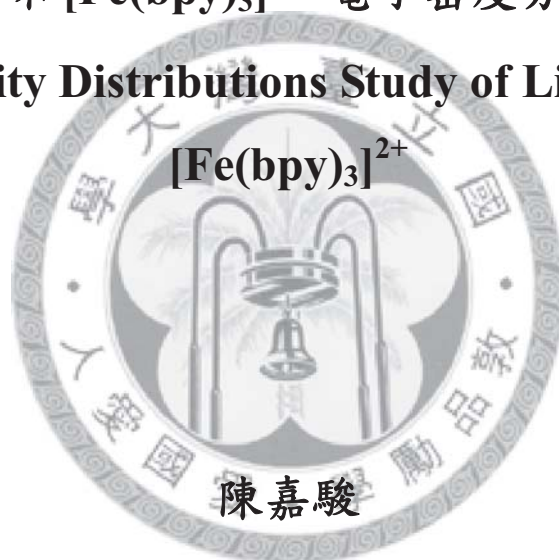


國立臺灣大學理學院化學研究所

碩士論文

Department of Chemistry  
National Taiwan University  
Master Thesis

配基 bpy 和  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  電子密度分布之研究  
Charge Density Distributions Study of Ligand bpy and



$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$

陳嘉駿

Chia-Chun Chen

指導教授：王瑜 博士

Advisor: Yu Wang, Ph.D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010

## 中文摘要

根據文獻中 Mossbauer 光譜以及磁性的測量， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  在同一類晶體中擁有高自旋和低自旋兩種自旋態的 Fe，為一相當適合拿來做精細電子密度分析的絕佳題材，藉此看出高自旋和低自旋態的 Fe 之電子分布差異。實驗結果已經證實  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  為低自旋態而  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  則為高自旋態，本論文則著重在利用 DFT 計算作有關理論方面的探討。第一部份的焦點放在自由配基—反式 bpy 的研究，目的是了解 DFT 之不同計算參數對電子密度和結構的影響。結果顯示：混成 exact HF exchange 比例之多寡對結果的影響遠大於 correlation 部分。最後，決定使用 B3P86 XC functional(混成 HF=20%)/6-31G(d,p) 基底函數做單點計算。第二部份則探討陽離子  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  之電子密度，計算同前述自由配基之方法，另外，Fe 原子則是使用 6-311G(d,p) 基底函數。從變型電子密度和 Laplacian 圖形中理論和實驗數據的比較，可清楚看出，在 Fe 的周圍： $\sigma$  方向上有電荷減少；電荷累積則在立方體角落，也就是  $\pi$  方向上。Fe 的原子圖像可更明白表示出其真實電荷分布。藉由鍵臨界點之  $\rho$  和  $\nabla^2 \rho$  以及總能量密度  $H_b$  可得知 Fe—N 鍵為較 Fe—O 鍵強的極性共價鍵。幸運地，理論與實驗兩者間顯示出相當好的一致性，陽離子  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  的 Fe 確實為低自旋態，由理論和實驗所得之 d 軌域電子數亦與此相吻合。

## ABSTRACT

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  contains two different spin states of Fe atom in the same crystal according to Mossbauer spectra and magnetic measurement. It's a good candidate of charge density study to see the difference in electronic distribution around Fe at high spin or low spin state. The experimental result has verified that  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  is in LS state and  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  is in HS state. This work is mainly the corresponding study using DFT theoretical calculations. The first part is focused on the study of the free ligand trans-bpy. The purpose is to understand the effects of various parameters on the charge density and the geometry. It turns out the percentage of hybrid exact HF exchange is more important than the correlation part. Finally, B3P86 XC functional (hybrid HF=20%) with 6-31G(d,p) basis set is used to conduct a single point calculation. The second part is on the charge density of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  cation. The calculation method is the same as that in free ligand, with the additional basis set of 6-311G(d,p) for Fe atom. The topological properties are compared with the experimental data in terms of deformation density and Laplacian map. It's clear that around Fe, local charge depletions are at the  $\sigma$  directions and local charge accumulations are at the corner of a cube around Fe, i.e. at the  $\pi$  directions. The exact electronic density distribution around Fe is illustrated by its atomic graph. According to  $\rho$  and  $\nabla^2\rho$  and total energy density  $H_b$  at bond critical point, Fe—N bond is a polarized covalent bond which is stronger than that of Fe—O bond. Fortunately, the consistence between the theory and the experiment is good. The Fe in cation  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  is definitely at LS state. d-orbital populations derived from experiment and theory are also in great agreement.

# CONTENTS

中文摘要 .....	i
ABSTRACT .....	ii
CONTENTS .....	iii
LIST OF FIGURES .....	v
LIST OF TABLES .....	vii
Chapter 1 序論.....	9
Chapter 2 原理.....	12
Chapter 3 配基 bpy 電子密度分布之研究.....	26
3.1 DFT 理論計算 .....	26
3.1.1 基底函數組之選擇 .....	26
3.1.2 exchange correlation functional 之選擇 .....	27
3.1.2.1 對電子密度的影響.....	28
3.1.2.2 對結構的影響.....	32
3.1.3 單點計算 V.S.最佳化結構計算.....	35
3.2 拓撲學分析 .....	44
Chapter 4 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 電子密度分布之研究 .....	46
4.1 實驗部份 .....	46
4.1.1 結構解析 .....	46
4.1.2 多極模型精算 .....	47
4.2 DFT 理論計算 .....	48

4.2.1	低自旋態 .....	48
4.2.2	高自旋態 .....	49
4.2.3	高低自旋態之比較 .....	50
4.3	拓撲學分析 .....	51
4.3.1	變形電子密度 .....	51
4.3.2	Laplacian .....	54
4.3.3	原子圖像 .....	55
4.3.4	靜電荷分析 .....	56
4.3.5	鍵臨界點性質 .....	57
4.3.6	d 軌域之電子數分析 .....	61
Chapter 5	結論 .....	65
	參考文獻 .....	67



# LIST OF FIGURES

- 圖 3- 1 反式 bpy 之電子密度差圖/ 在實驗結構, 實線: 正號 虛線: 負號,  
 $\Delta\rho=\rho(\text{BP86})-\rho(\text{BP861W})$ , 等高線:  $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (上)  $0.01\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (下) .....29
- 圖 3- 2 反式 bpy 之電子密度差圖/  $\Delta\rho=\rho(\text{BP86})-\rho(\text{Becke})$ ,其餘條件同圖 3-1 ....30
- 圖 3- 3 反式 bpy 之電子密度差圖/  $\Delta\rho=\rho(\text{B2P86})-\rho(\text{BP86})$ , 其餘條件同圖 3-131
- 圖 3- 4 反式 bpy 含原子標號之結構示意圖 .....32
- 圖 3- 5 反式 bpy 之結構重疊圖/ 紅色: 部分結構最佳化計算 黑色: 實驗 .....36
- 圖 3- 6 反式 bpy 之理論變形電子密度/ 等高線:  $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ , 最多至 $\pm 2\text{e}\text{\AA}^{-3}$  藍實線:  
 正號 紅虛線: 負號, (上) 單點計算 (下) 最佳化結構計算 .....37
- 圖 3- 7 反式 bpy 之理論 Laplacian/ 等高線:  $(-1)^{l+m+n}10^n$  ( $l=1,0;m=1\sim 3;n=-3\sim 3$ ) $\text{e}\text{\AA}^{-5}$  藍  
 實線: 負號 紅虛線: 正號, (上) 單點計算 (下) 最佳化結構計算 .....38
- 圖 3- 8 順式 bpy 之變形電子密度/ 切 py 平面, 等高線: 如圖 3-6 (上)  
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  中的實驗圖形 (下) 以和前者相同之結構做單  
 點計算所得圖形 .....44
- 圖 3- 9 順式 bpy 之 Laplacian/ 等高線如圖 3-7, 其餘條件同圖 3-8 .....45
- 圖 4- 1 多極模型精算之座標軸設定/ (左)陽離子部分 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (右)陰離子部  
 份 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  .....47
- 圖 4- 2  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之變形電子密度/ 切 N-Fe-N 平面, 等高線如圖 3-6, (左)實驗  
 (右)理論 .....52
- 圖 4- 3  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 變形電子密度之三維等值曲面/ 藍虛線:  $0.8\text{e}\text{\AA}^{-3}$  紅實體:

	-0.7 eÅ <sup>-3</sup> , (左)實驗 (右)理論 .....	52
圖 4- 4	[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (ox) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> 之實驗變形電子密度/ (左)二維 (右)三維, 其餘條件同 [Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	53
圖 4- 5	[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 之 Laplacian/ 切 N-Fe-N 平面, 等高線如圖 3-7, (左)實驗 (右) 理論 .....	54
圖 4- 6	[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> Laplacian 之三維等值曲面/ L=-100 eÅ <sup>-5</sup> , (左)實驗 (右)理論 .....	54
圖 4- 7	[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (ox) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> 之 Laplacian/ (左)二維 (右)三維, 其餘條件同[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	55
圖 4- 8	原子圖像/ 灰色(3, -3):頂點(V), 綠色(3, -1):邊(E), 深藍色(3, +1):面 (F), 中心 Fe 向外延伸的六條線指向 N 原子, (左)實驗 (右)理論 .....	55
圖 4- 9	[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 中 Fe 的 atomic basin/ 體積=7.91Å <sup>3</sup> (實驗), 8.69Å <sup>3</sup> (理論) ....	57
圖 4- 10	[Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (ox) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> 中 Fe 的 atomic basin/ 體積=11.24Å <sup>3</sup> (實驗) .....	57
圖 4- 11	<i>trans</i> -[Fe(abpt)2(NCS)2] polymorph D .....	60
圖 4- 12	[Fe <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ClCOO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O .....	60
圖 4- 13	[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> 理論計算之座標軸設定/ (左)D <sub>3</sub> 座標系 (右)類 O <sub>h</sub> 座標系 ....	64

## LIST OF TABLES

表 3- 1 各種 XC functional 間 exchange 與 correlation 組成之比例/ HF:exact Hartree-Fock exchange, S: Slater, B: Becke 88, GGA: generalized gradient approximation.....	28
表 3- 2 反式 bpy 完全結構最佳化計算之鍵長參數與鍵長差/ XC functional 分別為 BP86 和 BP861W .....	33
表 3- 3 反式 bpy 完全結構最佳化計算之鍵長參數與鍵長差/ XC functional 分別為 B2P86 和 BP86.....	33
表 3- 4 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為 B2P86.....	34
表 3- 5 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為 BP86.....	34
表 3- 6 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為 B3P86.....	35
表 3- 7 不同 bpy 結構間之能量差/ a:單點計算 b:最佳化結構計算, $\Delta E=E-E$ (將實 驗結構之 C-H 鍵拉長為 1.08 Å 做單點計算).....	35
表 3- 8 反式 bpy 理論拓撲學性質/ a: 單點計算 b: 最佳化結構計算 .....	39
表 3- 9 反式 bpy(外加 CH <sub>4</sub> )中 C-H 鍵之理論拓撲學性質/ a: 單點計算 b: 最佳化結 構計算 .....	40
表 3- 10 順式 bpy 之拓撲學性質/a: [Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ][Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (ox) <sub>3</sub> ]中的實驗數據 b: 以和 前者相同之結構做單點計算所得數據 .....	41
表 3- 11 各種典型化學鍵之拓撲學性質/(上)DFT 理論計算 (下)single determinant 波	



函數法 .....	42
表 4-1 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$ 在 100K 之單晶數據 .....	46
表 4-2 多極模型精算之相同度指標 .....	48
表 4-3 不同 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 結構間之能量差/ a: 單點計算 b: 最佳化結構計算, $\Delta E = E - E$ (將實驗結構之 C-H 鍵拉長為 1.08 Å 做單點計算) .....	49
表 4-4 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之自旋污染 .....	50
表 4-5 高自旋態和低自旋態之結構參數/ a: 實驗 b: 理論 .....	51
表 4-6 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$ 中 Fe 原子之 AIM 價數和體積/ a: 實驗 b: 理論 .....	56
表 4-7 各種 Fe-N 鍵之拓撲學性質 .....	58
表 4-8 各種 Fe-O 鍵之實驗拓撲學性質 .....	59
表 4-9 結晶場論假設之八面體場的 d 軌域電子數分析 (包含低自旋和高自旋) .....	62
表 4-10 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$ 之 d 軌域電子數分析/ a: 實驗 b: 理論 .....	62

## Chapter 1 序論

這世上存在的每一種物質都是由原子組成，原子與原子之間經由作用力而組成分子。科學家們嘗試了各種方法，並發展出各種學說去解釋這些現象，我們也依循著這個腳步做科學研究。原子與原子是如何鍵結的呢？主要是由於電子雲間的交互作用所造成的。有了這個結論，科學家們又開始去思考，電子雲交互作用後，分子內的電子雲又是如何重新分布，近代著名的科學家 P. Coppens<sup>1,2</sup> 曾經提過「Can we “see” the electrons?」，到底用什麼樣的方法可以真的讓我們「看到」電子雲？主要可從兩個大方向來探討，一方面是著眼於 X 光單晶繞射，另一方面則是從理論計算的觀點切入。

1895 年，德國科學家倫琴(W. K. Rontgen)發現 X 光，自此之後 X 光及被廣泛的用於醫學、工業材料及化學，至今利用 X 光單晶繞射定訂分子結構已是很普遍的工具。透過 X 光繞射所得到的一系列繞射強度，可以轉換成結構因子 (Structure factor)，經過傅式轉換(Fourier transformation)，可以得到整個分子的電子密度分佈。因為總電子密度為一物理量，故可以透過一些數學方法來加以分析討論，R. F. W Bader 所提出 [Atoms in Molecules, AIM]<sup>2</sup> 的理論，將量子力學系統的觀念引到分子內電荷分佈的拓樸分析上，利用拓樸學分析，我們可以很容易的用各種方式，各種模型來探討電子雲分佈的情形。在導入多極精算模型<sup>3,4</sup> 後，我們可以更清楚的了解分子內原子彼此間鍵結的相對關係，以及過渡金屬電子組態(electronic configuration)的分佈。

至於理論計算則是從分子結構模型開始，採用不同的計算方式諸如：Hartree-Fock<sup>5,6</sup>、Density Functional Theory 等，對於每一個原子套用適當之基底函數組(Basis set)，以解出的波函數經由平方得到電荷密度分佈，來描述我們所欲觀測到的現象。再利用電子密度的拓樸學分析方法比較實驗和理論計算的結果，我們期望能夠比較出兩種不同方法所得到電子密度之相似性或差異性，藉此討論在不同環境下化學鍵所呈現的各種型態和現象。

金屬 Fe 之過渡金屬錯合物一直是化學家相當感興趣的研究課題，由於其適

中的電子數之特性，在不同的配位環境下，根據結晶場論<sup>7</sup>而有不同的自旋態，亦即有不同的 d 軌域電子分佈，不論就 X 光單晶繞射或是理論計算而言，皆是一良好的研究目標。在計算上，由於過渡金屬的原子序都不小，且相互間的作用力複雜許多，若利用波函數法計算時，需要每個電子的 x、y、z 座標(3N 自由度)和 spin(N 自由度)，會造成巨幅的增加計算量。因此一般皆利用 DFT 做計算，其僅用電子密度一個函數決定能量，方便許多。

我們的研究標的物  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  為一具有多項有趣性質的金屬錯合物，第一：它可以經由  $[\text{bpyH}][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  光化學合成而得<sup>8</sup>；第二：其為陽離子座落在三維陰離子孔洞的網狀結構，因為其三維結構加上很強的合作效應 (cooperative effect) 使其很有潛力作為分子磁鐵的原型。最後，由文獻中 Mossbauer 光譜以及磁性的測量<sup>9</sup> 可知存在高自旋和低自旋兩種自旋態的 Fe 在同一顆晶體中，非常難得！在做精細電子密度分析的實驗時，可在完全相同的條件下一次得到兩種自旋態，省去不少麻煩，例如：換上不同顆之晶體。若是自旋交叉 (spin crossover) 錯合物的研究更要面臨各種不同實驗條件的考驗，例如：溫度、壓力、光照等改變，甚至是化學反應或相變化等的發生。另外，由於其結構為極高對稱度的 cubic,  $P4_332$ ，所需收集之 X 光繞射數據可大幅減少，實驗上亦方便許多。綜合以上所述， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  實為一相當適合拿來做精細電子密度分析的絕佳題材。根據結晶場論：bpy 配位的能力強於 ox，而 Fe-N 鍵長=1.97Å 左右亦為低自旋之特徵，因此我們可以很合理的推測陽離子部分  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  為低自旋態而陰離子部份  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  則為高自旋態，但，若可以直接「看到」電子密度進而分辨是最好不過了。

李之釗博士已針對此一錯合物做過電子密度之多極模型精算和拓撲學分析實驗，得到一系列的相關性質，進而證明上述事實，在此我們想利用 DFT 理論計算得出一樣一系列的相關性質來當做輔助，互相參照映証。另外，由多極模型精算程式 XD 所算出的 d 軌域之電子數方面的數據有些小疑問，實驗值乍看之下讓

人懷疑兩種金屬 Fe 皆有點像是高自旋態，為此，我們特別針對低自旋態的  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  陽離子做理論計算，並嘗試從中解釋究竟原因為何。現今 DFT 理論計算的方法種類繁多，我們希望計算的結果不僅只是個數值解，還要符合化學原理才有意義。為此，我們先由較簡單的例子— $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  的配基 bpy—著手，研究不同計算方法對電子密度和結構的影響，了解其中的關係後才能放心的延伸到金屬錯合物上頭。



## Chapter 2 原理

### 2-1. X-ray 單晶繞射

從電磁學原理知道，當帶電粒子在撞擊金屬靶的減速過程中會釋放出電磁波，而在巨大的減速過程中所釋放的電磁波具有高能量，若波長介於  $10^{-1}\sim 10^2\text{Å}$  則為 X-ray。在單晶 X-ray 繞射實驗中所使用的為一個具有單一特定波長的光源。例如：常用的 in-house X-ray 光源為  $\lambda=0.71073\text{Å}$  之 Mo K  $\alpha$  輻射線。

早期結晶學由於缺乏直接測量原子的有利工具，所以主要是靠數學及邏輯的推演，用以推測晶體的單位晶格具有何種幾何特性並與以分類，真正以原子分佈來了解晶體狀態始自於 Max von Laue。1912 年 Laue 在 W.Friendrich 與 P.Knippling 的協助下成功的攝影出硫化銅單晶的 X-ray 繞射圖案。為了分析所得的圖案 Laue 利用光學中一度及二度空間的光柵繞射原理推導出三度空間晶格中的繞射理論。由於此項重大貢獻，Laue 在 1914 年榮獲諾貝爾物理獎。

1912 年，W.L.Bragg 根據其實驗結果發表一篇論文，以 X-ray 會被原子晶面所反射簡單觀念重新解釋 Laue 所提出的繞射現象，並利用其實驗結果測定出硫化鋅晶體的原子結構。這是人類首次經由實驗確實的定出晶體的原子結構同時也奠定了 X-ray 繞射技術在結晶學研究上的重要地位。由於 Bragg 父子成功的利用 X-ray 繞射決定出晶體結構因此兩人同時於 1915 年獲得諾貝爾獎。此後，X-ray 繞射方法就成為鑑定晶體結構最有利的工具。

Bragg 認為光在進入晶體中會被原子所組成的晶面所反射，假設晶面間距離為  $d$  入射光與晶面之夾角為  $\theta$ ，當入射光被兩鄰近晶面所反射則兩反射光會有一光程差  $2d\sin\theta$ ，若此光程差等於光波波長( $\lambda$ )的整數倍時，亦即

$$2d\sin\theta=n\lambda, \quad n = \text{integral} \quad (\text{式}$$

2-1-1)

此兩反射光同步輻射會有加成效果形成建設性干涉亦即繞射現象。上式即被稱為布拉格繞射定律(Bragg law)。若使用固定的波長  $n$  通常是第一級繞射

( $n=1$ )，於是在不同的  $2\theta$  位置可測量其繞射強度，這些不同的位置和繞射強度便是決定結構最基本的訊息，對於每一組( $h$ 、 $k$ 、 $l$ )繞射面就有一結構因子(structure factor  $F_h$  或  $F_{hkl}$ )存在單位晶格內各原子散射因子(scattering factor)的集合，其數學式如下：

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N k_j \times f_j e^{[2\pi i(h_j \cdot r_j)]} e^{[-B_j(\sin \theta / \lambda)^2]} \quad (\text{式 2-1-2})$$

$K_j$  是原子的 occupancy， $f_j$  是原子的散射因子， $h_j$  是( $h$ 、 $k$ 、 $l$ )繞射面對應於倒格子空間(reciprocal lattice space)中的位置向量( $h_j = h a^* + k b^* + l c^*$ )，而  $r_j$  是單位晶格第  $j$  個原子的位置向量( $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$ )， $B_j = 8\pi^2 \cdot U_j^2$ ，( $U_j$  is the mean-square displacement amplitude of atom  $j$  with a dimension of  $\text{\AA}^2$ )。

當 X-ray 照射單晶時，單晶內的週期性規則排列的各個面與 X-ray 形成建設性干涉及破壞性干涉而產生特定的繞射點，繞射點的強度  $I$  和結構因子的平方成正比，因此我們可由繞射點得到結構因子(structure factor)，再經由結晶學的方法將結構因子利用富立葉轉換得到電子密度，但在做富立葉轉換時出現了所謂相位的問題，所以必須解決相位的因為才可以得到分子的結構。

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i H \cdot r) \quad (\text{式 2-1-3})$$

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi i (H \cdot r - \alpha'_{hkl})) \quad (\text{式 2-1-4})$$

其中  $\alpha'_{hkl}$  是相位，無法由實驗直接得到，必須藉由一些數學方法求得，常見的解相位方法有很多種，以下我們舉幾個較常用的方法：

1. 直接法(Direct Methods)：用不等式理論(Inequality theory)和機率理論(Probability theory)，且同時依據兩項假設：(1). 在晶體中電子密度的分布沒有負值；(2). 原子在空間中不重疊。將繞射強度  $I_h$  直接導出結構因子的相位。
2. 重原子法(Patterson Methods): 利用 Patterson 函數，先定出一些重原子的位置再計算出相位(Patterson 函數是由  $I_h$  做富式轉換所得到的電子密度函數)。

