

國立中正大學
化學暨生物化學學系

碩士論文

適用於主族與過渡金屬化學的多層電子密度泛
函理論發展與鈍氣置換反應的動力學研究
Development of New Multicoefficient Density
Functional Theory for Main-Group and Transition
Metal Chemistry ; Reaction Dynamics Study of
Noble-Gas Exchange Reactions

姓名：劉柏均 (Po-Chun Liu)

學號：601260027

指導教授：胡維平 (Wei-Ping Hu) 博士

中華民國一百零三年七月

總目錄

總目錄.....	I
中文摘要.....	IV
Abstract.....	VI
第一章 The MC-DFT Approach Including the SCS-MP2 Energies to the New Minnesota-type Functionals.....	1
摘要.....	1
1.1 前言.....	2
1.2 計算方法.....	6
1.3 結果與討論.....	10
1.3.1 MC-DFT 方法的計算表現.....	10
1.3.1.1 B3LYP 方法的結果.....	10
1.3.1.2 M06-2X 方法的結果.....	11
1.3.1.3 M08-HX 方法的結果.....	11
1.3.1.4 M11 與 MN12-SX 方法的結果.....	12
1.3.2 SCS-MP2 MC-DFT 方法的計算表現.....	12
1.3.3 MC-SCS-MP2 MC-DFT 方法的計算表現.....	14

1.3.4 計算時間 (Computational Cost) 與計算效率 (Performance/Cost Ratio)	17
1.4 結論.....	20
1.5 參考資料.....	21
1.6 Tables and Figures	25
第二章 Benchmark Study of the MC-DFT approach with Mixed Functionals on the Bond Energies of 3d Transition Metals	47
摘要.....	47
2.1 前言.....	49
2.2 計算方法.....	54
2.3 結果與討論	59
2.3.1 各種 DFT 方法的計算表現.....	59
2.3.2 MC-DFT 方法的計算表現.....	60
2.3.3 Mixed DFT 與 Mixed MC-DFT 方法的計算表現.....	62
2.3.4 新型多層電子結構方法的計算表現	66
2.3.5 各方法預測主族元素原子化能量的計算表現	69
2.4 結論.....	71
2.5 參考資料.....	73
2.6 Tables and Figures	79

第三章 Reaction Dynamics Study of Ng' + HNBNg⁺ → Ng + HNBNg'	
⁺ (Ng, Ng' = He, Ne, and Ar)	101
摘要.....	101
3.1 前言.....	102
3.2 計算方法.....	106
3.2.1 靜態點的電子結構計算方法	106
3.2.2 速率常數計算	107
3.2.3 動力學同位素效應	108
3.3 結果與討論	111
3.3.1 結構比較	111
3.3.2 能量比較	113
3.3.3 反應速率常數	115
3.3.4 動力學同位素效應	119
3.3.4.1 分析 KIEs 的貢獻來源.....	121
3.3.4.2 穿隧效應對速率常數與 KIEs 的貢獻.....	125
3.4 結論.....	130
3.5 參考資料.....	132
3.6 Tables and Figures	138

中文摘要

本碩士論文共有三章，第一章我們探討 MC-DFT 方法應用於 Minnesota 系列密度泛函方法的計算表現，第二章我們測試 mixed functionals 方法於預測 70 個過渡金屬分子的鍵能之表現，第三章則是以理論計算鈍氣置換的反應速率常數以及分析穿隧效應 (tunneling effects) 對動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs) 的影響。

第一章我們將 MC-DFT 方法應用在近年來 Truhlar 團隊所開發的 Minnesota 系列密度泛函方法，包括 M06-2X, M08-HX, M11 與 MN12-SX，並且測試其在熱力學和動力學計算的表現。計算結果顯示，使用多個基底函數組合明顯比使用單一基底函數還要準確；結果亦顯示 M06-2X 搭配基底函數組合 [6-311+G(d,p)/6-311+G(2d,2p)] 是一種極有效率的計算方式，具有最高的 performance/cost ratio，針對 211 個準確能量的測試結果，其 MUE 為 1.58 kcal/mol，若加入 SCS-MP2 能量校正則可使 MUE 降至 1.22 kcal/mol。

在第二章中我們結合兩種不同的 DFT 方法來預測 70 個過渡金屬分子的原子化能量 (實驗值誤差小於 2 kcal/mol)，期許能夠抵消方法本身造成的系統性預測誤差。表現最佳的混合式方法 (Mixed DFT) 是 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP，其 MUE 為 5.49 kcal/mol，而單一 τ -HCTHhyb 與 mPW2-PLYP 的 MUE 則分別為 6.14 kcal/mol 與

12.88 kcal/mol，使用 Mixed DFT 方法相較於單一方法可以減少約 0.5 kcal/mol 以上的誤差。若使用 MC-DFT 方法利用二個基底函數進行計算則可提升計算準確度至 4.94 kcal/mol。我們亦進一步加入 MP2 與 CCSD 方法的能量校正，可使其 MUE 分別下降至 4.77 kcal/mol 與 4.51 kcal/mol。

第三章我們利用雙層 VTST/MT (dual-level dynamics approach with variational transition state theory including multidimensional tunneling) 理論來研究四種不同的氣態鈍氣分子置換反應之動力學性質， $\text{Ng}' + \text{HNB Ng}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$)。計算結果顯示，四個反應之反應能障都約在 5–9 kcal/mol 左右，且穿隧效應對反應速率的貢獻在室溫下仍然不可忽略，特別是 $\text{He} + \text{HNB He}^+$ 反應中穿隧效應的貢獻最顯著，但在低溫下這四種反應皆有明顯的穿隧效應。此外我們亦討論了 ^3He 的動力學同位素效應，即 $^3\text{He} + \text{HNB He}^+$ ， $\text{He} + \text{HNB } ^3\text{He}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB } ^3\text{He}^+$ 三種相異位置同位素取代的情形，發現此反應中 He 原子的穿隧效應對反應速率常數與 KIEs 的貢獻極為顯著，且在低溫下， HNB He^+ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比中性的 He 原子明顯。

Abstract

This thesis consists of three chapters. In chapter 1, we applied the multi-coefficient density functional theory (MC-DFT) to a few recent Minnesota functionals. In chapter 2, we have developed a new method using mixed functionals and we tested it on 70 bond energies of 3d transition-metal-containing molecules. In chapter 3, we investigated the kinetic isotope effects and tunneling effects of noble-gas exchange reactions.

In chapter 1, we have applied MC-DFT method to four recent Minnesota functionals, including M06-2X, M08-HX, M11, and MN12-SX on the performance of thermochemical kinetics. The results indicated that the accuracy can be improved significantly by using two or three basis sets. We further included the SCS-MP2 energies into MC-DFT, and the resulting mean unsigned errors (MUE) decreased by ~0.3 kcal/mol for the most accurate basis set combinations. The M06-2X functional with the simple [6-311+G(d,p)/6-311+G(2d,2p)] combination gave the best performance/cost ratios for the MC-DFT and MC-SCS-MP2 | MC-DFT methods with MUE of 1.58 and 1.22 kcal/mol, respectively.

In chapter 2, we have developed a new method using mixed functionals for transition metals. This method was tested against a

database including 70 bond energies of 3d transition-metal-containing molecules with small experimental uncertainties. The best mixed functional method was the τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP combination, and it yielded an MUE of 5.49 kcal/mol. In comparison, the single τ -HCTHhyb and mPW2-PLYP functional gave MUEs of 6.14 and 12.88 kcal/mol, respectively. We also applied the MC-DFT approach into the mixed functional and it yielded an MUE of 4.94 kcal/mol. We further added the MP2 and CCSD energies into the new method, and obtained MUE of 4.75 kcal/mol and 4.51 kcal/mol, respectively.

In chapter 3, we used VTST/MT method to investigate four noble-gas exchange reactions: $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$). The barrier heights of these four reactions were predicted to be 5 – 9 kcal/mol. The calculated results showed significant tunneling effects even at room temperature, especially for the $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ reaction. All reactions showed very significant tunneling effects at low temperature. For helium exchange reactions, the internal helium atom (in the cation) contributed more in the tunneling effects than the external helium atom (the neutral reactant) at low temperature.

第一章 The MC-DFT Approach Including the SCS-MP2 Energies to the New Minnesota-type Functionals

摘要

本研究我們將 MC-DFT 方法應用在近年來 Truhlar 團隊所開發的 Minnesota 系列密度泛函方法，包括 M06-2X，M08-HX，M11 與 MN12-SX，並且測試其在熱力學和動力學計算的表現。測試結果顯示，使用多個基底函數組合明顯比使用單一基底函數還要準確。我們亦在 MC-DFT 方法中加入 SCS-MP2 的校正能量，搭配表現最佳的基底函數組合，可使其絕對平均誤差 (mean unsigned errors, MUE) 進一步下降約 0.3 kcal/mol 左右。測試發現 M06-2X 搭配基底函數組合 [6-311+G(d,p)/6-311+G(2d,2p)] 是種極有效率的計算方式，具有最高的 performance/cost ratio，針對 211 個主族熱化學與動力學能量的測試結果，其 MUE 為 1.58 kcal/mol，若加入 SCS-MP2 能量校正則可使 MUE 降至 1.22 kcal/mol。

1.1 前言

近幾十年來，密度泛函理論 (density functional theory, DFT)¹ 被廣泛應用在理論化學的領域，在某些系統，特定的 DFT 方法甚至能表現出趨近於高階 wavefunction-based 方法的準確度，且所需要的計算資源相對較少^{2,3}。目前已經有許多種類的 DFT 方法被發展出來，但整體而言，純粹的 DFT 方法之計算準確度仍然無法與非常高階的 wavefunction-based *ab initio* 方法，例如 QCISD(T) 與 CCSD(T) 方法相比。此外，傳統的 DFT 方法要增加其計算準確度是非常困難的，因為其基底函數效應並不顯著，它也無法像一般 wavefunction-based *ab initio* 方法使用一系列有系統的方式來改進電子間相關效應的處理進而增加其計算準確度。一般而言，單純增大傳統 DFT 方法所使用的基底函數也只能小幅度地改善準確度，但近年來，許多測試發現，hybrid DFT 方法之計算準確度的確可以隨著基底函數的增大而明顯上升^{4,5}。

在 2007 年間，我們實驗室開發了一種新的多層電子結構方法 (multi-level or multi-coefficient electronic structure methods)，稱之為 Multi-coefficient Density Functional Theory (MC-DFT) 方法^{6,7}，MC-DFT 方法是使用單一種密度泛函，但利用多個基底函數的組合來計算能量。在使用基底函數組合時，我們在每項能量校正項前都

加入一可調性的參數，並利用最小化與實驗值之誤差來決定這些參數的值。這些基底函數的之外推 (extrapolation) 與決定半經驗參數的方式在許多已發表的多層電子結構方法皆曾被使用過，且被證明可有效的提升計算準確度與效率⁸⁻¹⁴。在先前的研究中^{6,7}，我們亦測試了 MC-DFT 方法在數種 DFT 方法的計算表現，包括 B3LYP¹⁵，B2K-PLYP¹⁶，B2T-PLYP¹⁶ 與 M06-2X¹⁷，其中 M06-2X，B2K-PLYP 和 B2T-PLYP 的表現要比 B3LYP 來的好，測試 211 個準確能量的 MUE 為 1.5–1.7 kcal/mol，且大部分情形下，使用基底函數組合要比使用單一基底函數來的準確。

2008 年，延續著非常成功的 M06 系列方法¹⁷⁻¹⁹，Truhlar 團隊發展了新的 M08 系列方法，包括 M08-HX 與 M08-SO¹⁸，此兩種方法基本的 exchange-correlation functional 是一樣的，差異在於最佳化其半經驗參數的方式略有差異。M08-HX 名稱中的 HX (high HF exchange percentage) 表示使用高比例的 Hartree-Fock (HF) exchange energy，而 M08-SO 名稱中的 SO (second order gradient expansion) 表示限制其 exchange-correlation function 中的 second order gradient expansion 係數比例，使其符合 UEG limit 的精確解。2011 年，Truhlar 團隊進一步發展了新的 range-separated DFT 方法¹⁹，他們將 HF exchange 能量項分為近程 (short range) 與遠程 (long range) 校正項，

分別使用 42.8% 與 100% 的 HF exchange 能量。2012 年，Truhlar 團隊發展了一個新的 generalized gradient approximation (GGA) DFT 方法，此方法非常特殊，其 exchange 與 correlation 兩項為組合在一起的 (nonseparable, N)，命名為 N12 方法²⁰。此方法為第一個在化學與物理兩大系統皆有良好計算表現的 GGA 方法，可以準確預測分子系統中的能量與化學鍵長，也可用以預測晶格系統中的結合能 (cohesive energies) 與晶格常數。此外，他們亦進一步地在 N12 方法中加入 kinetic energy density 校正項，並命名為 MN12-L²¹。最後，有鑑於 M11 方法中，range-separated HF exchange 能量項的計算量過大，且在固態物理系統的預測不佳，Truhlar 團隊決定將遠程校正的 HF exchange 能量項去除，改為使用 local approximation 校正，而在近程校正部分使用 screened HF exchange (SX) 能量校正，即其 HF exchange 比例僅有 25%。他們將此概念應用於 N12 與 MN12-L 方法，發展了兩個新的 DFT 方法，分別為 N12-SX 與 MN12-SX²²，此兩種方法在傳統化學與固態物理兩大系統皆有極佳的計算表現²²。

本研究中，我們將 MC-DFT 方法應用在近年來 Truhlar 團隊所開發的新一代 Minnesota 系列密度泛函方法，包括 M08-HX，M11 與 MN12-SX，並與 M06-2X 和 B3LYP 的結果作比較。此外我們亦

額外，在 MC-DFT 方法中加入 MP2 的能量校正項，這種結合 DFT 方法與傳統 MP2 方法的概念最先由 Truhlar 團隊於 2004 年發表¹³，稱為 doubly hybrid 方法，他們發表了 MC3BB，MC3TS 與 MC3MPW 三種版本，分別代表使用 B1B95²³，TPSS1KCIS^{24,25} 與 mPW1PW91²⁶ 方法。此種 doubly hybrid 方法的優點是可應用於任何 DFT 方法，若搭配適當的 DFT 方法則可獲得不亞於 wavefunction-based 方法的準確度¹³⁻¹⁴。此外還有一種類似的方法稱為 double-hybrid DFT²⁷⁻²⁹，第一個此種方法是 Grimme 在 2006 年所發表的 B2-PLYP，其概念為在 DFT 方法中加入利用 Kohn-Sham orbitals 所計算出來的 E2 correlation energy，此類型方法在熱力學和動力學預測上皆有極佳的表現^{16,27,28,30}。近年來，Kozuch 與 Martin 也發表了數種 double-hybrid DFT³¹，並根據 Grimme 所提出的 SCS-MP2 方法之概念³²，將 E2 correlation energy 中的 same spin 與 opposite spin 能量項各加上一個可調性參數，同時額外加入了分散作用 (dispersion corrections) 的校正項，稱之為 DSD-DFT 方法，這些方法對許多種能量的預測都有很不錯表現³¹。

在本研究的最後，我們亦進一步將多層電子結構方法應用於 MP2 能量項的部分，也針對 MP2 方法進行多個基底的線性組合，期許能最大限度地增加 MC-DFT 方法的計算準確度。

1.2 計算方法

本研究測試的 DFT 方法包括四種 Minnesota-type DFT 方法：
M06-2X¹⁷、M08-HX¹⁸、M11¹⁹ 與 MN12-SX²²，還有常用的 B3LYP¹⁵
方法。基底函數部分我們選擇 cc-pVDZ、aug-cc-pVDZ、cc-pVTZ 與
aug-cc-pVTZ 四種 Dunning-type 的基底函數^{33,34}，以及
6-311+G(d,p)、6-311+G(2d,2p)、6-311+G(2df,2pd) 與 6-311+G(3df,2pd)
四種 Pople-type 的基底函數³⁵，同時額外測試了 Truhlar 團隊開發的
基底函數 MG3S (modified G3 semi-diffuse)^{11,36,37}，MG3S 為
G3large 基底函數的修改版本，它去除了多餘的 core polarization
functions，並省略了氫原子的 diffusion functions。為了方便查閱，我
們將上述基底函數縮寫為以下形式：

pdz	cc-pVDZ
apdz	aug-cc-pVDZ
ptz	cc-pVTZ
aptz	aug-cc-pVTZ
Pop-dp	6-311+G(d,p)
Pop-2d2p	6-311+G(2d,2p)
Pop-2df2pd	6-311+G(2df,2pd)
Pop-3df2pd	6-311+G(3df,2pd)

本研究所使用的多層電子結構方法 (MC-DFT)，其公式如下：

$$E_{3B}(\text{MC-DFT}) = E(\text{DFT/B1}) + c_1 [E(\text{DFT/B2}) - E(\text{DFT/B1})] \\ + c_2 [E(\text{DFT/B3}) - E(\text{DFT/B1})] \quad (1)$$

其中 DFT 表示分別使用上述的各種 DFT 方法，而 B2、B3 表示較大的基底函數，而 B1 是較小的基底函數，此為三個基底函數的線性組合， c_1 與 c_2 皆為可調性的參數。

第二部分，我們在 MC-DFT 方法中加入 SCS-MP2 的能量校正項，因此搭配單一基底函數的 DFT 方法公式如下：

$$E_{1B}(\text{SCS-MP2} | \text{DFT}) = c_1 (\text{HF/apdz} + c_o E_{E2}^o / \text{apdz} \\ + c_s E_{E2}^s / \text{apdz}) + (1 - c_1) E(\text{DFT/B1}) \quad (2)$$

此處我們將 E2 能量分為 opposite spin correlation energy (E_{E2}^o) 與 same spin correlation energy (E_{E2}^s)，並分別對 c_o 與 c_s 兩個參數進行調整。因此搭配三個基底函數的 MC-DFT 方法可改寫成：

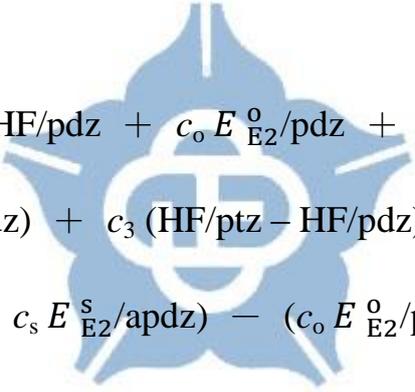
$$E_{3B}(\text{SCS-MP2} | \text{MC-DFT}) = c_1 (\text{HF/apdz} + c_o E_{E2}^o / \text{apdz} \\ + c_s E_{E2}^s / \text{apdz}) + (1 - c_1) \{E(\text{DFT/B1}) + c_2 [E(\text{DFT/B2}) \\ - E(\text{DFT/B1})] + c_3 [E(\text{DFT/B3}) - E(\text{DFT/B1})]\} \quad (3)$$

最後，我們進一步將 MC-DFT 方法應用於 MP2 的能量項，也對 MP2 方法進行多個基底函數的線性組合，將其命名為 MC-MP2，假

設搭配 [pdz/apdz/ptz] 基底函數組合的公式可寫成：

$$\begin{aligned}
 E(\text{MC-MP2}) &= \text{HF}/\text{pdz} + c_1 E_{\text{E2}}/\text{pdz} + c_2 (\text{HF}/\text{apdz} - \text{HF}/\text{pdz}) \\
 &+ c_3 (\text{HF}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{pdz}) + c_4 [E_{\text{E2}}/\text{apdz} - E_{\text{E2}}/\text{pdz}] \\
 &+ c_5 [E_{\text{E2}}/\text{ptz} - E_{\text{E2}}/\text{pdz}] \quad (4)
 \end{aligned}$$

此處的 E_{E2} 表示整體 E2 能量，同時我們結合 SCS-MP2 與 MC-MP2 方法，設計出新的 MC-SCS-MP2 方法，若搭配 [pdz/apdz/ptz] 基底函數組合的公式為：



$$\begin{aligned}
 E(\text{MC-SCS-MP2}) &= \text{HF}/\text{pdz} + c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz} \\
 &+ c_2 (\text{HF}/\text{apdz} - \text{HF}/\text{pdz}) + c_3 (\text{HF}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{pdz}) \\
 &+ c_4 [(c_o E_{\text{E2}}^o/\text{apdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{apdz}) - (c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz})] \\
 &+ c_5 [(c_o E_{\text{E2}}^o/\text{ptz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{ptz}) - (c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz})] \quad (5)
 \end{aligned}$$

MC-SCS-MP2 方法搭配單一基底函數的 DFT 方法，其公式如下：

$$\begin{aligned}
 E_{\text{1B}}(\text{MC-MP2} | \text{DFT}) &= c_1 \{ \text{HF}/\text{pdz} + c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz} \\
 &+ c_2 (\text{HF}/\text{apdz} - \text{HF}/\text{pdz}) + c_3 (\text{HF}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{pdz}) \\
 &+ c_4 [(c_o E_{\text{E2}}^o/\text{apdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{apdz}) - (c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz})] \\
 &+ c_5 [(c_o E_{\text{E2}}^o/\text{ptz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{ptz}) - (c_o E_{\text{E2}}^o/\text{pdz} + c_s E_{\text{E2}}^s/\text{pdz})] \} \\
 &+ (1 - c_1) E(\text{DFT}/\text{B1}) \quad (6)
 \end{aligned}$$

若搭配三個基底函數的 MC-DFT 方法則改寫成：

$$\begin{aligned}
 E_{3B}(\text{MC-MP2} | \text{MC-DFT}) &= c_1 \{ \text{HF}/\text{pdz} + c_0 E_{E2}^0/\text{pdz} \\
 &+ c_s E_{E2}^s/\text{pdz} + c_2 (\text{HF}/\text{apdz} - \text{HF}/\text{pdz}) + c_3 (\text{HF}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{pdz}) \\
 &+ c_4 [(c_0 E_{E2}^0/\text{apdz} + c_s E_{E2}^s/\text{apdz}) - (c_0 E_{E2}^0/\text{pdz} + c_s E_{E2}^s/\text{pdz})] \\
 &+ c_5 [(c_0 E_{E2}^0/\text{ptz} + c_s E_{E2}^s/\text{ptz}) - (c_0 E_{E2}^0/\text{pdz} + c_s E_{E2}^s/\text{pdz})] \} \\
 &+ (1 - c_1) \{ E(\text{DFT}/\text{B1}) + c_6 [E(\text{DFT}/\text{B2}) - E(\text{DFT}/\text{B1})] \\
 &+ c_7 [E(\text{DFT}/\text{B3}) - E(\text{DFT}/\text{B1})] \} \tag{7}
 \end{aligned}$$

決定公式 (1) 至 (7) 中所有可調性參數 (c_n) 的方法是將計算值與資料庫之精確值的平均絕對誤差 (Mean Unsigned Errors, MUE) 最小化所得到。所測試的資料庫是 Truhlar 團隊所歸納的，包含 109 個主族元素分子之原子化能量 (MGAE109/11)³⁸、13 個游離能 (IP13/05)³⁹、13 個電子親和力 (EA13/05)³⁹、38 個氫轉移反應能障 (HTBH38/08)⁴⁰，38 個非氫轉移反應能障 (NHTBH38/08)⁴⁰，總共 211 個數據。除了 M08-HX 方法外，所有的計算是使用 Gaussian 09 Rev. D.01 軟體⁴¹進行，而 M08-HX 的計算則是利用 Molpro Ver. 2012 軟體⁴²。整體計算時間的統計是取 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ， C_2Cl_4 ， $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ， $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ， $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ， CF_3CN 與 SiCl_4 此八個中型大小分子之計算時間為代表進行比較。

1.3 結果與討論

1.3.1 MC-DFT 方法的計算表現

1.3.1.1 B3LYP 方法的結果

Table 1 是利用 MC-DFT 方法分別測試 5 種 DFT 方法計算的表現。首先我們比較 B3LYP 方法搭配單一大型基底函數的結果，搭配基底函數 aptz 的 MUE 為 4.83 kcal/mol，MG3S 為 4.33 kcal/mol，Pop-2df2pd 為 4.40 kcal/mol，而 Pop-3df2pd 則為 4.02 kcal/mol。而搭配基底函數組合的結果如下，[pdz/apdz/aptz] 的 MUE 為 3.88 kcal/mol，[pdz/MG3S] 為 3.87 kcal/mol，[Pop-dp/Pop-2df2pd] 為 3.59 kcal/mol，而 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd] 則是 3.57 kcal/mol。Pople-type 基底函數的計算結果顯示，似乎使用 Pop-dp 與 Pop-2df2pd 兩個基底函數進行組合就已足夠。整體而言，雖然 B3LYP 方法的表現不盡理想，整體 MUE 仍有 3–5 kcal/mol，但利用 MC-DFT 方法的確能夠進一步增加其計算準確度，使用基底函數組合的 MUE 都明顯比使用單一基底函數要來的小。例如：搭配 [pdz/ptz/aptz] 的 MUE 要比使用 aptz 基底下約 1.0 kcal/mol，而搭配 [Pop-dp/Pop-2df2pd] 的 MUE 要比使用 Pop-2df2pd 基底下約 0.8 kcal/mol，兩者的結果都遠比使用單一大型基底要來的準確

(無論 aptz 或是 Pop-3df2pd)。

1.3.1.2 M06-2X 方法的結果

M06-2X 方法搭配基底函數 aptz 的 MUE 為 1.99 kcal/mol，MG3S 為 1.76 kcal/mol，Pop-3df2pd 則為 1.83 kcal/mol，在我們的測試下，M06-2X 方法要比 B3LYP 方法來的準確很多。若搭配基底函數組合 [pdz/apdz/aptz] 的 MUE 為 1.55 kcal/mol，[pdz/MG3S] 為 1.53 kcal/mol，而 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd] 則是 1.58 kcal/mol。值得特別注意的是，M06-2X 方法搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 的表現極為出色，其 MUE 為 1.54 kcal/mol，相較於單一大型基底函數 aptz 的結果為佳，也趨近於使用基底函數組合 [pdz/apdz/aptz] 的準確度。此外，我們亦推薦使用基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p]，其 MUE 為 1.58 kcal/mol，此組合可以達到基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd] 的計算準確度，卻僅須非常少的計算資源。

1.3.1.3 M08-HX 方法的結果

M08-HX 方法搭配基底函數 aptz 的 MUE 為 2.57 kcal/mol，MG3S 為 1.66 kcal/mol，Pop-3df2pd 則為 1.68 kcal/mol。表現最佳的基底函數組合為 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd]，其 MUE 為 1.53 kcal/mol，結果顯示利用 MC-DFT 方法亦能夠有效地增加 M08-HX

方法的計算準確度。與上述兩種 DFT 方法比較，M08-HX 方法的計算結果跟 M06-2X 方法極為相似，而兩者都比 B3LYP 方法要來的準確。

1.3.1.4 M11 與 MN12-SX 方法的結果

此兩種較新的 Minnesota-type DFT 方法中定義泛函型態的半經驗參數為利用一個種類非常多樣化的化學反應資料庫進行最佳化所得到，其中多達 322 筆數據，因此這兩種 DFT 方法的優點為應用性廣泛^{20,22}。相反地，他們在主族熱化學與動力學的預測表現就不像 M06-2X 與 M08-HX 方法那麼傑出。在我們的測試中，M11 與 MN12-SX 兩者的計算結果極為相似，表現最佳的單一基底函數皆為 MG3S，其 MUE 分別為 1.94 與 1.96 kcal/mol。整體而言，MC-DFT 方法於此兩種泛函的改善程度並沒有其餘三種方法來的明顯，各種基底函數組合的 MUEs 約較 M06-2X 與 M08-HX 方法高了 0.3-0.4 kcal/mol，但較 B3LYP 方法低了約 1 kcal/mol。

1.3.2 SCS-MP2 | MC-DFT 方法的計算表現

Table 2 是利用 SCS-MP2 | MC-DFT 方法分別測試 5 種 DFT 方法的計算表現。這種結合 DFT 方法與傳統 MP2 理論的概念類似於 Truhlar 團隊所發表的 N^5 multi-coefficient 方法¹³，然而我們是在

DFT 部分使用的是 MC-DFT 方法，而 SCS-MP2 部分則是使用基底函數 apdz。結果顯示，在表現最佳的基底函數組合，加入 SCS-MP2 校正能量可以使 B3LYP 方法的 MUE 值下降約 1.5 kcal/mol，其餘的方法則可以下降約 0.2 至 0.3 kcal/mol 左右。舉例來說，B3LYP 方法搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 的 MUE 為 3.96 kcal/mol，而加入 SCS-MP2 校正能量後則為 2.54 kcal/mol。對 M06-2X 方法而言，搭配基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 並加入 SCS-MP2 校正的 MUE 為 1.32 kcal/mol，約下降了 0.26 kcal/mol。在 M08-HX 方法部分，極有效率的基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 加入 SCS-MP2 校正的 MUE 為 1.44 kcal/mol，相較於 MC-DFT 的結果約下降 0.22 kcal/mol。M11 方法表現最好的是基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd]，其 MUE 分別為 1.77 與 1.75 kcal/mol。MN12-SX 方法表現最好的則是基底函數組合 [pdz/MG3S]，其 MUE 為 1.78 kcal/mol。整體而言，加入 SCS-MP2 的校正能量的確可以增加計算準確度，同時也減少了原本 MC-DFT 測試部分表現不佳的 B3LYP 和其餘四種 Minnesota-type DFT 方法的準確度差異性。我們的計算結果可以與前述提到的 N^5 multi-coefficient 方法相互比較^{13,14}，在 MGAE109 資料庫的測試部分，三種 N^5 方法：MC3BB，MC3TS 與 MC3MPW 的 MUE 分別

為 2.87, 3.25 與 3.89 kcal/mol; 在我們的測試, M06-2X 與 M08-HX 方法搭配基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 並加入 SCS-MP2 校正能量的 MUE 分別為 1.15 與 1.67 kcal/mol。

1.3.3 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法的計算表現

由於 MC-type 方法做基底函數外插的效果非常成功, 因此我們將其應用在 MP2 理論的部分, 發展出 MC-MP2 與 MC-SCS-MP2 方法, 期許也能提升 MP2 理論的準確度。Table 3 是 MC-MP2 與 MC-SCS-MP2 方法的測試, 結果顯示 MP2 理論搭配任何基底函數組合的計算結果皆比我們所測試的 DFT 方法要來的差, 但加入 MC-type 方法的確可以增加 MP2 理論的準確度。比如說, 使用基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 可使 MUE 較使用單一 ptz 基底函數下降約 1.5 kcal/mol, 而大多數表現較佳的 MC-MP2 方法其誤差皆約在 5-6 kcal/mol 左右。此處亦列出了 MC-MP2 方法與 MC-SCS-MP2 方法的差異, 加入 SCS-MP2 的校正後可使上述表現較好的 MC-MP2 方法之誤差進一步下降至 4 kcal/mol 左右, 因此我們可看出 MC-MP2 方法搭配這些基底函數組合的準確度極限值約在 5-6 kcal/mol 左右, 而 MC-SCS-MP2 方法的準確度極限值則約 4-5 kcal/mol 左右。Table 3 亦可看出, 以 MC-SCS-MP2 方法搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz], [pdz/ptz/aptz], [Pop-dp/Pop-2df2pd],

[Pop-2d2p/Pop-2df2pd] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd] 的表現最佳，其誤差皆約在 4 kcal/mol 左右，而最有效率的基底函數組合則為 [pdz/apdz/ptz] 與 [Pop-dp/Pop-2df2pd]，因此我們選用 [pdz/apdz/ptz] 作為 MC-SCS-MP2 方法的基底函數組合，此外根據額外的測試，我們亦發現於 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法中，MC-SCS-MP2 的部分使用兩種不同的基底函數組合，對整體誤差的影響並不大，如 Table 4 所示。

Table 5 是利用 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法分別測試 5 種 DFT 方法的計算表現。與 SCS-MP2 | MC-DFT 的結果比較，B3LYP 泛函搭配 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法可以使 MUE 進一步下降約 1 kcal/mol，表現最佳的基底函數組合為 [pdz/MG3S]，其 MUE 為 1.66 kcal/mol。而 M06-2X 與 M08-HX 方法加入 MC-SCS-MP2 的校正，相較於 SCS-MP2 | MC-DFT 的結果則可再下降 0.1 至 0.2 kcal/mol 的誤差，此兩種 DFT 泛函搭配基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 的 MUE 則分別為 1.22 與 1.24 kcal/mol。M11 方法加入 MC-SCS-MP2 的校正則可使誤差進一步下降約 0.1 至 0.4 kcal/mol，搭配基底函數組合 [pdz/ptz/ptz] 與 [pdz/MG3S] 的 MUE 皆為 1.49 kcal/mol。雖然 MC-SCS-MP2 | MC-M11 方法的準確度仍比不上 MC-SCS-MP2 | MC-M06-2X 方法，但已經可以跟

MC-M06-2X 方法並駕齊驅。而 MN12-SX 方法加入 MC-SCS-MP2 的校正則可使誤差降 0.1 至 0.2 kcal/mol，搭配最佳基底函數組合 [pdz/MG3S] 的 MUE 為 1.71 kcal/mol。

我們進一步比較單一基底函數與基底函數組合分別加入各種校正能量後的差異性，以 M06-2X 方法分別搭配基底函數 ptz 與基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 為例，兩者的 MUE 原本相差 1.4 kcal/mol，若加入 SCS-MP2 方法的校正可使差值降為 1.0 kcal/mol，進一步加入 MC-SCS-MP2 方法則能使差值再下降至 0.3 kcal/mol 左右。同樣的，M06-2X 分別搭配基底函數 Pop-2d2p 與基底函數組合 [Pop-dp/Pop-2d2p] 的 MUE 差異為 1.1 kcal/mol，若加入 SCS-MP2 方法的校正可使 差異降為 0.6 kcal/mol，進一步加入 MC-SCS-MP2 方法能夠使差異再下降至 0.2 kcal/mol。根據測試結果，我們發現倘若已經加入了 MC-SCS-MP2 方法的校正，在 DFT 方法的部分則不一定需要使用基底函數組合，換句話說，基底函數的外插僅須進行一次即足夠。

Figure 1 至 5 畫出五種 DFT 方法搭配不同基底函數組合所得到的 MUE，綠色部分表示從 MC-DFT 到 SCS-MP2 | MC-DFT 方法 MUE 的下降量，而紅色部分表示從 SCS-MP2 | MC-DFT 到 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法 MUE 的下降量，橫軸的部分表示 DFT

方法使用單一基底函數與基底函數組合的差異性。整體而言，我們可以看出加入 SCS-MP2 的能量針對單一基底函數的校正非常有效，而在基底函數組合的部分，SCS-MP2 能量針對 B3LYP 方法的校正效果要遠比其他方法來的顯著，原因是純粹 B3LYP 方法的表現要比其餘的 Minnesota-type DFT 差，因此可利用額外能量校正來改善的空間較大。對於較精確的泛函如 M06-2X 與 M08-HX 而言，使用 MC-DFT 方法或加入 SCS-MP2 能量的校正皆可達到更高的準確度，原本搭配最佳單一基底函數的 MUE 約為 1.8 kcal/mol，加入各種校正後則可下降至極佳的 1.2 kcal/mol。

1.3.4 計算時間 (Computational Cost) 與計算效率 (Performance/Cost Ratio)

Table 6 到 10 列出利用這五種 DFT 方法搭配各式基底函數組合的相對計算時間 (相對於 M06-2X 方法搭配基底函數 aptz 的計算時間)。而 Figure 6 至 10 列出各種多層電子結構方法的 MUE 與相對計算時間，還有各自的計算效率 (performance/cost, P/C ratio)，P/C ratio 的計算方式為 $1/(\text{相對計算時間} \times \text{MUE}^2)$ ，而 MUE 取平方的原因是為了放大準確度的貢獻。由 Figure 6 我們可以看出對 B3LYP 方法而言，MC-DFT 方法不僅能夠降低 MUE 值，亦可以增

加其 P/C ratio，舉例來說，B3LYP 方法搭配基底函數 aptz 的 P/C ratio 為 0.05，若搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p] 的 P/C ratio 則分別為 0.33 與 0.64。若加入 MC-SCS-MP2 方法的校正，搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz]，[pdz/MG3S] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p] 之 MUE 值約 1.7 到 1.8 kcal/mol，而其 P/C ratios 約在 0.6 到 0.7 之間。Figure 7 列出 M06-2X 方法的 P/C ratio 比較，M06-2X 方法搭配基底函數 aptz 的 P/C ratio 為 0.25，若搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p] 的 P/C ratio 則分別為出色的 1.81 與 3.01。若加入 MC-SCS-MP2 方法的校正，搭配基底函數組合 [pdz/apdz/ptz]，[pdz/MG3S] 與 [Pop-dp/Pop-2d2p] 之 MUE 值約 1.2 到 1.3 kcal/mol，而其 P/C ratios 約在 0.9 到 1.4 之間。而 M08-HX 的相對計算時間與 P/C ratios 皆與 M06-2X 極為相似，但兩者表現都比 B3LYP 要來的好。M11 方法搭配基底函數 aptz 的相對計算時間要比 B3LYP 與 M06-2X 略高，歸因於其 Range-separated HF exchange 能量項的計算量較大。MC-M11 方法的 MUE 值約 2 kcal/mol 左右，因此其 P/C ratios 要比 MC-B3LYP 來的好，但加入 MC-SCS-MP2 方法的校正之後，P/C ratios 反而是 B3LYP 比較高，原因是

MC-SCS-MP2 方法的校正對 B3LYP 方法比較顯著。而 MN12-SX 的相對計算時間與 P/C ratios 則與 M11 非常接近。



1.4 結論

在本章研究中，我們將 MC-DFT 方法應用於四種較新的 Minnesota-type DFT 方法並與 B3LYP 方法比較，也額外測試了多種的基底函數組合。整體而言，MC-DFT 可以有效地增加 Minnesota 系列密度泛函方法的計算準確度，針對主族 thermochemical kinetics 的能量四種方法都可以獲得小於 2 kcal/mol 的 MUE 值。我們亦發現加入 SCS-MP2 能量的校正可以使準確度進一步增加，若再對 MP2 方法的基底函數也進行線性組合，則可獲得最高的計算準確度，同時搭配上適當的基底函數組合，就能夠使整體的計算準確度獲得大幅度的提升。根據測試結果，表現最佳的是 M06-2X 與 M08-HX 方法，加入 MC-DFT 方法後的 MUE 約為 1.5 kcal/mol，進一步加入 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法則能使 MUE 降為 1.2 kcal/mol。整體測試中，[Pop-dp/Pop-2d2p] 擁有最佳的 P/C ratios，為最有效率的基底函數組合。此外，[pdz/apdz/ptz] 與 [pdz/MG3S] 也是我們極為推薦於 MC-DFT 方法或 MC-SCS-MP2 | MC-DFT 方法中使用的基底函數組合。

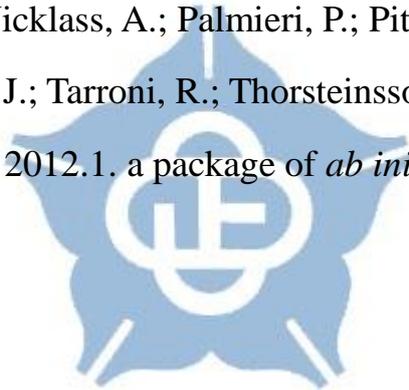
1.5 參考資料

1. Kohn, W.; Sham, L.-J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
2. Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.
3. Zhao, Y.; González-García, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2012.
4. Boese, A. D.; Martin, J. M. L.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3005.
5. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 124107-1.
6. Chen, J.-L.; Sun, Y.-L.; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1064.
7. Chen, J.-L.; Hong, J.-T.; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 307.
8. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1125.
9. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108-1.
10. Sun, Y.-L.; Li, T.-H.; Chen, J.-L.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 141.
11. Fast, P. L.; Sanchez, M. L.; Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *306*, 407.
12. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3898.
13. Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4786.

14. Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
15. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
16. Tarnopolsky, A.; Karton, A.; Sertchook, R.; Vuzman, D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3.
17. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
18. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1849.
19. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2810.
20. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2310.
21. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13171.
22. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16187.
23. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
24. Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
25. Toulouse, T.; Savin, A.; Adamo, C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10465.
26. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
27. Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108-1.
28. Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4398.
29. Goerigk, L.; Grimme, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291.
30. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lame`re, J.-F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
31. Kozuch, S.; Martin, J. M. L. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2327.

32. Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
33. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
34. Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
35. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-VCH, New York, 1986.
36. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4703.
37. Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
38. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 191102-1.
39. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
40. Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 808.
41. 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, N. J.; 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, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013.
42. Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Lindh, R.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T.; Wang, M. MOLPRO, version 2012.1. a package of *ab initio* programs.



1.6 Tables and Figures

Table 1. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of the DFT and MC-DFT methods.

Basis set combination	B3LYP	M06-2X	M08-HX	M11	MN12-SX
pdz	11.46	8.37	8.00	8.87	6.87
apdz	9.22	6.03	6.11	6.63	6.00
ptz	5.50	2.92	3.17	2.92	3.71
pdz/ptz	4.22	2.22	1.85	2.37	2.91
pdz/apdz/ptz	3.96	1.54	1.81	2.13	2.86
aptz	4.83	1.99	2.57	2.11	3.06
pdz/ptz/aptz	3.88	1.55	1.70	1.99	2.67
MG3S	4.33	1.76	1.66	1.94	1.96
pdz/MG3S	3.87	1.53	1.59	1.94	1.95
Pop-dp	7.36	4.84	4.91	5.02	4.23
Pop-2d2p	5.45	2.66	2.48	2.43	2.39
Pop-dp/Pop-2d2p	3.78	1.58	1.66	2.04	2.23
Pop-2df2pd	4.40	1.85	1.75	2.04	2.12
Pop-dp/Pop-2df2pd	3.59	1.75	1.56	2.04	2.12
Pop-2d2p/Pop-2df2pd	3.62	1.81	1.66	2.03	2.12
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	3.59	1.58	1.53	2.01	2.12
Pop-3df2pd	4.02	1.83	1.68	2.23	2.20

Pop-dp/Pop-3df2pd	3.58	1.82	1.68	2.10	2.16
Pop-2df2pd/Pop-3df2pd	3.70	1.81	1.64	2.04	2.10
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	3.57	1.57	1.54	2.01	2.15



Table 2. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of the SCS-MP2 | DFT and SCS-MP2 | MC-DFT method. (MP2 basis set: apdz)

Basis set combination	B3LYP	M06-2X	M08-HX	M11	MN12-SX
pdz	4.68	4.48	4.35	4.53	4.01
apdz	4.13	2.86	3.11	3.49	2.87
ptz	3.66	2.51	2.24	2.63	2.71
pdz/ptz	2.58	1.71	1.71	1.92	2.43
pdz/apdz/ptz	2.54	1.51	1.64	1.92	2.09
aptz	3.23	1.68	1.71	2.03	1.98
pdz/ptz/aptz	2.57	1.43	1.49	1.81	1.96
MG3S	3.00	1.56	1.54	1.91	1.80
pdz/MG3S	2.88	1.41	1.53	1.91	1.78
Pop-dp	3.76	2.69	2.72	3.06	2.44
Pop-2d2p	3.29	1.93	1.88	2.16	2.10
Pop-dp/Pop-2d2p	2.76	1.32	1.44	1.77	2.07
Pop-2df2pd	3.09	1.70	1.66	1.95	1.94
Pop-dp/Pop-2df2pd	2.71	1.51	1.51	1.83	1.93
Pop-2d2p/Pop-2df2pd	2.78	1.64	1.62	1.92	1.92
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	2.71	1.32	1.40	1.75	1.92
Pop-3df2pd	3.05	1.68	1.63	2.00	2.01
Pop-dp/Pop-3df2pd	2.81	1.61	1.59	1.98	2.00
Pop-2df2pd/Pop-3df2pd	3.03	1.68	1.62	1.95	1.91
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	2.76	1.32	1.40	1.77	2.00

Table 3. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of MP2, SCS-MP2, MC-MP2 and MC-SCS-MP2 methods.

Basis set combination	MP2	SCS-MP2
pdz	22.8	8.40
apdz	16.3	5.78
ptz	7.14	5.26
pdz/ptz	6.22	4.36
pdz/apdz/ptz	5.66	4.15
aptz	5.48	4.04
pdz/ptz/aptz	5.38	3.93
MG3S	7.14	4.83
pdz/MG3S	6.85	4.82
Pop-dp	16.31	6.53
Pop-2d2p	11.31	5.25
Pop-dp/Pop-2d2p	7.17	5.07
Pop-2df2pd	5.85	4.37
Pop-dp/Pop-2df2pd	5.66	3.86
Pop-2d2p/Pop-2df2pd	5.70	4.03
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	5.65	3.81
Pop-3df2pd	6.08	4.52
Pop-dp/Pop-3df2pd	6.04	4.26
Pop-2df2pd/Pop-3df2pd	5.81	4.35
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	5.95	4.24

Table 4. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of Several MC-MP2 | M06-2X and MC-SCS-MP2/MC-M06-2X Methods with Various Basis Set Combinations for the MP2 and M06-2X Parts.

Basis sets combination for M06-2X	SCS-MP2/apdz MC-M06-2X	SCS-MP2/ptz MC-M06-2X	SCS-MP2/MG3S MC-M06-2X	SCS-MP2/Pop-2df2pd MC-M06-2X
pdz	4.48	3.64	4.01	3.91
ptz	2.51	2.40	2.46	2.46
pdz/ptz	1.71	1.75	1.78	1.79
pdz/apdz/ptz	1.51	1.50	1.51	1.50
aptz	1.68	1.66	1.67	1.67
pdz/ptz/aptz	1.43	1.44	1.45	1.44
MG3S	1.56	1.56	1.57	1.57
pdz/MG3S	1.41	1.42	1.42	1.42
Pop-dp	2.69	2.48	2.55	2.57
Pop-dp/Pop-2d2p	1.32	1.31	1.32	1.33
Pop-2df2pd	1.70	1.68	1.69	1.70
Pop-dp/Pop-2df2pd	1.51	1.53	1.54	1.54
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	1.32	1.30	1.32	1.33

Basis sets combination for M06-2X	MC-SCS-MP2/[pdz/apdz/ptz] MC-M06-2X	MC-SCS-MP2/[Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd] MC-M06-2X
pdz	2.06	2.95
ptz	1.69	2.19
pdz/ptz	1.59	1.75
pdz/apdz/ptz	1.41	1.43
aptz	1.51	1.42
pdz/ptz/aptz	1.37	1.35
MG3S	1.39	1.36
pdz/MG3S	1.26	1.23
Pop-dp	1.75	1.61
Pop-dp/Pop-2d2p	1.22	1.27
Pop-2df2pd	1.42	1.39
Pop-dp/Pop-2df2pd	1.41	1.31
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	1.21	1.26

Table 5. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of the MC-SCS-MP2 | DFT and MC-SCS-MP2 | MC-DFT methods.

Basis set combination	B3LYP	M06-2X	M08-HX	M11	MN12-SX
pdz	2.35	2.06	2.21	2.77	2.13
apdz	1.97	1.77	1.82	2.30	1.93
ptz	2.18	1.69	1.70	2.14	1.98
pdz/ptz	2.10	1.59	1.63	1.82	1.98
pdz/apdz/ptz	1.78	1.41	1.58	1.75	1.89
aptz	1.90	1.51	1.43	1.73	1.78
pdz/ptz/aptz	1.71	1.37	1.33	1.49	1.75
MG3S	1.81	1.39	1.35	1.76	1.72
pdz/MG3S	1.66	1.26	1.27	1.49	1.71
Pop-dp	1.94	1.75	1.49	2.03	1.86
Pop-2d2p	1.83	1.37	1.25	1.74	1.87
Pop-dp/Pop-2d2p	1.79	1.22	1.24	1.67	1.85
Pop-2df2pd	1.81	1.42	1.37	1.76	1.83
Pop-dp/Pop-2df2pd	1.77	1.41	1.35	1.75	1.82
Pop-2d2p/Pop-2df2pd	1.81	1.37	1.23	1.75	1.82
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	1.77	1.21	1.23	1.69	1.82
Pop-3df2pd	1.81	1.51	1.49	1.81	1.89
Pop-dp/Pop-3df2pd	1.79	1.50	1.42	1.81	1.85
Pop-2df2pd/Pop-3df2pd	1.81	1.21	1.32	1.74	1.80
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	1.77	1.20	1.20	1.66	1.84

Table 6. Relative Computational Cost^a and P/C Ratios using the B3LYP functional.

Basis set combination	MC-B3LYP	MP2 MC-B3LYP	MC-MP2 MC-B3LYP
ptz	11% (0.29) ^b	20% (0.37)	46% (0.46)
pdz/apdz/ptz	20% (0.33)	28% (0.55)	54% (0.59)
aptz	91% (0.05)	99% (0.10)	125% (0.22)
pdz/ptz/aptz	105% (0.06)	113% (0.13)	139% (0.25)
MG3S	16% (0.34)	24% (0.46)	50% (0.61)
pdz/MG3S	18% (0.36)	27% (0.45)	52% (0.69)
Pop-2d2p	7% (0.50)	15% (0.60)	41% (0.73)
Pop-dp/Pop-2d2p	11% (0.64)	19% (0.67)	45% (0.69)
Pop-2df2pd	15% (0.34)	24% (0.44)	49% (0.62)
Pop-dp/Pop-2df2pd	19% (0.41)	28% (0.49)	53% (0.60)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	26% (0.30)	35% (0.39)	60% (0.53)
Pop-3df2pd	24% (0.25)	33% (0.33)	58% (0.52)
Pop-dp/Pop-3df2pd	29% (0.27)	37% (0.34)	63% (0.50)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	35% (0.22)	44% (0.30)	69% (0.46)

^aRelative to the M06-2X/aptz calculation.

^bNumbers in parentheses refer to the performance/cost (P/C) ratios which were defined as $1 / (\text{relative cost} \times \text{MUE}^2)$.

Table 7. Relative Computational Cost^a and P/C Ratios using the M06-2X functional.

Basis set combination	MC-M06-2X	MP2 MC-M06-2X	MC-MP2 MC-M06-2X
ptz	13% (0.89) ^b	22% (0.73)	47% (0.74)
pdz/apdz/ptz	23% (1.81)	32% (1.38)	57% (0.88)
aptz	100% (0.25)	109% (0.33)	134% (0.33)
pdz/ptz/aptz	117% (0.36)	125% (0.39)	151% (0.35)
MG3S	26% (1.23)	35% (1.18)	60% (0.86)
pdz/MG3S	30% (1.45)	38% (1.32)	64% (0.99)
Pop-2d2p	8% (1.76)	17% (1.62)	42% (1.26)
Pop-dp/Pop-2d2p	13% (3.01)	22% (2.62)	48% (1.41)
Pop-2df2pd	17% (1.70)	26% (1.35)	51% (0.97)
Pop-dp/Pop-2df2pd	23% (1.45)	31% (1.42)	57% (0.89)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	30% (1.31)	39% (1.46)	65% (1.06)
Pop-3df2pd	27% (1.10)	36% (0.99)	61% (0.72)
Pop-dp/Pop-3df2pd	32% (0.93)	41% (0.94)	67% (0.67)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	41% (1.00)	49% (1.17)	75% (0.93)

^aRelative to the M06-2X/aptz calculation.

^bNumbers in parentheses refer to the performance/cost (P/C) ratios which were defined as $1 / (\text{relative cost} \times \text{MUE}^2)$.

Table 8. Relative Computational Cost^a and P/C Ratios of the M08-HX functional^b.

Basis set combination	MC-M08-HX	MP2 MC-M08-HX	MC-MP2 MC-M08-HX
ptz	17% (0.60) ^c	25% (0.79)	51% (0.68)
pdz/apdz/ptz	31% (0.98)	40% (0.94)	65% (0.61)
aptz	68% (0.22)	76% (0.45)	102% (0.48)
pdz/ptz/aptz	88% (0.39)	97% (0.46)	123% (0.46)
MG3S	21% (1.77)	29% (1.45)	55% (1.00)
pdz/MG3S	25% (1.59)	33% (1.28)	59% (1.05)
Pop-2d2p	11% (1.53)	19% (1.47)	45% (1.43)
Pop-dp/Pop-2d2p	17% (2.08)	26% (1.85)	52% (1.26)
Pop-2df2pd	19% (1.72)	28% (1.32)	53% (1.00)
Pop-dp/Pop-2df2pd	26 % (1.59)	34% (1.27)	60% (0.91)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	37 % (1.17)	45% (1.13)	71% (0.94)
Pop-3df2pd	26 % (1.39)	34% (1.10)	60% (0.75)
Pop-dp/Pop-3df2pd	32 % (1.09)	41% (0.97)	67% (0.75)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	43 % (0.98)	52% (0.99)	77% (0.90)

^aRelative to the M06-2X/aptz calculation.

^bAll the calculations in Table 8 were carried out using the Molpro 2012.1 program.

^cNumbers in parentheses refer to the performance/cost (P/C) ratios which were defined as $1 / (\text{relative cost} \times \text{MUE}^2)$.

Table 9. Relative Computational Cost^a and P/C Ratios using the M11 functional.

Basis set combination	MC-M11	MP2 MC-M11	MC-MP2 MC-M11
ptz	16% (0.76) ^b	24% (0.60)	50% (0.44)
pdz/apdz/ptz	28% (0.78)	37% (0.74)	62% (0.52)
aptz	152% (0.15)	161% (0.15)	187% (0.18)
pdz/ptz/aptz	172% (0.15)	180% (0.17)	206% (0.22)
MG3S	46% (0.58)	54% (0.50)	80% (0.40)
pdz/MG3S	50% (0.54)	58% (0.47)	84% (0.54)
Pop-2d2p	11% (1.54)	20% (1.10)	45% (0.73)
Pop-dp/Pop-2d2p	18% (1.35)	26% (1.21)	52% (0.69)
Pop-2df2pd	31% (0.77)	40% (0.66)	65% (0.49)
Pop-dp/Pop-2df2pd	38% (0.64)	46% (0.64)	72% (0.45)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	49% (0.51)	57% (0.57)	83% (0.42)
Pop-3df2pd	61% (0.33)	69% (0.36)	95% (0.32)
Pop-dp/Pop-3df2pd	67% (0.34)	76% (0.34)	102% (0.32)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	78% (0.32)	87% (0.37)	113% (0.32)

^aRelative to the M06-2X/aptz calculation.

^bNumbers in parentheses refer to the performance/cost (P/C) ratios which were defined as $1 / (\text{relative cost} \times \text{MUE}^2)$.

Table 10. Relative Computational Cost^a and P/C Ratios of the MN12-SX functional.

Basis set combination	MC-MN12-SX	MP2 MC-MN12-SX	MC-MP2 MC-MN12-SX
ptz	25% (0.29) ^b	34 % (0.40)	59 % (0.43)
pdz/apdz/ptz	38 % (0.32)	47 % (0.49)	72 % (0.39)
aptz	173 % (0.06)	182 % (0.14)	207 % (0.15)
pdz/ptz/aptz	202% (0.07)	211% (0.12)	236% (0.14)
MG3S	35 % (0.75)	43 % (0.71)	69 % (0.49)
pdz/MG3S	39 % (0.68)	47 % (0.67)	73 % (0.47)
Pop-2d2p	11 % (1.54)	20 % (1.14)	46 % (0.63)
Pop-dp/Pop-2d2p	18 % (1.09)	27 % (0.87)	53 % (0.56)
Pop-2df2pd	32 % (0.69)	41 % (0.65)	66 % (0.45)
Pop-dp/Pop-2df2pd	39 % (0.57)	48 % (0.56)	73 % (0.41)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-2df2pd	51 % (0.44)	59 % (0.46)	85 % (0.36)
Pop-3df2pd	64 % (0.32)	73 % (0.34)	98 % (0.28)
Pop-dp/Pop-3df2pd	71 % (0.30)	80 % (0.31)	105 % (0.28)
Pop-dp/Pop-2d2p/Pop-3df2pd	83 % (0.26)	91 % (0.27)	117 % (0.25)

^aRelative to the M06-2X/aptz calculation.

^bNumbers in parentheses refer to the performance/cost (P/C) ratios which were defined as $1 / (\text{relative cost} \times \text{MUE}^2)$.

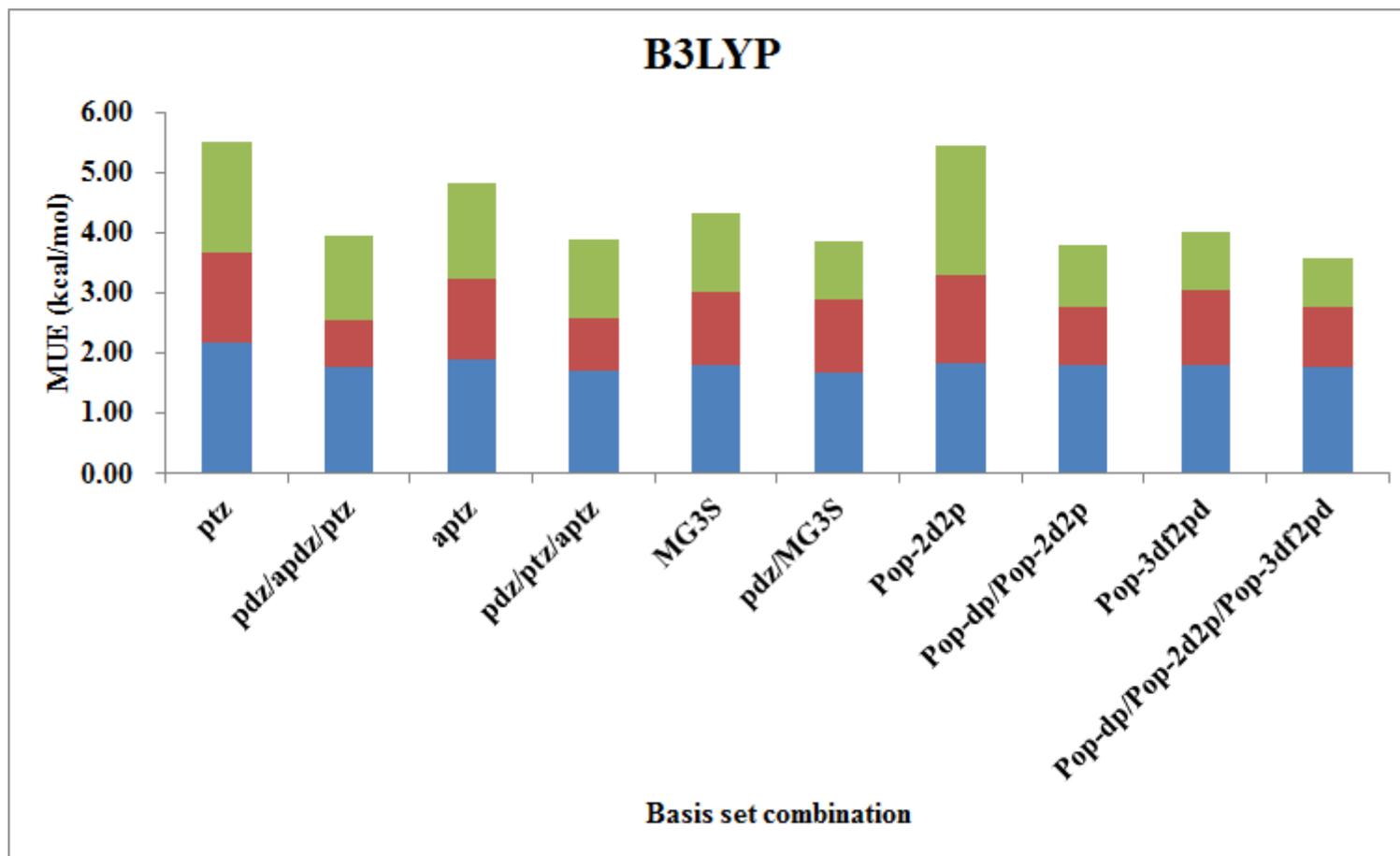


Figure 1. MUEs (kcal/mol) of the B3LYP functional using various basis sets and basis set combinations. The tops of the green, red, and blue bars were the results by the MC-DFT, SCS-MP2 | MC-DFT, and MC-SCS-MP2 | MC-DFT approaches, respectively.

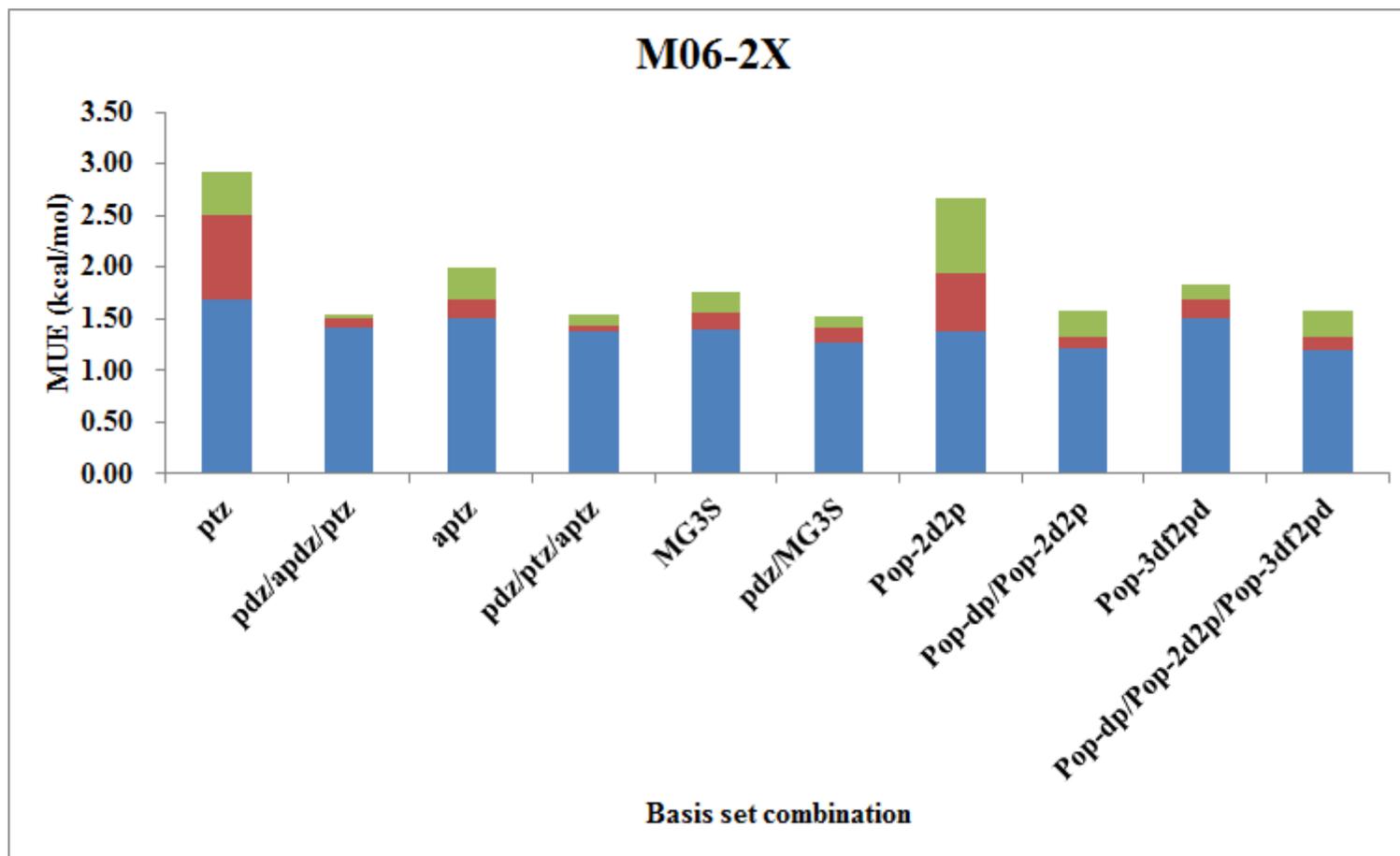


Figure 2. MUEs (kcal/mol) of the M06-2X functional using various basis sets and basis set combinations. The tops of the green, red, and blue bars were the results by the MC-DFT, SCS-MP2 | MC-DFT, and MC-SCS-MP2 | MC-DFT approaches, respectively.

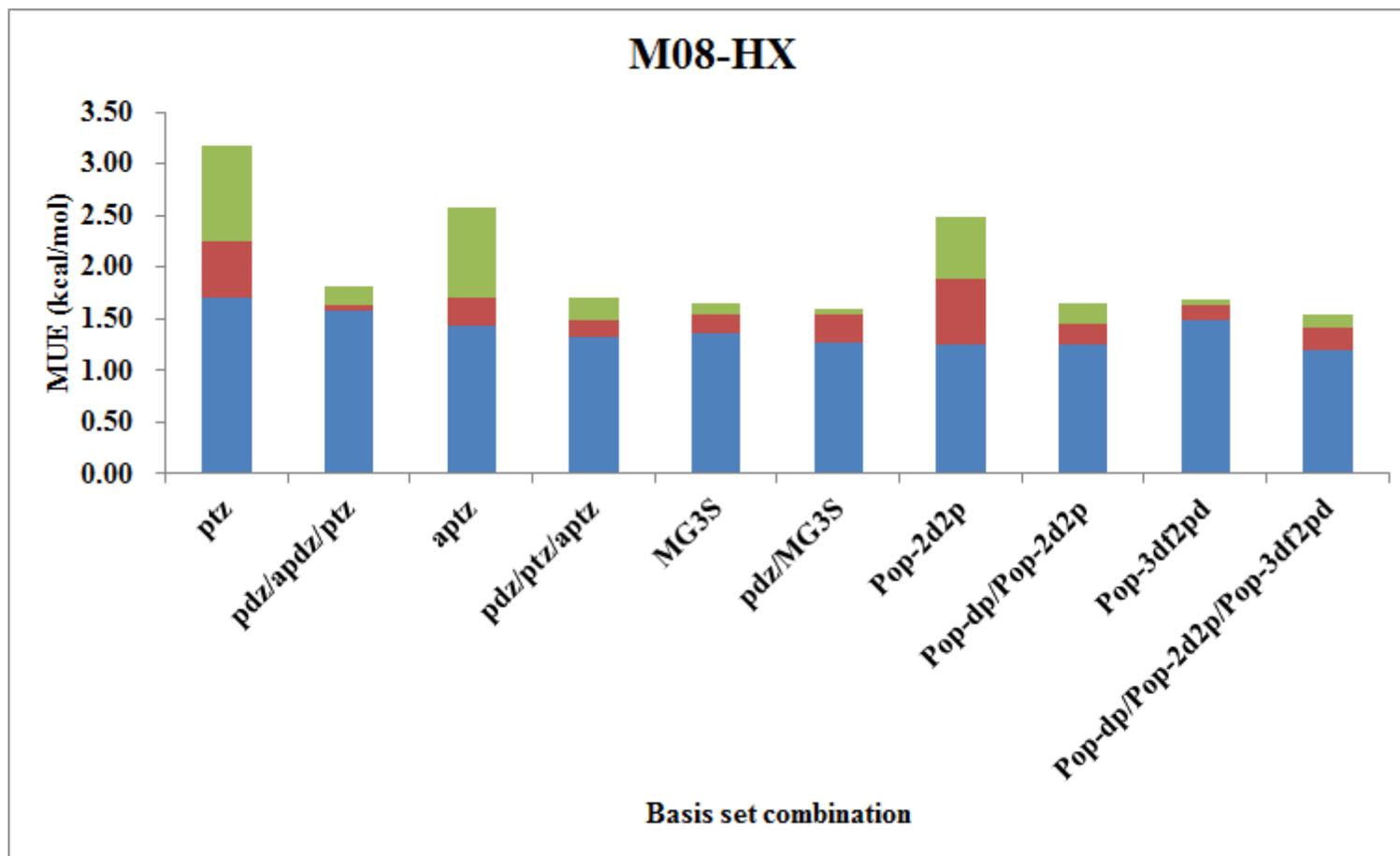


Figure 3. MUEs (kcal/mol) of the M08-HX functional using various basis sets and basis set combinations. The tops of the green, red, and blue bars were the results by the MC-DFT, SCS-MP2 | MC-DFT, and MC-SCS-MP2 | MC-DFT approaches, respectively.

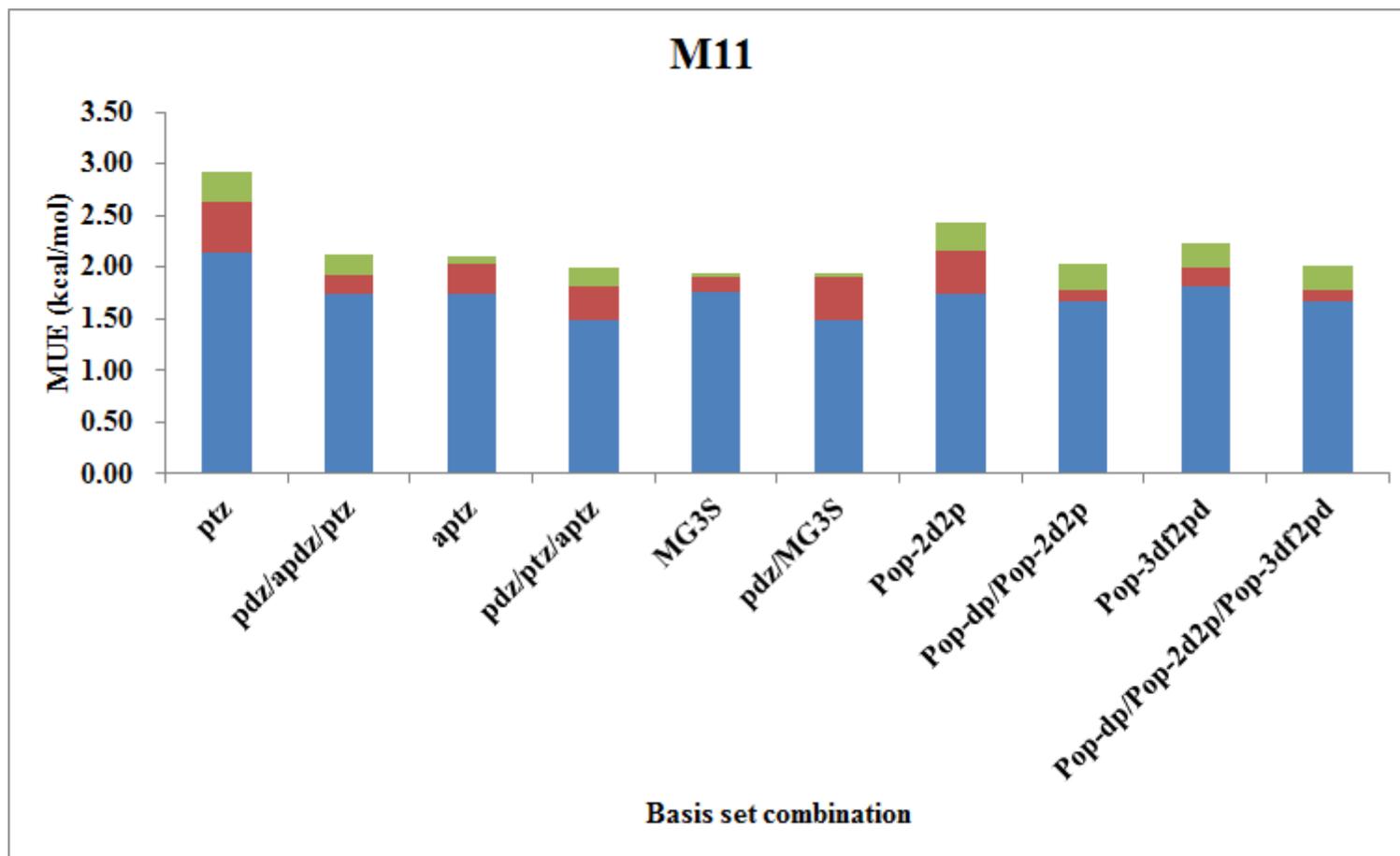


Figure 4. MUEs (kcal/mol) of the M11 functional using various basis sets and basis set combinations. The tops of the green, red, and blue bars were the results by the MC-DFT, SCS-MP2 | MC-DFT, and MC-SCS-MP2 | MC-DFT approaches, respectively.

