

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

2,4 - 雙氟苯甲醚之第一電子激發態暨  
離子態振動光譜

研究生：許雅筑

中華民國 103 年 6 月

## 謝誌

首先要感謝曾文碧老師，讓我有機會可以進入實驗室這個大家庭，在這兩年來給予許多的關心，教導我們做人處世的態度、面對問題時適當的處理方法以及分享自我的人生經歷，都讓我獲益良多。並在實驗上傳授專業知識，讓我們對實驗更能駕輕就熟，當實驗遇到瓶頸時，會鼓勵我們繼續努力不要喪氣灰心，讓我有更大的支持動力；在論文的準備期間，也給予我們指教，讓我們能順利的完成論文，並使論文更趨近完善。

接著要感謝實驗室裡所有的成員，聖淵、威智、桂秀、Vydia、Becky、青妘、可薇及苡瑄陪伴我度過兩年的碩士班生活。謝謝聖淵學長、威智學長、桂秀學姊、Vydia 學姊以及青妘學姊的指導，讓我能夠快速地熟悉實驗原理、實驗儀器及理論計算的運用，並耐心的指導我如何調教儀器，也和我一起討論實驗上遇到的困難；也謝謝Becky 張羅實驗室的事情，並且細心的提醒我所有該注意的大小事。

最後，我要感謝我的父母和弟弟，在我碩士生活的這兩年全力的支持我、包容我並永遠做我的後盾，讓我回到家能安穩穩的休息，什麼事情都不用煩惱、擔憂，有你們才能成就今日的我，我永遠愛你們。

## 中文摘要

我們應用高解析度共振雙光子游離(R2PI)與質量解析臨界游離光譜法(MATI), 探討 2,4-雙氟苯甲醚(2,4-difluoroanisole)的分子特性, 精準地量測第一電子躍遷能與游離能, 並記錄此分子的  $S_1$  電子激發態和  $D_0$  離子基態的振動光譜。 $D_0$  離子基態光譜是利用第一電子激發態的  $0^0$ 、 $X^1$ 、 $\tau\text{CH}_3$ 、 $15^1$ 、 $9a^1$ 、 $6a^1$  和  $1^1$  分子振動態為中間能階紀錄的。2,4-雙氟苯甲醚的第一電子躍遷能測得為  $35556 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , 其游離能為  $67568 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 。

在光譜上所看到大部份的振動模式, 都和芳香環上的平面運動有關。比較本實驗所得到的 2,4-雙氟苯甲醚和文獻上苯甲醚的光譜數據, 可以幫助我們了解氟的取代基效應在苯甲醚上, 對電子躍遷和游離過程及分子振動的影響。另外我們也利用 *ab initio* 及密度泛函數理論計算來幫助我們進行分子光譜標定工作。

關鍵字：共振雙光子游離光譜法、質量解析臨界游離光譜法、2,4-雙氟苯甲醚、第一電子躍遷能、游離能。

## 英文摘要

We applied the resonant two-photon ionization (R2PI) and mass-analyzed threshold ionization (MATI) spectroscopic techniques to record the vibronic and cation spectra of 2,4-difluoroanisole. The cation spectra were obtained by ionizing via the  $0^0$ ,  $X^1$ ,  $\tau\text{CH}_3$ ,  $15^1$ ,  $9a^1$ ,  $6a^1$ , and  $1^1$  levels of the electronically excited  $S_1$  state. The band origin of the  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic transition of 2,4-difluoroanisole appears at  $35556 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  and the adiabatic ionization energy is determined to be  $67568 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

Most of the active vibrations of this molecule in the  $S_1$  and  $D_0$  states are related to in-plane vibrations of the aromatic ring. Comparing the experimental data of 2,4-difluoroanisole with those of anisole helps us learn the fluorine substitution affects on the electronic excitation and ionization processes as well as molecular vibration. We have also performed the *ab initio* and density functional calculations which help us in spectral assignment and support our experimental findings.

Key words : resonant two-photon ionization 、 mass-analyzed threshold ionization 、 2,4 - difluoroanisole 、 vibronic spectra 、 cation spectra ◦

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	V
表目錄.....	VII
一、 簡介.....	1
二、 研究目的 .....	6
三、 光譜技術 .....	9
1. 單色共振雙光子游離(one-color resonant two-photon ionization, 1C-R2PI)光譜術.....	9
2. 雙色共振雙光子游離(two-color resonant two-photon ionization, 2C-R2PI)光譜術.....	13
3. 質量解析臨界游離光譜術(MATI spectroscopy).....	18
四、 實驗儀器 .....	26
1. 真空系統 .....	26
A. 束源氣室 .....	30
B. 分子和雷射作用區 .....	34
C. 飛行導管 .....	36
D. 離子偵測區 .....	37
2. 雷射系統 .....	41

A.	固態鈦釷鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet, Nd : YAG laser) .....	41
B.	染料雷射(Dye Laser) .....	45
3.	同步與訊號收集 .....	50
五、	實驗過程 .....	54
1.	實驗前準備 .....	54
2.	實驗中.....	57
六、	理論計算與光譜分析 .....	65
1.	概論.....	66
2.	基底函數 .....	77
3.	光譜標定(spectral assignment) .....	81
七、	實驗結果 .....	89
1.	2,4-雙氟苯甲醚之第一電子激發態振動光譜 .....	89
2.	2,4-雙氟苯甲醚之 PIE curve 及 MATI 光譜對照圖 .....	95
3.	2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖 .....	98
4.	改變 U1 脈衝電場對於質量解析臨界游離光譜的影響 .....	107
八、	結果討論 .....	111
1.	躍遷能與游離能探討 .....	111
2.	分子振動之探討 .....	115
九、	結論.....	121
十、	參考文獻 .....	123

## 圖目錄

圖 一	電磁波光譜 .....	5
圖 二	2,4-雙氟苯甲醚之分子結構圖 .....	8
圖 三	單色共振雙光子游離(1C-R2PI)光譜術 .....	12
圖 四	雙色共振雙光子游離術探測 2,4-雙氟苯甲醚的游離能示意圖 .....	16
圖 五	單色及雙色雙光子游離示意圖 .....	17
圖 六	質量解析臨界游離光譜術作用機制圖 .....	22
圖 七	MATI 光譜技術實驗操作程式示意圖 .....	23
圖 八	雷德堡態分子軌道示意圖 .....	24
圖 九	史塔克效應 .....	24
圖 十	高雷德堡態和零動能態示意圖 .....	25
圖 十一	實驗裝置示意圖 .....	28
圖 十二	飛行時間質譜儀內部構造圖 .....	29
圖 十三	分子束脈衝閥剖面結構示意圖 .....	33
圖 十四	(a)Spectra-Physics LAB-150 結構圖 (b)Nd <sup>3+</sup> 能階圖 .....	44
圖 十五	染料雷射 Lambda Physik Scanmate UV 的內部光路圖 .....	48
圖 十六	混和染料 SR640 + DCM 的輸出功率分布圖 .....	49
圖 十七	脈衝/延遲產生器 DG-535 之 G1、G2 與實驗儀器連接圖 .....	52
圖 十八	DG-535 延遲時間示意圖 .....	53
圖 十九	2,4-雙氟苯甲醚之預估躍遷能量圖(cm <sup>-1</sup> ) .....	56
圖 二十	2,4-雙氟苯甲醚之 1C-R2PI 實驗記錄 .....	61
圖 二十一	2,4-雙氟苯甲醚之 2C-R2PI 實驗記錄 .....	62

圖 二十二	2,4-雙氟苯甲醚之 MATI 實驗記錄 .....	63
圖 二十三	質譜轉光譜示意圖 .....	64
圖 二十四	2,4-雙氟苯甲醚之原子標號順序 .....	65
圖 二十五	(a)位能曲面圖 (b)參數收斂情形 (c)最佳化座標 (d)鍵長、 鍵角、雙面角 (e)原子電荷分佈 .....	75
圖 二十六	(a)分子結構最佳化後所得各個振動模式的振動頻率、力 常數、簡約質量 (b)分子的零點能 .....	76
圖 二十七	2,4-雙氟苯甲醚 $12^1_0$ 的振動模式 .....	81
圖 二十八	苯環的三十種振動基本模式 .....	84
圖 二十九	苯環衍生物 1,2,4-Tri-“light”系統的振動頻率範圍 .....	85
圖 三十	2,4-雙氟苯甲醚之第一電子激發態振動光譜圖 .....	92
圖 三十一	2,4-雙氟苯甲醚於第一電子激發態之振動模式 .....	94
圖 三十二	2,4-雙氟苯甲醚的 PIE curve 和 MATI 光譜對照圖 .....	97
圖 三十三	2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖，分別以 (a) $S_10^0$ (b) $X^1$ (c) $\tau\text{CH}_3$ 為中間態 .....	103
圖 三十四	2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖，分別以 (a) $15^1$ (b) $9a^1$ (c) $6a^1$ (d) $1^1$ 為中間態 .....	104
圖 三十五	U1 電場分別經由(a) $F = 0.7$ (b) $F = 1$ (c) $F = 1.2$ (d) $F = 1.4$ 所得到之 MATI 光譜圖 .....	109
圖 三十六	以 U1 電場對游離能所作之檢量線 .....	110
圖 三十七	2,4-雙氟苯甲醚在 $S_0$ 、 $S_1$ 、 $D_0$ 之分子結構示意圖 .....	118
圖 三十八	2,4-雙氟苯甲醚之 12 號及 1 號振動模式 .....	119

## 表目錄

表 一	2,4-雙氟苯甲醚於 $S_0$ 、 $S_1$ 、 $D_0$ 的譜峰頻率、理論計算數值、光譜標定及運動模式描述 .....	86
表 二	利用各種不同計算方法所得 2,4-雙氟苯甲醚之躍遷能量及其誤差值。 .....	88
表 三	利用各種不同計算方法所得 2,4-雙氟苯甲醚之游離能及其誤差值。 .....	88
表 四	2,4-雙氟苯甲醚的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、光譜判定及運動模式概述 <sup>a</sup> .....	93
表 五	2,4-雙氟苯甲醚質量解析臨界游離光譜記錄之譜峰頻率、計算結果、光譜判定及運動模式概述 <sup>a</sup> .....	105
表 六	2,4-雙氟苯甲醚及相關分子之躍遷能與游離能 .....	114
表 七	2,4-雙氟苯甲醚及苯甲醚在 $S_1$ 之 12 和 1 號振動模式能量比較 .....	119
表 八	2,4-雙氟苯甲醚及苯甲醚在 $D_0$ 之 12 和 1 號振動模式能量比較 .....	119
表 九	2,4-雙氟苯甲醚在 $S_1$ 、 $D_0$ 能態之平面振動模式比較 .....	120

## 一、 簡介

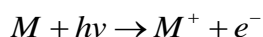
物理化學是一門從物理學角度，分析物質體系化學行為的原理、規律和方法的學科，可謂近代自然科學的原理根基，所以物理化學一直是化學家致力研究的方向之一，主要在探討研究各種化學現象的發生或原子、分子間的基本定理與物理意義。光譜學為物理化學研究之分支，其相關技術能在不破壞物質結構的前提下，能敏銳地偵測出原子、分子的能階結構、運動模式、電子躍遷能量、游離能、能階壽命、電子組態、分子的幾何形狀、化學鍵的性質等多方面分子的資訊，故在化學分析中提供了重要的定性與定量的分析方法，為分辨物質種類、提供所謂的分子指紋的一大利器。現在，光譜學的應用極為廣泛而多樣化，其廣泛應用於化學、物理、天文、地理、醫學、工業、農業等各個領域，顯示出光譜學不可或缺的重要性。

光譜是複色光通過色散系統(如光柵、稜鏡)進行分光後，依照光的波長從大到小依序分別為無線電波、微波、紅外線、可見光、紫外線、 $\chi$ 射線及 $\gamma$ 射線，如圖一所示，而特定的光與物質作用需配合不同光區的光源，如分子轉動可對應到微波光區、分子振動對應到紅外光區、能量躍遷對應到可見光區及紫外光區、原子內層電子的激發與放射對應到 $\chi$ 射線區、重元素內層電子的放射對應至 $\gamma$ 射線區，故構

成現今豐富的光譜研究。

為了了解更多分子的資訊，科學家進而發展出利用紅外線吸收 (IR absorption)、拉曼 (Raman) 及擴散雷射誘導螢光 (dispersive laser-induced fluorescence, DF)[1-3] 等光譜技術，可得到分子於電子基態的振動與轉動行為；利用紫外線吸收 (UV absorption)、激發雷射誘導螢光 (excitation laser-induced fluorescence, LIF) 及共振增強多光子游離 (resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI)[4-7] 等光譜技術，可得到分子於第一電子激發態之振動能階資訊。

由於傳統的實驗方法很難直接得到離子的光譜資訊，故近幾十年來，隨著儀器和技術的改善，研究離子態光譜的相關技術及理論才逐漸成熟和完備。而發展離子態光譜的歷史，可追溯到 Watanabe 在 1954 年發展出光游離光譜術 (photoionization spectroscopy) [8]，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；1960 年 Turner 所發展的光電子光譜術 (photoelectron spectroscopy, PES) [9]，成功量測到分子粗略游離能量，其原理為利用氦燈 (He I 波長為 58.4 nm，光子能量約 21.20 eV；He II 波長為 30.4 nm，光子能量約 40.81 eV) 所放出的真空紫外光來游離分子，游離時產生的多餘能量 (excess energy) 則分配到電子動能 ( $E_k^{\text{Electron}}$ )、離子動能 ( $E_k^{\text{Ion}}$ ) 及離子內能 ( $E_i^{\text{Ion}}$ ) [8-9]，其關係由下列式子描述：



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

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

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

其氬燈光源能量高，多餘能量分配後離子可獲得可觀動能，但電子易受電磁場干擾且光電子動能過高，使得量測準確度下降，其解析度僅能達到 0.1 eV(約 800  $\text{cm}^{-1}$ )，無法解析分子的轉動運動及游離能相近的化學系統；之後發展的臨界光電子光譜術(Threshold Photoelectron Spectroscopy, TPES)及臨界光游離光譜術(Threshold Photoionization Spectroscopy, TPIS)[10-11]，其兩種方法為利用可調光源來游離分子，當光子能量只高於分子的游離能一點點時，才會產生大量光電子，且光電子及離子的動能趨近於零，解析度大幅提升至 0.01 eV(約 80  $\text{cm}^{-1}$ )，其中臨界光電子光譜術是測量低能量的光子，臨界光游離光譜術則是測量低能量的離子。

1984 年 Schlag 與 Müller-Dethlefs 的研究團隊發展出了零動能光電子光譜術(Zero kinetic energy photoelectron, ZEKE, spectroscopy) [12-14]，其為利用雷射將分子激發到能階略低於游離能的地方，此時電子仍受核束縛但作用力已相當微弱，接著以一脈衝電場將電子游離，偵測游離出零動能電子訊號。由於此技術不受電子動能的干擾，故改善了傳統電子光譜之缺失，並提高了離子光譜的解析度，進而可提供

精確的游離能與離子態振動光譜。但是 ZEKE 技術無法提供分子的質量資訊，因而無法確定偵測到的電子訊號來源為何物，故在許多研究課題(如同位素分子、分子錯合物、分子團簇及自由基)上仍受到諸多限制。

因此，為了補足 ZEKE 技術未能提分子質量的缺陷，Johnson 研究團隊[15]在 1991 年發展出質量解析臨界游離光譜術(mass-analyzed threshold ionization, MATI, spectroscopy)，其原理與 ZEKE 光譜術相同，只是 ZEKE 偵測的對象是電子，MATI 則是偵測經電場游離產生的零動能離子，而且 MATI 光譜術能提供分子的質量訊息，實驗時可先經由質量篩選的步驟來排除雜質產生的訊號，在研究的課題上也更為寬廣。

本實驗室研究重點，著重在苯衍生物(例如苯胺、苯酚、苯甲醚、吡啶)分子於電子激發態暨游離態的振動光譜研究，及得到精確的第一電子躍遷能(electronic transition energy,  $E_1$ )、絕熱游離能量(adiabatic ionization energy, AIE)、分子於第一電子激發態與游離態的振動訊息。我們採用的光譜技術，是目前世界上公認測量躍遷能與游離能最準確的方法，許多研究成果都被收錄於美國的國家標準局(National Institute of Standard and Technology, NIST)。

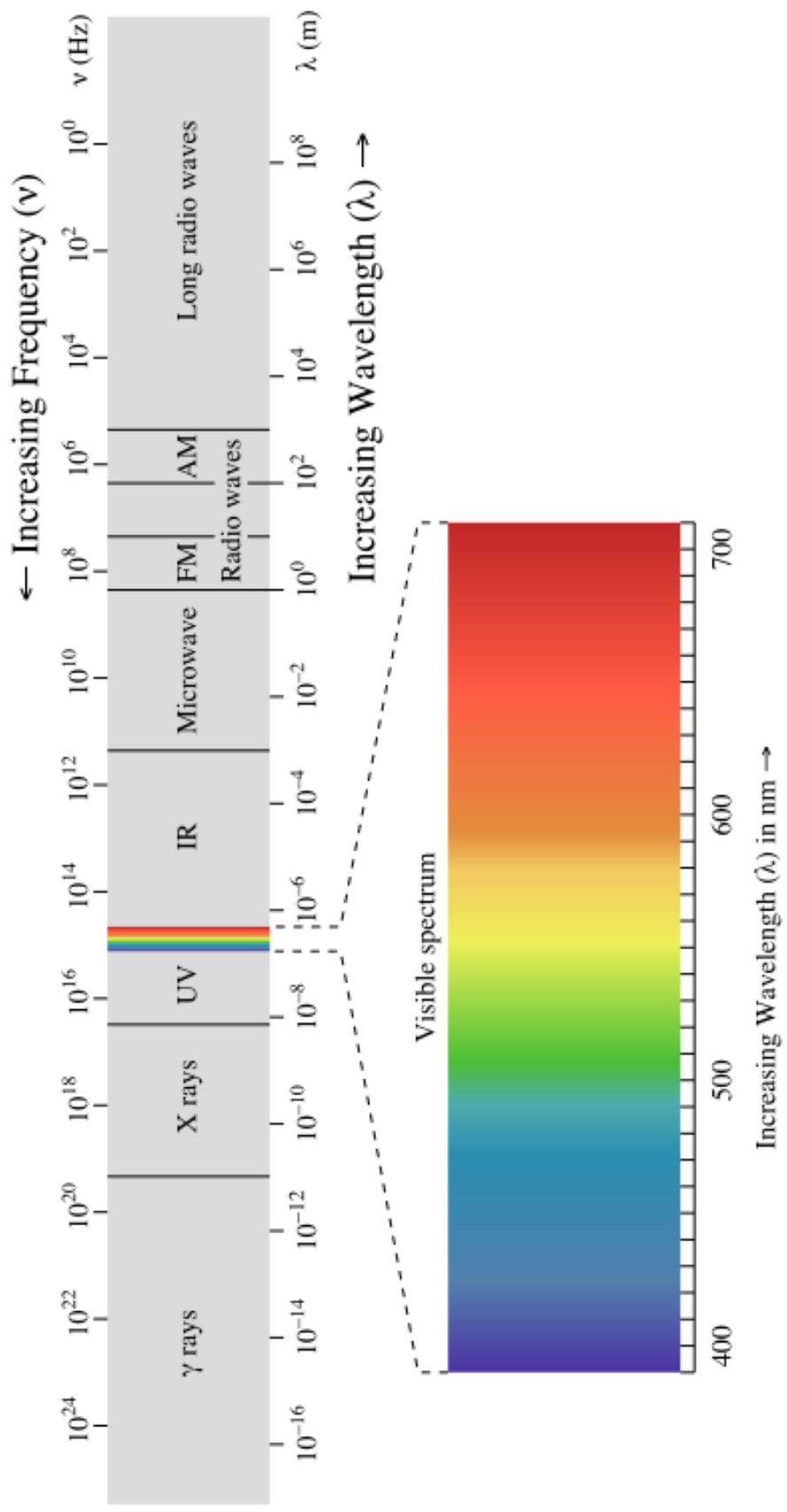


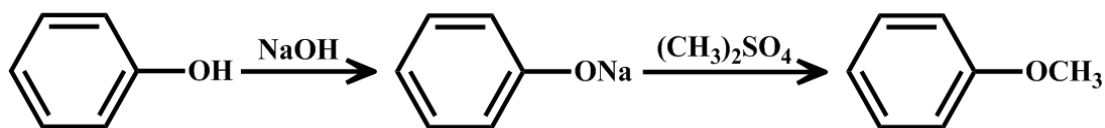
圖 一 電磁波光譜

## 二、 研究目的

苯甲醚(anisole)，也稱茴香醚或甲氧基苯，屬於芳香醚的一種，分子式為  $C_6H_5OCH_3$ ，為無色透明液體，具有芳香味，溶於乙醇、乙醚，但不溶於水，其溶解性與乙醚、丁醚類似。主要用途作為溶劑、香料、驅蟲劑及有機合成中間體。

苯甲醚容易發生芳香環上的親電取代反應，其環上的甲氧基屬於活性取代基，於酸性條件下易行親電子取代反應，與五氯化磷( $PCl_5$ )反應得到對氯苯甲醚及少量鄰氯產物；與硫酰氯( $SOCl_2$ )反應得 2,4,6-三氯苯甲醚。此外，苯甲醚與氫溴酸(HBr)或氫碘酸(HI)一起加熱，發生碳-氧鍵斷裂，生成酚和鹵代甲烷，這是測定苯環上甲氧基的重要方法。

最早苯甲醚的製備是從蒸餾水楊酸甲酯或甲氧基苯甲酸得到，現今主要用甲基化試劑硫酸二甲酯在鹼性水溶液中，與苯酚反應製得。詳細製備方法如下：將苯酚與氫氧化鈉溶液混合，於  $10\text{ }^\circ\text{C}$  下加入硫酸二甲酯後，升溫至  $40\text{ }^\circ\text{C}$  回流反應 18 h，然後靜置分出油層，用無水氯化鈣乾燥後，減壓濃縮而得苯甲醚[16]。其反應式為：



本論文所研究的分子 2,4-雙氟苯甲醚(2,4-difluoroanisole)為苯甲醚之衍生物，分子式為  $C_6H_3OCH_3F_2$ ，分子量為 144.12 g/mol，於常溫常壓下呈無色透明液體，主要用途作為醫藥、農藥及液晶材料中間體。文獻中，對於苯甲醚的鹵素取代物之激發態、離子態的振動及躍遷能量，已有相當深入的研究且實驗數據都已發表，如鄰、間、對氯苯甲醚[17-19]、鄰、間、對氯苯甲醚[20-21]及 3,4-雙氟苯甲醚[22]，但是對於 2,4-雙氟苯甲醚於第一電子激發態暨游離態的光譜研究，卻無相關報導，因此本實驗才選用 2,4-雙氟苯甲醚為研究對象，其結構如圖 二所示。

本實驗室發表的光譜研究成果[23-54]，詳細探討許多苯環衍生物的取代基對於電子躍遷、游離能量及分子振動的影響，包括：(1)取代基本身的性質(電負度大小、拉電子效應、推電子效應)、(2)取代基在苯環上的相對位置(鄰、間、對結構異構物)、(3)重元素效應(鹵素)、(4)空間構形、(5)長碳鏈的影響(如甲基、乙基和丙基等的差異)、(6)環狀結構(雜環分子)。

因此，我們在苯甲醚的鹵素取代基領域繼續深入研究，再搭配文獻及理論計算進行交叉比對，完成譜峰標定的工作，並將實驗所得之數據與先前所研究的類似分子進行比較，可幫助我們對於氟苯甲醚系統的光譜與物理特性有進一步的認識。

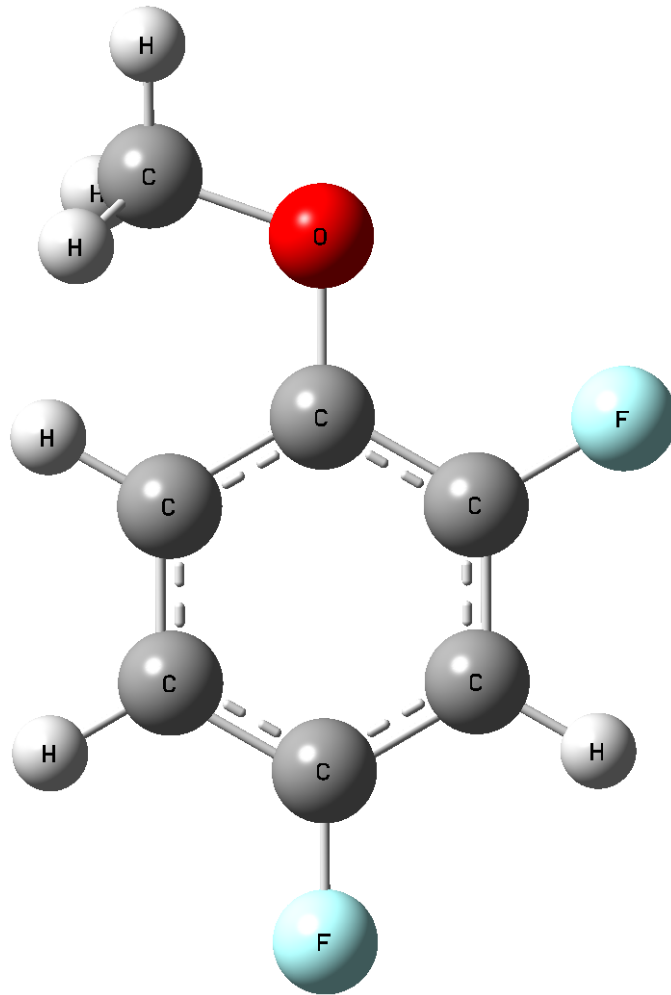


圖 二 2,4-雙氟苯甲醚之分子結構圖

### 三、 光譜技術

共振多光子游離 (resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI) 光譜術可用來記錄分子的第一電子激發態振動光譜 (vibronic spectrum)，藉以探討分子的第一電子激發態 ( $S_1$ ) 的物理和化學特性。雖然利用雷射誘導螢光 (Laser Induced Fluorescence, LIF) 光譜術亦可得到此訊息，但其 LIF 無法提供質量資訊，且不是所有分子系統都會產生螢光，因此在研究上會受到諸多的限制。而本篇論文採用的 REMPI 光譜術因結合飛行時間質譜術 (time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)，可提供分子質量的資訊，尤其適合用於分析同位素分子錯合物及分子團簇等相關研究。

#### 1. 單色共振雙光子游離 (one-color resonant two-photon ionization, 1C-R2PI) 光譜術

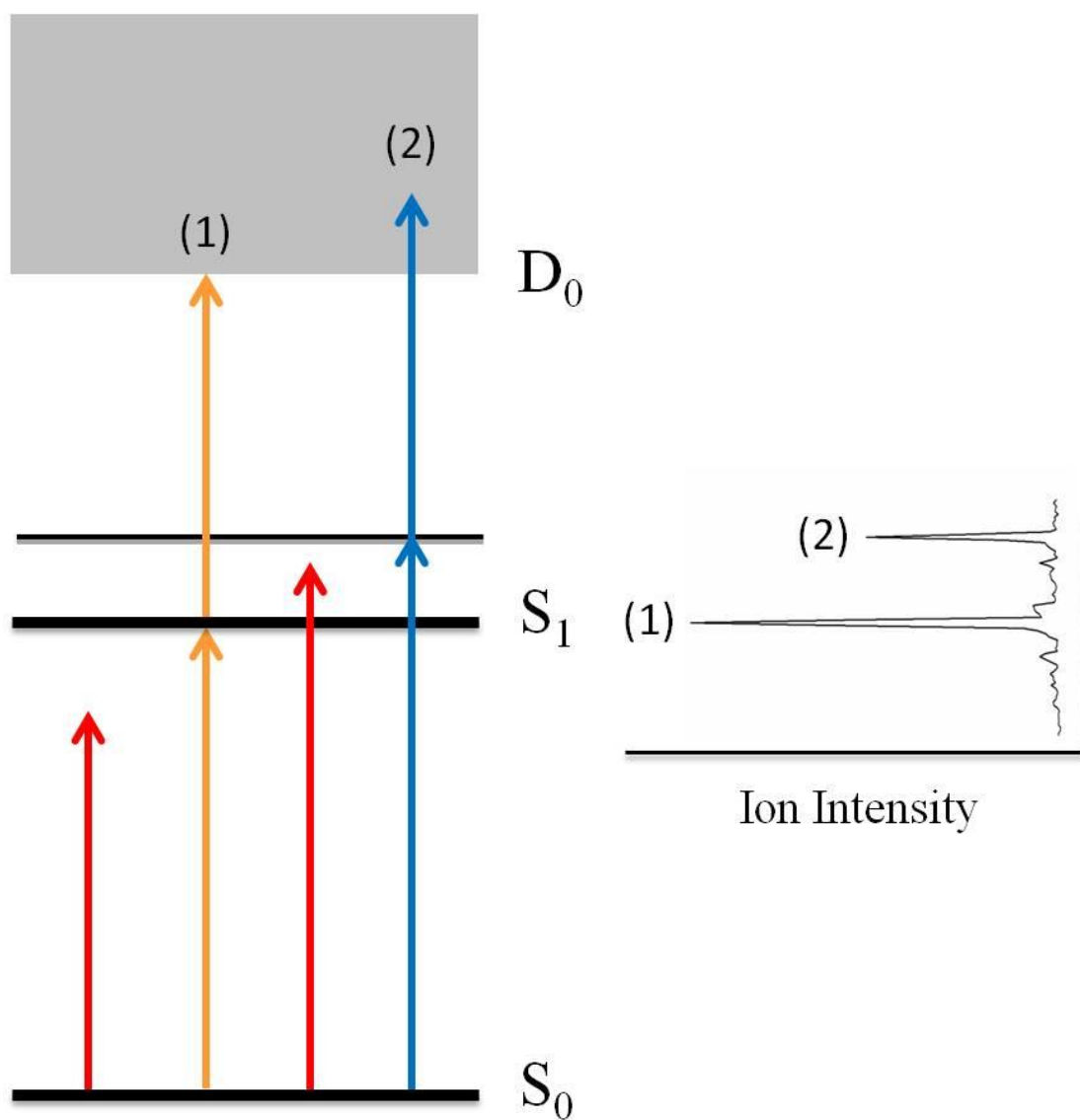
當分子的第一電子躍遷能 ( $E_1$ ) 高過游離能一半，吸收兩個以上光子便能形成離子，可於質譜儀被偵測。分子吸收三個含以上光子機率較低，若實驗中適度調低雷射光強度，亦可避免三光子以上的共振多光子游離訊號，使得偵測到的離子訊號均來自共振加強雙光子游離 (resonance-enhanced two-photon ionization)。故一般將 REMPI 簡化為 R2PI，表示離子主要來自兩個光子的共振吸收。若使用相同波長的兩

個光子將分子游離，則稱為單色共振雙光子游離，常以[1C(1+1)-R2PI]表示或簡寫成(1C-R2PI)。其中第一個光子將分子由基態( $S_0$ )激發至激發態( $S_1$ )之某一共振能階上，電子在此共振能階上的生命期(life time)遠大於非共振能階，造成吸收相同波長的第二個光子而游離的機率增大，離子訊號增強；若將分子激發至非共振能階則會快速衰減，造成離子訊號減弱。因此，1C-R2PI 技術可由改變雷射波長測得分子  $S_1$  及其振動能階，如圖 三所示，適用於無法釋放螢光或螢光轉換效率較差之分子，並克服了 LIF 光譜術之缺點[55]。

我們執行 R2PI 實驗時，利用雷射功率衰減片(neutral density filter)來控制雷射光強度，降低分子吸收相同光子引致游離之機率，惟同時處於激發態的分子居量(population)減少，須根據實驗條件觀察訊號與雜訊比例作調控。由於分子須吸收兩個光子才被游離，游離過程所經過的共振能階符合分子結構對稱性的選擇律(selection rule)時，有較高的躍遷機率(transition probability)；反之，若游離過程經過非共振能階或不符分子結構對稱性的選擇律，則游離的機率相對較低，於光譜分別形成訊號與雜訊。另外，由於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高[56]，若雷射能量太低，易導致訊號下降；若雷射能量太強，會使非共振與多光子吸收造成離子訊號上升，使得光譜解析度下降。故實驗時。須將訊號

數值最大化和雜訊數值最小化，進而提高訊噪比(Signal-to-noise ratio, S/N)。

若分子由基態( $S_0$ )躍遷至第一電子激發態( $S_1$ )所需的電子躍遷能(electronic excitation energy,  $E_1$ )大於游離能(ionization energy, IE)的一半，則可使用單色共振雙光子游離(1C-R2PI)術來取得分子的第一電子激發態振動光譜(vibronic spectrum)，例如：o, m-, p-fluoroaniline [28-32][57]。此外，若分子  $E_1$  大於 IE 的一半太多時，也會使得光譜的雜訊變大，所以並不是所有的分子都適合用單色共振雙光子游離來記錄第一電子激發態的振動光譜。當  $E_1$  小於 IE 的一半時，吸收相同波長的兩個光子並無法使分子游離，例如：p-cyanophenol[58]或 1,2-fluoronaphthalene[59]，在此情況下只有提高雷射能量使分子吸收三個光子才能夠游離，而隨著雷射強度的增強，非共振光子的吸收機率亦會增加，將使得光譜的譜線較為雜亂而降低光譜的解析度。若要記錄第一電子激發態的振動光譜必須利用其他方法，例如下一章節要討論的 two-color resonant two-photon ionization (2C-R2PI)光譜術。



圖三 單色共振雙光子游離(1C-R2PI)光譜術

## 2. 雙色共振雙光子游離(two-color resonant two-photon ionization, 2C-R2PI)光譜術

使用不同波長的兩個光子將分子游離，則稱為雙色共振雙光子游離，或簡寫成(2C-R2PI)，可用來測量(1)分子游離能與(2)第一電子激發態振動光譜(vibronic spectrum)。

