

國立臺灣師範大學化學系

Department (Graduate institute) of Chemistry,
National Taiwan Normal University

碩士論文

指導教授：曾文碧 博士

旋轉異構物 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚之質量

解析臨界游離光譜研究

研究生：蔡青妘

中華民國一〇三年六月

謝誌

感謝曾文碧老師讓我有這個機會能夠進入實驗室學習，在實驗室的三年學習及老師的指導，讓我獲益良多。曾老師不僅在研究上會給予我們指導，對於人生的經驗以及學習的歷程也不吝於分享，對我有很深的啟發。當我在做實驗的時候，老師總是會來關心我是否有實驗上的困難，並且在我實驗遇到瓶頸時給予我鼓勵，讓我獲得信心得以順利畢業。

再來要感謝聖淵學長、桂秀學姊以及威智學長，幫助我解決實驗中所遇到的困難；信彰學長、億晉學長及 Vidya 總是會在做研究之餘給予歡樂，讓大家在快樂中學習；也要謝謝助理嘉琪總會提醒我們要注意的事情，以及訂購藥品讓我的實驗可以順利進行。同屆的可薇無論在課業或者是實驗方面都給予我很大的幫助；最後感謝學妹苡瑄及雅筑的陪伴。因為有大家的幫助，讓我在 L108 所度過的日子會是相當難忘的回憶。

最後，要感謝家人的全力支持與鼓勵，以及所有幫助我的人，因為有他們，才会有今天的我。

目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	IV
表目錄.....	VII
中文摘要.....	IX
英文摘要.....	X
一、 簡介.....	1
二、 研究目的.....	6
三、 光譜技術.....	8
1. 單色共振雙光子游離光譜術(1C-R2PI).....	8
2. 雙色共振雙光子游離光譜術(2C-R2PI).....	10
3. 質量解析臨界游離光譜技術(MATI)	16
四、 儀器部分.....	22
1. 真空系統.....	22
a. 束源氣室.....	25
b. 分子與雷射作用區.....	28
c. 飛行導管.....	30
d. 離子偵測區.....	31
2. 雷射系統.....	34

a.	固態鈷鈮鋁石榴石雷射(Nd : YAG laser)	34
b.	染料雷射(Dye laser)	37
3.	同步控制與信號收集.....	40
五、	實驗過程.....	44
1.	實驗進行前.....	44
a.	3,4-二氟苯酚.....	44
b.	2,5-二氟苯酚.....	46
2.	實驗進行中.....	48
六、	理論計算與光譜分析.....	55
1.	概論.....	55
a.	最穩定構型.....	56
b.	分子振動頻率.....	58
2.	基底函數.....	64
3.	光譜判定(spectral assignment).....	68
七、	實驗結果.....	76
1.	3,4-二氟苯酚.....	76
a.	3,4-二氟苯酚之第一電子激發態振動光譜(Vibronic spectrum)	76
b.	3,4-二氟苯酚光游離效率曲線(PIE curve)	81
c.	3,4-二氟苯酚之質量解析臨界游離光譜(MATI)	83

2.	2,5-二氟苯酚.....	90
a.	2,5-二氟苯酚之第一電子激發態振動光譜(Vibronic spectrum)	90
b.	2,5-二氟苯酚光游離效率曲線(PIE curve)	95
c.	2,5-二氟苯酚之質量解析臨界游離光譜(MATI)	96
八、	結果討論.....	101
1.	躍遷能量與游離能.....	101
2.	振動頻率與分子結構之探討.....	106
九、	結論.....	109
十、	參考文獻.....	111

圖目錄

圖一、全波段光譜.....	2
圖二、3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚之分子結構圖.....	6
圖三、單色共振雙光子(1C-R2PI)游離光譜術.....	9
圖四、單色及雙色雙光子游離光譜術示意圖.....	12
圖五、利用雙色共振雙光子游離光譜術所探測準確游離能示意圖...	15
圖六、雷德堡態分子軌道示意圖.....	17
圖七、質量解析臨界游離光譜術作用機制圖.....	18
圖八、遲滯電場使游離能下降 δ	19
圖九、高雷德堡態和零動態示意圖.....	21
圖十、實驗裝置示意圖.....	24
圖十一、飛行時間質譜內部構造.....	24
圖十二、脈衝閥剖面結構.....	27
圖十三、Nd ³⁺ 的能階圖.....	36
圖十四、染料 Rhodamine 590 的輸出能量對染料波長作圖.....	39
圖十五、脈衝/延遲產生器 DG-535 與實驗儀器的連接示意圖.....	41
圖十六、脈衝/延遲產生器 DG-535 延遲時間示意圖.....	43
圖十七、34DFP 吸收能量推測流程圖(單位皆為 cm ⁻¹).....	47
圖十八、25DFP 吸收能量推測流程圖(單位皆為 cm ⁻¹).....	47

圖十九、質譜與光譜轉換示意圖.....	49
圖二十、3,4-二氟苯酚之 1C-R2PI 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、 光譜以及校正後的光譜.....	50
圖二十一、3,4-二氟苯酚之 PIE 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、 光譜以及校正後的光譜.....	53
圖二十二、3,4-二氟苯酚之 MATI 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、 光譜以及校正後的光譜.....	54
圖二十三、3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚的旋轉異構物原子標號順序 圖.....	56
圖二十四、位能曲面圖.....	57
圖二十五、順-3,4-二氟苯酚之四項參數示意圖.....	57
圖二十六、(a)分子最佳化後所得各振動模式之頻率、約化質量、力常 數(b)計算分子之零點能.....	59
圖二十七、(a) 順-3,4-二氟苯酚於基態時之理論計算設定值(b) 順-3,4- 二氟苯酚於離子基態時之理論計算設定值.....	62
圖二十八、3,4-二氟苯酚 1 號振動模式示意圖.....	68
圖二十九、取代基為 1,2,4-Tri-light 系統的苯環衍生物各振動頻率的 範圍.....	70
圖三十、3,4-二氟苯酚的順式及反式分子結構圖.....	78

圖三十一、3,4-二氟苯酚的第一電子激發態振動光譜圖.....	78
圖三十二、順-3,4-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式.....	80
圖三十三、反-3,4-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式.....	80
圖三十四、3,4-二氟苯酚光游離效率曲線.....	82
圖三十五、順-3,4-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜.....	86
圖三十六、反-3,4-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜.....	87
圖三十七、2,5-二氟苯酚的順式及反式分子結構圖.....	92
圖三十八、2,5-二氟苯酚的第一電子激發態振動光譜圖.....	92
圖三十九、順-2,5-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式.....	94
圖四十、反-2,5-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式.....	94
圖四十一、2,5-二氟苯酚光游離效率曲線.....	95
圖四十二、2,5-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜.....	97
圖四十三、順-2,5-二氟苯酚不同中間態之質量解析臨界游離光譜...	98
圖四十四、3,4-二氟苯酚能階圖.....	104
圖四十五、2,5-二氟苯酚能階圖.....	104

表目錄

表一、3,4-二氟苯酚於 S_0 、 S_1 及 D_0 的譜峰頻率、理論計算、光譜標定以及運動模式描述.....	72
表二、2,5-二氟苯酚於 S_0 、 S_1 及 D_0 的譜峰頻率、理論計算、光譜標定以及運動模式描述.....	74
表三、3,4-二氟苯酚於第一電子激發態振動光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	79
表四、順-3,4-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	88
表五、反-3,4-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	89
表六、2,5-二氟苯酚於第一電子激發態振動光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	93
表七、順-2,5-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	99
表八、反-2,5-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述.....	100
表九、3,4-二氟苯酚、2,5-二氟苯酚及相關分子之躍遷能及游離能比較.....	105

表十、順-3,4-二氟苯酚及反-3,4-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 態與苯環有關之平面振動模式比較.....108

表十一、順-2,5-二氟苯酚及反-2,5-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 態與苯環有關之平面振動模式比較.....108

中文摘要

本實驗使用單色共振雙光子游離光譜術、雙色共振雙光子游離光譜術以及質量解析臨界游離光譜術來探討 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚的分子特性，並且利用上述的光譜術去獲得此分子的第一電子激發態能量、游離能以及經由第一電子激發態和離子態的振動光譜。因為 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚這兩個分子皆具有兩種不同的旋轉異構物，分別為順式 3,4-二氟苯酚和反式 3,4-二氟苯酚以及順式 2,5-二氟苯酚和反式 2,5-二氟苯酚。順式 3,4-二氟苯酚和反式 3,4-二氟苯酚所獲得的躍遷能和游離能分別是 $35\,486 \pm 2$ 和 $35\,704 \pm 2$ cm^{-1} 以及 $70\,016 \pm 5$ 和 $70\,203 \pm 5$ cm^{-1} ；而順式 2,5-二氟苯酚和反式 2,5-二氟苯酚的躍遷能和游離能分別為 $36\,448 \pm 2$ 和 $36\,743 \pm 2$ cm^{-1} 以及 $71\,164 \pm 5$ 和 $71\,476 \pm 5$ cm^{-1} 。我們可以觀察到在反式結構中，其躍遷能和游離能都略高於順式的結構。經由光譜分析所獲得的結果顯示出造成此結果的原因為平面運動苯環的變形和取代基彼此互相作用有關。綜合三種光譜術所獲得的光譜分析，可得到一個結論，在順式和反式的旋轉異構物中，不管是利用在電子激發的中性物種或是在陽離子基態，其分子的幾何形狀和振動座標都是相似的。

關鍵字：3,4-二氟苯酚、2,5-二氟苯酚、質量解析臨界游離光譜

英文摘要

We applied the resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization techniques to record the vibronic and cation spectra of 3,4-difluorophenol (34DFP) and 2,5-difluorophenol (25DFP). The band origins of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition of the cis and trans rotamers of 34DFP are found to be $35\,486 \pm 2$ and $35\,704 \pm 2$ cm^{-1} and the adiabatic ionization energies are $70\,016 \pm 5$ and $70\,203 \pm 5$ cm^{-1} , respectively. The excitation energy of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition of the cis and trans rotamers of 25DFP are found to be $36\,448 \pm 2$ and $36\,743 \pm 2$ cm^{-1} and the adiabatic ionization energies are $71\,164 \pm 5$ and $71\,476 \pm 5$ cm^{-1} , respectively. The distinct spectral features mainly result from the in-plane ring deformation and substituent-sensitive bending vibrations. Spectral analysis suggests that the molecular geometry and vibrational coordinates of the cation in the D_0 state resemble those of the neutral species in the S_1 state for both cis and trans rotamers.

Key word : 3,4-difluorophenol, 2,5-difluorophenol, MATI spectrum.

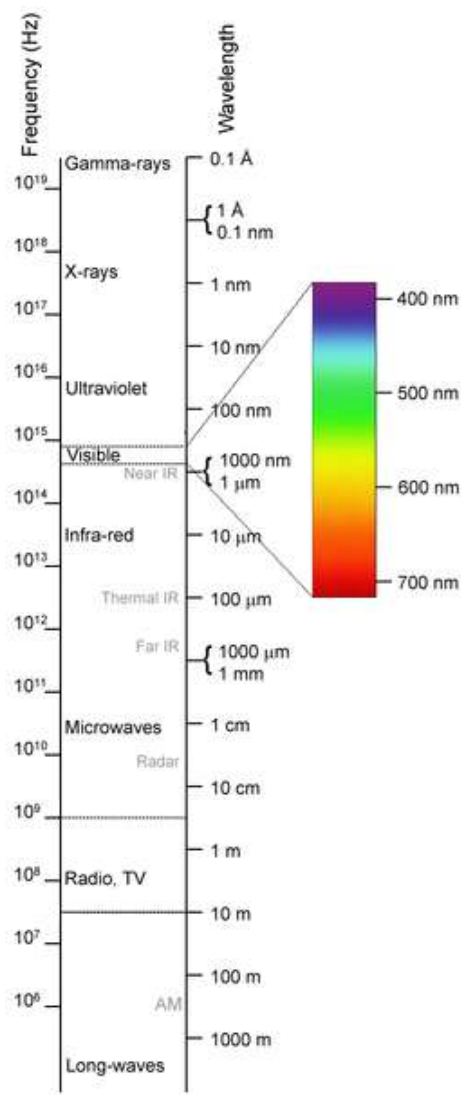
一、 簡介

光譜與質譜技術的演進對於在分析化學上，是很重要的工具，尤其在分析樣品中含有少量的不純物時，這些技術的使用更能顯現出其必要性。而近年來雷射的出現以及相關技術的進步，利用質譜搭配光譜技術對於分子特性的研究將會更有優勢，如：在不同電子態的分子，其結構及分子的對稱性會發生改變，進而影響分子振動與轉動的行為，有助於我們了解分子之重要訊息。

系統態的構成是由於分子的能階量子化，其中有包含電子態、化學鍵的振動、轉動等運動模式，我們若想要更進一步了解原子分子的行為，光譜的研究則為很重要的途徑。對於光與物質之間的作用(light-matter interaction)，常見的現象可分成三種，分別為吸收(absorption)、放射(emmission)、散射(diffraction)，而不同波長範圍的光波，則分別對應到原子分子的不同行為，見圖一。一般來說，分子的轉動可對應到微波光(Microwave)區，分子振動則對應到紅外光(Infrared)區，躍遷會對應到可見光(Visible)、紫外光(Ultraviolet, UV)以及真空紫外光(vacuum UV)區。

研究分子在基態(ground state)的振動及轉動光譜，可透過紅外線吸收(Infrared absorption)、拉曼(Raman)、雷射誘導螢光分光(Dispersive

laser-induced fluorescence, DF)等[1-3]光譜技術；而研究激發態(excited state)分子時，可利用紫外線吸收(UV absorption)、激發雷射誘導螢光(excitation laser-induced fluorescence, LIF)、共振增強多光子游離(resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI)等[4-7]光譜技術，獲得分子於第一電子激發態暨離子態的振動與轉動之資訊。



圖一 全波段光譜

早期對於離子態光譜的研究，最重要的技術為 Watanabe 在 1954 年提出光游離光譜法(Photoionization spectroscopy)[8]，討論 CS₂ 及 CH₃I 等小分子在氣態之游離能(Ionization Potential)。1962 年 Turner 則發展了光電子光譜術(Photoelectron spectroscopy)[9]，游離單原子分子(如：Ar、Kr、Xe)及小分子(如：CS₂、NO₂)，測得這些分子的光電子動能。

大部分的苯環衍生物游離能約為 6.5 ~ 9.5 eV，若用氣體燈當作游離光源，則在游離時會產生多餘的能量(excess energy)，而這些能量會被分配成為電子動能($E_k^{Electron}$)、離子動能(E_k^{Ion})及離子內能(內包含振動與轉動, E_i^{Ion})[8][9]。式子如下：



$$E_{excess} = E_{nh\nu} - E_i = E_k^{Ion} + E_i^{Ion} + E_k^{Electron}$$

又我們已知電子的質量小於離子的質量，所以電子所帶的動能遠大於離子所帶的動能，即 $E_k^{Electron} \gg E_k^{Ion}$ ，上述所說的光電子光譜術與量測電子動能($E_k^{Electron}$)與忽略離子動能(E_k^{Ion})有關，又多餘的能量(E_{excess})可用下列式子表示：

$$E_{excess} = E_i^{Ion} + E_k^{Electron}$$

若多餘的能量太多時，光電子光譜術則很難得到離子內能(內包含振動與轉動, E_i^{Ion})之訊息，而傳統的光電子光譜術的解析度很難優於 0.1 eV (約 800 cm⁻¹)[10]。而後期為了要改善 E_{excess} 過多的情況，所

以發展出臨界光電子光譜術(Threshold photoelectron spectroscopy, TPES)[11]及臨界光游離光譜術(Threshold photoionization spectroscopy, TPIS)[12]，這兩種光譜術則使用連續可調能量的高解析度游離光源，當光子的能量略高於游離能時，則產生的多餘能量就會變很少，光電子與離子所帶的動能趨近於零。臨界光電子光譜術可測量低能量的光電子；臨界光游離光譜術則可測量低電量的離子，上述兩種光譜術皆可把能量解析度提升至 0.01 eV (約 80 cm^{-1})，可勉強獲得離子的振動資訊，但卻無法得到離子的轉動訊息。

Schlag 與 Muller-Dethlefs 之研究團隊在 1984 年發展出零動能光電子光譜(Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy, ZEKE)[13]。此技術為利用雷射將分子由基態激發至低於游離低限能數個波數的雷德堡能態，此時電子仍受核束縛但與核間作用力極小，再以脈衝電場將其游離，當電子與離子分離時幾乎不具動能(Threshold electron)。此實驗技術可大大改善傳統電子光譜的缺失，能量解析度常可達到 5 cm^{-1} ，提高了離子光譜的解析度，進而提供了精確游離能與離子態的振動光譜。但 ZEKE 的技術為偵測零動能的光電子，而電子的來源無法確定，所偵測到的電子訊號不一定為待測樣品，可能為腔體內殘留之雜質或雷射能量過強將樣品打碎所造成之碎片，無法獲得質量的資

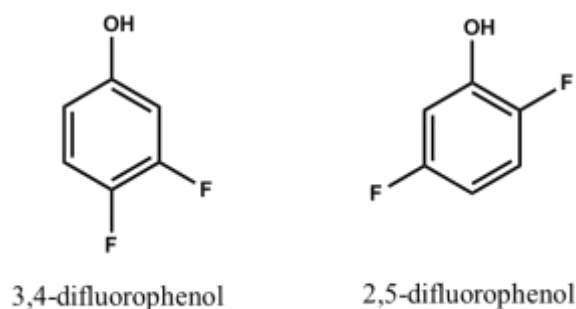
訊，在許多特定研究的課題上無法探討(如：同位素分子、分子團簇、自由基等)。

1991 年 Johnson 研究團隊發展出質量解析臨界游離光譜法(Mass analyzed threshold ionization spectroscopy, MATI)[14]。是依據 ZEKE 光譜術的理論架構所演進的，此技術為量測經由絕熱游離過程所產生的零動能離子(Threshold ion)。與 ZEKE 光譜術相比，MATI 光譜所需較大脈衝電場才能驅使離子加速，故對分子能階干擾較大，對於測量游離能誤差較 ZEKE 光譜來的大，約為 5 cm^{-1} [15-18]。

本實驗室的研究貢獻為苯衍生物(如：苯胺、苯酚、苯甲醚、萘的衍生物等)[19-23]分子在電子激發態暨游離態的振動光譜，經過光譜分析後，我們可獲得精確的(1)第一電子躍遷能(Electronic transition energy)、(2)絕熱游離能(adiabatic ionization energy, AIE)，以及(3)分子於第一電子激發態(S_1)與游離基態(D_0)之振動訊息。本實驗室所採用的質譜與光譜相關技術為目前世界上公認量測上述物理量最為精確的方法，且取得的數據為現今文獻還未曾發現的資訊，而這些數據會被美國國家標準與技術局(National Institute of Standard and Technology, NIST)所收錄。

二、 研究目的

苯酚(phenol)為重要胺基酸酪氨酸(tyrosine)的基本組成，而詳細的研究苯酚及其衍生物能使我們更加了解酪氨酸的光化學以及光物理的性質。文獻中使用零動能光電子光譜術(zero-kinetic energy photoelectron spectroscopy, ZEKE)以及質量解析臨界游離光譜術(mass analyzed threshold ionization spectroscopy, MATI)對苯酚陽離子做詳細的探討[24][25]。而在苯酚的各個不同的位置上有電負度大的氟原子，它會影響苯環上的電子分布密度，而在文獻中也有對其取代物之激發態以及離子態的振動以及躍遷能量都有相當深入的研究，如鄰氟苯酚[26]、間氟苯酚[27]、對氟苯酚[28]、2,4-二氟苯酚[22]等，而因為文獻中對於苯酚之雙取代物並沒有很詳細的報導，因此本實驗則選用於苯酚之三號以及四號位置上、二號和五號位置上各接一個氟原子取代基，所形成的 3,4-二氟苯酚和 2,5-二氟苯酚為研究對象，其結構如圖二所示。



圖二 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚之分子結構圖

實驗所選定的兩個分子因為氫氧基與氟原子的相對位置會產生分子內作用力，所以皆有兩個穩定的旋轉異構物。因為氟取代是屬於 σ 鍵上的拉電子基；氫氧基則是屬於 σ 鍵上的推電子基，此外氟取代可透過 π 電子與苯環產生共軛作用，氫氧基上的孤對電子則會與苯環上 π 軌域電子有重疊作用。雖然這兩個分子的光譜會相對較複雜，但是我們可以利用之前的相關文獻對光譜進行標定，如 3,4-二氟苯甲醚 [29]。

而本實驗室所發表的論文[30][31]中詳細探討許多影響振動能量以及躍遷能的因素，例如(1)取代基本身的性質、(2)取代基在苯環上之相對位置不同、(3)重元素效應、(4)在空間上構型的不同、(5)取代基之碳鏈長度，如取代甲基、乙基、丙基等效應、(6)環狀結構，如雜環分子以及(7)旋轉異構物的分子間作用力，如順式以及反式構型等，由於影響的因素太多且複雜，而對於苯酚的鹵素取代物領域唯有持續深入研究雙取代以及三取代衍生物，並且將所測得的新數據與先前所研究的類似分子進行比較，才可更加了解鹵素在不同位置之取代基效應對於芳香性分子所造成的影響。

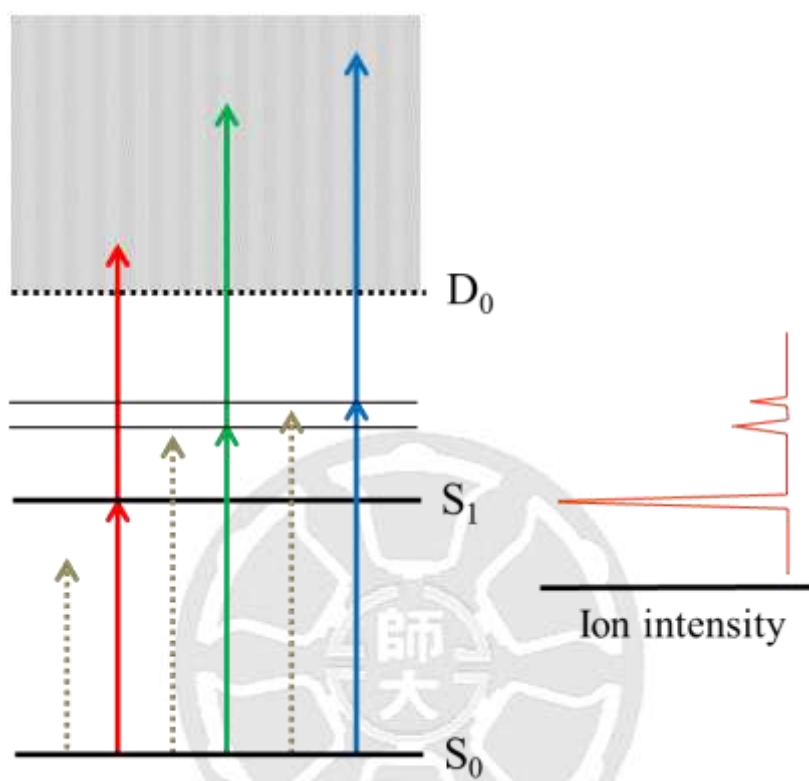
三、 光譜技術

此篇論文的重點在於利用 MATI 光譜術來研究 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚的離子振動態光譜外，還使用了共振多光子游離光譜術 (REMPI) 去獲得分子的第一電子激發態的振動光譜圖。而共振多光子游離光譜術又分為單色共振雙光子光譜術以及雙色共振雙光子光譜術。

1. 單色共振雙光子游離 (1C-R2PI) 光譜術

單色共振雙光子游離光譜術是指分子吸收兩個相同波長的兩個光子被激發至游離的光譜術。而其中第一個光子是將分子從基態(S_0) 激發到第一個電子激發態(S_1)的共振能階上某個特定能階，因為電子在被激發至共振能階上時，其生命期會比在非共振能階上的生命期來的長，所以此中性分子會被第二個光子所游離的機率就提高了許多，所以它使離子的訊號增強[32]；但若是此分子被激發到非共振能階時，被激發的分子則會快速衰減，會使偵測到的離子訊號變弱。利用此光譜術去改變雷射的波長對分子進行掃描就可以獲得分子的第一電子激發態的振動能階，如圖三所示。若雷射的能量太強，可能會造成分子在非共振能階上繼續吸收第二個光子甚至可能吸收第三個光子的機率上升，就會造成光譜的訊雜比降低，其改善的方式有在雷射輸出前加衰減片，降低雷射的強度或是直接把雷射的強度降低。本篇的

3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚是使用單色共振雙光子游離光譜術獲得第一電子激發態的振動能階圖。



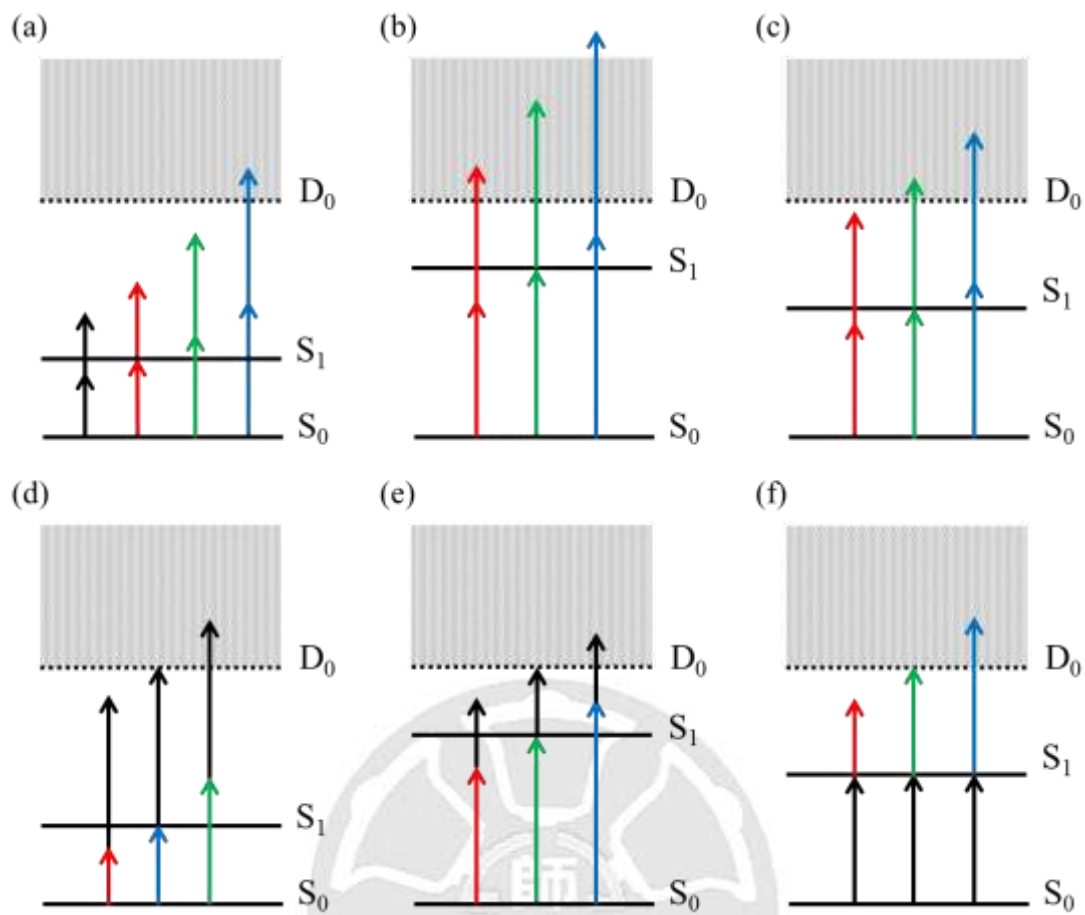
圖三 單色共振雙光子(1C-R2PI)游離光譜術，分子吸收兩個相同波長的雷射光而游離，當吸收第一個光子時，分子能到達第一電子激發態的某個特定的共振能階，則因為生命期較長，能夠再繼續吸收第二個光子游離，反之，則會快速衰退。

2. 雙色共振雙光子游離 (2C-R2PI) 光譜術

因為本篇分子 3,4-二氟苯酚與 2,5-二氟苯酚皆使用單色共振雙光子游離光譜術就可以獲得第一電子激發態的振動光譜，但並不是所有的分子都可適用，它只適用在當分子從基態躍遷到第一電子激發態時，此分子所需的能量是大於游離能的一半時。若分子由基態躍遷到第一電子激發態所需的能量小於游離能的一半時，就需要使用到雙色共振雙光子游離光譜術。如圖四(a)所表示，當雷射波長較長時，分子吸收兩個光子的能量時無法使分子游離。而把分子激發至較高振動能階的電子激發態時，吸收第二個光子後才可把分子游離，所以可能無法得到完整的第一電子激發態的振動能階。此時只能提高雷射的能量使分子吸收三光子的能量游離，但使用這個方法時，可能會導致在非共振能階的分子會吸收光子游離，造成光譜的解析度降低[33]。圖四(b)則表示出若第一電子激發態的能量大於游離能的一半時，雖然可以使用 1C-R2PI 得到振動光譜圖，但是因為分子在吸收兩個光子時期游離能會超出太多，導致所得到的光譜可能會較凌亂沒有鑑識度。圖四(c)則是最適合使用 1C-R2PI 的情形，其第一電子激發態的能階較高於游離能的一半。而為了有效的解決上述所遇到的困難，此時就要使用雙色共振雙光子游離光譜術。它是利用兩道不同波長的雷射使分子能夠吸收兩道不同波長的光子而游離。而它是固定第二個光子能量，改變

