

Abstract

Two-color resonant two-photon mass analyzed threshold ionization (MATI) spectroscopy was used to record the threshold ion spectra of deuterium-substituted isotopomers of 2,6-dimethylaniline. The respective adiabatic ionization energies of 2,6-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline-NHD, and 2,6-dimethylaniline-ND₂ were determined to be 59816, 59796, and 59780 cm⁻¹ with an uncertainty of about 5 cm⁻¹. Analyses on the shifts in the electronic transition and ionization energies prove that the S₁ ← S₀ transition mainly occurs around the aromatic ring whereas the transition from the neutral S₁ to the cationic state corresponds to the removal of one of the lone-pair electrons of nitrogen. The present results provide the first experimental evidence for the site-specific electronic transition in 2,6-dimethylaniline as well as the isotope effects on the vibrations of the 2,6-dimethylaniline cation. These findings are well supported by ab initio and density functional calculations.

中文摘要

我們應用高解析度共振雙光子游離與質量解析臨界游離光譜術 (MATI) 來探討 2,6-二甲基苯胺與 2,6-二甲基苯胺之氘取代物的分子特性，精準地量測游離能，並記錄這些分子的 D_0 離子基態的振動光譜。

由實驗得知 2,6-二甲基苯胺與 2,6-二甲基苯胺-NHD、2,6-二甲基苯胺-ND₂ 的游離能分別為 $59816 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $59796 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $59780 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 。

從光譜的分析中，可以證明在 2,6-二甲基苯胺的共振二光子游離程序中，當分子由激態躍遷至第一電子激發態時，電子躍遷較傾向於電子雲附近，而由第一電子激發態躍遷至離子態時，主要是二甲基苯胺上氮原子未共用電子對，其中的一個電子被游離，形成了離子。並且與先前實驗室發表之數據作比較，提供最新的取代基特性與氘取代物對分子的游離能以及振動模式造成之影響，而量子化學 *ab initio* 及密度泛函數的理論計算亦支持實驗所觀察到的結果。

壹、 緒論

一、 簡介

光譜學 (spectroscopy) 的技術為化學分析時的重要參考，對於分子而言光譜就如同指紋一般，因為藉由光譜分析，每根譜線皆具有獨特性，而每個分子的光譜亦都是獨一無二的，也因此常用於鑑定工作上。

研究光譜圖可深入探討分子的一些特性，例如：分子在不同電子態時的結構、對稱性、運動模式、電子躍遷能量以及游離能等物理化學性質的重要資訊。

早期的光譜技術主要著重於探討基態及第一電子激發態的振動能階及躍遷機制，利用紅外光吸收光譜(Infrared, IR)研究基態(ground state)的分子性質，如 O-H 和 N-H 等特定官能基的振動模式。但分子在各個電子態的性質皆不相同，因此後來又發展出雷射誘導螢光(laser-induced fluorescence, LIF) [1-7] 及共振多光子游離(resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) [8]等光譜術，作為探討分子由基態躍遷至電子激發態(excited state)的特性，紀錄分子在電子激發態的振動能階。相較之下對於離子的各種性質了解並不多，但有關離子的結構、振動模式及反應性的研究在天文物理、大氣化學以及各種化學反應中仍具有相當的重要性。

一般觀念認為分子能階超過游離能後變成為連續能階，但事實上離子態的能階依然是量子化，有自己專屬的振動能階與轉動能階。然而傳統的實驗方法很難直接得到離子的光譜資訊，近幾十年來由於雷射相關技術卓越發展與理論的成熟完備使分子光譜有進一步的躍進。其中離子光譜，更提供了我們分子在離子態的豐富資訊[9]。

本研究所使用的儀器主要包括：(1)高真空系統、(2)脈衝式分子束源、(3)飛行時間質譜儀、(4)可調頻率的脈衝式紫外光雷射、(5)數位延遲/脈衝信號產生器、(6)數位示波器、(7)電腦化自動控制系統……等等。利用分子束技術，可使氣態分子在實驗過程中不相互碰撞，破壞高雷德堡態的訊號，利用超音速膨脹的方式，可使分子急速冷卻至接近 0 K，大幅度減少光譜熱帶(hot band)的產生，使得光譜更加乾淨，改善了紫外吸收光譜譜線過寬的缺點。

傳統文獻中所報導的游離能，通常都只能提供一個範圍的游離能，因為傳統方法所測得的數據誤差值過大，造成許多分子游離能看似相同，如 *o*、*m*、*p*-methylamine 分別為 7.44-7.55、7.50-7.75、7.24-7.6 eV [10]，其游離能範圍看似彼此相同，實際上每個分子的游離能都不盡相同，尤其是同位素分子或是構形異構物(conformer)，其之間的游離能僅差數十或數百波數(cm^{-1})，唯有以高解析度的光譜才可以分辨出彼此的差異 [11,12,13]。為了更精確的分析實驗結果，本篇論文也

以 ab initio 及 DFT 等理論計算方式來佐證實驗上得到的數據。

二、 研究目的

苯胺(aniline)與其衍生物在製藥業以及其他化學工業上都是重要的基本原料，如本實驗中的 2,6-二甲基苯胺(2,6-dimethylaniline ; 2,6-Xylidine ; 2,6-DMA)和其他衍生物常被作為原料廣泛地使用於顏料和染料的化學製品上。而這些化合物也常於醫藥、農業、橡膠製品、抗氧化劑和其他目標有機分子的生產過程中使用[20,21,22]。因此在研究分子在基態(S_0 State)、第一電子激發態(S_1 State)、以及離子態(D_0 State)的結構及振動模式顯得極為重要，並且這類的數據在現有的文獻中仍是極為缺乏的。從這些結果我們可幫助人們更了解其分子的一些光物理以及光化學特性及相關化學反應。

1954 年 Watanable 發展出光游離光譜術(photoionization spectroscopy) [23]，藉著實驗產生的電流大小隨波長變化的關係來測量離子態的游離能，開始了離子光譜的研究。到了 1960 年 Turner 發展出光電子光譜術(photoelectron spectroscopy, PES) [24, 25]，此種光譜術利用氦燈(He I : 58.4 nm, 21.20 eV)及 He II : 30.4 nm, 40.81 eV)放出的真空紫外光游離分子。當分子吸收了足夠的能量而電子具備的動能足以克服核對電子的束縛能之後，電子便飛離原子或分子並形成

離子，光子將原子或分子游離之後，部分能量會分佈到離子的轉動態和振動態，而其餘的能量(excess energy)則變成電子的動能，因此理論上我們可由測量電子的動能來反推出離子的轉動、振動能階，但事實上由於電子動能容易受到電磁場的影響而改變且電子動能過大將導致光譜解析度下降，因此一般 PES 的解析度僅能達到 10 meV($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$)，不僅無法有效解析出轉動能階，即使是振動能階也只能粗略看出。因此後來發展出臨界光電子光譜(threshold photoelectron spectroscopy, TPES)[26]，利用可調的光源使電子動能趨近於零動能，令光譜解析度獲得提升。

到了 1984 年，Schlag 及 Müller-Dethlefs 的研究團隊發展出新的零動能光電子光譜(Zero kinetic energy photoelectron, ZEKE) spectroscopy [27,28,29]，這種光譜術由於不再需要測量電子動能，因此在解析度上有了重大的改進，補強了傳統的光電子光譜的不足，對於小分子而言，以 NO 離子光譜為例，該解析度可達到 0.2 cm^{-1} [27]。但 ZEKE 光譜術並沒有辦法提供分子質量的訊息，在部分研究課題上依然受到限制，例如：同位素分子、分子團簇及自由基等研究。因此，在 1991 年 Johnson 發展出質量解析臨界游離(MATI)光譜術[30]，而 ZEKE 光譜術訊號偵測的是高雷得堡態分子經電場游離產生之零動能電子訊號；MATI 光譜術偵測的則是高雷得堡態分子經電場游離產生

之零動能離子訊號，因此 MATI 光譜術能提供分子質量上的訊息，在研究的課題上也更為寬廣。

此外無論在任何實驗過程中，背景干擾的狀況是必須被考慮的，既使是在真空系統中，也不能確保系統中只含有一種分子。因此，能夠能提供分子質量訊息的 MATI 光譜術此時便顯得十分重要。若分子被雷射擊中後發生碎裂或斷鍵，偵測離子訊號的 MATI 光譜術便可分離母離子(parent ion)與子離子(daughter ion)的訊號，同樣的情況若使用的是 ZEKE 光譜術，則偵測到的電子訊號便因為無法分離而產生訊號重疊的現象，這將使研究產生嚴重的錯誤。除了上述優點之外，本篇論文所應用的 MATI 光譜術也是目前公認測量游離能最準確的方法。

本實驗室自 1999 年開始發表出第一篇關於質量解析臨界游離光譜的論文，是以對氟苯胺(*p*-fluoroaniline)為研究對象[13]，接著又發表了許多相關衍生物的 MATI 光譜之研究[11-18]，在這些相關實驗結果下，我們對這些結果作出了很多影響振動頻率以及游離能的相關原因，並在 2004 年發表[19]詳細的說明之。主要影響的原因有下列幾點：(1)取代基本身的性質如電負度大小產生的拉電子或推電子效應、(2)取代基在苯環上相對位置的不同(vicinal substitution effect)鄰、間、對結構異構物的影響、(3)重元素效應、(4)在空間中不同構形所造成

的影響(conformational effect)、(5)長碳鏈的影響(如取代甲基、乙基和丙基等的效應)、(6)環狀結構的影響(我們做另一套系統,如雜環分子)。

有了很多豐富的資料,以及理論計算和電腦硬體的技術飛快的進步,使得我們在實驗上可獲得更多理論上的基礎得以支持,更可以完整的解釋我們整個實驗結果。2,6-二甲基苯胺及其氬取代物的第一電子激發態振動光譜我們實驗室已於 1998 年完成並發表在國際期刊上 [31], 而本實驗則是延續我們實驗室一系列的研究成果,並結合了理論計算、REMPI 光譜術以及 MATI 光譜術,進一步來研究 2,6-二甲基苯胺及其氬取代物的離子態振動光譜以及目前世界上最準確的游離能。

根據我們實驗室發表苯胺類衍生物之氬取代物的數據其游離能相差都在數個至數十個 cm^{-1} [32], 利用傳統光譜方法無法將其分辨出來,且 2,6-二甲基苯胺利用傳統方法測出來的游離能為 $7.30 \pm 0.02 \text{ eV}$ [33], 誤差值為數百個 cm^{-1} , 與此次實驗測出來的游離能誤差值 5 cm^{-1} 相比精準度相差甚大,也唯有如此的精準度才可從光譜上分辨本體與氬取代物。

貳、 實驗方法

本篇論文的重點在於利用 MATI 光譜術，研究 2,6-二甲基苯胺及其氬取代物的離子態振動光譜，但在了解如何偵測離子態的振動光譜之前，我們必需先了解基態及第一電子激發態振動光譜的偵測方法。對於基態振動光譜除了一般使用的 IR 及 Raman 光譜術，還可利用 dispersed fluorescence (DF) [34,35,36]光譜術。而第一電子激發態振動光譜的偵測方法，較常見的有雷射誘導螢光(LIF)光譜術及共振多光子游離(REMPI)光譜術，其中前者由於螢光信號轉換效率的關係並不適用於所有分子系統，且 LIF 無法提供質量資訊，因此在同位素分子及分子團簇的研究上受到限制，而本篇論文採用的 REMPI 則沒有螢光信號轉換效率的問題，並且可得到質量資訊，因此在研究上較不易受到分子限制。

一、 共振多光子游離光譜術

1. 單色共振雙光子游離(1C-R2PI)光譜術

傳統上研究中性分子的第一電子激發態的相關性質可採用雷射誘導螢光光譜(Laser induced fluorescence, LIF)，但有些研究的分子系統可能無法產生螢光或者發光效率差，而使得其應用受到限制[1]，又或者分析物的成分不夠純，將使其發出的訊號會有其他物質的訊號干

擾，然而使用我們實驗所用的共振多光子游離光譜術結合飛行時間質譜儀的方法即可改善此缺點，目前已經廣泛的用於研究分子的光化學以及光物理性質。又因其與飛行時間質譜儀結合，我們可得到分析物的質量訊息，利用此優點可分析同位素分子、錯合物以及團簇分子... 等等的相關研究。

一般所謂的共振多光子游離光譜術的過程是指以 m 個光子將在基底態(S_0)激發到某個特定激發能階上，再以 n 個光子將處於激發態的分子提升到離子態能階游離之，以 $(m+n)R(m+n)PI$ 表示。本篇論文使用一套雷射光源為激發光源，利用相同波長的兩個光子將分子游離，此種方法稱為單色共振雙光子游離光譜術，以 $[1C(1+1)-R2PI]$ 表示，或簡稱為 $(1C-R2PI)$ 。因為我們研究的系統分子苯胺衍生物的第一電子激發躍遷($S_1 \leftarrow S_0$ transition)的能量都略高於游離能($D_0 \leftarrow S_1$)的一半，例如本實驗中所測的 2,6-二甲基苯胺其游離能為 59816 cm^{-1} ，而第一電子激發態則為 34736 cm^{-1} 。因此可適用此技術來探查 2,6-二甲基苯胺的第一電子激發態的振動能階。

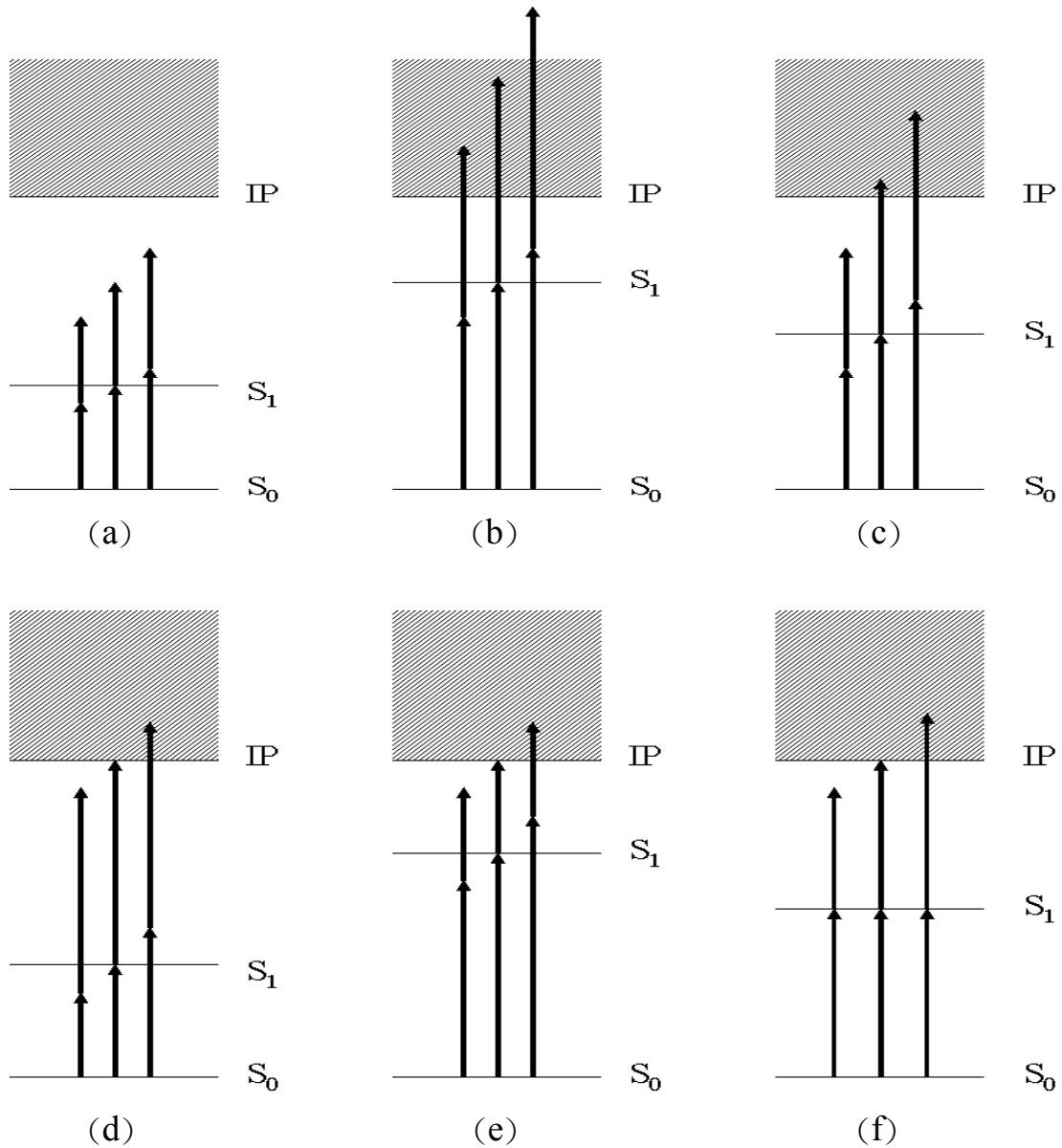
單色共振雙光子游離其中所提到的共振兩個字是指光源提供的光子能量正好位於分子的某一能階上。由於在大多數芳香性分子的游離過程中，吸收第一個光子的機率比吸收第二個光子的機率來的大 [37]，再加上電子在共振能階上的生命期(life time)遠大於非能階，因

此藉由改變雷射的波長就可以得到相對應的分子電子激發態及其振動能階。

2. 雙色共振雙光子游離(2C-R2PI)光譜術

但並不是所有的分子都適合用單色共振雙光子游離來研究第一電子激發態的振動光譜，1C-R2PI 只適用於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的分子，要是分子能階如圖一(a)所示，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，則吸收相同波長的兩個光子並無法使分子游離，因此偵測器無法偵測到離子訊號，自然無法得到第一電子激發態的資訊。在這種情況下只有提高雷射能量使分子能夠吸收三個光子游離，否則一般來說分子吸收三光子的機率微乎其微。但隨著雷射強度的增強，非共振光子的吸收也會跟著增加，這將使得譜帶變寬而造成光譜解析度下降[38]。

為了解決這類問題，我們可利用雙色共振雙光子游離光譜術，這種光譜術利用兩道獨立雷射，使分子能夠吸收兩個不同波長的光子達到游離。2C-R2PI 在光譜實驗上通常有兩種用途，第一種用來補強上述 1C-R2PI 的缺陷，第二種則是用來量測粗略的游離能，以下將結合圖示詳細介紹。



圖一、單色及雙色雙光子游離示意圖。(a)~(c)為單色雙光子游離機

制，(a) S_1 的能量太低，兩倍吸收後低於 IP 無法游離、(b) S_1 的能量太高，兩倍吸收後能量高於 IP 太多、(c) S_1 的能量適中，兩倍後約略超過 IP。(d)~(f) 為雙色雙光子游離機制，其中(d)、(e)是將游離雷射波長固定在 $D_0 \leftarrow S_1$ 能量差，以掃描 S_1 能階。(f)是固定激發雷射波長在 $S_1 \leftarrow S_0$ 能階以掃描 D_0 能階。

在 1C-R2PI 實驗中除了圖一(a)所展示的缺陷，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太多時，如圖一(b)所示，則吸收兩個相同波長光子的能量便超出游離能太多，這將使得光譜的譜線較為雜亂而降低光譜的鑑別率。這時我們便可利用 2C-R2PI 光譜術來補強上述缺陷，如圖一(d)所示，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，我們可以加上另一道波長較短的雷射，使分子能夠成功游離。如圖一(e)所示，當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太多時，我們可以加上另一道波長較長的雷射，使吸收兩個光子的能量便不會超出游離能太多。

本篇論文所研究的分子 2,6 二甲基苯胺及氘取代物，其第一電子激發態的躍遷能量分別是 34736，34740， $34748 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，而其游離能分別為 59816，59796， $59780 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，因此只需使用 1C-R2PI 光譜術便可測得其第一電子激發態的振動光譜。大多數的芳香族分子，只需利用 1C-R2PI 便可得到完整的第一電子激發態的振動光譜，但仍有少數芳香性分子，例如: p-cyanophenol [39]，其第一電子激發態的躍遷能量為 $35548 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，而其游離能為 $72698 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，必須藉由 2C-R2PI 才能得到完整的第一電子激發態的振動光譜。使用兩道雷射時雷射光路的校調，比只使用一道雷射光源時，要對準分子束並使相

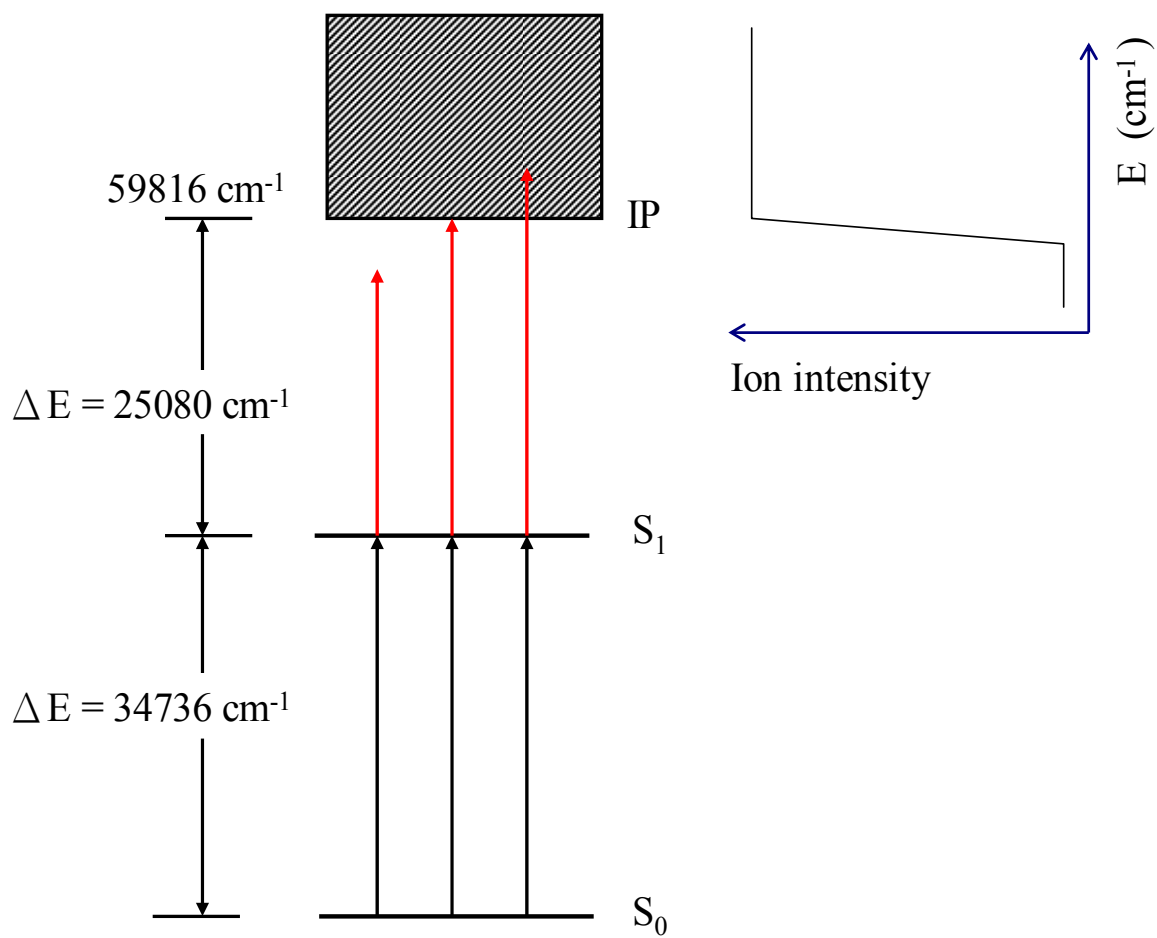
當數量的分子吸收雙光子游離較為困難，當我們使用兩道雷射時，為使分子能夠順利吸收兩個不同波長的光子除了雷射方向需要仔細的校調外，還要注意兩道雷射的延遲時間(delay time)，必須讓兩道雷射能同時作用在分子束上，這些是當我們進行 2C-R2PI 光譜術所需注意的事。

如前所述，2C-R2PI 光譜術除了用來補強 1C-R2PI 的缺陷外，亦可用於粗略測量分子的游離能，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能階上，而在實驗中通常是選擇把分子激發到 $S_1 0_0^0$ (zero-zero transition)，因為一般來說這種躍遷方式的機率會比其它振動能階大上許多[40,41]。此時我們利用衰減片降低第一道雷射光的強度，使直接吸收單一雷射光造成雙光子游離的分子減少，因此離子訊號的強度也會隨之大幅降低，在這樣的狀態下，我們調控第二道游離雷射的波長加以掃描如圖一(f)所示，到達臨界位置時離子訊號會開始急速上升，當超過游離能量時訊號會大幅提高如圖二所示，因此我們可以由離子訊號忽然升高的轉變處判斷出粗略的游離能大小，利用這種方法我們可得到粗略的游離能，此資訊可以幫助我們更快速、準確的完成接下來的 MATI 實驗。

雖然 2C-R2PI 的光譜解析度約為 10 cm^{-1} [42]，沒有辦法提供如 MATI 光譜技術一樣高解析度的光譜，而且要達到游離我們也可以利

用高能量的同步輻射光直接掃描，但此光譜術經過中間態的機制反而使其具有能態選擇(state selection)的特性。藉由激發分子至不同的中間態可瞭解到不同能態之間的躍遷過程及能態選擇變化，如果分子中有順反異構物或互變異構物時，便可用這樣的方法，將特定成分激發，分別得到單一異構物的光譜。





