

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

漸近修正密度泛函理論之應用穩定法於暫陰離子態 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 100-2113-M-029-004-
執行期間：100年08月01日至101年07月31日
執行單位：東海大學化學系

計畫主持人：鄭秀瑤

計畫參與人員：碩士級-專任助理人員：陳啟維
碩士班研究生-兼任助理人員：黃家豪

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 101 年 07 月 27 日

中文摘要：本計畫利用密度泛函理論研究多原子分子暫陰離子態。我們採用穩定庫氏法搭配遠程修正泛函計算暫陰離子態能量。穩定乃藉由改變尺度因子例如適當擴散函數指數達成。暫陰離子態能量則經由探討特徵值和尺度參數之間的關係來鑑定。

中文關鍵詞：密度泛函理論，遠程修正泛函，穩定庫氏定理，暫陰離子態

英文摘要：Density functional theory is used to investigate the temporary anion states of polyatomic molecules. The stabilized Koopmans' theorem using long-range corrected functional is adopted for the energies of temporary anion states. Stabilization is accomplished by varying the scaling factor such as exponents of appropriate diffuse functions. The energies of temporary anion states are identified by investigating the relationship between the resultant eigenvalues and scale parameter.

英文關鍵詞：density functional theory, long-range correction functional, stabilized Koopmans' theorem, temporary anion state

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

漸近修正密度泛函理論之應用穩定法於暫陰離子態

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 100-2113-M-029 -004 -

執行期間：100/08/01 ~ 101/07/31

執行機構及系所：東海大學化學系

計畫主持人：鄭秀瑤

計畫參與人員：陳啟維, 黃家豪

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：精簡報告

中 華 民 國 101 年 7 月 日

摘要: 本計畫利用密度泛函理論研究多原子分子暫陰離子態。我們採用穩定庫氏法搭配遠程修正泛函計算暫陰離子態能量。穩定乃藉由改變尺度因子例如適當擴散函數指數達成。暫陰離子態能量則經由探討特徵值和尺度參數之間的關係來鑑定。

關鍵詞: 密度泛函理論, 遠程修正泛函, 穩定庫氏定理, 暫陰離子態

Abstract: Density functional theory is used to investigate the temporary anion states of polyatomic molecules. The stabilized Koopmans' theorem using long-range corrected functional is adopted for the energies of temporary anion states. Stabilization is accomplished by varying the scaling factor such as exponents of appropriate diffuse functions. The energies of temporary anion states are identified by investigating the relationship between the resultant eigenvalues and scale parameter.

Keywords: density functional theory, long-range correction functional, stabilized Koopmans' theorem, temporary anion state

1. 前言

暫陰離子態 (temporary anion state, TAS) 也可稱為共振態 (resonance state) 或亞穩態 (metastable state)。實驗上暫陰離子態能

藉由電子穿隧光譜儀 (electron transmission spectroscopy, ETS) 所測。ETS 測量垂直電子附著能 (attachment energy, AE), 亦即電子暫時附著於未佔有軌域能量, 或共振能 (resonance energy)。而共振寬度 (width) 與 lifetime 相關。理論上常使用庫氏理論 (Koopmans' theorem, KT) 計算 AE。但 KT 忽略電子弛豫和相關效應, 對於暫陰離子態的描述往往是失敗的。暫陰離子態為一種埋在電子-中性系統中的連續 (continuum) 態。當使用變分原理有限基組的計算下, 暫陰離子態有可能會變分崩解為中性基態系統解加一個自由電子連續解, 亦即正交離散連續 (orthogonalized discretized continuum, ODC) 偽解。因此, 變分原理的計算不能確保虛軌域 (virtual orbital) 是具有意義的。由 Taylor 和 Hazi 所提之穩定法 (stabilization method) 能夠從虛軌域解中分辨出暫陰離子態 ODC 解。而當使用密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 時, 大部分密度泛函對之 Kohn-Sham 軌域物理意義是不明確的, 且多數密度泛函理論位能無法產生適當的漸近行為。使用定域, 半定域, 或者 hybrid 密度泛函方法搭配 KT 所得 AE 往往會有幾電子伏特的誤差。因此需要搭配使用具有漸近修正 (asymptotic correction, AC) 位能之 DFT (例如遠程修正 (long-range corrected, LRC) 密度泛函) 加以修正漸近位能。

