

東海大學化學研究所

碩士學位論文

應用穩定法研究氟甲烷與六氟乙烷暫陰離子態

**Application of the Stabilization Method to Temporary  
Anion States of Fluoromethanes and Perfluoroethane**

研究生：黃家豪

指導教授：鄭秀瑤

中華民國一〇一年六月

## 目錄

誌謝.....	iii
摘要.....	iv
Abstract.....	v
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章介紹.....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 暫陰離子態 .....	3
第二章理論與方法 .....	5
2-1 密度泛函理論 .....	5
2-1-2 遠程修正密度泛函.....	5
2-2 基組 .....	6
2-2-1 基底函數.....	6
2-3 正交離散連續解.....	7
2-4 庫氏理論 (Koopmans' theorem).....	7
2-4-1 穩定庫氏理論 (the stabilized Koopmans' theorem).....	7
第三章計算方法 .....	8
3-1 計算軟體.....	8

3-2 優化幾何 .....	8
3-3 選用基組 .....	8
3-4 附著能計算方法 .....	9
3-5 離散連續解的計算方法 .....	10
第四章結果與討論 .....	11
4-1 結果 .....	11
4-1-1 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之游離能 .....	11
4-1-2 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之離散連續解 .....	13
4-1-3 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之附著能 .....	26
4-2 討論 .....	44
4-2-1 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之游離能 .....	44
4-2-2 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之附著能 .....	44
第五章結論 .....	49
第六章參考文獻 .....	50
附錄 .....	54

## 誌謝

感謝鄭秀瑤老師多年來的照顧。在計算化學領域給我的啟蒙以及悉心的教導，令我在研究方面的影響甚多，以及在平常生活上的關心，在外地生活備感溫馨。在東海的生活中，系上的每一位老師對我在課業上及人生的方向上都給予相當多的幫助。並感謝陳啟維助理在電腦化學之操作以及計算技巧的討論，使我從中受益良多。感謝我的父母及家人們對我繼續深造的支持與鼓勵，讓我得以完成學業，謝謝你們。

## 摘要

本文使用遠程修正密度泛函理論於穩定庫氏理論，研究氟甲烷與六氟乙烷的暫陰離子態。穩定程序乃藉由改變適當擴散函數的指數參數來達成，透過本徵值與尺度參數之間的關係確定暫陰離子態的能量。結果指出，使用某些遠程修正泛函，對氟甲烷與六氟乙烷的暫陰子態計算，可得與實驗值相當一致的能量值。

關鍵字：氟甲烷；六氟乙烷；密度泛函理論；遠程修正密度泛函；穩定法；暫陰離子態；穩定庫氏理論

## Abstract

The stabilized Koopmanns' theorem (S-KT) is used to calculate the energies of temporary anion states of fluoromethanes and perfluoroethane in long range corrected density functional theory (LRC-DFT). In this approach, stabilization is accomplished by varying the exponents of appropriate diffuse function. The energies of temporary anion states are then identified by investigating the relationship between the resultant eigenvalues and scale parameter. Results indicate that the calculations of S-KT using certain LRC-DFT methods are able to yield energies of temporary anion states in good agreement with the experimental values.

Keywords : fluoromethanes ; perfluoroethane ; long-range corrected density function ; temporary anion state ; stabilized Koopmanns' theorem

## 圖目錄

圖 1. CF <sub>4</sub> 分子之 a <sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	13
圖 2. CF <sub>4</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	14
圖 3. CF <sub>4</sub> 分子之 t <sub>2</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	14
圖 4. CF <sub>4</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 t <sub>2</sub> 虛軌域 .....	15
圖 5. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子之 a <sub>1g</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	15
圖 6. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>1g</sub> 虛軌域 .....	16
圖 7. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子之 e <sub>g</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	16
圖 8. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 e <sub>g</sub> 虛軌域 .....	17
圖 9. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子之 e <sub>u</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	17
圖 10. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 e <sub>u</sub> 虛軌域 .....	18
圖 11. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子之 a <sub>2u</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	18
圖 12. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>2u</sub> 虛軌域 .....	19
圖 13. CHF <sub>3</sub> 分子之 a <sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	19
圖 14. CHF <sub>3</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	20
圖 15. CHF <sub>3</sub> 分子之 e 軌域的離散連續解圖形 .....	20
圖 16. CHF <sub>3</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 e 虛軌域 .....	21
圖 17. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子之 a <sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	21
圖 18. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	22
圖 19. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子之 b <sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	22
圖 20. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 b <sub>1</sub> 虛軌域 .....	23
圖 21. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子之 b <sub>2</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	23
圖 22. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 b <sub>2</sub> 虛軌域 .....	24
圖 23. CH <sub>3</sub> F 分子之 a <sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形 .....	24
圖 24. CH <sub>3</sub> F 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	25

圖 25. CH <sub>3</sub> F 分子之 e 軌域的離散連續解圖形.....	25
圖 26. CH <sub>3</sub> F 分子在無位能呈現下時 $\alpha = 1.0$ 的自由電子 e 虛軌域 .....	26
圖 27. CF <sub>4</sub> 之 a <sub>1</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形.....	31
圖 28. CF <sub>4</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 e 虛軌域.....	31
圖 29. CF <sub>4</sub> 之 t <sub>2</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形.....	32
圖 30. CF <sub>4</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 t <sub>2</sub> 虛軌域 .....	32
圖 31. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 之 a <sub>1g</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形 .....	33
圖 32. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>1g</sub> 虛軌域.....	33
圖 33. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 之 e <sub>g</sub> 的未佔軌域之穩定圖形.....	34
圖 34. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 e <sub>g</sub> 虛軌域 .....	34
圖 35. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 之 e <sub>u</sub> 的未佔軌域之穩定圖形.....	35
圖 36. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 e <sub>u</sub> 虛軌域 .....	35
圖 37. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 之 a <sub>2u</sub> 的未佔軌域之穩定圖形 .....	36
圖 38. C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>2u</sub> 虛軌域.....	36
圖 39. CHF <sub>3</sub> 之 e 的未佔軌域之穩定圖形.....	37
圖 40. CHF <sub>3</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 e 虛軌域.....	37
圖 41. CHF <sub>3</sub> 之 a <sub>1</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形.....	38
圖 42. CHF <sub>3</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>1</sub> 虛軌域.....	38
圖 43. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 之 a <sub>1</sub> 的未佔軌域之穩定圖形.....	39
圖 44. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	39
圖 45. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	40
圖 46. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 b <sub>1</sub> 虛軌域.....	40
圖 47. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 之 b <sub>2</sub> 的未佔軌域之穩定圖形 .....	41
圖 48. CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 b <sub>1</sub> 虛軌域.....	41
圖 49. CH <sub>3</sub> F 之 e 的未佔軌域之穩定圖形.....	42
圖 50. CH <sub>3</sub> F 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 e 虛軌域 .....	42



圖 51. CH <sub>3</sub> F 之 a <sub>1</sub> 的未佔軌域之穩定圖形.....	43
圖 52. CH <sub>3</sub> F 分子在 $\alpha = 1.0$ 的 a <sub>1</sub> 虛軌域 .....	43

## 表目錄

表 1. $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之游離能 .....	11
表 2. $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{F}$ 之游離能 .....	12
表 3. 對 $\text{C}_2\text{F}_6$ 使用 $\text{SKT}^{\text{LC-}\omega\text{PBE}}$ 之附著能計算值 .....	27
表 4. $\text{CF}_4$ 之附著能的計算值與相對值 .....	27
表 5. $\text{C}_2\text{F}_6$ 之附著能的計算值與相對值 .....	28
表 6. $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$ 之附著能的計算值與相對值 .....	29

## 第一章介紹

### 1-1 前言

碳氟化合物 (Fluorocarbon) 因其廣用性被應用在藥物、材料、生物化學、有機合成等多個領域中。例如，碳氟化合物可用來合成聚合物、表面活性劑、電介質，超臨界萃取，等離子體刻蝕的工業應用<sup>1</sup>。有機氟化物中特別是全氟化合物，具有特殊的物理化學性質。氟的高電負度 (electronegativity) 和較小的原子半徑，使 C-F 鍵的鍵長短、鍵能高、可極化性高，使之有一些不尋常的特性，如相當穩定與可長時間存在的氣態。由於全氟化合物反應依賴的 C-F 鍵電子轉移，為了了解它們的鍵結、反應性和全氟化合物的化學性，探討游離能 (ionization potentials, IPs) 及電子親合力 (electron affinities, EAs) 是不可避免的。實驗上，光電子能譜儀 (photoelectron spectroscopy, PES) 測量中性系統的垂直 IPs，作為探討佔據分子軌域 (occupied molecular orbital, OMO) 的依據。

暫陰離子態 (Temporary anion state, TAS) 可由電子穿隧光譜 (electron transmission spectroscopy, ETS) 測量。垂直電子附著能<sup>2,3</sup> (vertical attachment energies, VAEs) 相當於垂直 EAs 的負值，相當於電子附著於未佔據分子軌域 (unoccupied molecular orbital, UMO) 的能量，作為研究 UMO 的依據。

理論上研究 IPs 和 EAs, 常使用庫氏理論(Koopmans' theorem, KT)。  
IPs 和 EAs 分別為 OMO 和 VMO 能量的負值。因 KT 忽略軌域的鬆弛和電子相關效應, 因此對於 EA 的描述往往是失敗的。這是因為空軌域經變分原理的計算, 會遭遇變分崩潰成為正交離散連續 (orthogonalized discretized continuum, ODC) 解<sup>7-12</sup>。

為了從 ODC 解中分辨暫陰離子態解, Taylor 和 Hazi 學者提出穩定法 (stabilization method)<sup>13</sup>, 能搭配任何的電子結構理論 (Electronic structure theory) 得到正確的共振能 (resonance energy)。Jordan 等學者應用穩定法發展穩定庫氏理論 (Stabilized Koopmans' theorem, SKT), AEs 相當於中性基態系統的暫陰離子解。

密度泛函理論 (density functional function, DFT) 的計算結果可能有幾個電子伏特的誤差。因此, 漸近修正 (asymptotic correction, AC) 方案被提出, (一) Tozer 學者<sup>14</sup> 提出了使定域泛函的庫氏為本

(Koopmans-based, KB) 理論和 (二) 遠程修正的 (long-range corrected, LRC) 密度泛函<sup>15</sup>, 都考慮了交換相關位能 (exchange-correlation potential) 的整數不連續性 (discontinuity), 而有效地改進軌域能隙。

截至目前為止, 碳氟化合物已由 Ishi 學者等人利用 KT HF/STO-3G 討論其暫陰離子態。Falcetta 學者等人應用穩定法描述 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之暫陰離子態, 然而, 分子量較大的碳氟化物暫陰離子態資訊尚未建立完整。本

論文藉由 S-KT 研究碳氟化合物之暫陰離子態，將得到的結果與實驗值比較。希望可以得知更多關於碳氟化合物暫陰離子態的信息。

對於氟甲烷與六氟乙烷分子的探討分為二個部份，第一部份是使用具代表性的遠程泛函做能量運算。第二部份是藉由 DC 解來描述自由電子解的表現。第一章介紹研究動機和暫陰離子態。第二章介紹使用的理論與方法。第三章介紹計算方法。第四章根據計算結果，討論氟甲烷與六氟乙烷分子的相關特性。

## 1-2 暫陰離子態

暫陰離子態又有共振 (Resonance) 態、亞穩 (metastable) 態等同義名稱。皆是由一個電子與一中性系統碰撞或附著而形成。暫陰離子態相當不穩定，電子會自動脫落，故其電子親合力為負值，測量暫陰離子態最直接的方法是用 Sanche 和 Schulz 學者設計電子穿透光譜儀<sup>2</sup>，ETS 是利用低能量電子與分子的碰撞時，碰撞截面積(cross section)在虛軌域的能量區會發生明顯的改變，截面積變化量最大所對應的能量就是共振能量位置 (resonance position,  $E_r$ )，但 ETS 光譜並不能決定每一個訊號屬於哪一個軌域，因此必須藉由計算的方法決定。TAS 的複雜能量  $E^*$  定義為下式。

$$E^* = E_r - \frac{i}{2}\Gamma$$

$\Gamma$  為測不準能量寬度 (width),  $i$  為複數, 衰變生命期為  $\tau = \hbar/\Gamma$ ,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  為普朗克常數 (Planck's constant)。衰變生命期介於  $10^{-10} \sim 10^{-15}$  秒。

## 第二章理論與方法

### 2-1 密度泛函理論

Kohn 和 Sham 提出密度泛函理論<sup>16</sup>，實現由電子密度計算基態系統的方法。Pople 等學者發展計算程式的貢獻，使科學家們可以運用計算軟體研究化學問題。包括分子幾何結構的最佳化，分子振動頻率，各種能量（原子化能量、離子化能量、電子親和力、質子親和力）以及過渡態的研究。至今，電腦效能的提升，透過不斷改良或修正的密度泛函理論仍然是許多科學家持續發展的方向。例如：遠程修正密度泛函理論、密度泛函微擾理論（density-functional perturbation）、電荷自洽的密度泛函緊束縛（self-consistent-charge density-functional tight-binding，SCC-DFTB）方法等。

#### 2-1-2 遠程修正密度泛函

Savin 等學者提出 LRC 的概念，主要以一個標準偏差函數  $erf(\mu r_{12})$  (standard error function) 將庫倫算符分為短程 (short-range, SR) 和遠程 (long-range, LR) 兩部份。 $\mu$  為一個可調整的範圍分隔的比率參數。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - erf(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

對於電子激發到較高虛軌域能階，在遠程的交換泛函描述系統的相關

特性並不完善。例如，電荷轉移、遠程電子轉移、弱交互作用力等。於是其他學者提出不同遠程修正的泛函，例如 LC- $\omega$ PBE<sup>19</sup>、 $\omega$ B97XD<sup>17</sup>、CAM-B3LYP<sup>18</sup>。LC- $\omega$ PBE 函數包含 SR- $\omega$ PBE 交換，LR-HF 交換和全程 PBE 修正。 $\omega$ B97XD 函數包含 LR-HF 交換，少部份 SR-HF 交換，B97 的 SR 交換和 B97 的相關能，和經驗式的分散（empirical dispersion）能修正。CAM-B3LYP 函數包含了 SR 19% HF 和 81% B88 交換能，LR 65 % HF 和 35% Becke (B88) 相關能。本論文也使用了 LC-PBEPBE、LC-TPSSTPSS、LC-BLYP、LC-B97D 和 LC-M06L 等是由 LC 泛函加上純泛函的線性組合。

## 2-2 基組

選擇基組 (Basis sets) 等於給定系統固定波函數，得知該系統的所有物理性質，根據體系的不同，需要選擇不同的基組，構成基組的函數越多，組態描述愈完善，計算的精度也越高，計算量也隨之增大。

### 2-2-1 基底函數

基底函數 (Basis functions) 是描述原子軌域 (AO) 的數學函數。基組是將數個基底函數組合來描述分子軌域。根據原子軌域線性組合 (linear combination of atomic orbital, LCAO) 原則， $\phi_i$  為基底函數的線性組合。

$$\phi_i = \sum_r C_{ri} \chi_r$$



$C_{ri}$  為展開係數， $\chi_r$  為基底函數。

### 2-3 正交離散連續解

量子力學的一維盒中粒子 (particle in a box) 邊界條件的應用直接地顯示粒子的能量是量子化的，且能有正值的能量，其能階是離散的，當不同的 box 改變，能量也產生變化。在任何有限的基組下，電子與中性系統的計算都會在  $E > 0$  的連續態中產生暫陰離子態解和正交離散連續解。

### 2-4 庫氏理論 (Koopmans' theorem)

庫氏理論是 1933 年所提出，是建立一個陽離子的波函數  $\phi_k$ ，約等於中性分子佔有軌域移去一個電子形成的波函數，比較兩個波函數的電子能量，經簡化後得到佔有軌域的能量負值 ( $-\varepsilon_k$ ) 的游離能；在相同的情況下，陰離子的波函數  $\phi_j$  得到的結果為負的軌域能量 ( $-\varepsilon_j$ )，也就是未佔有軌域的能量，則為該軌域的電子親合力 EA。

#### 2-4-1 穩定庫氏理論 (the stabilized Koopmans' theorem)

在密度泛函 SKT 的應用上，Cheng 等學者<sup>25</sup> 是採取軌域指數的穩定程序。穩定圖形中的尺度參數  $\alpha$  軌域擴散函數變數。能量 E 為  $\alpha$  的函數。

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

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

## 第三章計算方法

### 3-1 計算軟體

全部計算採用 Gaussian 09 軟體<sup>27</sup>。視圖介面使用 GaussView 5.0 版本。

### 3-2 優化幾何

優化幾何的步驟等同於找基態的能量極小值。當決定基態的能量極小值，決定基態的電子密度。在密度泛函的運算下，基態的電子密度就決定了基態系統的所有性質。採用 B3LYP/6-31 + G(d)對 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F 分子結構優化。

### 3-3 選用基組

CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 使用基組 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、B1、B2，共九種，應用在所有穩定法計算中。定義如下

A1：6-311+G(d)，改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

A2：6-311+G(d)，改變 C 與 F 的最外兩層擴散函數。

A3：6-311+G(2d)，改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

A4：6-311+G(2df)，改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

A5：6-311+G(3d)，改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

A6：6-311+G(3df)，改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

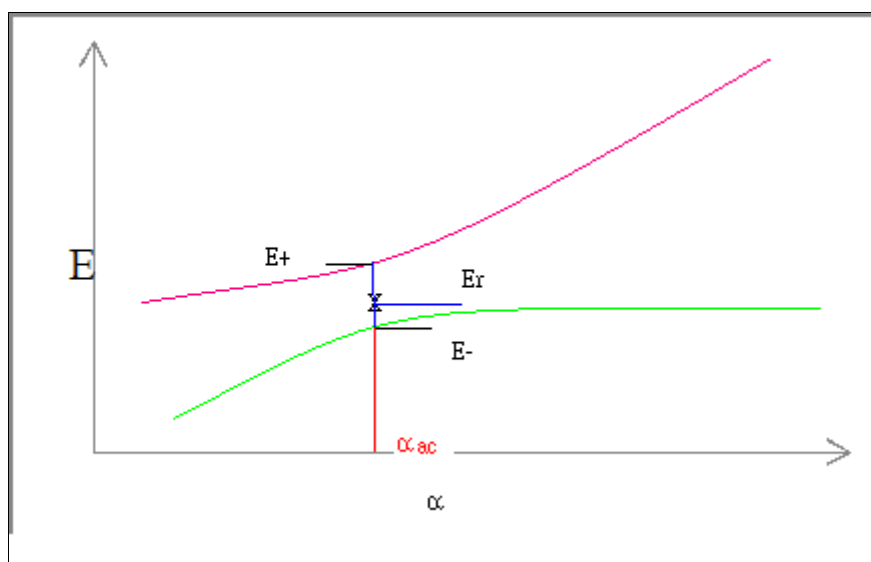
A7：6-311+G(d, p)，CHF 系列改變 C 與 F 的最外層擴散函數。

B1：aug-cc-pVDZ，改變 C 與 F 的 s 與 p 軌域最外層擴散函數。

B2：aug-cc-pVTZ，改變 C 與 F 的 s 與 p 軌域最外層擴散函數

### 3-4 附著能計算方法

欲從虛軌域中分辨出分子系統的 TAS 和 ODC 解，使用穩定庫氏理論搭配 LRC 泛函，尺度參數範圍為  $0 < \alpha = 0.1 * n < 3$ ，n 為正整數。穩定圖形中，當  $\alpha$  增加，TAS 和 ODC 解在相同對稱性時會產生一個避交，以 X 表示避交近  $E_r$  或 AE。 $\alpha_{ac}$  為避交位置的  $\alpha$  參數。TAS 的能量是使用 Burrow 學者提出的中點法 (midpoint method)，如下式和圖所示



$$AE = E_r = \frac{E_+ + E_-}{2}$$

$\alpha_{ac}$  為避交產生時的  $\alpha$  參數， $E_r$  為  $E_+$  和  $E_-$  相加的平均值。 $E_+$  為在  $\alpha_{ac}$  避交的較高 VMO 能量值， $E_-$  為在  $\alpha_{ac}$  避交的較低 VMO 能量值，

無避交的發生，則取穩定的 VMO 能量值。把所有計算的 AEs 值整理在表格 (四)、(五)。

### 3-5 離散連續解的計算方法

令所有原子的核電荷等於零和忽略核電子，即在無位能的情況求解單電子 Schrödinger 方程式。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi(x) + v(x)\varphi(x) = E \varphi(x)$$

得到一個自由電子 DC 能量解(1e-DC 解)且其能量隨  $\alpha$  而改變，呈現於圖 1-26。

## 第四章結果與討論

### 4-1 結果

使用 S-KT 方法選擇 LC- $\omega$ PBE、 $\omega$ B97XD、CAM-B3LYP、LC-PBEPBE、LC-TPSSTPSS、LC-BLYP、LC-B97D、LC-M06L、B2-PLYPD 的泛函計算，表示成 S-KT<sup>X</sup>，X 為使用的密度泛函。

本論文對 CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F 探究，點群各分別為 T<sub>d</sub>、D<sub>3d</sub>、C<sub>3v</sub>、C<sub>2v</sub> 和 C<sub>3v</sub>。

#### 4-1-1 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之游離能

KT 使用 AC-DFT 方法命名為 KT<sup>X</sup>，X 表示選用的方法。表格(一)為 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之 IPs 的計算值與修正值，和搭配實驗值比較。

表 1. CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之游離能

方法	CF <sub>4</sub>				C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>			
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	e	t <sub>2</sub>	a <sub>1g</sub>	a <sub>2g</sub>	a <sub>1u</sub>	e <sub>u</sub>
KT <sup>LC-<math>\omega</math>PBE</sup>	15.62	16.84	17.66	21.46	14.45	15.57	15.77	15.94
KT <sup><math>\omega</math>B97XD</sup>	14.79	15.96	16.74	20.45	13.62	14.74	14.93	15.10
KT <sup>CAM-B3LYP</sup>	14.39	15.58	16.37	20.06	13.26	14.35	14.54	14.71
KT <sup>LC-PBEPBE</sup>	16.37	17.59	18.48	22.29	15.07	16.31	16.52	16.69
KT <sup>LC-TPSSTPSS</sup>	16.44	17.64	18.56	22.34	15.13	16.39	16.60	16.77
KT <sup>LC-BLYP</sup>	16.34	17.57	18.44	22.19	15.11	16.29	16.51	16.67
KT <sup>LC-B97D</sup>	16.67	17.91	18.75	22.44	15.49	16.62	16.84	16.99

KT <sup>LC-M06L</sup>	16.69	17.93	18.81	22.57	15.45	16.66	16.88	17.04
KT <sup>B2-PLYPD</sup>	15.06	16.08	17.08	20.64	13.55	15.01	15.21	15.36
實驗值 <sup>a</sup>	14.6	14.7	9.50		23.1	23.2	14.8	

(a) 取自 Ref 26

表 2. CHF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>F 之游離能

方法	CHF <sub>3</sub>				CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>				CH <sub>3</sub> F			
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	e	e	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	e	a <sub>1</sub>	e	a <sub>1</sub>
KT <sup>LC-ωPBE</sup>	14.43	14.92	15.53	16.57	12.96	14.54	14.83	15.15	12.78	16.66	16.68	23.05
KT <sup>ωB97XD</sup>	13.57	14.08	14.68	15.67	12.10	13.69	13.95	14.28	12.96	14.54	14.83	15.15
KT <sup>CAM-B3LYP</sup>	13.17	13.68	14.28	15.28	11.68	13.28	13.54	13.88	11.47	15.22	15.25	21.40
KT <sup>LC-PBEPBE</sup>	15.01	15.63	16.26	17.33	13.47	15.23	15.46	15.89	13.29	17.25	17.30	23.77
KT <sup>LC-TPSSTPSS</sup>	15.09	15.70	16.32	17.39	13.56	15.29	15.52	15.96	13.37	17.27	17.36	23.93
KT <sup>LC-BLYP</sup>	15.01	15.60	16.23	17.28	13.47	15.18	15.42	15.84	13.26	17.14	17.22	23.62
KT <sup>LC-B97D</sup>	15.36	16.01	16.55	17.59	13.80	15.48	15.73	16.13	13.56	17.38	17.48	23.82
KT <sup>LC-M06L</sup>	15.29	15.94	16.58	17.63	13.70	15.52	15.72	16.18	13.51	17.42	17.49	24.00
KT <sup>B2-PLYPD</sup>	13.48	14.29	14.84	15.87	11.94	13.80	13.89	14.51	11.73	15.41	15.55	22.09