圖二、利用雙色共振雙光子游離術探測粗略游離能的示意圖

二、質量解析臨界游離光譜術

如前所述，早期光電子光譜術 PES [24]常以氦燈(HeI 和 HeII)作為光源來游離待測物分子，涉及到分子與高能量光子相互作用而游離，氦燈(HeI：58.4 nm，21.20 eV 及 HeII：30.4 nm，40.81 eV)測量游離後產生的光電子動能，反推出分子的游離能及振動能階，其能量關係如下：

$$E_{\text{excess}} = E_{\text{nhv}} - E_i = E_k^{\text{Ion}} + E_i^{\text{Ion}} + E_k^{\text{Electron}}$$

$$E_k^{\text{Electron}} \gg E_k^{\text{Ion}}$$

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

E_{nhv} 為光子能量， E_i 為分子的游離能， E_{excess} 為提供的總光子能量扣除游離能，在概念上類似於光電效應量測給電子的動能而得知金屬的波函數。分子吸收光子游離後，多餘的能量(E_{excess})即轉變成電子動能(E_k^{Electron})、離子動能(E_k^{Ion})及離子內能(E_i^{Ion})包括了振動能及轉動能。由於電子的動能遠大於離子的動能，所以我們把多出的能量 E_{excess} 看成為電子的動能和離子內能的總和。藉由量測電子的動能便可以反推得到分子的游離能及其它游離態的資訊。但由於電子的動能並無法很精準的量測出來加上電子所具有的動能過大，使光電子光譜的準確性及解析度不高，一般來說解析度在 10 meV($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$)左右。

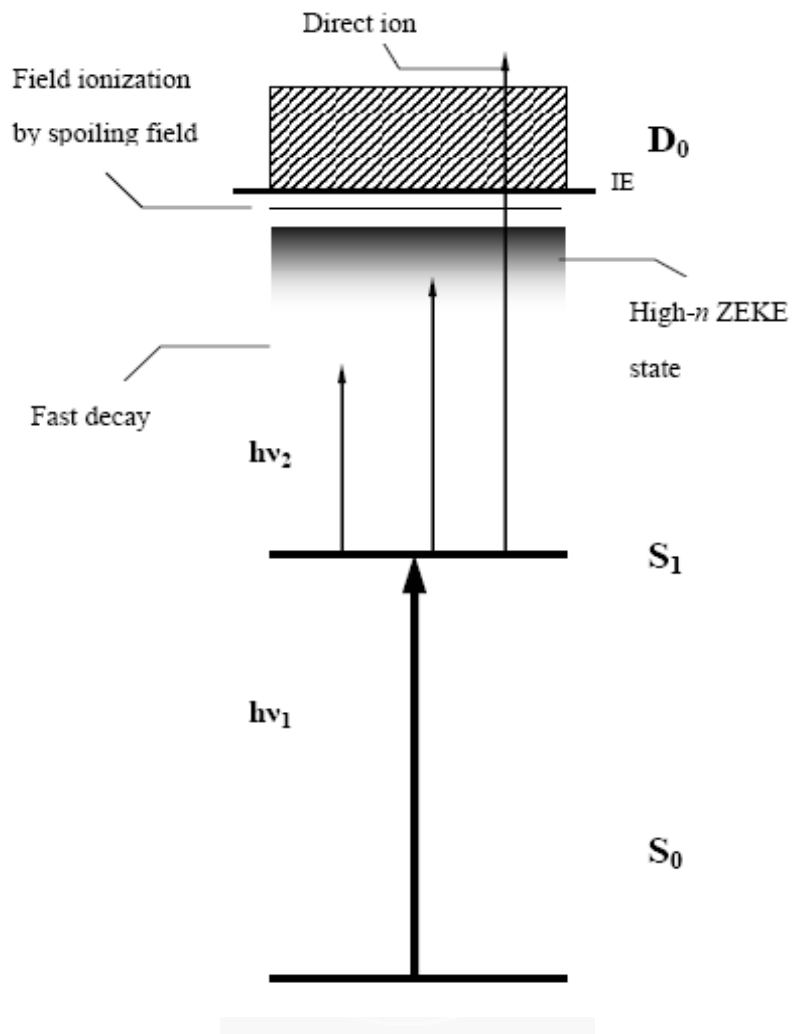
本篇論文採用質量解析臨界游離(MATI)光譜術來偵測分子準確的絕熱游離能與離子態振動光譜，其光譜技術與零動能光電子光譜術相同[43,44,45]，主要差別在於偵測的訊號不同，ZEKE 光譜主要接收的是電子訊號，有高解析度，訊號也較強，而 MATI 光譜主要接收的是離子訊號，高解析度和 ZEKE 差不多，但訊號比 ZEKE 來的弱很多，又由於離子比電子重了數千倍，在延遲和場游離的技術方面比較難掌握，所以實驗上較為困難，不過因為其訊號具有分子質量訊息，因此可以應用在研究同位素分子、自由基、分子複合物或團簇…等等的相關議題[56-80]。

本篇論文採用的質量解析臨界游離(MATI)光譜術，能夠準確測量分子的游離能與離子態振動光譜，MATI 光譜術源自於 1984 年 Schlag 與 Muller-Dethlefs 所提出的零動能光電子(ZEKE)光譜術[27]，為了改進傳統 PES 需要偵測電子動能造成光譜解析度不高的缺陷，這兩位科學家發展出不需要偵測電子動能的 ZEKE 光譜術，在 ZEKE 光譜的實驗中，我們利用雷射將分子激發至略低於游離能臨界值的中性高雷得堡態(high-n Rydberg state) [46]，這個狀態下的分子仍是中性且未具有任何動能，之後再利用脈衝電場，以場游離(pulse field ionization, PFI)的方式將處於高雷得堡態的分子游離，偵測游離出的零動能電子訊號，如圖三所示，此種光譜數的解析度高達 1 cm^{-1} ，甚至更小。ZEKE

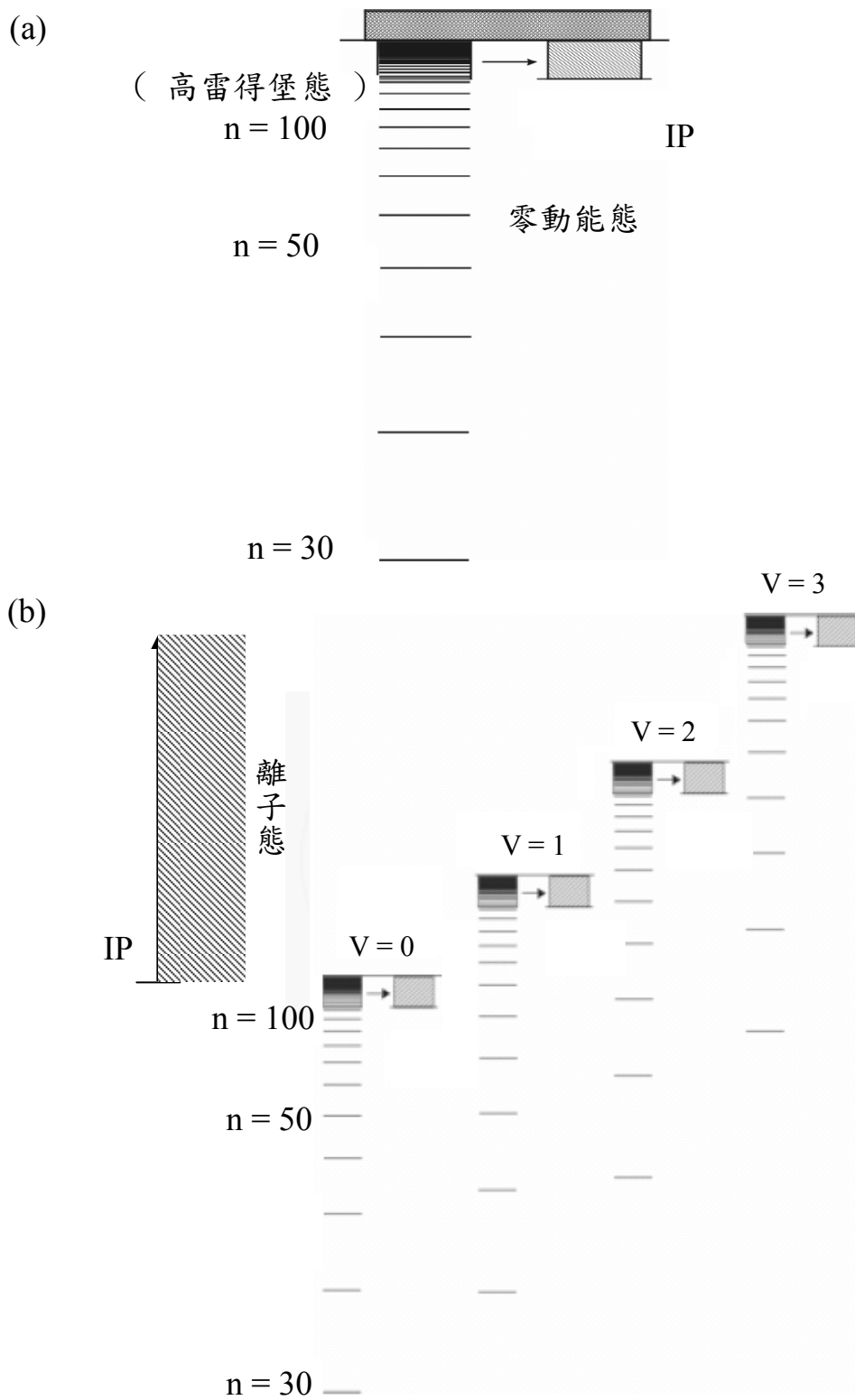
光譜術所偵測的零動能電子信號，主要來自於高雷得堡態，因此高雷得堡態又稱為零動能態(ZEKE state)。所謂的雷得堡態是指主量子數(principal quantum numbers, n)高於價殼層(valence shell)的電子態，高雷得堡態如圖四所示，在實驗中我們藉由控制雷射波長，將分子激發至高主量子數($n \geq 120$)的能階，也就是高雷得堡態，隨著主量子數 n 越來越大(100-300 間)，能態密度(density of states)也跟著變高，最後會形成一個近乎為連續態的能級。當分子處於高雷得堡態時具有二個特性，而這二個特性便是 ZEKE 光譜術能夠成功得到高解析度光譜的原因。第一個特性為當分子處於高雷得堡態，其外圍的電子和離子核(ion core)距離非常的遠，大約有數千埃(\AA)，離子核與電子的作用力變的非常的小，也因此當我們利用脈衝場將其游離時，電子從高主量子數的雷得堡態釋出，此時電子幾乎不具任何動能。第二個特性為高雷得堡態具非常長的生命期(life time) [47]，約數個微秒(micro second, μs)以上。文獻[48]中指出，低角動量子數(angular momentum quantum numbers, l)雷得堡態的生命期與 n^3 成正比，當 $n = 100-200$ ，生命期約為奈秒(nanosecond, ns)等級，但這卻遠低於 ZEKE 光譜術所需要的生命期長度。在 ZEKE 光譜中，高雷得堡態具有較長的生命期，其關係式大約是 n^5 的關係，1993 年 Chupka 這位科學家，提出他的解釋並且廣為接受，在他的文獻中提到，由於迷散場(stray field)的存在擾動，

使得角動量子數(l)與磁量子數(m_l)混合(l and m_l mixing) [49]，因而使 n^3 變成了 n^5 ，再加上激發到高雷得堡態時， l 和 m_l 互相作用造成電子繞行的軌道為橢圓形變為圓形，如圖五所示，此時電子與核的距離約為數個微米以上，也因為電子離核較遠，二者的作用力變小，因而具有更長的生命期。文獻[47]中指出，電場 $F = 1 / (16n^4)$ a.u. = $3.2 \times 10^8 n^{-4}$ V/cm，將實驗條件 $F = 1$ V/cm 代入公式得到結果 $n = 134$ ，這表示 MATI 實驗中所測到的高雷得堡態分子，其主量子數最高為 134。

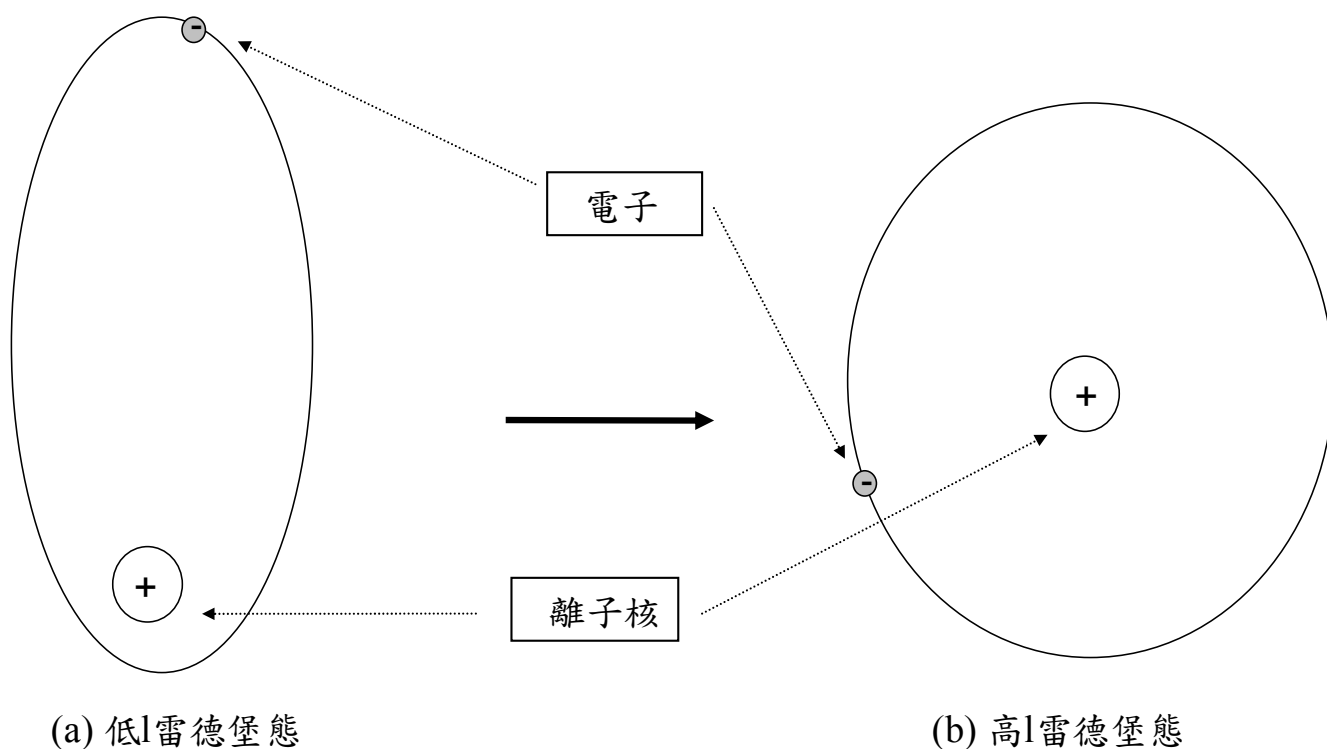
傳統上的觀念認為在分子所具有的能量超過游離能時應該是屬於一個連續態，但事實上如圖四(b)所示，就算在游離能以上，各個離子態的振動、轉動能階下，依然有屬於各自的高雷得堡態，這也是為什麼 ZEKE 光譜術能得到離子態振動光譜的原因。



圖三、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，再利用一延遲脈衝電場來游離分子得到我們要的離子訊號。



圖四、高主量子數雷得堡態和零動能態示意圖。(a)高主量子數的雷得堡態，受外場作用轉變為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(轉動能階)也都有零動能態的存在。



圖五、雷德堡態分子軌道示意圖。(a)在低角動量子數下，電子繞原子核的軌道呈現橢圓形，使的電子在靠近原子核時，作用力增加，造成生命期變短，(b)在迷散場的作用下，電子由低角動量子數至高的角動量子數，電子繞原子核的軌道變成圓形的軌道，電子與原子核之間的作用力變小，使的雷得堡態分子生命期變長。

本篇論文採用的 MATI 光譜術其原理與先前介紹 ZEKE 光譜術大致相同，不同處僅在 ZEKE 為偵測電子訊號而 MATI 為利用飛行式時間質譜儀(TOF spectrometer)接收離子的訊號。在 MATI 實驗中會利用一個負電場來分離直接游離的離子與高雷得堡態的分子，但這樣的一個負電場也會使位能面產生影響，使一小部份高雷得堡態分子被游離，即所謂的史塔克效應(Stark effect)[47]，游離能降低的數值為 $AF^{1/2}$ ，F 指的是外加的電場，單位為 V/cm，A 值則要視所利用的電場來決定，靜電場(static field)為 6，脈術場(pulsed field)為 4。所以我們在決定分子的絕熱游離能時需考慮史塔克效應。而 ZEKE 實驗中是偵測電子訊號，電子質量相對於離子相差數千甚至上萬倍，因此 ZEKE 實驗中的電場不用很大也因此對游離能的影響較小，所以 ZEKE 的解析度會較 MATI 來的高一些。本篇論文採用的 MATI 光譜術其解析度與 ZEKE 相差不大，但卻可提供了 ZEKE 所無法得到質量資訊，對於研究同位素分子、分子團簇及異構物的訊息提供了更多的資訊。本實驗室的解析度也可達到 cm^{-1} 等級，所得到的絕熱游離能的誤差值也在 5 cm^{-1} 以內。但因 MATI 實驗偵測離子的訊號較弱，在與直接離子分離的步驟也有一定的困難度，需要非常高的實驗技巧、時間與耐心，慢慢調整實驗條件，才可量測出目前世界最準確的游離能數值。

參、 實驗儀器

一、真空系統

本實驗所使用的是一部自製的飛行時間質譜儀(time-of-flight mass spectrometer, TOFMS)搭配雷射作為游離源，實驗腔體的材質皆為不鏽鋼，內部構造圖如圖六所示，整個腔體共可區分為四個系統區：a.束源氣室(beam source chamber)、b.游離區(ionization region)、c.飛行導管(flight tube)以及 d.離子偵測區(ion detection region)，真空系統體積共佔 65 L，為達到實驗所需的高度真空需求，本實驗室使用三個渦輪分子幫浦(turbo pump)及一個擴散幫浦(Alcatel Crystal 202UHV; diffusion pump, DP)將腔體抽至高真空，而擴散幫浦的抽氣速率為 1250 L/s，但 turbo pump 及 diffusion pump 必須要在中低度真空才能正常作用，因而無法單獨使用，故實驗先利用機械幫浦(mechanical pump)作為前級粗抽幫浦抽氣，將整個腔體從一大氣壓先粗抽至 10^{-3} torr，再開啟 turbo pump 和 diffusion pump 將整個腔體的真空度細抽至 10^{-9} torr。測量高真空的壓力是利用 ionization gauge，而 mechanical pump 和 turbo pump 間的管路壓力則是由 convectron gauge 來量測。

為了在停電或緊急事發生時，能夠將氣室與幫浦隔絕，避免幫浦內的油氣回流而造成污染，因此在所有氣室與幫浦間均裝有電動式閥門(electropneumatic gate valve)接下來將分段來說明真空腔體內的各

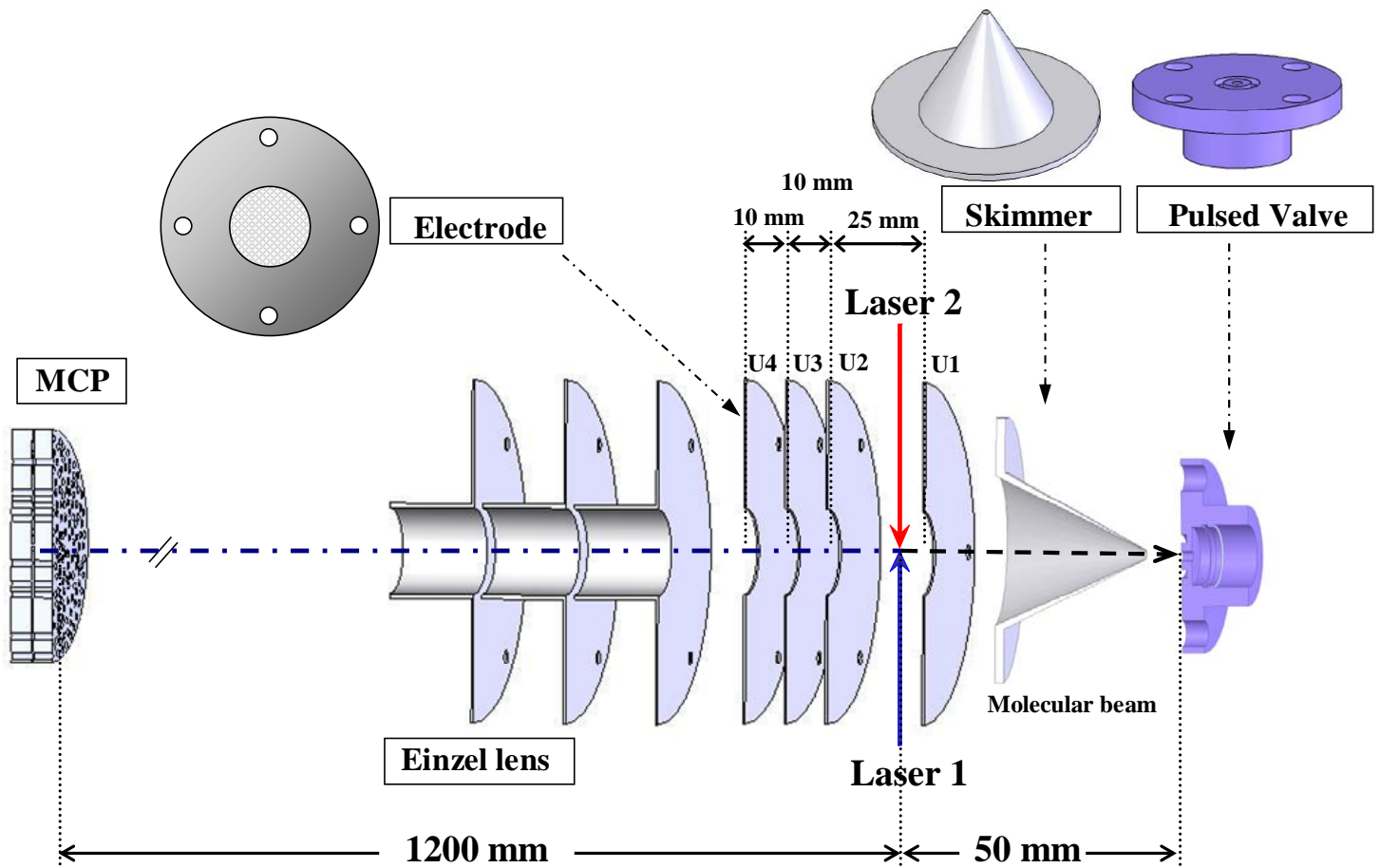
個區域。

a. 束源氣室

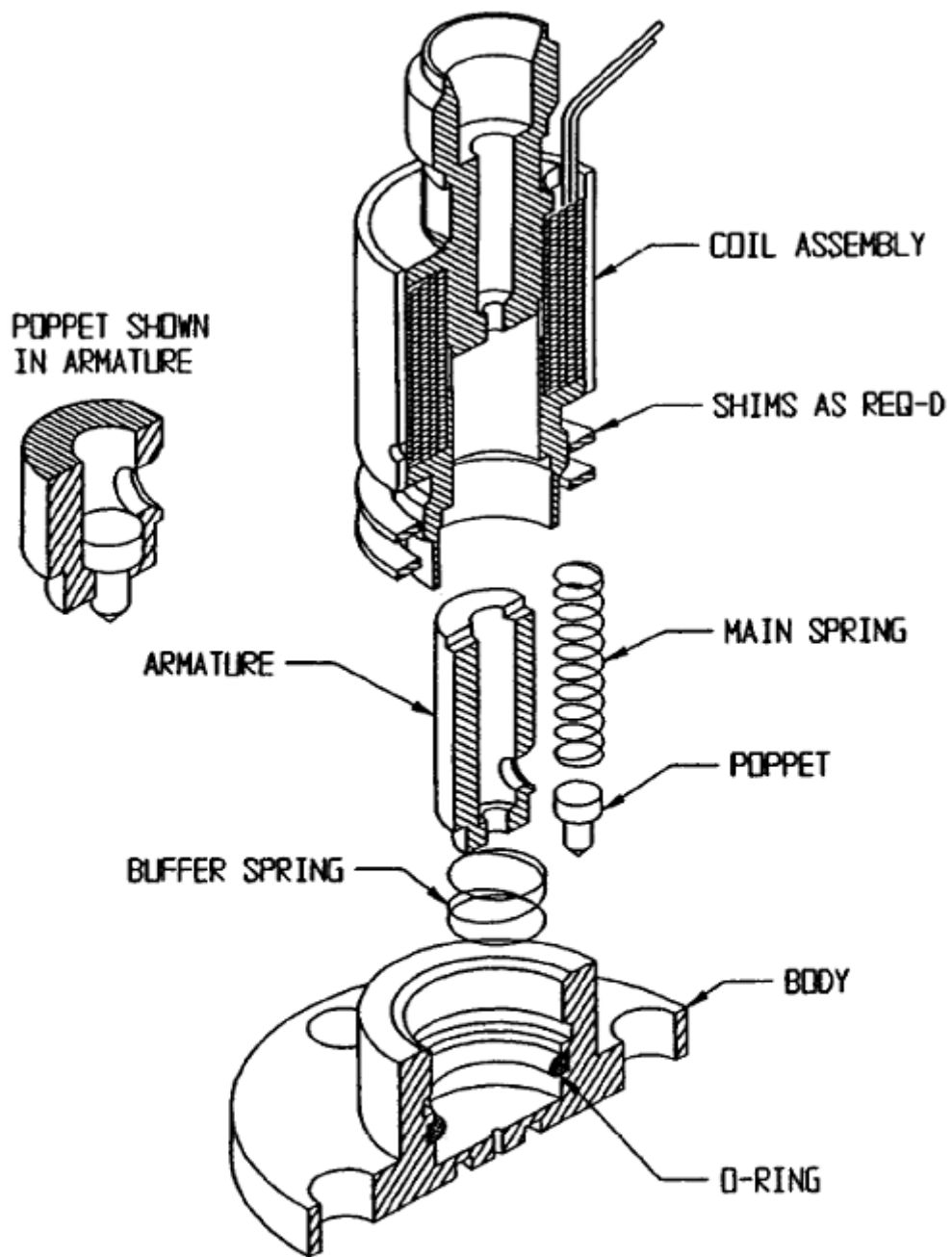
束源氣室為產生分子束的地方，體積約為 20 L，由樣品槽(sample holder)、脈衝閥(pulsed valve)、圓錐狀撇取器(skimmer)以及氣體導管所組成。當樣品為固體時，常因樣品蒸氣壓太低而無法產生良好的分子束品質，此時我們會在樣品槽纏繞加熱絲(由 Ni 及 Cr 組成)來加熱分子以得到足夠的蒸氣壓，並利用鎳鉻-鎳鋁熱電偶(chromel-alumel thermocouple, K Type)來測量加熱溫度，可依實驗需要使用加熱絲加熱來提高分子束的品質。