## 2-2. 多極模型與靜電荷分析

### 2-2-1. 單極精算(Monopole Refinement)/Kappa 精算( $\kappa$ Refinement)

傳統的結構解析是將原子視為一個中性的球形原子，僅在原子核的運動上多加了 3x3 矩陣來描述橢圓熱振動。但事實上原子處在真實的晶體環境之中時，並不是中性的，電子雲的重新分布會使得個別原子帶有電荷分佈，也由於內層電子不參與化學鍵結的作用，相對的價電子則較容易受到化學環境改變的影響，所以在模擬電子密度時要考慮價殼層的電荷轉移。

$$\rho'_{valence}(r) = \rho_{valence}(\kappa r) \quad (\text{式 2-2-1})$$

其中  $\rho'_{valence}$  是修飾過後的價電子密度， $\gamma$  為價電子與原子核的距離， $\kappa$  為描述電子雲收縮或擴張的常數，當  $\kappa$  大於一時真實電荷密度函數隨距離拉遠而驟降，表示電子雲較自由原子時為緊縮(contractured)，亦即電子密度較為聚集；若是  $\kappa$  小於一則表示電子雲較自由原子時為擴散(diffused)

$$\rho_{atom}(r) = \rho_{core}(r) + P_{valence} \rho_{valence}(\kappa r) \quad (\text{式 2-2-2})$$

$$f_{atom}(r) = f_{core}(r) + P_{valence} \kappa^3 f_{valence}(S/\kappa) \quad (\text{式 2-2-3})$$

其中  $P_{valence}$  表示價電子含量，利用最小平方差精算我們可以得原子的淨電荷。式 2-2-2 轉換成散射因數可得式 2-2-3，以最小平方差精算全部結構參數(x, y, z,  $U_{ij}$ )、單極係數  $P_{valence}(P_{00})$  和  $\kappa$  參數稱為單極精算。

### 2-2-2. 多極精算(Multipole Refinement)

$\kappa$  值可以精算徑向函數部分的參數，而對於非球形對稱部份、角函數部分的電子密度分佈，在 1978 年 Hansen 和 Coppens 提出了多極精算模型，引進非球形密度函數的觀念來加以描述原子之非球形電子密度分佈，就是以真實球形簡諧函數(real spherical harmonic functions)多極展開式來表示。

$$\rho_{atom}(r) = \rho_{core}(r) + P_{valence}\rho_{valence}(\kappa r) + \rho_{deformation}(r) \quad (\text{式 2-2-4})$$

$$\rho_{deformation}(r) = \sum_l \sum_m P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \phi) R_l(r) \quad (\text{式 2-2-5})$$

進一步地將簡諧函數  $d_{lm\pm}$  的球型對稱部份合併到價電子密度之項  $\rho_{valence}$ ，並將價電子項  $\rho_{valence}$  和變形電子項  $\rho_{deform}$  的  $\kappa$  參數分離，分別用  $\kappa$  和  $\kappa'$  表示。

$$\rho_{atom}(r) = P_c \rho_{core}(r) + P_{valence} \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa' R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} d_{lm\pm}(\theta, \phi) \quad (\text{式 2-2-6})$$

$\kappa, \kappa'$ : refinable population/contraction parameters

$P$ : refinable population coefficients

$R_l$ : Slater-Type radial distribution function

$$R_l(r) = \kappa'^3 \frac{\zeta^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa' r)^{n(l)} \exp(-\kappa' \zeta_l r) \quad (\text{式 2-2-7})$$

$d_{lm\pm}$ : density-normalized real spherical harmonic angular function

其中  $d_{lm\pm}(\theta, \phi)$  函數之分佈形式和氫原子軌域的角波函數相同，但在此為描述電子密度機率分配而非波函數。 $P_{lm\pm}$  是多極係數， $R_l(\kappa' r)$  是 Slater-type 的徑向函數，而  $l=0,1,2,3,4,\dots$ ，分別為單極、偶極、四極、八極和十六極……，且在每一個  $l$  之中  $m=-l \dots +l$ 。因此多極精算就是以最小平方差精算結構參數 ( $x, y, z, U_{ij}$ )、單極係數  $P_{valence}(P_{00})$  和  $\kappa$  參數項，再加上各原子的多極係數  $P_{lm\pm}$  的部分。

### 2-2-3. 淨電荷分析

淨電荷  $q$  是指分子內原子所帶電荷與其自由中性原子電荷密度的差值，如下式：

$$q = Z - N = Z - P_{core} - P_{valence} \quad (\text{式 2-2-8})$$



淨電荷越正的原子，表示原子比在自由中性的原子狀態時缺電子，相鄰的電負度差別很大，使得電荷會在原子間明顯轉移(charge transfer)，則淨電荷差值越大，而產生電荷分離(charge separation)具偶極矩，相反地，分子間共價性越高，則淨電荷絕對值越小，偶極矩也不大。

淨電荷和形式電荷(Formal charge)不同，形式電荷是根據路易士電子對的理論，將公用電子對平均分給兩個原子，孤對電子對歸於原子本身，如式 2-2-9，則每一個原子所帶的電荷數皆為整數。形式電荷主要針對共價性分子，而淨電荷可更接近實際情況，不以整數為單位作分配。

$$\text{Formal charge} = \text{No. of Valence Charge} - \text{no. of bonded electrons} - 1/2 \text{ no. of bonded electrons}$$

(式 2-2-9)

## 2-3. 量子理論計算原理

### 2-3-1. HF-SCF (Hartree-Fock Self-Consistent-Field)

分子的總電子密度是從量子力學計算而來的。整個量子力學的中心在於解薛丁格(Schrödinger)方程式。從 1960 年後期開始，分子軌域(MO)理論主宰了整個 ab-initio 量子化學計算<sup>10</sup>，但除了單一電子如  $\text{H}_2^+$  情形下，大部分 MO 計算皆為多電子系統，若定義  $\psi$  是個多電子波函數(many-electron wave function)，為薛丁格(Schrödinger)函數的解， $|\psi|^2$  即是空間中找到電子的機率。對於一個 N 個電子的系統而言，描述基態不對稱波函數(antisymmetric wave function,  $\psi_0$ ) 即為司拉特行列式(Slater determinant):

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (\text{式 2-3-1})$$

$x_i$  為單電子自旋軌域(one electron spin orbital)，由空間軌域(spatial orbital,  $\psi_i$ ) 和自旋函數(spin function,  $\alpha$  or  $\beta$ )相乘而得，而空間函數是由一組有限的空間基底函數(spatial basis functions,  $\{\phi_\mu(r) \mid \mu=1,2,\dots,K\}$ )線性組合而成：

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad (\text{式 2-3-2})$$

根據變分定律(variation principle)得知最佳波函數基底須滿足能量最低條件，

$$E_0 = \langle \psi_0 \mid \hat{H} \mid \psi_0 \rangle \quad (\text{式 2-3-3})$$

其中  $\hat{H}$  是全電子漢密敦轉換子(full electron Hamiltonian)。為了找到最佳化的  $\{\chi_i\}$  使  $E_0$  最小，需要解本徵函數(eigenvalue equation)形式的哈垂霍克函數，

$$f(i)\chi(x_i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad (\text{式 2-3-4})$$

$f(i)$ : Fock operator, an effective one-electron operator

$f(i)$  形式如下：

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (\text{式 2-3-5})$$

上式右邊第一項是電子動能的運算子，第二項是電子受各原子核的庫倫位能運算子，第三項是第  $i$  個電子在其他電子場存在下所感受到的平均位能，特稱  $v^{HF}(i)$  為哈垂霍克位能。 $v^{HF}(i)$  包含兩大作用力，一為電子和電子間的位能，另一為相同自旋電子間的交換能(exchange energy)。哈垂霍克函數有多組解，令  $\{\chi_i\}$  解符合正交化(orthonormal)，

$$\langle \chi_a \mid \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (\text{式 2-3-6})$$

所得最佳化的一組  $\{\chi_k\}$  所構成的司拉特行列式稱為哈垂霍克基態，以  $\mid \psi_0 \rangle$  表示；其中每一個自旋軌域  $\chi_k$  之軌域能量  $\varepsilon_k$ 。一組  $K$  個空間基底函數  $\{\phi_k\}$  可以產生  $2K$  個自旋軌域： $K$  個  $\alpha$ -spin、 $K$  個  $\beta$ -spin；總共有  $N$  個填了電子的自旋軌域  $\{\chi_a\}$  和  $2K-N$  未填電子的自旋軌域  $\{\chi_r\}$ 。 $\{\phi_k\}$  基底越大，越完整，期望值  $E_0$  就越小，

越逼近極限(Hartree-Fock limit)。

由於 $v^{HF}(i)$ 是 $i$ 電子受到其他電子作用之非線性運算子，必須遞迴式反覆求解：首先給一組起始 $\{\chi_k\}_{i-1}$ ，求出 $v^{HF}(i)$ ，再解哈垂霍克函數得新的一組 $\{\chi_k\}_i$ ，直到兩次總能 $E_{i-1}$ 和 $E_i$ 差距 $\Delta E_i$ 滿足所設定的收斂條件才停止以上的循環步驟：

$$\Delta E_i \leq \xi$$

而對於開殼層(open shell)體系(分子含未成對電子)，可用一個或多個Slater 行列式來表示系統波函數，所對應方程式為非限制(unrestricted)HF 方程。UHF 方程的特點為 $\alpha$ 、 $\beta$ 分開處理，得到兩組能階順序排列的分子軌道波函數。

### 2-3-2. Ab initio Calculation by DFT (Density Functional Theory)

DFT(Density Functional Theory)源自 1920 年代 Thomas 和 Fermi 的成果，利用統計方法來估計原子的電荷分佈，計算原子的能量：

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{式 2-3-7})$$

等號右邊第一項是電子的動能，第二項是電子和原子核的 Coulomb 吸引能，第三項為電子和電子的 Coulomb 排斥能，很明顯上式的能量函式 $E_{TF}[\rho(r)]$ 是電荷密度 $\rho(r)$ 的函數，但這樣的能量並沒有足夠的準確度。

1964 年，Hohenberg 和 Kohn 認為一切分子的電子性質(electronic properties)可由電子機率密度 $\rho(x, y, z)$ 從三個空間座標表示的函數得到，而不同於傳統量子力學的方法，從波函數下手。電子性質包括分子的基態能量，波函數等，也就是說，基態能量 $E_0$ 是 $\rho$ 的函數，以 $E_0 = E_0[\rho]$ 表示，而中括號意指泛函數(functional)即將對每一函數對應成一純量的的數學方法。故系統總能量 $E_t[\rho]$ 可以由下式表示：

$$E_t[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$= F_{HF}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (\text{式 2-3-8})$$

$$\text{where } F_{HF}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

$$E_{xc}[\rho]: \text{exchange - correlation energy}$$

DFT 計算的困難就在於無法得到正確的  $E_{xc}[\rho]$ ，而一般的  $E_{xc}[\rho]$  可以分成兩項 exchange energy  $E_x[\rho]$  和 correlation energy  $E_c[\rho]$

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{式 2-3-9})$$

一般 Hartree-Fock 等級的計算只考慮到第四項前半項，亦即電子間的交換作用力，而無法考慮到電子的交換修正項，故我們可以說 Hartree-Fock 等級的計算只是密度泛函的一個特例，及  $E_c[\rho] = 0$  之時，是 correlation energy。

Correlation energy  $E_c[\rho]$  可以用 1980 年的 Vosko 等人提出的 VWN potential，一般即表為 Local Spin Density(LSD) correlation；Local exchange energy  $E_x[\rho]$  最常表為

$$E_{x,LDA} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{3}{4}} d^3 \vec{r} \quad (\text{式 2-3-10})$$

即為現今最常用的 LDA exchange functional<sup>11</sup>：當  $\rho$  在空間中局部變化不大時， $E_{xc}[\rho]$  是電子密度為  $\rho$  的均勻電子氣中，每一個電子所具有的交換相關能。(均勻電子氣是一理想電中性、體積無限、有無限個電子的系統，正電荷在其中分佈連續且均勻；每一個單位的電子數  $\rho$  不為零。) 因為 LDA 假設空間中局部  $\rho$  有均勻特性，LDA 方法處理金屬性和非定域性的等電荷密度相當接近定值的系統較佳，而不適合處理電荷密度變化劇烈的系統。

為了了解此一弊端，乃有各種對 exchange functional 做各種校正的函數出爐，其中最著名的當推 Becke 於 1998 年提出的梯度校正交換泛函數：

$$E_{x,Becke} = E_{x,LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} X)} d^3 \vec{r} \quad (\text{式 2-3-11})$$

Where  $X = \rho^{-\frac{4}{3}} |\nabla \rho|$

$\gamma$ : fit to known exchange energies of inert gas atoms defines as 0.0042 Hartrees

除此之外，correlation functional 最有名，也最常用的是 LYP 和 non-local 項的 correlation functional。

此外，現在還有一項趨勢是將 Hatree-Fock 和 DFT 之 Exchange-Correlation 項( $E_{xc}[\rho]$ )作線性組合：

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (\text{式 2-3-12})$$

而如今最常為人們所使用的，也就是現今公認最接近真實能量的 B3LYP 組合，也是我們所用的 Becke's 三參數泛函數<sup>12-14</sup>：

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_x \Delta E_{Becke}^X + E_{VWN3}^C + c_c (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (\text{式 2-3-13})$$

在此  $C_0$  可允許任何 HF 和 LDA local exchange 的混合，此外 Becke 對 LDA exchange 之梯度校正泛函數亦表現在  $C_x$  之參數中，而  $C_c$  則代表了 VWN3 correlation functional 和 LYP correlation 之貢獻，經針對 G1 molecular set 之原子化能，游離能及質子親和力等性質做運算後，可得  $C_0=0.20$ ， $C_x=0.72$ ， $C_c=0.81$ 。

### 2-3-3. 量子化學計算中的基底函數組

在實際的計算中，我們用一組基底函數的線性組合方式組成分子軌域  $\psi_i$ ，一般常用的基底函數有兩種，一種為 Slater type orbital (STO)，其以極座標

表示的數學式如下：
$$\psi_i(r) = \sum_{\mu}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}(r) \quad (\text{式 2-3-14})$$

$\phi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ ，為基底函數(basis function)； $C_{\mu i}$  為係數。

STO 函數主要由歸一化常數(Normalization constant) $N$ 、徑向函數 $r^{n-1} e^{-\xi r/a_0}$  與球諧波函數(spherical harmonics)  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  的乘積所組成。其中， $r$  代表的電子到原子核的距離， $n$  是主量子數(principal Quantum Number)， $\xi$  與有效電荷(Effective Nuclear Charge)有關，稱為軌域幕(Orbital Exponent)， $a_0$  為一常數( $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$ )， $l$  及  $m_l$  則分別代表此原子軌域的角動量子數(Angular momentum Quantum Number)及磁量子數(Magnetic Quantum Number)。此種函數的數學形式和氫原子相同，最常用於雙原子分子的計算。但是，當分子系統包含三個原子以上時，整個計算工作變得非常複雜而費時，因此，在 1950 年代時，英國化學家 Boys 提出另一種以高斯形式軌域(Gaussian type orbital-GTO)來取代 STO，以卡式座標(Cartesian Coordinate)來表示的數學形式為：

$$\phi(x, y, z) = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2}$$

其中， $N$  為歸一化常數， $x_b$ 、 $y_b$ 、 $z_b$  分別是原子核到電子的方向向量上  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的座標。 $\alpha$  為一常數，與原子的質量和振動頻率有關。 $i$ 、 $j$ 、 $k$  為正整數，若  $i + j + k = 0$ ，為  $s$  型式的高斯函數( $s$ -type Gaussian)， $i + j + k = 1, 2, 3, \dots$  分別為  $p$ 、 $d$ 、 $f$  型式的高斯函數，分別有一種  $s$ -type、三種  $p$ -type、六種  $d$ -type 及十種  $f$ -type Gaussians，其中六種  $d$ -type 及十種  $f$ -type 可以在線性組合成兩季上相同數學形式的五種  $d$ -type 及七種  $f$ -type 軌域。

由於 STO 型函數在接近核的部分出現尖端點(cusp)，而 GTO 型函數接近核的部分則是平緩的曲線，我們可利用數個高斯形式的函數(Gaussian type function) 作線性組合來可以改善此一缺點，其數學行為如下： $\chi$  稱為收斂高斯函數(contracting Gaussian)， $g$  為初始高斯函數(primitive Gaussian)。在使用 GTO 形式函數進行計算時，一般是使用收斂高斯函數(contracting Gaussian)當作基底函數(basis functions)，而非使用初始高斯函數(primitive Gaussian)，例如 STO-3G：就是以三個初始高斯函數(primitive Gaussian)來組合成一個基底函數

組(basis set)，是一種最小數目的基底函數組 (minimum basis set)。

1998 年諾貝爾獎得主 Pople 提出了另一種型態的基底函數組(basis set)，形式如下： $k-nlmG$ ， $k$  是指使用了  $k$  個初始高斯函數( primitive Gaussian)來組合內殼層軌域(inner shell orbital)，而價殼層軌域(valence orbital)則由兩個( $nl$ )或三個( $nlm$ ) 基底函數組(basis set)來構成，且分別由  $n$ 、 $l$  及  $m$  個初始高斯函數 ( primitive Gaussian)所組成，因此，此為分裂價殼層基底函數組(split valence type basis set)<sup>15</sup>。

## 2-4. 拓樸學分析原理

### 2-4-1. 分子內原子理論(Atoms in Molecules Theory)<sup>2</sup>

拓樸學是一門在幾何數學領域中，專門探討某一真實物理量在空間中局部分佈的學問。對於任何一個分子來說，其電子在分子場作用下，電荷密度在空間中會重新分布，到底電子是如何的變形分布、分子的鍵結屬性為何，一直是部分化學家深感興趣的問題。針對此問題，拓樸學分析以真實物理量—總電荷密度 (total charge density,  $\rho(r)$ )做為分析基礎，提供了一直接、且真實的管道來研究電荷密度分佈。

在本篇論文中的拓樸分析，皆是應用 R. F. W. Bader 所提出的分子內原子理論(Atoms in Molecules)。Bader 將量子力學系統的觀念引到分子系統內電荷分布的拓樸性質上，試圖找出化學鍵的物理對應基礎。首先，引進量子原子 (quantum atom)的概念：分子內原子定義為三度空間中具有邊界(boundary)的原子開放系統(open system)，是整個分子空間的一個子空間(subsystem)，也就是說一分子中所有原子其開放系統之聯集就是分子空間的結構空間。在此一空間內，電荷和動量(momentum)可在不同原子之開放系統間自由地交換，符合量子力學的條件，固所有原子的性質可由量子力學計算而得。

電荷密度的拓樸性質，包含各級微分量性質。電荷密度純量場的一次微分——梯度向量場 (gradient vector field  $\nabla\rho(r)$ )，能對應到原子—原子區間 (atom domain/atomic basin)、化學鍵、和幾何結構等化學觀念，且能提供電荷分佈極值的位置。而二次微分——laplacian ( $\nabla^2\rho(r)$ )——更完美地呈現出電子在空間中局部累積增加 (locally concentrated)、或是局部分散減少 (locally depleted) 的情形，區域性的電荷都能與原子內層的各主量子數殼層 (core shells)、價層的鍵結電子對 (bonding pair) 以及孤對電子 (lone pair) 有很好的對應。Gillespie 在 1957 年提出了 VSEPR 理論 (valence shell electron pair repulsion model)<sup>2</sup>，假設：(a) 價電子成對分佈在空間中 (Lewis 電子對)；(b) 因電子對之間彼此的庫倫斥力，價電子對間的距離分隔越遠越好，且孤電子對之間的斥力大於孤電子對與鍵結電子對之間的斥力、後者又大於鍵結電子對彼此間的斥力，以此來預測分子的幾何結構。VSEPR 模型只能定性描述電荷密度在空間中的極值位置關係，但 laplacian 值卻實際定量化地表現出電荷分布情形。因此，Bader 認為 laplacian 是 VSEPR 理論的物理基礎 (physical basis)<sup>16</sup>。

總結以上所說，藉由電荷密度的拓樸分析，我們能夠對分子中的化學鍵有真實的物理基礎對應：

1. 定義分子內原子區間，進而對此一子空間積分得原子的電荷值 (population)；
2. 定義連接原子之間的化學鍵；
3. 定量描述化學鍵及分子內原子的性質，成為 VSEPR 理論的物理基礎；

## 2-4-2. 臨界點的定義

電荷密度  $\rho(r_c)$  是一個純量場，而此純量場的拓樸性質可用臨界點的數目和種類來描述。電子密度在三度空間的分布必定存在者最大值及最小值，臨界點就是電子密度在空間中一次微分 (gradient vector) 或者說斜率等於零的位置，也就是電荷密度極值所在地，以卡式座標可寫成



$$\nabla\rho(r_c) = 0$$

$$\nabla\rho = i\partial\rho/\partial x + j\partial\rho/\partial y + k\partial\rho/\partial z \quad (\text{式 2-4-1})$$

至於臨界點要定義成極大值、極小值或馬鞍點則必須由二次微分的值來求得。Hessian 矩陣  $H(r)$  為對一任意座標軸，共有九個二次微分項(3X3)  $\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j$ ，經過對角線化操作子的運作，將座標軸合適的旋轉，使非對角線上的值等於零，在這新的座標軸上，電荷密度在三個軸向皆為極值。此座標軸特別稱為曲率的主軸(principal axes of curvature)，且與局部對稱性相符合：

$$\hat{H}_{ij} = \begin{bmatrix} \partial^2/\partial x^2 & \partial^2/\partial x\partial y & \partial^2/\partial x\partial z \\ \partial^2/\partial y\partial x & \partial^2/\partial y^2 & \partial^2/\partial y\partial z \\ \partial^2/\partial z\partial x & \partial^2/\partial z\partial y & \partial^2/\partial z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (\text{式 2-4-2})$$

任一方矩陣經過操作子(operator)的運作(operating)，其徵值(trace)也就是對角線項的和不會改變，故  $\nabla^2\rho$  值亦不會因為座標軸的選擇而改變。

臨界點通常以  $(\omega, \sigma)$  符號來標記， $\omega$  為矩陣的階數(rank)，即本徵值不為零的數目； $\sigma$  為正負號(signature)，即本徵值正負符號的和。通常矩陣是 3X3 見方，用以描述三度空間，故  $\omega=3$  者，為一能量穩定的臨界點。可依據  $(\omega, \sigma)$  符號將臨界點分為四類：