由基態躍遷到第一電子激發態所需的第一個光子的能量，去獲得第一電子激發態的振動能階。如圖四(d)，當分子由基態躍遷至第一電子激發態所需的能量小於游離能的一半時，可加入一道波長較短且固定的游離雷射，使分子可以成功游離。圖四(e)則表示，若分子由基態躍遷至第一電子激發態所需的能量大於游離能的一半時，此時可加入一道波長較長且固定的游離雷射，使吸收雙光子的能量不會超出游離能太多，所記錄的光譜的品質最佳。圖四(f)則表示當第一電子激發態的能階略大於游離能的一半時，可以固定激發的雷射波長，去掃描離子態的能階。圖四(d)和四(e)都是固定游離雷射波長；而圖四(f)則是固定激發的雷射波長。





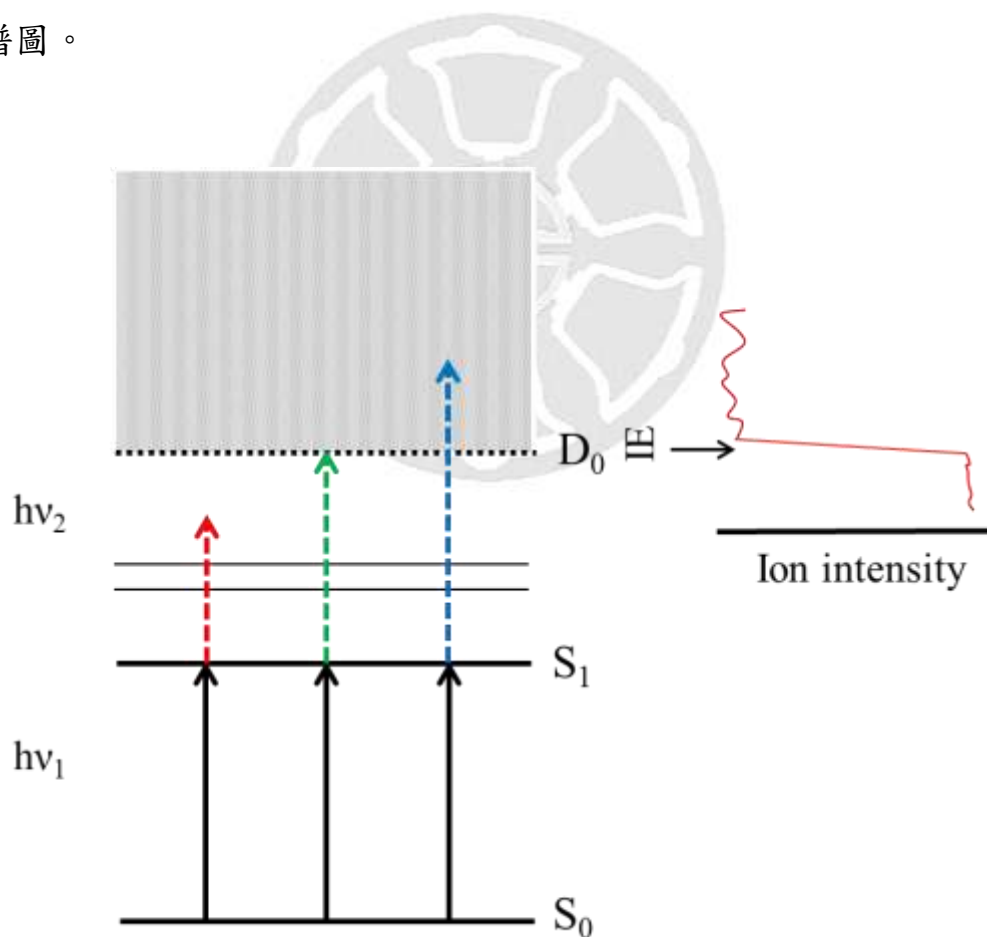
圖四 單色及雙色雙光子游離光譜術示意圖。(a)~(c)為單色雙光子游離機制，(a) S_1 的能量太低，吸收兩倍光子後低於 IP 無法游離，需要在較高共振能階才可能游離 (b) S_1 的能量太高，吸收兩倍光子後，游離能量高出 IP 太多 (c) S_1 的能量適中，吸收兩倍光子後能量約略超過 IP，(d)~(f) 為雙色雙光子游離機制，其中(d)、(e)為將游離雷射波長固定在 $D_0 \leftarrow S_1$ 之間的能量差，去掃描 S_1 能階 (f) 是固定激發雷射波長 $S_1 \leftarrow S_0$ 之間的能量差，掃描離子基態 D_0 能階。

本篇論文所探討的分子為 3,4-二氟苯酚與 2,5-二氟苯酚，這兩種分子皆含有兩種旋轉異構物分別為順式異構物和反式異構物。順-3,4-二氟苯酚和反-3,4-二氟苯酚所獲得的躍遷能和游離能分別是 $35\,486 \pm 2$ 和 $35\,704 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 以及 $70\,016 \pm 5$ 和 $70\,203 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ；而順-2,5-二氟苯酚和反-2,5-二氟苯酚的躍遷能和游離能分別為 $36\,448 \pm 2$ 和 $36\,743 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 以及 $71\,164 \pm 5$ 和 $71\,476 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，因此只需要使用 1C-R2PI 就可以獲得第一電子激發態的振動光譜。大部分的芳香性分子只需利用 1C-R2PI 就可以獲得完整的第一電子激發態的振動光譜，但也有例外，例如: p-cyanophenol [34]以及 benzotriazole [35]，其第一電子激發態的躍遷能量分別為 $35\,548$ 及 $34\,917 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ，而游離能分別為 $72\,698 \pm 5$ 及 $70\,474 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，所以這兩個分子都必須藉由雙色共振雙光子游離光譜術才能獲得完整的第一電子激發態的振動光譜。雖然雙色共振游離光譜術可以獲得完整的第一電子激發態的振動光譜，但由於它是使用兩道獨立雷射把分子游離，所以它在實驗操作上會比較困難。當我們使用一道雷射時，只需要調整一道雷射光路使其對準分子束，但若是使用兩道雷射時，必須將兩道雷射光的方向準確的調整，使兩道雷射交叉的地方剛好能夠作用在分子束上，而且這時候調整兩道雷射的延遲時間(delay time)就變成很重要的部分了，若把兩道雷射的延遲時間剛好調整到同時作用在分子束上，此時就可

以得到雜訊比較好的第一電子激發態振動光譜圖了。在這邊要注意到的是，我們還必須要適當調整躍遷雷射和游離雷射的相對能量，若是躍遷雷射的能量太強，則分子有可能會吸收到兩個相同能量的光子而游離，此時吸收第二道雷射的光子而游離的訊號就會降低，因此使游離雷射的能量大於躍遷雷射的能量是必須的。

雙色共振雙光子游離光譜術除了可以彌補單色共振游離光譜術的不足，它還可以去偵測分子的準確游離能，我們利用第一道雷射把分子激發到第一電子激發態的某個特定能階，而在我的實驗中是把分子激發到 S_10^0 (zero-zero electronic transition)，一般來說這種躍遷方式的機率會比其他振動能階大上許多[36][37]。此時我們會利用衰減片降低躍遷雷射光的強度，使直接吸收雙光子單一雷射光的分子游離的機率降低，而離子訊號的強度也會下降，在這樣的狀態下，改變第二道游離雷射的波長加以掃描，就像我剛剛提到的圖四(f)所示，當到達臨界位置時離子訊號會開始快速上升，超過游離能的時候訊號會大幅度的產生，如圖五。而我們所獲得的曲線稱為 Photoionization efficiency curve (PIE curve)，所以我們可以由離子訊號的大幅升高的轉變處去推測出分子的準確游離能，而利用所獲得的資訊可以幫助我們更快速的、精確的去完成後面的質量解析臨界游離光譜術(MATI)實驗。

雖然雙色共振雙光子游離光譜術可以和單色共振雙光子游離光譜術一起來研究不同能階的分子，但是它們還是有缺點存在的。其一就是它們只能夠測量第一電子激發態的振動光譜，無法去測量到離子態的振動光譜，所以在離子態的振動資訊還是需要依靠質量解析臨界游離光譜術(MATI)來討論，第二的不足的地方是它們的解析度不如 MATI 光譜術來的精確，雙色共振雙光子游離光譜術的誤差值約為 10 cm^{-1} [38]，無法提供像 MATI 光譜術非常精確的高解析度的離子振動光譜圖。



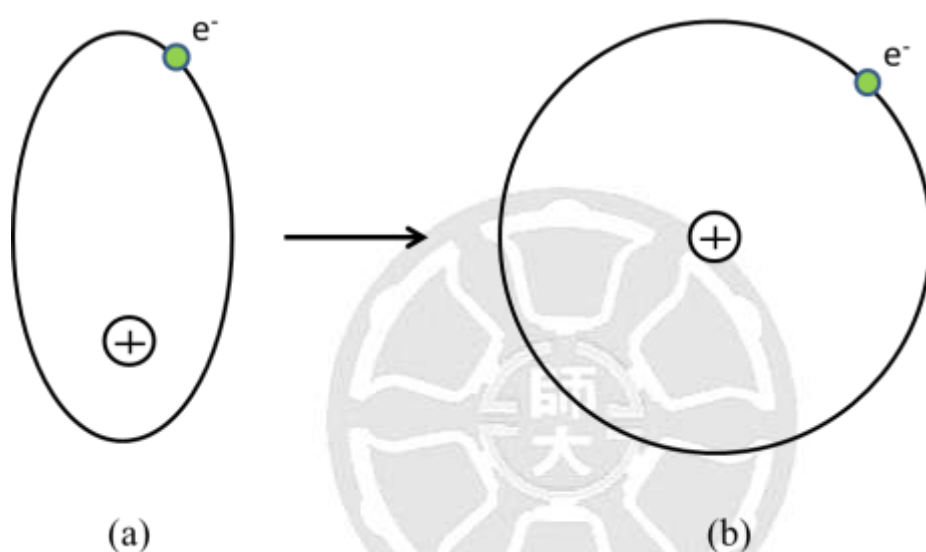
圖五 利用雙色共振雙光子游離光譜術所探測準確游離能的示意圖

3. 質量解析臨界游離光譜術(MATI)

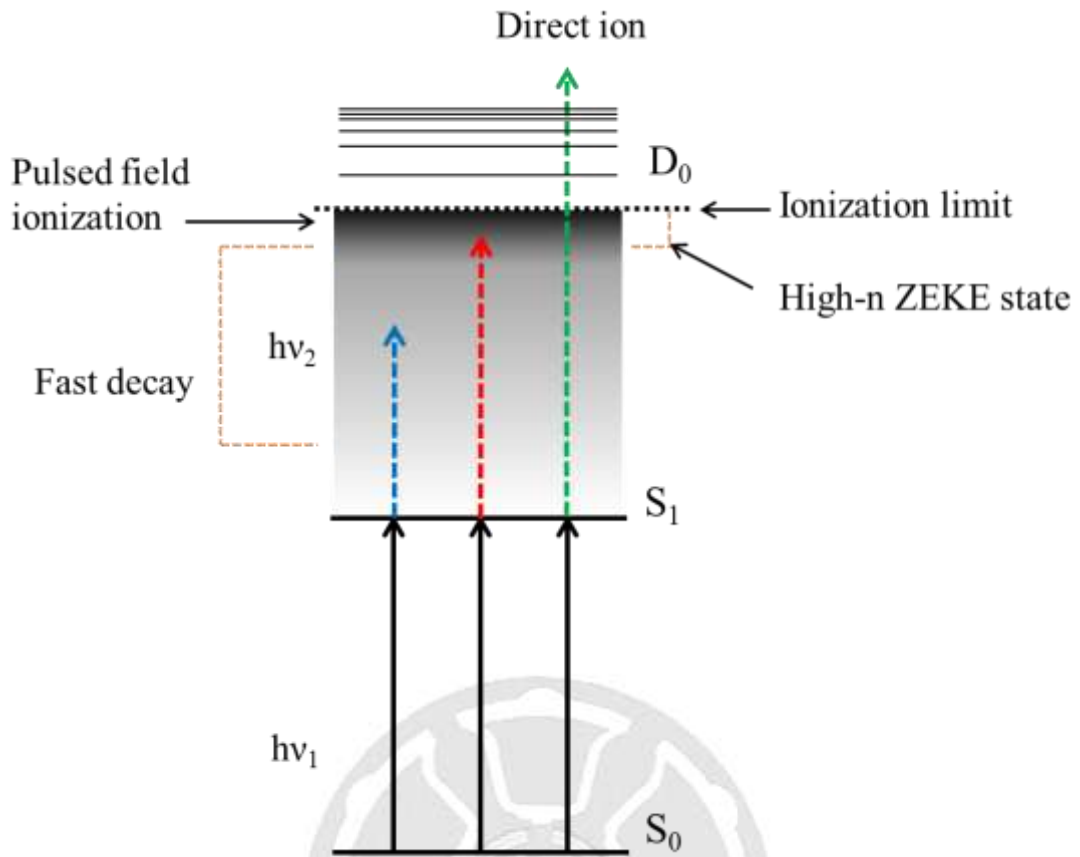
在 MATI 實驗中，我們利用兩道光將分子激發至游離能下方數個波數的能態，此時電子離核很遠，繞著離子核運動有如氫原子，而系統能態符合雷德堡公式(Rydberg formula)並被主量子數 n 描述，我們稱它為雷德堡狀態 (Rydberg state)，一般是指主量子數超過 100 者 [39]，此時分子雖呈中性，但是電子和離子核之間的作用力已相當弱，在分子游離之前伴隨著雷德堡分子的產生，經由雷射作用後 18 ns 施加一個脈衝遲滯電場(-1 V/cm)，把直接離子和雷德堡態分子分離，之後於 11.8 μ s 後開啟一脈衝加速電場(+200 V/cm)，將雷德堡分子游離獲得信號。

分子激發和場游離的過程發生在超音速分子束飛行時，這表示雷德堡分子的生命期需達 μ s 尺度。研究雷德堡態生命期的相關文獻[40~42]說明，雷德堡態生命期與 n^3 因次成正比約 ns 尺度；然而，實驗時會存在迷散場(stray field)，此電場不屬於實驗外加電場，而也會有來自直接離子所產生的不均勻電場使高角動量雷德堡分子產生能階分裂，當低角動量子束的雷德堡態與此分裂的能階能量相近時，便會從 low- l 、low- m_l 的雷得堡分子轉為 high- l 、high- m_l ，伴隨著電子穿透效應減弱，平均離核距離變遠，因而生命期上升，增加了兩個數量級，如圖六所示。

雷射與分子的作用機制請參考圖七，在實驗中固定第一道雷射光將分子激發至第一電子激發態的各個由 1C-R2PI 所獲得的振動態，再掃描第二道光將分子激發至游離態，當系統內能靠近游離能時，雷德堡態分子逐漸生成且生命期隨主量子數 n 上升，具有足夠長的生命期的雷德堡態分子可以進入加速區，受脈衝電場作用形成信號。

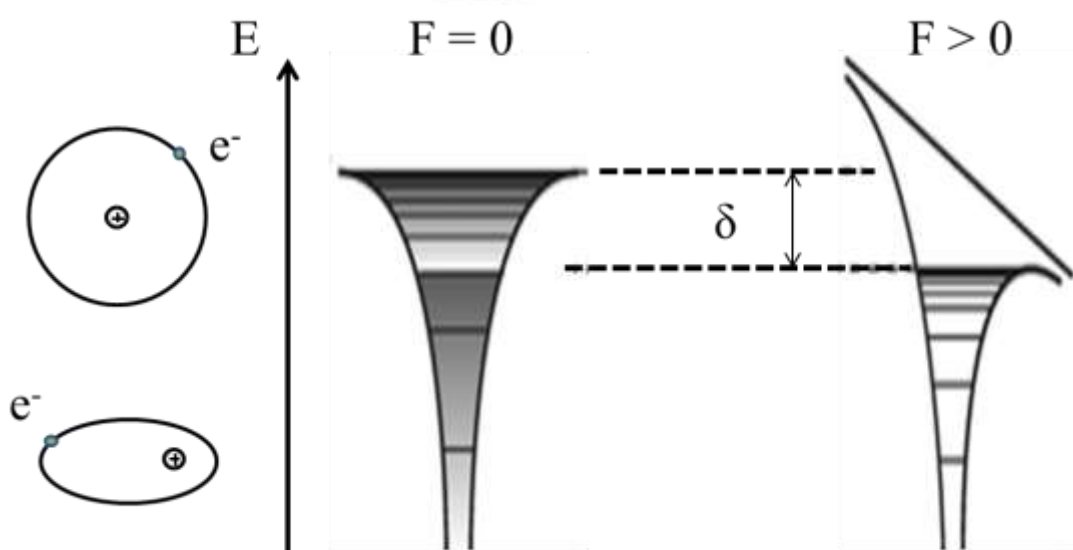


圖六 雷德堡態分子軌道示意圖。(a)表示當分子在低角動量態時，電子繞行離子核的軌道為橢圓形，電子距離離子核較近，作用力增加，使生命期較短。(b)是當有一外力干擾下，電子轉變成高角動量態時，電子繞行軌道變為圓形，與離子核作用力降低，使雷德堡態分子的生命期變長。



圖七 質量解析臨界游離光譜術作用機制圖。分子吸收光子能量激發至高主量子數的雷德堡態，再利用一延遲電場把直接離子場游離掉，得到我們所需要的離子訊號。

因此，我們可以了解到雷德堡態分子具有兩個特性，而這兩個特性就是 MATI 光譜術能夠成功的獲得高解析度光譜的原因。第一個特性是雷德堡態分子的外圍電子與離子核距離非常遠(約 μm 尺度)，彼此互相作用力較弱，透過場游離方法，電子由雷德堡態分子中分離時幾乎不具有任何動能。第二個特性是，雷德堡態分子的生命期相當長，可在微秒尺度被觀測到，但在利用脈衝電場游離時使離子加速所需的外加電場 ($+200 \text{ V/cm}$) 要比電子來的高。因此 MATI 光譜的解析度比 ZEKE 方法要來的低，且遲滯電場所造成的史塔克效應(Stark effect) [43]也使系統的游離能下降，游離能下降 $\delta = AF^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ ，如圖八所示。F 為外加的電場、A 則要視使用的電場來決定，本實驗所使用的電場為脈衝場(pulsed field)，而脈衝場為 4，所以實驗中原本的 U1 電場為 (-1 V/cm)脈衝場，需再加上 4 cm^{-1} 的校正值。

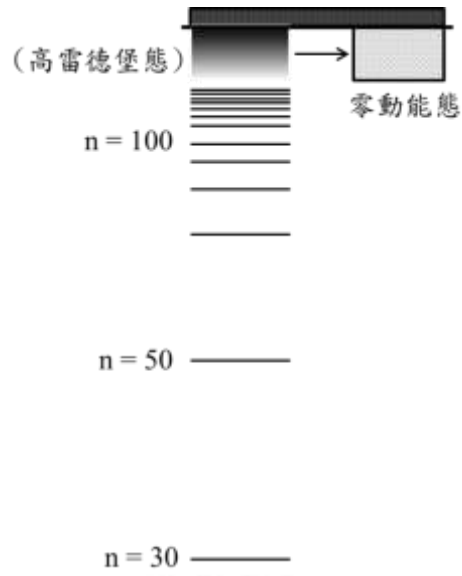


圖八 遲滯電場使游離能下降 δ

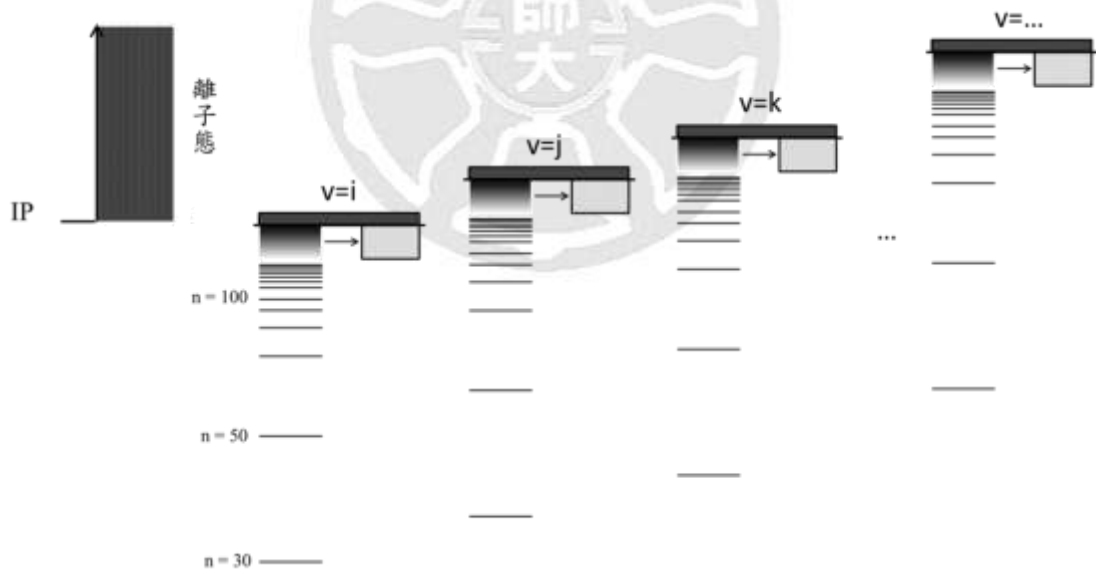
利用 MATI 光譜所獲得的信號皆來自於雷德堡態分子，除了上述的史塔克效應所產生的游離能下降，還有另外一個需要校正的部分。我們所獲得到的 MATI 光譜中，因為是測量雷德堡態分子，所以所獲得的游離能是略低於真正游離能的數個波數的能態的能量，因此譜峰的最高點實際上是略低於真正游離能的能量，因此當我們在決定游離能的時候，需選取譜峰高能量的部分，一般都將游離能定在譜峰高度 1/3 或 1/4 的高能量處。

如圖九所示，在游離能之上，在各個離子的振動態、轉動態階下都有屬於自己的雷德堡態，這也是 MATI 和 ZEKE 可獲得振動光譜的原因。ZEKE 與本實驗所使用的 MATI 光譜所不同的地方在於 ZEKE 的方法是偵測電子訊號，而電子質量相對於離子相差數千甚至萬倍，因此 ZEKE 實驗中的電場不需要很大，而史塔克效應產生的游離能下降也較小，所以這就是 ZEKE 方法較 MATI 光譜術的解析度較高的原因之一。但是 MATI 光譜術優於 ZEKE 方法在於 MATI 光譜術是測量離子訊號的部分，所以它可以提供質量方面的訊息，在對於研究同位素[44~46]、團簇[47]以及異構物[48][49]時可得到更多的資訊，而本實驗使用的解析度使可以達到 cm^{-1} 等級的，利用 MATI 光譜術所獲得的絕熱游離能的誤差值在 5 cm^{-1} 以內。

(a)



(b)



圖九 高雷德堡態和零動能態示意圖。(a) 高主量子數的雷德堡態，受外場作用轉變成生命期長的零動能態。(b) 除了游離能附近，離子態的振動能階也都有零動能態的存在。

四、 儀器部分

1. 真空系統

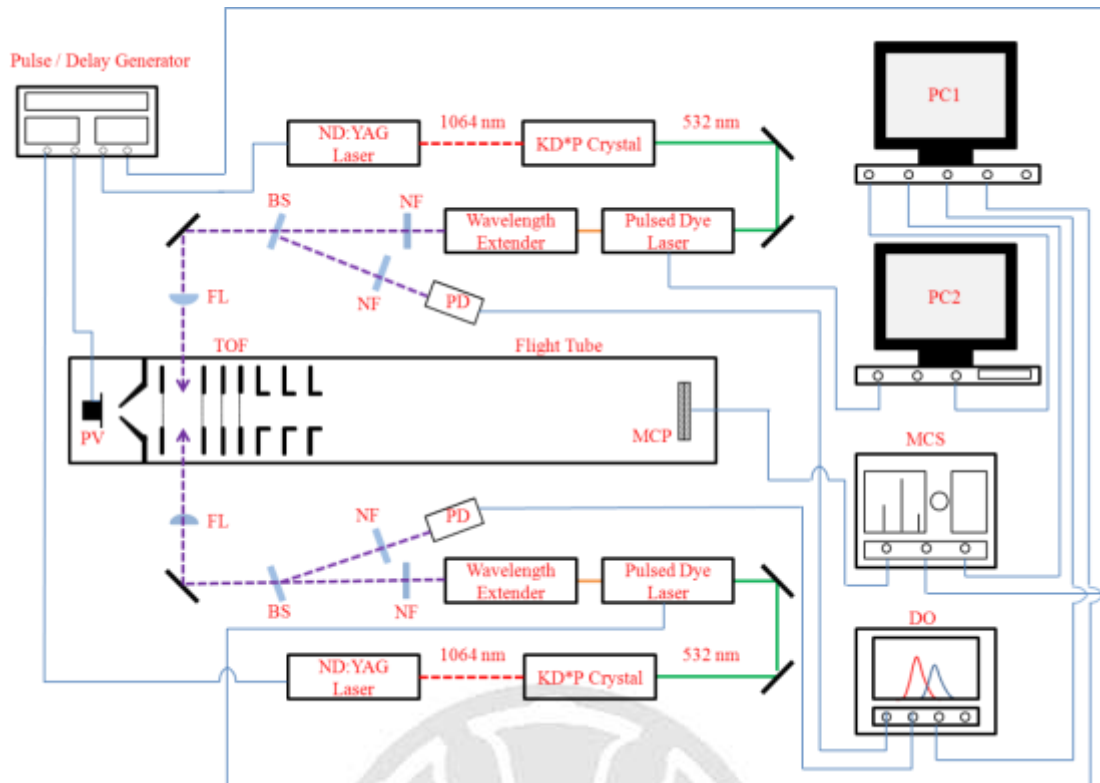
本實驗所使用的儀器為一部自製的飛行時間質譜儀(time of flight mass spectrometer, TOFMS)，搭配兩組雷射作為激發光源，內部須維持在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torr 的高真空下才可進行實驗，而主要可以分為四個部分，a. 束源氣室 (beam source chamber)，b. 分子和雷射作用區 (molecule-laser interaction zone)，c. 飛行導管 (flight tube)，d. 離子偵測區 (ion detection region)，圖十為實驗裝置示意圖，而內部構造見圖十一。

腔體體積為 65L，屬不鏽鋼材質，背景壓力 (background pressure, or base pressure) 須為 10^{-9} torr 高真空下，氣室下方與其他子系統分別架設渦輪分子幫浦 (turbomolecular pump)。此外，為了預警突發停電或是任何緊急事件時能有效將氣室與幫浦隔絕，我們在氣室與幫浦間裝有電動式閥門 (electropneumatic gate valve)，藉由通入氮氣與 110 VAC 交流電去推動電動式閥門開關使之關閉。

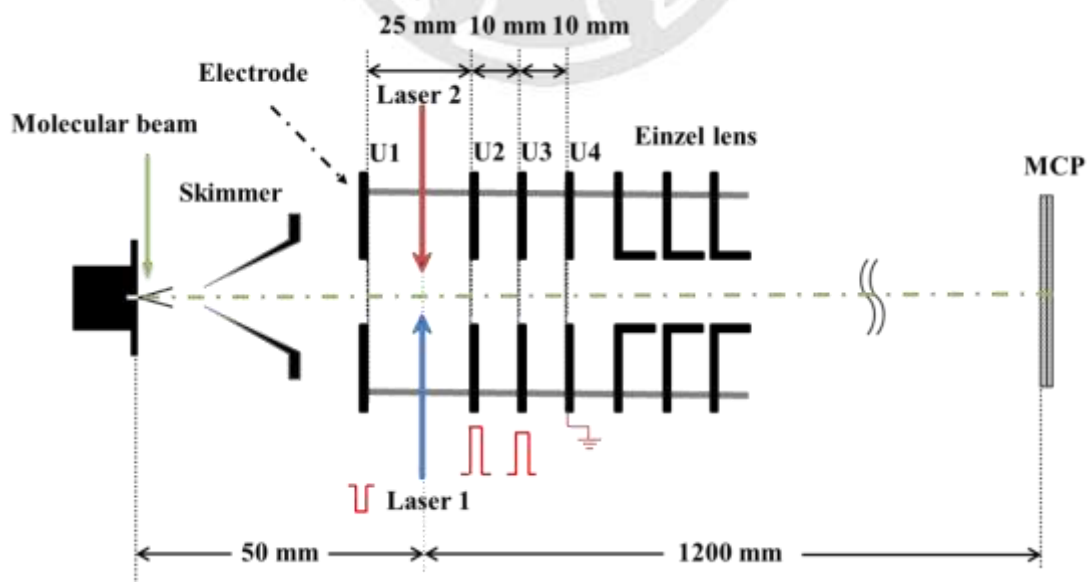
渦輪分子幫浦需在 $< 10^{-1}$ torr 的壓力下才能啟動，故我們於底部外接機械幫浦 (mechanical pump) 做前期粗抽工作。粗抽工作進行時，機械幫浦先將腔體壓力大氣壓下降為 10^{-3} torr，之後打開電動式閥門利用渦輪分子幫浦將氣壓抽至 10^{-9} torr (細抽)。腔體壓力以熱導式真

