

國立交通大學

應用化學系所

碩士論文

以交叉分子束技術及量子理論計算研究

雙重態氮原子 $N(^2D)$ 與丙烯之反應動態學

Exploring the dynamics of reaction $N(^2D)+C_3H_6$

with crossed-molecular-beam experiments

and quantum-chemical calculations

研究生：謝筑鈞 (Chu-Chun Hsieh)

指導教授：李世煌 博士 (Dr. Shih-Huang Lee)

中華民國九十九年七月

摘要

本論文利用交叉分子束技術研究雙重態氮原子 $N(^2D)$ 與丙烯 (C_3H_6) 之反應動態學。利用高電壓放電裝置產生氮原子與丙烯進行反應，反應碰撞能量約為 $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。反應產物利用可調能量之真空紫外光游離後，結合四極質譜儀作為偵測系統，取得反應產物之飛行時間譜 (Time-of-flight spectra)。經由模擬反應產物之飛行時間譜，可得到在質心座標下反應產物之動能分佈以及角度分佈。並以 Density functional theory 與 Coupled Cluster 之理論計算方法模擬反應之位能面 (Potential energy surface) 幫助分析，解析反應動態過程。

雙重態氮原子與丙烯反應之實驗結果主要有三個反應通道，分別為 $C_3H_5N + H$ 、 $C_3H_4N + 2H$ 及 $C_2H_3N + CH_3$ ，經由動能分佈之最大動能及位能面推論反應產物結構主要為 $CH_2CHNCH_2 + H$ 、 $CH_3CHCN + 2H$ 及 $c\text{-}CH_2(N)CH + CH_3$ 。產物反應途徑主要為 $N(^2D)$ 加成至 C_3H_6 之 π 鍵上形成環狀之反應中間物，直接斷鍵形成產物或經過異構化才斷鍵形成產物。對照過去文獻 $N(^2D)$ 與乙烯 (C_2H_4) 之反應結果，僅有 $C_2H_3N + H$ 之反應通道被觀測，產物 C_2H_3N 之角度分佈呈現偏向 forward，而本實驗類似之反應通道 $C_3H_5N + H$ ，產物 C_3H_5N 之角度分佈呈現偏向 backward，顯示 $N(^2D)$ 與 C_3H_6 反應產生氮原子之反應途徑不同於 $N(^2D)$ 與 C_2H_4 之反應途徑。產物 CH_3CHCN 角度分佈具有等向性 (isotropic)，顯示來自於多步驟之異構化而產生，而過去文獻 $N(^2D)$ 與 C_2H_4 之反應並未報導 $C_2H_2N + 2H$ 之產生。產物 $c\text{-}CH_2(N)CH$ 之角度分佈呈現偏向 forward，顯示來自於一生命期較短之反應中間物。

交叉分子束儀器結合理論計算之反應位能面，提供了 $N(^2D)$ 與 C_3H_6 之反應資訊，再次證明此技術為反應動態學研究上強力的工具之一。

Abstract

The reaction of $\text{N} (^2\text{D}) + \text{C}_3\text{H}_6$ was investigated by crossed molecular beam technique and quantum-chemical calculations. Nitrogen atom was generated by a high-voltage discharge device. The collision energy is about $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. The products are ionized by a tunable VUV radiation then selected by a quadrupole mass filter. Finally we obtained the time-of-flight spectra of products. After simulating the time-of-flight spectra, we obtained the distribution of translational energy and the distribution of angular distribution under center of mass frame. In order to realize the dynamics of this reaction, we calculated the potential energy surface (PES) of this reaction by quantum-chemical calculations of density functional theory and coupled cluster.

There are three product channels: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + \text{H}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N} + 2\text{H}$ and $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{CH}_3$. Using the maximum translational energy of translational energy distribution and PES, we suggested that the structure of products are $\text{H}_2\text{CHNCH}_2 + \text{H}$, $\text{CH}_3\text{CHCN} + 2\text{H}$ and *c*- $\text{CH}_2(\text{N})\text{CH} + \text{CH}_3$, respectively. The reaction pathway is mainly through the addition of $\text{N} (^2\text{D})$ to π bond on the C_3H_6 , then form a cyclic intermediate. The cyclic intermediate forms the products directly or after isomerization then forms the products. Compared with the past result of reaction $\text{N} (^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4$, only one product channel $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{H}$ is observed. The angular distribution of $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ is partial to forward. But compared with the similar product channel $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} + \text{H}$ of reaction $\text{N} (^2\text{D}) + \text{C}_3\text{H}_6$, the angular distribution of $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ is partial to backward. The different shows that the pathways of these two reactions to generate a hydrogen atom are not the same. The angular distribution of CH_3CHCN is isotropic. It implies that the formation of CH_3CHCN is through multiple isomerizations. The experimental results of reaction $\text{N} (^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4$ didn't report the formation of $\text{C}_2\text{H}_2\text{N} + 2\text{H}$. The angular distribution of *c*- $\text{CH}_2(\text{N})\text{CH}$ is partial to forward. It implies that the formation of *c*- $\text{CH}_2(\text{N})\text{CH}$ is through a short-lived complex.

Using crossed molecular beam technique and PES of quantum-chemical calculations, we demonstrated the informations of reaction $\text{N} (^2\text{D}) + \text{C}_3\text{H}_6$. And the results testify again that this technique is a powerful tool for research of chemical reaction dynamics.

誌謝

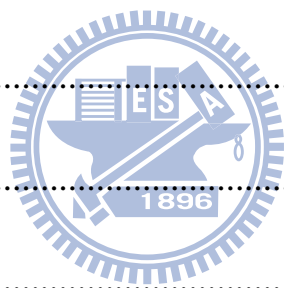
首先感謝我的指導教授李世煌教授，他對研究的熱忱，實事求是的精神，讓我看到身為一個科學家應有的認真態度。數據分析遇到瓶頸時，他的提點與指引讓我能自我突破，順利完成論文研究與寫作。感謝口試委員王念夏老師與李英裕老師，使我的論文更加完整。感謝陳偉侃博士，教導我許多實驗技巧及理論計算的入門。感謝黃文建學長在實驗上的幫助，他認真的工作精神值得我學習。感謝金之豪博士，在理論計算上幫助我突破許多瓶頸。感謝林怡成學長在實驗上的幫助。感謝一起度過兩年碩士生涯的同學兼室友雅苓，兩年中不斷地互相勉勵，一起順利畢業。感謝大學同學盛文及敬文，一起在同步輻射研究中心做實驗，陪我打桌球舒壓。最後感謝我的家人，在背後默默地支持，讓我能無後顧之憂地全心專注於課業及研究上。

兩年的歲月匆匆飛逝，但回憶卻是永存於心，感謝所有關心我幫助我的人，千言萬語道不盡心中滿滿感謝，將此論文獻於你們，祝福你們。

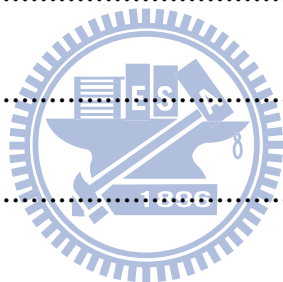
摘要	i
Abstract	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	v
表目錄	vii

目錄

第一章 緒論	1
參考文獻	5
第二章 實驗與數據分析	7
2.1 實驗裝置	9
2.1.1 儀器腔體	9
束源腔體	11
主要腔體	11
偵測器腔體	12
2.1.2 分子束	13
2.1.3 原子束	15
2.1.4 偵測器	17
2.1.5 Beamline 21A1(U9 white light)	18
2.2 實驗步驟	20



2.3 數據分析	21
2.3.1 飛行時間譜(Time of Flight spectra, TOF)	21
2.3.2 牛頓圖(Newton diagram)	22
2.3.3 分析方法	24
參考文獻	26
第三章 結果與討論	27
3.1 理論計算	28
3.2 $C_3H_5N + H$	47
3.3 $C_3H_4N + H + H$	57
3.4 $C_2H_3N + CH_3$	64
參考文獻	73
第四章 結論	74



圖目錄

圖 2-1 交叉分子束系統實際腔體圖，。	9
圖 2-2 位於新竹國家同步輻射研究中心反應動態學實驗站儀器腔體結構圖。	10
圖 2-3 以 3% N_2/He 經由放電產生氮原子，氮離子產生之訊號量隨著光離子化能量上升之變化圖。	16
圖 2-4 偵測器細部構造示意圖。	17

圖 2- 5 21A beamline 中，氣室(gas cell)與壓差抽氣系統的結構圖。	18
圖 2- 6 牛頓圖.....	22
圖 3- 1 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 及 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 可能反應途徑之位能面相對能量。	32
圖 3- 2 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 可能反應途徑之位能面相對能量。	33
圖 3- 3 產物質質量 27、28 及 29 產物可能反應途徑之位能面相對能量。 ..	34
圖 3- 4 以 DFT 理論計算方法 B3LYP/6-311G(d, p)最佳化後，反應中間物、過渡態以及產物之結構。	35
圖 3- 5 質量 55、29 及 28 在實驗室角度 54° 下之飛行時間譜。	48
圖 3- 6 C_3H_5N 在實驗室角度為 $36^\circ \sim 69^\circ$ ，光能量為 11.71 eV 下所取得之飛行時間譜。	49
圖 3- 7 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道之牛頓圖。	50
圖 3- 8 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道在質心座標 0° 、 90° 及 180° 下之平移動能分佈圖。	51
圖 3- 9 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_5N 之角度分佈圖。	52
圖 3- 10 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_5N 三維空間之速度分佈圖。	52
圖 3- 11 $m/z=28$ 在光能量 8.4 ~ 12.6 eV 之訊號量變化圖。	53
圖 3- 12 C_3H_4N 在實驗室角度為 $33^\circ \sim 78^\circ$ ，光能量為 10.0 eV 下所取得之飛行時間譜。	58
圖 3- 13 C_3H_4N 訊號量隨實驗室角度之變化圖。	59
圖 3- 14 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道之牛頓圖。	59

圖 3- 15 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道之平移動能分佈圖。.....	60
圖 3- 16 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_4N 之 角度分佈圖。.....	60
圖 3- 17 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 產物 C_3H_4N 之三度空間分佈圖.....	61
圖 3- 18 質量 54 產物在光能量 8.4 ~ 11.9 eV 之訊號量變化圖。.....	61
圖 3- 19 C_2H_3N 在實驗室角度為 $-18^\circ \sim 108^\circ$ ，光能量為 9.6 eV 下所取得之飛 行時間譜。.....	65
圖 3- 20 $N + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道之牛頓圖。.....	66
圖 3- 21 模擬飛行時間譜後，得到 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道 在質心座標 0° 、 90° 及 180° 下之平移動能分佈圖。.....	67
圖 3- 22 C_2H_3N 產物在光能量 7.3 ~ 9.6 eV 之訊號量變化圖。.....	68
圖 3- 23 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道質心座標下產物 C_2H_3N 之 角度分佈圖。.....	68
圖 3- 24 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 產物 C_2H_3N 三度空間之速度分佈 圖。.....	70

表目錄

表 3- 1 以 DFT 理論計算方法 B3LYP/6-311G(d,P)最佳化後反應中間物、 過渡態以及產物之振動頻率。.....	42
表 3- 2 C_3H_5N 可能產物之 IP.....	54
表 3- 3 C_3H_5N 可能產物之最大可能內能.....	55
表 3- 4 C_3H_4N 產物之 IP.....	62
表 3- 5 C_2H_3N 產物之 IP.....	69
表 3- 6 $C_2H_3N + CH_3$ 可能產物之最大可能內能.....	70

第一章 緒論

最早交叉分子束反應研究起源於 1950 年代，T. H. Bull 及 P. B. Moon¹，利用 hot wire surface ionization，研究鹼金屬與鹵化物之反應，但受限於 hot wire surface ionization 只能偵測低 IP(Ionization potential)之產物，對於以共價鍵為主導之化學反應，如碳氫化合物之反應，產物具有較高之 IP，無法進行偵測。在 1960 年代後期，Lee 等人建造了一套通用型(universal detection)交叉分子束儀器²，以電子轟擊搭配質譜儀偵測產物，由於電子束能量高達 60~70 eV，對於具有較高 IP 之產物也能偵測，提高了偵測之通用性。

為何交叉分子束技術在研究化學反應動態學上有很大的重要性？因為它可以提供反應機構詳細且原始的訊息，如產物的角度分佈(angular distribution)、產物在振動能(vibrational energy)、轉動能(rotational energy)與平移動能(translational energy)間能量的分佈、碰撞能量對於反應截面積的影響及反應位向等⁷，是一個取得複雜反應之微觀機構的強力工具。

為了改善偵測靈敏度及時間上的解析度，在 1990 年代後期，交叉分子束技術結合了同步輻射光做為偵測架構³，克服了許多電子轟擊法的缺點，兩者之比較於第二章詳述之。

為了瞭解氮原子在大氣化學與燃燒化學上之重要性，許多氮原子參與反應之反應速率及相關的光分解反應皆已被測量而得⁴。在大氣中氮原子可以藉由光解產生，而在實驗室中可藉由無線電波(radio frequency)、微波(microwave)或高電壓放電裝置產生。氮原子最低能量的三個電子態分別為基態的 $N(^4S)$ 、第一激發態的 $N(^2D)$ 及第二激發態的 $N(^2P)$ 。Alagia 等人⁵以 2.5% N_2/He 超音速膨脹之分子束經過無線電波放電裝置產生氮原子後，利用 Stern–Gerlach magnetic analysis 得到了 $N(^4S)$ 、 $N(^2D)$ 及 $N(^2P)$ 的比例，分別為 72%、21% 及 7%。在早期動力學的研究認為氮原子與碳氫化合物之反應來自於 $N(^4S)$ ⁶⁻⁸，但後來此理論被否決⁹，而在近期精確的動力學研究上，顯示了激態氮原子在某些基本反應上佔有相當大的重要性¹⁰⁻¹²。實驗結果顯示若是與價軌域全填滿之分子(closed shell molecule)反應¹³⁻¹⁶，則 $N(^4S)$ 的反應性可忽略之¹⁷，而 $N(^2D)$ 相較於 $N(^2P)$ 有較高的反應性¹⁸，因此在理論及實驗上， $N(^2D)$ 之反應動態學吸引了更多的注意及研究。

Umamoto 等人¹⁹利用一氧化氮(NO)光解產生 $N(^2D)$ ，與甲烷(CH_4)進行反應，以雷射誘導螢光(Laser-Induced Fluorescence, LIF)偵測產物，主要產物為 $CH_2NH + H$ ，反應途徑為 $N(^2D)$ 插入碳氫單鍵中，形成反應中間物 CH_3NH 後脫去一個氫原子，而次要產物為 $NH + CH_3$ ，此實驗同時也解析了 NH 轉動態及振動態能階的分布。Kurosaki 等人²⁰以 ab initio 理論計算方法

計算 $N(^2D)$ 與 CH_4 之反應，其結果顯示 $N(^2D)$ 經由插入碳氫單鍵中進行反應擁有最低的起始反應能障。

Balucani 等人²¹ 以交叉分子束技術研究了 $N(^2D)$ 與乙烯(C_2H_4)之反應，利用 2.5% N_2/He 經由無線電波放電裝置產生 $N(^2D)$ ，與 C_2H_4 進行反應，得到 2H-azirine($c-CH_2(N)CH$) + H 為主要產物。而 Takayanagi 等人²² 以 ab initio 理論計算方法計算 $N(^2D)$ 與 C_2H_4 之反應，顯示 $N(^2D)$ 經由加成至 C_2H_4 之 π 鍵上，形成 $c-CH_2(N)CH$ 反應中間物後脫去一個氫原子為主要反應通道。相較於加成至 π 鍵上， $N(^2D)$ 插入碳氫單鍵中或直接抓取氫原子則有較大的能障。Balucani 等人²³ 也研究了 $N(^2D)$ 與乙炔(C_2H_2)之反應，搭配 Takayanagi 等人²⁴ 以 ab initio 方法進行理論計算之結果，顯示其結果類似於 $N(^2D)$ 與 C_2H_4 之反應，主要產物為 cyanomethylene ($HCCN$) + H，同樣地 $N(^2D)$ 加成至 C_2H_2 之 π 鍵上，形成 $c-HC(N)CH$ 中間產物後脫去一個氫原子為主要反應通道。

由過去文獻得知對於 $N(^2D)$ 與飽和碳氫化合物反應主要是經由插入碳氫單鍵中，而 $N(^2D)$ 與不飽和碳氫化合物反應則是經由加成至 π 鍵上。

本實驗探討 $N(^2D)$ 與丙烯(C_3H_6 , $CH_2=CH-CH_3$)之反應，在本實驗系統下，以飛行時間譜 (Time-Of-Flight spectra, TOF) 轉換為動能分佈及角度分佈進行分析，並且以密度泛函理論(Density functional theory, DFT)之 B3LYP

方法與耦合簇理論(Coupled Cluster)之 CCSD(T)方法，進行反應位能面 (Potential energy surface, PES)之理論計算。C₃H₆相較於 C₂H₄ 是一個氫原子被甲基(CH₃)所取代，N(²D)與 C₃H₆之反應途徑可能類似於 N(²D)與 C₂H₄之反應途徑，根據上述過去文獻之結果推測 N(²D)與 C₃H₆之反應主要經由 N(²D)加成至 C₃H₆之 π 鍵上，而 N(²D)插入碳氫單鍵中則是有較高之能障，但不同於 N(²D)與 C₂H₄之反應，N(²D)與 C₃H₆之反應多了另一可能性，為 N(²D)插入碳碳單鍵中，亦可能為反應之來源。



參考文獻

- (1) Bull, T. H.; Moon, P. B. *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *17*, 54.
- (2) Lee, Y. T.; Mcdonald, J. D.; Lebreton, P. R.; Herschbach, D. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1969**, *40*, 1402.
- (3) Yang, X.; Lin, J.; Lee, Y. T.; Blank, D. A.; Suits, A. G.; Wodtke, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3317.
- (4) Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov>
- (5) Alagia, M.; Aquilanti, V.; Ascenzi, D.; Balucani, N.; Cappelletti, D.; Cartechini, L.; Casavecchia, P.; Pirani, F.; Sanchini, G.; Volpi, G. G. *Isr. J. Chem.* **1997**, *37*, 329.
- (6) Herron, J. T. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2803.
- (7) Herron, J. T.; Huie, R. E. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2538.
- (8) Parakevopoulos, G.; Winkler, C. A. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 947.
- (9) Lee, J. V. M. *J. H. Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 303.
- (10) Black, G.; Slinger, T. G.; John, G. A. S.; Young, R. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 116.
- (11) Lin, C.-L.; Kaufman, F. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3760.
- (12) Husain, D.; Mitra, S. K.; Young, A. N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1721.
- (13) Umemoto, H.; Matsumoto, K. I. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9640.
- (14) Umemoto, H.; Asai, T.; Kimura, Y. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4985.
- (15) Rawlins, W. T.; Fraser, M. E.; Miller, S. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1097.
- (16) Umemoto, H.; Asai, T.; Nakae, T. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 700.

- (17) Umemoto, H.; Nakagawa, S.; Takayanagi, S.; Sato, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1449.
- (18) Umemoto, H.; Sugiyama, K.; Tsunashima, S.; Sato, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3076.
- (19) Umemoto, H.; Kimura, Y.; Asai, T. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 215.
- (20) Kurosaki, Y.; Takayanagi, T.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 254.
- (21) Balucani, N.; Cartechini, L.; Alagia, M.; Casavecchia, P.; Volpi, G. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5655.
- (22) Takayanagi, T.; Kurosaki, Y.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10391.
- (23) Balucani, N.; Alagia, M.; Cartechini, L.; Casavecchia, P.; Volpi, G. G.; Sato, K.; Takayanagi, T.; Kurosaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4443.
- (24) Takayanagi, T.; Kurosaki, Y.; Misawa, K.; Sugiura, M.; Kobayashi, Y.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6251.