本實驗室使用的脈衝閥(General Valve Corp., Series 9)是利用螺線型(solenoid mechanism)電導的機械原理所製成，當螺線型線圈通電時會產生一個暫時磁場，這個暫時磁場會將磁鐵往後拉而造成閥門開啟，脈衝閥的內部構如圖七所示。脈衝式產生的分子束其分子密度(molecular density)較連續式的分子束來的高，且造成的分子束內部速度分佈較窄、背景雜訊低，故這部份的抽氣幫浦不必具有很高的抽氣速率，因此較符合實驗需求。出口噴嘴直徑為 0.15 mm，在噴嘴(nozzle)前 10.5 mm 處裝置一個高 20 mm，底部直徑 20 mm，頂口直徑為 1mm 的圓錐狀撇取器，脈衝閥所形成的脈衝分子束，經過圓錐狀撇取器(skimmer)進入游離區。為了使分子束配合雷射的頻率，我們利用數位

延遲/脈衝產生器(digital delay / pulse generator, Stanford Research System, DG535)來控制閥門的頻率並利用一部脈衝閥控制器來控制脈衝閥的開啟時間，我們一般設定開啟時間為 100 μs ，頻率為 10 Hz，開啟時間亦可隨實驗需要再作調整。脈衝閥打開時樣品蒸氣便藉著載氣(本實驗是利用氬氣做為載氣)一起由高壓腔體經噴嘴(nozzle)進入真空室中，且在夠高的壓差下(一般實驗條件下，脈衝式氣體閥門的高壓腔壓力 P_0 約為 2000-1200 torr)達到自由膨脹(free expansion)，產生超音速脈衝分子束(supersonic jet)。經過自由膨脹的分子溫度接近 4 K，對具有較多運動自由度(degree of freedom)的多原子分子進行實驗時有極大的幫助，因為在如此的低溫下，我們可以認為分子是處於零振動零轉動的基態。除了脈衝閥控制器提供的訊號外，我們也在脈衝閥的開口處裝置一個自製的麥克風，將訊號接到示波器，用來幫助觀察分子束運作的情形。腔體之下依序接電動式閥門、擴散幫浦(Alcatel Crystal 202UHV; diffusion pump, DP)及粗抽機械幫浦(Alcatel LS 90S1)。



圖六、飛行時間質譜儀內部構造圖。



圖七、分子束脈衝閥剖面結構示意圖。

b. 游離區

此部份為分子束被雷射激發和游離的區域，包含了飛行時間鏡組 (TOF lens) 及聚焦鏡組 (Einzel lens)，整個區域的體積大約為 31 L，此氣室的壓力是由頂部所接的一個 ionization gauge 所偵測，通常背景壓力在 5×10^{-9} torr 以下。實驗時，雷射由游離區左右兩端經聚焦鏡 (焦距為 105 cm) 透過腔體設計的窗口進入腔體，與分子束成 90 度垂直，而這二道雷射光和分子束交會的地方稱為游離中心，作用區域在飛行時間鏡組 U1、U2 兩電極板中間，距離撇取器 50 mm，而飛行時間鏡組由四片電極所組成，從圓形撇取器由近至遠分佈分別為 U1、U2、U3 及 U4，這四片電極板彼此的間距為 25 mm、10 mm 及 10 mm。中央孔徑為 13 mm 且均覆蓋一層鎳網 (Ni mesh)，加鎳網的目的在於使中央孔為一均勻電場。U2-U3 及 U3-U4 則是形成二階段加速質譜儀 [50]，調整電極板間的電壓可以最佳化實驗中的質量解析度。U1 為一個負電場，其主要的功能為在執行 MATI 實驗時將直接游離的正離子與處於高雷得堡態的中性分子分開，負電場 U1 將直接游離的正離子往反方向吸引，而處於高雷得堡態的中性分子則不受影響繼續前進，通過 U2-U3 時再產生脈衝電壓將其場游離並加速往偵測器飛去。U1 電壓一般設定為 -2.50 伏特 (-1.0 V / cm)，offset 為 0.15 V。這些實驗條件也是依實驗情形做適當的調整。在執行 1C 及 2C-R2PI 實驗

時，不需使用 U1 電場，因此我們令 U1 為零電位，而 U2 及 U3 的電壓分別由二具電源供應器(BERTAN. Model 210-05R)的提供約 2200 V 及 2000 V，U2 及 U3 的電壓將視實驗情形而適當的調整，在本實驗中為 2200 V 及 2030 V，而 U4 則維持在接地(ground)的零電位。

位於飛行時間鏡組後有三片電極 U5、U6、U7 所組成的聚焦鏡組(Einzel lens)。U5 和 U7 為接地，位在中央的 U6 則接一高壓電源供應器(Stanford Research System Inc. Model PS350)用以輸出電壓(一般使用範圍為 100-800 V，實際電壓大小須依實驗情形進行調整)，這兩個飛行時間鏡組與聚焦鏡組為飛行時間質譜儀的核心。腔體之下依序接電動式閥門、分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, TMU-521P, TP : 8” 抽氣速率為 521 L/s)及粗抽機械幫浦(Balzer DUO-20C)。

c. 飛行導管

這部份即是所謂的零場區域，離子經過聚焦後來到完全沒有任何的電場作用的飛行導管，目的是使帶有相同動能而具有不同質量的離子飛行到此區域後到達偵測器的時間不同，形成飛行時間質譜儀。此區域背景壓力一般也維持在 5×10^{-9} torr 以下。腔體之下依序接電動式閥門、分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, Balzers TPU-240 : 6” 抽氣速率為 240 L/s)及粗抽機械幫浦(Balzer DUO-20M)。

d. 離子偵測區

此區位於飛行時間質譜儀的末端主要是放置一部離子偵測器，功能為偵測實驗所產生的離子訊號，本實驗室的離子偵測器是由一組二片的微通道片(microchannel plate, MCP)相疊而成，而在 MCP 前有一接地的電極片，目的在確認被偵測離子在進入 MCP 之前為一平坦的零場(field free)區。MCP 的結構如圖八所示。這種 MCP 在二千伏特的電壓差(實驗上分別通以-2200 及-200 V 的電壓)時效率最高，每片 MCP 的直徑為 33 mm，厚度 0.46 mm，其上約有 2×10^5 個通道，每個通道的孔洞直徑為 10 μm ，每個通道設計為 12° 之斜角，通道的作用相當於一個電子倍增管(electron multiplier)。當離子進入通道撞擊管壁後則會有數個電子逸出，逸出的電子又在通道內反覆撞擊，最後產生大量的電子(本實驗室的 MCP 增益值約 4×10^7)，底部金屬片承接此大量電子後，產生電流，電流經轉換後，輸送至訊號收集儀器上，產生實驗的質譜訊號。一般 MCP 可分為一片式(Single MCP)、兩片式(Chevron MCP)，及三片式(Z-stack MCP)三種種類，一片式的 MCP 增益值約 10^4 ，兩片式的 MCP 增益值約 10^7 ，而三片式的增益值約 10^{10} ，Single MCP 的增益值太小，將導致質量訊號微弱，轉換成光譜時光譜訊號便不明顯；Z-stack MCP 的增益值太大，超出訊號收集器的負荷量(本實驗室的質量訊號收集器輸入限制為 ± 300 mv)，因此最

適合本實驗的種類為兩片式的 Chevron MCP。MCP 的敏感度極高故存在的環境需處於高真空下，否則會破壞其結構，MCP 上的孔洞會被空氣中的雜質所阻塞而影響效率，因此我們必須保持偵測區的高真空度低於 10^{-7} torr。一般在真空中，本實驗室 MCP 電壓的提升方法為每五分鐘加-100 V，當兩片 MCP 的電壓至-200 V 後，則每五分鐘加-500 V 將其中一片電壓提升至-2200 V，但若 MCP 曾曝露於大氣下，則下次加電壓時就必須以每三十分鐘加-100 V 的速度將 MCP 提升至-2200 V，非常耗時，因此本實驗室在飛行導管與離子偵測區之間加裝一個手動閥門，避免在開腔更換樣品時 MCP 直接曝露在大氣中。

本實驗中用來收集訊號的儀器分兩種，一為數位示波器用來測雷射光的強度(LeCory waverunner 104MXi)，另為收集離子訊號之儀器為多通道訊號收集器 MCS(multi-channel scaler, Stanford Research Systems, SR430)。MCS 螢幕上 X 軸的基本單位稱為 bin(可設定 bin 的寬度分別為 5 ns、40 ns、...、10 μ s 等，實驗上通常設定為 40 ns，但若像此次實驗研究對象為同位素分子，則為了增加質譜解析度設定成 5 ns)，若設定 bin 為 40 ns，記錄訊號一次長度為 1 K (1K = 1024 bins)，則時間窗的範圍即為 $40 \text{ ns} \times 1 \times 1024 \text{ bins} = 41 \mu\text{s}$ 。具不同質量的離子飛行時間在 41 μ s 內皆可被記錄下來，簡單來說，bin 的大小決定了我們觀測到的飛行時間寬度，因此設定值會隨著研究的分子

質量的不同而有所差異。除此之外，有時候因外在因素所造成的干擾可調整 MCS 的 offset 以移除這些干擾，若分子因質量太大導致飛行時間過長，也可利用 offset 的功能使質量訊號能夠正確顯示於 MCS 上。

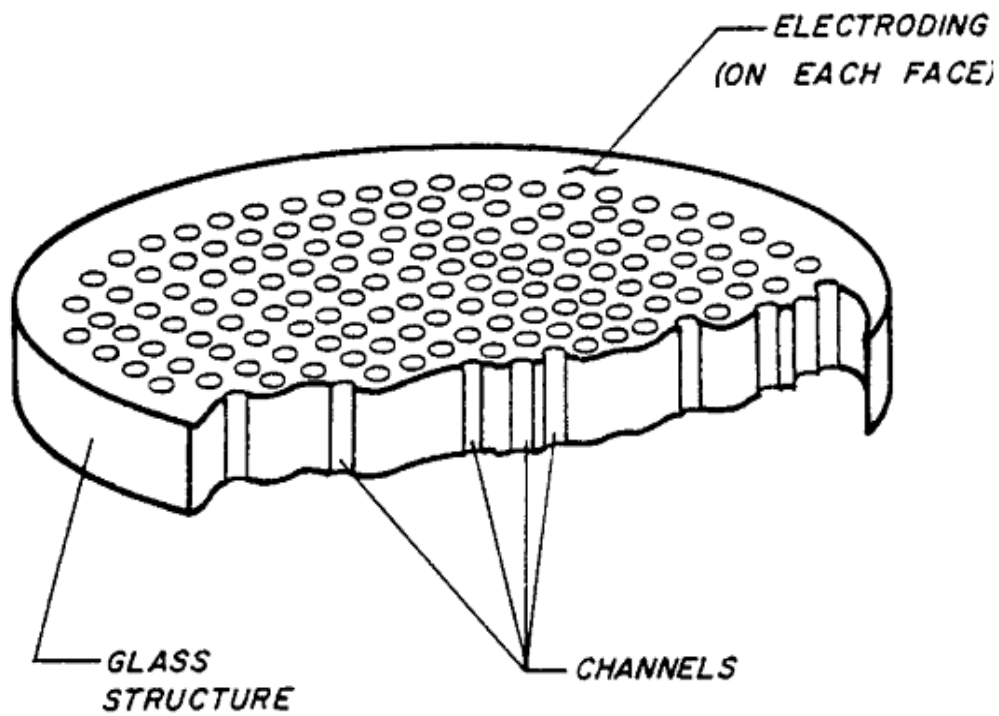
Y 軸的單位為 cnts，一般我們使用 MCS 收集時將訊號驅動電壓設定在 -10 mV，用來區別雜訊與離子訊號，在增益值為 4×10^7 的情況下，一個 cnts 代表有 3×10^7 個離子被 MCP 收集到。

$(10 \times 10^{-3} = [N \times 4 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-19}] \times 50 \Omega, N = 3 \times 10^7, 50 \Omega$ 為訊號傳輸線 RG58/U 的電阻)。

實驗中我們可以設定每次掃描的質量訊號累加數，一般設定為 300 次，雷射及脈衝閥的頻率皆為 10 Hz (整個實驗的流程以 0.1 秒為一個循環)，因此在某一個波長收集質量訊號的時間為 300×0.1 秒 = 30 秒，而我們設定雷射每一步波長變化 0.04 nm，因此當我們設定取樣數為 300 時，掃描 4 nm 光譜所需的時間約為 50 分鐘。雖然，收集次數越多可以摒除掉雷射波動所造成的影響，光譜訊號也會更加明顯，但須付出較多的時間。雖然數位示波器也可用來記錄飛行質譜，但其記錄方式為訊號的平均，而非累加的性質，此項優勢能將訊號原貌呈現出來，但卻無法累加微弱的離子訊號，因此本實驗室以 MCS 作為質量訊號的收集器。本區域腔體之下依序接電動式閥門、分子渦

輪幫浦(turbomolecular pump, Balzers TPU-240:6” 抽氣速率為 240 L/s)

及粗抽機械幫浦(Balzer DUO-20M)。



(CUTAWAY VIEW)

圖八、MCP 剖面結構簡圖。

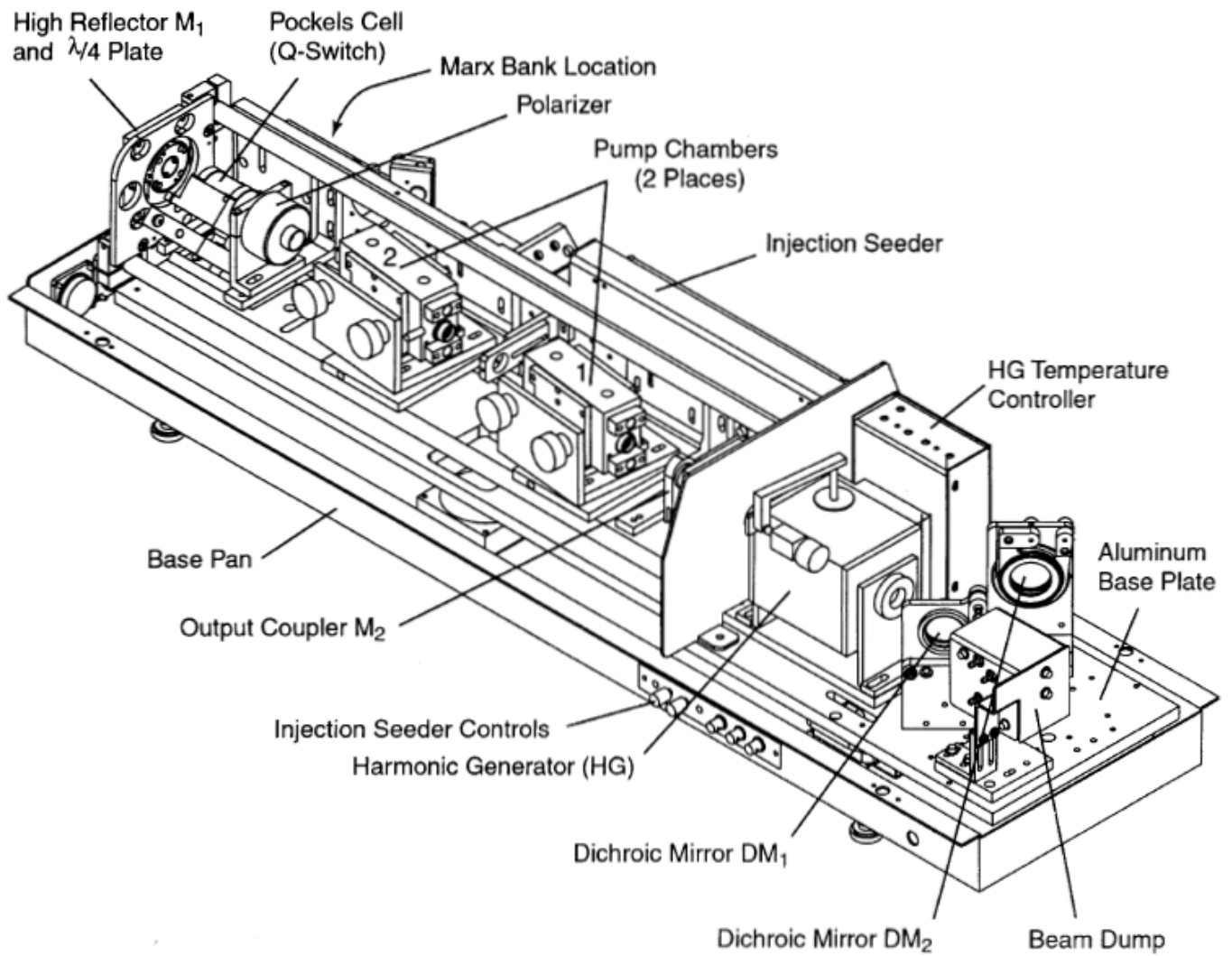
二、雷射系統

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)，染料雷射可提供一可調波長的雷射光源，加上倍頻器後可產生實驗所需的紫外光雷射，整套雷射系統可簡略分為以下兩個部份: a. Nd:YAG laser、b. dye laser，接著分別針對這兩部分說明。

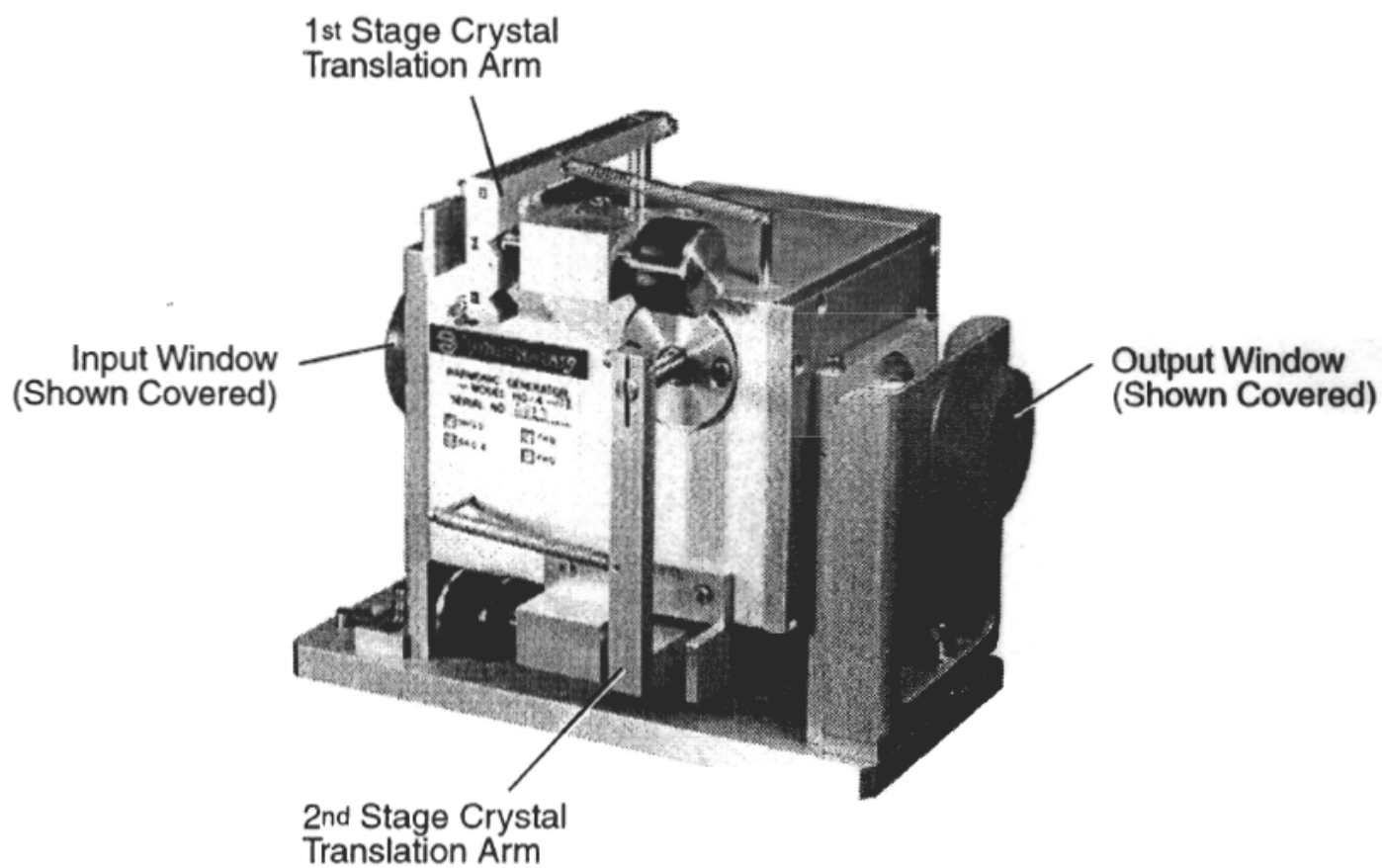
a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd:YAG laser)

由於實驗需求，本實驗室共有兩套雷射系統，所使用的兩台 Nd:YAG laser 皆為 Spectra-Physics 公司生產的 Quanta-Ray Lab-Series 系列，產品型號分別為 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(LAB-150 的脈衝能量為 689 mJ/pulse @ 1064 nm、393 mJ/pulse @ 532 nm、220 mJ/pulse @ 355 nm，而 LAB-190 的脈衝能量為 1120 mJ/pulse @ 1064 nm、535 mJ/pulse @ 532 nm、330 mJ/pulse @ 355 nm)，LAB-150 的結構圖如圖九所示。Nd:YAG laser 利用氙(Xe)燈激發 Nd^{3+} 離子，產生單一波長 1064 nm 的紅外光雷射，再經由光-電品質調制(Q-Switch)讓雷射在居量反轉(population inversion)達到最高時釋放出，使雷射的輸出功率能夠達到最好(本次實驗在 Xe 燈啟動後經過 210 μs 的延遲時間後 Q-Switch 讓雷射由共振腔中釋放出來)。

波長 1064 nm 的紅外光雷射經倍頻器(harmonic generator, HG)中的倍頻晶體(potassium dideuterium phosphate, KD*P)倍頻後，可產生二倍頻(532 nm)或三倍頻(355 nm)的雷射光源，由染料雷射的波長範圍來決定應使用何種波長的 Nd:YAG laser 去激發染料雷射，通常若染料雷射未倍頻前的波長在 540 nm 以上，以 532 nm 的 Nd:YAG laser 去激發，540 nm 以下則以 355 nm 的 Nd:YAG laser 去激發。倍頻後的雷射同時存在著基頻與倍頻的雷射光源，因此必需進行分光的工作，在導引雷射進入染料雷射前，會使用二片分光鏡(dichroic mirror, DM)來進行分光而得到實驗所需要的特定波長(532 nm 或 355 nm)的雷射光，但必須注意不同特定波長(532 nm 或 355 nm)應使用不同的分光鏡。若 Nd:YAG laser 輸出功率有變弱的現象，可利用雷射的 single shot 模式，將未倍頻的 1064 nm 紅外光雷射打在感光片上以觀察雷射的 burn pattern，理想的 burn pattern 近似一同心圓，若 burn pattern 呈現橢圓狀，則需要微調共振腔的長度，待 burn pattern 恢復正常後再利用倍頻器上的 crystal translation arm 調整倍頻晶體角度直到倍頻後的輸出功率達到最大，倍頻器如圖十所示。若經檢查過後 burn pattern 沒有問題，則可能是氬燈管老化需要更換，一般情況下氬燈管約每半年需更換一次。



圖九、Spectra-Physics LAB-150 結構圖。

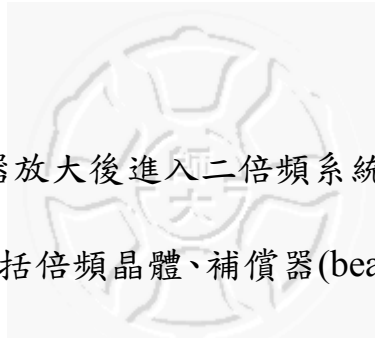


圖十、倍頻器(harmonic generator, HG)。

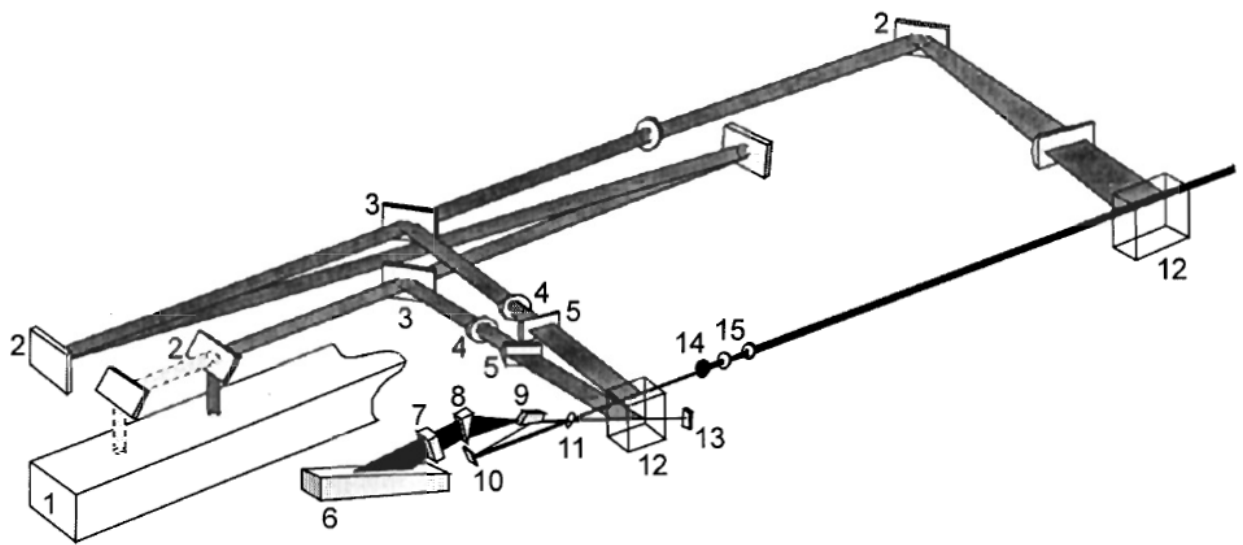
b. 染料雷射(Dye Laser)

