

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

- (一) 以密度泛函數理論探討 VAPO-5 分子篩中鈮物種之結構
- (二) 單轉分子之順反式轉動的分岔分析

PART I : Studies of the Structure of Vanadium Species in
VAPO-5 Molecular Sieves via Density Function
Theory

PART II : Bifurcation Analysis of the Trans Cis Rotation
of Monorotor Molecules

指導教授：鄭秀瑤 博士

研究生：賴啟榮 撰

中華民國九十二年五月

誌 謝

感謝鄭秀瑤老師在研究上悉心的指導，且於日常生活做人做事應有的態度方面也讓我十分受益，在此致上最崇高的敬意。並感謝口試委員劉東昇老師和清華大學張翔老師對論文所提供的建議與指正。

感謝東海化學系的栽培與照顧，也感謝柯安男實驗室的張榮哲與葉玉堂老師實驗室的黃代莉兩人於生活和課業上的幫助，更感謝家人對我繼續深造的支持與鼓勵，讓我得以順利完成學業。

總 目 錄

誌謝	I
第一部份	i
以密度泛函數理論探討 VAPO-5 分子篩中釩物種之結構	
表目錄	1
圖目錄	2
摘要	3
Abstract	4
第一章 緒論	5
第二章 理論及計算	8
2.1節 密度泛函數理論	8
2.2節 使用方法	9
2.3節 基底集合	10
2.4節 簇模型	12
2.5節 計算方式	19
第三章 結果與討論	20
3.1節 第一類簇模型	20
A. 三聚體簇模型	20
B. 四聚體簇模型	22
3.2節 第二類簇模型	28

A. 三聚體簇模型	28
B. 四聚體簇模型	29
3.3節 泊靠模擬	32
第四章 結論	34
參考文獻	35
第二部份	ii
單轉分子之順反式轉動的分岔分析	
表目錄	38
圖目錄	39
摘要	40
Abstract	41
第一章 緒論	42
第二章 理論與計算	44
2.1節 突變理論	44
2.2節 雙障礙位能函數	47
2.3節 三障礙位能函數	49
2.4節 Gibbs-Like 位能函數	50
2.5節 計算方式	50
第三章 結果與討論	51
3.1節 轉動位能	51

3.2節	Gibbs-Like 位能	63
第四章	結論	67
	參考文獻	68
附錄一		69
	Density Functional Theory Calculation and X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Structure of Vanadium-Containing Aluminophosphate VAPO-5	
附錄二		
	Bifurcation Analysis of the Trans Cis Rotation of Monorotor Molecules	

表 目 錄

表(一)	計算之基底集合	11
表(二)	? 燒態 VAPO-5 模型之鍵距及總能	23
表(三)	AlPO ₄ -5 和 VAPO-5 的中心原子和與其相連的氧原子之淨電荷	24
表(四)	還原態 VAPO-5 模型之鍵距和總能	30

圖 目 錄

圖(一)	從 AFI 分子篩骨架中截取簇模型之示意圖	14
圖(二)	氧化態 VAPO-5 之三聚體簇模型 Ia1 和 Ib1	15
圖(三) (a)	氧化態 VAPO-5 之四環簇模型 Ia2	16
	(b) 氧化態 VAPO-5 之四環簇模型 Ib2	16
圖(四)	還原態 VAPO ₄ -5 之三聚體簇模型	17
圖(五)	原始 AlPO ₄ -5 之三聚體簇模型	18
圖(六)	Ia2 簇模型藉由部份幾何優選和完全幾何優選計算後之結構	25
圖(七)	Ib2 簇模型藉由部份幾何優選和完全幾何優選計算後之結構	26
圖(八)	模型 Ib2 經幾何優選後之結構	29
圖(九)	V ⁺⁵ O ₄ 泊靠於 AFI 分子篩十二環中示意圖	32
	(a)模型 Ia1 在十二環中的位置 (b)模型 Ib1 在十二環中的位置	

摘 要

使用密度泛函數 B3LYP 之交換-相關方法，對不同大小的 VAPO-5 簇模型做結構上的理論計算。研究結果中發現，以釩取代 AFI 骨架中磷或鋁的位置，一般是不會發生的。計算所得之結構可和釩 K-邊緣的內置 X 射線吸收光譜相互比較。還原，去水合 VAPO-5 中孤立的釩是以單-氧雙 ($V^{4+}=O$)(O_f)₄ 的形式存在，而？燒，去水合的 VAPO-5 中，則為雙-氧雙鍵 $V^{5+}O_4$ 的形式。

Abstract

Theoretical calculation using density functional B3LYP correlation-exchange is employed to study the structure of different sizes of the VAPO-5 clusters. The results indicate that the substitution of either the phosphorus site or aluminum site of the AFI framework by vanadium is in general not feasible. The isolated vanadium was found to exist as a mono-oxo($V^{4+}=O$)(O_f)₄ species for reduced, dehydrated VAPO-5 and as di-oxo $V^{5+}O_4$ species for calcined, dehydrated VAPO-5.

第一章 緒論

沸石骨架結構主要是以矽、矽和鋁、鋁和磷的四面體 (SiO_4 、 AlO_4 及 PO_4) 在三度空間共用氧原子結合而成，因該結構構成了類似分子大小的孔洞，故沸石又稱分子篩。沸石表面可同時具有布忍斯特 (Brønsted) 酸和路易士 (Lewis) 酸，其強度與量可決定活性及選擇性。經由離子交換過程，可改變沸石酸鹼性，並增加熱穩定性。自 1756 年第一種天然沸石被發現後，迄今兩百多年來已發現的天然沸石和人造沸石有兩百多種。

1980 年代後，人們發現可將其他元素(如：硼、鎳、鈷、鈳等) 嵌入沸石中以改變酸性及電場性質，並產生一些孤立的氧化還原中心，因而使分子篩具有部分催化與選擇性氧化反應的能力。此能力深受骨架結構、酸性和嵌入金屬之氧化態、配位數等因素影響。因此，鑑定和分析嵌入金屬在骨架中的位置及化學狀態是十分重要的研究。

鈳嵌入鋁磷-5 分子篩 (VAPO-5) 是一種對烷類及環烷類的選擇性氧化¹、烯類的環氧化 (epoxidation) 及苯甲基氧化反應² 有很好的活性觸媒。由於這些觸媒性質的能力是來自於嵌入之鈳離子，因此，在氧化還原過程中，鈳離子周圍的局部結構和氧化態是亟需探討的焦點。從電子自旋共振 (electron spin resonance) 及 ^{51}V -NMR 的研究^{1,3-6} 中可發現，在鈳為低濃度時，VAPO-5 中的鈳是以高度分散且固著之單一

的鈦(IV)形式存在，經過 γ 燒後，則被氧化成鈦(V)。對於 VAPO-5 中鈦的嵌入位置及其周圍結構的探索則是意見分云。Jhung 等學者³ 和 Montes 等學者⁴認為鈦(IV)取代 AFI(aluminophosphate-5 framework) 中磷(V)之位置；Rigutto 等學者²則是提出鈦乃取代鋁而非磷的位置之論點；Prakash 等學者⁶則是透過 EPR 及 ESEM(electron spin echo modulation)結果之研討，倡導鈦離子位置較為接近 AFI 骨架中的鋁之觀點；Weckhuysen 等學者⁷根據 ERP 及 DRS(diffuse reflectance spectroscopy)測量值，主張鈦(IV)是處於偽-八面體的配位而非四面體狀態；Lohse 等學者⁸由 IR 實驗結果中指出 VO^{2+} 藉由氫氧基(-OH)之縮合鍵結於 AFI 骨架之內部表面，此外，將溫度降至液態氮凝固點，EPR 仍未能觀測到鈦(IV)之特徵訊號，因此也主張鈦(IV)並不會佔用 AFI 骨架中之四面體位置，紫外-可見光光譜的研究也可加以證實之^{5,7}。因為 EPR 對順磁性 d^1 的鈦(IV)具有靈敏度，而對 d^0 反磁性的鈦(V)卻不然，所以大多數的 EPR 實驗研究焦點於合成態 VAPO-5 和 γ 燒過程中鈦的氧化態改變情形。對低鈦含量 VAPO-5 而言，EPR 也獲得到合成態 VAPO-5 中高度分散的 VO^{2+} 離子是位於扭曲八面體或四角錐而非四面體配位之實驗論證，並且 VO^{2+} 至少會與一個骨架中鋁或磷形成鍵結。

近期之 ESEM 結合 EPR 之測量數據⁶、X-射線吸收光譜(XAS)和

EXAFS(extended fine structure analysis)⁹，其描述在合成態及還原 VAPO-5 中鈮(IV)離子為與骨架中兩氧原子配位鍵結之單獨 VO^{2+} ，並可鍵結或不鍵結三個水分子或是一個氫氧基及二個水分子。在經去水後，鈮(V)之配位由四角錐體或八面體轉變為四面體，而其孤立之四面體的鈮(V)形式是丙烷氧化脫氫反應¹⁰中的活性點位置。此外，如果當電子轉移之氧化反應藉由金屬嵌入鋁磷 鋁矽或是純矽分子篩所催化，則藉由配位狀態的可逆轉變，觸媒將可能伴隨發生配位基交換及反應物-金屬之間的相互作用¹¹；若有水存在時，鈮(IV)和鈮(V)離子將易與水分子結合，故極需要觀測對氧化及還原態金屬離子十分靈敏之在位(in-situ)測量，如此一來，不僅可確立鈮(IV)與鈮(V)離子在 VAPO-5 中周圍結構，還可明瞭預處理和反應後間之錯誤的觀念，因此在位方法可提供有關觸媒活性點的正確資訊。

我們藉由密度泛函理論¹²進行簇模型(cluster model)幾何優選的計算，其計算所獲得不同氧化數的鈮離子周圍結構之數值，再與清華大學趙桂蓉實驗室以在位 XAS 對 VAPO-5 中不同氧化態的鈮之局部結構相互比較，藉此可釐清鈮離子在 AFI 骨架中的可能位置。

第二章 理論及計算

2.1 節 密度泛函理論 (Density Functional Theory)

在解薛丁格方程式(Schrödinger equation)時，在其計算的過程中一直修正函數，直到所解出的數值在函數的變動下達到一可接受的改變範圍，換句話說就是達到一收斂狀態，則此薛丁格解就是我們想得到的。一般在解薛丁格方程式可使用初始法計算(ab initio calculations)及半經驗方法(semiempirical method)兩種方式，所謂的初始法是指運算時只使用到原子的一些基本常數及原子序，而半經驗法則是摻入實驗的數值將能量算符(Hamiltonian operator)予以簡化。本文使用的密度泛函理論(DFT)即是屬於初始法中的一種，其乃是針對電子的機率密度()做運算。以一個含 n 個電子的系統來說明，在 r 空間中的總電子密度是 $\rho(\mathbf{r})$ ，給定其函數 $\rho(\mathbf{r})$ 就能求得該電子密度所對應的能量 E，此時 E 即為電子密度的泛函數，以 $E[\rho]$ 符號表示之，則展開式如下：

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \mathbf{j}_i^*(\mathbf{r}_i) \nabla^2 \mathbf{j}_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]$$

第一項為電子的動能，第二項為描述電子與原子核之相互吸引，第三項為總電荷分布在 r_1 、 r_2 空間中所產生的庫倫作用力，第四項為系統交換-相關能量(exchange-correlation energy)。對於交換-相關能量的獲得方法有幾種不同的近似函數，因此為 DFT 誤差的主要來源。

DFT 方法有幾項優點：一、其計算量比一樣具有考慮電子相關效應的 CI、MP2 方法來得小，二、計算速度比 HF 快，且對於計算系統中具有包含 d 軌域之金屬時，其結果更吻合實驗值。但此理論有一較大缺陷之處，其無法計算為佔有軌域，因此處理激發態的情況仍有困難。

2.2 節 使用方法

本實驗計算所選用的交換-相關泛函數，為 Becke 藉由透過與一些分子的原子化能相對照的三個參數混合交換泛函數¹³，合併 Lee-Yang-Parr(LYP)¹⁴ 三人所發展的相關泛函數的混合形式泛函數 (B3LYP)，其形式為：

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a_0-a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{exact} + a_xE_X^{B88} + (1-a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}$$

($a_0=0.2$ 、 $a_x=0.72$ 、 $a_c=0.81$)

E_X^{LSDA} ：局部自旋密度鄰近的交換函數

E_X^{exact} ：Hartree-Fock 定義的交換函數

E_X^{B88} ：Becke 於 1988 年所提出的交換函數

E_C^{VWN} ：以 V. W. N. 三人之方法來提出的相關函數

E_C^{LYP} ：Lee-Yang-Parr(LYP) 三人所發展的相關函數

所有的計算是使用 Gaussian-94¹⁵ 和 Gaussian-98 軟體¹⁶。

2.3 節 基底集合(Basis Set)

基底函數(basis function)有兩種形式：史雷特(Slater-type)和 高斯型(Gaussian-type)，其史雷特型基底函數雖然具有描述準確的優點，但是在計算卻十分不易，所以通常採用的是高斯型基底函數，基底函數可寫成原始型高斯函數的組合，其形式為

$$\Phi_m(r) = \sum_{i=1}^N d_{im} e^{-a_{im} f_m^2 r^2}$$

N ：基底函數縮合自由度 (degree of contraction)

$d_{i\mu}$ ：縮合係數 (contraction coefficients)

i ：指數 (exponents)

f_μ ：尺度因子 (scale factor)

對於多電子系統來說，想要求得薛丁格方程式的近似解，可由已選定好的單電子函數做線性組合而形成分子軌域：

$$\Psi_i = \sum_{m=1}^N C_{mi} \Phi_m$$

$C_{\mu i}$ 是分子軌域的展開係數 (molecular orbital expansion coefficients)。

本篇研究選用了四組高斯型的基底集合，對不同元素所選用的基底則詳列於表(一)。其基底函數 6-31G*為 6-31G 基底加入 d 函數於重原子；用以描述鈮過度金屬之基底分別為 Rappe, Smedley 及 Gaddard 所提(13s10p4d)/[5s4p2d] AKR4 基底¹⁸與由 Wachter 發展之(14s9p5d)加入 Hay 之 3d 及 Hood 之 4p 擴散函數¹⁹。

表(一) 計算基底集合

代 號	元 素	基 底
A	V、Al、P、O、H	STO-3G
B	V	AKR4 ^a
	Al、P	6-31G
C	O、H	6-31G*
	V	Wachter ^b
D	Al、P	6-31G
	O、H	6-31G*
D	V	AKR4
	Al、P、O、H	6-31G*

^a 參考文獻 18

^b 參考文獻 19

2.4 節 簇模型 (Cluster Model)

AFI 骨架是一週期性延伸的巨大結構,在計算上是一相當困難之事,因此我們需要從 AFI 中選取一些簇模型來建立釩在 VAPO-5 中可能的結構,以節省計算資源和時間。為了產生簇模型,我們利用 CERIU2 套裝程式¹⁷將 1x1x1 之 AFI 分子篩單晶(unit cell)結構擴建成 2x2x2 的晶體模型,並從中切出一個四環簇模型與兩個從四環、六環、十二環所形成的邊角處的分別各以磷、鋁為中心的四聚體,最後再將兩個四聚體簇模型切割成三聚體,上述之簇模型如圖(一)所示。將釩置換簇模型中心磷或鋁的位置,而切割過程下所產生之氧原子旁懸垂(dangling)的鍵,則以氫原子飽和之^{20,21}。