雙色共振雙光子游離(2C-R2PI)光譜術有兩種操作方式：(1)固定第一道雷射頻率(能量)，掃描第二道雷射光頻率(能量)，即是光游離效率(Photoionization efficiency, PIE)曲線，當兩道雷射光能量和達到游離能，我們觀察到離子信號呈階梯狀上升，即可推得分子的游離能，如圖 四；(2)固定第二道雷射頻率(能量)，掃描第一道雷射光頻率(能量)，當  $E_1$  大於 IE 的一半時，2C-R2PI 與 1C-R2PI 方法得到相同的資訊，例如：o, m-, p-fluoroaniline[28-32][57]。然而若適當控制第二道雷射頻率(能量)，則 2C-R2PI 比 1C-R2PI 造成的多餘能量(excess energy)較少，所記錄的第一電子激發態振動光譜(vibronic spectrum)光譜品質較佳，例如：cis-2,4-difluorophenol[60]。

我們根據分子能態分布選擇合適的光譜方法來記錄分子光譜，藉以探討分子的特性。圖 五(a)(d)顯示，若分子的  $E_1$  小於 IE 的一半，無法利用 1C-R2PI 方法記錄 vibronic spectrum，必須利用 2C-R2PI 才能得到 vibronic spectrum，例如：p-cyanophenol[58] 和 1,2-

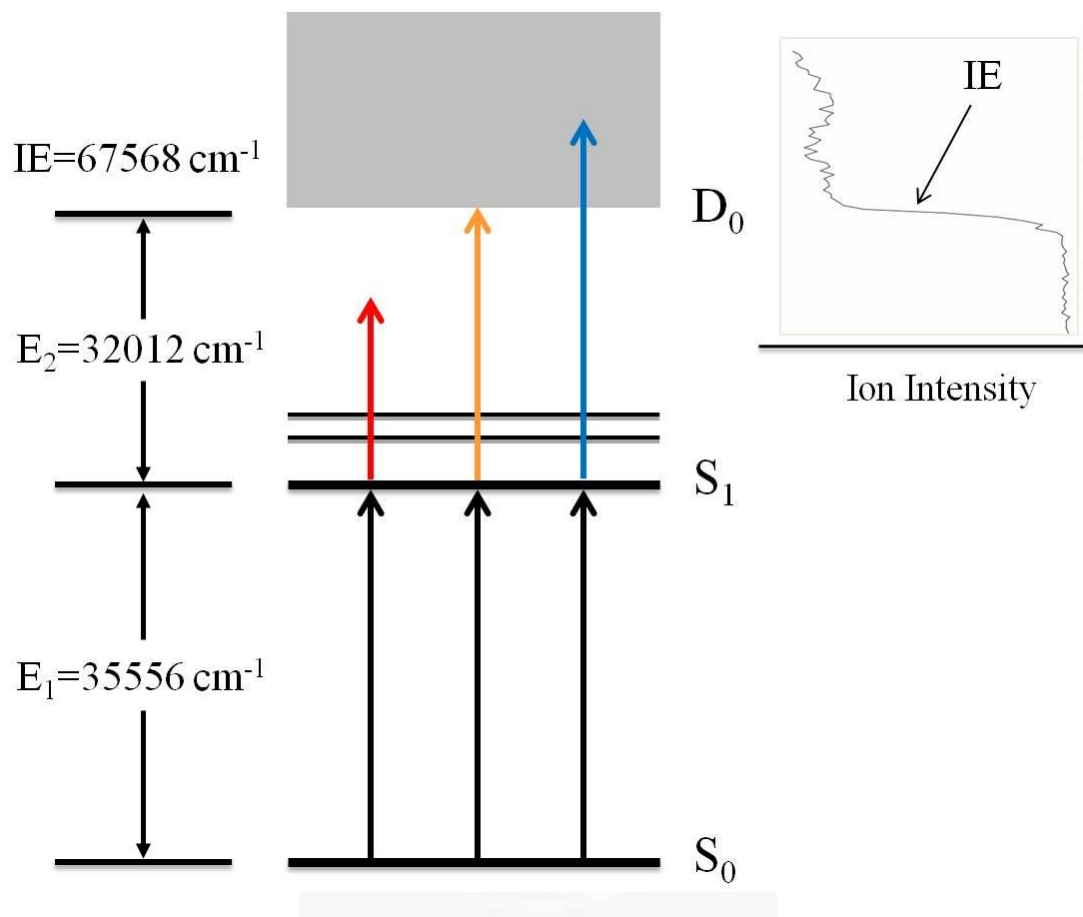
fluoronaphthalene[59]；圖 五(b)(e)顯示，若分子的  $E_1$  大於 IE 的一半時，1C-R2PI 與 2C-R2PI 方法皆可用來記錄第一電子激發態振動光譜 (vibronic spectrum)，如前所述 2C-R2PI 造成的多餘能量較少，所記錄的 vibronic spectrum 品質較佳，例如：cis-2,4-difluorophenol[60]；當分子的  $E_1$  稍微大於 IE 的一半時，1C-R2PI 與 2C-R2PI 方法皆可得到 vibronic spectrum；圖 五(c)顯示以 1C-R2PI 方法來紀錄 vibronic spectrum，例如：o, m-, p-fluoroaniline[28-32][57]；圖 五(f)顯示固定第一道雷射頻率(能量)，掃描第二道雷射光頻率(能量)，即可得到光游離效率(Photoionization efficiency, PIE)曲線，用來測量分子的游離能。

但過程涉及兩道光於空間及時間的重合，難度較高。實驗前我們查考相同或相似分子文獻，對系統能階分布有大略了解， $E_1$ 、 $E_2$  的相對大小沒有明確界定範圍，端看紀錄的光譜品質而定。

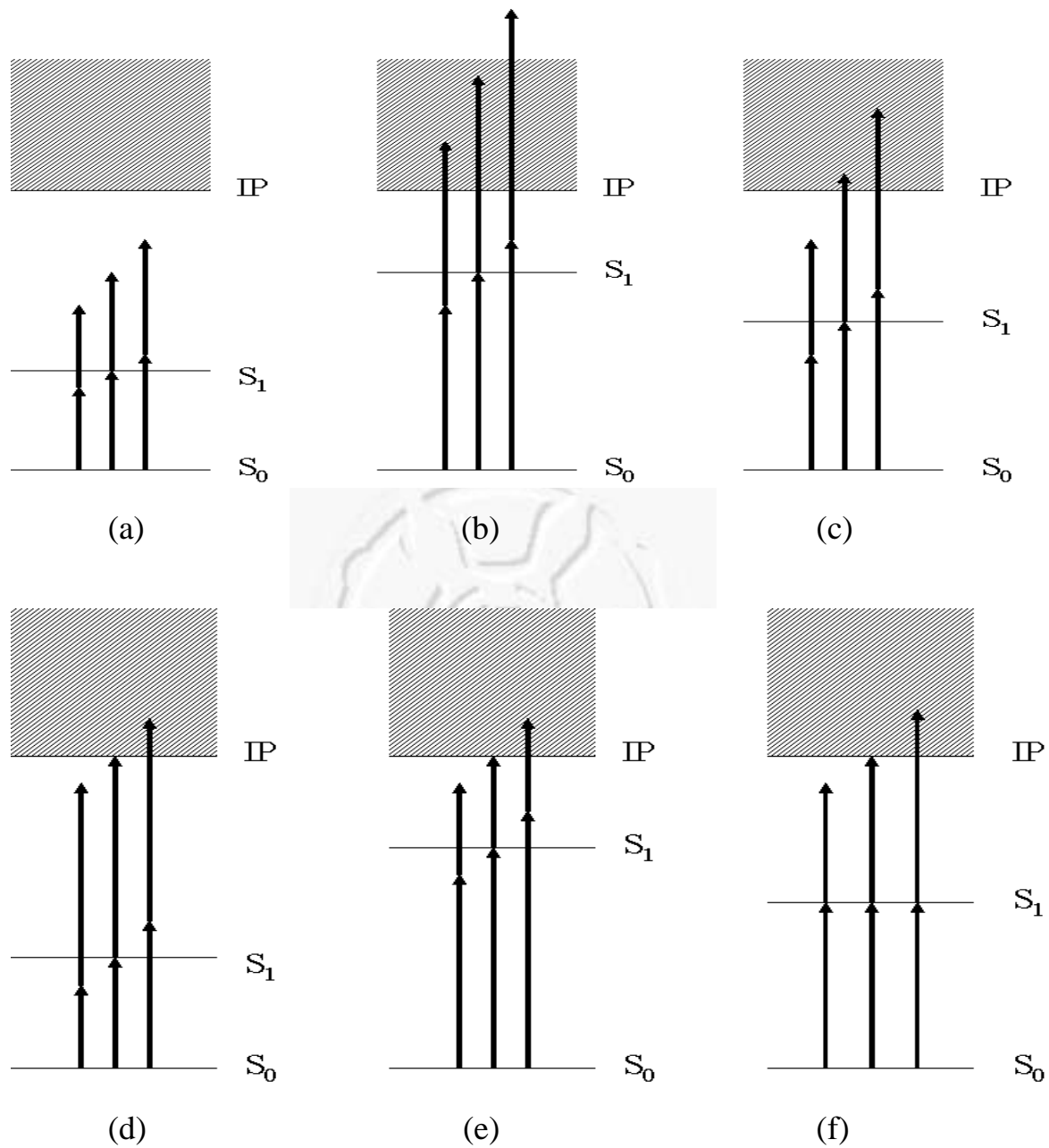
經比較可知 2C-R2PI 比 1C-R2PI 的適用範圍較廣，但是此技術需兩套可調頻率的 UV 雷射系統，需較多研究經費、實驗室空間與相關控制儀器，並且操作實驗的困難度也增加許多。然而測量分子的游離能卻需要 2C-R2PI 技術，分析所紀錄的 PIE 光譜，測得 IE 的精準度可達  $10 \text{ cm}^{-1}$ [61]，遠優於傳統的光電子光譜術(photoelectron spectroscopy)。當結合 2C-R2PI 和脈衝場游離 (pulsed field ionization,

PFI)技術，即成為質量解析臨界游離光譜技術(MATI)，不但可提高測得 IE 的精準度到  $5 \text{ cm}^{-1}$ ，且可得到離子態之分子內能(包括轉動和振動)資訊，請看下一章節的論述。





圖四 雙色共振雙光子游離術探測2,4-雙氟苯甲醚的游離能示意圖



圖五 單色及雙色雙光子游離示意圖

### 3. 質量解析臨界游離光譜術(MATI spectroscopy)

質量解析臨界游離(MATI)光譜術[15]與零動能光電子(ZEKE)光譜術[12]相同，提供了高精確度的游離能、高解析度的離子態振動以及轉動光譜。傳統的光電子光譜(PES)術偵測具有動能的直接游離電子，其光譜的解析度往往大於  $0.01 \text{ eV}$  ( $80 \text{ cm}^{-1}$ )，而 MATI 光譜術偵測零動能的臨界離子(threshold)，其光譜的解析度可達  $5 \text{ cm}^{-1}$ 。本研究採用的雙色共振二光子(two-color resonant two-photon mass analyzed threshold ionization, 2CR2P-MATI)光譜術是利用兩道雷射光將基態分子激發至能階略低於游離能  $8 \text{ cm}^{-1}$  以內的區域，此區域之能態為中性高雷德堡態(high-n Rydberg state)[62]，其分子的主量子數  $n$  大於 100 者。當分子處於高雷德堡態時，分子仍呈中性、不具動能且有數個微秒以上的生命期，又稱為零動能態(ZEKE state)。以本實驗為例，這高雷德堡態分子和雷射作用後 81 ns 施加一脈衝遲滯電場(spoiling field,  $-1 \text{ V/cm}$ , U1)，將直接離子與雷德堡分子分離，之後於  $11.8 \mu\text{s}$  後啟動一脈衝加速電場( $+200 \text{ V/cm}$ , U2-U3)，以場游離(pulse field ionization, PFI)的方式將雷德堡分子游離產生信號，如圖六、圖七所示。

當分子吸收光子的能量，其最外層電子從最低能階躍遷到較高能階時，受限於選擇定律(selection rule)，故只能到低角動量子數(low- $l$ )

的雷德堡態，而處於低角動量子數的電子其運行軌道呈橢圓形，使得電子在靠近原子核時，作用力增加，造成生命期變短，約只有奈秒等級。因此我們可以想像應該是這一系列的通道之間有交互作用，電子得以由低角動量子數至高角動量子數，使得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，使得高雷德堡態分子生命期變長，達到微秒的等級，如圖 八所示。在 1993 年及 1997 年間 Chupka[63]和 Merkt[64]兩位科學家，對此現象提出了解釋，由於系統本身存在的迷散場(stray field)及直接游離的離子(direct ion or prompt ion)所產生的不均勻電場，使得高角動量子數的雷德堡態產生能階分裂，包括角動量子數( $l$ )與磁量子數( $m_l$ )能階的分裂，當低角動量子數的雷德堡態與這些分裂的能階能量接近時，便會從 low- $l$ 、low- $m_l$  的雷德堡態轉為 high- $l$ 、high- $m_l$  的雷德堡態，因角動量子數( $l$ )與磁量子數( $m_l$ )混合( $l$  and  $m_l$  mixing)，因此生命期增加了兩個數量級，約與  $n^5$  成正比，所以高雷德堡態具有較長的生命期。

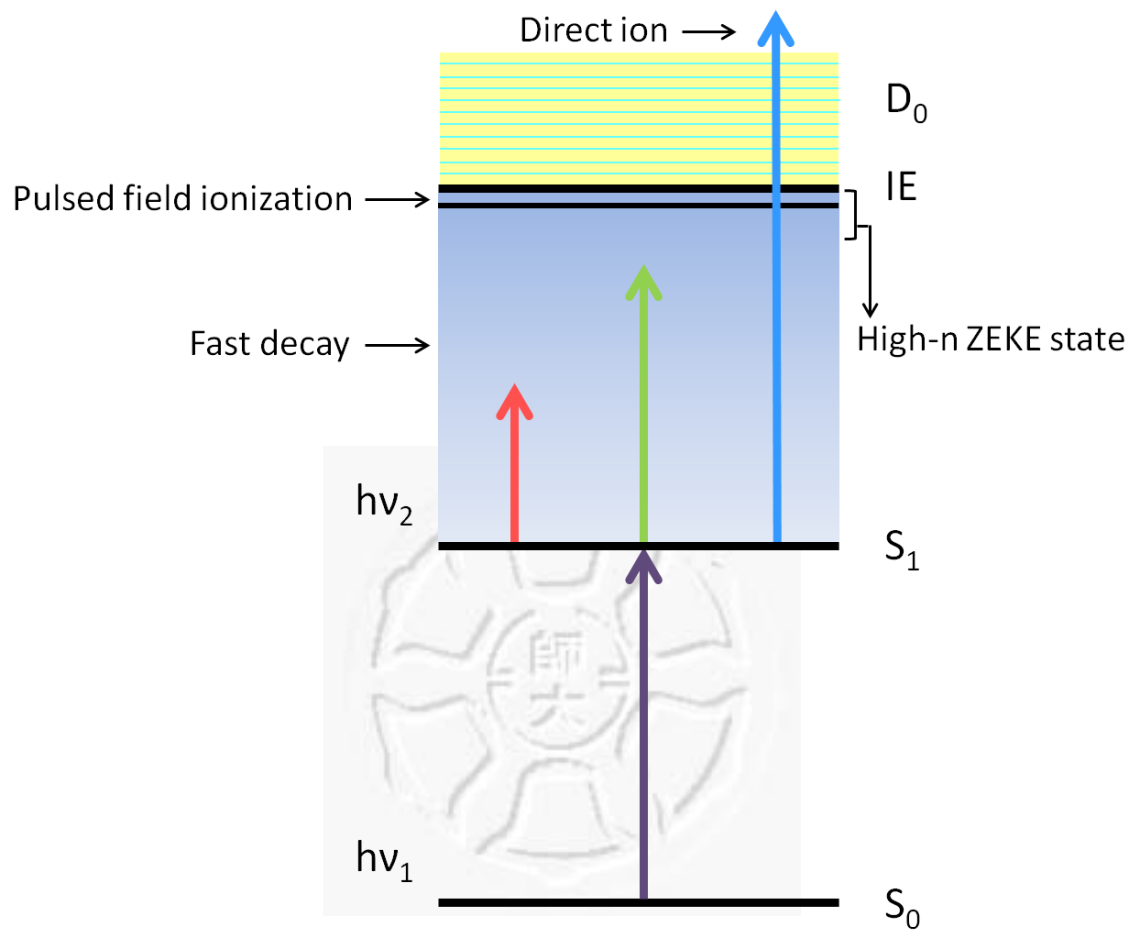
我們可以成功得到高解析度的 MATI 光譜，是利用分子處於高雷德堡態時具有的二個特性：(1)雷德堡態分子的外圍電子和離子核(ion core)距離非常遠(約  $\mu\text{m}$  尺度)，因此電子與離子核的交互作用力微弱，透過場游離方法電子從雷德堡態釋出時幾乎不具動能，而電子與原子核尚未分離時，儘管兩者相距甚遠，分子仍維持中性狀態。(2)雷德堡

態分子具有非常長的生命期(life time)，可於微秒尺度存活而被偵測。惟利用脈衝電場游離時驅動離子加速所需的外加電場(+200 V/cm)較電子要高，因此 MATI 光譜解析度較 ZEKE 方法來的稍低，且遲滯電場造成的史塔克效應(Stark effect)[32]亦使系統的游離能下降，游離能下降  $\delta = AF^{1/2}$ ，如圖 九所示。電場強度對游離能下降呈線性，符合文獻推導結果[63][65]，A 為環境變數，於脈衝場  $A = 4$ ，F 表示電場強度(1 V/cm)， $\delta$  單位波數，實驗條件下得到系統游離能下降  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

要決定分子的游離能，除了考慮雷射波長的校正問題，還必需要考慮二項因素：(1)當我們施加 U1 負電場來分離直接離子與高雷德堡態離子時，會使能階的位能面產生改變，如圖 九，導致游離能被降低，使得一部分高雷德堡態分子原本束縛態的變成了非束縛態而游離，故所偵測到的游離能是比真正的游離能還要低，此效應稱為史塔克效應(Stark effect)。因此需在另外加上  $AF^{1/2} \text{ cm}^{-1}$  的修正值，F 為外加的電場、A 則要視所使用的電場來決定，靜電場(static field)為 6，脈衝場(pulsed field)為 4，而本實驗使用的 U1 電場為 -1 V/cm 的脈衝場，因此需加上  $4 \text{ cm}^{-1}$  的修正值。(2)由於 MATI 光譜所測得的訊號來自於高雷德堡態的分子，因此譜峰的最高點實際上是在游離能以下，因此我們在決定游離能時需選取譜峰高能量的部分，一般將游離能定在譜峰高度 1/3 到 1/4 的高能量處。

分子於游離態能階呈量子化，惟離子能階與游離連續態重合，早期光譜方法量測具有動能之電子，解析度難以提升，而 ZEKE 和 MATI 的方法將連續態的直接離子、電子與雷德堡分子於飛行導管分離，記錄到譜峰狀訊號分別對應離子態的不同振動基本模式，振動運動與系統游離能關係如圖 十。

ZEKE 與 MATI 的原理是相似的，在脈衝電場作用下，零動能電子與離子是同時產生的，故兩種光譜術之差異在最後所接收的訊號種類不同，ZEKE 接收的是電子訊號，而 MATI 接收的是離子訊號。因零動能離子數量與直接離子的數量相差非常大，故利用控制電場的大小及時間延遲來分離這兩種離子在 MATI 上是相當重要的關鍵技術。故 MATI 的實驗困難度相對較高，且提供了 ZEKE 所無法得到質量方面的訊息，對於研究同位素、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得到  $\text{cm}^{-1}$  等級，所得到的絕熱游離能的誤差值也在  $5 \text{ cm}^{-1}$  以內。



圖六 質量解析臨界游離光譜術作用機制圖

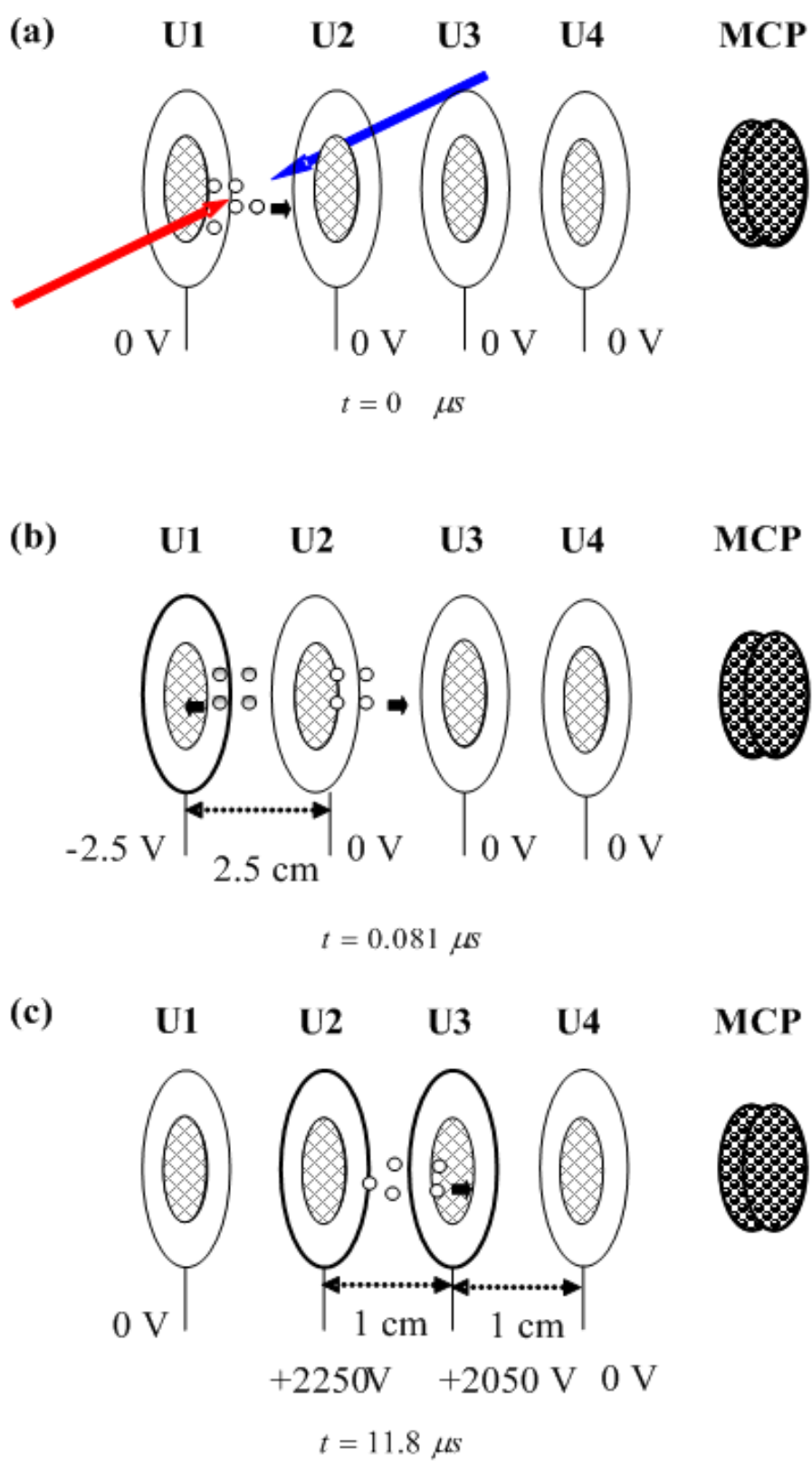
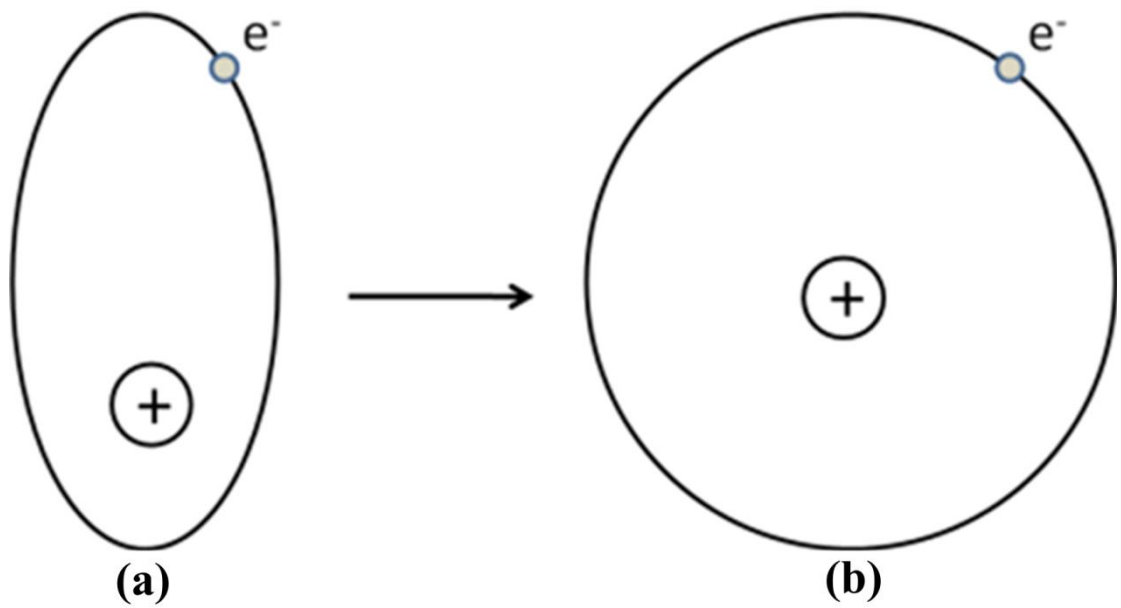
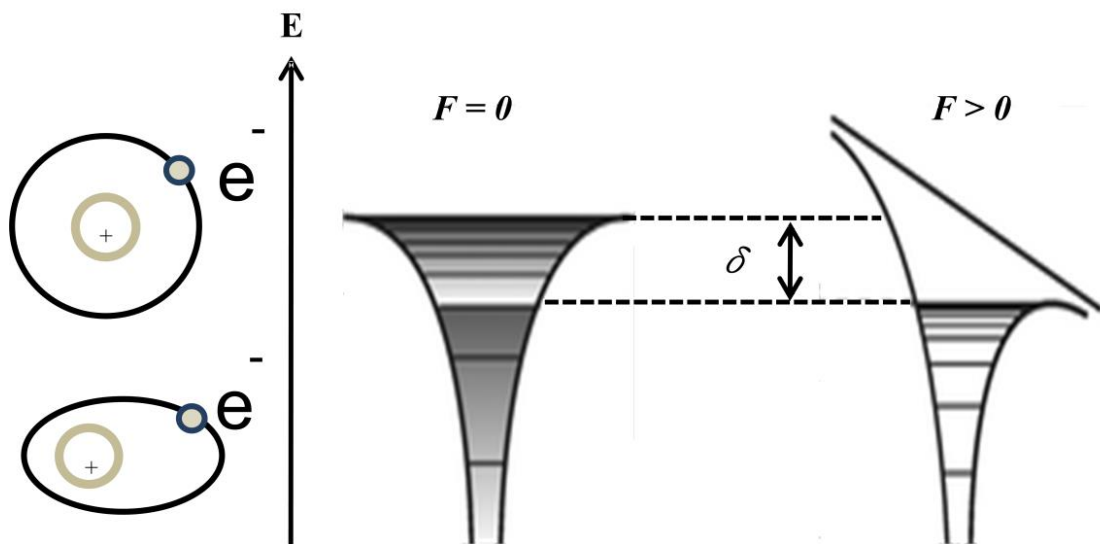


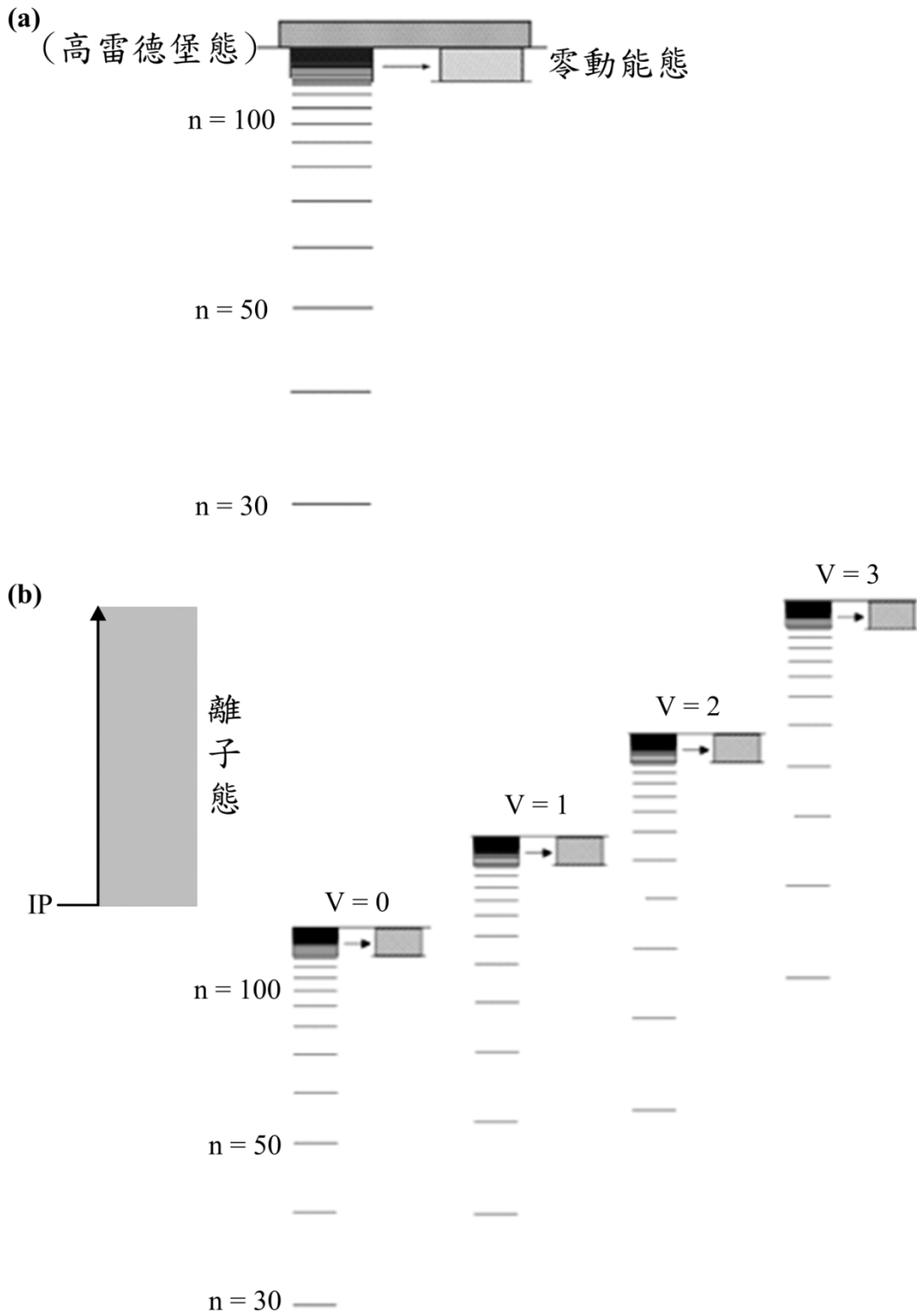
圖 七 MATI 光譜技術實驗操作程式示意圖



圖八 雷德堡態分子軌道示意圖



圖九 史塔克效應

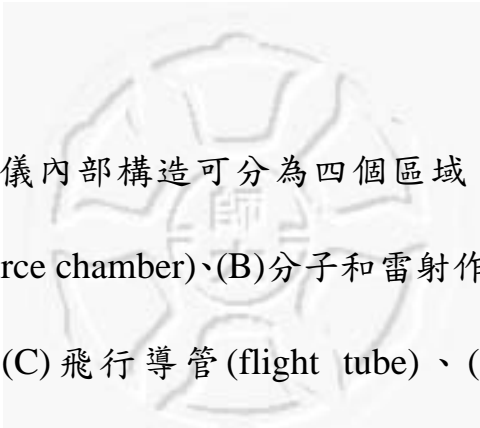


圖十 高雷德堡態和零動能態示意圖

#### 四、 實驗儀器

本實驗使用的儀器，是由自製的飛行時間質譜儀(time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS)搭配兩台可調頻率的UV雷射作為激發及游離光源結合而成。我們將實驗裝置區分為真空系統雷射系統及訊號收集系統三大部分來說明，圖 十一為實驗裝置示意圖，圖 十二為飛行時間質譜儀內部構造圖。

##### 1. 真空系統



飛行時間質譜儀內部構造可分為四個區域：(A)分子束源氣室(molecular 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)。真空系統體積約 65 L，皆由不鏽鋼材質所組成，我們的實驗通常維持在超高真空(ultra-high vacuum)下進行，因此腔體內部的背景壓力(background pressure, or base pressure)需維持在  $10^{-9}$  torr，故在束源氣室下方和其他三個區域架設渦輪分子幫浦(turbomolecular pump)將腔體抽至高真空。因高級真空幫浦須在中低度真空下才能正常作用，所以在其下均連接機械幫浦(mechanical pump)作為前級粗抽幫浦，在抽真空過程中，先利用機械幫浦將整個腔體從一大氣壓粗抽至  $10^{-3}$  torr，再利用渦輪分子幫浦將腔體細抽至

$10^{-9}$  torr。為預警突發停電或緊急事件發生時能有效將氣室與幫浦絕隔，避免幫浦內的油氣回流而造成汙染，因此在所有氣室與幫浦間均裝有電動式閥門(electropneumatic gate valve)，藉由氮氣與 110 VAC 交流電來推動電動式閥門關閉。

為了精確掌握整個真空系統之氣壓值，腔體壓力用離子偵測計(ionization gauge)(GP 307 VACUUM GAUGE CONTROLLER GRANVILLE-PHILLIPS)測量，而機械幫浦和渦輪分子幫浦的壓力則由 convectron gauge(GP 307 VACUUM GAUGE CONTROLLER GRANVILLE-PHILLIPS)來測量。