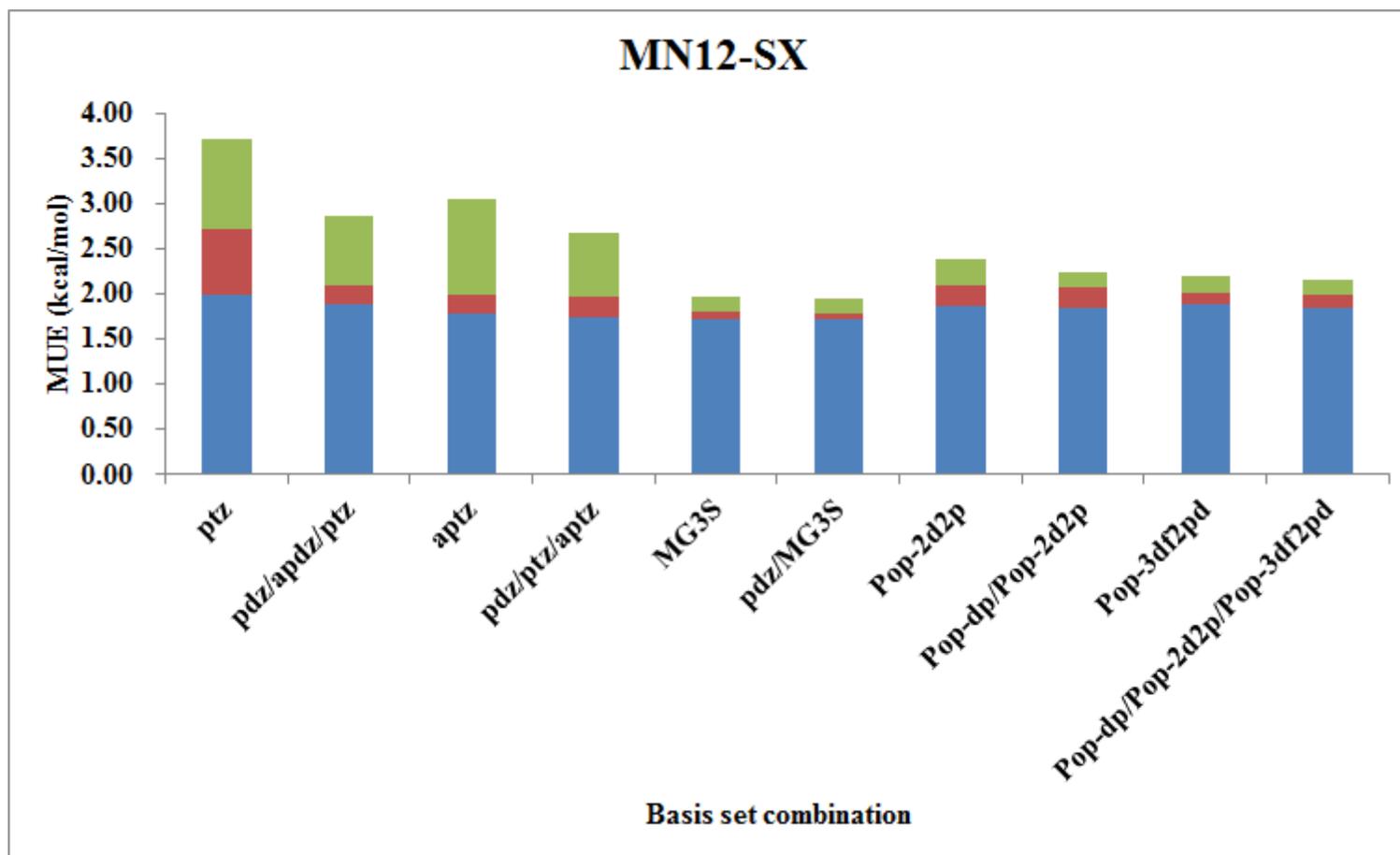


Figure 5. MUEs (kcal/mol) of the MN12-SX functional using various basis sets and basis set combinations. The tops of the green, red, and blue bars were the results by the MC-DFT, SCS-MP2 | MC-DFT, and MC-SCS-MP2 | MC-DFT approaches, respectively.

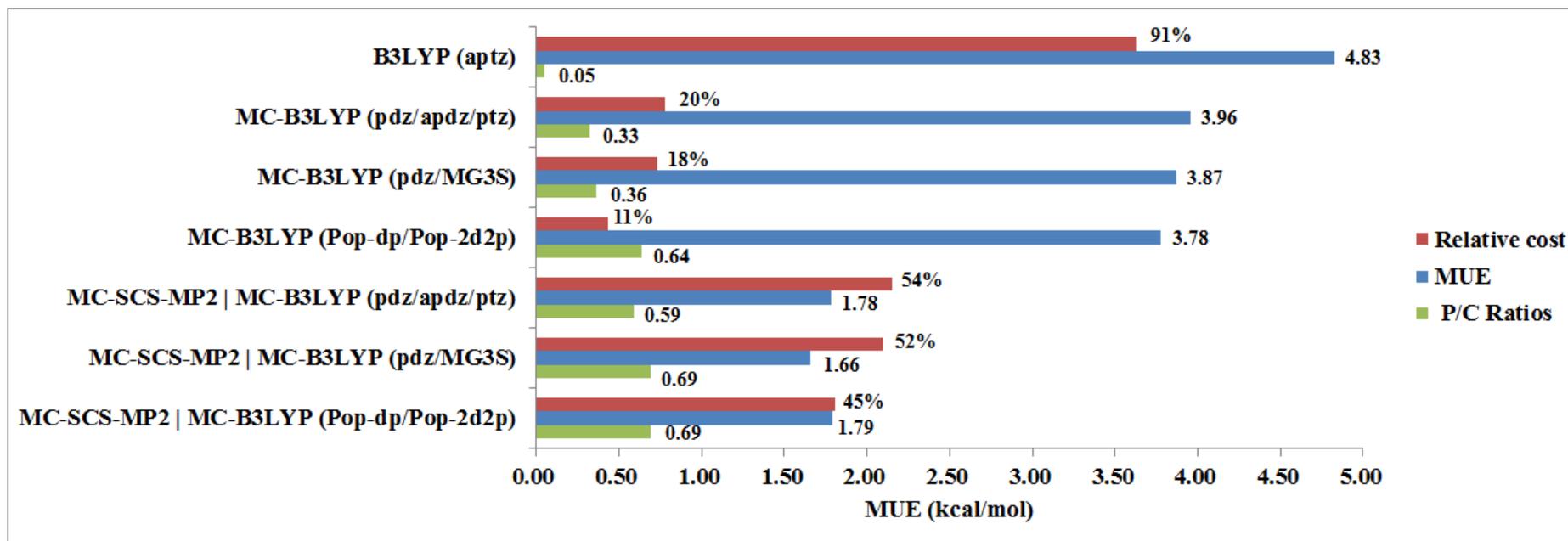


Figure 6. MUE (kcal/mol), Relative Cost (%) and P/C Ratios of Several Efficient Methods using the B3LYP functional.

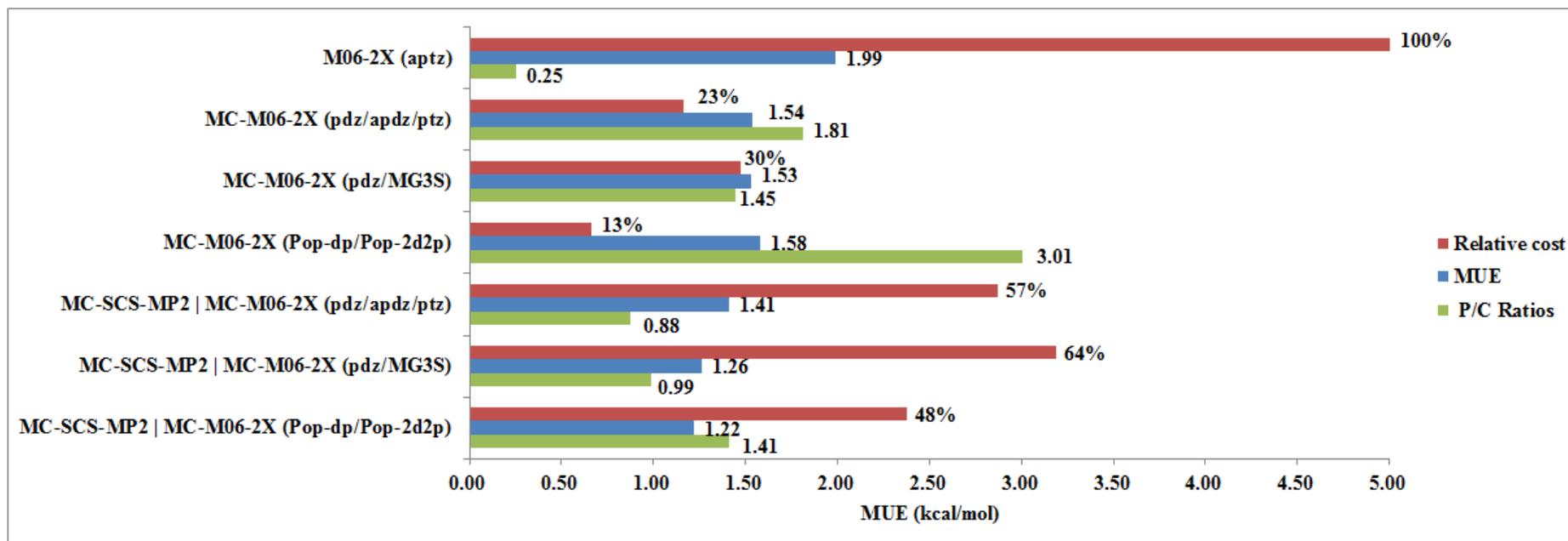


Figure 7. MUE (kcal/mol), Relative Cost (%) and P/C Ratios of Several Efficient Methods using the M06-2X functional.

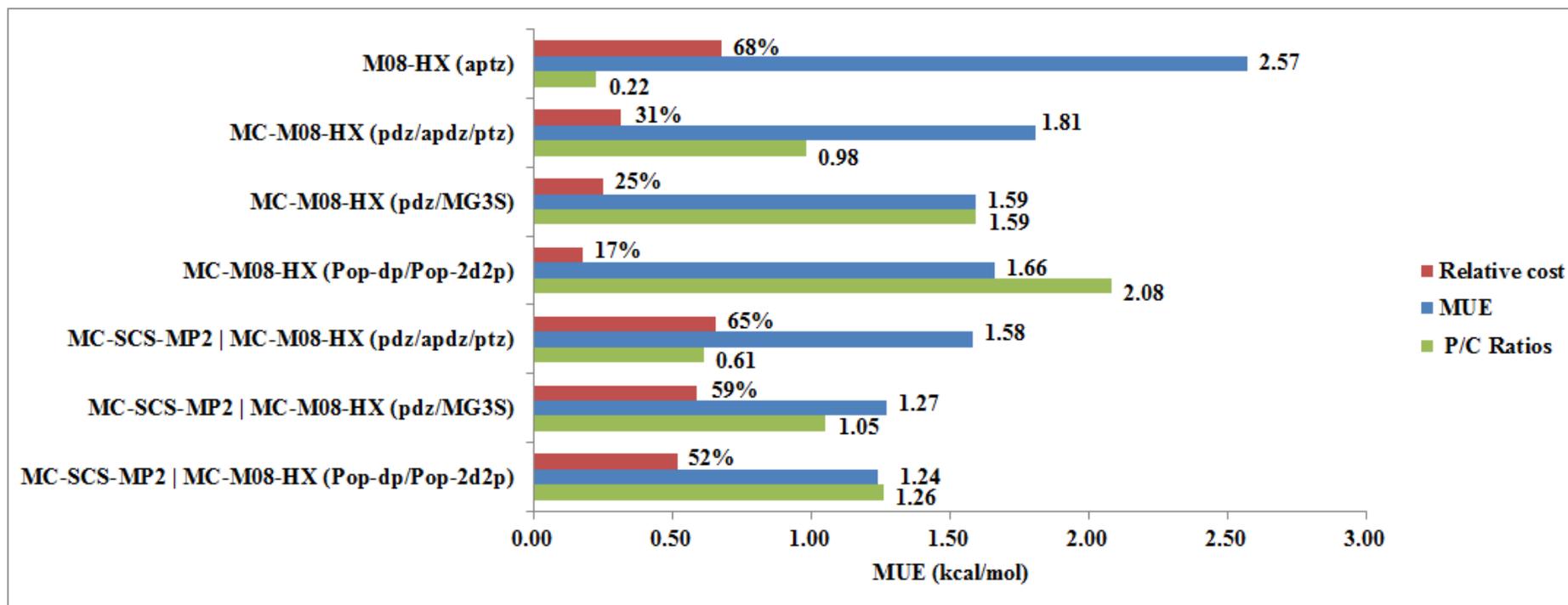


Figure 8. MUE (kcal/mol), Relative Cost (%) and P/C Ratios of the Several Efficient Methods using the M08-HX functional.

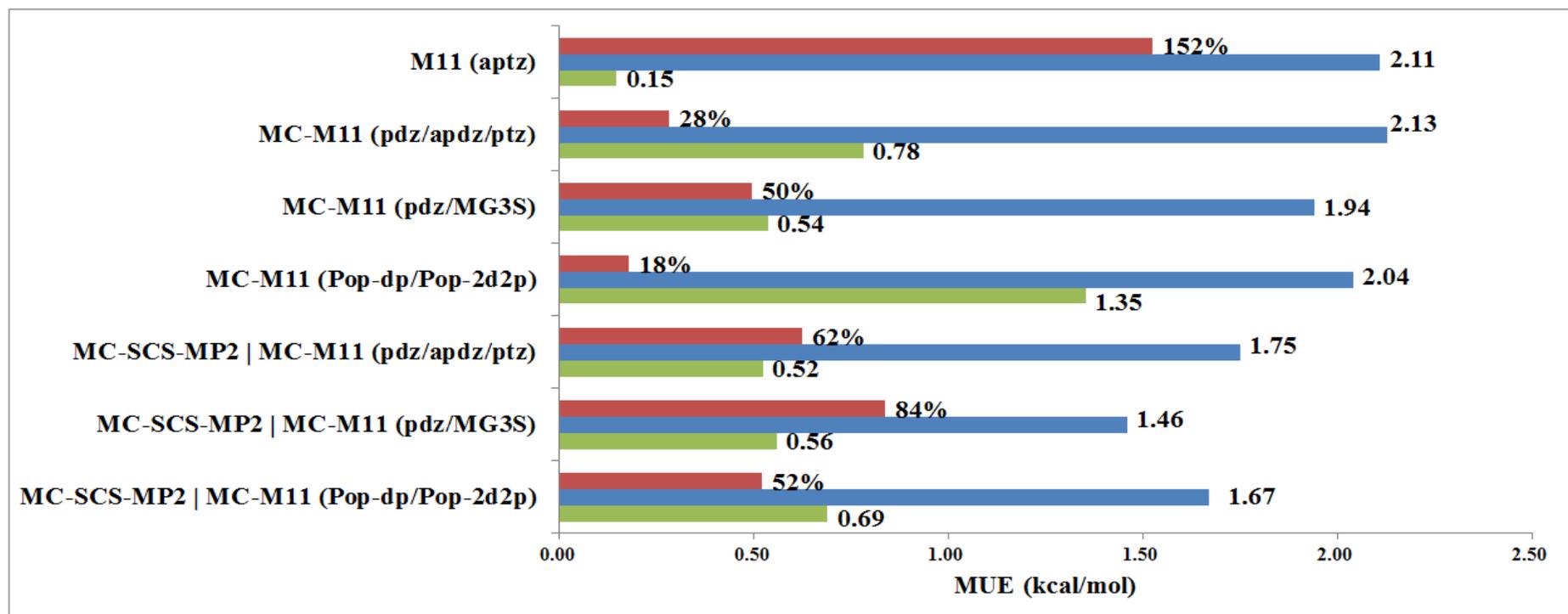


Figure 9. MUE (kcal/mol), Relative Cost (%) and P/C Ratios of the Several Efficient Methods using the M11 functional.

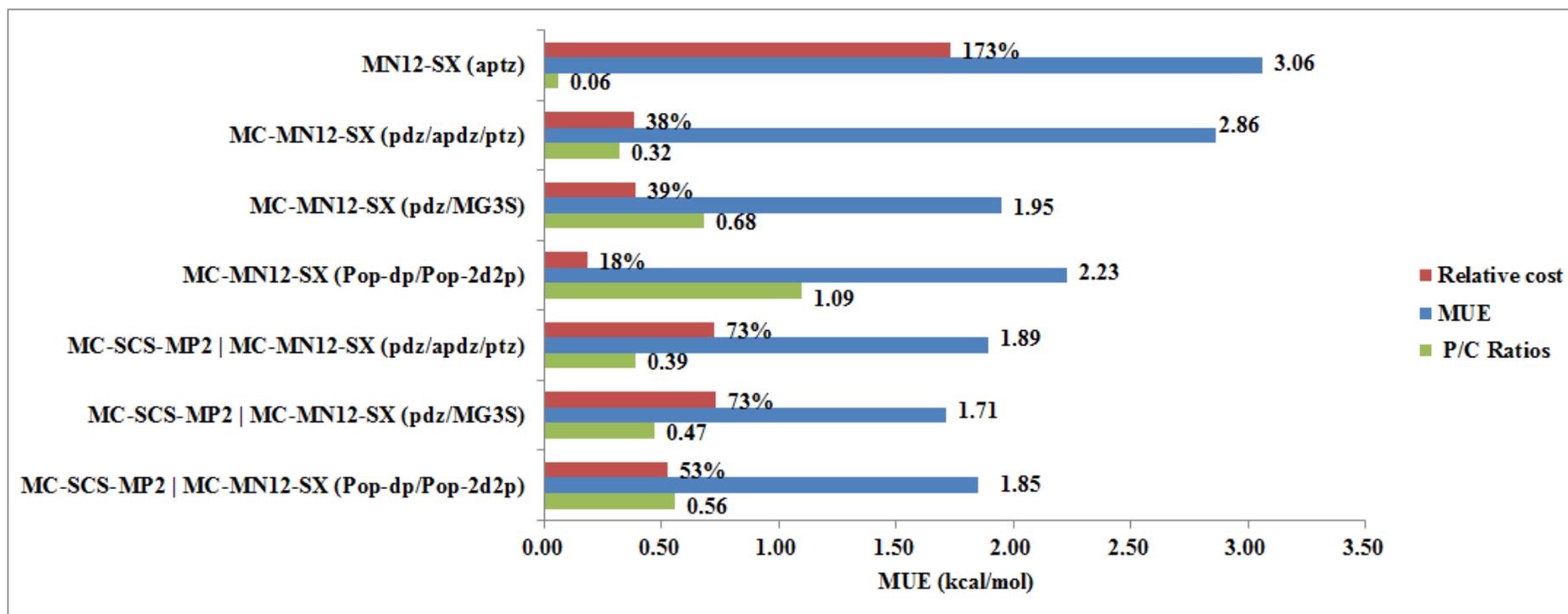


Figure 10. MUE (kcal/mol), Relative Cost (%) and P/C Ratios of the Several Efficient Methods using the MN12-SX functional.

第二章 Benchmark Study of the MC-DFT approach with Mixed Functionals on the Bond Energies of 3d Transition Metals

摘要

本研究中，我們測試多種密度泛函方法 (Density Functional Theory, DFT) 在預測 70 個過渡金屬分子的鍵能之表現 (實驗值誤差小於 2 kcal/mol)。測試結果顯示不同的 DFT 方法對於過渡金屬分子的鍵能預測會有系統性高估或低估的情形產生。因此我們結合兩種不同的 DFT 方法來進行鍵能的預測，期許能夠抵消方法本身造成的預測誤差，此外我們亦將 MC-DFT 方法應用此混合式的計算方法 (mixed functionals, Mixed DFT)，期望能進一步增加其計算準確度。結果顯示，單一的 DFT 方法表現最好的是 τ -HCTHhyb 方法，次佳的是 N12SX 方法，絕對平均誤差 (Mean Unsigned Error, MUE) 分別為 6.14 kcal/mol 與 8.65 kcal/mol，倘若進一步加入 MC-DFT 方法，搭配基底函數組合 pdz/ptz，則可以使兩者的 MUE 分別下降至 5.94 kcal/mol 與 8.03 kcal/mol。Mixed DFT 方法部分，表現最佳的 Mixed DFT 方法是 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP，其 MUE 為 5.49 kcal/mol，次佳的則是 τ -HCTHhyb/MN12L，其 MUE 為 5.74 kcal/mol，而單

— τ -HCTHhyb, mPW2-PLYP 與 MN12L 方法的 MUE 分別為 6.14 kcal/mol, 12.88 kcal/mol 與 10.45 kcal/mol, 使用 Mixed DFT 方法相較於單一方法可以減少約 0.5 kcal/mol 以上的誤差。若加入 MC-DFT 方法則可進一步提升計算準確度, 使此兩種 Mixed DFT 方法之 MUE 分別降至 4.94 kcal/mol 與 5.45 kcal/mol。我們亦於表現最佳的 Mixed | MC-DFT 方法中加入 MP2 與 CCSD 方法的能量校正, 可使其 MUE 分別下降至 4.77 kcal/mol 與 4.51 kcal/mol。



2.1 前言

過渡金屬 (transition metal, TM) 本身或其化合物由於性質獨特與應用性廣泛，時常在化學反應或工業製程中被使用¹，因此過渡金屬化學 (transition metal chemistry) 在許多的化學研究中都佔有極為重要的地位。在理論計算方面，如何準確預測過渡金屬分子的熱力學與動力學性質一直是個很重要的議題^{2,3}，然而過渡金屬元素本身的電子組成牽涉到 d 軌域，使其電子結構較為複雜，且具有多種自旋多重態，這使得預測含有過渡金屬的系統性質成為理論化學計算的一個極大的考驗³。

密度泛函理論 (Density functional theory, DFT)⁴⁻⁶ 在近幾十年來被廣泛應用在理論計算上，經過多年的發展，DFT 方法在預測由主族元素 (main-group) 組成的分子性質部分，已經可表現出頗佳的計算準確度，而且所使用到的計算資源相較於 *ab initio* 方法亦來的少^{7,8}；但是在預測過渡金屬分子性質的部分，DFT 方法仍有相當大的發展空間，因為在計算主族元素性質表現較佳的 DFT 方法，並不一定可以在計算過渡金屬性質時有同樣良好的表現。而且大多數 DFT 方法的半經驗參數都是經由包含主族元素的分子資料庫來調整其數值，當應用到過渡金屬的計算時常會發生很大的誤差，因此如何選擇適合的 DFT 方法來預測過渡金屬分子之性質就變得極為重要

9–12。

近年來，有許多研究團隊以系統性的方式測試 DFT 方法在預測過渡金屬化合物之性質的表現，Grimme 團隊以數個 double hybrid DFT 方法 (B2-PLYP¹³, B2GP-PLYP¹⁴, DSD-BLYP¹⁵, and XYG3¹⁶) 來預測 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 與 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 之第一個羰基分解的反應熱，其絕對平均誤差 (Mean Unsigned Error, MUE) 約在 7–13 kcal/mol 間¹⁷。Furche 與 Perdew 則測試不同 DFT 方法 (PBE¹⁸, TPSS¹⁹, B3LYP²⁰, etc) 在預測第三周期過渡金屬雙原子分子之結合能的表現，其 MUE 約在 9–13 kcal/mol 間¹²。Truhlar 團隊也建立了一個包含 48 個第三周期過渡金屬分子反應的資料庫 (TMRE48)，並了測試 Minnesota 系列 DFT 方法的計算準確度，表現最好的是 M06 方法 (MUE 約 5.6 kcal/mol)²¹。Wilson 團隊則測試了 44 個 DFT 方法在預測 19 個第三周期過渡金屬分子之生成焓上的表現，表現最好的是 B97-1 方法 (MUE 約 3.1 kcal/mol)²²。Riley 與 Merz 建立了多達 94 個過渡金屬分子的資料庫，並測試 12 種 DFT 方法的計算表現，表現最佳為 TPSS1KCIS 方法 (MUE 約 9.1 kcal/mol)²³。

目前的研究大多著重於如何以 DFT 方法準確預測過渡金屬化合物的熱力學性質^{9–12,17,21–23}，包括原子化能量與生成焓，而其原子化能量不易準確計算的原因在於過渡金屬分子與其組成原子之間的

電子組態差異性極大，這會造成計算能量上很大的誤差。此外，在實驗上並不容易測量出氣相過渡金屬化合物的生成焓，因為可能會發生燃燒不完全或副產物生成等等問題²⁴，因此我們判斷計算準確度所依據的生成焓之實驗值亦可能會有誤差，進而影響整體對 DFT 方法準確性的評斷。

2011 年，Wilson 團隊建立了一組包含 193 個過渡金屬分子的資料庫，命名為 ccCA-TM/11²⁵，主要包括這些過渡金屬分子的生成焓，並依據實驗的準確度分類，其中有 32 個過渡金屬分子生成焓的實驗值誤差小於 1 kcal/mol。此資料庫含有第三週期過渡金屬形成的氧化物、硫化物、鹵化物、氫化物、氮化物，金屬團簇與配位化合物，其多樣化的分子種類與精確的實驗準確度可以為過渡金屬分子的熱力學性質分析提供一個可靠的基礎。Wilson 團隊亦利用此資料庫測試了數種 DFT 方法的計算表現²⁶，其中對 193 個過渡金屬分子的生成焓估計表現最好的是 B97-1 方法，其 MUE 為 7.2 kcal/mol。2013 年，Truhlar 團隊取出 ccCA-TM/11 資料庫中生成焓之實驗值誤差小於 2 kcal/mol 的 70 個過渡金屬分子，並利用熱力學公式將生成焓轉換成平均鍵能 (average bond energies, ABE)，平均鍵能僅考慮純粹的電子能量(Born-Oppenheimer energy)，因此較容易比較方法的之間優劣性，Truhlar 團隊亦測試了 42 種 DFT 方法於此 70 個過渡金

屬分子的鍵能預測準確度²⁷，表現最佳的方法為 τ -HCTHhyb，次佳的是 B97-1 方法，其平均鍵能 (average bond energies, ABE) 的 MUE 分別為 2.5 與 2.7 kcal/mol。

目前理論計算上廣泛使用的多層電子結構方法 (multi-level/multi-coefficient electronic structure methods) 大多是以主族元素為基礎所開發，例如 Gaussian-n^{28,29}、G3S³⁰、CBS^{31,32}、HEAT^{33,34}、 W_n ^{35,36}、MCG3-DFT³⁷ 與 MLSE-DFT³⁸ 等等，僅有少數針對過渡金屬分子進行發展，例如 Wilson 團隊在 2006 年所發表的 correlation consistent Composite Approach (ccCA) 方法³⁹，此種方法並無可調整的參數，而是利用 CCSD(T) 方法來校正電子間的交互作用，使用 MP2 (FC1) 方法搭配基底函數 aug-cc-pCVTZ 來校正內層電子的作用，並利用 MP2 方法搭配基底函數 cc-pVTZ-DK 來校正純量相對論效應^{25,40}，此方法於預測 ccCA-TM/11 資料庫中 193 個過渡金屬分子的生成焓之 MUE 約為 4.73 kcal/mol。此外 Mayhall 等人也測試過 Gaussian-4 方法在預測 20 個過渡金屬分子生成焓的計算表現，其 MUE 約 4.07 kcal/mol⁴¹。Raghavachari 與 Radom 亦發展了一種 Black-Box 的 CM5 方法⁴²，嘗試準確預測 CrO、CrO₂ 與 CrO₃ 等 3 個過渡金屬分子的原子化能量，3 個分子的誤差約在 6–10 kcal/mol 間，但是此方法牽涉到 CCSDTQ5 的計算，其計算量非常龐大。

近年來我們實驗室也根據多層電子結構方法發展出 Multi-coefficient Density Functional Theory (MC-DFT)⁴³，這是種以單一 DFT 方法為基礎，加入多個基底函數來組合計算，並且在每個能量校正項前加入一個可調性參數的方法。在先前的研究中^{43,44}，MC-DFT 方法在主族元素的動力學與熱力學性質預測上皆有不錯的表現，所以本研究我們首次將 MC-DFT 方法應用於預測第三週期過渡金屬分子的生成焓。在選擇 DFT 方法部分，由於過渡金屬分子複雜的電子結構衍生出許多如 strong multireference characters 與 nondynamical electron correlation 等等的問題^{3,9}，因此如何選用合適的 DFT 方法來進行計算變得極為重要。我們測試了 18 種不同的 DFT 方法，其中包括傳統的 local functional，以及在 E_x 能量中混入 HF exchange energy 的 hybrid GGA 和 hybrid meta-GGA 方法⁴⁵，還有在 correlation (E_c) 能量中混入 E2 correlation energy 的 double hybrid GGA 方法^{13,46}，我們亦額外測試了一些近年來新開發的 Minnesota-type range-separated DFT 方法⁴⁷⁻⁵⁰。本研究測試的反應能量，包含 70 個 ccCA-TM/11 資料庫中分子形成焓之實驗值誤差小於 2 kcal/mol 的過渡金屬分子。測試結果顯示不同的 DFT 方法對於過渡金屬分子的鍵能預測會有系統性高估或低估的情形產生。因此我

們結合兩種不同的 DFT 方法來進行鍵能的計算，期許能夠抵消方法本身造成的預測誤差。

本研究第二部分，我們則將 MC-DFT 方法應用此混合式的計算方法 (mixed functionals, Mixed DFT)，期許能進一步改善其計算表現。此外，我們亦於此 Mixed DFT 方法中額外加入 MP2⁵¹ 與 CCSD⁵² 方法的能量校正項，期許可以使計算準確度最大限度地增加。

在本研究的最後，我們也額外測試了前述各種新型的多層電子結構方法於 109 個主族元素分子之原子化能量 (MGAE109/11)⁵³ 的預測之表現，並與預測 70 個過渡金屬分子的鍵能的計算結果相互比較，期許可以找出一套能夠同時準確計算主族元素與過渡金屬分子性質的方法。

2.2 計算方法

Table 1 列出本研究測試的 18 種 DFT 方法，包括 7 種 conventional functional，例如 GGA 方法中的 BLYP^{54,55} 與 PBE¹⁸，NGA 方法中的 N12⁴⁸，還有 meta-GGA 方法中的 M06L⁵⁶，M11L⁴⁷ 與 TPSS¹⁹，以及 meta-NGA 方法中的 MN12L⁴⁹。此外還有 3 種 hybrid GGA 方法：B3LYP²⁰，B97-1^{57,58} 與 B98⁵⁹；3 種 hybrid meta-GGA 方法： τ -HCTHhyb⁶⁰，mPW1PW91^{61,62} 與 M06⁶³；以及 3 種近年來新開發的 Minnesota-type range-separated DFT 方法：M11⁴¹，

N12-SX⁴⁴ 與 MN12-SX⁴⁴；還有 B2-PLYP¹³ 與 mPW2-PLYP⁴⁶ 這兩個 double hybrid GGA 方法。Table 1 同時也列出各種 DFT 方法的 X 值，即 hybrid-DFT 方法中 HF exchange 能量所佔的比例。基底函數部分我們選擇 cc-pVDZ 與 cc-pVTZ 這兩種 Dunning-type 的基底函數⁶⁴⁻⁶⁸，而此處不加入 diffuse functions 的原因是 diffuse functions 對改善過渡金屬分子的鍵能預測情形幫助並不大，且對整體能量的收斂性也會有影響。本研究的計算皆是在 Gaussian 09 Rev. D.01 軟體下進行⁶⁹。

本研究所使用的多層電子結構方法 (MC-DFT)，其公式如下：


$$E(\text{MC-DFT}) = E(\text{DFT}/\text{pdz}) + c_1 [E(\text{DFT}/\text{ptz}) - E(\text{DFT}/\text{pdz})] \quad (1)$$

其中 DFT 表示上述其中一種 DFT 方法，pdz 表示基底函數 cc-pVDZ，而 ptz 表示基底函數 cc-pVTZ， c_1 則為可調性的參數。

第二部分，我們結合兩種不同的 DFT 方法來進行鍵能的計算，期許能夠抵消方法本身造成的預測誤差，混合式的計算方法 (mixed functionals, Mixed DFT) 公式如下：

$$E(\text{Mixed DFT}) = c_1 E(\text{DFT1}/\text{ptz}) + (1 - c_1) E(\text{DFT2}/\text{ptz}) \quad (2)$$

其中 DFT1 與 DFT2 分別表示使用兩種不同的 DFT 方法， c_1 亦為

可調性的參數。此外我們亦將 MC-DFT 方法應用此 Mixed DFT 方法，期許能進一步增加其計算準確度，其公式如下：

$$\begin{aligned}
 E(\text{Mixed} | \text{MC-DFT}) = & c_1 \{E(\text{DFT1}/\text{pdz}) + c_2 [E(\text{DFT1}/\text{ptz}) \\
 & - E(\text{DFT1}/\text{pdz})]\} + (1 - c_1) \{E(\text{DFT2}/\text{pdz}) + c_3 [E(\text{DFT2}/\text{ptz}) \\
 & - E(\text{DFT2}/\text{pdz})]\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

此處 DFT1 與 DFT2 分別表示使用兩種不同的 DFT 方法，而 c_1 ， c_2 與 c_3 皆為可調性的參數。接下來，我們亦進一步加入 MP2 方法的能量校正項，因此搭配 ptz 基底函數的 DFT 方法之公式如下：

$$E(\text{MP2} | \text{DFT}) = c_1 (\text{HF}/\text{ptz} + c_2 \text{E2}/\text{ptz}) + (1 - c_1) E(\text{DFT}/\text{ptz}) \quad (4)$$

倘若 Mixed DFT 方法加入 MP2 方法的能量校正項，其公式則可以寫成：

$$\begin{aligned}
 E(\text{Mixed DFT} + \text{MP2}) = & c_1 (\text{HF}/\text{ptz} + c_2 \text{E2}/\text{ptz}) \\
 & + (1 - c_1) [c_3 E(\text{DFT1}/\text{ptz}) + (1 - c_3) E(\text{DFT2}/\text{ptz})] \quad (5)
 \end{aligned}$$

若是 Mixed | MC-DFT 方法加入 MP2 校正項，其公式則可寫成：

$$\begin{aligned}
E(\text{Mixed} | \text{MC-DFT} + \text{MP2}) &= c_1 (\text{HF}/\text{ptz} + c_2 E_2/\text{ptz}) \\
&+ (1 - c_1) \{ c_3 [E(\text{DFT1}/\text{pdz}) + c_4 [E(\text{DFT1}/\text{ptz}) - E(\text{DFT1}/\text{pdz})]] \\
&+ (1 - c_3) [E(\text{DFT2}/\text{pdz}) + c_5 [E(\text{DFT2}/\text{ptz}) - E(\text{DFT2}/\text{pdz})]] \}
\end{aligned} \tag{6}$$

最後，我們亦加入 CCSD 方法的能量校正項，因此搭配 ptz 基底函數的 DFT 方法之公式如下：

$$\begin{aligned}
E(\text{CCSD} | \text{DFT}) &= c_1 [\text{HF}/\text{ptz} + c_2 (\text{CCSD}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{ptz})] \\
&+ (1 - c_1) E(\text{DFT}/\text{ptz})
\end{aligned} \tag{7}$$

而其餘 Mixed DFT + CCSD 與 Mixed | MC-DFT + CCSD 方法的公式則以此類推，與公式 (5) 和 (6) 相同，僅是把 E_2/ptz 能量項改為 $(\text{CCSD}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{ptz})$ 能量項，決定公式 (1) 至 (7) 中所有可調性參數的方法是將計算值與資料庫之精確值的平均絕對誤差 (Mean Unsigned Error, MUE) 最小化所得到。

本研究測試的反應資料庫是 Wilson 團隊所歸納的 ccCA-TM/11 資料庫，我們選取其中分子形成焓之實驗值誤差小於 2 kcal/mol 的 70 個過渡金屬分子來進行測試。能量比較的部分，Truhlar 團隊曾利用熱力學公式將此 70 個過渡金屬分子的生成焓轉換成平均鍵能