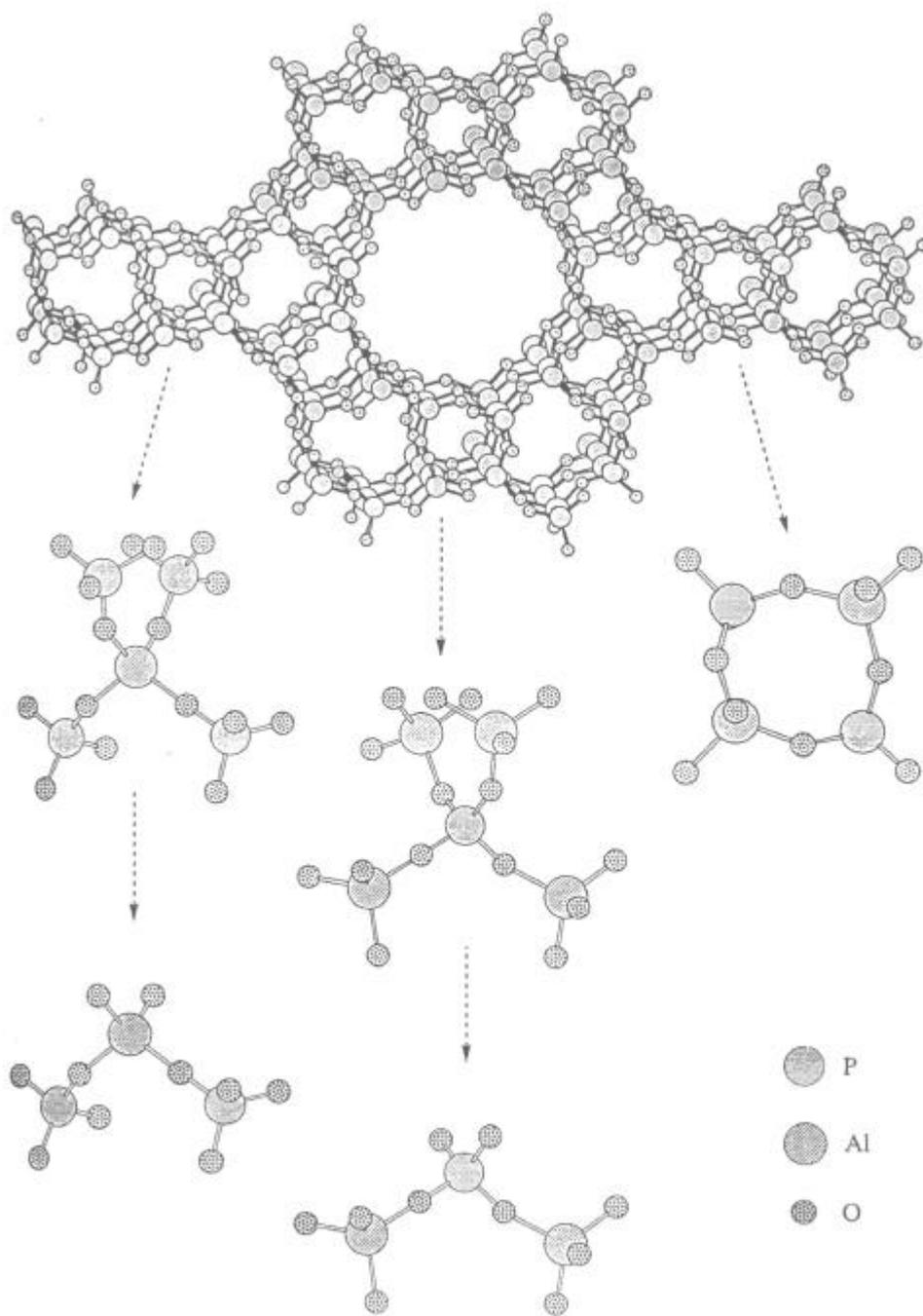
首先,我們將簇模型分成如下三類:

第一類:此類簇模型是表示氧化態的 VAPO-5。以釩(V)取代磷(V)在 VAPO-5 中的位置,其為 $\text{VO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6^{3-}$ 陰離子,如圖(二)之 1a1 模型;以釩(V)取代鋁(III)在 VAPO-5 中的位置,其為 $\text{VO}_4\text{P}_2(\text{OH})_6^+$ 陽離子,如圖(二)之 1b1 模型;模型 1a1 的四環簇模型,其為 $\text{VO}_6\text{PAl}_2(\text{OH})_6^{2-}$ 陰離子,如圖(三 a)之 1a2 模型;模型 1b1 的四環簇模型,其為 $\text{VO}_6\text{AlP}_2(\text{OH})_6$ 分子,如圖(三 b)之 1b2 模型。

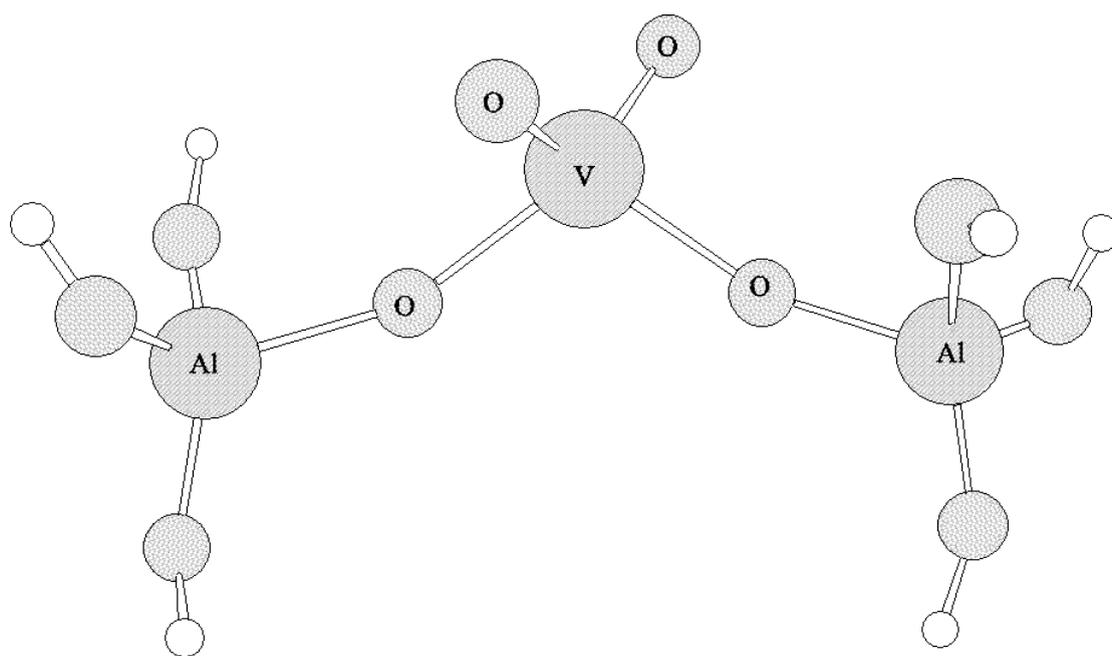
第二類:此類簇模型是表示還原態的 VAPO-5。其模型 IIa1、IIa2 及

IIa3 為由從模型 Ia1 中的釩(IV)離子周圍，分別有四、五及六個氧原子所演變的三種可能結構，其結構組成分別為 $\text{VO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6^{4-}$ 、 $\text{VO}_5\text{Al}_2(\text{OH})_6^{6-}$ 及 $\text{VO}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6^{8-}$ 的陰離子。而模型 IIb1、IIb2 及 IIb3 為由從模型 Ib1 所演變的三種可能結構，及結構組成分別為 $\text{VO}_4\text{P}_2(\text{OH})_6$ 分子、 $\text{VO}_5\text{P}_2(\text{OH})_6^{2-}$ 及 $\text{VO}_6\text{P}_2(\text{OH})_6^{4-}$ 的陰離子。上述之模型如圖(四)。

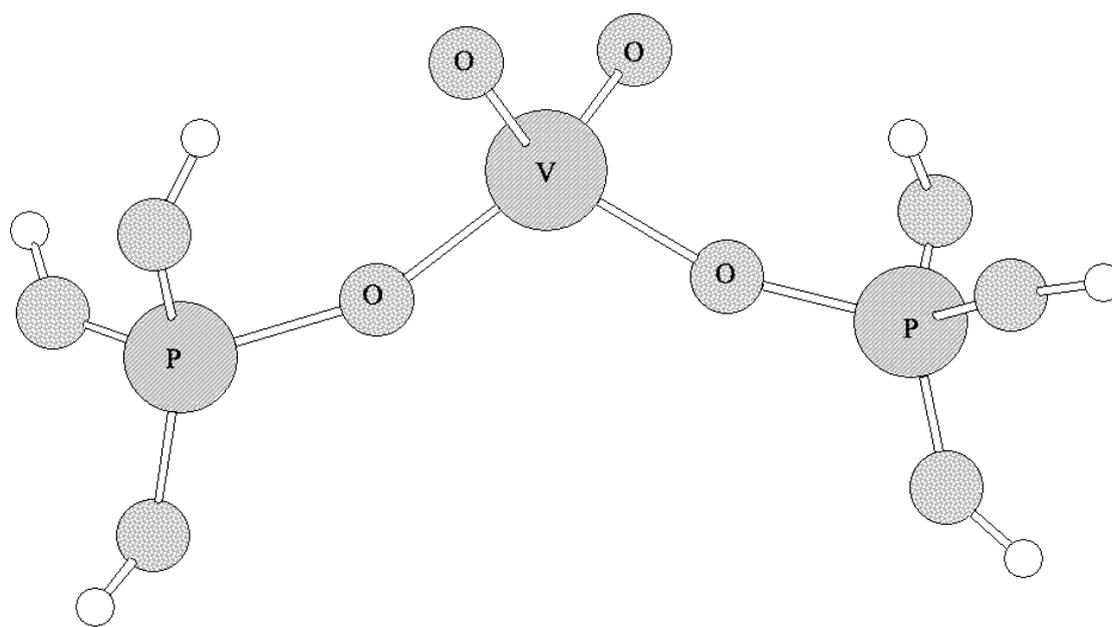
第三類：此類簇模型是表示不含釩的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ，其模型分別為 IIIa 和 IIIb，結構組成分別為 $\text{PO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_6^{3-}$ 和 $\text{AlO}_4\text{P}_2(\text{OH})_6^{6-}$ 陰離子，如圖(五)。



圖(一) 從 AFM 分子篩骨架中截取簇模型之示意圖

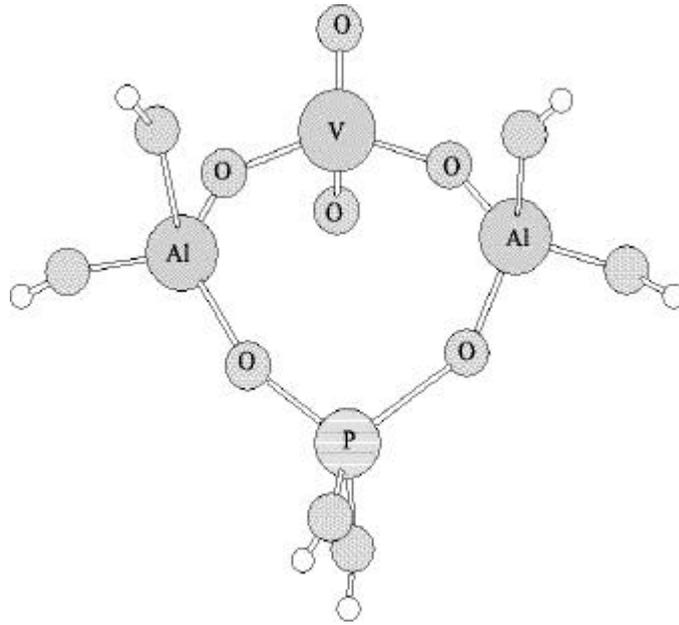


Ia1

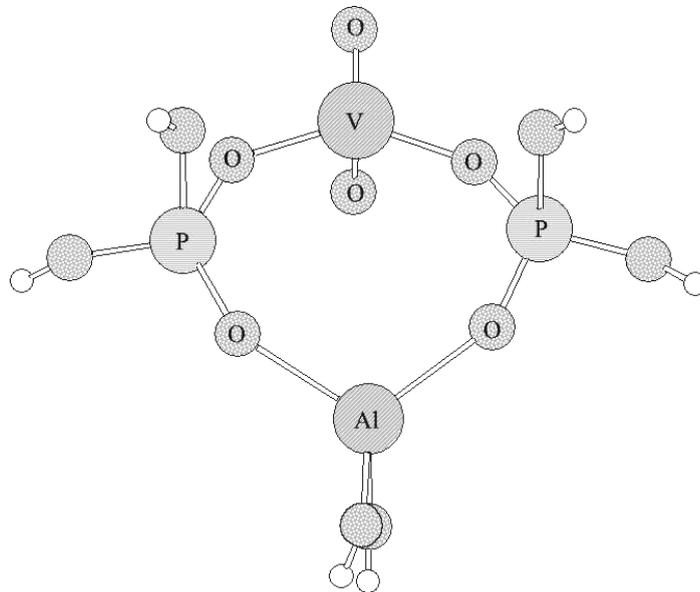


Ib1

圖(二) 氧化態 VAPO-5 之三聚體簇模型

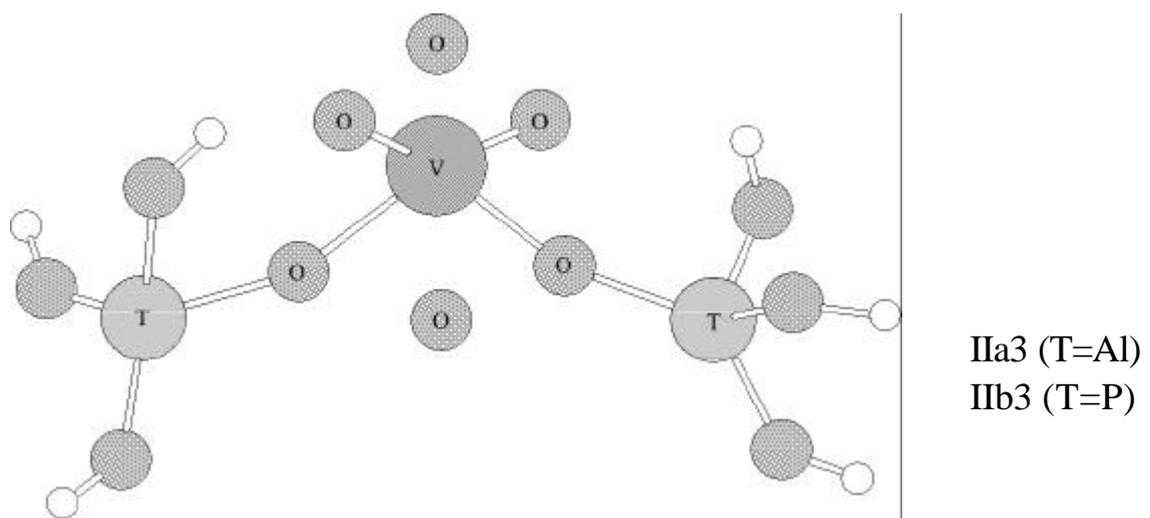
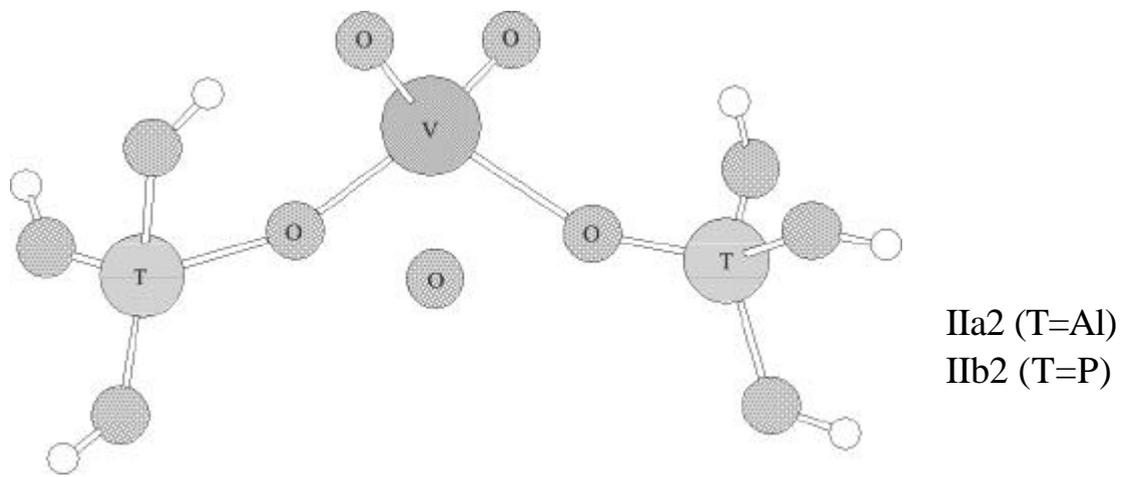
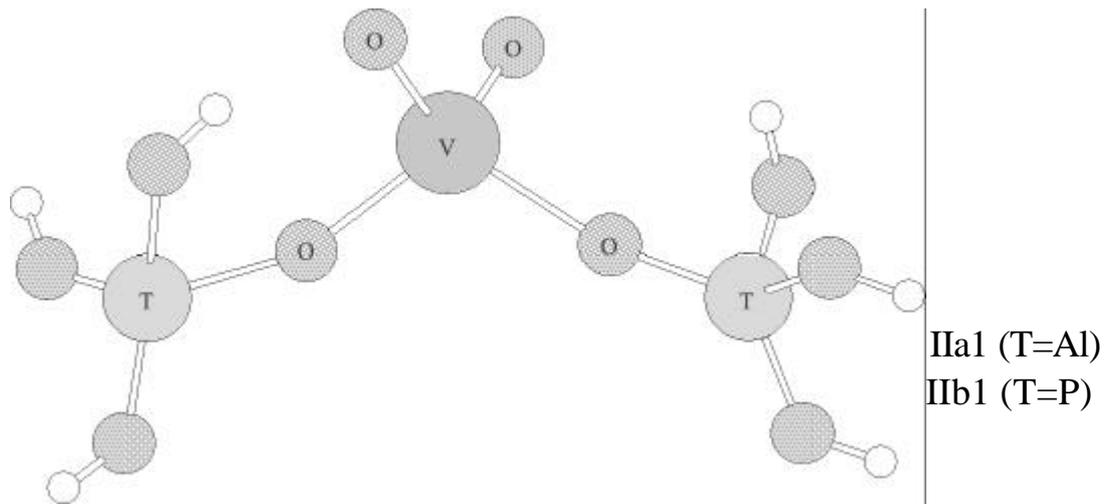