空計 (convectron gauge) (量測範圍：1000 ~ 10^{-3} torr)
[GRANVILLE-PHILLIPS]及離子真空計(ionization gauge) (量測範圍：
 $< 10^{-3}$ torr) [GRANVILLE-PHILLIPS]量測；而機械幫浦和渦輪幫浦間
的氣壓則由熱導式真空計觀測。





圖十 實驗裝置示意圖



圖十一 飛行時間質譜內部構造

a. 束源氣室

束源氣室為產生脈衝式超音速分子流 (pulsed supersonic molecular jet) 的地方，氣室體積約為 20 L，是由樣品槽(sample holder)、脈衝閥(pulsed valve)、圓錐狀撇取器(skimmer)以及氣體導管與一組快拆門(MDC QD-1000-VP-CH)所組成的。樣品蒸氣於脈衝閥內與約 2000 torr 載氣(carrier gas, He)混和，由脈衝閥推出。混和後的樣品經由噴嘴(nozzle)進入高真空腔體內，屬於真空膨脹(free expansion)的過程，之後以圓錐狀撇取器選取直徑 1 mm 範圍內的分子流，即為分子束(molecular beam)。此時分子都幾乎為相同速度且往同一方向移動，故彼此間幾乎不發生碰撞。經過真空膨脹過程系統會失去大量內能，使分子溫度接近 4 K，此時大部分分子處於基態的振轉動態。

當待測樣品的蒸氣壓太低時，我們會在樣品槽處纏繞鎳鉻加熱絲，以通入直流電加熱樣品來獲得足夠蒸氣壓。而加熱則以不超過樣品沸點為原則，但也需考慮氣體導管的耐熱程度，避免導管熔解造成氣體外洩。我們同時還利用鎳鉻-鎳鋁熱電偶(chromel-alumel thermocouple, K Type)來測量樣品槽的溫度。

3,4-二氟苯酚標準品的熔點約為 38°C，而沸點約為 100°C，而蒸氣壓在 85°C 時為 0.027 mmHg；而 2,5-二氟苯酚標準品的熔點於 40 ~ 42°C 間，沸點約為約 145°C，而蒸氣壓資訊不明，故兩個分子皆需加

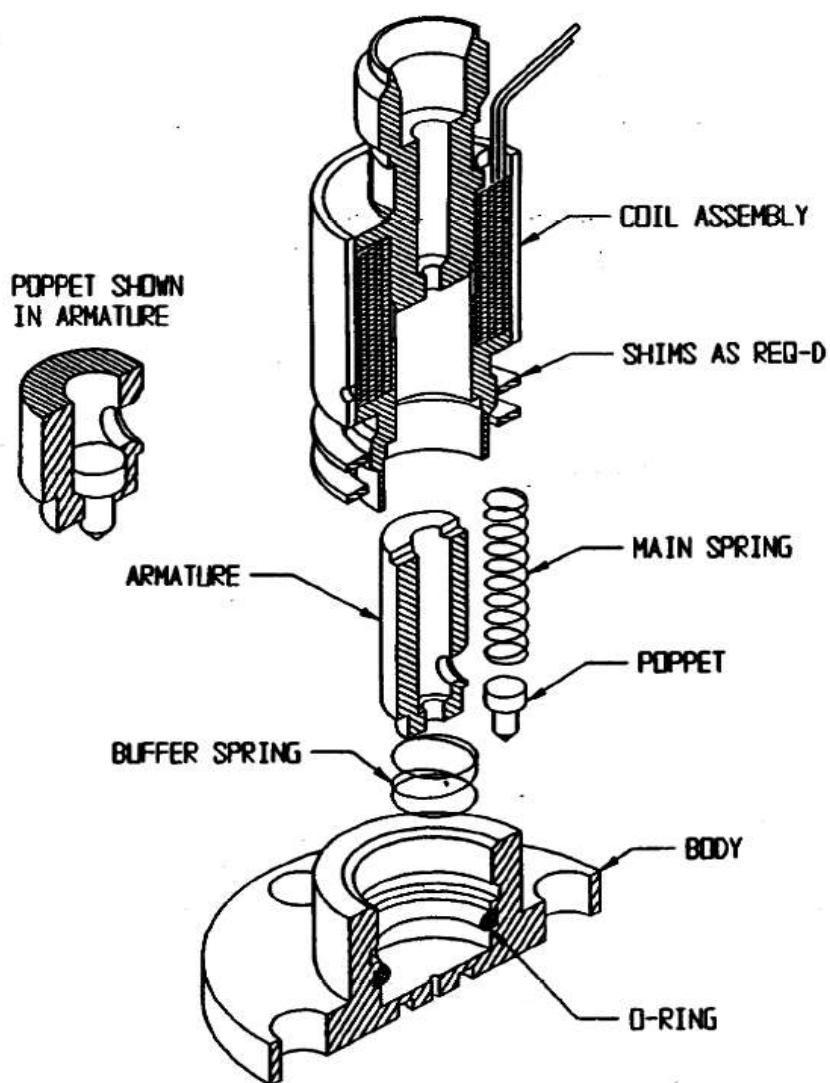
熱以達到足夠的蒸氣壓。

本實驗室所使用的脈衝閥(General Valve Corp., Series 9)是利用螺線型電導機械原理(solenoid mechanism),可參見圖十二,在未通電時,脈衝閥前端的白色支架(poppet)會向前抵住閥門噴嘴,此時氣體無法噴出,當螺線型線圈通電後會產生一個暫時的誘導磁場吸引磁鐵,將其往後拉,帶動支架離開閥口,此時閥門開啟,流經磁鐵周圍的混和氣體即可由噴嘴噴出。

我們採用的脈衝閥噴嘴直徑為 0.15 mm,頂端呈 30 度角。噴嘴前方 10.5 mm 處裝有圓錐狀撇取器,高 20 mm,底部直徑 20 mm,開口直徑 1 mm。腔體下方依序有電動式閥門、分子渦輪幫浦(PFEIFFER VACUUM TMU 1601 P),其抽氣速率為 1380 L/s,及粗抽機械幫浦(PFEIFFER VACUUM_TMU DUO 65 M),其抽氣速率為 19.44 L/s (70 m³/h),以維持腔體真空。

我們藉由調控脈衝閥門寬度與外加電壓,來改變分子束大小,為了使分子束與雷射光同步,故我們利用一數位延遲/脈衝產生器(digital delay/pulse generator, Standford Research System, DG535)連接控制器調控閥門開啟時間及頻率,一般設定開啟時間為 100 μs,頻率為 10 Hz。脈衝式分子束的分子密度(molecular number density)高,且飛行速度與動能分布窄、背景雜訊低,所以產生的分子束品質較擴散

式(effusive molecular beam)來的好。此外，我們在 skimmer 周圍裝有麥克風以及示波器連線，可藉由觀察收音波形變化得知腔體內分子束穩定情形。



圖十二 脈衝閥剖面結構

b. 分子與雷射作用區

分子束與雷射光在此區作用可達到游離，而此區含有飛行時間鏡 (TOF lens) 及聚焦鏡組 (Einzel lens)，腔體體積約為 31L，材質也是由不銹鋼所組成，而下方依序接有電動式閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-521, YP) 其抽氣速率為 520 L/s，以及進行粗抽的機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20C) 抽氣速率為 6.67 L/s (24 m³/h)。在游離區上方我們裝有離子偵測器 (ion gauge)，來量測腔體內的壓力，而背景壓力維持在 1×10^{-9} torr 左右，實驗時開啟分子束，使腔體壓力上升至 $3.0 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-8}$ torr。在腔體氣室左右兩端各有一個窗口，兩窗口中心通過飛行時間鏡組 U1 及 U2 兩電極板的中間處，而此兩窗口作用主要為雷射進入腔體內與分子束作用的入口，作用時分子束與兩道雷射呈垂直，三者交會於一點，我們稱它為游離中心。

飛行時間鏡組有四片電極，為 U1, U2, U3 以及 U4，而彼此間的間距分別為 25、10 以及 10 mm。電極中央孔洞直徑約為 13 mm，在孔洞處覆蓋一層鎳金屬網 (Ni fine mesh) 使中央成為一個均勻電場。U1 於進行 1C 及 2C-R2PI 實驗時，其值維持零電位，但當進行 MATI 實驗時才會開啟 U1 (脈衝電壓設定為 -2.5 V，形成 -1 V/cm)，為了將直接離子拉走，而讓雷德堡分子通過。U2 及 U3 則是由兩組脈衝式電

源供應器(BERTAN, Model 210-05R)個別提供電極 2250V 和 2050V 之電位差，藉以形成一個加速區，此時離子受斥力影響往電場方向加速進入偵測區。U4 一直維持零電位，而 U3 - U4 間的電位差異(2050 V)也可驅使離子加速，U2 - U3 及 U3 - U4 形成兩階段的加速質譜[50]，提高質譜的解析度，而在實驗時調整電極電壓、開啟時間以及基線等參數，使其得到最佳的聚焦。

除了以上所提及的飛行時間鏡組外，於飛行時間鏡組後方還裝置三片電極(U5, U6, U7)作聚焦使用，稱為聚焦鏡組。其中 U5 及 U7 接地，在中央的電極 U6 則外接一個高壓電源供應器(Standford Research System, Inc. Model PS350)，以聚焦我們要偵測的離子。飛行時間鏡組以及聚焦鏡組分別以陶瓷棒(ceramic rod)所串接，而本區的核心為飛行時間鏡組以及聚焦鏡組。

c. 飛行導管

飛行導管屬於零場區，在此區域沒有任何電場作用。而當分子游離後與電場作用獲得固定動能，經過一米長的飛行導管到達離子偵測區。質量大的離子飛行速度較慢，且到達偵測器的時間較長，此時紀錄飛行時間(t)且已知飛行距離(L)，則可推得飛行速度($v = L/t$)，而可由 $E = \frac{1}{2}mv^2$ (E 為離子動能)來推得離子質量，故以飛行時間質譜儀命名之。實驗時此區背景壓力維持在 5×10^{-9} torr 以下，腔體下方接有電動閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-261, YP)，其抽氣速率為 210 L/s，以及粗抽機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20M)，其抽氣速率為 6.67 L/s (24 m³/h)。

d. 離子偵測區

此區域主要是來偵測實驗所產生的離子訊號，偵測區下方依序配有電動式閥門、分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-261, YP)，抽氣速率為 210 L/s，以及粗抽機械幫浦(PFEIFFER VACUUM DUO-10)，抽氣速率為 2.78 L/s (10 m³/h)，其壓力是由離子真空計(ion gauge)所測得，而背景壓力須維持在 5×10^{-9} torr 以下，而渦輪幫浦以及機械幫浦間的壓力維持在 10^{-3} torr 左右，而是利用熱導室真空計(convectron gauge)偵測。

利用兩片式微通道片(microchannel plate, MCP)來進行信號偵測與放大，每片為通道片直徑為 33 mm，厚度為 0.46 mm，表面有約 2×10^5 個孔洞，每個通道直徑為 10 μm ，彼此平行且有一偏置角(垂直於 MCP 表面與通道主軸夾角)為 12 度，通道的作用相當於一個電子倍增管(electron multiplier)，實驗時在微通道片兩端施加一電壓，離子經撞擊通道表面產生電子，此時電子受電位差加速撞擊管壁產生更多二次電子(secondary electron)，經由反覆碰撞後電子增益值可達 4×10^7 倍，再由底部金屬片承接此大量電子，產生電流，轉換後送至訊號收集器形成質譜訊號。

架設儀器時微通道片呈特定角度，並將環境維持於高真空避免氣體分子吸附。第一片微通道片為 -200 V 電位差，而將第二片微通道片

提升至-2200 V 始達工作電壓。若曾暴露於大氣下，須以三十分鐘加-100 V 的速度將微通道片提升至 2200 V 至工作電壓，相當耗時，因此本實驗室於飛行導管末端加裝手動閥門，在開腔更換樣品時可避免偵測區直接暴露於大氣中，也可防止緊急事件發生及突然停電時能維持微通道片的真空狀態。

實驗時利用多通道訊號積分器 MCS(multi-channel scaler, MCS, Stanford Research System, SR430)來記錄離子訊號，本實驗所使用的分子 3,4-二氟苯酚和 2,5-二氟苯酚在 MCS 上顯示時間皆為 32.715 μ s。MCS 訊號收集器視窗 X 軸代表通道時間，單位為 bin，寬度有 5 ns、40 ns...等，其選擇時間寬度越小，質量解析度越大。通道以 K 為單位(1K = 1024 bins)，實驗預設 bin 寬為 40 ns，通道為 1 K，則在 MCS 視窗上可觀察到飛行時間 $t = 0 \mu\text{s}$ 到 $40 \text{ ns} \times 1024 \text{ bins} = 41 \mu\text{s}$ (雷射開啟後到偵測器接收到離子訊號時間)區間內離子信號。Y 軸的單位為 cnts，驅動電壓(discrimination level, Disc. level)為-10 mV，用來區別雜訊與離子訊號，當電壓大於-10 mV 才可被計數。假使微通道片增益值為 4×10^7 ，雷射及脈衝閥開啟頻率為 10 Hz($1 / 10 = 0.1 \text{ s/Hz}$)，傳輸線電阻為 50 Ω ，而透過歐姆定律： $V = IR = \frac{Q}{t} \times R$ ， $10 \text{ mV} \times 10^{-3} = (N \times 4 \times 10^{-7} \times 1.6 \times 10^{-19} / 0.1) \times 50$ 經換算得 $N = 3 \times 10^6 \text{ ions/s}$ ，表示要有 3×10^6 個離子才可產生一讀數。

實驗中我們設定每次掃描的離子訊號累加數為 300 次，也就是雷射在每個波長下會擊打分子束 300 次，將此訊號累加，單一波長收集器信號耗時約 $300 \times 0.1\text{s} = 30\text{s}$ 。設定雷射光波長調整間格為 0.04 nm，就是每 0.04 nm 改變一次波長，則掃描 4 nm 長度的光譜所需時間約為 50 分鐘，雖然收集次數越多可有效增加光譜感度及信雜比，但是也需付出較多時間。



2. 雷射系統

本實驗室使用固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd:YAG laser)作為染料雷射(dye laser)的激發雷射(pump laser)，是由於在實驗中必須改變不同的波長去獲得分子在激發態、離子態的振動光譜，而染料雷射提供一組可調波長的雷射光源，加上倍頻器後可產生實驗中所需的紫外光雷射，整套雷射系統可分為以下兩部分：a. Nd:YAG laser, b. dye laser，以下會針對這兩部分做說明。

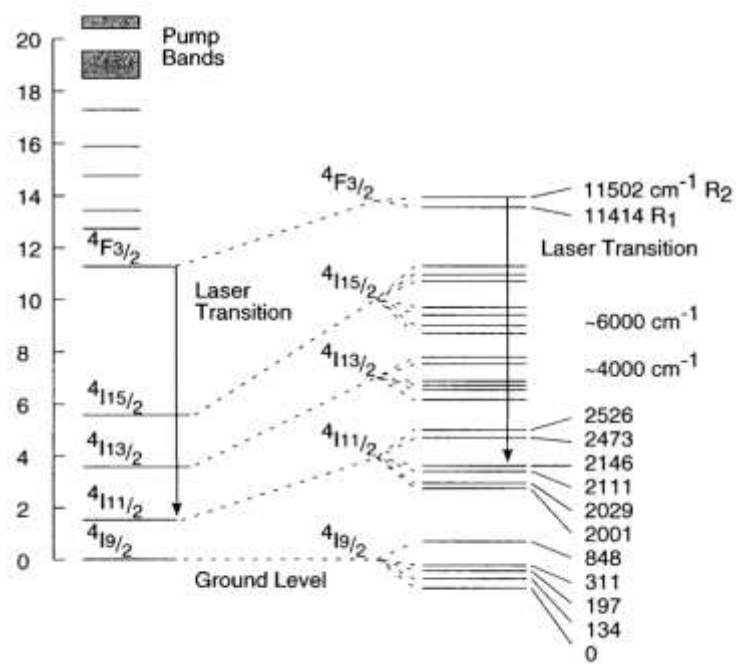
a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet, Nd:YAG laser [51])

本實驗室共有兩套雷射系統，所使用的 Nd:YAG laser 型號分別為 Spectra-Physics Lab -150 與 Spectra-Physics Lab -190，兩台雷射構造大致相同，脈衝頻率皆為 10 Hz，但 Lab -190 的輸出功率較高。全功率的 Lab -150 基頻(1064 nm)脈衝能量高達 689 mJ/pulse、倍頻(532 nm)脈衝能量為 393 mJ/pulse、而三倍頻(355 nm)脈衝能量達 220 mJ/pulse；而 Lab -190 的基頻光脈衝能量達 1120 mJ/pulse、倍頻脈衝能量為 535 mJ/pulse、而三倍頻脈衝能量達 330 mJ/pulse。

Nd:YAG laser 原理是經氙(Xe)燈通電後放出的光去激發石榴石棒上的活性介質鈷離子(Nd^{3+})，此時電子躍遷至 $F_{3/2}$ 能階上，電子在此能階有較長的生命期，其約為 230 μs ，可達居量反轉(population

inversion)，此時再經誘發放射後(stimulated emission)可產生波長 1064 nm 的紅外光雷射，Nd³⁺的能階圖如下圖十三所示。此外，我們還加入電光調製器(Q-switch)，來增加雷射能量並增快雷射時序。Q-switch 內部裝置有兩個反射鏡組(high reflector, M₁ & M₂)，M₁ 為全反射鏡，M₂ 則是只讓部分光通過，其餘的光全部反射。當產生的光通過 Q-switch 時會被限制住，避免誘導放射，使系統能量得以累積，當居量反轉達到最高時，在觸發 Q-switch，使通過 Q-switch 的光可以釋放出來，再經誘導放射產生同能量、同相位與同方向性的雷射光，此脈衝產生時間寬度小於 10 ns，強度可達數十個 MW。





圖十三 Nd^{3+} 的能階圖

實驗設定氬燈啟動後經過約 $210 \mu\text{s}$ 的延遲時間，之後啟動 Q-switch 讓雷射由共振腔中釋放出來， 1064 nm 的紅外光經由倍頻器 (harmonic generator, HG) 中的倍頻晶體 (potassium dideuterium phosphate, KD^*P) 作用產生二倍頻或三倍頻的雷射光。若染料放光於 540 nm 以上者，可選擇二倍頻 (532 nm) 光作激發光源；放光波長為 540 nm 以下則適用三倍頻 (355 nm) 光去激發。而倍頻後的雷射同時存在基頻與倍頻的雷射光源，此時使用兩片分光鏡 (dichroic mirror, DM) 進行分光，基頻光被 beam dump 吸收，倍頻光則進入腔體，而須注意的是不同的波長應使用相對應的分光鏡。此倍頻晶體對熱敏感，我們使用溫度控制器 (HG temperature controller) 使其保持在 $30\text{-}50^\circ\text{C}$ ，並在雷射作用時，以氮氣噴洗 (purge) 晶體避免水氣附著。

b. 染料雷射(Dye laser)

本實驗室所使用的兩組染料雷射型號為 Lambda Physik Scanmate UV，藉由激發光源(Spectra-Physics Nd:YAG laser)將染料激發至電子激發態後放光，再將此光頻率轉為二倍頻後使用。染料雷射出光範圍介於 380-960 nm (未倍頻前)，波段於 820 nm 以上為紅外光，此為不可見光，在波長的校正上難度較高；而在短波長區為紫外光區，亦為不可見光，我們根據紙卡螢光調變光路作最佳化。

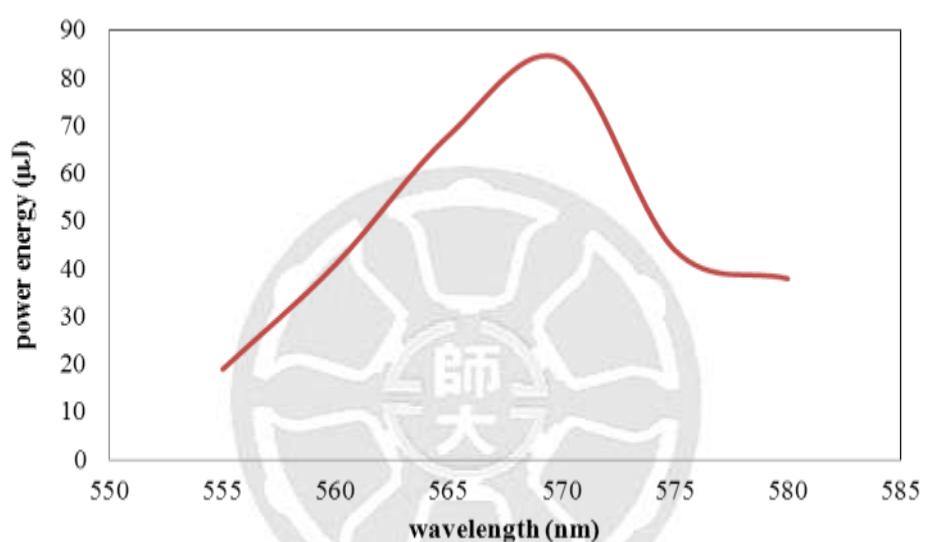
在染料雷射內部可分為四個子系統，分別為染料循環器、振盪器(oscillator)、放大器(amplifier)及二倍頻(second harmonic generation, SHG)產生器。而染料循環器的功能為將染料循環至振盪器與放大器染料貯存槽，分別由直流馬達、循環管路、染料槽(dye cell)以及染料貯存器(dye reservoir)所構成。放大器貯存槽的容量較大，可裝填 800 mL 染料溶液，振盪器貯存槽較小，裝填量僅 200 mL。又激發光源經分光器可分成兩道光進入染料雷射內部，約 10% 的激發光源進入振盪器，其餘激發光源在約 3 ns 的延遲時間後激發放大器中的染料分子。振盪器放光會先經 beam expander 並將光分佈在光柵(grating)的表面，利用調控光柵的角度來選取不同波長的雷射光，而雷射光進入振盪器做預放大，在進入放大器染料貯存槽使激發態的染料分子發生同步放射。

二倍頻系統包含倍頻晶體、補償器 (beam walk-off compensator) 和分光器 (beam separator) 所組成。本實驗室所使用的倍頻晶體為 BBO-I 以及 BBO-III 兩種，分別適用於不同的雷射波段。BBO-I 的適用範圍在 440 – 590 nm；而 BBO-III 的適用範圍則在 540 – 845 nm。調變倍頻晶體角度將入射光倍頻，過程發生的光程差異可藉由補償器修正，混合的基頻光與倍頻雷射則是以分光器分離，紫外光雷射經反射鏡組引入腔體。

染料雷射輸出功率與激發光源、染料種類及濃度、溶劑性質相關，配置染料時使用甲醇當作溶劑，而染料濃度的配置則依照染料手冊 (EXCITON, INC.) [52]，更換染料時須做波長校正，電腦將欲校正的波長均分為五點，使用 Sacnmate 軟體來微調倍頻晶體與補償器角度，首先進入選單，輸入欲校正的波長範圍，並選擇初始化晶體角度，之後選擇 Calibrate 選項調變倍頻晶體角度，於倍頻器出口置紙卡觀察螢光強度變化並配合能量計紀錄功率變化情形，完成五點校正。此外，我們也利用雷射波長計 (laser wavelength meter, Coherent, WaveMaster) 量測精確的雷射波長，若之後發現雷射功率過低才可確定是儀器本身問題還是人為因素造成。

例如實驗中需要 565-585 nm 波長範圍，而經過五點校光後 Rhodamine 590 (R-590) 放光範圍為 555-580 nm，放光強度最大的地方

約為 570 nm 附近，此時就選用 R-590 作為染料，圖十四為 R-590 染料校光後之能量波長圖形，若染料校光後所得曲線與此不符，代表校光過程不正確，則須重新校光；若重新校光與之前實驗紀錄比對後發現能量差異太大，則有可能是染料的壽命已到，需重新配置。

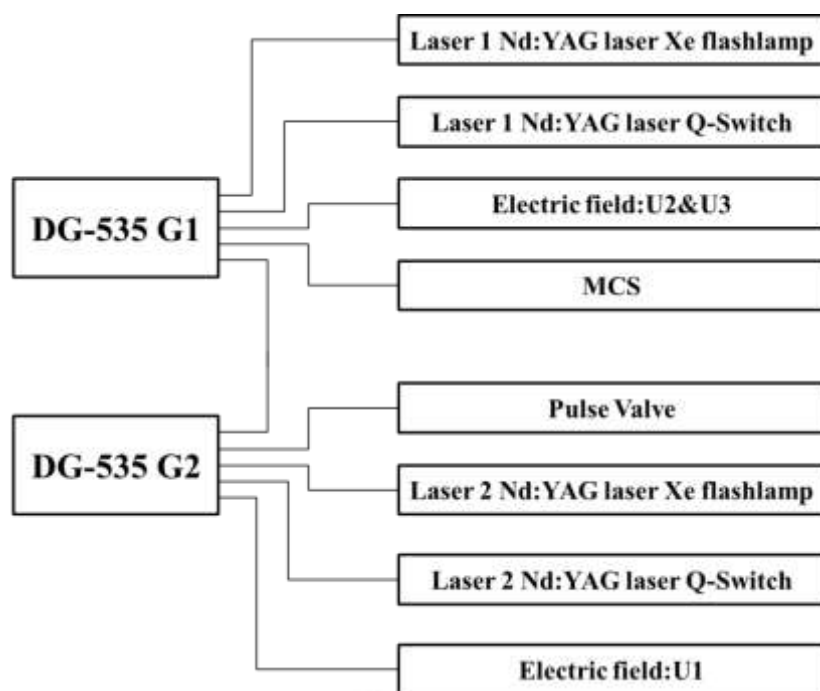


圖十四 染料 R-590 的輸出能量對染料波長作圖

3. 同步控制與信號收集

在 MATI 的實驗過程中，包含開啟脈衝閥使分子束噴出、兩道雷射光擊打分子束使其游離、電場的開啟及最終的離子訊號收集，都與許多儀器裝置有關，每個儀器都須於特定的時間下開啟與關閉，則儀器之間的同步就顯得特別重要。為了要獲得良好的訊噪比，在實驗過程中仔細校調儀器及尋找最佳化開啟時間是相當關鍵的步驟。

我們實驗室使用兩台(G1、G2)數位延遲/脈衝產生器(digital delay/pulse generator, Stanford Research System, DG535)彼此相互串聯來控制各實驗所使用的儀器，此儀器可提供 A、B、C、D 四個通道可在 T_0 後任意調整延遲時間點產生觸發的 TTL(Transistor-transistor logic) 訊號驅動裝置，而另外四個通道可將 A 與 B、C 與 D 兩個時間點組合成一個持續時間比較長的脈衝。利用這些通道來觸發實驗的裝置，包含脈衝閥的開啟時間、兩台 Nd:YAG 雷射內氬閃光燈的啟動時間、兩台 Nd:YAG 雷射內 Q-switch 的開啟時間、脈衝負電場 U1 開啟時間脈衝正電場 U2 及 U3 的開啟時間。其詳細連接方式如圖十五所示。



