

國立交通大學
應用化學系分子科學碩士班
碩士論文

三原子反應 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 之反應座標上的
振動與轉動能級

Vibrational and Rotational Levels Along the Reaction
Coordinate for the Triatomic Reaction



研究生：張哲源

指導教授：朱超原 博士

中華民國九十九年九月

三原子反應 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 之反應座標上的振動與轉動能級

Vibrational and Rotational Energy Levels Along the Reaction Coordinate
for the Triatomic Reaction $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$

研究生：張哲源

Student : Che-yuan Chang

指導教授：朱超原博士

Advisor : Dr.Chao-yuan Zhu

國立交通大學

應用化學系分子科學碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Molecular Science
College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master of Science

In

Applied Chemistry

September 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年九月

三原子反應 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 之反應座標上的振動與轉動能級

學生：張哲源

指導教授：朱超原博士

國立交通大學應用化學系分子科學碩士班

摘 要

三個從頭算(ab initio)的量子方法：哈特里-福克理論(HF)、達到二級微擾的 Moller-Plesset 微擾理論(MP2)、包含單激發與雙激發的耦合簇理論(Coupled Cluster Theory)(CCSD)被採用於研究 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 這個化學反應座標上的振動與轉動能級。這三個方法都共同搭配同一個基組 6-31++G(d,p)，以便比較三個方法的計算準確度。這個反應的座標上，包括反應錯合物、過渡態、生成錯合物…等眾多錯合物的鍵長、鍵角、振動頻率、轉動常數等都被計算著。沿著這個反應座標上，電子能量已在波恩-奧本海默近似下被計算出來，並且核的能量(轉動能與振動能)也在剛體轉子以及諧振子振動模式近似的條件下被計算出來，於是乎總能的能級(電子能量+核的能量)才能得到。我們發現在 HF 層級的方法計算中，在總能為 2.0eV 之下能決定 404 個能態；在 MP2 層級的方法計算中，在總能為 1.1eV 之下能決定 286 個能態；在 CCSD 層級的方法計算中，在總能為 1.0eV 之下能決定 356 個能態。沿著這個反應座標，造就出振動能的振動量子數，就看有無虛頻出現(必須被忽略掉)，還有該分子是否屬線性分子，可以有兩個到四個不等的振動量子數(ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4)；還有分子的近似對稱性也會造就出 1~2 個轉動量子數(j、k)。這三個方法算出反應錯合物皆為線性分子；至於過渡態的鍵角，HF 方法算出來的是 119° ，MP2 方法算出來的是 135.5° ，CCSD 方法算出來的是 137° ；而生成錯合物的鍵角，HF 方法算出來的是 179° ，MP2 方法算出來的是 56° ，CCSD 方法算出來的是 60° 。

在計算反應能之前，我們必須先計算出雙原子分子 HCl 與 OH 的相對電子

能與振動頻率以及算出 $O(^3P)$ 原子與 $Cl(^2P)$ 原子的相對電子能。那麼，我們算出的反應能變化(包含零點校正能)是：HF 方法所得為+8.87kcal/mol，MP2 方法所得是-0.42kcal/mol，CCSD 方法算出來的是+0.54kcal/mol，三者中以 CCSD 方法所得最與實驗值 $+1.19\pm 0.12$ kcal/mol 接近。



Vibrational and Rotational Levels Along Reaction Coordinate for the Triatomic Reaction $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$

Student : Che-yuan Chang

Advisor : Dr.Chao-yuan Zhu

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

Abstract

Three ab initio quantum methods, the Hartree-Fock(HF), Moller-Plesset perturbation theory up to the second order(MP2), and coupled cluster theory with including single and double excitations(CCSD), were employed to study ro-vibrational energy levels along reaction coordinate for reaction $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$. All three methods utilized the same basis set 6-31++G(d,p) in order to compare accuracy of calculations. The bond lengths, bond angles, vibrational frequencies, and rotational constants along reaction coordinate were all calculated with including structures of reaction complex, transition state, and product complex. Along reaction coordinate, electronic energies were calculated under Born-Oppenheimer approximation, and nuclear energies (rotational energies and vibrational energies) were computed with rigid rotator and harmonic normal mode approximations. Therefore, potential energy levels (electronic plus nuclear) along reaction coordinate were obtained. We found at transition state geometry that 404 potential energy levels were characterized at HF levels within energy region of 2.0eV, 286 potential energy levels were characterized at MP2 levels within energy region of

1.1eV, and 356 potential energy levels were characterized at CCSD levels within energy region of 1.0eV. Along reaction coordinate, vibrational quantum numbers which contribute to vibrational energies can vary from 2 to 4 modes(v_1 , v_2 , v_3 , v_4) due to appearance of imaginary vibrational frequencies which are ignored and symmetry top of rotator was approximately adopted with two rotational quantum numbers(j , k). All three methods predicted that reaction complex is linear geometry. Transition state has bond angle 119° predicted from HF method, 135.5° from MP2 and 137° from CCSD. Product complex has bond angle 179° predicted from HF method, 56° from MP2 and 60° from CCSD.

Before we computed the reaction energy, we must compute the relative electronic energies and vibrational frequencies for diatomic molecules HCl and OH and compute the relative electron energy for atom O(3P) and Cl(2P), from which we obtained reaction potential energy change(including zero-point energy) is +8.87kcal/mol predicted from HF, -0.42kcal/mol from MP2 and +0.54kcal/mol from CCSD in comparison with the experimental value $+1.19 \pm 0.12$ kcal/mol.

致 謝

在碩士生涯中，非常感謝眾多師兄姊：蔡琇雅師姊、李清旭師兄、李軍師兄、楊玲師姊、宋迪師姐等在實驗上給我的指導與意見以及解答課業上的疑惑。也很感謝李文凡同學、黃琮偉師弟陪伴我度過了歡笑與類交織的碩士生涯。最後萬分感謝朱超原教授不厭其煩的指導也非常敬佩老師對學術研究的熱忱。



目 錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
致謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	viii
圖目錄.....	ix
附錄目錄.....	x
第一章、序論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 振動能級之基本原理.....	2
1.2.1 雙原子分子的振動能級.....	2
1.2.2 多原子分子的振動能級.....	2
1.3 轉動能級之基本原理.....	4
1.3.1 球形轉子.....	4
1.3.2 對稱轉子.....	6
1.3.3 線性轉子.....	7
1.3.4 轉動常數之計算.....	7
1.4 振動與轉動聯合能級之基本原理.....	11
1.5 本論文的研究.....	12
第二章、方法.....	14

2.1	劈裂價鍵基組(Pople style basis set)簡介.....	14
2.2	哈特里-福克理論(Hartree-Fock Theory).....	14
2.2.1	波恩-奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation).....	15
2.2.2	哈特里-福克方程(Fock equation).....	16
2.2.3	詮釋哈特里-福克近似.....	18
2.3	多體微擾理論(Many-Body perturbation Theory).....	19
2.3.1	一般微擾理論.....	19
2.3.2	Moller-Plesset perturbation Theory.....	21
2.4	耦合簇理論(Coupled Cluster Theory).....	22
2.5	過渡態理論(Transition State Theory).....	23
2.5.1	尋找局部能量最小結構(Local minimum).....	25
2.5.2	尋找鞍點與過渡態.....	26
第三章、結果與討論.....		28
3.1	雙原子分子 OH, HCl 的鍵長、振動頻率、轉動常數以及全 反應的反應能變化.....	28
3.2	反應障壁(Barrier Height).....	30
3.3	反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物以及 IRC 途徑.....	31
第四章、結論.....		39
附錄.....		A1

表 目 錄

	頁次
Table 1：各方法與基組合體所計算出來的雙原子分子 OH 與 HCl 的鍵長、 振動頻率、轉動常數與實驗值之比較。.....	29
Table 2：各方法與基組合體所計算出來的 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 反應能 變化。.....	29
Table 3：各方法與基組合體所計算出來的 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 反應障壁。	30
Table 4：各方法與基組合體所計算出來的反應錯合物、中間過渡態、產物 錯合物的鍵長、鍵角。.....	32
Table 5：各方法與基組組合體所計算出來的反應錯合物、中間過渡態、產物 錯合物的振動頻率。.....	33



圖 目 錄

	頁次
圖 1-1. 量子力學諧振子的振動能級圖。.....	2
圖 1-2. (a)反應錯合物的四個振動模式。 (b)生成錯合物的三個振動模式。.....	3
圖 1-3. 球形轉子與線性轉子的轉動能級圖。.....	5
圖 1-4. 量子數 k 的意義(a)當 $ k $ 接近它的最大值 j 的時候。 (b)當 $k = 0$ 的時候。.....	7
圖 1-5. 雙原子分子的振動與轉動聯合能級圖。.....	12
圖 2-1. 化學反應的能量剖面圖。.....	23
圖 2-2. 反應途徑圖解。.....	24
圖 2-3. 已活化的錯合物， AB^+ ，被定義存在反應障壁頂端的中央位置。....	24
圖 2-4. 最陡降落最小化法之示意圖。.....	25
圖 2-5. LST 與 QST 法之示意圖。.....	27
圖 3-1. HF/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅虛頻部)。.....	36
圖 3-2. (a) MP2/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅中間過渡態前後各八步)。 (b) MP2/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑全區能級圖(中間過渡態向左至 Step -151, 向右至 Step +30.)。.....	36 37
圖 3-3. (a)CCSD/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅中間過渡態前後各十步)。 (b) CCSD/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑全區能級圖(中間過渡態向左至 Step -151, 向右至 Step +20.)。.....	37 38
圖 3-4. 反應途徑 1a 與 1b 根據 Ref.22 使用 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//	

B3LYP/6-311+G(3df,2p)以及 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD(T)/
6-311+G(d,p)所繪製的勢能圖。..... 39



附 錄 目 錄

	頁次
附錄 A-1 CCSD/6-31++G(d,p)的反應錯合物振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A1
附錄 A-2 CCSD/6-31++G(d,p)的 TS 振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A2
附錄 A-3 CCSD/6-31++G(d,p)的生成錯合物振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A3
附錄 A-4 MP2/6-31++G(d,p)的反應錯合物振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A4
附錄 A-5 MP2/6-31++G(d,p)的 TS 振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A5
附錄 A-6 MP2/6-31++G(d,p)的生成錯合物振動與轉動聯合能級與 總能能級。.....	A6

第一章 序論

1-1 前言

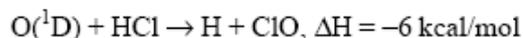
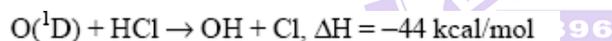
根據罕德定則， $O(^3P)$ 是氧原子最基態的狀態以及 $Cl(^2P)$ 是氯原子最基態的狀態的原因如下：^[1]

氧原子的基態電子組態為 $2p^4$ ： m_l +1 0 -1
 $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \rightarrow M_L=1, M_S=1 \rightarrow L=1, S=1 \rightarrow ^3P$

氯原子的基態電子組態為 $3p^5$ ， m_l +1 0 -1
 $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \rightarrow M_L=1, M_S=\frac{1}{2} \rightarrow L=1, S=\frac{1}{2}$

$\rightarrow ^2P$

基態的氧原子 $O(^3P)$ 與氯化氫的反應在大氣化學中扮演了一個重要的角色，首先臭氧分子被光解後形成 $O(^1D)$ 原子，由於 $O(^1D)$ 原子化學反應活性極強，因此很容易跟其他化學物質包括氯化氫反應，造成臭氧層的破壞。



由上述化學反應式得知，由於形成 $O(^3P)$ 原子的這條途徑放熱最多，因此 $O(^1D)$ 與氯化氫的反應會有比較多的機會往形成 $O(^3P)$ 原子的這條途徑進行，而 $O(^3P)$ 與氯化氫反應後產生基態氯原子 $Cl(^2P)$ 這個化學反應的反應熱的實驗值為

$\Delta V_{\text{exp}} = +1.19 \text{ kcal/mol}^{[3]}$ 。本篇會有對於這條反應式有很多項目的量子計算，首先是在 6-31++G(d,p)的相同機組下，用 HF、MP2、CCSD 等三種不同的方法進行障壁、反應熱、各錯合物的振動能級及轉動能級的計算。

本文是這樣被組織的：第一章先說明振動能級與轉動能級的基礎知識，並解釋一個分子的轉動常數是如何被計算出來的。第二章討論進行本實驗所用到的方法。第三章鋪陳進行本實驗所得出來的結果並且討論它們的含意。第四章來為本實驗下結論。

1-2 振動能級之基本原理

1-2-1 雙原子分子的振動能級

一維諧振子的薛丁格方程式表示如下：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{式 1-1})$$

其中， $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ 。而(1-1)式就可以導出以下這個二次微分方程式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x) = 0 \quad (\text{式 1-2})$$

當(式 1-2)解出來的時候即得 $E_{vib} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, v = 0, 1, 2, \dots$ (式 1-3)

(式 1-3)就以圖 1-1. 來表示之：

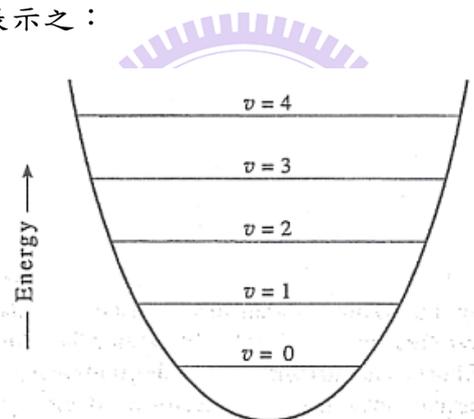


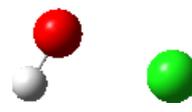
圖 1-1. 量子力學諧振子的振動能級圖。

這樣的能級就以 $\hbar\omega$ 為公差成為等差數列。 $v=0$ 對應這個諧振子的零點能量，其值就是 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。^[4]

1-2-2 多原子分子的振動能級

一個 N 原子的分子其 Normal modes 會有 $3N-5$ (線性)或 $3N-6$ (非線性)個。也就是說雙原子分子僅一個 Normal mode，但是如果有三個以上原子的分子，它就不只一個 Normal modes 了，因為所有的鍵長與鍵角都會隨時改變。就拿本論文所討論的分子為例：

