

東 海 大 學
化 學 研 究 所

碩士論文

水楊酸系列之暫陰離子態:形共振與核激共振

Temporary Anion States of the Salicylic Acid Family:
Shape and Core-Excited Resonances

研究生：陳胤丞

指導教授：鄭秀瑤教授

中 華 民 國 一 〇 五 年 十 月

東 海 大 學
化 學 研 究 所

碩士論文

水楊酸系列之暫陰離子態:形共振與核激共振

Temporary Anion States of the Salicylic Acid Family:
Shape and Core-Excited Resonances

研究生：陳胤丞

指導教授：鄭秀瑤教授

中 華 民 國 一 〇 五 年 十 月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 陳胤丞 君所提之論文

水楊酸系列之暫陰離子態:形共振與核激共振

Temporary Anion States of the Salicylic Acid
Family: Shape and Core-Excited Resonances

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 鄭存瑞 (簽章)

105 年 10 月 31 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 陳胤丞 君所提之論文

水楊酸系列之暫陰離子態:形共振與核激共振

Temporary Anion States of the Salicylic Acid
Family: Shape and Core-Excited Resonances

論文口試委員會 召集人 吳明華 (簽章)

委員

鄭為瑤

賴金泉

中華民國 105 年 10 月 31 日

誌謝

在攻讀碩士期間內經歷了辛苦的研究與繁重的修課過程終於走到了完成論文寫作這一步，期間認識了許多朋友與同學，即使一開始實驗室僅只有我埋頭苦幹但日子過得十分踏實而開心。

首先，我要特別感謝父母對我的栽培和支持。其次要感謝指導教授鄭秀瑤老師的教誨及鼓勵，讓我能夠獲得更多計算化學領域相關知識且受益良多。在碩士班求學過程中，系上老師亦傳授我們專業科目的知識，也給予許多建議與幫助。

同時也要感謝梁碧峰教授與賴金宏教授前來參加口試，並對論文提供許多寶貴建議。

最後還要感謝實驗室學弟，林承融，教導我有關電腦及網路方面的技巧與知識。

摘要

暫陰離子態之研究對於生物及藥物分子鍵結與電子化過程上是重要的。使用穩定庫氏理論搭配遠程修正密度泛函理論計算水楊酸，3-氯水楊酸，4-氯水楊酸，5-氯水楊酸及苯甲酸之形共振能量。至於核激共振則採用穩定含時密度泛函理論之 ω B97XD 方法。結果顯示這些分子含有數個低能量 π^* 與 σ^* 之形共振。共振能量與生命期則是藉由態密度法估算。所得結果顯示我們的穩定計算可得到與實驗數據一致之暫陰離子態能量。這些結果提供暫陰離子態更多資訊。

關鍵字：暫陰離子態、穩定庫氏理論、遠程修正密度泛函理論、含時密度泛函理論、水楊酸、形共振、核激共振、態密度

Abstract

The studies of temporary anion states are important in the bonding and electronic processes of in biology and pharmacology. The stabilized Koopmans' Theorem within long-range corrected density functional theory (LC-DFT) is used to calculate the energies of shape resonances of salicylic acid, 3-, 4-, and 5-chlorosalicylic acids along with the prototype benzoic acid. As for core-excited resonances, the stabilized time-dependent ω B97XD is employed. Results indicate the presence of several low-lying π^* and σ^* SRs of these molecules. The resonance energies and lifetimes are also estimated via density of states method. The obtained results have demonstrated that our stabilization calculations can yield energies of TASS in agreement with the experimental data. They can certainly provide more information on the temporary anion states.

Keyword: temporary anion states, stabilized Koopmans' Theorem, long-range corrected density functional theory, time-dependent density functional theory, salicylic acid, shape resonance , core-excited resonance, density of states.

目錄

誌謝	I
摘要	II
ABSTRACT.....	III
目錄	IV
圖目錄.....	V
表目錄.....	VIII
專有名詞對應表.....	IX
第一章 前言	1
1-1. 研究動機及背景.....	1
1-2. 暫陰離子態.....	3
第二章 計算理論及方法	6
2-1. 密度泛函理論.....	6
2-2. 遠程修正密度泛函理論.....	8
2-3. 庫氏理論.....	9
2-4. 穩定庫氏理論.....	9
2-5. 基底及基底函數.....	10
2-6. 離散連續解.....	11
2-7. 態密度.....	12
2-8. 計算方法.....	13
第三章 結果與討論	15
3-1. 水楊酸與苯甲酸之形共振.....	15
3-2. 氯水楊酸形共振.....	23
3-3. 水楊酸與苯甲酸之核激共振.....	37
3-4. 氯水楊酸之核激共振.....	48
第四章 結論	64
第五章 參考文獻	65

圖目錄

圖 1. 形共振與核激共振之電子組態圖，紅色箭頭表示額外電子。.....	4
圖 2. 暫陰離子態依比對母態能量之分類。.....	4
圖 3. 穩定庫氏理論之中點法示意圖。.....	14
圖 4. salicylic acid 分子之前線軌域圖.....	19
圖 5. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 salicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	20
圖 6. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 salicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	20
圖 7. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 benzoic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	21
圖 8. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 benzoic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	21
圖 9. 3-chlorosalicylic acid 分子之前線軌域圖。.....	28
圖 10. chlorosalicylic acid 分子之 σ* 虛軌域圖。.....	29
圖 11. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	29
圖 12. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	30
圖 13. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	30
圖 14. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。.....	31

圖 15. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	31
圖 16. 使用 SKT ^{ωB97XD} 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	32
圖 17. 3-chlorosalicylic acid a' 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。	32
圖 18. 4-chlorosalicylic acid a' 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。	33
圖 19. 5-chlorosalicylic acid a' 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。	33
圖 20. 使用 STD ωB97XD 之 salicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	43
圖 21. 使用 STD ωB97XD 之 salicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	43
圖 22. 使用 STD ωB97XD 之 benzoic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	45
圖 23. 使用 STD ωB97XD 之 benzoic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。	45
圖 24. 使用 STD ωB97XD 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 • 表之)。	56
圖 25. 使用 STD ωB97XD 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 • 表之)。	56
圖 26. 使用 STD ωB97XD 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 • 表之)。	59
圖 27. 使用 STD ωB97XD 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η	

之函數 (避交以 • 表之)。	59
圖 28. 使用 STD ωB97XD 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η	
之函數 (避交以 • 表之)。	62
圖 29. 使用 STD ωB97XD 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η	
之函數 (避交以 • 表之)。	62



表目錄

表 一:使用 SKT 計算 salicylic acid 之 AEs (eV)。	22
表 二:使用 SKT ^{ωB97XD} 計算 benzoic acid 之 AEs (eV)。	22
表 三:使用 SKT ^{ωB97XD} 計算 3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。	34
表 四:使用 SKT ^{ωB97XD} 計算 salicylic acid 及其衍生物之形共振能量(E_r)與寬度(Γ)。	35
表 五:使用 S-TD ω B97XD 計算 salicylic acid 之 AEs (eV)。	44
表 六:使用 S-TD ω B97XD 計算 benzoic acid 之 AEs (eV)。	46
表 七:使用 S-TD ω B97XD 計算 3-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。	57
表 八:使用 S-TD ω B97XD 計算 4-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。	60
表 九:使用 S-TD ω B97XD 計算 5-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。	63

專有名詞對應表

水楊酸 (salicylic acid)

苯甲酸 (benzoic acid)

氯水楊酸 (chlorosalicylic acid)

解離電子附著 (dissociative electron attachment)

垂直附著能 (vertical attachment energies, VAEs)

定量構效關係 (quantitative structure–activity relationship, QSAR)

描述符 (descriptor)

密度泛函理論 (density functional theory, DFT)

虛軌域能量 (virtual orbital energies, VOs)

自發分離 (autodetachment)

暫陰離子態 (temporary anion state, TAS)

形共振 (shape resonance)

核激共振、內殼激發共振 (core-excited resonance)

費米子 (fermion)

交換相關 (exchange-correlation)

局域密度近似 (local density approximation, LDA)

廣義梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)

遠程修正 (long-range correction, LC)

標準偏差函數 (standard error function)(*erf*)

庫氏理論 (Koopmans' theorem)

電子鬆弛效應 (relaxation effect)

穩定庫氏理論 (stabilized Koopmans' theorem, SKT)

穩定法 (stabilization method)

基底函數 (basis function)

斯雷特型軌域 (Slater type orbital, STO)

高斯型軌域 (Gaussian type orbital, GTO)

基底 (basis set)

離散連續 (discretized continuum, DC)

正交離散連續 (orthogonalized discretized continuum, ODC)

態密度 (density of states, DOS)

第一章 前言

1-1. 研究動機及背景

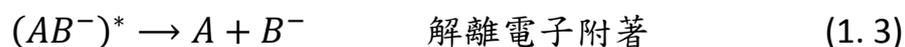
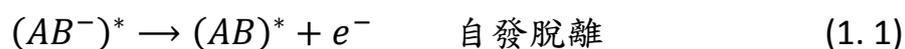
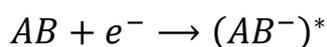
本研究目的是探討水楊酸(salicylic acid)與其衍生物分子，藉由遠程校正密度泛函理論計算其未佔有軌域能量以分析其分子特性，並找出最佳化之計算方法與基底以利於預測相關衍生物分子之暫陰離子態¹。水楊酸類化合物普遍運用在化學、醫藥、化妝品、農業及食品等諸多方面²⁻⁵。市面上市售含水楊酸相關產品濃度大約在5%到10%，高濃度水楊酸具有腐蝕作用會造成皮膚表面受到傷害，且以水楊酸為基礎與某些反應物反應所合成出來之產物具有較高的醫療效用。例如，把水楊酸與乙酸酐進行合成生成2-乙醯氧基苯甲酸，又稱阿斯匹林，是最為普遍鎮痛及消炎藥物。摻入部分水楊酸之生活洗劑能夠去除皮膚上角質與促進人體新陳代謝。但脂溶性之水楊酸與水溶性之果酸在醫療美容方面常拿其去角質功能來做比較，由於水楊酸分子量相對於果酸來比較大，因此在表皮層去角質效果較為卓越。在農業方面，本身亦為植物賀爾蒙激素，可幫助植物體內增強對其他病菌之抵抗力，並且調節植物成長之用途，對於開發低毒性農藥以取代傳統農藥上有極大吸引力⁶。水楊酸與結構相似的苯甲酸(benzoic acid)也能作為防腐劑可被微量添加在食品中，且含有苯甲酸結構化合物也廣泛作為含防腐作用之食品添加物使用

⁷。其中氯水楊酸化合物本身具有消炎殺菌活性，同時也是抗結核及抗癌藥物之有機中間體⁸⁻¹⁰。

解離電子附著(dissociative electron attachment)過程中重要參數為垂直附著能(vertical attachment energies, VAEs)，該能量是由一個電子附著至中性分子之未佔有軌域上所得。在電子接受性質之研究，如定量構效關係(quantitative structure–activity relationship, QSAR)能廣泛運用在具生物活性分子及藥物設計中，電子親合力(electron affinity)亦等於垂直附著能之負值為 QSAR 重要理化參數。而最低未佔有分子軌域(LUMO)常被視為分子之電子接收性質的描述符(descriptor)¹。使用理論計算方法如 Hartree–Fock 理論及密度泛函理論(density functional theory, DFT)計算未佔有軌域可得出虛軌域能量(virtual orbital energies, VOEs)。VOEs 是否具物理意義，須加以區分¹¹⁻¹³。

1-2. 暫陰離子態

暫陰離子態(temporary anion state , TAS)是將一個外部電子附著到中性分子之未佔有軌域中所形成¹⁴。暫陰離子態能量高於中性分子，其狀態非常不穩定。暫陰離子態能以多種形式衰退並釋出能量，常見的衰變方式為自發脫離(autodetachment)、放出輻射與電子附著至陰離子片斷(fragment)其過程如公式 1-4 至 1-6 所示¹⁵。暫陰離子態生命期約在 10^{-13} 至 10^{-15} 秒之間，其中公式 1-6 之輻射穩定生命期較長，故發生機率相對其他兩者為低。



其中 $(AB^-)^*$ 代表暫陰離子態

暫陰離子態依其附著於未佔有軌域情形可分為形共振(shape resonance)及核激共振(core-excited resonance)兩類。當額外電子填入中性分子基態未佔有軌域所形成之暫陰離子態稱為形共振。至於核激共振則是額外電子填入中性分子激發態未佔有軌域所形成(如圖 1 所示)。核激共振可根據其相對於中性分子激發態能量再進一步分為兩種型式。I 型(Type I)共振或 Feshbach 共振能量低於其母態

(parent state)，而型 II(Type II)或核激形共振(core-excited shape resonance)能量高於其母態(如圖 2 所示)。

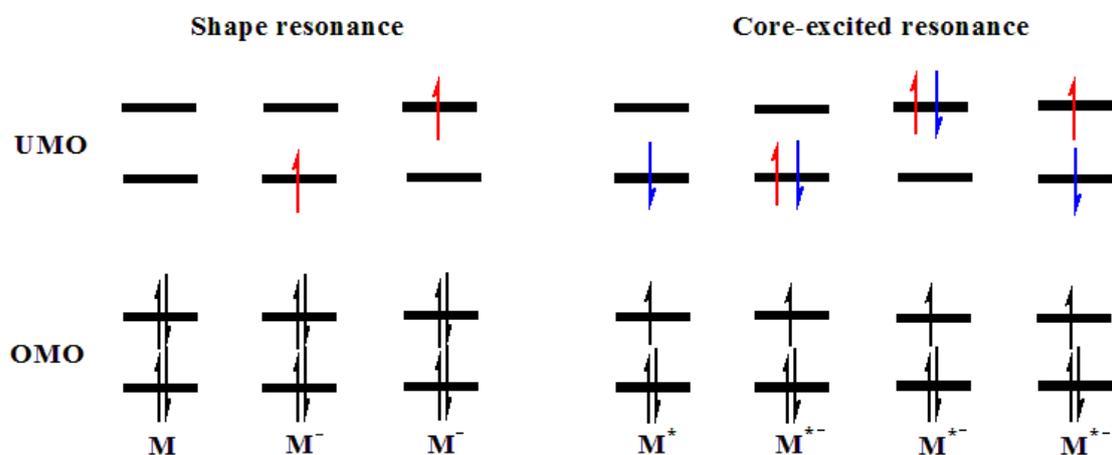


圖 1. 形共振與核激共振之電子組態圖，紅色箭頭表示額外電子。

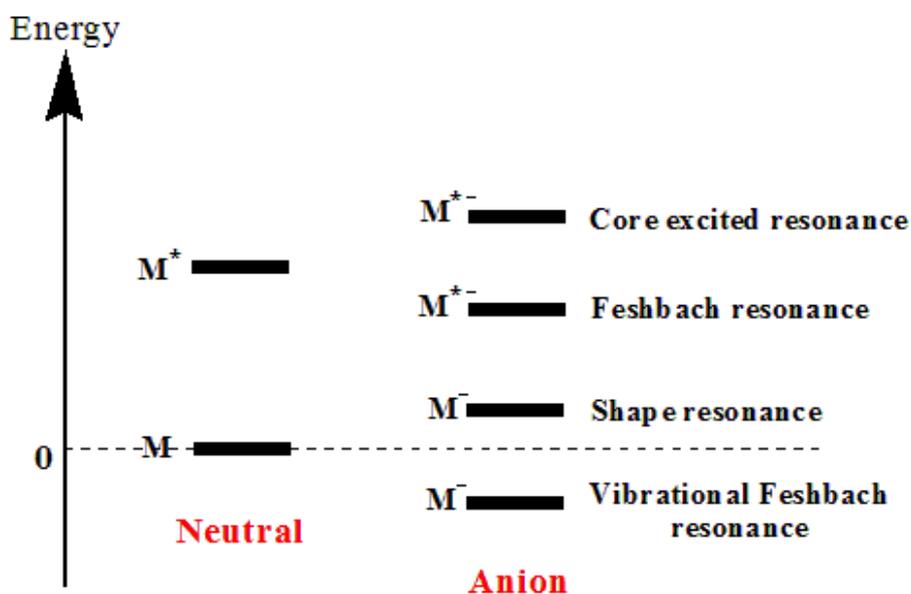


圖 2. 暫陰離子態依比對母態能量之分類。

暫陰離子態能量主要是由電子穿透光譜(ETS)或解離電子附著光譜(DEAS)所測量取得^{16,17}。藉由 ETS 所測量之能量稱為垂直附著

能(VAE)也等同於垂直電子親和力(VEA)之負值($VAE=-VEA$)，但光譜測得能量無法判斷其軌域特徵為何，所以需要理論計算方式來判定。

第二章 計算理論及方法

2-1. 密度泛函理論

密度泛函理論(density functional theory)從 Thomas-Fermi 模型開始發展，1964 年 Hohenberg-Kohn 理論提供電子總能量 E 與其電子密度之泛函¹⁸。1965 年 Kohn 與 Sham 方法將電子總能量分為 4 項：

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2-1)$$

其中 E^T 為電子動能， E^V 為核及電子之間以及核及核之間作用能， E^J 為電子及電子間排斥能， E^{XC} 則為電子及電子間交換相關(exchange-correlation)能¹⁹。而交換相關能通常可進一步分為交換能(E^X)及相關能(E^C)兩部分：

