

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

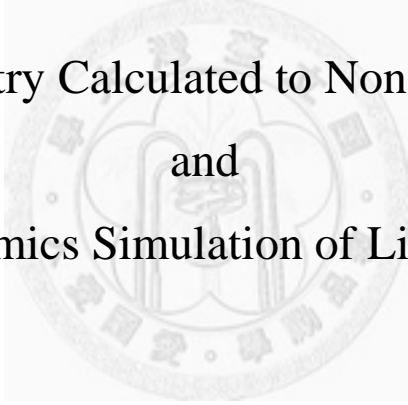
College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

非共價鍵鍵結之量子化學計算與  
三氯甲烷之量子化學勢能計算與分子動力學模擬

Quantum Chemistry Calculated to Non-covalent bonding  
and  
Molecular Dynamics Simulation of Liquid Chloroform



殷智謙

Chih-Chien Yin

指導教授：趙聖德 博士

Advisor: Sheng-Der Chao, Ph.D.

中華民國 101 年 09 月

Sep, 2012

## 致謝

首先誠摯的感謝指導教授 趙聖德老師，在我的碩士生涯裡所給予的鼓勵與指導，使我在這兩年中獲益匪淺。老師在研究方面持著嚴謹、執著的態度著實讓學生感到敬佩；在實驗室環境與設備的供應，老師總是幫我們極力爭取，使我們能使用最好、最完善的資源。老師樂於分享生活中的經驗與專業知識，並適時給予鼓勵，藉以培養學生們獨立思考與解決問題的能力，對於即將步入社會工作的我，有莫大的幫助。

感謝口試委員台灣大學應用力學研究所所長張家歐老師、台灣科技大學化工系副系主任江志強老師、台灣大學化工系林祥泰老師以及台灣大學物理系蔡政達老師於百忙之中抽空參與學生口試，並給予指導與寶貴的意見，也給予學生莫大的鼓勵，使得本論文能夠更加嚴謹與完整，在此由衷的感謝各位口試委員。

研究期間，非常感謝李皇德學長、奕翔學長、熙葆學長、育德學長在研究方面的教導，在我遇到困難與瓶頸時，總能在最短的時間內給我許多協助與鼓勵，使我得以改善缺失。感謝耀弘學長、碩峰學長、陳楠學長、思哲學長在我修課遇到問題時都不吝指導，並耐心地替我解決問題。感謝志昕同學在課業上的互相砥礪及生活上互相扶持，一起度過了許多難關。感謝宜德學弟、廷臻學弟以及歷任的助理，為原本苦悶的研究生生活帶來不少歡樂。與你們在應力所點點滴滴，讓我此生難忘。

感謝我的一群好友，在我遇到挫折失落的時候，總是陪伴著我，鼓勵著我，讓我忘卻許多不愉快的事情；感謝林媽媽這幾年的照顧與關懷，讓我在生活上無後顧之憂，能夠專心致力於研究；感謝家人一路上的關心與陪伴，讓我有奮鬥的動力；感謝我摯愛的父母親，多年來栽培與支持，因為你們無私的奉獻，讓我能夠順利地完成我的學生生涯。最後，僅將這篇論文獻給所有幫助過我的人，表達我的感激之意，謝謝你們！

## 摘要

在非共價鍵鍵結計算的部分，我們使用 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 計算 CF<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>3</sub>Br 和 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CS、H<sub>2</sub>CS、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的單體最佳化結構。接著以 CF<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>3</sub>Br 三種分子分別搭配 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CS、H<sub>2</sub>CS、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 五種分子形成雙體，以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 進行結構最佳化的計算，探討弱氫鍵、鹵素鍵的能量大小以及頻率變化。另外，為了探討同時含有鹵素原子和氫原子的四面體分子二聚體，我們將氟代甲烷(CH<sub>3</sub>F、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>)、氯代甲烷(CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>)、溴代甲烷(CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CHBr<sub>3</sub>、CBr<sub>4</sub>)以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 進行單體最佳化結構計算，然後將氟代甲烷中的 14 種配對，進行雙體的最佳化結構計算，而氯代甲烷、溴代甲烷也依照此法進行計算。

在三氟甲烷的分子動力學模擬部分，我們使用 MP2/aug-cc-PVQZ 計算三氟甲烷分子的單體最佳化結構後，選取 12 個具有代表性的對稱構型(A~L)，以自洽理論(Hartree-Fock, HF)、微擾理論(Møller-Plesset perturbation theory, MP)、密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)及耦合簇理論(Coupled Cluster Method, CC)等四種量子化學理論進行三氟甲烷分子二聚體之間的分子作用力計算，所有計算均加入了 BSSE 修正。其中，HF 計算了排斥力、靜電力以及感應電磁力，而 MP2 則是計算出完整的位勢能曲線，接著再使用大範圍 exchange-correlation functional 的配對並輔以基底函數 aug-cc-pVTZ 進行 DFT 的計算，將計算結果與 MP2 加以比較。另外，我們使用了 11 種基底函數，來測試不同的程度的極化項和擴散項，對我們氣仿二聚體能量曲線的影響，並使用四種方法計算其基底極限值(basis set limit)。

在完成量子化學計算後，我們使用 5site Lennard-Jones potential model 以及庫倫項來擬合量子化學計算得到氣仿分子的二聚體勢能曲線，並利用我們擬合的 5sites model 建構出力場，將其代入牛頓方程式進行分子動力學模擬，藉以得到氣

仿的平衡性質及動態性質。我們模擬了氯仿的徑向分佈函數、速度自相關係數和擴散係數，並與實驗值以及現有的文獻比較，皆有相當不錯的準確度。這說明了以量子化學計算結果所建構出的力場來進行分子動力學模擬在實用性上有一定的可靠度。



關鍵字：弱氫鍵、鹵素鍵、氟代甲烷、氯代甲烷、溴代甲烷、氯仿分子、三氯甲烷分子、Hartree-Fock(HF)近似法、Møller-Plesset(MP)微擾理論、耦合簇理論(CC)、密度泛函理論(DFT)、三氯甲烷二聚體、分子動力學模擬、徑向分佈函數(RDF)、速度自相關函數(VAF)、擴散係數。

## Abstract

The first topic of my research is quantum chemistry calculation to non-covalent bonding. At first, we optimize the monomer structures of  $\text{CF}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  at the MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ level. Then we optimize the structures of  $\text{CF}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{Br}$  in the formation of complexes with  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ , considering the clear relevance of halogen bond, and we optimize the structure of  $\text{CF}_3\text{H}$  in the formation of complexes with  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ , considering the clear relevance of weak hydrogen bond. We discuss the binding energy and C-X vibration frequency shift for halogen bonded complexes of chlorotrifluoromethane-related complexes and bromotrifluoromethane-related complexes. Then we also discuss the binding energy and C-H vibration frequency shift for weak hydrogen bond complexes of trifluoromethane-related complexes and compared with the halogen bonded complexes. In addition, halomethanes are tetrahedral structures that consist of halogen atom and hydrogen atom simultaneously. So we also perform optimization to fluorine-substituted methane dimer、chlorine-substituted methane dimer and bromine-substituted methane dimer. Then we had a discussion about the binding energy and stretching vibration frequencies shift for these halomethane dimer.

The second topic of my research is molecular dynamics simulation of liquid chloroform. We have optimized the structure of chloroform monomer at MP2/aug-cc-pVQZ, and we also choose 12 symmetric conformers to calculate the intermolecular interaction potentials using the Hartree-Fock self-consistent theory(HF)、correlation-corrected second-order Møller-Plesset perturbation theory(MP2)、Density Functional theory(DFT), and the correction of the basis-set superposition error(BSSE) has been included. The HF calculation yields repulsion, electrostatics and induction energies, and the MP2 calculation shows complete molecular interaction potentials. Then we have carried out the DFT calculations by eighty combinations of exchange-correlation functional and compare with the result of MP2. Also, we have find the basis set effect is significant, and calculated the completed basis limit.

After the quantum chemistry calculation is completed, we choose 5-sites Lennard-Jones potential model including the Coulomb term to fit the *ab initio* data. Then we construct the force field to perform the molecular dynamics simulation by the parameters we have found. We compared the radial distribution function (RDF), velocity autocorrelation function (VAF) and diffusion constant with experiment data and scientific literature. The simulation results are good in agreement with experiment data. It shows that using the quantum chemistry computation to perform molecular dynamics simulation can accurately reproduce the thermal properties.



Key words: Halogen bond, Weak hydrogen bond, Halomethane, Chloroform, Trichloromethane, Molecular Dynamics Simulation, Hartree-Fock (HF) Approximation, Møller-Plesset (MP) perturbation theory, coupled cluster (CC) method, Density Functional Theory (DFT), Radial Distribution Function (RDF), Velocity Autocorrelation Function (VAF), Diffusion Constant.

# 目錄

口試委員會審定書 .....	#
致謝 .....	I
摘要 .....	II
Abstract.....	IV
目錄 .....	VI
圖目錄 .....	IX
表目錄 .....	XIII
<b>第一章 緒論.....</b>	<b>1</b>
1.1 研究動機 .....	1
1.2 非共價鍵鍵結的介紹 .....	2
1.3 氣仿分子動力學模擬的介紹 .....	6
<b>第二章 基本理論介紹 .....</b>	<b>8</b>
2.1 量子力學理論 .....	8
2.1.1 量子力學發展 .....	8
2.1.2 薛丁格方程式(Schrödinger equation).....	9
2.1.3 玻恩-奧本海默近似法(Born-Oppenheimer approximation) .....	12
2.2 Ab initio 分子軌域理論 .....	14
2.2.1 自洽理論 Hartree-Fock approximation (HF) .....	15
2.2.2 微擾理論 Møller-Plesset perturbation theory (MP) .....	18

2.2.3	密度泛函理論 Density functional theory (DFT).....	23
2.2.4	耦合簇理論 Coupled Cluster Method(CC) .....	26
2.3	分子動力學理論 .....	27
2.3.1	基本原理 .....	27
2.3.2	週期性邊界條件(Periodic boundary condition).....	29
2.3.3	徑向分佈函數(Radial Distribution Function) .....	30
2.3.4	速度自相關函數(Velocity Autocorrelation Function) .....	33
2.3.5	擴散係數(Diffusion Coefficient) .....	35
<b>第三章</b>	<b>計算方法.....</b>	<b>38</b>
3.1	非共價鍵鍵結二聚體之量子化學計算方法 .....	38
3.1.1	含有弱氫鍵二聚體之量子化學計算方法.....	38
3.1.2	含有鹵素鍵二聚體之量子化學計算.....	39
3.1.3	鹵代甲烷二聚體之量子化學計算方法.....	39
3.2	氯仿(Chloroform)分子動力學計算方法.....	39
3.2.1	氯仿二聚體之量子化學計算方法.....	39
3.2.2	氯仿二聚體擬合模型的建構.....	41
3.2.3	氯仿的分子動力學模擬.....	42
<b>第四章</b>	<b>計算、模擬結果與討論 .....</b>	<b>43</b>
4.1	非共價鍵鍵結二聚體之量子化學計算 .....	43
4.1.1	含有鹵素鍵二聚體之量子化學計算結果.....	43
4.1.2	含有氫鍵二聚體之量子化學計算結果.....	49



4.1.3	氟代甲烷之計算結果.....	52
4.1.4	氯代甲烷之計算結果.....	56
4.1.5	溴代甲烷之計算結果.....	59
4.2	氯仿(Chloroform)二聚體之量子化學計算.....	68
4.2.1	HF 計算結果.....	69
4.2.2	MP2 計算結果.....	71
4.2.3	CCSD(T)計算結果.....	76
4.2.4	DFT 計算結果.....	78
4.3	氯仿二聚體之位勢能曲線擬合結果.....	82
4.4	氯仿之分子動力學模擬結果.....	87
4.4.1	徑向分佈函數模擬結果.....	87
4.4.2	速度自相關函數模擬結果.....	94
4.4.3	擴散係數模擬結果.....	95
<b>第五章</b>	<b>結論及未來展望.....</b>	<b>97</b>
5.1	非共價鍵鍵結計算的結論.....	97
5.2	氯仿分子動力學模擬的結論.....	97
5.3	未來展望.....	99
	參考文獻.....	100
	附錄 A.....	103
	附錄 B.....	109
	附錄 C.....	115

## 圖目錄

圖 1-1	CF <sub>4</sub> 分子的表面靜電位分佈圖，單位: Hartree [9] .....	3
圖 1-2	CF <sub>3</sub> Cl 分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9] .....	4
圖 1-3	CF <sub>3</sub> Br 分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9] .....	4
圖 1-4	CF <sub>3</sub> I 分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9].....	5
圖 1-5	鹵素鍵示意圖 .....	5
圖 1-6	ab initio Molecular Dynamic Simulation 的流程圖 .....	7
圖 2-1	由薛丁格方程式解出的能量曲線圖 .....	13
圖 2-2	週期性邊界示意圖 .....	30
圖 2-3	2D 徑向分佈函數示意圖(真實模擬情況為 3D 球殼) .....	31
圖 2-4	氣態分子徑向分佈函數示意圖 .....	32
圖 2-5	固態分子徑向分佈函數示意圖 .....	32
圖 2-6	液態與氣態速度自相關函數示意圖 .....	35
圖 3-1	三氯甲烷二聚體的 12 個構型 .....	40
圖 3-2	分子間位勢能說明圖 .....	41
圖 3-3	三氯甲烷 5 sites model 示意圖 .....	41
圖 4-1	CF <sub>3</sub> Cl-NH <sub>3</sub> 雙體結構最佳化 .....	44
圖 4-2	CF <sub>3</sub> Cl-H <sub>2</sub> O 雙體結構最佳化 .....	44

圖 4-3	$\text{CF}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{CO}$ 雙體結構最佳化.....	45
圖 4-4	$\text{CF}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{CS}$ 雙體結構最佳化 .....	45
圖 4-5	$\text{CF}_3\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_4$ 雙體結構最佳化.....	45
圖 4-6	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{NH}_3$ 雙體結構最佳化.....	47
圖 4-7	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$ 雙體結構最佳化 .....	47
圖 4-8	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{CO}$ 雙體結構最佳化.....	48
圖 4-9	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{CS}$ 雙體結構最佳化 .....	48
圖 4-10	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{C}_2\text{H}_4$ 雙體結構最佳化 .....	48
圖 4-11	$\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$ 雙體結構最佳化.....	50
圖 4-12	$\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$ 雙體結構最佳化 .....	50
圖 4-13	$\text{CF}_3\text{H}-\text{H}_2\text{CO}$ 雙體結構最佳化.....	51
圖 4-14	$\text{CF}_3\text{H}-\text{H}_2\text{CS}$ 雙體結構最佳化 .....	51
圖 4-15	$\text{CF}_3\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4$ 雙體結構最佳化 .....	51
圖 4-16	氟代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化.....	53
圖 4-17	氯代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化.....	57
圖 4-18	氟代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化.....	61
圖 4-19	$\text{CH}_3\text{F}$ 的能量與 C-F 鍵的振動頻率變化關係 .....	65
圖 4-20	$\text{CH}_3\text{Cl}$ 的能量與 C-Cl 鍵的振動頻率變化關係 .....	65
圖 4-21	$\text{CH}_3\text{Br}$ 的能量與 C-Br 鍵的振動頻率變化關係.....	66
圖 4-22	$\text{CH}_3\text{F}$ 的能量與 C-F 的振動頻率變化關係 .....	67
圖 4-23	$\text{CH}_3\text{X}$ 的能量與 C-X 的振動頻率變化關係.....	67

圖 4- 24	CH <sub>3</sub> X 的能量與 C-H 的振動頻率變化關係.....	68
圖 4- 25	氯仿二聚體第一組 6 個構型之 HF 計算結果.....	70
圖 4- 26	氯仿二聚體第二組 6 個構型之 HF 計算結果.....	71
圖 4- 27	D 構型 HF 之 11 基底函數計算結果.....	71
圖 4- 28	D 構型 MP2 之 11 種基底函數計算結果.....	73
圖 4- 29	氯仿二聚體第一組 6 個構型之 MP2 計算結果.....	73
圖 4- 30	氯仿二聚體第二組 6 個構型之 MP2 計算結果.....	74
圖 4- 31	氯仿二聚體第一組 6 種構型之引力曲線(MP2-HF).....	75
圖 4- 32	氯仿二聚體第二組 6 種構型之引力曲線(MP2-HF).....	75
圖 4- 33	D 構型之 CCSD(T)之計算結果.....	76
圖 4- 34	D 構型使用 MP2、MP4、CCSD(T)方法搭配基底 aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	77
圖 4- 35	氯仿二聚體 D 構型 6 種 hybrid functional 之計算結果.....	81
圖 4- 36	氯仿二聚體 5 sites model 之曲線擬合結果，上圖為構型 A 到構型 F..	83
圖 4- 37	氯仿二聚體 5 sites model 之曲線擬合結果，上圖為構型 G 到構型 L.	84
圖 4- 38	氯仿二聚體以 Liem X. Dang 之參數所得擬合，上圖為構型 A 到構型 F	85
圖 4- 39	氯仿二聚體以 Liem X. Dang 之參數所得擬合，上圖為構型 G 到構型 L	86
圖 4- 40	氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gCC 模擬結果.	89
圖 4- 41	氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gCH 模擬結果.	89
圖 4- 42	氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gCCl 模擬結果	90
圖 4- 43	氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gHCl 模擬結果	90

- 圖 4- 44 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數  $g_{HH}$  模擬結果.91
- 圖 4- 45 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數  $g_{ClCl}$  模擬結果91
- 圖 4- 46 氯仿分子 5-sites model 六個徑向分佈函數得模擬與實驗值比較 .....92
- 圖 4- 47 氯仿分子 HS model 的模擬與實驗值比較[69].....93
- 圖 4- 48 氯仿分子於 10 種溫度下之速度自相關函數模擬結果.....94
- 圖 4- 49 氯仿分子之擴散係數模擬結果與其他 ab initio 力場模型計算結果之比較96



## 表目錄

表 3- 1	三氯甲烷單體結構最佳化與實驗值比較 <sup>a</sup> [19].....	40
表 4- 1	五種單體之 MP2/6-311++G**、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [38] <sup>b</sup> [39] <sup>c</sup> [40] <sup>d</sup> [41] <sup>e</sup> [42].....	43
表 4- 2	CF <sub>3</sub> Cl、CF <sub>3</sub> Br 以 MP2/6-311++G**、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [43] <sup>b</sup> [44].....	44
表 4- 3	CF <sub>3</sub> Cl 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G**的計算結果.....	46
表 4- 4	CF <sub>3</sub> Cl 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果.....	46
表 4- 5	CF <sub>3</sub> Br 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G**的計算結果.....	49
表 4- 6	CF <sub>3</sub> Br 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果.....	49
表 4- 7	CF <sub>3</sub> H 以 MP2/6-311++G**、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [45]50	
表 4- 8	CF <sub>3</sub> H 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G**的計算結果.....	52
表 4- 9	CF <sub>3</sub> H 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果.....	52
表 4- 10	氟代甲烷單體之計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [45] <sup>b</sup> [46] <sup>c</sup> [47].....	53
表 4- 11	CH <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果.....	54
表 4- 12	CH <sub>3</sub> F 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果.....	54
表 4- 13	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果.....	54
表 4- 14	CHF <sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果.....	55
表 4- 15	CF <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果.....	55
表 4- 16	氟代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量.....	55

表 4- 17	氯代甲烷單體之計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [48] <sup>b</sup> [49] <sup>c</sup> [50] .....	56
表 4- 18	CH <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	57
表 4- 19	CH <sub>3</sub> Cl 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	58
表 4- 20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	58
表 4- 21	CHCl <sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	58
表 4- 22	CCl <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	59
表 4- 23	氯代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量 .....	59
表 4- 24	溴代甲烷單體之計算結果與實驗值 <sup>a</sup> [51] <sup>b</sup> [52] <sup>c</sup> [53] .....	60
表 4- 25	CH <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	61
表 4- 26	CH <sub>3</sub> Br 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	62
表 4- 27	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	62
表 4- 28	CHBr <sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	62
表 4- 29	CBr <sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果 .....	63
表 4- 30	溴代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量 .....	63
表 4- 31	CH <sub>3</sub> F 與氯代甲烷配對 .....	64
表 4- 32	CH <sub>3</sub> Cl 與氯代甲烷配對 .....	64
表 4- 33	CH <sub>3</sub> Cl 與溴代甲烷配對 .....	64
表 4- 34	CH <sub>3</sub> F 與氯代甲烷配對 .....	66
表 4- 35	D 構型所使用的基底函數與其相對應的能量與基底極限的比較 .....	72
表 4- 36	透過 Martin、Helgaker、Feller、Numerical 方法得到之基底極限，其相對應的公式請參考附錄 D。(c 代表 cc-pVXZ，a 代表 aug-cc-pVXZ) .....	72

表 4- 37	D 構型於 CCSD(T)所使用的基底函數與其相對應能量之比較 .....	77
表 4- 38	D 構型使用三種計算方法 BSSE 修正前後的能量 .....	77
表 4- 39	氣仿二聚體 D 構型 DFT 之 80 種配對束縛能計算結果 .....	79
表 4- 40	氣仿二聚體 D 構型 DFT 之 80 種配對平衡鍵長計算結果 .....	80
表 4- 41	氣仿二聚體 D 構型 6 種 hybrid functional 之計算結果 .....	81
表 4- 42	氣仿二聚體於 5sites model 之擬合參數.....	82
表 4- 43	剛性氣仿與非剛性氣仿的能量比較.....	87
表 4- 44	氣仿分子於不同溫度的擴散係數模擬結果與誤差，單位( $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ )...	95





# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機

我們知道所有的物質和材料均是由原子經適當的化學鍵結所結合而成，而這些化學鍵結包含了一級鍵結的金屬鍵、離子鍵、共價鍵與二級鍵結的凡德瓦力、氫鍵等。一般高分子的合成，重複單位之間是靠非共價鍵(Noncovalent interaction)連成，若是高分子中的單體含有氫鍵，使分子間透過氫鍵等非共價鍵相互作用聯結起來，則可能形成所謂的超分子高分子。這類利用氫鍵等非共價鍵的相互作用，將相對比較簡單的分單元聚合成二維或三維長程規則性的超分子聚集，這是設計新穎材料的一種新途徑，受到了廣泛的關注。在超分子化學、晶體工程、分子生物學領域，存在一系列以非共價鍵鍵結形成的分子網路現象，顯示非共價鍵在這些領域扮演了相當重要的角色。而非共價鍵中又以氫鍵最為重要，如生物體中的蛋白質、核甘酸，自然界的水皆與氫鍵有密切關係，也因此氫鍵一直以來就被廣泛的研究。近幾年，研究發現鹵素原子也會產生非共價鍵鍵結的現象，此鍵結與氫鍵有相似的特性，稱之為鹵素鍵(Halogen Bond)。若能將鹵素鍵鍵結詳細地研究探討，在分子生物學、超分子化學等領域將是一大突破。因此，我們選擇弱氫鍵和鹵素鍵作為我研究主題的第一部分。而我們另外針對同時含有鹵素鍵和弱氫鍵這類混合型的雙體也做了分析，我們以甲烷分子作為出發，以鹵素原子置換甲烷中的氫原子，也就是所謂的 halogen- substituted methane，探討其能量和振動頻率的關係。這部分則是選擇了氟代甲烷( $\text{CH}_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ )、氯代甲烷( $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ )、溴代甲烷( $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{CHBr}_3$ 、 $\text{CBr}_4$ )的二聚體做為我們研究的對象。

本研究室對於四面體分子，如甲烷分子、矽烷分子、四氯化碳分子、三氟甲烷分子做了一系列分子動力學模擬，將模擬得到的熱力學性質與實驗值比較，都得到相當不錯的結果。而三氯化碳可用來當作麻醉劑、鎮靜劑、冷媒 R-22 的反應物、有機合成的試劑，也因為氯仿容易跟其它有機液體混合和易揮發的特點，成為實驗室常用的溶劑，氯仿算是相當重要的分子。因此，我選擇氯仿的分子動力

學模擬作為研究主題之二。

## 1.2 非共價鍵鍵結的介紹

氫鍵是一種相當強的分子間偶極-偶極作用力，是由兩個電負度較大的原子與處在中間做為橋梁的氫原子所組成，其型式可以寫成：



氫原子以共價鍵的形式與 D 原子鍵結，由於 D 原子的強負電性，使得氫原子的電子雲被吸引過去，氫原子因而帶相當強的正電，同時受到 A 原子的負電吸引而形成比凡德瓦爾力強(van der Waals interaction)的鍵結，即為氫鍵(Hydrogen bond)。此類型的氫鍵能量較大，會造成 D-H 鍵長會拉長，D-H 的拉伸振動頻率會減少，產生紅移的現象。後來，發現當 D 原子為電負度較小的原子，如碳原子，也會產生氫鍵，但此類氫鍵的能量較弱，為弱氫鍵鍵結，D-H 的鍵長會變小，拉伸振動頻率會增加，產生藍移的現象[1][2][3][4]。

鹵素鍵也有兩種型式，一種為 dihalogen 與電負度大的原子做鍵結，此種鍵結早在 19 世紀就被發現 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 能與路易士鹼(Lewis bases)如氨水(ammonia)、甲胺(methylamine)形成鍵結[5][6]；另一種類似氫鍵的鍵結，只是將氫原子用鹵素原子取代，其結構式如下兩式(2)(3)所示，可發現鹵素原子與 A 原子皆為電負度大的原子，卻能以非共價鍵的形式做鍵結。而第一個將此非共價鍵命名為 halogen bond 為 Dumas et al.[7]



參考 1992 年的文獻[8]，Politzer 等人針對 halogen bond 提出了  $\sigma$ -hole 的概念，該文獻針對 CH<sub>3</sub>F、CF<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>Cl、CCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>Br、CBr<sub>4</sub> 六種分子，利用靜電位公式算出表面的靜電位。

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad (4)$$

其中， $Z_A$  為分子中每個原子的原子序， $R_A$  為原子核的位置， $\rho(r')$  為電子雲的密度， $r'$  為電子雲的位置， $V(r)$  為靜電位。T. Clark 等人[9]在 2007 年利用此電位公式，將  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{I}$  四種分子的電位畫出，如圖 1-1 至圖 1-4。

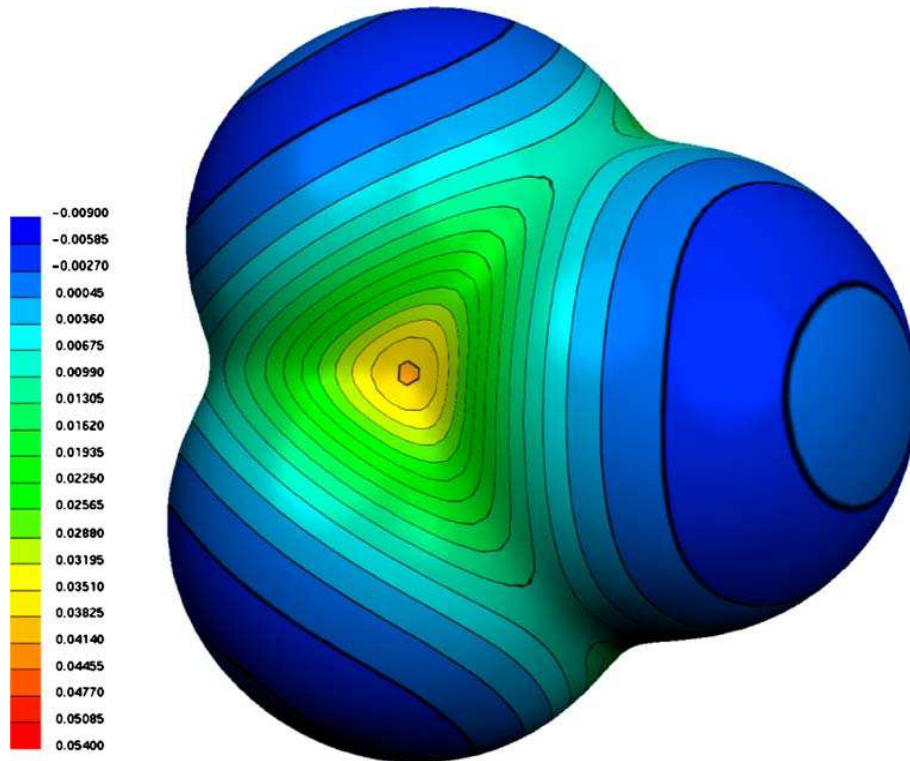


圖 1-1  $\text{CF}_4$  分子的表面靜電位分佈圖，單位: Hartree [9]

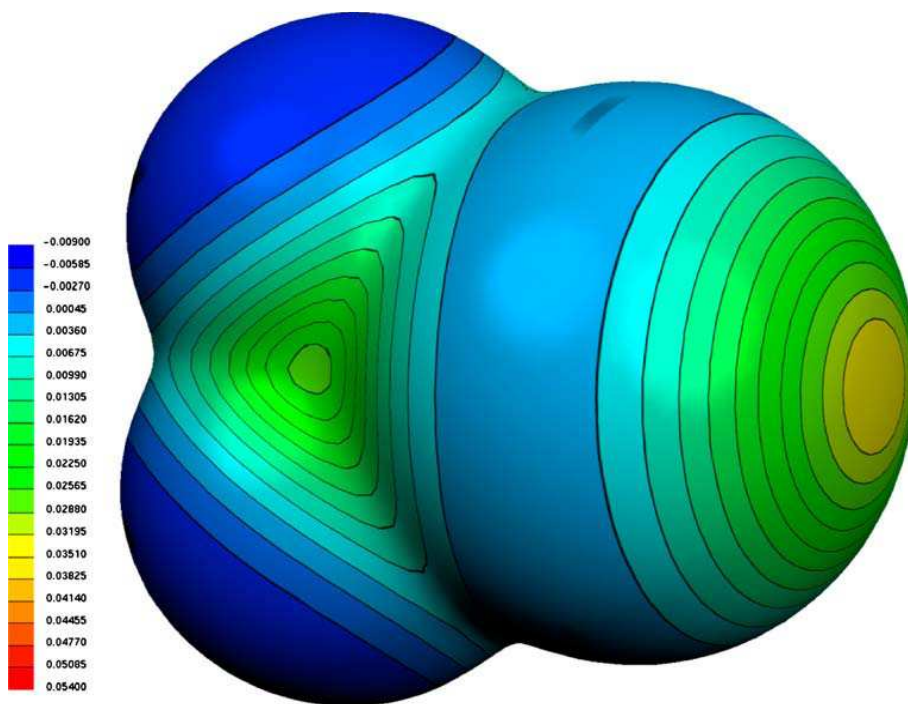


圖 1-2  $\text{CF}_3\text{Cl}$  分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9]

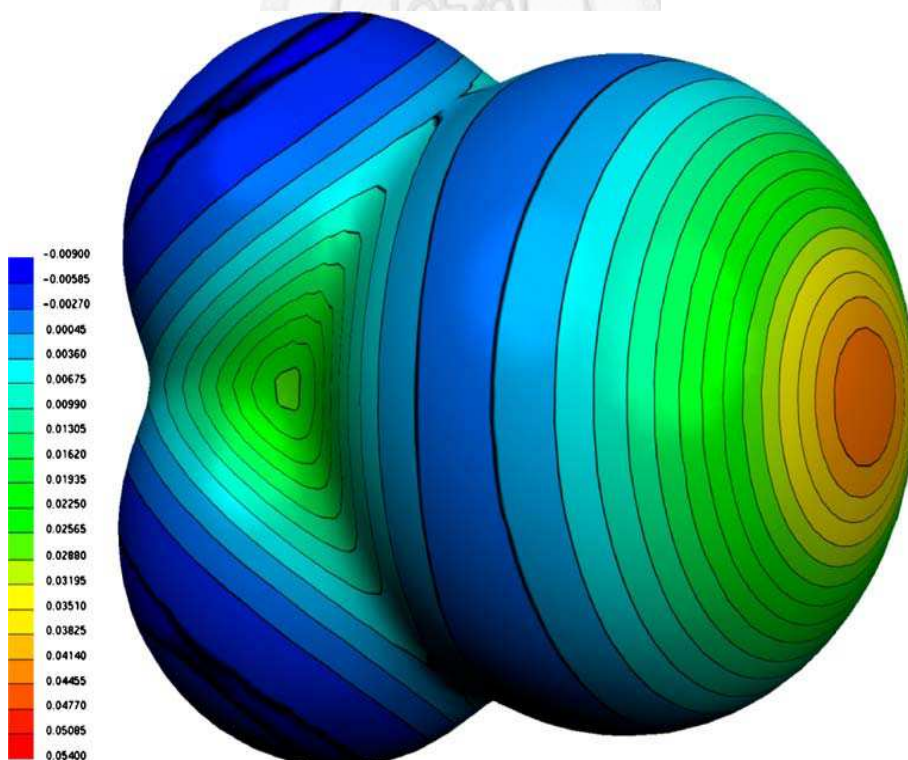


圖 1-3  $\text{CF}_3\text{Br}$  分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9]

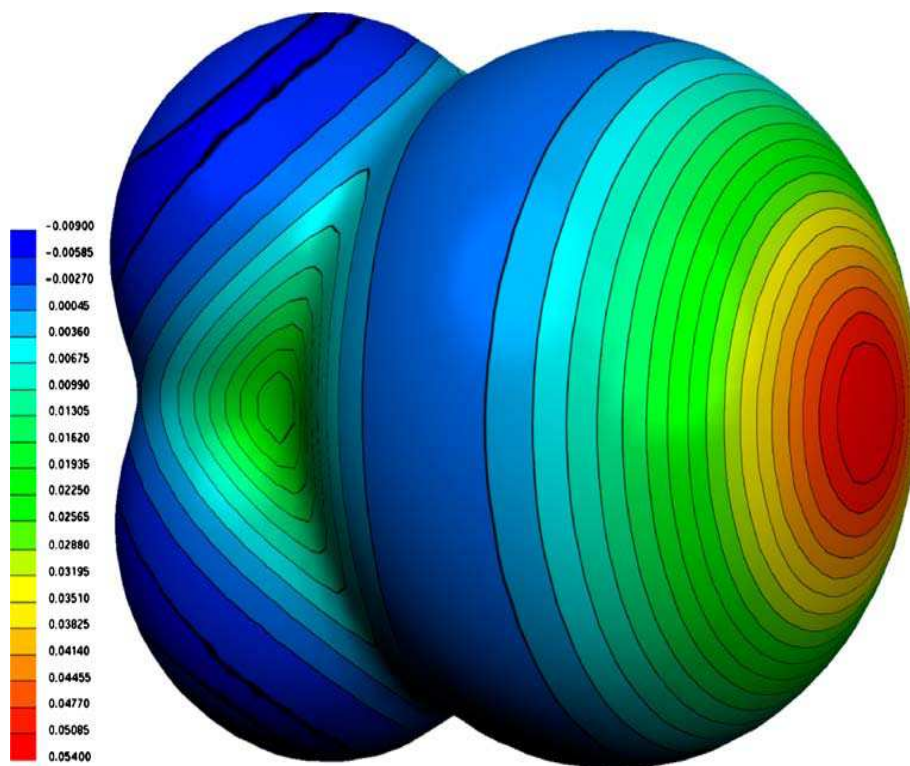


圖 1-4  $\text{CF}_3\text{I}$  分子的表面靜電位分佈圖，單位:Hartrees[9]

從圖可看出，電位呈現同心圓的型式分佈，最內圈的部分是帶正電位，越往外圈電位漸漸變小到變負值，而中間帶正電的區域即為  $\sigma$ -hole。 $\text{CF}_4$  沒有  $\sigma$ -hole，且 hole 會隨著 Cl、Br、I 的趨勢而漸漸變大。圖 1-5[10]說明若有一親電子基，如金屬離子接近鹵素原子，會與鹵素原子表面帶有負電位環狀區域做鍵結，此鍵結角度大約為 90 度至 120 度；若有一親核基，如帶有孤對電子的分子接近鹵素原子時，會與鹵素原子表面  $\sigma$ -hole 的區域做鍵結，鍵結角度很接近 180 度，就是所謂的 halogen bond。

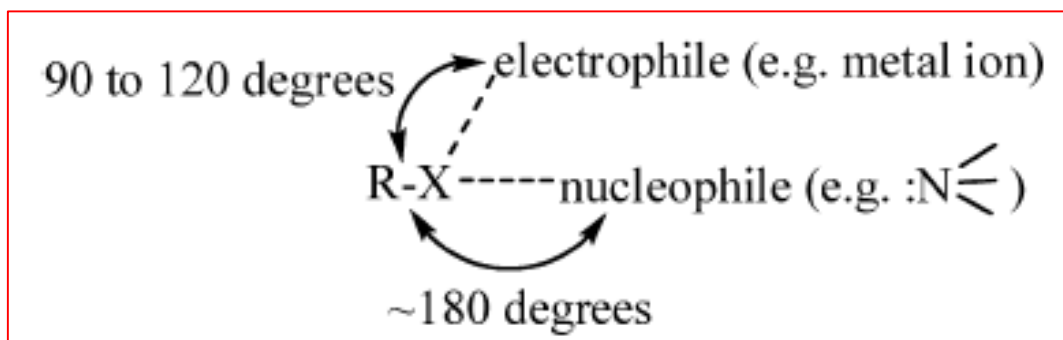


圖 1-5 鹵素鍵示意圖

### 1.3 氣仿分子動力學模擬的介紹

分子動力學模擬是一種重現原子或分子在真實系統的運動情形的方式，我們可以從分子動力學模擬的結果得到系統的結構、靜態性質、動態性質和熱力學性質，它的基礎建立在牛頓運動方程式，也因此進行分子動力學模擬時，必須先架構力場，而力場架構的方法可能來自經驗力場，或是依賴量子化學的計算結果[11]。我們利用量子化學計算出來的分子間位勢能，以適當的形式及參數架構力場(force field)，進而應用於古典分子模擬[12]。而在分子間作用力的組成中，最難計算的部分就是倫敦色散力(London dispersion force)，其原因在於色散力出現在非定域動態關係中[13]，必須同時定位多個電子的關聯性才能加以計算；對於一般的極化分子系統，其氫鍵或靜電作用力會掩蓋相對較弱的標準模型。早期關於色散力的研究大多集中在惰性氣體原子雙體，且已經有了許多重要結論，因此我們開始著手進行極性分子的研究，極性分子因電荷分布不均產生偶極矩，極性分子互相靠近時會造成電性的吸引，而本研究中氣仿的偶極矩為 1.01D[14]，相較於水的偶極矩 1.9D 而言是屬於較弱的偶極矩[15]，但其靜電力仍不可忽略，且在近距離時排斥力不完全來自電子雲的相互重疊，更有同電性相斥的影響包含其中。由於分子間作用力實在過於複雜，我們通常使用幾種不同的近似法來加以計算除了密度泛函理論(DFT)之外，尚有 Hartree-Fock 自洽場理論(Hartree-Fock self consistent theory)、Møller-Plesset 微擾理論(Møller-Plesset perturbation theory)及 Coupled-cluster theory(CC)，並利用 Gaussian-type function 來集中計算庫倫排斥的積分，而 Gaussian-type function 是一個局部函數，故在計算位勢能時，使用較大基底函數計算是必須的。

在三氣甲烷二聚體的量子化學計算方面，目前已有的文獻大多是針對分子結構做最佳化[16]-[18]或是集中在平衡區域的討論[19]，鮮少文獻是針對雙體分子之勢能曲線進行計算及分析，且目前文獻[19]中使用得基底最大僅到 aug-cc-pVDZ。我們參考了 Szilvia Pothoczki 等人在 2011 發表的文章[20]中所提及的構型並將其延伸至十二個具對稱性的構型，使得構型範本數更加完備，並使用更高階且多樣的計算方法與基底函數計算，也針對結構最佳化構型以不同基底函數探討其能量收

斂程度。我們 HF 與 MP2 的計算中，使用基底函數 aug-cc-pVQZ 計算，為現有文獻中所使用最大之基底函數，且完整的算出整條位勢能曲線而非針對單點鍵結能量計算，亦為現有文獻沒有的部分。理論上，當計算的基底越大，即展開的基底函數越多時，計算的誤差就會越小，就會越接近真實的能量態，但相對地，所需要的計算時間就會越長，然而，在有限的時間跟資源下，我們無法精確地求得真實的能量，因此會透過一些基底極限(Basis set limit)計算方法來近似在完整基底(Complete Basis Set)下的位能、鍵長等參數，本篇中使用了 Martin[21]、Helgaker[22]、Feller[23]與 Numerical[24]等方法來做 MP2 及 CCSD(T)計算結果的外插，而有了這一連串的量子化學計算結果後，便可以建構出力場並進行分子動力學的模擬。

在完成完整的位勢能曲線後，我們必須以數學式將氣仿分子的位勢能表現出來，我們調整方程式中的參數與量子化學計算的勢能曲線進行擬合，並將所得參數帶入程式中進行分子動力學模擬；分子動力學模擬是一種使用電腦模擬真實系統的科學，真實系統為數個亞佛加厥數，受限於現今科技無法使電腦完成如此龐大的計算量，僅能研究少量分子極短時間範圍內的運動問題，因此我們需要引入周期性邊界條件及數值方法加以近似，模擬出徑向分佈函數(Radial Distribution Function)與速度自相關函數(Velocity Autocorrelation Function)等基本量，進而推算其他諸如擴散係數(Diffusion Constant)等重要的熱力學物理量，並與實驗值或其他文獻模擬結果做比較，藉以驗證我們模擬的精確度。圖 1-6 即為我們氣仿分子動力學模擬的流程圖。