第二章 實驗與數據分析

交叉分子束儀器在過去數十年來一直是研究化學反應動態學的主要工具之一¹，這類儀器在測量平移動能分佈與角度分佈上具有優良性能，可以針對化學反應之自由基產物進行深入的觀察，解析其反應發生步驟。偵測產物的方法是將產物離子化，搭配四極質譜儀篩選荷質比(Mass-to-charge ratio, m/z)後，取得產物之飛行時間譜，而離子化產物的方法主要有兩種，分別是電子轟擊法(Electron-Impact Ionization)以及光游離法(Photoionization)。

電子轟擊法之儀器設計在以往的文獻中有詳細的說明²，由於其普遍性及價格相對便宜，廣泛使用在研究化學反應動態學上，有許多驚人的成果，但也擁有許多缺點。由於此方法是以高能量電子束進行撞擊而使產物離子化，對於只需要較小離子化能量的產物，會使其在離子化過程中進一步解離成更小的碎片，而無法取得原始產物的訊號，造成辨別上的困難，例如中性產物 CH_3 自由基經過電子轟擊離子化後，其訊號不只出現在荷質比為 15，同時也有部分解離至 CH_2^+ 及 CH^+ ，若實驗結果之中性產物同時也有 CH_2 及 CH ，則 CH_3 之干擾將會造成產物物種上辨別的困難。而對於具有相同質量之產物無法進行選擇性游離，所有的產物都會被高能電子游離。此外，

電子束來源為藉由熱電絲產生電子，因為電絲溫度高達 2000 K~3000 K，使離子化區域溫度升高，腔體中腔壁 outgassing 增加，造成背景值的上升而干擾偵測。此外，解析度受限於 space-charge effect，因為電子帶電，電子間會互相排斥，使游離產物的效率受到限制。

本實驗中使用的離子化方法為光游離法³，此方法可以克服電子轟擊法的缺點。由於光子能量可以調動，離子化產物時只需要高於其 IP 1~2 eV 即可，大幅地降低了離子化過程中再解離的發生。而對於具有相同荷質比的產物，可以針對其離子化能量的不同，調整光子能量區分之。對於腔體中殘餘氣體造成的干擾也可以藉由光子能量的調動來避開干擾，例如 CO 對於產物荷質比為 28 的干擾，由於 CO 之 IP 為 14.01 eV⁴，只要將光子能量調整至 14 eV 以下，即可避開 CO 的干擾，可以有效地辨別產物。產物之 IP 也可藉由可調之同步輻射光測得，經由逐步增加光能量，相對得到的離子訊號量作圖，可看出其訊號量突然上升時對應之光能量即為產物之 IP，由此可提供更多關於產物的資訊。而光子不帶電，不受限於 space-charge effect，可聚焦於相當小的區域，增加離子化的效率。

由以上比較可見光游離法具有諸多優點，克服了電子轟擊法的缺點，在化學反應動態學上可以觀測到電子轟擊法所無法區分的訊息，能有更深入的研究。

2.1 實驗裝置

本實驗之交叉分子束儀器是位於新竹國家同步輻射研究中心之化學反應動態學實驗站(beamline 21A1)，以同步輻射光為光子來源進行實驗。實際腔體圖如圖 2-1 所示，結構剖面圖如圖 2-2 所示。

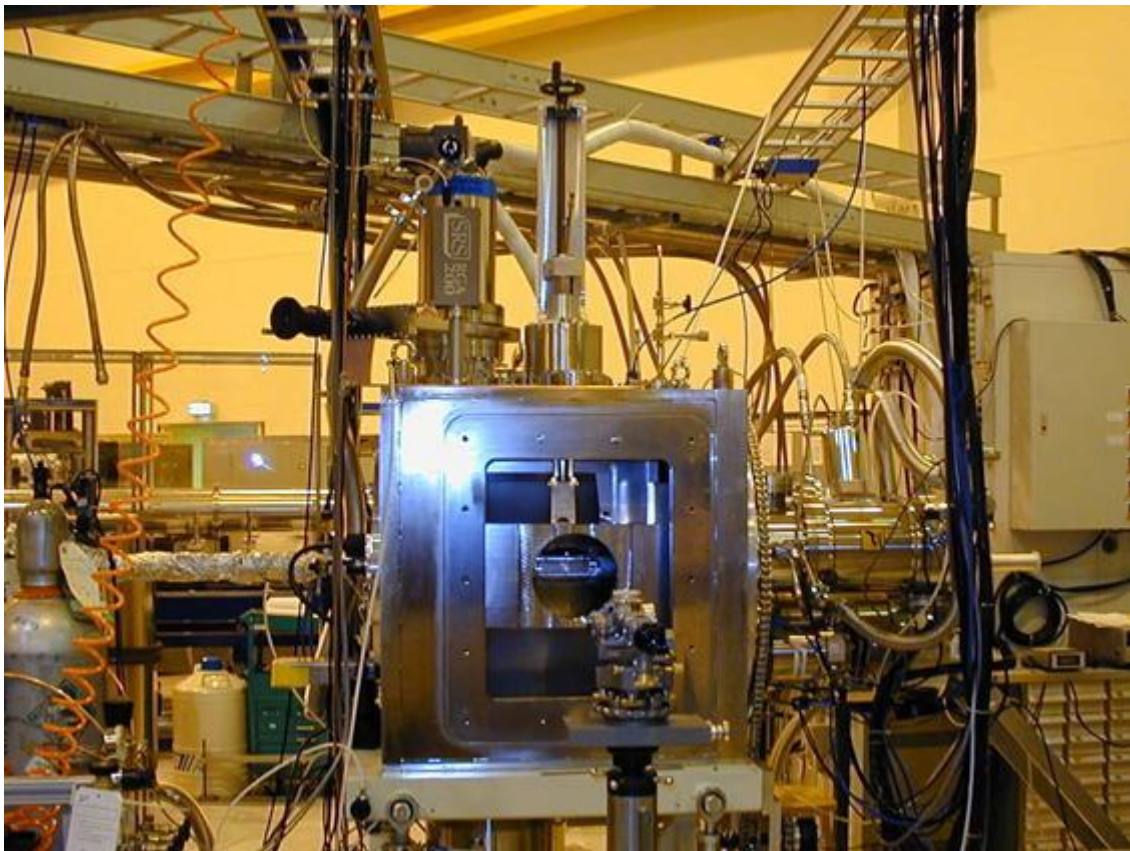


圖 2-1 交叉分子束系統實際腔體圖，此圖引用自參考文獻⁵。

2.1.1 儀器腔體

儀器腔體構造主要分為三個部分，分別為束源腔體、主要腔體以及偵

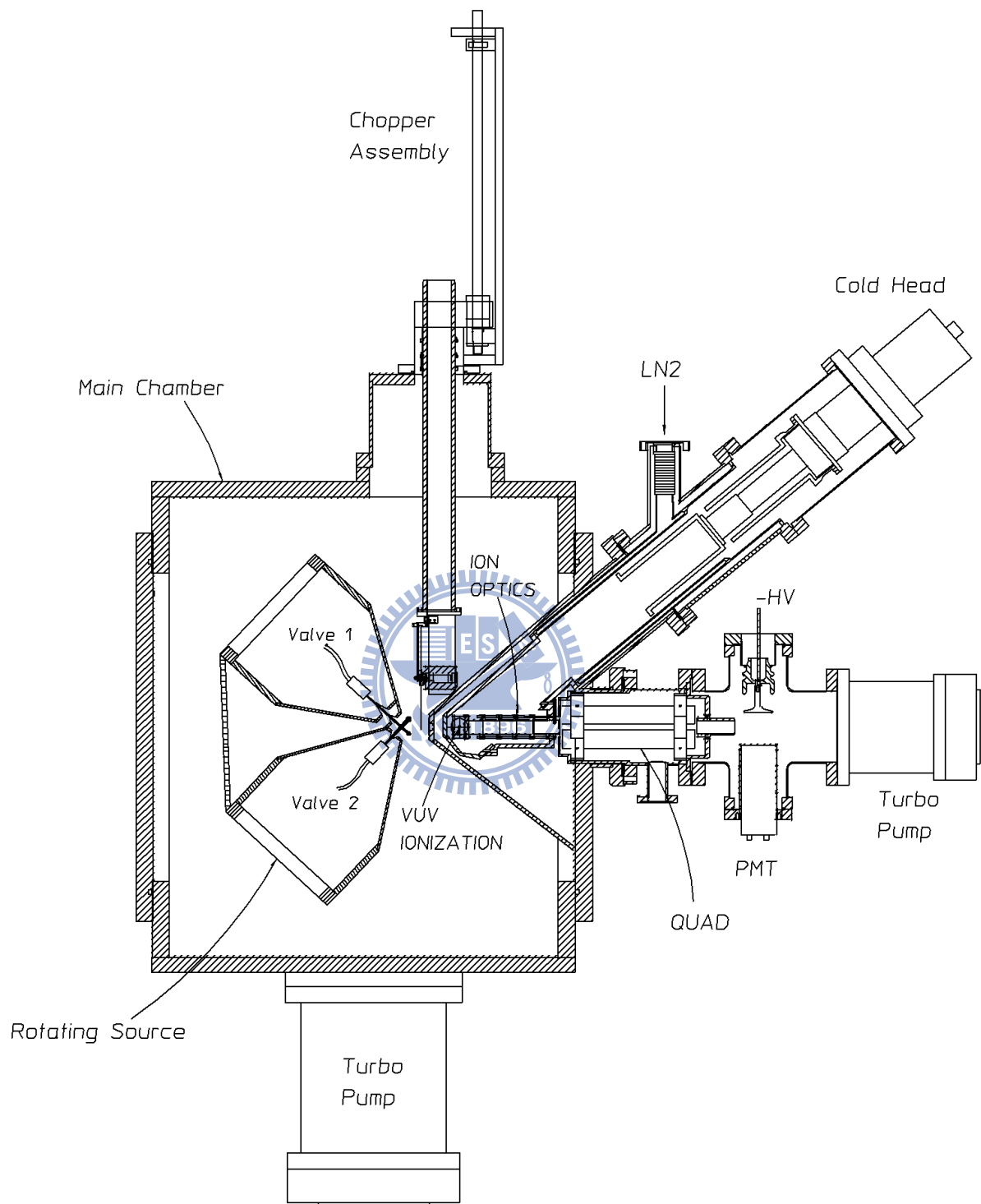


圖 2-2 位於新竹國家同步輻射研究中心反應動態學實驗站儀器腔體結構圖。此圖引用自參考文獻⁵。

束源腔體

束源腔體分為三個部分，如圖 2-2 所示，分別為 Source chamber I(0° Source, valve 1)、Source chamber II(90° Source, valve 2)以及 buffer chamber。Source chamber I 與 Source chamber II 呈現 90° 垂直，並且可以隨著轉盤一同旋轉，旋轉角度範圍為 -20° 到 110° ，而 buffer chamber 則做為 Source chamber I 與 main chamber 間之分級抽氣，以降低背景值。整個束源腔體由抽氣速率 1000-l/s Osaka 2001(Source chamber I)、2000-l/s Osaka 2001 (Source chamber II)以及 400-l/s Seiko Seki 400C(buffer chamber)三個磁浮渦輪分子泵來維持真空。整個束源腔體壓力平時可以維持在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ torr 的範圍，而當實驗進行時，分子束由脈衝閥噴出，經過 skimmer 後進入主要腔體，壓力則會上升至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr。

主要腔體

主要腔體為原子束與分子束交叉之區域，即反應發生之區域，由抽氣速率為 2000 l/s 之渦輪分子泵(Varian)來維持真空，在一般狀態下，真空可以維持在約 5.0×10^{-8} torr，而在實驗進行時，壓力可能會上升至 10^{-7} torr 左右，會導致背景值的上升，為了降低背景值，於腔體上方加裝了一台 cryopump (ASP)，用來增加抽氣效率，當 cryopump 開啟時，整個主要腔體

的壓力可以維持在約 10^{-8} torr。

當分子進入主要腔體之後，可能與腔壁多次碰撞後而進入偵測器，造成背景值的增加，為解決此問題，在兩個束源腔體出口處加裝一無氧銅製 L 型的 cool plate，利用兩階段式循環氬氣壓縮冷凝機(Leybold)使 cool plate 降溫至約 10K，可將上述情況之分子吸附於 cool plate 上，大幅地降低背景值。

偵測器腔體

此區域包含了離子透鏡(ion optics)、四級質譜儀(quadrupole mass filter)以及離子偵測器(Daly type ion detector)，為了增加訊雜比(Signal-to-noise Ratio)，偵測器腔體部分需要維持在超高真空，故將此區域分為三個分級抽氣區域，Region 1、Region 2 以及 Region 3。

Region 1 為主要腔體與偵測器腔體間之分級抽氣區域，此區域與主要腔體及偵測器腔體間各有一 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 之方孔相通，使產物進入偵測器腔體。平常不做實驗的情況下，此區域與偵測器腔體間以一手動閥門隔離，維持偵測器腔體之超高真空狀態。Region 1 以兩個抽氣速率為 300- l/s 之磁浮渦輪分子泵(Seiko Seiki STP 301C) 進行抽氣，壓力可以維持在約 10^{-10} torr。

Region 2 為反應中性產物被離子化的區域，反應後的中性產物經過 100.5 mm 飛行距離後，在此區域與同步輻射光交會，被離子化成為離子，

再經由離子透鏡導入四極質譜儀中。Region 2 以一個抽氣速率為 300- l/s 之磁浮渦輪分子泵(Seiko Seiki STP 301C)進行抽氣，除此之外，為了要有更低的背景值，利用一個液氮井及一台兩階段式循環氦氣壓縮冷凝機，大幅地降低此區域中殘留氣體造成之背景值，使此區域壓力可以降低到約 5×10^{-12} torr。

Region 3 包含四極質譜儀及離子偵測器(Daly type ion detector)，此區域以一抽氣速率為 450- l/s 之磁浮渦輪分子泵(Seiko Seiki STP 451C)來維持真空。

所有偵測器腔體之磁浮渦輪分子泵皆以一台抽氣速率為 450- l/s 之磁浮渦輪分子泵(Seiko Seiki STP 451C)作為前級，並以渦輪分子泵(Varian Turbo Dry 70)作為更一前級。

2.1.2 分子束

脈衝分子束是由高壓儲存之反應物經由一 solenoid valve (Even-Lavie) 噴出，經超音速膨脹後而產生，關於超音速膨脹在過去的文獻有詳細的描述⁶⁻⁷。此種經由超音速膨脹之分子束，一般具有接近單一速度的特性，但在速度的方向分布上卻會涵蓋一相當大的張角，因此降低了系統的能量解

析度，為解決此問題，在分子束進入反應腔體之前，加裝一 skimmer，只讓小部分行進方向相近的分子束通過頂端開口進入反應腔體，如此不僅可以提高能量解析度，還能確保反應腔體保持高真空度。

假設一理想氣體經過超音速冷卻後，其最終的速度可以用下列形式表示：

$$v_{\infty} = \sqrt{\frac{2\overline{C_p}T_0}{\bar{m}}}$$

其中 $\overline{C_p}$ 為定壓下平均熱容量：

$$\overline{C_p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot R/N_A$$

而 T_0 為脈衝閥噴嘴溫度， \bar{m} 為氣體平均質量， R/N_A 為波茲曼常數 ($1.38065 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)， $\gamma = (f+2)/f$ ， f 為移動自由度與轉動自由度的總和，經由以上式子，即可計算出分子束的最終速度。分子束離噴嘴距離為 x 處 ($x \gg d$ ， d 為噴嘴之直徑)，的分子束濃度，可以用下列式子估算：

$$n \approx n_0 \left(\frac{d}{x}\right)^2$$

n_0 為噴嘴內部之分子濃度，而超音速分子束內分子數密度隨速率的分佈，可以用下列式子來描述：

$$n(v) \propto v^2 e^{-S^2(v-v_0)^2/v_0^2}$$

$$S = \frac{v_0}{\Delta v_b}$$

v_0 為分子束之最大可能速率， S 為分子束之速率比(speed ratio)，

$$\Delta v_b = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, T \text{ 為分子束之平移溫度。}$$

本實驗之分子束為 99% 之 C_3H_6 ，在 stagnation pressure 為 54 psi 下，經 solenoid valve (Even-Lavie) 脈衝閥噴出，經過一直徑 2 mm 之 skimmer 後進入反應腔體， C_3H_6 速度約為 880 m/s，速率比約為 6。雖然 solenoid valve (Even-Lavie) 最高可以在 1 kHz 下操作，但考慮到真空系統的抽氣速率，在本實驗下以 200 Hz 進行操作。

2.1.3 原子束

原子束的產生來自於 3% N_2 混合 He ，在 stagnation pressure 為 104 psi 下，經由 solenoid valve 脈衝閥噴出後，再經過瞬間的高電壓 (-1100 V, 10 μ s) 放電裝置⁸ 而產生氮原子束，產生之原子束經過兩個直徑分別為 2 mm 及 3mm 之 skimmer 後進入反應腔體，氮原子束速度約為 1850 m/s，速率比約為 8。

氮原子束經過同步輻射光離子化後之訊號量與光子能量關係圖如圖 2-3，由圖可觀察出三個不同電子態之氮原子其離子化所需之最小光能量分別為：14.5eV (4S)、12.1 eV (2D) 以及 10.9 eV (2P)，而兩激發態所需能量與

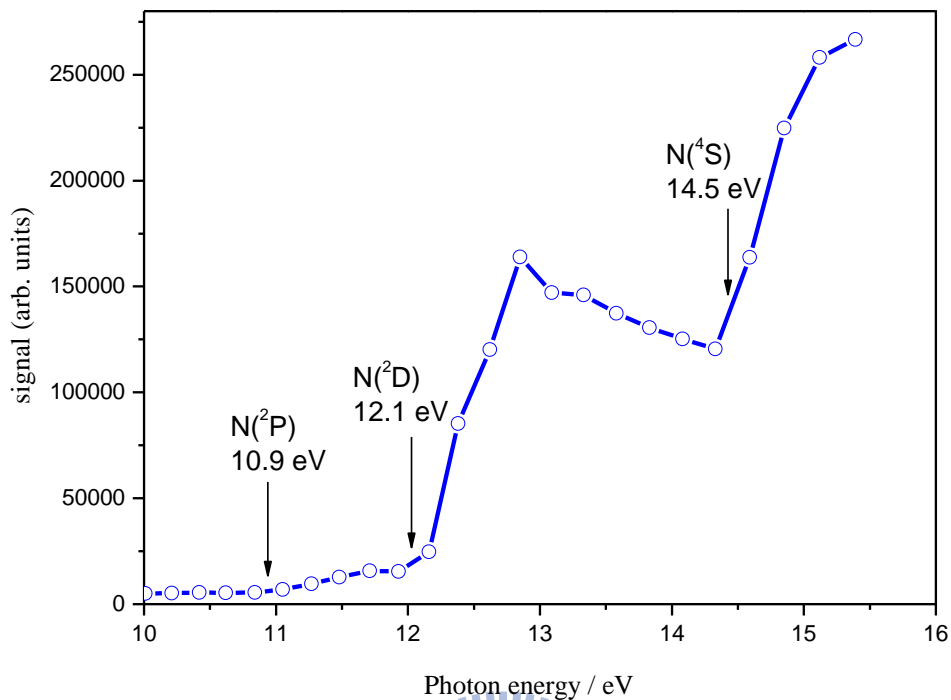


圖 2-3 以 3% N_2/He 經由放電產生氮原子，氮離子產生之訊號量隨著光離子化能量上升之變化圖。箭頭分別指出氮原子三個不同電子態 2P 、 2D 以及 4S 之 IP。

基態之差分別為：2.4 eV 及 3.6 eV，而根據文獻⁹顯示 $N(^2D)$ 與 $N(^4S)$ 之能階差為 2.39 eV， $N(^2P)$ 與 $N(^4S)$ 之能階差為 3.58 eV，與上述結果符合。原子束速度的測量是利用一 chopper 裝置，如圖 2-1 所示，當原子束通過 chopper 下方的 slit 時，chopper 上方 slit 之 photodiode 會送出訊號驅動 multichannel scaler(EG&G ORTEC Turbo-MCS)，由測量到的時間及 chopper

到離子化中心的距離可求得原子束速度。

2.1.4 偵測器

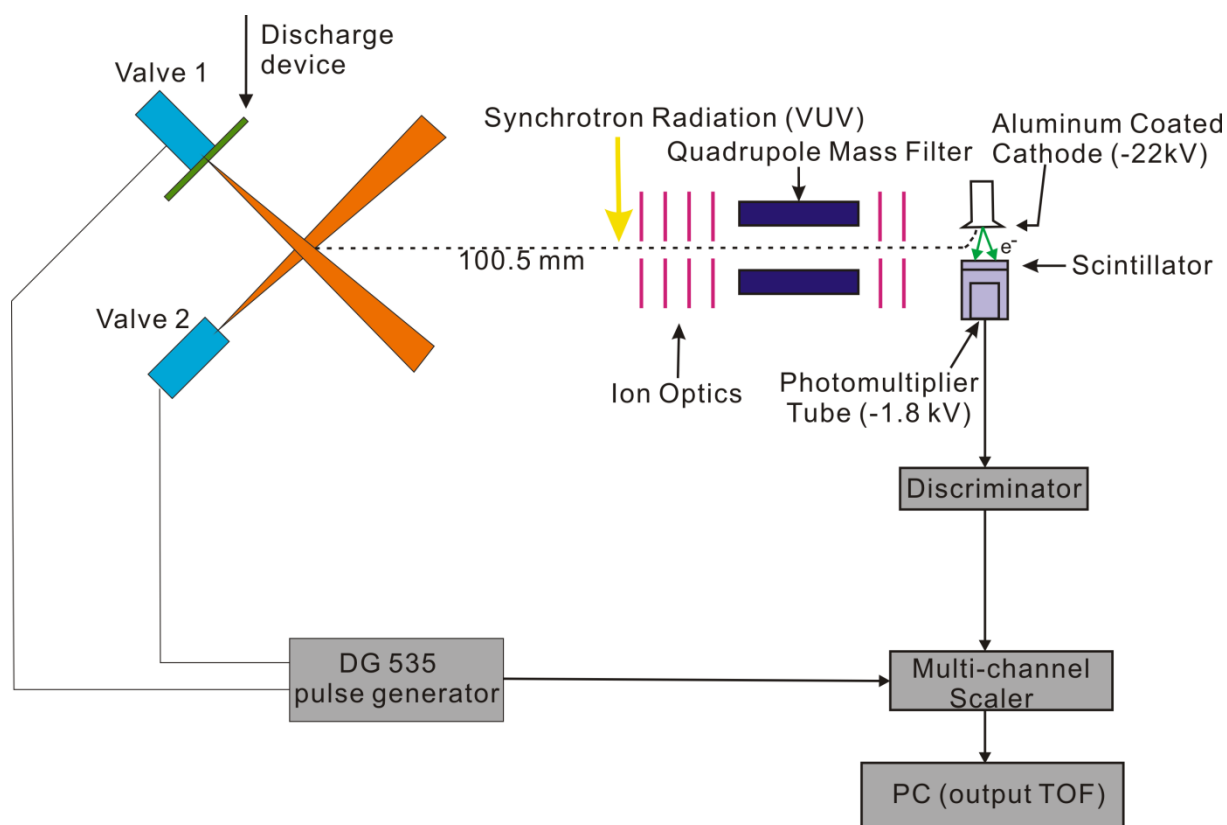


圖 2-4 偵測器細部構造示意圖

偵測器儀器構造如圖 2-4 所示。當中性產物進入偵測器腔體後，被同步輻射光游離，經由離子透鏡導入四極質譜儀，根據所選擇之荷質比，通過四極質譜儀後，產物離子會撞擊到一外加-22 kV 之 Aluminum Coated Cathode，產生二次電子，二次電子在撞擊 Scintillator 後，會放出光子，光

子訊號被光電倍增管偵測且放大後，由 multichannel scaler 採集，最後再轉換成飛行時間譜，進行分析。

2.1.5 Beamline 21A1(U9 white light)

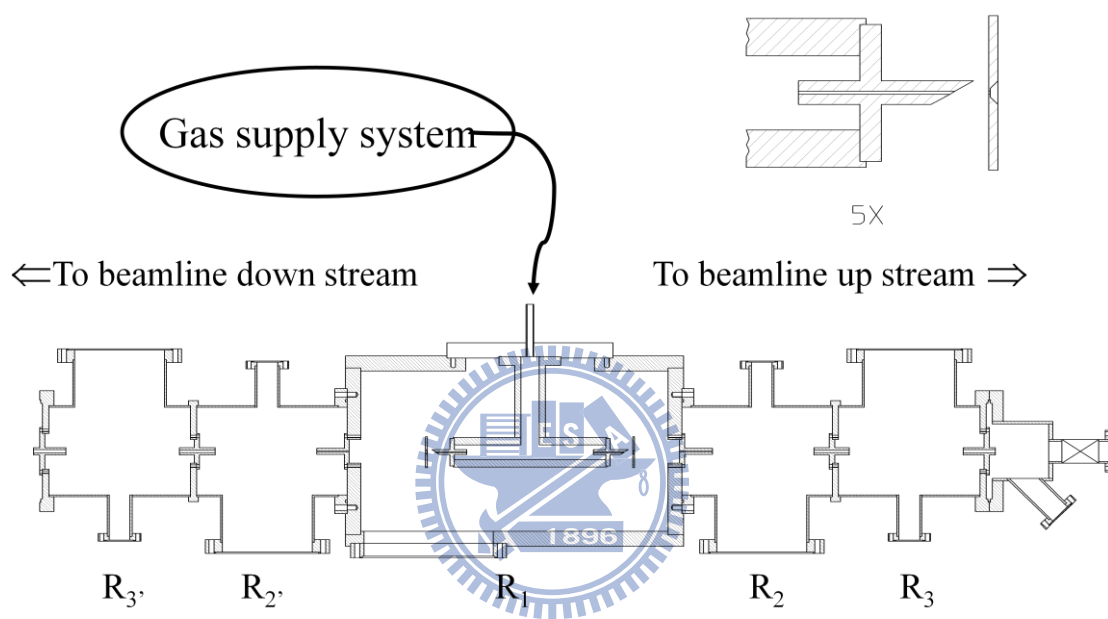


圖 2-5 21A beamline 中，氣室(gas cell)與壓差抽氣系統的結構圖。各級抽氣室間所用直通管內徑分別為：氣室-R1: 1.5x1.0mm 橢圓形；R1-R2: 3.0mm; R2-R3: 3.0mm; R3-光束線: 5.0mm。G. C.: 氣室。右上插圖為氣室出口端的氣體擾流裝置。此圖引用自參考文獻¹⁰。