本實驗室所使用的染料雷射為 Lambda Physik Scanmate UV，染料雷射主要由染料循環系統、振盪器(oscillator)、放大器(amplifier)及二倍頻系統(second harmonic generation, SHG)四個部分構成。染料循環系統共有二組，分別提供給振盪器及放大器使用。二組循環系統分別由直流馬達、循環管路、染料槽(dye cell) 和染料貯存器(dye reservoir) 所構成。染料貯存器瓶有大小兩種，分別貯存 800 mL 及 200 mL 的染料，800 mL 的染料溶液供放大器使用，200 mL 的溶液則是供振盪器使用，染料溶液的濃度必須依照染料手冊(EXCITON, INC.)[51]配製，以本次實驗所用到的染料 R 590 (MW 479.02)為例，振盪器所需的染料溶液濃度為 2.2×10^{-4} mol/L，而放大器所需的染料溶液濃度為 3.2×10^{-5} mol/L，因此需取約 0.021 克的 R 590 配成 200 mL 的染料溶液，及 0.012 克的 R 590 配成 800 mL 的染料溶液。染料溶液的濃度與溶劑的選擇皆與染料雷射的激發源(pump source)有關，本實驗室使用 Spectra-Physics 的 Nd:YAG laser 作為 pump source，在此條件下大部分的染料溶液皆以甲醇作為溶劑，溶液的酸鹼性也會影響染料的放光範圍，例如另一個染料 Fluorescein 548，就必須保持溶液中含有 200 mg/L 的 NaOH，而染料溶液的濃度可視實驗需求做些許調整，必要時亦可將兩種染料相互混合來得到所需雷射波長範圍。

當染料溶液經直流馬達輸送至染料槽中循環，此時 532 nm 或 355 nm 的雷射光被引入，約有百分之十的激發光源以分光鏡分出以用來激發振盪器中的染料分子，其餘的激發光源在約 3 ns 的延遲後激發放大器(amplifier)中的染料分子。光源在振盪器中的光學組件腔體中振盪做預放大，放大產生的雷射再與放大器受激發的光束結合而增加雷射的強度，振盪器產生的光在進入放大器之前會通過一個 beam expander 增加光的面積並將雷射分佈在光柵(grating)上，藉由調控光柵的角度來選取不同波長的雷射輸出，染料雷射內部的光路行進路線如圖十一所示。



當雷射經過放大器放大後進入二倍頻系統，使雷射波長能達到紫外光區，二倍頻系統包括倍頻晶體、補償器 (beam walk-off compensator) 和分光器 (beam separator) 三個部份，本實驗室使用的倍頻晶體有 BBO-I 及 BBO-III 兩種，成分為偏硼酸鋇 BaB_2O_4 ，分別適用於不同雷射波段，BBO-I 的適用範圍在 440-590 nm，而 BBO-III 的適用範圍在 540-845 nm，當雷射進入倍頻系統，此時倍頻晶體會對應不同的角度而將入射波長進行倍頻，過程中光路雖因此改變，但可以藉由補償器加以修正。倍頻後的雷射光會混合倍頻前的可見光以及倍頻後產生的紫外光，因此必須裝置經由四面鏡片所組成的分光器將兩者分離，只留下倍頻後的紫外光，以反射鏡組引入真空腔體內進行實驗。



- 1 LPY 150 / LPY 400 Q-switched Nd:YAG laser head
- 2 Mirror
- 3 Beam splitter
- 4 Cylindrical lens (expansion)
- 5 Cylindrical lens (focussing)
- 6 Grating
- 7 Intracavity etalon
- 8 Beam expander
- 9 Lambda Super Pure™ outcoupling
- 10 Folding mirror
- 11 Brewster window
- 12 Dye cell
- 13 End mirror
- 14 Pinhole
- 15 Telescope

圖十一、Lambda Physik Scanmate UV 染料雷射內部光路圖。

三、 同步與訊號收集

在實驗進行中，脈衝閥開啟的時間、分子束飛行的速度、雷射閃光燈開啟的時間、雷射 Q-Switch 的延遲時間、各電場的開啟時間及訊號傳輸的速度等眾多實驗條件都需要配合，為了使實驗能順利的進行，我們必須在某一時間與空間的定點完成實驗所牽涉的各種動作，為了達到這項目的，因此需要有觸發信號的控制來控制時間的先後順序，給予各種儀器指令動作，如此才有辦法在指定的空間內以一致的作用時間完成實驗，這就是同步的意義。本實驗室使用兩台(G1、G2)數位延遲/脈衝產生器(digital delay / pulse generator, Stanford Research System, DG535)作為延遲時間的控制器，延遲/脈衝產生器與實驗儀器的連接方式如圖十二所示，DG-535 的時間設定以 T_0 為時間起點，其後有 A、B、C、D 等四個時間點可任意調整延遲時間，各個時間點可單獨使用亦可組合使用。本次實驗以 G2 的 T_0 做為脈衝閥的開啟時間，並將 G2 的外部觸發(EXT TRIG)連結 G1 的 T_0 ，使 G1、G2 能夠達到同步，G1、G2 的延遲時間設定如下：

G1:

$$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$$

$$B = A + 25 \mu\text{s}$$

$$C = A + 210 \mu\text{s}$$

$$D = C + 9.3 \mu\text{s}$$

G2:

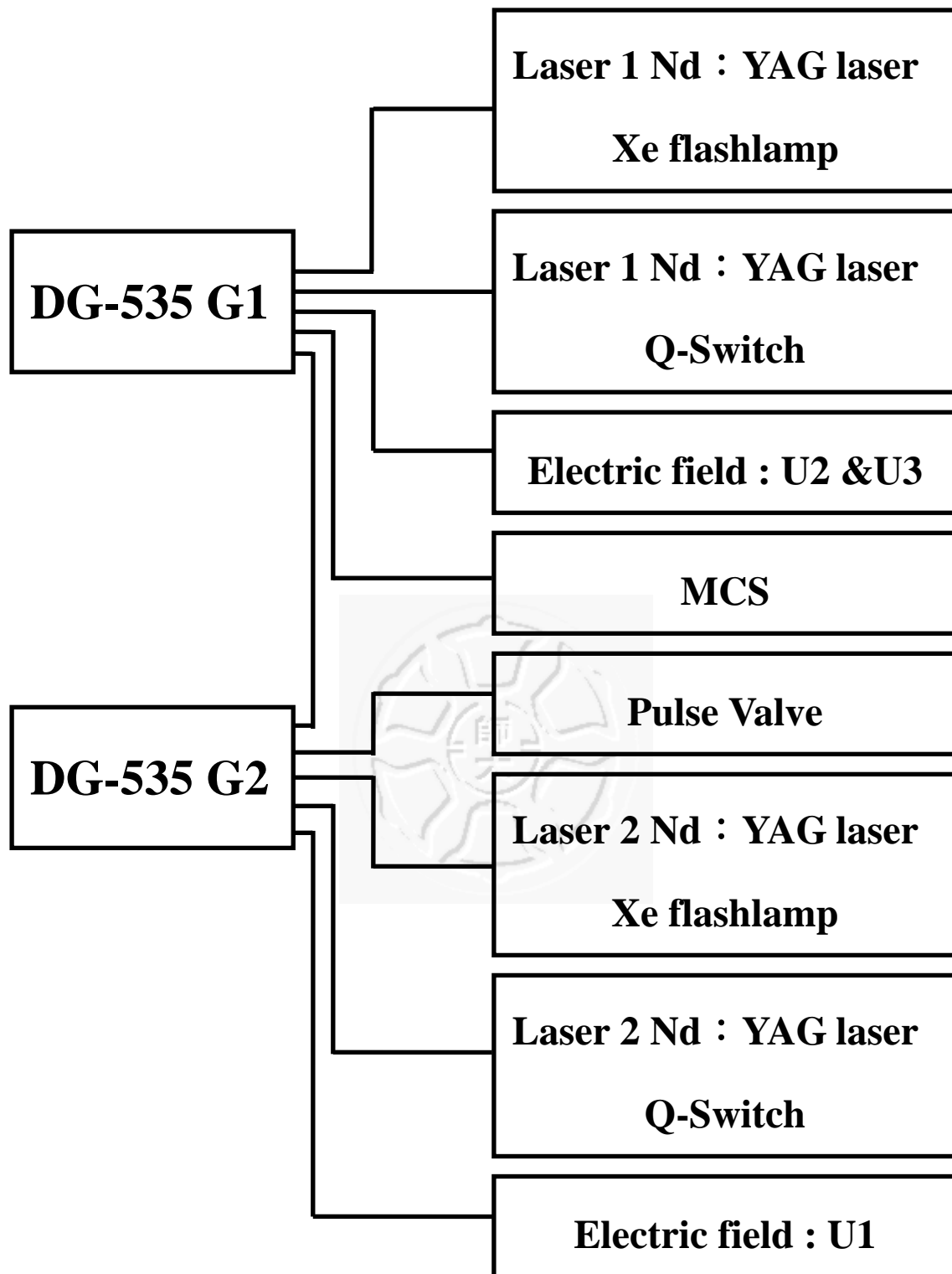
$$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$$

$$B = A + 25 \mu\text{s}$$

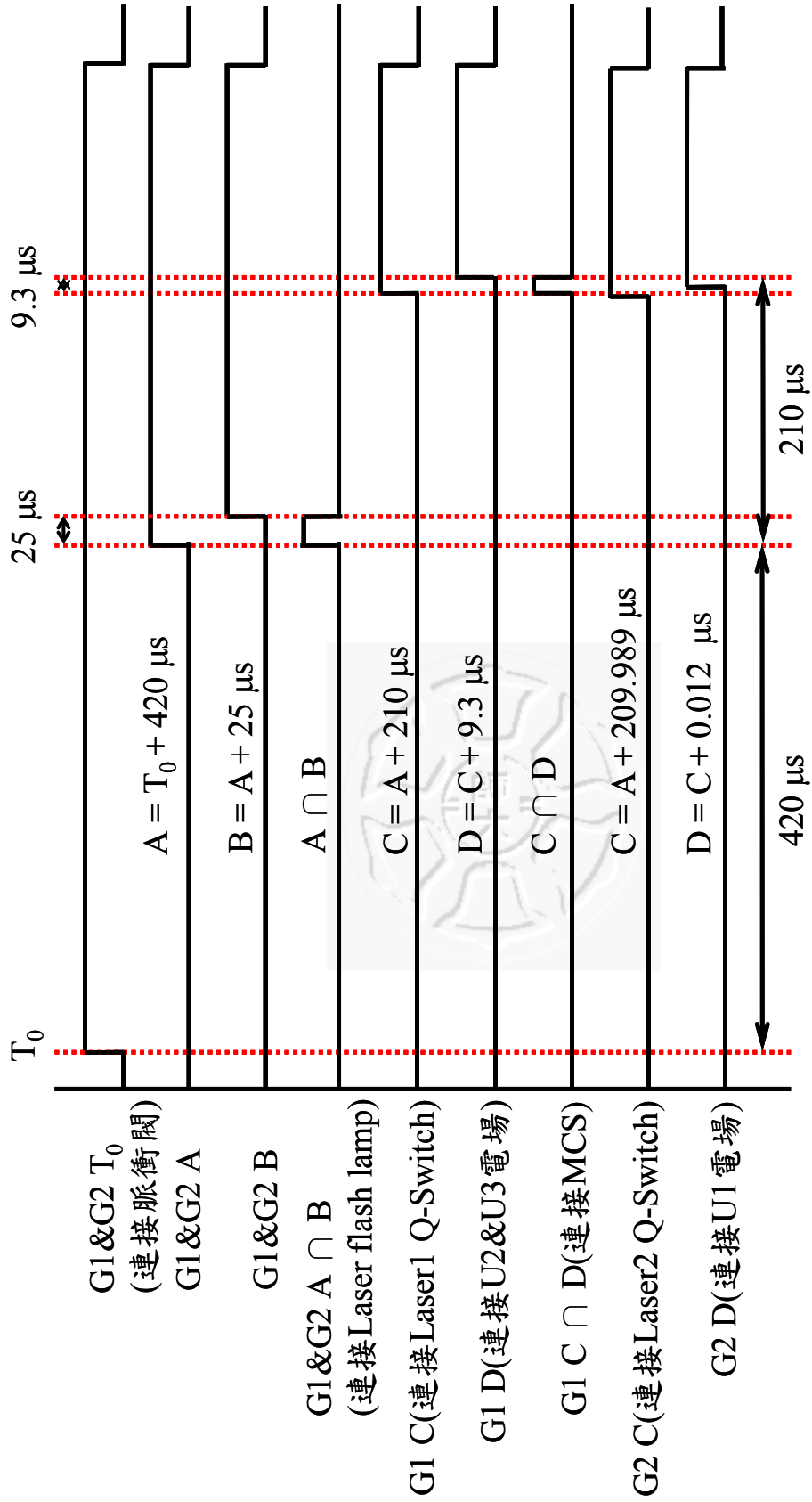
$$C = A + 209.989 \mu\text{s}$$

$$D = C + 0.012 \mu\text{s}$$

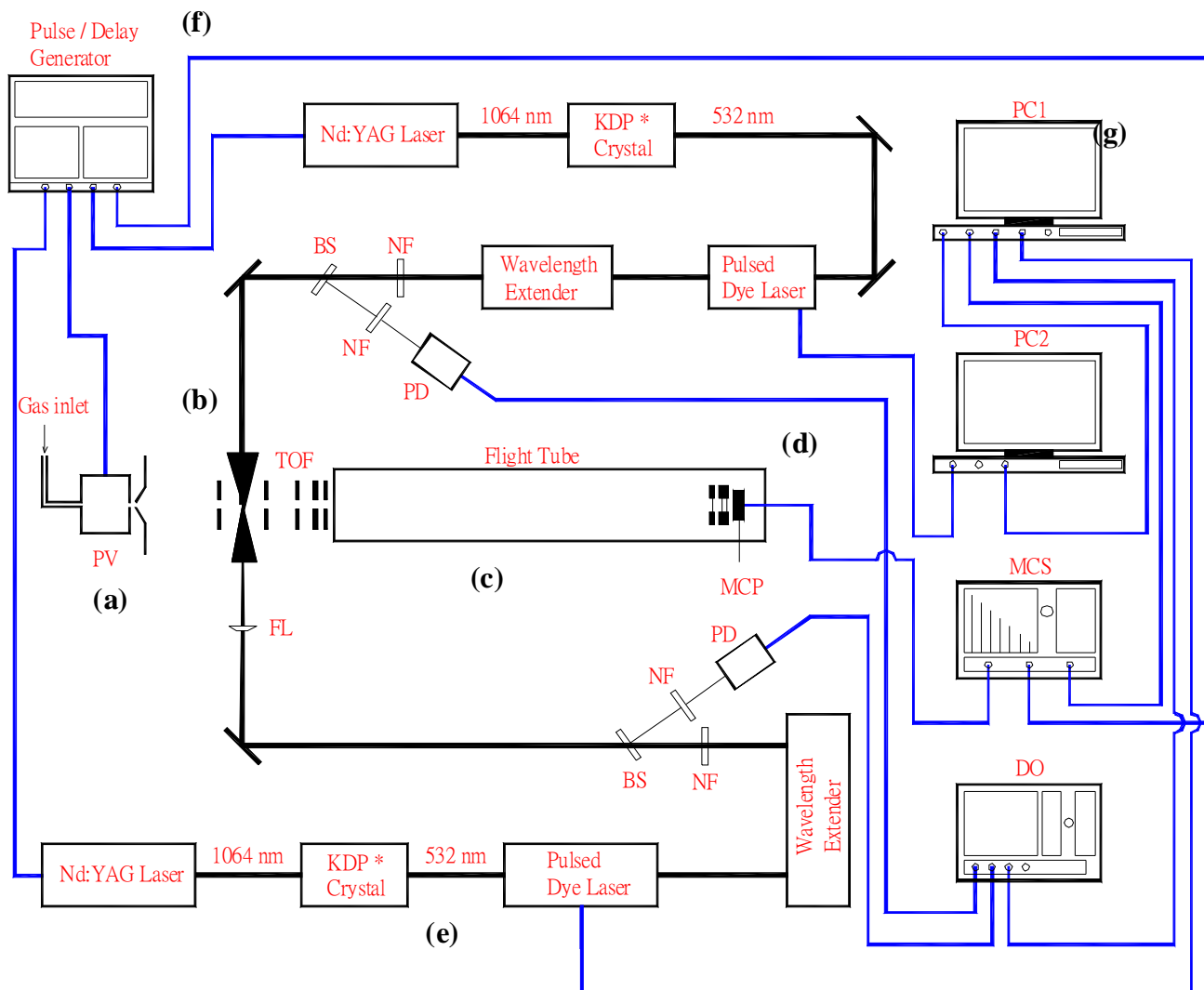
在 G1 中，以 $A \cap B$ 連結雷射系統 1(laser 1) Nd:YAG laser 的氬燈管，表示在脈衝閥打開 420 μs 後，以一個寬 25 μs 的脈衝訊號去觸發氬燈管的啟動。以 C 連結 laser 1 Nd:YAG laser 的 Q-Switch，表示在氬燈管啟動 210 μs 後，觸發 Q-Switch，使雷射由共振腔放出。以 D 連結正脈衝電場 U2、U3，表示在 Nd:YAG laser 放光的 9.3 μs 後，觸發 U2、U3 電場的啟動。以 $C \cap D$ 連結多通道訊號收集器 MCS 的 TRIGGER IN，表示在氬燈管啟動 210 μs 後以一個寬 9.3 μs 的脈衝訊號去觸發 MCS 的啟動。在 G2 中，以 $A \cap B$ 連結雷射系統 2 (laser 2) Nd:YAG laser 的氬燈管，以 C 連結 laser 2 Nd:YAG laser 的 Q-Switch，雖然在 G1、G2 中 C 的延遲時間不完全相同，但此部份的差異主要來自於訊號傳輸線的長度不同(影響大)，及雷射光路的行進路線的不同(影響小)，實際上兩台雷射是同時到達游離區，最後以 D 連結負脈衝電場 U1，表示在 Nd:YAG laser 放光的 0.012 μs 後，觸發 U1 電場的啟動(只有在 MATI 實驗中才啟動 U1 電場)，圖十三為延遲時間示意圖。為了配合雷射的脈衝頻率 10 Hz，我們利用 DG535 將所有與其連接的儀器都設成 10 Hz，因此整個實驗的流程以 0.1 秒為一個循環。整體的實驗儀器簡圖如圖十四所示。



圖十二、延遲/脈衝產生器 DG-535 G1、G2 與實驗儀器連接圖。



圖十三、DG-535 延遲時間示意圖。



圖十四、實驗設備簡圖。真空系統包含(a)束源氣室(內含脈衝閥)、
 (b)游離區(內含加速電場)、(c)飛行導管、(d)離子偵測區，
 另有(e)游離光源、(f)同步控制、(g)訊號收集與分析。

肆、 實驗過程

本次實驗所使用的 2,6-dimethylaniline 藥品為 Alfa Aesar 公司所生產，樣品純度為 99 %，所以在實驗之前樣品無須再經過純化。2,6-dimethylaniline 的分子量為 121.18，熔點(m.p.)為 11°C，沸點(b.p.)為 94-95°C，在常溫常壓下為液體，已具備足夠的蒸氣壓，故實驗過程中無須再加熱。而氘取代物 2,6-dimethylaniline-NHD、2,6-dimethylaniline-ND₂ 則是 2,6-dimethylaniline 與重水 D₂O(Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) 純度 100 %，由 2,6-dimethylaniline 以體積比 1 : 2 混合製成[31]，可以經由 TOF 質譜儀，由圖十五所示，紅外線光譜儀 FT-IR，如圖十六所示，藉著這些分析來判斷取代效果，由質譜圖的訊號，得知樣品的量已足夠讓 MATI 光譜進行量測。我們利用 2500-1000 torr 的氬氣作為載氣(carry gas)，由噴嘴(nozzle，孔徑 0.15 mm)經撇取器導入真空腔體而形成分子束。

在進行實驗前必須先尋找這些分子的相關文獻，了解全世界對於這些分子的研究程度，思考自己所做的研究是否能提供新的資訊，具有學術價值，並藉由文獻提供的資訊來幫助自己的實驗能夠順利完成。實驗前亦需查詢樣品的相關特性，例如：熔點、沸點、蒸氣壓等，藉此研判實驗進行時需不需要進行加熱動作來提升分子束的品質，如本次實驗研究的分子 2,6-dimethylaniline 熔點為 11 °C，實驗時就不需

用到加熱裝置。

而分子從基態躍遷至第一電子激發態所需要的能量則是另一個實驗前必須查詢的重要資訊，因為這關係到染料的選擇，若此分子在之前的文獻中並沒有詳細的記錄時，我們便參考類似的分子以作為參考，舉例來說，當我們要進行 2,6-dimethylaniline 2,6-dimethylaniline-NHD、2,6-dimethylaniline-ND₂ 的實驗前，我們可以參考 aniline 及其氘化物 aniline-NHD、aniline-ND₂，研究這些分子的相對關係，再與 *m*-dimethylbenzene 及 aniline 相比較，藉此推論出 2,6-dimethylaniline-NH₂、2,6-dimethylaniline-NDH、2,6-dimethylaniline-ND₂ 從基態躍遷至第一電子激發態所需要的能量大約是多少，相同的方法亦可利用在分子由第一電子激發態游離所需要的能量估計，不過在本次實驗中，由於 2,6-dimethylaniline-NH₂、2,6-dimethylaniline-NDH、2,6-dimethylaniline-ND₂ 從基態躍遷至第一電子激發態所需要的能量已有相關文獻研究，因此不需使用上述方法推論。文獻 [31] 中指出 2,6-dimethylaniline-NH₂、2,6-dimethylaniline-NDH、2,6-dimethylaniline-ND₂ 從基態躍遷至第一電子激發態所需要的能量分別為 34736，34740，34748 cm⁻¹，換算成波長約為 561.10，582.38，571.77 nm(此為未倍頻前的波長，經 SHG 倍頻後才會達到紫外光的波長範圍)，因此我們便選用 Rhodamine 590

作為 2,6-dimethylaniline-NH₂ 、 2,6-dimethylaniline-NDH 、 2,6-dimethylaniline-ND₂ 第一道雷射的使用染料。

當染料更換時我們需要依照染料的波長範圍選擇倍頻晶體，本次實驗選用的染料 Rhodamine 590 可提供的波長範圍為 552-580 nm，此波長範圍正好同時適用於兩種倍頻晶體，但經過測試發現，使用倍頻晶體 BBO-III 可得到強度較強且雷射光斑較完整的紫外光雷射，在決定倍頻晶體後，我們還需利用 Scanmate 的內建軟體進行波長校正的工作，電腦將欲校正的波長範圍均分為五點來校正，以下將介紹如何進行校正：我們使用 Scanmate 軟體來操控染料雷射的倍頻晶體角度及補償器角度，進入軟體之後，首先，選擇 Crystal 選項以進入調整晶體的相關選單，再選擇 Initiate 初始化晶體角度並輸入欲校正的波長範圍，輸入完畢後，選擇 Calibrate 開始校正，此時我們以手動方式控制晶體角度並將空白名片紙置於雷射的出口，一邊調整晶體角度一邊觀察雷射光的品質，當雷射光的品質最佳時我們便定義晶體在此角度，結束完五點校正後，當我們要執行掃描工作時，在此範圍內的波長電腦將會自行調整晶體角度，如此便可確保在此波長範圍內雷射品質，波長校正對於雷射光的品質影響非常大，因此在進行波長校正時必須非常小心謹慎。

當所有準備工作都完成之後，便可開始進行實驗。我們將經過波

長校正的雷射光導入真空腔體中，並調整光路，使雷射能正確作用於分子束上，得到離子訊號後我們可以利用衰減片調整雷射強度，使訊噪比(S/N Ratio)達到最高，並進行質量校正，以確定得到的離子訊號確實來自於樣品分子，本實驗室利用質譜校正得到下面的公式 $T = A + B \times M^{1/2}$ ， $A = 12.147837$ ， $B = 1.822469$ ， T 為離子訊號在MCS上顯示的飛行時間， M 為樣品分子的分子量(此公式是在 U_2 電場 = 2200 V， U_3 電場 = 2030 V， U_2 、 U_3 電場開啟時間為Nd：YAG laser放光後的12.000 μ s的實驗條件下完成，因此在做質量校正時必須先調整成相同的實驗條件)，本次實驗的分子2,6-dimethylaniline，MCS上顯示之時間為32.195 μ s，實際離子飛行時間為20.195 μ s，利用公式反推出的分子量為121.00，與實際值121.18差不多，由此可確定MCS上顯示的訊號確實來自於2,6-dimethylaniline，而之後便可針對這些質譜峰開始進行光譜的掃瞄。

