

國立中正大學  
化學暨生物化學學系

碩士論文

以密度泛函理論方法計算氙氣分子的準確性測試以  
及含多個氙氣原子的穩定分子的理論預測  
Benchmark of DFT Methods on the Performance for  
Noble Gas Compounds and Theoretical Prediction of  
Stable Molecules with Multiple Xenon Atoms



姓名：賴泰源

學號：697260062

指導教授：胡維平 博士

中華民國 一 百 年 七 月

## 謝誌

兩年多的碩士生涯即將結束，首先要感謝父母親給予精神上與經濟上的支持，讓我在求學過程中能順順利利。再來最感謝的還是我的指導老師胡維平教授，在研究上的指導，增加我對鈍氣化學的知識與興趣，雖然遲了半年畢業，但是對碩士生涯不會感到遺憾。另外還要感謝建良、翊倫、長諭、芷婷與佩欣學長姐的教導，還有小天使崇郁和家瑜在事務上與研究上的幫助，也謝謝幫助過我的朋友。

# 總目錄

	頁次
中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
第一章 Theoretical Prediction of Stable Molecules with Multiple Xenon Atoms	
1.1 前言 .....	1-2
1.2 計算方法 .....	1-4
1.3 結果與討論 .....	1-6
1.4 結論 .....	1-24
參考文獻 .....	1-49
第二章 Theoretical Prediction of Neutral Molecules Containing Ng-O(N) Bonds (Ng=Ar, Kr, Xe)	
2.1 前言 .....	2-2
2.2 計算方法 .....	2-4
2.3 結果與討論 .....	2-17
2.4 結論 .....	2-23
參考文獻 .....	2-53
第三章 Benchmark of DFT Methods on the Performance for Noble Gas Compounds	
3.1 前言 .....	3-2

<b>3.2</b>	計算方法 .....	3-6
<b>3.3</b>	結果與討論 .....	3-12
<b>3.4</b>	結論 .....	3-74
	參考文獻 .....	3-76

#### 第四章 Benchmark of DFT Methods on the Prediction of Dissociation Barrier Heights of Noble-Gas Containing Molecules

<b>4.1</b>	前言 .....	4-2
<b>4.2</b>	計算方法 .....	4-4
<b>4.3</b>	結果與討論 .....	4-20
<b>4.4</b>	結論 .....	4-26
	參考文獻 .....	4-28

#### 第五章 Theoretical Prediction of Noble Gas Containing Anions

##### $\text{FNgNBF}_2^-$ ( Ng= Ar, Kr and Xe)

<b>5.1</b>	前言 .....	5-2
<b>5.2</b>	計算方法 .....	5-4
<b>5.3</b>	結果與討論 .....	5-6
<b>5.4</b>	結論 .....	5-12
	參考文獻 .....	5-21

## 中文摘要

本篇論文分為五部份，在第一章中，我們主要探討含 2 ~ 3 個 Xe 的鈍氣分子，分子通式為  $RXeZXeR$  和  $RXeZXeZXeR$  ( $R=H、F$ ) ( $Z=BN、CC$ )，共有 26 種組合。我們用 *ab initio* 理論以及 hybrid-DFT 理論搭配 aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 基底函數來預測這些分子結構及穩定性。計算結果顯示以上構型皆為直線形分子。以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算結果來看， $HXe-NB$  鍵比  $HXe-BN$  短 0.2 Å，在能量上  $Xe-N$  約比  $Xe-B$  穩定 30 kcal/mol。由氟原子取代氫原子， $Xe-B$ 、 $Xe-C$  與  $Xe-N$  鍵長明顯的縮短了 0.2 ~ 0.3 Å，在鍵能上  $Xe-NB$  和  $Xe-BN$  分別提高 20 和 40 kcal/mol。在含有三個 Xe 分子的組合會有對稱與非對稱鍵結，以及 CC 和 BN 共同包含於分子中，我們發現對稱分子與非對稱性分子在鍵長整體的差異並不大，在能量上最低線性分解(ex :  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$ ) 大約相差在 5~7 kcal/mol。

在第二章中，我們使用 hybrid-DFT 與 MP2 的理論計算方法，來計算含有  $Ng-O$  和  $Ng-N$  穩定之中性惰性氣體分子的可能性。目前含有  $Ng-O$  和  $Ng-N$  已經被實驗發現有  $HXeOH$ 、 $HXeNC$  與  $HXeNCO$ ，因此我們試著將氫原子由氟原子取代，同時也探討將與氧原子鍵結的氫原子替換成 Y 官能基並探討分子的鍵能 (rel.  $XNgOY \rightarrow X + Ng + OY$ ) 以及彎曲分解反應能量障礙 (rel.  $XNgOY \rightarrow Ng + XOY$ ) 的能量障礙。我們發現  $FKrNBH$  與  $FXeNBH$  為非常穩定之化學分子，很可能在適當的條件下在實驗上被觀察到。

在第三章中，我們計算三十一種  $XNgY$  類形鈍氣分子的穩定性與結構，以 CCSD(T) 理論方搭配基底 aug-cc-pVTZ 計算結果做為結構的標準依據，並以 CCSD(T)/CBS 單點能量計算結果做為鍵能的標準依據，藉此來測試 MP2 理論方法、3 種 pure DFT 和 10 種 hybrid DFT 密度泛函理論。在 hybrid DFT 方法中 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd)、B2GP-PLYP 搭配基底 aug-cc-pVTZ 與 6-311+G(2df,2pd) 以及 B3P86/6-311+G(2df,2pd) 預測結構是不錯的方法，結果分別為 0.008、0.009、0.009 與 0.011 Å。在分解能量結果是 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ、MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 與 B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ 的方法最佳，結果分別為 2.0、2.1 與 2.2 kcal/mol。

在第四章中，本研究主要測試 MP2 與 DFT 理論方法對鈍氣分子分解  $XNgY \rightarrow Ng + XY$  的反應能量障礙預測的準確度探討。測試結果顯示 pure DFT 誤差約 3~4 kcal/mol；hybrid DFT 與 MP2 的誤差大部分低於 3 kcal/mol。能量障礙預測結果最好的是 B2GP-PLYP 密度泛函搭配 6-311+G(2df,2pd)，誤差為 0.6 kcal/mol，而在 B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ、DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 與 MP2/6-311+G(2df,2pd) 都有不錯的表現，誤差分別為 0.8、0.7 與 1.0 kcal/mol。

在第五章中，我們利用 MP2 與 DFT 方法計算  $F^-NgNBF_2$  陰離子的結構、鍵能、S-T gap 值以及彎曲分解能量障礙。我們以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ 計算鍵能與反應能障。計算結果顯示當  $Ng = Ar、Kr、Xe$  時， $F^- + Ng + NBF_2$  結合能約分別為 30.1、48.0、72.7 kcal/mole，分解成  $Ng + F^-NBF_2$  反應能障約分別為 14.2、21.7、29.2

kcal/mole，這類型陰離子在各種分解路徑上都有足夠的反應能障維持分子的穩定，我們預測  $F^-NgNBF_2$  ( $Ng=Ar、Kr、Xe$ ) 陰離子在低溫下有可能穩定的存在。

## Abstract

This thesis consists of five chapters. In chapter one, we studied the stable noble gas molecules consisting of 2~3 xenon atoms. The general molecular formulas are  $RXeZXeR$  and  $RXeZXeZXeR$  ( $R=H, F$ ) ( $Z=BN, CC$ ). We have used high-level CCSD(T) and DFT methods with aug-cc-pVnZ (D,T) basis sets to calculate study the structures and stability of these considered molecules. The results showed that the  $HXe-NB$  bond distance is shorter than  $HXe-BN$  bond distance by 0.2 Å, and the dissociation energy of  $Xe-N$  is higher than  $Xe-B$  by 30 kcal/mol. When the terminal hydrogen atom is replaced by fluorine atom, the stability of the molecule increases.

In chapter two, we used MP2, CCSD(T), five hybrid DFT method with Polpe type basis sets 6-311+G(2df,2pd), Dunning type basis sets aug-cc-pVnZ ( $n=T, Q$ ) to predict the stability of neutral molecules containing  $Ng-O$  and  $Ng-N$  bonds. The accuracies of the various methods were based on the comparison to the relative energies calculated by CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MPWB95/6-311+G(2df,2pd) level. It is interesting to note that researchers have not yet found a stable molecule containing  $Ar-O$  or  $Ar-N$  bond. We can be found that  $FKrNBH$  and  $FXeNBH$  are stable in low temperature environment.

In chapter three, we have tested three pure DFT functionals, three pure DFT functionals, and ten hybrid DFT functionals, with a series of commonly used basis sets on the performance of predicting the bond energies and bond distances of 31 small neutral noble-gas molecules. For the bond energies, the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd), BMK/aug-cc-pVTZ and DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ methods stood out with mean unsigned errors of 2.0–2.3 kcal/mol per molecule. For the bond distances, the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd), B3P86/6-311+G(2df,2pd), and DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd) methods stood out with mean unsigned errors of 0.008–0.013 Å per bond .



In chapter four, we tested the same methods used in chapter three on performance of predicting the barrier heights of the two-body dissociation channel of the same 21 molecules in chapter three. The reference structures were obtained using the MP2/aug-cc-pVDZ theory and the reference energies were based on the calculation at the CCSD(T)/CBS level. For the barrier heights, the MP2/6-311+G(2df,2pd), BMK/aug-cc-pVTZ, DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ and B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ methods stood out with mean unsigned errors of 1.0–1.4 kcal/mol per molecule.

In chapter five, we used high-level *ab initio* and hybrid DFT calculation to study the structures and stabilities of the  $F^-NgNBF_2$  anion. At the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level, the bond energies of  $F^-NgNBF_2$  ( $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) relative to  $F^- + Ng + NBF_2$  were found to be 30.1, 48.0, 72.7 kcal/mol and the bending barriers were found to be 14.2, 21.7, 29.2 kcal/mol, respectively. The calculated results suggested that, in suitable environments, the  $F^-NgNBF_2$  ( $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) anions may be experimentally detectable.

# 第一章 Theoretical Prediction of Stable Molecules with Multiple Xenon Atoms

## 摘要:

我們主要探討含 2~3 個 Xe 的鈍氣分子，分子通式為  $RXeZXeR$  和  $RXeZXeZXeR$  ( $R=H、F$ ) ( $Z=BN、CC$ )，共有 26 種組合。我們用 *ab initio* 理論以及 hybrid-DFT 理論搭配 aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 基底函數來預測這些分子結構及穩定性。計算結果顯示以上構型皆為直線形分子。以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算結果來看， $HXe-NB$  鍵比  $HXe-BN$  短 0.2 Å，在能量上 Xe-N 約比 Xe-B 穩定 30 kcal/mol。由氟原子取代氫原子，Xe-B、Xe-C 與 Xe-N 鍵長明顯的縮短了 0.2 ~ 0.3 Å，在鍵能上 Xe-NB 和 Xe-BN 分別提高 20 和 40 kcal/mol。在含有三個 Xe 分子的組合會有對稱與非對稱鍵結，以及 CC 和 BN 共同包含於分子中，我們發現對稱分子與非對稱性分子在鍵長整體的差異並不大，在能量上最低線性分解(ex :  $XNgY \rightarrow X+Ng+Y$ ) 大約相差在 5~7 kcal/mol。

## 1.1 前言

在 1890 年代，William Ramsay<sup>1</sup> 等人發現了鈍氣元素的存在，此時才確認週期表除了七族原子外，還另有一族鈍氣原子，使得當時僅有七族的週期表趨於完整。和其它原子相比，鈍氣原子具有低活性、低反應性等特殊的性質。當時，鈍氣原子被認為十分穩定，因其具有特殊的電子結構，除了氦 (Helium) 原子最外層軌域具有 2 個電子外，其餘的氖(Neon)、氬(Argon)、氙(Krypton)、及氡(Xenon) 原子最外層軌域都有八個電子，在化合物中，非鈍氣組態之原子，會以失去、獲得或共用電子的方法達到相鄰鈍氣之電子組態而形成穩定狀態，稱為八隅體規則(Octet rule)，此規則對於化學的發展有舉足輕重的影響。Pauling 在 1933 年從理論上預測了 Xe 和 Kr 化合物的存在<sup>2</sup>，但直到 1962 年，Barlett 等人才製備出第一個含有鈍氣的化合物  $\text{XePtF}_6$ <sup>3</sup>，此化合物為黃色晶體。自此之後，也相繼有其它含有鈍氣原子的化合物被合成出來。在往後的實驗裡， $\text{KrF}_2$  也被證實能夠穩定存在<sup>4</sup>。在近十年中，許多含鈍氣原子的新化合物在 noble-gas matrix 下被鑑定出來<sup>5-7</sup>，其中大部分是  $\text{HNgY}$  這類型鈍氣化合物，Ng 為鈍氣原子，Y 則是帶陰電性的原子或基團。第一個含有 Ar 中性分子  $\text{HArF}$  在 2000 年被 Räsänen 等人發現<sup>8</sup>， $\text{HKrF}$  也在 2002 年被同一研究團隊鑑定出來<sup>9</sup>。同年，Gerber 研究團隊使用量子化學

計算預測幾種含有 Xe 的「有機」鈰氣化合物<sup>10</sup>，其中 HXeCCH 及 HXeCCXeH 於 2003 年被 Räsänen 研究團隊所發現<sup>11</sup>。Gerber 等人於 2005 年以 B3LYP 理論方法預測含多個 Xe 分子 HXe(CCXe)<sub>n</sub>H (n = 1 ~ 3) 的穩定性<sup>12</sup>，隔年以 MP2 理論方法再次預測新型鈰氣分子 HNgC<sub>n</sub>H (n = 4, 6; Ng = Ar、Kr) 之穩定性<sup>13</sup>，發現此化合物可能可以穩定存在 noble-gas matrix 環境下，但關於 Ar-C 鍵的化合物之穩定性，在 2006 年 Räsänen 研究團隊使用高階理論 CCSD(T) 探討 Ar-C 化合物穩定性，發現 MP2 理論會高估線性解離能量<sup>14</sup>，2007 年本實驗室也對這類型分子做穩定性探討，更加確認 HArC<sub>4</sub>H 分子是不穩定的<sup>15</sup>。另外與 CC 等電子數的 BN 鍵結形成穩定的鈰氣分子 HXeBNH 與 HXeNBH 已經由理論計算被預測出來<sup>16</sup>。

然而，至目前為止，含二個以上惰性原子之分子的研究還算有限。因此，我們想了解是否還有其它類型含多個惰性氣體分子有可能穩定存在低溫下。在本章中，我們以 MP2 理論以及 Hybrid-DFT 理論方法計算含二個至三個的鈰氣分子 RXeZXeR 和 RXeZXeZXeR (R = H、F; Z= BN、CC) 的結構、分解能量，並藉此估計哪種鍵結方式利於形成多個 Xe 之鈰氣化合物。

## 1.2 計算方法

我們使用全初始法(*ab initio* method)中的 MP2<sup>17</sup> 及 CCSD(T)<sup>18</sup> 理論方法加上 hybrid DFT 方法中的 B3LYP<sup>19</sup>、MPW1PW91<sup>20,21</sup>、B98<sup>22</sup>、B3P86<sup>23</sup> 配合 Dunning's correlation consistent basis sets (aug-cc-pVnZ, 縮寫成 apnz,  $n=D,T$ )<sup>24</sup>, 計算 RXeZXeR 和 RXeZXeZXeR (R = H、F, Z= BN、CC) 的結構與能量。本研究大部份的鈍氣化合物沒有熱力學的實驗數據, 在能量的部分我用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法做更精確的計算, 但是由於本研究中許多分子系統以目前的電腦資源還無法作 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 結構最佳化的計算, 因此根據我們實驗室以前的經驗, 選用 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 的結構作 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點能量計算結果來做為本研究中的標準值。另外 Xe 的部份, 由於 aug-cc-pVnZ 系列的基底函數不支援 Xe 原子, 因此含 Xe 的鈍氣分子計算我們選擇用 aug-cc-pVnZ-PP ( $n=D,T$ )<sup>25</sup>。使用的計算軟體為 Gaussian 03<sup>26</sup>、Gaussian 09<sup>27</sup> 程式。

Table 1-1 : RXeZXeZXeR (R=H、F Z=CC、BN) 之異構化能量 (kcal/mol) , 藍色字體為本章選來探討的鈍氣分子

	MPW1PW91/apdz	B3LYP/apdz	MP2/apdz	MP2/aptz//MPW1PW91/apdz
		Rel. <b>HXeBNXeBNXeH</b>		
HXeBNXeNBXeH	17.8	17.5	22.5	20.1
<b>HXeNBXeBNXeH</b>	3.1	3	2.4	2.6
		Rel. <b>FXeBNXeBNXeH</b>		
FXeBNXeNBXeH	23.2	23	29.5	26.4
FXeNBXeNBXeH	33.9	33.5	40.7	37.9
FXeNBXeBNXeH	30.2	29.5	36.1	34.2
		Rel. <b>FXeBNXeNBXeF</b>		
<b>FXeBNXeBNXeF</b>	5.2	4.8	4.6	5.5
FXeNBXeBNXeF	30.3	29	34	33.7
		Rel. <b>HXeCCXeBNXeH</b>		
HXeCCXeNBXeH	8.4	8.4	10.6	9.4
		Rel. <b>FXeBNXeCCXeH</b>		
<b>FXeCCXeBNXeH</b>	2.1	-1.4	2.3	3
FXeCCXeNBXeH	17.9	17.8	20.9	19.8
FXeNBXeCCXeH	20.3	19.8	22.9	22.3
		Rel. <b>FXeCCXeNBXeF</b>		
FXeCCXeBNXeF	13.6	12.9	15.9	15.7

### 1.3 結果與討論

在 Figure 1-1 和 Figure 1-2 分別為 HXeBNH 和 HXeCCH 系列鈍氣分子的示意圖，各種理論計算的結果結構皆為直線形。Table 1-2 ~ Table 1-5 分別是 HXeZH (Z = BN、CC) 系統鈍氣分子在不同理論下所得之結構整理。由於含有三個 Xe 分子以目前的電腦資源無法使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 去做結構最佳化，根據我們實驗室的以往經驗，MPW1PW91 搭配 aug-cc-pVDZ 在結構上的計算結果表現不錯。因此在本章所有的鈍氣結構探討部份，我們皆用 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 的結構作為參考依據。從 Figure 1-1 HXeBNXeH 與 H(XeBN)<sub>2</sub>XeH 的分子中 HXe-BN 鍵分別較 HXeBNH 縮短 0.029 與 0.026 Å。在分子中間 Xe-B 則不同，我們發現 H(XeBN)<sub>2</sub>XeH 中間的 BNXe-BN 鍵長為 2.192 Å，比外圍的 HXe-BN 鍵長縮短 0.24 Å；比較 HXeNBXeBNXeH 的 NBXe-BN 鍵長縮短 0.25 Å，由含有三個鈍氣分子的 Xe-B 鍵長觀點可以推測鍵能大小依序為 BNXe-BN > HXe-BN > NBXe-BN。在 HXeNBH 與 H(XeBN)<sub>2</sub>XeH 分子的 HXe-NB 鍵長與 HXeNBH 分別拉長 0.002 與 0.059 Å；在分子中間 Xe-N 則不同，我們發現 H(XeBN)<sub>2</sub>XeH 中間的 BN-XeBN 鍵長為 2.345 Å，比外圍的 HXe-NB 鍵拉長 0.04 Å，由鍵長變化趨勢，我們可以推測 HXe-NB

的鍵能比 BN–XeBN 的鍵能強。HXeNBXeBNXeH 相較於 H(XeBN)<sub>2</sub>XeH 分子的 HXe–NB 鍵長，我們發現縮短 0.06 Å，比較兩者氮原子的電荷，相差 0.07 e 左右，我們推測可能是分子鍵結方式不同導致 HXe–NB 鍵長縮短。看到 Xe–C 結構的部份，我們發現 HXeCCXeH 和 H(XeCC)<sub>2</sub>XeH 分子的 HXe–CC 鍵長較 HXeCCH 鍵分別縮短 0.017 與 0.004 Å。在 H(XeCC)<sub>2</sub>XeH 分子中央的 CCXe–CC 鍵長比外圍的 HXe–CC 鍵縮短 0.058 Å，由鍵長的觀點可以推測 CCXe–CC 鍵能比 HXe–CC 鍵能還要強。在 CC 和 BN 共同存在的分子 HXeCCXeBNXeH，我們發現鍵長與只含 CC 與 BN 的分子鍵長比較，我們觀察到 CC–Xe–BN 的鍵長皆拉長 0.1 Å，由鍵長推測混合 CC 與 BN 鍵結可能對分子穩定性影響不大。

接下來我們將分子中的其中一個氫原子由氟原子的結果。從 Figure 1-3 我們可以得知 FXe–BN 的鍵長隨著鈍氣數目的增加，我們發現鍵長變化差異小範圍約 2.165 Å 左右，在含三個 Xe 的 FXeBNXeBNXeH 分子內 NXe–BN 的鍵長約 2.169 Å，由鍵長的觀點可以看出 FXe–BN 鍵的鍵能比 NXe–BN 鍵能略強一些。FXe–NB 的鍵長約 2.047 Å，相同為 Xe–N 鍵的 BN–XeH 與 BN–XeBN 鍵長分別約為 2.303 Å 與 2.366 Å 相較短了 0.3 Å 左右，我們可以推測鍵能大小依序為 FXe–NB > HXe–NB >



NBXe-NB。接著將 BN 官能基轉變為同電子的 CC 來探討 Xe-C 的變化，由 Figure 1-4 可以發現 FXe-CC 的鍵長約為 2.090 Å 左右，與 HXe-C 短了 0.3 Å，因為單邊的氫原子由氟原子取代，使整個分子失去對稱性，所以含三個 Xe 分子中間的 CC-Xe-CC 鍵長也有所不同，分別為 2.297 和 2.161 Å。接著我們也比較 CC 和 BN 混合對分子鍵長的影響，Figure 1-5 可以發現 FXe-BN、FXe-CC、HXe-CC 以及 HXe-NB 變化不大，主要是分子內的 CC-Xe-BN 和 BN-Xe-CC 的鍵結，我們可以觀察到 CC-Xe-BN 的鍵長比單純只有 CC 和 BN 鍵結的鍵長變長 0.1~0.2 Å，在 BN-Xe-CC 的鍵長卻縮短 0.05~0.1 Å 左右，由鍵長的觀點 BN-Xe-CC 的鍵結方式可能較 CC-Xe-BN 的方式還要穩定。

接著我們將鈍氣分子中的氫原子皆由氟原子取代來，並探討分子結構的變化。在 Figure 1-6 ~1-7 在含一個 Xe 的分子，發現 FXe-BN、FXe-NB、FXe-CC 的鍵長分別為 2.169、2.045 與 2.099 Å，隨著鈍氣數目增加，其鈍氣的鍵長改變也只有 ~0.01 Å。接著看到 Xe-N 鍵的變化，在分子中的 NBXe-NB、BNXe-NB 與 CCXe-NB 的鍵長分別為 2.297、2.104 與 2.175 Å，由鍵長的觀點 Xe-N 鍵能大小依序為 BNXe-NB > CCXe-NB > NBXe-NB。

綜合以上鈍氣分子的鍵長探討，當我們將氟原子取代氫原子，我

們可以觀察到 Xe-B、Xe-N 和 Xe-C 有縮短 0.2~0.3 Å，由 Figure 1-1 至 Figure 1-7 發現到氙氣分子鍵長的變化，我們發現分子中央的 Xe-N 鍵最佳的組合為 BNXe-NB，Xe-C 為 CCXe-NB，而 Xe-B 為 BNXe-BN。

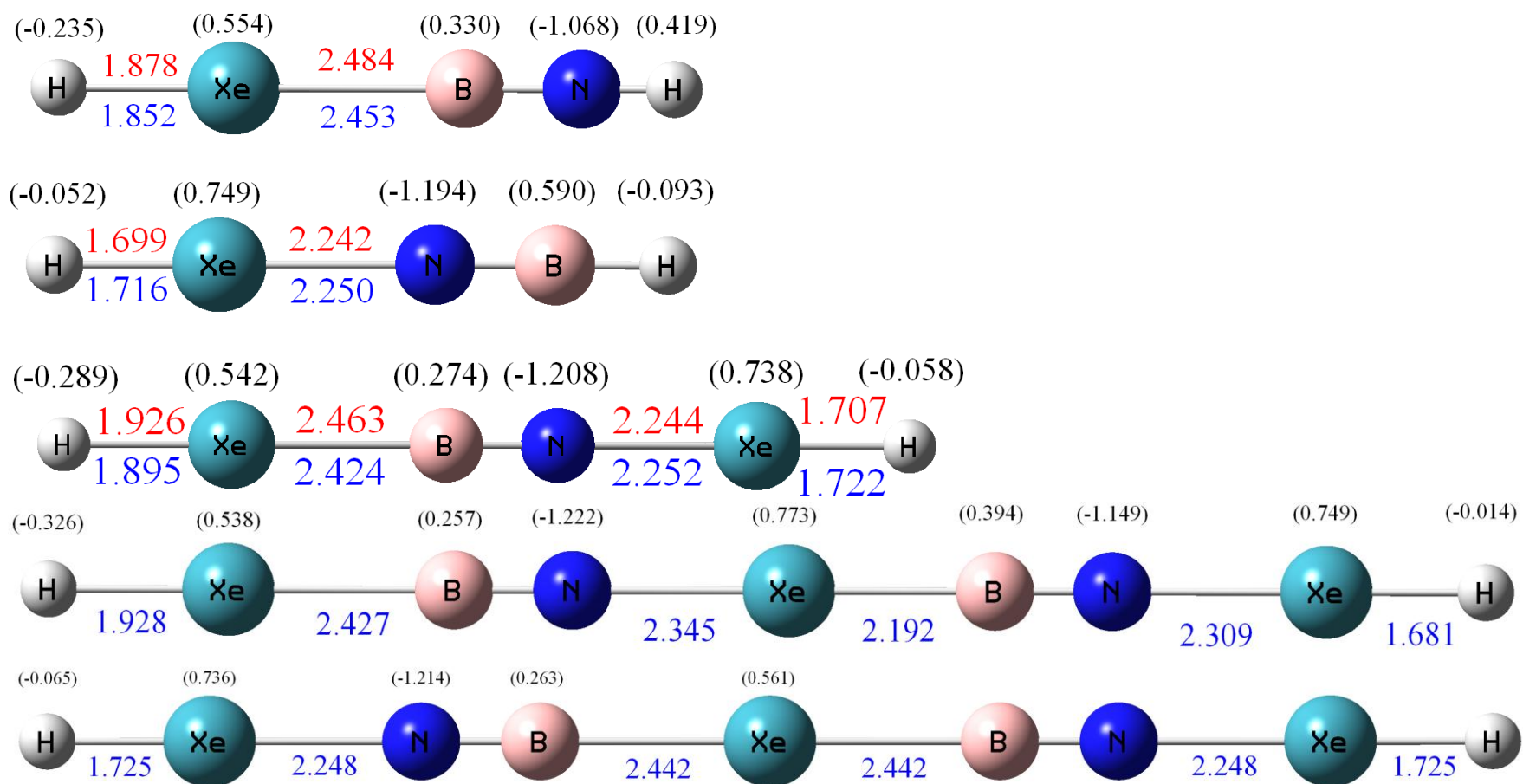


Figure 1-1. : HXeBNH、HXeNBH、HXeBNXeH、HXeBNXeBNXeH、HXeNBXeBNXeH 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果 (鍵長單位：Å，原子電荷單位: e)

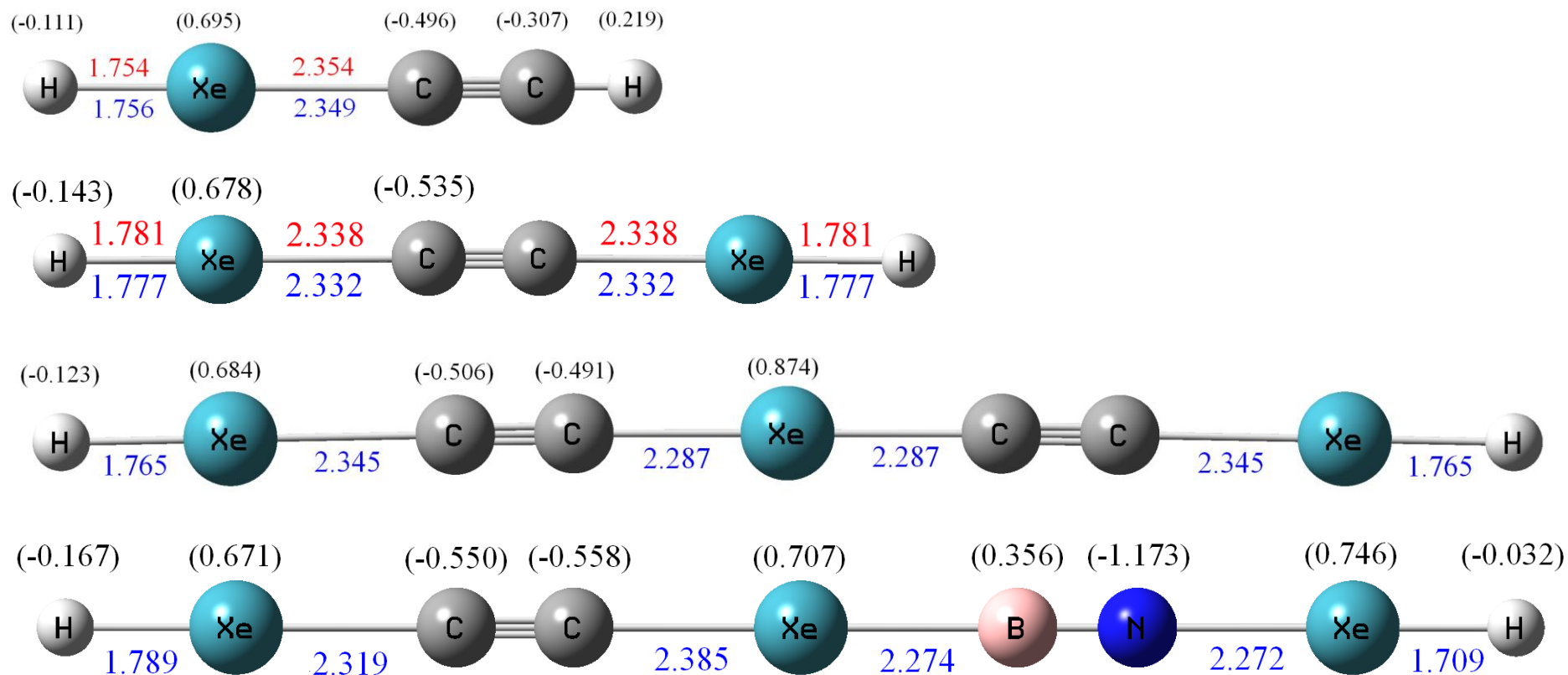


Figure 1-2.: HXeCCH、HXeCCXeH、HXeCCXeCCXeH、HXeCCXeBNXeH 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果 (鍵長單位: Å, 原子電荷單位: e)

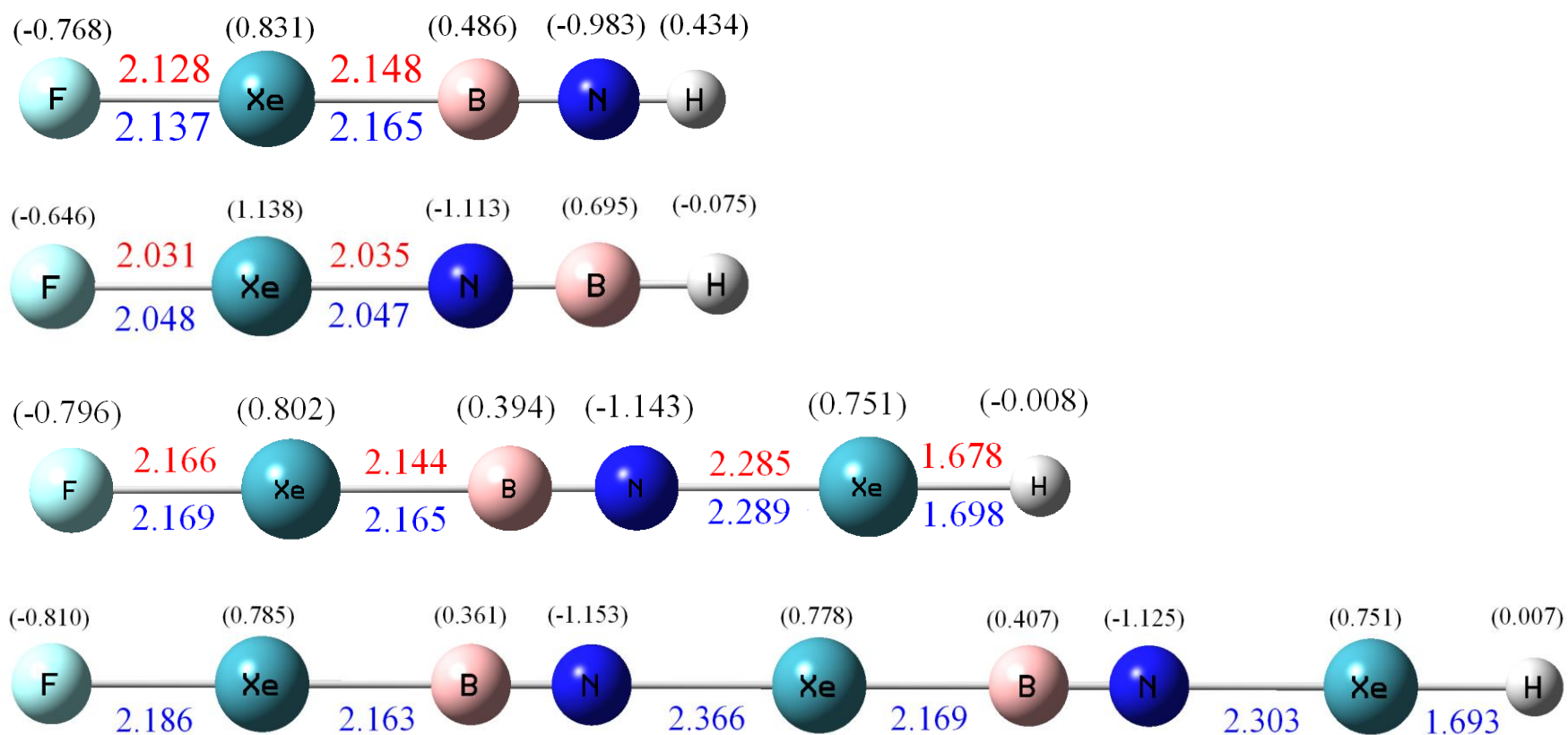


Figure 1-3. : FXeBNH、FXeBNXeH、FXeBNXeBNXeH 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得的最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果(鍵長單位：Å，原子電荷單位: e)

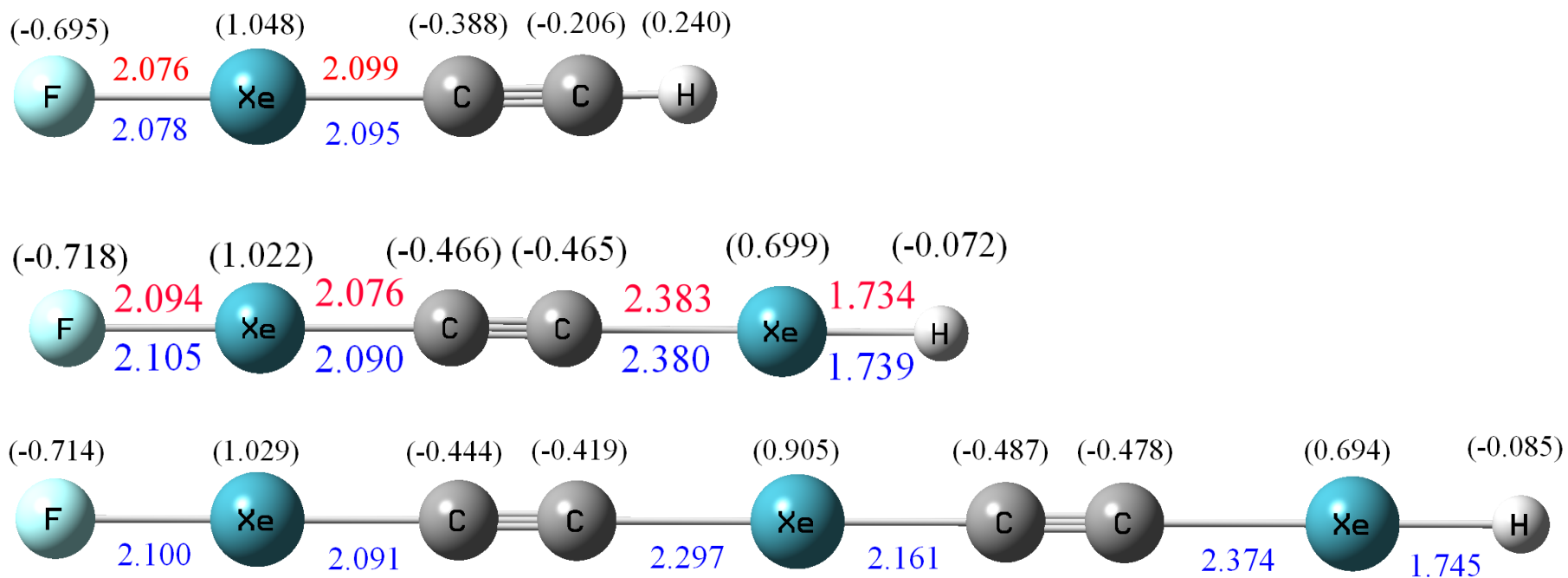


Figure 1-4.: FXeCCH、FXeCCXeH、FXeCCXeCCXeH 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得的最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果（鍵長單位：Å，原子電荷單位：e）

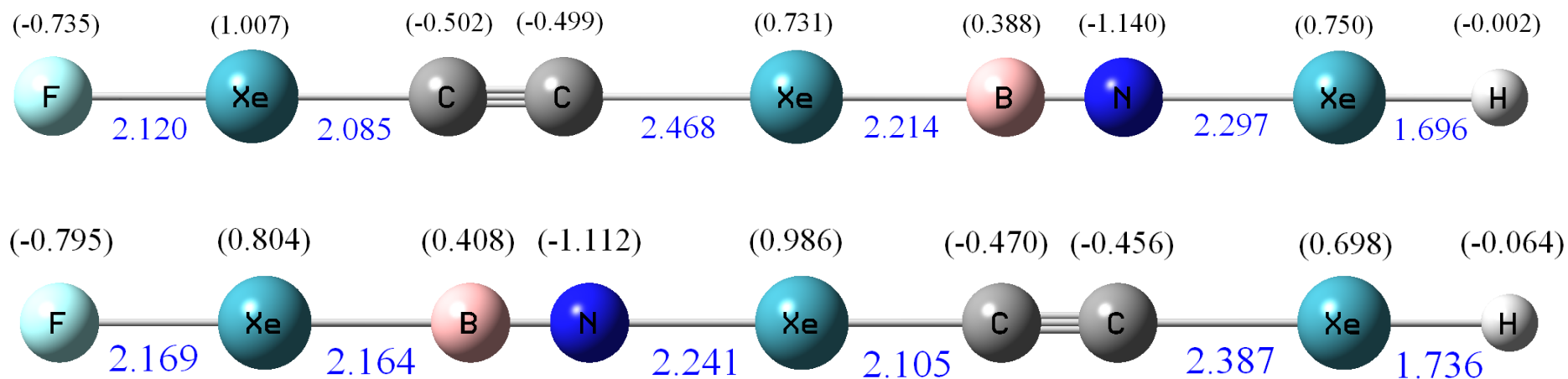


Figure 1-5. : FXeBNXeCCH、FXeCCXeBNXeH 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得的最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果 (鍵長單位: Å, 原子電荷單位: e)

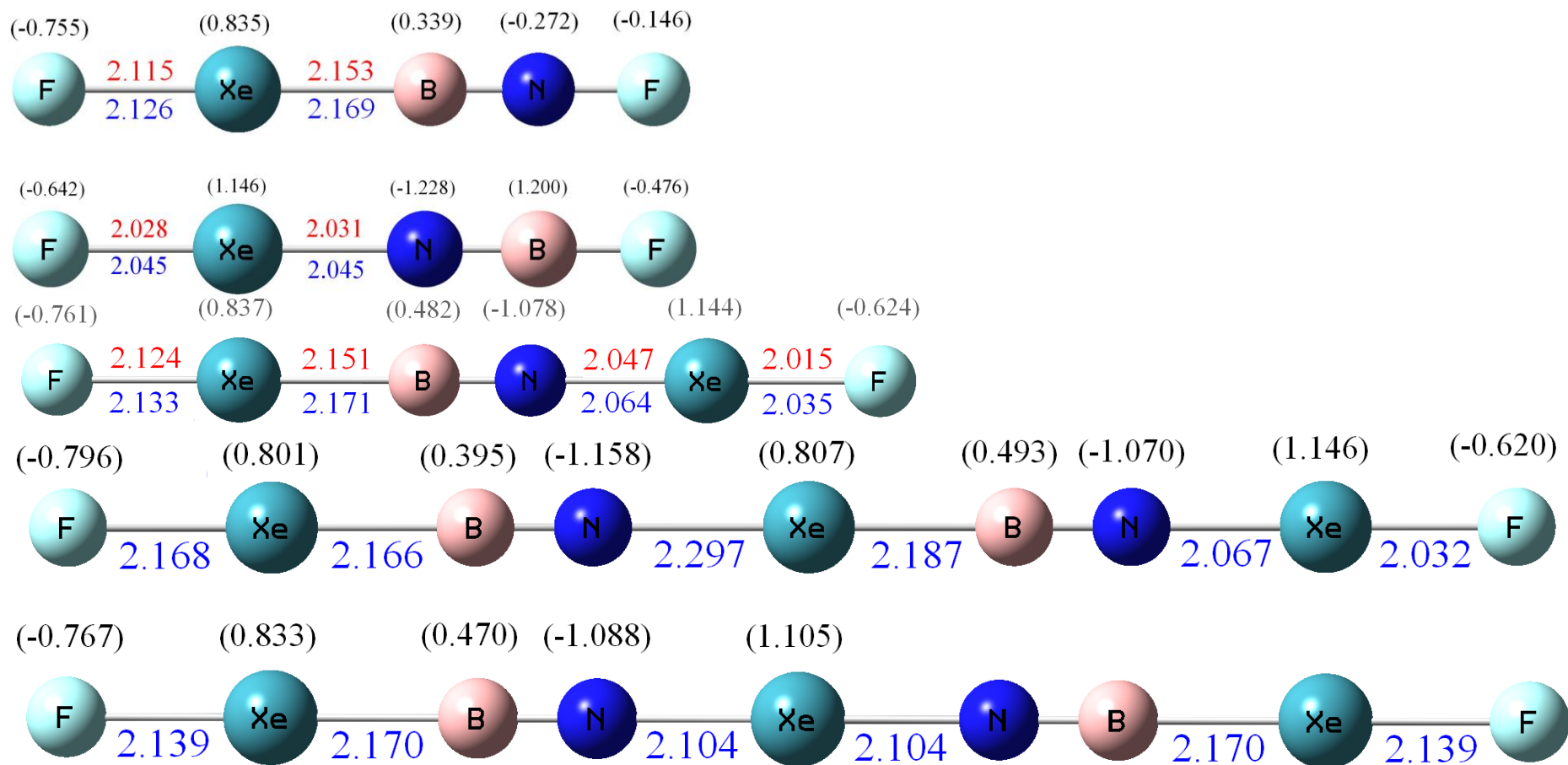


Figure 1-6. : FXeBNF、FXeBNXeF、FXeBNXeBNXeF、FXeBNXeNBXeF 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得的最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果(鍵長單位：Å，原子電荷單位:e)



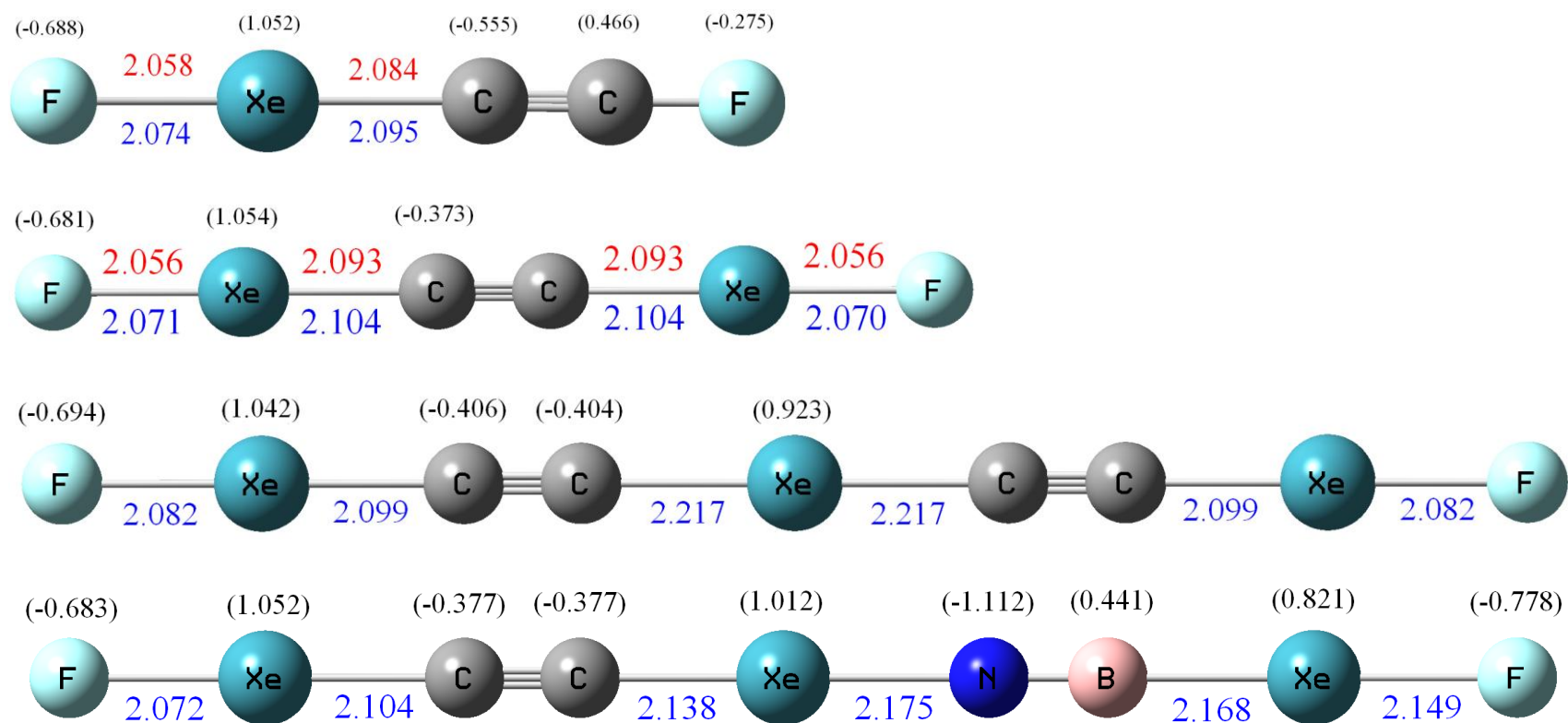


Figure 1-7.: FXeCCF、FXeCCXeF、FXeCCXeCCXeF、FXeCCXeNBXeF 分子以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 理論方法獲得的最佳結構，紅色字體為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算的結果，括號中為 NBO 方法計算之原子電荷分布結果 (鍵長單位：Å，原子電荷單位: e)