A. 反應錯合物  $3 \times 3 - 5 = 4$ 個 Normal modes

B. 生成錯合物  $3 \times 3 - 6 = 3$ 個 Normal modes

以上兩個分子的振動模式如下：

A. 反應錯合物

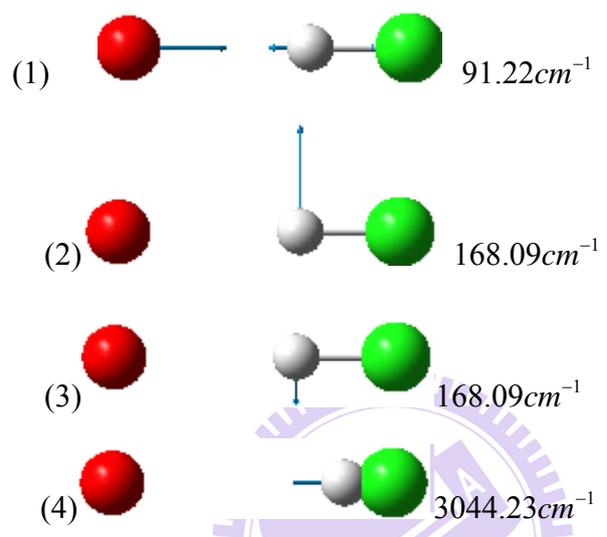


圖 1-2(a). 反應錯合物的四個振動模式。

B. 生成錯合物

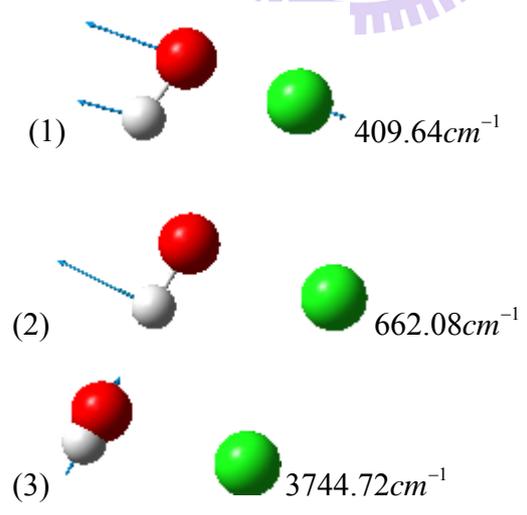


圖 1-2(b). 生成錯合物的三個振動模式。

就如(式 1-3)一樣，多原子分子的振動能級如下：

$$E_{vib}(v_1, v_2, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-5 \text{ or } 6} (v_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i, v_i = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{式 1-4})$$

就拿本論文所討論的分子為例：

反應錯合物為 $i=1\sim 4$ ，則 $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = 0$ 的時候，即有零點校正能為

$\frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$ 。中間過渡態因為三個振動頻率當中有一個為負值(此為虛

頻)，而虛頻並不能考慮在振動能的計算當中，因此 i 只有 $=1\sim 2$ ，則 $\nu_1 = \nu_2 = 0$ 的

時候，即有零點校正能為 $\frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2)$ 。生成錯合物為 $i=1\sim 3$ ，則 $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0$

的時候，即有零點校正能為 $\frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$ 。

1-3 轉動能級之基本原理

一個物體繞著 a 軸轉動的轉動能經典的表達式為：

$$E_a = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 \quad (\text{式 1-5})$$

其中 ω_a 為角速度(rad/sec.)， I_a 為轉動慣量。而一個物體對著三個軸轉動的轉動能的表達式為：

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 \quad (\text{式 1-6})$$

又 $J_a = I_a \omega_a$ 是為角動量，因此(式 1-6)又可以表達成以下這樣的形式：

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (\text{式 1-7})$$

(式 1-7)是一個關鍵的方程式，再此就用它來討論以下的各種形式的轉子。

1-3-1 球形轉子

當 $I_a = I_b = I_c = I$ 的時候：

$$E_{rot} = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I} \quad (\text{式 1-8})$$

其中， J 是角動量的強度(vector)，我們可以立即用以下的量子表達式來取代 J^2 ：

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2, j = 0, 1, 2, \dots$$

因此，球形轉子的轉動能的值就可以表達為：

$$E_{rot}(j) = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2I}, j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{式 1-9})$$

(式 1-9)就以圖 1-3.轉動能的能階圖來表示之：

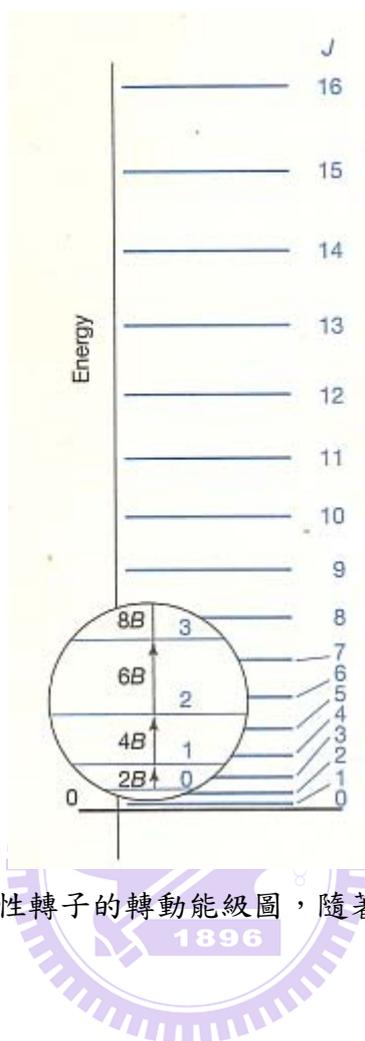


圖 1-3. 這是球形轉子與線性轉子的轉動能級圖，隨著 j 值越大，相鄰兩能階的差距就越大。

但正常來講，轉動能值的表達方式都是以轉動常數 B 值的形式存在的。其中，

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{所以} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad (\text{式 1-10})$$

然後轉動能級的表達式又可以寫成：

$$E_{rot}(j) = hcBj(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{式 1-11})$$

(式 1-10)中轉動常數 B 的單位為 cm^{-1} ，(式 1-11)中轉動能級的表達式是以焦耳為單位的，轉動能級的表達式也可以 cm^{-1} 為單位：

$$F(j) = Bj(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{式 1-12})$$

所以相鄰兩能階的差距為

$$F(j) - F(j-1) = 2Bj, j = 0, 1, 2, \dots \quad (式 1-13)$$

因為轉動慣量 I 越大時轉動常數 B 就會越小，所以大分子的能階差距通常較小。

1-3-2 對稱轉子

對稱轉子的三個轉動慣量當中有兩個是相等的但卻跟第三個轉動慣量不同， $I_a \neq I_b = I_c$ ；我們稱這個比較特別的軸 I_a 為**主軸**。對於這個主軸的轉動慣量，定義為 I_{\parallel} ，那麼其他兩個轉動慣量就定義為 I_{\perp} 。然後(式 1-7)式就變成了

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}} + \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_{\perp}}$$

這個表達式又可以 $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$ 的形式被寫出來：

$$E_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_{\parallel}} + \frac{J^2 - J_a^2}{2I_{\perp}} = \frac{J^2}{2I_{\perp}} + \left(\frac{1}{2I_{\parallel}} - \frac{1}{2I_{\perp}}\right)J_a^2 \quad (式 1-14)$$

現在可以用 $j(j+1)\hbar^2$ 來取代 J^2 ，又根據角動量的量子理論我們知道任何軸上角動量的分量都是局限於這個值 $k\hbar$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j$)。(k 值是用來標示主軸上那個分量的量子數)因此，也可以用 $k^2\hbar^2$ 來取代 J_a^2)，最後對稱轉子的轉動能級的表達式就可以寫成這樣了：

$$E_{rot} = hcBj(j+1) + hc(A-B)k^2, j = 0, 1, 2, \dots; k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm j$$

其中 (式 1-15)

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\parallel}}, B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}}$$

(式 1-15)中，當 $k=0$ 的時候，角動量在主軸上就沒有分量了，這個時候轉動能級就只要依賴 I_{\perp} 的值就行了。而當 $k=\pm j$ 的時候，幾乎所有角動量來自於繞著主軸轉動，此時 I_{\parallel} 的大小就對能級有大大地決定性了。 k 的正負號不影響能量的大小，只表示轉動的方向相反。

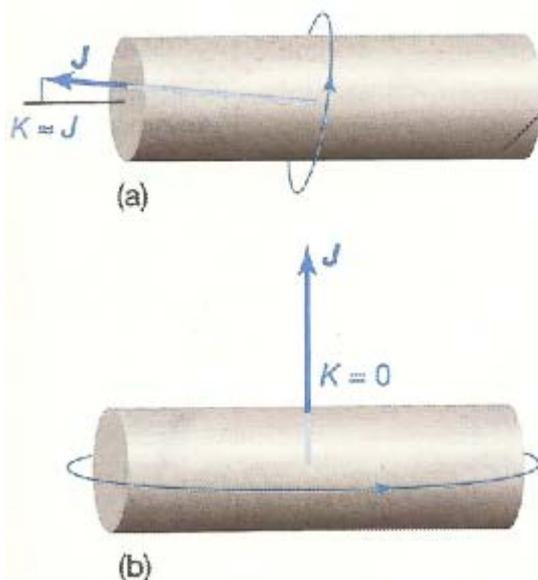


圖 1-4. 量子數 k 的意義 (a) 當 $|k|$ 接近它的最大值 j 的時候，絕大部分的分子轉動都是圍繞著主軸。(b) 當 $k=0$ 的時候，這個分子的轉動主軸上沒有角動量。

1-3-3 線性轉子

線性轉子的每個原子的原子核都被視為一個一個的質點，它的轉動行為都是圍繞著與分子線垂直的軸轉動的，因此線性轉子的主軸上並沒有角動量的分量，意即(式 1-15)中的 $k=0$ 。此時(式 1-15)就可簡化為

$$E_{rot} = hcBj(j+1), j=0,1,2,\dots \quad (\text{式 1-16})$$

(式 1-16)與(式 1-11)雖然一樣，但線性轉子是因為 $k=0$ ，球形轉子是 $A=B$ 。^[5]

1-3-4 轉動常數之計算

以下就說明慣性矩的觀念以及舉個本文相關例子的分子結構參數來示範如何計算轉動常數。

任何物體的轉動慣量都是這樣被定義的： $I = \int r^2 dm$ ，其中 m 是質量， r 是這個點質量(point mass) dm 至轉動軸之間的垂直距離，一個體系的總轉動慣量

等同於所有點質量轉動慣量的總和： $I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2$ ，同一個物體，選用不同的

轉動軸將會算出不同大小的轉動慣量，除非這個物體是個對所有轉動軸都是對稱性很好的物體。所以慣性張量矩陣(moment of inertia tensor matrix)是個可以總結一個物體所有轉動慣量很方便的方法。這個矩陣可以以空間中任何一點當作參考點，而質心就是最常被用到的參考點。

對於一個有 N 個點質量(point mass) m_k 的物體，慣性矩張量矩陣就如下所示：

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{式 1-17})$$

裡面的九個分量都是這樣被定義的：

$$I_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N m_k (r_k^2 \delta_{ij} - r_{ki} r_{kj}) \quad (\text{式 1-18})$$

其中 i, j 可以是 x, y, z ， r_k 是點質量 m_k 到參考點之間的距離， δ_{ij} 是 Kronecker delta。當 $i = j$ 時， $\delta_{ij} = 1$ ；當 $i \neq j$ 時， $\delta_{ij} = 0$ 。

$$\text{Ex. } I_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (r_k^2 \delta_{xx} - r_{kx}^2), \because r_k^2 = r_{kx}^2 + r_{ky}^2 + r_{kz}^2, \delta_{xx} = 1 \therefore I_{xx} = \sum_{k=1}^N m_k (r_{ky}^2 + r_{kz}^2)$$

$$I_{xy} = \sum_{k=1}^N m_k (r_k^2 \delta_{xy} - r_{kx} r_{ky}), \because \delta_{xy} = 0 \therefore I_{xy} = -\sum_{k=1}^N m_k r_{kx} r_{ky}$$

$$I_{yy} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + z_k^2),$$

$$I_{zz} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^N m_k (x_k^2 + y_k^2),$$

$$I_{xz} = I_{zx} \stackrel{\text{def}}{=} -\sum_{k=1}^N m_k x_k z_k,$$

$$I_{yz} = I_{zy} \stackrel{\text{def}}{=} -\sum_{k=1}^N m_k y_k z_k,$$

主慣性矩陣(Principal moments of inertia matrix)

主慣性矩陣可以靠把慣性張量矩陣對角化之後得到，簡單的說主慣性矩陣就是慣性矩張量矩陣的本徵值(eigen value)。得到這樣形式的矩陣：

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{bmatrix} \quad (\text{式 1-19})$$

所謂矩陣的對角化就是：

$$\det \left(\begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right) = \det \left(\begin{bmatrix} I_{xx} - \lambda & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} - \lambda & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} - \lambda \end{bmatrix} \right) = 0 \quad (\text{式 1-20})$$

即可得到 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 為 $\begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}$ 的本徵值(eigen value)。

舉例示範說明：

例一：

#CCSD(maxcyc=200)/6-31++G(d,p) opt=(tight,TS)

Atomic coordinates (Angstroms):

	0	3			
H			-0.461972729423	0.556453962727	0.000000000000
O			0.018478909177	1.665778580687	0.000000000000
Cl			0.018478909177	-0.816628388719	0.000000000000

首先，可以算出質心座標是(0.009162019412, -0.026009713299, 0)。然後把所有原子都轉換成質心座標系，也就是說將質心視為新的原點。得到各原子的新的座標如下：

Atom	mass (amu.)	X	Y	Z
H	1.00783	-0.471134748835	0.582463676026	0.000000000000
O	15.99491	0.009316889765	1.691788293986	0.000000000000
Cl	34.96885	0.009316889765	-0.79061867542	0.000000000000

然後就可得到慣性張量矩陣如下：

$$\begin{bmatrix} 67.97996906 & 0.282036818 & 0 \\ 0.282036818 & 0.228129841 & 0 \\ 0 & 0 & 68.2080989 \end{bmatrix} (amu \cdot \text{Å}^2)$$

接下來將此慣性張量矩陣對角化，

$$\det \begin{bmatrix} 67.97996906 - \lambda & 0.282036818 & 0 \\ 0.282036818 & 0.228129841 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 68.2080989 - \lambda \end{bmatrix} (amu \cdot \text{Å}^2) = 0$$

$$\text{得到} \begin{bmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67.9811431 & 0 & 0 \\ 0 & 0.2269558 & 0 \\ 0 & 0 & 68.2080989 \end{bmatrix} (amu \cdot \text{Å}^2)$$

$$\therefore B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I} (\text{Hz})$$

$$\therefore I_1 = 67.9811431 (amu \cdot \text{Å}^2) = 1.128853209 \times 10^{-45} (kg \cdot m^2) \rightarrow B_1 = 7.434105741 (\text{GHz})$$

$$I_2 = 0.2269558 (amu \cdot \text{Å}^2) = 3.768688954 \times 10^{-48} (kg \cdot m^2) \rightarrow B_2 = 2226.772817 (\text{GHz})$$

$$I_3 = 68.2080989 (amu \cdot \text{Å}^2) = 1.132621898 \times 10^{-45} (kg \cdot m^2) \rightarrow B_3 = 7.409369478 (\text{GHz})$$