#### 4-1-2 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之離散連續解

氟甲烷與六氟乙烷的軌域之 DC 解，如圖 1-26 所示，在給定的邊界條件內顯示虛軌域的 DC 解隨著  $\alpha$  值增加而上升。

圖 1. CF<sub>4</sub> 分子之 a<sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形

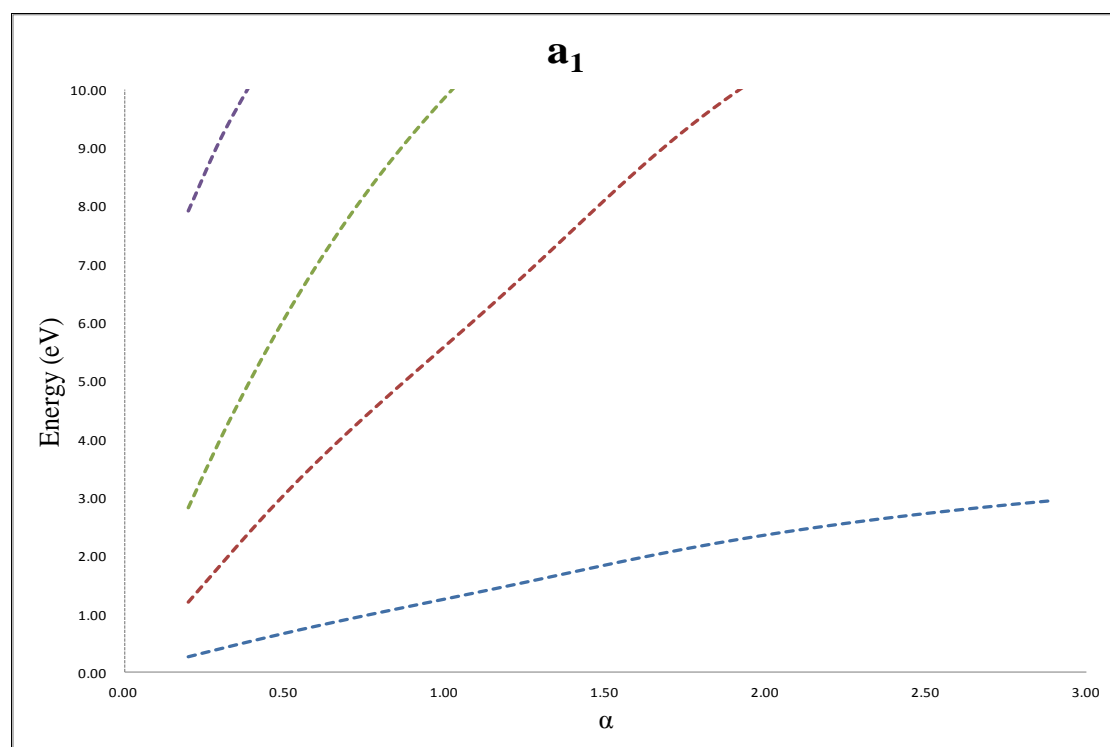


圖 2. CF<sub>4</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 a<sub>1</sub> 虛軌域

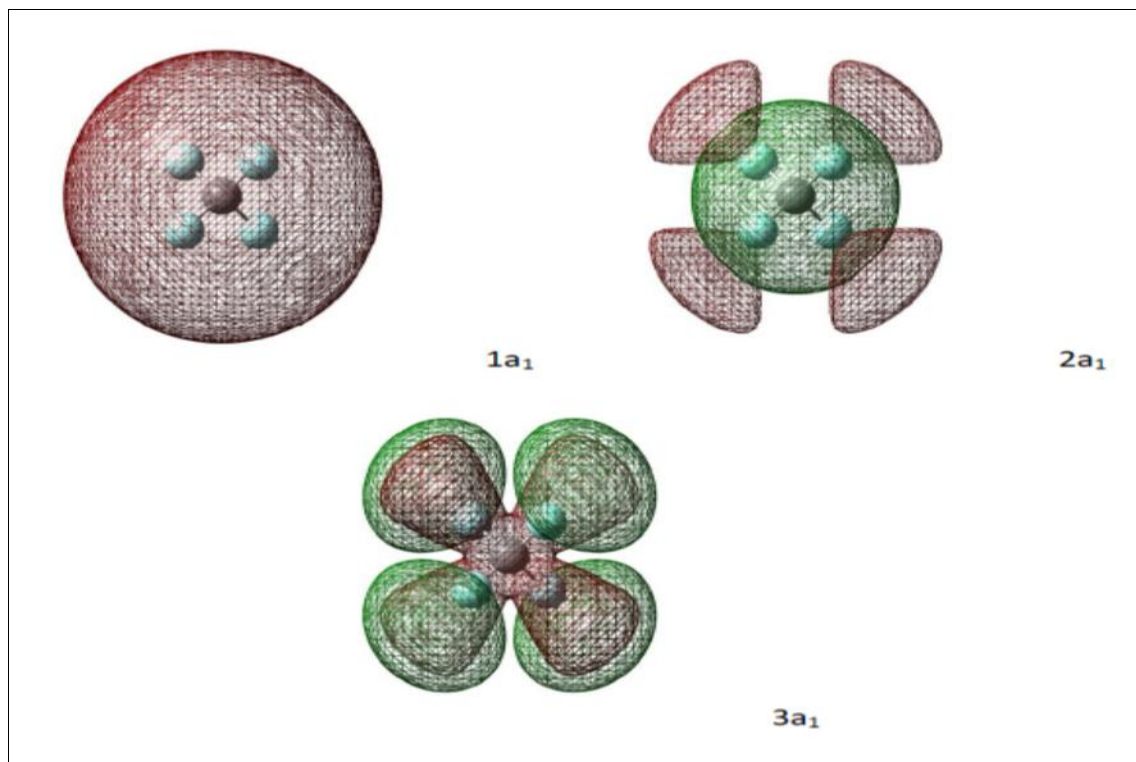


圖 3. CF<sub>4</sub> 分子之 t<sub>2</sub> 軌域的離散連續解圖形

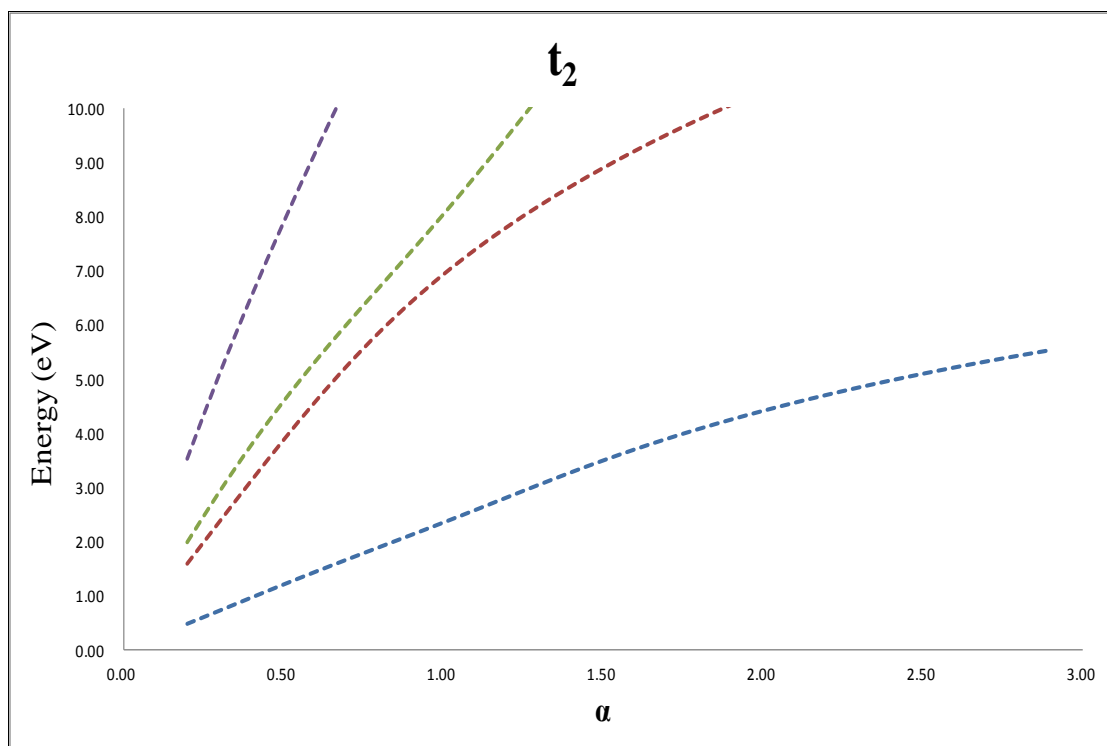




圖 4. CF<sub>4</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 t<sub>2</sub> 虛軌域

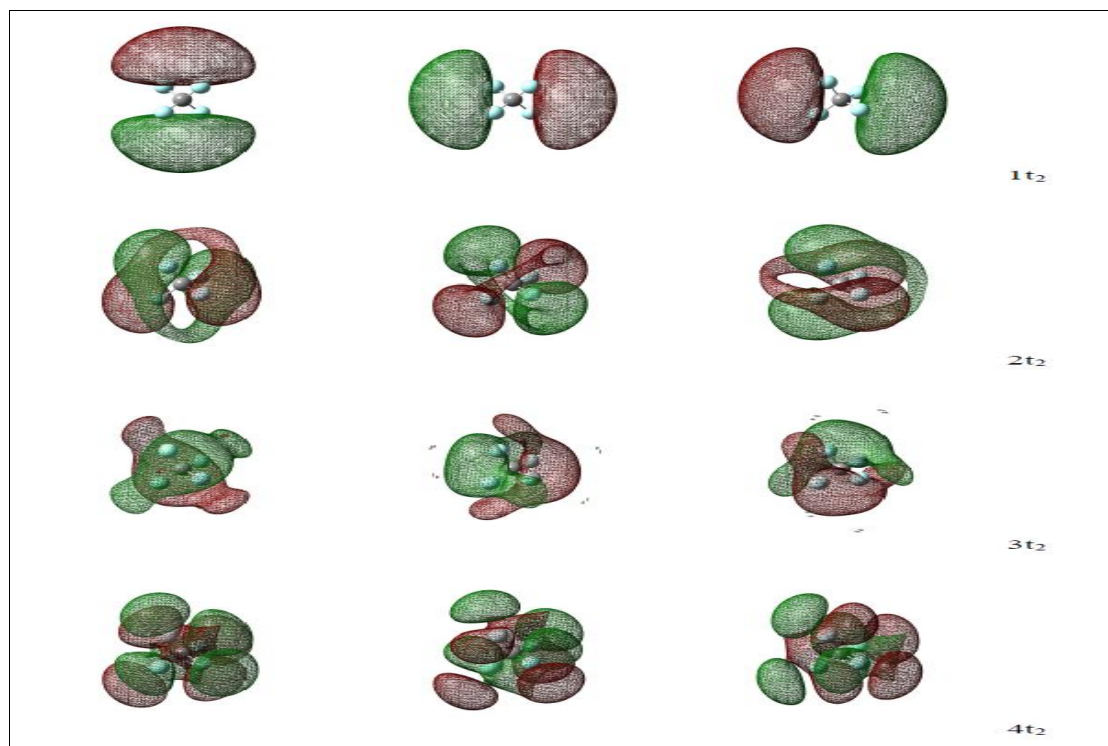


圖 5. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 分子之 a<sub>1g</sub> 軌域的離散連續解圖形

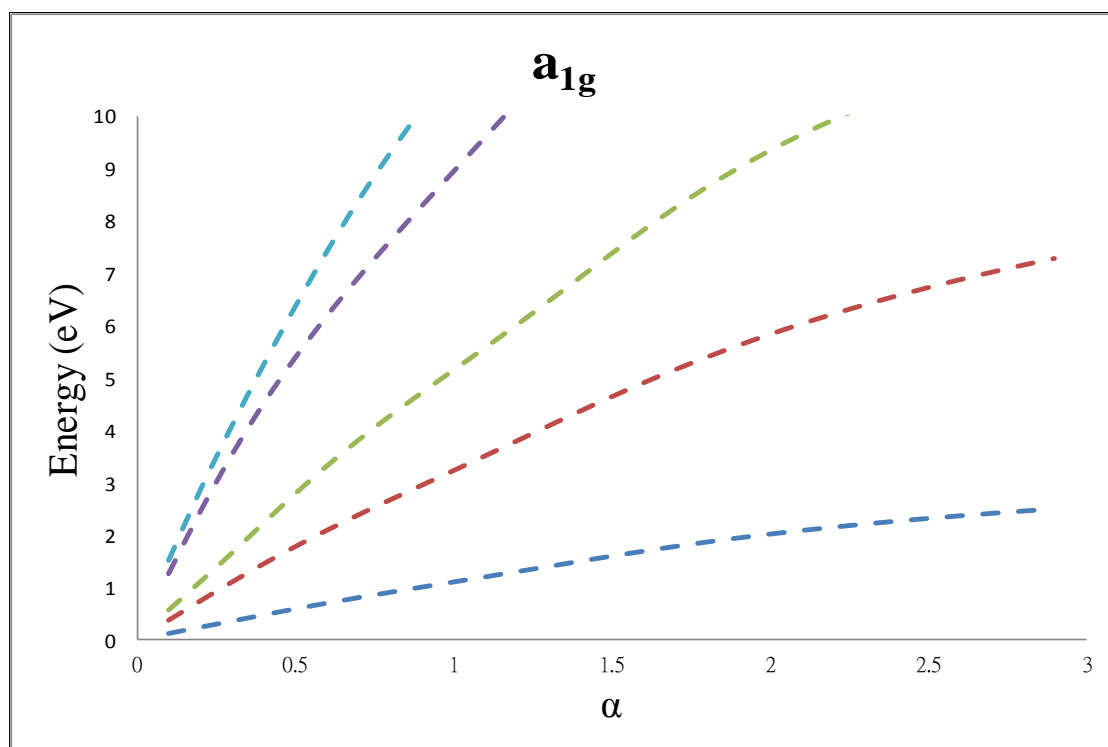


圖 6.  $C_2F_6$  分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子  $a_{1g}$  虛軌域

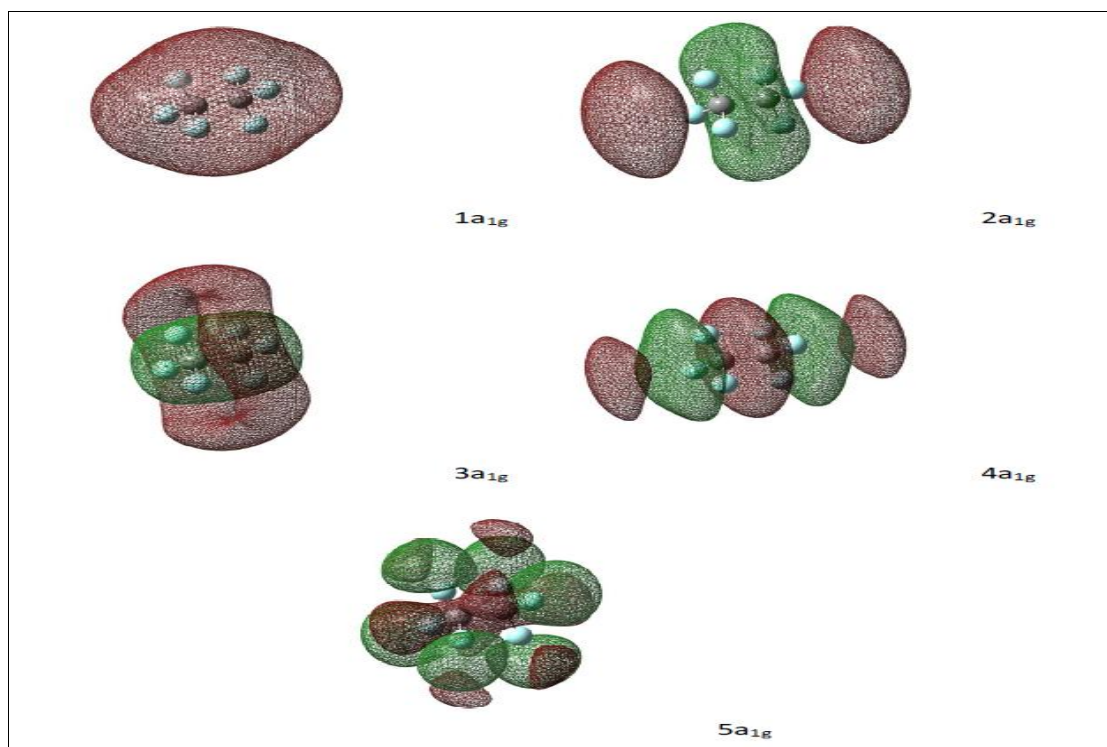


圖 7.  $C_2F_6$  分子之  $e_g$  軌域的離散連續解圖形

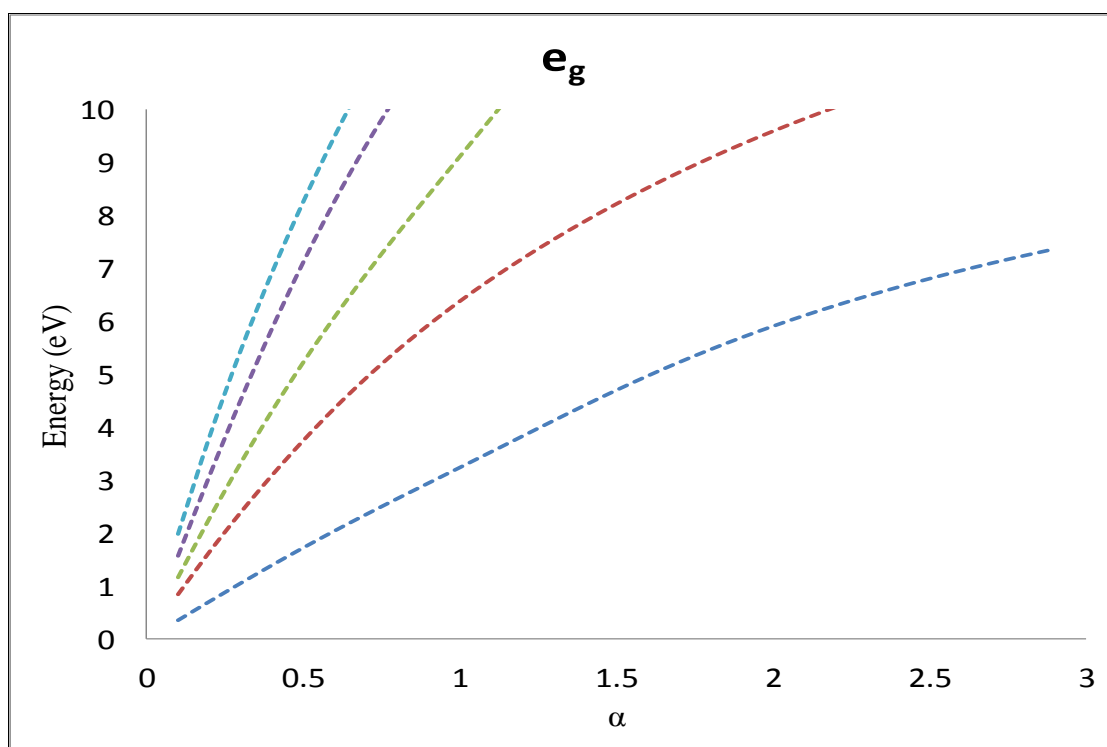


圖 8.  $C_2F_6$  分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子  $e_g$  虛軌域

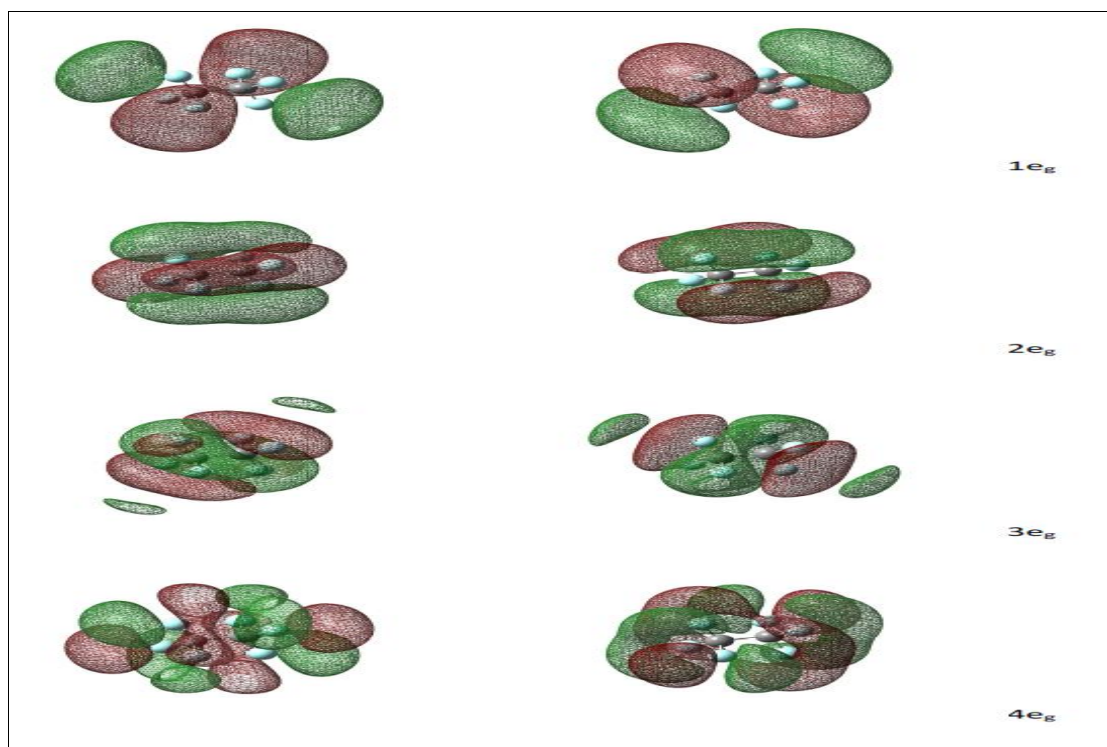


圖 9.  $C_2F_6$  分子之  $e_u$  軌域的離散連續解圖形

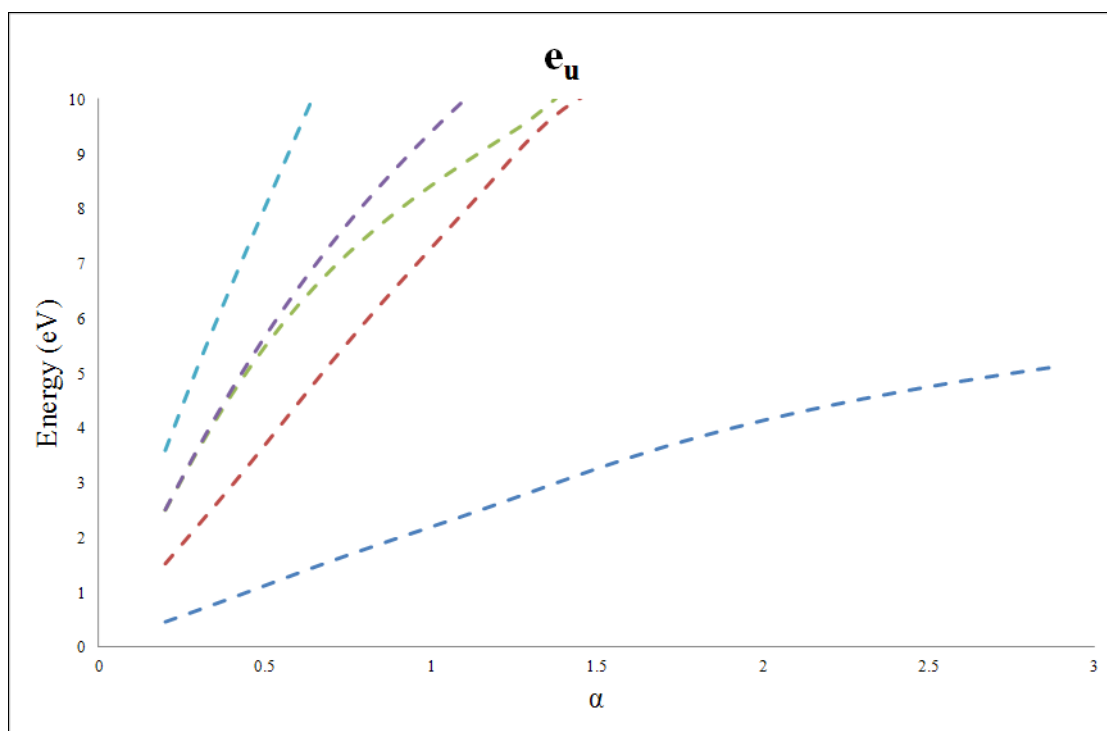


圖 10.  $C_2F_6$  分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子  $e_u$  虛軌域