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2-2)$$

交換能 E^X 源於費米子(fermion)之量子力學效應，若兩個電子自旋平行(parallel)，它們就不可能佔據空間相同位置。相關能 E^C 則為精確能量與 Hartree-Fock (HF)能量之間差值。由於 E^{XC} 不能準確地被求出，必須依賴近似法去求得。Perdew 將交換相關泛函依其複雜性提出密度泛函雅各梯(Jacob's ladder)²⁰。雅各梯第一至第四梯依序為局域密度近似(local density approximation, LDA)、廣義梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)、meta-GGA、hybrid-GGA 及 hybrid- meta-GGA。其中 hybrid-GGA 導入 Hartree-Fock 交換項：

$$E_{hybrid}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2-3)$$

以常用的 hybrid-GGA 之 B3LYP 為例:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.08 E_X^{LDA} + 0.20 E_X^{exact} + 0.72 E_X^{B88} + 0.19 E_C^{VWN} + 0.81 E_C^{LYP}$$

第五梯則是利用了虛軌域之資料，例如常用的 double-hybrid 泛函

B2PLYP 及 mPW2PLYP 屬於這一梯。密度泛函理論相較位於雅各梯

底端之 Hartree-Fock 方法計算結果為精確，故逐漸取代 Hartree-Fock

方法成為計算化學廣泛使用的方法。

2-2. 遠程修正密度泛函理論

KS-DFT(Kohn–Sham density-functional theory)常用於分子基態之計算，但激發態計算結果與實際值誤差大，分子性質預測結果不佳²¹。Savin 等學者提出遠程修正(long-range correction, LC)法將庫倫運算子藉由標準偏差函數(standard error function)(*erf*) 將 $1/r_{12}$ 分成短程(short-range, SR)與遠程(long-range, LR)兩部分，如公式 2-4²²。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2-4)$$

r_{12} 代表雙電子之間距離，而 μ 為一個可調整範圍分隔之比率參數。

遠程修正密度泛函近似如公式 2-5 所示，其中 DFA 為密度泛函近似(density functional approximations)。 E_X^{LR-HF} 為遠程 Hartree-Fock 交換項， E_X^{SR-DFA} 為短程 DFA 交換項， E_C^{DFA} 為 DFA 相關項。

$$E_{XC}^{LC-DFA} = E_X^{LR-HF} + E_X^{SR-DFA} + E_C^{DFA} \quad (2-5)$$

這類泛函如 CAM-B3LYP、 ω B97XD 及 LC- ω PBE 等此類泛函隸屬於雅各梯第五梯。

2-3. 庫氏理論

庫氏理論(Koopmans' theorem)是 1934 年由 Tjalling Koopmans 所提出 Hartree-Fock 架構下分子游離能等同於其佔有軌域能量之負值²³。而分子電子親和力(Electron affinity, EA)等於未佔有軌域能量之負值如下公式 2-6、2-7。由於 HF 方法忽略電子鬆弛效應(relaxation effect)及電子相關作用，故庫氏理論計算佔有軌域能量上能得到較佳之結果，但在計算未佔有軌域能量(亦即垂直電子附著能)上得到的結果誤差較大。

$$IP^{KT} = -\varepsilon_{(OMO)} \quad (2-6)$$

$$EA^{KT} = -\varepsilon_{(UMO)} \quad (2-7)$$

2-4. 穩定庫氏理論

穩定庫氏理論(stabilized Koopmans' theorem, SKT)是把庫氏理論結合 Taylor 所提之穩定法(stabilization method)而成²⁴⁻²⁶。穩定法是改變尺度參數並藉由能量對尺度參數(scaling factor, η)所繪製之穩定圖求出共振態參數。有關尺度參數，我們標度擴散基底函數軌域指數(orbital exponent)，將軌域指數乘上 η ，並繪出虛軌域能量對 η 之穩定圖²⁷⁻³⁰。

2-5. 基底及基底函數

在量子化學計算上，分子軌域為原子軌域之線性組合，原子軌域為基底函數(basis function)之線性組合，如下列公式(2-8)、(2-9):

$$\Psi_i = \sum_r B_{ri} \phi_i \quad (2-8)$$

$$\phi_i = \sum_r C_{ri} \chi_r \quad (2-9)$$

公式中 B_{ri} 及 C_{ri} 為展開係數， χ_r 為基底函數， ϕ_i 為原子軌域， Ψ_i 為分子軌域。

基底(basis set)為基底函數之集合。通常基底函數越多代表這個基底越大，計算精準度越準確，但計算所需時間越長。因此計算時需依照系統需求選定合適基底。一般常用的基底函數有兩種，一種為斯雷特型軌域(Slater type orbital, STO)，其徑向函數與 $e^{-\zeta r}$ 成正比。另一種高斯型軌域(Gaussian type orbital, GTO)，其徑向函數與 e^{-ar^2} 成正比³¹。本文使用 GTO 包含劈裂價鍵(split-valence)、極化(polarized)、擴散(diffuse)及高角動量(high angular momentum)基底函數。劈裂價鍵函數中價殼層使用至少兩個以上之基底函數。以本文使用之基底 6-311++g(d,p)為例，這裡“6”代表內殼層由六個高斯函數線性組合而成。價殼層“311”則是由三個、一個及一個高斯函數組合而成，而 d 與 p 分別代表對每個非氫原子加入一個 d 軌域型態函數及對每個氫原子加入一個 p 軌域型態函數。“++”代表加入

兩個擴散函數，第一個“+”指對每個非氫原子加入 sp 型軌域，第二個“+”指對每個氫原子加入一個 s 型基底函數。

2-6. 離散連續解

量子力學自由電子能量解為連續解且其能量為正值。然而盒(box)中位能為零之單電子因邊界條件限制，其 Schrödinger 方程之解為離散解，稱之為單電子離散連續解(one-electron discretized continuum, 1e-DC)。隨著 box 尺度變大，其能量也變低。單電子於有限基底之運算亦類似 box 之作用，隨基底增大自由電子能量也會變低。而自由電子及中性分子於有限基底之運算下產生之解稱為正交離散連續(orthogonalized discretized continuum, ODC)解。

2-7. 態密度

態密度(density of states, DOS)法是由 Mandelshtam 等人所提出，我們依據穩定圖形來計算共振能量及峰寬^{25,32}。我們使用的態密度法是 Ho 等學者之修正版本³³⁻³⁷。穩定圖之每個本徵態之共振態密度 ρ_n 是通過下列公式 2-10 計算。

$$\rho_n = \left| \frac{d\eta}{dE} \right| \quad (2-10)$$

其中， η 為尺規參數(scaling factor)，而 E 則為能量。共振能量 E_r 與共振寬度(width, Γ)可由 Lorentzian 擬合來求得，如下列公式 2-11。

$$\rho_n(E) = \rho_a + \frac{\rho_b(\Gamma/2)}{(E-E_r)^2+(\Gamma/2)^2} \quad (2-11)$$

這裡 ρ_a 為平滑能量相關之背景， ρ_b 則為擬合常數。生命期(life time, τ)可由測不準原理求得。

2-8. 計算方法

幾何優化可尋求勢能面之最低能量或過渡狀態之結構。本文將尋求分子最穩定結構，可經由頻率計算檢查優化結構無任何虛頻 (imaginary frequency) 得知。利用 Gaussian 09 計算軟體³⁸ 於 C_s 對稱下進行 benzoic acid、salicylic acid、3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 與 5-chlorosalicylic acid 結構優化。並利用 GaussView 化學介面軟體繪圖³⁹。

本文使用 Gaussian 09 進行計算，對於 benzoic acid、salicylic acid、3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 與 5-chlorosalicylic acid 結構優化採用 B3LYP 方法及 6-31++g(d,p) 基底。形共振方面，salicylic acid 使用遠程校正密度泛函理論之方法為 ω B97XD⁴⁰、M11⁴¹ 與 CAM-B3LYP⁴²，而三種氯水楊酸與 benzoic acid 則使用 ω B97XD。至於核激共振則使用 TD ω B97XD 含時密度泛函理論 (Time-dependent density functional theory, TDDFT)。

至於基底我們使用基底 I 及 II。benzoic acid 與 salicylic acid 使用基底為基底 I，三種氯水楊酸則使用基底 II。基底 I 為修正 6-311++G(d,p) 基底。基底 II 為針對 C、O、H 原子使用修正 6-311++G(d,p) 基底，而針對 Cl 原子使用修正 6-311++G(3d,p) 基底。基底 I 及 II 之修正方式皆為對 "++" 進行標度，亦即乘上尺度參數 η 。

最後，有關共振能之估算則由穩定圖決定。如圖 3 中 TAS 共振態能量隨 η 改變相對穩定，而 ODC 解之能量則隨 η 改變有顯著之變化。

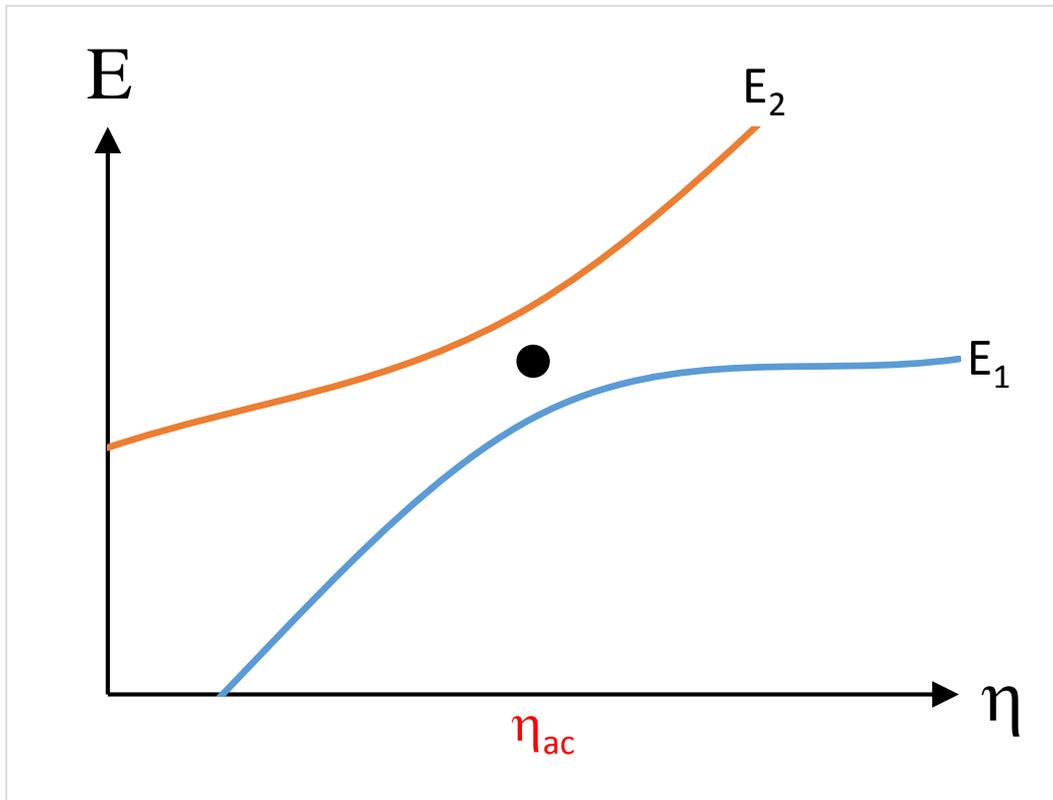


圖 3. 穩定庫氏理論之中點法示意圖。

TAS 能量計算是使用 Burrow 等學者所提出的中點法(midpoint method)⁴³。如上方穩定圖所示，當 η 改變時，TAS 和 ODC 解在相同對稱時常會有避交(avoided crossing, ac)情形。設 η_{ac} 則為避交位置，亦即 E_1 及 E_2 最接近之位置 (以 “•” 符號表示)，共振態能量 E_r 為 $E_1(\eta_{ac})$ 及 $E_2(\eta_{ac})$ 的平均值。假如沒有避交點產生時，則取反曲點能量值或穩定能量值。

第三章 結果與討論

本論文使用 ω B97XD、M11 與 CAM-B3LYP 之遠程校正密度泛函進行 SKT 法計算，並以 SKT^X 代號表示，X 為遠程校正密度泛函。我們將這五種分子依其結構分成兩部分探討其形共振與核激共振。

3-1. 水楊酸與苯甲酸之形共振

首先我們討論水楊酸(salicylic acid)與苯甲酸(benzoic acid)未佔有軌域形共振能量。先針對 salicylic acid 分別使用 SKT ^{ω B97XD}、SKT^{M11} 及 SKT^{CAM-B3LYP} 三種不同 SKT 方法進行計算。圖 4 為利用 KT ω B97XD 方法及 6-311++G(d,p) 基底之 salicylic acid 前線軌域圖。其中 1a'' 至 6a'' 軌域依序為 π_1 至 π_6 佔有軌域，7a'' 至 10a'' 軌域依序為 π^*_1 至 π^*_4 未佔有軌域，而 31a' 與 32a' 軌域分別為 σ^*_{COOH} 及 σ^*_{OH} 未佔有軌域。

圖 5 為使用 ω B97XD 方法及 6-311++G(d,p) 修正基底計算 salicylic acid 所得之 a'' 虛軌域能量圖。有關 TAS 能量，當出現多個避交情形時我們將多個避交能量值取平均值。我們將圖中由下而上第 n 條能量曲線定義為 $E_n(\eta)$ 曲線。圖中 $E_1(\eta)$ 平穩曲線為 7a'' (π^*_1) 軌域解，其穩定值為 -0.04 eV。 $\eta < 0.6$ 之 $E_2(\eta)$ 曲線， $0.6 < \eta < 1.0$ 之 $E_3(\eta)$ 曲線，以及 $\eta > 1.0$ 範圍之 $E_4(\eta)$ 曲線為第一個 ODC 解。 $E_2(\eta)$ 與

$E_3(\eta)$ 兩曲線間之避交 $\eta_{ac}(2,3)=0.6$ 能量值為 1.53 eV，我們可由 $E_2(\eta)$ 曲線之平穩區間所對應之波函數分析出其軌域為 $8a'' (\pi^*_2)$ 。
 $E_3(\eta)$ 曲線和 $E_4(\eta)$ 曲線之間出現避交 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ 能量值為 2.77 eV，並由 $E_3(\eta)$ 曲線之平穩區間所對應之波函數分析出軌域特徵為 $9a'' (\pi^*_3)$ 。我們藉由 $0.0 < \eta < 2.6$ 此範圍內部份 η 參數對應波函數分析 $10a'' (\pi^*_4)$ 軌域之能量落在 5.5 至 6.5 eV 範圍內，但由穩定圖可發現在此區間內並沒有如同前面 3 個 π^* 軌域有避交或平穩線，我們藉由中點法計算算出在 $E_7(\eta)$ 與 $E_8(\eta)$ 曲線間有一個符合其特徵之避交 $\eta_{ac}(7,8)=1.4$ 且其能量值為 6.15 eV，經 $E_7(\eta)$ 曲線上之 $\eta=1.4$ 所對應之波函數分析出其軌域特徵為 $10a'' (\pi^*_4)$ 軌域。

salicylic acid 分別使用 $SKT^{\omega B97XD}$ 、 SKT^{M11} 及 $SKT^{CAM-B3LYP}$ 方法計算結果列於表一。表中顯示 $SKT^{CAM-B3LYP}$ 與其他兩種方法及實驗值比較發現其能量數值偏低， SKT^{M11} 與 $SKT^{\omega B97XD}$ 能量值接近。三種方法中以 $SKT^{\omega B97XD}$ 能量值最接近實驗值，故選定 $SKT^{\omega B97XD}$ 為研究 salicylic acid 系列最合適方法。圖 6 為 salicylic acid 之 a' 虛軌域能量圖，圖中 $E_1(\eta)$ 曲線經由 η 對應之波函數分析出其軌域特徵為 $31a' (\sigma^*_{COOH})$ ，由於 $E_1(\eta)$ 曲線非平穩且無避交情形，故可取 $E_1(\eta)$ 曲線之反曲點之能量 1.74 eV 為其共振能量。圖 6 中約 2.0 至 3.0 eV 附近有 3 個避交，分別為 $E_3(\eta)$ 至 $E_6(\eta)$ 曲線之間的 $\eta_{ac}(3,4)=2.2$ 、

$\eta_{ac}(4,5)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ ，其能量依序為 3.06、2.59 及 2.55 eV，平均能量值為 2.74 eV。經 $E_4(\eta)$ 曲線反曲點所對應之波函數分析出其軌域特徵為 $32a'$ (σ^*_{OH})。

