

國立臺灣師範大學化學研究所

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

碩士論文

指導教授：曾文碧 博士

3-氯-4-氟苯胺之第一電子激發態暨離子態振動
光譜研究

研究生：駱可薇

中華民國 102 年 6 月

謝誌

首先要謝謝曾老師給我這個機會到原分所學習以及這兩年的指導和照顧。老師時常關心我們在課業及研究上是否遇到困難也經常和我們分享求學以及人生的經驗，從老師身上學到了做人處事該有的態度，也讓我學習到該怎麼包容別人及反省自己，謝謝老師給我的不只是課業上的知識，還有人生道路上會碰到困難時，該以什麼態度去面對，也讓我學會了保有感恩的心，珍惜身邊所有，盡全力做到最好。

還要謝謝聖淵學長、信彰學長、威智學長、億晉學長、桂秀學姊以及 Vidya 的指導，讓我在剛進入實驗室，能夠快速熟悉實驗原理、儀器以及理論計算的運用，在我實驗的時候，細心的指導我和我一起討論學習；謝謝 Becky 總是細心提醒我、陪伴我和我分享生活經驗；還有青妘，我們經歷了碩一修課，碩二一起完成實驗的喜悅；最後謝謝學妹苡瑄和雅筑陪伴碩士生活的第二年。

謝謝陪伴我兩年的所有人，謝謝你們，陪伴我度過快樂一起笑，遇到困難陪著我解決，在原分所的這兩年是很寶貴的經驗，我會繼續努力，未來會是美麗的。

中文摘要

利用共振雙光子游離與質量解析臨界游離光譜術來探討 3-氯-4-氟苯胺(3C4FA)的第一電子激發態與離子基態光譜。在目前儀器的解析極限，3-氯-4-氟苯胺同位素分子(isotopologues)具有相同的躍遷能量與絕熱游離能。我們精確的量測第一電子躍遷能和游離能分別為 $32\,348 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ 和 $63\,872 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 。光譜分析結果顯示大部分明顯之譜峰涉及苯環的平面運動和取代基的彎曲運動。

藉由所得的數據和本實驗室先前所發表其他苯胺衍生物(鄰-氯苯胺、對-氯苯胺和苯胺)的數據做比較，可發現此分子遵循添加規則(additivity rule)以利我們預測第一電子躍遷能和游離能。為了標定光譜並且提供合理的解釋數據，我們同時也進行量子化學及密度泛函數理論計算。

關鍵字:共振雙光子游離；臨界游離；第一電子激發態振動光譜；離子態光譜；3-氯-4-氟苯胺

英文摘要

We applied the resonant two-photon ionization and mass-analyzed threshold ionization spectroscopic techniques to record the vibronic and cation spectra of 3-chloro-4-fluoroaniline (3C4FA). Within our experimental detection limit, the measured values are the same for both of the ^{35}Cl and ^{37}Cl isotopologues of 3C4FA. The band origin of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition (E_1) was found to be $32\,348 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, and the adiabatic ionization energy (IE) was determined to be $63\,872 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Most of the observed active modes of 3C4FA in the electronically excited S_1 and cationic ground D_0 states mainly involve the in-plane ring deformation and substituent-sensitive bending vibrations. Comparing the E_1 's and IEs of 3C4FA, 3-chloroaniline, 4-fluoroaniline, and aniline, we found an additivity rule which implies weak interactions among the Cl, F, and NH_2 substituents. We also performed the quantum chemical and density functional theory calculations to assign spectral bands and to provide reasonable interpretation for our experimental findings.

Keywords: Resonant two-photon ionization ; Threshold ionization ;

Vibronic spectroscopy ; Cation spectroscopy ; 3-Chloro-4-fluoroaniline.

目錄

中文摘要

英文摘要

目錄.....i

圖目錄.....iv

表目錄.....vi

一、 簡介.....1

二、 研究目的.....6

三、 實驗方法

1. 共振增強多光子游離光譜法(REMPI).....8

a. 單色共振雙光子游離(1C-R2PI)光譜法.....8

b. 雙色共振雙光子游離(2C-R2PI)光譜法.....9

2. 質量解析臨界游離光譜法(MATI).....12

四、 儀器部分

1. 真空系統.....17

a. 束源氣室.....19

b. 分子與雷射作用區.....22

c. 飛行導管.....24

d. 離子偵測區.....25

2. 雷射系統.....	28
a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(Nd:YAG laser)	28
b. 染料雷射.....	31
3. 同步信號收集.....	33
五、 實驗過程.....	35
六、 理論計算與光譜分析.....	42
1. 概論.....	42
2. 基底函數組.....	49
3. 同位素系統.....	53
4. 光譜判定(Spectral assignment).....	54
七、 實驗結果	
1. 質譜.....	60
2. 第一電子激發態振動光譜.....	62
3. 光游離效率曲線.....	66
4. 質量解析臨界游離光譜(MATI).....	68
八、 結果討論.....	75
1. 躍遷能量與游離能.....	75
2. 分子構型與分子振動.....	78
九、 結論.....	81

十、 參考文獻.....83

圖目錄

圖一、全波段光.....	2
圖二、臨界光電子光譜.....	4
圖三、3-氯-4-氟苯胺之結構示意圖.....	6
圖四、雙色共振雙光子游離法觀測粗略游離能之示意圖.....	10
圖五、1C、2C-R2PI 方法之游離機制之示意圖.....	11
圖六、高雷德堡態的電子運動行為示意圖.....	13
圖七、質量解析臨界游離光譜法作用機制示意圖.....	14
圖八、遲滯電場使游離能下降 δ	15
圖九、高雷德堡態和零動能態分布圖.....	16
圖十、實驗裝置示意圖.....	18
圖十一、飛行時間質譜儀內部構造.....	18
圖十二、脈衝閥的剖面結構.....	21
圖十三、分子束與雷射有效作用範圍示意圖.....	23
圖十四、Nd ³⁺ 能階分布.....	29
圖十五、DG-535 與實驗裝置連接.....	34
圖十六、DG-535 的延遲時間設定.....	34
圖十七、分子之吸收能量推測流程圖.....	36
圖十八、染料雷射輸出範圍功率圖.....	36

圖十九、質譜與光譜轉換示意圖.....	38
圖二十、實驗記錄圖.....	39
圖二十一、3-氯-4-氟苯胺的原子標號順序.....	42
圖二十二、分子位能曲面圖.....	43
圖二十三、系統零點能與修正項.....	44
圖二十四、同位素計算.....	53
圖二十五、3-氯-4-氟苯胺的振動模式.....	54
圖二十六、苯環的三十種振動基本模式.....	56
圖二十七、1,4-Di-“light”-2-“heavy”系統之振動頻率樣式與.....	59
圖二十八、3-氯-4-氟苯胺的質譜結果.....	60
圖二十九、3-氯-4-氟苯胺之 ^{35}Cl 飛行時間質譜展開圖.....	61
圖三十、3-氯-4-氟苯胺的第一電子激發態振動光譜.....	64
圖三十一、3-氯-4-氟苯胺於第一電子激發態的振動模式.....	65
圖三十二、3-氯-4-氟苯胺光游離效率曲線.....	67
圖三十三、3-氯-4-氟苯胺的 ^{35}Cl 質量解析臨界游離光譜.....	71
圖三十四、3-氯-4-氟苯胺的 ^{37}Cl 質量解析臨界游離光譜.....	72

表目錄

表一、3-氯-4-氟苯胺與類似分子之振動模式及其頻.....	58
表二、1,4-Di-“light”-2-“heavy”系統之振動頻率.....	58
表三、3-氯-4-氟苯胺於第一電子激發態振動光譜觀察到之譜峰頻率、 理論計算數值、光譜判定以及運動模式概述.....	65
表四、 ³⁵ Cl-3-氯-4-氟苯胺質量解析臨界游離光譜紀錄之譜峰頻率、 理論計算數值、光譜判定以及運動模式概述.....	73
表五、 ³⁷ Cl-3-氯-4-氟苯胺質量解析臨界游離光譜紀錄之譜峰頻率、 理論計算數值、光譜判定以及運動模式概述.....	74
表六、苯胺與氟及氯取代衍生物之躍遷能及游離能比較.....	77
表七、表七為 3-氯-4-氟苯胺分子振動頻率之實驗值與計算值及其所對 應的縮減質量 μ 與力常數 k	80
表八、3-氯-4-氟苯胺於 S_1 及 D_0 態觀察到之譜峰頻率.....	80

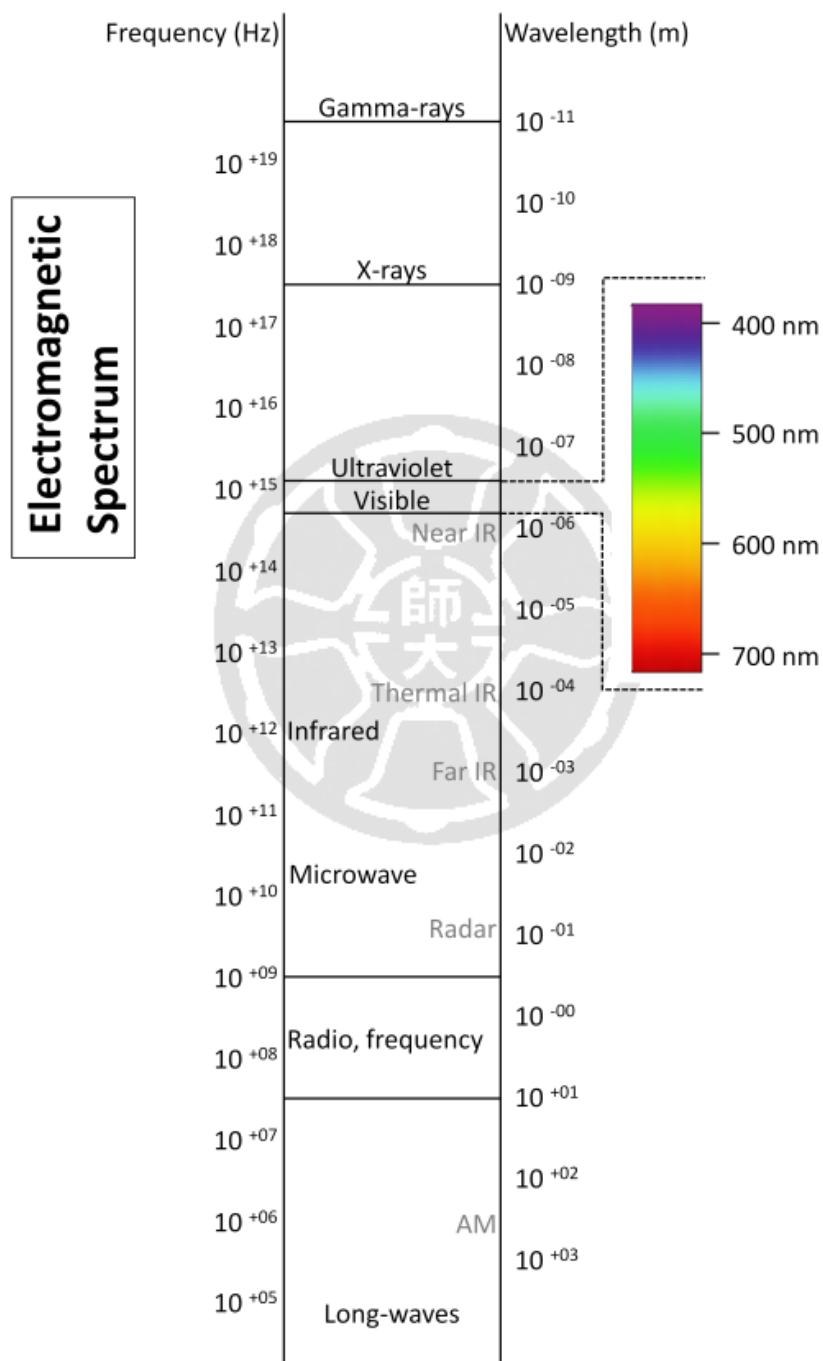
一、簡介

在化學分析上，質譜和光譜扮演著重要的角色，不同的分子具有其獨一無二的光譜，就如同我們的指紋一樣，因此想要分辨物質的種類，光譜技術是重要的工具。

分子能階呈量子化，包含電子態、化學鍵的振動和轉動等行為，構成系統能態分布。經由光與物質交互作用(light-matter interaction)後，會有吸收(absorption)、放射(emission)、散射(diffraction)等現象發生；而不同波段圖一的光會使分子具有不同的行為，像是分子的轉動可對應到微波光區、振動對應到紅外光區，躍遷則對應到可見光、紫外光及真空紫外光區(vacuum UV)，而游離分子的外層電子則需短波長的真空紫外光(vacuum UV)，故特定的光與物質作用配合了不同光區的光源，構成豐富多變的光譜研究。

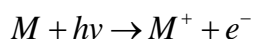
分子在基態、第一電子激發態以及游離態的振動行為最廣泛被研究。利用紅外線吸收(Infrared absorption)、拉曼(Raman)及擴散雷射誘導螢光(dispersive laser-induced fluorescence, DF)[1-3]等光譜方法，可以觀察到分子在基態時的運動行為；第一電子激發態則可透過紫外線吸收(UV absorption)、雷射誘導螢光(laser induced fluorescence, LIF)以及共振增強多光子游離光譜法(resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI)[4-6]等方法來觀察到電子經由基態躍遷致電子激

發態的現象，並從中得到分子的電子態能階、振動資訊及躍遷的選擇率等相關資訊。而我們最感興趣的為分子於第一電子激發態及離子態的振動資訊。



圖一 全波段光

早期研究離子態光譜最重要的技術就是由 Watanabe 於 1954 年發展的光游離光譜法(photoionization spectroscopy, PI)[7]以及 1960 年由 Turner 所發展的光電子光譜法(photoelectron spectroscopy, PES)[8]，成功的量測分子的粗略游離能。光游離光譜法藉由實驗產生的電流大小隨波長的變化關係來測量分子的游離能；而光電子光譜法是利用氬燈所放出的真空紫外光(He I：58.4 nm，21.20 eV，He II：30.4 nm，40.81 eV)來游離分子，大多數的苯衍生物的游離能約為 6.5-9.5 eV，游離時會產生多餘的能量(E_{excess})，過多的能量則會分配到電子動能(E_k^{Electron})、離子動能(E_k^{Ion})及離子的內能(E_i^{Ion} ，包含振動與轉動)[7-8]，而電子動能相對於離子大上許多($E_k^{\text{Electron}} \gg E_k^{\text{Ion}}$)，故量測光電子動能即可反推離子態的能階分布，可由下列式子描述：



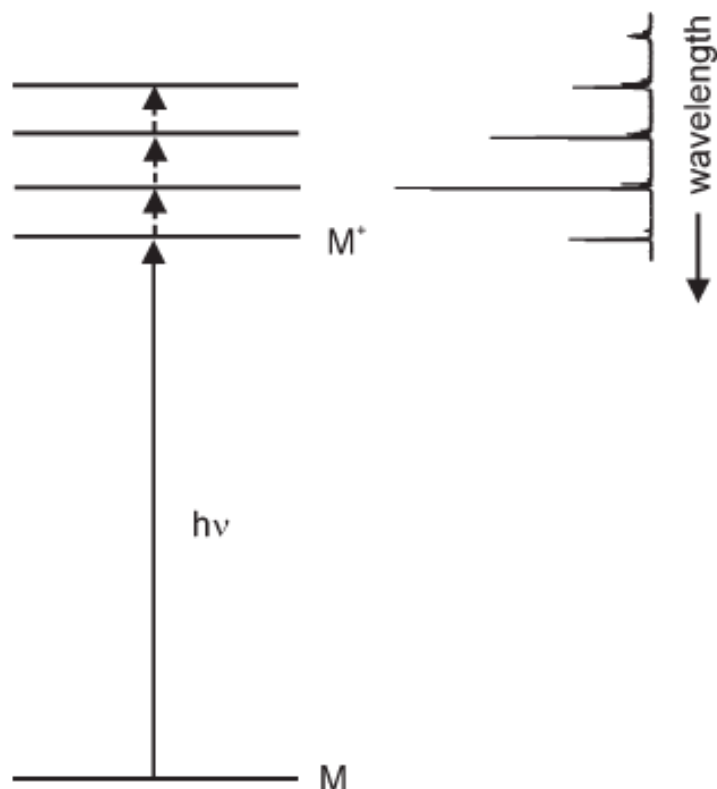
$$E_{\text{excess}} = E_{nhv} - E_i = E_k^{\text{Ion}} + E_i^{\text{Ion}} + E_k^{\text{Electron}}$$

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

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

光電子動能過高會使量測準確度下降，光電子光譜法解析度約為 10 meV， 80 cm^{-1} ，無法解析分子的轉動及振動能階。後期發展的臨界光電子光譜法(Threshold Photoelectron Spectroscopy, TPES)[9-10]，使用可連續調整能量的高解析度游離光源，當光子能量只高於分子的游離能一點點時，多餘能量很小，則光電子及離子攜帶的動能接近零，參

見圖二。



圖二 臨界光電子光譜

1984 年 Schlag 及 Müller-Dethlefs 發展出了零動能光電子光譜法 (Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy, ZEKE)[11-13]，提供了光譜學家一個極佳的工具，此方法是利用雷射將分子激發到能階略低於游離能的地方，此時分子尚未游離且不具有動能，經過一段時間(數個微秒)的延遲後，接著以脈衝電場將其游離，在偵測游離出來的零動能電子訊號，由於此方法幾乎不受到電子動能的干擾，因此解析度較以往提高很多。

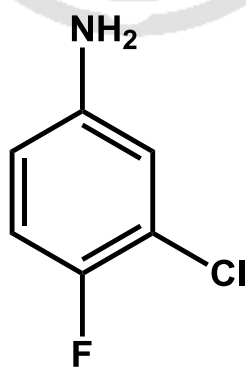
但是 ZEKE 方法仍有缺陷存在，其訊號是來自於電子，而電子的

來源則無法確定，所偵測到的電子訊號不一定是待測樣品，可能來自於其他雜質或因雷射能量過強所造成的樣品碎片。1991年 Johnson 等人[14]發展出質量解析臨界游離光譜法(Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy, MATI)[15-17]，此方法克服了 ZEKE 的缺陷，但仍然具有高解析度，其原理與 ZEKE 方法基本上是相似的，ZEKE 偵測的對象為電子；而 MATI 則是偵測經由電場游離的零動能離子，因此 MATI 光譜法可以提供分子質量的訊息，實驗時可先經由質量篩選的步驟排除雜質產生的訊號，在研究的應用範圍也更廣泛。

本實驗室的研究貢獻，主要在紀錄氣態分子在第一電子激發態及游離態的振動光譜經由精細的光譜分析後，我們可得到精確的(1)第一電子躍遷能(electronic transition energy)、(2)絕熱游離能量(adiabatic ionization energy, AIE)，以及(3)分子在第一電子激發態(S_1)與游離基態(D_0)的振動訊息，由於本實驗室採用的質譜與光譜相關技術為目前世界上公認量測最準確的方法，並且所取得的數據在現今文獻不存在，故上述研究成果同時收錄在美國的國家標準與技術局(National Institute of Standard and Technology, NIST)。

二、研究目的

苯胺(aniline)與其衍生物在材料化學、藥物製造以及化學工業等領域上都是重要的基本原料，在光譜學的研究上也是重要的課題[18-23]。而本實驗所選用的 3-氯-4-氟苯胺是合成新型抗生素氟奎諾酮類(fluoroquinolones)藥物的重要起始原料，文獻中對於苯胺的鹵素取代物之第一電子激發態與離子態的振動及躍遷能量已經有相當深入的研究且數據都已發表，如氟苯胺、氯苯胺、溴苯胺以及對氟苯胺等，但目前的研究都只侷限於苯胺之單取代物及相同取代之雙取代苯胺，對於異原子取代之雙取代苯胺無相關報導，因此本實驗選用了苯胺於 3 號位置接 Cl 取代基與 4 號位置接 F 取代基之 3-氯-4-氟苯胺為研究對象，結構如圖三。



圖三 3-氯-4-氟苯胺的結構示意圖

本實驗室發表的研究成果[24-55]，詳細探討了許多苯環衍生物的取代基對電子躍遷與游離能量以及分子振動的影響，包含下列幾個因

素(1)取代基本身的性質，如陰電性大小、(2)取代基在苯環上的相對位置不同(鄰、間、對)、(3)重元素效應(同位素效應)、(4)空間上不同構型(conformational effect)、(5)取代基的大小(甲基、乙基及丙基等)、(6)環狀結構(雜環分子)。