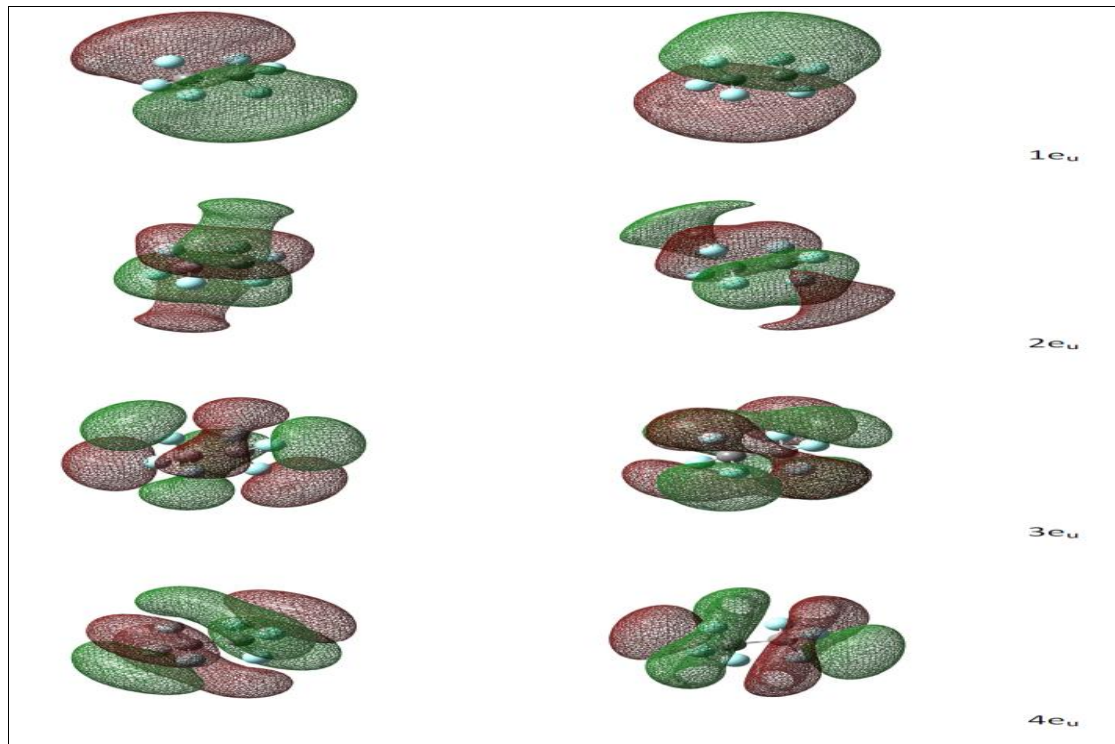


圖 11.  $C_2F_6$  分子之  $a_{2u}$  軌域的離散連續解圖形

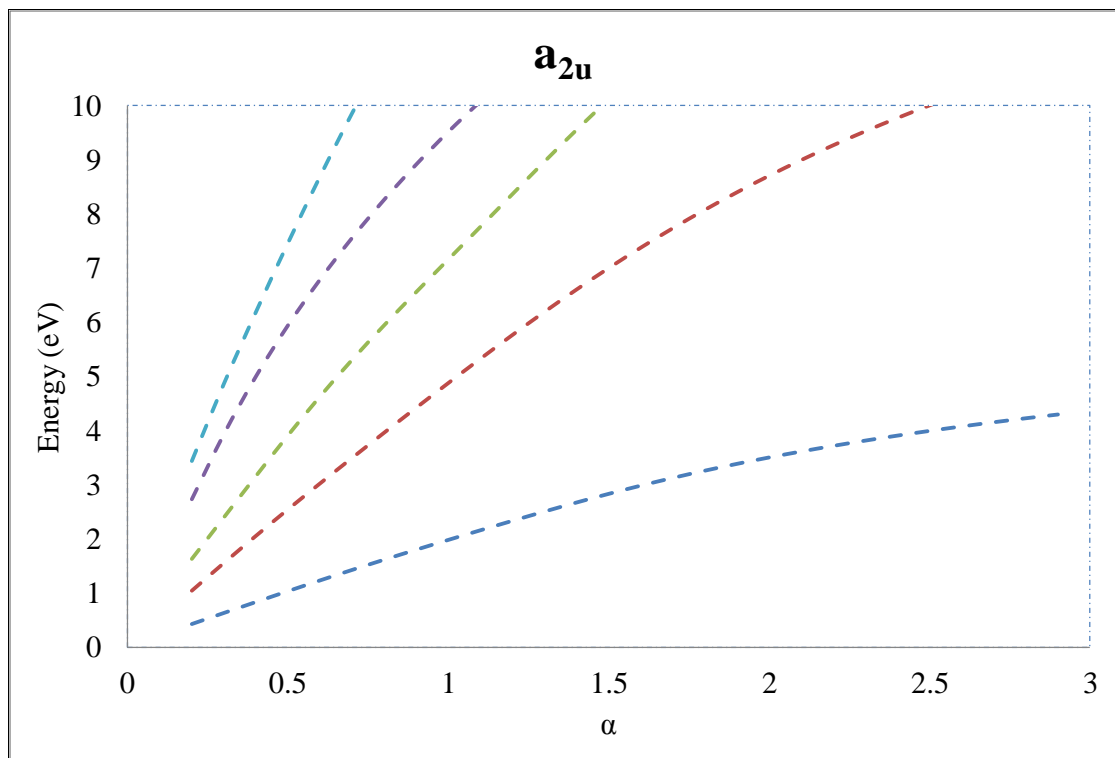


圖 12.  $C_2F_6$  分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子  $a_{2u}$  虛軌域

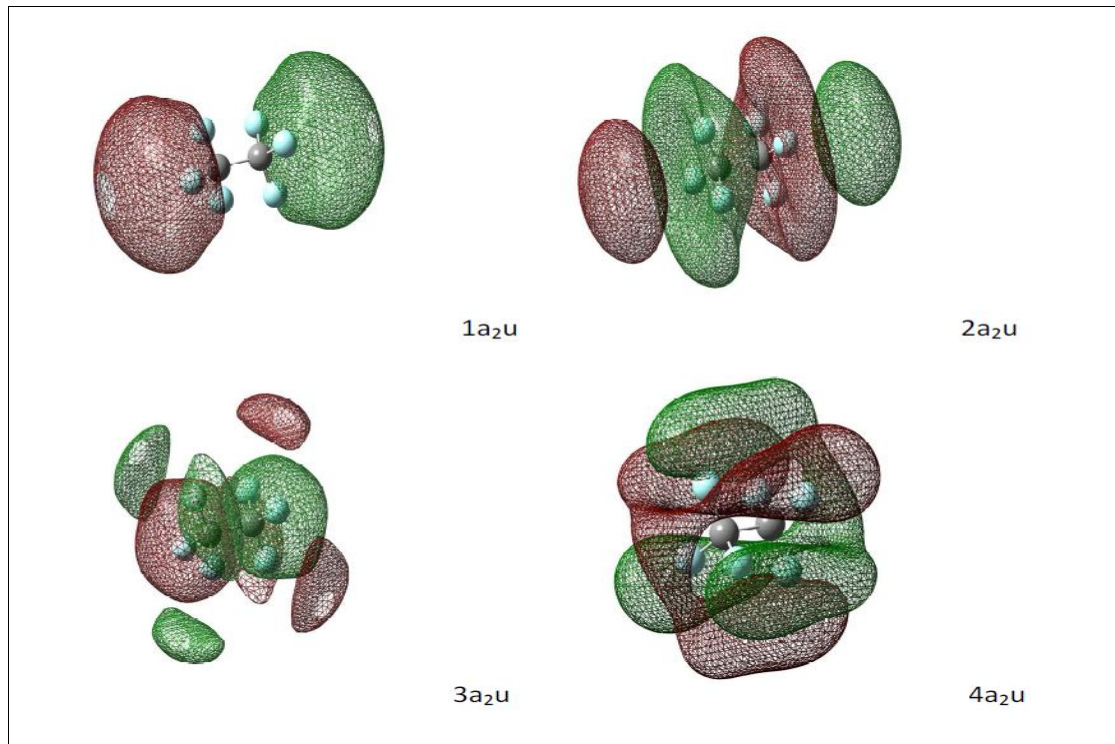


圖 13.  $CHF_3$  分子之  $a_1$  軌域的離散連續解圖形

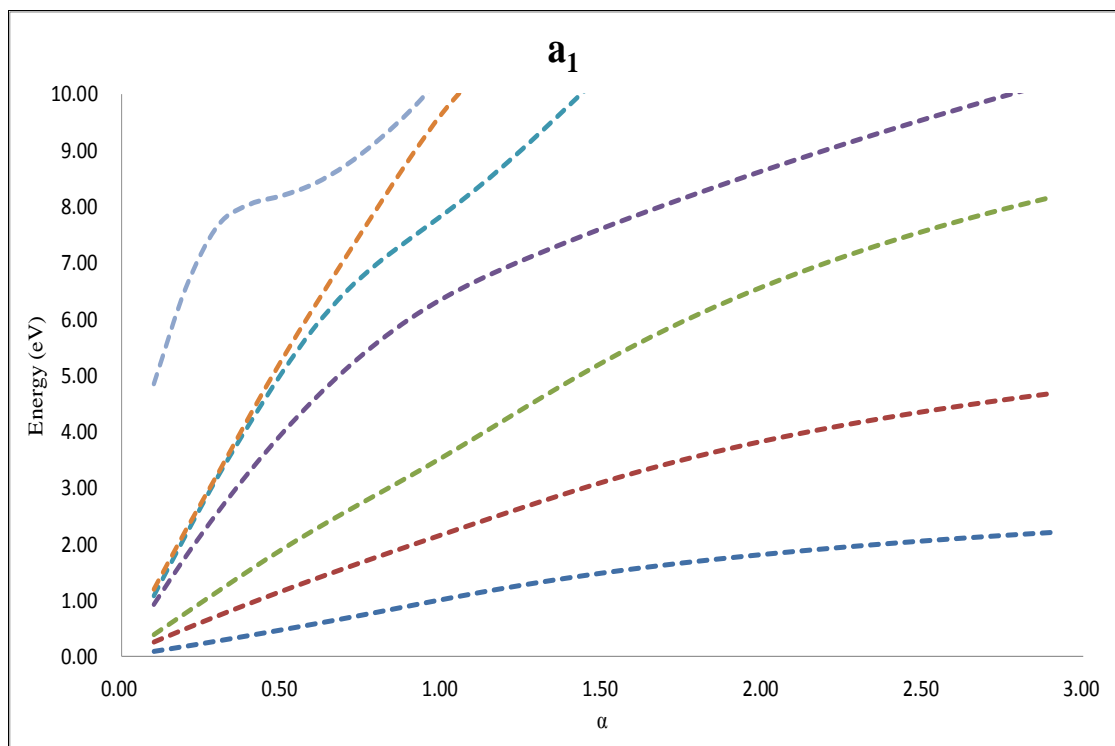


圖 14. CHF<sub>3</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 a<sub>1</sub> 虛軌域

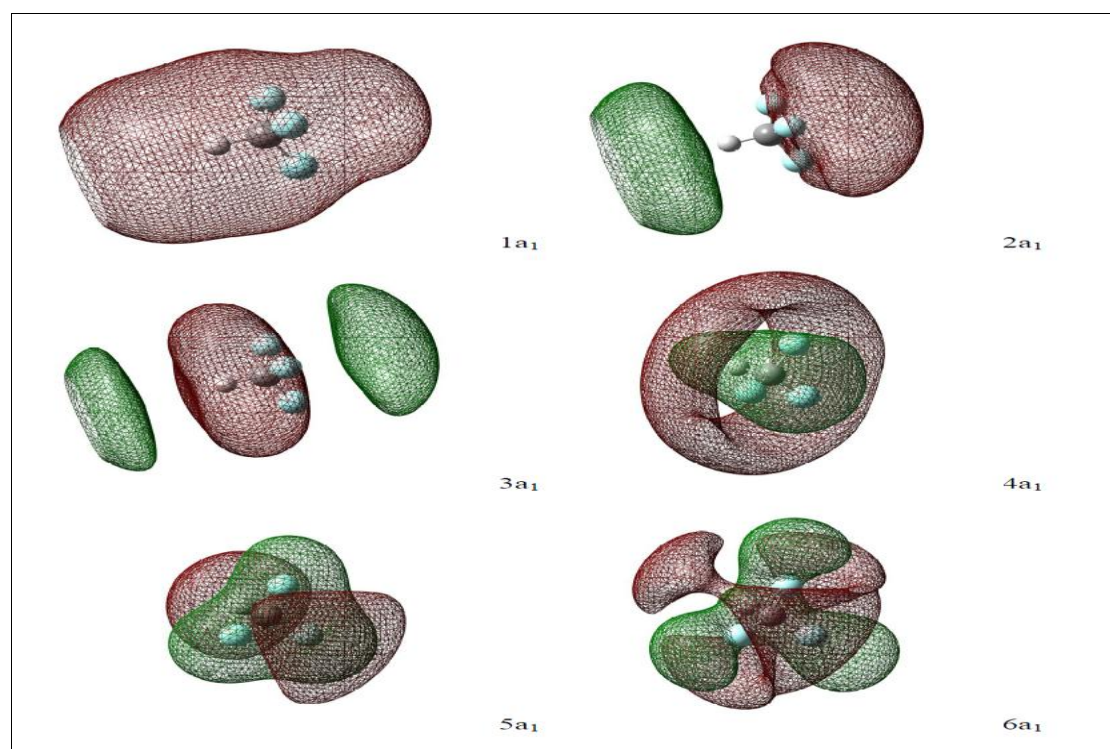


圖 15. CHF<sub>3</sub> 分子之 e 軌域的離散連續解圖形

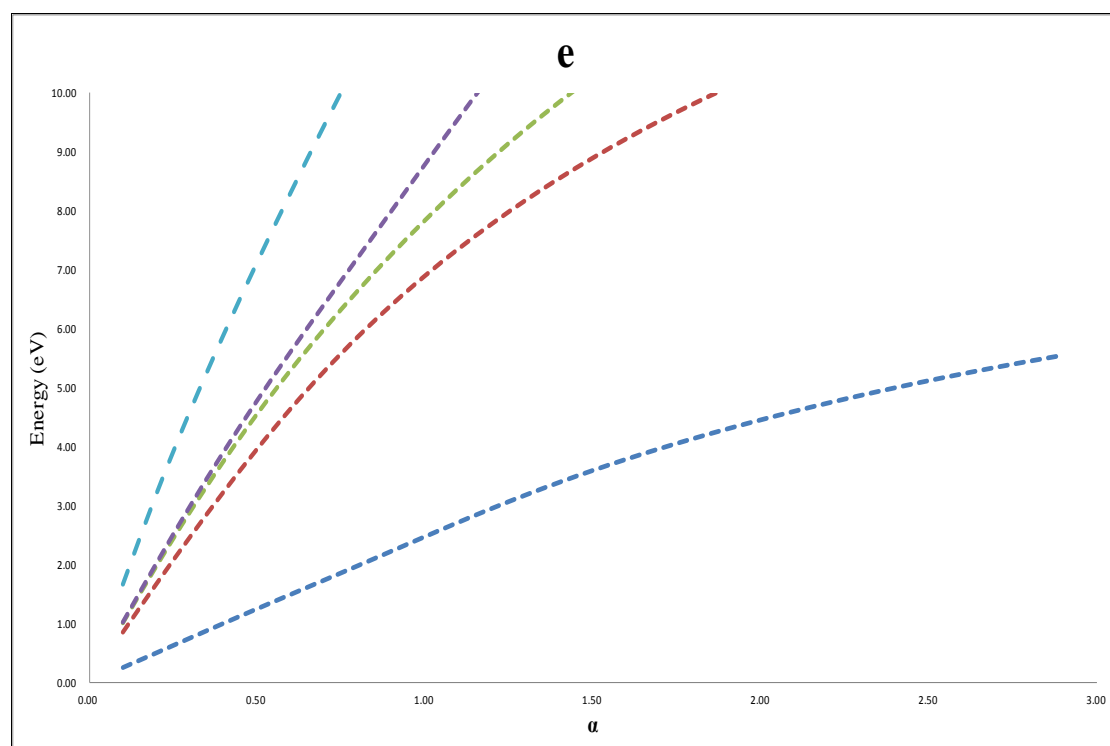




圖 16.  $\text{CHF}_3$  分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 e 虛軌域

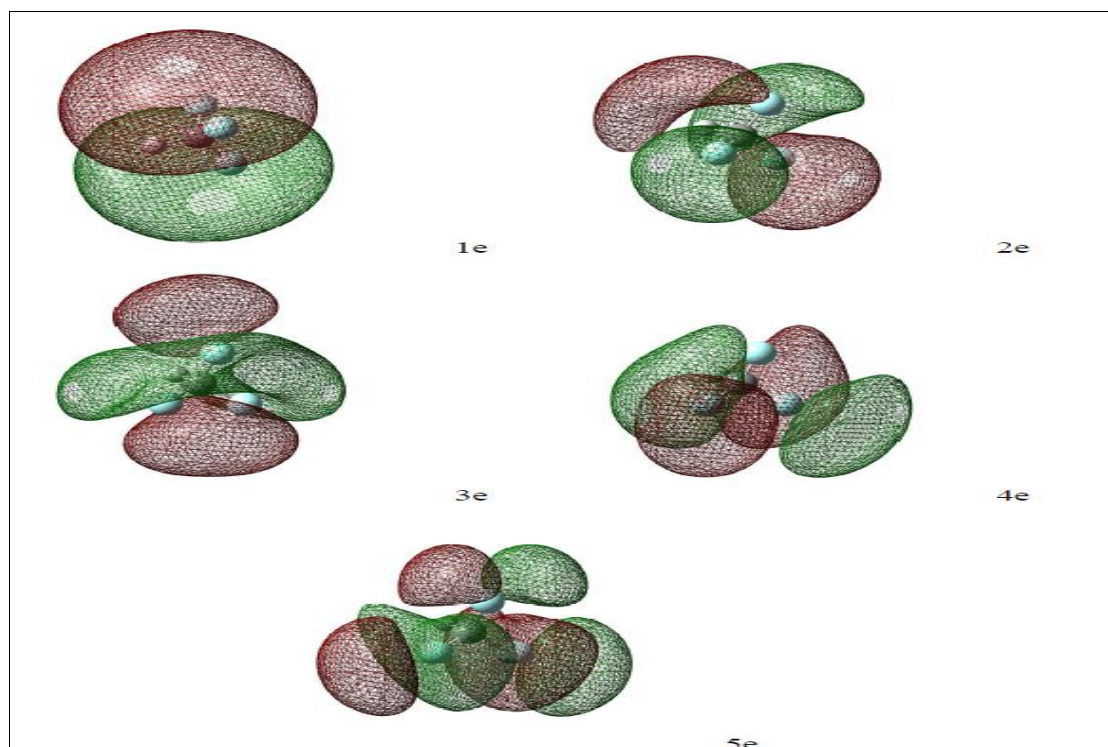


圖 17.  $\text{CH}_2\text{F}_2$  分子之  $a_1$  軌域的離散連續解圖形

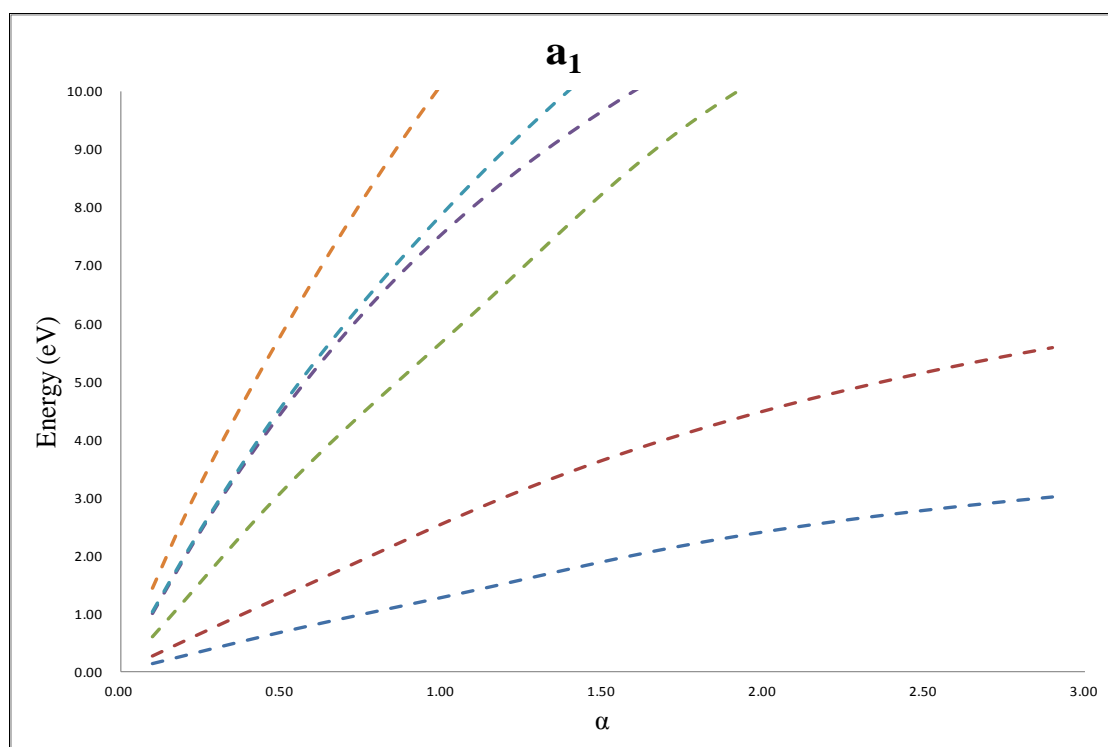


圖 18. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 a<sub>1</sub> 虛軌域

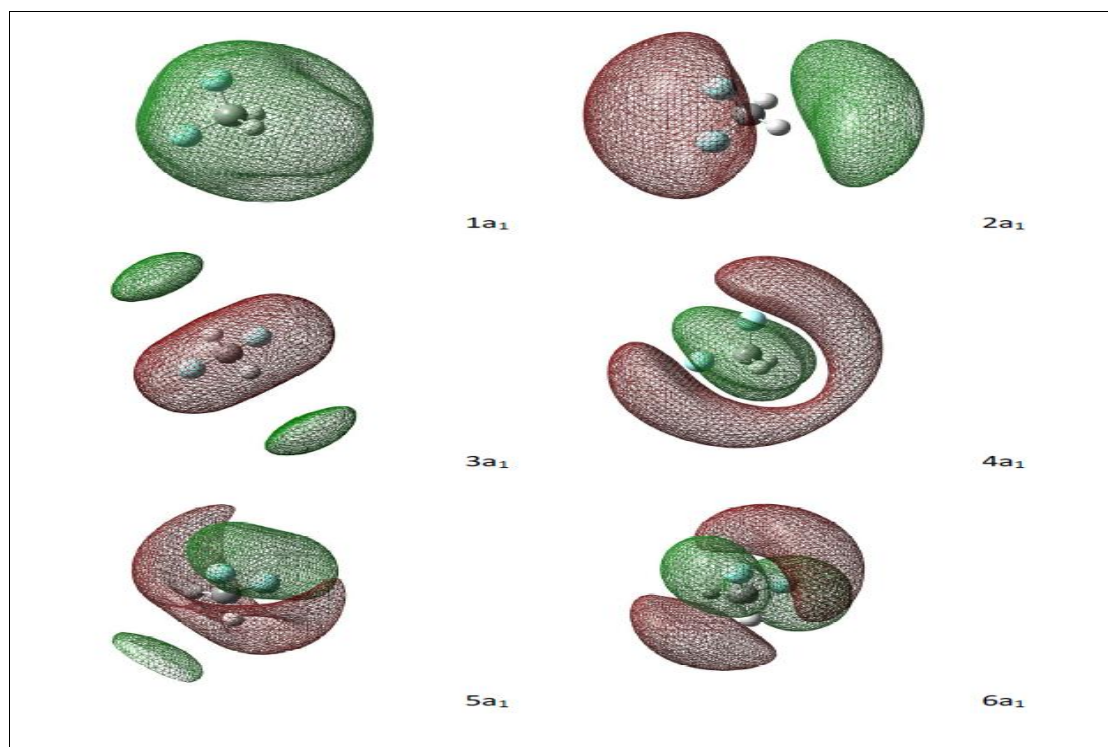


圖 19. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子之 b<sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形