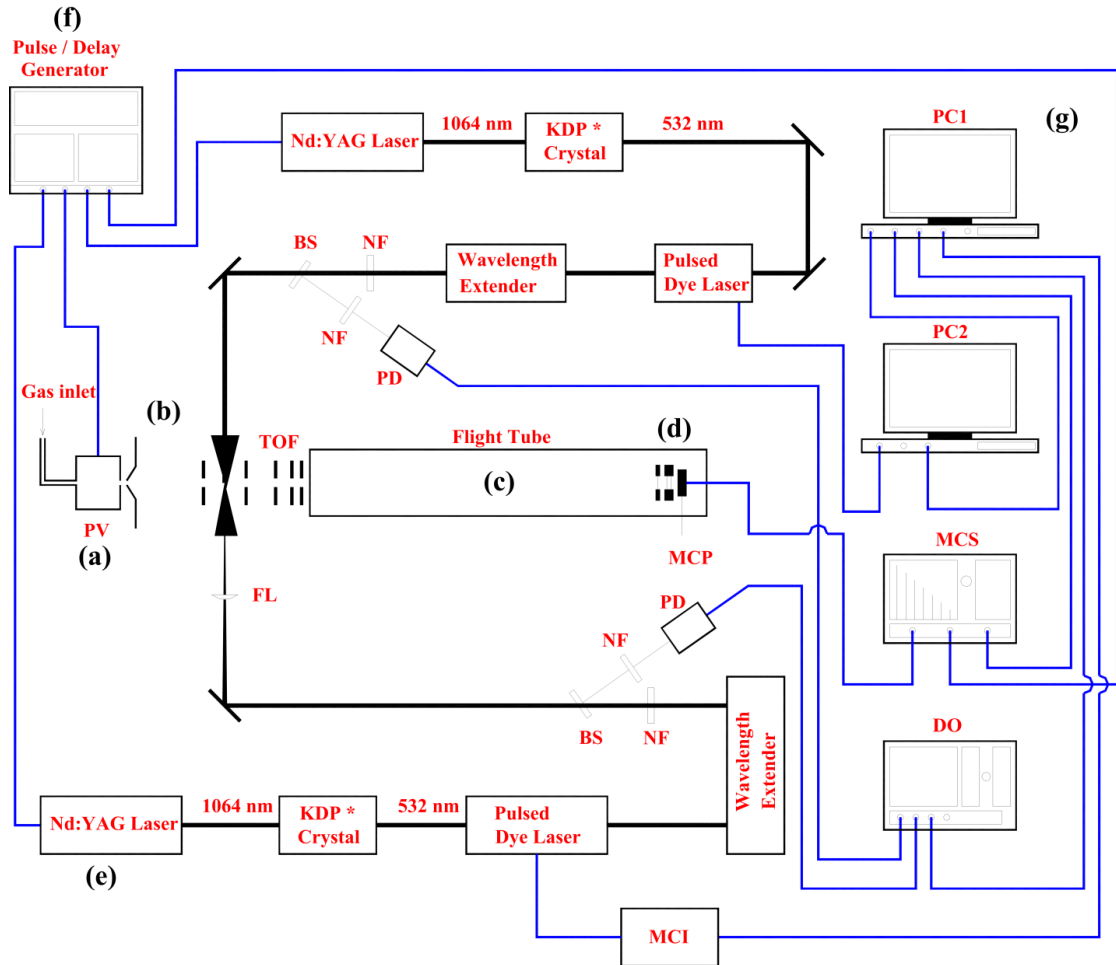


圖 十一 實驗裝置示意圖

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(e)游離光源(f)同步控制(g)訊號收集與分析。其中，PV(Pulse Valve，脈衝閥)、MCP(Microchannel Plate，微通道片)、MCS(Multichannel Scaler，多通道訊號收集器)、NF(Neutral Density Filter，雷射強度衰減片)、BS(Beam Splitter，分光鏡)、PD(Photo Diode，光電二極體)、DO(Digital Oscilloscope，數位示波器)。

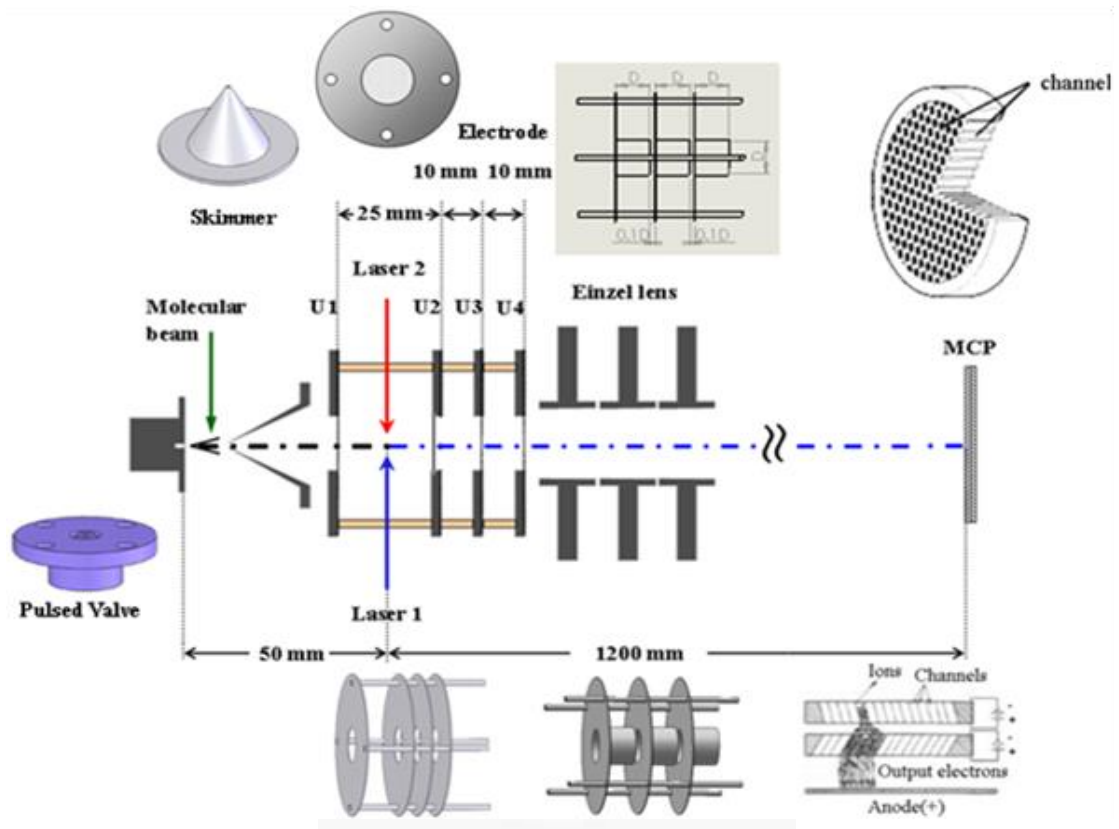


圖 十二 飛行時間質譜儀內部構造圖

## A. 束源氣室

束源氣室體積約為 20 L，為產生分子束(molecule beam)的地方，由樣品槽(sample holder)、脈衝閥(pulsed valve)、圓錐狀撇取器(skimmer)及氣體導管所組成，樣品槽氣體導管脈衝閥使用三通密封接頭連結起來，且氣室其中一面裝有快拆門(MDC)，方便我們換樣品並易於觀察氣室內部狀況。分子束是由高壓(1000–2000 torr)的載氣(本實驗使用氬氣)混合樣品蒸氣後，由高壓腔體經噴嘴(nozzle)進入真空中，經過絕熱膨脹(isentropic expansion)的過程後產生超音速分子流(supersonic jet)，再利用一頂端直徑為 1 mm 的圓錐狀撇取器(skimmer)來選取 1 mm 範圍內的分子流，此即為分子束。此時氣體速度分布窄且同向性高，彼此幾乎不發生碰撞，且真空膨脹過程中使系統失去大量內能，內能溫度(internal temperature)冷卻至不超過 4K，使得光譜解析度變高，有利於研究具有較多振動自由度(degree of freedom)的多原子分子，因為大部分分子處於零振動態。

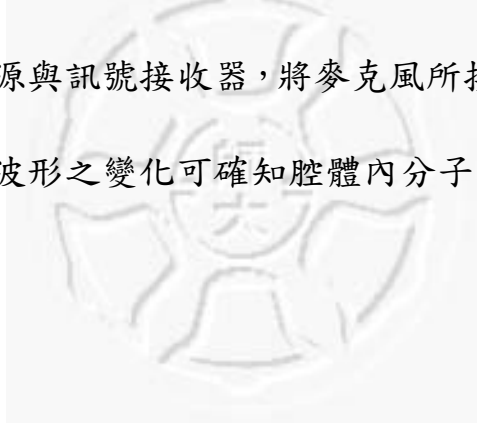
對於低蒸氣壓之樣品，我們用鎳鉻加熱絲纏繞樣品槽，以得到足夠之蒸氣壓，來提高分子束的品質，並利用鎳鉻-鎳鋁熱電偶(chromel-alumel thermocouple, K Type)來量測樣品槽溫度。樣品若為液體則不需要加熱，為固體則需要稍微加熱，加熱以不超過樣品沸點為原則，且須考慮氣體導管耐熱程度，以避免將氣體導管融化造成氣體

大量外洩而破真空。本實驗樣品 2,4-雙氟苯甲醚沸點為 156 °C，其熔點與蒸氣壓資訊不明，在常溫下為無色透明液體，故不需再額外加熱。

本實驗室使用的脈衝閥(General Valve Corp, Series 9)內部構造如圖 十三所示，是利用螺線型(solenoid mechanism)電導的機械原理所製成，未通電時，因主彈簧(main spring)的彈性強度大於緩衝彈簧(buffer spring)的彈性強度，使得脈衝閥前端的白色枕架(poppet)向前抵住閥門噴嘴，故氣體線至在閥內無法噴出，通電後脈衝閥內部線圈會產生一誘導磁場將磁鐵往後吸引，連帶枕架被拉起往後而開啟閥門，載氣此時經由噴嘴噴出。脈衝閥噴嘴直徑為 0.15 mm，頂端角度為 30 度。噴嘴前 10.5 mm 處裝置一個高 20 mm，底部直徑 20 mm，開口直徑為 1 mm 的 skimmer，來選取直線前進的分子。接著進入游離區，腔體之下方依序有電動式閥門(MDC, GV)、分子渦輪幫浦(Pfeiffer TMU 1601 P)及粗抽機械幫浦(Pfeiffer DUO65 M)，來維持腔體真空。

控制脈衝閥門寬度與外加電壓，可改變分子束性質，故為使分子束配合雷射的頻率(10 Hz)，我們利用一數位延遲/脈衝產生器(digital delay/pulse generator, Stanford Research System, DG535)連接控制器調控閥門開啟時續及頻率，為了與雷射的頻率一致，閥門開啟頻率設定為 10 Hz。由於 General Valve Corp 公司提供的脈衝閥控制器(型號

Iota One)產生甚大電磁波，干擾周圍的電子儀器，我們自製一台分子束脈衝閥控制器，以 24 VDC 電壓起動，開啟時間為 100  $\mu$ s，此自製分子束脈衝閥控制器產生甚小電磁波，使得周圍的電子儀器運作正常。脈衝式分子束的分子密度(molecular density)大，且飛行速度與動能分布窄、背景雜訊低，產生之分子束品質較擴散式(effusive molecular beam)來的要高，所以這部份的抽氣幫浦不必具有很高的抽氣速率，較符合實驗需求。此外，我們將脈衝閥控制器提供的訊號接至示波器上，也在 skimmer 旁裝置一個麥克風，可偵測脈衝閥噴出來的氣體。由自製的麥克風電源與訊號接收器，將麥克風所接收到的訊號傳輸到示波器，觀察收音波形之變化可確知腔體內分子束運作正常。



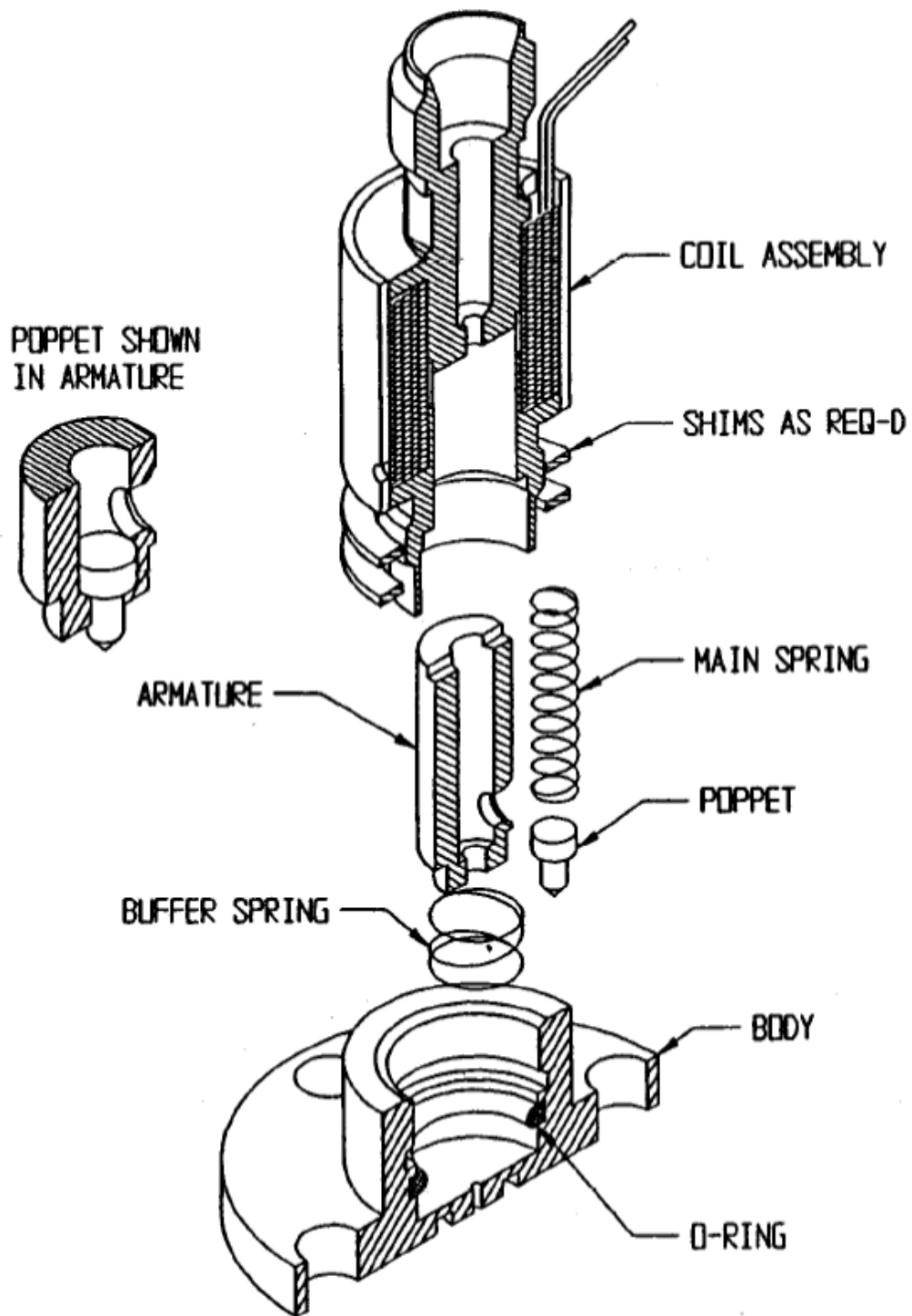


圖 十三 分子束脈衝閥剖面結構示意圖

## B. 分子和雷射作用區

游離氣室體積約為 31 L，為分子束與雷射作用而被激發游離的場所，如圖 十二所示，此區含飛行時間鏡組(TOF lens)及聚焦鏡(einzel lens)組，其飛行時間鏡組與聚焦鏡組為飛行時間質譜儀的核心。腔體之下依序接有電動式閥門、八吋的分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, Pfeiffer TMU521 YP)及粗抽機械幫浦(Pfeiffer DUO 20C)。在此游離區上方連接一個離子偵測器(ionization gauge)來偵測真空腔體的壓力，腔體背景壓力約在  $5 \times 10^{-9}$  torr 以下，當分子束開啟時，壓力大約控制在  $2.5 \times 10^{-8} - 3.5 \times 10^{-8}$  torr 左右，其可提供良好的分子束品質。當兩道雷射光經聚焦鏡(焦距為 105 cm)聚焦後，穿透實驗窗口進入腔體，與分子束呈 90 度垂直，此交會點稱為游離中心。此游離中心在飛行時間鏡組 U1 和 U2 兩電極板中間，距離圓錐狀撇取器 50 mm 處。

飛行時間鏡組依距離圓錐狀撇取器由近至遠的電極片依序為 U1、U2、U3 及 U4，如圖 十二所示，此四片電極板彼此間距分別為 2.5 cm、1 cm 及 1 cm，電極中央孔徑為 13 mm，且為了使中央孔為一均勻電廠，在其孔洞覆蓋上一層鎳網(Ni mesh)。在進行 1C 以及 2C-R2PI 實驗時，U1 和 U4 維持零電位，而 U2 及 U3 由兩具脈衝式高壓電源供應器(BERTAN. Model 210-05R)所提供 2250 伏特及 2050 伏特(視實驗條件進行微調)，其生成的陽離子因電場梯度而往偵測器加速，U3

和 U4 之電位差亦可幫助陽離子加速，故 U2-U3 及 U3-U4 可形成二階段加速質譜儀，即所謂的 Wiley-McLaren 雙聚焦飛行時間鏡片組合 (double focusing TOF lens arrangement)[66]，可提高飛行時間質譜的解析度。而在進行質量解析臨界游離實驗時，並不是所有分子都可以形成一個穩定的零動態分子，絕大部份會形成直接離子(direct ions 或稱為 prompt ions)，所以當雷射開啟後，U1 使用波形產生器(Tektronix AFG3252)給予一個-2.5 伏特電壓(-1 V/cm)，使直接離子被電場影響而減速，形成零動態的高雷德堡態中性分子則不受其電場影響。當通過 U2 和 U3 時，開啟 U2 和 U3 的電壓，而 U4 則維持在零電位，使得直接離子飛向飛行導管的相反方向，不被離子偵測器接收的。同時此脈衝電場游離可將零動態的中性分子游離，場游離後之臨界離子帶正電，受斥力作用循電場方向加速至飛行導管與離子偵測器，即可得到質量解析臨界游離光譜術的實驗。

除了以上的飛行時間鏡組之外，還裝置有聚焦鏡組由三片電極板 U5、U6、U7 所組成，其中 U5 以及 U7 為接地，位在中央的電極板 U6 則接一高壓電源供應器(Stanford Research Systems, Inc. model PS350, 0-5 kV)用以輸出電壓，在我們的實驗條件下，U6 的高壓範圍為 100-500V，實際電壓大小須依實驗情形進行調整，以得到最佳的離子訊號。飛行時間鏡組和聚焦鏡組的連接與支撐是利用陶瓷棒

(ceramic rod)串接而成，先將鏡組固定於不銹鋼圓筒，再套接於氣室壁上的鏡組基座。

### C. 飛行導管

飛行導管體積約為 9 L，為零場區域，就是飛行導管上沒有任何電場作用，其目的是為了讓處於介穩狀態離子(metastable ions)，能在此區域進行結構上的重排，以達到最穩定之結構。若真空腔體含有其他分子時，便可經由此區域將樣品與雜質的訊號分開來。如圖 十二所示，當中性的原子或分子在電場中被游離的瞬間會獲得相同起始動能  $E$ (或稱為 birth potential)，飛行經過 110 cm 的零電場導管到達 MCP 離子偵測器，質量大的離子飛行速度慢，到達偵測器的所需時間較長，因此我們紀錄離子的飛行時間( $t$ )，且飛行距離( $L$ )為已知，故可得離子速度( $v = L/t$ )，離子動能( $E$ )也為已知，故可經由  $E = \frac{1}{2}mv^2$  轉換得到離子的質量。藉由測量離子的飛行時間，即可得原子或分子的質量，故以飛行時間質譜儀名之。此飛行導管區的抽氣系統依序配裝電動閥門、分子渦輪幫浦(Pfeiffer, TMU 261 YP)及機械幫浦(Pfeiffer, DUO 10)，其背景壓力也維持在  $5 \times 10^{-9}$  torr 以下。

#### D. 離子偵測區

如圖 十二所示，此區域位於飛行時間質譜儀的末端，目的為偵測實驗所產生的離子訊號。在質量解析臨界游離實驗中，處於高雷德堡態的分子經場游離所產生的離子數目並不多，故須放大離子訊號以利偵測，因此我們利用雙片式微通道片(microchannel plate, MCP)(TOF 2000)進行訊號偵測與放大。每片微通道片的直徑為 33 mm，實際有效直徑為 25 mm，厚度為 0.46 mm，表面約有  $2 \times 10^5$  個通道，每個通道直徑為 10  $\mu\text{m}$ ，每個通道彼此平行，其垂直 MCP 表面與通道主軸間之夾角為 12 度。微通道片的每個通道的作用相當於一個電子倍增管(electron multiplier)，當具有足夠動能的離子進入通道，撞擊管壁內層表面後會產生二次電子(secondary electron)，因在微通道片兩端會施加一電壓(實驗上分別通以-2200 V 及-200 V 之電壓)，二次電子經加速後撞擊管壁產生更多的電子，經多次撞擊後電子增益值約可達  $4 \times 10^7$ ，再由底部金屬片承接此大量的電子，累積所產生的電流以電阻 50 歐姆的同軸電纜(RG58/U)輸送至訊號收集器即是質譜訊號。

微通道片可分為單片式(Single MCP)、雙片式(Chevron MCP)和三片式(Z-stack MCP)三種，單片式微通道片增益值約有  $10^4$ ，雙片式約  $10^7$ ，三片式約可達  $10^{10}$ 。若只使用單片微通道片，當增益值夠高及離子訊號強時，通道內大量的電子密度會使得管壁的电場被扭曲，造

成電子動能和電場梯度下降，其電子雲可能將部分二次電子往出口方向推擠，造成動能下降，最後每一個電子撞擊管壁只會產生一個電子，達動平衡，故增益值達飽和，此現象稱為空間電荷飽和(space charge saturation)[67]。因考慮到單片式微通道片增益值不夠高，導致離子訊號微弱，而三片式微通道片的增益值過大可能超出收集器之極限(質量訊號收集器輸入限制  $\pm 300$  mV)，故雙片式微通道片為本實驗的最佳選擇。

本實驗所用的雙片式微通道片的通道排列呈 V 字型排列而非垂直於微通道片的表面，呈 V 字型之目的是避免通道內剩餘氣體容易經碰撞被游離，產生之陽離子受電場作用加速往通道入口方向，當能量夠大時撞擊管壁變會產生二次電子，其不但影響測量結果也可能破壞通道結構，縮短使用壽命，此現象稱離子返饋(ion feedback)[68]。因此微通道片必須存在高真空( $10^{-6}$  torr 以下)環境，否則會破壞結構，微通道片上的孔洞會被空氣中之雜質阻塞而影響效率，故在實驗中保持偵測區壓力低於  $10^{-7}$  torr。

進行實驗時，MCP 是保持在真空狀況態下(壓力低於  $10^{-7}$  torr)，提升 MCP 電壓較為快速，剛開始每五分鐘加-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，若 MCP 曾暴露於大氣下，因附著在 MCP 表面分子較多，如電壓

加太快會導致 MCP 燒掉，故須以三十分鐘為間隔依序加-100 V 的速度將 MCP 提升至-2200 V，相當耗時，所以我們於飛行導管與離子偵測區之間加裝一個手動閥門，避免更換樣品或實驗元件時，讓直接暴露在大氣中，所以本實驗的 MCP 使用 6 年以上從未損壞。

本實驗所使用的訊號收集儀器為一多通道訊號收集器 (multichannel scaler, MCS, Standard Research Systems, SR430) 作為離子訊號收集，雖然數位示波器也可記錄質譜，但記錄訊號為取平均值而非將訊號累加，較不適用於訊號微弱的 MATI 實驗。MCS 訊號收集器是以時間窗為其收集單位，其 X 軸為通道時間，一個基本單位稱為 bin(bin 寬度分別有 5 ns、40 ns...等可供選擇)，bin 的寬度愈小，質量解析度愈大。若以 40 ns 為例，選擇紀錄訊號一次長度為 1 K (1 K=1024 bins)，則時間窗所紀錄的範圍即為  $40 \text{ ns} \times 1 \times 1024 \text{ bins} = 41 \mu\text{s}$ ，具有不同質量的離子飛行時間在 41  $\mu\text{s}$  內皆可被偵測且紀錄下來。時間窗的選擇範圍可隨實驗需要而定，越大則可收集的離子質量範圍越大。以本實驗所作的 2,4-雙氟苯甲醚為例，在 MCS 上顯示的時間為 33.70  $\mu\text{s}$ 。有時因天氣或其他電子儀器所造成之干擾，亦可調整 MCS 的 offset 來移除這些干擾。

Y 軸的單位為 cnts，驅動電壓(discrimination level)設定在-10 mV，用來區別雜訊與離子訊號，只有電壓大於-10 mV 才可被計數。假設

雙片式微通道片增益值為  $4 \times 10^7$ ，一個 cnts 代表有  $3 \times 10^6$  個離子被 MCP 收集到，其估算方法如下：雷射及脈衝閥頻率為 10 Hz，同軸電纜傳輸線(RG58/U)電阻為  $50 \Omega$ ，透過歐姆定律： $V = IR = \frac{Q}{t} \times R$ ， $10 \times 10^{-3} = (N \times 4 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-19} / 0.1) \times 50$ ，經換算可得  $N = 3 \times 10^6$ ，表示需  $3 \times 10^6$  個離子可產生一讀數。雷射於固定波長下與分子束作用達 300 次，離子訊號累加次數愈多，亦可屏除雷射波動所造成的影響及有效增加光譜感度與信雜比(signal-to-noise ratio)，但需付出較多的時間。



## 2. 雷射系統

本實驗雷射系統，是由兩組固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd : YAG laser)、染料雷射(dye laser)及倍頻器所組成。固態鈷釷鋁石榴石雷射為染料雷射的激發雷射，使用染料雷射的原因為其可提供可調波長的雷射光源，加上倍頻器後可產生實驗所需之紫外光雷射，可在實驗中以改變不同波長(或頻率)，而獲得分子在激發態及離子態的振動光譜(vibrational spectra of the molecules in the electronically excited  $S_1$  and cationic ground  $D_0$  states)。我們將雷射系統分為鈷釷鋁石榴石雷射及染料雷射兩大部分來說明。

### A. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet, Nd : YAG laser)

本實驗室使用兩組 Nd : YAG 雷射系統[69]之產品型號分別為 Spectra-Physics LAB-150 與 Spectra-Physics LAB-190，兩台雷射構造大致相同，圖 十四(a)為雷射內部結構圖。其脈衝頻率皆為 10 Hz，但 Lab-190 共振腔(pump chamber)內的鈷釷鋁石榴石品質較好，故 LAB-190 之輸出功率較高。全功率的 LAB-150 基頻(1064 nm)脈衝能量為 689 mJ/pulse、倍頻(532 nm)脈衝能量為 393 mJ/pulse、三倍頻(355 nm)脈衝能量為 220 mJ/pulse；LAB-190 的基頻脈衝能量為 1120 mJ/pulse、倍頻脈衝能量為 535 mJ/pulse、三倍頻脈衝能量為 330

mJ/pulse。

Nd:YAG laser作用的原理是利用氙(Xe)燈通電後放出的光，去激發石榴石棒(rod)上的活性介質Nd<sup>3+</sup>離子至F<sub>3/2</sub>能階，如圖十四(b)所示，此能階有較長的生命期，約230 μs，故達分布反轉(population inversion)後，再經誘發放射(stimulated emission)產生1064 nm之單色紅外光雷射，並使用電光調製器(Q-switch)的裝置，來增加雷射能量並增快雷射時序。電光調製器內部裝置有兩個反射鏡組(high reflector, M<sub>1</sub> & M<sub>2</sub>)，M<sub>1</sub>是全反射鏡，M<sub>2</sub>則讓光少部分通過，其餘全反射。當產生的光通過Q-switch時會被限制住，避免誘導放射，使得系統能量得以累積，當分布反轉達最高時，再施加一高電壓於Q-switch，使得通過Q-switch的光可以釋放出來，此光令在激發態的電子經誘導放射產生相同能量、相同相位及相同方向的光，經由M<sub>2</sub>輸出，即為雷射光，其瞬間放出之雷射光脈衝寬度小於10 ns，強度可達數十個MW。

本實驗設定氙燈啟動後 210 μs，以一脈衝信號觸發電光調製器，基頻紅外光雷射經倍頻晶體(potassium dideuterium phosphate, KD\*P)後，可產生二倍頻(532 nm)或三倍頻(355 nm)的雷射光，至於選用何種倍頻晶體則由染料雷射之波長範圍來決定。染料放光波長於 540 nm 以上者，可選擇二倍頻光作激發光源；放光波長 540 nm 以下者，適用三倍頻光，並使用對應的分光鏡組。倍頻後雷射與基頻光同時前進，

利用分光鏡(dichroic mirror, DM)分光，之後基頻光被 beam dump 吸收，倍頻的雷射光則進入腔體。此倍頻晶體對熱敏感，我們用溫度控制器(HG temperature controller)讓晶體保持於 30–50°C，並用氮氣噴洗(purge)晶體避免水氣附著。

有時雷射輸出功率隨時間減弱，可將系統調至 single shot 模式，將基頻光打在感光片上觀察紙片圖樣(burn pattern)，理想圖樣呈同心圓；樣式呈橢圓形時，需微調共振腔長度待圖樣恢復正常，再調變倍頻器角度至輸出功率最大值；若經檢查後圖樣沒問題，則可能是氬燈管老化需要更換，其壽命和使用次數與時間有關，正常使用雷射系統情況下氬燈管約每半年更換一次。



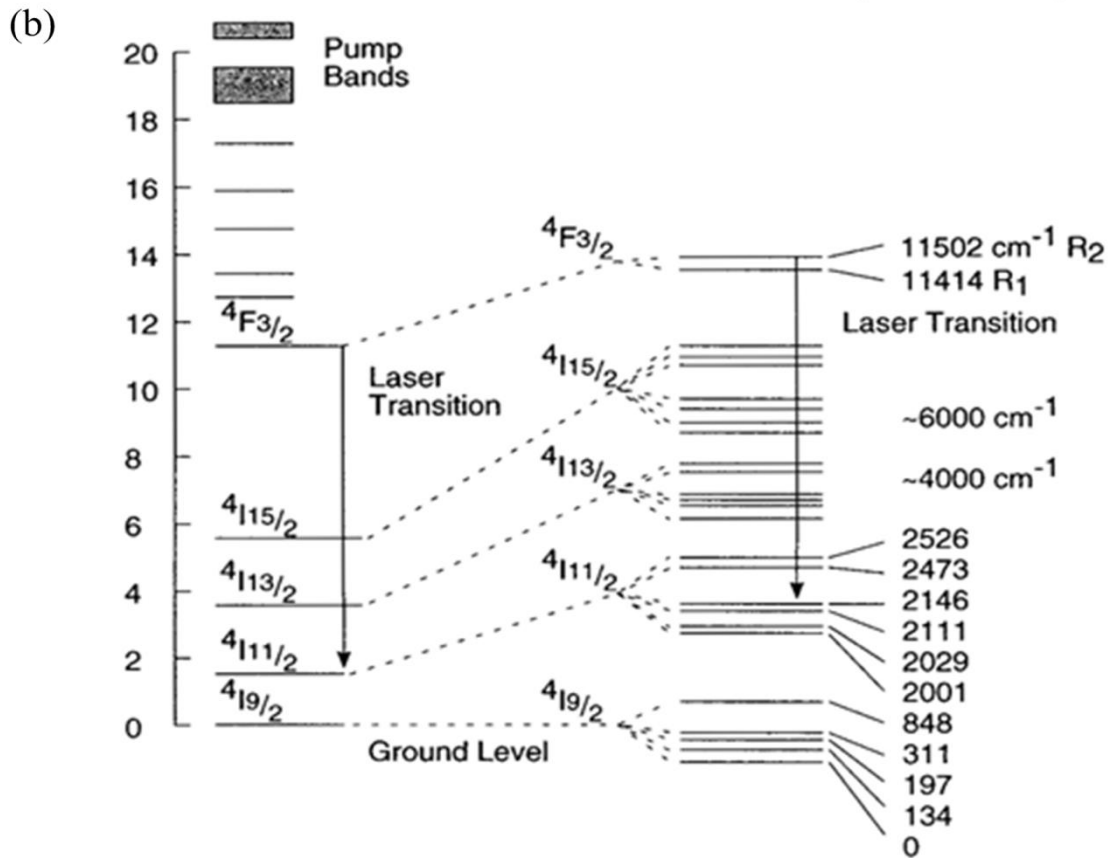
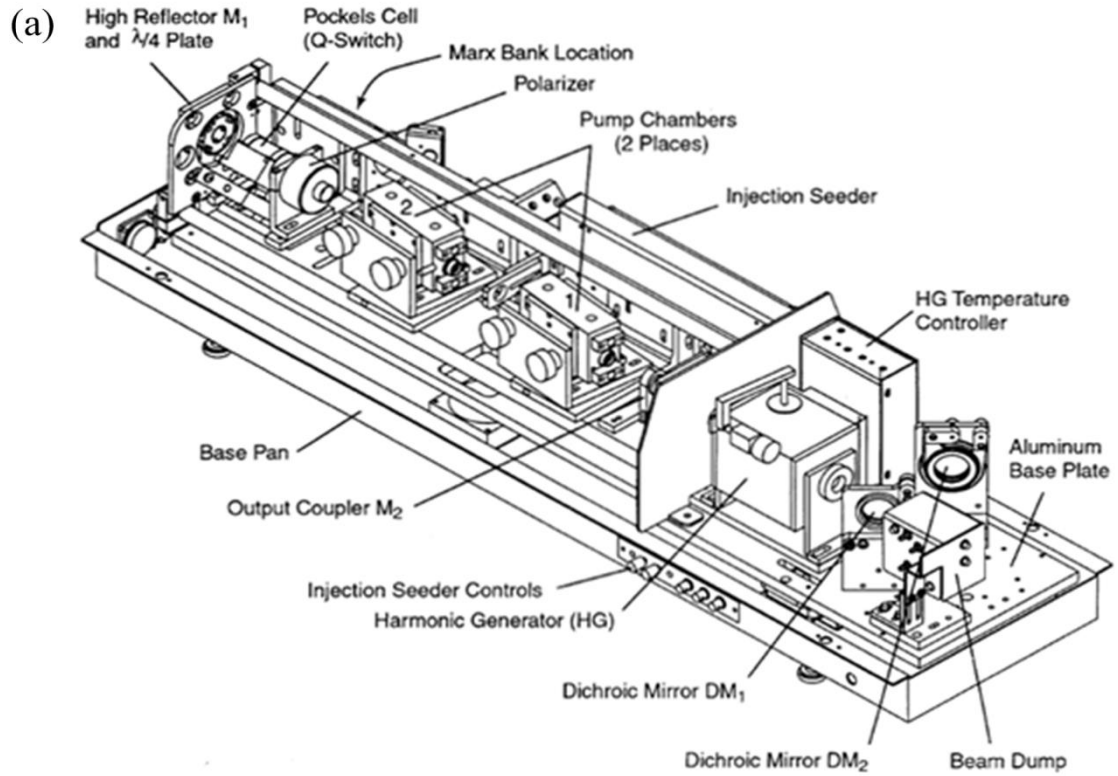