由於影響的因素多且複雜，因此在苯胺之鹵素取代物領域，唯有繼續深入研究雙取代甚至三取代衍伸物並且將所測得之新數據與先前所研究之類似分子進行比較才可確切了解鹵素在不同位置之取代基效應對於芳香性分子所造成之影響。



三、實驗方法

1. 共振增強多光子游離光譜法(REMPI)

當分子的第一電子躍遷能量高於游離能一半時，分子吸收兩個光子形成離子，利用質譜儀偵測。分子吸收三個含以上光子機率較低，實驗中適度調低雷射光強度，能避免三光子以上的吸收產生之訊號，使得偵測到的離子訊號皆來自於兩個光子的共振吸收，此方法稱為 resonance-enhanced two-photon ionization (R2PI)。

a. 單色共振雙光子游離光譜法(1C-R2PI)

單色共振雙光子游離光譜法是指使用相同波長的兩個光子將分子游離，以[1C(1+1)-R2PI]表示或簡寫成(1C-R2PI)，其中第一個光子是將分子由基態激發至第一激發態之某一特定共振能階，電子在此共振能階上的生命期(life time)遠大於非能階，因此會提高吸收相同波長的第二個光子而游離的機率，增強離子訊號；若是將分子激發至非共振能階的話則會快速衰減，造成訊號減弱。此實驗方法可藉由改變雷射的波長對分子進行掃描而得到分子的第一電子激發態及其振動能階資訊。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大[56]，因此若雷射的能量太強，會造成分子在非共振能階上繼續吸收第二個光子的機率提昇，甚至增加吸收三光子的機率，使得光譜解析度下降，故必須利用適當的衰減片

降低雷射能量，以提高光譜之訊噪比(signal/noise, S/N ratio)。

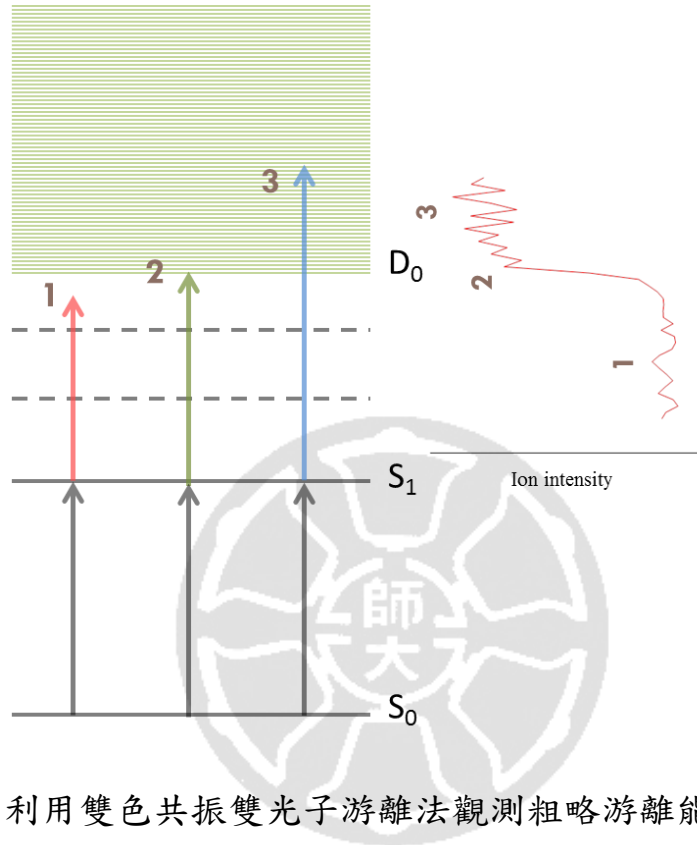
上述的 1C-R2PI 只適用於基態躍遷至第一電子激發態所需的能量(E_1)大於游離能的一半之分子。當分子由基態躍遷至第一電子激發態所需的能量(E_1)小於游離能的一半時，例如：

1-fluoronaphthalene[57]、2-fluoronaphthalene[57]及 4-cyanophenol[58]等，當雷射的波長較長時，吸收相同波長的兩個光子並無法使分子游離，只有將分子激發至較高的振動能階時，才有可能吸收第二個相同波長之光子而游離，因此無法得到完整的第一電子激發態的資訊。在這種情況下只有提高雷射能量使分子能夠吸收三個光子游離，但隨著雷射強度的增強，非共振光子的吸收也會跟著增加，這將使得譜帶變寬而造成光譜解析度下降[59]，若要紀錄第一電子激發態及其振動能階，則必須使用 2C-R2PI，如下一段所述。

b. 雙色共振雙光子游離光譜法(2C-R2PI)

為了克服上述之難題，我們可利用雙色共振雙光子游離光譜法，用兩道獨立雷射使分子能夠吸收兩個不同波長的光子達到游離。此實驗分法有兩種操作方式：(1)將第二道雷射能量固定(高於 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能)，掃描第一道光即可得到第一電子激發態的分子振動光譜(Vibronic spectrum)，可得到與 1C-R2PI 方法的相同資訊；(2)將第一道雷射能量(E_1)固定，掃描第二道光(E_2)，當能量達到激發態與游離態的能階

差(E_2)時，我們可觀察到離子信號呈階梯狀上升，即為光游離效率曲線(Photonization efficiency curve, PIE curve)，可推得分子的粗略游離能，如圖四所示。

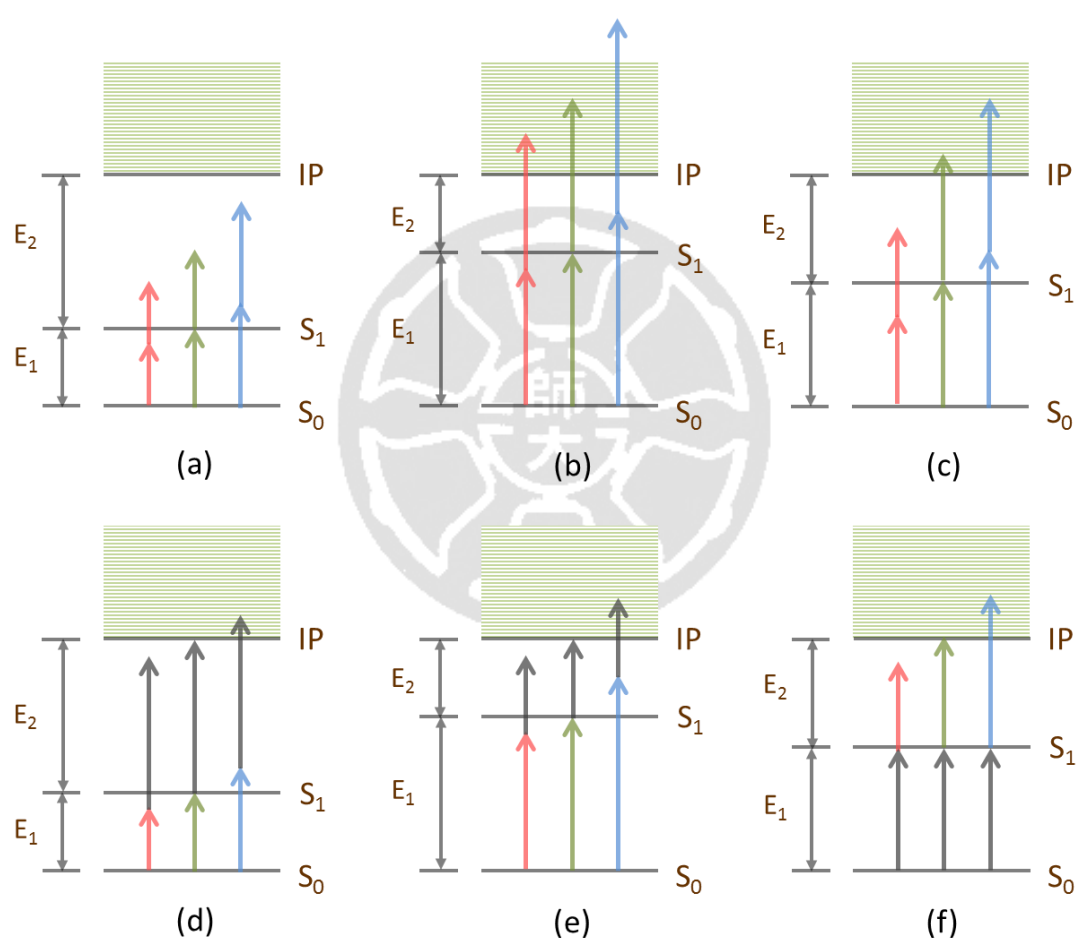


圖四 利用雙色共振雙光子游離法觀測粗略游離能之示意圖

圖五為 R2PI 的游離機制示意圖，(a)顯示當兩道光能量加總未達游離能時，無離子訊號；(b)(c)可記錄到離子信號，但前者的能量高於游離能太多，可能使譜峰變寬；(d)(e)則將二道光固定，掃描第一道光；(f)則反之，固定第一道光，掃描第二道雷射。

須根據系統態分布選擇合適的光譜方法，圖五(a)(d)顯示，當游離能遠高於第一電子躍遷能兩倍時，須採用 2C-R2PI 方法才能得到離子信號；(b)(e)表示，當游離能小於第一電子躍遷能兩倍時，上述

兩種方法都可使用，但後者的光譜品質較佳；(c)(f)則顯示，當分子的 E_1 、 E_2 相近時，兩種方法皆適用，前者得到分子在第一電子激發態的振動訊息；而後者可得到粗略的游離能。相較於 1C-R2PI，2C-R2PI 的方法適用範圍較為廣泛，但過程涉及了兩道光於空間及時間的重合，難度較高。

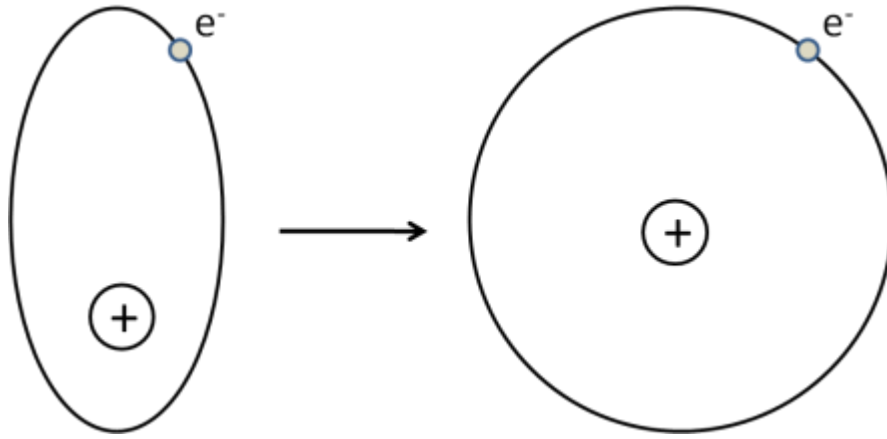


圖五 1C、2C-R2PI 方法的游離機制示意圖：(a)(d)顯示，當分子的 $E_2 \gg E_1$ ，須採用 2C-R2PI；(b)(e)表示，當分子的 $E_1 \gg E_2$ ，採用 2C-R2PI 方法紀錄的品質較佳；(c)(f)則顯示，當分子的 E_1 略高於 E_2 ，兩種型式分別得到第一電子激發態之相關訊息及粗略的游離能

2. 質量解析臨界游離光譜法(MATI)

我們利用兩道雷射將基態分子激發至能階略低於游離能 8 cm^{-1} 以內的區域，此時電子離核相當遠，繞著離子核運動如氫原子，系統能態的分布符合高雷德堡公式(Rydberge formula)且以主量子數 n 描述，此區域之能態稱為雷德堡狀態(*high- n Rydberge state*)，一般指主量子數超過 100 者[60]，此時分子雖呈中性，但電子和離子核間的作用力相當弱，分子游離前後伴隨著雷德堡分子生成，雷射作用後 20 ns 施加一脈衝遲滯電場(-1 V/cm)，將直接離子與雷德堡分子分離，接著於 11.8 μs 後開啟一脈衝加速電場(+200 V/cm)，以場游離(pulse field ionization, PFI)的方式將雷德堡分子游離產生信號。

分子激發和場游離等過程發生在超音速分子束飛行時，這意味著雷德堡分子生命期需達 μs 尺度。探討雷德堡態生命期的相關文獻[61-62]指出，雷德堡態生命期與 n^3 因次呈正比(ns 尺度)；實驗時因迷散場(stray field)的存在，屬於非實驗外加之電場，可能來自直接游離之離子產生的不均勻電場之干擾，此擾動造成系統能態混和(state-mixing)，使得處於高 n 低 l 狀態的雷德堡分子(約 ns 尺度)很快分布至所有可能的能態，包括高 n 高 l 狀態，伴隨著電子穿透效應減弱，平均離核距離變遠，因此生命期上升，增加了兩個級數(約 μs 尺度)，如圖六所示。

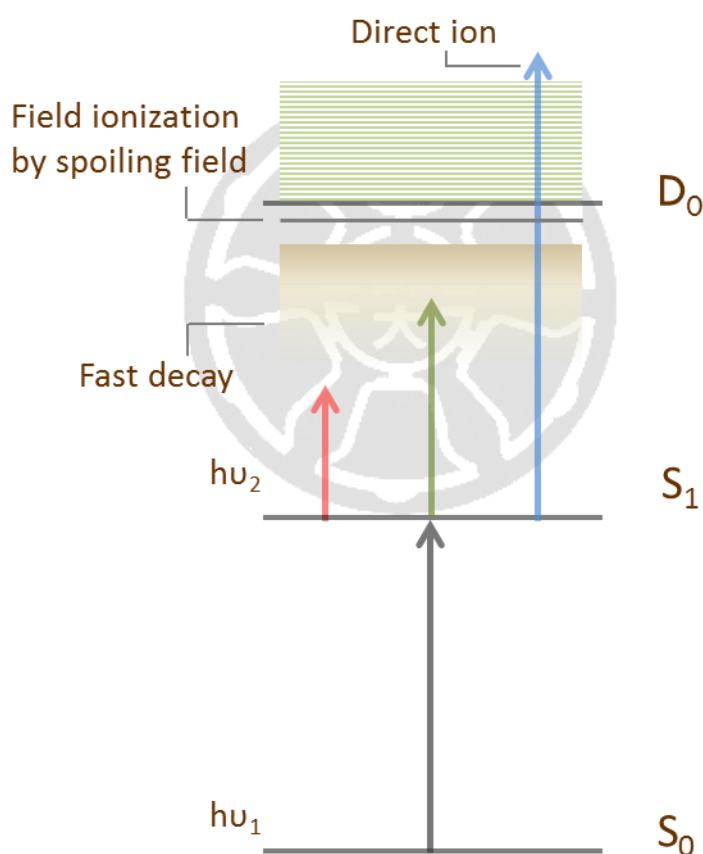


圖六 高雷德堡態的電子運動行為示意圖：(a)在低 l 態時，電子繞離子核的軌道為橢圓形，距離離子核較近，作用力增加，生命期短；(b)在外力作用下，電子轉變為高 l 態，電子繞以圓形軌道繞離子核運動，與核作用力小，使其生命期變長。

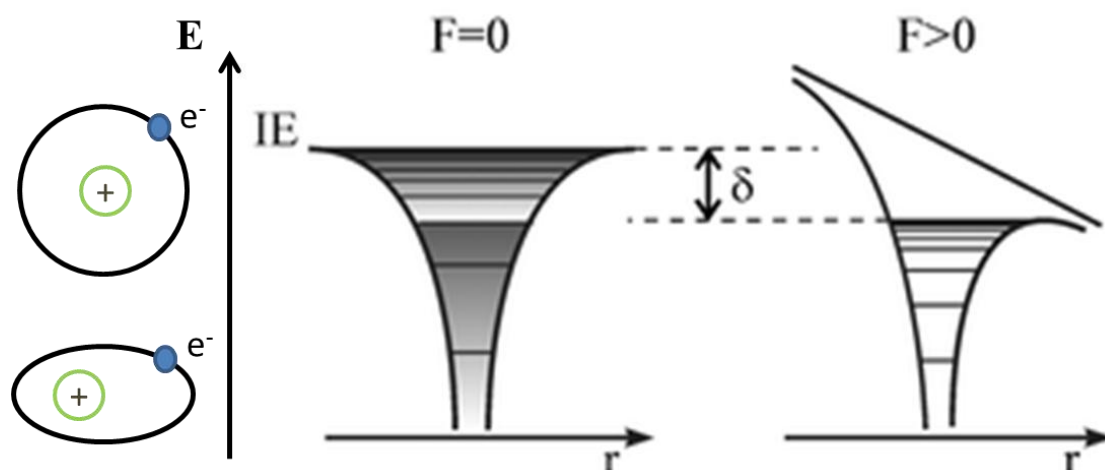
雷射與分子的詳細作用機制參考圖七，實驗時我們固定第一道雷射將基態分子激發到第一電子激發態的各中間態，再掃描第二道光將分子激發至游離態，系統內能接近游離能時，雷德堡分子逐漸生成且生命期隨著主量子數 n 上升，足夠長的生命期使雷德堡分子可以進入場游離區，受脈衝電場作用產生信號。

我們可得到雷德堡態分子具有兩個特性：(1)雷德堡態分子的外圍電子離核非常遠(約 μm 尺度)[63]，彼此交互作用力弱，透過場游離分法，電子從雷德堡態釋出時幾乎不具動能。(2)雷德堡分子有非常長的生命期(約為 $10 \mu\text{s}$ ，量子數 $n=125$ ，Bohr radius $r_{125} \sim 8000 \text{\AA}$)，可於微秒尺度存活而被偵測[32]。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)較電子高，因此 MATI 的光譜解析度較 ZEKE 方法之光譜稍低，且遲滯電場造成史塔克效應(Stark effect)使得系統的游離能下降，游離能下降 $\delta = AF^{1/2}$ ，見圖八。電場強度對游離能下降呈線性，符合文獻結果[64-65]，A 為環境變數，於脈衝場 A = 4，若利用直流電場，則 A 約為 6.0[66]，F 表示電場強度(1 V/cm)， δ 單位波數，實驗條件下得到系統游離能下降 4 cm^{-1} 。



圖七 質量解析臨界游離光譜法作用機制示意圖



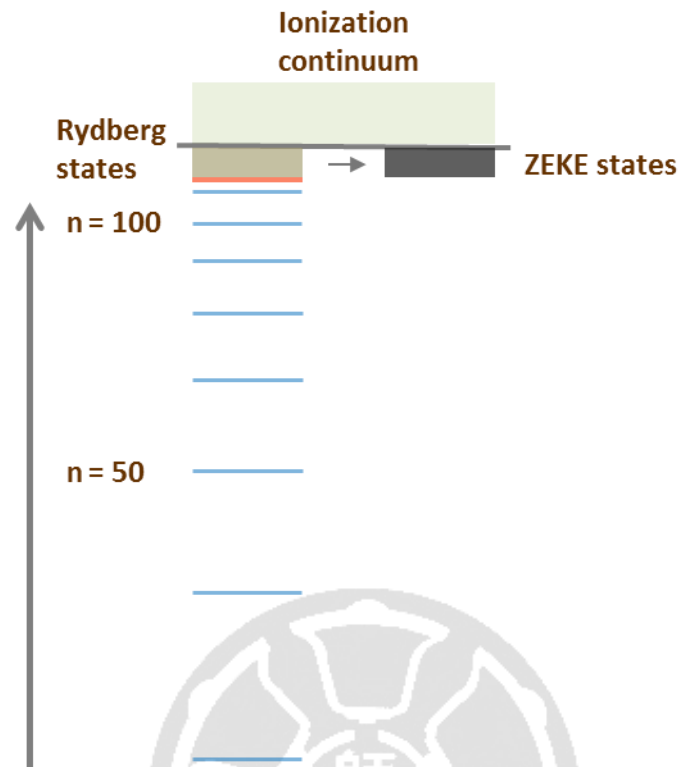
圖八 遲滯電場使游離能下降 δ

脈衝式的加速電場強度高，造成雷德堡分子游離及後續離子加速，與前述的遲滯電場不同的地方在於，強的脈衝電場不論系統能態變化，皆會將作用區域內所有雷德堡分子游離，記錄所有離子訊號。