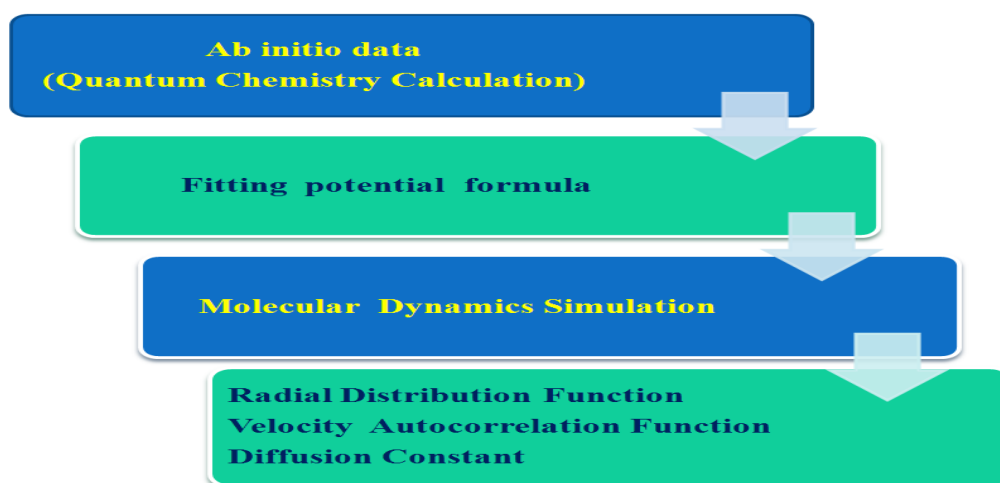


圖 1-6 ab initio Molecular Dynamic Simulation 的流程圖

## 第二章 基本理論介紹

### 2.1 量子力學理論

#### 2.1.1 量子力學發展

量子力學與相對論是近代物理學的兩大支柱，許多物理學理論如粒子物理學、核物理學、原子物理學、固體物理學及其他相關學科皆是以量子力學為基礎。

1897年，英國物理學家湯木生(J. J. Thomson)[25][26]於陰極射線管的實驗中發現了電子，測量得電子的電荷與質量之比值，發現電子是一個帶有固定電荷的基本粒子。因為原子是電中性，電子既然帶負電荷，則勢必存在一種電性為正的粒子使原子呈電中性，故 Thomson 認為正電荷均勻分布在原子中，電子則嵌在這些圓球中，如同西瓜子分布在西瓜中；在 1911 年拉瑟福(E.Rutherford)使用放射性物質發出的  $\alpha$  粒子束撞擊金箔[27]，得到了令人意外的結果，大約每 8000 個  $\alpha$  粒子就會有一個粒子的移動方向會有很大角度的偏差，而其它粒子皆是筆直的穿過金箔，沒有任何偏差。從這結果，Rutherford 斷定，大多數的質量和正電荷，都集中在一個很小的區域，電子則包圍在此區域外面。1911 年，Rutherford 提出他自己的物理模型，原子是由一個帶正電荷的中心區域，和圍繞在這區域外面的電子雲層所構成的。然而，若電子受原子核引力而在穩定的軌道上運動，這軌道必然為曲線型，根據牛頓力學可知電子會因此而加速運動；從電磁理論中可得知，加速的電荷會導致電磁輻射，故能量會因輻射而逐漸耗損，如此一來電子運動軌道將會越來越小，在極短的時間內電子被迫與原子核相撞，進而導致原子崩毀，該模型顯然與穩定存在的原子模型不相符。直到 1913 年，Bohr 提出了嶄新的結構模型[28]，Bohr 結合了 Planck 的量子假說並加入非古典假設修正 Rutherford 的原子模型，他提出了三個假設以克服古典物理對 Rutherford 原子模型的矛盾解釋：

1. 假設原子內部存在著特定軌道，電子在這些軌道上做加速運動時，不吸收亦不輻射能量，稱為穩定態(stationary state)，而這些穩定的電子軌道並非連續，故對應的原子能量也不連續，因而組成了一系列的原子能階。
2. 當電子躍遷至另一軌道時，會吸收或放射一定波長的能量，這能量符合 Planck



的能量量子化關係：

$$\Delta E = h\nu \quad (5)$$

3. 電子的角動量量子化(quantization of angular momentum):

$$l = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \quad (6)$$

1905年，愛因斯坦(Albert Einstein)光電效應的實驗中顯示光具有粒子性。1925年，德布洛意(de Broglie)根據 Einstein 及 Planck 的研究，提出物質波的觀點[29]：所有物質都具有波的性質，並提出電子與波之雙重性之間的關係，亦即波粒二象性(wave-particle duality)。接著，海森堡(Heisenberg)和薛丁格(Schrödinger)將量子力學的發展推進了一大步。量子力學理論的興起，讓人們在微觀世界的領域有重大的突破。

### 2.1.2 薛丁格方程式(Schrödinger equation)

薛丁格方程式由奧地利物理學家薛丁格(Schrödinger)提出的一個基本方程式，在量子力學理論扮演了非常重要的角色。其重要性就如同牛頓方程式之於古典力學一般。

薛丁格方程式可分為含時間相關與不含時間相關兩種方程式。與時間相關的薛丁格方程式(7)主要用來計算一個量子系統如何隨著時間變化。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x,t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x,t) \right] \Psi(x,t) \quad (7)$$

其中， $x$  是位置、 $\hbar$  是約化普朗克常數、 $m$  是質量、 $V(x)$  是位勢能、 $\Psi(x,t)$  是相依於時間  $t$  的波函數。當外加位勢能  $V(x,t) = V(x)$ ，即與時間無關，只與位置有關時，薛丁格方程式可進一步的簡化，其解的型式可透過分離變數法(method of

separation of variables)分解為：

$$\Psi(x,t) = \phi(x)T(t) \quad (8)$$

其中， $\phi(x)$ 滿足“與時間無關”的薛丁格方程式，將其代入(6)式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\phi(x)T(t)] = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \phi(x)T(t) \quad (9)$$

僅考慮一維的狀況，將(8)式改寫為全微分並展開

$$i\hbar \phi(x) \frac{dT(t)}{dt} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi(x)T(t) \quad (10)$$

等號兩邊同除 $\phi(x)T(t)$

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (11)$$

而在(11)式中，等號左邊僅與時間有關，右邊則是僅和位置有關，唯一存在的情況即左右兩邊同為一個常數E，故(11)可拆成

$$i\hbar \frac{dT(t)}{dt} = ET(t) \quad (12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x) \quad (13)$$

如此一來，原本的二階偏微分薛丁格方程式即簡化成兩個全微分方程式，其中(13)又稱「與時間無關」的薛丁格方程式，若假設 $V(x)=0$ ，則(13)可化簡為

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\phi(x) = -\lambda\phi(x) \quad (14)$$

接著令  $\phi(x) = e^{kx}$  帶入(13)，並假設  $\lambda = k^2 < 0$ ，則可解得

$$\phi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx \quad (15)$$

若考慮一個典型的 P.I.B.(Particle In a Box)問題，根據邊界條件

$$\begin{cases} \phi(x=0) = 0 \\ \phi(x=l) = 0 \end{cases} \quad (16)$$

我們可以解出(15)中的  $C_2 = 0$ ，且

$$k = \frac{n\pi}{l}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

將此結果帶回(14)中整理可得

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{l^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (18)$$

再利用波函數機率的觀念

$$\int_0^l |\phi(x)|^2 dx = 1 \quad (19)$$

我們可以解出  $C_1 = \sqrt{\frac{2}{l}}$ ，故最終我們得到的波函數型式為：

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x, \quad n=1,2,3\cdots \quad (20)$$

其中  $n=1$  時稱為基態(ground state)，而  $n=2$  時稱做第一激發態(first excited state)，依此類推，且能量為基態的  $n^2$  倍。

薛丁格方程式不同於古典牛頓方程式強調巨觀的連續現象，而是強調量子的效應。此外，薛丁格方程式所解出的波函數是機率的概念， $|\phi|^2$  為電子在軌道運行中出現的機率。

### 2.1.3 玻恩-奧本海默近似法(Born-Oppenheimer approximation)

若我們考慮一個具有  $M$  個原子與  $N$  個電子系統，可藉由利用粒子的動量與位置來描述，則此系統的 Hamiltonian 可寫為

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (21)$$

其中， $m_e$  是電子質量， $M_A$  是原子質量， $Z_A$  為原子核  $A$  的原子序， $r_{iA}$  為  $i$  電子與原子核間距， $r_{ij}$  為  $i$  電子與  $j$  電子間距， $R_{AB}$  則為原子核  $A$  與  $B$  之間距。等號右邊第一項為電子動能，第二項為原子核動能，第三項為電子與原子核之間庫倫吸引項，第四項為電子與電子間的庫倫排斥力，第五項為原子核間的庫倫排斥力。若我們直接將(21)帶入薛丁格方程式中求解，此過程將會相當複雜，且計算量非常龐大。在原子的架構中，因為原子核質量遠大於電子質量，故電子速度將會遠大於原子核，亦即原子核動能相對於電子的動能小的許多，因此在(21)式中，第二項原子核動能可以忽略，而第五項原子核間庫倫排斥項則因為原子核座標相對於電子來說是固定不動的，故將保持常數，將其改寫後為

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (22)$$

此即為電子的 Hamiltonian，藉此我們將薛丁格方程式改寫為

$$\hat{H}_{ele} \phi_{ele} = E_{ele} \phi_{ele} \quad (23)$$

其中， $E_{ele}$  為電子能量， $\phi_{ele}$  為電子波函數，而電子波函數的表示為

$$\phi_{ele} = \phi_{ele}(r_i; R_A) \quad (24)$$

其中， $R_A$  為原子核 A 的位置，而電子特性全部描述在波函數中，電子能量可表示為

$$E_{ele} = E_{ele}(R_A) \quad (25)$$

最後，再加回原先被提出原子核間庫倫排斥項，即為系統的總能量：

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (26)$$

利用(26)式我們可以建構出能量曲線如圖 2-1 所示。

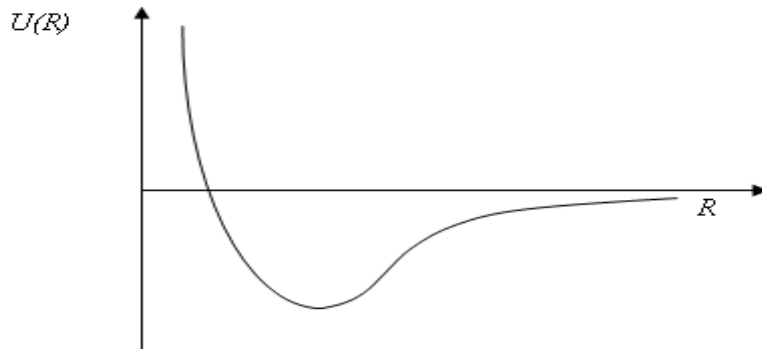


圖 2-1 由薛丁格方程式解出的能量曲線圖

由於電子的運動速度相對於原子核快很多，所以原子核的哈密頓算子中電子座標以平均電子波函數加以取代，可表示為：

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (27)$$

上式又可改寫為

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ele}(R_A) + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} = -\sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(R_A) \quad (28)$$

因此我們可以將薛丁格方程式重新寫為

$$\hat{H}_{nucl} \phi_{nucl} = E \phi_{nucl} \quad (29)$$

E 為系統的總能量，描述了系統的振動(Vibration energy)、旋轉(Rotation energy)及移動(Translation energy)能量，而整個系統的波函數  $\phi$  便可寫為

$$\phi(r_i; R_A) = \phi_{ele}(r_i; R_A) \phi_{nucl}(R_A) \quad (30)$$

至此，玻恩-奧本海默近似法下，一個分子內部與電子運動的問題，就變成了 N 個電子在固定的原子核電場中運動的問題，而電子又是電荷、質量與自旋等特徵完全相同的粒子，因此分子結構的問題就簡化成了 N 個相同粒子體系的問題，大大減少系統的複雜度。

## 2.2 Ab initio 分子軌域理論

分子軌域理論是處理雙分子原子及多原子分子結構的一種有效的近似方法，

它與價鍵理論不同，後者著重於用原子軌道的重組雜化成鍵來理解化學，而前者則注重於分子軌道了解，即認為分子中的電子圍繞整個分子運動。在分子體系中的電子用波函數來描述，這種波函數類似原子體系中的原子軌域，也被稱作分子軌域(Molecular Orbital, MO)，分子軌域理論是目前應用最廣泛的量子化學理論方法，以下將針對我們所使用到的方法加以介紹。

## 2.2.1 自洽理論 Hartree-Fock approximation (HF)

HF 近似法是一個應用變分法計算多電子體系波函數的方程式，是量子化學中最重要的方程之一。HF 是基於分子軌域理論為基礎的量子化學計算方法，藉由猜測一組波函數的係數，不改變方程式中波函數的型式，便能獲得整個系統的能量最低點，及此點即為系電子總能量的近似值，所求得的最小點波函數亦即整個系統的波函數近似。HF 為眾多量子化學計算方程式的基礎，因此 HF 方程可以被稱為現代量子化學的基石。

在歐本-海默近似法的條件下，一個多電子的運算子中電子動能與庫倫力可以與原子核的動能及庫倫力分離，利用這樣的電子哈密頓算子及多電子波函數便可以計算電子能量，其能量可寫為

$$E_0 = \langle \psi_0 | H_{ele} | \psi_0 \rangle \quad (31)$$

其中  $E_0$  為基態的電子能量， $H_{ele}$  為電子哈密頓算子， $\psi_0$  為基態多電子波函數。 $\psi_0$  是一個由單電子分子軌道波函數為基函數組建的 Slater Determinants 的多電子波函數，可表示為

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (32)$$

構建  $\psi_0$  的各個分子軌道相互之間是正交歸一的，因而有限制條件

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (33)$$

$H_{ele}$  是電子哈密頓算子，根據歐本-海默近似法

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (34)$$

可以將  $H_{ele}$  分解為兩部分  $H_{ele} = O_1 + O_2$ ，其中  $O_1$  算子可表示為

$$O_1 = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} = -\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^N h_i \quad (35)$$

由上式可知  $O_1$  僅計算一個電子，而  $O_2$  算子是涉及兩個電子的算子，可表示為

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (36)$$

基本上若是只將  $O_1$  帶入計算則只是計算個別電子的動能及對原子核的作用力，因此可以解出解析解，但若是加入了  $O_2$  算子則電子間的關係變得非常複雜，無法使用正常的程序解出其波函數的形式，因此我們使用近似法加以求得其解。

考慮分子軌道的正交歸一性，我們可以對方程式使用 Lagrange's method of undetermined multiplier

$$L[\chi_a] = E_{HF}[\chi_a] - \epsilon_{ab} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \quad (37)$$

其中  $\epsilon_{ab}$  是拉格朗日待定因子(Lagrange's multiplier)， $\langle a|b \rangle$  是  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle$  的縮略形式，表示為自旋軌道 a 和 b 的部分重疊。然後我們對函數進行變分法的處理後，可得到能量的最低值，表示為



$$h_{(1)}\chi_{a(1)} + \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_{a(1)} - \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (38)$$

其中

$$h_{(1)} = \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (39)$$

而(38)的第二項為庫倫作用項，用來表示一個電子在自旋軌道 $\chi_a$ 的庫倫作用力，我們將此式命名為交換項(Exchange term)，可以用一個運算子加以表示

$$J_{b(1)} = \int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \quad (40)$$

同理，我們亦可將(38)的第三項改寫為

$$K_{b(1)}\chi_{a(1)} = \left[ \int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} \quad (41)$$

由於電子在 $\chi_b$ ，上式可得知其在 $x_1$ 上的局部位能。所以 Hartree-Fock equation 即為庫倫項加上交換項

$$\left[ h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \right] \chi_{a(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (42)$$

而我們可將上式的括號內寫為一運算子 $f$  (Fock operator)

$$f(1) = h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (43)$$

由上式可知  $f(1)$  包含了一核心哈密頓運算子  $h_{(1)}$  及一電子的位能運算子，此一位能運算子可稱為 Hartree-Fock potential

$$V_{(1)}^{HF} = \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (44)$$

而 Hartree-Fock equation 可寫為

$$f(1)\chi_{a(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (45)$$

上式雖然有一簡單的方程式形式且與薛丁格方程式相近，但因為我們使用了一些簡化的假設將多電子系統變成單電子系統及一平均場的概念，即為量子化學中所謂的「自洽場近似法」，而代價是波函數進入到 Fock operator 中，而導致方程的形式非常複雜，無法求得精確的解析解，所以在 HF 的計算中，我們首先猜測一組軌道數，如果能夠找到最低能量，則此程序便完成計算，如果不行，則使用迭代法求解，如 Gaussian 函數等等，直到能量收斂為止，此整套程序稱為 HF 自洽場近似法，但由於這是以平均位能場來處理電子間的作用，無法包含電子間的瞬間行為，故為了解決此問題，通常可使用組態作用法(configuration interaction)或微擾理論法(perturbation theory)等來引入電子的瞬間作用。

## 2.2.2 微擾理論 Møller-Plesset perturbation theory (MP)

微擾理論是量子力學一個重要的工具。因為物理學家發現，面對中等複雜度的哈密頓量，也很難找到其薛丁格方程式的精確解。我們僅能對極少數簡單的系統求得其特徵方程式的精確解，如氫原子、量子諧振子以及盒中粒子，但這些量子模型都過於理想化，無法適當描述其他大多數的量子系統。而應用微擾理論，我們可以將這些理想的量子模型的精確解，用來生成一系列更複雜量子系統解答。以數學而言，就是某零級的問題

$$\hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (46)$$

則薛丁格方程式可寫成為

$$\hat{H} \Psi_m = E_m \Psi_m \quad (47)$$

在(47)中， $\hat{H}$  與  $\hat{H}^0$  僅有微小差異，因此 Hamiltonian 可寫成

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (48)$$

其中  $\lambda \hat{H}'$  項表示對  $\hat{H}^0$  的微小擾動， $\lambda$  是一個任意乘數，它決定了微擾的強度，所以我們要尋求(48)式的解便是符合

$$E_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} E_m \quad (49)$$

$$\Psi_m^0 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi_m \quad (50)$$

這些情況下的解。假設  $\Psi_m$  及  $E_m$  皆可展開成  $\lambda$  的冪次數列，於是

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots \quad (51)$$

或

$$\Psi_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} \quad (52)$$

以及

$$E_m = E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \quad (53)$$

或

$$E_m = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_m^{(n)} \quad (54)$$

(52)式與(54)式滿足(48)式所要求的條件。要尋求對於能量  $E_m$  及波函數  $\Psi_m$  的所謂一級、二級…級次的修正式，即是在(52)式及(54)式相對應次方之  $\lambda$  的係數，故  $E_m^{(1)}$  為對零級能量  $E_m^0$  的第一階次修正。為了求這些係數，我們將(52)與(54)式帶入(47)式中，可得

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \\ &= (E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots) (\Psi_m^0 + \lambda \Psi_m^{(1)} + \lambda^2 \Psi_m^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (55)$$

再把  $\lambda$  相同次方項歸為一類

$$\begin{aligned} & \hat{H}^0 \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi_m^{(n)} + \hat{H}' \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^{n+1} \Psi_m^{(n)} \\ &= E_m^0 \Psi_m^0 + \lambda (E_m^{(1)} \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)}) + \lambda^2 (\dots) + \dots \end{aligned} \quad (56)$$

若可設  $\Psi_m$  及  $E_m$  為  $\lambda$  之連續函數，則上式對於一切  $\lambda$  均成立時，方程式左邊之  $\lambda$  的同次方係數必須等於右邊，所以

$$\lambda^0 : \hat{H}^0 \Psi_m^0 = E_m^0 \Psi_m^0 \quad (57)$$

$$\lambda^1 : \hat{H}^0 \Psi_m^{(1)} + \hat{H}' \Psi_m^0 = E_m^{(1)} \Psi_m^0 + E_m^0 \Psi_m^{(1)} \quad (58)$$

$$\lambda^2 : \hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \hat{H}' \Psi_m^{(1)} = E_m^{(2)} \Psi_m^0 + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^0 \Psi_m^{(2)} \quad (59)$$

(57)式、(58)式及(59)式各為零級、一級微擾及二級微擾方程式。既然已設定零級的解為已知，則可利用其解來求得第一級修正的能量  $E_m^{(1)}$  及波函數  $\Psi_m^{(1)}$ ，整理(58)式得

$$\left(\hat{H}^0 - E_m^0\right)\Psi_m^{(1)} + \hat{H}'\Psi_m^0 = E_m^{(1)}\Psi_m^0 \quad (60)$$

(60)左側各乘上  $\Psi_m^0$  並且積分，則

$$\left(\Psi_m^0 \left| \hat{H}^0 - E_m^0 \right| \Psi_m^{(1)}\right) + \left(\Psi_m^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) = E_m^{(1)} \quad (61)$$

由於  $\hat{H}^0$  的 Hermitian 性質，(61)式之第一項為零，故第一級修正能量為

$$E_m^{(1)} = \left(\Psi_m^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) = H'_{mm} \quad (62)$$

再將函數  $\Psi_m^{(1)}$  改寫為零級函數  $\Psi_i^0$  之線性組合

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_i a_{im} \Psi_i^0 \quad (63)$$

其中  $a_{im}$  為設定  $\Psi_m^{(1)}$  函數所需的一個係數。將(63)式代入(58)式，再把  $\Psi_k^0$  乘在(58)式之左側並做積分，則可得

$$\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}^0 - E_m^0 \right| \sum_i a_{im} \Psi_i^0\right) + \left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) = E_m^{(1)} \left(\Psi_k^0 \left| \Psi_m^0\right.\right) \quad (64)$$

當  $k=m$  時，則回到(62)式，對於其餘的  $k$ ，(62)式之右側等於零，因為我們可選擇  $\Psi_k^0$  為正交歸一性之函數組。(64)式之左側，唯一不消失的部分為  $a_{km} \Psi_k^0$  項，因此只

剩下

$$\left(\Psi_k^0 \left| a_{km} (E_k^0 - E_m^0) \right| \Psi_k^0\right) = -\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right) \quad (65)$$

或

$$a_{km} = -\frac{\left(\Psi_k^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0\right)}{E_k^0 - E_m^0} = \frac{H'_{km}}{E_k^0 - E_m^0}, k \neq m \quad (66)$$

(66)式決定了除了 $a_{mm}$ 以外的所有的 $a_{km}$ 的值。使用正歸一化條件並只保留到 $\lambda$ 的第一次方，即可證得 $a_{mm} = 0$ 。因此對 $E_m$ 及 $\Psi_m$ 之第一級修正的最終結果為

$$E_m = E_m^0 + \lambda H'_{mm} \quad (67)$$

$$\Psi_m = \Psi_m^0 + \lambda \sum_k \frac{H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} \Psi_k^0, k \neq m \quad (68)$$

當 $\hat{H}'$ 本身很小時，常在(67)、(68)式內設 $\lambda=1$ ，若 $H'_{km}$ 積分的值比 $E_m^0 - E_k^0$ 的差小很多時，則 $\hat{H}'$ 可當作是微小的。而第二級能量修正則由(56)式左右兩邊之 $\lambda^2$ 係數相等

$$\hat{H}^0 \Psi_m^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_m^{(1)} = E_m^0 \Psi_m^{(2)} + E_m^{(1)} \Psi_m^{(1)} + E_m^{(2)} \Psi_m^0 \quad (69)$$

再將(67)、(68)式代入前式得到

$$E_m^{(2)} = \sum_k \frac{H'_{mk} H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0}, k \neq m \quad (70)$$

上式即為第二級能量修正。因此對於多級的微擾可表示為

$$\begin{aligned}
E_m &= E_m^0 + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots \\
&= E_m^0 + \lambda \left( \Psi_m^0 \left| \hat{H}' \right| \Psi_m^0 \right) + \lambda^2 \sum_k \frac{H'_{mk} H'_{km}}{E_m^0 - E_k^0} + \dots
\end{aligned} \tag{71}$$

即第一項為為干擾前之能量(零級能量)，第二項為干擾後的第一個修正項，第三項為干擾後的第二修正項…，由上式可知，要求得二階微擾的式子已有相當的複雜度，且還有三階與四階微擾等等，而我們在計算中使用的 MP2 就是使用 HF 所解出的 Fock operator 作為零階微擾  $\hat{H}_0$  的解，進而求得二階微擾的能量解與波函數。

### 2.2.3 密度泛函理論 Density functional theory (DFT)

密度泛函理論為目前使用相當廣泛的量子化學計算方法，是一種研究多電子體系的點子結構的量子力學方法，此理論特別應用在研究分子及凝聚態的性質，是凝聚態物理和計算化學領域最常用的方法之一。密度泛函理論不同於上述 HF 與 MP2 理論，是改以電子密度取代波函數來作為研究的基本量，且由於電子波函數中 N 個粒子就會有 3N 個變數，而電子密度僅僅有三個變數，因此在計算上可大幅縮短運算時間，無論在概念上或是實際上都能方便的處理問題。而密度泛函理論最早是以 Thomas-Fermi 模型為基礎出發，經過了多年的發展，直到 Hohenberg-Kohn 定理提出後才有堅強的理論依據，Hohenberg-Kohn 第一定理指出體系的基態能量僅僅是電子密度的泛函，而 Hohenberg-Kohn 第二定理證明了以基態密度為變數，將體系能量最小化之後就得到了基態能量。密度泛函理論最普遍的應用是在 Kohn-Sham 模型出現後，在 Kohn-Sham 模型中，將最難處理的多體問題簡化成了一個沒有相互作用的電子在有效勢場中運動的問題，而此有效勢場包含了外部勢場與電子間庫倫相互作用的影響，而由於密度泛函理論是基於 exchange-correlation 的位能近似，因此必須找出一組 exchange-correlation 的位能，但目前並沒有精確求解交換相關能的方法，而最簡單的近似求解方法微局部密度近似(Local Density Approximation, LDA)。LDA 使用均勻電子氣來計算體系的交換能，因均勻電子氣的交換能是可以精確求得的，而相關能的部分則只能採用對自

由電子氣進行擬合的方式來處理。

在通常的多體問題電子結構的計算中，原子核可以看作靜止不動的（波恩-奧本海默近似），這樣電子可看作在原子核產生的靜電位勢能中運動。電子的定態可由滿足多體薛丁格方程式的波函數  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  描述：

$$H\psi = [T + V + U]\psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i>j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (72)$$

其中  $N$  為電子數目， $U$  為電子間的交互作用勢。運算符號  $T$  和  $U$  它們在所有系統中都相同，而算符  $V$  則依賴於系統。可以看出，單粒子問題和比較複雜的多粒子問題的區別在於交換作用項  $U$ 。目前有很多成熟的方法來解多體薛丁格方程式，例如：物理學使用的圖形微擾理論和量子化學使用的基於 Slater 行列式中波函數系統展開的組態交互作用方法。然而，這些方法的問題在於較大的計算量，很難用於大規模複雜系統的計算。相比之下，密度函理論將含  $U$  的多體問題轉化為不含  $U$  的單體問題上，成為解決此類問題的一個有效方法。在密度泛函理論中，最關鍵的變數為粒子密度  $n(\vec{r})$ ，它由下式給出

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (73)$$

Hohenberg 和 Kohn 在 1964 年提出[31]，上面的關係可以反過來，即給出基態電子密度  $n_0(\vec{r})$ ，原則上可以計算出對應的基態波函數  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 。也就是說， $\psi_0$  是  $n_0$  的唯一泛函，即  $\psi_0 = \psi_0[n_0]$  對應地，所有其它基態可觀測量  $O$  均為  $n_0$  的泛函

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \psi_0[n_0] | O | \psi_0[n_0] \rangle \quad (74)$$

進而可以得出，基態能量也是  $n_0$  的泛函



$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi_0[n_0] | T + V + U | \psi_0[n_0] \rangle \quad (75)$$

其中外勢場的貢獻  $\langle \psi_0[n_0] | V | \psi_0[n_0] \rangle$  可以用密度表示成

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (76)$$

$V[n]$  取決於所考慮的系統。對於確定的系統，即  $V$  已知，需要將泛函對於  $n(\vec{r})$

$$E[n] = T[n] + u[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (77)$$

求極小值。這裡假定能夠得出  $T[n]$  和  $U[n]$  的表達式。對能量泛函求極值可以得到基態能量  $n_0$ ，進而求得所有基態可觀測量。對能量泛函  $E[n]$  求變分極值可以用不定算子的拉格朗日方法，這由科恩和沈呂九在 1965 年完成[31]。上面方程式中的泛函可以寫成一個無交互作用的體系的密度泛函

$$E_s[n] = \langle \psi_s[n] | T_s + V_s | \psi_s[n] \rangle \quad (78)$$

其中  $T_s$  為無交互作用的動能， $V_s$  為粒子運動感受到的外勢場。顯然  $n_s \equiv n(\vec{r})$ ，若  $V_s$  取為  $V_s = V + U + (T - T_s)$  這樣，可以解這個輔助的無交互作用體系的科恩-沈呂久方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (79)$$

可以得到一系列的電子軌域  $\phi_i$ ，並由此求得原來的多體體系的電子密度  $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) \equiv n_s = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (80)$$

等效的單粒子勢  $V_s$  可以表示成

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (81)$$

其中第二項為描述電子間庫倫斥力的哈特里項，最後一項  $V_{XC}$  叫做交換關聯勢，包含所有多粒子的交互作用。由於哈特里項和交換關聯項  $V_{XC}$  都依賴於  $n(\vec{r})$ ， $n(\vec{r})$  又依賴於  $\phi_i$ ，而  $\phi_i$  又依賴於  $V_s$ ，Kohn-Sham 方程式的求解需要用自洽方法。通常首先假設一個初始的  $n(\vec{r})$ ，然後計算對應的  $V_s$  並求解科恩-沈呂九方程式中的  $\phi_i$ 。進而可以計算出新的密度分佈，並開始新一輪計算。此過程不斷重複，直到計算結果收斂。

## 2.2.4 耦合簇理論 Coupled Cluster Method(CC)

耦合簇理論是量子化學 ab initio 演算法中對多對子相關能的一種高精確計算方法，此理論從 Hartree-Fock 分子軌道出發，通過指數型式的耦合算符運算得到真實體系的波函數。

Coupled cluster 的方程式為

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_{HF} \quad (82)$$

其中

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \quad (83)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_n \quad (84)$$

$\hat{T}_n$  是由 HF 波函數產生 n-electron excitation 之 slater determinants 的運算元

$$\hat{T}_1 \psi_{HF} = \sum_{i,a} t_i^a \psi_i^a \quad (85)$$

$$\hat{T}_2 \psi_{HF} = \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} \quad (86)$$

$T_1$  是包含所有單激發的算符， $T_2$  是包含所有雙激發的算符。各項係數  $t$  需滿足(82)式，在經由複雜的推演而推導出一系列龐大的非線性方程組中反覆求解，由於完整的 CC 理論的計算量太過龐大與耗時，通常會藉由忽略(84)式內高次方項的方式，簡化運算過程。舉例而言，若只考慮  $T_2$  項，稱為 CCD 理論；若同時考慮  $T_1$  及  $T_2$ ，則稱為 CCSD 理論。由於  $T_3$  對於計算的精確度有很大的影響，但同時使用  $T_1$ 、 $T_2$  及  $T_3$  參與運算，會造成計算量過於龐大，因此可選擇以 perturbation theory 的方式去預測  $T_3$  的貢獻，而非直接選用  $T_3$  參與計算，此方式即是現在常被用來當作高準確性量子化學計算的標準方法 CCSD(T)理論。

## 2.3 分子動力學理論

分子動力學是一套分子模擬的方法。基於量子化學所建構出來的力場，藉由分子動力學方法來模擬其微觀下粒子的運動行為，進而了解系統的熱力學量和其他巨觀性質。我們首先需要建立起始構型，一個能量較低的起始構型式進行分子模擬的基礎，一般分子的起始構型主要來自實驗數據或量子化學計算。而粒子間的作用勢對分子動力學模擬的結果影響甚鉅，選擇不同的作用勢，體系的位能面會有不同的形狀，動力學計算所得的分子運動和分子內部運動的軌跡也會不同。最初的分分子動力學計算採用比較簡單的剛球勢，現在更多地採用 Lennard-Jones 勢，後者能更準確擬合分子間作用勢。

### 2.3.1 基本原理

分子動力學主要理論是依據牛頓運動方程式，根據牛頓運動方程式，計算出系統中分子的運動軌跡，因此決定粒子間的交互作用勢是最重要的步驟。利用量

子化學計算的結果，我們可以得到分子間的勢能，亦即驅使分子運動的作用力來源，首先我們考慮系統間的一個粒子  $i$ ，與另一個與其作用的粒子  $j$ ，並使用位置向量表是其位置  $r_i$  和  $r_j$ ，而粒子間的位勢能便可寫為

$$u(r_i) = \sum_j u_{ij}(r_i, r_j) \quad (87)$$

則分子間的作用力可表示為

$$\vec{f}_i = -\nabla u(r_i) \quad (88)$$

根據牛頓第二運動定律

$$m\vec{a}_i = m \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i \quad (89)$$

其中， $\vec{a}_i$  為粒子的加速度， $\vec{v}_i$  為粒子的速度。根據上式，我們即可知道一粒子在每一不同時間的運動軌跡，接著使用 Verlet Leap-frog 積分演算方法來計算運動方程式，其原理是用泰勒展開來求解：

$$x(t_0 + \Delta t) = x(t_0) + \Delta t \left( \frac{dx(t)}{dt} \right) + \left( \frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left( \frac{d^2x(t)}{dt^2} \right) + O(\Delta t^3) \quad (90)$$

$$x(t_0 - \Delta t) = x(t_0) - \Delta t \left( \frac{dx(t)}{dt} \right) + \left( \frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left( \frac{d^2x(t)}{dt^2} \right) - O(\Delta t^3) \quad (91)$$

其中  $O(\Delta t^3)$  表示高次項的部分，再將兩式相加並忽略高次項可得

$$x(t_0 + \Delta t) + x(t_0 - \Delta t) = 2x(t_0) + 2 \left( \frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left( \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \right) \quad (92)$$

而將(90)減去(91)並化簡後可得速度

$$\dot{x}(t_0) = \frac{x(t_0 + \Delta t) - x(t_0 - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (93)$$

最後，將式子整理可得

$$x(t_0 + \Delta t) = x(t_0) + \Delta t \dot{x} \left( t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (94)$$

$$\dot{x} \left( t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x} \left( t_0 - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \ddot{x}(t_0) \quad (95)$$

其中， $\ddot{x}(t_0)$  為加速度，可由力場得到，在使用時，藉由已知  $\dot{x}(t_0)$  的及  $\dot{x}(t_0 - \frac{\Delta t}{2})$  帶入(95)中計算，可得到  $\dot{x}(t_0 + \frac{\Delta t}{2})$ ，將結果再帶入(94)中可得  $x(t_0 + \Delta t)$ ，之後再將結果帶入(93)即可得到速度  $\dot{x}(t_0)$ ，透過不斷重複以上的步驟來計算粒子在下一刻的位置，即可知道在不同時間下粒子的運動軌跡。

### 2.3.2 週期性邊界條件(Periodic boundary condition)

進行分子動力學模擬時，若想要模擬真實系統下的物理狀態，其粒子數應為一亞佛加厥數，但因為現今電腦尚無法處理如此龐大的運算，故我們假定真實的系統是由許多大小相同的正方格所組成，且每個正方格均有規律的排列著，如圖 2-2 所示，中間粗框包圍的方格即為我們要模擬的小格子，當有一粒子離開此模擬小格子時，相對應的另一面也會有一粒子進入此小格子，以確保系統內粒子數為一定值，此一模擬方式即稱為週期性邊界條件，利用周期性邊界條件，就可以在大幅減少計算量的情況下，盡可能的模擬出真實系統。

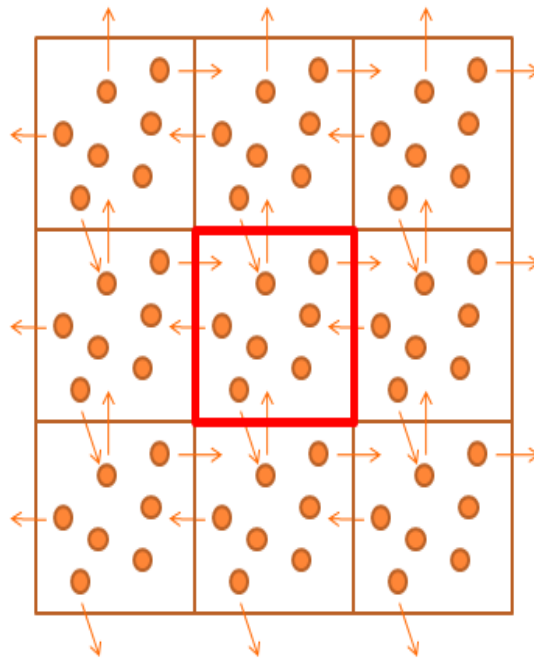


圖 2-2 週期性邊界示意圖

### 2.3.3 徑向分佈函數(Radial Distribution Function)

分子在空間中的位置分佈稱作為分子結構(Molecular structure)，而徑向分佈函數就是一種描述分子結構密度與位置的關係。不同的相態呈現出來的徑向分佈函數就有所不同。例如，在物質在液態時，分子間距離較近，分子間作用力相對地也較大，而處於氣態時，分子間距離較遠，密度較小。所以呈現出來的徑向分佈函數一定不同。我們為了對分子結構加以描述，引入機率的概念並量化分子結構，徑向分佈函數便是其中一種方法。計算徑向分佈函數時，首先要在模擬的系統中隨機挑選一個原子作為參考點，如圖 2-3 所示

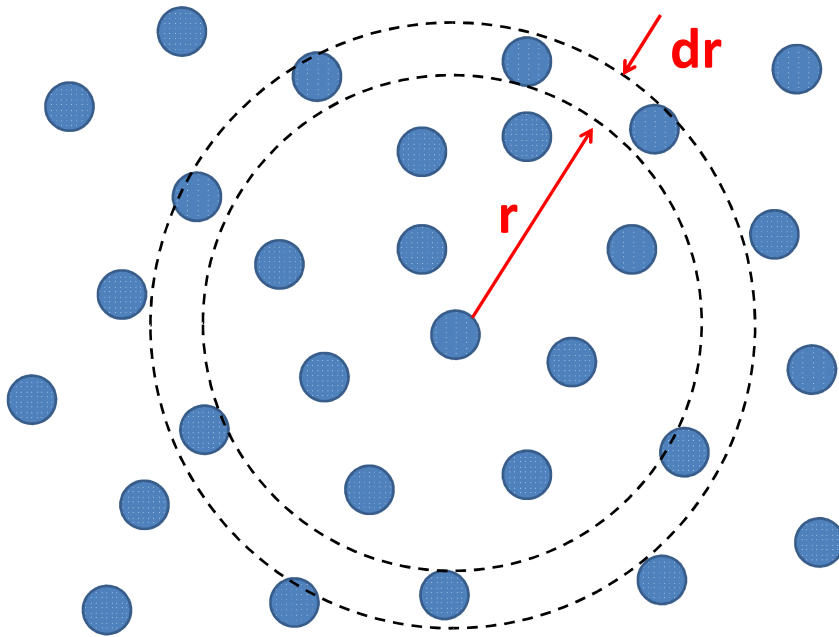


圖 2-3 2D 徑向分佈函數示意圖(真實模擬情況為 3D 球殼)

接著以此參考點為中心，其中  $r$  為半徑， $dr$  為微小球殼厚度，計算球殼中有多少原子被包含進去，並與系統的平均密度乘上球殼體積相除，得到的比值即為徑向分佈函數，以數學表示為：

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (96)$$

在(96)中， $g(r)$  即為徑向分佈函數的值， $n(r)$  為球殼內包含的原子數， $\rho$  為系統平均密度， $4\pi r^2 dr$  而則是球殼體積。

徑向分佈函數在  $r$  很小的時候，因為分子或原子間距離太近時，產生極大的排斥力，使得它們推開彼此，故該球殼中將不會出現其他分子或原子，所以  $g(r) = 0$ ；若當  $r$  的距離為原子間或分子間能量最低點時，因為在該距離為最穩定的狀態，所包含的粒子數最多，故  $g(r)$  出現極值；當  $r$  越大的時候，其  $g(r)$  值將越趨近於 1，表示此範圍為平均密度。物質在氣態時，一般而言分子間作用力較小其徑向分佈函數將變化不大，僅在其分子間能量最穩定的距離出現極值，如圖 2-4 所示；

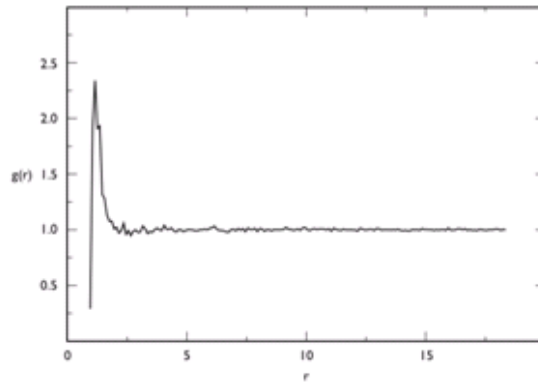


圖 2-4 氣態分子徑向分佈函數示意圖

而當分子排列的愈趨緊密，則分子間影響力將越大，極值的出現也較多，一直到物質處於固態時，分子結構堆積的更緊密，分子間的作用力亦更大，則此時徑向分佈函數將出現最大的極值，如圖 2-5 所示。所以，我們可藉由分子徑向分佈函數，可以了解不同相態下物質的分子結構變化。