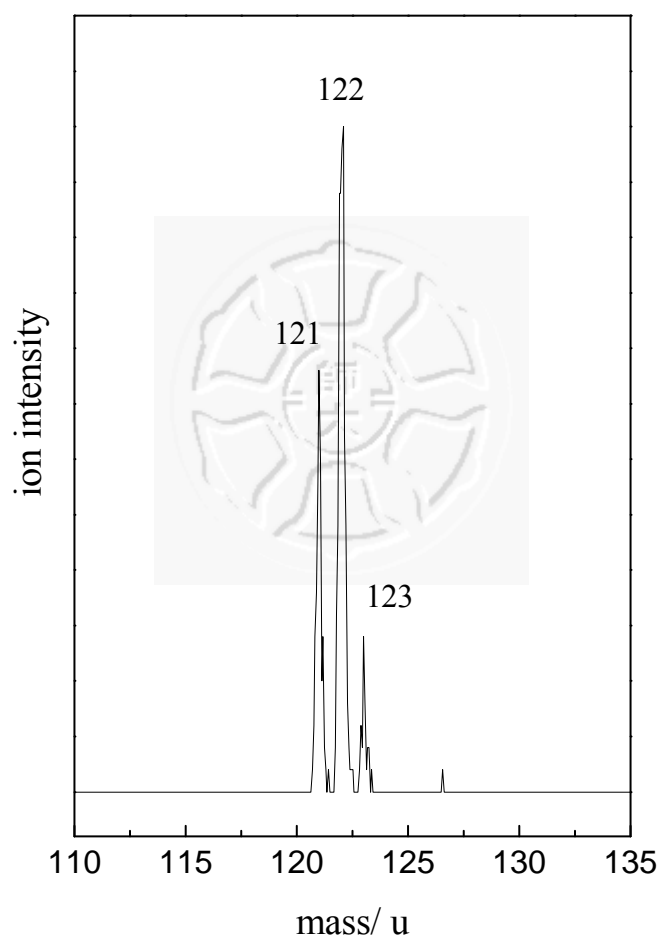
本次實驗將雷射的掃描設定為波長每增加0.04 nm進行一次掃描(此為倍頻前的波長，倍頻後為每0.02 nm掃描一次)，換成波數約為每 2 cm^{-1} 掃描一次，每次掃描，質量訊號在累積300次後形成質譜，在質譜中選擇我們所要偵測的分子質量，再利用電腦程式轉換成我們所要的光譜，如圖十七、十八所示，圖十八(a)為質譜，圖十八(b)為未除以雷射能量的光譜，圖十八(c)為除以雷射能量的光譜。假設我們想得

到一張能量範圍 1000 cm^{-1} 的光譜，就必須掃描約500張的質譜。

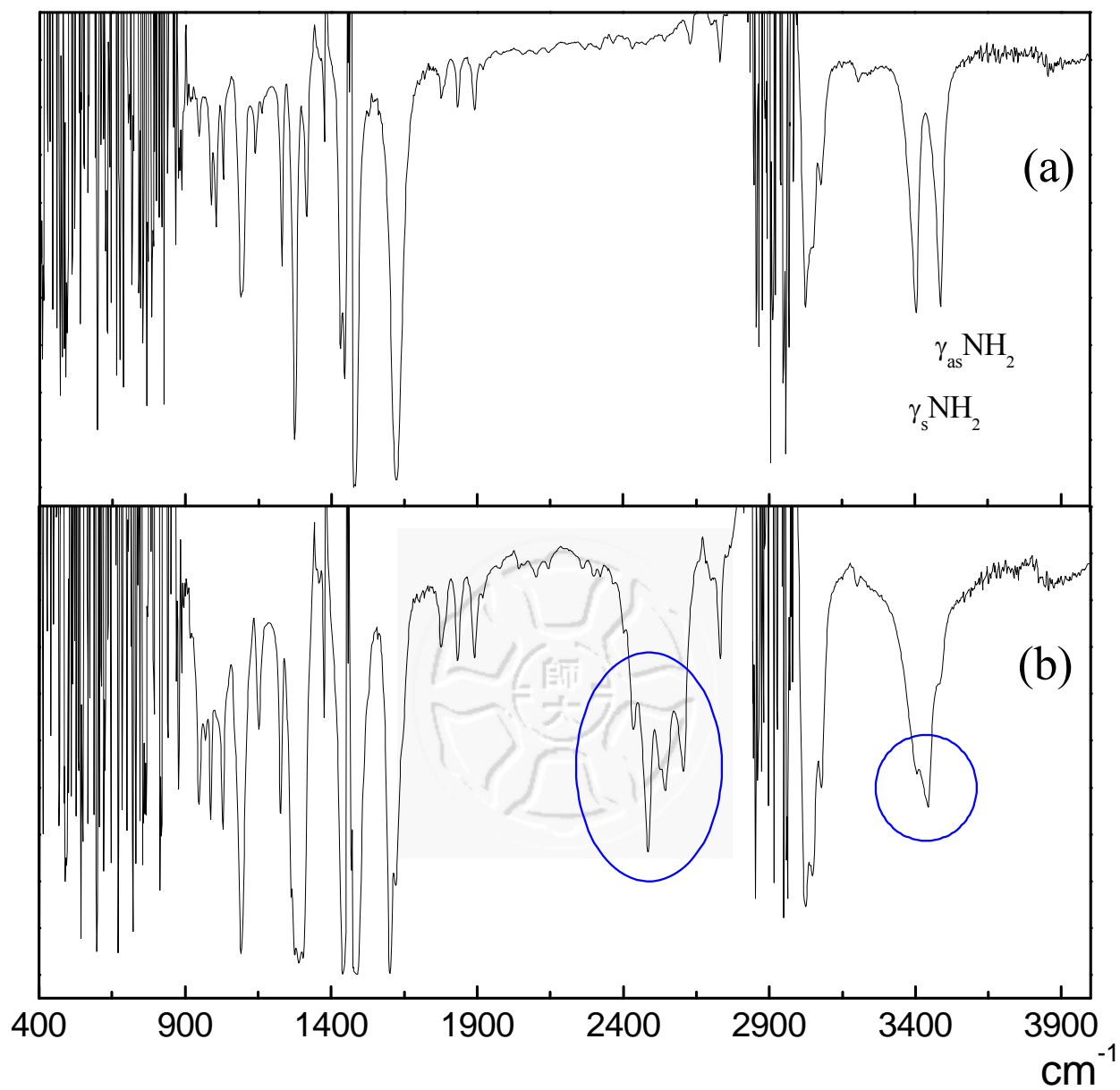
在操作MATI光譜術時，我們通常以單色共振雙光子游離光譜術探查其第一電子激發態的能階，並利用能階作為中間態(通常使用第一電子激發態的零振動態 $S_1(0_0^0)$)，再利用另一道雷射掃描以探知其靠近游離能階以下幾個 cm^{-1} 的高雷德堡態，於是我們可以得到約略的游離能，在執行MATI實驗時，過程中我們所要偵測的中性高雷得堡態分子與直接離子通常會同時產生，所以在產生上述兩種物種之後延遲大約 $0.012\ \mu\text{s}$ 的時間，緊接著我們會開啟一個強度為 $-1.0\ \text{V}/\text{cm}$ 的脈衝電場(U1和U2之間)，電場會將帶有正電荷的直接離子往反方向吸引，而雷得堡態的中性分子則不受影響繼續前進，分離出直接離子以及所要偵測的中性高雷得堡態分子，再經過 $9.3\ \mu\text{s}$ 的時間，我們利用一個約 $+200\ \text{V} / \text{cm}$ 的一個脈衝電場(U2和U3之間)將造成中性的雷得堡態分子的場游離，並將場游離所產生的電子推向偵測器MCP。圖十九為實驗過程示意圖。

由於掃描程式的限制，實驗中一次最多只能掃描 $20\ \text{nm}$ 的光譜 (500 張質譜)，因此無法藉由一次掃描得到完整的光譜，於是在實驗完成後我們必須將分段掃描所得到的光譜銜接起來，並對雷射的波長進行能量校正(雷射 1 及雷射 2 須分別加上 $0.20\ \text{nm}$ 及 $0.14\ \text{nm}$)，標定游離能時須考慮史塔克效應造成的影響加上 $4F^{1/2}$ 的數值，以上工作

皆可利用軟體 OrignPro 7.5 進行處理。取游離臨界值(即 MATI 的 0^+ 光譜峰)時，必須取高能量端得到分子較準確的絕熱游離能，如此便得到準確能量的光譜，再根據這張光譜的吸收峰數值，以理論計算方式對得到的光譜進行標定(assignment)工作。

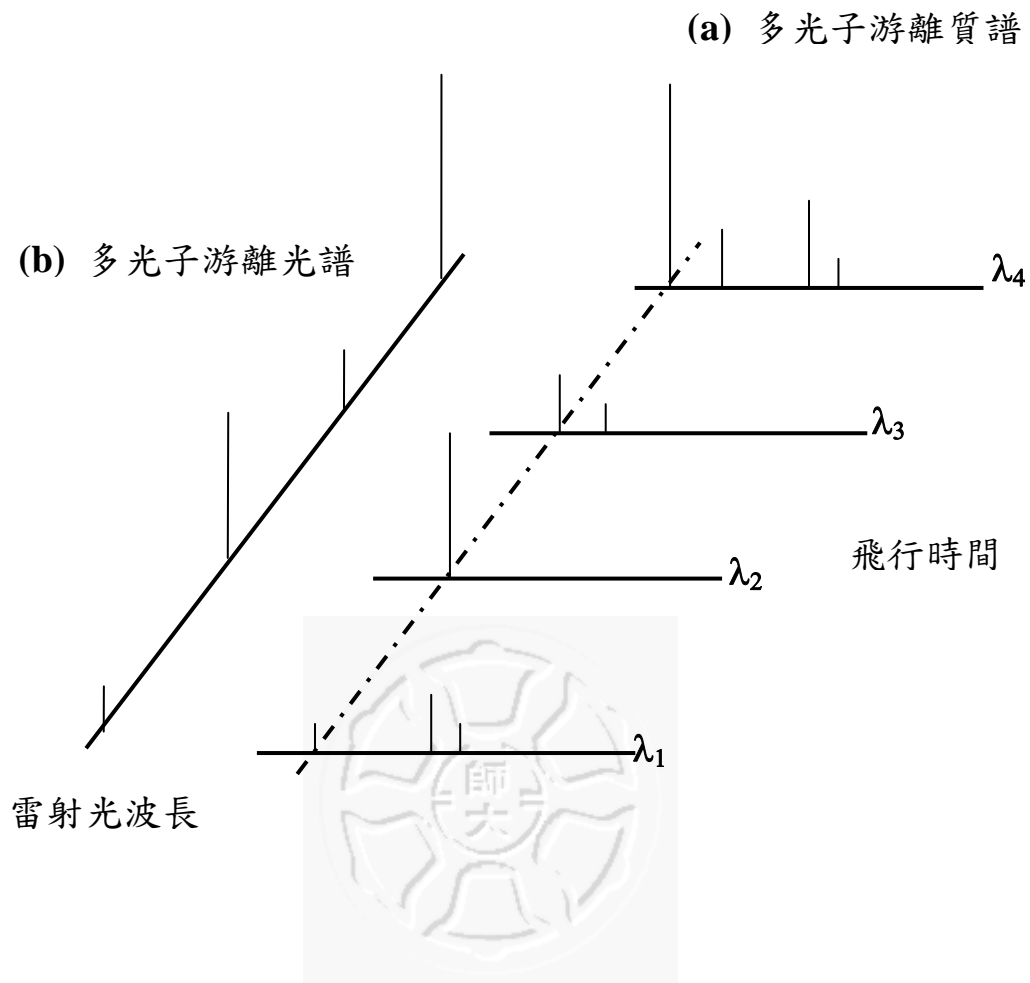


圖十五、樣品質譜圖。

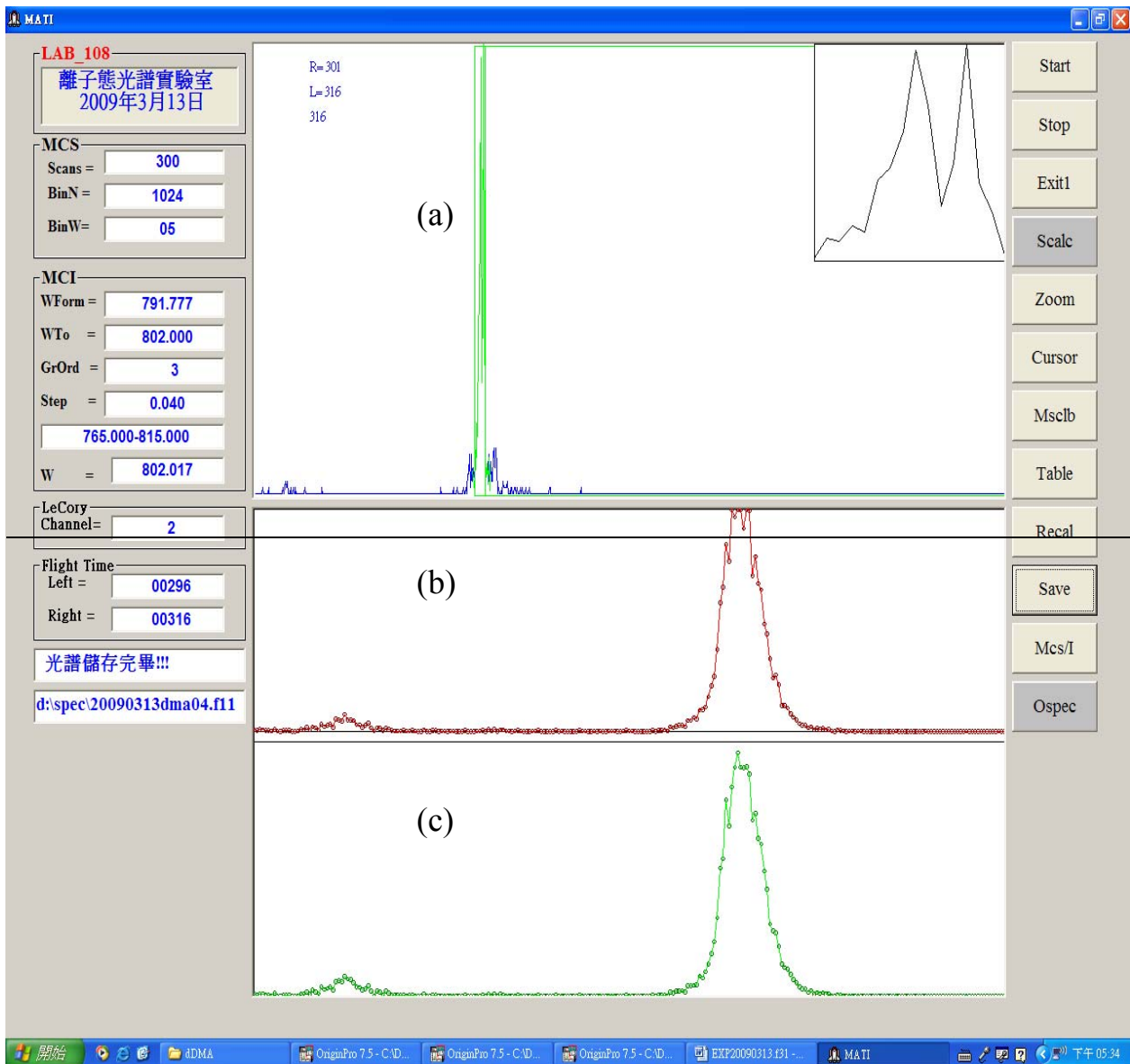


圖十六、紅外線光譜 FT-IR 光譜圖(a)2,6-dimethylaniline 吸收光譜

(b)2,6-DMA、2,6-DMA-NHD、2,6-DMA-ND₂ 混合物之吸收光譜。

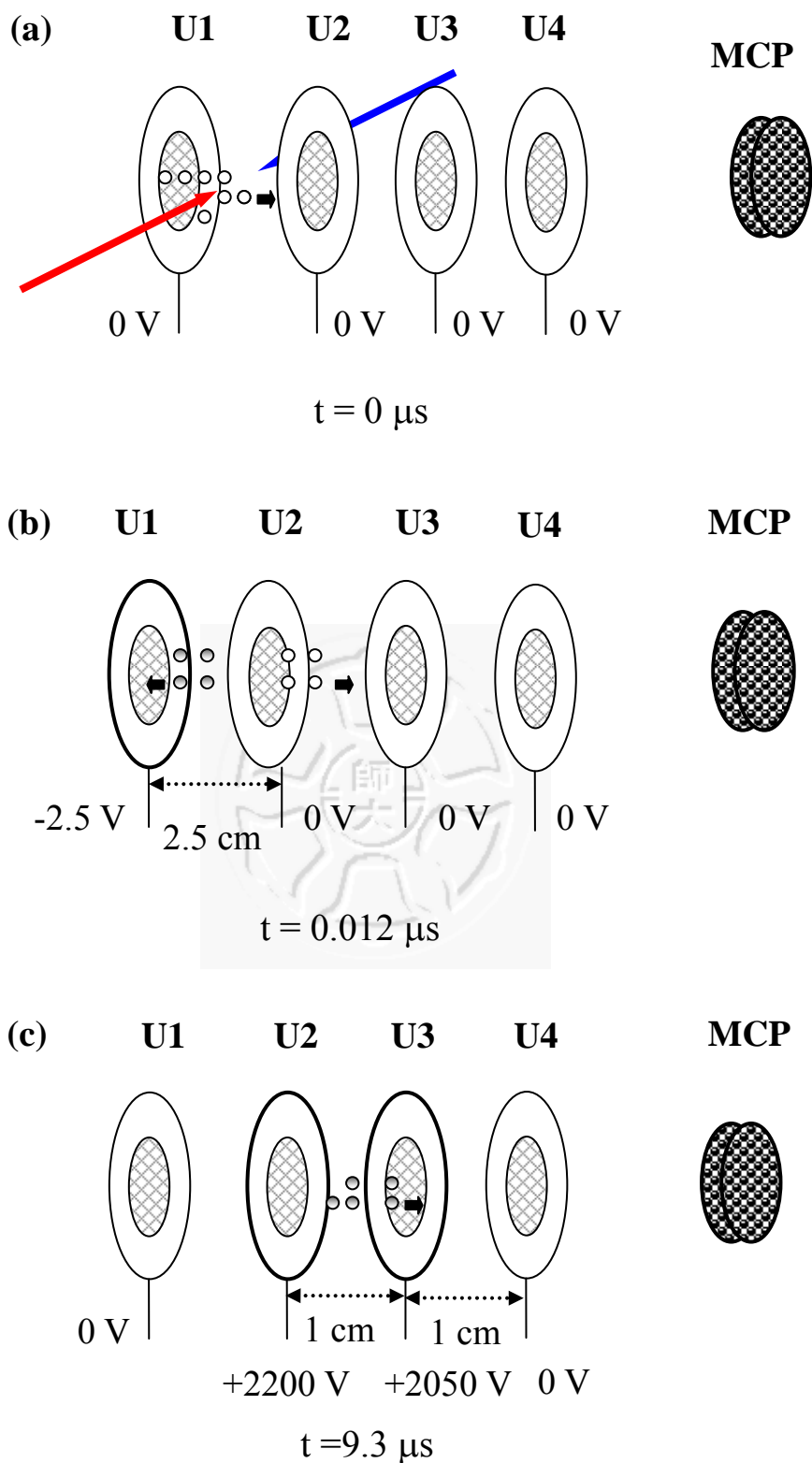


圖十七、質譜轉光譜示意圖。(a)多光子游離質譜圖，是根據改變雷射波長，取得不同波長下的各個質譜圖，可以在 MCS 所開啟的時間窗內，收集到不同質量的離子訊號，具有質量篩選的功能，(b)多光游離光譜，係將選定特定飛行時間的離子訊號與雷射波長作圖，得此光譜圖。



圖十八、掃瞄程式截圖。利用掃描程式將質譜轉換為光譜，(a)為質譜，

(b)為未除以雷射能量的光譜，(c)為除以雷射能量的光譜。



圖十九、MATI 光譜技術實驗操作程序示意圖。時間由雷射作用

於分子束上，產生高雷得堡態分子時算起。

伍、 理論計算

本實驗室的理論計算工作主要使用 HF、CIS 及 DFT 等計算方法利用 GAUSSIAN 03[52]計算出不同電子態的最佳化結構、零點能 (zero-point energy, ZPE)與振動頻率(vibration frequency)，理論計算工作對我們的研究而言是相當必要且重要的工作。圖二十為 2,6-dimethylaniline 各個原子標號的順序示意圖。以下是根據不同電子態所使用的計算方法：

S ₀	S ₁	D ₀
RHF	CIS	UHF
RB3LYP	TD-B3LYP	UB3LYP
RB3PW91	TD-B3PW91	UB3PW91

HF (Hartree-Fock)

CIS (Configuration Interaction Singles)

B3LYP (Becke three-parameter Lee-Yang-Parr)

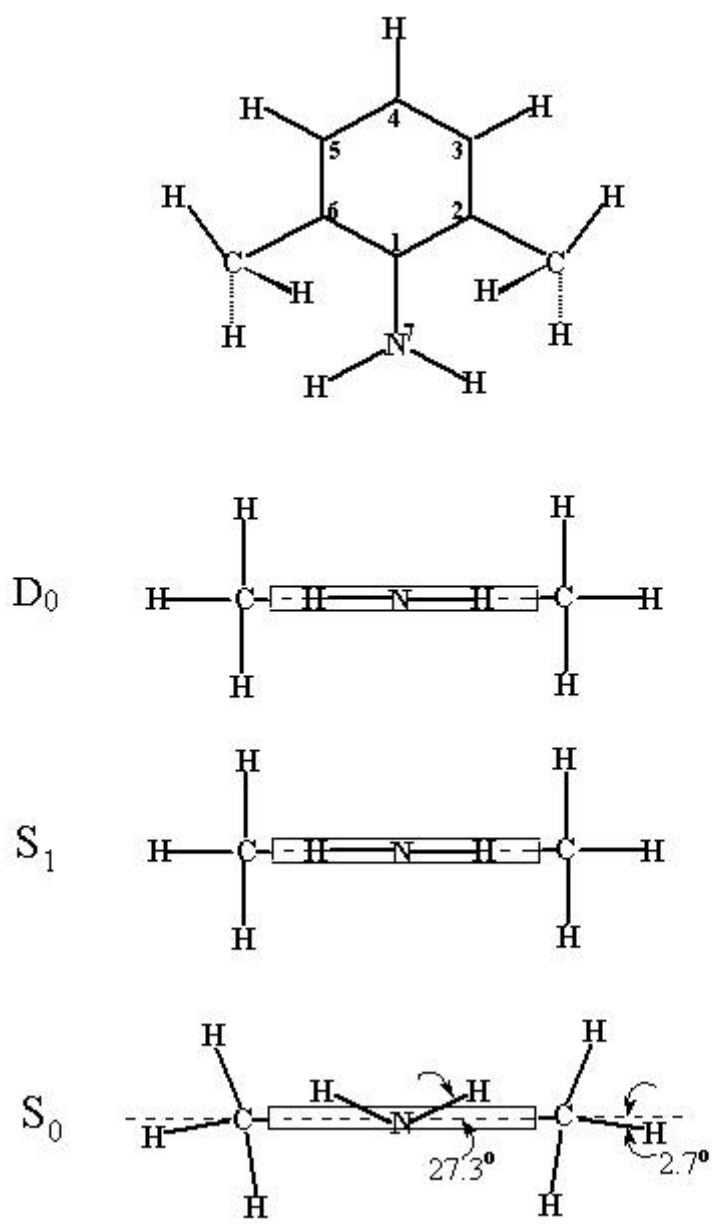
B3PW91 (Becke three-parameter Perdew-Wang-1991)

HF 是 Hartree-Fock 的縮寫，是早期普遍使用的方法，對計算分子的振動頻率、結構上有不錯的表現。但因為 HF 的方法主要是將各個軌域間兩兩處理完再考慮下一個軌域，忽略了電子、電子間彼此的作用力，我們以 HF 計算的游離能就與實驗值有相當大的誤差。雖然如此，我們通常會先以 HF 作最佳化，HF 方法所得到的結構仍有一定正確性存在。再以 B3LYP 和 B3PW91 作進一步處理，先經過 HF 將結構調整到較理想的位置有助於我們下一步的計算。B3LYP 和 B3PW91 是與 Lee-Yang-Parr 相關函數相結合，並且以含 3 個參數的

Becke 形式密度泛函數理論為基礎的計算方法，尤其 B3PW91 所計算出的游離能有實驗值相當吻合，僅有約 3 至 4% 的差距，在預測能量上對我們有很大的幫助。從下頁計算出來的結果與實際的實驗值做比較可以和以前敘述的相互印證。

以上所講的方法，可應用在包含基態 S_0 和離子基態 D_0 的計算。至於第一電子激發態 S_1 的計算本實驗室利用 CIS 及 TD (time dependent) 的方法。而 CIS 是目前最常用於計算處於電子激發態的分子特性的量子化學計算，它的計算方式是以 HF method 作為理論基礎延伸(把一個電子移到 virtual orbitals 來做為電子激發態的描述)，在做此類計算時需要較大的電腦資源，一般來說也需要大量的時間。

而 TD 的方法所得到的波函數介於基態及第一電子激發態。因為分子處於電子激發態，本來就有 life-time 的問題。所以 TD 的方法加入考慮時間會使得計算更接近真實的情形。如下表計算的結果顯示藉由 TD-DFT 方法計算所預測的誤差明顯較 CIS 方法來的小，唯一的缺點是 TD-DFT 的方法僅能用來計算能量而無法對分子的結構、振動頻率進行預測。



圖二十、2,6-dimethylaniline 的理論計算原子編號方法及結構示意圖。

雖然 S_0 和 D_0 的計算我們是以同樣的方法來進行，但兩者在其他方面的設定則不相同：

(1) 在 S_0 中要對電子加上 Restricted 的限制，在 D_0 中則因為電子不成對而要選擇 Unrestricted。

(2) 在 S_0 中電荷為 0，在 D_0 中則必須將 Charge 這一欄設定為 1 (正一價的陽離子)。

(3) 自旋 $S = 2s + 1$ ，在 S_0 中因為成對電子 $s = 0$ 所以 $S = 1$ (Spin 顯示 Singlet)。在 D_0 時 $s = 1/2$ ， $S = 2$ (Spin 顯示 Doublet)。

這些設定在激發態 S_1 時，則與 S_0 相同。除了上述的方法、電荷以及自旋的相關設定之外，基底函數組也同樣是相當重要的設定，基底函數組是以數學式表現分子軌域的特性。一組較好的基底函數組會利用對電子較少的限制條件和更合乎真實的假設，以精確的描述分子軌域。當然，相對的這也需要更好的電腦運算設備以及更長的計算時間。

計算完畢後，我們必須檢查輸出檔(output file) 是否為正常結束，並且檢查結果是否有收斂 (converged)，以四個參數來檢查，分別為：

- (1) Maximum Force
- (2) RMS Force
- (3) Maximum Displacement

(4) RMS Displacement。

這四個值的計算值若小於分別的臨界值 (threshold) 則為收斂。並且檢查計算出的振動頻率是否有負值，因為此一負頻 (imaginary frequency) 為判斷過渡態(transition state) 的依據，我們現在要算的則是能量最穩定的結構。若是算出來的符合以上之一的條件，則我們必須以 GaussView 開啟輸出檔，檢查其收斂的情形和結構的變化情形，以找出另一個更適合的初始結構來進行最佳化。