含有三個 Xe 的分子共有 12 種，Table 1-1 分別比較它們之間的異構化能量，並選出較穩定的鈍氣分子來探討其結構與穩定性，我們主要針對鈍氣分子的分解路徑(a)  $XNgY \rightarrow X+Ng+Y$  與分解路徑(b)  $XNgY \rightarrow Ng+XY$  反應能障來探討分子穩定性。Table 1-14 是含一至二個 Xe 分子反應能障，由於在計算含三個 Xe 分子過於龐大，以我們目前的電腦資源還無法正確的計算路徑(b)反應能障礙，故我們只探討線性分解的能量。線性解離的相對能量與反應能量障礙我們以 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 最佳化的結果做 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 的單點結果為依據，同時也比較 CCSD(T) 理論方法搭配 aug-cc-pVTZ 來對應 CCSD(T)/aptz// MPW1PW91/apdz 計算獲得的相對能量。

在 Table 1-15~1-18 是含 BN、CC 和 H 所組成的 Xe 分子穩定性探討。HXeBNH、HXeNBH 與 HXeCCH 的路徑(a)反應能量分別為 11.0、33.2 與 32.9 kcal/mol，HXeCCH 已經在實驗上被發現了，比較其能量 HXeNBH 在實驗上也有可能被發現，但是 HXeBNH 的結合能較低，可能在實驗上被發現機會不大；另外在路徑(b)反應能量障礙分別為 61.3、42.8 與 46.2 kcal/mol，根據我們實驗室在 2007 年發表的文獻應該可以阻止分子經由路徑(b)來分解<sup>29</sup>。在含兩個 Xe 的分子穩定性比較上，HXeBNXeH 與

HXeCCXeH 路徑(a)反應能量分別為 9.6 和 26.1 kcal/mol，在實驗上已經發現 HXeCCXeH 分子的存在，比較其 HKrCCH (11.7 kcal/mol)<sup>30</sup>，HXeBNXeH 在實驗上或許可能被發現；路徑(b)反應能障分別為 42.3 與 48.6 kcal/mol，兩者的反應能障可以阻止分子經由路徑(b)來分解。接著我們增加一組 Xe 和官能基 Z (Z=BN 或 CC) 來觀察分子穩定性的變化，由結果看到 HXeBNXeBNXeH、HXeNBXeBNXeH 與 HXeCCXeCCXeH 路徑(a)反應能量分別為 9.0、14.1 與 41.5 kcal/mol，與已經在實驗中觀察到的 HKrCCH 相比，HXeCCXeCCXeH 與 HXeNBXeBNXeH 我們推測可以在實驗上被發現；而 HXeBNXeBNXeH 穩定性較 HKrCCH 低，故要由實驗上被發現可能性較低。然後我們將 HXeBNXeBNXeH 的一組 BN 官能基置換成 CC 為 HXeNBXeCCH 並與純 CC 和 BN 分子比較穩定性。由 Table 1-18 我們可以發現 CC 與 BN 相互混合鍵結較純 CC 的分子穩定性差了 20 kcal/mol 左右；但相對於純 BN 鍵結的分子穩定，約穩定 5~10 kcal/mol 左右。因此在兩邊皆為氫原子的鈍氣分子，我們發現純 CC 官能基鍵結的分子穩定要 BN 較好，而在 BN 和 CC 官能機相互鍵結，穩定性並沒有提高。

在 Table 1-19~1-23 是含 BN、CC、H 與 F 所組成的 Xe 分

子穩定性探討。繼續前面分子探討，我們將分子的其中一個氫原子置換成氟原子，並探討其穩定性的變化，反應能量我們以 MPW1PW91/apdz 最佳化的結果做 CCSD(T)/aptz 的單點能量計算結果為依據。FXeBNH、FXeNBH 與 FXeCCH 的路徑(a)反應能量分別為 57.1、57.1 與 65.9 kcal/mol，相較已在實驗上被觀察到的 FKrCCH (32.7 kcal/mol)<sup>31</sup>，FXeBNH、FXeNBH 與 FXeCCH 皆有可能在實驗上被觀察到；而在路徑(b)分解的反應能量障礙部份分別為 32.4、60.5 與 49.5 kcal/mol，與 FKrCCH 路徑(b)反應能量(42.9 kcal/mol)相較下，我發現除了 FXeBNH 以外，其他兩者的路徑(b)反應能量皆高於約 7 kcal/mol 以上，而 FXeBNH 的能障高雖然低於 FKrCCH 的能障 ~10 kcal/mol，但根據我們實驗室以往的研究應該可以阻止分子經由路徑(b)來分解。接著我們增加一個 Xe 原子到分子中，並比較它們的能量變化，FXeBNXeH 和 FXeCCXeH 在 CCSD(T)/aptz 的路徑(a)分解能量分別為 40.5 與 39.7 kcal/mol，在路徑(b)分解的反應能量障礙部份分別為 26.7 與 40.3 kcal/mol，在反應能量障礙皆可阻止往路徑(b)分解。在這裡我們發現與含一個 Xe 分子比較發現穩定性下降約 20 kcal/mol 左右，原因主要是路徑(a)最低反應能量是在氫原子鍵結鈍氣做分解的反應(ex:FXeZXeH → FXeZ + Xe +

H), 相對的如果在氟原子鍵結鉈氣做分解反應能量  
(ex:  $\text{FXeZXeH} \rightarrow \text{F} + \text{Xe} + \text{ZXeH}$ , Z=BN 和 CC) 分別是 60.6 與  
63.2 kcal/mol, 相較於含一個 Xe 的分子, 結合能沒有太大的差  
異。由 Table 1-21 的  $\text{FXeCCXeH}$  分解成  $\text{FXeCC} + \text{Xe} + \text{H}$ , 我  
們發現在 CCSD(T)/aptz 與 CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz 的  
能量約有 10 kcal/mol 的差異, 原因我們發現 MPW1PW91/apdz  
最佳化  $\text{FXeCC}$  官能基結構呈一線性, CCSD(T)/aptz 最佳化  
 $\text{FXeCC}$  發現有兩種構形分別為線性結構和彎曲結構, 在能量的比  
較發現彎曲結構比線性結構穩定。所以使用  
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz 探討鉈氣分子反應能量時, 分解  
途徑含有  $\text{FXeCC}$  官能基都約有高估 10 kcal/mol 左右, 因此在  
比較路徑(a)反應能量時, 而無法用 CCSD(T)/aptz 最佳化且分子  
中含有  $\text{FXeCC}$  的官能基, 我們採用 B3P86/aptz 作為結果的依  
據。接著將鉈氣數目增加至三個 Xe 於分子中,  $\text{FXeBNXeBNXeH}$   
和  $\text{FXeCCXeCCXeH}$  路徑(a)分解的反應能量分別為 43.0 與  
34.9 kcal/mol, 我們發現  $\text{FXeBNXeBNXeH}$  相較於  $\text{FXeBNXeH}$   
最低路徑(a)分解能量高了 3 kcal/mol; 相對的  $\text{FXeCCXeCCXeH}$   
相較於  $\text{FXeCCXeH}$  分解能量下降約 5 kcal/mol。然後我們將  
 $\text{FXeBNXeBNXeH}$  的一組 BN 官能基置換成 CC 分別有

$\text{FXeCCXeBNXeH}$  和  $\text{FXeBNXeCCXeH}$ ，它們同為異構化合物，由 Table 1-23 路徑 (a) 的反應能量分別為 40.9 和 36.0 kcal/mol，但是我們發現將 CC 和 BN 鍵結在同一個分子中，穩定性卻沒比  $\text{FXeBNXeBNXeH}$  分子穩定，我們推測在  $\text{F(XeBN)}_n\text{H}$  比較容易形成含多個鈍氣的分子。

Table 1-24~1-26 是含 BN、CC 和 F 所組成的 Xe 分子穩定性探討。 $\text{FXeBNF}$ 、 $\text{FXeNBF}$  與  $\text{FXeCCF}$  的路徑(a)反應能量分別在為 56.2、51.8 與 65.8 kcal/mol；而在路徑(b)分解的反應能量障礙部份分別為 34.2、55.5 與 50.9 kcal/mol，由這裡可了解在官能基末端的氫原子做變化對整體分子的結合能與反應能障不會造成很大的改變。接著再鍵結一個 Xe 原子於分子內，分別為  $\text{FXeBNXeF}$  與  $\text{FXeCCXeF}$ ，它們的路徑 (a) 反應能量在 CCSD(T)/aptz 為 59.2 和 69.3 kcal/mol；在路徑(b)反應能障  $\text{FXeBNXeF}$  與  $\text{FXeCCXeF}$  分別為 32.4 與 50.2 kcal/mol，增加一個 Xe 原子到分子中，雖然能量障礙下降但與  $\text{FXeY}$  (Y=BNF、CCF) 變化約 5 kcal/mol 左右，在路徑(b)反應能障在低溫下應該可以阻止分子分解。最後將含兩個 Xe 分子增加一個 Xe 於分子中。 $\text{FXeBNXeBNXeF}$ 、 $\text{FXeBNXeNBXeF}$  與  $\text{FXeCCXeCCXeF}$  路徑(a)反應能量在 B3P86/aug-cc-pVTZ 結果

分別為 40.1、45.9 與 53.7 kcal/mol。相較於含 1~2 個 Xe 分子的反應能量，穩定性約下降 20 kcal/mol 左右。之後將 BN 官能基與 CC 官能基鍵結於分子中，分子為 FXeBNXeCCXeF，路徑 (a) 反應能量在 B3P86/aptz 為 51.6 kcal/mol，但是與 FXeCCXeCCXeF 比較，我們觀察到路徑(a)分解能量並沒有提高。

綜合以上 Table 1-15 至 Table 1-27 我們可以發現在含三個 Xe 分子，在分子式為 HXeZXeZXeH 時，HXeCCXeCCXeH 是最穩定的；分子式為 FXeZXeZXeH 時，以 FXeBNXeBNXeH 為最穩定；最後在 FXeZXeZXeF 時，以 FXeCCXeCCXeH 為穩定性最佳。由三個 Xe 的分子我們發現 CC 官能基與 BN 官能基混合鍵結，並沒獲得較穩定的結果。在含兩個鈍氣分子與含三個鈍氣的分子穩定性，我們發現 HXeZXeH 與 H(XeZ)<sub>n</sub>XeH 的構型中以 CC 最為穩定，在路徑(a)分解路徑提升 ~10 kcal/mol；在 FXeZXeH 與 F(XeZ)<sub>n</sub>XeH 的構型中，在 CC 與 BN 的穩定性皆提高 ~3 kcal/mol；但在 FXeZXeF 與 F(XeZ)<sub>n</sub>XeF 的構型中，我們發現 CC 與 BN 的穩定性皆下降 ~15 kcal/mol，因為在 FXeZXeF 的分解方式是 FXeZ +Xe +F，而 F(XeZ)<sub>n</sub>XeF 為 FXeZ +Xe +ZXeF，故導致分解能量降低。另外由氟原子取代氫原子時，Xe 分子之穩定性都有大幅提升；在反應能量障礙的部份，

在 HXeNBH 和 HXeCCH 的氫原子由氟原子取代為 FXeNBH 與 FXeCCH 時，由 Table 1-14 我們觀察到能量障礙都有提高的趨勢；但是在 HXeBNH 的氫原子由氟原子取代為 FXeBNH 分子時，能量障礙卻降低 30 kcal/mol 左右，我們推測可能氟原子對硼原子的鍵能遠大於氫原子對硼原子的鍵能，所導致能障降低。



## 1.4 結論

由 Table 1-14~Table 1-26 為 Xe 的反應能量障礙與線性分解反應能量，我們計算的 Xe 分子幾乎都可能在實驗上被發現，含兩個鈍氣的分子幾乎可以在實驗上被觀察到，在含三個鈍氣的分子除了  $\text{H}(\text{XeBN})_2\text{XeH}$ ，其餘  $\text{H}(\text{XeCC})_2\text{XeH}$ 、 $\text{F}(\text{XeBN})_2\text{XeH}$ 、 $\text{F}(\text{XeCC})_2\text{XeH}$ 、 $\text{F}(\text{XeBN})_2\text{XeF}$  與  $\text{F}(\text{XeCC})_2\text{XeF}$  皆可能由實驗上被發現。從探討鍵長的結果，我們發現在分子中央的 Xe-B、Xe-N 和 Xe-C 要鍵結成較短的鍵長搭配方式分別為 BNXe-BN、BNXe-NB 與 BNXe-CC。由線性分解能量探討，我們發現  $\text{F}(\text{XeBN})_n\text{XeH}$ 、 $\text{F}(\text{XeBN})_n\text{XeF}$  與  $\text{F}(\text{XeCC})_n\text{XeF}$  這幾類的分子構型皆有可能形成含多個鈍氣分子，在這之中以  $\text{F}(\text{XeCC})_n\text{XeF}$  最為穩定，其次為  $\text{F}(\text{XeBN})_n\text{Xe}(\text{NBXe})_n\text{F}$ 。而我們探討在含三個 Xe 分子中，我們將 CC 官能基與 BN 官能基鍵結於分子中，雖然  $\text{FXeCCXeNBXeF}$  分子所形成的結構為最短的，但結果發現對分子的穩定性沒有太大的幫助。

在近期本實驗室發現另一新型的鈍氣分子，其分子式為  $\text{HXeO}_3\text{CCXeO}_3\text{H}$ ，相較於  $\text{HXeCCXeH}$  的路徑(a)分解能量，我們發現在 B3LYP/apdz 的結果下  $\text{HXeO}_3\text{CCXeO}_3\text{H}$  的分解能量高於  $\text{HXeCCXeH}$  約 10 kcal/mol，在將來的研究我們也可以將氟原

子取代氫原子，並探討分解能量來了解分子的穩定性，故我們推測此分子類型可能可以形鈍氣的聚合物之一。

Table 1-2. HXeBNH 和 HXeNBH 在不同理論下所得之結構  
(單位 : Å)

HXeBNH	H-Xe	Xe-B	HXeNBH	H-Xe	Xe-N
CCSD(T)/aptz	1.878	2.484	CCSD(T)/aptz	1.699	2.242
MP2/apdz	1.855	2.460	MP2/apdz	1.699	2.270
MP2/aptz	1.838	2.438	MP2/aptz	1.685	2.236
MPW1PW91/apdz	1.852	2.453	MPW1PW91/apdz	1.716	2.250
MPW1PW91/aptz	1.846	2.447	MPW1PW91/aptz	1.712	2.232
B3LYP/apdz	1.873	2.484	B3LYP/apdz	1.728	2.276
B3LYP/aptz	1.866	2.476	B3LYP/aptz	1.722	2.261
B98/apdz	1.862	2.473	B98/apdz	1.723	2.261
B98/aptz	1.862	2.466	B98/aptz	1.718	2.243
B3P86/apdz	1.859	2.457	B3P86/apdz	1.722	2.253
B3P86/aptz	1.854	2.450	B3P86/aptz	1.716	2.235

Table 1-3. HXeBNXeH、HXeBNXeBNXeH 與 HXeNBXeBNXeH 不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

HXeBNXeH	H-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-H		
CCSD(T)/aptz	1.926	2.463	2.244	1.707		
MP2/apdz	1.901	2.445	2.272	1.707		
MP2/aptz	1.880	2.418	2.237	1.692		
MPW1PW91/apdz	1.895	2.424	2.252	1.722		
MPW1PW91/aptz	1.89	2.416	2.233	1.718		
B3LYP/apdz	1.918	2.453	2.278	1.736		
B3LYP/aptz	1.913	2.444	2.260	1.73		
B98/apdz	1.904	2.446	2.263	1.73		
B98/aptz	1.899	2.438	2.244	1.724		
B3P86/apdz	1.902	2.43	2.254	1.728		
B3P86/aptz	1.897	2.421	2.236	1.723		
HXeBNXeBNXeH	H-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-H
MP2/apdz	1.928	2.427	2.345	2.192	2.309	1.681
MPW1PW91/apdz	1.918	2.407	2.311	2.198	2.284	1.701
MPW1PW91/aptz	1.914	2.398	2.297	2.192	2.265	1.697
B3LYP/apdz	1.942	2.437	2.341	2.219	2.31	1.713
B3LYP/aptz	1.939	2.425	2.33	2.21	2.294	1.707
B98/apdz	1.926	2.43	2.324	2.217	2.295	1.709
B98/aptz	1.922	2.42	2.309	2.21	2.276	1.703
B3P86/apdz	1.923	2.414	2.311	2.205	2.284	1.708
B3P86/aptz	1.919	2.404	2.297	2.197	2.266	1.703
HXeNBXeBNXeH	H-Xe	Xe-N	B-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-H
MP2/apdz	1.711	2.269	2.48	2.48	2.269	1.711

MPW1PW91/apdz	1.725	2.248	2.442	2.442	2.248	1.725
MPW1PW91/aptz	1.721	2.282	2.436	2.436	2.282	1.721
B3LYP/apdz	1.739	2.274	2.478	2.478	2.274	1.739
B3LYP/aptz	1.733	2.256	2.469	2.469	2.256	1.733
B98/apdz	1.733	2.26	2.464	2.464	2.26	1.733
B98/aptz	1.728	2.241	2.457	2.457	2.241	1.728
B3P86/apdz	1.731	2.251	2.449	2.448	2.251	1.731
B3P86/aptz	1.726	2.232	2.441	2.441	2.232	1.726

---

Table 1-4. HXeCCH、HXeCCXeH 與 HXeCCXeCCXeH 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

HXeCCH	H-Xe	Xe-C				
CCSD(T)/aptz	1.754	2.354				
MP2/apdz	1.750	2.350				
MP2/aptz	1.734	2.329				
MPW1PW91/apdz	1.756	2.349				
MPW1PW91/aptz	1.752	2.336				
B3LYP/apdz	1.769	2.377				
B3LYP/aptz	1.764	2.365				
B98/apdz	1.761	2.364				
B98/aptz	1.757	2.351				
B3P86/apdz	1.762	2.351				
B3P86/aptz	1.758	2.339				
HXeCCXeH	H-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-H		
CCSD(T)/aptz	1.781	2.338	2.338	1.781		
MP2/apdz	1.779	2.340	2.34	1.779		
MP2/aptz	1.761	2.316	2.315	1.760		
MPW1PW91/apdz	1.777	2.332	2.332	1.777		
MPW1PW91/aptz	1.773	2.318	2.318	1.773		
B3LYP/apdz	1.792	2.361	2.361	1.792		
B3LYP/aptz	1.787	2.347	2.347	1.787		
B98/apdz	1.783	2.347	2.347	1.783		
B98/aptz	1.778	2.334	2.334	1.778		
B3P86/apdz	1.783	2.336	2.336	1.783		
B3P86/aptz	1.778	2.322	2.322	1.778		
HXeCCXeCCXeH	H-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-H
MP2/apdz	1.765	2.348	2.255	2.255	2.348	1.765
MPW1PW91/apdz	1.765	2.345	2.287	2.229	2.345	1.765
MPW1PW91/aptz	1.762	2.330	2.217	2.217	2.330	1.762
B3LYP/apdz	1.780	2.373	2.257	2.257	2.373	1.780
B3LYP/aptz	1.775	2.359	2.245	2.245	2.359	1.775
B98/apdz	1.770	2.360	2.243	2.243	2.361	1.770
B98/aptz	1.767	2.345	2.232	2.232	2.346	1.766
B3P86/apdz	1.771	2.348	2.234	2.234	2.348	1.771
B3P86/aptz	1.767	2.334	2.222	2.222	2.333	1.766

Table 1-5. HXeCCXeBNXeH 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

HXeCCXeBNXeH	H-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-H
MP2/apdz	1.795	2.330	2.390	2.294	2.289	1.692
MPW1PW91/apdz	1.789	2.319	2.385	2.274	2.272	1.709
MPW1PW91/aptz	1.759	2.303	2.375	2.268	2.253	1.705
B3LYP/apdz	1.806	2.347	2.416	2.299	2.297	1.722
B3LYP/aptz	1.801	2.332	2.409	2.291	2.280	1.715
B98/apdz	1.795	2.335	2.399	2.292	2.283	1.716
B98/aptz	1.791	2.319	2.390	2.286	2.264	1.711
B3P86/apdz	1.795	2.324	2.386	2.281	2.273	1.715
B3P86/aptz	1.790	2.308	2.377	2.274	2.255	1.710

Table 1-6. FXeBNH 與 FXeNBH 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

FXeBNH	F-Xe	Xe-B	FXeNBH	F-Xe	Xe-N
CCSD(T)/aptz	2.128	2.148	CCSD(T)/aptz	2.031	2.035
MP2/apdz	2.153	2.154	MP2/apdz	2.052	2.069
MP2/aptz	2.129	2.131	MP2/aptz	2.026	2.027
MPW1PW91/apdz	2.137	2.165	MPW1PW91/apdz	2.048	2.047
MPW1PW91/aptz	2.118	2.161	MPW1PW91/aptz	2.028	2.027
B3LYP/apdz	2.161	2.187	B3LYP/apdz	2.069	2.070
B3LYP/aptz	2.143	2.180	B3LYP/aptz	2.051	2.050
B98/apdz	2.147	2.185	B98/apdz	2.058	2.060
B98/aptz	2.129	2.178	B98/aptz	2.037	2.039
B3P86/apdz	2.139	2.171	B3P86/apdz	2.051	2.053
B3P86/aptz	2.120	2.165	B3P86/aptz	2.032	2.032

Table 1-7. FXeBNXeH 與 FXeBNXeBNXeH 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

<b>FXeBNXeH</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-B</b>	<b>N-Xe</b>	<b>Xe-H</b>		
CCSD(T)/aptz	2.166	2.144	2.285	1.678		
MP2/apdz	2.193	2.153	2.312	1.678		
MP2/aptz	2.166	2.128	2.276	1.667		
MPW1PW91/apdz	2.169	2.165	2.289	1.698		
MPW1PW91/aptz	2.151	2.159	2.271	1.694		
B3LYP/apdz	2.197	2.186	2.314	1.710		
B3LYP/aptz	2.180	2.177	2.299	1.704		
B98/apdz	2.181	2.184	2.301	1.705		
B98/aptz	2.163	2.175	2.282	1.700		
B3P86/apdz	2.171	2.170	2.290	1.704		
B3P86/aptz	2.153	2.162	2.272	1.699		
<b>FXeBNXeBNXeH</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-B</b>	<b>N-Xe</b>	<b>Xe-B</b>	<b>N-Xe</b>	<b>Xe-H</b>
MP2/apdz	2.217	2.151	2.414	2.158	2.333	1.670
MPW1PW91/apdz	2.186	2.163	2.366	2.169	2.303	1.693
MPW1PW91/aptz	2.169	2.156	2.353	2.163	2.284	1.688
B3LYP/apdz	2.215	2.184	2.396	2.189	2.328	1.704
B3LYP/aptz	2.199	2.174	2.387	2.180	2.313	1.698
B98/apdz	2.199	2.181	2.381	2.186	2.315	1.699
B98/aptz	2.181	2.171	2.369	2.177	2.297	1.694
B3P86/apdz	2.186	2.168	2.362	2.175	2.302	1.699
B3P86/aptz	2.169	2.160	2.350	2.169	2.284	1.694

Table 1–8. FXeCCH、FXeCCXeH 與 FXeCCXeCCXeH 在不同理論下所得之結構  
(單位 : Å)

<b>FXeCCH</b>	<b>F-Xe</b>	<b>X-C</b>				
CCSD(T)/aptz	2.076	2.099				
MP2/apdz	2.092	2.096				
MP2/aptz	2.065	2.068				
MPW1PW91/apdz	2.078	2.095				
MPW1PW91/aptz	2.059	2.085				
B3LYP/apdz	2.100	2.117				
B3LYP/aptz	2.083	2.107				
B98/apdz	2.087	2.111				
B98/aptz	2.069	2.100				
B3P86/apdz	2.081	2.101				
B3P86/aptz	2.063	2.089				
<b>FXeCCXeH</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-H</b>		
CCSD(T)/aptz	2.094	2.076	2.383	1.734		
MP2/apdz	2.117	2.096	2.378	1.731		
MP2/aptz	2.091	2.064	2.357	1.715		
MPW1PW91/apdz	2.105	2.090	2.380	1.739		
MPW1PW91/aptz	2.088	2.084	2.368	1.741		
B3LYP/apdz	2.129	2.114	2.408	1.752		
B3LYP/aptz	2.113	2.100	2.396	1.747		
B98/apdz	2.115	2.107	2.394	1.745		
B98/aptz	2.096	2.094	2.381	1.741		
B3P86/apdz	2.107	2.096	2.381	1.745		
B3P86/aptz	2.088	2.084	2.368	1.741		
<b>FXeCCXeCCXeH</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-H</b>
MP2/apdz	2.110	2.097	2.292	2.196	2.368	1.742
MPW1PW91/apdz	2.100	2.091	2.297	2.161	2.374	1.745
MPW1PW91/aptz	2.082	2.079	2.287	2.149	2.361	1.741
B3LYP/apdz	2.124	2.114	2.324	2.186	2.401	1.759
B3LYP/aptz	2.108	2.101	2.317	2.173	2.389	1.754
B98/apdz	2.110	2.107	2.309	2.176	2.389	1.750
B98/aptz	2.092	2.095	2.300	2.164	2.375	1.746
B3P86/apdz	2.103	2.097	2.299	2.168	2.377	1.752
B3P86/aptz	2.085	2.084	2.288	2.156	2.361	1.748



Table 1–9. FXeCCXeBNXeH 與 FXeBNXeCCXeH 在不同理論下所得之結構  
(單位 : Å)

FXeCCXeBNXeH	F-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-H
MP2/apdz	2.136	2.090	2.480	2.209	2.319	1.676
MPW1PW91/apdz	2.120	2.085	2.468	2.214	2.297	1.696
MPW1PW91/aptz	2.101	2.073	2.458	2.209	2.278	1.691
B3LYP/apdz	2.145	2.108	2.502	2.236	2.323	1.708
B3LYP/aptz	2.129	2.093	2.495	2.228	2.307	1.701
B98/apdz	2.129	2.102	2.479	2.233	2.309	1.703
B98/aptz	2.112	2.089	2.471	2.226	2.290	1.698
B3P86/apdz	2.121	2.092	2.463	2.222	2.297	1.702
B3P86/aptz	2.103	2.079	2.455	2.216	2.279	1.697
FXeBNXeCCXeH	F-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-H
MP2/apdz	2.190	2.152	2.261	2.115	2.389	1.725
MPW1PW91/apdz	2.169	2.164	2.241	2.105	2.387	1.736
MPW1PW91/aptz	2.151	2.157	2.226	2.093	2.373	1.733
B3LYP/apdz	2.197	2.185	2.268	2.126	2.416	1.749
B3LYP/aptz	2.181	2.175	2.256	2.113	2.403	1.744
B98/apdz	2.179	2.183	2.249	2.121	2.401	1.742
B98/aptz	2.162	2.173	2.233	2.110	2.385	1.739
B3P86/apdz	2.170	2.169	2.241	2.111	2.387	1.743
B3P86/aptz	2.152	2.161	2.227	2.099	2.373	1.739

Table 1–10. FXeBNF 與 FXeNBF 在不同理論下所得之結構  
(單位 : Å)

FXeBNF	F-Xe	Xe-B	F-Xe	Xe-N
CCSD(T)/aptz	2.115	2.153	2.028	2.031
MP2/apdz	2.142	2.158	2.051	2.062
MP2/aptz	2.118	2.135	2.024	2.022
MPW1PW91/apdz	2.126	2.169	2.045	2.045
MPW1PW91/aptz	2.108	2.165	2.026	2.025
B3LYP/apdz	2.151	2.192	2.066	2.067
B3LYP/aptz	2.135	2.183	2.048	2.048
B98/apdz	2.137	2.189	2.055	2.056
B98/aptz	2.119	2.182	2.035	2.037
B3P86/apdz	2.129	2.175	2.049	2.050
B3P86/aptz	2.111	2.168	2.030	2.030

Table 1–11. FXeBNXeF、FXeBNXeBNF 與 FXeBNXeNBXeF 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

FXeBNXeF	F-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-F		
CCSD(T)/aptz	2.124	2.151	2.047	2.015		
MP2/apdz	2.150	2.158	2.085	2.041		
MP2/aptz	2.125	2.134	2.044	2.012		
MPW1PW91/apdz	2.133	2.171	2.064	2.035		
MPW1PW91/aptz	2.114	2.165	2.043	2.015		
B3LYP/apdz	2.158	2.193	2.088	2.057		
B3LYP/aptz	2.141	2.184	2.067	2.039		
B98/apdz	2.143	2.190	2.076	2.045		
B98/aptz	2.126	2.182	2.056	2.024		
B3P86/apdz	2.135	2.176	2.069	2.039		
B3P86/aptz	2.117	2.168	2.048	2.019		
FXeBNXeBNXeF	F-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-F
MP2/apdz	2.194	2.153	2.330	2.179	2.092	2.036
MPW1PW91/apdz	2.168	2.166	2.297	2.187	2.067	2.032
MPW1PW91/aptz	2.150	2.159	2.281	2.184	2.046	2.012
B3LYP/apdz	2.196	2.187	2.323	2.209	2.092	2.053
B3LYP/aptz	2.180	2.177	2.313	2.201	2.071	2.034
B98/apdz	2.179	2.184	2.307	2.207	2.080	2.042
B98/aptz	2.161	2.176	2.293	2.200	2.059	2.022
B3P86/apdz	2.169	2.171	2.295	2.194	2.072	2.037
B3P86/aptz	2.151	2.163	2.282	2.189	2.051	2.017
FXeBNXeNBXeF	F-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-N	B-Xe	Xe-F
MP2/apdz	2.154	2.158	2.121	2.121	2.158	2.154
MPW1PW91/apdz	2.139	2.170	2.104	2.104	2.170	2.138
MPW1PW91/aptz	2.120	2.163	2.087	2.087	2.163	2.120
B3LYP/apdz	2.164	2.191	2.128	2.128	2.191	2.164
B3LYP/aptz	2.148	2.182	2.112	2.112	2.182	2.148
B98/apdz	2.149	2.189	2.116	2.116	2.189	2.149
B98/aptz	2.132	2.181	2.099	2.099	2.181	2.132
B3P86/apdz	2.141	2.175	2.108	2.108	2.175	2.140
B3P86/aptz	2.123	2.167	2.091	2.091	2.167	2.123

Table 1–12. FXeCCF、FXeCCXeF 與 FXeCCXeCCXeF 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

<b>FXeCCF</b>	<b>F-Xe</b>	<b>X-C</b>				
CCSD(T)/aptz	2.058	2.084				
MP2/apdz	2.086	2.096				
MP2/aptz	2.060	2.067				
MPW1PW91/apdz	2.074	2.095				
MPW1PW91/aptz	2.054	2.086				
B3LYP/apdz	2.096	2.117				
B3LYP/aptz	2.078	2.107				
B98/apdz	2.083	2.111				
B98/aptz	2.064	2.100				
B3P86/apdz	2.086	2.096				
B3P86/aptz	2.058	2.090				
<b>FXeCCXeF</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-F</b>		
CCSD(T)/aptz	2.056	2.093	2.093	2.056		
MP2/apdz	2.084	2.106	2.106	2.084		
MP2/aptz	2.057	2.076	2.076	2.057		
MPW1PW91/apdz	2.071	2.104	2.104	2.070		
MPW1PW91/aptz	2.052	2.093	2.093	2.052		
B3LYP/apdz	2.093	2.127	2.129	2.092		
B3LYP/aptz	2.076	2.116	2.116	2.076		
B98/apdz	2.080	2.121	2.119	2.080		
B98/aptz	2.061	2.109	2.109	2.061		
B3P86/apdz	2.074	2.108	2.110	2.074		
B3P86/aptz	2.055	2.098	2.098	2.055		
<b>FXeCCXeCCXeF</b>	<b>F-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-C</b>	<b>C-Xe</b>	<b>Xe-F</b>
MP2/apdz	2.095	2.104	2.232	2.232	2.104	2.095
MPW1PW91/apdz	2.082	2.099	2.217	2.217	2.099	2.082
MPW1PW91/aptz	2.063	2.089	2.207	2.207	2.089	2.063
B3LYP/apdz	2.105	2.124	2.243	2.243	2.124	2.105
B3LYP/aptz	2.088	2.111	2.233	2.233	2.111	2.088
B98/apdz	2.092	2.116	2.230	2.230	2.116	2.092
B98/aptz	2.073	2.104	2.220	2.220	2.104	2.073
B3P86/apdz	2.085	2.105	2.221	2.221	2.105	2.085
B3P86/aptz	2.066	2.093	2.211	2.211	2.093	2.066

Table 1–13. FXeCCXeNBXeF 在不同理論下所得之結構 (單位 : Å)

FXeBNXeCCXeF	F-Xe	Xe-C	C-Xe	Xe-B	N-Xe	Xe-F
MP2/apdz	2.169	2.141	2.109	2.155	2.201	2.083
MPW1PW91/apdz	2.149	2.138	2.104	2.168	2.175	2.072
MPW1PW91/aptz	2.131	2.129	2.093	2.161	2.159	2.054
B3LYP/apdz	2.176	2.161	2.127	2.189	2.200	2.095
B3LYP/aptz	2.160	2.150	2.116	2.180	2.186	2.077
B98/apdz	2.159	2.153	2.120	2.187	2.185	2.082
B98/aptz	2.142	2.144	2.110	2.178	2.168	2.063
B3P86/apdz	2.151	2.143	2.109	2.173	2.178	2.076
B3P86/aptz	2.133	2.134	2.098	2.165	2.161	2.057

Table 1-14 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 方法

下最佳化結構的彎曲解離過渡態能量

Species	Bending Barrier (1)	Bending Barrier (2)	Bending Product (1)	Bending Product (2)
Rel. HXeBNH	61.3		-104.9 (Xe+HBNH)	
Rel. HXeNBH	42.8		-102.0 (Xe+HBNH)	
Rel. HXeCCH	46.2		-105.8 (Xe+HCCH)	
Rel. FXeBNH	32.4		-101.8 (Xe+FBNH)	
Rel. FXeNBH	60.5		-121.1 (Xe+FBNH)	
Rel. FXeCCH	49.5		-64.1 (Xe+FCCH)	
Rel. FXeBNF	34.2		-98.3 (Xe+FBNF)	
Rel. FXeNBF	55.5		-65.9 (Xe+NBF <sub>2</sub> )	
Rel. FXeCCF	50.9		-58.9 (Xe+FCCF)	
Rel. HXeBNXeH	46.4	42.3	-104.2 (Xe+HXeNBH)	-101.3 (Xe+HXeBNH)
Rel. FXeBNXeH	26.7	36.0	-97.4 (Xe+HXeNBF)	-96.3 (Xe+FXeBNH)
Rel. HXeCCXeH	48.6		-106.1 (Xe+HXeCCH)	
Rel. FXeCCXeH	43.9	40.3	-102.1 (Xe+HXeCCF)	-62.0 (Xe+FXeCCH)
Rel. FXeBNXeF	32.4	60.5	-101.4 (Xe+FXeNBF)	
Rel. FXeCCXeF	50.2		-63.4 (Xe+FXeCCF)	

Table 1–15 HXeY (Y = BNH、NBH、CCH) 線性解離之相對能量 (單位 : kcal/mol)

HXeY	H+Xe+Y		
	Y=BNH	Y=NBH	Y=CCH
CCSD(T)/aptz	11.2	33.3	32.9
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	11.0	33.2	32.9
MP2/apdz	-0.4	30.7	36.3
MP2/aptz	7.3	40.2	42.8
MPW1PW91/apdz	5.5	25.2	27.6
MPW1PW91/aptz	6.8	27.5	29.1
B3LYP/apdz	8.2	26.8	29.9
B3LYP/aptz	9.3	28.3	31.2
B98/apdz	10.0	26.1	31.4
B98/aptz	11.1	28.6	32.8
B3P86/apdz	11.8	32.1	34.2
B3P86/aptz	13.1	34.2	35.7

Table 1–16 HXeZXeH (Z = BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

HXeZXeH	HXeZ+Xe+H	H+Xe+Z+Xe+H	
		HXeBNXeH	HXeCCXeH
CCSD(T)/aptz	9.7	21.7	38.7 (39.1) <sup>a</sup>
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	9.6	21.7	38.5 (38.9)
MP2/apdz	1.7	3.0	17.5 (24.8)
MP2/aptz	9.2	13.3	32.3 (41.8)
MPW1PW91/apdz	3.0	19.6	50.3 (26.1)
MPW1PW91/aptz	4.4	20.8	53.5 (29.9)
B3LYP/apdz	5.4	22.3	48.8 (29.0)
B3LYP/aptz	6.7	23.3	51.8 (32.8)
B98/apdz	6.6	20.3	48.7 (29.7)
B98/aptz	7.9	21.7	52.1 (33.7)
B3P86/apdz	9.3	28.9	59.0 (38.6)
B3P86/aptz	10.7	30.1	62.2 (42.4)
		HXeCCXeH	
CCSD(T)/aptz	26.1		42.9 (44.5)
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	26.1		42.9 (44.5)
MP2/apdz	35.9		24.7 (28.9)
MP2/aptz	41.9		40.1 (46.7)
MPW1PW91/apdz	18.3		61.5 (35.2)
MPW1PW91/aptz	20.8		66.2 (40.7)
B3LYP/apdz	18.2		59.1 (35.3)
B3LYP/aptz	20.8		63.8 (40.8)

B98/apdz	18.4	61.0 (35.3)
B98/aptz	21.2	65.9 (41.1)
B3P86/apdz	23.9	70.1 (46.6)
B3P86/aptz	26.5	74.9 (52.2)

---

※ 括號裡的為 Triplet State 分解能量，括號外則為 Singlet State。在 CC ( $^1\Sigma_g^+$ ) 為 ground state，BN ( $^3\Pi$ ) 為 ground state<sup>28</sup>。

Table 1–17 HXeBNXeBNXeH 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

HXeBNXeBNXeH	HXeBNXeBN+Xe+H	HXeNB+Xe+XeBN+H	HXeNBXeNB+Xe+H	2H+3Xe+2BN
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	NA	29.9	9.0	75.7 (76.5)
MP2/apdz	NA	20.5	1.9	50.8 (65.4)
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	NA	31.5	9.2	79.2 (91.2)
MPW1PW91/apdz	27.8	25.2	2.5	103.2 (54.7)
MPW1PW91/aptz	NA	26.4	3.9	108.1 (61.0)
B3LYP/apdz	28.2	25.7	4.8	95.7 (56.1)
B3LYP/aptz	30.6	26.7	6.1	100.2 (62.3)
B98/apdz	28.2	27.6	5.8	98.1 (60.0)
B98/aptz	30.6	28.7	7.0	103.4 (66.5)
B3P86/apdz	33.8	32.1	8.7	112.0 (71.2)
B3P86/aptz	NA	33.3	10.1	117.0 (77.3)

Table 1–18 HXeZXeZXeH (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

HXeZXeZXeH	HXeZXeZ+Xe+H	H+Xe+ZXeZXeH	HXeZ+Xe+ZXeH	2H+3Xe+2Z
			HXeNBXeBNXeH	
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz			14.1	72.0 (72.9)
MP2/apdz			16.8	48.4 (63.0)
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz			27.2	79.2 (91.2)
MPW1PW91/apdz			5.4	100.1 (51.6)
MPW1PW91/aptz			6.9	104.9 (57.8)
B3LYP/apdz			5.8	92.7 (53.2)
B3LYP/aptz			6.9	97.0 (59.1)
B98/apdz			11.3	95.6 (57.5)
B98/aptz			12.2	100.7 (63.8)
B3P86/apdz			9.6	109.1 (68.3)
B3P86/aptz			10.9	113.9(74.2)
			HXeCCXeCCXeH	
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	41.5		43.5	77.1 (80.3)
MP2/apdz	41.3		NA	56.4 (64.9)
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	61.3		63.0	80.0 (93.3)
MPW1PW91/apdz	21.0		31.7	118.3 (65.7)
MPW1PW91/aptz	29.1		35.9	126.8 (75.7)
B3LYP/apdz	20.9		27.1	108.9 (61.2)
B3LYP/aptz	23.4		31.3	117.2 (71.2)
B98/apdz	21.1		30.3	115.6 (64.0)
B98/aptz	24.0		34.9	124.2 (74.6)
B3P86/apdz	26.6		34.7	127.1 (80.0)



B3P86/aptz	35.2		38.9	135.7 (90.3)
		HXeCCXeBNXeH		
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	34.0	18.5	30.9	77.1
MP2/apdz	NA	30.3	51.2	63.1
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	42.2	33.3	47.0	87.4
MPW1PW91/apdz	25.1	14.6	22.0	88.3
MPW1PW91/aptz	27.4	16.9	24.4	95.3
B3LYP/apdz	25.6	14.5	19.8	84.4
B3LYP/aptz	28.0	16.8	22.3	91.3
B98/apdz	34.2	15.0	24.0	89.8
B98/aptz	28.2	17.4	26.5	97.0
B3P86/apdz	31.4	20.3	25.4	101.0
B3P86/aptz	33.9	22.6	27.9	108.0

---

Table 1–19 FXeY (Y= BNH、NBH、CCH) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeY	F+Xe+Y		
	Y=BNH	Y=NBH	Y=CCH
CCSD(T)/aptz	57.1	57.2	66.0
CCSD(T)/aptz/MPW1PW91/apdz	57.1	57.1	65.9
MP2/apdz	58.2	61.0	79.4
MP2/aptz	67.1	73.1	87.5
MPW1PW91/apdz	51.6	47.9	60.4
MPW1PW91/aptz	53.5	52.8	63.1
B3LYP/apdz	53.2	49.1	61.4
B3LYP/aptz	55.4	52.5	64.4
B98/apdz	56.4	50.0	64.5
B98/aptz	58.2	54.6	67.3
B3P86/apdz	57.6	55.3	66.9
B3P86/aptz	60.0	59.6	70.0

Table 1–20 FXeZXeH (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZXeH	FXeZ+Xe+H	F+Xe+ZXeH	
		FXeBNXeH	F+Xe+Z+Xe+H
CCSD(T)/aptz	40.5	60.6	89.7 (90.0)
CCSD(T)/aptz/MPW1PW91/apdz	40.4	60.6	89.5 (89.9)
MP2/apdz	39.9	65.1	80.9 (88.1)
MP2/aptz	48.3	73.5	96.7 (106.1)
MPW1PW91/apdz	30.3	53.9	101.2 (76.9)
MPW1PW91/aptz	32.5	55.7	104.7 (81.2)
B3LYP/apdz	31.0	55.2	98.7 (78.9)
B3LYP/aptz	33.2	57.5	102.5 (83.6)
B98/apdz	31.0	57.7	99.9 (80.8)
B98/aptz	33.3	59.6	103.8 (85.4)
B3P86/apdz	36.4	59.6	109.4 (89.0)
B3P86/aptz	38.7	61.9	113.5 (93.6)
		FXeCCXeH	
CCSD(T)/aptz	39.7	63.6	80.3 (81.9)
CCSD(T)/aptz/MPW1PW91/apdz	49.8	63.2	80.0 (81.6)
MP2/apdz	44.1	82.6	71.4 (75.6)
MP2/aptz	52.3	90.3	88.5 (95.1)
MPW1PW91/apdz	29.6	55.4	98.7 (72.4)
MPW1PW91/aptz	30.9	59.1	104.5 (79.0)
B3LYP/apdz	29.9	54.6	95.5 (71.6)
B3LYP/aptz	32.4	58.5	101.4 (78.4)

B98/apdz	31.6	56.0	98.7 (72.9)
B98/aptz	32.7	60.0	104.7 (79.9)
B3P86/apdz	35.4	60.9	107.1 (83.6)
B3P86/aptz	37.3	64.9	113.3 (90.6)

---

Table 1–22 FXeZ<sub>2</sub>XeH (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZ <sub>2</sub> XeH	FXeZ <sub>2</sub> XeZ+Xe+H	F+Xe+Z <sub>2</sub> XeH	FXeZ+Xe+Z <sub>2</sub> XeH	F+H+3Xe+2Z
FXeBNXeBNXeH				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	43.0	62.9	51.5	129.6 (130.4)
MP2/apdz	43.1	68.4	60.6	117.4 (131.9)
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	50.7	76.3	68.8	146.2 (158.2)
MPW1PW91/apdz	32.0	55.7	38.3	156.5 (108.0)
MPW1PW91/aptz	34.1	57.5	40.4	161.7 (114.6)
B3LYP/apdz	32.7	57.2	37.0	148.1 (108.6)
B3LYP/aptz	34.9	59.4	39.2	153.5 (115.6)
B98/apdz	32.6	59.4	40.7	151.7 (113.7)
B98/aptz	34.9	61.1	42.7	157.5 (120.6)
B3P86/apdz	38.0	61.3	42.0	164.7 (123.9)
B3P86/aptz	40.2	63.6	44.2	170.5(130.8)
FXeCCXeCCXeH				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	34.9	77.5	66.0	113.1 (116.2)
MP2/apdz	47.9	86.2	85.1	101.3 (109.7)
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	61.6	107.9	87.0	126.6 (139.9)
MPW1PW91/apdz	26.1	56.6	41.5	153.9 (101.3)
MPW1PW91/aptz	27.6	66.0	44.7	163.7 (112.7)
B3LYP/apdz	26.1	55.7	37.3	143.8 (96.1)
B3LYP/aptz	28.6	59.7	41.5	153.5 (107.5)
B98/apdz	26.3	57.2	42.0	151.7 (100.1)
B98/aptz	34.1	61.4	45.0	161.6 (112.0)
B3P86/apdz	31.6	62.1	44.7	162.6 (115.5)
B3P86/aptz	40.2	72.3	48.3	172.8 (127.4)