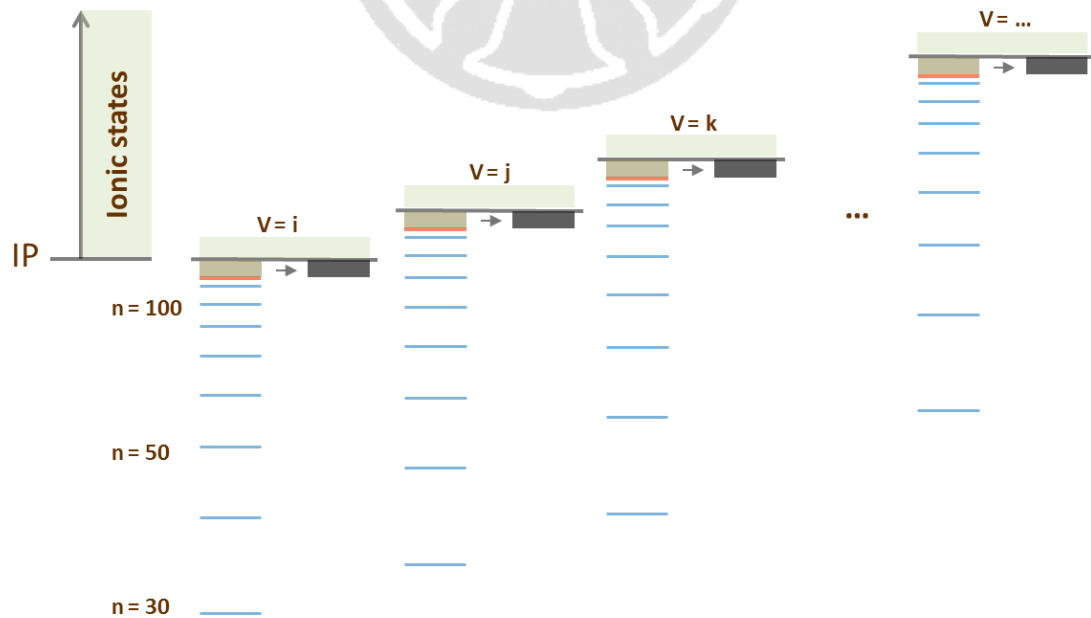
分子有獨立的運動模式，包括化學鍵的震動與轉動，自成能階分布。以振動運動為例，位於振動零點能態以上的各振動態結構不同，即彼此的振動基本模式座標(vibrational normal mode coordinates)不相同，對應到不同的游離能量，振動頻率也相異。

分子於游離態能階呈量子化，只有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 與 MATI 方法將連續態的直接離子、電子，及雷德堡分子於飛行導管分離，記錄到譜峰狀信號分別對應離子態的不同振動能階，振動運動與系統游離能關係圖如圖九所示。

(a)



(b)



圖九 高雷德堡態和零動能態分布：(a)單元子、(b)多原子的振動能階

與對應的零動能態

四、儀器部分

1. 真空系統

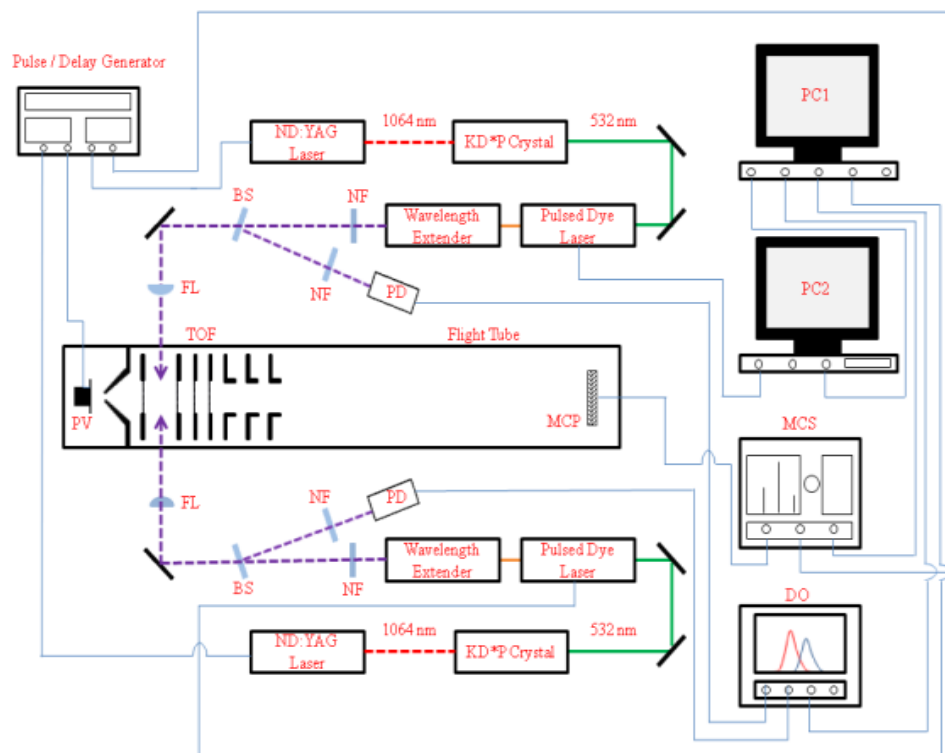
本實驗我們使用自製的飛行時間質譜儀(time-of-flight mass spectrometer, TOFMS)，搭配兩組雷射作為激發光源，儀器內部須維持在 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torr 的高真空狀態下，主要可分為四個部分，a. 束源氣室 (beam source chamber)，b. 分子與雷射作用區 (molecule-laser interaction zone)，c. 飛行導管 (flight tube)，d. 離子偵測區 (ion detection region)，圖十為實驗裝置示意圖，內部構造參見圖十一。

腔體體積共 65 L，屬於不鏽鋼材質，實驗於 10^{-9} torr 高真空下進行，氣室下方和其他子系統分別架設渦輪分子幫浦 (turbomolecular pump)。此外，為預警任何緊急事件發生及突發停電時能有效將氣室與幫浦隔絕，在氣室與幫浦中間裝有電動式閘門 (electropneumatic gate valve)，藉由通入氮氣可推動閘門關閉。

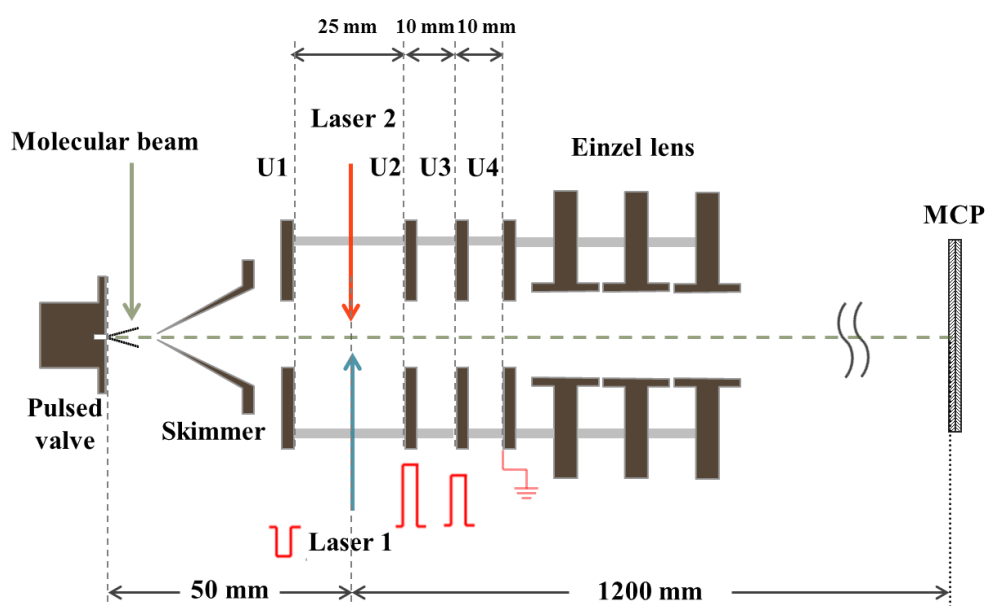
渦輪分子幫浦須在 $< 10^{-1}$ torr 的壓力下才能啟動，故於底部外接機械幫浦 (mechanical pump) 作前期粗抽工作。粗抽工作進行時，機械幫浦先將腔體壓力從大氣壓下降至 10^{-3} torr，接著打開電動式閘門利用渦輪分子幫浦 (turbomolecular pump) 將氣壓進一步抽至 10^{-9} torr (細抽)。腔體壓力以熱導式真空計 (convectron gauge) (量測範圍： $1000 \sim 10^{-4}$ torr) 及離子真空計 (ionization gauge) (量測範圍 $< 10^{-3}$ torr) 量測；機

械幫浦和渦輪分子幫浦間的氣壓則由熱導式真空計(convectron gauge)

監控。



圖十 實驗裝置示意圖



圖十一 飛行時間質譜儀內部構造

a. 束源氣室

脈衝式超音速分子束(pulsed supersonic jet)於束源氣室產生，氣室體積約為 20 L，分別由樣品槽(sample holder)、脈衝閥(pulsed valve)、圓錐狀撇取器(skimmer)以及氣體導管組成。樣品蒸氣於脈衝閥內與約 2000 torr 的載氣(carrier gas, He)混合，之後由脈衝閥推出(載氣氣瓶由 baratron gauge 量測，量測範圍：1 ~ 10000 torr)。混合氣體通過噴嘴(nozzle)進入高真空腔體，屬真空膨脹(free expansion)過程，接著以圓錐狀撇取器選取直徑 1 mm 範圍內的分子流，即為分子束。此時氣體速度分布窄且同向性高，故彼此幾乎不發生碰撞。真空膨脹過程系統失去大量內能，使得分子溫度接近 4 K(分子之旋轉溫度，與載器種類、脈衝閥壓力、撇取器口徑尺寸皆有關)[67]，此時大部分分子處於基態的振轉動態。

當待測樣品的蒸氣壓太低時便無法產生品質良好的分子束，因此利用鎳鉻加熱絲纏繞樣品槽，通入直流電加熱樣品使蒸氣壓上升。調控電流大小每提升 0.1 安培，溫度約上升 10 °C。加熱以不超過樣品沸點為原則，但仍需考慮氣體導管耐熱程度，避免導管發生熔解造成氣體外洩。此外，我們同時也使用鎳鉻-鎳鋁熱電偶(chromel-alumel thermocouple, K Type)量測樣品槽溫度。

3-氯-4-氟苯胺標準品的熔點於 44 ~ 47 °C 間，沸點於 227 ~ 230

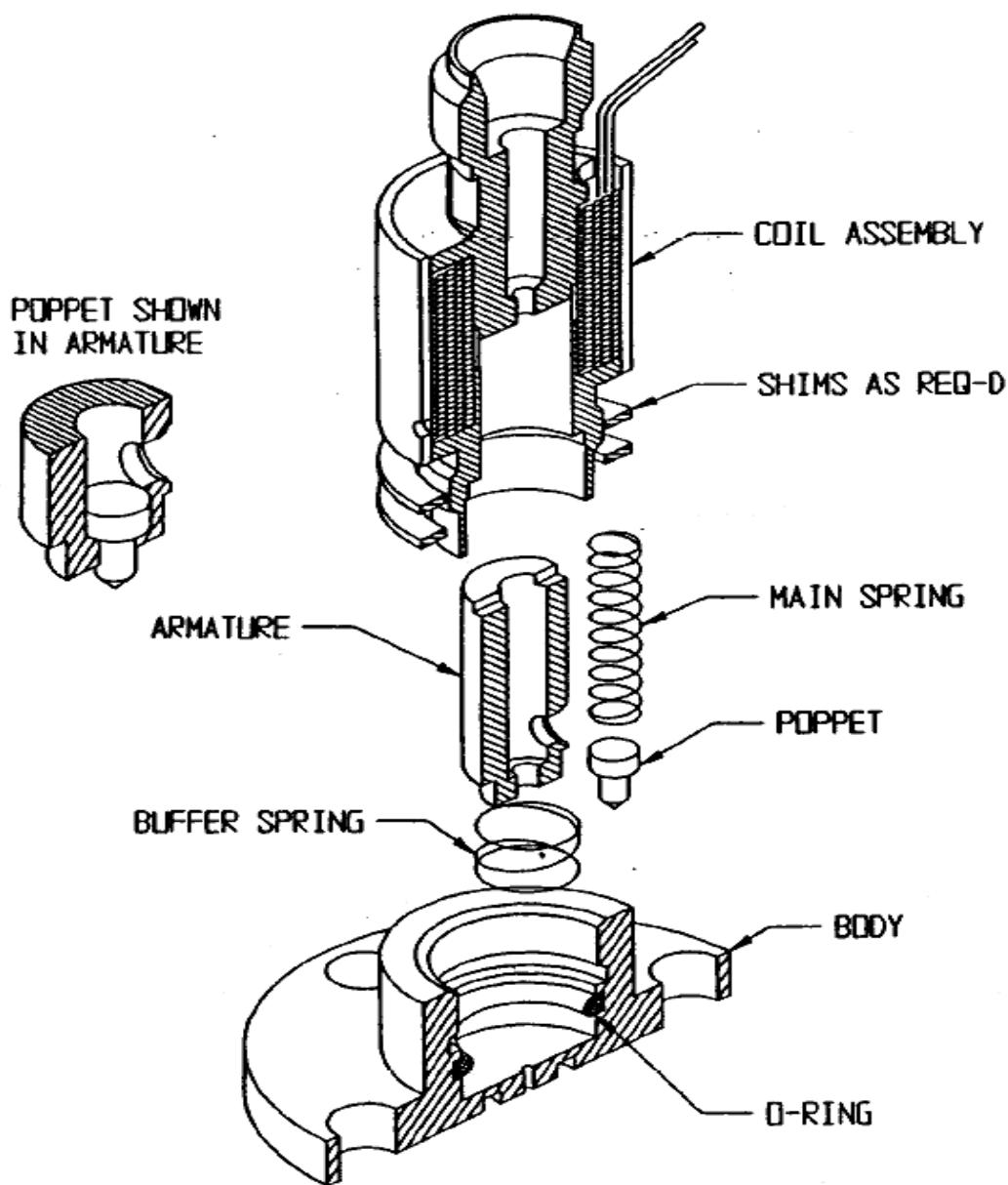
°C間，常溫下樣品呈白色晶體粉末，但其蒸氣壓資訊不明，故需要加熱以達到足夠的蒸氣壓。

本實驗室使用的脈衝閥(General Valve Corp., Series 9)利用螺線型電導機械原理(solenoid mechanism)可參見圖十二，在未通電時，脈衝閥前端白色支架(poppet)會向前抵住閥門噴嘴，此時氣體限制在閥內，通電後脈衝閥內部線圈會產生一個暫時的誘導磁場將磁鐵往後吸引，帶動支架離開閥口，此時閥門開啟，流經磁鐵周圍的混合氣體即可經噴嘴噴出。

脈衝閥噴嘴直徑為 0.15 mm，頂端呈 30 度角。噴嘴前方 10.5 mm 處裝有圓錐狀撇取器，高 20 mm，底部直徑 20 mm，開口直徑 1 mm。腔體下方依序有電動式閥門、分子渦輪幫浦(PFEIFFER VACUUM TMU 1601 P)及粗抽機械幫浦(PFEIFFER VACUUM DUO65)，以維持腔體真空。

我們藉由調控脈衝閥門寬度與外加電壓，可改變分子束大小，為使分子束與雷射光同步，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間及頻率，一般設定開啟時間為 100 μ s，頻率為 10 Hz。脈衝式分子束的分子密度(molecular number density)高，且飛行速度與動能分佈窄、背景雜訊低，故產生的分子束品質較擴散式

(effusive molecular beam)要高。此外，我們在閥門口裝有自製的麥克風與示波器連線，可藉由觀察收音波形變化得知腔體內分子束穩定情形。



圖十二 脈衝閥的剖面結構

b. 分子與雷射作用區

分子束與雷射光在此區作用達到游離，其內部包含了飛行時間鏡 (TOF lens) 及聚焦鏡組 (TOF, and Einzel lens)，腔體體積約為 31 L，同樣由不銹鋼材質組成，下方依序接有電動式閥門、分子渦輪幫浦 (turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TPU-520, TP) 抽氣速率為 520 L/s 以及粗抽機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20M) 抽氣速率為 6.67 L/s。游離區上方有離子偵測器 (ion gauge) 量測腔體之壓力，背景壓力維持於 1×10^{-9} torr 左右，實驗時分子束開啟，腔體壓力上升至 $3.0 \times 10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-8}$ torr。氣室左右兩端各有一個窗口，兩窗口中心通過飛行時間鏡組 U1 及 U2 兩電極板的中間，此兩窗口為雷射進入腔體內與分子束作用之入口，作用時與分子束呈垂直，三者交會於一點，我們稱為游離中心。圖十三為游離區分子束與雷射有效作用範圍之示意圖 [68]，兩道雷射相交之腰部為圓柱狀， ω 表示為圓柱狀聚焦雷射之半徑， r_c 為雷射束中心到 U₂ 加速電場之距離，L 則為分子束擴散之寬度 (本實驗設置約為 5 mm)。

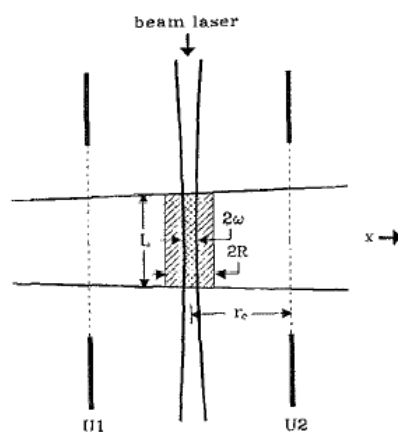
飛行時間鏡組有四片電極，為 U1, U2, U3, U4，間距分別為 25, 10, 10 mm。電極中央孔洞直徑約 13 mm，於孔洞點焊一層鎳金屬網 (Ni fine mesh) 使電場均勻。

U1 於 1C 及 2C-R2PI 實驗時，其值維持零電位，唯有進行 MATI

實驗時才開啟(電壓設定 -2.50 V ，形成 -1.0 V/cm)，用來將直接離子減速與雷德堡分子分離，而 U_2 及 U_3 則由兩組電源供應器(BERTAN. Model 210-05R)分別提供電極 2250 V , 2050 V 之電位差，藉以形成一個加速區，此時離子受斥力循電場方向加速進入偵測區。

U_4 一般維持零電位，故除 U_2 、 U_3 電極提供 200 V 電位差， U_3 - U_4 的電位差異(2050 V)也可驅動離子加速，此時 U_2 - U_3 , U_3 - U_4 組成二階段加速質譜[69]，使質譜解析度提高，實驗時調整電極電壓、啟動時間與基線等參數，使達到最佳的聚焦。

除了上述的飛行時間鏡組外，於飛行時間鏡組後方還裝有三片圓柱形電極(U_5 , U_6 , U_7)作聚焦用，為聚焦鏡組。其中 U_5 及 U_7 接地，位於中央的 U_6 則外接一高壓電源供應器(Stanford Research System Inc. Model PS350)，以聚焦所要偵測之離子。飛行時間鏡組和聚焦鏡組分別用陶瓷棒(ceramic rod)串接，而飛行時間鏡組與聚焦鏡組為本區之核心。



圖十三 分子束與雷射有效作用範圍示意圖

c. 飛行導管

飛行導管屬於零場區，分子游離後與電場作用獲得固定動能，經一米長飛行導管到達偵測區。大質量的離子飛行速度較慢，飛行時間長，記錄飛行時間(t)且飛行距離(L)已知，故可推得飛行速度($v = L/t$)，而離子質量可由 $E = \frac{1}{2}mv^2$ (E 為離子動能)推得，故以飛行時間質譜儀命名之。實驗時此區背景壓力維持在 5×10^{-9} torr 以下，腔體下方依序接有電動閥門、分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TPU-240) 及粗抽機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-20M)。



d. 離子偵測區

此區域為偵測實驗所產生之離子訊號，偵測區下方依序接有電動式閥門、分子渦輪幫浦(turbomolecular pump, PFEIFFER VACUUM TMU-261 Y P) 以及粗抽機械幫浦 (PFEIFFER VACUUM DUO-016B)，其壓力由離子真空計(ion gauge)，1 背景壓力維持在 5×10^{-9} torr 以下，而渦輪幫浦與機械幫浦間壓力則由熱導式真空計 (convectron gauge) 偵測，其壓力維持在 10^{-3} torr 左右。

我們利用二片式微通道片(microchannel plate, MCP)進行信號偵測與放大，微通道片直徑達 33 mm，厚度 0.46 mm，表面有約 2×10^5 個孔洞，每個通道直徑約 10 μm ，彼此平行且有偏置角(垂直於 MCP 表面與通道主軸夾角)呈 12° ，微通道片工作原理與電子倍增管 (electron multiplier, EM) 相似，實驗時於微通道片兩端施加一漸進電壓，離子經撞擊通道表面產生電子，此時電子受電位差加速撞擊管壁產生更多二次電子(secondary electron)，經多次碰撞信號值可達 4×10^7 倍放大，微通道片後方接有金屬片承接電流，轉換後送至訊號收集器形成質譜訊號。