對照 Gaussian 實際算出的結果：

Rotational constants (GHZ): 2226.7834919 7.4341043 7.4093681

Table 1-1 :

轉動常數(GHz)	Gaussian03 計算結果	自己手算
B₁	7.4341043	7.434105741
B₂	2226.7834919	2226.772817
B₃	7.4093681	7.409369478

例二：

#CCSD(maxcyc=200)/6-31++G(d,p) opt=tight

Atomic coordinates (Angstroms):

```

0 3
H 0.000000000000 0.000000000000 -0.117743234556
O 0.000000000000 0.000000000000 -2.444676486924
Cl 0.000000000000 0.000000000000 1.157362066467

```

質心座標是(0,0,0.024062664745)。然後把所有原子都轉換成質心座標系，也就是說將質心視為新的原點。得到各原子的新的座標如下：

Atom	mass (amu.)	X	Y	Z
H	1.00783	0.000000000000	0.000000000000	-0.141805899301
O	15.99491	0.000000000000	0.000000000000	-2.468739151669
Cl	34.96885	0.000000000000	-0.000000000000	1.133299401722

然後就可得到慣性張量矩陣如下：

$$\begin{bmatrix} 142.416868103 & 0 & 0 \\ 0 & 142.416868103 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} (amu \cdot \text{\AA}^2)$$

而以上這個慣性張量矩陣已經被很完美地對角化了，故同時也是主慣性矩陣。

$$I = 142.416868103 (amu \cdot \text{\AA}^2) = 2.36488725 \times 10^{-45} (kg \cdot m^2) \rightarrow B = 3.548589524 (GHz)$$

對照 Gaussian 實際算出的結果：

Rotational constant (GHZ): 3.548589

Table 1-2 :

轉動常數(GHz)	Gaussian03 計算結果	自己手算
B	3.548589	3.548589524

1-4 振動與轉動聯合能級之基本原理

一個雙原子分子的振動與轉動聯合能級正如(3)式與(16)式的總和：

$$E_{vib-rot} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega + hcBj(j+1), \nu = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{式 1-21})$$

一般來說 ω 會是 B 的幾十倍到幾千倍之間，所以振動能級的能階差距一般來說會

比轉動能級的能階差距大上幾百倍到幾千倍之間。這樣的一個能階圖就整理於圖 1-5。^[6]

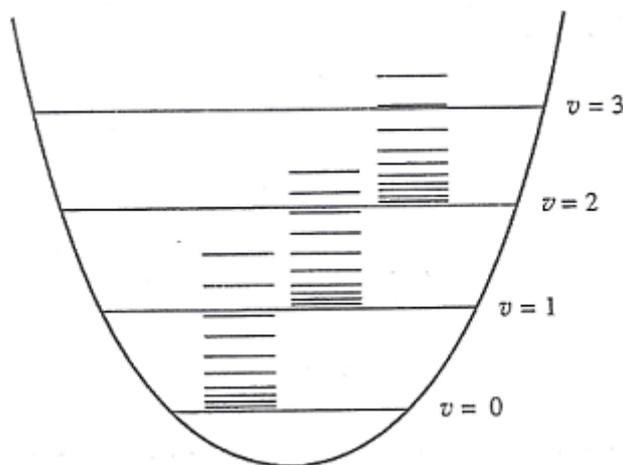


圖 1-5. 雙原子分子的振動與轉動聯合能級圖。

那麼，一個多原子分子的對稱轉子，它的振動與轉動聯合能級正如(式 1-4)與(式 1-15)的總和：

$$E_{vib-rot}(v_1, v_2, \dots, j, k) = \sum_{i=1}^{3N-5or6} (v_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i + hcBj(j+1) + hc(A-B)k^2, \quad (\text{式 1-22})$$

$v_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$

當然， $v_{i(i \in N)} = j = k = 0$ 的時候，即有零點校正能為 $E_{vib-rot} = \frac{1}{2}\hbar \sum_{i=1}^{3N-5or6} \omega_i$ 。

1-5 本論文的研究

本論文接下來是這樣被組織的：第二章為方法，第三章為結果與討論，第四章為結論。本論文主要會針對 $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl(^2P)$ 這個化學反應式說明所用到的計算方法跟基組以及相關的理論基礎，然後第三章的部份會對於這個反應第一個算出這個反應的反應熱以及雙原子分子的鍵長、振動頻率、轉動常數以及反應熱並且跟其他文獻的結果和實驗值做比較；第二個算出這個反應的障壁 (Barrier height)，反應障壁就是中間過渡態的總能減去 $O(^3P)$ 原子與氯化氫分子的

總能；第三個算出反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物的鍵長、鍵角、振動頻率；第四個算出反應的 IRC 路徑上幾個錯合物包括反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物的振動能級、轉動能級、振動與轉動聯合能級並且繪成圖形來對其討論，最後就就在第四章來為本篇論文做總結。

第二章裡面說明到進行本實驗用到了三種方法與基組的組合體，其中基組皆為同一個 6-31++G(d,p)；而方法有 HF、MP2、CCSD 三種。而這三種方法就直接牽扯到三個理論基礎：哈特里-福克理論(Hartree-Fock Theory)、Moller-Plesset 微擾理論(Moller-Plesset perturbation Theory)、耦合簇理論(Coupled Cluster Theory)。

第三章對於 $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl(^2P)$ 這個化學反應式利用 HF、MP2、CCSD 等三種方法在 6-31++G(d,p) 基組下，計算 $O(^3P)$ 原子、氯化氫分子、 $Cl(^2P)$ 原子、OH 分子、反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物以及其他若干 IRC 路徑上的錯合物的鍵長、鍵角、振動頻率以及繪圖繪出振動與轉動聯合能級的圖形，並且比較三種方法與基組的組合體所算出來的數據到底有什麼不同，並且比較三種方法與基組的組合體跟實驗值的差距又各是如何。

第二章 方法

2-1 劈裂價鍵基組(Pople style basis set)簡介

即 $k-nlmG$ 這類型的基組。 k 表示有 k 個初等高斯型軌道(PGTO)被用來代表核心軌道； n 表示有 n 個初等高斯型軌道被用來代表內層價軌道； l 表示有 l 個初等高斯型軌道被用來代表中層價軌道； m 表示有 m 個初等高斯型軌道被用來代表外層價軌道。

以上這些基組都可以加上彌散函數以及極化函數。彌散函數通常以+或者++等符號來表示，第一個+號表示有一個 p 彌散函數加到了重原子的上面，第二個+號表示又有一個 s 彌散函數加到了氫原子的上面。加個極化函數到非氫原子上跟加個彌散函數到非氫原子上是一樣的，差別在於彌散函數都是寫在 G 前面，而極化函數都是寫在 G 後面。舉個例子說明：本論文用到的基組是 $6-31++G(d,p)$ 。這個基組表示有 6 個初等高斯型軌道被用來代表核心軌道；有 3 個初等高斯型軌道被用來代表內層價軌道；有 1 個初等高斯型軌道被用來代表中層價軌道；有一套彌散函數在重原子上面，另一套彌散函數在氫原子上面；有一套極化函數 d -function 在重原子上面，另一套極化函數 p -function 在氫原子上面。目前最大的劈裂價鍵基組是 $6-311++G(3df,3pd)$ 。

如果一套極化函數被使用了，另一個替代符號"*"也會被廣泛使用。比方說 $6-31G^*$ 就等同於 $6-31G(d)$ ； $6-31G^{**}$ 就等同於 $6-31G(d,p)$ 。^[7]

2-2 哈特里-福克理論(Hartree-Fock Theory)

哈特里-福克方程來自於對多電子體系電子波函數的變分法處理。在 Born-Oppenheimer approximation，多電子體系的電子運動與能量可以跟原子核的互相分離，那麼此時就可以用哈密頓算符和多電子波函數還計算種個體系的電子能量。

2-2-1 波恩-奧本海默近似(Born-Oppenheimer approximation)

其哈密頓算符可以寫成以下的形式：

$$H_{tot} = T_n + H_e \quad (式 2-1)$$

$$T_n = -\sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{R_\alpha}^2$$

其中

$$H_e = -\frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \left[\frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] + \sum_j \sum_{j<i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta<\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (式 2-2)$$

整套波函數可以寫成含有原子核跟電子函數的形式：

$$\Pi(R, r) = \Theta(R) \psi(R, r) \quad (式 2-3)^{[8]}$$

將(式 2-3)插入薛丁格方程式之後得到(式 2-4)式：

$$H \Pi(R, r) = (T_n + H_e) \Pi(R, r) = E_{tot} \Pi(R, r) \quad (式 2-4)$$

現在我們將核運動與電子運動的兩波函數分開得到(式 2-5)式：

$$H_e \psi(R, r) = E(R) \psi(R, r) \quad (式 2-5)$$

$$(T_n + E(R)) \Theta(R) = E_{tot} \Theta(R)$$

薛丁格方程式中關於電子的部分，假如我們有 i 個 H_e 的本徵函數，得到

$$H_e \Psi_i(R, r) = E_i(R) \Psi_i(R, r) \quad i = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (式 2-6)$$

又 $\int \Psi_i^*(R, r) \Psi_j(R, r) dr = \delta_{ij}$ ，那麼整套波函數就被展開成：

$$\Pi(R, r) = \sum_j \bar{\Psi}_j(R) \Psi_j(R, r) \quad (式 2-7)$$

將(式 2-7)帶入(式 2-4)式：

$$\sum_j \left[-\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + H_e \right] \bar{\Psi}_j(R) \Psi_j(R, r) = E_{tot} \sum_j \bar{\Psi}_j(R) \Psi_j(R, r) \quad (式 2-8)$$

其中

$$\nabla_\alpha^2 \left[\bar{\Psi}_j(R) \Psi_j(R, r) \right] = \left[\nabla_\alpha^2 \bar{\Psi}_j(R) \right] \Psi_j(R, r) + 2 \nabla_\alpha \bar{\Psi}_j(R) \nabla_\alpha \Psi_j(R, r) + \bar{\Psi}_j(R) \nabla_\alpha^2 \Psi_j(R, r)$$

(式 2-8)的各項乘上 $\int \Psi_i^*(R, r) dr$ 這個因子即得：

$$-\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_\alpha} \left[\nabla_\alpha^2 \bar{\Psi}_i(R) + \sum_j \left[2d_{ij}^\alpha(R) \cdot \nabla_\alpha \bar{\Psi}_i(R) + D_{ij}^\alpha(R) \bar{\Psi}_i(R) \right] \right] + E_i(R) \bar{\Psi}_i(R) = E_{tot}(R) \bar{\Psi}_i(R) \quad (式 2-9)$$

其中(式 2-9)的 $d_{ij}^\alpha(R) = \langle \Psi_i(R, r) | \nabla_\alpha | \Psi_j(R, r) \rangle$ ，此為 First-order nonadiabatic coupling vector. 而 $D_{ij}^\alpha(R) = \langle \Psi_i(R, r) | \nabla_\alpha^2 | \Psi_j(R, r) \rangle$ 就是 Second-order nonadiabatic coupling vector.

忽略掉(式 2-9)中的所有非絕熱耦合項即得核的運動方程式：

$$-\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \left[\nabla_\alpha^2 \bar{\Psi}_i(R) \right] + E_i(R) \bar{\Psi}_i(R) = E_{tot}(R) \bar{\Psi}_i(R) \quad i=1, 2, 3, \dots, \infty \quad (\text{式 2-10})^{[9]}$$

2-2-2 哈特里-福克方程(Fock equation)

為了要推導出 Fock equation，我們需要一個能量的斯萊特行列(Slater determinant)表達式。根據獨立粒子近似，波函數可寫成以下形式：

$$\Psi(R, r) = \left| \phi_{a_1}(\vec{r}_1; \vec{R}) \phi_{a_2}(\vec{r}_2; \vec{R}) \cdots \phi_{a_{N_e}}(\vec{r}_{N_e}; \vec{R}) \right| \quad (\text{式 2-11})$$

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} g(ij) + V_{mm}$$

with $h(i) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$, $g(ij) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$, $V_{mm} = \sum_\alpha \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$ (式 2-12) ^[10]

(式 2-12)中的 $h(i)$ 算符描述 i 號電子在所有原子核場的運動， $g(ij)$ 算符描述電子與電子間的排斥作用。根據包利不相容原理(Pauli principle)，不得有任兩個電子是所有量子數都相同者。那麼就可以建立一個斯萊特行列式：

$$\Phi_{SD}(1, 2, 3, \dots, N_e) \equiv \Phi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_{a_1}(1) & \phi_{a_1}(2) & \cdots & \phi_{a_1}(N_e) \\ \phi_{a_2}(1) & \phi_{a_2}(2) & \cdots & \phi_{a_2}(N_e) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{a_{N_e}}(1) & \phi_{a_{N_e}}(2) & \cdots & \phi_{a_{N_e}}(N_e) \end{vmatrix} \quad (\text{式 2-13})$$

有了斯萊特行列式，能量就可以寫成以下的形式了：

$$E(R) = \langle \Phi_{SD} | H_e(R) | \Phi_{SD} \rangle = \langle \Phi | \sum_{i=1}^{N_e} h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} g(ij) + V_{mm} | \Phi \rangle \quad (\text{式 2-14})$$

於單電子算符，只有波函數與算符為同一個號次才能夠不等於零，比方說：

$$\begin{aligned} \langle \Phi | h_1 | \Phi \rangle &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) | h_1 | \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle \\ &= \langle \phi_{a_1}(1) | h_1 | \phi_{a_1}(1) \rangle \langle \phi_{a_2}(2) | \phi_{a_2}(2) \rangle \cdots \langle \phi_{a_{N_e}}(N_e) | \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle = \langle \phi_{a_1}(1) | h_1 | \phi_{a_1}(1) \rangle = h_1 \end{aligned}$$

於雙電子算符：

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | g_{12} | \Phi \rangle &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) | g_{12} | \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle \\
 &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) | g_{12} | \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \rangle \cdots \langle \phi_{a_{N_e}}(N_e) | \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle \\
 &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) | g_{12} | \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \rangle = J_{12}
 \end{aligned} \tag{式 2-15}$$

$$\begin{aligned}
 &\langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) | g_{12} | \phi_{a_2}(1) \phi_{a_1}(2) \cdots \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle \\
 \text{又} &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) | g_{12} | \phi_{a_2}(1) \phi_{a_1}(2) \rangle \cdots \langle \phi_{a_{N_e}}(N_e) | \phi_{a_{N_e}}(N_e) \rangle \\
 &= \langle \phi_{a_1}(1) \phi_{a_2}(2) | g_{12} | \phi_{a_2}(1) \phi_{a_1}(2) \rangle = K_{12}
 \end{aligned} \tag{式 2-16}$$