本計劃採用穩定庫氏為本近似法探究 (I) Uracil 及(II) Perfluoroalkanes 之暫陰離子態。並比較計算結果及實驗結果。(1) Uracil: Sanche 等學者證實低能量電子誘導 DNA 單股、雙股螺旋的斷裂，藉由鹼基暫陰離子態的形成而迅速地衰敗。這項研究已經啟發許多實驗與理論對於 DNA 和 RNA 鹼基研究。但是這些研究並未對鹼基的 π^*/σ^* 軌域特性與穩定性做出系統性地評估，且其生命期亦不確定。為了解生物分子的電子交互作用，我們選取 RNA 鹼基之 Uracil 分子進行研究。應用穩定庫氏理論 (stabilized Koopmans' theorem, SKT) 方法研究其暫陰離子態的能量與生命期。並將計算結果比較實驗值與傳統散射計算結果。(2) Perfluoroalkanes (PFAs): PFAs 被廣泛應用在表面活性劑、超臨界萃取、電漿蝕刻上。這些分子亦應用於材料、生物技術、有機合成、氟雙相化學上。由於氟原子半徑小且電陰性高。而具高極性的碳-氟鍵經常導致 PFAs 有異常的特性。這些化合物具高穩定性、長的生命期等特性造成該分子成為溫室氣體。為了瞭解 PFAs 之 C-F 鍵結、反應性、化學特性，決定電子附著能是重要的。先前的解離電子附著、散射截面、和理論之研究已證實 PFAs 能鍵結低能電子。故將應用 SKT 方法研究其暫陰離子態的特性。最後將結果比較實驗值，對於相關特性做出探討。

II. 計算方法

KT近式下AE可表為 $AE^{KT} \approx \varepsilon_{VMO}$ ，其中 ε_{VMO} 為虛分子軌道(virtual molecular orbital, VMO)能量。為由虛ODC解區分出TAS解，故使用穩定法。穩定圖乃由繪製計算出的能量 (ε_{VMO}) 相對尺度因子(α) 而得。當TAS和ODC解之間發生避交 (avoided crossing) 時，TAS能量值為避交最接近點 (α_{ac}) 兩個特徵值的平均值。在本研究中，我們採用SKT法之LRC 泛函研究TAS。對於LRC泛函，我們使用 ω B97XD，CAM-B3LYP方法，LC- ω PB functional。所有計算均使用Gaussian 09 軟體執行。分子的幾何優選以 B3LYP/6-31+G(d) 法進行。採用基組為 6-311+G(d)、aug-cc-pvdz 及 aug-cc-pvtz 等再外加適當的擴散函數。

III. 結果與討論

1. Uracil

為了分辨 Uracil 分子系統的 ODC 解，藉由在分子無位能使用有限基組 (basis set) 下求解單電子 Schrodinger 方程式，得自由電子的離散連續 (1e-DC) 解。其能量隨 α 改變，如圖(a)。

以 $a''(\pi^*)$ 虛軌域為例，由穩定圖形(a)可以清楚得知穩定特徵值對應暫陰離特徵態解。而 VMO 能量隨 α 改變者為 ODC 解。

結果顯示 a'' 虛軌域 n=1、2、3 對應 π^* 暫陰離子態，n=4、5、6、7 為自由電子的狀態。相同的分析技巧也對於 a' 虛軌域做出分析，對應 σ^* 暫陰離子態。

本研究亦根據 SKT 結合 generalized Pad approximants 法計算共振能和寬度，將 π^* 和 σ^* 軌域能量結果與其他傳統理論方法、實驗值的比較。並解釋 Uracil 的 ETS 光譜特徵及探討其 lifetime。例如當電子附著能大於 3eV 主要是涉及 Uracil 鹼基的 $2\sigma^*$ 、 $3\sigma^*$ 和 $3\pi^*$ 暫陰離子之形成。

2. Perfluoroalkanes

以 C_2F_6 的 e_g 軌域為例，SKT-LRCDFT 計算方法下之軌域的穩定圖形 (圖(b))。穩定的特徵值對應暫陰離子態解；而能量隨 α 增加為 ODC 解。

使用 SKT 方法計算 C_2F_6 、 C_3F_8 、n- C_4F_{10} 、n- C_5F_{12} 、c- C_3F_6 和 c- C_4F_8 的 TAS，藉由上述分析虛軌域之技巧，將計算結果和 ETS 光譜比較，並解釋光譜的特徵及呈現上述分子 π^*/σ^* 軌域特性。由於我們計算結果相當接近 ETS 實驗值。證明使用 SKT-LRCDFT 法能超越傳統理論對於暫陰離子態的能量預測。

參考文獻:

(1) Sanche, L.; Schulz, G. *J. Phys. Rev. A* **1972**, *5*, 1672.