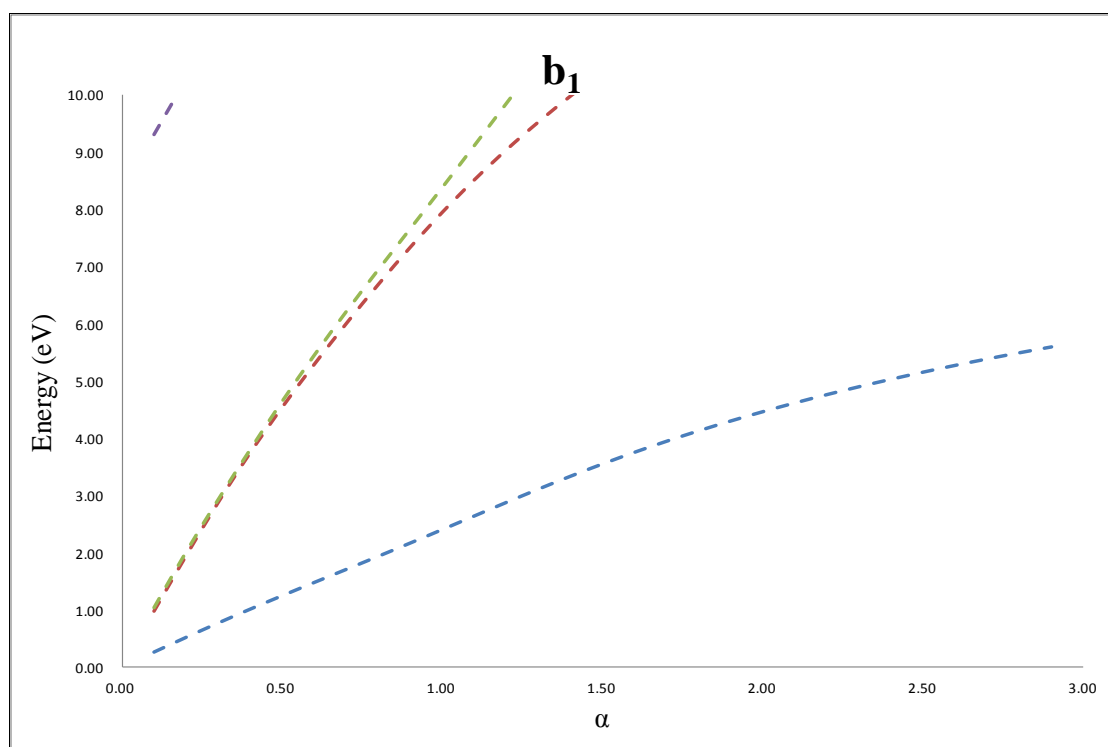




圖 20. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 b<sub>1</sub> 虛軌域

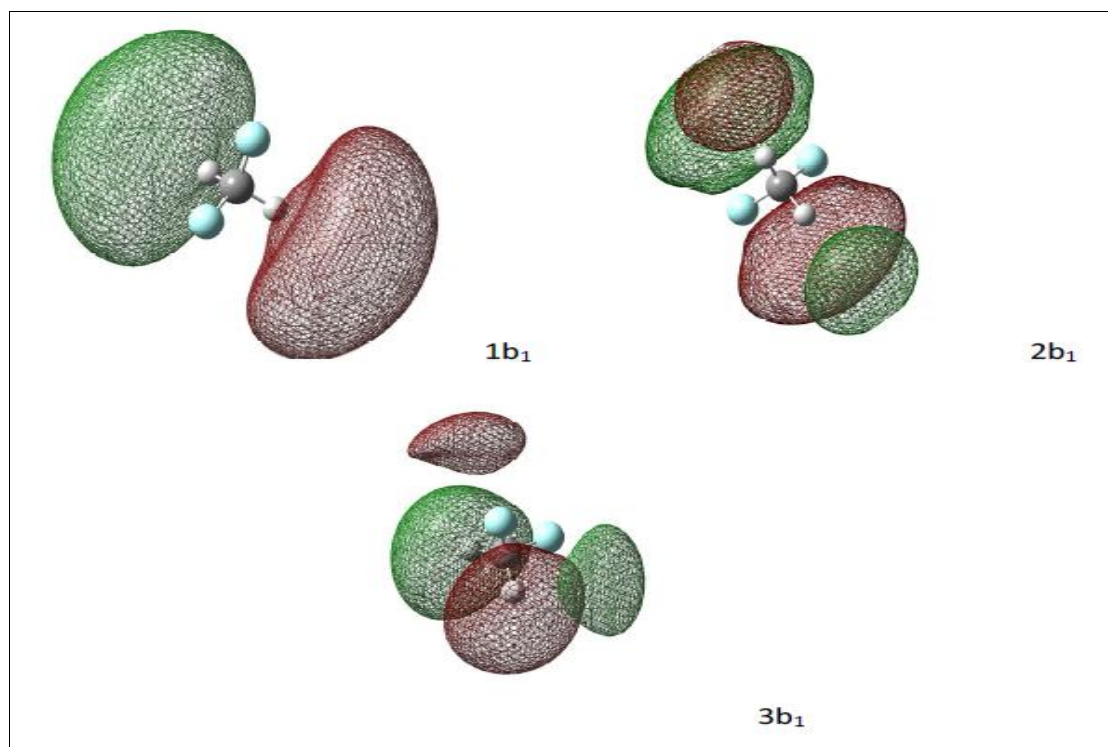


圖 21. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子之 b<sub>2</sub> 軌域的離散連續解圖形

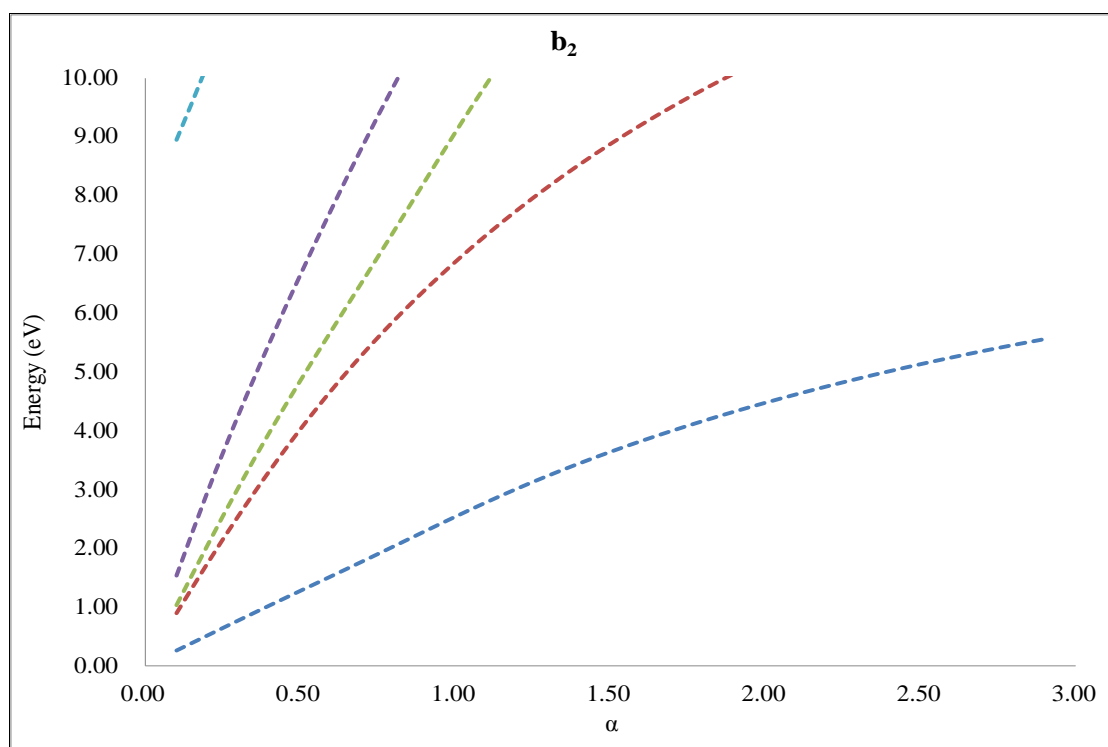


圖 22. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 b<sub>2</sub> 虛軌域

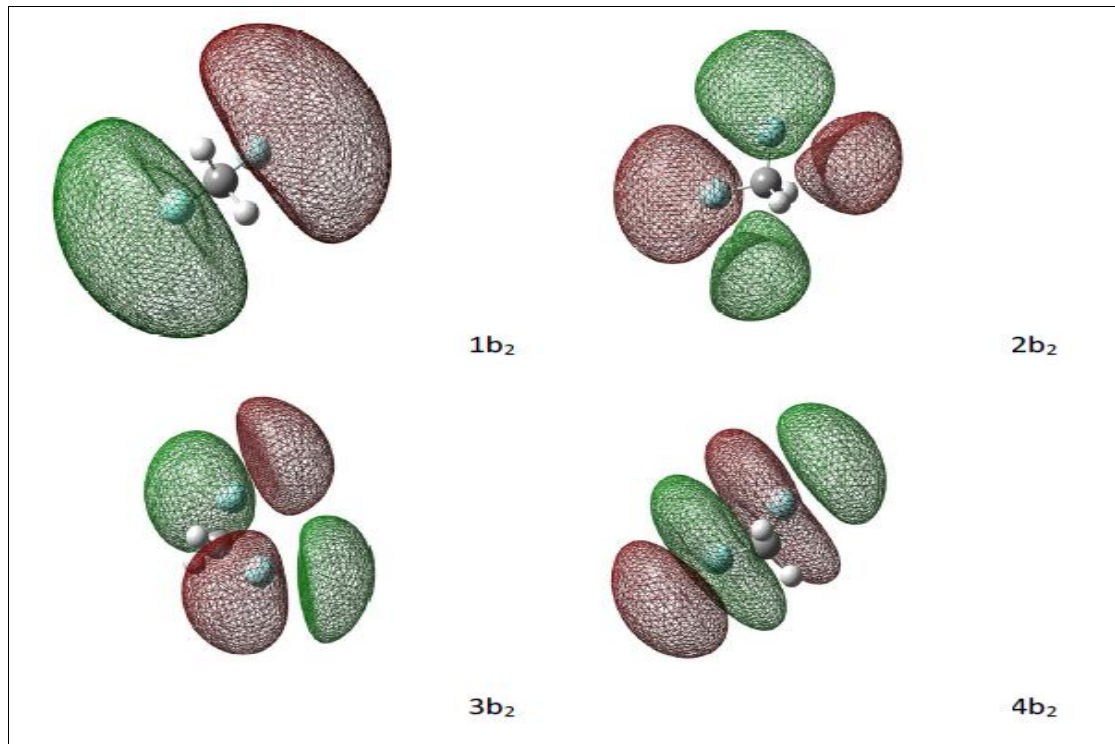


圖 23. CH<sub>3</sub>F 分子之 a<sub>1</sub> 軌域的離散連續解圖形

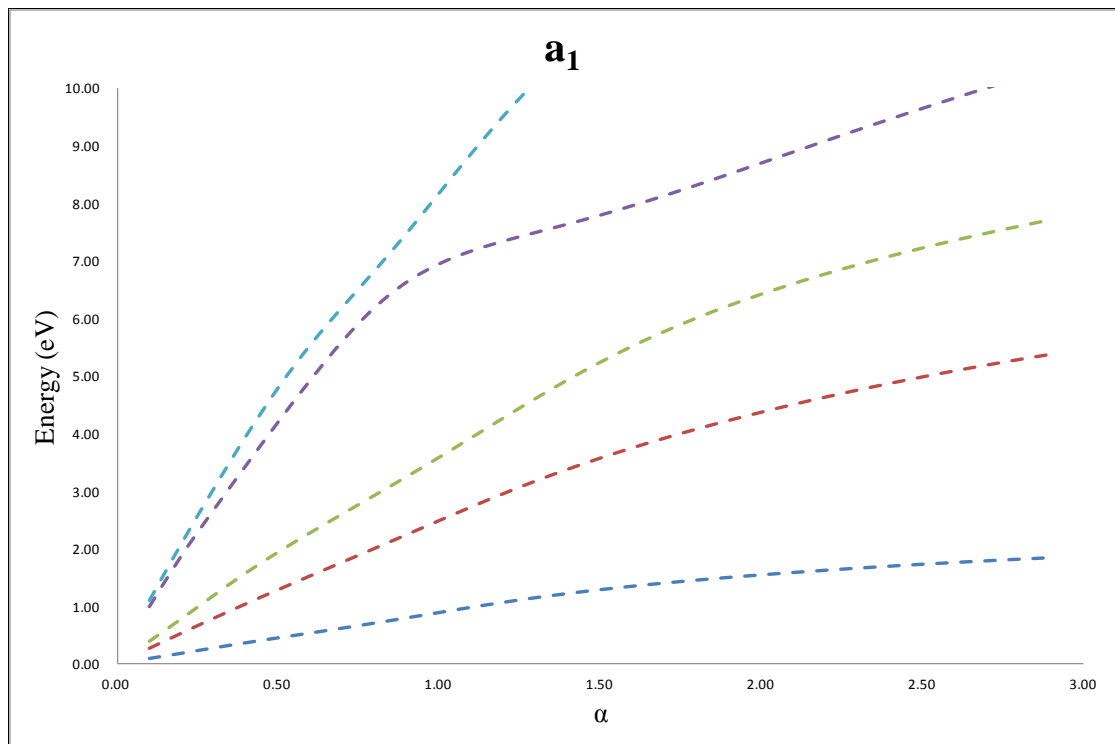


圖 24. CH<sub>3</sub>F 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 a<sub>1</sub> 虛軌域

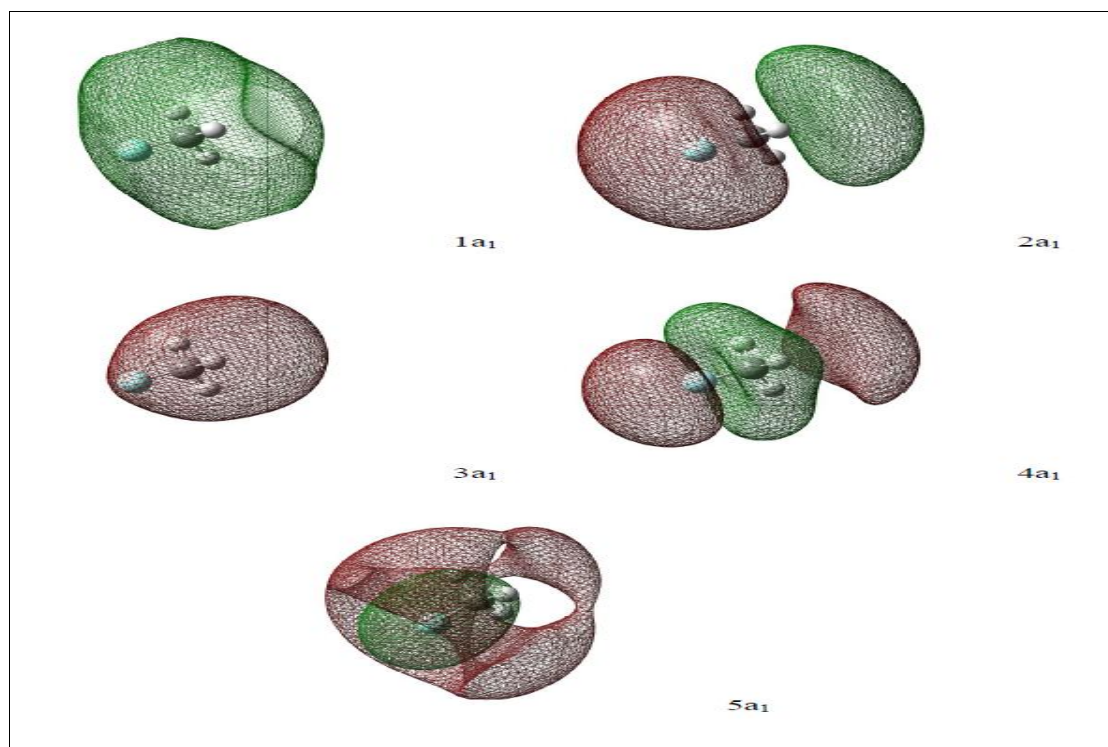


圖 25. CH<sub>3</sub>F 分子之 e 軌域的離散連續解圖形

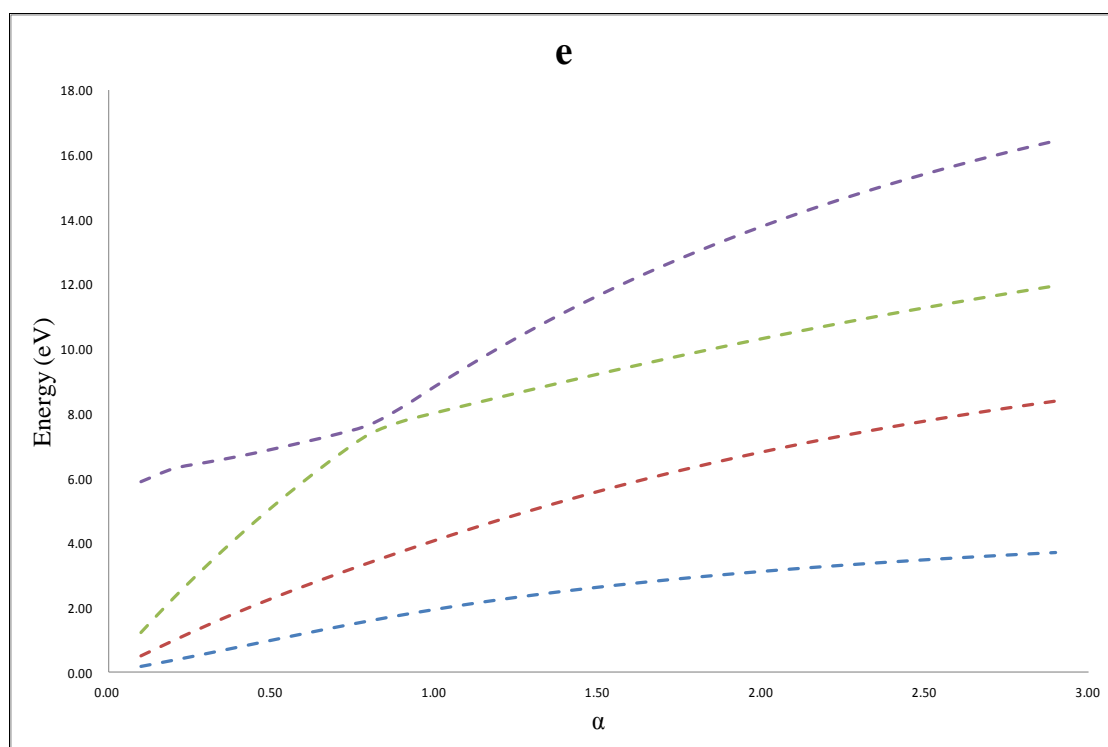
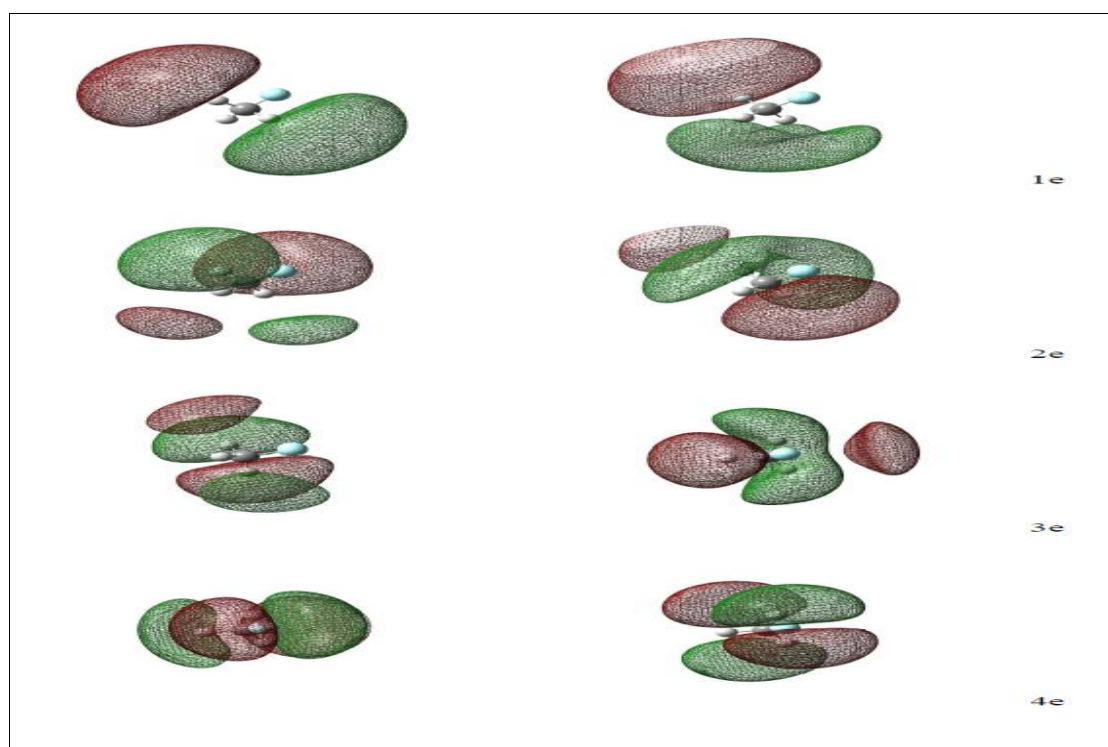


圖 26. CH<sub>3</sub>F 分子在無位能呈現下時  $\alpha = 1.0$  的自由電子 e 虛軌域



#### 4-1-3 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之附著能

穩定法的計算使用了 LC- $\omega$ PBE、 $\omega$ B97XD、CAM-B3LYP、LC-PBEPBE、LC-TPSSTPSS、LC-BLYP、LC-B97D、B2-PLYPD 泛函配合 A1 基底計算未佔據軌域。