(a)

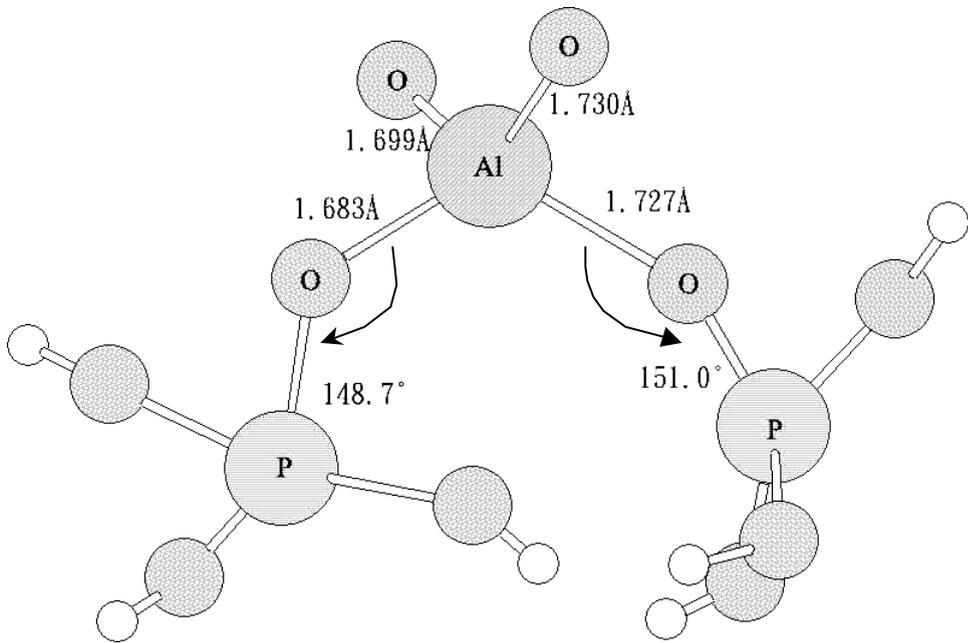
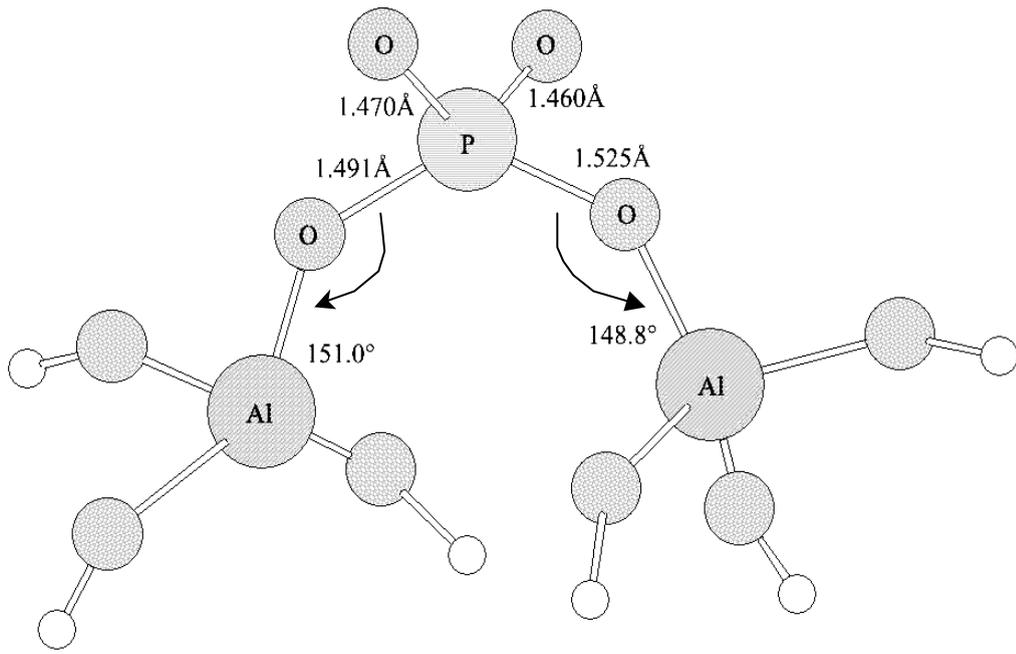


(b)

圖(三) (a) 氧化態 VAPO-5 之四環簇模型 Ia2 (b) 氧化態 VAPO-5
之四環簇模型 Ib2



圖(四) 還原態 VAP0-5 之三聚體簇模型



圖(五) 原始 VAPO-5 之三聚體簇模型

2.5節 計算方式

在計算的過程中會對分子的幾何結構各參數進行調整，直到能量趨於穩定點。我們選用兩種方式來對簇模型進行幾何優選的計算；第一種為部分幾何優選(partial optimization, POPT)²²，其為在進行幾何優選計算時，我們將幾何結構中的某些參數固定不做調整，如：在第一類和第二類簇模型 POPT 時，我們將 OTO 與 TOH 分別固定為 109.5 °和 150 °，而 O-H 鍵長固定為 0.0958nm²³，上述的 T 為磷或鋁。第二種為完全幾何優選(full optimization, OPT)，其為幾何優選計算中，不固定任何參數。我們將第一類和第二類簇模型的都皆使用這兩種方式來得到最佳的結構參數，而對第三類簇模型只使用了單點能量的計算。

第三章 結果與討論

3.1 節 第一類簇模型

A. 三聚體簇模型

表(二)中列有 Ia1 和 Ib1 模型所計算出的 V-O 鍵長和總能量之結果。從 AFI 分子篩的單晶所裁剪出來而沒有進行任何幾何優選計算之簇模型，如圖(五)，以鈮取代中心原子，其初始 V-O 鍵長是完全不相同且沒規則性。然而在幾何優選計算後，無論計算所使用的基底集合是較小的 A 或是 B、C 及 D，都皆獲得兩短兩長之 V-O 鍵長的結果，且每對的鍵長都相互相等。此計算結果和在位 XAS 觀察²⁵相符合。

在結果中有兩個值得注意之事，第一：其模型在沒有固定任何參數(OPT)和有固定特定參數(POPT)之幾何優選計算，將得到定性上相同的結果。第二：使用基底集合 D 所得到的結果相似基底集合 B 之結果，因此，在磷或鋁原子上加入擴散 d 函數並不會對結構能量的收斂性質造成重大影響。而在基底集合 B 及 C 中對鈮使用不同的基底函數亦如上述之情形。

以能量觀點而言。從 AFI 骨架裁剪出來的原始模型 IIIa 及 IIIb，以基底集合 B 進行單點計算，其能量分別為-1581.96 和-1680.61 a.u.。而和表(二)中列出 Ia1 和 Ib1 所獲得的能量相比較，可知模型 IIIa 轉變到 Ia1 及 IIIb 轉變到 Ib1 的能量變化分別為-600 和-700a.u.，故這兩

種途徑是可能的。

在鍵長方面，模型 IIIa 中 P-O 的平均鍵長約為 1.5\AA ，模型 IIIb 中 Al-O 的平均鍵長約為 1.7\AA ，而在在位 XAS 觀察到？燒-去水合 VAPO-5 中 V^{5+} -O 鍵長為 1.87\AA ，此暗示著模型 IIIb 之 $Al^{3+}O_4$ 被釩取代成 Ib1 中 $V^{5+}O$ 的途徑是較為可能的。倘若再從鍵角考量，模型 Ia1 和 Ib1 在使用基底集合 B 之 POPT 計算下，其模型 Ia1 中 Al-O-V 的角度約為 160° ，而模型 Ib1 中 P-O-V 角度約為 125° ，然而，在 AFI 骨架中 Al-O-P 的原始角度約為 150° ，所以此兩模型的鍵角相較於骨架有所偏離。

在電荷分析方面，使用基底集合 A 作密力根分布 (Millikan distribution) 分析，其結果列於表(四)，由其表中得知 IIIa 中磷、IIIb 中鋁、Ia1 和 Ib1 中釩之淨電荷分別為 1.71、1.33、0.25 和 0.55e-s。我們可以注意到釩與骨架中磷或鋁的淨電荷非常不同，且鍵結於釩的氧原子和鍵結於磷或鋁的氧原子，其淨電荷也不盡相同，此現象亦說明釩(V)離子可能不取代 AFI 骨架中磷或鋁。

B. 四聚體簇模型

以釩(V)取代磷(V)之四環模型的 Ia₂ 模型，使用基底集合 A 作更進一步的探討。在經 OPT 和 POPT 兩種方式幾何優選計算後，可獲得一短 V-O 鍵和三個橋型 V-O-Al，且此兩個四環結構均產生扭曲，如圖(六)所示。而以釩(V)取代鋁(III)之四環模型的 Ib₂，經由 POPT 方式計算下，可得到四個不等長的 V-O 鍵，若透過 OPT 方式計算，則得到一短四長的 V-O 鍵，並且兩個方式計算後之結構發生了重排和 P-O-Al 角度減少至 110° 左右之情形，如圖(七)所示。對沸石骨架來說，上述經由計算後所得到的磷位置共邊之結構是極不可能，且也和在位 XAS 實驗中觀測到的訊號不一致。因此，釩不是取代四環上之磷或鋁的位置，此外也可以察覺到 AFI 骨架上之磷或鋁原子是在四環的邊角，所以釩在 AFI 進行取代機制的推測並不合理。

表(二) ? 燒態 VAPO-5 模型的 V-O 鍵距(Å)及總能(Hartrees)

簇模型	基底代號	V-O 鍵距	總能
Ia1	A	1.60, 1.60, 1.71, 1.71 ^a	-2158.30
Ia1	A	1.61, 1.61, 1.71, 1.71 ^b	-2158.53
Ia1	B	1.65, 1.65, 1.79, 1.80 ^a	-2183.91
Ia1	B	1.64, 1.65, 1.79, 1.79 ^b	-2184.03
Ia1	C	1.66, 1.66, 1.82, 1.82 ^a	-2185.01
Ia1	C	1.66, 1.66, 1.81, 1.81 ^b	-2185.13
Ia1	D	1.65, 1.65, 1.79, 1.80 ^a	-2183.98
Ia1	D	1.64, 1.64, 1.79, 1.79 ^b	-2184.09
Ib1	A	1.56, 1.56, 1.81, 1.81 ^a	-2354.33
Ib1	A	1.60, 1.60, 1.75, 1.75 ^b	-2354.62
Ib1	B	1.58, 1.58, 1.92, 1.92 ^a	-2381.20
Ib1	B	1.59, 1.59, 1.90, 1.90 ^b	-2381.31
Ib1	C	1.60, 1.60, 1.93, 1.94 ^a	-2382.29
Ib1	C	1.60, 1.60, 1.92, 1.92 ^b	-2382.40
Ib1	D	1.59, 1.59, 1.91, 1.91 ^a	-2381.49
Ib1	D	1.59, 1.59, 1.90, 1.90 ^b	-2381.57
Ia2	A	1.57, 1.65, 1.70, 1.76 ^a	-2644.56
Ia2	A	1.57, 1.65, 1.70, 1.76 ^b	-2644.83
Ib2	A	1.55, 1.60, 1.75, 1.80 ^a	-2742.58
Ib2	A	1.54, 1.67, 1.82, 1.83, 2.18 ^b	-2742.87