(式 2-15)中的 J_{12} 就是庫倫積分項(**Coulomb integral**)；(式 2-16)中的 K_{12} 就是交換積分項(**Exchange integral**)。然後能量因此就能夠表達成為：

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \phi_{a_i}(1) | h_1 | \phi_{a_i}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (\langle \phi_{a_i}(1) \phi_{a_j}(2) | g_{12} | \phi_{a_i}(1) \phi_{a_j}(2) \rangle - \langle \phi_{a_i}(1) \phi_{a_j}(2) | g_{12} | \phi_{a_j}(1) \phi_{a_i}(2) \rangle) \\
 &= \sum_{i=1}^{N_e} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij})
 \end{aligned} \tag{式 2-17}$$

現在的目標是找到一組可以讓能量極小化的分子軌道，然而變分法只能夠在所有分子軌道的波函數都是歸一化的以及互為正交的情況下使用，所以這個時候就只能使用拉格朗日乘因子法(**Lagrange multipliers method**)來解決了：

$$L = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \tag{式 2-18}$$

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0$$

$$\begin{aligned}
 \text{其中} \quad \delta E &= \sum_i^{N_e} (\langle \delta \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h_i | \delta \phi_i \rangle) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_e} (\langle \delta \phi_i | J_j - K_j | \phi_i \rangle + \\
 &\quad \langle \phi_i | J_j - K_j | \delta \phi_i \rangle + \langle \delta \phi_j | J_i - K_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | J_i - K_i | \delta \phi_j \rangle)
 \end{aligned} \tag{式 2-19}$$

(式 2-19)可以簡化為：

$$\begin{aligned}\delta E &= \sum_i^{N_e} (\langle \delta\phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h_i | \delta\phi_i \rangle) + \sum_{ij}^{N_e} (\langle \delta\phi_i | J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | J_j - K_j | \delta\phi_i \rangle) \\ &= \sum_i^{N_e} (\langle \delta\phi_i | F_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F_i | \delta\phi_i \rangle)\end{aligned}\quad (\text{式 2-20})$$

其中 Fock operator $F_i = h_i + \sum_j^{N_e} (J_j - K_j)$

Fock operator 是個很有效的單電子能量算符，它描述著一個電子的動能與電子與其他原子核的吸引作用(h_i)，也描述著電子跟其他電子之間的交互作用(J & K)。然後(式 2-18)的拉格朗日變分函數就變成(式 2-21)了：

$$\delta L = \sum_i^{N_e} (\langle \delta\phi_i | F_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F_i | \delta\phi_i \rangle) - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) = 0 \quad (\text{式 2-21})$$

由於複數的共軛性質， $\langle \phi | \delta\phi \rangle = \langle \delta\phi | \phi \rangle^*$ ， $\langle \phi | F | \delta\phi \rangle = \langle \delta\phi | F | \phi \rangle^*$ ，(式 2-21)又可以被表達成(式 2-22)：

$$\delta L = \sum_i^{N_e} \langle \delta\phi_i | F_i | \phi_i \rangle - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \sum_i^{N_e} \langle \delta\phi_i | F_i | \phi_i \rangle^* - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} \langle \delta\phi_j | \phi_i \rangle^* = 0 \quad (\text{式 2-22})$$

不論是 $\langle \delta\phi |$ 還是 $\langle \delta\phi |^*$ 都應該使得 $\delta L = 0$ ，又再利用複數的共軛性質：

$$\sum_{ij}^{N_e} (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (\text{式 2-23})$$

(式 2-23)的意思是說拉格朗日乘因子就是 Hermitian matrix($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$)裡面的元素，

然後得到 Fock equation：

$$F_i \phi_i = \sum_j^{N_e} \lambda_{ij} \phi_j \quad (\text{式 2-24})$$

(式 2-24)中 $i \neq j$ 時 $\lambda_{ij} = 0$ ； $i = j$ 時 $\lambda_{ij} = \varepsilon_i$ 。故最後 Fock equation 應為 $F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ [11]

$$(\text{式 2-25})$$

2-2-3 詮釋哈特里-福克近似^[12]

1. 每個電子感觸到所有其他的電子是一個整體，換言之就是每個電子都在其他電子所建構出來的平均場中運動。

2. 一個福克算符(Fock operator)是被第 i 個分子軌道中一個既定的電子所引進的：

$$F(i)\phi(i) = \varepsilon_i \phi(i)。$$

2-3 多體微擾理論(Many-Body perturbation Theory)

2-3-1 一般微擾理論

從哈密頓算符開始：

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \lambda H_1, \\ H_0 \Phi_i &= E_i \Phi_i, i = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (\text{式 2-26})$$

(式 2-26)中 H_0 是參考項，也就是非微擾項(unperturbed term)； H_1 是微擾項； λ 就是決定微擾項影響力有多大的參數(假定為小量)。現在我們就只直接考慮最低的態，那麼含微擾的薛丁格方程式就如下：

$$H\Psi = W\Psi \quad (\text{式 2-27})$$

(式 2-26)中當 $\lambda=0$ 時， $H=H_0$ ， $\Psi=\Phi_0$ ， $W=E_0$ 。當微擾加入時，能量跟波函數也勢必要持續地改變，於是能量跟波函數的表達式也可以含有微擾參數 λ (假定為小量)的泰勒展開式表示：

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \lambda^4\Psi_4 + \dots \\ W &= W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \lambda^4 W_4 + \dots \end{aligned} \quad (\text{式 2-28})$$

直接使用中間歸一化的波函數： $\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = 1$ ； $\langle \Psi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle = 0$

有了(式 2-28)，(式 2-27)的薛丁格方程式就可以寫成：

$$H_0\Psi_0 + \sum_{n=0} \lambda^{n+1} [H_0\Psi_{n+1} + H_1\Psi_n] = \sum_{k=0} \left(\sum_{n+m=k} W_m\Psi_n \right) \lambda^k \quad (\text{式 2-29})$$

現在將(式 2-29)中等號兩邊相同 λ 幕次的項集合起來：

$$\begin{aligned} \lambda^0 : H_0\Psi_0 &= W_0\Psi_0 \\ \lambda^1 : H_0\Psi_1 + H_1\Psi_0 &= W_0\Psi_1 + W_1\Psi_0 \\ \lambda^2 : H_0\Psi_2 + H_1\Psi_1 &= W_0\Psi_2 + W_1\Psi_1 + W_2\Psi_0 \\ \lambda^3 : H_0\Psi_3 + H_1\Psi_2 &= W_0\Psi_3 + W_1\Psi_2 + W_2\Psi_1 + W_3\Psi_0 \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{式 2-30})$$

根據(式 2-30)，現在來算一級微擾的部份：

$$\begin{aligned}
(H_0 - W_0)\Psi_1 + (H_1 - W_1)\Phi_0 &= 0 \\
\text{with } \Psi_1 &= \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi_i \\
\rightarrow (H_0 - W_0) \cdot \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi_i + (H_1 - W_1)\Phi_0 &= 0
\end{aligned} \tag{式 2-31}$$

(式 2-31)的等號兩邊各乘以 $\int \Phi_j^* d\vec{r}$ 得到：

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{\infty} c_i (E_i - E_0) \delta_{ji} + \langle \Phi_j | H_1 | \Phi_0 \rangle - W_1 \delta_{j0} &= 0 \\
\rightarrow c_j (E_j - E_0) + \langle \Phi_j | H_1 | \Phi_0 \rangle - W_1 \delta_{j0} &= 0
\end{aligned} \tag{式 2-32}$$

$$j=0 \text{ 時, } W_1 = \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle$$

$$j \neq 0 \text{ 時, } c_j = -\frac{\langle \Phi_j | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_j - E_0} \rightarrow \Psi_1 = -\sum_{j \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_j - E_0} \Phi_j \tag{式 2-33}$$

根據(式 2-30)，現在來算二級微擾的部份：

$$\begin{aligned}
(H_0 - E_0)\Psi_2 + (H_1 - W_1)\Psi_1 - W_2\Phi_0 &= 0 \\
\text{with } \Psi_2 &= \sum_{i=0}^{\infty} d_i \Phi_i, \Psi_1 = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi_i \\
\rightarrow (H_0 - E_0) \cdot \sum_{i=0}^{\infty} d_i \Phi_i + (H_1 - W_1) \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Phi_i - W_2\Phi_0 &= 0
\end{aligned} \tag{式 2-34}$$

(式 2-34)的等號兩邊各乘以 $\int \Phi_j^* d\vec{r}$ 得到：

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^{\infty} d_i (E_i - E_0) \delta_{ji} + \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_j | H_1 - W_1 | \Phi_i \rangle - W_2 \delta_{j0} &= 0 \\
\rightarrow d_j (E_j - E_0) + \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_j | H_1 - W_1 | \Phi_i \rangle - W_2 \delta_{j0} &= 0
\end{aligned} \tag{式 2-35}$$

$$\begin{aligned}
\cancel{d_0(E_0 - E_0)} + \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_i \rangle - \cancel{W_1 \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle} - W_2 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle &= 0 \\
j=0 \text{ 時, } \rightarrow W_2 = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_i \rangle = -\sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_i - E_0}
\end{aligned}$$

.....

$$\begin{aligned}
d_j (E_j - E_0) + \sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_j | H_1 - W_1 | \Phi_i \rangle - \cancel{W_2 \delta_{j0}} &= 0 \\
j \neq 0 \text{ 時, } \rightarrow d_j (E_j - E_0) = -\sum_{i=0}^{\infty} c_i \langle \Phi_j | H_1 - W_1 | \Phi_i \rangle = -\sum_{i \neq 0} c_i \langle \Phi_j | H_1 | \Phi_i \rangle + W_1 c_j & \tag{式 2-36} \\
\rightarrow d_j = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | H_1 | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H_1 | \Phi_0 \rangle}{(E_j - E_0)(E_i - E_0)} - \frac{\langle \Phi_j | H_1 | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle}{(E_j - E_0)^2}
\end{aligned}$$

2-3-2 Moller-Plesset perturbation Theory^[13]

從電子的哈密頓算符開始：

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} g(ij)$$

$$\text{, with } h(i) = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_a^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}, g(ij) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\text{上式中 } H_e = H_0 + (H_e - H_0), \text{ 又設 } H_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{F}(\vec{r}_i) \equiv \sum_{i=1}^{N_e} \hat{F}(i) \quad (\text{式 2-37})$$

$$\text{又根據(式 2-20), } \hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{\alpha_j} \left[\hat{J}_{\alpha_j}(i) - \hat{K}_{\alpha_j}(i) \right] \quad (\text{式 2-38})$$

$$\text{再根據(式 2-25), } \hat{F}(i)\phi_{\alpha_j}(i) = \varepsilon_{\alpha_j}\phi_{\alpha_j}(i) \quad (\text{式 2-39})$$

$$\text{又設 } H_1 = H_e - H_0, \text{ 則 } H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} g(ij) - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha_j} \left[\hat{J}_{\alpha_j}(i) - \hat{K}_{\alpha_j}(i) \right] \quad (\text{式 2-40})$$

$$\text{又設 } H_1 = \hat{V}_{ee} - \hat{\Omega}, \quad (\text{式 2-41})$$

$$\text{其中 } \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} g(ij), \hat{\Omega} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha_j} \left[\hat{J}_{\alpha_j}(i) - \hat{K}_{\alpha_j}(i) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} (\hat{F}(i) - \hat{h}(i)) = \hat{H}_0 - \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(i)$$

。

為了要讓微擾理論能夠適用於相關能的計算，非微擾項部分的哈密頓算符必須被選擇。最常用的選擇就是將所有福克算符總加起來然後才引入 MP 微擾理論。但是這種把所有福克算符總加起來的作法會把平均電子與電子的排斥作用重複多算了一次，所以這個微擾項就變成了真正的 V_{ee} 算符減掉兩倍的 $\langle V_{ee} \rangle$ 。

得到：

$$H_1 = \hat{V}_{ee} - 2 \left\langle \hat{V}_{ee} \right\rangle \quad (\text{式 2-42})$$

根據(式 2-33)， $W_1 = \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle$ 。

$$\text{那麼就 } W_1 = \langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle - 2 \left\langle \hat{V}_{ee} \right\rangle = - \left\langle \hat{V}_{ee} \right\rangle \quad (\text{式 2-43})$$

$$\text{所以 } MP1 = W_0 + W_1 = E(MP0) + E(MP1) = \sum_{\alpha_j}^{N_e} \varepsilon_{\alpha_j} - \langle V_{ee} \rangle = E(HF) \quad (\text{式 2-44})$$

(式 2-44)的意思就是先把所有分子軌道的能量加起來再扣掉重複多算一次的電子與電子排斥勢能的平均值，這樣才是 HF 這方法算出來的電子能量值。

$$\text{得 } E(HF) = \sum_{\alpha_j} h_{\alpha_j \alpha_j} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_i} \sum_{\alpha_j} [J_{\alpha_i \alpha_j} - K_{\alpha_i \alpha_j}] \quad (\text{式 2-45})$$

$$\text{根據(式 2-36), } W_2 = - \sum_{A \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_A \rangle \langle \Phi_A | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_A - E_0}。$$

$$\text{那麼就 } W_2 = - \sum_{A \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_A \rangle \langle \Phi_A | H_1 | \Phi_0 \rangle}{E_A - E_0} = - \sum_{A \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V}_{ee} | \Phi_A \rangle \langle \Phi_A | \hat{V}_{ee} | \Phi_0 \rangle}{E_A - E_0} \quad (\text{式 2-46})$$

2-4 耦合簇理論(Coupled Cluster Theory)

微擾的方法是把對零級波函數 Φ_0 所有型式的校正能都相加到一定的級別(二級、三級、四級...等等)，而耦合簇的方法則是把所有型式，從一級到無限級的校正能通通考慮進來。現在，我們就開始定義激發態算符 \mathbf{T} 於(式 2-47)：

$$\mathbf{T} = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_{N_e} \quad (\text{式 2-47})$$