(average bond energies, ABE), 可以容易比較方法的優劣性, 因此我們選用此平均鍵能的能量, 將其還原回單純的分子鍵能 (D_e) 並進行後續計算值與實驗值的比較。此外我們亦扣除原子的 spin-orbit energy, 在計算中意即忽略 spin-orbit coupling 效應的影響。本研究測試的 70 個過渡金屬分子其結構最佳化均使用 B97-1 方法搭配基底函數 cc-pVTZ。Table 2 列出本研究測試的 70 個過渡金屬分子由實驗值所推導出之鍵能值 (D_e)。此外, 我們亦額外測試了包含 109 個主族元素分子之原子化能量 (MGAE109/11) 的反應資料庫。



2.3 結果與討論

2.3.1 各種 DFT 方法的計算表現

Table 3 列出我們所測試的 18 種 DFT 方法之計算能量與準確值比較的絕對平均誤差 (Mean Unsigned Error, MUE)，此外我們也將誤差比較分為整體 70 個分子與實驗值誤差小於 1 kcal/mol 的 32 個分子兩部分。我們可以明顯的看出 τ -HCTHhyb 方法的表現明顯比其他 DFT 方法要來的好，其 70 個分子的 MUE 為 6.14 kcal/mol，而 32 個分子的 MUE 則為 6.06 kcal/mol。而表現次佳的方法為 N12SX 方法，其 70 個分子的 MUE 為 8.65 kcal/mol，而 32 個分子的 MUE 則為 9.71 kcal/mol。表現第三好的方法為 B97-1 方法，其 70 個分子的 MUE 為 8.90 kcal/mol，而 32 個分子的 MUE 則為 7.87 kcal/mol。其餘的 DFT 方法如：MN12-L、TPSS、M11-L、M06-L、B98 與 M06 之 MUE 值都約在 10 到 12 kcal/mol 間。此外一般計算化學常使用的 B3LYP 方法之 MUE 值則為 16.86 kcal/mol，而 mPW1PW91 方法的 MUE 為 16.71 kcal/mol。兩個 double hybrid GGA 方法，B2-PLYP 與 mPW2-PLYP 的 MUE 則分別為 13.43 與 12.88 kcal/mol。從整體 MUE 我們可以發現同一種 Minnesota-type 的 DFT 方法，加入 HF exchange 能量反而會使計算

變的較不準確，例如：M06-L 與 M06，其 MUE 分別為 11.52 與 12.49 kcal/mol；M11-L 與 M11 的 MUE 則分別為 11.10 與 24.52 kcal/mol；MN12-L 與 MN12-SX 之 MUE 則分別為 10.45 與 26.76 kcal/mol；而這種現象在較新的 range-separated DFT 方法則特別明顯。整體而言我們可以推論，在進行包含過渡金屬的計算時，選擇的方法中其 HF exchange 能量比例不應太高。上述現象亦出現於 Truhlar 團隊的 DFT 方法測試中¹⁷，他們所測試 M06-L 與 M06 的平均鍵能 (average bond energies, ABE) 之 MUE 分別為 3.9 與 4.4 kcal/mol；而 M11-L 與 M11 的 MUE 分別為 4.5 與 7.0 kcal/mol；MN12-L 與 MN12-SX 之 MUE 則分別為 4.5 與 7.9 kcal/mol。

我們亦額外列出所測試的 18 種 DFT 方法之計算能量與準確值比較的相對平均誤差 (Mean Signed Errors, MSE)，可以看出各種 DFT 方法間的 MSE 差異很大，例如， τ -HCTHhyb 與 N12-SX 方法的 MSE 分別為與 0.47 與 -2.84 kcal/mol；而 B97-1 方法則為 6.74 kcal/mol；B3LYP 方法甚至高達 15.27 kcal/mol，因此我們推斷不同的 DFT 方法對於過渡金屬分子的鍵能預測會有系統性高估或低估的情形。

2.3.2 MC-DFT 方法的計算表現

Table 4 我們選出 9 種 DFT 方法，並測試其在 MC-DFT 方法

下的表現，我們使用的基底函數組合皆為 [pdz/ptz]，此處基底函數不加入 diffuse function 的原因為，diffuse function 並不一定會增加過渡金屬分子的計算準確度，且會使計算上能量收斂的難度增加。由 Table 4 我們可以發現雖然某些方法的表現不盡理想，但利用 MC-DFT 方法的確能夠進一步增加其計算準確度，使用基底函數組合的 MUE 都明顯比使用單一基底函數要來的小。表現最佳的 τ -HCTHhyb 方法搭配基底函數 ptz 之 MUE 為 6.14 kcal/mol，而搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 的 MUE 則為 5.94 kcal/mol。N12-SX 方法搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 的 MUE 為 8.03 kcal/mol，相較於使用單一基底函數 ptz 下降約 0.6 kcal/mol。B97-1 方法搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 的 MUE 則為 7.61 kcal/mol，相較於相較於使用單一基底函數 ptz 大幅下降約 1.3 kcal/mol。令人意外的是，原本搭配單一基底函數 ptz 時，N12-SX 方法的表現比 B97-1 方法來的好，但是加入 MC-DFT 方法後卻是 B97-1 方法的表現較佳。MC-DFT 方法對 MN12-L 亦有很大的改善，搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 可使 MUE 值大幅下降約 1.3 kcal/mol。雖然 mPW2-PLYP 與 B3LYP 方法在此處的表現皆不盡理想，但利用 MC-DFT 方法亦能夠進一步增使其 MUE 值下降約 2 kcal/mol 左右。整體而言，加入 MC-DFT 方法可以減少約 0.5 至 2 kcal/mol 的誤差。

2.3.3 Mixed DFT 與 Mixed | MC-DFT 方法的計算表現

前述測試結果顯示不同的 DFT 方法對於過渡金屬分子的鍵能預測會有系統性高估或低估的情形產生，因此 Table 5 我們列出 18 種 DFT 方法分別預測此 70 個過渡金屬分子鍵能並與實驗值比較的相對誤差值，此處紅色部份表示相對誤差大於 5 kcal/mol，綠色部分表示相對誤差小於 -5 kcal/mol，而黃色部分則表示絕對誤差在 100 kcal/mol 以上。藉由 Table 5 的分析我們可以進一步看出每個 DFT 方法對預測不同過渡金屬分子的計算準確度，且可以進一步歸納出哪些方法會高估大部分過渡金屬分子的鍵能，而某些方法則會有低估的情形產生。我們進一步歸納 Table 5 的結果，Table 6 列出不同 DFT 方法對預測過渡金屬分子鍵能的系統性誤差之趨勢，並分為兩個部分，第一部分為包含 Sc 到 Mn 的過渡金屬分子之鍵能預測情形，第二部分則為包含 Fe 到 Zn 的過渡金屬分子之鍵能預測情形。結果顯示，表現最好的 τ -HCTHhyb 方法於預測包含 Sc 到 Mn 的過渡金屬分子鍵能會有低估的情形，若預測包含 Fe 到 Zn 的過渡金屬分子則是高估情形。mPW2-PLYP、B97-1、B3LYP、mPW1PW91、B98 與 B2-PLYP 方法對預測過渡金屬分子鍵能皆會有系統性高估的情形，而 M06-L、TPSS、PBE 與 N12 方法則會有系統性低估的情形，其餘的 Minnesota-type DFT 方法之系統性誤差較不顯著，預測某些分

子會低估鍵能，而有些則會高估鍵能。因此我們結合兩種不同的 DFT 方法來進行鍵能的計算，期許能夠抵消方法本身造成的預測誤差，名之為混合式的計算方法 (mixed functionals, Mixed DFT)。

Table 7 我們測試 Mixed DFT 方法的計算表現，首先我們以會高估過渡金屬分子鍵能的方法當作 DFT1，而會低估鍵能的方法則當作 DFT2，並將兩者結合進行計算，使用的公式如公式 (2) 所示，結果證明 DFT 方法中某些系統性誤差的確能夠利用 Mixed DFT 方法來抵銷，所有組合後的 Mixed DFT 方法之 MUE 都比單一方法的 MUE 要來的低，以表現最佳的 B98/PBE 方法為例，其 MUE 為 6.22 kcal/mol，而 B98 與 PBE 方法之 MUE 則分別為 11.63 與 24.68 kcal/mol，結果顯示我們的確利用 Mixed DFT 方法來抵銷了部分的系統性誤差，且其 MUE 已經非常接近我們所測試最準確的 τ -HCTHhyb 方法 (6.14 kcal/mol)。

延續前述測試 Mixed DFT 方法的成功，我們進一步將 Mixed DFT 方法應用於所有參與測試的 18 種 DFT 方法，結果如 Table 8 所示，此處我們僅列出整體 MUE 小於 7 kcal/mol 的 Mixed DFT 方法，原因是我們所測試的單一 DFT 方法其 MUE 值都大約在 8 kcal/mol 以上，因此我們僅列出其 MUE 有顯著改善的 Mixed DFT 方法。Table 8 分為兩部份，第一部分是 Mixed DFT 方法的計算表

現，第二部分是在 Mixed DFT 方法中加入 MC-DFT 方法的校正，此處使用的基底函數組合為 [pdz/ptz]。第一部分我們可以明顯地看出，Mixed DFT 方法的 MUE 值相較於單一的 DFT 方法都來的小。第一部分表現最佳的 Mixed DFT 方法是 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP，其 MUE 為 5.49 kcal/mol，而單一 τ -HCTHhyb 與 mPW2-PLYP 方法的 MUE 則分別為 6.14 kcal/mol 與 12.88 kcal/mol，使用 Mixed DFT 方法相較於單一 τ -HCTHhyb 方法可以減少約 0.5 kcal/mol 以上的誤差。我們進一步利用圖形化方式來分析 Mixed DFT 方法，如 Figure 1 所示，藍色部分顯示 τ -HCTHhyb 方法對鍵能的預測會有系統性低估的情形，而紅色部分的 mPW2-PLYP 方法則是高估了許多，綠色部分則代表兩者相結合的 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法，其相對平均誤差 (Mean Signed Errors, MSE) 要明顯比單一方法來的小。此外表現次佳的 Mixed DFT 方法為 τ -HCTHhyb/MN12L，其 MUE 則為 5.74 kcal/mol。這兩種 Mixed DFT 方法可以使整體 MUE 值下降至 6 kcal/mol，表現比我們所測試的任何單一 DFT 方法都要來的好。而 τ -HCTHhyb 方法搭配其他 DFT 方法的系統性誤差抵消效應就沒有 mPW2-PLYP 與 MN12L 方法來的明顯。B97-1/TPSS 方法的 MUE 為 6.58 kcal/mol，而單一 B97-1 與 TPSS 方法的 MUE 則分別為 8.90 kcal/mol 與 10.95 kcal/mol，使用 Mixed DFT 方法可以減

少約 2 kcal/mol 以上的誤差。M06L/mPW2PLYP 方法的 MUE 則為 6.71 kcal/mol，而原本兩種單一方法的 MUE 都大於 10 kcal/mol。整體而言，Mixed DFT 方法的計算表現要比單一 DFT 方法來的好，除了搭配表現最佳的 τ -HCTHhyb 方法之外，若我們結合兩個原本 MUE 都在 8-12 kcal/mol 間的單一 DFT 方法，皆可減少約 2-3 kcal/mol 不等的誤差，結果證明 DFT 方法中某些系統性誤差的確能夠利用 Mixed DFT 方法來抵銷。

第二部分是在 Mixed DFT 方法中加入 MC-DFT 方法的校正，此處使用的基底函數組合為 [pdz/ptz]。結果顯示加入 MC-DFT 方法後則可進一步提升計算準確度， τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法的 MUE 值可由 5.49 kcal/mol 下降至 4.94 kcal/mol，改善了約 0.5 kcal/mol，這是我們的測試中第一個 MUE 值小於 5 kcal/mol 的計算方法，此外前述 MC-DFT 方法應用於單一 τ -HCTHhyb 方法的誤差改善幅度並不大，但若應用於 Mixed DFT 方法則會有 0.5 kcal/mol 的誤差改善，可以發現使用 Mixed DFT 方法也連帶增加了 MC-DFT 方法的彈性。而 τ -HCTHhyb/MN12L 方法的 MUE 值則由 5.74 kcal/mol 下降至 5.45 kcal/mol，亦有約 0.3 kcal/mol 的改善。由結果可以看出， τ -HCTHhyb 方法搭配其他 DFT 方法若進一步加入 MC-DFT 方法，可對誤差有顯著的改善，可減少約 0.3-0.5 kcal/mol

不等的誤差，而其餘 Mixed DFT 方法加入 MC-DFT 方法的改善較不顯著，約 0.1-0.3 kcal/mol 左右。整體而言，Mixed DFT 方法的計算表現明顯比單一 DFT 方法較佳，若再加入 MC-DFT 方法的校正，則能夠使計算準確度獲得大幅度的提升，可改善約 1 kcal/mol 以上的誤差。

2.3.4 新型多層電子結構方法的計算表現

Table 9 為本研究開發的各式新型多層電子結構方法於過渡金屬分子鍵能預測的表現。第一部分為單一 DFT 方法分別加入 MP2 方法與 CCSD 方法的能量校正項的計算表現，結果顯示，在過渡金屬分子鍵能預測的表現最好的 τ -HCTHhyb 方法加入 MP2 的能量校正項的 MUE 為 5.68 kcal/mol，約下降 0.5 kcal/mol 左右，若加入 CCSD 的能量校正項則可使 MUE 下降至 5.58 kcal/mol。第二部分為 Mixed DFT 方法分別加入 MP2 方法與 CCSD 方法的能量校正項的計算表現，結果顯示，若於前述測試表現最佳的 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法加入 MP2 的能量校正項後之 MUE 為 5.28 kcal/mol，約下降 0.2 kcal/mol 左右。倘若進一步加入 CCSD 的能量校正項則可使 MUE 下降至 4.77 kcal/mol，相較於原本的 Mixed DFT 方法可改善將近 0.7 kcal/mol 的誤差。第三部分我們亦在 Mixed | MC-DFT 方法分別加入 MP2 方法與 CCSD 方法的能量

校正項，原本 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 的 MUE 為 4.94 kcal/mol，加入 MP2 的能量校正項後之 MUE 為 4.77 kcal/mol，進一步加入 CCSD 的能量校正項則可使 MUE 下降至 4.51 kcal/mol。

整體而言，加入 MP2 方法的能量校正項對單一 DFT 方法的改善最為顯著，可改善將近 0.5 kcal/mol 的誤差，而在 Mixed DFT 與 Mixed | MC-DFT 方法的部分，加入 CCSD 方法的能量校正項亦能夠使 MUE 獲得明顯的改善，可分別改善約 0.72 kcal/mol 與 0.43 kcal/mol 的誤差。我們亦列出了各方法所用的最佳化係數之數值，決定其值的方法是將計算值與資料庫之精確值的 MUE 最小化所得到。其中 c_1 代表 *ab initio* 方法所占比重，反之 $(1 - c_1)$ 則代表 DFT 方法所占比重， c_2 代表 MP2 能量項或 CCSD 能量項的比重， c_3 則為 τ -HCTHhyb 方法所占比重，同理 $(1 - c_3)$ 為 mPW2-PLYP 方法所占比重， c_4 與 c_5 分別代表 MC-DFT 方法針對上述兩個 DFT 方法的校正比重。我們可以看出 c_1 值皆在 0.2 以下，表示這些方法中的能量貢獻仍主要來自於 DFT 方法，而加上 CCSD 方法校正的 c_2 值都要比加上 MP2 方法校正的值略大，表示 CCSD 方法能量項的貢獻要比 MP2 方法來得大，全部的 c_3 值皆在 0.75–0.85 間，表示我們所使用的 Mixed DFT 方法約 8 成能量貢獻是自來於

τ -HCTHhyb 方法， c_4 與 c_5 則顯示出 MC-DFT 方法對此兩種 DFT 方法皆有顯著的校正情形，例如 Mixed | MC-DFT + CCSD 方法中，兩者分別為 0.39 與 4.06。

Table 10 為本研究測試的各種方法之計算表現，同時我們亦分別列出 Wilson 與 Truhlar 團隊針對此反應資料庫的最佳測試結果。Wilson 團隊的測試中，B97-1 與 mPW2-PLYP 方法搭配基底函數 cc-pVQZ (pqz) 所預測之鍵能 (bond energies, BE) 的 MUE 皆為 6.80 kcal/mol，而 Truhlar 團隊的測試中，B97-1 與 τ -HCTHhyb 方法搭配基底函數 def2-TZVP 所預測之平均鍵能 (average bond energies, ABE) 的 MUE 則分別為 2.50 與 2.70 kcal/mol。根據本研究的測試， τ -HCTHhyb 方法搭配基底函數 ptz 與 def2-TZVP 之 MUE (BE) 分別為 6.14 與 5.89 kcal/mol，兩者差異並不大，此外兩者的 MUE (ABE) 則分別為 2.85 與 2.59 kcal/mol。在 Mixed DFT 方法部分， τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法搭配基底函數 ptz 與 def2-TZVP 之 MUE (BE) 分別為 5.49 與 5.55 kcal/mol，使用 ptz 基底函數的結果要來的略好，因此我們選擇此基底函數進行後續各式多層電子結構方法的計算。 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 的 MUE (ABE) 為 2.17 kcal/mol，加入 MP2 的能量校正項可降為 2.08 kcal/mol，而加入 CCSD 的能量校正項後的

MUE (ABE) 則為 2.07 kcal/mol。

在計算效率的部分，前述所提到的多層電子結構方法，如 ccCA 方法²⁵，其能量校正項較複雜，因此計算量也比較龐大，而我們的 MC-DFT 方法所用之基底函數組合為 [pdz/ptz]，相較於使用單一種密度泛函搭配 ptz 基底函數僅略增加少量計算時間，卻可有效改善計算準確度。若使用 Mixed | MC-DFT 方法則增加約一倍的計算時間，但能改善 0.5 kcal/mol 以上的誤差。加入 MP2 方法校正的部分，若以 CrOH 分子來看，使用 MP2 方法之計算時間約為 τ -HCTHhyb 方法的兩倍，因此 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP + MP2 方法之計算時間約為單一 τ -HCTHhyb 方法的三倍，但可以改善 1 kcal/mol 以上的誤差。

2.3.5 各方法預測主族元素原子化能量的計算表現

Table 11 分別列出各種方法預測 109 個主族元素分子之原子化能量 (MGAE109) 與 70 個過渡金屬分子的鍵能 (TM70) 的計算表現，此處各式多層電子結構方法的係數皆針對 TM70 的 MUE 進行調整。單一 DFT 方法的部分，我們可以看出，傳統上預測主族元素分子之原子化能量較準確的 M06-2X 與 M11 方法在預測過渡金屬分子的鍵能表現卻不盡理想。而過渡金屬計算部分表現最佳的方法為 τ -HCTHhyb，其在 MG109 資料庫的測試表現亦仍有 4–5 kcal/mol

左右的誤差。Mixed DFT 方法部分， τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 方法雖然可以使 TM70 的 MUE 降至 5.49 kcal/mol，但在 MGAE109 的表現反而變差，其誤差為 4.52 kcal/mol。在 Mixed | MC-DFT 方法部分，由於加入 MC-DFT 方法的校正，MGAE109 的 MUE 可下降至 2.45 kcal/mol，TM70 的 MUE 則為 4.94 kcal/mol，整體的 MUE 為 3.43 kcal/mol。倘若加入 MP2 與 CCSD 的能量校正，對 MGAE109 部分的 MUE 幫助並不顯著，但仍可以使 TM70 之誤差獲得進一步的改善。整體而言，我們所開發的 Mixed | MC-DFT 方法不僅在預測過渡金屬分子的鍵能方面表現良好，並且在主族元素分子的原子化能量之預測亦可獲得相當於 M06-2X 方法的計算準確度。



2.4 結論

本章中的研究測試了 18 種 密度泛函預測過渡金屬分子鍵能之表現，同時我們亦發展出混合式的計算方法 (mixed functionals, Mixed DFT)，期許能夠抵消 DFT 方法本身造成的系統性誤差。此外我們亦將 MC-DFT 方法應用此混合式的計算方法，並額外加入了 MP2 與 CCSD 方法的能量校正，期望能進一步增加其計算準確度。測試結果顯示，Mixed DFT 方法的確可以有效降低系統性誤差，而 MC-DFT 方法亦可有效地增加單一 DFT 方法與 Mixed DFT 方法的計算準確度，單一的 DFT 方法表現最好的是 τ -HCTHhyb 方法，次佳的是 N12SX 方法，其 MUE 分別為 6.14 kcal/mol 與 8.65 kcal/mol。表現最佳的 Mixed DFT 方法是 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP，其 MUE 為 5.49 kcal/mol，使用 Mixed DFT 方法相較於單一方法可以減少約 0.5 kcal/mol 以上的誤差。若再加入 MC-DFT 方法則可使 MUE 降至 4.94 kcal/mol，要比使用單一基底函數改善約 0.5 kcal/mol 的誤差。進一步加入 CCSD 方法的能量校正，則可使 MUE 下降至最佳的 4.51 kcal/mol，亦改善約 0.5 kcal/mol 的誤差。整體而言，在預測過渡金屬分子的鍵能方面，我們推薦使用 τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP 此 Mixed DFT 方法，搭配基底函數組合 [pdz/ptz] 來進行計算，亦可考慮加入 MP2 或是 CCSD 方法的能量校正。我們亦額外測試了

Mixed | MC-DFT 方法於主族元素的計算表現，結果顯示 Mixed | MC-DFT 方法不僅在預測過渡金屬分子的鍵能方面表現良好，並且在主族元素分子的原子化能量之預測亦可獲得相當於 M06-2X 方法的計算準確度。



2.5 參考資料

1. Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42.
2. Ziegler, T.; Autschbach, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2695.
3. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
4. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
5. Kohn, W.; Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
6. Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1998**, 71, 1253.
7. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 1849.
8. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 669.
9. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 224105.
10. Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4388.
11. Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11127.
12. Furche, F.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 044103.
13. Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 034108.
14. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lamere, J. F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 12868.
15. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 20801.
16. Zhang, Y.; Xu, X.; Goddard, W. A., III. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, 106, 4963.

17. Goerigk, L.; Grimme, S. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291.
18. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
19. Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
20. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
21. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
22. Tekarli, S. M.; Drummond, M. L.; Williams, T. G.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8607.
23. Riley, K. E.; Merz, K. M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6044.
24. Morse, M. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
25. Jiang, W.; DeYonker, N. J.; Determan, J. J.; Wilson, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 870.
26. Jiang, W.; Laury, M. L.; Powell, M.; Wilson, A. K. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4102.
27. Zhang, W.; Truhlar, D. G.; Tang, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3965.
28. Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108-1.
29. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764.
30. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1125.
31. Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. Jr., *J. Chem.*

- Phys.* **1996**, *104*, 2598.
32. Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822.
33. Tajti, A.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.; Vázquez, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599.
34. Harding, M. E.; Vázquez, J.; Ruscic, B.; Wilson, A. K. Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 114111-1.
35. Karton, A.; Rabinovich, E.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144108-1.
36. Karton, A.; Daon, S.; Martin, J. M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *510*, 165.
37. Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 43.
38. Sun, Y.-L.; Li, T.-H.; Chen, J.-L.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 141.
39. DeYonker, N. J.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114104.
40. DeYonker, N. J.; Peterson, K. A.; Steyl, G.; Wilson, A. K.; Cundari, T. R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11269.
41. Mayhall, N. J.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5170.
42. Chan, B.; Karton, A.; Raghavachari, K.; Radom, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3159.
43. Chen, J.-L.; Sun, Y.-L.; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2008**,

112, 1064.

44. Chen, J.-L.; Hong, J.-T. ; Wu, K.-J.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 307.
45. Perdew, J. P.; Schmidt, K. in *Density Functional Theory and Its applications to Materials*; Van Doren, V.; Van Alsenoy, C.; Geerlings, P. Eds.; AIP: New York, 2001, pp. 1.
46. Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4398.
47. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2810.
48. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 2310.
49. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 13171.
50. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 16187.
51. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
52. Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 7382.
53. Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 191102-1.
54. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
55. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
56. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101.
57. Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6264.
58. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
59. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9624.
60. Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 9559.

61. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
62. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P., Eschig, H., Eds.; Akademie Verlag: Berlin, 1991; pp. 11.
63. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
64. Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
65. Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
66. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
67. Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
68. Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107.
69. 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, N. J.; 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, Ö .; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.
Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013.



2.6 Tables and Figures

Table 1. Tested DFT Functionals.

type	functional	X ^a
GGA	BLYP	0
	PBE	0
NGA	N12	0
meta-GGA	M06-L	0
	M11-L	0
	TPSS	0
meta-NGA	MN12-L	0
hybrid GGA	B3LYP	20
	B97-1	21
	B98	23
hybrid meta-GGA	τ -HCTHhyb	15
	mPW1PW91	25
	M06	27
range-separated hybrid meta-GGA	M11	42.8 – 100
range-separated hybrid NGA	N12-SX	25 – 0
range-separated hybrid meta-NGA	MN12-SX	25 – 0
double hybrid GGA	B2-PLYP	53
	mPW2-PLYP	55

^aPercentage of HF exchange.

Table 2. Bond Energies (D_e)^a of the 70 Molecules Tested in the Current Study.

molecule	D_e	molecule	D_e
CoCl ₂	186.8	Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₃	2030.7
Co(CO) ₄ H	1233.9	MnCl ₂	190.4
CoCl	83.6	MnF ₂	233
CoBr ₂	164.4	MnS	71
Co(CO) ₄	1176	MnCl	81.6
CrCl ₂	182.8	NiCl ₂	183.2
CrCl	91	NiCl	91.6
CrO ₂ Cl ₂	401.2	Ni(CO) ₄	1187.2
CrO ₃	354.3	NiF ₂	222.8
CrH	46.8	Ni(CO) ₃	903
CrO	111.4	Sc(C ₅ H ₅) ₃	3541.5
Cr ₂	33.5	TiBr ₄	366.4
CrO ₂	239.4	TiCl ₄	416.4
CrCl ₃	252.6	TiF ₄	564.05
CrOH	193.2	TiCl	102.3
CrOF	248.2	TiCl ₂	222.2
Cr(OH) ₂	406.8	TiCl ₃	325.2
CrO ₂ (OH) ₂	634.8	Ti(C ₅ H ₅)Cl ₃	1486.8
Cr(CO) ₆	1741.2	VCl ₄	370.4
(CuCl) ₃	394.2	VF ₅	567
CuCl	88.6	VH	52.3
CuH	68.7	VO	152.1
Cu ₂	45.8	VCl	103.7
FeBr ₂	171	VCl ₂	218.6
FeBr ₃	221.7	VCl ₃	299.4
Fe(C ₅ H ₅) ₂	2355	VOCl ₃	441.2
(FeCl ₂) ₂	424.2	Zn(CH ₃) ₂	708.8
FeCl ₂	193.2	ZnCl ₂	154.8
FeCl ₃	250.8	ZnCl	54.3
Fe(OH) ₂	414.4	ZnH	21.6
FeH	40.1	ZnO	38.1
FeCl	80.5	ZnS	34.8
Fe ₂ (Br ₂) ₂	382.8	ZnSe	27.9
Fe ₂ (Cl ₃) ₂	538.4	ZnF ₂	189.6

Fe(CO)₅ 1447.0 Zn(CH₂CH₃)₂ 1288.0

^aObtained from ref. 27.

Table 3. Mean Unsigned Errors and Mean Signed Errors of the Tested Functionals.

Functional	MUE (70) ^a	MUE (32)	MSE (70)
τ-HCTHhyb	6.14 ^b	6.06	0.47
N12-SX	8.65	9.71	-2.84
B97-1	8.90	7.87	6.74
MN12-L	10.45	12.26	-2.02
TPSS	10.95	12.09	-8.89
M11-L	11.10	11.01	1.20
M06-L	11.52	11.47	-7.49
B98	11.63	10.62	10.78
M06	12.49	12.37	8.41
mPW2-PLYP	12.88	10.38	8.31
BLYP	13.16	14.23	-2.01
B2-PLYP	13.43	11.14	3.77
mPW1PW91	16.71	14.06	14.30
B3LYP	16.86	16.07	15.27
N12	18.60	18.48	-12.94
M11	24.52	22.97	4.30
PBE	24.68	24.74	-23.85
MN12-SX	26.76	28.47	-14.14

^aNumbers in parentheses refer to the number of database.

^bUnit: kcal/mol.

Table 4. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of the DFT and MC-DFT methods.

functional	MUE (ptz)	MUE (pdz/ptz)
τ -HCTHhyb	6.14	5.94
N12-SX	8.65	8.03
B97-1	8.90	7.61
MN12-L	10.45	8.88
TPSS	10.95	10.52
M11-L	11.10	11.02
M06-L	11.52	10.77
mPW2-PLYP	12.88	10.38
B3LYP	16.86	14.19



Table 5. Mean Signed Errors (kcal/mol) of the Tested Functionals for Every 3d Transition-metal-containing Molecule.

Molecule	τ -HCTHhyb	N12-SX	B97-1	MN12-L	TPSS	M11-L	M06-L
Sc(C ₅ H ₅) ₃	15.83 ^a	-16.56	17.25	3.36	-9.34	47.76	-30.43
TiBr ₄	-6.40	-4.35	0.06	17.72	-21.67	-27.98	-16.90
TiCl ₄	-7.26	-8.59	-3.85	1.50	-20.12	-16.21	-40.37
TiF ₄	-19.11	-12.78	-9.89	11.06	-32.49	13.01	-30.04
TiCl	4.53	8.42	15.62	15.84	-6.32	3.17	-5.85
TiCl ₂	0.99	-0.79	-2.01	3.92	-10.35	-6.09	-15.37
TiCl ₃	-5.84	-8.91	-6.12	-0.11	-15.99	-12.96	-29.18
Ti(C ₅ H ₅)Cl ₃	-6.66	-19.65	-4.46	-5.51	-27.58	-4.25	-48.89
VCl ₄	-10.32	-16.21	0.81	-14.69	-26.30	-14.51	-28.03
VF ₅	-27.94	-19.19	-6.14	-10.05	-56.78	7.19	-35.76
VH	-12.28	-2.78	-7.53	-5.79	-25.27	-8.80	-9.13
VO	-3.80	4.53	3.20	13.09	-19.82	12.08	0.10
VCl	-1.18	3.23	3.26	-0.25	-11.60	0.00	-1.75
VCl ₂	2.15	2.22	5.55	2.61	-7.55	6.02	-4.98
VCl ₃	-5.77	-10.58	0.41	-9.06	-16.08	-7.83	-17.92
VOCl ₃	1.49	3.86	15.17	9.66	-19.48	6.40	-16.90
CrCl ₂	-1.47	-14.39	-0.76	-15.65	3.00	-16.14	-11.05
CrCl	-2.92	-7.04	-1.48	-12.70	0.27	-10.33	-7.33
CrO ₂ Cl ₂	1.41	-9.54	16.47	-10.17	-20.48	-10.68	-17.06

CrO ₃	5.74	-0.73	21.15	2.15	-15.39	6.31	-2.64
CrH	-10.74	-8.05	-7.68	-16.16	-10.45	-12.83	-11.17
CrO	4.01	-2.17	7.34	-3.04	-2.49	-0.27	3.42
Cr ₂	30.52	9.83	58.42	-7.50	15.56	3.19	29.45
CrO ₂	-1.89	-12.21	6.59	-2.43	-10.02	-1.09	-3.88
CrCl ₃	-7.07	-24.89	-3.08	-25.70	-5.57	-25.88	-21.64
CrOH	-0.11	-5.43	1.31	-8.08	-0.10	-6.29	1.36
CrOF	23.62	2.42	35.82	7.03	16.02	14.53	25.63
Cr(OH) ₂	9.08	-1.30	17.29	2.54	9.77	3.18	9.61
CrO ₂ (OH) ₂	1.59	-8.19	17.03	-3.30	-20.25	-3.91	-4.72
Cr(CO) ₆	-1.38	-4.39	9.35	-18.98	-0.02	10.10	-11.45
Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₃	0.81	-34.64	13.25	-47.41	-37.96	-16.50	-17.99
MnCl ₂	1.91	-5.48	2.49	-10.79	-11.55	-19.24	-11.72
MnF ₂	-6.20	-9.98	-2.10	-9.98	-22.40	-10.23	-9.77
MnS	-2.29	-9.08	-0.40	-14.87	-23.61	-25.51	-11.35
MnCl	7.63	3.84	5.80	-3.15	-11.75	-11.78	-2.09
FeBr ₂	10.92	5.12	7.12	23.25	-6.08	3.66	-1.25
FeBr ₃	-3.83	1.73	4.38	20.54	-9.53	-7.07	-7.77
Fe(C ₅ H ₅) ₂	8.00	-42.44	19.84	-41.29	-29.06	3.41	-20.11
(FeCl ₂) ₂	12.62	10.14	26.55	24.46	4.78	11.98	-15.61
FeCl ₂	-3.07	-11.63	8.42	-2.09	-4.31	-5.69	-11.88
FeCl ₃	-4.52	-0.48	1.30	9.34	-8.03	-0.39	-24.76

Fe(OH) ₂	10.68	3.43	26.19	18.47	8.60	14.39	14.31
FeH	-3.90	-13.74	-9.54	-8.06	-12.42	-16.05	-9.35
FeCl	2.94	-0.27	2.27	5.99	-4.04	2.82	2.46
Fe ₂ (Br ₂) ₂	11.68	10.91	28.22	40.04	0.95	12.09	6.77
Fe ₂ (Cl ₃) ₂	-2.99	4.35	9.01	21.58	-6.86	8.63	-45.82
Fe(CO) ₅	-12.04	-11.72	5.42	-24.74	-24.20	3.54	-18.75
CoCl ₂	5.61	11.41	-2.69	-3.77	-0.32	13.92	0.19
Co(CO) ₄ H	-5.62	13.98	12.21	-15.16	-12.52	34.09	-1.74
CoCl	-6.14	-6.45	-2.63	-1.21	1.50	13.09	6.44
CoBr ₂	4.81	12.36	0.78	1.31	-4.65	5.46	8.15
Co(CO) ₄	-0.69	19.87	13.37	-3.16	-1.87	40.51	0.19
NiCl ₂	5.12	0.45	7.67	-2.09	1.86	5.24	1.02
NiCl	-1.52	-4.08	1.74	-3.71	1.17	-1.39	2.02
Ni(CO) ₄	5.11	27.32	19.31	-10.50	1.30	35.30	0.19
NiF ₂	2.04	1.28	6.84	6.69	-1.20	21.07	7.08
Ni(CO) ₃	3.54	21.81	16.47	-7.58	0.26	30.11	0.97
(CuCl) ₃	6.53	-7.72	13.64	-24.40	5.22	6.41	-15.07
CuCl	-1.33	-4.56	0.22	-7.34	0.94	-4.15	-3.89
CuH	2.35	2.99	5.49	-4.59	0.77	1.04	3.04
Cu ₂	-7.73	-8.02	-3.31	-13.83	-3.40	0.93	-6.64
Zn(CH ₃) ₂	6.60	2.20	8.21	2.10	-9.37	5.27	3.35
ZnCl ₂	1.30	-5.21	1.21	-2.92	-0.92	-9.01	-5.12

ZnCl	4.67	3.60	4.28	1.69	-0.51	-3.29	1.68
ZnH	0.57	2.29	1.36	-3.76	-7.70	-5.39	1.15
ZnO	4.40	7.18	6.58	10.54	-2.31	5.71	5.19
ZnS	-0.34	-2.78	-0.51	-1.12	-4.02	-8.29	-2.00
ZnSe	-3.25	-2.94	-1.36	8.16	-6.40	-16.18	-0.20
ZnF ₂	-0.81	-2.08	3.16	4.30	-4.07	5.38	1.62
Zn(CH ₂ CH ₃) ₂	10.84	2.40	12.38	6.16	-11.61	13.47	5.46

^aNumbers in red parts refer to the MSEs greater than 5 kcal/mol; Numbers in green parts refer to the MSEs less than -5 kcal/mol; Numbers in yellow parts refer to the MUEs greater than 100 kcal/mol.