(2) Jordan, K. D.; Burrow, P. D. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 557.

(3) Koopmans, T. *Physica* **1934**, *1*, 104.

(4) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.

(5) Simons, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6401.

(6) (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.

(7) (a) Falcetta, M. F.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5666. (b) Falcetta, M. F.; Jordan, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2903. (c) Falcetta, M. F.; Jordan, K. D. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 588. (d) Falcetta, M. F.; Choi, Y.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9605.

(8) (a) Jordan, K. D. *Chem. Phys.* **1975**, *9*, 199. (b) Chao, J. S.-Y.; Falcetta, M. F.; Jordan, K. D. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1125. (c) Yu, L.; Chao, J. S.-Y. *J. Chin. Chem. Soc.* **1993**, *40*, 12.

(9) (a) Chao, J. S.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 169. (b) Chao, J. S.-Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4016. (c) Juang, C.-Y.; Chao, J. S.-Y. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13506. (d) Chen, C.-S.; Feng, T.-H.; Chao, J. S.-Y. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8629. (e) Wei, Y.-H.; Cheng, H.-Y. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3560.

(10) (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. (e) Cheng, H.-Y.; Chen, C.-W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10113.

(11) Burrow, P. D.; Howard, A. E.; Johnston, A. R.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7570.

(12) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615.

(13) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 154109.

(14) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.

(15) (a) Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 3540. (b) Tsuneda, T.; Song, J.-W.; Suzuki, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2010**, 174101.

(16) Tozer, D. J.; De Proft, F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8923.

(17) Burrow, P. D.; Gallup, G. A.; Scheer, A. M.; Denifl, S.; Patsinska, S.; Maerk, T. D.; Scheier, P. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124310.

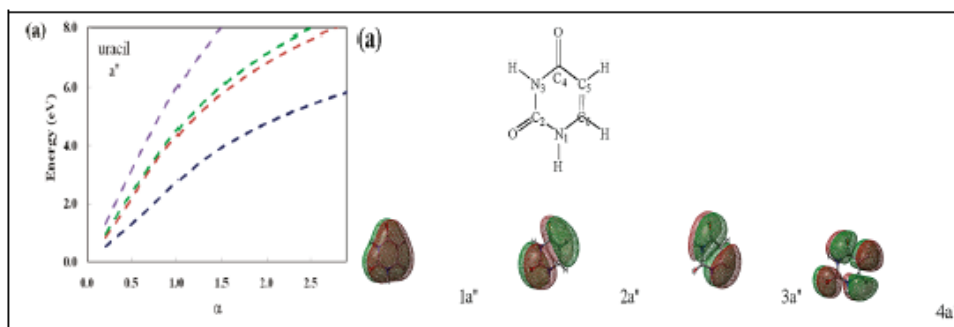
(18) Scheer, A. M.; Aflatooni, K.; Gallup, G. A.; Burrow, P. D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 068102-1.

(19) Burrow, P. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 087105.

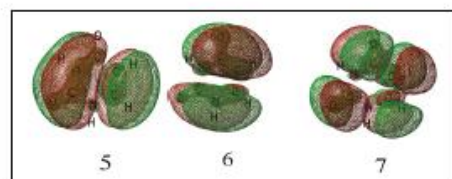
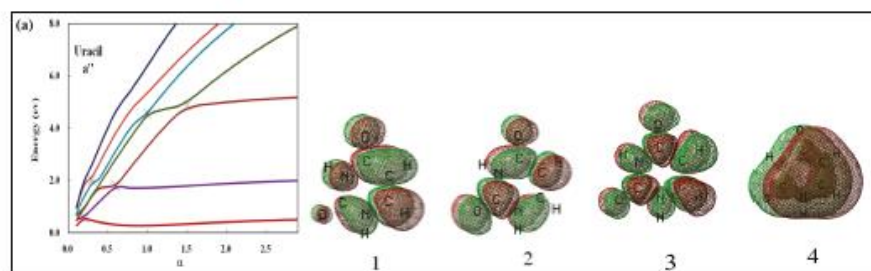
(20) Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P.; Jordan, K. D.; Choi, Y.; Robin, M. B. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2104.