(3,-3) 核：在核的位置，電荷密度從任一方向看皆為極大值。

(3,-1) 鍵臨界點(BCP)：在具有化學鍵結的任兩個原子間，沿者鍵結方向看是極小值，從垂直鍵結方向看皆為極大值。

(3,+1) 環臨界點(RCP)：在環狀平面結構的中心，定義平面的兩個軸向上電荷密度皆為極小值，而垂直平面的軸向為極大值。

(3,+3) 籠臨界點(CCP)：籠狀結構中心，從任何一方向看電荷密度皆為極小值。

### 2-4-3. 原子空間和鍵結路徑(atomic basin & bond path)

梯度軌跡可視為電子最可能的流向或堆積位置之表示法，鍵臨界點

BCP(3,-1)即為兩原子間梯度軌跡中電子密度最少之處，而此連接兩原子之梯度軌跡就稱為 bond path。核 CP(3,-3)可以看成一點吸引子(point attractor)，使電子被吸引而流到核的所在地。愈靠近核，電荷密度的堆積就越大，因此梯度線也越密集。對電荷來說，核就像一個 basin，使電荷聚集在此。但是從數學角度，在核的地方其一次微分是不存在的，因為當電子非常靠近核時，庫倫位能趨近負的無窮大，使其狀態函數(state function)在核的位置產生不連續點(cusp)，儘管如此，一般還是以(3,-3)表示之。

相對於核，亦有梯度線疏少的地方，且大多通過其他種臨界點。現在我們只看通過 BCP 的例子，有兩種不同的梯度零位面(zero-flux surfaces)：一為連接兩個核之間的面(interatomic surface,  $S_{AB}$ )，在此表面上找出其上最短的路徑，可表現出兩核之間電荷密度極大值的連線，此現稱為鍵結路徑(bond path, BP)；另一種梯度零位面將相鄰的兩原子隔開，如此可將一原子與其周圍的原子區別，建構出其獨立空間，因此稱其為原子表面(atomic surface,  $S_A$ )，來包圍原子，得到原子的邊界(boundary)。這仍如何前面所提的原子定義-原子是一開放系統的條件，因為在邊界上，電荷仍能自由的交換，只是滿足了總流通量為零的要求。故此我們可對分子內原子下一更完整的定義：一組包圍所定義的原子 basin 內，電荷量為一定值，若我們將其積分，就可以得到此原子所帶的總電荷量(population)；再減去原子序，就求出原子所帶的價數(charge)。

## Chapter 3 配基 bpy 電子密度分布之研究

### 3.1 DFT 理論計算

理論計算的目的除了預測未知事物外，最重要的就是與實驗數據進行比較討論。為了充分了解標的物  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ，我們先簡單從其配位基 2,2'-聯吡啶 (2,2'-Bipyridine) 著手研究，探討不同計算方式對實驗結構和電子密度的影響，再延伸到金屬錯合物。DFT 理論計算所用的程式為 Gaussian03，以下所有計算皆確認過沒有負頻(negative frequency)，其他計算上的細節詳見附錄。

#### 3.1.1 基底函數組之選擇

在這我們選用 Gaussian 基底函數組，相較於 Slater 基底函數組，其具有簡化計算量的優勢【兩個 Gaussian 函數的乘積可以寫成另一個 Gaussian 函數，計算量又以所需函數的四次方擴大】。但，由於 Gaussian 函數在原點的微分為 0，所以在描述原子核尖點 (cusp) 性質時需要數量較多的函數來模擬。由此可知，計算所使用的基底函數組如果太小將無法準確的模擬分子，靈活性 (flexibility) 不足。(雖然，現代 Gaussian 基底函數組皆以最佳化能量設計，而非模擬 Slater 基底函數組。)

但，太過完整的基底函數組 (例如：擁有太多擴散函數) 可能因為線性相關 (near-linear dependencies) 的緣故造成 SCF 收斂時的嚴重問題 (理想上是線性獨立)；也就是說，某些基底函數完全可以由其他的基底函數經由線性組合而得，那樣的話，必定會破壞分子軌域 (MOs) 的正交 (orthogonality) 條件導致數值不穩定 (numerical instabilities)，例如，某些點出現 0 為除數的情形。

為此，可利用確認波函數之穩定性這個動作來決定要使用何種基底函數組。對於 bpy 而言，經過一連串交叉測試後，發覺一旦使用 6-311G triple- $\zeta$  基底函數組或一旦添加擴散函數 (diffuse function) 在檢查時皆會出現警告訊息，顯示  $\alpha$  電子軌域係數過大，可能使得有些 post-HF 計算數值不穩定。雖然，最後並未發生

上述錯誤，但給了一個相當程度的誘因去使用更小的基底函數組。然而，加入極化函數 (polarized function) 則無此情形發生，因此決定採用 6-31G(d,p) double- $\zeta$  當作基底函數組。

部分分割 (segmented contraction) 的基底函數組 6-31G 為將 10 個初始高思函數 (primitive Gaussian) 以 (6,3,1) 分割成三個基底函數 (basis function)，由於將代表內層電子 (如：1s) 的 6 個初始高思函數綁在一起，降低了自由度，此舉會大大減低佔總能量極大的內層電子之準確性，但一般化學反應僅跟價電子有關，所以可避免計算量浪費在相對較無意義的部份。

### 3.1.2 exchange correlation functional 之選擇

DFT 基本上是精確的 (exact)，Hohenberg-Kohn 理論利用歸謬法證明由基態電子密度可推知波函數，問題在於如何得知正確 XC functional 的形式依舊是個謎。因此，現今 DFT 研究仍朝不斷提出合適的 XC functional 模型努力，從早期的 SVWN 或 SVWN5 【又稱 LDA(local density approximation)<sup>17,18</sup>】，接著是利用電子密度梯度作校正的 GGA (generalized gradient approximation) 【如 BP86、BLYP】，再來有混合 HF exchange 而成的 hybrid functional<sup>19,20</sup> 【如 B3P86、B3LYP】。現今常用 XC functional 間的差異主要在混合 HF exchange 跟 GGA correlation functional 比例的不同；HF exchange 混合的比例從 0%(BLYP) 到 50% (B2LYP<sup>20</sup>) 都有，GGA correlation 則在 100% (BLYP) 到 54% (PBELYP1W<sup>21</sup>) 之間。以下我們統一用 BP86<sup>12,22,23</sup> 系列作變化：B2P86、BP86、

BP861W (50%P86+50%VWN) 比較三者間的差異(此系列和一般常見的 XC functional 皆列在表 3-1 以清楚顯示)。

表 3- 1 各種 XC functional 間 exchange 與 correlation 組成之比例/ HF:exact Hartree-Fock exchange, S: Slater, B: Becke 88, GGA: generalized gradient approximation

DFT	exchange			correlation	
	HF	S	B	VWN	GGA
B3LYP	0.2	0.08	0.72	0.19	0.81
B3LYP*	0.15	0.13	0.72	0.19	0.81
B1LYP	0.25	0	0.75	0	1
BP86	0	0	1	0	1
B2P86	0.5	0	0.5	0	1
BP861W	0	0	1	0.5	0.5

### 3.1.2.1 對電子密度的影響

Bpy 在自然界中以反式較穩定，除非在酸性溶液下<sup>24</sup>，但，和金屬配位時則為順式，兩者間的能量差約為 30–40kJ/mol<sup>25</sup>。經由 Cambridge Structural Database(CSD)做搜尋後，我們取得反式 bpy 在 123K 之 X-Ray 單晶數據<sup>26</sup>作為實驗對照，其 R=3%算是相當可靠，並以此結構作為初始猜測 (initial guess) 在 C2h 對稱限制下做計算，可省去不少麻煩。由於我們想了解利用不同 XC functional 計算對電子密度的影響，所以接下來分別用 B2P86、BP86、BP861W

做單點 (single point) 計算，然後作電子密度差圖： $\Delta \rho = \rho$  (方法 1) -  $\rho$  (方法 2) 以直接比較。在實驗上對於電子密度的誤差值大約是  $0.1e\text{\AA}^{-3}$  (剩餘電子密度為多極模型精算與真實電子密度的差異，若等高線越多表示模型與真實密度有越大的差異，等高線的值通常為  $0.1e\text{\AA}^{-3}$ )

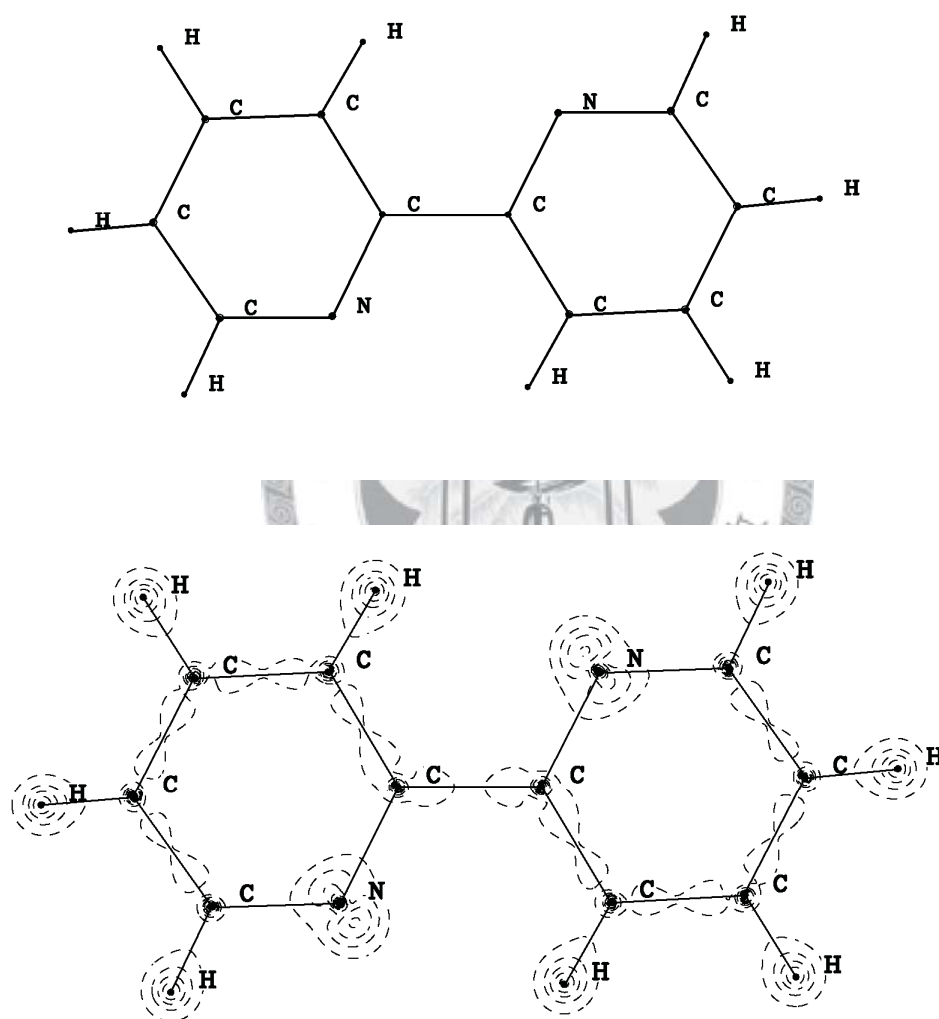


圖 3-1 反式 bpy 之電子密度差圖/ 在實驗結構，實線：正號 虛線：負號， $\Delta \rho = \rho(\text{BP86}) - \rho(\text{BP861W})$ ，等高線： $0.1e\text{\AA}^{-3}$ (上)  $0.01e\text{\AA}^{-3}$ (下)

由圖 3-1 可知，不同 correlation functional 間僅在原子核附近有約  $0.05e\text{\AA}^{-3}$

左右的差異，圖形在鍵上可說是相當乾淨，因此在更大的  $0.1e\text{\AA}^{-3}$  實驗誤差等級下更是毫無影響。

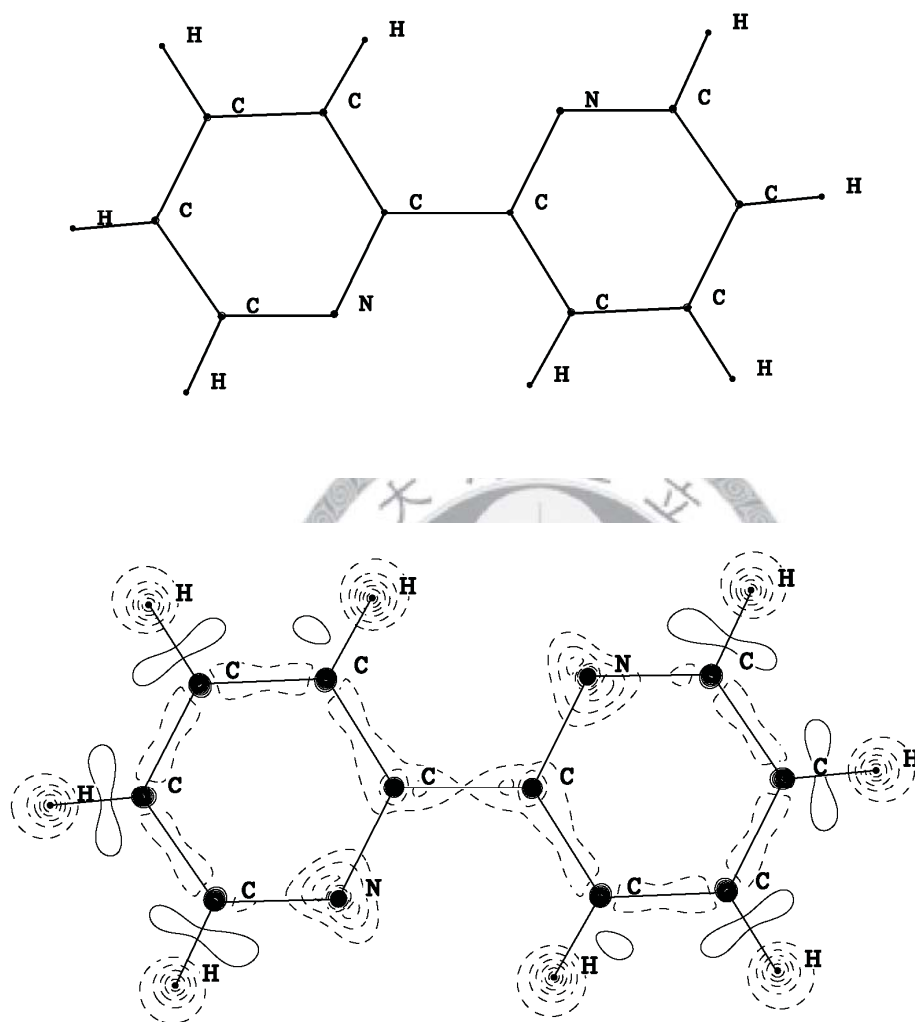


圖 3-2 反式 bpy 之電子密度差圖 /  $\Delta\rho = \rho(\text{BP86}) - \rho(\text{Becke})$ , 其餘條件同圖 3-1

甚至，連圖 3-2 也顯示相同之情況，代表即使不用 correlation functional 也無差別 (Becke 代表只用 B88 exchange functional)。DFT 不同於一般波函數法，單單 exchange functional 已達到模擬三電子關係 (three-electron correlation) 的效果，correlation functional 則模擬更高階電子關係<sup>27-29</sup>，換言之，exchange

functional 已包含大部分波函數法中 exchange 加 correlation 所得的資訊。為了方便討論，exchange 和 correlation functional 經常被分開來解釋，但其實兩者必須結合起來才有物理意義。

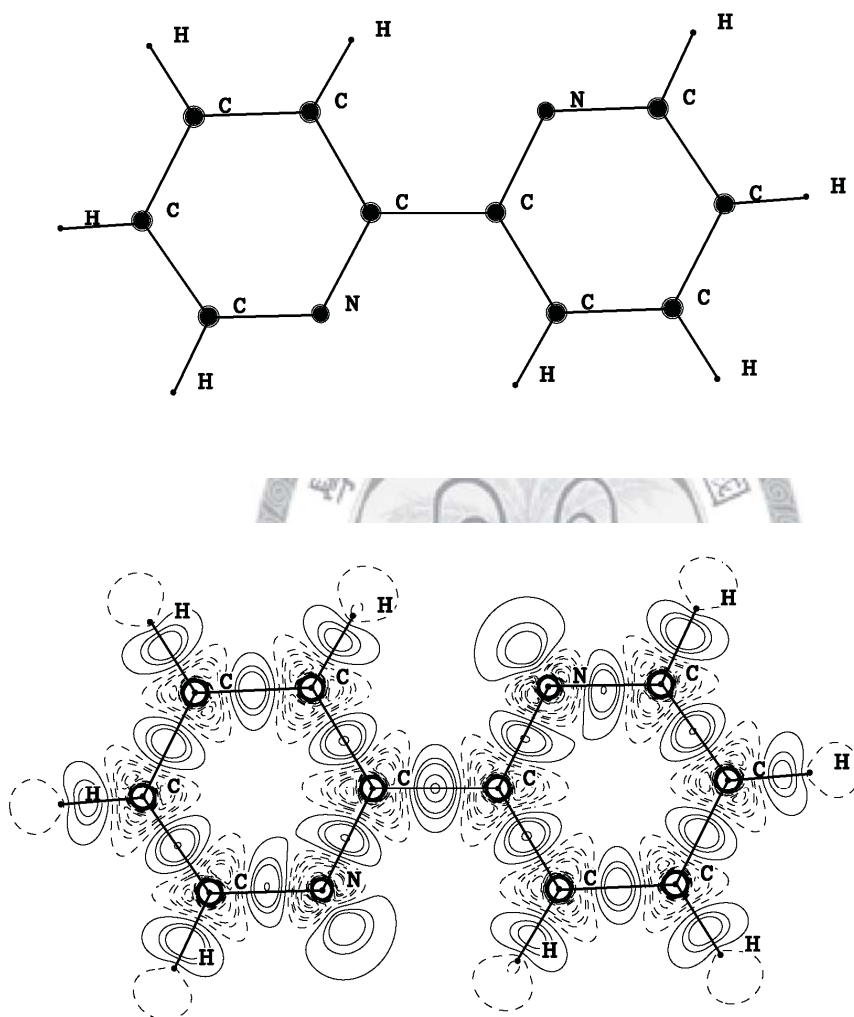


圖 3-3 反式 bpy 之電子密度差圖/  $\Delta\rho = \rho(\text{B2P86}) - \rho(\text{BP86})$ , 其餘條件同圖 3-1

由上圖 3-3(上)可得知，在  $0.1e\text{\AA}^{-3}$  等級下電子密度亦僅在原子核(不包括氫)附近有差距，在鍵上最多只到  $0.05e\text{\AA}^{-3}$  左右【由圖 3-2(下) (詳見附錄)，兩吡啶間之 C-C 橋鍵所推得】，而我們理論計算之最終  $\rho(r_c)$  值約在  $1.83e\text{\AA}^{-3}$  左右【見表 3-8】，因此誤差範圍約在  $0.05/1.83 = 2.7\%$ ，幾可忽略。至於在原子核附近的重大



差距，則是由於尖點 (cusp) 的緣故，所以其周圍電子密度有奇異點 (singularity) 的問題，造成原子核附近之電子密度大幅增加，此為典型 GGA 的 artifact【來源為數值誤差，而非有意義之物理性質】<sup>27-29</sup>。

總結來說，若要用 DFT 理論計算的結果與實驗數據做比較，使用不同 XC functional 雖無顯著差異，但在鍵結以及孤對電子的方向上的確有些許不同。這也符合一般所熟知，對於理論計算的層級而言，簡單有機分子的電子密度並不靈敏。

### 3.1.2.2 對結構的影響

由前一節我們可知在固定結構下，XC functional 對電子密度的影響十分細微，現在我們轉向分析其對於結構有何作用。同理，我們一樣用 B2P86、BP86、BP861W 三種 functional 做完全結構最佳化，得到各個鍵的最佳化鍵長。一般計算上對於鍵長的誤差值大約是  $0.01\text{\AA}$ <sup>30</sup>，若兩者算出的差異在此範圍內的話基本上可視為相同的計算結果。

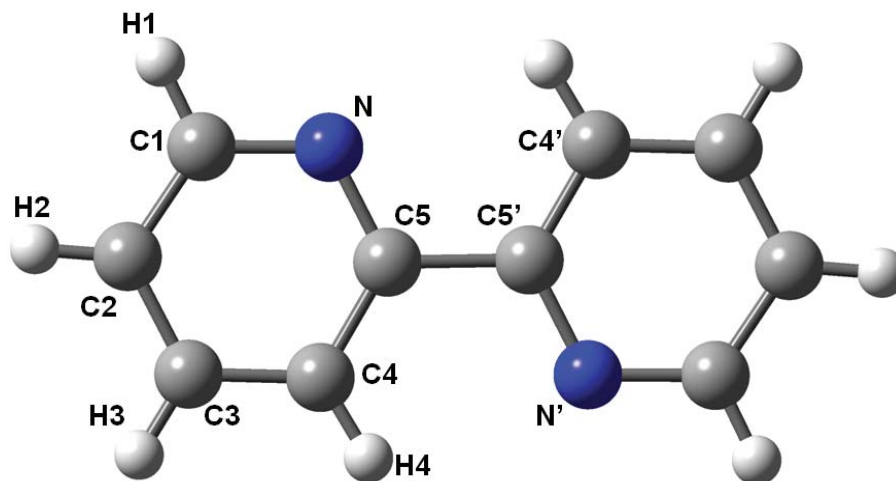


圖 3-4 反式 bpy 含原子標號之結構示意圖

表 3- 2 反式 bpy 完全結構最佳化計算之鍵長參數與鍵長差/ XC functional 分別為 BP86 和 BP861W

鍵長(A)	BP86	BP861W	鍵長差
N-C5	1.3557	1.3588	-0.0031
N-C1	1.3453	1.3471	-0.0018
C4-C5	1.4113	1.4138	-0.0025
C5-C5'	1.4931	1.4984	-0.0053
C1-C2	1.4044	1.4055	-0.0011
C2-C3	1.4034	1.4047	-0.0013
C3-C4	1.3989	1.4003	-0.0014

表 3- 3 反式 bpy 完全結構最佳化計算之鍵長參數與鍵長差/ XC functional 分別為 B2P86 和 BP86

鍵長(A)	B2P86	BP86	鍵長差
N-C5	1.3280	1.3557	-0.0277
N-C1	1.3213	1.3453	-0.0240
C4-C5	1.3900	1.4113	-0.0213
C5-C5'	1.4805	1.4931	-0.0126
C1-C2	1.3841	1.4044	-0.0203
C2-C3	1.3836	1.4034	-0.0198
C3-C4	1.3802	1.3989	-0.0187

如表 3-2 所示 BP86 和 BP861W 間的鍵長差皆小於 0.01Å，代表 GGA 與 VWN correlation functional 間的混合比例對鍵長之影響十分微小，幾可忽略。然而，從表 3-3 中可知 HF 添加的多寡影響鍵長甚鉅，也就是說 exchange 部分的重要性遠大於 correlation 部分。一般來說，GGA functional 有高估鍵長的傾向；而 HF 法則相反。表 3-3 顯示 hybrid functional (B2P86) 的鍵長皆短於 GGA functional (BP86)，亦吻合常理趨勢。

