

第二章 理論計算與方法

2.1 理論計算

Isaac Newton 於十七世紀發現古典力學 (Classical mechanics)，為當時無法解釋的物理現象提供了合理的證明。十九世紀末到二十世紀初是科學史上卓越進步的里程碑，科學家找到一些科學現象，例如：黑體輻射 (Black body radiation) 與光電效應 (Photoelectric effect) 已無法適用古典力學去解釋，於是發展出了量子力學 (Quantum mechanics) ¹⁻²。

另一方面，電腦的發展與進步使得這些對於量子力學的複雜計算有了更廣闊的應用，因此，『理論計算』便逐漸大放異彩，舉凡物理、化學、生物與材料等各領域，都借重理論計算的預測與研究。

理論計算在化學的應用上主要是透過量子力學的計算，使得化學家能明瞭原子或分子中電子的狀態與性質，進一步探討與解釋化學反應的機構以及預測化學反應的行為。

目前在理論計算的領域中，依照計算的準確性 (由高至低) 大致分成下列三項：

- 一、 全初始法 (*Ab initio*) 法
- 二、 半經驗 (Semi-empirical) 法
- 三、 分子力學 (Molecular mechanics, MM)

2.1.1 全初始 (*Ab initio*) 法

由於薛丁格方程式解多電子分子或原子系統過於繁複，全初始計算法³即是使用數學的方法去近似與時間無關之薛丁格方程式的解。

計算特色：

由於薛丁格方程式解多電子分子或原子系統過於繁複，全初始計算法即是使用數學的方法去近似與時間無關之薛丁格方程式的解。

1. 此計算方法需要大量的電腦計算，故只適合計算較小分子。
2. 不需實驗資料參數而以量子力學定律為基礎即可進行計算。
3. 此計算方法並不限制某一特定系統，可用的範圍相當廣泛。
4. 理論上使用全初始法所得之計算結果比較正常。
5. 常見的方法有：HF (Hartree-Fock)、MP2 (Second-order Moller-Plesset perturbation) 與 DFT (Density functional theory)。

2.1.2 半經驗 (Semi-empirical) 法

半經驗法⁴⁻⁶為一種使用量子力學定律的電子結構之計算方法，然而其中有大量的雙電子積分，大多被省略或以參數做為代表，其所使用的參數大多是實驗數據。

計算特色：

1. 是唯一實驗使用量子力學的方法去計算，在做大型分子系統計算的第一步時，可以使用半經驗法先優化結構，再以 HF 或 DFT 執行其他計算。
2. 此法較多應用在計算簡單的有機分子，並可獲得分子之定性資料。如：振動模式 (Vibrational modes)、分子軌域 (Molecular orbitals) 與原子電荷 (Atomic charges)。

使用限制：

只適用於其原子組成的參數已被描述的分系統，且對於氫鍵的描述、過渡狀態的結構以及無適當參數可用的原子，皆無法得到良好之計算結果。

2.1.3 分子力學 (Molecular mechanics, MM)

分子力學法不直接考慮電子的運動與分佈，而將能量分成鍵長、鍵角、雙面角、凡德瓦爾力與偶極偶極引力等相關能量之和，如下列方程式，來描述原子核在位能曲面上的運動狀態，並依照原子核之相對位置，計算出分子的能量，進而得知原子核在分子中最適當的分布位置。

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Stretch}} + E_{\text{Bend}} + E_{\text{S-B}} + E_{\text{Torsion}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{DP-DP}}$$

E_{Stretch} ：鍵長伸縮的能量

E_{Bend} ：鍵角變化的能量

$E_{\text{S-B}}$ ：鍵的伸縮和彎曲的相互作用的能量

E_{Torsion} ：分子內扭轉（二面角 Dihedral angles）的能量

E_{vdW} ：凡德瓦爾作用力

$E_{\text{DP-DP}}$ ：偶極-偶極引力

計算特色：

花費的計算成本低，可應用在含有數千原子的大型分子系統。



使用限制：

1. 並非所有分子系統都使用同種力場，而是有其各自之力場描述，如此才能得到較佳的計算結果。
2. 不考慮電子的影響，以致於無法探討含有電子效應的問題，例如：
鍵生成或斷裂的過程或與電子密切相關之性質等。