T_i 算符作用在 HF 的零級波函數 Φ_0 上面，造就了 i th 的激發態斯萊特行列式：

在耦合簇理論中，很常用到 t 當做展開係數。

$$\begin{aligned} T_1 \Phi_0 &= \sum_i^{occ} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \\ T_2 \Phi_0 &= \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ T_3 \Phi_0 &= \sum_{i < j < k}^{occ} \sum_{a < b < c}^{vir} t_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{式 2-48})$$

$$\text{耦合簇波函數是： } \Psi = e^{\mathbf{T}} \Phi_0 \quad (\text{式 2-49})$$

with $e^{\mathbf{T}} = 1 + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \mathbf{T}^n$ 再根據(式 2-47)，則：

$$e^{\mathbf{T}} = 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) + (T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3) + \dots \quad (\text{式 2-50})$$

有了(式 2-49)，則薛丁格方程式是 $H_e e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0$ (式 2-51)

(式 2-51)的等號兩邊各乘以 $\int \Phi_0^* d\tau$ 得到：

$$\langle \Phi_0 | H_e e^T | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^T | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | 1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) + \dots | \Phi_0 \rangle = E \quad (\text{式 2-52})$$

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi_0 | H_e (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_e | T_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H_e | T_2 \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | H_e | T_1^2 \Phi_0 \rangle \\ &= E_{HF} + \sum_i \sum_a^{occ} t_i^a \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i<j} \sum_{a<b}^{occ} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \end{aligned} \quad (\text{式 2-53})$$

而根據 Brillouin's theorem， $\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_i^a \rangle = 0 \Rightarrow \langle \Phi_0 | H_e | T_1 \Phi_0 \rangle = 0$ [14]

$$\text{所以 } E = E_{HF} + \sum_{i<j} \sum_{a<b}^{occ} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_b \phi_a \rangle] \quad (\text{式 2-54})^{[15]}$$

(式 2-47)中，CCSD 就是 $T = T_1 + T_2$ ，那麼 $e^T \approx e^{T_1 + T_2}$ 。

2-5 過渡態理論(Transition State Theory)

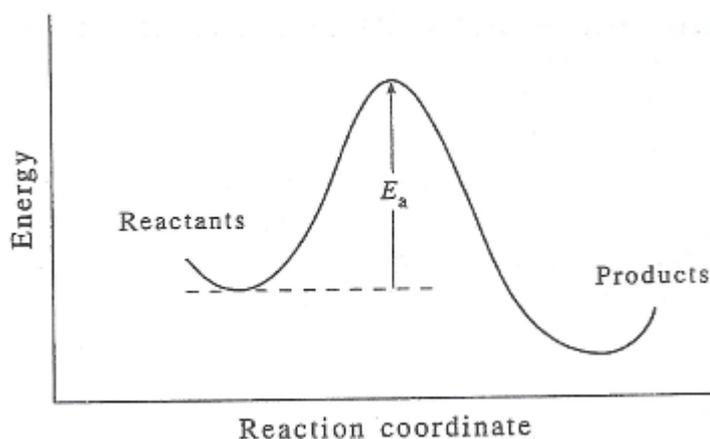


圖 2-1. 化學反應的能量剖面圖。要變成生成物之前，反應物必須獲得足夠的能量以便越過反應障壁。反應座標(Reaction coordinate)代表著這個反應從反應物走到生成物所發生的結構與能量的變化。[16]

如果說活化能是個使得反應物能夠起反應的能量，我們可以在圖 2-1.描述一個化學反應。我們可以說這個化學反應從反應物沿著反應座標來到生成物。

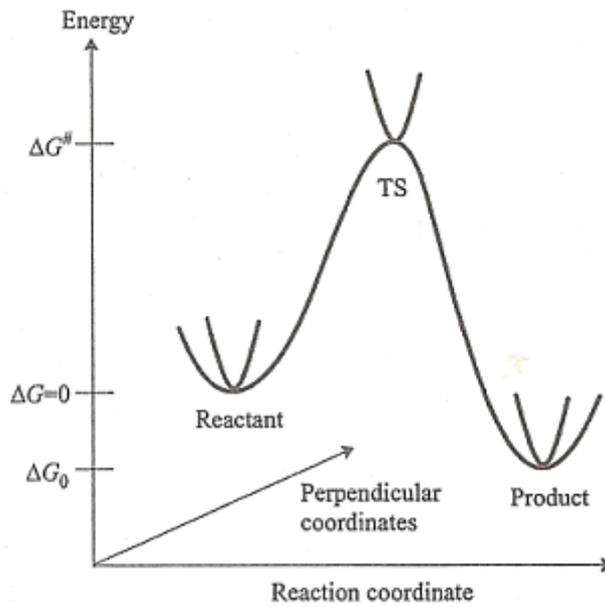


圖 2-2. 反應途徑圖解。 [17]

圖 2-2 關係到一個典型熱反應的單一能量表面(Single energy surface)。反應座標帶領整個系統沿著**最小能量途徑(MEP)**從反應物走到生成物，而過渡態理論將過渡態擺在最小能量途徑的最高點位置。

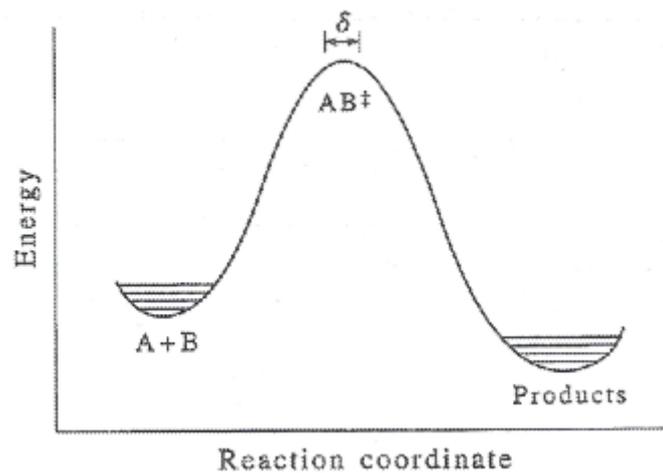


圖 2-3. 這個已活化的錯合物， AB^+ ，被定義存在於 δ 這個小區域裡，反應障壁頂端的中央位置。 [18]

2-5-1 尋找局部能量最小結構(Local minimum)

計算化學的優化問題充滿了變數，但至少 General function 的一階導數(梯度向量) \mathbf{g} 可被用來分析以及計算，有些方法則是會用到 General function 的二階導數 \mathbf{H} 來做計算。

該注意的是這個函數及其各階導數們精準度是有限的，因此一個駐點並沒有辦法被很精確地定位出來，梯度也只能夠被減小到某個程度而已。所以實務上，如果我們發現梯度已經減小到某個規定的數量級以下了或是說這個函數在某兩次迭代之間的變化已經足夠小了，我們就可以視為已收斂了。那麼有以下兩種用來找到極小點的優化技巧，分別各用到一階及二階導數：

最陡降落法(Steepest descent)

在這個法裡面，一連串函數值都往梯度的負值那個方向移動，定義 $F_i = -g_i$ 。如果這個線最小化(Line minimization)被實行得足夠精準的話，它往往都能夠降低函數值，這樣才能夠因此保證說趨近一個最小值。圖 2-4 解說著最陡降落途徑是沿著這個最小化路徑振盪的，最陡降落法並不能夠到達真正的極小點，它只能夠以越來越慢的降落速度來接近真正的極小點。

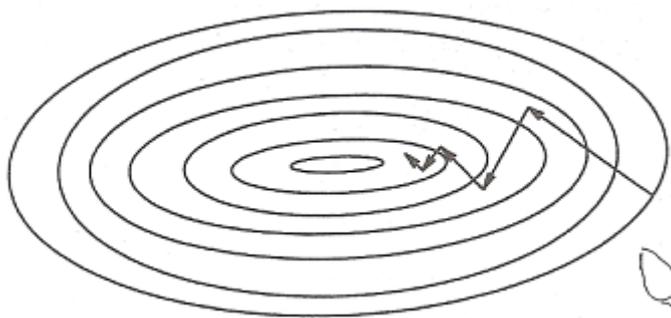


圖 2-4. 最陡降落最小化法之示意圖。 [19]

一個精準的線搜尋(Line search)是需要幾個函數沿著每個搜尋方向做評估的。在執行優化的過程中，步長(Step Size)往往會不斷地小幅變動；如果前一步把函數值給減少了，那麼後一步的步長會小幅拉長，反之如果前一步把函數值給

增加了，那麼後一步的步長會變短。若是沒有了精準的線搜尋，就無法再把這個函數值降低了，並且優化過程就會在無法收斂的狀態中被迫中斷。

牛頓逼近法(Newton-Raphson methods)

牛頓逼近法(NR 法)將函數展開到二次微分項：

$$f(x) \doteq f(x_0) + g(x - x_0) + \frac{1}{2} H(x - x_0)^2 \quad (\text{式 2-55})$$

又因為 $g=f'(x)$ ，則 $g=0$ 時， $(x - x_0) = -H^{-1}g$ (式 2-56)

當接近極小點時，所有的 Hessian 本徵值都是正的，並且步行方向與梯度相反。但是如果萬一有出現一個 Hessian 本徵值是負的時候，步行方向便會與梯度相同並導致函數值的增加，這個時候優化過程可能就會結束在一個叫做第一鞍點的地方。一般來講 NR 法會嘗試著在最近處的駐點收斂起來，不管那是極小點、鞍點、還是極大點。



2-5-2 尋找鞍點與過渡態

定位出一個函數的極小點是較為容易的。但是要找到第一鞍點，也就是過渡態結構是較困難的，並沒有任何的方法是保證有效的！許多不同的方法都被用上了，但這眾多方法可以被歸類為兩類，有**內插法**與**局部資訊法**。內插法就是假設反應物與生成物都是已知的情況下，認為過渡態結構肯定是會座落在這兩個端點之間的，該注意的是內插法還是不能找到最確切的過渡態結構，只能說找到與此最確切的結構相近的結構而已。局部資訊法則是事前根本不知道反應物與生成物的結構，只能靠初始猜足夠良好以便於優化過程到最後能夠收斂。一旦過渡態結構找到了以後，整個反應的途徑就可以用 IRC 勾勒出來了。

最直觀最簡單的方法就是利用反應物與生成物的結構去尋找過渡態結構了。那麼反應物與生成物這兩個已知的結構就是兩個固定值了，那麼這個優化過程中一個個被優化出來的“擬”結構都是變動的，當走到最後一個“擬”結構

時，其梯度就已經足夠小到可以收斂了，這個最後一個“擬”結構就是本次計算所找到的過渡態結構了。

LST 法是假設沿著這條反應途徑的所有變動都是等速的，而過渡態結構結構就只是這條內插線上能量最高者，但 LST 法並不是一個很好的近似法，它只對簡單的小的系統管用而已。如果 LST 法是直線型的近似法的話，那 QST 法就是拋物線型的近似法。圖 2-5 就說明了 LST 與 QST 有何不同，其中 IRC 代表真實的反應座標。

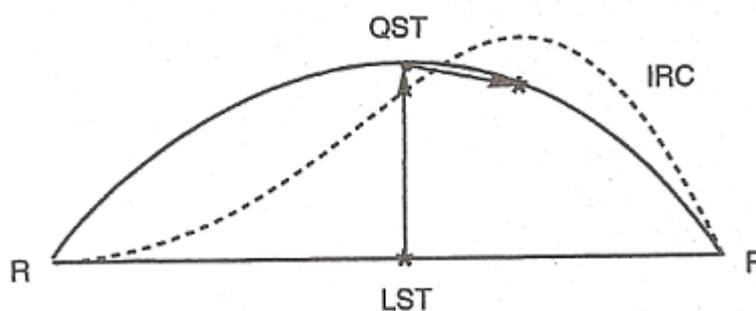


圖 2-5. LST 與 QST 法之示意圖，能量極大與極小點以 * 與 • 分別表示之。 [20]

第三章 結果與討論

3-1 雙原子分子 OH, HCl 的鍵長、振動頻率、轉動常數以及全反應的反應能變化

這裡，我們使用了從頭算(Ab initio)，也就是先從低精度的方法 HF 開始對於 OH, HCl 的鍵長、振動頻率、轉動常數以及全反應的反應熱的計算，而其中反應熱就是：

(OH 的電子能加零點校正能+ Cl(²P)原子的電子能)- (HCl 的電子能加零點校正能+ O(³P))原子的電子能)

接著擴展到使用中精度的方法 MP2，進而使用高精度的方法 CCSD 進行本項計算。這些數據也會與實驗值做比較皆列於表一與表二中。

那麼來分析表一與表二：除了 MP2/6-31++G(d,p)在 OH 的鍵長與轉動常數的計算結果較其他二者精準以外，其他大抵上 CCSD/6-31++G(d,p)是三種方法與基組合體當中最精準的。HF/6-31++G(d,p)對於振動頻率、轉動常數、反應熱的計算都有明顯高估的現象，OH 的振動頻率更是算到 4000 cm^{-1} 出頭，跟實驗值差距有了 300 cm^{-1} ，其他二者跟實驗值的差距僅幾十個 cm^{-1} 而已；OH 的轉動常數更是算到接近 19.5 cm^{-1} ，跟實驗值差距有了 0.58 cm^{-1} ，其他二者跟實驗值的差距僅 $0.15\sim 0.25\text{ cm}^{-1}$ 而已；HF/6-31++G(d,p)對於反應能變化的計算，更是算到吸熱大約 9 Kcal/mol 的結果，但是實驗值僅吸熱約 1 Kcal/mol ，MP2/6-31++G(d,p)雖然算出來的是放熱 0.42 Kcal/mol 的結果，但跟實驗值的差距僅 1.6 Kcal/mol ，差距並不若 HF/6-31++G(d,p)這麼大，CCSD/6-31++G(d,p)算出來的是吸熱 0.54 Kcal/mol 的結果，與實驗值的差距不足 1 Kcal/mol 。因此，HF/6-31++G(d,p)跟實際上的差距是最大的，CCSD/6-31++G(d,p)是三者當中比較精準的方法與基組合體。

Table 1: 各方法與基組合體所計算出來的雙原子分子 OH 與 HCl 的鍵長、振動頻率、轉動常數與實驗值之比較。

	鍵長 (Å)	振動頻率 (cm^{-1})	轉動常數 (cm^{-1})
HCl			
HF/6-31++G(d,p)	1.26628	3177.3	10.7323
MP2/6-31++G(d,p)	1.26968	3115.1	10.6747
CCSD/6-31++G(d,p)	1.27309	3063.6	10.6177
Experiment ^a	1.27458	2990.9	10.5934
OH			
HF/6-31++G(d,p)	0.95509	4054.8	19.4923
MP2/6-31++G(d,p)	0.97360	3823.0	18.7581
CCSD/6-31++G(d,p)	0.97593	3770.3	18.6687
Experiment ^a	0.96966	3737.8	18.9108

^a See reference 3.