圖 十四 (a)Spectra-Physics LAB-150 結構圖 (b) $\text{Nd}^{3+}$  能階圖

## B. 染料雷射(Dye Laser)

本實驗室所使用的兩組染料雷射為 Lambda Physik Scanmate UV[70]，藉由激發光源(Spectra-Physics Nd:YAG laser)將染料激發至電子激發態，放光後經放大、誘導放射產生可見光雷射，再將此光的頻率轉換為二倍後供實驗使用。染料雷射出光範圍介於 380–960 nm，其放光範圍視所選用之染料而定。波長於 820 nm 以上為不可見光(紅外光)，光徑校正難度高；而位於短波長區之染料，所使用的激發光源為 355 nm 之雷射光，因能量太高，造成此波段染料生命期較其他波長染料來得短。

染料雷射系統是由染料循環器、振盪器(oscillator)、放大器(amplifier)及二倍頻(second harmonic generation, SHG)產生器所組成。染料循環器負責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)和染料貯存器(dye reservoir)構成。放大器染料貯存槽容量較大，可裝填 800 mL 染料溶液，振盪器貯存槽較小，裝填量僅 200 mL。

當染料溶液經直流馬達輸送至染料槽中循環，激發光源經分光器分成兩道光進入染料雷射內部，約 10 % 的激發光源用來激發振盪器中的染料分子，其餘於 3 ns 後激發放大器中的染料分子。振盪器產生的光在進入放大器前會通過一個 beam expander，以增加光的面積並

將光平均分散在光柵(grating)表面，再藉由調控光柵的角度來選取不同波長之雷射輸出，輸出的雷射光進入振盪器作預放大，因光波加強干涉使得光波振幅增加、能量提高，而達到受激放大的效果，此放大產生的雷射再進入放大器染料貯存槽，與放大器受激發之光束結合而增加雷射的強度，染料雷射內部光路如圖 十五所示。

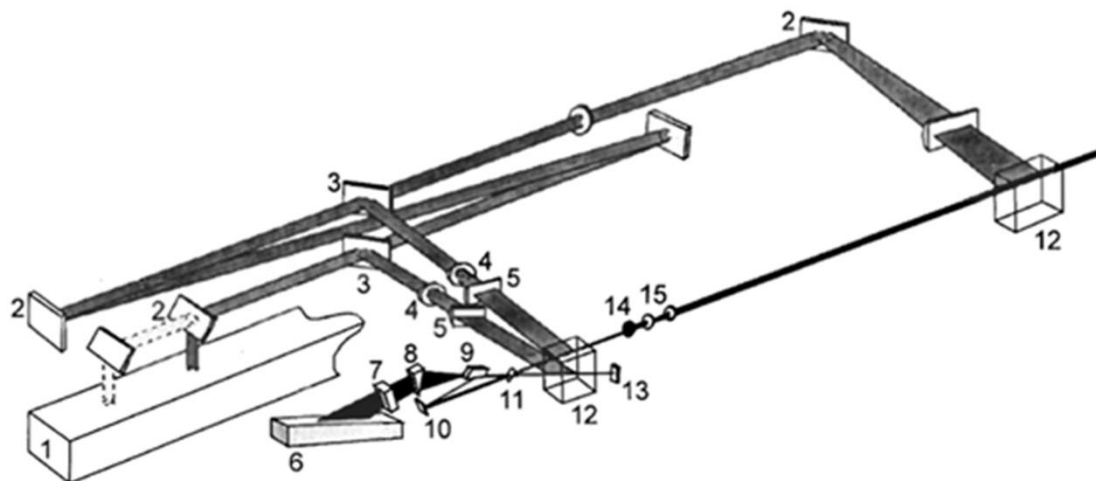
二倍頻系統分別由倍頻晶體(frequency - doubling crystal)、補償器 (beam walk-off compensator)和分光器 (beam separator)構成。本實驗使用的倍頻晶體有 BBO-I、BBO-III(BBO-I for 440–590 nm, BBO-III for 540–845 nm)晶體，分別適用不同倍頻波段。調變倍頻晶體角度將入射光倍頻，過程發生的光程差異可藉由補償器加以修正，混合的基頻光與倍頻雷射利用分光器分離，其倍頻後的紫外光經反射鏡組引入腔體。

染料雷射輸出功率受激發光源強度、染料放光效率、染料溶液濃度與溶劑等影響，其配方可參考雷射染料手冊(EXCITON, INC.)[71]，依所需的波段去配置，而本實驗配置染料溶液所使用的溶劑為液相層析級甲醇，且振盪器中之染料濃度大約為放大器的三倍。更換染料時必須作波長校正，此時電腦系統將波長範圍均分為五點，再用 Scanmate 軟體微調倍頻晶體與補償器角度；進入選單後，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。

校光完成後，必須使用能量測量計(power meter)來測量不同波長的能量大小，且雷射輸出功率需呈單峰分布，如圖 十六所示，其為 Sulforhodamine 640(SR640)與 DCM 染料混合所得之放光情形。有時雷射功率太弱無法提供所需波段足夠的能量，故需添加染料作混合，將一染料溶液作基底，分別添加 3-5 mL 另一染料於振盪器及放大器的染料槽中，此時系統放光分布改變，需重新校光，以記錄功率變化。





- |    |  |
|----|--|
| 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 十五 染料雷射 Lambda Physik Scanmate UV 的內部光路圖

Pump energy : 165 mJ (Nd : YAG laser 532 nm)

Osc : SR640 (0.25 g/L) 200 mL + DCM (0.165 g/L) 80 mL

Amp : SR640 (0.036g/L) 800 mL + DCM (0.024 g/L) 110 mL

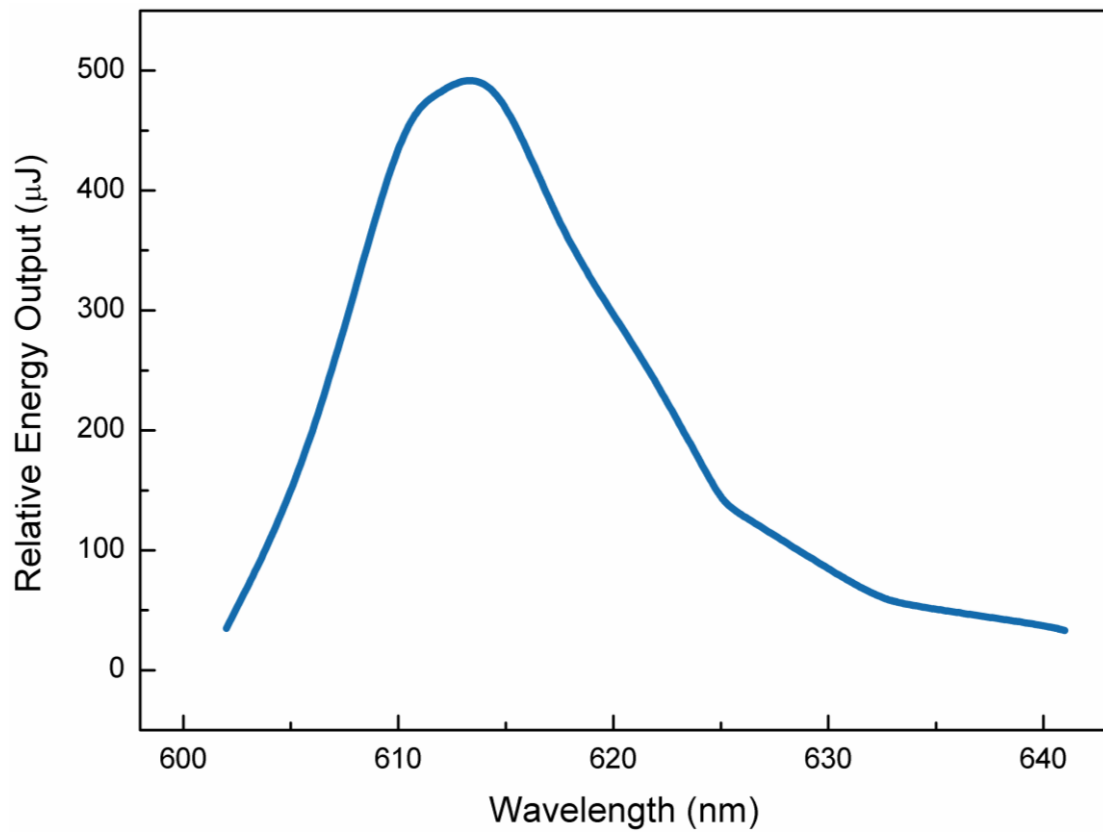


圖 十六 混和染料 SR640 + DCM 的輸出功率分布圖

### 3. 同步與訊號收集

本實驗使用兩組數位延遲/脈衝產生器(digital delay / pulse generator, Stanford Research System, DG535, G1、G2)相互連接並控制各實驗所用之儀器，如圖 十七，其控制項目有：(1)Nd：YAG laser 氙燈觸發時間 (2)Q-Switch 觸發時間 (3)遲滯電場 U1 觸發時間 (4)加速電場 U2、U3 觸發時間。

DG535 的時間設定以  $T_0$  為準，有 A、B、C、D 四個參數可作變更。我們將 G2 的  $T_0$  連接脈衝閥控制器，以脈衝閥開啟的時間作為時間零點，並將 G2 的外部觸發(EXT TRIG)連結 G1 的  $T_0$ ，使 G1、G2 達到同步，其 G1、G2 的延遲時間設定如下：

G1:	G2:
$A = T + 420 \mu\text{s}$	$A = T + 420 \mu\text{s}$
$B = A + 25 \mu\text{s}$	$B = A + 25 \mu\text{s}$
$C = A + 210.082 \mu\text{s}$	$C = A + 209.995 \mu\text{s}$
$D = C + 11.8 \mu\text{s}$	$D = C + 0.081 \mu\text{s}$

DG535 的觸發細節如圖 十八所示，分別以  $A \cap B$  連結 Nd：YAG 燈管，脈衝閥開啟 420  $\mu\text{s}$  後，以寬 25  $\mu\text{s}$  的脈衝訊號觸發氙燈放光，利用 G1/C 控制 laser 1，氙燈管啟動 210.082  $\mu\text{s}$  後，觸發 Q-Switch 放光；G2/C 控制 laser 2，氙燈管放光 209.995  $\mu\text{s}$  後，觸發 Q-Switch 開啟，其兩者觸發時間差異，主要來自訊號傳輸線長度及光路的行進路線。我們利用 G2/D 來調變遲滯電場的開啟時間，於 Nd：YAG laser 放光 11.8  $\mu\text{s}$  後，觸發 U1 脈衝電場的啟動；利用 G1/D 連結加速電場

U2、U3，於 Nd：YAG laser 放光 0.081  $\mu\text{s}$  後，觸發 U2、U3 電場的  
啟動。



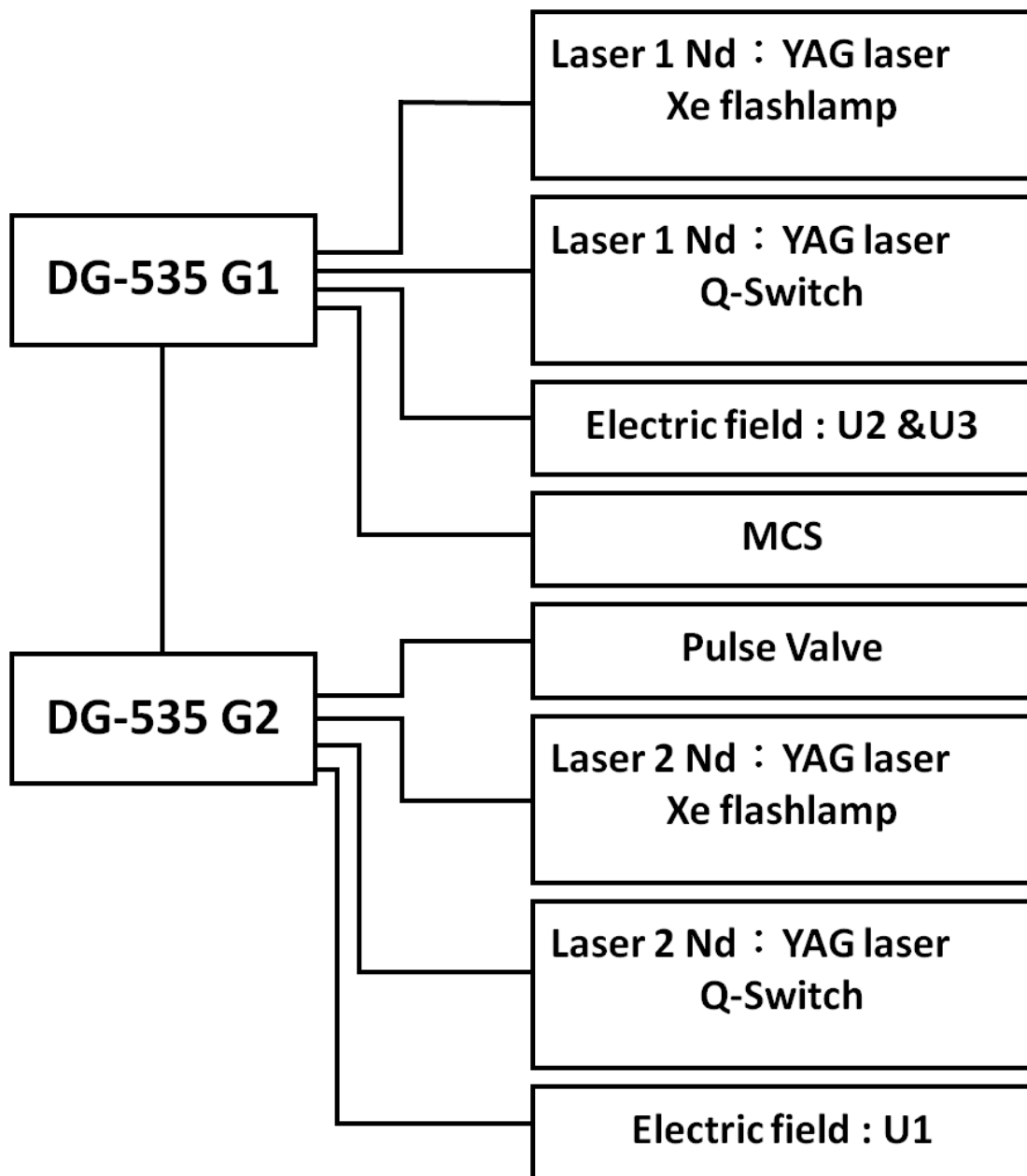


圖 十七 脈衝/延遲產生器 DG-535 之 G1、G2 與實驗儀器連接圖

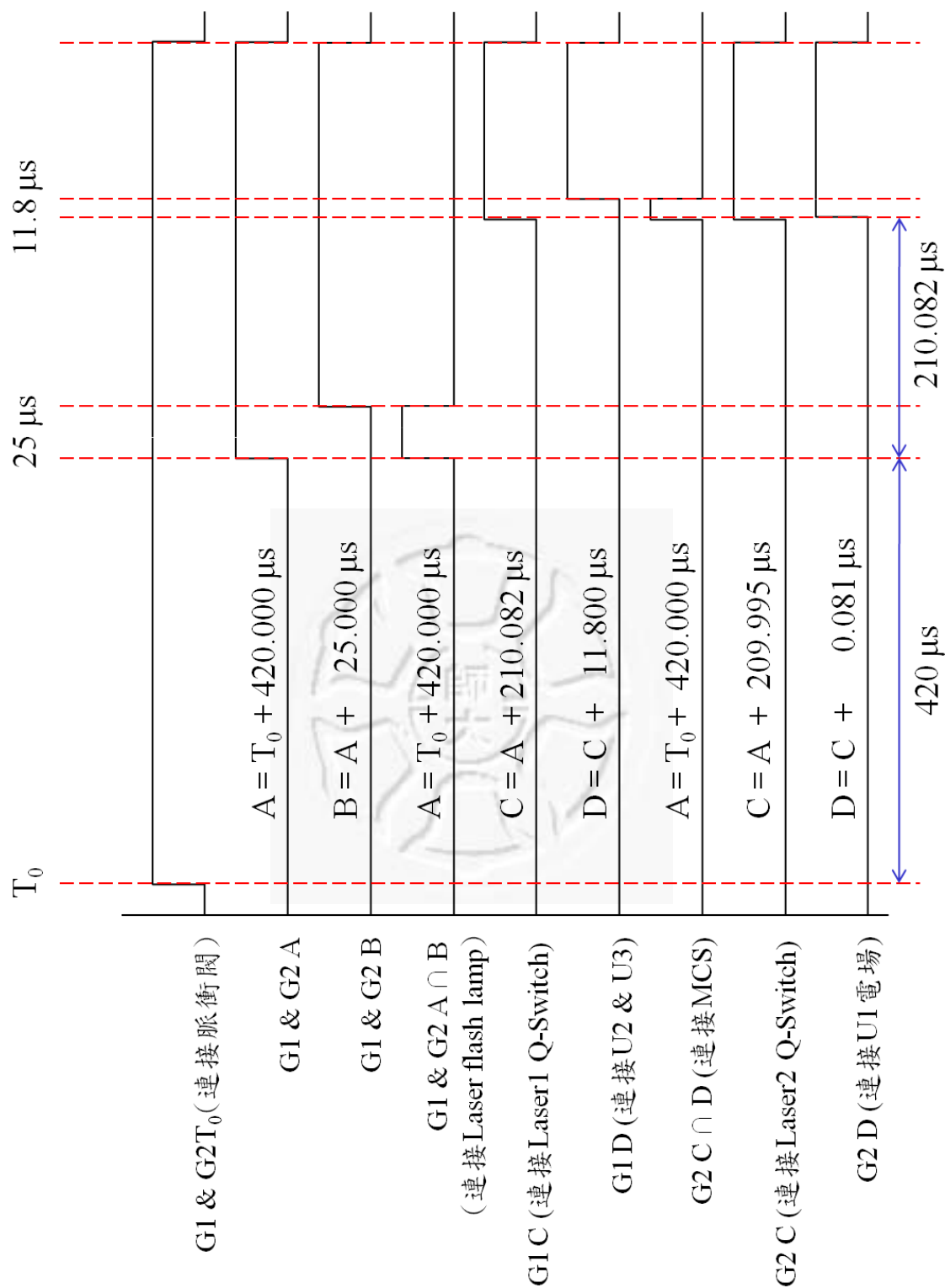


圖 十八 DG-535 延遲時間示意圖

## 五、 實驗過程

### 1. 實驗前準備

在實驗進行前，我們必須先查詢此分子的相關文獻及所有相關特性資訊，查詢相關文獻可以幫助我們瞭解全世界對於此分子的研究程度，確認是否有人做過相關實驗，考量自己所做的研究能否提供新的資訊，並利用文獻上的資訊來幫助我們順利完成。分子的相關特性包含：熔點、沸點、閃點、蒸氣壓、外觀等，藉此研判實驗進行時，是否需要進行加熱動作來提升分子束的品質，故查詢分子相關文獻及特性在進行實驗之前是相當重要的一個步驟。

本實驗使用之分子樣品 2,4-雙氟苯甲醚是向美國 Alfa-Aesar 公司所購買，純度達 98 %，因此無須再進一步純化，沸點為 156 °C，熔點和蒸氣壓尚無數據，在常溫常壓下為無色透明液體，具有足夠之蒸氣壓，故無需加熱。

另外，分子從基態( $S_0$ )躍遷至第一電子激發態( $S_1$ )所需要之能量( $E_1$ )及游離能(IE)也是實驗前必須查詢的重要資訊，這關係到染料的選擇，由於 2,4-雙氟苯甲醚在文獻中並無任何電子激發能量的訊息，所以我們利用已有明確報導電子激發能量訊息的苯甲醚分子、鄰氟苯甲醚分子及對氟苯甲醚分子來作比較，推測過程如圖 十九所示。依文獻報導，苯甲醚[36]和鄰氟苯甲醚[20]分子的  $E_1$  分別為  $36383 \text{ cm}^{-1}$

和  $36611\text{ cm}^{-1}$ ，由此數據得知，在苯甲醚地鄰位接上一個氟原子，會使得鄰氟苯甲醚的  $E_1$  增加(藍移) $228\text{ cm}^{-1}$ 。同時依文獻報導，對氟苯甲醚分子[36]的  $E_1$  為  $35146\text{ cm}^{-1}$ ，也就是說在苯甲醚地對位接上一氟原子，會造成對氟苯甲醚的降低(紅移) $1237\text{ cm}^{-1}$ 。假設有一加成定則 (additivity rule)，兩個氟原子不會互相干擾影響的情況下，我們可推測出 2,4-雙氟苯甲醚的  $E_1$  為  $36383 + 228 + (-1237) = 35374\text{ cm}^{-1}$ ，此預測值可幫助我們準備配製合適的雷射染料， $35374\text{ cm}^{-1}$  轉換成波長相當於  $282.69\text{ nm}$ ，這是倍頻後的 UV 雷射波長，其倍頻前的波長是  $565.38\text{ nm}$ ，依據染料手冊選擇 Fluorescein 548 作為第一道雷射光的染料，執行 1C-R2PI 實驗，來記錄 vibronic spectrum。

以相同的步驟來考量  $D_0 \leftarrow S_1$  電子躍遷能  $E_2$ ，依文獻報導，苯甲醚分子、鄰氟苯甲醚分子及對氟苯甲醚分子的  $E_2$  分別為  $30016$ ， $30743$ ，及  $31291\text{ cm}^{-1}$ ，如圖 十九所示，2,4-雙氟苯甲醚的  $E_2$  可推測為  $30016 + 727 + 1275 = 32018\text{ cm}^{-1}$ ，轉換成波長為  $312.32\text{ nm}$ ，其倍頻前的波長是  $624.64\text{ nm}$  (倍頻前)，依據染料手冊選擇 SR640 + DCM 作為第二道雷射光的染料，執行 1C-R2PI 實驗，來記錄 PIE curve 或者從事 MATI 實驗，來記錄 cation spectrum。

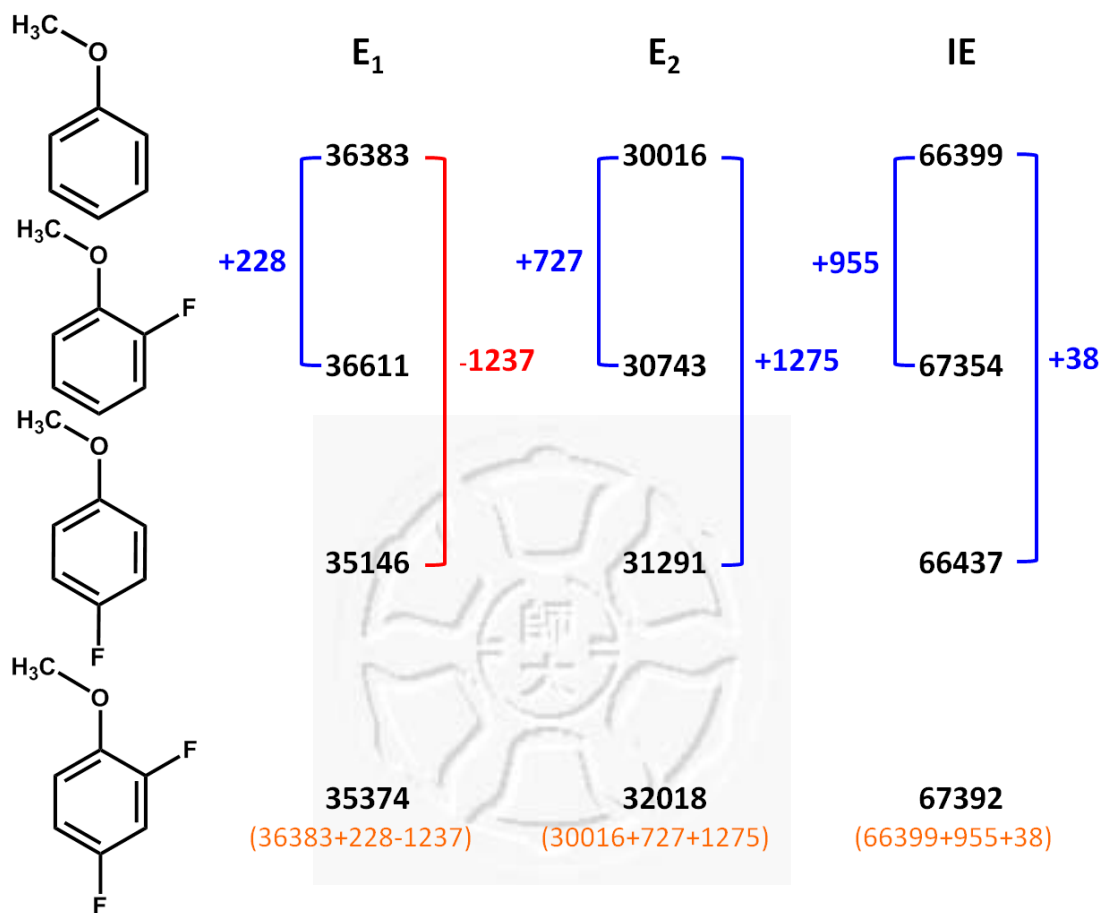


圖 十九 2,4-雙氟苯甲醚之預估躍遷能量圖( $\text{cm}^{-1}$ )

## 2. 實驗中

當所有準備工作都完成之後，我們將實驗分子放入腔體，把雷射光導入真空腔體中，調整光路，使雷射光能正確作用於分子束上，得到離子訊號後，需先確定此離子訊號是否為樣品實驗分子的訊號，以及確定實驗分子到達MCP所需之飛行時間。因本實驗先前已在  $U_2 = 2250 \text{ V}$ ， $U_3 = 2050 \text{ V}$ ，且  $U_2$ 、 $U_3$  於 Nd:YAG laser 放光後  $11.8 \mu\text{s}$  開啟之條件下進行校正工作，依先前本實驗室學長所做的 TOF 質譜譜線分析，所得公式： $T = A + B \times M^{1/2}$ ， $A = 10.19629$ ， $B = 1.96304$ ， $T$  為離子訊號在 MCS 上顯示的時間， $M$  為樣品分子的分子量，因此我們先將系統調整至相同的實驗條件後，發現 2,4-雙氟苯甲醚的飛行時間為  $33.70 \mu\text{s}$ ，利用公式反推出的分子量為 143.36，與實際值 144.12 差不多，且與公式推測之飛行時間  $33.76 \mu\text{s}$  非常相近，因此可確定了 MCS 上顯示的訊號確實來自 2,4-雙氟苯甲醚，便可進行後續實驗。

由實驗前所推測的 2,4-雙氟苯甲醚預估躍遷能量，其躍遷能量預測值為  $E_1 > E_2$ ，我們利用 1C-R2PI 進行 vibronic spectrum 之掃描，成功得到第一電子躍遷能 ( $E_1 = 35556 \text{ cm}^{-1}$ ) 後，將雷射訊號調至  $S_1 0^0_0$ ，藉由調整光路使雷射光和分子束能準確的交會，並用衰減片來控制雷射的能量，將  $S_1 0^0_0$  訊號做最佳化，使訊噪比提升至最高，便開始進行掃描，實驗條件設定請見圖 二十(最上部分為質譜，中間為未除以雷射能量

的光譜，最下部分為除以雷射能量的光譜，右半部為實驗之參數條件)。

掃描完 vibronic spectrum 後，為了得到分子的 IE，我們利用 2C-R2PI 的方法從事 Photoionization efficiency (PIE) 實驗，以  $S_1^0$  作中間態，改變第二道雷射光波長去掃描光譜。我們先將雷射功率固定，並藉由添加衰減片使第一道雷射的能量下降至 10 cnts 左右，此時離子訊號來自分子與兩道光作用。當第一道雷射光能量太強，則會降低分子吸收不同能量兩光子而游離的機率；若第二道雷射光能量太弱，代表兩道雷射光總能量在游離能以下，則分子無法游離，其產生的離子訊號與使用 1C-R2PI 是相同的；當第二道雷射光能量較強，代表兩道雷射光總能量在游離能以上時，可觀察到離子訊號大幅增加且呈階梯狀上升，掃描範圍內之訊號強度變化即可得分子的游離能，得到之光譜稱之為 PIE 曲線，實驗條件設定請見圖 二十一。

得到游離能後，可開啟 U1 脈衝電場開始 MATI 實驗，掃描游離能範圍可得一明顯譜峰訊號，而此時訊噪比並不好，可藉由調整雷射功率、兩道雷射光放光時間與時間差、電場觸發時間、電場強度及聚焦電場大小等實驗參數，以得到最好之訊噪比，並開始記錄離子態之分子振動資訊。此外，我們也以  $S_1$  的其他振動能階作為中間態，進行 MATI 實驗，倘若分子於  $S_1$  與  $D_0$  之構形變化不大，分子常以相同的振

動模式運動，而且其 $D_0$ 態與 $S_1$ 態之同一個振動模式的頻率大致相近，故常於對應相同振動模式之能量區間內記錄到較高強度譜峰，使訊噪比最佳化後再進行掃描取得MATI光譜，實驗條件設定請見圖二十二。

在進行1C-R2PI、2C-R2PI和MATI實驗時，染料雷射波長每間隔0.04 nm(倍頻後為0.02 nm，轉換成波數約為 $2\text{ cm}^{-1}$ )即掃描一次，其每一張質譜為雷射擊打分子束累加300次後所產生之離子訊號，最後再質譜選取2,4-雙氟苯甲醚的飛行時間，電腦便會將此飛行時間下，所記錄之離子強度對波長變化進行作圖，即可得所需之光譜，如圖二十三所示。

由於掃描程式的限制，實驗中單次掃描波長範圍至多19.6 nm(500 張質譜)，而我們所需之光譜最少需包含 $1200\text{ cm}^{-1}$ (因 $1200\text{ cm}^{-1}$ 之後大都為分子的倍頻或混頻振動運動)，再加上所使用的染料波段不一定可以掃描所需之範圍，因此無法一次掃描而得到完整的光譜，故在進行分段掃描時，兩張光譜必定要包含到相同位置的譜峰，之後在將譜峰強度依照比例做調整，其銜接後的光譜才具有可信度。我們利用波長計校正雷射的波長能量(laser 1 及 laser 2 須分別加上 0.20 nm 及 0.30 nm)，須考慮遲滯電場伴隨史塔克效應(Stark effect)使游離低限能下降 $4F^{1/2}$ ，以及離子由游離低限能以下數個波數的態