圖十五 脈衝/延遲產生器 DG-535 與實驗儀器的連接示意圖

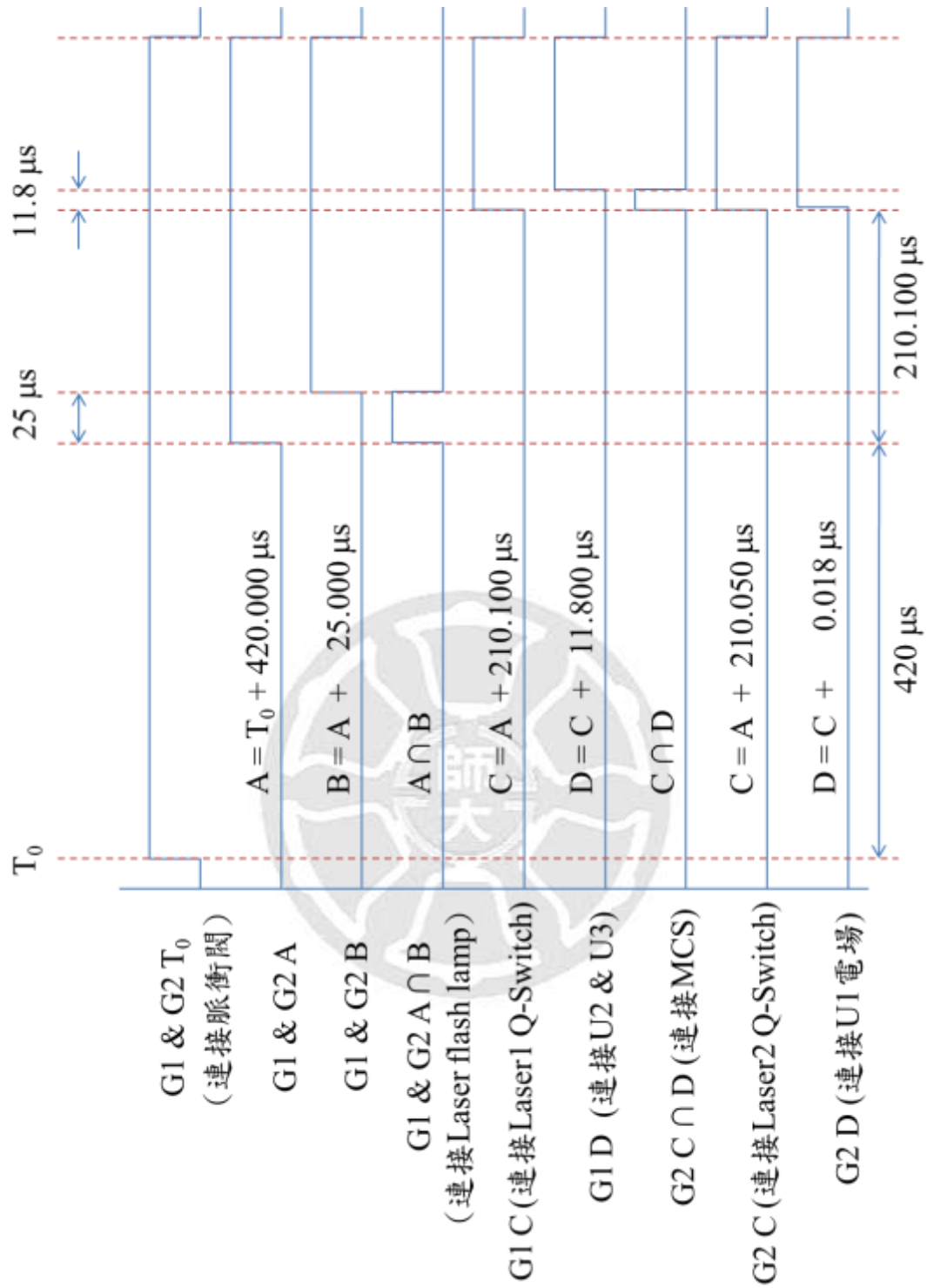
DG-535 的時間以 T_0 為時間的起點，與脈衝閥的觸發信號同時。

一次實驗的過程以 0.1 秒為一個循環，G1、G2 的延遲時間設定如下：

G1	G2
$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$	$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$
$B = A + 25 \mu\text{s}$	$B = A + 25 \mu\text{s}$
$C = A + 210.100 \mu\text{s}$	$C = A + 210.050 \mu\text{s}$
$D = C + 11.8 \mu\text{s}$	$D = C + 0.018 \mu\text{s}$

G1 與 G2 的時間軸如圖十六。分別以其 $A \cap B$ 連結雷射系統 1 (laser 1)、雷射系統 2 (laser 2) Nd:YAG laser 的氬燈管，在 G2 觸發脈衝閥啟動後 $420 \mu\text{s}$ 以寬 $25 \mu\text{s}$ 的訊號觸發兩台雷射的氬燈管的啟動。

以 G1 的 C 連結 laser 1 的 Q-Switch，則是表示在氙燈管啟動 210.100 μs 後，才觸發 Q-Switch，使雷射由共振腔放出；而 G2 的 C 則連結 laser 2 的 Q-Switch，氙燈管啟動 210.050 μs 後，觸發 Q-Switch。由於兩台雷射的訊號傳輸長度不同，且雷射光路的行進路線不同，所以兩台雷射的 Q-Switch 延遲時間是獨立的，為了使雷射經調整後光子可同時到達游離中心。再以 G2 的 D 連結負脈衝電場 U1，表示在 Nd:YAG laser 放光的 18 ns 後，在觸發 U1 電場的啟動(進行 MATI 實驗時才需啟動)。而以 G1 的 D 連結正脈衝電場 U2、U3，表示在 Nd:YAG laser 放光的 11.8 μs 後，才觸發 U2、U3 電場的啟動。此外，C \cap D 連接到多通道訊號收集器，在觸發 laser Q-Switch 開啟的同時觸發多通道訊號收集器，開始收集由 MCP 接收到的訊號。



圖十六 DG-535 延遲時間示意圖

五、 實驗過程

1. 實驗進行前

在實驗進行前，必須要先查明分子的相關資訊，像是熔點、沸點、蒸氣壓以及是否有相關文獻對於該分子的第一電子激發態的訊息，以作為進行實驗時是否加熱以及染料選擇的參考。在對於推測分子的游離能時，不要太過於依賴理論計算之結果來判定適合的染料，僅使用相關文獻所獲得之精確激發能量的相關分子加以推測，會較理論計算所獲得的結果來的接近。

本實驗所使用的 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚皆是由 Aldrich Coporation 公司所訂購的，在常溫常壓下是固態，純度分別為 99% 及 97%，兩者皆未經過進一步的純化處理即可進行實驗，以約 2-3 bar 壓力之氬氣作為載氣。

a. 3,4-二氟苯酚：

其熔點約為 38°C ，沸點在一大氣壓下約為 100°C ，而蒸氣壓在 85°C 時為 0.027 mmHg，因為其蒸氣壓偏低，所以在進行實驗時需加熱達到足夠的蒸氣壓，以利實驗進行。

目前對於 3,4-二氟苯酚的第一電子躍遷能、游離能以及對應的振動光譜在相關文獻當中並無報導，所以我們需藉由文獻中相似分子的實驗結果做為參考，如苯酚[53]、對氟苯酚[28]、順反間氟苯酚[27]

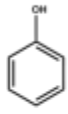
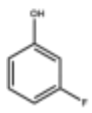
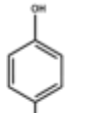
等，預測此實驗所要研究分子的電子躍遷能和游離能，比較苯酚分子與對氟苯酚和順反間氟苯酚的實驗結果，我們推估的順反 3,4-二氟苯酚的第一電子躍遷能為 $35\,391\text{cm}^{-1}$ 及 $35\,597\text{cm}^{-1}$ ；游離能為 $70\,140\text{cm}^{-1}$ 及 $70\,401\text{cm}^{-1}$ ，推測過程如圖十七，當轉換成波長分別為 565、561 及 570 nm、568 nm (倍頻前)，而依據染料手冊選擇 R575 (Rhodamine 575)及 R590 (Rhodamine 590)作為第一道雷射染料；R590 (Rhodamine 590)及 R610 (Rhodamine 610)作為第二道雷射染料。



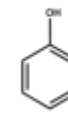
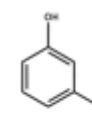
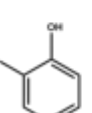
b. 2,5-二氟苯酚：

熔點約為40~42°C之間，沸點約為145°C，但其蒸氣壓資訊不明，研判需加熱以達到足夠的蒸氣壓，便於實驗的進行。

在相關文獻中對於2,5-二氟苯酚的第一電子躍遷能、游離能以及對應的振動光譜也無紀錄，如同上述所說使用相關分子的實驗結果當作參考，如苯酚[53]、鄰氟苯酚[26]、順反間氟苯酚[27]等，則可以推測出順反2,5-二氟苯酚的第一電子躍遷能為 $37\,078\text{cm}^{-1}$ 及 $37\,284\text{cm}^{-1}$ ；游離能為 $71\,569\text{cm}^{-1}$ 及 $71\,829\text{cm}^{-1}$ ，推測過程如圖十八，當轉換成波長分別為539、536及559 nm、557 nm (倍頻前)，而依據染料手冊選擇C540A (Coumarin 540A)及F548 (Fluorescein 548)作為第一道雷射染料；R590 (Rhodamine 590)及R610 (Rhodamine 610)作為第二道雷射染料。

	$E_1 \text{ cm}^{-1}$	$E_2 \text{ cm}^{-1}$	$IE \text{ cm}^{-1}$
	36349	32276	68625
cis: 	$\begin{bmatrix} +274 \\ 36623 \\ +480 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1289 \\ 33565 \\ +1344 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1563 \\ 70188 \\ +1824 \end{bmatrix}$
trans: 	$\begin{bmatrix} -1232 \\ 35117 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1184 \\ 33460 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -48 \\ 68577 \end{bmatrix}$
cis:	$(36349+274-1232)$ (35391)	$(32276+1289+1184)$ (34749)	$(68625+1563-48)$ (70140)
trans:	$(36349+480-1232)$ (35597)	$(32276+1344+1184)$ (34804)	$(68625+1824-48)$ (70401)

圖十七 34DFP 吸收能量推測流程圖(單位皆為 cm^{-1})

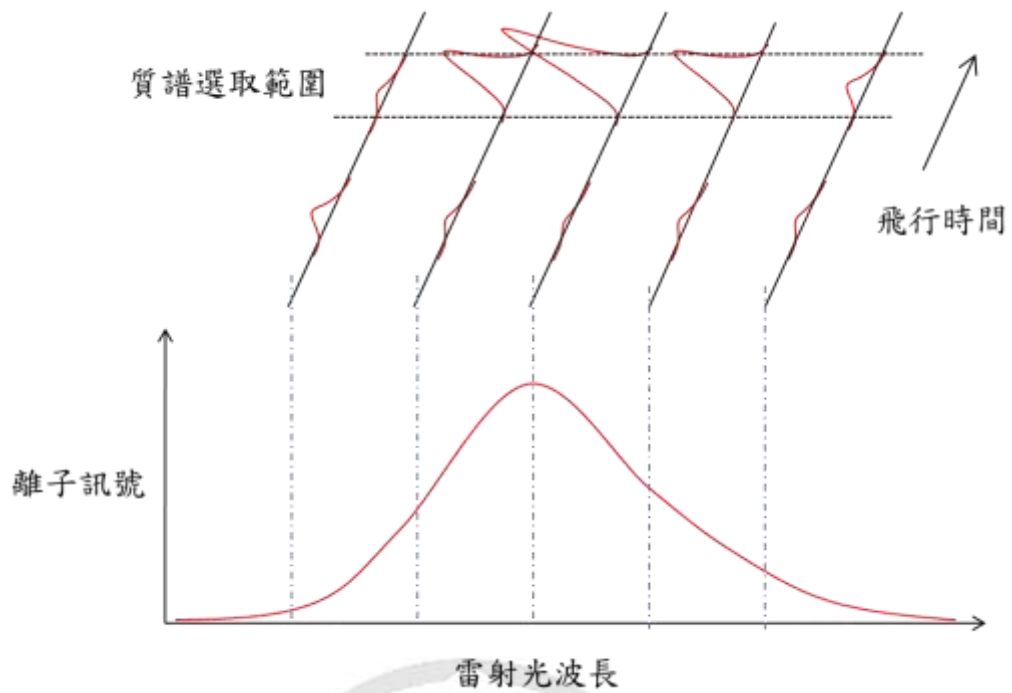
	$E_1 \text{ cm}^{-1}$	$E_2 \text{ cm}^{-1}$	$IE \text{ cm}^{-1}$
	36349	32276	68625
cis: 	$\begin{bmatrix} +274 \\ 36623 \\ +480 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1289 \\ 33565 \\ +1344 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1563 \\ 70188 \\ +1824 \end{bmatrix}$
trans: 	$\begin{bmatrix} +455 \\ 36804 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +926 \\ 33202 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} +1381 \\ 70006 \end{bmatrix}$
cis:	$(36349+274+455)$ (37078)	$(32276+1289+926)$ (34491)	$(68625+1563+1381)$ (71569)
trans:	$(36349+480+455)$ (37284)	$(32276+1344+926)$ (34546)	$(68625+1824+1381)$ (71829)

圖十八 25DFP 吸收能量推測流程圖(單位皆為 cm^{-1})

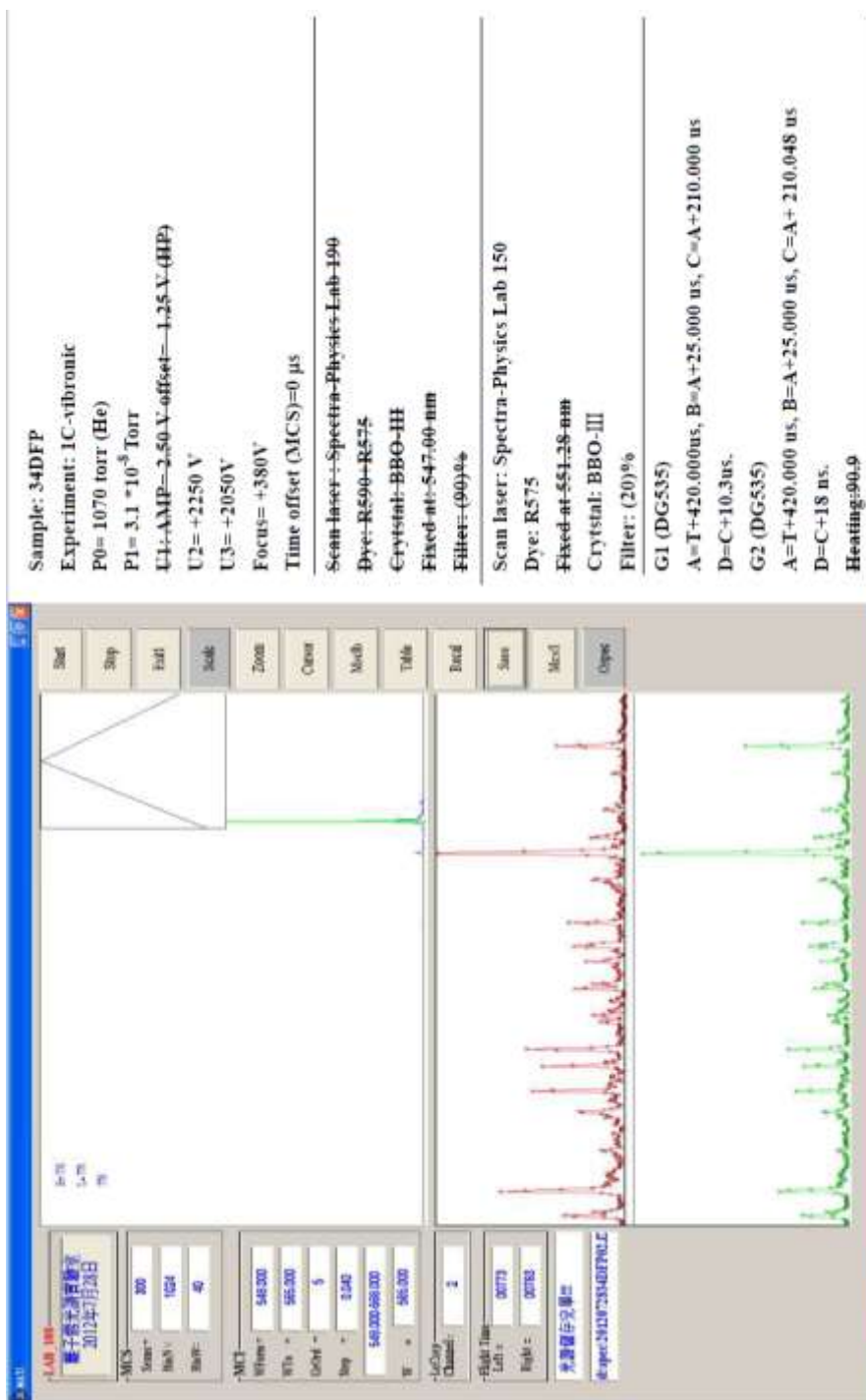
2. 實驗進行中

我們利用苯胺團簇標準品作質譜校正。調整腔體壓力 5.0×10^{-8} torr，載氣壓力約為 2000 torr，其他參數皆為預設，可得到最佳化公式： $T = A + B \times M^{1/2}$ ($A = 11.465$, $B = 1.8361$, $T = \text{flight time}$, $M = \text{molecular weight}$)。分別裝上 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚標準品，調整參數達相同條件可得到離子飛行時間為 32.715 μs 。

使用 1C-R2PI 測得第一電子躍遷能後，以 S_10_0 信號做最佳化，使訊噪比(S/N Ratio)達到最好，則可開始進行掃描。掃描雷射波長每次間隔 0.04 nm(倍頻後為 0.02 nm)，轉換成波數為每 2 cm^{-1} 掃描一次，每變換一次雷射波長會得到一張質譜，實驗結束後於質譜選定所偵測的分子的飛行時間，隨不同雷射波長所產生的離子強度轉換成光譜。如圖十九所示。由 MCS 所開啟的時間窗內可收集到不同質量的離子訊號，但我們可以經由此方式只選擇我們所要偵測的分子，以達到質量篩選的目的，圖二十為 1C-R2PI 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、光譜以及校正後的光譜，上半部為質譜，中間為未除以雷射能量的光譜，下半部為除以雷射能量的光譜圖。



圖十九 質譜與光譜轉換示意圖。(a)多光子游離質譜圖，使依據改變雷射波長取得不同波長下的各個質譜圖，可由 MCS 所開啟的時間窗內收集到不同質量的離子訊號，具有質量篩選的功能；(b)多光子游離光譜，是將選定特定飛行時間的離子訊號與雷射波長作圖，得此光譜圖。



圖二十 3,4-二氟苯酚之 1C-R2PI 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、光譜以及校正後的光譜。

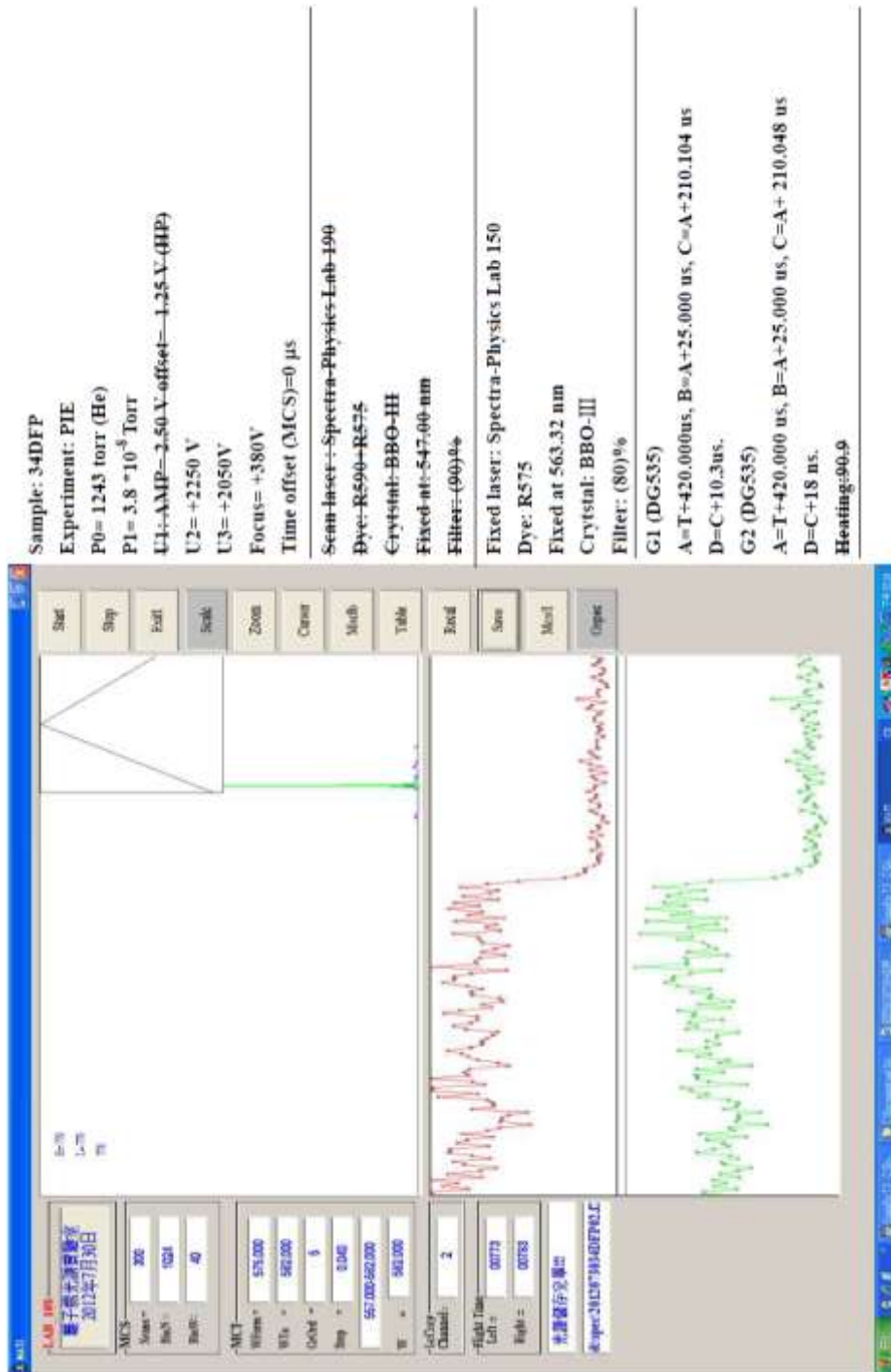
紀錄第一電子激發態振動光譜後，以 S_10^0 當作中間態透過 2C-R2PI 方法測量分子的游離能。我們將雷射功率固定(不宜調降雷射功率，因功率過低雷射光強度容易浮動)，加入衰減片使第一道光能量下降，確保此時的離子信號來自分子與兩道光作用。若光子總能未達游離能時則無明顯離子信號產生；而當光子總能超過游離低限能後可觀察到離子信號呈階梯狀上升，所獲得的曲線我們稱之為 PIE curve (Photoionization efficiency curve)，此時紀錄範圍內信號強度變化則可得到分子的游離能，見圖二十一。

得到游離能後，開啟遲滯電場 U1 開始 MATI 實驗，探測分子的精確絕熱游離能，於游離能範圍掃描可得一明顯譜峰信號，調整雷射功率、放光時間與時間差、聚焦電場強度與觸發時間、以及聚焦電位與基線等參數，以游離能信號 0^+ 為基準做最佳化，使訊噪比達到最好，此時即可開始實驗，紀錄離子態的振動資訊。

我們也利用第一電子激發態的數個振動能階作為中間態(通常選擇光譜中譜峰強度較強者)，進行 MATI 實驗，而分子於第一電子激發態暨游離態時構型變化不大，且在離子態時振動頻率與第一電子激發態時大致落在相同區間，故我們常於游離能及對應相同振動模式的能量區間紀錄較強高度譜峰，分別以最強譜峰最佳化取得光譜結果，見圖二十二。

由於掃描程式的限制，設定雷射的波長解析度為 0.04 nm，單次掃描的波長範圍至多 19.96 nm (500 張質譜，範圍為 800 ~ 1000 cm^{-1})，振動光譜包含電子態帶源(band origin)以下約 800 cm^{-1} ，所要測的全光譜範圍約 2000~2500 cm^{-1} ，所以無法藉由一次掃描得到全光譜，需要分段掃描，於實驗結束後將分段掃描的光譜銜接。實驗前利用波長計校正雷射波長(雷射一及雷射二分別加上 0.20 nm 及 0.30 nm)，且要考慮因遲滯電場所伴隨的史塔克效應使游離低限能下降 $4F^{1/2}$ ，判定譜峰高能量端為最精確的絕熱游離能。





圖二十一 3,4-二氟苯酚之 PIE curve 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、光譜以及校正後的光譜。



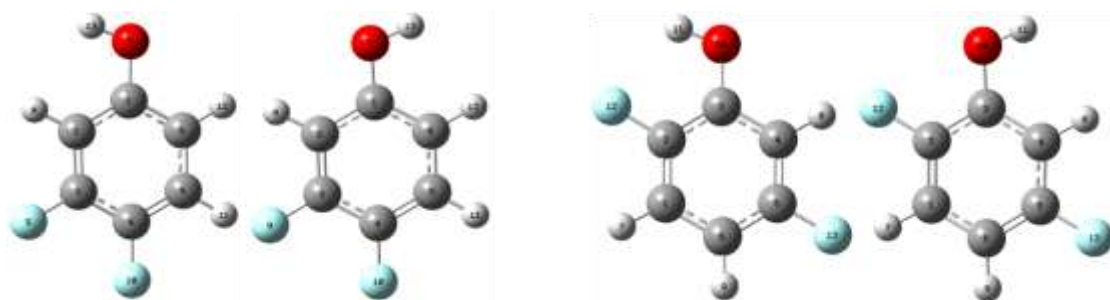
圖二十二 3,4-二氟苯酚之 MATI 實驗紀錄包含實驗參數條件、質譜、光譜以及校正後的光譜。

六、 理論計算與光譜分析

1. 概論

我們利用實驗的方法測得分子的精確躍遷能(E_1)以及絕熱游離能(adiabatic IE)，除此之外由光譜的譜峰可對應到分子不同的振動運動以及頻率，參考文獻與觀測到的實驗結果進行分析，同時搭配理論計算方法，可獲得 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚的振動基本模式及所對應的頻率，三者相互比對，可利於光譜的分析工作。計算結果可得分子於基態、激發態及游離態之零點能態(zero-point energy, ZPE level)，即分子處於振轉動基態的內能，相減可獲得分子躍遷能量及游離能量等。

所有的計算結果皆是使用套裝的理論計算軟體 GAUSSIAN 09 [54]獲得，此結果預測最佳化的分子結構、能量、振動頻率以及在基態、激發態及游離態的各個分子的特性。首先利用 Gauss View 5.0 軟體產生分子初始構形，如圖二十三所示，分別為順-3,4-二氟苯酚、反-3,4-二氟苯酚以及順-2,5-二氟苯酚、反-2,5-二氟苯酚的旋轉異構物圖示。



圖二十三 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚的旋轉異構物原子標號圖

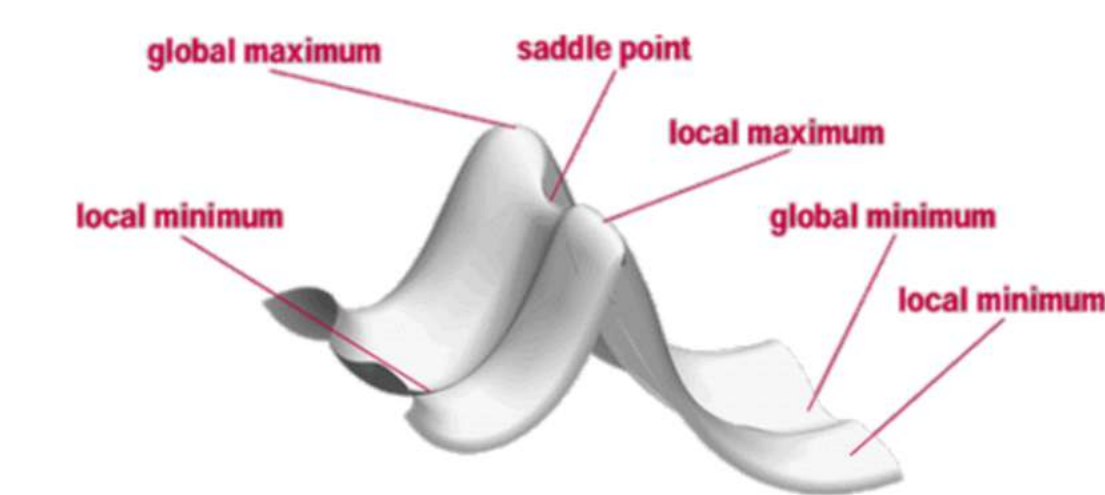
計算可以分成下列幾個部分[55]：

- a. 最穩定構形：當分子的幾何結構改變時，分子之能量也會改變，如圖二十四的位能曲面圖(potential energy surface, PES)所表示，若分子只有兩個自由度，則位能面上的每一點為分子在不同結構時所具有的能量，因此從我們在輸入檔設定的分子結構開始，可進行單點能量之計算(single point energy calculations)，此時微調分子結構，直至找到最低分子能量，即得到最小穩定能(global minimum energy，位能曲面最低點)，則相對應的分子構形即為最佳化結構。我們可於輸出檔中的 SCF done 獲得系統的總能，此外我們會檢查下列各個參數是否收斂(converged = YES)來判斷分子是否已達最佳化結構，可看圖二十五：

