離動態學。實驗結果顯示 1,3 二氯丙烷離子在此光能量範圍內有兩個解離途徑， $c-CHClCH_2CH_2^+ + HCl$  和  $CH_2CHCH_2^+ + HCl + Cl$ 。由同現光譜中  $1,3-C_3H_6Cl_2^+$ 、 $C_3H_5Cl^+$  和  $C_3H_5^+$  的飛行時間譜線面積與半高寬的分析，得到這三種離子在 10.79 – 12.00 eV 間的分枝比與  $C_3H_5Cl^+ + HCl$  解離通道釋放的平均動能。由理論計算，我們也發現當 1,3 二氯丙烷分子被光游離後，旋轉一個  $CH_2Cl$  生成  $C_1$  對稱性的離子結構，然後脫掉一分子 HCl 時，其過渡態是形成五圓環的結構。此形成過渡態幾乎無能障，合理的解釋實驗結果。

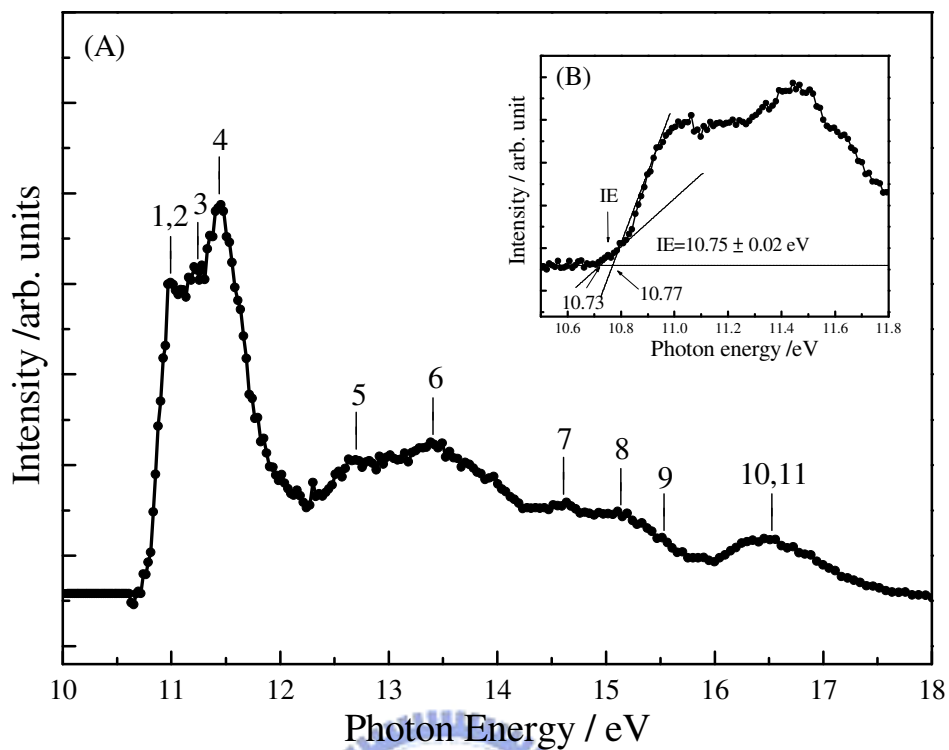


圖 3-1 (A) 1,3 二氯丙烷( $1,3\text{-C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ )在能量範圍 10-18 eV 的門檻光電子能譜和譜線指派 (B) 1,3 二氯丙烷在能量範圍 10.5-11.8 eV 的門檻光電子能譜。