以 LC- $\omega$ PBE/A1 基組為例，穩定圖形中可以顯示出 ODC 和 TAS 解。圖 27 至 38 呈現 CF<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 的軌域穩定圖形，圖 39 至 52 為 CH<sub>3</sub>F、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub> 的軌域穩定圖形。將 AEs 結果整理在表格(四)和(五)，與電子散射實驗值比較。

表 3. 對  $C_2F_6$  使用  $SKT^{LC-\omega PBE}$  之附著能計算值

基組	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2
$C_2F_6$ $6e_u$	4.50	4.50	4.57	4.58	4.42	4.56	4.58	4.58
$7a_{2u}$	7.06	7.04	7.11	7.22	7.16	7.20	7.07	7.14
$8a_{2u}$	7.85	7.09	7.91	7.93	7.93	8.02	7.90	7.91
$8a_{1g}$	7.97	7.93	8.02	8.18	8.04	8.20	8.02	8.08
$6e_g$	9.09	9.00	9.17	9.19	9.13	9.24	9.24	9.21

首先，計算結果表示 6-311+ G(d) 對於  $C_2F_6$  的暫陰離子態描述是足夠的，在 C 和 F 改變 d 或 f 極化函數，對於計算結果的影響並不明顯。結果與 Jordan 學者先前的研究一致。

表 4.  $CF_4$  之附著能的計算值與相對值<sup>a</sup>

方法		$5a_1$	$5t_2$
SKT	LC- $\omega$ PBE	7.63	7.94
		(7.90	8.21)
	$\omega$ B97XD	7.32	7.16
		(7.90	7.84)
	CAM-B3LYP	6.33	6.70
(7.90		8.27)	
LC-PBEPBE	7.91	7.98	
	(7.90	7.97)	
LC-TPSS/TPSS	7.94	8.04	
	(7.90	8.0)	

	LC-BLYPY	7.86 (7.90)	8.07 (8.11)
	LC-B97D	7.72 (7.90)	7.91 (8.09)
	LC-M06L	8.25 (7.90)	8.38 (8.03)
	B2-PLYPD	6.97 (7.90)	6.88 (7.81)
實驗值		7.9	

(a)為相對於實驗，附著能表示在括號內。(b)取自 Ref 20

表 5. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 之附著能的計算值與相對值<sup>a</sup>

方法		6e <sub>u</sub>	7a <sub>2u</sub>	8a <sub>2u</sub>	8a <sub>1g</sub>	6e <sub>g</sub>
SKT	LC- $\omega$ PBE	4.50 (4.60)	7.60 (7.16)	7.85 (7.95)	7.97 (8.07)	9.09 (9.19)
	$\omega$ B97XD	3.68 (4.60)	6.43 (7.35)	6.99 (7.91)	7.15 (8.07)	8.38 (9.30)
	CAM-B3LYP	3.06 (4.60)	5.85 (7.39)	6.33 (7.87)	6.50 (8.04)	7.56 (9.10)
	LC-PBEPBE	4.51 (4.60)	7.10 (7.19)	7.90 (7.99)	7.85 (7.94)	9.02 (9.11)
	LC-TPSSTPSS	4.56 (4.60)	7.20 (7.24)	7.96 (8.00)	8.02 (8.06)	9.11 (9.15)
	LC-BLYPY	4.61	7.16	7.83	7.85	9.28

		(4.60	7.15	7.82	7.84	9.27)
	LC-B97D	4.12	6.83	7.45	7.67	8.79
		(4.60	7.31	7.93	8.15	9.27)
	LC-M06L	4.15	7.14	7.75	8.13	8.73
		(4.60	7.59	8.20	8.58	9.18)
	B2-PLYPD	3.93	6.84	7.05	7.22	8.58
		(4.60	7.51	7.72	7.89	9.25)
KT	LC- $\omega$ PBE	4.51	7.11	7.94	7.63	9.13
	$\omega$ B97XD	4.16	6.59	7.36	7.07	8.64
	CAM-B3LYP	3.39	5.71	6.62	6.32	7.70
	B2PLYPD	3.99	6.39	7.32	7.22	8.53
	LC-M06L	3.62	7.22	8.46	8.03	9.21
SKT (HF) <sup>c</sup>		7.4	10.9	11.6	11.4	12.3
實驗值 <sup>b</sup>		4.60	8.86			

(a)為相對於實驗，附著能表示在括號內。(b)取自 Ref 21(c)取自 Ref 7

表 6.  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$  之附著能的計算值與相對值<sup>a</sup>

方法		$\text{CHF}_3$			$\text{CH}_2\text{F}_2$				$\text{CH}_3\text{F}$		
		6e	7a <sub>1</sub>	8a <sub>1</sub>	7a <sub>1</sub>	8a <sub>1</sub>	3 b <sub>1</sub>	5b <sub>2</sub>	3e	6a <sub>1</sub>	7a <sub>1</sub>
SKT	LC- $\omega$ PBE	7.60	7.57	10.09	6.48	7.19	5.55	7.24	5.95	7.40	7.85
		(6.81	6.78	9.3)					(5.30	6.75	7.20)
	$\omega$ B97XD	6.66	7.27	9.05	5.79	6.75	5.45	5.23	5.83	7.21	7.41
		(5.87	6.48	9.3)					(5.30	6.68	6.88)
	CAM-B3LYP	6.08	6.33	8.06	5.02	6.34	5.05	5.66	4.81	6.25	7.00

		(5.29 5.54 9.3)		(5.30 5.76 6.51)
	LC-PBEPBE	7.64 7.65 10.14 (6.85 6.86 9.3)	6.22 7.85 5.55 7.53	5.96 7.42 8.06 (5.30 6.76 7.40)
	LC-TPSSTPSS	7.69 7.73 10.18 (6.90 6.94 9.3)	6.25 7.66 5.56 6.89	5.97 7.43 8.39 (5.3 6.76 7.73)
	LC-BLYP	7.39 7.63 9.86 (6.60 6.84 9.3)	5.94 7.48 5.22 6.84	6.14 7.41 8.32 (5.3 6.57 7.48)
	LC-B97D	7.75 7.88 10.82 (6.96 7.09 9.3)	6.14 7.48 5.56 6.82	5.96 7.55 8.75 (5.3 6.89 8.09)
	LC-M06L	8.13 8.58 11.97 (7.34 7.79 9.3)	6.23 8.01 6.54 7.24	6.45 8.99 9.22 (5.3 7.84 8.07)
	B2-PLYPD	6.76 7.00 9.24 (5.97 6.21 9.3)	5.07 7.04 4.55 6.14	4.90 6.35 7.57 (5.30 5.95 7.17)
實驗值 <sup>b</sup>		9.3	c	5.30 6.30

(a)為相對於實驗，相對值表示在括號內。(b)取自 Ref(c)未有實驗值。



圖 27. CF<sub>4</sub> 之 a<sub>1</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形

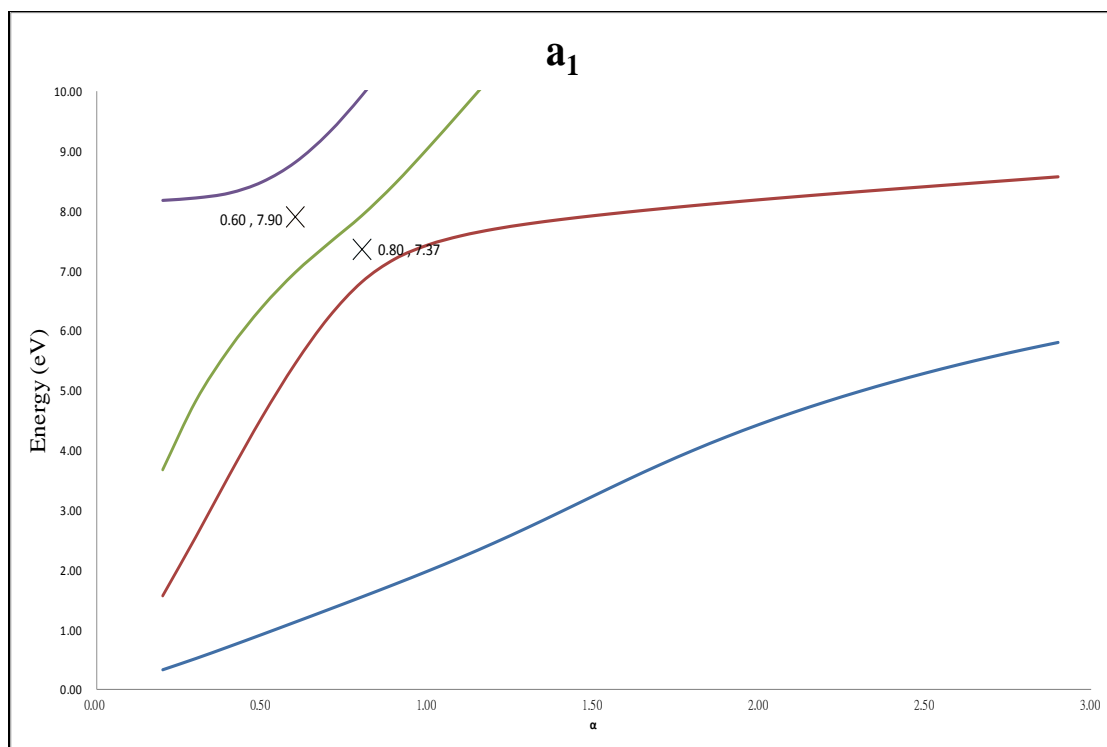


圖 28. CF<sub>4</sub> 分子在 α = 1.0 的 e 虛軌域

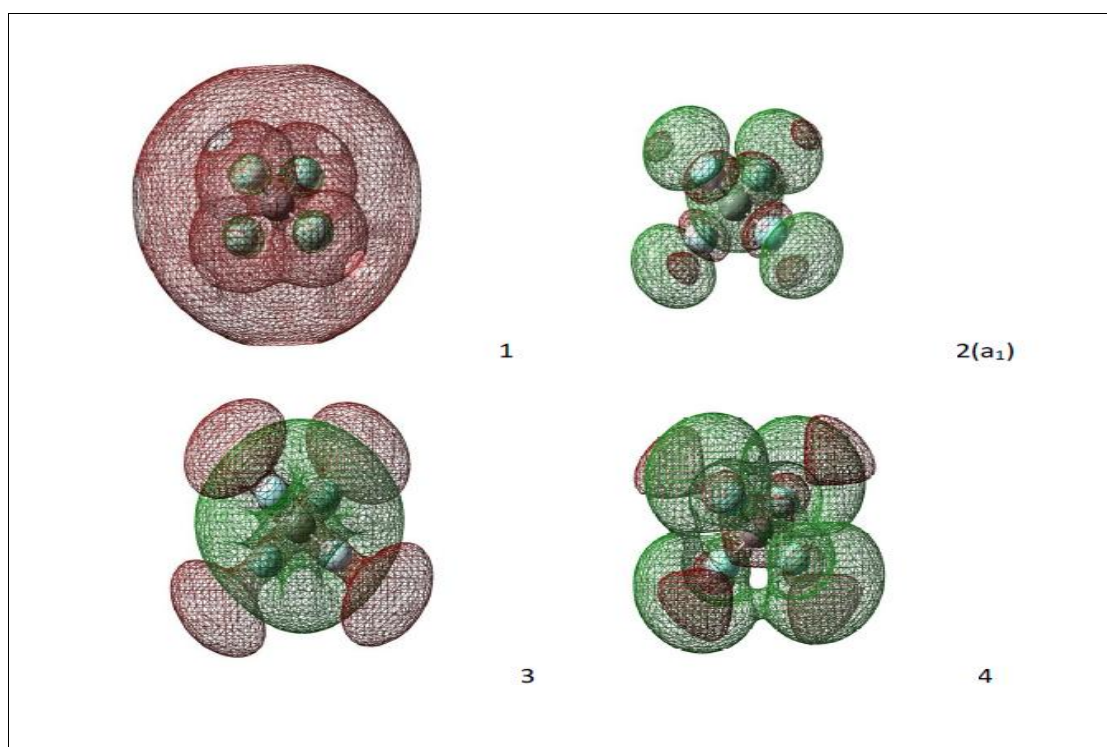


圖 29. CF<sub>4</sub> 之 t<sub>2</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形

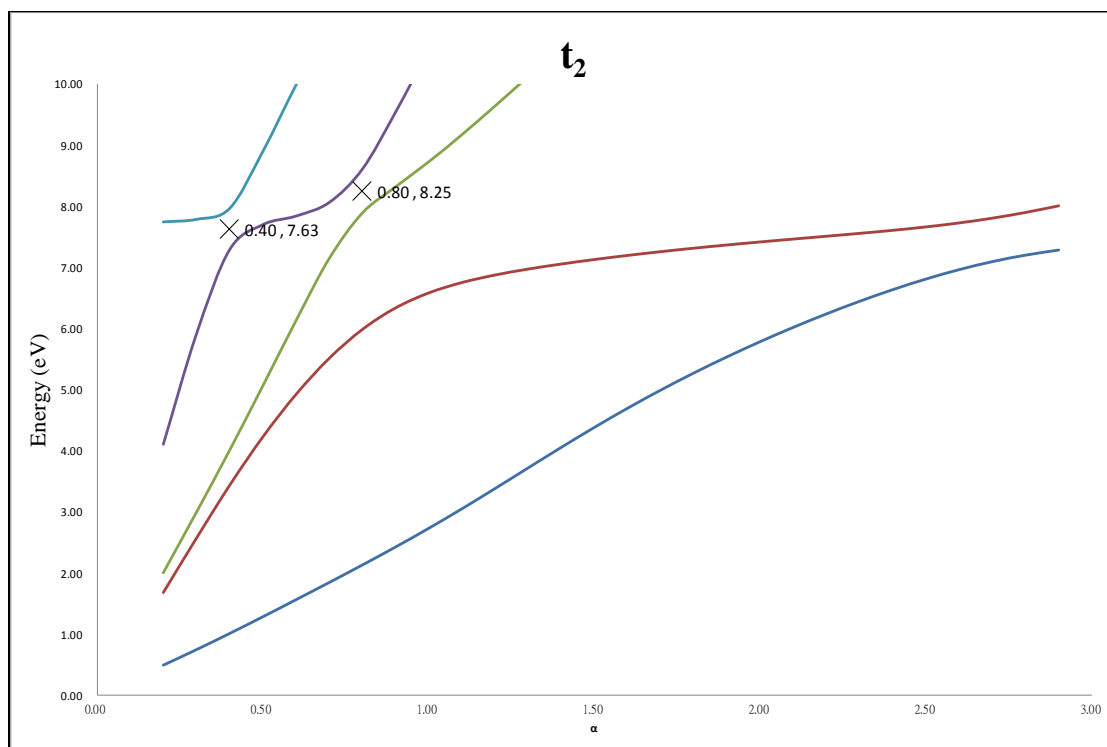


圖 30. CF<sub>4</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 t<sub>2</sub> 虛軌域