2.1.4 HF (Hartree-Fock) 理論

所有分子軌域理論的量子化學計算都是以 HF 方程⁷⁻⁹為基礎，此法同時也是初始法的一種，其特色為所有的積分都是以數字代表去計算，除了一些常用的物理參數外（浦朗克常數、光速、電子或原子核的質量等），並不依靠任何實驗上所獲得的數據來簡化計算步驟。HF 方程主要是以 Slater 行列式來表示：

$$\Phi_{\text{HF}}(\overline{x}_1 \cdots \overline{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} x_1(1) & \cdots & x_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_N(1) & \cdots & x_N(N) \end{bmatrix}$$

行列式中—

每一行：由同一電子座標的不同單電子波函數組成

每一列：由不同電子座標不同的同一電子波函數組成

行列式前的參數：為波函數歸一性的係數

能量的表示—

$$E_{\text{HF}} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

V ：核之間的作用力

$\langle hP \rangle$ ：單電子的能量（動能+位能）

$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ ：電子古典庫倫排斥力

$-\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ ：電子量子特性的交換能

2.2 量子化學

目前認為最早的量子化學¹⁰計算是1927年物理學家Burrau對 H_2^+ 離子¹¹以及同年間的W. Heitler和F. London對 H_2 分子的計算¹²，他們成功地將量子力學與化學結合—因而產生了量子化學。

量子化學（Quantum chemistry）是運用量子力學的規律和方法來探討化學問題的一門學科；跟傳統化學不同的是量子化學只要知道物質的基本性質（如：質量），並藉由薛丁格方程式（Schrödinger Equation）求得分子的波函數（Wave function），進而得知其電子分佈（Electronic distribution）；並且從分子中電子與原子核運動的角度，去研究與探討原子與分子以及分子與分子間相互轉變的規律，從而加強傳統化學在解決實際問題的理論性和預見性。

2.3 密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT)

密度泛函理論¹³⁻¹⁵是一種研究多電子體系電子結構之量子力學方法，並廣泛使用在物理與化學之應用上。在一般古典電子結構理論的近似方法中，主要以 Hartree-Fock 方法也有人稱為 Self-consistent field method (SCF) 自我一致場，來計算較為複雜的多電子波函數系統。密度泛函理論最主要貢獻是用電子密度取代波函數，這取代了原來的多體 (Many-body) 計算。由於多電子波函數有 $3N$ 個變數 (N 是電子數，每個電子包含三個空間變數)，相較之下電子密度僅是三個變數的函數，在概念上或實際處理上都更方便處理。

密度泛函理論的概念源自 1927 年 Thomas—Fermi—Dirac 量子力學模型，在 1964 年時，由 Hohenberg 與 Kohn 提出一個正確電荷密度 ρ 的泛函數，可以由下列表示之：

$$\rho = E(\rho) \quad (2-1)$$

他們證明了基態 (ground state) 時分子的能量，波函數及其他分子之電子性質皆可由電子的密度 probability density $\rho(x, y, z)$ 求得。

其後在1965年，Kohn與Sham提出了Kohn-Sham energy function，

將一個多電子系統的總能分解成下列數個部份：

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E_T[\rho(\mathbf{r})] + E_V[\rho(\mathbf{r})] + E_J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] =$$
$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_j \int \frac{Z_j \rho(1)}{r_{ij}} d\mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 + E_{XC}(\rho)$$

(2-2)

其中—

E_T ：動能部分，由電子運動所產生

E_V ：位能項，包括核-核之間排斥與核-電子間吸引之位能

E_J ：電子-電子間的排斥項

E_{XC} ：電子-電子間之交換相關（exchange-correlation）項

ψ_i ：Kohn-Sham 軌域（orbitals） $i=1, 2, \dots, n$

正確的基態電子密度函數 ρ 可以由下列式子表示：

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (2-3)$$

Kohn-Sham orbitals 可由下列單電子方程式獲得：

$$\hat{F}_{KS}(1)\psi_i(1) = E_{i,KS}(1)\psi_i(1) \quad (2-4)$$

其中 $E_{i,KS}$ 是 Kohn-Sham orbitals energy

\hat{F}_{KS} 是 Kohn-Sham 運算子 (Operator) 定義為：

$$\hat{F}_{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{1i}} + \sum_j \hat{J}_j + \hat{V}_{xc}(1) \quad (2-5)$$

\hat{J}_j : Coulomb 運算子 (Operator)

$V_{XC}(1)$: 交換-相關位能 (exchange-correlation potential) 可以表示為 E_{XC}

泛函的微分


$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2-6)$$

若 $E_{XC}[\rho]$ 已知則由式 (2-6) 求得 V_{XC} ，將式 (2-5) 代入式 (2-4) 可得到下式：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_j \hat{J}_j + V_{XC}(1) \right] \psi_i(1) = E_{i,KS}(1) \psi_i(1) \quad (2-7)$$