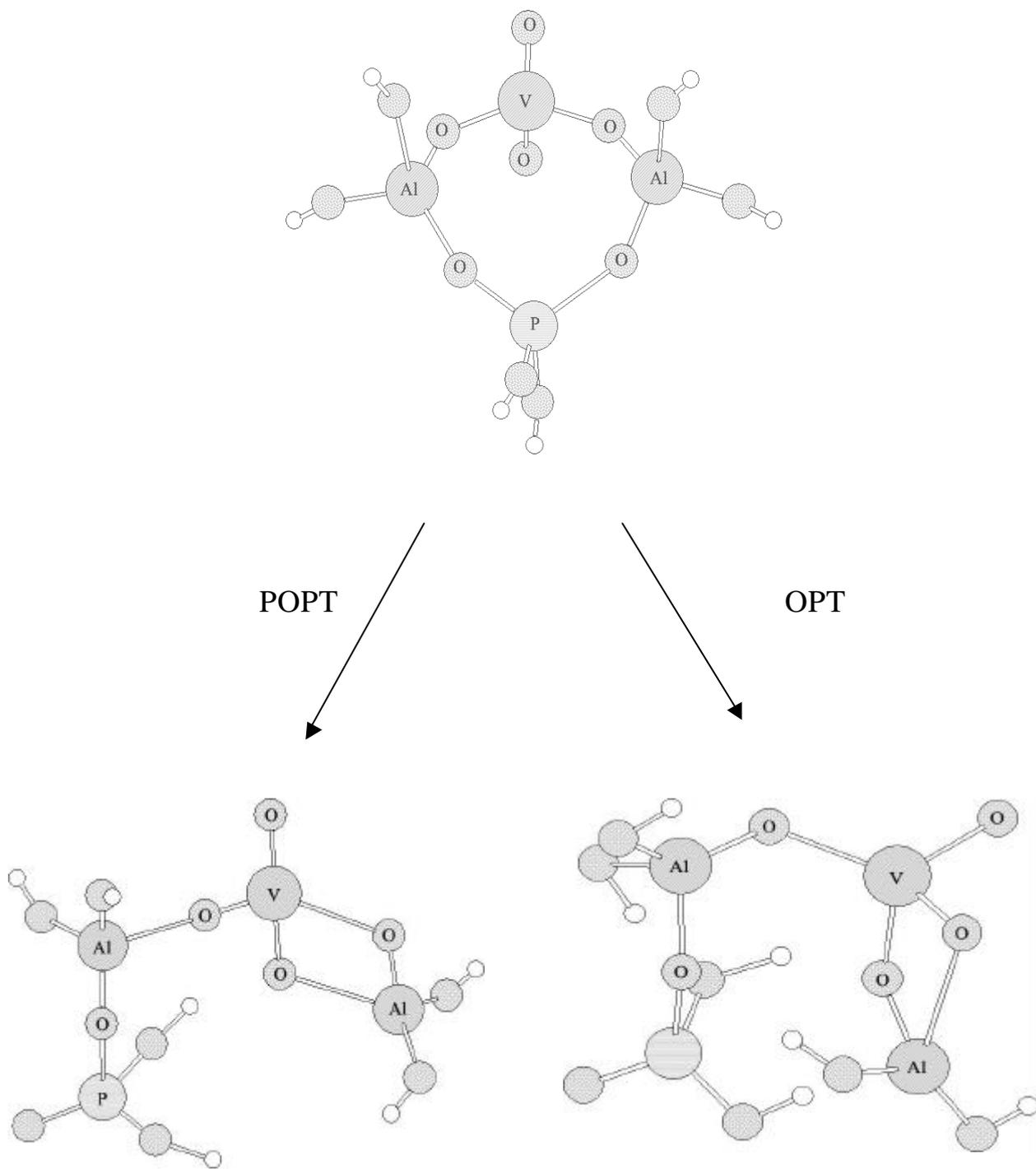
^a使用 POPT 方法的結果

^b使用 OPT 方法的結果

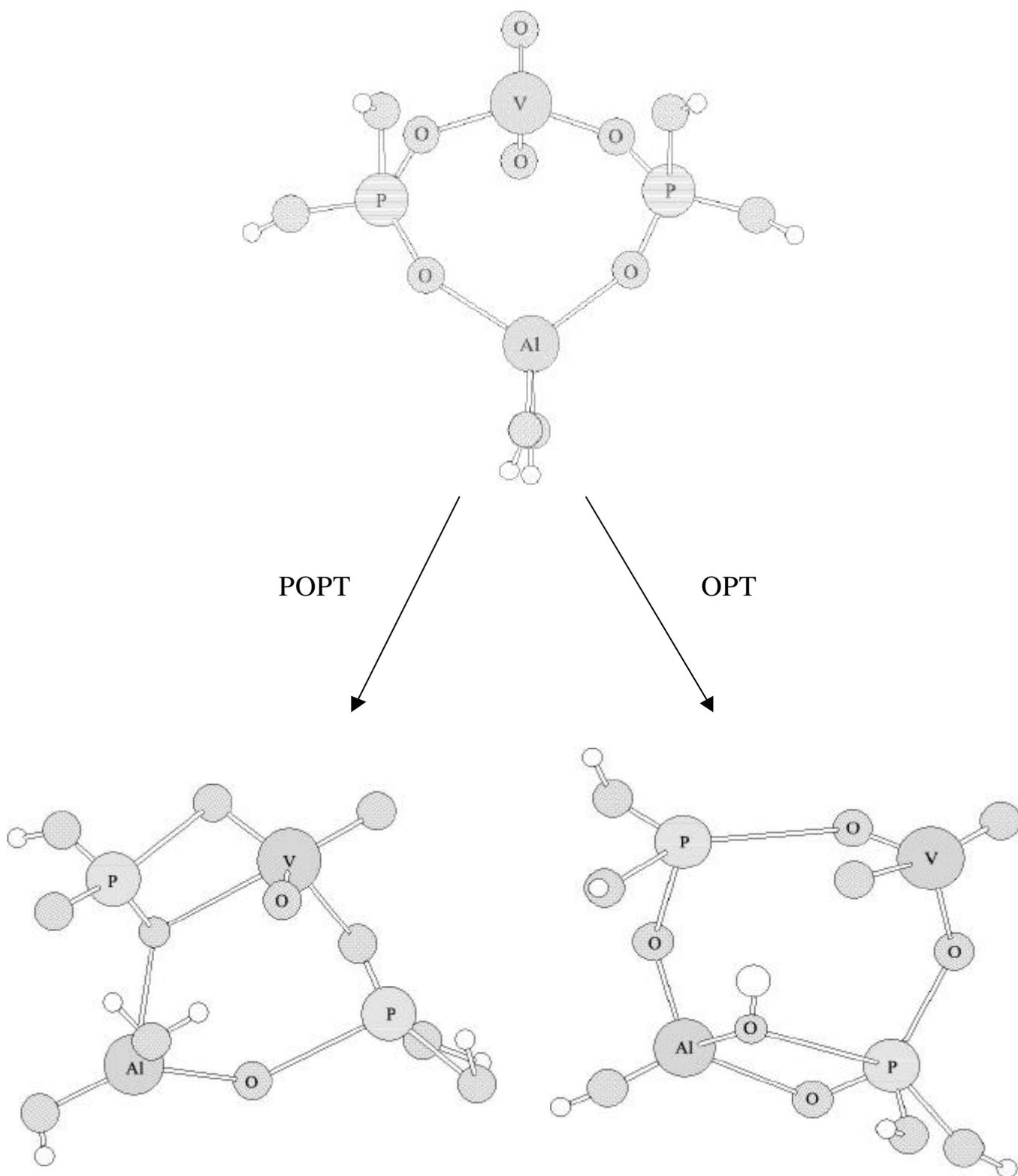
表(三) AlPO_4 -5 及? 燒態 VAPO-5 模型中, T(T 為鈮、鋁或磷)及與
中心原子相接的氧原子上之淨電荷(Q_T 及 Q_O 單位為 e^-)

簇模型	Q_V	Q_{Al}	Q_P	Q_O
Ia1 ^a	0.25	0.97, 0.98	-	-0.51, -0.51, -0.54, -0.53
IIIa	-	1.42, 1.42	1.71	-0.94, -0.95, -1.01, -1.03
Ib1 ^a	0.55	-	1.38, 1.38	-0.34, -0.38, -0.38, -0.38
IIIb	-	1.33	1.76, 1.77	-0.71, -0.71, -0.92, -0.96

^a使用 POPT 方法的結果



圖(六) Ia₂ 簇模型藉由部份幾何優選和完全幾何優選計算後之結構



圖(七) Ib2 簇模型藉由部份幾何優選和完全幾何優選計算後之結構

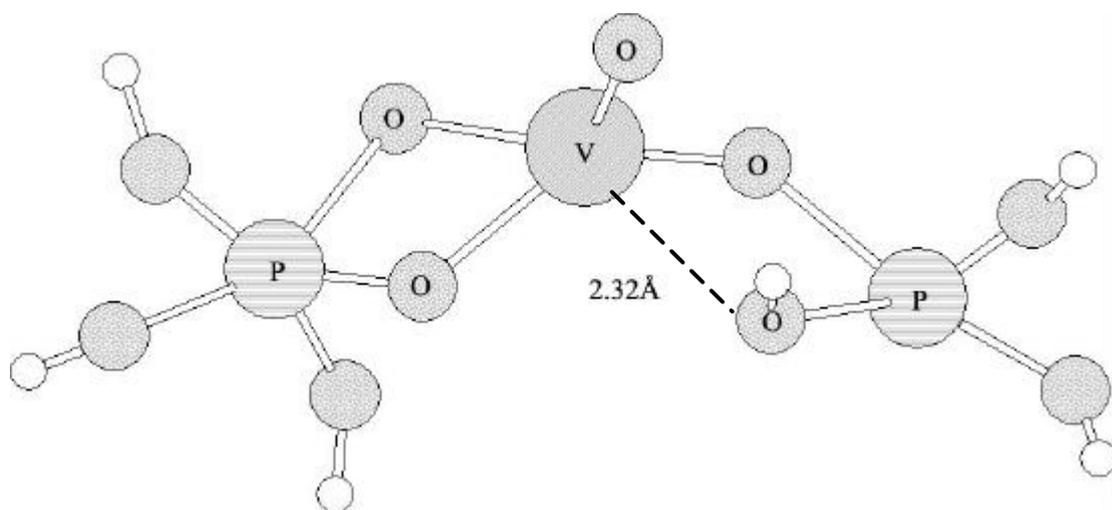
3.2 節 第二類簇模型

A. 三聚體簇模型

使用基底集合 A 計算還原態 VAPO-5 之 IIa1、IIa2 和 IIa3 模型，幾何優選計算後之 V-O 鍵長和能量的結果列於表(五)。在鈮(IV)取代磷(V)的模型中，IIa1 於 POPT 計算下的 V-O 鍵長為 1.61、1.61、1.68 及 1.76Å，而 IIa2 和 IIa3 的模型中不論初始結構之第五個或第六個氧原子位置如何，皆無法得到穩定結構，其會有一至兩個氧原子或-OH 基在幾何優選計算過程中遠離中心的鈮原子。但在在位 XAS 的觀察下，還原態 VAPO-5 具有一短四長之 V-O 鍵，所以，鈮(IV)無法只和骨架中之兩個鋁原子鍵結。對於鈮(IV)取代鋁之 IIb1 模型，其獲得四個 V-O 鍵分別為 1.54、1.74、1.76 和 1.85Å，該結構列於圖(八)。從圖中可觀察到其次最接近鈮的氧原子距離為 2.32Å，且有一個磷位於特別的五配位結構，這說明鈮(IV)可能必須鍵結兩個以上之 AlO_4 或 PO_4 ，使環繞於鈮之五個氧原子形成四角錐體的結構。根據表(五)中所列 IIb2 模型之數據，其結構接近於扭曲的八面體。而 IIb3 模型的幾何優選計算如同 IIa3 模型無法獲得。在完全幾何優選計算(OPT)方式下，模型 IIb1 和 IIb2 皆得到一皆接近四角錐的結構，於表(二)和表(五)中也可觀察到部分幾何優選和完全幾何優選兩種計算得到相似的結果，故結果差異是取決於模型。

B. 四聚體簇模型

將還原態四環 Ib2 之模型外加一氧原子環繞於釩(IV)周圍而形成為 $\text{VO}_7\text{AlP}_2(\text{OH})^3$ 陰離子，並以基底集合 A 作幾何優選計算。在計算過程中有一 P-O-Al 被破壞，且有一個或兩個-OH 基將遠離磷離子，換句話說，該結構會發生瓦解之情形。此結果再一次說明出釩不可能取代骨架中鋁之位置。



圖(八)模型 IIb1 經幾何優選後之結構

表(四) 還原態 VAPO-5 模型的 V-O 鍵距(Å)及總能(Hartrees)

簇模型	V-O 鍵距	總能
IIa1	1.61, 1.61, 1.68, 1.76 ^a	-2157.53
IIb1	1.54, 1.74, 1.76, 1.85, 2.32 ^a	-2354.39
IIb1	1.54, 1.75, 1.80, 1.81, 2.04 ^b	-2354.73
IIb2	1.56, 1.75, 1.81, 1.89, 2.17, 2.28 ^a	-2428.15
IIb2	1.56, 1.73, 1.79, 1.80, 2.03 ^b	-2428.59

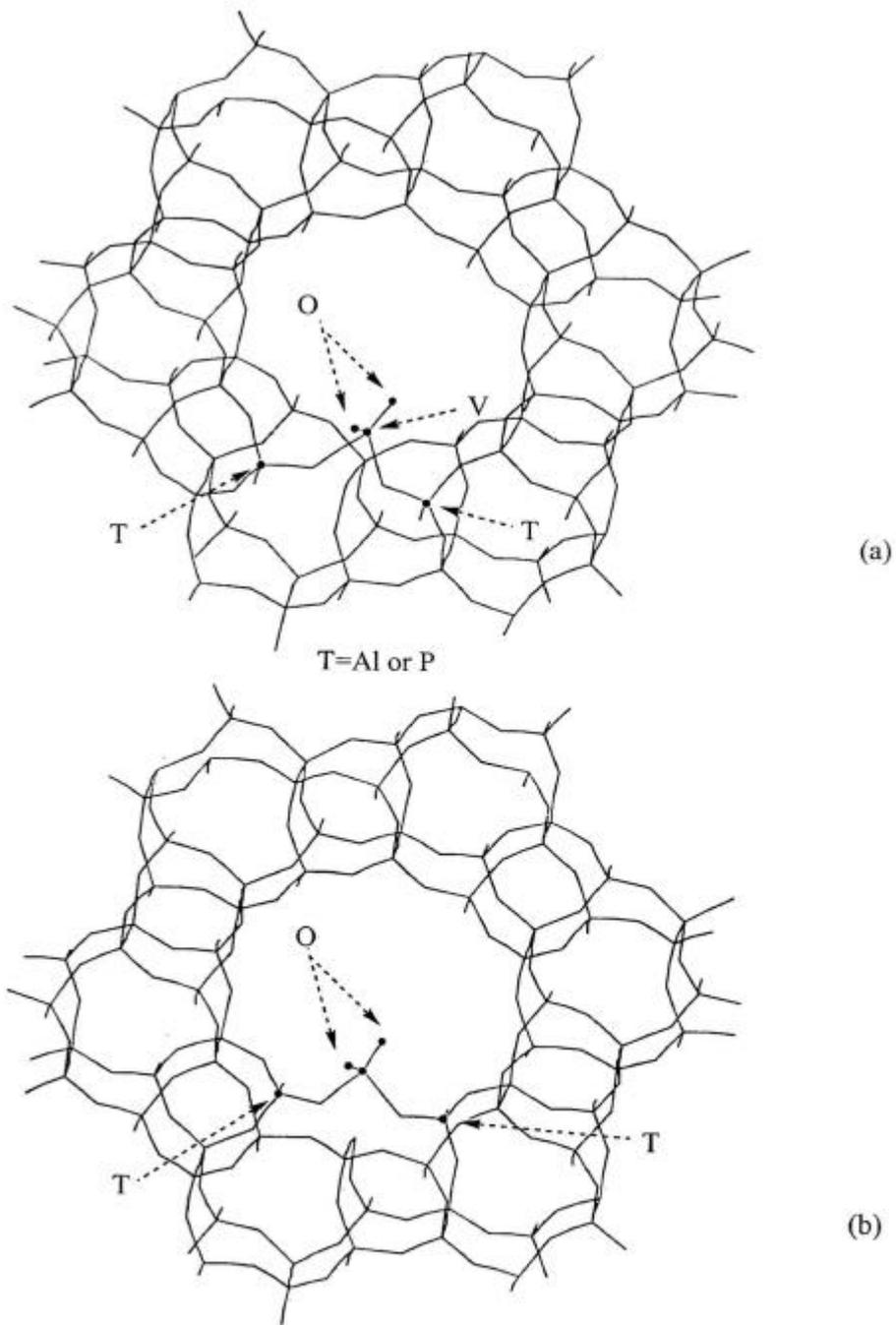
^a使用 POPT 方法的結果

^b使用 OPT 方法的結果

3.3節 泊靠模擬

由 Ia2 和 Ib2 模型的計算結果中,已顯示釩取代磷或鋁是不合理,此外,密力根電荷分布分析也指出釩之淨電荷與骨架中磷和鋁十分不同。在表(二)所列的 Ia1 和 Ib1 模型之計算結果與在位 XAS 實驗相互符合,例如使用基底集合 C 所計算出來的四個 V-O 鍵長平均為 1.63、1.63、1.87 和 1.87Å,且為四面體結構,而對應的在位 XAS 實驗值為 1.63、1.64、1.87 和 1.87Å。總合上述的情形,其合理解釋為釩氧化物藉由和骨架中 PO_4 或 AlO_4 的氧形成鍵結,使釩得以泊靠於分子篩內。