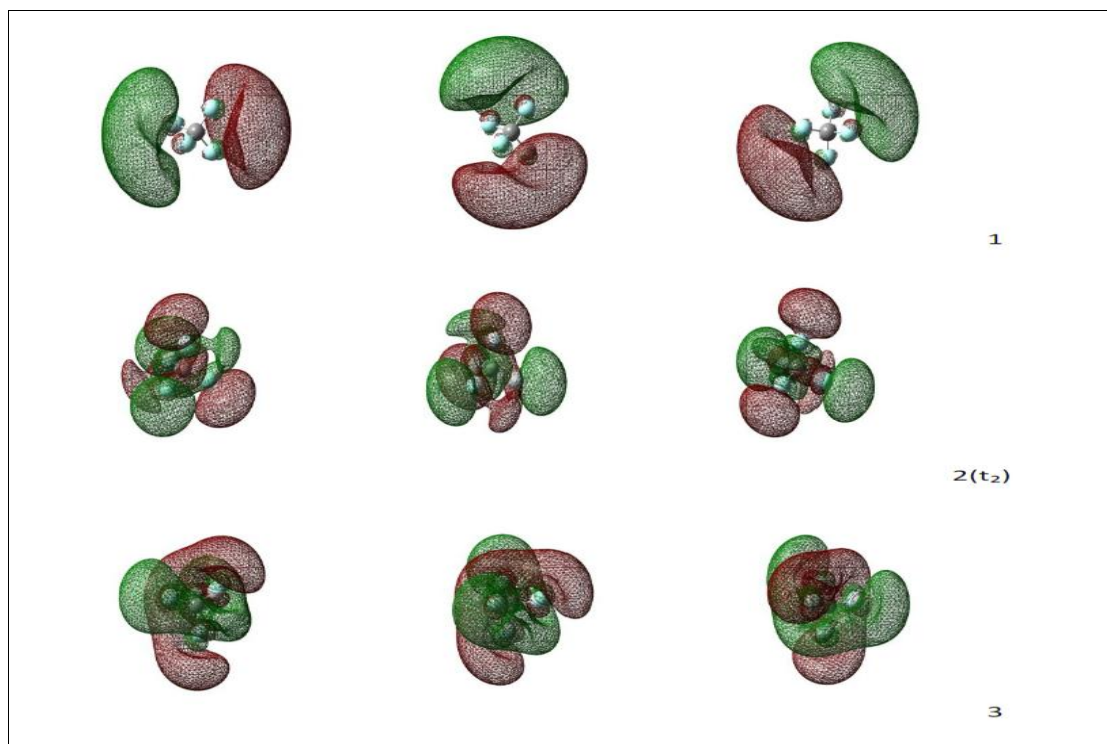


圖 31.  $C_2F_6$  之  $a_{1g}$  的未佔據軌域之穩定圖形

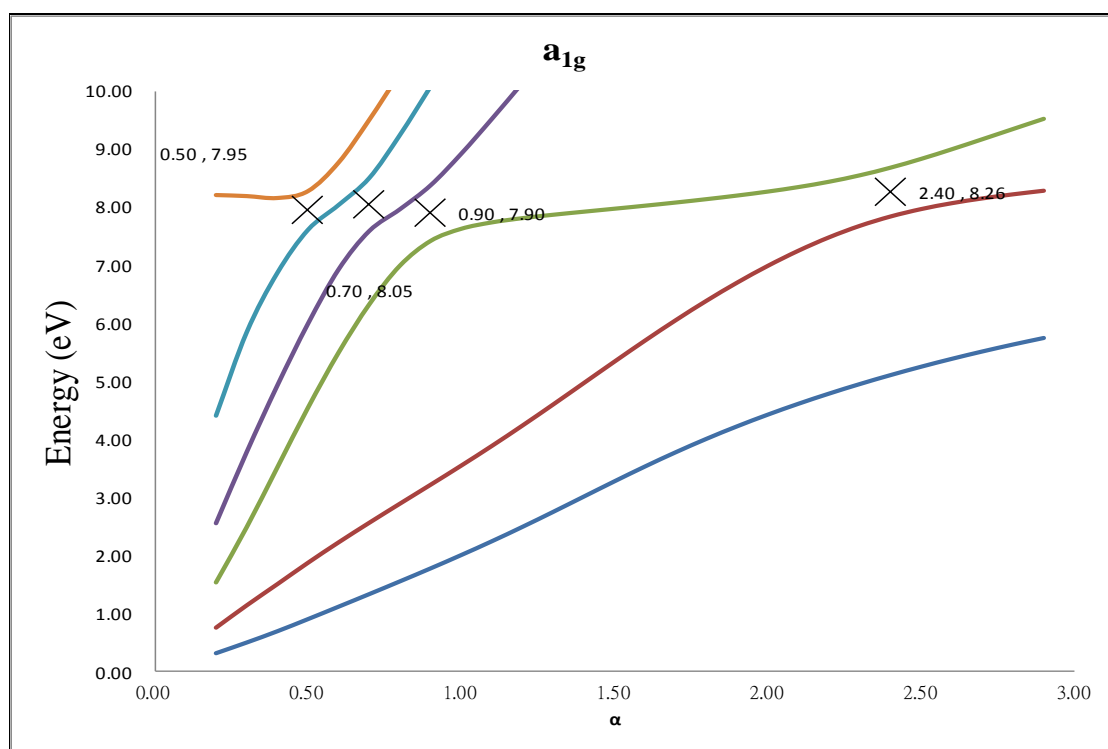


圖 32.  $C_2F_6$  分子在  $\alpha = 1.0$  的  $a_{1g}$  虛軌域

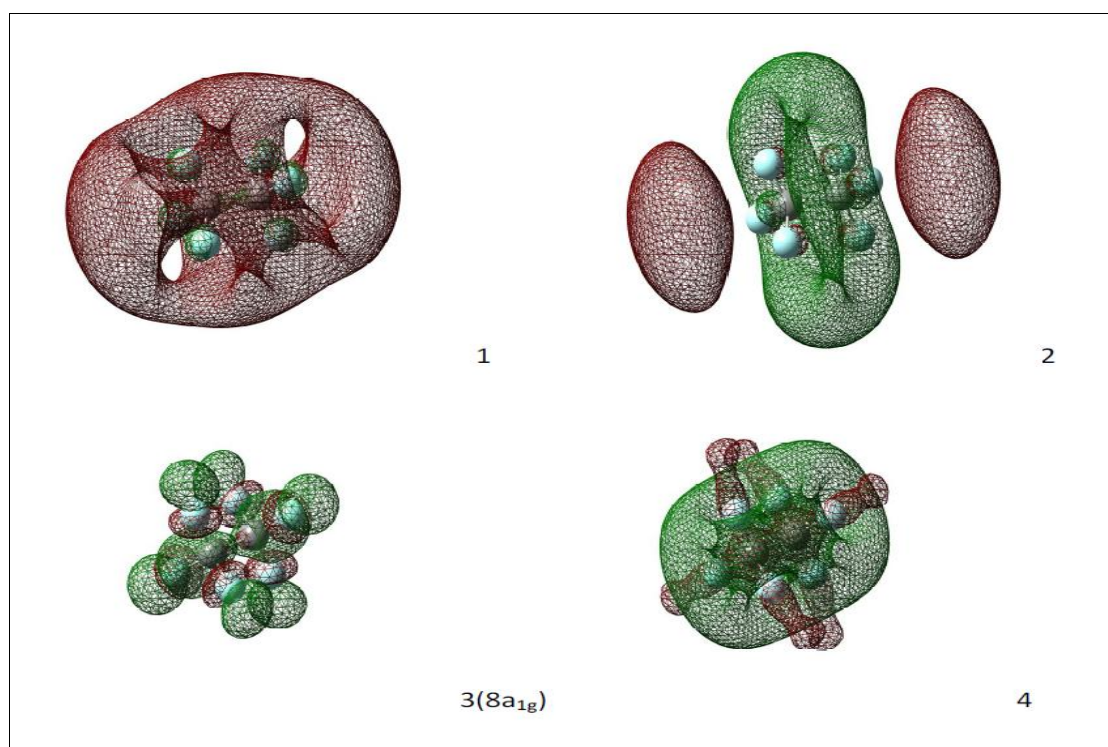


圖 33.  $C_2F_6$  之  $e_g$  的未佔軌域之穩定圖形

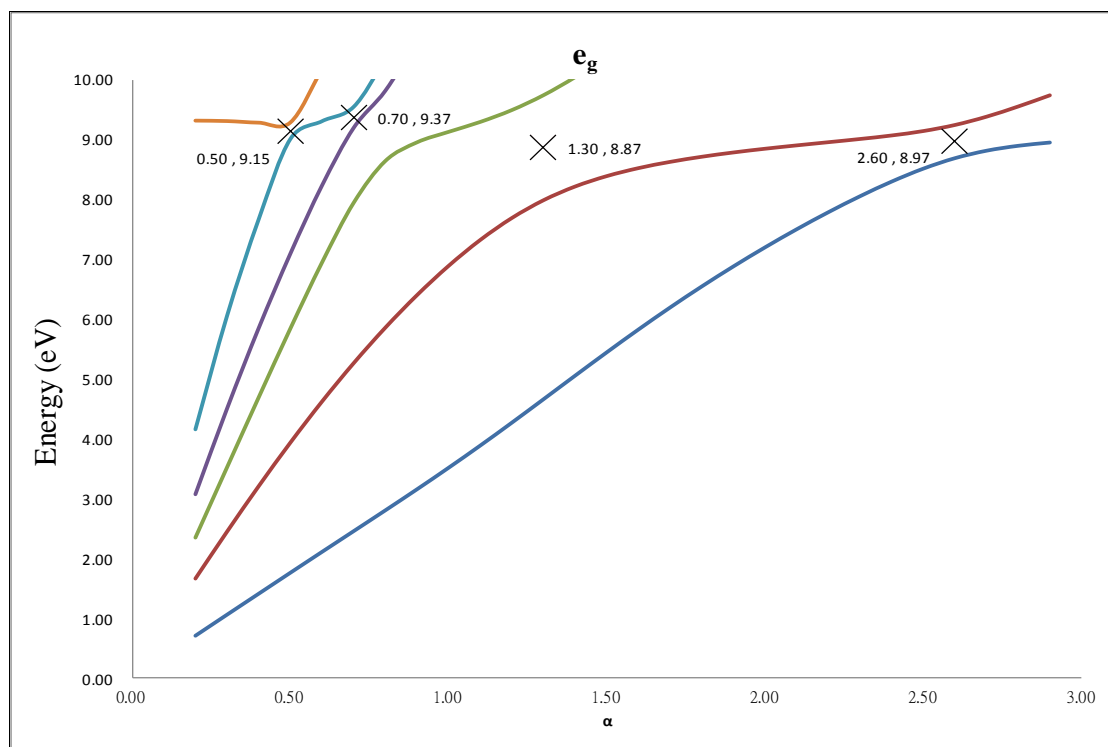


圖 34.  $C_2F_6$  分子在  $\alpha = 1.0$  的  $e_g$  虛軌域

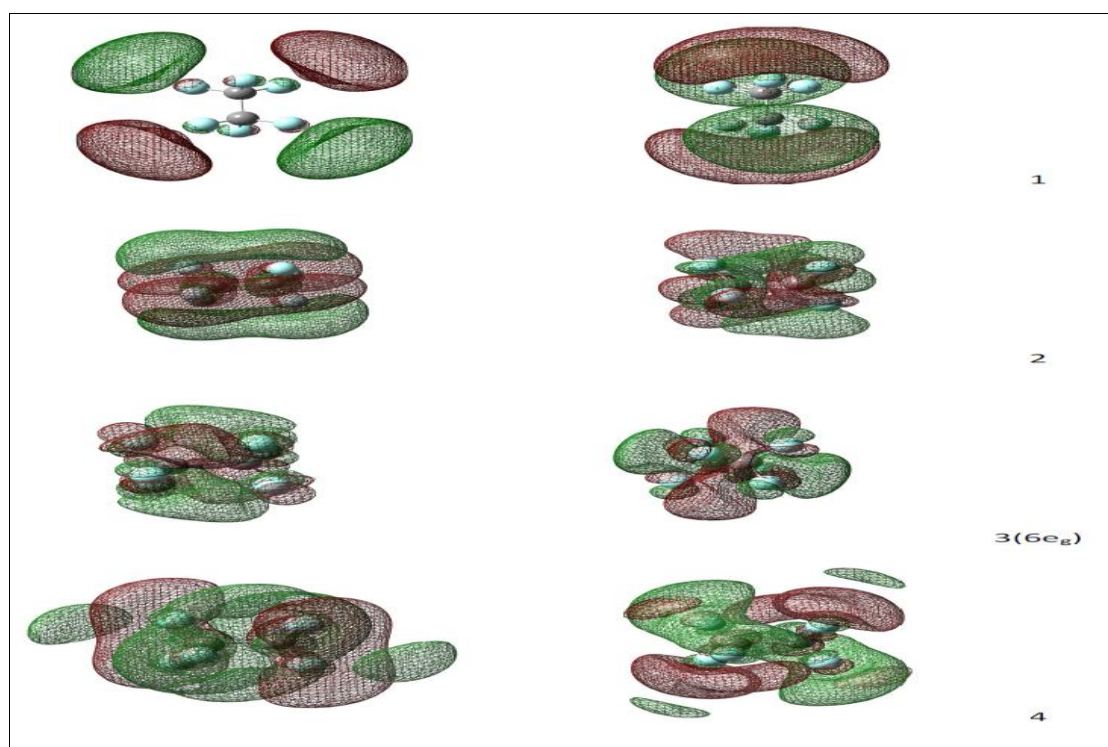


圖 35.  $C_2F_6$  之  $e_u$  的未佔軌域之穩定圖形

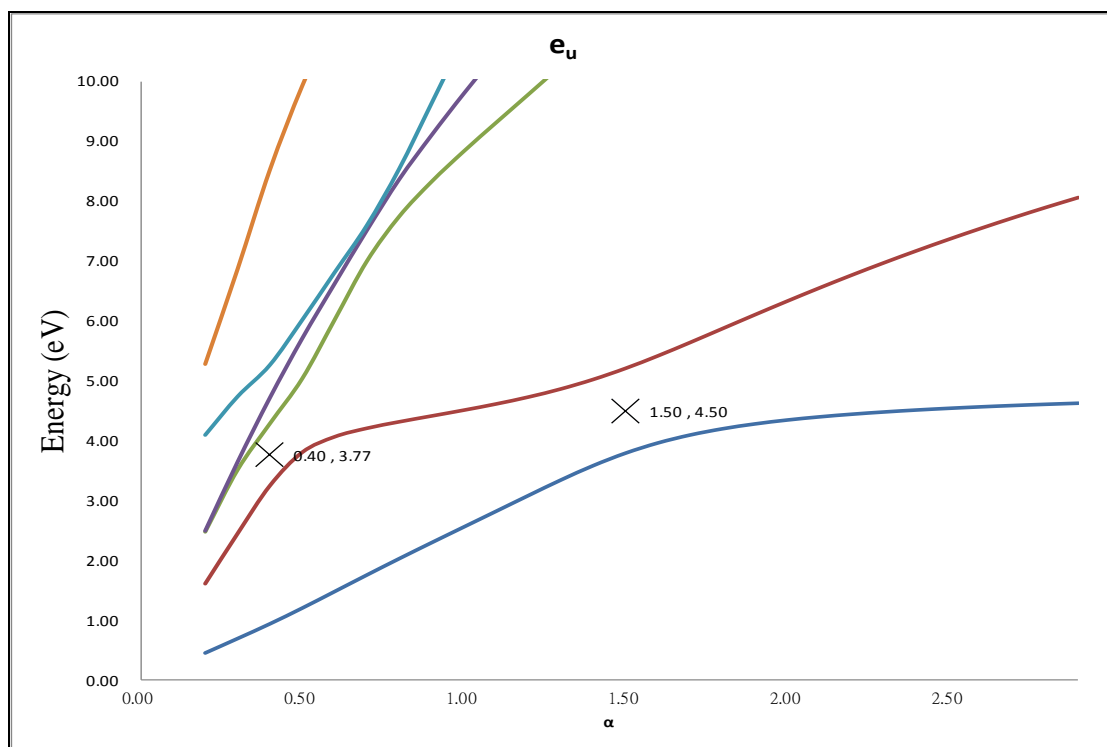


圖 36.  $C_2F_6$  分子在  $\alpha = 1.0$  的  $e_u$  虛軌域

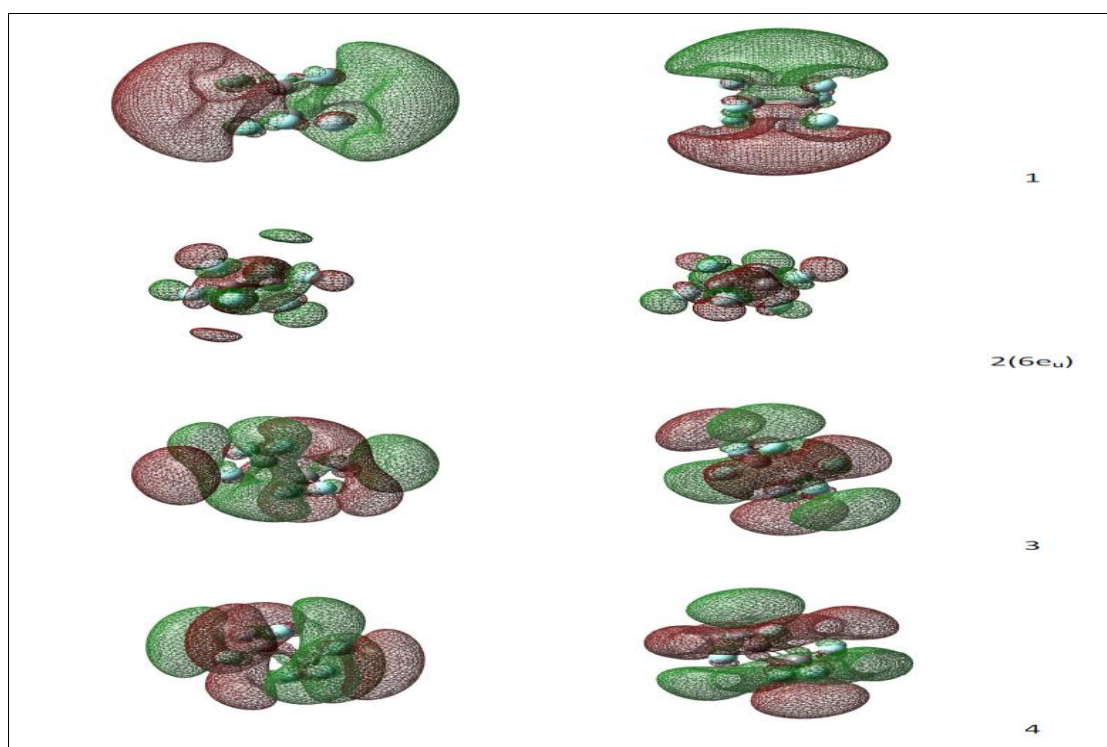


圖 37.  $C_2F_6$  之  $a_{2u}$  的未佔軌域之穩定圖形

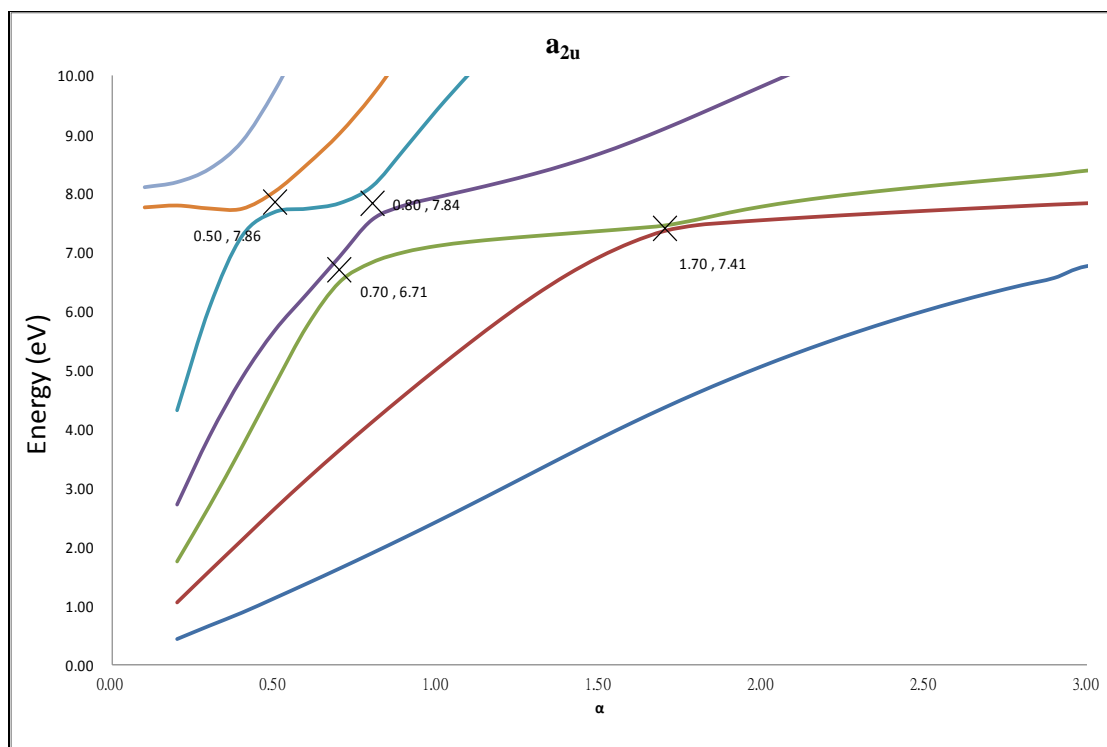


圖 38.  $C_2F_6$  分子在  $\alpha = 1.0$  的  $a_{2u}$  虛軌域

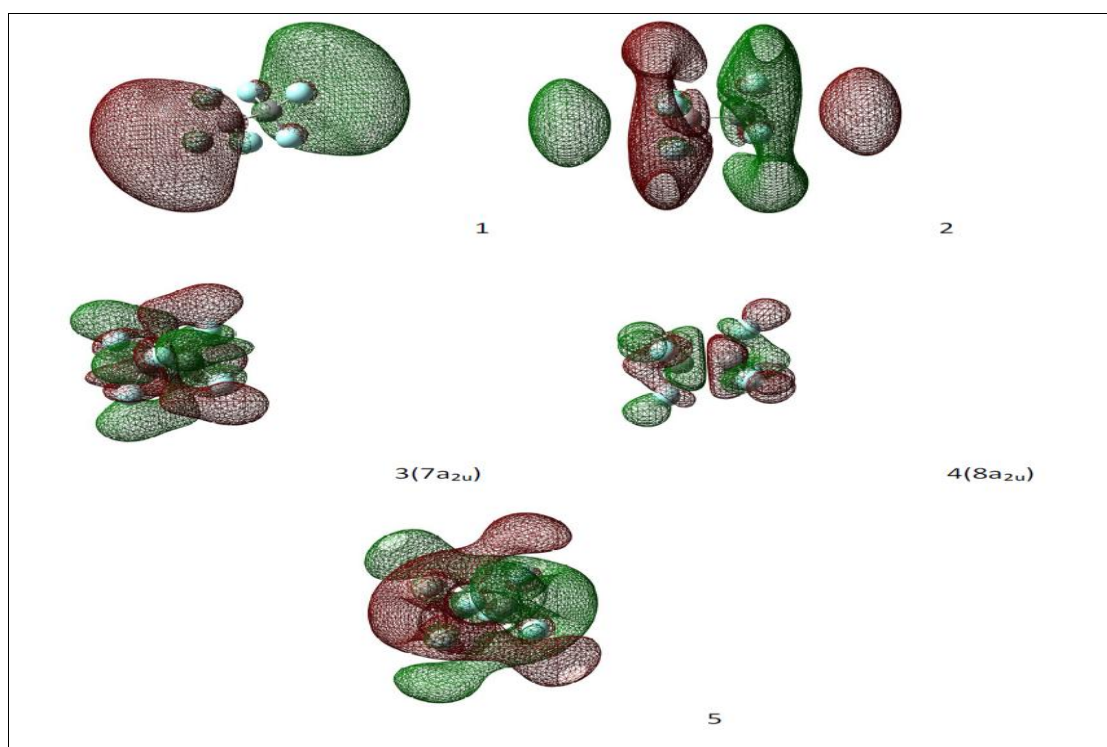




圖 39. CHF<sub>3</sub> 之 e 的未佔軌域之穩定圖形

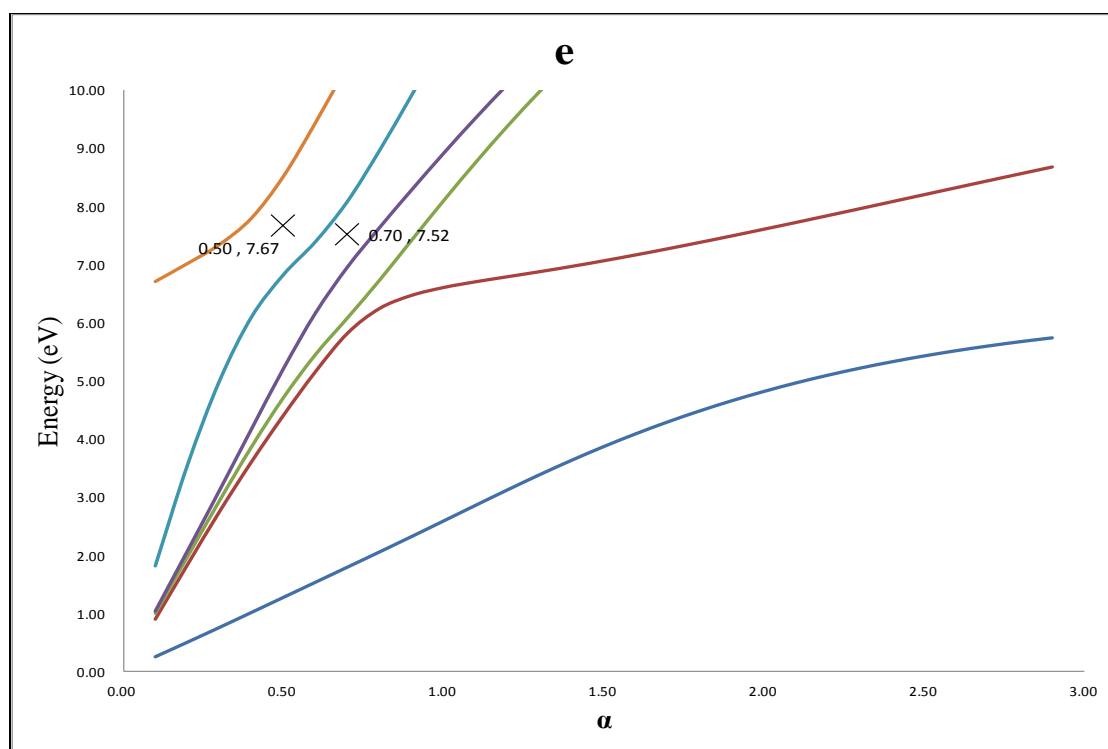


圖 40. CHF<sub>3</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 e 虛軌域

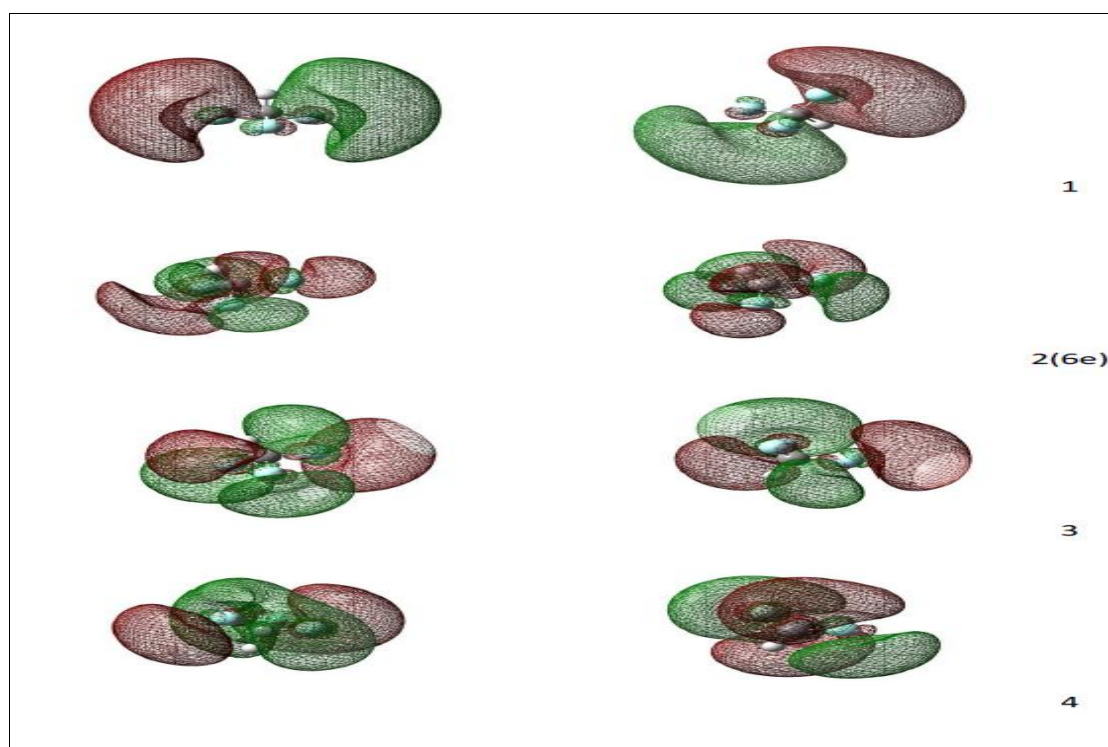


圖 41. CHF<sub>3</sub> 之 a<sub>1</sub> 的未佔據軌域之穩定圖形

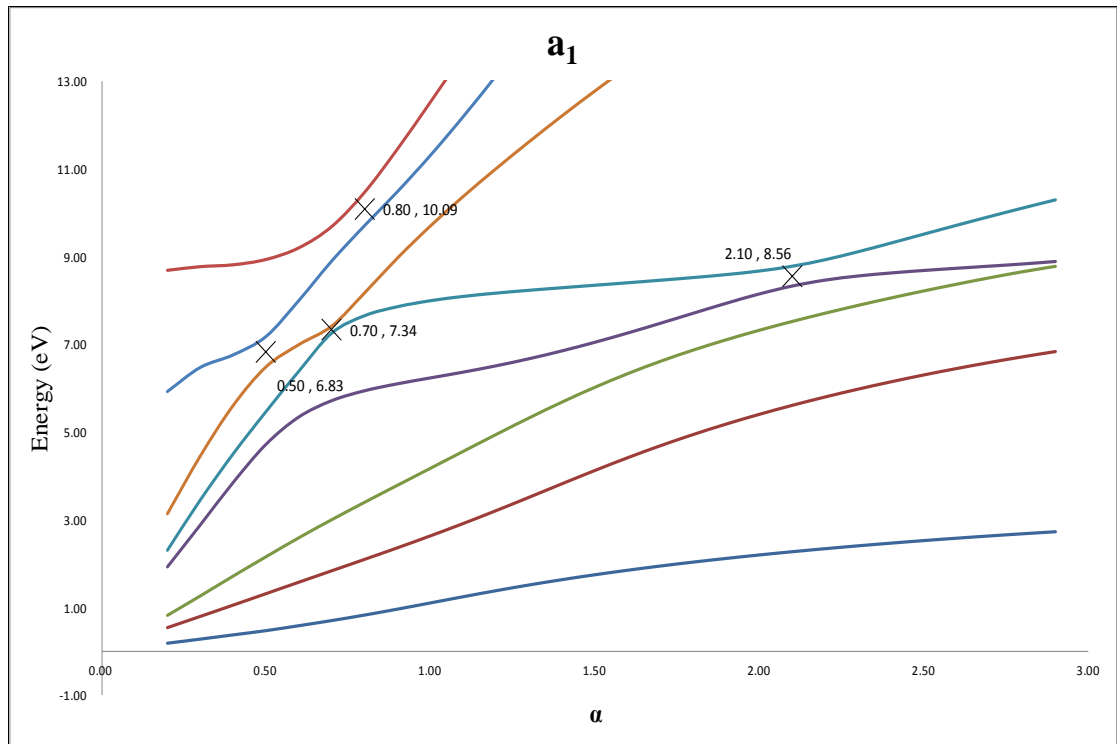


圖 42. CHF<sub>3</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 a<sub>1</sub> 虛軌域