圖 7 為 benzoic acid 使用 SKT^{ωB97XD} 方法之 a'' 虛軌域能量圖。圖中可看到 $E_1(\eta)$ 平穩曲線為 $7a''$ (π^*_1) 軌域，其穩定值為 0.11 eV。 $E_2(\eta)$ 與 $E_3(\eta)$ 兩曲線之避交 $\eta_{ac}(2,3)=0.2$ 之能量值為 1.16 eV，經 $E_2(\eta)$ 曲線之平穩區所對應之波函數分析出其軌域特徵為 $8a''$ (π^*_2)。 $\eta < 0.2$ 之 $E_2(\eta)$ 曲線， $0.2 < \eta < 1.1$ 之 $E_3(\eta)$ 曲線，以及 $\eta > 1.1$ 之 $E_4(\eta)$ 曲線為第一個 ODC 解。圖中約在 3.0 eV 附近有 3 個避交，分別為 $E_3(\eta)$ 至 $E_6(\eta)$ 曲線間之避交 $\eta_{ac}(3,4)=0.7$ 、 $\eta_{ac}(4,5)=0.8$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.1$ ，其能量依序為 3.05 eV、3.04 eV 及 2.95 eV，平均能量值為 3.01 eV。 $E_3(\eta)$ 曲線平穩區對應之波函數軌域特徵為 $9a''$ (π^*_3)。至於能量位於 5.5 至 6.5 eV 無明顯平穩區間，由中點法求出 $\eta_{ac}(7,8)=1.3$ 之避交能量值為 5.94 eV，經分析於 $\eta=1.4$ 之 $E_7(\eta)$ 曲線所對應之波函數軌域特徵為 $10a''$ (π^*_4) 軌域。圖 8 為 benzoic acid 之虛軌域 a' 能量圖。 $E_1(\eta)$ 至 $E_4(\eta)$ 曲線之間出現兩避交為 $\eta_{ac}(1,2)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(3,4)=1.3$ 其能量值分別為 1.96 與 1.99 eV，經 $E_2(\eta)$ 曲線反曲點所對應之波函數分析出其軌域特徵為 $31a'$ (σ^*_{COOH}) 並取兩避交之平均值 1.98 eV 視為此軌域特徵之能量值。

表二為使用 SKT^{ωB97XD} 之 benzoic acid 計算垂直附著能值。表中顯示我們計算垂直附著能接近實驗值， π^*_1 至 π^*_3 計算值與實驗值相較後誤差皆低於 0.5 eV，然而 π^*_4 則與實驗值比對後發現其誤差高於 1.0 eV，這是 π^*_4 與 π - π^* 核激共振相混之影響，詳情如後有關核激共振之說明。

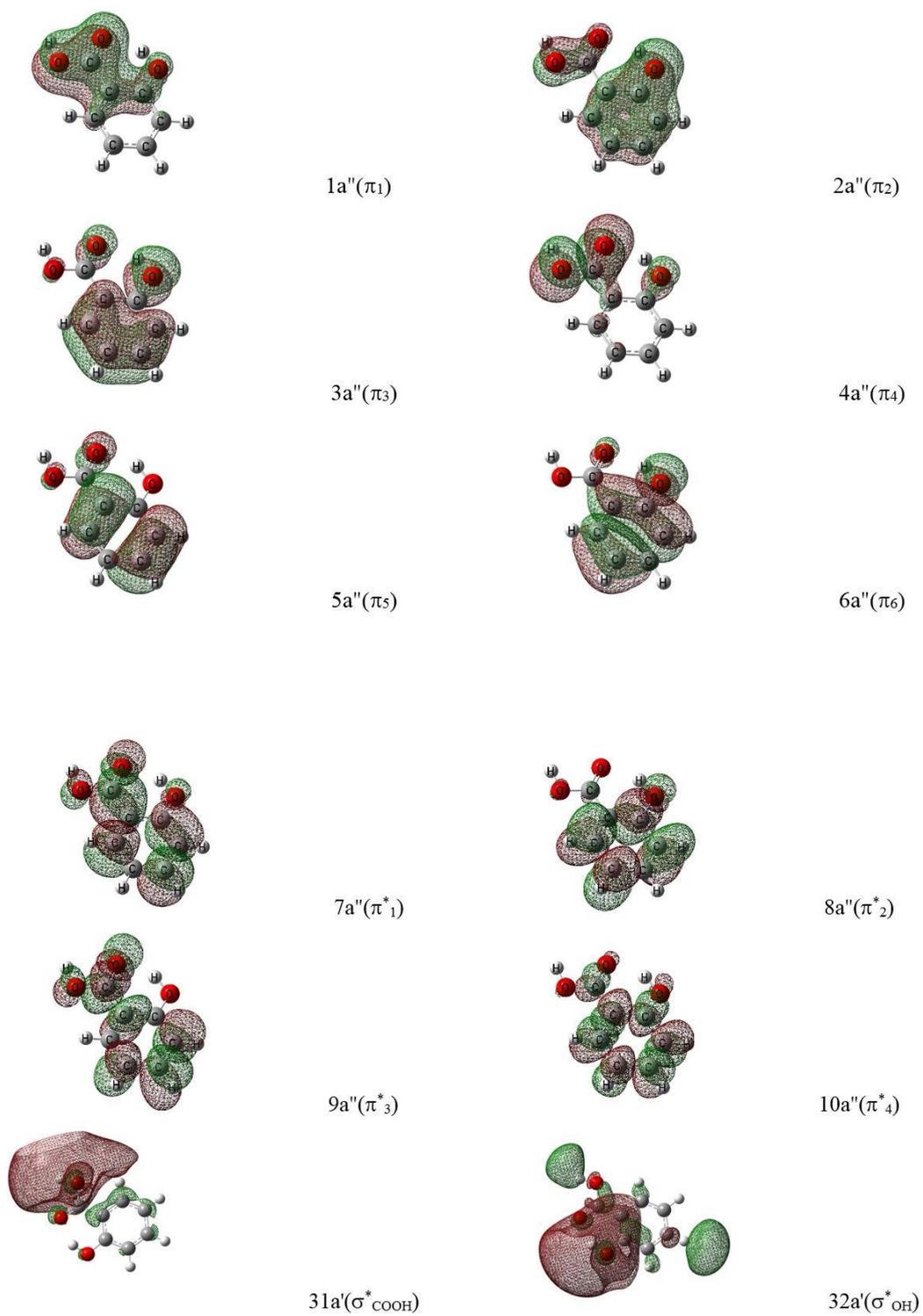


圖 4. salicylic acid 分子之前線軌域圖

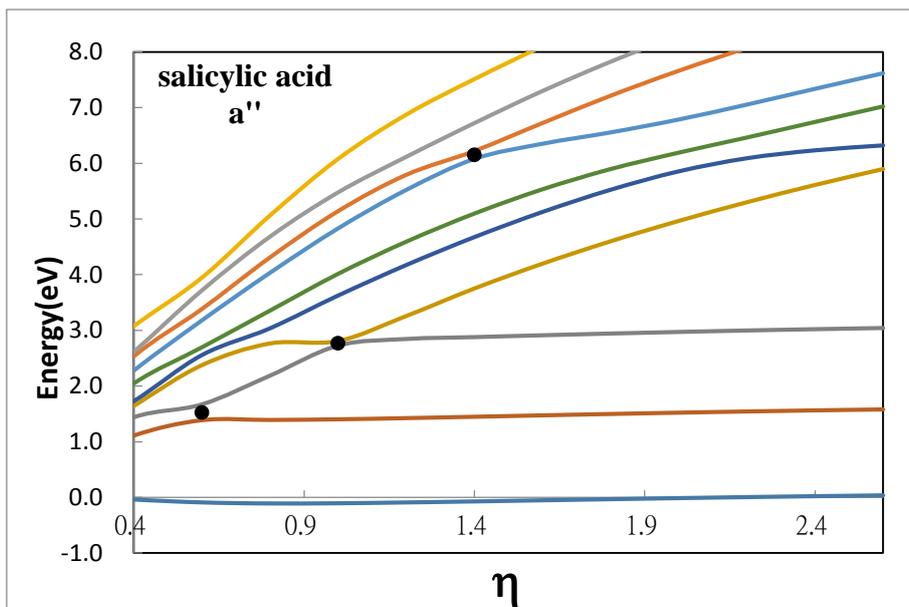


圖 5. 使用 SKT^{ωB97XD} 之 salicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數（避交點以 • 表之）。

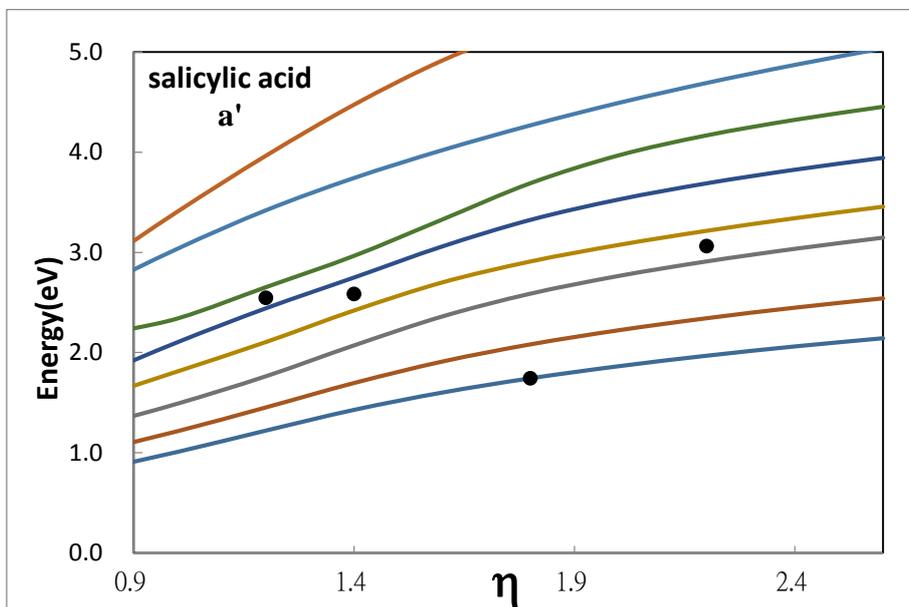


圖 6. 使用 SKT^{ωB97XD} 之 salicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數（避交點以 • 表之）。

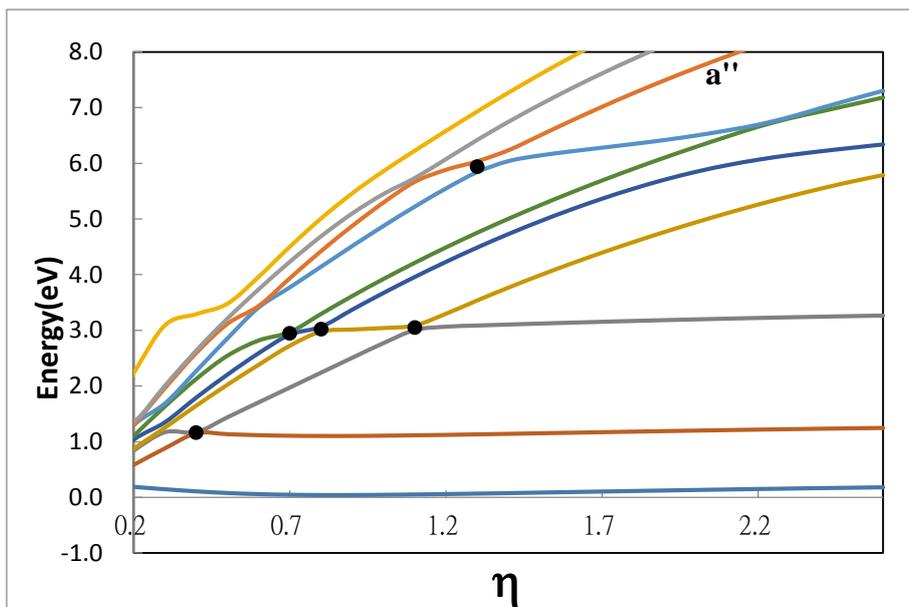


圖 7. 使用 $SKT^{\omega B97XD}$ 之 benzoic acid 穩定圖。 a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 \bullet 表之)。

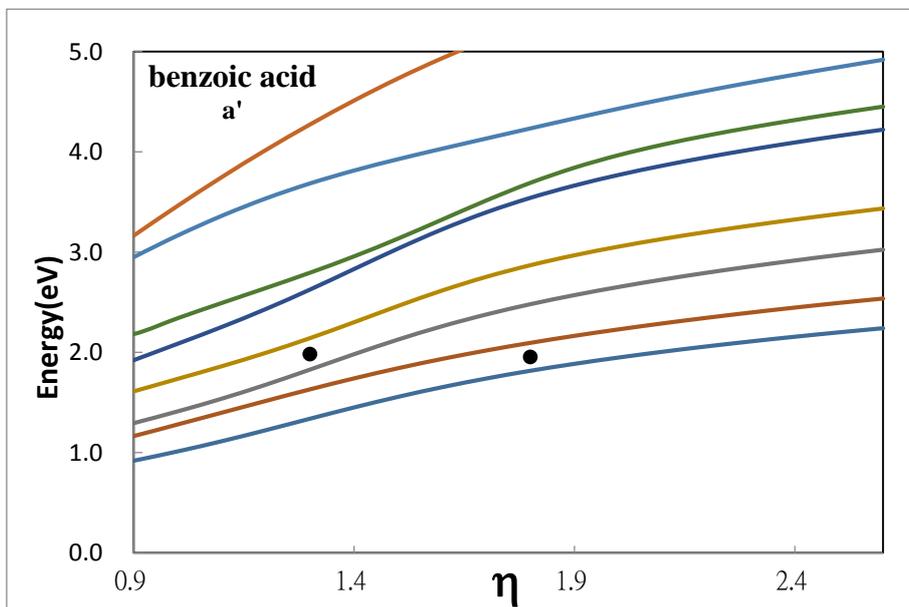


圖 8. 使用 $SKT^{\omega B97XD}$ 之 benzoic acid 穩定圖。 a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 \bullet 表之)。

表一：使用 SKT 計算 salicylic acid 之 AEs (eV)。

	7a''(π^*_1)	8a''(π^*_2)	9a''(π^*_3)	10a''(π^*_4)
SKT ^{ωB97XD}	-0.04	1.53	2.77	6.15
SKT ^{M11}	-0.08	1.61	3.01	6.56
SKT ^{CAM-B3LYP}	-0.69	0.75	2.24	5.62
Expt ^a	0.17	1.15	2.39	4.4

^a Ref 1

表二：使用 SKT^{ωB97XD} 計算 benzoic acid 之 AEs (eV)。

	E _r (eV)	Expt ^a
π^*_1	0.11	0.26
π^*_2	1.16	0.90
σ^*_{COOH}	1.97	-
π^*_3	3.01	2.71
π^*_4	5.94	4.50

^a Ref 1

3-2. 氯水楊酸形共振

前面針對 salicylic acid 經由三種 SKT 的方法比對後並依其實驗數據選定 SKT^{ωB97XD} 為預測 salicylic acid 衍生物之 AEs 值最佳計算方法。氯水楊酸可能之結構共有三種，分別為 3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid，下面會依序藉由 SKT 穩定圖探討其形共振能量。圖 9 為利用 KT ωB97XD 方法及 6-311++G(3d,p) 基底之 3-chlorosalicylic acid 前線軌域圖，從研究發現 1a'' 至 7a'' 軌域分別對應 π_1 至 π_7 軌域，而 8a'' 至 11a'' 軌域也依序對應 π^*_1 至 π^*_4 軌域，而其結果也適用於 4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid。圖 10 為 3 種氯水楊酸異構物之未佔有軌域 σ^*_{C-Cl} 圖。

有關 3-chlorosalicylic acid，圖 11 與 12 分別為其 a'' 及 a' 虛軌域能量圖。圖 11 中 $E_1(\eta)$ 為一條平穩曲線，其穩定值 -0.32 eV 為 8a'' (π^*_1) 軌域能量。而 $E_2(\eta)$ 曲線之穩定值 1.23 eV 為 9a'' (π^*_2) 能量。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之避交 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ 之能量值為 2.56 eV，經分析 $E_3(\eta)$ 曲線之平穩區所對應之軌域特徵為 10a'' (π^*_3)。而 $\eta < 1.0$ 之 $E_3(\eta)$ 曲線以及 $\eta > 1.0$ 之 $E_4(\eta)$ 曲線為第一個 ODC 解。至於能量高於 5.0 eV，經分析 $1.6 < \eta < 2.4$ 間有兩個由 11a'' (π^*_4) 及 DC 之避交，兩避交 $\eta_{ac}(5,6)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(6,7)=1.8$ 能量值分別為 5.83 與 5.97 eV，其

平均能量值 5.90 eV 為 π^*_4 能量。圖 12 中顯示數個避交，其中 $\eta_{ac}(2,3)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(3,4)=1.4$ 兩個避交其能量值分別為 2.41 及 2.17 eV，經分析對應軌域特徵為 σ^*_{C-Cl} 如圖 10 所示，故 σ^*_{C-Cl} 軌域能量為平均值 2.29 eV。至於其他避交與 σ^*_{C-Cl} 軌域無關。

有關 4-chlorosalicylic acid，圖 13 與 14 分別為其 a'' 及 a' 虛軌域能量圖。圖 13 中 $E_1(\eta)$ 為一條平穩曲線，取其穩定值 -0.30 eV 為 $8a''$ (π^*_1) 軌域能量。 $E_2(\eta)$ 曲線同為一條平穩曲線，其穩定值 1.14 eV 為 $9a''$ (π^*_2)。 $E_3(\eta)$ 曲線也為一條平穩曲線，而其穩定值 2.58 eV 為 $10a''$ (π^*_3)。穩定圖中能量大於 6.0 eV，經分析 $0.9 < \eta < 2.4$ 間有由 $11a''$ (π^*_4) 及 DC 之避交，其避交分別為 $\eta_{ac}(11,12)=1.0$ 、 $\eta_{ac}(10,11)=1.2$ 、 $\eta_{ac}(7,8)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(6,7)=2.2$ 且能量值分別為 6.43、6.51、6.40 與 6.58 eV，而四點避交之平均值 6.48 eV 為 π^*_4 能量。圖 14 中顯示數個避交，其中 $\eta_{ac}(2,3)=1.6$ 、 $\eta_{ac}(3,4)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.0$ 而其能量值分別為 2.09 eV、2.15 eV 與 2.07 eV，經分析對應軌域特徵為 σ^*_{C-Cl} 如圖 10 所示，其避交平均值 2.10 eV 為此軌域特徵之能量值。