儀器架設時微通道片呈特定角度，並將環境維持於高真空避免氣體分子吸附。第一片微通道片為 -200 V 電位差，接著將第二片微通道片提升至 -2200 V 始達工作電壓。若曾暴露於大氣，須以三十分鐘

為間隔依序加 -100 V 電位差至工作電壓，相當耗時，我們於飛行導管末端加裝手動閘門，更換樣品或實驗元件時可有效將偵測區區隔，亦可避免緊急事件發生及突發停電時能維持微通道片真空狀態。

此外，我們使用一組多通道訊號收集器(multi-channel scaler, MCS, Stanford Research Systems, SR430)作信號收集，MCS 訊號收集器視窗 X 軸代表通道時間，單位為 bin，寬度有 5 ns、40 ns...等，選擇時間寬度愈小，解析度愈高。

通道以 K 為單位(1K = 1024 bins)，實驗預設 bin 寬 40 ns 配合通道數 1 K，可觀察飛行時間 $t = 0 \mu\text{s}$ 到 $40 \text{ ns} \times 1024 \text{ bins} = 41 \mu\text{s}$ (雷射啟動到偵測器接收離子)區間內離子信號，具有不同質量的離子飛行時間在 $41 \mu\text{s}$ 內皆可被偵測並記錄。3-氯-4-氟苯胺有 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 同位素異構物(isotopologue)，實驗時分別紀錄到飛行時間為 33.86 與 34.02 μs ，兩者飛行時間差 0.16 μs ，4 個 bin 寬($41 \mu\text{s} / 1024 \text{ bins} = 0.04 \mu\text{s}/\text{bin}$ ， $0.16 \mu\text{s} / (0.04 \mu\text{s}/\text{bin}) = 4 \text{ bins}$)已可有效區分信號。我們也可縮短 bin 寬至 5 ns，此時訊號區隔更明顯但收集器偵測區間縮短($5 \text{ ns} \times 1024 \text{ bins} = 5.12 \mu\text{s}$)，須調整時間位移(offset)至 30 μs 始可觀察質譜信號，雖質譜解析度提高，但此時亦會造成離子信號變弱，因此我們可依實驗需求，調整適當的 bin 寬。

收集器 Y 軸單位讀數(cnts)，驅動電壓(discrimination level, Disc.

level)設定為 -10 mV ，用來區別信號與雜訊，電壓需大於 -10 mV 始可被計數。假設微通道片增益值為 4×10^7 ，雷射及脈衝閥開啟頻率 10 Hz ($1 / 10 = 0.1\text{ s/Hz}$)，傳輸線(RG58/U)電阻為 $50\ \Omega$ ，透過歐姆定律： $V = IR = \frac{Q}{t} \times R$ ， $10\text{ mV} \times 10^{-3} = (N \times 4 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-19} / 0.1) \times 50$ 經換算得 $N = 3 \times 10^6\text{ ions/s}$ ，表示 3×10^6 個離子可產生一讀數。

雷射於每一個波長下與分子束作用達 300 次，離子訊號累加，單一波長收集器記錄信號耗時約 $300 \times 0.1\text{ s} = 30\text{ s}$ 。設定雷射光波長解析度 0.04 nm ，即每 0.04 nm 改變一次波長，則掃描 4 nm 長度的光譜所需的時間約為 50 分鐘，累加次數愈多可有效增加光譜感度與信雜比但需付出較長的時間。

2. 雷射系統

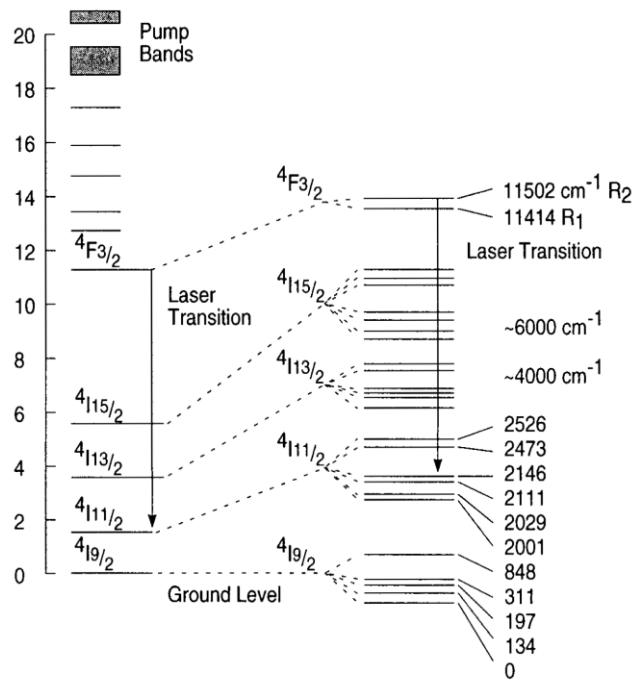
本實驗室使用兩組固態鈷釷鋁石榴石雷射作激發光源(pumping source)，經染料雷射系統產生可見光雷射，再經倍頻器產生連續紫外光源，雷射系統分兩大部份：

a. 固態鈷釷鋁石榴石雷射(neodymium-doped yttrium aluminum garnet, Nd : YAG laser)[70]

實驗時使用兩組 Nd:YAG 雷射，分別為 Spectra-Physics LAB-150 與 LAB-190 Nd : YAG laser，兩者構造大致相同，LAB-190 輸出功率較高，全功率的 LAB-150 基頻(1064 nm)脈衝能量高達 689 mJ/pulse、倍頻(532 nm)脈衝能量為 393 mJ/pulse、三倍頻(355 nm)脈衝能量達 220 mJ/pulse；LAB-190 的基頻光脈衝能量達 1120 mJ/pulse、倍頻光脈衝能量有 535 mJ/pulse、三倍頻脈衝能量達 330 mJ/pulse。

固態鈷釷鋁石榴石雷射經氬氣閃光燈照射，激發石榴石棒的活性介質鈷離子(active medium, Nd^{3+})，此時電子躍遷至 $F_{3/2}$ 能態如圖十四所示。 $F_{3/2}$ 能態生命期長達230 μs ，透過調變閃光燈電壓與頻率，激發鈷離子系統使居量反轉至極限(population inversion)，經後續誘發放射(stimulated emission)產生1064 nm單色紅外光雷射。每當氬燈通電一次就會產生一次脈衝，而此脈衝的延遲時間太長，則會使雷射的能量降低，因此需加入一電光調製器(Q-switch)裝置，得以增加雷射能量

並可使雷射時序增快。



圖十四 Nd^{3+} 能階分布

電光調制器(Q-switch)可有效增加雷射能量與時序，內部裝置有兩個反射鏡組(high reflector, M_1 & M_2)， M_1 是全反射鏡， M_2 讓光少部分通過，其餘反射。系統放光在共振腔震盪經建設性干涉累積強度，居量反轉至極限，此時外加電壓於電光調制器引發放光，再經誘導放射產生高能、高同相與高方向性雷射光，脈衝產生時間寬度小於10 ns，強度則可達數十MW。

實驗設定氬燈啟動 210 μs 以一脈衝信號觸發電光調制器，基頻紅外光雷射經倍頻晶體(potassium dideuterium phosphate, KD^*P)作用產生二倍頻或三倍頻光。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，倍頻的雷射光進入腔體。倍頻晶體對熱敏感，利用溫度控制器(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，基頻(未倍頻的 1064 nm 紅外光)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。

b. 染料雷射(Dye Laser)

兩組染料雷射型號 Lambda Physik Scanmate UV[71]相同，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，再經倍頻晶體產生實驗所需的紫外光源進入腔體。染料雷射出光範圍介於 380 - 960 nm，波長於 820 nm 以上為不可見光(紅外光)，光徑校正難度高；短波長區亦為不可見光(紫外光)，我們根據紙卡螢光調變光路作最佳化。

染料雷射內部可分作四個子系統，分別有染料循環器、振盪器(oscillator)、放大器(amplifier)及二倍頻(second harmonic generation, SHG)產生器。染料循環器負責將染料循環至振盪器及放大器染料貯存槽，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。激發光源經分光器分成兩道光進入染料雷射內部，約 10 %的激發光源進入振盪器，其餘光源於 3 ns 後激發放大器貯存槽的染料分子。振盪器放光先經 beam expander 將光平均分散在光柵(grating)表面，改變光柵角度輸出不同波長，輸出的雷射光進入振盪器作預放大，再進入放大器染料貯存槽誘使激發態的染料分子發生同步放射。

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 BBO-III (BBO-I for 440 - 590 nm, BBO-III for 540 - 845 nm) 晶體，適用於倍頻 540 - 845 nm 的波段。調變倍頻晶體角度將入射光倍頻，過程發生的光程差異可由補償器修正，混合的基頻光與倍頻雷射利用分光器分離，紫外光雷射經反射鏡組引入腔體。

染料雷射輸出功率受激發光源強度、染料放光效率，染料溶液濃度與溶劑等影響，配方參考雷射染料手冊 (EXCITON, INC.) [72]，更換染料時須作波長校正，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。

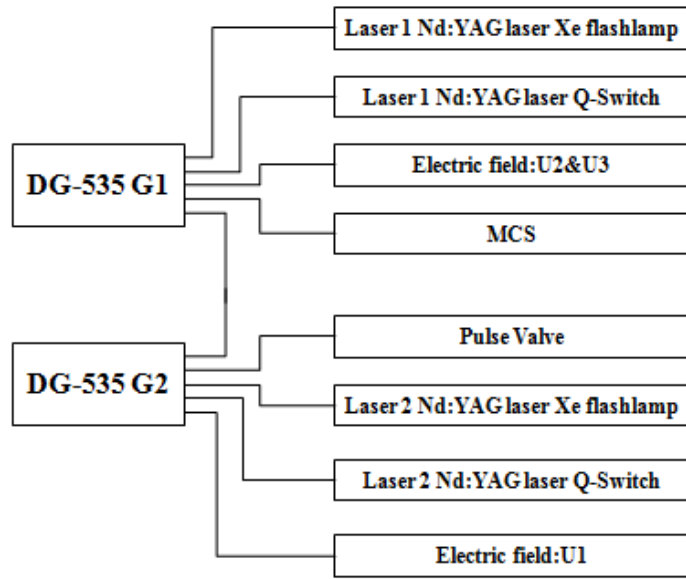
3. 同步與信號收集

實驗過程中，儀器必須在特定的時間啟動，不同儀器的反應時間不同，故我們使用兩組數位延遲/脈衝產生器(digital delay / pulse generator, Stanford Research System, DG535, G1、G2)連接儀器各部，得以調控每個儀器啟動的時間，連接方法如圖十五所示，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 以及(4)加速電場 U2, U3 觸發時間。

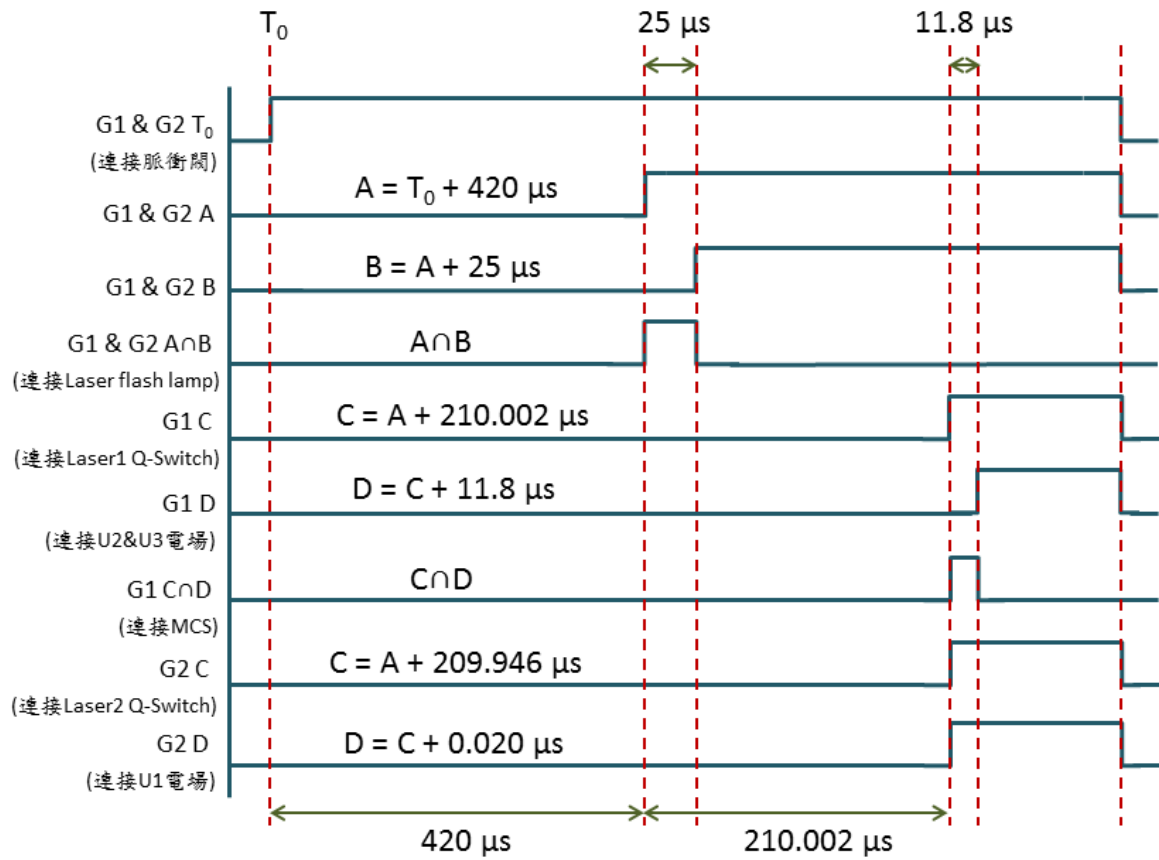
DG535 以 T_0 為準，有 A, B, C, D 參數可作變更。我們以 G1 的 T_0 輸出訊號開啟 G2，而 G2 的 T_0 觸發脈衝閥，使 G1, G2 同步。實驗過程以 0.1 秒為一個循環，G1 與 G2 的延遲時間設定如下：

G1	G2
$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$	$A = T_0 + 420 \mu\text{s}$
$B = A + 25 \mu\text{s}$	$B = A + 25 \mu\text{s}$
$C = A + 210.002 \mu\text{s}$	$C = A + 209.946 \mu\text{s}$
$D = C + 11.8 \mu\text{s}$	$D = C + 0.020 \mu\text{s}$

圖十六為 DG535 觸發細節。分別以 $A \cap B$ 連結 Nd：YAG 燈管，脈衝閥開啟 420 μs 後以寬 25 μs 的脈衝信號觸發氙燈放光。利用 G1/C 控制 laser1，燈管啟動後 210.002 μs 觸發 Q-Switch 放光。G2/C 控制 laser2，於氙燈放光後 209.946 μs 觸發 Q-Switch 開啟，兩道雷射觸發時間差異主要來自信號傳輸線長度以及光程差。我們利用 G2/D 調變遲滯電場開啟時間，觸發 U1 脈衝電場於放光後 0.020 μs 開啟，G1/D 連結加速電場，於放光後 11.8 μs 啟動。



圖十五 DG-535 與實驗裝置連接



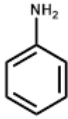
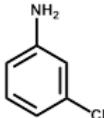
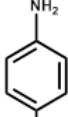
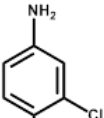
圖十六 DG-535 的延遲時間設定

五、實驗過程

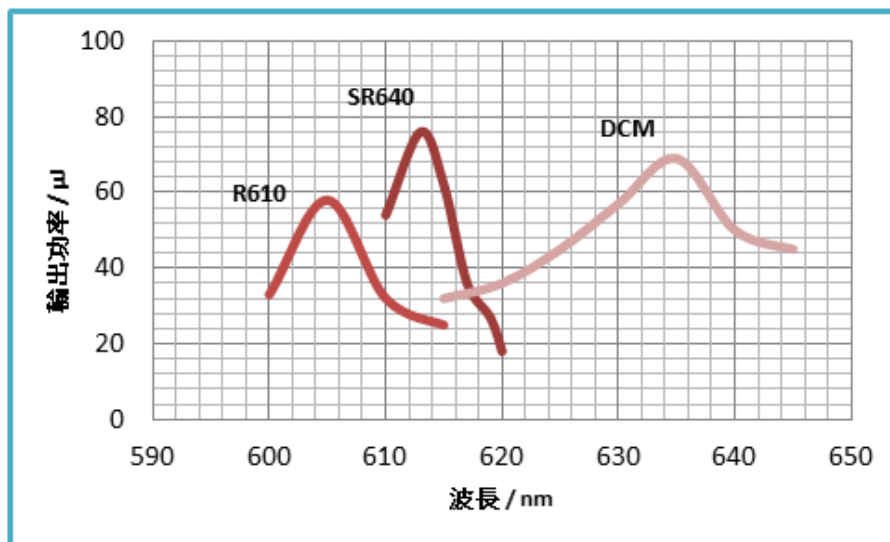
1. 實驗前準備

在進行實驗前，我們須先查考 3-氯-4-氟苯胺的相關文獻，得以藉由文獻提供的資訊來幫助實驗順利進行，亦須查詢樣品的相關特性：熔點、沸點、閃點及蒸氣壓等，藉此研判實驗時是否需要加熱樣品，以提升分子束的品質。本實驗所使用的樣品 3-氯-4-氟苯胺是向 Alfa Aesar 公司購買，純度達 98 % 無須進一步純化，其熔點位於 44 ~ 47 °C 間，沸點於 227 ~ 230 °C 間，常溫下樣品呈白色晶體粉末，但其蒸氣壓資訊不明，故需要加熱以達到足夠的蒸氣壓。

目前對於 3-氯-4-氟苯胺的第一電子躍遷能、游離能以及對應的振動光譜文獻中尚無紀錄，故我們須藉由文獻中相似分子的實驗結果作為參考，如：間氯苯胺[73]、對氯苯胺[32]、3,4-二氯苯胺[74]等，預測本實驗所要研究分子的電子躍遷能與游離能，比較苯胺分子與間氯苯胺、對氯苯胺分子的實驗結果，我們估計 3-氯-4-氟苯胺的第一電子躍遷能為 32281 cm^{-1} ；游離能為 64203 cm^{-1} ，推測過程如圖十七，轉換成波長分別為 619 及 626 nm(倍頻前)，依據染料手冊選擇 R610、SR640 以及 DCM 作第一道雷射染料；DCM 作第二道，染料輸出範圍功率參見圖十八。

	E_1	E_2	IE
	34029	28242	62271
	-371 cm^{-1}	+2058 cm^{-1}	
	33658	30300	63958
	-1377 cm^{-1}	+1649 cm^{-1}	
	32652	29891	62543
	32281	31949	64230
	(34029 - 371 - 1377)	(28242 + 2058 + 1649)	

圖十七 分子之吸收能量推測流程圖(單位皆為 cm^{-1})

