

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

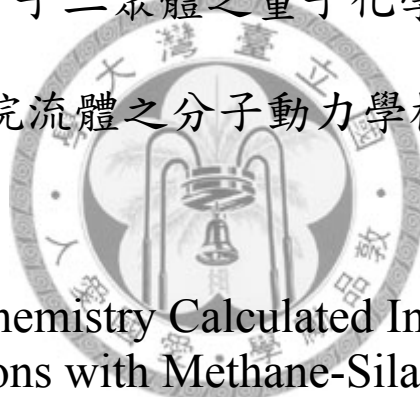
College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

甲烷-矽烷分子二聚體之量子化學勢能計算及

甲烷流體之分子動力學模擬



Quantum Chemistry Calculated Intermolecular
Interactions with Methane-Silane dimers
and

Molecular Dynamics simulations of Methane Fluids

趙士緯

Shih-Wei Chao

指導教授：趙聖德 博士

Advisor: Sheng-Der Chao, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

致謝

承蒙恩師 趙聖德老師兩年來學術上的諄諄教誨，在我兩年的碩士生涯中不厭其煩的對於我學術上問題加以指導，使我在研究的道路上能夠順利的前進，在平日多次訪談過程中，也傳達了許多關於生涯規劃及培養獨立思考解決問題的觀念，而在教學課程規劃上，老師也具備了充分的學術知識並耐心的加以傳授給我們，使我理解學術上較艱深複雜的問題並順利的完成論文，在此特別感謝趙聖德老師的教誨及指導。

在論文的口試期間，也特別感謝口試委員台大應力所張家歐教授與陳國慶教授、台大化工系林祥泰教授在我口試期間提供諸多建議與指教，並對於我論文紙本及口試內容有許多修正之處，提供我非常寶貴的意見，使本論文能夠更加嚴謹完整。

在求學期間，感謝李皇德學長在我修課上的諸多幫助，並在論文及口試報告上給予我許多建設性的建議，幫助我完成許多模擬上的工作且耐心的解答我的疑惑，使我受益良多，另外感謝白景政學長及張宏吉學長在我剛加入實驗室時候時的照顧，且在課業及研究上的指導也使我受益匪淺。此外，謝謝黃守正同學，陳宏文同學，蔡長甫同學，莊政縉同學及沈明憲同學在實驗室的諸多幫忙，以及在修課期間的課程討論上的幫助，使我順利修完學分及陪同我度過研究所的充實生活，另外感謝光惟學弟在實驗室的幫忙及會議時儀器的架設等許多細節事宜，也感謝助理欣瑩及婷婷在平日的幫忙。另外特別感謝黃莉婷同學在我研究期間程式上的幫助及教學，在此表達對你們的謝意。

感謝我的家人及女朋友在我碩士研究期間對我的細心體貼，並不斷的支持鼓勵我，使我能夠順利的完成我的碩士論文，你們的期許及期待是我最大的動力，希望你們能夠與我一同分享這份喜悅，最後，我將這篇論文獻給所有在我求學期間所有支持我的人，謝謝你們。

摘要

我們使用 HF、MP2、DFT 三種方法進行甲烷-矽烷間 12 個方位的分子作用力計算，所有的計算都已加入 BSSE 進行修正。HF 的計算主要會產生排斥的作用力，且經過量子化學計算後得知基底收斂在 cc-pVQZ。MP2 的計算則可產生整條的凡得瓦爾力曲線，且基底的影響相當明顯，計算可得知收斂在 0.05kcal/mol 。此外，對於 6 個非對稱構型，改變中心原子的位置計算會產生不同的 HF 及 MP2 計算結果。我們使用大範圍 exchange-correlation functionals 配對的 DFT 計算，並與 MP2 的計算結果加以比較。

將甲烷-甲烷及矽烷-矽烷的 *ab initio* 檔案帶入混合理論(Mixing rule)進行計算並與甲烷-矽烷的結果加以比較，發現 E、F、I、J 構型可產生良好的計算結果，而其他方位則需要加以考慮靜電力的效應加以修正。

我們將量子化學計算出的甲烷位能曲線利用 4 sites Lennard-Jones potentials 擬合出鍵距與束縛能參數，帶入牛頓方程式進行分子動力學模擬，對於甲烷液體的平衡及動態性質，與實驗結果比較已相當精確且逼近實驗值的誤差下標，這可說明使用 *ab initio* 所建構之力場進行分子動力學模擬是具有相當的精確性。利用 4 sites 位能模型去模擬甲烷實驗三相圖的氣化曲線與溶化曲線，可幫助我們了解不同相態下的平衡及動態性質。

關鍵字:Hartree-Fock(HF)近似法、Møller-Plesset(MP)微擾理論、Density functional theory(DFT)密度泛函理論、Mixing rule 混合理論、徑向分佈函數(RDF)、速度自相關函數(VAF)、擴散係數(Diffusion)、Gaussian 03 套裝軟體。

Abstract

We have calculated the interaction potentials of the 12 methane-silane conformations using the Hartree-Fock (HF) self-consistent theory, the correlation-corrected second-order Møller-Plesset (MP2) perturbation theory, and the density functional theory (DFT) with the basis set superposition error (BSSE) corrected. The HF calculation yield repulsive potentials and converged at the cc-pVQZ basis set after quantitatively calculation. The MP2 calculation yield whole van der waals potential curves. The basis set effect are observable, and the calculation converged in $0.05kca/mol$. Moreover, change the C-Si position of the six non-symmetric conformers will yield different HF and MP2 calculations. The DFT calculations generate a wide range of interaction patterns, and compare with MP2 results.

We use Mixing rule to calculation the methane-silane interaction from the methane-methane and silane-silane *ab initio* data, and found that the result have good agreement with the methane-silane *ab initio* data in E、F、I、J conformers. Others are corrigible with the electrostatic.

Next, we use 4 sites-fitting method to fit the results of quantum chemistry calculation. We can get the force parameters of bond lengths and binding energies and then input them to solve Newton's equations. To simulate the equilibrium properties and dynamics properties of methane liquid, we perform NVT ensemble molecular dynamics simulations. We compare the results with experiments from different research groups, and found that our PES is capable of reproducing the experimental data within the error bars. It demonstrates that quantum chemistry calculated intermolecular interaction is very good which can accurately yield the molecular

dynamic simulation results. Beside we simulate the equilibrium properties and dynamic properties along the vapor-liquid curve and solid-liquid curve in the phase diagram using three potential models which can help us to realize the feature of different phase.

Keywords : Hretree-Fock (HF)approximation, Møller-Plesset (MP) perturbation theory, Density functional theory (DFT), Mixing rule, Radial distribution function (RDF), Velocity autocorrelation function (VAF), Diffusion coefficient, Gaussian 03 package.



目錄

致謝	I
摘要	II
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XI
第一章 緒論	1
第二章 基本理論介紹	6
Part I 量子力學部分	6
2.1 單電子問題	6
2.1.1 單電子的古典型式解	6
2.1.2 單電子的 schrödinger 方程式	7
2.1.3 簡諧振子	10
2.2 近似法	11
2.2.1 基本數學概念	11
2.2.2 Hartree-Fock approximation	12
2.2.3 微擾理論	16
2.2.4 密度泛函理論(Density functional theory)	20
2.2.5 混合理論(Mixing rule)	21
Part II 分子動力學部分	23
2.3 分子動力學基本理論	23
2.3.1 牛頓方程式	23
2.3.2 勢能函數(Potential energy function)	24
2.3.3 運動方程式(Equation of motion)	26

2.3.4 週期性邊界條件(Periodic boundary condition)	28
2.3.5 量測(Measurement)	29
2.3.6 積分演算法	30
2.3.7 All-Pair method	34
2.4 分子動力學模擬之平衡性質與動態性質	35
2.4.1 徑向分佈函數(Radial distribution function)	35
2.4.2 速度自相關函數(Velocity autocorrelation function)	38
2.4.3 擴散係數(Diffusion coefficient)	41
第三章 計算方法與 4 sites 擬合	44
3.1 量子力學計算方法	44
3.2 4 sites-模型	45
第四章 計算結果與模擬結果	53
Part I 量子力學部分	53
4.1 甲烷-矽烷二聚體計算結果	53
4.1.1 甲烷-矽烷二聚體 HF 計算結果	54
4.1.2 甲烷-矽烷二聚體 MP2 計算結果	58
4.1.3 甲烷-矽烷二聚體 DFT 計算結果	63
4.1.4 混合理論模擬結果	63
Part II 分子動力學部分	71
4.2 剛性分子的分子動力學模擬-平衡性質	71
4.2.1 徑向分佈函數模擬結果-與實驗值比較	71
4.2.2 徑向分佈函數-模擬沿著氣化曲線與溶化曲線	73
4.3 剛性分子的分子動力學模擬-動態性質	78
4.3.1 速度自相關函數及擴散係數之模擬	78
4.3.2 擴散係數-沿著氣化曲線及溶化曲線並與實驗值比較	81

第五章 結論與未來展望86

5.1 量子力學結論86

5.2 分子動力學結論88

5.3 未來展望90



圖目錄

圖 1 跨尺度模擬示意圖。	2
圖 2 Hard sphere 位能曲線。	24
圖 3 Lennard-Jonse 位能曲線。	25
圖 4 週期性邊界示意圖。	28
圖 5 All-pairs method 示意圖。	34
圖 6 徑向分佈函數圖形。	35
圖 7 速度自相關函數之圖形。	40
圖 8 4 sites 模型。	45
圖 9 甲烷-甲烷二聚體之 H 構型示意圖。	47
圖 10 調整參數之圖形，在 2.75Å 鍵長下調整不同的能量。	48
圖 11 調整參數之圖形，在 2.71Å 鍵長下調整不同的能量。	48
圖 12 調整參數之圖形，在 2.67Å 鍵長下調整不同的能量。	49
圖 13 甲烷-甲烷 4 sites 模型之擬合結果。	50
圖 14 使用甲烷以 4 sites 模型擬合出之參數，帶入其他方位加以重新建構之圖形，並與量子化學計算之結果加以比較。	50
圖 15 甲烷-矽烷二聚體之 H 構型示意圖。	51
圖 16 甲烷-矽烷 4 sites 模型之擬合結果。	51
圖 17 使用甲烷-矽烷以 4 sites 模型擬合出之參數，帶入其他方位加以重新建構之圖形。	52
圖 18 將 C 構型之中心原子調換構型示意圖。	53
圖 19 C 構型與 C* 構型之勢能圖。	54
圖 20 甲烷-矽烷之 12 個構型 HF 計算結果。	55
圖 21 甲烷-矽烷之 HF 計算結果單一構型下可發現所有基底都產生排斥位能，目測觀察圖形可知除了 STO-3G 基底之外，其餘幾乎都已達到收斂。	56

圖 22	HF 之量化圖形，橫軸為基底數，縱軸為 Δ 。	56
圖 23	非對稱構型改變中心原子位置後之 HF 圖形。	57
圖 24	甲烷-矽烷的 MP2 計算結果。	58
圖 25	使用不同的基底極限方法之圖形。	60
圖 26	MP2 之 12 個構型圖。	61
圖 27	甲烷-矽烷非對稱構型 MP2 計算。	62
圖 28	使用四種混合理論建構甲烷-矽烷的 I 構型勢能曲線，並與 <i>ab initio</i> 值比較。	64
圖 29	甲烷-矽烷之 I 構型示意圖。	64
圖 30	使用四種混合理論建構甲烷-矽烷的 K 構型勢能曲線，並與 <i>ab initio</i> 值比較。	65
圖 31	使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{cc}(r)$ 與 modle K 及實驗比較。	72
圖 32	使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{ch}(r)$ 與 modle K 及實驗比較。	72
圖 33	使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{mh}(r)$ 與 modle K 及實驗比較。	73
圖 34	甲烷的三項實驗圖[69]，紅色標記為我們模擬徑向分佈函數與實驗比較的狀態。	74
圖 35	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{cc}(r)$ 圖。	75
圖 36	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{ch}(r)$ 圖。	75
圖 37	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{mh}(r)$ 圖。	76

圖 38	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{cc}(r)$ 圖。·····	76
圖 39	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{ch}(r)$ 圖。·····	77
圖 40	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{mi}(r)$ 圖。·····	77
圖 41	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的速度自相關函數圖形。·····	79
圖 42	4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的速度自相關函數圖形。·····	80
圖 43	使用 Eyring transport theory 對擴散係數實驗值進行作圖，斜率範圍為 88.8K 至 287.2K，密度為 10mol/L。·····	83
圖 44	使用 Eyring transport theory 對擴散係數實驗值進行作圖，斜率範圍為 165.5K 至 310.7K，密度為 18.5mol/L。·····	84
圖 45	使用 Eyring transport theory 對擴散係數模擬值進行作圖，斜率為 208.9K，密度為 10mol/L。·····	84
圖 46	使用 Eyring transport theory 對擴散係數模擬值進行作圖，斜率為 179.0K，密度為 18.5mol/L。·····	85
圖 47	甲烷-矽烷 12 個不同構型示意圖。·····	96
圖 48	改變非對稱構型中心原子後的甲烷-矽烷構型(*)。·····	97
圖 49	薛丁格方程式所解出的能量曲線圖。·····	100
圖 50	甲烷之最低能量構型的位能曲面，對甲烷雙體的其中一個分子對 Y 軸轉變不同角度架構之圖形。·····	107
圖 51	甲烷之最低能量構型的位能曲面，對甲烷雙體的其中一個分子對 Z 軸轉變不同角度架構之圖形。·····	108

表目錄

Table. 1	所有構型之束縛能方均根總和，在不同的鍵長及能量參數下之結果。	46
Table. 2	所有構型之平衡鍵長方均根總和，在不同的鍵長(Å)參數下。	47
Table. 3	利用 HF 及 MP2 的方法計算甲烷-矽烷雙體的位能 R_0 為位能為 0 時的距離， R_m 為平衡鍵長， E_b 為束縛能， ω 為振動頻率。	66
Table. 4	比較 6-311++G(3df, 3pd) 的基底計算甲烷-矽烷 72 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的平衡鍵長結果為 3.85Å，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。	67
Table. 5	比較 6-311++G(3df, 3pd) 的基底計算甲烷-矽烷 72 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的束縛能結果為 -0.623kcal/mol，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。	68
Table. 6	比較 aug-cc-pVTZ 的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的平衡鍵長結果為 3.81Å，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。	69
Table. 7	比較 aug-cc-pVTZ 的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的束縛能結果為 -0.692kcal/mol，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。	70
Table. 8	使用 4 sites 模型計算沿著氣化線及溶化線的擴散係數，可用以討論物質的相	81
Table. 9	使用 4 sites 模型計算不同溫度與密度下的擴散係數，且與實驗相比較。	82
Table. 10	沿著氣化曲線的熱力學資料。	103
Table. 11	沿著溶化曲線的熱力學資料。	103
參考文獻		92
附錄 A		96
附錄 B		98

附錄 C..... 103
附錄 D..... 104
附錄 E..... 107



第一章

緒論

跨尺度的研究方式(Cross-scale analysis method)為現代半導體工程、微機電製程(MEMS)的研究方法之一，其基本原理為利用小尺度之模擬數據結果代入較大尺度模擬，進而與實驗加以比較以驗證其正確性。如圖一所示，在不同的尺度下所應用之科學理論均不同，從最小的尺度開始，也就是電子及原子的尺度，在這個尺度下使用的方程式為薛丁格方程式(Schrödinger equation)，它可以解一組原子或分子的碰撞行為，而我們可以得到分子或原子間的作用力，也就是分子間的勢能。當我們求得分子間作用力後，可將其帶入下個尺度進行模擬，在下一個尺度下我們所使用的方程式為牛頓方程式(Newton's equation)，透過分子動力學模擬，我們可以得到分子間碰撞所產生的原子或分子間的內能(Internal energy)及散射(Scattering)進而得到其熱力學性質。而巨觀的尺度下所使用的方程式為白努力方程式(Bernoulli equation)，其可以用以解釋流體的速度場及壓力等性質，在某個溫度壓力下，流體的現象可說是由數百萬個原子或分子碰撞所呈現出來的。我們可以透過這種不同尺度的模擬，完成跨尺度的研究工作，且經由這種模擬方式可得知，巨觀的流體現象與微觀的電子架構有著密不可分的關係，並可透過跨尺度模擬可將不同尺度的科學模擬加以串連。在量子力學模擬方面，我們的研究為甲烷-矽烷雙體的作用力，因為他們分別是自然界及工業界重要的分子之一，配合本實驗室已有的甲烷及矽烷量子化學模擬數據加以比較分析，並驗證混合理論在分子模型下的正確性。在分子動力學方面我們模擬甲烷在液態下時的行為並與實驗加以比較。

分子間的作用力(Intermolecular interaction potential)，或稱凡得瓦爾力(van der Waals interaction)、非共價鍵作用力(Non-covalent bonded interaction)，在凝態物理(Condensed matter physics)、材料化學(Materials

chemistry)及結構生物學(Structural biology)中皆扮演著非常重要的角色。當凡得瓦爾力的強度小於共價鍵 1~2 個位階時，他對於分子液體和固體的熱力學性質[1]將是一個重要的決定因子，且在複合分子(molecular complex)[2]中能量的轉換，例如蛋白質(Protein)以及去氧糖核酸(DNA)[3]都與其相關。不同於分子內的共價鍵，在分子間其基本上是單一分子與單一分子間的電子雲不共享，它們各存在於自己的子系統中[4]，且不像剛硬的共價鍵，分子間的作用力較軟也非剛性。分子間的作用力在一世紀以前還備受質疑[5, 6]，因為在當時這種量測技術還不純熟，主要的困難在於分子間作用力的實驗方面，而在實驗上通常使用 X 光與雷射光譜(Laser spectroscopy)去探索位能的平衡區域。

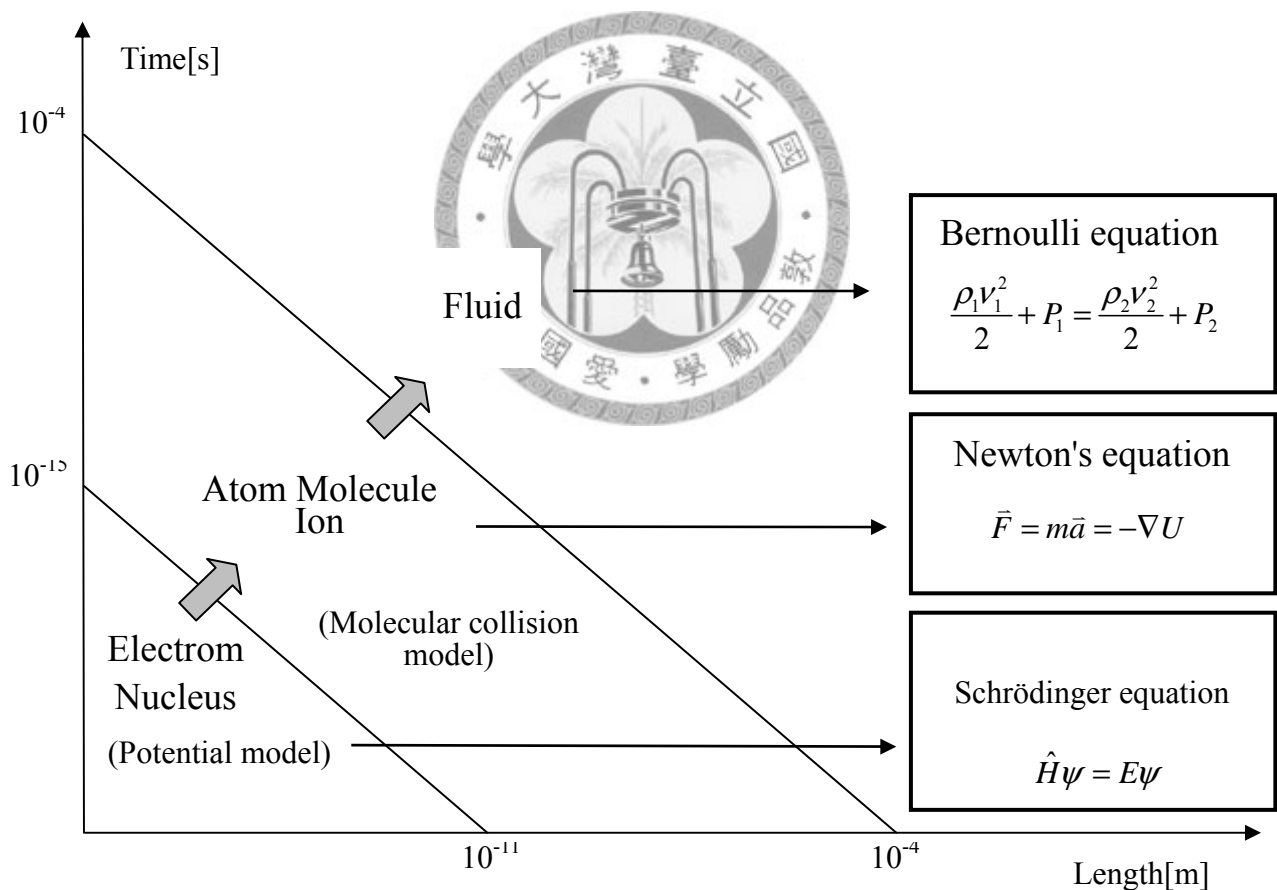


圖 1 跨尺度模擬示意圖—在不同尺度下都有其對應之學科，藉由連接這些學科的連接計算可完成跨尺度模擬之研究。

在量子力學的薛丁格方程式中，描述電子時，拋棄了原先使用牛頓力學的質點的概念，取而代之的是將質點的速度及位置改為一波函數(Wavefunction)的形式，且以往的觀察量都變成了一平均量的概念，所以在量子力學中，波函數便是代表了原子或分子的物理意義。然而相對於單電子系統，原子已複雜許多，對於我們所計算的甲烷-矽烷雙體是多個原子所形成的分子，其計算量之龐大可想而知，因此我們使用了 Gaussian03[50]套裝軟體來幫助計算，此套裝軟體利用 Gaussian 函數線性疊加來解決我們的困難。現今主要的分子間作用力計算可分成 correlation-correct quantum chemistry method[7~9]和密度泛函理論(Density functional theory) [10,11]，這些統稱量子化學計算，利用這些量子化學計算的位能加以建構力場(force field)，進而應用於古典分子的模擬(Classical molecular simulation)[13]。分子間的作用力包含了許多不同的來源，包括電磁力、色散力等等，其中以倫敦色散力(London dispersion force)最難加以計算，其原因在於色散力出現在非定域動態關係中[14]，必須同時定位多個電子的關聯性才能加以計算。因為其複雜的度的關係，我們使用幾種不同的近似法加以計算，如 Hartree-Fock 自洽場理論(HF)(Hartree-Fock self consistent theory)及 Møller-Plesset 微擾理論(MP)(Møller-Plesset perturbation theory)，並利用 Gaussian-type function 來集中計算庫倫排斥的積分，因為 Gaussian-type function 是一個局部函數，在計算能量時大基底的計算是不可避免的，另外必須注意的是，由於 Gaussian-type function 沒有精確的漸進行為(Asymptotic behavior)，所以在分子間距離較大時的計算會有較大的誤差，因此，我們必須要進行基底極限(basis set limit)的計算，以便與微擾理論相互呼應。

對於一般的極化分子系統(Polar molecular system)，電磁能量或氫鍵作用會掩蓋相對於較弱的色散能量，因此非極化(Nonpolar)的原子及分子雙體(Dimer)通常是研究色散能的標準模型。早期的色散力研究大多集中在惰性氣體的雙體，

並且已經有了許多重要的結論[16]，而近年來已有許多的研究擴大至分子雙體。因為分子系統多了許多自由度且較原子來的複雜，因此先前原子雙體的結論必須被加以延展擴大或是修改，才能加以詮釋分子雙體的系統。甲烷及矽烷是兩個非極化的分子，其偶極矩(Dipole moments)與四偶極矩(Quadrupole moments)被抵消，只剩下靜電作用的八偶-八偶作用力(Octopole-Octopole interaction)，高階的靜電力相當弱，且當分子間距離較遠時會衰退的很快，因此在遠距離時倫敦色散力的影響力將會取代靜電力。另一方面，在近距離時的強烈排斥力幾乎都來自電子雲相互重合(overlapping)所產生的交換排斥作用(exchange-repulsion interaction)。除此之外，甲烷也是烷烴類(Alkane)中最小的模型，許多聚合物也包含烷烴類，因此計算甲烷及其相關雙體便顯得相當重要，同時也可以讓我們了解許多分子及聚合物的性質。

至今已有一些利用 correlation-correct method 來計算甲烷-矽烷雙體的位能[17]，主要集中於平衡區域的探討，對於整條勢能曲線的研究則相對較少，我們使用 Tsuzuki 等研究人員[24, 28]研究甲烷的 12 種構型為範本，建構甲烷-矽烷的 12 個方位模型，並進行了一系列對整條勢能曲線的計算及研究，以驗證其基底的效應對於 HF 及 MP2 是否與甲烷或矽烷分子雙體量子化學計算有相同的結論[18~29]，且觀察擴散函數及極化函數是否可使基底產生更精確的色散能。為了方便我們觀察及計算，我們將平衡鍵長(Equilibrium bond length)，束縛能(Binding energy)及等重要參數加以表列式的呈現。使用的基底範圍由基底 STO-3G 到 aug-cc-pVQZ，且所有的基底都已加上 BSSE 修正，此表列式的方式可方便我們觀察基底的漸進行為。另外我們發現，對於非對稱的甲烷-矽烷雙體構型，改變其中心原子的位置計算，會產生不同的勢能曲線結果。由於 Tsuzuki 等研究人員[32]發現 MP2 和 MP3 的能量並不會與 MP4 能量相差太大，且 MP2 的計算量卻遠小於 CCSD(T)的計算量，因此我們的微擾理論均使用 MP2 進行計算。

先前的混合理論(Mixing rule)是提出於惰性氣體的勢能曲線模擬上

[33~40]，當我們得到任一兩種惰性原子雙體勢能曲線後，加以分析其參數，帶入混合理論，我們便可以得到兩種不同原子雙體所產生勢能曲線，這是一種非常方便的工具，因為對於不同原子或分子的組合，勢能曲線的計算量是相當大且耗費時間的，正確的使用混合理論可以達到節省許多電腦資源的效果，且在精度方面也都非常準確。混合理論一般分為理論上及經驗上的公式，然而經驗公式中的 Lorentz-Berthelot[41, 42]最常被加以使用，我們的計算中使用了一種理論公式及三種經驗公式加以驗證是否混合理論對於非極性的分子系統也可以加以使用。

分子動力學是一種使用電腦模擬的科學，主要研究原子或分子在某段時間跟溫度壓力下互相作用產生的熱力學性質。一般來說，真實系統是包含一亞佛加厥的系統，然而現今的電腦科技並無法達到此龐大的計算，因此分子動力學使用了數值的方法加以近似。平衡性質(徑向分佈函數)與動態性質(速度自相關函數及擴散係數)勢分子動力學所模擬出的基本量，利用這些參數，進而推算物質的能量(溫度)，壓力，自由能(Free energy)等重要的熱力學的量，然後與實驗比較了解其精確度並分析其差異性。

第二章

基本理論介紹

PART I 量子力學部分

2.1 單電子問題

2.1.1 單電子的古典型式解

若對於一個自由電子，假設其為一個質點在空間中自由運動，則我們可以利用牛頓第二運動定律求出其速度及位置，首先我們友質點的位置座標 $x(t)$ ，則其速度可表示為

$$v(t) = \dot{x}(t) \quad (2-1)$$

又我們有牛頓第二運動定律，假設空間中質點不受任何外力作用，則

$$m\ddot{x} = f = 0 \quad (2-2)$$

其中 m 為質點質量， f 為質點所受外力，若我們假設邊界條件為

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 \\ v(t=0) = v_0 \end{cases} \quad (2-3)$$

則帶入方程式積分後我們可以得到

$$\begin{cases} x(t) = v_0 t + x_0 \\ v(t) = \dot{x}(t) = v_0 \end{cases} \quad (2-4)$$

則能量可表示為

$$E = T + U = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (2-5)$$

2.1.2 單電子的 Schrödinger 方程式

若要將單電子的運算由古典解法改為量子理論解，則我們首先必須要將古典力學中質點的位置函數改為一波函數的形式，而我們可以將量子力學中 Schrödinger 方程式為

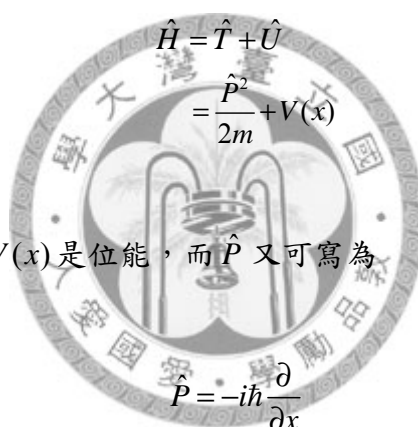
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) = \hat{H} \varphi(x, t) \quad i = \sqrt{-1} \quad (2-6)$$

其中 \hat{H} 為包含原子核與電子的哈密頓運算子(Hamiltonian operator)， $\varphi(\vec{r}, t)$ 是波函數，可對應古典力學中的 $x(t)$ ， $\hbar = h/2\pi$ 而 h 為浦朗克常數(Planck const.)。又因為

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad (2-7)$$

$$= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \quad (2-8)$$

其中 \hat{P} 是動量運算子， $V(x)$ 是位能，而 \hat{P} 又可寫為



$$\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2-9)$$

則 \hat{T} 就可整理成

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{\hat{P}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2-10)$$

則帶入(2-7)式中即可得 \hat{H}

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2-11)$$

因此我們可以重新整理 Schrödinger 方程式為

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x,t) = \hat{H} \varphi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \varphi(x,t) \quad (2-12)$$

因為 \hat{H} 是與時間 t 無關，故整個方程式可使用分離變數法加以處理。若假設 $V(x)=0$ ， $\varphi(x,t) = \Theta(t)\phi(x)$ ，則方程式可改寫為

$$i\hbar \frac{1}{\Theta(t)} \frac{d\Theta(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E \quad (2-13)$$

其中 E 為系統之總能量，且 $\varphi(x,t)$ 不為 0，則最後可得

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d\Theta(t)}{dt} = E\Theta(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = E\phi(x) \end{cases} \quad (2-14)$$

我們可以進一步的解與時間無關的薛丁格方程式，也就是解一個 PIB (particle in a box) 的問題，我們可將方程式寫為

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \phi(x) = -\lambda\phi(x) \quad (2-15)$$