位於新竹國家同步輻射研究中心的 Beamline 21A1 為專門研究化學反

應動態學而建造，可產生真空紫外光，不但波長可以調動，並且具有高強度、高穩定性、發散度小及光束截面積小等諸多優點。

U9 beamline 為一長 4.5 m 的聚頻磁鐵(undulator)，其光通量約 10^{16} photon/sec，能量解析度($\Delta E/E$)約 0.04，能量可調範圍為 5~30 eV。來自 U9 undulator 之光源經由一 toroidal SiC mirror 收集並聚焦後，進入 Gas cell，再經由第二面 toroidal SiC mirror 聚焦進入 End station。Gas cell 之作用為濾除高諧波的光，因為高諧波的光會導致產物進行進一步的解離，或是將腔體內殘餘氣體游離，造成背景值的上升，故在光束線上加裝一 Gas cell，通入約 10 torr 之惰性氣體如 Ne、Ar、Kr、Xe，根據光能量選擇不同的惰性氣體吸收高諧波的光，其結構如圖 2-5 所示。除此之外，當光能量小於 10.0 eV 時，在光進入 End Station 之前，加裝一厚度約 2mm 之 MgF_2 Filter，可以更有效地吸收高諧波的光。

Beamline 21A 的設計類似於位於 Berkeley 的 Advanced Light Source (ALS)之反應動態學實驗站¹¹。

2.2 實驗步驟

一、 最佳化氮原子束

0° 閥開關之控制與放電裝置來自於不同的觸發脈衝(triggers)，調整放電裝置之延遲時間，即 0° (N_2/He 來源) 閥開啟後多久，放電裝置才開啟，以得到最大量之氮原子數進行反應。

二、 最佳化反應訊號量

氮原子數量最佳化後，固定其參數，調整 90° (丙烯來源) 閥之延遲時間，以得到最大之反應訊號量。在質心角度附近，選擇某一產物訊號為依據，將 90° 閥之延遲時間以 $5 \mu s$ 為間隔，分別取得飛行時間譜，最後將訊號積分，以訊號量對 90° 閥之延遲時間作圖，得到訊號量最大之延遲時間。

三、 決定產物 IP

在質心角度附近，將光能量逐步增加，分別取得產物之飛行時間譜後，將訊號積分，以訊號量對光能量作圖，訊號量突然上升處，即為產物之 IP。

四、 散射角度之掃描

選擇光能量高於產物 IP $1\sim 2$ eV 進行角度之掃描，取得實驗室座標下角度分佈之飛行時間譜。

2.3 數據分析

由 multichannel scaler 收集之訊號，經過處理後，可得到產物真正的飛行時間譜後，再做後續的分析。

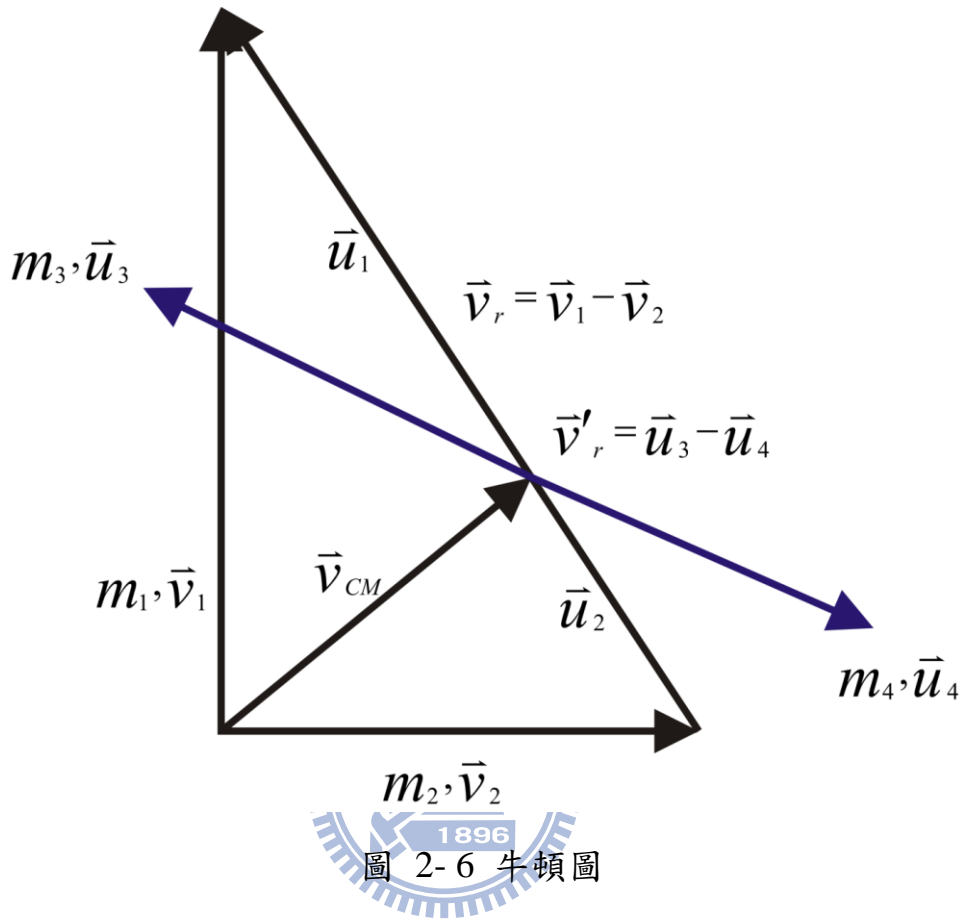
2.3.1 飛行時間譜(Time of Flight spectra, TOF)

根據不同散射角度，分別取得其飛行時間譜，可以提供關於產物在平移動能分佈 $P(E_t)$ 及空間角度分佈 $P(\theta)$ 的資訊，進而可以推測反應發生之動態過程。由於 multichannel scaler 與放電裝置之驅動為同步的，所以實際取得之飛行時間(t_m)會包含：原子束飛行時間(t_a)、中性產物飛行時間(t_n)、離子態飛行時間(t_{ion})以及觸發 discharge 開啟之延遲時間(t_d)，則中性產物之飛行時間，可以下列式子表示：

$$t_n = t_m - t_a - t_d - t_{ion}$$

其中原子束飛行時間(t_a)可由原子飛行速度以及已知的飛行距離取得；放電裝置真正放電之時間長度為 $8 \mu\text{s}$ ，無法確定氮原子產生之起始時間，而放電裝置與 multichannel scaler 之驅動來自同一個 trigger，此部分之延遲時間可在後續分析時進行調整；離子飛行時間 t_{ion} 為 $C_{ion}\sqrt{m/e}$ ，其中 C_{ion} 為 ion time-of-flight constant，由實驗校正所得之常數，在本實驗系統，其值為 $5.4 \text{ amu}^{-1/2}$ 。

2.3.2 牛頓圖(Newton diagram)¹²



牛頓圖是一個速度向量圖，可以提供反應在運動學上的訊息及實驗室座標與質心座標之關連。在交叉分子束實驗中，原子束與分子束為 90° 交叉，即兩速度向量為 90° 交叉，假設原子束與分子束之質量分別為 m_1 及 m_2 ，速度向量分別為 v_1 及 v_2 ，相對速度向量為 v_r ， $v_r = v_1 - v_2$ ，則根據線性動量守恆，可推出質心速度向量 v_{CM} ，如圖 2-6 所示：

$$v_{cm} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{M}, \quad M = m_1 + m_2$$

則原子束及分子束在質心座標下之速度向量為：

$$u_1 = \frac{m_2}{M} v_r, \quad u_2 = -\frac{m_1}{M} v_r$$

假設反應後之產物質量分別為 m_3 及 m_4 ，質心座標下速度向量分別為 u_3 及

u_4 ，相對速度向量為 v'_r ， $v'_r = u_3 - u_4$ ，根據線性動量守恆 $m_3 u_3 + m_4 u_4 = 0$ ，

可推出質心座標下兩產物之速度為：

$$u_3 = \frac{m_4}{M} v'_r, \quad u_4 = -\frac{m_3}{M} v'_r$$

而反應物之總動能為：

$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

經由上述式子轉換於質心座標則表示為：

$$E = \frac{1}{2} M v_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu v_r^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{M}$$

其中 $E_c = \frac{1}{2} \mu v_r^2$ ，即為碰撞能量，則產物之 available energy 來自於碰撞能量

以及反應之反應熱 ΔH ，若為放熱反應：

$$E_{ava} = E_c + |\Delta H| \geq \frac{1}{2} \mu' v_r'^2, \quad \mu' = \frac{m_3 m_4}{M}$$

經由 available energy 可預測產物之速度，而 available energy 會分配於移動

能及內能間，分配於移動能較多，則產物速度較快，反之若分配於內能較

多，則產物速度較慢。

2.3.3 分析方法

為了獲取更多反應動態學上的資訊，在實驗室座標(Laboratory frame)下取得的飛行時間譜須轉換成質心座標(Center-of-mass frame)，利用 forward convolution 方法，可以得到在質心座標下之平移動能分佈以及空間角度分佈，使用軟體名稱為 X-beam，從一個最初猜測質心座標下之平移動能分佈以及空間角度分佈，去模擬在實驗室座標下取得之飛行時間譜，不斷地來回調整到實驗室座標下各角度皆可符合。在一般反應中，平移動能分布可能會隨質心角度而有所不同，故需要數個不同質心角度之平移動能來幫助模擬。

從飛行時間譜得到的資訊為是在實驗室角度 Θ 下，飛行時間 t ，產物之數量分佈， $N_{\text{lab}}(t, \Theta)$ ，以下列式子將飛行時間轉換為飛行速度表示：

$$N_{\text{lab}}(t, \Theta) = N_{\text{lab}}(v, \Theta) \times v^2/l$$

其中 v 為實驗室座標下之速度， Θ 為實驗室角度， l 為反應中心到離子化中心之距離。而在實驗室座標下，產物三維空間之速度分布則以下列式子表示：

$$I_{\text{lab}}(v, \Theta) = N_{\text{lab}}(v, \Theta) \times v$$

再經由下式將實驗室座標轉換為質心座標：

$$I_{\text{c.m.}}(u, \theta) = I_{\text{lab}}(v, \Theta) \times u^2/v^2$$

其中 u 為質心座標下之速度， θ 為質心座標下之散射角。定義氮原子前進方向為 0 度，反向(即丙烯之前進方向)為 180 度。

由以上式子我們可以從飛行時間譜提供的資訊得到質心座標下產物三維空間之速度分佈為：

$$I_{c.m.}(u, \theta) = N_{lab}(t, \Theta) \times l \times u^2 / v^3$$

最後可以由模擬飛行時間譜得到質心座標下動能與角度分佈後，進一步得到產物在三度空間之動能分佈：

$$I_{c.m.}(E_t, \theta) = I_{c.m.}(u, \theta) / (U \times u) \propto P(E_t, \theta)$$

其中 U 為縮減質量(reduced mass)， E_t 為質心座標下兩動量守恆產物之動能和。

由上述各式則可將在實驗室座標下所得之訊號轉換為質心座標下空間分佈之資訊進行解析。

參考文獻

- (1) Lee, Y. T. *Science* **1987**, 236, 793.
- (2) Lin, J. J.; Hwang, D. W.; Harich, S.; Lee, Y. T.; Yang, X. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 1642.
- (3) Yang, X.; Lin, J.; Lee, Y. T.; Blank, D. A.; Suits, A. G.; Wodtke, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 3317.
- (4) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- (5) 盧臆中, 國立清華大學化學系博士論文, **1997**.
- (6) Campargue, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4466.
- (7) Miller, D. R.; ed. in *Atomic and molecular beam methods*, edited by G. Scoles, chapter 2 Oxford University Press New York, **1988**.
- (8) Lu, I. C.; Huang, W. J.; Chaudhuri, C.; Chen, W. K.; Lee, S. H. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 083103.
- (9) Moore, C. E. *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1975**, 3, Sect. 5.
- (10) 李英裕;黃良仁;李燕村;董讚儀(國家同步輻射研究中心);林志民;陳暘;楊學明(中研院原分所), 同步輻射研究中心簡訊 No.53, **2003**, p11-13.
- (11) Heimann, P. A.; Koike, M.; Hsu, C. W.; Blank, D.; Yang, X. M.; Suits, A. G.; Lee, Y. T.; Evans, M.; Ng, C. Y.; Flaim, C.; Padmore, H. A. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 1945.
- (12) Houston, P. L. *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*; McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITION, **2001**.

第三章 結果與討論

在 $N(^2D)$ 原子束速度約 1850 m/s 與 C_3H_6 分子束速度約 880 m/s 下，碰撞能量約為 5.3 kcal/mol，實驗所觀測到之產物荷質比有：55、54、41、29、28 以及 15 a.u.，其中荷質比 29 及 28 飛行時間譜訊號位置及形狀與荷質比 55 相似，故判斷是來自於質量 55 之產物經同步輻射光離子化後，進一步解離而產生，而考慮到訊雜比，質量 55 產物之反應通道以荷質比 28 之飛行時間譜來進行分析。質量 41 與質量 15 之產物是來自同一反應通道，但由於質量 15 之訊雜比不佳，且有其他反應產物解離造成的干擾，故只以質量 41 之訊號來進行分析。由以上總結此反應之主要反應通道共有三個，分別為質量 $55 + 1$ 、 $54 + 2$ (或 $54 + 1 + 1$) 以及 $41 + 15$ 。本章針對各反應通道分別進行討論，並且以密度泛函理論之 B3LYP 方法與偶合簇理論之 CCSD(T) 方法，進行反應位能面之模擬，幫助解析反應之動態過程。

3.1 理論計算

使用 Gaussian 03 計算軟體進行 $N(^2D)$ 與 C_3H_6 反應位能面之模擬，以密度泛函理論之 B3LYP 方法進行幾何結構之最佳化，以及振動頻率 (vibrational frequency) 與零點能量 (Zero-point Energy, ZPE) 之計算，基底函數 (Basis set) 為 6-311G(d,p)。過渡態 (Transition state) 之幾何結構另以 Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) 進行計算，確認其連接到反應物及產物。幾何結構完成最佳化後，以耦合簇理論之 CCSD(T) 方法進行能量之計算，基底函數為 6-311+G(3df,2p)。產物離子態之計算同上述方法，扣除中性產物之能量，即為其 IP。

理論計算反應位能面之結果如圖 3-1~3-3，以 $N(^2D) + C_3H_6$ 反應物能量為零點。最佳化後反應中間物、過渡態及產物之幾何結構如圖 3-4，振動頻率如表 3-1。分子結構圖上的每一個原子皆有標記，以便後續討論。

圖 3-1 為 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 及 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 可能反應途徑之反應位能面。第一步之反應中間物有兩種：IM1 及 IM6，IM1 為 $N(^2D)$ 加成至碳碳雙鍵上，形成 $c-CH_2(N)CHCH_3$ ，IM6 為 $N(^2D)$ 插入碳碳單鍵，形成 CH_2CHNCH_3 。IM1 可越過 $46.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障 (TS11) 脫去 1 號碳上之氫原子或越過 $44.14 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障 (TS12) 脫去 4 號碳上之氫原

子，直接形成產物，分別為 $c\text{-CH(N)CHCH}_3$ 及 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CCH}_3$ 。IM6 可越過 $44.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS15)脫去甲基上之氫原子，形成 $\text{CH}_2\text{CHNCH}_2$ ，此產物也可來自 IM1 之異構化，IM1 越過 $24.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS27)打斷碳碳鍵開環，形成 $\text{CH}_3\text{CHNCH}_2$ (IM13)後直接脫去甲基上之氫原子。其他產物皆來自於 IM1 之異構化，IM1 無法直接打斷碳氮鍵開環，嘗試開環後發現其結構仍會返回原始之環狀，需先經過氫原子轉移至氮原子後才可開環。IM1 越過 $44.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS1)將 3 號氫原子轉移至氮原子上形成 $c\text{-CH(NH)CHCH}_3$ (IM2)，IM1 亦可越過 $45.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS6) 將 2 號氫原子轉移至氮原子上形成 $c\text{-CH(NH)CHCH}_3$ (IM8)。IM2 及 IM8 分別越過 $22.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS5)及 $19.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS10)後，打斷 1 號碳原子與氮原子之鍵結，開環形成 cis-NHCHCHCH_3 (IM7)及 trans-NHCHCHCH_3 (IM12)。IM7 及 IM12 分別繼續越過 $44.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS5)及 $43.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS16)脫去甲基上之氫原子，形成產物 $(Z)\text{-NHCHCHCH}_2$ 及 $(E)\text{-NHCHCHCH}_2$ 。IM7 亦可繼續異構化，越過 $55.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS8)，將 1 號碳上之氫原子轉移至 4 號碳上形成 $\text{NHCCH}_2\text{CH}_3$ (IM10)，IM10 繼續越過 $19.49 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS14)脫去氮上之氫原子，形成能量更穩定之產物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ，而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 可繼續脫去一個氫原子，形成 CH_3CHCN 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 。

圖 3-2 為 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 可能反應途徑之反應位能面，反應起始於 IM1，可直接越過 $40.90 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS17)直接脫去甲基，形成 cyclic $CH_2(N)CH$ 。其他產物來自於 IM1 之異構化，氫原子之轉移。IM1 越過 $49.23 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS3)後，4 號碳上之氫原子轉移至 1 號碳上，同時打斷碳碳鍵開環，形成 CH_3NCCH_3 (IM4)，IM4 可越過 $14.01 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS18) 脫去 1 號碳上之甲基，形成產物 CH_3CN ，或越過 $24.32 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS19)脫去 6 號碳上之甲基，形成產物 CH_3NC 。IM1 另有其他異構化途徑，越過 $44.89 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS1)或 $43.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS2)後，將 1 號碳或 4 號碳上之氫原子轉移至氮原子上，形成 IM2 及 IM3，IM2 及 IM3 分別越過 $58.47 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS20)及 $54.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS21)後脫去甲基，形成產物 $c\text{-CH(NH)CH}$ 及 $c\text{-CH}_2(\text{NH})\text{C}$ 。IM2 可如前段所述繼續異構化至 IM10 後，越過 $36.26 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS22)脫去甲基形成產物 CH_2CNH 。

圖 3-3 為質量 27、28 及 29 產物之可能反應途徑之反應位能面，IM6 越過 $50.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS7)，將甲基上之氫原子轉移至氮上，形成 $CH_2CHNHCH_2$ (IM9)，IM9 繼續越過 $44.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS25)，打斷碳氮鍵，形成產物 CH_2CH 與 CH_2NH 。其他反應途徑來自於 IM1 之異構化，IM1 越過 $48.71 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS4)，將 1 號碳上之氫原子轉移至 4 號碳

上，並同時打斷碳碳鍵開環，形成 $\text{CHNCH}_2\text{CH}_3$ (IM5)，IM5 繼續越過 15.32 kcal mol^{-1} 之能障(TS23)，打斷碳氮鍵，形成產物 CH_3CH_2 與 HCN 。IM1 另可同前段所述異構化至 IM10 及 IM11，IM10 越過 26.08 kcal mol^{-1} 之能障(TS26)，打斷碳碳鍵，形成產物 CH_3CH_2 與 HNC ，而 IM11 則越過 24.87 kcal mol^{-1} 之能障(TS24)，打斷碳碳鍵，形成產物 CH_2CH_2 與 HCNH 。



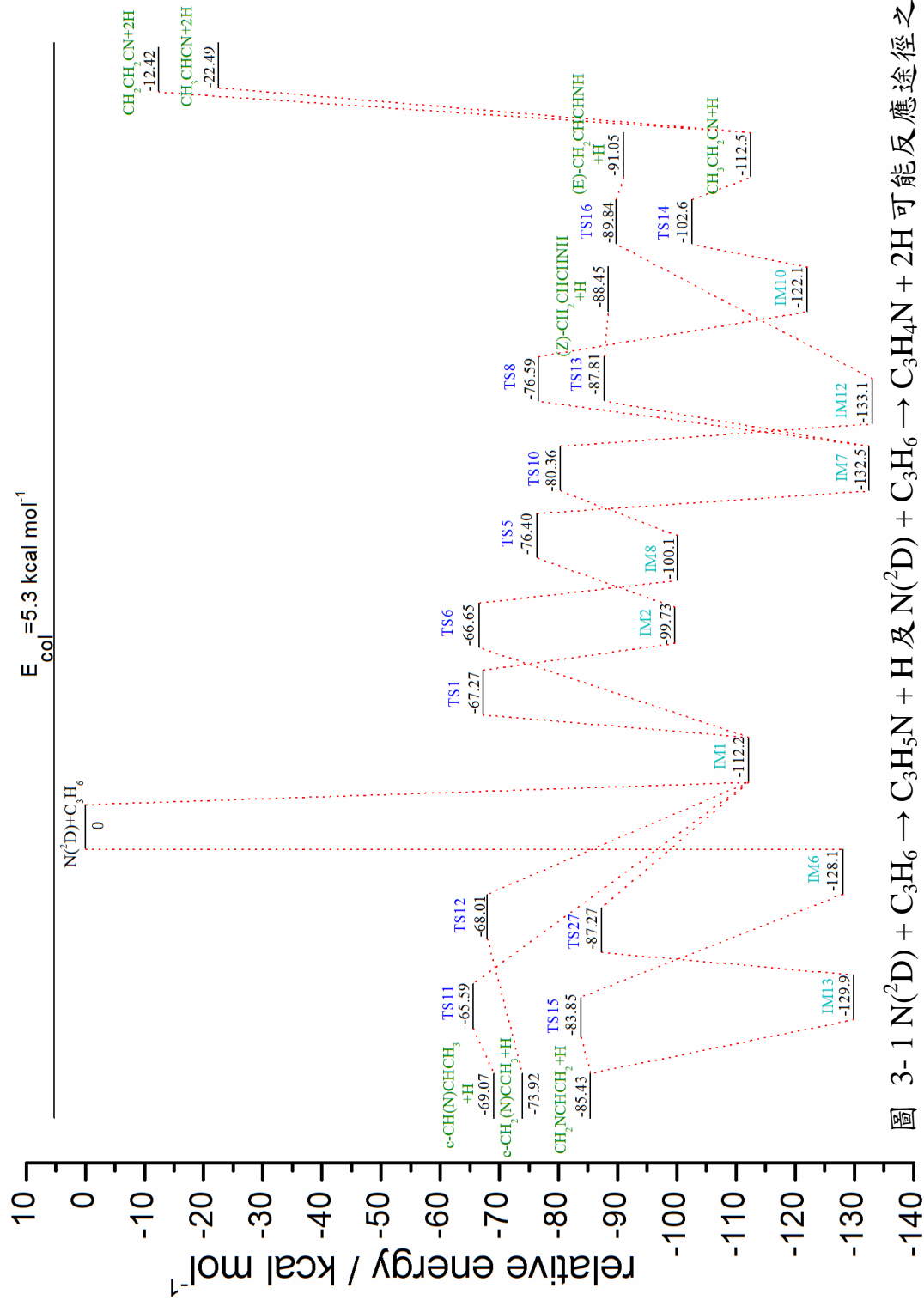


圖 3-1 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 及 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 可能反應途徑之位能面相對能量。以理論計算方法 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) +ZPE[B3LYP/6-311G(d,p)] 進行計算，黑色水平線為此反應之碰撞能量 5.3 kcal/mol。