計算方法為首先假設一個起始的 $E_{XC}(\rho)$ ，由式 (2-6) 可求得 V_{XC} ，在將之代入式 (2-7) 中求得 ψ_i 。再由式 (2-3) 以求得一新的 ψ_i ，如此一來重複上述步驟，反覆計算直至收斂為止，再由式 (2-2) 求得能量 E 。解 Kohn-Sham 方程式的過程，即為自洽場方法 (Self-consistent field, SCF) 方法。

Hohenberg 與 Kohn 證明了電子密度的泛函數是 $E_{xc}[\rho]$ ，但目前為止並無法得知 E_{xc} 真正的數學型態，只能利用不同的方法去近似它。方法的差別是使用不同的交換-關聯函數 (Exchange-correlation function)，於是延伸出兩種簡化交換關聯項的近似方法，即局部密度近似法 (Local density approximation, LDA) 與廣度梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA)。

2.3.1 局部密度近似法 (Local density approximation, LDA)

Kohn 與 Sham 提出了 LDA¹⁷，解決了密度泛函定理中尚未能夠處理的函數形式，主要是建立在均勻電子氣 (Homogeneous electron gas) 下的系統，這種系統下的電子密度並不隨著位置的改變而有太大的變動，也就是電子密度很均勻地分布在系統的每個位置上，從 γ 到 $\gamma + d\gamma$ 的位置之電子密度可視為常數。假設空間中某一點的交換相關能僅局部性的與此點的所在位置的電子密度有關，則系統的交換相關可表示成：

$$V_{xc}[\rho(\vec{\gamma})] = \frac{d}{d\rho} (\epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]\rho(\vec{\gamma}))$$

而交換相關能量可以表示成：

$$E_{xc}[\rho(\vec{\gamma})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]\rho(\vec{\gamma}) d^3\gamma$$

$\rho(\vec{\gamma})$ ：電子密度

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]$ ：交換能量密度

空間中某一點 $\vec{\gamma}$ 的 $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]$ 只與該點的 $\rho(\vec{\gamma})$ 有關，所以可以用均勻電子雲之 $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]$ 與 $\rho(\vec{\gamma})$ 來描述真實系統的 $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})]$ 與 $\rho(\vec{\gamma})$ 的關係。

LDA 的使用前提是在均勻電子氣下的系統，像半導體表面，但在金屬塊材的計算或者表面化學這種電子密度變化較大的系統，LDA 則會失去準確性。在 1981 年，由 Gross、Dreizler 與 Perdew 等人所提出的廣度梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA)，可以彌補 LDA 的不足。

2.3.2 廣度梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA)

在 LDA 理論中，將 ϵ_{xc} 寫成 $\rho(\vec{\gamma})$ 的函數，進一步的修正是加上電子密度梯度，即是 GGA¹⁷。

而考慮了電子密度隨著位置的梯度變化之後，可以把 LDA 中的交換相關能改寫為：

$$E_{xc}[\rho(\vec{\gamma})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{\gamma})] \rho(\vec{\gamma}) F_{xc}[\rho(\vec{\gamma}), \nabla \rho(\vec{\gamma}), \nabla^2 \rho(\vec{\gamma}) \dots] d^3 \gamma$$

其中 $F_{xc}[\rho(\vec{Y}), \nabla\rho(\vec{Y}), \nabla^2\rho(\vec{Y})\dots]$ 是依據電子密度改變的不同來修正，現今較常用到 GGA 大多考慮電子梯度的改變，因此對於一些像是金屬系統或是會發生鍵結改變的化學反應的系統，都可以得到比 LDA 更精準的結果。

2.4 B3LYP 理論

在 DFT 理論中，單一行列式的正確交換能量 (Exact exchange energy) 可以用一個較廣義的公式替代，即交換-相關泛函數 (Exact-Correlation function)，此泛函數在簡單的 HF 理論中的電子交換 (Exact exchange) 與未包含之電子相關能量 (Electron correlation energy)。

如同本論文所使用之 B3LYP¹⁸⁻²¹ 方法，便是將 Becke 之三參數交換泛函數 (Becke's three-parameter exchange function) 與 Lee, Yang 與 Parr 三位教授提出的非定域化相關泛函數 (Nonlocal correlation functional) 包括局部與非局部項，這些相關泛函數須和交換泛函數組合使用。

2.5 基底函數組 (Basis set)