則我們可假設 $\phi(x) = e^{\alpha x}$ 帶入上式，且假設 $\lambda = k^2 < 0$ ，則可解出

$$\phi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx \quad (2-16)$$

再帶入 PIB 假設的邊界條件為

$$\begin{cases} \phi(x=0) = 0 \\ \phi(x=l) = 0 \end{cases} \quad (2-17)$$

則可解出

$$C_2 = 0$$

$$k = \frac{n\pi}{l}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (2-18)$$

則此時我們可以得到能量 E

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (2-19)$$

此時我們可以得到

$$\phi(x) = C_1 \sin \frac{n\pi}{l} x \quad (2-20)$$

再利用波函數機率的概念

$$\int_0^l |\phi(x)|^2 dx = 1 \quad (2-21)$$

則將 $\phi(x)$ 帶入解積分方程式我們可以得到 $C_1 = \sqrt{\frac{2}{l}}$ ，則最後我們可得到波函數的形式為

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \quad n=1,2,3,\dots \quad (2-22)$$

其中當 $n=1$ 時稱做基態(ground state)，而 $n=2$ 時稱為第一激發態(first excited state)，以此類推，而能量則為基態的 n^2 倍。

Schrödinger 方程式與古典的 Newton 方程式不同，Schrödinger 方程式討論的是量子的效應，且是解一個偏微分的方程式，而古典 Newton 方程式討論的是巨觀的效應，解的方程式則為常微分方程式，此外 Schrödinger 方程式是一個機率的概念， $|\phi|^2$ 為電子在軌道運行中出現之機率，能量為量化的，而古典 Newton 方程式則為連續的概念，討論計算瞬時的物理量，例如速度及加速度。而在量子力學

中將位置及動量改為一平均的概念，且與古典的平均量值相同，但卻有著不同的物理意義。

2.1.3 簡諧振子(Simple harmonic oscillator)

簡諧振子表示我們先前的假設中位能不為 0 的最簡易例子，而真實情況中位能也都不為零，其解法也可分為古典解法及量子力學解法，當使用量子力學解法時，我們必須使用泰勒級數展開的形式加以求解，而其解法就不再贅述，然而重要的是當我們解出簡諧振子的波函數形勢後，可發現其能量的表示式與震盪頻率相關，可表示為

$$E_v = h\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2-23)$$

由上式可知當 $v=0$ 時為基態能量且不為零，其值稱為零點能量(zero point energy)，由此可知當能量在最低點時質點會呈現一來回震盪的形式，表示分子或原子在基態時並不是固定不動，而是處於一微小振動的形式。

由先前的計算可得知單電子的計算是可以完全解出全解的，而擴大至氫原子模型也已被完整的解出解析解，且使用量子力學的假設可以完全符合並解釋在化學方面的一些重要特性，如週期表等等，但在多電子系統出現時，由於其電子與電子間的作用力加入計算時會非常的複雜，無法使用直接計算解出解析解，因此使用了一些著名的近似法加以求解，以下便介紹一些較常被使用的近似法。

2.2 近似法(approximations)

量子力學所使用的近似法分為許多種，而其最基本的假設都基於歐本-海默近似法(附錄 B)下加以計算或延伸，例如最常被使用的 HF 自洽場理論便是如此，以下就對於 HF 及 MP2 兩種近似法加以介紹，並簡略的概述密度泛函理論(DFT)。

2.2.1 基本數學概念

薛丁格方程式是解一個偏微分的特徵方程式問題，所以對應不同的問題便有不同的數目的 eigenstates，而我們想要將這些 eigenstates 表示成線性空間的向量；這裡引進了一個符號稱做狄拉克符號(Dirac notation)，其數學式子可表示成

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^*(x) \psi(x) \quad (2-24)$$

其中， $|\psi\rangle$ 稱做 ket 而 $\langle \psi|$ 稱做 bra，且此符號保有原先的向量特性並互為共軛 (Conjugate)，因此又可定義

$$\langle \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \phi \rangle \quad (2-25)$$

另外，在迪拉克符號中，一個運算子作用在 ket 上，會產生一個新的 ket

$$A|\psi\rangle = |A\psi\rangle \quad (2-26)$$

加上 bra，我們可寫成

$$\langle \phi | A | \psi \rangle = \langle \phi | A \psi \rangle \quad (2-27)$$

而其數學式子可表示為

$$\langle \phi | A | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi^*(x) A \psi(x) \quad (2-28)$$

2.2.2 Hartree-Fork approximation

Hartree-Fork self-consistent theory 可簡寫為 HF，為量子化學的許多近似法之一，其原理是一個應用變分法計算多電子體系波函數的方程式。HF 是基於分子軌道理論(Molecular orbital theory)(MO)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形式，便能獲得整個系統的能量最低點，且此最低點即是系統電子總能量的近似值，此外，所求得的最小點波函數也即是整個系統的波函數近似。HF 是現代量子化學眾多方程式的基礎，且廣泛被加以應用。

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

$$E_0 = \langle \psi_0 | H_{ele} | \psi_0 \rangle \quad (2-29)$$

其中 E_0 為基態的電子能量， H_{ele} 為電子哈密頓算子， ψ_0 為基態多電子波函數。 ψ_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

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_a \chi_b \cdots \chi_N\rangle \quad (2-30)$$

構建 ψ_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

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (2-31)$$

H_{ele} 是電子哈密頓算子，根據歐本-海默近似法

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-32)$$

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

$$O_1 = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2-33)$$

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

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-34)$$

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。而考慮分子軌道的正交歸一性，我們可以對方程式使用拉格朗日乘因子法

(Lagrange's method of undetermined multiplier)

$$L[\chi_a] = E_{HF}[\chi_a] - \epsilon_{ab} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \quad (2-35)$$

式中 ϵ_{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

$$h_{(1)}\chi_{a(1)} + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_{a(1)} - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (2-36)$$

其中

$$h_{(1)} = \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{A=1}^L \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2-37)$$

2-36 式的第二項是庫倫力，用來表是一個電子在自旋軌道 χ_a 的庫倫作用力，而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

$$J_{b(1)} = \int dx_2 |\chi_{b(2)}|^2 r_{12}^{-1} \quad (2-38)$$

同樣的我們可以將 2-36 的第三項寫為

$$K_{b(1)}\chi_{a(1)} = \left[\int dx_2 \chi_{b(2)}^* \chi_{a(2)} r_{12}^{-1} \right] \chi_{b(1)} \quad (2-39)$$

由於電子在 χ_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

$$\left[h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \right] \chi_{a(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (2-40)$$

而我們可將上式的括號內寫為一運算子 f (Fock operator)

$$f(1) = h_{(1)} + \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (2-41)$$

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

$$V_{(1)}^{HF} = \sum_b J_{b(1)} - \sum_b K_{b(1)} \quad (2-42)$$

而 Hartree-Fock equation 可寫為

$$f(1)\chi_{a(1)} = \epsilon_a \chi_{a(1)} \quad (2-43)$$

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」(Self-consistent-field approximation)，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，如果其能夠找到最低能量，則此程序便完成計算，如果不行，則使用迭代法求解，如 Gaussianc 函數等等，此整套程序稱為 HF 自洽場近似法。

2.2.3 微擾理論

對於氫原子，由於其結構只有原子核及一個電子，因此其薛丁格方程式基本上可以完全解出，其意義即為我們可以完全的了解氫原子的結構、光譜等特性，但對於其他的原子甚至是分子來說，其系統擁有多個電子，而想要同時描述多個電子的運動是相當困難的，且所對應的薛丁格方程式也非常複雜，因此便有許多方法發展用來近似多電子的問題，其中一種方式便是微擾理論。

薛丁格方程式可寫為

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2-44)$$

而微擾理論其哈密頓運算子可分為兩個部分，第一個部分是參考點(Reference) \hat{H}_0 ，另一個部分為外在環境給予系統的作用 \hat{H}_1 ，其值比參考點來的小，可表示為

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \quad (2-45)$$

我們對 \hat{H}_0 運算子選擇一組正交特徵向量， λ 決定微擾強度，當微擾項從零增加至有限值時，其能量和波函數會產生連續改變，因此我們可以對 E 及 ψ 做泰勒

級數展開，可表示為

$$E = \sum_{i=0}^n \lambda^i E^i = \lambda^0 E^0 + \lambda^1 E^1 + \lambda^2 E^2 + \lambda^3 E^3 + \dots \quad (2-46)$$

$$\psi = \sum_{i=0}^n \lambda^i \psi^i = \lambda^0 \psi^0 + \lambda^1 \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots$$

若是選擇 $\lambda = 0$ ，則 $E = E_0$ 且 $\psi = \psi_0$ ，表示其為零階擾動，意思就是未受到擾動，而選 $\lambda = 1$ 則稱為一階擾動，依此類推。而所有的階數的總和必須等於 1，我們可以將原本的薛丁格方程式改寫成

$$\begin{aligned} & (\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') (\lambda^0 \psi^0 + \lambda^1 \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots) \\ & = (\lambda^0 E^0 + \lambda^1 E^1 + \lambda^2 E^2 + \lambda^3 E^3 + \dots) (\lambda^0 \psi^0 + \lambda^1 \psi^1 + \lambda^2 \psi^2 + \lambda^3 \psi^3 + \dots) \end{aligned} \quad (2-47)$$

將上式展開整理後可得

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}_0 \psi^0 &= E^0 \psi^0 \\ \lambda^1 : \hat{H}_0 \psi^1 + \hat{H}' \psi^0 &= E^0 \psi^1 + E^1 \psi^0 \\ \lambda^2 : \hat{H}_0 \psi^2 + \hat{H}' \psi^1 &= E^0 \psi^2 + E^1 \psi^1 + E^2 \psi^0 \\ & \vdots \\ \lambda^n : \hat{H}_0 \psi^n + \hat{H}' \psi^{n-1} &= \sum_{i=0}^n E^i \psi^{n-i} \end{aligned} \quad (2-48)$$

假設找到基態的解，則薛丁格方程式可寫為

$$\hat{H}_0 |\psi_m^0\rangle = E_m^0 |\psi_m^0\rangle \quad (2-49)$$

若取函數的解為 self-adjoint，則我們可以將任一函數的形式寫為

$$f = \sum_m C_m \psi_m^0 \quad (2-50)$$

然後我們可以將方程式 2-48 加上 bra，即為

$$\langle \psi^0 | \hat{H}_0 | \psi^n \rangle + \langle \psi^0 | \hat{H}' | \psi^{n-1} \rangle = \sum_{i=0}^{n-1} E^i \langle \psi^0 | \psi^{n-i} \rangle + E^n \langle \psi^0 | \psi^0 \rangle \quad (2-51)$$

若方程式中 $n=1$ ，我們可以先將方程式中的 ψ^1 以 2-50 式代換成

$$\hat{H}_0 \sum_m C_m \psi_m^0 + \hat{H}' \psi_k^0 = E_k^0 \sum_m C_m \psi_m^0 + E_k^1 \psi_k^0 \quad (2-52)$$

其中 k 代表 0 階微擾中第 K 階的解(基態解或第一激態解)，而上式可整理成

$$\sum_m C_m E_m^0 \psi_m^0 + \hat{H}' \psi_k^0 = E_k^0 \sum_m C_m \psi_m^0 + E_k^1 \psi_k^0 \quad (2-53)$$

此時我們同樣的對兩邊取 bar，也就是同乘上 $\psi_k^{0,*}$ 後對 x 作積分，則我們可以得
到

$$\sum_m C_m E_m^0 \int dx \psi_k^{0,*} \psi_m^0 + \int dx \psi_k^{0,*} \hat{H}' \psi_k^0 = E_k^0 \sum_m C_m \int dx \psi_k^{0,*} \psi_m^0 + E_k^1 \int dx \psi_k^{0,*} \psi_k^0 \quad (2-54)$$

利用正交之特性，我們可將上式整理後我們可以得到

$$C_k E_k^0 + \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle = E_k^0 C_k + E_k^1 \quad (2-55)$$

因此，一階微擾的能量可寫為

$$E_k^1 = \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle \quad (2-56)$$

又為了求得 C_m ，我們將 2-53 式改乘上 $\psi_l^{0,*}$ 對兩邊對 x 作積分，且 $l \neq k$ ，則可寫為

$$\sum_m C_m E_m^0 \int dx \psi_l^{0,*} \psi_m^0 + \int dx \psi_l^{0,*} \hat{H}' \psi_k^0 = E_k^0 \sum_m C_m \int dx \psi_l^{0,*} \psi_m^0 + E_k^1 \int dx \psi_l^{0,*} \psi_k^0 \quad (2-57)$$

則整理上式後我們可以得到



$$C_l E_l^0 + \langle \psi_l^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle = C_l E_k^0 \quad (2-58)$$

則我們可以求出 C 之值為

$$C_l = \frac{\langle \psi_l^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \quad (2-59)$$

而我們可以重複相同的步驟，當 $n=2$ 帶入時，可求得二階微擾的能量為

$$E^2 = \sum_m C_m \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle = \sum_m \frac{\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_m^0}$$

$$= \sum_m \frac{\left| \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_k^0 \rangle \right|^2}{E_0 - E_{0,i}} \quad (2-60)$$

由上式可知要求得二階微擾的式子已經相當複雜，且還有三階及四階微擾等等，而這些值均可由二階及一階求得，若是需要更大的微擾項也可依此類推，而我們所使用的 MP2 就是使用 HF 所解出的 Fock operator 做為 0 階微擾 \hat{H}_0 的解，然後再求得二階的微擾的能量解及波函數。

2.2.4 密度泛函理論(Density functional theory)

密度泛函理論不同於上述的 HF 及 MP2 理論，是基於解複雜的多電子波函數來描述系統之狀態，而改為使用電子密度取代波函數來做為研究的基本量，且由於電子波函數中 N 個粒子就會有 3N 個變數，而電子密度僅有三個變數，因此在計算時間上會較 HF 及 MP2 大為減少。密度泛函理論最早是以 Thomas-Fermi 模型為概念出發，經過多年的發展，直到 Hohenberg-Kohn 定理出現才有堅實的理論依據，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(functional)。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 的模型中，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，而這個有效勢場包括了外部勢場以及電子間庫侖相互作用的影響。由於密度泛函理論是基於 exchange-correlation 的位能近似，因此我們必須找出一組 exchange-correlation 的位能，並得到最佳的解，與 MP2 計算結果相比較。

2.2.5 混合理論(Mixing rule)

混合理論大多應用於惰性氣體的原子間作用力之計算[33~40]。當我們有單一原子的原子間作用力時，可使用混合理論將兩種不同原子的原子間作用力推論出來，而不用再進行一次模擬的過程，對於惰性原子間繁複的配對計算提供一個相當良好的解決方式。然而，我們的所計算的甲烷及矽烷分子在電子雲外觀上，因為其對稱性的關係，使之極為相似惰性分子，而模擬結果也有一定程度上的相似，再加上本實驗室已計算了甲烷-甲烷、矽烷-矽烷及甲烷-矽烷的分子間作用力，因此，我們希望能夠對混合理論加以驗證是否可同樣適用於非極性之分子雙。

混合理論可分為理論上及經驗上兩大類，兩種均有數個不同的數學式子。理論方面，許多數學式都在式子中外加了許多參數加以計算，例如色散力係數(dispersion force coefficients)、極化能力(polarizability force)…等等，但通常這些係數都不易求得，且混合理論需要的是計算量的減少，增加這些參數與原本的構想相互矛盾，因此較少被加以應用，然而，理論上最成功表是混合理論的為Tang - Toennies[36]，可表示為

$$\sigma_{ij}^6 = \frac{\left(0.5 \left(\sigma_{ii}^{13} \sigma_{ii}^{12} + \sigma_{jj}^{13} \sigma_{jj}^{12} \right) \right)^{13}}{(\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^3} \quad (2-61)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}{\sigma_{ij}^6} \right) \frac{C_{6,ij}}{(C_{6,ii} C_{6,jj})^{\frac{1}{2}}}$$

其中， ε_{ii} 、 σ_{ii} 、 ε_{jj} 及 σ_{jj} 是我們要得到的甲烷-甲烷及矽烷-矽烷之間的Lennard-Jones potential參數及其餘實驗值參數 $C_{6,ii}$ 、 $C_{6,jj}$ ，帶入混合理論進行計算後可得到甲烷-矽烷之間的參數 σ_{ij} 及 ε_{ij} ，而後再帶回Lennard-Jones

potential的式子加以建構甲烷-矽烷間的分子間作用力。

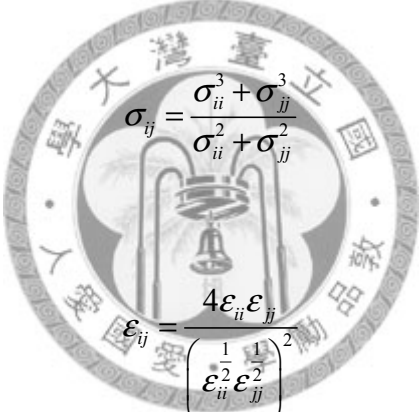
經驗上的混合理論是嘗試要找到數學上的解是能夠加以重新建構實驗中的值，其中，最為被廣泛利用的為Lorentz - Berthelot[41, 42]、Halgren HHG[38]及Waldman - Hagler[39]三種方式，而Lorentz - Berthelot方式也是最多人加以使用的經驗公式，其三種式子可表示為

Lorentz - Berthelot

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}$$
(2-62)

Halgren HHG



$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii}^3 + \sigma_{jj}^3}{\sigma_{ii}^2 + \sigma_{jj}^2}$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{4\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}{\left(\frac{1}{\epsilon_{ii}^2} + \frac{1}{\epsilon_{jj}^2}\right)^2}$$
(2-63)

Waldman - Hagler

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6}{2}\right)^{\frac{1}{6}}$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma_{ii}^3\sigma_{jj}^3}{\sigma_{ij}^6}\right)$$
(2-64)

我們將上述的三個經驗公式及一個理論公式帶入甲烷-甲烷，矽烷-矽烷間勢能的計算，重新建構甲烷-矽烷的勢能曲線並與利用從頭計算方法(*ab initio*)得出來之甲烷-矽烷勢能曲線加以比較，進一步加以驗證混合理論的正確性。

PART II 分子動力學部分

2.3 分子動力學基本理論

2.3.1 牛頓方程式

分子動力學的主要理論是基於牛頓運動方程式。而在牛頓方程式中，分子間的作用力為一個重要的參數，利用量子化學的計算，我們可以得到分子間的勢能，而這也就是驅動分子運動的作用力來源。首先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 ，而分子間的勢能便可寫為

$$u(r_i) = \sum_j u_{ij}(r_i, r_j) \quad (2-65)$$

則分子間的作用力可表示為

$$f_i = -\nabla u(r_i) \quad (2-66)$$

根據牛頓第二運動定律

$$ma_i = m \frac{\partial v_i}{\partial t} = m \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = f_i \quad (2-67)$$

其中， a_i 為粒子的加速度， 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(Trajectory)。

2.3.2 勢能函數(Potential energy function)

對於一簡單的系統，不考慮粒子間吸引力，只考慮粒子的運動方向及位置，即所謂的 hard disk 或 hard sphere 模型，其位能可表示為

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{for } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{for } r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2-68)$$

如圖 2 所示。其中 $r_{ij} = r_i - r_j$ 且 $r_{ij} \equiv |r_{ij}|$ ，而 r_c 為截斷距離(Cut off distance)。

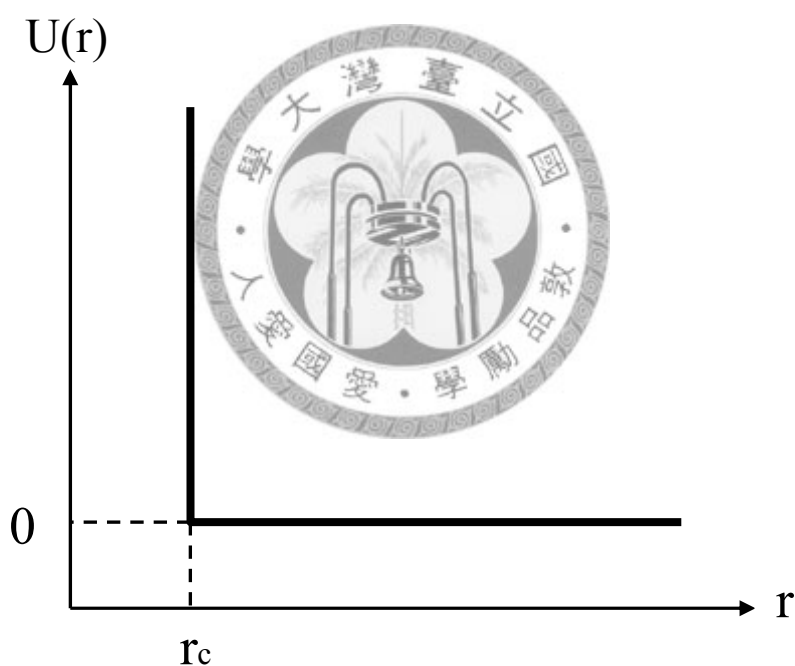


圖 2 Hard sphere 位能曲線，橫軸為距離，縱軸為位能，在位置 r_c 時，有一個無限高的位能障礙。

接下來的為介紹 Lennard-Jones potential，Lennard-Jones potential 為勢能函數中之一且廣泛被使用，最初是提出於 liquid argon 粒子間作用的勢能函數，可表示成

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{for } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{for } r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2-69)$$

如圖 3 所示， ε 為 Lennard-Jones potential 的最低能量， σ 定義為長度單位，由圖 3 可看出，作用力在近距離時產生排斥，然後再吸引，排斥力是由於在近距離時電子雲互相重疊而產稱排斥效應，而吸引力則是因為凡得瓦爾力所致。另外，每對粒子都是都是獨立計算，也就是周圍粒子對於其無作用力的影響。平衡位置 r_{ij} 可對 Lennard-Jones potential 微分，而得到平衡距離 $r_{ij} = \sigma\sqrt[6]{2}$

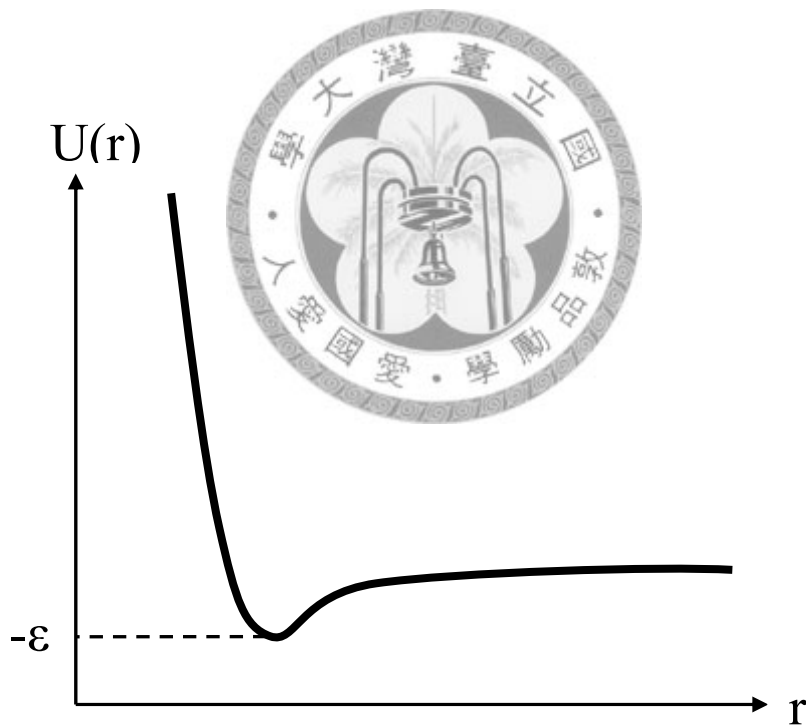


圖 3 Lennard-Jonse 位能曲線，最低能量點為 $-\varepsilon$

對於一般流體，我們是使用 Lennard-Jones potential，且截斷點通常在較遠處。

由上式可知，則粒子 j 作用於粒子 i 的作用力可表示為

$$f_{ij} = -\nabla u(r_{ij}) = \left(\frac{48\varepsilon}{\sigma^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] r_{ij} \quad (2-70)$$

而作用力在 $r_{ij} < r_c$ 才有值，其他地方則為 0。

而所有粒子所總和全部的力(Total force)則可表示成

$$f_i = m\ddot{r}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_m} f_{ij} \quad (2-71)$$

其中 N_m 是系統中所有的粒子數，但不包含粒子 i 本身，而 m 是原子質量(atomic mass)。



2.3.3 運動方程式(Equation of motion)

由於整個系統的作用力皆來自於位能，因此我們可考慮整個系統處於守恆。假設系統有 N 個粒子，則我們需要 3N 個廣義座標來描述粒子的位置 q_i ，及 3N 個速度 \dot{q}_i 。而在真實系統中我們還需要考慮鍵距(Bond distance)、鍵角(Bond angle)與旋轉角(Torsion angle)，我們使用 Lagrangian equations 來描述。首先，由 Lagrangian equations 我們知道

$$L = L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t) = E_{kin}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) - U(\{q_i\}) \quad (2-72)$$

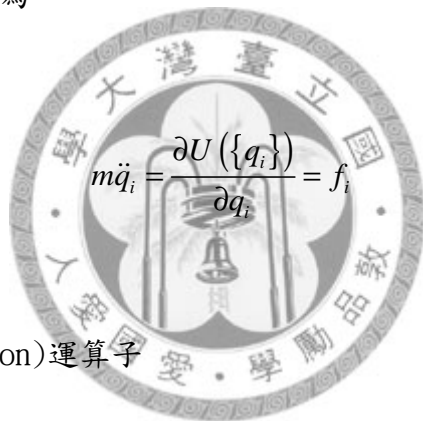
則運動方程式可表示成 Lagrangian form

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = 0 \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (2-73)$$

若是假設一群粒子，且粒子的質量為 m ，則 Lagrangian equations 可表示為

$$L = \frac{1}{2} m \sum_i \dot{q}_i^2 - U(\{q_i\}) \quad (2-74)$$

則帶入 2-73 後方程式變為



The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem. It features a central bell and a lamp, with the university's name in Chinese characters around the perimeter. The equation $m\ddot{q}_i = \frac{\partial U(\{q_i\})}{\partial q_i} = f_i$ is overlaid on the logo.

$$m\ddot{q}_i = \frac{\partial U(\{q_i\})}{\partial q_i} = f_i \quad (2-75)$$

接著定義哈密頓(Hamilton)運算子

$$H = H(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (2-76)$$

而其中 $p_i = m\dot{q}_i$ 為粒子的動量(使用卡式座標的情況下)，而我們可以寫下兩個一階的動量方程式

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2-77)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2-78)$$

由方程式可知，系統為守恆，而哈密頓運算子則為總能量。

2.3.4 週期性邊界條件(Periodic boundary condition)

在進行 MD 計算時，我們需要模擬真實系統下的物理狀態或參數，故其粒子數必須為一亞佛加厥數(Avogadro's number)，但現今的電腦並無法處理如此巨大數目的系統計算，所以我們假想一真實系統的一小格子，其周圍也包圍著相同的小格子，如圖 4 所示，中間部分的黑色粗線小格子為我們模擬的小格子，而其他周圍部分則為虛擬的小格子，當有一粒子離開此模擬系統的小格子時，在相對應的反向面也會進入一粒子，此作用可保持系統內的粒子數為一定數目而非持續減少，而上述的邊界模擬方式即稱為週期性邊界條件。

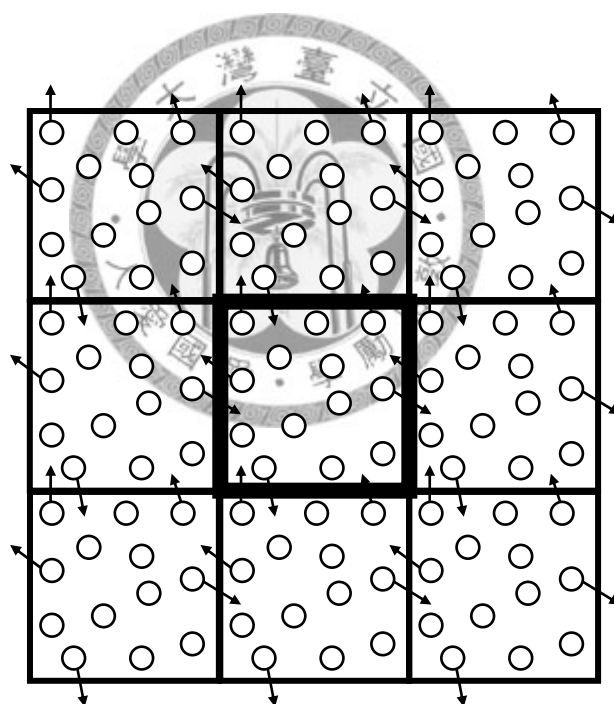



圖 4 週期性邊界示意圖，圖中黑色粗框內為真實模擬的格子，而其他黑色則為虛擬的假想格子，此方法可使真實格子在每一個時刻都保有相同的粒子數。

2.3.5 量測(Measurement)

在系統平衡時，其基本的熱力學的量為能量和壓力，而其分別可獨立表示為溫度 T 及密度 ρ 的值。壓力可由 Virial theorem 而來，可表示成

$$PV = RT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N_a} r_i \cdot f_i \right\rangle \quad (2-79)$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 定義為平均量，表示一段時間內每一個時間間隔作平均，又因為 f_i 可表示為



$$f_i = m\ddot{r}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_m} f_{ij} = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_m} \left(\frac{48\epsilon}{\sigma^2} \right) \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] r_{ij} \quad (2-80)$$

而動能可以表示為

$$E_{kin} = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} m \left\langle \sum_i v_i^2 \right\rangle \quad (2-81)$$

因此將 2-80 式化簡後帶入 2-79 式可得

$$PV = RT + \frac{1}{3} \left\langle m \sum_i v_i^2 + 48\epsilon \sum_{j < i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\rangle \quad (2-82)$$

若為二維系統，則體積 V 將被面積 A 取代，而 $1/3$ 改為 $1/2$ 。系統中每個粒子的

能量是守恆的，排除任何數值的積分錯誤，P 及 T 是變動的，而平均值必須在一個連續的時步後被估算；這些平均值將被考慮在程式中並用以估算平均量(mean values)及統計上的量測誤差。