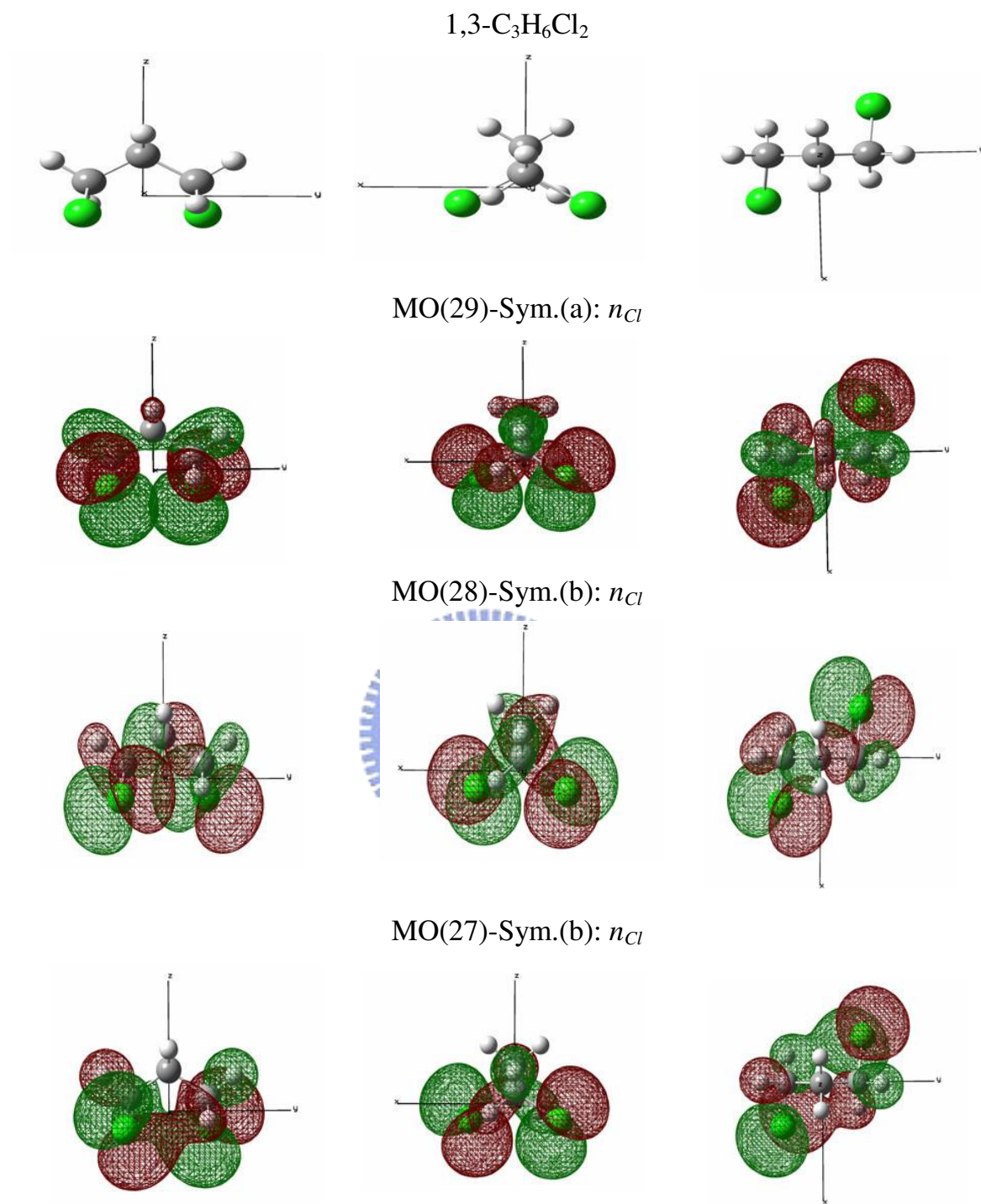
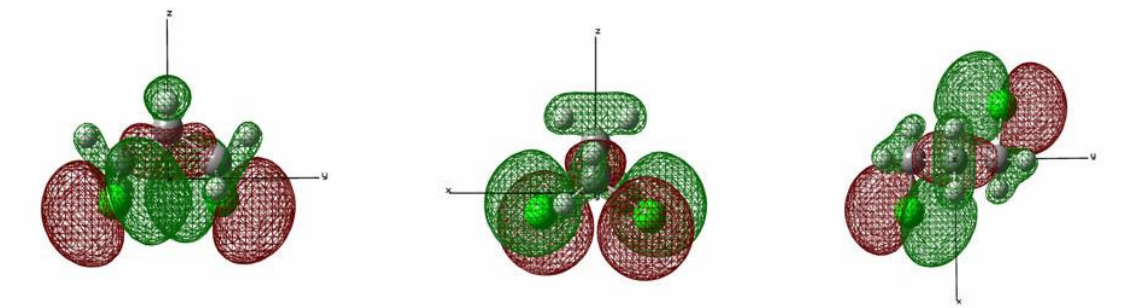
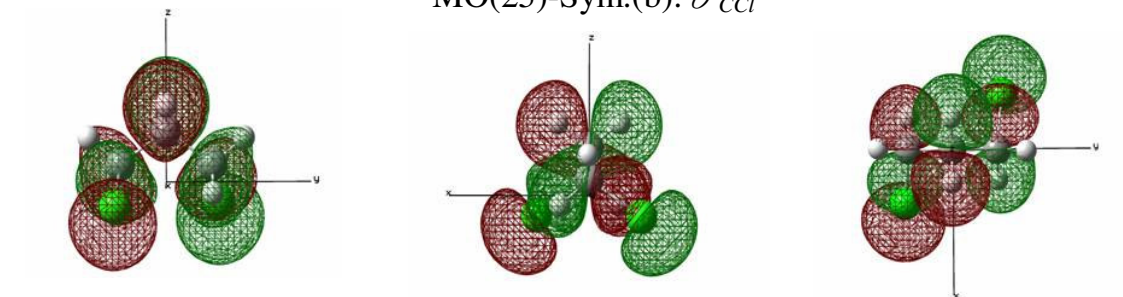