Table 1–23 FXeZXeZXeH (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZXeZXeH	FXeZXeZ+Xe+H	F+Xe+ZXeZXeH	FXeZ+Xe+ZXeH	F+H+3Xe+Z+Z
FXeCCXeBNXeH				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	40.9	62.6	59.0	118.7
MP2/apdz	NA	80.0	62.4	112.8
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	NA	84.4	75.5	138.6
MPW1PW91/apdz	30.6	54.5	36.0	128.2
MPW1PW91/aptz	32.6	57.8	37.2	136.2
B3LYP/apdz	31.2	53.7	34.3	123.6
B3LYP/aptz	33.4	57.2	36.6	131.8
B98/apdz	31.2	55.2	39.9	130.1
B98/aptz	33.5	58.8	40.5	138.3
B3P86/apdz	36.6	59.8	39.4	140.5
B3P86/aptz	38.9	63.5	41.1	148.9
FXeBNXeCCXeH				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	36.0	61.7	54.8	121.2
MP2/apdz	45.4	65.1	78.0	115.1
MP2/aptz//MPW1PW91/apdz	55.1	83.6	75.7	141.6
MPW1PW91/apdz	29.2	53.8	40.5	130.4
MPW1PW91/aptz	23.1	55.7	44.7	162.4
B3LYP/apdz	29.4	55.3	36.7	125.5
B3LYP/aptz	31.8	57.6	40.8	134.1
B98/apdz	29.4	57.8	39.4	132.0
B98/aptz	32.0	59.5	43.8	159.0
B3P86/apdz	34.7	61.9	43.9	142.7
B3P86/aptz	36.8	62.0	48.2	171.3

Table 1–24 FXeY (Z= BNF、NBF、CCF) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeY	F+Xe+Y		
	Y=BNF	Y=NBF	Y=CCF
CCSD(T)/aptz	56.3	51.8	65.8
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	56.2	51.7	65.9
MP2/apdz	58.6	54.9	75.1
MP2/aptz	67.6	65.9	84.4
MPW1PW91/apdz	50.7	43.2	58.2
MPW1PW91/aptz	52.9	47.2	62.7
B3LYP/apdz	52.2	43.4	57.0
B3LYP/aptz	54.6	47.4	61.9
B98/apdz	55.4	45.2	58.2
B98/aptz	57.4	49.2	63.0
B3P86/apdz	56.8	49.6	63.8
B3P86/aptz	59.4	54.1	68.7

Table 1–25 FXeZXeF (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZXeF	FXeZ+Xe+F	F+Xe+ZXeF	
		FXeBNXeF	F+Xe+Z+Xe+F
CCSD(T)/aptz	59.2	57.4	108.4 (108.7)
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	59.0	57.3	108.2 (108.6)
MP2/apdz	64.5	59.1	105.5 (112.8)
MP2/aptz	75.9	67.9	124.2 (133.7)
MPW1PW91/apdz	48.1	50.4	118.9 (94.7)
MPW1PW91/aptz	52.8	52.6	125.0 (101.5)
B3LYP/apdz	48.3	51.9	116.0 (96.2)
B3LYP/aptz	53.0	54.3	122.3 (103.3)
B98/apdz	50.0	54.9	118.9 (99.8)
B98/aptz	54.7	57.0	125.3 (106.8)
B3P86/apdz	54.5	56.4	127.5 (107.1)
B3P86/aptz	59.6	59.0	134.3 (114.5)
		FXeCCXeF	
CCSD(T)/aptz	69.3		109.9 (111.5)
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	79.5		109.8 (111.4)
MP2/apdz	83.3		110.6 (114.8)
MP2/aptz	93.3		129.5 (136.1)
MPW1PW91/apdz	58.6		127.8 (101.5)
MPW1PW91/aptz	61.6		135.2(109.7)
B3LYP/apdz	58.1		123.7 (99.8)
B3LYP/aptz	62.3		131.4 (108.4)

B98/apdz	61.3	128.3 (102.5)
B98/aptz	64.0	136.0 (111.2)
B3P86/apdz	64.5	136.3 (112.7)
B3P86/aptz	68.4	144.4 (121.7)

---

Table 1–26 FXeZXeZXeF (Z= BN、CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZXeZXeF	FXeZXeZ+Xe+F	FXeZ+Xe+ZXeF	F+Xe+ZXeZXeF	2F+3Xe+2Z
FXeBNXeBNXeF				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	59.9	46.5	NA	146.5 (147.3)
MP2/apdz	65.5	52.4	64.7	139.8 (154.4)
MP2/aptz	76.6	61.4	NA	172.1 (184.1)
MPW1PW91/apdz	48.4	33.5	40.9	172.9 (124.3)
MPW1PW91/aptz	53.1	36.0	52.4	180.7 (133.6)
B3LYP/apdz	48.6	32.2	54.9	163.9 (124.4)
B3LYP/aptz	53.3	34.6	57.2	171.8 (133.9)
B98/apdz	50.2	36.4	57.3	169.3 (131.2)
B98/aptz	55.0	38.7	59.2	181.4 (140.7)
B3P86/apdz	54.8	37.5	59.2	181.4 (140.7)
B3P86/aptz	59.9	40.1	61.6	190.1(150.4)
FXeBNXeNBXeF				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	NA	53.3		151.5 (125.1)
MP2/apdz	59.7	62.5		144.4 (159.0)
MP2/aptz	NA	74.9		177.7 (189.7)
MPW1PW91/apdz	50.8	36.3		155.1 (129.6)
MPW1PW91/aptz	52.9	41.5		186.0 (138.9)
B3LYP/apdz	59.7	33.4		168.7 (129.2)
B3LYP/aptz	54.6	38.1		176.6 (138.7)
B98/apdz	62.2	36.4		174.2 (136.1)
B98/aptz	57.2	41.5		186.6 (145.9)
B3P86/apdz	64.4	40.8		186.6 (145.9)
B3P86/aptz	59.3	45.9		195.4 (155.7)
FXeCCXeCCXeF				
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	66.5	84.2		144.7 (147.9)
MP2/apdz	89.4	88.1		142.7 (151.2)
MP2/aptz	104.8	107.7		169.8 (183.1)
MPW1PW91/apdz	57.3	46.8		185.1 (132.5)
MPW1PW91/aptz	60.4	49.3		196.4 (145.4)
B3LYP/apdz	56.4	42.9		174.1 (126.4)
B3LYP/aptz	60.6	47.4		185.5 (139.5)
B98/apdz	58.0	49.3		183.4 (131.8)
B98/aptz	67.4	50.9		194.8 (145.2)
B3P86/apdz	62.8	50.4		193.8 (146.7)
B3P86/aptz	73.3	53.7		205.9 (160.5)



Table 1-27 FXeZXeZXF (Z= BN 和 CC) 線性解離之相對能量 (單位: kcal/mol)

FXeZXeZXF	FXeZXeZ+Xe+F	FXeZ+Xe+ZXF	F+Xe+ZXeZXF	2F+3Xe+2Z
		FXeCCXeNBXF		
CCSD(T)/aptz//MPW1PW91/apdz	65.2	70.7	113.1	150.4
MP2/apdz	83.8	78.0	116.9	153.6
MP2/aptz	95.7	93.6	141.0	182.1
MPW1PW91/apdz	58.2	43.6	51.7	159.4
MPW1PW91/aptz	53.8	47.2	95.3	169.5
B3LYP/apdz	57.5	40.1	53.2	153.6
B3LYP/aptz	61.7	44.6	55.5	164.0
B98/apdz	59.0	44.7	55.9	161.6
B98/aptz	63.4	47.9	58.0	171.9
B3P86/apdz	63.9	47.5	57.6	171.8
B3P86/aptz	67.9	51.6	101.9	182.6

## 參考文獻：

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2001**; p 888.
2. Pauling, L. *J. Am. Chem.* **1933**, *55*, 1895.
3. Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
4. Hawkins, D. T.; Falconer, W. E.; Bartlett, N. *Noble-Gas Compounds. A Bibliography: 1962-1976*; IFI/Plenum: New York, 1978.
5. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
6. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 205.
7. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618.
8. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
9. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2508.
10. Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11950.
11. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
12. Brown, E. C.; Cohen, A.; Gerber, R. B. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 17110.
13. Sheng, L.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7156.
14. Lignell, A.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Tanskanen, H.; Räsänen, M. *J.*

- Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184514.
15. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
16. Smith-Gicklhorn, A. M.; Frankowski, M.; Bondybey, V. E. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 11.
17. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
18. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
19. (a) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
20. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
21. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
22. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
23. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
24. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
25. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
26. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara,

M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian03*, revision C02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

27. Gaussian 09, Revision **A.1**, 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, Jr., J. A., 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, Millam, N. J., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E., Stratmann, O., Yazyev, A. J., Austin, R., Cammi, C., Pomelli, J. W., Ochterski, R., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

28. Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 262.

29. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
30. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Cohen, A.; Gerber, R. B.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Kiljunen, H.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6876.
31. Khriachtchev, L.; Domanskaya, A.; Lundell, J.; Akimov, A.; Räsänen, M.; Misochko, E. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4181.

## 第二章 Theoretical Prediction of Neutral Molecules Containing Ng–O(N) Bonds (Ng=Ar, Kr, Xe)

### 2.1 摘要：

我們使用 hybrid-DFT 與 MP2 的理論計算方法，來計算含有 Ng–O 和 Ng–N 穩定之中性惰性氣體分子的可能性。目前含有 Ng–O 和 Ng–N 已經被實驗發現有 HXeOH、HXeNC 與 HXeNCO，因此我們試著將氫原子由氟原子取代，同時也探討將與氧原子鍵結的氫原子替換成 Y 官能基並探討分子的鍵能 (rel.  $\text{XNgOY} \rightarrow \text{X} + \text{Ng} + \text{OY}$ ) 以及彎曲分解反應能量障礙 (rel.  $\text{XNgOY} \rightarrow \text{Ng} + \text{XOY}$ ) 的能量障礙。我們發現 FKrNBH 與 FXeNBH 為非常穩定之化學分子，很可能在適當的條件下在實驗上被觀察到。

## 2.2 前言

在近十年中，許多含惰性氣體元素的新化合物在 noble-gas matrix 下被鑑定出來<sup>1-3</sup>，其中大部分是 HNgY 這類型鈍氣化合物，Ng 為惰性原子，Y 則是帶陰電性的原子或基團。在 1999 年由 Räsänen 研究團體發現 HXeOH 分子<sup>4</sup>，隔年 2000 年第一個含有 Ar 的中性分子 HArF 被同一研究團隊發現<sup>5</sup>，HKrF 也在 2002 年被鑑定出來<sup>6</sup>。同年 Gerber 研究團隊使用量子力學計算預測幾種含有 Xe 的「有機」鈍氣化合物，其中 HXeCCH 及 HXeCCXeH 於 2003 年被 Räsänen 研究團隊所發現<sup>7</sup>。在 2010 年 Räsänen 研究團隊成功將 HXeCCH 的氫原子由氟原子取代，在實驗上發現 FNgCCH 和 HNgCCF (Ng=Kr、Xe) 鈍氣分子<sup>8</sup>。

我們實驗室近幾年的研究重點之一，在於從理論的角度，找尋有可能存在的惰性氣體化合物，關於 Ng-O 與 Ng-N (Ng=Ar、Kr) 的分子，無論在理論計算或者實驗方面的相關研究都還非常少，在 2005 年我們實驗室發現含有 Ng-O 之鈍氣陰離子 FNgO<sup>-</sup> (Ng=Ar、Kr) 的鈍氣陰離子<sup>9</sup>，在 2010 年本實驗室預測出同時含有 Ng-N 和 Ng-O 的陰離子，分別為 NXeO<sub>2</sub><sup>-</sup> 與 NXeO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的穩定鈍氣陰離子<sup>10</sup>。但是在含有 Ar-N 和 Ar-O 的穩定中性分子，我們尚未發現，故本研究主要探討的分子類型為 XNg-OY (X=H、F, Y=H、BO, Ng=Ar、Kr、Xe) 以及 XNg-NZ (X=H、F, Z=BH<sup>11</sup>、H<sub>2</sub>、C<sup>3</sup>、CO<sup>12,13</sup>, Ng=Ar、Kr、Xe)，改變與氮原子以及氧原子鍵結的官能基，並了解不同的官能基對分子穩定性的影響，這對穩定性較差含 Ar 鈍氣分子系統是尤其重要。本篇判斷鈍氣化合物穩定性主要是探討分解路徑

(a)  $XNgOY \rightarrow X + Ng + OY$  以及分解路徑(b)  $XNgOY \rightarrow Ng + XOY$ 。在路徑(b)通常為大量放熱反應，但可能有足夠的反應能量障礙阻止分解反應的進行，故我們認為判斷這類型鈍氣分子穩定性的因素在於路徑(a)的相對能量與路徑(b)反應能量障礙。



## 2.3 計算方法

我們使用全初始法(*ab initio* method)中的 MP2<sup>14</sup> 及 CCSD(T)<sup>15</sup> 理論方法加上 hybrid DFT 方法中的 B3LYP<sup>16</sup>、MPW1B95<sup>17</sup>、MPW1PW91<sup>18,19</sup>、B98<sup>20</sup>、B3P86<sup>21</sup> 配合 Pople-type 的 6-311+G(2df,2pd)<sup>22</sup> 與 Dunning's correlation consistent basis sets (aug-cc-pVnZ, 縮寫為 *apnz*,  $n=T、Q$ )<sup>23</sup>, 計算 XNg-OY (X=H、F, Y=H、BO, Ng=Ar、Kr、Xe) 以及 XNg-NZ (X=H、F, Z=BH、H<sub>2</sub>、C、CO, Ng=Ar、Kr、Xe) 的結構與能量。根據本論文的第三章〈Benchmark of DFT Methods on the Performance for Noble Gas Compounds〉結構的依據以 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 方法最佳化結構的鍵長和鍵角, 在探討分解路徑(a)的反應能量(XNgY→X + Ng + Y)以 CCSD(T)/*apnz*/MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 為依據, 因 CCSD(T)/*apnz*/MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 計算分解路徑(b)反應能障 (XNgY→Ng + XY)會出現一些問題, 就目前我們先以 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 作為能量障礙的依據。另外 Ar 分子我們還使用了 aug-cc-pV( $n+d$ )Z 的基底含數來做計算<sup>24</sup>, aug-cc-pV( $n+d$ )Z 比傳統所用的 aug-cc-pVnZ 多加了一組 d function 來描述第三周期原子, 可以得到更準確的能量以及更好的外插結果; 而 Xe 的部份, 由於 aug-cc-pVnZ 系列的基底函數不支援 Xe 原子, 因此含 Xe 的鈍氣分子計算我們選擇用 aug-cc-pVnZ-PP ( $n=T、Q$ )<sup>25</sup>。使用的計算軟體為 Gaussian 03<sup>26</sup> 和 Gaussian 09<sup>27</sup> 程式。

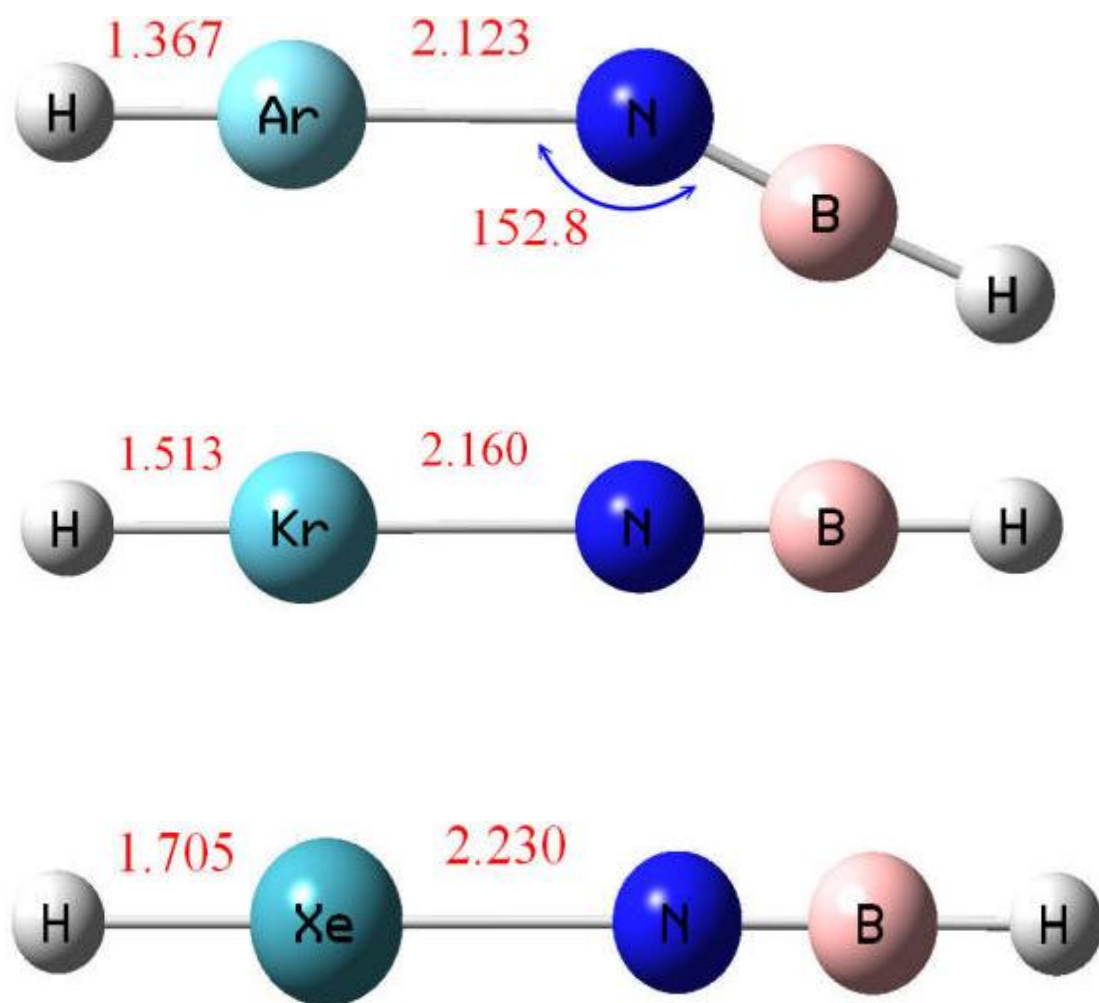


Figure 2-1 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgNBH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位： $\text{\AA}$  鍵角:度)

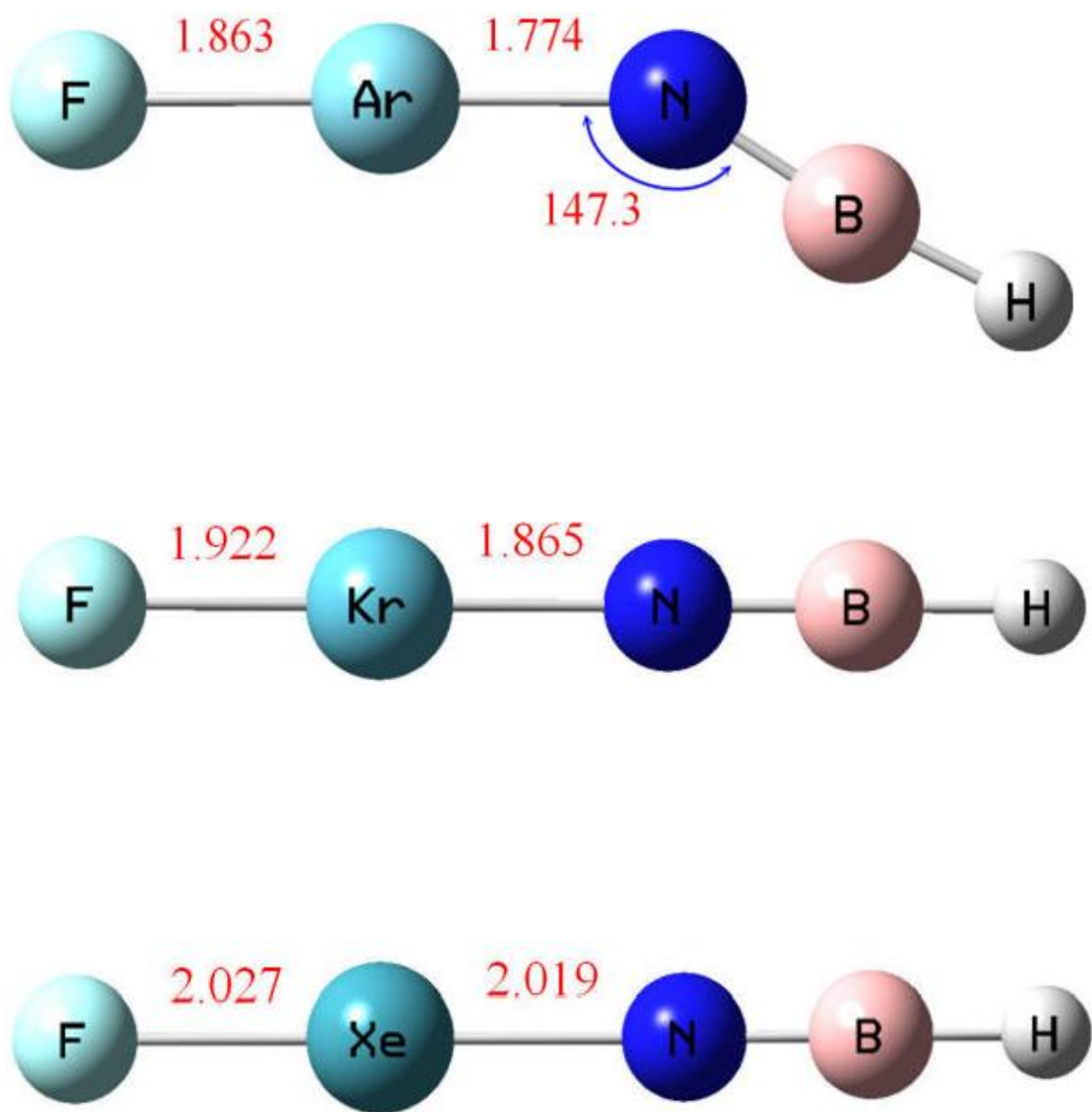


Figure 2-2 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgNBH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å 鍵角:度)

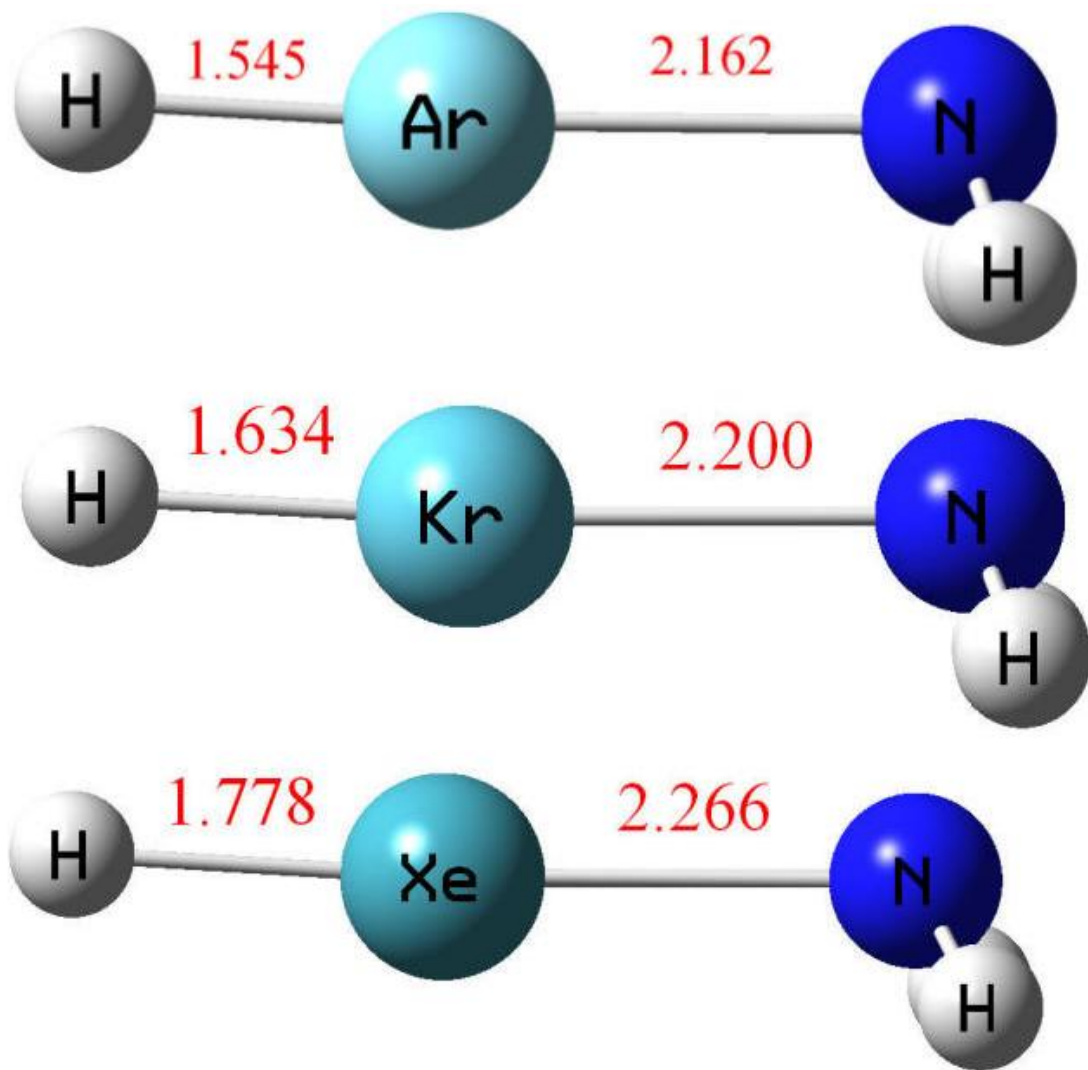


Figure 2-3: MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 HNgNH<sub>2</sub> (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位: Å 鍵角:度)

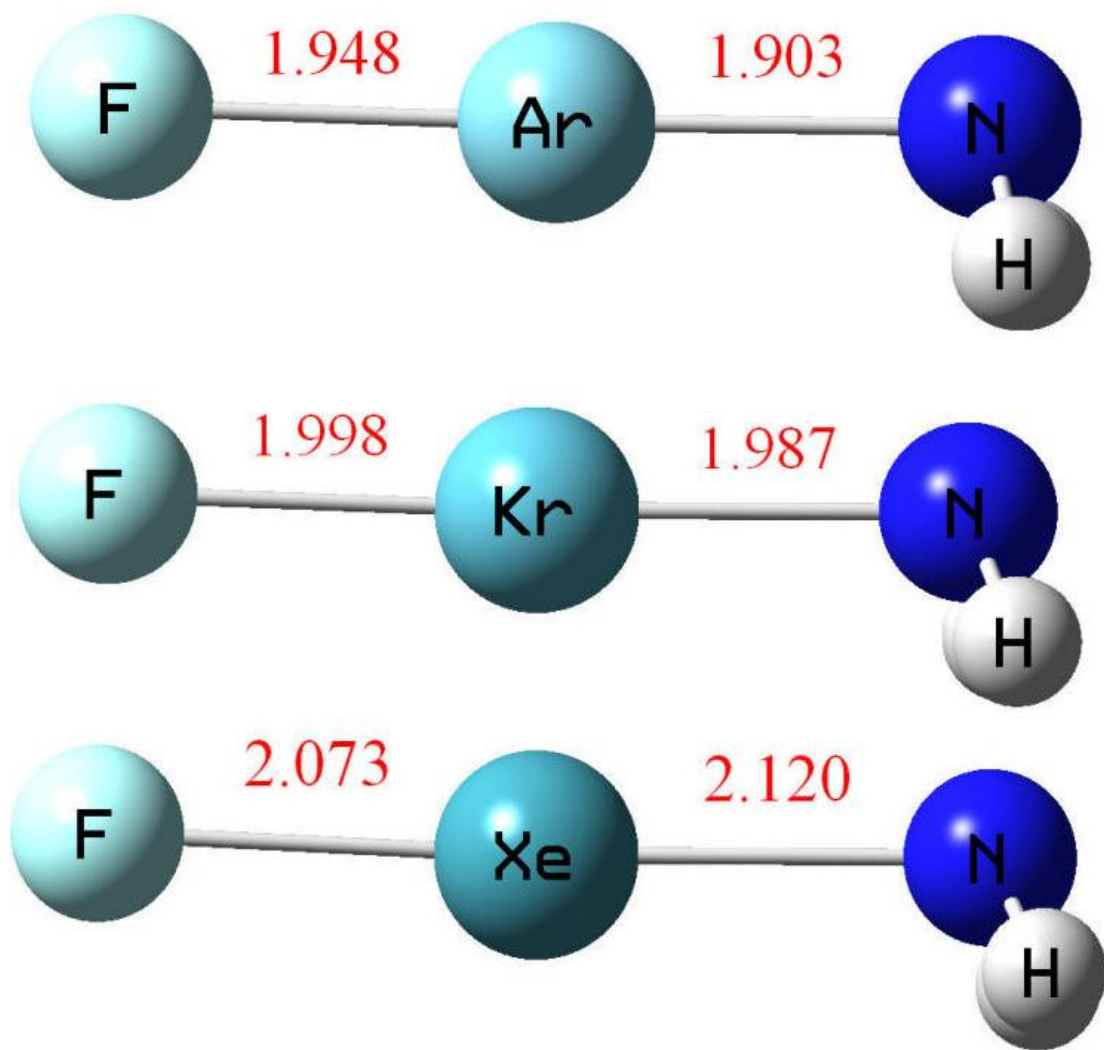


Figure 2-4 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之  $\text{FNgNH}_2$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 結構 (鍵長單位： $\text{\AA}$  鍵角:度)

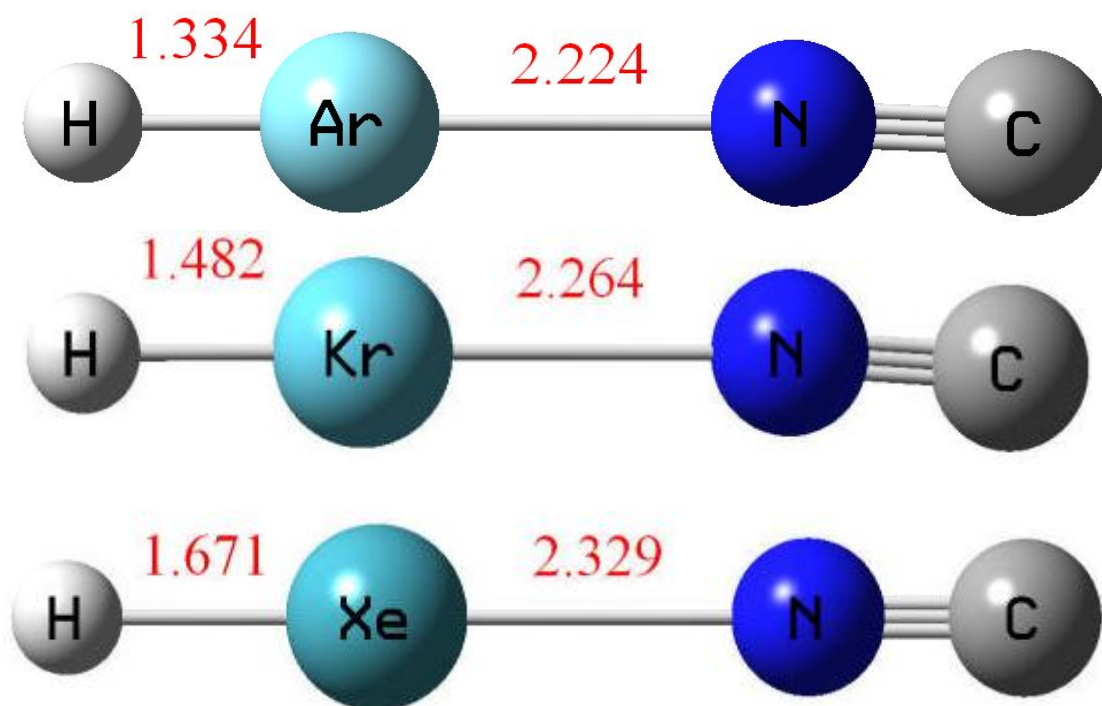


Figure 2-5 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 HN<sub>g</sub>NC (N<sub>g</sub> = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å )

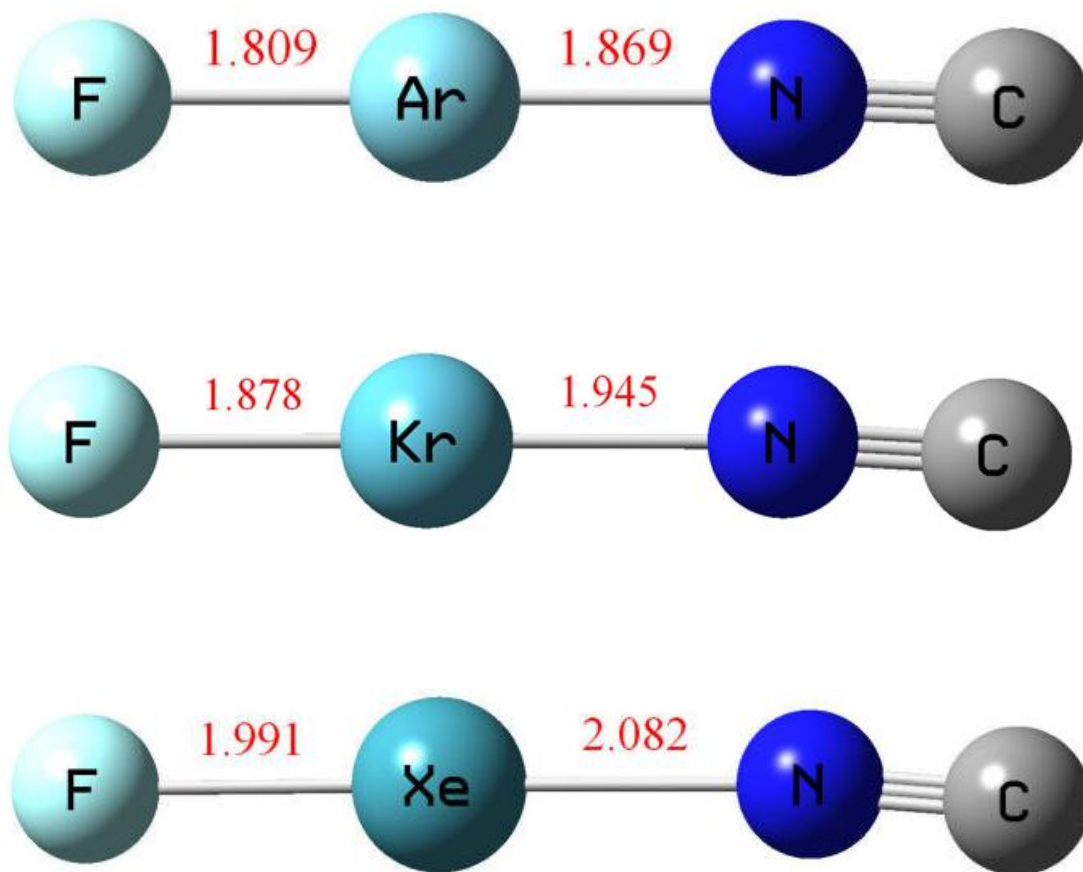


Figure 2-6 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgNC (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

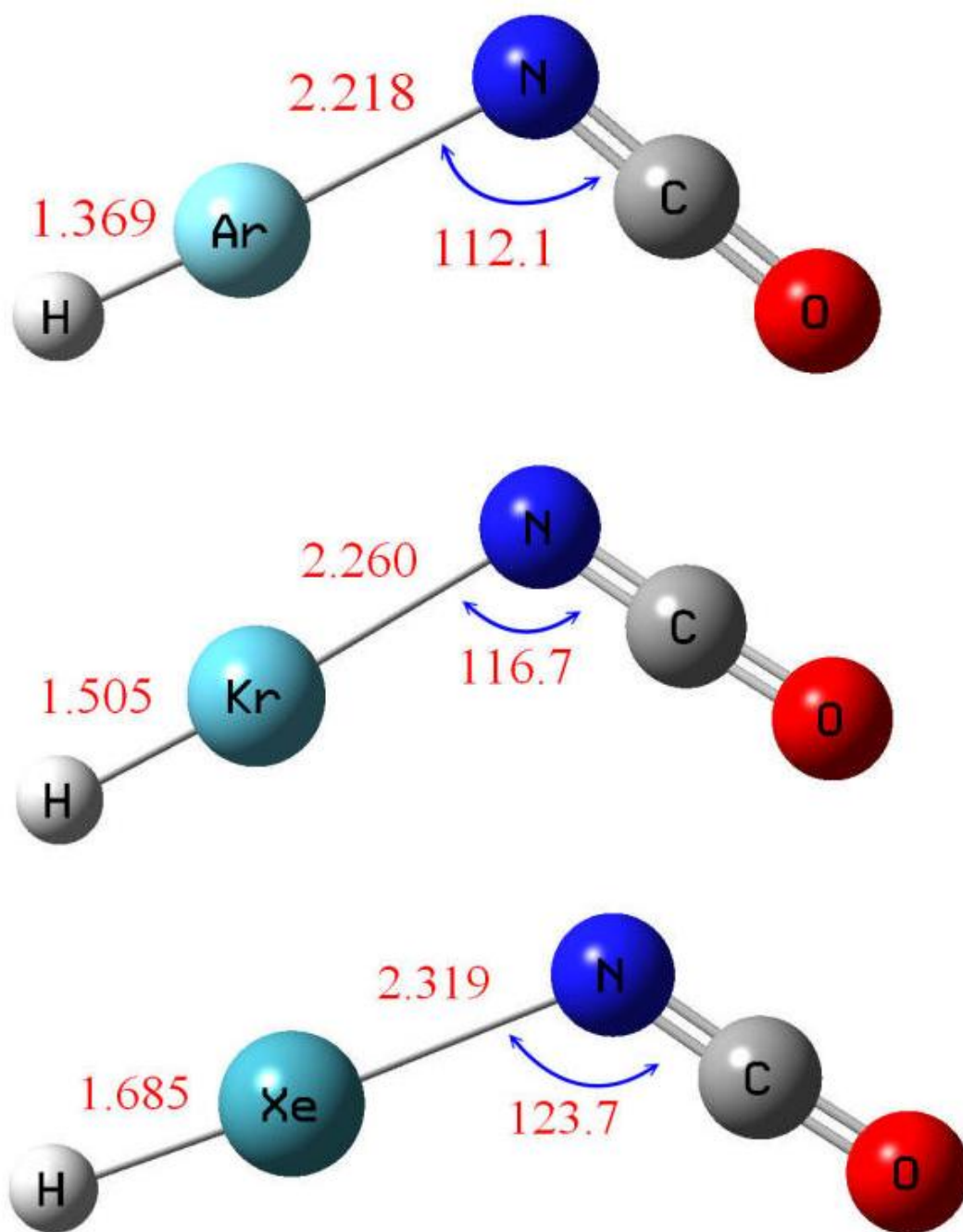


Figure 2-7 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 HNgNCO (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å 鍵角:度)



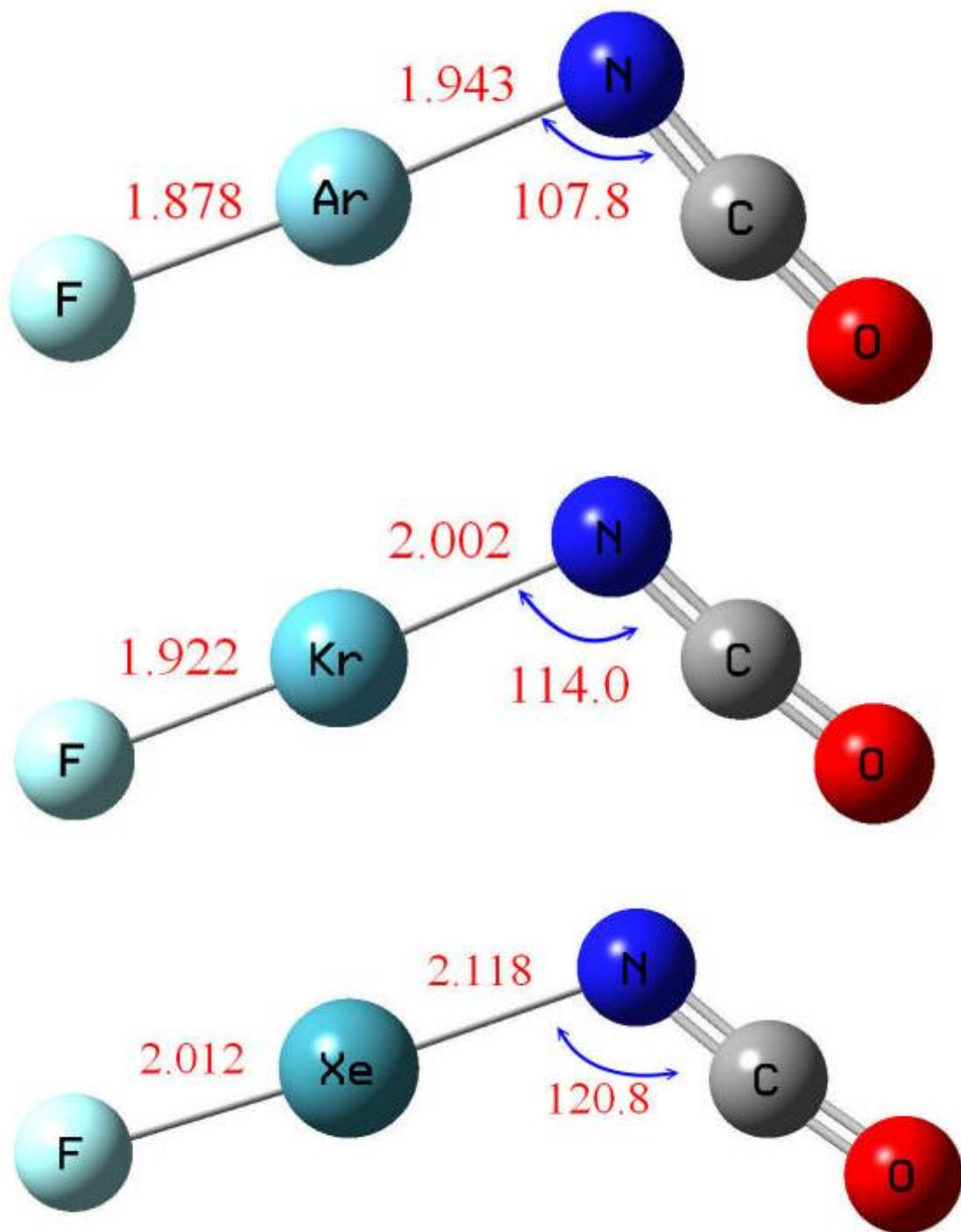


Figure 2-8 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgNCO (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位： $\text{\AA}$  鍵角:度)

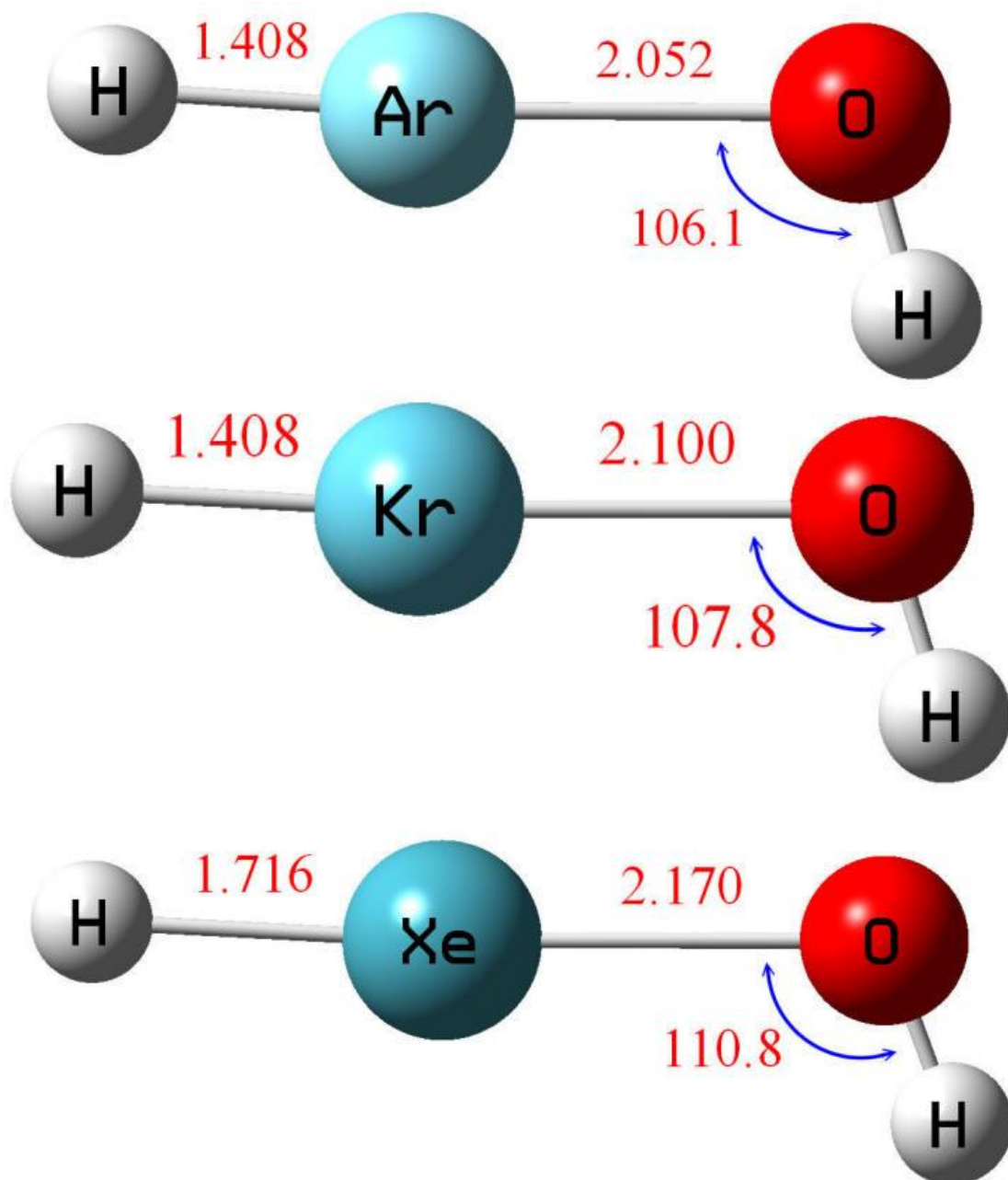


Figure 2-9 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 HNgOH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å 鍵角:度)