2.3.6 積分演算法

在分子動力學中，有兩種演算法來計算運動方程式，一種是 leapfrog algorithm，另一種是 verlet algorithm，兩種方程式皆由泰勒展開式為主加以推導，考慮在時間點 t_0 時有一個函數 $x(t)$ 及其微分函數 $\dot{x}(t)$ ，欲求在下個時間點之 $x(t_0 + \Delta t)$

時，我們可以先利用時間在 $t_0 + \Delta t$ 的函數以泰勒級數展開，表示為

$$x(t_0 + \Delta t) = x(t_0) + \Delta t \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=\Delta t} + \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2 x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} + \left(\frac{\Delta t^3}{3!} \right) \left(\frac{d^3 x(t)}{dt^3} \right)_{t=\Delta t} + \dots \quad (2-83)$$

根據泰勒展開式，若展至無窮遠則此函數將最精確，且其 Δt 必須足夠小，使之座落在泰勒級數的收斂半徑中，否則此級數在遠處會發散。若我們將

$\left(\frac{\Delta t^3}{3!} \right) \left(\frac{d^3 x(t)}{dt^3} \right)_{t=\Delta t}$ 之後的項予以省略，其截尾誤差(Truncation error)正比於 Δt^3 ，

而我們也可以將方程式改寫成

$$x(t_0 + \Delta t) = x(t_0) + \Delta t \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=\Delta t} + \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2 x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (2-84)$$

其中 $O(\Delta t^3)$ 稱為 ordo term，為了推導 verlet algorithm，我們可以再利用泰勒

展開勢將 $x(t_0 - \Delta t)$ 寫成

$$x(t_0 - \Delta t) = x(t_0) - \Delta t \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=\Delta t} + \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} - \left(\frac{\Delta t^3}{3!} \right) \left(\frac{d^3x(t)}{dt^3} \right)_{t=\Delta t} + \dots \quad (2-85)$$

且同樣的我們也可以將 $\left(\frac{\Delta t^3}{3!} \right) \left(\frac{d^3x(t)}{dt^3} \right)_{t=\Delta t}$ 之後的項省略，可寫為

$$x(t_0 - \Delta t) = x(t_0) - \Delta t \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=\Delta t} + \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (2-86)$$

則將 2-84 式與 2-86 式相加後可得

$$x(t_0 + \Delta t) + x(t_0 - \Delta t) = 2x(t_0) + 2 \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} + O(h^4) \quad (2-87)$$

其中 $h \equiv \Delta t$ ，而我們可以將其整理移項後得

$$x(t_0 + \Delta t) = 2x(t_0) - x(t_0 - \Delta t) + 2 \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right) \left(\frac{d^2x(t)}{dt^2} \right)_{t=\Delta t} + O(h^4) \quad (2-88)$$

也可寫為

$$x(t_0 + \Delta t) = 2x(t_0) - x(t_0 - \Delta t) + 2\Delta t^2 \ddot{x}(t_0) + O(h^4) \quad (2-89)$$

則我們可以得到質點的新位置座標，其中 $\ddot{x}(t_0)$ 為質點的加速度，可經由前面量子化學計算中所得的位能微分後產生力場，帶入牛頓方程式得到，接著我們將 2-84 式與 2-86 式相減，則方程式變為

$$x(t_0 + \Delta t) - x(t_0 - \Delta t) = 2\Delta t \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_{t=\Delta t} + O(h^2) \quad (2-90)$$

經過移項整理後我們可以得到速度 $\dot{x}(t_0)$

$$\dot{x}(t_0) = \frac{1}{2\Delta t} x(t_0 + \Delta t) - x(t_0 - \Delta t) + O(h^2) \quad (2-91)$$

此外，若是我們將 2-84 式改寫為

$$x(t_0 + \Delta t) = x(t_0) + \Delta t \left[\dot{x}(t_0) + \frac{1}{2} \Delta t \ddot{x}(t_0) \right] + O(\Delta h^3) \quad (2-92)$$

利用微積分的基本定理，可以得到

$$\dot{x}(t_0) + \frac{1}{2} \Delta t \ddot{x}(t_0) \approx \dot{x} \left(t_0 + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (2-93)$$

帶入上式之後我們可以得到

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

同樣的，利用 $\dot{x}(t_0) - \frac{1}{2} \Delta t \ddot{x}(t_0) \approx \dot{x} \left(t_0 - \frac{\Delta t}{2} \right)$ 與 2-94 式作相減後我們可以得到

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

另一種方法為利用 predictor-corrector methods 來解二階微分方程式

$$\ddot{x} = f(x, \dot{x}, t) \quad (2-96)$$

此種方法也是獲得 $x(t_0 + \Delta t)$ 與 $\dot{x}(t_0 + \Delta t)$ ，但也必須要有一組先前的資料 $x(t_0)$ 與

$\dot{x}(t_0)$ ，會先解出一組粗糙的 predictor 解，接著再帶入 corrector

$$f[x(t_0 + \Delta t), \dot{x}(t_0 + \Delta t), t_0 + \Delta t] = f(t_0 + \Delta t) \quad (2-97)$$

得到我們想要的質點座標及速度。

2.3.7 全配對方法(All-pairs method)

All-pairs method 為計算分子間互相作用的方式之一，其原理是最為簡單但當作用範圍 r_c 比模擬的小格子尺寸還小時卻極度缺乏效率，如圖 5 所示，系統中每一個粒子 i 都需與模擬與空間中所有的其他粒子 j 作用，若系統共有 N 個粒子，則耗費的時間將為 $O(N^2)$ ，另外還有 cell subdivision method 和 neighbor-list method，而後面兩種方法將不贅述。

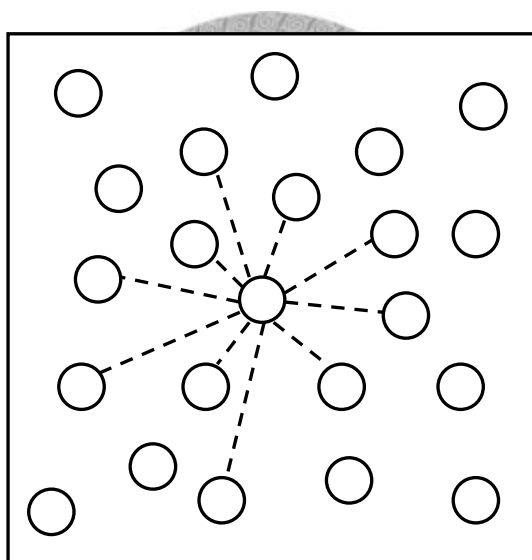


圖 5 All-pairs method-每一個模擬系統中的粒子都必須與空間中所有的粒子作用(不包含粒子本身)。

2.4 分子動力學模擬之平衡性質與動態性質

2.4.1 徑向分佈函數(Radial distribution function)

分子結構(Molecular structure)是指分子在空間中的位置分佈。其可決定一物體之結構特徵，例如流體狀態時，其分子結構特徵即為分子不在固定位置上，因此，決定分子結構上的關係可以得到許多重要參數，可用以了解物質之特性。由於分子作用力的關係，使得每個分子在不同時間點時的位置及速度均不相同，所以當我們要對分子結構加以描述時，須引進平均的概念。有許多方法可有效的量化分子結構，而徑向分佈函數便是其中之一，對於分子的位置加以量化，同時也是最重要也最簡單方便的詮釋方法。徑向分佈函數在液狀物理中扮演一個非常重要的角色，而所有的方程式作用力都由分子與分子間的作用力而來，而徑向分佈函數可進一步加以積分計算得到分子間內能及壓力，且此結果也都相當精確，分子結構在實驗上可由 X-ray 及中子散射實驗得到，實驗可提供樣本以便與模擬比較。

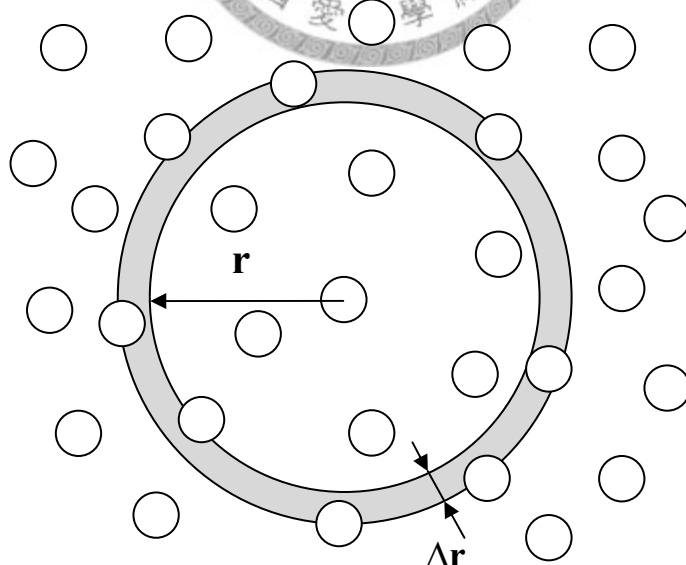


圖 6 徑向分佈函數圖形-此為徑向分佈函數壓為 2D 之圖形，真實模擬為一 3D 之球殼，在球殼中所包含的粒子數與系統的平均密度乘以求殼體積作比值，即為此球殼的徑向分佈函數值。

為了要建構徑向分佈函數，我們首先在模擬系統中挑選一原子做為參考點，以此參考原子為中心， r 為半徑， Δr 為一微小之距離，畫一同心之圓球，使之建構出一球殼為 Δr 之圓球，如圖 6 所示。當然，我們還需要在空間中切割許多這種小區塊，才能完整的了解分子結構的狀態；接下來我們計算在 Δr 區域內共有多少個原子被包含，並記錄每個時間點每個區域內的原子數目，在一段時間後加以平均，此即是徑向分佈函數，其數學式子可寫為

$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r} \quad (2-98)$$

其中， $g(r)$ 為徑向分佈函數的值， $n(r)$ 為球殼內的原子數目， ρ 為整個系統的平均密度，而 $4\pi r^2 \Delta r$ 則是球殼的體積。而其中 $\rho g(r) dr$ 隱含了在 Δr 球殼體積內發現原子的機率。徑向分佈函數的圖形是相對 r 所繪出，由上式可清楚看出，我們將徑向分佈函數的值歸一化，故得到的是一個相對的比值。

徑向分佈函數有幾個重要的特徵將其整理後列如下

- I. 當 r 之距離在短距離時，其值皆為 0，主要之原因在於定義原子的大小，因此他不能再靠近參考原子。
- II. 若觀察徑向分佈函數之圖形，我們可以觀察到數個明顯的峰值，原因是因為在計算量子化學分子間勢能時，可得到一能量最低點，而在此距離下徑向分佈函數的球殼內也得到較多的原子互相排列堆積在一起，因而產生較高的峰值。通常，溫度的不同會導致峰值的寬度大小變化當系統溫度較高時，峰值寬度將會較寬；反之當系統溫度較低時，其峰值將會變得非常窄，這同時也可以說明一物質在氣體、液體及固體的徑向函數特徵，藉由此函數我們可以了解三種不同狀態下物質的分子結構變化。

III. 當 r 之距離為遠距離時，其徑向函數之值為 1，表示此範圍可以描述平均密度。

在徑向分佈函數的實驗中，主要是利用傅立葉轉換(Fourier transformation)來得到 X-ray 或中子散射實驗的結構因子 $S(k)$ ，其數學式可表示為

$$S(k) = 1 + \rho \int g(r) e^{-ik \cdot r} dr \quad (2-99)$$

若是流體為等向流體(Isotropic liquid)，則上式可改寫為

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr \quad (2-100)$$

上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。

在我們模擬的系統中，如水或是甲烷，其氫鍵或是分子間的作用力，將導致分子間的位置重新排列移動，並形成各種不同的分子結構，而結構又可反映出一份材質的特性，舉水為例，水在固體狀態時體積會膨脹，透過分子結構的解釋，我們便可以了解水在凝結時的分子分佈情形，若是加以仔細研究，則許多物質的相變化都可以以分子結構加以詮釋，因此，徑向分佈函數的重要性便不言而喻。徑向分佈函數的重要性質可歸類於下列幾點

1 對於一位能系統，如我們常使用的 Lennard Jones Potential，其徑向分佈函數可用以去計算許多熱力學的量，如能量的差值即可表示為

$$\Delta E_U = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} g(r) u(r) r^2 dr \quad (2-101)$$

而帶入 Lennard Jones Potential 且 $g(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 時為 1，則上式將簡化為

$$\Delta E_U = 8\pi\rho \left(\frac{1}{9r_c^9} - \frac{1}{3r_c^3} \right) \quad (2-102)$$

另外，其他重要數值如壓力等也可由徑向分佈函數得到。

- 2 積分方程式可做為一個分子模型(RDF)的估計理論
- 3 徑向分佈函數所模擬之結果，可與 X-ray 及中子散射實驗的結果加以比較，以達到理論與實驗結合的重要性。

2.4.2 速度自相關函數(Velocity autocorrelation function)

速度自相關函數是一個動態性質的函數，可詮釋自然界中分子系統的動態過程，與徑向分佈函數不同，徑向分佈函數是一個與粒子位置相關的函數，而速度自相關函數則是與粒子速度及時間相關的函數，此兩函數在系統中極為重要，且兩者皆可得到許多物質在固體、液體及氣體狀態下的參數。

要描述速度自相關函數，首先我們要找一個初始的時間點，並且記錄此刻所有粒子的速度分量

$$v_i = v_x(t_0), v_y(t_0), v_z(t_0) \quad (2-103)$$

此時我們可以得到一個初始(時間在 t_0 時)的速度自相關函數，它是一個簡單的純量平均，可寫為

$$C_v(t=t_0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [V_i(t=t_0) \cdot V_i(t=t_0)] \quad (2-104)$$

其中， C_v 為速度自相關函數， N 為系統中粒子的個數，而在一個微小的時間差 Δt 之後，速度自相關函數可寫為

$$C_v(t=t_0+\Delta t)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N[V_i(t=t_0)\cdot V_i(t=t_0+\Delta t)] \quad (2-105)$$

而接下來每個時間點皆可重複相同的步驟，因此我們可以將速度自相關函數寫成下列形式

$$C_v(t=t_0+n\Delta t)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N[V_i(t=t_0)\cdot V_i(t=t_0+n\Delta t)] \quad n=0,1,2,3\cdots \quad (2-106)$$

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勢。

有關速度自相關函數的性質，可以做一些簡單的分析；若是考慮時間在初始時間 t_0 時，有一群各自擁有初速度的粒子，如果假設粒子間無相互作用力，則根據牛頓第一運動定律，每個粒子都會保持相同的初速度運動下去，則速度自相關函數的圖形為一條直線。換而言之，若是我們模擬出的速度自相關函數圖形為一條直線，也就代表模擬系統中粒子間的作用力非常微小。則接下來考慮我們模擬的系統，粒子間有微小的作用力，則速度自相關函數將不同於先前無作用力之假設圖形，經過平均計算之後，可發現速度自相關函數呈現兩種不同的趨勢，一種為簡單的指數衰減，而另一種則會在最低點來回震盪；對於第一種簡單指數衰減的速度自相關函數，通常發生於氣體中，其微小的作用力會漸漸的影響速度使之衰減減小。而另一種形式，通常出現於液體或固體這種高密度的系統，因為其粒子間

互相堆疊得很緊密，而產生的作用力便會相對氣體的作用力要來的強，且也因為結構緊密，粒子的排斥力與吸引力在互相作用，使得原子要逃出原本的位置相較於氣體要困難許多，而產生來回震盪的現象。在固體的模擬系統中，這種現象也特別明顯，速度自相關函數會很明顯的由正到負並在此之間來回循環，但隨著時間的加大，函數仍會隨著時間衰減。而液體的模擬結果也會類似於固體，但由於液體的粒子排列不像固體較為整齊，因此速度自相關函數來回震盪的次數可能相對於固體來的較少。另外，速度自相關函數還可進一步的加以積分而得到擴散係數(Diffusion coefficient)，並與實驗數值加以比較。

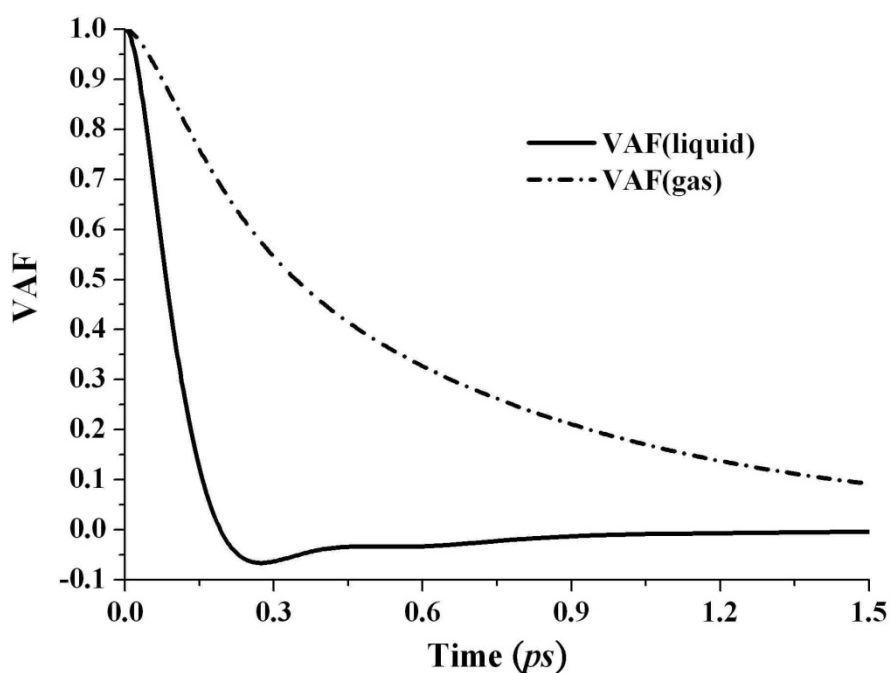


圖 7 速度自相關函數之圖形，可看出液體及氣體的不同狀態所顯示出不同的曲線，固體則震盪更加明顯。

2.4.3 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)

$$J^m(r,t) = \rho(r,t)v(r,t) \quad (2-107)$$

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，接著我們定義體電流密度(Volume current density)

$$Q(t) \equiv \int_v \rho_Q(r,t) dr \quad (2-108)$$

而對於上式微分後我們可以得到

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \int_v \frac{d}{dt} \rho_Q(r,t) dr \quad (2-109)$$

而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

$$\frac{dQ(t)}{dt} = - \int_s J^Q(r,t) \cdot ds \quad (2-110)$$

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

$$\int_s J^Q(r,t) \cdot ds = \int_v \nabla \cdot J^Q(r,t) dr \quad (2-111)$$


因此代換後我們可以得到

$$\frac{dQ(t)}{dt} = -\int_V \nabla \cdot \mathbf{J}^Q(r, t) dr \quad (2-112)$$

再與 2-109 式比較後我們可以得到

$$\frac{d}{dt} \rho_Q(r, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}^Q(r, t) \quad (2-113)$$

假設沒有對流與密度梯度，則質量流可正比於密度梯度，則



The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem. It features a central design with two stylized figures holding hands, surrounded by a wreath. The emblem is encircled by the university's name in Chinese characters: '清華大學' at the top and '愛國愛學勵品' at the bottom.

$$\rho(r, t) v(r, t) = -D \bar{\nabla} \rho(r, t) \quad (2-114)$$

若將此式帶入 2-107 式，則我們可以得到

$$\mathbf{J}^Q(r, t) = -D \bar{\nabla} \rho(r, t) \quad (2-115)$$

上式稱為 Fick's law，再將此式帶入 2-113 式，則我們可以得到

$$\frac{d\rho(r, t)}{dt} = D \nabla^2 \rho(r, t) \quad (2-116)$$

且在動力學的模擬中，我們假設密度為

$$\rho(r, t) = \sum_i^N \delta(r - r_i(t)) \quad (2-117)$$

所以擴散係數 D 可寫成

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_i^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \right\rangle \quad (2-118)$$

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

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \left\langle \sum_i^N v_i(t) \cdot v_i(0) \right\rangle dt \quad (2-119)$$

由上式可看出，我們只要給定速度即可求出擴散係數，而不用給定邊界條件，此外，擴散係數的不定性主要來自量子化學計算中強烈的排斥力項，而非在計算微分方程式時所產生的數值上的截斷誤差(truncation error)。

擴散係數的物理意義即為單位體積內粒子通過的數目，且任何狀態的物質都會發生擴散現象，而其擴散的速度不同便是因為分子間作用力所造成。如先前所言，不同狀態的物質皆會發生擴散效應，其中以氣體擴散最為迅速，因此氣體的擴散可在很短的時間內移動很長的一段距離；液體的擴散速率較氣體為慢，而固體的擴散係數又較液體慢上許多，而一般日常生活上最容易觀察的擴散現象大多出現在液體上，固體的擴散則最不容易觀察。因為擴散係數與速度有關，而速度又與分子間作用力有關，最後我們可以發現擴散係數與溫度相關，這也與我們平日的物理現象相同，當同一密度的物體，其溫度越高，而擴散係數也相對的越大。因此，藉由擴散係數，我們可以觀察物質的狀態處於固體、液體或氣體，也可比較得知同一狀態下溫度高低的的不同。

第三章

計算方法與 4 Sites 擬合

3.1 量子力學計算方法

甲烷分子與矽烷分子間的交換排斥作用可由 HF 計算而得。另外，現今 correlation-corrected method 大多使用 Møller-Plesset perturbation theory 及 Coupled cluster method，電子相關能量的計算與 correlation-corrected method 的等級，基底的大小有較大的關係。由於基底對電子相關能量影響頗大，我們選取了數個不同基底數的基底加以計算及研究，包括 Slater-type orbitals(STO-nG)(n=3)[43] 以及 Krishnan 等人所引進之基底(6-311GSS、6-311++G(2df, 2pd)、6-311++G(3df, 3pd))[44] 與 Dunning's correlation consistent 的基底(aug-cc-pVXZ)(X=D, T, Q)[45]，這些基底都已加上 BSSE 作為修正以達到較精準之計算結果，BSSE 是由 Boys 與 Bernardi 等人使用 counterpoise(CP)的計算方法得到[46]，MP2 的基底極限計算主要由 Helgaker et al.[47]及 Feller[48]加上基於 Lagrangian formula 的數值得到[49]。

HF、MP2 和 DFT 的計算結果全都由 Gaussian03 套裝軟體[50]計算得到，我們固定碳-矽之間的距離並讓他自由轉動計算，接著取樣點每部曲 0.1Å，碳-矽之間的分離距離由 3Å 增加至 9Å，所以總共有 61 個取樣點。

3.2 4 sites-模型

在分子動力學的系統中，我們需要利用量子化學計算的位能曲線加以帶入，而得到動力學中一最基本的參數-作用力，因此，我們需要對已得的量子化學計算進行擬合，進而得到我們動力學模擬所需要的參數。

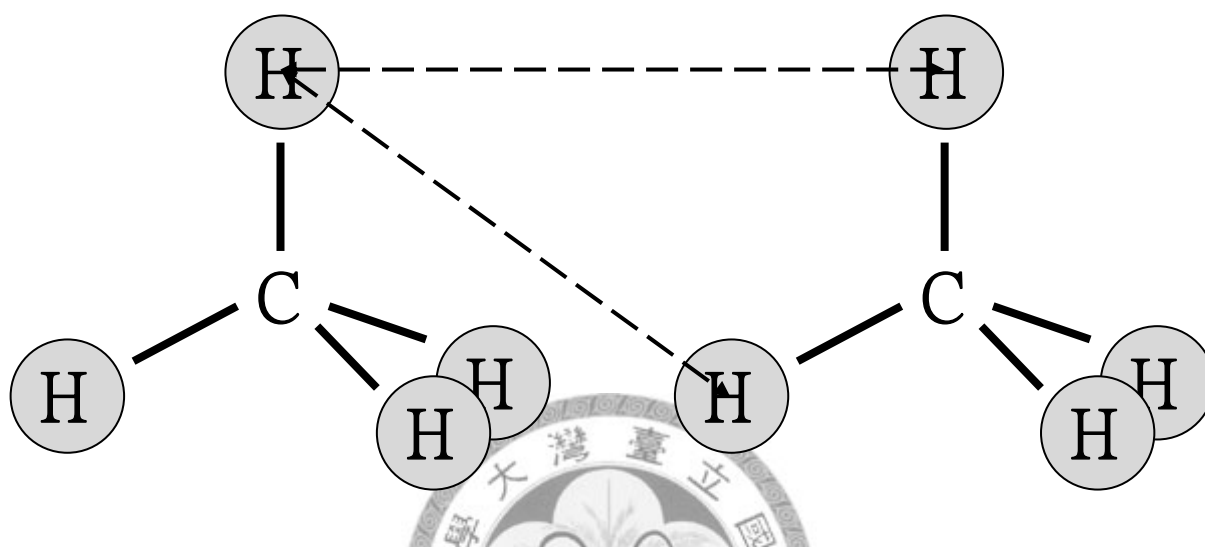


圖 8 4 sites 模型-在 4 sites 模型中只有周圍的四個氫(H)有參與計算。

我們使用 Gaussian 03 計算甲烷間[51]及甲烷-矽烷間的勢能，4 sites 模型的意義是利用甲烷分子周圍的四個氫架構出一分子模型，不考慮中心的碳原子，如圖 8 所示，若是與原本的甲烷分子比較可明顯看出其差別，而其中我們使用的擬合公式為 Lennard-Jones potential 方程式，可表示為

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3-1)$$

上式中，我們需要擬合的參數為 ϵ 及 σ ，而 r_{ij} 為模型中粒子間的距離，因此若是以 4 sites 模型加以架構甲烷雙體模型，則我們可以得到總共 16 個氫-氫之間的距離，而總能量也就是我們得到 16 條 Lennard-Jones potential 的總和，利用

此模式去擬合甲烷中的H構型，我們可以得到之兩參數為 ε 及 σ ，接下來我們將此兩參數代入其他的構型加以驗證是否能夠重新建構其他構型，如圖 14 所示，由於以 H 構型之參數帶入其他構型建構必定有些誤差，因此我們做了數值上的調整，以手動調整係數的方式加以最佳化，希望能夠達到將參數帶入其他構型建構時，在平衡鍵長、束縛能等等能夠達到一定程度的擬合，進而帶入分子動力學模擬計算時，能夠達到與實驗數值相近的模擬結果。調整的係數分別為 $\varepsilon=0.052$ 至 0.06 ，每隔 0.002 作調整，而 $\sigma=2.67$ 至 2.75 ，每隔 0.04 作調整，因此我們將所有構型的平衡鍵長及束縛能以方均根的形式加以整理，以決定最佳的參數，並帶入分子動力學模擬加以計算。而方均根的代表式為

$$\text{能量方均根值} = \sqrt{\sum_i [E_i^b - E_i^{ab}]^2}$$

$$\text{鍵長方均根值} = \sqrt{\sum_i [\sigma_i^b - \sigma_i^{ab}]^2}$$

其中 E_i^b 為不同方位模擬的能量最低值， E_i^{ab} 為不同方位的量子化學計算最低值， σ_i^b 為不同方位模擬的鍵長， σ_i^{ab} 為不同方位的量子化學計算的鍵長。

	$\sigma=2.67$	$\sigma=2.71$	$\sigma=2.75$
$\varepsilon=0.06$	0.202243	0.210709	0.214724
$\varepsilon=0.058$	0.186332	0.191525	0.193576
$\varepsilon=0.056$	0.178458	0.179911	0.179733
$\varepsilon=0.054$	0.179678	0.177374	0.174936
$\varepsilon=0.052$	0.189817	0.18429	0.179911

Table. 1 所有構型之束縛能方均根總和，在不同的鍵長及能量參數下之結果。其中，鍵長的單位為 \AA ，束縛能的單位為 kcal/mol 。

$\sigma = 2.67$	$\sigma = 2.71$	$\sigma = 2.75$
0.485708	0.519758	0.559076

Table. 2 所有構型之平衡鍵長方均根總和，在不同的鍵長(A)參數下。

Table. 1 為能量的方均根圖，將所有的建構構型與量子化學之 *ab initio* 計算結果取方均根後總和，在不同的 ε 及 σ 參數下的計算結果，由表可看出當 $\varepsilon = 0.054$ 時有能量的方均根最低值。另外，Table. 2 為所有構型之平衡鍵長方均根總和表，可看出雖然 $\sigma = 2.75$ 時有能量的方均根總合最低值，但鍵長的方均根總和相對於 $\sigma = 2.73$ 時還有一段距離，因此我們將這些參數帶入分子動力學中模擬加以比較，再配合擬合之圖形找出最適合帶入分子動力學中模擬的參數。