圖 3-2(a) 1,3 二氯丙烷分子軌域 29 到 27 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

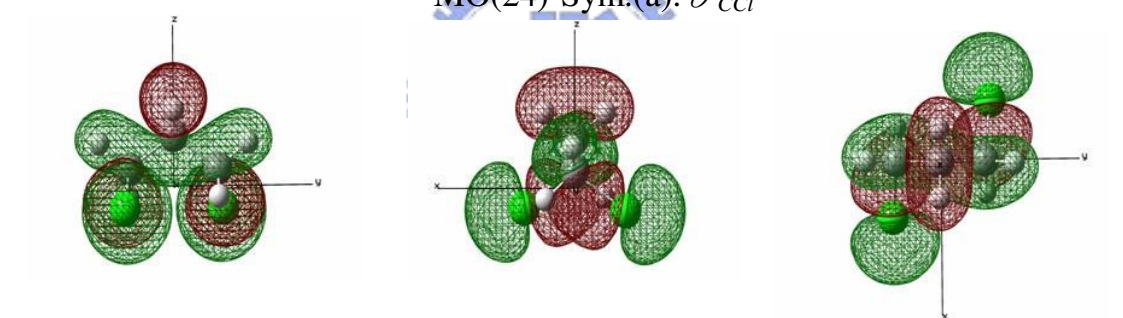
MO(26)-Sym.(a):  $n_{Cl}$



MO(25)-Sym.(b):  $\sigma_{C-Cl}$



MO(24)-Sym.(a):  $\sigma_{C-Cl}$



MO(23)-Sym.(b):  $\sigma_{C-C}$

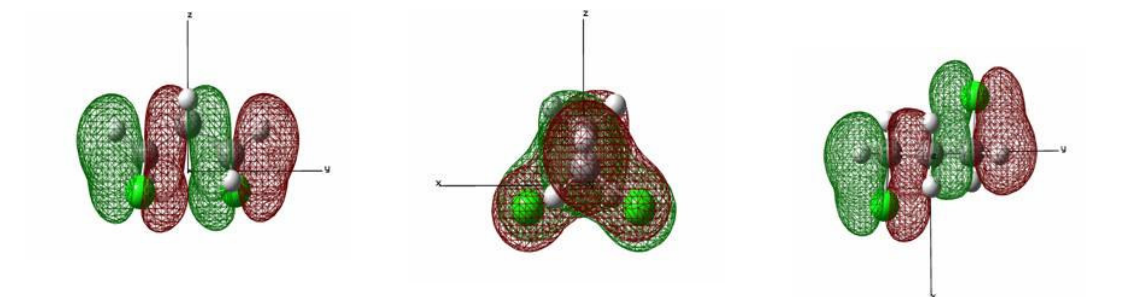
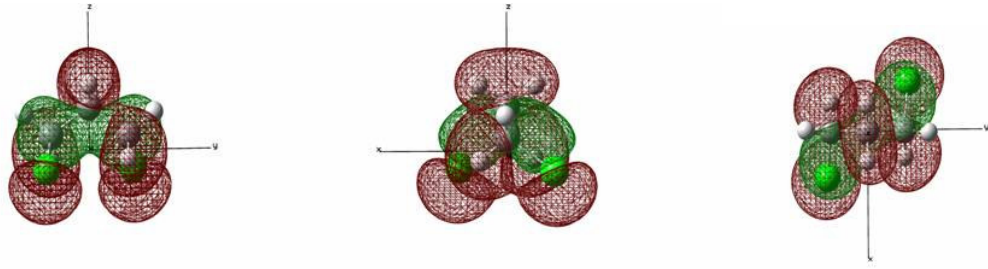
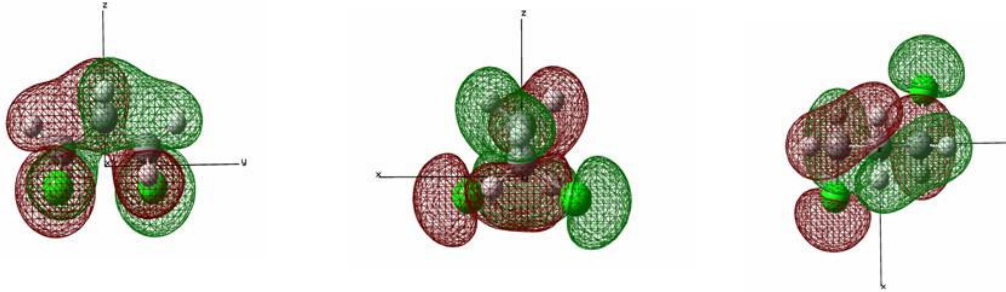


圖 3-2(b) 1,3 二氯丙烷分子軌域 26 到 23 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