Table 5. continued.

Molecule	B98	M06	mPW2-PLYP	BLYP	B2-PLYP	mPW1PW91	B3LYP
Sc(C ₅ H ₅) ₃	32.29	6.17	37.15	67.13	41.92	-0.35	54.08
TiBr ₄	8.57	1.11	11.09	-2.38	6.58	8.72	17.24
TiCl ₄	5.39	-19.18	14.33	-3.81	10.53	7.89	15.49
TiF ₄	-2.44	-18.20	4.96	-35.42	-0.72	6.29	-1.74
TiCl	7.69	-3.45	13.27	0.35	12.29	-1.77	6.01
TiCl ₂	3.64	0.19	7.60	0.90	7.28	-1.25	5.78
TiCl ₃	1.29	-12.41	10.04	-2.72	8.71	0.99	8.14
Ti(C ₅ H ₅)Cl ₃	9.05	-22.42	16.02	13.07	14.24	-1.02	24.44
VCl ₄	4.20	-9.67	12.99	-8.72	7.69	7.13	13.51

VF ₅	-1.62	-15.57	3.88	-59.54	-7.88	10.74	-3.59
VH	-10.20	-7.93	-6.07	-17.78	-7.04	-19.15	-15.65
VO	3.66	-0.60	4.81	-21.77	-1.11	-2.12	-1.31
VCl	2.08	-2.90	7.62	-2.19	6.64	-8.07	0.61
VCl ₂	5.85	2.15	11.12	4.14	10.53	-0.08	7.96
VCl ₃	2.81	-7.94	13.45	-2.00	11.44	2.47	9.48
VOCl ₃	20.78	5.48	15.03	-11.27	3.67	27.60	27.39
CrCl ₂	2.01	4.24	7.08	7.01	8.15	13.81	10.82
CrCl	-0.46	0.37	2.37	2.49	2.76	5.53	4.06
CrO ₂ Cl ₂	26.35	27.08	-4.89	-29.74	-23.48	55.36	33.61
CrO ₃	30.40	40.09	0.74	-36.04	-19.56	62.32	33.79
CrH	-8.38	-4.06	-5.59	-10.36	-5.39	-1.58	-7.93
CrO	10.14	16.87	16.78	-11.62	12.64	20.78	9.77
Cr ₂	67.32	72.07	-133.49	-6.35	-175.22	113.33	72.43
CrO ₂	12.50	19.68	10.20	-26.24	0.34	35.92	15.77
CrCl ₃	1.87	-3.03	12.33	-0.32	11.29	18.67	13.69
CrOH	1.89	5.38	3.99	-5.40	3.40	9.90	2.11
CrOF	35.03	38.03	36.48	4.88	30.41	56.03	37.09
Cr(OH) ₂	12.16	16.44	14.74	-0.67	13.80	27.80	12.91
CrO ₂ (OH) ₂	25.36	30.72	-1.16	-42.60	-20.33	59.48	27.12
Cr(CO) ₆	29.31	18.28	26.77	-22.76	9.08	64.16	54.43
Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₃	29.82	25.11	20.52	-15.27	5.22	28.27	43.61

MnCl ₂	3.51	5.43	6.58	3.24	6.69	-1.86	7.02
MnF ₂	-1.94	2.19	-2.05	-18.60	-3.67	-5.04	-5.22
MnS	0.74	5.75	7.99	-15.84	6.19	-5.10	-0.81
MnCl	5.46	9.83	2.39	0.92	2.19	-7.37	2.53
FeBr ₂	14.15	26.75	16.64	5.62	16.81	4.37	12.42
FeBr ₃	6.79	11.45	13.63	3.51	11.73	1.79	7.67
Fe(C ₅ H ₅) ₂	32.94	20.86	30.32	31.40	24.84	4.61	39.33
(FeCl ₂) ₂	31.79	19.69	39.20	26.72	33.39	24.59	33.28
FeCl ₂	0.24	3.60	5.71	6.29	5.67	-6.10	-0.28
FeCl ₃	4.10	-3.55	13.32	3.56	11.93	0.51	6.33
Fe(OH) ₂	13.79	19.74	17.41	4.76	15.63	12.67	6.55
FeH	-1.07	4.54	3.61	-10.89	1.11	-8.10	-12.07
FeCl	1.99	9.62	0.76	3.87	0.59	-11.59	-5.37
Fe ₂ (Br ₂) ₂	32.91	37.17	36.45	25.72	30.31	23.07	33.25
Fe ₂ (Cl ₃) ₂	15.42	-6.82	31.24	21.54	29.62	8.68	23.25
Fe(CO) ₅	21.04	12.78	-4.84	-40.78	-27.83	32.62	29.07
CoCl ₂	11.67	0.12	21.37	9.62	22.85	18.90	23.03
Co(CO) ₄ H	24.13	8.80	0.03	-23.32	-18.22	43.70	38.88
CoCl	-1.14	-3.01	4.25	4.97	4.31	5.84	6.94
CoBr ₂	11.94	8.84	20.63	6.25	22.10	18.20	22.51
Co(CO) ₄	25.73	11.09	20.76	-17.27	5.25	44.94	40.77
NiCl ₂	9.62	13.82	18.74	11.94	20.39	13.89	17.93

NiCl	2.21	2.83	6.15	6.67	6.15	6.92	8.88
Ni(CO) ₄	30.41	18.39	0.05	-11.67	-16.62	47.69	43.82
NiF ₂	7.93	15.59	12.82	-0.28	13.14	15.29	11.39
Ni(CO) ₃	24.96	15.27	4.16	-11.46	-9.48	40.19	35.02
(CuCl) ₃	18.63	12.77	21.32	37.37	21.90	24.66	38.60
CuCl	1.23	3.19	4.23	6.66	4.30	4.74	7.25
CuH	4.92	6.30	6.66	2.38	6.08	9.14	5.60
Cu ₂	-1.94	-2.09	3.38	-2.90	2.87	5.35	2.82
Zn(CH ₃) ₂	5.72	9.70	5.29	13.29	6.85	3.90	6.01
ZnCl ₂	2.46	8.99	4.48	14.97	5.36	1.20	10.80
ZnCl	4.39	11.35	3.84	9.57	4.37	0.34	7.03
ZnH	-0.13	6.71	-1.95	-0.05	-1.66	-3.32	-1.78
ZnO	8.00	18.03	5.29	-2.74	2.13	11.30	9.22
ZnS	0.64	7.41	3.44	3.30	2.83	1.85	5.55
ZnSe	-0.34	8.86	0.87	1.16	0.50	-0.39	2.81
ZnF ₂	3.44	13.18	3.44	2.07	2.66	5.74	6.93
Zn(CH ₂ CH ₃) ₂	9.76	11.41	9.62	23.04	12.71	5.47	10.54

Table 5. continued.

Molecule	N12	M11	PBE	MN12-SX
Sc(C ₅ H ₅) ₃	-21.36	7.03	-101.23	24.35

TiBr ₄	-33.27	2.92	-28.37	7.32
TiCl ₄	-37.26	10.68	-30.02	7.94
TiF ₄	-48.30	-8.32	-51.29	9.58
TiCl	-21.07	-4.48	-11.32	20.38
TiCl ₂	-16.05	-8.31	-12.68	8.00
TiCl ₃	-26.53	-3.33	-21.93	3.29
Ti(C ₅ H ₅)Cl ₃	-44.24	6.46	-65.46	7.97
VCl ₄	-43.96	3.76	-33.84	4.47
VF ₅	-71.29	-5.48	-78.93	11.90
VH	-22.33	-25.91	-21.64	5.62
VO	-22.34	-8.28	-32.10	24.14
VCl	-16.05	-17.00	-13.31	12.01
VCl ₂	-11.67	-15.87	-9.74	10.04
VCl ₃	-26.05	-7.88	-20.70	2.56
VOCl ₃	-32.81	27.08	-36.62	29.73
CrCl ₂	2.61	5.97	3.35	-25.52
CrCl	-0.17	-0.75	0.96	-17.65
CrO ₂ Cl ₂	-25.55	67.12	-42.70	8.33
CrO ₃	-12.92	69.56	-42.01	15.80
CrH	-2.26	-6.95	-5.50	-20.92
CrO	1.71	21.27	-10.05	-3.32
Cr ₂	-13.26	149.90	5.98	21.82

CrO ₂	-8.89	30.81	-26.93	-4.72
CrCl ₃	-11.87	13.75	-8.52	-28.23
CrOH	120.02	1.66	-5.37	-14.41
CrOF	17.12	41.01	7.90	10.45
Cr(OH) ₂	16.34	7.85	-1.39	-12.05
CrO ₂ (OH) ₂	-17.54	58.96	-53.10	7.60
Cr(CO) ₆	-12.71	72.11	-98.00	3.46
Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₃	-68.07	38.01	-118.97	6.43
MnCl ₂	-17.97	-17.38	-11.25	-4.04
MnF ₂	-30.92	-31.08	-27.01	-6.01
MnS	-36.04	-13.52	-25.43	-0.88
MnCl	-14.57	-18.22	-10.81	9.39
FeBr ₂	-9.66	-7.66	-6.76	-79.66
FeBr ₃	-16.24	0.54	-14.80	-83.44
Fe(C ₅ H ₅) ₂	-56.22	26.66	-91.22	-91.34
(FeCl ₂) ₂	-15.80	33.82	-6.78	-148.96
FeCl ₂	-10.55	-12.60	-6.46	-94.41
FeCl ₃	-17.50	4.83	-15.32	-83.36
Fe(OH) ₂	8.31	-7.20	-4.67	-81.35
FeH	-15.77	-12.59	-10.46	-97.91
FeCl	13.11	-13.96	-4.87	-81.27
Fe ₂ (Br ₂) ₂	-14.75	23.84	-8.02	-150.44

Fe ₂ (Cl ₃) ₂	-25.47	12.48	-21.66	-163.10
Fe(CO) ₅	-46.92	48.99	-114.17	-74.40
CoCl ₂	-1.78	1.00	-1.74	14.64
Co(CO) ₄ H	-22.41	49.30	-82.17	16.57
CoCl	-6.11	-9.15	-0.85	-10.26
CoBr ₂	-4.44	-3.68	-4.73	13.58
Co(CO) ₄	-11.32	51.35	-72.38	24.24
NiCl ₂	-2.13	12.00	0.08	2.71
NiCl	-4.76	-0.51	0.25	-7.48
Ni(CO) ₄	-5.86	57.52	-66.37	26.50
NiF ₂	-1.12	0.04	-6.47	4.94
Ni(CO) ₃	-8.80	49.05	-51.86	21.30
(CuCl) ₃	-1.13	-144.45	4.64	-12.28
CuCl	-2.96	-54.68	0.79	-9.56
CuH	3.63	-47.31	3.61	-4.66
Cu ₂	-5.98	-93.26	-4.55	-15.53
Zn(CH ₃) ₂	3.39	-14.50	-5.73	5.37
ZnCl ₂	-4.92	-14.65	0.06	-1.13
ZnCl	2.66	-9.39	1.34	11.53
ZnH	2.64	-13.52	-1.54	5.33
ZnO	3.13	1.52	-7.87	9.73
ZnS	-7.04	-7.62	-4.33	0.55

ZnSe	-9.56	-14.58	-5.34	-3.20
ZnF ₂	-7.36	-22.40	-6.89	2.15
Zn(CH ₂ CH ₃) ₂	3.23	-11.32	-14.54	9.72



Table 6. System Errors of the 18 tested DFT Functionals.

	Sc - Mn	Fe - Zn
τ -HCTHhyb	under ^a	over
N12-SX	under	--
B97-1	over	over
MN12-L	under	--
TPSS	under	under
M11-L	--	over
M06-L	under	under
B98	over	over
M06	--	over
mPW2-PLYP	over	over
BLYP	under	over
B2-PLYP	over	over
mPW1PW91	over	over
B3LYP	over	over
N12	under	under
M11	--	--
PBE	under	under
MN12-SX	--	--

^a“under” means this functional underestimated bond energies of 70 3d transition-metal-containing molecules. “over” means this functional overestimated bond energies of 70 3d transition- metal-containing molecules. “--” means this functional has no significant systematic error in these test set.

Table 7. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of tested Mixed DFT methods.

DFT1\DFT2	--	M06-L	TPSS	PBE	N12
--	--	11.52	10.95	24.68	18.60
mPW2-PLYP	16.71	6.71	7.29	8.85	8.55
B97-1	8.90	7.39	6.58	6.79	7.73
B3LYP	16.86	8.07	7.78	7.22	9.55
mPW1PW91	16.71	9.98	9.09	10.38	12.09
B98	11.63	7.67	6.78	6.22	8.20
B2-PLYP	13.43	7.88	8.62	11.40	10.37



Table 8. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of the DFT, Mixed DFT, and Mixed | MC-DFT methods.

functional	MUE (ptz)	MUE (pdz/ptz)
τ -HCTHhyb	6.14	5.94
N12-SX	8.65	8.03
B97-1	8.90	7.61
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP	5.49	4.94
τ -HCTHhyb/MN12-L	5.74	5.45
τ -HCTHhyb/M06-L	6.13	5.72
τ -HCTHhyb/B97-1	6.13	5.73
τ -HCTHhyb/N-12SX	5.93	5.78
τ -HCTHhyb/M11-L	6.09	5.79
τ -HCTHhyb/TPSS	6.02	5.83
B98/PBE	6.22	5.98
B97-1/TPSS	6.58	6.46
M06L/mPW2-PLYP	6.71	6.53
B98/TPSS	6.78	6.71
B971/PBE	6.79	6.53

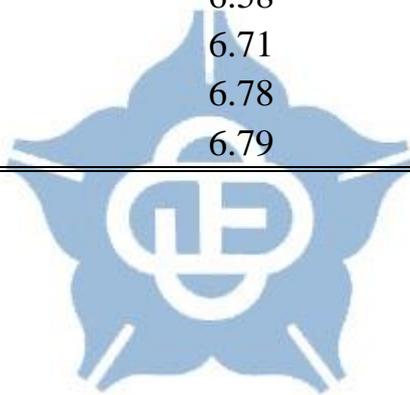


Table 9. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) and Optimized Coefficients of Several Multi-coefficient Electronic Structure Methods.^a

Method	MUE	Optimized Coefficients				
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
τ -HCTHhyb (ptz)	6.14					
τ -HCTHhyb (ptz) + MP2 (ptz)	5.68	0.07	0.92			
τ -HCTHhyb (ptz) + CCSD (ptz)	5.58	0.15	1.27			
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (ptz)	5.49			0.81		
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (ptz) + MP2 (ptz)	5.28	-0.01	0.19	0.83		
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (ptz) + CCSD (ptz)	4.77	0.13	1.32	0.82		
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz)	4.94			0.81	1.59	0.89
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + MP2 (ptz)	4.77	0.04	0.25	0.78	0.53	0.74
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + CCSD (ptz)	4.51	0.10	1.04	0.76	0.39	4.06

$${}^a E(\text{Mixed} | \text{MC-DFT} + \text{MP2}) = c_1 (\text{HF}/\text{ptz} + c_2 E_2/\text{ptz})$$

$$+ (1 - c_1) \{ c_3 [E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{pdz}) + c_4 [E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{ptz}) - E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{pdz})]]$$

$$+ (1 - c_3) [E(\text{mPW2-PLYP}/\text{pdz}) + c_5 [E(\text{mPW2-PLYP}/\text{ptz}) - E(\text{mPW2-PLYP}/\text{pdz})]] \}$$

$$E(\text{Mixed} | \text{MC-DFT} + \text{CCSD}) = c_1 (\text{HF}/\text{ptz} + c_2 \{ \text{CCSD}/\text{ptz} - \text{HF}/\text{ptz} \})$$

$$+ (1 - c_1) (c_3 \{ E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{pdz}) + c_4 [E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{ptz}) - E(\tau\text{-HCTHhyb}/\text{pdz})] \})$$

$$+ (1 - c_3) \{ E(\text{mPW2-PLYP}/\text{pdz}) + c_5 [E(\text{mPW2-PLYP}/\text{ptz}) - E(\text{mPW2-PLYP}/\text{pdz})] \}$$

Table 10. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of Bond Energies and Average Bond Energies Obtained by Various Methods.

Method	MUE (BE)	MUE (ABE)	References
B97-1 (pqz)	6.80	--	26
mPW2PLYP (pqz)	6.80	--	26
B97-1 (def2-TZVP)	--	2.50	27
τ -HCTHhyb (def2-TZVP)	--	2.70	27
B97-1 (ptz)	8.90	3.73	This Work
τ -HCTHhyb (ptz)	6.14	2.85	--
τ -HCTHhyb (def2-TZVP)	5.89	2.59	--
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (ptz)	5.49	2.20	--
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (def2-TZVP)	5.55	2.32	--
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz)	4.94	2.17	--
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + MP2 (ptz)	4.77	2.08	--
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + CCSD (ptz)	4.51	2.07	--

Table 11. Mean Unsigned Errors (kcal/mol) of Various Methods for MGAE109 and TM70 Sets.

Method	MGAE109	TM70	Overall (179)
B3LYP (ptz)	5.05	16.86	9.67
M06-2X (ptz)	2.73	26.05	11.85
M11 (ptz)	3.06	24.52	11.45
MN12-SX (ptz)	4.01	26.76	12.91
mPW2PLYP (ptz)	6.11	12.88	8.76
τ -HCTHhyb (ptz)	4.58	6.14	5.19
τ -HCTHhyb (def2-TZVP)	4.45	5.89	5.01
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (def2-TZVP)	4.45	5.55	4.88
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (ptz)	4.52	5.49	4.90
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz)	2.45	4.94	3.43
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + MP2 (ptz)	2.72	4.77	3.52
τ -HCTHhyb/mPW2-PLYP (pdz/ptz) + CCSD (ptz)	2.56	4.51	3.32

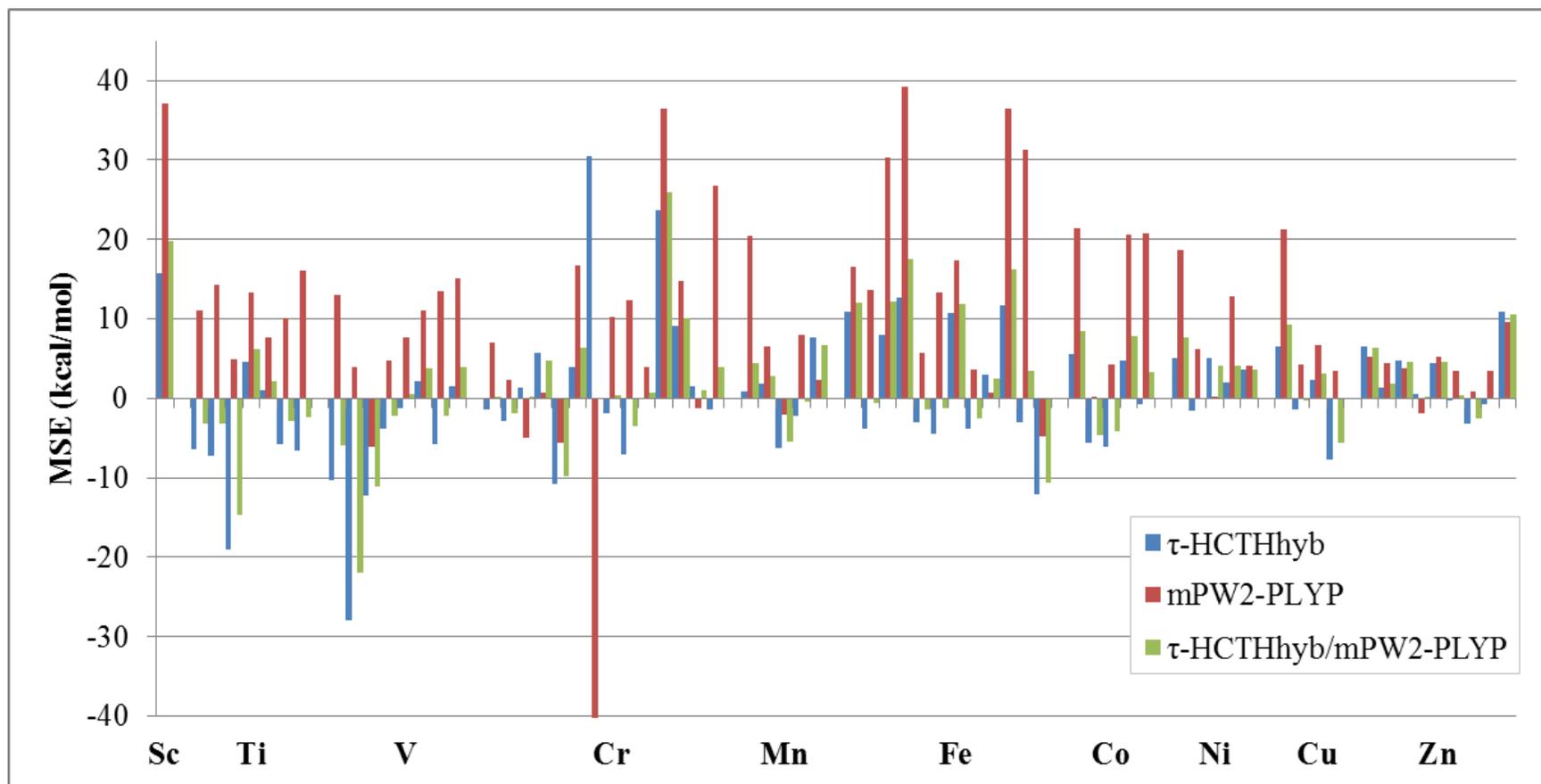


Figure 1. Mean Signed Errors (kcal/mol) of DFT and Mixed DFT for each 3d transition metal center.

第三章 Reaction Dynamics Study of $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$



摘要

本研究利用雙層 VTST/MT (dual-level dynamics approach with variational transition state theory including multidimensional tunneling) 理論來研究四種不同的氣態鈍氣分子置換反應之動力學性質， $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$)。計算結果顯示，此類型鈍氣置換反應之反應能障都約在 5 – 9 kcal/mol 左右，且隨著所置換之鈍氣原子的原子量增大，反應能障也隨之下降，此差異來自於所置換之鈍氣原子與 HNB^+ 的結合能不同。我們也發現穿隧效應對反應速率的貢獻在室溫下仍然不可忽略，特別是 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應中穿隧效應的貢獻最顯著，但在低溫下這四種反應皆有明顯的穿隧效應。此外我們亦討論了 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應中， ^3He 取代反應物中的中性 He 原子，以及取代 HNBHe^+ 上的 He 原子之動力學同位素效應。經由比較不同位置 ^3He 取代的 KIE，我們可得知此反應中 He 原子的穿隧效應對反應速率常數與 KIEs 的貢獻極為顯著，且在低溫下， HNBHe^+ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比中性的 He 原子明顯。

3.1 前言

西元 1868 年，Janssen 與 Lockyer 最先在太陽的發射光譜上發現一獨特的黃色譜線，並將此新物質命名為氦 (Helium)¹。1895 年，Strutt 與 Ramsay 順利透過實驗分離出一種新的元素，即氬 (Argon)²。1898 年間，Ramsay 持續利用分餾法將液態空氣分離成不同的成分來尋找其他的稀有氣體，並發現了三種新元素，氖、氬和氙 (Neon, Krypton, and Xenon)³，而具放射性的氡 (Radon) 則是由 Rutherford 與 Owens 於同年所發現⁴。Strutt 與 Ramsay 亦分別獲得 1904 年的諾貝爾物理學獎與化學獎，以表彰其在稀有氣體領域的發現⁵。相較於其他化學元素，惰性氣體 (noble gases or inert gases) 具有特殊的電子結構，除了氦原子最外層軌域帶有 2 個電子外，其餘的氖、氬、氙與氙原子最外層軌域皆有 8 個電子，因此他們的化學反應性極低^{6,7}。

由於鈍氣原子性質十分穩定，直到 20 世紀初，科學家仍無法製備出單純的鈍氣化合物。1933 年，Pauling 根據理論預測了 KrF_6 和 XeF_6 化合物的存在⁸。第一個含有惰性氣體的化合物直到 1962 年才被製備出來⁹，Bartlett 利用 PtF_6 氧化 Xe 製備出 XePtF_6 。自此之後，其他含有惰性氣體的化合物亦陸續被發現，例如 XeF_2 與 KrF_2 等^{10,11}，而含有 Xe 的化合物是鈍氣化合物中數量最繁多的。

近十幾年來，許多新的鈍氣化合物在間質隔離 (matrix isolation) 技術下被製備出來¹²⁻¹⁴，其中大多是 HNgY 此類的鈍氣化合物，其中的 Ng 為惰性原子，Y 則是帶陰電性的原子或基團。2000 年，Räsänen 等人製備出第一個穩定並含有 Ar 原子的化合物 HArF¹⁵，2002 年他們亦製備出了 HKrF¹⁶。2003 年，Räsänen 團隊又發現了 HXeCCH 及 HXeCCXeH¹⁷。此外，鈍氣原子亦被發現可以當作配位基 (ligand)，與過渡金屬離子形成配位化合物 (coordination complex)，或是與 uranium carbide-oxide (CUO) 分子形成錒系元素化合物 (actinide complex)¹⁸⁻²⁰。而 Gerry 團隊亦利用雷射剝蝕法 (laser ablation) 製備出許多包含過渡金屬離子與鹵素原子的鈍氣化合物 (noble-gas noble metal halide complexes, NgMX)²¹⁻³¹。目前尚無科學家成功製備出含有氫或氫的共價鍵化合物，原因是相比之下，原子序數較大的稀有氣體元素具有更多的電子殼層且價電子與原子核距離較遠，因此內層電子對最外層電子的屏蔽效應會使其游離能減小，且它們可極化度 (polarizability) 較高，因此 Kr 和 Xe 能夠與電負性強的元素 (如氟和氧) 形成較穩定的化合物。

近年來，歸因於電腦運算技術的日新月異，使得科學家能藉由可靠的理論方法來預測現實中可能存在的各類型鈍氣化合物，並確認其結構與穩定性。目前有許多種類的小型鈍氣分子與離子已被預測可能

以氣態存在於低溫高壓的環境下，例如： FNgBO ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)³²、 FNgCCH ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$)³³⁻³⁵、 $\text{F}^-(\text{NgO})_n$ ($\text{Ng} = \text{He}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)^{36,37}、 FNgBN^- ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)³⁸、 $\text{M}(\text{NBeHe})_n$ ³⁹、 NXeO_2^- ⁴⁰、 NXeO_3^- ⁴⁰、 HNgnFnH^+ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)⁴¹、 FNgCC^- ($\text{Ng} = \text{He}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)⁴²、 FNgCN ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$)⁴³ 與 FNgBNR ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CCH}, \text{CHCH}_2, \text{F}, \text{OH}$)⁴⁴。上述所預測可能存在的鈍氣化合物大多會以兩種形式鍵結，donor-acceptor type 或是 covalent type，其差異在於鈍氣原子是提供孤對電子形成鍵結，亦或是與相鄰的原子共用電子對。由於鈍氣化合物的合成不易，因此實驗上較難以探討其反應機理，僅有少數研究利用光譜學的方式探討有機金屬化合物中，含有鈍氣原子的配位基 (ligand) 之分解速率。在理論預測方面，大多數的理論研究都著重於預測可能存在的鈍氣化合物，並以熱力學角度探討其穩定性與分解機制^{32,34,36,37,40,42,44}。此外，Chaban 團隊曾利用簡單的 WKB (Wentzel Kramers Brillouin) 理論來預測 $\text{HHeF} \rightarrow \text{HF} + \text{He}$ 分解反應的反應速率⁴⁵。2004 年，本實驗室也曾利用雙層 VTST/MT (dual-level dynamics approach with variational transition state theory including multidimensional tunneling)⁴⁶⁻⁵³ 理論來預測 $\text{HArF} \rightarrow \text{Ar} + \text{HF}$ 與 $\text{HKrF} \rightarrow \text{Kr} + \text{HF}$ 此兩種鈍氣分子分解反應的反應速率⁵⁴。

本章研究中我們首次利用雙層 VTST/MT 理論來研究四種不同

的氣態鈍氣分子置換反應之動力學性質：(1) $\text{He}' + \text{HNBHe}^+ \rightarrow \text{He} + \text{HNBHe}'^+$ (2) $\text{He} + \text{HNBNe}^+ \rightarrow \text{Ne} + \text{HNBHe}^+$ (3) $\text{Ne}' + \text{HNBNe}^+ \rightarrow \text{Ne} + \text{HNBNe}'^+$ (4) $\text{Ar}' + \text{HNBAr}^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{HNBAr}'^+$ 。同時我們亦討論了前述反應中穿隧效應對速率常數的貢獻，穿隧效應為一種量子特性，在古典力學中，一個位能較低的粒子無法躍過能量障礙到達另一邊，除非粒子的動能超過能障。但在量子力學上，粒子具有波的性質因此有機率可穿過比本身位能高的能障。同理，於古典力學的假設下，化學反應需要足夠的能量越過反應能障才可能發生，但若考慮穿隧效應，反應有機率在較低能量下直接穿過反應能障到達產物。驗證穿隧效應存在於化學反應中的方法之一為動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs)，KIEs 通常定義成較輕同位素的反應速率常數除以較重同位素的反應速率常數。同位素取代實驗中，反應物中的某一原子被其質量不同的同位素所取代並進行反應，透過比較取代前後的反應速率，可以得出關於反應途徑的信息，以及穿隧效應對反應速率的貢獻程度，原因是較輕同位素的穿隧效應通常比較重同位素的穿隧效應明顯。而在 $\text{He}' + \text{HNBHe}^+ \rightarrow \text{He} + \text{HNBHe}'^+$ 反應中，因 He 原子直接參與反應，且其原子質量並不大，我們推測此反應中的 He 原子理應亦會有穿隧現象發生。因此，我們利用探討此反應中不同位置的 ^3He 同位素取代情形，來分析穿隧效應對 KIE 之影響，並量化穿隧

效應對此反應的貢獻程度。

3.2 計算方法

3.2.1 靜態點的電子結構計算方法

本篇研究我們以 MP2⁵⁵ 理論搭配 aug-cc-pVDZ⁵⁶⁻⁵⁹ 以及 aug-cc-pVTZ⁵⁶⁻⁵⁹ 基底函數來計算 He + HNBHe⁺, He + HNBNe⁺, Ne' + HNBNe⁺ 與 Ar' + HNBAr⁺, 此四個反應中的各個靜態點及過渡態之結構與振動頻率。同時我們亦利用 CCSD(T)⁶⁰ 理論搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數的計算來驗證 He + HNBHe⁺ 反應中的各個靜態點及過渡態之結構準確性。在能量校正部分，高階能量的校正則是以 MP2/aug-cc-pVTZ 的結構分別計算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 與 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ⁵⁶⁻⁵⁹ 的單點能量。此外針對氫 (Ar) 原子我們額外使用了 aug-cc-pV(T+d)Z⁶¹ 與 aug-cc-pV(Q+d)Z⁶¹ 基底函數。而為了簡化符號，我們將所使用的基底函數縮寫為以下形式：

apdz	aug-cc-pVDZ
aptz	aug-cc-pVTZ
apqz	aug-cc-pVQZ

3.2.2 速率常數計算

本篇動力學的探討我們以雙層 VTST/MT⁴⁶⁻⁵³ 理論來計算 50 K 至 600 K 的反應速率常數。雙層 VTST/MT 理論需要低階理論 (low-level) 方法來計算反應路徑上的結構、能量、頻率及力常數，以及高階理論方法 (high-level) 來校正反應能障、反應能量與反應能障的半高寬。低階位能曲面使用 MP2/aug-cc-pVTZ 方法，反應路徑的計算使用 Page-McIver^{62,63} 方法，gradient 及 hessian step sizes 分別為 0.005 和 0.025 bohr，scaling mass 為 1 amu，計算的範圍為 -5.0 至 5.0 bohrs。高階能量我們是以 MP2/aug-cc-pVTZ 的結構計算 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 單點能量來校正反應能障與反應能量，並根據低階反應路徑上的結構計算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點能量，以 SIL-1⁶⁴ 方法來校正反應能障的半高寬。我們所探討的置換反應之反應物 Ng' 與 HNBNg⁺(C_{∞v}) 的 rotation symmetry number 皆為 1，而過渡態則可分為兩種情形，相同鈍氣原子置換的過渡態之 point group 為 C_{2v}，其 rotation symmetry number 為 2，此情形的 overall symmetry number 視為 0.5；若不同鈍氣原子置換的過渡態之 point group 則為 C_s，其 rotation symmetry number 為 1，所以此情形的 overall symmetry number 視為 1。反應速率常數的計算我們使用 conventional transition state theory (TST) 和 canonical variational

theory (CVT)^{46,47} 理論並另外以 canonical variational theory with small-curvature tunneling approximation (CVT/SCT)^{48,50,51} 理論來考慮穿隧效應。

本研究所有的計算是在 Gaussian 09 Rev. D.01⁶⁵ 軟體下進行，動力學計算則是使用 Gaussrate 8.4H，其為 Gaussrate 8.2⁶⁶ 經本實驗室修改後的版本，此軟體作為連接 Gaussian 09 與 Polyrate 8.2⁶⁷ 兩個軟體的介面，其中 Gaussian 09 軟體用來計算反應的位能曲面的資料，而 Polyrate 8.2 軟體則是用於反應速率常數的計算。

3.2.3 動力學同位素效應

本章節亦討論了 Helium-3 (³He) 同位素的取代，我們探討 He + HNBHe⁺ 反應中不同位置的同位素取代對動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs) 之影響。此反應中的同位素取代可分為三種情形，³He 取代反應物中的中性 He 原子，³He 取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子，以及同時取代上述兩個位置。動力學同位素效應 (kinetic isotope effects, KIEs) 通常定義成較輕同位素的反應速率常數除以較重同位素的反應速率常數，因此 Helium-3 (³He) 同位素的取代的 KIE 可以寫成：

$$\text{KIE} = \frac{k^{\text{light}}}{k^{\text{heavy}}} = \frac{k_{3\text{He}}}{k_{4\text{He}}} \quad (1)$$

首先我們以 TST 理論來計算反應速率常數及 KIEs，由於 TST 理論計算所得的 KIE 只跟同位素取代前後的 partition function 的比值有關，因此我們亦可將這些比值分解成來自 translational、rotational 及 vibrational 三種運動的貢獻⁶⁸⁻⁷⁰：

$$\text{KIE}^{\text{TST}} = \frac{k_{3\text{He}}}{k_{4\text{He}}} = \eta_{\text{trans}} \eta_{\text{rot}}^{\neq} \eta_{\text{vib}}^{\neq} \quad (2)$$

$$\eta_{\text{trans}} = \left(\frac{m_{4\text{He}}}{m_{3\text{He}}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{rot}}^{\neq} = \left[\frac{(\det \mathbf{I})_{3\text{He}}^{\neq} (\det \mathbf{I})_{4\text{He}}^{\text{R}}}{(\det \mathbf{I})_{4\text{He}}^{\neq} (\det \mathbf{I})_{3\text{He}}^{\text{R}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{vib}}^{\neq} = \frac{q_{\text{vib},3\text{He}}^{\neq} q_{\text{vib},4\text{He}}^{\text{R}}}{q_{\text{vib},4\text{He}}^{\neq} q_{\text{vib},3\text{He}}^{\text{R}}} \quad (5)$$

$m_{3\text{He}}$: reduced mass of the substituted system
 $m_{4\text{He}}$: reduced mass of the unsubstituted system
 $\det \mathbf{I}$: determinant of moment of inertia
 q_{vib} : vibrational partition function

其中 translational 的貢獻來自於同位素取代前後的 reduced mass 差異，而 rotational 的貢獻取決於反應物與過渡態結構的差異，此兩個值與溫度無關，僅有 vibrational partition function 會隨著溫度變化而改變，而 vibrational 的貢獻則是來自各個振動頻率的效應之總和。