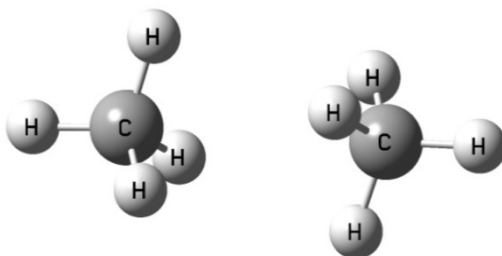


圖 9 甲烷-甲烷二聚體之 H 構型示意圖

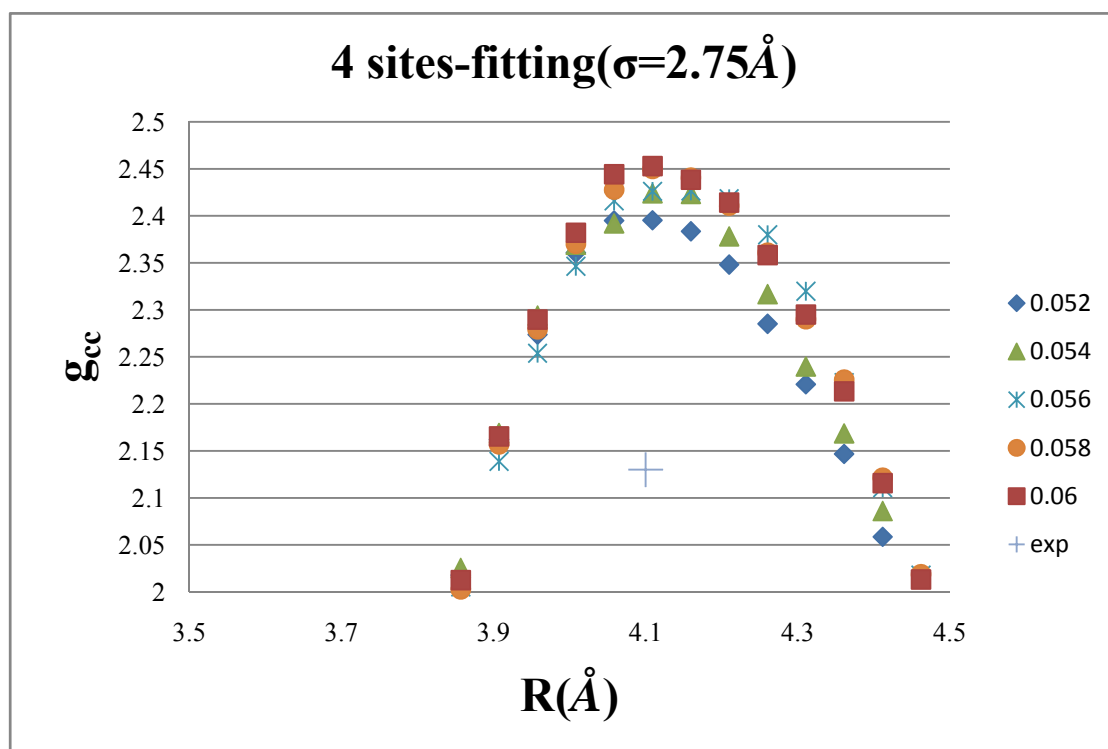


圖 10 調整參數之圖形，在 2.75Å 鍵長下調整不同的能量，得出之徑向分佈函數與實驗之圖，並與 4 sites 之重建構型圖同時觀察調整。

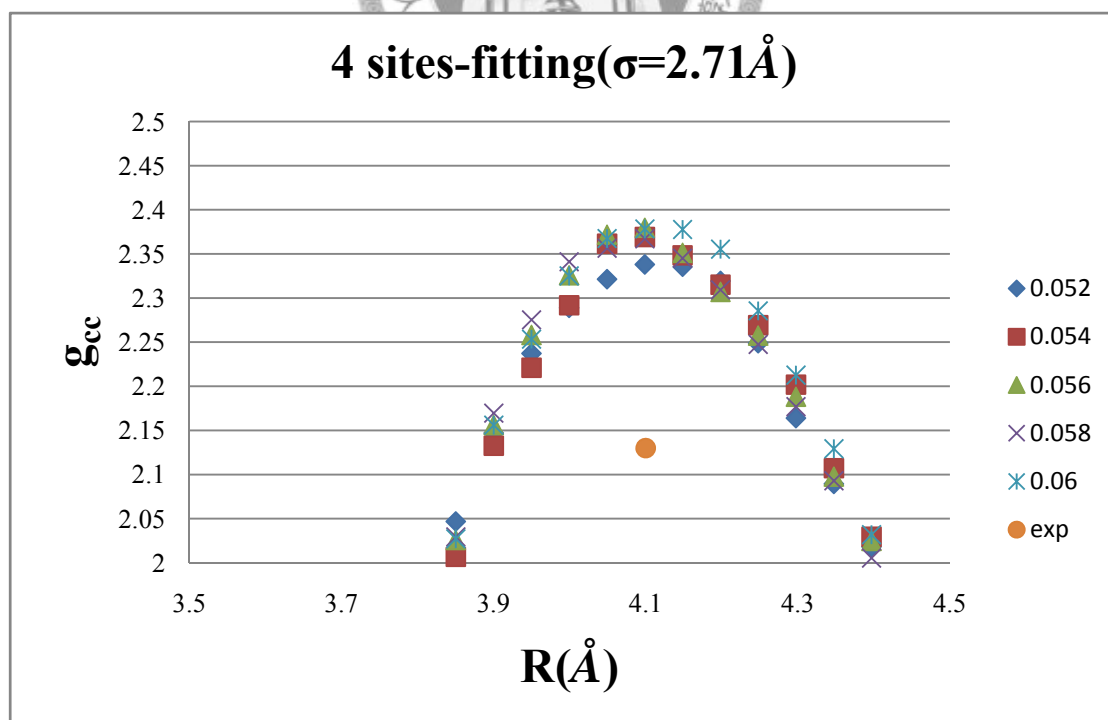


圖 11 調整參數之圖形，在 2.71Å 鍵長下調整不同的能量，得出之徑向分佈函數與實驗之圖，並與 4 sites 之重建構型圖同時觀察調整。

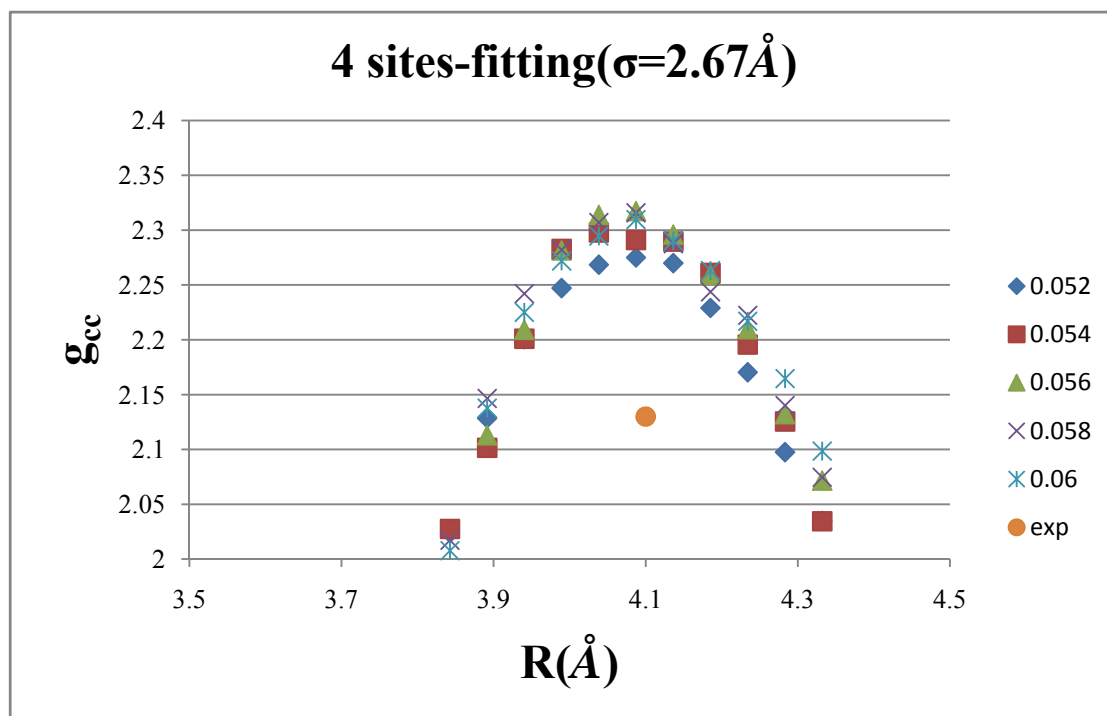


圖 12 調整參數之圖形，在 2.67Å 鍵長下調整不同的能量，得出之徑向分佈函數與實驗之圖，並與 4 sites 之重建構型圖同時觀察調整。

由參數的調整圖可發現，當我們將鍵長縮小時，其徑向分佈函數會慢慢的趨近於實驗值，但其峰值的位置也會逐漸縮小，慢慢的偏移實驗峰值的位置，同時在 4 sites-擬合的構型重建上也會產生平衡鍵長改變的效果，因此，將徑向分佈函數峰值高度及位置擬合的參數最佳化以帶入分子動力學後續模擬，需要多個數據的調整結果加以比較。經過我們的參數調整及比較後，選定 $\sigma=2.67\text{\AA}$ 及 $\varepsilon=0.054\text{kcal/mol}$ 為調整的最佳參數，在徑向分佈函數及 4 sites - 擬合上均達到一定程度的精準度，而之後的分子動力學模擬便是使用此參數帶入加以計算。

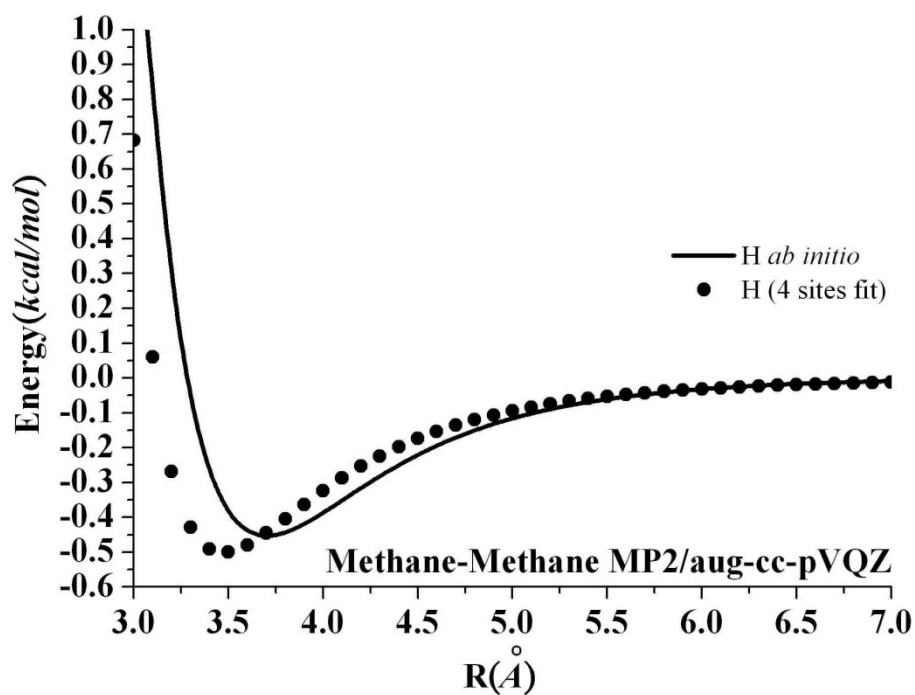


圖 13 甲烷-甲烷 4 sites 模型之擬合結果，其中 $\sigma = 2.67\text{\AA}$ ， $\epsilon = 0.054(\text{kcal/mol})$

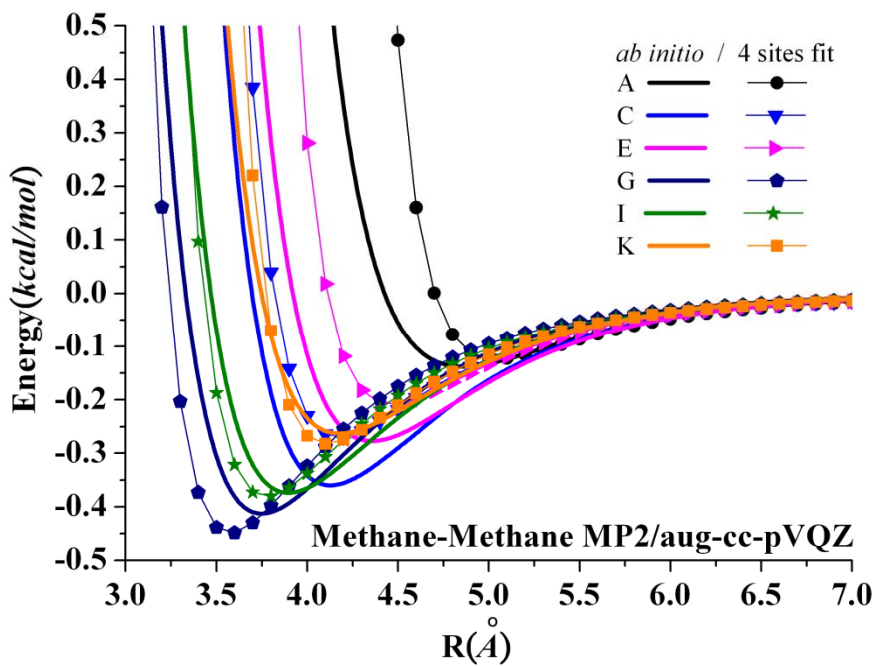


圖 14 使用甲烷以 4 sites 模型擬合出之參數，經過調整後，帶入其他方位加以重新建構之圖形，並與量子化學計算之結果加以比較。

甲烷-矽烷分子二聚體也可以使用相同的方式，擬合能量最低的構型後帶入其他方向加以重新建構，而使用 4 sites 模型擬合出的參數為 $\epsilon = 0.07887(kcal/mol)$ ， $\sigma = 2.85925\text{\AA}$ ，圖 17 便是將此兩參數帶入其他構型重建的結果。

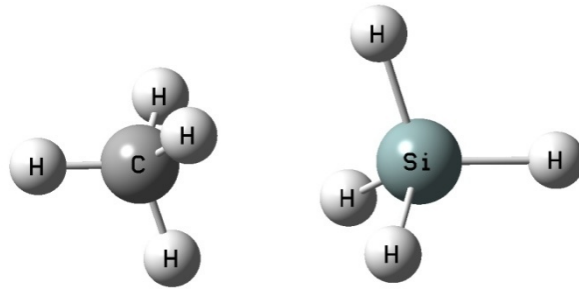


圖 15 甲烷-矽烷二聚體之 H 構型示意圖

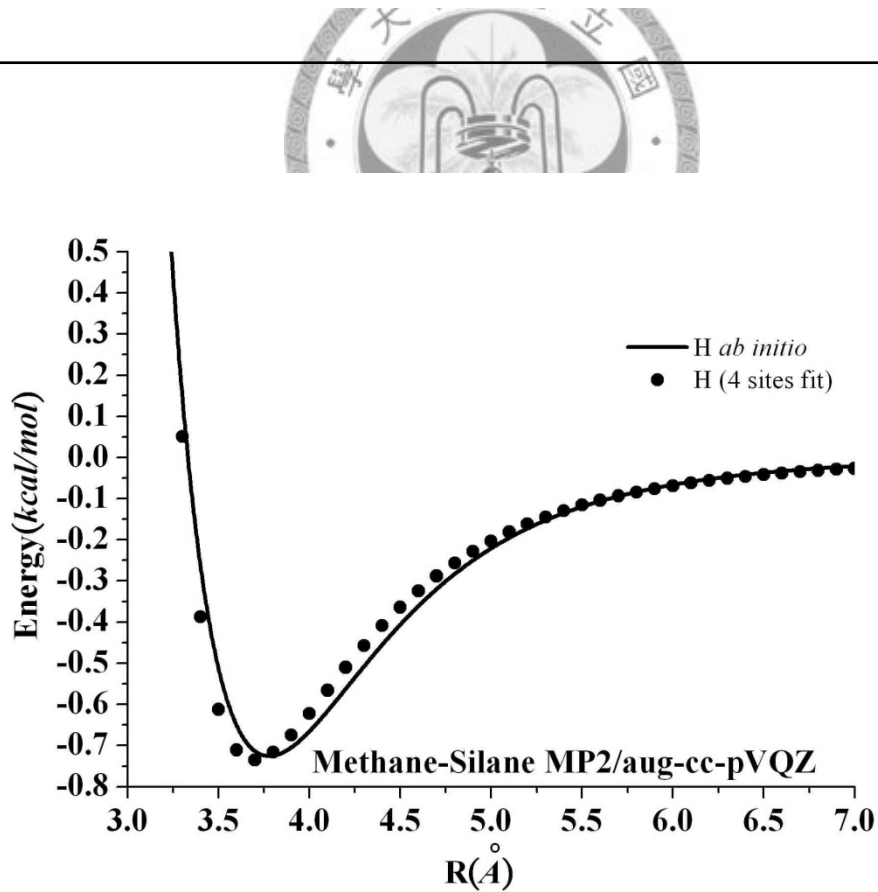


圖 16 甲烷-矽烷 4 sites 模型之擬合結果

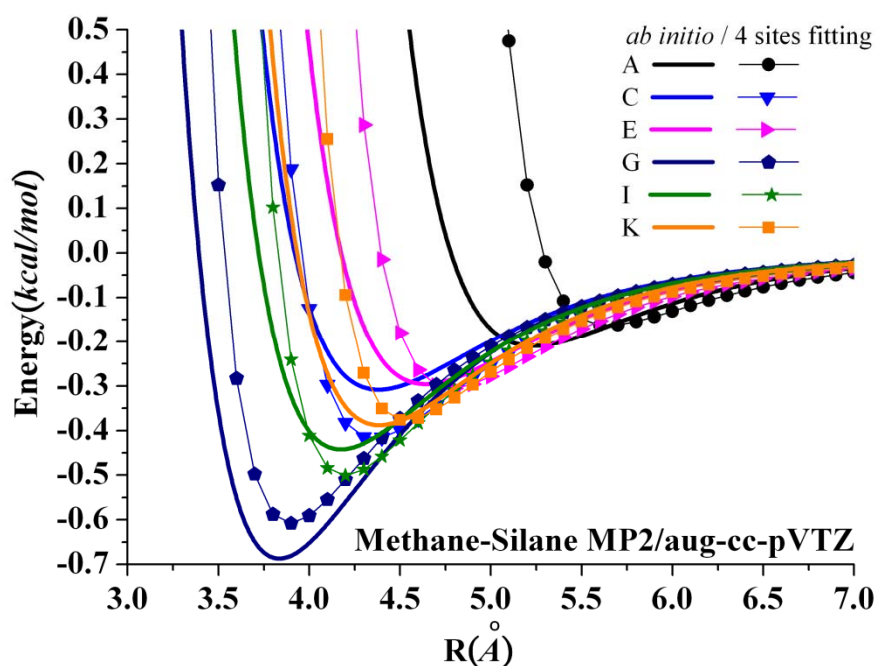


圖 17 使用甲烷-矽烷以 4 sites 模型擬合出之參數，帶入其他方位加以重新建構之圖形。

我們使用 4 sites 模型來模擬甲烷在溫度為 150K，密度為 $0.449\text{g}/\text{cm}^3$ 下之分子動力學計算，初始架構為面心力方格子(FCC)，模擬的系統粒子數為 256 個甲烷分子，模擬 1000000 個時步，每 1000 步做一次溫度微調，整個系統在 20ps 後確認為平衡，而另外的 200ps 用於檔案的蒐集計算。截斷半徑(cut-off radius)設定為所模擬之方格尺寸長度之半，使用的 $\Delta t = 0.00044317(\epsilon/m\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} = 10^{-15}$ (sec)，其中 $(\epsilon/m\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} = 2.26 \times 10^{-12}$ (sec)，利用上述的模擬參數進行分子動力學計算，討論其平衡性質，動態性質及擴散係數，並與實驗數值加以比較。接著模擬甲烷的氣化曲線即溶化曲線，觀察其平衡性質，動態性質及擴散係數之變化。

第四章

計算結果與模擬結果

PART I 量子力學部分

4.1 甲烷-矽烷二聚體的計算結果

在計算甲烷-矽烷二聚體分子間作用力時，我們發現某些構型在中心原子交換後，其勢能曲線將會出現改變，原因是來自於甲烷-矽烷的在某些構型的不對稱性，這是在計算甲烷二聚體分子或是矽烷二聚體分子不會出現的現象，如圖 18 所示，左半邊的是原本計算量子化學時所使用的 C 構型，而右半邊為改變兩二聚體中心原子後的 C* 構型，而我們可以從圖 19 中看出其量子化學計算的差別。

在我們所計算的所有構型中，共有 6 個構型出現不對稱的現象，因此，在我們的 HF 及 MP2 計算結果中便另外加入了此 6 種構型之計算的結果，並與中心原子未調換前的構型之計算結果加以比較並討論。

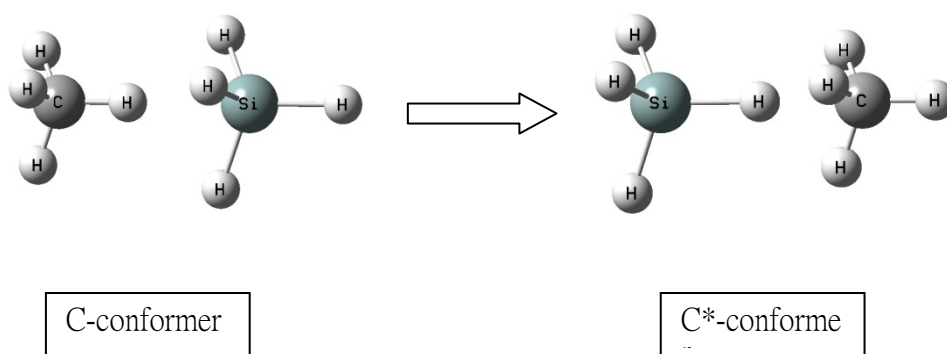


圖 18 將 C 構型之中心原子調換構型示意圖，左方為原本之 C 構型，右方為改變後之 C* 構型。

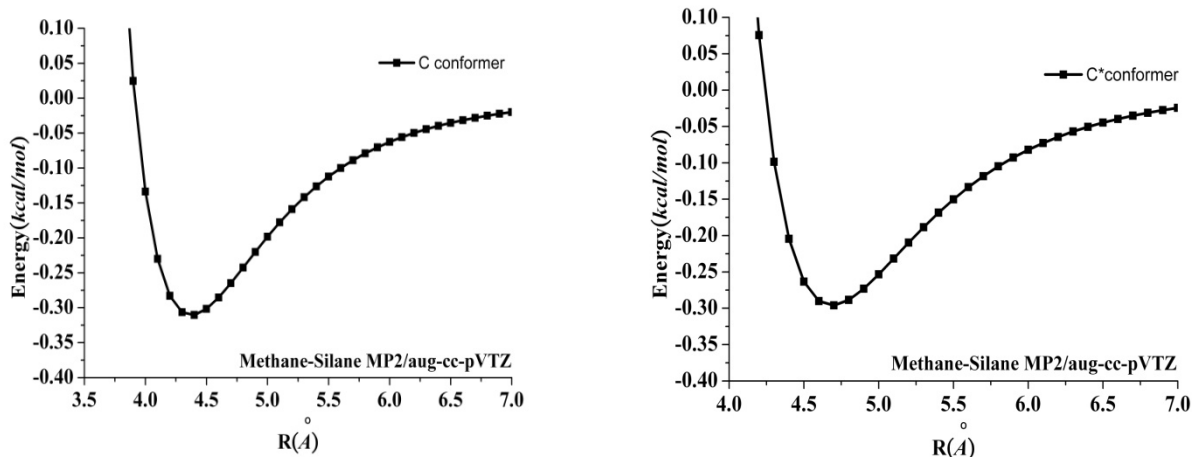


圖 19 C 構型與 C* 構型之勢能圖-左方為 C 構型，右方為 C* 構型，由勢能圖可看出兩者之 binding energy 及 bond length 皆不同。



4.1.1 甲烷-矽烷二聚體 HF 計算結果

我們使用 Gaussian 03 套裝軟體進行量子化學計算，使用 HF 計算了所有構型下的數個不同基底，且均以 BSSE 加以修正，如圖 20 所示，我們使用 aug-cc-pVQZ 基底，將所有構型放置於一張圖形內，由圖中可看出，所有構型的 HF 計算幾乎都只產生排斥位能，除了 G、H 構型，這是因為較弱的電磁作用力所造成。在近距離處，強排斥力控制了微來自電磁力與感應吸引力的轉換。圖 21 是就單一個構型所有基底計算之圖形，由圖中可看出，所有基底的 HF 計算，在此構型下皆產生排斥位能。對所有的構型來說，以肉眼觀察 HF 之圖形，除了 A、B 構型之外，只要 3-21G** 的基底被計算，基本上已經完成收斂，而 A、B 構型也在 6-31G** 基底被計算之後達到收斂，為了驗證我們的推論，我們將所有的

構型之所有 HF 計算加以量化來觀察其收斂性值，如圖 22 所示，我們發現在基底數為 350 後之 delta 才呈現平緩收斂且不再變化，而其基底數所對應之基底為 cc-pVQZ，因此，使用量化圖形才可較精準的觀測 HF 之收斂位置。我們使用白金漢(Buckingham)函數來重新模擬 HF 之計算結果，其方程式為

$$V_{HF}(R) = Ae^{-\alpha R} \quad (4-1)$$

其中，R 為甲烷-矽烷分子二聚體碳-碳之間的距離，A 及 α 為 fitting 之參數，其結果如 Table. 3 所示。

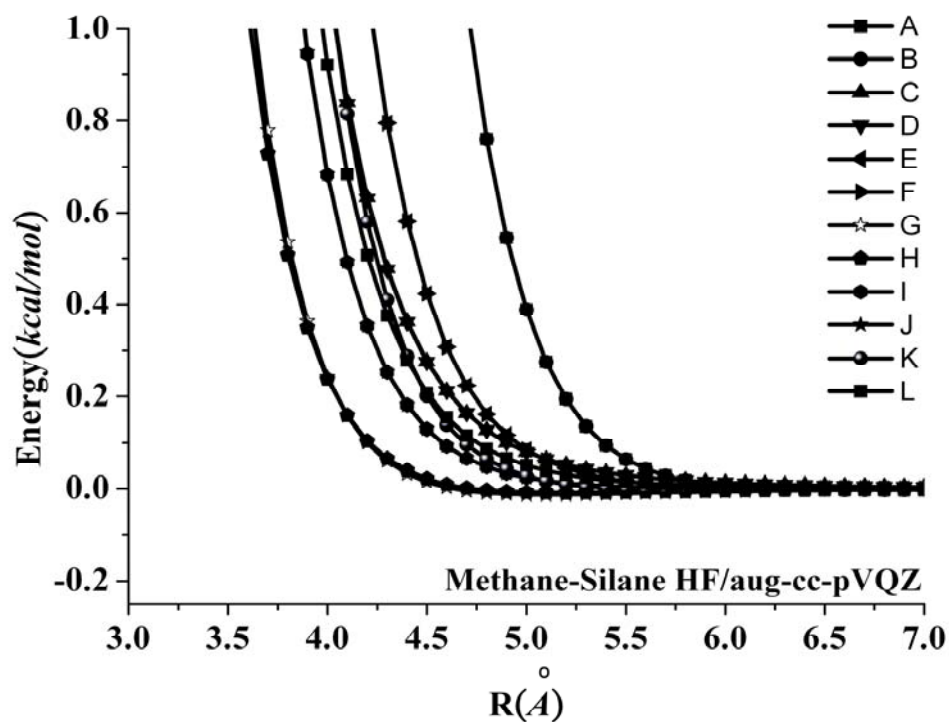


圖 20 甲烷-矽烷之 12 個構型 HF 計算結果

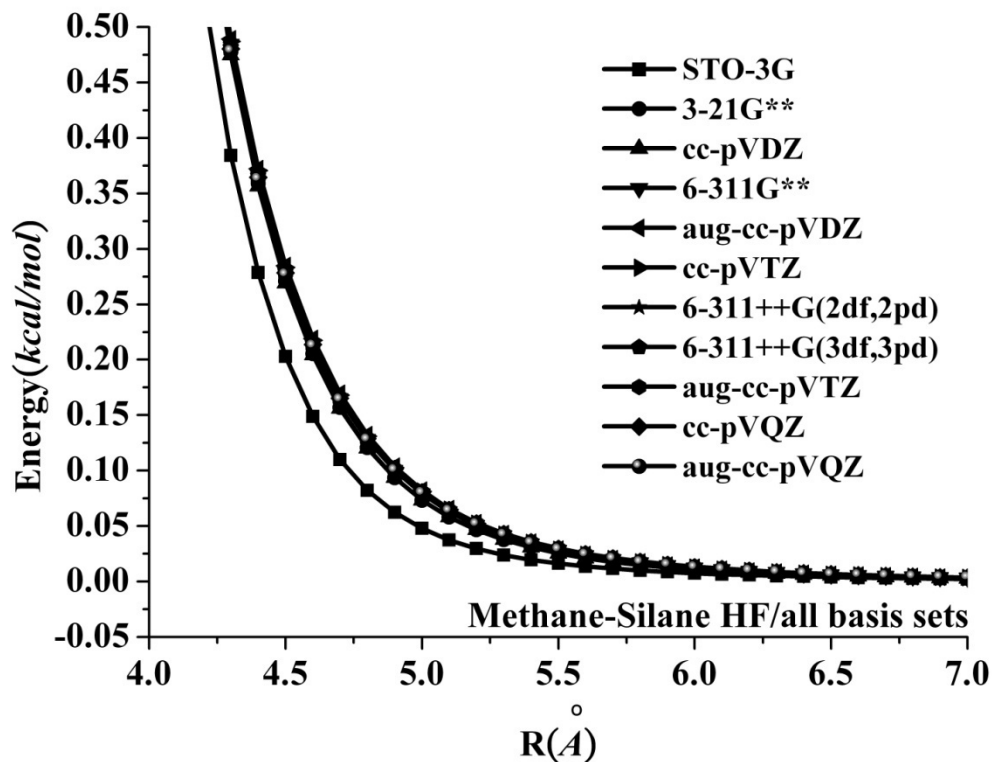


圖 21 甲烷-矽烷之 HF 計算結果單一構型下可發現所有基底都產生排斥位能，目測觀察圖形可知除了 STO-3G 基底之外，其餘幾乎都已達到收斂。

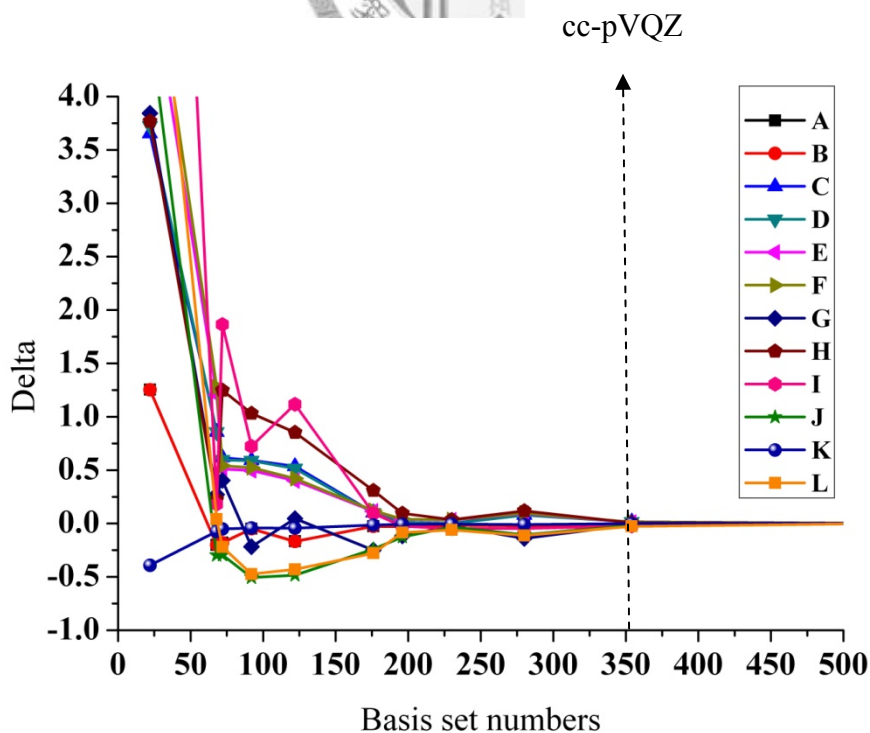


圖 22 HF 之量化圖形，橫軸為基底數，縱軸為 Δ ，可看出 HF 之收斂較肉眼觀察遠，約在基底數為 350 左右，其所對應之基底為 cc-pVQZ。

為了求得基底極限，我們使用白金漢(Buckingham)函數來重新建構 HF 計算結果之曲線，對應不同的構型將會有不同的基底極限，而將 HF 量化之公式可寫為

$$\Delta_j = \frac{\sqrt{\sum_i [E_j^B(R_i) - E_j^{BSL}(R_i)]^2}}{\Delta_j^{\max-BSN}} \quad (4-2)$$