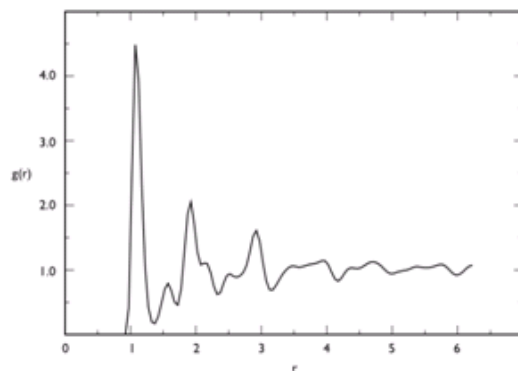


圖 2-5 固態分子徑向分佈函數示意圖

另外，徑向分佈函數與 X-Ray 或中子散射實驗所得到的結構因子  $S(k)$  有關，為透過傅立葉轉換(Fourier transformation)而得到的，一般數學表示為

$$S(k) = 1 + \rho \int g(r) e^{-ik \cdot r} dr \quad (97)$$

若是流體為等向流體(Isotropic liquid)，則(97)式可改寫為



$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr \quad (98)$$

(98)式為真實系統中一重要式子，可以與分子動力學所模擬出的徑向分佈函數加以比較驗證。徑向分佈函數在分子動力學領域扮演了相當重要的角色，許多熱力學的量可由徑向分佈函數得到，如能量的差值、壓力等等。

### 2.3.4 速度自相關函數(Velocity Autocorrelation Function)

速度自相關函數是一個與粒子速度及時間相關的函數，它可用來詮釋自然界中分子系統的動態過程，對於描述物質在何種狀態下的性質甚為重要。在描述速度自相關函數時，首先需要考慮一個初始的時間點，接著記錄此時此刻下所有粒子的速度分量，表示為

$$V_i = V_x(t_0), V_y(t_0), V_z(t_0) \quad (99)$$

於是我們得到在時間 $t_0$ 時的速度，則速度自相關函數為一個簡單的純量平均，將其表示為

$$C_v(t=t_0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t=t_0) \cdot V_i(t=t_0)] \quad (100)$$

其中， $C_v$ 為速度自相關函數， $N$ 為系統中總粒子數， $V_i$ 為一向量的形式。經過一段微小的時間 $\Delta t$ 之後，則速度自相關函數為

$$C_v(t=t_0 + \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t=t_0) \cdot V_i(t=t_0 + \Delta t)] \quad (101)$$

而接下來的每個時間點重複同樣的步驟，進行  $n$  步之後，可表示為

$$C_v(t=t_0+n\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t=t_0) \cdot V_i(t=t_0+n\Delta t)] \quad n=0,1,2,3\cdots \quad (102)$$

經過一段時間後，我們將可以得到  $n+1$  個速度自相關函數，接著重複開始相同的程序，在另一個一段時間內產生  $n+1$  個速度自相關函數，而最後的速度自相關函數即為每個一段時間的速度自相關函數的平均，而其圖形是與時間相關的函數形式。

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\langle V_i(t) \cdot V_i(0) \rangle}{\langle V_i(0) \cdot V_i(0) \rangle} \quad (103)$$

若給定系統中每個粒子有初始速度，對於一理想系統，其粒子間是沒有作用力的，於是根據牛頓第一運動定律，則每個粒子都會保持原來的速度運動下去，則其速度自相關函數為一直線。相對地，我們考慮一真實狀態下的系統，粒子間是有微小作用力存在的，在經過一段時間的平均後，將會產生兩種不同形式的曲線，如圖 2-6 所示，第一種為單純的指數衰減，此種情況發生於氣態，其粒子間的排列較為鬆散，粒子間的相對距離比較遠，所以受到的作用力也比較小，因此不會出現震盪的情形，只因微小的作用力使得粒子的速度慢慢衰減；第二種為在最低點有來回震盪的圖形，此種形式常出現於固態或液態這類高密度系統，就液態結構來說，粒子間的堆疊較為氣態結構緊密，所以粒子間距離比較接近，則受到的作用力也比較大，粒子不容易脫離原本所在的位置，因此粒子的速度衰減的較為快速，並且會有來回震盪的現象發生；對於固態物質這種高密度的系統中，粒子排列更為規律且緊密，震盪的情形也更為劇烈，函數圖形會明顯的在正負值之間跳動，震盪的次數也較液態結構來的多，但隨著時間增加，函數圖形仍會逐漸衰減。

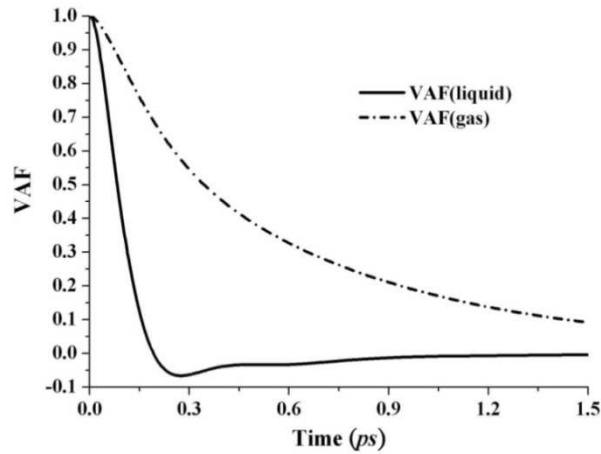


圖 2-6 液態與氣態速度自相關函數示意圖

### 2.3.5 擴散係數(Diffusion Coefficient)

在物理化學中，擴散可寫成 Fick's law，其來源是基於質量流(mass flux)

$$J^m(r, t) = \rho(r, t)v(r, t) \quad (104)$$

其中， $\rho(r, t)$  為粒子在時間  $t$ ，位置為  $r$  時的密度，而  $v$  為流體的速度，接著我們定義體積流密度(Volume current density)

$$Q(t) = \int_v \rho_Q(r, t) dr \quad (105)$$

而對上式微分後我們可以得到

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \int_v \frac{d}{dt} \rho_Q(r, t) dr \quad (106)$$

流出與流進單位體積的量可表示為通過一曲面的流量，可表示為

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -\int_s J^Q(r,t) ds \quad (107)$$

由高斯定理(*Gauss's theorem*)中面積分與體積分可互換，表示成

$$\int_s J^Q(r,t) \bullet ds = \int_v \nabla \bullet J^Q(r,t) dr \quad (108)$$

因此代換後我們可以得到

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -\int_v \nabla \bullet J^Q(r,t) dr \quad (109)$$

再與(106)式比較後我們可以得到

$$\frac{d}{dt} \rho_Q(r,t) = -\nabla \bullet J^Q(r,t) \quad (110)$$

假設沒有對流與密度梯度，則質量流可正比於密度梯度，則

$$\rho(r,t)v(r,t) = -D\vec{\nabla}\rho(r,t) \quad (111)$$

若將此式帶入(104)式，則我們可以得到

$$J^Q(r,t) = -D\vec{\nabla}\rho(r,t) \quad (112)$$

上式稱為 Fick's law，再將此式帶入(110)式，則我們可以得到

$$\frac{d\rho(r,t)}{dt} = D\nabla^2\rho(r,t) \quad (113)$$

且在動力學的模擬中，我們假設密度為

$$\rho(r,t) = \sum_i^N \delta(r-r_i(t)) \quad (114)$$

所以擴散係數 D 可寫成

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_i^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle \quad (115)$$

而另一種表示擴散係數的方式(Green Kubo expression)是來自速度自相關函數，可以寫為

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \left\langle \sum_i^N v_i(t) \cdot v_i(0) \right\rangle dt \quad (116)$$

從(116)中我們可以看出，擴散係數只與速度有關而與邊界條件無關，我們僅需給定速度即可求出。

擴散係數的為單位體積內所通過的粒子數，且任何狀態的物質都有擴散的現象，而擴散速率會有所不同是因為分子間作用力所造成，其值與粒子間作用力成反比，以氣體分子來說，由於分子間的作用力微弱，分子可以在短時間內移動很長的距離，所以擴散速度最快；對於固態物質來說，粒子間的作用力較大，所以擴散的現象不容易觀察，而液體則介於氣體與固體間。我們知道擴散係數與粒子間作用力成反比，而粒子間作用力又與溫度改變成反比，也就是說擴散係數會與溫度的改變成正比，故可藉由擴散係數的計算而判斷物質處於何種相態。

## 第三章 計算方法

二聚體分子間的排斥、靜電與感應電磁作用主要可由 HF 計算得到，而現今 correlation - corrected method 大多使用微擾理論(MP)及耦合簇理論(CC)，電子相關能量的計算與 correlation-corrected 的等級、基底函數的大小和 BSSE 的修正量有較大的關係。由於基底對電子相關能量影響頗大，故在非共鍵鍵結的量子化學計算部分我們利用 MP2 搭配兩種基底來做計算及研究，包括了 Krishnan 等人[32]所引進的基底 6-311++G\*\*與 Dunning's correlation consistent 基底 aug-cc-pVTZ[33]；而在三氟甲烷二聚體的量子化學計算部分，我們選出 12 種具幾何代表性的構型，利用 HF、MP2、CCSD(T)及 DFT 等四種方法來計算各點能量，其中 HF 及 MP2 選用 6-311G、6-311G\*\*、6-311++G\*\*、cc-pVXZ(X=D,T,Q)、aug-cc-pVXZ(X=D,T,Q) 等基底函數，CCSD(T)選用基底 aug-cc-pVXZ(X=D,T)針對能量最低構型計算，而 DFT 則是選用基底函數 aug-cc-pVTZ 配上 80 種的 exchange-correlation functional 組合。計算時，視分子為剛體，並以 MP2/aug-cc-pVTZ 針對能量最低構型做非剛體的能量計算，發現剛體與非剛體之能量誤差僅有 0.03kcal/mol。在所有計算中，加入由 Boys 與 Bemardi 等人使用 counterpoise(CP)[34]的修正以達到較精準的 BSSE 計算結果。以上量子化學計算部分，均是由 Gaussian09 套裝軟體[36]完成。

### 3.1 非共價鍵鍵結二聚體之量子化學計算方法

欲進行二聚體間位勢能量子化學計算，我們首先需要決定分子單體結構，我們以 MP2/aug-cc-pVTZ 對甲烷、氟代甲烷、氯代甲烷、溴代甲烷、三氟氯甲烷(CF<sub>3</sub>Cl)、三氟溴甲烷(CF<sub>3</sub>Br)、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 等 20 種分子作單體結構最佳化。

#### 3.1.1 含有弱氫鍵二聚體之量子化學計算方法

將三氟甲烷(CF<sub>3</sub>H)分子與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 六種分子，以

MP2/6-311++G\*\*和 MP2/aug-cc-pVTZ 進行單體結構最佳化。接著，三氟甲烷分別與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 五種分子搭配形成雙體，以 MP2 搭配基底函數 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 進行雙體結構最佳化。

### 3.1.2 含有鹵素鍵二聚體之量子化學計算

將三氟氯甲烷(CF<sub>3</sub>Cl)、三氟溴甲烷(CF<sub>3</sub>Br)以 MP2 搭配基底函數 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 進行單體結構最佳化，接著三氟氯甲烷(CF<sub>3</sub>Cl)和三氟溴甲烷(CF<sub>3</sub>Br)分別與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 五種分子搭配形成雙體，以 MP2 搭配基底函數 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 進行雙體結構最佳化。

### 3.1.3 鹵代甲烷二聚體之量子化學計算方法

將氟代甲烷(CH<sub>3</sub>F、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>)以及甲烷(CH<sub>4</sub>)共五種分子任意挑兩種分子形成雙體，共 14 種組合(扣除 CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>)，以 MP2 搭配基底函數 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 進行結構最佳化。氯化甲烷(CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>)及溴化甲烷(CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CHBr<sub>3</sub>、CBr<sub>4</sub>)也依照上述方法進行結構最佳化。

## 3.2 氯仿(Chloroform)分子動力學計算方法

三氯甲烷的結構為四面體(非正四面體)，因為氯的電負度相較於氫的電負度為大，使得三氯甲烷分子為一個極性分子，其偶極矩(Dipole moment)大小為 1.01 Debye[14]，由於結構與正四面體的甲烷，矽烷，四氯化碳不太相同，因此三氯甲烷單體結構最佳化變得相當的重要。

### 3.2.1 氯仿二聚體之量子化學計算方法

我們使用 MP2/aug-cc-pVQZ 做三氯甲烷單體結構最佳化並與實驗值(表 3- 1)比

較。接著，選出 12 個較具代表性的構型(如圖 3-1)，來進行量子化學計算。

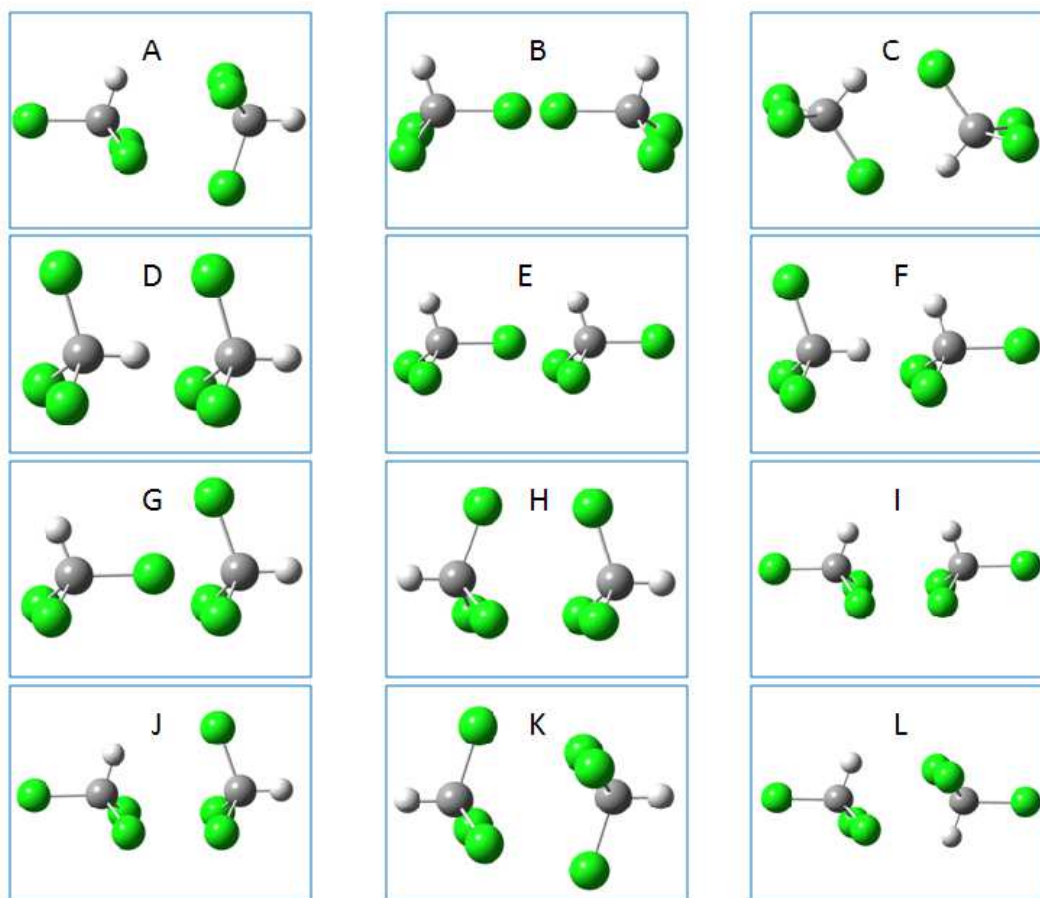


圖 3-1 三氯甲烷二聚體的 12 個構型

	MP2/aug-cc-pVQZ	Experiment <sup>a</sup>
C-Cl	1.758 Å	1.76 Å
C-H	1.082 Å	1.07 Å
∠Cl-C-Cl	110.9°	111.2°
∠H-C-Cl	108°	107.6°

表 3-1 三氯甲烷單體結構最佳化與實驗值比較<sup>a</sup>[19]

我們所使用的量子化學計算方法有:HF、MP2、DFT、CCSD(T)，並且都加上了 BSSE 的修正。我們固定碳—碳之間的距離，接著每步取 0.2Å，碳—碳之間的分離距離由 3.6Å 增加至 9.4Å，並計算碳—碳之間距離為 20 Å 的二聚體勢能當作遠處參考點來做標準化。完成 HF 與 MP2 的計算後，將 MP2 的計算值減去 HF 的計算值即可得到單純的吸引力位勢能，如圖 3- 2，紅色的曲線就是我們利用 MP2



所計算出來的能量，而我們用 HF 計算出來的能量為排斥力的曲線。另外，我們還使用 DFT 方法計算 80 種不同的配對方式來與 MP2 的計算做比較。

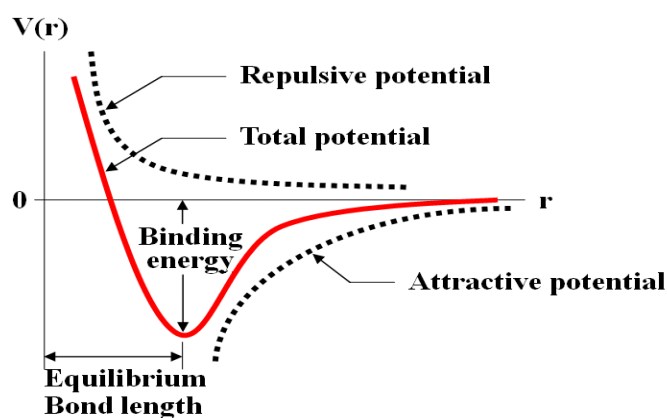


圖 3-2 分子間位勢能說明圖

### 3.2.2 氯仿二聚體擬合模型的建構

對於三氯甲烷的分子動力學模擬，首先利用數學式建立出三氯甲烷的模型來做擬合，並與量子化學計算出來的能量做比較，確認我們所建立出來的模型是否合理。我們選用 5 sites model 模型，因為三氯甲烷分子屬於極性分子，與甲烷分子、四氯化碳分子等非極性分子不同，所以庫倫項相對地重要，故我們勢能函數的型式為 Lennard-Jones 與庫倫項的和，其方程式為

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (117)$$

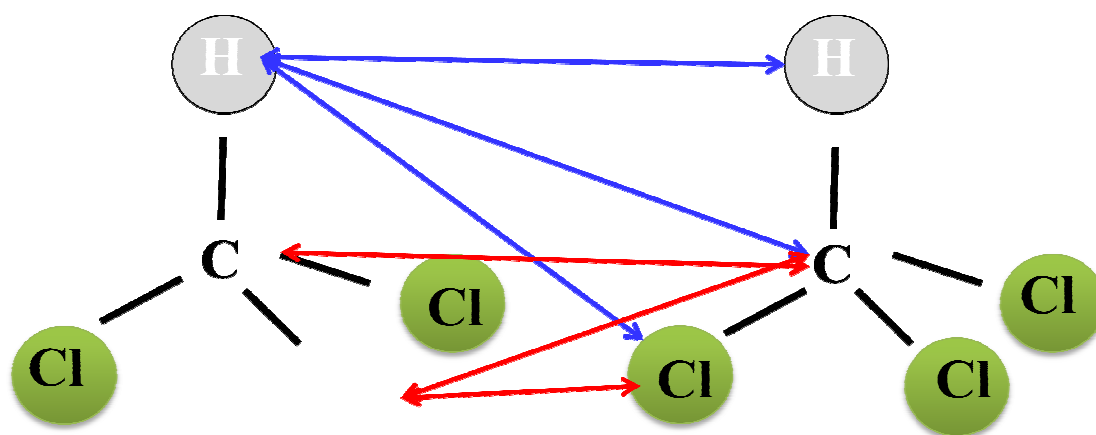


圖 3-3 三氯甲烷 5 sites model 示意圖

### 3.2.3 氬仿的分子動力學模擬

在分子動力學部分我們使用 Rapaport 提供的 C++ 程式碼來進行模擬[37]，在完成了 5 sites 模型的勢能曲線擬合之後，就可以數學形式將位勢能表現出來，再利用擬合出來的參數帶入方程式

$$\vec{f} = -\nabla U \quad (118)$$

以建構出力場(force field)，並帶入程式中運行，計算出徑向分佈函數(Radial distribution function, RDF)、速度自相關函數(Velocity autocorrelation function, VAF)、擴散係數(Diffusion Constant)。

在我們的分子動力學模擬中，晶格的初始架構為面心立方(Face Centered Cubic, FCC)，即每個正方晶格貢獻四個分子，系統中我們設定 864 顆氬仿分子，正方晶格週期性邊界條件，截斷半徑(cut-off radius)為晶格大小的一半，並在 NVT ensemble 下進行，模擬一百萬個時步，每一千步做一次溫度微調，整個系統在 20 ps 後確認為平衡，另外 200 ps 用於檔案的蒐集計算，所使用的時間為 1fs。在氬仿的分子動力學的模擬中，我們主要模擬了在 293K、298K 下的徑向分佈函數，而速度自相關係數和擴散係數模擬皆沿著其汽化曲線從三相點(175.43K)至臨界點(536.4K)，並與實驗值做比較。

# 第四章 計算、模擬結果與討論

## 4.1 非共價鍵鍵結二聚體之量子化學計算

非共價鍵結的作用力不包括共用電子，總共可分為以下四種：靜電力(Ionic Interaction)、偶極力(Dipole Interaction)、凡得瓦力(Van Der Waals Interaction)、疏水性(Hydrophobic Effect)。

### 4.1.1 含有鹵素鍵二聚體之量子化學計算結果

我們使用 MP2/6-311++G\*\* 以及 MP2/aug-cc-pVTZ 將 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS、CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>3</sub>Br 七種分子做單體結構最佳化並與實驗值比較(表 4-1、表 4-2)。接著，將這五種單體分別與 CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>3</sub>Br 分子形成雙體同樣以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 計算。CF<sub>3</sub>Cl 與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 的計算結果如圖 4-1 至圖 4-5，其鍵結能量、凡德瓦爾半徑、鍵長變化、振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度，如表 4-3、表 4-4。

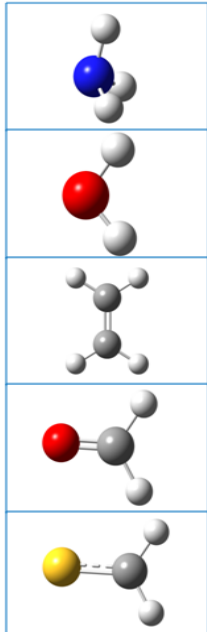
	NH <sub>3</sub>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>a</sup>
	N - H (Å)	1.014	1.012	1.0156
	∠ H-N-H (°)	107.347	106.771	107.28
	H <sub>2</sub> O	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>b</sup>
	O - H (Å)	0.959	0.961	0.9572
∠ H-O-H (°)	103.479	104.121	104.52	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>c</sup>	
C - C (Å)	1.339	1.333	1.334	
C - H (Å)	1.085	1.081	1.081	
∠ H-C-C (°)	121.402	121.327	—	
∠ H-C-H (°)	117.200	117.350	117.3	
H <sub>2</sub> CO	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>d</sup>	
C - O (Å)	1.213	1.213	1.208	
C - H (Å)	1.105	1.100	1.116	
∠ O-C-H (°)	121.914	121.680	—	
∠ H-C-H (°)	116.165	116.633	116.5	
H <sub>2</sub> CS	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>e</sup>	
C - S (Å)	1.614	1.615	1.6108	
C - H (Å)	1.091	1.086	1.0925	
∠ S-C-H (°)	121.906	121.766	—	
∠ H-C-H (°)	116.187	116.467	116.87	

表 4-1 五種單體之 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值

<sup>a</sup>[38]<sup>b</sup>[39]<sup>c</sup>[40]<sup>d</sup>[41]<sup>e</sup>[42]

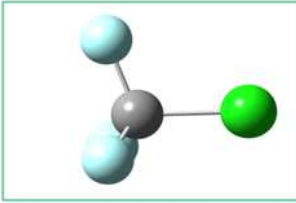
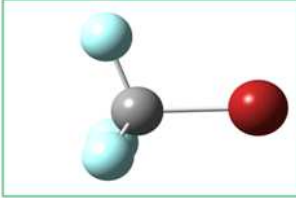
	<b>CF3Cl</b>	<b>MP2/6-311++G**</b>	<b>MP2/aug-cc-pVTZ</b>	<b>Experiment<sup>a</sup></b>
	C - F (Å)	1.330	1.327	1.328 ± 0.005
	C - Cl (Å)	1.747	1.751	1.740 ± 0.018
	∠F-C-F (°)	108.440	108.58	108°
	∠F-C-Cl (°)	110.498	110.35	—
	<b>CF3Br</b>	<b>MP2/6-311++G**</b>	<b>MP2/aug-cc-pVTZ</b>	<b>Experiment<sup>b</sup></b>
	C - F (Å)	1.330	1.32771	1.3265
	C - Br (Å)	1.924	1.91169	1.9234
	∠F-C-F (°)	108.458	108.53052	108.81
	∠F-C-Br (°)	110.459	110.3852	—

表 4-2 CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>3</sub>Br 以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值<sup>a</sup>[43]<sup>b</sup>[44]

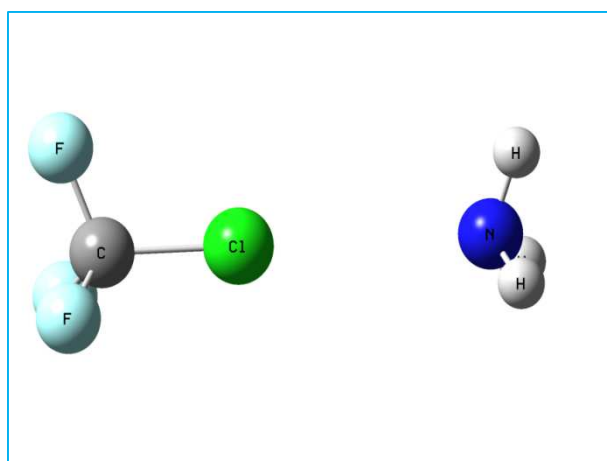


圖 4-1 CF<sub>3</sub>Cl-NH<sub>3</sub> 雙體結構最佳化

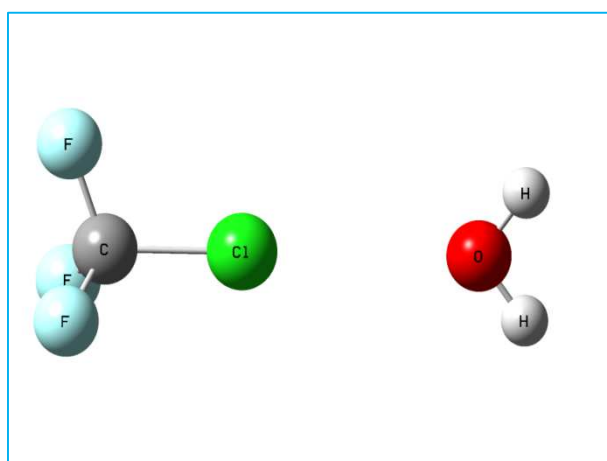


圖 4-2 CF<sub>3</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 雙體結構最佳化

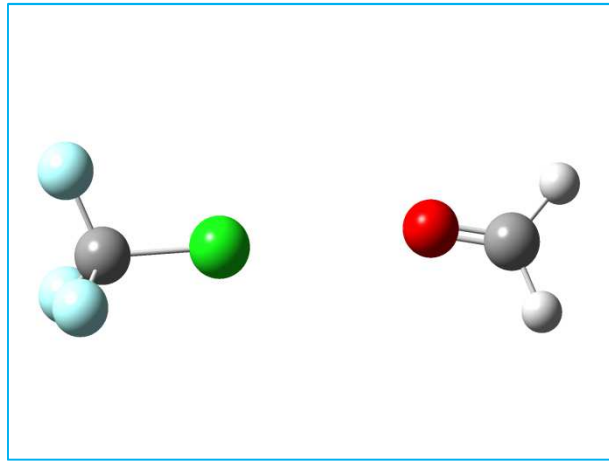


圖 4-3  $\text{CF}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{CO}$  雙體結構最佳化

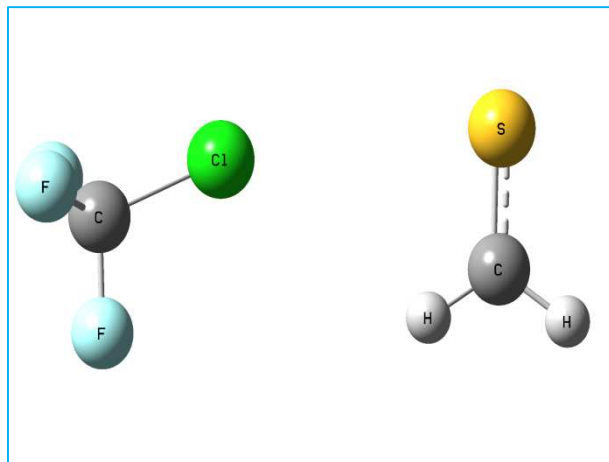


圖 4-4  $\text{CF}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{CS}$  雙體結構最佳化

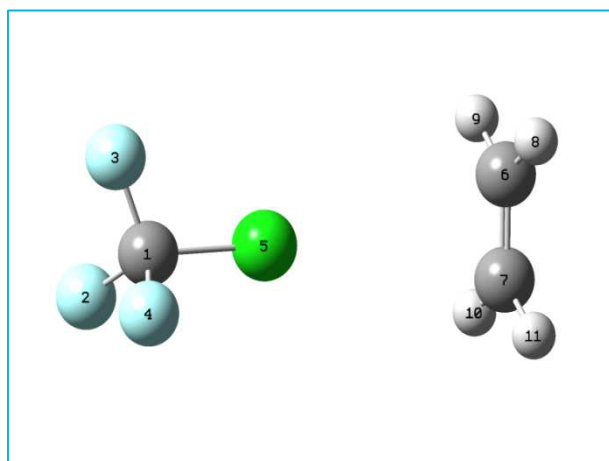


圖 4-5  $\text{CF}_3\text{Cl}-\text{C}_2\text{H}_4$  雙體結構最佳化

complex	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)				bond length change(Å)	Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)
		d(Cl-X)	Cl	X	$\Delta d(Cl-X)$				
CF <sub>3</sub> Cl									
NH <sub>3</sub>	-2.071	3.2134	1.75	1.55	-0.0866	-0.0067	1142.09	10.94	179.22
H <sub>2</sub> O	-1.706	3.1153	1.75	1.52	-0.1547	-0.0071	1140.56	9.41	179.94
H <sub>2</sub> CO	-1.441	3.1467	1.75	1.52	-0.1234	-0.0063	1138.33	7.18	179.17
H <sub>2</sub> CS	-1.020	3.7626	1.75	1.85	0.1626	-0.0016	1133.57	2.42	163.33
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-0.903	---	1.75	---	---	-0.0019	1133.85	2.7	---

表 4-3 CF<sub>3</sub>Cl 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G\*\* 的計算結果

complex	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)				bond length change(Å)	Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)
		d(Cl-X)	Cl	X	$\Delta d(Cl-X)$				
CF <sub>3</sub> Cl									
NH <sub>3</sub>	-2.463	3.0941	1.75	1.55	-0.2060	-0.0067	1127.63	10.98	180.00
H <sub>2</sub> O	-1.935	3.0145	1.75	1.52	-0.2556	-0.0070	1125.72	9.07	179.96
H <sub>2</sub> CO	-1.841	3.0135	1.75	1.52	-0.2565	-0.0069	1124.33	7.68	179.76
H <sub>2</sub> CS	-2.210	3.4359	1.75	1.85	-0.1641	-0.0061	1119.22	2.57	164.14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.606	---	1.75	---	---	-0.0014	1119.62	2.97	---

表 4-4 CF<sub>3</sub>Cl 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果

從含有氯原子的鹵素鍵配對中，不論在基底函數 6-311++G\*\* 或是 aug-cc-pVTZ 的計算下，都可發現 C-Cl bond 的鍵長皆縮短，其拉伸的振動頻率呈現藍移，鍵結角度很接近 180 度。在 MP2/6-311++G\*\* 的計算中，可發現 binding energy 大小順序為 NH<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>H<sub>2</sub>CO>H<sub>2</sub>CS>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，藍移的大小為 NH<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>H<sub>2</sub>CO>H<sub>2</sub>CS>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，兩者呈線性相關。而在 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果中，除了 CF<sub>3</sub>Cl-H<sub>2</sub>CS 外，鍵結能量也會隨著頻率變化增加而增加，因為在 CF<sub>3</sub>Cl-H<sub>2</sub>CS 的配對中，硫原子的體積較大，其最外層的價電子相較不穩定，造成其最佳化結構產生一組 F-H contact，而此氫鍵的鍵結效應隨著基底函數的增加而顯現出來。

CF<sub>3</sub>Br 與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的計算結果，如圖 4-6 至圖 4-10，其鍵結能量、凡德瓦爾半徑、鍵長變化、振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度，如表 4-5、表 4-6。在含有溴原子的鹵素鍵，在基底函數 6-311++G\*\* 和 aug-cc-pVTZ 的計算下，可發現其 C-Br 的鍵長皆為縮短，C-Br bond 的拉伸振動頻率皆上升，鍵結角度也都很接近 180 度。在 MP2/6-311++G\*\* 的計算中，可發現 binding energy 大小順序為 NH<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>H<sub>2</sub>CO>H<sub>2</sub>CS>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，藍移的大小為

$\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{CO} > \text{H}_2\text{CS} > \text{C}_2\text{H}_4$ ，兩者呈線性相關，此現象與含有氯原子的鹵素鍵一致，而且含溴的鹵素鍵的鍵結能量比含氯的鹵素鍵來的大；而在 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果中，除了  $\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{CS}$  外，鍵結能量也會隨著頻率變化增加而增加，因為在  $\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{CS}$  的配對中，硫原子的體積較大，其最外層的價電子相較不穩定，造成其最佳化結構產生一組 F-H contact，而此氫鍵的鍵結效應隨著基底函數的增加而顯現出來。我們從這十種構型可發現，鹵素鍵的配對裡，含有一對孤對電子的鹵素鍵(n-pair, ex:  $\text{NH}_3$ )的能量會大於含有兩對孤對電子(two n-pair, ex:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{CS}$ )，而含有  $\pi$ -pair(ex:  $\text{C}_2\text{H}_4$ )的鍵結能量最弱。

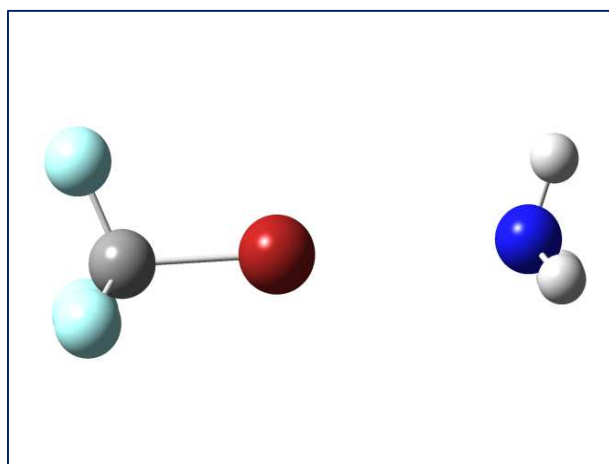


圖 4-6  $\text{CF}_3\text{Br}-\text{NH}_3$  雙體結構最佳化

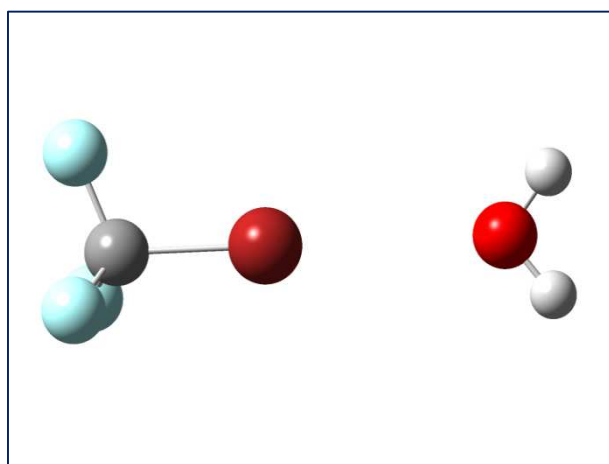


圖 4-7  $\text{CF}_3\text{Br}-\text{H}_2\text{O}$  雙體結構最佳化

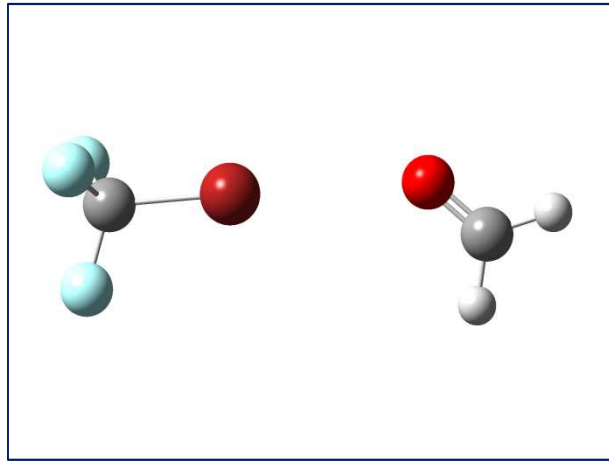


圖 4-8 CF<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>CO 雙體結構最佳化

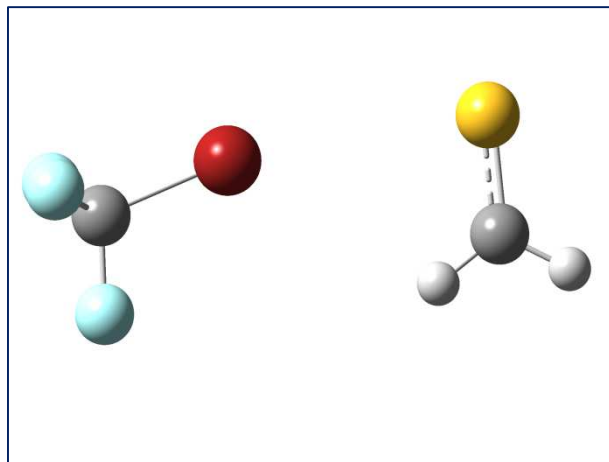


圖 4-9 CF<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>CS 雙體結構最佳化

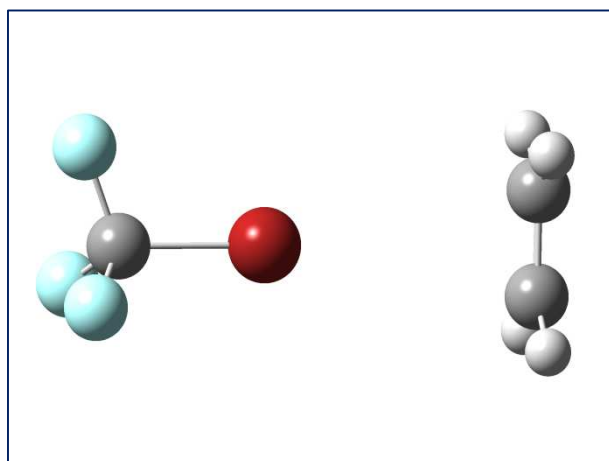


圖 4-10 CF<sub>3</sub>Br-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 雙體結構最佳化



complex	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)			bond length change(Å)		Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)		angle(°)
		d(Br-X)	Br	X	$\Delta d(\text{Br-X})$	$\Delta r(\text{C-Br})$		$\nu(\text{C-Br})$	$\Delta \nu(\text{C-Br})$	
CF <sub>3</sub> Br										
NH <sub>3</sub>	-3.269	3.1222	1.85	1.55	-0.2778	-0.0051	1107.77	8.19	180.00	
H <sub>2</sub> O	-2.437	3.0927	1.85	1.52	-0.2773	-0.0071	1109.85	10.27	180.00	
H <sub>2</sub> CO	-2.012	3.1384	1.85	1.52	-0.2316	-0.0056	1107.36	7.78	178.37	
H <sub>2</sub> CS	-1.496	3.6989	1.85	1.85	-0.0011	0.0106	1102.76	3.18	166.85	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.355	—	1.85	—	—	-0.0015	1103.09	3.51	—	

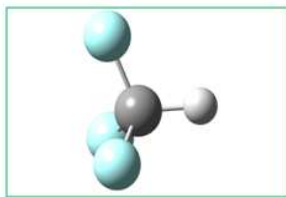
表 4-5 CF<sub>3</sub>Br 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G\*\* 的計算結果