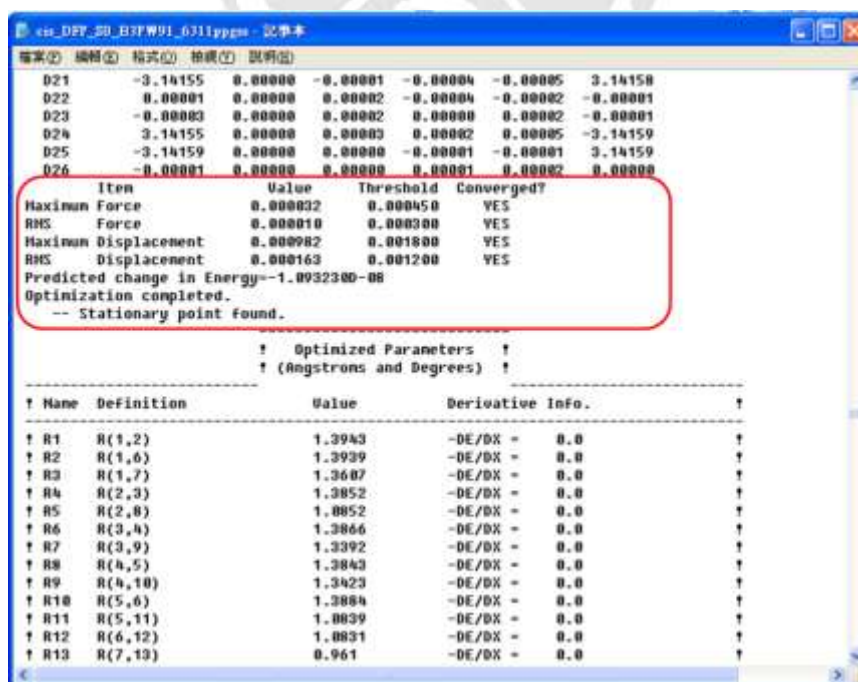
- (1) Maximum Force：最低點的位能一次微分為零，力為一次微分的負值，則系統受力也為零，需小於臨界值 0.000450
- (2) RMS Force：系統受力之方均根也為零，需小於臨界值 0.000300

(3) Maximum Displacement : 系統之位移需小於臨界值 0.001800

(4) RMS Displacement : 方均根之位移需小於臨界值 0.001200



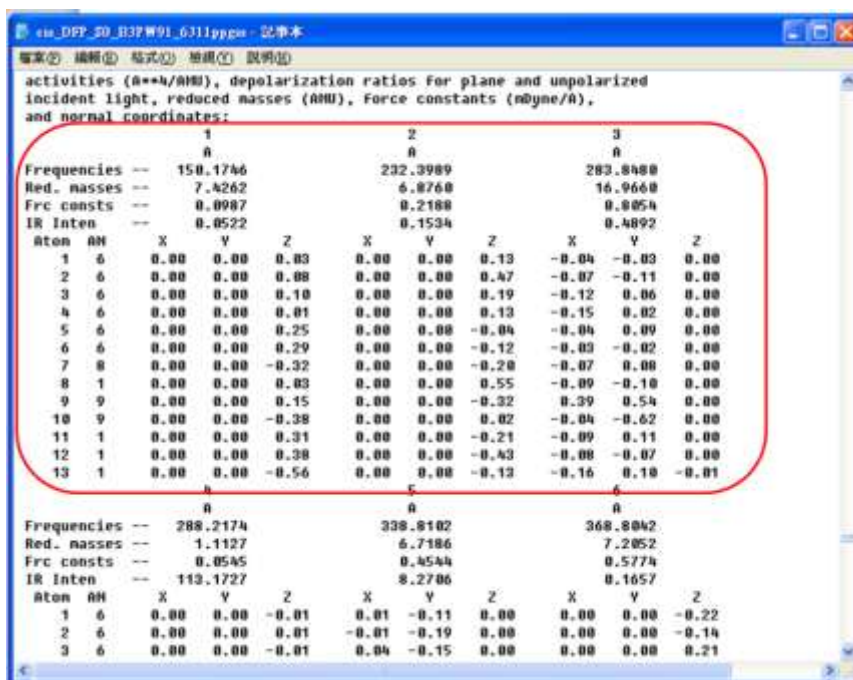
圖二十四 位能曲面圖



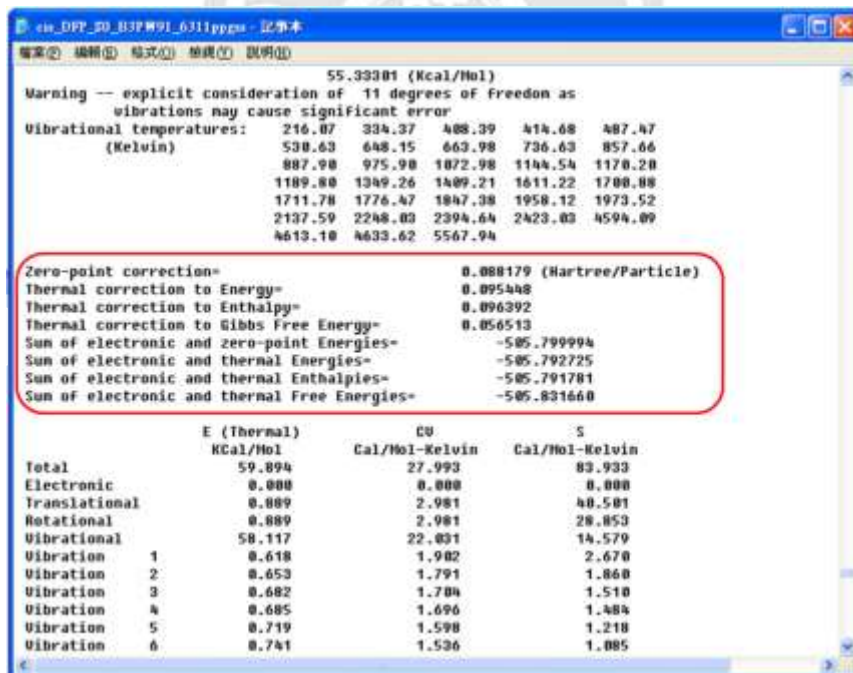
圖二十五 順-3,4-二氟苯酚之四項參數示意圖

- b. 分子振動頻率：利用上述方式得到最佳化結構後，也可獲得分子的各個振動模式之振動頻率、約化質量、力常數等其他可描述分子特性的數值，如圖二十六(a)。而預測出來的頻率一般來說會略高 10 ~ 12 %，此時要乘上一個修正係數(scaling factor)，造成其偏差原因如下[26]：
- (1) 基底函數不夠完整，無法正確描述波函數中電子位置
 - (2) 假設電子振動模式為簡諧運動(harmonic motion)
 - (3) 使用 Hartree-Fock 方式進行預測，忽略其電子間關聯性
- c. ZPL(zero-point level)：分子在絕對零度時也會振動，所以在零點能(zero-point correction, ZPC)時須加上電子能量(E_{elec})，才可獲得 ZPL (E_0)，則我們可由輸出檔獲得最穩定構型之系統能，如圖十六(b)。

(a)



(b)



ZPC
 $E_0 = E_{elec} + ZPC$

圖二十六 (a)分子結構最佳化後所得各振動模式之頻率、約化質量、力常數 (b)計算分子之零點能

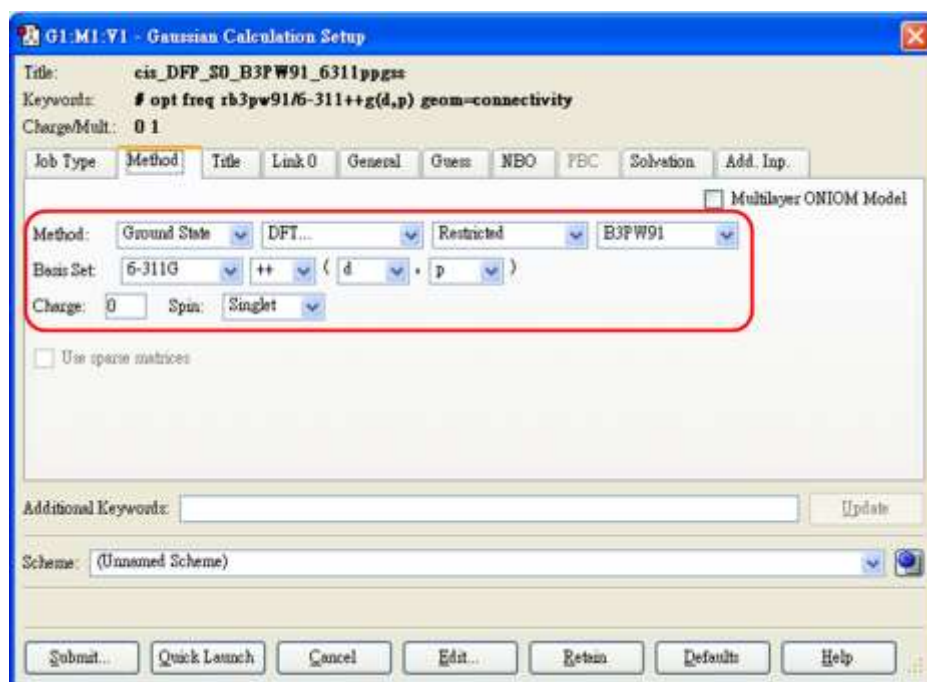
當所有計算完成後，我們會檢查輸出檔各參數是否有收斂，振動頻率是否有產生負頻，負頻(imaginary frequency)則是代表計算出來的分子結構並非為能量最小值，此時也要把輸出檔用 Gauss View 開啟，觀察分子的結構有沒有產生斷鍵的現象。若計算出來的結果有包含上述的其中一個條件，則要重新設定分子結構的參數，產生新的輸入檔重新計算，本實驗所使用的 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚皆經過上述步驟的檢查，使得計算出來的結果有參考價值。

本實驗室使用三種方法來模擬分子的結構，分別為 Hartree-Fock (HF), B3LYP 以及 B3PW91。HF [56][57]方法為所有量子化學計算的基礎，會應用變分原理(Variational principle)去計算多電子的波函數，使分子軌域波函數近似成原子軌域波函數的線性組合，結合自洽場法(self-consistence field method)取得每個原子軌域波函數之係數，把分子軌域波函數能量達至最低，即可得到分子軌域波函數之近似解，求得之能量為電子總能量的近似值。但在計算時，只考慮相同自旋(spin)間電子彼此交互作用，並未考慮到相反自旋間電子的交互作用，而是將其他電子視為一平均電場，因此所測得的能量會與實際值來的高。為了改善上述方法所產生的誤差，之後發展出密度泛函理論(Density Functional Theory) [58][59]，去取代由 HF 的波函數，而也利用電子密度泛函表示電子彼此交互作用，可降低計算成本。模擬分子所使用的

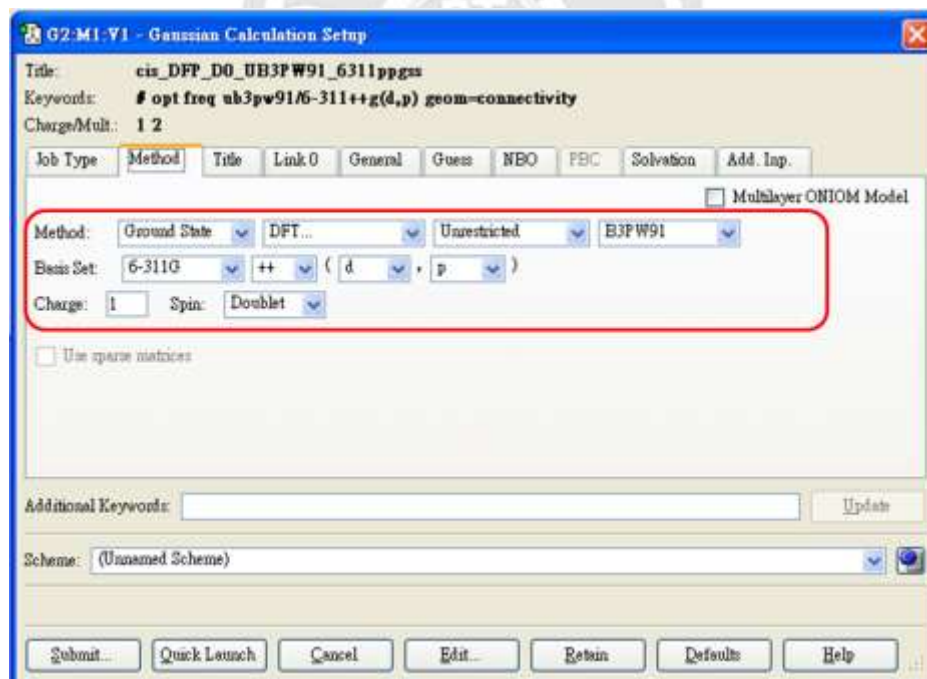
為 B3LYP 以及 B3PW91 屬於混合泛函(Hybrid functional) [60][61]，混合 Hartree-Fock 及 DFT 理論。B3LYP 是由 Lee – Yang – Parr 相關泛函結合三個變數的 Becke 形式密度泛函理論的計算方法；B3PW91 同樣也是用三變數的 Becke 形式密度泛函理論結合 Perdew – Wang 1991 相關泛函的計算方法。依據先前經驗，若搭配適當的基底函數，在模擬分子之零點能與振動頻率則會和實驗值非常相近。

本實驗室是使用上述三種方式來預測 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚在基態(ground state, S_0)及陽離子基態(ionic state, D_0)的最佳化分子結構、零點能計算、分子振動模式及頻率。計算 S_0 態分子時，必須將分子的電荷設為零，而電子自旋設定為 singlet，是由於所有電子必須成對存在，且有封閉價殼層限制(Closed shell model) [62]，則為兩個自旋方向相反的電子需被限制在同一軌域中(Restricted)；而計算 D_0 態時，要把分子之電荷設定為一，電子自旋設定為 Doublet，由於分子系統丟掉一個電子，電子無法成對存在，再加上是開放價殼層(Open shell model) [63]，所以讓未成對電子可以在任何軌域中存在(Unrestricted)，此設定值以順-3,4-二氟苯酚在基態及離子基態使用 B3PW91 方法所模擬，可看下圖二十七(a)、(b)所示。

(a)



(b)



圖二十七 (a)順-3,4-二氟苯酚於基態時之理論計算設定值 (b) 順-3,4-二氟苯酚於離子基態時之理論計算設定值

在進行激發態(Excited state)的模擬時，我們是使用不同的方法來預測分子系統，分別為 CIS(Configuration Interaction Singlet) [64]與 TD(Time Dependent) DFT [65]兩種方法。CIS 是以 HF 的方法為基礎，藉由將電子由填滿的軌域提升至未填滿的軌域中，去建立新的函數組在 Born-Oppenheimer 近似下求得分子系統的各個物理量，此方法可以非常準確，但卻耗時，而 CIS 此方法是目前計算分子處於激發態時分子結構及振動模式最為廣泛的計算方式。

TDDFT 的計算方法為 DFT 理論的延伸，而由 TD 的方法所獲得的波函數結果可得到 S_0 及 S_1 態的資訊，由於分子於 S_1 態時，會受到 life time 的影響，所以 TD 方法考慮了時間的變數。由於 TDDFT 的方法只能用來計算結構的零點能，而無法進行結構最佳化、振動模式及頻率的模擬。故我們會先以 CIS 計算最佳化分子的結構，再進一步進行 TDDFT 的計算，為了獲得更準確的結果。

2. 基底函數組

在理論計算中，除了計算方法、電荷及自旋等的設定外，基底函數組(Basis set)的設定也是相當重要的。Basis set 是利用數學式去表現分子軌域的特性，而 Basis set 的選擇會影響計算結果的準確度，當使用的 Basis set 越大，則對於分子軌域的描述會越詳盡，但也需較多的計算時間。一般來說最常使用的 Basis set 分為兩種，一種是 Slater type orbital(STO)，而另一種則為 Gaussian type orbital(GTO)。STO 此種函數的數學形式與氫原子的波函數為基礎，用來描述分子的波函數，最常使用於雙原子分子的計算，但當分子系統多於三個原子時，由於變數太多導致需要花很長的時間才可計算完畢。為了要改善此問題，後來發展出另一種以高斯形式軌域 GTO 來替代 STO，GTO 以三維空間座標來描述電子軌域，利用多個 GTO 函數線性組合可更準確描述電子波函數。本實驗常用的 Basis set 為 GTO 函數為基底的分裂價殼層基底函數組(split valence basis sets) [66]，而此種 Basis set 的形式如下： $k-nlmG$ ，是將原子軌域分成內殼層和價殼層來看。 k 代表使用由 k 個初始函數所組成的基底函數來描述內殼層及價殼層軌域，而價殼層軌域則由兩個(nl)或三個(nlm)基底函數來描述，而每個基底函數分別由 n, l, m 個初始函數所組成。本實驗中最常使用的 6-311++G** 為例，代表內殼層有 6 個初始函數組成基底函數，價殼層由三個基底函數描

述，分別為 3、1、1 個初始函數所組成。+號代表擴散函數，允許軌域佔據比標準軌域更大的區域，而當分子系統中有孤對電子，此時加入擴散函數可以獲得較準確的計算結果。第一個+號代表氫以外的元素，每個原子中加入三個 p 形式與一個 s 形式的基底函數；而第二個+號代表每一個氫原子中加入一個 s 形式的基底函數。*號代表增加額外的極化函數(polarized function)，於極化項加入高階角動量函數(high angular momentum)，使軌域能夠改變形狀。第一個*號代表重原子(例：C、O、F)中額外加入六個 d 形式的基底函數；而第二個*號代表每個氫原子中加入三個 p 形式的基底函數[67]。

以 3,4-二氟苯酚為例，其分子式為 $C_6H_4F_2O$ ，其中 C、O、F 的內殼層軌域包含一個 1s 軌域，價殼層軌域共有四個： $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ，每個價軌域由三個基底函數組合而成 $2s, 2s', 2s''$ 、 $2p_x, 2p_x', 2p_x''$ 、 $2p_y, 2p_y', 2p_y''$ 、 $2p_z, 2p_z', 2p_z''$ ，H 原子沒有內殼層，價殼層為 1s，分別由三個基底函數 $1s, 1s', 1s''$ 組合而成，相同的，每一個基底函數分別是由 3、1、1 共 5 個初始函數所構成，以 6-311++G**作為基底函數組所使用的基底函數及初始函數分別如以下所示。

基底函數：

對 C、O、F 而言：

$$(\text{內殼層})+(\text{價殼層})+(\text{極化})+(\text{擴散})=1+(4\times 3)+6+(1+3)=23 \text{ 個}$$

對 H 而言：

$$(\text{內殼層})+(\text{價殼層})+(\text{極化})+(\text{擴散})=0+(1\times 3)+3+1=7 \text{ 個}$$

因此共有 $(6+1+2)\times 23+4\times 7=235$ 個基底函數。

初始函數：

對 C、O、F 而言：

$$(\text{內殼層})+(\text{價殼層})+(\text{極化})+(\text{擴散})=(1\times 6)+[4\times(3+1+1)]+6+(1+3)=36 \text{ 個}$$

對 H 而言：

$$(\text{內殼層})+(\text{價殼層})+(\text{極化})+(\text{擴散})=0+[1\times(3+1+1)]+3+1=9 \text{ 個}$$

因此共有 $(6+1+2)\times 36+4\times 9=360$ 個初始函數。

假使我們改用 STO-3G 基底函數組進行計算，內殼層與價殼層相同，一個原子軌域只使用一個基底函數，而每一個基底函數由三個高斯型初始函數組成，則 C、O、F 含有 5 個(1s、2s、2p_x、2p_y、2p_z)基底函數，H 則為 1 個，且分別含有 5×3=15 個以及 1×3=3 個初始函數，使用 STO-3G 基底函數組來進行計算時，共需使用 $(6+2+1)\times 5+4\times 1=49$

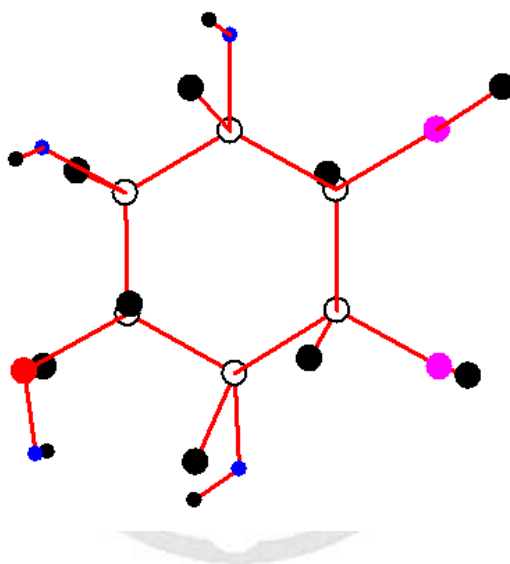
個基底函數及 $49 \times 3 = 147$ 個初始函數。

因此，我們發現使用不同的 Basis set 所需要計算的量會不太相同，比較 6-311++G** 和 STO-3G 之 Basis set 的基底函數及初始函數的數目，可發現二者數目差異很大(235 : 49)及(360 : 147)，一般來說，使用越大的基底函數，雖然可獲得越準確的結果，但是相對所需之時間也就較久。



3. 光譜判定(spectral assignment)

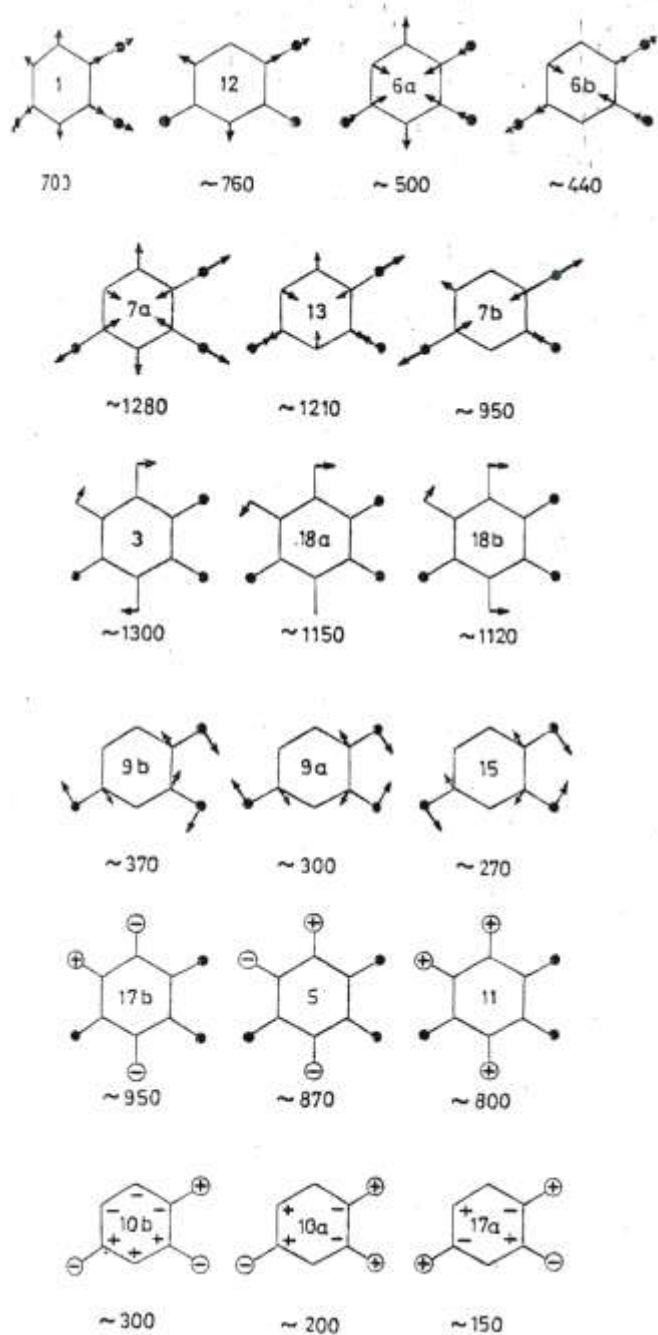
分子經由理論計算完畢後，可利用 Gauss View 軟體開啟輸出檔，也可直接用 Vibration 選項觀察分子振動模式的動畫，而為了之後對於譜線的標定工作，我們會把計算結果帶到繪圖軟體 OriginPro 8.6 中，將分子的各種振動模式轉換成圖形表示，如下圖二十八所示。



圖二十八 3,4-二氟苯酚 1 號振動模式示意圖，白色的點代表碳原子，紅色的點代表氧原子，粉紅色的點代表氟原子，藍色的點代表氫原子，黑色的點代表原子移動後的位置

而不同之能態及振動模式都使用 OriginPro 轉換成圖形後再搭配 Varsanyi 所著的 Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives [68] 加上實驗數據進行比較，可進行標定譜線，而進行步驟如下：

- a. 先了解分子的所有振動模式總數，本實驗所研究的分子皆為非線性分子，而非線性分子的振動模式為 $3N-6$ ， N 為原子的個數，而本實用所使用的分子 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚原子數皆為 13 個，而帶入上述公式， $(3 \times 13) - 6 = 33$ 個振動模式，又其中 $(3 \times 12) - 6 = 30$ 個振動模式為苯環上的運動，而剩下三個就是氫氧基的振動。
- b. 由 Varsanyi 所著的 Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives 中，整理了各種不同類似分子之振動模式，且也有討論到不同振動模式之合理能量分布範圍。本次實驗所用分子 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚皆屬於此書中所分類的 1,2,4-Tri-light 系統，可看圖二十九，則需選擇相同分子系統之類似分子作比較。本書所提供之資訊是屬於苯環衍生物在 S_0 情況下為振動模式的命名、振動方向及振動能量，因此可利用上述之資訊與所計算出來之分子系統在 S_0 結果相比較，即可完成 S_0 之標定工作。



3.3.1.0. 1,2,4-Tri-"light"

1	630-740
2	3040-3100
3	1270-1310
4	675-705
5	840-915
6a	440-570
6b	395-505
7a	1215-1320
7b	820-1005
8a	1545-1605
8b	1585-1645
9a	200-345
9b	295-445
10a	200-400
10b	150-250
11	780-855
12	685-800
13	1090-1235
14	1235-1290*
15	200-290
16a	530-620
16b	415-535
17a	100-165
17b	930-990
18a	1130-1175
18b	1065-1135
19a	1370-1455
19b	1415-1520
20a	3030-3125
20b	2980-3050

圖二十九 取代基為 1,2,4-Tri-light 系統的苯環衍生物各振動頻率的範圍

圍

- c. 對於 S_1 態和 D_0 態之各個振動模式之譜線標定，可參考 S_0 之標定結果，因為 S_1 及 D_0 之振動情況會與 S_0 的相似，且振動頻率也不會相差太多，故可由 1C-R2PI 之實驗結果中的 S_1 態振動頻率及利用 MATI 所獲得的 D_0 態振動頻率與 S_0 標定的結果互相比較，即可得知光譜上之譜峰為何種振動模式，表一、二分別為 3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚的理論計算數值和實驗數值比較表。
- d. 經過上述三個步驟後，我們可參考相關分子已有精確之 1C-R2PI 及 MATI 的振動模式資訊，以更加確定常見之活性較大振動模式是否也有觀察到，同時也可確定與苯環本身無關之取代基振動模式，如-OH 基團之伸縮(stretching)、彎曲(bending)運動。
- e. 最後我們還要考慮當分子處於不同電子態時，其相同的振動模式會有振動頻率的差異。我們可於文獻中[69]得知，當分子位於不同電子態但相同振動模式時，分子於 S_0 之振動頻率比 S_1 之振動頻率高。其原因為 $S_1 \leftarrow S_0$ 之躍遷主要是苯環上 π 電子被激發至 π^* 軌域，因此在 S_1 態時分子結構較 S_0 態來說較為鬆散，所以我們可用此通則來再次確認以標定好之光譜譜線是否有誤。

利用上述譜線標定之過程比較及思考，我們可將各個譜峰標定為最合理的振動模式，最後再搭配理論計算結果作為實驗數據之佐證。

表一 3,4-二氟苯酚於 S_0 、 S_1 及 D_0 的譜峰頻率、理論計算數值、光譜

判定以及運動模式描述。理論計算可由 restricted, time-dependent, 和

unrestricted B3PW91/6-311G(d,p)獲得

cis						trans						Approximate description ^a
S_0		S_1		D_0		S_0		S_1		D_0		
Exp.	Cal. ^b	Exp. ^c	Cal. ^d	Exp. ^c	Cal. ^e	Exp.	Cal. ^b	Exp. ^c	Cal. ^d	Exp. ^c	Cal. ^f	
In-plane ring modes												
	3870		3639		3721		3867		3691		3612	v(ring—OH)
	3206		3090		3184		3179		3071		3069	20a v(CH)
	3221		3095		3194		3213		3101		3092	2 v(CH)
	3193		2985		3175		3223		3062		3096	20b v(CH)
	1684		1534		1659		1666		1532		1423	8a v(CC)
	1664		1450		1478		1681		1463		1620	8b v(CC)
	1486		1428		1550		1502		1409		1512	19a β (CCC)
	1563		1386		1511		1555		1356		1466	19b β (CCC)
	1361		1272		1438		1350		1258		1390	7a v(CC)
	1372		1381		1396		1372		1386		1353	14 v(CC)
	1190		1141		1248		1210		1129		1203	β (ring—OH)
	1235		1175		1228		1229		1154		1285	13 β (ring—CH)
	1284		1217		1319		1286		1208		1188	3 β (ring—CH)
	1182		1099		1160		1164		968		1124	18b β (CH)
	1120		1046		1121		1126		1080		1095	18a β (CH)
	980		900		944		979		777		917	7b v(CH)
	796	751	751	785	785		793	752	835	781	758	1 breathing
	746	709	694	731	733		744	702	739	724	705	12 β (CCC)
	596		504		584		597		516		564	9b β (C—OH)
	512	439	442	491	492		514	439	451	492	478	6a β (CCC)
	451	408	394	423	424		448	402	373	421	410	6b β (CCC)
	339	272	336		358		341	278	356	289	347	15 β (CF)
	284	185	270		289		285		239		279	9a β (C—OH), β (CF)
Out-of-plane ring modes												
	938		732		961		913		844		917	17b γ (CH)
	827		650		843		796		682		832	11 γ (CH)
	813		598		815		839		646		775	5 γ (CH)
	678		569		663		677		636		634	4 γ (CCC)

617	536	621	615	558	527	595	16a	γ (CCC)
462	240	401	433	463	311	411	420	16b γ (CCC)
288	412	569	299	441		546		γ (ring-OH)
369	261	320	369	305		305	10a	γ (CH)
150	129	107	123	149	141	120	117	10b γ (C—OH)
232	58	199	232	57		195	17a	β (CF)

^a ν — stretching, β — in-plane bending, γ — out-of-plane bending, δ — in-plane substituent bending.