其中， Δ 為量化之無因次參數， E_j^B 為能量， E_j^{BSL} 則為極限基底能量。

另外，對於非對稱的構型，我們也將其 HF 圖形加以比較，如圖 23 所示，調換非對稱構型之中心原子會對排斥位能產生改變，進而影響 MP2 之分子間內能圖形。

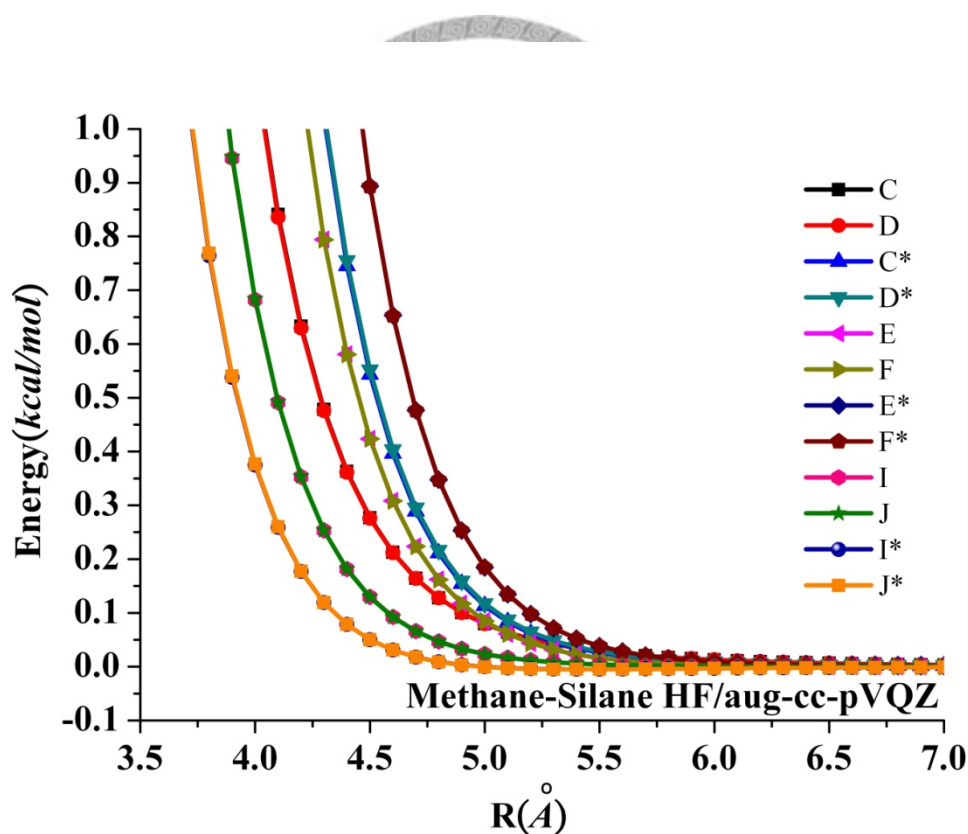


圖 23 非對稱構型改變中心原子位置後之 HF 圖形，與原本未改變之構型加以比較。

4.1.2 甲烷-矽烷二聚體 MP2 計算結果

甲烷-矽烷的 MP2 計算結果如圖 24 所示，其計算結果幾乎與甲烷-甲烷及矽烷-矽烷的計算結果相同，可發現圖上出現明顯的最低能量與遠端的吸引位能，MP2 與 HF 的計算結果不同，其原因就在於波函數計算中的相關修正量，因為 HF 不包含此修正量，因此，其相關修正量變成為了 MP2 計算中吸引力的來源。在所有的 MP2 計算中，均加入了 BSSE 的相關修正量，由先前的甲烷[51]及矽烷[52]計算中可發現加入 BSSE 修正量對於基底計算增大時，會產生系統性的收斂，而未加入修正量的計算則無法系統性的收斂，因此在我們的 MP2 計算中加入 BSSE 的修正量為必要的，特別是在小基底的計算。

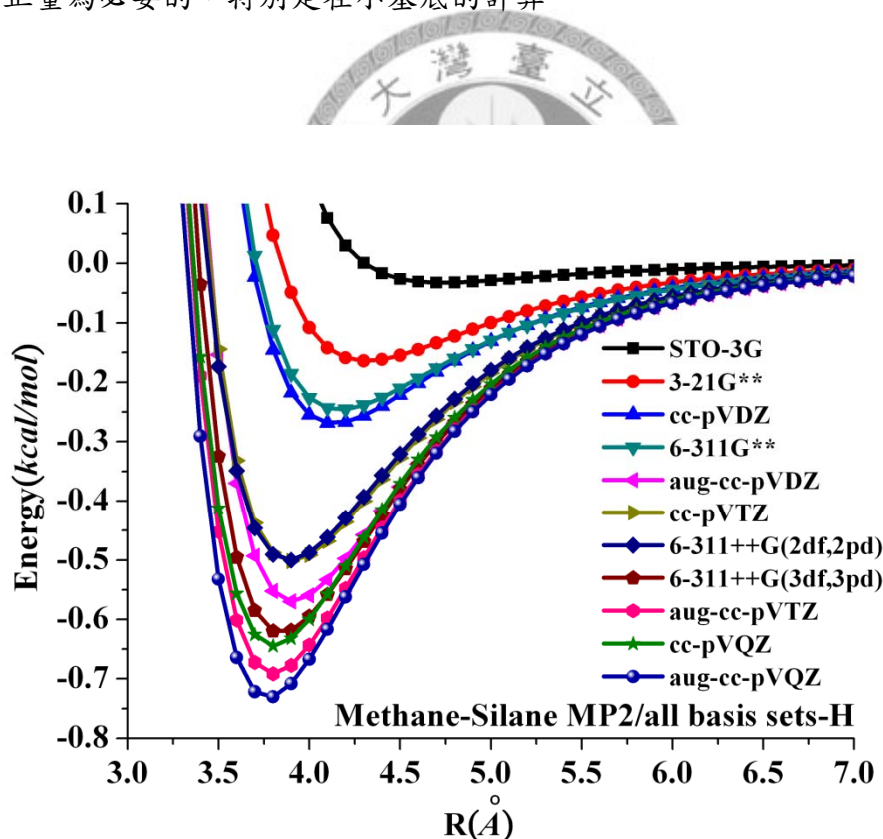


圖 24 甲烷-矽烷的 MP2 計算結果-MP2 的計算結果呈現了平衡鍵長，束縛能及鍵進行為，圖中所有的基底都已加入 BSSE 修正量，因此可看出隨著基底數的增大，曲線呈現系統性的收斂行為。

我們使用四種不同的方式計算基底極限，分別為 Feller、Martin[53]、Helgaker 及 Numerical，其數學式子可表示為

Feller:

$$E = a + b * \exp^{-cX} \quad (X=2, 3, 4, \dots) \quad (4-3)$$

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

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

Martin:

$$E_{\infty} = \frac{(X+3/2)^4 E_{X+1}^{HF+cor} - (X+1/2)^4 E_X^{HF+cor}}{(X+3/2)^4 - (X+1/2)^4} \quad (X=2, 3, 4, \dots) \quad (4-5)$$

Helgaker:

$$E = a + b * X^{-3} \quad (X=2, 3, 4, \dots) \quad (4-6)$$

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

$$E_{\infty} = \frac{E_2 * 2^3 - E_3 * 3^3}{2^3 - 3^3} \quad (4-7)$$

Numerical:

$$E_{\infty} = \frac{(x-x_2)*(x-x_3)*E_1}{(x_1-x_2)*(x_1-x_3)} + \frac{(x-x_1)*(x-x_3)*E_2}{(x_2-x_1)*(x_2-x_3)} + \frac{(x-x_1)*(x-x_2)*E_3}{(x_3-x_1)*(x_3-x_2)}$$

$$(x = 1/\text{number of basis functions}, E_n = \text{binding energy}) \quad (4-8)$$

而使用帶入計算的基底為 aug-cc-pVXZ(X=D、T、Q)，進而為對勢能曲線的每一點都取基底極限並與最大基底的勢能曲線相比較，如圖 25 所示，可看出不同的基底極限方法產生的極限束縛能皆差距不大。

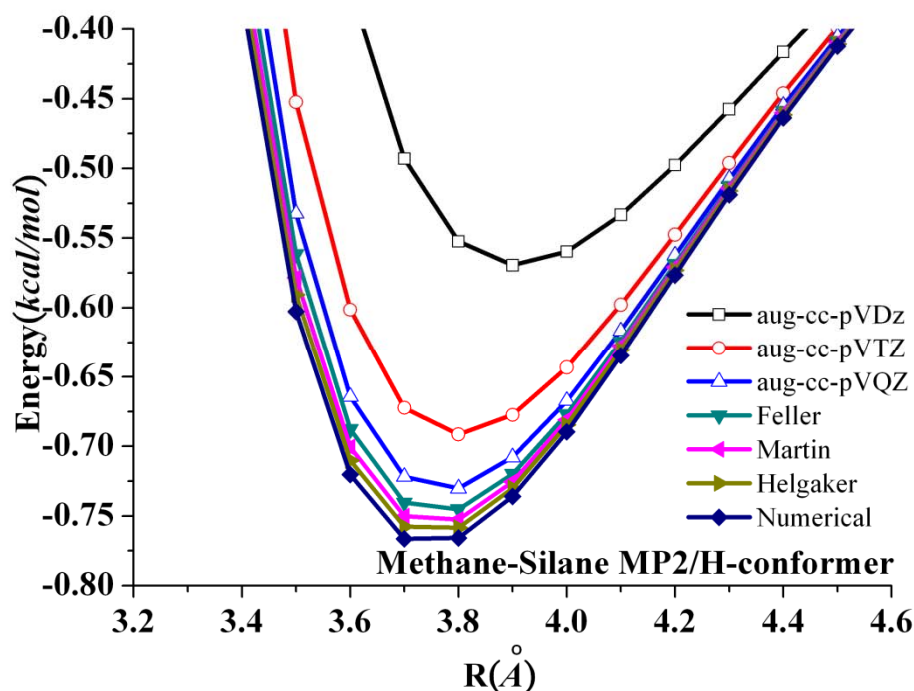


圖 25 使用不同的基底極限方法之圖形，對於勢能曲線的每一點都取其基底極限值並與 *ab initio* 值並列作圖。

此外，我們將 MP2 所計算的 12 個方位量子化學計算作比較，如圖 26 所示，由圖中可看出在量子化學計算中產生最低能量的構型為 G 及 H，平衡鍵長也最近，而 A 構型產生的束縛能量最小且平衡鍵長較遠，A、B 構型上的相似會產生非常相近的位能曲線，且同樣的現象會出現在其他相似的構型上，如同 C、D 等等。

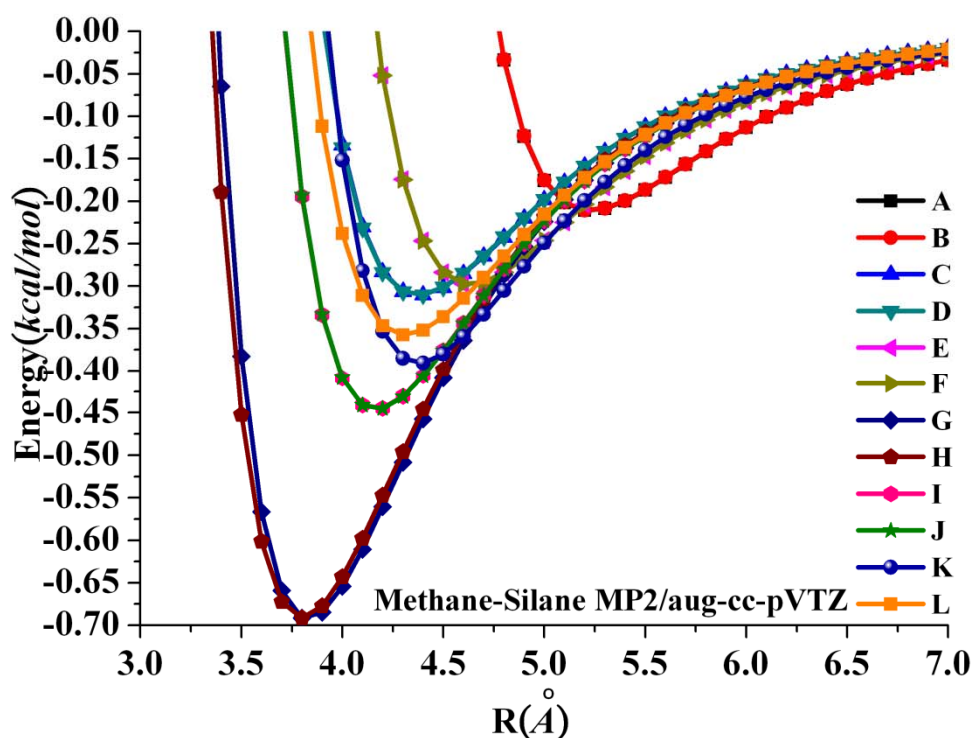


圖 26 MP2 之 12 個構型圖-MP2 對於 12 個構型會產生不同的勢能曲線，G、H 構型可產生束縛能最低的能量曲線。

從 Table. 3 中觀察可發現，BSSE 的計算結果顯得相當重要，基底 ST0-3G 產生非常小的束縛能，在 Pople's 的基底中加上了極化函數(Polarization function)與增大擴散函數(Diffusion function)可使得計算更加精確。基底 cc-pVDZ 和 cc-pVTZ 低估了束縛能，因此需要基底 cc-pVQZ 的計算來提高精確性，而由表中及圖中可發現，擴散函數對計算束縛能有明顯的幫助，基底 cc-pVTZ 低估束縛能約 35%，而 aug-cc-pVTZ 則低估約 10%。對於小基底來說，極化函數對於能量的計算並沒有顯著的幫助，換句話說，擴散函數比極化函數來的重要，舉例來說，aug-cc-pVDZ 的能量相當接近基底 6-311++G(3df, 3pd)和 cc-pVQZ 的計算結果。若擴散函數加上極化函數一起計算的話，其結果會更加精確，舉例來說，6-311G** 低估 70%，而 6-311++G(3df, 3pd)只低估了 19%，因此，在計算中加上這些函數將會改善計算結果。上述的百分比皆與數值基底極限做比較。

在 Table.3 中，還呈現了平衡鍵長、束縛能與漸進行為， R_0 為位能為 0 之位置，由計算結果正負交替時內差所得，平衡鍵長 R_m 、束縛能 E_b 與分子間振動頻率 ω 可由基底 aug-cc-pVXZ(X=D, T, Q)計算結果透過二次方程式所得。

對於甲烷-矽烷的非對稱構型，我們同樣進行了不同基底的 MP2 計算，並與未改變前的構型加以比較，如圖 27 所示

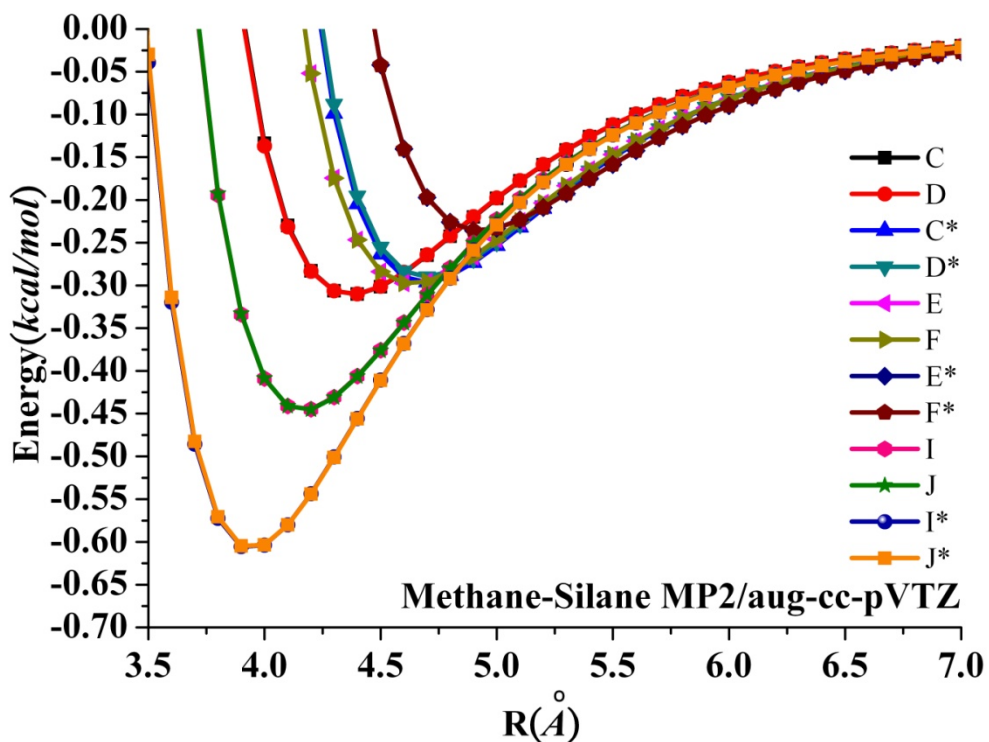



圖 27 甲烷-矽烷非對稱構型 MP2 計算-比較改變前後的非對稱構型計算，可發現改變其構型對勢能曲線的平衡鍵長、束縛能皆有相當的影響。

由圖 27 可發現非對稱構型改變在中心原子位置後的量子化學計算中，C、D、E 及 F 構型的束縛能變高而平衡鍵長也變大，而 I、J 構型則束縛能變低而平衡鍵長變小，在束縛能方面與 HF 非對稱構型的排斥力轉變也有類似的情形。

4.1.3 甲烷-矽烷二聚體 DFT 計算結果

我們使用 8 個 exchange(B88[54], MPW[55], PBE[56], PW91[57], TPSS[58], Slater[59], HCTH[60], XAlpha[61])、9 個 correlation(TPSS[58], PBE[56], PW91[57], P86[62], HCTH[60], VWN5[63], PL[64], VWN[63], LYP[65]) 的 functional 來計算甲烷-矽烷的能量。並在兩種不同的基底下加以計算, Table. 4~7 中呈現了兩種不同的基底下, 72 個 exchange-correlation 組合的鍵長及能量, 可觀察出大約由左上向右下遞減, 比較 MP2 的計算結果可發現對於 6311++G(3df, 3pd)基底下, PBEP86 及 PBELYP 計算的結果較接近 MP2 的計算結果, 而在 aug-cc-pVTZ 基底下則是 PBEP86 較接近 MP2 的計算結果。

4.1.4 混合理論模擬結果



我們使用一種理論公式及三種經驗公式加以模擬甲烷-矽烷之混合理論勢能參數圖形, 圖 28 可看出在 I 構型下, 混合理論可產生良好的擬合結果, 同樣的在 E、F 及 J 構型下也可產生較好的結果, 但在其他構型下所產生的勢能圖形卻與 *ab initio* 計算結果有所差異, 如圖 29 所示, 可見分子系統的幾何構型及電磁力原子系統來的複雜許多, 即使是非極性的分子也需要加以考慮許多不同的條件才可驗證混合理論在分子雙體的適用性。

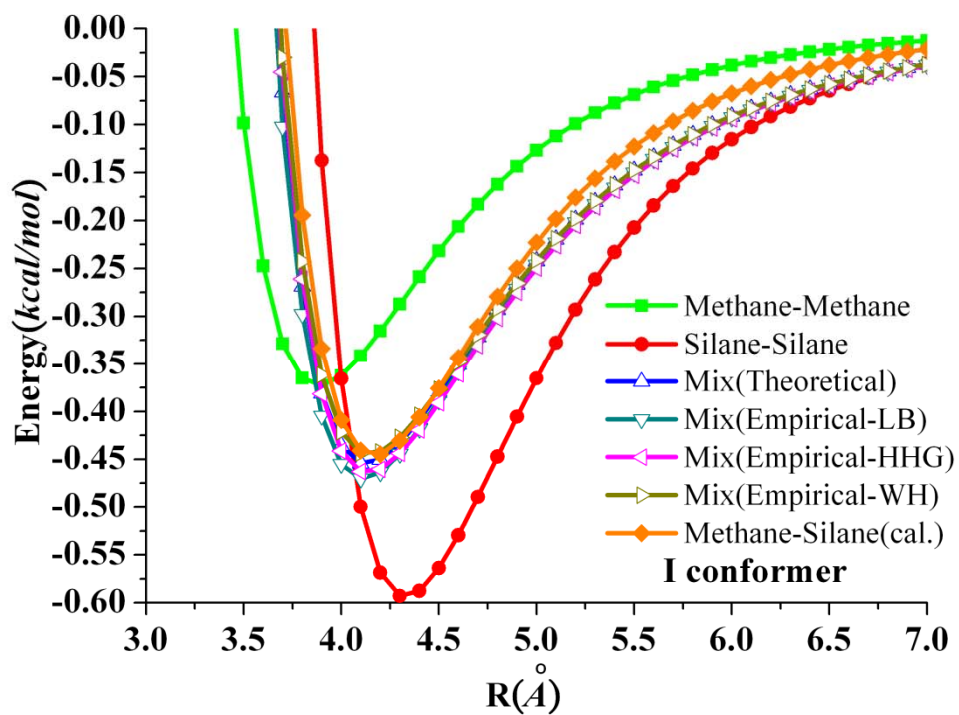


圖 28 使用四種混合理論建構甲烷-矽烷的 I 構型勢能曲線，並與 *ab initio* 值比較。

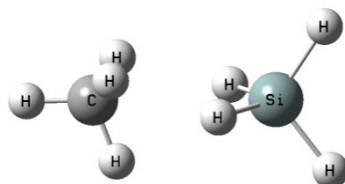


圖 29 甲烷-矽烷之 I 構型示意圖。

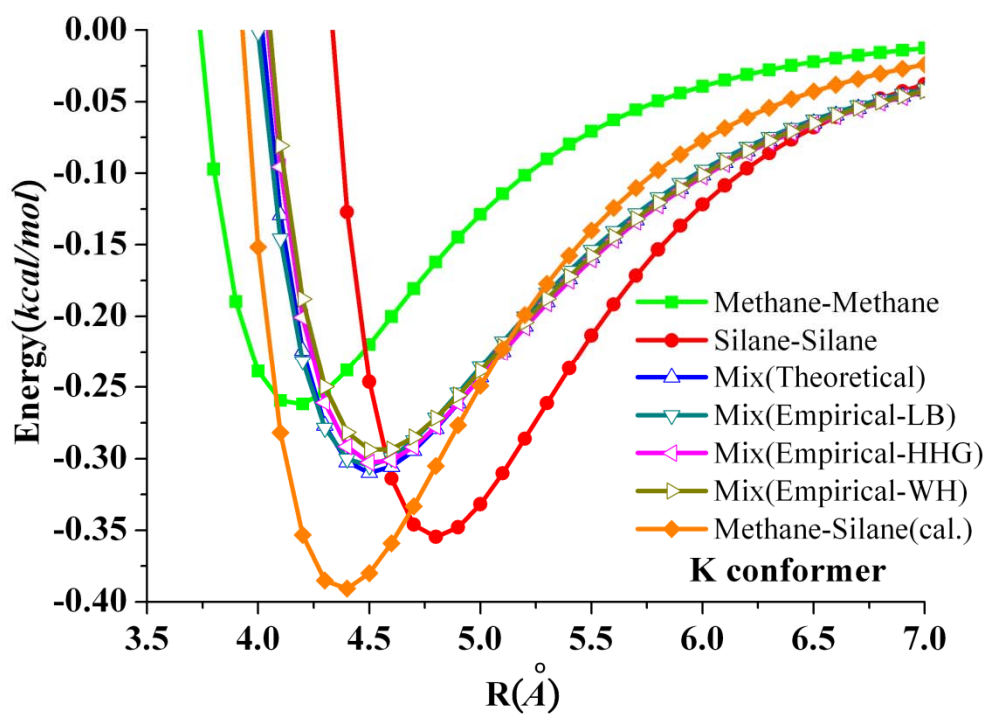


圖 30 使用四種混合理論建構甲烷-矽烷的 K 構型勢能曲線，並與 *ab initio* 值比較，可發現混合理論與量子化學計算的結果有一小段差距。



Basis set		HF		MP2			
(H conformer)	Number of basis function	$A(kcal/mol)$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$R_0(\text{\AA})$	$R_m(\text{\AA})$	$E_b(kcal/mol)$	$\omega(\text{cm}^{-1})$
STO-3G	22	282698	3.45	4.30	4.73	-0.032	91.45
3-21G**	68	178765	3.35	3.85	4.32	-0.164	180.88
cc-pVDZ	72	151544	3.28	3.69	4.14	-0.269	256.77
6-311G**	92	149446	3.28	3.71	4.17	-0.246	202.38
aug-cc-pVDZ	122	158296	3.3	3.46	3.91	-0.570	343.53
cc-pVTZ	176	141726	3.27	3.45	3.91	-0.502	320.69
6-311++G(2df,2pd)	196	142036	3.28	3.44	3.89	-0.500	310.36
6-311++G(3df,3pd)	230	146480	3.29	3.39	3.85	-0.623	395.48
aug-cc-pVTZ	280	144914	3.28	3.36	3.81	-0.692	380.58
cc-pVQZ	354	145195	3.29	3.36	3.81	-0.645	372.74
aug-cc-pVQZ	532	145636	3.29	3.33	3.78	-0.731	367.20
basis set limit		149966	3.31	3.30	3.75	-0.771	335.42

Table.3 利用 HF 及 MP2 的方法計算甲烷-矽烷雙體的位能， R_0 為位能為 0 時的距離， R_m 為平衡鍵長， E_b 為束縛能， ω 為振動頻率。

		<i>Correlation functional</i>								
		VWN5	PL	TPSS	PBE	PW91	VWN	P86	LYP	HCTH
<i>Exchange functional</i>	B88	6.83	6.94	¥	6.91	6.82	6.82	6.94	7.71	3.85
	HCTH	5.90	5.89	5.90	5.89	5.89	5.88	5.92	5.93	4.18
	MPW	4.96	4.96	4.98	4.97	4.96	4.89	4.33	4.41	3.79
	PBE	4.40	4.40	4.16	4.14	4.12	4.33	3.82	3.97	3.74
	PW91	4.36	4.36	4.18	4.16	4.13	4.31	3.82	3.98	3.73
	Slater	3.41	3.41	3.13	3.11	3.12	3.38	3.10	3.22	¥
	TPSS	4.62	4.62	4.59	4.58	4.44	4.57	¥	4.17	3.73
	XAlpha	3.34	3.33	3.08	3.06	3.06	3.31	6.47	3.16	3.32

¥ Not available

Table. 4 比較 6-311++G(3df, 3pd)的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的平衡鍵長結果為 3.85Å，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。

		<i>Correlation functional</i>								
		VWN5	PL	TPSS	PBE	PW91	VWN	P86	LYP	HCTH
<i>Exchange functional</i>	B88	0.005	0.005	¥	0.007	0.006	0.004	0.006	0.000	-2.034
	HCTH	-0.008	-0.008	-0.003	-0.003	-0.004	-0.012	0.005	-0.004	-0.843
	MPW	-0.106	-0.107	-0.093	-0.094	-0.096	-0.122	-0.104	-0.184	-2.867
	PBE	-0.211	-0.213	-0.259	-0.265	-0.279	-0.248	-0.577	-0.561	-3.493
	PW91	-0.435	-0.437	-0.485	-0.491	-0.505	-0.476	-0.792	-0.769	-3.705
	Slater	-1.802	-1.815	-3.889	-4.099	-4.099	-1.973	-5.102	-3.853	¥
	TPSS	-0.129	-0.129	-0.123	-0.123	-0.125	-0.151	¥	-0.317	-3.085
	XAlpha	-2.050	-2.064	-4.309	-4.533	-4.526	-2.230	-0.004	-4.264	-6.825

¥ Not available

Table. 5 比較 6-311++G(3df, 3pd)的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的束縛能結果為

68 -0.623kcal/mol ，粗黑斜線的值為誤差在 10%以內的組合。

		<i>Correlation functional</i>								
		VWN5	PL	TPSS	PBE	PW91	VWN	P86	LYP	HCTH
<i>Exchange functional</i>	B88	0.005	0.005	¥	0.007	0.006	0.004	0.006	0.000	-2.034
	HCTH	-0.008	-0.008	-0.003	-0.003	-0.004	-0.012	0.005	-0.004	-0.843
	MPW	-0.106	-0.107	-0.093	-0.094	-0.096	-0.122	-0.104	-0.184	-2.867
	PBE	-0.211	-0.213	-0.259	-0.265	-0.279	-0.248	-0.577	-0.561	-3.493
	PW91	-0.435	-0.437	-0.485	-0.491	-0.505	-0.476	-0.792	-0.769	-3.705
	Slater	-1.802	-1.815	-3.889	-4.099	-4.099	-1.973	-5.102	-3.853	¥
	TPSS	-0.129	-0.129	-0.123	-0.123	-0.125	-0.151	¥	-0.317	-3.085
	XAlpha	-2.050	-2.064	-4.309	-4.533	-4.526	-2.230	-0.004	-4.264	-6.825

¥ Not available

Table. 6 比較 aug-cc-pVTZ 的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合，MP2 計算的平衡鍵長結果為 3.81Å，粗黑斜線的值為誤差在 10% 以內的組合。