計算可分為三個步驟:第一步是計算分子最穩定的幾何結構，利用 GaussView 畫出我們所要計算分子圖形，經過轉換變為文字輸入檔，經由一些程序便輸出具有最小的穩定能(global minimum energy)的結構和其對應的卡氏座標(Cartesian coordinates)位置，最後的輸出文字檔也可經由 GaussView 轉變為圖形介面，更有利於我們觀察其結果;第二步是將第一步求得的最佳結構的卡氏座標數值代入程式以求得各個振動模式的振動頻率(Frequencies)、約化質量(Reduced Masses)、力常數 (Force constants)等描述分子特性的數值;第三步是計算分子的游離能，將離子態上零點能(zero-point energy, ZPE)所得的 ZPL(zero-point level, ZPL)減去中性基態加上 ZPE 所得的數值就是理論計算所得的游離能。

在實際的計算中，我們用一組基底函數(basis set)的線性組合以組

成分子軌域(molecular orbital, MO)，其數學形式如下： $\phi_i = \sum_r^N c_{ri} \chi_r$ ，其中 ϕ_i 表示分子軌域(MO)， χ_r 為基底函數(basis function)， c_{ri} 為係數。一般常用的基底函數有兩種，一種為Slater type orbital，另一種則為Gaussian type orbital，亦是我們所用的基底函數。以我們實驗的分子為例，2,6-二甲基苯胺的化學式為 $C_8H_{11}N$ ，基底函數組來說，以下將說明總共包含多少個基底函數及初始函數(primitive function)。

若用的函數為6-311++G**C及N原子為第一列元素（在化學計算時的第一列元素與週期表不同），他們的結構為：1s.2s.2px.2py.2pz：

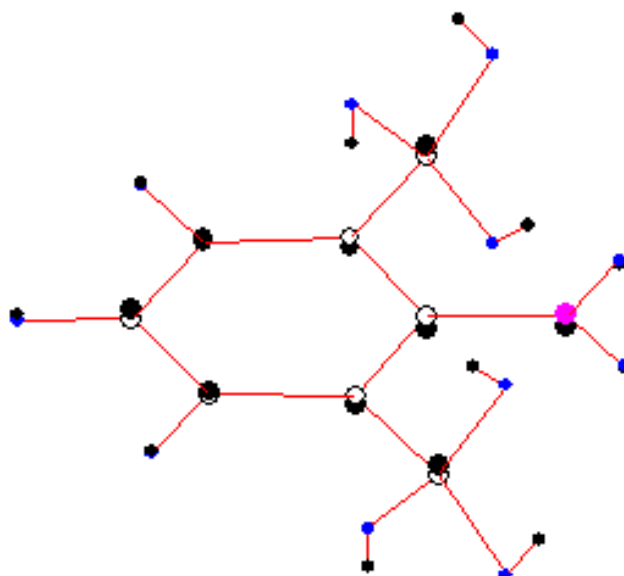
(1)內殼層(inner shell)1s：每個原子軌域(AO)以一個基底函數來表示，此基底函數是由6個初始函數線性組合(linear combination)而成。(2)價殼層(valence shell)2s.2px.2py.2pz：由三個基底函數組合而成2s.2s'2s'',2px.2px'.2px'',2py.2py'.2py'',2pz.2pz'.2pz''每一的基底函數則分別是由3、1、1共5個初始函數所構成。H 原子結構為1s，分別由三個基底函數1s. 1s'. 1s''組合而成，相同的，每一的基底函數則分別是由3、1、1共5個初始函數所構成。“*”號代表極化函數(polarized functions)，第一個*號表示重原子中加入更高階的角動量函數(high angular momentum function)，以苯為例，重原子為碳原子，因此加入六個d形式(d-type)的基底函數。第二個*號代表再每一個氫原子中加入三個p形式的基底函數。“+”號表加入擴散函數(diffuse function)，因

此每一個碳原子中需加入三個p及一個s形式的基底函數；另外，第二個+號表示每一個H原子中加入一個s形式函數。

因此，每一個C及N原子由：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散)
=1+12+6+4=23個基底函數組成，H原子(只有1s，無內殼層)則是有：
0+3+3+1=7個基底函數，2,6-二甲基苯胺由8個C、11個H以及1個N所
組成，因此，6-311++G** 基底函數組 (basis set) 是由：
(8+1)×23+11×7=284基底函數所組成。那284個的基底函數共含有多少
的初始函數呢？

C 及 N 原子部分：(內殼層)+(價殼層)+(極化)+(擴散)=
(1×6)+(4×1+4×3+4×1)+(6)+(4)=36 初始函數，H 原子部分則有(內殼層)
+(價殼層)+(極化)+(擴散)=(0)+(1×3+1×1+1×1)+(3)+(1) =9 個，故
2,6-二甲基苯胺在這樣的基底下共使用了 36×9+9×11=423 個初始函
數。而在同一個分子中，如果是使用較小的基底如 STO-3G，則不論
是內殼層或價殼層，每一個原子軌域(AO)都使用 1 個基底函數，且每
一個基底函數均是由 3 個高斯型函數組成(即含有 3 個 primitive)。所
以，每一 C 及 N 含有 5 個(1s.2s.2px.2py.2pz)基底函數，H 則是 1 個，
且分別含有 3×5=15 個及 3 個初始函數。故 2,6-二甲基苯胺使用
STO-3G 基底函數組來進行計算時，共需使用 9×5+11×1=56 個基底函
數及 56×3=168 個初始函數。觀察基底函數及初始函數的數目，可發

現二者數目差異頗大，利用 6-311++G** 為(284:423)，STO-3G 則為(56:168)，亦影響計算所花的相對時間。



圖二十一、以 Origin 繪製的 2,6-DMA CH₃ rotation 振動模式。

陸、 光譜標定(assignment)

當我們得到計算輸出檔後，我們將計算所得的分子振動模式、振動頻率及最佳結構的卡氏座標數值代入繪圖軟體 OriginPro 7.5 中，便可從 Origin 上得知受激發或游離後的各種振動模式，如圖二十一所示。在進行光譜標定時，我們會將理論計算所得到的各種振動的頻率值加上一個修正因子(scaling factor)，此修正因子並非為一個固定值，須要視分子系統、所處的電子態和實驗得到的光譜圖而定。而本實驗室的標定工作以單環系統來加以標定各種振動模式。藉由上述的方法搭配 GaussView 來完成分子振動的標定工作。

單環系統 (以 2,6-二甲基苯胺為例)

- I. 先決定出分子的所有振動模式($3N - 6$ ， N 為原子的個數)總數，以 2,6-二甲基苯胺為例，有 $3 \times 20 - 6 = 54$ 個振動模式。
- II. 藉由 GaussView 觀看計算出來的結果再參考 Varsanyi 所著的 *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives* [53] 來標定每個振動模式 (此書所標定的為苯環衍生物在 S_0 情況下振動模式的命名、振動方向以及振動頻率)。依照此書的分類，2,6-二甲基苯胺屬於 1,2,3-Tri-“light”，資料摘錄於圖二十二、二十三。要注意的是，所計算出來的振動頻率通常要乘上一個參數(scaled by a factor)以修正因為以理論預測分子的振

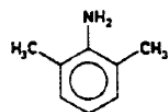
動頻率(vibrational frequency) 的大小，受到下列因素的影響，這些因素包含 [54]：

- (1) 基底函數並無法正確及完整的描述電子波函數。
- (2) 一般的分子振動係非簡諧運動(anharmonic motin)。
- (3) 在多原子分子系統中，理論計算為了簡化計算複雜性，因此往往忽略或僅是部份考量分子內電子的相關性(correlation)。

III. 決定基態(S_0)苯環上的 30 個運動($3 \times 12 - 6 = 30$)再處理取代基 $-NH_2$ 上的 6 個($3 \times 4 - 6 = 6$)及 $-CH_3$ 上的 2×9 個($3 \times 5 - 6 = 9$)振動模式， S_0 的標定工作完成之後，再利用計算的結果搭配實驗所得到的 MATI 光譜圖以及之前類似的分子來完成第一電子激發態 (S_1) 及離子態 (D_0) 的光譜標定工作。

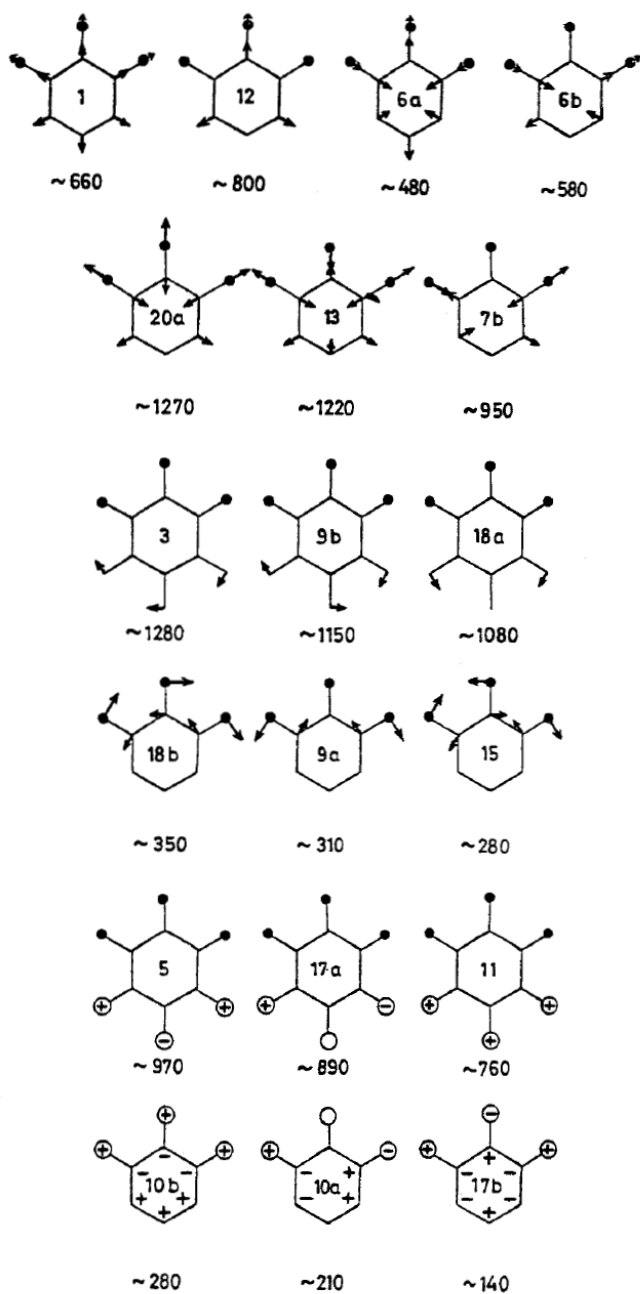
之後還要考慮取代基效應對這些振動模式造成的影響，以及不同電子態對於相同振動模式所造成的影響，文獻[55]中指出在相同的振動模式下，分子處於基態時振動頻率最高，處於離子態時次之，處於第一電子激發態時振動頻率最低，這是因為在第一電子激發態時由於 π 電子被激發而導致 π 電子雲鬆散所產生的結果，因此我們也利用這個通則來協助我們完成光譜的標定。經由多方的比較及思考，將各個譜峰標定成最合理的振動模式，最後再以理論計算結果作為實驗數據之佐證。

3.2.1.16. 2,6-Xylidine
(See spectrum p. 483)



1		
2	3076	w
3		
4	737	s
5	989	m
6a	490	w
6b		
7a	3048	sh
7b	950	m
8a		
8b		
9a		
9b	1140	m
10a		
10b		
11	763	vs
12	830	w b
13	1231	s
14	1316	s
15		
16a		
16b	546	s
17a	894	m
17b		
18a	1090	s
18b		
19a		
19b	1480	vs
20a	1275	vs
20b	3025	s
$\nu_s \text{CH}_3$	2920	s
$\nu_{as} \text{CH}_3$	2968	s
$\delta_s \text{CH}_3$	1380	s
$\delta_{as}^+ \text{CH}_3$	1431	m
$\delta_{as}^- \text{CH}_3$	1444	m
$\delta_{as}^- \text{CH}_3$	1030	m
$\nu_s \text{NH}_2$	3390	vs
$\nu_{as} \text{NH}_2$	3470	s
$\beta_s \text{NH}_2$	1621	vs b
$\beta_{as} \text{NH}_2$	1007	m
$\gamma_s \text{NH}_2$	~630	s vd

圖二十二、2,6-DMA 的 S_0 振動模式、標定及頻率範圍。



3.2.1.0. 1,2,3-Tri-"light"

1	570- 675
2	3035-3110
3	1265-1300
4	690- 740
5	950- 990
6a	325- 490
6b	400- 600
7a	3005-3050
7b	895-1080
8a	1555-1625
8b	1585-1635
9a	230- 460
9b	1140-1170
10a	170- 240
10b	190- 290
11	745- 825
12	600- 845
13	1095-1245
14	1230-1330*
15	180- 300
16a	475- 555
16b	525- 580
17a	880- 910
17b	80- 150
18a	1050-1110
18b	300- 370
19a	1440-1535
19b	1395-1490
20a	1205-1325
20b	3010-3075

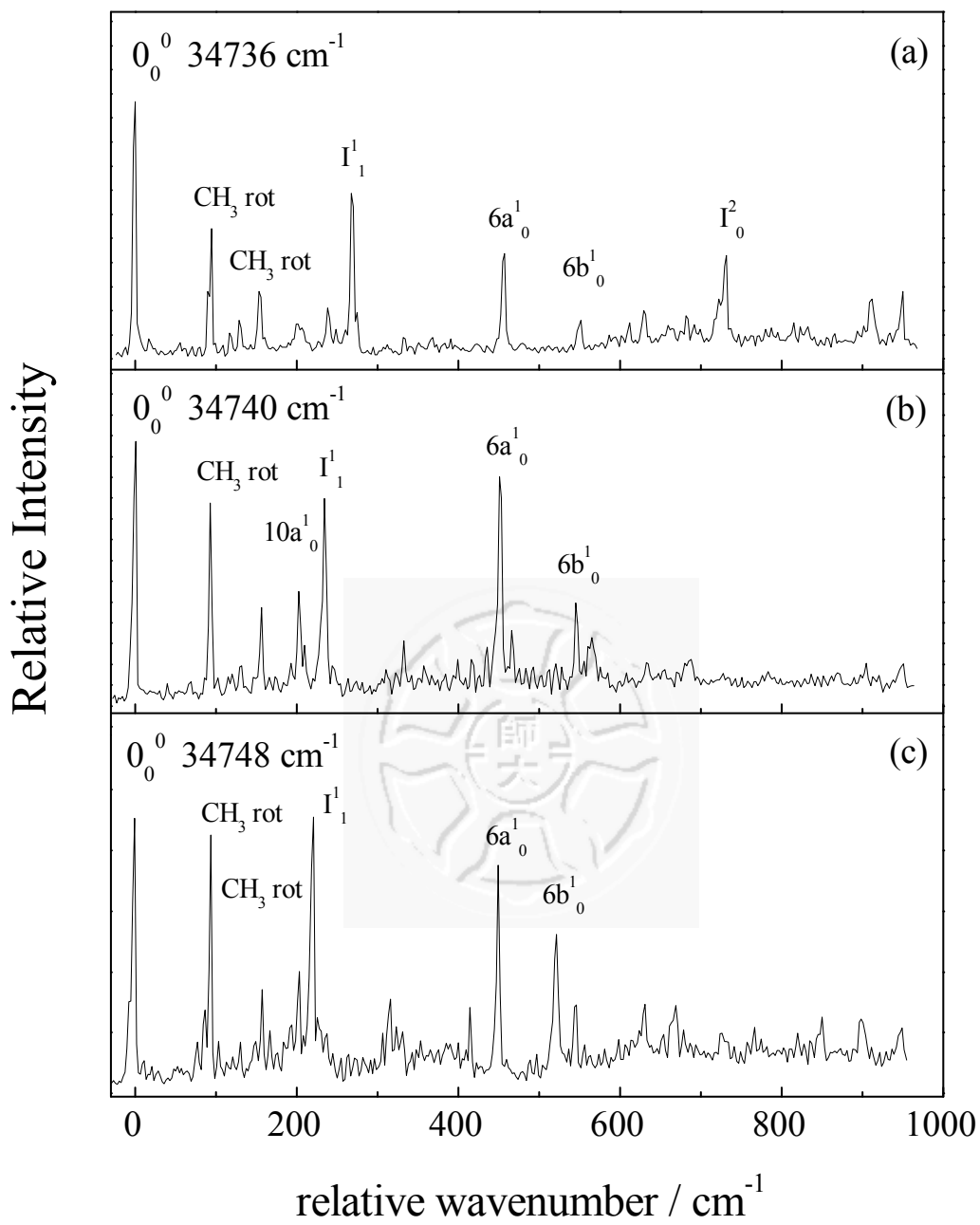
圖二十三、1,2,3-Tri-"light"的振動模式、標定及頻率範圍。

柒、 實驗結果

a. 2,6-DMA的R2PI及MATI光譜

圖二十四(a)為2,6-DMA的1C-R2PI光譜，光譜能量最低但訊號最強的譜峰為第一電子激發態的零振動態 $S_10_0^0$ ，所對應的能量為 $34736 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，與實驗室先前文獻[31]中提供的 34736 cm^{-1} 吻合，表一，由此可知本實驗室的雷射波長校正及測得的數值準確度及再現性都很高。

在離 $S_10_0^0$ 94 cm^{-1} 及 457 cm^{-1} 處還有兩根較明顯的譜峰，分別為 CH_3 rotation及 $6a_0^1$ 振動模式，本次實驗的MATI光譜除了 $S_10_0^0$ 外，也以這兩個振動能階做為中間態。進行MATI光譜之前，我們先以 $S_10_0^0$ (34736 cm^{-1})為中間態，進行2C-R2PI光譜掃描，以獲得粗略的游離能位置，為了避免分子直接吸收相同波長的兩個光子游離，我們在第一道雷射前加上衰減片降低雷射能量，使基態分子能夠僅吸收一個光子躍遷至第一電子激發態，進而吸收第二道雷射的光子達到游離，若兩道雷射光的能量總和達到分子游離能則離子訊號將迅速上升而得到2C-R2PI光譜圖，再由2C-R2PI與MATI光譜比對得到的結果以MATI光譜誤差值比較小，取游離能為 $59816 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，圖二十五為2C-R2PI與MATI光譜的對照圖，兩者皆以 $S_10_0^0$ (35643 cm^{-1})為中間態。



R2PI spectra of (a) 2,6-DMA, (b) 2,6-DMA-NHD, and (c) 2,6-DMA-ND₂

圖二十四、2,6-DMA及氘取代物之單色共振雙光子游離光譜圖。

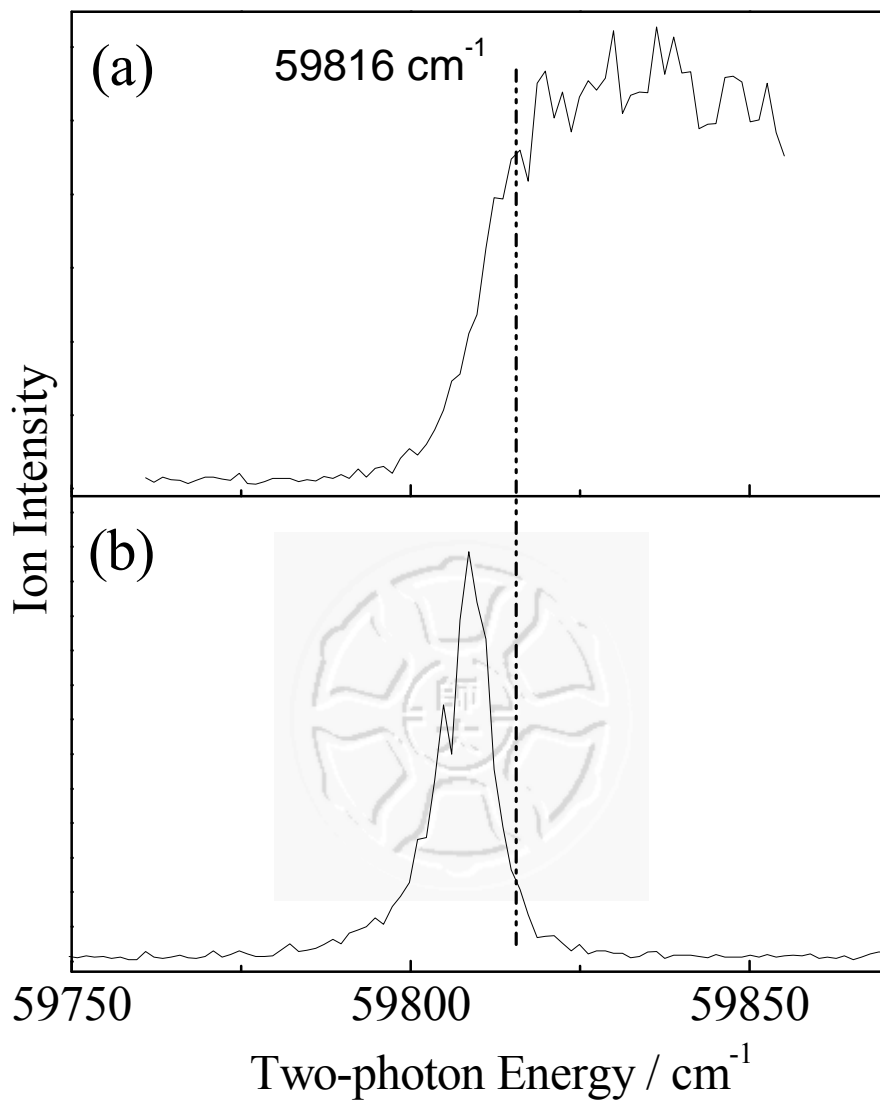
Table Assignment^a of the observed bands (cm⁻¹) in the R2PI spectrum of 2,6-dimethylaniline (-NH₂) and its N-deuterated isomers

-NH ₂		-NHD		-ND ₂		Assignment ^b
Exp.	Ref. ^a	Exp.	Ref. ^a	Exp.	Ref. ^a	
95	94	93	94	94	94	CH ₃ rotation
117	118	120	120			CH ₃ rotation
129	130	132	132	130	131	CH ₃ rotation
153	155	156	156	157	158	CH ₃ rotation
202	202	203	204	203	204	10a ¹ ₀ , γCH ₃
268	270	235	236	221	221	I ¹ ₁ , NH ₂ inversion
		333	336	316	318	10b ¹ ₀ , γNH ₂ ; γCH ₃
457	458	451	454	450	452	6a ¹ ₀ , βCCC
552	551	545	549	522	523	6b ¹ ₀ , βCCC
630	632	635	636	632	634	1 ¹ ₀ , ring breathing
732	733	688	691	669	670	I ² ₀ , NH ₂ inversion
912	915	905	908	901	904	17a ¹ ₀ , γCH
950	951	951	953	950	952	5 ¹ ₀ , γCH

^a Ref [31].

^b β—in-plane bend, γ—out-of-plane bend.