釋放等因素，標定譜峰高能端為最精確的絕熱游離能，最後再利用理論計算所得的激發態、離子態的各個振動頻率與我們的實驗光譜比較，進行光譜標定的工作。



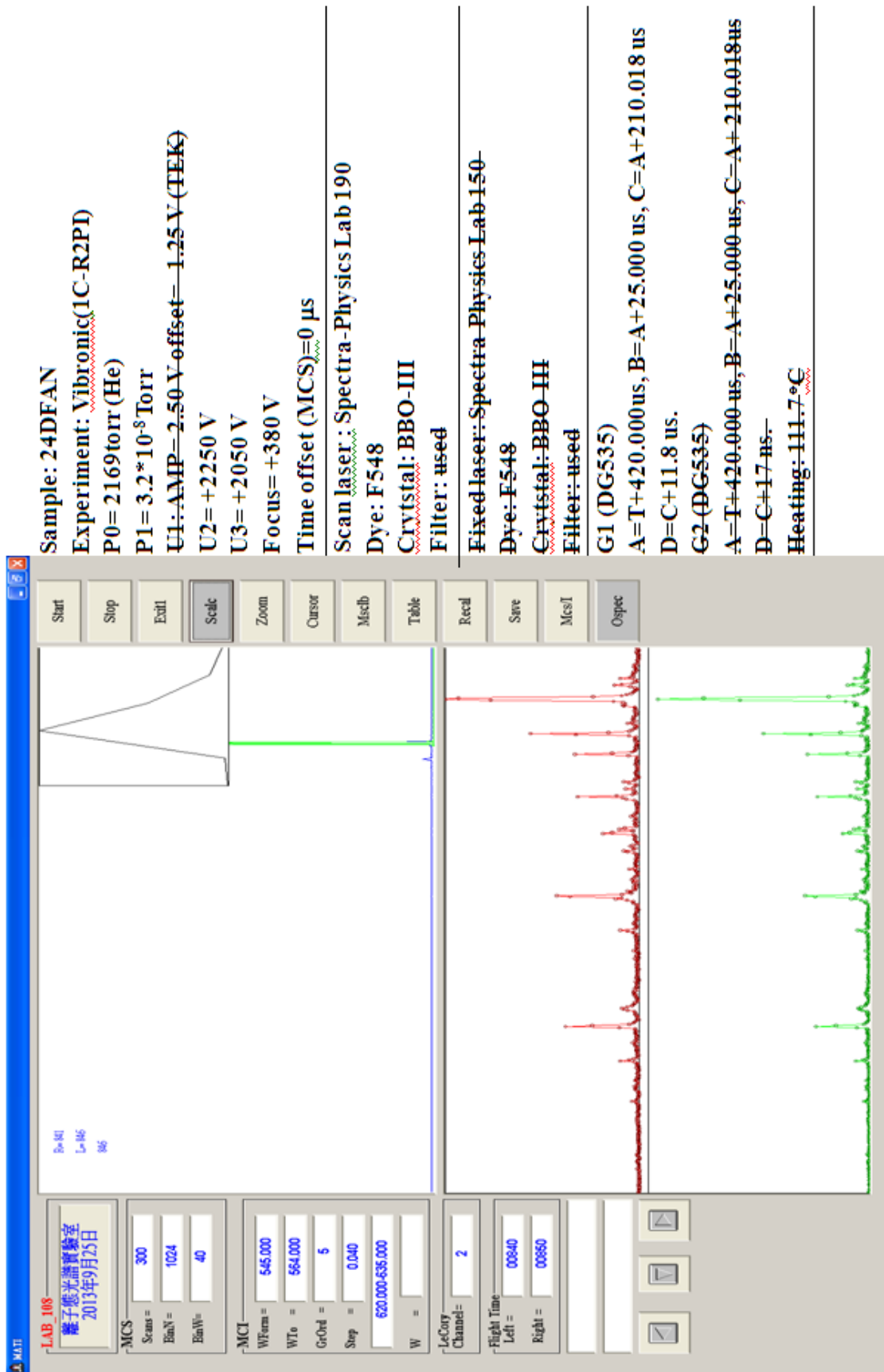


圖 二十 2,4-雙氟苯甲醚之 1C-R2PI 實驗記錄

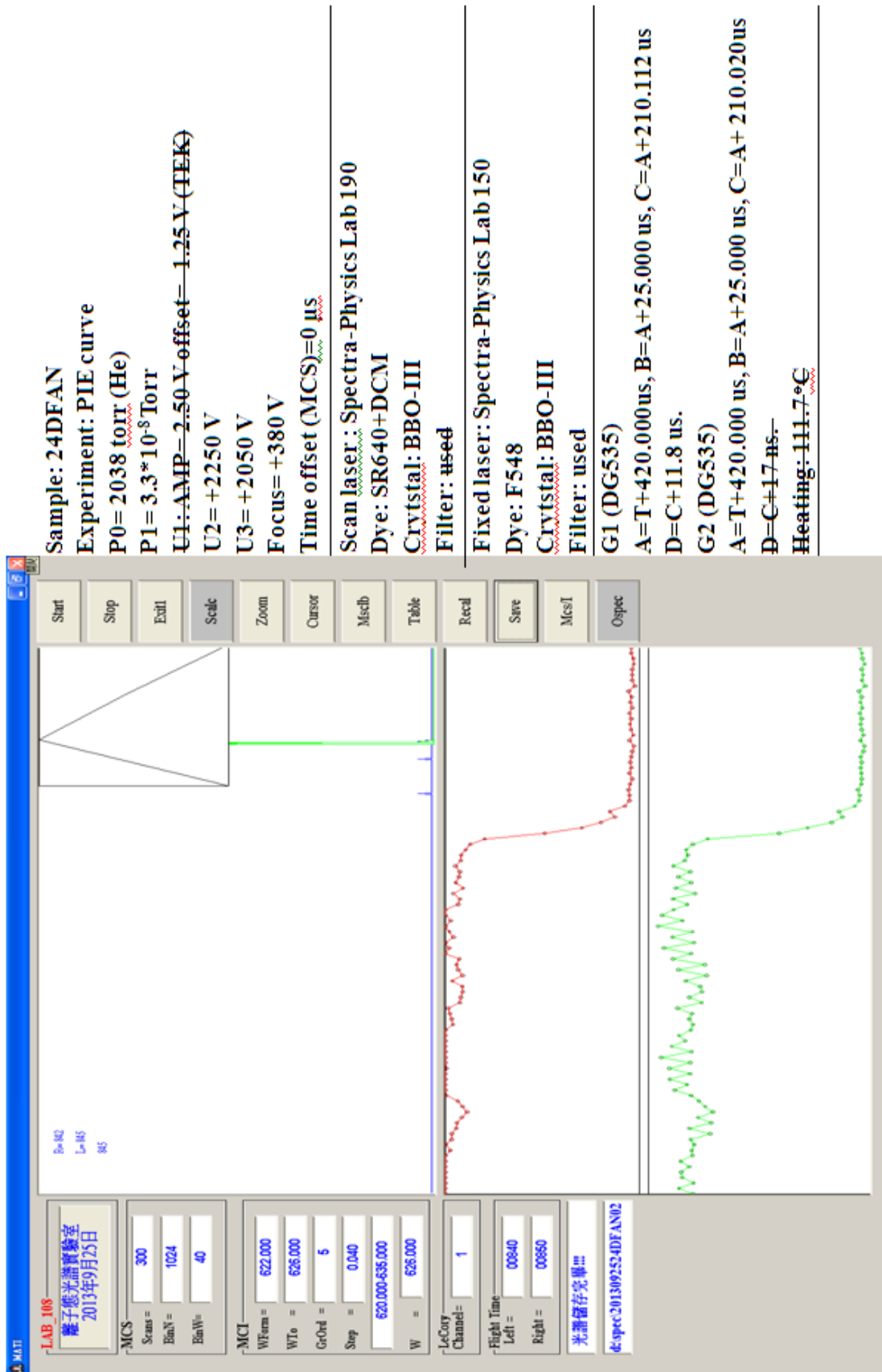


圖 二十一 2,4-雙氟苯甲醚之 2C-R2PI 實驗記錄

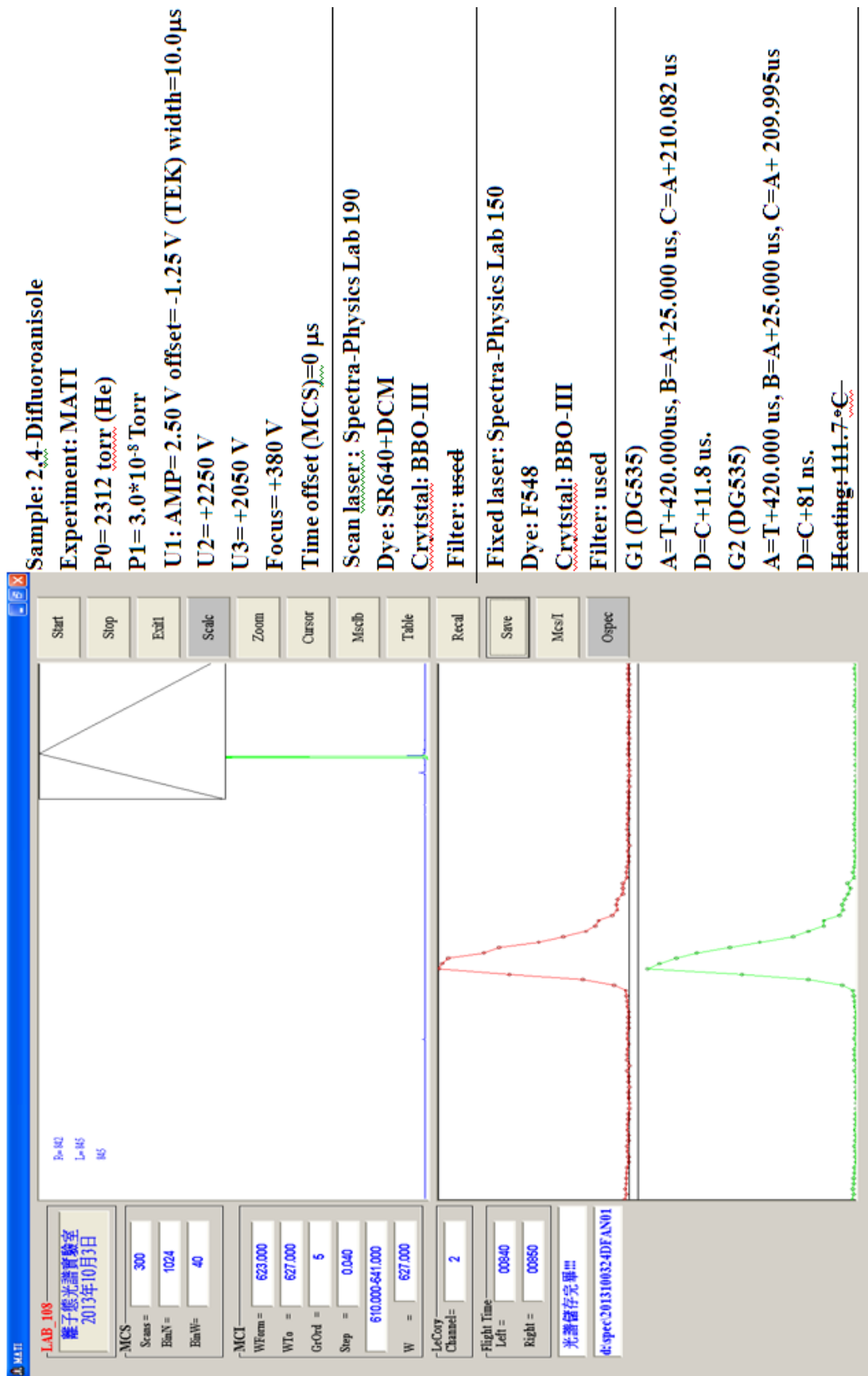


圖 二十二 2,4-雙氟苯甲醚之 MATI 實驗記錄

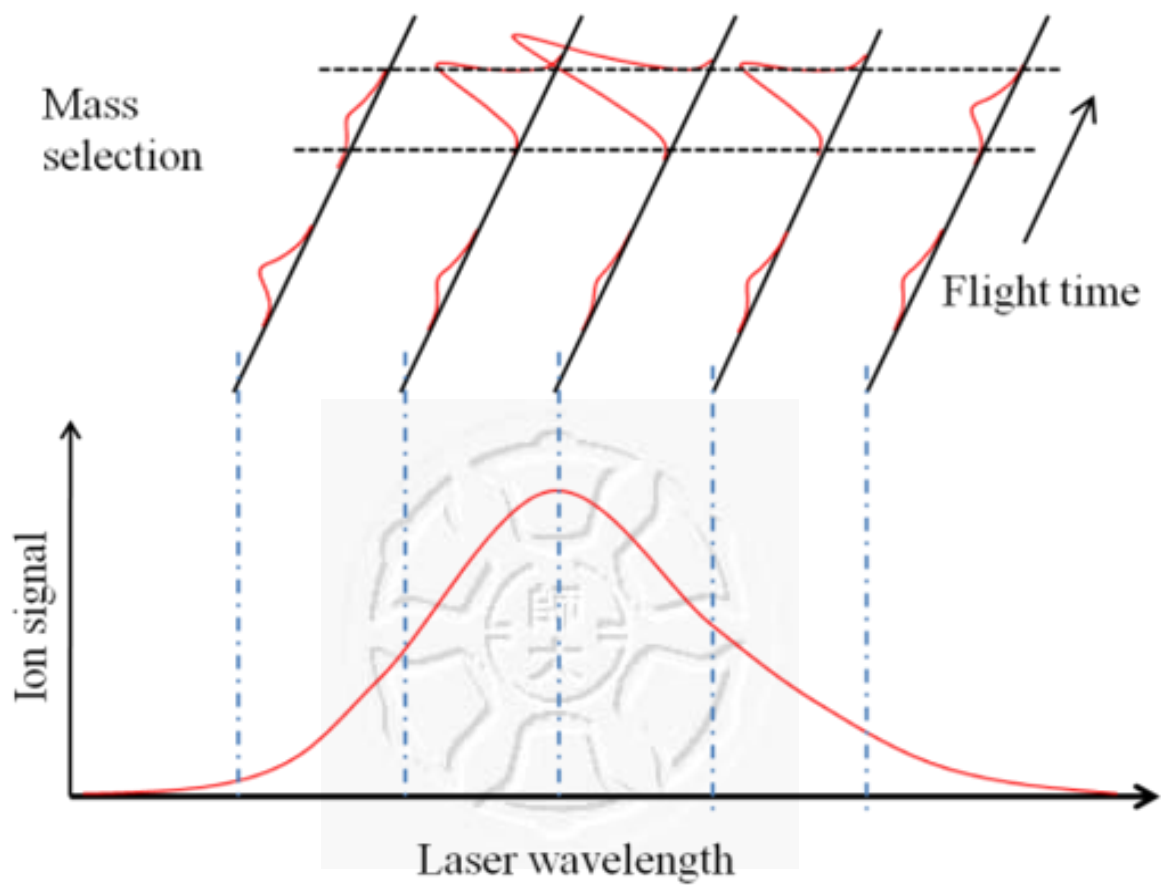


圖 二十三 質譜轉光譜示意圖

## 六、 理論計算與光譜分析

實驗得到分子於第一電子激發態  $S_1$  和離子態  $D_0$  的振動光譜、躍遷能量  $E_1$ 、絕熱游離能(adiabatic IE)及振動頻率，但是我們並不知道 2,4-雙氟苯甲醚是如何作分子振動運動，所以我們分析文獻與實驗結果，並同時依據理論計算方法，將三者進行交叉比對，即可得到 2,4-雙氟苯甲醚之振動基本模式與對應頻率。此外，經由理論計算得知 2,4-雙氟苯甲醚於基態、第一電子激發態及游離態零點能(zero-point level, ZPL)，即分子處於振轉動基態的內能，相減可得躍遷能量和游離能。

我們利用理論計算軟體 GAUSSIAN 09[72]來進行量子化學計算，得到 2,4-雙氟苯甲醚之最佳化結構、振動基本模式及振動頻率。首先利用 GaussView 5.0 軟體產生分子初始構形，並且對各個原子標號，如圖 二十四所示。

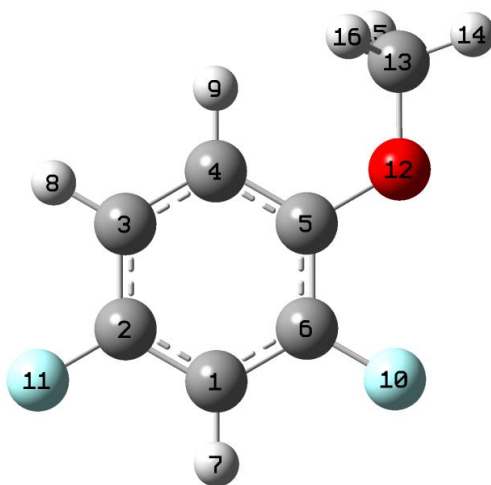


圖 二十四 2,4-雙氟苯甲醚之原子標號順序

## 1. 概論

理論計算可分為三個部分：

(1)計算分子最穩定之構形：當分子的結構改變時，分子的能量也會隨之改變，如圖 二十五(a)的位能曲面圖(Potential energy surface, PES)所示，假設分子只有二個自由度，位能面上的每一點代表不同結構時分子所具有的能量，因此程式會從我們一開始在輸入檔設定的分子結構開始，進行單點能量計算(single point energy calculations)，微調分子的結構參數(例如：鍵長、鍵角)而得到對應的能量，也就是在位能面上的不同點計算，直到找到分子能量為最低時，即得到分子的最小穩定能(global minimum energy，位能曲面的最低點)，此時的結構即為最佳化結構，在輸出檔中我們可以由 SCF Done 得知系統的總能，另外，我們會檢查下列四項參數是否收斂來判斷分子是否已達最佳化結構，如圖 二十五(b)所示：(a) Maximum Force：低點能的一次微分對應到系統受力應為零，須小於臨界值(threshold) 0.00045；(b) RMS Force (root-mean square of the forces)：系統受力方均根應為零，須小於臨界值 0.0003；(c) Maximum Displacement：系統位移須小於臨界值 0.0018；(d) RMS Displacement (root-mean square of the displacement)：方均根位移須小於臨界值 0.0012。

除此之外，我們還可以得到每個原子所對應的座標、鍵長(R)、

鍵角(A)、雙面角(D)及每個原子的電荷分佈值，如圖 二十五(c)、(d)、(e)所示。

(2)計算分子振動頻率：藉由(1)得到最佳化結構後，可得分子各個振動模式的振動頻率、力常數、簡約質量等分子特性的參數，如圖 二十六(a)所示，但預測出來之頻率和實驗值相比一般會高估 10–12%，故我們必須乘以一個修正的係數(scaling factor)，而造成這種誤差的原因可能是：(a)基底函數組不夠完整，無法正確完整的描述電子位置波函數；(b)因為頻率利用電子的振動為簡諧運動(harmonic motion)來做預測，但電子的振動並不完全是簡諧運動；(c)利用 Hartree-Fock 方法進行預測時，忽略電子間的關聯性(correlation)。

(3)計算分子的 ZPL：在絕度零度時分子仍會振動，故必須將電子能量( $E_{\text{elec}}$ )再加上零點能(zero-point correction, ZPC)修正項才可得 zero-point level energy (ZPE,  $E_0$ )，若是在高溫下，則須考慮 thermal energy correction，如圖 二十六(b)所示。

計算完畢後，我們須檢查輸出檔(output file)是否為正常結束、各項參數是否有收斂(converged)，並且檢查振動頻率是否有負值，如果為負頻(imaginary frequency)，代表此結構尚未收斂，僅為一個中間穩定態，並不是最穩定的結構。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，重新設定分子結構參數來進行最佳化。

以下為本論文進行理論計算時所選用之計算方法：

S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	D <sub>0</sub>
RHF	CIS	UHF
RB3LYP	TD-B3LYP	UB3LYP
RB3PW91	TD-B3PW91	UB3PW91

\*R/UHF (restricted / unrestricted Hartree-Fock)

\*B3LYP (Becke style three-parameter density functional theory with Lee-Yang-Parr correlation functional )

\*B3PW91 (Becke style three-parameter density functional theory with Perdew-Wang 1991 correlation functional)

\*CIS (Configuration Interaction Singles)

電子結構方法(Electronic structure methods)是利用量子力學的定律為基礎，經計算得到系統總波函數、結構及能態分布等相關參數，方法主要可分為三大類：

(1) 半經驗式法(semi-empirical methods)：結合實驗參數簡化計算，例如：Gaussian。

(2) 從頭計演算法(ab initio calculation)：不依靠實驗參數，僅利用量子力學基礎配合適當假設進行計算，屬於純理論方法，例如：Hartree-Fock (HF)。

(3) 密度泛函理論(density functional theory, DFT)：HF 只考慮相同自旋(spin)的電子間交互作用，稱為 exchange correlation，沒有考慮自旋相反的電子間交互作用，並將其他電子視為一個平均電場，

因此 HF 計算的系統總能量往往比實際值高，預測之游離能與實驗值有相當大的誤差。而 DFT 考慮了成對電子間的排斥力及電子間關聯性，計算的結果較為準確，因此近幾年來 HF 逐漸被 DFT 所取代。

Hartree-Fock 為從頭計演算法(ab initio calculation)最常見的方法，利用變分法(Variation method)計算多電子波函數。首先以一組基底函數(basis function)經線性組合(linear combination)產生分子軌域波函數，其數學形式如下  $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu_i} \chi_{\mu}$ ， $\Phi_i$  表示第 i 個分子軌域 (MO) 的波函數， $\chi_{\mu}$  為歸一化的基底函數， $C_{\mu}$  為分子軌域擴散係數(molecular orbital expansion coefficients)，而其中的基底函數又是初始函數(primitive function)經線性組合而來，故  $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu_i} \left( \sum_{p=1}^N d_{\mu_p} g_p \right)$ ， $g_p$  為初始函數， $d_{\mu_p}$  為比例常數，再以分子軌域波函數形成的斯萊特行列式(Slater determinant)作為多電子波函數的表示法，並利用自洽場法(self-consistence field method, SCF)將係數解開，使能量達到最低，此最低能量便是電子總能量的近似，且在達收斂時，可得到一系列佔據(occupied)及虛擬軌域(virtual, unoccupied)分布。

HF 的目的是解複雜的多電子波函數，而 DFT 則是利用密度泛函數來描述多電子系統的電子間關聯性(electron correlation)，並定義系統能量為  $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ， $E$  為電子能量、 $E^T$  為電子動能、 $E^V$  為

核-電子間的引力與核-核間的排斥力、 $E^J$  為電子-電子間的排斥力、 $E^{XC}$  考慮電子的相同(same-spin)和混合(mixed-spin)自旋情況與電子間交互作用力，並引入  $E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$ ， $E^X(\rho)$  和  $E^C(\rho)$  分別為互換泛函(exchange functional)及相關泛函(correlation functional)，因為 DFT 有考慮電子間的關聯性，所以預測的能量及其他物理量較 HF 精確。

多電子波函數變數與電子數目有關，每個電子分別有三個空間自由度，電子密度為三個變數的函數。本實驗利用 B3LYP 和 B3PW91 兩種計算方法，都屬於混合型泛函數(Hybrid functional)，其混合了 HF 和 DFT 理論的電子關聯性，並且符合  $E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$  之關係。其中 B3LYP 是與 Lee-Yang-Parr correlation functional 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；而 B3PW91 則是 Perdew-Wang 1991 correlation functional 結合 3 個參數的 Becke 形式密度泛函數理論為基礎的計算方法。DFT 的計算結果與實驗值差異較 HF 小，只有約 1% ~4% 的差距，與其提出的物理模型更趨近真實系統有關。

上述方法可應用在基態(ground state,  $S_0$ )和離子基態(ionic state,  $D_0$ ) 的計算，但在某些方面的設定不太相同，所以 DFT 計算系統有幾個重要選項：

(1)  $G_{GAUSSIAN}$  考慮系統自旋有兩種可能情況，一種為 closed shell

model，即 restricted calculation，表示不同自旋的兩個電子被限制在同一軌域中；另一種為 open shell model，即 unrestricted calculation，表示不同自旋的兩個電子可處於不同軌域中，所以在  $S_0$  中要對電子加上 Restricted 的限制，游離態  $D_0$  中則因為電子不成對而要選擇 Unrestricted。

(2)分子於  $S_0$  和  $S_1$  呈中性，靜電荷為零，而在  $D_0$  時失去一價電子，故靜電荷設定為 +1。

(3)定義系統 multiplicity ( $S = 2s + 1$ )，在  $S_0$  中電子成對，因  $s=0$  故  $S = 1$ (Singlet)；在  $D_0$  時有孤電子，故  $s=1/2$  而  $S = 2$ (Doublet)。

對於激發態( $S_1$ )主要有 CIS 及 TD(time dependent)兩種計算方法，其中組態相互作用法(configuration interaction, CI)是以 Hartree-Fock 為基礎，藉由將電子由填滿的軌域提升至未填滿的軌域來建立新的行列式，意指將電子激發至高能量軌域。

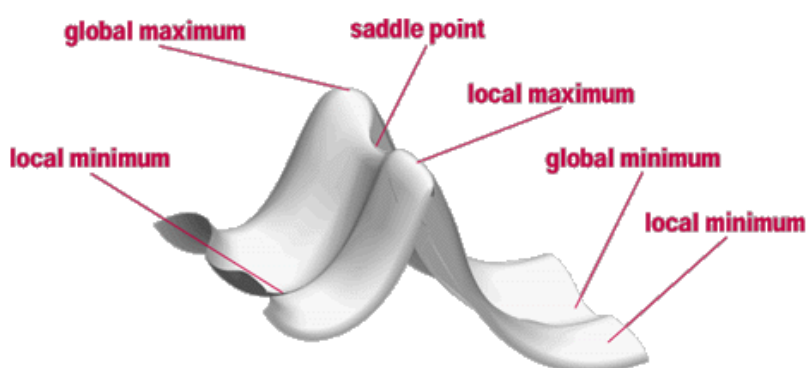
CI 的預測結果精確卻相對耗時，以激發的電子數目做分類：如單電子的激發稱為 configuration interaction single-excitation(CIS)，可提供分子激發態的近似值，對基態的能量沒有任何改變；考慮單電子及雙電子的激發則稱為 Single and double excitation(CISD)；還有 Triple-excitation(CISDT)和 Quadruple-excitation(CISDTQ)等激發情況可參考，提供系統於電子激發態的最穩定構形，考慮所有可能的激發情況進行

計算稱為full CI，可提供正確的量子力學結果，隨著激發的電子數目增加，計算的結果越準確，相對的所需要的電腦資源也越多。故考量計算準確度與消耗的資源，我們使用CIS方法計算2,4-雙氟苯甲醚分子於第一電子激發態的最穩定構形、與對應的振動頻率。

激發態生命期與時間有關，TD-DFT 方法與真實的物理系統更加接近，計算結果與實驗值相比較為準確。TD-DFT 方法於 G<sub>AUSSIAN</sub> 03 及先前版本無法計算第一電子激發態的振動頻率，所以我們採用新版的 G<sub>AUSSIAN</sub> 09 軟體進行理論計算，第一激發態的光譜分析工作除了參考類似分子的實驗數據外，也參考 CIS 和 TD-DFT 方法所計算出來的結果。



(a)



(b)

24DFA\_S1\_TD-B3PW91\_6311ppgss\_G09 - 記事本

檔案(F) 編輯(E) 格式(O) 檢視(V) 說明(H)

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000021	0.000450	YES
RMS Force	0.000006	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000666	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000207	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-1.023382D-08  
Optimization completed.  
-- Stationary point found.

(c)

24DFA\_S1\_TD-B3PW91\_6311ppgss\_G09 - 記事本

檔案(F) 編輯(E) 格式(O) 檢視(V) 說明(H)

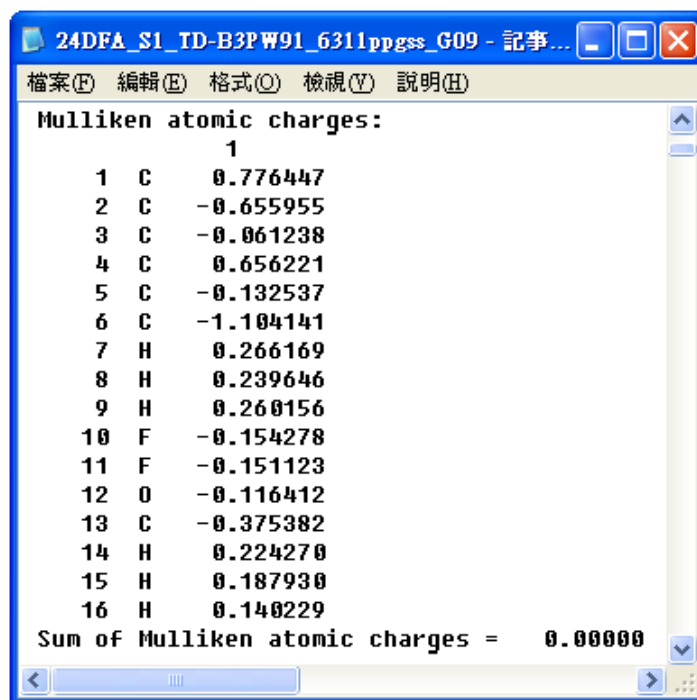
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.363610	0.992609	-0.003920
2	6	0	-1.947139	-0.278584	-0.003097
3	6	0	-1.180872	-1.451703	0.005344
4	6	0	0.226238	-1.363894	0.009370
5	6	0	0.839703	-0.084595	0.005730
6	6	0	0.040117	1.071438	0.002133
7	1	0	-1.974482	1.894342	-0.007939
8	1	0	-1.674061	-2.423366	0.009500
9	1	0	0.805945	-2.277248	0.024735
10	9	0	0.623845	2.282543	0.000655
11	9	0	-3.283447	-0.373071	-0.007265
12	8	0	2.224154	0.160921	0.016355
13	6	0	3.171120	-0.913178	-0.017962
14	1	0	4.139652	-0.465437	-0.193695
15	1	0	3.182329	-1.434002	0.931932
16	1	0	2.950454	-1.599454	-0.821470

(d)

-----					
? Initial Parameters ?					
? (Angstroms and Degrees) ?					
-----					
? Name	Definition	Value	Derivative	Info.	?
-----					
? R1	R(1,2)	1.3952	estimate	D2E/DX2	?
? R2	R(1,6)	1.3948	estimate	D2E/DX2	?
? R3	R(1,7)	1.0996	estimate	D2E/DX2	?
? R4	R(2,3)	1.3947	estimate	D2E/DX2	?
? R5	R(2,11)	1.35	estimate	D2E/DX2	?
? R6	R(3,4)	1.3954	estimate	D2E/DX2	?
? R7	R(3,8)	1.0997	estimate	D2E/DX2	?
? R8	R(4,5)	1.3948	estimate	D2E/DX2	?
? R9	R(4,9)	1.0997	estimate	D2E/DX2	?
? R10	R(5,6)	1.3951	estimate	D2E/DX2	?
? R11	R(5,12)	1.43	estimate	D2E/DX2	?
? R12	R(6,10)	1.35	estimate	D2E/DX2	?
? R13	R(12,13)	1.43	estimate	D2E/DX2	?
? R14	R(13,14)	1.07	estimate	D2E/DX2	?
? R15	R(13,15)	1.07	estimate	D2E/DX2	?
? R16	R(13,16)	1.07	estimate	D2E/DX2	?
? A1	A(2,1,6)	119.9985	estimate	D2E/DX2	?
? A2	A(2,1,7)	119.9972	estimate	D2E/DX2	?
? A3	A(6,1,7)	120.0043	estimate	D2E/DX2	?
? A4	A(1,2,3)	120.0086	estimate	D2E/DX2	?
? A5	A(1,2,11)	119.9808	estimate	D2E/DX2	?
? A6	A(3,2,11)	120.0106	estimate	D2E/DX2	?
? A7	A(2,3,4)	119.9942	estimate	D2E/DX2	?
? A8	A(2,3,8)	120.0128	estimate	D2E/DX2	?
? A9	A(4,3,8)	119.993	estimate	D2E/DX2	?
? A10	A(3,4,5)	119.994	estimate	D2E/DX2	?
? A11	A(3,4,9)	119.9811	estimate	D2E/DX2	?
? A12	A(5,4,9)	120.0249	estimate	D2E/DX2	?
? A13	A(4,5,6)	120.0047	estimate	D2E/DX2	?
? A14	A(4,5,12)	120.0113	estimate	D2E/DX2	?
? A15	A(6,5,12)	119.984	estimate	D2E/DX2	?
? A16	A(1,6,5)	120.0	estimate	D2E/DX2	?
? A17	A(1,6,10)	120.008	estimate	D2E/DX2	?
? A18	A(5,6,10)	119.992	estimate	D2E/DX2	?
? A19	A(5,12,13)	109.5	estimate	D2E/DX2	?
? A20	A(12,13,14)	109.4712	estimate	D2E/DX2	?
? A21	A(12,13,15)	109.4712	estimate	D2E/DX2	?
? A22	A(12,13,16)	109.4712	estimate	D2E/DX2	?
? A23	A(14,13,15)	109.4713	estimate	D2E/DX2	?
? A24	A(14,13,16)	109.4712	estimate	D2E/DX2	?
? A25	A(15,13,16)	109.4712	estimate	D2E/DX2	?
? D1	D(6,1,2,3)	0.0323	estimate	D2E/DX2	?
? D2	D(6,1,2,11)	179.9532	estimate	D2E/DX2	?
? D3	D(7,1,2,3)	-179.9729	estimate	D2E/DX2	?
? D4	D(7,1,2,11)	-0.052	estimate	D2E/DX2	?
? D5	D(2,1,6,5)	0.0149	estimate	D2E/DX2	?
? D6	D(2,1,6,10)	179.9892	estimate	D2E/DX2	?
? D7	D(7,1,6,5)	-179.9798	estimate	D2E/DX2	?
? D8	D(7,1,6,10)	-0.0056	estimate	D2E/DX2	?
? D9	D(1,2,3,4)	-0.0568	estimate	D2E/DX2	?
? D10	D(1,2,3,8)	179.9619	estimate	D2E/DX2	?
? D11	D(11,2,3,4)	-179.9777	estimate	D2E/DX2	?
? D12	D(11,2,3,8)	0.041	estimate	D2E/DX2	?
? D13	D(2,3,4,5)	0.0341	estimate	D2E/DX2	?
? D14	D(2,3,4,9)	-179.9964	estimate	D2E/DX2	?
? D15	D(8,3,4,5)	-179.9846	estimate	D2E/DX2	?
? D16	D(8,3,4,9)	-0.0151	estimate	D2E/DX2	?
? D17	D(3,4,5,6)	0.0131	estimate	D2E/DX2	?
? D18	D(3,4,5,12)	-179.9995	estimate	D2E/DX2	?
? D19	D(9,4,5,6)	-179.9563	estimate	D2E/DX2	?
? D20	D(9,4,5,12)	0.0311	estimate	D2E/DX2	?
? D21	D(4,5,6,1)	-0.0376	estimate	D2E/DX2	?
? D22	D(4,5,6,10)	179.9881	estimate	D2E/DX2	?
? D23	D(12,5,6,1)	179.975	estimate	D2E/DX2	?
? D24	D(12,5,6,10)	0.0007	estimate	D2E/DX2	?
? D25	D(4,5,12,13)	0.0	estimate	D2E/DX2	?
? D26	D(6,5,12,13)	179.9874	estimate	D2E/DX2	?
? D27	D(5,12,13,14)	167.3107	estimate	D2E/DX2	?
? D28	D(5,12,13,15)	-72.6893	estimate	D2E/DX2	?
? D29	D(5,12,13,16)	47.3107	estimate	D2E/DX2	?
-----					

(e)



The screenshot shows a window titled "24DFA\_S1\_TD-B3PW91\_6311ppgss\_G09 - 記事...". The window contains a list of Mulliken atomic charges for 16 atoms. The atoms are numbered 1 through 16, with their element symbols (C, H, F, O) and corresponding charge values. The sum of all charges is 0.00000.