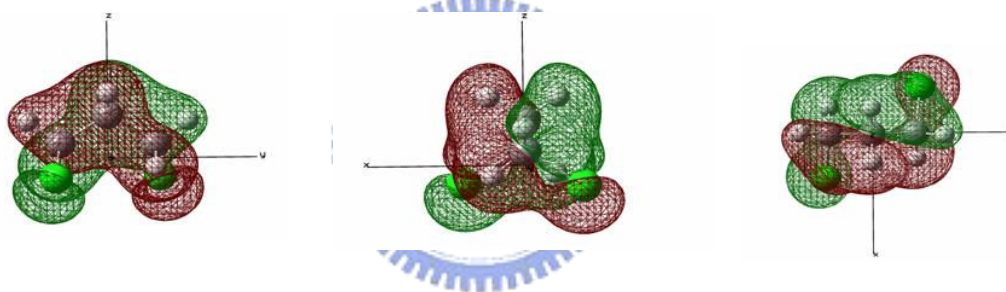
MO(22)-Sym.(a):  $\pi_{CH_2}$



MO(21)-Sym.(b):  $\pi_{CH_2}$



MO(20)-Sym.(b):  $\pi_{CH_2}$



MO(19)-Sym.(a):  $\pi_{CH_2}$

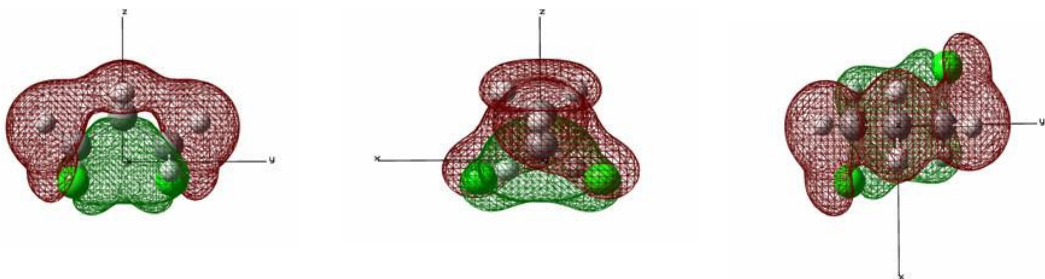


圖 3-2(c) 1,3 二氯丙烷分子軌域 22 到 19 的對稱性、特徵和電子雲密度圖。

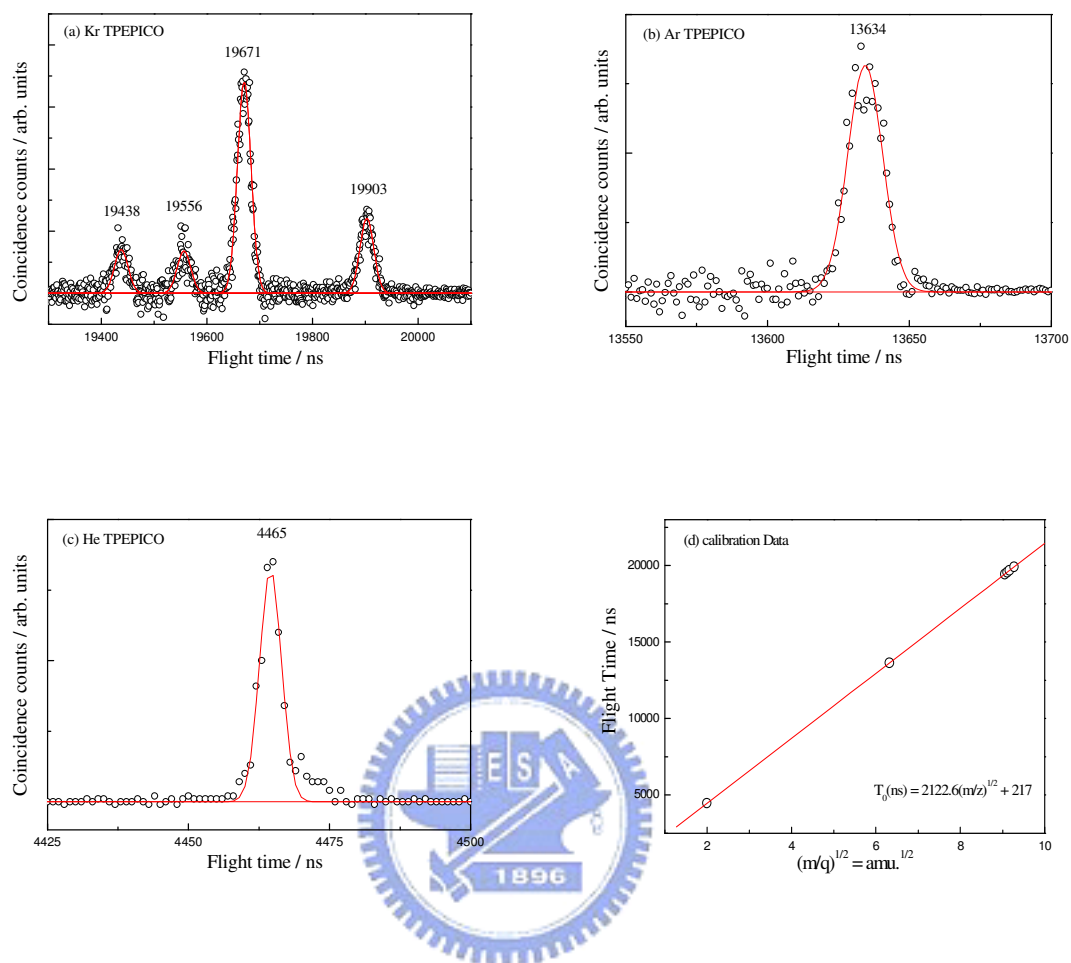


圖 3-3 (a)氬氣經光能量 14 eV 游離得到的同現質譜(b)氬氣經光能量 15.76 eV 游離得到的同現質譜(c)氬氣經光能量 24.65 eV 游離得到的同現質譜(d) 研究 1,3 二氯丙烷動態學的實驗條件之飛行時間質譜校正曲線。