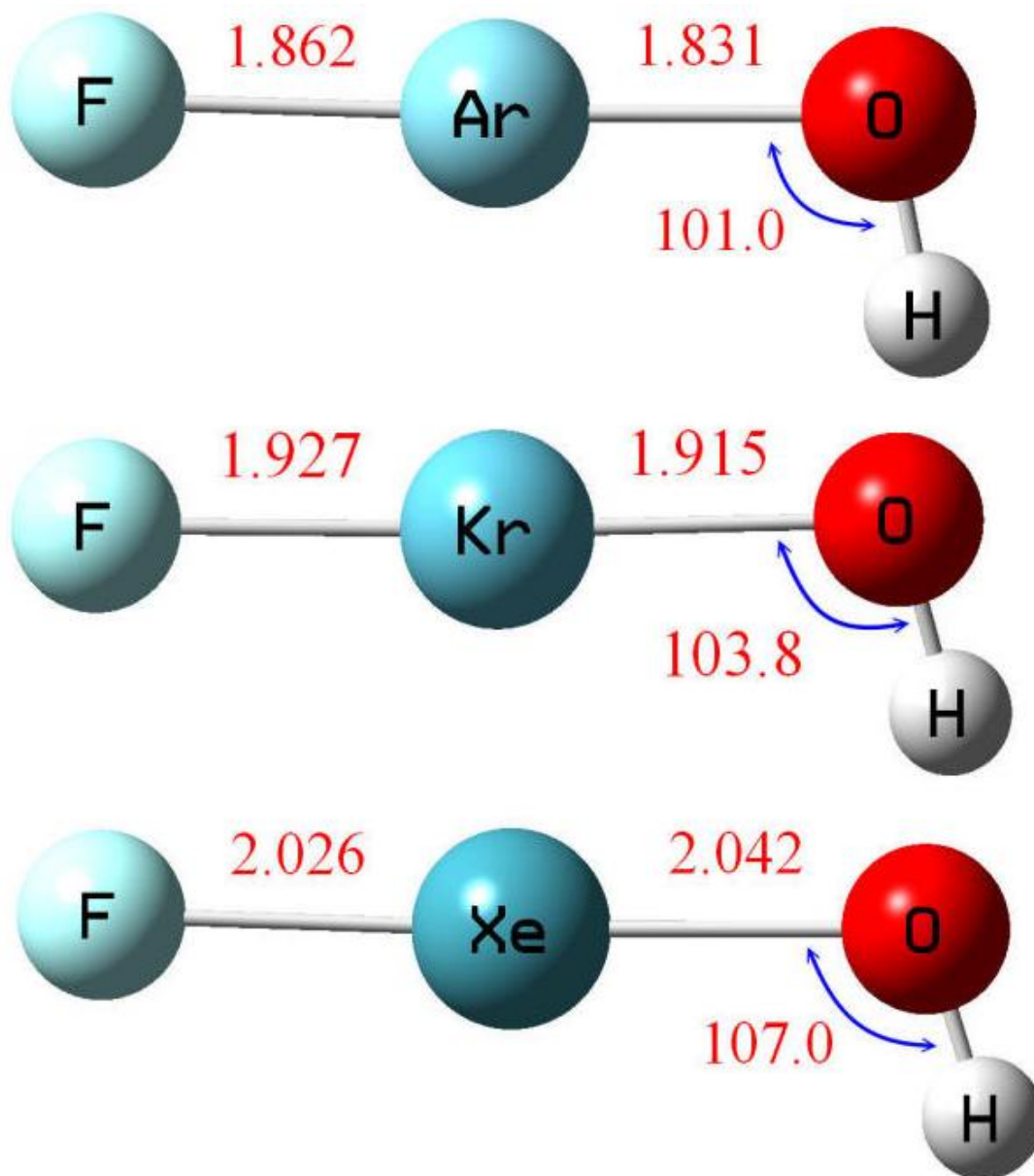


Figure 2-10: MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgOH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位： $\text{\AA}$  鍵角:度)

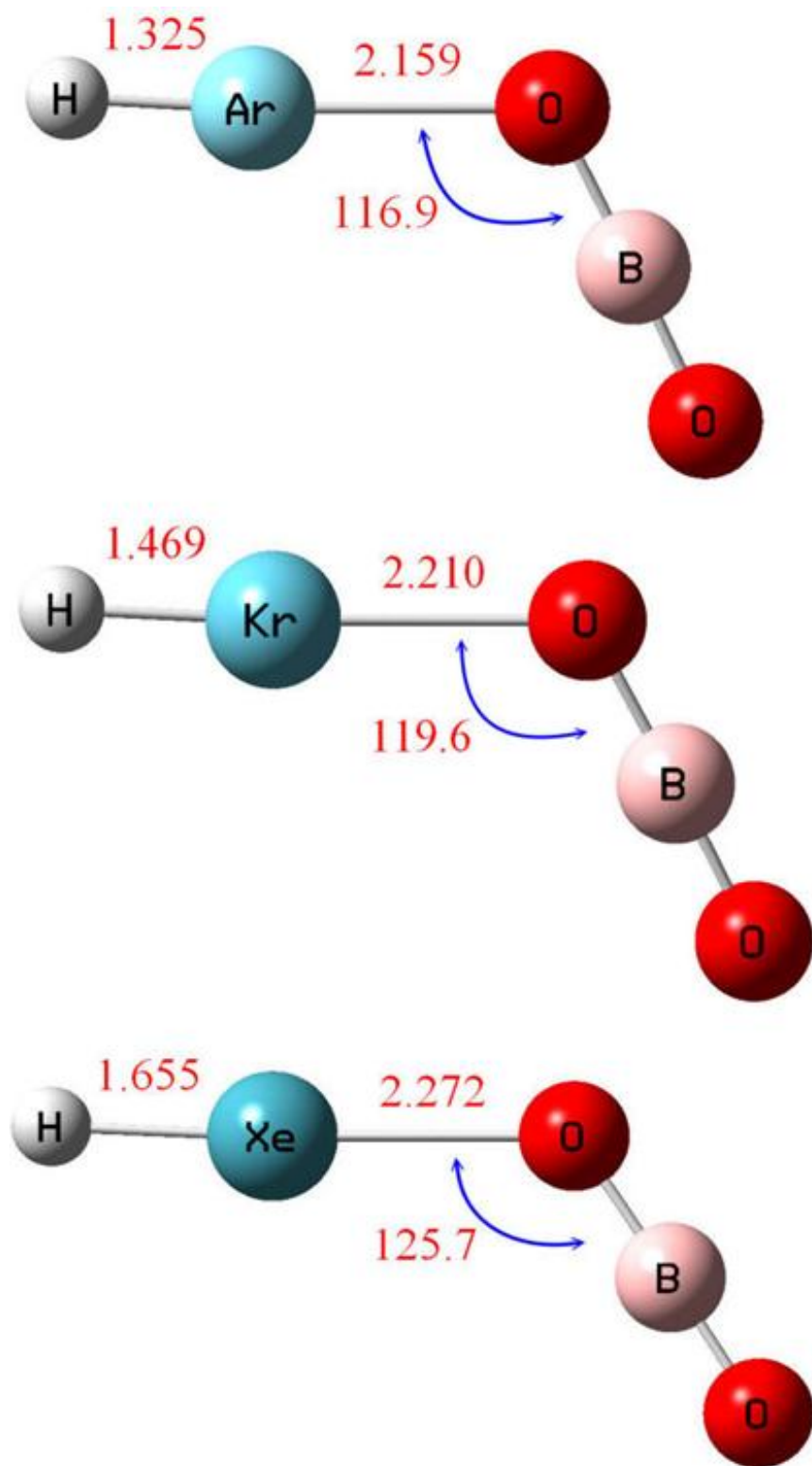


Figure 2-11 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 HNgOBO (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位： $\text{\AA}$  鍵角:度)

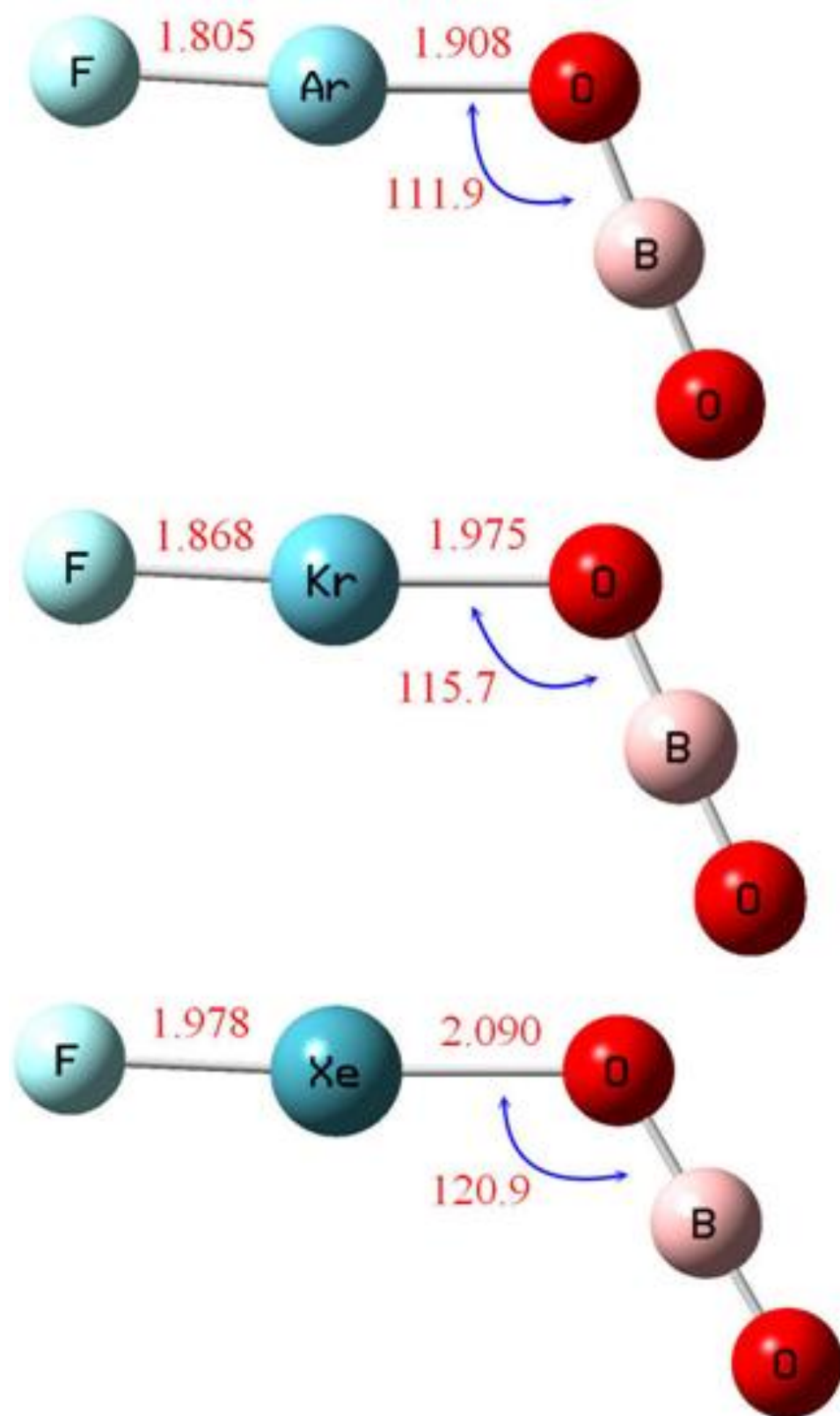


Figure 2-12 : MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 理論方法下之 FNgOBO (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å 鍵角:度)

## 2.4 結果與討論:

### Ng-O(N) 分子結構探討

由 Figure 2-1 至 Figure 2-8 為 X-Ng-NZ (X=H、F, Z=BH、H<sub>2</sub>、C、CO, Ng=Ar、Kr、Xe) 分子的結構示意圖，標示之鍵長為 MPW1B95 搭配 6-311+G(2df,2pd) 計算所得的鍵長與鍵角。Table 2-1 至 Table 2-12 為 X-Ng-NZ (X=H、F, Z=BH、H<sub>2</sub>、C、CO, Ng=Ar、Kr、Xe) 各理論方法最佳化結構的鍵長和鍵角，本研究我們以 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 的結構為參考依據。當分子為 HArNZ (Z=BH、H<sub>2</sub>、C、CO) 時，其結構皆為一角型結構，而 HArNC 分子外觀較近似直線狀。當 Z 為 BH、H<sub>2</sub>、C、CO 時，H-Ar 鍵長分別為 1.367、1.545、1.334 與 1.369 Å，我們發現在 H-ArNH<sub>2</sub> 鍵長比其他三者拉長 0.2 Å；在 Ar-N 鍵長分別為 2.123、2.162、2.224 與 2.218 Å，我們觀察到 H-Ar 與 N-Ar 鍵距變化沒有規律性，在整體比較 HArNBH 在鈍氣鍵是最短的。當 Ng 為 Kr 和 Xe 時，鈍氣鍵長會隨著原子半徑變大而增長，官能基對鈍氣鍵長的變化與 Ar 時一樣沒一定的趨勢，比較特別是 HKrNBH、HXeNBH 與 HXeNC 的外觀皆為直線狀，其他分子皆為彎曲結構。接下來將氫原子由氟原子取代，我們觀察到 Ng-N (Ng=Ar、Kr、Xe) 的鍵長皆明顯縮短，Ar-N 的鍵距變化最大，故我們推測氟原子對 Ar 極化

大於 Kr 與 Xe 。在鍵角的部份，我們可以觀察到彎曲角度有約略縮小 4 度左右。

由 Figure 2-9 至 Figure 2-12 為  $XNg-OY$  ( $X=H、F, Y=H、BO, Ng=Ar、Kr、Xe$ ) 分子的結構示意圖。在分子為  $HArOY$  ( $X=Y=H、BO$ ) 發現其結構與前者  $HArNZ$  皆為彎曲結構， $HArOH$  與  $HArOBO$  的  $H-Ar$  鍵長分別為 1.408 和 1.325 Å；在  $Ar-O$  鍵長分別為 2.052 與 2.159 Å，我們發現鍵長的變化趨勢與含有  $Ng-N$  的分子相近， $H-Ar$  較長相對  $Ar-O$  鍵長就較短，在 Kr 和 Xe 分子結構皆與 Ar 有相同的趨勢。將氫原子換成氟原子，我們也觀察到  $Ng-O$  ( $Ng=Ar、Kr、Xe$ ) 的鍵長皆明顯縮短，以  $Ar-O$  的鍵距變化最大。在鍵角的部份，我們可以觀察到彎曲角度有約略縮小 4 度左右的變化。

綜合 Figure 2-1 至 Figure 2-12 我們觀察到 Ng 從 Ar 至 Xe，隨著原子序增大， $Ng-O$  與  $Ng-N$  會增長。當氟原子取代氫原子對鈍氣鍵整體上都有縮短的趨勢，同時我們也觀察到以 Ar 分子鍵長縮短的趨勢最明顯，其次是 Kr 和 Xe，我們推測 Kr 與 Xe 可以與官能基形成分子，如： $NgBN$  ( $Ng=Kr、Xe$ )和  $XeCC$ ，故氟原子極化 Kr 和 Xe 的影響低於 Ar。

## Ng-O(N) 分子穩定性探討

我們針對  $X\text{-Ng-NZ}$  ( $X = \text{H}, \text{F}$ ,  $Z = \text{BH}, \text{H}_2, \text{C}, \text{CO}$ ,  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 和  $\text{XNg-OY}$  ( $X = \text{H}, \text{F}$ ,  $Y = \text{H}, \text{BO}$ ,  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 的分解路徑(a)  $\text{XNgNZ} \rightarrow \text{X} + \text{Ng} + \text{NZ}$  計算其分解能量與分解路徑(b)  $\text{XNgOY} \rightarrow \text{Ng} + \text{XOZ}$  計算反應能障。由 Table 2-13 至 Table 2-20 為  $\text{XNgNZ}$  ( $X = \text{H}, \text{F}$ ,  $Z = \text{BH}, \text{H}_2, \text{C}, \text{CO}$ ,  $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ )， $\text{HArNBH}$ 、 $\text{HArNH}_2$ 、 $\text{HArNC}$  與  $\text{HArNCO}$  鍵能( $\text{XNgY} \rightarrow \text{X} + \text{Ng} + \text{Y}$ )分別為  $-12.4$ 、 $-31.2$ 、 $-11.8$  與  $-16.3$  kcal/mol， $\text{HArNBH}$ 、 $\text{HArNC}$  與  $\text{HArNCO}$  路徑(b)反應能障分別為  $26.3$ 、 $11.8$ 、 $13.2$  kcal/mol，由鍵能我們推測  $\text{HArNZ}$  ( $Z = \text{BH}, \text{H}_2, \text{C}, \text{CO}$ ) 分子皆不穩定存在；在  $\text{HKrNBH}$ 、 $\text{HKrNH}_2$ 、 $\text{HKrNC}$  與  $\text{HKrNCO}$  鍵能分別為  $7.9$ 、 $-18.1$ 、 $6.5$  與  $2.1$  kcal/mol，我們發現 noble gas 置換 Kr 原子時，分子的穩定提升  $20$  kcal/mol 左右， $\text{HKrNBH}$ 、 $\text{HKrNC}$  與  $\text{HKrNCO}$  的反應能障分別  $35.0$ 、 $21.3$  與  $24.0$  kcal/mol，根據我們實驗室在 2007 年發表的文獻<sup>28</sup> 應該可以阻止分子經由路徑(b)來分解，故我們推測  $\text{HKrNBH}$  可能可在低溫實驗上被發現。在 Xe 分子中  $\text{HXeNC}$  與  $\text{HXeNCO}$  已經在實驗上被發現，由分解能量的比較  $\text{HXeNBH}$  有可能在實驗中所被發現的。接著將氟原子取代氫原子時， $\text{FArNBH}$ 、 $\text{FArNH}_2$ 、 $\text{FArNC}$  與  $\text{FArNCO}$  鍵能分別為  $-11.5$ 、



-17.1、-28.7 與 -21.5 kcal/mol，和 HArNZ (Z= BH、H<sub>2</sub>、C、CO) 相比我們發現 BH 和 NH<sub>2</sub> 在鍵能分別提高 1 與 14 kcal/mol，但在 Z 為 C 和 CO 鍵能分別降低 5 和 10 kcal/mol；FArNBH、FArNH<sub>2</sub>、FArNC 與 FArNCO 在路徑(b)反應能量障礙分別為 32.0、29.1、37.3 與 31.0 kcal/mol，我們發現在反應能障皆有提高的趨勢，由於鍵能皆為負值，故 FArNZ (Z= BH、H<sub>2</sub>、C、CO) 分子皆無法穩定存在。而 Kr 分子與 Ar 分子之鍵能與能量障礙變化的趨勢一樣，FKrNBH、FKrNH<sub>2</sub>、FKrNC 與 FKrNCO 鍵能分別為 18.4、4.6、1.6 與 3.4 kcal/mol 和 HKrNZ (Z= BH、H<sub>2</sub>、C、CO) 相比我們發現 CO、BH 和 NH<sub>2</sub> 在鍵能分別提高 1、11 與 23 kcal/mol，但在 Z 為 C 鍵能降低 5 kcal/mol；FKrNBH、FKrNH<sub>2</sub>、FKrNC 與 FKrNCO 在路徑(b)反應能量障礙分別為 48.2、39.8、65.8 與 47.1 kcal/mol，我們發現在反應能障都有提高的趨勢在整體上，在 Kr 的分子整體比較，我們推測 FKrNBH 在實驗上可能可被發現。在 Xe 分子的部分，FXeNBH、FXeNH<sub>2</sub>、FXeNC 與 FXeNCO 鍵能分別為 18.4、4.6、1.6 與 3.4 kcal/mol，與 HXeNZ 比較，我們發現在鍵能與能量障礙皆為提高 20~30 kcal/mol 左右；FXeNBH、FXeNH<sub>2</sub>、FXeNC 與 FXeNCO 在路徑(b)反應能量障礙分別為 59.7、46.4、57.1 與 60.5 kcal/mol，在 Xe 分子的能障高度皆可以阻止分子往路徑(b)分解，基

本上  $\text{FXeNZ}$  ( $Z = \text{BH}, \text{H}_2, \text{C}, \text{CO}$ ) 皆可能在實驗中被觀察到。

接下來我們看到含  $\text{Ng-O}$  分子的穩定性，Table 2-21 至 Table 2-24 為  $\text{XNg-OY}$  ( $X = \text{H}, \text{F}, Y = \text{H}, \text{BO}, \text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 經由線性分解路徑(a)反應能量和路徑(b)分解的反應能量障礙。

$\text{HNgOH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(a)反應能量分別為  $-21.1, -2.5, 21.2$  kcal/mol， $\text{HNgOBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(a)反應能量分別為  $-0.5, 17.5, 40.0$  kcal/mol； $\text{HNgOH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(b)能量障礙分別為  $28.2, 34.9, 41.5$  kcal/mol， $\text{HNgOBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(b)能量障礙分別為  $8.6, 14.3, 21.4$  kcal/mol，由以上結果我們發現在由  $\text{OH}$  換成  $\text{OBO}$ ，我們發現對分子鍵能皆提高  $10\sim 15$  kcal/mol，但是在能量障礙的部份，我們觀察到  $\text{HNgOBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 的能障皆低於  $\text{HNgOH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 的能障約  $20$  kcal/mol 左右。在目前  $\text{HXeOH}$  已經在實驗上被發現，在能量上的比較我們推測  $\text{HXeOBO}$  也可以在實驗上被發現，另外， $\text{HKrOBO}$  或許有機會經由低溫實驗被觀察到。再來我們用氟原子取代氫原子， $\text{FNgOH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(a)反應能量分別為  $-18.2, 7.5, 40.0$  kcal/mol， $\text{FNgOBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 分解能量分別為  $-22.0, 6.2, 45.1$  kcal/mol； $\text{FNgOH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(b)能量障礙分別為  $49.5, 58.1, 63.9$  kcal/mol， $\text{FNgOBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) 路徑(b)

能量障礙分別為 32.7、48.6、57.6 kcal/mol。與 HNgOH 比較結果，FNgOH (Ng=Ar、Kr、Xe) 比 HNgOH (Ng=Ar、Kr、Xe) 穩定 10 kcal/mol 左右，在路徑(b)反應能障平均高了 20 kcal/mol 左右；在 FNgOBO (Ng=Ar、Kr、Xe) 我們發現在路徑(b)反應能障皆提高 20 kcal/mol 左右，但是在路徑(a)反應能量除了 Xe 以外，Ar 和 Kr 的穩定皆下降 10 kcal/mol 左右，故 FXeOBO 可能由實驗上被發現。

Figure 2-13 至 Figure 2-23 分別為 X-Ng-NZ (X=H、F, Z=BH、H<sub>2</sub>、C、CO) 和 XNg-OY (X=H、F, Y=H、BO) 的反應位能圖，由此圖可以了解鈍氣分子經由路徑(b)反應能障的結果。比較有趣為 HNgNCO、HNgOBO、FNgOBO、FNgOH 與 FNgNH<sub>2</sub>，由反應位能圖可以觀察到 HNgNCO、HNgOBO、FNgOBO 與 FNgOH 皆有兩種過渡態，只有 HNgNCO 分子會形成兩種產物。另外，FNgOH 與 FNgNH<sub>2</sub> 經過路徑(b)反應能障後形成一個 complex，再經過一個較小的能障後，才會到最終產物。由 Figure 2-15 和 Figure 2-21 這兩種 complexes 分別為 NgNH<sub>2</sub>F 與 NgO-HF (Ng=Ar、Kr、Xe)，由 Table 2-16 和 Table 2-22 我們可以發現 Ar 和 Kr 都比起始物 (FNgOH 與 FNgNH<sub>2</sub>) 穩定，由於往最終產物的能障較低，可能無法從實驗發現它們的存在。

## 2.5 結論:

我們藉由不同的官能基 ( $Y = H, BO, Z = BH, H_2, C, CO$ ) 來取代來提高含有  $NgO-Y$  和  $NgN-Z$  的中性鈍氣分子。由計算  $NgO$  結果顯示發現,  $HNgOBO$  ( $Ng = Ar, Kr, Xe$ ) 經由路徑(a)分解反應能量分別為  $-0.5, 17.5, 40.0$  kcal/mol, 相較於  $HXeOH$  (17.2 kcal/mol) 我們發現  $HKrOBO$  與  $HXeOBO$  在低溫實驗中應該可被觀察到; 在氟原子取代氫原子的情況, 只有  $FXeOBO$  可能由實驗中觀察到。在  $NgN$  中,  $HXeNC$  和  $HXeNCO$  已經由實驗中被觀察到,  $HXeNBH$  與以上的分子相較穩定  $\sim 5$  kcal/mol; 在能障部分  $HXeNBH$  也  $HXeNC$  與  $HXeNCO$  高  $\sim 15$  kcal/mol, 故此分子很有機會在低溫條件下被發現; 另外  $FKrNBH$  與  $FXeNBH$  皆有可能被發現。

本研究探討雖然尚未發現穩定含有  $Ar-O$  與  $Ar-N$  的中性分子, 但我們發現鈍氣為  $Ar$  和  $Kr$  的分子, 與氫原子鍵結為穩定時, 將氟原子取代氫原子鍵結時, 穩定性卻下降。而  $Xe$  則是不同, 則是鍵能的穩定性提高。

Table 2–1. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of HNgNBH at Various Theoretical Levels

HNgNBH	H–Ng	Ng–N	∠ NgNB
	Ng = Ar		
MP2/aptz	1.362	2.099	151.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.367	2.123	152.8
MPW1PW91/aptz	1.373	2.106	142.9
B3LYP/aptz	1.396	2.136	140.0
B98/aptz	1.389	2.132	139.3
B3P86/aptz	1.385	2.104	141.9
	Ng = Kr		
MP2/aptz	1.503	2.157	180.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.513	2.160	180.0
MPW1PW91/aptz	1.521	2.156	180.0
B3LYP/aptz	1.535	2.182	180.0
B98/aptz	1.528	2.169	180.0
B3P86/aptz	1.529	2.156	180.0
	Ng = Xe		
MP2/aptz	1.685	2.236	180.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.705	2.230	180.0
MPW1PW91/aptz	1.529	2.156	180.0
B3LYP/aptz	1.534	2.183	180.0
B98/aptz	1.718	2.243	180.0
B3P86/aptz	1.528	2.157	180.0

Table 2–2. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of FNgNBH at Various Theoretical Levels

FNgNBH	F–Ng	Ng–N	∠ NgNB
	Ng = Ar		
MP2/aptz	1.832	1.836	153.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.863	1.774	147.3
MPW1PW91/aptz	1.851	1.780	143.5
B3LYP/aptz	1.896	1.845	133.3
B98/aptz	1.876	1.823	135.2
B3P86/aptz	1.859	1.797	140.5
	Ng = Kr		
MP2/aptz	1.916	1.898	180.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.922	1.865	180.0
MPW1PW91/aptz	1.920	1.877	180.0
B3LYP/aptz	1.946	1.905	180.0
B98/aptz	1.932	1.893	180.0
B3P86/aptz	1.924	1.885	180.0
	Ng = Xe		
MP2/aptz	2.026	2.027	180.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.027	2.019	180.0
MPW1PW91/aptz	2.028	2.027	180.0
B3LYP/aptz	2.051	2.050	180.0
B98/aptz	2.037	2.039	180.0
B3P86/aptz	2.032	2.032	180.0

Table 2–3. Calculated Bond Lengths (in Å) of HNgNH<sub>2</sub> at Various Theoretical Levels

HNgNH <sub>2</sub>	H–Ng	Ng–N
	Ng = Ar	
MP2/aptz		
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.545	2.162
MPW1PW91/aptz	1.528	2.145
B3LYP/aptz	1.576	2.197
	Ng = Kr	
MP2/aptz	1.719	2.266
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.634	2.200
MPW1PW91/aptz	1.641	2.199
B3LYP/aptz	1.673	2.246
	Ng = Xe	
MP2/aptz	1.768	2.284
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.778	2.266
MPW1PW91/aptz	1.785	2.274
B3LYP/aptz	1.804	2.314

Table 2–4. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgNH<sub>2</sub> at Various Theoretical Levels

FNgNH <sub>2</sub>	F–Ng	Ng–N
	Ng = Ar	
MP2/aptz	1.877	1.945
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.948	1.903
MPW1PW91/aptz	1.929	1.902
B3LYP/aptz	1.972	1.963
	Ng = Kr	
MP2/aptz	1.970	2.012
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.998	1.987
MPW1PW91/aptz	1.991	2.001
B3LYP/aptz	2.026	2.048
	Ng = Xe	
MP2/aptz	2.069	2.125
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.073	2.120
MPW1PW91/aptz	2.074	2.134
B3LYP/aptz	2.102	2.171

Table 2–5. Calculated Bond Lengths (in Å) of HNgNC at Various Theoretical Levels

HNgNC	H–Ng	Ng–N
	Ng = Ar	
MP2/aptz	1.301	2.211
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.334	2.224
MPW1PW91/aptz	1.338	2.203
B3LYP/aptz	1.357	2.231
	Ng = Kr	
MP2/aptz	1.454	2.259
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.482	2.264
MPW1PW91/aptz	1.492	2.255
B3LYP/aptz	1.506	2.285
	Ng = Xe	
MP2/aptz	1.645	2.330
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.671	2.329
MPW1PW91/aptz	1.679	2.328
B3LYP/aptz	1.690	2.357

Table 2–6. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgNC at Various Theoretical Levels

FNgNC	F–Ng	Ng–N
	Ng = Ar	
MP2/aptz	1.870	1.944
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.809	1.869
MPW1PW91/aptz	1.799	1.865
B3LYP/aptz	1.843	1.934
	Ng = Kr	
MP2/aptz	1.890	1.962
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.878	1.945
MPW1PW91/aptz	1.881	1.959
B3LYP/aptz	1.913	2.000
	Ng = Xe	
MP2/aptz	1.991	2.080
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.991	2.082
MPW1PW91/aptz	1.993	2.093
B3LYP/aptz	2.017	2.125



Table 2–7. Calculated Bond Lengths (in Å) of HNgNCO at Various Theoretical Levels

HNgNCO	H–Ng	Ng–N	∠ NgNC
	Ng = Ar		
MP2/aptz	1.337	2.185	111.3
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.369	2.218	112.1
MPW1PW91/aptz	1.370	2.196	112.6
B3LYP/aptz	1.396	2.232	112.3
	Ng = Kr		
MP2/aptz	1.481	2.241	115.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.505	2.260	116.7
MPW1PW91/aptz	1.517	2.251	116.1
B3LYP/aptz	1.535	2.288	115.9
	Ng = Xe		
MP2/aptz	1.661	2.316	121.1
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.685	2.319	123.7
MPW1PW91/aptz	1.694	2.319	122.9
B3LYP/aptz	1.707	2.354	123.2

Table 2–8. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgNCO at Various Theoretical Levels

FNgNCO	F–Ng	Ng–N	∠ NgNO
	Ng = Ar		
MP2/aptz	NA	NA	NA
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.878	1.943	107.8
MPW1PW91/aptz	1.862	1.934	108.7
B3LYP/aptz	1.910	2.003	107.3
	Ng = Kr		
MP2/aptz	1.933	2.042	110.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.922	2.002	114.0
MPW1PW91/aptz	1.922	2.014	113.7
B3LYP/aptz	1.956	2.062	112.8
	Ng = Xe		
MP2/aptz	2.015	2.118	119.2
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.012	2.118	120.8
MPW1PW91/aptz	2.015	2.131	120.2
B3LYP/aptz	2.041	2.166	119.9

Table 2–9. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of HNgOH at Various Theoretical Levels

HNgOH	H–Ng	Ng–O	∠ NgOH
		Ng=Ar	
MP2/aptz	1.441	2.031	102.8
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.408	2.052	106.1
MPW1PW91/aptz	1.402	2.033	106.0
B3LYP/aptz	1.427	2.067	105.6
B98/aptz	1.419	2.050	105.5
B3P86/aptz	1.414	2.036	105.5
		Ng=Kr	
MP2/aptz	1.536	2.100	106.2
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.538	2.100	107.8
MPW1PW91/aptz	1.547	2.100	106.2
B3LYP/aptz	1.566	2.129	107.2
B98/aptz	1.558	2.112	107.0
B3P86/aptz	1.556	2.100	107.0
		Ng=Xe	
MP2/aptz	1.693	2.181	109.9
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.716	2.170	110.8
MPW1PW91/aptz	1.724	2.173	110.1
B3LYP/aptz	1.738	2.204	110.2
B98/aptz	1.732	2.187	109.9
B3P86/aptz	1.729	2.179	109.8

Table 2–10. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of FNgOH at Various Theoretical Levels

FNgOH	F–Ng	Ng–O	∠ NgOH
		Ng=Ar	
MP2/aptz	1.869	1.981	97.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.862	1.831	101.0
MPW1PW91/aptz	1.846	1.826	101.2
B3LYP/aptz	1.885	1.870	100.6
B98/aptz	1.866	1.850	100.9
B3P86/aptz	1.854	1.839	101.0
		Ng=Kr	
MP2/aptz	1.929	1.962	101.3
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.927	1.915	103.8
MPW1PW91/aptz	1.926	1.924	103.7
B3LYP/aptz	1.958	1.960	103.3
B98/aptz	1.941	1.943	103.3
B3P86/aptz	1.932	1.935	103.4
		Ng=Xe	
MP2/aptz	2.027	2.054	105.5
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.026	2.042	107.0
MPW1PW91/aptz	2.027	2.050	106.7
B3LYP/aptz	2.053	2.079	106.7
B98/aptz	2.039	2.064	106.6
B3P86/aptz	2.033	2.058	106.5

Table 2–11. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of HNgOBO at Various Theoretical Levels

HNgOBO	H–Ng	Ng–O	∠NgOB
		Ng=Ar	
MP2/aptz	1.297	2.146	116.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.325	2.159	116.9
MPW1PW91/aptz	1.328	2.137	116.6
B3LYP/aptz	1.346	2.165	116.9
B98/aptz	1.341	2.152	116.3
B3P86/aptz	1.337	2.135	116.3
		Ng=Kr	
MP2/aptz	1.445	2.198	119.1
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.469	2.210	119.6
MPW1PW91/aptz	1.480	2.198	118.7
B3LYP/aptz	1.495	2.226	119.3
B98/aptz	1.489	2.210	118.4
B3P86/aptz	1.488	2.198	118.4
		Ng=Xe	
MP2/aptz	1.633	2.272	122.8
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.655	2.272	125.7
MPW1PW91/aptz	1.664	2.269	124.3
B3LYP/aptz	1.673	2.297	125.0
B98/aptz	1.670	2.284	124.0
B3P86/aptz	1.669	2.272	124.0

Table 2–12. Calculated Bond Lengths (in Å) and Bond Angles (°) of FNgOBO at Various Theoretical Levels

FNgOBO	F–Ng	Ng–O	∠NgOB
	Ng=Ar		
MP2/aptz			
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.805	1.908	111.9
MPW1PW91/aptz	1.795	1.901	112.0
B3LYP/aptz	1.845	1.960	112.0
B98/aptz	1.819	1.930	111.9
B3P86/aptz	1.808	1.917	111.9
	Ng=Kr		
MP2/aptz	1.897	1.994	111.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.868	1.975	115.7
MPW1PW91/aptz	1.872	1.982	115.1
B3LYP/aptz	1.906	2.023	115.3
B98/aptz	1.888	2.001	114.8
B3P86/aptz	1.881	1.993	114.8
	Ng=Xe		
MP2/aptz	1.982	2.087	118.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.978	2.090	120.9
MPW1PW91/aptz	1.983	2.099	119.6
B3LYP/aptz	2.008	2.127	121.1
B98/aptz	1.995	2.114	119.7
B3P86/aptz	1.989	2.106	119.4

Table 2–13. Dissociation energies of HNgNBH ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgNBH	H+Ng+NBH	HNgNBH (TS)	Ng+HBNH
Ng = Ar			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	-11.8	24.0	-148.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-12.4	28.2	-147.7
CCSD(T)/aptz//	-12.4	23.5	-147.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)			
MP2/aptz	-5.3	24.0	-145.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-12.8	26.3	-149.3
MPW1PW91/aptz	-11.9	28.5	-144.8
B3LYP/aptz	-9.6	28.2	-143.6
B98/aptz	-10.0	28.4	-143.7
B3P86/aptz	-4.3	29.6	-142.1
Ng = Kr			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	8.4	33.4	-128.3
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	8.0	32.9	-127.4
CCSD(T)/aptz//	7.9	32.8	-127.3
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)			
MP2/aptz	14.7	33.0	-125.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	6.2	35.0	-130.3
MPW1PW91/aptz	5.1	36.5	-127.8
B3LYP/aptz	6.5	35.8	-127.5
B98/aptz	6.3	36.1	-127.4
B3P86/aptz	12.2	37.3	-125.6
Ng = Xe			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	35.0	42.7	-101.7
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	33.3	42.4	-102.0
CCSD(T)/aptz//	33.2	42.4	-101.9
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)			
MP2/aptz	40.2	42.3	-100.9
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	29.5	43.7	-107.0
MPW1PW91/aptz	27.5	44.5	-105.4
B3LYP/aptz	28.3	42.9	-105.8
B98/aptz	28.6	43.6	-105.1
B3P86/aptz	34.2	44.7	-103.6

Table 2–14. Dissociation energies of FNgNBH ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FNgNBH	F+Ng+NBH	FNgNBH (TS)	Ng+FBNH
Ng = Ar			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	-9.6	38.0	-190.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-11.2	37.5	-189.5
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-11.5	-49.3 (-49.3) (T1=0.17)	-189.9
MP2/aptz	3.8	45.6	-189.1
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-9.4	32.0	-193.0
MPW1PW91/aptz	-5.6	34.5	-185.9
B3LYP/aptz	-8.1	29.4	-183.0
B98/aptz	-4.5	31.2	-184.0
B3P86/aptz	0.5	34.0	-182.3
Ng = Kr			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	20.8	54.7	-160.2
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	18.7	49.5	-159.0
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	18.4	48.2	-160.0
MP2/aptz	34.7	54.7	-159.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	19.8	48.3	-163.9
MPW1PW91/aptz	18.5	49.0	-159.3
B3LYP/aptz	19.2	44.7	-158.1
B98/aptz	20.7	46.0	-158.8
B3P86/aptz	26.2	48.6	-156.6
Ng = Xe			
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	60.5	60.7	-120.4
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	57.3	60.5	-121.0
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	57.2	60.2	-121.2
MP2/aptz	73.1	62.2	-120.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	55.6	59.7	-128.0
MPW1PW91/aptz	52.5	60.4	-125.3
B3LYP/aptz	52.8	57.8	-124.6
B98/aptz	54.6	58.9	-124.8
B3P86/aptz	59.6	60.1	-123.2

Table 2–15. Dissociation energies of HNgNH<sub>2</sub> ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgNH <sub>2</sub>	H+Ng+NH <sub>2</sub>	HNgNH <sub>2</sub> (TS)	Ng+NH <sub>3</sub>
		Ng = Ar	
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-31.2	-	-
MP2/aptz	NA	-	-
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-38.5	-	-
MPW1PW91/aptz	-37.2	-	-
B3LYP/aptz	-32.5	-	-
		Ng = Kr	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-16.0	-	-
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-18.1	-	-
MP2/aptz	-16.7	-	-
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-21.7	-	-
MPW1PW91/aptz	-21.9	-	-
B3LYP/aptz	-18.6	-	-
		Ng = Xe	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	2.4	-	-
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.3	-	-
MP2/aptz	3.2	-	-
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-0.5	-	-
MPW1PW91/aptz	-2.0	-	-
B3LYP/aptz	-0.1	-	-



Table 2–16. Dissociation energies of FNgNH<sub>2</sub> ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FNgNH <sub>2</sub>	F+Ng+NH <sub>2</sub>	FNgNH <sub>2</sub> (TS)	NgNH <sub>2</sub> F	NgNH <sub>2</sub> F(TS)	Ng+FNH <sub>2</sub>
Ng = Ar					
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-17.1	35.0	-23.9	-20.8	-88.5
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-17.1	2.2	-24.2	-20.1	-88.1
MP2/aptz	-9.5	36.4	-18.8	-13.0	-88.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-16.8	29.1	-23.6	-19.5	-91.6
MPW1PW91/aptz	-16.1	38.6	-18.4	-14.2	-86.7
B3LYP/aptz	-11.8	27.2	-18.1	-15.0	-83.6
Ng = Kr					
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	4.8	46.5	-9.0	-0.4	-66.6
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	4.6	39.8	-10.0	-0.7	-66.4
MP2/aptz	14.8	49.7	-3.9	8.4	-63.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	5.1	38.1	-8.8	-0.7	-69.8
MPW1PW91/aptz	4.4	39.8	-5.2	2.4	-66.3
B3LYP/aptz	7.1	36.7	-5.5	0.5	-64.7
Ng = Xe					
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	34.6	46.9	8.1	24.8	-36.8
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	34.5	46.6	7.3	23.9	-36.6
MP2/aptz	45.4	67.1	11.8	31.9	-33.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	33.9	46.4	8.9	22.8	-40.9
MPW1PW91/aptz	31.3	47.4	10.8	23.1	-39.4

B3LYP/ptz

32.8

44.9

10.2

20.3

-39.0

---

Table 2–17. Dissociation energies of HNgNC ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgNC	H+Ng+NC	HNgNC (TS)	Ng+HCN
		Ng = Ar	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-8.7	11.6	-143.8
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-11.8	11.8	-143.8
MP2/aptz	4.1	10.5	-145.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-8.4	14.3	-143.2
MPW1PW91/aptz	-7.7	16.2	-140.0
B3LYP/aptz	-5.0	16.1	-139.0
		Ng = Kr	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	9.5	19.0	-125.6
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	6.5	19.2	-125.5
MP2/aptz	22.1	17.9	-127.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	8.4	21.3	-126.5
MPW1PW91/aptz	7.6	23.0	-124.7
B3LYP/aptz	9.7	22.5	-124.3
		Ng = Xe	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	32.5	27.7	-102.7
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	29.4	27.8	-102.5
MP2/aptz	44.5	26.6	-105.2
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	29.2	29.2	-105.7
MPW1PW91/aptz	27.7	30.9	-104.6
B3LYP/aptz	29.4	30.2	-104.6

Table 2–18. Dissociation energies of FN<sub>g</sub>NC ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FN <sub>g</sub> NC	F+Ng+NC	FN <sub>g</sub> NC (TS)	Ng+FCN
		Ng = Ar	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-24.4		-150.4
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-28.7	-70.5	-151.5
MP2/aptz	-3.6		-152.5
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-25.4	37.3	-156.5
MPW1PW91/aptz	-23.0	39.1	-149.9
B3LYP/aptz	-19.5	31.6	-145.5
		Ng = Kr	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	4.9		-121.2
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	1.6	-64.0	-121.1
MP2/aptz	25.9		-123.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	5.2	65.8	-125.9
MPW1PW91/aptz	5.4	57.8	-121.5
B3LYP/aptz	7.4	49.6	-118.5
		Ng = Xe	
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	44.5	53.9	-81.5
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	41.5	52.8	-81.2
MP2/aptz	65.2	58.1	-83.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	43.1	57.1	-88.1
MPW1PW91/aptz	41.0	56.7	-85.9
B3LYP/aptz	42.4	52.3	-83.6

Table 2–19. Dissociation energies of HNgNCO ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgNCO	S-T gap	H+Ng+NCO	HNgNCO (TS1)	HNgNCO (TS2)	Ng+HNCO	Ng+HOcN
Ng = Ar						
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	68.6	-15.8	17.3	13.0	-131.7	-107.6
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	61.4	-16.3	17.0	13.2	-131.5	-107.4
MP2/aptz	80.7	-6.5	17.8	13.2	-130.2	-105.0
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	62.6	-15.1	20.9	18.4	-131.8	-103.6
MPW1PW91/aptz	61.7	-13.9	23.0	20.9	-128.2	-99.3
B3LYP/aptz	57.6	-12.1	22.8	21.3	-126.8	-98.4
Ng = Kr						
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	87.7	2.6	24.2	19.4	-113.3	-89.2
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	76.7	2.1	24.1	19.7	-113.1	-88.9
MP2/aptz	100.5	11.6	24.6	19.5	-112.0	-86.8
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	75.9	1.6	27.1	24.0	-115.1	-86.9
MPW1PW91/aptz	79.3	1.2	28.8	26.6	-113.0	-84.2
B3LYP/aptz	75.4	2.3	28.2	26.4	-112.4	-84.0
Ng = Xe						
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	103.8	25.5	31.8	27.1	-90.3	-66.2
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	101.3	25.1	32.0	27.4	-90.2	-66.0
MP2/aptz	116.4	34.1	50.8	45.7	-89.6	-64.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	98.3	22.4	33.6	31.3	-94.4	-66.2
MPW1PW91/aptz	94.6	21.1	34.6	33.5	-93.1	-64.3
B3LYP/aptz	90.8	21.5	32.9	32.6	-93.3	-64.8