Mulliken atomic charges:		
1		
1	C	0.776447
2	C	-0.655955
3	C	-0.061238
4	C	0.656221
5	C	-0.132537
6	C	-1.104141
7	H	0.266169
8	H	0.239646
9	H	0.260156
10	F	-0.154278
11	F	-0.151123
12	O	-0.116412
13	C	-0.375382
14	H	0.224270
15	H	0.187930
16	H	0.140229
Sum of Mulliken atomic charges =		0.00000

圖 二十五 (a)位能曲面圖 (b)參數收斂情形 (c)最佳化座標

(d)鍵長、鍵角、雙面角 (e)原子電荷分佈

(a)

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	42.9804	102.8196	127.7396
Red. masses --	4.9253	5.3862	2.2489
Frc consts --	0.0054	0.0335	0.0216
IR Inten --	6.4846	3.9199	2.1510

Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	-0.04	-0.04	-0.18	-0.02	-0.03	-0.24	0.01	0.02	0.18
2	6	-0.01	0.00	-0.04	-0.02	0.01	-0.05	0.01	-0.01	0.04
3	6	0.00	0.03	0.20	-0.02	0.01	-0.06	0.01	-0.02	0.00
4	6	0.00	0.04	0.27	0.00	0.01	-0.13	0.01	0.01	0.02
5	6	-0.01	0.00	0.08	-0.01	-0.01	-0.15	0.01	0.01	-0.02
6	6	-0.01	0.02	-0.04	-0.01	0.00	-0.16	0.00	0.02	0.02
7	1	-0.03	-0.07	-0.26	0.00	-0.02	-0.15	0.03	0.04	0.29
8	1	0.00	0.05	0.27	-0.03	0.02	0.00	0.01	-0.03	-0.09
9	1	-0.01	0.01	0.45	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.02	-0.01
10	9	0.08	-0.02	0.22	0.08	-0.09	0.19	-0.06	0.01	-0.01
11	9	0.00	0.02	-0.14	-0.04	0.07	0.23	0.01	-0.04	-0.10
12	8	-0.01	-0.02	-0.14	-0.01	-0.01	-0.14	0.01	-0.02	-0.16
13	6	-0.03	-0.02	-0.20	0.02	0.04	0.25	0.02	0.03	0.10
14	1	-0.06	-0.04	-0.47	0.01	0.05	0.12	-0.02	0.02	-0.31
15	1	0.18	-0.14	-0.11	-0.01	-0.26	0.49	0.22	-0.36	0.41
16	1	-0.20	0.11	-0.07	0.07	0.37	0.42	-0.14	0.45	0.39

(b)

```
Zero-point correction= 0.111305 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.121017
Thermal correction to Enthalpy= 0.121961
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.075832
Sum of electronic and zero-point Energies= -544.898986
Sum of electronic and thermal Energies= -544.889275
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -544.888331
Sum of electronic and thermal Free Energies= -544.934459
```

圖 二十六 (a)分子結構最佳化後所得各個振動模式的振動頻率、力常數、簡約質量 (b)分子的零點能

## 2. 基底函數

理論方法配合基底函數組產生運算過程，基底函數嘗試以數學型式表現軌域行為。高階的基底函數組對電子限制較少且描述軌域更加精確，得到計算結果準確度較高。常見的基底函數組有斯萊特形式 (Slater type orbital, STO) 及高斯形式 (Gaussian type orbital, GTO) 函數。

一般以球座標表示，系統函數展開後如下列方程：

$$\chi(r, \theta, \varphi) = NR(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\xi r/a_0}Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

$N$  為歸一化常數， $R(r)$ 、 $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$  分別代表徑向及球諧函數， $r$  表示電子-核質心距離， $\xi$  代表有效電荷， $a_0$  為波爾半徑， $l$ 、 $m_l$  分別表示軌域角動量與磁量子數。在 1950 年由 Boys 提出，以高斯形式替代斯萊特形式函數，得到系統方程式型式： $\chi(x, y, z) = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b}$ ，其中  $\alpha$  與原子量及振動頻率有關， $r_b$  為核-電子間距，當系統  $i + j + k = 0$ ，稱為  $s$ -type Gaussian， $i + j + k = 1, 2, 3$  依序表示  $p, d, f$ -type。斯萊特形式函數在核上有端點(cusp)，函數呈不連續；高斯形式函數則呈連續曲線，利用數個高斯形式函數作線性組合可近似斯萊特形式函數。計算時以收斂的高斯函數(contracting GTO)作基底，產生初始高斯函數(primitive GTO)的線性組合，如： $\chi = \sum_u c_{ur} g_u$ ， $\chi$  為收斂高斯函數， $c_{ur}$  為收斂係數， $g_u$  為初始高斯函數。常見的最低階基底函數組稱為 STO-3G，利用三個 GTO 組成基底函數組模擬 STO。

1998年諾貝爾獎得主Pople提出新的基底函數組描述分子系統：  
k-nlmG type。主要將軌域分為內殼層與價殼層：由k個初始函數組成  
基底函數描述內殼層；價殼層由兩個(nl)或三個(nlm)基底函數描述，  
屬分裂價殼層基底函數組(split valence basis sets)。基底函數組  
6-311G\*\*表示內殼層有6個初始函數組成基底函數，價殼層由三個基  
底函數描述，分別由3、1、1個初始函數組成，\*代表增加額外的極  
化函數(polarized functions)，基底函數組允許軌域大小發生改變卻不  
能改變形狀，於極化項加入高階角動量函數(high angular momentum  
function)去除此限制。第一個\*表示針對重原子(例：C、N、Cl)額外  
加入六個d-type函數，第二個\*表示氫原子額外加入三個p-type函數。  
另外+代表擴散函數(diffuse function)，此允許軌域佔據比標準軌域更  
大的區域，對於電子相對遠離原子核的系統，例如：有孤對電子的分  
子，擴散函數就顯得相當重要，第一個+代表每一個重原子中須加入  
三個p形式及一個s形式基底函數，而第二個+代表每一個氫原子中加  
入一個s形式的基底函數。

以2,4-雙氟苯甲醚為例，其分子式為 $C_7H_6F_2O$ ，其中C、O、F的  
內殼層軌域包含一個1s軌域，價殼層軌域有： $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ，每  
個價殼層軌域由三組基底函數組合而成 $2s, 2s', 2s''$ 、 $2p_x, 2p_x', 2p_x''$ 、  
 $2p_y, 2p_y', 2p_y''$ 、 $2p_z, 2p_z', 2p_z''$ ，而每一個基底函數則分別是由3、1、1

共五個初始函數所構成；H原子沒有內殼層，價殼層為1s，由三個基底函數1s,1s',1s''組合而成，其每一個基底函數同樣是由3、1、1共五個初始函數所構成，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下：

基底函數：

C、O、F：(內殼層)+(價殼層)+(極化項)+(擴散項)

$$= 1+4\times 3+6+4 = 23\text{個}$$

H：(內殼層)+(價殼層)+(極化項)+(擴散項)

$$= 0+3+3+1 = 7\text{個}$$

共有 $(7+2+1)\times 23+7\times 6 = 272$ 個基底函數

初始函數：

C、O、F：(內殼層)+(價殼層)+(極化項)+(擴散項)

$$= 1\times 6+[4\times(3+1+1)]+6+4 = 36\text{個}$$

H：(內殼層)+(價殼層)+(極化項)+(擴散項)

$$= 0+[1\times(3+1+1)]+3+1 = 9\text{個}$$

共有 $(7+2+1)\times 36 + 7\times 9 = 423$ 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個高斯型初始函數組成，所以，每一個C、O、F含有5個( $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ )基底函數，H則是1個，且分別含有 $5 \times 3 = 15$ 個及 $1 \times 3 = 3$ 個初始函數，使用STO-3G基底函數組來進行計算時，共需使用 $(7+2+1) \times 5 + 6 \times 1 = 56$ 個基底函數及 $56 \times 3 = 168$ 個初始函數。

因此，我們可以清楚看到 6-311++G\*\*和 STO-3G 的基底函數及初始函數的數目，可發現二者數目差異很大(272 : 56)及(423 : 168)，相對的所需要的時間也差異頗大，一般來說，使用基底函數越大，計算出的結果越準確，但所需的時間也越久。



### 3. 光譜標定(spectral assignment)

雖然從Gaussian View裡可以觀察到每分子如何振動，但是為了要更清楚觀察每一個原子的振動方向、振動幅度的大小，因此我們利用Origin(MicroCal Inc.)軟體，將計算結果輸出成圖檔，如圖 二十七所示。分別將鍵結順序、原子卡氏作標及振動時各原子產生的變動位移透過Excell軟體的劇及功能產生數值，代回Origin軟體作圖可得到立體的振動示意圖。再將計算所得到的各個振動頻率乘以一個修正因數(scaling factor)，此修正因數並非為一固定值，因不同的分子系統而異，通常在0.9和1.0之間。

2,4-雙氟苯甲醚屬單環的三取代衍生物，光譜標定根據分子運動自由度公式得到振動基本模式總數，非線性分子系統有 $3N-6$ ， $N$ 為原子總數，共計 $3 \times 16 - 6 = 42$ 種振動模式，與苯環相關的運動有 $3 \times 12 - 6 = 30$ 種，如圖 二十八所示，其餘12個為取代基為主的振動運動。

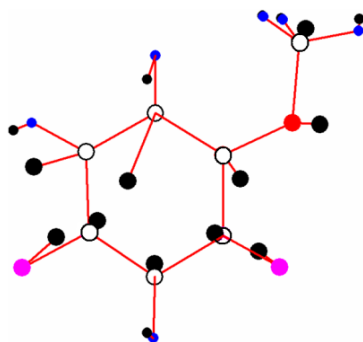


圖 二十七 2,4-雙氟苯甲醚  $12^1_0$  的振動模式

白點代表碳原子，粉紅點代表氟原子，紅點代表氧原子，藍點代表氫原子，黑點代表原子移動後的位置。

光譜標定的三個程序為：

(a) 參考相同分子及相似分子文獻，是否提供相關光譜標定資訊，並根據實驗結果與理論計算分析比對，檢驗標定是否合理，比對結果可作光譜標定的主要參考。

(b) Varsanyi 所著的 "Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives [73]" 中整理了數百種分子的基態振動頻率。包含苯環的 30 種振動模式，以及各種苯環衍生物的數種振動模式及頻率，2,4-雙氟苯甲醚屬於 1,2,4-Tri-"light" 系統，圖二十九即為此類衍生物的振動模式。因此，利用這些資訊及相似分子的振動模式與理論計算得到的基態振動模式作比較，可完成基態的標定工作。

(c) 將基態、第一電子激發態及離子態計算結果比對，分子振動運動行為於電子態間相似且振動頻率落在相同區間，分別得到第一電子激發態、離子態的標定結果，並與光譜進一步比對，如表一所示，即完成譜峰標定之工作。表二為利用不同的理論計算方法所得之第一電子激發態躍遷能及誤差值，表三為用理論計算所得之游離能及誤差值。

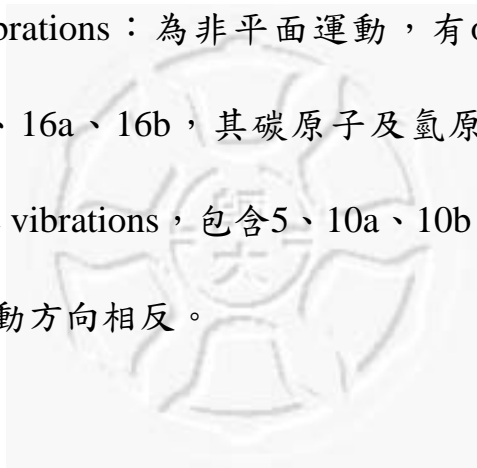
苯環的振動模式可分為三類：

(1) tangential vibrations：為平面運動，可分為 carbon-carbon stretching vibrations，包含 8a、8b、19a、19b、14；C-H(X) in-plane bending

vibrations, X 為取代基連接苯環的第一個原子, 包含 3、9a、9b、15、18a、18b, 所以觀察到的振動運動隨分子系統而異。

(2) radical vibrations: 為平面運動, 可分為 C-H(X) stretching vibrations, 包含 2、7a、7b、13、20a、20b; radial skeletal vibrations, 包含 1、12、6a、6b, 其不同於 tangential vibrations 的是其振動方式是沿著中心與六個角的直線上, 而 tangential vibrations 則是偏離這些直線的運動。

(3) out-of-plane vibrations: 為非平面運動, 有 out-of plane skeletal vibrations, 包含 4、16a、16b, 其碳原子及氫原子振動方向相同; C-H(X) out-of-plane vibrations, 包含 5、10a、10b、11、17a、17b, 其碳原子及氫原子振動方向相反。



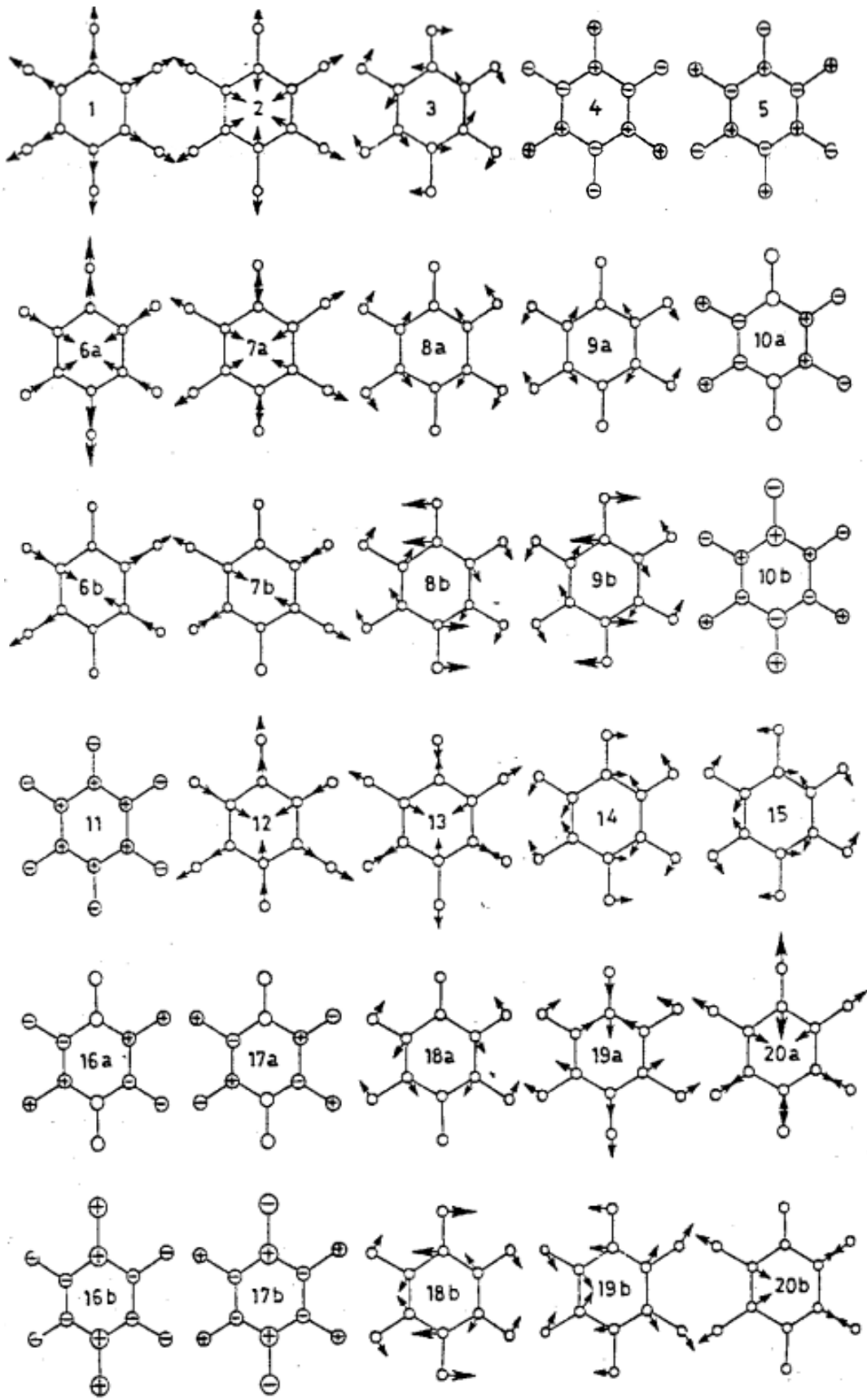


圖 二十八 苯環的三十種振動基本模式

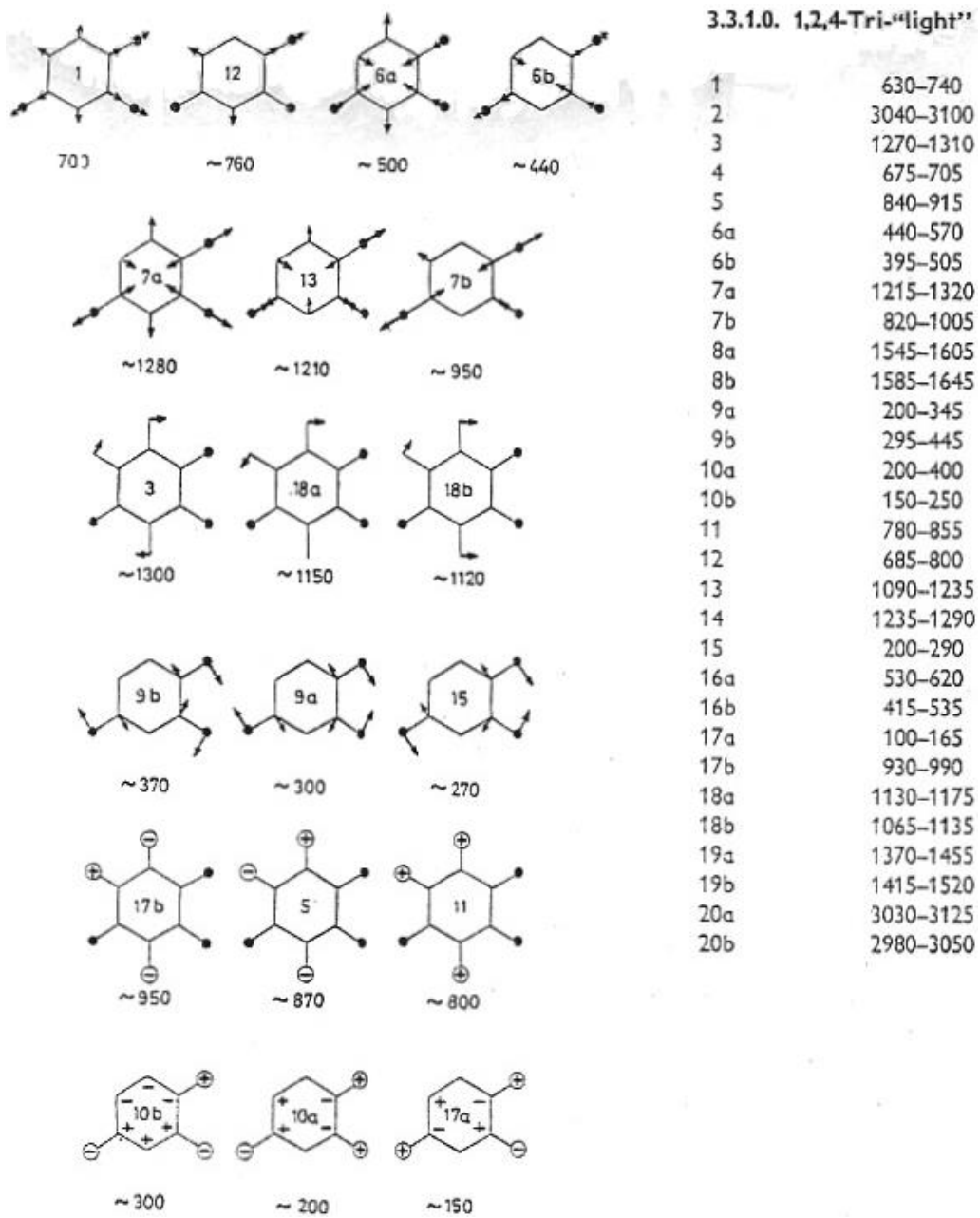


圖 二十九 苯環衍生物 1,2,4-Tri-“light”系統的振動頻率範圍

表一 2,4-雙氟苯甲醚於  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $D_0$  的譜峰頻率、理論計算數值、

光譜標定及運動模式描述

理論計算由 restricted、time-dependent 及 unrestricted

B3PW91/6-311++G(d,p)而得。

$S_0$		$S_1$		$D_0$		Approximate description <sup>a</sup>
Exp.	Cal. <sup>b</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>d</sup>	Exp. <sup>c</sup>	Cal. <sup>e</sup>	
In-plane ring modes						
	3226		3195		3227	2, vCH
	3225		3131		3232	20a, vCH
	3211		3216		3218	20b, vCH
	1678		1552		1665	8b, vCC
	1653		1491		1509	8a, vCC
	1554		1432		1556	19b, vCC
	1475		1364		1536	19a, vCC
	1371		1406		1387	14, vCC
	1329		1299		1422	7a, $\beta$ CCC
	1281		1244		1326	3, $\beta$ CH
	1164		1186		1150	18a, $\beta$ CH
	1127		1053		1190	18b, $\beta$ CH
	1073		1010		990	13, vCO
	984		922		963	7b, $\beta$ CCC
	780	736	764	743	768	1, breathing
	727	693	699		722	12, $\beta$ CCC
	514	438	454	476	496	6a, $\beta$ CCC
	471		414		453	6b, $\beta$ CCC
	378		380		383	9b, $\beta$ CF, $\beta$ CH
	307	298	297	313	314	9a, $\beta$ CF
	210	216	204	199	199	15, $\beta$ C-OCH
Out-of-plane ring modes						
	906		782		961	17b, $\gamma$ CH
	858		608		876	5, $\gamma$ CH
	802		717		815	11, $\gamma$ CH
	710		653		706	4, $\gamma$ CCC

609	516	546		613	16a, $\gamma$ CCC
466		586		466	16b, $\gamma$ CCC
385		340		329	10a, $\gamma$ CO
235		128		205	10b, $\gamma$ CF
148		277		175	17a, $\gamma$ CO
OCH <sub>3</sub> modes					
3153		3173		3207	$\nu$ CH (asym.)
3078		3122		3160	$\nu$ CH (asym.)
3012		3041		3063	$\nu$ CH (sym.)
1498		1487		1485	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1487		1477		1480	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1466		1460		1458	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1246		1175		1244	$\nu$ O-CH <sub>3</sub>
1201		1141		1213	$\delta$ CH <sub>3</sub>
1167		1121		1146	$\delta$ CH <sub>3</sub>
615		163		610	$\beta$ COC
238	122	128	174	138	$\tau$ CH <sub>3</sub>
75		43		89	$\gamma$ C-OCH <sub>3</sub>

<sup>a</sup>  $\tau$ —torsion,  $\nu$ —stretching,  $\beta$ —in-plane bending,  $\gamma$ —out-of-plane bending,  
 $\delta$ —substituent bending.

<sup>b</sup> Restricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for S<sub>0</sub> state are presented without scaling.

<sup>c</sup> This work.

<sup>d</sup> Restricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for S<sub>1</sub> state are presented without scaling.

<sup>e</sup> Unrestricted B3PW91/6-311G(d,p) calculation for D<sub>0</sub> state are presented without scaling.

表 二 利用各種不同計算方法所得 2,4-雙氟苯甲醚之躍遷能量及其誤差值。

Method	$E_1(\text{cm}^{-1})$	Dev.(%)
1C-R2PI experiment	$35556 \pm 2$	
HF/6-311++G(d,p)	45563	28.1
TD-B3PW91/6-311++G(d,p)	36341	2.2
TD-B3PW91/6-311++G(d,p)	36664	3.1

表 三 利用各種不同計算方法所得 2,4-雙氟苯甲醚之游離能及其誤差值。

Method	IE( $\text{cm}^{-1}$ )	Dev.(%)
2C-R2PI experiment	$67568 \pm 10$	
MATI experiment	$67568 \pm 5$	
UHF/6-311++G(d,p)	57791	-14.5
UB3PW91/6-311++G(d,p)	66254	-1.9
UB3PW91/6-311++G(d,p)	66230	-1.9

## 七、 實驗結果

2,4-雙氟苯甲醚具有 16 個原子，故都具有  $3N-6 = 3 \times 16 - 6 = 42$  種正規振動模式(normal vibrations)，其中 30 種為苯環之振動，所以我們依照 Wilson 系統[74]之名稱來進行命名及譜線標定。根據 Varsanyi 和 Szoke 對苯衍生物振動光譜編號原則，2,4-雙氟苯甲醚屬於 1,2,4-tri-light 系統。

### 1. 2,4-雙氟苯甲醚之第一電子激發態振動光譜

要使用何種光譜方法來記錄 vibronic spectrum，取決於電子態躍遷能量( $E_1$ )和游離能(IE)大小之差異：當  $E_1$  大於 IE 的一半，則可使用 1C-R2PI；若  $E_1$  大於 IE 的一半太多時，會使光譜的雜訊變大，這種情況就不適合用 1C-R2PI 光譜方法來取得分子的 vibronic spectrum。在前段論文中，有提到 2,4-雙氟苯甲醚的預估躍遷能量圖，如圖 十九所示，預測值  $E_1$  為  $35374 \text{ cm}^{-1}$ 、IE 為  $67392 \text{ cm}^{-1}$ ，所以我們選用單色共振雙光子游離(1C-R2PI)光譜術成功記錄了 2,4-雙氟苯甲醚的第一電子激發態振動光譜(vibronic spectrum)，實驗結果顯示光譜品質良好，故無需採用 2C-R2PI。

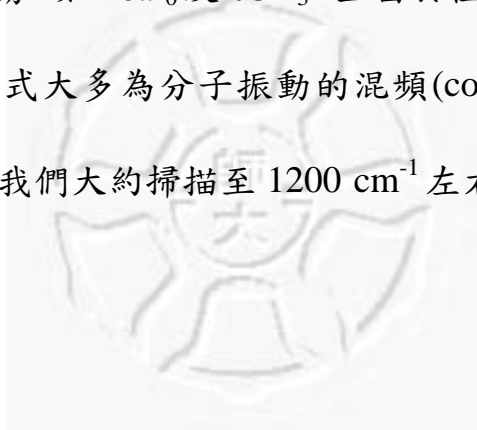
圖 三十為 2,4-雙氟苯甲醚藉由單色共振雙光子游離光譜術所得之 vibronic spectrum，顯示第一電子躍遷能為  $35556 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，比預測

值( $35374\text{ cm}^{-1}$ )只大  $182\text{ cm}^{-1}$ ，這結果顯示出以 additivity rule 的確能有效地幫助我們很快找到  $S_10^0$ (band origin)。光譜的 Y 軸為離子的相對強度，X 軸則是以  $S_10^0$ (band origin)為基準，其他譜峰相對於  $S_10^0$  的能量大小，也就是 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_1$  電子激發態之每一個振動模式的振動頻率。完整的振動光譜標定包涵振動模式描述記錄於表四，表中以 Wilson notation 來表示芳香環系統之各種振動模式， $n^{\nu'}$  代表某一振動模式從基態的  $\nu'$  躍遷至第一電子激發態的  $\nu$ 。此外，我們也利用 TD-B3PW91/6-311++G(d,p)的理論計算來輔助完成譜線標定的工作，藉由理論計算得到的第一電子激發態各個振動模式的振動頻率，計算得到之振動頻率無需乘以修正係數來加以修正，因為理論計算得到的振動頻率和實驗測得之振動頻率相當吻合。

在圖 三十 2,4-雙氟苯甲醚之第一電子激發態振動光譜圖中，相對於  $S_10^0$  位移  $216\text{ cm}^{-1}$ 、 $298\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $15^1_0$ 、 $9a^1_0$  振動模式，主要是碳氟鍵及碳氧鍵之平面彎曲運動(in-plane bending)；相對於  $S_10^0$  位移  $438\text{ cm}^{-1}$ 、 $693\text{ cm}^{-1}$ 、 $736\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $6a^1_0$ 、 $12^1_0$ 、 $1^1_0$  振動模式，主要是苯環上碳碳鍵的 in-plane bending，會造成苯環的形變(ring deformation)；相對於  $S_10^0$  位移  $516\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $16a^1_0$ ，為苯環上碳碳鍵及碳氫鍵之非平面運動(out-of plane bending)；相對於  $S_10^0$  位移  $122\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $\tau\text{CH}_3$ ，是甲基非

平面扭曲(torsion motion)運動；相對於  $S_10_0$  位移  $76\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $X^1_0$ ，因在理論計算中找不到相對應之振動頻率和振動模式，故以 X 稱之；而相對於  $S_10_0$  位移  $812\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $X^1_01^1_0$ ，其為  $X^1_0$  及  $1^1_0$  兩個振動模式之混頻，和  $1^1_0$  一樣會使苯環形變；詳細分子振動模式請見圖 三十一。

從實驗所得之 vibronic spectrum 可以發現，其活性振動模式(active vibration)大多為平面的振動，如  $15^1_0$ 、 $9a^1_0$ 、 $6a^1_0$ 、 $12^1_0$  及  $1^1_0$ ，只有少數為非平面的振動，如  $16a^1_0$  及  $\tau\text{CH}_3$ ，且由於位移  $1200\text{ cm}^{-1}$  以上，所觀察到的振動模式大多為分子振動的混頻(combination)或者倍頻(overtone)出現，故我們大約掃描至  $1200\text{ cm}^{-1}$  左右即可觀察到大部分常見的活性振動。



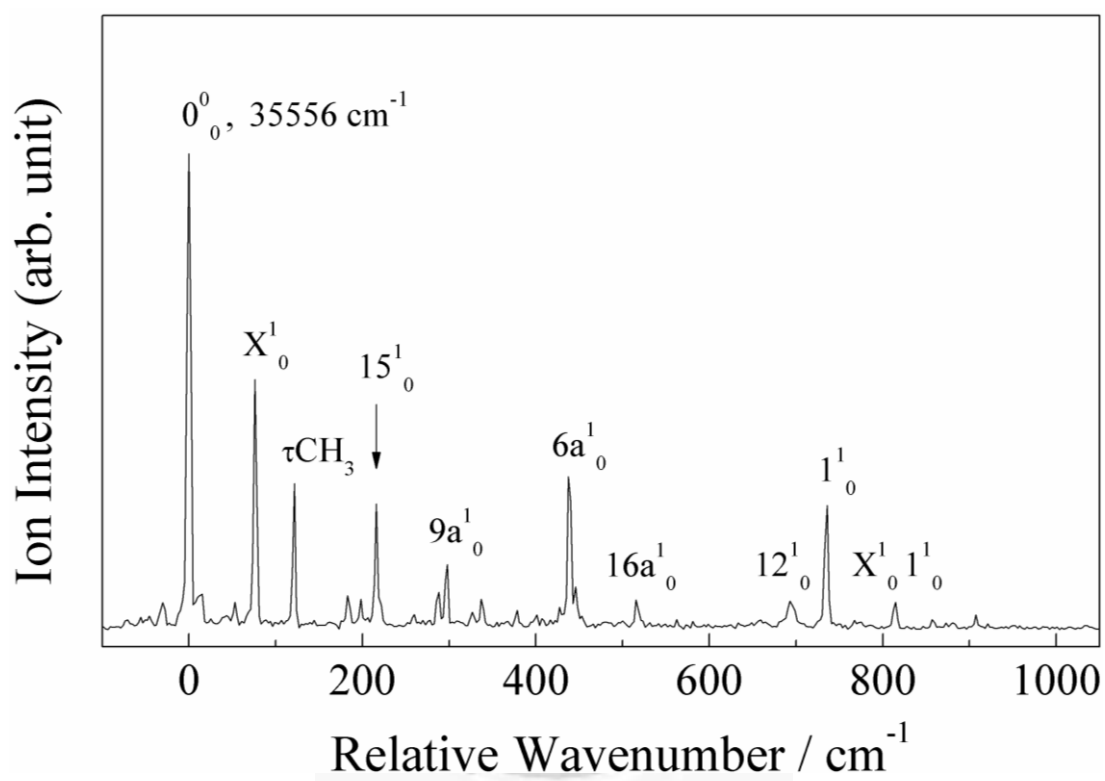


圖 三十 2,4-雙氟苯甲醚之第一電子激發態振動光譜圖

表 四 2,4-雙氟苯甲醚的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、光譜判定及運動模式概述<sup>a</sup>

Exp.	Cal.	Assignment and approximate description <sup>b</sup>
0		$0^0_0$ , band origin
76		$X^1_0$
122	128	$\tau\text{CH}_3$ (torsion)
216	204	$15^1_0$ , $\beta(\text{C-OCH}_3)$ , $\beta(\text{CF})$
298	297	$9a^1_0$ , $\beta(\text{CF})$ , $\beta(\text{C-OCH}_3)$
438	454	$6a^1_0$ , $\beta(\text{CCC})$
516	546	$16a^1_0$ , $\gamma(\text{CCC})$ , $\gamma(\text{CH})$
693	699	$12^1_0$ , $\beta(\text{CCC})$
736	764	$1^1_0$ , breathing
812		$X^1_0 1^1_0$

<sup>a</sup> 實驗數值是相對於零振動態  $S_1 0^0_0$  ( $35556 \text{ cm}^{-1}$ ) 的數值，計算值則是以 TD-B3PW91/6-311++G(d,p) 為基底函數計算得到的頻率。