CF <sub>3</sub> Br	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)			bond length change(Å)		Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)		angle(°)
		d(Br-X)	Br	X	$\Delta d(\text{Br-X})$	$\Delta r(\text{C-Br})$		$\nu(\text{C-Br})$	$\Delta \nu(\text{C-Br})$	
NH <sub>3</sub>	-3.586	3.0390	1.85	1.55	-0.3610	-0.0042	1111.05	8.94	179.99	
H <sub>2</sub> O	-2.579	3.0239	1.85	1.52	-0.3461	-0.0063	1111.60	9.49	179.28	
H <sub>2</sub> CO	-2.809	2.9983	1.85	1.52	-0.3717	-0.0034	1109.74	7.63	170.33	
H <sub>2</sub> CS	-3.005	3.3999	1.85	1.85	-0.3001	0.0008	1106.78	4.67	167.63	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-2.233	—	—	—	—	-0.0002	1106.50	4.39	—	

表 4-6 CF<sub>3</sub>Br 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果

#### 4.1.2 含有氫鍵二聚體之量子化學計算結果

我們使用 MP2/6-311++G\*\* 以及 MP2/aug-cc-pVTZ 將 CF<sub>3</sub>H 分子做單體結構最佳化並與實驗值比較(表 4-7)。接著，將 CF<sub>3</sub>H 分子與 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CO、H<sub>2</sub>CS 五種分子形成雙體同樣以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 進行計算。計算結果如圖 4-11 至圖 4-15，其鍵結能量、凡德瓦爾半徑、鍵長變化、振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度，如表 4-8、表 4-9。從計算結果可發現，不論基底函數為 6-311++G\*\* 或是 aug-cc-pVTZ，除了 CF<sub>3</sub>H-NH<sub>3</sub> 的組合外，C-H bond 的鍵長皆為縮短，且拉伸振動頻率皆為藍移，屬於弱氫鍵的配對。在基底函數 6-311++G\*\* 的計算下，CF<sub>3</sub>H-NH<sub>3</sub> 的振動頻率變化為 0.52cm<sup>-1</sup>，而在 aug-cc-pVTZ 的計算下，紅移的現象高達 11cm<sup>-1</sup>，此組配對的能量已不屬於弱氫鍵的範圍，故其振動頻率出現下降的趨勢。



Trifluoromethane	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>a</sup>
C - F (Å)	1.338	1.336	1.328
C - H (Å)	1.088	1.086	1.091
∠F-C-F (°)	108.480	108.393	108.58°
∠H-C-F (°)	110.442	110.526	-

表 4-7 CF<sub>3</sub>H 以 MP2/6-311++G\*\*、MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果與實驗值<sup>a</sup>[45]

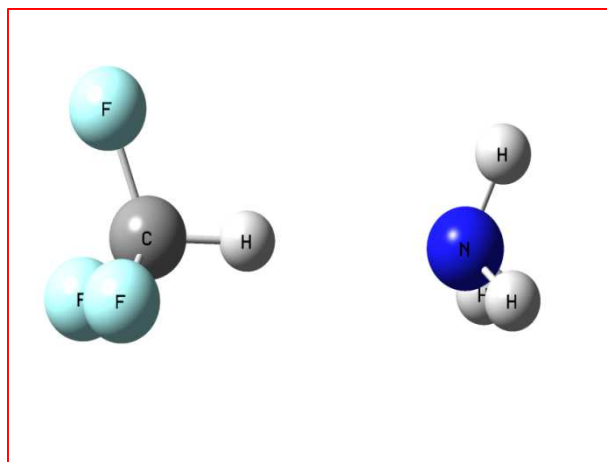


圖 4-11 CF<sub>3</sub>H-NH<sub>3</sub> 雙體結構最佳化

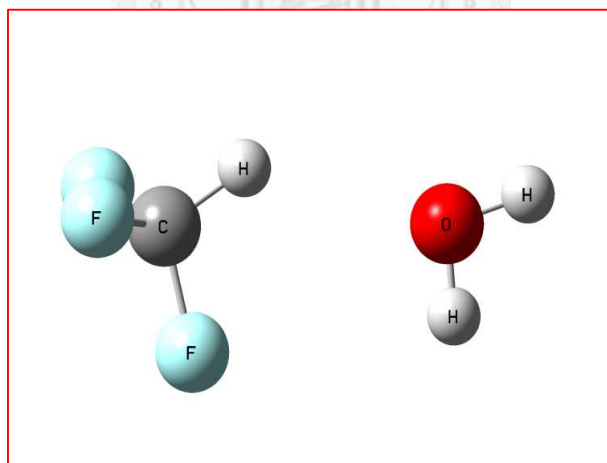


圖 4-12 CF<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>O 雙體結構最佳化

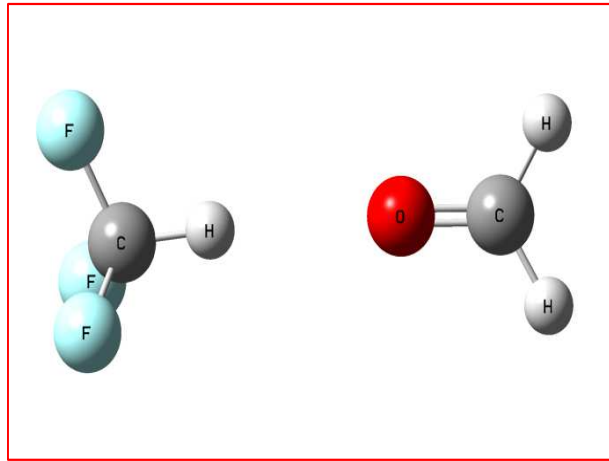


圖 4-13  $\text{CF}_3\text{H}-\text{H}_2\text{CO}$  雙體結構最佳化

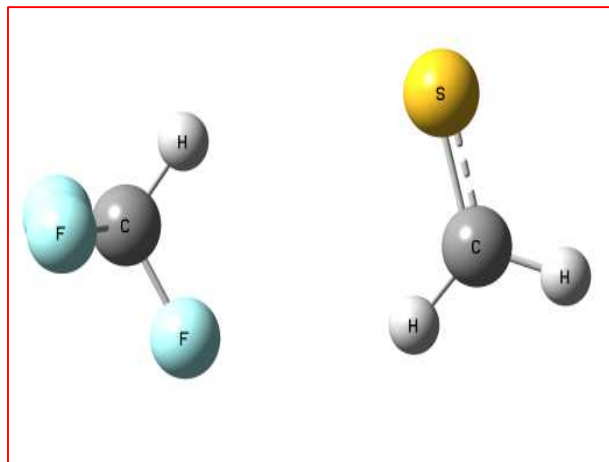


圖 4-14  $\text{CF}_3\text{H}-\text{H}_2\text{CS}$  雙體結構最佳化

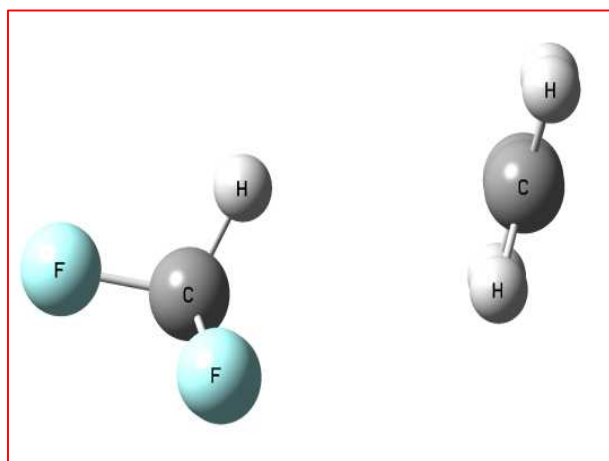


圖 4-15  $\text{CF}_3\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4$  雙體結構最佳化

complex	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)				bond length change(Å)	Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)
		d(H-X)	H	X	$\Delta d(H-X)$				
CF <sub>3</sub> H									
NH <sub>3</sub>	-4.072	2.3902	1.2	1.55	-0.3598	0.0001	3222.68	-0.52	179.98
H <sub>2</sub> O	-3.517	2.3472	1.2	1.52	-0.3728	-0.0025	3263.17	39.91	132.02
H <sub>2</sub> CO	-2.796	2.3381	1.2	1.52	-0.3819	-0.0019	3260.99	37.73	172.45
H <sub>2</sub> CS	-1.918	3.0826	1.2	1.85	0.0326	-0.0009	3237.90	14.64	137.61
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.416	—	1.2	—	—	-0.0010	3238.64	15.38	—

表 4-8 CF<sub>3</sub>H 與五種分子配對使用 MP2/6-311++G\*\* 的計算結果

complex	Binding energy (kcal/mol)	Van der Waals radii(Å)				bond length change(Å)	Frequency (cm-1)	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)
		d(H-X)	H	X	$\Delta d(H-X)$				
CF <sub>3</sub> H									
NH <sub>3</sub>	-4.103	2.3383	1.2	1.55	-0.4117	0.0009	3188.69	-11.16	179.96
H <sub>2</sub> O	-3.521	2.3377	1.2	1.52	-0.3823	-0.0019	3233.27	33.42	125.65
H <sub>2</sub> CO	-3.437	2.3774	1.2	1.52	-0.3426	-0.0016	3228.74	28.89	134.43
H <sub>2</sub> CS	-2.870	2.9885	1.2	1.85	-0.0615	-0.0011	3217.07	17.22	119.29
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-1.983	—	1.2	—	—	-0.0009	3213.75	13.9	—

表 4-9 CF<sub>3</sub>H 與五種分子配對使用 MP2/aug-cc-pVTZ 的計算結果

在完成鹵素鍵和弱氫鍵的十五種配對的計算後，我們可以發現，在 MP2 搭配基底函數 6-311++G\*\* 的計算下，不論是弱氫鍵或是鹵素鍵，其鍵結能量的大小皆為 NH<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>H<sub>2</sub>CO>H<sub>2</sub>CS>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，且其拉伸振動頻率隨著鍵結能量而藍移現象更加明顯；而在搭配基底函數 aug-cc-pVTZ 下，鹵素鍵的配對中 H<sub>2</sub>CS 因為其最佳化結構的鍵結角度比較沒有接近 180 度，產生 F-H contact，而影響到此組配對的鍵結能量，所以其順序不再是 NH<sub>3</sub>>H<sub>2</sub>O>H<sub>2</sub>CO>H<sub>2</sub>CS>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，但仍然遵守一對孤對電子大於兩對孤對電子大於  $\pi$ -pair。另外，含溴的鹵素鍵的鍵結能量比含氯的鹵素鍵結能量為大。

### 4.1.3 氟代甲烷之計算結果

我們使用 MP2/6-311++G\*\* 以及 MP2/aug-cc-pVTZ 將甲烷(CH<sub>4</sub>)、CH<sub>3</sub>F、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>，五種分子做單體結構最佳化並與實驗值比較(表 4-10)。接著，將此五種單體任取兩種形成雙體(扣除 CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>)，以 MP2 搭配 6-311++G\*\* 和 aug-cc-pVTZ 做結構最佳化，結果如圖 4-16。




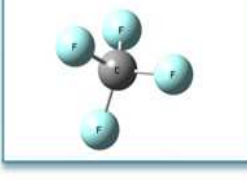
	<b>Fluoromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>a</sup>
	C - F (Å)	1.389	1.388	1.382
	C - H (Å)	1.091	1.087	1.09
	∠H-C-F (°)	108.726	108.691	---
	<b>Difluoromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>b</sup>
	C - F (Å)	1.360	1.359	1.3508
	C - H (Å)	1.090	1.087	1.084
	∠F-C-F (°)	108.529	108.362	108.49
	<b>Trifluoromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>c</sup>
	C - F (Å)	1.338	1.336	1.328
	C - H (Å)	1.088	1.086	1.091
	∠F-C-F (°)	108.480	108.393	108.58 <sup>d</sup>
	<b>Tetrafluoromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>e</sup>
	C - F (Å)	1.323	1.321	1.36±0.02
	∠F-C-F (°)	109.471	109.471	109°28'

表 4-10 氟代甲烷單體之計算結果與實驗值<sup>a</sup>[45]<sup>b</sup>[46]<sup>c</sup>[47]

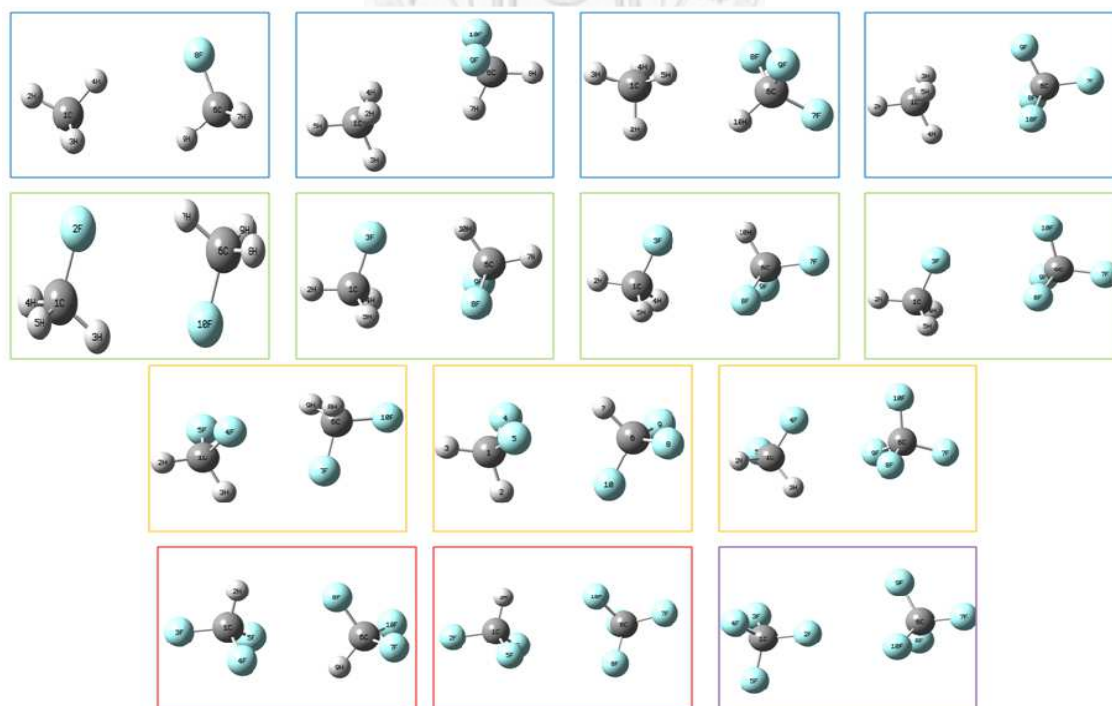


圖 4-16 氟代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化

其能量、平衡距離、鍵長、鍵長變化、振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度如表 4-11 至表 4-15 所示，表 4-16 為氟代甲烷 14 種雙體的能量計算結果，以 CH<sub>3</sub>F-CHF<sub>3</sub> 此配對能量最低。

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
CH <sub>4</sub>		d(C-C)	d(H-F)	Δd(H-F)	r(C-H)(Å)	Δr(C-H)	ν(C-H)	Δν(C-H)	∠C-H-F
CH <sub>3</sub> F	-0.7668	3.8100	2.6795	0.1195	1.0864	0.0001	3205.03	1.51	144.3981
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-0.9100	3.5780	2.9194	0.3594	1.0866	0.0004	3201.58	-1.94	124.5897
CHF <sub>3</sub>	-0.9199	3.5748	3.0207	0.4607	1.0867	0.0005	3200.23	-3.29	121.8221
CF <sub>4</sub>	-0.6416	3.7929	3.2039	0.6439	1.0864	0.0001	3202.76	-0.76	100.9964

表 4-11 CH<sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
CH <sub>3</sub> F		d(C-C)	d(F-H)	Δd(F-H)	r(C-F)(Å)	Δr(C-F)	ν(C-F)	Δν(C-F)	∠C-F-X
CH <sub>4</sub>	-0.7668	3.8100	2.6795	0.1195	1.3894	0.0010	1069.82	-2.83	97.17036
CH <sub>3</sub> F	-2.1841	3.8700	2.4956	-0.0644	1.3944	0.0060	1061.85	-10.8	109.2529
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-2.6058	3.5583	2.4587	-0.1013	1.3947	0.0063	1056.49	-16.16	113.0999
CHF <sub>3</sub>	-2.8896	3.5933	2.4303	-0.1297	1.3950	0.0066	1055.35	-17.3	121.5658
CF <sub>4</sub>	-1.1797	3.8498	3.1224	0.4024	1.3897	0.0013	1069.22	-3.43	128.1235

表 4-12 CH<sub>3</sub>F 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		r(C-C)	d(F-H)	Δd(F-H)	r(C-F)(Å)	Δr(C-F)	ν(C-F)	Δν(C-F)	∠C-F-X
CH <sub>4</sub>	-0.9100	3.5780	2.9225	0.3625	1.3596	0.0005	1128.69	-1.05	89.9399
CH <sub>3</sub> F	-2.6058	3.5583	2.8357	0.2757	1.3621	0.0031	1125.3	-4.44	103.9106
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-2.7360	3.5380	2.7308	0.1708	1.3611	0.0021	1120.66	-9.08	100.787
CHF <sub>3</sub>	-2.5418	3.6426	2.6559	0.0959	1.3619	0.0029	1124.32	-5.42	94.86921
CF <sub>4</sub>	-1.0102	3.8913	3.2026	0.4826	1.3605	0.0015	1128.97	-0.77	126.676

表 4-13 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)				Bond length (Å)	Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm <sup>-1</sup> )	angle(°)
		r(C-C)	d(F-H)	Δd(F-H)	r(C-F)(Å)	Δr(C-F)	ν(C-F)	Δν(C-F)	∠C-F-X
CH <sub>4</sub>	-0.9199	3.5748	3.0026	0.4426	1.3366	0.0005	1152.29	-2.15	87.81957
CH <sub>3</sub> F	-2.8896	3.5933	2.9348	0.3748	1.3388	0.0027	1150.27	-4.17	104.9115
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-2.5418	3.6426	2.7225	0.1625	1.3409	0.0048	1149.71	-4.73	119.2066
CHF <sub>3</sub>	-1.9988	3.6808	2.7106	0.1506	1.3424	0.0063	1155.06	0.62	124.5221
CF <sub>4</sub>	-0.9609	3.9329	3.3940	0.6740	1.3376	0.0015	1152.44	-2	122.3042

表 4-14 CHF<sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)				Bond length (Å)	Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm <sup>-1</sup> )	angle(°)
		r(C-C)	d(F-H)	Δd(F-H)	r(C-F)(Å)	Δr(C-F)	ν(C-F)	Δν(C-F)	∠C-F-X
CH <sub>4</sub>	-0.6416	3.7929	3.2167	0.6567	1.3210	0.0000	916.92	-0.24	94.91764
CH <sub>3</sub> F	-1.1797	3.8498	2.9927	0.4327	1.3221	0.0010	916.73	-0.43	116.3618
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-1.0102	3.8913	2.9444	0.3844	1.3236	0.0025	916.66	-0.5	100.3
CHF <sub>3</sub>	-0.9609	3.9329	2.8245	0.2645	1.3265	0.0054	916.81	-0.35	130.3768
CF <sub>4</sub>	-0.4875	4.6966	3.1883	0.6283	1.3221	0.0010	917.01	-0.15	86.44817

表 4-15 CF<sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

Binding energy (kcal/mol)	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CHF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub>	-0.767	-0.910	-0.920	-0.642
CH <sub>3</sub> F	-2.184	-2.606	-2.890	-1.180
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		-2.724	-2.542	-1.010
CHF <sub>3</sub>			-1.999	-0.961
CF <sub>4</sub>				-0.487

表 4-16 氟代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量

## 4.1.4 氯代甲烷之計算結果

我們使用 MP2/6-311++G\*\* 以及 MP2/aug-cc-pVTZ 將  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ ，四種分子做單體結構最佳化並與實驗值比較(表 4-17)。





	<b>Chloromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>d</sup>
	C - Cl (Å)	1.776	1.780	1.7815
	C - H (Å)	1.088	1.084	1.101
	∠Cl-C-H (°)	108.978	108.362	---
	∠H-C-H (°)	109.960	110.557	110°13'
	<b>Dichloromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>d</sup>
	C - Cl (Å)	1.767	1.767	1.7724±0.005
	C - H (Å)	1.087	1.083	1.068±0.005
	∠Cl-C-Cl (°)	113.125	112.262	112°±20'
	∠H-C-H (°)	110.898	111.715	111°47±1'
	<b>Chloroform</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>b</sup>
	C - Cl (Å)	1.766	1.763	1.76
	C - H (Å)	1.085	1.082	1.07
	∠H-C-Cl (°)	107.636	108.037	107.6
	∠Cl-C-Cl (°)	111.237	110.886	111.2
	<b>Tetrachloromethane</b>	MP2/6-311++G**	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>f</sup>
	C - Cl (Å)	1.772	1.767	1.755±0.005
	∠Cl-C-Cl (°)	109.471	109.471	109°28'

表 4-17 氯代甲烷單體之計算結果與實驗值 <sup>a</sup>[48]<sup>b</sup>[49]<sup>c</sup>[50]

接著，將此五種單體任取兩種形成雙體(扣除  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$ )，以 MP2 搭配 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 做結構最佳化，結果如下：



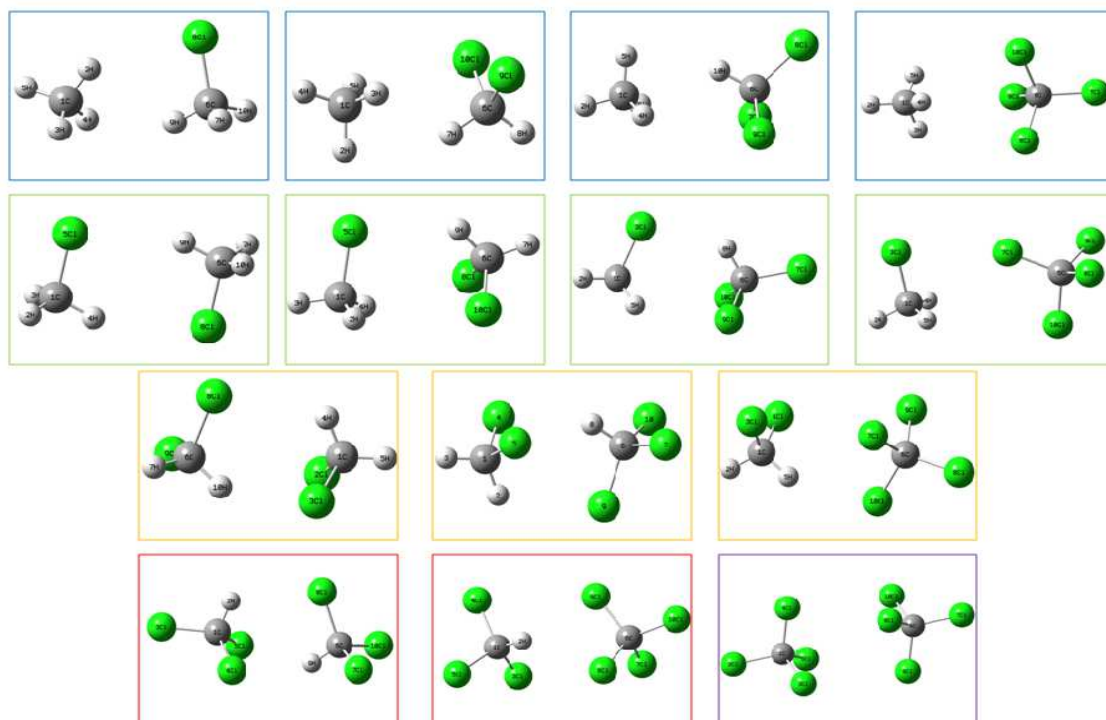


圖 4-17 氯代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化

其能量、平衡距離、鍵長、鍵長變化、振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度如表 4-18 至表 4-22，表 4-23 為氯代甲烷 14 種雙體的能量計算結果，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$  此配對能量最低。

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bondlength (Å)			Bond length change(Å)	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequency shifts ( $\text{cm}^{-1}$ )	angle( $^\circ$ )	
$\text{CH}_4$		$r(\text{C-C})$	$d(\text{H-Cl})$	$\Delta d(\text{H-Cl})$	$r(\text{C-H})(\text{Å})$	$\Delta r(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\Delta \nu(\text{C-H})$	$\angle \text{C-H-Cl}$
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-0.9904	3.8218	3.0659	0.1159	1.0868	0.0005	3201.8	-1.72	144.0824
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-1.4818	3.5860	3.1745	0.2245	1.0871	0.0008	3196.42	-7.1	130.9396
$\text{CHCl}_3$	-1.5834	3.5666	3.2363	0.2863	1.0872	0.0010	3194.96	-8.56	128.5116
$\text{CCl}_4$	-1.2181	4.1072	3.4719	0.5219	1.0865	0.0003	3200.12	-3.4	104.7452

表 4-18  $\text{CH}_4$  之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Cl-H)	Δd(Cl-H)					r(C-Cl)(Å)
CH <sub>3</sub> Cl									
CH <sub>4</sub>	-0.9904	3.8218	3.0659	0.1159	1.7808	0.0004	762.97	-1.32	80.5561
CH <sub>2</sub> Cl	-2.5810	4.2791	2.8643	-0.0837	1.7843	0.0038	756.7	-7.59	97.8809
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-3.6696	3.8312	2.7604	-0.1896	1.7845	0.0041	755.42	-8.87	97.0447
CHCl <sub>3</sub>	-3.8897	3.8497	2.6875	-0.2625	1.7845	0.0041	755.17	-9.12	99.1756
CCl <sub>4</sub>	-2.2038	4.7557	3.3823	-0.1177	1.7824	0.0020	759.17	-5.12	77.9156

表 4-19 CH<sub>3</sub>Cl 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Cl-H)	Δd(Cl-H)					r(C-Cl)(Å)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>									
CH <sub>4</sub>	-1.4818	3.5860	3.1751	0.2251	1.7675	0.0008	739.38	-1.63	76.1520
CH <sub>3</sub> Cl	-3.6696	3.8312	3.2598	0.3098	1.7691	0.0025	736.84	-4.17	86.9157
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-3.9963	3.8886	2.9201	-0.0299	1.7704	0.0038	738.27	-2.74	81.8563
CHCl <sub>3</sub>	-4.4204	3.8469	2.7801	-0.1699	1.7693	0.0027	737.99	-3.02	82.2425
CCl <sub>4</sub>	-3.2684	4.2587	3.6296	0.1296	1.7685	0.0018	738.54	-2.47	72.2584

表 4-20 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Cl-H)	Δd(Cl-H)					r(C-Cl)(Å)
CHCl <sub>3</sub>									
CH <sub>4</sub>	-1.5834	3.5666	3.2346	0.2846	1.7633	0.0000	692.65	-0.09	51.4170
CH <sub>3</sub> Cl	-3.8897	3.8497	3.0160	0.0660	1.7655	0.0022	690.5	-2.24	86.6815
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-4.4204	3.8469	2.9692	0.0192	1.7680	0.0047	691.08	-1.66	99.8902
CHCl <sub>3</sub>	-4.2828	3.8551	2.9020	-0.0480	1.7688	0.0056	688.73	-4.01	100.7559
CCl <sub>4</sub>	-3.6802	4.1881	3.9142	0.4142	1.7625	-0.0007	691.83	-0.91	107.0524

表 4-21 CHCl<sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm <sup>-1</sup> )	angle(°)	
CCl <sub>4</sub>		r(C-C)	d(Cl-H)	Δd(Cl-H)	r(C-Cl)(Å)	Δr(C-Cl)	ν(C-Cl)	Δν(C-Cl)	∠C-Cl-X
CH <sub>4</sub>	-1.2181	4.1072	3.4719	0.5219	1.7665	-0.0002	471.95	-0.02	89.4276
CH <sub>3</sub> Cl	-2.2038	4.7557	4.0912	1.1412	1.7705	0.0038	471.33	-0.64	86.6533
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-3.2684	4.2587	2.9324	-0.0176	1.7671	0.0005	471.5	-0.47	94.4961
CHCl <sub>3</sub>	-3.6802	4.1881	2.8382	-0.1118	1.7692	0.0026	471.26	-0.71	92.2977
CCl <sub>4</sub>	-2.9868	4.6902	3.8901	0.3901	1.7664	-0.0002	471.72	-0.25	95.7443

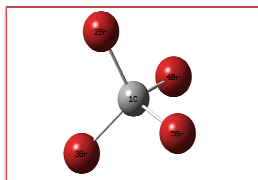
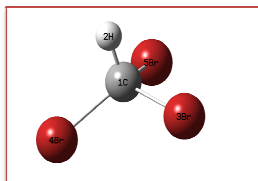
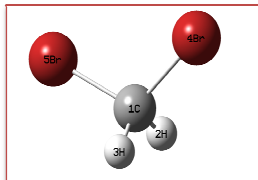
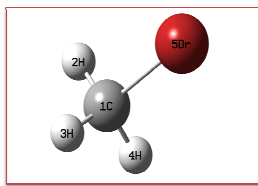
表 4-22 CCl<sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

Binding energy (kcal/mol)	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub>	-0.990	-1.482	-1.583	-1.218
CH <sub>3</sub> Cl	-2.581	-3.670	-3.890	-2.204
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		-3.996	-4.420	-3.268
CHCl <sub>3</sub>			-4.283	-3.680
CCl <sub>4</sub>				-2.987

表 4-23 氯代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量

#### 4.1.5 溴代甲烷之計算結果

我們使用 MP2/6-311++G\*\* 以及 MP2/aug-cc-pVTZ 將 CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CHBr<sub>3</sub>、CBr<sub>4</sub>，四種分子做單體結構最佳化並與實驗值比較(表 4-24)。



<b>Bromomethane</b>	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>a</sup>
C-Br (Å)	1.92511	1.9393
C-H (Å)	1.083	1.1
∠Br-C-H (°)	107.98	---
∠H-C-H (°)	110.93	110

<b>Dibromomethane</b>	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>b</sup>
C-Br (Å)	1.915	1.930±0.003
C-H (Å)	1.082	1.079±0.01
∠Br-C-Br (°)	113.163	112.5±0.3
∠H-C-H (°)	111.94	113.6±11.5

<b>Bromoform</b>	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>c</sup>
C-Br (Å)	1.916	1.930 ± 0.003
C-H (Å)	1.08	1.07 ± 0.01
∠Br-C-Br (°)	111.5	110.8 ± 0.3
∠H-C-Br (°)	107.35	---

<b>Tetrabromomethane</b>	MP2/aug-cc-pVTZ	Experiment <sup>d</sup>
C-Br (Å)	1.926	
∠Br-C-Br (°)	109.47	

表 4-24 溴代甲烷單體之計算結果與實驗值 <sup>a</sup>[51]<sup>b</sup>[52]<sup>c</sup>[53]

接著，將此五種單體任取兩種形成雙體(扣除 CH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>)，以 MP2 搭配 6-311++G\*\*和 aug-cc-pVTZ 做結構最佳化，結果如下：

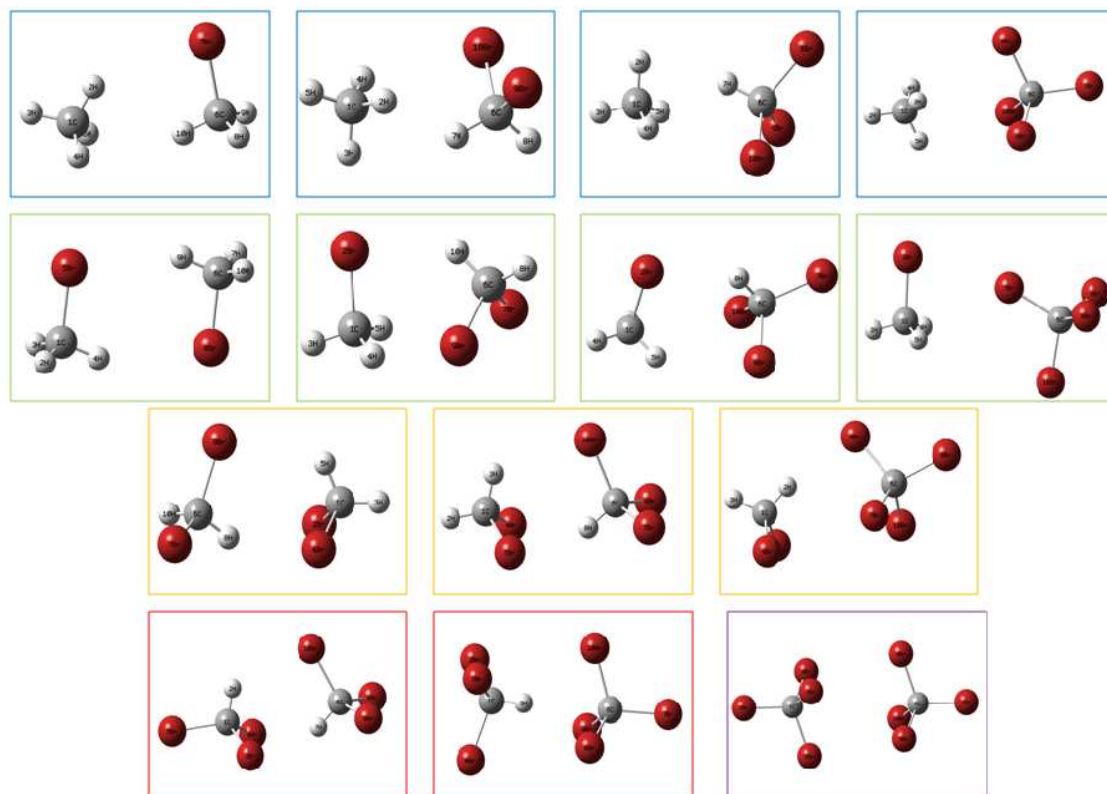


圖 4-18 氯代甲烷 14 種雙體配對之結構最佳化

其能量、平衡距離、鍵長、鍵長變化，振動頻率、振動頻率變化、鍵結角度如表 4-25 至表 4-29，為溴代甲烷 14 種配對的能量計算結果，以  $\text{CHBr}_3\text{-CHBr}_3$  此配對能量最低。

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)		Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequency shifts ( $\text{cm}^{-1}$ )	angle( $^\circ$ )
$\text{CH}_4$		$r(\text{C-C})$	$d(\text{Br-H})$	$\Delta d(\text{Br-H})$	$r(\text{C-H})(\text{Å})$	$\Delta r(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\Delta \nu(\text{C-H})$	$\angle \text{C-H-Br}$
$\text{CH}_3\text{Br}$	-1.0435	3.8269	3.2056	0.1556	1.0869	0.0006	3201.29	-2.23	143.4458
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	-1.6202	3.5998	3.2848	0.2348	1.0872	0.0010	3194.47	-9.05	132.4434
$\text{CHBr}_3$	-1.7745	3.5702	3.3437	0.2937	1.0874	0.0011	3192.71	-10.81	130.2501
$\text{CBr}_4$	-1.3422	4.2410	3.6023	0.5523	1.0867	0.0005	3199.05	-4.47	105.9732

表 4-25  $\text{CH}_4$  之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)					
CH <sub>3</sub> Br		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)	r(C-Br)(Å)	Δr(C-Br)	ν(C-Br)	Δν(C-Br)	∠C-Br-X
CH <sub>4</sub>	-1.0435	3.8269	3.2056	0.1556	1.9256	0.0004	650.98	-1.13	76.3948
CH <sub>3</sub> Br	-2.7459	4.5039	2.9836	-0.0664	1.9281	0.0030	647.59	-4.52	99.9617
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-4.1081	3.9469	2.8716	-0.1784	1.9282	0.0031	645.98	-6.13	94.5873
CHBr <sub>3</sub>	-4.4596	3.9452	2.7698	-0.2802	1.9285	0.0034	645.48	-6.63	95.2169
CBr <sub>4</sub>	-3.0305	5.1129	3.4472	-0.2528	1.9276	0.0024	647.12	-4.99	78.3004

表 4-26 CH<sub>3</sub>Br 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)					
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)	r(C-Br)(Å)	Δr(C-Br)	ν(C-Br)	Δν(C-Br)	∠C-Br-X
CH <sub>4</sub>	-1.6202	3.5998	3.2860	0.2360	1.9154	0.0003	612.05	-0.6	72.4644
CH <sub>3</sub> Br	-4.1081	3.9469	3.0818	0.0318	1.9166	0.0014	610.51	-2.14	84.8760
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-4.7435	3.9855	2.9756	-0.0744	1.9154	0.0003	611.76	-0.89	80.1379
CHBr <sub>3</sub>	-5.5505	3.9147	2.8492	-0.2008	1.9170	0.0019	611.69	-0.96	79.0454
CBr <sub>4</sub>	-4.3183	4.4190	4.1777	0.4777	1.9144	-0.0008	611.36	-1.29	70.2104

表 4-27 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm-1)	angle(°)	
		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)					
CHBr <sub>3</sub>		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)	r(C-Br)(Å)	Δr(C-Br)	ν(C-Br)	Δν(C-Br)	∠C-Br-X
CH <sub>4</sub>	-1.7745	3.5702	3.3437	0.2937	1.9158	0.0001	560.83	1.59	71.0718
CH <sub>3</sub> Br	-4.4596	3.9452	3.1089	0.0589	1.9176	0.0018	560.17	0.93	84.1232
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-5.5505	3.9147	3.0671	0.0171	1.9197	0.0040	561.45	2.21	95.3315
CHBr <sub>3</sub>	-5.6693	3.9111	2.9763	-0.0738	1.9207	0.0049	562.55	3.31	95.8081
CBr <sub>4</sub>	-5.4987	3.9410	4.2504	0.5504	1.9146	-0.0011	565.7	6.46	62.0843

表 4-28 CHBr<sub>3</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Bond length (Å)			Bond length change(Å)	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Frequency shifts (cm <sup>-1</sup> )	angle(°)	
CBr <sub>4</sub>		r(C-C)	d(Br-H)	Δd(Br-H)	r(C-Br)(Å)	Δr(C-Br)	ν(C-Br)	Δν(C-Br)	∠C-Br-X
CH <sub>4</sub>	-1.34223134	4.24095	3.59902	0.54902	1.92635	0.00011	281.52	-0.15	87.41747
CH <sub>3</sub> Br	-3.03050307	5.1129	4.59458	1.54458	1.9293	0.00306	280.39	-1.28	81.62255
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-4.318291642	4.41895	3.08251	0.03251	1.93036	0.00412	281.24	-0.43	90.1894
CHBr <sub>3</sub>	-5.498700701	3.94099	2.85851	-0.19149	1.92904	0.0028	280.85	-0.82	70.32616
CBr <sub>4</sub>	-3.891992724	4.97346	4.11282	0.41282	1.92635	0.00011	281.33	-0.34	95.19648

表 4-29 CBr<sub>4</sub> 之 MP2/aug-cc-pVTZ 計算結果

Binding energy (kcal/mol)	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	CBr <sub>4</sub>
CH <sub>4</sub>	-1.044	-1.620	-1.774	-1.342
CH <sub>3</sub> Br	-2.746	-4.108	-4.460	-3.031
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		-4.743	-5.550	-4.318
CHBr <sub>3</sub>			-5.669	-5.499
CBr <sub>4</sub>				-3.892

表 4-30 溴代甲烷 14 種雙體以 MP2/aug-cc-pVTZ 計算的能量

從表 4-16、表 4-23、表 4-30 可看出，溴代甲烷的能量大於氯代甲烷大於氟代甲烷。氟代甲烷的配對中以 CH<sub>3</sub>F-CHF<sub>3</sub> 能量最大；氯代甲烷是以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CHCl<sub>3</sub> 能量最大；溴代甲烷則是以 CHBr<sub>3</sub>-CHBr<sub>3</sub> 能量最大。我們亦發現，有與 CHX<sub>3</sub> 配對時，能量最深，除了 CF<sub>4</sub> 的是與 CH<sub>3</sub>F 的組合是最深的，因為此最佳化構型中出現了兩個氫鍵。

我們從表 4-12、表 4-19 及表 4-26 中，探討這幾種配對的能量和頻率關係，我們重新整理如下表 4-31、表 4-32、表 4-33，並將其能量和 C-X (X=F、Cl、Br) 的振動頻率繪製成圖 4-19、圖 4-20、圖 4-21。由圖可看出，CH<sub>3</sub>F、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Br 的能量分別與 C-F 鍵、C-Cl 鍵、C-Br 鍵的振動頻率成高度線性相關，且以 CH<sub>3</sub>F 趨勢線的斜率最大，CH<sub>3</sub>Cl 次之，CH<sub>3</sub>Br 最小。

Complex	BSSE-corrected energy	Frequency	Frequency shifts	Frequency	Frequency shifts
	(kcal/mol)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)
		$\nu(\text{C-X})$	$\Delta\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$
CH <sub>3</sub> F-CH <sub>4</sub>	-0.767	1069.82	-2.83	3191.24	3.42
CH <sub>3</sub> F-CH <sub>3</sub> F	-2.184	1061.85	-10.8	3202.86	15.04
CH <sub>3</sub> F-CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-2.606	1056.49	-16.16	3205.22	17.4
CH <sub>3</sub> F-CHF <sub>3</sub>	-2.890	1055.35	-17.3	3201.85	14.03
CH <sub>3</sub> F-CF <sub>4</sub>	-1.180	1069.22	-3.43	3191.58	3.76