有關 5-chlorosalicylic acid，圖 15 與 16 分別為其 a'' 及 a' 虛軌域能量圖。圖 15 中 $E_1(\eta)$ 為一條平穩曲線，其穩定值 -0.34 eV 為 $8a''$ (π^*_1) 軌域能量。 $E_2(\eta)$ 曲線同為一條平穩線，其穩定值 1.13 eV 為

9a'' (π^*_2) 軌域能量。E₃(η)與 E₄(η)兩曲線之間有一個避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ 且其能量值為 2.58 eV，經分析 E₃(η)曲線之平穩區間所對應之軌域特徵為 10a'' (π^*_3)，則 $\eta < 1.0$ 之 E₃(η)曲線以及 $\eta > 1.0$ 範圍之 E₄(η)曲線為第一個 ODC 解。圖中能量高於 5.5 eV 經分析 $0.8 < \eta < 1.6$ 間有兩個由 11a'' (π^*_4) 及 DC 之避交，兩個避交分別為 $\eta_{ac}(7,8)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.0$ 且其能量值依序為 5.90 與 6.04 eV，其平均能量值 5.97 eV 視為 π^*_4 能量。圖 16 中顯示個避交，其中 $\eta_{ac}(3,4)=1.6$ 、 $\eta_{ac}(4,5)=1.2$ 與 $\eta_{ac}(5,6)=1.0$ 三避交其能量值各別為 2.43、2.15 及 2.14 eV，經分析對應軌域特徵為 σ^*_{C-Cl} 如圖 10 所示，其平均能量值 2.23 eV 為此軌域特徵之能量。

3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid 之虛軌域能量連同其實驗值也一同收入至表三之中。此三種化合物之 π^*_1 皆為負值，由於 DEA 光譜僅能測量大於零之電子福特，因此實驗值只測得 π^*_2 之後能量而無 π^*_1 之數據。首先探討 3-chlorosalicylic acid 部分， π^* 之實驗數據僅只有 0.86 及 2.08 eV，在表中與我們研究 3-chlorosalicylic acid 之虛軌域能量做比對後發現能分別對應 π^*_2 及 π^*_3 之虛軌域能量且其誤差皆小於 0.5 eV，故 π^*_2 及 π^*_3 之虛軌域能量可視為真實狀態下之實驗值藉此能找出其餘數據包含之 π^*_1 、 σ^* 及 π^*_4 數據。而 4-chlorosalicylic acid 部分

， π^* 之實驗數據有三個，其分別為 0.79、2.10 及 4.20 eV，在表中與 4-chlorosalicylic acid 之虛軌域能量比對分別對應 π^*_2 至 π^*_4 ，其中 π^*_2 與 π^*_3 之虛軌域能量與實驗值相比其誤差低於 0.5 eV，而 π^*_4 之虛軌域能量遠比其實驗值高約 2.3 eV，是 π^*_4 與 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混之影響。最後 5-chlorosalicylic acid 部分， π^* 實驗數據有兩個，其分別為 0.77 及 2.06 eV，在表三中與 5-chlorosalicylic acid 之虛軌域能量比對分別對應 π^*_2 及 π^*_3 ，且兩者與實驗值之誤差小於 0.5 eV 左右，故我們計算 5-chlorosalicylic acid 的 π^*_1 、 σ^* 及 π^*_4 之虛軌域能量能視為其實驗值。

圖 17 至圖 19 為 3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid a'軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。3-chlorosalicylic acid 之 a'軌域穩定圖(圖 17)之 σ^*_{C-Cl} 經由 DOS 分析得到 $E_6(\eta)$ 曲線擁有最佳之 Lorentzian 擬合曲線，其形共振能為 2.39 eV 峰寬為 0.54 eV。4-chlorosalicylic acid 之 a'軌域穩定圖(圖 18)之 σ^*_{C-Cl} 經 DOS 分析得到 $E_4(\eta)$ 曲線擁有最佳之 Lorentzian 擬合曲線，其形共振能為 2.09 eV 及峰寬為 0.414 eV。至於 5-chlorosalicylic acid 之 a'軌域穩定圖(圖 19) 之 σ^*_{C-Cl} 經 DOS 分析得到 $E_6(\eta)$ 曲線擁有最佳之 Lorentzian 擬合曲線，所得到形共振能為 2.18 eV 及峰寬為 0.699 eV。同理，其餘未佔有軌域軌域 DOS 分析

結果列於表四。

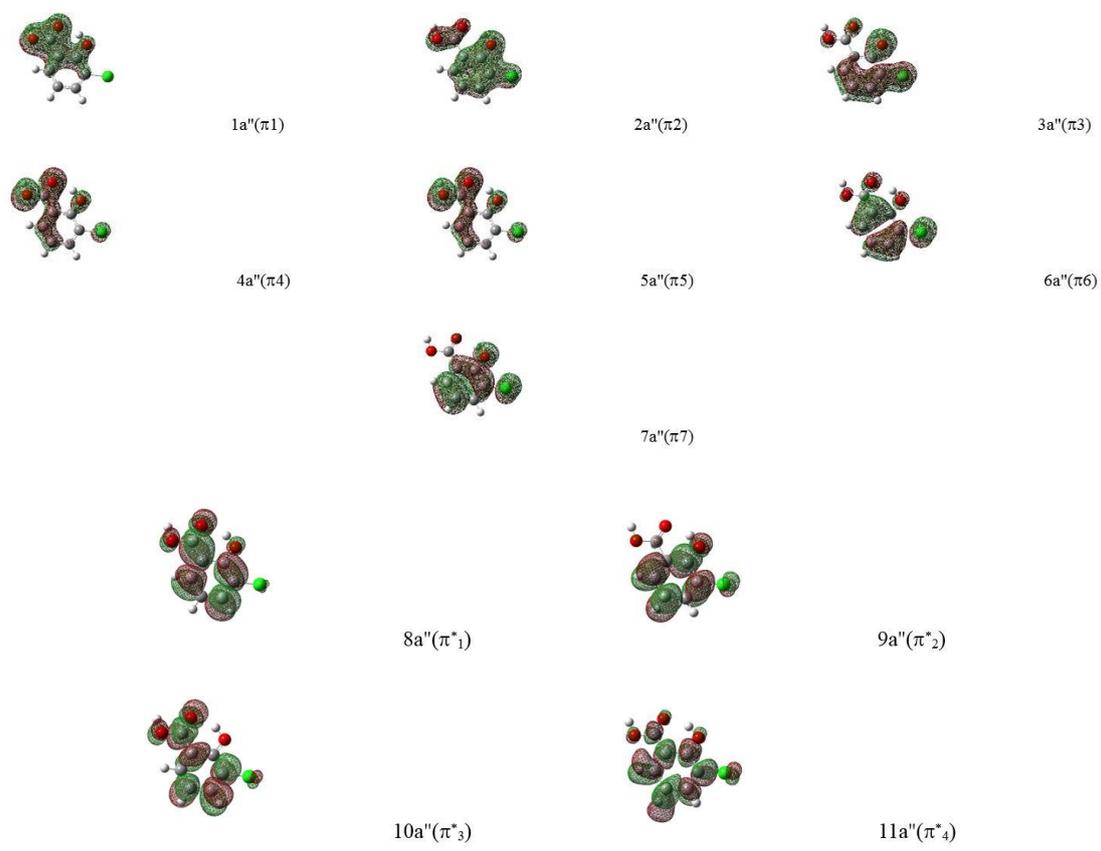
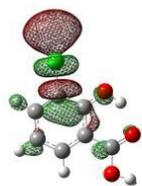
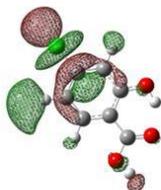


圖 9. 3-chlorosalicylic acid 分子之前線軌域圖。



3-chlorosalicylic acid (37a', σ^*_{C-Cl})



4-chlorosalicylic acid (37a', σ^*_{C-Cl})



5-chlorosalicylic acid (37a', σ^*_{C-Cl})

圖 10. chlorosalicylic acid 分子之 σ^* 虛軌域圖。

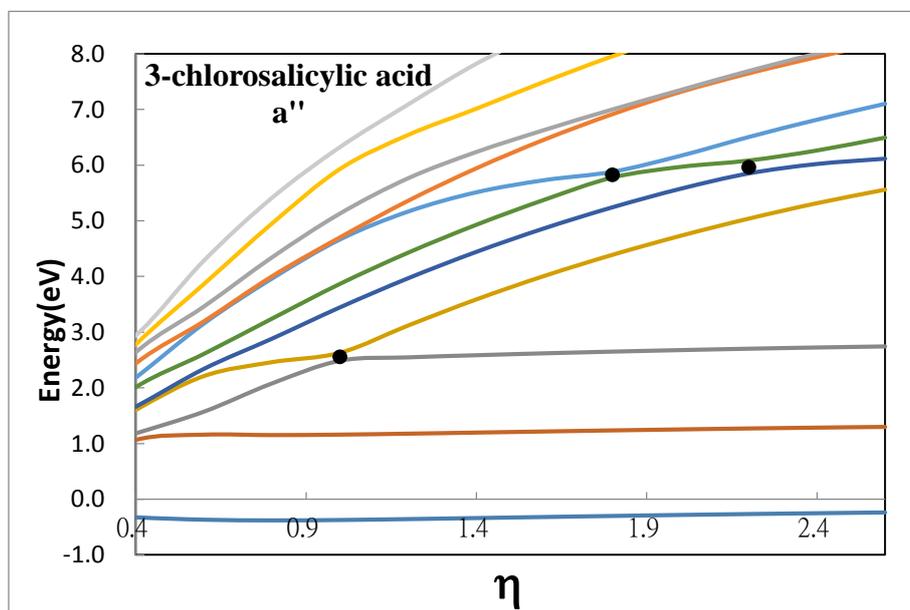


圖 11. 使用 $SKT^{\omega B97XD}$ 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。 a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 \bullet 表之)。

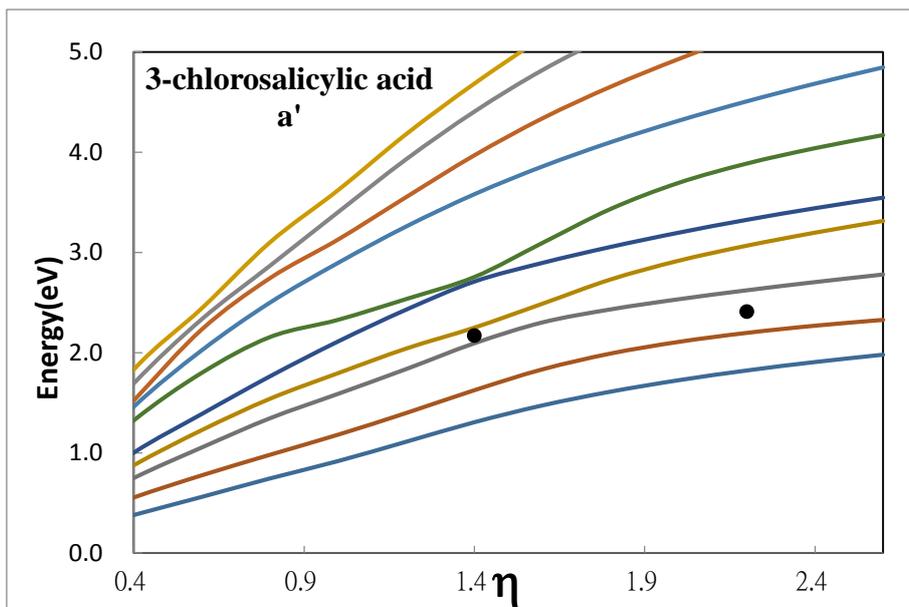


圖 12. 使用 SKT^{ωB97XD} 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。

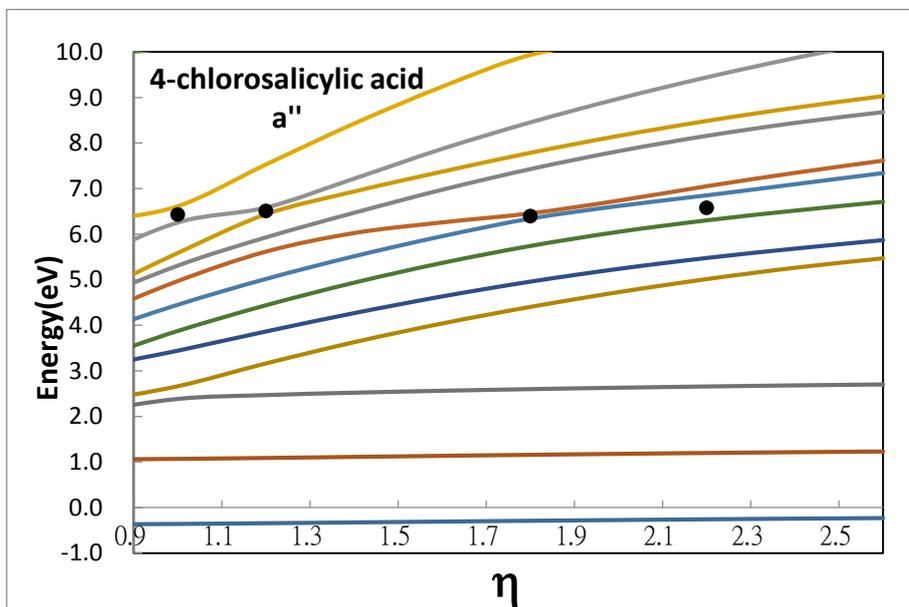


圖 13. 使用 SKT^{ωB97XD} 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。

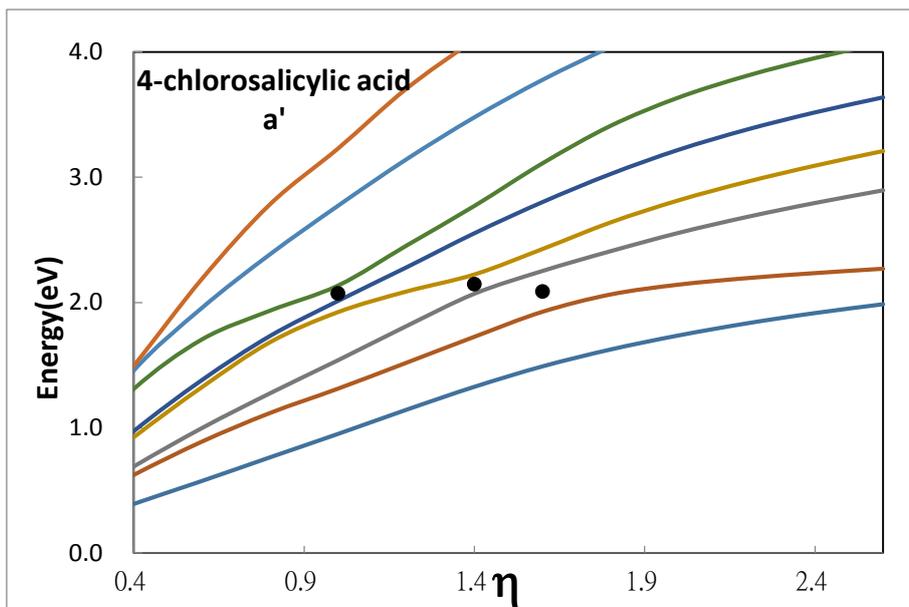


圖 14. 使用 $\text{SKT}^{\omega\text{B97XD}}$ 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。

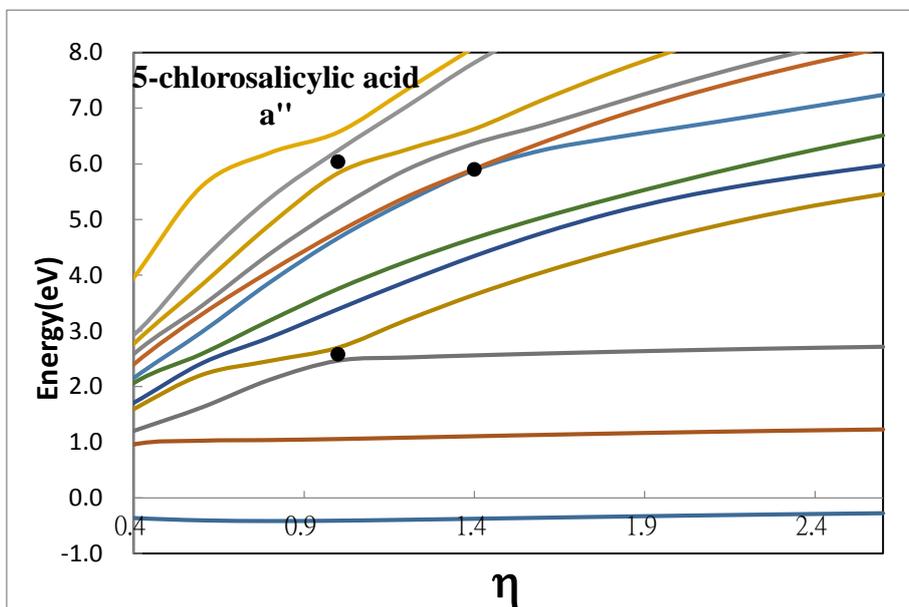


圖 15. 使用 $\text{SKT}^{\omega\text{B97XD}}$ 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。a'' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。