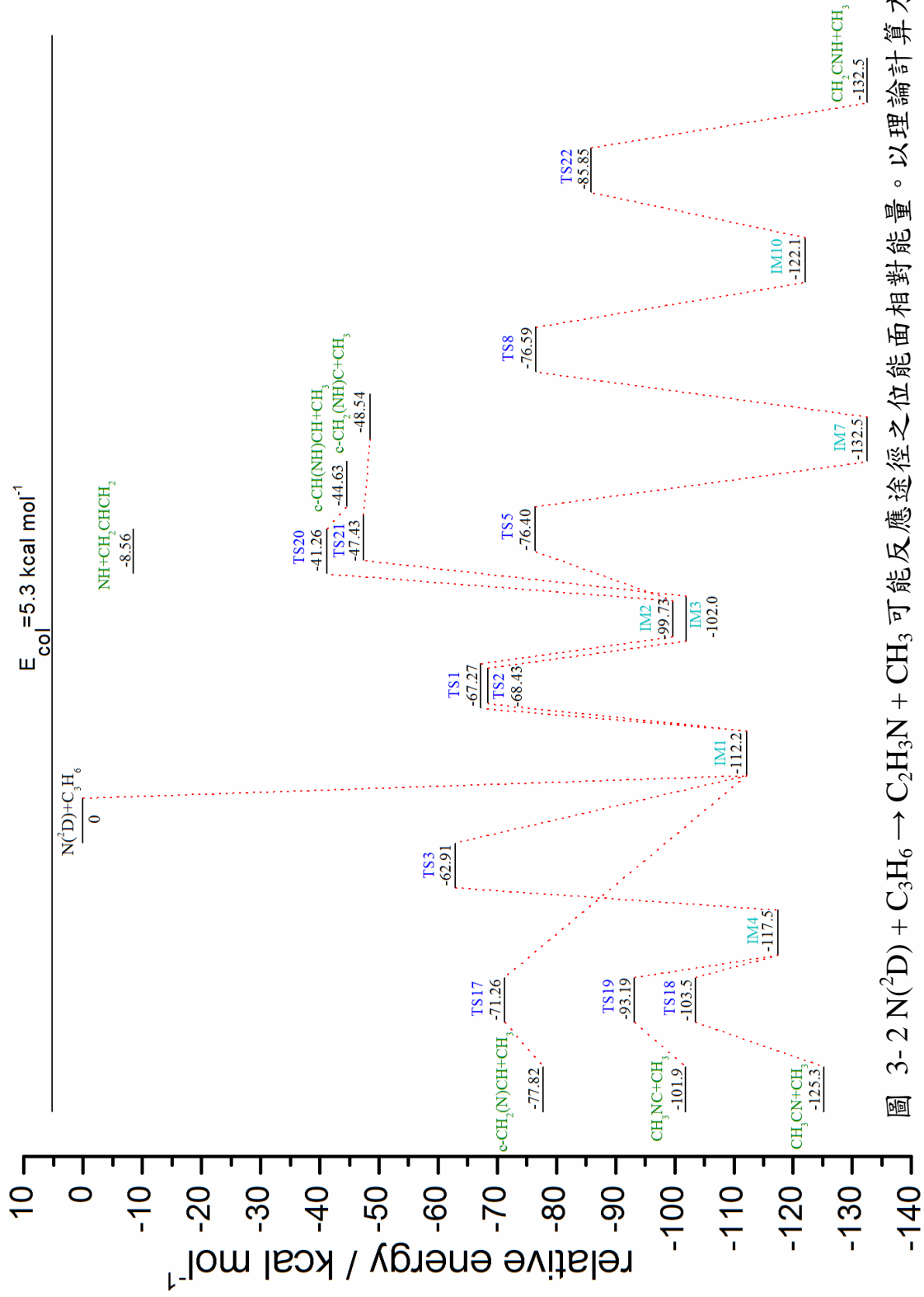


圖 3-2 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 可能反應途徑之位能面相對能量。以理論計算方法 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE[B3LYP/6-311G(d,p)] 進行計算，黑色水平線為此反應之碰撞能量 5.3 kcal/mol。

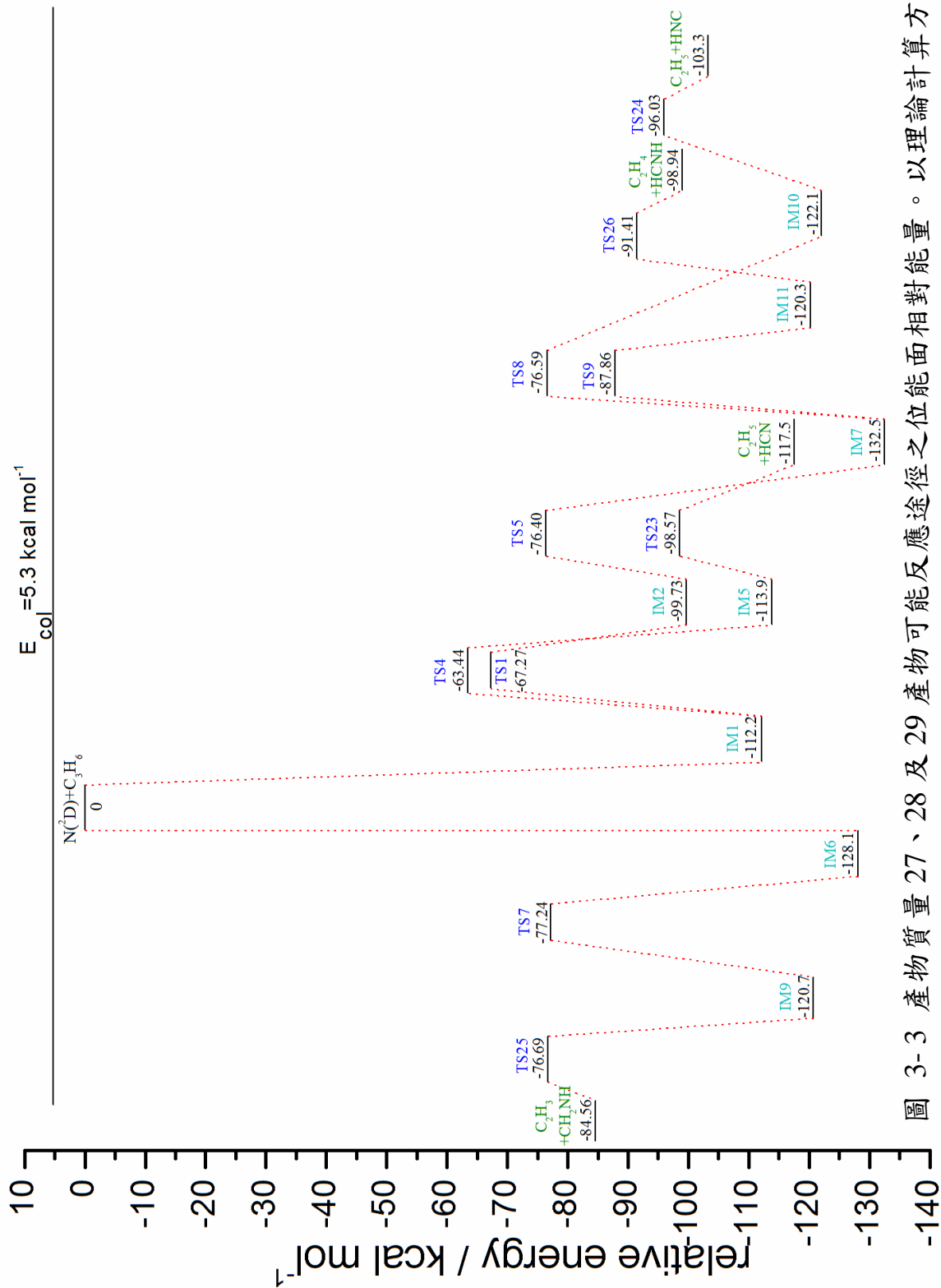


圖 3-3 產物質量 27、28 及 29 產物可能反應途徑之位能面相對能量。以理論計算方法 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE[B3LYP/6-311G(d,p)] 進行計算，黑色水平線為此反應之碰撞能量 5.3 kcal/mol。

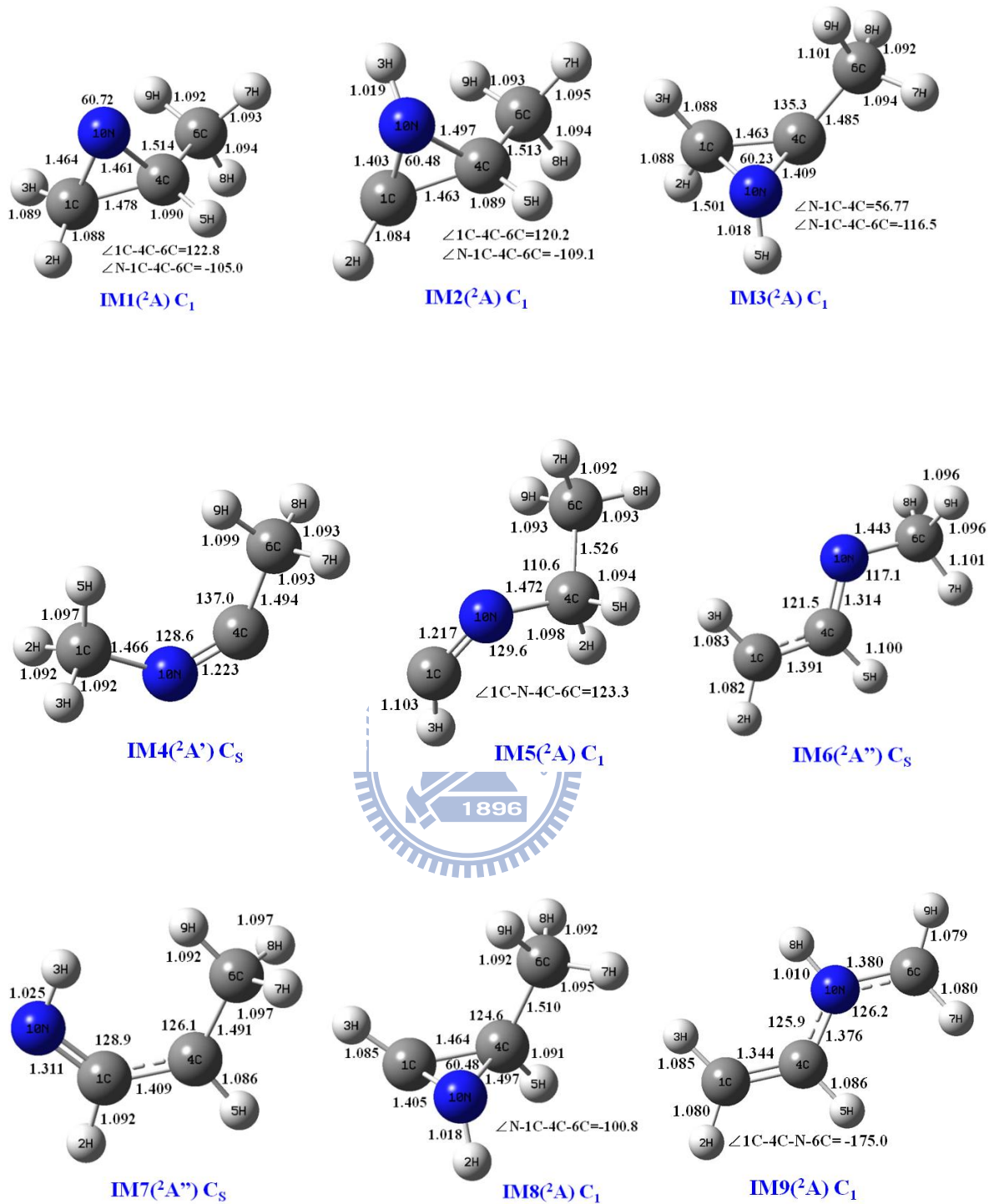


圖 3-4 以 DFT 理論計算方法 B3LYP/6-311G(d, p)最佳化後，反應中間物、過渡態以及產物之結構。

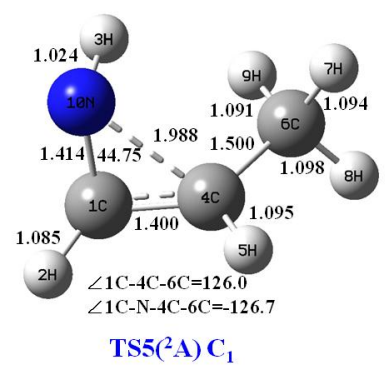
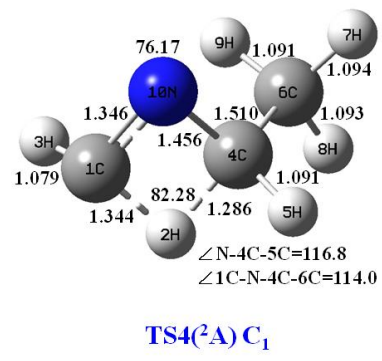
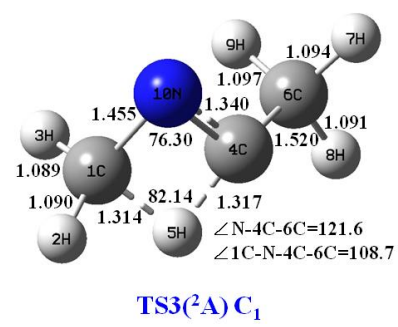
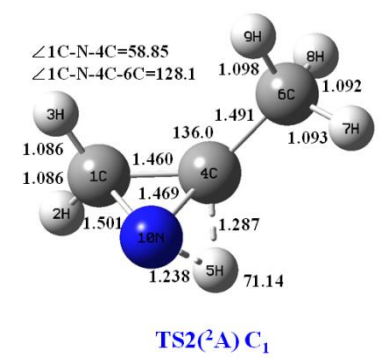
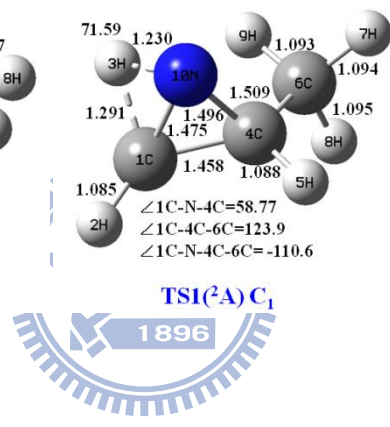
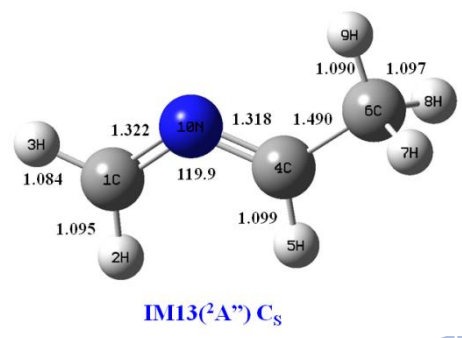
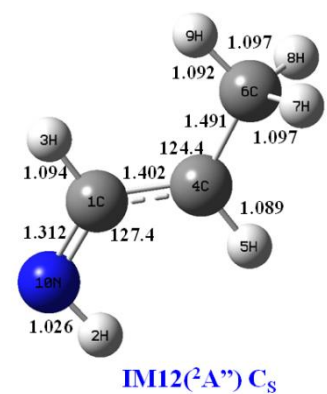
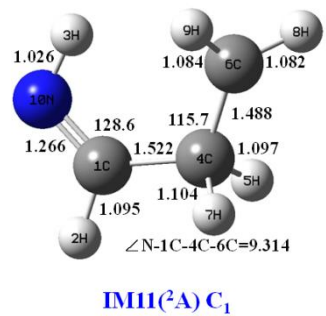
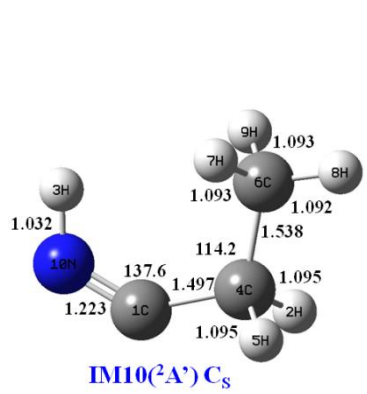


圖 3-4 續

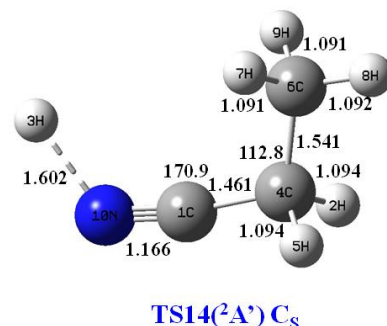
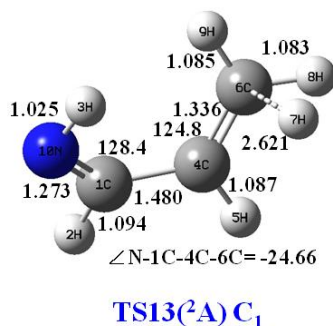
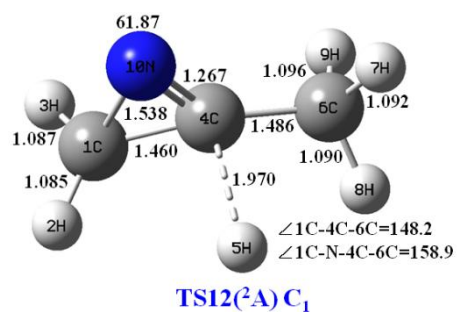
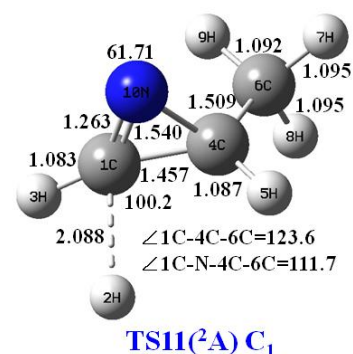
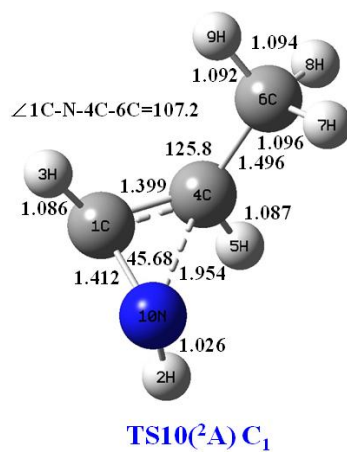
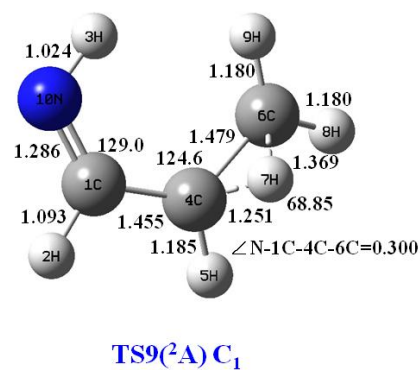
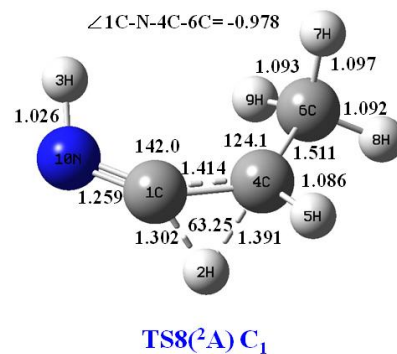
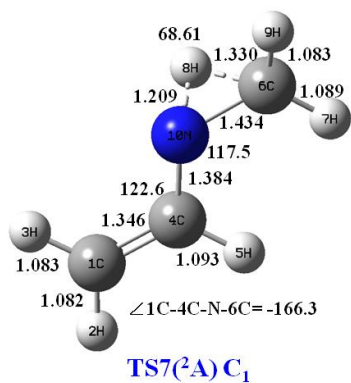
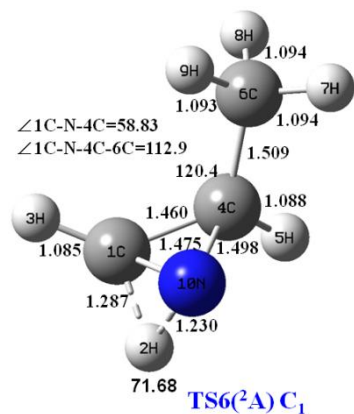