表 4-31 CH<sub>3</sub>F 與氟代甲烷配對

Complex	BSSE-corrected energy	Frequency	Frequency shifts	Frequency	Frequency shifts
	(kcal/mol)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)
		$\nu(\text{C-X})$	$\Delta\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$
CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>4</sub>	-0.990	764.29	-1.32	3222.95	1.39
CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl	-2.581	756.7	-7.59	3227.71	6.15
CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-3.670	755.42	-8.87	3227.34	5.78
CH <sub>3</sub> Cl-CHCl <sub>3</sub>	-3.890	755.04	-9.25	3227.02	5.46
CH <sub>3</sub> Cl-CCl <sub>4</sub>	-2.204	759.17	-5.12	3221.7	0.14

表 4-32 CH<sub>3</sub>Cl 與氯代甲烷配對

Complex	BSSE-corrected energy	Frequency	Frequency shifts	Frequency	Frequency shifts
	(kcal/mol)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm-1)
		$\nu(\text{C-X})$	$\Delta\nu(\text{C-X})$	$\nu(\text{C-H})$	$\Delta\nu(\text{C-H})$
CH <sub>3</sub> Br-CH <sub>4</sub>	-1.0436	650.98	-1.13	3234.23	2.33
CH <sub>3</sub> Br-CH <sub>3</sub> Br	-2.7459	647.59	-4.52	3236.59	4.69
CH <sub>3</sub> Br-CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-4.1081	645.98	-6.13	3235.95	4.05
CH <sub>3</sub> Br-CHBr <sub>3</sub>	-4.4596	645.48	-6.63	3235.85	3.95
CBr <sub>3</sub> Br-CBr <sub>4</sub>	-3.0305	647.12	-4.99	3233.71	1.81

表 4-33 CH<sub>3</sub>Cl 與溴代甲烷配對



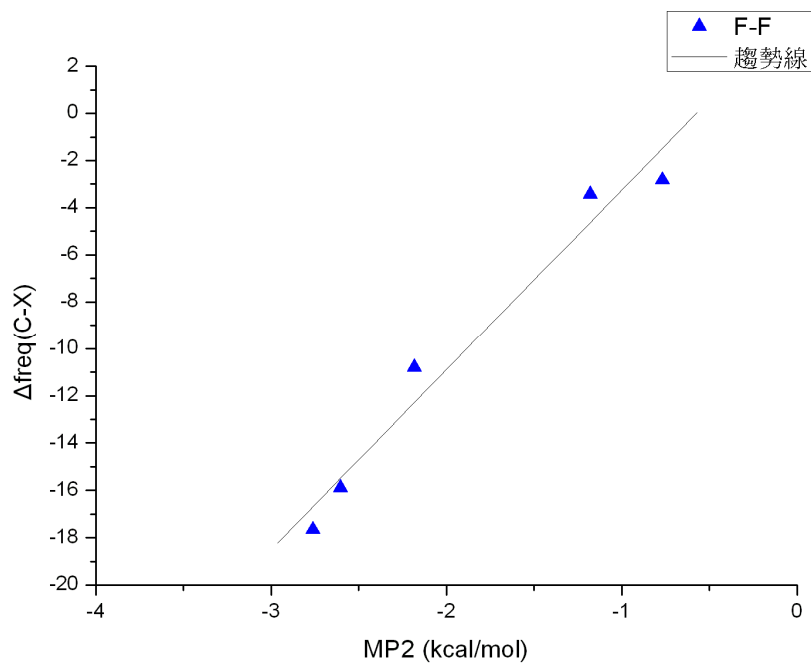


圖 4-19 CH<sub>3</sub>F 的能量與 C-F 鍵的振動頻率變化關係

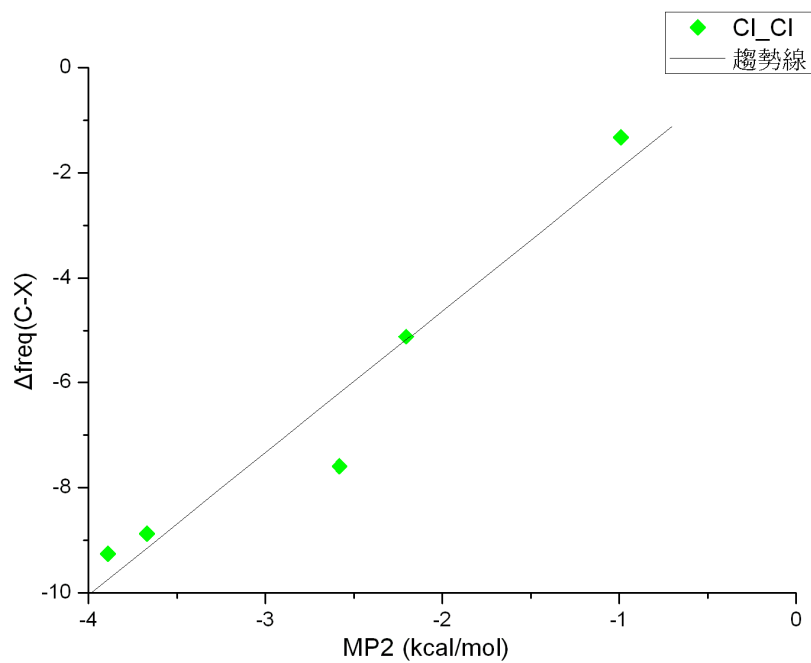


圖 4-20 CH<sub>3</sub>Cl 的能量與 C-Cl 鍵的振動頻率變化關係

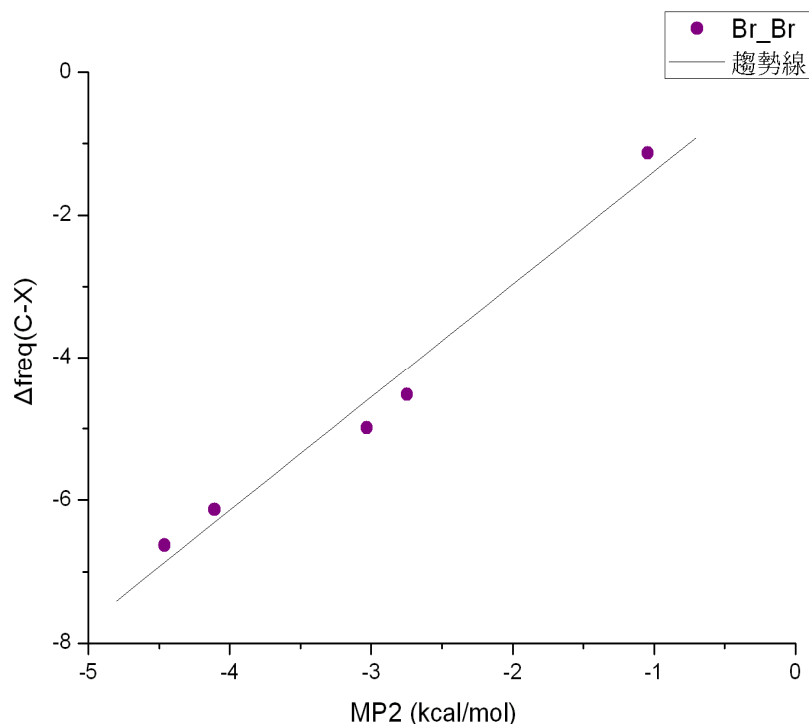


圖 4-21  $\text{CH}_3\text{Br}$  的能量與 C-Br 鍵的振動頻率變化關係

我們另外使用 MP2/aug-cc-pVTZ 計算  $\text{CH}_3\text{F}$  分別與  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  配對的能量和振動頻率變化(表 4-34、圖 4-22)，也發現能量跟 C-F 鍵的振動頻率成高度線性相關，且其斜率介於  $\text{CH}_3\text{F}$ -氟代甲烷配對與  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -氯代甲烷配對之間。

Complex	BSSE-corrected energy (kcal/mol)	Frequency	Frequency shifts	Frequency	Frequency shifts
		( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{C-X})$	( $\text{cm}^{-1}$ ) $\Delta\nu(\text{C-X})$	( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{C-H})$	( $\text{cm}^{-1}$ ) $\Delta\nu(\text{C-H})$
$\text{CH}_3\text{F-CH}_4$	-0.767	1069.82	-2.83	3191.24	3.42
$\text{CH}_3\text{F-CH}_3\text{Cl}$	-2.391	1056.78	-15.87	3200.21	12.39
$\text{CH}_3\text{F-CH}_2\text{Cl}_2$	-3.248	1054.21	-18.44	3199.8	11.98
$\text{CH}_3\text{F-CHCl}_3$	-3.507	1053.32	-19.33	3199.68	11.86
$\text{CH}_3\text{F-CCl}_4$	-1.719	1063.9	-8.75	3194.18	6.36

表 4-34  $\text{CH}_3\text{F}$  與氯代甲烷配對

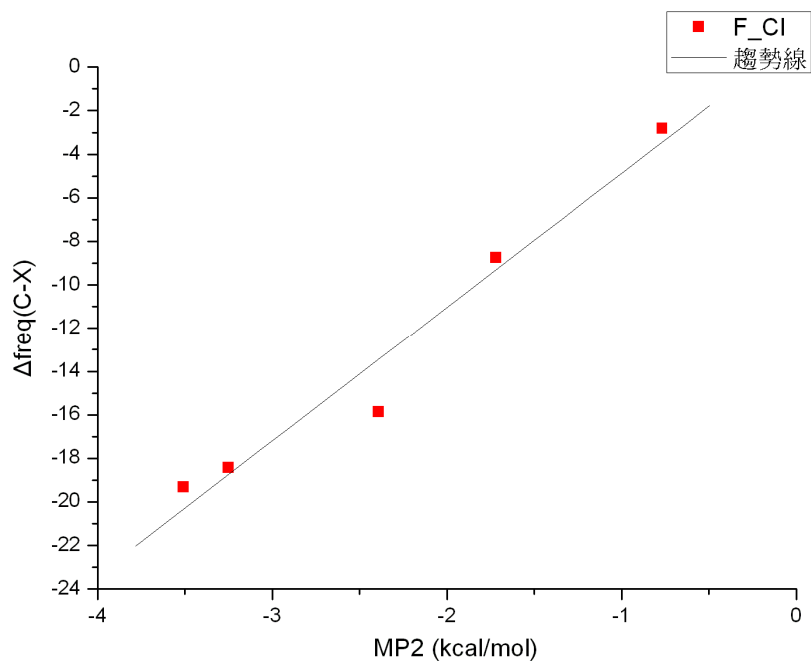


圖 4-22  $\text{CH}_3\text{F}$  的能量與 C-F 的振動頻率變化關係

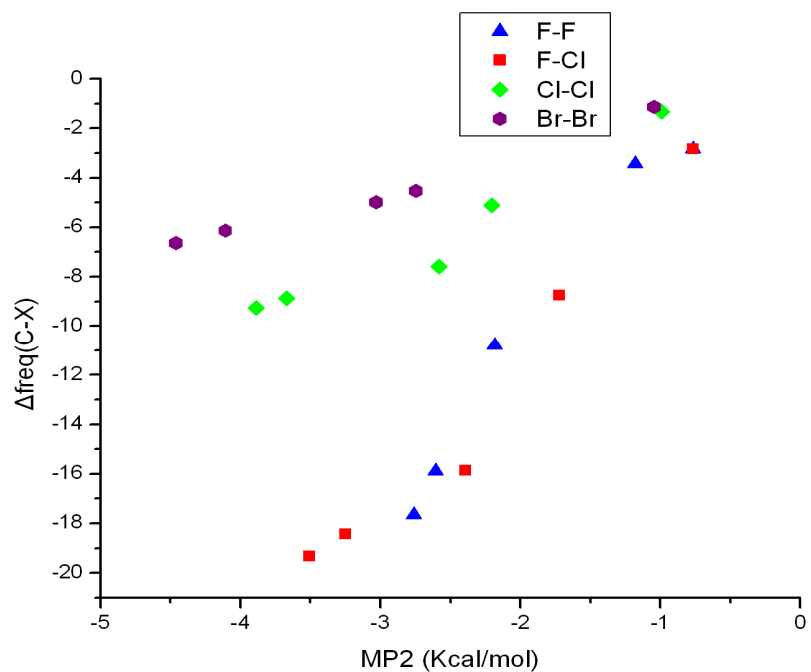


圖 4-23  $\text{CH}_3\text{X}$  的能量與 C-X 的振動頻率變化關係

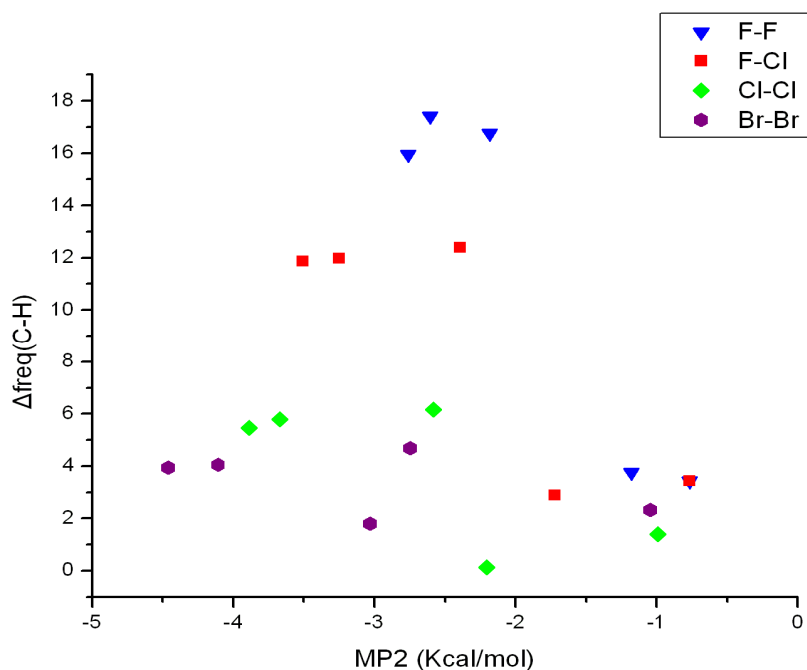


圖 4-24  $\text{CH}_3\text{X}$  的能量與 C-H 的振動頻率變化關係

圖 4-24 為  $\text{CH}_3\text{F}$  與氟代甲烷、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  與氯代甲烷、 $\text{CH}_3\text{Br}$  與溴代甲烷四組的能量與 C-H 鍵振動頻率變化關係圖，從此圖可看  $\text{CH}_3\text{F}$  與氟代甲烷這組的 C-H 振動頻率變化明顯高出其他許多，顯示出氫鍵在此組配對裡有很大的影響力。

## 4.2 氯仿(Chloroform)二聚體之量子化學計算

在我們將氯仿分子單體的最佳結構化完成後，需要建立氯仿分子的二聚體的各种構型來建立位勢能曲線，然後擬合位勢能曲線來建構出我們的力場，最後再由擬合出來的參數來做我們氯仿之分子動力學模擬，此法稱為 *ab initio* 的分子動力學模擬。我們選出了 12 種具代表性的構型，使用了 HF、MP2 兩種計算方法搭配 6-311G、6-311G\*\*、6-311++G\*\*、6-311++G(2df,2pd)、6-311++G(3df,3pd)、cc-pVXZ(X=D,T,Q)、aug-cc-pVXZ(X=D,T,Q)等基底來計算各點能量，而 CCSD(T)

則搭配 aug-cc-pVDZ、aug-cc-pVTZ 兩種基底針對能量最低構型做計算，DFT 的部分則選用 aug-cc-pVTZ 搭上 80 種 exchange-correlation functional 組合和 6 種 hybrid functional，以上所有的計算都加入了 BSSE 的修正。

#### 4.2.1 HF 計算結果

三氯甲烷二聚體的 12 種構型(A~L)，我們依照 HF/aug-cc-pVQZ 的計算結果，將其分為兩組：第一組為無位勢能井，第二組為有位勢能井。HF 主要在計算 exchange energy、induction energy、electrostatic energy。從圖 4- 25 可發現，這些無位勢能井的構型除了 E 和 J 構型有 H-Cl contact 外，皆為 Cl-Cl、H-H contact，因此 HF 計算結果皆為排斥；而從圖 4- 26 發現，除了 G 構型沒有明顯的 H-Cl contact，其餘構型皆有明確的 H-Cl contact，所以此組構型可能有弱氫鍵的存在，造成其 HF 的計算結果有些微的吸引力，其中又以 D 構型的位勢能井最為明顯，這是因為 D 構型的總靜電力很強。圖 4- 27 為 D 構型的 HF 之 11 種基底函數的 HF 計算結果，可看出其能量隨著基底函數的增加而上下來回震盪，大約收斂於 -0.35kcal/mol。其他構型的 HF 之 11 種基底函數，請參照附錄 B。

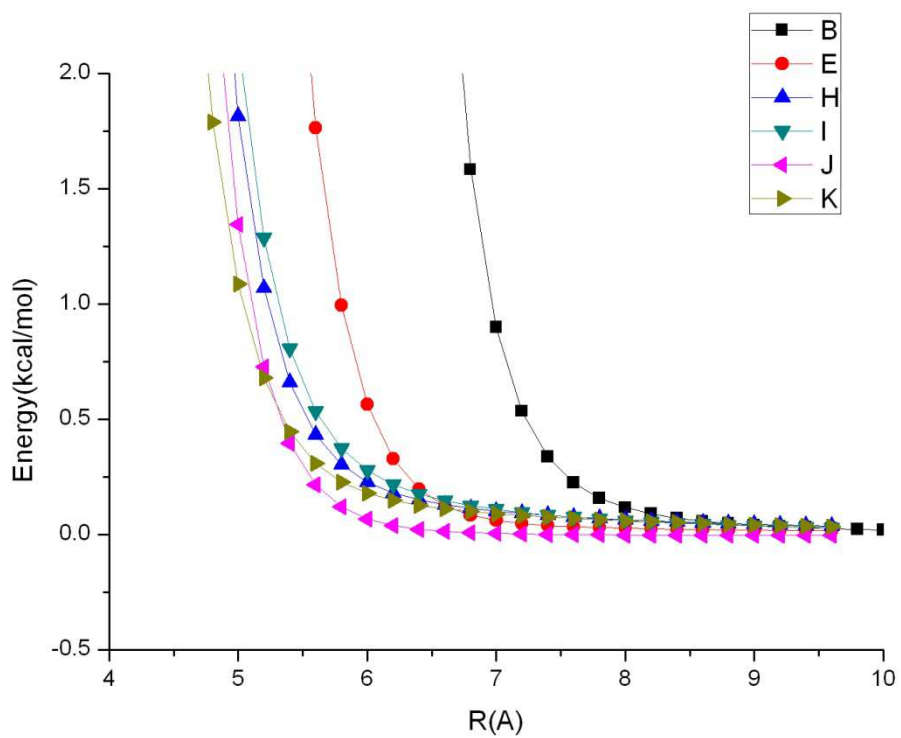


圖 4-25 氯仿二聚體第一組 6 個構型之 HF 計算結果

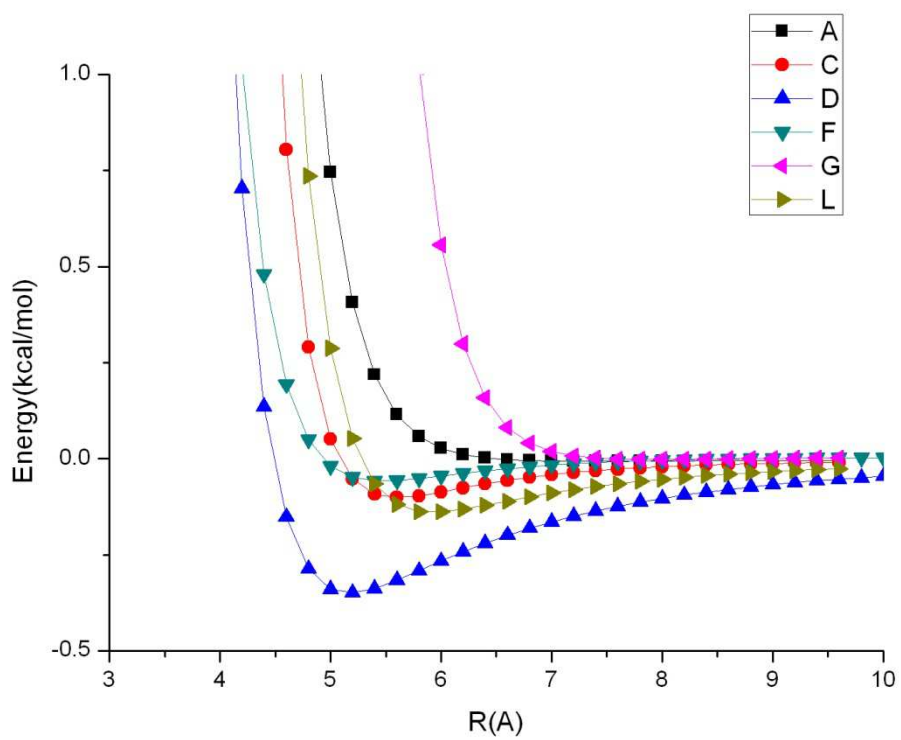


圖 4-26 氯仿二聚體第二組 6 個構型之 HF 計算結果

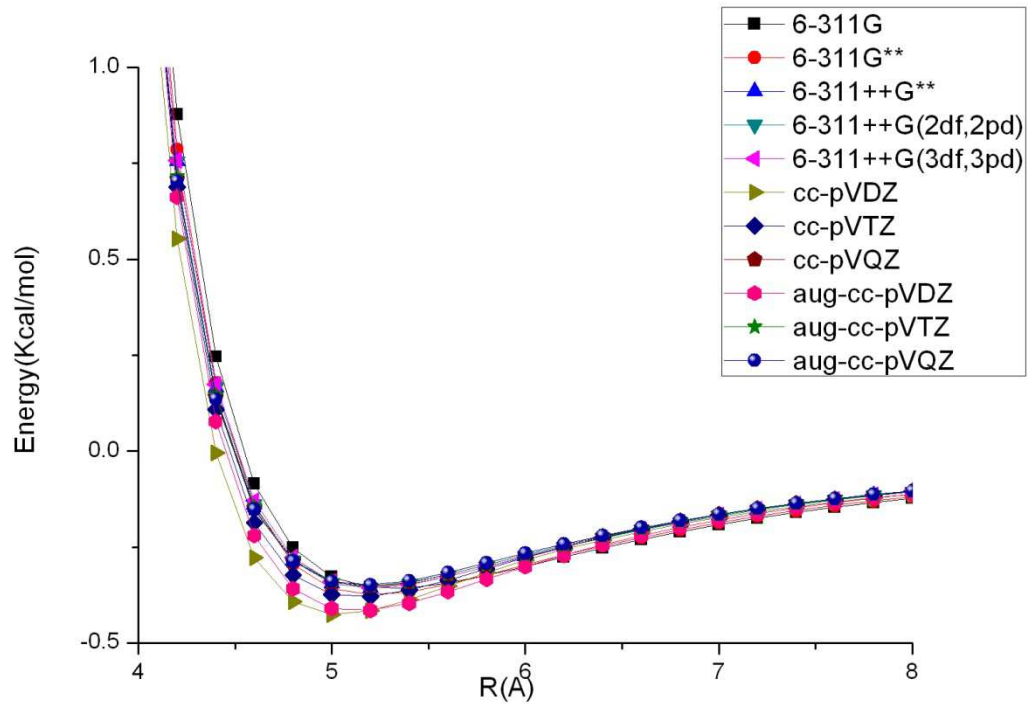


圖 4-27 D 構型 HF 之 11 基底函數計算結果

## 4.2.2 MP2 計算結果

MP2 是計算總能量的方法之一，其所計算的能量包含了 repulsion energy、dispersion energy、electrostatic energy 以及 induction energy。所以我們若將 MP2 的能量扣掉 HF 的能量，將會得到 dispersion energy。從我們 MP2 的計算結果發現(表 4-35)(圖 4-28)，總能量隨著基底函數的增加。我們知道真實的情況，必須以無限多的基底函數去計算，但因為現今電腦的計算量無法處理如此大的計算量，所以我們利用四種數值方法來求出基底極限的能量(表 4-36)。從表 4-36 可看出，透過 Feller 方法利用 aDTQ 近似得到基底極限的能量約為  $-3.868\text{kcal/mol}$ ，與我們使用 MP2 方法計算得到的能量，誤差隨著基底函數的增加而變小，當基底使用 aug-cc-pVQZ 時，誤差僅有 3%，能量已趨近於收斂。而本研究使用到 aug-cc-pVQZ 做為基底進行量子化學計算，已是目前為止現有文獻使用最高。

基底名稱	基底函數數量	Rm(Å)	Energy(kcal/mol)	Error (%)
<b>6-311G</b>	159	4.86	-0.573	85
<b>6-311G**</b>	204	4.46	-1.151	70
<b>6-311++G**</b>	238	4.37	-1.474	61
<b>6-311++G(2df,2pd)</b>	350	4.09	-2.597	32
<b>6-311++G(3df,3pd)</b>	396	4.03	-3.060	20
<b>cc-pVDZ</b>	146	4.36	-1.450	62
<b>cc-pVTZ</b>	292	4.09	-2.519	34
<b>cc-pVQZ</b>	524	3.97	-3.251	15
<b>aug-cc-pVDZ</b>	226	4.09	-2.892	25
<b>aug-cc-pVTZ</b>	438	3.97	-3.502	9
<b>aug-cc-pVQZ</b>	756	3.93	-3.732	<b>3</b>
<b>Basis set limit</b>		<b>3.91</b>	<b>-3.868</b>	

表 4-35 D 構型所使用的基底函數與其相對應的能量與基底極限的比較

Eb	cDT	cTQ	cDTQ	aDT	aTQ	aDTQ
Martin	-2.895	-3.674	---	-3.716	-3.864	---
Helgaker	-3.299	-3.785	---	-3.947	-3.899	---
Feller	---	---	-3.867	---	---	-3.868
Numerical	---	---	-4.398	---	---	-4.004

表 4-36 透過 Martin、Helgaker、Feller、Numerical 方法得到之基底極限，其相對應的公式請參考附錄 D。(c 代表 cc-pVXZ，a 代表 aug-cc-pVXZ)



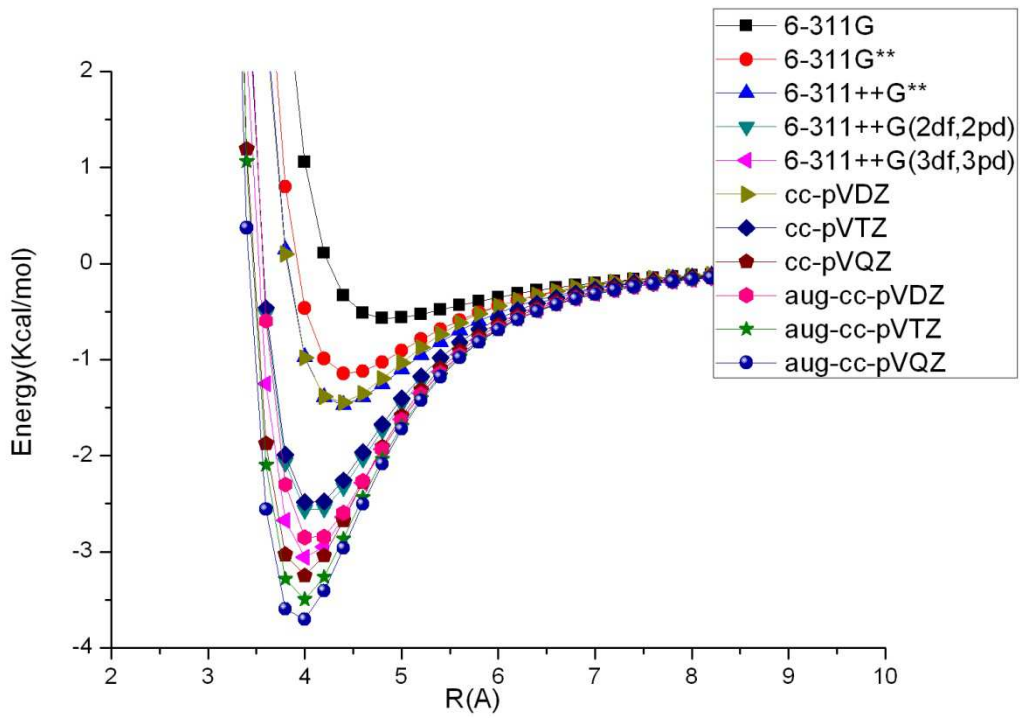


圖 4-28 D 構型 MP2 之 11 種基底函數計算結果

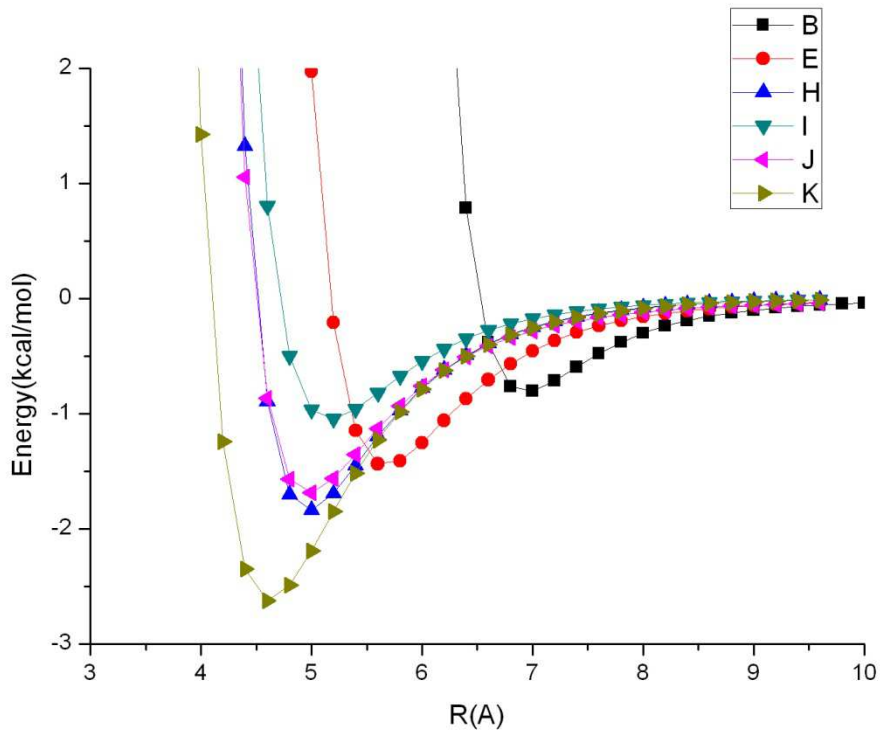


圖 4-29 氯仿二聚體第一組 6 個構型之 MP2 計算結果

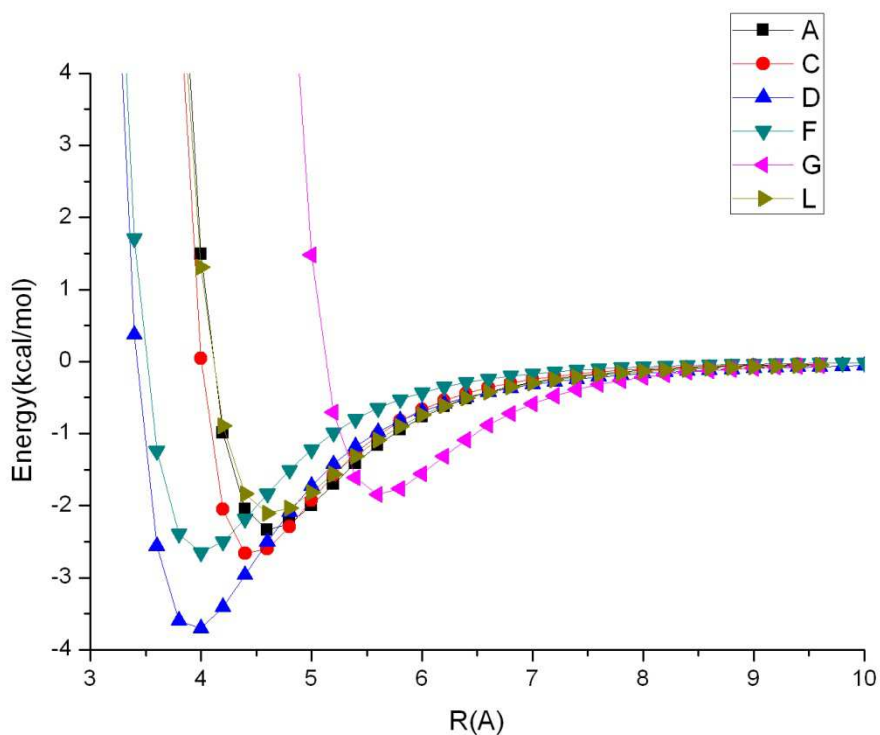


圖 4-30 氯仿二聚體第二組 6 個構型之 MP2 計算結果

氯仿二聚體的 12 種構型 MP2/aug-cc-cVQZ 的計算結果如圖 4-29、圖 4-30 所示。我們可發現 B 構型為 Cl-Cl contact，且因為氯原子體積比氫原子大得許多，造成它為能量最淺的構型，且其最穩定的距離相較於其他構型來得較大( $R=7\text{\AA}$ )；第二組的構型因為存在 H-Cl contact，故能量普遍較第一組能量來得深，其中第一組的 K 構型為 staggered conformation，因此能量較深。而 D 構型為所有構型最低，因為其靜電力強。若我們將 MP2 的計算結果減去 HF 的計算結果，可以得到引力曲線，如圖 4-31、圖 4-32。

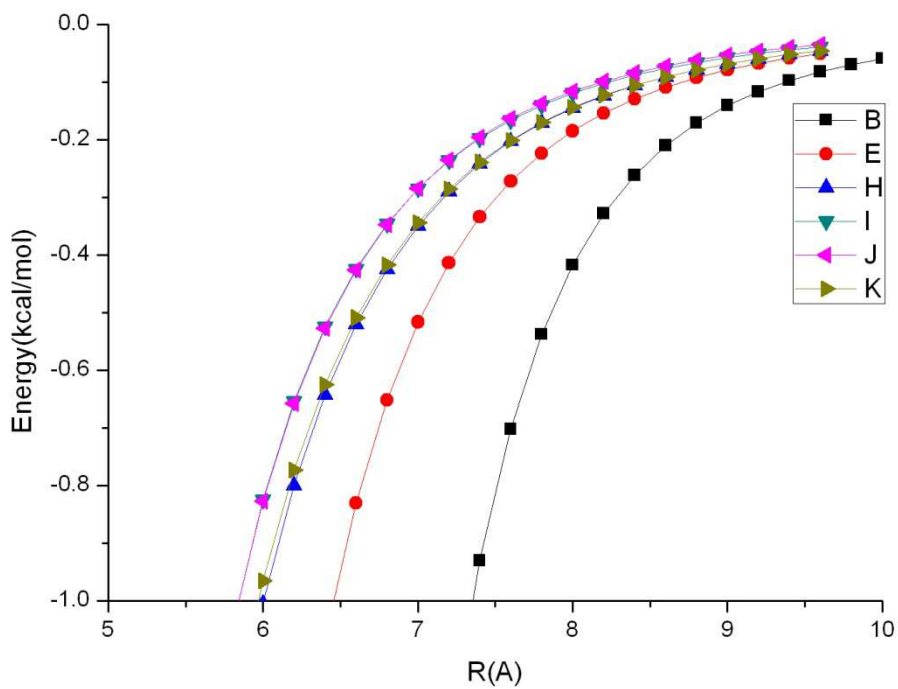


圖 4-31 氯仿二聚體第一組 6 種構型之引力曲線(MP2-HF)

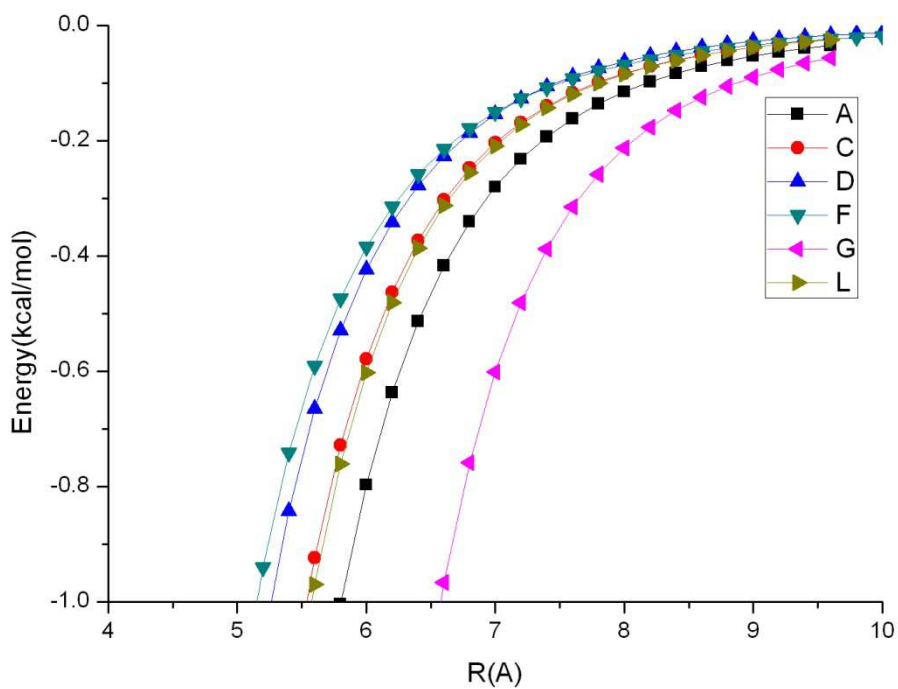


圖 4-32 氯仿二聚體第二組 6 種構型之引力曲線(MP2-HF)

### 4.2.3 CCSD(T)計算結果

CCSD(T)亦為計算分子間總能量的方法之一，其計算時間較 MP2 多上好幾倍，故我們僅針對能量最低的 D 構型使用基底函數 aug-cc-pVDZ、aug-cc-pVTZ 做計算。CCSD(T)於上述兩種基底函數計算結果如圖 4-33 所示，其相對應的基底函數數目與能量如表 4-37。在這裡，我們發現 D 構型的 MP2 能量計算結果比 CCSD(T) 能量還深，與理論不符。因此，我們另外使用了 MP4 方法(四階微擾法)計算 D 構型的能量曲線 MP4(四階微擾法)的計算精準度必定比 MP2(二階微擾法)來的精準。而 MP4 與 CCSD(T)的精準度相當，其結果如圖 4-34，MP4 的能量曲線和 CCSD(T) 的能量曲線趨勢大致相同，而 MP2 曲線比 MP4 來的深。所以，氯仿二聚體使用 MP2 方法計算能量時，能量會有高估的現象。表 4-38 為 MP2、MP4、CCSD(T) 三種計算方法的 BSSE 修正前後的能量比較，不論在 BSSE 修正前或是 BSSE 修正後，其能量計算一樣以 MP2 的能量最深，表示 BSSE 的修正不是造成 MP2 能量過度高估的原因。

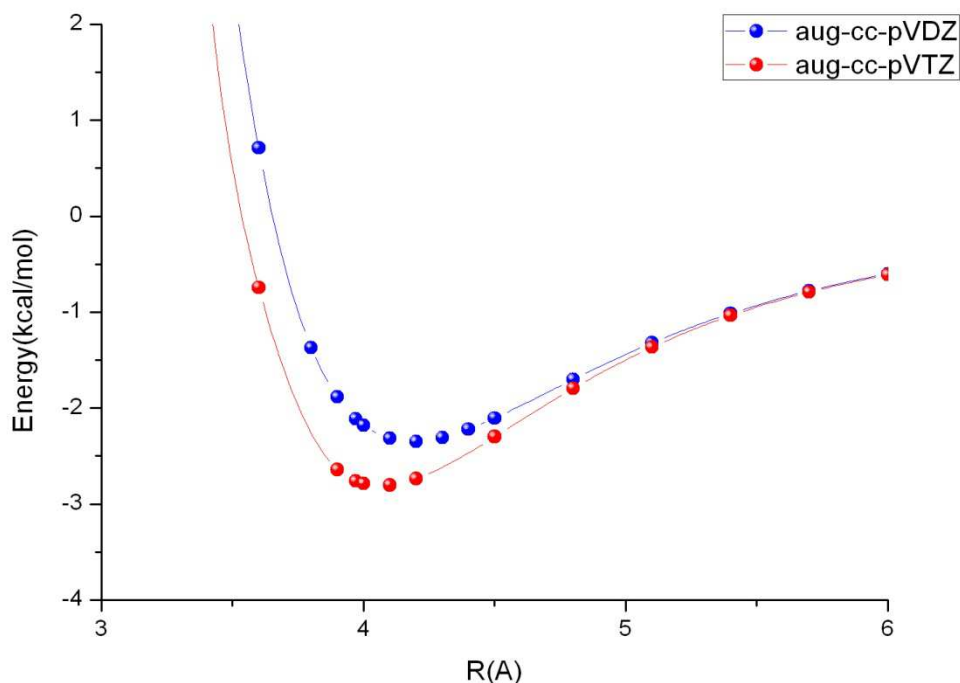


圖 4-33 D 構型之 CCSD(T)之計算結果

Basis set	Number of function	R(Å)	E <sub>b</sub> (Kcal/mol)
aug-cc-pVDZ	226	4.19	-2.347
aug-cc-pVTZ	438	4.07	-2.807