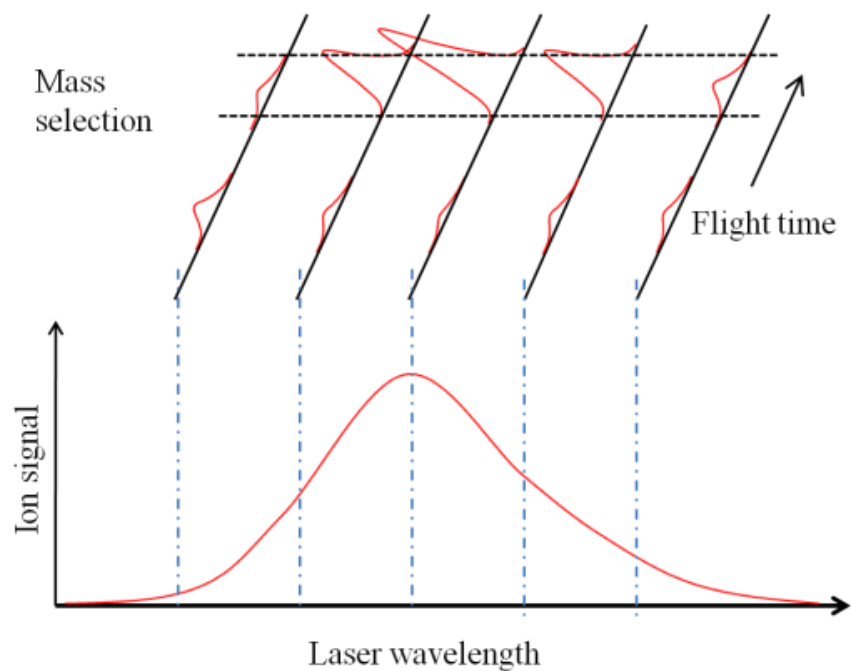


圖十八 本實驗用之染料輸出範圍功率圖

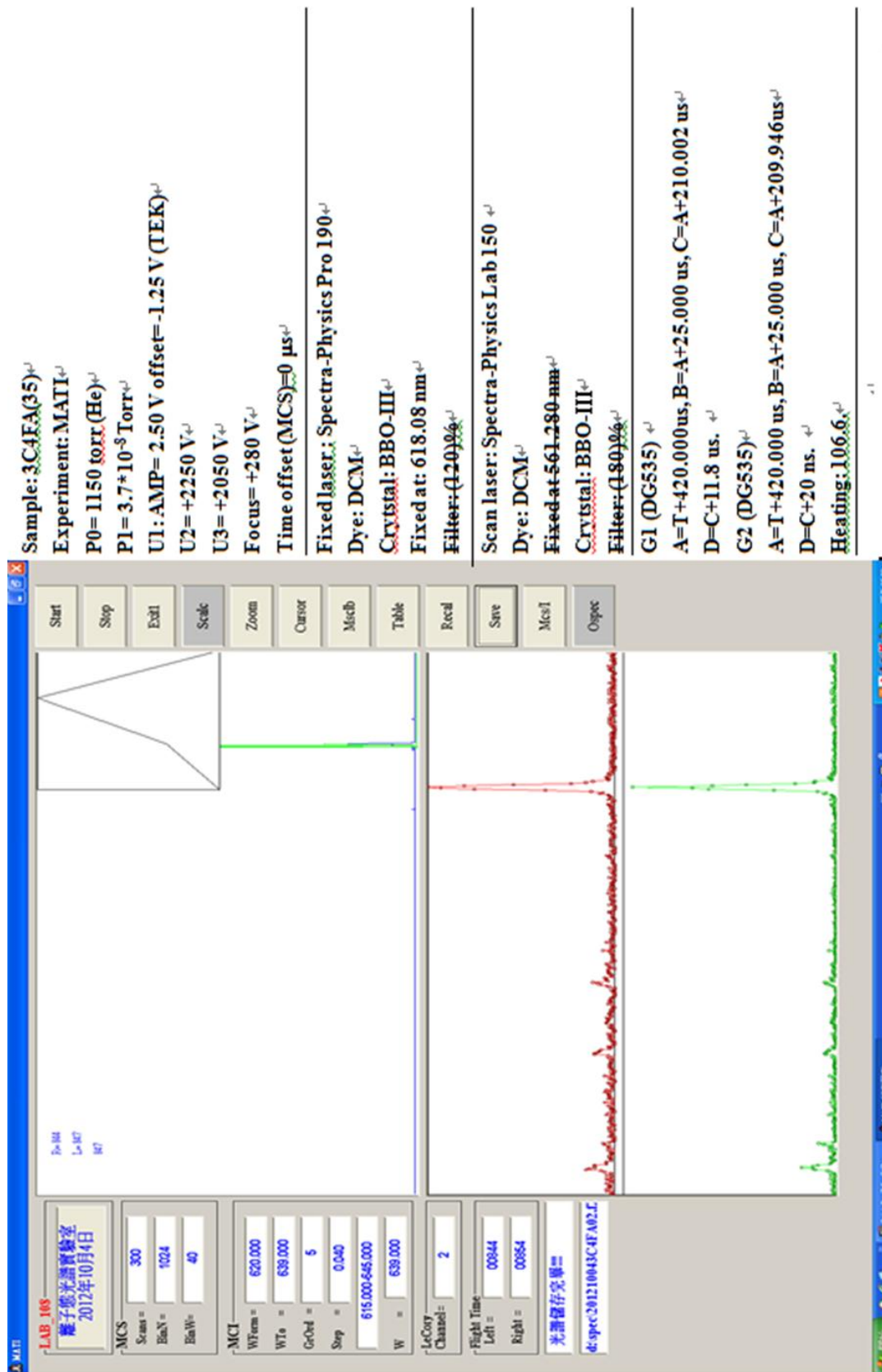
2. 實驗進行中

我們利用苯胺(mass=93.14 amu)標準品作質譜校正。調控腔體壓力 5.0×10^{-8} torr，載氣壓力2000 torr，其他參數預設，得到最佳化公式： $T = A + B \times M^{1/2}$ ($A = 11.465$, $B = 1.8361$, $T = \text{flight time}$, $M = \text{molecular weight}$)。之後裝上3-氯-4-氟苯胺標準品，調整參數至相同條件得到離子飛行時間33.86 μs 及 34.02 μs ，分別對應 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 同位素異構物。

利用1C-R2PI方法成功得到第一電子躍遷能後，我們根據 $S_1O_0^0$ 信號作最佳化，將信號與雜訊比例提升至最高始開始掃描工作。掃描雷射波長間隔0.04 nm(倍頻後0.02 nm)，換成波數約 2 cm^{-1} ，每變換一次雷射波長會得到一張質譜，實驗結束後於質譜選定飛行時間即可將光譜展開，隨著不同雷射波長所產生的離子強度轉換成光譜，如圖十九所示。於MCS所開啟的時間窗內可同時收集到不同質量的離子訊號，但我們可經由此功能只選擇我們所要偵測的分子，達到質量篩選的目的，圖二十為實驗紀錄包含參數條件、質譜、光譜及校正後之光譜，上半部為質譜，中間為未除以雷射能量之光譜，下半部則為除以雷射能量之光譜圖。



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



圖二十 實驗紀錄包含參數條件、質譜、光譜及校正後光譜

成功紀錄第一電子激發態振動光譜後，接著以 S_1O_0 作中間態，透

過2C-R2PI方法探測分子粗略的游離能。我們將雷射功率固定(不宜調降雷射功率，因功率過低雷射光強度容易浮動)，添加衰減片使第一道光能量下降，此時離子信號主要來自分子分別與兩道光作用者。光子總能未達游離能時無明顯離子信號產生；只有在總能超過游離低限能後可觀察到離子信號呈階梯狀上升，紀錄範圍內信號強度變化可得到分子粗略的游離能。

成功得到游離能後，開啟遲滯電場 U1 進入 MATI 實驗，探測分子精確的絕熱游離能，於游離能範圍掃描可得一明顯譜峰信號，調變雷射功率、放光時間與時間差、電場強度與觸發時間、以及聚焦電位與基線等參數，針對游離能信號 0^+ 為基準作最佳化，開始記錄離子態的振動資訊。

此外，我們也利用第一電子激發態的數個振動能階作中間態，分別取得 MATI 光譜，分子於第一電子激發態暨離子態構形變化不大；且振動頻率大致落在相同區間，故我們常於游離能及對應相同振動模式的能量區間紀錄到較高強度譜峰，分別最佳化後取得光譜結果。

由於掃描程式的限制，軟體設定雷射的波長解析度 0.04 nm，單次掃描的波長範圍至多 19.96 nm (共計 500 張質譜，範圍包含約 800 ~ 1000 cm^{-1})，紀錄的振動光譜包含電子態帶源(band origin)以下約 800 cm^{-1} ，全光譜前後包含約 2000 ~ 2500 cm^{-1} ，完整光譜掃描需分 3 至 4

次，於實驗結束後將光譜銜接。實驗前利用波長計校正雷射波長(雷射一及雷射二分別加上 0.20 nm 及 0.33 nm)，並考慮遲滯電場伴隨史塔克效應使游離低限能下降 $4F^{1/2}$ ，以及離子由游離低限能以下數個波數的態釋放等因素，判定譜峰高能端為最精確的絕熱游離能。

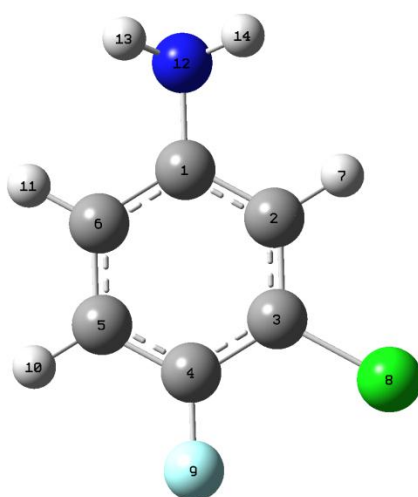


六、理論計算與光譜分析

1. 概論

實驗得到分子精確的躍遷能量與絕熱游離能，譜峰對應分子振動運動及頻率，進一步分析文獻與實驗結果，同時依據理論計算方法，得到 3-氯-4-氟苯胺的振動基本模式與對應頻率，三者交叉比對，有助於光譜分析工作。計算結果給出分子於基底態、第一電子激發態以及游離態零點能態(zero-point energy, ZPE level)，即分子處於振轉動基態的內能，相減可得躍遷能量、游離能等。

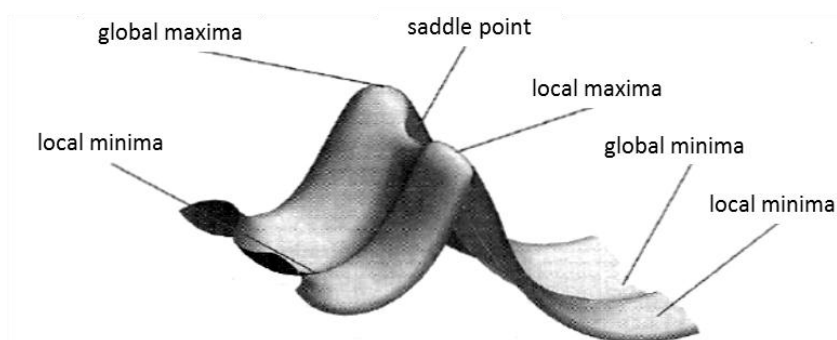
我們使用套裝的理論計算軟體 GAUSSIAN 09 [75]，得到分子於各電子態的最佳化結構、振動基本模式、以及對應的振動頻率。首先利用 GaussView 5.0 軟體產生分子初始構型，根據 IUPAC 定義原子順序，如圖二十二所示。



圖二十一 3-氯-4-氟苯胺的原子標號順序

計算分幾部分:

(1)最穩定構型：系統能量隨結構改變，圖二十三為分子位能曲面圖 (potential energy surface, PES)，假設系統只有二個自由度，Z 軸表示系統內能，我們於輸入檔定義相關參數，經計算可得到系統單點能 (single point energy calculations)，再對結構參數如鍵長、鍵角等進行微調，紀錄單點能變化，直到系統總能達最低者，即得到系統的最小穩定能(global minimum energy)，對應的分子構型即為最佳化結構。我們於輸出檔的 SCF Done 區塊得到系統總能，檢查各項參數是否收斂(Converged)：(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 0.000450；(b)RMS Force：系統受力方均根亦為零，須小於臨界值 0.000300；(c)Maximum Displacement：系統位移須小於臨界值 0.001800；(d)RMS Displacement：方均根位移須小於臨界值 0.001200。除了上述計算指標，我們於輸出檔還可得到最佳化的原子坐標、化學鍵長(R)、鍵角(A)、雙面角(D)以及電荷分佈值。



圖二十二 分子位能曲面圖(Potential energy surface, PES)

(2)分子振動頻率：得到最佳化結構後，分別計算分子運動的振動頻率、力常數、簡約質量等參數。基底態與游離態的計算結果準確度相對較高，而第一電子激發態計算結果與實驗值相比一般會高估 10 ~ 12 %，造成偏差的可能原因有：(a)基底函數組的不夠完整(imcompleteness of basis set)；(b)假設系統振動形式呈簡諧(harmonic motion assumption)；(c) Hartree-Fock 忽略電子之間關聯性(correlation consideration)，於是我們在數據分析時分別將計算結果乘上一最佳化修正因子(scaling factor)，以趨近實際的測量值。

(3)ZPL：多原子分子於絕對零度有振動零點能態，考慮零點能修正項(zero-point correction, ZPC)，我們於輸出檔可得到最穩定構型的系統零點能，如圖二十四所示。

Zero-point correction=	0.101922 (Hartree/Particle)	ZPE
Thermal correction to Energy=	0.110388	
Thermal correction to Enthalpy=	0.111332	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.068436	
Sum of electronic and zero-point Energies=	-843.293107	$E_0 = E_{elec} + ZPE$
Sum of electronic and thermal Energies=	-843.284642	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-843.283697	
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-843.326594	

圖二十三 系統零點能與修正項

計算完成後，我們於輸出檔檢查各項參數是否收斂(converged)，振動頻率是否有負值，負頻(imaginary frequency)通常代表系統處於介穩態(local minimum)而非分子的最穩定構型尚未收斂，於GaussView軟體的最佳化選單(optimazation)可看到系統總能於運算過

程的變化情形，此時我們根據各參數收斂情形、系統總能變化並參考相似系統的計算結果微調相關參數，產生新輸入檔重新計算。

計算時使用幾種理論方法，分別為：

S_0	S_1	D_0
<i>RHF</i>	<i>CIS</i>	<i>UHF</i>
<i>RB3LYP</i>	<i>TD-B3LYP</i>	<i>UB3LYP</i>
<i>RB3PW91</i>	<i>TD-B3PW91</i>	<i>UB3PW91</i>

*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)

所謂電子結構方法(Electronic structure methods)是利用量子力學基礎，經計算得到系統總波函數、能態分布與結構等相關參數，方法大致分成三類：

(a)半經驗式(semi-empirical)：結合實驗參數簡化計算。

(b)從頭計演算法(ab initio calculation)：屬純理論方法，利用量子力學基礎配合適當假設進行計算，如 Hartree-Fock。

(c)密度泛函理論(density functional theory, DFT)：相對於 HF 只考慮相同自旋(spin)電子間交互作用，排除自旋相反，計算時將其他電子視為平均場，因此 HF 得到的系統總能往往高估，預測的游離能與實驗值差異較大。相較之下，DFT 考慮成對電子間斥力以及電子

間關聯性，計算結果較為準確。

Hartree-Fock 為 ab initio calculation 方法最常見者，主要利用變分法(Variation method)原理，計算多電子系統的總波函數。首先以基底函數組(basis function)的線性組合(linear combination)產生初始的系統

波函數(trial function)： $\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu_i} \chi_{\mu}$ ， Φ_i 表示分子軌域(MO)總波函

數， χ_{μ} 為歸一化的基底函數， C_{μ} 為擴散係數，其中基底函數又是初

始函數(primitive function)的線性組合，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_{μ_p} 為比例常數，系統以斯萊特行列式(Slater determinant)

表示並配合自洽場方法(self-consistence field method, SCF)將係數解

開，直到系統總能達最低，始得到系統一系列佔據的(occupied)、以

及虛擬 (virtual,unoccupied)軌域分布。

DFT 是利用密度泛函數描述多電子系統的電子間關聯性(electron

correlation)，並定義系統能量： $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ ， E 為系統的總電

子能、 E^T 表示電子動能、 E^V 代表核-電子間引力與核-核斥力、 E^J 為電

子-電子間斥力、 E^{XC} 考慮電子的相同和混合自旋情況(same &

mixed-spin)與電子間交互作用力，並引入 $E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$ 關係，

表示電子的互換與關聯泛函數(exchange & correlation functional)。上

述方法引入基底函數組合形成初始的系統總波函數，理論上選擇的基

底函數組階層越高，計算結果與實驗值越接近，惟計算時間與資源花費不貲。

系統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，電子密度則同時為三個變數的函數。我們分別利用 B3LYP 和 B3PW91 兩種計算方法，同屬混合型泛函數(Hybrid functional)，分別混合 HF、DFT 理論的電子關聯性，符合 $E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$ 關係。其中 B3LYP 方法將 Lee-Yang-Parr 提出的關聯泛函數結合 3 個 Becke 形式泛函數；B3PW91 則由 Perdew-Wang 將關聯泛函數結合 3 個參數的 Becke 密度泛函數作計算基礎。DFT 的計算結果與實驗值差異較 HF 要小，與其提出的物理模型更趨近真實系統有關。

DFT 計算系統有幾個重要選項：

- (a) GAUSSIAN 考慮系統自旋有兩種可能情況，一為 closed shell model，即 restricted calculation，表示不同自旋的兩電子被限制在同一軌域；相較於 open shell model，即 unrestricted calculation 代表不同自旋的兩電子可處於不同軌域，於游離態計算可視為其中一價電子從束縛態 (bound state) 躍遷到非束縛態 (unbound state)。於基底態計算加上系統的 Restricted 限制，游離態則選擇系統條件為 Unrestricted。
- (b) 分子於基底態與第一電子激發態呈中性，靜電荷為零，游離態系統失去一價電子，靜電荷設定 +1。

(c) 定義系統 multiplicity ($S = 2s + 1$)，基底態電子成對， $S = 1$ (Singlet)；

第一電子激發態自旋不變；游離態有孤電子， $S = 2$ (Doublet)。

系統於第一電子激發態主要有 CIS、TD-DFT 兩種計算方法。其中組態交互作用方法(configuration interaction, CI)是以 Hartree-Fock 為基礎，改變電子填入軌域的關係，建立新行列式，意指將電子激發至高能軌域。

CI 的預測結果精確卻相對耗時，以激發電子數目分類：如單電子躍遷稱 configuration interaction single-excitation(CIS)；考慮系統的單電子及雙電子同時激發則稱為 Single and double excitation(CISD)；還有 Triple、Quadruple-excitation(CISDT、CISDTQ) 等激發情況可參考，提供系統於電子激發態的最穩定構型，考慮所有可能的激發情況進行計算稱為 full CI，提供最精確的計算結果，相對消耗電腦資源與時間越多，考量計算準確度與消耗資源，我們使用 CIS 方法計算鄰氯與間氯苯甲醚分子於第一電子激發態的最穩定構型、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 GAUSSIAN 03[76] 及先前版本無法計算第一電子激發態的振動頻率，於 2011 年開始使用新版的 GAUSSIAN 09[75] 軟體進行理論計算，新版之 GAUSSIAN 軟體可利用 TD-DET 方法計算第一電子激發態的振動資訊。

2. 基底函數組

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：

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

函數形式近似氫原子系統， N 為歸一化常數， $R(r)$ 、 $Y_l^{ml}(\theta, \varphi)$ 分別代表系統的徑向及球諧函數， r 表示電子-核質心距離， ξ 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。Boys 等人[77]於 1950 年提出，以高斯形式替代斯萊特形式函數，得到系統方程式：

$$\chi(x, y, z) = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b}$$

其中 α 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 Gaussian。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： $\chi = \sum_u c_{ur} g_u$ ， χ 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)。本論文使用基底函數組6-311+G(d)做計算，表示了內殼層有6個初始函數組成基底函數，價殼層由3個基底函數描述，分別由3、1、1個初始函數組成， d 及 p 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，於極化項加入更高階的角動量函數(high angular momentum function)可去除此限制， d 表示針對重原子(例：C、N、Cl、F)額外加入六個 d -type函數； p 則表示每個氫原子額外加入三個 p -type函數， d 、 p 亦可由*表示(6-311+G*)，而“+”表示我們額外考慮了擴散函數(diffuse function)，第一個“+”表示每一個C、N、F、Cl需加入一個s-type及三個p-type的contracted GTO；第二個“+”則表示每一個H需加入一個s-type的contracted GTO。

3-氯-4-氟苯胺分子式 C_6H_5NFCI ，C、N、F內殼層有一個1s，價軌域有2s、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 分別由三組基底函數描述；Cl內殼層由一個基底函數組成，價軌域3s、 $3p_x$ 、 $3p_y$ 、 $3p_z$ 分別由三個基底函數組成，每

個基底函數分別有5個初始函數；H價殼層有三個基底函數，分別由5個初始函數構成，以6-311+G*作基底函數組包含基底函數及初始函數如下：

對C、N、F、Cl而言：

(a)基底函數：(內殼層) + (價殼層) + (極化項) + (擴散項) = $1 + 4 \times 3 + 6 + (1+3) = 23$ 個

(b)初始函數： $1 \times 6 + (4 \times 3 + 4 \times 1 + 4 \times 1) + 6 + 4 = 36$ 個

對H而言：

(a)基底函數： $0 + 1 \times 3 + 0 + 0 = 3$ 個

(b)初始函數： $0 + (1 \times 3 + 1 \times 1 + 1 \times 1) + 0 + 0 = 5$

基底函數：共 $(6 + 1 + 1 + 1) \times 23 + 5 \times 3 = 222$ 個基底函數

初始函數：共 $(6 + 1 + 1 + 1) \times 36 + 5 \times 5 = 349$ 個初始函數

若使用低階基底函數如STO-3G，所有殼層以3個GTO組成1個基底函數，此時C、N、F有5個(1s、2s、2p_x、2p_y、2p_z)，Cl有9個基底函數(1s、2s、2p_x、2p_y、2p_z、3s、3p_x、3p_y、3p_z)，H則是1個(1s)；分別有 $5 \times 3 = 15$ 、 $9 \times 3 = 27$ 以及 $1 \times 3 = 3$ 個初始函數，共計 $(8 + 1) \times 5 + 1 \times 9 + 5 \times 1 = 59$ 個基底函數及 $59 \times 3 = 168$ 個初始函數。