Table 2–20. Dissociation energies of FN<sub>g</sub>NCO ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FN <sub>g</sub> NCO	S-T gap	F+Ng+NCO	FN <sub>g</sub> NCO (TS)	Ng+FOCN
Ng = Ar				
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	57.4	-21.5	-435.4	-31.7
MP2/aptz	NA	NA	NA	NA
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	47.6	-22.1	31.0	-29.8
MPW1PW91/aptz	50.4	-20.0	33.5	-25.3
B3LYP/aptz	39.7	-16.6	27.4	-24.5
Ng = Kr				
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	71.9	4.2	NA	-6.4
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	78.3	3.4	-123.0	-6.8
MP2/aptz	88.1	22.6	NA	1.6
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	70.4	3.9	47.1	-3.9
MPW1PW91/aptz	69.4	4.5	48.6	-0.8
B3LYP/aptz	60.7	6.0	42.5	-1.9
Ng = Xe				
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	92.8	39.9	60.3	29.2
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	93.2	39.4	60.1	29.2
MP2/aptz	107.4	57.8	81.6	36.8
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	85.0	38.6	60.5	30.9
MPW1PW91/aptz	82.8	36.9	61.2	31.6
B3LYP/aptz	76.3	37.2	57.4	29.3

Table 2–21. Dissociation energies of HNgOH ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgOH	H+Ng+OH	HNgOH(TS)	Ng+H <sub>2</sub> O
		Ng=Ar	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	-19.9	29.4	-145.0
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-20.8	29.1	-144.3
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-21.1	28.2	-144.6
MP2/aptz	-17.2	27.4	-144.5
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-23.1	29.7	-147.1
MPW1PW91/aptz	-20.9	32.5	-141.6
B3LYP/aptz	-16.4	32.7	-139.0
B98/aptz	-17.7	33.0	-140.4
B3P86/aptz	-17.7	33.8	-138.4
		Ng=Kr	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	-1.8	35.7	-126.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-2.5	35.3	-126.0
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-2.5	34.9	-126.0
MP2/aptz	1.4	34.1	-125.9
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-4.4	36.5	-128.4
MPW1PW91/aptz	-4.3	38.8	-135.9
B3LYP/aptz	-0.9	38.2	-123.4
B98/aptz	-1.8	38.8	-124.5
B3P86/aptz	4.1	39.6	-122.3
		Ng=Xe	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	23.0	41.3	-102.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	21.2	41.4	-102.3
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	21.2	41.5	-102.3
MP2/aptz	24.6	40.4	-102.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	18.6	42.3	-105.4
MPW1PW91/aptz	17.2	43.5	-103.5
B3LYP/aptz	19.8	41.9	-102.8
B98/aptz	19.4	42.9	-103.3
B3P86/aptz	25.1	43.4	-101.4

Table 2–22. Dissociation energies of FNgOH ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FNgOH	F+Ng+OH	FNgOH(TS1)	FNgOH(TS2)	NgO-HF	NgO-HF(TS)	Ng+HOF	NgO(S)+HF	Ng+O(T)+HF
Ng=Ar								
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	-14.9	53.9	63.1	-16.0	-7.4	-65.0	-7.0	-49.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	-15.9	54.0	63.3	-15.5	-7.2	-64.8	-6.3	-50.5
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-18.2	-26.7 (T1=0.045)	-10546.4 (T1=0.548)	-19.0	-10.1	-66.5	-9.9	-52.8
MP2/aptz	-4.7	61.4	72.3	-14.1	6.7	-60.1	1.2	-43.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-19.7	54.9	49.5	-20.5	-11.2	-69.7	-11.9	-53.2
MPW1PW91/aptz	-17.5	56.7	51.1	-15.6	-5.2	-64.5	-6.8	-48.7
B3LYP/aptz	-12.8	49.0	45.5	-14.1	-6.1	-62.0	-5.4	-43.9
B98/aptz	-12.4	52.1	47.8	-15.1	-5.5	-63.4	-6.3	-44.6
B3P86/aptz	-7.6	54.7	50.0	-12.5	-3.5	-60.9	-3.2	-43.9
Ng=Kr								
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	9.6	56.7	63.8	-6.1	16.3	-40.6	4.5	-25.1
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	7.9	56.1	63.2	-6.3	15.4	-40.9	4.6	-26.7
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	7.5	16.3 (T1=0.038)	37.8 (T1=0.097)	-7.6	13.2	-40.8	3.1	-27.1
MP2/aptz	20.5	61.5	69.8	-0.2	27.5	-34.8	11.4	-18.2
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	7.0	66.9	58.1	-6.9	11.2	-43.1	3.0	-26.5
MPW1PW91/aptz	7.4	67.4	58.9	-3.3	13.8	-50.5	6.7	-23.8
B3LYP/aptz	10.8	59.8	54.3	-2.7	11.7	-38.4	7.2	-20.2
B98/aptz	11.5	63.1	56.4	-3.4	12.6	-39.5	6.5	-20.7
B3P86/aptz	16.5	65.0	57.9	-1.1	14.0	-36.7	9.4	-15.4
Ng=Xe								



CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	45.4	43.8	65.8	7.9	40.8	-4.7	20.4	10.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	42.6	41.7	65.4	7.5	39.3	-6.3	20.2	8.0
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	42.5	51.0 (T1=0.054)	65.0 (T1=0.025)	6.9	37.7	-5.8	19.3	8.0
MP2/aptz	55.1	50.1	68.3	10.9	47.3	-0.3	24.3	16.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	41.6	74.7	63.9	9.2	36.5	-8.4	20.6	8.1
MPW1PW91/aptz	39.6	74.4	64.3	11.2	36.3	-7.4	22.5	8.4
B3LYP/aptz	42.2	68.1	60.9	11.1	33.0	-7.0	22.4	11.1
B98/aptz	43.3	71.1	62.5	10.8	34.5	-7.6	22.1	11.1
B3P86/aptz	48.0	72.2	63.5	12.4	35.2	-5.2	24.4	16.0

---

Table 2–23. Dissociation energies of HNgOBO ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

HNgOBO	H+Ng+OBO	HNgOBO-TS1	HNgOBO-TS2	Ng+HOBO
			Ng=Ar	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	1.9	14.9	8.6	-123.8
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	1.1	14.7	8.5	-123.1
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-0.5	14.5	8.4	-123.1
MP2/aptz	10.2	14.7	8.5	-122.3
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-3.3	17.0	10.6	-123.4
MPW1PW91/aptz	-2.9	19.1	12.9	-120.0
B3LYP/aptz	-2.0	19.1	13.8	-118.5
B98/aptz	-2.3	19.2	13.3	-119.4
B3P86/aptz	3.4	20.0	13.8	-117.6
			Ng=Kr	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	19.4	21.0	14.1	-106.2
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	19.0	20.8	14.4	-105.1
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	17.5	20.8	14.3	-105.1
MP2/aptz	27.8	20.7	14.2	-104.7
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	13.0	22.5	15.8	-107.1
MPW1PW91/aptz	12.0	24.3	18.1	-105.1
B3LYP/aptz	12.3	23.7	18.7	-104.3
B98/aptz	12.0	24.1	18.4	-105.1
B3P86/aptz	17.9	24.9	18.8	-103.0
			Ng=Xe	
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	43.3	27.5	21.3	-82.4
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	41.5	27.7	21.4	-82.6
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	40.0	27.7	21.4	-82.6
MP2/aptz	49.6	27.5	21.1	-82.8
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	33.4	28.6	22.5	-86.7
MPW1PW91/aptz	31.5	29.8	24.3	-85.6
B3LYP/aptz	31.5	28.7	24.5	-85.0
B98/aptz	31.5	29.3	24.3	-85.6
B3P86/aptz	37.1	30.0	24.7	-83.8

Table 2–24. Dissociation energies of FNgOBO ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

FNgOBO	F+Ng+OBO	FNgOBO-TS1	FNgOBO-TS2	FOBO+Ng
		Ng=Ar		
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	NA	NA	NA	NA
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	NA	NA	NA	NA
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-22.0	-35.6 (T1=0.06)	-15.1 (T1=0.04)	-57.9
MP2/aptz	NA	NA	NA	NA
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	-26.6	36.0	32.7	-60.1
MPW1PW91/aptz	-24.2	36.6	34.6	-55.2
B3LYP/aptz	-21.3	29.1	27.5	-52.7
B98/aptz	-20.8	32.1	30.1	-54.0
B3P86/aptz	-15.9	34.2	32.5	-51.5
		Ng=Kr		
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	9.4	NA	NA	-29.6
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	8.0	NA	NA	-30.0
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	6.2	-46.6 (T1=0.109)		-29.6
MP2/aptz	25.9	NA	NA	-23.3
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.3	48.7	48.6	-31.1
MPW1PW91/aptz	3.0	48.3	49.4	-28.0
B3LYP/aptz	4.1	40.8	42.0	-27.3
B98/aptz	5.1	43.9	44.8	-28.1
B3P86/aptz	10.2	45.5	46.8	-25.3
		Ng=Xe		
CCSD(T)/apqz//MP2/aptz	49.5	64.5	51.6	10.5
CCSD(T)/aptz//MP2/aptz	46.6	64.1	51.3	8.6
CCSD(T)/aptz// MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	45.1	52.8	13.4 (T1=0.10)	9.2
MP2/aptz	63.6	70.4	56.3	14.5
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	39.7	57.6	63.3	6.3
MPW1PW91/aptz	37.8	56.7	62.5	6.8
B3LYP/aptz	38.0	50.5	55.7	6.6
B98/aptz	39.5	53.3	58.5	6.3
B3P86/aptz	44.2	54.3	59.9	8.7

## 2.5 反應位能圖

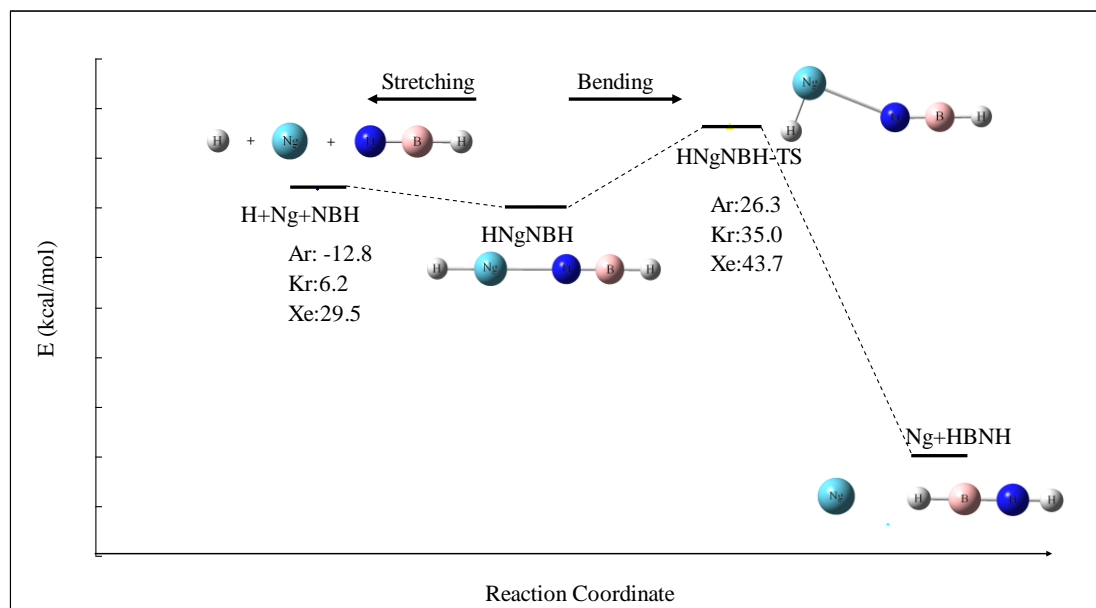


Figure 2-13. Dissociation paths of HNgNBH (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

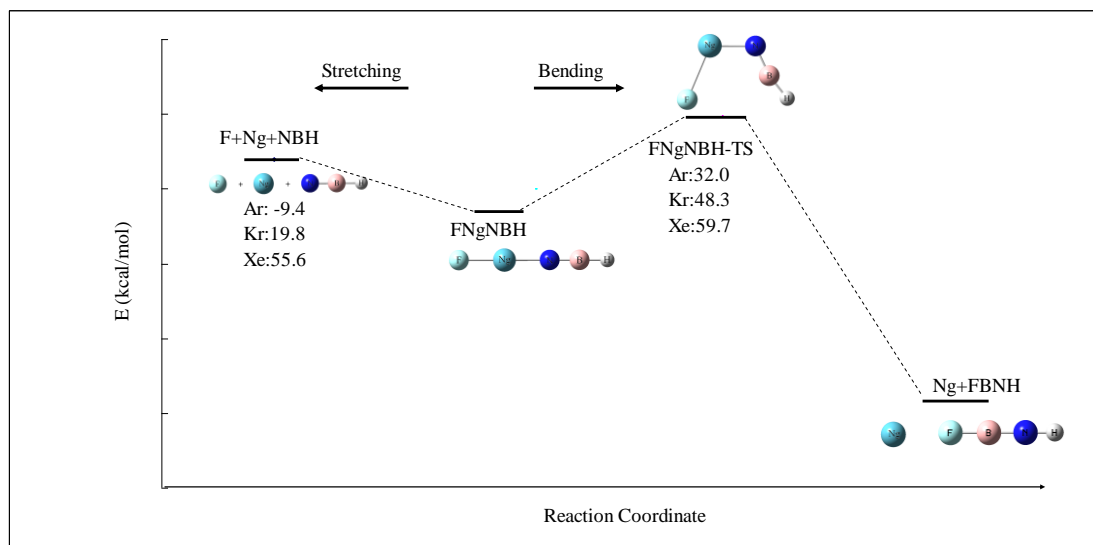


Figure 2-14. Dissociation paths of FNgNBH (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

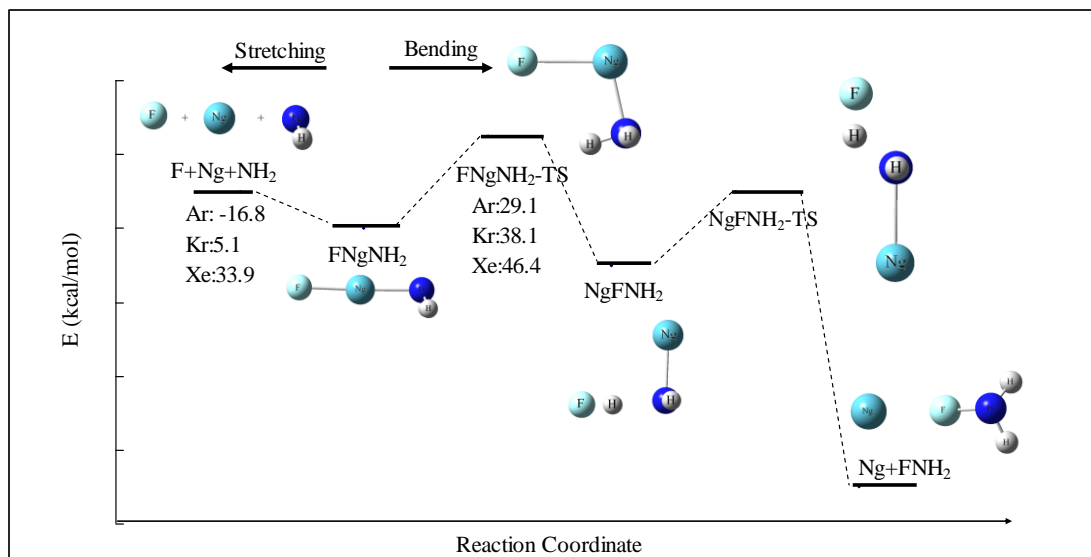


Figure 2–15. Dissociation paths of  $\text{FNgNH}_2$  ( $\text{Ng} = \text{Ar, Kr, Xe}$ ) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

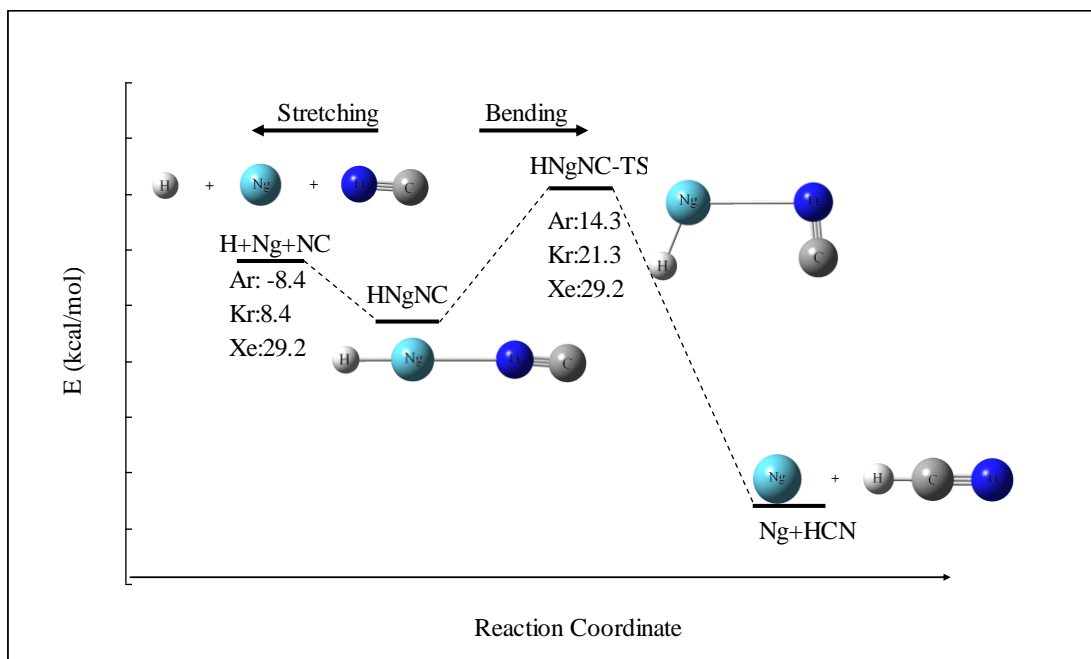


Figure 2-16. Dissociation paths of HNgNC (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

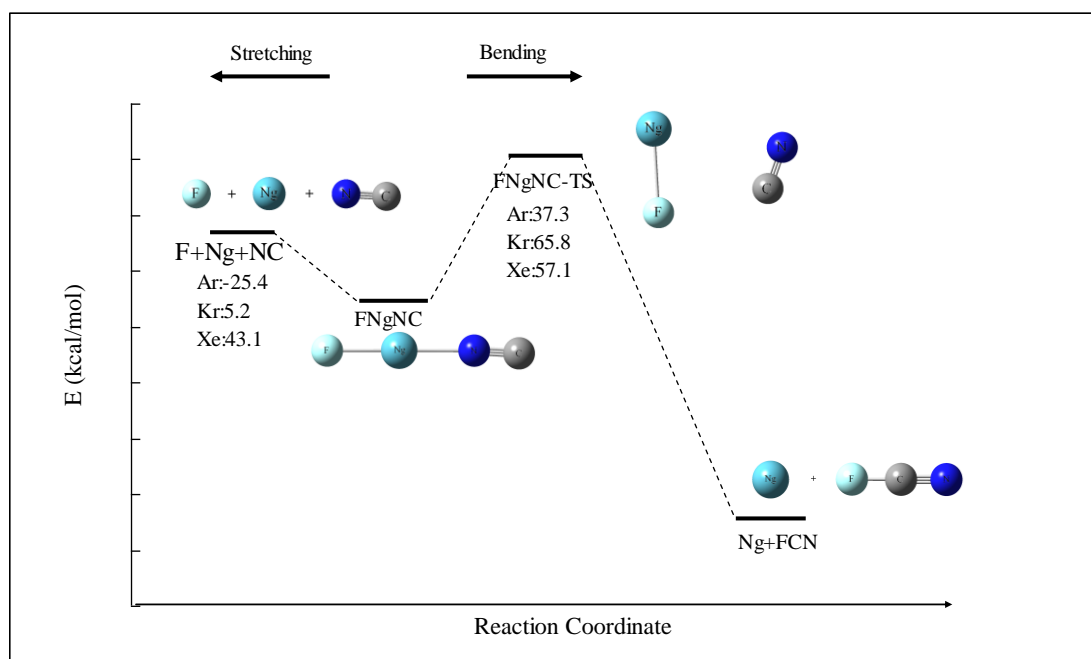


Figure 2-17. Dissociation paths of FNgNC (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

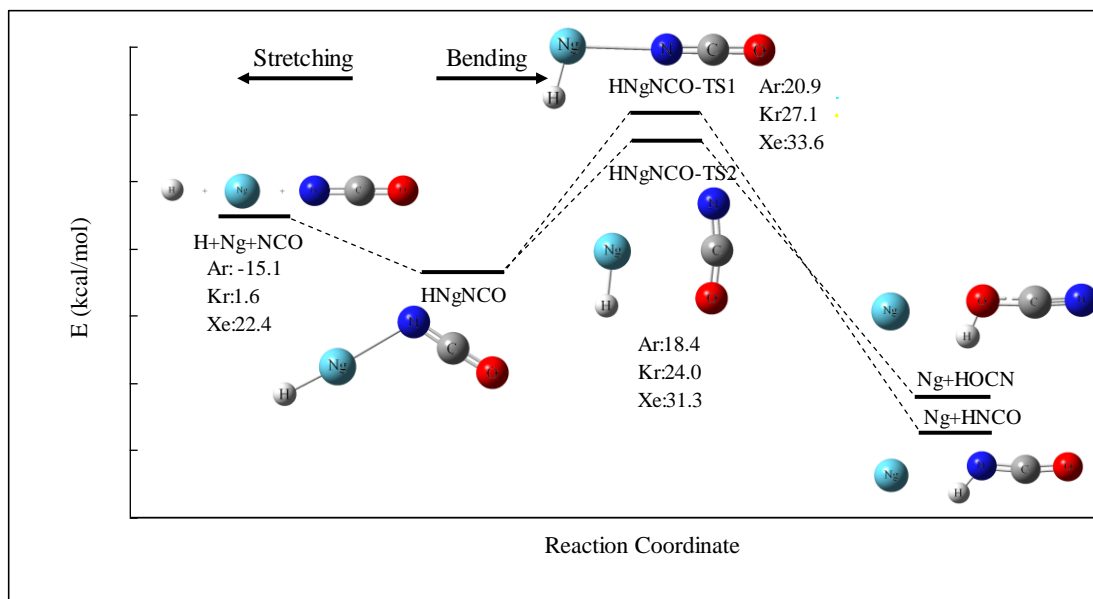


Figure 2-18. Dissociation paths of HNgNCO (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

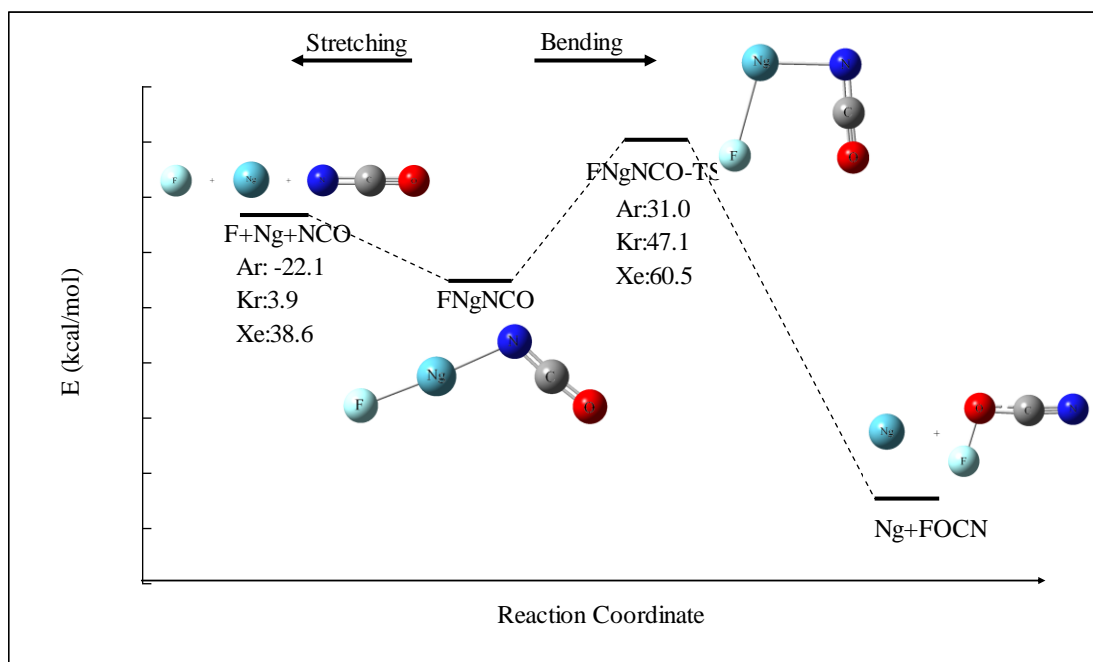


Figure 2-19. Dissociation paths of FNgNCO (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

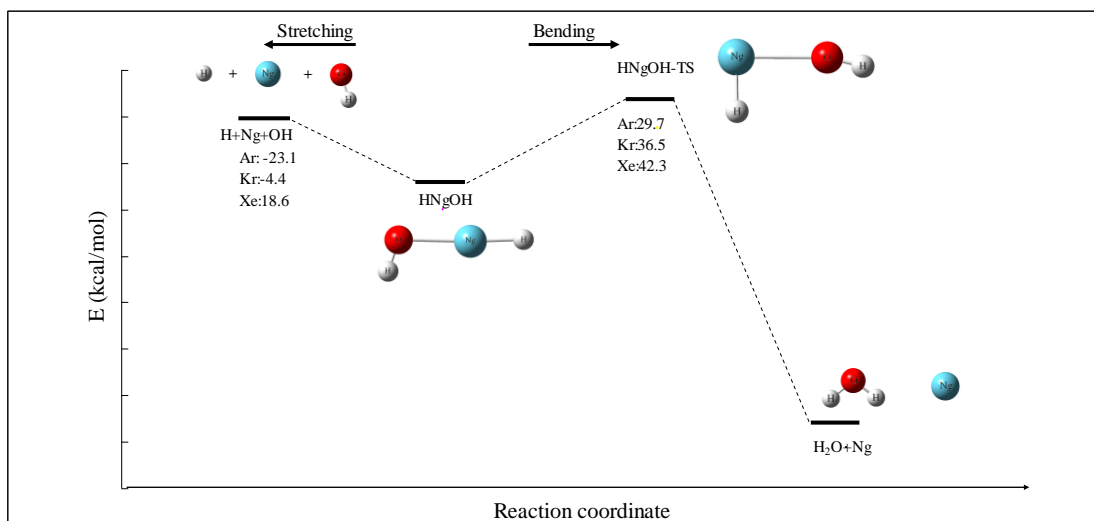


Figure 2–20. Dissociation paths of HNgOH (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

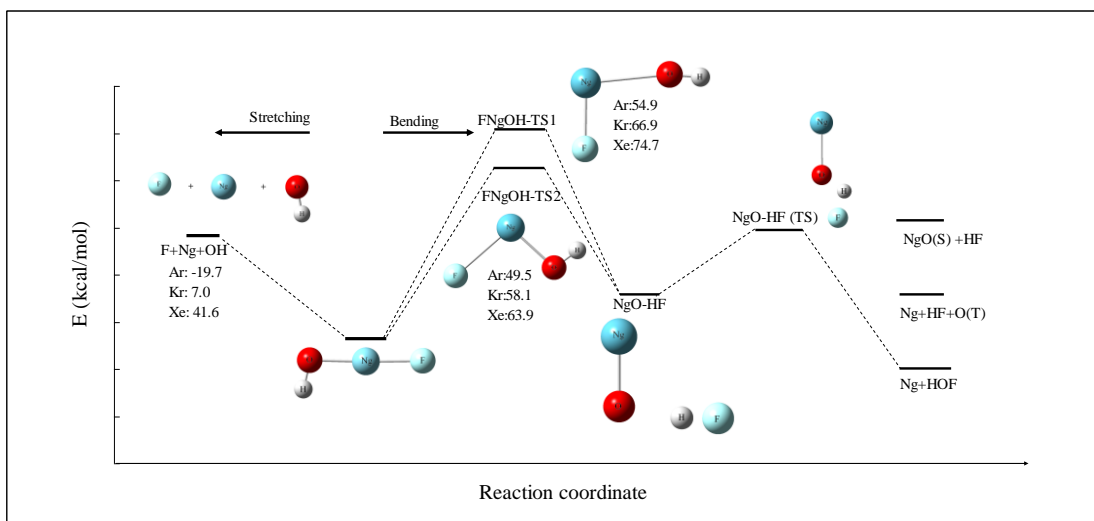


Figure 2–21. Dissociation paths of FNgOH (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.



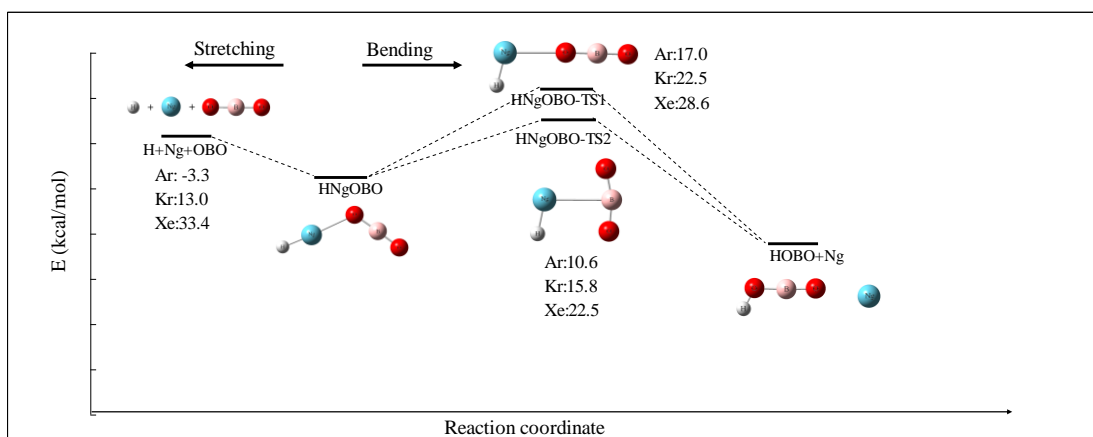


Figure 2-22. Dissociation paths of HNgOBO (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

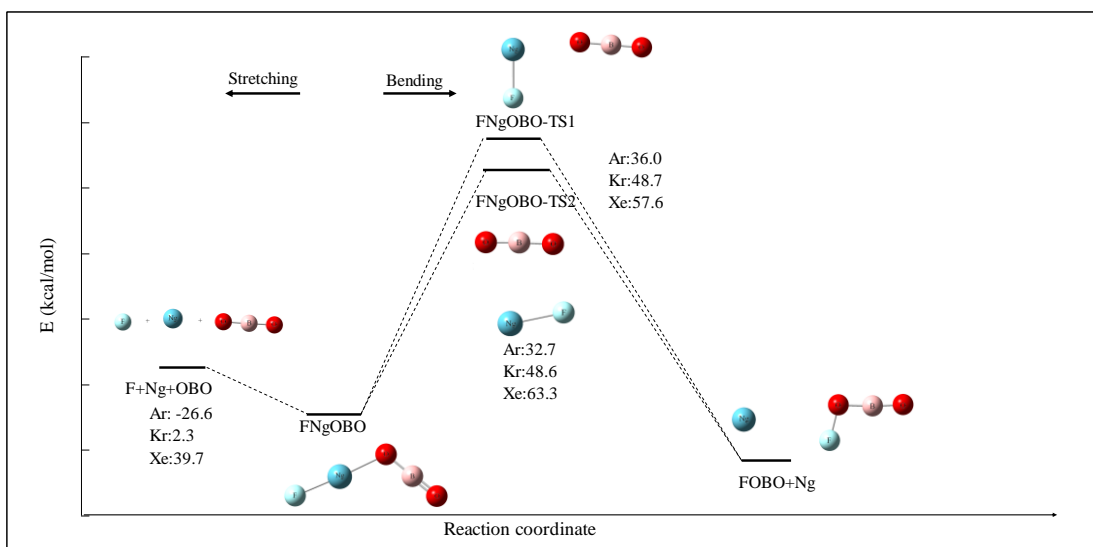


Figure 2-23. Dissociation paths of FNgOBO (Ng = Ar, Kr, Xe) calculated at the MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) level of theory.

## 2.6 參考文獻:

1. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
2. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 205.
3. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618.
4. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11904.
5. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
6. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2508.
7. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
8. Khriachtchev, L.; Domanskaya, A.; Lundell, J.; Akimov, A.; Räsänen, M.; Misochko, E. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4181.
9. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
10. Sun, Y.-L.; Hong, J.-T.; Hu, W.-P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9359.
11. Smith-Gicklhorn, A. M.; Frankowski, M.; Bondybey, V. E. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 11.
12. Schulz, A.; Klapotke, T. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1929.

13. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Jolkkonen, S.; Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3579.
14. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
15. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
16. (a) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
17. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
18. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
19. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
20. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
21. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
22. (a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724. (b) Clark, T.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D.A. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
23. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
24. Dunning, T. H., Jr.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
25. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**,

119, 11113.

26. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.

*Gaussian03*, revision C02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

27. Gaussian 09, Revision **A.1**, 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, Jr., J. A., 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, Millam, N. J., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E., Stratmann, O., Yazyev, A. J., Austin, R., Cammi, C., Pomelli, J. W.

Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G, Voth, G A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

28. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.*

**2007**, *434*, 38.

## 第三章 Benchmark of DFT Methods on the Performance for Noble Gas Compounds

### 3.1 摘要

我們計算三十一種 XNgY 類形鈍氣分子的穩定性與結構，以 CCSD(T) 理論方搭配基底 aug-cc-pVTZ 計算結果做為結構的標準依據，並以 CCSD(T)/CBS 單點能量計算結果做為鍵能的標準依據，藉此來測試 MP2 理論方法、3 種 pure DFT 和 10 種 hybrid DFT 密度泛函理論。在 hybrid DFT 方法中 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd)、B2GP-PLYP 搭配基底 aug-cc-pVTZ 與 6-311+G(2df,2pd) 以及 B3P86/6-311+G(2df,2pd) 預測結構是不錯的方法，結果分別為 0.008、0.009、0.009 與 0.011 Å。在分解能量結果是 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ、MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) 與 B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ 的方法最佳，結果分別為 2.0、2.1 與 2.2 kcal/mol。

## 3.2 前言

在 1890 年代，William Ramsay<sup>1</sup> 等人發現了惰性氣體原子的存在，此時才確認週期表除了七族原子外，另外還有一族惰性氣體原子的存在，使得當時僅有七族的週期表日趨完整。和其他化學原子相比，惰性氣體具有低活性、低反應性等特殊的性質。在當時，因其具有特殊的電子結構，惰性氣體原子被認為是十分穩定的原子類型，除了氦 (Helium) 原子最外層軌域具有 2 個電子以外，其餘的氖 (Neon)、氬 (Argon)、氪 (Krypton)、氙 (Xenon) 原子最外層軌域都有八個電子。在化合物中，非惰性氣體組態之原子，會以失去、獲得或共用電子的方式達到相鄰惰性氣體之電子組態而形成穩定狀態，此方式稱之為八隅體規則 (Octet Rule)，此規則對於化學的發展扮演了舉足輕重的角色。Pauling 在 1933 年從理論上預測了 Xe 和 Kr 化合物的存在，分別為  $\text{XeF}_6$  與  $\text{KrF}_6$ <sup>2</sup>。直到 1962 年，Barlette 等人製備出第一個含有惰性氣體的化合物  $\text{XePtF}_6$ <sup>3</sup>，此化合物為黃色晶體。自此之後，也相繼有其他含有惰性氣體元素的化合物被合成出來，在往後的實驗裡， $\text{KrF}_2$  也被證實能夠穩定存在。在近十年中，許多含惰性氣體元素的新化合物在 noble-gas matrix 下被鑑定出來<sup>4-6</sup>，其中大部分是  $\text{HNgY}$  這類型鈍氣化合物，Ng 為惰性原子，Y 則是帶陰電性的原子或基團。第一個含有 Ar 的中性分子  $\text{HArF}$  在 2000 年

被 Räsänen 等人<sup>7</sup> 發現, HKrF 也在 2002 年被同一研究團隊鑑定出來<sup>8</sup>。同年 Gerber 研究團隊使用量子力學計算預測幾種含有 Xe 的「有機」鈍氣化合物<sup>9</sup>, 其中 HXeCCH 及 HXeCCXeH 於 2003 年被 Räsänen 研究團隊所發現<sup>10</sup>。Gerber 研究團隊於 2006 年以 MP2 理論方法再次預測新型鈍氣化合物 HNgC<sub>n</sub>H ( $n = 4, 6$ ; Ng = Ar, Kr) 之穩定性, 雖然計算結果顯示此化合物可能可以穩定存在 noble-gas matrix 環境下<sup>11</sup>, 但後來的研究發現 MP2 理論會高估此類分子的穩定性, 在高階理論下 HArC<sub>n</sub>H 是不穩定的。上述本章所要討論的分子都是與鈍氣形成真正鍵結形式的分子, 除此之外我們也列出了利用強的靜電作用力而穩定存在的 Ng-BeO 分子與上述分子做比較, 此類型分子已在 1988 年由 Cremer 團隊利用 *ab initio* 方法所發現<sup>12</sup>, 並且其中的 ArBeO、KrBeO、XeBeO 也已在實驗上被找到<sup>13</sup>。近年與 NgBeO 相似的鍵結的 NgAuF 實驗上也被發現, 目前有 Ar<sup>14</sup>、Kr<sup>15</sup> 和 Xe<sup>16</sup> 的實驗數據, 而 He 和 Ne 目前只有理論值<sup>17-18</sup>。比較特別是目前鈍氣分子由實驗獲得結構數據只有 NgAuF (Ar、Kr、Xe)。

我們實驗室最近幾年的研究重點之一在於從理論方法的角度, 找尋有可能存在的鈍氣化合物。近來也有大量的文獻預測出許多鈍氣化合物, 但各分子的穩定性與使用之計算方法的可靠性有待商榷。以往



預測系統較小的銻氣化合物常使用微擾理論 (Møller Plesset perturbation theory) MP2<sup>19</sup> 理論方法搭配不同基底函數來預估銻氣化合物的穩定性，其後再以較高階的理論方法如 CCSD(T)<sup>20</sup> 來精確估計銻化合物之穩定性<sup>21</sup>。如前所述我們發現 MP2 理論方法在一些特定的情況下會高估銻氣化合物的穩定性，也發現一些新開發的 hybrid DFT (Density Functional Theory)<sup>22</sup> 方法對於銻氣化合物穩定性有良好的準確度，且在計算時間上比 MP2 方法更有效率。因此我們需要進一步探討不同理論方法所計算銻氣化合物之準確度以及用何種理論方法計算銻氣分子較為合適。在本章的研究中，我們使用一般文獻中最常用的 MP2 與 B3LYP<sup>22,23</sup> 方法，並加入許多近幾年陸續開發的 hybrid DFT 方法如 MPW1B95<sup>24</sup>、MPW1PW91<sup>25,26</sup>、B98<sup>27</sup>、BMK<sup>28</sup>、M05-2X<sup>29</sup>、M06-2X<sup>30</sup>、B3P86<sup>31,32</sup>、B2GP-PLYP<sup>33</sup> 和 DSD-BLYP<sup>34</sup> 等搭配高準確度 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法所得的結構與 CCSD(T)/CBS 方法所得的單點能量為標準，希望能夠藉由計算一系列的銻氣分子系統以求得何種計算方法與基底函數的搭配能夠在計算銻氣系統上擁有較準確的結構跟精確的能量，甚至是較少的計算資源以符合日益龐大的計算需求。

我們判斷銻氣化合物 XNgY 穩定性主要是依據下列兩種分解路徑的能量：線性分解途徑 (a)  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$  及彎曲分解途徑

(b)  $XNgY \rightarrow Ng + XY$ 。由於路徑 (b) 通常為大量放熱反應，故我們認為判斷此類型分子穩定性的因素在於路徑 (a) 中反應物與產物的能量差（相對能量）及路徑 (b) 中過度態與反應物間的能量差（反應能障）大小。由於反應能障的大小對於理論方法及基底函數較不敏感時比較容易估計，因此本篇準確度探討主要是針對線性分解路徑 (a)。

### 3.3 計算方法

我們選用全初始法 (*ab initio* method) 中的 MP2 方法及 CCSD(T) 理論方法做測試，在 hybrid DFT 的部分我們選用的 B3LYP、B3P86、B2GP-PLYP、DSD-BLYP、MPW1B95、B98、BMK、M05-2X、M06-2X 等 10 種準確度不錯的方法做測試，在 pure DFT 的部份我們選用了 BLYP<sup>22,23</sup>、MPWPW91<sup>25,26</sup>、MPWB95<sup>25,26,35</sup> 等三個方法來與 hybrid DFT 方法做對照。基底函數的部分選用了 Pople-type 的 6-31+G(d,p)<sup>36</sup>、6-311+G(d,p)、6-311+G(2df,2pd) 及 Dunning-type 的 correlation consistent Basis Sets (aug-cc-pVnZ,  $n = D, T, Q$ )<sup>37</sup>，我們將上述理論方法搭配基底函數對 Table 3-1 所列的三十一個鈰氣分子在線性分解、彎曲分解反應路徑上的反應物、產物、做結構最佳化及頻率計算，得到各鈰氣結構以及在線性、彎曲分解路徑上的相對能量。

在 DSD-BLYP 計算分子總能量公式為(1)<sup>33</sup>，其中的  $E_{MF}$  為 mean-field energy (如: HF 或 DFT)， $E_{disp}$  為 empirical dispersion energy，其 empirical dispersion energy 項公式為(2)<sup>33</sup>，在式子中的  $S_6$  為一比例係數，在 DSD-BLYP(frozen) 之  $S_6$  為 0.37， $C_6^{ij}$  為原子( $C_6^i$ ) 與原子( $C_6^j$ )的 dispersion coefficient 平均值，在 Table 3-1 為原子的  $C_6$  parameter，其計算  $C_6^{ij}$  公式為(4)<sup>38</sup>， $R_{ij}$  為原子與原子間的距離；

$f_{\text{damp}}(R_{ij})$  計算公式為(3)<sup>33</sup>，式子中的  $\alpha$  分散係數為 60， $s_R$  為 1。

$$E_{\text{MF-D}} = E_{\text{MF}} + E_{\text{disp}} \quad (1)$$

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij}) \quad (2)$$

$$f_{\text{damp}}(R_{ij}) = \left\{ 1 + \exp \left[ -\alpha \left( \frac{R_{ij}}{s_R R_r} - 1 \right) \right] \right\}^{-1} \quad (3)$$

$$C_6^{ij} = 2 \frac{C_6^i C_6^j}{C_6^i + C_6^j} \quad (4)$$

Table 3–1(a) :  $C_6$  Parameters (in  $\text{Jnm}^6 \text{mol}^{-1}$ ) and van der Waals Radii  $R_0$   
(in Å) for Elements H-Au.

Element	$C_6$	$R_0$
H	0.14	1.001
He	0.08	1.012
Be	1.61	1.408
B	3.13	1.485
C	1.75	1.452
N	1.23	1.397
O	0.7	1.342
F	0.75	1.287
Ne	0.63	1.243
Ar	4.61	1.595
Kr	12.01	1.727
Xe	29.99	1.881
Au	53.85	1.660

<sup>a</sup> UDFT-PBE0/QZVP computations. <sup>38</sup>

Table 3–1(b): Nonpolar Covalent Radii (Å )

	covalent radius
H	0.32
He	0.31
Be	0.89
B	0.82
C	0.77
F	0.71
Ne	0.69
Ar	0.98
Kr	1.11
Xe	1.26
Au	1.34

<sup>a</sup> Miessler, G. L.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed.; Person Education: New Delhi, 2005; p 45.