Table 2: 各方法與基組合體所計算出來的 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 反應能變化。

	$\Delta V(Kcal/mol)$ (不含零點校正)	$\Delta V(Kcal/mol)$ (含零點校正)
HF/6-31++G(d,p)	+7.62	+8.87
MP2/6-31++G(d,p)	-1.44	-0.42
CCSD/6-31++G(d,p)	-0.47	+0.54
Experiment ^a	-0.57±0.12	+1.19±0.12

^a See reference 3.

3-2 反應障壁(Barrier Height)

Table 3：各方法與基組合體所計算出來的 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 反應障壁。

	$V^+(eV)$ (不含零點校正)	$V_{zp}^+(eV)$ (含零點校正)
HF/6-31++G(d,p)	1.704	1.633
MP2/6-31++G(d,p)	0.815	0.728
CCSD/6-31++G(d,p)	0.716	0.626
UMP2/6-31G(d,p) ^a	0.817	0.730
UMP2/cc-pVTZ ^a	0.695	0.610
Experiment ^b		0.377(\doteq 8.7Kcal/mol)

^a See reference 21. [21]

^b See reference 22. [22]

為了要畫出準確的能級圖，本實驗的一個關鍵的計算工程就是計算出 $O(^3P)+HCl \rightleftharpoons OH+Cl(^2P)$ 這個反應的反應障壁，所謂反應障壁就是中間過渡態的能量減去反應物 $O(^3P)+HCl$ 的能量，零點校正能就是所有振動與轉動量子數都是 0 的時候振動加轉動能量，當考慮到零點校正能的時候，就必須要把 HCl 跟中間過渡態的零點校正能加進去， $O(^3P)$ 是單原子所以是沒有振動能跟轉動能的。表三摘錄了各種方法與基組合體所計算出來的反應障壁，含與不含零點校正能所得的結果都有總結在表三當中。而同樣是 6-31++G(d,p) 這個基組下，反應障壁的計算結果其大小隨著方法的精度增加而降低，從 HF 的 1.633eV 到 CCSD 的 0.626eV；同樣是 MP2 這個方法下，反應障壁的數值亦隨著基組的大小的增加而下降，從 6-31G(d,p) 的 0.730eV 到 cc-pVTZ 的 0.610eV，UMP2/cc-pVTZ 與 CCSD/6-31++G(d,p) 所計算出來的結果差距極小。而 Ref. 22 中閱讀到反應障壁實驗值約為 8.7Kcal/mol(也就是大約 0.377eV)，所以從表三當中可以發現 HF/6-31++G(d,p) 對於本反應的反應障壁有明顯高估的現象，高出實驗值約 29kcal/mol，MP2/6-31++G(d,p) 僅高出約 8kcal/mol，CCSD/6-31++G(d,p) 則是僅高出不到

6kcal/mol。

3-3 反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物以及 IRC 途徑

反應錯合物即 $O(^3P)$ 原子與 HCl 分子之間藉著凡得瓦力結合起來的錯合物，它也是 $O(^3P)$ 原子與 HCl 開始發生反應的那一瞬間所形成的第一個錯合物，然後經過各鍵長與鍵角隨著時間的變化，HCl 分子之間的共價鍵逐漸弱化終致消失，然後形成中間過渡態，中間過渡態以及其 IRC 路徑上附近的幾個錯合物不論是氧原子與氫原子之間或是氫原子與氯原子之間都是僅有凡得瓦力維繫著彼此，一旦各原子之間僅有凡得瓦力維繫著彼此振動頻率就會有虛頻的現象發生。形成中間過渡態之後，氧原子與氫原子之間的共價鍵逐漸增強，鍵長逐漸縮短但氫原子與氯原子之間的距離逐漸疏離，然後形成本反應的最後一個錯合物，產物錯合物。產物錯合物的 $Cl(^2P)$ 原子與 OH 分子之間也是藉著凡得瓦力結合起來的錯合物，其接下來的發展就是形成 $Cl(^2P)$ 原子與 OH 分子兩個生成物，此時反應才告終。

表四與表五總結了反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物的鍵長、鍵角、振動頻率的計算結果。反應錯合物在此三個方法與基組組合體中都是呈現出線性分子的結果，除 HCl 鍵長三者差異不大之外，OH 鍵長 HF/6-31++G(d,p) 就長達 2.4 Å 左右，MP2/6-31++G(d,p) 與 CCSD/6-31++G(d,p) 二者所計算出來的 OH 鍵長就都有在 2.3 Å 左右。中間過渡態的計算結果大抵上不論是 OH 鍵長還是 HCl 鍵長三者彼此差異不大(Ref 3. 所用的各方法與基組合體算出的結果都是

$r_{OH} = 1.20 \sim 1.30 \text{ \AA}$ 之間， $r_{HCl} = 1.40 \sim 1.50 \text{ \AA}$ 之間；Ref 22^[22] 算出的是

$r_{OH} = 1.21 \text{ \AA}$ ， $r_{HCl} = 1.46 \text{ \AA}$)，但是 $\angle OHCl$ 的鍵角計算結果則呈現極大的差異，

HF/6-31++G(d,p) 就算出僅大約 119° 的結果，MP2/6-31++G(d,p) 與

CCSD/6-31++G(d,p) 二者所計算出來的 $\angle OHCl$ 鍵角的結果都有在 $135^\circ \sim 140^\circ$ 之

間，而事實上 Ref 3. 與 Ref 22. (Ref 22. 算出的是 139.5° 的) 都是算出 $130^\circ \sim 140^\circ$ 之

間的結果。產物錯合物在此三個方法與基組合體中，HF/6-31++G(d,p)與其它二者的差異就更大了，不但 OH 鍵長比其他二者偏短僅大約 0.95 Å 左右，MP2/6-31++G(d,p)與 CCSD/6-31++ G(d,p)二者所計算出來的 OH 鍵長皆是大約 0.98 Å 左右；HCl 鍵長比其他二者偏長，接近 3 Å 了，但 MP2/6-31++G(d,p)與 CCSD/6-31++ G(d,p)二者所計算出來的 HCl 鍵長之結果卻僅有 2.4 Å~2.5 Å 之間。(Ref 3. 所用的各方法與基組合體算出的結果都是 $r_{OH} = 0.97 \sim 0.99 \text{ \AA}$ 之間， $r_{HCl} = 2.40 \sim 2.60 \text{ \AA}$ 之間；Ref 22. 算出的是 $r_{OH} = 0.98 \text{ \AA}$ ， $r_{HCl} = 2.40 \text{ \AA}$)。

Table 4：各方法與基組合體所計算出來的反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物的鍵長、鍵角。

	$E_{\min} (a.u.)$	$r_{OH} (\text{\AA})$	$r_{HCl} (\text{\AA})$	θ_{OHCl}
O-HCl				
HF/6-31++G(d,p)	-534.8562531	2.42128	1.26813	180
MP2/6-31++G(d,p)	-535.0960166	2.29021	1.27278	180
CCSD/6-31++G(d,p)	-535.1286388	2.32693	1.27511	180
TS				
HF/6-31++G(d,p)	-534.7915991	1.16109	1.51830	118.94999
MP2/6-31++G(d,p)	-535.0631172	1.20680	1.43368	135.50019
CCSD/6-31++G(d,p)	-535.0995479	1.20890	1.45471	137.29711
OH-Cl				
HF/6-31++G(d,p)	-534.843071	0.95534	2.99163	179.93561
MP2/6-31++G(d,p)	-535.0934602	0.97682	2.44602	56.32998
CCSD/6-31++G(d,p)	-535.1209637	0.97823	2.47131	59.60701

而且 $\angle \text{OHCl}$ 鍵角的計算結果發現 HF/6-31++G(d,p) 竟然是呈現接近線性分子的結果 ($\angle \text{OHCl} \approx 179.9^\circ$)，MP2/6-31++G(d,p) 與 CCSD/6-31++G(d,p) 二者所計算出來的 $\angle \text{OHCl}$ 僅有大約 56° 與 60° (Ref 3. 所用的各方法與基組組合體算出的結果都是 $\angle \text{OHCl} = 65^\circ \sim 67^\circ$ 之間；Ref 22. 算出的是 $\angle \text{OHCl} = 63.3^\circ$)。

Table 5：各方法與基組組合體所計算出來的反應錯合物、中間過渡態、產物錯合物的振動頻率。

	$\omega_1(\text{cm}^{-1})$	$\omega_2(\text{cm}^{-1})$	$\omega_3(\text{cm}^{-1})$	$\omega_4(\text{cm}^{-1})$
O-HCl				
HF/6-31++G(d,p)	78.7150	182.2682	182.2682	3155.6239
MP2/6-31++G(d,p)	95.2658	165.7167	165.7167	3078.2592
CCSD/6-31++G(d,p)	91.2154	168.0850	168.0850	3044.0322
TS				
HF/6-31++G(d,p)	-3019.6317	412.5859	1620.0468	NA
MP2/6-31++G(d,p)	-2970.2253	375.6338	1338.6239	NA
CCSD/6-31++G(d,p)	-2305.5456	333.1426	1289.7608	NA
OH-Cl				
HF/6-31++G(d,p)	49.2649	108.8296	4052.2681	NA
MP2/6-31++G(d,p)	501.2034	733.0982	3777.6692	NA
CCSD/6-31++G(d,p)	409.6433	662.0831	3744.7246	NA

圖 3-1~圖 3-3 是 IRC 途徑的示意圖，圖 3-1 為 HF/6-31++G(d,p)；圖 3-2 為 MP2/6-31++G(d,p)；圖 3-3 為 CCSD/6-31++G(d,p)。其中圖 3-2(b)與 3-3(b)是以每十步為一個 Checkpoint(也就是每十個步長畫一次點)所繪製的 IRC 途徑的示意

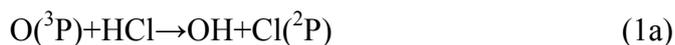
圖。步長皆設定為 StepSize=5，而高斯 03 程序規定步長的單位= $0.01\text{amu}^{1/2}\text{-Bohr}^{[23]}$ ，那麼 StepSize=5 就是 $0.05\text{amu}^{1/2}\text{-Bohr}$ ，而 1 個 Bohr= 0.529177208Å ，那麼 $0.05\text{amu}^{1/2}\text{-Bohr}$ 就是 $0.02645886\text{amu}^{1/2}\text{-Å}$ 。

IRC 途徑的示意圖也包含了振動與轉動聯合能級的信息，只是這些圖還要把相對電子能包含進去，也就是說各圖的縱座標所說的總能=相對電子能+振動能+轉動能。因此最基態的總能剛好就是相對電子能+零點校正能。而所謂相對電子能都是相對於反應錯合物的電子能而言的，也就是說我們皆設定反應錯合物的電子能為大家的共同總能零點。

HF/6-31++G(d,p)的方法與基組合體當中，發現中間過渡態在總能為 2.0eV 下能夠決定 404 個能態；MP2/6-31++G(d,p)的方法與基組合體當中，發現中間過渡態在總能為 1.1eV 下能夠決定 286 個能態；CCSD/6-31++G(d,p)的方法與基組合體當中，發現中間過渡態在總能為 1.0eV 下能夠決定 356 個能態，以上三種方法與基組組合並針對中間過渡態及其 IRC 路徑上附近若干錯合物的各個能態各按其振動量子數(v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4)與轉動量子數(j 、 k)之適當編排做能量排序，最後皆加上相對於反應錯合物的相對電子能來得到總能的能級排序便如圖 3-1~圖 3-3 所示了。而其中圖 3-2(b)顯示出從中間過渡態要向左走 151 個步驟，其基態總能(0.21769eV)才能夠最接近反應錯合物(0.21728eV)；從中間過渡態要向右走 30 個步驟，其基態總能(0.38907eV)才能夠最接近生成錯合物(0.38027eV)；圖 3-3(b)顯示出從中間過渡態要向左走 151 個步驟，其基態總能(0.21553eV)才能夠最接近反應錯合物(0.21521eV)；從中間過渡態要向右走 20 個步驟，其基態總能(0.52099eV)才能夠最接近生成錯合物(0.50743eV)。

討論：

O+HCl 可能經由下列兩個途徑進行反應，各生成 OH 與 ClO：



但是由於(1b)途徑的反應障壁太高，所以扮演的角色比較微不足道。

所有過渡態與 local minima(凡得瓦錯合物)的構形的勢能圖都繪於圖 3-4. 中。三個 local minima，LM1, LM2, LM3 都有被發現。線性的 LM1, OHCl 是反應物 $\text{O}({}^3\text{P})$ 原子與 HCl 分子之間藉著凡得瓦力結合起來的錯合物；LM2 的 $\angle\text{OHCl}=63.3^\circ$ ，LM2 是產物錯合物，經由 TS1 與 TS2 做連結。在反應途徑 1b 上，LM3 是生成物 H 與 ClO 的線形錯合物，LM3 經由 TS4 與反應物做連結。

Ref.22 中利用 B3LYP/6-311+G(3df,2p)這個方法與基組合體來定位出 TS2，發現 TS2 是個接近線形的分子($\angle\text{OHCl}=164.6^\circ$)，並且能量介於 TS1 與 TS3 之間。

TS1 是目前為止被研究最廣泛的過渡態，Ref.22 中所計算出來 TS1 的 $\angle\text{OHCl}=139.5^\circ$ ，而利用 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD(T)/6-311+G(d,p)所計算出來的反應障壁是 9.63kcal/mol。

TS3 是個線形的錯合物，Ref.22 中利用 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD(T)/6-311+G(d,p)所計算出來的反應障壁是 11.54kcal/mol。而這個障壁又比 TS1 高了 1.91kcal/mol。

反應途徑 1b 上形成 H+ClO 的 TS4 是個線形的錯合物，Ref.22 中利用 CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)所計算出來的反應障壁大約為 53kcal/mol，因此反應途徑 1b 在動力學上被視為是微不足道的。