我們亦使用 small-curvature tunneling (SCT)^{48,50,51,70} 理論來估

計穿隧效應方法。若 TST 理論搭配 SCT 穿隧效應的校正，則反應速率常數可寫為 $k^{\text{TST/SCT}}$ ，而考慮 variational effects 的 canonical variational theory (CVT)^{46,47} 理論搭配 SCT 穿隧效應的校正，其反應速率常數則可寫成 $k^{\text{CVT/SCT}}$ 。若 variational effects 不顯著，則其對 KIE 的影響可內含至 tunneling effects 中，因此公式可改寫成：

$$\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}} = \eta_{\text{trans}}^{\neq} \eta_{\text{rot}}^{\neq} \eta_{\text{vib}}^{\neq} \eta_{\text{tunneling}}^{\neq} \quad (6)$$

$$\eta_{\text{tunneling}}^{\neq} = \frac{k_{3\text{He}}^{\text{CVT/SCT}} k_{4\text{He}}^{\text{TST}}}{k_{4\text{He}}^{\text{CVT/SCT}} k_{3\text{He}}^{\text{TST}}} \quad (7)$$

此外，穿隧效應對 KIE 通常是 normal 的貢獻 (> 1.0)，原因是較輕同位素的穿隧效應通常比較重同位素來的顯著。

3.3 結果與討論

3.3.1 結構比較

Figure 1 是氣態 He + HNB+He 反應分別以三種不同方法計算所得到的最佳化結構，黑色代表 MP2 方法搭配 apdz 基底函數所得到的鍵長與鍵角，藍色代表 MP2 方法搭配 aptz 基底函數，紅色則代表 CCSD(T) 方法搭配 aptz 基底函數。以反應物鍵長來看，MP2/apdz 方法預測出的 N-H, N-B 與 B-He 鍵之鍵長分別為 1.016, 1.229 與 1.231 Å，以 MP2/aptz 方法預測出的三種鍵之鍵長分別為 1.007, 1.221 與 1.228 Å，若使用 CCSD(T)/aptz 方法預測出的三種鍵之鍵長則分別為 1.006, 1.216 與 1.230 Å，我們可以看出 MP2 方法搭配 aptz 基底函數會比較接近 CCSD(T) 方法所預測的結果，因此其餘的鈍氣置換反應我們決定以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數來進行結構預測。

因此其餘的鈍氣置換反應我們決定以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數來進行結構預測。其中 (a) 與 (b) 分別代表 He + HNB+He 反應中的反應物與過渡態，因為此反應為相同原子置換，所以反應物和產物結構一樣。反應物為一直線型分子，而過渡態則為一平面分子，並具有 C_{2v} 對稱性。以 CCSD(T) 方法結果來看，過渡態結構相對

於反應物有明顯增長的 B-He 鍵，鍵長增加約 0.213 Å，而其餘的 N-H 與 N-B 鍵的鍵長差異並不大，僅相差約 0.001 至 0.003 Å，過渡態結構中的 He-B-He 鍵角則約在 81.1 度左右。Figure 2 是氣態 Ne + HNB⁺Ne 反應以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數計算所得到的最佳化結構，其中 (a) 與 (b) 分別代表此反應中的反應物與過渡態，反應物為一直線型分子，而過渡態則為一平面分子，並具有 C_{2v} 對稱性。相較於反應物，過渡態結構的 B-Ne 鍵鍵長大幅增長約 0.241 Å，而其餘的 N-H 與 N-B 鍵的鍵長差異並不大，過渡態結構中的 Ne-B-Ne 鍵角則約在 82.6 度左右。Figure 3 是氣態 Ar + HNB⁺Ar 反應以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數計算所得到的最佳化結構，其中 (a) 與 (b) 分別代表此反應中的反應物與過渡態，反應物為一直線型分子，而過渡態則為一平面分子，並具有 C_{2v} 對稱性。反應物的 B-Ar 鍵長達 1.765 Å，而過渡態結構的 B-Ar 鍵鍵長大幅增長為 2.008 Å，相差約 0.243 Å，而其餘的 N-H 與 N-B 鍵的長度差異並不大，過渡態結構中的 Ar-B-Ar 鍵角則約在 82.6 度左右。根據前述結構比較的結果，反應物中的 B-He 鍵，B-Ne 鍵與 B-Ar 鍵之鍵長分別為 1.228，1.504 與 1.765 Å，而過渡態中三者的鍵長則分別為 1.451，1.745 與 2.008 Å，我們可看出此反應中 B-Ng 鍵鍵長會隨著所置換之鈍氣原子的大小增加而增長，而反應物與過渡態結構

之間的 B-Ng 鍵鍵長變化則皆為 0.2 Å 左右。Figure 4 是氣態 He + HNB+Ne 反應以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數計算所得到的最佳化結構，此處僅列出過渡態結構，而過渡態則為一平面分子，並具有 C_S 對稱性。其中 N-H、N-B、B-He 與 B-Ne 鍵的鍵長分別為 1.003、1.219、1.523 與 1.684 Å，而 He-B-Ne 鍵角則約在 80.5 度左右。

3.3.2 能量比較

Table 1 為使用各種理論方法計算三種鈍氣置換反應，Ng' + HNBNg⁺ (Ng = Ng' = He, Ne, and Ar) 之反應能障。首先我們看到 He + HNB+He 反應，各理論方法所預測的能障都約在 9 ~ 10 kcal/mol 左右，以 MP2 方法搭配 apdz 與 aptz 基底函數的結果分別為 10.82 與 9.80 kcal/mol，兩者相差約 1 kcal/mol，而以 CCSD(T) 方法搭配 aptz 基底函數的結果則為 8.95 kcal/mol，為了驗證能量準確性，我們分別以 MP2 方法搭配 apdz 與 aptz 基底函數的結構進行 CCSD(T)/aptz 方法的單點能量計算，計算結果顯示，CCSD(T)/aptz//MP2/aptz 方法所預測的能障為 8.94 kcal/mol，與 CCSD(T)/aptz 方法的結果極為接近，僅相差約 0.01 kcal/mol，這也驗證了前述的 MP2/aptz 方法所預測之結構會與 CCSD(T)/aptz 方法較接近。此外我們亦進行更高階能量的校正，利用 MP2 方法搭配 aptz 基底函數的結構進行 CCSD(T)/apqz 方法之單點能量計算，所

預測的反應能障則為 8.86 kcal/mol。第二部分為 Ne + HNB⁺Ne 反應，各理論方法所預測的能障都約在 5 ~ 6 kcal/mol 左右，以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數的結果則為略高的 6.24 kcal/mol，與 MP2/apdz 的結果則相差約 1 kcal/mol。在高階能量的校正部分，以 CCSD(T)/aptz//MP2/apdz 以及 CCSD(T)/aptz//MP2/aptz 方法所預測的能障分別為 5.73 與 5.90 kcal/mol，兩者差異並不大。而 CCSD(T)/apqz//MP2/apdz 方法所預測的能障則為 5.65 kcal/mol。第三部分為 Ar + HNB⁺Ar 反應，各理論方法所預測的能障都約在 5 ~ 6 kcal/mol 左右，以 MP2 方法搭配 apdz 基底函數的結果則為較高的 6.76 kcal/mol，與 MP2/aptz 的結果則相差約 1.5 kcal/mol。在高階能量的校正部分，我們分別以 MP2 方法搭配 apdz 與 aptz 基底函數的結構進行 CCSD(T)/aptz 方法的單點能量計算，計算結果顯示兩者的能障分別為 5.71 與 5.68 kcal/mol，差異並不大。而 CCSD(T)/apqz//MP2/apdz 方法所預測的能障則為 5.48 kcal/mol。

Table 2 為使用各種理論方法計算 He + HNBNe⁺ → Ne + HNBHe⁺ 反應之反應能障與反應能量，各理論方法所預測的能障都約在 6 ~ 7 kcal/mol 左右，而以 MP2 方法搭配 aptz 基底函數的結果則為略高的 7.57 kcal/mol。在高階能量的校正部分，以 CCSD(T)/aptz//MP2/apdz 以及 CCSD(T)/aptz//MP2/aptz 方法所預測

的能障分別為 6.83 與 7.00 kcal/mol。而 CCSD(T)/apqz//MP2/aptz 方法所預測的能障則為 6.78 kcal/mol。反應能量部分，各理論方法所預測的值都約在 -1 kcal/mol 左右，而以 MP2 方法搭配 apdz 基底函數的結果則為 -2.09 kcal/mol。整體而言，我們可以發現隨著增加鈍氣原子的增大，會使反應能障下降，當所置換的原子為 He，其能障約為 9 kcal/mol 左右，以 He 置換 Ne 的能障則為 7 kcal/mol 左右，而 Ne 原子置換其能障則為 6 kcal/mol 左右，若改成 Ar 原子則下降至 5 kcal/mol 左右。根據前述結構比較的結果，B-Ng 鍵鍵長會隨著所置換之鈍氣原子的大小增加而增長，倘若所置換之鈍氣原子的原子序數越大，B-Ng 鍵則越易斷裂使置換反應發生，因此反應能障會較小。此外，這種能障差異亦可能來自於所置換之鈍氣原子與 HNB⁺ 的結合能不同，原子序數較大的鈍氣原子較容易與 HNB⁺ 離子形成穩定的鍵結，使得其反應能障變小。

3.3.3 反應速率常數

Table 3 是 $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$) 反應在 TST 以及 CVT/SCT 理論方法下計算 50–600 K 的反應速率常數，Figure 5 則是相對應的 Arrhenius plot。此種單純原子的置換反應在不同溫度之下 CVT 理論所得到的速率常數與 TST 理論的結果極為類似，原因是置換反應幾乎沒有 variational effects，因此我們省略

CVT 理論的計算結果。首先我們討論 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應，在 300 K 時，TST 速率常數為 $4.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 CVT/SCT 速率常數則為 $6.03 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，穿隧效應增加了 TST 速率常數約 43%，250 K 時則增加了約 70%，200 K 時 CVT/SCT 的速率常數則為 TST 的 2.4 倍，150 K 時則為 6.19 倍，在 100 K 與 50 K 時，穿隧效應則大幅增加了 TST 速率常數 708 與 9.78×10^{17} 倍。整體而言， $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應在室溫下即有明顯的穿隧效應，在低溫時穿隧效應則更加的顯著，特別是在 100 K 以下，反應速率常數有著大幅度的提升。傳統上易發生穿隧現象的都是電子、氫原子或氘原子，但我們驗證了此反應中 He 原子亦會有顯著的穿隧效應發生。第二個反應為 $\text{He} + \text{HNBNe}^+$ ，在 300 K 時的 TST 速率常數為 $7.90 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 CVT/SCT 速率常數則為 $9.42 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，穿隧效應只增加了 TST 速率常數約 19%，250 K 時則增加約 31%，200 K 增加了約 58%，150 K 時 CVT/SCT 的速率常數則為 TST 的 2.5 倍左右，在 100 K 時則為 16 倍，而 50 K 時，穿隧效應則大幅增加了 TST 速率常數 2.87×10^{10} 倍。對此反應而言，穿隧效應在室溫下對速率常數仍有明顯貢獻，低溫下的貢獻亦非常顯著。跟第一個反應相比，我們將 HNBNe^+ 上的鈍氣原子換成 Ne，結果導致室溫下穿隧效應增

加反應速率的幅度相差了約兩倍 (43% 與 19%)，低溫下的差異則更加明顯 (708 倍與 16 倍)，我們推測原因為參與反應的鈍氣原子之質量差異，原子質量越小發生穿隧現象的機率就越大。此外，若反應能障的寬度越窄，穿隧的機率亦越大，本論文附錄中我們亦列出各反應的位能曲面圖，可以看出 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應的半高寬約為 2.80 bohr，而 $\text{He} + \text{HNBNe}^+$ 反應之半高寬則為 3.10 bohr，因此第一個反應的穿隧效應會比第二個來的顯著。第三個反應為 $\text{Ne} + \text{HNBNe}^+$ ，在 300 K 時的 TST 速率常數為 $7.44 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 CVT/SCT 速率常數則為 $8.19 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，穿隧效應僅增加了 TST 速率常數約 10%，200 K 增加了約 26%，在 100 K 時 CVT/SCT 的速率常數則為 TST 的 3 倍左右，而 50 K 時，穿隧效應則增加了 TST 速率常數約 3.16×10^5 倍。相對於前述 He 原子置換的反應，此反應的 Ne 原子之質量要重許多，因此室溫下穿隧效應的貢獻較不明顯，但令人意外的是在低溫下穿隧效應對速率常數的貢獻仍然很重要。第四個反應為 $\text{Ar} + \text{HNBAr}^+$ ，在 300 K 時的 TST 速率常數為 $1.31 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 CVT/SCT 速率常數則為 $1.41 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，穿隧效應僅增加了 TST 速率常數約 8%，200 K 增加了約 18%，在 100 K 時 CVT/SCT 的速率常數則為 TST 的 2 倍左右，而 50 K 時，穿隧效應則增加了

TST 速率常數約 1.07×10^3 倍。此反應為 Ar 原子置換的反應，由於 Ar 原子之質量 (39.962 amu) 遠比 He 與 Ne 大，因此室溫下穿隧效應的貢獻較不顯著，但在低溫下穿隧效應對速率常數仍有相當的貢獻。

整體而言，在 300 K 下，若以 TST 的速率常數來看，Ar + HNBAr⁺ 反應的速率常數為最大 ($1.31 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，次大的為 Ne + HNBNe⁺ 反應 ($7.44 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，接著是 He + HNBNe⁺ 反應 ($7.09 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，速率常數最小的為 He + HNBHe⁺ 反應 ($4.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，形成此趨勢原因為此四個反應的能障差異，當所置換的原子為 He，其能障約為 9 kcal/mol 左右，以 He 置換 Ne 的能障則為 7 kcal/mol 左右，而 Ne 原子置換其能障則為 6 kcal/mol 左右，若改成 Ar 原子則下降至 5 kcal/mol 左右，隨著增加鈍氣原子的大小，能障會隨之下降，使反應容易進行，反應速率亦跟著升高。若以考慮穿隧效應的 CVT/SCT 速率常數來看，速率常數的趨勢性依舊相同，各溫度下仍是 Ar + HNBAr⁺ 反應的速率常數為最大，再來我們比較上述四個反應穿隧效應對速率常數的影響，以 300 K 而言，CVT/SCT 理論預測的反應速率常數分別增加了 He + HNBHe⁺、He + HNBNe⁺、Ne + HNBHe⁺ 與 Ar + HNBAr⁺ 反應 43%、19%、10% 和 8%；在 50

K 時穿隧效應則使反應速率常數增為 9.78×10^{17} 、 2.87×10^{10} 、 3.16×10^5 和 1.07×10^3 倍，此處可以明顯地看出，穿隧效應對反應速率常數的貢獻取決於參與置換反應之原子質量大小，因此在 He + HNBHe⁺ 反應中穿隧效應的貢獻最顯著，但在低溫下這四種反應皆有明顯的穿隧效應。從 Figure 5-8 我們也可以看到 He + HNBHe⁺ 反應的 CVT/SCT 反應速率常數在 125 K 時會出現轉折點，而 He + HNBNe⁺ 要在 100 K 時才會出現轉折點，其餘兩個反應要在極低溫時其 TST 與 CVT/SCT 的反應速率常數曲線才會有很大差異，這也表示低溫下穿隧效應會大幅提高四種反應的反應速率。

3.3.4 動力學同位素效應

本研究第二部份我們討論 Helium-3 (³He) 同位素的取代，及探討不同位置的同位素取代對穿隧效應的影響。此反應中的同位素取代可分為三種情形，³He 取代反應物中的中性 He 原子，³He 取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子，以及同時取代上述兩個位置。Table 5 則是列出上述三種 ³He 取代反應在 300 K 時以 MP2/aug-cc-pVTZ 方法算出的 KIETST 不同的貢獻來源，根據公式 (2)–(5)，KIETST 可分解成 translational、rotational 與 vibrational 的貢獻。

從 Table 5 可以看到各個反應的 translational contribution 都是 normal 貢獻 (KIE > 1)，其中 ³He + HNBHe⁺ 與 ³He + HNB³He⁺ 兩

個反應的 translational contribution 分別為 1.46 與 1.47，而 He + HNB³He⁺ 反應則僅有 1.01，結果顯示，若以 ³He 取代反應物中的中性 He 原子，其 translation 對 KIEs 的貢獻會較大。

Rotation 對 KIEs 的貢獻跟轉動慣量的比例有關，傳統上以 deuterium 取代的 S_N2 反應，其 rotational contribution 通常是 normal 貢獻^{71,72}，但此三個反應的 rotational contribution 皆為 inverse 貢獻 (KIE < 1)。首先看到 ³He + HNBHe⁺ 反應，同位素僅取代中性的 He 原子，且原子並無 rotational contribution，僅須考慮過渡態的轉動慣量變化，而以 ³He 取代後轉動慣量會變小，因此為 inverse 貢獻 (0.87)。而 He + HNB³He⁺ 與 ³He + HNB³He⁺ 反應則須同時考慮反應物與過渡態的轉動慣量變化，如公式 (4) 所示，以 ³He 取代後轉動慣量會變小，但是過渡態轉動慣量減少的比例大於反應物轉動慣量減少的比例，造成 inverse 貢獻，兩者分別為 0.98 與 0.85，可以發現若同時取代兩個 He 原子會對 KIEs 造成較大的 inverse 貢獻。

Vibrational contribution 是 KIE 隨溫度變化主要的來源，由公式 (5) 可以看出，vibrational contribution 和同位素取代前後反應物與過渡態之各個振動頻率息息相關。因此在 Table 6 中我們列出 He + HNBHe⁺ 反應於不同位置以同位素取代可能產生的兩種反應物

(HNBHe and HNB³He), 與三種過渡態 (HNBHe...He, HNBHe...³He, and HNB³He...³He) 之振動頻率。在任一 He + HNBHe⁺ 的同位素取代反應中, 除了 "transitional" 振動模式 (ν_3) 之外, 反應物的每一個振動頻率皆可對應到過渡態某個相似的振動模式 (ν_1, ν_2 , and $\nu_4 \sim \nu_8$)。舉例來說, He + HNB³He⁺ 之反應物其 B-He 鍵 stretching 的振動頻率為 1263 cm⁻¹, 可對應到過渡態 (HNBHe...³He) 的 751 cm⁻¹, 兩者同樣為 B-He 鍵 stretching 振動模式。因此我們可以將 vibrational contribution 對 KIE 的貢獻又細分為每種振動模式 ($\nu_1 \sim \nu_8$) 各別對 KIE 的影響, 如 Table 7 所示。

3.3.4.1 分析 KIEs 的貢獻來源

3.3.4.1.1 ³He + HNBHe⁺ 反應

首先討論 ³He + HNBHe⁺ 反應, 需特別注意的是此反應之同位素僅取代中性的 He 原子, 因此在考慮振動頻率變化時可以忽略另一個反應物 HNBHe⁺ 的影響, 僅需考慮反應過渡態的頻率變化, 原因是原子沒有 vibrational contribution。低頻兩個 bending 的振動模式 (ν_1, ν_2) 皆有些微 inverse 的貢獻, 原因是反應物到過渡態, B-He 鍵增長, 同時使得 N-B-He bending 的振動頻率升高, 而 ³He 取代後之振動頻率上升幅度比原本 ⁴He 大, 造成 vibrational inverse contribution。 ν_3 為 "transitional" 振動模式, 只出現在反應過渡態,

造成 inverse 貢獻。 ν_4 為 H 原子 rocking 的振動模式，且另一端的 He 原子也會隨之振動，因此以 ^3He 取代後的過渡態振動頻率會些微上升，有些許的 inverse 的貢獻。而 ν_5 亦為 H 原子 rocking 的振動模式，但另一端的 He 原子不會隨之振動，因此以 ^3He 取代前後之過渡態振動頻率並無差異，使 vibrational contribution 等於 1。 ν_6 為 B-He 鍵的 stretching，此振動模式牽涉到 ^3He 所取代的位置，且 ^3He 取代後之過渡態振動頻率上升很大 (50 cm^{-1})，因此也有較顯著的 inverse 貢獻，300 K 時為 0.88，而 50 K 時則為 0.47。而 ν_7 與 ν_8 亦為不牽涉到 He 原子的振動模式，因此以 ^3He 取代前後之過渡態振動頻率並無差異，使 vibrational contribution 皆等於 1。 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應整體的 vibrational contribution 會隨著溫度的升高而增加，且對 KIE 的貢獻為顯著的 inverse 效應，原因是此反應中各振動模式皆為 inverse 貢獻或等於 1，且亦皆隨著溫度升高而增加。

3.3.4.1.2 He + HNB $^3\text{He}^+$ 反應

第二種同位素取代是 He + HNB $^3\text{He}^+$ 反應，此為 ^3He 取代 HNBHe $^+$ 上的 He 原子，因此在考慮振動頻率變化時需同時考慮反應物與過渡態的影響。我們可以看到低頻兩個 bending 的振動模式 (ν_1, ν_2) 皆為 normal 的貢獻，原因是 ν_1 與 ν_2 振動模式由反應物到過渡態的振動頻率皆為升高情形，但以 ^3He 取代後之振動頻率上升

幅度比原本 ^4He 小 (以 ν_1 為例, ^3He 取代後此振動頻率上升約 57 cm^{-1} , 原本 ^4He 則上升約 65 cm^{-1}), 因而造成 normal 貢獻。 ν_3 為 "transitional" 振動模式, 只出現在反應過渡態, 且皆為 inverse 貢獻。 ν_4 振動模式由反應物到過渡態的振動頻率為下降, 但以 ^3He 取代後之振動頻率下降幅度比原本 ^4He 小, 因而造成 inverse 貢獻。 ν_6 振動模式為 B-He 鍵的 stretching, 由反應物到過渡態時, B-He 鍵會略為增長且鍵能下降, 因此振動頻率會大幅下降, 而以 ^3He 取代後之頻率下降幅度比較大, 因此造成顯著的 normal 貢獻, 300 K 時為 1.23, 而 50 K 時則為 3.59。 ν_7 振動模式由反應物到過渡態的振動頻率亦為下降, 以 ^3He 取代後下降幅度略大, 因而造成些微的 normal 貢獻。此反應整體的 vibrational contribution 對 KIE 的貢獻為顯著的 normal 效應, 且會隨著溫度的升高而減少, 原因是此反應中 ν_6 振動模式的 normal 貢獻很顯著, 而 ν_3 與 ν_4 兩個振動模式的 inverse 則會被抵銷。

3.3.4.1.3 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應

第三個反應為 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$, 為兩個反應物中 He 原子的皆被 ^3He 取代的情形, 因此在考慮振動頻率變化時亦需同時考慮反應物與過渡態的影響。我們可以看到低頻兩個 bending 的振動模式 (ν_1 , ν_2) 一為 normal, 另一則為 inverse 的貢獻, 原因是 ν_1 與 ν_2 振動

模式由反應物到過渡態的振動頻率皆為升高情形，但 ν_1 以 ^3He 取代後之振動頻率上升幅度比原本 ^4He 小 (^3He 取代後此振動頻率上升約 63 cm^{-1} ，原本 ^4He 則上升約 65 cm^{-1})，因而造成 normal 貢獻，而 ν_2 以 ^3He 取代後之振動頻率上升幅度則比原本 ^4He 大 (^3He 取代後此振動頻率上升約 84 cm^{-1} ，原本 ^4He 則上升約 78 cm^{-1})，因此造成 inverse 貢獻。 ν_3 為 "transitional" 振動模式，只出現在反應過渡態，為顯著的 inverse 貢獻，300 K 時為 0.84，50 K 時則為 0.39，而前述兩個反應的 "transitional" 振動模式貢獻是一樣的，在 300 K 與 50 K 時分別為 0.92 與 0.67，原因是前述兩個反應具有相同的反應過渡態，而第三個反應 inverse 貢獻較大的原因在於 ^3He 取代後振動頻率上升幅度的差異 (取代兩個 He 原子後此振動頻率上升約 66 cm^{-1} ，取代一個 He 原子僅上升約 29 cm^{-1})。 ν_6 振動模式由反應物到過渡態的振動頻率為下降情形，以 ^3He 取代後之頻率下降幅度比較大，因此造成 normal 貢獻。整體而言，此反應的 vibrational contribution 主要分別來自於 ν_3 較強的 inverse 貢獻 (300 K 時為 0.84) 與 ν_6 的 normal 貢獻 (300 K 時為 1.08)，兩者抵銷之後，對 KIE 的貢獻為 inverse 效應。此反應整體的 vibrational contribution 隨著溫度升高而升高，但在 300K 會有一最高點而後下降，原因是各種振動頻率貢獻不一，彼此相互抵銷的結果。

根據前述結果，我們驗證了 vibrational contribution 和同位素取代前後反應物與過渡態之各個振動頻率息息相關，各振動頻率對 vibrational contribution 取決於由反應物到過渡態的頻率變化，以及同位素取代前後頻率上升的程度。此外， $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應中不同位置的同位素取代對 KIE 的影響差異很大，原因在於同位素取代不同位置其振動頻率上升的幅度亦有差異。整體而言，若反應物到過渡態之振動頻率為上升，且 ^3He 取代後之振動頻率上升幅度比原本 ^4He 大，會造成 vibrational inverse 貢獻；若反應物到過渡態之振動頻率為下降，且 ^3He 取代後之振動頻率上升幅度比原本 ^4He 大，會造成 vibrational normal 貢獻。

3.3.4.2 穿隧效應對速率常數與 KIEs 的貢獻

Table 8 列出了 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 、 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 、 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 四種同位素取代反應在 50–600 K 的 TST 以及考慮穿隧效應 CVT/SCT 之速率常數，Figure 9 則是相對應的 Arrhenius plot。Table 9 列出不同位置取代之反應物和過渡態零點能量 (zero-point energy, ZPE) 的變化，原始 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應之反應物到過渡態 ZPE 約上升 0.31 kcal/mol，若取代反應物中的中性 He 原子則上升 0.47 kcal/mol，取代 HNBHe^+ 上的 He 原子則僅上升 0.20 kcal/mol，兩者都取代的 ZPE 約上升 0.35 kcal/mol，此差異會

影響考慮 ZPE 後的反應能障，進而影響 TST 速率常數的快慢。首先看到 TST 速率常數的部分，在 300 K 時，TST 速率常數最小的為 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應 ($3.98 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，其反應物到過渡態 ZPE 上升最多 (0.47 kcal/mol)，而 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 之反應物和過渡態 ZPE 差距很接近 (0.31 kcal/mol 與 0.35 kcal/mol)，因此其 TST 速率常數亦雷同 (兩者分別為 $4.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 與 $4.90 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，TST 速率常數最大的反應則為 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應 ($5.20 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，原因是由反應物到過渡態的 ZPE 上升最少 (0.20 kcal/mol)，此現象在低溫下則更加顯著，例如 50 K 時， $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應的 TST 速率常數最大 ($5.98 \times 10^{-51} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，最小則為 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應 ($5.14 \times 10^{-52} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。接著討論 CVT/SCT 速率常數的情形，300 K 時四個反應 CVT/SCT 速率常數依序為 $6.03 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $5.93 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.78 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 與 $7.75 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，仍是 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應的 CVT/SCT 速率常數最大，最小的則是 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應，此差異是延續 ZPE 變化的差異而來。但我們可以發現 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應的 CVT/SCT 速率常數大幅上升，原因是若考慮穿隧效應，同時以 ^3He

取代兩個 He 原子會比僅取代一個對速率常數貢獻要來的大，此現象在低溫下則更為顯著，以 50 K 為例，取代兩個 He 原子的 CVT/SCT 速率常數反而變為最大 ($1.24 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，其次為取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子，較慢的是僅取代反應物中的中性 He 原子，而最小的則是未進行同位素取代的 He + HNBHe⁺ 反應。

Table 10 我們量化了穿隧效應的貢獻，可以看到在 300 K 時，四個反應的穿隧效應都增加了 TST 速率常數約 40 ~ 60%，其中 ³He 尚未取代時可增加 43%，若取代反應物中的中性 He 原子可增加 49%，而取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子則增加了 50%，倘若兩者都取代則能夠增加多達 60%。在 250 K 時，四個反應的穿隧效應可增加了 TST 速率常數約 70 ~ 100%，其中僅取代一個 He 原子的反應可增加約 70%，而取代兩個 He 原子的反應則可使 CVT/SCT 速率常數變為 TST 的兩倍左右。200 K 以上的 tunneling ratios 差異不大，但 150 K 時，取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子相較於取代反應物中的中性 He 原子相差了約 27% 的穿隧效應貢獻，愈低溫下差異則更加明顯，100 K 時相差了約 260 倍。此處我們可以明顯看出，在低溫下，³He 取代 HNBHe⁺ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比取代反應物中的中性 He 原子來的大，而同時取代上述兩個位置則會有最顯著

的穿隧效應。從 Figure 9 之 Arrhenius plot，我們可以看出 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 兩個反應的 CVT/SCT 速率常數要明顯比其餘兩個反應來的快。此外，由 Figure 9 亦可看出 CVT/SCT 反應速率常數在 125 K 時會有一明顯的轉折點，在 125 K 以下 TST 與 CVT/SCT 反應速率常數的曲線分布亦會出現極大的差異，這表示低溫下此四個反應的穿隧效應皆非常顯著，反應速率常數會大幅增加。

Table 11 是 TST 及 CVT/SCT 理論下預測的 KIEs，此外我們亦根據公式 (5) 和 (6) 列出了穿隧效應對 KIEs 的貢獻。首先看到 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應，TST 理論所預測的 KIE 大多為 inverse KIE，考慮穿隧效應後才變為 normal KIE，且 CVT/SCT 與 TST 理論在 300 K 左右所得到的 KIE 差異很小，直到 200 K 穿隧效應才增加了約 10% 的 KIE，150 K 則可增加約 30%，極低溫時，穿隧效應對 KIEs 的貢獻則大幅增加 (100K 為 2.33 倍，50K 則為 5.74 倍)。

在 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應的部分，穿隧效應對 KIEs 的貢獻和前述反應極為類似，僅在低溫下有較大差異，原因為低溫下， ^3He 取代 HNBHe^+ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比取代反應物中的中性 He 原子來的大。在 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 反應的部分，在 300 K 時，考慮穿隧效應的 KIEs 就已增加 KIE^{TST} 約 10%，200K 時可增加至

30%，低溫下增加的情形則更為顯著，在 100 K 時，穿隧效應可使 KIE 增加為原來 KIE^{TST} 的 7 倍，50K 時甚至增加了 75 倍左右。整體而言，倘若僅以 ^3He 取代一個 He 原子，穿隧效應一直要到 200 K 以下才會增加其約 10 % 左右的 KIE，然而若取代兩個 He 原子，穿隧效應在 300 K 時就已增加約 10 % 的 KIE，低溫下，穿隧效應對 KIEs 的貢獻更是大幅增加，在 100 K 時，若取代反應物中的中性 He 原子之 $KIE^{CVT/SCT}$ 為 KIE^{TST} 的 2.33 倍，而取代 HNBHe^+ 上的 He 原子為 2.71 倍，同時取代兩個 He 原子則為 7.38 倍，若 50 K 時，三者則分別為 5.74 倍，9.34 倍與 75.89 倍。Figure 10 為 KIEs 隨溫度變化趨勢圖，我們可以看到， $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應的 KIE 在 TST 以及 CVT/SCT 兩個理論下得到的曲線在高溫時的差異並不大，僅在低溫時差異較明顯。但其餘 $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 兩個反應的 KIE 在 250 K 以下時，由 CVT/SCT 理論得到的曲線上升的幅度極大，此結果顯示在低溫下， HNBHe^+ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比反應物中的中性 He 原子明顯。

3.4 結論

在本研究中，我們利用雙層 VTST/MT 理論來研究四種不同的氣態鈍氣分子置換反應之動力學性質， $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$)。我們亦討論了 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應中， ^3He 於不同位置取代的動力學同位素效應。在高階理論 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 方法下， $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應之能障為 8.86 kcal/mol；而 $\text{He} + \text{HNBNe}^+$ 反應之能障為 6.78 kcal/mol，反應能量為 -0.54 kcal/mol； $\text{Ne} + \text{HNBNe}^+$ 反應的能障為 5.65 kcal/mol；而 $\text{Ar} + \text{HNBAr}^+$ 反應之能障則為 5.48 kcal/mol。在室溫 300 K 時，TST 速率常數分別為 $4.23 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.90 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $7.44 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以及 $1.31 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，其趨勢為原子量越大的原子則反應能障越小，速率常數則越大。此外，在室溫下穿隧效應對速率常數即有明顯貢獻，以 300 K 而言，CVT/SCT 理論預測的反應速率常數分別增加了此四個反應 43%、19%、10% 和 8%，其中 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應中穿隧效應的貢獻最顯著，但在低溫下這四種反應皆有明顯的穿隧效應。本研究亦針對 $\text{He} + \text{HNBHe}^+$ 反應探討其穿隧效應對速率常數與 KIEs 的影響，在 300K 時，三種同位素取代反應 $^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$ ， $\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 與 $^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$ 的 KIETST 與 KIECVT/SCT 分別相差約 1.04，1.05 與 1.11 倍，而在

50K 時則分別相差 5.74, 9.34 與 75.89 倍，經由比較不同位置 ^3He 取代的 KIE，我們可得知此反應中 He 原子的穿隧效應對反應速率常數與 KIEs 的貢獻極為顯著，且在低溫下， HNBHe^+ 上的 He 原子對穿隧效應的貢獻要比反應物中的中性 He 原子明顯。此外，我們亦額外測試了此反應中的 secondary isotope effect，將 HNBHe^+ 上的 H 原子以 deuterium 取代，但結果顯示其 KIE 並無明顯變化。傳統上易發生穿隧現象的都是氫原子或氘原子，但我們所測試的 $\text{He}^+ + \text{HNBHe}^+$ 反應由於 He 原子直接參與反應，亦會有顯著的穿隧效應發生。



3.5 參考資料

1. Janssen, P. *Compt. Rend.* **1868**, 67, 839.
2. Strutt, J.; Ramsay, W. *Phil. Trans.* **1895**, 186A, 187.
3. Ramsay, W. in *The Gases of the Atmosphere*; Macmillan and Co.: London, **1915**.
4. Rutherford, E.; Owens, R. *Trans. Rav. Sac.* **1899**, 2, 9.
5. George, B. K. *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 451.
6. Hyman H. H. *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 174.
7. Frey, J. E. *J. Chem. Educ.* **1966**, 43, 371.
8. Pauling, L. *J. Am. Chem.* **1933**, 55, 1895.
9. Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
10. Hoppe, R.; Daehne, W.; Mattauch, H.; Roedder, K. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **1962**, 1, 599.
11. Hawkins, D. T.; Falconer, W. E.; Bartlett, N. *Noble-Gas Compounds. A Bibliography: 1962-1976*; IFI/Plenum: New York, 1978.
12. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6423.
13. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 205.
14. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 618.
15. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, 406, 874.
16. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 2508.

17. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
18. Li, J.; Bursten, B. E.; Liang, B.; Andrews, L. *Science* **2003**, *295*, 2242.
19. Andrews, L.; Liang, B.; Li, J.; Bursten, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3126.
20. Liang, B.; Andrews, L.; Li, J.; Bursten, B. E. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 882.
21. Evans, C. J.; Gerry, M. C. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1321.
22. Evans, C. J.; Gerry, M. C. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9363.
23. Evans, C. J.; Rubinoff, D. S.; Gerry, M. C. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3943.
24. Evans, C. J.; Lesarri, A.; Gerry, M. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6100.
25. Reynard, L. M.; Evans, C. J.; Gerry, M. C. L. *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *206*, 33.
26. Walker, N. R.; Reynard, L. M.; Gerry, M. C. L. *J. Mol. Struct.* **2002**, *612*, 109.
27. Michaud, J. M.; Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3871.
28. Thomas, J. M.; Walker, N. R.; Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1235.
29. Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3248.
30. Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*,

17000.