^b Restricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for S_0 state are presented without scaling.

^c This work.

^d Restricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for S_1 state are scaled by 0.97.

^e Unrestricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for D_0 state are scaled by 0.99.

^f Unrestricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for D_0 state are scaled by 0.96.



表二 2,5-二氟苯酚於 S_0 、 S_1 及 D_0 的譜峰頻率、理論計算數值、光譜

判定以及運動模式描述。理論計算可由 restricted, time-dependent, 和

unrestricted B3LYP/6-311G(d,p)獲得

cis						trans						Approximate description ^a
S_0		S_1		D_0		S_0		S_1		D_0		
Exp.	Cal. ^b	Exp. ^c	Cal. ^d	Exp. ^c	Cal. ^e	Exp.	Cal. ^b	Exp. ^c	Cal. ^d	Exp. ^c	Cal. ^e	
In-plane ring modes												
	3805		3517		3702		3838		3362		3737	v(ring—OH)
	3216		3087		3216		3215		3103		3216	20a v(CH)
	3213		3097		3217		3183		3014		3200	2 v(CH)
	3200		3062		3205		3199		3082		3206	20b v(CH)
	1662		1506		1555		1666		1513		1587	8a v(CC)
	1651		1449		1591		1647		1450		1570	8b v(CC)
	1534		1380		1534		1553		1362		1501	19a β (CCC)
	1487		1339		1485		1461		1334		1424	19b β (CCC)
	1363		1243		1368		1355		1246		1374	7a v(CC)
	1324		1427		1415		1329		1436		1523	14 v(CC)
	1293		1156		1275		1296		1187		1269	β (ring—OH)
	1241		1229		1297		1240		1213		1315	13 β (ring—CH)
	1178		1106		1237		1174		1110		1240	3 β (ring—CH)
	1155	1126	1073	982	1151		1168		1084		1144	18b β (CH)
	1109	1075	1037		1126		1110		1055		1134	18a β (CH)
	979		906		952		983		906		961	7b v(CH)
	782	718	722	766	771		785		733	758	773	1 breathing
	733	705	669	729	734		737		692	728	737	12 β (CCC)
	596		546		593		593		557		590	9b β (C—OH)
	513	439	448	498	510		515	446	439	499	508	6a β (CCC)
	446		380	434	400		447	396	387	437	407	6b β (CCC)
	342	338	323	389	354		339		330		356	15 β (CF)
	295		282	328	308		297	264	288		314	9a β (C—OH), β (CF)
Out-of-plane ring modes												
	924		764		956		929		777		966	17b γ (CH)
	855		564		830		835		595		853	11 γ (CH)
	806		605		865		804		640		825	5 γ (CH)
	675		491		666		689		486		693	4 γ (CCC)

618	465	577	616	471	556	16a	γ (CCC)
460	351	439	461	364	440	16b	γ (CCC)
407	518	604	297	512	611		γ (ring-OH)
375	228	330	381	156	326	10a	γ (CH)
230	126	130	196	227	114	10b	γ (C—OH)
155	94	131	152	103	126	17a	β (CF)

^a ν – stretching, β – in-plane bending, γ – out-of-plane bending, δ – in-plane substituent bending.

^b Restricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for S_0 state are presented without scaling.

^c This work.

^d Restricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for S_1 state are scaled by 0.97.

^e Unrestricted B3LYP/6-311G(d,p) calculation for D_0 state are presented without scaling.



七、 實驗結果

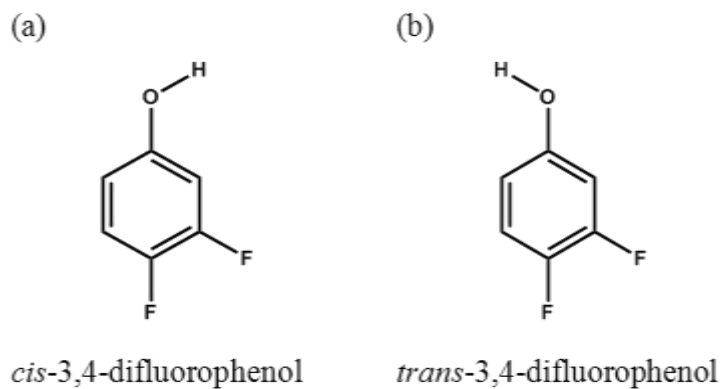
本實驗所使用的分子 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚皆具有 13 個原子，故都具有 $3N-6 = 3 \times 13 - 6 = 33$ 種正規振動模式(normal vibration)，其中有 30 種為苯環為主的振動，另外 3 種是 OH 取代基的振動，所以我們依照 Wilson 系統[70]之名稱來命名及標定譜線。依據 Varsanyi 及 Szoke 對於苯的衍生物振動光譜編號原則，3,4-二氟苯酚及 2,5-二氟苯酚皆為 1,2,4-tri-light。

1. 3,4-二氟苯酚

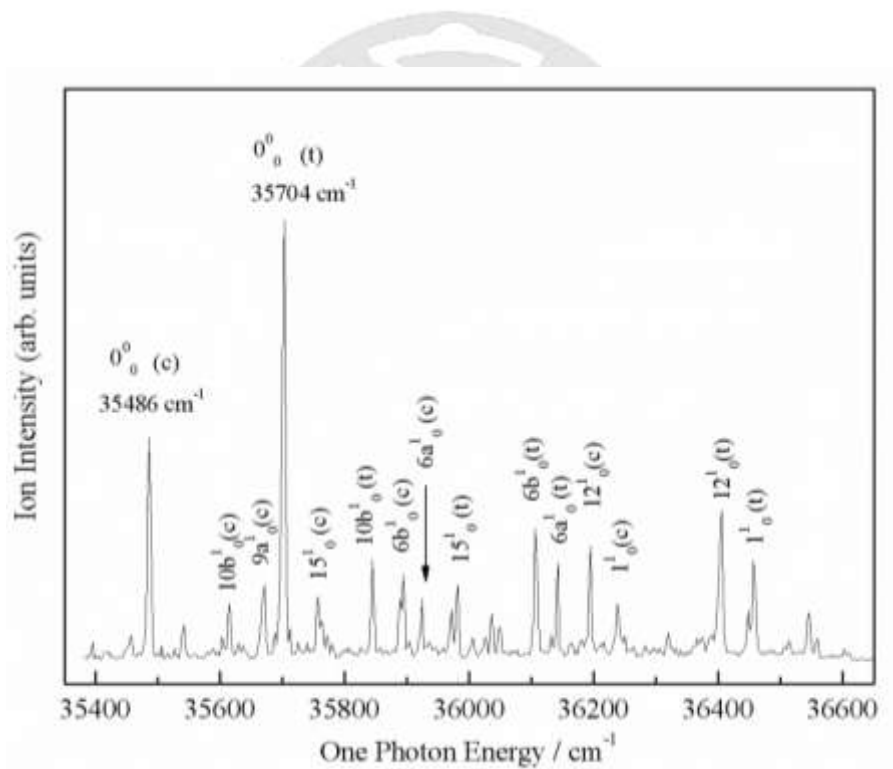
a. 3,4-二氟苯酚之第一電子激發態振動光譜

對於 3,4-二氟苯酚來說，其具有順式及反式的構形存在，圖三十為順式(a)及反式(b) 3,4-二氟苯酚的分子結構圖。而我們利用 1C-R2PI 的方法測得 3,4-二氟苯酚的第一電子激發態振動光譜(vibronic spectrum)，結果顯示於圖三十一。順式和反式構形的第一電子躍遷能(E_1)分別為 $35\,486 \pm 2$ 以及 $35\,704 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，X 軸單位為波數；Y 軸單位代表相對離子強度。我們藉由比對順反間氟苯酚[27]、對氟苯酚[28]以及 3,4-二氟苯甲醚[29]的實驗數據來標定 3,4-二氟苯酚的振動光譜，同時也搭配了 B3PW91/6-311++G(d,p)理論計算來搭配輔助標定譜峰，分析結果標在譜峰上方，把各個振動模式之能量乘上 0.97 的修正係數，光譜的完整標定請看表三。

由 3,4-二氟苯酚的光譜表示，相對於順式構形 S_10^0 的位移為 408、439、709 以及 751 cm^{-1} 等譜峰；及相對於反式構形 S_10^0 的位移為 402、439、702 以及 752 cm^{-1} ，分別標定為 $6b^1_0$ 、 $6a^1_0$ 、 12^1_0 及 1^1_0 振動模式，這些振動模式主要對應於環上碳碳鍵的平面彎曲 (bending, in-plane ring deformation)。相對於順式構形 S_10^0 較弱的譜峰位移為 129、185 以及 272 cm^{-1} ，分別標定為 $10b^1_0$ 、 $9a^1_0$ 以及 15^1_0 振動模式。 $10b^1_0$ 振動模式為對應碳氫氧鍵伴隨碳氟鍵的非平面運動 (out-of-plane bending)；而 $9a^1_0$ 以及 15^1_0 振動模式主要為包含碳氟以及碳氫氧鍵的平面運動 (in-plane bending)。在反式構形也可得到相對於 S_10^0 位移為 141 以及 278 cm^{-1} ，分別標定為 $10b^1_0$ 以及 15^1_0 的振動模式，其詳細的分子運動描述可參見圖三十二、三十三。



圖三十 3,4-二氟苯酚的順式及反式分子結構圖



圖三十一 3,4-二氟苯酚的第一電子激發態振動光譜圖

表三 3,4-二氟苯酚於第一電子激發態振動光譜觀察到的譜峰頻率、理

論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

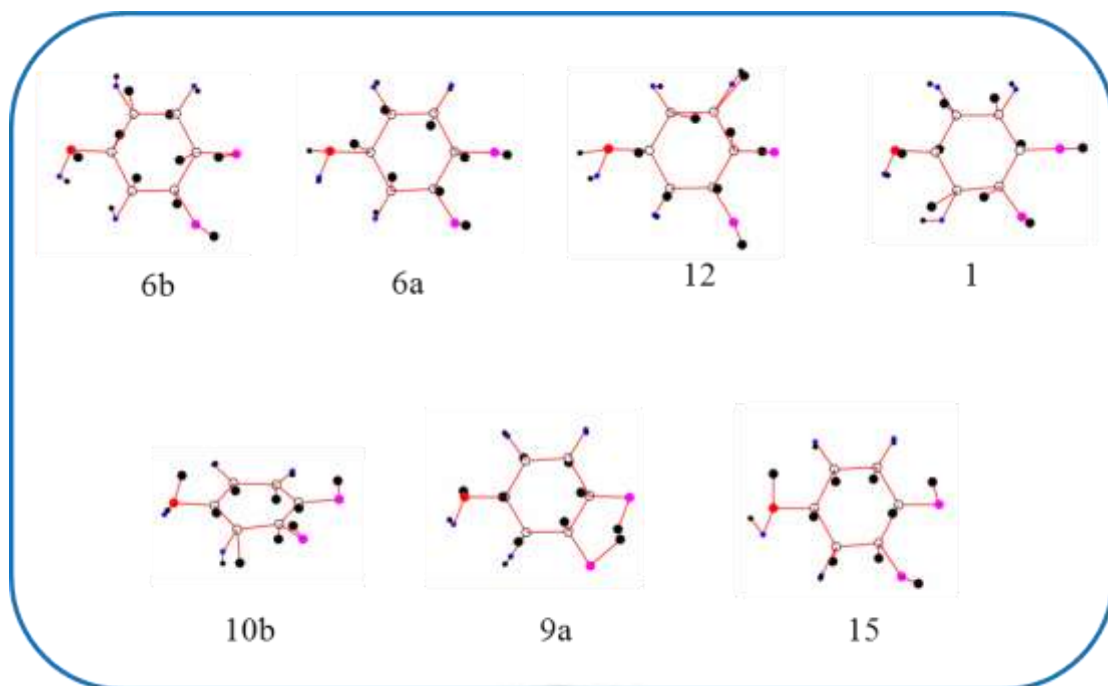
Energy (cm ⁻¹)	Relative Intensity	Shift ^a (cm ⁻¹)	Cal. ^b (cm ⁻¹)	Assignment and approximate description ^c
<i>Cis</i>				
35 486	51			0 ⁰ ₀ , band origin
35 615	13	129	107	10b ¹ ₀ , γ (C-OH), γ (CF)
35 671	17	185	270	9a ¹ ₀ , β (CF), β (C-OH)
35 758	14	272	336	15 ¹ ₀ , β (CF)
35 894	19	408	394	6b ¹ ₀ , β (CCC)
35 925	14	439	442	6a ¹ ₀ , β (CCC)
36 195	26	709	694	12 ¹ ₀ , β (CCC)
36 237	13	751	751	1 ¹ ₀ , breathing
<i>Trans</i>				
35 704	100			0 ⁰ ₀ , band origin
35 845	23	141	120	10b ¹ ₀ , γ (C-OH), γ (CF)
35 982	17	278	356	15 ¹ ₀ , β (CF),
36 106	30	402	373	6b ¹ ₀ , β (CCC)
36 143	22	439	451	6a ¹ ₀ , β (CCC)
36 406	34	702	739	12 ¹ ₀ , β (CCC)
36 456	23	752	835	1 ¹ ₀ , breathing

^a 實驗數值是相對於順式零振動態 S₁0⁰₀ (35 486 cm⁻¹) 以及反式零振動

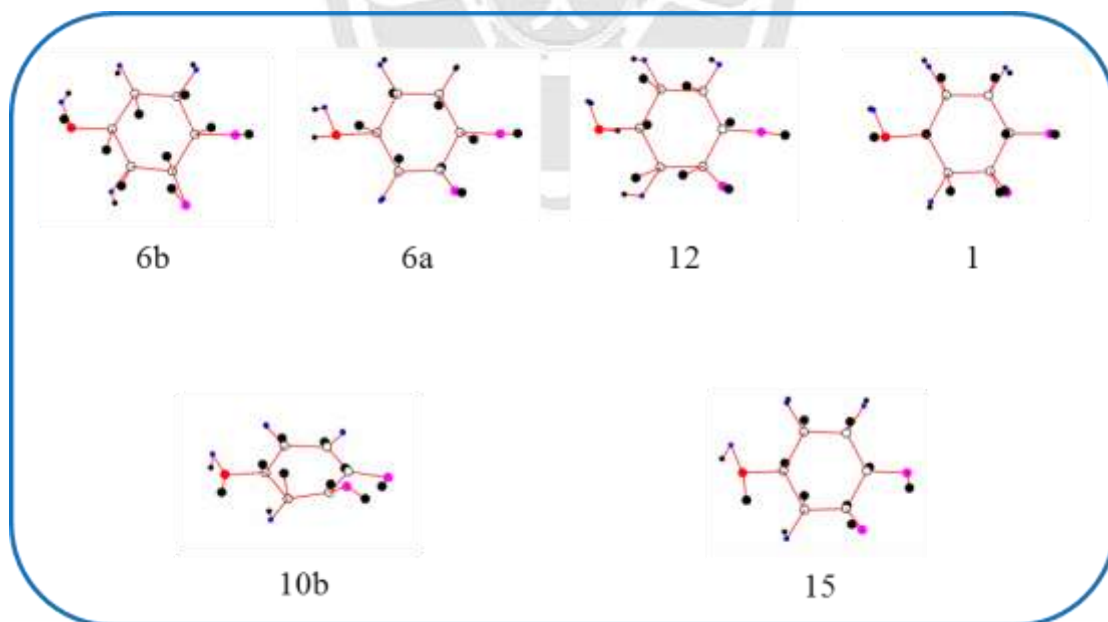
態 S₁0⁰₀ (35 704 cm⁻¹) 的數值，分別為基準所得到的振動頻率

^b 配合 TD-B3PW91/6-311++G(d,p) 計算並乘上修正因子 0.97

^c β 為(in-plane bending)； γ 為 (out-of-plane bending)



圖三十二 順-3,4-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式

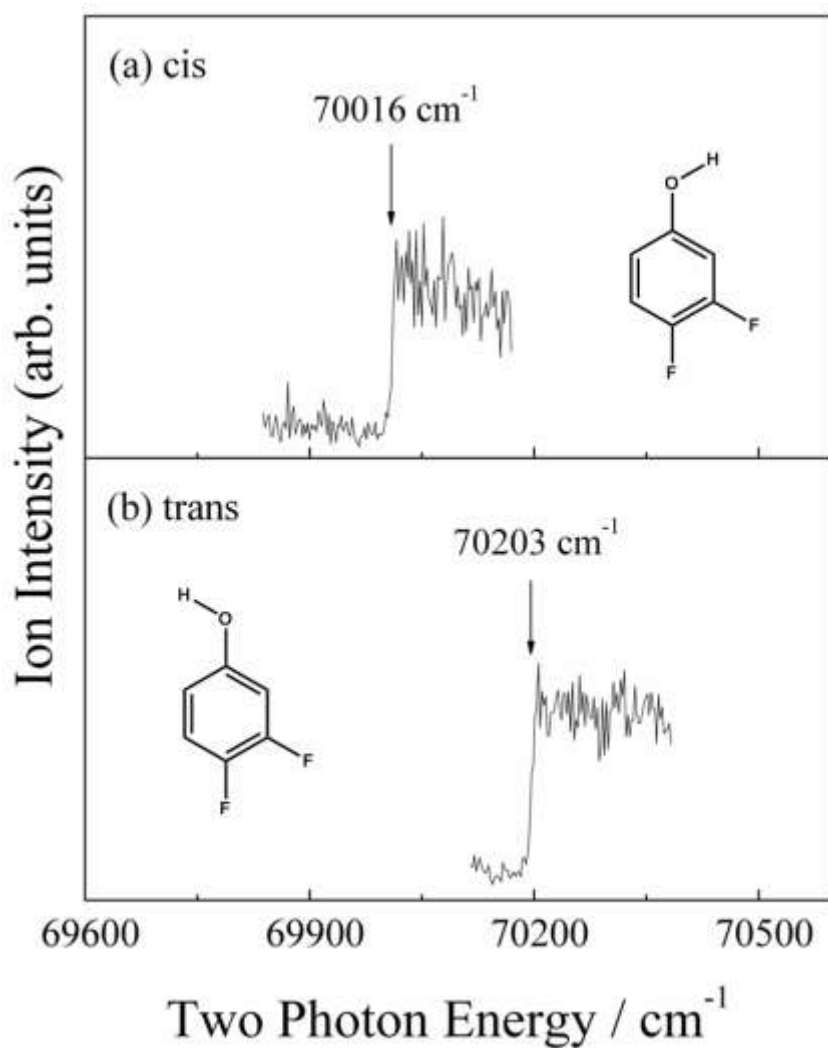


圖三十三 反-3,4-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式

b. 3,4-二氟苯酚光游離效率曲線(PIE curve)

在進行 MATI 實驗前，我們使用 2C-R2PI 方法掃描，獲得兩種 3,4-二氟苯酚旋轉異構物的游離能。而 2C-R2PI 是由之前利用 1C-R2PI 所測得的順式 S_10_0 ($35\ 486\ \text{cm}^{-1}$) 以及反式構形 ($35\ 704\ \text{cm}^{-1}$) 為中間態，改變第二道雷射的波長掃描，大部分會在第一道雷射加入衰減片，以確保大部分的分子都吸收第一道雷射的光子躍遷到第一電子激發態，之後再吸收第二道雷射的光子而游離，使減少 1C-R2PI 發生的機率來降低雜訊。圖三十四為 3,4-二氟苯酚的光游離效率曲線，橫軸為兩道雷射光子能量總和，縱軸為離子強度，而由圖中可以看到離子訊號在掃描第二道雷射至接近游離能附近區域時會呈階梯狀上升。當第一道雷射以及第二道雷射的能量小於分子的游離能時，吸收此兩光子並無法將分子游離，故大部分離子訊號只有可能是吸收第一道雷射的相同兩光子游離，故我們在第一道雷射加上適當的衰減片，降低了 1C-R2PI 的訊號，壓低了基線的高度；若掃描第二道雷射接近游離能時，除了會受到 1C-R2PI 產生離子訊號外，也出現了高雷德堡態的分子經電場游離後產生的離子訊號，造成離子訊號大幅提升；而當第二道雷射能量超過游離能時，離子訊號則可來自吸收相同能量的兩光子 (1C-R2PI)，以及吸收不同能量的兩光子 (2C-R2PI) 所造成之游離，故當超過游離能後會維持在高離子訊號。測得 PIE curve 後我們觀察到

3,4-二氟苯酚的順式以及反式構型的游離能分別為 $70\,016$ 以及 $70\,203$ $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ，其測量不準度主要來自雷射的能量不準度、直接離子動能分佈以及史塔克效應造成游離能下降等。



圖三十四 3,4-二氟苯酚光游離效率曲線

c. 3,4-二氟苯酚之質量解析臨界游離光譜(MATI)

記錄游離能後，我們即可開啟遲滯電場 U1 進行 MATI 實驗，在雷射光擊打分子後數個奈秒即開啟 U1 電場，為了去篩選能量略低於游離能臨界值的高雷德堡態分子，以測得真正的游離能。當兩道雷射總和低於游離能時，原本由 1C-R2PI 產生之直接離子會被 U1 拉掉，故訊號幾乎為零；而當掃描第二道雷射逼近游離能時，1C-R2PI 造成的離子會被 U1 拉走，高雷德堡態的分子因為保持電中性不受 U1 影響繼續飛行，最後經 U2-U3 電場游離後產生離子訊號；又若掃描第二道雷射的能量超過游離能時，1C-R2PI 及 2C-R2PI 所產生的直接離子也會直接被 U1 拉走，所以在此區域其離子訊號將會再度下降。而因為 U1 電場會產生 Stark effect 造成游離能會比真正游離能略低，所以要再加上 $4F^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ 的修正值，本實驗所使用的 U1 脈衝電場為 -1 V/cm^{-1} ，則須加上 4 cm^{-1} 的修正值，又由於 MATI 光譜所測得的信號是來自於高雷德堡態的分子，所以其譜峰最高處其實是略低於真正游離能的，所以我們選擇譜峰的高能量處當作游離能，一般會將游離能訂為位於譜峰高度 1/3 至 1/4 的高能量處。依據此方法所測得的兩異構物的游離能為 $70\,016 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $70\,203 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，換算成電子伏特分別為 $8.6809 \pm 0.0006 \text{ eV}$ 以及 $8.7041 \pm 0.0006 \text{ eV}$ ，同時也使用 UB3PW91/6-311++G(d,p) 進行理論計算，所獲得的游離能分別為 68

779 以及 $68\,998\text{ cm}^{-1}$ ，與 MATI 實驗所獲得的結果誤差約為 -1.8% 。

由理論計算結果可以看到反式構形分子的游離能會略高於順式分子，而我們可由實驗結果中獲得驗證，而相似的結果也可以由相關文獻 3,4-二氟苯甲醚[29]、3-氯苯酚[71]以及 3-氟苯甲醚[26]所發現。

由雷射作用產生的直接離子可於 U1-U2 電極間受遲滯電場吸引而減速，與雷德堡態分子分離。當遲滯電場啟用時，雷德堡態分子也會受場游離效應影響，損失部分訊號，剩下的雷德堡態分子會進入加速區，受後續的強脈衝電場游離並加速離去，通過飛行導管被偵測。由於與直接離子分離，所以我們觀察到的離子態能階成譜峰狀。

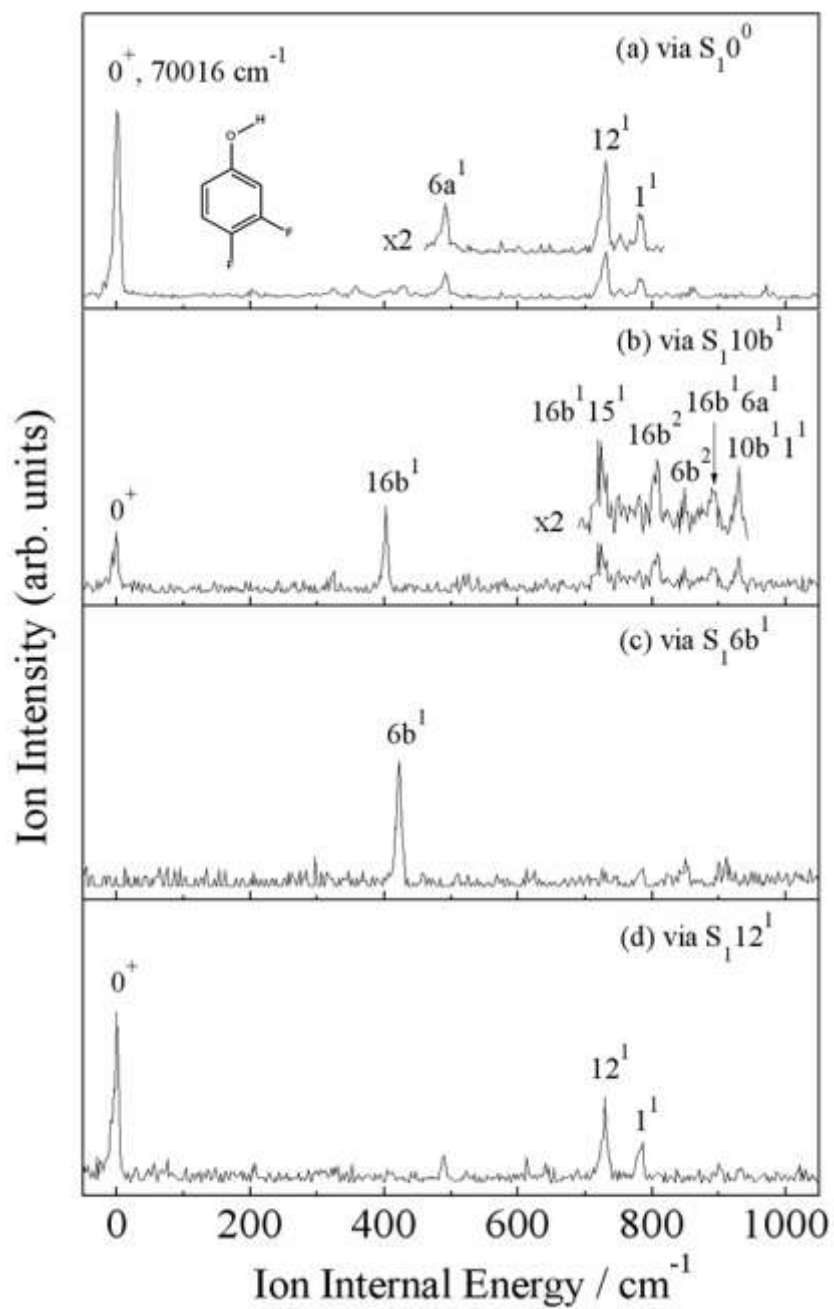
圖三十五為順-3,4-二氟苯酚的 MATI 光譜，經由四個不同 S_1 中間態(a) 0^0 、(b) $10b^1$ 、(c) $6b^1$ 以及(d) 12^1 。圖(a)為以 $S_1 0^0$ 為中間態所獲得之 MATI 光譜，圖中最左側能量最低且信號最強之譜峰則為離子基態之零振動態 $D_0 0^+$ ，所代表的正是此分子的游離能，為了方便表示，我們的 MATI 光譜橫軸都以相對於 $D_0 0^+$ 之位移來表示每個離子態振動模式之能量，其掃描範圍約為 1000 cm^{-1} 左右。由此張光譜中我們可以觀察到離子態的活性振動，而大部分觀察到之活性振動依然為平面運動模式居多。相對於 $D_0 0^+$ 之位移 423、491、731 以及 785 cm^{-1} 的譜峰分別為平面運動模式 $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 12^1 以及 1^1 的振動模式。