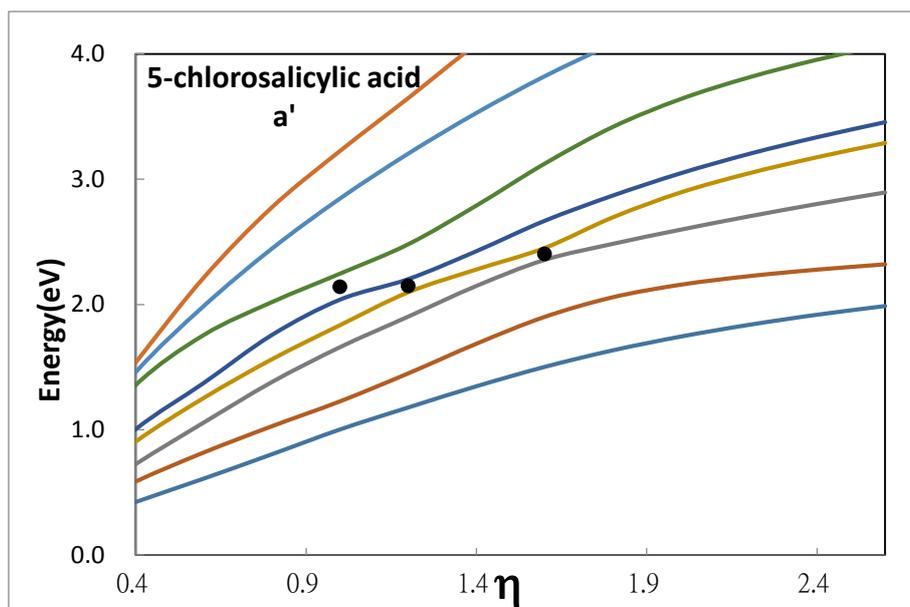


圖 16. 使用 $\text{SKT}^{\omega\text{B97XD}}$ 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。a' 虛軌域能量為 η 之函數 (避交點以 • 表之)。

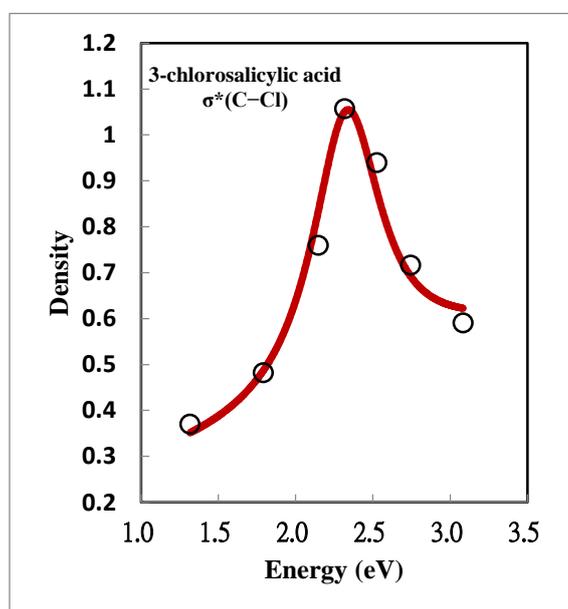


圖 17. 3-chlorosalicylic acid a' 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。

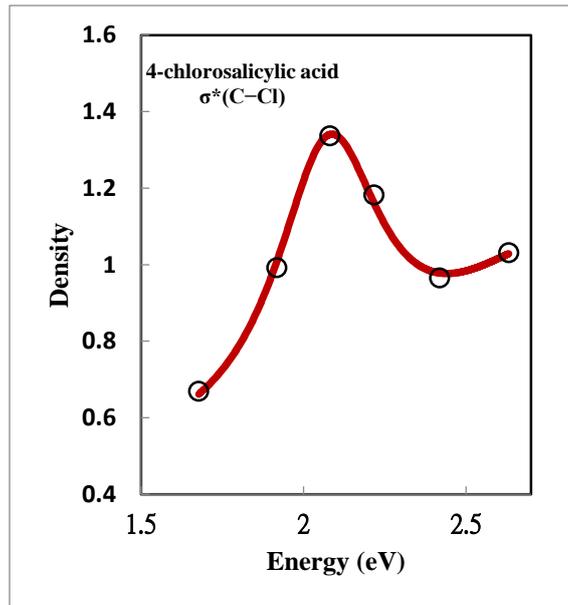


圖 18. 4-chlorosalicylic acid σ^* 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。

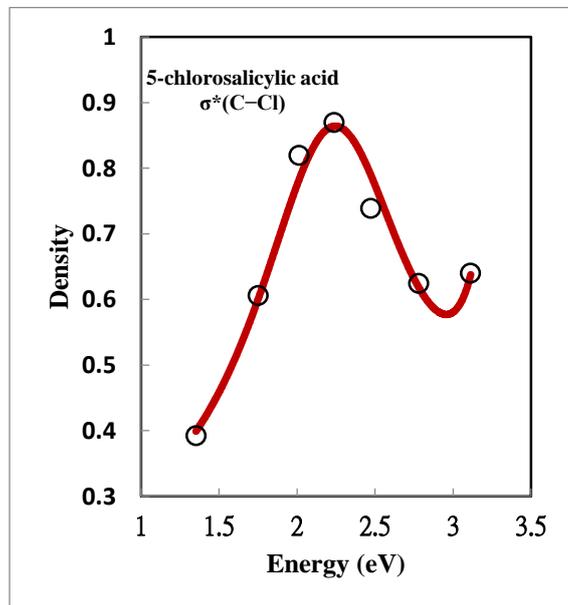


圖 19. 5-chlorosalicylic acid σ^* 軌域之計算密度(黑圈)和 Lorentzian 擬合(紅線)。

表 三：使用 SKT^{ωB97XD} 計算 3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。

		AEs	Expt ^a
3-chlorosalicylic acid	π^*_1	-0.32	-
	π^*_2	1.23	0.86
	σ^*_{C-Cl}	2.29	-
	π^*_3	2.56	2.08
	π^*_4	5.90	-
4-chlorosalicylic acid	π^*_1	-0.30	-
	π^*_2	1.14	0.79
	σ^*_{C-Cl}	2.10	-
	π^*_3	2.58	2.10
	π^*_4	6.48	4.20
5-chlorosalicylic acid	π^*_1	-0.34	-
	π^*_2	1.13	0.77
	σ^*_{C-Cl}	2.23	-
	π^*_3	2.58	2.06
	π^*_4	5.97	-

^aRef 1

表 四：使用 SKT^{ωB97XD} 計算 salicylic acid 及其衍生物之形共振能量 (E_r)與寬度(Γ)。

		E_r (eV)	Γ (eV)	Expt ^a
benzoic acid	π^*_1	0.11	-	0.26
	π^*_2	1.16	0.146	0.90
	σ^*_{COOH}	1.98	0.180	-
	π^*_3	3.01	0.059	2.71
	π^*_4	5.94	0.512	4.50
salicylic acid	π^*_1	-0.04	-	0.17
	π^*_2	1.53	0.511	1.15
	σ^*_{OH}	2.57	0.629	-
	π^*_3	2.77	0.200	2.39
	π^*_4	6.15	1.012	4.40
3-chlorosalicylic acid	π^*_1	-0.32	-	-
	π^*_2	1.23	0.361	0.86
	$\sigma^*_{\text{C-Cl}}$	2.29	0.574	-
	π^*_3	2.56	0.306	2.08
	π^*_4	5.90	0.803	-
4-chlorosalicylic acid	π^*_1	-0.30	-	-
	π^*_2	1.14	0.319	0.79
	$\sigma^*_{\text{C-Cl}}$	2.10	0.414	-
	π^*_3	2.58	0.339	2.10
	π^*_4	6.48	0.823	4.20
5-chlorosalicylic	π^*_1	-0.34	-	-

acid	π^*_2	1.13	0.359	0.77
	$\sigma^*_{\text{C-Cl}}$	2.23	0.699	-
	π^*_3	2.58	0.365	2.06
	π^*_4	5.97	1.452	-

^aRef 1

3-3. 水楊酸與苯甲酸之核激共振

這部分我們探討 salicylic acid 與 benzoic acid 未佔有軌域之核激共振，垂直陰離子能量計算由新型 S-LC-TDDFT ω B97XD(或稱 S-TD ω B97XD)方法執行。首先我們將介紹 salicylic acid 之結果，而 salicylic acid 之陰離子基態(ground anion state)電子組態為 $(30a')^2(7a'')^1$ ，且 benzoic acid 之電子組態亦同於 salicylic acid。其中 $7a''$ 為單佔據分子軌域(singly occupied molecular orbital, SOMO)也稱為擁有自由基之 HOMO。

圖 20 為 salicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A'' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 7 eV 之下有 8 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 本身為一條水平之平穩帶並視為 $1^2A''$ 解，其穩定值為 0.04 eV。 $E_2(\eta)$ 與 $E_3(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(2,3)=0.6$ ，其避交之能量值為 1.46 eV 並視為 $2^2A''$ 解。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ ，其避交之能量值為 2.68 eV 並視為 $3^2A''$ 解。 $E_4(\eta)$ 至 $E_6(\eta)$ 曲線之間所包含兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(4,5)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ ，我們取此兩避交之能量 4.10 及 4.07 eV 之平均值 4.08 eV 視為 $4^2A''$ 解。 $E_5(\eta)$ 至 $E_8(\eta)$ 曲線之間出現三避交，則三避交分別為 $\eta_{ac}(5,6)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(6,7)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(7,8)=1.2$ ，我們取三避交之能量 4.49、4.50 及 4.44 eV 之平均值 4.47 eV 視為 $5^2A''$ 解。 $E_6(\eta)$ 至 $E_9(\eta)$ 曲線之間出現三避交，則三避交

分別為 $\eta_{ac}(6,7)=2.2$ 、 $\eta_{ac}(7,8)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(8,9)=1.2$ ，我們取三避交能量 5.11、5.01 及 5.00 eV 之平均值 5.04 eV 視為 $6^2A''$ 解。E₇(η)至 E₁₁(η) 曲線之間含有四點避交，則四避交分別為 $\eta_{ac}(7,8)=2.4$ 、 $\eta_{ac}(8,9)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(9,10)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.4$ ，我們取四避交能量 5.51、5.48、5.47 及 5.43 eV 之平均值 5.47 eV 視為 $7^2A''$ 解。E₁₀(η)至 E₁₃(η)曲線之間所包含兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(10,11)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(12,13)=1.8$ ，我們取此兩避交能量 6.27 及 6.21 eV 之平均值 6.24 eV 視為 $8^2A''$ 解。圖 21 為 salicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 6 eV 之下有 4 個平穩值，E₁(η)曲線本身並非平穩帶且沒有與 E₂(η)曲線產生避交，故我們取 E₁(η)曲線之反曲點 1.72 eV 作為 $1^2A'$ 解。E₄(η)至 E₆(η)曲線之間有兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(4,5)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ ，取兩避交能量 2.54 及 2.49 eV 之平均值 2.51 eV 視為 $2^2A'$ 解。E₈(η)至 E₁₀(η)曲線之間有兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(8,9)=2.0$ 及 $\eta_{ac}(9,10)=1.6$ ，取兩避交能量 5.44 及 5.18 eV 之平均值 5.31 eV 視為 $3^2A'$ 解。E₉(η)至 E₁₁(η)曲線之間有兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(9,10)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.8$ ，我們取兩避交能量 5.70 及 5.66 eV 之平均值 5.68 eV 視為 $4^2A'$ 解。

表五顯示使用 S-TD ω B97XD 及基底 I 計算 salicylic acid 陰離子態共振能。表中各 A''及 A'-之狀態分別對應其共振態，首先 A''部分

經分析結果 $2^2A''$ 歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_2$ 之形共振， $3^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_3$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振兩種共振相混， $4^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振兩種共振相混， $5^2A''-6^2A''$ 歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振， $7^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振兩種共振相混，最後 $8^2A''$ 歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振。而 A' 部分我們分析其結果得知 $1^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{COOH}$ 之形共振，而 $2^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{OH}$ 之形共振。 $3^2A'$ 則歸因於 $\pi-\sigma^*_{COOH}$ 之核激共振，最後 $4^2A'$ 部分依我們分析歸因於 non-bonding 至 $\pi^*(n-\pi^*)$ 之核激共振。

比較表一及表五數據後發現 π^*_1 、 π^*_2 及 π^*_3 陰離子態共振能數值接近。表一顯示 SKT ω B97XD π^*_1 、 π^*_2 及 π^*_3 之計算共振能分別為 -0.04、1.53 及 2.77 eV，而表五 S-TD ω B97XD 所計算陰離子態 $1^2A''$ (π^*_1) 至 $3^2A''$ (π^*_3) 之共振能為 0.04、1.46 及 2.68 eV。然而表一中 π^*_4 之共振能 6.15 eV 與實驗值 4.40 eV 有些差距，表五中 π^*_4 形共振與 $\pi-\pi^*$ 核激共振混和物之共振能 4.08 eV 則與實驗值 4.40 eV 接近。

圖 22 為 benzoic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A'' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 8 eV 之下有 11 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 為一條水平之平穩帶並視為 $1^2A''$ 解，其穩定值為 0.20 eV。 $E_2(\eta)$ 與 $E_3(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(2,3)=0.6$ ，其避交之能量值為 1.37 eV 並視為

$2^2A''$ 解。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ ，其避交之能量值為 2.68 eV 並視為 $3^2A''$ 解。 $E_4(\eta)$ 至 $E_7(\eta)$ 曲線之間所包含兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(4,5)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(6,7)=1.2$ ，我們取此兩避交能量 4.43 及 4.35 eV 之平均值 4.39 eV 視為 $4^2A''$ 解。 $E_6(\eta)$ 與 $E_7(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(6,7)=2.2$ ，其避交之能量值為 5.21 eV 並視為 $5^2A''$ 解。 $E_7(\eta)$ 與 $E_8(\eta)$ 兩曲線之間出現的避交 $\eta_{ac}(7,8)=2.2$ ，避交之能量值為 5.44 eV 並視為 $6^2A''$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 與 $E_{11}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(10,11)=2.0$ ，其避交之能量值為 6.15 eV 並視為 $7^2A''$ 解。 $E_{11}(\eta)$ 與 $E_{12}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(11,12)=2.2$ ，其避交之能量值為 6.50 eV 並視為 $8^2A''$ 解。 $E_{12}(\eta)$ 至 $E_{16}(\eta)$ 曲線之間所包含三避交，則三避交分別為 $\eta_{ac}(12,13)=2.4$ 、 $\eta_{ac}(14,15)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(15,16)=1.4$ ，我們取此三避交能量 6.74、6.62 及 6.58 eV 之平均值 6.65 eV 視為 $9^2A''$ 解。 $E_{17}(\eta)$ 與 $E_{18}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(17,18)=1.8$ ，其避交之能量值為 7.19 eV 並視為 $10^2A''$ 解。 $E_{18}(\eta)$ 與 $E_{19}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(18,19)=2.0$ ，其避交之能量值為 7.60 eV 並視為 $11^2A''$ 解。圖 23 為 benzoic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 7 eV 之下有 4 個平穩值， $E_1(\eta)$ 至 $E_4(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(1,2)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(3,4)=1.2$ ，兩避交之能量依序為 1.95 及 1.77 eV，取其平均值 1.86

eV 視為 $1^2A'$ 解。 $E_8(\eta)$ 至 $E_{10}(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(8,9)=2.0$ 及 $\eta_{ac}(9,10)=1.6$ ，兩避交之能量依序為 5.52 及 5.41 eV，其平均值 5.46 eV 視為 $2^2A'$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 與 $E_{11}(\eta)$ 曲線之間有一避交，其避交為 $\eta_{ac}(10,11)=1.8$ ，我們取此避交之能量 5.76 eV 視為 $3^2A'$ 解。 $E_{11}(\eta)$ 與 $E_{12}(\eta)$ 曲線之間有一避交，其避交為 $\eta_{ac}(11,12)=2.0$ ，我們取此避交之能量 6.14 eV 視為 $4^2A'$ 解。

表六顯示使用 S-TD ω B97XD 及基底 I 計算 benzoic acid 陰離子態共振能。表中各 A'' 及 A' 之狀態分別對應其共振態，首先 A'' 狀態依照我們分析結果 $2^2A''$ 歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_2$ 之形共振， $3^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_3$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $4^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $5^2A''$ 至 $6^2A''$ 、 $9^2A''$ 及 $11^2A''$ 歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振， $7^2A''$ 部分依我們分析歸因於 $n-\sigma^*_{OH}$ 之核激共振。 $8^2A''$ 則是 $\pi-\pi^*$ 核激共振及 $n-\sigma^*_{OH}$ 核激共振相混，最後 $10^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混。再來分析 A' 狀態，依照我們分析結果 $1^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{OH}$ 之形共振， $2^2A'$ 歸因於 $n-\pi^*$ 之核激共振，最後 $3^2A'$ 及 $4^2A'$ 部分歸因於 $\pi-\sigma^*_{OH}$ 之核激共振。