		<i>Correlation functional</i>								
		VWN5	PL	TPSS	PBE	PW91	VWN	P86	LYP	HCTH
<i>Exchange functional</i>	B88	0.000	0.000	0.005	0.005	0.006	¥	0.000	0.000	-2.145
	HCTH	-0.006	-0.006	0.004	0.004	0.004	-0.004	0.001	-0.004	-0.866
	MPW	-0.093	-0.093	-0.081	-0.082	-0.083	-0.108	-0.099	-0.172	-2.980
	PBE	-0.210	-0.212	-0.263	-0.269	-0.284	-0.249	-0.600	-0.580	-3.625
	PW91	-0.422	-0.424	-0.471	-0.477	-0.491	-0.464	-0.788	-0.767	-3.816
	Slater	-1.782	-1.794	-3.798	-3.996	-4.000	-1.950	-5.036	-3.809	¥
	TPSS	-0.121	-0.122	-0.117	-0.119	-0.124	-0.146	-0.234	-0.323	-3.219
	XAlpha	-2.023	-2.036	-4.213	-4.425	-4.422	-2.201	-0.003	-4.214	-6.939

¥ Not available

Table. 7 比較 aug-cc-pVTZ 的基底計算甲烷-矽烷 72 個 exchange-correlation functionals 的組合, MP2 計算的束縛能結果為 -0.692 kcal/mol ,

粗黑斜線的值為誤差在 10% 以內的組合。

PART II 分子動力學部分

4.2 剛性分子的分子動力學模擬-平衡性質

4.2.1 徑向分佈函數之模擬結果-與實驗值比較

在分子動力學的模擬中，我們使用剛性的甲烷分子做為模型，忽略分子內的力，而分子間的作用力則來自於前面的量子化學計算[51]，為凡得瓦爾力，不包含庫倫力，計算時，分子中碳與氫的鍵長為 1.085Å。實驗結果取自中子散射實驗加上 Reverse Monte Carlo(RMC)模擬，使用 CD₄ 分子並獲得碳-碳 $g_{cc}(r)$ 、碳-氫 $g_{ch}(r)$ 和 氫-氫 $g_{hh}(r)$ 的徑向分佈函數[66]，而我們的模擬也考慮三種 site-site 的徑向分佈函數 - $g_{cc}(r)$ 、 $g_{ch}(r)$ 和 $g_{hh}(r)$ ，如圖 31、32、33 ($g_{cc}(r)$)、($g_{ch}(r)$) 和 ($g_{hh}(r)$) 所示，圖中藍色正方格子的曲線為實驗的曲線，後面紅色的曲線為 4 sites 模型下分子動力學的模擬結果，至於黑色部分則取自[67, 68]的位能模型，而其中 Model K 的模型結果較接近實驗值，但在徑向分佈函數值以及峰值的位置也都有些微誤差。我們所使用的 4 sites 模型在徑向分佈函數值在第一個及第二個峰值還有些誤差，但在位置的精度上已經相當準確，參數的調整可使峰值降低，但須與 4 sites-擬合的圖形加以比較，得出最佳的分子動力學模擬結果及分子模型建構。另外，若能同時擬合出多種構型的參數則預期其模擬結果能更加接近實驗曲線，換句話說，若能同時擬合差異較大的位能曲線，則可期待其徑向分佈函數更能逼近實驗曲線。

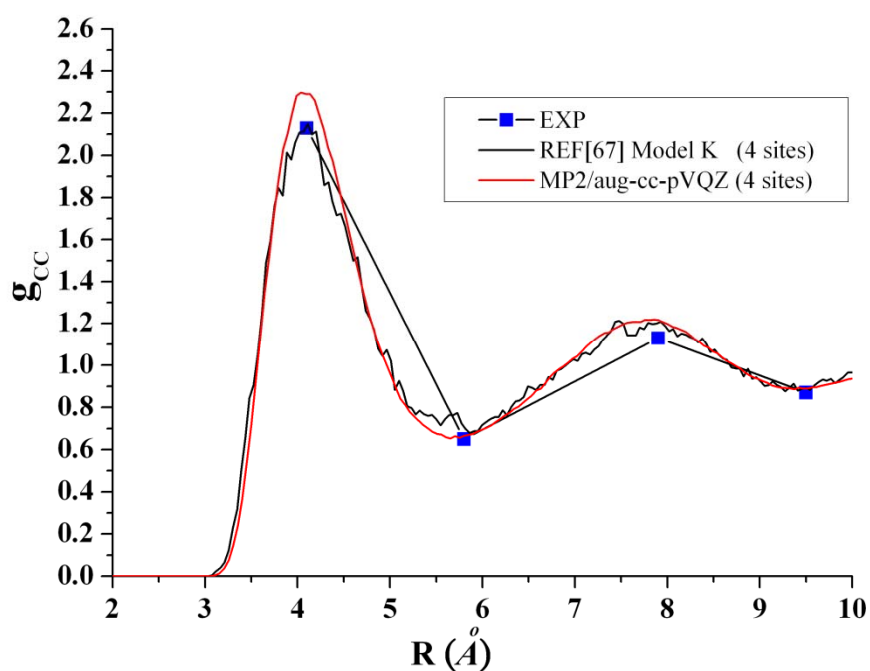


圖 31 使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{cc}(r)$ 與 model K 及實驗比較。

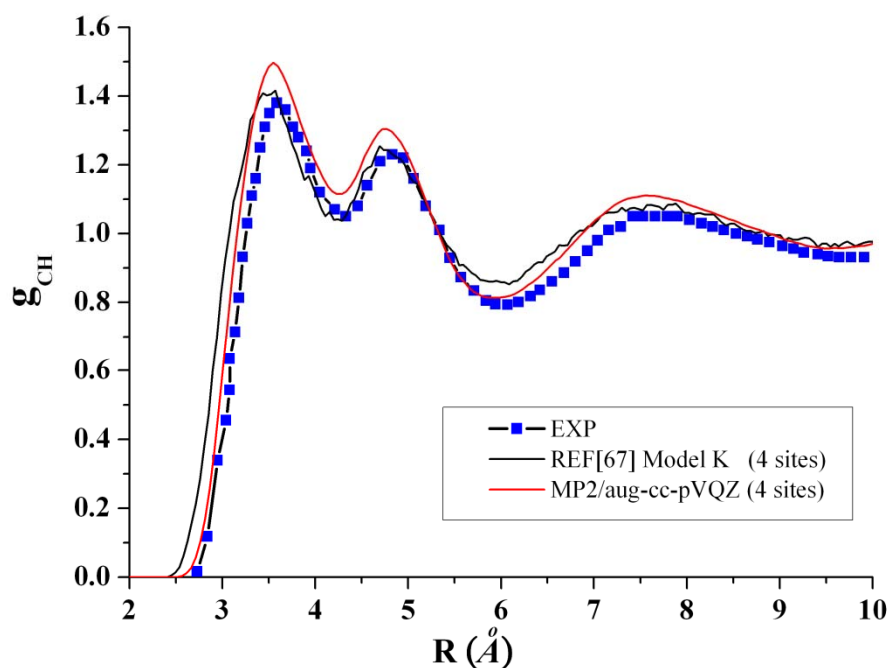


圖 32 使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{ch}(r)$ 與 model K 及實驗比較。

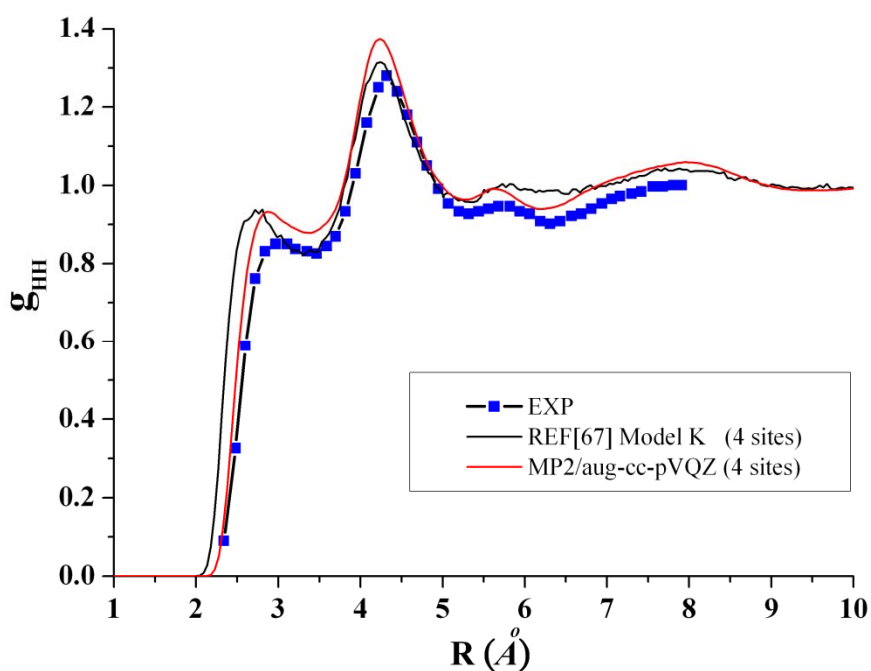


圖 33 使用 4 sites 模型建構之位能曲線計算出之徑向分佈函數 $g_{HH}(r)$ 與 model K 及實驗比較。



4.2.2 徑向分佈函數—模擬沿著氣化曲線與溶化曲線

我們使用 4 sites 的位能模型，模擬沿著甲烷實驗[69]三相圖的溶化曲線與氣化曲線，實驗的三相圖如圖 34 所示，圖 35、36 和 37 為沿著氣化曲線的模擬結果，分別為 4 sites 的 $g_{CC}(r)$ 、 $g_{CH}(r)$ 和 $g_{HH}(r)$ 。由圖中可發現，隨著模擬系統中溫度的變化(從三相點到臨界點)，徑向分佈函數的第一個峰值也出現明顯的變化，溫度由低溫 90.694K 升高至 190.564K，可發現徑向分佈函數隨著溫度升高而降低，且峰值寬度逐漸加大，但峰值位置並沒有太大的改變，由此曲線的變化可看出，隨著溫度的變化，分子的堆疊逐漸開始鬆散，慢慢接近氣體的狀態，也可由此得知在臨界點時的狀態比在三相點時的狀態更接近於氣體。圖 38、39 和 40 為沿著溶化曲線的模擬結果，分別為 4 sites 模型下的 $g_{CC}(r)$ 、 $g_{CH}(r)$ 和 $g_{HH}(r)$ 。

由甲烷的實驗三相圖可發現，溶化曲線隨著壓力的不斷增大，溫度的變化並不明顯，而徑向分佈函數的峰值位置會隨著溫度的升高而慢慢後退，其峰值變化並不明顯，但有慢慢升高的趨勢，其原因在於當壓力變高時，分子間的堆疊更加緊密，而使得峰值出現上述變化。

透過徑向分佈函數的圖形觀察與分析，我們可了解物質在微觀時的分子結構，配合不同的密度及溫度比較，進而了解物質巨觀的相變化，而徑向分佈函數還可用以計算不同的熱力學的量，如壓力與能量，可幫助了解物質之性質。

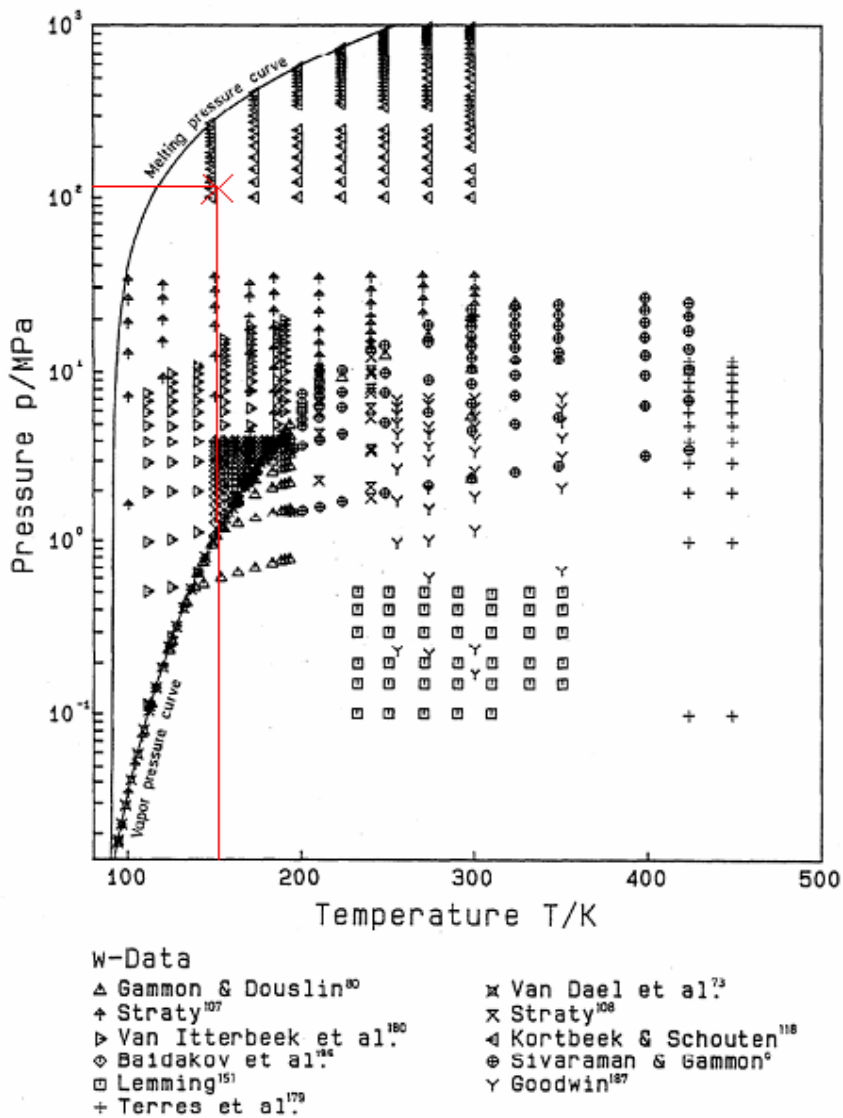


圖 34 甲烷的三相實驗圖[69]，紅色標記為我們模擬徑向分佈函數與實驗比較的狀態。

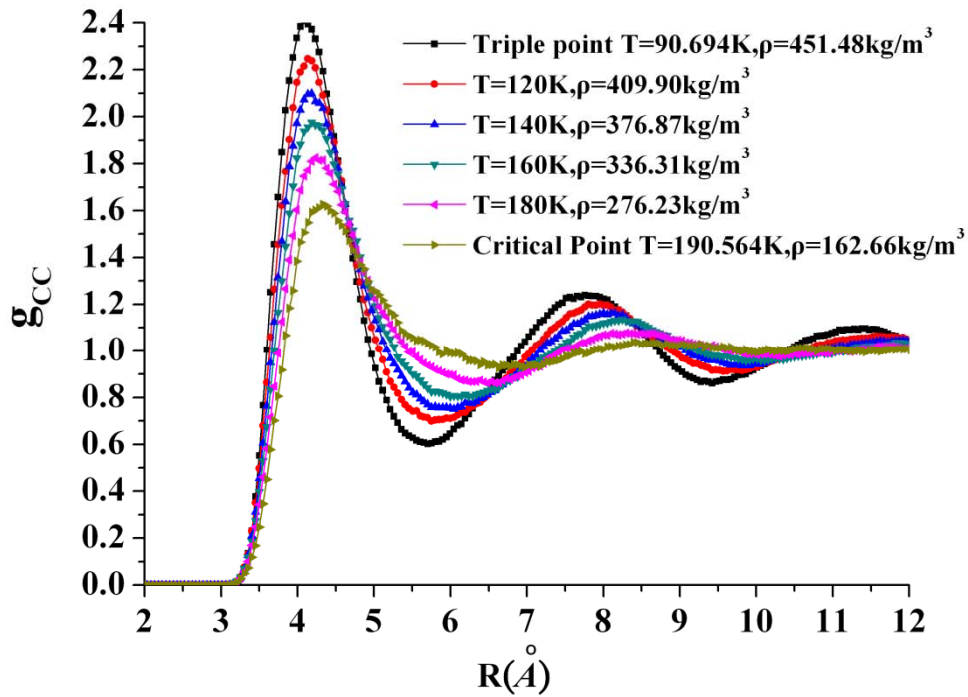


圖 35 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{CC}(r)$ 圖。

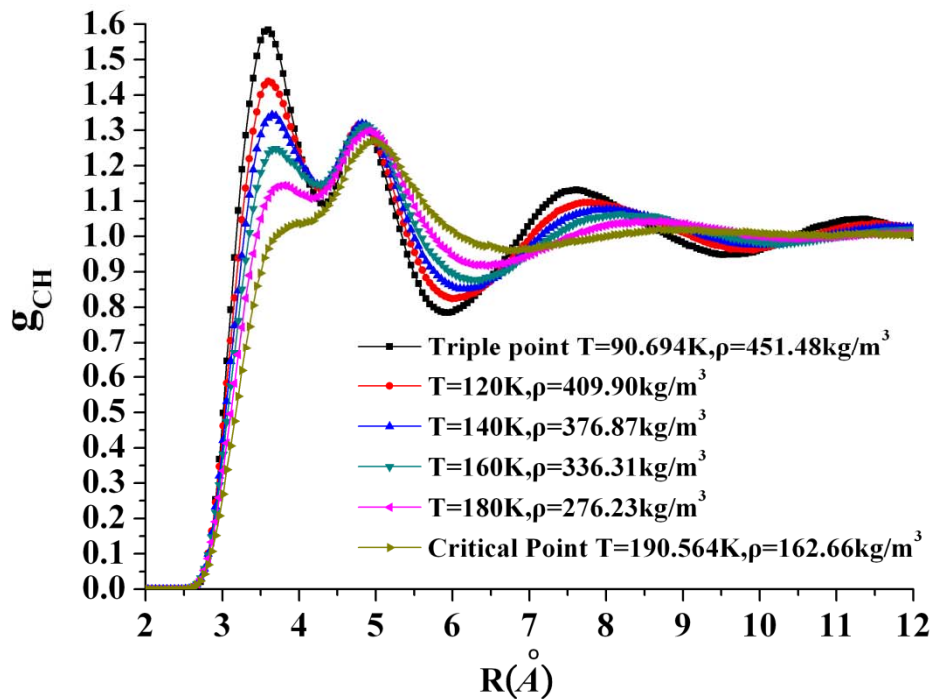


圖 36 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{CH}(r)$ 圖。

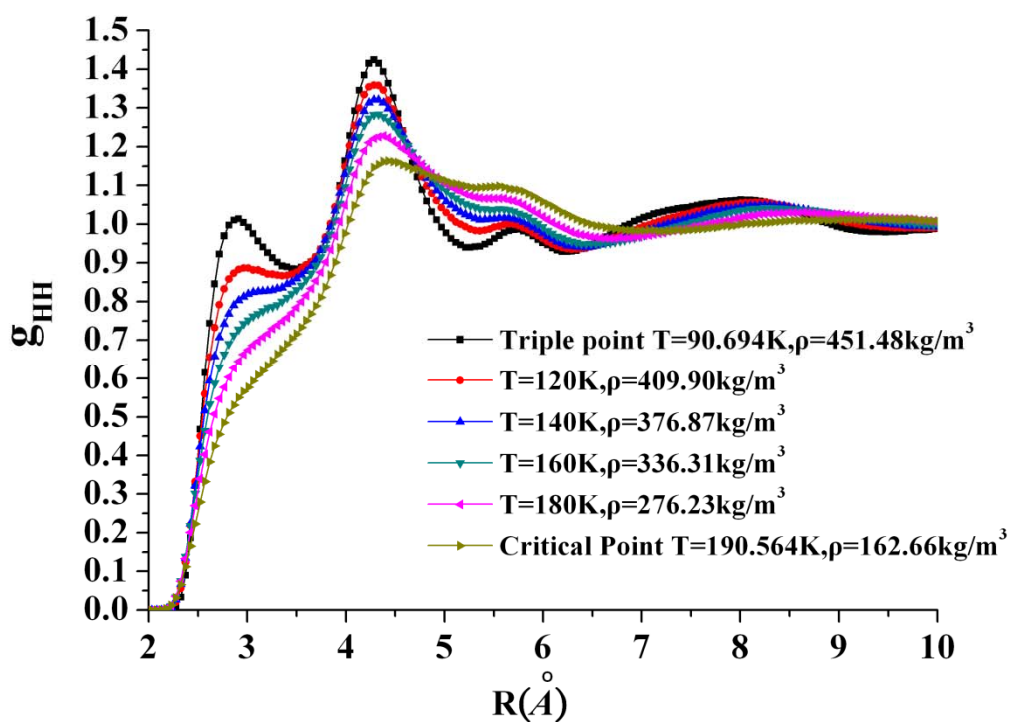


圖 37 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的徑向分佈函數 $g_{HH}(r)$ 圖。

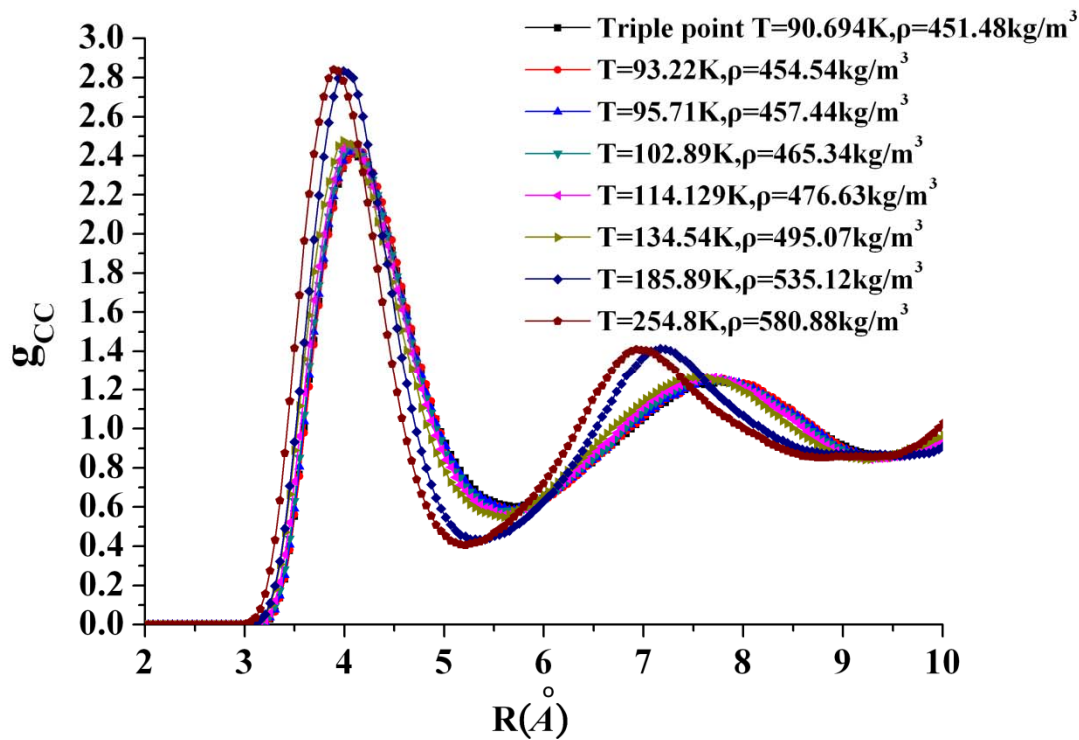


圖 38 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{CC}(r)$ 圖。

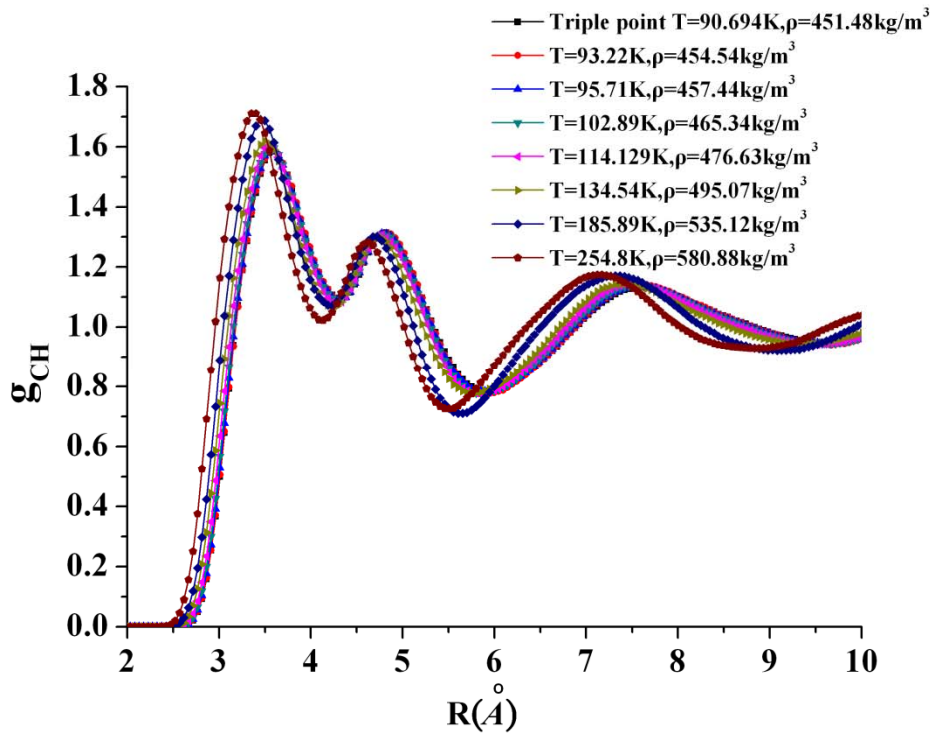


圖 39 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{CH}(r)$ 圖。

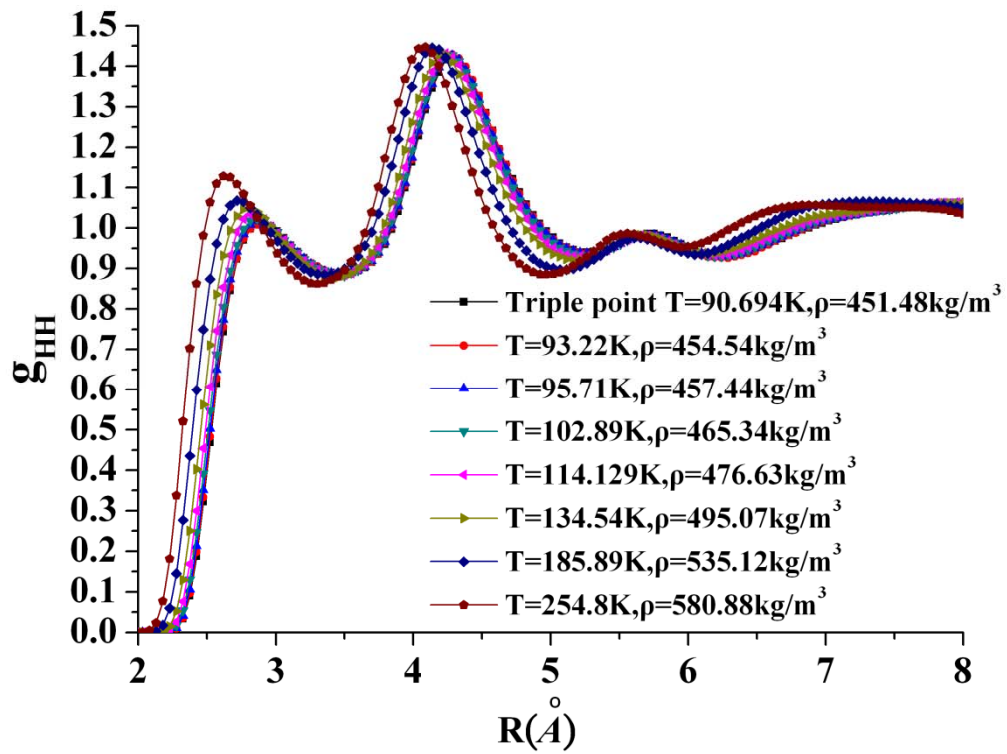


圖 40 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的徑向分佈函數 $g_{HH}(r)$ 圖。

4.3 剛性分子的分子動力學模擬—動態性質

4.3.1 速度自相關函數及擴散係數之模擬

我們使用 4 sites 的模型帶入分子動力學模擬甲烷-甲烷分子的動力學性質，與先前的靜態性質不同，動態性質所展現的是一個與速度及時間相關的函數圖形，如圖 41 及圖 42 所示。由圖 41 中可看出，我們模擬從三相點至臨界點的速度自相關函數，溫度及密度的調整沿著實驗的氣化曲線[69]做調整，由模擬結果可看出，由三相點至臨界點，隨著溫度的升高及密度的降低，速度自相關函數的曲線由最低點震盪的曲線轉變為單純的指數函數衰減，這顯示了當甲烷在三相點時的狀態較趨近於液體，而在臨界點的狀態則較趨近於氣體，同時我們也可看出，在同一個時間點時，氣體的速度自相關函數較液體來的大，且衰減的較慢，這是因為氣體的分子間距離較遠，而分子間相互作用力也較小，所以在衰減時也不會出現震盪的情況，只是單純的速度消散所形成之曲線。

另外，圖 42 是模擬從三相點出發，沿著溶化曲線的甲烷速度自相關函數，由模擬結果可看出，在溶化曲線上的每點參數模擬出的結果都呈現衰減後來回震盪的情況，這說明了這種來回震盪不只出現在液體也出現在固體，隨著溫度增高密度變大，此種情形會變得更加明顯，來回的震盪的幅度也比較大，說明了在高溫高密度的狀態下，甲烷是較趨近於固體的狀態，且比較液體及固體甚至氣體曲線，固體的甲烷由於分子的堆疊較液體更為緊密，因此分子間的作用力較大，使得甲烷分子的速度衰減的更快速，又因為密度較高使得震盪較明顯，因此，由速度自相關函數我們可以辨別分子的狀態是處於固體、液體或是氣體的狀態，而速度自相關函數又可進一步的積分得到擴散係數，進而與實驗值比較。

擴散係數是一物體的重要係數，其代表的物理意義是單位時間內通過一面積或體積的分子的量，對於不同的濃度我們可以得到不同的擴散係數，同樣的，在不同的溫度或不同的物質狀態下，我們可以也可以得到不同大小的擴散係數，而

由前面的說明可得知，擴散係數的來源可由速度自相關函數積分而得，因此，我們也對於速度自相關函數中不同的溫度密度進行擴散係數的計算，Table. 4 便是沿著氣化曲線及溶化曲線的擴散係數整理表，當沿著氣化曲線時，甲烷的狀態由液體慢慢接近氣體，而粒子的移動速度也較快，因此擴散係數也隨之增大，而我們可以配合圖 41 加以觀察得知。