根據上述結果，我們使用三組混合不同比例 HF 的常見 XC functional：

B2P86(HF=50%)、B3P86(HF=20%)、BP86(HF=0%)作結構最佳化計算，並比較其與實驗之鍵長標準差，結果顯示 B3P86 算出的結構與實驗最吻合。

表 3- 4 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為

B2P86

鍵長(A)	B2P86	實驗	鍵長差
N-C5	1.3280	1.3440	-0.0160
N-C1	1.3213	1.3370	-0.0157
C4-C5	1.3900	1.3918	-0.0018
C5-C5'	1.4805	1.4881	-0.0076
C1-C2	1.3841	1.3812	0.0029
C2-C3	1.3836	1.3818	0.0018
C3-C4	1.3802	1.3823	-0.0021

表 3- 5 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為

BP86

鍵長(A)	BP86	實驗	鍵長差
N-C5	1.3557	1.3440	0.0117
N-C1	1.3453	1.3370	0.0083
C4-C5	1.4113	1.3918	0.0195
C5-C5'	1.4931	1.4881	0.0050
C1-C2	1.4044	1.3812	0.0232
C2-C3	1.4034	1.3818	0.0216
C3-C4	1.3989	1.3823	0.0166

表 3- 6 反式 bpy 完全結構最佳化計算和實驗之鍵長與鍵長差/ XC functional 為

B3P86

鍵長(A)	B3P86	實驗	鍵長差
N-C5	1.3404	1.3440	-0.0036
N-C1	1.3317	1.3370	-0.0053
C4-C5	1.3988	1.3918	0.0070
C5-C5'	1.4845	1.4881	-0.0036
C1-C2	1.3923	1.3812	0.0111
C2-C3	1.3916	1.3818	0.0098
C3-C4	1.3877	1.3823	0.0054

標準差： $\Sigma(BP86)=0.0178 > \Sigma(B2P86)=0.0098 > \Sigma(B3P86)=0.0077$

實驗誤差到小數第四位(3)

### 3.1.3 單點計算 V.S.最佳化結構計算

表 3- 7 不同 bpy 結構間之能量差/ a:單點計算 b:最佳化結構計算,  $\Delta E=E-E$ (將實驗結構之 C-H 鍵拉長為 1.08 Å 做單點計算)

		$\Delta E$ (kJ/mol)
C-H鍵=1.08 Å	a	0.0
實驗結構	a	186.1
完全結構最佳化	b	-2.4
部分結構最佳化	b	-0.7

就像一開始所說的，DFT 理論計算之目的最主要就是和實驗數據做分析比較，因此，計算出來的結構如能越接近實驗越好。從這個觀點來看，直接用實驗結構作單點計算較佳，亦節省計算時間甚多；但，若從能量的觀點來看，從表 3-7 可知，就算是最接近實驗結構的 B3P86 為例，其單點計算之能量也高於完全結構最佳化達約 200kJ/mol 【186.1-(-2.4)】這麼多，相信大部份的人當下一一定會

懷疑此計算結果是個激發態而非基態。

在此，我們認為能量上的重大差距應與氫原子有關，這也十分容易理解，由於 X-ray 單晶結構的精密度與原子序的平方成正比，因此像 H 這種只有一個電子的極輕原子之位置誤差會相當大，除非使用中子繞射，不然，很難確定其在空間中的位置。因此，我們做一個部分結構最佳化計算，XC functional 選 B3P86，讓所有其他原子皆固定，只允許氫原子可自由最佳化；結果也正如我們所預期的，部分結構最佳化僅僅比完全結構最佳化之能量高 $-0.7 - (-2.4) = 1.7$  kJ/mol 而已，幾乎可以忽略。

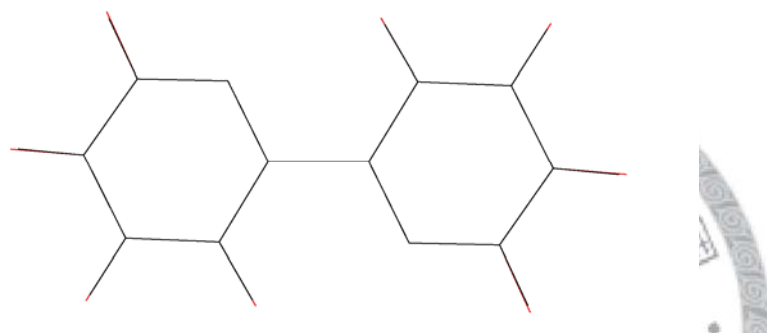


圖 3-5 反式 bpy 之結構重疊圖/ 紅色：部分結構最佳化計算 黑色：實驗

由上圖 3-5 可看出，除了 C-H 鍵之長短以外，兩者在結構上的差異細微到無法區分。從表 3-8 可知，實驗結構的四種 C-H 鍵平均鍵長約為 0.98Å，而部分最佳化結構的鍵長則為 1.08Å，事實上，1.08Å 亦是中子繞射所推得之 C-H 鍵長度。

綜合以上所述，在適當的計算下，結構最佳化所造成的巨大能量下降主要來自於氫原子，若要討論跟氫鍵有關的性質，有無結構最佳化就十分重要。在此，由於我們只關心一般有機化學鍵和金屬配基鍵，應可直接將 C-H 鍵拉長為 1.08Å 作方便省時的單點計算<sup>31</sup>，除非電子密度對於些微結構差異相當敏感【但，B3P86 算出的結構相當接近實驗】，結果亦顯示其能量只高於完全結構最佳化 2.4 kJ/mol 而已，符合我們的推論。

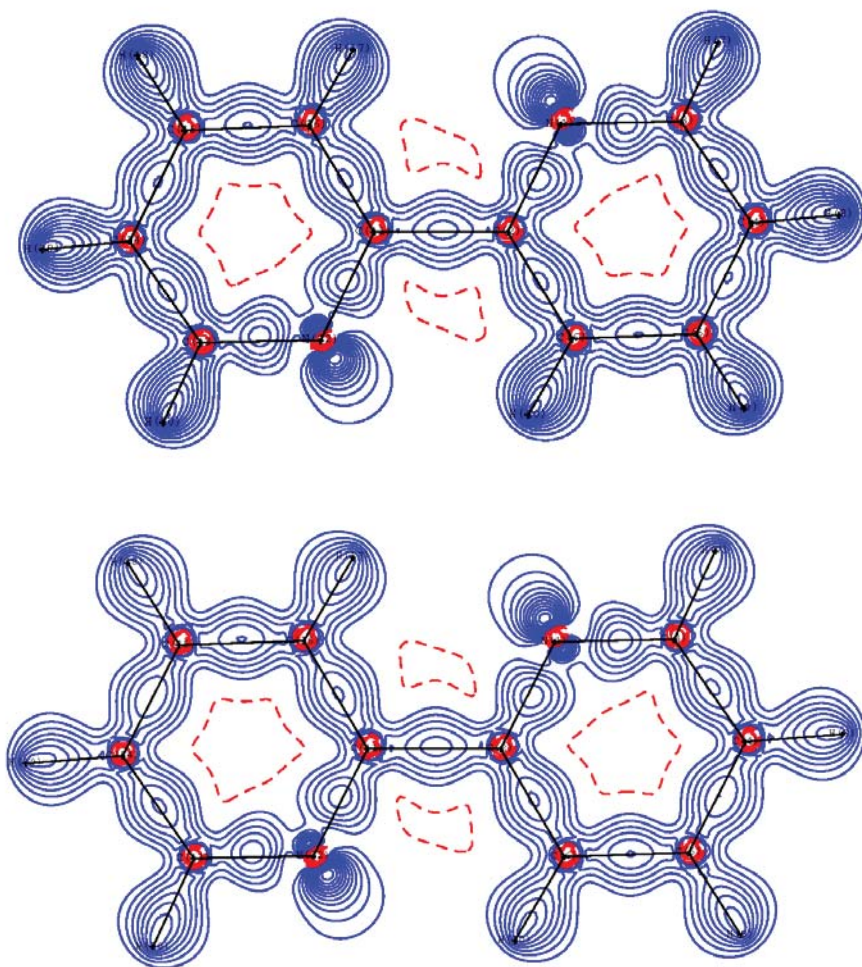


圖 3-6 反式 bpy 之理論變形電子密度/等高線： $0.1\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ，最多至 $\pm 2\text{e}\text{\AA}^{-3}$  藍實線：

正號 紅虛線：負號，(上) 單點計算 (下) 最佳化結構計算

變形電子密度為分別減去獨立基態球型電子密度，兩種計算間並無顯著差異。化學鍵上的電子密度差約為  $0.5\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ，仿先前的估計方法，可推得化學鍵之生成與否會造成兩吡啶間 C—C 橋鍵的  $\rho(r_c)$  值達  $0.5/1.83=27\%$  的偏差，遠比先前提到不同 DFT 參數所造成的  $0.05\text{e}\text{\AA}^{-3}$  誤差大的多。

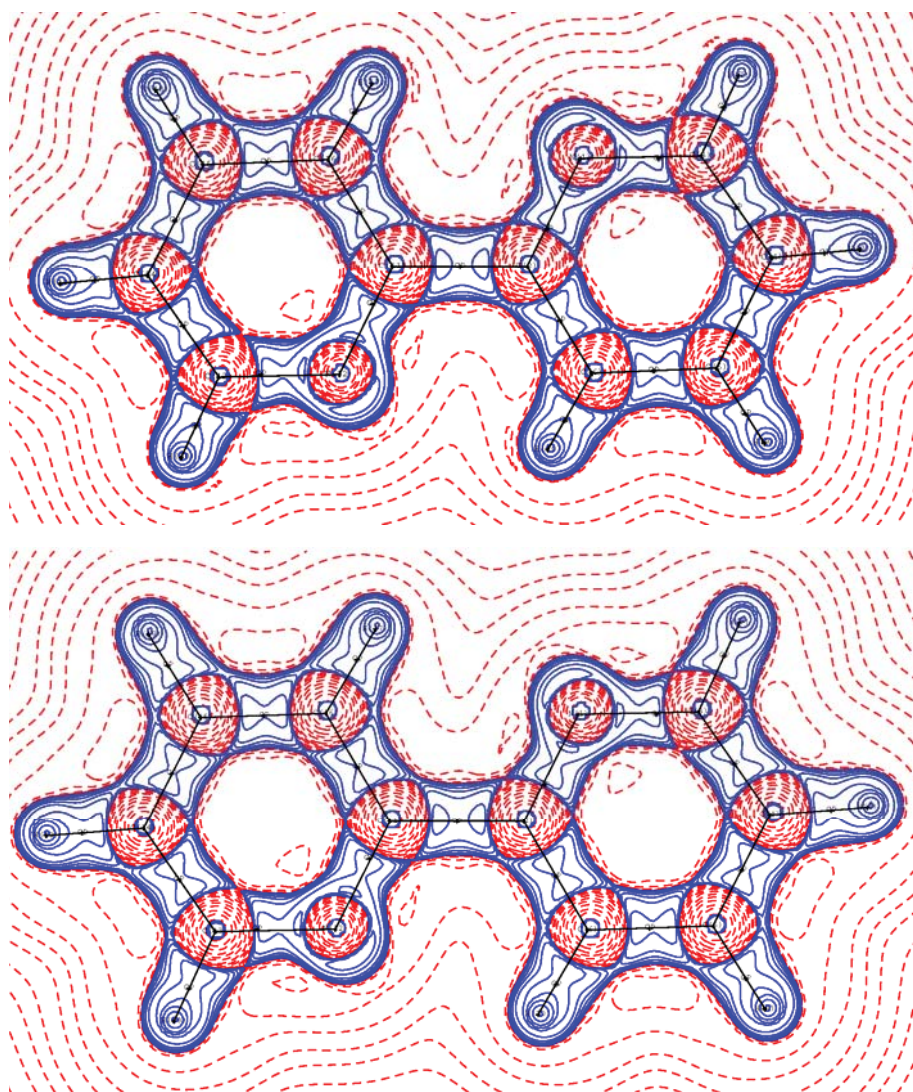


圖 3-7 反式 bpy 之理論 Laplacian/ 等高線： $(-1)^l 2^m 10^n$  ( $l=1,0; m=1\sim 3; n=-3\sim 3$ )  $e\text{\AA}^{-5}$  藍

實線：負號 紅虛線：正號, (上) 單點計算 (下) 最佳化結構計算

兩者間並無顯著差異。

表 3-8 反式 bpv 理論拓堞學性質/a: 單點計算 b: 最佳化結構計算

鍵	鍵長 (Å)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Hart/Å <sup>3</sup> )	V (Hart/Å <sup>3</sup> )	H <sub>b</sub> (Hart/Å <sup>3</sup> )	e	
N-C5	a	1.3440	0.866	0.478	2.303	-25.30	-17.64	-16.00	8.35	1.95	-5.67	-3.72	0.10
	b	1.3404	0.866	0.475	2.311	-24.77	-17.70	-16.03	8.94	2.03	-5.79	-3.76	0.10
N-C1	a	1.3370	0.869	0.468	2.307	-23.18	-17.52	-15.97	10.30	2.17	-5.96	-3.79	0.10
	b	1.3317	0.869	0.464	2.332	-22.93	-17.99	-16.11	11.16	2.27	-6.14	-3.87	0.12
C1-C2	a	1.3812	0.695	0.687	2.176	-21.98	-16.42	-13.51	7.95	0.71	-2.96	-2.25	0.21
	b	1.3923	0.699	0.693	2.129	-21.00	-15.95	-13.08	8.02	0.68	-2.83	-2.15	0.22
C2-C3	a	1.3818	0.687	0.694	2.154	-21.57	-15.95	-13.44	7.81	0.70	-2.91	-2.21	0.19
	b	1.3916	0.693	0.699	2.116	-20.79	-15.60	-13.05	7.87	0.68	-2.82	-2.14	0.19
C3-C4	a	1.3823	0.696	0.686	2.149	-21.37	-15.88	-13.32	7.84	0.70	-2.90	-2.20	0.19
	b	1.3877	0.700	0.688	2.130	-20.99	-15.71	-13.12	7.84	0.69	-2.85	-2.16	0.20
C5-C4	a	1.3918	0.708	0.684	2.134	-21.16	-15.90	-13.34	8.08	0.68	-2.84	-2.16	0.19
	b	1.3988	0.708	0.691	2.108	-20.58	-15.64	-13.09	8.15	0.67	-2.78	-2.11	0.20
C5-C5'	a	1.4881	0.744	0.744	1.831	-16.68	-13.44	-12.05	8.82	0.42	-2.00	-1.58	0.12
	b	1.4845	0.742	0.742	1.842	-16.86	-13.56	-12.13	8.83	0.42	-2.02	-1.60	0.12

Xc functional 皆為 B3P86，結果可看出兩者間具有相當的一致性，差距很小，有此結果並不意外，從先前的結論亦可推得。



表 3-9 反式 bpy(外加 CH<sub>4</sub>) 中 C-H 鍵之理論拓撲學性質 / a: 單點計算 b: 最佳化結構計算

鍵	鍵長 (Å)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Hart/Å <sup>3</sup> )	V (Hart/Å <sup>3</sup> )	H <sub>b</sub> (Hart/Å <sup>3</sup> )	e	
C1-H1	a	0.9829	0.600	0.383	2.425	-40.51	-25.13	-24.48	9.13	0.48	-3.79	-3.31	0.03
	b	1.0884	0.688	0.401	1.938	-25.38	-18.79	-18.24	11.66	0.26	-2.29	-2.03	0.03
C2-H2	a	0.9740	0.583	0.391	2.422	-39.96	-24.17	-24.02	8.22	0.58	-3.95	-3.37	0.01
	b	1.0846	0.681	0.403	1.917	-24.58	-18.07	-17.80	11.30	0.28	-2.28	-2.00	0.02
C3-H3	a	0.9873	0.600	0.387	2.369	-38.46	-23.79	-23.76	9.09	0.49	-3.67	-3.18	0.00
	b	1.0863	0.684	0.402	1.921	-24.80	-18.17	-18.03	11.41	0.27	-2.27	-2.00	0.01
C4-H4	a	0.9786	0.605	0.374	2.425	-40.68	-24.94	-24.77	9.04	0.48	-3.80	-3.32	0.01
	b	1.0833	0.692	0.391	1.940	-25.69	-18.69	-18.46	11.47	0.26	-2.32	-2.06	0.01
H <sub>3</sub> C-H	b	1.0911	0.681	0.410	1.858	-22.68	-16.84	-16.84	11.00	0.31	-2.21	-1.90	0.00

由上表可知，1.08Å 左右的 C-H 鍵與甲烷的 C-H 鍵(最簡單的 C-H 鍵)一系列的拓撲學性質十分相近。

鍵臨界點較接近氫原子，表示碳的電負度較大，吸引電子的能力較強，所以其擁有的空間較大。

$\rho$  值變大、Laplacian < 0 以及極負的 H<sub>b</sub> 值再再顯示為穩定的共價鍵。

表 3-10 順式 bpy 之拓撲學性質/a:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$  中的實驗數據 b: 以和前者相同之結構做單點計算所得數據

鍵		鍵長 (Å)	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$\rho$ ( $e/\text{Å}^3$ )	$\nabla^2 \rho$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_1$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_2$ ( $e/\text{Å}^5$ )	$\lambda_3$ ( $e/\text{Å}^5$ )	G ( $\text{Hart}/\text{Å}^5$ )	V ( $\text{Hart}/\text{Å}^5$ )	$H_b$ ( $\text{Hart}/\text{Å}^5$ )	$\epsilon$
N1-C5	a	1.3595	0.786	0.576	2.148	-17.74	-18.12	-15.02	15.40	1.37	-3.99	-2.61	0.21
	b		0.858	0.502	2.238	-25.98	-16.84	-15.25	6.11	1.60	-5.02	-3.42	0.10
N1-C6	a	1.3483	0.771	0.576	2.274	-16.61	-18.09	-15.02	16.50	1.57	-4.31	-2.74	0.20
	b		0.865	0.484	2.275	-25.22	-17.28	-15.46	7.52	1.87	-5.50	-3.63	0.12
C6-C9	a	1.3885	0.730	0.659	1.985	-14.62	-15.27	-11.69	12.34	1.14	-3.31	-2.17	0.31
	b		0.693	0.695	2.147	-21.42	-16.12	-13.30	7.99	0.69	-2.88	-2.19	0.21
C9-C10	a	1.3910	0.713	0.684	2.079	-15.13	-15.92	-12.15	12.94	1.19	-3.44	-2.25	0.31
	b		0.690	0.701	2.121	-20.87	-15.66	-13.07	7.86	0.68	-2.83	-2.14	0.20
C7-C10	a	1.3941	0.727	0.673	2.095	-15.79	-16.12	-13.55	13.88	1.17	-3.45	-2.28	0.19
	b		0.695	0.699	2.101	-20.38	-15.44	-12.84	7.91	0.68	-2.78	-2.10	0.20
C5-C7	a	1.3944	0.709	0.685	2.065	-15.56	-17.15	-11.11	12.71	1.15	-3.40	-2.24	0.54
	b		0.702	0.693	2.119	-20.76	-15.76	-13.06	8.06	0.68	-2.81	-2.13	0.21
C5-C5'	a	1.4715	0.735	0.735	1.898	-14.95	-14.84	-12.50	12.40	0.90	-2.84	-1.94	0.19
	b		0.736	0.736	1.884	-17.64	-13.97	-12.48	8.81	0.44	-2.12	-1.68	0.12

表 3-11 各種典型化學鍵之拓撲學性質 / (上)DFT 理論計算 (下)single determinant 波函數法<sup>32</sup>

系統	鍵	鍵長 (Å)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Hart/Å <sup>3</sup> )	V (Hart/Å <sup>3</sup> )	H <sub>b</sub> (Hart/Å <sup>3</sup> )	$\epsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C—C	1.2051	0.603	0.603	2.707	-27.79	-14.03	-14.03	0.27	1.93	-5.80	-3.87	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C—C	1.3281	0.664	0.664	2.343	-24.58	-17.88	-12.95	6.25	0.94	-3.60	-2.66	0.38
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C—C	1.3930	0.697	0.697	2.108	-20.57	-15.54	-12.86	7.84	0.68	-2.80	-2.12	0.21
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C—C	1.5229	0.761	0.761	1.653	-13.53	-10.77	-10.77	8.01	0.38	-1.71	-1.33	0.00
CH <sub>4</sub>	C—H	1.0911	0.681	0.410	1.858	-22.68	-16.84	-16.84	11.00	0.31	-2.21	-1.90	0.00
H <sub>2</sub> O	O—H	0.9622	0.769	0.194	2.483	-49.76	-43.98	-42.70	36.94	0.55	-4.58	-4.03	0.03
HF	F—H	0.9219	0.762	0.160	2.521	-63.11	-56.42	-56.42	49.72	0.66	-5.74	-5.08	0.00

系統	鍵	鍵長 (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Hart/Å <sup>3</sup> )	$\epsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C—C	1.317	2.448	-28.66	-19.63	-13.58	4.55	0.94	0.45
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C—C	1.386	2.205	-24.42	-17.04	-13.85	6.46	0.65	0.23
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C—C	1.527	1.703	-15.94	-11.50	-11.50	7.06	0.33	0.00
CH <sub>4</sub>	C—H	1.084	1.869	-23.58	-17.30	-17.30	11.02	0.26	0.00
H <sub>2</sub> O	O—H	0.943	2.638	-58.84	-49.78	-48.39	39.34	0.55	0.03
HF	F—H	0.895	2.728	-92.60	-69.60	-69.60	46.60	0.67	0.00

兩者皆為最佳化結構計算，基底函數組皆為 6-31G(d,p)，DFT XC functional 為 B3P86。

對於表 3-10 中，所有 N-C 鍵和 C-C 鍵而言， $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  皆為相當大之負值，造成 Laplacian 亦為負值，代表在兩核間的垂直方向上有大量電荷累積，反映在  $\rho$  值也很大，這是典型的 shared interaction，電荷被兩核所共有，由變大負值的位能密度  $V$  可知這種作用力十分穩定。對照表 3-11 中一系列之 C-C 鍵，從 C-C 三鍵( $C_2H_2$ )到 C-C 單鍵( $C_2H_6$ )可看出有鍵長越長， $\rho(r_c)$  值越小的趨勢。single determinant 波函數法的效用蠻接近 HF 法，由於其忽略電子間的作用力，因此算出的鍵長皆較 DFT 的短，正如先前所提過的用 HF 法計算容易低估鍵長。苯的 C-C 鍵理論上為共振的 1.5 鍵，其一系列拓撲學性質也介於  $C_2H_6$  和  $C_2H_4$  之間。表 3-10 中所有 C-C 鍵(除了 C5-C5' 鍵外)亦與苯環的 C-C 鍵最為接近，顯示吡啶中的 C-C 鍵亦具有芳香族的性質。兩個 N-C 鍵除了鍵長較短外，其餘性質也跟 C-C 鍵極為相近，代表也在芳香環中。其鍵臨界點較接近碳原子，表示氮的電負度較大，吸引電子的能力較強，所以其擁有的空間較大。由表 3-11 可知，一般 C-C 單鍵之  $\rho(r_c)$  值約在  $1.65e\text{\AA}^3$  而苯環上的 C-C 鍵則為  $2.11 e\text{\AA}^3$  左右，兩個吡啶間之架橋 C5-C5' 鍵其值為  $1.90 e\text{\AA}^3$  左右剛好位在兩者之間，其餘數值也是，因此我們可以確認 C5-C5' 鍵為具些許未定域化之共價單鍵。