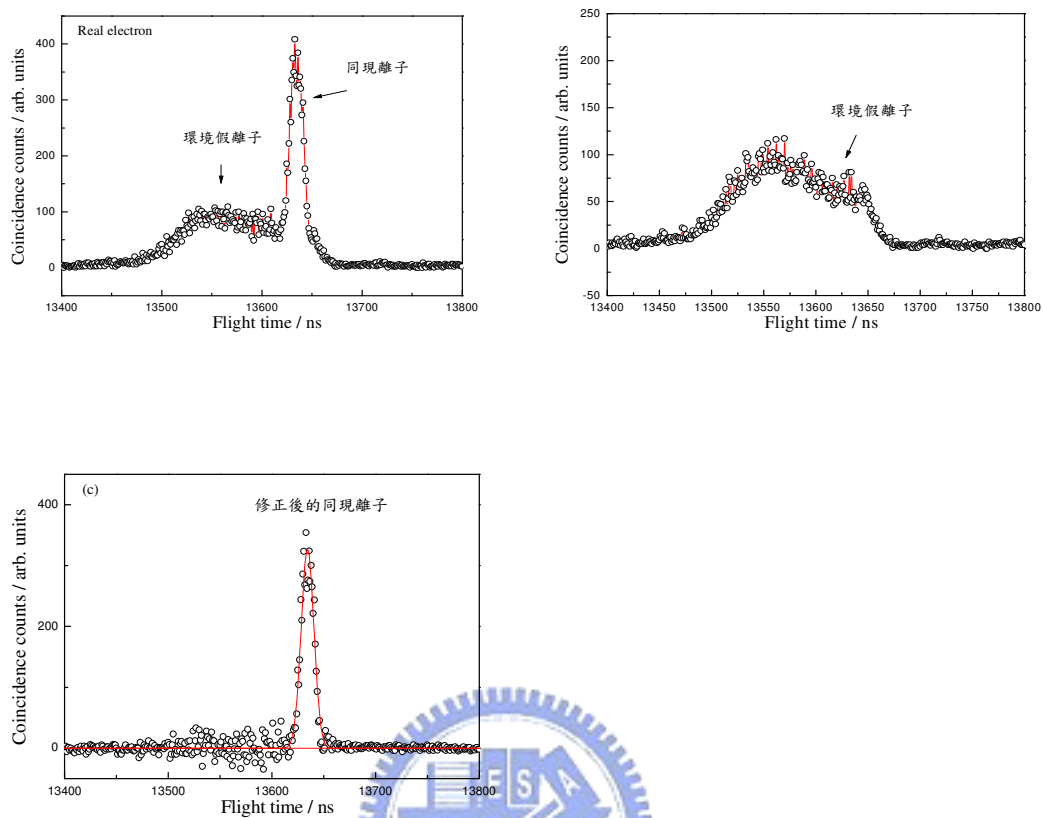


圖 3-4 氫氣分子以(a)門檻光電子驅動所得的同現質譜訊號(b)由電腦驅動隨機假電子所得環境假離子的同現質譜(c)扣除後得到真的門檻光電子光離子同現質譜。