比較表二及表六數據後發現 π^*_1 、 π^*_2 及 π^*_3 陰離子態共振能數值接近。表二顯示 SKT ω B97XD π^*_1 、 π^*_2 及 π^*_3 之計算共振能分別為 0.11、1.16 及 3.01 eV，而表六 S-TD ω B97XD 所計算陰離子態

$1^2A''(\pi^*_1)$ 至 $3^2A''(\pi^*_3)$ 之共振能為 0.20、1.37 及 3.04 eV。然而表二
中 π^*_4 之共振能 5.94 eV 與實驗值 4.50 eV 有些差距，表六中 π^*_4 形
共振與 π - π^* 核激共振混和物之共振能 4.39 eV 與實驗值 4.50 eV 接
近。

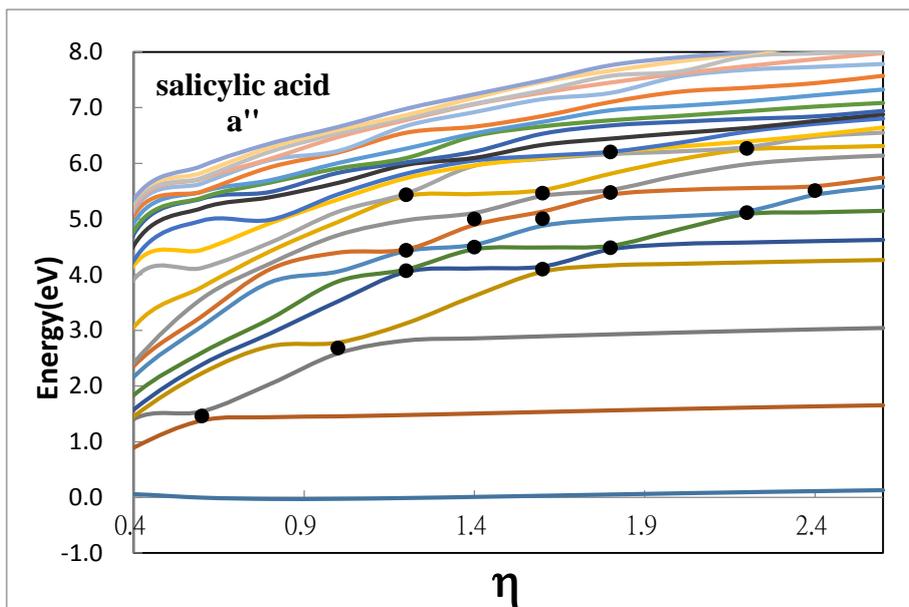


圖 20. 使用 STD ω B97XD 之 salicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數（避交點以 \bullet 表之）。

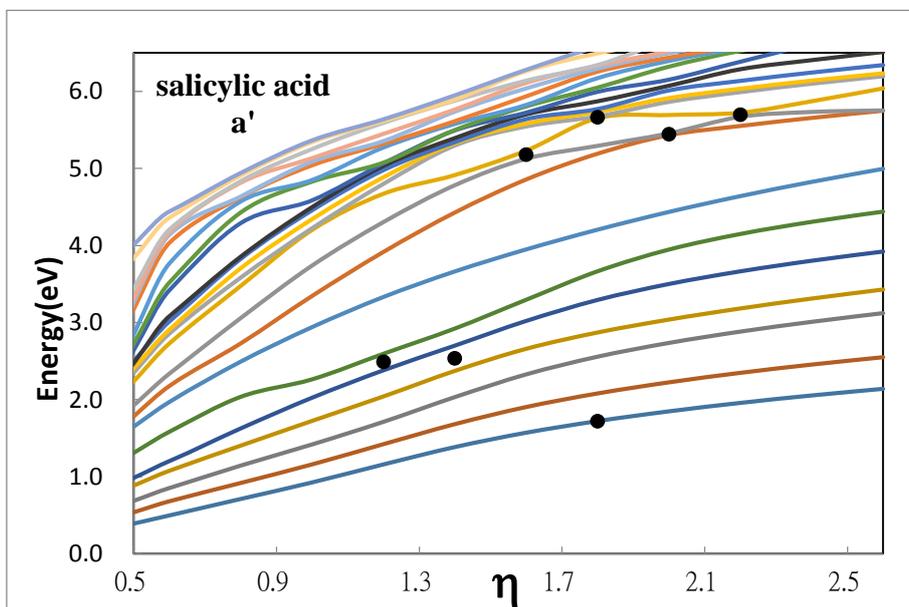


圖 21. 使用 STD ω B97XD 之 salicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數（避交點以 \bullet 表之）。

表 五:使用 S-TD ωB97XD 計算 salicylic acid 之 AEs (eV)。

State	Main contribution	Nature	AEs	Expt ^a
1 ² A''	Anion ground state	π_1^*	0.04	0.17
2 ² A''	7a''→8 a''	$\pi_1^*-\pi_2^*$	1.46	1.15
1 ² A'	7a''→31a'	$\pi_1^*-\sigma_{\text{COOH}}^*$	1.72	—
2 ² A'	7a''→34a'	$\pi_1^*-\sigma_{\text{OH}}^*$	2.51	—
3 ² A''	7a''→9a''	$\pi_1^*-\pi_3^*$	2.68	2.39
	6a''→7a''	$\pi_6-\pi_1^*$		
4 ² A''	6a''→8a''	$\pi_6-\pi_2^*$	4.08	4.40
	7a''→10a''	$\pi_1^*-\pi_4^*$		
5 ² A''	6a''→7a''	$\pi_6-\pi_1^*$	4.47	—
6 ² A''	5a''→7a''	$\pi_5-\pi_1^*$	5.04	—
	6a''→8a''	$\pi_6-\pi_2^*$		
3 ² A'	6a''→31a'	$\pi_6-\sigma_{\text{COOH}}^*$	5.31	—
7 ² A''	5a''→8a''	$\pi_5-\pi_2^*$	5.47	—
	7a''→10a''	$\pi_1^*-\pi_4^*$		
4 ² A'	30a'→7a''	$n-\pi_1^*$	5.68	—
	30a'→8a''	$n-\pi_2^*$		
	30a'→9a''	$n-\pi_3^*$		
8 ² A''	6a''→8a''	$\pi_6-\pi_2^*$	6.24	—
	6a''→9a''	$\pi_6-\pi_3^*$		

^aRef 1

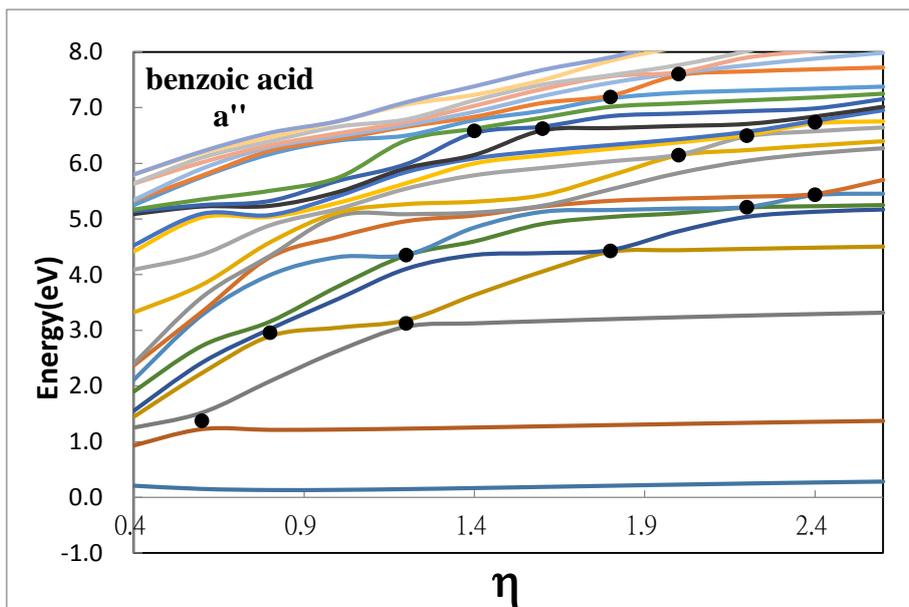


圖 22. 使用 STD ω B97XD 之 benzoic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數（避交點以 \bullet 表之）。

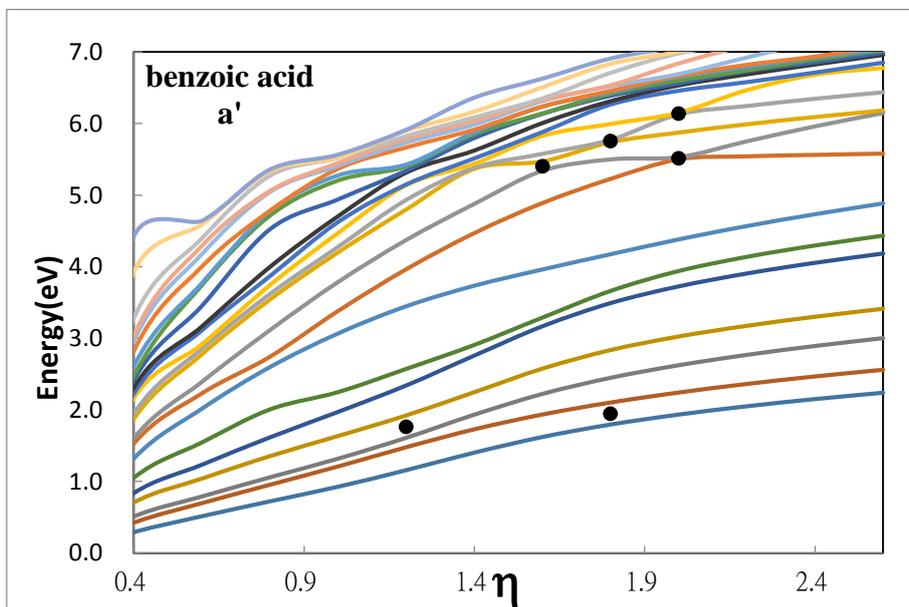


圖 23. 使用 STD ω B97XD 之 benzoic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數（避交點以 \bullet 表之）。

表 六:使用 S-TD ωB97XD 計算 benzoic acid 之 AEs (eV)。

State	Main contribution	Nature	AEs	Expt ^a
1 ² A''	Anion ground state	π^*_1	0.20	0.26
2 ² A''	6a'' → 7a''	$\pi^*_1-\pi^*_2$	1.37	0.90
1 ² A'	6a'' → 28a'	$\pi^*_1-\sigma^*_{OH}$	1.86	
3 ² A''	6a'' → 8a''	$\pi^*_1-\pi^*_3$	3.04	2.71
	5a'' → 6a''	$\pi_5-\pi^*_1$		
4 ² A''	4a'' → 7a''	$\pi_4-\pi^*_2$	4.39	4.50
	5a'' → 7a''	$\pi_5-\pi^*_2$		
	5a'' → 6a''	$\pi_5-\pi^*_1$		
	6a'' → 9a''	$\pi^*_1-\pi^*_4$		
5 ² A''	4a'' → 7a''	$\pi_4-\pi^*_2$	5.21	—
	5a'' → 7a''	$\pi_5-\pi^*_2$		
	4a'' → 6a''	$\pi_4-\pi^*_1$		
6 ² A''	4a'' → 6a''	$\pi_4-\pi^*_1$	5.44	—
	4a'' → 7a''	$\pi_4-\pi^*_2$		
	5a'' → 7a''	$\pi_5-\pi^*_2$		
2 ² A'	27a' → 8a''	$n-\pi^*_3$	5.46	—
	27a' → 6a''	$n-\pi^*_1$		
3 ² A'	5a'' → 28a'	$\pi_5-\sigma^*_{OH}$	5.76	—
4 ² A'	4a'' → 28a'	$\pi_4-\sigma^*_{OH}$	6.14	—
7 ² A''	27a' → 28a'	$n-\sigma^*_{OH}$	6.15	—
8 ² A''	5a'' → 7a''	$\pi_5-\pi^*_2$	6.50	

	$27a' \rightarrow 28a'$	$n-\sigma_{OH}^*$		—
$9^2A''$	$4a'' \rightarrow 7a''$	$\pi_4-\pi_2^*$	6.65	—
	$5a'' \rightarrow 7a''$	$\pi_5-\pi_2^*$		
	$3a'' \rightarrow 6a''$	$\pi_3-\pi_1^*$		
	$4a'' \rightarrow 6a''$	$\pi_4-\pi_1^*$		
$10^2A''$	$6a'' \rightarrow 9a''$	$\pi_1^*-\pi_4^*$	7.19	—
	$5a'' \rightarrow 7a''$	$\pi_5-\pi_2^*$		
	$2a'' \rightarrow 7a''$	$\pi_4-\pi_2^*$		
$11^2A''$	$4a'' \rightarrow 8a''$	$\pi_4-\pi_3^*$	7.60	—
	$5a'' \rightarrow 8a''$	$\pi_5-\pi_3^*$		
	$2a'' \rightarrow 7a''$	$\pi_2-\pi_2^*$		

^aRef 1

3-4. 氯水楊酸之核激共振

這部分我們探討 3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid 未佔有軌域之核激共振，垂直陰離子能量計算由 S-LC-TDDFT ω B97XD 方法執行。我們將依序介紹這三個不同型態氯水楊酸之結果，而 3-chlorosalicylic acid 之陰離子基態(ground anion state)電子組態為 $(36a')^2(9a'')^1$ ，且另外兩者之電子組態亦同於 3-chlorosalicylic acid。其中 $9a''$ 為單佔據未佔有軌域。

圖 24 為 3-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A'' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 7 eV 之下有 11 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 本身為一條水平之平穩帶並視為 $1^2A''$ 解，其穩定值為 -0.21 eV。 $E_2(\eta)$ 也同為水平之平穩帶並將其視為 $2^2A''$ 解，其穩定值為 1.21 eV。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現的避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ ，其避交之能量值為 2.50 eV 並視為 $3^2A''$ 解。 $E_4(\eta)$ 至 $E_7(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(4,5)=1.6$ 、 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ 及 $\eta_{ac}(6,7)=1.0$ ，其三避交之能量值依序為 3.85、3.83 及 3.76 eV，取其平均值 3.81 eV 並視為 $4^2A''$ 解。 $E_5(\eta)$ 至 $E_8(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(5,6)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(6,7)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(7,8)=1.2$ ，其三避交之能量值依序為 4.28、4.30 及 4.27 eV，取其平均值 4.29 eV 並視為 $5^2A''$ 解。 $E_6(\eta)$ 與 $E_7(\eta)$ 兩曲線之間出現的避交 $\eta_{ac}(6,7)=2.0$ ，其避交之能量值為 4.64 eV 並視為 $6^2A''$ 解。 $E_7(\eta)$ 至

$E_{10}(\eta)$ 曲線之間出現三避交，則三避交分別為 $\eta_{ac}(7,8)=2.4$ 、
 $\eta_{ac}(8,9)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(9,10)=1.6$ ，我們取三避交能量 5.18、5.15 及 5.18
eV 之平均值 5.17 eV 視為 $7^2A''$ 解。 $E_9(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 曲線之間出現兩避
交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(9,10)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.8$ ，取兩避交能量
5.82 及 5.69 eV 之平均值 5.75 eV 視為 $8^2A''$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 至 $E_{15}(\eta)$ 曲線
之間含有三避交，則三避交分別為 $\eta_{ac}(10,11)=2.4$ 、 $\eta_{ac}(12,13)=2.0$ 及
 $\eta_{ac}(14,15)=1.4$ ，取三避交能量 6.10、6.04 及 5.91 eV 之平均值 6.01
eV 視為 $9^2A''$ 解。 $E_{14}(\eta)$ 至 $E_{18}(\eta)$ 曲線之間所包含兩避交，則兩避交
分別為 $\eta_{ac}(14,15)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(17,18)=1.6$ ，取此兩避交能量 6.40 及 6.41
eV 之平均值 6.41 eV 視為 $10^2A''$ 解。 $E_{16}(\eta)$ 與 $E_{17}(\eta)$ 兩曲線之間出現
的避交 $\eta_{ac}(16,17)=2.4$ ，其避交之能量值為 4.71 eV 並視為 $11^2A''$ 解。

圖 25 為 3-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A' 垂直陰離子態穩
定圖。圖中能量於 6 eV 之下有 4 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 曲線本身並
非平穩帶且沒有與 $E_2(\eta)$ 曲線產生避交，故我們取 $E_1(\eta)$ 曲線之反曲
點 1.70 eV 作為 $1^2A'$ 解。 $E_2(\eta)$ 至 $E_4(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，則兩避
交分別為 $\eta_{ac}(2,3)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(3,4)=1.6$ ，取兩避交能量 2.43 及 2.41 eV
之平均值 2.41 eV 視為 $2^2A'$ 解。 $E_8(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，
則兩避交分別為 $\eta_{ac}(8,9)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.6$ ，取兩避交能量 5.22 及
5.12 eV 之平均值 5.17 eV 視為 $3^2A'$ 解。 $E_9(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 曲線之間出現

兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(9,10)=2.4$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=2.0$ ，取兩避交能量 5.40 及 5.32 eV 之平均值 5.36 eV 視為 $4^2A'$ 解。