另外，沿著溶化曲線的擴散係數也出現相似的情形，除了 $T=95.71$ 時出現些微的誤差外，其他狀態下的擴散係數均隨著取樣點慢慢變小，這也反映出了物質的狀態在固體及液體的不同狀態下，速度自相關函數因為高密度的分子作用力影響，使得速度衰減較快，進而影響分子的擴散狀態，我們可以與圖 39 比較而看出其變化趨勢。

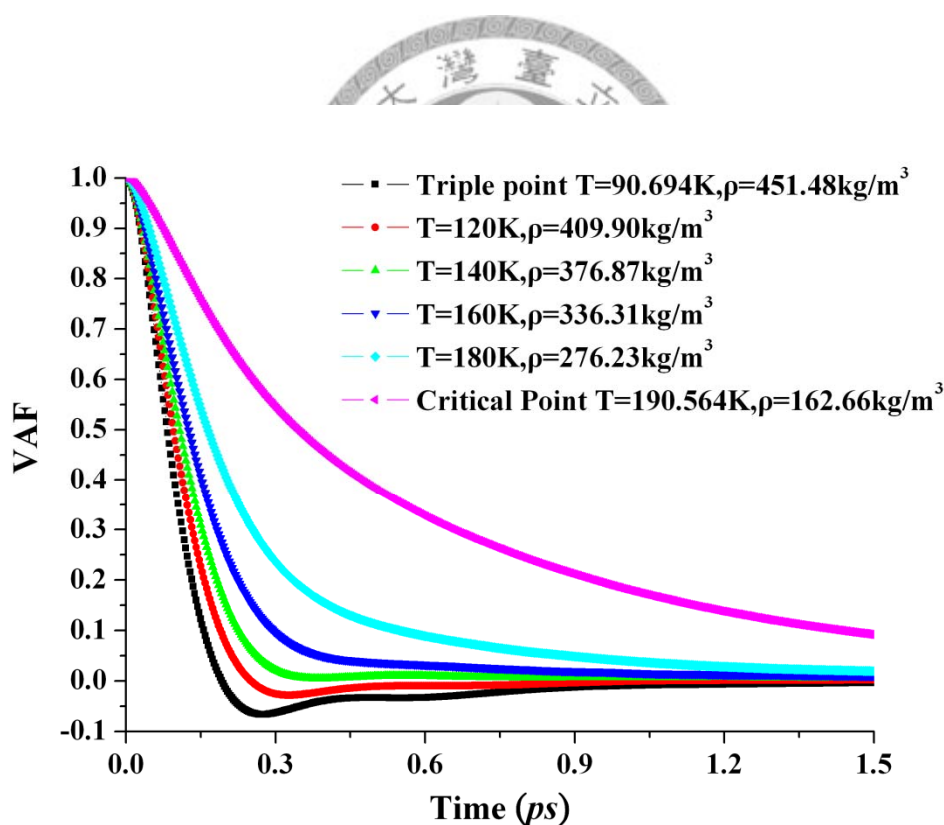


圖 41 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著氣化曲線的速度自相關函數圖形。

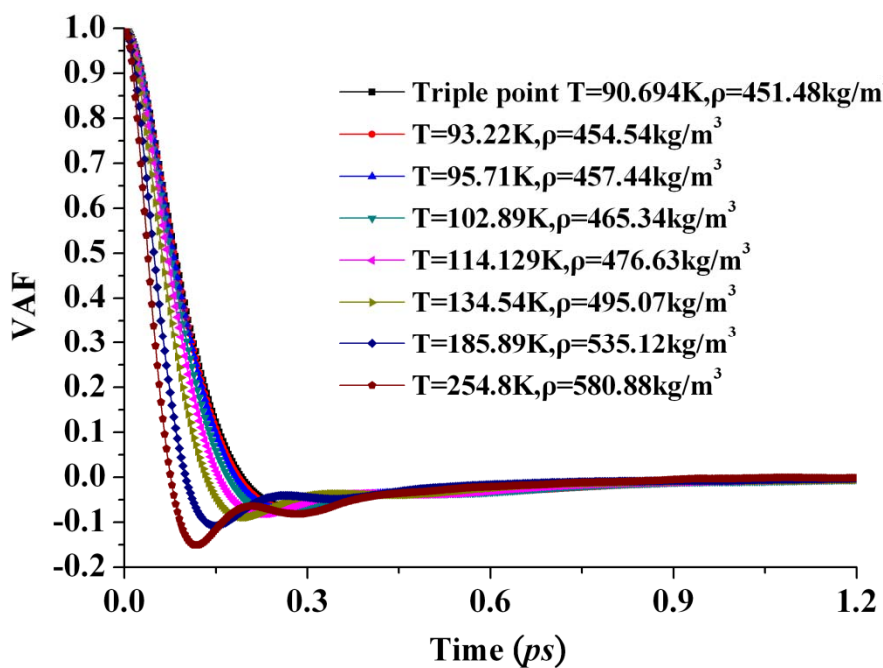


圖 42 4 sites 模型建構之勢能曲線用以模擬沿著溶化曲線的速度自相關函數圖形。



4.3.2 擴散係數—沿氣化曲線及溶化曲線參數並與實驗值比較

我們對上一章節中的氣化曲線及溶化曲線參數進行擴散係數的計算，如 Table. 4 所示，可看出不同狀態下的擴散係數值，並可與先前速度自相關函數圖形作比較，另外，觀察實驗數值[24, 70, 71]可發現，擴散係數在同密度且不同溫度時會有增大的趨勢，且對應不同密度都有此情況發生，而我們對應實驗值取相同的溫度及密度加以模擬求得擴散係數並加以整理，可發現我們所做的模擬雖然數值較低，但已非常接近實驗值，且接近期正負誤差的下標值，若是能同時擬合不同構型之參數加以帶入計算，可期待其擴散係數值更接近實驗值。Table. 4 及 Table. 5 之擴散係數的單位皆為 $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ 。

	Temperature(K)	Density(kg/m^3)	4 sites
Liquid-Vapor curve	90.694	451.48	2.660
	120.000	409.90	5.936
	140.000	376.87	9.487
	160.000	336.31	14.868
	180.000	276.23	25.208
	190.564	162.66	58.769
Solid-Liquid curve	90.694	451.48	2.660
	93.222	454.54	2.591
	95.705	457.44	2.616
	102.890	465.34	2.572
	114.129	476.63	2.471
	134.531	495.07	2.376
	185.885	535.12	1.975
	254.800	580.88	0.013

Table. 8 使用 4 sites 模型計算沿著氣化線及溶化線的擴散係數，可用以討論物質的相。

Temperature(K)	Density (mol/L)	D(EXP) ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)	D(MD)(4 sites)	Error(%)	K model	Error(%) (K model)
207	10	68±7	58.800	3.61~21.60	95.15	26.87~55.98
279	10	87±9	73.102	6.28 ~23.85	114.58	19.35 ~46.90
360	10	100±10	86.081	4.35 ~21.74	145.22	32.02~61.36
525	10	---	109.203	---	182.96	---
183	18.5	27±3	21.632	9.87 ~27.89	40.98	36.60~70.75
225	18.5	32±3	25.214	13.05 ~27.96	41.85	19.57~44.31
306	18.5	45±5	31.192	22.02 ~37.62	61.21	22.42~53.03
381	18.5	53±5	36.073	24.85 ~37.81	69.19	19.29~44.15
111.66	26.5	5.4±0.5	4.76	19.30 ~2.84	---	---
124	25.27	7.6±1	6.473	1.92 ~24.73	15.07	75.23~128.33
145	23.26	12.1±1	10.065	9.32 ~23.16	22.11	68.78~99.19
162	20.88	19±2	15.161	10.82 ~27.80	27.70	31.90~62.94

Table.9 使用 4 sites 模型計算不同溫度與密度下的擴散係數，且與實驗相比較。

另外，我們將擴散係數帶入 Eyring transport theory 中以驗證溫度與擴散係數之關係，而其表示式為

$$D = Ae^{-E_a/RT} \quad (4-9)$$

而若需使用上式則我們必須使用在相同的密度下變動溫度，因此對應於 Table. 5 我們取密度為 10mol/L 及 18mol/L 兩個系列帶入公式計算，我們先將實驗質帶入後可對 D 取 Log 值後對 1/T 作圖，如圖 43、44 所示，可發現 ln(D)對於 1/T 呈反比，然後我們對於其誤差值劃出其斜率的範圍，因為 4-9 式中 D 為一無因次的

函數，而等式右邊取 Log 後也須為無因次函數，因此對應於其斜率單位即為溫度 K。而同樣的我們對於 4 sites 模擬的擴散係數也帶入 Eyring transport theory 中作圖，如圖 45、46 所示，由模擬圖中可發現，其斜率模擬出之溫度都落在實驗之溫度誤差範圍之內，由此可再次驗證我們的模擬結果之正確性，及了解擴散係數對溫度之關係。

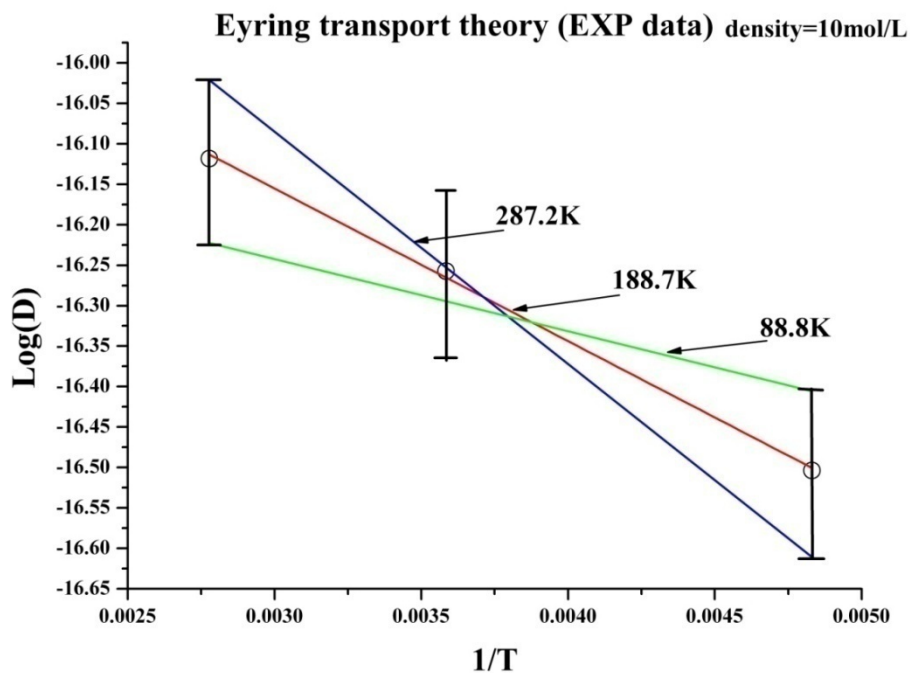


圖 43 使用 Eyring transport theory 對擴散係數實驗值進行作圖，斜率範圍為 88.8K 至 287.2K，密度為 10 mol/L 。

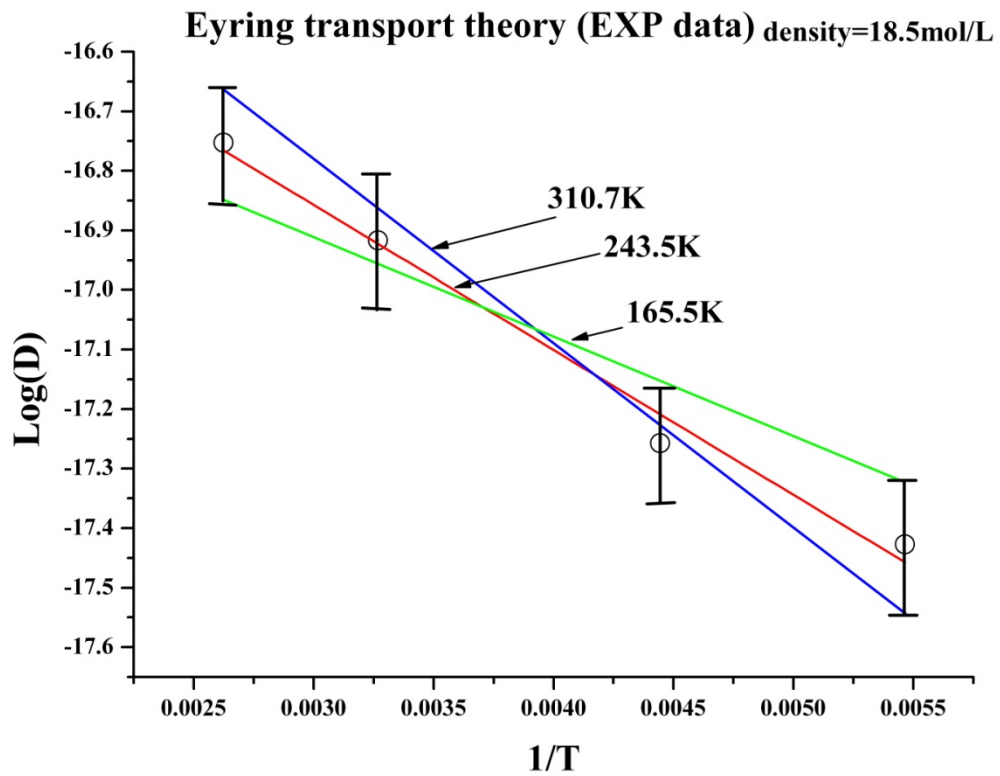


圖 44 使用 Eyring transport theory 對擴散係數實驗值進行作圖，斜率範圍為 165.5K 至 310.7K，密度為 18.5mol/L。

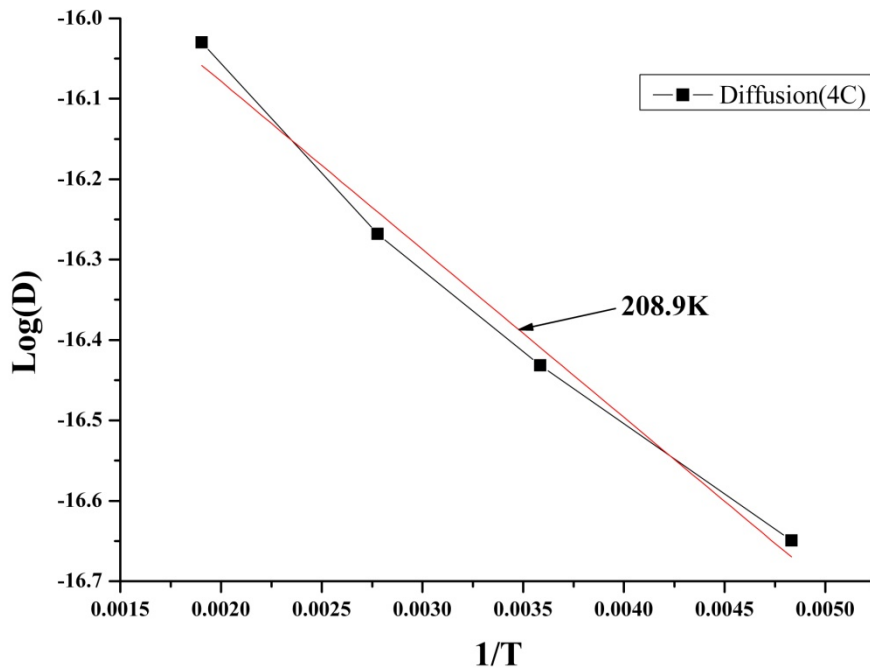


圖 45 使用 Eyring transport theory 對擴散係數模擬值進行作圖，斜率為 208.9K，密度為 10mol/L。

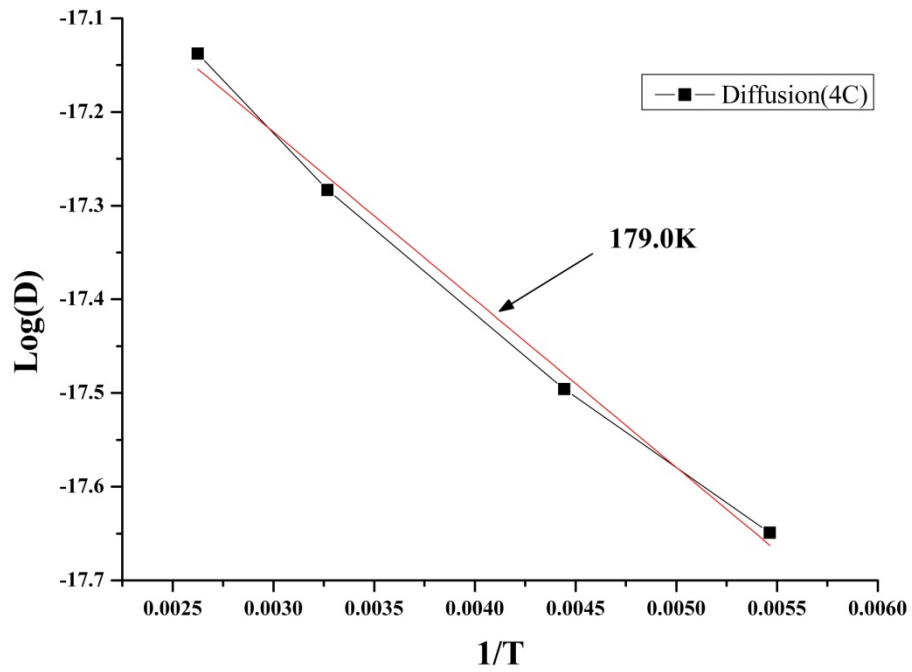


圖 46 使用 Eyring transport theory 對擴散係數模擬值進行作圖，斜率為 179.0K，密度為 18.5mol/L。



第五章

結論與未來展望

5.1 量子力學結論

我們系統性的利用 HF 及 MP2 兩種方法計算了甲烷-矽烷分子間的作用力，並了解分析其計算上的差異性，同時使用多組不同的基底加以計算，以驗證其基底的數目及其收斂性質的關係且加以量化觀察，並對於平衡鍵長、束縛能、排斥指數及漸進行為以表列式的方式加以整理，以觀察其收斂性質及函數修正的影響性，所有的基底都已加入 BSSE 修正量加以計算。

1. 對於非極性分子，使用 HF 會產生排斥的位能曲線，而基底的大小對於 HF 的計算影響並不太大，嚴格上來說使用 cc-pVQZ 後系統才會收斂，但基本上在 6-311++G(2df, 2pd) 基底被使用後就已達到收斂。
2. 少數的構型使用 HF 計算後不會產生純排斥力，而會增加了微小的吸引力作用，如 G 及 H 構型，其推測是因為甲烷矽烷雙體間的靜電力所造成，因為 HF 本身包含了庫倫項及交換項，交換項可產生排斥的效應，而庫倫項通常因為非極性分子的作用而太小加以忽略，可見甲烷-矽烷分子雙體中靜電力的影響較甲烷-甲烷雙體及矽烷-矽烷雙體來的大。
3. 利用 BSSE 修正過後 MP2 方法計算可得到甲烷-矽烷的凡得瓦鍵(van der Waals bond)，在較大的基底被用後已達到收斂之效果，束縛能可收斂至 0.05(kcal/mol)，並可由基底數的變化得知其基底對於平衡鍵長、束縛能及漸進係數有相當重要的影響。另外，擴散函數及極化函數對於小基底計算有很大的影響，因為在小基底的計算會嚴重低估色散力及高估平衡鍵長，因此，若是使用基底數較大加以計算配合擴散及極化函數將會產生合理的位能曲線。

4. 我們將 MP2 的計算減掉 HF 的計算結果，因為 HF 為排斥的效應，而 MP2 為整條凡得瓦爾力的曲線，因此我們可以得到分子雙體間吸引力的部分，再與 HF 計算結果比較，可發現甲烷-矽烷雙體間氫個數為一對一的構型(A、B 構型)，在同樣距離下產生最大的排斥力及吸引力，而氫個數為三對三的構型(G、H 構型)則產生最低的排斥力及吸引力，但就 MP2 的計算結果觀察可得知 A、B 構型產生最高能量的束縛能，而 G、H 卻產生最低能量的束縛能，因此我們可以知道，A、B 構型因為高排斥及高吸引的總和反而產生較高的束縛能，而 G、H 構型因為低排斥極低吸引的總和反而產生的束縛能較低，故吸引力及排斥力均對 MP2 結果有所影響，而非只有 HF 或吸引力項決定 MP2 束縛能的大小。
5. 對於 12 個構型中的 6 個非對稱構型，若是交換其甲烷-矽烷的中心原子的位置再加以計算 HF 及 MP2 將會得到不同的計算結果，在 HF 方面，C、D、E、F 構型改變後將會提高排斥能而 I、J 則會降低，而 MP2 的束縛能也產生類似的結果，至於平衡鍵長則是 C、D、E、F 鍵長增長，而 I、J 鍵長縮短，而在 I、J 的束縛能變化非常明顯。增加此 6 個不同構型的計算可以幫助我們更加了解甲烷-矽烷雙體的結構特性，也可以知道使用不同的分子進行量子化學計算比使用相同的分子進行量子化學計算要來的複雜，此結論可由觀察比較甲烷-甲烷雙體及矽-烷矽烷雙體量子化學計算得知。
6. 當基底底數逐漸擴大時，HF 及 MP2 的計算結果將會有逐漸收斂的趨勢，但由於大基底的電腦資源耗費非常驚人，以現今的電腦速度較難負荷更大基底數目的計算，因此我們使用四種不同的數值的方式加算計算基底極限，而得出的極限結果均非常相近，當基底無限大時，甲烷-矽烷的束縛能為下表所示，其單位皆為($kcal/mol$)

Numerical	Feller	Martin	Helgaker
-0.771	-0.749	-0.754	-0.759

7. 使用不同的 exchange functional 及 correlation functional 配對組合的 DFT 計算，將產生不同範圍的位能曲線，對於平衡鍵長及束縛能與 MP2 計算結果相比，出現不少高估及低估的組合。對於甲烷-矽烷雙體，束縛能使用 PBEP86 及 PBELYP 而平衡鍵長使用 PBEP86、PW91P86 及 B88HCTH 最接近 MP2 之計算結果。
8. 我們使用了一種理論及三種經驗方法去加以建構甲烷及矽烷間的混合理論，發現在 E、F、I 及 J 構型上混合理論所得之平衡鍵長及束縛能與我們的量子化學計算有良好的吻合性，且不同的方式所得之結果誤差都很很小，但在其他的構型則出現較大的誤差，可見分子系統與原子系統還是有一定程度上的差別。另外，對於不同的混合理論方式均產生相近的結果，且經驗公式所產生的結果較理論公式的結果相差不大，但理論公式所需要的參考值卻較經驗公式多且不易求得，因此大部分使用時混合理論還是以經驗公式較多。

5.2 分子動力學結論

我們模擬了甲烷液體在溫度 $T=150\text{K}$ ，密度 $\rho=0.449\text{g}/\text{cm}^3$ 下的平衡性質並與實驗加以比較，並沿著氣化曲線及溶化曲線模擬討論其平衡性質及動態性質，進而求得擴散係數且與實驗值加以比較。分子間的作用力主要來自於量子化學計算出的位能曲線，並使用 4 sites 來擬合其位能曲線且加以調整得到最佳的參數，以下列出幾點重要的結論。

- 1 使用 4 sites 的模型去擬合最低能量的構型後，帶入其他方位的構型加以重新建構，並與量子化學的計算結果加以比較得到一組的參數，然後我們將其值帶入分子動力學進行模擬，配合 12 個構型的計算結果進行調整，可以發現當我們將徑向分佈函數的峰值向下修正時，若是調整能量大小，則在構型

重建的 12 個方位會有部分的構型出現較大誤差，而部分的構型產生較好的修正，若是調整平衡鍵長，也會產生相同的效應，但產生誤差的值較小，但我們犧牲的是在徑向分佈函數的峰值位置的偏移，因此對於調整參數是需要同時配合兩方面的結果進行修正，經過調整後，我們使用代入分子動力學後續模擬計算的參數為 $\varepsilon=0.054\text{kcal/mol}$ ， $\sigma=2.67\text{\AA}$ 。

- 2 我們比較分子動力學的模擬結果與實驗值可發現，K-model 可產生良好的徑向分佈函數值，但對於峰值的位置則會產生較大的偏移，而我們的計算結果經過參數調整後，在徑向分佈函數的峰值位置及大小均有相當程度的擬合，且帶入後續的擴散係數計算也可得到與實驗值相近的結果。
- 3 徑向分佈函數、速度自相關函數、擴散係數隨著氣化線及溶化線模擬可讓我們了解物質在不同的相狀態下產生的變化情形，進而可推斷其函數處於何種狀態下。以徑向分佈函數為例，若波峰與波谷的相差量很大，則可推斷其物質的狀態處於固體或是液體，反之則可能處於氣體且波峰的寬度會加大，這是由於不同狀態下的粒子堆疊狀態不同所致。若以速度自相關函數為例，則函數衰減較快且來回震盪較為明顯的為固體或液體，而產生單純排斥項的則為氣體。而擴散係數則是與速度自相關函數相關，其值越小則為固體或液體，反之則為氣體，且擴散係數隨溫度增加會隨之提高。
- 4 擴散係數的模擬結果與實驗值加以比較可發現，其模擬值雖然較低，但已相當接近實驗值的正負誤差下標，且誤差皆在一定的範圍之內，這也表使用量子化學計算分子間的作用力其精度相當精確，而 4 sites 的擬合及參數的調整也達到一定的精準度。此外，因為擴散係數為速度自相關函數的積分，而速度自相關函數又是一個與時間相關的函數，基本上我們是要求計算時間由零開始到無限遠的速度自相關函數，但這是無法達成的，且計算的時步大小與電腦的計算速度也有一定關聯，因此我們所模擬的時步停止在速度自相關函數收斂在小數點以下第三位，在計算擴散係數時也因為無法積分到無限遠

而出現些微誤差，若是有較高性能的電腦計算功能則可以嘗試計算更大時步的速度自相關函數以求得更精準的擴散係數。

- 5 使用 Eyring transport theory 可以讓我們進一步的了解擴散係數與溫度的關係，透過實驗值及模擬值的圖表我們可以發現，使用 4 sites 模擬出的擴散係數作圖後，斜率值均落在實驗值的斜率誤差範圍之內，由此可再次驗證我們所模擬出的擴散係數之精準度已達一定標準。
- 6 若需使分子動力學模擬數值更加準確，達到與實驗值相擬合的程度，我們可以在幾點上加以改善；第一，使用更大的基底進行量子化學計算或是函數修正以得到更精確的分子間作用力；第二，同時擬合多種構型並加以調整參數使之最佳化；第三，建構軟性分子。

如同上述，現今的量子化學結合分子動力學已達到一定程度的精確度，但在計算過程中有時會犧牲掉某些參數的精確性以保有另外一部分的準確度，這是因為分子間作用力未算精確，我們將使用最新的科技及理論，配合上述的三種方法，達到在量子化學及分子動力學方面都完全精確的程度。

5.3 未來展望

使用跨尺度的研究已成為現在半導體工業與微機電製程最新的研究方法之一，由於許多物質的性質在尺度縮小後會加以改變，加上微機電近年來的發展，不斷的朝向更小的尺度邁進，因此，相信跨尺度的模擬方式會成為未來重要的研究方向。我們從量子化學出發計算分子間的作用力進而建構 *ab initio* 力場加以模擬其分子動力學性質，在結構及動態函數方面皆得到相當精確的計算結果，且較使用實驗值所架構的力場所計算之結果更能表示物質之特性，若是再透過巨觀固體(彈性力學)、流體(流體力學)與氣體(理想氣體方程式)的理論，即可獲得巨觀物質的物理量，然而這也再次驗證跨尺度模擬的正確性及必要性，若是能結合更精準的量子化學計算，配合分子動力學的模擬，勢必可得到更逼近實驗值之

結果。

甲烷及矽烷分別為自然界及工業界的兩個重要物質，甲烷在自然界中的含量極大，而矽烷則是廣泛使用於半導體的材料之一，因此這兩種物質需要詳細的加以研究，除了我們所模擬的分子動力學性質外，還有許多特性需要加以探討，若是更進一步的觀察可以發現，將甲烷分子或矽烷分子單體串聯後，其可形成聚合物，而這些聚合物對於生物體或是塑膠工業將有著重要的影響力，由此可見研究其甲烷及矽烷分子的重要性，而上述之性質我們也可透過跨尺度的計算加以模擬而了解其特性。

混合理論早期為惰性氣體所使用，且結果相當良好，然而對於非極性的分子雙體是否可同樣加以使用則沒有被加以驗證過，然而我們初步模擬的結果可發現其在某些構型 *ab initio* 計算結果及混合理論之模擬結果可得到一定程度上的擬合，因此，若是能分析其量子化學計算中靜電力的效應加以考慮分析的話，則可進一步確定混合理論在非極性分子雙體上的實用性。



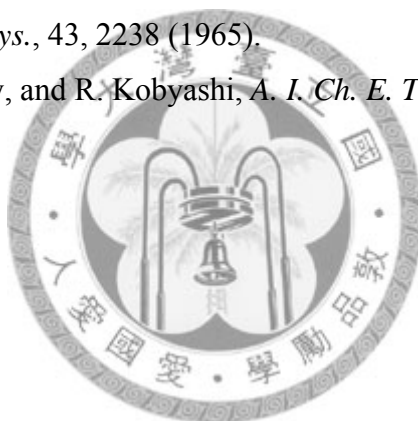
參考文獻：

- [1]O. S. Tyagi, H. S. Bisht, and A. K. Chatterjee, *J. Phys. Chem. B* 108, 3010 (2004).
- [2]P. Hobza and R. Zahradnik, *Intermolecular Complexes : the role of van der Waals systems in physical chemistry and in the biodisciplines* (Elsevier, New York, 1988).
- [3]G. A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures* (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- [4]A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [5]H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* 11, 1 (1939).
- [6]A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, and R. Moszynski, *Chem. Rev.* 94, 1931 (1994).
- [7]A. K. Rappe and E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* 104, 6117 (2000).
- [8]G. Chalasinski and M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.* 100, 4227 (2000).
- [9]R. J. Wheatley, A. S. Tulegenov, and E. Bichoutskaia, *Int. Rev. Phys. Chem.* 23, 151 (2004).
- [10]Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 1, 415 (2005).
- [11]S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 25, 1463 (2004).
- [12]R. A. Friesner, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 6648 (2005).
- [13]D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations* (Academic Press, New York, 2002).
- [14]M. Marques and E. Gross, *Annual Rev. Phys. Chem.* 55, 427 (2004).
- [15]C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry : The first forty years* (Elsevier, Amsterdam, 2005).
- [16]A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, and G. I. Csonka, *J. Phys. Chem. A* 109, 11015 (2005).
- [17]E.R Johnson, G.A. Dilabio* , *Chem. Phys. Lett.* 397(2004) 314.
- [18]M. M. Szczesniak, G. Chalasinski, S. M. Cybulski, and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* 93, 4243 (1990).
- [19]R. L. Rowley and T. Pakkanen, *J. Chem. Phys.* 110, 3368 (1999).
- [20]D. E. Williams and D. J. Craycroft, *J. Phys. Chem.* 91, 6365 (1987).
- [21]S. Tsuzuki and K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 95, 2272 (1991)