因此我們可以看到6-311+G*與STO-3G的基底函數及初始函數的數目兩者差異很大，比分別為(222:59)及(349:168)，故所需要的時間

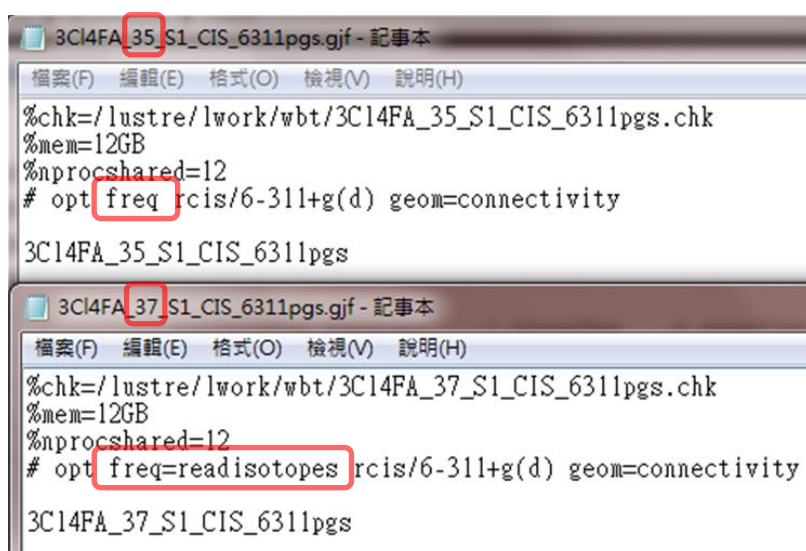
差異也很大，一般來說使用較大之基底函數計算，結果較準確，但電腦所需的工作時間(cpu time)也較長。



3. 同位素系統

3-氯-4-氟苯胺有同位素異構物，我們於輸入檔將freq指令改為freq = readisotopes，計算時軟體會自動讀取同位素相關資訊。如圖二十五(a)所示，給定系統溫度、壓力及原子量如圖二十五(b)，同位素效應反應在系統總能、以及振動頻率有些微下降。

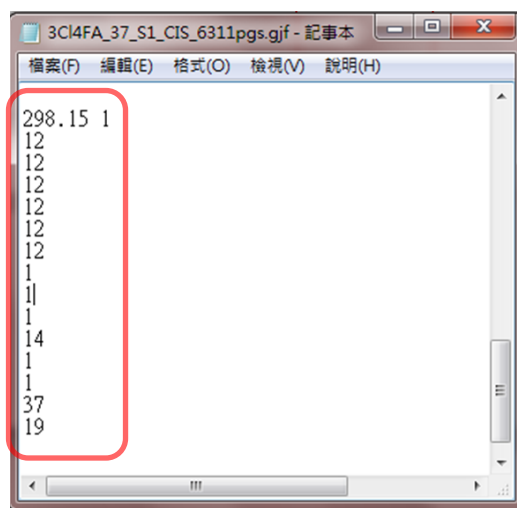
(a) 起始指令



```
%chk=/lustre/lwork/wbt/3C14FA_35_S1_CIS_6311pgs.chk
%mem=12GB
%nprocshared=12
# opt freq rcis/6-311+g(d) geom=connectivity
3C14FA_35_S1_CIS_6311pgs

%chk=/lustre/lwork/wbt/3C14FA_37_S1_CIS_6311pgs.chk
%mem=12GB
%nprocshared=12
# opt freq=readisotopes rcis/6-311+g(d) geom=connectivity
3C14FA_37_S1_CIS_6311pgs
```

(b) 補充資訊



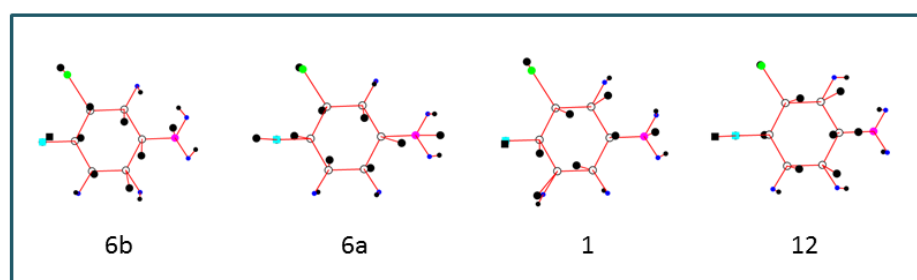
```
298.15 1
12
12
12
12
12
12
1
1
1
14
1
1
37
19
```

圖二十四 同位素計算(a)起始指令(b)輸入系統溫度、壓力及各原子量

4. 光譜判定(spectral assignment)

將計算結果於 Gaussian View 軟體開啟，可觀察分子於最佳化構型的振動模式動畫與對應的運動頻率，但若想更清楚描述原子運動方向與振動幅度，我們利用 Origin (MicroCal Inc.)軟體，將計算結果輸出成圖檔，如圖二十六所示。分別將鍵結順序，原子卡氏座標，以及振動時各原子產生的變動位移(displacement)透過 Excell 軟體的巨集功能產生數值，代回 Origin 軟體作圖可得到立體的振動示意圖。

3-氯-4-氟苯胺屬於單環的三取代衍生物，光譜判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 $3 \times 14 - 6 = 36$ 種振動基本模式，與苯環相關的運動有 $3 \times 12 - 6 = 30$ 種，如圖二十七所示，其餘 6 個為取代基為主的振動運動。



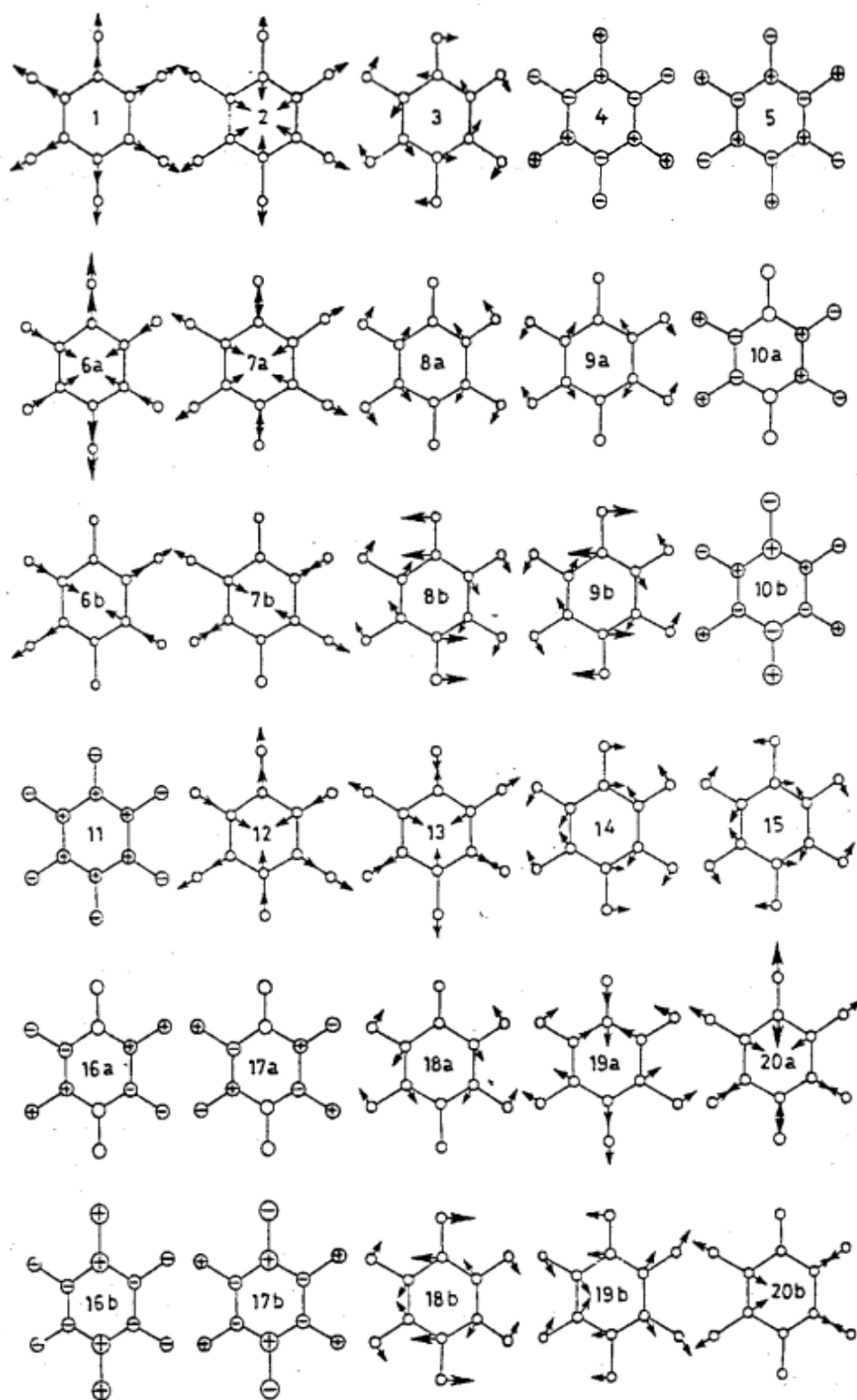
圖二十五 3-氯-4-氟苯胺的 $6b^1$ 、 $6a^1$ 、 1^1 與 12^1 振動模式，白點為碳，

粉紅點表示氮，綠點代表氯，淺藍點為氟，深藍則為氫，

以黑點表示位移。

苯環的振動基本模式可分為三類：

- (1) tangential vibrations，屬平面運動，分別為 carbon-carbon stretching vibrations，包含 8a、8b、14、19a、19b，以及 C-H(X) in-plane bending vibrations (X 為環外第一個原子)，有 3、9a、9b、15、18a、18b，實際的系統常伴隨 C-C、C-H(X)運動同時出現，故觀察到的振動運動隨分子系統而異。
- (2) radial vibrations，同為平面運動，可分為 C-H(X) stretching vibrations，有 2、7a、7b、13、20a、20b；radial skeletal vibrations，有 1、12、6a、6b，與 tangential 振動不同點於前者運動沿系統中心與六角直線，而後者偏離這些直線。
- (3) out-of-plane vibrations，即非平面運動，有 out-of plane skeletal vibrations 如 4、16a、16b，碳與氫運動方向相同；另一為 C-H(X) out-of-plane vibrations，有 5、10a、10b、11、17a、17b，碳及氫運動方向相反。



圖二十六 苯環的三十種振動基本模式

光譜判定主要分三個程序:

- a. 研讀相同分子及相似分子文獻，我們選擇 3,4-二氟苯胺[74]，作為光譜判定的主要參考，詳見表一，並根據實驗結果與理論計算分析比對，檢驗判定是否合理，比對結果可作光譜判定的主要參考。
- b. 我們參考 Varsanyi 等人著作: "Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives" [78]，根據配位位置及取代基特性將系統區分，提供氣態的苯環及其相關衍生物於基底態的振動光譜(IR, Raman)與譜峰分析結果。3-氯-4-氟苯胺於書中分別被定義為兩輕一重的三取代分子系統(1,4-Di-"light"-2-"heavy")，所謂的輕取代基指除了 $-\text{CF}_3$ 及 $-\text{NSO}$ 取代基外，與苯環相連的第一個原子其原子量 < 25 ；反之，當外接原子的原子量 > 25 者，定義為重取代基。屬同一系統的分 子振動頻率有特定區間，本書提供相關的光譜判定訊息請參見表二及圖二十八，為此類衍生物的光譜分析統整，與理論計算動畫結合，完成基底態的振動基本模式判定。
- c. 將基底態結果與第一電子激發態、離子態計算結果比對，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、離子態判定結果與光譜進一步比對，完成譜峰判定工作。

表一 3-氯-4-氟苯胺與類似分子於第一激發態之振動模式及其頻率

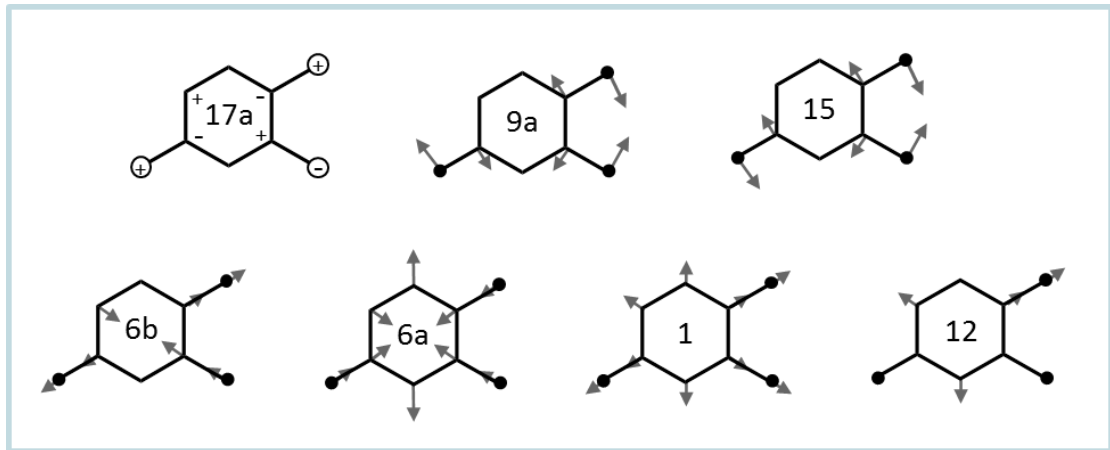
Molecule	Vibration modes						
	$9a^1_0$	15^1_0	$6b^1_0$	$6a^1_0$	1^1_0	I^2_0	12^1_0
3-氯-4-氟苯胺 ^a	210	306	379	443	629	756	780
3,4-二氟苯胺 ^b	277	313	412	451	712	756	774

^a 本實驗

^b [74]

表二 1,4-Di-“light”-2-“heavy”系統之振動頻率區間

1	600-700	11	800-845
2	3030-3085	12	610-745
3	1270-1310	13	1100-1200
4	680-740	14	1220-1270
5	840-920	15	120-280
6a	830-920	16a	470-600
6b	400-500	16b	425-505
7a	200-470	17a	80-160
7b	1220-1280	17b	910-990
8a	1555-1620	18a	1120-1170
8b	1580-1635	18b	1045-1125
9a	150-310	19a	1380-1460
9b	200-440	19b	1460-1515
10a	200-350	20a	3070-3110
10b	100-250	20b	3005-3040



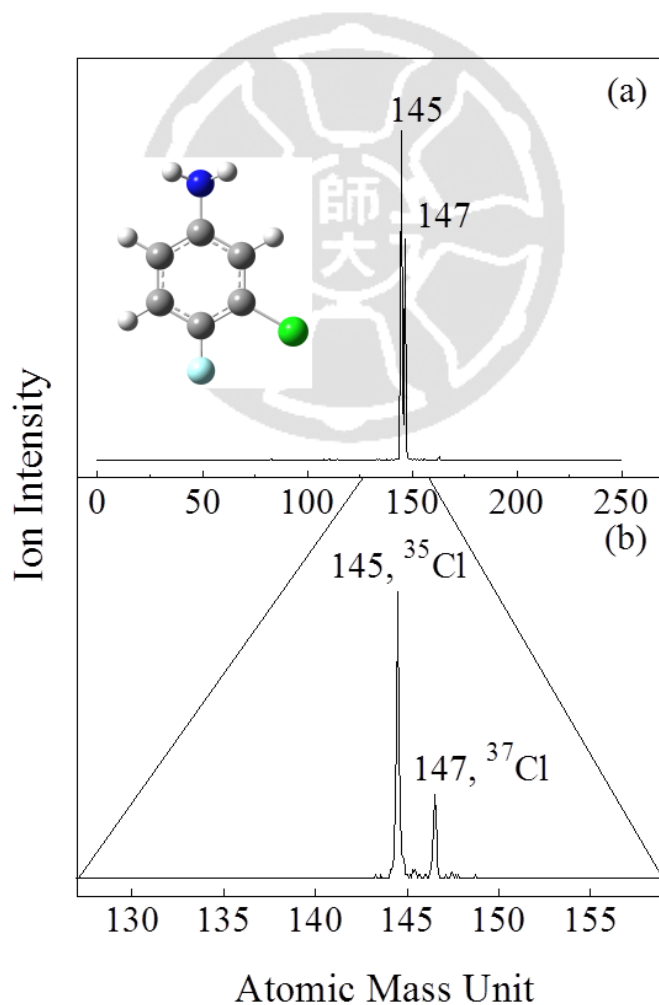
圖二十七 1,4-Di-“light”-2-“heavy”系統的振動樣式與振動頻率區間



七、實驗結果

1. 質譜

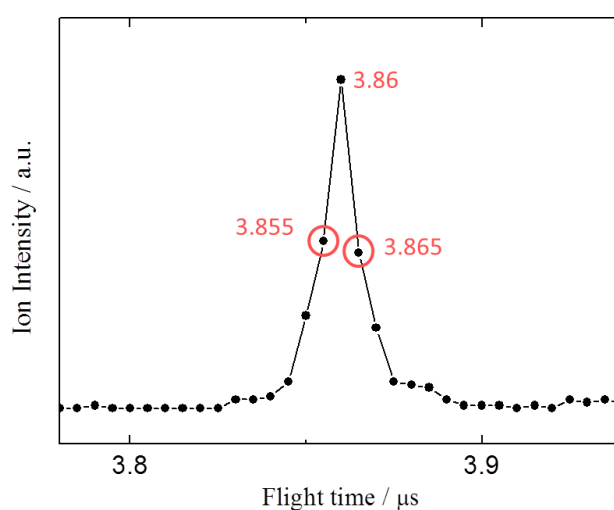
3-氯-4-氟苯胺的同位素異構物 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 於現有的實驗解析極限下，觀察到第一電子躍遷能相同。設定收集器時間窗寬度分別為(a) 40 ns 及(b) 5 ns，如圖二十九所示，我們將雷射光波長固定($S_1 \leftarrow S_0$ transition)於309.14 nm，於質譜可見明顯的雙峰信號，分別對應 ^{35}Cl -和 ^{37}Cl -3-氯-4-氟苯胺之同位素異構物。



圖二十八 3-氯-4-氟苯胺的質譜結果

根據校正結果，將離子飛行時間轉換荷質比(m/z ratio)，考慮游離兩個(含以上)電子的機率相對低，帶入公式得到信號分子量分別為145及147 g/mol，與物質安全資料表提供的文獻值145.56 及 147.56 g/mol 相當接近，明確地對應³⁵Cl和³⁷Cl異構物，信號比例與自然界同位素純度亦相符，故確認為3-氯-4-氟苯胺之信號。

完整質譜展開如圖二十九(a)，發現全質譜無其他質量信號，屬於無碎解型(fragment-free)質譜，確保實驗環境單純，沒有碎片干擾光譜結果。我們依據質譜解析度定義： $R = m / \Delta m (= t / 2\Delta t)$ ，t為飛行時間，m為質量， Δm 為解析強度(resolving power)，為譜峰的半高寬(full width of half maxima, FWHM)。經換算後解析度約為1600，可有效解析³⁵Cl和³⁷Cl異構物之信號，圖三十為3-氯-4-氟苯胺之³⁵Cl飛行時間質譜展開圖，收集器時間窗寬度為5 ns，故調整時間位移(offset)至30 μ s始可觀察質譜訊號。