<sup>b</sup>  $\tau$  代表扭曲(torsion)； $\beta$  代表平面彎曲運動(in-plane bending)；

$\gamma$  代表非平面彎曲運動(out-of-plane bending)。

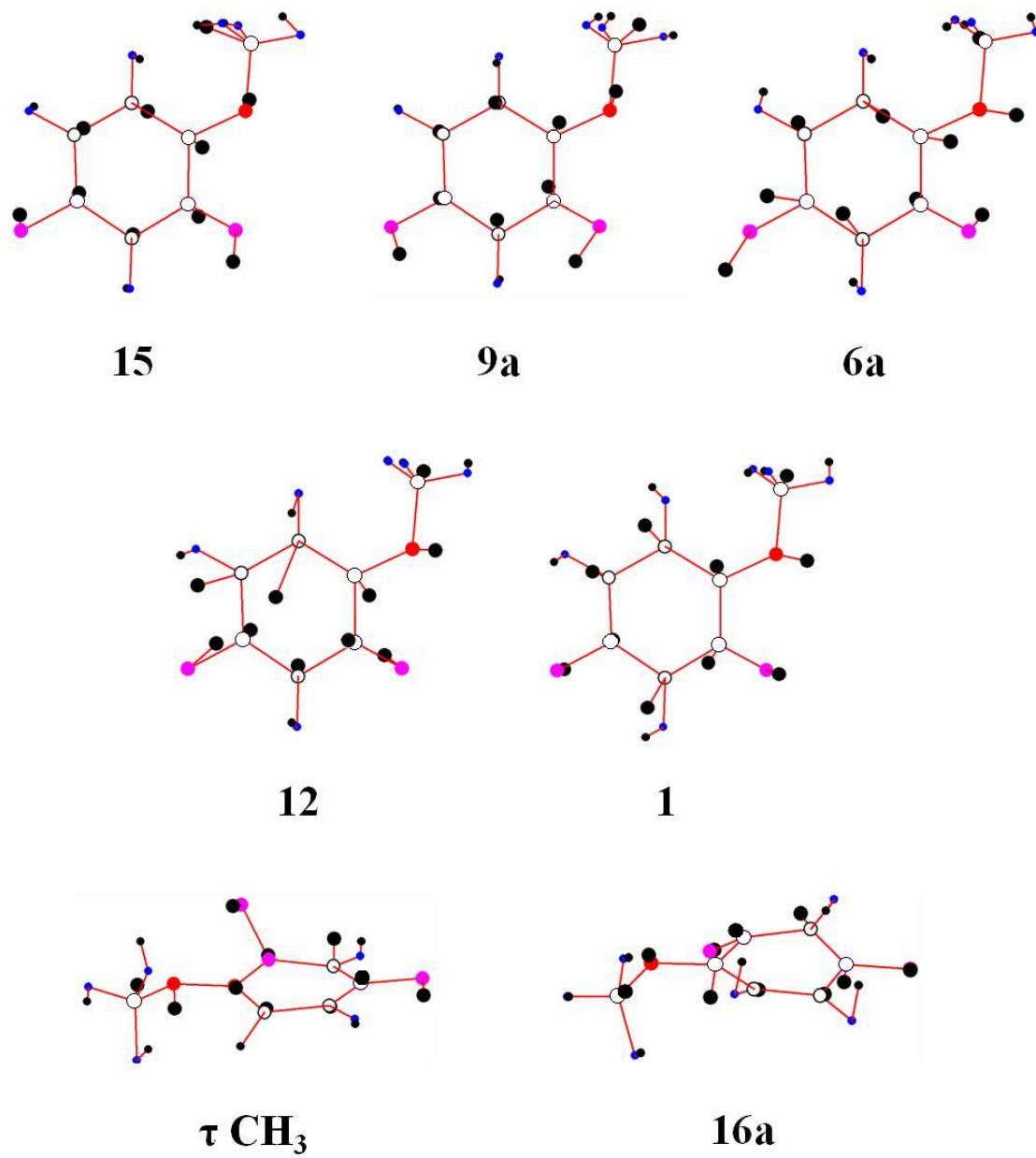


圖 三十一 2,4-雙氟苯甲醯於第一電子激發態之振動模式

## 2. 2,4-雙氟苯甲醚之 PIE curve 及 MATI 光譜對照圖

在進行MATI實驗之前，我們先固定第一道雷射頻率在 $S_10^0$  ( $35556\text{ cm}^{-1}$ )的位置，掃描第二道雷射光頻率，所得之光譜即為光游離效率曲線(PIE curve)，如圖 三十二(a)，X軸為兩道雷射之光子能量總和，Y軸為相對訊號強度。當兩道雷射光能量和未達游離能時，記錄的是非共振吸收而游離的離子訊號，所以實驗時，利用衰減片減低第一道雷射光能量，將直接離子訊號降低至10 cnts左右，當第二道雷射光能量漸升高至游離能範圍，此時離子訊號呈階梯狀上升，強度明顯增加，可得分子的游離能。

離子訊號呈階梯狀上升的初期，離子訊號由吸收第一道雷射光產生之直接離子與雷德堡態的分子所貢獻；當兩道雷射光能量和超過游離能，離子訊號為吸收第一道雷射光產生之直接離子、雷德堡態的分子及分別吸收兩道光以致游離的訊號加總。考量上述結果，我們取PIE curve階梯狀上升的高能端為游離能，這時的離子訊號大約450 cnts。分析光譜結果得到2,4-雙氟苯甲醚的游離能為 $67568 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ，其測量不準度主要來自雷射的能量不準度、直接離子動能分佈等。

在2C-R2PI實驗中沒有施加U1脈衝電場，而MATI實驗則有施加U1脈衝電場，如圖 三十二(b)所示，其為2,4-雙氟苯甲醚經由 $S_10^0$  ( $35556\text{ cm}^{-1}$ )為中間態所得到的譜峰。當兩道雷射光能量總和小於

游離能時，由 1C-R2PI 產生的直接離子會被 U1 脈衝電場拉掉，故訊號幾乎為零；當兩道雷射光能量總和接近游離能時，1C-R2PI 造成的離子訊號會被 U1 脈衝電場拉掉，但高雷德堡態分子因為保持電中性，故不受 U1 脈衝電場影響而繼續飛行，最後在經過 U2-U3 脈衝電場游離後產生離子訊號；而當第二道雷射光能量超過游離能時，1C-R2PI 及 2C-R2PI 造成的直接離子也會被 U1 脈衝電場拉走，故在此區的離子訊號也幾乎為零，這是 MATI 與 PIE curve 最大之差別。

在決定游離能時，由於 MATI 光譜所測得的訊號是來自於處於高雷德堡態的分子，所以譜峰的最高點實際上是略低於游離能，因此我們選擇譜峰的高能量處作為游離能，一般將游離能定在譜峰高度 1/3 到 1/4 的高能量處，另外，還需考慮 U1 脈衝電場產生之 Stark effect 造成的游離能下降，所以要加上  $4F^{1/2} \text{ cm}^{-1}$  的修正值，而本實驗使用的 U1 脈衝電場為 -1 V/cm，因此需加上修正值  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。根據此方法所得之游離能為  $67568 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，換算成電子伏特為  $8.3774 \pm 0.0006 \text{ eV}$ ，同時，我們也利用 UB3PW91/6-311++G\*\* 進行理論計算，所得之游離能為  $66230 \text{ cm}^{-1}$ ，與 MATI 實驗所得之結果一致，誤差僅有 2.0 %。

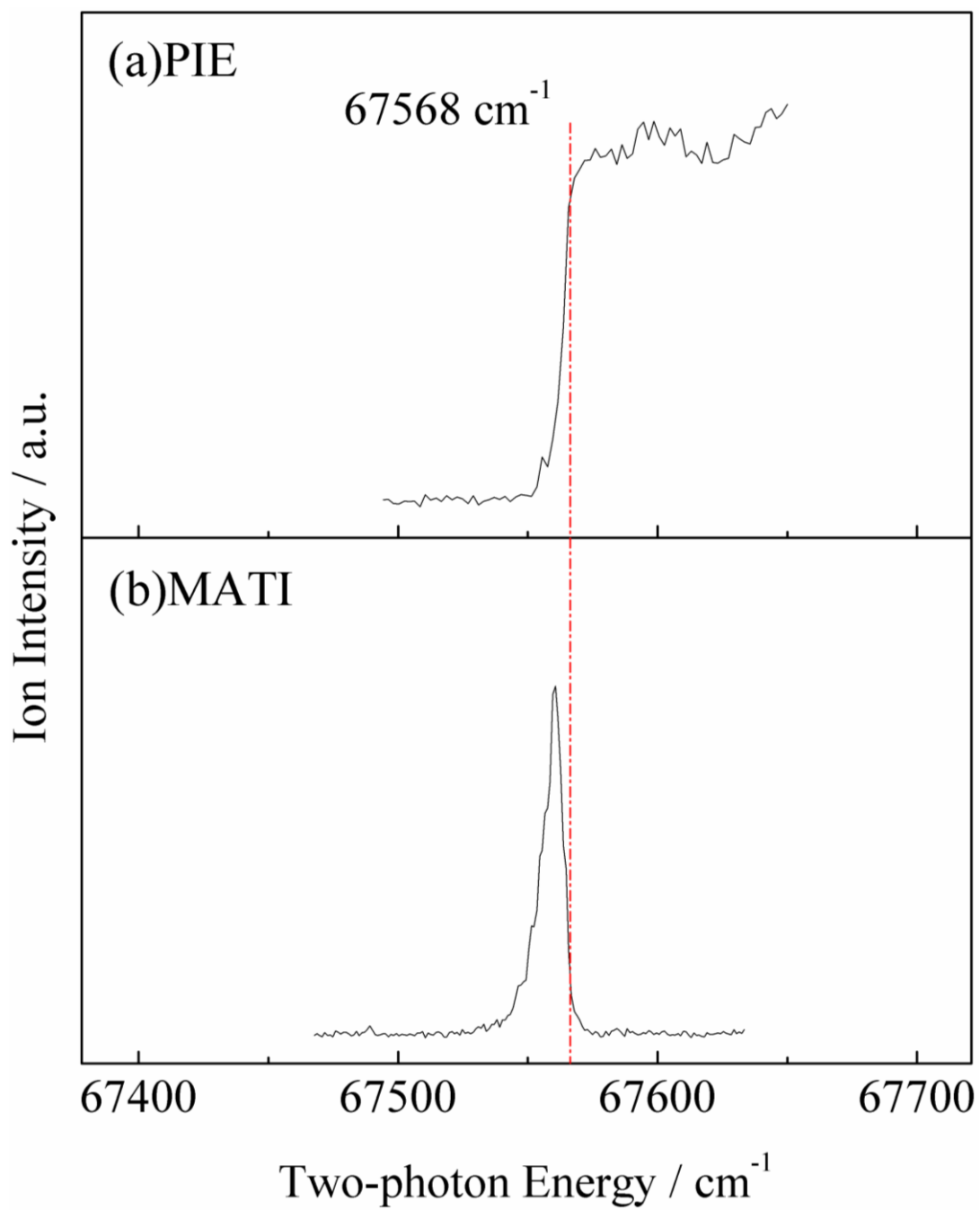


圖 三十二 2,4-雙氟苯甲醚的 PIE curve 和 MATI 光譜對照圖

### 3. 2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖

圖 三十三和圖 三十四為 2,4-雙氟苯甲醚在 vibronic spectrum 中，選擇振動頻率較強的  $0_0^0$ 、 $X_0^1$ 、 $\tau\text{CH}_3$ 、 $15_0^1$ 、 $9a_0^1$ 、 $6a_0^1$ 、 $1_0^1$  譜峰作為中間態，進行 MATI 實驗，掃描而得到的 MATI 光譜。圖 三十三(a)是以  $S_10^0$  為中間態所得之 MATI 光譜，振動頻率最低、訊號最強之譜峰為游離基態的零振動態  $D_00^+$ ，譜峰高度 1/3 至 1/4 的高能量處，即為 2,4-雙氟苯甲醚的游離能。所有 MATI 光譜的橫軸都以  $D_00^+$  為基準，其他譜峰則為相對於  $D_00^+$  的振動模式之振動頻率。

圖 三十三(a)中相對於  $D_00^+$  位移  $203\text{ cm}^{-1}$ 、 $405\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $15^1$  及  $15^2$  (為  $15^1$  的倍頻)，為碳氟鍵及碳氧鍵之 in-plane bending；相對於  $D_00^+$  位移  $443\text{ cm}^{-1}$ 、 $483\text{ cm}^{-1}$ 、 $710\text{ cm}^{-1}$ 、 $751\text{ cm}^{-1}$ 、 $878\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 $12^1$ 、 $1^1$ 、 $6b^2$  (為  $6b^1$  的倍頻)，為苯環碳碳鍵的 in-plane bending；相對於  $D_00^+$  位移  $535\text{ cm}^{-1}$ 、 $597\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $16b^1$  及  $16a^1$ ，為苯環上碳碳鍵及碳氫鍵之 out-of-plane bending；而相對於  $D_00^+$  位移  $960\text{ cm}^{-1}$ 、 $1124\text{ cm}^{-1}$ 、 $1162\text{ cm}^{-1}$  的高能量譜峰，分別標定為  $15^11^1$ 、 $15^212^1$ 、 $15^21^1$ ，為分子振動模式的混頻。由此可知若譜峰相對於  $D_00^+$  位移  $1000\text{ cm}^{-1}$  以上時，大都為倍頻或者混頻，故光譜的掃描範圍為  $1200\text{ cm}^{-1}$  左右即可。

圖 三十三(b)是以  $S_1X^1$  為中間態所得之 MATI 光譜，在理論計算

中找不到相對應之振動頻率與振動模式，故以 X 稱之。相對於  $D_0^+$  位移  $174\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $\tau\text{CH}_3$ ，為甲基的扭曲(torsion)運動；相對於  $D_0^+$  位移  $199\text{ cm}^{-1}$ 、 $290\text{ cm}^{-1}$ 、 $382\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $15^1$ 、 $9a^1$ 、 $9b^1$ ，為碳氟鍵及碳氧鍵之 in-plane bending；相對於  $D_0^+$  位移  $447\text{ cm}^{-1}$ 、 $484\text{ cm}^{-1}$ 、 $709\text{ cm}^{-1}$ 、 $747\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 $12^1$ 、 $1^1$ ，為苯環上碳碳鍵的 in-plane bending，會造成苯環的形變(ring deformation)；相對於  $D_0^+$  位移  $265\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $10a^1$ ，為碳氧鍵及碳氟鍵之 out-of-plane bending；相對於  $D_0^+$  位移  $588\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $16a^1$ ，為苯環上碳碳鍵及碳氫鍵之 out-of-plane bending；而相對於  $D_0^+$  位移  $960\text{ cm}^{-1}$  的譜峰，標定為  $15^1 1^1$ ，為  $15^1$  及  $1^1$  兩個分子振動模式之混頻。其中，訊號最強之譜峰為離子態的零振動態  $D_0^+$ ，其游離能與藉由  $S_1 0^0$  為中間態之實驗結果是一致的。通常藉由低頻之非平面運動模式為中間態，在離子態振動光譜其相同振動模式之譜峰較不明顯，甚至觀察不到，如鄰氟苯胺[29]、鄰甲基苯氨[43]之離子態振動光譜都有類似現象發生。

圖 三十三(c)是以  $S_1 \tau\text{CH}_3$  為中間態所得之 MATI 光譜，相對於  $D_0^+$  位移  $174\text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $\tau\text{CH}_3$ ，為甲基的扭曲(torsion)運動；相對於  $D_0^+$  位移  $240\text{ cm}^{-1}$ 、 $265\text{ cm}^{-1}$  的譜峰分別標定為  $10b^1$ 、 $10a^1$ ，為碳氧鍵及碳氟鍵之 out-of-plane bending；相對於  $D_0^+$  位移  $406\text{ cm}^{-1}$

的譜峰標定為  $15^2$  ( $15^1$  之倍頻), 為碳氟鍵和碳氧鍵之 in-plane bending; 相對於  $D_0 0^+$  位移  $531 \text{ cm}^{-1}$  譜峰標定為  $16b^1$ , 為苯環上碳碳鍵及碳氫鍵之 out-of-plane bending。訊號最強之譜峰為離子態的  $\tau\text{CH}_3$ , 可觀察到最強之活性振動與所選之中間態相同。

圖 三十四(a)是以  $S_1 15^1$  為中間態所得之 MATI 光譜, 相對於  $D_0 0^+$  位移  $265 \text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $10a^1$ , 為碳氟鍵和碳氧鍵之 out-of-plane bending; 可觀察到四個較少見的振動模式, 為相對於  $D_0 0^+$  位移  $648 \text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $4^1$ , 為苯環上碳碳鍵及碳氫鍵的 out-of-plane bending, 其碳原子和碳原子之間的振動方向相反, 碳原子和氫原子的振動方向相同; 另一個為相對於  $D_0 0^+$  位移  $804 \text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $11^1$ , 為苯環上碳氫鍵的 out-of-plane bending, 其碳原子和氫原子振動方向相反, 但氫原子和氫原子之間的振動方向相同; 另一個為相對於  $D_0 0^+$  位移  $915 \text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $17b^1$ , 為苯環碳氫鍵上之 out-of-plane bending, 其碳原子和氫原子的振動方向相反; 最後一個為相對於  $D_0 0^+$  位移  $1014 \text{ cm}^{-1}$  的譜峰標定為  $13^1$ , 為苯環碳碳鍵之 in-plane bending; 其餘大都為較常見的平面振動模式 ( $15^1$ 、 $9b^1$ ) 以及平面振動模式之倍頻 ( $15^2$ )、三頻 ( $15^3$ ) 和混頻 ( $9a^1 9b^1$ 、 $15^1 1^1$ 、 $15^2 1^1$ ), 其中  $15^1$  為訊號最強之譜峰, 和所選之中間態為相同之振動模式。

圖 三十四(b)是以  $S_1 9a^1$  為中間態所得之 MATI 光譜, 分子的振動

模式包含  $9a^1$ 、 $9b^1$ 、 $16b^1$ 、 $4^1$ 、 $12^1$ 、 $1^1$ 、 $11^1$ 、 $5^1$ 、 $17b^1$ 、 $13^1$  以及分子振動模式之混頻( $9a^1 9b^1$ )和倍頻( $16b^2$ )， $9a^1$  為訊號最強之譜峰，和中間態為相同之振動模式；圖 三十四(c)是以  $S_1 6a^1$  為中間態所得之 MATI 光譜，分子振動模式包含有  $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 $1^1$ 、 $7b^1$ 、 $13^1$  及分子振動模式之混頻( $9a^1 9b^1$ 、 $6b^1 6a^1$ 、 $15^2 1^1$ 、 $6b^1 1^1$ 、 $6a^1 1^1$ )，而訊號最強之譜峰為  $6a^1$ ，和中間態為相同的振動模式；圖 三十四(d)是以  $S_1 1^1$  為中間態所得之 MATI 光譜，觀察到的分子振動模式只有  $1^1$ ，其訊號最強之譜峰為  $1^1$ ，和中間態同樣為相同之振動模式。

其中，圖 三十三(a)、(c)及圖 三十四(a)、(b)、(c)、(d)為分別使用六個不同之中間態記錄的 MATI 光譜，從圖中可以發現最強之譜峰均與經過的中間態為相同的振動模式，而根據 Frank-Condon principle，若分子的兩個電子能階之間，原子核的平衡位置相似度越高，電子躍遷機率越大，就如同圖 三十三(a)、(c)及圖 三十四(a)、(b)、(c)、(d)所示，故與 Frank-Condon Principle 吻合。

由 MATI 的實驗結果可以發現圖 三十三(a)的訊噪比最好，光譜基線(Baseline)最平滑，這是因為  $S_1 0^0$  為中間態的緣故，由於處於中間態的分子數目充足，因此有利於吸收第二光子躍遷至離子態；圖 三十三(b)、(c)及圖 三十四(a)、(b)、(c)、(d)所經過之中間態強度都比  $S_1 0^0$  低，故訊噪比較差。

更詳細完整的 MATI 光譜標定工作記錄於表 五中，並加註簡單的振動模式描述及 Wilson notation。另外，我們也利用 UB3PW91/6-311++G\*\* 的理論計算方式來計算離子基態的振動頻率並輔助我們譜線標定的工作。



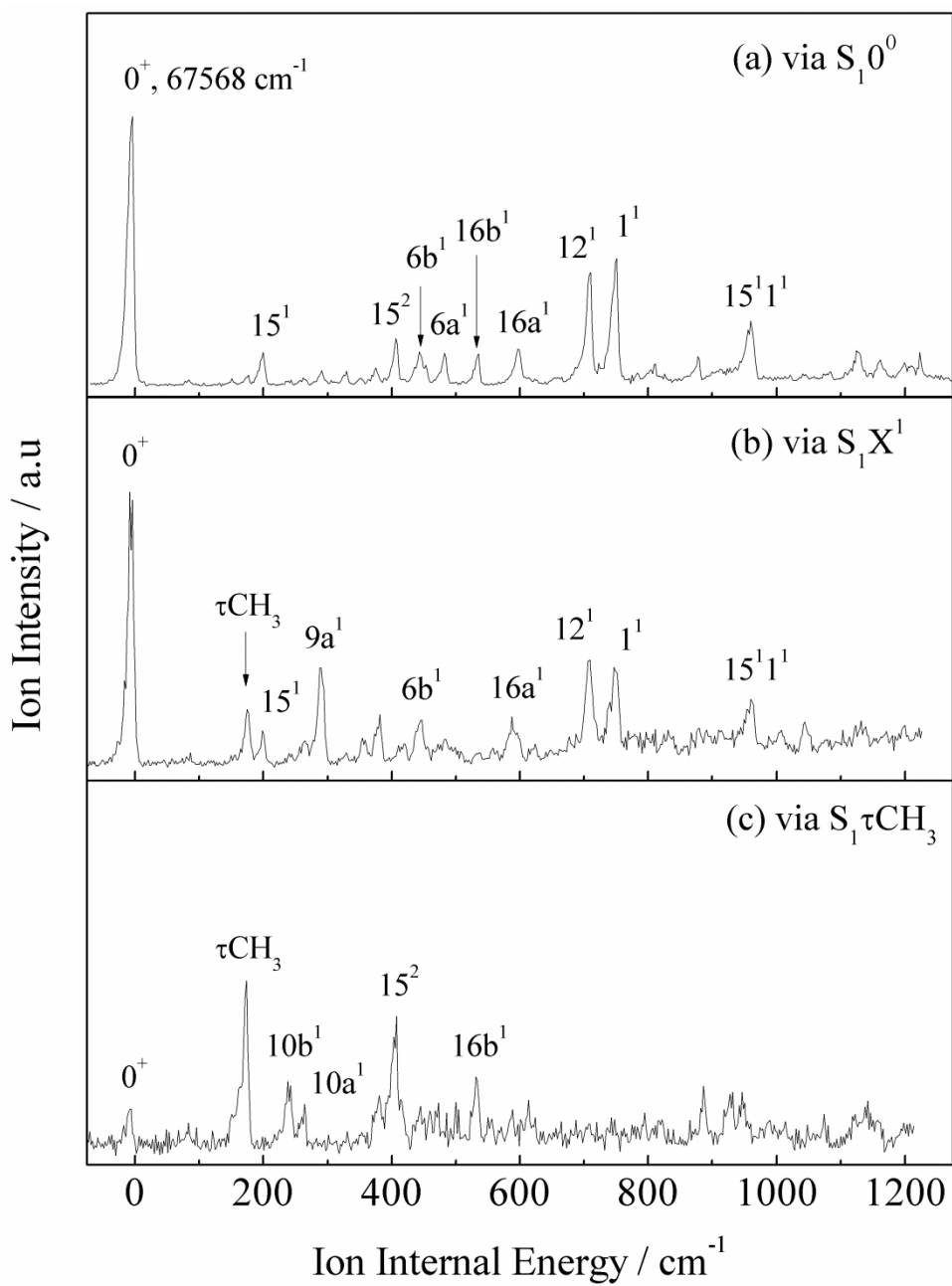


圖 三十三 2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖，分別以  
(a) $S_1 0^0$  (b) $X^1$  (c) $\tau\text{CH}_3$  為中間態

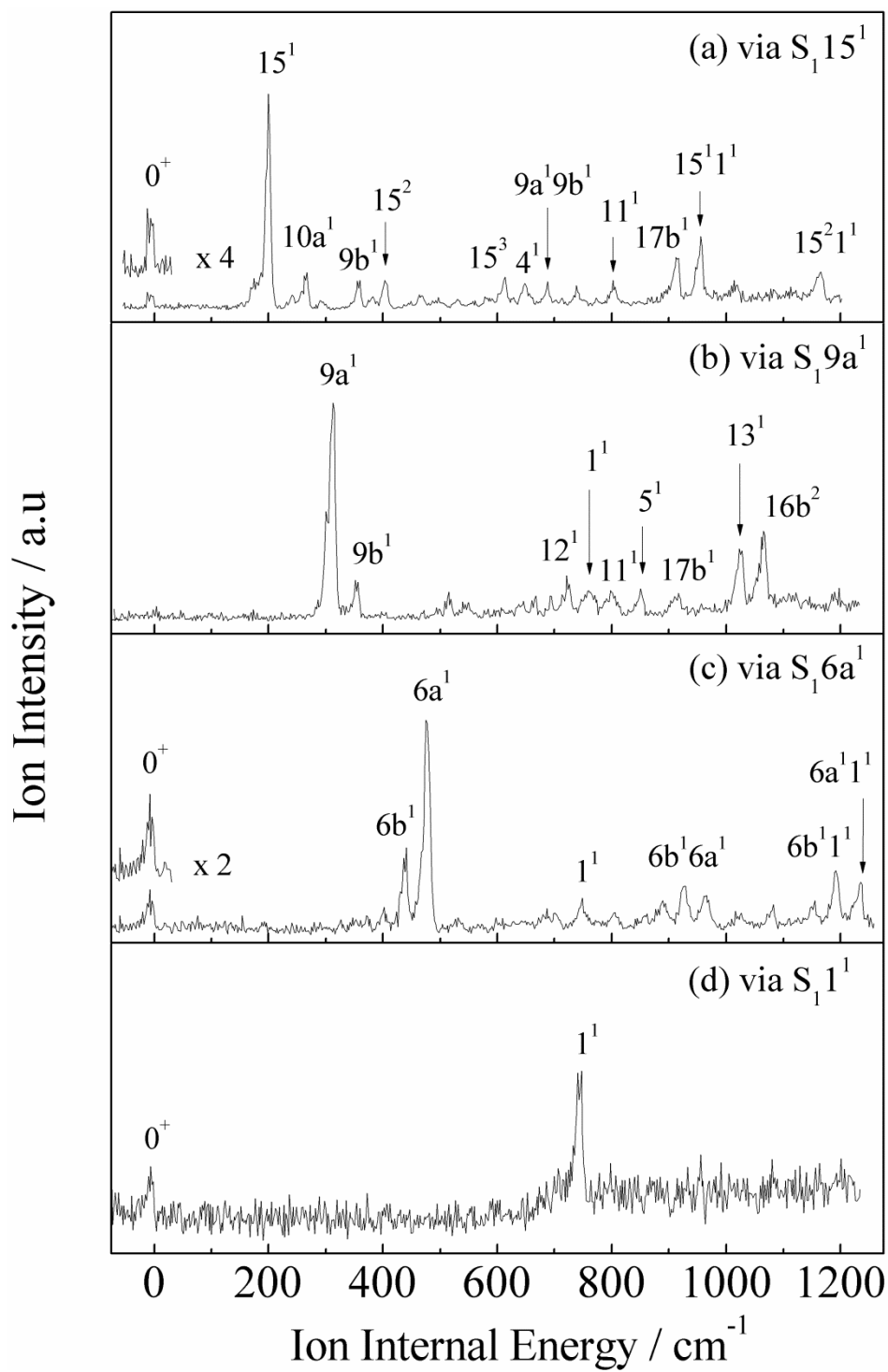


圖 三十四 2,4-雙氟苯甲醚之質量解析臨界游離光譜圖，分別以 (a) $15^1$  (b) $9a^1$  (c) $6a^1$  (d) $1^1$  為中間態

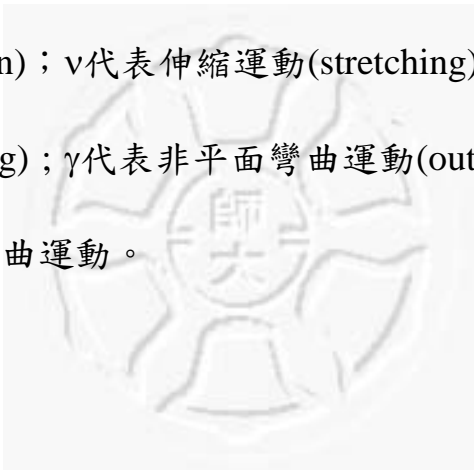
表 五 2,4-雙氟苯甲醚質量解析臨界游離光譜記錄之譜峰頻率、計算結果、光譜判定及運動模式概述<sup>a</sup>

Intermediate level in the S <sub>1</sub> state							Assignment and	
0 <sup>0</sup>	X <sup>1</sup>	τCH <sub>3</sub>	15 <sup>1</sup>	9a <sup>1</sup>	6a <sup>1</sup>	1 <sup>1</sup>	Cal.	approximate description <sup>b</sup>
	174	174					138	τCH <sub>3</sub> (torsion)
203	199		199				199	15 <sup>1</sup> , β(CF), β(C-OCH <sub>3</sub> )
		240					205	10b <sup>1</sup> , γ(C-OCH <sub>3</sub> ), γ(CF)
	265	265	265				329	10a <sup>1</sup> , γ(C-OCH <sub>3</sub> ), γ(CF)
	290			313			314	9a <sup>1</sup> , β(CF), β(C-OCH <sub>3</sub> )
	382		358	354			383	9b <sup>1</sup> , β(CF), β(CH)
405		406	403					15 <sup>2</sup>
443	447	445			439		453	6b <sup>1</sup> , β(CCC)
483	484	473			476		496	6a <sup>1</sup> , β(CCC)
535		531		546			466	16b <sup>1</sup> , γ(CCC), γ(CH)
597	588						613	16a <sup>1</sup> , γ(CCC), γ(CH)
			614					15 <sup>3</sup>
			648	646			706	4 <sup>1</sup> , γ(CCC), γ(CH)
			688	692	686			9a <sup>1</sup> 9b <sup>1</sup>
710	709			722			722	12 <sup>1</sup> , β(CCC)
			738					9b <sup>2</sup>
751	747			760	749	743	768	1 <sup>1</sup> , β(CCC)
			804	798			815	11 <sup>1</sup> , γ(CH)
				851			876	5 <sup>1</sup> , γ(CH)
878								6b <sup>2</sup>
			915	916			961	17b <sup>1</sup> , γ(CH)
					928			6b <sup>1</sup> 6a <sup>1</sup>
960	960		956					15 <sup>1</sup> 1 <sup>1</sup>

		964	963	$7b^1, \beta(\text{CCC}), \beta(\text{CH})$	
	1014	1025	1017	990	$13^1, \beta(\text{CCC})$
		1066			$16b^2$
		1083	1146		$\delta(\text{CH}_3)$
1124					$15^2 12^1$
1162	1165	1155			$15^2 1^1$
		1192			$6b^1 1^1$
		1235			$6a^1 1^1$

<sup>a</sup> 實驗數值是相對於零振動態  $D_0 0^+$  ( $67568 \text{ cm}^{-1}$ ) 的數值，計算值則是以 UB3PW91/6-311++G\*\* 為基底函數計算得到的頻率。

<sup>b</sup>  $\tau$  代表扭曲(torsion)； $\nu$ 代表伸縮運動(stretching)； $\beta$ 代表平面彎曲運動(in-plane bending)； $\gamma$ 代表非平面彎曲運動(out-of-plane bending)； $\delta$ 代表取代基的彎曲運動。



#### 4. 改變 U1 脈衝電場對於質量解析臨界游離光譜的影響

進行 MATI 實驗時，開啟 U1 脈衝電場所產生的 Stark effect 會造成分子游離能下降，而 U1 脈衝電場的大小所造成游離能改變程度，在文獻[75]上有提到，當高雷德堡態分子受到直流電場的影響時，所測得的游離能應為  $E_{SP} = IE(\text{真實游離能}) - 6F^{1/2}$ ，F 為外加電場， $F = \sqrt{(V/cm)}$ ，若是在使用脈衝電場的情況下，則公式為  $E_{SP} = IE - 4F^{1/2}$ 。故可探討藉由 U1 脈衝電場的改變，對實驗結果與理論來做對比，是否可利用修正值來得到真實游離能。

圖 三十五為利用 U1 脈衝電場分別經由(a)F=0.7 (b)F=1 (c)F=1.2 (d)F=1.4 所得到的 MATI 光譜，從圖 三十五可發現，當 U1 脈衝電場增加時，MATI 光譜譜峰有紅位移的趨勢，原因為在 MATI 實驗中施加的 U1 脈衝電場，是為了將直接離子與高雷德堡態的分子作分離，但是當 U1 脈衝電場能量增加時，原本處於高雷德堡態的分子，因 Stark effect 被脈衝電場破壞，而造成許多分子游離，故在 MATI 光譜上可以發現訊號值隨著 U1 脈衝電場的增加而減低。

我們利用 U1 脈衝電場對實驗所得到的游離能數值去做檢量線，如圖 三十六所示，得到斜率為-4.03，截距為  $67568 \text{ cm}^{-1}$ ，說明了由 Stark effect 所造成 IE 的下降值約為  $4F^{1/2}$ ，在沒有外加電場情況下之 IE 為  $67568 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，從實驗結果應證了在 MATI 實驗中所加的修正

值為正確的。



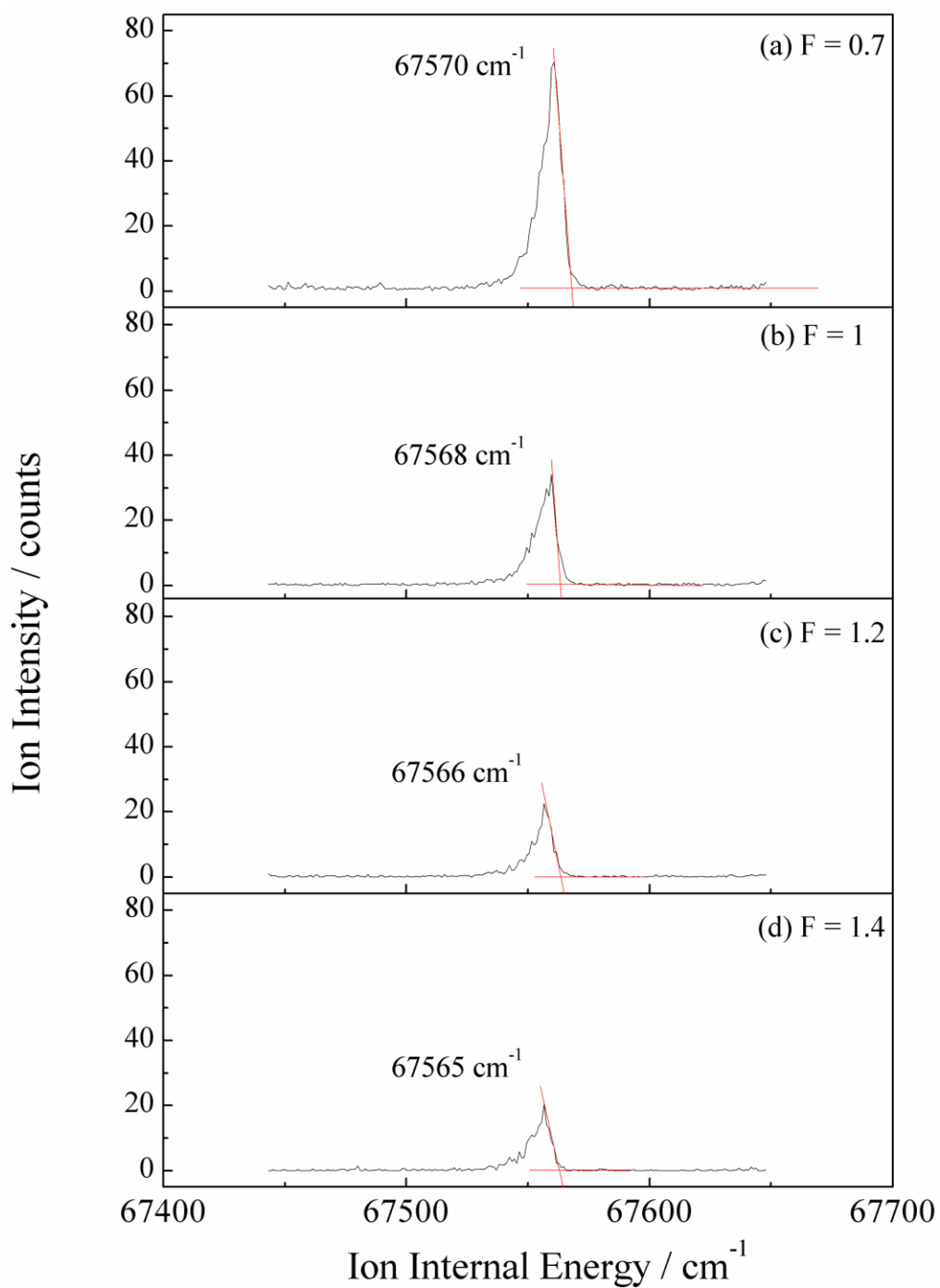


圖 三十五 U1 電場分別經由(a) $F = 0.7$ (b)  $F = 1$ (c)  $F = 1.2$ (d)  $F = 1.4$  所得到之 MATI 光譜圖