在每一 AFI 單晶中,其孔洞具有六個四環、四個六環和兩個十二環,而四環、六環和十二環中最短的 P-P 或 Al-Al 距離分別約為 4.0、5.0 和 5.6Å。模型 Ia1 之 Al-Al 距離和 Ib1 之 P-P 距離於計算下,約為 5.9Å,所以四環和六環的孔洞太小以致釩氧化物無法泊靠鍵結,因此,我們推測模型 Ia1 和 Ib1 中的 V^{5+}O_4 泊靠位置是在十二環上,如圖(九 a)和圖(九 b)所示。另外實驗測得合成態 VAPO-5 中釩的重量百分比為 1.8%,此與每四層十二環泊靠一個 V^{5+}O_4 的 1.7%wt²⁴ 比例相近。



圖(九) $V^{+5}O_4$ 泊靠於 AFI 分子篩十二環中示意圖

(a)模型 Ia1 在十二環中的位置 (b)模型 Ib1 在十二環中的位置

第四章 結論

密度泛函數理論應用於沸石骨架上金屬離子的鍵結形式的研究，可以幫我們對沸石含浸金屬時的機制更加透徹和印證。由於沸石晶格之特殊形態，我們可選用部份幾何優選的方法。從各種簇模型計算出的 V-O 平均鍵長和結構，與在位 XAS 研究結果能夠符合下可推論得知，釩離子並非取代原始 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架上磷或鋁的位置，而是 $(\text{V}^{4+}=\text{O})(\text{O}_f)_4$ 或 $\text{V}^{5+}\text{O}_2(\text{O}_f)_2$ 皆透過骨架上 TO_4 (T 為磷或鋁) 的氧來形成 V-O-T 之橋鍵，來泊靠於沸石中十二環的孔洞上。至於氧化還原的過程中，可藉由十二環骨架上和釩離子鄰近的氧原子來進行。

參考文獻

1. Concepcion, P.; Corma, A.; Lopez Nieto, J. M.; Perez-Pariente, J. *Appl. Catal., A* **1996**, 143, 17.
2. Rigutto, M. S.; Bekkum, H. V. *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 77.
3. Jung, S. H.; Uh, Y. S.; Chon, H. *Appl. Catal.* **1990**, 62, 61.
4. Montes, C.; Davis, M. E.; Murray, B.; Narayona, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6431.
5. Chao, K. J.; Wu, C. N.; Chang, H.; Lee, L. J.; Hu, S. F. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 6341.
6. Prakash, A. M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 2214
7. Weckhuysen, B. M.; Vannijvel, I. P.; Schoonheydt, R. A. *Zeolites* **1995** 15, 482.
8. Lohse, U.; Buckner, A.; Kintscher, K.; Parlitz, B.; Schreier, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 1173.
9. Chao, K. J.; Wei, A. C.; Wu, H. C.; Lee, J. F. *Catalysis Today* **1999**, 49, 277.
10. Blasco, T.; Concepcion, P.; Lopez Nieto, J. M.; Pere-Pariente, J. *J. Catal.* **1995**, 152, 1.
11. Bellussi, G.; Rigutto, M. S. *Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 117.
12. Kohn, W.; Sham, L. *J. Phys. Rev. A.* **1965**, 140, 1133.
13. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
14. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.

15. Gaussian 94 (Revision E.2), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian Inc.; Pittsburgh, PA, **1995**
16. Gaussian 98 (Revision A.7), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Kormaromi, I.; Gomperts, R. Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian Inc.; Pittsburgh, PA, **1998**
17. CERIU2 are commercially available from Molecular Simulation Inc., San Diego, CA.
18. Rappe, A. K.; Smedley, T. A.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2607.
19. (a)Wachter, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 1033. (b)HAY, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4377.(c)Hood, D. A.; Pitzer, R. M.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71(2), 705.
20. Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2095.
21. Zhidomirov, G. M.; Kazansky, V. B. *Adv. Catal.* **1986**, 34, 131.

22. The total energies of the optimized geometries have been checked to make sure that they are indeed minima not other types of stationary points.
23. Zhanpeisov, N. U.; Matsuoka, M.; Yamashita, H.; Anpo, M. *J. Chem. Phys. B.* 1998, 102, 6915.
24. Cheng, H. Y.; Yang, E.; Lai, C. J.; Chao, K. J.; Wei, A. C.; Lee, J. F. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 4195.

表 目 錄

表(一)	(a)OXC-CXO 和(b)XS-SX 兩系列分子在方程式(1)中對應	
	係數 $a_i(i=1-3)$ 和方程式(2)中計算參數及臨界點	57
表(二)	bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子在方程式(4)中對應	
	係數 $a_i(i=1-4)$ 和方程式(5)中計算參數及臨界點	58

圖 目 錄

圖(一) 摺疊突變表示圖	45
圖(二) 尖點突變表示圖	46
圖(三) OXC-CXO 系列分子之轉動位能圖	54
圖(四) XS-SX 系列分子之轉動位能圖	55
圖(五) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子之轉動位能圖	56
圖(六) OXC-CXO 系列分子的轉動於折合座標 下之轉動位能圖	59
圖(七) XS-SX 系列分子的轉動於折合座標 下之轉動位能圖	60
圖(八) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子的轉動於折合座標 下 61 之轉動位能圖	
圖(九) (a) OXC-CXO、 (b) XS-SX 兩系列各分子於分岔條 件所劃分的參數空間之位置	62
圖(十) OXC-CXO 系列分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖	64
圖(十一)XS-SX 系列分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖	65
圖(十二)bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖	66

摘 要

對於三種不同系列單轉分子的內轉動之拓撲分析研究中，由分岔敘述可顯示突變和拓撲區域的類型與位能函數的一般形式和臨界點相關。當雙重障礙能量函數被表示成簡化反應座標的三次方多項式時，其過程同如基本的摺疊突變。同樣地，當三重障礙能量函數被表示成簡化反應座標的四階多項式時，其過程則同如基本尖點突變。

Abstract

The topological analyses of the internal rotation of three different series of monorotor molecules are investigated in this paper. The bifurcation descriptions indicate that the types of catastrophe and topological regions are related to the generic form of potential energy function, and the critical points. When the double-barrier energy functions are represented as the third-order generic polynomial of the reduced reaction coordinate, the process is isomorphic to the elementary fold catastrophe. Similarly, when the triple-barrier energy functions are represented as the fourth-order generic polynomial of the reduced reaction coordinate, the process is isomorphic to the elementary cusp catastrophe.

第一章 緒論

在分子科學中了解分子之異構化機構是一重要領域，尤其是生化分子工程，如：胺基酸分子在不同異構物間結構之穩定性、轉化機構的鑑別、位能障礙值和轉化速率都是必要的研究。由於大多化學反應為非線性系統，而分子的轉動異構化也是亦然如此，因此我們也以非線性動力學理論來作一新興的科學探討。

由於分子機構和分子動力學規則系統的快速發展，分析位能函數以表示特定的分子內相互作用力之方式被廣泛地使用，特別是扭轉的動作。Gàrdenas-Jiròn 等學者以固定一些實驗值於有限的傅立葉級數 (limited Fourier series) 方式來表示出單旋分子內轉動之扭轉位能函數¹，而其使用的實驗值是從計算一系列轉動位置之能量點所獲得。

近期 Margalef-Roig 等學者²對於 glyoxal 和其氯化衍生物 (Cl-glyoxal, oxaly-Cl) 之順式、反式間轉動異構化的過程，更進一步地提出建立於簡單的分岔理論上之研究論點。在內轉動的過程中，他們制定出一侷限的分岔條件於 Gàrdenas-Jiròn 等學者¹所提之位能分析形式的參數空間。他們聲稱內轉動的過程不屬於任何的基本突變，然而對於內轉動過程之拓撲的描述和 Gibbs-Like 位能的敘述也無深切分析。相對地，我們將對上述之事項逐一確切探討。

在本篇研究中，將對三個系列的單旋分子進行探討，其分別為

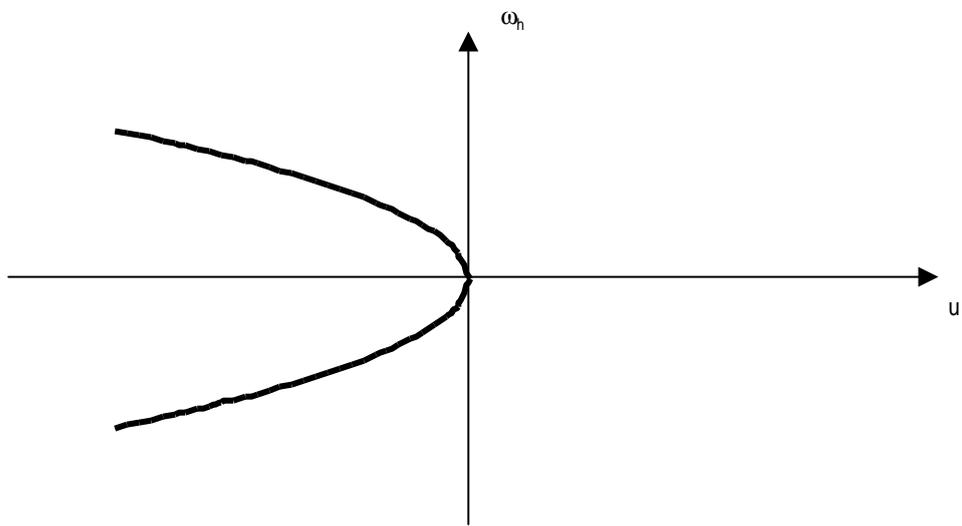
(a) OXC-CXO、 (b) XS-SX (X=H,F, or Cl)、 (c) bithiophene 和 bipyrrrole。其計算的結果將運用 Thom's 突變理論³⁻⁶來作分析，而內轉動過程間之分岔則藉由位能曲線的一般多項式來作相關研究。另外，我們也將和先前 Gàrdenas-Jiròn 等學者和 Margalef-Roig 等學者之方法及論點相互比較，則其轉動過程之分析能更一步清楚明瞭，進而前述的錯誤和問題也能較完善的分析。

第二章 理論與計算

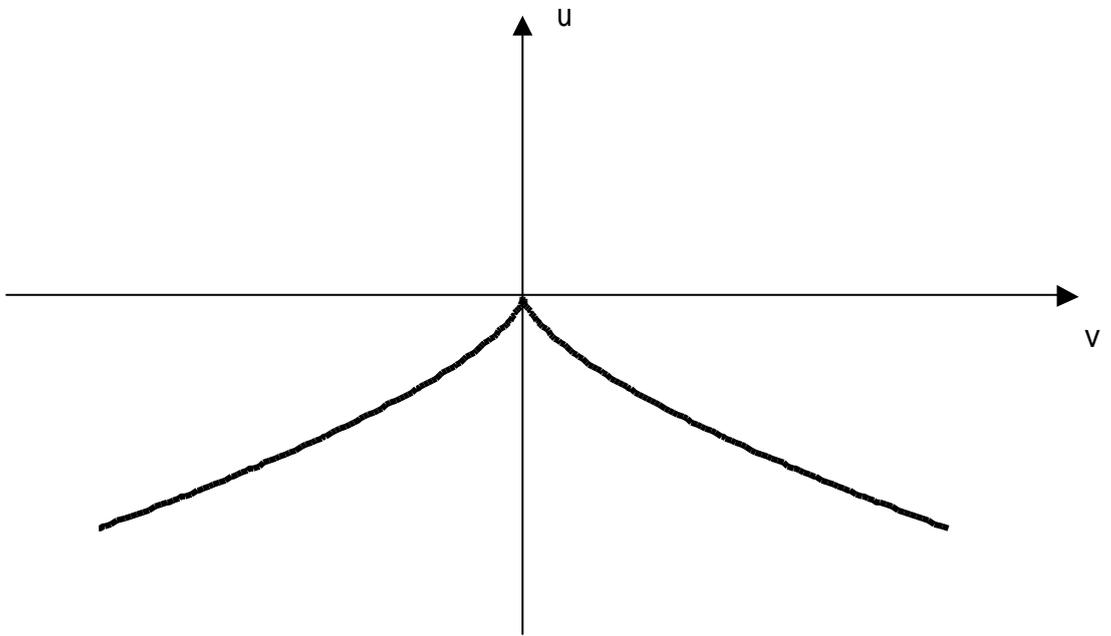
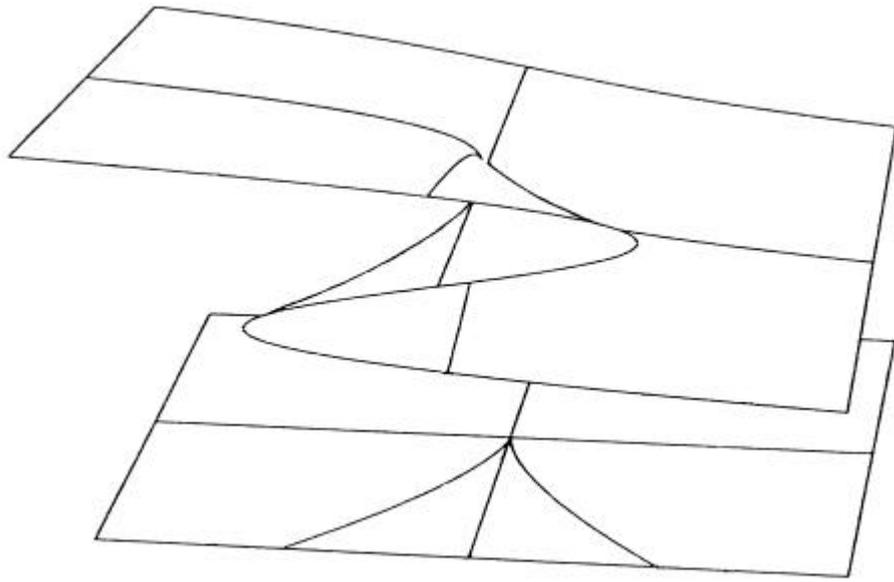
2.1 節 分岔現象與突變理論

研究非線性方程式之解中常出現一種分岔的現象，當方程式中參數取值不同時，解的形式可以不同，特別是當參數從負值經過零變為正的時候，解的形式或性質發生了突變，換句話說，於非線性方程式之軌線在拓樸結構發生突變。例如，非線性方程式組 $\dot{y}_i = f_i(y_j, \mu)$ ，如果參數 μ 在其某一值 μ_0 附近變化，將引起相空間解的軌線之拓樸結構發生突變，此時的參數值 μ_0 稱為臨界值或分岔值。

分岔的現象意味著存在突變，突變理論(catastrophe theory)是由托姆(Thom)等人所提出的一種理論，此專門研究突變現象的數學理論。在某些單變量系統中，往往存在一勢函數或熱力學勢 $U(x)$ ，在對變量 x 求導下 $x'' = U' = f(x, \mu)$ ，而平衡態為 $U' = 0$ 。若在參數 μ 變化下引起分岔和解的性質發生突變時，勢函數 U 自然也要發生重大變化，分岔情形例如圖(一)所示，稱為摺疊突變。至於雙變量的情形，其分析方式也同樣成立，只是較為複雜些，其在三維空間裡是一曲面，此曲面有一部份摺疊，而摺疊部份的邊界線為三次方方程式，當此三次方方程式為零，便組成了分岔點的集合⁵，其情形則如圖(二)所示，稱為尖點突變。