表 4-37 D 構型於 CCSD(T)所使用的基底函數與其相對應能量之比較

Basis set: Aug-cc-pVTZ	MP2	MP4(DQ)	CCSD(T)
Counterpoise: corrected energy	-3.502	-2.919	-2.761
Counterpoise: BSSE energy	1.148	1.148	1.137
No counterpoise energy	-4.650	-4.068	-3.898

表 4-38 D 構型使用三種計算方法 BSSE 修正前後的能量

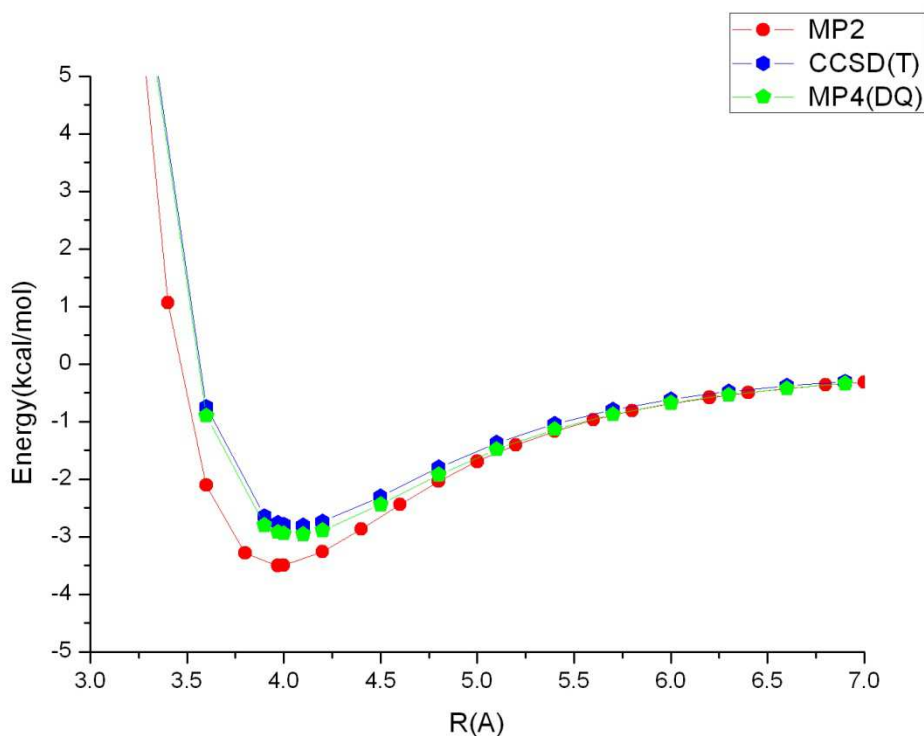


圖 4-34 D 構型使用 MP2、MP4、CCSD(T)方法搭配基底 aug-cc-pVTZ 計算結果

#### 4.2.4 DFT 計算結果

DFT 是利用電子雲的分佈來猜測電子波函數的分佈，其所需要的計算時間比起 MP2 及 CCSD(T) 的計算時間少了非常多，若是我們能找到合適的 exchange-correlation 配對，就可以在有限的資源與時間內完成精準的計算。本篇研究中選用了 8 種 exchange functional 搭配 10 種 correlation functional[54]-[66] 和 6 種 hybrid functional。表 4-39 和表 4-40 即為我們所使用 80 種組合搭配基底函數 aug-cc-pVTZ 進行 DFT 的計算結果。D 構型在 CCSD(T) 搭配基底 aug-cc-pVTZ 的計算下能量為 -2.807 kcal/mol，DFT 的 80 種組合中能量與 CCSD(T) 計算結果最接近的配對為 PW91P86 和 PW91VP86，其能量分別為 -1.908 kcal/mol 和 -1.890 kcal/mol，與 CCSD(T) 的誤差達 30%。



<b>aug-cc-pVTZ</b>		<i>Correlation functional</i>									
<b>energy(Kcal/mol)</b>		<b>VWN5</b>	<b>PL</b>	<b>VWN</b>	<b>TPSS</b>	<b>PBE</b>	<b>PW91</b>	<b>P86</b>	<b>VP86</b>	<b>LYP</b>	<b>V5LYP</b>
<i>Exchange functional</i>	<b>B</b>	-0.114	-0.114	-0.121	-0.120	-0.122	-0.122	-0.115	-0.115	-0.115	-0.113
	<b>O</b>	-0.279	-0.279	-0.296	-0.283	-0.286	-0.287	-0.275	-0.274	-0.320	-0.320
	<b>MPW</b>	-0.422	-0.422	-0.455	-0.443	-0.448	-0.454	-0.675	-0.667	-0.689	-0.689
	<b>TPSS</b>	-0.507	-0.508	-0.551	-0.563	-0.571	-0.583	-0.896	-0.889	-0.926	-0.926
	<b>PBE</b>	-0.683	-0.687	-0.753	-0.920	-0.936	-0.970	-1.657	-1.645	-1.445	-1.445
	<b>PW91</b>	-0.982	-0.985	-1.052	-1.195	-1.210	-1.241	-1.902	-1.890	-1.696	-1.696
	<b>S</b>	-4.301	-4.324	-4.631	-8.511	-8.901	-8.884	-11.126	-11.091	-8.562	-8.562
	<b>XA</b>	-4.789	-4.813	-5.122	-9.311	-9.697	-9.699	-12.014	-11.979	-9.410	-9.410

表 4-39 氣仿二聚體 D 構型 DFT 之 80 種配對束縛能計算結果

aug-cc-pVTZ		<i>Correlation functional</i>									
bond length(Å)		VWN5	PL	VWN	TPSS	PBE	PW91	P86	VP86	LYP	V5LYP
<i>Exchange functional</i>	<b>B</b>	6.42	6.42	6.36	6.43	6.42	6.42	6.61	6.61	6.38	6.38
	<b>O</b>	5.75	5.75	5.70	5.63	5.63	5.62	5.58	5.58	5.55	5.55
	<b>MPW</b>	5.34	5.34	5.28	5.17	5.15	5.13	4.48	4.49	4.72	4.72
	<b>TPSS</b>	5.07	5.07	5.02	4.88	4.84	4.82	4.42	4.42	4.58	4.58
	<b>PBE</b>	4.83	4.82	4.77	4.49	4.47	4.44	4.19	4.19	4.36	4.36
	<b>PW91</b>	4.84	4.84	4.79	4.52	4.50	4.48	4.19	4.20	4.38	4.38
	<b>S</b>	3.76	3.75	3.73	3.47	3.45	3.46	3.43	3.43	3.55	3.55
	<b>XA</b>	3.69	3.69	3.66	3.41	3.40	3.40	3.37	3.37	3.50	3.50

表 4-40 氣仿二聚體 D 構型 DFT 之 80 種配對平衡鍵長計算結果



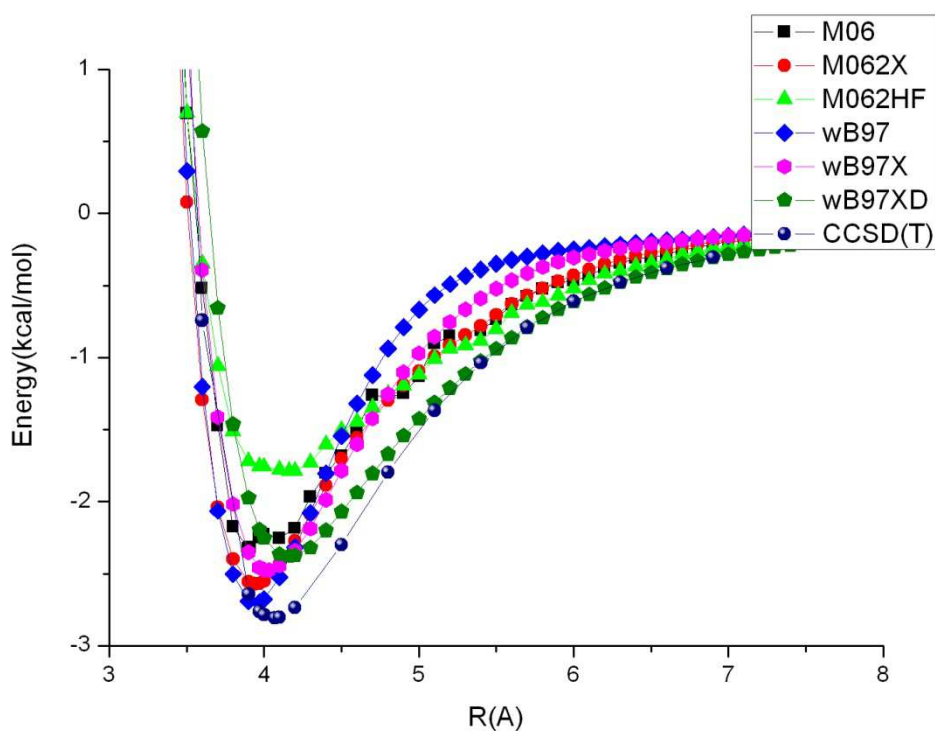


圖 4-35 氯仿二聚體 D 構型 6 種 hybrid functional 之計算結果

圖 4-35 為 6 種 hybrid functional 的位勢能曲線圖，表 4-1 為 6 種 hybrid functional 計算結果與 CCSD(T) 的比較。從表中，可看出 M062X 與 wB97 此兩組 hybrid functional 與 CCSD(T) 的計算結果非常接近，誤差僅為 8% 與 4%。未來，若需要計算氯仿分子間的位勢能，便可選取此配對進行計算。

Aug-cc-pVTZ	M06	M062X	M062HF	wB97	wB97X	wB97XD	CCSD(T)
R(Å)	3.90	3.94	4.16	3.97	4.03	4.16	4.07
Energy(kcal/mol)	-2.325	-2.571	-1.788	-2.701	-2.474	-2.379	-2.807
Error(%)	17	8	36	4	12	15	—

表 4-41 氯仿二聚體 D 構型 6 種 hybrid functional 之計算結果

### 4.3 氯仿二聚體之位勢能曲線擬合結果

我們使用 5sites 模型來擬合，其結果如圖 4- 36、圖 4- 37。在圖形上以圓點呈現的為量子化學計算的結果，實線則是依照我們擬合的參數所計算出的曲線。從擬合的結果可看出除了幾個能量較淺的構型沒有辦法精確的擬合外，大部分的構型我們都可以精確地擬合，能量最深的 D 構型，我們的擬合曲線幾乎與量子化學計算的結果吻合。圖 4- 36、圖 4- 37 為我們的氯仿二聚體 5sites model 之擬合參數。

此外，我們參考 Liem X. Dang 的研究團隊於 1997 年所發表的文章，將其模型參數所建立出的勢能曲線與量子化學的計算做比較，如圖 4- 38、圖 4- 39。圖中以圓點呈現的為量子化學計算結果，曲線則為 Liem X. Dang 的參數擬合結果，我們可以看出有幾個構型明顯偏離量子化學計算的結果，D 構型為能量最深構型，卻也是擬合結果最差的。因此，我們的參數擬合結果，算是相當不錯的。

$\sigma_{CC}$	$\epsilon_{CC}$	$\sigma_{CH}$	$\epsilon_{CH}$	$\sigma_{CCl}$	$\epsilon_{CCl}$	$\sigma_{HH}$	$\epsilon_{HH}$	$\sigma_{HCl}$	$\epsilon_{HCl}$	$\sigma_{ClCl}$	$\epsilon_{ClCl}$
3.1	0.31	2.7	0.81	3.8	0.11	3	0.01	2.3	0.41	3.5	0.31
			qC			qH			qCl		
			1.27			-0.28			-0.33		

表 4- 42 氯仿二聚體於 5sites model 之擬合參數

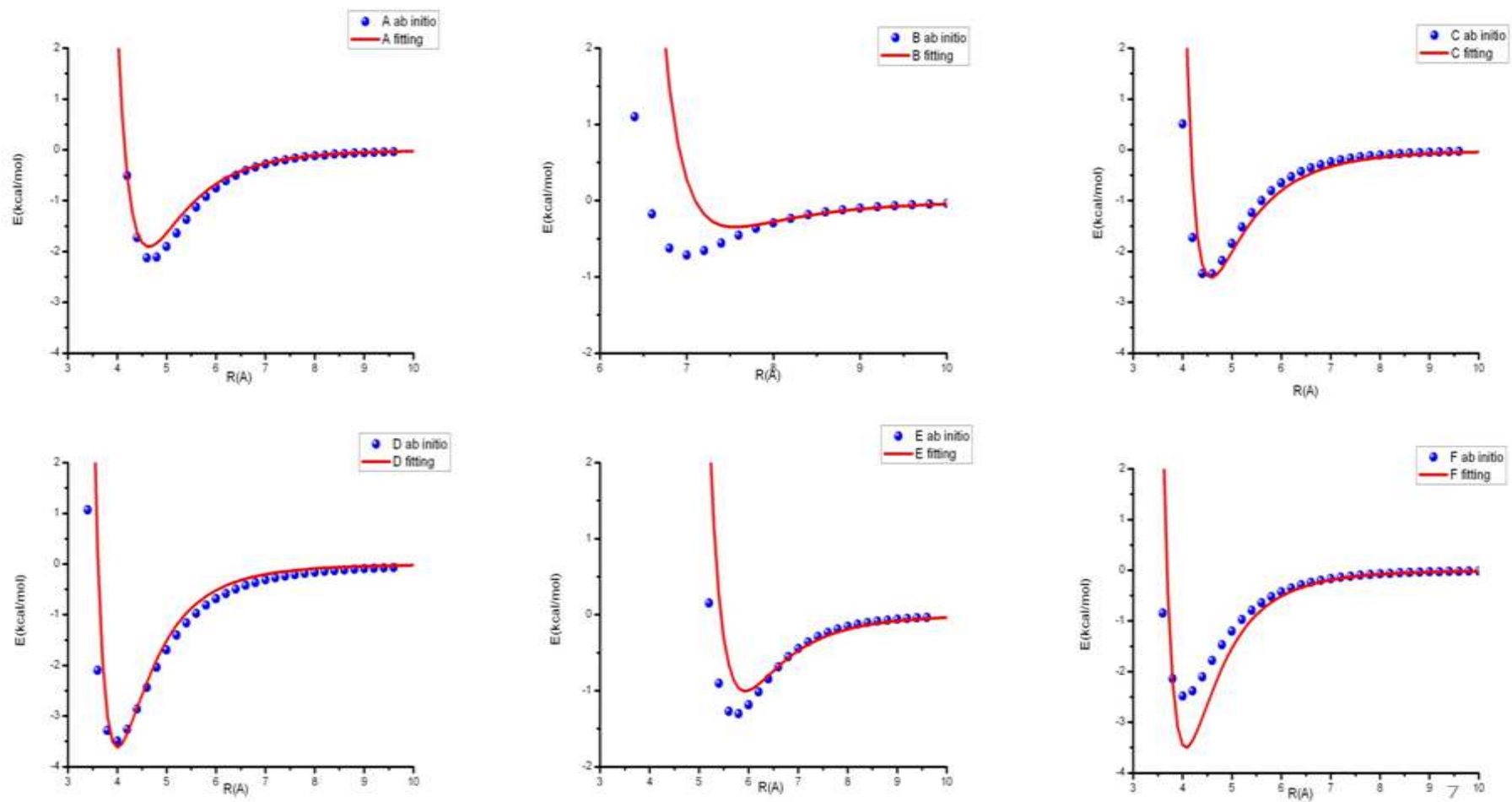


圖 4-36 氣仿二聚體 5 sites model 之曲線擬合結果，上圖為構型 A 到構型 F

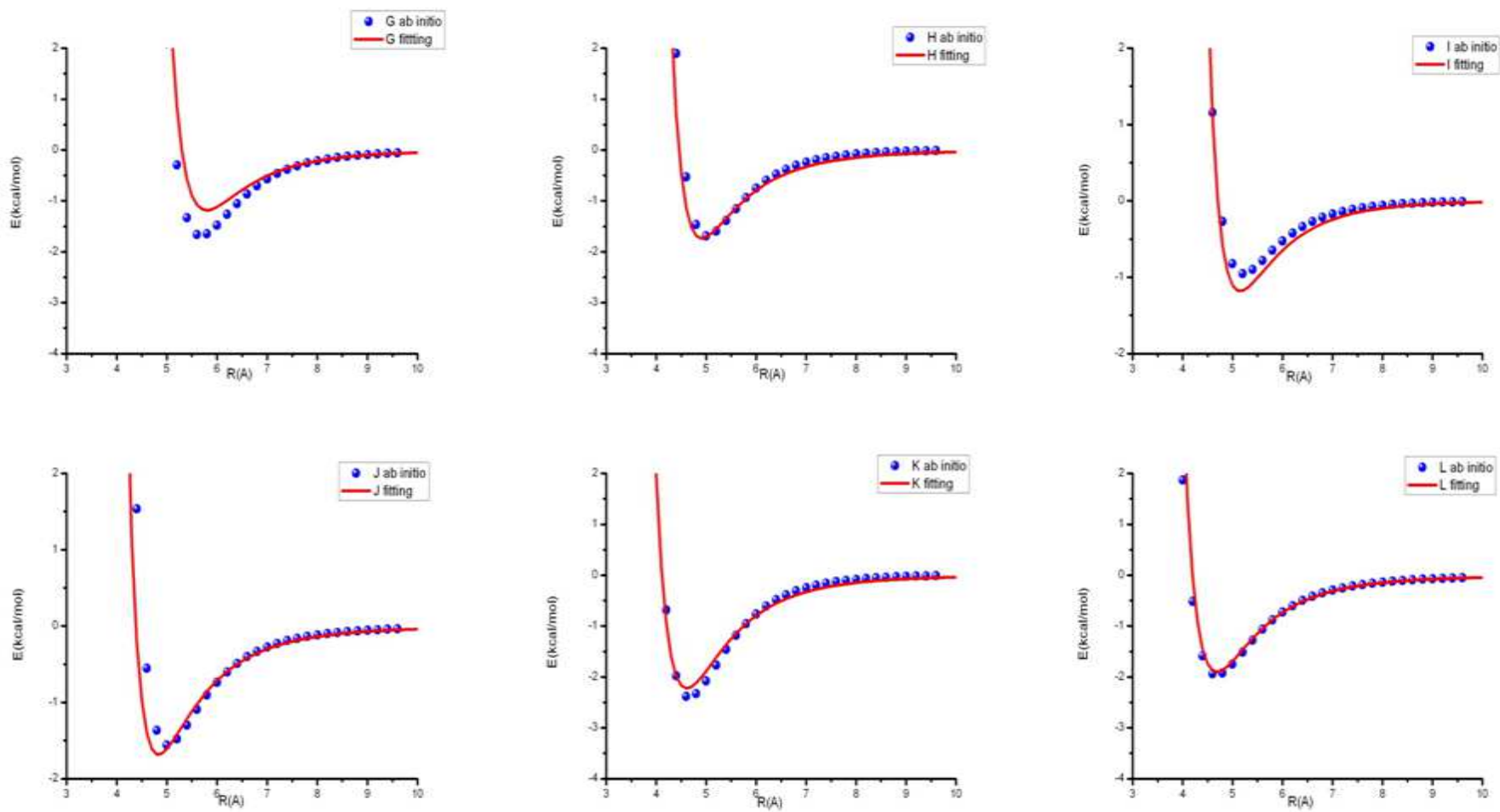


圖 4-37 氣仿二聚體 5 sites model 之曲線擬合結果，上圖為構型 G 到構型 L

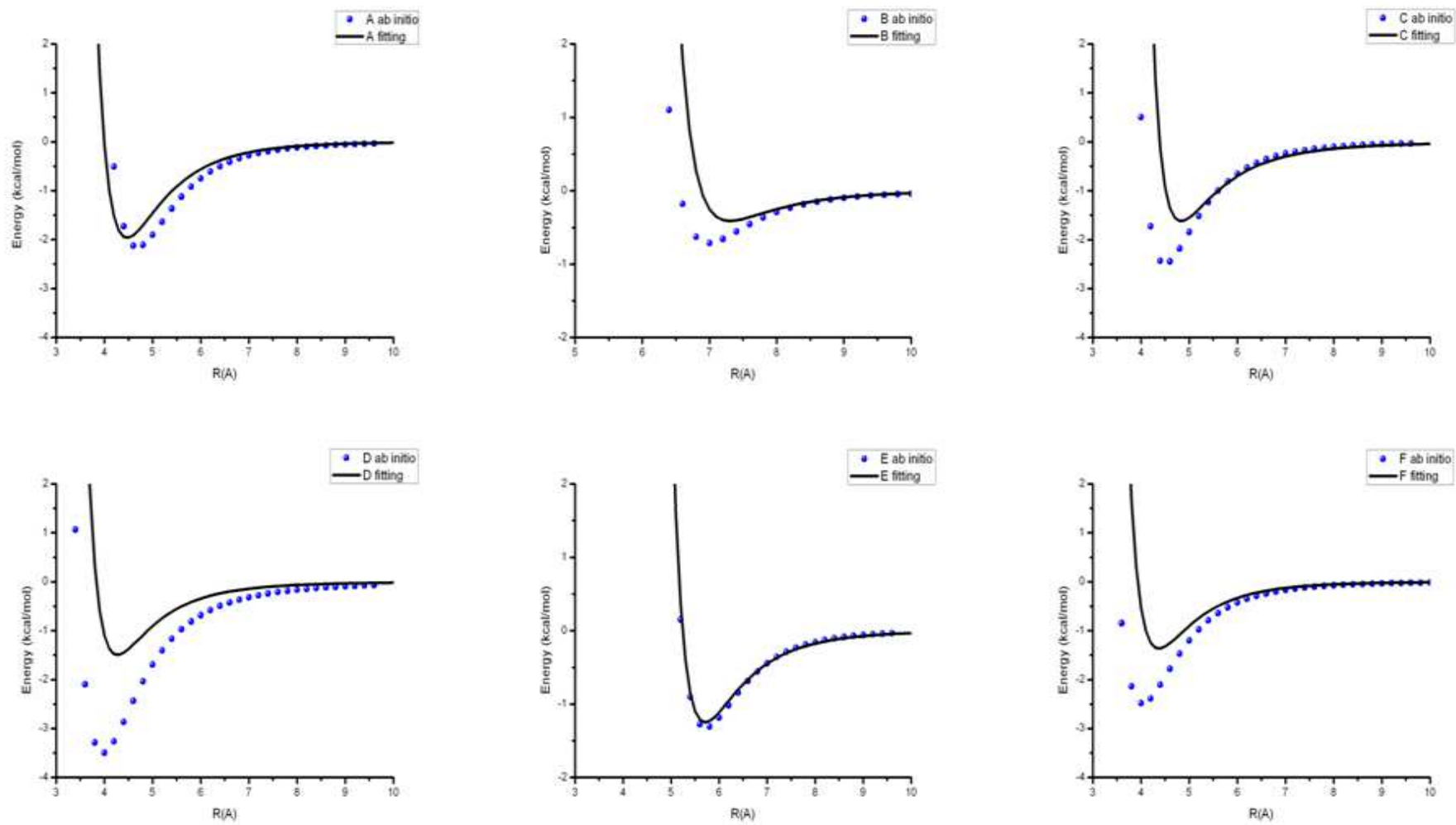


圖 4-38 氣仿二聚體以 Liem X. Dang 之參數所得擬合，上圖為構型 A 到構型 F

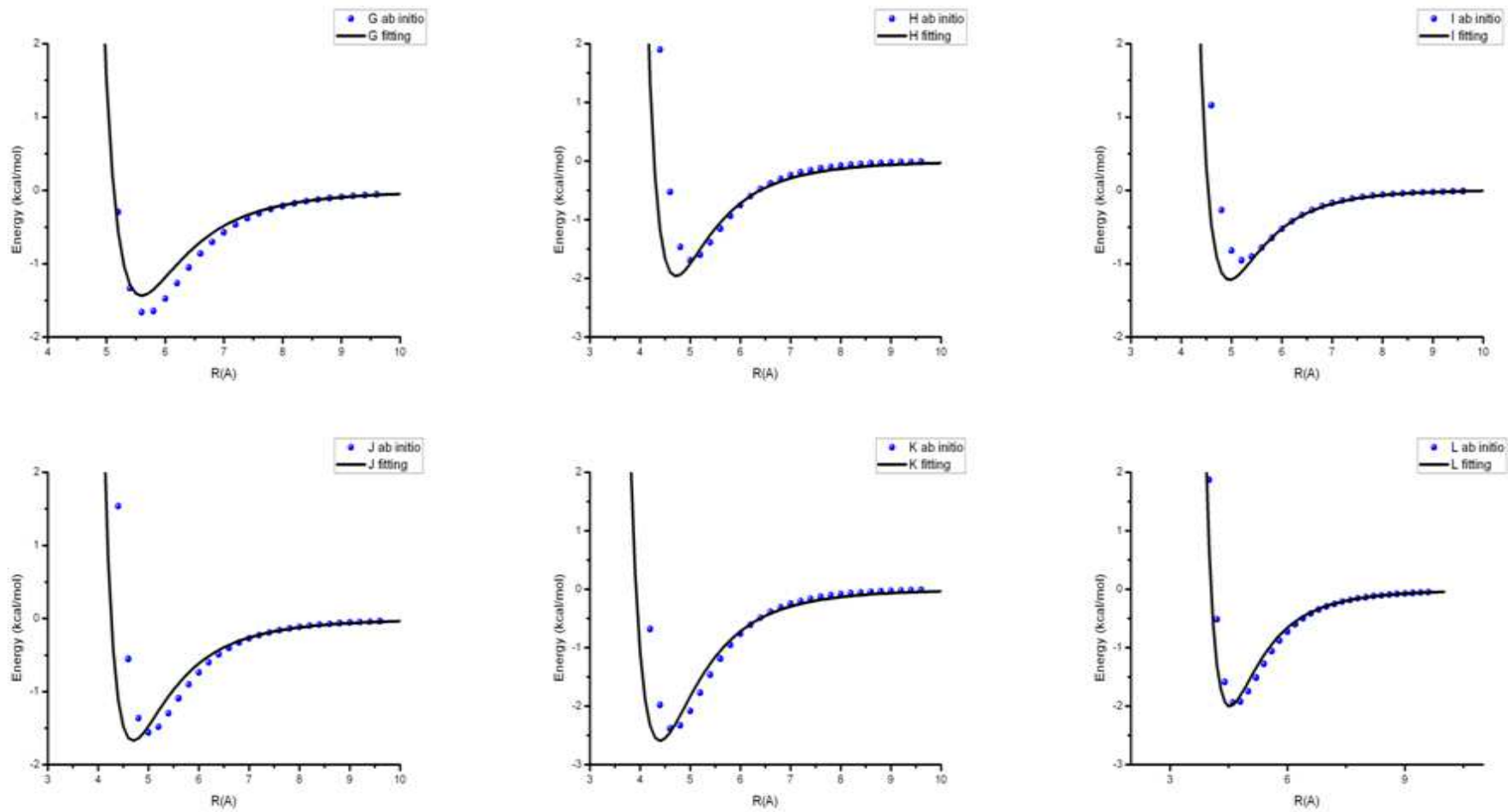
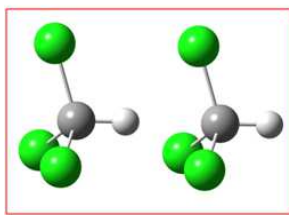


圖 4-39 氣仿二聚體以 Liem X. Dang 之參數所得擬合，上圖為構型 G 到構型 L

## 4.4 氣仿之分子動力學模擬結果

在真實世界中，存在分子內的作用力，但若考慮每個分子為非剛性，將會提高模擬的困難度，也會大幅增加計算量，因此在進行分子動力學模擬時，我們使用剛性的氣仿分子做為模型，忽略分子內的作用力，分子間的作用力則是來自我們擬合的結果，我們將擬合得到的參數，代入我們的 Lennard-Jones 勢以及庫倫項，然後藉由此位勢能得到分子間的作用力，就能進行分子動力學模擬，這套方法就是所謂的 ab initio 的分子動力學模擬。我們進行模擬所給的參數，及模擬時的溫度、密度都必須是無因次化參數，以利不同單位間的轉換。在溫度和密度的輸入部分，我們參考 Carl L. Yaws 的化學相關工具書[68]中給定的汽化曲線，從三相點(175.43K)沿著汽化曲線到臨界點(536.4K)進行分子動力學模擬。表 4-43 所示為能量最低構型(D 構型)的剛性分子與非剛性分子的能量比較表，從表可看出，剛性分子與非剛性分子的能量誤差不超過 1%。



MP2/aug-cc-pVTZ	$R_m(\text{\AA})$	Energy(kcal/mol)	Error(%)
rigid body	3.97	-3.502	0.84
non-rigid body	3.97	-3.531	

表 4-43 剛性氣仿與非剛性氣仿的能量比較

### 4.4.1 徑向分佈函數模擬結果

我們以 5sites model 進行分子動力學模擬，模擬時固定截斷半徑為 3.5(10.85Å)，系統總粒子數為(6\*6\*6)，沿著汽化曲線由 217K 模擬至臨界點(334.33K)，六個分量的模擬結果如圖 4-40 至圖 4-45 所示。當截斷半徑 rcut 分別為 3.0、3.5、4.0 時，六個徑向分佈函數的結果幾乎一模一樣，代表截斷半徑已達收斂。在低溫時，分子的堆疊為接近液態，分子間作用力較大，使其徑向分佈函數的結果出現較高且寬度較寬的峰值，此峰值會隨著溫度升高而漸漸下降；當溫度接近臨界點時，

系統會傾向於汽態，分子的分佈密度較小，分子間的作用力變得比較小，相較於液態的徑向分佈函數，峰值的高度較低且寬度較寬。

而三氯甲烷的徑向分佈函數實驗值，我們參考 Szilvia Pothoczki 等人在 2010 年發表的文章[69]，並將我們 5sites model 所模擬出來的徑向分佈函數繪製成圖 4-46，圖中黑色圓點為實驗值，而藍色實線為我們的模擬值。我們的模擬值在  $g_{CC}$ 、 $g_{CCl}$ 、 $g_{ClCl}$  的第一個出現波峰的位置與實驗值符合，不過在  $g_{CC}$  的峰值有高估的現象，而在  $g_{CH}$  和  $g_{HH}$  此兩個分量，我們沒有模擬到第一個峰值，而本篇文獻的模擬值的模擬值也沒有模擬到此兩分量第一個峰值，如圖 4-47。我們另外參考了 W. Dietz 和 K. Heinzinger 在 1985 年所發表的文獻[70]以及 M. E. Martin et al. 在 2006 年發表的文獻[71]，在  $g_{HH}$  和  $g_{CH}$  分量中，皆出現沒有此峰值，此兩個分量的第一個峰值可能為實驗上的誤差。





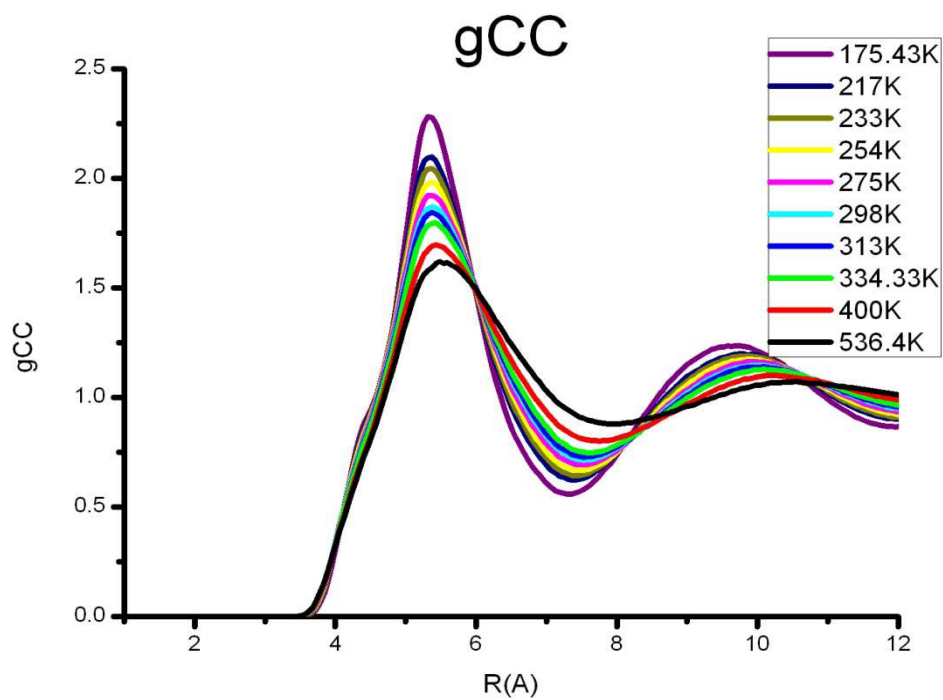


圖 4-40 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gCC 模擬結果

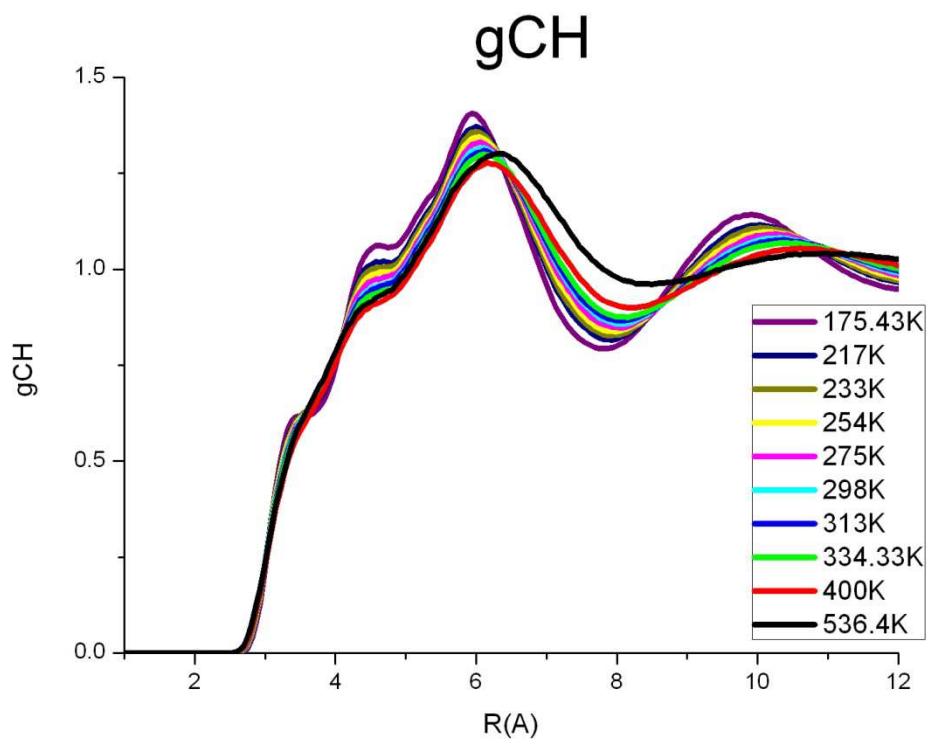


圖 4-41 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gCH 模擬結果

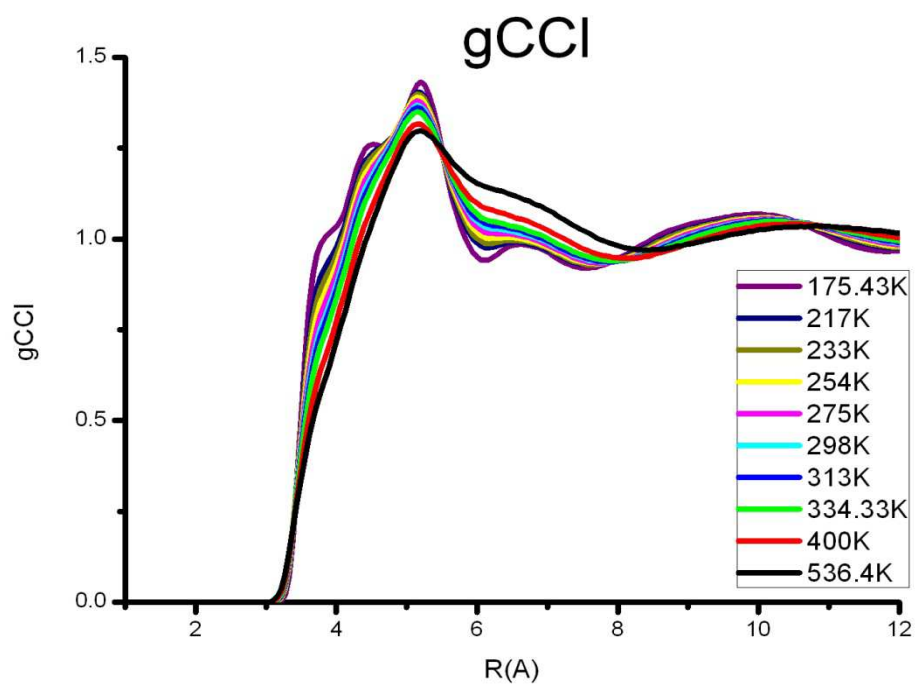


圖 4-42 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 g<sub>CCl</sub> 模擬結果

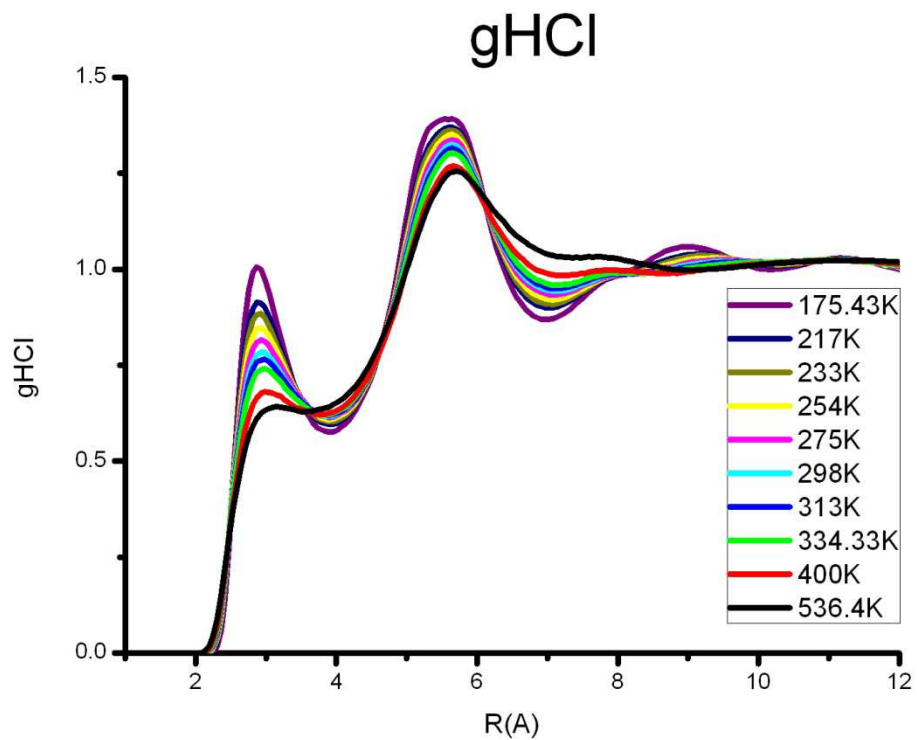


圖 4-43 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 g<sub>HCl</sub> 模擬結果