31. Michaud, J. M.; Gerry, M. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7613.
32. Lin, T.-Y.; Hsu, J.-B.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 514.
33. Cohen, A.; Lundell, J.; Gerber, R. B. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6415.
34. Lin, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
35. Khriachtchev, L.; Domanskaya, A.; Lundell, J.; Akimov, A.; Räsänen, M.; Misochko, E. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4181.
36. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
37. Liu, Y.-L.; Chang, Y.-H.; Li, T.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 14.
38. Antoniotti, P.; Borocci, S.; Bronzolino, N.; Cecchi, P.; Grandinetti, F. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10144.
39. Borocci, S.; Bronzolino, N.; Grandinetti, F. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 5033.
40. Sun, Y.-L.; Hong, J.-T.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9359.
41. Borocci, S.; Bronzolino, N.; Giordani, M.; Grandinetti, F. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7382.
42. Peng, C.-Y.; Yang, C.-Y.; Sun, Y.-L.; Hu, W.-P. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 194303.
43. Arppe, T.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Domanskaya, A. V.; Räsänen, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4398.
44. Chen, J.-L.; Yang, C.-Y.; Lin, H.-J.; Hu, W.-P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9701.

45. Chaban, G. M.; Lundell, J.; Gerber, R. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7341.
46. Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 440.
47. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1985; Volume 4, pp. 65.
48. Lu, D.-H.; Truong, T. N.; Melissas, V. S.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Lauderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
49. Truong, T. N.; Lu, D.-H.; Lynch, G. C.; Liu, Y.-P.; Melissas, V. S.; Gonzalez-Lafont, A.; Rai, S. N.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, *75*, 143.
50. Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D.-H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.
51. Liu, Y.-P.; Lu, D.-H.; Gonzalez-Lafont, A.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7806.
52. Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1715.
53. Corchado, J.C.; Espinosa-Garcia, J.; Hu, W.-P.; Rossi, I.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 687.
54. Chen Y.-L.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4449.
55. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
56. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
57. Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2975.

58. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
59. Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
60. Pople, J. A.; HeadGordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
61. Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
62. Page, M.; McIver, J. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 922.
63. Page, M.; Doubleday, C.; McIver, J. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5634.
64. Huang, C.-H.; You, R.-M.; Lian, P.-Y.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7200.
65. 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, N. J.; 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, Ö .; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2013.
66. Corchado, J. C.; Chunag, Y.-Y.; Coitino, E. L.; Truhlar, D. G. Gaussrate, version 8.2; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.
67. Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Fast, P. L.; Villa, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Gu, M. Z.; *et al.* Polyrate—Version 8.2; University of Minnesota: Minneapolis, MN, USA, 1999.
68. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G.; Magnuson, A. W. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2321.
69. Lu, D.-H.; Maurice, D.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6206.
70. Zhao, X. G.; Lu, D.-H.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6369.
71. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10726.
72. Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996** 118, 860.

3.6 Tables and Figures

Table 1. Calculated barriers (in kcal/mol) for the reactions of the $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$) at different levels of theory.

Ng, Ng' =	He	Ne	Ar
MP2/apdz	10.82	5.08	6.76
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	9.15	5.73	5.71
MP2/aptz	9.80	6.24	5.25
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	8.94	5.90	5.68
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	8.86	5.65	5.48
CCSD(T)/aptz	8.95	--	--

Table 2. Calculated reaction energetics (in kcal/mol) of the $\text{He} + \text{HNBNe}^+ \rightarrow \text{Ne} + \text{HNBHe}^+$ reaction at different levels of theory.

	barrier height	E_{rxn}
MP2/apdz	6.72	-2.09
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	6.83	-0.86
MP2/aptz	7.57	-0.31
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	7.00	-0.32
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	6.78	-0.54

Table 3. Calculated rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) by the TST and CVT/SCT methods of the $\text{Ng}' + \text{HNBNg}^+$ ($\text{Ng}, \text{Ng}' = \text{He}, \text{Ne}, \text{and Ar}$) reactions.

T(K)	He + HNBHe ⁺		He + HNBNe ⁺		Ne + HNBNe ⁺		Ar + HNBAr ⁺	
	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT
50	1.86(-51) ^a	1.82(-33)	6.10(-44)	1.75(-33)	5.28(-37)	1.67(-31)	1.66(-35)	1.78(-32)
100	1.99(-31)	1.41(-28)	1.12(-27)	1.81(-26)	2.09(-24)	6.62(-24)	1.09(-23)	2.33(-23)
150	9.04(-25)	5.60(-24)	2.88(-22)	7.13(-22)	3.49(-20)	5.41(-20)	1.03(-19)	1.41(-19)
200	1.91(-21)	4.61(-21)	1.47(-19)	2.32(-19)	4.80(-18)	6.06(-18)	1.09(-17)	1.29(-17)
250	1.92(-19)	3.26(-19)	6.32(-18)	8.30(-18)	9.69(-17)	1.12(-16)	1.88(-16)	2.10(-16)
300	4.23(-18)	6.03(-18)	7.90(-17)	9.42(-17)	7.44(-16)	8.19(-16)	1.31(-15)	1.41(-15)
400	2.12(-16)	2.57(-16)	1.94(-15)	2.10(-15)	1.02(-14)	1.07(-14)	1.59(-14)	1.66(-14)
500	2.33(-15)	2.63(-15)	1.38(-14)	1.43(-14)	5.15(-14)	5.30(-14)	7.55(-14)	7.75(-14)
600	1.19(-14)	1.30(-14)	5.26(-14)	5.27(-14)	1.58(-13)	1.60(-13)	2.21(-13)	2.25(-13)

^a1.86 (-51) means 1.86×10^{-51}

Table 4. Calculated tunneling ratios^a of the Ng' + HNBNg⁺ (Ng, Ng' = He, Ne, and Ar) reactions.

T(K)	He + HNBHe ⁺	He + HNBNe ⁺	Ne + HNBNe ⁺	Ar + HNBAr ⁺
50	9.78(17) ^b	2.87(10)	3.16(5)	1.07(3)
100	708.54	16.16	3.17	2.14
150	6.19	2.48	1.55	1.37
200	2.41	1.58	1.26	1.18
250	1.70	1.31	1.16	1.12
300	1.43	1.19	1.10	1.08
400	1.21	1.08	1.05	1.04
500	1.13	1.04	1.03	1.03
600	1.09	1.00	1.01	1.02

^aThe tunneling ratios were defined as $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{TST}}$

^b9.78(17) means 9.78×10^{17}

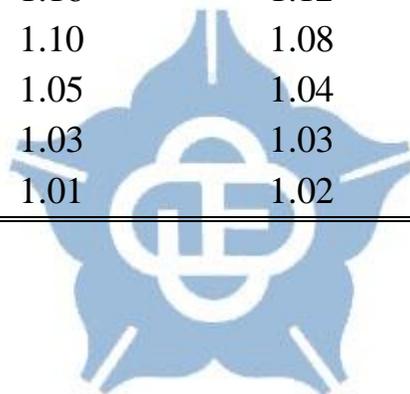


Table 5. Calculated translational, rotational, and vibrational contributions to the KIEs at 300 K.

T = 300 K	η_{trans}	η_{rot}^{\neq}	η_{vib}^{\neq}	KIETST ^a
³ He + HNBHe ⁺	1.46	0.87	0.74	0.94
He + HNB ³ He ⁺	1.01	0.98	1.24	1.23
³ He + HNB ³ He ⁺	1.47	0.85	0.93	1.16

^aKIEs predicted by the transition state theory.

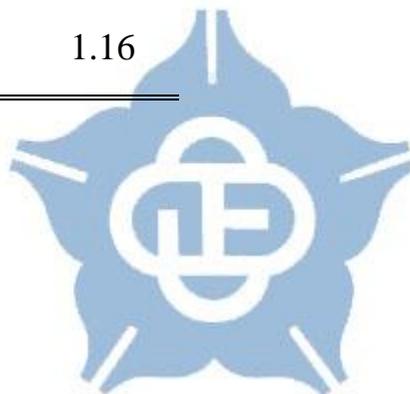


Table 6. Calculated Harmonic Vibrational Frequencies^a of Reactants and Transition States.

	Vibrational mode	HNBHe	HNB ³ He	HNBHe...He	HNBHe... ³ He	HNB ³ He... ³ He
<i>v</i> ₁	N–B–He Bending	246	261	311	318	324
<i>v</i> ₂	N–B–He Bending	246	261	324	333	345
<i>v</i> ₃	He–B–He Scissoring	None	None	540	569	606
<i>v</i> ₄	H Rocking	660	661	581	591	588
<i>v</i> ₅	H Rocking	660	661	697	697	698
<i>v</i> ₆	B–He Stretching	1122	1263	699	751	803
<i>v</i> ₇	N–B Stretching	2041	2055	2004	2005	2005
<i>v</i> ₈	N–H Stretching	3705	3705	3746	3746	3746

^aCalculated Vibrational Frequencies (in cm⁻¹) at MP2/aug-cc-pVTZ Level.

Table 7. Calculated Vibrational Contributions to the KIEs

T(K)	η_{vib}^{\neq}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8
$^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$									
50	0.22	0.91	0.88	0.67	0.87	1.00	0.47	1.00	1.00
100	0.47	0.95	0.94	0.82	0.93	1.00	0.69	1.00	1.00
150	0.60	0.97	0.95	0.87	0.96	1.00	0.78	1.00	1.00
200	0.67	0.97	0.96	0.90	0.97	1.00	0.83	1.00	1.00
250	0.71	0.97	0.97	0.92	0.97	1.00	0.86	1.00	1.00
300	0.74	0.98	0.97	0.92	0.97	1.00	0.88	1.00	1.00
400	0.78	0.98	0.97	0.94	0.98	1.00	0.90	1.00	1.00
500	0.79	0.98	0.97	0.94	0.98	1.00	0.91	1.00	1.00
600	0.80	0.98	0.97	0.94	0.98	1.00	0.91	1.00	1.00
$\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$									
50	3.24	1.13	1.09	0.67	0.90	1.02	3.59	1.21	1.00
100	1.82	1.07	1.05	0.82	0.95	1.01	1.89	1.10	1.00
150	1.51	1.05	1.04	0.87	0.96	1.01	1.53	1.07	1.00
200	1.37	1.05	1.04	0.90	0.97	1.01	1.37	1.05	1.00
250	1.29	1.04	1.03	0.92	0.98	1.00	1.29	1.04	1.00
300	1.24	1.04	1.03	0.92	0.98	1.00	1.23	1.03	1.00
400	1.18	1.04	1.03	0.94	0.98	1.00	1.16	1.02	1.00

500	1.14	1.04	1.03	0.94	0.98	1.00	1.13	1.02	1.00
600	1.12	1.04	1.03	0.94	0.98	1.00	1.11	1.02	1.00
${}^3\text{He} + \text{HNB}{}^3\text{He}^+$									
50	0.72	1.03	0.92	0.39	0.93	1.02	1.71	1.21	1.00
100	0.85	1.02	0.96	0.62	0.96	1.01	1.31	1.10	1.00
150	0.91	1.02	0.98	0.73	0.98	1.01	1.19	1.07	1.00
200	0.92	1.02	0.99	0.78	0.98	1.00	1.14	1.05	1.00
250	0.93	1.02	0.99	0.82	0.98	1.00	1.11	1.04	1.00
300	0.93	1.02	0.99	0.84	0.99	1.00	1.08	1.03	1.00
400	0.92	1.02	0.99	0.86	0.99	1.00	1.05	1.02	1.00
500	0.92	1.02	1.00	0.87	0.99	1.00	1.03	1.02	1.00
600	0.91	1.02	1.00	0.88	0.99	1.00	1.02	1.02	1.00

Table 8. Calculated rate constants (in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) by the TST and CVT/SCT methods of the He + HNBHe⁺ reactions.

T(K)	He + HNBHe ⁺		³ He + HNBHe ⁺		He + HNB ³ He ⁺		³ He + HNB ³ He ⁺	
	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT
50	1.86(-51) ^a	1.82(-33)	5.14(-52)	2.88(-33)	5.98(-51)	5.46(-32)	1.67(-51)	1.24(-31)
100	1.99(-31)	1.41(-28)	1.17(-31)	1.94(-28)	3.58(-31)	6.86(-28)	2.12(-31)	1.11(-27)
150	9.04(-25)	5.60(-24)	6.83(-25)	5.50(-24)	1.35(-24)	1.12(-23)	1.02(-24)	1.18(-23)
200	1.91(-21)	4.61(-21)	1.63(-21)	4.40(-21)	2.60(-21)	7.13(-21)	2.21(-21)	6.97(-21)
250	1.92(-19)	3.26(-19)	1.74(-19)	3.15(-19)	2.46(-19)	4.49(-19)	2.23(-19)	4.42(-19)
300	4.23(-18)	6.03(-18)	3.98(-18)	5.93(-18)	5.20(-18)	7.78(-18)	4.90(-18)	7.75(-18)
400	2.12(-16)	2.57(-16)	2.08(-16)	2.58(-16)	2.47(-16)	3.07(-16)	2.43(-16)	3.12(-16)
500	2.33(-15)	2.63(-15)	2.34(-15)	2.68(-15)	2.64(-15)	3.02(-15)	2.66(-15)	3.10(-15)
600	1.19(-14)	1.30(-14)	1.22(-14)	1.33(-14)	1.33(-14)	1.45(-14)	1.35(-14)	1.50(-14)

^a1.86 (-51) means 1.86×10^{-51}

Table 9. Calculated zero-point energetics (in kcal/mol) of the He + HNBHe⁺ reactions at the MP2/aug-cc-pVTZ level.

	reactant	transition state	ΔE^a
He + HNBHe ⁺	12.41	12.72	0.31
³ He + HNBHe ⁺	12.41	12.87	0.47
He + HNB ³ He ⁺	12.68	12.87	0.20
³ He + HNB ³ He ⁺	12.68	13.02	0.35

^a $\Delta E = \text{ZPE}(\text{transition state}) - \text{ZPE}(\text{reactant})$

Table 10. Calculated tunneling ratios^a of the He + HNBHe⁺ reactions.

T(K)	He + HNBHe ⁺	³ He + HNBHe ⁺	He + HNB ³ He ⁺	³ He + HNB ³ He ⁺
50	9.78(17) ^b	5.61(18)	9.13(18)	7.43(19)
100	708.54	1653.68	1919.01	5225.65
150	6.19	8.06	8.33	11.58
200	2.41	2.71	2.74	3.16
250	1.70	1.81	1.83	1.98
300	1.43	1.49	1.50	1.58
400	1.21	1.24	1.24	1.28
500	1.13	1.14	1.14	1.17
600	1.09	1.09	1.09	1.11

^aThe tunneling ratios were defined as $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{TST}}$

^b9.78(17) means 9.78×10^{17}

Table 11. Calculated KIEs and its tunneling contributions by the TST and CVT/SCT theory.

T(K)	$^3\text{He} + \text{HNBHe}^+$			$\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$			$^3\text{He} + \text{HNB}^3\text{He}^+$		
	KIE^{TST}	$\eta_{\text{tunneling}}^{\neq}$	$\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}}$	KIE^{TST}	$\eta_{\text{tunneling}}^{\neq}$	$\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}}$	KIE^{TST}	$\eta_{\text{tunneling}}^{\neq}$	$\text{KIE}^{\text{CVT/SCT}}$
50	0.28	5.74	1.58	3.22	9.34	30.02	0.90	75.89	68.18
100	0.59	2.33	1.38	1.80	2.71	4.87	1.06	7.38	7.84
150	0.76	1.30	0.98	1.49	1.34	2.01	1.13	1.87	2.11
200	0.85	1.12	0.95	1.36	1.14	1.55	1.15	1.31	1.51
250	0.91	1.07	0.97	1.28	1.08	1.38	1.16	1.17	1.35
300	0.94	1.04	0.98	1.23	1.05	1.29	1.16	1.11	1.28
400	0.98	1.02	1.00	1.17	1.02	1.19	1.15	1.06	1.21
500	1.01	1.01	1.02	1.13	1.01	1.15	1.14	1.04	1.18
600	1.02	1.00	1.02	1.11	1.00	1.12	1.14	1.02	1.16

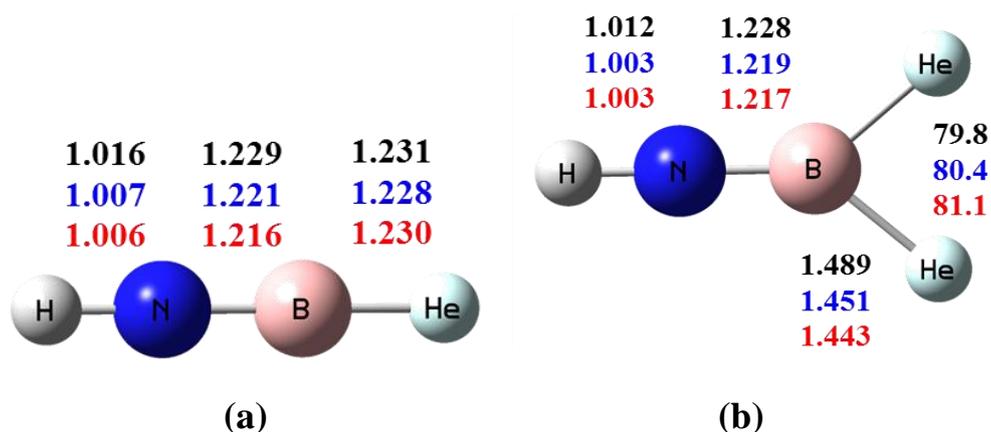


Figure 1. Calculated structures by several methods for the He + HNB⁺He reaction. The values in black, blue, and red colors are results from MP2/apdz, MP2/aptz, and CCSD(T)/aptz calculation, respectively. The bond lengths are in angstroms, and bond angles are in degrees. (a) Reactant (b) Transition state.

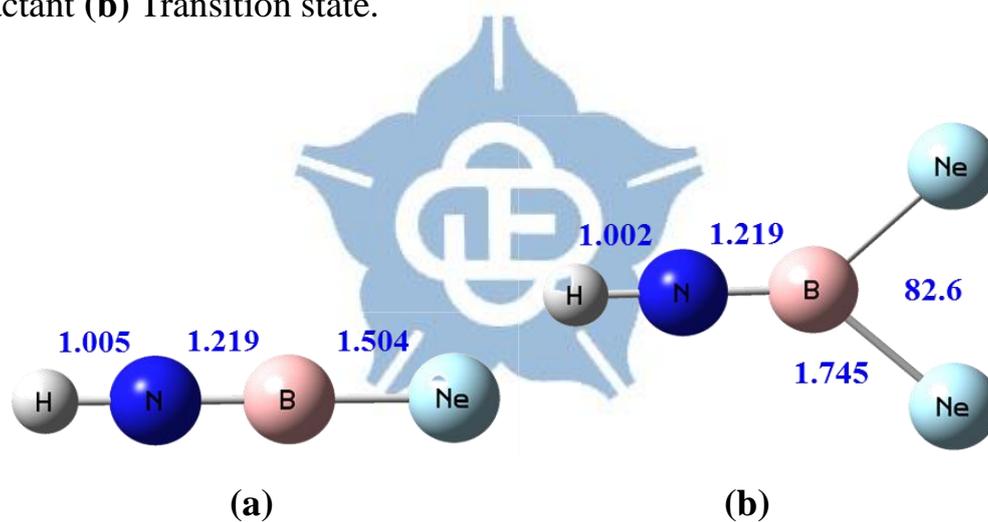


Figure 2. Calculated structures by the MP2/aug-cc-pVTZ method. (a) Reactant (b) Transition state. The bond lengths are in angstroms, and bond angles are in degrees.

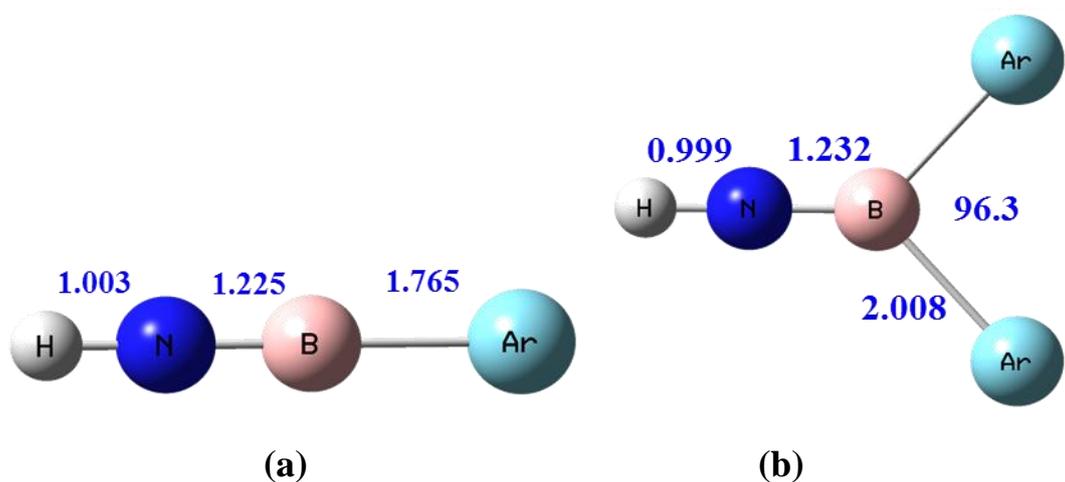


Figure 3. Calculated structures by the MP2/aug-cc-pVTZ of the Ar + HNB+Ar reaction. The bond lengths are in angstroms, and bond angles are in degrees. (a) Reactant (b) Transition state.

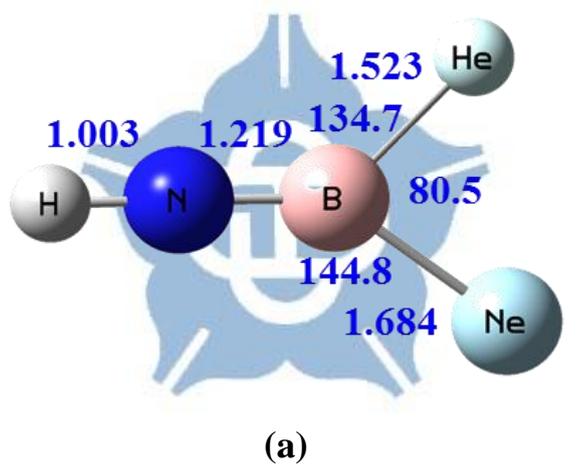


Figure 4. Calculated structures by the MP2/aug-cc-pVTZ method for the transition state of the He + HNB+Ne reaction. The bond lengths are in angstroms, and bond angles are in degrees.

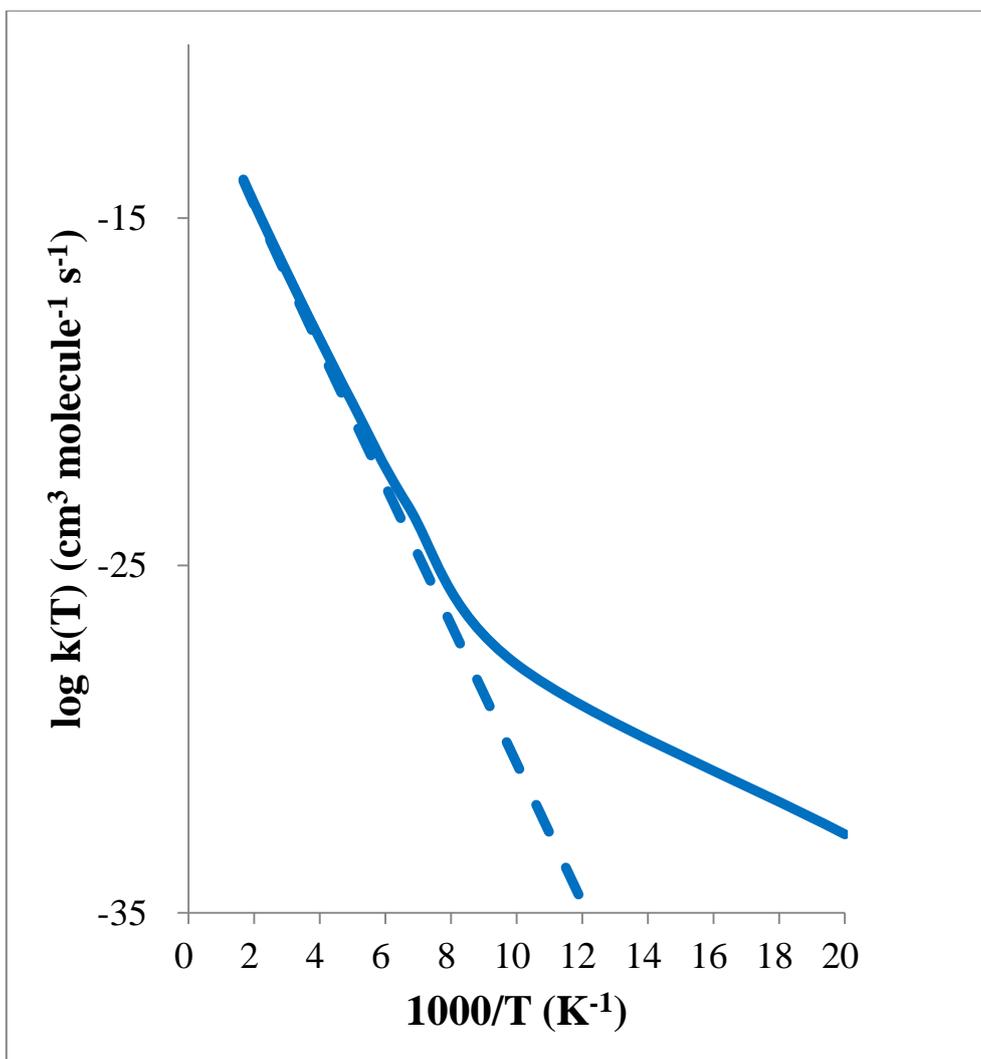


Figure 5. The Arrhenius plots of the calculated rate constants of the $\text{He}^+ + \text{HNBHe}^+$ reaction. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

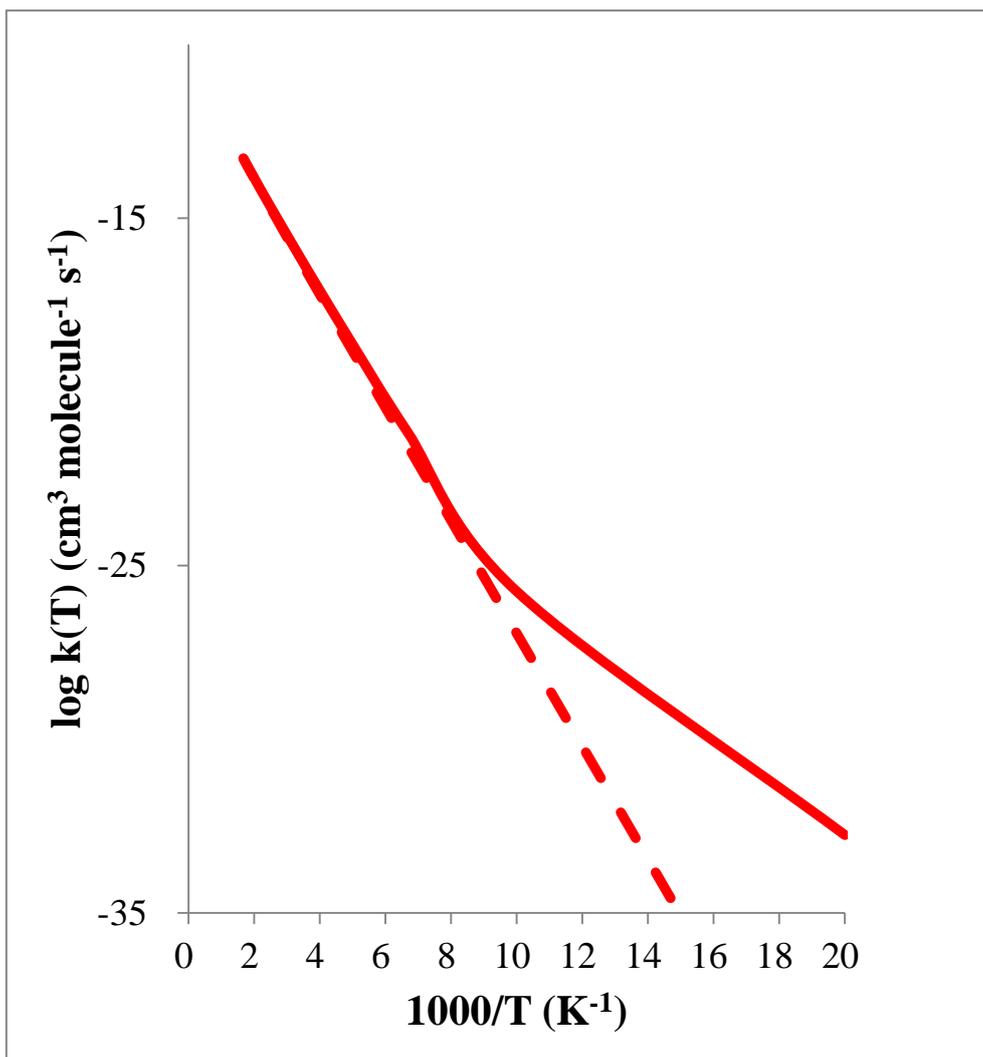


Figure 6. The Arrhenius plots of the calculated rate constants of the He + HNBNe⁺ reaction. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

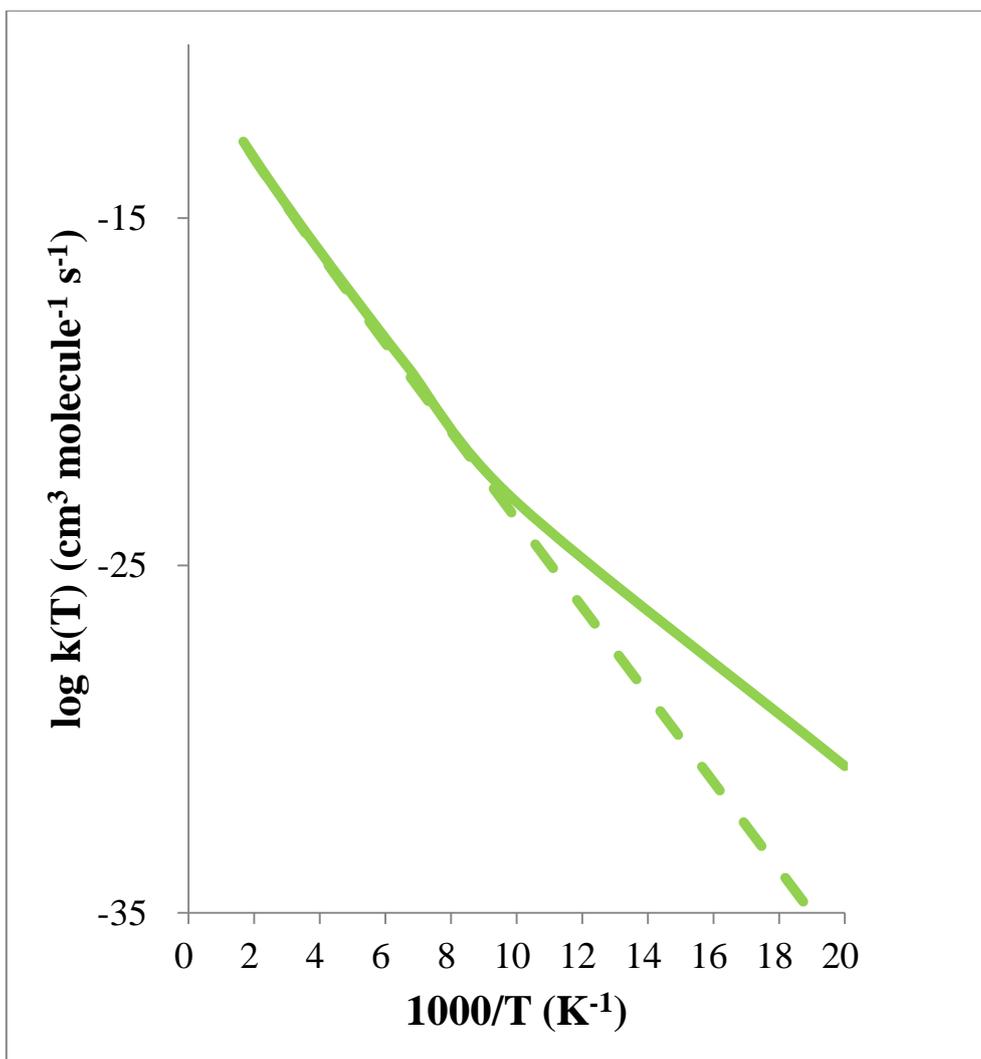


Figure 7. The Arrhenius plots of the calculated rate constants of the $\text{Ne}^+ + \text{HNBNe}^+$ reaction. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

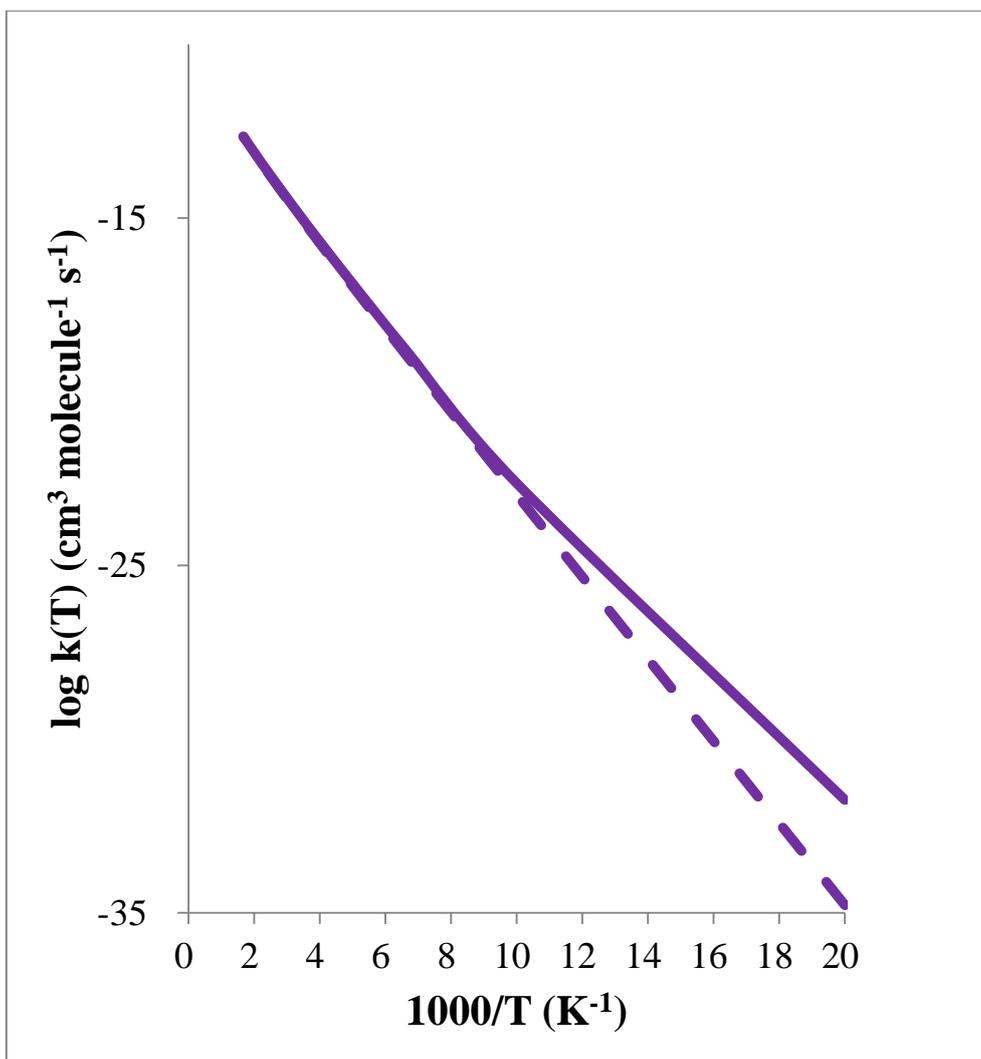


Figure 8. The Arrhenius plots of the calculated rate constants of the $\text{Ar}' + \text{HNBAr}^+$ reaction. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