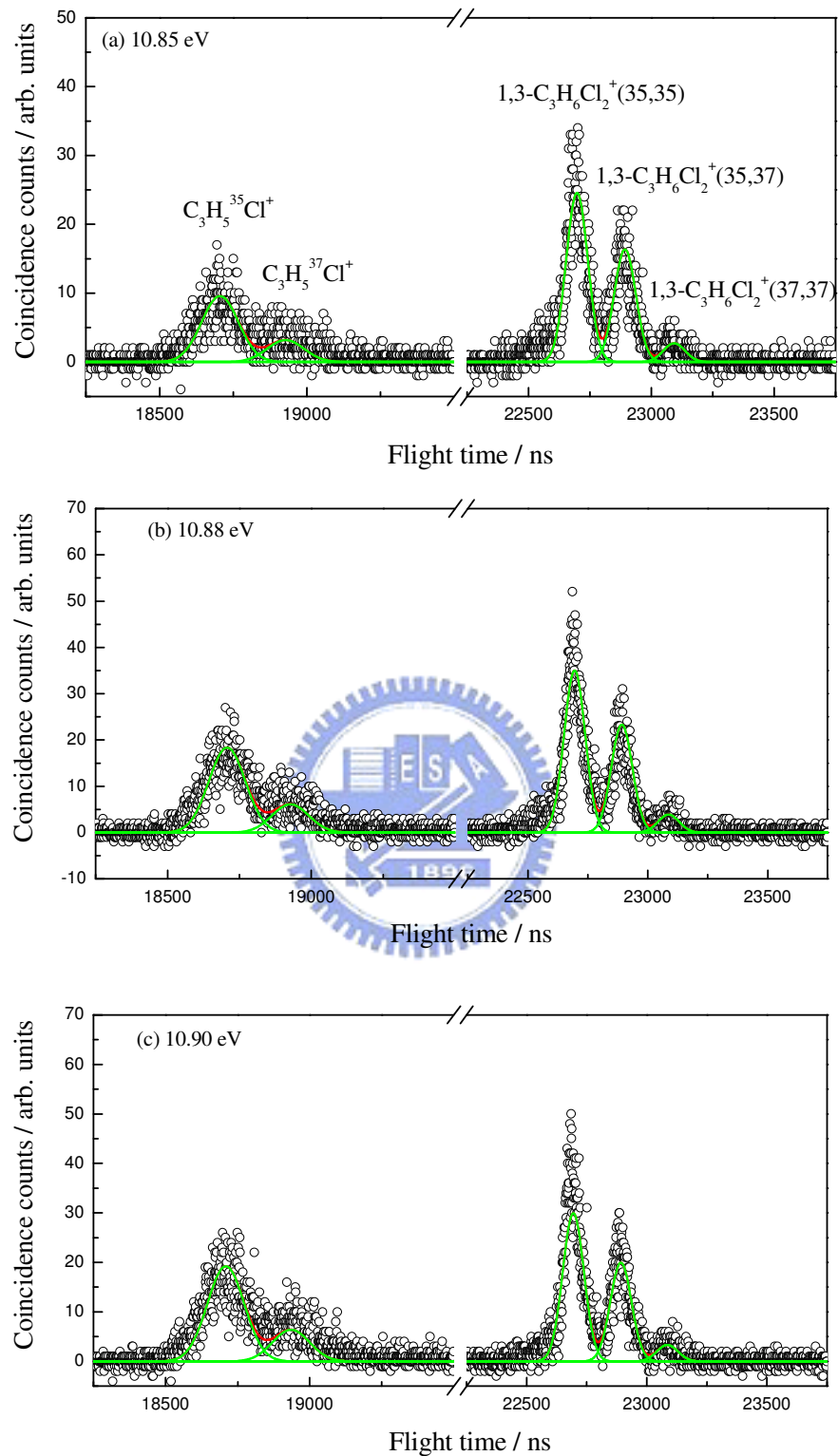


圖 3-5-1 激發光能量(a) 10.85 (b) 10.88 (c) 10.90 eV 之 1,3 二氯丙烷同現質譜。