於 DFT 或 Ab initio 計算中，是以軌域之基底函數組配合數值方法所完成的，要良好描述分子之波函數需選擇夠大的基底函數組。基底函數²¹⁻²⁸ 是一個分子中分子軌域限制的數學表示，可以解釋為束縛每一個電子的特殊空間，大的基底函數對於電子的束縛較少，正確性也較高；然而要注意的是其並非對該原子的薛丁格方程式的精確解。

而 B3LYP 法中常用的基底函數包括 6-31G (d)、6-31G (d, p)、6-31+G (2d, p) 以及 6-31++G (3df, 2p)。

以本論文之基底函數 6-31++G (3df, 2p) 舉例：

6-31G：價軌域分兩殼層，內殼層軌域 (Inner shell orbital) 由六個初始高斯函數 (Primitive Gaussian) 所組成，價殼層軌域 (Valence orbital) 則一個由三個初始高斯函數所組成，另一個由一個初始高斯函數所組成。

6-31++G：是 6-31G 的函數中加入擴散函數於非氫的原子以及氫原子 (擴散函數可多用於孤對電子系統或含有陰離子系統與其它含負電的系統)。

6-31++G (d, p): 是 6-31++G 的函數中加入極化函數 (d 函數)

於非氫的原子，再加入 p 函數於氫原子。(擴散函數主要是改變分子的大小，極化函數主要是改變形狀，可用於含氫鍵之分子與過渡金屬)。

++: 在基底函數後面加上 “++” 符號是擴散函數 (Diffuse function)

即為一個放大函數，加上此函數可使分子軌域更大而供給電子有更大的空間可佔據。第一個 “+” 是原子核心的擴散函數，而第二個 “+” 是除了重原子外，對氫原子也加上擴散函數。

3df: 包含了三組價層軌域函數，給予每個重原子及氫原子三個 d 軌域型態函數，一個 f 軌域型態函數。

2P: 包含了兩組價層軌域函數，給予每個重原子及氫原子一個 P 軌域型態函數。一個 f 軌域型態函數。

2.5.1 極化函數 (Polarization function)

為了描述因原子軌域結合成分子軌域時所導致分子改變其原有形狀，且對應不同方向的分子軌域其大小也不盡相同，便藉由加上更高角動量的基底函數已增加函數之彈性，這種函數即稱為極化函數。極化函數在描述軌域的基底函數中考慮到更高的角動量子數，進而修正了假設電子均以集中且近乎球型分布於原子與周圍的基底函數之偏差；此步驟在進行一些高度極化的分子或振動光譜 (Vibrational

spectroscopy) 的計算時是非常重要的。

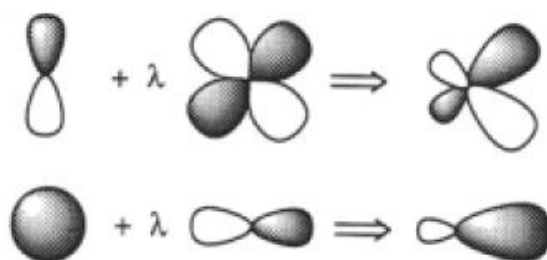


圖 1 極性分子系統之軌域型態。

*對於極性分子系統之軌域型態，用加入額外軌域型態函數來加以修正(p 軌域加上 d 函數；s 軌域加上 p 函數)。

表示方法為在基底函數後加上星號*，例如：3-21G*，加上一個*是對於非氫元素（一般統稱重原子）的基底函數上再加上一層 d 型態的高斯函數。而 6-31G** 加上兩個**是代表對重原子與氫原子同時加入 p 型態的高斯函數。

2.5.2 擴散函數 (Diffuse function)

擴散函數的加入對於離子狀態及激發態 (Excited state) 的分子系統是很重要的，因為在這類系統中，電子距離原子核較遠，必須將基底函數中的原子軌域半徑距離擴大，以防止電子出現在波函數所能描述的範圍之內。表示方法為在基底函數後加上加號+，例如：3-21G+，加上一個+是對於重原子的軌域描述中加上擴散函數。而 6-31G++ 加上兩個++是代表對重原子與氫原子的軌域波函數同時加入擴散函數描述。

2.6 計算軟體

Gaussian 03 計算軟體²⁹ 是由許多模組連結成的計算量子化學套裝程式，可用來進行各種半經驗和密度泛函數法的計算。並可用來預測分子和化學反應的許多性質，包括：

分子能量和結構研究 (Molecular energies and structures)

過渡態的能量和結構研究 (Energies of transition states)

化學鍵與反應的能量 (Bond and reaction energies)

分子軌道 (Molecular orbitals)