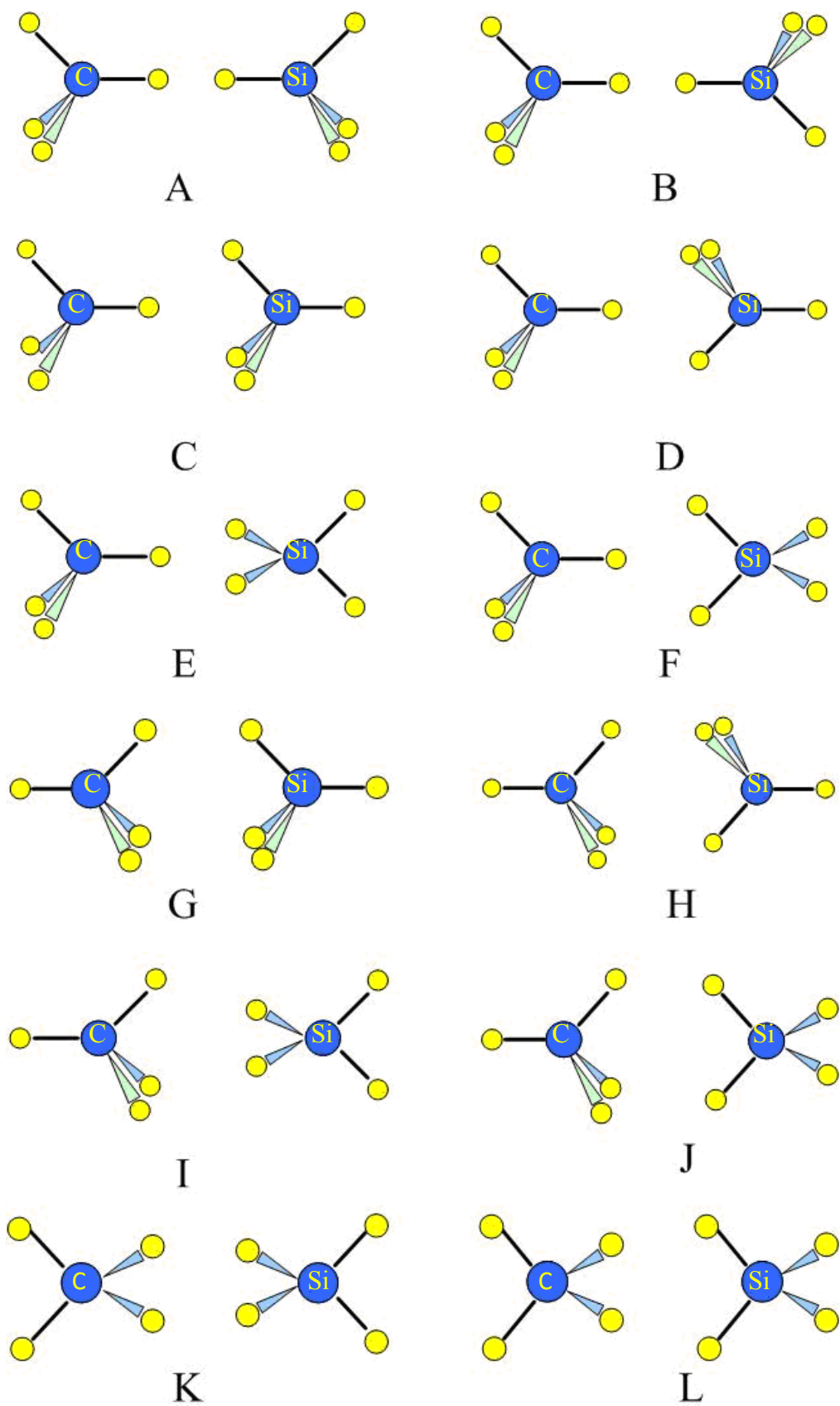
- [22]J. J. Novoa, M. –H. Whangho, and J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* 94, 4835 (1991)
- [23]D. H. Gay, H. Dai, and D. R. Beck, *J. Chem. Phys.* 95, 9106 (1991).
- [24]S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Tanabe, and S. Kuwajima, *J. Phys. Chem.* 98, 1830 (1994).
- [25]S. Tsuzuki and H. P. Luthi, *J. Chem. Phys.* 114, 3949 (2001).
- [26]J. Nagy, D. F. Weaver, and V. H. Smith, *Mol. Phys.* 85, 1179 (1995).
- [27]E. Fraschini and A. J. Stone, *J. Comput. Chem.* 19, 847 (1998).
- [28]S. Tsuzuki, T. Uchimaru, and K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* 287, 202 (1998).
- [29]S. Tsuzuki, K. Honda and T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* 124, 114304 (2006).
- [30]B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* 127, 359 (1962).
- [31]C. H. Mak, *Phys. Rev E*, 73, 065104(R) (2006).
- [32]K. Takahashi, Y. Hayashi, and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 38, 4561 (1999).
- [33]Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. G.; Wakeham, W. A. *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*; Clarendon Press:Oxford, UK, 1981.
- [34]Pena Diaz, M.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *J Chem Phys* 1982, 76, 325.
- [35]Pena Diaz, M.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *J Chem Phys* 1982, 76, 333.
- [36]Tang, K. T.; Toennies, J. P. *Atoms, Molecules and Clusters*, *J Phys Chem B* 1998, 102, 7470.
- [37]Bzowski, J.; Kestin, J.; Mason, E. A.; Uribe, F. J. *J Phys Chem Ref Data* 1990, 19, 1179.
- [38]Halgren, T. A. *J Am Chem Soc* 1997, 114, 7827.
- [39]Waldman, M.; Hagler, A. T. *J Comput Chem* 1993, 14, 1077
- [40]ALI KHALAF AL-MATAR,1 DAVID A. ROCKSTRAW2 *Las Cruces, New Mexico 88003*
- [41]Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*: Oxford University Press: New York, 1989, 2nd reprint ed.
- [42]Van Gunsteren, W. F.; Weiner, P. K.; Wilkinson, A. J. *Computer Simulation of Biomolecular Systems: Theoretical and Experimental Applications*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1997.
- [43]A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1996).
- [44]R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650 (1980)
- [45]T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).

- [46]S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19, 553 (1970).
- [47]T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* 106, 9639 (1997).
- [48]D. Feller, *J. Chem. Phys.* 96, 6104 (1992).
- [49]W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. flannery, *Numerical Recipe in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [50]Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [51]A. H.-T. Li and S. D. Chao, *J. Chem. Phys.* 125, 094312 (2006).
- [52]C. C. Pai, A. H.-T. Li and S. D. Chao, *J. Phys. Chem. A* 111, 11922 (2007).
- [53]J.M.L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996) 669.
- [54]A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [55]C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [56]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [57]K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).
- [58]J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [59]W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [60]A. D. Boese and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **114**, 5497; see also the supp.

- material: EPAPS Document No. E-JCPA6-114-301111 (2001).
- [61]J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [62]J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [63]S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [64]J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [65]C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [66]G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Todheide, A. K. Soper, J. Turner, *Phys. Rev. E* **53**, (1996) 3505.
- [67]H. Stassen, *J. Mol. Struct.* **464**, 107 (1999).
- [68]S. Murad, D.J. Evan, K.E. Gubbins, W.B. Streett, D.J. Tildesley, *Mol. Phys.* **37** 725 (1979)
- [69]Setzmann, U.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**,1061 (1991).
- [70]J. I. Petz, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2238 (1965).
- [71]R. Dawson, F. Khoury, and R. Kobyashi, *A. I. Ch. E. Tl*, **16**, 725 (1970).



附錄 A



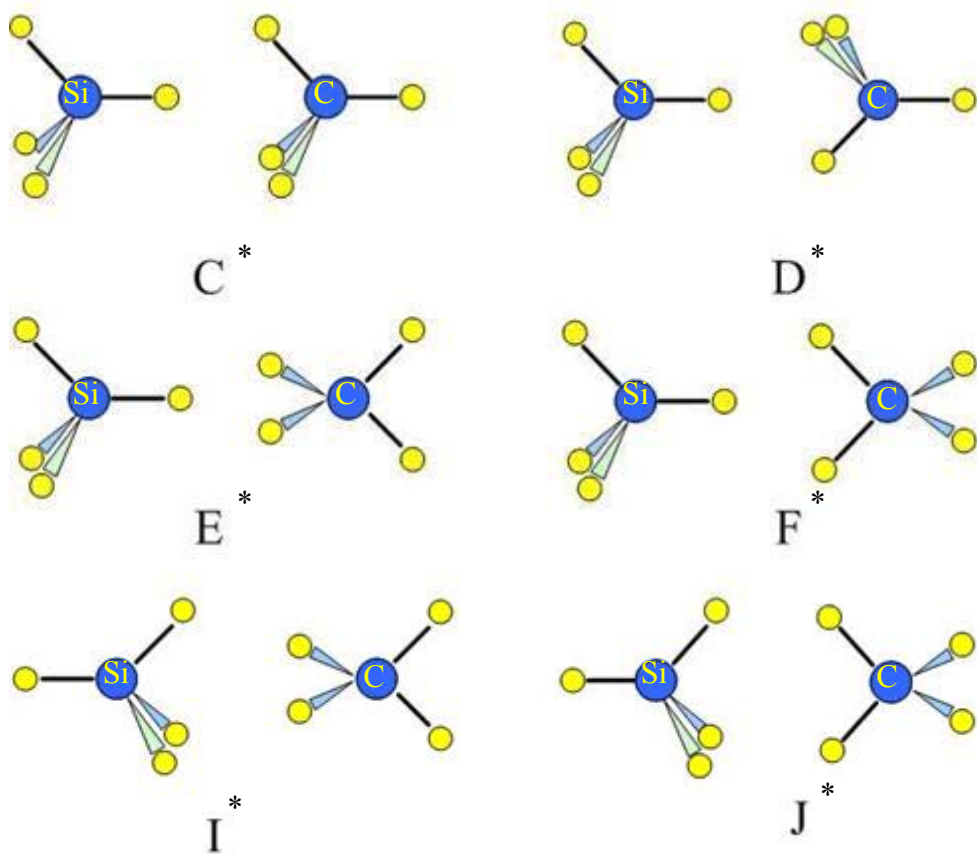


圖 48 改變非對稱構型中心原子後的甲烷-矽烷構型(*)



附錄 B

歐本-海默近似法(Born-Oppenheimer approximation)

薛丁格方程式只基於一個電子下的狀態，但我們所模擬的系統更為複雜，若是有多個電子及原子核的系統下，則薛丁格方程式將要加以改變，因此，我們引入了歐本-海默近似法，而許多量子力學計算皆使用此近似法。若系統中有 N 個電子與 L 個原子核，則我們所考慮的薛丁格方程式將改寫為多電子的狀態，哈密頓運算子將改寫為

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

在上式中，每項皆有其物理意義，第一項為電子的動能，第二項為原子核的動能，第三項為電子與原子核間的庫倫吸引力，第四項為電子間的庫倫排斥力，第五項為原子核間的庫倫排斥力，其中， m_e 是電子的質量， M_A 是原子核質量， Z_A 為原子核 A 的原子序， r_{iA} 為電子與原子核的距離， r_{ij} 為電子 i 與電子 j 間的距離， R_{AB} 為原子核 A 與原子核 B 之間的距離。在原子的架構中，我們知道原子核之質量相對於電子重了很多，因此電子相對於原子核的移動速度也較快，而我們便可以假設原子核為固定不動，所以 1 式中的原子核間動能可以加以忽略，而原子核間的庫倫排斥力因為其位置不動而為一常數，所以 1 式將改寫為

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

上述之方程式為電子的哈密頓運算子，則我們可以重新寫下薛丁格方程式

$$\hat{H}_{ele}\phi_{ele} = E_{ele}\phi_{ele} \quad (3)$$

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

$$\phi_{ele} = \phi_{ele}(r_i; R_A) \quad (4)$$

其中 R_A 為原子核 A 的位置，而電子的特性全部都描述在波函數中，電子能量又可表示為



The logo of National Sun Yat-sen University is a circular emblem. It features a central design with a sunburst and a book, surrounded by the university's name in Chinese characters: '國立中央大學' (National Sun Yat-sen University) at the top and '敬品勵學·愛國愛人' (Respect for products, encourage learning, love country, love people) at the bottom.

$$E_{ele} = E_{ele}(R_A) \quad (5)$$

由 4 式與 5 式可看出，電子之波函數與電子及原子核的座標有關，而電子能量與原子核的座標有關。

對於系統的總能量，我們必須再加上原子核的排斥項，可表示為

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (6)$$

由上式可建構出能量曲線，如圖 49 所示。

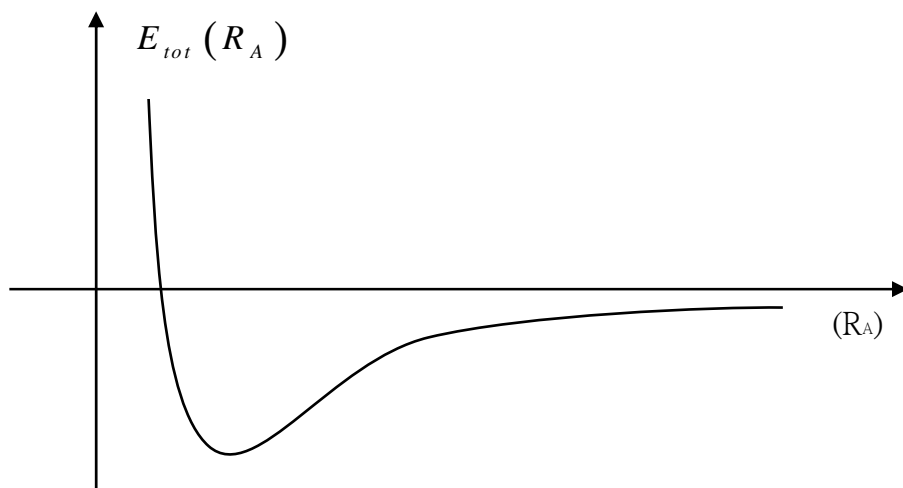


圖 49 薛丁格方程式所解出的能量曲線圖。

因為電子的運動速度相較於原子核快速很多，所以原子核的哈密頓算子中電子的座標以平均電子的波函數加以取代，可表示為

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

又上式可改寫為

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nucl} &= -\sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ele}(R_A) + \sum_{A=1}^L \sum_{A>B}^L \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^L \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(R_A) \end{aligned} \quad (7)$$

因此我們可以重新寫下薛丁格方程式

$$\hat{H}_{nucl} \phi_{nucl} = E \phi_{nucl} \quad (8)$$

E 為系統的總能量，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 ϕ 可寫為

$$\phi(r_i; R_A) = \phi_{ele}(r_i; R_A) \phi_{nucl}(R_A) \quad (9)$$

在量子力學問題中皆基於歐本海默近似法的假設。

泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)

在我們的量子化學計算中，從電子進而計算原子再擴大至分子，而這些計算皆與原子之特性相關，原子由一個原子核及電子所組成，原子核內又可分為質子(Proton)及中子(Neutron)，在化學的描述中，電子繞著原子核轉動，而在量子力學的描述中，電子為電子雲的概念，在原子核周圍散佈著，且我們將電子的位置座標改為一波函數的型式加以形容，因此我們假設電子的波函數為 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)$ ，此函數與其電子的位置向量有關， N 代表原子中所擁有的電子總數，而 $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N)|^2$ 為在座標空間中電子出現的機率，而我們又可改寫此波函數為

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N) &= \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_N(\vec{r}_N) \\ \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) &= \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1) \cdots \phi_N(\vec{r}_N) \\ &\vdots \\ \psi(\vec{r}_N, \vec{r}_{N-1} \cdots \vec{r}_1) &= \phi_1(\vec{r}_N) \phi_2(\vec{r}_{N-1}) \cdots \phi_N(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (10)$$

其中， $\phi_i(\vec{r}_j)$ 為空間軌道的波函數，但用上式要描述電子的問題還是不夠充足，因為電子還有自旋(Spin)的現象，且可分為自旋向上(Spin up) $\alpha(w)$ 及自旋向下(Spin down) $\beta(w)$ ，自旋量子數的參數為 w ，則我們可以重新改寫空間軌道波函

數為

$$\chi(x) = \begin{cases} \phi(\bar{r})\alpha(w) \\ \phi(\bar{r})\beta(w) \end{cases} \quad (11)$$

假如空間軌道為正交，而自旋軌道可寫為

$$\int dx \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (12)$$

因此綜合 10 式我們可以將波函數改寫成自旋軌道波函數的乘積

$$\psi_{HP}(\bar{r}_1, \bar{r}_2 \cdots \bar{r}_N) = \chi_1(x_1) \chi_2(x_2) \cdots \chi_N(x_N) \quad (13)$$

我們稱為 Hartree Product，而由實驗結果可知，電子的特性需滿足 anti-symmetric principle 但 Hartree Product 並不能滿足此條件，因此利用 Slater Determinants 來描述多電子系統的 anti-symmetric

$$\psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2 \cdots \bar{r}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (14)$$

其中， $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ 為規一化的因子(Normalization factor)。由此可知，在原子系統中，每個軌域最多可容納二個電子，且在同一軌域內的兩個電子其自旋方向必相反。

附錄 C

甲烷的熱力學資料(取自[75])

Temperture K	Pressrue (MPa)	Density Kg/m ³	Enthalpy KJ/Kg	Entropy KJ/(Kg K)	C _v KJ/(Kg K)	C _p KJ/(Kg K)	Speed of sound m/s
90.694 (Triple point)	0.011696	451.48	-982.76	-7.3868	2.1677	3.3678	1538.6
120	0.19143	409.90	-881.54	-6.4248	2.0196	3.5493	1253.5
140	0.64118	376.87	-807.74	-5.8653	1.9452	3.8129	1037.7
160	1.5921	336.31	-726.14	-5.3391	1.9037	4.4354	795.43
180	3.2852	276.23	-625.00	-4.7778	1.9669	7.2923	497.01
190.564 (Critical point)	4.5992	162.66	-495.35	-4.1144	---	---	---

Table. 10 沿著氣化曲線的熱力學資料。

Temperture K	Pressrue (MPa)	Density Kg/m ³	Enthalpy KJ/Kg	Entropy KJ/(Kg K)	C _v KJ/(Kg K)	C _p KJ/(Kg K)	Speed of sound m/s
90.694 (Triple point)	0.011696	451.48	-982.76	-7.3868	2.1677	3.3678	1538.6
93.222	10	454.54	-881.54	-6.4248	2.0196	3.5493	1253.5
95.705	20	457.44	-933.37	-7.3288	2.1838	3.2902	1623.8
102.890	50	465.34	-860.25	-7.2470	2.2052	3.2158	1737.1
114.129	100	476.63	-740.87	-7.1249	2.2377	3.1449	1897.8
1134.54	200	495.07	-510.15	-6.9233	2.2915	3.0768	2153.6
185.89	500	535.12	136.52	-6.5117	2.3897	3.0114	2689.7
254.8	1000	580.88	1121.92	-6.0955	2.5133	3.0321	3286.0

Table. 11 沿著溶化曲線的熱力學資料。

附錄 D

使用一構型之參數為基底建構其他方位構型之程式

```
#include<iostream>
#include<iomanip>
#include <math.h>
#include <fstream> //for file I/O
```

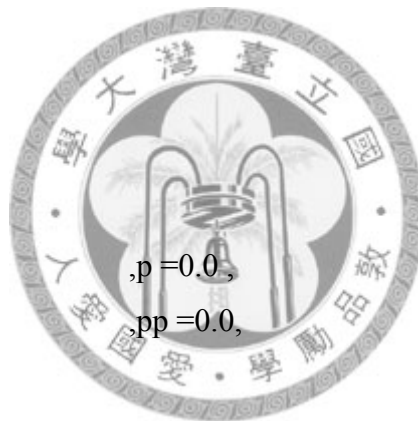
```
using namespace std;
```

```
int main()
```

```
double E,S;
```

```
double o =0.0
```

```
double oo =0.0
```



```
,p =0.0,
```

```
pp =0.0,
```

```
q =0.0;
```

```
qq =0.0;
```

```
double
```

```
trans1[3][3]={{cos(p*3.14159/180)*cos(q*3.14159/180),-cos(p*3.14159/180)*sin(q*
3.14159/180),sin(p*3.14159/180)}, {cos(q*3.14159/180)*sin(o*3.14159/180)*sin(p*3
.14159/180)+cos(o*3.14159/180)*sin(q*3.14159/180),-sin(o*3.14159/180)*sin(p*3.1
4159/180)*sin(q*3.14159/180)+cos(o*3.14159/180)*cos(q*3.14159/180),-sin(o*3.14
159/180)*cos(p*3.14159/180)}, {-cos(o*3.14159/180)*sin(p*3.14159/180)*cos(q*3.1
4159/180)+sin(o*3.14159/180)*sin(q*3.14159/180),cos(o*3.14159/180)*sin(q*3.141
59/180)*sin(p*3.14159/180)+sin(o*3.14159/180)*cos(q*3.14159/180),
cos(o*3.14159/180)*cos(p*3.14159/180)}};
```

```

double
trans2[3][3]={{cos(pp*3.14159/180)*cos(qq*3.14159/180),-cos(pp*3.14159/180)*sin(qq*3.14159/180),sin(pp*3.14159/180)},
{cos(qq*3.14159/180)*sin(oo*3.14159/180)*sin(pp*3.14159/180)+cos(oo*3.14159/180)*sin(qq*3.14159/180),-sin(oo*3.14159/180)*sin(pp*3.14159/180)*sin(qq*3.14159/180)+cos(oo*3.14159/180)*cos(qq*3.14159/180),-sin(oo*3.14159/180)*cos(pp*3.14159/180)},
{-cos(oo*3.14159/180)*sin(pp*3.14159/180)*cos(qq*3.14159/180)+sin(oo*3.14159/180)*sin(qq*3.14159/180),cos(oo*3.14159/180)*sin(qq*3.14159/180)*sin(pp*3.14159/180)+sin(oo*3.14159/180)*cos(qq*3.14159/180),cos(oo*3.14159/180)*cos(pp*3.14159/180)}};

```

```

cout<<"Input E="<<endl;
cin>>E;
cout<<"Input S="<<endl;
cin>>S;

```

```

double r=3.0;
double U;
double A[4][4];

```



```

ofstream fout;
fout.open("result.txt")

```

```

double result=0.0;

for(int k=0;k<=60;k++)
{
    U=0.0;

```

```

        result=0.0;
        fout<<r<<" ";

```

```

        double H[8][3];
        double HH[8][3]={{1.085,0,0},
                        {-0.362,0,1.023},

```

```

        {-0.362,0.886,-0.512},
        {-0.362,-0.886,-0.512},
        {0.362,0.886,0.512},
        {0.362,-0.886,0.512},
        {0.362,0,-1.023},
        {-1.085,0,0}};
for(int i=0,j=4; i<4,j<8; i++,j++)

{
    for(int s=0;s<3;s++)
{   H[i][s]=trans1[s][0]*HH[i][0]+trans1[s][1]*HH[i][1]+trans1[s][2]*HH[i][2];

H[j][s]=trans2[s][0]*HH[j][0]+trans2[s][1]*HH[j][1]+trans2[s][2]*HH[j][2];
    }
}
for(int i=4;i<8;i++)
    H[i][0]=-r;

for(int i=0;i<4;i++)
{
    for(int j=4;j<8;j++)
    {

result=sqrt(pow((H[i][0]-H[j][0]),2)+pow((H[i][1]-H[j][1]),2)+pow((H[i][2]-H[j][2]),
2));

        A[i][j-4]=result;

    }
}
for(int i=0;i<4;i++)
{   for(int j=0;j<4;j++)
        {   //cout<<A[i][j]<<endl;
            //system("pause");

```



```

    U+=4*E*(pow((S/A[i][j]),12)-pow((S/A[i][j]),6));
  }
}
fout<<U<<endl;
r+=0.1;
}

system("pause");
return 0;
}

```

附錄 E

位能曲面示意圖

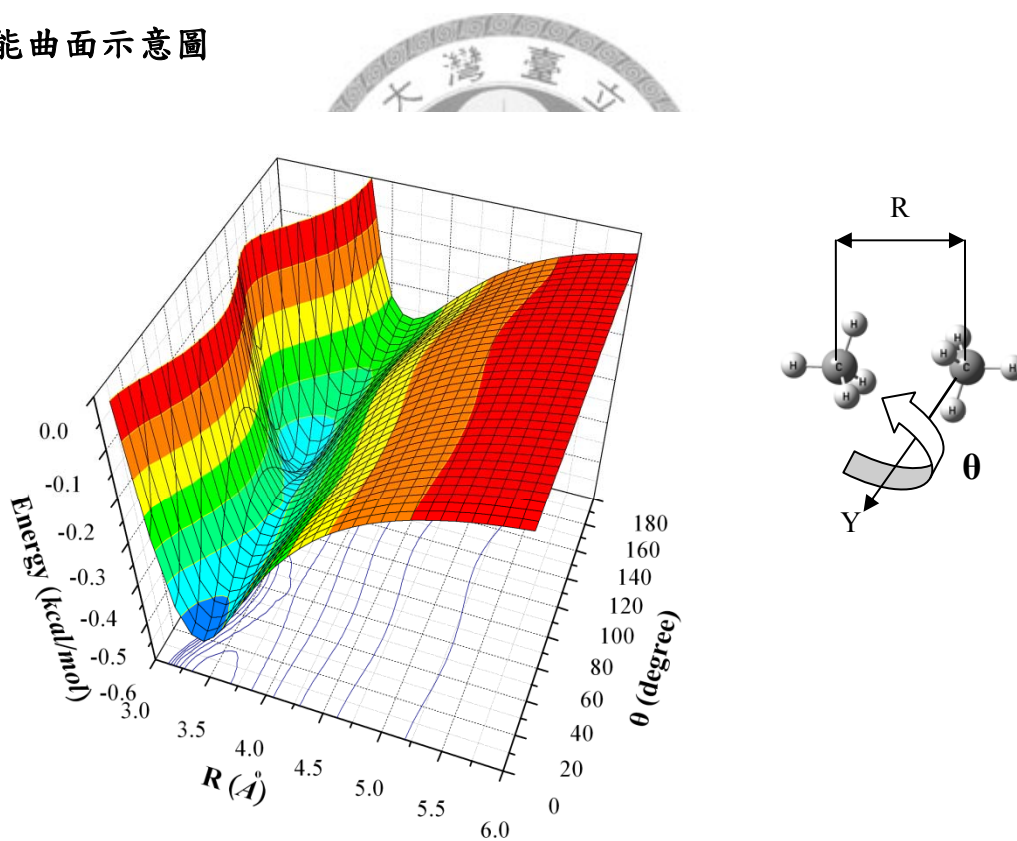


圖 50 甲烷之最低能量構型的位能曲面，對甲烷雙體的其中一個分子對 Y 軸轉變不同角度架構之圖形。

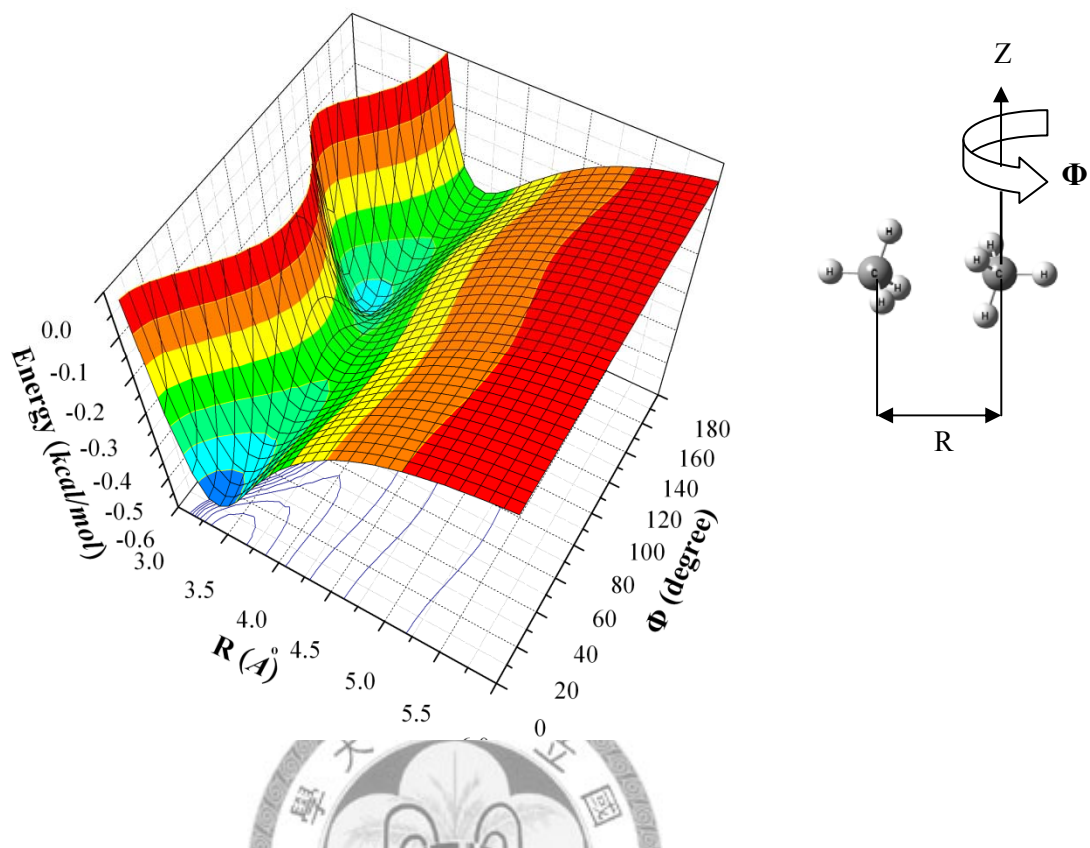


圖 51 甲烷之最低能量構型的位能曲面，對甲烷雙體的其中一個分子對 Z 軸轉變不同角度架構之圖形。