Table 3-2：本章所測試之三十一個含鈍氣 (Ng) 分子

HN <sub>g</sub> F	HN <sub>g</sub> CCH	FN <sub>g</sub> BO	FN <sub>g</sub> CN	FN <sub>g</sub> CH <sub>3</sub>	FN <sub>g</sub> BNH	FN <sub>g</sub> CCH	NgBeO	NgAuF
HHeF	NA	NA	NA	NA	NA	NA	HeBeO	HeAuF
NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NeBeO	NeAuF
HArF	NA	FArBO	FArCN	FArCH <sub>3</sub>	FArBNH	FArCCH	ArBeO	ArAuF
HKrF	HKrCCH	FKrBO	FKrCN	FKrCH <sub>3</sub>	FKrBNH	FKrCCH	KrBeO	KrAuF
HXeF	HXeCCH	FXeBO	FXeCN	FXeCH <sub>3</sub>	FXeBNH	FXeCCH	XeBeO	XeAuF

※ 本章研究使用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 的計算結果做為結構的標準依據，NA 表示無法用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 獲得結構最佳化

本章所研究的所有鈹氣化合物沒有熱力學的實驗數據，根據我們實驗室以往經驗，故我們以理論方法 CCSD(T) 搭配基底函數 aug-cc-pVTZ 做結構最佳化後的結構來做 CCSD(T) /aug-cc-pVQZ 的單點能量計算，再利用 aug-cc-pVnZ ( $n = T, Q$ ) 外插至無窮大基底函數 CBS (complete basis set)<sup>39</sup>，公式如下：

$$E_x = E_{lim} + BX^{-3} \quad (5)$$

而得到線性、彎曲分解路徑上的相對能量做為本研究中的最高理論計算結果。

此外，在基底函數的部分，我們也隨著不同鈹氣分子有些微的調整，為了提升計算結果的準確度，含 Ar 的鈹氣分子我們在 Dunning-type 的 Basis Sets 的部分將 Ar 和其他原子分開，當其他原子使用 aug-cc-pVnZ, ( $n=D, T, Q$ ) 基底函數時，Ar 使用 aug-cc-pV( $n+d$ )Z, ( $n = D, T, Q$ ) 的基底函數來做計算，aug-cc-pV( $n+d$ )Z 比原先的 aug-cc-pVnZ 多加一組 d function 來描述第三週期的元素，可以得到更準確的能量以及更好的外插結果<sup>40</sup>。另外，由於大多基底函數不支援 Xe 原子，因此含 Xe 的鈹氣分子在計算時我們將 Xe 的基底函數與其他原子分開；當其他原子使用 6-31+G(d,p)、6-311+G(d,p) 時 Xe 和 Au 選用 SDD<sup>41</sup> 為基底函數；而其他原子使用 6-311+G(2df,2pd) 及 Dunning-type 的 Basis Sets 時 Xe 和

Au 則使用 aug-cc-pVnZ-pp, ( $n = D, T$ )<sup>42</sup> 做為基底函數。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 03<sup>43</sup> 及 Gaussian 09<sup>44</sup>。



### 3.4 結果與討論

在 Table 3-2.1 ~ 2.2 中，列出了本章所討論的三十一種分子以 CCSD(T) 方法搭配 aug-cc-pVQZ 基底函數做單點能量計算 CCSD(T) 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數下最佳化結構所求得的路徑能量 (a)  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$  及路徑 (b)  $XNgY \rightarrow XY + Ng$ 、 $XY \rightarrow X + Y$  的相對能量。我們可以由簡單的熱力學推導得知  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$  可以由  $XY \rightarrow X + Y$  及  $XNgY \rightarrow XY + Ng$  兩反應相加得到，而  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$  反應能量的誤差來源則有可能來自於兩者：其一是  $XY \rightarrow X + Y$ ，另一個便是  $XNgY \rightarrow XY + Ng$ ；因此，將此反應途徑作此拆解，可以讓我們清楚找出造成線性分解路徑能量誤差的來源所在。

而由 Table 3-2.1 ~ 2.2 中的計算結果，我們可以推測本章研究中三十一個鈍氣分子的穩定性。除了已經在實驗中觀測到的 HArF、HKrF、HXeF<sup>45</sup>、HKrCCH、HXeCCH、ArBeO、KrBeO、XeBeO、ArAuF、KrAuF 和 XeAuF 之外，含 Kr 鈍氣分子分解途徑 (a) 的能量分別為 FKrCH<sub>3</sub> (-19.2 kcal/mol)、FKrBO (-26.8 kcal/mol)、FKrBNH (-32.5 kcal/mol)、FKrCCH (-33.2 kcal/mol)、FKrCN (-25.7 kcal/mol)，都比實驗上已觀察到的 HKrCCH (-9.3 kcal/mol)、KrBeO (-14.5 kcal/mol)、KrAuF (-19.0 kcal/mol) 來的穩定；分解路徑 (b) 的反應

能障分別為 FKrCH<sub>3</sub> (25.3 kcal/mol)、FKrBO (27.7 kcal/mol)、FKrBNH (24.0 kcal/mol)、FKrCCH (42.9 kcal/mol)、FKrCN (51.5 kcal/mol)，與實驗中目前可發現的鈍氣分子最小反應能障 HArF (24.7 kcal/mol) 相比都是較為高的，顯示其反應能障大小是相當足夠的。而線性分解路徑 (a) 的部分，一般反應上定義其分解能量為分解後的產物減掉反應物，若其結果為正值則表示此反應物可穩定存在，而在此我們的寫法則是列出反應物相對於產物的能量，因此若其值小於零則表示此線性分解路徑上的反應物可穩定存在，在此我們計算結果的能量分別為 FXeCH<sub>3</sub> (-46.1 kcal/mol)、FXeBO (-56.9 kcal/mol)、FXeBNH (-61.3 kcal/mol)、FXeCCH (-70.9 kcal/mol)、FXeCN (-62.4 kcal/mol)，也比實驗所能觀測到的 HXeCCH (-34.4 kcal/mol)、XeBeO (-19.3 kcal/mol) 與 XeAuF (-28.2 kcal/mol) 來的穩定，另外，Belpassi 利用 DC-CCSD(T)<sup>46</sup> 計算 XeAuF 線性分解能量 (-22.5 kcal/mol)<sup>47</sup>，與我們的精準值相差 5.7 kcal/mol；分解路徑 (b) 的反應能障分別為 FXeCH<sub>3</sub> (33.4 kcal/mol)、FXeBO (36.1 kcal/mol)、FXeBNH (32.5 kcal/mol)、FXeCCH (49.5 kcal/mol)、FXeCN (56.7 kcal/mol)，如上述同樣與實驗中目前可發現的鈍氣分子最小反應能障 HArF (24.7 kcal/mol) 相比更是高出許多。故我們可以由上面的計算結果得到證實，我們所測試的 Kr 及 Xe 分子在 CCSD(T)/CBS 理論下均為線性

分解途徑穩定的分子。含 Ar 的鈍氣分子 FArBNH，其路徑 (a) 的能量為  $-12.6$  kcal/mol，較 HArF 的  $-9.5$  kcal/mol 來的穩定，雖然其反應能障  $15.9$  kcal/mol 相對於 HArF 的  $23.1$  kcal/mol 來的較低，但根據我們實驗室於 2007 年所發表的文獻顯示此能障已足夠阻止路徑 (b) 的進行，也因此我們認為 FArBNH 應為這些含 Ar 分子中最有可能接下來在實驗中所被發現的。然而，相較之下 FArBO ( $-5.2$  kcal/mol) 和 FArCCH ( $-7.9$  kcal/mol)，因其 (a) 路徑的相對能量都要 HArF 來的小，考慮到實驗誤差及振動能點能 (ZPE) 的校正之下，推測其能被實驗測得的機會並不大。FArCH<sub>3</sub> ( $-0.3$  kcal/mol) 和 FArCN ( $2.4$  kcal/mol) 則在分解路徑 (a) 上不穩定的，傾向於分解為 F + Ar + CH<sub>3</sub> 及 F + Ar + CN；相同的 FHeH ( $15.0$  kcal/mol) 在分解路徑 (a) 是不穩定的。雖然許多含 Ar 鈍氣分子在線性分解相對能量上雖然不穩定，但也有可能存在有線性分解的過渡態，藉由反應能障阻擋使其不會分解掉線性分解途徑的進行，然而由於線性分解的過渡態不一定存在，且亦不容易找到，加上線性分解過程牽涉到 closed shell 及 open shell 之間的轉換，能量不易準確估算，故我們並沒有進行此路線反應能障的計算。

Table 3-3.1 : CCSD(T)/CBS 單點計算 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下最佳化結構所得的相對能量 (kcal/mol)

<b>FNgCH3</b>	<b>Rel. F+Ng+CH<sub>3</sub></b>	<b>Rel. FCH<sub>3</sub>+Ng</b>	<b>FCH<sub>3</sub>→F+CH<sub>3</sub></b>
FArCH3	-0.3	115.1	-115.4
FKrCH3	-19.2	96.2	-115.4
FXeCH3	-46.1	69.2	-115.4
<b>HNgF</b>	<b>Rel. H+Ng+F</b>	<b>Rel. Ng+HF</b>	<b>HF→H+F</b>
HHeF	15.0	157.1	-142.1
HArF	-9.5	132.6	-142.1
HKrF	-28.5	113.6	-142.1
HXeF	-54.6	87.5	-142.1
<b>OBNgF/HNBNgF</b>	<b>Rel. OB/HNB+Ng+F</b>	<b>Rel. Ng+OBF/HNBF</b>	<b>HNBF/OBF→ HNB/OB+F</b>
OBArF	-5.2	157.8	-163.0
HNBArF	-12.6	149.8	-162.3
OBKrF	-26.8	136.2	-163.0
HNBKrF	-32.5	129.8	-162.3
OBXeF	-56.9	106.2	-163.0
HNBXeF	-61.3	101.0	-162.3
<b>HNgCCH</b>	<b>Rel. H+Ng+CCH</b>	<b>Rel. Ng+HCCH</b>	<b>HCCH→H+CCH</b>
HKrCCH	-9.3	130.6	-140.0
HXeCCH	-34.4	105.5	-140.0
<b>FNgCCH/FNgCN</b>	<b>Rel. F+Ng+CCH/CN</b>	<b>Rel. Ng+FCCH/FCN</b>	<b>FCCH/FCN→ F+CCH/CN</b>
FArCCH	-7.9	125.2	-133.1
FArCN	2.4	128.4	-126.0
FKrCCH	-33.2	99.9	-133.1
FKrCN	-25.7	100.3	-126.0
FXeCCH	-70.9	62.2	-133.1
FXeCN	-62.4	63.6	-126.0
<b>NgBeO</b>	<b>Rel. Ng+BeO</b>	<b>NgAuF</b>	<b>Rel. Ng+AuF</b>
HeBeO	-5.2	<b>HeAuF</b>	-6.5
NeBeO	-5.5	<b>NeAuF</b>	-2.5
ArBeO	-11.7	<b>ArAuF</b>	-13.2
KrBeO	-14.5	<b>KrAuF</b>	-19.0
XeBeO	-19.3	<b>XeAuF</b>	-28.2

Table 3–3.2 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 單點計算 MP2/aug-cc-pVDZ 方法下最佳化結構的彎曲解離過渡態能量

(Ar : CCSD(T)/aug-cc-pV(T+d)Z//MP2/aug-cc-pV(D+d)Z)

<b>FNgCH<sub>3</sub></b>	<b>Bending Barrier</b>
FArCH <sub>3</sub>	17.8
FKrCH <sub>3</sub>	25.3
FXeCH <sub>3</sub>	33.4
<b>HNgF</b>	<b>Bending Barrier</b>
HHeF	8.1
HArF	24.7
HKrF	32.2
HXeF	39.2
<b>OBNgF, HNBNgF</b>	<b>Bending Barrier</b>
OBArF	19.1
HNBArF	15.9
OBKrF	27.7
HNBKrF	24.0
OBXeF	36.1
HNBXeF	32.5
<b>HNgCCH</b>	<b>Bending Barrier</b>
HKrCCH	39.4
HXeCCH	47.8
<b>FNgCCH, FNgCN</b>	<b>Bending Barrier</b>
FArCCH	34.5
FArCN	44.5
FKrCCH	42.9
FKrCN	51.5
FXeCCH	49.5
FXeCN	56.7

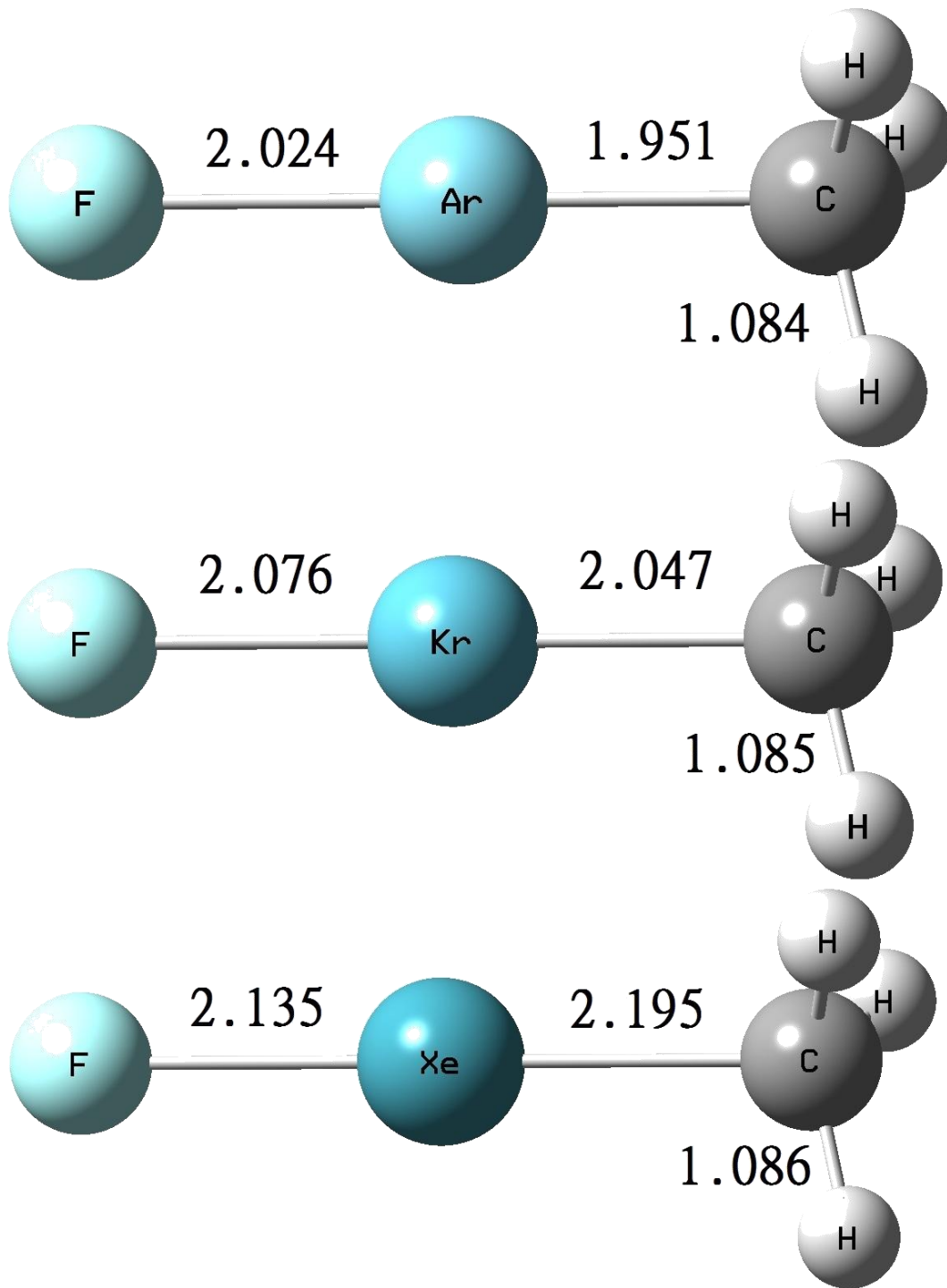


Figure 3-1 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCH<sub>3</sub> (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

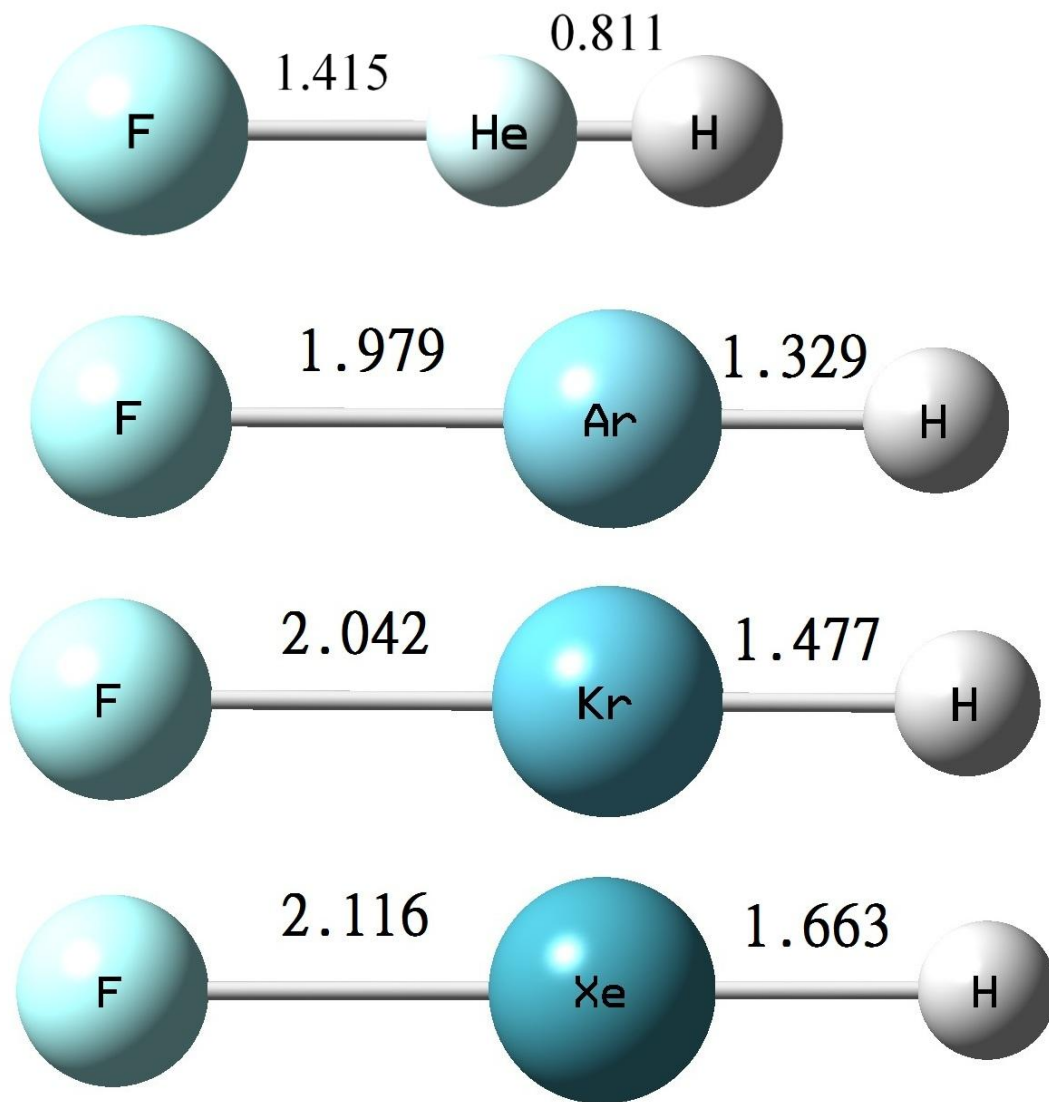


Figure 3-2 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgH (Ng = He、Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

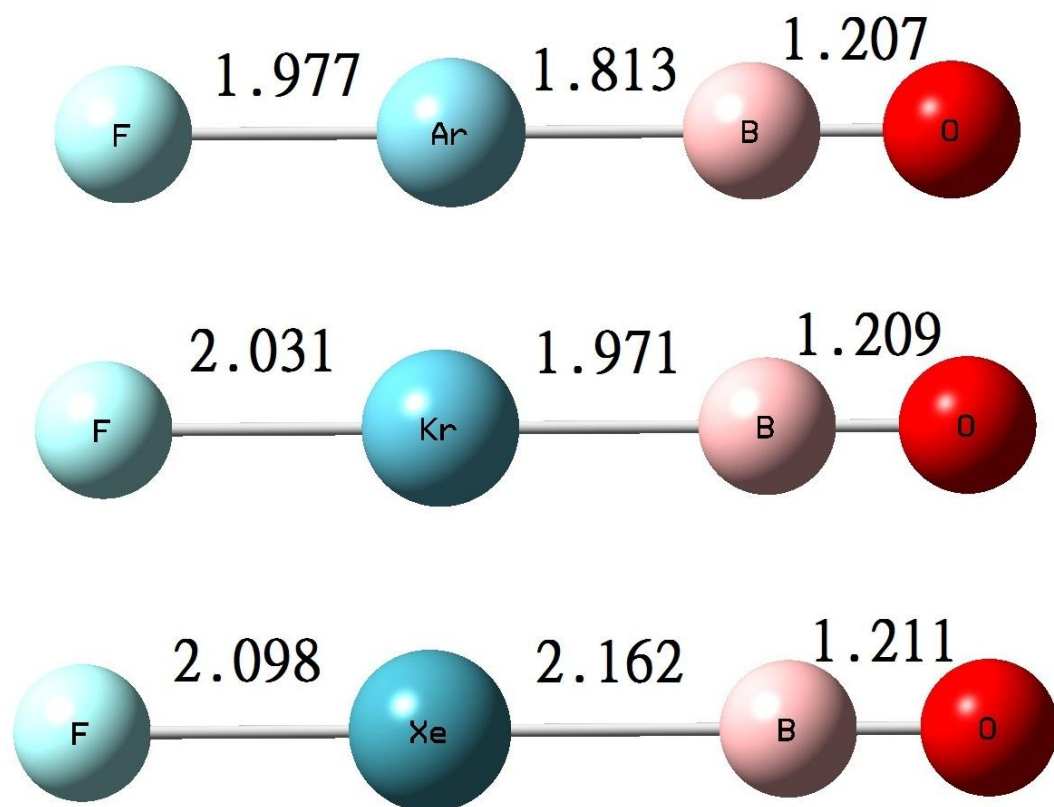


Figure 3-3 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgBO (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)



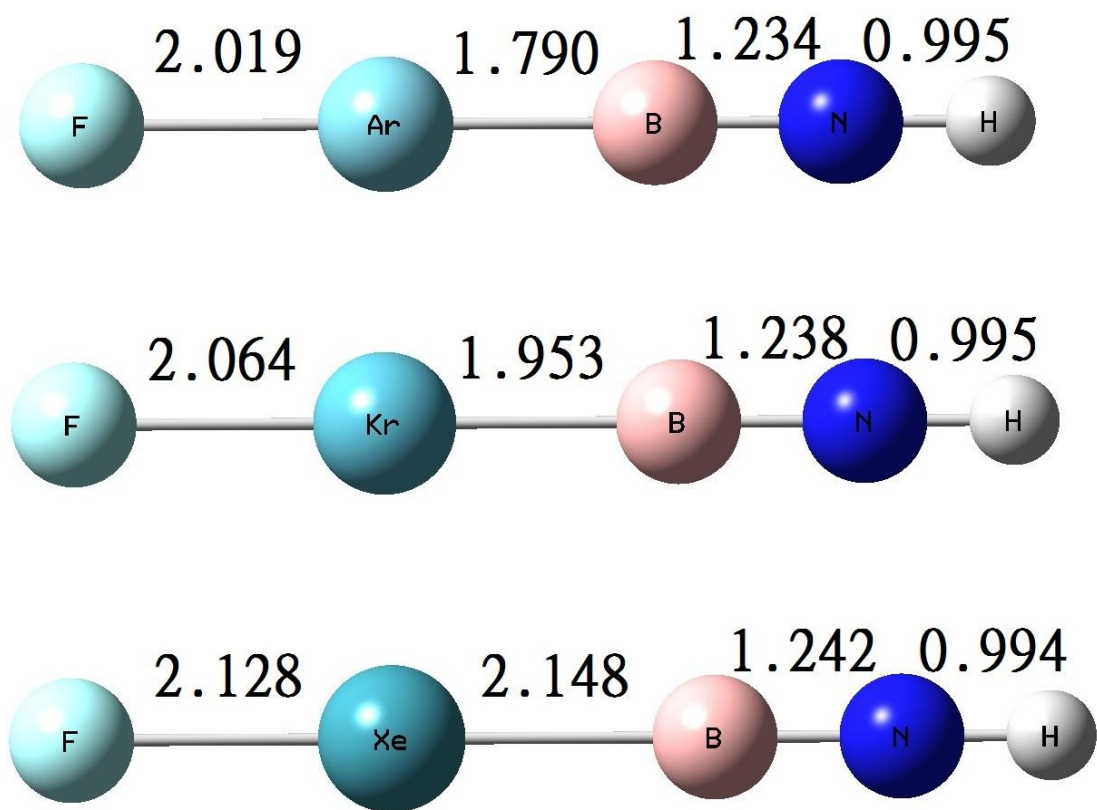


Figure 3-4 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgBNH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

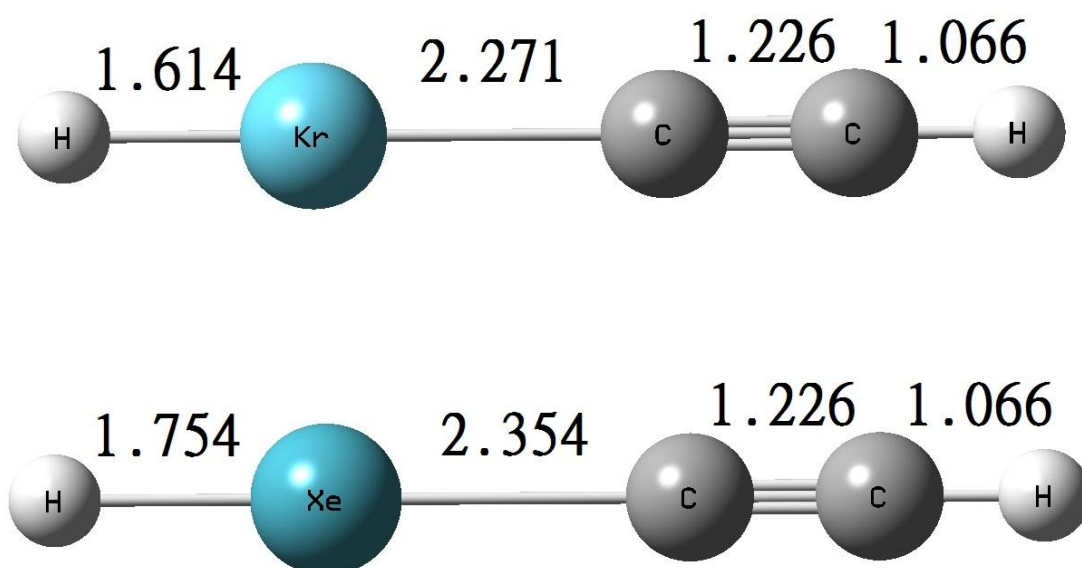


Figure 3-5 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 HNgCCH (Ng = Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

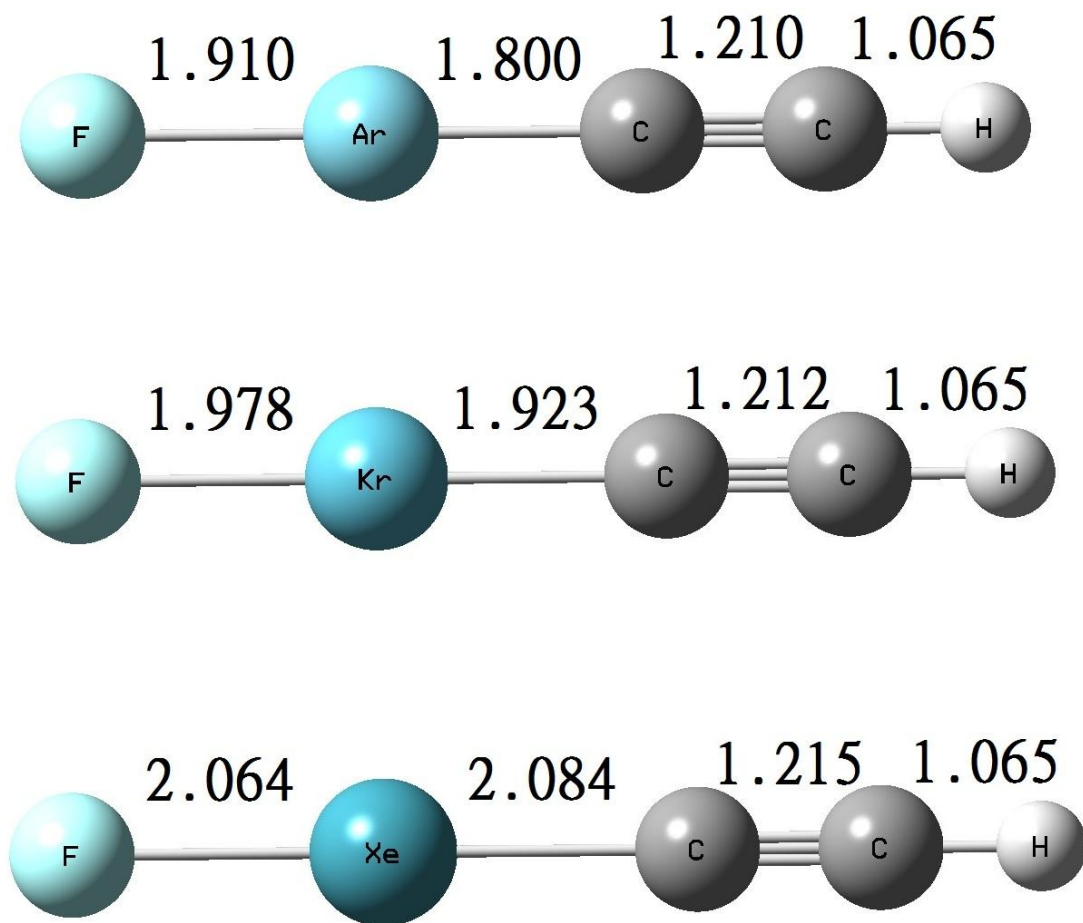


Figure 3-6 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCCH (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

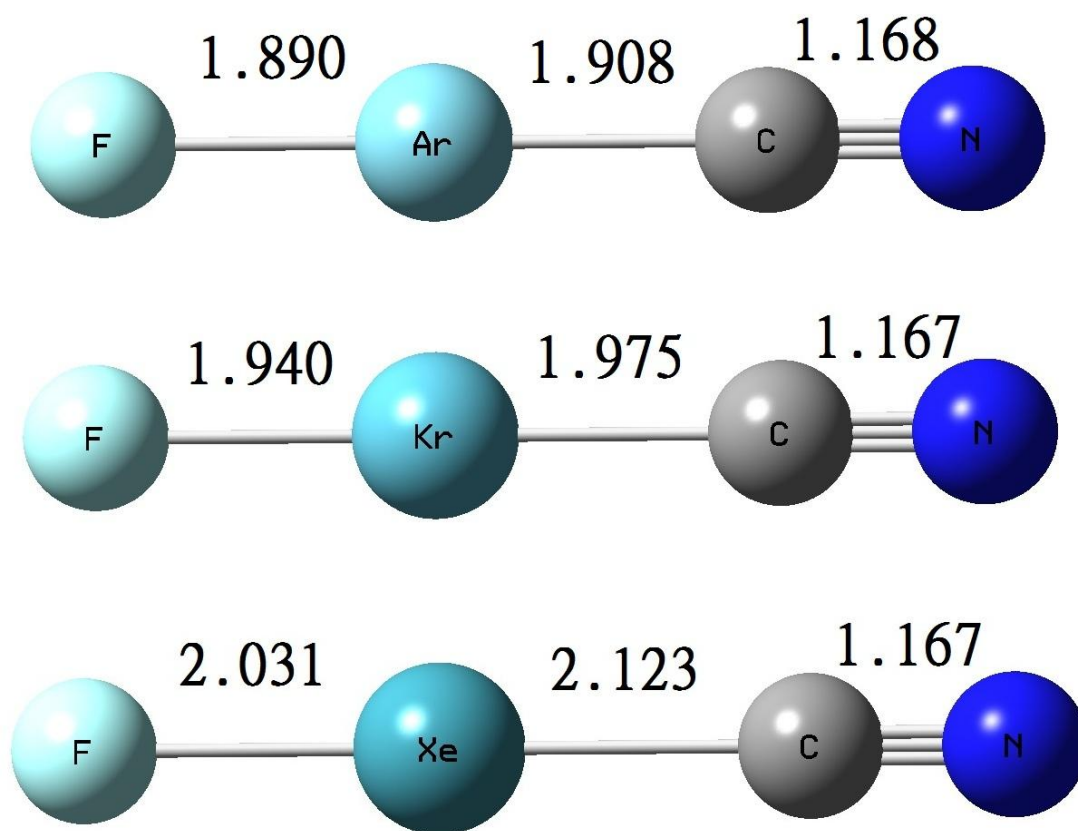


Figure 3-7 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 FNgCN (Ng = Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

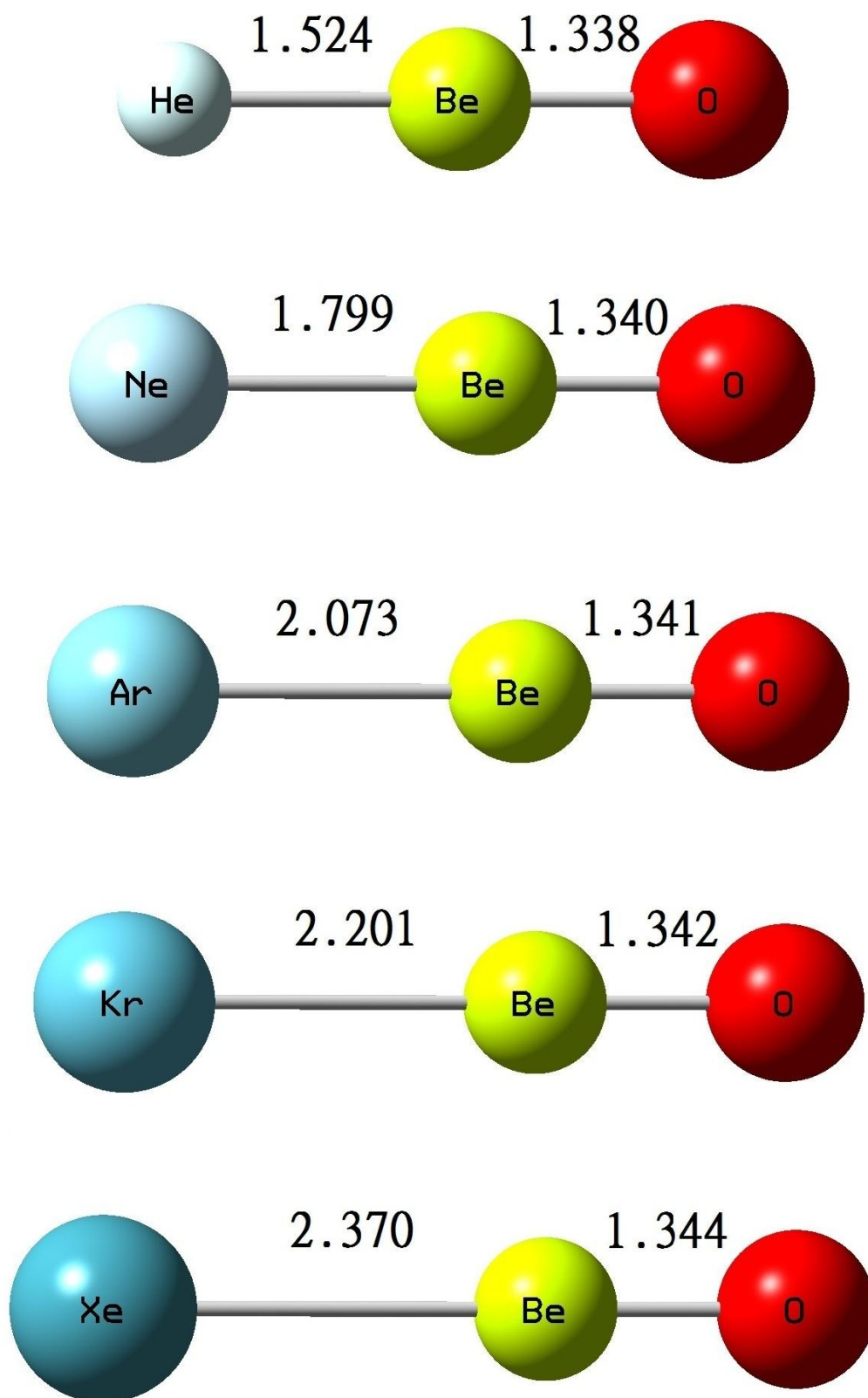


Figure 3-8 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 NgBeO (Ng =He、Ne Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

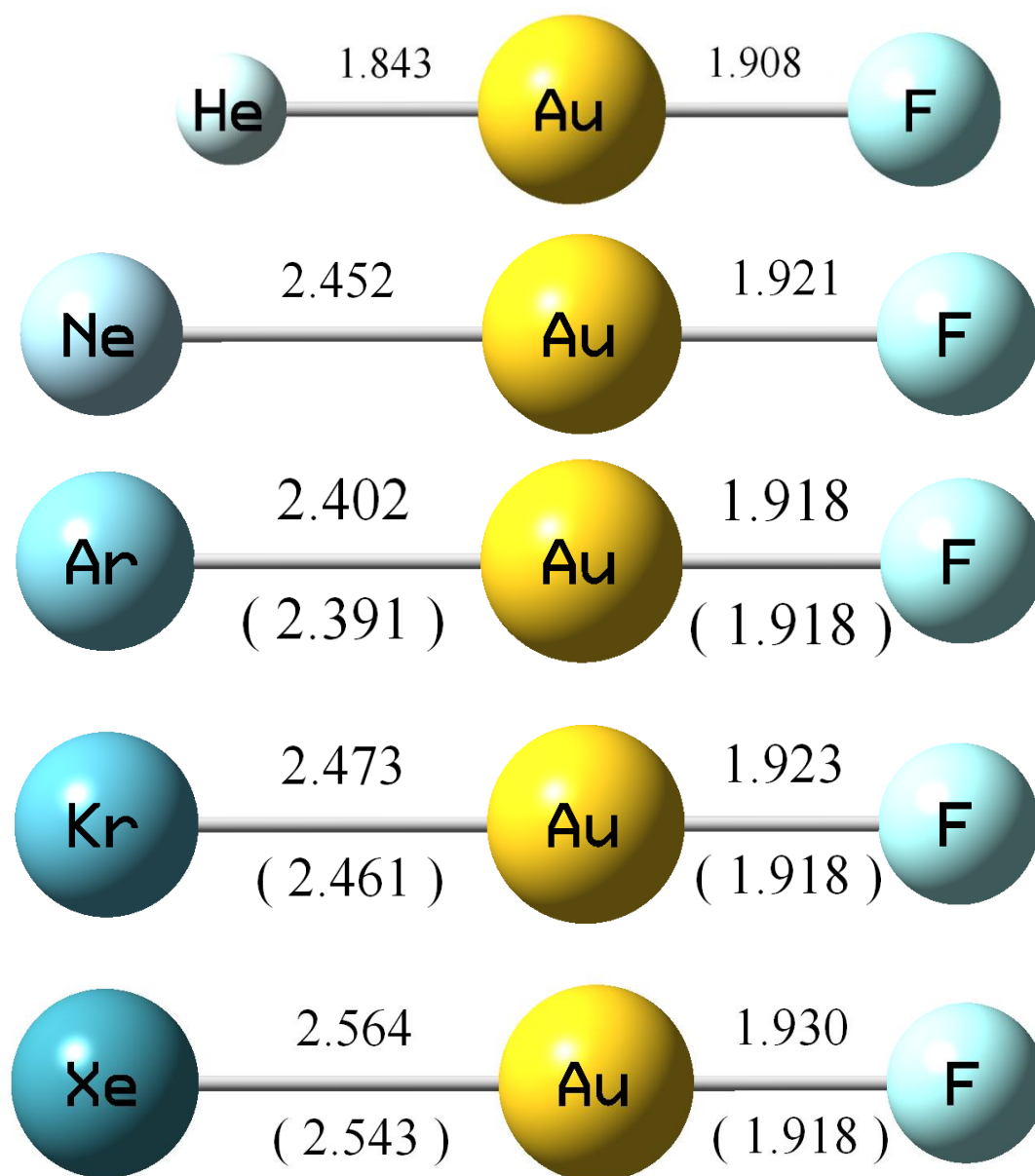


Figure 3-9 : CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論方法下之 NgAuF，括號中為實驗數據 (Ng = He、Ne、Ar、Kr、Xe) 結構 (鍵長單位：Å)

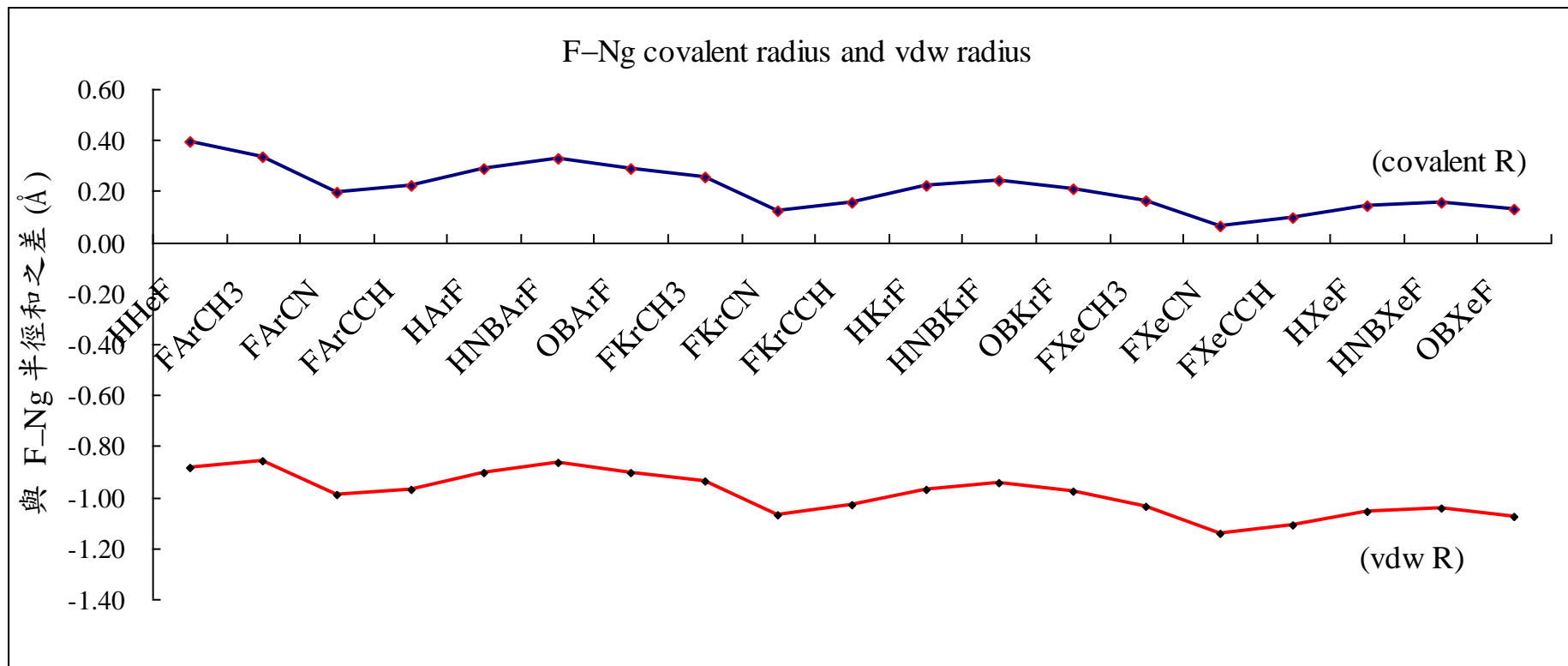


Figure 3-10: 黑線與紅線分別為計算所得 F-Ng 鍵長與 F 和 Ng 原子之共價半徑和 van der waals 半徑之差(單位：Å)

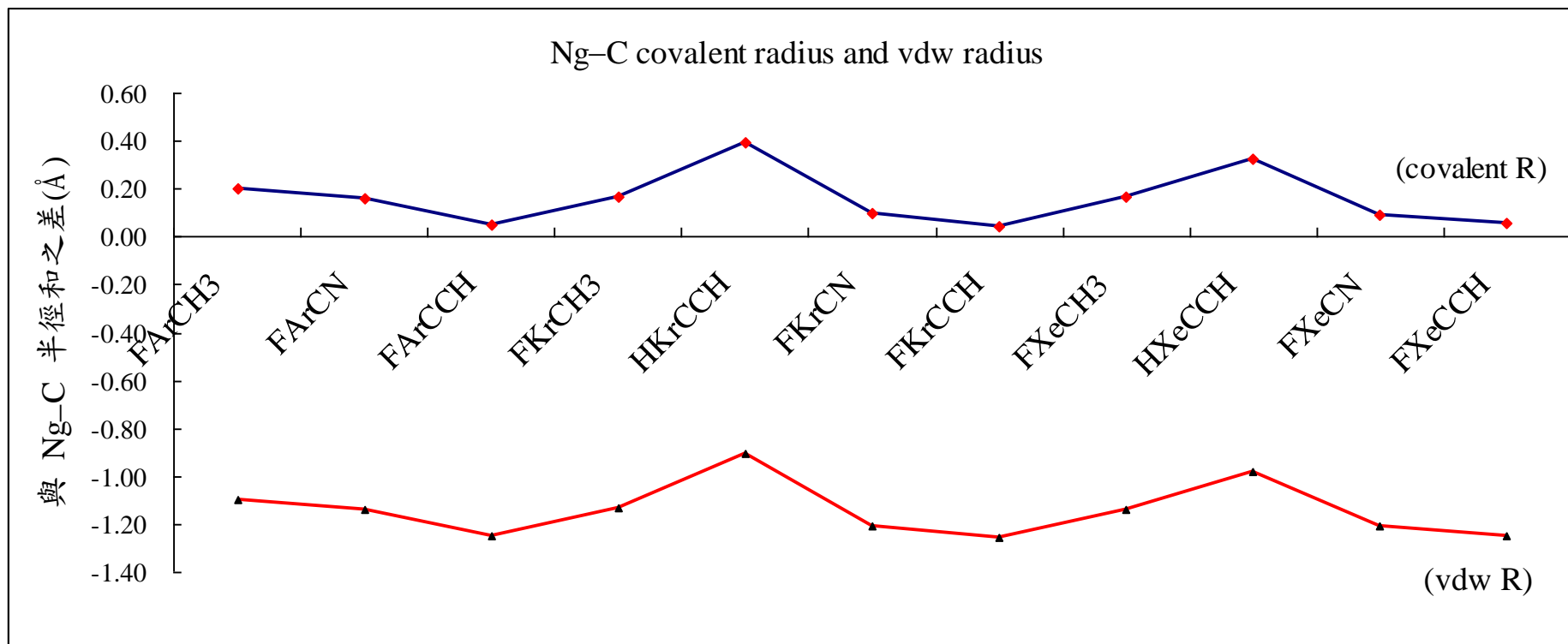


Figure 3-11: 黑線與紅線分別為計算所得 Ng-C 鍵長與 C 和 Ng 原子共價半徑和 van der waals 半徑之差(單位：Å)