### 3.2 拓撲學分析

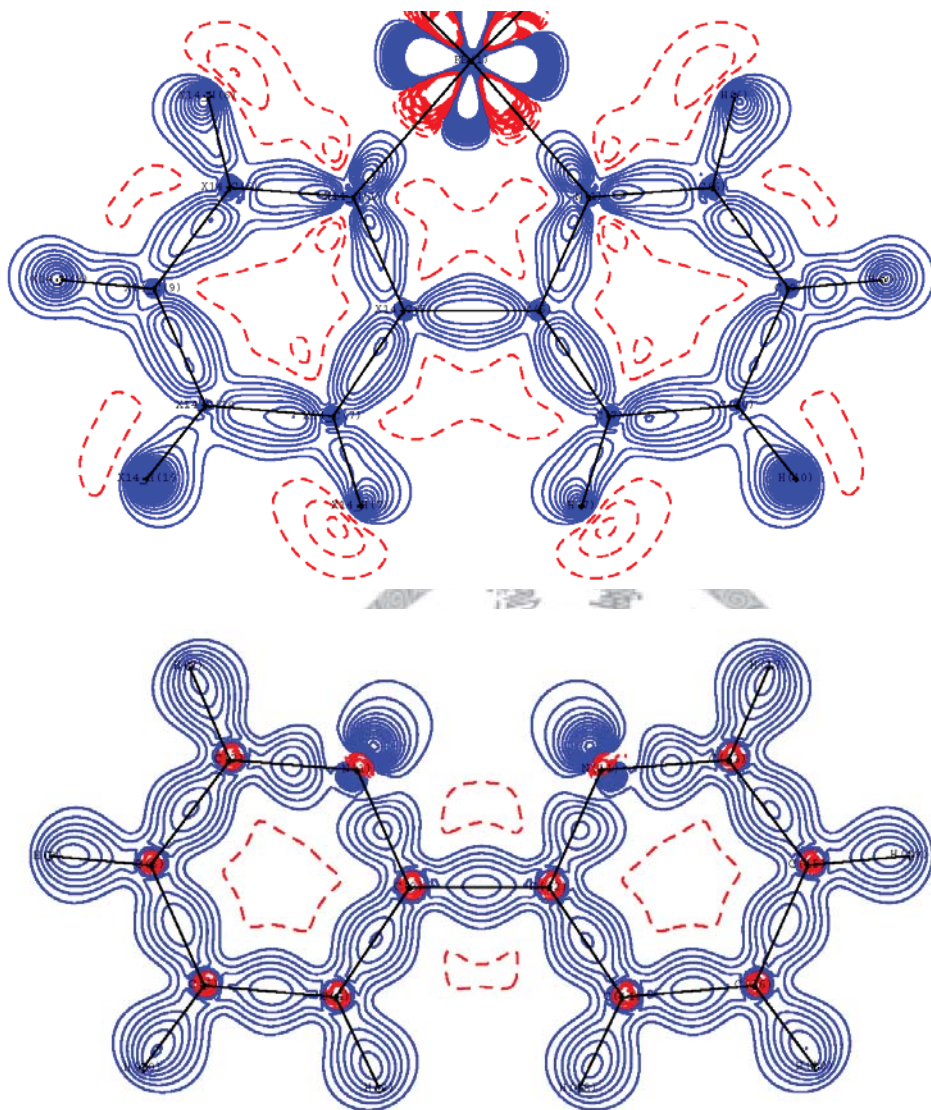


圖 3- 8 順式 bpy 之變形電子密度/ 切 py 平面，等高線：如圖 3-6（上）  
[Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>][Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(ox)<sub>3</sub>] 中的實驗圖形（下）以和前者相同之結構做單點計算所得  
圖形

在鍵結間大量電子累積代表共價鍵特性，由圖可看出 C-H、C-C 與 N-C 鍵皆然。除此之外，氮之自由電子對分佈的位置從圖中亦能清楚看到。值得注意的是兩個吡啶環上的每個 C-C 與 N-C 鍵間的電子密度高鋒大致相同，這種密度分佈的結果也說明了兩個六圓環都具有  $\pi$  電子未定域化的特性，皆不為 0 的  $\epsilon$  值亦可交互印證。

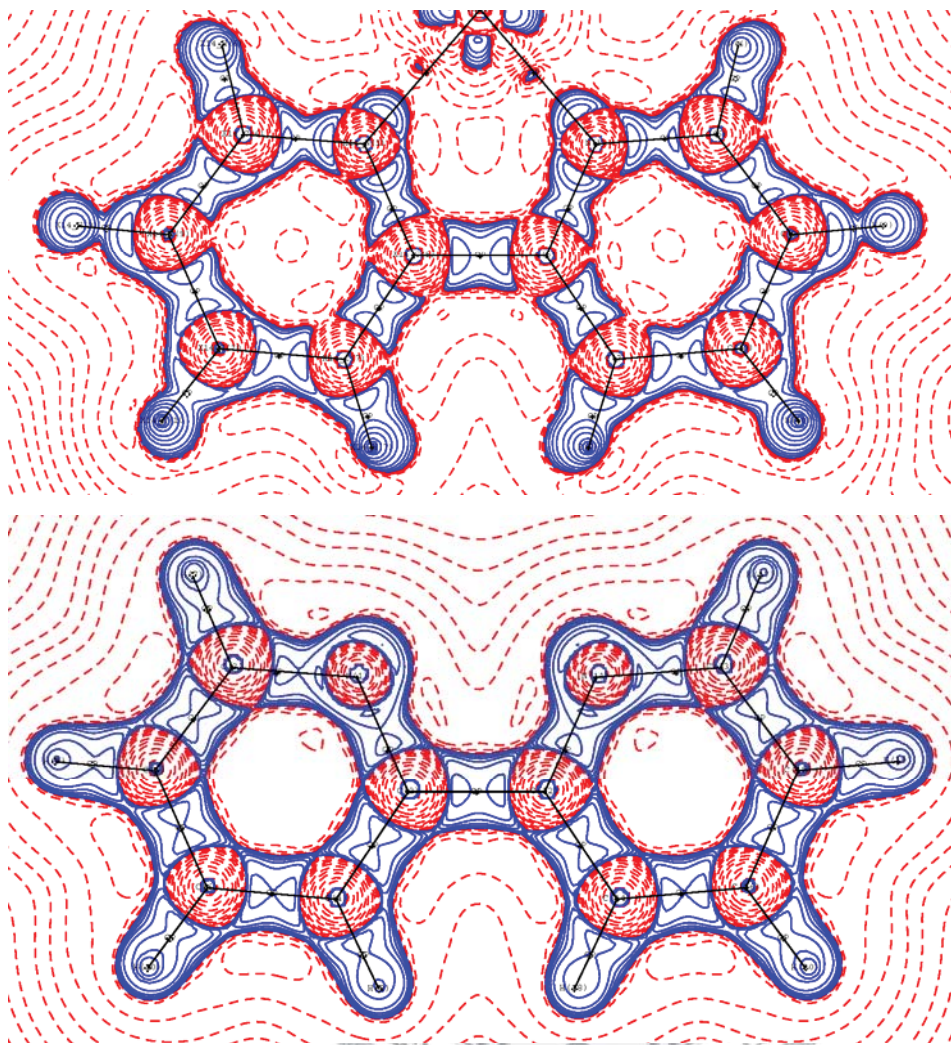


圖 3-9 順式 bpy 之 Laplacian/ 等高線如圖 3-7, 其餘條件同圖 3-8

Laplacian 則可更細微看見電子消長。

## Chapter 4 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 電子密度分布之研究

### 4.1 實驗部份

實驗部分感謝李之釗博士提供數據以俾研究分析，本論文則著重在理論計算部份並與實驗值交互比較參照。

#### 4.1.1 結構解析

表 4-1  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  在 100K 之單晶數據<sup>33</sup>

<b>Empirical formula</b>	<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{N}_6\text{C}_{36}\text{H}_{24}</math></b>
<b>Formula weight</b>	<b>900.16</b>
<b>Temperature</b>	<b>100 K</b>
<b>Wavelength</b>	<b>0.50000 Å</b>
<b>Crystal system, space group</b>	<b>Cubic, <math>P4_332</math></b>
<b>Unit cell dimensions</b>	<b><math>a = 15.3410(5)</math> Å</b>
<b>Volume</b>	<b><math>3610.40(8)</math> Å<sup>3</sup></b>
<b>Z, Calculated density</b>	<b>4, 1.156 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Absorption coefficient</b>	<b>0.291 mm<sup>-1</sup></b>
<b><math>F(000)</math></b>	<b>1272</b>
<b>Crystal size</b>	<b>0.05 x 0.04 x 0.04 mm<sup>3</sup></b>
<b>Reflections collected / unique / observed</b>	<b>6170 / 2918 / 2855</b>
<b>Completeness of data</b>	<b>99.2 %</b>
<b>Absorption correction method</b>	<b>SADABS</b>
<b>Refinement method</b>	<b>Full-matrix least-squares on <math>F^2</math></b>
<b>Data / restraints / parameters</b>	<b>2918 / 0 / 106</b>
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	<b>1.021</b>
<b>Final <math>R</math> indices [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	<b><math>R1 = 0.0270, wR2 = 0.0735</math></b>
<b><math>R</math> indices (all data)</b>	<b><math>R1 = 0.0277, wR2 = 0.0742</math></b>
<b>Largest diff. peak and hole</b>	<b>0.722 and -0.585 e.Å<sup>-3</sup></b>

上表為已做過 refinement 後之結果。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  為極高對稱度的 cubic,  $P4_332$ ，有利於大幅減少實驗所需收集之 X 光繞射數據，進而節省時間。同時擁有高自旋和低自旋兩種自旋態的特性也造成只需收集 1 組 100K 之結構即可得到兩種自旋態，不像一般自旋交叉錯合物需要解析兩種不同溫度下之結構。

#### 4.1.2 多極模型精算

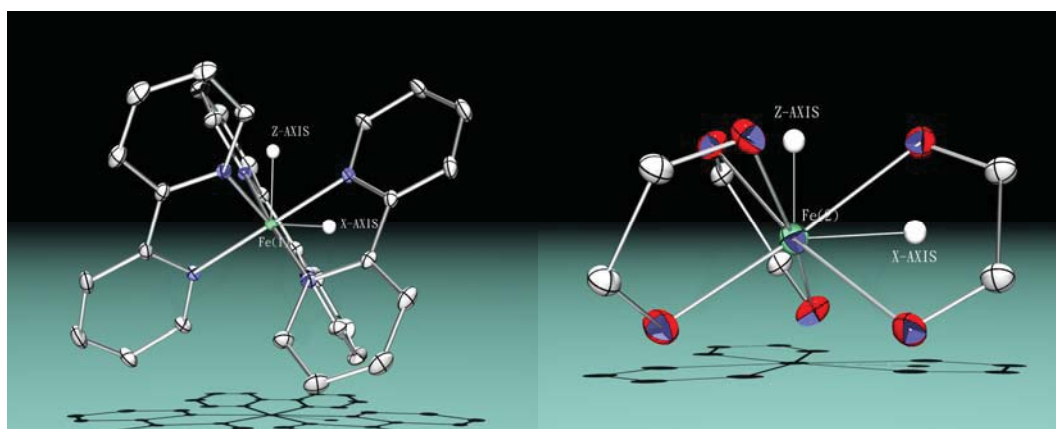


圖 4-1<sup>33</sup> 多極模型精算之座標軸設定 / (左)陽離子部分 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (右)陰離子部份 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  陽離子部分的 Fe 位於 32 site symmetry， $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  陰離子部分的 Fe 位於 3 site symmetry，但在做多極模型精算時亦將其當作 32 site symmetry，使用的程式 XD 限制  $D_3$  軸為 Z 軸，實驗數據也就以此設為座標系。只有  $P_{00}$ 、 $P_{20}$ 、 $P_{40}$ 、 $P_{43}$  四個多極項次符合 32 對稱，所以值不為 0，可以精算，算是相當的少。Fe 的模型為 +2 價 Argon core。



表 4-2 多極模型精算之相同度指標

<b>Multipolar Refinement</b>	
<b>Number of variable</b>	<b>198</b>
<b>Final <i>R</i>1 indices [<i>I</i>&gt;2sigma(<i>I</i>)]</b>	<b><i>R</i>1 = 0.0262, <i>wR</i>1 = 0.0349</b>
<b><i>R</i>2 indices [<i>I</i>&gt;2sigma(<i>I</i>)]</b>	<b><i>R</i>2 = 0.0387, <i>wR</i>2 = 0.0687</b>
<b><i>R</i> indices (all data)</b>	<b><i>R</i>1 = 0.0278, <i>R</i>2 = 0.0388</b>
<b>Goodness-of-fit</b>	<b>GOF = 6.9775</b>
<b>Nref/Nv</b>	<b>15.3737</b>

## 4.2 DFT 理論計算

### 4.2.1 低自旋態

[Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>陽離子的理論計算，同前一章 bpy 部分的測試方法，我們選擇用 6-311G(d, p)當作金屬 Fe 的基底函數，在這裡 6-31G(d, p)基底函數就會出現警告訊息，顯示對較重的金屬而言 double- $\zeta$ 當作基底函數組就太小了，不足以清楚描述 Fe 原子，配基部份則一樣使用 6-31G(d, p)，XC functional 照舊為 B3P86，許多文獻顯示這樣的方法在作結構預測十分經濟有效<sup>34,35</sup>，應納入優先考慮。在我們這兩個例子中都沒有添加擴散函數，因為效用不大，除非是 1. 外層電子的鍵結微弱，例如：陰離子、激發態 2. 計算時波函數尾端需詳盡描述，例如：極化度 (polarizability)。將 C-H 鍵拉長為 1.08 Å，整個陽離子之價數設為+2，spin multiplicity 為 1，在 D<sub>3</sub>對稱限制下做單點計算。

表 4-3 不同 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 結構間之能量差/ a:單點計算 b:最佳化結構計算,  $\Delta E = E - E(\text{將實驗結構之 C-H 鍵拉長為 } 1.08 \text{ \AA} \text{ 做單點計算})$

		$\Delta E$ (kJ/mol)
C-H鍵=1.08 Å	a	0.0
完全結構最佳化	b	-24.9
部分結構最佳化	b	-19.2
高自旋態	b	22.8

由上表可知，雖然我們的計算方式跟完全結構最佳化比起來，能量高了約 25 kJ/mol，但，部分結構最佳化(方法同前一章)之能量亦僅高了完全結構最佳化  $(-19.2) - (-24.9) = 5.7$  kJ/mol，與 bpy 的情形類似，差異在於氫原子。由於我們要研究的是 Fe-N 鍵，因此可以不用在意。

#### 4.2.2 高自旋態

由於 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 為低自旋而非自旋交叉錯合物，因此其高自旋態之實驗結構相當不容易取得(由 EXAFS fitting 解出的照光結構解析度太差<sup>36</sup>)，為此我們可用理論計算方便地模擬，將 spin multiplicity 改為 5，做完全結構最佳化即可得高自旋態。

在波函數法中，自旋污染(spun contamination):  $\langle S^2 \rangle - S(S+1)$  可當作其穩定性的指標。在 DFT 計算中，由於 Kohn-Sham determinant 優化電子密度而非波函數，自旋污染可視為多重組態 (multiconfiguration) 的指標；最高 spin multiplicity 的高自旋態和 closed-shell 的低自旋態通常可由“乾淨”的單一 determinant 波函數描述，然而，如果自旋污染  $\langle S^2 \rangle - S(S+1) > 0.15$ ，建議使用包含其他多重組態之高階

計算<sup>37</sup>。由下表可知，其值僅 0.03 而已，由於我們所求為 S=2 之最高自旋態，結果並不意外。

表 4-4  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  之自旋污染

	$\langle S^2 \rangle$	$S(S+1)$	$\langle S^2 \rangle - S(S+1)$	$\langle S^2 \rangle$ after annihilation
LS	0.00	0.00	0.00	
HS	6.03	6.00	0.03	6.00

最後，利用 spin annihilation 程序去除污染態，原理為使用投射運算子 (projection operator) 移除第一污染態 (通常其所佔份量最重)，再將剩下的波函數標準化 (normalization) 即可，從上表可知最終  $\langle S^2 \rangle$  值是 6.00，表示我們的計算結果為 S=2 之最高自旋態無誤。

#### 4.2.3 高低自旋態之比較

$\Delta E_{\text{HL}}$  = 錯合物高自旋態和低自旋態的能量差，其為判定計算結果是否為真正基態 (ground state) 的重要指標； $\Delta E_{\text{HL}}$  若在  $\pm 20 \text{ kJ/mol}$  左右為自旋交叉錯合物，若  $\Delta E_{\text{HL}} > 0$  則為低自旋，反之則為高自旋。從表 4-3 可知，我們算出的理論  $\Delta E_{\text{HL}} = 22.8 - (-24.9) = 47.7 \text{ kJ/mol}$ ，顯示  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  陽離子為低自旋態。另外，從文獻中 picosecond 吸收光譜測量  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  由高自旋 relaxation 到低自旋的實驗可推測  $\Delta E_{\text{HL}}$  約為  $40 \sim 70 \text{ kJ/mol}$ <sup>38</sup>，理論計算之  $\Delta E_{\text{HL}}$  亦在此合理範圍內，因此可確定我們的計算結果是真正的基態。一如預期，HF 混成比例的多寡對  $\Delta E_{\text{HL}}$  影響最大且成線性相關<sup>34,39,40</sup>，我們的計算結果表示混成 20% HF 的 B3P86 算蠻適合此系統。

表 4-5 高自旋態和低自旋態之結構參數/ a: 實驗<sup>33</sup> b: 理論

		Fe-N (Å)	A (°)	B (°)	Γ (°)	Σ (°)	Θ (°)
LS	a	1.9693	57.57	81.71	0.33	50.68	157.71
HS	b	2.1604	59.61	76.14	8.10	85.53	259.43

A : Fe-N 鍵和  $D_3$  軸之夾角，B :  $\angle$ N-Fe-N (NN 代表同一 bpy 中與 Fe 螯合的兩個 N)，Γ :  $\angle$ N-C5-C5' -N 之二面角，Σ : 12 個  $|\angle$ N-Fe-N-90° | 之總和，Θ : 24 個  $|\text{可能 } \theta \text{ 角}-60^\circ |$  之總和

由上表可看出當 Fe 的自旋態由低自旋變成高自旋時，結構有著顯著的變化。首先，Fe-N 鍵長增加了約 0.2Å 左右，A 角度變大代表有沿著  $D_3$  軸壓縮的現象(理想八面體為 54.74°)。Σ 和 Θ 皆為衡量扭曲程度的指標，其值越小代表越接近正八面體，也越有可能為低自旋態。Γ 值顯示了配基 bpy 的平面度，高自旋時 bpy 的平面度較差，配位能力也較弱。一系列結構上的變化皆隱含了自旋態的訊息，實為有利判別指標。皆下來即可放心拿此波函數來做一系列電子密度分析，並與實驗數據比較。

### 4.3 拓撲學分析

如前一章 bpy 的例子，我們一樣做一系列拓撲學分析。在金屬錯合物中，由於 M-L 鍵的形成會在過渡金屬周圍外加一個場，使 d 軌域電子分布不均勻，因此對其分析研究有助於了解金屬錯合物之鍵結。

#### 4.3.1 變形電子密度

由於我們現在將重心放在金屬 Fe 上，因此接下來的二維圖形切面皆為

N-Fe-N，NN 代表同一 bpy 中與 Fe 螯合的兩個 N，同時附上三維圖形以俾明瞭在空間中的情形

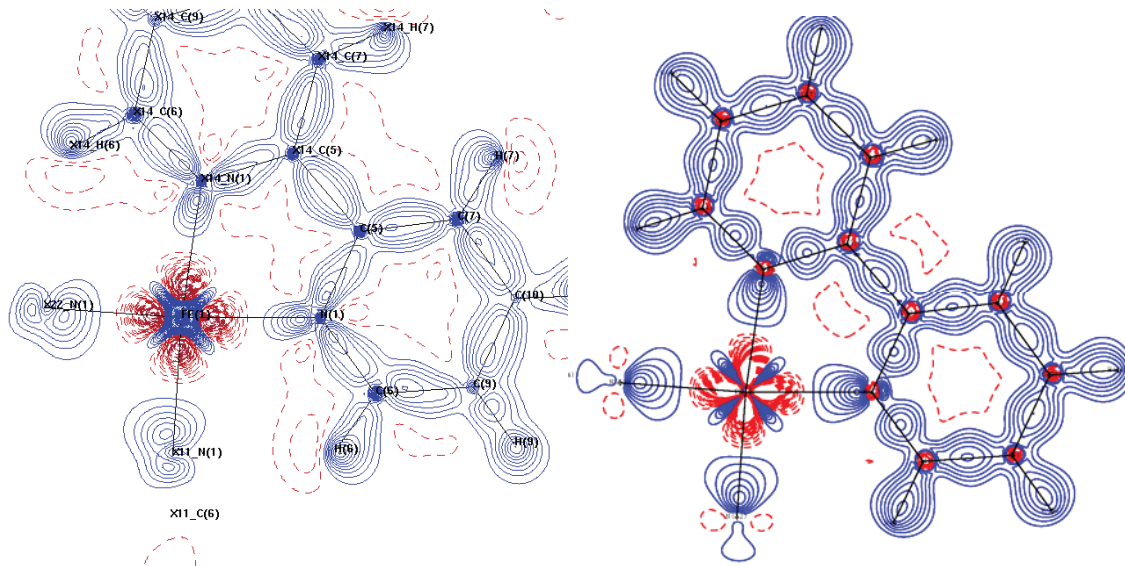


圖 4-2  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  之變形電子密度/ 切 N-Fe-N 平面，等高線如圖 3-6，(左)實驗<sup>33</sup> (右)理論