圖(一) 摺疊突變表示圖



圖(二) 尖點突變表示圖

2.2節 雙障礙位能函數

在 { a } OXC-CXO 和 { b } XS-SX 順式 反式轉動異構化之過程,其在以折合反應座標 θ 下之一般位能函數,可被寫成如下表示式:

$$V[\theta] = a_1 + a_2 \cos^2 \theta + a_3 \cos^3 \theta \quad (1)$$

上式之 θ 為從順式結構($\theta=0$)到反式結構($\theta=\pi$)之反應過程的折合反應座標值,而其 $\cos^2 \theta = (1 + \cos 2\theta)/2$ 。式子(1)源自餘弦傅立葉式至第三項,而係數 a_1 、 a_2 及 a_3 能藉由吻合三次方多項式 $V[\theta]$ 的最小平方精確地找到,此外,係數 a_1 、 a_2 及 a_3 將分別等同於 Margalef-Roig 等學者²所提出的多項式之係數 $(A+B)$ 、 $-[A+3(B-C)]$ 及 $2(B-C)$ 。然而,他們在定義參數 A 、 B 及 C 所使用之近似方法並不如我們所運用的研究方法來得精確。

分岔條件可藉由運算 $V[\theta]$ 多項式對 θ 之第一次微分和第二次微分為零來獲得, $V'[\theta] = V''[\theta] = 0$ 存在於 $a_2^2 = 3a_1a_3 > 0$ 。其條件如同 $y^2 = -9(x-1)(x-1/3) > 0$ 式子², 為一拋物曲線。臨界點 θ_c 可藉由解出臨界條件 $V'[\theta] = a_1 + 2a_2 \cos \theta + 3a_3 \cos^2 \theta = 0$ 之式來獲得, 因此,

$$\theta_c = [-a_2 \pm (a_2^2 - 3a_1a_3)^{1/2}] / (3a_3)$$

因 a_1 、 a_2 、 a_3 為實數, 所以其區域(I)中, $a_2^2 - 3a_1a_3 > 0$ 則 $\theta_c^I = [-a_2 \pm (a_2^2 - 3a_1a_3)^{1/2}] / 3a_3$ 。其分岔條件 $a_2^2 - 3a_1a_3 = 0$, 則 $\theta_c^{BF} = -a_2/3a_3$, 表示為一個雙摺疊(two-fold)衰退。至於區域(II)中, $a_2^2 - 3a_1a_3 < 0$, 其根 θ_c^{II}

為虛數，因此沒有真實臨界點存在。須注意的是，全部的 c_c 必須在 $[0,1]$ 範圍內。

為了藉由 Thom's 突變理論分析出分岔條件，位能函數 $V[\]$ 需被轉換成一新座標 h ($h = 1 - h$) 而獲得如下式：

$$V_n[h, u] = h^3 + u h \quad (2)$$

式中 $h = -a_2(3a_3)^{-1}$ 、 $u = a_1/a_3 - (a_2/a_3)^2/3$ 和 $-h$ ($1 - h$)。 V_n 的所有第一次微分式之臨界點建立出來的稱為突變面， $\{(h, u): V_n'[h, u] = 3h^2 + u = 0\}$ 是如圖(一)所示為在左半邊之拋物曲線，而其分岔條件為 $V_n'[h, u] = V_n''[h, u] = 0$ ，存在 $(h, u) = (0, 0)$ 位置，值得注意的是，當 $u = 0$ 情形下，其 $a_2^2 = 3a_1a_3 > 0$ 且 $h = 0$ ，則臨界點 c_c^{BF} 等於 h ，同如 $-a_2/3a_3$ 。

對臨界點來說有三種情況：(1) 在區域(I)下， $u < 0$ ，也就是說 $a_2^2 > 3a_1a_3$ ，則有兩個臨界點，分別為在 $h_c = -|u/3|^{1/2}$ 之處的最大值和 $h_c = |u/3|^{1/2}$ 之處的最小值。(2) $u = 0$ 或 $a_2^2 = 3a_1a_3$ 時，在區域內有一臨界點。(3) 在區域(II)下， $u > 0$ 或 $a_2^2 < 3a_1a_3$ ，則沒有臨界點。值得注意的是，所有臨界點 h_c 必須在在 $[-h, 1 - h]$ 的範圍內。

2.3節 三阻礙位能函數

在 (c) bithiophene 和 bipyrrrole 順式 反式轉動異構化之過程，其以折合反應座標 之三阻礙位能函數，可寫成如下表示式：

$$V[\] = (A - B) - [5A + 8C - 3(B + D)]^2 + [8(A + 2C) - 2(B + D)]^3 - 4(A + 2C)^4 \quad (3)$$

式中參數分別為 $A = k_t + k_c$ 、 $B = k_t - k_c$ 、 $C = V_t + V_c$ 和 $D = V_t - V_c$ 。值得注意的是， $V[\]$ 相同於以 \cos 的相關多項式⁷。

我們將相關於上述之位能函數表示成一般形式，如下式：

$$V[\] = a_1 + a_2^2 + a_3^3 + a_4^4 \quad (4)$$

將其上述函數正規化後可獲得一新形式：

$$V_n[h, u, v] = h^4 + u h^2 + v h \quad (5)$$

上式 $h = -a_3(4a_4)^{-1}$ 、 $u = a_2/a_4 - (3/8)(a_3/a_4)^2$ 和 $v = a_1/a_4 - a_2a_3/(2a_4^2) + (a_3/a_4)^3/8$ ，其突變面如圖(二)所示³。我們令 $= 8u^3 + 27v^2$ ，則分岔條件為 $V_n'[h, u] = 4h^3 + 2u h + v = 0$ 和 $V_n''[h, u] = 12h^2 + 2u = 0$ ，存在於 $= 0$ 。

對其臨界點有三種情況 (1) 如果 > 0 ，將有一個最小值和兩個共軛複合根。(2) 如果 $= 0$ ，將有三個真實根，且其至少有兩個為相等。(3) 如果 < 0 ，將有兩個最小值和一個最大值之不相等的真實根。然而臨界點在 $-h$ 到 $1 - h$ 的範圍內可能存在，也可能不存在。

2.4 節 Gibbs-Like 位能函數

$G[\theta]$ 能藉由增加 $\ln \theta + (1 - \theta)\ln(1 - \theta)$ 之值於先前所計算出的位能函數 $V[\theta]$ 式子中獲得²，如下式子：

$$G[\theta] = V[\theta] + \ln \theta + (1 - \theta)\ln(1 - \theta) \quad (6)$$

$G[\theta]$ 的一般型式能被表示能如前述的式子(1)或式子(4)的多項式，進而可以對其各分子在熱力學上的拓樸分析之探討。

2.5 節 計算方法

為了獲得單轉分子之位能的一般形式，我們使用初始法 Hartree-Fock(HF)，而選用的基底為 6-31+G*，然後將對應於分子中心鍵的夾角 θ 值從零到一百八十度以每次變動五度的方式於 Gaussian 98 軟體⁷中進行幾何優選運算，則可得到各分子不同轉動角下之結構的能量值。再運用 Matlab 軟體⁹對其位能和 Gibbs-Like 位能的一般形式作更進一步地分析。

第三章 結果與討論

我們將其研究結果分成兩部份討論：第一部份是三種系列分子的轉動位能，第二部份是對其三種系列分子於熱力學上的 Gibbs-Like 位能。分別探討兩部份位能趨勢及其拓樸分析。

3.1 節 轉動位能

在 HF/6-31+G* 計算下的三系列分子 (a) OXC-CXO (b) XS-SX (c) bithiophene 和 bipyrrrole 其相關轉動位能圖，如圖(三、四、五)。

利用 Matlab 軟體對各分子能量曲線分析下，(a) OXC-CXO (b) XS-SX 兩系列分子位能曲線三次方多項式的位能函數即足夠，值得注意的是，在圖(五)中分子 bithiophene 和 bipyrrrole 呈現三重狀 (triple-well) 能量曲線，因而至少需要用四次方多項式才能精確地描述位能曲線。

(a) OXC-CXO (b) XS-SX 兩系列分子位能曲線方程式之相對應係數(a_1 、 a_2 、 a_3)，方程式(2)中的計算參數 u 、 h 和臨界點 c 等數值列於表(一)。值得注意的是，除了 oxalyl-Cl 以外，其它分子的 u 值都為負值，也就是說 $u < 0$ ，並且有一臨界點，此結果顯示只有 oxalyl-Cl 位於圖(一)中的右半邊位置，而其他分子則位於左半邊位置。

我們的 (a) OXC-CXO 系列分子之臨界點結果和 Margalef-Roig 等學者²有所差異。在我們的計算中，其 oxalyl-Cl 分子的內轉動並沒

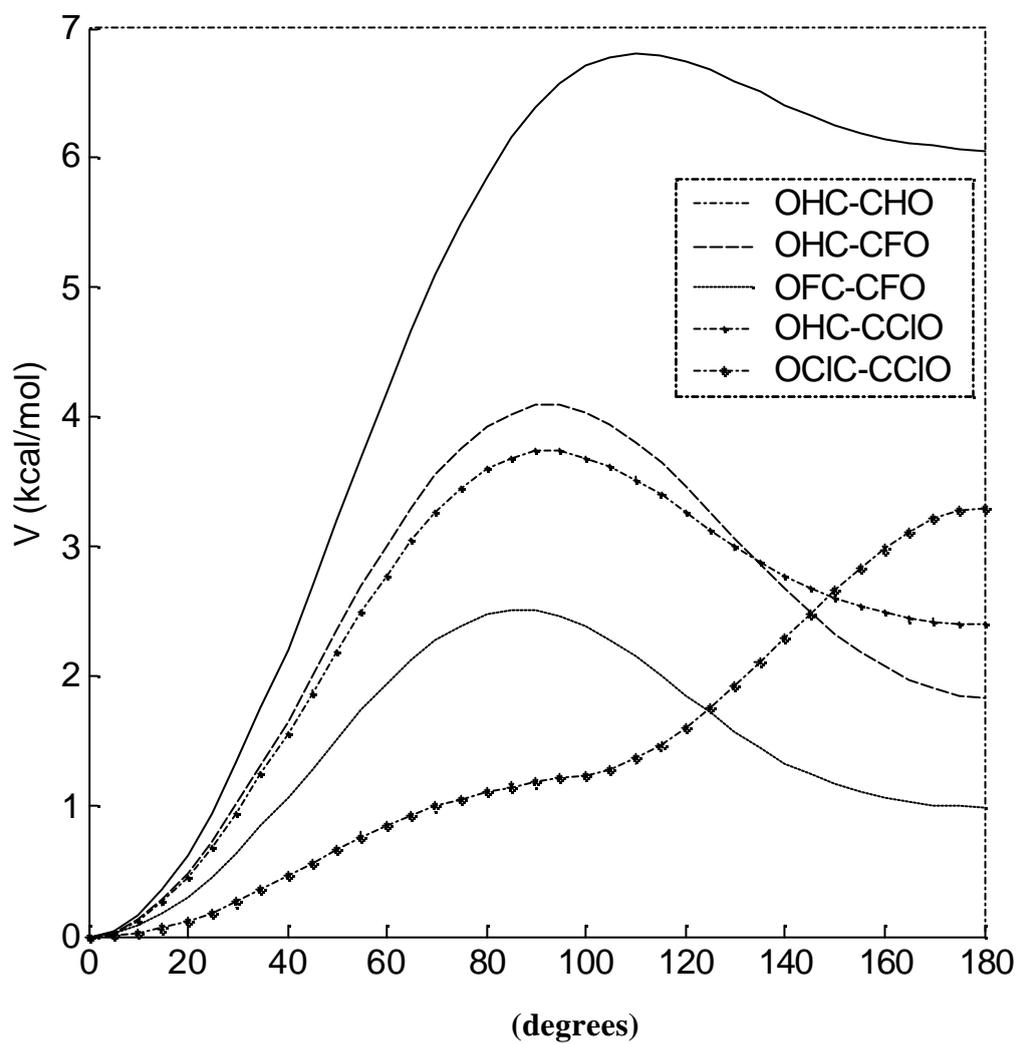
有獲得臨界點，然而 Margalef-Roig 等學者所推導之獲得臨界點的算式，可算得兩個臨界點，因此認為 oxalyl-Cl 內轉動過程不同於任何已知的基本突變理論，此錯誤的結論和我們結果所不符合之處在於，他們沒有規範 α 在 [0,1] 範圍內，進而錯把將兩個複合根當作兩個臨界點。

相類似的 { c } bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子位能曲線所對應之相關係數，及方程式(4)中的計算參數 u 、 v 、 h 和臨界點等數值列於表(二)。從其結果數據可知道，兩分子都有三個臨界點，並且 α 值都小於零。而三個臨界點中，兩個臨界點相當於最小值，另一個為最大值。

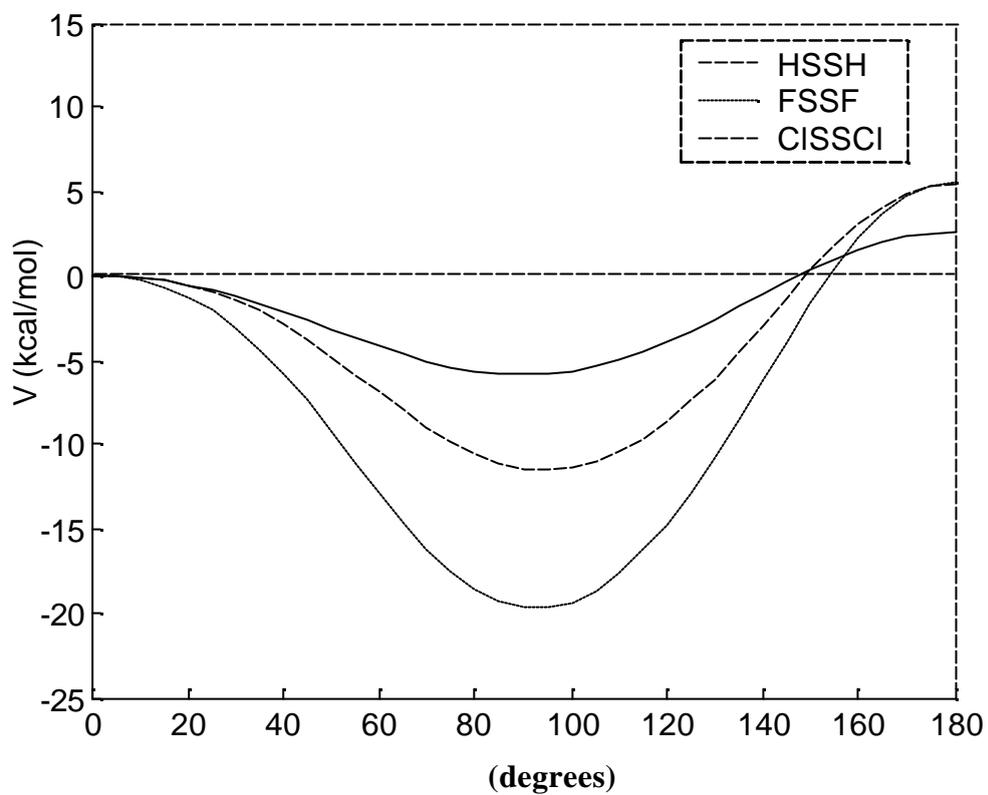
為了更進一步能對其轉動位能於突變理論上的探討，我們將 { a } OXC-CXO、 { b } XS-SX、 { c } bithiophene 和 bipyrrrole 三系列分子之轉動位能以 α 為變數，分別得到不同的能量曲線，如圖(六、七、八)。根據圖(六)和圖(七)，glyoxal(OHC-CHO)、F-glyoxal(OFC-CHO)、Cl-glyoxal(OCIC-CHO)和 fluoride(OFC-CFO)等四個分子的內轉動過程都有一最大值的臨界點相當於過渡狀態，而 oxalya-Cl 的內轉動過程中並沒有臨界點，在 { b } XS-SX 系列的分子之內轉動過程方面，其都有一最小值的臨界點相當於穩定結構。我們將分叉條件 $y^2 = 9(x - 1)(x - 1/3)$ 表示於參數空間上，而在局限的條