圖 3-4 續

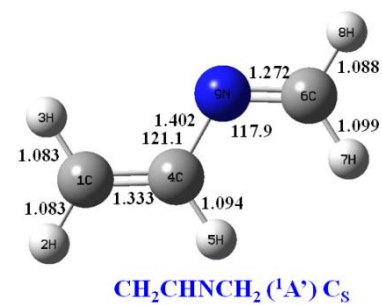
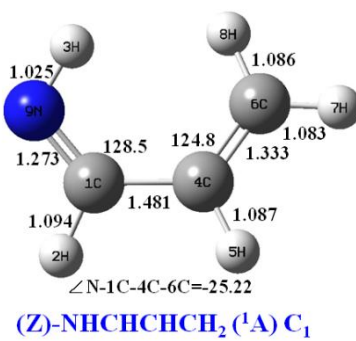
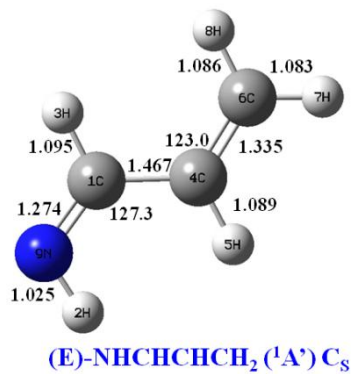
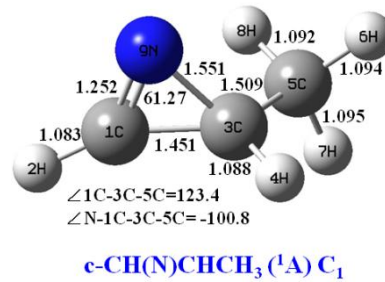
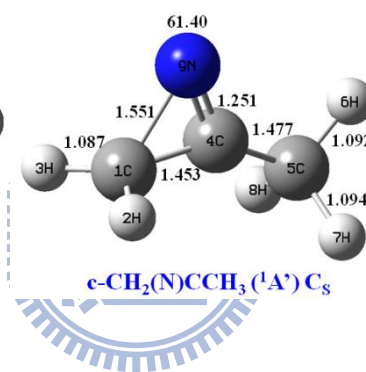
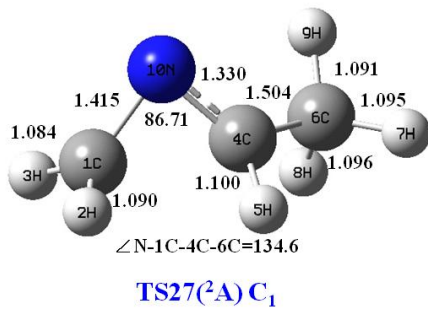
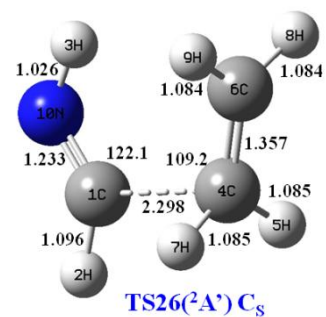
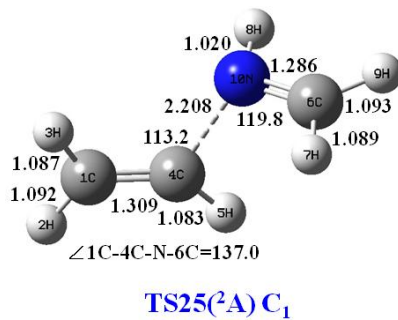
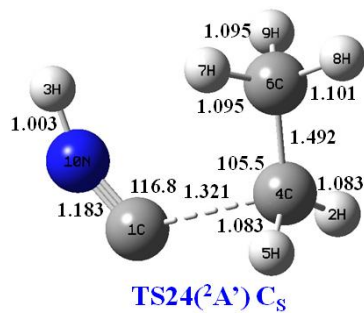


圖 3-4 續

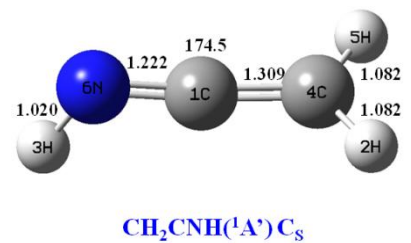
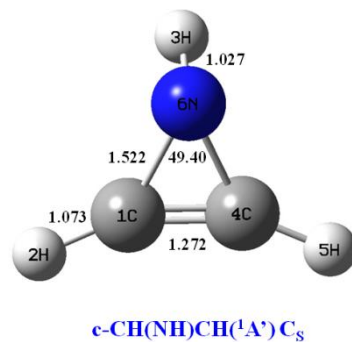
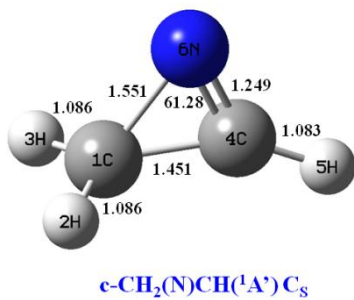
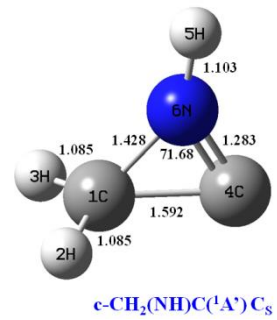
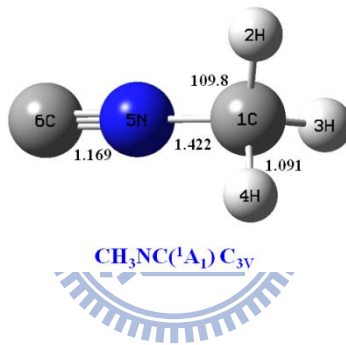
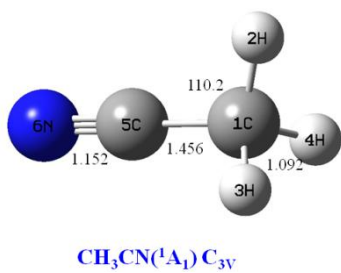
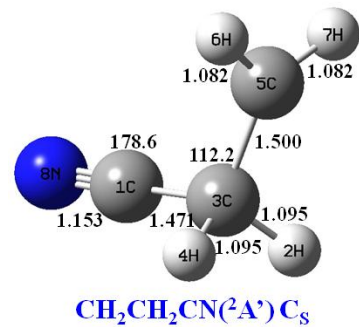
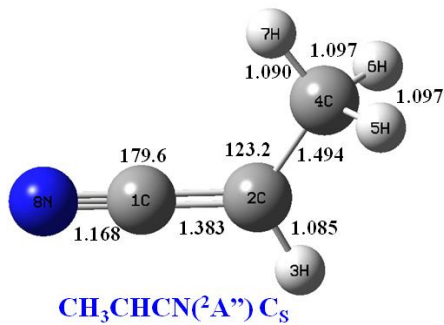
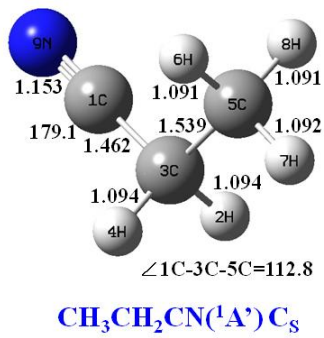


圖 3-4 續

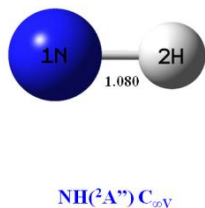
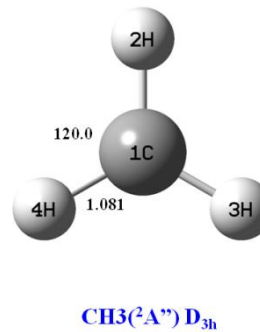
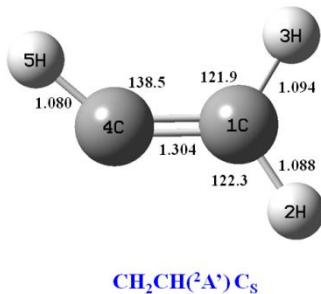
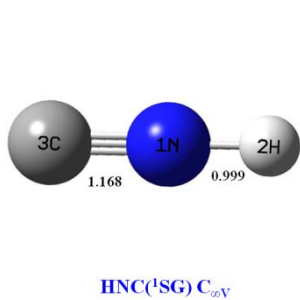
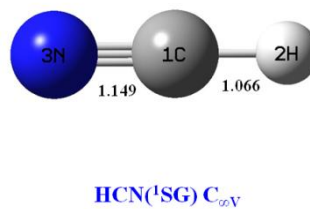
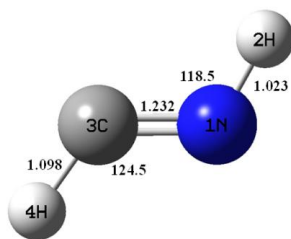
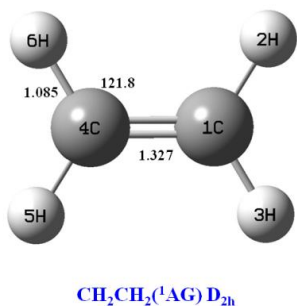
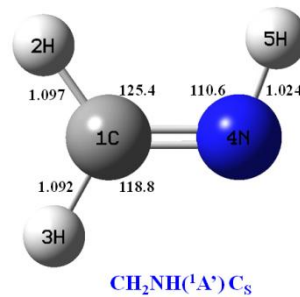
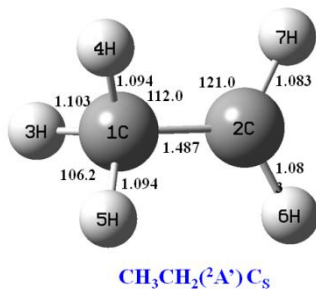
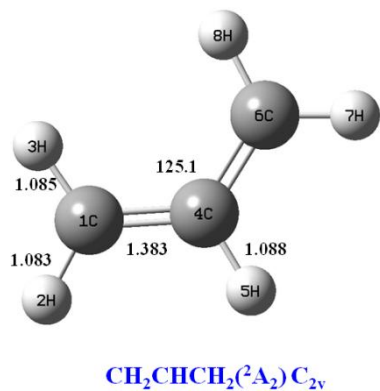


圖 3-4 續

表 3-1 以 DFT 理論計算方法 B3LYP/6-311G(d,P)最佳化後反應中間物、過渡態以及產物之振動頻率。

molecule	vibrational frequencies(cm ⁻¹)
IM1	195, 332, 372, 750, 814, 857, 917, 967, 1047, 1076, 1131, 1167, 1243, 1385, 1410, 1466, 1491, 1497, 3028, 3073, 3079, 3090, 3105, 3149
IM2	209, 355, 409, 714, 746, 812, 914, 985, 1043, 1084, 1103, 1159, 1192, 1311, 1409, 1429, 1487, 1499, 3019, 3078, 3083, 3102, 3160, 3446
IM3	165, 299, 352, 697, 797, 921, 945, 971, 995, 1093, 1126, 1159, 1206, 1390, 1441, 1472, 1479, 1521, 2967, 3059, 3069, 3099, 3145, 3457
IM4	102, 132, 222, 395, 503, 823, 953, 1014, 1050, 1108, 1109, 1378, 1423, 1462, 1470, 1481, 1494, 1935, 2979, 2997, 3075, 3082, 3099, 3102
IM5	93, 234, 327, 407, 720, 811, 817, 971, 1016, 1101, 1141, 1259, 1358, 1412, 1489, 1491, 1508, 1905, 2913, 2990, 3035, 3063, 3103, 3112
IM6	156, 235, 325, 552, 564, 803, 970, 984, 1084, 1100, 1136, 1208, 1343, 1420, 1463, 1468, 1488, 1502, 2957, 2996, 3038, 3045, 3150, 3256
IM7	71, 286, 298, 624, 639, 761, 876, 1007, 1068, 1072, 1170, 1237, 1330, 1402, 1446, 1471, 1473, 1515, 3005, 3042, 3087, 3095, 3156, 3408
IM8	197, 353, 409, 727, 775, 796, 926, 983, 1038, 1068, 1091, 1156, 1197, 1298, 1407, 1441, 1488, 1497, 3021, 3074, 3077, 3109, 3156, 3456
IM9	144, 301, 311, 389, 540, 590, 665, 781, 914, 982, 1054, 1244, 1311, 1334, 1411, 1473, 1536, 1693, 3145, 3163, 3169, 3244, 3288, 3603
IM10	138, 231, 246, 567, 615, 797, 825, 948, 980, 1070, 1090, 1281, 1331, 1404, 1459, 1498, 1503, 1891, 3031, 3035, 3059, 3099, 3101, 3226

表 3-1 續

IM11	84, 162, 274, 504, 606, 681, 845, 876, 1051, 1098, 1149, 1209, 1259, 1345, 1424, 1441, 1468, 1720, 2931, 3029, 3053, 3141, 3246, 3394
IM12	144, 210, 306, 544, 700, 751, 907, 1013, 1072, 1115, 1174, 1248, 1372, 1389, 1410, 1472, 1475, 1504, 2998, 3033, 3073, 3095, 3131, 3390
IM13	138, 190, 318, 473, 542, 773, 832, 901, 1028, 1111, 1178, 1263, 1298, 1402, 1438, 1473, 1487, 1538, 2995, 3005, 3028, 3034, 3122, 3192
TS1	1872i, 194, 373, 418, 681, 811, 874, 932, 964, 1030, 1092, 1124, 1201, 1290, 1410, 1455, 1486, 1498, 2361, 3023, 3084, 3096, 3123, 3153
TS2	1919i, 181, 330, 338, 680, 827, 937, 958, 1005, 1083, 1091, 1112, 1242, 1389, 1420, 1473, 1484, 1528, 2350, 2996, 3071, 3094, 3101, 3176
TS3	1173i, 160, 262, 388, 669, 715, 923, 971, 1022, 1047, 1056, 1078, 1360, 1375, 1384, 1469, 1481, 1506, 2080, 3003, 3051, 3081, 3115, 3154
TS4	970i, 181, 330, 415, 705, 774, 855, 941, 1033, 1080, 1107, 1140, 1324, 1343, 1412, 1483, 1486, 1518, 2088, 2868, 3029, 3082, 3089, 3123
TS5	955i, 252, 336, 409, 621, 786, 827, 921, 1018, 1051, 1106, 1205, 1224, 1322, 1409, 1440, 1475, 1508, 3005, 3045, 3057, 3111, 3147, 3416
TS6	1898i, 208, 367, 408, 709, 833, 855, 944, 968, 1031, 1188, 1147, 1211, 1291, 1410, 1435, 1488, 1502, 2374, 3026, 3084, 3092, 3110, 3148
TS7	2033i, 133, 308, 454, 532, 690, 798, 863, 871, 975, 1019, 1098, 1158, 1276, 1314, 1428, 1452, 1616, 2320, 3066, 3072, 3051, 3218, 3245
TS8	1754i, 139, 205, 441, 536, 591, 766, 872, 997, 1036, 1083, 1146, 1216, 1388, 1400, 1483, 1487, 1723, 2026, 3008, 3074, 3109, 3159, 3356

表 3-1 續

TS9	1787i, 204, 280, 425, 618, 662, 718, 867, 882, 1039, 1075, 1172, 1229, 1251, 1402, 1428, 1455, 1598, 2211, 3079, 3164, 3167, 3279, 3413
TS10	781i, 80, 336, 395, 611, 743, 821, 947, 1006, 1033, 1107, 1174, 1258, 1310, 1389, 1438, 1477, 1498, 3016, 3069, 3100, 3125, 3146, 3374
TS11	564i, 152, 185, 300, 396, 440, 694, 832, 866, 1006, 1059, 1085, 1107, 1288, 1401, 1414, 1488, 1494, 1658, 3020, 3075, 3095, 3115, 3185
TS12	176i, 127, 138, 193, 316, 555, 597, 882, 922, 967, 1015, 1125, 1135, 1280, 1311, 1407, 1453, 1648, 1691, 3063, 3131, 3140, 3227, 3398
TS13	99i, 86, 106, 160, 297, 525, 670, 865, 908, 964, 1026, 1071, 1140, 1254, 1317, 1435, 1448, 1655, 1702, 3066, 3135, 3146, 3224, 3402
TS14	946i, 84, 172, 219, 418, 435, 617, 789, 837, 997, 1085, 1113, 1290, 1343, 1415, 1469, 1497, 1506, 2222, 3041, 3045, 3071, 3116, 3123
TS15	268i, 130, 160, 222, 335, 561, 629, 824, 922, 946, 1005, 1028, 1122, 1249, 1325, 1423, 1482, 1640, 1685, 2996, 3055, 3151, 3152, 3246,
TS16	833i, 148, 312, 356, 431, 546, 606, 851, 913, 967, 1017, 1116, 1120, 1268, 1313, 1402, 1442, 1564, 1690, 3070, 3130, 3138, 3223, 3401
TS17	401i, 82, 173, 221, 449, 462, 682, 769, 844, 971, 1004, 1031, 1103, 1247, 1410, 1418, 1486, 1589, 3080, 3093, 3163, 3203, 3261, 3267
TS18	548i, 47, 78, 144, 397, 421, 670, 688, 899, 1015, 1035, 1059, 1400, 1427, 1437, 1469, 1470, 2063, 2993, 3079, 3082, 3107, 3225, 3242
TS19	326i, 27, 60, 87, 267, 289, 468, 513, 797, 959, 1135, 1149, 1411, 1422, 1452, 1490, 1490, 2148, 3027, 3091, 3092, 3108, 3246, 3265

表 3-1 續

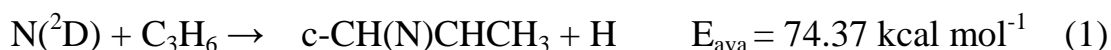
TS20	274i, 54, 110, 156, 317, 323, 499, 560, 637, 735, 891, 978, 1075, 1160, 1349, 1406, 1409, 1688, 3098, 3269, 3271, 3284, 3313, 3339
TS21	113i, 31, 85, 109, 221, 236, 404, 525, 712, 964, 971, 1029, 1146, 1224, 1400, 1406, 1482, 1596, 3089, 3108, 3184, 3281, 3296, 3547
TS22	465i, 86, 131, 378, 398, 419, 520, 567, 779, 848, 888, 1012, 1048, 1091, 1422, 1424, 1429, 2074, 3076, 3145, 3224, 3228, 3230, 3333
TS23	532i, 10, 165, 203, 325, 635, 641, 791, 848, 885, 1037, 1086, 1224, 1404, 1474, 1482, 1489, 1919, 2996, 3063, 3098, 3111, 3200, 3286
TS24	332i, 54, 140, 155, 262, 393, 479, 549, 748, 821, 1003, 1061, 1208, 1399, 1470, 1487, 1488, 1993, 2970, 3035, 3076, 3136, 3229, 3725
TS25	301i, 50, 149, 235, 280, 372, 774, 877, 937, 983, 1055, 1074, 1129, 1355, 1385, 1429, 1585, 1650, 3035, 3059, 3139, 3147, 3190, 3461
TS26	361i, 92, 139, 280, 327, 466, 820, 849, 907, 974, 1011, 1019, 1191, 1235, 1299, 1462, 1575, 1774, 3023, 3123, 3134, 3196, 3225, 3363
TS27	745i, 98, 340, 429, 572, 687, 765, 942, 1023, 1040, 1118, 1129, 1313, 1384, 1424, 1463, 1475, 1510, 2958, 3019, 3059, 3071, 3121, 3198
c-CH(N)CHCH ₃	157, 373, 426, 687, 802, 873, 1003, 1062, 1083, 1107, 1301, 1405, 1417, 1488, 1495, 1740, 3019, 3073, 3091, 3108, 3180
c-CH ₂ (N)CCH ₃	155, 337, 344, 664, 894, 952, 988, 1042, 1044, 1127, 1319, 1404, 1472, 1477, 1509, 1859, 3030, 3076, 3089, 3115, 3160
(Z)-NHCHCHCH ₂	129, 293, 515, 667, 866, 907, 966, 1029, 1071, 1141, 1254, 1319, 1435, 1449, 1665, 1708, 3065, 3131, 3144, 3220, 3400

表 3-1 續

(E)-NHCHCHCH ₂	161, 314, 555, 577, 882, 921, 972, 1019, 1125, 1135, 1281, 1315, 1409, 1454, 1662, 1705, 3060, 3128, 3137, 3222, 3399
CH ₃ CH ₂ CN	216, 219, 397, 553, 792, 841, 1014, 1094, 1116, 1291, 1351, 1419, 1476, 1499, 1507, 2359, 3042, 3046, 3073, 3117, 3121
CH ₂ CHNCH ₂	154, 334, 562, 604, 819, 919, 946, 1006, 1044, 1121, 1250, 1326, 1423, 1490, 1679, 1698, 2990, 3055, 3144, 3151, 3245
CH ₂ CH ₂ CN	40, 207, 370, 491, 596, 782, 896, 1056, 1090, 1283, 1312, 1456, 1465, 2351, 3030, 3068, 3151, 3264
CH ₃ CHCN	79, 224, 427, 579, 597, 860, 999, 1102, 1143, 1383, 1405, 1473, 1493, 2145, 3006, 3044, 3124, 3174
c-CH ₂ (N)CH	711, 799, 987, 996, 1037, 1118, 1270, 1509, 1755, 3087, 3176, 3198
CH ₃ NC	274, 274, 957, 1146, 1146, 1455, 1492, 1492, 2237, 3045, 3117, 3117
CH ₃ CN	389, 389, 933, 1063, 1063, 1415, 1476, 1476, 2372, 3046, 3115, 3115
c-CH(NH)CH	531, 571, 768, 890, 973, 1059, 1164, 1378, 1789, 3284, 3302, 3346
c-CH ₂ (NH)C	456, 706, 965, 972, 1028, 1146, 1226, 1490, 1613, 3092, 3188, 3535
CH ₂ CNH	424, 485, 712, 902, 1001, 1032, 1166, 1435, 2130, 3160, 3246, 3465
CH ₂ CHCH ₂	429, 532, 553, 786, 812, 936, 1014, 1037, 1208, 1270, 1423, 1511, 1517, 3128, 3134, 3140, 3232, 3235
CH ₃	507, 1403, 1403, 3103, 3282, 3282
NH	3282

3.2 C₃H₅N + H

此反應通道為以質量 55 C₃H₅N 進行分析，C₃H₅N 為反應中間物打斷碳氫鍵脫去一個氫原子而形成，經由理論計算模擬之位能圖，圖 3-1，推測可能產物有：



其中 E_{ava} 為 available energy，為本實驗反應條件下之碰撞能量 $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 減掉理論計算之反應熱。

將 C₃H₅N 之飛行時間譜與質量 28 及 29 之飛行時間譜比對，如圖 3-5，發現其訊號位置與形狀相似，故推論質量 28 及 29 是來自於 C₃H₅N，經過真空紫外光游離後，進一步分裂成更小碎片，並非真正質量 28 及 29 之訊號。考慮到訊雜比，此反應通道以質量 28 碎片之資訊進行分析。在實驗室角度為 36°、39°、42°、45°、48°、51°、54°、57°、60°、63°、66°及 69°，