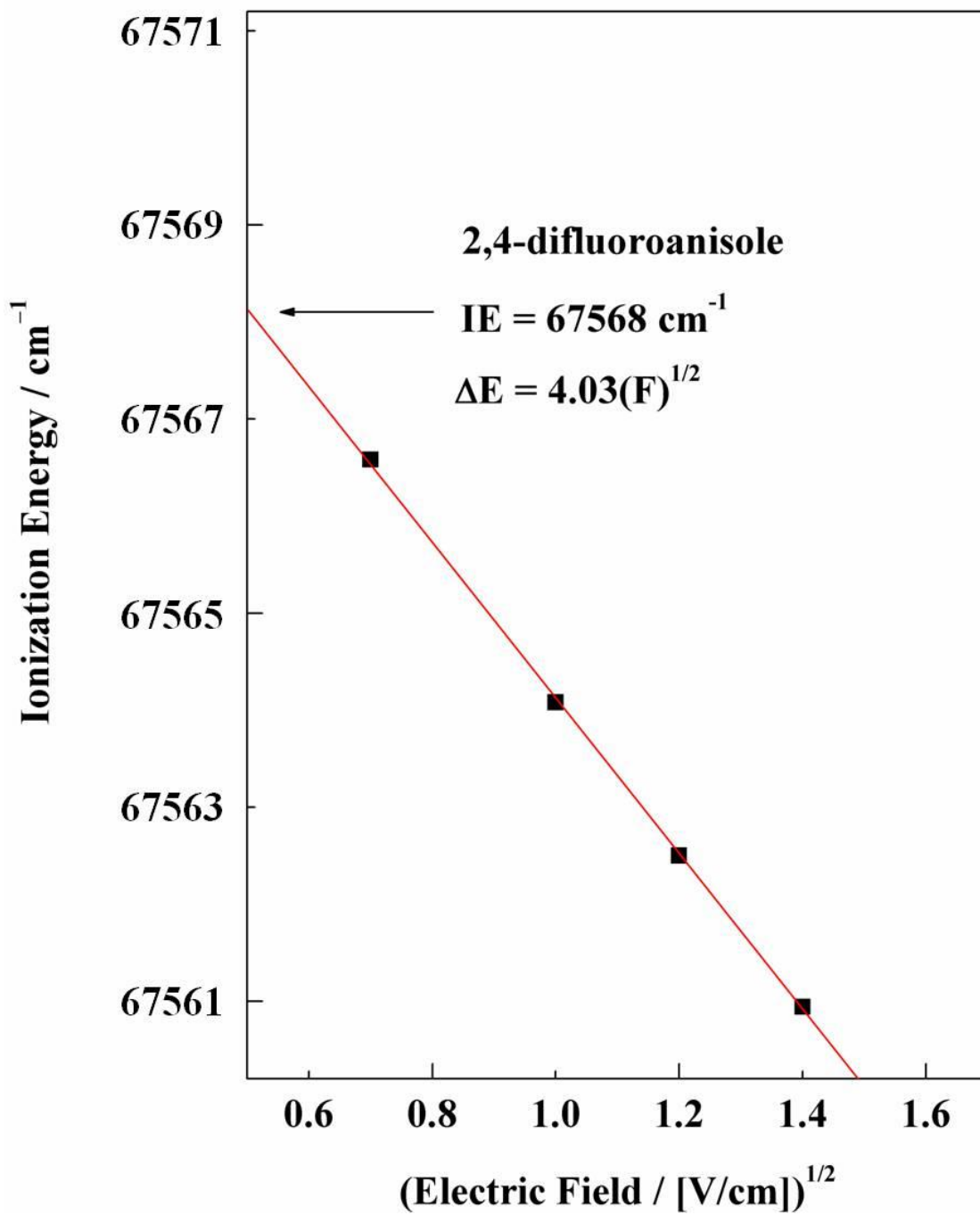


圖 三十六 以 U1 電場對游離能所作之檢量線

## 八、 結果討論

### 1. 躍遷能與游離能探討

比較苯甲醚分子上接上鹵素取代基形成之衍生物與苯甲醚之躍遷能與游離能大小，會出現吸收能量減少(紅移)或增加(藍移)的現象，可用兩個作用機制來說明此現象的發生：(1)誘導效應，因為鹵素屬於電負度較高之原子，可藉由與苯環間的 $\sigma$ 鍵，分散苯環上之電子密度。(2)共振效應，鹵素原子 p 軌域上的未鍵結電子對，可經由共振作用把電子給苯環，可改變苯環的電子密度，即鹵素原子之 p 軌域與苯環的 $\pi$ 分子軌域產生重疊(overlap)的現象。

表六為 2,4-雙氟苯甲醚及相關分子之躍遷能與游離能，從表中可發現，2,4-雙氟苯甲醚的  $S_1 \leftarrow S_0$  躍遷能小於苯甲醚  $827\text{ cm}^{-1}$ ，其顯示出甲氧基和氟原子上的電子皆會和苯環作用，可有效穩定苯甲醚分子，故  $S_1 \leftarrow S_0$  躍遷能才會有紅移的現象。

比較鄰氟苯甲醚、間氟苯甲醚及對氟苯甲醚系統，可發現 IE 之大小順序為 *meta*->*ortho*->*para*-，因為游離能是要將分子移除一價電子，雖然氟為一拉電子基，其依然具有孤對電子，會貢獻部分電子給苯環，將正電荷分散。當取代基在 *meta* 或 *para* 位向時，可藉由電子共振效應來穩定陽離子，使 IE 下降；當取代基在 *ortho* 位向，則無法共振將正電荷分散，故其 IE 最高。

另外，比較 2,4-雙氟苯胺及 2,4-雙氟苯甲醚的  $E_1$  和 IE 大小，皆為 2,4-雙氟苯甲醚  $>$  2,4-雙氟苯胺，其原因為分子於第一電子激發態時，會伴隨著苯環電子雲擴張，與取代基的交互作用會增強，當取代基原子電負度越大、與擴張的電子雲作用程度降低，則會導致  $E_1$  上升；當取代基原子電負度越小、與擴張的電子雲作用程度增加，會導致  $E_1$  下降。而電負度大小為  $O(-OCH_3) > N(-NH_2)$ ，故可得證  $E_1$  大小為 2,4-雙氟苯甲醚 ( $35556\text{ cm}^{-1}$ )  $>$  2,4-雙氟苯胺 ( $33294\text{ cm}^{-1}$ )。而游離能是拿走苯環取代基上的電子，所以要探討取代基推拉電子基之效益，若取代基為推電子基(例如： $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ )時，取代基會經由共振效應分散電子，使得苯環上的電子雲密度上升，電子受束縛減小，導致游離能降低；若取代基為拉電子基(例如： $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CN$ )時，取代基會經由誘導效應吸引電子，使得電子雲密度下降，電子受束縛增加，導致游離能上升。電負度大小為  $O(-OCH_3) > N(-NH_2)$ ，故 N 比 O 更容易釋放電子，使苯環上電子雲密度上升，要移走取代基上的電子會較容易，故 2,4-雙氟苯胺 ( $63935\text{ cm}^{-1}$ ) 的 IE 會較 2,4-雙氟苯甲醚 ( $67568\text{ cm}^{-1}$ ) 來的低。

而 3,4-雙氟苯甲醚和 2,4-雙氟苯甲醚之  $E_1$ 、IE 關係為 3,4-雙氟苯甲醚  $>$  2,4-雙氟苯甲醚。因高電負度之氟原子可藉由與苯環間之  $\sigma$  鍵分散苯環上之電子密度，其  $\pi$  軌域上之未鍵結電子對亦可共振進入

苯環內，與苯環之 $\pi$ 軌域產生重疊，此共振效應同樣可分散苯環之電子密度，故兩種效應都可穩定分子  $E_1$  和  $IE$ 。3,4-雙氟苯甲醚的兩個氟取代基分別位於間、對位，對位之氟原子可藉由共振效應將電子分散，間位氟原子則藉由誘導效應吸引電子；而 2,4-雙氟苯甲醚的兩個氟取代基位於鄰、對位，兩個氟原子都可藉由共振效應來分散電子。由上述可得知 2,4-雙氟苯甲醚的共振效應比 3,4-雙氟苯甲醚大，故 2,4-雙氟苯甲醚的  $E_1$  和  $IE$  也較 3,4-雙氟苯甲醚低。

而且 2,4-雙氟苯甲醚和 3,4-雙氟苯甲醚的  $E_1$  和  $IE$  值，我們也可由表 六的鄰、間、對氟苯甲醚之  $E_1$  和  $IE$  去推測，例如：3,4-雙氟苯甲醚推測之  $E_1$  為  $36383+436-1237=35582 \text{ cm}^{-1}$  (實際值為  $35711 \text{ cm}^{-1}$ )， $IE$  為  $66399+1905+38=68342 \text{ cm}^{-1}$  (實際值為  $68125 \text{ cm}^{-1}$ )； 2,4-雙氟苯甲醚推測之  $E_1$  為  $36383+228-1237=35374 \text{ cm}^{-1}$  (實際值為  $35556 \text{ cm}^{-1}$ )， $IE$  為  $66399+955+38=67392 \text{ cm}^{-1}$  (實際值為  $67568 \text{ cm}^{-1}$ )，推測的  $E_1$  和  $IE$  大小皆為 3,4-雙氟苯甲醚  $>$  2,4-雙氟苯甲醚，且推測之值和實際值差異不大，可成功得到其大小關係，但並不是每個分子都適用此方法。

表六 2,4-雙氟苯甲醚及相關分子之躍遷能與游離能

Molecule	$E_1$	$\delta E_1$	$E_2$	$\delta E_2$	IE	$\delta IE$
Anisole <sup>a</sup>	36383	0	30016	0	66399	0
2-Fluoroanisole <sup>b</sup>	36611	228	30743	727	67354	955
3-Fluoroanisole, cis <sup>c</sup>	36662	279	31205	1189	67867	1468
3-Fluoroanisole, trans <sup>c</sup>	36819	436	31485	1469	68304	1905
4-Fluoroanisole <sup>b</sup>	35146	-1237	31292	1276	66437	38
2,4-Difluoroaniline <sup>d</sup>	33294	-3089	30641	625	63935	-2464
3,4-Difluoroanisole, trans <sup>e</sup>	35711	-672	32414	2398	68125	1724
2,4-Difluoroanisole, trans <sup>f</sup>	35556	-827	32012	1996	67568	1169

<sup>a</sup> Ref. [36]

<sup>b</sup> Ref. [20]

<sup>c</sup> Ref. [21]

<sup>d</sup> Ref. [76]

<sup>e</sup> Ref. [22]

<sup>f</sup> This work

## 2. 分子振動之探討

我們在 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，較少觀察到非平面運動，主要是因為  $S_1 \leftarrow S_0$  之電子躍遷主要是苯環上之  $\pi$  電子激發至  $\pi^*$  軌域，導致苯環上之碳原子間的鍵強度以及平衡位置出現變化，此變化是因為共平面之  $\pi$  軌域其電子雲變的較為膨脹所導致，故我們所觀察到的多為平面運動； $D_0 \leftarrow S_1$  之游離過程，氧上的電子有一個被移除，但剩下的電子仍然兩苯環有很強的 overlap，所以為平面結構。而 MATI 光譜是藉由  $S_1$  之活性振動模式為中間態掃描而得，因此在 MATI 光譜中所觀察到的離子態振動模式也大多與  $S_1$  吻合，多為平面振動。

我們使用最大基底函數 6-311++G\*\* 搭配 HF 之理論計算結果比較，可發現 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_0$  和  $D_0$  時，苯環為平面結構，而在  $S_1$  時，苯環略變形為非平面結構，其原因為苯環上的電子雲膨脹以及取代基立體效應所造成之變形，因為 2,4-雙氟苯甲醚在第一電子激發態及離子態之苯環結構都和平面構形相似，說明了常見之活性振動應大多為平面運動，結構如圖 三十七所示。

分子振動能量之高低除了要考慮振動模式之種類(vibrational pattern)之外，還要考慮另外兩個因素，其一為振動頻率公式

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

， $\mu$  為縮簡質量(reduced mass)，故當分子接上較重之基團

時，縮簡質量變大則其振動頻率變小；其二則需再考慮化學鍵之強度，若化學鍵之強度變強，鍵長變短，則分子之振動能量會變大(給與較大之能量才能進行此振動)。

2,4-雙氟苯甲醚在第一電子激發態( $S_1$ )之 12 號及 1 號振動模式能量為  $693\text{ cm}^{-1}$ 、 $736\text{ cm}^{-1}$ ，苯甲醚為  $934\text{ cm}^{-1}$ 、 $757\text{ cm}^{-1}$ ；而 2,4-雙氟苯甲醚在離子態( $D_0$ )之 12 號及 1 號振動模式能量為  $710\text{ cm}^{-1}$ 、 $743\text{ cm}^{-1}$ ，苯甲醚為  $1039\text{ cm}^{-1}$ 、 $779\text{ cm}^{-1}$ ，可觀察到 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_1$  和  $D_0$  的兩種振動模式能量都比苯甲醚小(紅移)。此兩種振動模式 12 號和 1 號都屬於苯環上碳碳鍵之平面彎曲運動，會造成苯環形變，其 12 號振動模式主要為苯環上相互間隔的三個碳原子，同時靠近或遠離環中心，苯環會成倒三角形的放大或縮小；1 號振動模式為六個碳原子同時靠近或遠離環中心，造成苯環的縮小或放大，稱之為呼吸(breathing)運動。當振動中心的碳原子接上比氫原子質量更重的原子或基團，會造成縮簡質量(reduced mass,  $\mu$ )上升，導致分子振動能量下降，其在 12 號及 1 號之振動模式中，苯環上的碳原子有接上氟原子或甲氧基( $-\text{OCH}_3$ )基團，故可合理解釋振動能量出現紅移的現象，如圖 三十八、表 七及表 八所示。

表 九顯示了 2,4-雙氟苯甲醚於第一電子激發態與離子態之振動模式與振動頻率，分子於  $S_1$  之  $\tau\text{CH}_3$ 、9a、6a、12 及 1 號振動模式能

量分別為  $122\text{ cm}^{-1}$ 、 $298\text{ cm}^{-1}$ 、 $438\text{ cm}^{-1}$ 、 $693\text{ cm}^{-1}$ 、 $736\text{ cm}^{-1}$ ，而於  $D_0$  則分別為  $174\text{ cm}^{-1}$ 、 $313\text{ cm}^{-1}$ 、 $476\text{ cm}^{-1}$ 、 $710\text{ cm}^{-1}$ 、 $743\text{ cm}^{-1}$ ，可發現在  $D_0$  所觀察到之相同振動模式能量大都比  $S_1$  高，這是因為  $S_1 \leftarrow S_0$  之電子躍遷主要是苯環上之  $\pi$  電子激發至  $\pi^*$  軌域，因此在  $S_1$  態電子處於不穩定之反鍵結軌域(anti-bonding orbital)，故分子結構較為鬆散；於  $D_0$  態分子結構則較鋼硬(rigid)，結構較為穩固，導致與苯環有關之平面振動模式在  $S_1$  態之能量較低，此結果與已發表之文獻間氣苯胺[77]結果相符。



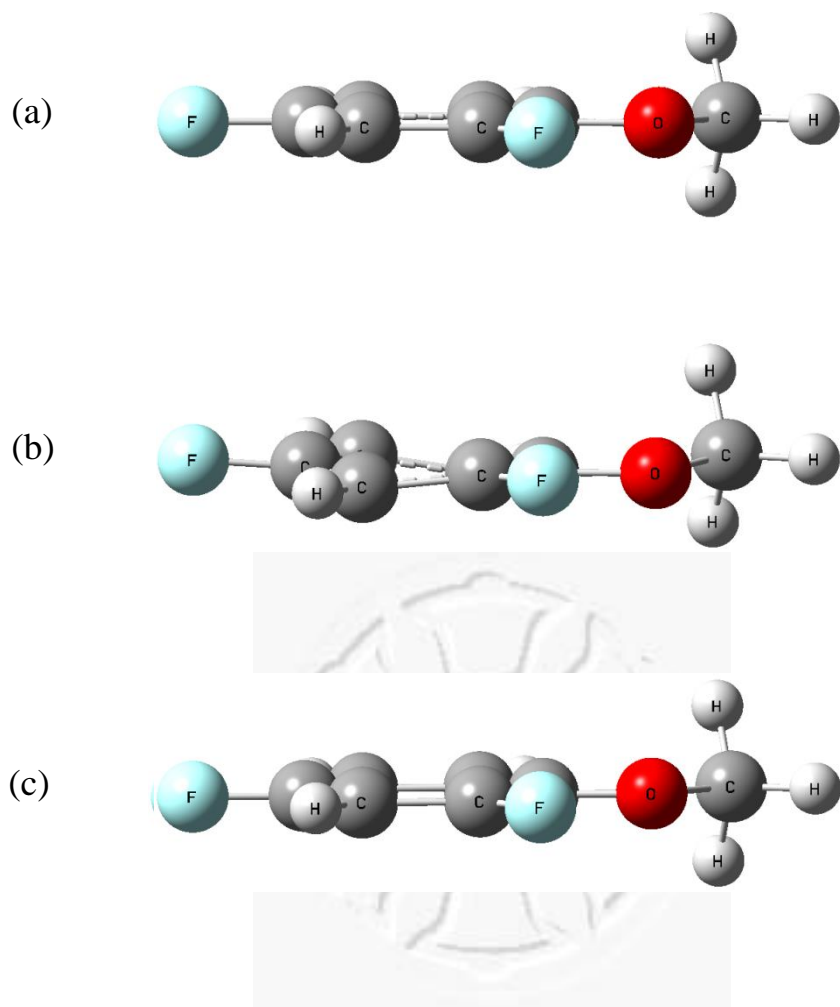


圖 三十七 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_0$ 、 $S_1$ 、 $D_0$  之分子結構示意圖

(a) 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_0$  之分子結構

(b) 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_1$  之分子結構

(c) 2,4-雙氟苯甲醚在  $D_0$  之分子結構

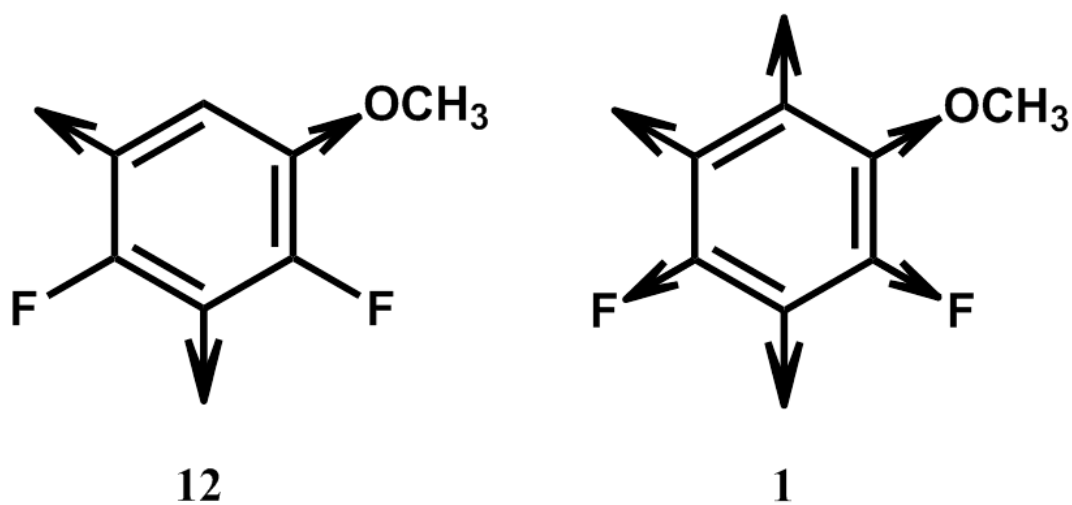


圖 三十八 2,4-雙氟苯甲醚之 12 號及 1 號振動模式

表 七 2,4-雙氟苯甲醚及苯甲醚在  $S_1$  之 12 和 1 號振動模式能量比較

	$S_1$ Vibrational modes	
	12	1
Anisole <sup>a</sup>	934	757
2,4-Difluoroanisole	693	736

表 八 2,4-雙氟苯甲醚及苯甲醚在  $D_0$  之 12 和 1 號振動模式能量比較

	$D_0$ Vibrational modes	
	12	1
Anisole <sup>a</sup>	1039	779
2,4-Difluoroanisole	710	743

<sup>a</sup> Ref. [36]

表 九 2,4-雙氟苯甲醚在  $S_1$ 、 $D_0$  能態之平面振動模式比較

	Vibration modes				
	$\tau\text{CH}_3$	9a	6a	12	1
$S_1$	122	298	438	693	736
$D_0$	174	313	476	710	743



## 九、 結論

我們成功的利用高解析單色共振雙光子(1C-R2PI)、雙色共振雙光子(2C-R2PI)及質量解析臨界游離(MATI)光譜術，記錄了2,4-雙氟苯甲醚分子(2,4-difluoroanisole)於第一電子激發態( $S_1$ )與游離態( $D_0$ )的分子振動訊息，以及各項精確的躍遷能量，而且實驗數據在世界上都還沒被報導過。利用高解析單色共振雙光子游離光譜術測得基態至第一電子激發態之躍遷能量( $E_1$ )為  $35556 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，而利用質量解析臨界游離光譜術獲得精確的游離能(IE)則為  $67568 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，並藉由掃描不同的中間態，來記錄分子的離子態振動光譜。

我們也從苯甲醚(anisole)以及其衍生物的數據中發現，取代基的誘導效應會影響游離能之大小，當取代基為推電子基時，經電子誘導與共振效應使苯環上的電子雲密度上升，電子束縛減少，將導致游離能下降；若取代基為拉電子基時，會使苯環上的電子雲密度下降，電子束縛增大，會導致游離能上升。

分析2,4-雙氟苯甲醚分子所測得的激發態及離子態振動模式，可發現大部份之振動模式屬於苯環之平面運動，且在  $D_0$  狀態的陽離子結構穩定性大於  $S_1$  中性分子的結構穩定性。且量子化學的 *ab initio* 及密度泛函理論，在分子躍遷能量或振動能量的計算結果都與實驗數據非常符合。

本實驗室進行了一系列苯甲醚衍生物的實驗，發現此系列的游離能僅數十至數百波數之差異，因利用傳統的光電子光譜法將難以分辨其差別處，而利用高解析度質量解析臨界游離光譜術可將其誤差值降至  $5\text{ cm}^{-1}$  以內，故其測得之  $E_1$  和  $IE$ ，是目前世界上最精準、最具可信度之測量值。不同的分子會具有其特定之光譜，故可利用光譜作為分子之指紋，在鑑定物種上有很大的應用，更有利於研究分子之物理及化學特性。



## 十、 参考文献

- [1] T. Ebata, Asuka Fujii, Naohiko, Mikami, Vibrational spectroscopy of small-size hydrogen-bonded clusters and their ions, *International Reviews in Physical Chemistry* 17 (1998) 331-361.
- [2] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, Size-selected vibrational spectra of phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (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), *Journal of Molecular Structure* 735 (2005) 85-102.
- [4] D.E. Powers, J.B. Hopkins, R.E. Smalley, Vibrational relaxation in jet-cooled phenoxyalkanes, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6986-6988.
- [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(1)-214308(9).
- [7] J.S. Lee, S.A. Krasnokutski, D.S. Yang, Theoretical studies of absorption cross sections for the C<sup>-1</sup>B<sub>2</sub>- X<sup>-1</sup>A<sub>1</sub> system of sulfur dioxide and isotope effects, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 024301(1)-024301(10).
- [8] K. Watanabe, Photoionization and Total Absorption Cross Section of Gases. I. Ionization Potentials of Several Molecules. Cross Sections of NH<sub>3</sub> and NO, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1564-1570.
- [9] D.W. Turner, M.I. Al Joboury, Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 3007-3008.

- [10] 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.
- [11] T. Baer, Y. Li, Threshold photoelectron spectroscopy with velocity focusing: an ideal match for coincidence studies, *Int. J. Mass Spectrom.* 219 (2002) 381-389.
- [12] K. Muller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag, Two-colour photoionization resonance spectroscopy of NO: Complete separation of rotational levels of NO<sup>+</sup> at the ionization threshold, *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984) 291-294.
- [13] 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.
- [14] E.W. Schlag, *ZEKE Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [15] L. Zhu, P.M. Johnson, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5769-5771.
- [16] G.S. Hiers, F.D. Hager, Anisole, *Org. Synth.* 1 (1941) 58-59.
- [17] H.C. Huang, B.Y. Jin, W.B. Tzeng, Two-color resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of o-chloroanisole, *J. Photochem. Photobiol. A* 243 (2012) 73-79.
- [18] 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.
- [19] D. Yu, C. Dong, M. Cheng, L. Hu, Y. Du, Q. Zhu, C. Zhang, Resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy of the <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl isotopomers of p-chloroanisole, *J. Mol. Spectrosc.* 265 (2011) 86-91.
- [20] 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.
- [21] K.S. Shiung, D. Yu, H.C. Huang, 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.

- [22] 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, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 102 (2013) 365–370.
- [23] L. Yuan, C. 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.
- [24] B. Zhang, C. Li, H. Su, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-fluorophenol cation and the p-fluoro substitution effect, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 65-70.
- [25] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of the <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl isotopomers of p-chlorophenol and isotope effect, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 271-275.
- [26] J.L. Lin, S.C. Yang, Y.C. Yu, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization of p-bromoaniline:heavy atom effects on electronic transition, ionization, and molecular vibration, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 267-276.
- [27] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization of the <sup>35</sup>Cl and <sup>37</sup>Cl isotopomers of p-chloroaniline, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4109-4115.
- [28] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, C.C. Tung, Structures and vibrations of ortho-, meta-, and para- fluoroanilines in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 2981-2987.
- [29] J.L. Lin, W.B. Tzeng, Ionization energy of o-fluoroaniline and vibrational levels of o-fluoroaniline cation determined by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3759-3763.
- [30] J.L. Lin, K.C. Lin, W.B. Tzeng, Species-Selected Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectra of m-Fluoroaniline Cation, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 120-124.
- [31] W.B. Tzeng, J.L. Lin, Ionization Energy of p-Fluoroaniline and Vibrational Levels of p-Fluoroaniline Cation Determined by Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8612-8619.
- [32] 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.
- [33] W.B. Tzeng, K. Narayanan, G.C. Chang, Simultaneous Detection of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHD, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ND<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>NHD, and C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>ND<sub>2</sub> by Resonant Two-Photon Ionization Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 890-893.
- [34] 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) 182-187.
- [35] Y. Xie, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-aminophenol cation and the substitution effect, *Chem. Phys.* 305 (2004) 285-290.
- [36] M. Pradhan, C.Y. Li, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of anisole cation and the OCH<sub>3</sub> substitution effect, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 100-104.
- [37] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Rotamers of m-cresol cation studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Spectrochim. Acta* 67 (2007) 989-994.
- [38] J.L. Lin, C. Li, W.B. Tzeng, Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of p-methylphenol and p-ethylphenol cations and the alkyl substitution effect, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10513-10519.
- [39] J. Lin, W.B. Tzeng, Two-color resonant two-photon mass analyzed threshold ionization spectroscopy of aromatic molecules, *Appl. Spectrosc.* 5 (2004) 71-82.
- [40] C. Li, H. Su, W.B. Tzeng, Rotamers of p-methoxyphenol cation studied by mass analyzed threshold ionization spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 99-103.
- [41] 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. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9481-9487.
- [42] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, C.C. Tung, A study of the excited state structure and vibrations of hydroquinone by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, *Spectrochim. Acta* 53 (1997) 2595-2604.
- [43] J.L. Lin, K.C. Lin, W.B. Tzeng, Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy of o-, m-, and p-Methylaniline

- Cations: Vicinal Substitution Effects on Electronic Transition, Ionization, and Molecular Vibration, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6462-6468.
- [44] R.H. Wu, J.L. Lin, J. Lin, S.C. Yang, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of N-methylaniline, N-ethylaniline, and N,N-dimethylaniline cations: Influence of N-alkyl substitution on the ionization energy and molecular vibration, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4929-4937.
- [45] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of deuterium substituted N-methylaniline and N-ethylaniline cations: isotope effect on transition energy and large amplitude vibrations, *Chem. Phys.* 295 (2003) 97-107.
- [46] 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. Spect.* 244 (2007) 1-8.
- [47] J. Lin, J. Lin, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-methoxyaniline cation and influence of the OCH<sub>3</sub> substituent, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 44-51.
- [48] J. Huang, C. Li, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-methylanisole cation and the substitution effect, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 276-281.
- [49] S.C. Yang, S.W. Huang, W.B. Tzeng, Rotamers of o- and m-Dimethoxybenzenes Studied by Mass-Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy and Theoretical Calculations, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 11144-11152.
- [50] 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.
- [51] Q.S. Zheng, T.I. Fang, B. Zhang, W.B. Tzeng, Mass-analyzed Threshold Ionization Spectroscopy of Rotamers of p-ethoxyphenol Cations and Configuration Effect, *Chin. J. Chem. Phys.* 22 (2009) 649-654.
- [52] W.B. Tzeng, K. Narayanan, Vibronic features of p-ethylaniline, p-ethylaniline-NHD, and p-ethylaniline-ND<sub>2</sub> by resonant two-photon ionization mass spectrometry, *J. Mol. Struct.* 482 (1999) 315-322.

- [53] C. Qin, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, Selected cis- and trans-p-methoxystyrene rotamers studied by mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 503 (2011) 25-28.
- [54] C. Li, J.L. Lin, W.B. Tzeng, Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of the rotamers of p-n-propylphenol cations and configuration effect, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 44311(1)-44311(10).
- [55] T.G. Dietz, M.A. Duncan, M.G. Liveman, R.E. Smalley, Resonance enhanced two-photon ionization studies in a supersonic molecular beam: Bromobenzene and iodobenzene, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4816-4821.
- [56] P.M. Johnson, E.C. Otis, Molecular Multiphoton Spectroscopy with Ionization Detection, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 139-157.
- [57] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, C.C. Tung, S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> transition of para-fluoroaniline studied by ab initio calculations and resonant two-photon ionization spectroscopy, *Asian Journal of Spectroscopy*. 1 (1997) 45-56.
- [58] C. Li, M. Pradhan, W.B. Tzeng, Mass analyzed threshold ionization spectroscopy of p-cyanophenol cation and the CN substitution effect, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 506-510.
- [59] S.Y. Tzeng, J.Y. Wu, S. Zhang, W.B. Tzeng, Resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of 1-fluoronaphthalene and 2-fluoronaphthalene, *J. Mol. Spectrosc.* 281 (2012) 40-46.
- [60] 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.
- [61] K. Kimura, Development of laser photoelectron spectroscopy based on resonantly enhanced multiphoton ionization, *J.E. Spectrosc. Relat. Phenom.* 100 (1999) 273-296.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] F. Merkt, MOLECULES IN HIGH RYDBERG STATES, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 675-709.

- [65] M. D. Fayer, ELEMENT OF QUANTUM MECHANICS. Oxford (2001) 133.
- [66] W.C. Wiley, I.H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, Rev. Sci. Instrum. 26 (1955) 1150-1157.
- [67] W. Baumgartner, J. Schmid, Space-charge saturation in channel electron multipliers, J. Phys. D : Appl. Phys. 5 (1972) 1769-1779.
- [68] J.L. Wiza, Microchannel plate detectors , Nuclear Instruments and Methods. 162 (1979) 587-601.
- [69] User's manual (Spectra-Physics LAB-150)
- [70] User's manual (Lambda Physik Scanmate)
- [71] Exciton Laser Dyes 30 Years of Excellence and More Brilliant Than Ever.
- [72] Gaussian 03, Revision C.02, 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, V. Bakken, 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, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [73] G. Varsanyi, Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Wiley, New York, 1974.
- [74] E.B. Wilson, The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule, Physical Review. 45 (1934) 706-714.
- [75] M.G.H. Boogaarts, I. Holleman, R.T. Jongma, D.H. Parker, High Rydberg states of DABCO: Spectroscopy, ionization potential, and

- comparison with mass analyzed threshold ionization, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4357-4364.
- [76] W.C. Huang, P.S. Huang, C.H. Hu, W.B. Tzeng, Vibronic and cation spectroscopy of 2,4-difluoroaniline, *Spectrochim. Acta A* 93 (2012) 176-179.
- [77] W.C. Huang, W.L. Yeh, W.B. Tzeng, Vibronic and cation spectroscopy of m-chloroaniline, *J. Mol. Spectrosc.* 269 (2011) 248-253.