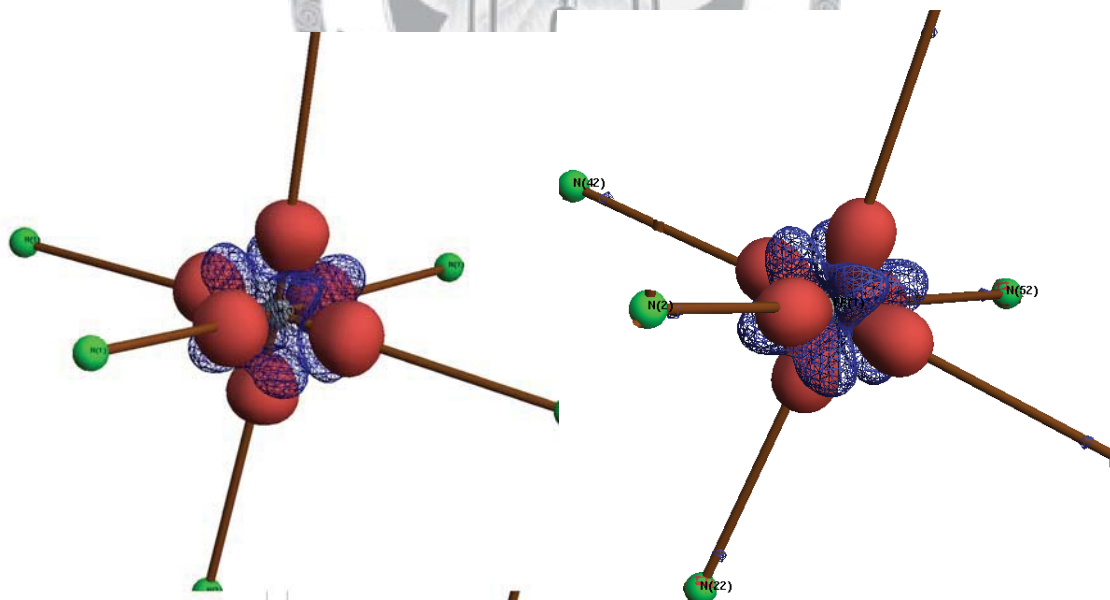


圖 4-3  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  變形電子密度之三維等值曲面/ 藍虛線： $0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  紅實體： $-0.7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ，(左)實驗<sup>33</sup> (右)理論

從圖 4-2 可知，變形電子密度圖完全顯示出結晶場論，相對於未受場作用球型

的基態 Fe 原子而言， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  的 Fe 原子在 Fe-N 方向上有電荷減少，對角線的方向上則有電荷累積，由於其為  $D_3$  對稱之分子，其他兩個 N-Fe-N 切面之圖形也與圖 4-2 相同，三者便可組合成如圖 4-3 的三維圖形，從中更可明顯看出電荷累積的方向位於空間中的 8 個角落。一言以蔽之，可輕易發現非常不均勻之 d 電子分布。

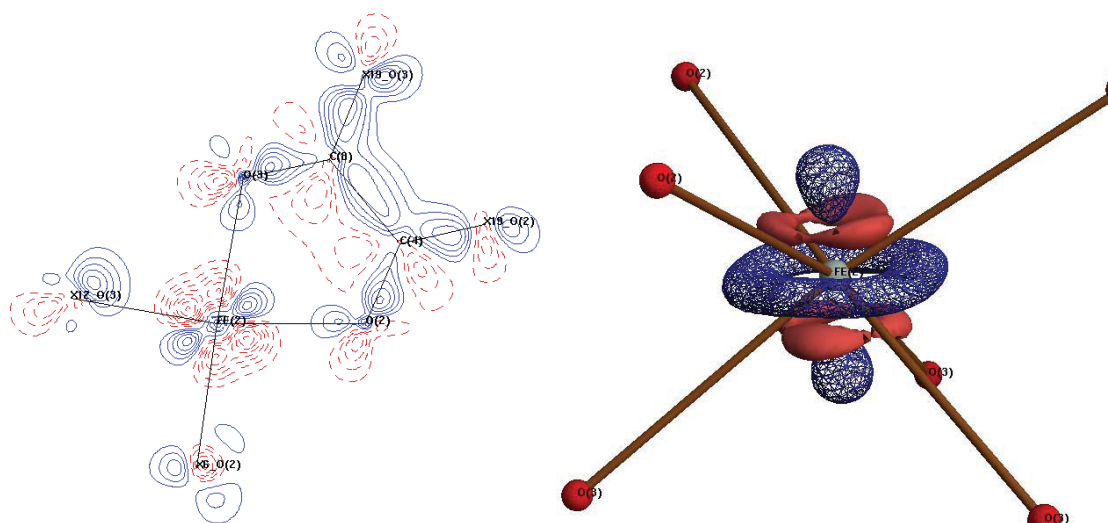


圖 4- 4  $^{33}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  之實驗變形電子密度 / (左)二維 (右)三維，其餘條件同  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$

至於  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  陰離子，其電荷不均勻的程度就顯的小了許多。

### 4.3.2 Laplacian

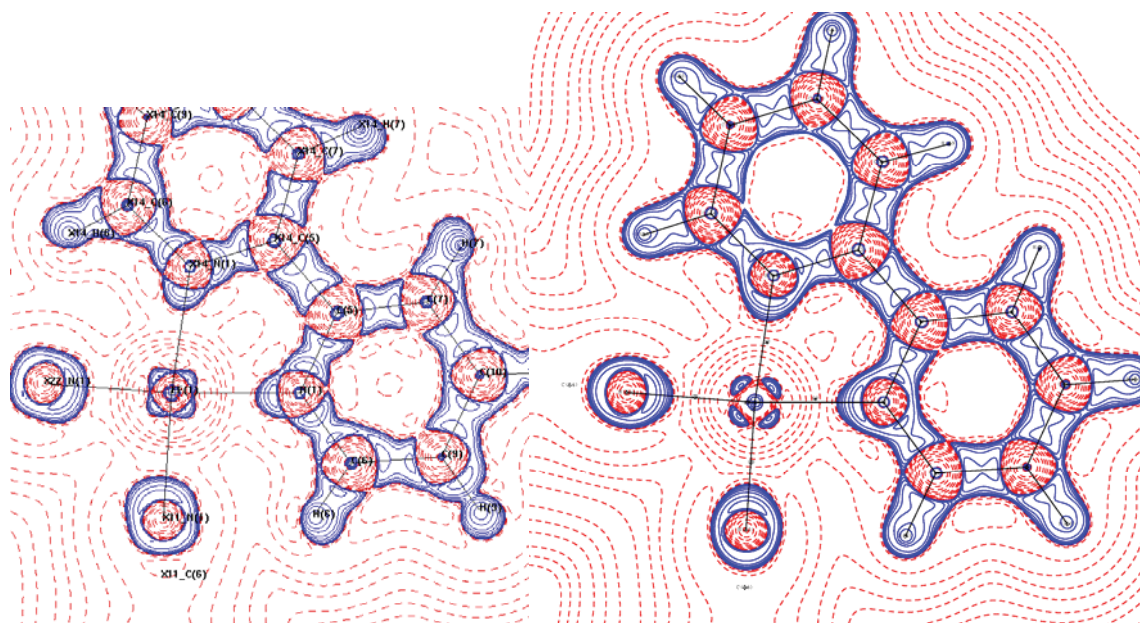


圖 4-5  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  之 Laplacian/ 切 N-Fe-N 平面, 等高線如圖 3-7, (左)實驗<sup>33</sup> (右)

理論

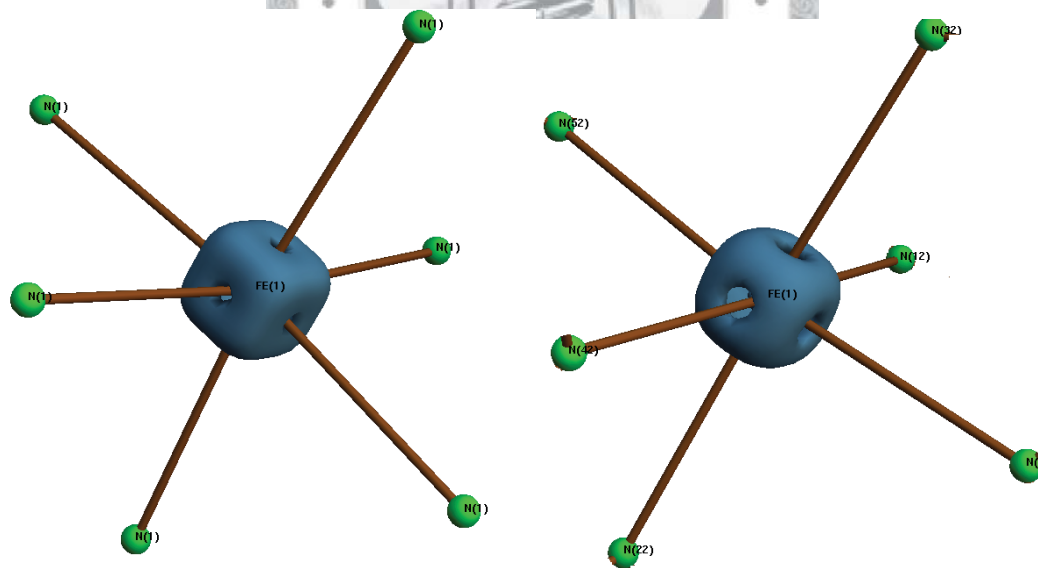


圖 4-6  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  Laplacian 之三維等值曲面/  $L = -100 \text{ eA}^{-5}$ , (左)實驗<sup>33</sup> (右)理

論

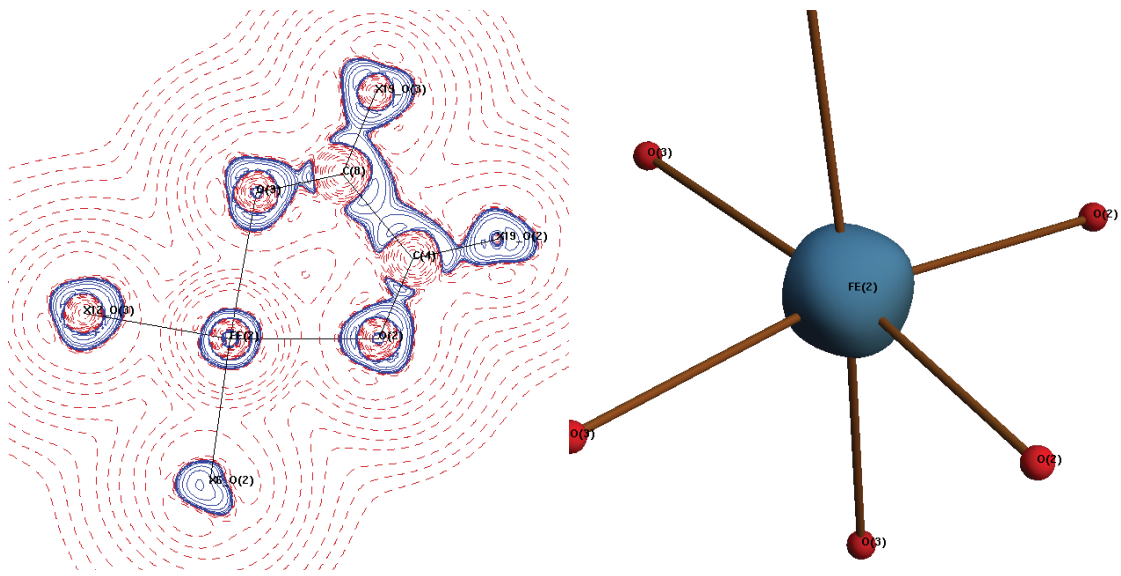


圖 4-7  $^{33}[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ 之Laplacian/(左)二維(右)三維, 其餘條件同 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$

相較於變形電子密度, Laplacian可更精細的直接看出電荷分布趨勢, 例如前述之空間中的8個角落在這裡看的更是清楚明白,  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ 陰離子部分則更顯均勻。負值的Laplacian為電荷累積的信號, 經常與 valence shell charge concentration(VSCC)的觀念相連結, 也就是下面即將提到的原子圖像。

#### 4.3.3 原子圖像

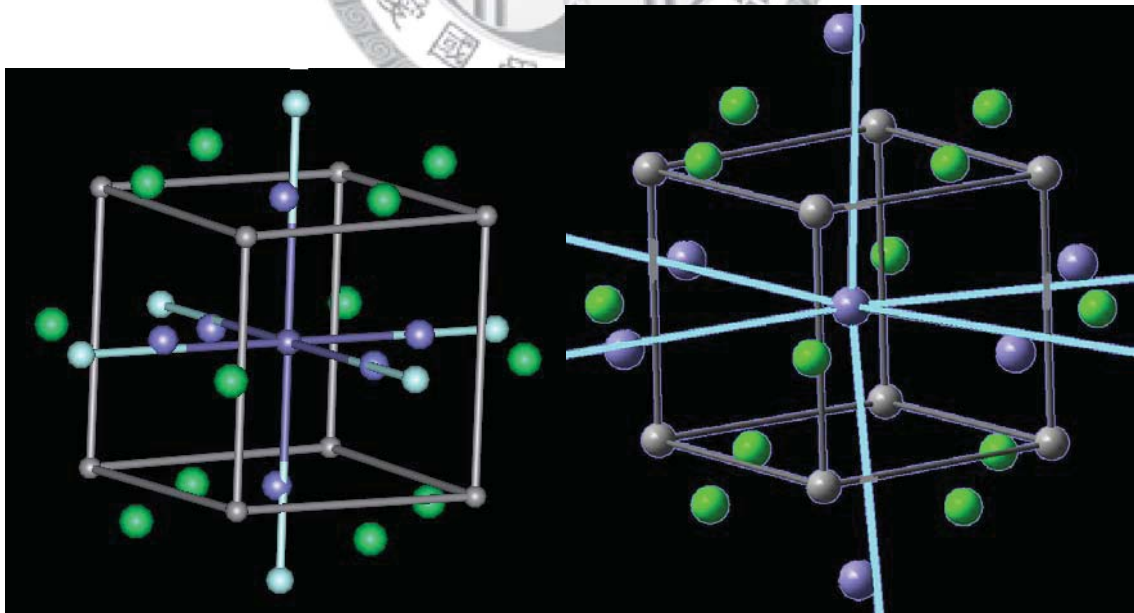


圖 4-8 原子圖像/ 灰色(3, -3):頂點(V), 綠色(3, -1):邊(E), 深藍色(3, +1):面(F), 中心Fe向外延伸的六條線指向N原子, (左)實驗<sup>33</sup>(右)理論



原子圖像為 Laplacian 的臨界點之集合，既然是電子密度三次微分為 0 之處，必然相當敏感，不管是對理論計算或是實驗而言皆然；例如，對於理論而言跟基底含數有關，而實驗部份，使用不同模型做多極精算亦有相當的機率得到不同形狀之多面體<sup>41</sup>。理論與實驗皆可畫出典型 [8, 12, 6] 立方體，符合 Euler 公式  $V+F-E=2$ 。

至於陰離子  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  的部份，實驗數據無法找到上述之臨界點，其它 Fe 之高自旋錯合物以及接近球形對稱的例子(例如： $\text{Ni}(\text{CO})_4$ )亦有相同的結果<sup>41</sup>。

#### 4.3.4 靜電荷分析

表 4-6  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  中 Fe 原子之 AIM 價數和體積/ a: 實驗<sup>33</sup> b: 理論

AIM		價數	體積( $\text{\AA}^3$ )
Fe1	a	1.57	7.91
	b	1.19	8.69
Fe2	a	1.47	11.24

根據 AIM 理論，每個原子都有其開放空間，在此邊界上電荷密度的流通率為 0，這就是 atomic basin，此空間中的電荷則歸給原子。由上表我們可看出，總電子數相近的 Fe1 和 Fe2 體積卻有相當差距，顯示 Fe1 所受到的結晶場比較強，壓縮了其在空間中的分布，這點由 Fe1-N 鍵長=1.9693(8) $\text{\AA}$  < Fe2-O 鍵長=2.1175(8) $\text{\AA}$  亦可看出端倪。下圖為 atomic basin 在空間中之示意圖。

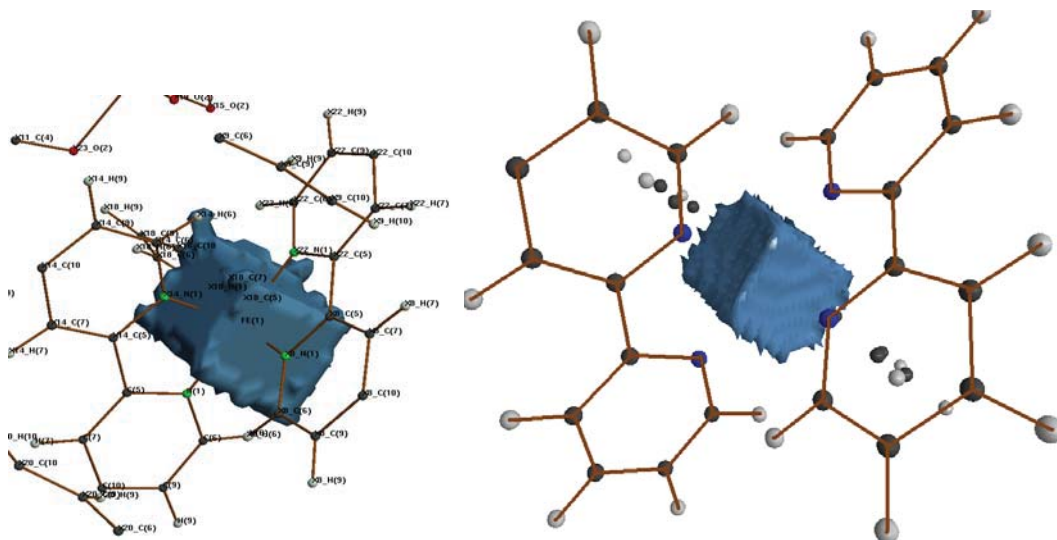


圖 4-9  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  中 Fe 的 atomic basin/ 體積= $7.91\text{\AA}^3$ (實驗)<sup>33</sup>,  $8.69\text{\AA}^3$ (理論)

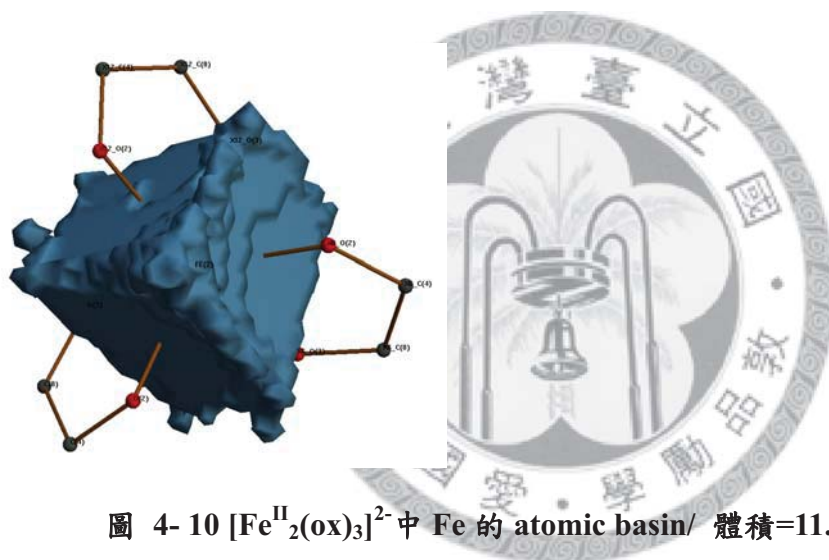


圖 4-10  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$  中 Fe 的 atomic basin/ 體積= $11.24\text{\AA}^3$ (實驗)<sup>33</sup>

#### 4.3.5 鍵臨界點性質

表 4-7 各種 Fe-N 鍵之拓撲學性質

鍵		鍵長 (Å)	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$\rho$ (e/Å <sup>3</sup> )	$\nabla^2\rho$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_1$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_2$ (e/Å <sup>5</sup> )	$\lambda_3$ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Harr/Å <sup>3</sup> )	V (Harr/Å <sup>3</sup> )	$H_b$ (Harr/Å <sup>3</sup> )	e
Fe1-N1	a	1.9693	0.926	1.046	0.510	8.96	-1.69	-1.12	11.77	0.68	-0.73	-0.05	0.50
	b		0.929	1.043	0.613	12.36	-2.00	-1.44	15.80	0.95	-1.04	-0.09	0.39
Fe1'-N1	b	2.1604	1.038	1.122	0.431	6.64	-2.14	-1.57	10.35	0.50	-0.53	-0.03	0.36
Fe-N <sub>abpt1</sub>	a	1.999	0.944	1.057	0.543	10.15	-2.52	-2.32	14.99	0.76	-0.82	-0.06	0.09
Fe-N <sub>abpt2</sub>	a	1.984	0.948	1.041	0.565	11.13	-2.79	-2.52	16.45	0.83	-0.88	-0.05	0.11
Fe-N <sub>scn</sub>	a	1.951	0.943	1.007	0.559	11.45	-2.52	-2.34	16.31	0.84	-0.88	-0.04	0.08
Fe'-N <sub>abpt1</sub>	a	2.216	1.062	1.156	0.321	6.28	-1.58	-1.58	9.44	0.41	-0.39	0.02	0.00
Fe'-N <sub>abpt2</sub>	a	2.152	1.044	1.111	0.371	7.39	-1.95	-1.90	11.24	0.50	-0.48	0.02	0.03
Fe'-N <sub>scn</sub>	a	2.112	1.041	1.072	0.385	7.94	-2.07	-1.95	11.95	0.53	-0.51	0.02	0.06
Co-N	a	1.902	0.938	0.970	0.742	10.89	-4.20	-3.85	18.95				0.09
	b		0.874	1.030	0.507	17.49	-2.43	-2.19	22.10				0.11

a: 實驗 b: 理論

第一到三列: [Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>][Fe<sup>II</sup>(ox)<sub>3</sub>]<sup>83</sup>; Fe1 為低自旋態, Fe1' 為高自旋態

以下: [Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sup>42</sup>; Fe 為低自旋態, Fe' 為高自旋態

最後一列: [Co(N<sub>8</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>43</sup>