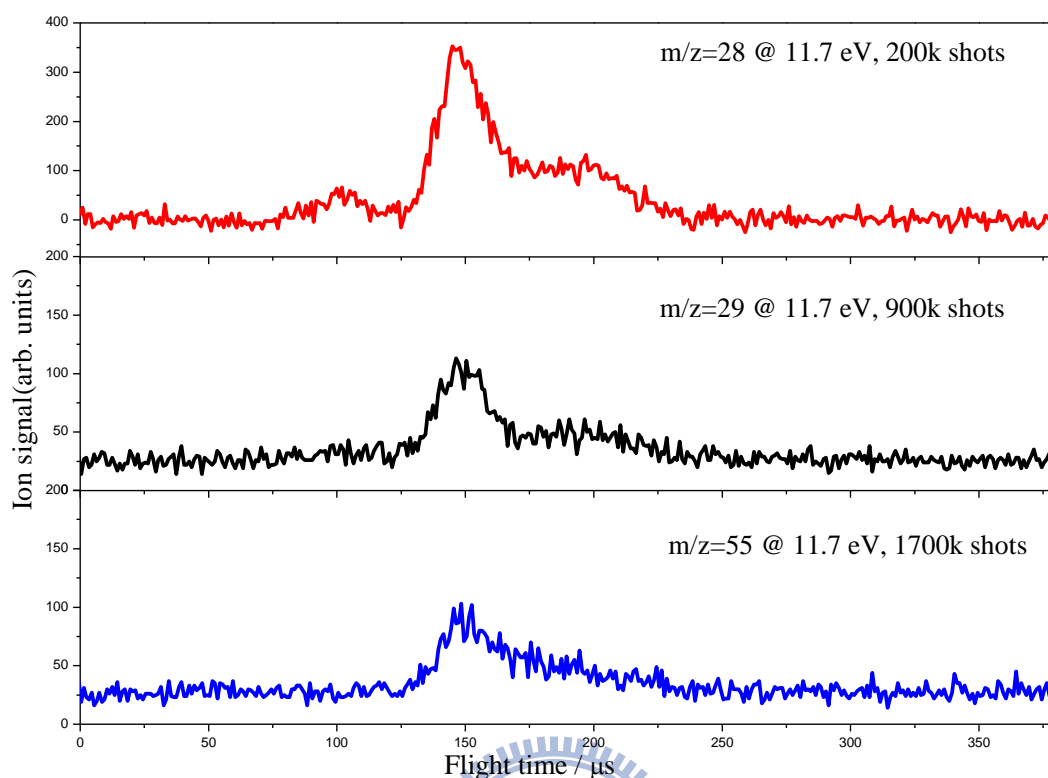


圖 3-5 質量 55、29 及 28 在實驗室角度 54° 下之飛行時間譜。

光能量為 11.71 eV 下取得飛行時間譜，如圖 3-6，所有訊號皆已扣除在氮原子未產生，即放電裝置未開啟時造成之背景值。由於原子束來源為 N_2 ，恰巧質量與偵測碎片質量相同，雖然基態 N_2 之 IP 為 15.6eV^1 ，而偵測時光能量只有 11.71 eV，但仍有高諧波的光未被過濾乾淨，對訊號造成干擾，雖然已進行扣除，但仍無法扣除乾淨。如圖 3-6 所示，飛行時間約 $50 \mu\text{s}$ 之波峰，是來自於放電裝置開啟時，某些 N_2 並未斷鍵形成氮原子，而是變成位於激發態之 N_2 ，而使其離子化門檻 (Ionization threshold) 下降，經過光游離

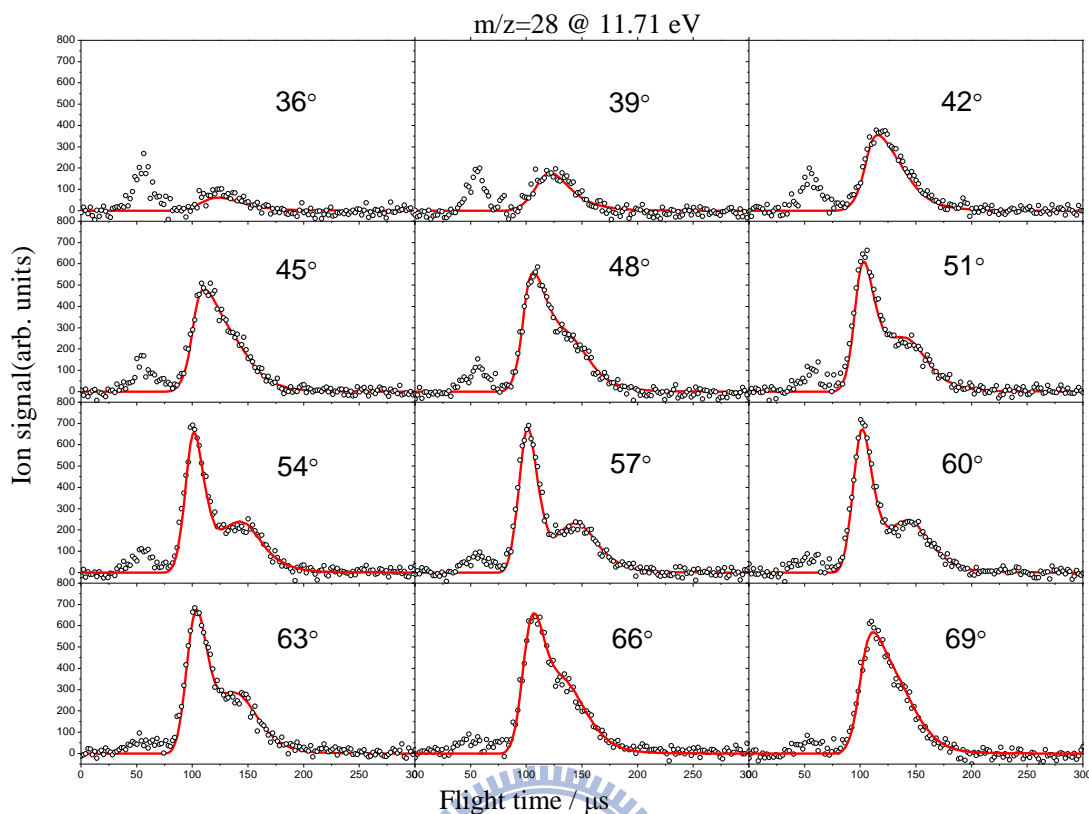


圖 3-6 C_3H_5N 在實驗室角度為 $36^\circ \sim 69^\circ$ ，光能量為 11.71 eV 下所取得之飛行時間譜。黑色圓圈為實驗數據，紅色實線為模擬結果。

後形成 N_2^+ ，所以造成之背景大於放電裝置未開啟時，故無法完全扣除。大於 69° 之後的訊號因為接近 90° 分子束， C_3H_6 可能被光游離後再分解產生 $C_2H_4^+$ ，雖然 $C_2H_4^+$ 之 appearance energy 約為 12.4 eV^1 ，但同樣地受到高諧波的光影響，產生相當大的背景值將訊號覆蓋，故未採用。搭配其牛頓圖，圖 3-7，模擬飛行時間譜後，可以得到在質心座標角度為 0° 、 90° 及 180° 之平

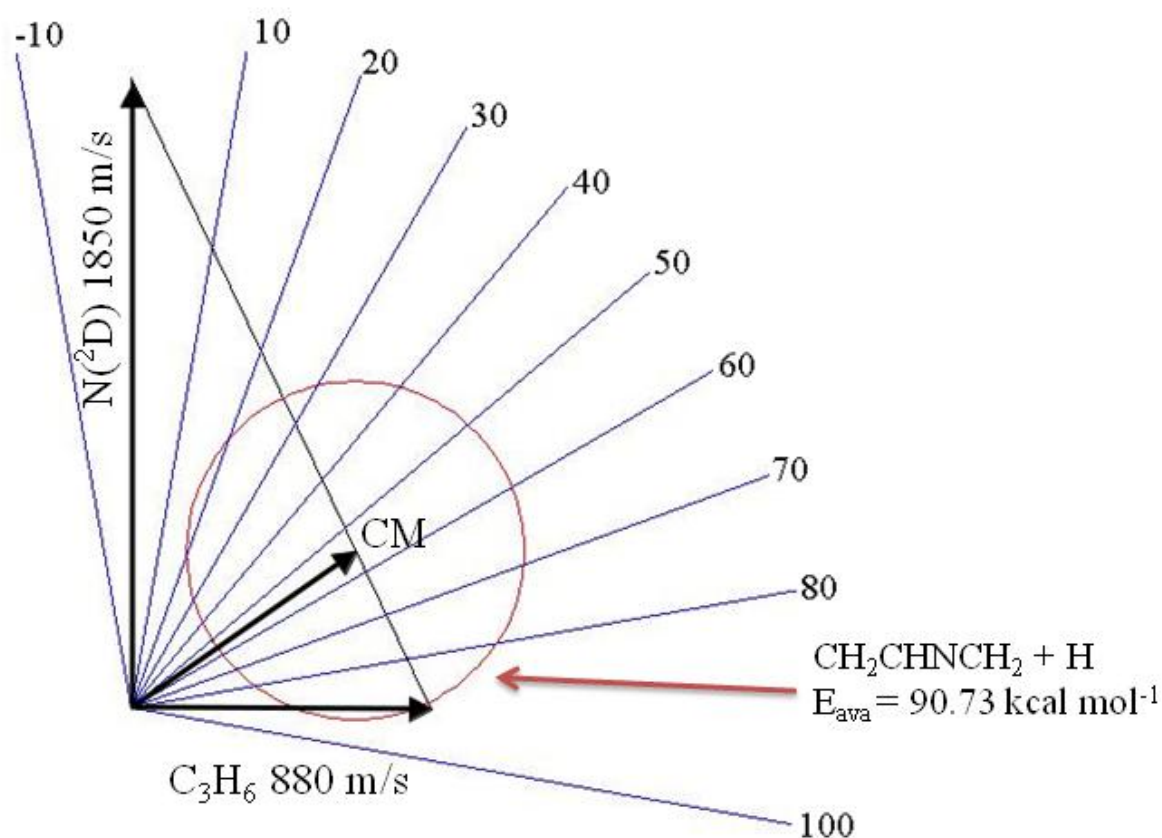


圖 3-7 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道之牛頓圖。CM 為質心(center of mass)，圓圈表示其最大動能分佈範圍 90.73 kcal/mol ，其半徑即為產物 C_3H_5N 之最大速率。

移動能分佈圖，圖 3-8，以及質心座標之角度分佈圖，圖 3-9。而由平移動能分佈圖及角度分佈圖可以得到產物 C_3H_5N 在三維空間之速度分佈 $I_{c.m.}(u, \theta)$ ，圖 3-10。

由平移動能分佈圖，圖 3-8，可以得知在質心座標下角度 0° 、 90° 及 180° 之平均平移動能分別為 16.48 、 20.04 及 22.57 kcal/mol ，而最大動能分別為

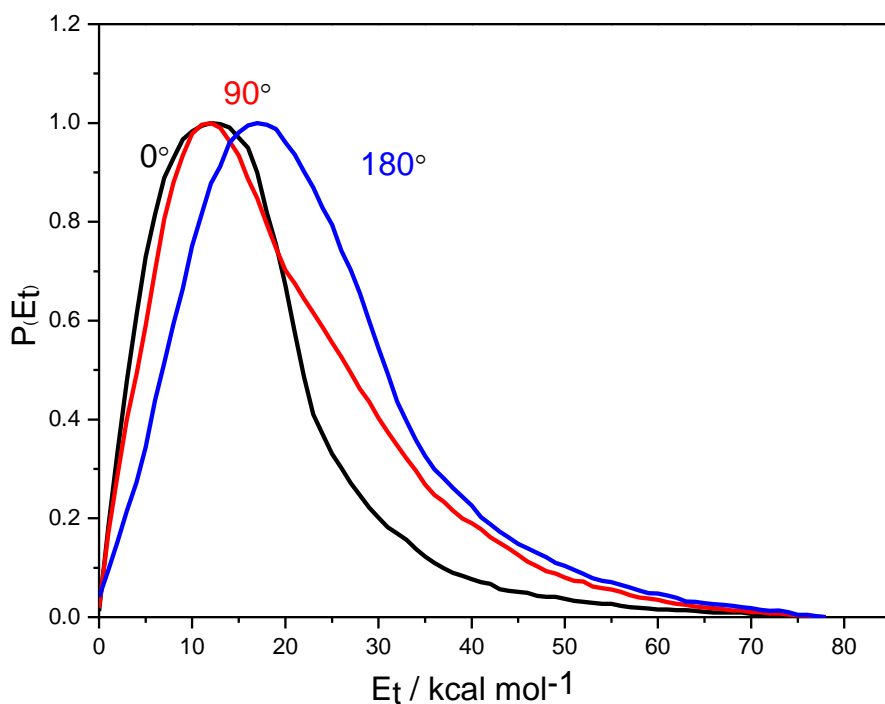


圖 3-8 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道在質心座標 0° 、 90° 及 180° 下之平移動能分佈圖。

75.0、77.0 及 77.0 kcal/mol。由最大動能無法忽略任何可能產物，因可能產物之 available energy 皆接近或大於最大動能。為了判別產物結構，將光能量逐步增加，觀察訊號量之變化，得知產物之 IP 進行判斷，但此反應通道是利用解離之碎片而非真正的 C_3H_5N 產物訊號做分析，無法得知 C_3H_5N 之真正 IP，但藉由碎片開始產生時之光能量門檻(threshold)仍可提供關於產物 IP 之訊息。會產生解離是由於經過光游離時提供了高於其 IP 之能量，且離

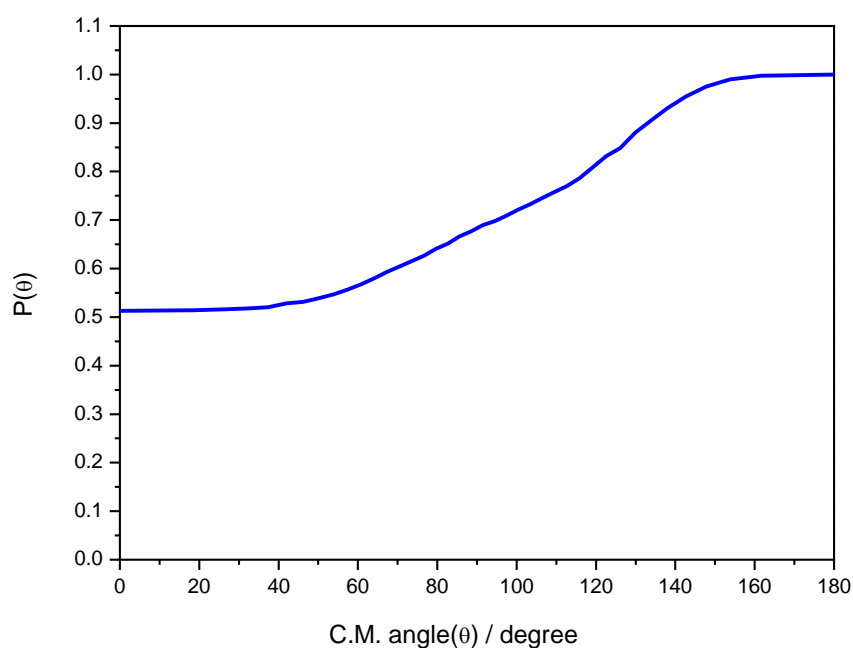


圖 3-9 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_5N 之角度分佈圖。

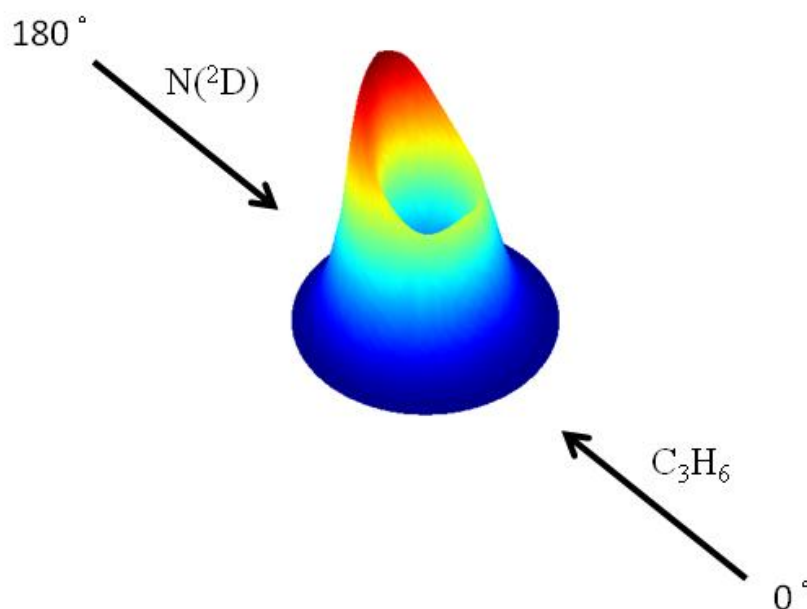


圖 3-10 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_5N + H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_5N 三維空間之速度分佈圖

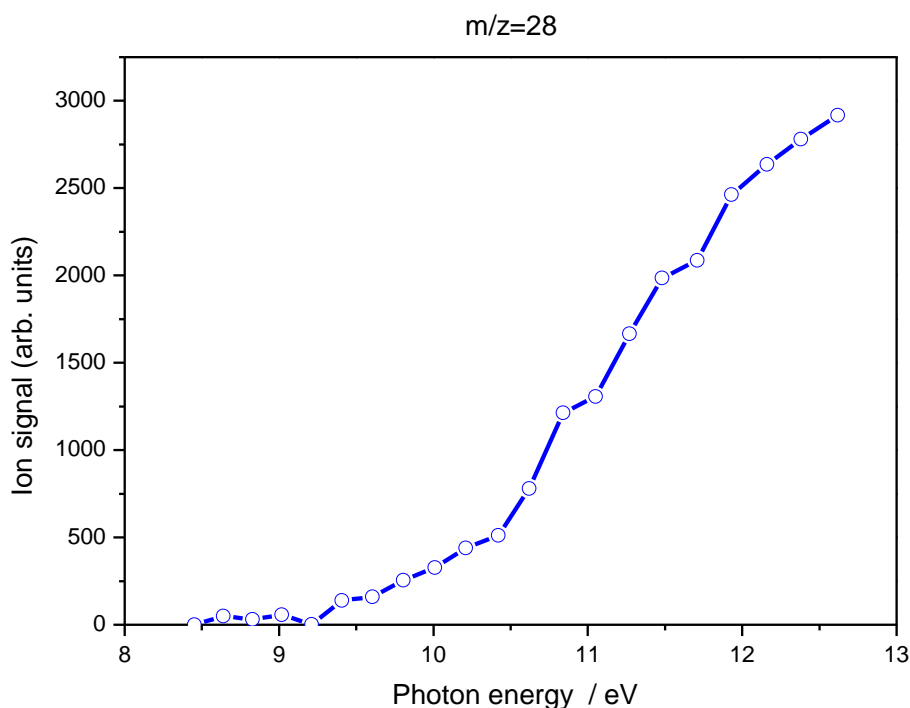


圖 3-11 $m/z=28$ 在光能量 8.4 ~ 12.6 eV 之訊號量變化圖。

子態鍵能低，使產物形成離子後，具有較高內能之離子，可進一步解離，故可得知產物 IP 必定小於碎片之 appearance energy。將光能量由 8.4 eV 逐步增加約 0.2 eV 至 12.6 eV，質量 28 碎片之訊號量變化如圖 3-11，由圖得知質量 28 碎片產生起始於光能量約 9.3 eV，故得知 C_3H_5N 之 IP 小於 9.3 eV，而 C_3H_5N 可能產物之 IP 如表 3-2，顯示僅 CH_2CHNCH_2 符合，但無法排除其他 IP 高於 9.3 eV 產物之可能性，因為產物若具有較高內能，則可降低其離子化門檻，故產物之內能也需納入考量。由於此反應通道對應 C_3H_5N 之產物為 H，氫原子無內能，故此反應通道之內能全部分佈於 C_3H_5N ，由

表 3-2 C₃H₅N 可能產物之 IP

Mass 55	Theoretical IP (eV) ^a	Experimental IP (eV) ^b
c-CH(N)CHCH ₃	9.49	N/A
c-CH ₂ (N)CCH ₃	9.36	N/A
(Z)-NHCHCHCH ₂	9.56	N/A
(E)-NHCHCHCH ₂	10.22 ^c	9.65
CH ₃ CH ₂ CN	11.98	11.91
CH ₂ CHNCH ₂	8.47	N/A

^a This work at the level of CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) +

ZPE[B3LYP/6-311G(d,P)]

^b NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

^c Vertical ionization potential

available energy 減掉平移動能可推算其內能。由平移動能分布最大可能位置約為 17 kcal mol⁻¹，計算產物之最大可能內能位置，其計算結果如表 3-3。

由以上結果推論質量 55 產物主要來自於 CH₂CHNCH₂，其 IP 最為符合，且在質量 28 碎片之 appearance energy 9.3 eV 時，高於其 IP 之光能量更提高了 CH₂CHNCH₂ 之內能，更可能產生解離。經理論計算模擬顯示

表 3- 3 C₃H₅N 可能產物之最大可能內能

Mass 55	E _{int} (eV)
c-CH(N)CHCH ₃	2.50
c-CH ₂ (N)CCH ₃	2.71
(Z)-NHCHCHCH ₂	3.35
(E)-NHCHCHCH ₂	3.46
CH ₃ CH ₂ CN	4.39
CH ₂ CHNCH ₂	3.21

CH₂CHNCH₂ 形成之反應途徑可能是 N(²D) 加成至 C₃H₆ 之 π 鍵形成初步的反應中間物，(IM1)，越過 25.0 kcal mol⁻¹ 之反應能障(TS27) 開環後形成 IM13，最後直接脫去甲基上的一個氫原子。另一可能途徑為 N(²D) 插入碳碳單鍵形成反應中間物 IM6，越過 44.25 kcal mol⁻¹ 之能障(TS15) 直接脫去甲基上一個氫原子，相對於 IM1，IM6 需越過較高之能障形成產物，較不利產生，故推論此反應通道主要來自於 IM1。產物 c-CH(N)CHCH₃ 與 c-CH₂(N)CCH₃ 之 IP 相當接近質量 28 碎片之 appearance energy 9.3 eV，但其內能小於 CH₂CHNCH₂，解離之可能性較小。雖然仍有其他熱力學上更偏好之可能產物，如(Z)-NHCHCHCH₂、(E)-NHCHCHCH₂ 及 CH₃CH₂CN，其

內能足夠降低其離子化門檻，但反應中間物需要經過多步驟的異構化，且相對於其他反應途徑，經由反應中間物 IM1 產生 $\text{CH}_2\text{CHNCH}_2 + \text{H}$ 之反應途徑擁有最小之起始反應能障，推測為此反應通道之主要來源。

在質心座標角度分佈定義 $\text{N}(^2\text{D})$ 原子束前進方向為 $\theta = 0^\circ$ ，稱之為 forward，反之為 $\theta = 180^\circ$ ，則稱為 backward，其餘在 $\theta = 90^\circ$ 附近者則為 sideway。

根據下列式子²：

$$\frac{I(0^\circ)}{I(180^\circ)} = \exp\left(\frac{\tau_r}{2\tau}\right)$$

其中 τ_r 為轉動周期， τ 為反應中間物生命期。

經由 long-lived complex 之反應，即反應中間物生命期遠大於其轉動周期

時， $\frac{I(0^\circ)}{I(180^\circ)} = 1$ ，產物會呈現前後對稱(forward-backward symmetry)的情形，