(21) Christophorou, L. G.; Olthoff, J. K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 449.

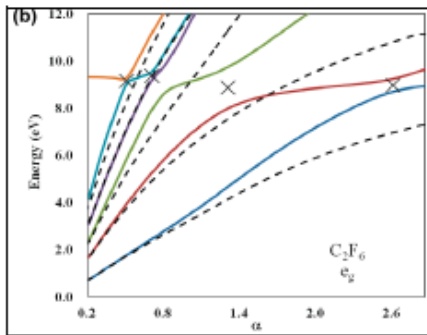
(22) Sanabia, J. E.; Cooper, G. D.; Tossell, J. A.; Moore, J. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 389.



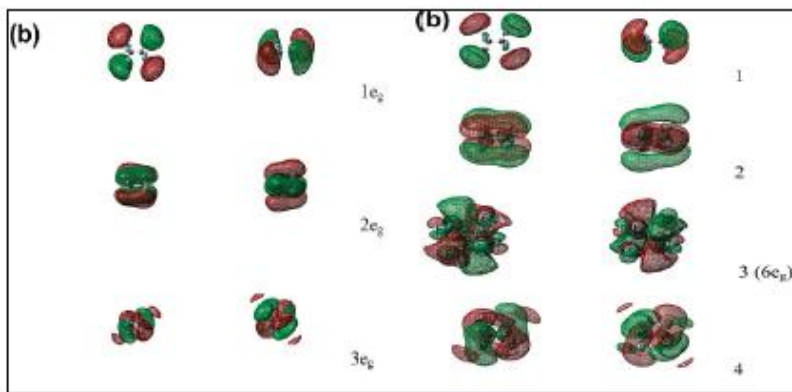
a'' 虛軌域之自由電子解(左圖)。 a'' 虛軌域之自由電子狀態，1、2、3、4 代表能階(右圖)。



a'' 虛軌域，在穩定圖形(a)中之避交點(a_{3c})標示為 X。以 $\alpha=2.0$ 呈現 a'' 軌域特徵狀態。



彩色部分為 e_g 的特徵值解，虛線為該軌域 $1e-DC$ 解，避交點(a_{ac})標示為 X。



e_g 虛軌域之自由電子狀態(左圖(b))。 $n=3$ 為 e_g 軌域狀態(右圖(b))。各別都以 $\alpha=1.0$ 呈現 e_g 軌域特徵狀態。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/07/24

國科會補助計畫	計畫名稱: 漸近修正密度泛函理論之應用穩定法於暫陰離子態
	計畫主持人: 鄭秀瑤
	計畫編號: 100-2113-M-029-004- 學門領域: 理論與計算化學
無研發成果推廣資料	

100 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：鄭秀瑤		計畫編號：100-2113-M-029-004-				計畫名稱：漸近修正密度泛函理論之應用穩定法於暫陰離子態	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	0%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	0%		
		研討會論文	0	0	0%		
		專書	0	0	0%		
	專利	申請中件數	0	0	0%	件	
		已獲得件數	0	0	0%		
	技術移轉	件數	0	0	0%	件	
		權利金	0	0	0%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	0	0%	人次	
		博士生	0	0	0%		
博士後研究員		0	0	0%			
專任助理		1	0	0%			
國外	論文著作	期刊論文	1	0	0%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	0%		
		專書	0	0	0%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>無</p>
----------------------------------------------------------------------------------------	----------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

H.-Y. Cheng*, C.-W. Chen, and C.-H. Huang ' ' ' ' Characterization of the Temporary Anion States on Perfluoroalkanes via Stabilized Koopmans' Theorem in Long-Range Corrected Density Functional Theory' ' ' ' , J. Phys. Chem. A, 116(12) (2012) 3224-3236 (SCI)

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

我們提供之方法能夠計算出多原子分子暫陰離子態能量與生命期，及未佔據軌域的波節特性。研究 uracil 及 Perfluoroalkanes 暫陰離子態成果可以幫助了解電子及分子間交互作用，分子化學性質、分子鍵結特性及解離片段穩定性、電子轉移特性、及相關光譜之解釋（PES、ETS）有所貢獻。