偶極矩與多極矩 (Dipole moments and multipole moments)

原子電荷與電勢 (Atomic charges and electrostatic potentials)

振動頻率 (Vibrational frequencies)

紅外線與拉曼光譜 (IR and Raman spectra)

核磁 (NMR properties)

極化率與超極化率 (Polarizabilities and hyperpolarizabilities)

熱力學性質 (Thermochemical properties)

反應途徑 (Reaction pathway)

電子親核能與游離能 (Electron affinities ionization potentials)

除了上述的各種預測能力外，分子系統上的各項性質，包含基態與激發態，皆可計算並預測；於是化學家運用這些數據解釋自己研究的化學現象，例如：取代反應、反應機構以及電子躍遷。

Gaussian 03 計算化學的方法主要有分子理論 (Molecular mechanics) 與電子結構理論 (Electronic structure theory)，根據所採用的力場不同，分子理論又分為很多種。

相較於量子化學，分子理論方法所需花費的計算時間很少，卻可計算多達幾千個原子的體系。電子結構理論法基於薛丁格方程式，採用量子化學方法去對分子進行處理，主要有半經驗法，全初始法以及密度泛函理論。

2.6.1 單點能量 (Single point energy)

指對於已給定幾何構型之分子去計算其能量與性質之計算，分子的幾何構型是固定不變的，也就是“一個點”，故叫單點能量計算。

一般在做分子計算時，都是從較低階所得之結構最佳化結果，再進行較高階的計算。但是在進行分子之結構最佳化時使用不同的高低階計算，其分子之幾何構型結果並不會差距太多，在單點能量上卻有很明顯的差異。

2.6.2 結構最佳化 (Geometry optimization)

由於分子幾何構型而產生之能量，其變化被稱為勢能面，而勢能面則是連接幾何構型與能量的數學關係；然而雙原子分子，能量的變化與兩原子間的距離是相關的，這種大的體系，勢能面是多維的，其維數取決與分子之自由度。

結構最佳化做的工作也就是尋找“最小值”，而這個極小值，就是分子會穩定的幾何形狀。在進行分子結構最佳化計算的過程中，分子的幾何形狀是會持續調整的，直到達成位能曲面上的穩定點為止。

2.6.3 振動頻率 (Frequency)

單點計算與結構最佳化都將原子理想化了，實際上原子一直處於振動狀態，這些振動是規則且可以預測。頻率分析的計算要採用能量對原子位置的二階導數，例如 HF、DFT、MP2 與 CASSCF 皆是解析二階導數的方法。對達成結構最佳化之能量收斂條件的團簇模型，繼續進行頻率的計算，若結果恰有一虛數的振動頻率（虛頻），則表示該結構為一個不穩定之過渡狀態。

指令打上 $\text{Freq}=\text{Raman}$ ，可以同時得知 IR 與 Raman 光譜之頻率與振動的絕對強度；輸入溫度、壓力與同位素質量則可得知熱化學之性質。

2.7 計算方法

我們使用 Gaussian 03 軟體並以初始法 (*Ab initio*) 做為計算方法。所有幾何結構 (反應物、中間產物、過渡態與產物) 都以 DFT (Density functional theory) 中的 B3LYP (Becke's three-parameter exchange functional and the Lee-Yang-Parr) 方法與 6-311++G (3df,2p) 層級之基底函數做進一步的結構最佳化 (Geometry optimization) 計算，再加上零點位能 zero-point energy (ZPE) 的能量做修正。並且以 intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算藉以確認其過渡狀態與前後反應物、產物之結構依據。

然而，為了得到更準確的能量，結構最佳化後再輔以 CCSD(T) 方法做單點計算，整個單點之計算層級為：CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)，我們亦使用此方法計算 HCNN 之 EA 與 S-P splitting。

相關數據： $EA_{(HCNN)} = 2.004 \text{ eV}$ 與 $S\text{-}P \text{ splitting} = 0.507 \text{ eV}$ ，此結果與相關期刊中之實驗值 ($EA_{(HCNN)} = 2.003 \pm 0.014 \text{ eV}$ 與 $SP \text{ splitting} = 0.481 \pm 0.252 \text{ eV}$ 與 $0.516 \pm 0.013 \text{ eV}$) 非常接近，所以，我們使用 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p) 作為計算 HCNN 與 NO 所有反應路徑之單點能量。並且使用 VariFlex 軟體合併

Variational transition-state theory (VTST) 與 Microcanonical
Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus theory (RRKM) 作為計算所有路徑
之速率常數的方法。