表 4-8 各種 Fe-O 鍵之實驗拓撲學性質

鍵	鍵長 (Å)	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	ρ (e/Å <sup>3</sup> )	∇ <sup>2</sup> ρ (e/Å <sup>5</sup> )	G (Harr/Å <sup>3</sup> )	V (Harr/Å <sup>3</sup> )	H <sub>b</sub> (Harr/Å <sup>3</sup> )	G/ρ	ε
Fe-O1	2.1146	1.050	1.068	0.394	6.78	0.49	-0.50	-0.01	1.24	0.07
Fe-O2	2.1204	1.041	1.087	0.375	6.61	0.47	-0.47	0.00	1.25	0.30
Fe1 <sup>III</sup> -O1	1.8500	0.947	0.903	0.750	15.77	1.24	-1.37	-0.13	1.65	0.06
Fe2 <sup>III</sup> -O1	1.8590	0.946	0.913	0.810	16.70	1.35	-1.52	-0.17	1.67	0.06
Fe3 <sup>II</sup> -O1	1.9940	1.025	0.969	0.600	12.58	0.92	-0.97	-0.05	1.53	0.03
Fe1 <sup>III</sup> -Oe	2.0200	1.024	0.999	0.500	10.90	0.77	-0.76	0.01	1.54	0.07
Fe2 <sup>III</sup> -Oe	2.0530	1.039	1.022	0.460	9.80	0.68	-0.67	0.01	1.48	0.04
Fe3 <sup>II</sup> -Oe	2.1000	1.069	1.047	0.400	7.90	0.54	-0.53	0.01	1.35	0.08
Fe1 <sup>III</sup> -O	2.1180	1.058	1.060	0.430	8.65	0.60	-0.60	0.00	1.40	0.06
Fe2 <sup>III</sup> -O	2.1100	1.062	1.049	0.410	8.46	0.58	-0.57	0.01	1.41	0.02
Fe3 <sup>II</sup> -O	2.1490	1.073	1.076	0.350	6.95	0.47	-0.45	0.02	1.34	0.07
Co <sup>II</sup> -O	2.2850	1.127	1.161	0.279	4.24					0.03

第一到二列：[Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>][Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(ox)<sub>3</sub>]<sup>88</sup>，以下：[Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O<sup>44</sup> O1：三個 Fe 所連接的中心氧 Oe：CH<sub>2</sub>ClCOO

之羧基 O：水，最後一列：[Co(N<sub>8</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>43</sup>

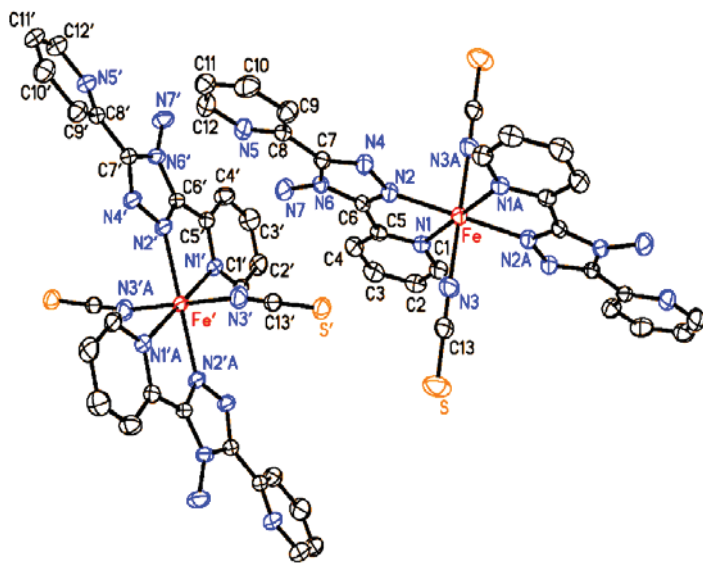


圖 4-11 *trans*-[Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] polymorph D<sup>42</sup>

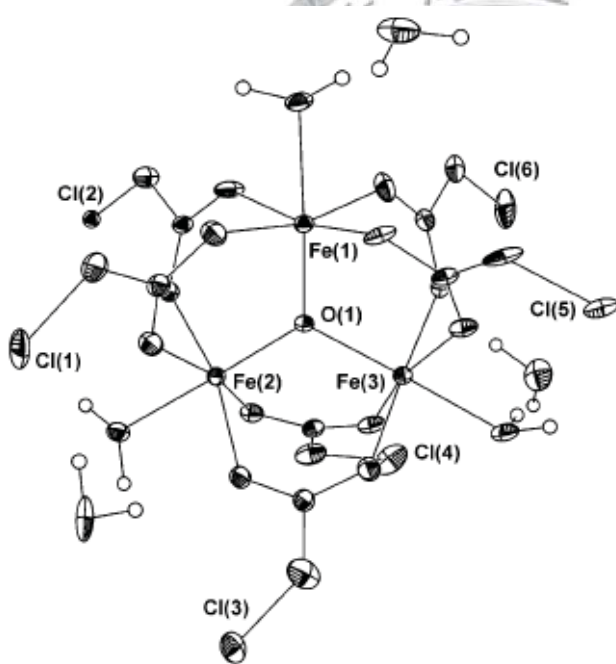


圖 4-12 [Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>ClCOO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] · 3H<sub>2</sub>O<sup>44</sup>

首先，[Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>之 Fe-N 鍵長約為 1.97Å 為典型低自旋態之鍵長(參見已知結構[Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>])，Fe-N(芳香環)鍵長皆在 1.98Å 左右(Fe1-N1=1.9693Å、Fe-N<sub>abpt1</sub>=1.999Å、Fe-N<sub>abpt2</sub>=1.984Å)<sup>45</sup>，然而，Fe-N<sub>SCN</sub> 鍵長就只有 1.95 Å 左右，顯示

出鍵長的確為分析 M-L 鍵之最重要指標之一。Fe-N 鍵之鍵臨界點偏向金屬，表示氮佔有較大的原子空間， $\rho$  值偏小和 Laplacian  $> 0$ ，乍看有點像 close-shell interaction，但其  $H_b$  值顯示了些許共價的特性，因此 Fe-N 鍵應為極性共價鍵較適當。當自旋態由低自旋變成高自旋時，Fe-N 鍵長就增加了約 0.2 Å 左右， $\rho$  值也從  $0.55 e/\text{Å}^3$  左右降到約  $0.35 e/\text{Å}^3$  左右，這是由於鍵長變長，電子可分布之空間變大之緣故。Laplacian 的值減少不少， $\lambda_3$  為主要貢獻<sup>46,47</sup>，由於  $\lambda_3$  代表兩核方向間的電子密度曲率，在鍵長變長後其曲率便小亦十分合理。最後我們由  $H_b$  值從  $-0.05 \text{ Har}/\text{Å}^3$  左右變成正  $0.03 \text{ Har}/\text{Å}^3$  左右得知 Fe-N 鍵之強度變弱不少，亦符合自旋態由強場低自旋變成弱場高自旋的現象。

至於 Fe-O 鍵，我們找了一十分特殊的錯合物  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>44</sup> 來做比較。其為由中心 O1 架橋連接三個 Fe 之結構，其中兩個 Fe1 和 Fe2 為三價，另一個 Fe3 為二價，三者皆為高自旋，每個 Fe 還另外和一個水分子配位。我們可以看到在其三種 Fe-O 鍵中，由於三價的 Fe 其吸引力比二價強，因此三價 Fe-O 鍵比起二價 Fe-O 鍵，鍵長要短些。 $\rho$  值都大了至少  $0.05 e/\text{Å}^3$  以上， $V$  值更小，共價程度增加。至於離子性方面，Laplacian 值和  $G/\rho$  皆比較大，表示離子性亦較強。三種二價 Fe-O 鍵的性質皆十分相近 [(Fe-01、Fe-02)、 $\text{Fe}^{3\text{II}}\text{-Oe}$ 、 $\text{Fe}^{3\text{II}}\text{-O}$ ]，除了水當配基的  $\text{Fe}^{3\text{II}}\text{-O}$  鍵，鍵長長了些， $\rho$  值也小了些，因此鍵強也較弱了些。最後，讓我們看看表中每個數值皆和一般 Fe-O 鍵相差甚遠的三個 Fe-01 鍵， $\text{Fe}_3\text{O1}$  的四個原子核事實上在同一個平面上，但從拓撲學的角度 (VSCC) 卻意外發現：中心 O1 其實呈現  $sp^3$  四面體的電子分布，這是單從結構無法想像出來的，在這裡我們又再次見識到拓撲學的威力。

#### 4.3.6 d 軌域之電子數分析

表 4-9 結晶場論假設之八面體場的 d 軌域電子數分析(包含低自旋和高自旋)

d電子	座標系	d(z <sup>2</sup> )	%	d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	%	d(xy)	%	d(xz)	%	d(yz)	%
LS	O <sub>h</sub>	0.00	0.0	0.00	0.0	2.00	33.3	2.00	33.3	2.00	33.3
HS		1.00	16.7	1.00	16.7	1.33	22.2	1.33	22.2	1.33	22.2
LS	D <sub>3</sub>	2.00	33.3	1.33	22.2	1.33	22.2	0.67	11.1	0.67	11.1
HS		1.33	22.2	1.22	20.4	1.22	20.4	1.11	18.5	1.11	18.5

表 4-10 [Fe<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>][Fe<sup>II</sup>(ox)<sub>3</sub>]之 d 軌域電子數分析/a: 實驗<sup>33</sup> b: 理論

d電子	座標系	d(z <sup>2</sup> )	%	d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	%	d(xy)	%	d(xz)	%	d(yz)	%
[Fe <sup>II</sup> (ox) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	a	1.55	27.1	1.35	23.6	1.35	23.6	0.73	12.8	0.73	12.8
	b	1.57	27.6	1.19	20.9	1.19	20.9	0.87	15.3	0.87	15.3
[Fe <sup>II</sup> (bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	a	1.93	29.0	1.39	20.9	1.39	20.9	0.97	14.6	0.97	14.6
	b	0.54	8.1	0.53	7.9	1.88	28.2	1.84	27.7	1.87	28.1

實驗的各個 d 軌域之電子數是由 X 光多極模型精算求得，而多極模型的參數與如何選擇區域座標系統(local coordination system)有關<sup>48</sup>。對於一般高對稱度的分子來說，座標軸的選擇相當顯而易見；例如：八面體分子的 XYZ 軸就座落在配基方向上，四面體分子則選擇平分配基的反四轉軸。然而，若金屬部份相對於理想對稱有些歪曲或分子本身就是低對稱度時，座標系統的選擇就十分多樣化，端看要用何種標準來分析解釋數據。在這裡要特別強調，不論我們如何選擇座標系統，空間中總電子密度的分布並不隨之改變，只會影響到從什麼角度來解釋 d 電子分布。

首先，我們從最簡化的例子—結晶場論假設之八面體場的情況開始分析，探討不同座標系的影響。方法是利用 angular overlap model(AOM)簡單估計出 d 軌域間分裂的程度進而推算出各個 d 軌域之電子數(詳見附錄)。

由表 4-9 可觀察出，對於  $d^6$  組態低自旋來說， $D_3$  座標系下的 5 個 d 軌域間之電子數範圍明顯較  $O_h$  座標系的小(11~33% V. S. 0~33%)，表示 d 電子較均勻的“分配”在 5 個 d 軌域間，原因就是在此種座標系下 d 軌域間分裂的程度會大幅減弱，造成即使是在強場的環境中也“好像”在弱場一樣。事實上，對於  $D_3$  座標系下的 5 個 d 軌域來說，場的總強度並沒有減弱(一樣由相同的 6 組配基作用)，只是因為角度的關係作用力較分散，使場看似較均勻。至於對高自旋態而言，兩種不同的座標系的 d 軌域電子數之範圍差異很小，由於其電子分布原本就相對均勻，座標系的選定對其影響不大也相當合理。

接下來讓我們將目標拉回到一開始有點小疑問的錯合物  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  上。表 4-10 中  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  之實驗值第一眼乍看之下，會認為兩個 Fe 皆為高自旋態，但經由前面的討論，我們知道在  $D_3$  座標系下的比較基準與  $O_h$  並不相



同，在與表 4-9 比較後，發覺反倒是陽離子 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 較接近高自旋，而陰離子 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ 較靠近低自旋，結果更為離譜(與從光譜、結構和一系列拓撲學分析所得之結果不同)。由程式 NBO 算出的 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之理論值比起實驗值來說較接近低自旋態，但還是不太容易分辨。由上述這個例子我們可得知，若沒選擇適合的座標系，單從 d 軌域電子數分析來判斷自旋態的話，不僅不方便，還可能犯下嚴重的誤判。

那麼座標軸到底該如何選擇呢？由於我們的主要目的是藉由 d 軌域電子數來區分金屬錯合物的磁態(spin state)，究竟是高自旋還是低自旋。根據結晶場論，配基上的孤對電子會排斥對應到軌域，造成此軌域能量升高及電子分布減少，除非是結晶場很弱的情況下。因此，將 XYZ 三個軸設在平行配基的方向上應最能符合我們的需求，就像八面體分子的例子一樣。然而，在我們的標的物 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$ 中，多極模型精算的程式 XD 限制  $D_3$  軸為 Z 軸，實驗數據也只好根據此座標系精算。理論計算單分子就沒有這樣的困擾，我們可以隨意的將座標系轉換成類  $O_h$  座標系做計算。從表 4-10 中  $O_h$  座標系之計算結果，我們就可一眼看出 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之 d 電子分布為低自旋。

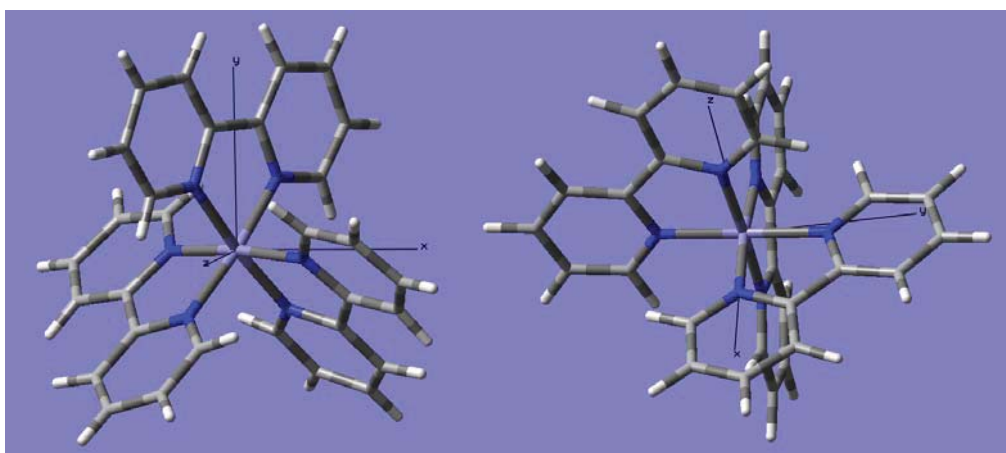


圖 4-13  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  理論計算之座標軸設定 / (左) $D_3$  座標系 (右)類  $O_h$  座標系

## Chapter 5 結論

本篇論文主要分成兩大部分，第一部份為配基 bpy(反式)的討論，先從簡單的分子著手，研究不同 DFT 理論計算方法對電子密度和結構的影響，以利於和實驗數據比較參照。結果顯示 6-31G(d,p)符合數值穩定的條件，為適合的基底函數。對於不同 XC functional 而言，混成 exact HF exchange 比例之多寡對結果的影響遠大於 correlation 部分，單單 DFT exchange 部份已可模擬一般波函數法中大部分的資訊。電子密度的部份，在化學鍵上的差異皆小於  $0.1e\text{\AA}^{-3}$  的實驗誤差範圍，對於鍵性分析而言影響不大。結構的部分，用 B3P86 XC functional(HF=20%)算出的最佳化結構與實驗最為接近，因此決定採用。用實驗結構做單點計算和最佳化結構計算間的差異主要來自於氫原子，使用前者較方便省時。最後用上述方法得出一系列拓撲學性質與實驗比較，兩者大致吻合，bpy 中的 C-H、C-C 與 N-C 鍵皆為共價鍵無誤。

第二部份則探討  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  陽離子，計算同前述之方法為 B3P86/Fe: 6-311G(d,p), N C H: 6-31G(d,p)做單點計算，一樣算出一系列拓撲學性質與  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  實驗數據比較，兩者顯示出相當的一致性。從變型電子密度和 Laplacian 圖形中可清楚看出在 6 個 Fe-N 方向上有電荷減少，在距離 6 個 Fe-N 最遠之三維空間中的 8 個角落則有電荷累積，原子圖像為 [8, 12, 6] 立方體更可加強映證此點。藉由鍵臨界點之  $\rho$  和  $\nabla^2 \rho$  以及總能量密度  $H_b$  可得知 Fe-N 鍵為較 Fe-O 鍵強的極性共價鍵。綜合以上所述， $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  陽離子應為低自旋無誤。d 軌域之電子數分析上的小疑問其原因則是出在座標軸的選擇上，由於晶體  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3][\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{ox})_3]$  中的 Fe 位於 32 site symmetry 上，多極模型精算程式 XD

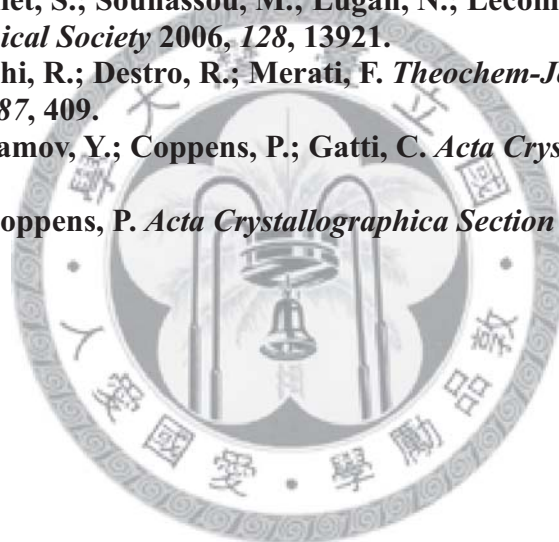
限制  $D_3$  軸為  $Z$  軸，我們由 Angular overlap model 估計出在這種座標系下  $d$  軌域分裂的程度會大幅減弱，因此不易單單從這項數據直接辨別出 Fe 的自旋態。以理論計算在類  $O_h$  的座標系統下所得到  $d$  軌域之電子數就可直接辨別其為低自旋，藉由這有點奇異的例子也讓我們對於結晶場論有了更深一步的了解。



## 參考文獻

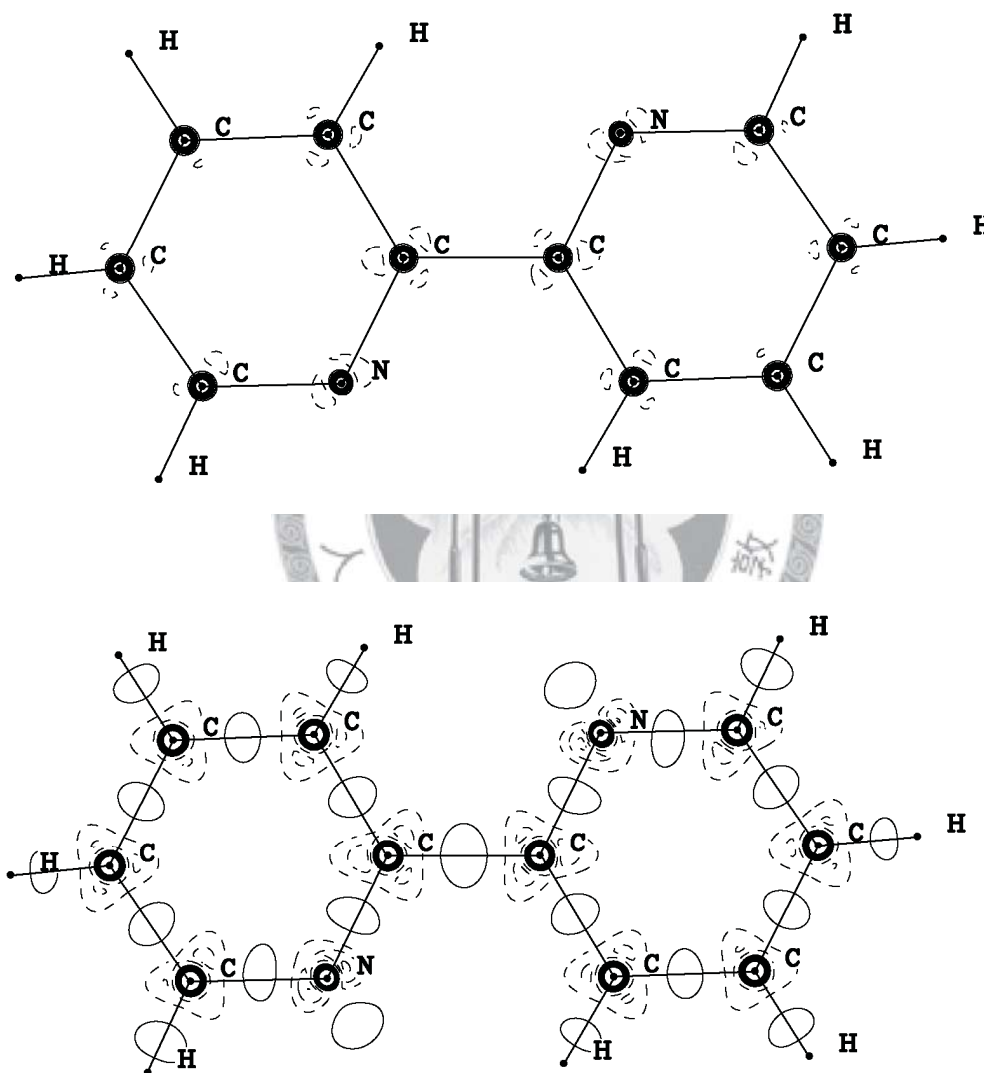
- (1) Coppens, P. *Journal of Chemical Education* 1984, 61, 761.
- (2) Gillespie, R. J., Nyholm, R. S. *Rev. Chem. Soc.* 1957, 239.
- (3) Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallographica Section A* 1978, 34, 909.
- (4) Coppens, P.; Hansen, N. K. *Israel Journal of Chemistry* 1977, 16, 163.
- (5) Pople, J. A. *Annual Review of Physical Chemistry* 1959, 10, 331.
- (6) Cooper, I. L.; Mcweeny, R. *Journal of Chemical Physics* 1968, 49, 3223.
- (7) Bethe, H. *Annalen Der Physik* 1929, 3, 133.
- (8) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Oswald, H. R. *Inorganic Chemistry* 1993, 32, 1888.
- (9) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Enslin, J.; Gutlich, P. *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 9521.
- (10) Bertran, J.; Gallardo, I.; Moreno, M.; Saveant, J. M. *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 9576.
- (11) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* 1965, 140, 1133.
- (12) Becke, A. D. *Physical Review A* 1988, 38, 3098.
- (13) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B* 1988, 37, 785.
- (14) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chemical Physics Letters* 1989, 157, 200.
- (15) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *Journal of Computational Chemistry* 2001, 22, 976.
- (16) Gillespie, R. J.; Bytheway, I.; Dewitte, R. S.; Bader, R. F. W. *Inorganic Chemistry* 1994, 33, 2115.
- (17) Slater, J. C. *Physical Review* 1951, 81, 385.
- (18) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal of Physics* 1980, 58, 1200.
- (19) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* 1993, 98, 5648.
- (20) Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* 1993, 98, 1372.
- (21) Dahlke, E. E.; Truhlar, D. G. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 15677.
- (22) Perdew, J. P. *Physical Review B* 1986, 33, 8822.
- (23) Perdew, J. P.; Zunger, A. *Physical Review B* 1981, 23, 5048.
- (24) Nakamoto, K. *Journal of Physical Chemistry* 1960, 64, 1420.
- (25) Goller, A.; Grummt, U. W. *Chemical Physics Letters* 2000, 321, 399.
- (26) Kuhn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romao, C. C.; Goncalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M. *Chemistry-a European Journal* 2002, 8, 2370.
- (27) Cremer, D. *Molecular Physics* 2001, 99, 1899.
- (28) He, Y.; Grafenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. *Molecular Physics* 2000, 98, 1639.
- (29) Polo, V.; Kraka, E.; Cremer, D. *Molecular Physics* 2002, 100, 1771.
- (30) Jensen, K. P. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 10357.
- (31) Wang, Y.; Angermund, K.; Goddard, R.; Kruger, C. *Journal of the American Chemical Society* 1987, 109, 587.
- (32) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, 1990.
- (33) 李之釗博士之未發表研究。
- (34) Neese, F. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 2006, 11, 702.
- (35) Schenk, G.; Pau, M. Y. M.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 505.