但此反應通道之質心座標角度分佈，圖 3-9，呈現不對稱分佈，偏於 backward

方向，推測產物是經由一 short-lived complex 反應而來。過去文獻報導 $\text{N}(^2\text{D})$

與 C_2H_4 之反應²，其產生氫原子之反應通道 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{H}$ 呈現

偏向 forward 分佈，產物反應途徑是 $\text{N}(^2\text{D})$ 加成至 C_2H_4 之 π 鍵上，氫原子直

接脫去或轉移至氮原子上後再脫去，角度分佈與本實驗結果不同，顯示此

反應通道之機制不同於 $\text{N}(^2\text{D})$ 與 C_2H_4 之反應。

3.3 C₃H₄N + H + H

此反應通道以 C₃H₄N 進行分析，C₃H₄N 的形成是經由中間產物脫去兩個氫原子或是一個氫分子，而理論計算結果並未成功找到脫去一個氫分子的反應途徑。根據過去文獻 N(²D)與 C₂H₄ 之理論計算結果³，顯示脫去一個氫分子需要越過大於 80 kcal/mol 之反應能障，並不利於反應的進行，且產物 C₃H₄N 僅具有少量的動能，故推測 C₃H₄N 為反應中間物脫去兩個氫原子而形成。理論計算可能產物結構時，發現許多異構物生成熱皆過高，即反應熱高於反應碰撞能量，而能量上可允許的產物僅存下列兩種結構：



其中 E_{ava} 為 available energy，為本實驗反應條件下之碰撞能量 $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 減掉理論計算之反應熱。

在實驗室角度為 33° 、 39° 、 45° 、 51° 、 54° 、 57° 、 60° 、 66° 、 72° 及 78° ，光離子化能量為 10.0 eV 下取得飛行時間譜，圖 3-12，而隨著角度變化 C₃H₄N 訊號量之變化如圖 3-13，顯現質心位置約為實驗室角度 57° 左右，而牛頓圖，圖 3-14，顯示之質心角度約為 55° 左右，是因為此牛頓圖之原子束與分子束僅用單一速度進行計算，而實際情況需考慮速度之分佈。在使用 X-beam

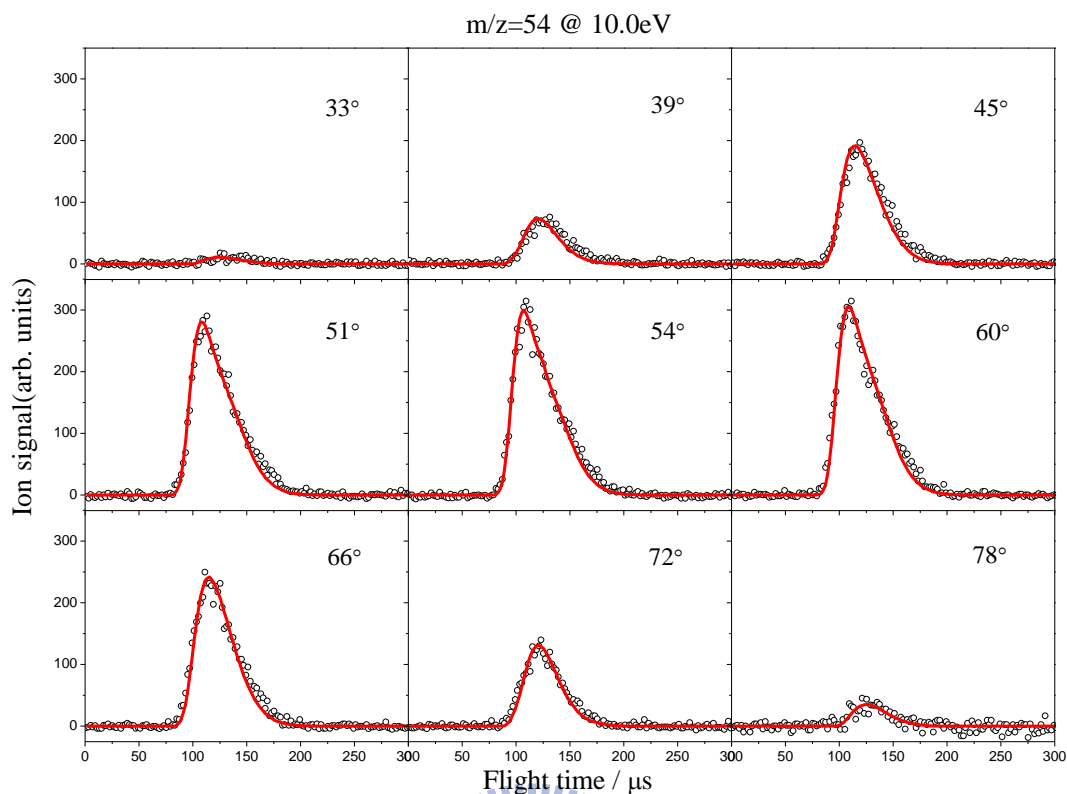


圖 3-12 C_3H_4N 在實驗室角度為 $33^\circ \sim 78^\circ$ ，光能量為 10.0 eV 下所取得之飛行時間譜。黑色圓圈為實驗數據，紅色實線為模擬結果。

軟體進行分析時，其質心角度之計算加入了速度分佈之考量，結果接近於 57° 。利用牛頓圖，圖 3-14，經由模擬後可以得到在質心座標角度為 0° 、 90° 及 180° 之平移動能分佈圖，圖 3-15，以及質心座標之角度分佈圖，圖 3-16，而由平移動能分佈圖及角度分佈圖可以得到產物 C_3H_4N 在三維空間之分佈圖 $I_{c.m.}(u, \theta)$ ，圖 3-17。

質心座標下角度分佈，圖 3-16，顯示為各方向分佈皆相同，具有等向

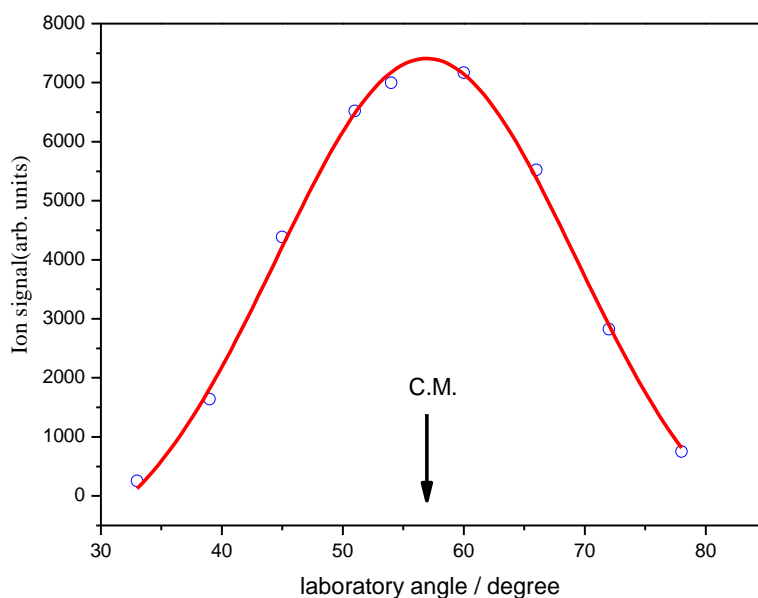


圖 3- 13 C_3H_4N 訊號量隨實驗室角度之變化圖。圓圈為實驗數據，實線為 fitting 結果。

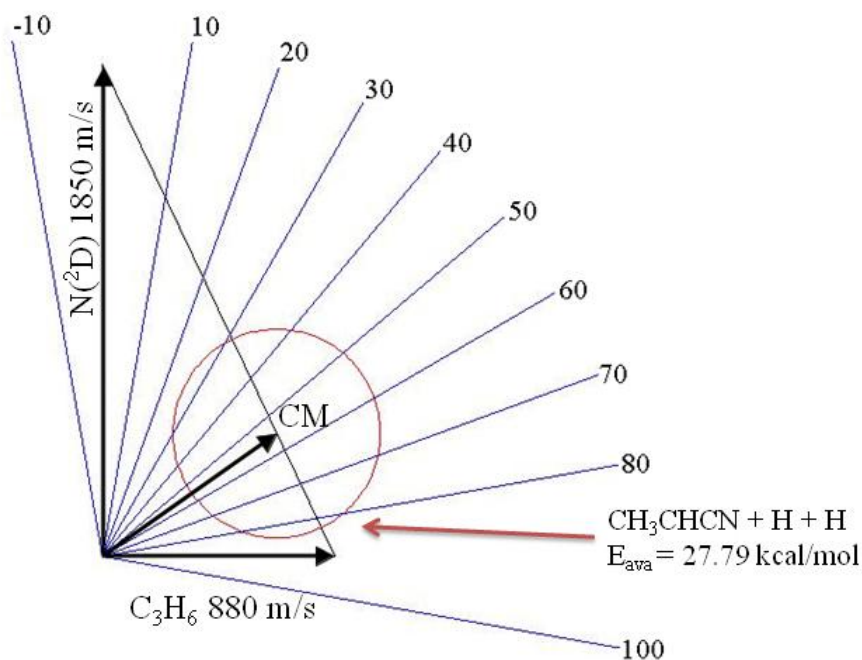


圖 3- 14 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道之牛頓圖。圓圈表示其最大動能分佈為 27.79 kcal/mol，其半徑即為產物 C_3H_4N 之最大速率。

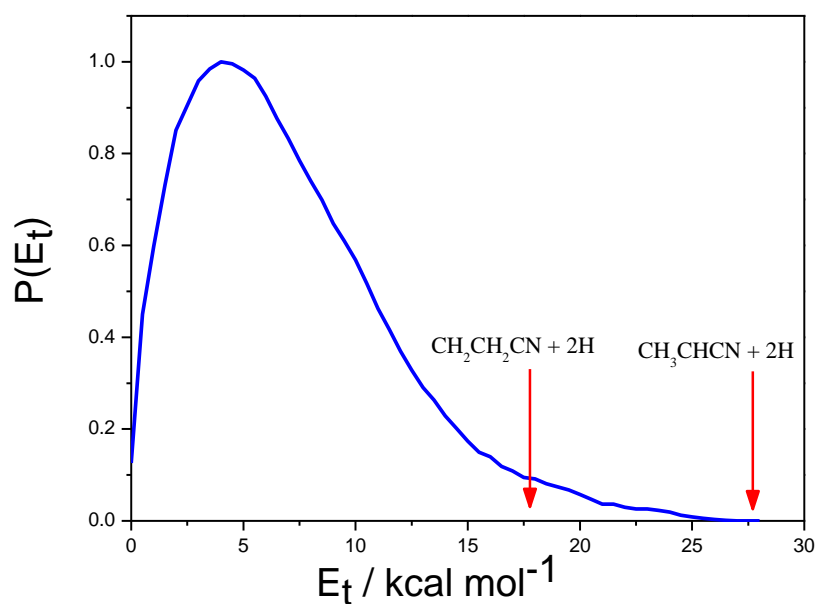


圖 3-15 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道之平移動能分佈圖。箭頭分別標示 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow CH_2CH_2CN + 2H$ 之 $E_{ava}=17.72 \text{ kcal mol}^{-1}$ 及 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHCN + 2H$ 之 $E_{ava}=27.79 \text{ kcal mol}^{-1}$

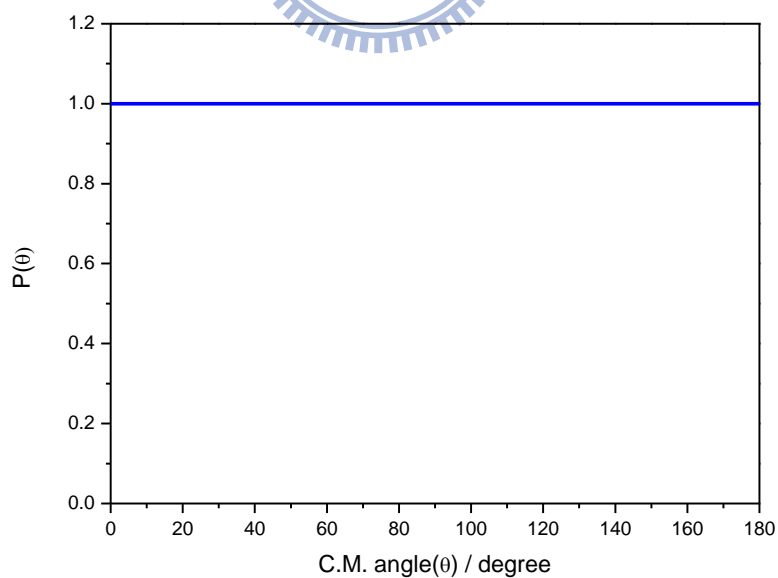


圖 3-16 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 反應通道質心座標下產物 C_3H_4N 之角度分佈圖。

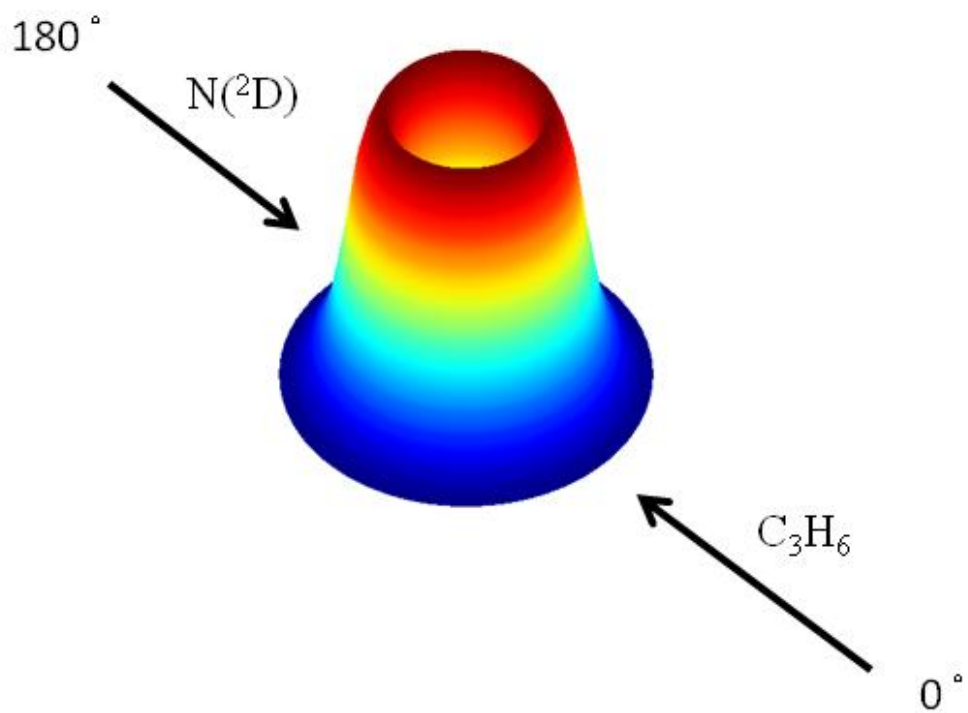


圖 3- 17 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_3H_4N + 2H$ 產物 C_3H_4N 之三度空間分佈圖

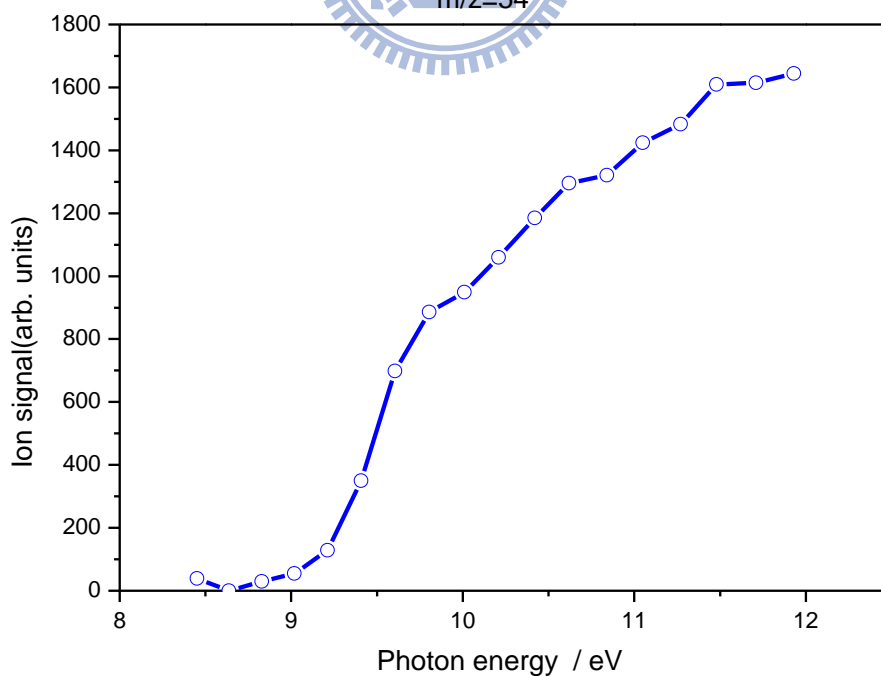


圖 3- 18 質量 54 產物在光能量 8.4 ~ 11.9 eV 之訊號量變化圖。

表 3-4 C₃H₄N 產物之 IP

	Theoretical IP (eV) ^a	Experimental IP (eV) ^b
CH ₂ CH ₂ CN	8.88	9.9
CH ₃ CHCN	9.15	9.8

^a This work at the level of CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE[B3LYP/6-311G(d,P)]

^b NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

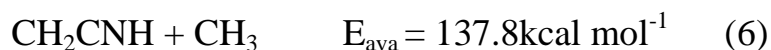
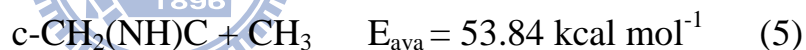
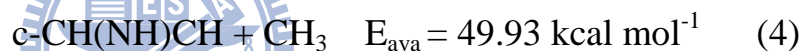
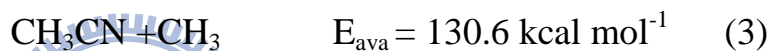
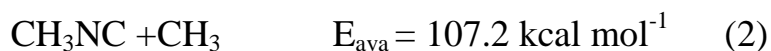
性(isotropic)，表示動能分佈在各角度分佈皆為一致。由質心座標下平均平移動能顯示 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow CH_2CH_2CN + 2H$ 並非此反應通道之主要來源，因其 available energy 小於實驗結果之最大動能，而掃描產物訊號量隨光能量之變化得到圖 3-18，顯示產物 IP 約為 9.1 eV，而可能產物之 IP 如表 3-4 所列，理論計算的結果也符合本實驗結果，確認反應產物結構主要為 CH₃CHCN，次要為 CH₂CH₂CN。

產物空間分佈具等向性，表示此反應經過一生命期較長之反應中間物，其生命期大於其轉動周期，而使產物呈現前後對稱之分佈。根據位能圖，圖 3-1，CH₃CHCN + 2H 及 CH₂CH₂CN + 2H 相較於其他反應通道並非為熱力學上較偏好之產物，並不利於直接形成，故推測其來自於一連續性

的異構化反應，反應中間物先脫去一個氫原子形成具有高內能之 C_3H_5N ，再進一步脫去第二個氫原子，形成 CH_3CHCN 及 CH_2CH_2CN 。根據理論計算 $N(^2D)$ 加成至 C_3H_6 之 π 鍵形成初步的反應中間物(IM1)，由其結構觀察 CH_3CHCN 的形成可能是連續地脫去 1 號碳上的兩個氫原子，但將其結構最佳化後，並無法得到實驗結果推論之結構，即其 $\angle C-C-N$ 仍呈現彎曲結構，並非接近直線型，且此產物結構之生成熱也高於反應碰撞能量，故推測 IM1 需經過進一步之異構化後，才連續地脫去兩個氫原子，其可能之反應途徑為 IM1 越過 $44.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS1)後，將 1 號碳上之氫原子轉移至氮原子上形成 IM2，IM2 繼續越過 $23.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS5)打斷碳氮鍵開環形成 IM7，IM7 繼續越過 $55.91 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS8)，將 1 號碳上之氫原子轉移至 4 號碳上形成 IM10，IM10 最後越過 $19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS14)脫去氮原子上之氫原子，形成 CH_3CH_2CN+H ， CH_3CH_2CN 可能具有較高內能繼續脫去 4 號碳上之氫原子形成 CH_3CHCN ，或脫去 6 號碳上之氫原子形成 CH_2CH_2CN 。其反應途徑顯示需要經過多步驟之異構化及連續地脫去兩個氫原子，也表示需要較長之反應時間，即反應中間物之生命期較長，也符合產物空間分佈前後對稱之結果。

3.4 C₂H₃N + CH₃

此反應通道以質量 41 產物之訊號進行分析，而質量 41 的來源有 C₂H₃N 或 C₃H₅。C₂H₃N 的形成是經由反應中間物脫去一個甲基(CH₃)而產生，C₃H₅ 則是脫去一個 NH 基，經由理論計算模擬之反應位能圖，如圖 3-3，推測此通道可能反應途徑有：



其中 E_{ava} 為 available energy，為本實驗反應條件下之碰撞能量 $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 減掉理論計算之反應熱。

因為受到 C₃H₆ 分子束之干擾，C₃H₆ 會解離產生 C₃H₅⁺，其 appearance energy 約 11.86 eV^1 ，即使將光能量降低至 10.0 eV ，少量高諧波的光仍然造成相當大的背景值，為了將高諧波的光過濾得更乾淨，在光進入 end station