表一、2,6-DMA及氘取代物之R2PI光譜圖標定表

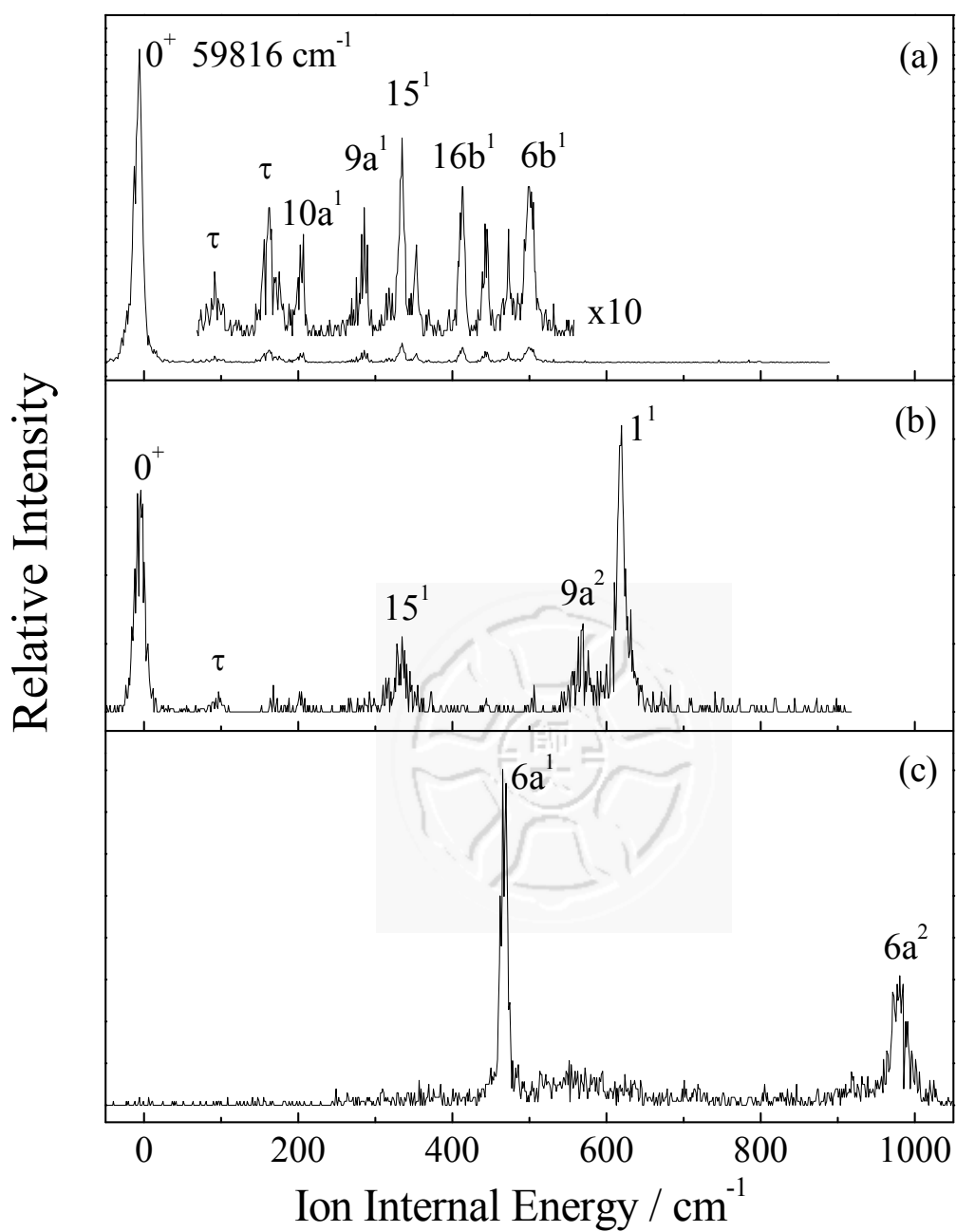


圖二十五、2,6-DMA之(a)雙色共振雙光子游離光譜(b)質量解析臨界

游離光譜對照圖。兩種光譜皆以 $S_1 0_0^0$ (34736 cm⁻¹)為中間態。

圖二十六為2,6-DMA的MATI光譜，圖中的(a)是以 $S_10_0^0$ 為中間態得到的MATI光譜，圖中光譜能量最低且訊號最強的譜峰為游離基態的零振動態 D_00^+ ，此譜峰代表的正是分子的游離能，除了考慮雷射波長的校正問題，在這裡亦需要考慮U1電場所產生的Stark effect [47]所造成的影響，因此需要再另外加上 $4F^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ 的修正值，而本次實驗使用的U1電場為1 V/cm，因此需再加上 4 cm^{-1} 的修正值，另外由於MATI光譜所測得的信號來自於處於高雷得堡態的分子，因此譜峰的最高點實際上在游離能以下，因此我們在決定游離能時需選取此譜峰高能量的部份，一般將游離能定在譜峰高度1/3到1/4的高能量處，根據此方法得到的2,6-DMA游離能為 $59816 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，換算成電子伏特為 $7.4161 \pm 0.0006 \text{ eV}$ ，在文獻 [33]中，進行的多光子游離光電子光譜術(MPI-PES)實驗，所測出的結果為7.30 eV與實驗值還是有0.02 eV (約 161 cm^{-1})的誤差，証明了MATI光譜對於分子游離能量測的可信度，且本次實驗藉由MATI光譜所得到的游離能精準度更高。而2,6-DMA的MATI光譜標定工作如前所述，利用UHF/6-311++G**的計算方式，計算離子基態的振動頻率，並乘上0.90的修正因子作為光譜標定的依據，本次實驗除了以 $S_10_0^0$ 為中間態也挑選了 $\text{CH}_3 \text{ rotation}$ 、 $6a_0^1$ 兩個振動能階做為中間態，藉由不同中間態掃描出的MATI光譜可以幫助我們了解更加完整的離子態振動能階以及能階間的相互作用關係，在圖

二十六(a)中，除了 D_00^+ 之外並無其他較明顯的譜峰，因此我們將訊號放大10倍檢視，較高的譜峰出現在 335 cm^{-1} ，標定為 15^1 ，其中為環上的平面運動，而圖(b)以 CH_3 rotation為中間態，從圖中可以發現在圖(a)中沒看到的譜峰，如： 570 cm^{-1} 處的 1^1 ，此種振動模式又稱為呼吸運動，也再次看到 15^1 ，以及 CH_3 rotation，也看到了 $9a^1$ 的overtone倍頻 $9a^2$ ，而以 $S_16a_0^1$ 為中間態的圖(c)更可以發現圖(a)中不明顯而圖(b)中所沒有的 $6a^1$ 振動能階，也看到了倍頻 $6a^2$ ，但從圖(b)及圖(c)中可發現，雖然光譜訊噪比(S/N ratio)足以讓我們辨識在此情況下的吸收光譜，但這兩個光譜的訊噪比都比圖(a)差，這是由於處於中間態的分子數不足的關係，假如選擇分子數更少的中間態，如： $S_16b_0^1$ ，則會使訊噪比過小而導致MATI光譜無法辨識，完整的MATI光譜標定工作記錄於表二，從表中可以發現，振動模式大多屬於對稱性(平面)的振動模式。



2,6-DMA MATI spectra via the (a) $S_1 0^0$, (b) $S_1 0^0 + 94 \text{ cm}^{-1}$, and (c) $S_1 6a^1$

圖二十六、2,6-DMA 的質量解析臨界游離光譜圖。經中間態

(a) $S_1 0^0$ (34736 cm^{-1}) (b) $S_1 \text{ CH}_3 \text{ rot}$ (34830 cm^{-1}) (c) $S_1 6a_0^1$ (35193 cm^{-1})。

Assignment of the observed bands (cm^{-1}) in the MATI spectra of 2,6-dimethylaniline ($-\text{NH}_2$)^a

Intermediate level in the S_1 state			Cal.	Assignment and approximate description ^b
0_0^0	CH_3 rot	$6a_0^1$		
92	97			CH_3 rotation
161			167	CH_3 rotation
206			196	$10a^1, \gamma\text{CH}_3$
286			281	$9a^1, \beta\text{CCH}_3$
335	334		332	$15^1, \beta\text{CN}; \beta\text{CCH}_3$
353				I^1, NH_2 inversion
413			416	$16a^1, \gamma\text{NH}_2(\text{twist})$
443			443	$16b^1, \gamma\text{CCC}$
		470	451	$6a^1, \beta\text{CCC}$
473			457	$18b^1, \beta\text{CCC}$
499			495	$6b^1, \beta\text{CCC}$
	570		622	$1^1, \text{ring breathing}$
	620			$9a^2, \beta\text{CCH}_3$
		974		$6a^2, \beta\text{CCC}$

^a The experimental values are shifts from 59816 cm^{-1} , whereas the computed ones are obtained from the UHF/6-311++G** calculations (scaled by 0.90).

^b β -in-plane bending; γ -out-of-plane bending

表二、2,6-DMA 之 MATI 光譜各中間態譜峰標定表。

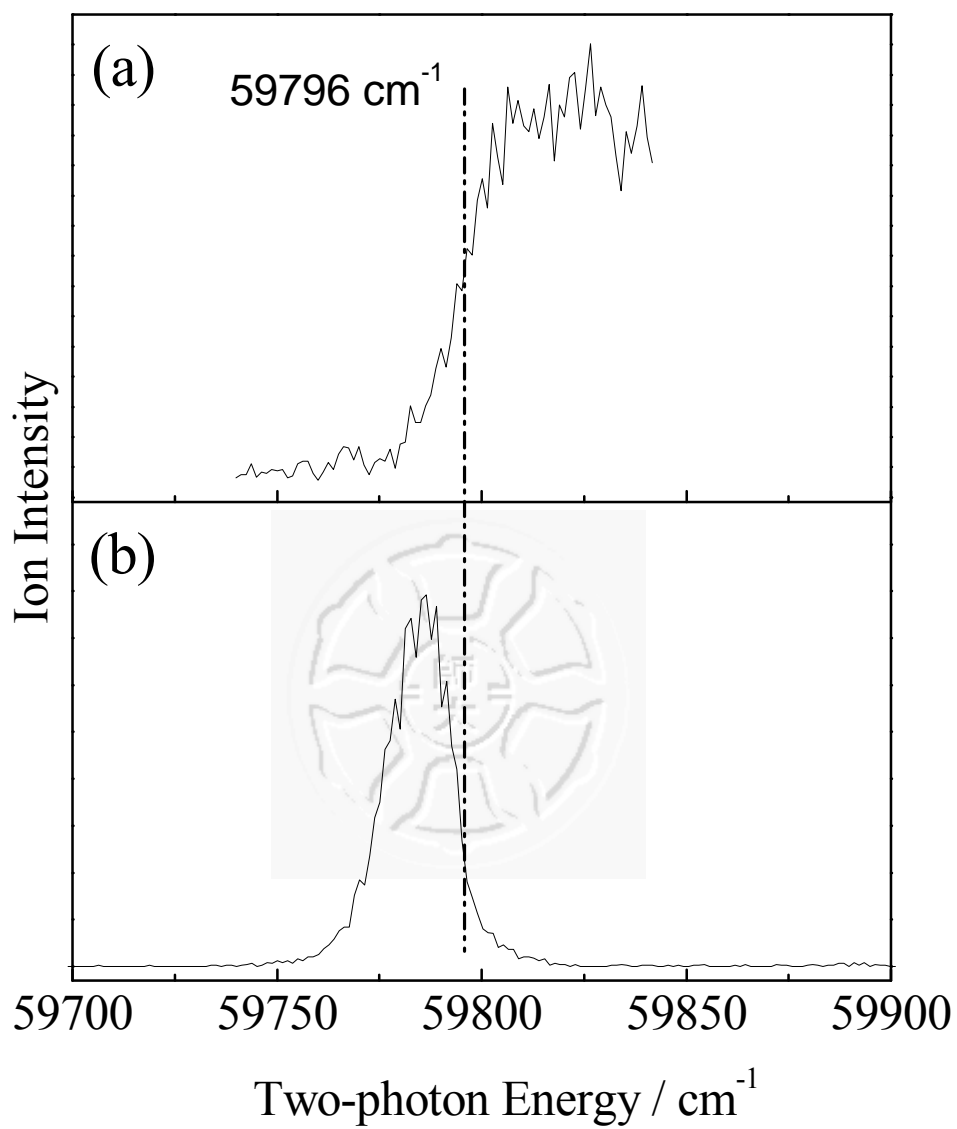
b. 2,6-DMA-NHD的R2PI及MATI光譜

圖二十四(b)為2,6-DMA-NHD的1C-R2PI光譜， $S_10_0^0$ 所對應的能量為 $34740 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，依然與文獻[31]中所提供的吻合。完整的1C-R2PI光譜標定工作記錄於表一，在2,6-DMA-NHD的1C-R2PI光譜中，較明顯的譜峰出現在93，156，203，235，451，545 cm^{-1} ，分別標定為 CH_3 rotation， CH_3 rotation， $10a_0^1$ ， I_1^1 ， $6a_0^1$ ，及 $6b_0^1$ ，其中 $10a_0^1$ 和 I_1^1 屬於非平面的振動，I為胺基反轉(inversion)的振動模式，此模式亦像在揮手，故有些文獻標定為wagging。由光譜中可以發現譜峰大多與2,6-DMA相像，與甲基、胺基有關的轉動振動譜峰較多。本次實驗的MATI光譜除了 $S_10_0^0$ 外，也以 CH_3 rotation($+94 \text{ cm}^{-1}$)及 $6a_0^1$ ，共三個振動能階做為中間態。

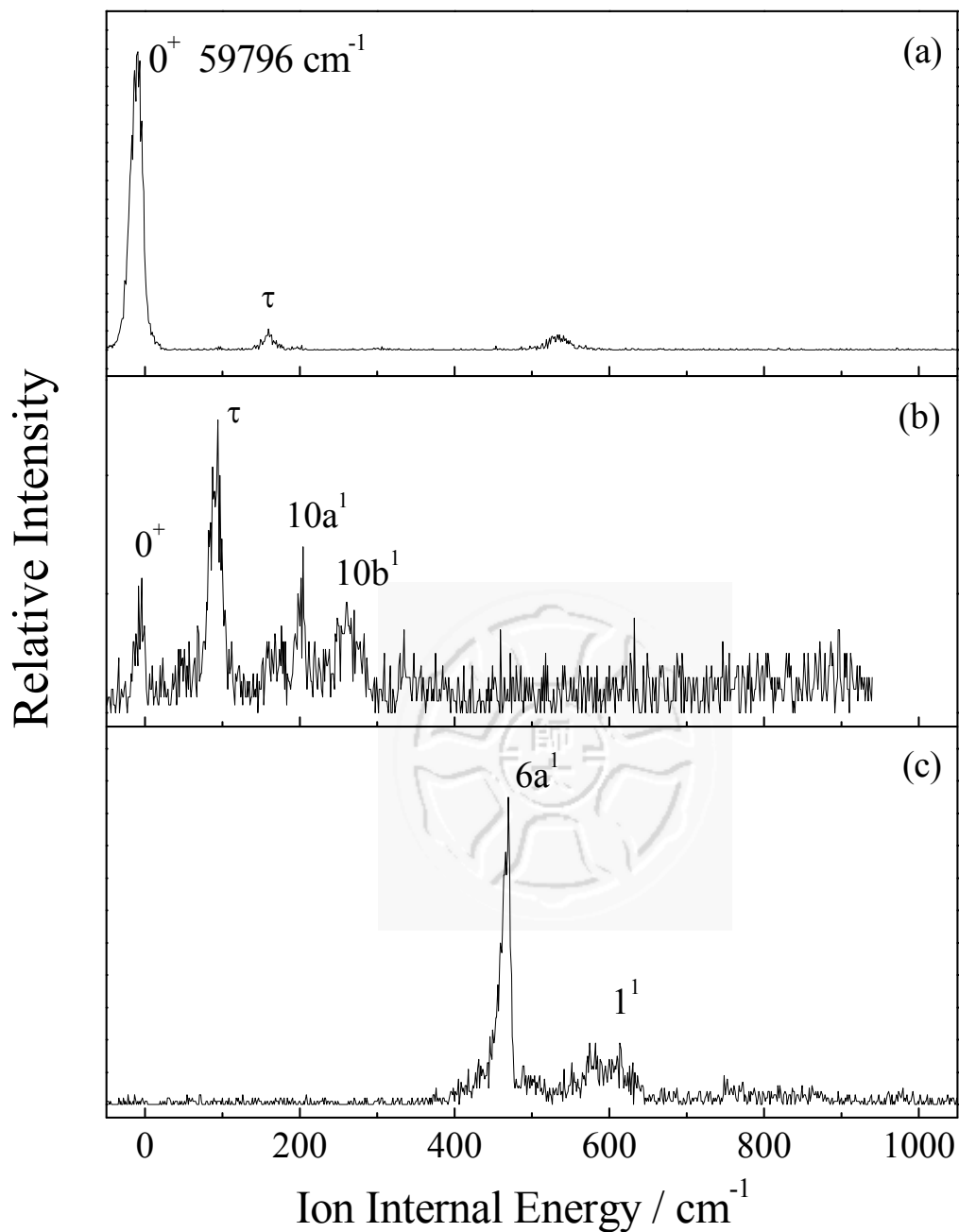
在進行MATI光譜之前，我們先以 $S_10_0^0(34740 \text{ cm}^{-1})$ 為中間態，進行2C-R2PI光譜掃描，以獲得粗略的游離能位置，由2C-R2PI與MATI光譜比對得到的結果以MATI光譜準確度較佳，取游離能為 $59796 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，圖二十七為2C-R2PI與MATI光譜的對照圖，兩者皆以 $S_10_0^0(34740 \text{ cm}^{-1})$ 為中間態。

圖二十八為2,6-DMA-NHD的MATI光譜，圖中的(a)是以 $S_10_0^0$ 為中間態得到的MATI光譜，圖中光譜能量最低的譜峰為游離基態的零振動態 D_0^+ ，由此譜峰得到的游離能為 $59796 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，換算成電子伏特

為 7.4136 ± 0.0006 eV，因此本篇論文的研究首度提供了 2,6-DMA-NHD 高準確度的游離能。而 2,6-DMA-NHD 的 MATI 光譜標定工作也與其他分子一樣，利用 UHF/6-311++G** 的計算方式，計算離子基態的振動頻率，並乘上 0.90 的修正因子作為光譜標定的依據，在圖二十八(a)中，與 2,6-DMA 一樣無明顯譜峰，勉強可以標定的為出現在 160cm^{-1} 的 CH_3 rotation，而圖(b)以 $S_1 0_0^0 (+94\text{ cm}^{-1})$ CH_3 rotation 為中間態，較明顯的譜峰出現在 94，204 及 260 cm^{-1} ，分別標定為 CH_3 rotation， $10a^1$ 及 $10b^1$ ，圖(c)以 $S_1 6a_0^1$ 為中間態，較明顯的譜峰出現在 470 及 614 cm^{-1} 處，分別標定為 $6a^1$ 及 1^1 ，完整的 MATI 光譜標定工作記錄於表三，亦與 2,6-DMA 中所觀察到的類似，甲基的轉動振動模式的振動模式較明顯，經由其他中間態的 MATI 光譜圖也為該中間態的振動模式為最明顯。



圖二十七、2,6-DMA-NHD之(a)雙色共振雙光子游離光譜(b)質量解析臨界游離光譜對照圖。兩種光譜皆以 $S_10_0^0(34740\text{ cm}^{-1})$ 為中間態。



2,6-DMA-NDH MATI spectra via the (a) $S_1 0^0$, (b) $S_1 0^0 + 94 \text{ cm}^{-1}$, and (c) $S_1 6a^1$

圖二十八、2,6-DMA-NHD 的質量解析臨界游離光譜圖。經中間態
 (a) $S_1 0_0^0$ (34740 cm^{-1}) (b) $S_1 \text{ CH}_3 \text{ rot}$ (34833 cm^{-1}) (c) $S_1 6a_0^1$ (35191 cm^{-1})。

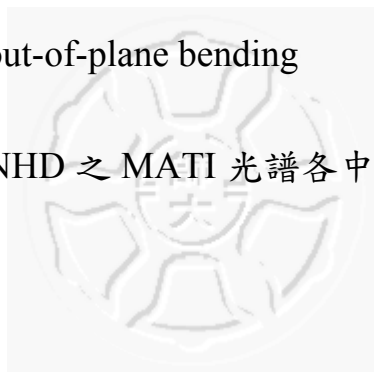
Assignment of the observed bands (cm^{-1}) in the MATI spectra of 2,6-dimethylaniline (-NHD)^a

Intermediate level in the S_1 state			Cal.	Assignment and approximate description ^b
0_0^0	CH_3 rot	$6a_0^1$		
	94			CH_3 rotation
161			167	CH_3 rotation
	204		196	$10a^1, \gamma\text{CH}_3$
	260		258	$10b^1, \gamma\text{CN}$
		470	445	$6a^1, \beta\text{CCC}$
		614	618	$1^1, \text{ring breathing}$

^a The experimental values are shifts from 59796 cm^{-1} , whereas the computed ones are obtained from the UHF/6-311++G** calculations (scaled by 0.90).

^b β -in-plane bending; γ -out-of-plane bending

表三、2,6-DMA-NHD 之 MATI 光譜各中間態譜峰標定表。



c. 2,6-DMA-ND₂的R2PI及MATI光譜

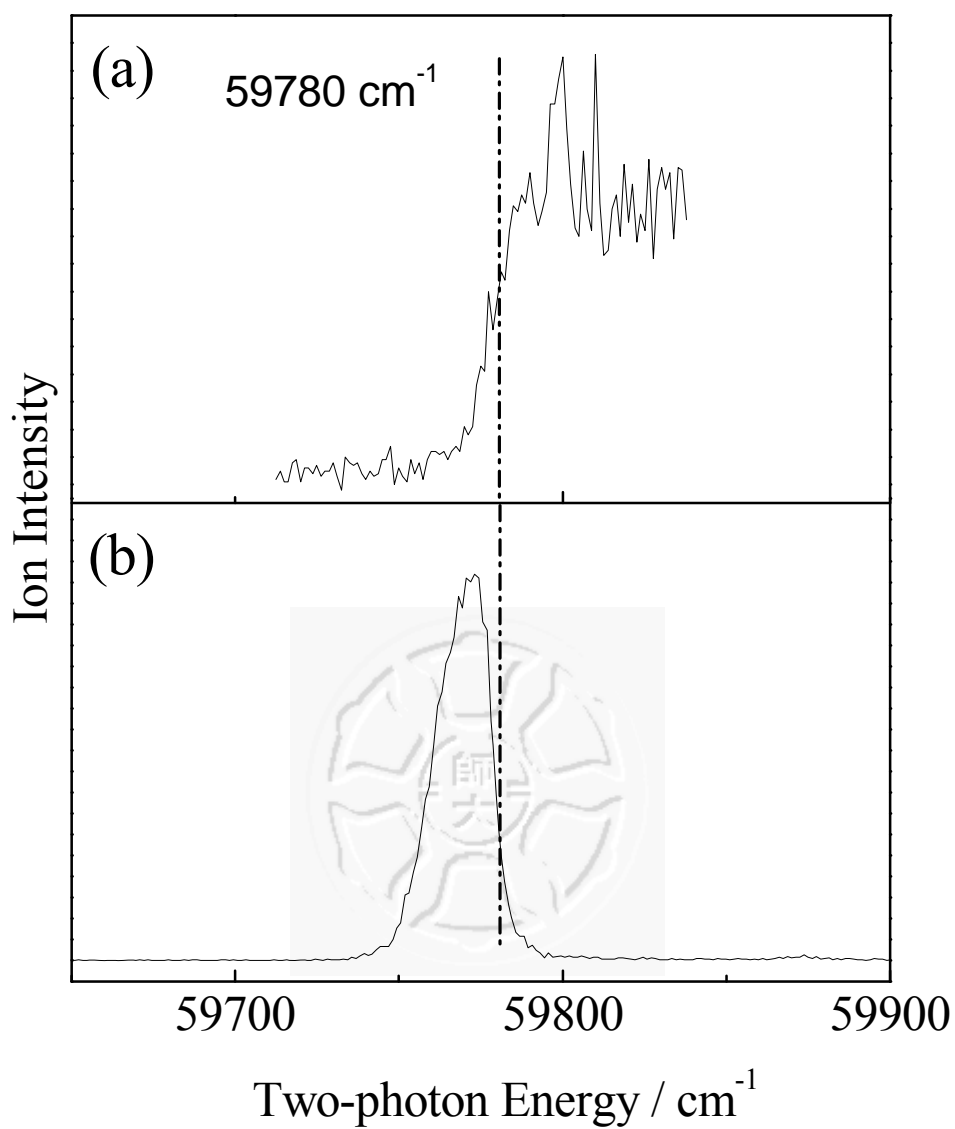
圖二十四(c)為2,6-DMA-ND₂的1C-R2PI光譜，S₁0₀⁰所對應的能量為34748 ± 2 cm⁻¹，依然與先前實驗值吻合[15]，完整的1C-R2PI光譜標定工作記錄於表一中，在2,6-DMA-ND₂的1C-R2PI光譜中，較明顯的譜峰出現在94，157，203，221，450，522 cm⁻¹，分別標定為CH₃ rotation，CH₃ rotation，10a₀¹，I₁¹，6a₀¹，及6b₀¹，其中10a₀¹和I₁¹屬於非平面的振動，I為胺基反轉(inversion)的振動模式，此模式亦像在揮手，故有些文獻標定為wagging。由光譜中可以發現譜峰大多與其他兩化合物相像，與甲基、胺基有關的轉動振動譜峰亦較多。本次實驗的MATI光譜除了S₁0₀⁰外，也以CH₃ rotation(+94 cm⁻¹)及6a₀¹，共三個振動能階做為中間態。

進行MATI光譜前，先以S₁0₀⁰(34748 cm⁻¹)為中間態，進行2C-R2PI光譜掃描，以獲得粗略的游離能位置，再由2C-R2PI與MATI光譜比對得到的結果以MATI光譜為準，取游離能為59780 ± 5 cm⁻¹，圖二十九為2C-R2PI與MATI光譜的對照圖，兩者皆以S₁0₀⁰(34740 cm⁻¹)為中間態。

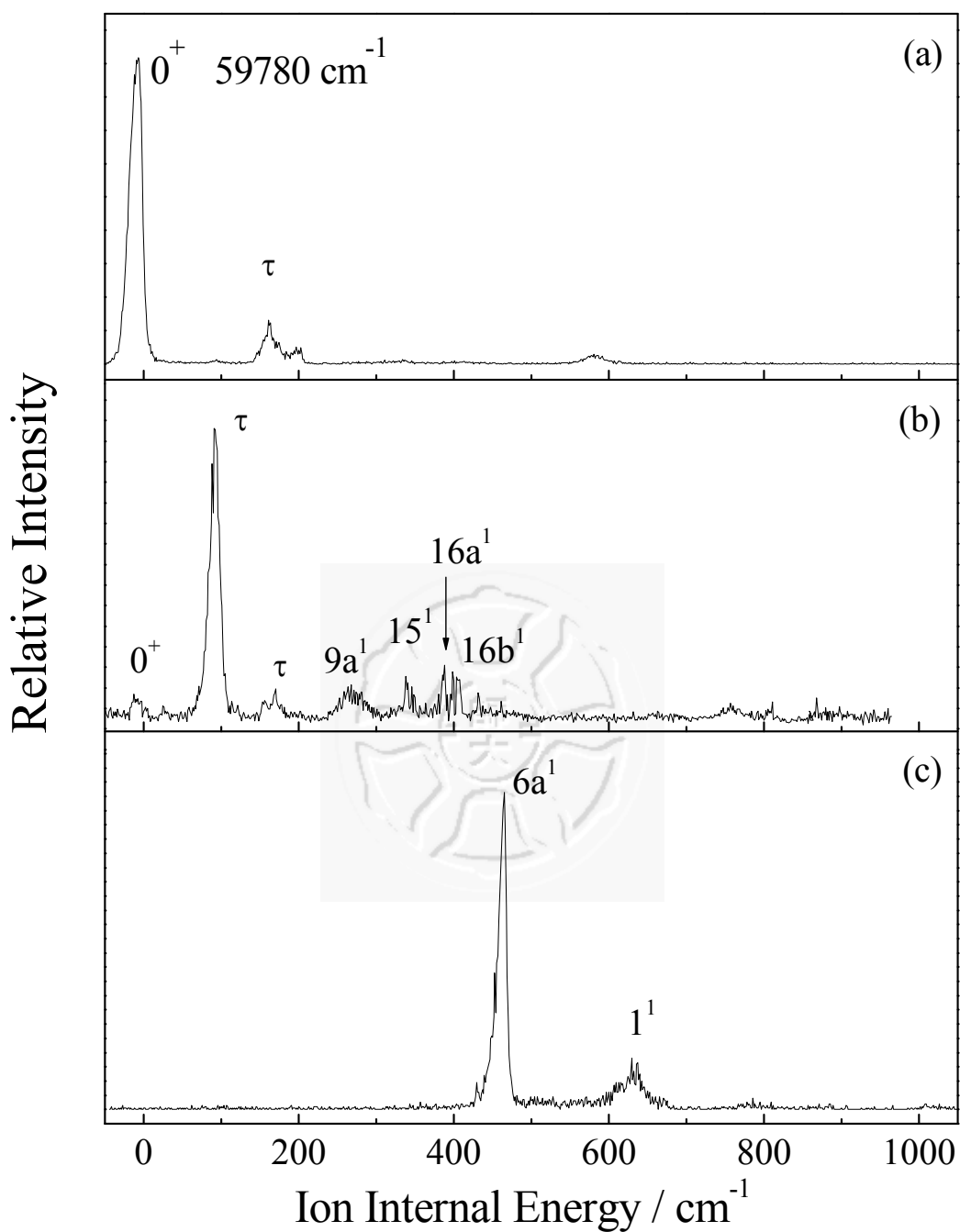
圖三十為2,6-DMA-ND₂的MATI光譜，圖中的(a)是以S₁0₀⁰為中間態得到的MATI光譜，圖中光譜能量最低的譜峰為游離基態的零振動態D₀0⁺，由此譜峰得到的游離能為59780 ± 5 cm⁻¹，換算成電子伏特為

7.4116 ± 0.0006 eV，亦為世上首次提供的游離能數據。2,6-DMA-ND₂的MATI光譜標定工作如前所述，利用UHF/6-311++G**的計算方式，計算離子基態的振動頻率，並乘上0.90的修正因子作為光譜標定的依據，在圖三十(a)中，與另兩化合物一樣無明顯譜峰，可以標定的為出現在161 cm⁻¹的CH₃ rotation，而圖(b)以S₁0₀⁰ (+94 cm⁻¹)CH₃ rotation為中間態，較明顯的譜峰出現在95，標定為CH₃ rotation，圖(c)以S₁6a₀¹為中間態，較明顯的譜峰出現在465及629 cm⁻¹處，分別標定為6a¹及1¹，完整的MATI光譜標定工作記錄於表四，亦與2,6-DMA中所觀察到的類似，鎖定其他中間態的MATI光譜圖亦為該中間態的振動模式為最明顯。





圖二十九、2,6-DMA-ND₂之(a)雙色共振雙光子游離光譜(b)質量解析
臨界游離光譜對照圖。兩種光譜皆以S₁0₀⁰(34748 cm⁻¹)為中間態。



2,6-DMA-ND₂ MATI spectra via the (a) S₁0⁰, (b) S₁0⁰+94 cm⁻¹, and (c) S₁6a¹

圖三十、2,6-DMA-ND₂ 的質量解析臨界游離光譜圖。經中間態

(a) S₁0₀⁰ (34748 cm⁻¹) (b) S₁CH₃ rot (34842 cm⁻¹) (c) S₁6a₀¹ (35198 cm⁻¹)。

Assignment of the observed bands (cm^{-1}) in the MATI spectra of 2,6-dimethylaniline ($-\text{ND}_2$)^a

Intermediate level in the S_1 state			Cal.	Assignment and approximate description ^b
0_0^0	CH_3 rot	$6a_0^1$		
	95			CH_3 rotation
161	167		167	CH_3 rotation
	267		279	$9a^1$, βCCH_3
	339		310	15^1 , βCN ; βCCH_3
	388		370	$16a^1$, $\gamma\text{NH}_2(\text{twist})$
	399		435	$16b^1$, γCCC
		465	446	$6a^1$, βCCC
		629	614	1^1 , ring breathing

^a The experimental values are shifts from 59780 cm^{-1} , whereas the computed ones are obtained from the UHF/6-311++G** calculations (scaled by 0.90).