件下則劃分出兩區域，再求取對應於 Margalef-Roig 等學者所提餘弦傅立葉(Fourier)式²的參數來得到各分子的 x 、 y 值，值得注意的是，除了 oxalyl-Cl 分子落在第 II 區域內以外，其餘的 (a) OXC-XCO (b) XS-SX 兩系列的分子都位於第 I 區，如圖(九)。至於 (c) bithiophene 和 bipyrrrole 兩個分子，則在圖(八)裡顯示出順反轉動異構化的過程中有兩個相對穩定的結構和一個不穩定的結構，而由表(二)裡的 u 和 v 值得知，其兩分子 < 0 ，且也確實落於兩邊界之間的位置。

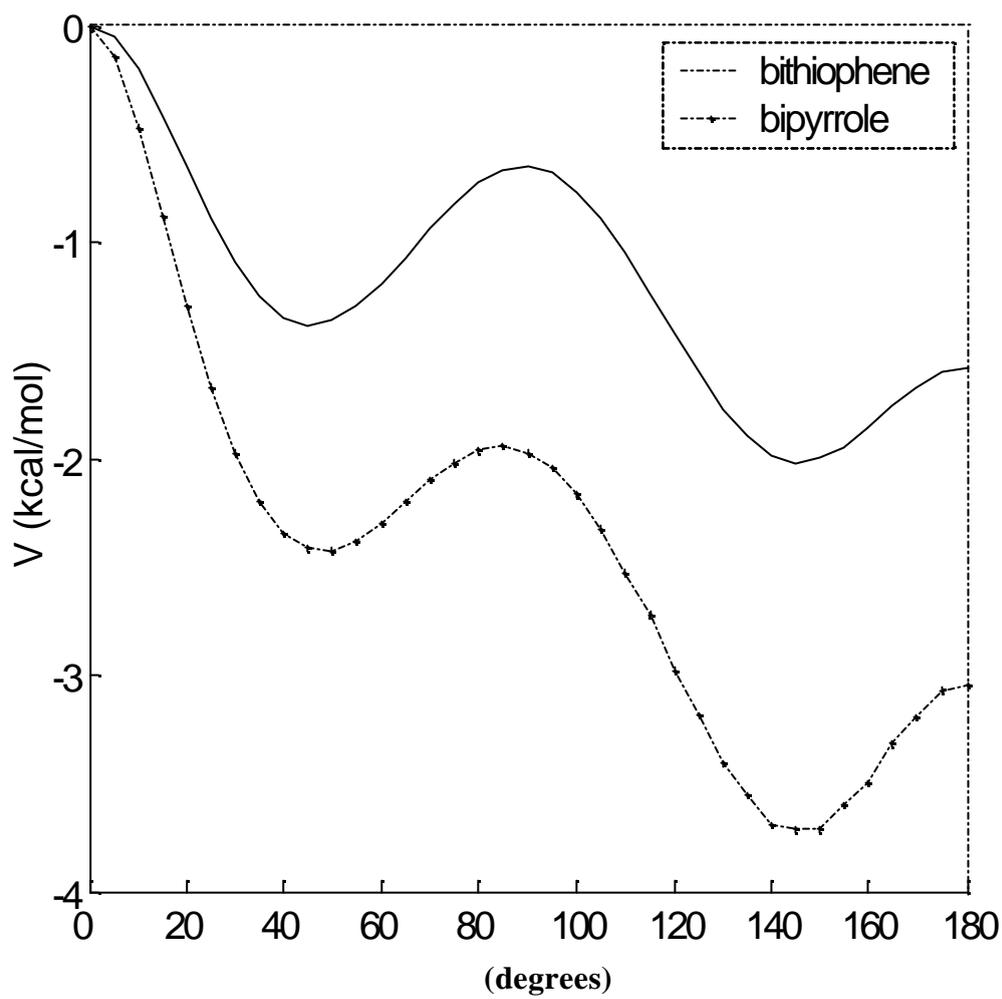
根據我們的研究，(a) OXC-CXO 和 (b) XS-SX 兩系列分子其內轉動之過程等同於基本的摺疊(*fold*)突變，而沒有臨界點的轉動過程位於第 II 區域裡；在 $h,c^I = ?|u/3| < 0$ 有一最大值或在 $h,c^I = ?|u/3| > 0$ 有一最小值的內轉動過程，則位於第 I 區域裡。(c) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子內轉動之過程等同於基本的尖點(*cusp*)突變，而對於 < 0 區域具則有兩個穩定臨界點。



圖(三) OXC-CXO 系列分子之轉動位能圖



圖(四) XS-SX 系列分子之轉動位能圖



圖(五) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子之轉動位能圖

表(一) (a)OXC-CXO 和(b)XS-SX 兩系列分子在方程式(1)中對應

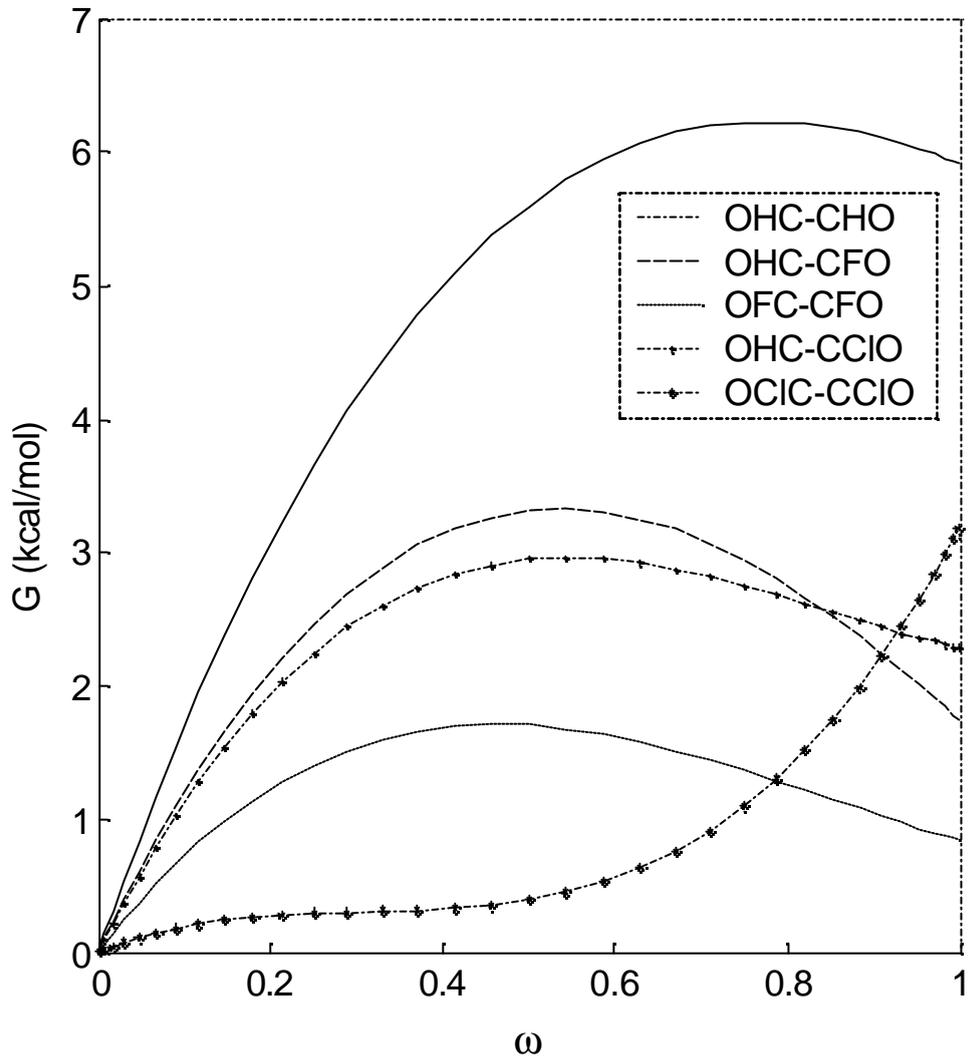
係數 $a_i(i=1-3)$ 和計算參數及臨界點

	a_1	a_2	a_3	u	h	ω_c
OHC-CHO	21.67	-20.38	4.71	-1.65	1.44	0.70
OHC-CFO	16.71	-19.63	4.73	-2.20	1.38	0.53
OFC-CFO	11.60	-16.29	5.61	-0.74	0.97	0.47
OHC-CCIO	16.04	-21.08	7.41	-0.54	0.95	0.53
OCIC-CCIO	5.74	-11.56	9.08	0.09	0.42	
HS-SH	-20.31	11.80	11.06	-2.22	-0.36	0.50
FS-SF	-56.62	8.47	53.88	-1.06	-0.05	0.54
CIS-SCI	-25.89	-18.66	50.09	-0.56	0.12	0.56

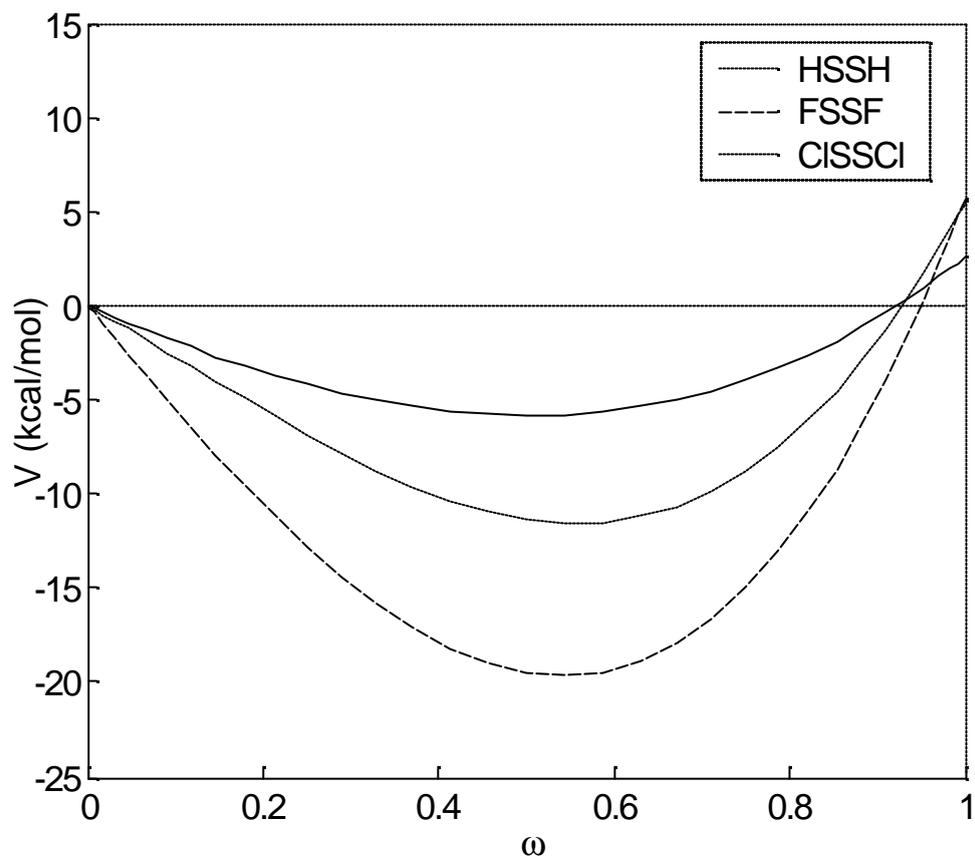
表(二) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子在方程式(4)中對應

係數 a_i ($i = 1-4$)和計算參數及臨界點

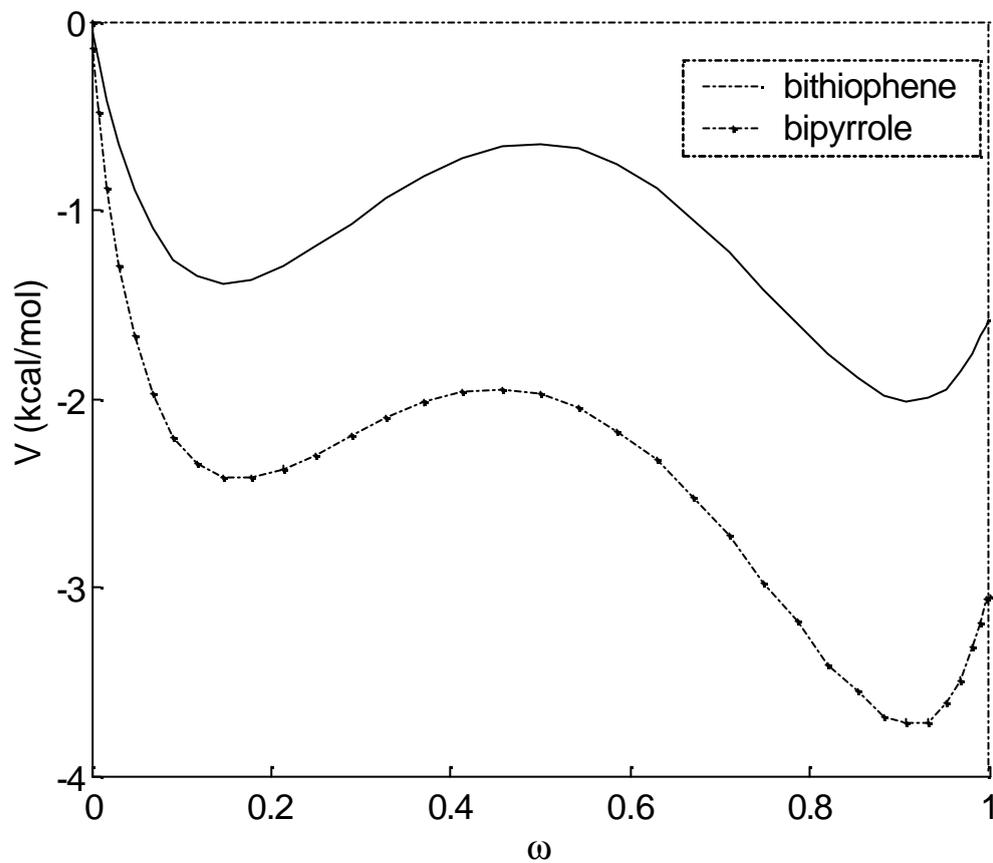
	a_1	a_2	a_3	a_4	u	v	h	ω_c
bithiophene	-19.69	85.15	-131.36	62.31	-0.27	-0.01	0.53	0.17 0.50 0.90
bipyrrrole	-32.05	129.43	-189.90	89.48	-0.24	-0.02	0.53	0.20 0.49 0.90