圖二十九 3-氯-4-氟苯胺之³⁵Cl飛行時間質譜展開圖

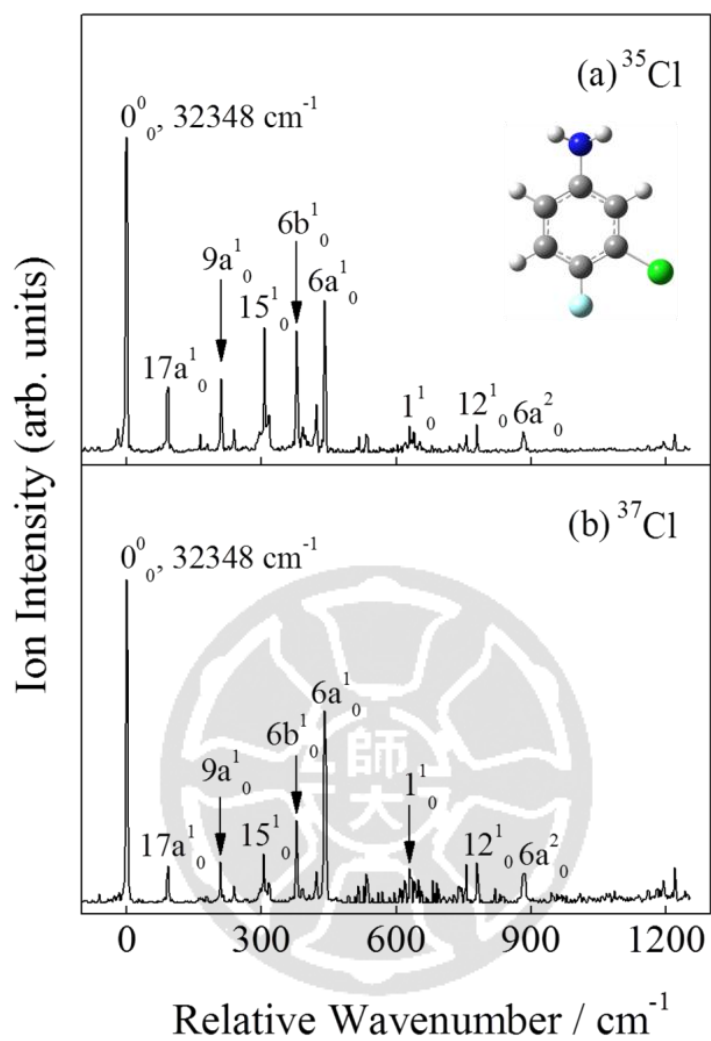
2. 第一電子激發態振動光譜

我們使用1C-R2PI方法成功記錄了3-氯-4-氟苯胺的第一電子激發態振動光譜，分別展開同位素光譜 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 。

圖三十一為 3-氯-4-氟苯胺的同位素異構物光譜，結果顯示第一電子躍遷能同為 $32348 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ，X 軸以 S_10_0 為基準，單位為波數；Y 軸表示相對離子強度。 S_10_0 對應第一電子激發態的振動零點能態，其他譜峰分別對應分子的振動運動，我們藉由比對間氯苯胺[73]、對氯苯胺[32]以及 3,4-二氯苯胺[74]的實驗結果來標定 3-氯-4-氟苯胺的振動光譜，同時我們也搭配了 CIS/6-311+G(d)之理論計算來輔助譜線標定的工作，分析結果標示於譜峰上方，各個振動模式之能量皆乘上 0.92 之修正係數，完整的光譜判定請見表三，包括詳細分子運動敘述以及對應的 Wilson notation($n_{\nu'}^{\nu''}$) [79]， $n_{\nu'}^{\nu''}$ 代表某振動模式從基底態 ν'' 振動量子數躍遷到激發態的 ν' 振動量子數。光譜分析參考理論計算與 Varsanyi 等人著作，比對合理的振動頻率區間，作最適當的振動基本模式判定。實際計算頻率乘以一最佳化修正因子，與光譜結果比對可有最好的對應，也合乎文獻提供之資訊。

3-氯-4-氟苯胺光譜顯示，相對於 S_10_0 位移 379(379)、443(443)、629(629) 及 780(780) cm^{-1} (括號標示 ^{37}Cl 數值)等譜峰，分別判定為 $6b_1^1$ 、 $6a_1^1$ 、 1_1^1 及 12_1^1 振動模式，主要對應環上碳碳鍵的平面彎曲

(bending, in-plane ring deformation); 210(208) 與 306(306) cm^{-1} 譜峰分別為 $9a_1^1$ 及 $15a_1^1$ 運動，對應環外的碳氯、碳氟以及碳氮鍵的平面彎曲，兩同位素異構物間能量的差異取決於氯原子取代基參與運動的程度；而相對於 $S_10^0_0$ 位移 420(420) 與 833(833) cm^{-1} 較微弱之譜峰判定為 $9a_2^2$ 及 $6a_2^2$ ($9a_1^1$ 與 $6a_1^1$ 運動模式之倍頻)；756(756) cm^{-1} 譜峰為 I_2^2 ，對應胺基反轉運動 ($\gamma\text{NH}(\text{wag})$)；另外，低頻區 92(92) cm^{-1} 譜峰判定為 $17a_1^1$ 振動模式，涉及碳氯及碳氮鍵之非平面彎曲運動 (bending)，詳細分子運動描述參見圖三十二。由於位移 1200 cm^{-1} 以上所觀察到之振動模式多為混頻或倍頻，故我們掃描至 1200 cm^{-1} 左右即可觀察到大部分常見之活性振動。



圖三十 3-氯-4-氟苯胺的第一電子激發態振動光譜

表三 3-氯-4-氟苯胺於第一電子激發態振動光譜觀察到的譜峰頻率、

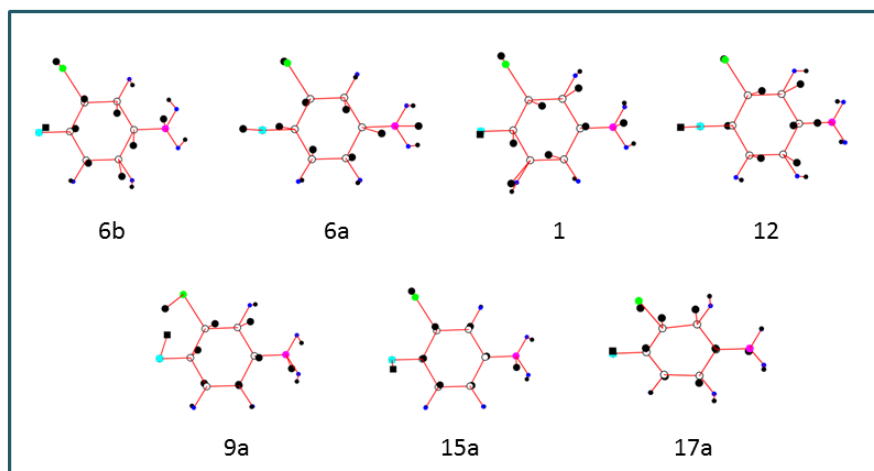
理論計算數值、光譜判定以及運動模式概述^{a,b}

³⁵ Cl		³⁷ Cl		Assignment and approximate description ^c
Exp. ^a	Cal. ^b	Exp. ^a	Cal. ^b	
92	86	92	86	17a ¹ ₀ , γ(CCl), γ(CH)
210	214	208	213	9a ¹ ₀ , β(CCl), β(CF), β(CN)
306	306	306	306	15 ¹ ₀ , β(CF), β(CN)
379	385	379	383	6b ¹ ₀ , β(CCC)
420		420		9a ² ₀
443	446	443	445	6a ¹ ₀ , β(CCC)
629	638	629	636	1 ¹ ₀ , breathing
756		756		1 ² ₀ , γNH(wag)
780	763	780	763	12 ¹ ₀ , β(CCC)
883		883		6a ² ₀

^a 以 $S_1 \leftarrow S_0$ (32348 cm^{-1}) 為基準得到振動頻率

^b 配合 CIS/6-311+G(d) 計算並乘以修正因子 0.92

^c τ 表扭曲(torsion motion)；ν 為伸縮(stretching)；β 為平面彎曲運動(in-plane bending)；γ 為非平面彎曲(out-of-plane bending)

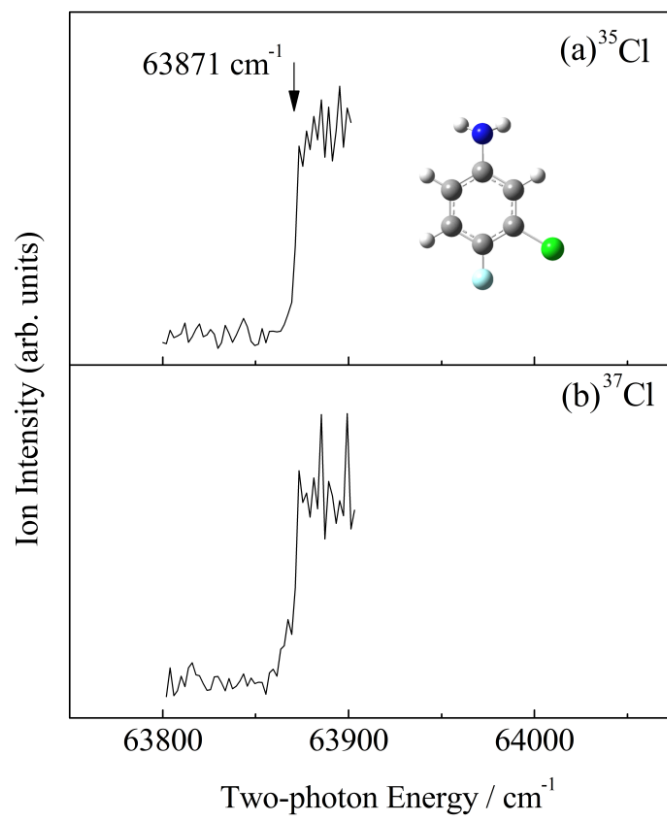


圖三十一 3-氯-4-氟苯胺於第一電子激發態的振動模式

3. 光游離效率曲線(PIE curve)

在進行MATI實驗之前，我們先以 S_10_0 (32348 cm^{-1})為中間態，改變第二道雷射的波長，進行2C-R2PI光譜掃描，以獲得粗略的游離能位置，通常會在第一道雷射加上衰減片，使大部分的分子都吸收第一道雷射之光子躍遷至第一電子激發態再吸收第二道雷射之光子而游離，以減低1C-R2PI發生之機率來降低雜訊。圖三十三為3-氯-4-氟苯胺的光游離效率曲線，橫軸為兩道雷射之光子能量總和，從圖中我們可以看到離子訊號在掃描第二道雷射至接近游離能附近區域時會呈現階梯式的上升。當第一道雷射與第二道雷射的能量總和小於游離能時，吸收此二光子並無法使分子游離，故大部分離子訊號只有可能來自吸收第一道雷射之相同兩光子游離，再加上我們在第一道雷射加上了適當的衰減片，大幅降低了1C-R2PI之訊號，使得基線下降；當掃描第二道雷射接近游離能時，除了1C-R2PI會產生離子訊號外，也出現了高雷德堡態的分子經電場游離後產生的離子訊號，造成離子訊號大幅提升；而當第二道雷射能量超過游離能時，離子訊號可來自於吸收相同能量的兩光子(1C-R2PI)以及吸收不同能量的兩光子(2C-R2PI)所造成之游離，故在超過游離能後會維持在高離子訊號。光譜紀錄3-氯-4-氟苯胺同位素異構物游離能同為 $63871 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ，測量不準度主要來自雷射的能量不準度、直接離子動能分佈、以及史塔克效應造

成游離能下降等。



圖三十二 3-氯-4-氟苯胺光游離效率曲線

4. 質量解析臨界游離光譜(MATI)

成功紀錄游離能後，我們便可開啟遲滯電場U1進入MATI實驗，在雷射光子擊打分子後數個奈秒開啟U1電場，用於篩選能量略低於游離能臨界值之高雷德堡態分子，以找出真正之游離能。當兩道雷射能量總和低於游離能時，原本由1C-R2PI產生之直接離子會被U1電場拉掉，故訊號幾乎為零；當掃描第二道雷射逼近游離能時，1C-R2PI造成的離子會被U1拉走，但高雷德堡態分子因為保持電中性而不受U1影響而繼續飛行，最後再經U2-U3脈衝電場游離後產生離子訊號；而當掃描第二道雷射能量超過游離能時，1C-R2PI及2C-R2PI造成的直接離子也將被U1拉走，故在此區離子訊號又再度下降，此U1電場會產生Stark effect造成游離能下降，所以要再加上 $4F^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ 的修正值[61-62]，而本實驗使用的U1脈衝電場為-1 V/cm，因此再加上 4 cm^{-1} 的修正值，另外由於MATI光譜所測得的信號來自處於高雷得堡態的分子，所以譜峰的最高點實際上是略低於游離能的，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。根據此方法得到兩異構物的游離能為 $63872 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ，換算成電子伏特為 $7.9191 \pm 0.0006 \text{ eV}$ ，同時也使用UHF/6-311+G(d)及UB3LYP/6-311+G(d)進行理論計算，所得之游離能分別為52981及 62456 cm^{-1} ，與MATI實驗結果誤差分別為 -17 與 +2.2 %。

雷射作用產生的直接離子，於U1-U2電極間受遲滯電場吸引而減速，與雷德堡態分子分離。遲滯電場啟動時，雷德堡態分子亦受場游離效應影響，損失部分信號，保留下來的雷德堡態分子進入加速區，受後續的強脈衝電場游離並加速，通過飛行導管被偵測。

由於與直接離子分離，我們觀察到離子態能階呈譜峰狀。3-氯-4-氟苯胺實驗結果參見圖三十四及圖三十五。我們以 $S_10^0(32348\text{ cm}^{-1})$ 為中間態，成功紀錄了離子態振動零點能態 0^+ ，考慮到選取游離下限能下數個波數的雷德堡態分子作信號來源，精確游離能量出現於譜峰高能端 $1/3 \sim 1/4$ 高度對應的激發能量，測量值根據譜峰寬度給出不準度 $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，主要來自兩道雷射的能量不準度所貢獻。

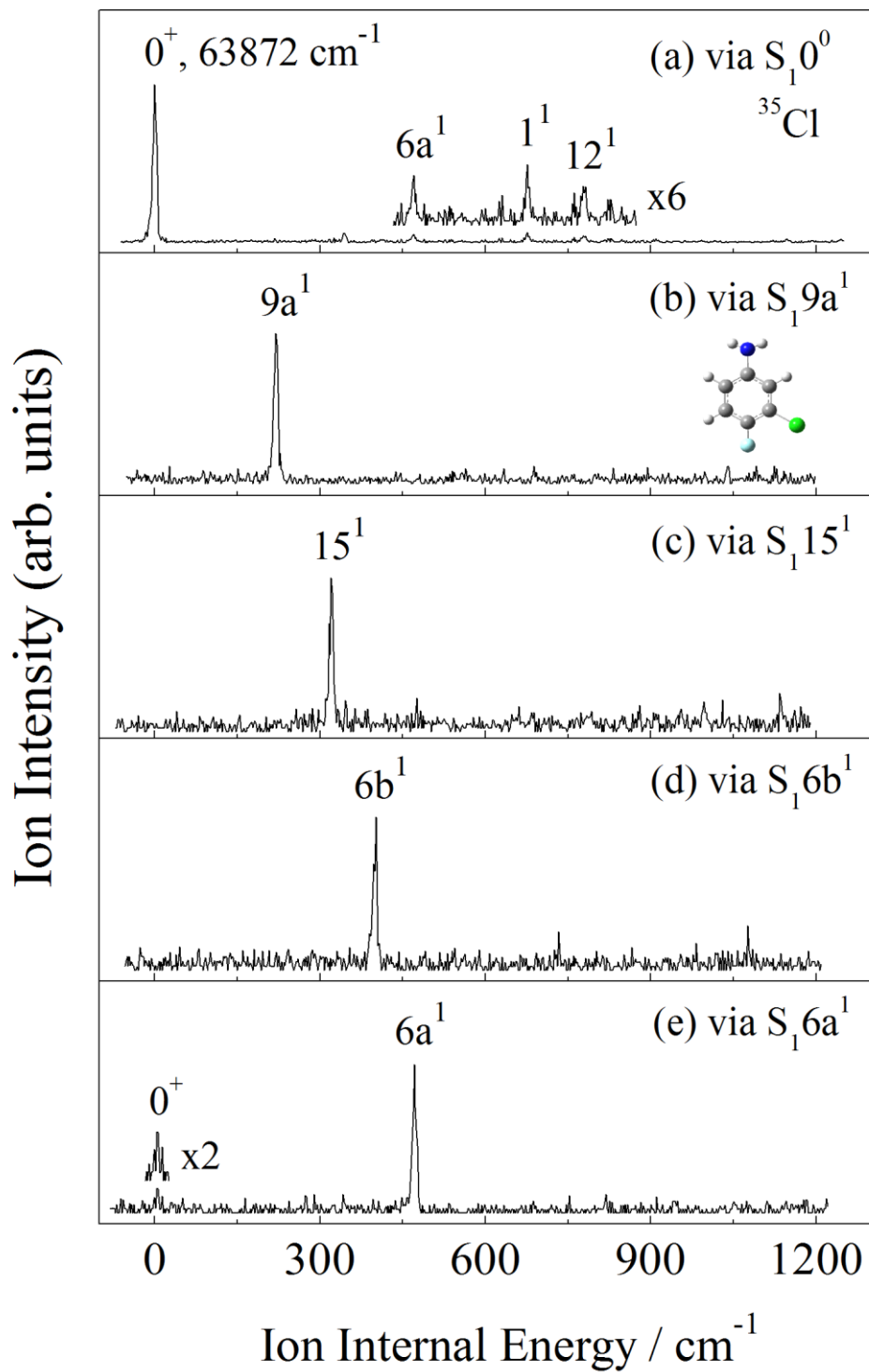
3-氯-4-氟苯胺的 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 異構物，經實驗得到絕熱游離能測量值皆為 $63872 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ，與PIE實驗及理論計算結果相符。X軸以振動零點能態為準，往高能區可見清晰譜峰信號，單位波數；Y軸是相對離子強度。我們將游離態計算結果輸出成振動圖，分別與基底態、第一電子激發態結果比對，完成光譜信號判定，結果如表四及表五。

我們經由五個中間態(a) S_10^0 、(b) $9a^1$ 、(c) 15^1 、(d) $6b^1$ 、與(e) $6a^1$ ，分別紀錄了3-氯-4-氟苯胺於離子態的振動光譜，在離子態所觀察到的活性振動相對於 D_00^+ 之位移 $320(320)$ 、 $401(401)$ 及 $471(471)\text{ cm}^{-1}$ 都與所選用的中間態相同，分別為 15^1 ， $6b^1$ 以及 $6a^1$ ；經由 $9a^1$ 中間態得到

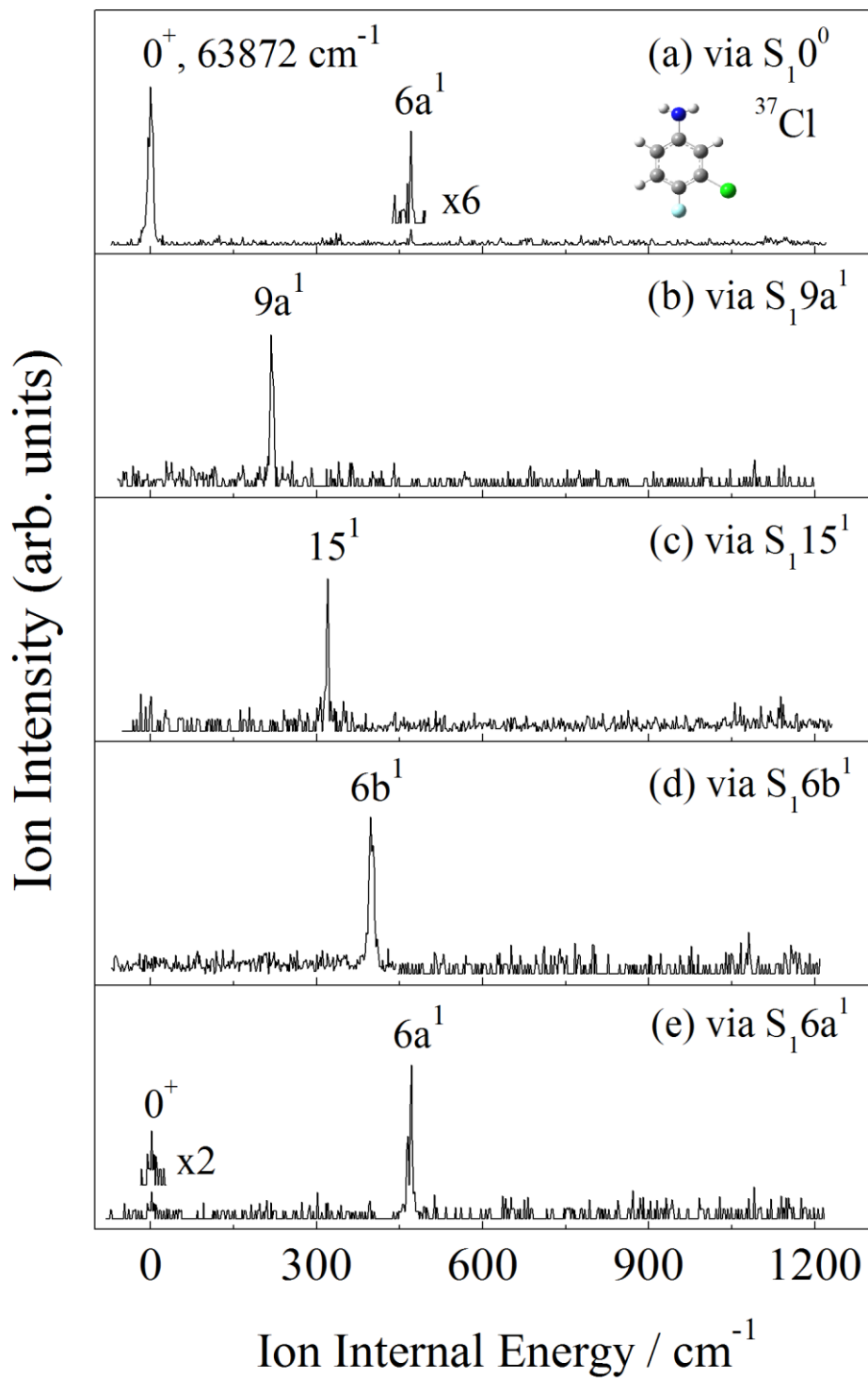
的 $220(218) \text{ cm}^{-1}$ 譜峰因涉及碳氮鍵的平面彎曲運動，故 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 的振動頻率差異為 2 cm^{-1} ，此結果與第一激發態之結果相符。