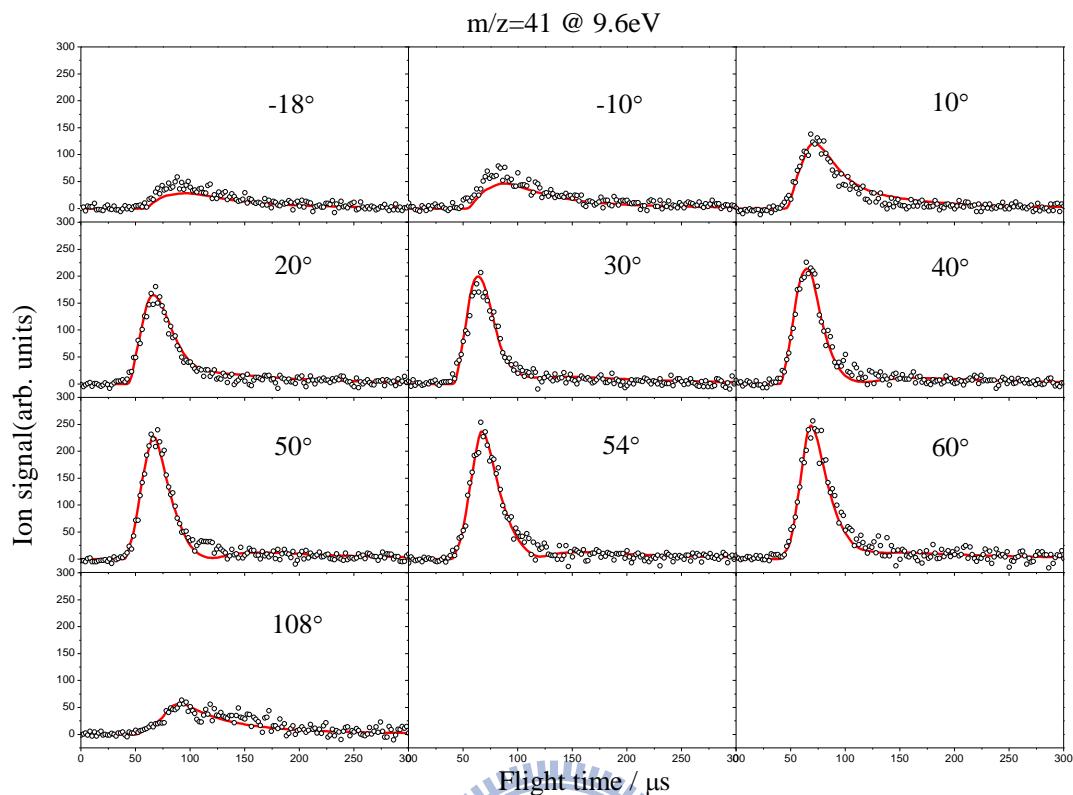


圖 3-19 C_2H_3N 在實驗室角度為 $-18^\circ \sim 108^\circ$ ，光能量為 9.6 eV 下所取得之飛行時間譜。黑色圓圈為實驗數據，紅色實線為模擬結果。

前，加裝一 MgF_2 optical filter，但受限於 MgF_2 的性質，只能使用在光能量小於 10.0 eV 時，因此對於光能量大於 10.0 eV 時，並無法取得產物的資訊。

在實驗室角度為 -18° 、 -10° 、 10° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 54° 、 60° 及 108° ，光離子化能量為 9.6 eV 下所取得之飛行時間譜，圖 3-19，搭配其牛頓圖，圖 3-20，經由模擬後可以得到在質心座標角度為 0° 、 90° 及 180° 之平移動能

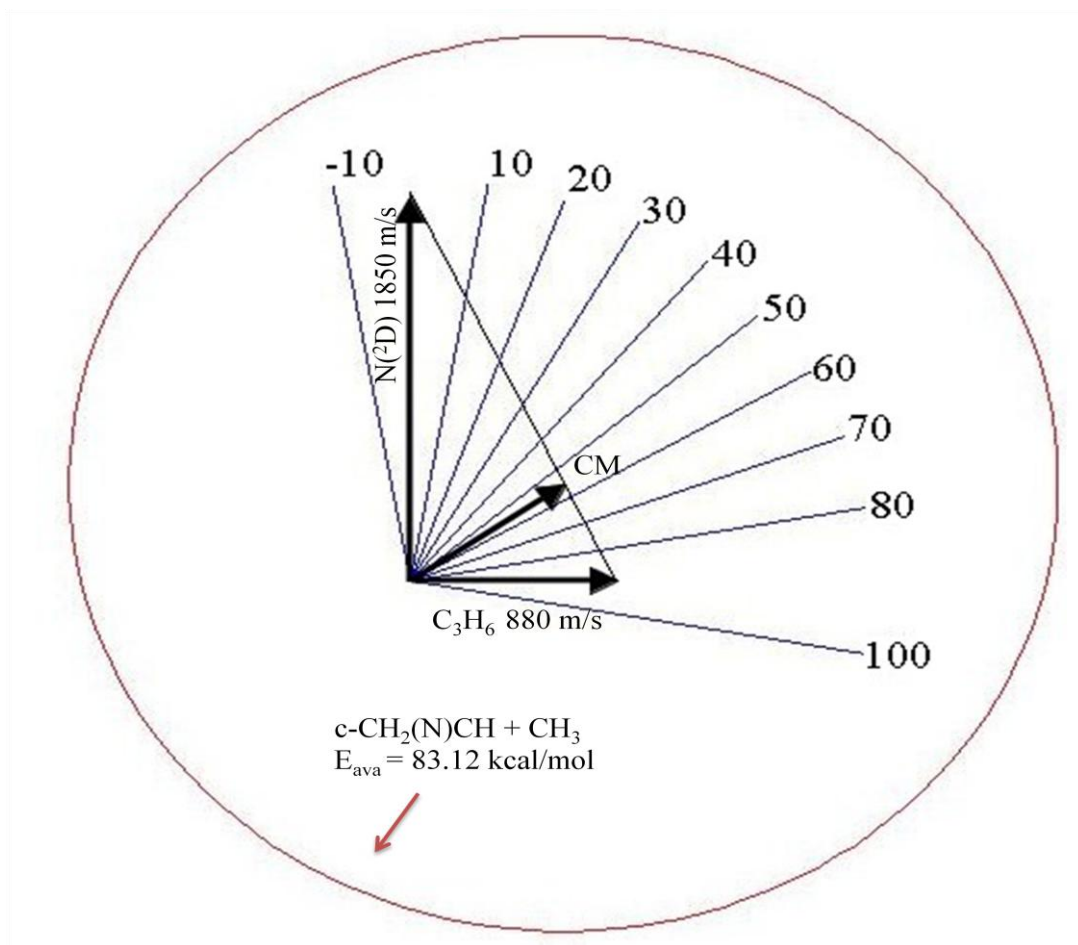


圖 3-20 $N + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道之牛頓圖。圓圈表示其最大動能分佈範圍 83.12 kcal/mol，其半徑即為產物 C_2H_3N 之最大速率。

分佈圖，圖 3-21，以及質心座標之角度分佈圖，圖 3-23，而由平移動能分佈圖及角度分佈圖可以得到產物在三維空間之速度分佈圖 $I_{c.m.}(u, \theta)$ ，圖 3-24。

由平移動能分佈圖，圖 3-21，可以得知在質心座標下角度 0° 、 90° 及 180° 之平均平移動能分別為 18.83、10.96 及 13.02 kcal/mol，而最大動能分別為

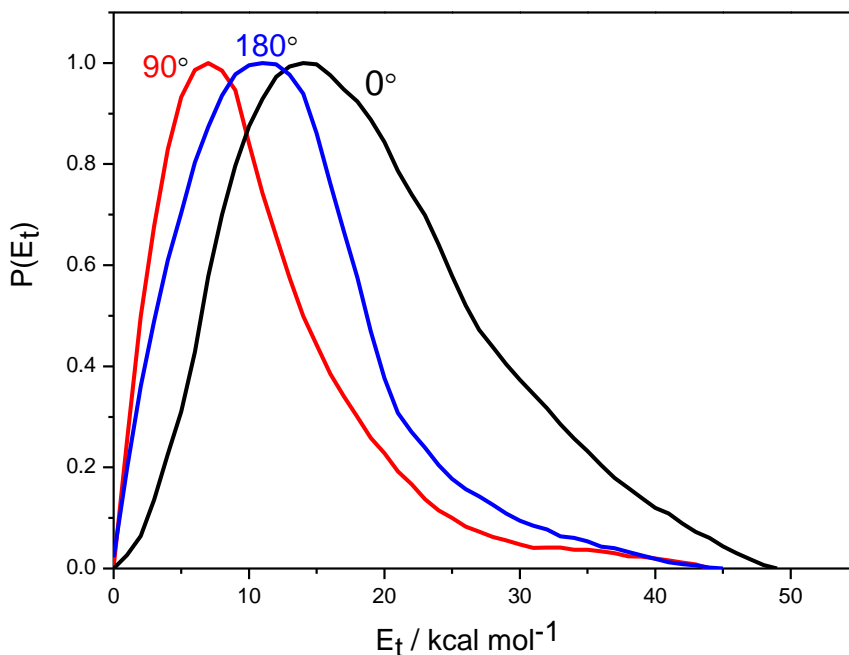


圖 3-21 模擬飛行時間譜後，得到 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道在質心座標 0° 、 90° 及 180° 下之平移動能分佈圖。

48.0、44.0 及 45.0 kcal/mol，由此吾人忽略了反應通道為 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCH_2 + NH$ 之可能性，因為其反應通道之最大能量遠小於實驗結果之最大動能，且根據過去文獻 $N(^2D)$ 與 CH_4 反應⁴ 之 ab initio 理論計算，顯示 $N(^2D)$ 直接抓取氫原子有較高之能障，非主要之反應途徑。將光能量由 7.3eV 逐步增加約 0.2 eV 至 9.6 eV，產物訊號量之變化如圖 3-22，顯示產物之 IP 約為 7.8 eV，對照理論計算與過去實驗所得之質量 41 可能產物之 IP，表 3-3，僅 c-CH(NH)CH 與 CH_2CHCH_2 最為符合。由動能分佈已忽略了反

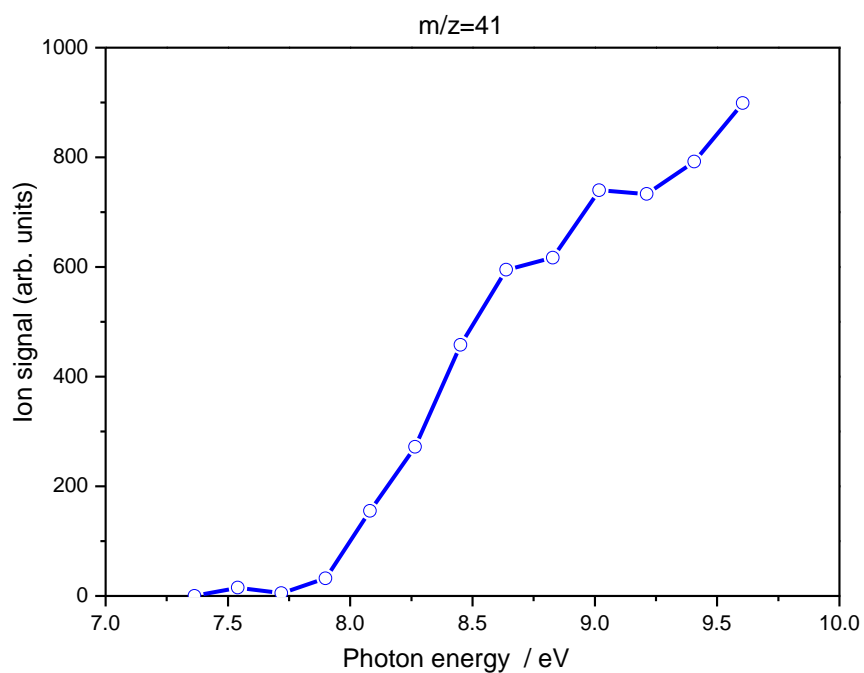


圖 3-22 C_2H_3N 產物在光能量 7.3 ~ 9.6 eV 之訊號量變化圖。

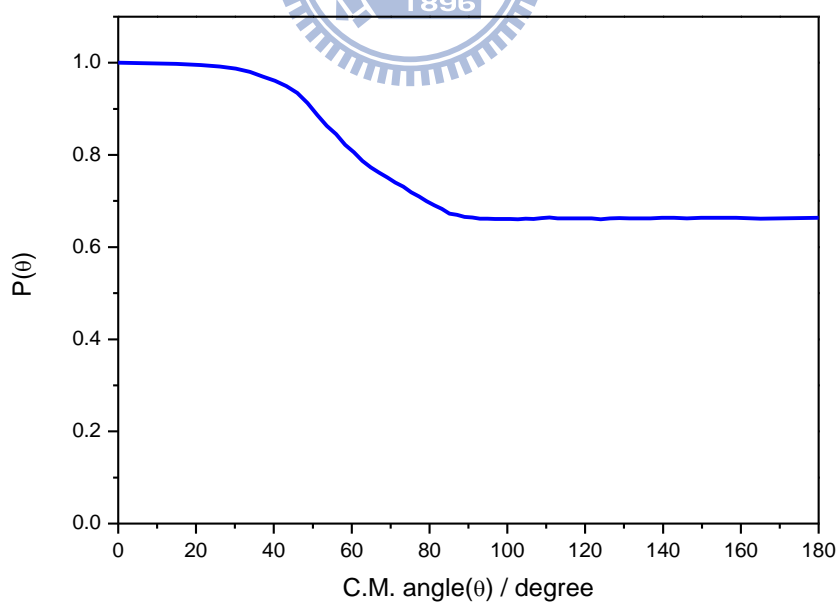


圖 3-23 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 反應通道質心座標下產物 C_2H_3N 之角度分佈圖。

表 3- 5 C₂H₃N 產物之 IP

Mass 41	Theoretical IP (eV) ^a	Experimental IP (eV) ^b
c-CH ₂ (N)CH	9.94	10.1
CH ₃ NC	11.2	11.5
CH ₃ CN	12.5 ^c	12.2
c-CH(NH)CH	8.12	N/A
c-CH ₂ (NH)C	9.08	N/A
CH ₂ CNH	8.64	N/A
CH ₂ CHCH ₂	8.05	8.18

^a This work at the level of CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311G(d,p) + ZPE[B3LYP/6-311G(d,P)]

^b NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

^c Vertical ionization potential



應通道為 N(²D) + C₃H₆ → CH₂CHCH₂ + NH 之可能性。理論計算 N(²D) + C₃H₆ → c-CH(NH)CH + CH₃ 反應通道之 available energy 符合實驗結果之最大動能，其可能反應途徑是 N(²D) 加成至 C₃H₆ 之 π 鍵上形成 IM1，越過 44.93 kcal mol⁻¹ 之能障(TS1)，將 1 號碳上之氫原子轉移至氮原子上形成 IM2，繼續越過 58.47 kcal mol⁻¹ 之能障(TS20) 脫去 CH₃ 形成產物，最後斷鍵形成產物之步驟需要越過較大之能障，並不利於產生，且 IM2 可能經由較低之能

表 3- 6 $C_2H_3N + CH_3$ 可能產物之最大可能內能

Mass 41	E_{int} (eV) ^a
c- $CH_2(N)CH + CH_3$	3.01
$CH_3NC + CH_3$	4.06
$CH_3CN + CH_3$	5.08
c- $CH(NH)CH + CH_3$	1.57
c- $CH_2(NH)C + CH_3$	1.74
$CH_2CNH + CH_3$	5.40

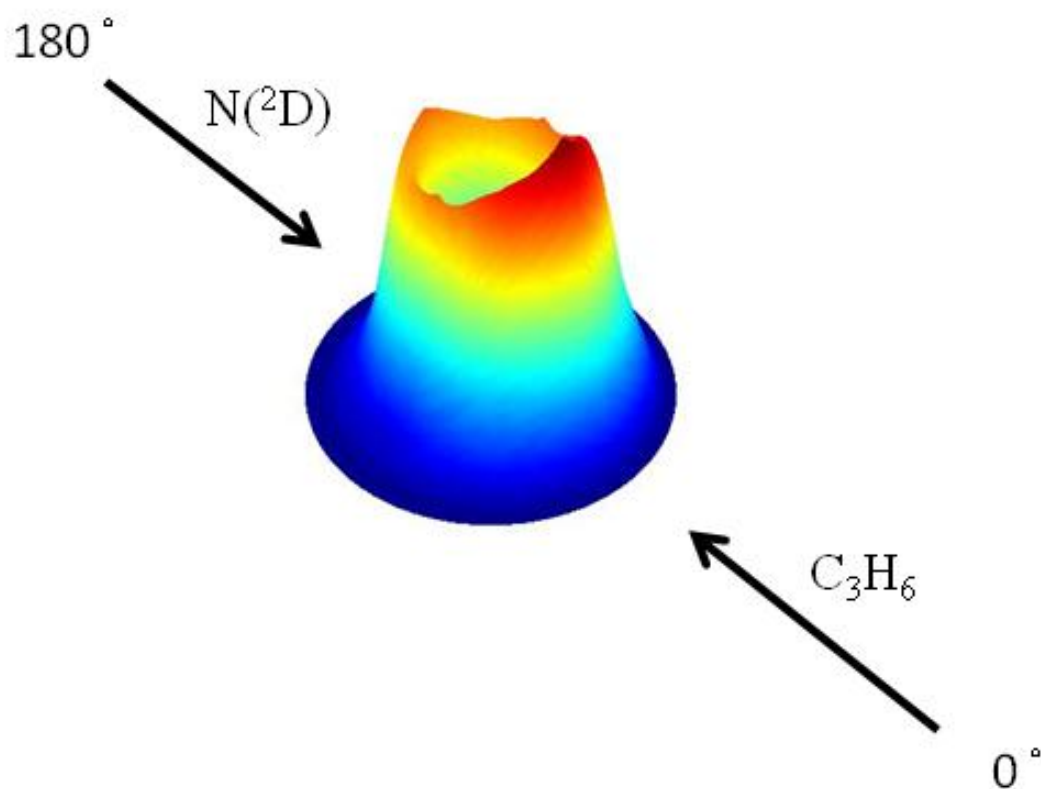


圖 3- 24 $N(^2D) + C_3H_6 \rightarrow C_2H_3N + CH_3$ 產物 C_2H_3N 三度空間之速度分佈圖

障繼續異構化，推測此反應途徑並非此反應通道主要之來源。IP 較高之可能產物，可能擁有足夠內能而降低其離子化門檻，由最大可能動能位置及反應之 available energy 可計算最大可能內能位置，其結果如表 3-6。

CH₂CNH 之 IP 為 8.64 eV，與實驗結果僅相差 0.84 eV，其最大可能內能約為 5.40 eV，分佈於 CH₂CNH 與 CH₃ 間，CH₂CNH 可能擁有足夠內能降低其離子化門檻，由此無法忽略其可能性。由反應位能面，圖 3-3，顯示 CH₂CNH 的形成需要經過多步驟之異構化，需要較長之反應時間，反應中間物具有較長之生命期，其角度分佈應傾向前後對稱，但模擬結果之角度分佈，圖 3-23 並非前後對稱，且產生 CH₂CNH + CH₃ 之反應中間物 IM10 可能大多越過一較小之能障(TS14)分解為 CH₃CH₂CN + H，故由以上原因推論 CH₂CNH 並非此反應通道之主要來源。c-CH₂(NH)C 形成之反應途徑類似於 c-CH(NH)CH，IM1 越過 43.77 kcal mol⁻¹ 之能障(TS2)，將 4 號碳上之氫原子轉移至氮原子上形成 IM3，最後越過 54.57 kcal mol⁻¹ 之能障(TS21)脫去甲基，雖然其 IP 高於實驗結果約 1.08 eV，但其最大可能內能為 1.74 eV，分佈於 c-CH₂(NH)C 與 CH₃ 間，c-CH₂(NH)C 可能擁有足夠內能降低其離子化門檻，無法忽略其可能性，但最後形成產物之步驟需越過較高之能障，不利於產生，故推論並非此反應通道之主要來源。產物 c-CH₂(N)CH·CH₃CN 及 CH₃CN 之 IP 較高，受到 90° C₃H₆ 分子束影響，雖無法取得在光能量高

於 10 eV 之飛行時間譜，但產物之最大可能內能分佈也可能足夠降低其離子化門檻，亦無法忽略其可能性。其中 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH}$ 之產生來自於反應能障較小之反應途徑，即 IM1 越過 $40.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ 之能障(TS17)，直接脫去甲基形成 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH}$ ，亦為可能之反應途徑。根據過去文獻 $\text{N}(^2\text{D})$ 與 C_2H_4 之反應³，以 RRKM 理論進行產物比例(branching ratio)之計算，初步的反應中間物 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH}_2$ 直接脫去一個氫原子形成 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH}$ 之比例佔有 84.8%，本實驗 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH} + \text{CH}_3$ 之反應途徑與其類似，可能同樣佔有較大之比例。由以上結果推論此反應通道之產物主要來源為 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH} + \text{CH}_3$ 。

由質心座標角度分佈圖，圖 3-23，顯現產物 $c\text{-CH}_2(\text{N})\text{CH}$ 之分佈偏向於 forward 方向，並非前後對稱分佈，表示此反應可能經由一生命期較短之反應中間物，其生命期小於轉動周期。

参考文献

- (1) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- (2) Balucani, N.; Cartechini, L.; Alagia, M.; Casavecchia, P.; Volpi, G. G. *J. Phys. Chem. A*. **2000**, *104*, 5655.
- (3) Takayanagi, T.; Kurosaki, Y.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10391.
- (4) Kurosaki, Y.; Takayanagi, T.; Sato, K.; Tsunashima, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 254.



第四章 結論

利用交叉分子束技術研究 $N(^2D)$ 與 C_3H_6 之反應，在碰撞能量為 $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 下，觀測到之反應通道有 $C_3H_5N + H$ 、 $C_3H_4N + 2H$ 及 $C_2H_3N + CH_3$ 。理論計算結果顯示反應途徑主要起始於 $N(^2D)$ 加成至 C_3H_6 之 π 鍵上，形成初步的反應中間物 $c\text{-CH}_2(N)\text{CHCH}_3$ 。

產物 C_3H_5N 主要來源為 CH_2CHNCH_2 ，平均平移動能約為 $19.70 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，佔 available energy 的 23.72%。 CH_2CHNCH_2 質心座標下角度分佈呈現偏向 backward，顯示來自於一生命期較短之反應中間物。理論計算顯示反應途徑為初步的反應中間物打斷碳碳鍵開環後，隨即脫去甲基上之氫原子，此反應途徑擁有最小之反應能障。

產物 C_3H_4N 主要來源為 $CH_3CHCN + 2H$ ，平均平移動能約為 $7.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，佔 available energy 的 25.37%。 CH_3CHCN 質心座標下角度分佈具等向性，顯示來自於一生命期較長之反應中間物。理論計算顯示可能之反應途徑需要經過多步驟之氫原子轉移後，才連續地脫去兩個氫原子，經多步驟異構化也顯示反應中間物具有較長之生命期。

$C_2H_3N + CH_3$ 反應通道受到 C_3H_6 分子束背景值之干擾，僅能取得光游離能小於 9.6 eV 下產物 C_2H_3N 之飛行時間譜。產物 C_2H_3N 主要來源為

c-CH₂(N)CH，平均平移動能為 14.27 kcal mol⁻¹，佔 available energy 的 16.84%。理論計算之反應途徑為初步的反應中間物直接脫去甲基，此步驟具有較小之反應能障。質心座標下角度分佈呈現偏向 forward，顯示反應中間物具有較短之生命期。

由交叉分子束技術結合理論計算之反應位能面，解析了 N(²D)與 C₃H₆ 之反應，與過去類似反應有相似之起始步驟，即 N(²D)與不飽和碳氫化合物之反應主要經過 N(²D)加成至 π 鍵，有最低之起始反應能障。

理論計算之反應位能面提供了 RRKM 理論計算所需要之參數，可計算各反應步驟之反應速率及產物比例(branching ratio)，提供更多之佐證。

