

目錄

謝誌.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	iv
目錄.....	v
表次.....	viii
圖次.....	x
第一章 緒論.....	1
第二章 理論計算與方法.....	3
§2.1 理論計算.....	3
§2.1.1 全初始法.....	4
§2.1.2 半經驗法.....	5
§2.1.3 分子力學法.....	6
§2.1.4 HF 理論.....	7
§2.2 量子化學.....	8
§2.3 密度泛函理論.....	9
§2.3.1 局部密度近似法.....	12
§2.3.2 廣度梯度近似法.....	13

§2.4	B3LYP 理論.....	14
§2.5	基底函數組.....	14
§2.5.1	極化函數.....	16
§2.5.2	擴散函數.....	17
§2.6	計算軟體.....	17
§2.6.1	單點能量.....	19
§2.6.2	結構最佳化	19
§2.6.3	振動頻率.....	20
§2.7	計算方法.....	20
第三章	結果與討論.....	22
§3.1	前言.....	22
§3.2	計算方法與層級測試.....	25
§3.3	HCCN+NO 反應路徑研究.....	28
§3.4	Fukui function 的分析.....	44
§3.5	HCCN+NO 之分子軌域探討.....	50
§3.6	NPA 的分析.....	52
§3.7	速率常數的計算.....	55
第四章	結論.....	65

參考文獻..... 66

附錄..... 79



表次

表 1	反應物HCCN的EA值與S-T split值與實驗值之比較表 . . .	27
表 2	HCCN+ NO 反應中的反應物、中間產物與產物之各項能量 表	34
表 3	HCCN+ NO 反應中的所有過渡態之各項能量表.	36
表 4	HCCN 與 NO 各原子之 Fukui functions 與 global and local softnesses 數值表.	49
表 5	HCCN + NO 反應中使用之 Lennard-Jones (LJ)參數表. . .	56
表 6	中間產物IM1與IM2之R、D _e 與 R ₀ 之參數表.	59
表 7	HCCN+NO 反應中使用 RRKM 方法預測之速率常數與實驗 文獻裡之速率常數比較表.	60
表 8	k_{M1} , k_{M2} , k_{P1} 與 k_{P3} 之速率係數表	61
表 9	HCCN + NO 反應中之 Frequencies 與 moments of inertia 參數 表.	81
表 10	HCCN+NO 反應中的反應物與中間產物之結構、鍵長、鍵 角與相對能量表.	84
表 11	HCCN+NO 反應中的過渡態之結構、鍵長、鍵角與相對能量 表.	89
表 12	HCCN+NO 反應中的產物之結構、鍵長與鍵角表.	95

圖次

圖 1	極性分子系統之軌域型態圖.....	16
圖 2	HCCN+NO 反應路徑圖.....	30
圖 3	HCCN + NO反應之所有反應物、中間產物、過渡態、中間產物異構化之過渡態與產物位能曲面圖 (PES).....	37
圖 4	HCCN + NO 反應的反應物與中間產物之鍵長、鍵角與結構圖.....	44
圖 5	HCCN + NO 反應的過渡態之鍵長、鍵角與結構圖.....	45
圖 6	HCCN + NO 反應的產物之鍵長、鍵角與結構圖.....	46
圖 7	中間產物IM1—IM6之HOMO圖.....	55
圖 8	過渡態 TS5—8 與 TS9—10 之 NPA 分析圖.....	58
圖 9	使用 VariFlex code 中的 Variational TST 與 RRKM 所計算之可行的反應路徑圖.....	59
圖 10 (a)	k_{M1} , k_{M2} , k_{P1} 與 k_{P3} 之速率常數圖.....	62
圖 10 (b)	$k_{total} = k_{M1} + k_{M2} + k_{P1} + k_{P3}$ 之總速率常數圖.....	63
圖 11	R_{M1} , R_{M2} , R_{P1} 與 R_{P3} 之分支比率圖.....	65
圖 12	產物 P1 之位能曲面圖(PES).....	79
圖 13	產物 P3 之位能曲面圖 (PES).....	80