經比較結果發現， ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 同位素的光譜樣式相似， ^{37}Cl 信號較弱以致有些譜峰不易判定。相同振動模式量測到 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 的振動頻率差異不超過 2 cm^{-1} ，落在光譜方法的測量不準度區間內，顯示氯的同位素效應於離子態振動運動影響仍不明顯。





圖三十三 3-氯-4-氟苯胺的 ^{35}Cl 質量解析臨界游離光譜，分別以(a) $S_1 0^0$ 、(b) $9a^1$ 、(c) 15^1 、(d) $6b^1$ 、與(e) $6a^1$ 為中間態



圖三十四 3-氯-4-氟苯胺的 ^{37}Cl 質量解析臨界游離光譜，分別以(a) $S_1 0^0$ 、(b) $9a^1$ 、(c) 15^1 、(d) $6b^1$ 、與(e) $6a^1$ 為中間態

表四 ^{35}Cl -3-氯-4-氟苯胺質量解析臨界游離光譜紀錄之譜峰頻率、理論計算結果、光譜判定及運動模式概述^{a,b}

Intermediate level in the S_1					Cal.		Assignment ^b
0^0	$9a^1$	15^1	$6b^1$	$6a^1$	UHF	UB3LYP	
	220				222	221	$9a^1$, $\beta(\text{CCl})$, $\beta(\text{CF})$, $\beta(\text{CN})$
		320			321	320	15^1 , $\beta(\text{CF})$, $\beta(\text{CN})$
			401		411	399	$6b^1$, $\beta(\text{CCC})$
470				471	467	472	$6a^1$, $\beta(\text{CCC})$
676					679	677	1^1 , breathing
782					776	777	12^1 , $\beta(\text{CCC})$

^a 以 63872 cm^{-1} 為準，搭配 UHF/6-311+G(d)(修正因子 0.94)與 UB3LYP/6-311+G(d) (修正因子 0.99)

^b τ 為扭曲； ν 為伸縮； β 代表平面彎曲； γ 代表非平面彎曲運動

表五 ^{37}Cl -3-氯-4-氟苯胺質量解析臨界游離光譜紀錄之譜峰頻率、理論計算結果、光譜判定及運動模式概述^{a,b}

Intermediate level in the S_1					Cal.		Assignment ^b
0^0	$9a^1$	15^1	$6b^1$	$6a^1$	UHF	UB3LYP	
	218				215	219	$9a^1, \beta(\text{CCl}), \beta(\text{CF}), \beta(\text{CN})$
		320			304	318	$15^1, \beta(\text{CF}), \beta(\text{CN})$
			401		410	397	$6b^1, \beta(\text{CCC})$
470				471	477	472	$6a^1, \beta(\text{CCC})$

^a 以 63872 cm^{-1} 為準，搭配 UHF/6-311+G(d)(修正因子 0.94)與

UB3LYP/6-311+G(d) (修正因子 0.99)

^b τ 為扭曲； ν 為伸縮； β 代表平面彎曲； γ 代表非平面彎曲運動



八、 結果討論

1. 躍遷能量與游離能

在苯胺分子接上鹵素取代基所形成之衍生物與苯胺相比會出現吸收能量紅移或是藍移的現象，此現象可經由兩個作用機制說明：(a) 誘導效應，鹵素屬於電負度較高之原子，可藉由與苯環間之 σ 鍵分散苯環上之電子密度；(b) 共振效應，鹵素原子 P 軌域上之未鍵結電子對可共振進入苯環內，亦即鹵素原子之 P 軌域與苯環之 π 軌域產生重疊(overlap)之現象，同樣可分散苯環之電子密度。

表六列出了苯胺(Aniline)[18,33]、間氯苯胺(3CA)[73]、對氯苯胺(4FA)[32]及3-氯-4-氟苯胺(3C4FA)之躍遷能與游離能。我們可發現與苯胺相比3CA、4FA及3C4FA之 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能分別紅移了371、1377及1681 cm^{-1} ，這個結果顯示出鹵素原子(氟原子與氯原子)不論是藉由誘導效應或共振效應都能有效穩定苯胺分子，而苯環衍生物的第一電子躍遷過程($S_1 \leftarrow S_0$)屬於 $\pi^* \leftarrow \pi$ 躍遷[33]，因此在 S_1 態電子處於不穩定之反鍵結軌域(anti-bonding orbital)，故分子結構較為膨脹鬆散。且鹵素原子與苯環在第一電子激發態時交互作用更加明顯，穩定第一電子激發態之效用優於基態，因此 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能才會出現紅移的現象。

此外，透過苯胺的氬取代衍生物實驗研究電子躍遷過程[33]，顯

示苯胺分子游離過程傾向由氮原子的孤對電子失去電子，故當取代基為拉電子基時(-F,-Cl)[32,73,74]，與苯胺相比其 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能通常會出現藍移的現象；而當取代基為推電子基時(例如： $-\text{CH}_3$)則會出現紅移的現象[80]。主要原因就是 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷機制涉及將電子游離至無窮遠處之過程，而拉電子基可經由誘導效應來拉電子，使得該分子必須吸收較高之能量才能將電子游離，故其 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能會出現藍移現象，如表六所示；反之，推電子基因為可釋放電子密度，因此吸收較小之能量即可將電子游離，所以 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能會出現紅移現象。

本實驗利用了雙色共振雙光子(2C-R2PI)搭配質量解析臨界游離光譜法(MATI)得到實驗結果，此過程包含了第一電子躍遷過程($S_1 \leftarrow S_0$)以及游離過程($D_0 \leftarrow S_1$)，故此分子之游離能(IE)我們可由 $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能(E_1)與 $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能(E_2)之加總推斷。3-氯-4-氟苯胺相對於苯胺分子之游離能(62271 cm^{-1})之位移(δIE)，我們可由位移 1687 及 272 cm^{-1} (分別為間氯苯胺及對氯苯胺之位移)加總為 1959 cm^{-1} 作為預估值，以利我們得以選擇實驗所需用到的染料及掃描範圍。實驗結果為 1601 cm^{-1} ，與估計值僅有 358 cm^{-1} 的差異，此結果顯示存在了添加效應(Additivity rule)，同樣的結果可於已發表之文獻3,4-二氟苯胺[74]、2,4-二氟苯胺[81]及3,4-二氟苯甲醚[82]發現。

表六 苯胺與氟及氯取代衍生物之躍遷能及游離能比較

Molecule	E_1	δE_1	E_2	δE_2	IE	δ IE
Aniline ^a	34029	0	28242	0	62271	0
3CA ^b	33658	-371	30300	2058	63958	1687
4FA ^c	32652	-1377	29891	1649	62543	272
3C4FA ^d	32348	-1681	31524	3282	63872	1601

^a [18,33].

^b [73].

^c [32].

^d 本實驗.



2. 分子構型與分子振動

在 1C-R2PI 光譜中所觀察到的第一電子激發態振動模式大部分為平面振動，較少觀察到非平面運動，是因為 $S_1 \leftarrow S_0$ 之電子躍遷主要是苯環上之 π 電子激發至 π^* 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 π 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。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 光譜中所觀察到之離子態振動模式也大多與 S_1 吻合，多為平面振動。

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

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

， μ 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)，我們可從 k 及 μ 值判斷屬於何類的振動模式，如：苯環平面型變(ring deformation)、彎曲運動(bending)、拉身運動(stretching)等，表七為 3-氯-4-氟苯胺分子振動頻率之實驗值與計算值及其所對應的縮減質量 μ 與力常數 k 。

表八顯示了 3-氯-4-氟苯胺分子兩同位素異構物於第一電子激發態(S_1 state)與離子態(D_0 state)之振動模式 15、6b、6a、1 及 12 都具有

相同之振動頻率，惟 9a 振動，³⁷Cl 異構物之振動頻率低於 ³⁵Cl 異構物 2 cm⁻¹，我們於表三中提到，9a 振動為涉及碳氯鍵之彎曲運動，此結果顯示兩異構物間之振動頻率差異反映了氯原子參與運動的大小程度。我們同時可從表七中觀察到 3-氯-4-氟苯胺在 S₁ 及 D₀ 能態與苯環有關之平面振動模式 6b、6a 以及 1，在 D₀ 所觀察到之相同模式振動能量較 S₁ 高(約高 22-47 cm⁻¹)，這是因為 S₁ ← S₀ 之電子躍遷主要是苯環上之 π 電子激發至 π* 軌域，因此在 S₁ 能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 D₀ 能態分子結構則較鋼硬(rigid)，導致與苯環有關之平面運動模式在 S₁ 能態之能量較低，此結果予以發表之文獻間氯苯胺[73]、Indene[83]、1-fluoronaphthalene[57]及 2-fluoronaphthalene[57]結果相符。

表七 3-氯-4-氟苯胺分子振動頻率之實驗值與計算值及其所對應的縮

減質量 μ 與力常數 k

Vibration	S_1					D_0				
	$v_{exp.}$	$v_{cal.}$	k	μ	k/μ	$v_{exp.}$	$v_{cal.}$	k	μ	k/μ
9a	210	214	0.3044	9.5075	0.032	220	222	0.405	12.2388	0.033
15	306	306	0.1786	2.7168	0.066	320	321	0.4607	6.7345	0.068
6b	379	385	0.4051	3.9404	0.103	401	411	0.56	4.9938	0.112
6a	443	446	0.7911	5.717	0.138	471	467	1.1126	7.6615	0.145
1	629	638	1.8729	6.6246	0.283	676	679	2.2277	7.2666	0.307
12	780	763	2.109	5.2069	0.405	782	776	2.4714	6.166	0.401

表八 3-氯-4-氟苯胺於 S_1 及 D_0 態觀察到之譜峰頻率

Vibration	S_1		D_0	
	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl
9a	210	208	220	218
15	306	306	320	320
6b	379	379	401	401
6a	443	443	471	471
1	629	629	676	-
12	780	780	782	-

九、結論

本實驗成功利用高解析度單色與雙色共振雙光子游離法以及質量解析臨界游離光譜法紀錄了 3-氯-4-氟苯胺之同位素異構物分子，於第一電子激發態與游離態的分子振動訊息，以及各項精確的躍遷能量。得到基底態至第一電子激發態躍遷能量(E_1)與精確的絕熱游離能(IE)分別為 $32348 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $63872 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 。與苯胺分子相比， $S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷能(E_1)紅移 1681 cm^{-1} ，顯示出鹵素原子(F、Cl)與苯環間之作用力強； $D_0 \leftarrow S_1$ 躍遷能(E_2)則是藍移 3282 cm^{-1} ；游離能(IE)藍移 1601 cm^{-1} ，顯示了屬拉電子之取代基會造成游離能往高能端藍移，且藍移程度與拉電子基之個數為正相關，故取代基之共振效應(藉由 π 軌域)與誘導效應(經由 σ 鍵)特性皆會使躍遷能有紅移或藍移之現象。比較了 3-氯-4-氟苯胺、間氯苯胺以及對氯苯胺之第一電子躍遷能(E_1)與游離能(IE)，顯示添加效應(Additivity rule)的存在，同時意味著取代基(F、Cl、 NH_2)間之作用力微弱。

兩同位素異構物於第一電子激發態(vibronic spectra)與游離態之振動光譜(cation spectra)中顯示之譜峰相似且其振動模式主要涉及苯環之平面運動及取代基之彎曲運動，而兩異構物間振動頻率之差異可反映氯取代基參與振動的大小程度。比較結果顯示，分子的振動運動於第一電子激發態及游離態，主要受結構影響，包括取代基特性、取

代位置、以及相對位相等。

本實驗室進行一系列苯環分子衍生物之實驗，發現此類系統躍遷能僅數十至數百波數的差異，使用傳統的光電子光譜法難以分辨不同，透過 MATI 方法將游離能量測解析度降低到波數層級(誤差值約為 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$)，可有效地解析構型異構物，量測的電子躍遷能量以及絕熱游離能，為目前全世界最精確的測量值，先前所測得的離子光譜已被美國的國家標準和科技機構(NIST)的網站收錄，做為世界上科技人士的參考資料。此外，取得氣態分子於第一電子激發態，及經由特定中間態紀錄的 MATI 光譜可幫助我們得到分子指紋資訊，也讓我們對此類分子的光物理及化學特性，有更深一層的瞭解。

十、參考文獻

- [1] T. Ebata, A. Fujii, N. Mikami, *Int. Rev. Phys. Chem.* 17 (1998) 331.
- [2] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* 105 [85] (1996) 408.
- [3] G. Brehma, G. Sauera, N. Fritza, S. Schneidera, S. Zaitsev, *J. Mol. Struct.* 735 (2005) 85.
- [4] S. Wategaonkar, S. Doraiswamy, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 1786.
- [5] Y. Nosenko, R.P. Thummel, A. Mordziński, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 363.
- [6] C. Mukarakate, A.M. Scheer, D.J. Robichaud, M.W. Jarvis, D.E. David, et al., *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 033104.
- [7] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1564.
- [8] D. W. Turner, M.I. Al Joboury, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 3007.
- [9] G. C. King, A. J. Yench and M. C. A. Lopes, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114 (2001) 33.
- [10] Tomas Baer, Yue Li, *International Journal of Mass Spectrometry* 219 (2002) 381.
- [11] S. Ullrich, W.D. Geppert, C.E.H. Dessent, K. Muller-Dethlefs, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11864.
- [12] S.A. Krasnokutski, J.S. Lee, D.S. Yang, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 044304.
- [13] J. Li, H. Li, Y. Mo, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 9973.
- [14] L. Zhu, P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5769.
- [15] X. Tong, J. Cerny, K. Müller-Dethlefs, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 5866.
- [16] O. Kostko, S.K. Kim, S.R. Leone, M. Ahmed, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 14206.
- [17] R. Karaminkov, S. Chervenkov, H.J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 11263.
- [18] X. Song, M. Yang, E.R. Davidson, J.P. Reilly, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 3224.
- [19] X.Q. Tan, D.W. Pratt, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7061.

- [20] R.D. Gordon, D. Clark, J. Crawley, R. Mitchell, *Spectrochim. Acta A* 40 (1987) 657.
- [21] S. Wateganonkar, S. Doraiswamy, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4894.
- [22] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4109.
- [23] J.L. Lin, S.C. Yang, Y.C. Yu, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 267.
- [24] L. Yuan, C. Li, J.L. Lin, S.C. Yang, W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 323 (2006) 429.
- [25] B. Zhang, C. Li, H. Su, J. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 65.
- [26] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 271.
- [27] J.L. Lin, S.C. Yang, Y.C. Yu, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 267.
- [28] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4109.
- [29] W. B. Tzeng, K. Narayanan, C. Y. Hsieh, C. C. Tung, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 2981.
- [30] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3759.
- [31] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 120.
- [32] W. B. Tzeng, J. L. Lin, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 8612.
- [33] J.L. Lin, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 743.
- [34] W. B. Tzeng, K. Narayanan, G. C. Chang, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 890.
- [35] Y. Xie, H. Su, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 394 (2004) 182.
- [36] Y. Xie, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys.* 305 (2004) 285.
- [37] M. Pradhan, C. Y. Li, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005) 100.
- [38] J. Huang, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Spectrochim. Acta* 67 (2007) 989.
- [39] J.L. Lin, C. Li, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10513.
- [40] J. Lin, W.B. Tzeng, *Appl. Spectrosc.* 5 (2004) 71.
- [41] C. Li, H. Su, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 99.
- [42] L.W. Yuan, C. Li, W. B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 9481.
- [43] W.B. Tzeng, K. Narayanan, C.Y. Hsieh, C.C. Tung, *Spectrochim. Acta* 53 (1997) 2595.

- [44] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6462.
- [45] R. H. Wu, J.L. Lin, J. Lin, S.C. Yang, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4929.
- [46] J. Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys.* 295 (2003) 97.
- [47] J.L. Lin, C.J. Huang, C.H. Lin, W.B. Tzeng, *J. Mol. Spect.* 244 (2007) 1.
- [48] J.Lin, J.L. Lin, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 44.
- [49] J. Huang, C. Li, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 276.
- [50] S.C. Yang, S.W. Huang, W.B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 11144.
- [51] J. L. Lin, L.C.L. Huang, W. B. Tzeng, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 11455.
- [52] Q.S. Zheng, T.I. Fang, B. Zhang, W.B. Tzeng, *Chin. J. Chem. Phys.* 22 (2009) 649.
- [53] W.B. Tzeng, K. Narayanan, *J. Mol. Struct.* 482 (1999) 315.
- [54] C. Qin, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 503 (2011) 25.
- [55] C. Li, J. L. Lin, W.B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 44311.
- [56] P.M. Johnson, E.C. Otis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 32 (1981) 139.
- [57] S.Y. Tzeng, J.Y. Wu, S. Zhang, W.B. Tzeng, *J. Mol. Spectrosc.* 281 (2012) 40
- [58] C.Y. Li, M. Pradhan, W.B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 506.
- [59] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Chem. Phys.* 55 (1981) 193.
- [60] H. Ikoma, K. Takazawa, Y. Emura, S. Ikeda, H. Abe, H. Hayashi, M. Fujii, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 10201.
- [61] F. Merk, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 675.
- [62] Andrewheld, E.W. Schlag, Kluwer, Academic Publishers. (1991) 249.
- [63] K. Müller-Dethlefs and E. W. S. Schlag, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1346.
- [64] W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4520
- [65] M.D. Fayer, *ELEMENT OF QUANTUM MECHANICS*. Oxford (2001) 133.

- [66] M.G.H. Boogaarts et al., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4357.
- [67] G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, D.C. Laine, Oxford University Press, Oxford, 1988
- [68] C.R.C Wang, C.C. Hsu, W.Y. Liu, W.C. Tsai, W.B. Tzeng, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2776.
- [69] W.C. Wiley, I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 1150.
- [70] User's manual (Spectra-Physics LAB-150)
- [71] User's manual (Lambda Physik Scanmate)
- [72] Exciton Laser Dyes 30 Years of Excellence and More Brilliant Than Ever.
- [73] W.C. Huang, W.L. Yeh, W.B. Tzeng, *J. Mol. Spectrosc.* 269 (2011) 248.
- [74] W.C. Huang, W.B. Tzeng, *J. Mol. Spectrosc.* 266 (2011) 52.
- [75] Gaussian 09, Revision A.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, 2009
- [76] M.J. Fresch et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [77] S.F. Boys, Proc. R. Soc. London Ser. A 200, 542 (1950)
- [78] G. Varsanyi, Assignments of Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives, Wiley, New York, 1974.
- [79] E. Bright Wilson, Physical Review. Volum 45 (1934)
- [80] J. L. Lin, K. C. Lin, and W. B. Tzeng, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6462.
- [81] W.C. Huang, P.S. Huang, C.H. Hu, W.B. Tzeng, Spectrochim. Acta A 93 (2012) 176.
- [82] Y.Q. Xu, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, Spectrochim. Acta A 102, (2013) 365.
- [83] C. Qin, S.Y. Tzeng, B. Zhang, W.B. Tzeng, J. Photochem. Photobiol. A 220 (2011) 139.