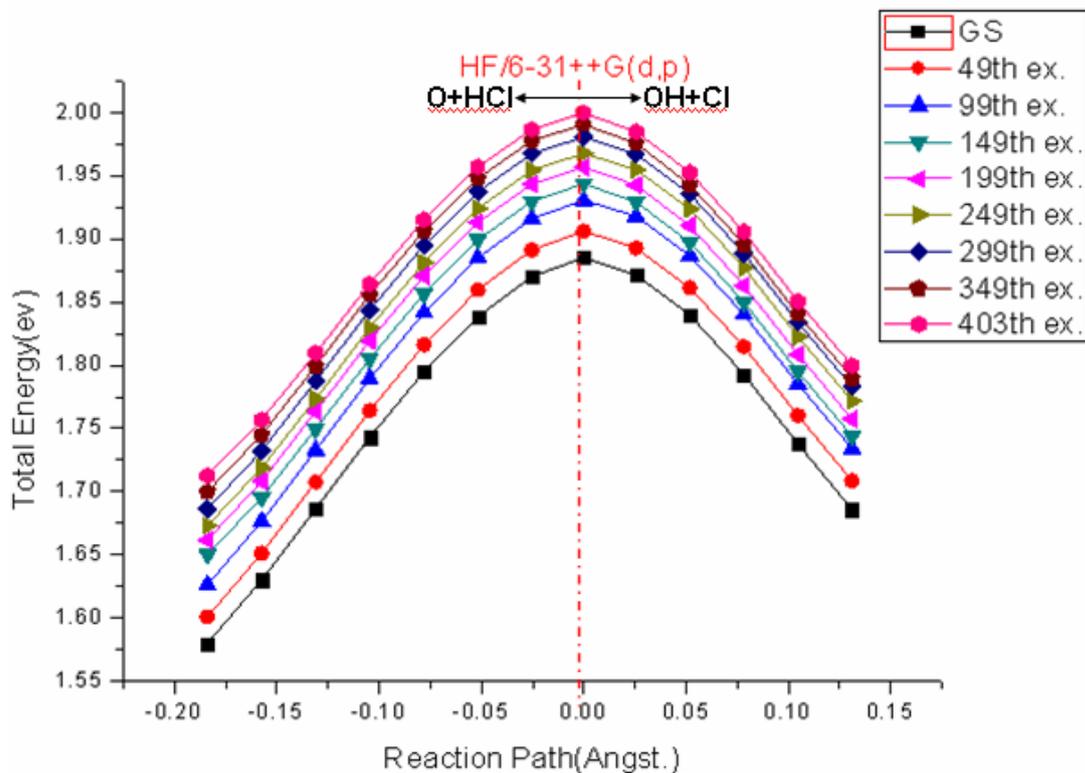


圖 3-1. HF/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅虛頻部)。

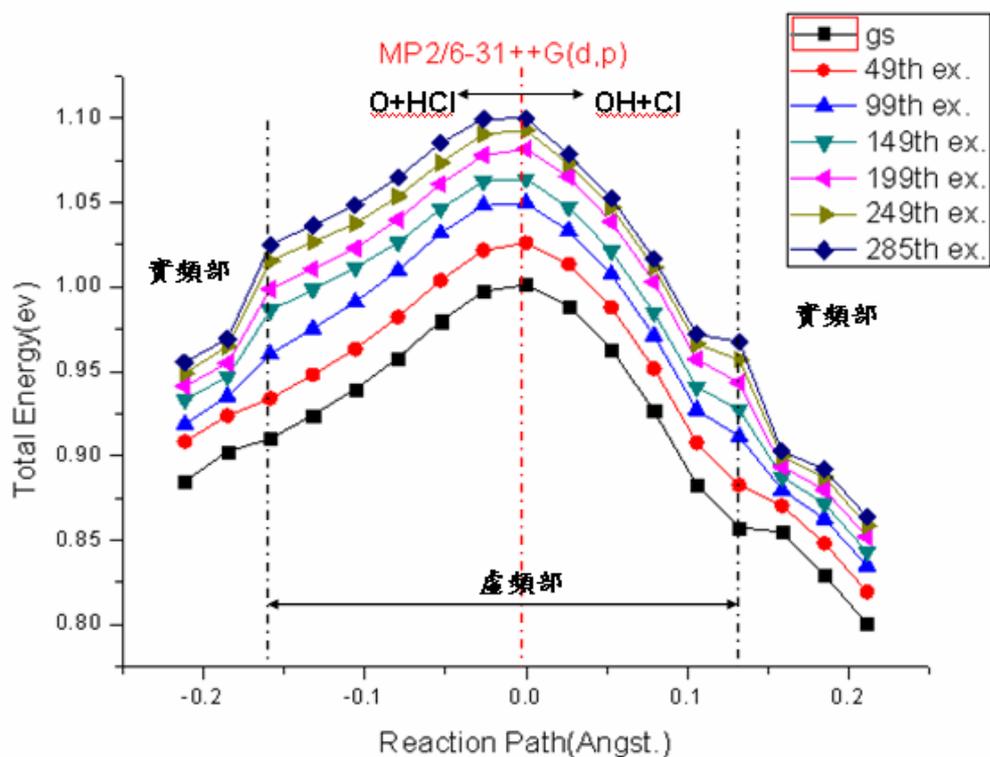


圖 3-2. (a) MP2/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅中間過渡態前後各八步)。

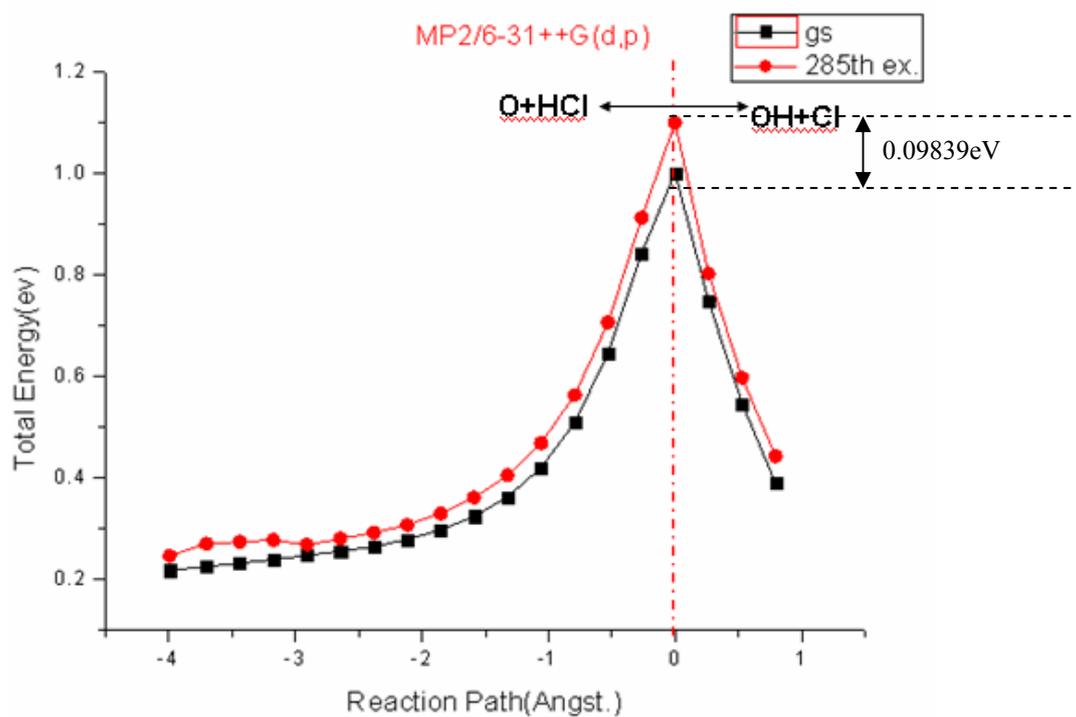


圖 3-2. (b) MP2/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑全區能級圖(中間過渡態向左至 Step -151, 向右至 Step +30.)。

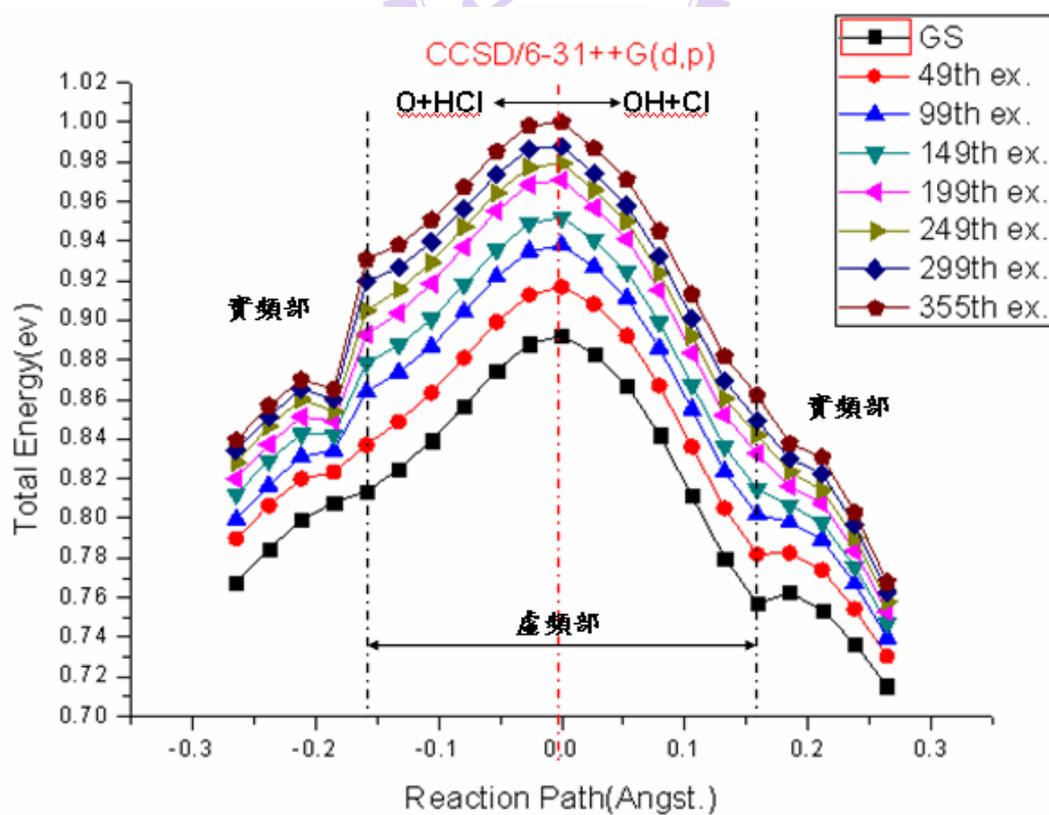


圖 3-3. (a)CCSD/6-31++G(d,p)的 IRC 途徑能級圖(僅中間過渡態前後各十步)。

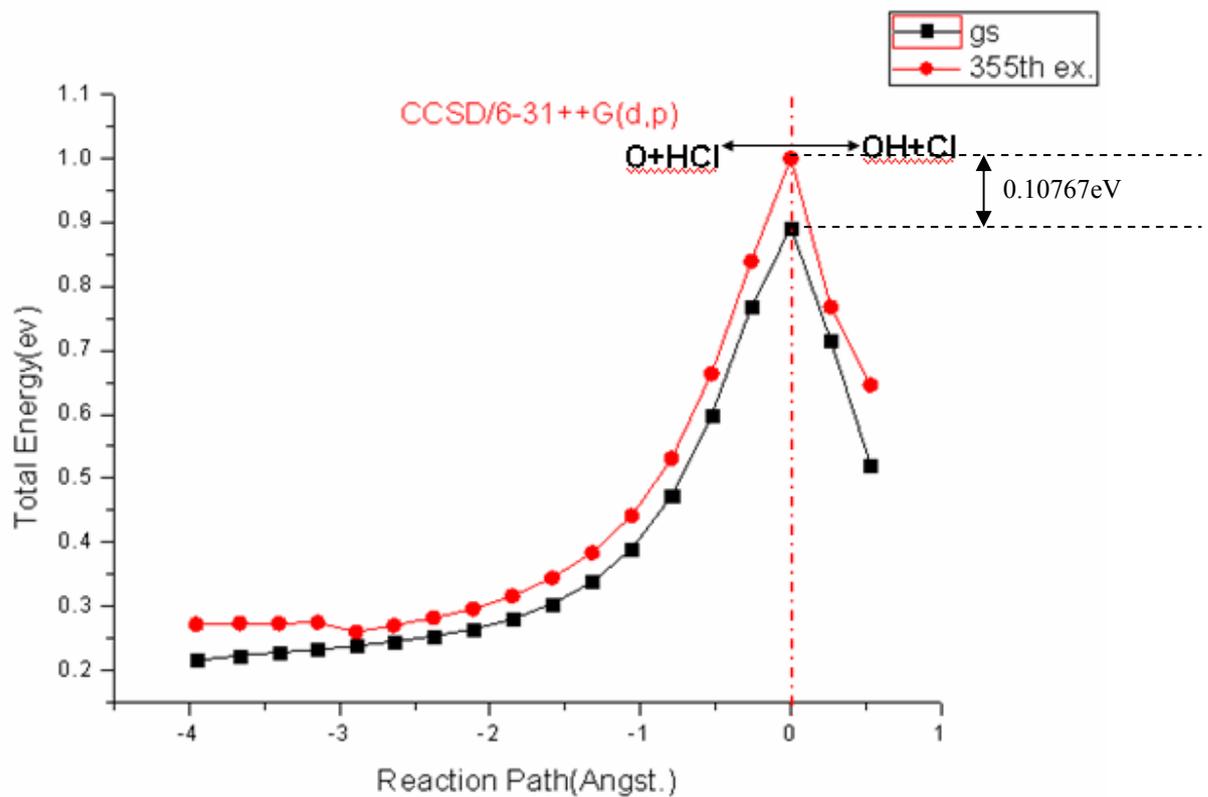


圖 3-3. (b) CCSD/6-31++G(d,p) 的 IRC 途徑全區能級圖(中間過渡態向左至 Step -151, 向右至 Step +20.)。

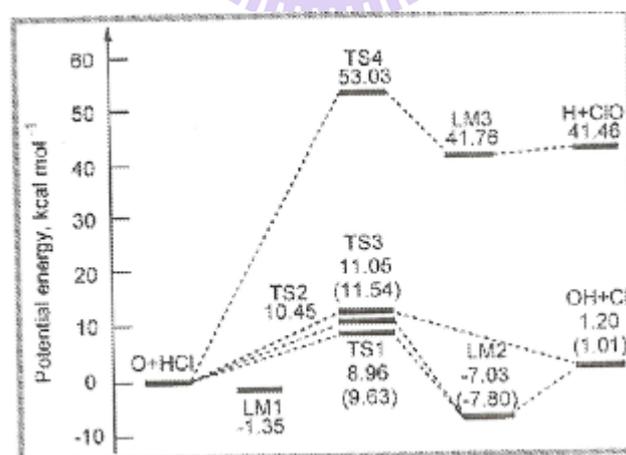


圖 3-4. 反應途徑 1a 與 1b 根據 Ref.22 使用 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-311+G(3df,2p) 以及 CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD(T)/6-311+G(d,p) 所繪製的勢能圖。