表七顯示使用 S-TD ω B97XD 及基底 II 計算 3-chlorosalicylic acid 陰離子態共振能。表中各 A'' 及 A' 之狀態分別對應其共振態，首先 A'' 狀態依照我們分析結果 $2^2A''$ 歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_2$ 之形共振， $3^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_3$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $4^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $5^2A''$ 至 $10^2A''$ 主要歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振。再來分析 A' 狀態，依照我們分析結果 $1^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{COOH}$ 之形共振， $2^2A'$ 與 $3^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{C-Cl}$ 之形共振， $4^2A'$ 部分歸因於 $\pi-\sigma^*$ 之核激共振，最後 $5^2A'$ 部分歸因於 $n-\pi^*$ 之核激共振。

比較表三及表七數據後發現 π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 、 π^*_4 及 σ^*_{C-Cl} 陰離子態共振能數值接近。表三顯示 SKT ω B97XD π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 、 π^*_4 及 σ^*_{C-Cl} 之計算共振能分別為 -0.32、1.23、2.56、5.90 及 2.29 eV，而表七 S-TD ω B97XD 所計算陰離子態 $1^2A''$ (π^*_1) 至 $4^2A''$ (π^*_4) 及 $2^2A'$ (σ^*_{C-Cl}) 之共振能為 -0.21、1.21、2.50、3.81 及 2.42 eV。

圖 26 為 4-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A'' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 7 eV 之下有 9 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 本身為一條水平之平穩帶並視為 $1^2A''$ 解，其穩定值為 -0.28 eV。 $E_2(\eta)$ 也同為水平之平穩帶並將其視為 $2^2A''$ 解，其穩定值為 1.15 eV。 $E_3(\eta)$ 與

$E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ ，其避交之能量值為 2.40 eV 並視為 $3^2A''$ 解。 $E_4(\eta)$ 至 $E_7(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(4,5)=1.6$ 、 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ 及 $\eta_{ac}(6,7)=1.0$ ，其三避交之能量值依序為 3.87、3.82 及 3.75 eV，取其平均值 3.81 eV 並視為 $4^2A''$ 解。 $E_5(\eta)$ 至 $E_8(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(5,6)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(6,7)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(7,8)=1.2$ ，其三避交之能量值依序為 4.26、4.22 及 4.22 eV，取其平均值 4.23 eV 並視為 $5^2A''$ 解。 $E_6(\eta)$ 至 $E_8(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(6,7)=2.0$ 及 $\eta_{ac}(7,8)=1.6$ ，取兩避交能量 4.64 及 4.61 eV 之平均值 4.62 eV 視為 $6^2A''$ 解。 $E_7(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 兩曲線之間出現之四避交為 $\eta_{ac}(7,8)=2.4$ 、 $\eta_{ac}(8,9)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(9,10)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.2$ ，其四避交之能量值依序為 5.12、4.98、4.91 及 4.94 eV，取其平均值 4.99 eV 並視為 $7^2A''$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 至 $E_{13}(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(10,11)=2.0$ 、 $\eta_{ac}(11,12)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(12,13)=1.4$ ，其三避交之能量值依序為 5.86、5.78 及 5.73 eV，取其平均值 5.79 eV 並視為 $8^2A''$ 解。 $E_{12}(\eta)$ 至 $E_{16}(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(12,13)=2.4$ 、 $\eta_{ac}(13,14)=2.2$ 及 $\eta_{ac}(15,16)=1.8$ ，其三避交之能量值依序為 6.31、6.30 及 6.28 eV，取其平均值 6.30 eV 並視為 $9^2A''$ 解。

圖 27 為 4-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 6 eV 之下有 5 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 曲線本身並

非平穩帶且沒有與 $E_2(\eta)$ 曲線產生避交，故我們取 $E_1(\eta)$ 曲線之反曲點 1.74 eV 作為 $1^2A'$ 解。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(2,3)=1.6$ ，其避交能量為 2.37 eV 並視為 $2^2A'$ 解。 $E_8(\eta)$ 至 $E_{10}(\eta)$ 兩曲線之間出現兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(8,9)=2.4$ 及 $\eta_{ac}(9,10)=2.0$ ，其兩避交能量依序為 5.44 及 5.35 eV，取其平均值 5.39 eV 視為 $3^2A'$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 與 $E_{11}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(10,11)=2.2$ ，其避交能量為 5.55 eV 並視為 $4^2A'$ 解。 $E_{12}(\eta)$ 與 $E_{13}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(12,13)=2.2$ ，其避交能量為 5.79 eV 並視為 $5^2A'$ 解。

表八顯示使用 S-TD ω B97XD 及基底 II 計算 4-chlorosalicylic acid 陰離子態共振能。表中各 A'' 及 A' 之狀態分別對應其共振態，首先 A'' 狀態依照我們分析結果 $2^2A''$ 歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_2$ 之形共振， $3^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_3$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $4^2A''$ 及 $5^2A''$ 歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振。 $6^2A''$ 則歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_4$ 形共振以及 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混， $7^2A''$ 及 $8^2A''$ 歸因於 $\pi-\pi^*$ 之核激共振， $9^2A''$ 則包含 $n-\sigma^*_{COOH}$ 及 $\pi-\pi^*$ 之核激共振。再來分析 A' 狀態，依照我們分析結果 $1^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{COOH}$ 之形共振， $2^2A'$ 歸因於 $\pi^*_1-\sigma^*_{C-Cl}$ 之形共振， $3^2A'$ 歸因於 $n-\pi^*$ 之核激共振， $4^2A'$ 歸因於 $\pi-\sigma^*_{COOH}$ 之核激共振，最後 $5^2A'$ 部分歸因於 $\pi-\sigma^*_{C-Cl}$ 之核激共振。

比較表三及表八數據後發現 π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 及 σ^*_{C-Cl} 陰離子態共振能數值接近。表三顯示 SKT ω B97XD π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 及 σ^*_{C-Cl} 之計算共振能分別為 -0.30、1.14、2.58 及 2.10 eV，而表八 S-TD ω B97XD 所計算陰離子態 $1^2A''$ (π^*_1) 至 $3^2A''$ (π^*_3) 及 $2^2A'$ (σ^*_{C-Cl}) 之共振能為 -0.28、1.15、2.40 及 2.37 eV。然而表三中 π^*_4 之共振能 6.48 eV 與實驗值 4.20 eV 有些差距，表八中 π^*_4 形共振與 π - π^* 核激共振混和物之共振能 4.62 eV 則與實驗值 4.20 eV 接近。

圖 28 為 5-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A'' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 6 eV 之下有 8 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 本身為一條水平之平穩帶並視為 $1^2A''$ 解，其穩定值為 -0.32 eV。 $E_2(\eta)$ 也同為水平之平穩帶並將其視為 $2^2A''$ 解，其穩定值為 1.14 eV。 $E_3(\eta)$ 與 $E_4(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(3,4)=1.0$ ，其避交之能量值為 2.48 eV 並視為 $3^2A''$ 解。 $E_4(\eta)$ 與 $E_5(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(4,5)=1.4$ ，其避交之能量值為 3.57 eV 並視為 $4^2A''$ 解。 $E_5(\eta)$ 與 $E_6(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(5,6)=1.6$ ，其避交之能量值為 3.96 eV 並視為 $5^2A''$ 解。 $E_6(\eta)$ 至 $E_8(\eta)$ 曲線之間出現兩避交，則兩避交分別為 $\eta_{ac}(6,7)=2.0$ 及 $\eta_{ac}(7,8)=1.6$ ，取兩避交能量 4.64 及 4.65 eV 之平均值 4.64 eV 視為 $6^2A''$ 解。 $E_7(\eta)$ 至 $E_9(\eta)$ 兩曲線之間出現之兩避交為 $\eta_{ac}(7,8)=2.4$ 及 $\eta_{ac}(8,9)=1.8$ ，其兩避交之能量值依序為 5.16 及 5.08

eV，取其平均值 5.12 eV 並視為 $7^2A''$ 解。 $E_{10}(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(10,11)=2.2$ ，其避交之能量值為 5.80 eV 並視為 $8^2A''$ 解。

圖 29 為 5-chlorosalicylic acid 經 S-TD ω B97XD 之 A' 垂直陰離子態穩定圖。圖中能量於 6 eV 之下有 5 個明顯平穩區間， $E_1(\eta)$ 曲線本身並非平穩帶且沒有與 $E_2(\eta)$ 曲線產生避交，故我們取 $E_1(\eta)$ 曲線之反曲點 1.75 eV 作為 $1^2A'$ 解。 $E_2(\eta)$ 至 $E_6(\eta)$ 兩曲線之間出現之四避交為 $\eta_{ac}(2,3)=2.0$ 、 $\eta_{ac}(3,4)=1.6$ 、 $\eta_{ac}(4,5)=1.4$ 及 $\eta_{ac}(5,6)=1.2$ ，其四避交之能量值依序為 2.45、2.45、2.39 及 2.39 eV，取其平均值 2.28 eV 並視為 $2^2A'$ 解。 $E_8(\eta)$ 至 $E_{11}(\eta)$ 兩曲線之間出現之三避交為 $\eta_{ac}(8,9)=1.8$ 、 $\eta_{ac}(9,10)=1.6$ 及 $\eta_{ac}(10,11)=1.4$ ，其三避交之能量值依序為 4.83、4.79 及 4.69 eV，取其平均值 4.77 eV 並視為 $3^2A'$ 解。 $E_9(\eta)$ 與 $E_{10}(\eta)$ 兩曲線之間出現之避交為 $\eta_{ac}(9,10)=2.2$ ，其避交能量為 5.29 eV 並視為 $4^2A'$ 解。 $E_{12}(\eta)$ 與 $E_{15}(\eta)$ 兩曲線之間出現之兩避交為 $\eta_{ac}(12,13)=1.8$ 及 $\eta_{ac}(14,15)=1.6$ ，其兩避交之能量值依序為 5.82 及 5.79 eV，取其平均值 5.81 eV 並視為 $5^2A'$ 解。

表九顯示使用 S-TD ω B97XD 及基底 II 計算 5-chlorosalicylic acid 陰離子態共振能。表中各 A'' 及 A' 之狀態分別對應其共振態，首先 A'' 狀態依照我們分析結果 $2^2A''$ 歸因於 $\pi^*_1-\pi^*_2$ 之形共振， $3^2A''$ 則歸因

於 π^*_1 - π^*_3 形共振以及 π - π^* 核激共振相混， $4^2A''$ 至 $6^2A''$ 歸因於 π - π^* 之核激共振， $7^2A''$ 則歸因於 π^*_1 - π^*_3 形共振以及 π - π^* 核激共振相混， $8^2A''$ 歸因於 π - π^* 之核激共振。再來分析 A' 狀態，依照我們分析結果 $1^2A'$ 歸因於 π^*_1 - σ^*_{COOH} 之形共振， $2^2A'$ 歸因於 π^*_1 - $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ 之形共振， $3^2A'$ 歸因於 π - σ^*_{COOH} 與 $\sigma^*_{\text{C-C}}$ 之兩核激共振相混， $4^2A'$ 歸因於 n - π^* 之核激共振，最後 $5^2A'$ 歸因於 π - σ^*_{COOH} 之核激共振。

比較表三及表九數據後發現 π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 、 π^*_4 及 $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ 陰離子態共振能數值接近。表三顯示 SKT ω B97XD π^*_1 、 π^*_2 、 π^*_3 、 π^*_4 及 $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ 之計算共振能分別為-0.34、1.13、2.58、5.97及 2.23 eV，而表九 S-TD ω B97XD 所計算陰離子態 $1^2A''$ (π^*_1)至 $3^2A''$ (π^*_3)、 $8^2A''$ (π^*_4)及 $2^2A'$ ($\sigma^*_{\text{C-Cl}}$)之共振能為-0.32、1.14、2.48、5.12及 2.28 eV。

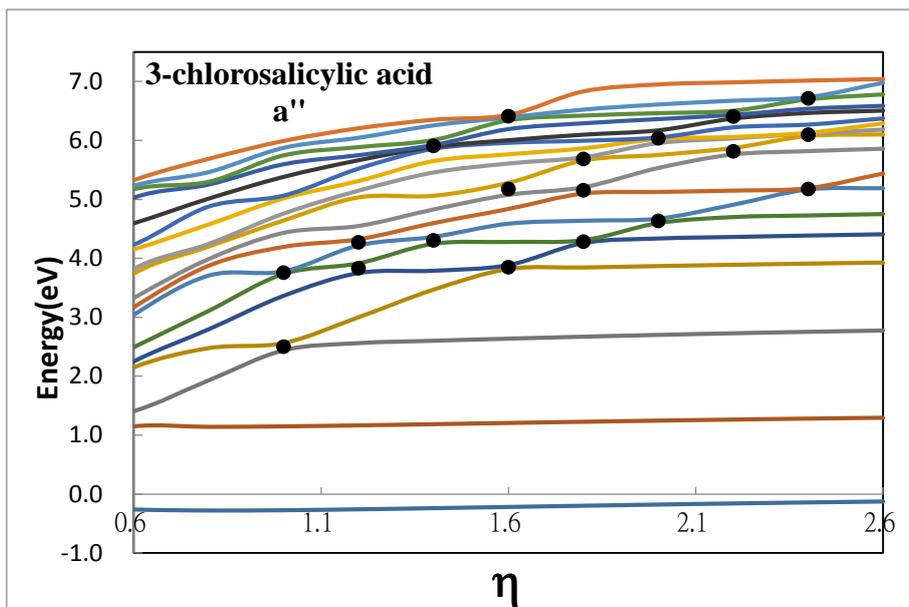


圖 24. 使用 STD ω B97XD 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 \bullet 表之)。

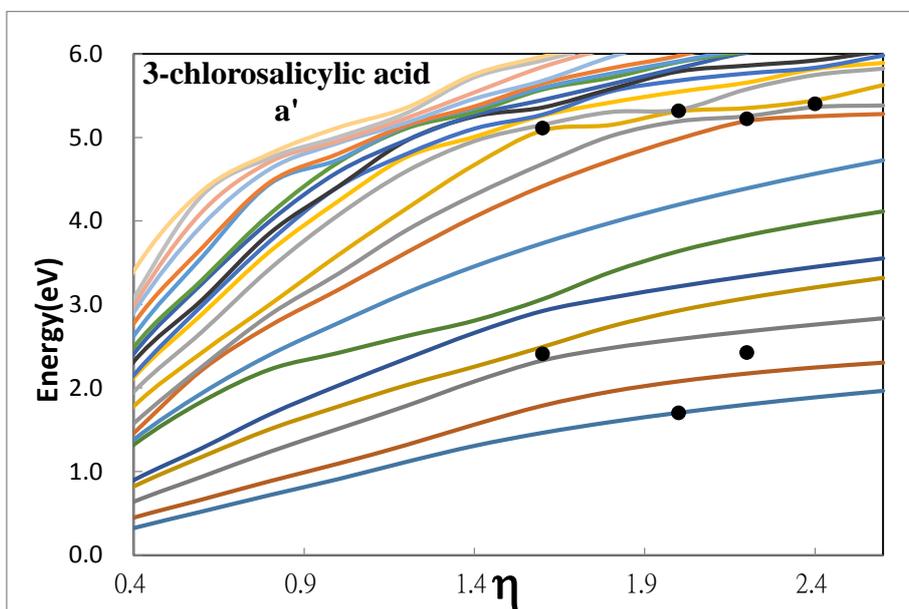


圖 25. 使用 STD ω B97XD 之 3-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 \bullet 表之)。

表 七: 使用 S-TD @B97XD 計算 3-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。

State	Main contribution	Nature	AEs	Expt ^a
1 ² A''	Anion ground state	π^*_1	-0.21	—
2 ² A''	9a'' → 10a''	$\pi^*_1 - \pi^*_2$	1.21	0.86
1 ² A'	9a'' → 37a'	$\pi^*_1 - \sigma^*_{\text{COOH}}$	1.70	—
2 ² A'	9a'' → 38a'	$\pi^*_1 - \sigma^*_{\text{C-Cl}}$	2.42	—
3 ² A''	9a'' → 11a''	$\pi^*_1 - \pi^*_3$	2.50	2.08
	7a'' → 9a''	$\pi_6 - \pi^*_1$		
4 ² A''	8a'' → 10a''	$\pi_7 - \pi^*_2$	3.81	—
	7a'' → 9a''	$\pi_6 - \pi^*_1$		
	9a'' → 12a''	$\pi^*_1 - \pi^*_4$		
5 ² A''	8a'' → 9a''	$\pi_7 - \pi^*_1$	4.29	—
6 ² A''	8a'' → 10a''	$\pi_7 - \pi^*_2$	4.64	—
	7a'' → 9a''	$\pi_6 - \pi^*_1$		
7 ² A''	7a'' → 10a''	$\pi_6 - \pi^*_2$	5.17	—
3 ² A'	7a'' → 38a'	$\pi_6 - \sigma^*_{\text{C-Cl}}$	5.17	—
	8a'' → 38a'	$\pi_7 - \sigma^*_{\text{C-Cl}}$		
4 ² A'	36a' → 9a''	$n - \pi^*_1$	5.36	—
	36a' → 11a''	$n - \pi^*_3$		