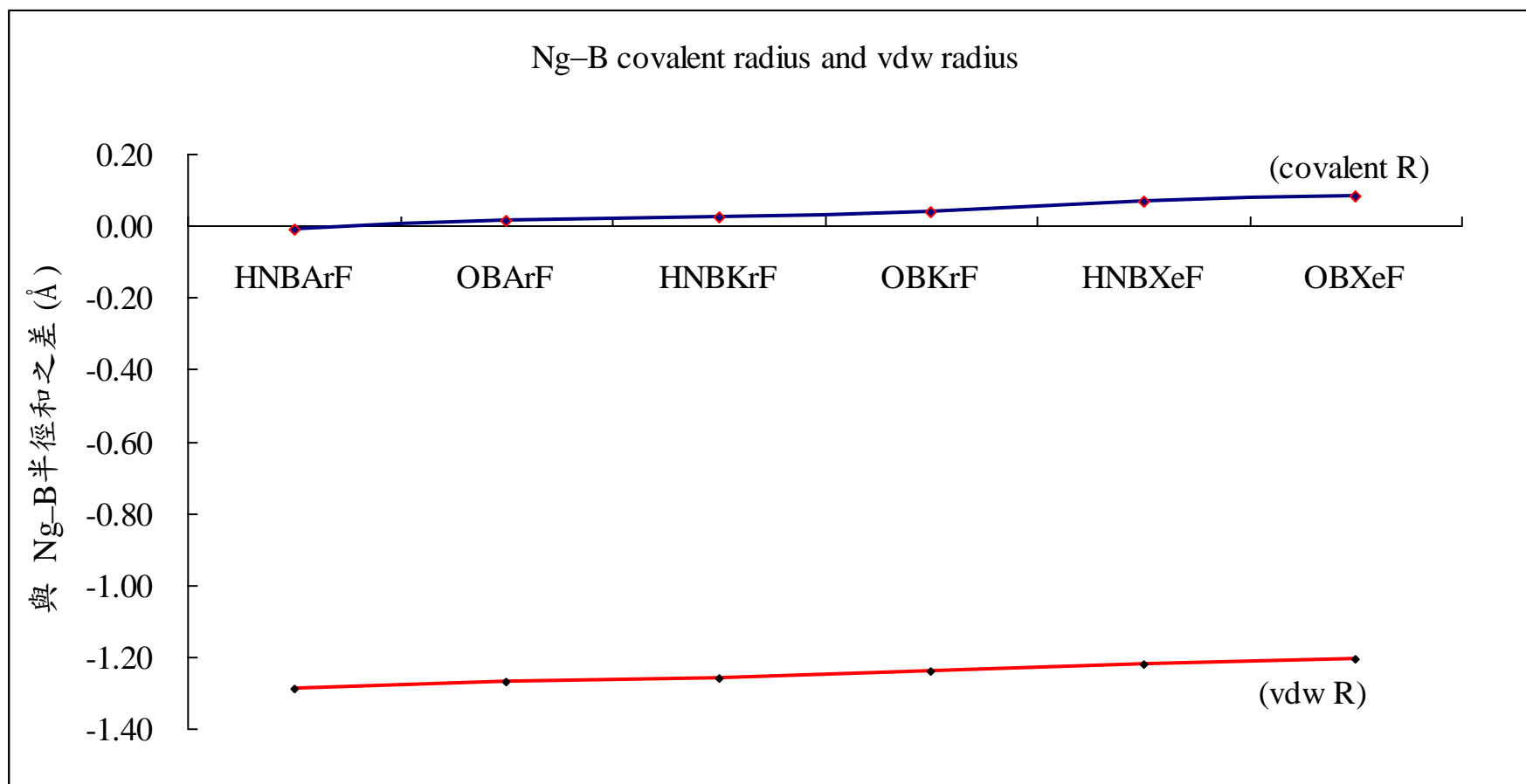


Figure 3-12: 黑線與紅線分別為計算所得 Ng-B 鍵長與 B 和 Ng 原子之共價半徑和 van der waals 半徑之差(單位：Å)

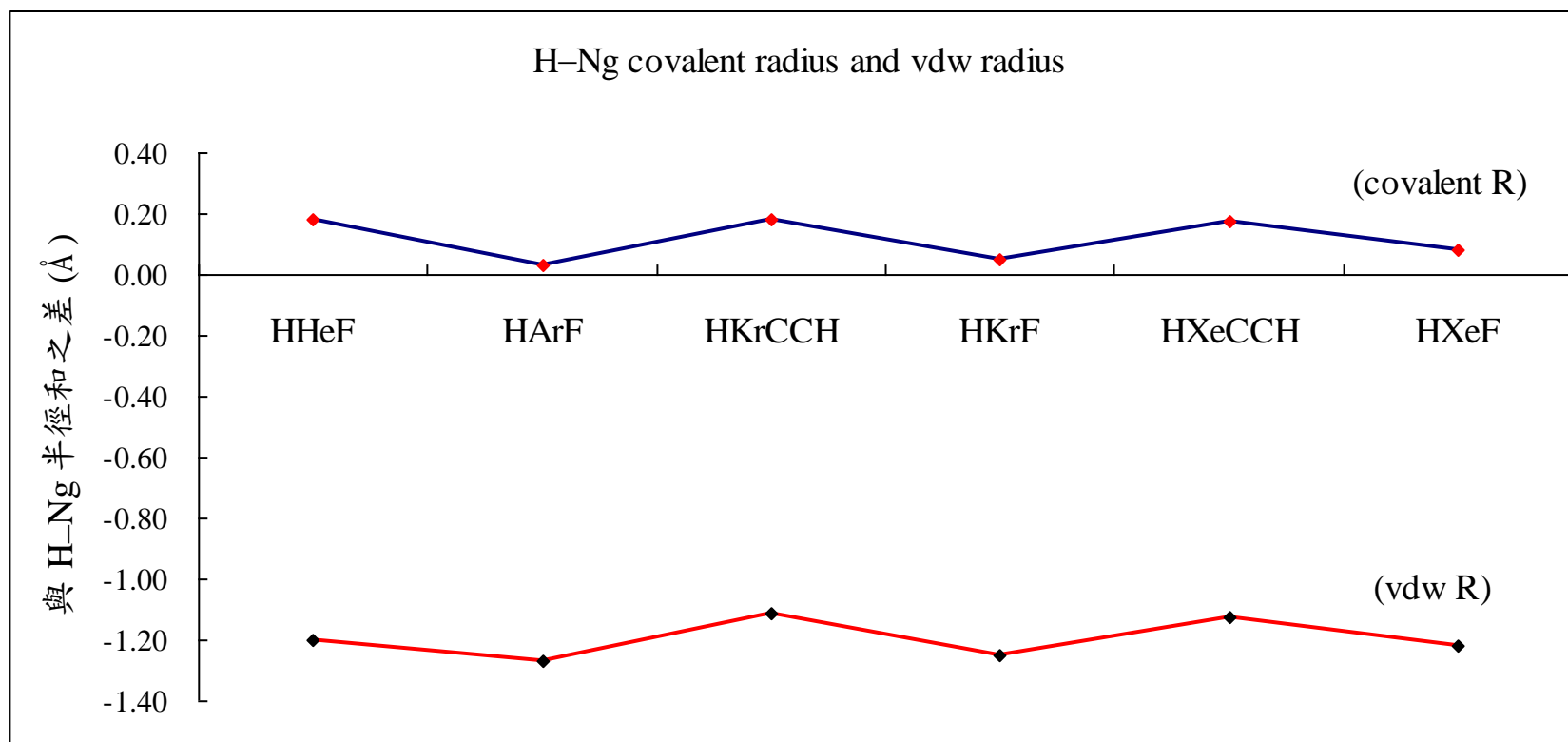


Figure 3-13: 黑線與紅線分別為計算所得 H-Ng 鍵長與 H 和 Ng 原子之共價半徑和 van der waals 半徑之差(單位：Å)

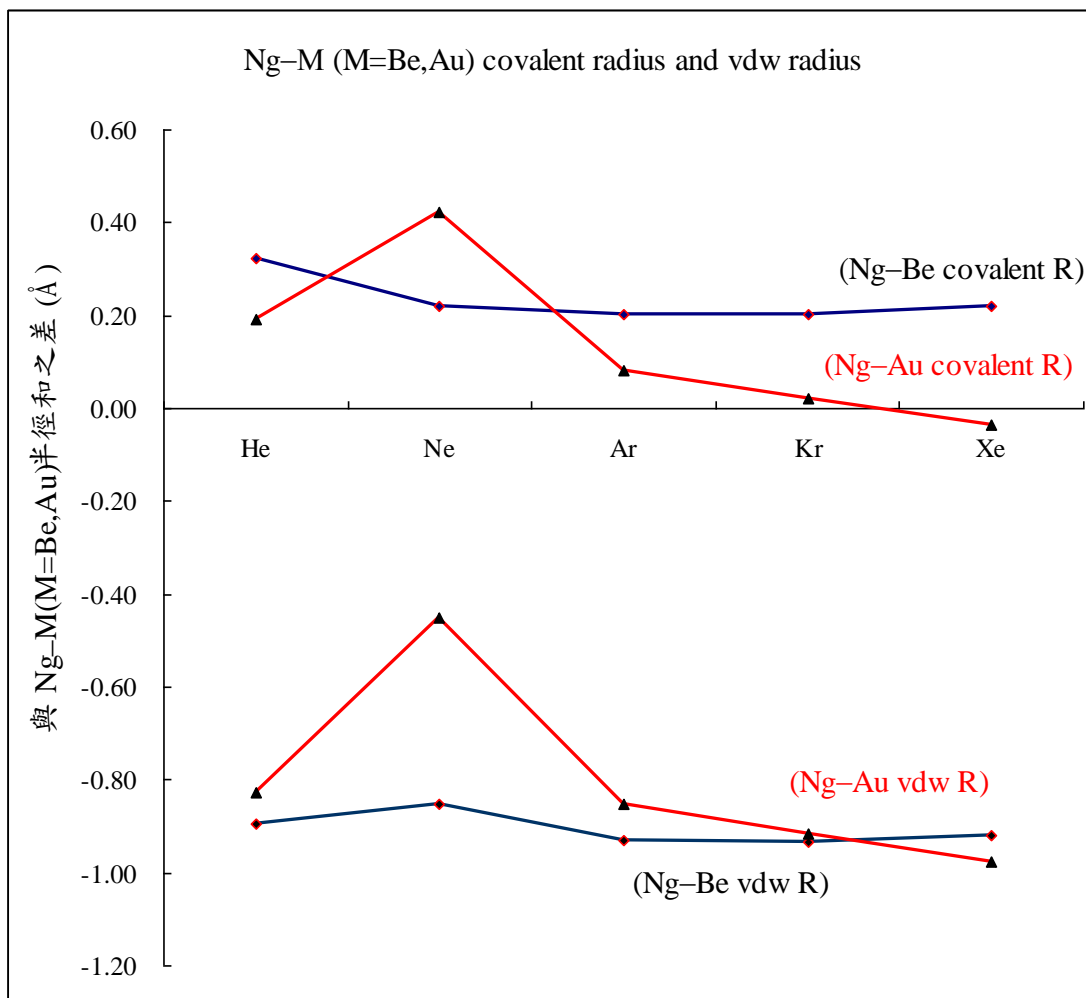


Figure 3-14: 黑線與紅線分別為計算所得 Ng-M(M=Be,Au) 鍵長與 M(M=Be,Au)和 Ng 原子之共價半徑和 van der waals 半徑之差 (單位: Å)

在結構的部份，我們將所使用的各種計算方法所得鍵長扣掉 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算所得鍵長而得到相對誤差後，將其取絕對值後針對各種不同計算方法做平均，而得到各方法相對於 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法之絕對平均誤差如 Table 3-3。此外我們也將這三十一個分子在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 方法下計算所得的結構列於 Figure 3-1 ~ Figure 3-8。從 Figure 3-1 來看，與 Ng 鍵結的分子均會隨著鈍氣分子加大而鍵長拉長，但是 F-Ng 鍵的增加幅度卻遠小於 C-Ng 鍵，當 Ng=Xe 時我們發現 F-Ng 鍵，由原本較 C-Ng 鍵長變為較 C-Ng 鍵短，同樣的情形也發生在將 CH<sub>3</sub> 用 H 替代的 Figure 3-2 中，然而 H-Ng 鍵有 0.3 Å 以上的拉長幅度，遠大過於 F-Ng 鍵都只有 0.13 Å 的拉長，H 用 BO 替代的 Figure 3-3~Figure 3-7 都是一樣，此外 FNgY 的 Y 為 BNH、BO、CC 時，我們發現其 B-N 鍵、B-O 鍵、C-C 鍵也都會有隨著鈍氣增大而稍為拉長的情形，然而在 Y=CN 時，卻沒有拉長的現象發生，F 由 H 取代的 Figure 3-5 也是如此；Figure 3-8 的 Ng-Be 鍵隨著鈍氣分子增大而拉長的情形就更明顯了從 He-Ng 到 Xe-Ng 鍵拉長了 0.8 Å，從 Ar-Ng 到 Xe-Ng 鍵也還有 0.3 Å 的拉長幅度；由路易士電子式以及比較我們所測試的鈍氣分子鍵長來比較，則可以發現 Ng-Be 鍵比起其他鈍氣鍵距較長，以路易士電子式來說明，BeO 為一滿軌域

的分子，若要再接受 Ng 上的電子會影響分子的穩定性；由於 O 原子極化 Be 原子，故我們可以推測 Ng-Be 之間為靜電作用力；但同樣與金屬鍵結的鈍氣分子 NgAuF，根據研究 NgAuF 的 Gerry 探討結果<sup>14-16</sup>，因 Au 原子含有 d 軌域可與 Ng 形成一較弱的 Ng-Au 的共價鍵。Figure 3-10 至 Figure 3-14 分別為 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論下計算所得鈍氣分子之鍵長與鈍氣原子和其他原子的共價半徑與 van der waals 半徑和之差，由圖中我們可以發現除了 FAr-BNH 與 Xe-AuF 的鍵長低於共價半徑和之外，其餘鈍氣分子之鍵長皆在共價半徑和與 van der waals 半徑和之間，雖然這三十一個鈍氣分子較一般分子的共價鍵弱，但原子間還是有化學鍵結。

由 Table 3-4 的結果可以發現，整體來看 pure DFT 方法不論是搭配何種基底函數都無法準確的計算出分子的結構，誤差都在 0.03 Å 以上，顯示出 pure DFT 方法在惰性氣體結構的計算上表現並不好。而 MP2 方法與 hybrid DFT 方法的計算結果在結構的表現上相較之下就來的較準確許多，整體的平均誤差都在 0.01 到 0.03 Å 之間，其中又以 DSD-BLYP 方法搭配 6-311+G(2df,2pd) 基底函數的結果最佳，絕對平均誤差只有 0.008 Å，而 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 與 B2GP-PLYP 搭配 6-311+G(2df,2pd) 或 aug-cc-pVTZ 這三組理論方法所得到的絕對平均誤差皆為 0.009 Å，同樣在結構的方面也都有很好

的表現。另外，我們也發現搭配 6-311+G(d,p) 基底函數計算出來所得到的結果普遍較不理想，然而其他方法與基底函數的搭配並沒有絕對的好壞與一定的軌跡可循。

我們將測試的分子依照鍵結類型，分為 F-Ng、H-Ng、B-Ng、C-Ng、Be-Ng 與 Au-Ng 六種鍵結類型，並且整理出其不同類型鍵結在各方法中的表現，歸納出 Table 3-5。由 Table 3-5 我們可以發現，pure DFT 方法在五種鍵結類型的表現都明顯來的較差，F-Ng、H-Ng、B-Ng、C-Ng、Au-Ng 四種鍵結誤差大多大於 0.05 Å，在 Be-Ng 鍵也都還有 0.02~0.03 Å 的誤差。而其他在 MP2 及 hybrid DFT 的表現就普遍都不錯，大部分的誤差都在 0.02 Å 以下。分別從單一類型的鍵結來看，F-Ng 鍵又以 B2GP-PLYP 方法搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數的結果 (0.004 Å) 為最佳，相同的，MPW1PW91/6-311+G(2df,2pd)、MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)、DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 與 B3P86/6-311+G(2df,2pd) 在 F-Ng 的結果皆在 0.005 Å；但是在 Ng-C 鍵的誤差略為高出 F-Ng 一些，表現最好的 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd) 的誤差在 0.010 Å，另外，B2GP-PLYP/6-311+G(2df,2pd)、MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)、MPW1B95/6-31+G(d,p) 與 MPW1PW91/6-31+G(d,p) 也有不錯的表現(0.011 Å)；H-Ng 鍵的誤差在 MP2 方法的表現比起其他所有方法

要格外的好，搭配 6-311+G(d,p) 基底函數誤差只有 0.005 Å，搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數誤差也只有 0.007 Å；B–Ng 鍵的部分則是以 B2GP-PLYP 及 DSD-BLYP 兩個方法搭配 6-311+G(2df,2pd) 基底函數以及 M05-2X/6-311+G(d,p) 計算所得結果來的最好 (0.003 Å)；Be–Ng 鍵的表現幾乎大部份都低於 0.02 Å，並且是以 MP2/aug-cc-pVTZ 的結果 (0.002 Å) 來的最出色；Au–Ng 鍵的表現幾乎都高於 0.02 Å，表現最好的是 DSD-BLYP 搭配基底 6-311+G(2df,2pd) (0.003Å)，在 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ (0.005Å)與 B2GP-PLYP/6-311+(2df,2pd) (0.006Å) 也有不錯的結果。

Table 3–6 是將計算的分子鍵結依照所含鈍氣種類不同做分類。由表上結果可以發現，同前面的結構整理 pure DFT 方法的計算結果表現都是較差的，誤差約在 0.03~0.13 Å 之間不等，除了在 He 部分並未看得出有較大誤差，在 Ar、Kr、Xe 及 Ne 部分的計算準確度都不佳。在其他方法的部分，Kr 是以 B2GP-PLYP 與 DSD-BLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 方法的表現結果最好，平均誤差只有 0.007 Å；Xe 的部分則是以 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 與 B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ 方法的表現結果最好，平均誤差分別為 0.005 和 0.006 Å；He 和 Ne 的部分因為只有 2~4 個樣本數的關係，因此誤差值較不可靠，在 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd) 方法的計算結果更是在這兩個鈍氣分

子均低於  $0.01 \text{ \AA}$  誤差的表現；在含有 Ar 的鍵結 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd) 的平均絕對誤差也有不錯的表現( $0.007 \text{ \AA}$ )，其次是 B2GP-PLYP 搭配 6-311+G(2df,2pd)，平均誤差在  $0.01 \text{ \AA}$ ，和其他鈍氣分子相比，DFT 和 MP2 理論在含 Ar 分子的預測結果較差。在整體鈍氣分子結構上，從 He 到 Xe 的結構誤差表現最好的是 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd)，其次為搭配基底 aug-cc-pVTZ 以及 B2GP-PLYP 搭配基底 6-311+G(2df,2pd) 和 aug-cc-pVTZ。由 Table 3-6 此方法在任意鈍氣中誤差值皆低於  $0.01 \text{ \AA}$ ，故 DSD-BLYP/6-311+G(2df,2pd) 是計算鈍氣分子結構不錯的理論方法。



Table 3-4：與 Ng 鍵長之絕對平均誤差表 (樣本數：52)

(藍色：MUE  $\leq 0.015 \text{ \AA}$ ，紅色：為表現較佳之前三者)

	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
MP2	0.036	0.040	0.019	0.018	0.022
B3LYP	0.050	0.056	0.027	0.034	0.024
MPW1B95	0.024	0.033	0.013	0.015	0.017
MPW1PW91	0.028	0.033	0.013	0.018	0.015
B98	0.045	0.050	0.019	0.028	0.017
BMK	0.031	0.037	0.020	0.019	0.019
B3P86	0.029	0.033	0.011	0.018	0.014
M05-2X	0.024	0.028	0.018	0.021	0.021
M06-2X	0.028	0.032	0.024	0.025	0.028
B2GP-PLYP	0.037	0.044	0.009	0.019	0.009
DSD-BLYP	0.039	0.045	0.008	0.019	0.009
BLYP	0.094	0.101	0.067	0.074	0.059
MPWB95	0.070	0.076	0.042	0.049	0.035
MPWPW91	0.066	0.071	0.037	0.044	0.031

Table 3-5: 依鍵結類型分類之結構絕對平均誤差表 (樣本數: F-Ng = 19、Ng-C = 11、H-Ng = 6、B-Ng = 6、Be-Ng = 5、Au-Ng = 5)

(藍色:  $MUE \leq 0.015 \text{ \AA}$ , 紅色: 為表現較佳之前三者)

	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>H-Ng</b>					
MP2	0.010	<b>0.005</b>	0.016	<b>0.007</b>	0.020
B3LYP	0.030	0.032	0.024	0.027	0.021
MPW1B95	0.016	0.020	0.014	0.016	0.013
MPW1PW91	0.019	0.024	0.016	0.019	0.014
B98	0.026	0.031	0.021	0.024	0.019
BMK	0.023	0.026	0.019	0.021	0.018
B3P86	0.024	0.029	0.020	0.023	0.018
M05-2X	0.011	0.014	0.018	0.015	0.020
M06-2X	0.013	0.016	0.017	0.015	0.020
B2GP-PLYP	0.010	0.017	0.011	0.012	0.010
DSD-BLYP	0.011	0.016	0.010	0.011	<b>0.009</b>
BLYP	0.078	0.075	0.060	0.067	0.055
MPWB95	0.074	0.071	0.054	0.060	0.050
MPWPW91	0.066	0.063	0.049	0.054	0.045
<b>Be-Ng</b>					
MP2	0.020	0.017	<b>0.004</b>	0.044	<b>0.002</b>
B3LYP	0.012	0.018	0.012	0.016	0.018
MPW1B95	0.009	0.010	<b>0.004</b>	0.013	0.008
MPW1PW91	0.008	0.011	0.007	0.016	0.007
B98	0.016	0.021	0.012	0.026	0.007
BMK	0.021	0.023	0.021	0.007	0.029
B3P86	0.009	0.010	0.007	0.010	0.011
M05-2X	0.022	0.014	0.014	0.024	0.018
M06-2X	0.021	0.013	0.019	0.023	0.023
B2GP-PLYP	0.015	0.014	0.013	0.021	0.014
DSD-BLYP	0.016	0.015	0.011	0.024	0.013
BLYP	0.024	0.033	0.026	0.031	0.021
MPWB95	0.023	0.028	0.024	0.029	0.018
MPWPW91	0.021	0.025	0.018	0.029	0.012
<b>B-Ng</b>					
MP2	0.011	0.008	0.016	0.004	0.018

B3LYP	0.051	0.049	0.031	0.040	0.028
MPW1B95	0.016	0.012	0.004	0.004	0.006
MPW1PW91	0.028	0.024	0.009	0.015	0.008
B98	0.051	0.047	0.026	0.034	0.024
BMK	0.028	0.029	0.020	0.014	0.020
B3P86	0.037	0.032	0.016	0.023	0.013
M05-2X	0.008	0.003	0.009	0.005	0.012
M06-2X	0.007	0.005	0.010	0.006	0.012
B2GP-PLYP	0.023	0.021	0.003	0.016	0.008
DSD-BLYP	0.023	0.022	0.003	0.017	0.009
BLYP	0.113	0.112	0.087	0.096	0.082
MPWB95	0.091	0.088	0.063	0.069	0.059
MPWPW91	0.089	0.084	0.062	0.068	0.058

#### C–Ng

MP2	0.021	0.022	0.026	0.018	0.032
B3LYP	0.037	0.040	0.022	0.033	0.024
MPW1B95	0.011	0.011	0.030	0.021	0.032
MPW1PW91	0.011	0.012	0.021	0.018	0.024
B98	0.029	0.028	0.015	0.023	0.017
BMK	0.019	0.021	0.024	0.022	0.027
B3P86	0.017	0.016	0.017	0.020	0.020
M05-2X	0.014	0.018	0.028	0.026	0.032
M06-2X	0.015	0.018	0.030	0.025	0.034
B2GP-PLYP	0.020	0.022	0.011	0.015	0.017
DSD-BLYP	0.025	0.027	0.010	0.014	0.017
BLYP	0.104	0.111	0.079	0.089	0.073
MPWB95	0.072	0.076	0.044	0.054	0.039
MPWPW91	0.065	0.068	0.038	0.048	0.035

#### F–Ng

MP2	0.032	0.045	0.011	0.017	0.011
B3LYP	0.043	0.056	0.022	0.025	0.014
MPW1B95	0.017	0.030	0.005	0.007	0.014
MPW1PW91	0.018	0.031	0.005	0.009	0.013
B98	0.032	0.045	0.010	0.015	0.006
BMK	0.030	0.043	0.014	0.013	0.008
B3P86	0.020	0.033	0.005	0.011	0.012
M05-2X	0.017	0.027	0.008	0.009	0.011
M06-2X	0.014	0.023	0.008	0.007	0.013

B2GP-PLYP	0.035	0.049	0.009	0.018	<b>0.004</b>
DSD-BLYP	0.037	0.050	0.008	0.019	<b>0.005</b>
BLYP	0.080	0.093	0.058	0.060	0.048
MPWB95	0.059	0.072	0.036	0.038	0.025
MPWPW91	0.052	0.065	0.028	0.031	0.019
			<b>Au-Ng</b>		
MP2	0.153	0.158	0.060	0.018	0.066
B3LYP	0.161	0.166	0.067	0.088	0.060
MPW1B95	0.113	0.156	0.025	0.049	0.022
MPW1PW91	0.132	0.133	0.030	0.053	0.024
B98	0.172	0.172	0.061	0.086	0.052
BMK	0.085	0.084	0.033	0.055	0.036
B3P86	0.104	0.106	0.010	0.032	0.008
M05-2X	0.113	0.120	0.053	0.077	0.051
M06-2X	0.164	0.168	0.105	0.127	0.103
B2GP-PLYP	0.153	0.157	0.011	0.043	<b>0.006</b>
DSD-BLYP	0.153	0.157	<b>0.003</b>	0.035	<b>0.005</b>
BLYP	0.192	0.197	0.097	0.116	0.089
MPWB95	0.128	0.127	0.043	0.063	0.038
MPWPW91	0.144	0.143	0.042	0.063	0.035

---

Table 3-6：依選用鈍氣分類之結構絕對平均誤差表 (樣本數：Ar = 14、Kr = 16、Xe = 16、He = 4、Ne = 2)

(藍色：MUE  $\leq$  0.015 Å，紅色：為表現較佳之前三者)

	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>Ng=He</b>					
MP2	0.058	0.045	0.019	0.028	0.020
B3LYP	0.058	0.059	0.028	0.032	0.025
MPW1B95	0.049	0.041	<b>0.009</b>	0.025	0.009
MPW1PW91	0.052	0.042	<b>0.013</b>	0.028	<b>0.010</b>
B98	0.068	0.060	0.022	0.039	0.019
BMK	0.034	0.039	0.021	0.022	0.025
B3P86	0.044	0.038	<b>0.012</b>	0.023	<b>0.010</b>
M05-2X	0.053	0.042	0.019	0.039	0.022
M06-2X	0.054	0.054	0.040	0.047	0.040
B2GP-PLYP	0.053	0.052	<b>0.010</b>	0.022	<b>0.011</b>
DSD-BLYP	0.051	0.067	<b>0.007</b>	<b>0.015</b>	<b>0.015</b>
BLYP	0.088	0.085	0.051	0.057	0.048
MPWB95	0.082	0.075	0.042	0.054	0.037
MPWPW91	0.078	0.069	0.034	0.049	0.031
<b>Ng=Ne</b>					
MP2	0.084	0.146	0.032	0.044	0.041
B3LYP	0.079	0.107	0.034	0.035	0.037
MPW1B95	0.049	0.189	0.032	0.027	0.039
MPW1PW91	0.080	0.126	0.042	0.044	0.035
B98	0.095	0.138	0.065	0.071	0.043
BMK	0.025	0.015	0.040	0.032	0.066
B3P86	0.045	0.083	<b>0.005</b>	<b>0.005</b>	<b>0.008</b>
M05-2X	0.017	0.043	0.020	0.023	0.034
M06-2X	0.038	0.036	0.018	0.019	0.027
B2GP-PLYP	0.077	0.108	<b>0.011</b>	<b>0.009</b>	<b>0.013</b>
DSD-BLYP	0.033	0.031	<b>0.008</b>	0.019	<b>0.007</b>
BLYP	0.096	0.137	0.068	0.066	0.050
MPWB95	0.057	0.094	0.055	0.043	0.046
MPWPW91	0.093	0.135	0.058	0.056	0.041
<b>Ng=Ar</b>					
MP2	0.048	0.060	0.019	0.019	0.028

B3LYP	0.063	0.077	0.027	0.028	0.020
MPW1B95	0.033	0.044	0.018	0.021	0.026
MPW1PW91	0.035	0.045	0.018	0.021	0.024
B98	0.053	0.066	0.019	0.021	0.017
BMK	0.038	0.050	0.030	0.026	0.029
B3P86	0.038	0.049	0.016	0.019	0.024
M05-2X	0.035	0.044	0.028	0.026	0.034
M06-2X	0.039	0.048	0.033	0.031	0.040
B2GP-PLYP	0.048	0.063	<b>0.010</b>	0.016	<b>0.015</b>
DSD-BLYP	0.051	0.067	<b>0.007</b>	<b>0.015</b>	<b>0.015</b>
BLYP	0.130	0.144	0.078	0.077	0.061
MPWB95	0.102	0.115	0.050	0.050	0.033
MPWPW91	0.091	0.104	0.040	0.040	0.027

**Ng=Kr**

MP2	0.029	0.027	0.019	<b>0.014</b>	0.021
B3LYP	0.042	0.042	0.025	0.033	0.022
MPW1B95	0.017	0.018	<b>0.013</b>	<b>0.011</b>	0.016
MPW1PW91	0.020	0.019	<b>0.011</b>	<b>0.012</b>	<b>0.013</b>
B98	0.034	0.032	<b>0.015</b>	0.023	<b>0.012</b>
BMK	0.024	0.030	0.019	<b>0.015</b>	<b>0.015</b>
B3P86	0.023	0.020	<b>0.010</b>	<b>0.013</b>	<b>0.013</b>
M05-2X	0.020	0.022	0.017	0.016	0.017
M06-2X	0.022	0.025	0.023	0.021	0.025
B2GP-PLYP	0.030	0.031	<b>0.009</b>	0.020	<b>0.007</b>
DSD-BLYP	0.033	0.031	<b>0.008</b>	0.019	<b>0.007</b>
BLYP	0.084	0.084	0.065	0.074	0.060
MPWB95	0.059	0.057	0.039	0.048	0.035
MPWPW91	0.055	0.052	0.034	0.043	0.030

**Ng=Xe**

MP2	0.021	0.023	0.018	<b>0.014</b>	<b>0.015</b>
B3LYP	0.040	0.045	0.028	0.040	0.026
MPW1B95	0.013	0.017	<b>0.007</b>	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>
MPW1PW91	0.018	0.022	<b>0.007</b>	0.016	<b>0.009</b>
B98	0.036	0.040	0.017	0.029	0.017
BMK	0.032	0.035	<b>0.009</b>	<b>0.015</b>	<b>0.009</b>
B3P86	0.020	0.026	<b>0.009</b>	0.021	<b>0.009</b>
M05-2X	<b>0.014</b>	<b>0.015</b>	<b>0.011</b>	0.016	<b>0.012</b>
M06-2X	0.019	0.019	<b>0.015</b>	0.018	0.016

B2GP-PLYP	0.025	0.029	0.009	0.023	<b>0.006</b>
DSD-BLYP	0.026	0.030	0.008	0.022	<b>0.005</b>
BLYP	0.075	0.080	0.062	0.075	0.060
MPWB95	0.053	0.058	0.037	0.049	0.035
MPWPW91	0.050	0.055	0.035	0.047	0.033

---

接著是能量的探討，我們利用不同的計算方法所得的線性分解相對能量  $\text{rel. XNgY} \rightarrow \text{X} + \text{Ng} + \text{Y}$ 、彎曲分解相對能量  $\text{rel. XNgY} \rightarrow \text{XY} + \text{Ng}$  與  $\text{XY}$  分解能量  $\text{XY} \rightarrow \text{X} + \text{Y}$  扣掉最高理論方法  $\text{CCSD(T)/CBS//CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$  計算所得能量而得到相對誤差，取其絕對值後針對各種不同方法作平均，而得到不同方法相對於最高理論方法的絕對平均誤差。在 Table 3-6 中，線性分解相對能量的部份，一般常用且在許多能量計算的表現上普遍估計良好的 MP2、M05-2X、M06-2X 三個方法的誤差值都在 5~10 kcal/mol，而其他 hybrid DFT 方法則幾乎都有小於 10 kcal/mol 的誤差表現，pure DFT 方法在 BLYP 的表現較好一些，有低於 10 kcal/mol 的誤差，其餘方法都高過 10 kcal/mol；彎曲解離相對能量來看，以 MP2/aug-cc-pVTZ 的誤差 1.5 kcal/mol 為最佳的估計結果，其餘 hybrid DFT 方法的誤差也都在 ~5 kcal/mol；在彎曲解離結果 M05-2X、M06-2X 及 pure DFT 則大多都有 10 kcal/mol 以上的誤差，此外我們也在彎曲解離的部份發現，其結果易受到基底函數的影響，在較大基底函數如 6-311+G(2df,2pd) 及 aug-cc-pVTZ 的表現在同樣方法不同基底函數中顯的較好。從 Table 3-7 的結果，將每一路徑再依照其不同的官能基做分類得到 Table 3-8、Table 3-9、Table 3-10，我們再進一步探討不同官能基的鈍氣分子造成線性解離



能量誤差的來源主要是來自於彎曲解離或是 XY 解離。在 MP2 的部份我們可以看到，MP2 方法在計算 HNgCCH、FNgCCH 及 FNgCN 這類型含有  $sp$  或  $sp^2$  混成軌域的 Ng-C 鍵結時，會有高估的現象，且無法利用加大基底函數來改善，然而其他類型分子則不會有此情況發生。因此我們認為在計算 HNgCCH、FNgCCH 及 FNgCN 這類型分子使用較大基底函數時，若能降低  $XY \rightarrow X + Y$  的相對能量誤差，則可以同樣降低線性分解相對能量誤差。但這部分的誤差看到 Table 3-10 我們可以發現 MP2 方法在較小基底函數的計算也會有高估的誤差產生，將上述兩種誤差相抵銷後，便造成 MP2 在計算 FNgCCH 及 FNgCN 類型分子的線性解離路線時，小的基底函數反而較大基底函數的結果來得準確的結果。若是看到其他分子，MP2 方法在 XY 解離上並沒有明顯誤差，然而在彎曲解離上卻仍存在高估的情形，造成其誤差無法相消，會帶到線性解離的結果，所以除了 FNgCCH 及 FNgCN 類型分子以外，其他分子的部分仍然維持大基底函數計算結果較準確。另外，在 HNgF 分子的計算結果我們發現誤差值都高於 2 kcal/mol 以上，而計算結果較佳的為 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)，在線性分解和彎曲分解都有很好的結果。

pure DFT 的部分誤差幾乎都是系統性存在，只隨著方法變動不隨著基底函數加大有明顯的改善，分別看 Table 3-9、Table 3-10 可以發現 pure DFT 方法在彎曲解離相對能量上也會有高估的情形，然而在 XY 解離的部分 BLYP 方法計算結果相當準確，誤差只存在於 MPWB95 及 MPWPW91 方法。故可以推測其線性解離誤差的來源在 MPWB95 及 MPWPW91 方法受到  $XNgY \rightarrow XY + Ng$  與  $XY \rightarrow X + Y$  兩部分的影響而 BLYP 方法則只受到  $XNgY \rightarrow XY + Ng$  的影響。

hybrid DFT 的部分，除了 M05-2X 及 M06-2X 的部分表現較差以外，其他方法大多都只有 5 kcal/mol 左右的誤差，若觀察造成 M05-2X 及 M06-2X 方法誤差的來源，可以發現應該是彎曲解離相對能量的誤差所造成，此兩個計算方法在  $XY \rightarrow X + Y$  相對能量其誤差很小，彎曲解離相對能量的誤差無法抵消帶到線性解離相對能量上。而其他方法在 Table 3-9、Table 3-10 都沒有明顯高估的情形，誤差相抵銷後在線性解離相對能量上都有很不錯的表現。

另外，從分子種類的角度來看，NgBeO 與 NgAuF 因為只有單一的  $NgY \rightarrow Ng + Y$  線性解離，分解方式很單純且沒有彎曲解離及 XY 解離，因此在各方法中幾乎都沒有明顯的誤差產生。在 Table 3-10、Table 3-11、Table 3-12，我們依照前面的路徑分類再分成含

有不同鈍氣分子的能量比較。只有兩個樣本數的 Ne 在幾乎所有方法平均誤差的表現幾乎都小於 1 kcal/mol，表現最好的是 DSD-BLYP 與 B2GP-PLYP 搭配 aug-cc-pVTZ、DSD-BLYP/aug-cc-pVDZ 和 M05-2X/6-31+G(d,p) 誤差約在 0.1 kcal/mol。He 的測試分子只有三個，但誤差平均還是高於 2 kcal/mol，主要誤差影響在於 FHeH 分子的計算，在 He 能量表現較好的是 DSD-BLYP 搭配基底 6-311+G(2df,2pd) (0.4 kcal/mol) 其次是搭配基底 aug-cc-pVDZ (0.5 kcal/mol)，MP2 理論搭配 6-311+G(2df,2pd) 也有不錯的表現(1.0 kcal/mol)。在 Ar、Kr、Xe 的部分可以發現，很難找到一個在三種鈍氣分子都有很好表現的方法，Ar 和 Kr 的表現較為相似，Xe 就比較不一樣，MP2 和 hybrid DFT 方法大多都是 Ar 和 Kr 的誤差較 Xe 來的小，而 Xe 在 pure DFT 的誤差卻剛好反過來，較 Ar 和 Kr 表現的較好，尤其是 BLYP 方法 Xe 的結果甚至比其他 MP2 及 hybrid DFT 都要更好。單從 Ar 來看以 BMK 搭配 aug-cc-pVTZ 這理論方法的結果最好 (~0.9 kcal/mol)，而 Kr 則是以 MPW1B95/aug-cc-pVDZ 的結果 (1.1 kcal/mol) 最好，Xe 的部分是以 B3P86 搭配基底 6-311+G(2df,2pd) 和 aug-cc-pVDZ 的 2.0 kcal/mol 為最好的結

果；整體來看鈹氣分子線性分解能量平均結果最佳的方法為

DSD-BLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 基底函數。

Table 3-7：相對能量之絕對平均誤差 (in kcal/mol) (樣本數：31) (藍色：MUE  $\leq$  2 kcal/mol，紅色：為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
XNgY→X + Ng +					
Y					
MP2	7.1	8.1	5.0	4.5	7.4
B3LYP	4.9	5.2	3.1	3.8	3.6
MPW1B95	4.3	5.0	<b>2.1</b>	2.8	2.5
MPW1PW91	5.6	6.7	2.9	3.7	2.9
B98	4.2	4.0	2.9	3.4	3.4
BMK	4.5	5.3	3.2	4.6	2.3
B3P86	3.9	3.1	3.8	3.9	4.4
M05-2X	6.9	7.8	5.4	6.7	4.3
M06-2X	8.8	10.1	7.4	8.2	5.6
B2GP-PLYP	7.9	9.6	3.3	4.9	<b>2.2</b>
DSD-BLYP	7.1	8.9	2.5	3.8	<b>2.0</b>
BLYP	7.8	6.3	8.0	8.0	8.9
MPWB95	12.3	11.0	13.7	13.1	14.0
MPWPW91	8.4	7.1	9.7	9.4	10.3
XNgY→Ng + XY					
MP2	7.3	10.3	4.1	<b>2.6</b>	<b>1.5</b>
B3LYP	4.6	3.6	3.6	5.0	4.6

MPW1B95	4.6	5.2	3.2	3.5	3.0
MPW1PW91	4.4	4.1	2.9	4.1	3.4
B98	3.9	3.3	3.0	4.8	3.8
BMK	5.4	6.1	6.0	4.7	4.3
B3P86	4.1	3.1	3.6	5.2	4.7
M05-2X	9.5	10.8	10.3	9.2	7.6
M06-2X	9.1	10.6	9.6	7.8	6.9
B2GP-PLYP	6.5	8.0	4.3	3.0	2.7
DSD-BLYP	5.8	7.4	3.7	2.9	<b>2.4</b>
BLYP	10.4	8.9	10.4	12.1	11.6
MPWB95	11.7	10.3	12.0	13.5	13.3
MPWPW91	12.5	12.0	11.4	14.0	12.7
			XY→X + Y		
MP2	5.0	5.6	9.2	6.3	9.0
B3LYP	3.3	3.7	<b>1.4</b>	4.1	<b>1.5</b>
MPW1B95	<b>1.5</b>	2.2	2.5	2.5	2.2
MPW1PW91	4.7	5.2	3.5	5.6	3.3
B98	<b>1.6</b>	<b>2.0</b>	2.1	2.6	<b>1.8</b>
BMK	2.1	<b>1.9</b>	3.1	2.1	3.2
B3P86	<b>1.2</b>	<b>1.8</b>	2.5	<b>1.9</b>	2.1
M05-2X	2.3	2.2	4.0	<b>1.8</b>	3.9
M06-2X	2.2	2.9	<b>1.6</b>	3.1	<b>1.4</b>
B2GP-PLYP	4.6	4.9	<b>1.7</b>	5.5	<b>1.5</b>

DSD-BLYP	3.9	4.1	2.1	4.5	1.7
BLYP	1.8	2.3	0.8	2.3	0.9
MPWB95	5.0	4.6	7.5	4.7	6.4
MPWPW91	6.0	3.9	2.6	3.5	2.4

---

- a. 線性分解能量誤差 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 與 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 分別為 1.8 和 0.8 kcal/mol。
- b. 彎曲分解能量誤差 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 與 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 分別為 1.2 和 0.5 kcal/mol。

Table 3-8: 依官能基分類之線性解離 (rel.  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$  kcal/mol) 相對能量絕對平均誤差 (樣本數: HNgCCH = 2、FNgCCH/FNgCN = 6、FNgCH<sub>3</sub> = 3、FNgBO/FNgBNH = 6、HNgF = 4、NgBeO = 5、NgAuF = 5)

(藍色: MUE  $\leq$  2 kcal/mol, 紅色: 為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>HNgF</b>					
MP2	11.8	15.8	3.3	5.6	<b>1.8</b>
B3LYP	4.7	4.9	3.8	4.3	4.7
MPW1B95	4.9	5.9	2.4	2.9	2.2
MPW1PW91	6.0	7.0	3.2	3.6	2.7
B98	4.5	5.3	2.5	3.5	3.3
BMK	7.2	7.8	5.6	6.8	4.1
B3P86	4.2	3.6	6.6	6.1	7.7
M05-2X	11.4	12.4	8.9	10.9	5.9
M06-2X	11.3	12.6	8.8	10.0	5.8
B2GP-PLYP	9.3	12.0	4.4	5.6	<b>2.3</b>
DSD-BLYP	9.0	11.8	3.7	5.0	<b>1.9</b>
BLYP	11.9	9.7	13.6	13.2	14.6
MPWB95	17.3	15.1	18.9	18.6	19.8
MPWPW91	12.0	10.1	14.1	13.9	15.0
<b>HNgCCH</b>					
MP2	6.3	4.4	5.7	2.7	9.2



B3LYP	4.2	3.6	2.2	2.4	2.3
MPW1B95	3.2	4.4	2.4	3.6	2.2
MPW1PW91	5.1	6.1	3.7	4.9	3.5
B98	3.1	2.2	<b>1.9</b>	2.3	<b>2.0</b>
BMK	3.8	4.4	4.1	4.8	3.9
B3P86	3.6	2.7	3.2	2.2	3.4
M05-2X	7.5	7.8	8.4	11.1	7.8
M06-2X	9.3	10.3	10.0	11.5	9.5
B2GP-PLYP	9.6	9.4	3.9	6.2	2.4
DSD-BLYP	8.9	8.4	2.3	4.8	<b>1.5</b>
BLYP	5.8	4.2	4.3	4.3	5.2
MPWB95	8.2	7.1	9.3	7.7	9.5
MPWPW91	5.0	3.7	6.2	4.6	6.4
			<b>FNgBO/FNgBNH</b>		
MP2	7.9	12.0	<b>2.1</b>	<b>1.7</b>	6.9
B3LYP	5.7	6.0	3.0	3.9	3.7
MPW1B95	5.2	6.2	<b>2.0</b>	2.8	2.7
MPW1PW91	6.9	9.1	3.4	4.3	3.2
B98	4.5	3.5	3.4	3.8	4.2
BMK	4.3	6.3	4.4	6.0	2.8
B3P86	4.4	3.1	4.0	4.3	4.8
M05-2X	6.7	8.6	5.0	6.5	4.6
M06-2X	12.2	14.9	10.7	11.5	7.9

B2GP-PLYP	10.0	12.9	4.2	6.5	2.5
DSD-BLYP	9.1	12.2	2.7	5.3	2.2
BLYP	8.2	5.9	10.2	9.5	11.0
MPWB95	16.8	14.8	21.4	19.2	20.5
MPWPW91	10.1	8.1	13.2	12.5	14.0
			<b>FNgCCH/FNgCN</b>		
MP2	6.9	3.7	16.5	13.7	22.0
B3LYP	5.9	6.6	3.3	4.3	4.2
MPW1B95	5.1	6.6	<b>2.3</b>	3.0	3.4
MPW1PW91	6.6	8.7	2.6	4.1	3.3
B98	4.7	4.8	3.5	3.8	4.5
BMK	6.3	8.0	<b>2.1</b>	4.8	<b>1.2</b>
B3P86	4.3	3.2	5.4	5.4	6.7
M05-2X	8.9	11.3	6.6	8.7	4.9
M06-2X	11.4	14.4	9.2	10.4	6.1
B2GP-PLYP	9.4	12.5	2.9	5.6	2.6
DSD-BLYP	7.1	10.3	<b>2.3</b>	3.2	3.5
BLYP	9.7	7.2	9.7	10.0	11.9
MPWB95	17.2	15.3	20.5	19.3	21.7
MPWPW91	11.4	9.6	15.2	14.0	16.4
			<b>FNgCH3</b>		
MP2	9.6	14.0	<b>1.2</b>	3.6	5.4
B3LYP	4.3	5.6	3.6	4.7	3.7