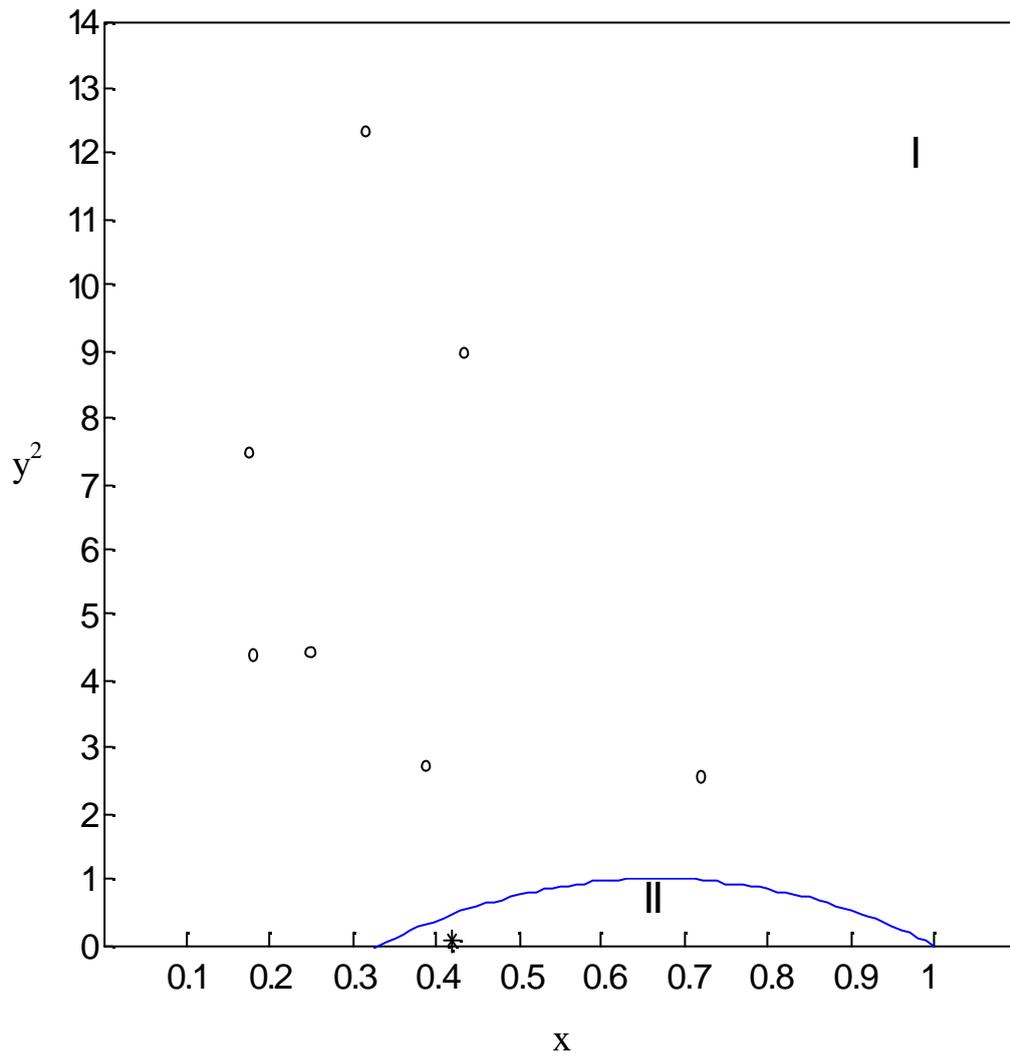
圖(六) OXC-CXO 系列分子的轉動於折合座標 下之轉動位能圖



圖(七) XS-SX 系列分子的轉動於折合座標 下之轉動位能圖



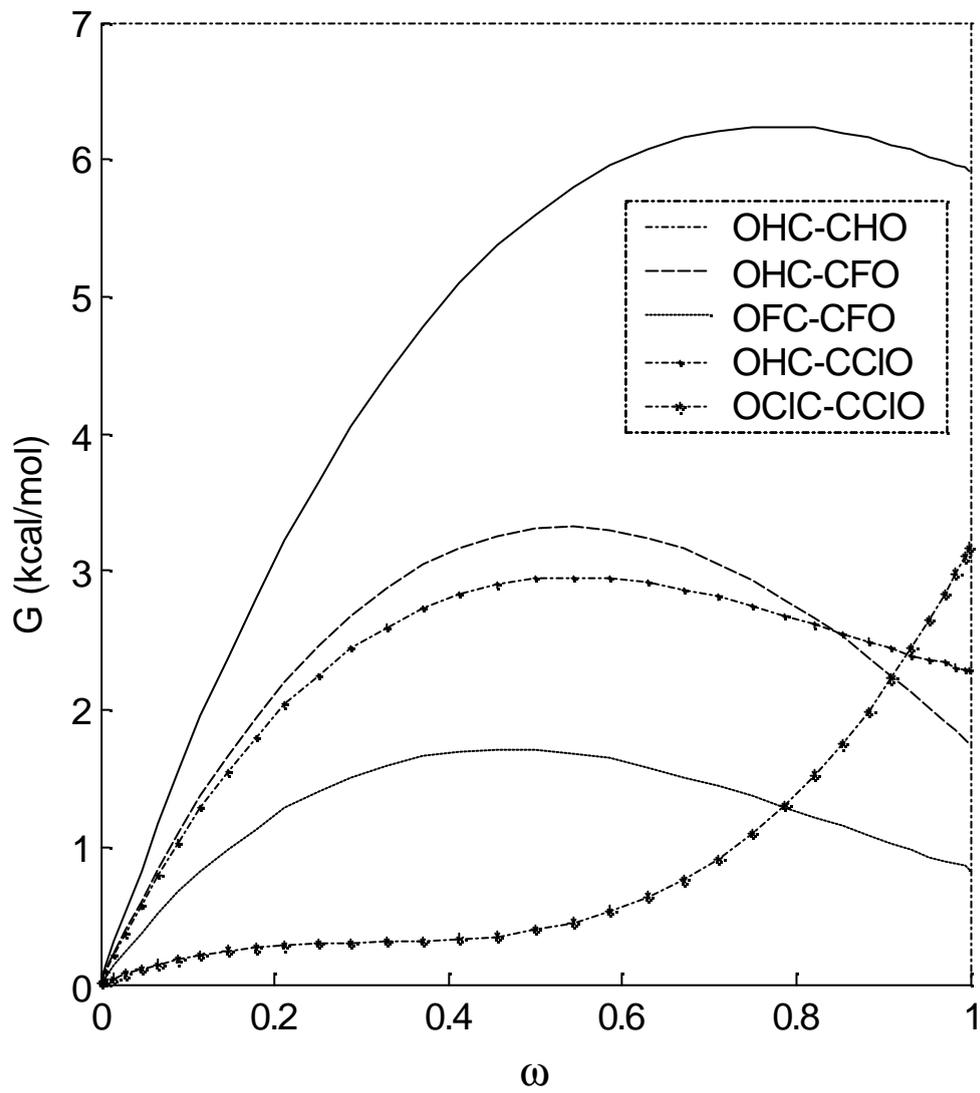
圖(八) bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子的轉動於折合座標 ω 下之轉動位能圖



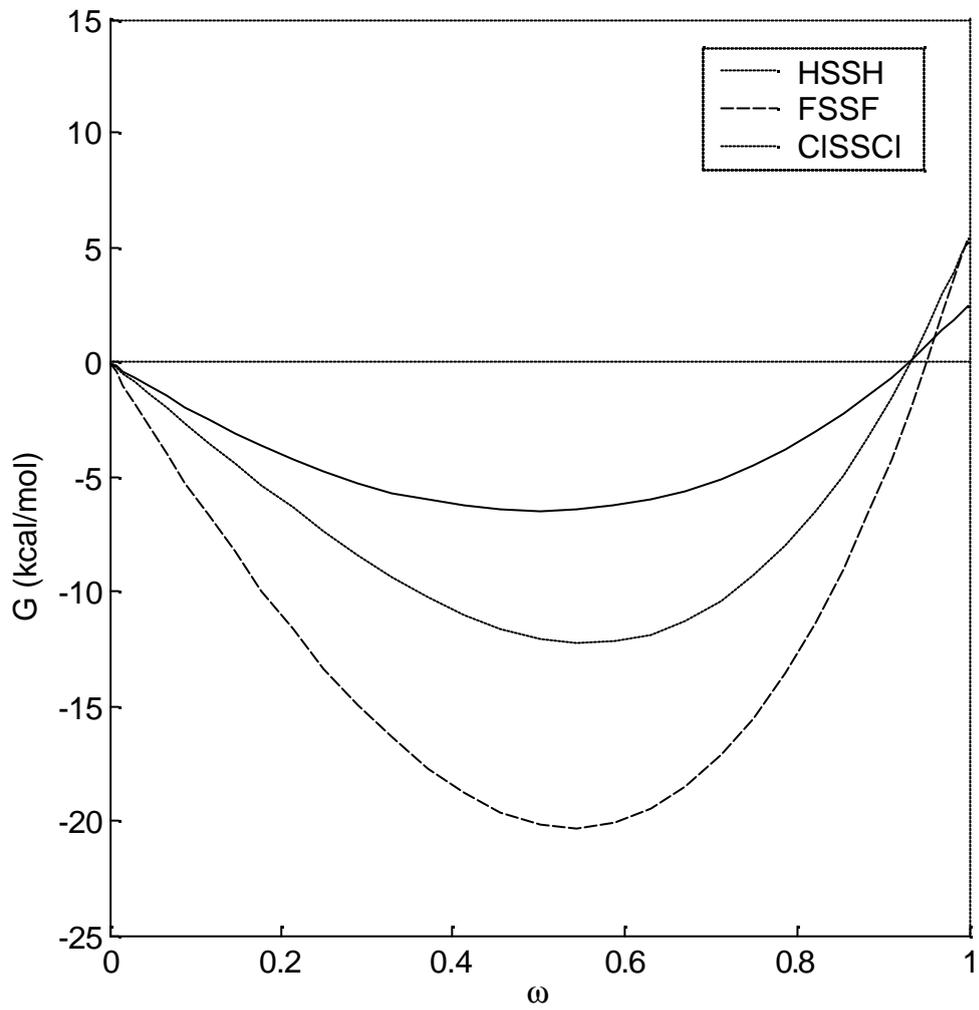
圖(九) { a } OXC-CXO、 { b } XS-SX 兩系列各分子於分岔條件所劃分的參數空間之位置，*為 OCIC-CCIO 分子

3.2節 Gibbs-Like 位能

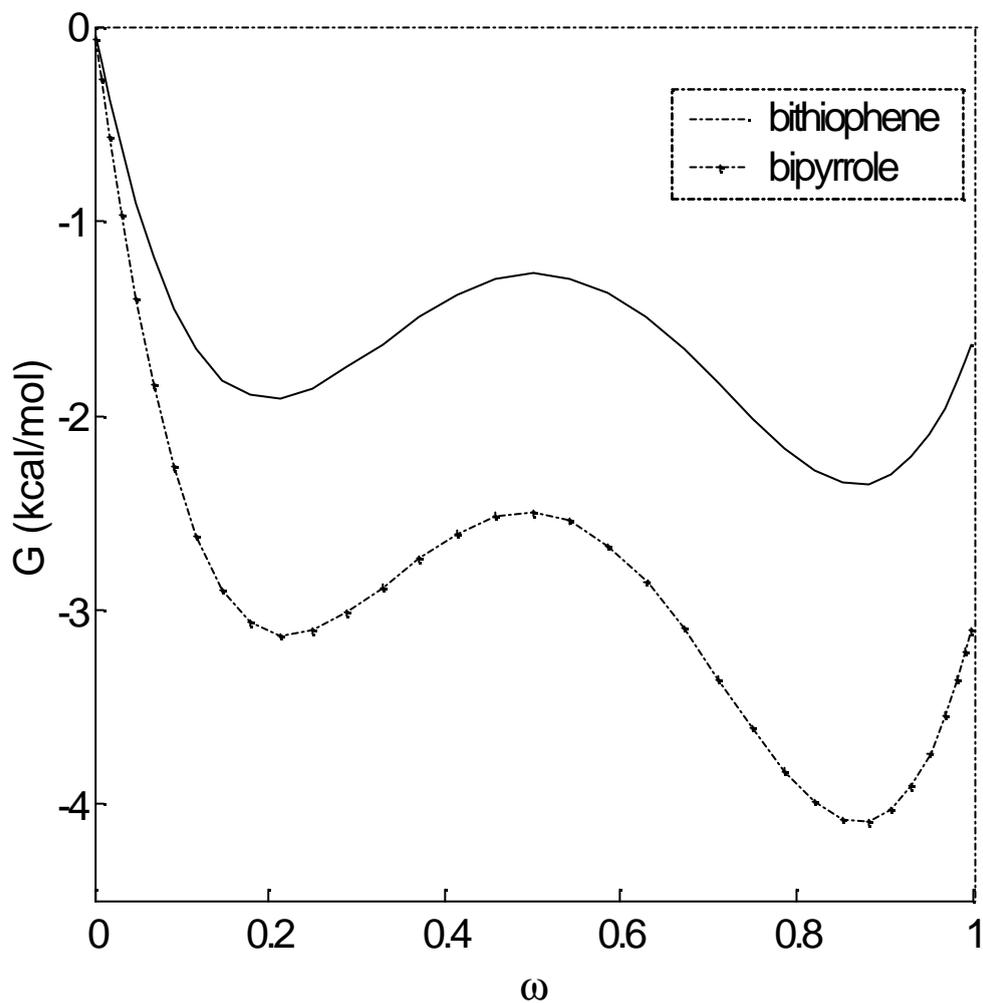
Gibbs-Like 位能函數 $G[\]$ 之分析方式如同於位能函數 $V[\]$, 於圖(十、十一、十二)是 { a } OXC-CXO、 { b } XS-SX 和 { c } bithiophene、bipyrrole 三系列分子依循變數 θ 的 Gibbs-Like 位能曲線。從圖中, 我們可發現其結果和 $V[\]$ 相同, { a } OXC-CXO 和 { b } XS-SX 兩系列分子除了 oxalyf-C1 以外都有一相對應之最大或最小值之臨界點, 而 oxalyf-C1 則沒有臨界點, 兩者等同於基本的摺疊(*fold*)突變, 至於 { c } bithiophene 和 bipyrrole, 其曲線如 $V[\]$ 有三個臨界點, 則等同於尖點(*cusp*)突變。



圖(十) OXC-CXO 系列分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖



圖(十一)XS-SX 系列分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖



圖(十二)bithiophene 和 bipyrrrole 兩分子之轉動 Gibbs-Like 位能圖

第四章 結論

我們的分岔分析方法對於循著折合反應座標之單一旋轉分子的轉動異構化過程，能獲得在反應途徑間隔上之分岔條件。在結果中我們能發現，如果能量函數能被表示成折合反應座標之一般的三次方多項式，其轉動過程等同於基本的摺疊突變，參數空間 u 是一因次方程式，且岔條件只位於分離兩各不同拓樸區域 $u < 0$ 或 $u > 0$ 的 $(0,0)$ 點處，而不同的區域是有相關於臨界點的類型和數目。同樣地，如果三重障礙轉動位能的能量函數被表示成折合反應座標之一般的四次方多項式，其過程等同於基本的尖端突變，參數空間 (u,v) 是二因次方程式，而分岔條件是一尼爾 (Neil) 拋物線，有如圖(二)所示。其尼爾拋物線隔離 $u-v$ 平面成兩個不同的拓樸區域，或者是 > 0 和 < 0 ，其也建立於臨界點的類型和數目。

我們對於轉動過程在突變類型的結論上不同於 Margalef-Roig 等學者⁴，我們將會有如此矛盾之處的解釋分成兩部份，第一，他們沒有正確地規範 ϵ 的範圍再加以判斷突變類型，第二，他們誤把多項式所求得的兩個複合根當作兩個實數的臨界點。

參考文獻

1. Gárdenas-Jirón, G.; Toro-Labbé, A.; Bock, Ch. W.; Maruani, J. *In Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*; Smeyers, Y. G., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1995; pp 97-120 and references therein.
2. Margalef-Roig, J.; Miret-Artés, S.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11589.
3. Castrigiano, D. P. L.; Hayes, S. A. *Catastrophe Theory*; Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
4. Arnold, V. I. *Catastrophe Theory*; Springer-Verlag, Berlin, 1992.
5. Saunders, P. T. An Introduction to *Catastrophe Theory*; Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
6. 劉秉正, 非線性動力學與混沌基礎, 財團法人徐氏基金會, 1998
7. Gaussian 98 (Revision A.7), Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Kormaromi, I.; Gomperts, R. Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian Inc.; Pittsburgh, PA, **1998**
8. Padilla-Campos, L.; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1995, 330, 223.
9. Matlab 6.1, The Math Works, Inc..

附 錄 一

Density Functional Theory Calculation and X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Structure of Vanadium-Containing Aluminophosphate VAPO-5

附 錄 二

Bifurcation Analysis of the Trans \longleftrightarrow Cis Rotation of Monorotor Molecules