$8^2A''$	$8a'' \rightarrow 10a''$	$\pi_7 - \pi_2^*$	5.75	—
	$7a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_6 - \pi_3^*$		
	$6a'' \rightarrow 9a''$	$\pi_5 - \pi_1^*$		
	$9a'' \rightarrow 12a''$	$\pi_1^* - \pi_4^*$		
$9^2A''$	$8a'' \rightarrow 10a''$	$\pi_7 - \pi_2^*$	6.01	—
	$8a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_7 - \pi_3^*$		
$10^2A''$	$7a'' \rightarrow 10a''$	$\pi_6 - \pi_2^*$	6.41	—
	$8a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_7 - \pi_3^*$		
$11^2A''$	$9a'' \rightarrow 12a''$	$\pi_1^* - \pi_4^*$	6.71	—
	$7a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_6 - \pi_3^*$		
	$6a'' \rightarrow 9a''$	$\pi_5 - \pi_1^*$		

^aRef 1

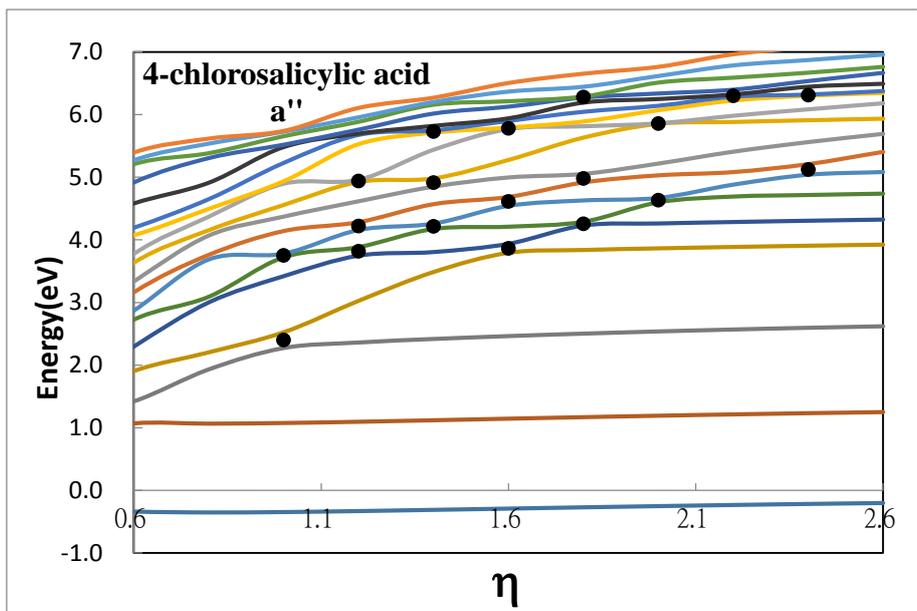


圖 26. 使用 STD ω B97XD 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 • 表之)。

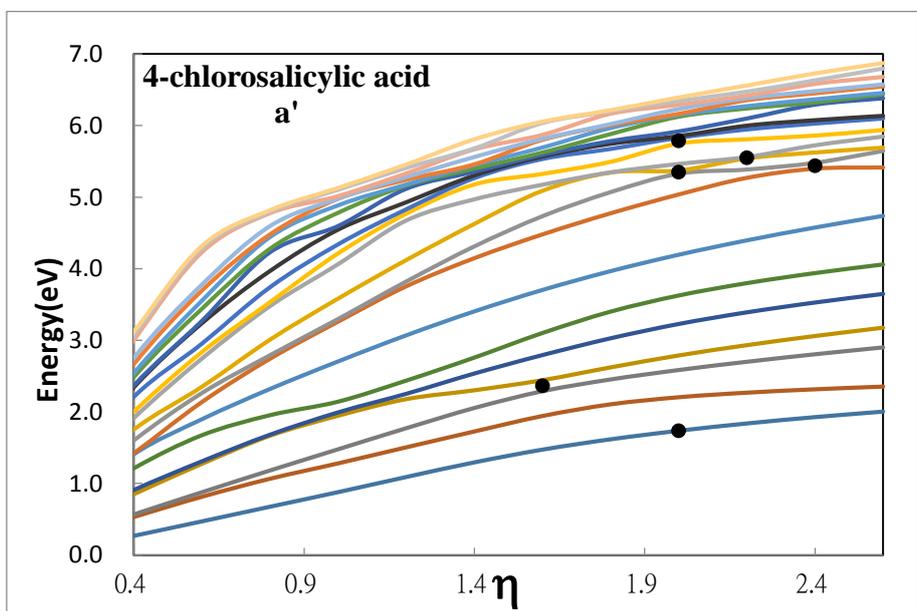


圖 27. 使用 STD ω B97XD 之 4-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 • 表之)。

表 八: 使用 S-TD @B97XD 計算 4-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。

State	Main contribution	Nature	AEs	Expt ^a
1 ² A''	Anion ground state	π_1^*	-0.28	—
2 ² A''	9a''→10a''	$\pi_1^*-\pi_2^*$	1.15	0.79
1 ² A'	9a''→37a'	$\pi_1^*-\sigma_{\text{COOH}}^*$	1.74	—
2 ² A'	9a''→38a'	$\pi_1^*-\sigma_{\text{C-Cl}}^*$	2.37	—
3 ² A''	9a''→11a''	$\pi_1^*-\pi_3^*$	2.40	2.10
	8a''→9a''	$\pi_7-\pi_1^*$		
4 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi_2^*$	3.81	—
	7a''→9a''	$\pi_6-\pi_1^*$		
	7a''→10a''	$\pi_6-\pi_2^*$		
5 ² A''	8a''→9a''	$\pi_7-\pi_1^*$	4.23	—
6 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi_2^*$	4.62	4.20
	7a''→9a''	$\pi_6-\pi_1^*$		
	9a''→12a''	$\pi_1^*-\pi_4^*$		
7 ² A''	7a''→10a''	$\pi_6-\pi_2^*$	4.99	—
	8a''→10a''	$\pi_7-\pi_2^*$		
3 ² A'	36a'→9a''	$n-\pi_1^*$	5.39	—
	36a'→11a''	$n-\pi_3^*$		
4 ² A'	8a''→37a'	$\pi_7-\sigma_{\text{COOH}}^*$	5.55	—
5 ² A'	7a''→38a'	$\pi_6-\sigma_{\text{C-Cl}}^*$	5.81	—
8 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi_2^*$	5.79	—

	$8a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_7-\pi_3^*$		—
	$7a'' \rightarrow 10a''$	$\pi_6-\pi_2^*$		—
$9^2A''$	$36a' \rightarrow 37a'$	$n-\sigma^*_{COOH}$	6.30	—
	$7a'' \rightarrow 10a''$	$\pi_6-\pi_2^*$		
	$8a'' \rightarrow 11a''$	$\pi_7-\pi_3^*$		

^aRef 1

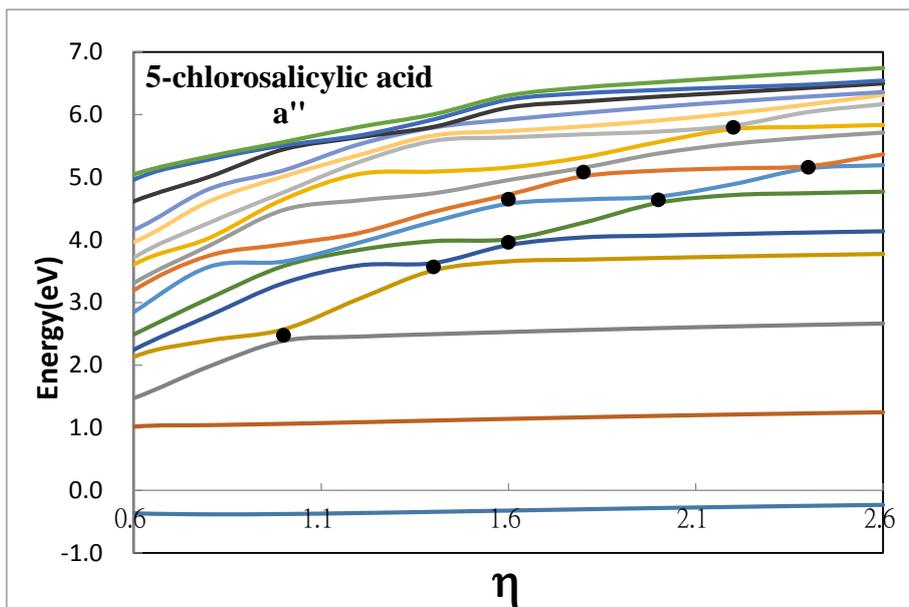


圖 28. 使用 STD ω B97XD 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。A'' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 \bullet 表之)。

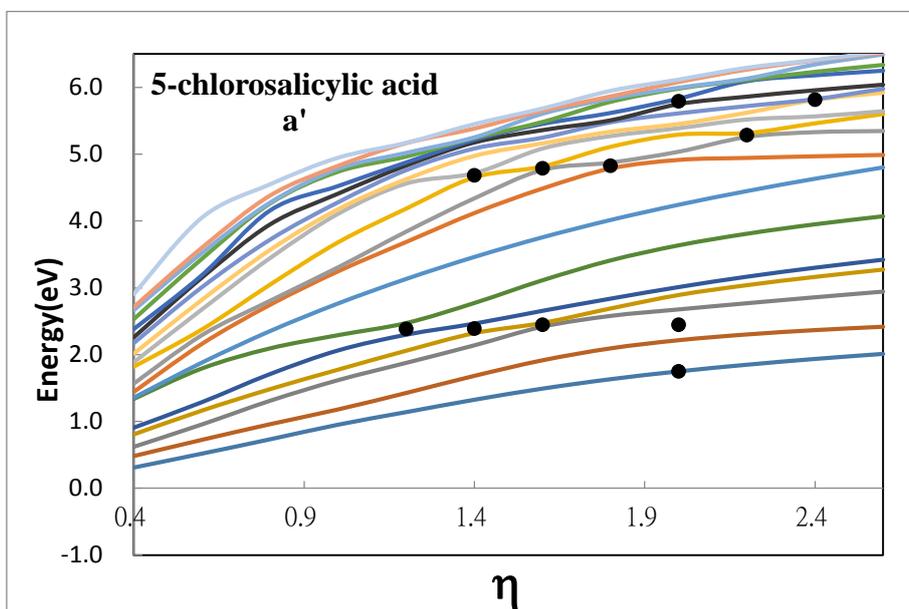


圖 29. 使用 STD ω B97XD 之 5-chlorosalicylic acid 穩定圖。A' 垂直陰離子態為 η 之函數 (避交以 \bullet 表之)。

表 九:使用 S-TD @B97XD 計算 5-chlorosalicylic acid 之 AEs (eV)。

State	Main contribution	Nature	AEs	Expt ^a
1 ² A''	Anion ground state	π^*_1	-0.32	—
2 ² A''	9a''→10a''	$\pi^*_1-\pi^*_2$	1.14	0.77
1 ² A'	9a''→37a'	$\pi^*_1-\sigma^*_{\text{COOH}}$	1.75	—
2 ² A'	9a''→38a'	$\pi^*_1-\sigma^*_{\text{C-Cl}}$	2.28	—
3 ² A''	9a''→11a''	$\pi^*_1-\pi^*_3$	2.48	2.06
	8a''→9a''	$\pi_7-\pi^*_1$		
4 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi^*_2$	3.57	—
	7a''→9a''	$\pi_6-\pi^*_1$		
5 ² A''	8a''→9a''	$\pi_7-\pi^*_1$	3.96	
6 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi^*_2$	4.64	—
	7a''→9a''	$\pi_6-\pi^*_1$		
7 ² A''	7a''→10a''	$\pi_6-\pi^*_2$	5.12	—
	9a''→12a''	$\pi^*_1-\pi^*_4$		
3 ² A'	8a''→37a'	$\pi_7-\sigma^*_{\text{COOH}}$	4.77	—
	8a''→38a'	$\pi_7-\sigma^*_{\text{C-Cl}}$		
4 ² A'	36a'→9a''	$n-\pi^*_1$	5.29	—
	36a'→11a''	$n-\pi^*_3$		
5 ² A'	8a''→37a'	$\pi_7-\sigma^*_{\text{COOH}}$	5.81	—
8 ² A''	8a''→10a''	$\pi_7-\pi^*_2$	5.80	—
	8a''→11a''	$\pi_7-\pi^*_3$		

^aRef 1

第四章 結論

我們採用 $SKT^{\omega B97XD}$ 、 SKT^{M11} 、 $SKT^{CAM-B3LYP}$ 及 $S-TD-\omega B97XD$ 方法研究 salicylic acid、benzoic acid、3-chlorosalicylic acid、4-chlorosalicylic acid 及 5-chlorosalicylic acid 之形共振與核激共振兩種暫陰離子態。穩定法之使用可區分出暫陰離子態及離散連續解。經由 DOS 法所計算氣水楊酸形共振之能量與實驗數據吻合。除了判定出 π^*_1 , π^*_2 , π^*_3 , π^*_4 , 及 σ^* 形共振, 亦發現許多 $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, $n-\sigma^*$, 及 $\pi-\sigma^*$ 核激共振, 其中 π^*_3 及 π^*_4 形共振可與 $\pi-\pi^*$ 核激共振相混。 $SKT^{\omega B97XD}$ 及 $S-TD \omega B97XD$ 計算結果顯示共振能量與實驗數據十分吻合。暫陰離子態結果能幫助我們了解 salicylic acid 與其衍生物電子附著過程, 對於相關藥物開發有所貢獻。

第五章 參考文獻

1. A. M. Scheer, K. Aflatooni, G. A. Gallup and P. D. Burrow, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 7242-7248.
2. K. D. Jordan and P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 341-348.
3. A. C. Vlot, D. A. Dempsey and D. F. Klessig, *Annu Rev Phytopathol*, 2009, **47**, 177-206.
4. P. A. Mackowiak, *Clin Infect Dis*, 2000, **31**, S154-S156.
5. K. Steele, P. Shirodaria, M. Ohare, J. D. Merrett, W. G. Irwin, D. I. H. Simpson and H. Pfister, *Brit J Dermatol*, 1988, **118**, 537-543.
6. S. Hayat, B. Ali and A. Ahmad, in *Salicylic acid: A plant hormone*, Springer 2007, pp. 1-14.
7. H. A. Krebs, D. Wiggins, M. Stubbs, A. Sols and F. Bedoya, *Biochem. J*, 1983, **214**, 657-663.
8. S. Bhattacharyya and D. Seymour, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1139-1140.
9. P. W. Beerse, K. A. Biedermann, S. H. Page, M. J. Mobley and J. M. Morgan, Google Patents 2001.
10. P. Han, C. Q. Chen, C. L. Zhang, K. K. Song, H. T. Zhou and Q. X. Chen, *Food Chem.*, 2008, **107**, 797-803.
11. N. Heinrich, W. Koch and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 20-25.
12. S. W. Staley and J. T. Strnad, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 116-121.
13. D. Chen and G. A. Gallup, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 8893-8901.
14. G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**, 423-486.
15. A. Kumar and M. D. Sevilla, in *Handbook of Computational Chemistry*, ed. J. Leszczynski, Springer Netherlands, Dordrecht,

- 2012, ch. 34, pp. 1216-1249.
16. L. Sanche and G. J. Schulz, *Phys. Rev. A*, 1972, **5**, 1672-1683.
 17. S. Ptasińska, S. Denifl, B. Mroz, M. Probst, V. Grill, E. Illenberger, P. Scheier and T. Märk, *The Journal of chemical physics*, 2005, **123**, 124302.
 18. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
 19. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133-A1138.
 20. J. P. Perdew and K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, 2001.
 21. E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997-1000.
 22. J. Toulouse, F. Colonna and A. Savin, *Phys. Rev. A*, 2004, **70**, 062505.
 23. T. Koopmans, *Physica*, 1934, **1**, 104-113.
 24. A. U. Hazi and H. S. Taylor, *Phys. Rev. A*, 1970, **1**, 1109-1120.
 25. V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, V. Ryaboy and N. Moiseyev, *Phys. Rev. A*, 1994, **50**, 2764-2766.
 26. H. S. Taylor and A. U. Hazi, *Phys. Rev. A*, 1976, **14**, 2071-2074.
 27. H. Y. Cheng, C. W. Chen and C. H. Huang, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3224-3236.
 28. H. Y. Cheng, Y. S. Huang and P. Q. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2014, **61**, 1313-1325.
 29. H. Y. Cheng and C. W. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 10113-10121.
 30. H. Y. Cheng and Y. S. Huang, *PCCP*, 2014, **16**, 26306-26313.
 31. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Education, Limited, 2013.
 32. V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*,

1993, **70**, 1932-1935.

33. S. S. Tan and Y. K. Ho, *Chin. J. Phys.*, 1997, **35**, 701-707.
34. S. Kar and Y. K. Ho, *J Phys B-at Mol Opt*, 2007, **40**, 1403-1415.
35. S. Kar and Y. K. Ho, *New J. Phys.*, 2005, **7**, 141.
36. S. Kar and Y. K. Ho, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **402**, 544-548.
37. T. K. Fang and Y. K. Ho, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 1999, **32**, 3863-3872.
38. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA2009.
39. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell and R. Gilliland, *Semichem Inc., Shawnee Mission*, 2009.

40. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *PCCP*, 2008, **10**, 6615-6620.
41. R. Peverati and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2810-2817.
42. T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
43. P. D. Burrow, A. E. Howard, A. R. Johnston and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 7570-7578.