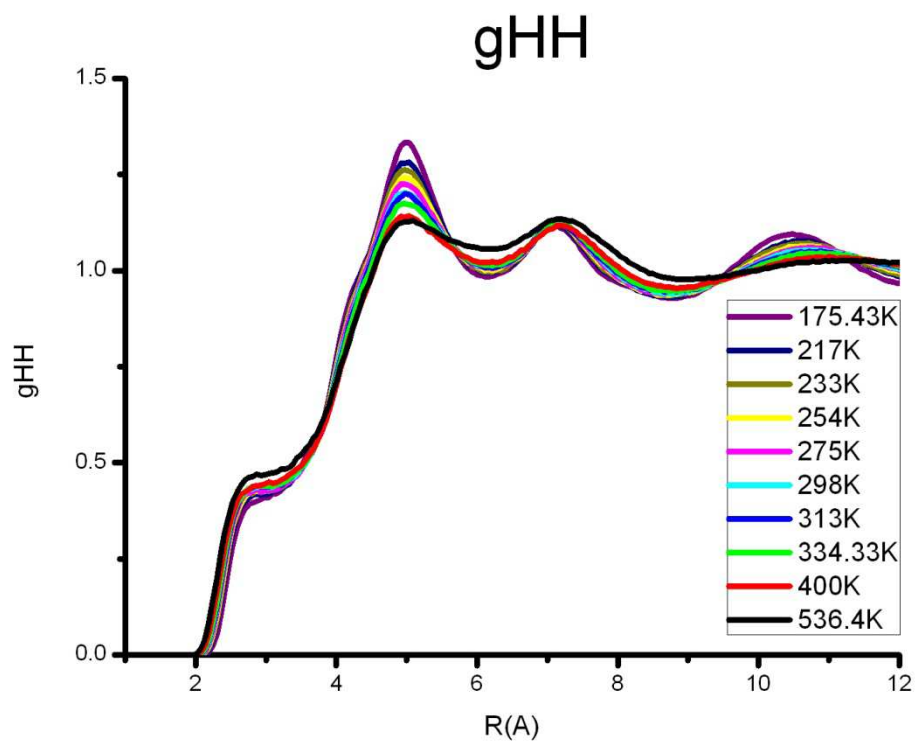


圖 4-44 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gHH 模擬結果

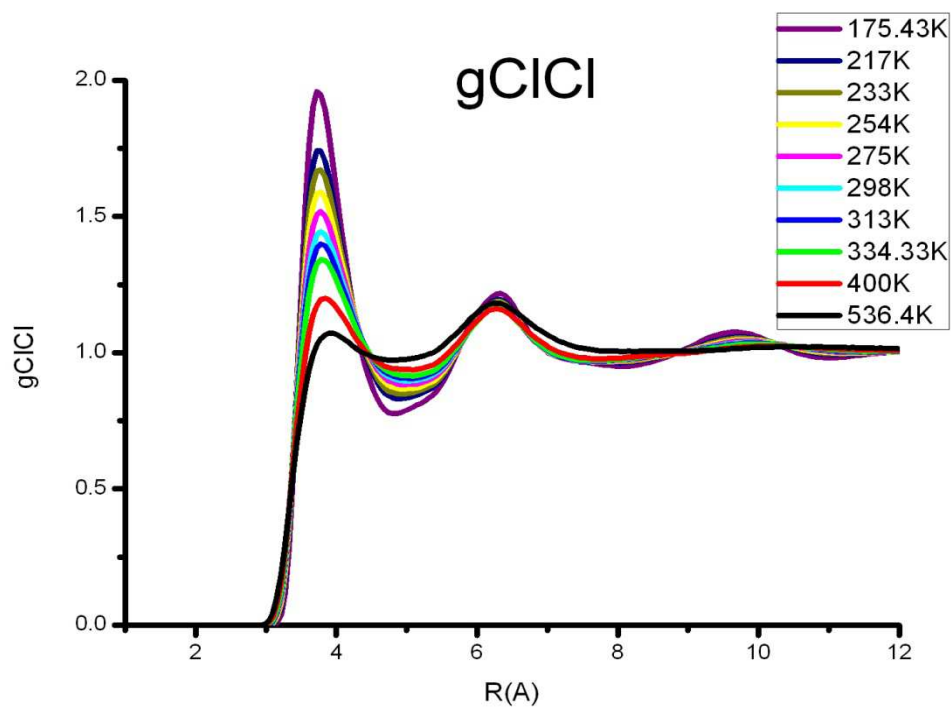


圖 4-45 氯仿分子於 5sites model 沿汽化曲線之徑向分佈函數 gClCl 模擬結果

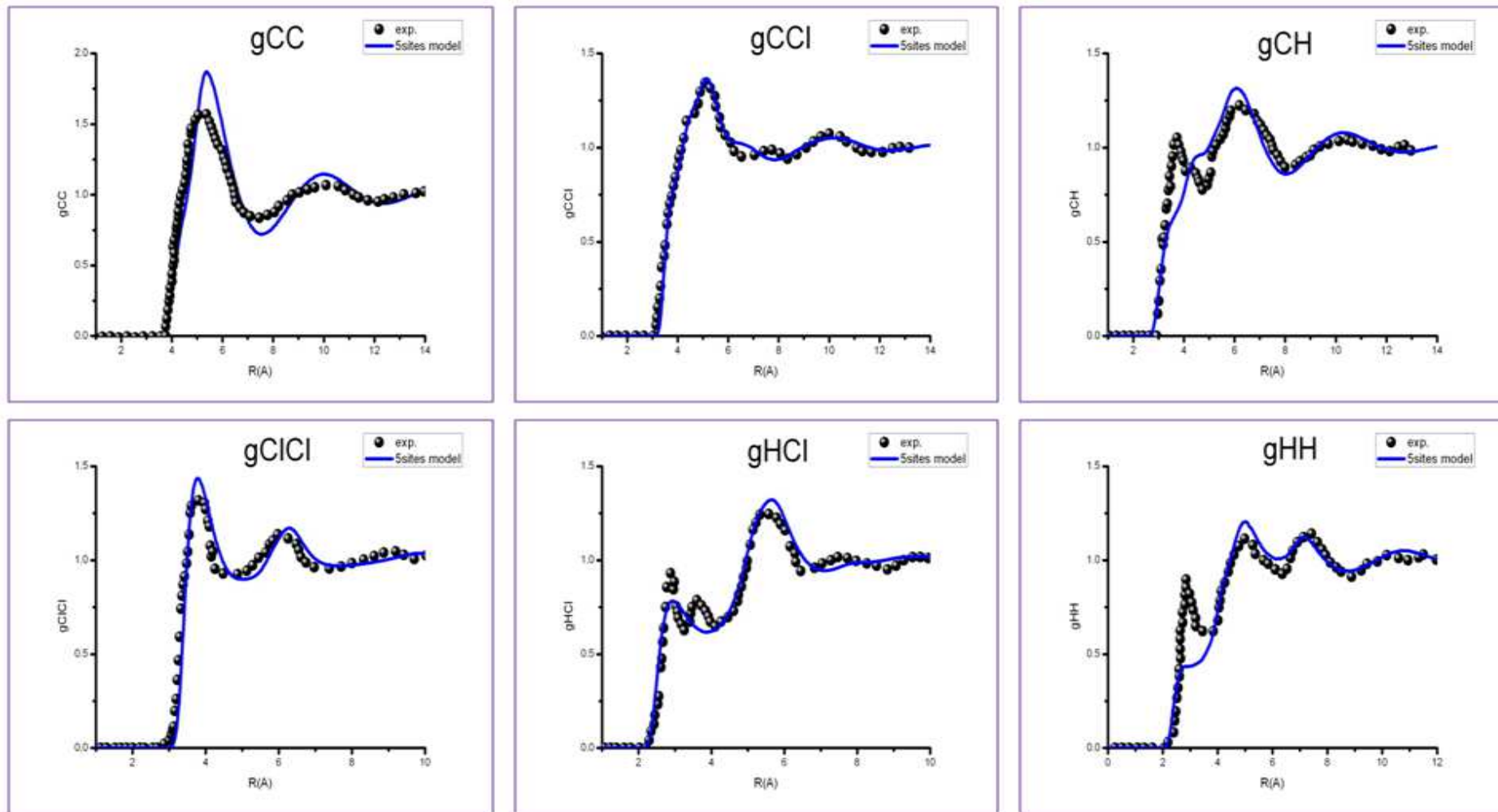


圖 4-46 氣仿分子 5-sites model 六個徑向分佈函數得模擬與實驗值比較

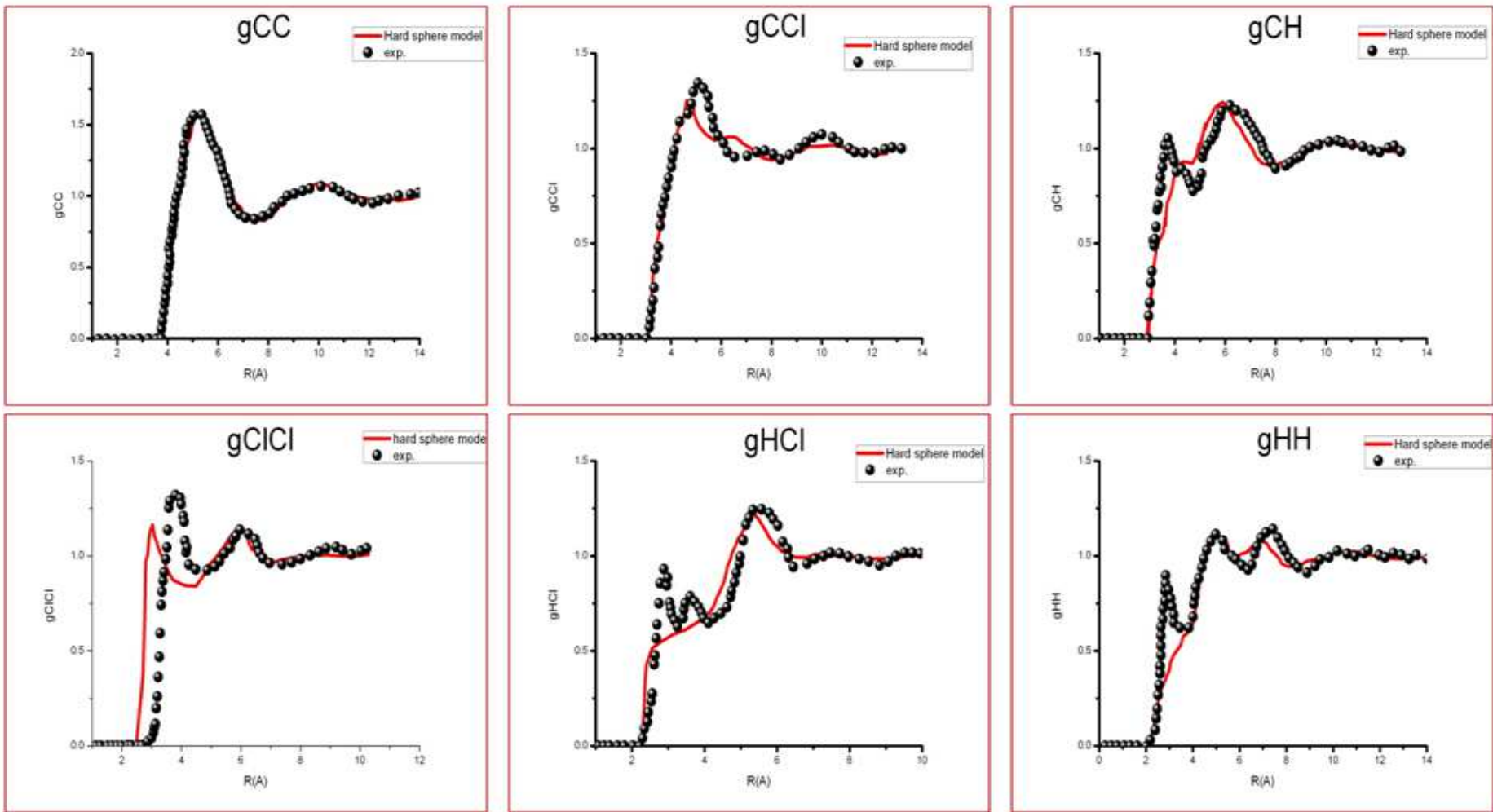


圖 4-47 氣仿分子 HS model 的模擬與實驗值比較[69]

#### 4.4.2 速度自相關函數模擬結果

速度自相關函數(VAF)是用來描述分子的動態性質，其所展現的是一個速度與時間相關的函數圖形。我們的速度自相關函數模擬，設定系統總粒子數為 512(8\*8\*8)， $R_{cut}$  設定為 3.5(10.85Å)，沿著汽化曲線從三相點 175.43K 到臨界點 536.4K，總共 10 個溫度。由模擬的結果(圖 4-48)可發現，速度自相關函數的曲線從低點的上下震盪隨著溫度上升而漸漸轉變成單純的指數衰減，若我們固定一時間點去探討不同溫度時 VAF 的值，可發現溫度越高時，VAF 的值越大，這是因為溫度高時，分子的密度較小，分子間的距離較遠，作用力也因此較小，故其以平滑的指數曲線衰減；反之，當溫度較低時，分子的堆積較為緊密，密度較大，分子間的作用力也較大，所以速度自相關函數會很快的衰減，在低點處來回震盪，隨著時間拉長而慢慢趨近於零。

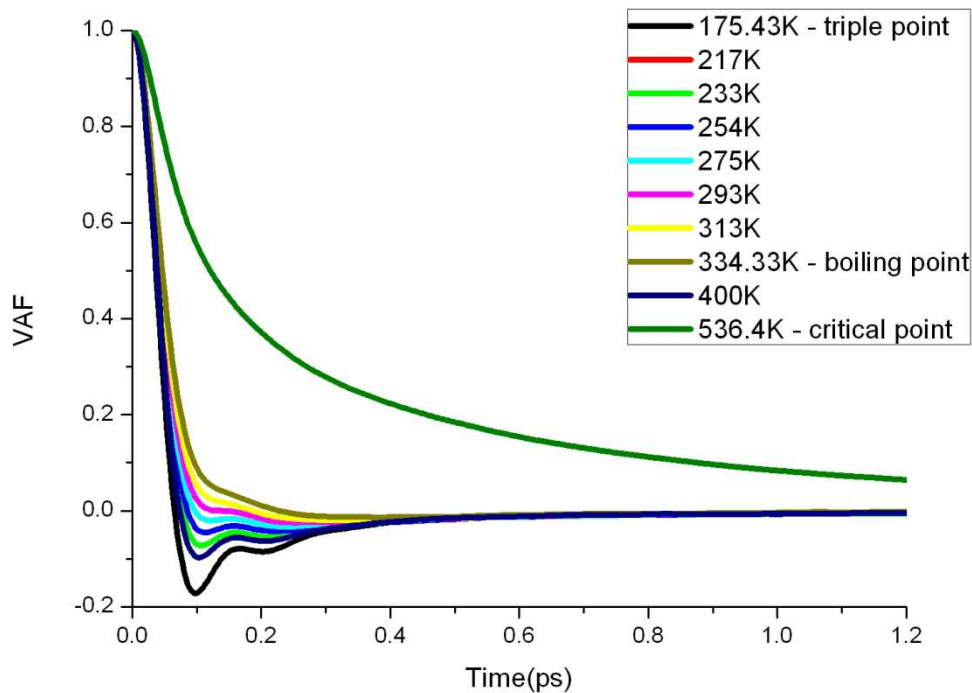


圖 4-48 氯仿分子於 10 種溫度下之速度自相關函數模擬結果

### 4.4.3 擴散係數模擬結果

擴散係數是相當重要的熱力學性質之一，其物理意義為在單位時間體積內所通過的粒子數，不論固態、液態或汽態都有擴散的現象。擴散係數的敏感度極高，會隨著系統本身濃度或是環境的溫度而變，實驗也無法很準確的量測到，也因此模擬可容忍的誤差會大一點。低溫時，分子排列緊密，分子彼此間作用力大，其粒子移動速度較慢，所反映出來的擴散係數較小；反之，在高溫時，分子間距離較大，彼此的作用力較小，其移動速度較低溫時為快，故其所反映出來的擴散係數會較大。而擴散係數的計算，可由速度自相關函數積分而得，所以我們將速度自相關函數模擬的結果做積分得到擴散係數並跟實驗文獻[72]做比較，其結果如表 4-44。從表得知，我們的模擬值在各溫度下皆比實驗值低估，而且誤差範圍在 13% 至 24%，其原因為我們所擬合的力場在吸引力的部分比實際情形還要大，F 構型為能量較深的構型，我們的擬合結果出現過低的狀況，分子間吸引力有高估的情形，所以當氯仿分子在接近固態的低溫時，模擬的誤差相對較大，而隨著溫度升高至接近氣態的臨界點時，分子密度較小，分子間的距離較遠，吸引力高估的影響相對較小。擴散係數的誤差降至 13%。

T(K)	217	233	254	262	275	293	313	339
D(Exp)	0.65	0.94	1.35	1.55	1.85	2.4	3.05	4
D(simulation)	0.50	0.71	1.08	1.26	1.52	2.0	2.54	3.50
Error(%)	23	24	20	18	17	16	16	13

表 4-44 氯仿分子於不同溫度的擴散係數模擬結果與誤差，單位( $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ )

另外，我們參考 H.J. Bohm 等人在 1985 年發表的文獻[73]，該文獻於擴散係數的計算同樣是架構於 ab initio 力場上，將其結果與我們模擬結果繪製成圖 4-49。圖中黑色圓點為實驗值，紅色圓點為我們 5sites model 的模擬值，藍色圓點為其他 ab initio 力場的擴散係數模擬值，我們可以看出，該力場僅在 262K 及 293K 有擴散係數的模擬值，而我們所模擬的擴散係數，則是大範圍的溫度計算。擴散係數為一敏感度極高的熱力學物理量，對於分子動力學的模擬是個很大挑戰，而我們 5sites model 模擬的結果於各溫度下都有不錯的精準度。

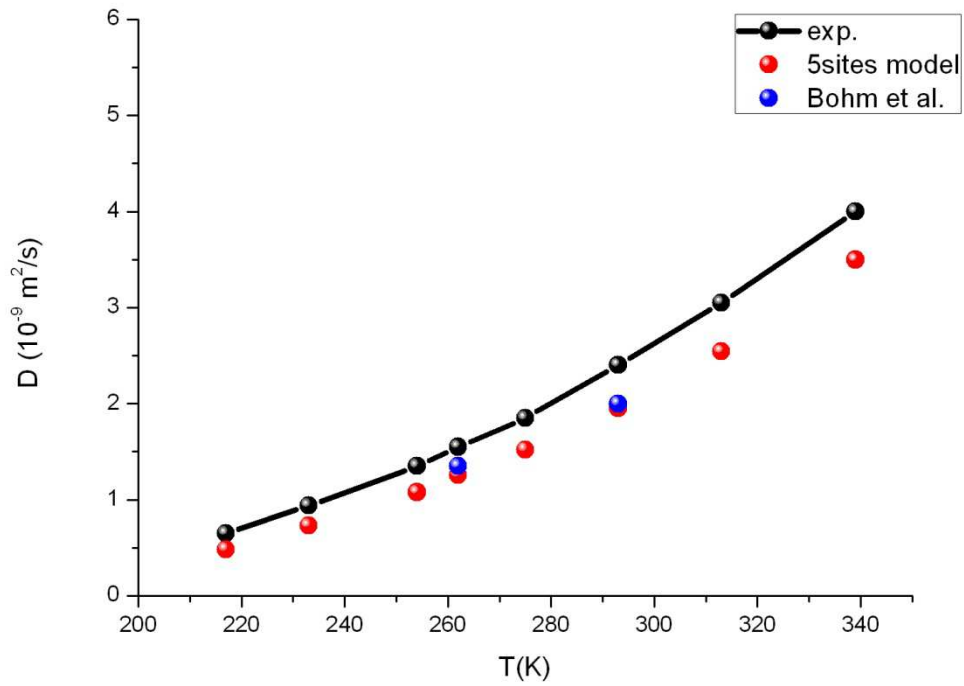


圖 4-49 氣仿分子之擴散係數模擬結果與其他 ab initio 力場模型計算結果之比較





# 第五章 結論及未來展望

## 5.1 非共價鍵鍵結計算的結論

1. 在含有鹵素鍵的配對中，我們驗證了  $\sigma$ -hole 的理論，其鍵結角度很接近 180 度，且 C-Cl bond 和 C-Br bond 的振動頻率有藍移的現象。
2. 在含有氫鍵的五組配對中，鍵結能量較強的  $\text{CF}_3\text{H-NH}_3$  的組合，其 C-H bond 的鍵長拉長，振動頻率為紅移，屬於傳統型氫鍵；而另外四組組合，C-H bond 得鍵長縮短，振動頻率為藍移，為弱氫鍵的鍵結。
3. 弱氫鍵和鹵素鍵皆有方向性，而鹵素鍵的方向性更為明顯， $\sigma$ -hole 會朝著另一分子帶負電的區域型成鍵結，且其鍵結能量的大小皆為：  
single n-pair > two n-pair >  $\pi$ -pair
4. 在氫鍵和鹵素鍵的鍵結能量中，含有氫鍵鍵結的能量最大，而含有溴原子的鹵素鍵次之，含有氯原子的鹵素鍵能量最小。
5. 我們找到氟代甲烷二聚體，氯代甲烷二聚體和溴代甲烷二聚體所有配對的結構最佳化，並確認其不為過渡態(transition state)。
6. 在鹵代甲烷中，我們發現  $\text{CH}_3\text{X}$  的二聚體中，C-X bond 的鍵長拉長，振動頻率為紅移，且其鍵結能量與振動頻率變化呈現高度的線性相關。

## 5.2 氯仿分子動力學模擬的結論

1. 對於氯仿二聚體而言，在 HF 及 MP2 的計算中，使用基底 aug-cc-pVQZ 便已達到收斂，不需要再以更大的基底去做計算。
2. 我們對於氯仿二聚體進行了一系列完整且詳盡的量子化學計算，以不同的方法及基底計算分子間的能量，並由不同的數值方法求得基底極限值。
3. 在氯仿二聚體的 HF 計算中，有幾組構型有位勢能井的出現而非單純的排斥曲線，故在擬合所使用的方程式中加入了庫倫項來涵蓋 electrostatic energy 與

induction energy。

4. 在氯仿二聚體的勢能曲線擬合中，我們除了 Lennard-Jones potential 之外，雖然加入了庫倫項，但仍無法很精準地建立氯仿二聚體的位勢能，尤其在 F 構型中，我們的擬合比量子化學計算結果還來的深。不過，以目前現有文獻來說，我們的擬合算是相當不錯的。
5. 在 CCSD(T) 的計算中，我們發現在相同的基底函數下，CCSD(T) 的勢能曲線比 MP2 的的勢能曲線來的淺。我們討論了 BSSE 修正項對能量最深處的影響，並參考文獻，得知在三氯甲烷二聚體的 MP2 能量計算中，有過度高估的現象。
6. 綜觀各項模擬的結果，我們依據 ab initio 計算結果所架構的力場，而進行的分子動力學模擬可得到相當不錯的結果
7. 由徑向分佈函數的圖型我們可以得知，當物質行為接近固態時，波峰的峰值比較大，且波峰波谷相差較大，表示分子堆疊較緊密；而隨著溫度漸漸升高，其波峰的峰值會慢慢下降，且波峰寬度會逐漸增大，整體曲線亦逐漸趨於平緩。
8. 計算徑向分佈函數時改變系統的粒子數與系統的截斷半徑，得到的結果幾乎完全相同，這代表已經達到完全收斂，在速度自相關係數的部分亦相同。而我們各項模擬均使用 864 個分子，已經算是非常大的運算量，其模擬的精確度已相當不錯。
9. 在速度自相關係數的計算結果中，我們可得知當物質由液態轉變成氣態時，其曲線由低點的上下震盪轉變為單純的指數衰減。
10. 理論上速度自相關函數的計算時間是由零到無限大，但受限於現今科技無法負荷如此龐大的運算量，我們所模擬的時步停止於速度自相關函數收斂在小數第三位時，使得我們模擬結果會出現些微的誤差。另外，擴散係數的計算為速度自相關函數之積分，亦會受速度自相關函數的收斂位數所影響，未來可以嘗試設定更嚴格的收斂條件，以求得更精準的擴散係數。
11. 由擴散係數的模擬結果與實驗值比較後可以發現，我們各溫度的模擬值比實驗值的小，是因為我們曲線擬合時，吸引力的部分高估，造成分子間吸引力較強，較不易擴散，而隨著溫度升高，吸引力高估的效應漸漸趨緩，而擴散係數模擬的誤差也隨溫度升高而降低。

12. 在位勢能曲線擬合時，我們使用了 15 個可調變的參數，且每個參數僅取到小數第二位，未來可嘗試將參數刻度變小，來達到更精確的分子動力學模擬。

## 5.3 未來展望

近年來，由於微機電製程技術的進步，電子元件朝著更小的奈米尺度邁進，許多物質的性質在尺度縮小後將造成改變，故跨尺度的模擬顯得重要。量子化學的計算方法日益進步，電腦的運算速度的提升，使得我們能有更精準的模擬。我們知道氯仿在工業上是非常廣泛被使用的溶劑，氯仿分子在微觀下的行為與更多熱力學性質，例如剪力黏滯係數(shear viscosity)、熱傳導係數(thermal conductivity)、熱容(heat capacity)等等，都是未來我們可以嘗試模擬的熱力學性質。

本篇研究從氯仿二聚體的量子化學計算出發，藉由位勢能曲線的擬合來建構力場進行分子動力學模擬，雖然我們的模擬算是相當不錯了，但就真實情況下不能僅僅考慮二聚體而已。未來，有足夠的資源與電腦的運算速度大幅提升，我們就可以藉由三聚體，甚至多聚體分子並輔以更合適的方程式來做模擬，相信必定能夠達到更精準、更完善的分子動力學模擬。

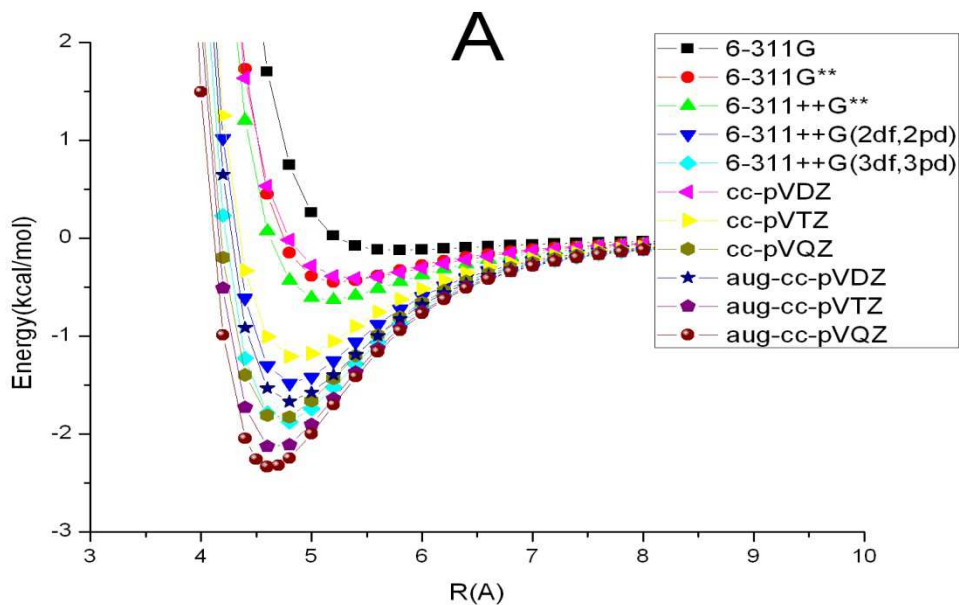
## 參考文獻

- [1] Gu, Y. Kar, T.; Scheiner, S. J. *Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9411.
- [2] Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* 2000, 100, 4253.
- [3] Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 303, 447
- [4] Qian, W.; Krimm, S. J. *Phys. Chem. A* 2002, 106, 6628
- [5] Guthrie F (1863) *J. Chem. Soc.* 16:239-244
- [6] Remsen I, Norris JF (1896) *Am. Chem. J.* 18:90-96
- [7] Dumas J-M, Peurichard H, Gomel MJ (1978) *Chem. Res. (S)* 54-57
- [8] Brinck T, Murray JS, Politzer P (1992) *Int. Quantum Chem. Quantum Biol Svmp* 19:57-64
- [9] Clark T., Hennemann M., Murray JS, Politzer P., *J Mol. Model.* 2007 13:291-296
- [10] Politzer P., Murray JS, Clark T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010 12:7748-7757
- [11] R. A. Friesner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 6648 (2005).
- [12] E. Frenkel, and B. Smit., *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, New York, 2002).
- [13] M. Marques, E. Gross, *Annual Rev. Phys. Chem.* 55, 427 (2004).
- [14] Prielmeier F.X., Ludemann H.D., *Mol. Phys.*, (1986) Vol.58, No.3, 593-604
- [15] *Tables of experimental dipole moments*; A. L. McClellan, Ed and W. H. Freeman and Company: San Francisco (1963).
- [16] Torii H., *Journal of Molecular Liquids* 119 (2005) 31-39
- [17] Martin M.E., Losa A.M., Aguilar M.A., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 775 (2006) 81-86
- [18] Demaison J., *Journal of molecular Spectroscopy* 251(2008) 217-219
- [19] T.M. Chang, L.X. Dang, K.A. Peterson, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 3413-3419
- [20] Pothoczki S., Temleitner L., Pusztai L., *J. Chem. Phys.*(2011) 134,044521
- [21] J. M. L. Martin, *Chem Phys Lett.*, 259, 669 (1996).
- [22] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, and J. Noga, *J. Chem. Phys.*, 106, 9639 (1997).
- [23] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 96, 6104 (1992).
- [24] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipe in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [25] J. J. Thomson, *Cathode rays, Philosophical Magazine*, 44, 293 — Discovery of the electron (1897).
- [26] J. J. Thomson, *Rays of positive electricity, Proceedings of the Royal Society, A* 89, 1-20—Discovery of neon isotopes (1913).
- [27] E. Rutherford, “The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of Atom”, *Philos. Mag.*, vol. 6, pp.21, 1909.

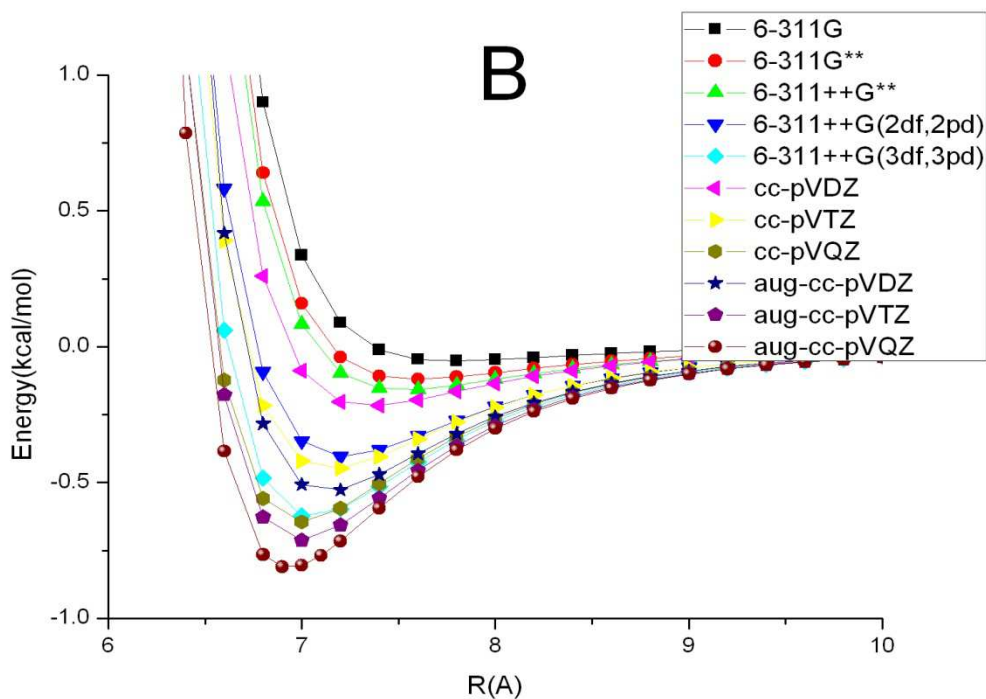
- [28] N. Bohr, *On the Constitution of Atoms and Molecules*. *Phil. Mag.* 26 (1913).
- [29] L. de Broglie, *Phil. Mag.*, 47, 446 (1924).
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [31] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [32] Krishnan, R. and Binkley, J. S. and Seeger, R. and Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [33] Dunning, T. A., Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [34] Boys, S. F. and Bernardi, F., *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [35] P. Jurec̃ka and P. Hobza, *Chem. Phys. Lett.*, 365, 89–94. (2002)
- [36] Frisch, M. J.; et al. Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [37] D. C. Rapaport, “The Art of Molecular Dynamics Simulation”, 2<sup>nd</sup>, *Cambridge University Press.*, 2004.
- [38] HELMINGER, P., DE LUCIA, F. C., and GORDY, W., 1971, *J. molec. Spectrosc.*, 39, 94
- [39] BENEDICT, W. S., GAILER, N., and PLYLER, E. K., 1956, *J. chem. Phys.*, 24, 1139.
- [40] DUNCAN, J. L., 1974, *Molec. Phys.*, 28, 1177.
- [41] TAKAGI, K., and OKA, T., 1963, *J. phys. Soc. Japan*, 18, 1174
- [42] *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY* 39,136-145 (1971)
- [43] Sheridan, J., and Gordy, W., *J. Chem. Phys.*, 20, 591-95 (1952)
- [44] P. Cox, G. Duxbury, J.A. Hardy, Y. Kawaashima, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 76 (1980)339
- [45] J. L. DUNCAN, *J. Mol. Spectrosc.* 60, 225 (1976).
- [46] YOSHIYUKI KAWASHIMA', A. PETER Cox , *J. Mol. Spectrosc.* (1978)
- [47] L. O. Brockway *J. Phys. Chem.*, 1937, 41 (2)
- [48] Myers, R. J., and Gwinn, W. D., *J. Chem. Phys.*, 20, 1420-27 (1952)
- [49] *MOLECULAR PHYSICS*, 1978, VOL. 35, NO. 1, 193-197
- [50] L. O. Brockway *J. Phys. Chem.*, 1937, 41 (2)
- [51] Miller, S. L., Aamodt, L. c., Dousmanis, G., Townes, C. H., and Kraitchman, J., *J. Chem. Phys.*, 20, 1112-14 (1952)
- [52] ' D. Chadwick, D.J. Millen, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 1551
- [53] Williams, Q., Cox, J. T., and Gordy, W., *f. Chem.*
- [54] B. J. Ransil, *J. Chem. Phys.* **34**, 2109 (1961)
- [55] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [56] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [57] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).

- [59] J. Tao, and J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [60] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [61] A. D. Boese, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **114**, 5497; see also the supp. material: EPAPS Document No. E-JCPA6-114-301111 (2001).
- [62] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [63] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [64] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [65] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [66] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [67]
- [68] Carl L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, Norwich, NY : William Andrew, c2008.
- [69] Pothoczki S., Temleitner L., Kohara S., Jovari P., Puaztai L., *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 404211
- [70] W. Dietz, K. Heinzinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 968-977 (1985)
- [71] Martin M.E., Aurora Munoz Losa, Ignacio Fdez. Galvan, Manuel A. Aguilar, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **775** (2006) 81-86
- [72] BENDER, H. J., and ZEIDLER, M.D., 1971, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **75**, 236.
- [73] H. J. Bohm and R. Ahlrichs, *MOLECULAR PHYSICS*, 1985, VOL. 54, NO. 6, 1261-1274

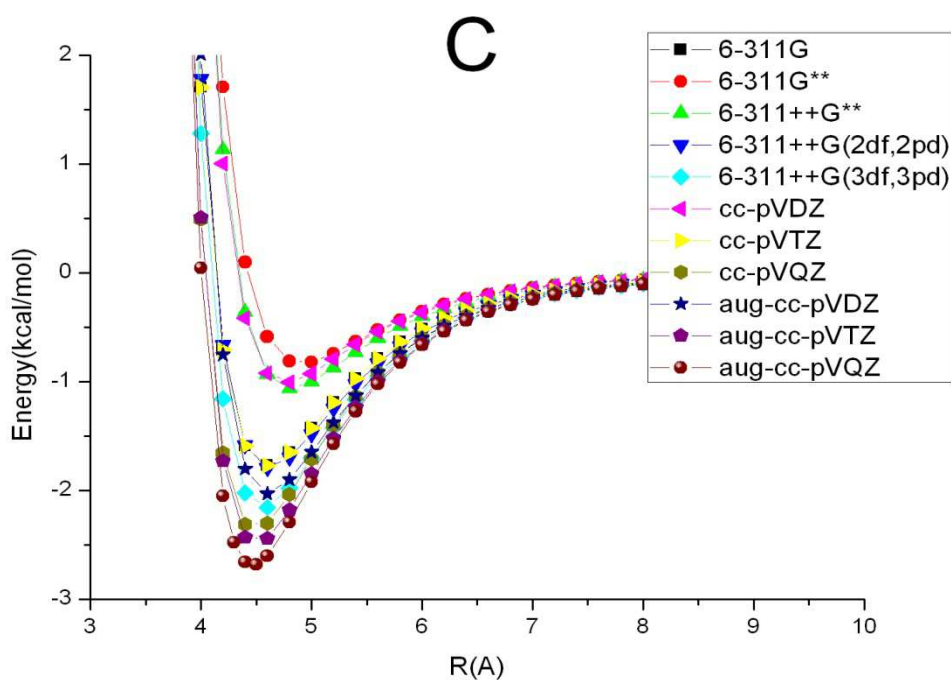
# 附錄 A



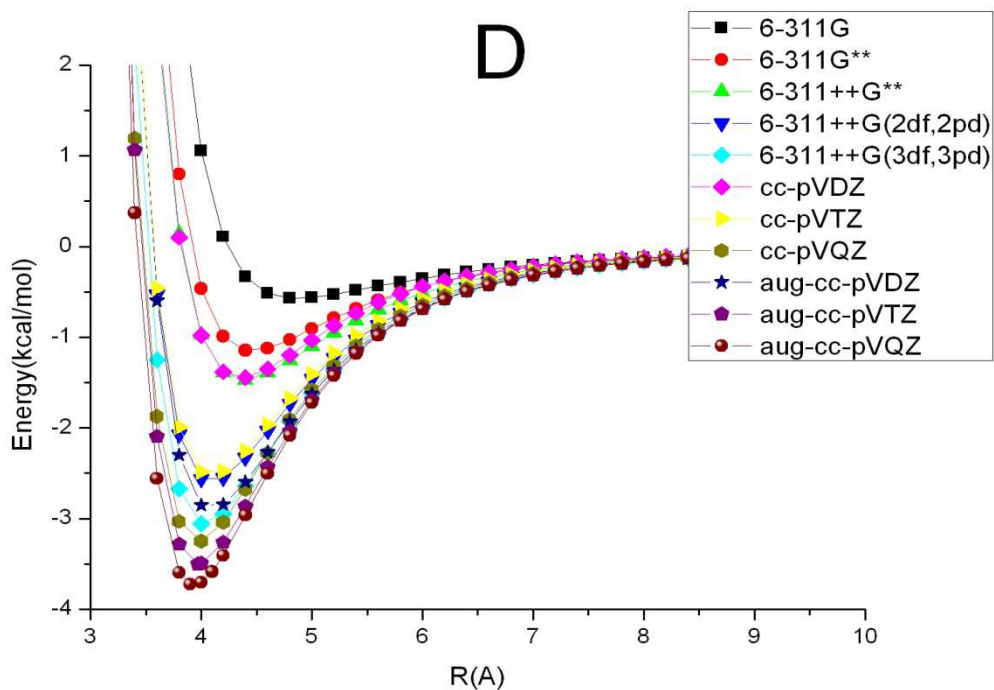
A 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