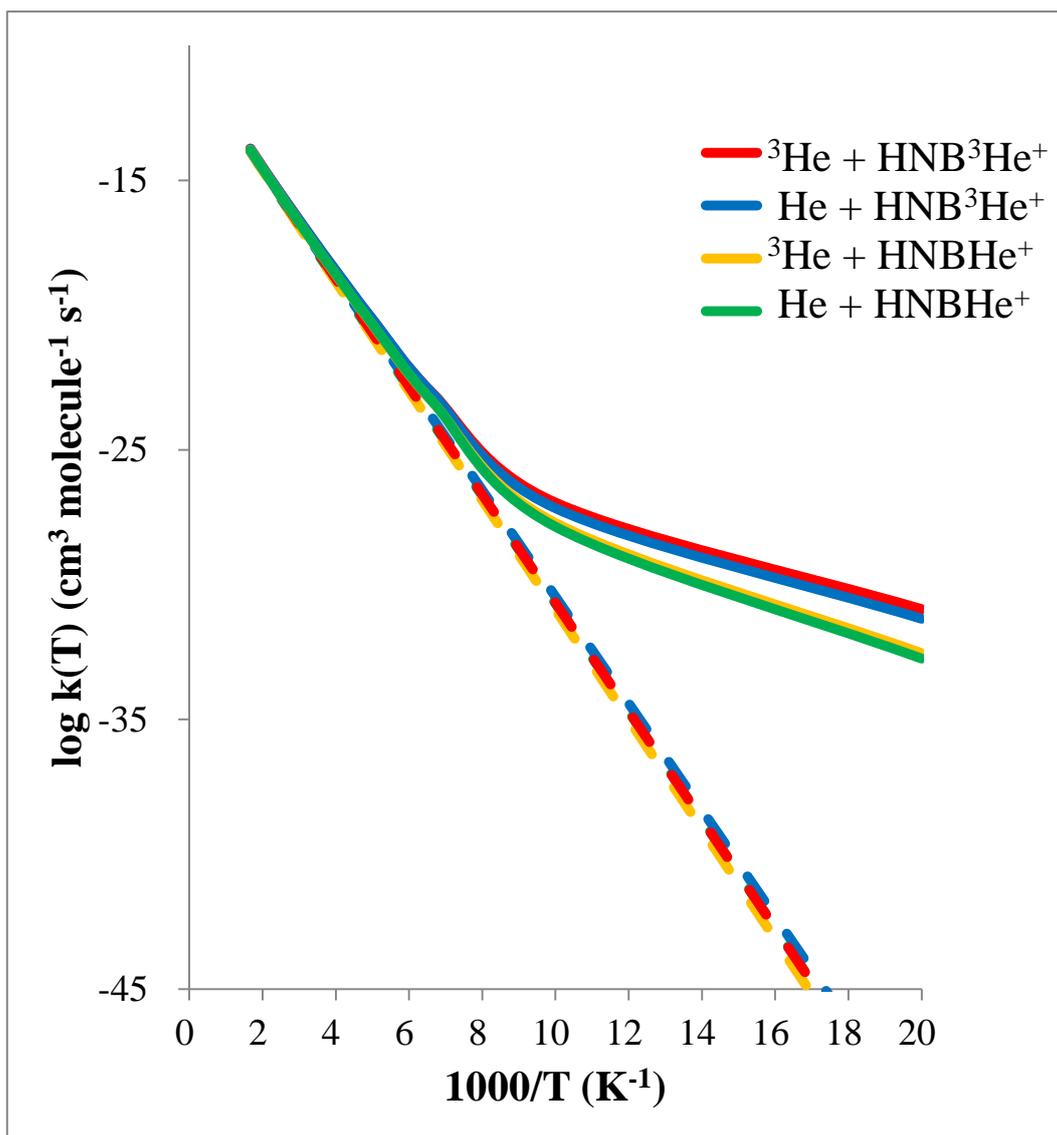


Figure 9. The Arrhenius plots of the calculated rate constants of the He + HNBHe⁺ reaction and its three isotopically substituted analogs. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

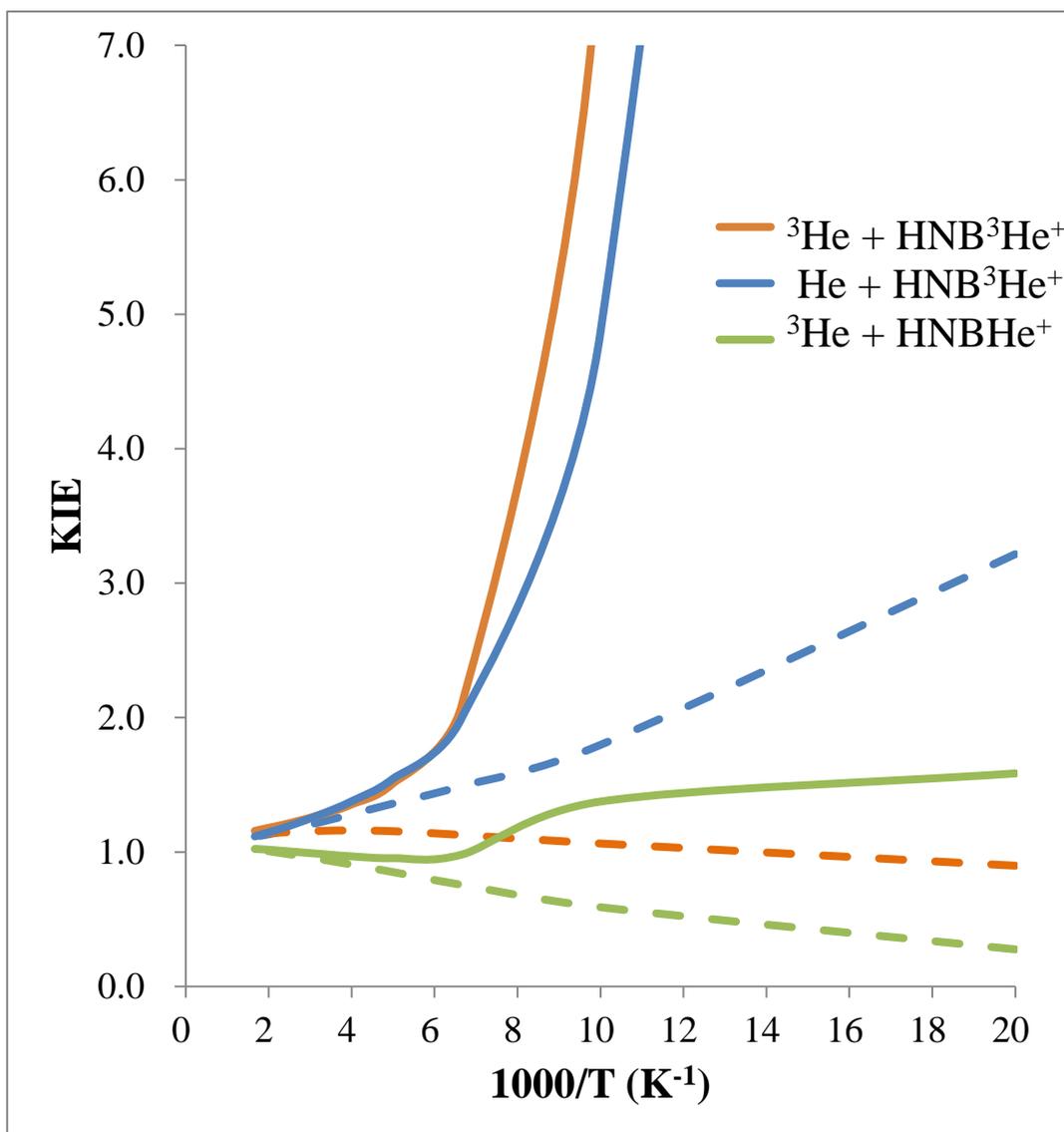


Figure 10. Calculated temperature dependence of the ³He, and ⁴He KIEs of the He + HNBHe⁺ reaction. The broken and solid lines indicate results calculated at TST and CVT/SCT levels, respectively.

附錄

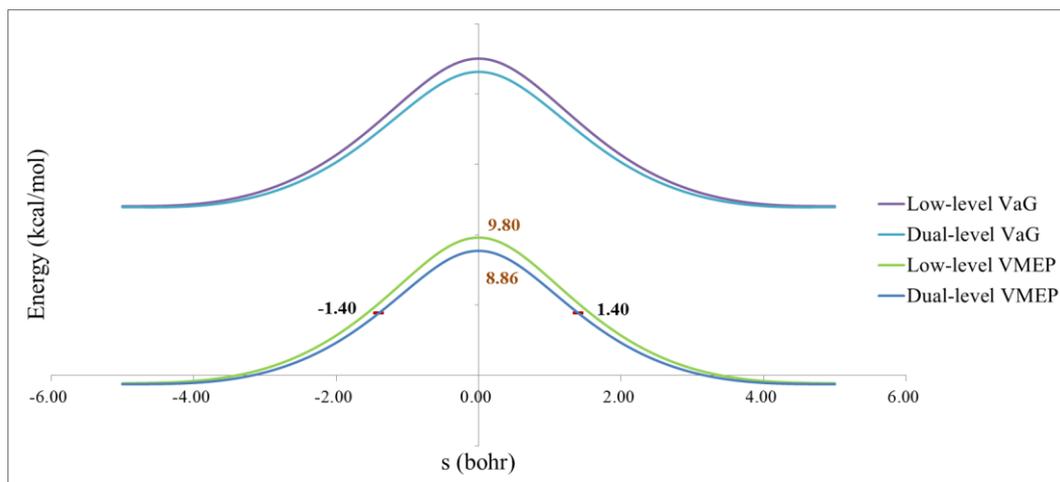


Figure S1. Calculated potential energy curves along the reaction path of the $\text{He}' + \text{HNBHe}^+$ reaction at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Red point shows the width at half-height barrier.



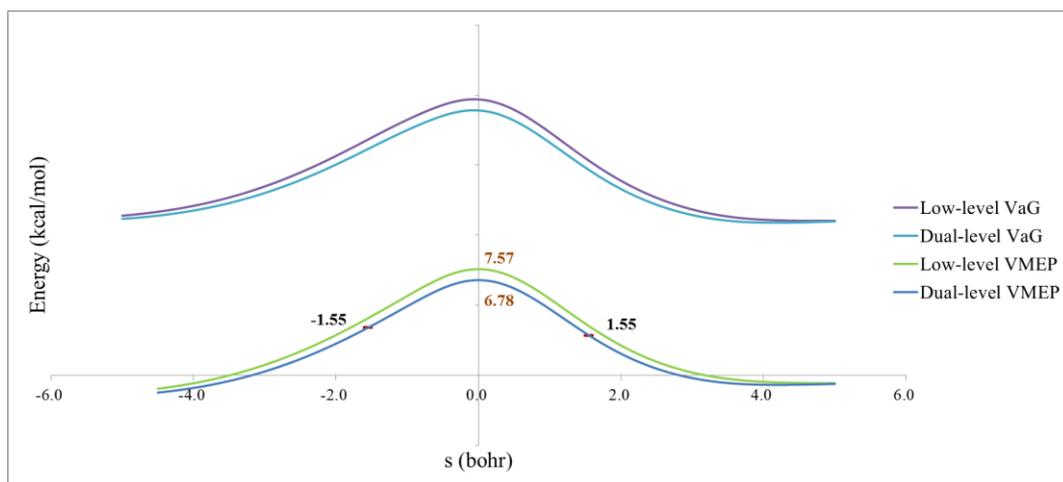


Figure S2. Calculated potential energy curves along the reaction path of the He + HNBNe⁺ reaction at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Red point shows the width at half-height barrier.



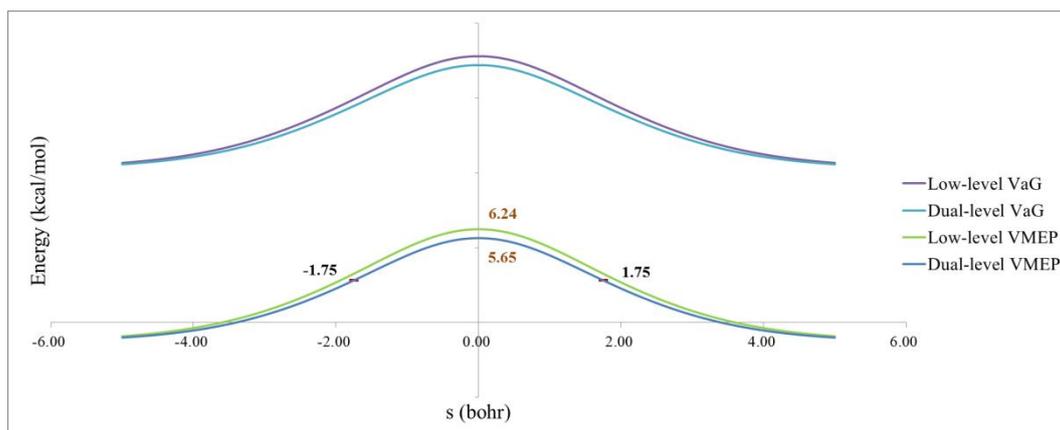


Figure S3. Calculated potential energy curves along the reaction path of the $\text{Ne}' + \text{HNBNe}^+$ reaction at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Red point shows the width at half-height barrier.



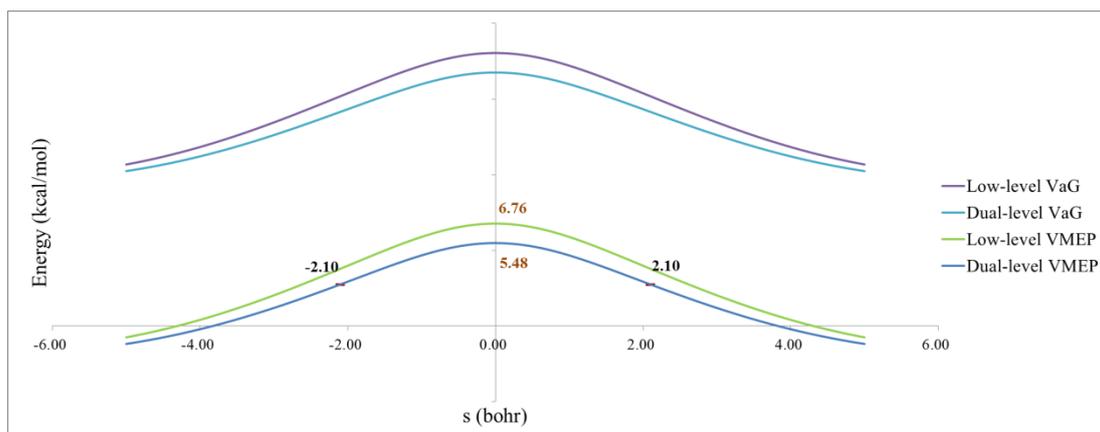


Figure S4. Calculated potential energy curves along the reaction path of the $\text{Ar}' + \text{HNBAr}^+$ reaction at the MP2/aug-cc-pVTZ level. Red point shows the width at half-height barrier.



Table S1. The Calculated Geometries of 70 3d Transition Metal Molecules at B97-1/cc-pVTZ level.

Sc(C₅H₅)₃

0 1

Sc 0.000000 0.000000 0.000000
C -1.481317 -2.239667 0.000000
C -1.821616 -1.488508 1.139257
C -1.821616 -1.488508 -1.139257
H -0.995406 -3.199468 0.000000
C -2.439661 -0.289962 0.703480
H -1.687460 -1.792946 2.165586
C -2.439661 -0.289962 -0.703480
H -1.687460 -1.792946 -2.165586
H -2.854718 0.470021 1.342776
H -2.854718 0.470021 -1.342776
C 2.680267 -0.163024 0.000000
C 2.199894 -0.833312 1.139257
C 2.199894 -0.833312 -1.139257
H 3.268524 0.737687 0.000000
C 1.470945 -1.967828 0.703480
H 2.396467 -0.564910 2.165586
C 1.470945 -1.967828 -0.703480
H 2.396467 -0.564910 -2.165586
H 1.020309 -2.707269 1.342776
H 1.020309 -2.707269 -1.342776
C -1.198950 2.402692 0.000000
C -0.378278 2.321820 1.139257
C -0.378278 2.321820 -1.139257
H -2.273118 2.461781 0.000000
C 0.968717 2.257790 0.703480
H -0.709007 2.357856 2.165586
C 0.968717 2.257790 -0.703480
H -0.709007 2.357856 -2.165586
H 1.834409 2.237248 1.342776
H 1.834409 2.237248 -1.342776

TiBr₄

0 1

Ti 0.000000 0.000000 0.000000
Br 1.351510 1.351510 1.351510
Br -1.351510 -1.351510 1.351510
Br -1.351510 1.351510 -1.351510
Br 1.351510 -1.351510 -1.351510

TiC₅H₅Cl₃

0 1

Ti 0.223996 -0.000200 0.000000
H -1.807475 -0.711820 2.166581
C -1.840005 -0.378511 1.144121
C -1.824528 -1.209961 0.000000
H -1.805136 1.834726 1.338516
H -1.776149 -2.286332 0.000000
C -1.840005 -0.378511 -1.144121
H -1.807475 -0.711820 -2.166581
C -1.840005 0.962213 -0.708458
H -1.805136 1.834726 -1.338516
C -1.840005 0.962213 0.708458
Cl 1.172633 -1.011974 1.754120
Cl 1.135954 2.041610 0.000000
Cl 1.172633 -1.011974 -1.754120

TiCl

0 4

Ti 0.000000 0.000000 0.991235
Cl 0.000000 0.000000 -1.282774

TiCl₂

0 3

Ti 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.254026
Cl 0.000000 0.000000 -2.254026

TiCl₃

0 2

Ti 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 2.209162 0.000000
Cl 1.913190 -1.104581 0.000000
Cl -1.913190 -1.104581 0.000000

TiCl₄

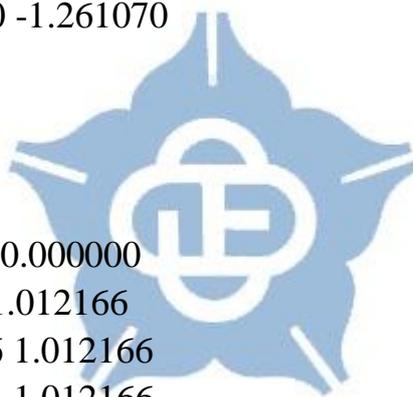
0 1

Ti 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 1.261070 1.261070 1.261070
Cl -1.261070 -1.261070 1.261070
Cl -1.261070 1.261070 -1.261070
Cl 1.261070 -1.261070 -1.261070

TiF₄

0 1

Ti 0.000000 0.000000 0.000000
F 1.012166 1.012166 1.012166
F -1.012166 -1.012166 1.012166
F -1.012166 1.012166 -1.012166
F 1.012166 -1.012166 -1.012166



VCl

0 5

V 0.000000 0.000000 0.953593
Cl 0.000000 0.000000 -1.290155

VCl₂

0 4

V 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.208934
Cl 0.000000 0.000000 -2.208934

VCl₃

0 3

V 0.000000 0.044787 0.000000
Cl -1.817873 -1.149154 0.000000
Cl 1.836847 -1.119913 0.000000
Cl -0.018974 2.208473 0.000000

VCl₄

0 2

V 0.000000 0.000000 0.000073
Cl 0.000000 1.769098 1.217341
Cl -1.766921 0.086241 -1.217390
Cl 0.000000 -1.769098 1.217341
Cl 1.766921 -0.086241 -1.217390

VF₅

0 1

V 0.000000 0.000000 0.000000
F 0.000000 1.711753 0.000000
F 0.000000 0.000000 1.747622
F 1.482422 -0.855876 0.000000
F -1.482422 -0.855876 0.000000
F 0.000000 0.000000 -1.747622

VH

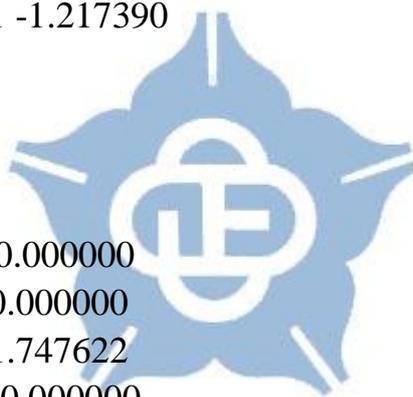
0 5

V 0.000000 0.000000 0.070412
H 0.000000 0.000000 -1.619466

VO

0 4

V 0.000000 0.000000 0.407672
O 0.000000 0.000000 -1.172058



VOCl₃

0 1

V 0.000000 0.000000 0.266939
Cl 0.000000 2.042031 -0.406119
Cl -1.768451 -1.021016 -0.406119
Cl 1.768451 -1.021016 -0.406119
O 0.000000 0.000000 1.821560

Cr₂

0 1

Cr 0.000000 0.000000 0.779091
Cr 0.000000 0.000000 -0.779091

CrCl

0 6

Cr 0.000000 0.000000 0.918149
Cl 0.000000 0.000000 -1.296211

CrCl₂

0 5

Cr 0.000000 0.000000 0.418637
Cl 0.000000 2.066098 -0.295509
Cl 0.000000 -2.066098 -0.295509

CrCl₃

0 4

Cr 0.000000 0.000000 0.120816
Cl 0.000000 2.133664 -0.056854
Cl -1.847807 -1.066832 -0.056854
Cl 1.847807 -1.066832 -0.056854



CrCO₆

0 1

Cr 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 0.000000 1.925434
C 0.000000 1.925434 0.000000
C 1.925434 0.000000 0.000000
C 0.000000 0.000000 -1.925434
C 0.000000 -1.925434 0.000000
C -1.925434 0.000000 0.000000
O 0.000000 0.000000 3.065295
O -3.065295 0.000000 0.000000
O 0.000000 -3.065295 0.000000
O 0.000000 0.000000 -3.065295
O 3.065295 0.000000 0.000000
O 0.000000 3.065295 0.000000

CrH

0 6

Cr 0.000000 0.000000 0.066450
H 0.000000 0.000000 -1.594797

CrO

0 5

Cr 0.000000 0.000000 0.403155
O 0.000000 0.000000 -1.209465

CrO₂

0 3

Cr 0.000000 0.000000 0.258835
O 0.000000 1.461804 -0.388253
O 0.000000 -1.461804 -0.388253



CrO₂Cl₂

0 1

Cr 0.000000 0.000000 0.359377
O 0.000000 1.265702 1.260156
O 0.000000 -1.265702 1.260156
Cl 1.750935 0.000000 -0.846692
Cl -1.750935 0.000000 -0.846692

CrO₂(OH)₂

0 1

O -0.002753 1.376951 -0.859848
O 0.000616 0.413308 1.533963
O -1.439913 -0.850490 -0.389482
H -1.844032 -1.326357 0.347000
O 1.441438 -0.847632 -0.391311
H 1.848896 -1.319783 0.345730
Cr 0.000001 0.079544 0.006696

CrO₃

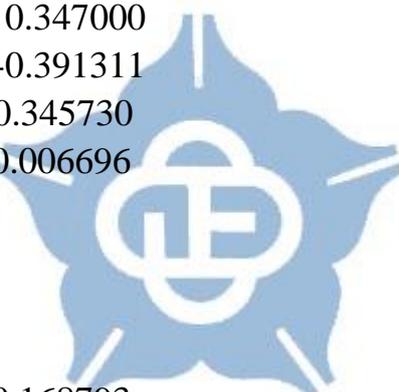
0 1

Cr 0.000000 0.000000 0.168793
O 0.000000 1.542552 -0.168793
O -1.335889 -0.771276 -0.168793
O 1.335889 -0.771276 -0.168793

CrOF

0 2

Cr 0.000000 0.124232 0.000000
O 1.235507 1.076261 0.000000
F -1.098229 -1.287961 0.000000



CrOH

0 6

Cr 0.025341 -0.512598 0.000000

O 0.025341 1.314134 0.000000

H -0.810897 1.789277 0.000000

Cr(OH)₂

0 5

Cr 0.00203300 -0.06882200 -0.05005600

O 1.80883557 0.01982364 -0.07667688

O -1.81045646 -0.15774665 -0.02335133

H -2.54299421 0.40531926 -0.28315614

H 2.53508660 -0.59487873 0.02126785

MnC₅H₅(CO)₃

0 1

Mn 0.074830 0.001058 0.000000

C -1.742182 -1.212393 0.000000

C -1.748297 -0.371186 1.145949

C -1.748297 -0.371186 -1.145949

H -1.754758 -2.288585 0.000000

C -1.748297 0.974024 0.713404

H -1.746396 -0.702778 2.170797

C -1.748297 0.974024 -0.713404

H -1.746396 -0.702778 -2.170797

H -1.757140 1.843947 1.347699

H -1.757140 1.843947 -1.347699

C 1.073055 -0.755244 -1.303287

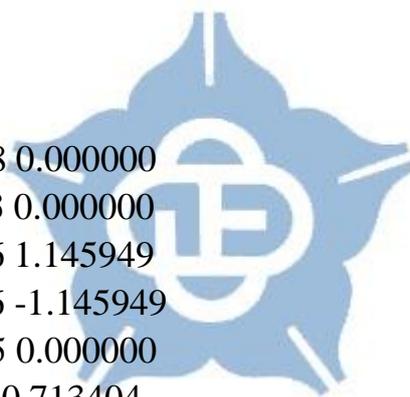
O 1.673973 -1.247456 -2.147196

C 1.073055 -0.755244 1.303287

O 1.673973 -1.247456 2.147196

C 1.063591 1.513735 0.000000

O 1.657689 2.494988 0.000000



MnCl

0 7

Mn 0.000000 0.000000 0.911172

Cl 0.000000 0.000000 -1.339959

MnCl₂

0 6

Mn 0.000000 0.000000 0.000000

Cl 0.000000 0.000000 2.191504

Cl 0.000000 0.000000 -2.191504

MnF₂

0 6

Mn 0.000000 0.000000 0.000000

F 0.000000 0.000000 1.797160

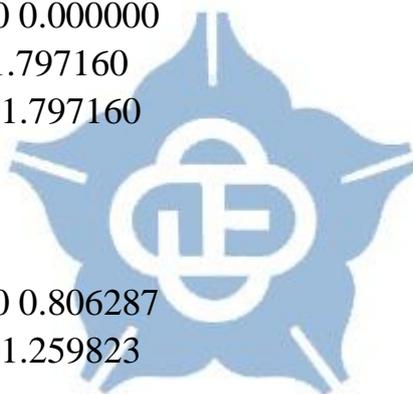
F 0.000000 0.000000 -1.797160

MnS

0 6

Mn 0.000000 0.000000 0.806287

S 0.000000 0.000000 -1.259823

**(FeBr₂)₂**

0 9

Fe 0.000000 1.212700 -0.267348

Br 0.000000 2.864947 1.324177

Br -1.948007 0.000000 -1.125575

Br 1.948007 0.000000 -1.125575

Fe 0.000000 -1.212700 -0.267348

Br 0.000000 -2.864947 1.324177

(FeCl₃)₂

0 11

Fe 1.649360 0.000000 0.000000
Fe -1.649360 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 1.688311
Cl 2.775054 1.826333 0.000000
Cl 2.775054 -1.826333 0.000000
Cl -2.775054 -1.826333 0.000000
Cl -2.775054 1.826333 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 -1.688311

FeBr₂

0 5

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
Br 0.000000 0.000000 2.272743
Br 0.000000 0.000000 -2.272743

FeBr₃

0 6

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
Br 0.000000 2.292864 0.000000
Br 1.985678 -1.146432 0.000000
Br -1.985678 -1.146432 0.000000

Fe(C₅H₅)₂

0 1

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 1.210338 1.691459
C -1.151100 0.374015 1.691459
C 1.151100 0.374015 1.691459
H 0.000000 2.287277 1.676761
C -0.711419 -0.979184 1.691459
H -2.175330 0.706807 1.676761
C 0.711419 -0.979184 1.691459

H 2.175330 0.706807 1.676761
H -1.344428 -1.850446 1.676761
H 1.344428 -1.850446 1.676761
C 1.151100 0.374015 -1.691459
C 0.711419 -0.979184 -1.691459
C 0.000000 1.210338 -1.691459
H 2.175330 0.706807 -1.676761
C -0.711419 -0.979184 -1.691459
H 1.344428 -1.850446 -1.676761
C -1.151100 0.374015 -1.691459
H 0.000000 2.287277 -1.676761
H -1.344428 -1.850446 -1.676761
H -2.175330 0.706807 -1.676761

FeCl

0 6

Fe 0.000000 0.000000 0.866887
Cl 0.000000 0.000000 -1.325827

FeCl₂

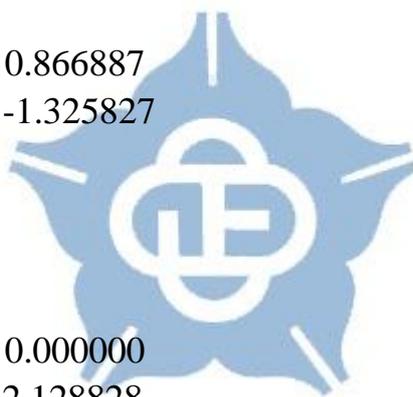
0 5

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.128828
Cl 0.000000 0.000000 -2.128828

FeCl₃

0 6

Fe 0.000000 0.000147 0.000000
Cl 0.000000 2.145175 0.000000
Cl 0.000000 -1.072700 1.857516
Cl 0.000000 -1.072700 -1.857516



(FeCl₂)₂

0 9

Fe 0.000000 1.210424 -0.191660
Cl 0.000000 2.776184 1.280087
Cl -1.795256 0.000000 -0.986961
Cl 1.795256 0.000000 -0.986961
Fe 0.000000 -1.210424 -0.191660
Cl 0.000000 -2.776184 1.280087

Fe(CO)₅

0 1

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 1.820806 0.000000
C -1.576864 -0.910403 0.000000
C 0.000000 0.000000 1.827614
C 1.576864 -0.910403 0.000000
C 0.000000 0.000000 -1.827614
O 0.000000 2.962101 0.000000
O 0.000000 0.000000 2.965061
O -2.565255 -1.481051 0.000000
O 0.000000 0.000000 -2.965061
O 2.565255 -1.481051 0.000000

FeH

0 4

Fe 0.000000 0.000000 0.057633
H 0.000000 0.000000 -1.498446

Fe(OH)₂

0 5

Fe 0.000000 0.000000 0.000000
O 0.000000 1.776601 0.000000
H 0.674604 2.454106 0.000000
O 0.000000 -1.776601 0.000000
H -0.674604 -2.454106 0.000000

CoBr₂

0 4

Co 0.000000 0.000000 0.000000
Br 0.000000 0.000000 2.241663
Br 0.000000 0.000000 -2.241663

CoCl

0 3

Co 0.000000 0.000000 0.815912
Cl 0.000000 0.000000 -1.295860

CoCl₂

0 4

Co 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.099126
Cl 0.000000 0.000000 -2.099126

Co(CO)₄

0 2

Co 0.000000 0.000000 0.226059
C 0.000000 0.000000 -1.633062
O 0.000000 0.000000 -2.769694
C 0.000000 1.823396 0.523056
O 0.000000 2.950083 0.684888
C 1.579107 -0.911698 0.523056
O 2.554847 -1.475042 0.684888
C -1.579107 -0.911698 0.523056
O -2.554847 -1.475042 0.684888

Co(CO)₄H

0 1

Co 0.000000 0.000000 0.186413
C 0.000000 0.000000 -1.635219
C 0.000000 1.787598 0.465448

C 1.548105 -0.893799 0.465448
C -1.548105 -0.893799 0.465448
O 0.000000 2.900294 0.704250
O 0.000000 0.000000 -2.770825
O 2.511728 -1.450147 0.704250
O -2.511728 -1.450147 0.704250
H 0.000000 0.000000 1.664687

NiCl

0 2

Ni 0.000000 0.000000 0.788704
Cl 0.000000 0.000000 -1.299043

NiCl₂

0 3

Ni 0.000000 0.000000 0.000000
Cl 0.000000 0.000000 2.069370
Cl 0.000000 0.000000 -2.069370

Ni(CO)₃

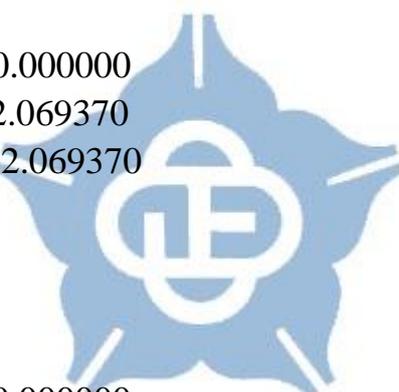
0 1

Ni 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 1.818462 0.000000
C 1.574834 -0.909231 0.000000
C -1.574834 -0.909231 0.000000
O 0.000000 2.956028 0.000000
O 2.559995 -1.478014 0.000000
O -2.559995 -1.478014 0.000000

NiCO₄

0 1

Ni 0.000000 0.000000 0.000000
C 1.065871 1.065871 1.065871
C -1.065871 -1.065871 1.065871
C -1.065871 1.065871 -1.065871



C 1.065871 -1.065871 -1.065871
O 1.721551 -1.721551 -1.721551
O 1.721551 1.721551 1.721551
O -1.721551 -1.721551 1.721551
O -1.721551 1.721551 -1.721551

NiF₂

0 3
Ni 0.000000 0.000000 0.000000
F 0.000000 0.000000 1.713120
F 0.000000 0.000000 -1.713120

Cu₂

0 1
Cu 0.000000 0.000000 1.137708
Cu 0.000000 0.000000 -1.137708

CuCl

0 1
Cu 0.000000 0.000000 0.770370
Cl 0.000000 0.000000 -1.314161

CuCl₃

0 1
Cu 0.000000 1.547662 0.000000
Cu 1.340315 -0.773831 0.000000
Cu -1.340315 -0.773831 0.000000
Cl 2.177818 1.257364 0.000000
Cl -2.177818 1.257364 0.000000
Cl 0.000000 -2.514728 0.000000

CuH

0 1
Cu 0.000000 0.000000 0.049353
H 0.000000 0.000000 -1.431238



ZnCH₂(CH₃)₂

0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 1.975141 0.000000
C 1.385049 2.642628 0.000000
H -0.572391 2.308484 0.870892
H -0.572391 2.308484 -0.870892
H 1.310652 3.734205 0.000000
H 1.972411 2.364141 0.877367
H 1.972411 2.364141 -0.877367
C 0.000000 -1.975141 0.000000
C -1.385049 -2.642628 0.000000
H 0.572392 -2.308483 0.870892
H 0.572392 -2.308483 -0.870892
H -1.310651 -3.734205 0.000000
H -1.972411 -2.364141 0.877367
H -1.972411 -2.364141 -0.877367

Zn(CH₃)₂

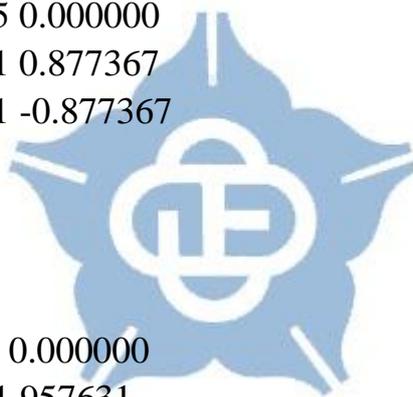
0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 0.000000 1.957631
H 0.004495 1.018403 2.350614
H -0.884210 -0.505309 2.350614
H 0.879715 -0.513094 2.350614
C 0.000000 0.000000 -1.957631
H 0.884210 -0.505309 -2.350614
H -0.879715 -0.513094 -2.350614
H -0.004495 1.018403 -2.350614

ZnCl

0 2

Zn 0.000000 0.000000 0.787236
Cl 0.000000 0.000000 -1.389240



ZnCl₂

0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.000000

Cl 0.000000 0.000000 2.094096

Cl 0.000000 0.000000 -2.094096

ZnF₂

0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.000000

F 0.000000 0.000000 1.735628

F 0.000000 0.000000 -1.735628

ZnH

0 2

Zn 0.000000 0.000000 0.052303

H 0.000000 0.000000 -1.569075

ZnO

0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.359088

O 0.000000 0.000000 -1.346582

ZnS

0 1

Zn 0.000000 0.000000 0.720116

S 0.000000 0.000000 -1.350218

ZnSe

0 1

Zn 0.000000 0.000000 -1.166087

Se 0.000000 0.000000 1.028901