圖(b)由於是藉由較為低頻的非平面運動 $S_1 10b^1$ 為中間態，所以

可觀察到較少的 MATI 譜峰。而此中間態主要是碳氫氧鍵的非平面運動並伴隨著碳氟鍵的非平面運動，所以造成離子的振動模式主要為非平面運動。如位移 401、719、808、890 以及 930 cm^{-1} ，分別為 $16b^1$ 、 $16b^115^1$ 、 $16b^2$ 、 $16b^16a^1$ 以及 $10b^11^1$ 。而位移在 848 cm^{-1} 的較弱譜峰則是 $6b^2$ 。而我們也搭配了 UB3PW91/6-311++G(d,p) 之理論計算來輔助譜線的標定，所得到的振動模式能量皆乘上 0.99 修正係數，完整的振動光譜標定整理於表四。

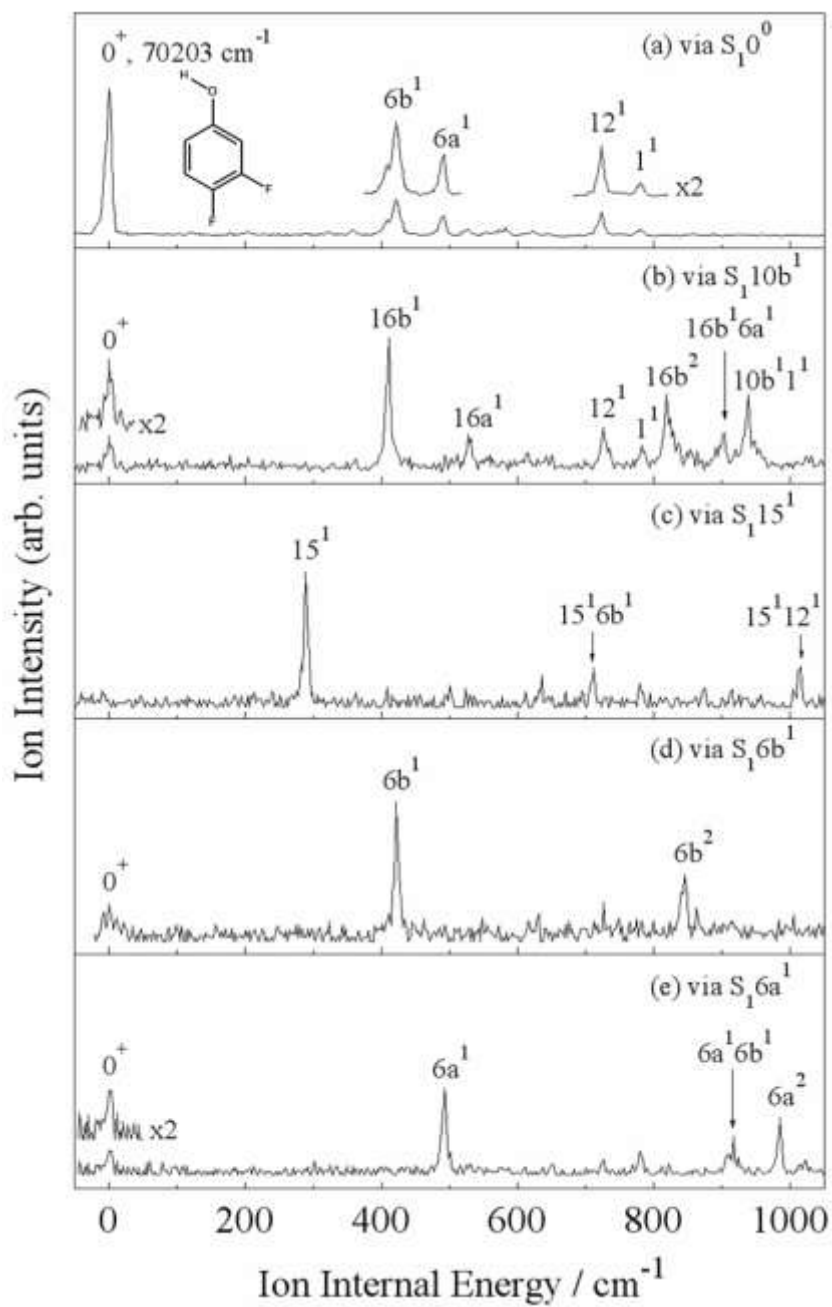
圖三十六為反-3,4-二氟苯酚的 MATI 光譜，經由五個不同 S_1 中間態(a) 0^0 、(b) $10b^1$ 、(c) 15^1 、(d) $6b^1$ 以及 (e) $6a^1$ 。又相對於 D_00^+ 之位移 421、492、724 以及 781 cm^{-1} 的譜峰分別為平面運動模式 $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 12^1 以及 1^1 的振動模式。而表五為搭配 UB3PW91/6-311++G(d,p) 理論計算，所獲得的振動模式皆乘上 0.96 修正係數，得到的完整譜線標定。而在反-3,4-二氟苯酚中的 S_110b^1 振動模式也和順式構形相似，在相對於 D_00^+ 之位移 411 cm^{-1} 處，可觀察到 $16b^1$ 的非平面運動的振動模式。

由 MATI 之實驗結果發現使用 S_10^0 為中間態所測得的光譜，較使用其他中間態的光譜訊噪比來的好，是因為於 S_10^0 中間態之分子數充足，因此較有利於吸收第二道光子的能量，所以測得的光譜品質較好。



圖三十五 *順式* 3,4-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜，分別以

(a) $S_1 0^0$ 、(b) $10b^1$ 、(c) $6b^1$ 、與(d) 12^1 為中間態



圖三十六 反式 3,4-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜，分別以
 (a) $S_1 0^0$ 、(b) $10b^1$ 、(c) 15^1 、(d) $6b^1$ 、與(e) $6a^1$ 為中間態

表四 順-3,4-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、
理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

0^0	Intermediate level in the S_1 state			Assignment and approximate description ^b	
	$10b^1$	$6b^1$	12^1	Cal. ^a	
	401			433	$16b^1$, $\gamma(\text{CH})$
		423		424	$6b^1$, $\beta(\text{CCC})$
491				492	$6a^1$, $\beta(\text{CCC})$
	719				$16b^1 15^1$
731			729	733	12^1 , $\beta(\text{CCC})$
785			785	785	1^1 , breathing
	808				$16b^2$
	848				$6b^2$
	890				$16b^1 6a^1$
	930				$10b^1 1^1$

^a 以 $70\,016\text{ cm}^{-1}$ 為基準, 搭配 UB3PW91/6-311++G(d,p) 計算並乘上修正因子 0.99

^b β 表示平面彎曲運動; γ 為非平面運動

表五 反-3,4-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、

理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

0^0	Intermediate level in the S_1 state				Cal. ^a	Assignment and approximate description ^b
	$10b^1$	15^1	$6b^1$	$6a^1$		
		289			347	15^1 , β (CF)
	411				420	$16b^1$, γ (CH)
421			421		410	$6b^1$, β (CCC)
492				492	478	$6a^1$, β (CCC)
	527				595	$16a^1$, γ (CCC)
		711				$15^1 6b^1$
723	725				705	12^1 , β (CCC)
780	782				758	1^1 , breathing
	819					$16b^2$
			845			$6b^2$
	903					$16b^1 6a^1$
				917		$6a^1 6b^1$
	938					$10b^1 1^1$
				985		$6a^2$
		1016				$15^1 12^1$

^a 以 $70\,203\text{ cm}^{-1}$ 為基準, 搭配 UB3PW91/6-311++G(d,p) 計算並乘上修正因子 0.96

^b β 表示平面彎曲運動; γ 為非平面運動

2. 2,5-二氟苯酚

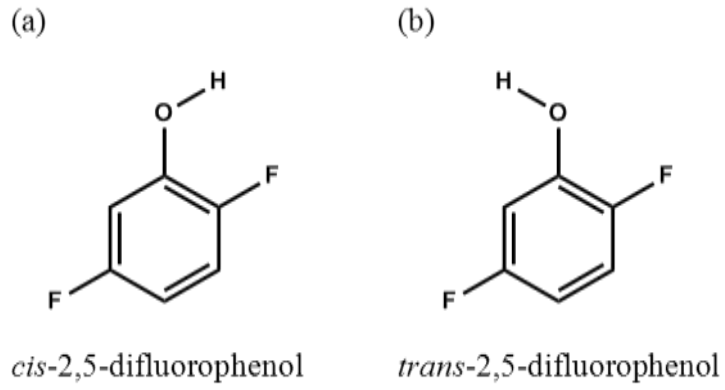
a. 2,5-二氟苯酚之第一電子激發態振動光譜

2,5-二氟苯酚與 3,4-二氟苯酚一樣，皆具有順式及反式的構形存在，圖三十七為順式(a)及反式(b) 2,5-二氟苯酚的分子結構圖。而 2,5-二氟苯酚也是使用 1C-R2PI 的方法測得第一電子激發態振動光譜，結果顯示於圖三十八。2,5-二氟苯酚兩個旋轉異構物的第一電子躍遷能分別為 $36\,448 \pm 2$ 以及 $36\,743 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，X 軸單位為波數；Y 軸單位代表相對離子強度。此分子的標定，我們參考比對順反間氟苯酚[26]、鄰氟苯酚[27]、3,4-二氟苯酚[72]以及 2,5-二氟苯胺[20]的實驗數據來標定振動光譜，同時也搭配了 B3LYP/6-311++G(d,p)理論計算來輔助譜峰的標定，分析結果標在譜峰上方，再把各個振動模式之能量乘上 0.97 的修正係數，完整的譜峰標定請看表六。

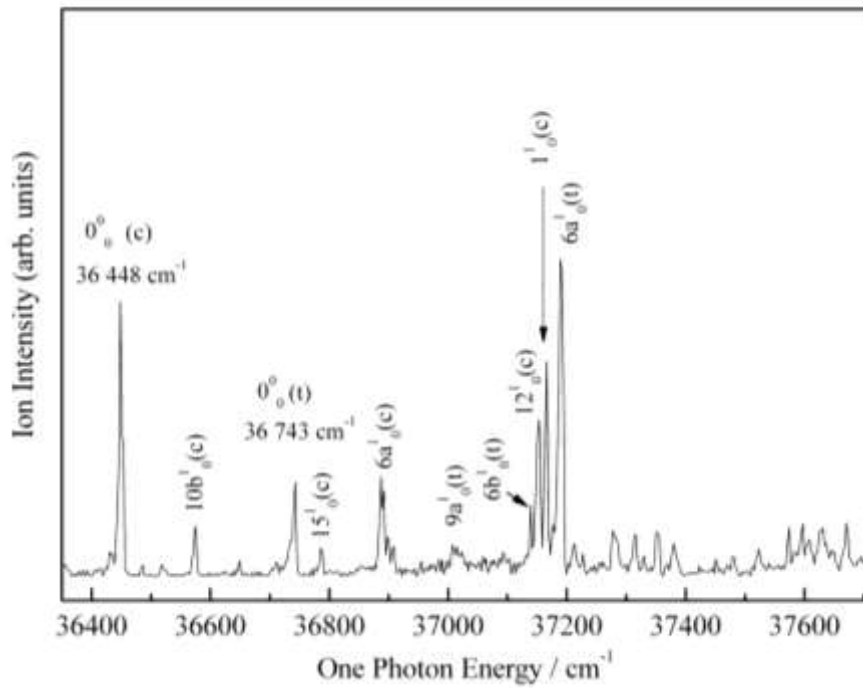
由 2,5-二氟苯酚的光譜表示，相對於順-2,5-二氟苯酚的 S_10^0 位移為 439、705 以及 718 cm^{-1} 等譜峰，分別標定為 $6a^1_0$ 、 12^1_0 及 1^1_0 振動模式；及相對於反-2,5-二氟苯酚的 S_10^0 位移為 396 以及 446 cm^{-1} ，可分別標定為 $6b^1_0$ 以及 $6a^1_0$ 振動模式，這些振動模式主要對應於環上碳碳鍵的平面彎曲運動。相對於順式構形 S_10^0 較弱譜峰位移為 126、以及 338 cm^{-1} ，分別標定為 $10b^1_0$ 以及 15^1_0 振動模式；及相對於反式構形 S_10^0 位移為 264 cm^{-1} ，則標定為 $9a^1_0$ 振動模式。 $10b^1_0$ 振動模式

為對應碳氫鍵伴隨碳氟鍵的非平面運動(out-of-plane bending)；而 $9a_1^1$ 以及 15_1^1 振動模式主要為包含碳氟以及碳氫鍵的平面運動(in-plane bending)。而在順-2,5-二氟苯酚觀察到的 $10b$ 振動模式，其位移為 126 cm^{-1} ，也可從 3,4-二氟苯酚[72]的第一電子激發態振動光譜中發現相似的譜峰，其位移分別為 129 以及 141 cm^{-1} ，而其他詳細的分子運動描述可參見圖三十九、四十。





圖三十七 2,5-二氟苯酚的順式及反式分子結構圖



圖三十八 2,5-二氟苯酚的第一電子激發態振動光譜圖

表六 2,5-二氟苯酚於第一電子激發態振動光譜觀察到的譜峰頻率、理

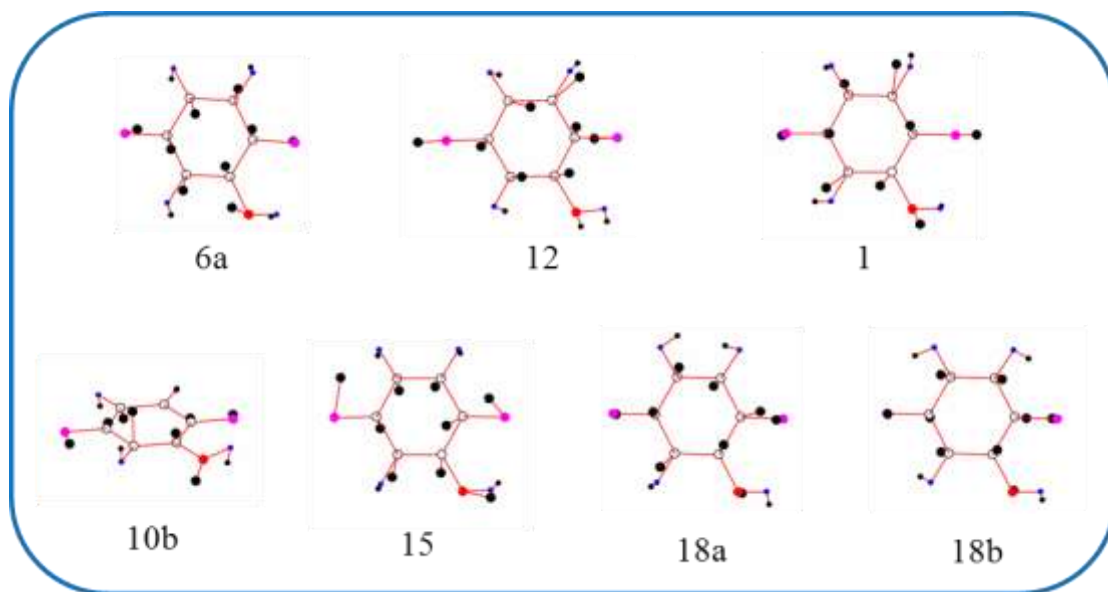
論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

Energy (cm ⁻¹)	Relative Intensity	Shift ^a (cm ⁻¹)	Cal. ^b (cm ⁻¹)	Assignment and approximate description ^c
<i>Cis</i>				
36 448	87			0 ⁰ ₀ , band origin
36 574	16	126	130	10b ¹ ₀ , γ(C—OH), γ(CF)
36 786	9	338	323	15 ¹ ₀ , β(CF), β(C—OH)
36 887	27	439	448	6a ¹ ₀ , β(CCC)
37 153	50	705	669	12 ¹ ₀ , β(CCC)
37 166	68	718	722	1 ¹ ₀ , breathing
37 316	13	868		6a ² ₀ , β(CCC)
37 523	9	1075	1037	18a ¹ ₀ , β(CH), β(OH)
37 574	15	1126	1073	18b ¹ ₀ , β(CH)
<i>Trans</i>				
36 743	30			0 ⁰ ₀ , band origin
37 007	10	264	288	9a ¹ ₀ , β(CF), β(C—OH)
37 139	22	396	387	6b ¹ ₀ , β(CCC)
37 187	100	446	439	6a ¹ ₀ , β(CCC)
37 227	14	534		9a ² ₀ , β(CF), β(C—OH)

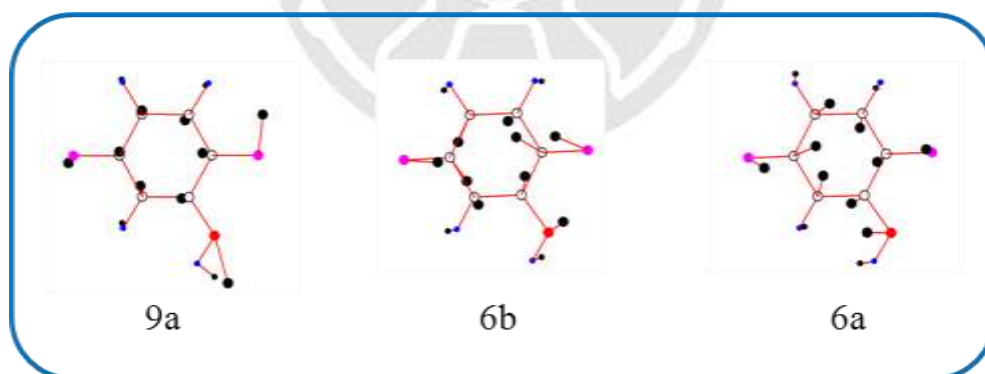
^a 實驗數值是相對於順式零振動態 S₁0⁰₀ (36 448 cm⁻¹) 以及反式零振動態 S₁0⁰₀ (36 743 cm⁻¹) 的數值，分別為基準所得到的振動頻率

^b 配合 TD-B3LYP/6-311++G(d,p) 計算並乘上修正因子 0.97

^c β表示平面彎曲運動；γ為非平面運動



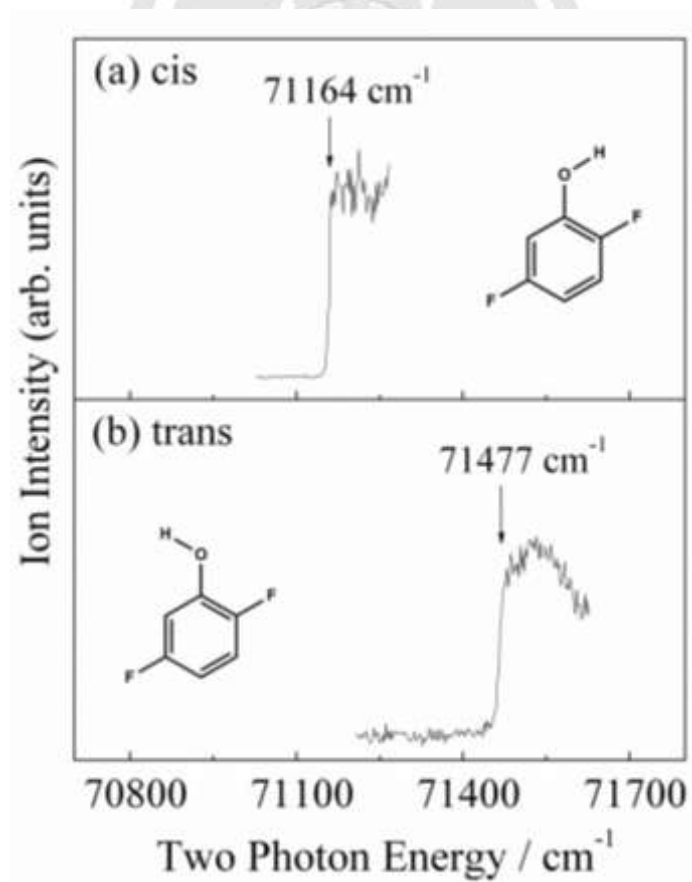
圖三十九 順-2,5-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式



圖四十 反-2,5-二氟苯酚於第一電子激發態的振動模式

b. 2,5-二氟苯酚光游離效率曲線(PIE curve)

進行 MATI 實驗前，我們使用 2C-R2PI 方法掃描，獲得兩種 2,5-二氟苯酚旋轉異構物的游離能。而我們利用與上述 3,4-二氟苯酚的方法一樣以 1C-R2PI 所測得的順式 S_10^0 ($36\,448\text{ cm}^{-1}$) 以及反式構形 ($36\,743\text{ cm}^{-1}$) 為中間態，測得 2,5-二氟苯酚的光游離效率曲線，如圖四十一所示，橫軸為兩道雷射光子能量總和，縱軸為離子強度。測得 PIE curve 後我們觀察到 2,4-二氟苯酚的順式以及反式構形的游離能分別為 $71\,164$ 以及 $71\,477 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ 。



圖四十一 2,5-二氟苯酚光游離效率曲線

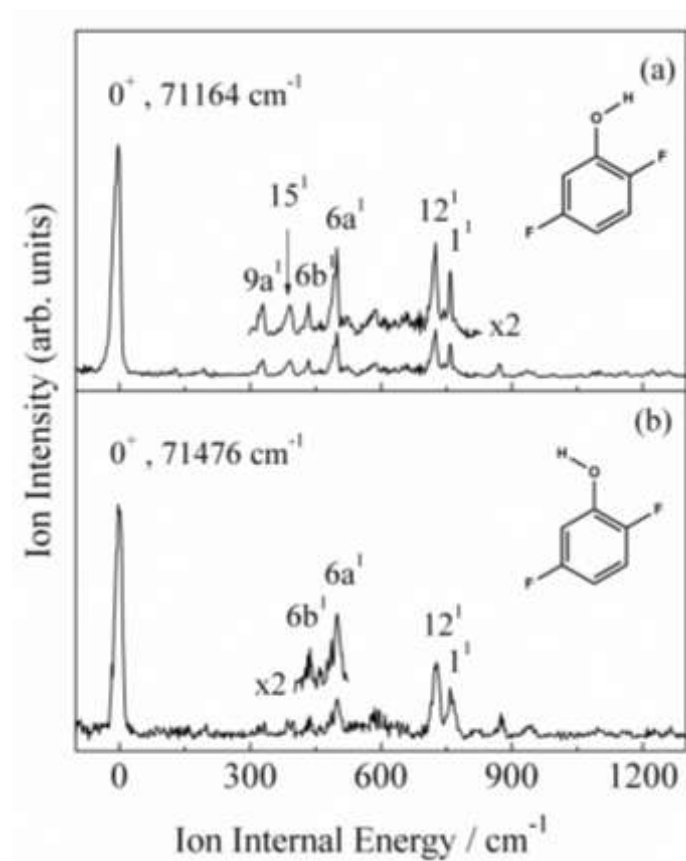
c. 2,5-二氟苯酚之質量解析臨界游離光譜(MATI)

成功記錄游離能後，我們即可開啟遲滯電場 U1 進行 MATI 實驗，依據此方法所測得的兩異構物的游離能為 $71\,164 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 以及 $71\,476 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，可看圖四十二，把游離能單位換算成電子伏特分別為 $8.8238 \pm 0.0006\text{ eV}$ 以及 $8.8625 \pm 0.0006\text{ eV}$ ，同時也使用 UB3LYP/6-311++G(d,p) 進行理論計算，所獲得的游離能分別為 $70\,148$ 以及 $69\,465\text{ cm}^{-1}$ ，與 MATI 實驗所獲得的結果誤差約為 -2.8% 。

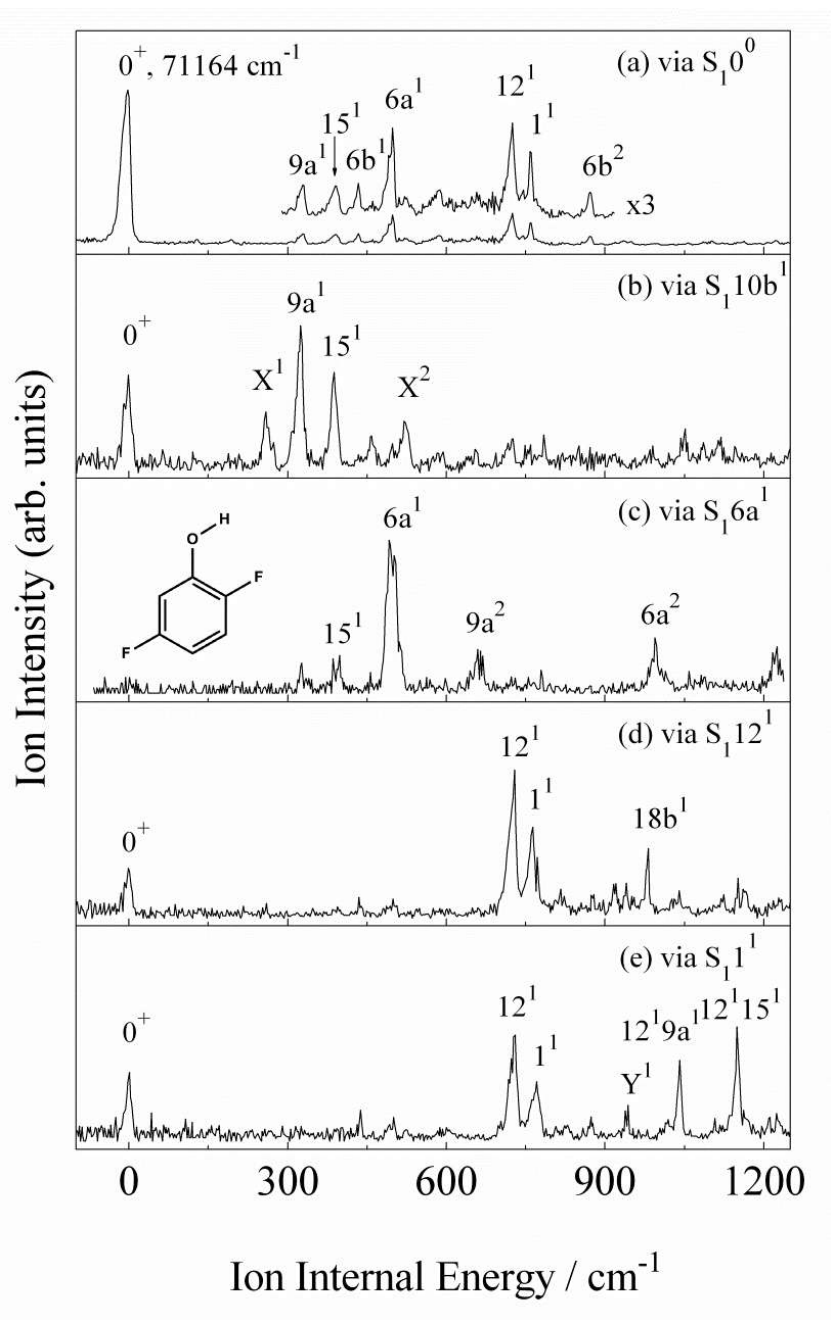
我們觀測到順-2,5-二氟苯酚相對於 $D_0 0^+$ 之位移 434 、 498 、 725 以及 758 cm^{-1} 的譜峰分別為 $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 12^1 以及 1^1 的振動模式；而反-2,5-二氟苯酚相對於 $D_0 0^+$ 之位移 437 、 499 、 728 以及 758 cm^{-1} 的譜峰分別為 $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 12^1 以及 1^1 的平面運動振動模式，可看表七，這兩個異構物的相同振動模式的頻率可以互相對應，與上述的 3,4-二氟苯酚相似。

下圖四十三為順-2,5-二氟苯酚經由幾個 1C-R2PI 所觀察到的 S_1 中間態掃描所得之 MATI 光譜。圖中的(a)是以 $S_1 0^0$ 為中間態得到的光譜，光譜能量最低且訊號最強之譜峰為游離基態的零振動態 0^+ ；圖(b)是較為低頻的非平面運動 $S_1 10b^1$ 為中間態，此中間態主要是碳氫氧鍵的非平面運動並伴隨著碳氟鍵的非平面運動，而位移 259 、 324 、 388 以及 523 cm^{-1} ，分別為 X^1 、 $9a^1$ 、 15^1 以及 X^2 ；圖(c)、(d)以及(e)則是