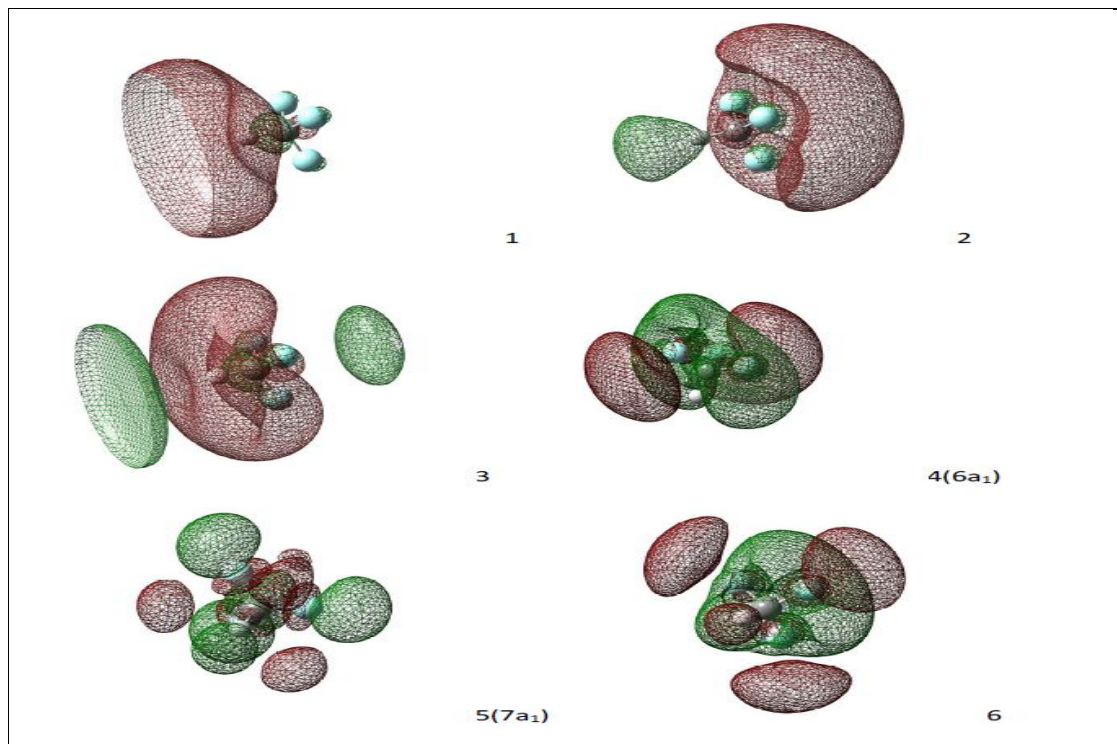




圖 43. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 之 a<sub>1</sub> 的未佔軌域之穩定圖形

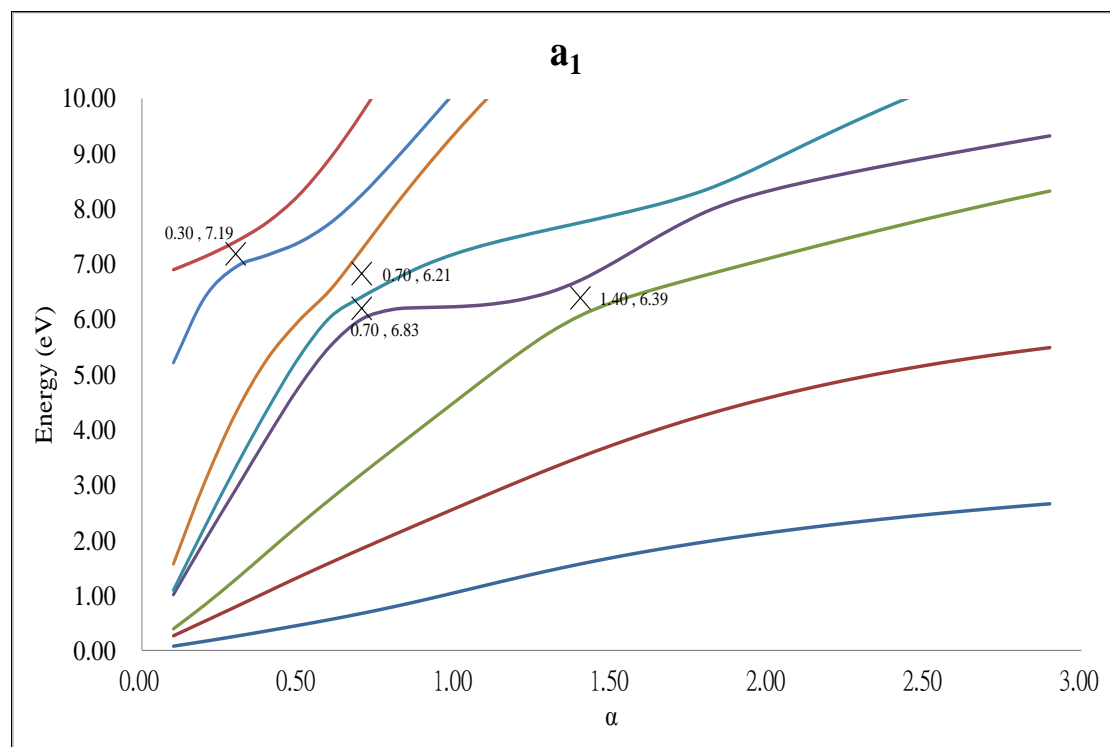


圖 44. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 a<sub>1</sub> 虛軌域

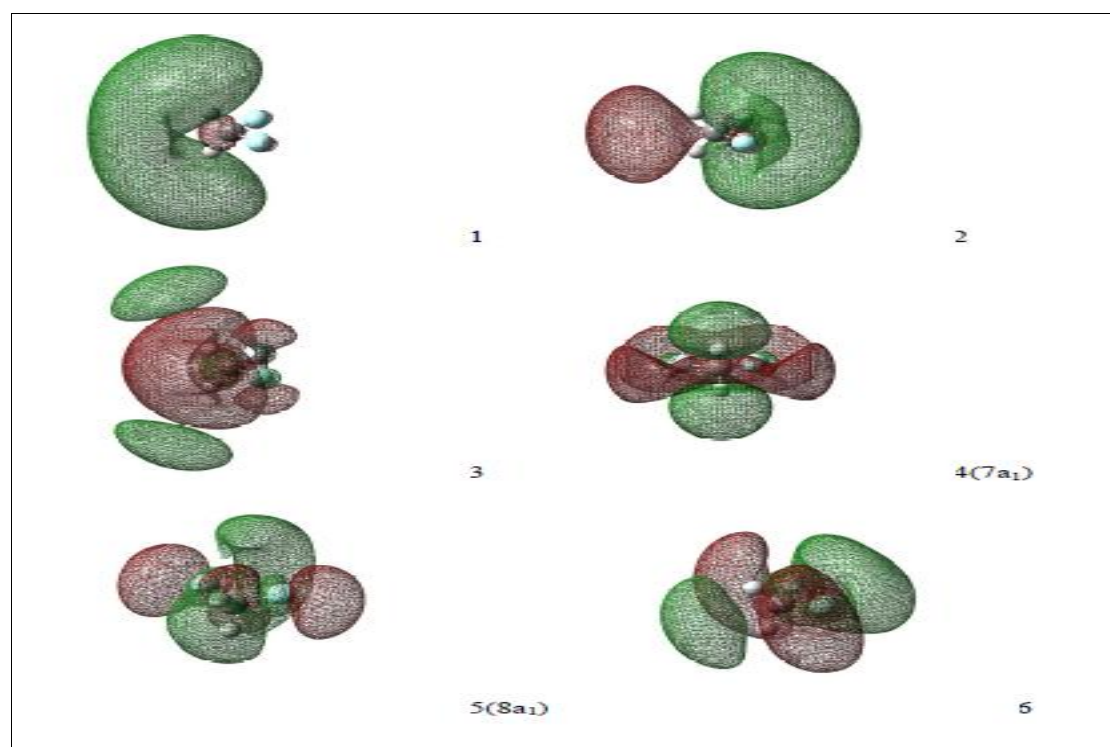


圖 45. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 a<sub>1</sub> 虛軌域

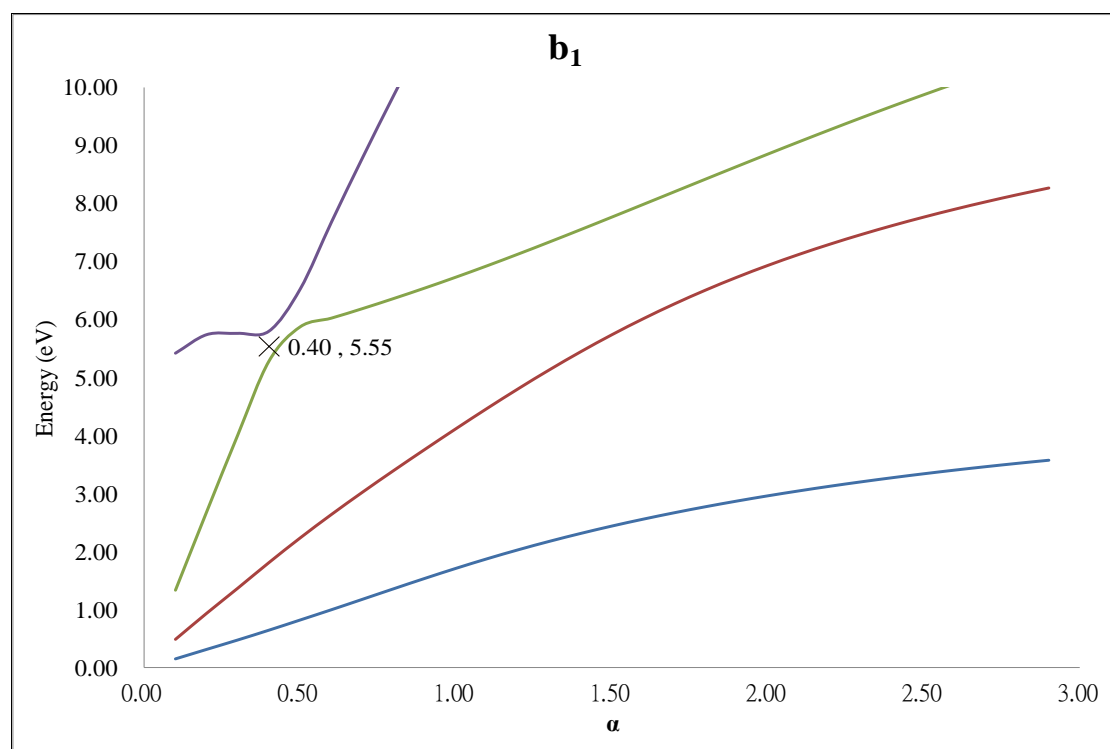


圖 46. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 b<sub>1</sub> 虛軌域

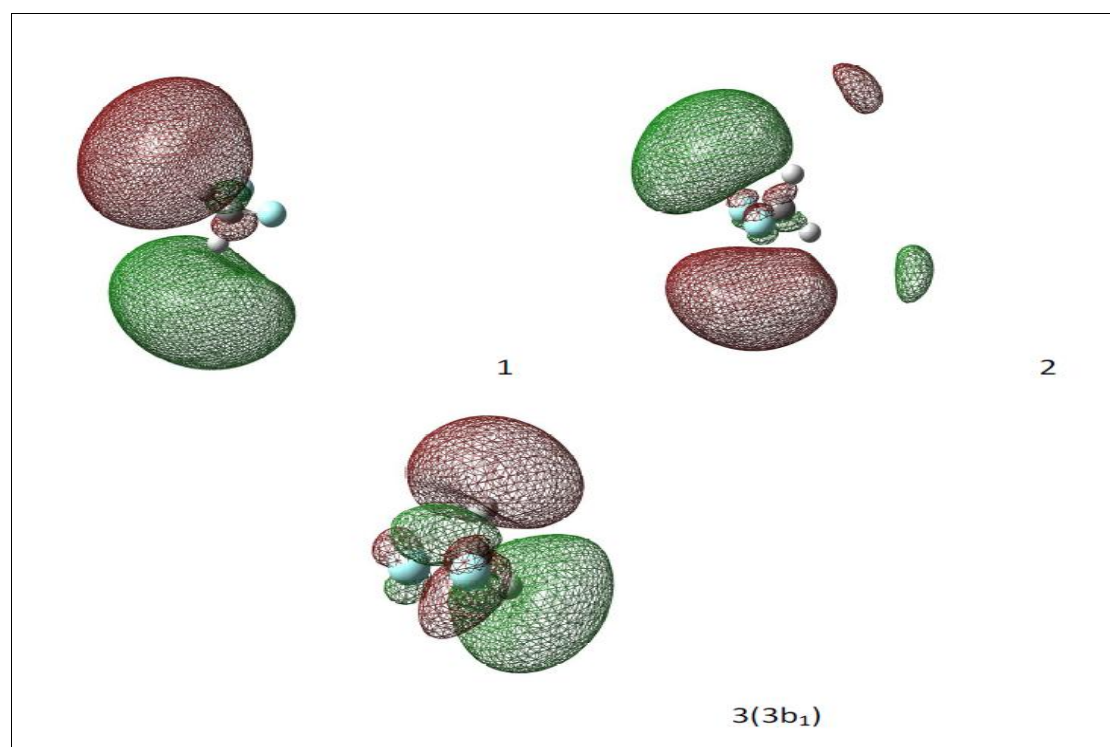


圖 47. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 之 b<sub>2</sub> 的未佔軌域之穩定圖形

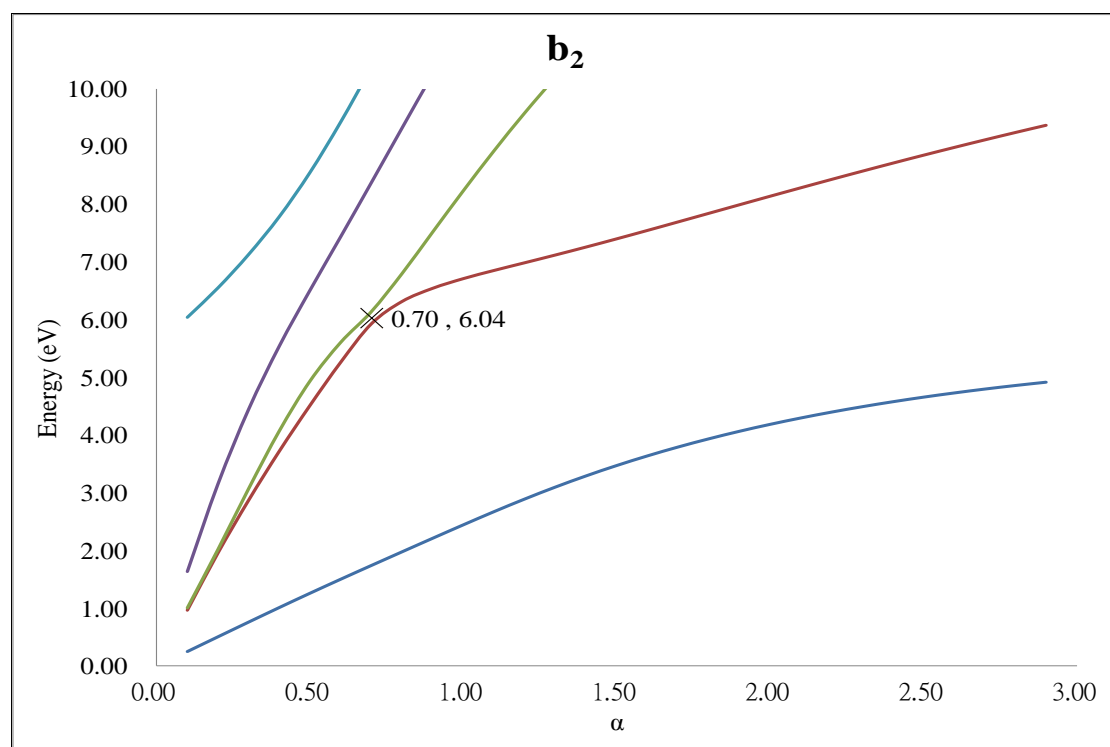


圖 48. CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 分子在  $\alpha = 1.0$  的 b<sub>1</sub> 虛軌域