第四章 結論

1. 除了反應錯合物為線型轉子以外，本文對於 IRC 途徑上的其他所有分子錯合物皆視為近似於對稱轉子，並且發現對於轉動常數的計算，三個轉動常數當中確實有其中兩個數值大小相近。
2. 反應錯合物皆為線性分子；過渡態結構依計算結果並與其他文獻比較， $\angle \text{OHCl}$ 為 $130\sim 140^\circ$ 之間才是正確的。；產物錯合物依計算結果並與其他文獻比較， $\angle \text{OHCl}$ 為銳角才是正確的。
3. 同基組不同方法的比較，不論是對於反應熱、反應障壁、鍵長、鍵角的計算、振動頻率、轉動常數的計算，CCSD 的準確度最高，MP2 次之，HF 最不準確。
4. 三種方法與基組合體中，以 HF/6-31++G(d,p) 所得到的能級排列最密集，CCSD/6-31++G(d,p) 次之，MP2/6-31++G(d,p) 最不密集。



附錄

附錄 A-1. CCSD/6-31++G(d,p)的反應錯合物振動與轉動聯合能級與總能能級(因

反應錯合物的電子能被視為能量零點，故振動與轉動聯合能級即為總能能級；

$\omega_1=91.2153\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=168.0859\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_3=168.0859\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_4=3044.2320\text{cm}^{-1}$ 、

$B=0.1184\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	j	$E_{\text{total}}(\text{eV})$
gs	0	0	0	0	0	0.21521
49th ex.	0	0	0	0	32	0.23071
99th ex.	0	1	0	0	12	0.23834
149th ex.	2	0	0	0	21	0.24461
199th ex.	3	0	0	0	2	0.24923
249th ex.	1	0	0	0	42	0.25303
299th ex.	0	2	0	0	4	0.25719
355th ex.	2	1	0	0	6	0.25929

gs 代表的是基態(ground state)的能量， N^{th} ex. 代表的是第 N 激發態的能量，第 N

激發態就是第 N+1 個能態。 E_{total} 就是相對電子能+振動能+轉動能。而相對電子

能=該分子的電子能-反應錯合物的電子能。那麼這個反應錯合物的振動能+轉動

能就是 $E_{\text{rot-vib}}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, j) = \sum_{i=1}^4 (\nu_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i + B j(j+1), \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots$

。因此比方說第 99 個激發態的振動能+轉動能

$$= (0 + \frac{1}{2}) \times 91.2153 + (1 + \frac{1}{2}) \times 168.0859 + (0 + \frac{1}{2}) \times 168.0859 + (0 + \frac{1}{2}) \times 3044.2320 \\ + 0.1184 \times 12 \times 13 = 1922.36585 \text{cm}^{-1} \approx 0.23834 \text{eV} (\because 1 \text{cm}^{-1} = 1.239841857 \times 10^{-4} \text{eV})$$

根據表四，高斯 03 計算出 CCSD/6-31++G(d,p)的反應錯合物電子能是

-535.1286388(Hartree)，則相對電子能為(-535.1286388)- (-535.1286388)=0。

附錄 A-2. CCSD/6-31++G(d,p)的 TS 振動與轉動聯合能級與總能能級

($\omega_1=333.1426\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=1289.7608\text{cm}^{-1}$ 、 $B=0.2476\text{cm}^{-1}$ 、 $A=74.28\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	j	k	E_{rot+vib}(eV)	E_{total}(eV)
gs	0	0	0	0	0.10061	0.89221
49th ex.	0	0	22	±1	0.12532	0.91692
99th ex.	0	0	34	±1	0.14631	0.93791
149th ex.	1	0	24	0	0.16033	0.95193
199th ex	1	0	4	±2	0.17924	0.97084
249th ex.	0	0	40	±2	0.18766	0.97926
299th ex.	2	0	20	0	0.19611	0.98771
355th ex.	1	0	46	0	0.20827	0.99988

這個過渡態的振動能+轉動能就是

$$E_{rot-vib}(\nu_1, \nu_2, j, k) = \sum_{i=1}^2 (\nu_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i + B j(j+1) + (A - B) k^2, \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots$$

, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$

。因此比方說第 199 個激發態的振動能+轉動能

$$= (1 + \frac{1}{2}) \times 333.1426 + (0 + \frac{1}{2}) \times 1289.7608 + 0.2476 \times 4 \times 5 + (74.28 - 0.2476) \times (\pm 2)^2 \text{ 根}$$

$$= 1445.6759 \text{cm}^{-1} \approx 0.17924 \text{eV} (\because 1 \text{cm}^{-1} = 1.239841857 \times 10^{-4} \text{eV})$$

據表四，高斯 03 計算出 CCSD/6-31++G(d,p)的過渡態電子能是-535.0995479

(Hartree)，則相對電子能為(-535.0995479)- (-535.1286388)=0.0290909(Hartree)，

又 1 (Hartree)=627.2396255(Kcal/mol)，則 0.0290909(Hartree)=18.25(Kcal/mol)=

0.791603634eV。因此比方說第 199 個激發態的 $E_{total}=0.791603634+0.17924=$

0.97084eV。

附錄 A-3. CCSD/6-31++G(d,p)的產物錯合物振動與轉動聯合能級與總能能級

($\omega_1=409.6433\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=662.0831\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_3=3744.7246\text{cm}^{-1}$ 、 $B\approx 0.3139\text{cm}^{-1}$ 、

$A\approx 19.03\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	ν_3	j	k	$E_{\text{rot+vib}}(\text{eV})$	$E_{\text{total}}(\text{eV})$
gs	0	0	0	0	0	0.29858	0.50743
49 th ex.	0	0	0	20	0	0.31493	0.52378
99 th ex.	0	0	0	29	± 1	0.33477	0.54362
149 th ex.	1	0	0	5	0	0.35054	0.55939
199 th ex.	1	0	0	5	± 2	0.35982	0.56867
249 th ex.	1	0	0	22	0	0.36907	0.57792
299 th ex.	1	0	0	27	0	0.37880	0.58765
355 th ex.	0	0	0	47	0	0.38639	0.59525

這個生成錯合物的振動能+轉動能就是

$$E_{\text{rot-vib}}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, j, k) = \sum_{i=1}^3 \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i + B j(j+1) + (A-B)k^2, \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots$$

, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$

。因此比方說第 199 個激發態的振動能+轉動能

$$= \left(1 + \frac{1}{2}\right) \times 409.6433 + \left(0 + \frac{1}{2}\right) \times 662.0831 + \left(0 + \frac{1}{2}\right) \times 3744.7246 + 0.3139 \times 5 \times 6$$

根據表

$$+ (19.03 - 0.3139) \times (\pm 2)^2 = 2902.1502 \text{cm}^{-1} \approx 0.35982 \text{eV}$$

四，高斯 03 計算出 CCSD/6-31++G(d,p)的生成錯合物電子能是-535.1209637

(Hartree)，則相對電子能為(-535.1209637)- (-535.1286388)= 7.6751×10^{-3} (Hartree)，

又 1 (Hartree)=627.2396255(Kcal/mol)，則 7.6751×10^{-3} (Hartree)=4.8141(Kcal/mol)=

0.208850089eV。因此比方說第 199 個激發態的 $E_{\text{total}}=0.208850089+0.35982\approx$

0.56867eV。

附錄 A-4. MP2/6-31++G(d,p)的反應錯合物振動與轉動聯合能級與總能能級(因反

應錯合物的電子能被視為能量零點，故振動與轉動聯合能級即為總能能級；

$\omega_1=95.2658\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=165.7167\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_3=165.7167\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_4=3078.2592\text{cm}^{-1}$ 、

$B=0.1210\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	j	E_{total}(eV)
gs	0	0	0	0	0	0.21728
49th ex.	1	0	0	0	16	0.23317
99th ex.	0	1	0	0	14	0.24098
149th ex.	0	0	0	0	44	0.24698
199th ex	0	1	0	0	30	0.25177
249th ex.	3	0	0	0	14	0.25586
285th ex.	2	0	0	0	34	0.25875

這個反應錯合物的振動能+轉動能就是

$$E_{rot-vib}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, j) = \sum_{i=1}^4 (\nu_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i + B j(j+1), \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots$$

方說第 99 個激發態的振動能+轉動能

$$= (0 + \frac{1}{2}) \times 95.2658 + (1 + \frac{1}{2}) \times 165.7167 + (0 + \frac{1}{2}) \times 165.7167 + (0 + \frac{1}{2}) \times 3078.2592 + 0.1210 \times 14 \times 15 = 1943.6059 \text{cm}^{-1} \approx 0.24098 \text{eV}$$

根據表四，高斯 03 計算出 MP2/6-31++G(d,p)的反應錯合物電子能是-535.0960166

(Hartree)，則相對電子能為(-535.0960166)- (-535.0960166)=0。因此 $E_{total}=E_{rot-vib}$

=0.24098eV。

附錄 A-5. MP2/6-31++G(d,p)的 TS 振動與轉動聯合能級與總能能級($\omega_1=375.6$
 338cm^{-1} 、 $\omega_2=1338.6239\text{cm}^{-1}$ 、 $B\approx 0.2551\text{cm}^{-1}$ 、 $A\approx 69.71\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	j	k	$E_{\text{rot+vib}}(\text{ev})$	$E_{\text{total}}(\text{ev})$
gs	0	0	0	0	0.10627	1.00151
49th ex.	0	0	22	± 1	0.13089	1.02612
99th ex.	1	0	7	0	0.15461	1.04985
149th ex.	0	0	44	0	0.16890	1.06413
199th ex.	0	0	9	± 3	0.18662	1.08186
249th ex.	0	0	42	± 2	0.19784	1.09308
285th ex.	1	0	23	± 2	0.20475	1.09999

這個過渡態的振動能+轉動能就是

$$E_{\text{rot-vib}}(\nu_1, \nu_2, j, k) = \sum_{i=1}^2 (\nu_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i + Bj(j+1) + (A-B)k^2, \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots$$

, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$

。因此比方說第 285 個激發態的振動能+轉動能

$$= (1 + \frac{1}{2}) \times 375.6338 + (0 + \frac{1}{2}) \times 1338.6239 + 0.2551 \times 23 \times 24 + (69.71 - 0.2551) \times (\pm 2)^2$$

$$= 1651.39745 \text{cm}^{-1} \approx 0.20475 \text{eV}$$

根據表四，高斯 03 計算出 MP2/6-31++G(d,p)的過渡態電子能是-535.0631172

(Hartree)，則相對電子能為(-535.0631172)- (-535.0960166)=0.0328994(Hartree)，

又 1 (Hartree)=627.2396255(Kcal/mol)，則 0.0328994 (Hartree)=20.64(Kcal/mol)=

0.895238188eV。因此比方說第 285 個激發態的 $E_{\text{total}}=0.895238188+0.20475\approx$

1.09999eV。

附錄 A-6. MP2/6-31++G(d,p)的產物錯合物振動與轉動聯合能級與總能能級

($\omega_1=501.2034\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_2=733.0982\text{cm}^{-1}$ 、 $\omega_3=3777.6692\text{cm}^{-1}$ 、 $B\approx 0.3367\text{cm}^{-1}$ 、

$A\approx 19.51\text{cm}^{-1}$)。

	ν_1	ν_2	ν_3	j	k	$E_{\text{rot+vib}}(\text{eV})$	$E_{\text{total}}(\text{eV})$
gs	0	0	0	0	0	0.31070	0.38027
49 th ex.	0	0	0	13	± 2	0.32781	0.39737
99 th ex.	0	0	0	29	± 1	0.34940	0.41896
149 th ex.	0	0	0	36	± 1	0.36869	0.43825
199 th ex.	1	0	0	9	± 1	0.37898	0.44854
249 th ex.	0	0	0	21	± 5	0.38942	0.45898
285 th ex.	0	0	0	39	± 3	0.39722	0.46679

這個生成錯合物的振動能+轉動能就是

$$E_{\text{rot-vib}}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, j, k) = \sum_{i=1}^3 (\nu_i + \frac{1}{2}) \hbar \omega_i + B j(j+1) + (A-B)k^2, \nu_i = 0, 1, 2, \dots; j = 0, 1, 2, \dots, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$$

。因此比方說第 249 個激發態的振動能+轉動能

$$= (0 + \frac{1}{2}) \times 501.2034 + (0 + \frac{1}{2}) \times 733.0982 + (0 + \frac{1}{2}) \times 3777.6692 + 0.3367 \times 21 \times 22 \quad \text{根據} \\ + (19.51 - 0.3367) \times (\pm 5)^2 = 3140.8733 \text{cm}^{-1} \approx 0.38942 \text{eV}$$

表四，高斯 03 計算出 MP2/6-31++G(d,p)的生成錯合物電子能是-535.0934602

(Hartree)，則相對電子能為(-535.0934602)- (-535.0960166)= 2.5564×10^{-3} (Hartree)，

又 1 (Hartree)=627.2396255(Kcal/mol)，則 2.5564×10^{-3} (Hartree)=1.6035(Kcal/mol)=

0.06956318eV。因此比方說第 249 個激發態的 $E_{\text{total}}=0.06956318+0.38942\approx$

0.45898eV。

參考資料

- [1] Donald A. McQuarrie, John D. Simon. *Physical Chemistry*, pp 292~308.
- [2] Lin, S.Y., Seung, C. Park. *Bull Korean Chem. Soc.* **2002**, 23, 229~240.
- [3] B. Ramachandran, Kirk A. Peterson. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9590~9600.
- [4] Donald A. McQuarrie, John D. Simon. *Physical Chemistry*, pp 166~167.
- [5] Peter Atkins, Julio de Paula. *Physical Chemistry, 7th ed* pp 500~502
- [6] Donald A. McQuarrie, John D. Simon. *Physical Chemistry*, pp 497~499.
- [7] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 203.
- [8] 陳飛武, 量子化學中的計算方法, pp 34~35.
- [9] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 82~84.
- [10] 陳飛武, 量子化學中的計算方法, pp 64~69.
- [11] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 87~92
- [12] <http://carbon.cudenver.edu/~hlin/chem5510/HartreeFock-07.ppt>
- [13] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 159~164.
- [14] 陳飛武, 量子化學中的計算方法, pp 73~74.
- [15] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 169~171.
- [16] Donald A. McQuarrie, John D. Simon. *Physical Chemistry*, pp 1074.
- [17] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 422.
- [18] Donald A. McQuarrie, John D. Simon. *Physical Chemistry*, pp 1076.
- [19] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 384.
- [20] Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed*, pp 396.
- [21] Jon P. Camden, George C. Schatz. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13681~13685.
- [22] Chih-Chang Hsiao and Yuan-Pern Lee, Niann S. Wang, J. H. Wang and M. C. Lin. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10231~10237.
- [23] Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. *Gaussian 03 User's Reference*. **2003**, pp 127.