^b β -in-plane bending; γ -out-of-plane bending

表四、2,6-DMA- ND_2 之 MATI 光譜各中間態譜峰標定表。

Table Calculated geometry parameters for 2,6-dimethylaniline in the S_0 , S_1 and D_0 states

	S_0	S_1	D_0
bond lengths/Å			
C1–C2	1.399	1.448	1.452
C2–C3	1.386	1.365	1.376
C3–C4	1.383	1.397	1.409
C1–N	1.401	1.314	1.308
C2–CH3	1.511	1.500	1.507
C1···C4	2.782	2.765	2.777
bond angles/degrees			
∠ C6C1C2	120.4	120.8	121.8
∠ C1C2C3	118.9	117.8	117.3
∠ C2C3C4	121.4	121.1	121.4
∠ C3C4C5	119.0	121.3	120.8
∠ N7C1C2	119.8	119.6	119.1
∠ HNH	110.8	115.0	116.7

表五、2,6-DMA 各能態之鍵長與鍵角表。

Table Calculated^a energies (in Hartree) for 2,6-dimethylaniline (-NH₂) and its N-deuterated isomers

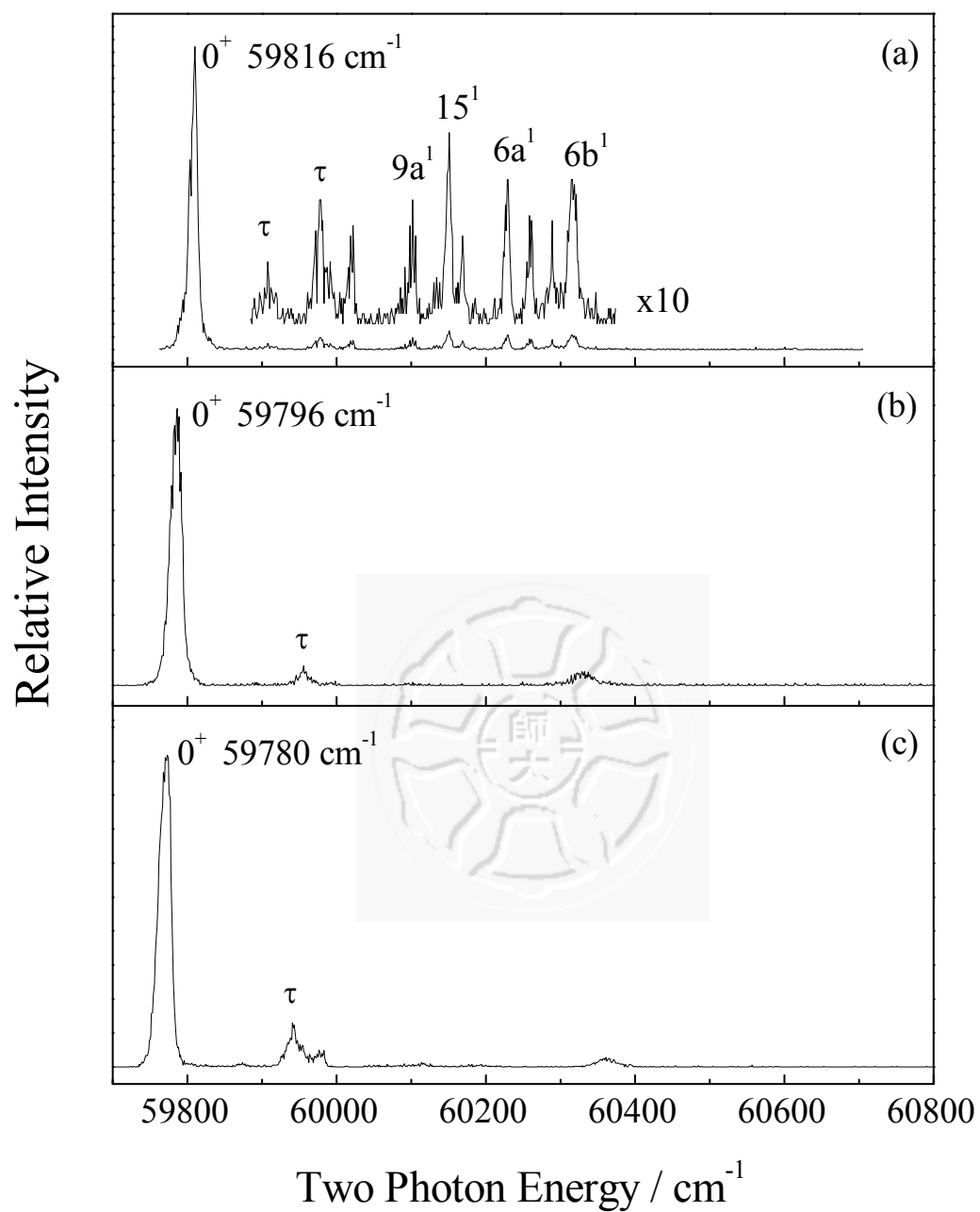
	-NH ₂	-NHD	-ND ₂
S ₀ state			
E _{RHF}	-366.198516	-366.198516	-366.198516
ZPC	0.172284	0.168911	0.165518
E''	-366.026232	-366.029605	-366.032999
δE''	0	-0.003373	-0.006767
δE''/cm ⁻¹	0	-740	-1485
D ₀ state			
E _{UHF}	-365.933041	-365.933041	-365.933041
ZPC	0.172505	0.169106	0.165692
E ⁺	-365.760536	-365.763935	-365.767349
δE ⁺	0	-0.003399	-0.006813
δE ⁺ /cm ⁻¹	0	-746	-1495
(E ⁺ - E'')/cm ⁻¹	58314	58308	58303
exp. IE / cm ⁻¹	59816	59796	59780
δ(E ⁺ - E'')/cm ⁻¹	0	-6	-11
exp. δIE / cm ⁻¹	0	-20	-36

^aat RB3PW91/6-311++G** and UB3PW91/6-311++G** levels for S₀ and D₀ state, respectively.

ZPC is zero point correction and E''、E⁺ are the energies at zero point level of S₀、D₀ state.

1 Hartree = 27.2116 eV = 219474.6 cm⁻¹

表六、2,6-DMA 及氘取代物之基態與激發態能量表。



MATI spectra via the $S_1 0_0^0$ (a) 2,6-DMA, (b) 2,6-DMA-NHD, and (c) 2,6-DMA-ND₂

圖三十一、2,6-DMA及氘取代物以 $S_1 0_0^0$ 為中間態的MATI光譜圖。

Table Assignment^a of the observed bands (cm⁻¹) in the MATI spectrum of 2,6-dimethylaniline (-NH₂) and its N-deuterated isomers

-NH ₂		-NHD		-ND ₂		Assignment ^b
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	
92						CH ₃ rotation
161	167	160	157	161	167	CH ₃ rotation
206	196					10a ¹ , γCH ₃
286	281					9a ¹ , βCCH ₃
335	332					15 ¹ , βCN; βCCH ₃
353						I ¹ , NH ₂ inversion
413	416					16a ¹ , γNH ₂ (twist)
443	443					16b ¹ , γCCC
473	457					18b ¹ , βCCC
499	495					6b ¹ , βCCC

^aThe experimental values (in cm⁻¹) are shifts from 59816, 59796, and 59780 cm⁻¹ for 2,6-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline-NHD, and 2,6-dimethylaniline-ND₂, respectively, whereas, the calculated ones are obtained from UHF/6-311++G** calculations (scaled by 0.90).

^bβ—in-plane bend, γ—out-of-plane bend.

表七、2,6-DMA 及氘取代物之 MATI 光譜譜峰表。

Molecule	$S_1 \leftarrow S_0$	$\delta(S_1 \leftarrow S_0)$	$\text{Ion} \leftarrow S_1$	$\delta(\text{Ion} \leftarrow S_1)$	IE	$\delta(\text{IE})$
Aniline ^{a,b}	34029	0	28242	0	62271	0
Aniline-NHD ^{a,b}	34031	3	28222	-20	62253	-18
Aniline-ND ₂ ^{a,b}	34038	9	28195	-47	62233	-38
<i>o</i> -fluoroaniline ^{c,d}	34583	554	29061	819	63644	1373
<i>m</i> -fluoroaniline ^{c,e}	34614	585	29545	1303	64159	1888
<i>p</i> -fluoroaniline ^{c,f}	32652	-1377	29891	1649	62543	272
<i>o</i> -methylaniline ^{g,h}	34318	289	26684	-1558	61002	-1269
<i>m</i> -methylaniline ^g	33832	-197	27227	-1015	61059	-1212
<i>p</i> -methylaniline ^g	33084	-945	27076	-1166	60160	-2111
2,6-DMA	34736	707	25080	-3162	59816	-2455
DMA-NHD	34740	711	25056	-3186	59796	-2475
DMA-ND ₂	34748	719	25032	-3210	59780	-2491

^a Ref. [32].

^b Ref. [56].

^c Ref. [57].

^d Ref. [11].

^e Ref. [12].

^f Ref. [13].

^g Ref. [14].

^h Ref. [58].

表八、2,6-DMA、2,6-DMA-NHD、2,6-DMA-ND₂及其他相關分子的

$S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能量及游離能

捌、 討論

1. 電子態對分子結構的影響

本次實驗分別利用RHF，CIS及UHF三種ab initio計算方法，配合6-311++G**的基底函數組，進行基態，第一電子激發態及離子態的結構最佳化，而2,6-DMA-NH₂，在各電子態所計算出的結構分別記錄於表二中，編號方式如圖二十所示，由表五及圖二十可以發現，第一電子激發態的結構與離子態的立體結構較為接近，而與基態的結構差異較大，從計算也得知胺基之H-N-H在基態時與苯環平面夾23.7度角，在激發態與在離子態時，則為全平面的構型。當分子被激發時可以發現鍵長C₂-C₃，C₂-CH₃，C₁-C₄及C₁-N有縮短的現象，而鍵長C₁-C₂，C₃-C₄，則有增長的現象，鍵角C₆C₁C₂與C₃C₄C₅變大，在激發態苯環由原本的六角形變成接近四角型的形狀，而C₁-N由原本的1.401變為1.314Å，可作為N上的孤對電子參予了苯環上的π電子雲共振之證據，使得C₂-C₃之鍵長變的更具雙鍵性而變短，而鍵角HNH也從110.8度變成接近120.0度的115.0度，亦符合了先前孤對電子對參與共振，減弱了和旁邊兩個H原子的排斥作用的論點。在離子態鍵角HNH從激發態的115.0度變大成116.7度，激發態成離子態時幾乎所有鍵長均變長，唯一變短的為C₁-N鍵變的更短，可以解釋成N上孤對電子被游離所造成結果，而本實驗所做的結果亦可充分證實此點。

2. 同位素取代對振動頻率的影響

由光譜結果我們可以看到在激發態時，甲基的轉動幾乎沒有影響均在 94 cm^{-1} 左右，相同的情形亦可以在振動模式 $6a_0^1$ 上發現氘取代後得頻率改變不大，而與胺基有關的振動，則可看出十分明顯的紅移，如受同位素作用的振動模式 I_1^1 變化為 268 、 235 、 221 cm^{-1} ， I_0^2 為 732 、 688 、 669 cm^{-1} ，紅移的情形隨著氘取代的多寡而增強。

在離子態時，也可以發現取代基對甲基的轉動沒有影響，但由於激發態到離子態的構型變化並無基態到激發態那樣的大，而離子態振動光譜隨著氘的取代使得分子的平面運動減弱，圖三十一，所以在MATI光譜中，除了中間態的離子態振動峰之外，其餘譜峰皆不明顯。但藉由各中間態的MATI譜圖，我們亦可以得到在離子態的 CH_3 rotation與 $6a_1^1$ 振動頻率，並得知不會受同位素取代影響。由這些光譜數值，讓我們對分子除了在激發態之外，在離子態的振動亦能了解，也證實我們對振動模式標定的正確性。

3. 取代基對分子躍遷能量的影響

表八記錄著2,6-DMA與氘取代物及其他相關分子的 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能量及游離能，藉由aniline與fluoroaniline的比較可以發現，取代基氟為一拉電子基，會經由誘導效應吸引電子，使得fluoroaniline變的不容易游離，因此不論取代基氟位於aniline的哪個位向(orientation)，皆造成

游離能的上昇，在探討fluoroaniline的游離能時，我們可以發現有 *meta*-> *ortho*-> *para*-的趨勢存在，這是因為取代基氟雖然為一拉電子基，但其依然具有孤對電子，因此氟在陽離子中依然會發生給電子共振效應，若氟位於*ortho*或*para*位向，則離子中的自由基則會經由給電子共振效應轉移到氟身上，而*meta*位向則無法共振，因此氟位於*ortho*或*para*位向的游離能較*meta*位向低。而對於 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能量，則沒有固定的上升或下降趨勢，若我們將methylaniline與aniline相比較，我們可以發現推電子基methyl會使methylaniline的游離能低於aniline，雖然甲基不具有孤對電子，但甲基卻具有超共軛(Hyperconjugation)的能力，因此其游離能與取代基的位向關係如同fluoroaniline系統，依然符合*meta*-> *ortho*-> *para*-的趨勢。

而2,6-DMA可以從結構上看為在2-methylaniline上的6號位置再加上一個甲基，也因此我們從表中得到2,6-DMA相對於aniline $S_1 \leftarrow S_0$ 的能量藍移的大小約是OMA的2倍，而 $D_0 \leftarrow S_1$ 的紅移也可以發現到改變大小約2倍，此為甲基在相同的對稱位置上對躍遷能量的影響，因此可以從先前的OMA實驗值推估2,6-DMA的實驗值，也唯有如此的實驗精準度才能在要能量上做預測與量測證明。

4. 同位素取代對分子躍遷能量的影響

先前由氘取代在苯胺上所造成的變化，證實這氘取代會導致躍遷的能量向藍位移變化[56]。觀察我們的實驗數據圖三十一及表七，發現 2,6-DMA 與苯胺及同位素取代的分子其 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷的能量是藍移變化，苯胺變化大小為：3 及 9 cm^{-1} ，與 2,6-DMA 變化大小：4 及 8 cm^{-1} 的趨勢相同，而游離能上亦發現變化大小：-20 及 -36 cm^{-1} 也和苯胺近似，此證據提供我們很好的依據來說明當躍遷發生時電子是由胺基上移走，而 2 號與 6 號位置兩個甲基不會影響這個趨勢，從這個重要的實驗數據，可解釋分子游離過程的爭議。而表六由理論計算的結果將基態所得的能量加上 ZPE(zero point energy)的校正值 ZPC(zero point correction)，所得到的基態 ZPL 能量再減去離子態以同樣的方法得到的 ZPL 能量，得到絕熱游離能，對同位素取代分子計算其游離的結果，變化趨勢同樣顯示與實驗結果的相同。

玖、 結論

我們應用高解析度共振雙光子游離與質量解析臨界游離光譜術來探討 2,6 二甲基苯氬與 2,6 二甲基苯氬之氬取代物的分子特性，精準地量測游離能，並記錄這些分子的 D_0 離子基態的振動光譜。

由實驗得知 2,6 二甲基苯氬與 2,6 二甲基苯氬-NHD、2,6 二甲基苯氬-ND₂ 的游離能分別為 $59816 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $59796 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $59780 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 。

從光譜的分析中，可以證明在 2,6 二甲基苯氬的共振二光子游離程序中，當分子由激態躍遷至第一電子激發態時，電子躍遷較傾向於電子雲附近，而由第一電子激發態躍遷至離子態時，主要是二甲基苯氬上氮原子未共用電子對，其中的一個電子被游離，形成了離子。並且與先前實驗室發表之數據作比較，提供最新的取代基特性與氬取代物對分子的游離能以及振動模式造成之影響，而量子化學 *ab initio* 及密度泛函數的理論計算與實驗結果比較的數據亦支持實驗所觀察到的結果。

質量相近的分子可以利用質量解析臨界光譜來分辨，並用來當作分子的指紋，而利用此技術所測得的游離能是目前世界上最為準確的數值。使我們對這些氬取代物分子的物理化學性質有更進一步的瞭解。

壹拾、 參考文獻

- [1] T.G. Dietz, M.A. Duncan, M.G. Liveman, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4816.
- [2] B.C. Giordano, L. Jin, A.J. Couch, J.P. Ferance, J.P. Landers, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4705.
- [3] M. Takayanagi, D. Negishi, Y. Skurai, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 7690.
- [4] P.B. McKibbin, K. Otsuka, S. Terabe, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3736.
- [5] H. Wang, J. Xing, W. Tan, M. Lam, T. Carnelley, M. Weinfeld, X.C. Le, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3714.
- [6] A. Nakajima, M. Hirano, R. Hasumi, K. Kaya, H. Watanabe, C.C. Carter, J.M. Williamson, T.A. Miller, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 392.
- [7] S.V. Rahavendran, H.T. Karnes, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3763.
- [8] D.E. Powers, J.B. Hopkins, R.E. Smally, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5721.
- [9] E.W. Schlag, *Zeke Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K, (1998)
- [10] The NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/>, and references therein.
- [11] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3759.
- [12] J.L. Lin, K.C. Lin, W.B. Tzeng, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 120.
- [13] W.B. Tzeng, J.L. Lin, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8612.
- [14] J.L. Lin, K.C. Lin, W.B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 6462.
- [15] S.C. Yang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 19.

- [16] Y. Xie, H.W. Su, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 304 (2004) 182.
- [17] Y. Xie, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. 305 (2004) 285.
- [18] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 44.
- [19] J. Lin, W.B. Tzeng, Trends in Appl. Spectrosc. 5 (2004) 71.
- [20] E.M. Holt, Inorganica Chimica Acta 240 (1995) 559.
- [21] M.M. Marques, Chem. Res. Toxicol. 14 (2001) 165.
- [22] J.M. Strong, Drug Metab. Dispos. 24 (1996) 1167.
- [23] K. Watanabe, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1564.
- [24] D.W. Turner, M.I. Al Joboury, J. Chem. Phys. 37 (1962) 3007.
- [25] M.I. Al-Joboury, D.W. Turner, J. Chem. Soc. (1963) 5141.
- [26] G.C. King, A.J. Yencha and M.C.A. Lopes, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114 (2001) 33.
- [27] K. Muller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag, Chem. Phys. Lett. 112 (1984) 291.
- [28] L.A. Chewter, M. Sander, K. Muller-Dethlefs, E.W. Schlag, J. Chem. Phys. 86 (1987) 4737.
- [29] E.W. Schlag, ZEKE Spectroscopy, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [30] L. Zhu, P.M. Johnson, J. Chem. Phys. 94 (1991) 5769.
- [31] J.L. Lin, K. Narayanan, W.B. Tzeng, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94 (1998) 2913.
- [32] J.L. Lin and W.B. Tzeng, J. Chem. Phys. 115 (2001) 743.
- [33] J.P. Maier, D.W. Turner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 69 (1973) 521.
- [34] M. Schmitt, U. Henrichs, H. Muller, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9918.

- [35] R.J. Bouwens, J.A. Hammerschmidt, M.M. Grzeskowiak, T.A. Stegink, P.M. Yorba, W.F. Polik, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 460.
- [36] A.M. Ellis, E.S.J. Robles, T.A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993) 132.
- [37] P.M. Johnson, E.C. Otis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 139.
- [38] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Chem. Phys.* 55 (1981) 193.
- [39] H. Su, M. Pradhan, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 86.
- [40] M.A. Smith, J.W. Hager, S.C. Wallace, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3097.
- [41] M.A. Duncan, T.G. Deltz, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2118.
- [42] K. Kimura, *J.E. Spectrosc. Relat. Phenom.* 100 (1999) 273.
- [43] L. Santos, E. Martinez, B. Ballesteros, J. Snchez, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 1905
- [44] S. Yan, L.H. Spangler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 4106.
- [45] X.Q. Tan, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7061.
- [46] H. Ikoma, K. Takazawa, Y. Emura, S. Ikeda, H. Abe, H. Hayashi, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 10201.
- [47] W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4520.
- [48] M.C.R. Cockett, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 935.
- [49] F. Merkt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48 (1997) 675.
- [50] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150.
- [51] Exciton Laser Dyes 30 Years of Excellence and More Brilliant Than Ever.
- [52] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C.

Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople. GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).

- [53] G. Varsanyi, *Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, Wiley, New York, 1974.
- [54] L. Yuan, C. Li, J.L. Lin, S.C. Yang, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 323 (2006) 429.
- [55] T. Vondrak, S.I. Sato, K. Kimura, *J. Phys. Chem. A.* 101 (1997) 2384.
- [56] W.B. Tzeng, K. Narayanan, K.C. Shieh, and C.C. Tung, *J. Mol. Struct.* 428 (1998) 231.
- [57] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, and C.C. Tung, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2981.
- [58] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, and C.C. Tung, *Spectrochim.*

- Acta A. 53 (1997) 2595.
- [59] J.L. Lin, C.J. Huang, C.H. Lin, W.B. Tzeng, *J. Mol. Spectrosc.* 244 (2007) 1.
- [60] J. Huang, J.L. Lin, and W.B. Tzeng, *Spectrochim. Acta A.* 67 (2007) 989.
- [61] J.L. Lin, Y.C. Li, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 334 (2007) 189.
- [62] J. Huang, J.L. Lin, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 271.
- [63] L. Yuan, C. Li, J.L. Lin, S.C. Yang, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 323 (2006) 429.
- [64] C. Li, S.C. Yang, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 421 (2006) 77.
- [65] L. Yuan, C. Li, W.B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 9481.
- [66] J. Huang, C. Li, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 276.
- [67] C. Li, M. Pradhan, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 506.
- [68] H. Su, M. Pradhan, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 6.
- [69] C. Li, H. Su, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 99.
- [70] M. Pradhan, C.Y. Li, J.L. Lin, and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 100.
- [71] C.Y. Li, J.L. Lin, and W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 044311.
- [72] J.L. Lin, S. Zhang, and W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 50.
- [73] J.L. Lin and W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 377 (2003) 620.
- [74] Y.J. Bae, M.S. Kim, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2009) 1709.
- [75] X. Tong, J. Cerny, K. Muller-Dethlefs, and C.E.H. Dessent, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 5866.
- [76] M. Lee, Y.J. Bae, M.S. Kim, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 044310.

- [77] M. Riese, Z. Altug, J. Grotemeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4441.
- [78] M. Riese, J. Grotemeyer, *Anal. and Bioanal. Chem.* 386 (2006) 59.
- [79] A.G. Suits, J.W. Hepburn, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 57(2006) 431.
- [80] X. Tong, M.S. Ford, C.E.H. Dessent, et al. *J. Chem. Phys.* 24 (2003) 12908.