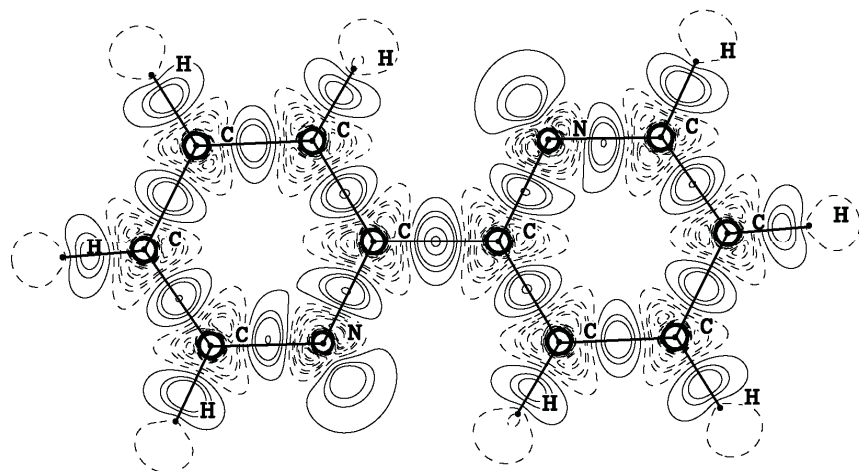
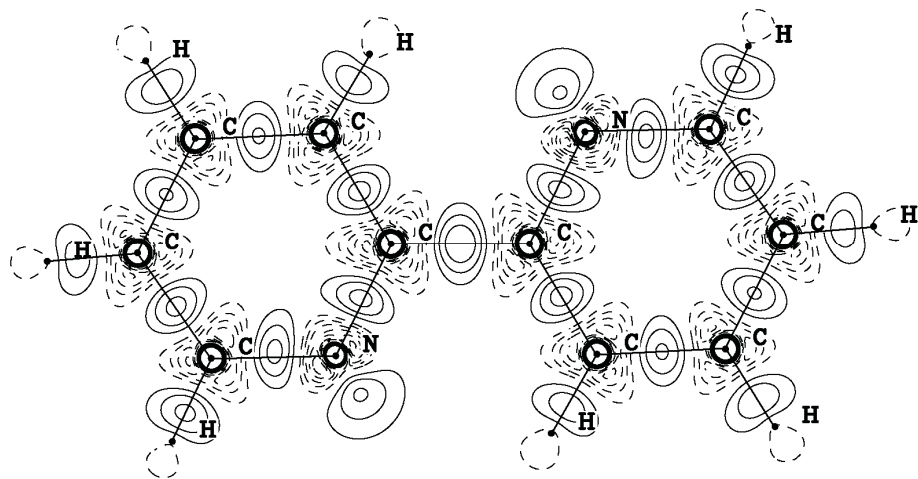
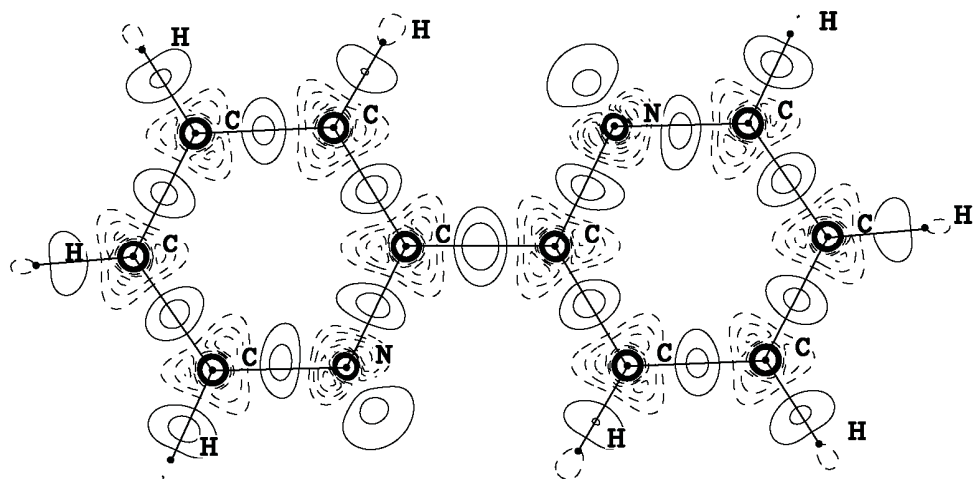
- (36) Gawelda, W.; Pham, V. T.; Benfatto, M.; Zaushitsyn, Y.; Kaiser, M.; Grolimund, D.; Johnson, S. L.; Abela, R.; Hauser, A.; Bressler, C.; Chergui, M. *Phys Rev Lett* 2007, 98, 057401.
- (37) Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *Journal of Chemical Physics* 2007, 126.
- (38) Daku, L. M. L.; Vargas, A.; Hauser, A.; Fouqueau, A.; Casida, M. E. *Chemphyschem* 2005, 6, 1393.
- (39) Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theoretical Chemistry Accounts* 2001, 107, 48.
- (40) Abu-Awwad, F.; Politzer, P. *Journal of Computational Chemistry* 2000, 21, 227.
- (41) Farrugia, L. J.; Evans, C. *Journal of Physical Chemistry A* 2005, 109, 8834.
- (42) 施哲修, 國立臺灣大學化學研究所碩士論文, 自旋轉換錯合物 trans-[Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] polymorph D 電子密度及理論計算之研究.
- (43) 李之釗, 國立台灣大學化學研究所博士論文, 過渡金屬錯合物和磁性分子之電子密度分佈及電子組態研究.
- (44) Overgaard, J.; Larsen, F. K.; Schiott, B.; Iversen, B. B. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 11088.
- (45) Legrand, V.; Pillet, S.; Souhassou, M.; Lugan, N.; Lecomte, C. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 13921.
- (46) Gatti, C.; Bianchi, R.; Destro, R.; Merati, F. *Theochem-Journal of Molecular Structure* 1992, 87, 409.
- (47) Volkov, A.; Abramov, Y.; Coppens, P.; Gatti, C. *Acta Crystallographica Section A* 2000, 56, 332.
- (48) Sabino, J. R.; Coppens, P. *Acta Crystallographica Section A* 2003, 59, 127.



## 附錄一 混合 HF exchange 對電子密度的影響

以下套圖為圖 3-3 (下) 的延伸，依序為  $\Delta \rho = \rho(\text{BP86, 混入 } x\% \text{HF}) - \rho(\text{BP86, HF} = 0\%)$ ， $x=10、20、30、40、50$ ，最後一張即為圖 3-3 (下)





## 附錄二 程式 Gaussian03 之計算細節

I0p(3/76)和 I0p(3/78):可分別調整 HF exchange 跟 GGA correlation functional 的比例，例如：I0p(3/76=0500005000)代表 HF exchange 佔 0.5，而 GGA exchange 也佔 0.5。

GaussView: 若 Gaussian03 程式因數值些微差距無法判定分子對稱度時，可用此軟體微調對稱度。

非限制 DFT 法(unrestricted DFT): 為了避免 singlet instability，所有計算皆採用此法。

SCF=tight: 可將電子密度之標準差、最大誤差以及總能量三個判定 SCF 收斂的條件作更進一步嚴格限制。

負頻(negative frequency): 皆確認過沒有

Stable: 用提高些許自由度的方式來測試波函數的穩定性，例如：非限制 DFT 法、允許軌域為複數、降低分子之對稱等，看其是否為極小值 (local minimum) 而無 internal instability。在選擇基底函數組時用到。





opt=modredundant：可利用個別原子作最佳化結構。

Nosymm：可將座標系固定做計算，否則會自動轉換成最高對稱之座標系。



### 附錄三 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 之原子座標

將 C-H 鍵拉長為 1.08 Å 之低自旋態實驗結構

LS	x	y	z
Fe1	0.0000	0.0000	0.0000
N1	-0.7376	1.4895	1.0561
C5	-0.4196	2.7317	0.6043
C6	-1.4790	1.3871	2.1777
C7	-0.8411	3.8880	1.2597
C9	-1.9264	2.4953	2.8846
C10	-1.6093	3.7663	2.4168
H6	-1.6754	0.3977	2.5634
H7	-0.4675	4.8551	0.9574
H9	-2.4866	2.3984	3.8028
H10	-1.9446	4.6322	2.9683

理論計算之高自旋態結構

HS	x	y	z
Fe1	0.0000	0.0000	0.0000
N1	-0.7619	1.7008	1.0928
C5	-0.4612	2.9142	0.5780
C6	-1.5860	1.6323	2.1480
C7	-1.0027	4.0826	1.1164
C9	-2.1493	2.7514	2.7444
C10	-1.8531	4.0014	2.2115
H6	-1.7978	0.6359	2.5233
H7	-0.7778	5.0489	0.6826
H9	-2.8063	2.6405	3.5993
H10	-2.2800	4.9025	2.6387

## 附錄四 原子圖像之座標

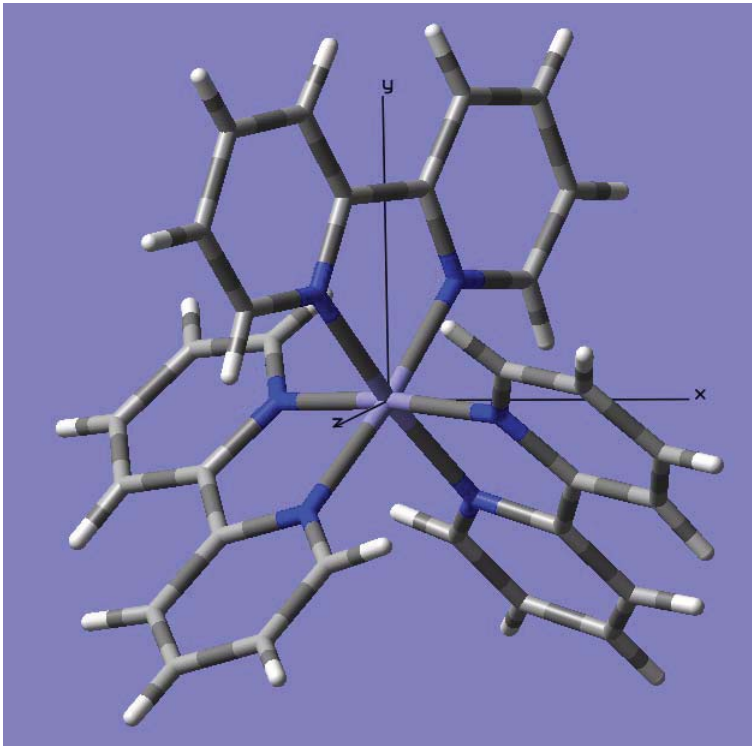
(A)	x	y	z	r
Fe	0.0000	0.0000	0.0000	0.000
(3,-3)	0.1822	-0.1804	0.1811	0.314
	-0.1822	0.1804	-0.1811	0.314
	0.1835	0.1803	-0.1818	0.315
	-0.1835	-0.1808	0.1812	0.315
	-0.1801	0.1808	0.1846	0.315
	0.1807	-0.1803	-0.1846	0.315
	0.1806	0.1853	0.1798	0.315
	-0.1810	-0.1853	-0.1793	0.315
(3,-1)	0.2285	0.0001	-0.2298	0.324
	0.0002	0.2297	0.2286	0.324
	-0.2287	-0.2296	0.0012	0.324
	-0.2286	-0.0001	0.2299	0.324
	-0.0002	-0.2298	-0.2288	0.324
	0.2288	0.2297	-0.0012	0.324
	0.0046	0.2289	-0.2301	0.325
	-0.0046	-0.2291	0.2299	0.325
	-0.2299	0.2291	0.0059	0.325
	0.2301	-0.2289	-0.0059	0.325
	0.2301	0.0067	0.2288	0.325
	-0.2303	-0.0067	-0.2286	0.325
(3,+1)	0.0014	0.0000	0.3640	0.364
	-0.0017	-0.0004	-0.3641	0.364
	-0.0011	0.3641	-0.0016	0.364
	0.0015	-0.3641	0.0012	0.364
	-0.3642	0.0000	0.0007	0.364
	0.3642	0.0004	-0.0003	0.364

## 附錄五 Angular Overlap Model (AOM)

利用 AOM 理論計算在  $D_3$  座標系下,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  中每個 d 軌域分別提升了多少  $\sigma$  interaction 之能量, 雖然 AOM 理論只考慮到角度(不包含相徑), 我們亦只考慮  $\sigma$  作用力(不包含  $\pi$ ), 但作為粗略估計 d 軌域分裂的情形已經足夠。每一個 Fe-N 鍵對任一 d 軌域之作用力正比於 Schaffer' s angular overlap factor  $F_\sigma$  的平方, 其公式如下

	$F_\sigma(d, L(\theta, \varphi, \psi))$
$d_{z^2}$	$(1 + 3 \cos 2\theta)/4$
$d_{yz}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \varphi \sin 2\theta$
$d_{zx}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \varphi \sin 2\theta$
$d_{xy}$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \sin 2\varphi (1 - \cos 2\theta)$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{3}}{4} \cos 2\varphi (1 - \cos 2\theta)$

$\theta$  為與 z 軸之夾角,  $\varphi$  為與 x 軸之夾角

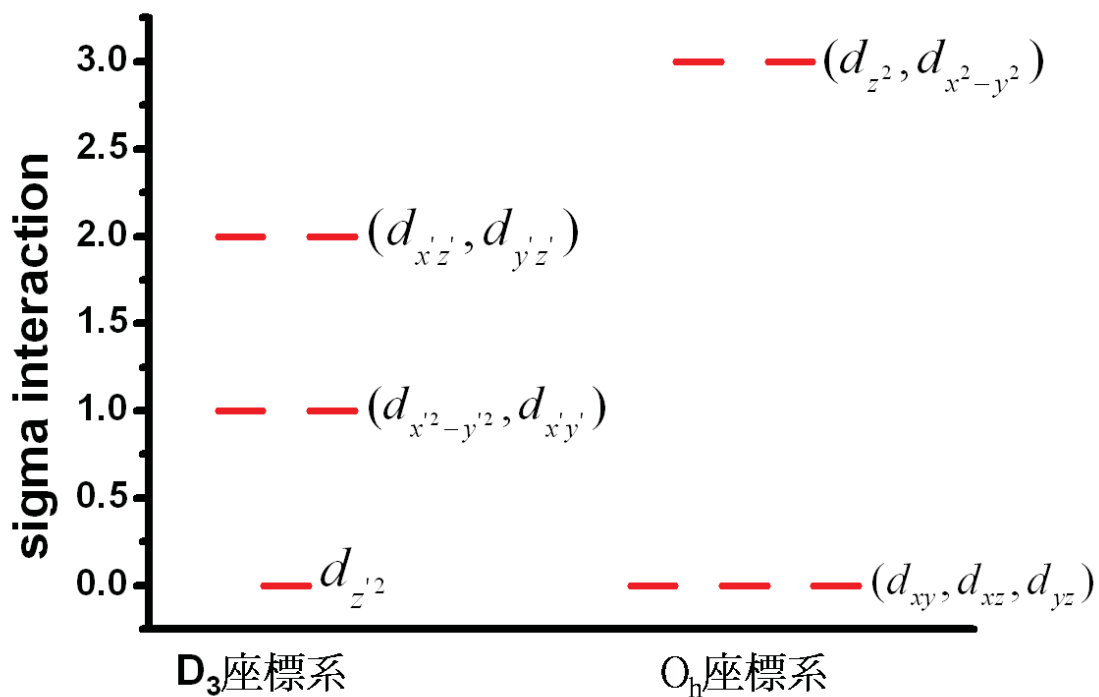


對於標的物之六組 Fe-N 鍵其  $(\theta, \varphi)$  為  $(57.57, 60)$   $(57.57, 300)$   $(57.57, 180)$   
 $(122.43, 120)$   $(122.43, 240)$   $(122.43, 0)$

Ligand position	z2	yz	xz	xy	x2-y2	tot
1	0.005	0.46	0.15	0.29	0.10	1
2	0.005	0.46	0.15	0.29	0.10	1
3	0.005	0	0.61	0	0.38	1
4	0.005	0.46	0.15	0.29	0.10	1
5	0.005	0.46	0.15	0.29	0.10	1
6	0.005	0	0.61	0	0.38	1
tot	0.03	1.84	1.84	1.14	1.14	

由於  $D_3$  對稱的緣故，d-電子為  $A_1(d_{z^2})$ 、 $E(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 、 $E(d_{xz}, d_{yz})$  呈現 1, 2, 2 之分布，能量則分別提升了 0.03、1.14、1.84 個  $\sigma$  interaction。

為了方便討論，以下我們用一般所熟知的結晶場論假設之八面體場情形為例說明，一樣使用 AOM 分別計算每個 d 軌域在  $O_h$  座標系和  $D_3$  座標系下提升了多少  $\sigma$  interaction 之能量。



由上圖中我們可清楚看到，在  $O_h$  座標系下 5 個 d 軌域分裂成  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 、 $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$  呈現 3, 2 分布， $e_g$  能量提高了 3 個  $\sigma$  interaction，然而在  $D_3$  座標系中， $(d_{x^2-y^2}, d_{x'y'})$  和  $(d_{x'z'}, d_{y'z'})$  的能量分別提升了 1 和 2  $\sigma$  interaction，相對而言 d 軌域分裂的情形較不顯著，也因此造成了僅憑 d 軌域電子數分析將會無法清楚區分自旋態的狀況。

經由簡單的座標轉換，可將  $D_3$  座標系中的 d 軌域用一般所熟知  $O_h$  座標系的 d 軌域表示，例如： $A_1(d_{z^2})$  是  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  的線性組合。

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{3} & -\sqrt{2}/3 \\ 0 & \sqrt{2}/3 & 1/\sqrt{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(x-y) \\ \frac{1}{\sqrt{6}}(x+y-2z) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(x+y+z) \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}x'y' &= \frac{1}{\sqrt{12}}(x-y)(x+y-2z) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(x^2 - y^2 - 2xz + 2yz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}x'z' &= \frac{1}{\sqrt{6}}(x-y)(x+y+z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}}(x^2 - y^2 + xz - yz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y'z' &= \frac{1}{\sqrt{18}}(x+y-2z)(x+y+z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{18}}(2xy - xz - yz - 2z^2 + x^2 + y^2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}z'^2 &= \frac{1}{3}(x+y+z)^2 \\ &= \frac{1}{3}(x^2 + y^2 + z^2 + 2xy + 2xz + 2yz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}x'^2 &= \frac{1}{2}(x-y)^2 \\ &= \frac{1}{2}(x^2 - 2xy + y^2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y'^2 &= \frac{1}{6}(x+y-2z)^2 \\ &= \frac{1}{6}(x^2 + y^2 + 4z^2 + 2xy - 4xz - 4yz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}x'^2 - y'^2 &= \frac{1}{2}(x^2 - 2xy + y^2) - \frac{1}{6}(x^2 + y^2 + 4z^2 + 2xy - 4xz - 4yz) \\ &= \frac{1}{6}(-4z^2 + 2x^2 + 2y^2 - 8xy + 4xz + 4yz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}z'^2 - \frac{1}{2}(x'^2 + y'^2) &= \frac{1}{3}(x^2 + y^2 + z^2 + 2xy + 2xz + 2yz) - \frac{1}{4}(x^2 - 2xy + y^2) \\ &\quad - \frac{1}{12}(x^2 + y^2 + 4z^2 + 2xy - 4xz - 4yz) \\ &= xy + xz + yz\end{aligned}$$



$$d_{z^2} = z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$$

$$d_{xy} = \sqrt{3}xy$$

$$d_{yz} = \sqrt{3}yz$$

$$d_{xz} = \sqrt{3}xz$$

$$d_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xz} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{yz}$$

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{6}(-4z^2 + 2x^2 + 2y^2 - 8xy + 4xz + 4yz) \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{3}d_{z^2} - \frac{2}{3}d_{xy} + \frac{1}{3}d_{xz} + \frac{1}{3}d_{yz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{xy} &= \sqrt{3} \times \frac{1}{2\sqrt{3}}(x^2 - y^2 - 2xz + 2yz) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{3}}d_{xz} + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{yz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{yz} &= \sqrt{3} \times \frac{1}{\sqrt{18}}(2xy - xz - yz - 2z^2 + x^2 + y^2) \\ &= \frac{2}{\sqrt{18}}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{18}}d_{xz} - \frac{1}{\sqrt{18}}d_{yz} - \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{18}}d_{z^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_{xz} &= \sqrt{3} \times \frac{1}{\sqrt{6}}(x^2 - y^2 + xz - yz) \\ &= \frac{2}{\sqrt{6}}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{6}}d_{xz} - \frac{1}{\sqrt{6}}d_{yz} \end{aligned}$$

最後，利用這些關係式反推在  $D_3$  座標系下每個 d 軌域的電子數。我們知道在結晶場論假設之八面體場情形下  $d^6$  組態低自旋在  $O_h$  座標系下之電子數分布為  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) = (2, 2, 2)$ ， $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) = (0, 0)$ ，而高自旋的情況則是  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) = (1.33, 1.33, 1.33)$ ， $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) = (1, 1)$ ，接著將前述電子數分別

代入關係式中即得表 4-9

例如：低自旋時



$$\text{電子數}(d_{z^2}) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2 = 2$$

$$\text{電子數}(d_{xy}) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 0 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2 = 1.33$$