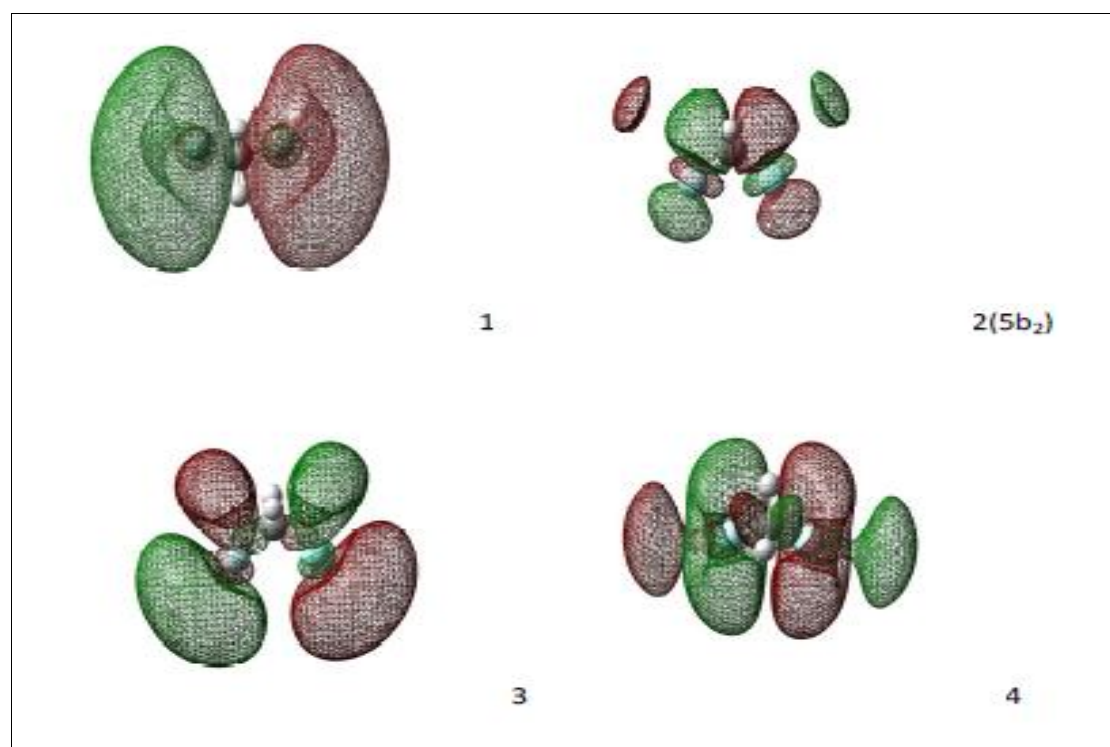


圖 49. CH<sub>3</sub>F 之 e 的未佔軌域之穩定圖形

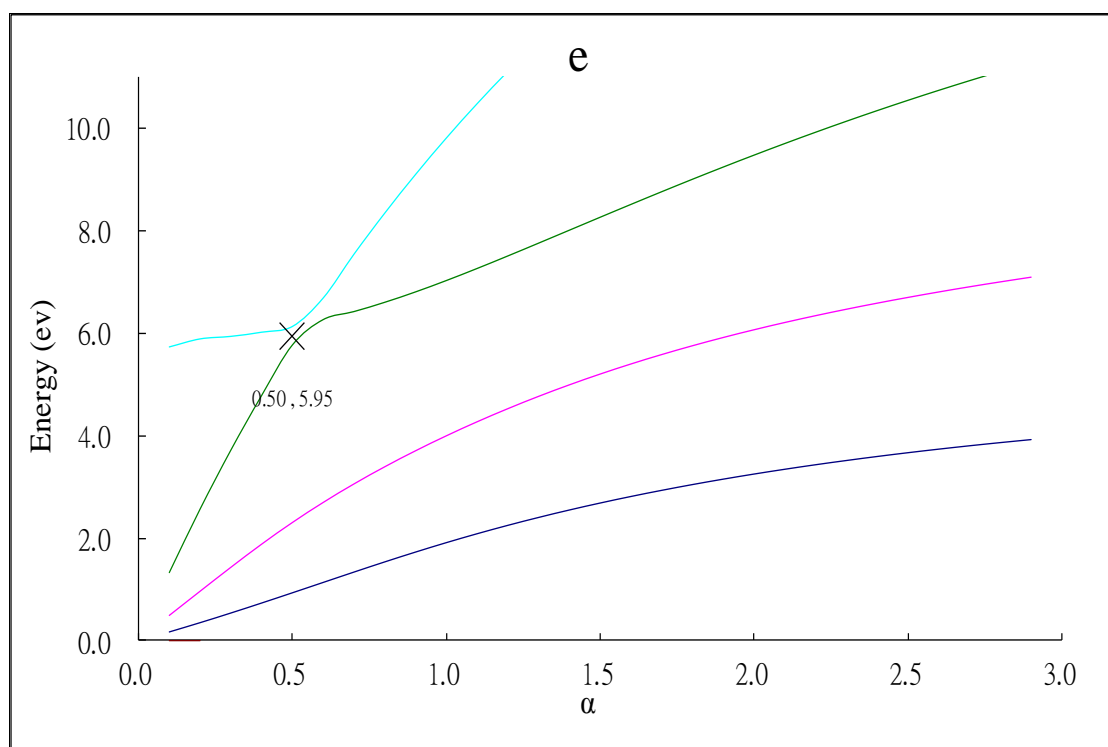


圖 50. CH<sub>3</sub>F 分子在  $\alpha = 1.0$  的 e 虛軌域

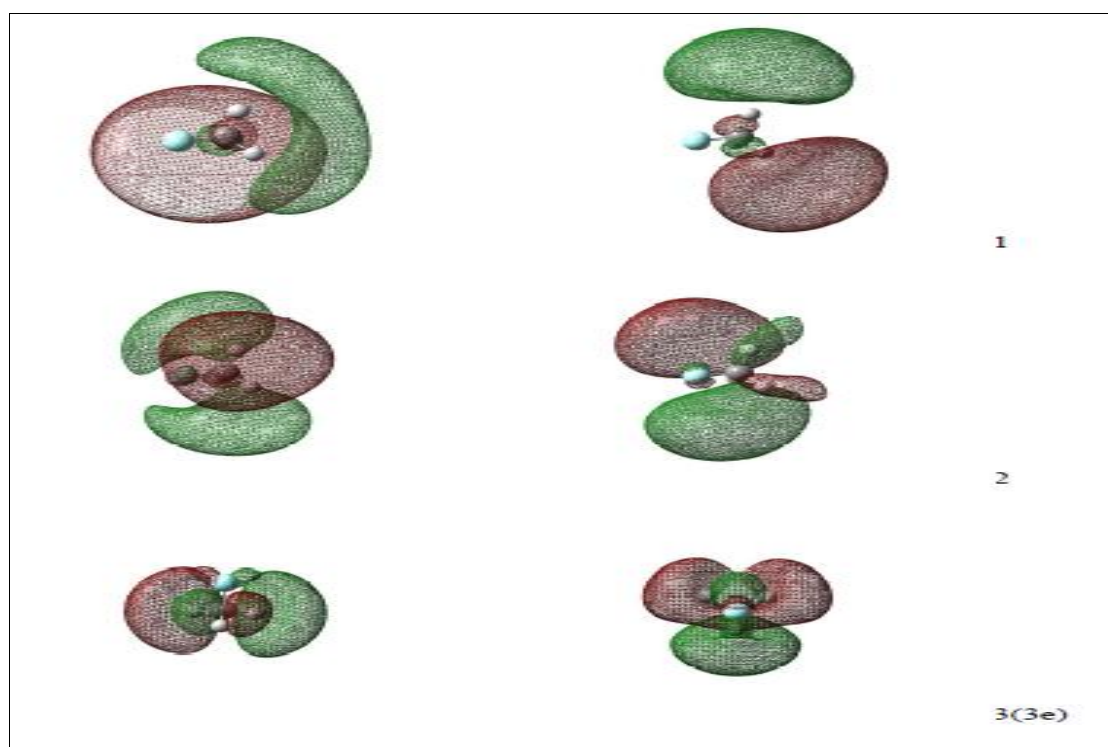


圖 51. CH<sub>3</sub>F 之 a<sub>1</sub> 的未佔軌域之穩定圖形

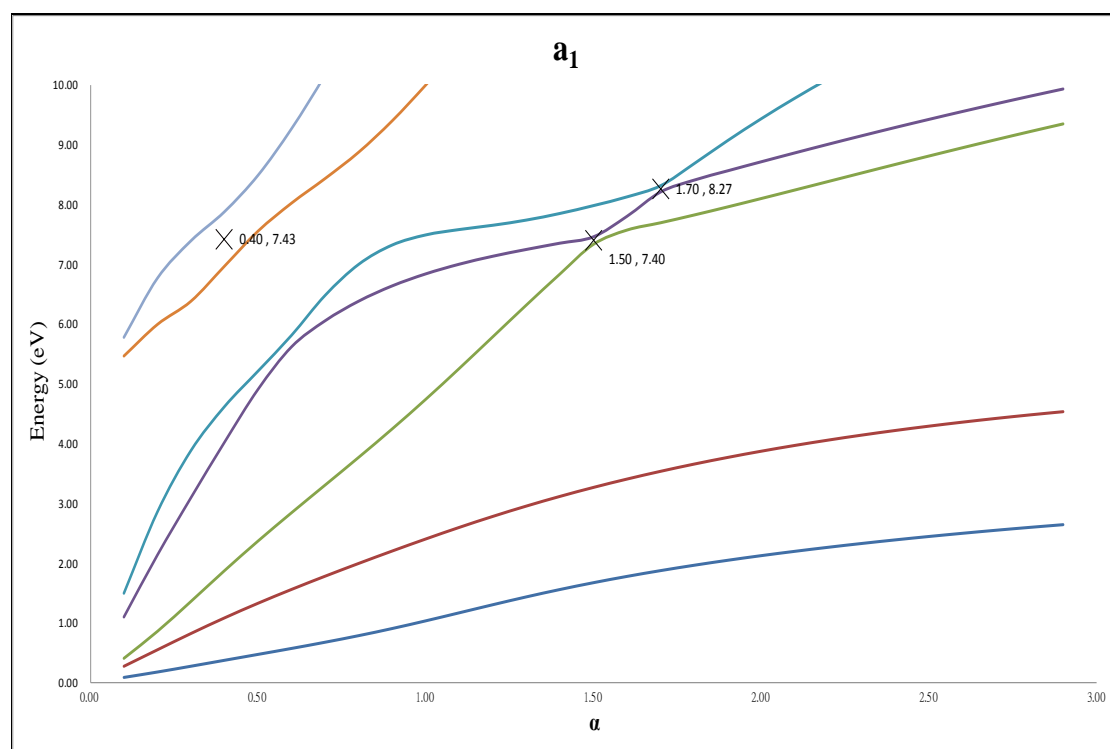
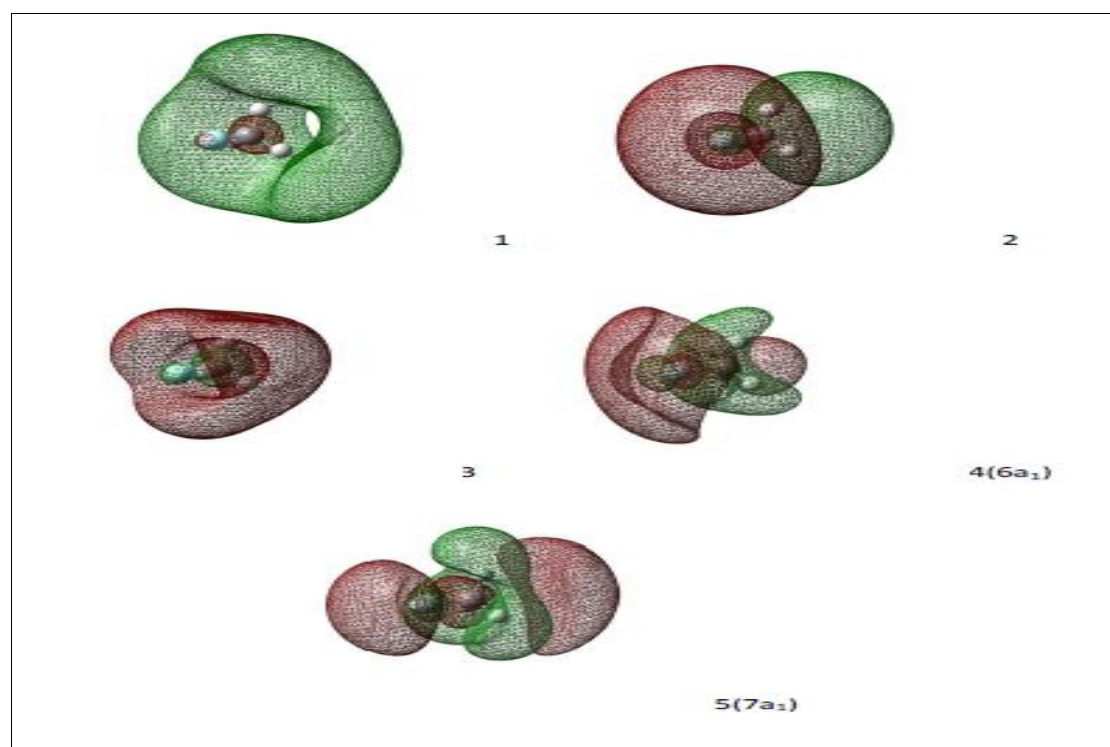


圖 52. CH<sub>3</sub>F 分子在  $\alpha = 1.0$  的 a<sub>1</sub> 虛軌域



## 4-2 討論

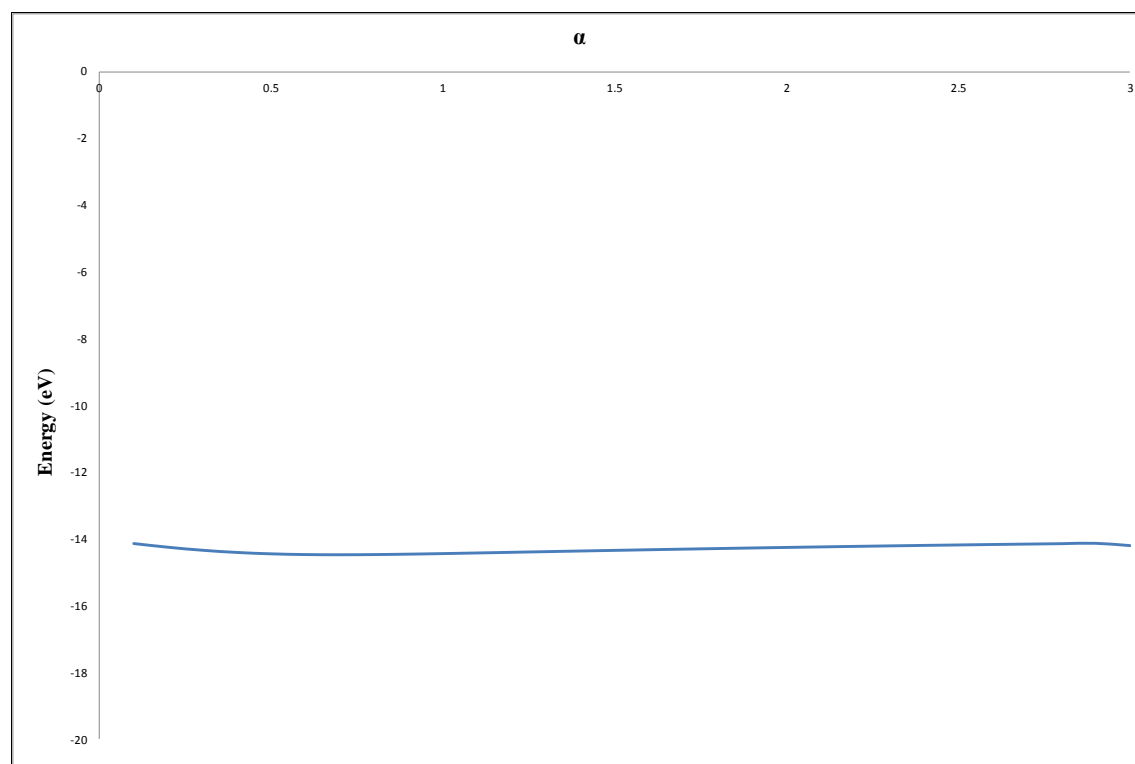
### 4-2-1 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之游離能

對於 IPs 的計算是直接使用 AC-DFT KT，而不需要使用穩定法

以  $\text{C}_2\text{F}_6$  為例，LC- $\omega$ PBE/6-311+G(d)簡單說明，如圖 53 所示。束縛

態即 OMO，能量並不因  $\alpha$  值的增加而改變，呈現一個穩定值。

$\text{C}_2\text{F}_6$  第一游離能呈穩定值



### 4-2-2 $\text{CF}_4$ 和 $\text{C}_2\text{F}_6$ 之附著能

以 B3LYP/STO-3G 最小基組描述分子軌域，可得知真實的 VMO 數目。本論文對五個分子  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$  探究，點群各分別為  $T_d$ 、 $D_{3d}$ 、 $C_{3v}$ 、 $C_{2v}$  和  $C_{3v}$

首先以  $C_2F_6$  為例，避交點  $x$  為 TAS 發生的能量位置，相當於 AEs。  
 $\alpha_{ac}$  為避交產生的  $\alpha$  參數。將不同避交的 VMO 能量取平均值，為該軌域的能量。在  $\alpha_{ac}(1,2) = 1.5$  時能量為 4.5 eV，所代表的是  $6e_u$  軌域的能量。 $6e_g$  軌域主要是由  $1.3 < \alpha < 2.6$  的第二特徵值解， $0.9 < \alpha < 1.3$  的第三特徵值解， $0.5 < \alpha < 0.7$  的第五特徵值解， $\alpha < 0.5$  的第六特徵值解所組成。在  $\alpha_{ac}(1,2) = 2.6$ 、 $\alpha_{ac}(2,3) = 1.3$ 、 $\alpha_{ac}(4,5) = 0.7$ 、 $\alpha_{ac}(5,6) = 0.5$  時能量分別為 8.97、8.87、9.37、9.15eV，平均後能量為 9.09eV。在  $\alpha = 1.0$  時，圖 34 顯示前四個  $C_2F_6$  的  $e_g$  軌域狀態，第三個特徵值解主要從  $6e_g$  軌域。第一、第二和第四個的虛軌域狀態，類似於前三個  $1e$ -DC 解的狀態。在圖 31 中，第一和第二特徵值解主要是  $a_{1g}$  第一個和第二個的 ODC 解。第三特徵值解為  $\alpha > 0.9$ ，第六特徵值解為  $\alpha < 0.5$ ， $8a_{1g}$  軌域的能量是 7.90、8.05 和 7.95eV，分別在  $\alpha_{ac}(3,4) = 0.9$ ， $\alpha_{ac}(4,5) = 0.7$ ， $\alpha_{ac}(5,6) = 0.5$ 。 $8a_{1g}$  軌域的能量為 7.97eV。在  $\alpha = 1.0$  時，圖 31 顯示前四個的  $a_{1g}$  軌域，第三個軌域狀態是  $8a_{1g}$  軌域，C 原子之間有  $C-F\sigma^*$  的特性。第一、二、四個軌域狀態相似前三個  $1e$ -DC 解。

圖 37，穩定圖形有二個共振態和五個 DC 解。 $7a_{2u}$  軌域由  $0.7 < \alpha < 1.7$  的第三特徵值解和  $8a_{2u}$  軌域由  $0.5 < \alpha < 0.8$  的第五特徵值解，第一特徵值解對應到第一個 ODC 解。 $\alpha > 0.8$  的第五特徵值解

和  $\alpha > 0.5$  的第六特徵值解分別是第三個 ODC 解和第四個 ODC 解，第七特徵值解是第五個 ODC 解。 $7a_{2u}$  的能量為 7.06eV 由  $\alpha_{ac}(2,3)=1.7$  的 7.41eV 和  $\alpha_{ac}(3,4)=0.7$  的 6.71eV 平均而得， $8a_{2u}$  的能量為 7.85eV 由  $\alpha_{ac}(4,5)=0.8$  的 7.84eV 和  $\alpha_{ac}(5,6)=0.5$  的 7.86eV 平均而得。共振能也可由穩定的特徵值得約 7.2 和 7.9eV。

$CF_4$  的  $a_1$  軌域由  $0.5 < \alpha$  的第四特徵值解和  $\alpha < 1.5$  的第二特徵值解組成，第一特徵值解對應到第一個 ODC 解。 $\alpha_{ac}(2,3)=0.8$  時能量為 7.57 eV， $\alpha_{ac}(3,4)=0.5$  時能量為 7.90 eV，能量平均得 7.63 eV，所代表的是  $a_1$  軌域的能量。 $t_2$  軌域由  $\alpha < 1.2$  的第二特徵值， $0.5 < \alpha < 0.7$  的第四特徵值解和  $0.5 < \alpha$  的第五特徵值組成，第一特徵值解對應到第一條 ODC 解。 $\alpha_{ac}(3,4)=0.8$  時能量為 8.25 eV， $\alpha_{ac}(4,5)=0.4$  時能量為 7.63 eV

$CHF_3$  的  $e$  軌域由  $\alpha < 1.0$  的第二特徵值解和  $0.4 < \alpha < 0.5$  的第五特徵值解組成。 $\alpha_{ac}(4,5)=0.7$  時能量為 7.52 eV， $\alpha_{ac}(5,6)=0.5$  時能量為 7.67 eV，能量平均得 7.60 eV，第一特徵值解對應到第一條 ODC 解，第三和第四特徵值解分別是第三條 ODC 解和第四條 ODC 解， $\alpha < 0.9$  第二特徵值解是第二條 ODC 解。圖 47 第一和第二特徵值解主要是  $a_1$  第一個和第二個的 ODC 解。 $6a_1$  軌域主要由  $0.9 < \alpha < 1.9$  的第五特徵值解， $0.5 < \alpha < 0.7$  的第六特徵值解， $\alpha < 0.5$  的第七特



徵值解組成， $\alpha_{ac}(4,5) = 2.1$  時能量為 8.56 eV， $\alpha_{ac}(5,6) = 0.7$  時能量為 7.34 eV， $\alpha_{ac}(6,7) = 0.5$  時能量為 6.83 eV， $6a_1$  能量平均得 7.57 eV， $\alpha_{ac}(7,8) = 0.8$  時能量為 10.09 eV，為  $7a_1$  的能量，第一、第二、第三特徵值解對應到第一、第二、第三條 ODC 解。

$\text{CH}_2\text{F}_2$  的  $7a_1$  軌域由  $0.8 < \alpha < 1.3$  的第四特徵值解和  $0.4 < \alpha < 0.5$  的第五特徵值解組成， $\alpha_{ac}(4,5) = 2.1$  時能量為 8.56 eV， $\alpha_{ac}(5,6) = 0.7$  時能量為 7.67 eV， $\alpha_{ac}(6,7) = 0.5$  時能量為 6.83 eV，能量平均得 7.57 eV，第一、第二、第三特徵值解對應到第一、二、三條 ODC 解。 $8a_1$  軌域由  $\alpha < 0.5$  的第八特徵值解組成， $\alpha_{ac}(7,8) = 0.8$  時能量為 10.09 eV。 $0.4 < \alpha < 1.9$  的第四特徵值解， $\alpha < 1.0$  的第三特徵值解組成  $b_1$  軌域， $\alpha_{ac}(3,4) = 0.4$  時能量為 5.55 eV，即  $b_1$  軌域能量。 $7a_1$  能量平均得 7.57 eV， $\alpha_{ac}(7,8) = 0.8$  時能量為 10.09 eV，為  $8a_1$  的能量，第一、第二、第三特徵值解對應到第一、第二、第三條 ODC 解。

$\text{CH}_3\text{F}$  的  $6a_1$  軌域由  $\alpha < 1.5$  的第三特徵值解和  $0.8 < \alpha < 1.5$  的第四特徵值解組成， $\alpha_{ac}(3,4) = 1.5$  時能量為 7.40 eV，第一、第二特徵值解對應到第一、第二條 ODC 解。 $\alpha_{ac}(5,6) = 1.7$  時能量為 8.27 eV， $\alpha_{ac}(6,7) = 0.4$  時能量為 7.43 eV， $7a_1$  能量平均得 7.85 eV。 $0.9 < \alpha$  的第四特徵值解， $\alpha < 0.8$  的第三特徵值解組成  $3e$  軌域， $\alpha_{ac}(3,4) = 0.5$  時能量為 5.95 eV，為  $3e$  軌域的能量，第一、第二特徵值解對應到第一、

第二條 ODC 解。

## 第五章結論

論文中採取 S-KT 方法研究  $\text{CF}_4$  和  $\text{C}_2\text{F}_6$  分子。分析  $\sigma^*$  和  $\pi^*$  的未佔有軌域以及  $\sigma$  和  $\pi$  軌域。結果顯示使用 S-KT 相較傳統 KT 對於暫陰離子態可以得到較好的能量計算結果。S-KT 的優勢是可利用穩定法在虛軌域中分辨 ODC 與 TAS 解。相信使用 S-KT 在計算氟化碳暫陰離子態能有相當的幫助。

## 第六章參考文獻

- (1) (a) Slinn, D. S. L.; Green, S. W. In *Preparation, Properties and Industrial Application of Organofluorine Compounds*; Banks, R. E., Ed; Ellis Harwood: Chichester, U.K., 1982; p45. (b) Banks, R. E.; Sharp, D. W. A.; Tatlow, J. C., Eds. *Fluorine: The First 100 Years*; Elsevier:New York, 1986 (c) Green, S. W.; Slinn, D. S. L.; Simpson. R. N. F.;Woytek, A. J. In*Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*; Banks, R. E., Smart, B. E., Tatlow, J. C, Eds.; Plenum: New York, 1994; p89. (d) Kajdas, C. Industrial Lubricants. In *Chemistry and Technology of Lubricants*; Mortier, R. M., Orszulik, S. T., Eds.; VCH Pubilshers: New York, 1992 (e) Ogino, K.; Abe, M. *Mixed Surfactant Systems*; M. Dekker, Inc.: New York, 1993. (f) Horvath, I. T.; Rabai, J. *Science***1994**, 266, 72 (g) Horvath, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 641. (h) Sandford, G. *Tetrahedron***2003**, 59, 437. (i) Hatano, Y. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.***2002**, 43, 231. (j) Eastoe, J.; Bayazit, Z.; Martel, S.; Steytler, D. C.;Heenan, R. K. *Langmuir***1996**, 12, 1423. (k) Riess, J. G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2797
- (2) Sanche, L.; Schulz, G. J. *Phys. Rev. A* **1972**, 5, 1672
- (3) Jordan, K. D.;Burrow, P. D. *Chem Rev.* **1987**, 87, 557
- (4) Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P.; Jordan. K. D.; Choi, Y.; Robin, M. B. *Can. J. Chem.***1988**, 66, 2104
- (5) Sanabia, J. E.; Cooper, G. D.; Tossell, J. A.; Moore, J. H. *J. Chem. Phys.***1998**, 108, 389.
- (6) Koopmans, T. *Physica***1934**, 1, 104.
- (7) Falcetta, M. F.; Choi, Y.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9605.

- (8) Falcetta, M. F; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5666.
- (9) (a) Falcetta, M. F; Jordan, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2903.  
 (b) Falcetta, M. F; Jordan, K. D. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 588.
- (10) Falcetta, M. F; Choi, Y.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9605.
- (11) Burrow, P. D.; Howard, A. E.; Johnston, A. R.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7570.
- (12) (a) Juang, C.-Y.; Chao, J. S.-Y. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13506. (b) Chen, C.-S.; Feng, T.-H.; Chao, J. S.-Y. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8629. (c) Wei, Y.-H.; Cheng, H.-Y. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3560.
- (13) (a) Hazi, A. U.; Taylor, H. S. *Phys. Rev. A* **1970**, 1, 1109.  
 (b) Taylor, H. S. *Adv. Chem. Phys.* **1970**, 18, 91. (c) Fels, M. F.; Hazi, A. U. *Phys. Rev. A* **1972**, 5, 1236. (d) Taylor, H. S.; Hazi, A. U. *Phys. Rev. A* **1976**, 14, 2071.
- (14) (a) Hajgat6, B. ; Deleuze, M. S. ; Tozer, D. J. ; Proft, F. D. *J. chem. Phys.* **2008**, 129, 084308. (b) Teale, A. M. ; Proft, F. D. ; Tozer, D. J. *J. chem. Phys.* **2008**, 129, 044110. (c) Sablon, N. ; Proft, F. D. ; Geerlings, P. ; Tozer, D. J. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5880.
- (15) (a) Leininger, T. ; Stoll, H. ; Werner, H. J. ; Savin, A. ; *Chem Phys. Lett.* **1997**, 275, 151. (b) Iikura, H. ; Tsuneda, T. ; Yanai, T. ; Hirao K. J. *Chem. Phys.* **2001**, 115, 3540. (c) Yanki, T. ; Tew, D. P. ; Handy, N. C. *Chem Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- (16)(56) Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B 864.

- (17) Chai, J.-D.; Gordon, H.; M. *Phys. Chem. Chem. Phys.***2008**, 10, 6615.
- (18) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.***2004**, 393, 51
- (19) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.***2007**, 126, 154109.
- (20)Modelli, A.; Scagnolari, F.; Distefano, G.; Jones, D.; Guerra, M. *J. Chem. Phys.***1992**, 96,2061.
- (21) Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P.; Jordan, K. D.; Choi, Y.; Robin, M. B. *Can. J. Chem.***1988**, 66, 2104.
- (23) (a) Dunning, T. H. Jr. *J. Chem. Phys.***1989**, 90, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H. Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.***1992**, 96, 6769.
- (24) (a) Grimme, S. *J. Chem. Phys.***2006**, 124, 034108. (b) Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.***2006**, 8, 4398. (c) Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3397.
- (25) (a) Cheng, H.-Y.; Shih, C.-C. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 1548. (b) Cheng, H.-Y.; Shih, C.-C.; Chang, J.-T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 9551. (c) Cheng, H.-Y.; Chang, J.-T.; Shih, C.-C. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 113, 2920. (d) Cheng, H.-Y.; Chen, C.-W.; Chang, J.-T.; Shih, C.-C. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 84.
- (26)H. Nishimura; Winifred M. Huo; M. A. Ali; Yong-Ki Kim. *J. Phys. Chem. A***1999**, 110, 3811.
- (27) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.;

Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.;  
Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin,  
K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.;  
Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.;  
Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.;  
Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.;  
Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.;  
Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich,  
S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.;  
Fox, D. J. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT,  
2009.

## 附錄

### Article

#### Characterization of the Temporary Anion States on Perfluoroalkanes via Stabilized Koopmans' Theorem in Long-Range Corrected Density Functional Theory

Hsiu-Yao Cheng\*, Chi-Wei Chen, and Chia-Hau Huang

Department of Chemistry, Tunghai University, Taichung 40704, Taiwan

*J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116* (12), pp 3224–3236

DOI: 10.1021/jp211634w

Publication Date (Web): February 29, 2012

Copyright © 2012 American Chemical Society

\*Tel: 011-886-4-23590248-102. Fax: 011-886-4-23590426.

E-mail: [hycheng@thu.edu.tw](mailto:hycheng@thu.edu.tw).

 Section: [Physical Organic Chemistry](#)

### Abstract



The stabilized Koopmans' theorem (SKT) in long-range corrected density functional theory is used to characterize the temporary anion states of perfluoro-*n*-alkanes (*n*-PFAs) from C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub>, and perfluorocycloalkanes (*c*-PFAs) from C<sub>3</sub> to C<sub>4</sub>. In this approach, stabilization is accomplished by



varying the exponents of appropriate diffuse functions. The energies of temporary anion states are then identified by investigating the relationship between the resultant eigenvalues and scale parameter. The characteristics of resonance orbitals are also examined. For the lowest unfilled orbitals of perfluoroalkanes, results indicate that they are mainly from the  $\pi$ -bonding interactions between all neighboring C atoms. In addition, their energies decrease as the sizes of the perfluoroalkanes increase. Moreover, the energies of the *c*-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>/*c*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> are lower than those of the corresponding *n*-C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>/*n*-C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>. When compared with experimental data, our SKT calculations can yield conformable results. Thus, this SKT approach can provide more information on the resonance states of perfluoroalkanes.