由 S_16a^1 、 S_112^1 以及 S_11^1 平面運動振動模式為中間態所得到的 MATI 光譜。而我們也搭配了 UB3LYP/6-311++G(d,p)之理論計算來輔助譜線的標定，完整的振動光譜標定整理於表八。



圖四十二 2,5-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜



圖四十三 順-2,5-二氟苯酚的質量解析臨界游離光譜，分別以(a) $S_1 0^0$ 、
(b) $10b^1$ 、(c) $6a^1$ 、(d) 12^1 、與(e) 1^1 為中間態

表七 順-2,5-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、

理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

Intermediate level in the S ₁ Assignment and state						
0 ⁰	10b ¹	6a ¹	12 ¹	1 ¹	Cal. ^a	approximate description ^b
	259					X ¹
328	324				308	9a ¹ , β(CF), β(C—OH)
389	388	386			354	15 ¹ , β(CF), β(C—OH)
434					400	6b ¹ , β(CCC)
498		497			510	6a ¹ , β(CCC)
	523					X ²
		659				9a ²
725			729	730	734	12 ¹ , β(CCC)
758			763	766	771	1 ¹ , breathing
871						6b ²
				943		Y ¹
			982		1151	18b ¹
		994				6a ²
				1041		12 ¹ 9a ¹
				1149		12 ¹ 15 ¹

^a 以 71 164 cm⁻¹ 為基準, 搭配 UB3LYP/6-311++G(d,p) 計算未乘上修正因子

^b β表示平面彎曲運動；γ為非平面運動

表八 反-2,5-二氟苯酚於質量解析臨界游離光譜觀察到的譜峰頻率、

理論計算數值、光譜標定以及運動模式概述^{a,b}

Intermediate level in the S ₁ state		Assignment and approximate description ^b
0 ⁰	Cal. ^a	
437	407	6b ¹ , β(CCC)
499	508	6a ¹ , β(CCC)
728	737	12 ¹ , β(CCC)
758	773	1 ¹ , breathing

^a 以 71 476 cm⁻¹ 為基準, 搭配 UB3LYP/6-311++G(d,p) 計算未乘上修正因子

^b β表示平面彎曲運動；γ為非平面運動



八、 結果討論

1. 躍遷能量與游離能

下圖四十四、圖四十五分別代表 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚的實驗數據搭配理論計算的能階示意圖，我們可以看到 3,4-二氟苯酚在第一電子激發態及游離態時順式分子較反式分子能量來的低，這表示順式分子在激發態及游離態時存在分子內氫鍵，所以它會比反式分子穩定，能階較反式分子來的低；而對於 2,5-二氟苯酚來說，不管是順式分子還是反式分子都會受到分子內氫鍵的影響，而實驗所獲得的數值顯示順式分子能階也較反式分子來的低，能階也較反式分子來的穩定，而此結果可能與取代基位置以及苯環與其它三個取代基作用有關，如之前文獻所探討的 3-aminophenol 有相似的結果[73][74]。

在苯酚分子接上鹵素取代基所形成的衍生物與苯酚相比會出現吸收能量紅移或是藍移的現象，此現象可用兩個機制來解釋，第一個為誘導效應，因為鹵素屬於電負度較高的分子，可利用與苯環間的 σ 鍵去分散苯環上的電子密度；而第二個影響的因素為共振效應，鹵素原子的 p 軌域上有未鍵結電子對，它會利用共振效應進入苯環內，亦即鹵素原子的 p 軌域與苯環之 π 軌域產生重疊(overlap)的現象，此效應同樣可以分散苯環上的電子密度。在 Huang 和 Lombardi 就有發表史塔克效應的實驗，他們提出對氟苯酚、對氟苯胺及其衍生物在激發

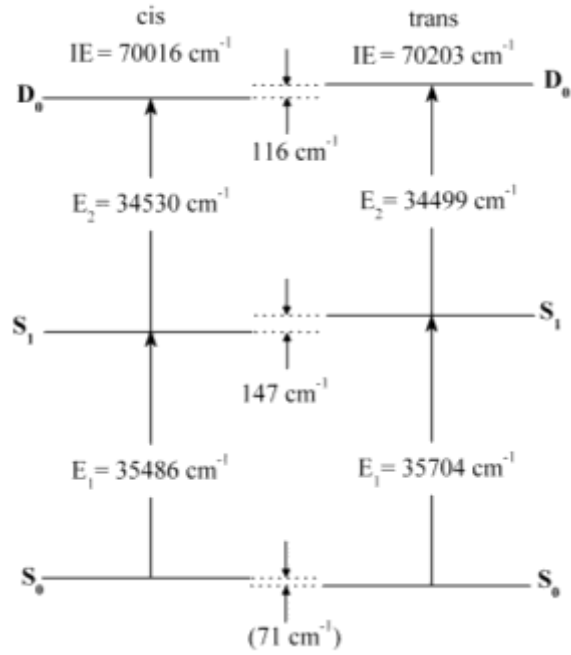
態時會有 quinoid-like (dipolar) 的共振結構[75][76]。這也顯示出在對氟苯酚中因為氫氧基與苯環的作用力在激發態時較強於基態，所以會造成 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能相比於苯酚出現吸收能量紅移；而對於鄰氟苯酚與間氟苯酚來說，當氟原子位於鄰位或間位時，會產生誘導效應以及共振效應，造成 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能相比於苯酚出現能量藍移。相關文獻中有報導類似分子 *o*-, *m*-, *p*-dichlorobenzene [77]，也會觀察到相似能量變化的結果。

表九分別列出苯酚、鄰氟苯酚、順反間氟苯酚、對氟苯酚、3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚的躍遷能以及游離能。我們可發現順反 3,4-二氟苯酚之 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能與苯酚相比紅移了分別為 863 和 645 cm^{-1} ；順反 2,5-二氟苯酚之 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能與苯酚相比藍移了分別為 99 和 394 cm^{-1} ，顯示出氟原子不論藉由誘導效應或是共振效應皆可有效穩定分子，而也會依其所在的取代基位置造成 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能相比於苯酚出現能量紅移或藍移。

我們也發現了當取代基為拉電子基時(例如：-Cl、-F)，與苯酚相比其 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能通常會出現藍移的情況，若當取代基為推電子基時(例如：-OCH₃、-OH、-CH₃)則會出現紅移的情況。最主要的原因是 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷機制與氫氧基中氧上的電子游離至無窮遠處之過程，而拉電子基可經誘導效應來拉電子，使得該分子必須吸收較高的能量

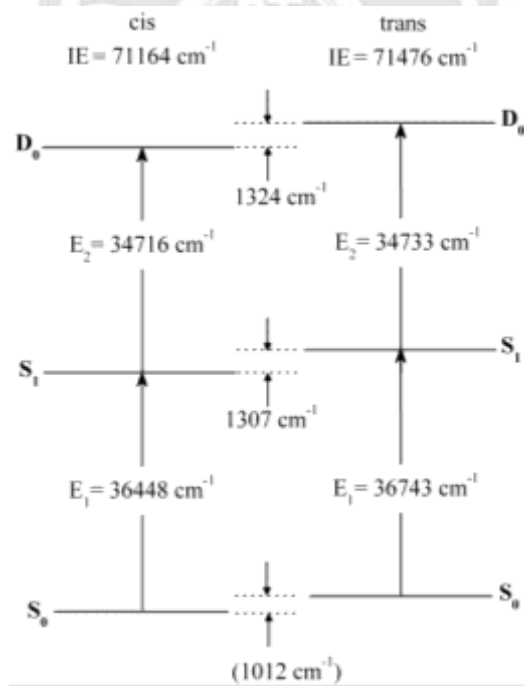
才可將電子游離，所以 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能會出現藍移的情況；反之，若以推電子基來說，因為它可釋放電子密度，因此吸收較少之能量即可使電子游離，所以 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能會出現紅移的情況。而順反 3,4-二氟苯酚與順反 2,5-二氟苯酚之 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能與苯酚相比皆為藍移的狀況。順反 3,4-二氟苯酚分別為 2254 和 2223 cm^{-1} ；順反 2,5-二氟苯酚則分別為 2440 和 2457 cm^{-1} ，其藍移的現象比雙取代的鄰氟苯酚、間氟苯酚以及對氟苯酚來的更為明顯，顯示出氫氧基上之電子被兩個氟原子強烈吸引住，則更難被游離，由此可知分子接上愈多拉電子基，其誘導效應會更加明顯，使分子之吸收能量更加藍移。

綜合躍遷能量(E_1)與游離過程(E_2)的結果，順反 3,4-二氟苯酚以及順反 2,5-二氟苯酚的游離能均大於苯酚的游離能。



圖四十四 3,4-二氟苯酚能階圖。基態的能量差由

B3PW91/6-311++G(d,p)所獲得，激發態和游離態的數值由實驗所得。



圖四十五 2,5-二氟苯酚能階圖。基態的能量差由

B3LYP/6-311++G(d,p)所獲得，激發態和游離態的數值由實驗所得。

表九 3,4-二氟苯酚、2,5-二氟苯酚及相關分子之躍遷能及游離能比較

Molecule	E_1	δE_1	E_2	δE_2	IE	δIE
phenol ^b	36 349	0	32 276	0	68 625	0
2-Fluorophenol ^c	36 804	455	33 202	926	70 006	1381
3-Fluorophenol, cis ^d	36 623	274	33 565	1289	70 188	1563
3-Fluorophenol, trans ^d	36 829	480	33 620	1344	70 449	1824
4-Fluorophenol ^e	35 117	-1232	33 460	1184	68 577	-48
3,4-Difluorophenol, cis ^f	35 486	-863	34 530	2254	70 016	1391
3,4-Difluorophenol, trans ^f	35 704	-645	34 499	2223	70 203	1578
2,5-Difluorophenol, cis ^f	36 448	99	34 716	2440	71 164	2539
2,5-Difluorophenol, trans ^f	36 743	394	34 733	2457	71 476	2851

^b Refs. [24]

^c Refs. [26]

^d Refs. [27]

^e Refs. [28]

^f 本實驗



2. 振動頻率與分子結構之探討

3,4-二氟苯酚與 2,5-二氟苯酚皆有 33 個振動模式，其中有 23 個為平面運動，而有 10 個為非平面運動。在 1C-R2PI 光譜中所觀察到的第一電子激發態振動模式大部分為平面振動，較少觀察到非平面振動，這是因為 $S_1 \leftarrow S_0$ 之電子躍遷主要是苯環上 π 電子激發至 π^* 軌域 [78]，使得分子的結構產生了改變，此改變為共平面之 π 軌域其電子雲變得比較膨脹，故我們所觀察到的多為平面振動。而每個振動譜峰的強度與 Franck-Condon overlaps 相關，所以並不是所有的躍遷都可以在振動光譜中觀察到。MATI 光譜是藉由 S_1 之活性的振動模式為中間態掃描而得，因此在 MATI 光譜中所獲得的離子振動模式也大多與 S_1 吻合，多為平面振動。而對於 MATI 光譜的譜峰強度就會與下列因素有關，如(1) $S_1 \leftarrow S_0$ 的振子強度(oscillator strength)，(2)激發態分子由 S_1 躍遷到雷德堡態的吸光截面積(cross-section)，(3)脈衝電場游離的效率，(4)離子與第一電子激發態結構的相似度。

分子振動能量除了要考慮振動模式的種類(vibrational pattern)之外還要考慮其他兩個因素，第一個為振動頻率公式 $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ， μ 為縮減質量(reduced mass)，當分子接上較重之基團時，縮減質量變大則振動頻率變小；第二個則須在考慮化學鍵之強度，若化學鍵之強度變強，鍵長變短，則分子之振動能量會變大。

對於順反 3,4-二氟苯酚來說，使用 S_115^1 、 S_16b^1 以及 S_16a^1 做中間態掃描時，MATI 光譜中可獲得最強的譜峰剛好可以對應在陽離子的 15 號、6b、以及 6a 之振動。此結果顯示出順反 3,4-二氟苯酚的陽離子和中性分子在結構上與對稱性上極為相似，可看圖三十五、三十六；而順-2,5-二氟苯酚也是相似的，使用 S_16a^1 以及 S_112^1 做中間態掃描時，MATI 光譜中可獲得最強的譜峰剛好可以對應在陽離子的 6a 以及 12 號之振動。相同的結果也可以在 3,4-二氟苯甲醚[29]、對苯二酚[49]、對二甲氧基苯[49]、間氟苯甲醚[79]以及對氟苯甲醚[80]。

表十為順-3,4-二氟苯酚以及反-3,4-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 能態所觀察到與苯環有關之平面振動模式 6b、6a、12 號以及 1 號；表十一為順-2,5-二氟苯酚以及反-2,5-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 能態所觀察到與苯環有關之平面振動模式 6b、6a、12 號以及 1 號。我們可發現在 D_0 所觀察到的相同振動模式之振動能量較 S_1 高，這是因為在 S_1 能態時電子處於不穩定之反鍵結 π^* 軌域(anti-bonding orbital)，所以分子結構較 D_0 態來的鬆散，導致與苯環有關之平面運動模式能量較低。

表十 順-3,4-二氟苯酚及反-3,4-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 態與苯環有關之平面振動模式比較

Vibrational modes				
<i>cis</i> -34DPF				
	6b	6a	12	1
S_1	408	439	709	751
D_0	423	491	731	785
<i>trans</i> -34DPF				
	6b	6a	12	1
S_1	402	439	702	752
D_0	421	492	724	781

表十一 順-2,5-二氟苯酚及反-2,5-二氟苯酚在 S_1 以及 D_0 態與苯環有關之平面振動模式比較

Vibrational modes				
<i>cis</i> -25DPF				
		6a	12	1
S_1		439	705	718
D_0		498	725	758
<i>trans</i> -25DPF				
		6b	6a	
S_1		396	446	
D_0		437	499	

九、 結論

在本實驗中使用了高解析度單色和雙色共振雙光子游離光譜術以及質量解析臨界游離光譜術對順反異構物 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚進行各種躍遷能以及第一電子激發態、離子態振動模式之研究。利用單色共振雙光子游離光譜術測得順反 3,4-二氟苯酚基態至第一電子激發態之躍遷能量分別是 $35\,486 \pm 2$ 和 $35\,704 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ，而利用質量解析臨界游離光譜則可獲得精確游離能分別為 $70\,016 \pm 5$ 和 $70\,203 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ；順反 2,5-二氟苯酚的躍遷能和游離能分別為 $36\,448 \pm 2$ 和 $36\,743 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 以及 $71\,164 \pm 5$ 和 $71\,476 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，所測得的數值比苯酚之游離能皆高，而 2,5-二氟苯酚的游離能又比 3,4-二氟苯酚來的高，顯示出取代基為拉電子基以及取代基的位置皆會造成游離能往高能端藍移，我們也可以觀察到在反式結構中，其躍遷能和游離能都略高於順式的結構。

分析本實驗所測得的 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚可觀察到其激發態以及離子態振動模式大部分為苯環的平面運動以及取代基的彎曲運動，且 MATI 光譜顯示出藉由各個中間態，可觀察到在 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷時相同的振動是會存在的。這表示 3,4-二氟苯酚以及 2,5-二氟苯酚的旋轉異構物分子的幾何形狀，對稱性以及陽離子在游離態的振動類似中性物種在激發態的振動模式。而與量子化學之 *ab initio* 以及密

度泛函理論相比，不論是在分子躍遷能量或是振動能量之計算結果皆與實驗數據一致。

因為不同分子有其特定光譜，所以可以把光譜作看成分的指紋，可應用在鑑定物種上，此時對於光譜的解析度就顯得相當重要。而許多苯酚的衍生物其游離能可能僅有數十或數百個波數之差異，若使用傳統的光電子光譜法則無法分辨不同分子，則我們利用高解析度質量解析臨界游離光譜術不僅可將游離能誤差值降低至 5 cm^{-1} ，是目前世界上最精確的數值，且利用此技術所得到的激發態、離子態振動光譜也可以來分辨相似分子，如本實驗所做的順反異構物，也使我們可以更深入研究分子的光物理及光化學性質。

十、 参考文献

- [1] T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, Vibrational spectroscopy of small-sized hydrogen-bonded clusters and their ions, *Int. Rev. Phys. Chem.* 17 (1998) 331-361.
- [2] T. Watanabe, T. Ebata, N. Mikami, Size-selected vibrational spectra of phenol-(H₂O)_n (n=1–4) clusters observed by IR–UV double resonance and stimulated Raman-UV double resonance spectroscopies, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 408-419.
- [3] G. Brehma, G. Sauera, N. Fritza, S. Schneidera, S. Zaitsev, Correlation spectroscopy based on non-linear response of silver colloids (including SEHRS), *J. Mol. Struct.* 735 (2005) 85-102.
- [4] D.E. Powers, J.B. Hopkins, R.E. Smalley, Vibrational relaxation in jet-cooled phenylalkynes, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5971-5976.
- [5] J.M. Dyke, H. Ozeki, M. Takahashi, M.C.R. Cockett, K. Kimura, A study of phenylacetylene and styrene, and their argon complexes PA–Ar and ST–Ar with laser threshold photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 8926-8933.
- [6] T. Isozaki, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, Fluorescence spectroscopy of jet-cooled o-fluoroanisole: Mixing through Duschinsky effect and Fermi resonance, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 214308 (9 pages).
- [7] J.S. Lee, S.A. Krasnokutski, D.S. Yang, High-resolution electron spectroscopy and structures of lithium-nucleobase (adenine, uracil, and thymine) complexes, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 044304 (8 pages).
- [8] K. Watanabe, Electron-microscopical studies on the inner structure of

- paramecium-caudatum by means of ultra-thin sections, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1564-1570.
- [9] D.W. Turner, M.I. AlJoboury, Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 3007-3008.
- [10] L.A. Chewter, M. Sander, K. Muller-Dethlefs, E.W. Schlag, High resolution zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of benzene and determination of the ionization potential, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4737-4744.
- [11] G.C. King, A.J. Yench, M.C.A. Lopes, Threshold photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114 (2001) 33-40.
- [12] T. Bear, Y. Li, Threshold photoelectron spectroscopy with velocity focusing: an ideal match for coincidence studies, *Int. J. Mass Spectrom.* 219 (2002) 381-389.
- [13] K. Muller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag, 2-color photoionization resonance spectroscopy of NO^+ - complete separation of rotational levels of no^+ at the ionization threshold, *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984) 291-294.
- [14] L. Zhu, P.M. Johnson, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5769-5771.
- [15] H. Krause, H.J. Neusser, Dissociation of state-selected complex-ions studied by mass-selective pulsed field threshold ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 5923-5926.
- [16] L. Zhu, P.M. Johnson, Vibrations of pyrazine and its ion as studied by threshold ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2322-2331.
- [17] X. Zhang, J.M. Smith, Dynamics of high n molecular Rydberg states

- with application to mass analyzed threshold ionization spectroscopy, J.L. Knee, J. Chem. Phys. 99 (1993) 3133-3136.
- [18] C.W. Hsu, K.T. Lu, M. Evans, Y.J. Chen, C.Y. Ng, P. Heimann, A high resolution photoionization study of Ne and Ar: Observation of mass analyzed threshold ions using synchrotron radiation and direct current electric fields, J. Chem. Phys. 105 (1996) 3950-3961.
- [19] K.W. Lo, W.B. Tzeng, 3-Chloro-4-fluoroaniline studied by resonant two-photo ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, J. Mol. Spectrosc. 288 (2013) 1-6.
- [20] W.C. Huang, P.S. Huang, C.H. Hu, W.B. Tzeng, Resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization of 2,5-difluoroaniline, Chem. Phys. Lett. 580 (2013) 28-31.
- [21] H.C. Huang, K.S. Shiung, B.Y. Jin, W.B. Tzeng, Rotamers of m-chloroanisole studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, Chem. Phys. 425 (2013) 114-120.
- [22] V. Shivatare, W. B. Tzeng, Spectroscopic Investigation of cis-2,4-difluorophenol cation by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, Bull. Korean Chem. Soc. 35 (2014) 815-820.
- [23] V. Shivatare, Q. Zheng, B. Zhang, T. Ganguly, W.B. Tzeng, Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of trans-1-methoxynaphthalene cation and the methoxyl substitution effect, J. Mol. Spectrosc. 284-285 (2013) 16-20.
- [24] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, S1 excitation and zero kinetic energy spectra of partly deuterated 1:1 phenol–water complexes, J. Chem. Phys. 101 (1994) 8508-8516.
- [25] S.R. Haines, W.D. Geppert, D.M. Chapman, M.J. Watkins, C.E.H. Dessent, M.C.R. Cockett, K. Müller-Dethlefs, Evidence for a strong

- intermolecular bond in the phenol center dot N-2 cation, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 9244-9251.
- [26] L.W. Yuan, C.Y. Li, J.L. Lin, S.C. Yang, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of o-fluorophenol and o-methoxyphenol cations and influence of the nature and relative location of substituents, *Chem. Phys.* 323(2006) 429-438.
- [27] K. Yosida, K. Suzuki, S. Ishiuchi, M. Sakai, M. Fujii, C.E.H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, The PFI-ZEKE photoelectron spectrum of m-fluorophenol and its aqueous complexes: Comparing intermolecular vibrations in rotational isomers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2534-2538.
- [28] B. Zhang, C. Li, H. Su, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-fluorophenol and the p-fluoro substitution effect, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 65-70.
- [29] Y. Xu, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, Rotamers of 3,4-difluoroanisole studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Spectrochim. Acta A* 102 (2013) 365-370.
- [30] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Two-color resonant two-photon mass analyzed threshold ionization spectroscopy of aromatic molecules, *Trends in Appl. Spectrosc.* 5 (2004) 71-82.
- [31] W.C. Huang, W.B. Tzeng, Rotamers of aromatic molecules studied by two-color resonant two photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Trends in Appl. Spectrosc.* 9 (2013) 75-84.
- [32] P.M. Johnson, E.C. Otis, Molecular multiphoton spectroscopy with ionization detection, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 139-257.
- [33] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Multi-photon ionization in the

- mass spectrometry of polyatomic molecules: Cross sections, *Chem. Phys.* 55 (1981) 193-204.
- [34] H. Su, M. Pradhan, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of indazole cation, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 86-90.
- [35] J.L. Lin, Y.C. Li, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of aza-aromatic bicyclic molecules: Benzimidazole and benzotriazole, *Chem. Phys.* 334 (2007) 189-195.
- [36] M.A. Smith, J.W. Hager, S.C. Wallace, Two color photoionization spectroscopy of jet cooled aniline: Vibrational frequencies of the aniline $\tilde{X}^2 B_1$ radical cation, *J.Chem.Phys.* 80 (1984) 3097-3105.
- [37] M.A. Duncan, T.G. Deltz, R.E. Smalley, Two-color photoionization of naphthalene and benzene at threshold, *J.Chem.Phys.* 75 (1981) 2118-2125.
- [38] K. Kimura, Development of laser photoelectron spectroscopy based on resonantly enhanced multiphoton ionization, *J.E. Spectrosc. Relat. Phenom.* 100 (1999) 273-296.
- [39] H. Ikoma, K. Takazawa, Y. Emura, S. Ikeda, H. Abe, H. Hayashi, M. Fujii, Internal rotation of methyl group in o- and m-toluidine cations as studied by pulsed field ionization–zero kinetic energy spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 10201-10209.
- [40] F. Merz, Molecules in high rydberg states, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 675-709.
- [41] A. Held, E.W. Schlag, Kluwer Academic Publishers. (1991) 249.
- [42] W.A. Chupka, Factors affecting lifetimes and resolution of Rydberg states observed in zero-electron-kinetic-energy spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4520-4530.
- [43] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization of

- deuterium substituted isotopomers of aniline and p-fluoroaniline: Isotope effect and site-specific electronic transition, *J.Chem.Phys.*115 (2001) 743-751.
- [44] J.L. Lin, J.L. Lin, W. B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of N-deuterium substituted indoline cation: Isotope effect on the electronic transition, ionization and molecular vibration, *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 662-669.
- [45] J.L. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of N-methylaniline and N-ethylaniline cations: Isotope effect on transition energy and large amplitude vibrations, *J. Chem. Phys.* 295 (2003) 97-107.
- [46] L.W. Yuan, C.Li, W.B. Tzeng, Site-specific H/D exchange of p-methoxyphenol studied by resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* A.109 (2005) 9481-9487.
- [47] S. Georgiev, H. J. Neusser, Investigation of hydrogen bonding in 3-methylindole · H₂O cluster by mass analyzed threshold ionization, *Chem. Phys. Lett.* 389 (2004) 24-28.
- [48] J.L. Lin, C.J. Huang, C.H. Lin, W. B. Tzeng, Resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of the selected rotamers of m-methoxyaniline and o-methoxyaniline, *J. Mol. Spectrosc.* 244 (2007) 1-8.
- [49] J.L. Lin, L.C.L. Huang, W.B. Tzeng, Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of the selected rotamers of hydroquinone and p-dimethoxybenzene cations, *J. Phys. Chem. A.*105 (2001) 11455-11461.
- [50] John H. Moore, Christopher C. Davis, Michael A. Coplan, Sandra C. Greer, Building scientific apparatus, University of

Maryland, College Park, 2002

- [51] User's manual (Spectra-Physics LAB-150)
- [52] Exciton Laser Dyes 30 Years of Excellence and More Brilliant Than Ever.
- [53] O. Dopfer, G. Reiser, K. Muller-Dethlefs, E.W. Schlag, S.D. Colson, Zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy of the hydrogen-bonded phenol-water complex, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 974-989.
- [54] M.J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [55] J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., 1996.
- [56] J.A. Pople, R.K. Nesbet, Self-consistent orbitals for radicals, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 571-572.
- [57] R. McWeeny, G. Dierksen, Studies in configuration interaction. ii. determination of charge- and spin-density functions in π -electron systems, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4852-4856.
- [58] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [59] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138.
- [60] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 9173-9177.
- [61] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch, The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis-sets, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 499-505.

- [62] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2193-2218.
- [63] G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081-6090.
- [64] J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, Toward a systematic molecular-orbital theory for excited-states, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 135-149.
- [65] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439-4449.
- [66] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2657-2664.
- [67] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265-3269.
- [68] G. Varsanyi, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Wiley, New York, 1974
- [69] T. Vondrak, S.I. Sato, K. Kimura, Cation vibrational spectra of indole and indole-argon van der Waals complex. A zero kinetic energy photoelectron study, *J. Phys. Chem. A.* 101 (1997) 2384-2389.

- [70] E. Bright Wilson, *Physical Review*. Volum 45 (1934)
- [71] A. Oikawa, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Electronic spectra and ionization potentials of rotational isomers of several disubstituted benzenes. [cis-m-fluorophenol, $S_{100} = 36623 \text{ cm}^{-1}$, $IE = 70164 \text{ cm}^{-1}$; trans-m-fluorophenol, $S_{100} = 36830 \text{ cm}^{-1}$, $IE = 70425 \text{ cm}^{-1}$], *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 50-54.
- [72] C.Y. Tsai, W.B. Tzeng, Rotamers of 3,4-difluorophenol studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 270 (2013) 53-58.
- [73] M. Shinozaki, M. Sakai, S. Yamaguchi, T. Fujioka, M. Fujii, S₁–S₀ Electronic spectrum of jet-cooled m-aminophenol, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5044-5050.
- [74] Y. Xie, H. Su, W.B. Tzeng, Rotamers of m-aminophenol cation studied by mass analyzed threshold ionization spectroscopy and theoretical calculations, *Chem. Phys. Lett.* 394 (2004) 182-186.
- [75] J.R. Lombardi, Dipole moments of the lowest singlet $\pi^* \leftarrow \pi$ states in phenol and aniline by the optical stark effect, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 3780-3783.
- [76] K.T. Huang, J.R. Lombardi, Dipole moments of the lowest singlet $\pi^* \leftarrow \pi$ states in p-fluorophenol and p-fluoroaniline, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1228-1230.
- [77] A. Gaber, M. Riese, J. Grotemeyer, Mass analyzed, threshold ionization spectroscopy of o-, m-, and p-dichlorobenzenes. Influence of the chlorine position on vibrational spectra and ionization energy, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 425-434.
- [78] S.C. Yang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-ethylaniline cation: Alkyl chain effects on

ionization and molecular vibration, Chem. Phys. Lett. 362 (2002) 19-25.

[79] K.S. Shiung, D. Yu, W.B. Tzeng, Rotamers of m-fluoroanisole studied by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, J. Mol. Spectrosc. 274 (2012) 43-47.

[80] K.S. Shiung, D. Yu, S.Y. Tzeng, W.B. Tzeng, Cation spectroscopy of o-fluoroanisole and p-fluoroanisole by two-color resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization, Chem. Phys. Lett. 524 (2012) 38-41.