B 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

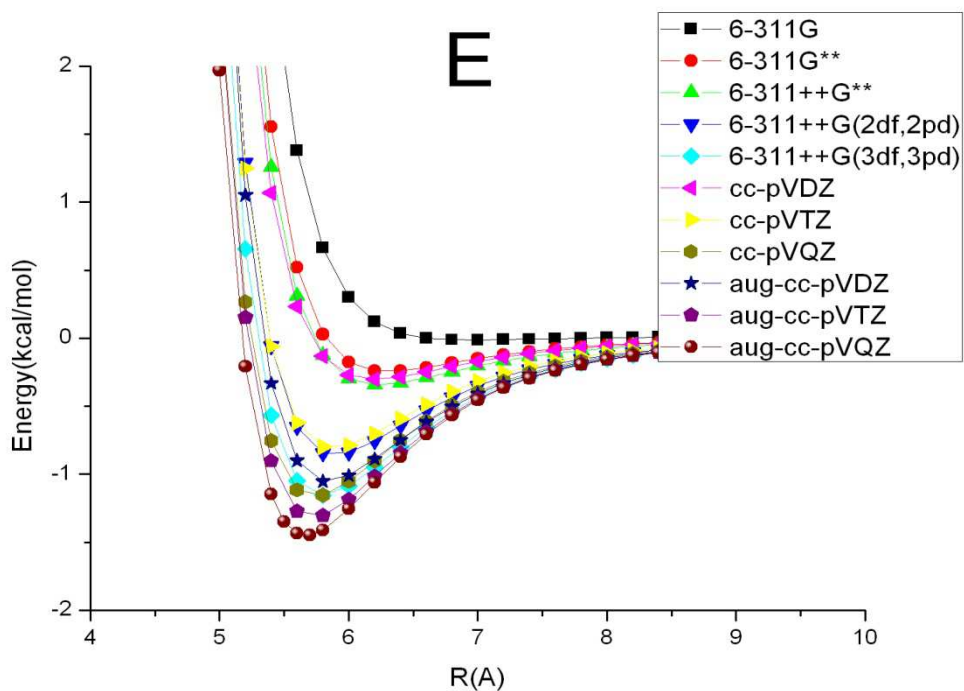


C 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

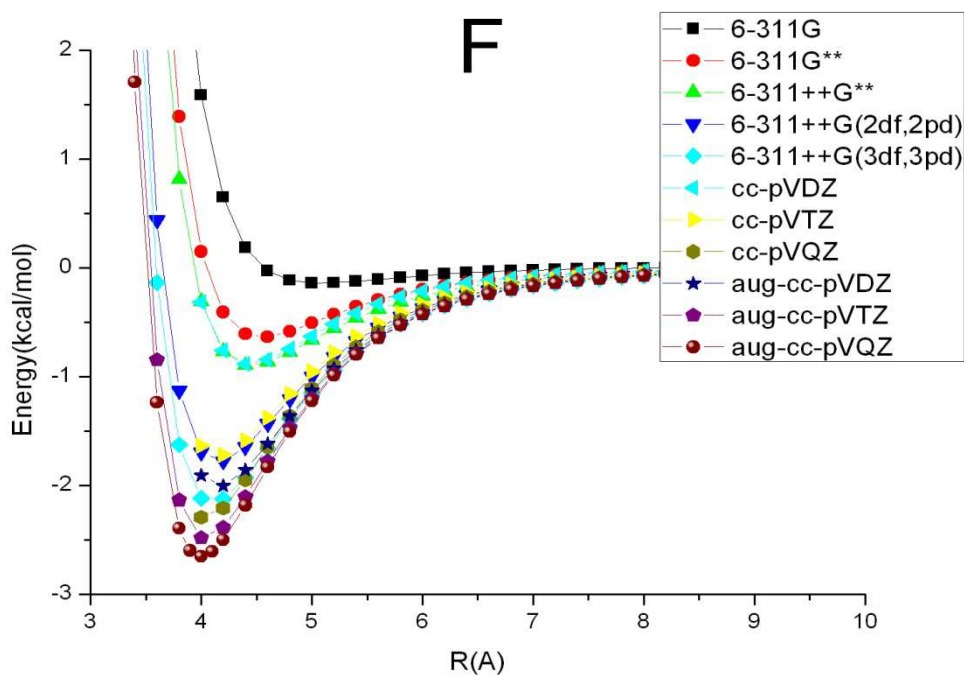


D 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

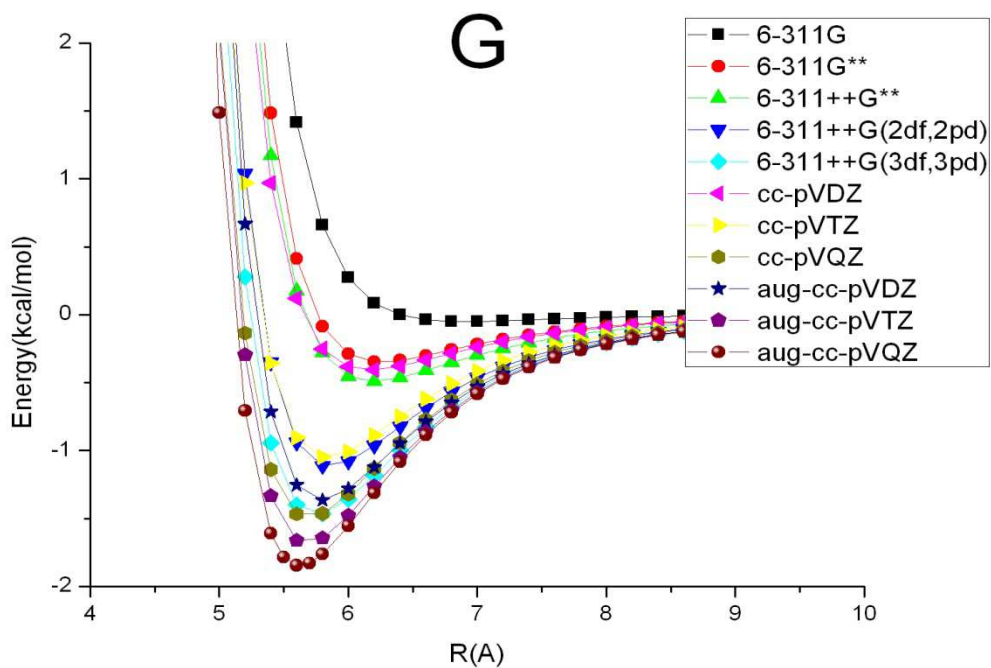




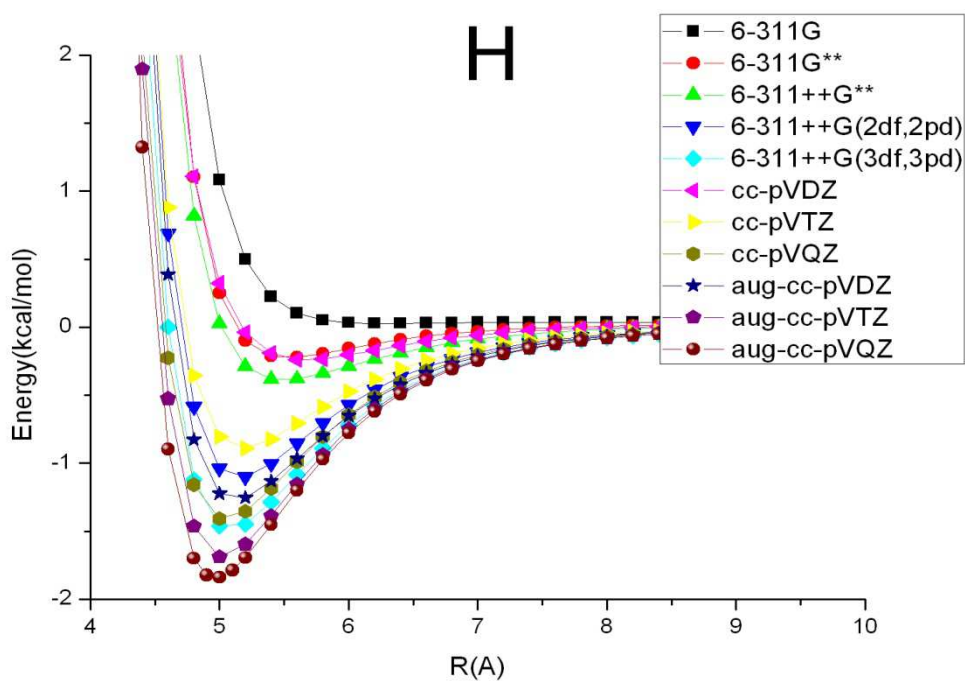
E 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



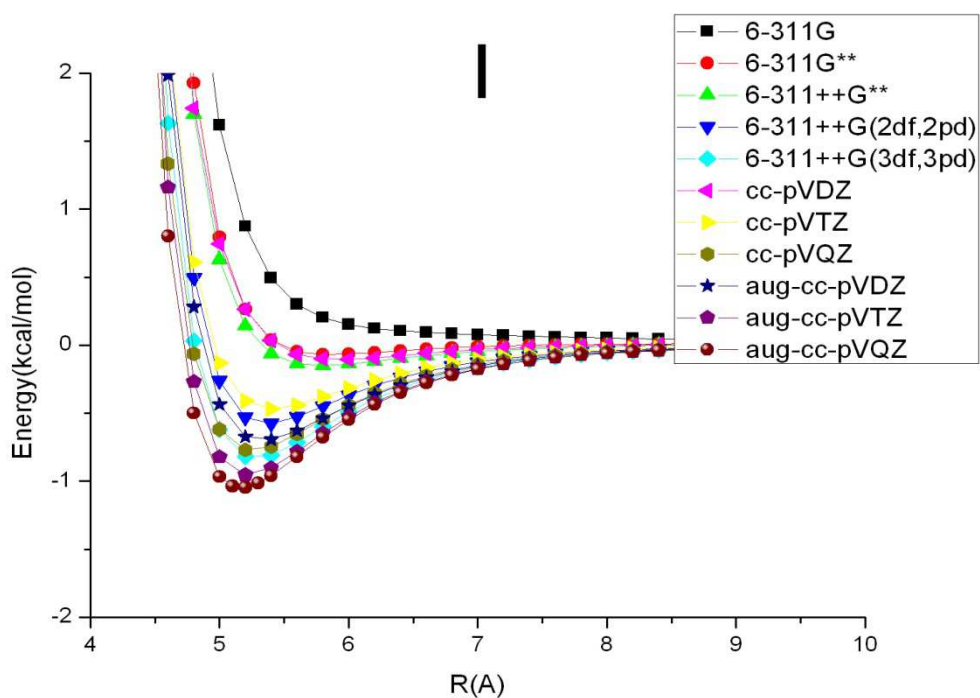
F 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



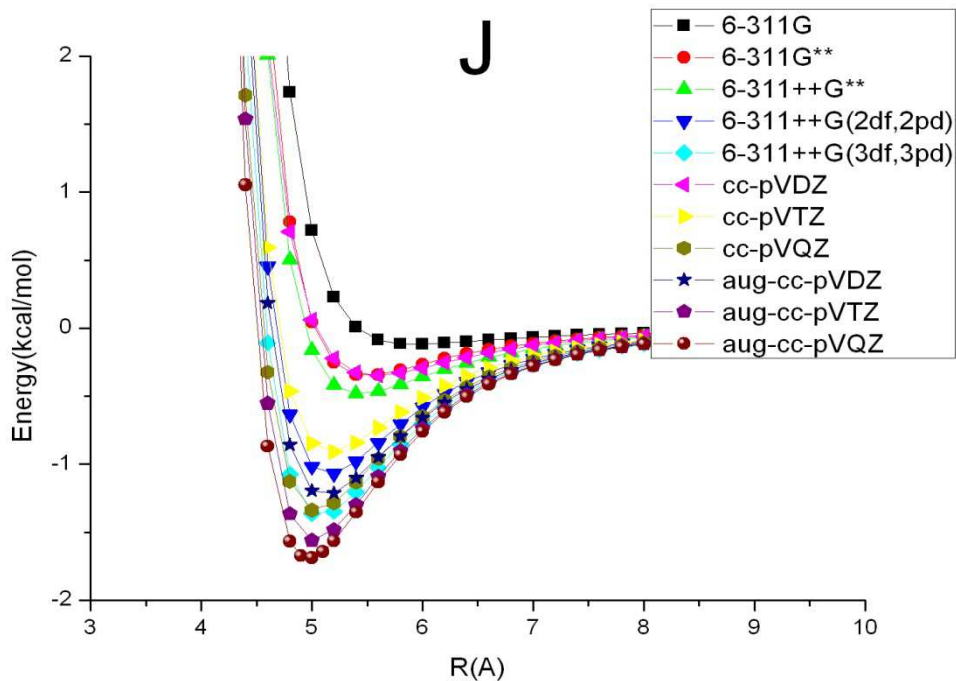
G 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



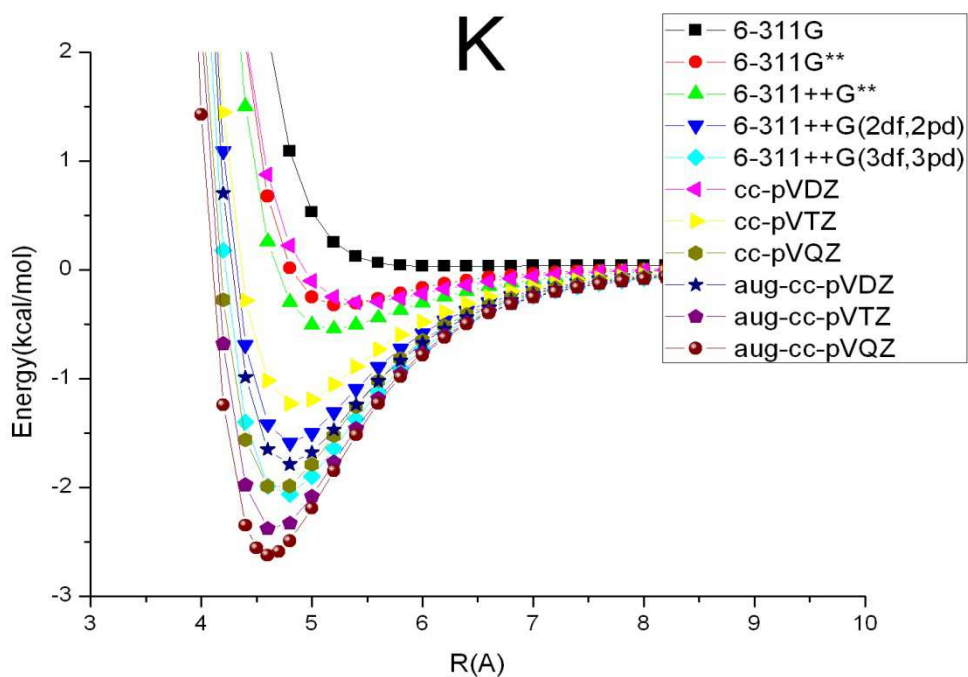
H 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



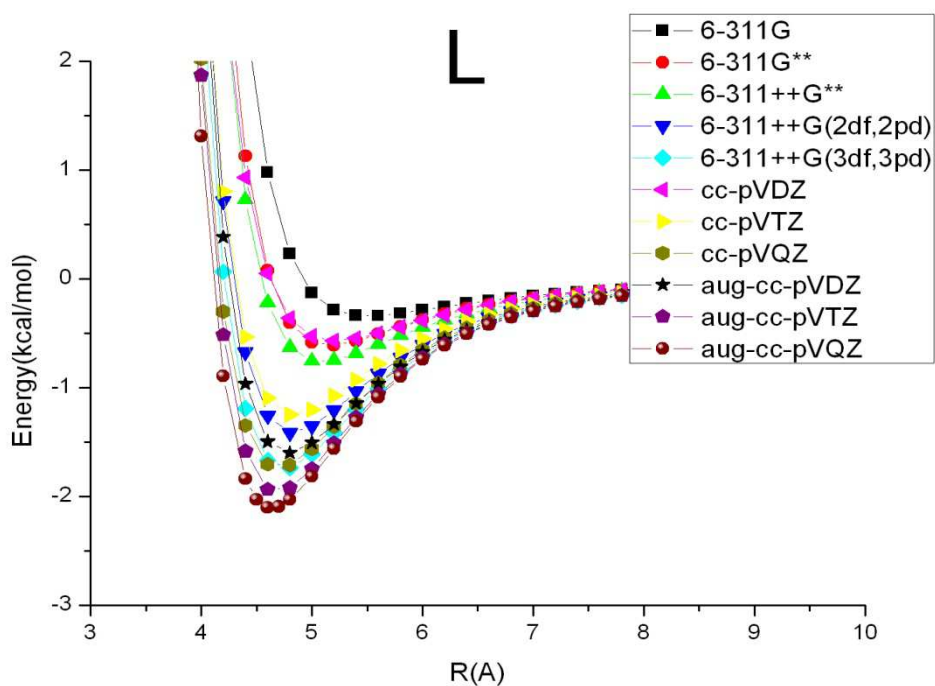
I 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果



J 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

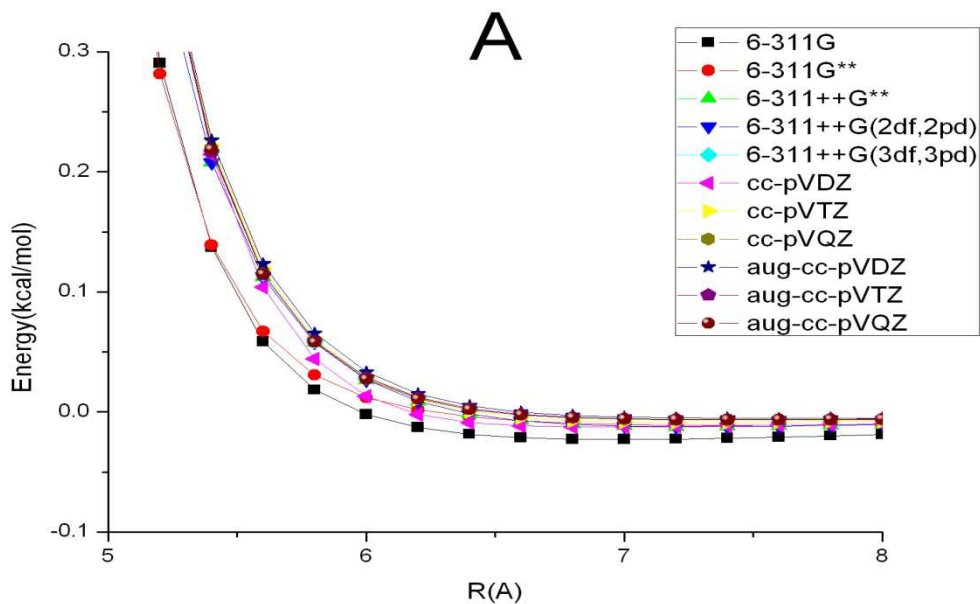


K 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

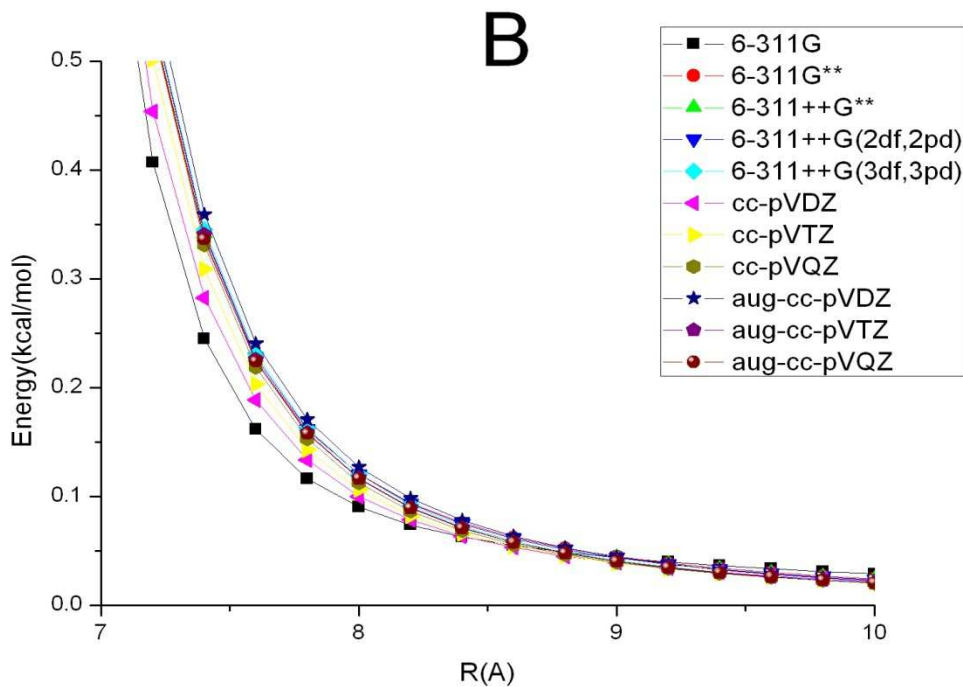


L 構型於 MP2 之 11 種基底函數計算結果

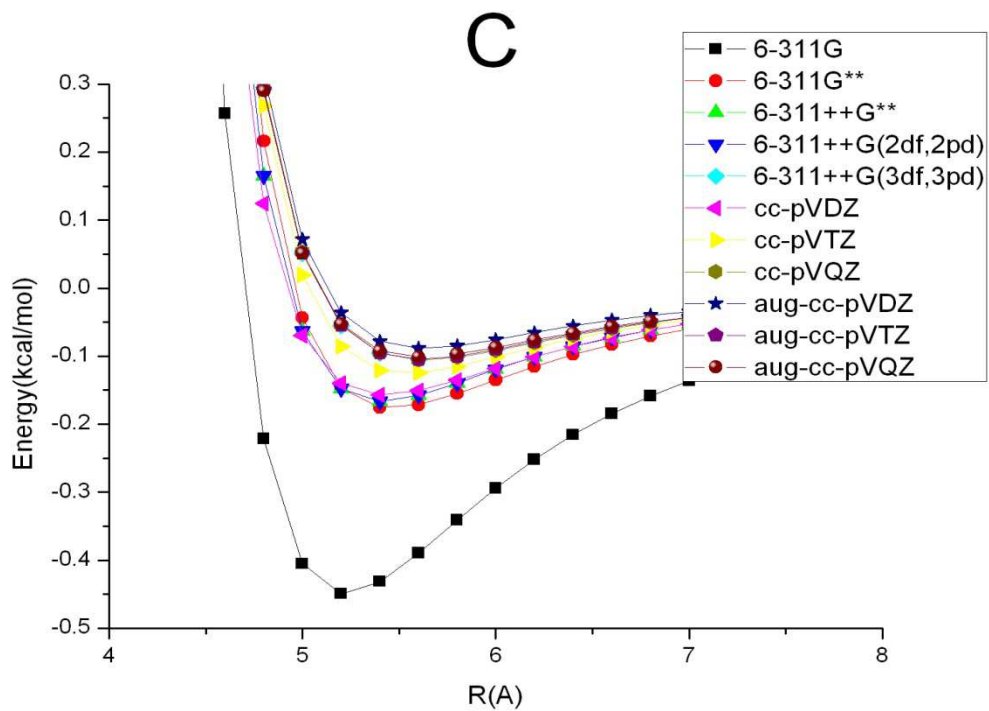
## 附錄 B



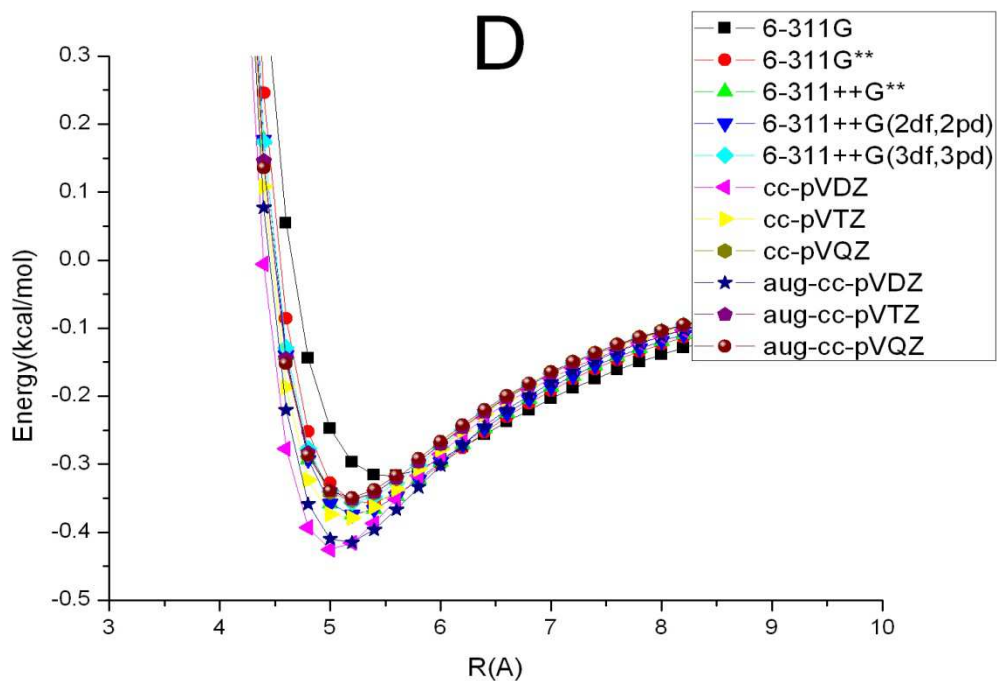
A 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



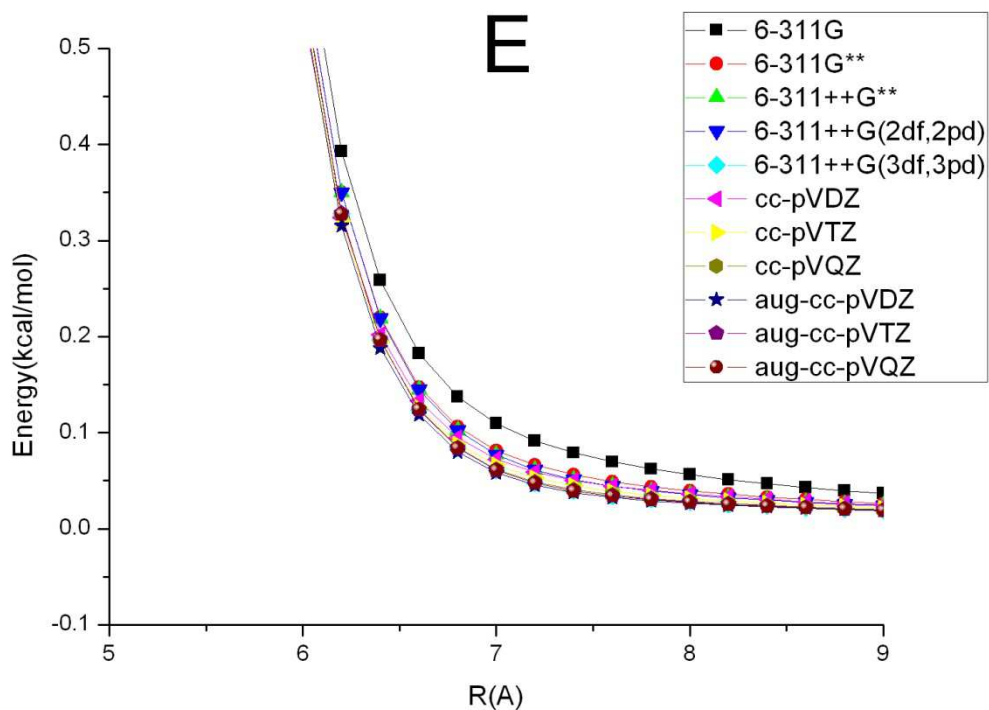
B 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



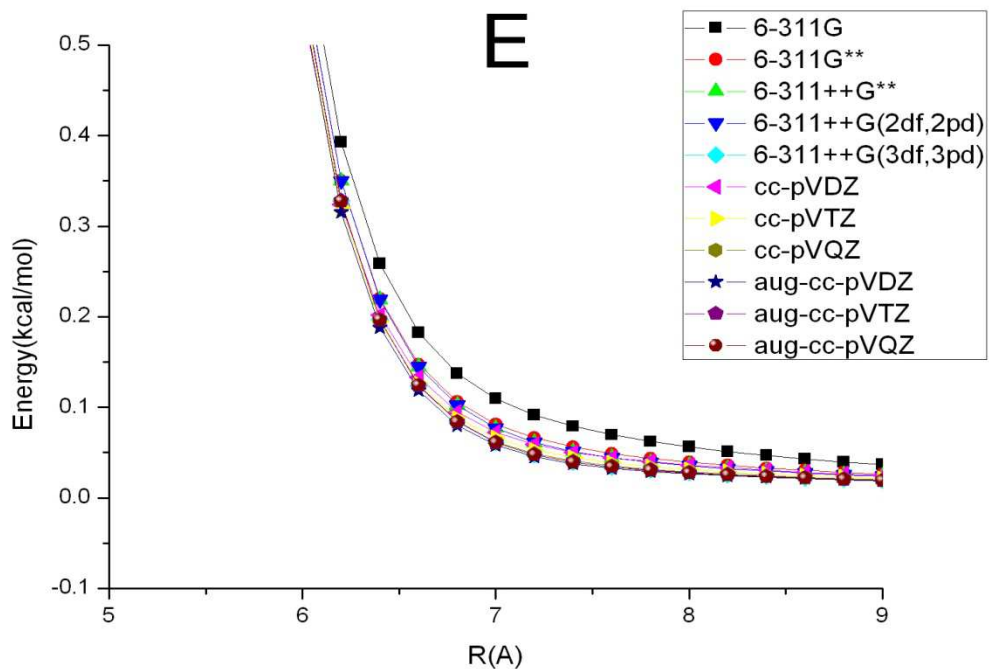
C 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



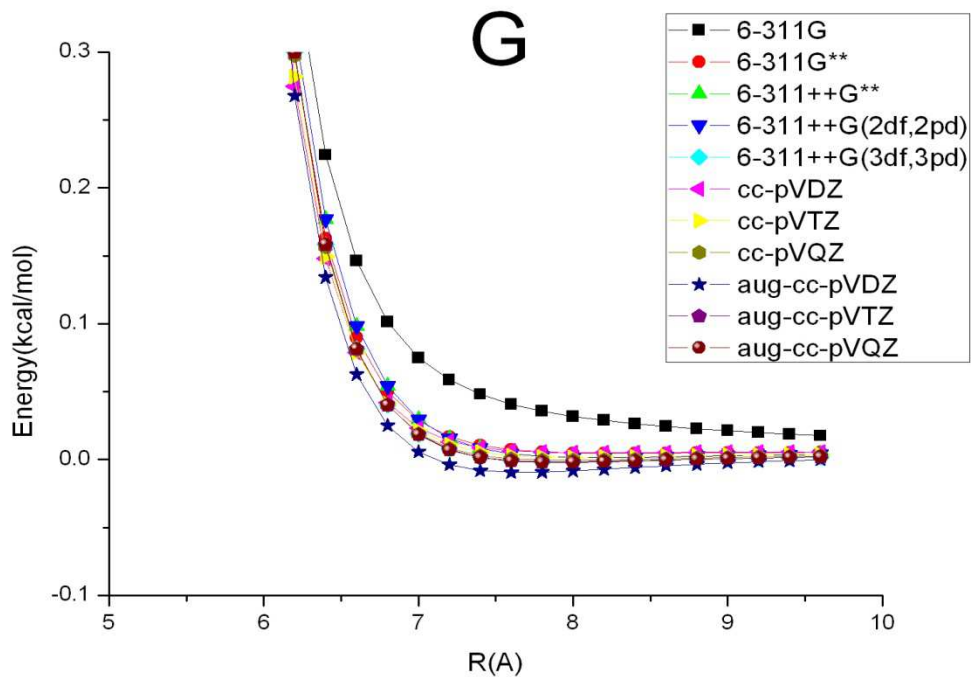
D 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



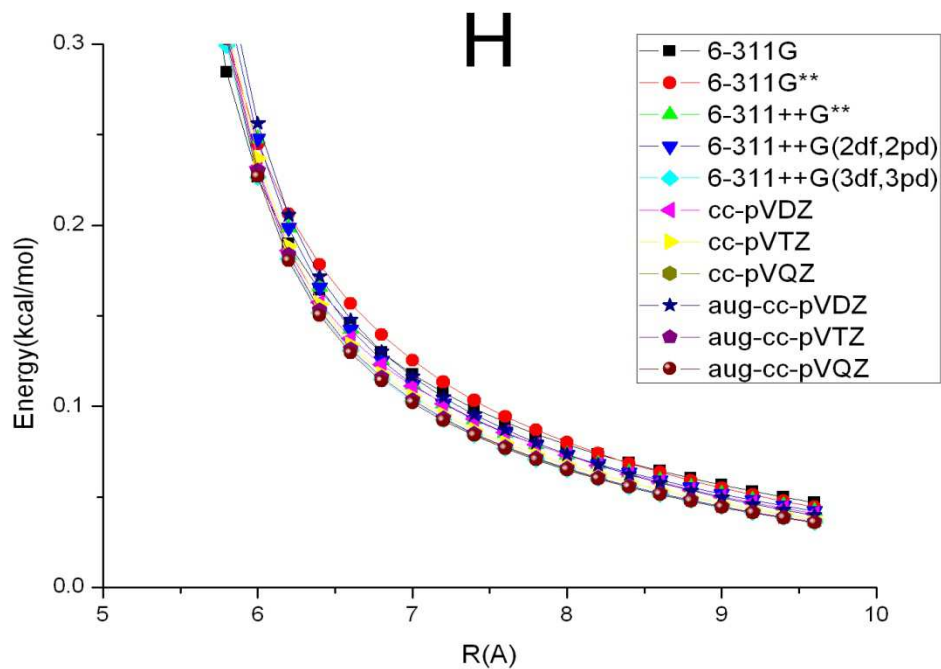
E 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



F 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果

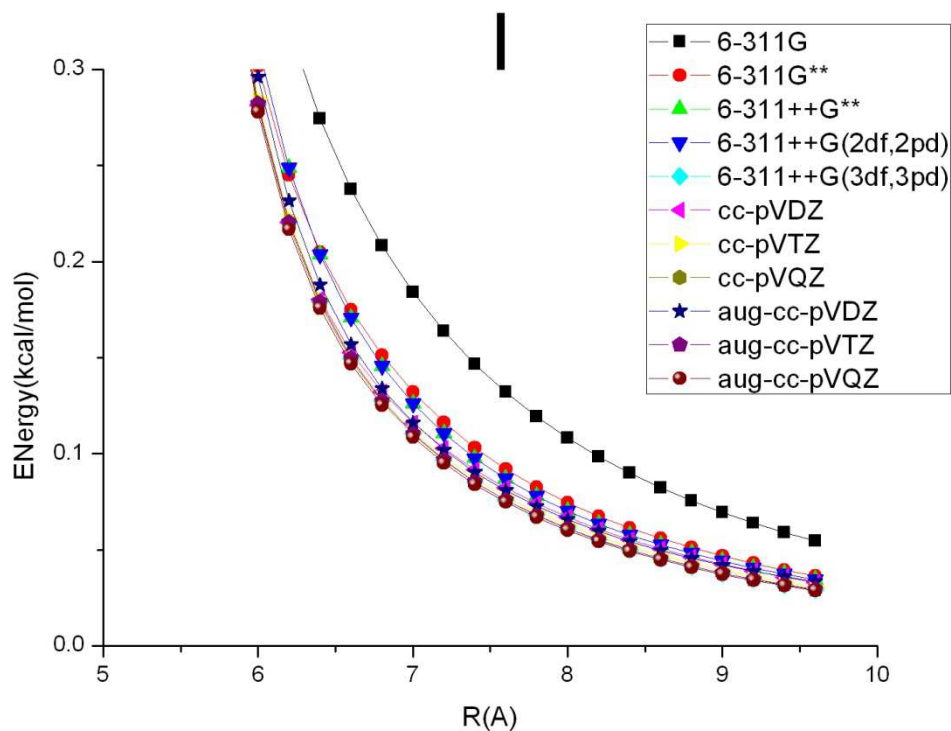


G 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果

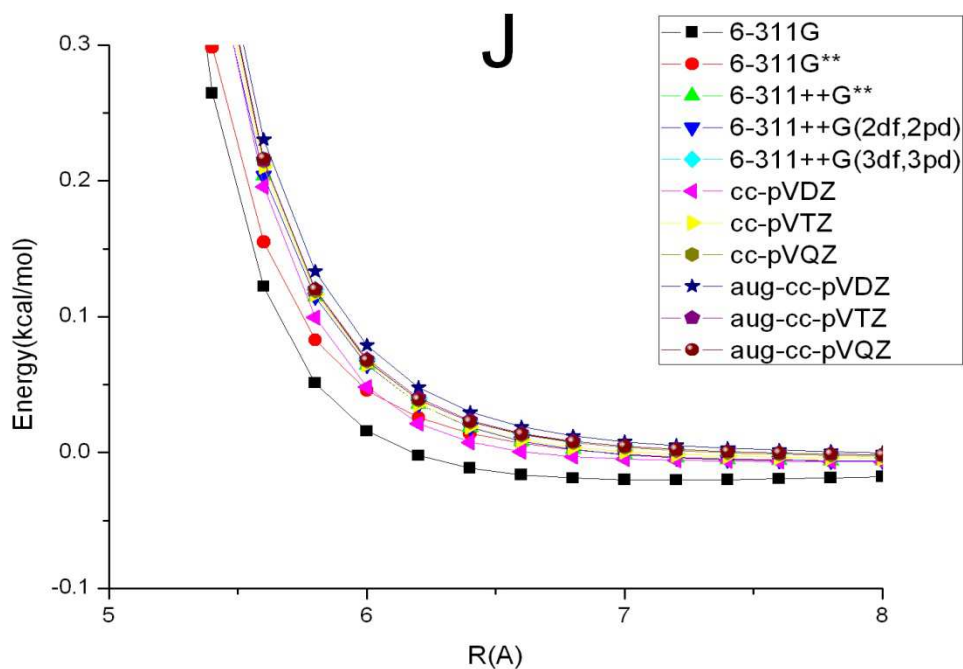


H 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果

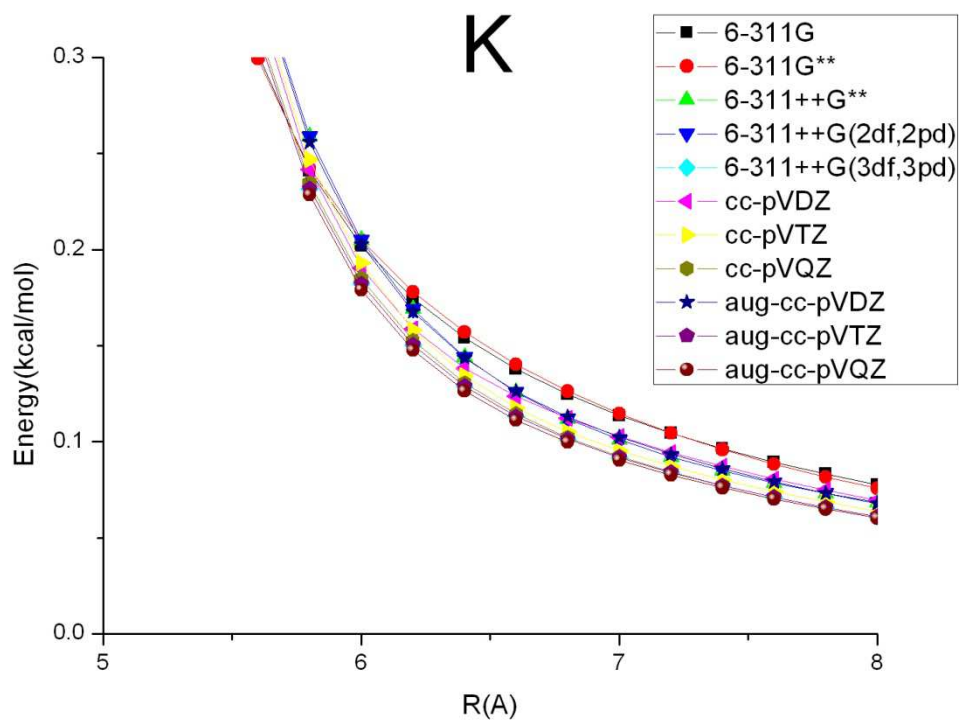




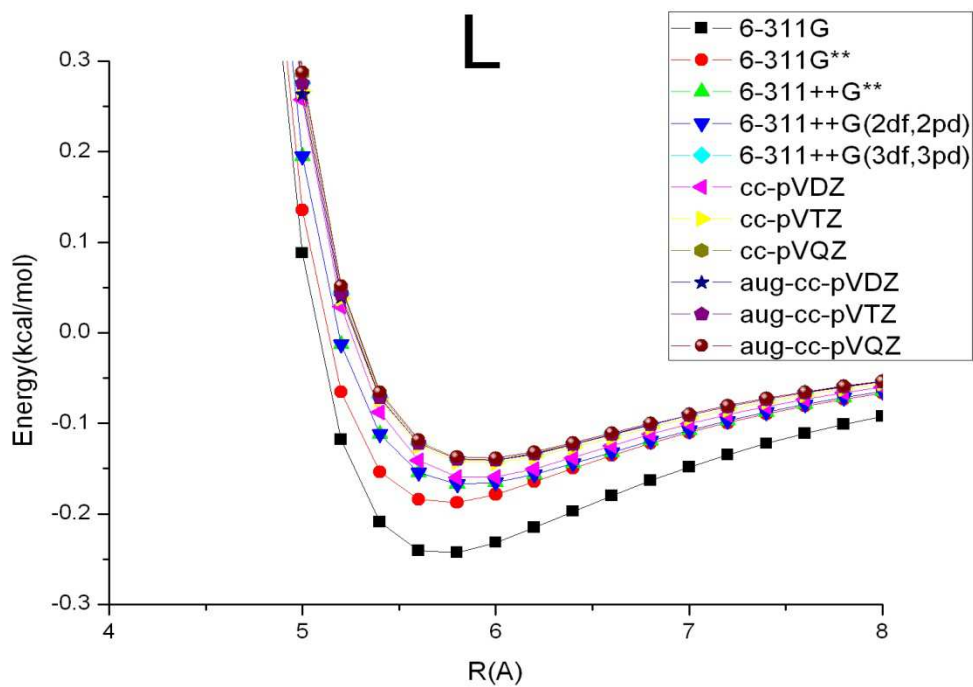
I 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



J 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



K 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果



L 構型於 HF 之 11 種基底函數計算結果

## 附錄 C

我們使用四種不同的方式計算基底極限，其公式如下

$$\text{Martin} : E_{\infty} = \frac{\left(X + \frac{3}{2}\right)^4}{\left(X + \frac{3}{2}\right)^4 - \left(X + \frac{1}{2}\right)^4} E_{X+1}^{HF+cor} - \frac{\left(X + \frac{1}{2}\right)^4}{\left(X + \frac{3}{2}\right)^4 - \left(X + \frac{1}{2}\right)^4} E_X^{HF+cor}$$

$$X = D, T, Q \dots = 2, 3, 4 \dots$$

$$\text{Feller} : E = a + be^{-cX}$$

$$X = D, T, Q \dots = 2, 3, 4 \dots$$

假設  $x=3$ ，利用三個方程是我們可以解出其基底極限的能量，可寫為

$$E_{\infty} = \frac{E_2 * E_4 - E_3 * E_3}{E_2 + E_4 - 2 * E_3} + \frac{(E_2 - E_3)^4}{(E_2 - 2 * E_3 + E_4) * (E_3 - E_4)^2} * \left(\frac{E_3 - E_4}{E_2 - E_3}\right)^2$$

$$\text{Helgaker} : E = a + bX^{-3}$$

$$X = D, T, Q \dots = 2, 3, 4 \dots$$

假設  $x=2, 3$ ，利用二個方程是我們可以解出其基底極限的能量，可寫為

$$E_{\infty} = \frac{E_2 * 2^3 - E_3 * 3^3}{2^3 - 3^3}$$

$$\text{Numerical} : E_{\infty} = \frac{(x-x_3)*(x-x_4)*E_2}{(x_2-x_3)*(x_2-x_4)} + \frac{(x-x_2)*(x-x_4)*E_3}{(x_3-x_2)*(x_3-x_4)} + \frac{(x-x_2)*(x-x_3)*E_4}{(x_4-x_2)*(x_4-x_3)}$$

其中  $x_n = \text{basis set number}$  ;  $E_n = \text{bond energy}$