MPW1B95	3.7	5.3	<b>2.2</b>	3.3	2.7
MPW1PW91	6.7	8.4	4.2	4.6	3.7
B98	3.3	3.6	3.2	3.9	3.9
BMK	4.7	5.7	4.6	6.3	2.8
B3P86	3.4	2.2	3.9	4.6	4.7
M05-2X	9.8	11.2	8.3	9.6	5.7
M06-2X	10.4	12.3	9.1	9.7	6.2
B2GP-PLYP	10.7	13.5	6.3	7.6	3.2
DSD-BLYP	10.0	12.9	5.1	6.5	<b>2.1</b>
BLYP	9.7	8.2	11.2	10.9	11.9
MPWB95	19.9	18.4	21.5	21.1	22.3
MPWPW91	12.5	11.0	14.4	14.1	15.2
			<b>NgBeO</b>		
MP2	1.9	1.2	<b>0.6</b>	1.0	<b>0.4</b>
B3LYP	2.0	1.4	1.1	1.2	1.2
MPW1B95	1.7	0.9	0.9	0.8	0.8
MPW1PW91	1.6	1.1	0.8	0.7	0.8
B98	1.7	1.1	0.8	0.9	0.9
BMK	1.4	0.9	1.0	1.1	0.9
B3P86	1.5	1.0	0.8	0.7	0.8
M05-2X	2.2	0.9	1.5	1.4	1.6
M06-2X	2.2	1.0	1.6	1.4	1.6
B2GP-PLYP	1.7	1.1	0.9	0.8	0.8

DSD-BLYP	1.7	1.1	0.9	0.8	<b>0.7</b>
BLYP	2.1	2.0	1.5	1.4	1.5
MPWB95	1.8	1.0	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>	<b>0.7</b>
MPWPW91	1.7	1.3	0.8	<b>0.7</b>	0.8
			<b>NgAuF</b>		
MP2	6.4	6.2	2.5	<b>0.8</b>	2.7
B3LYP	6.5	6.6	4.5	5.4	4.6
MPW1B95	5.2	5.3	2.7	4.0	2.8
MPW1PW91	5.8	5.9	3.4	4.6	3.5
B98	6.2	6.2	4.1	5.1	4.1
BMK	3.7	3.6	2.2	3.1	2.1
B3P86	5.1	5.1	2.6	3.7	2.6
M05-2X	4.2	4.0	2.4	3.2	2.3
M06-2X	5.1	5.1	4.0	4.6	3.9
B2GP-PLYP	5.9	6.4	2.0	3.4	1.9
DSD-BLYP	5.9	6.4	<b>1.5</b>	3.0	<b>1.4</b>
BLYP	7.0	7.1	5.0	5.8	5.2
MPWB95	4.9	4.9	2.4	3.6	2.5
MPWPW91	5.5	5.6	3.1	4.2	3.2

<sup>a</sup>. 在 HNgF group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 2.4 和 1.0 kcal/mol；HNgCCH group 誤差分別為 1.0 和 0.4 kcal/mol；FNgBO/FNgBNH group 誤差分別為 2.5 和 1.2 kcal/mol；FNgCCH/FNgCN group 誤差分別為 2.6 和 1.1 kcal/mol；FNgCH<sub>3</sub> group 誤差分別為 2.5 和 1.0 kcal/mol；NgBeO group 誤差分別為 0.4 和 0.2 kcal/mol；NgAuF group 誤差分別為 1.0 和 0.4 kcal/mol。

Table 3-9：依官能基分類之彎曲解離 (rel. XNgY→Ng+XY kcal/mol) 相對能量絕對平均誤差 (樣本數：HNgCCH = 2、FNgCCH/FNgCN = 6、FNgCH<sub>3</sub> = 3、FNgBO/FNgBNH = 6、HNgF = 4)

(藍色：MUE ≤ 2 kcal/mol，紅色：為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>HNgF</b>					
MP2	7.0	11.4	4.9	2.5	<b>0.9</b>
B3LYP	4.7	4.0	5.1	6.4	6.6
MPW1B95	3.6	3.7	<b>2.0</b>	3.4	3.2
MPW1PW91	4.2	3.6	3.4	4.8	4.5
B98	4.0	3.5	3.8	5.2	4.9
BMK	5.5	5.1	2.8	3.4	<b>1.3</b>
B3P86	4.2	3.6	5.4	6.5	6.8
M05-2X	7.9	8.8	7.1	7.2	4.4
M06-2X	7.2	8.1	6.0	5.8	3.6
B2GP-PLYP	4.8	6.1	2.5	2.6	2.8
DSD-BLYP	4.9	6.2	2.6	2.6	2.5
BLYP	13.6	12.1	14.3	15.6	15.6
MPWB95	14.4	13.1	15.2	16.4	16.5
MPWPW91	13.1	12.0	14.4	15.7	15.7
<b>HNgCCH</b>					
MP2	12.1	10.6	3.7	3.3	<b>0.9</b>

B3LYP	4.2	3.9	2.2	2.4	2.3
MPW1B95	4.1	4.8	3.1	2.8	2.8
MPW1PW91	3.2	3.5	<b>1.8</b>	<b>1.9</b>	<b>1.9</b>
B98	3.1	2.4	<b>1.9</b>	6.0	<b>2.0</b>
BMK	3.8	4.4	6.3	6.2	6.0
B3P86	3.6	2.7	<b>2.0</b>	2.2	2.2
M05-2X	9.5	10.0	11.3	11.4	10.3
M06-2X	7.2	8.0	8.2	7.8	7.4
B2GP-PLYP	10.0	9.5	5.4	4.8	3.5
DSD-BLYP	9.3	9.0	4.6	4.2	3.0
BLYP	5.8	4.2	6.1	3.8	6.3
MPWB95	8.5	7.4	9.2	6.2	9.4
MPW1PW91	7.3	6.4	8.6	15.7	9.0
			<b>OBNgF/HNBNgF</b>		
MP2	6.0	9.1	4.3	3.0	<b>1.6</b>
B3LYP	4.4	2.8	3.3	5.4	4.2
MPW1B95	4.7	3.6	<b>2.4</b>	3.7	2.7
MPW1PW91	4.5	3.1	2.4	5.0	3.4
B98	4.2	2.7	2.8	5.1	3.7
BMK	5.3	5.8	7.8	3.6	5.3
B3P86	4.0	2.4	3.4	6.2	4.4
M05-2X	10.7	11.3	11.6	8.3	9.0
M06-2X	9.7	10.5	10.5	6.1	7.7

B2GP-PLYP	6.3	7.1	4.5	3.1	2.6
DSD-BLYP	5.6	6.8	4.0	3.1	<b>2.1</b>
BLYP	9.9	8.8	9.9	14.0	11.3
MPWB95	12.5	11.3	12.5	16.5	13.9
MPWPW91	11.6	10.4	11.9	16.1	13.4
			<b>FNgCCH/FNgCN</b>		
MP2	6.4	10.4	3.2	<b>1.8</b>	<b>2.4</b>
B3LYP	4.8	4.2	3.1	4.6	4.2
MPW1B95	5.9	8.4	5.2	3.6	3.3
MPW1PW91	5.4	6.5	3.5	3.6	3.3
B98	4.3	4.6	2.8	4.0	3.7
BMK	6.6	8.4	6.7	5.8	4.9
B3P86	4.6	4.0	3.2	4.7	4.4
M05-2X	9.5	12.5	11.2	10.5	7.7
M06-2X	10.4	13.5	11.7	10.3	8.2
B2GP-PLYP	6.8	9.8	5.0	<b>2.4</b>	2.5
DSD-BLYP	5.5	8.4	3.9	2.6	<b>2.4</b>
BLYP	10.1	7.7	9.2	10.9	10.7
MPWB95	10.0	7.6	10.0	11.5	11.6
MPWPW91	15.5	16.4	9.4	11.1	11.1
			<b>FNgCH<sub>3</sub></b>		
MP2	8.4	11.0	4.9	3.2	<b>0.8</b>
B3LYP	4.4	3.3	4.0	4.9	4.7

MPW1B95	3.7	4.3	2.5	3.4	2.7
MPW1PW91	3.4	2.7	2.6	3.6	3.4
B98	3.1	<b>2.1</b>	3.3	4.3	4.1
BMK	4.4	5.0	5.3	5.5	4.0
B3P86	3.6	2.6	3.7	4.7	4.5
M05-2X	9.0	9.8	9.4	9.8	6.8
M06-2X	9.2	10.2	9.4	9.1	6.7
B2GP-PLYP	6.0	7.4	3.9	3.2	2.5
DSD-BLYP	5.6	7.3	3.6	3.0	<b>2.0</b>
BLYP	10.9	10.4	11.5	11.7	12.3
MPWB95	12.2	11.6	12.8	12.8	13.6
MPWPW91	11.2	10.5	12.1	12.3	13.0

<sup>a</sup>. 在 HNgF group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 0.7 和 0.3 kcal/mol；HNgCCH group 誤差分別為 1.0 和 0.4 kcal/mol；FNgBO/FNgBNH group 誤差分別為 1.3 和 0.6 kcal/mol；FNgCCH/FNgCN group 誤差分別為 1.4 和 0.6 kcal/mol；FNgCH<sub>3</sub> group 誤差分別為 1.0 和 0.4 kcal/mol。



Table 3-10: 依官能基分類之 rel.  $XY \rightarrow X+Y$  (in kcal/mol) 絕對平均誤差 (樣本數: HNgCCH = 2、FNgCCH(FNgCN) = 6、FNgCH<sub>3</sub> = 3、FNgBO(FNgBNH) = 6、HNgF = 4)

(藍色: MUE  $\leq$  2 kcal/mol, 紅色: 為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>HNgF</b>					
MP2	4.8	4.4	1.7	3.5	1.6
B3LYP	3.7	4.3	2.6	4.3	3.0
MPW1B95	3.4	4.1	2.4	4.0	2.9
MPW1PW91	6.2	6.9	5.4	6.9	5.8
B98	3.7	4.5	2.8	4.5	3.2
BMK	4.3	4.8	2.8	4.4	3.3
B3P86	0.0	0.4	1.2	0.4	0.8
M05-2X	3.5	3.6	1.8	3.8	1.5
M06-2X	4.1	4.4	2.8	4.2	2.5
B2GP-PLYP	6.2	6.2	2.8	6.0	2.8
DSD-BLYP	5.7	5.6	2.0	5.3	2.2
BLYP	1.7	2.3	0.7	2.3	1.1
MPWB95	2.9	2.0	3.7	2.2	3.3
MPWPW91	1.1	1.9	0.3	1.9	0.7
<b>HNgCCH</b>					
MP2	5.8	6.2	9.4	6.0	9.8

B3LYP	0.4	0.3	0.6	1.4	0.5
MPW1B95	0.9	0.4	0.7	0.8	0.6
MPW1PW91	2.4	2.7	2.5	4.0	2.6
B98	0.2	0.3	0.6	3.7	0.5
BMK	2.1	2.0	2.2	1.4	2.1
B3P86	2.3	2.3	2.5	0.9	2.4
M05-2X	2.0	2.2	2.9	0.3	2.5
M06-2X	2.1	2.3	1.8	3.6	2.1
B2GP-PLYP	0.6	0.4	1.2	1.8	1.6
DSD-BLYP	0.3	0.4	2.2	0.8	2.2
BLYP	1.2	2.1	1.8	0.4	1.1
MPWB95	0.3	0.3	0.1	1.6	0.1
MPWPPW91	2.8	2.7	2.5	11.1	2.6
			<b>OBNgF/HNBNgF</b>		
MP2	2.2	3.0	6.4	4.7	5.3
B3LYP	3.8	4.8	0.8	6.3	1.5
MPW1B95	1.4	2.6	1.4	3.9	0.7
MPW1PW91	6.3	7.3	3.2	8.8	4.0
B98	1.0	2.1	2.0	3.5	1.3
BMK	2.8	0.7	3.3	2.4	3.1
B3P86	1.4	2.3	1.7	3.8	1.0
M05-2X	4.0	2.7	6.8	1.8	6.9
M06-2X	2.5	4.4	0.4	5.4	0.4

B2GP-PLYP	4.9	5.9	0.6	7.9	0.3
DSD-BLYP	4.6	5.5	1.1	7.5	0.3
BLYP	2.4	3.3	0.3	4.5	0.4
MPWB95	4.4	3.4	8.9	2.7	6.6
MPWPW91	1.5	2.3	1.3	3.6	0.6
			<b>FNgCCH/FNgCN</b>		
MP2	10.6	11.1	19.7	12.7	19.5
B3LYP	3.1	2.5	0.5	2.7	0.1
MPW1B95	1.4	1.8	5.0	1.9	4.5
MPW1PW91	2.8	2.3	2.8	2.4	0.7
B98	1.2	0.3	2.9	0.8	2.4
BMK	0.5	1.0	4.5	1.0	4.5
B3P86	1.8	2.3	5.3	2.2	4.9
M05-2X	0.6	1.2	4.6	1.8	4.2
M06-2X	1.1	1.2	2.5	1.1	2.1
B2GP-PLYP	4.5	3.7	1.7	4.1	1.8
DSD-BLYP	2.9	2.1	3.4	2.3	2.9
BLYP	1.7	1.4	1.2	1.5	1.4
MPWB95	7.1	7.7	10.5	7.7	9.7
MPWPW91	17.2	9.0	5.7	2.8	5.2
			<b>FNgCH<sub>3</sub></b>		
MP2	1.2	3.0	3.6	0.4	4.6
B3LYP	4.1	5.2	3.1	3.9	3.1

MPW1B95	0.1	1.0	1.1	0.3	1.1
MPW1PW91	5.2	6.0	4.1	4.9	4.2
B98	1.8	2.7	0.5	1.2	0.6
BMK	0.7	1.8	0.7	0.9	1.3
B3P86	0.6	1.5	0.6	0.3	0.6
M05-2X	0.8	1.4	1.0	0.2	1.3
M06-2X	1.2	2.0	0.3	0.6	0.6
B2GP-PLYP	5.1	6.4	2.5	4.9	1.7
DSD-BLYP	4.4	5.7	1.5	4.0	1.1
BLYP	1.2	2.2	0.4	0.8	0.4
MPWB95	7.8	6.8	8.7	8.3	8.7
MPWPW91	1.3	0.5	2.3	1.8	2.2

---

Table 3-11：依選用鈍氣做分類之線性解離相對能量 (in kcal/mol) 絕對平均誤差 (樣本數：Ar = 8、Kr = 9、Xe = 9、He = 3、Ne = 2)

(藍色：MUE  $\leq$  2 kcal/mol，紅色：為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
Ng=He					
MP2	3.8	5.0	1.0	1.5	1.3
B3LYP	4.2	3.6	3.6	3.7	3.8
MPW1B95	1.9	1.5	1.3	1.6	1.4
MPW1PW91	1.8	1.6	1.2	1.5	1.3
B98	3.1	2.5	2.6	2.7	2.7
BMK	1.4	2.3	1.3	0.9	1.1
B3P86	4.6	4.1	4.1	4.3	4.2
M05-2X	3.4	3.7	2.1	2.9	1.5
M06-2X	3.1	3.6	2.1	2.7	1.4
B2GP-PLYP	2.2	3.4	0.7	0.7	0.7
DSD-BLYP	2.1	3.4	0.4	0.5	0.9
BLYP	8.4	7.8	7.8	7.9	7.9
MPWB95	9.5	8.8	8.7	8.9	8.8
MPWPW91	7.9	7.3	7.2	7.5	7.3
Ng=Ne					
MP2	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6
B3LYP	0.8	0.8	0.4	0.7	0.5
MPW1B95	0.7	0.7	0.2	0.6	0.4
MPW1PW91	0.8	1.2	0.7	0.7	0.8

B98	0.7	0.8	0.4	0.7	0.5
BMK	0.5	0.9	1.0	0.3	0.7
B3P86	0.6	1.2	0.7	0.6	0.7
M05-2X	0.8	<b>0.1</b>	0.8	0.9	0.9
M06-2X	1.0	0.2	0.9	1.0	0.9
B2GP-PLYP	0.6	0.6	0.4	0.2	<b>0.1</b>
DSD-BLYP	0.6	0.6	0.5	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>
BLYP	0.7	1.2	0.8	0.6	0.9
MPWB95	0.4	0.6	0.1	0.3	0.3
MPWPW91	0.7	1.2	0.8	0.8	0.9
			Ng=Ar		
MP2	7.7	9.6	6.1	5.1	8.9
B3LYP	4.2	5.0	2.7	3.2	4.4
MPW1B95	6.0	7.1	1.6	1.9	2.9
MPW1PW91	7.5	8.4	1.3	<b>1.1</b>	1.6
B98	3.8	4.6	3.5	3.9	5.1
BMK	8.9	9.9	2.3	2.9	<b>0.9</b>
B3P86	1.9	2.3	5.7	6.1	7.4
M05-2X	9.6	10.0	2.1	2.2	2.1
M06-2X	12.6	13.5	5.9	5.8	2.9
B2GP-PLYP	9.0	10.7	2.1	2.9	<b>1.2</b>
DSD-BLYP	8.0	9.8	1.8	2.0	2.3
BLYP	9.6	8.4	12.7	13.5	14.2
MPWB95	14.7	13.7	19.0	19.2	20.0
MPWPW91	10.2	9.2	14.2	14.8	15.6

			Ng=Kr		
MP2	6.3	7.7	6.3	5.0	9.6
B3LYP	2.6	2.9	1.5	1.5	1.9
MPW1B95	2.3	3.4	1.1	1.5	1.3
MPW1PW91	2.2	4.9	2.0	3.1	1.7
B98	3.3	1.9	2.2	1.6	2.8
BMK	3.8	6.0	2.6	4.9	1.9
B3P86	5.7	2.5	4.6	3.6	5.2
M05-2X	6.2	8.8	5.5	7.2	3.1
M06-2X	7.6	10.6	7.4	8.3	5.2
B2GP-PLYP	5.1	8.9	2.7	4.9	1.4
DSD-BLYP	4.2	8.1	1.8	3.6	1.6
BLYP	11.6	8.2	9.2	9.3	10.4
MPWB95	17.4	14.1	16.2	15.1	16.3
MPWPW91	13.3	10.1	11.6	11.0	12.2
			Ng=Xe		
MP2	9.8	9.9	5.0	5.4	7.5
B3LYP	8.9	9.0	5.4	7.2	5.2
MPW1B95	6.3	7.0	4.2	5.9	4.0
MPW1PW91	9.5	10.0	6.3	8.1	6.2
B98	6.5	6.7	3.7	5.7	3.5
BMK	3.3	2.6	5.7	7.9	4.7
B3P86	4.2	4.5	2.0	3.0	2.0
M05-2X	7.9	8.0	10.3	12.9	9.1
M06-2X	10.3	11.0	12.0	13.6	10.7

B2GP-PLYP	13.1	13.3	6.5	9.0	4.8
DSD-BLYP	12.3	12.5	4.9	7.6	<b>2.9</b>
BLYP	3.6	3.2	4.4	3.4	4.8
MPWB95	8.7	8.5	11.3	9.8	11.2
MPWPW91	3.9	3.6	6.8	5.5	6.9

---

<sup>a</sup> 在 He group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 1.0 和 0.4 kcal/mol；Ne group 誤差分別為 0.2 和 0.1 kcal/mol；Ar group 誤差分別為 1.5 和 0.7 kcal/mol；Kr group 誤差分別為 1.3 和 0.6 kcal/mol；Xe group 誤差分別為 3.3 和 1.4 kcal/mol。



Table 3-12: 依選用鈍氣做分類之彎曲解離相對能量 (in kcal/mol) 絕對平均誤差 (樣本數: He = 1、Ar = 6、Kr = 7、Xe = 7) (藍色: MUE  $\leq$  2 kcal/mol, 紅色: 為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>Ng=He</b>					
MP2	1.8	6.2	3.1	0.8	0.4
B3LYP	12.4	10.4	10.9	12.7	11.8
MPW1B95	5.7	3.7	4.4	6.4	5.3
MPW1PW91	8.1	6.3	6.9	8.9	7.7
B98	9.1	7.3	7.9	9.9	8.7
BMK	0.8	0.6	0.0	2.0	1.1
B3P86	10.8	9.2	9.8	11.7	10.6
M05-2X	3.9	4.2	3.0	3.2	1.5
M06-2X	2.1	2.3	1.3	1.4	0.5
B2GP-PLYP	2.8	0.2	1.5	4.4	3.6
DSD-BLYP	2.9	0.0	1.7	4.6	3.9
BLYP	23.7	21.4	21.6	23.3	22.2
MPWB95	22.7	20.7	20.7	22.6	21.4
MPWPW91	21.7	19.9	20.1	21.9	20.7
<b>Ng=Ar</b>					
MP2	7.4	10.7	3.8	2.7	2.0
B3LYP	1.1	2.0	3.9	7.8	6.6
MPW1B95	6.1	7.2	1.4	3.0	2.0
MPW1PW91	3.5	4.6	2.9	5.8	4.5
B98	2.0	2.9	2.8	6.8	5.5

BMK	10.9	11.4	5.2	2.2	2.3
B3P86	<b>1.2</b>	<b>2.0</b>	4.5	8.3	7.3
M05-2X	12.2	12.9	5.8	2.9	1.9
M06-2X	13.3	14.1	7.4	4.2	3.4
B2GP-PLYP	6.6	8.7	2.7	<b>1.9</b>	<b>1.7</b>
DSD-BLYP	5.4	7.5	<b>1.9</b>	2.7	2.3
BLYP	12.6	11.9	15.6	19.3	17.9
MPWB95	12.6	11.9	16.4	19.9	18.7
MPWPW91	13.4	14.2	15.7	19.4	18.2
<b>Ng=Kr</b>					
MP2	3.2	8.6	2.9	2.7	2.2
B3LYP	4.9	<b>1.5</b>	<b>1.5</b>	3.3	2.6
MPW1B95	<b>1.8</b>	2.5	<b>1.9</b>	2.1	<b>1.3</b>
MPW1PW91	3.3	<b>1.5</b>	<b>1.7</b>	2.5	<b>1.7</b>
B98	3.9	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>	3.1	2.1
BMK	3.8	6.2	5.2	4.5	3.8
B3P86	5.7	2.2	2.8	4.4	4.0
M05-2X	7.7	11.2	10.0	9.2	7.0
M06-2X	6.2	9.8	8.6	6.9	5.7
B2GP-PLYP	2.1	5.9	3.0	<b>1.7</b>	<b>1.3</b>
DSD-BLYP	2.3	5.5	2.5	<b>1.8</b>	<b>0.9</b>
BLYP	15.2	11.1	11.2	12.5	12.2
MPWB95	16.4	12.7	12.9	14.0	14.0
MPWPW91	15.4	15.0	12.4	15.0	13.5
<b>Ng=Xe</b>					

MP2	12.1	12.3	5.8	2.7	<b>0.6</b>
B3LYP	6.1	6.0	4.3	3.2	3.8
MPW1B95	6.0	6.5	5.9	4.8	5.2
MPW1PW91	5.8	6.1	3.5	3.5	3.7
B98	4.8	5.0	4.2	4.0	3.5
BMK	3.0	2.4	8.4	7.5	7.0
B3P86	4.1	4.2	2.9	2.5	2.4
M05-2X	9.7	9.6	15.5	15.5	13.8
M06-2X	9.4	9.7	13.7	12.7	12.0
B2GP-PLYP	11.2	10.6	7.3	5.0	4.9
DSD-BLYP	10.0	10.4	6.6	4.1	3.6
BLYP	<b>2.0</b>	<b>2.3</b>	3.5	4.0	4.1
MPWB95	4.8	5.0	6.1	6.4	6.7
MPWPW91	7.7	6.2	5.5	7.3	6.1

<sup>a</sup> 在 He group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 0.1 和 0.0 kcal/mol；Ar group 誤差分別為 1.2 和 0.6 kcal/mol；Kr group 誤差分別為 1.5 和 0.6 kcal/mol；Xe group 誤差分別為 0.9 和 0.4 kcal/mol。

Table 3-13: 依選用鈍氣做分類之 rel. XY→X+Y (in kcal/mol) 絕對平均誤差 (樣本數: He = 1、Ar = 6、Kr = 7、Xe = 7) (藍色: MUE ≤ 2 kcal/mol, 紅色: 為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>Ng=He</b>					
MP2	4.8	4.4	1.7	3.5	1.6
B3LYP	3.7	4.3	2.6	4.3	3.0
MPW1B95	3.4	4.1	2.4	4.0	2.9
MPW1PW91	6.2	6.9	5.4	6.9	5.8
B98	3.7	4.5	2.8	4.5	3.2
BMK	4.3	4.8	2.8	4.4	3.3
B3P86	0.0	0.4	1.2	0.4	0.8
M05-2X	3.5	3.6	1.8	3.8	1.5
M06-2X	4.1	4.4	2.8	4.2	2.5
B2GP-PLYP	6.2	6.2	2.8	6.0	2.8
DSD-BLYP	5.7	5.6	2.0	5.3	2.2
BLYP	1.7	2.3	0.7	2.3	1.1
MPWB95	2.9	2.0	3.7	2.2	3.3
MPWPW91	1.1	1.9	0.3	1.9	0.7
<b>Ng=Ar</b>					
MP2	3.6	4.3	9.6	6.5	9.3
B3LYP	3.6	4.0	1.4	4.4	1.5
MPW1B95	1.5	2.3	2.7	2.6	2.4
MPW1PW91	4.9	5.3	3.6	5.7	3.2
B98	1.7	2.0	2.2	2.4	1.9

BMK	1.9	1.7	3.2	2.0	3.3
B3P86	1.2	1.9	2.6	2.1	2.2
M05-2X	2.3	2.1	4.3	1.9	4.2
M06-2X	2.1	2.9	1.5	3.0	1.3
B2GP-PLYP	5.0	5.3	1.7	5.8	1.5
DSD-BLYP	4.2	4.4	2.1	4.8	1.6
BLYP	1.8	2.3	0.7	2.5	0.8
MPWB95	5.6	5.2	8.5	5.2	6.7
MPWPW91	6.7	4.2	2.8	2.7	2.4
			<b>Ng=Kr</b>		
MP2	5.6	6.1	9.5	6.4	9.4
B3LYP	3.1	3.5	1.3	3.9	1.4
MPW1B95	1.4	2.1	2.4	2.4	2.1
MPW1PW91	4.6	5.0	3.4	5.5	3.1
B98	1.5	1.8	2.0	2.6	1.7
BMK	2.0	1.7	3.1	1.9	3.1
B3P86	1.3	1.9	2.6	1.9	2.2
M05-2X	2.2	2.2	4.1	1.6	3.9
M06-2X	2.1	2.8	1.5	3.1	1.4
B2GP-PLYP	4.4	4.6	1.6	5.3	1.5
DSD-BLYP	3.6	3.8	2.1	4.3	1.7
BLYP	1.7	2.3	0.9	2.2	0.9
MPWB95	4.8	4.5	7.3	4.7	6.5
MPWPW91	6.1	4.0	2.7	3.9	2.5
			<b>Ng=Xe</b>		

MP2	5.6	6.1	9.5	6.4	9.4
B3LYP	3.1	3.5	1.3	3.9	1.4
MPW1B95	1.4	2.1	2.4	2.4	2.1
MPW1PW91	4.6	5.0	3.4	5.5	3.1
B98	1.5	1.8	2.0	2.6	1.7
BMK	2.0	1.7	3.1	1.9	3.1
B3P86	1.3	1.9	2.6	1.9	2.2
M05-2X	2.2	2.2	4.1	1.6	3.9
M06-2X	2.1	2.8	1.5	3.1	1.4
B2GP-PLYP	4.4	4.6	1.6	5.3	1.5
DSD-BLYP	3.6	3.8	2.1	4.3	1.7
BLYP	1.7	2.3	0.9	2.2	0.9
MPWB95	4.8	4.5	7.3	4.7	6.5
MPWPW91	6.1	4.0	2.7	3.9	2.5

---

### 3.5 結論

除了已經在實驗中觀測到的 FArH、FKrH、FXeH、HKrCCH、HXeCCH、NgBeO (Ng=Ar、Kr、Xe)、NgAuF (Ng=Ar、Kr、Xe) 之外，由最高理論方法 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 計算所得的線性分解能量我們可以預測本章所測試的 Kr 及 Xe 分子均可穩定存在，而 Ar 的分子在 FArBNH 線性分解的穩定性比 FArH 要高，預測是很有可能接下來在實驗上被觀察到的分子。從結構的分析來看，MP2 方法與 hybrid DFT 方法的計算結果在 Ng 相鄰原子鍵結的預測是很準確的，誤差約在 0.01 到 0.03 Å 之間，其中以 DSD-BLYP 方法搭配 6-311+G(2df,2pd) 基底函數的結果最佳，絕對平均誤差只有 0.008 Å，B2GP-PLYP 搭配較大的基底函數 6-311+G(2df,2pd) 或 aug-cc-pVTZ 在結構上也有不錯的表現，誤差值皆為 0.009 Å。而從線性分解能量的比較來看，MP2 方法除了在 HNgCCH、FNgCCH 及 FNgCN 這幾類型的分子會有高估穩定性的情形以外，其他表現都還算不錯；而 hybrid DFT 方法的結果在 M05-2X 及 M06-2X 準確度較差，其他方法也都只有 5 kcal/mol 左右的誤差，其中又以 DSD-BLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 表現最好，只有 2.0 kcal/mol 的誤差，而所測試的 pure DFT 的部分不論是結構或是能量相較之下都是表現較差的方法。從測試結果來看，我們測試許多 hybrid DFT 方法比較在研究中常使用的 MP2、B3LYP 理論方法，我們可以發現有更好的表現。在 Xe 分子與其他分子的計算結果較不一致，只有少部分方法有不錯的結果，如 B3P86 方法搭配

較大基底函數 aug-cc-pVTZ 與 6-311+G(2df,2pd) 或 DSD-BLYP 方法搭配 aug-cc-pVTZ 有較佳的表現。最後，在結構以及能量的部分，發現較適合用來預測鉍氣分子的理論方法為 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ、B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ 和 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)，不但與精準值 CCSD(T) 預測結果相近，也省下不少計算時間。



### 3.6 參考文獻

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2001**; p 888.
2. Pauling, L. *J. Am. Chem.* **1933**, *55*, 1895.
3. Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
4. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
5. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 205.
6. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618.
7. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
8. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2508.
9. Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11950.
10. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
11. Sheng, L.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7156.
12. Frenking, G.; Koch, W.; Gauss, J.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8007.
13. Thompson, C. A.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 423.
14. Evans, C. J.; Rubinoff, D. S.; Gerry, M. C. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3943.
15. Thomas, J. M.; Walker, N. R.; Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1235.
16. Cooke, S. A.; Gerry, M. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17000.
17. Chen, R.; Zhu, H.; Xie, D. Q.; Yan, G. S. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, *52*, 1987.

18. Zou, W. L.; Liu, Y.; Boggs, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *482*, 207.
19. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
20. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
21. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38
22. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
23. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
24. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
25. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
26. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
27. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
28. Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
29. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
30. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
31. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
32. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
33. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lamere, J.-F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
34. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20807.
35. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
36. (a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724. (b) Clark, T.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D.A.

*J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.

37. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
38. (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463. (b) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
39. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *286*, 243.
40. Dunning, T. H., Jr.; Peterson, K. A.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
41. Nicklass, A.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8942.
42. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
43. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith,

- T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian03*, revision C02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
44. Gaussian 09, Revision **A.1**, 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, Jr., J. A., 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, Millam, N. J., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E., Stratmann, O., Yazyev, A. J., Austin, R., Cammi, C., Pomelli, J. W., Ochterski, R., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
45. Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Pettersson, H.; Räsänen, M. *Low Temp. Phys.* **2000**, *26*, 680.
46. Visscher, L.; Dyall, K. G.; Lee, T. J. *Int. J. Quantum Chem* **1995**, *29*, 411.
47. Belpassi, L.; Infante, I.; Tarantelli, F.; Visscher, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1048.

## 第四章 Benchmark of DFT Methods on the Prediction of Dissociation Barrier Heights of Noble-Gas Containing Molecules

### 4.1 摘要

本研究主要測試 MP2 與 DFT 理論方法對鈍氣分子分解  $XNgY \rightarrow Ng + XY$  的反應能量障礙預測的準確度探討。測試結果顯示 pure DFT 誤差約 3~4 kcal/mol ; hybrid DFT 與 MP2 的誤差大部分低於 3 kcal/mol。能量障礙預測結果最好的是 B2GP-PLYP 密度泛函搭配 6-311+G(2df,2pd)，誤差為 0.6 kcal/mol，而在 B2GP-PLYP/aug-cc-pVTZ、DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 與 MP2/6-311+G(2df,2pd) 都有不錯的表現，誤差分別為 0.8、0.7 與 1.0 kcal/mol。

## 4.2 前言

近幾年鈍氣分子理論研究，鈍氣學家大部分使用 B3LYP 以及 MP2 方法來探討鈍氣分子的結構及能量。近年有許多新的 DFT 理論方法被開發出來，因此我們藉此探討這些 DFT 理論方法的準確度。續第三章對鈍氣分子的能量探討，在第三章我們主要是探討鈍氣分子的鍵能 (ex:  $XNgY \rightarrow X + Ng + Y$ ) 做方法測試的探討，而結果我們發現 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 理論方法預測鈍氣分子的鍵能有不錯的表現(2.0 kcal/mol)。

在 2006 年 Gerber 研究團隊於以 MP2 理論方法再次預測新型鈍氣化合物  $HNgC_nH$  ( $n = 4, 6; Ng = Ar, Kr$ ) 之穩定性，雖然計算結果顯示此化合物可能可以穩定存在 noble-gas matrix 環境下<sup>11</sup>，但後來的研究發現 MP2 理論會高估此類分子的穩定性，在高階理論下  $HArC_nH$  是不穩定的。在我們實驗室於 2007 年所發表的文獻對鈍氣分子之線性分解與彎曲分解之反應能障探討<sup>12</sup>，由文獻得知鈍氣分子 ( $XNgY$ ) 在線性分解能量約在 10 kcal/mol 與彎曲分解能量障礙約在 15 kcal/mol 比較可能在實驗中被發現，因此，為了更確定鈍氣分子的穩定性，我們可以用高階理論 CCSD(T) 來預測鈍氣分子的能量，但相對的花費的時間也較多，近年來理論化學界開發了幾種新的 DFT 理論方法，如: M05-2X、M06-2X<sup>13</sup> 和 B2GP-PLYP<sup>14</sup> 等，這些

方法在主族元素分子的動力學和熱力學都有不錯的表現。

本章主要探討 MP2 和 DFT 理論方法並搭配不同的基底函數比較這些理論方法對鈍氣分子的彎曲分解能量障礙預測結果，此後在計算這類型的分子，我們能更快更明確的了解鈍氣分子的穩定性。

### 4.3 計算方法

我們選用全初始法 (*ab initio* method) 中的 MP2<sup>15</sup> 方法及 CCSD(T)<sup>16</sup> 理論方法做測試，在 hybrid DFT 的部分我們選用的 B3LYP<sup>17,18</sup>、MPW1PW91<sup>19,20</sup>、MPW1B95<sup>21</sup>、B98<sup>22</sup>、BMK<sup>23</sup>、M05-2X<sup>24</sup>、M06-2X<sup>25</sup>、B3P86<sup>26,27</sup>、B2GP-PLYP<sup>28</sup> 與 DSD-BLYP<sup>29</sup> 等 10 種準確度不錯的方法做測試，在 pure DFT 的部份我們選用了 BLYP<sup>17,18</sup>、MPWPW91<sup>19,20</sup>、MPWB95<sup>19,20,30</sup> 等三個方法來與 hybrid DFT 方法做對照。基底函數的部分選用了 Pople-type 的 6-31+G(d,p)、6-311+G(d,p)、6-311+G(2df,2pd)<sup>31</sup> 及 Dunning-type 的 correlation consistent Basis Sets (aug-cc-pVnZ,  $n = D, T, Q$ )<sup>32</sup>。在以往鈍氣分子的研究以及我們實驗室的研究結果認為這 21 個鈍氣分子可能在低溫的實驗中被觀察到，所以我們將上述理論方法搭配基底函數對 Table 4-1 所列的 21 個鈍氣分子在彎曲分解反應能量障礙 (rel.XNgY → Ng+XY) 做結構最佳化及頻率計算，並得到各鈍氣分子結構和彎曲分解反應能量障礙。

本章所研究的所有鈍氣化合物沒有熱力學的實驗數據，根據我們實驗室以往經驗，MP2/aug-cc-pVDZ 結構最佳化再用 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 計算單點能量與 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 最佳化結構的能量誤差在 2 kcal/mol 以下，故我們採用相同方法，並用



CCSD(T) 高階理論方法搭配 aug-cc-pVnZ ( $n = T, Q$ ) 外插至無窮大基底函數 CBS<sup>33</sup> 做為彎曲分解能量障礙的標準值。

在基底函數的部分，我們也隨著不同鈍氣分子有些微的調整，為了提升計算結果的準確度，對含 Ar 的鈍氣分子，Ar 使用 aug-cc-pV(n+d)Z, ( $n = D, T, Q$ )<sup>34</sup> 的基底函數，而其他原子使用 aug-cc-pVnZ ( $n = D, T, Q$ ) 基底函數，在 Ar 使用的 aug-cc-pV(n+d)Z 比原先的 aug-cc-pVnZ 多加一組 d function 來描述第三週期的元素，可以得到更準確的能量以及更好的外插結果。另外，由於大多基底函數不支援 Xe 原子，因此含 Xe 的鈍氣分子在計算時我們將 Xe 的基底函數與其他原子分開輸入；當其他原子使用 6-31+G(d,p)、6-311+G(d,p) 時 Xe 選用 SDD<sup>35</sup> 為基底函數；而其他原子使用 6-311+G(2df,2pd) 及 Dunning-type 的 Basis Sets 時 Xe 則使用 aug-cc-pVnZ-pp ( $n = T$ )<sup>36</sup> 做為基底函數。電子結構計算所使用的計算軟體為 Gaussian 03<sup>37</sup> 及 Gaussian 09<sup>38</sup>。

Table 4-1:本章所測試之 21 個含鈍氣(Ng)分子。

HNgF	HNgCCH	FNgBO	FNgBNH	FNgCN	FNgCCH	FNgCH <sub>3</sub>
HHeF	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HArF	NA	FArBO	FArBNH	FArCN	FArCCH	FArCH <sub>3</sub>
HKrF	HKrCCH	FKrBO	FKrBNH	FKrCN	FKrCCH	FKrCH <sub>3</sub>
HXeF	HXeCCH	FXeBO	FXeBNH	FXeCN	FXeCCH	FXeCH <sub>3</sub>

Table 4-2. : CCSD(T)/CBS 單點計算 MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下最佳化結構所得的反應能量障礙  
(in kcal/mol)

Noble Gas/Molecule	HNgF	HNgCCH	FNgBO	FNgBNH	FNgCN	FNgCCH	FNgCH <sub>3</sub>
He	7.7						
Ar	25.3		19.3	16.1	47.8	34.5	18.2
Kr	32.8	41.6	28.1	24.3	52.3	43.3	25.9
Xe	39.3	49.0	36.0	32.4	57.1	49.7	33.9

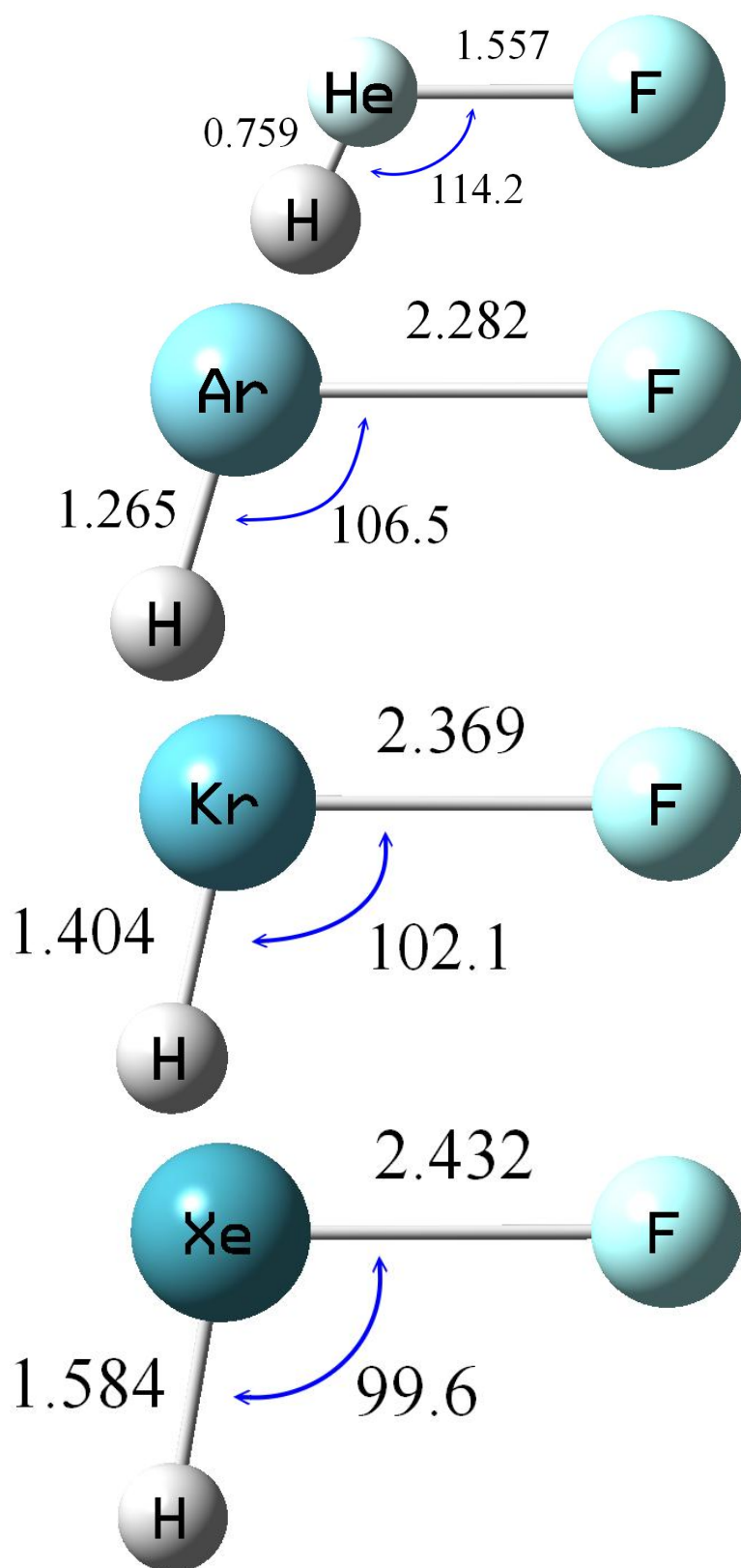


Figure 4-1. : MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之 HNgF (Ng = He、Ar、Kr、Xe) 過渡態結構示意圖 ( 鍵長單位 : Å , 鍵角 : 度)

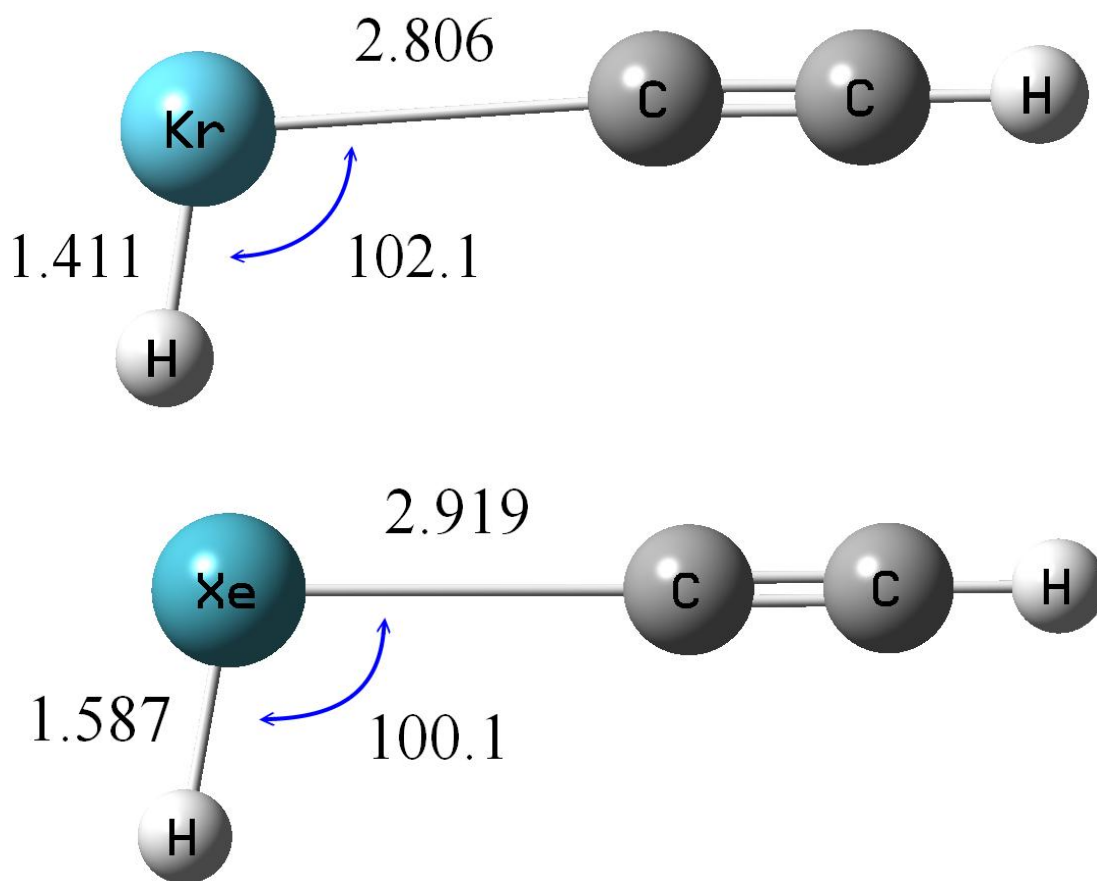


Figure 4-2. : MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之  $\text{HNgCCH}$  ( $\text{Ng} = \text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ ) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位： $\text{\AA}$ ，鍵角：度)

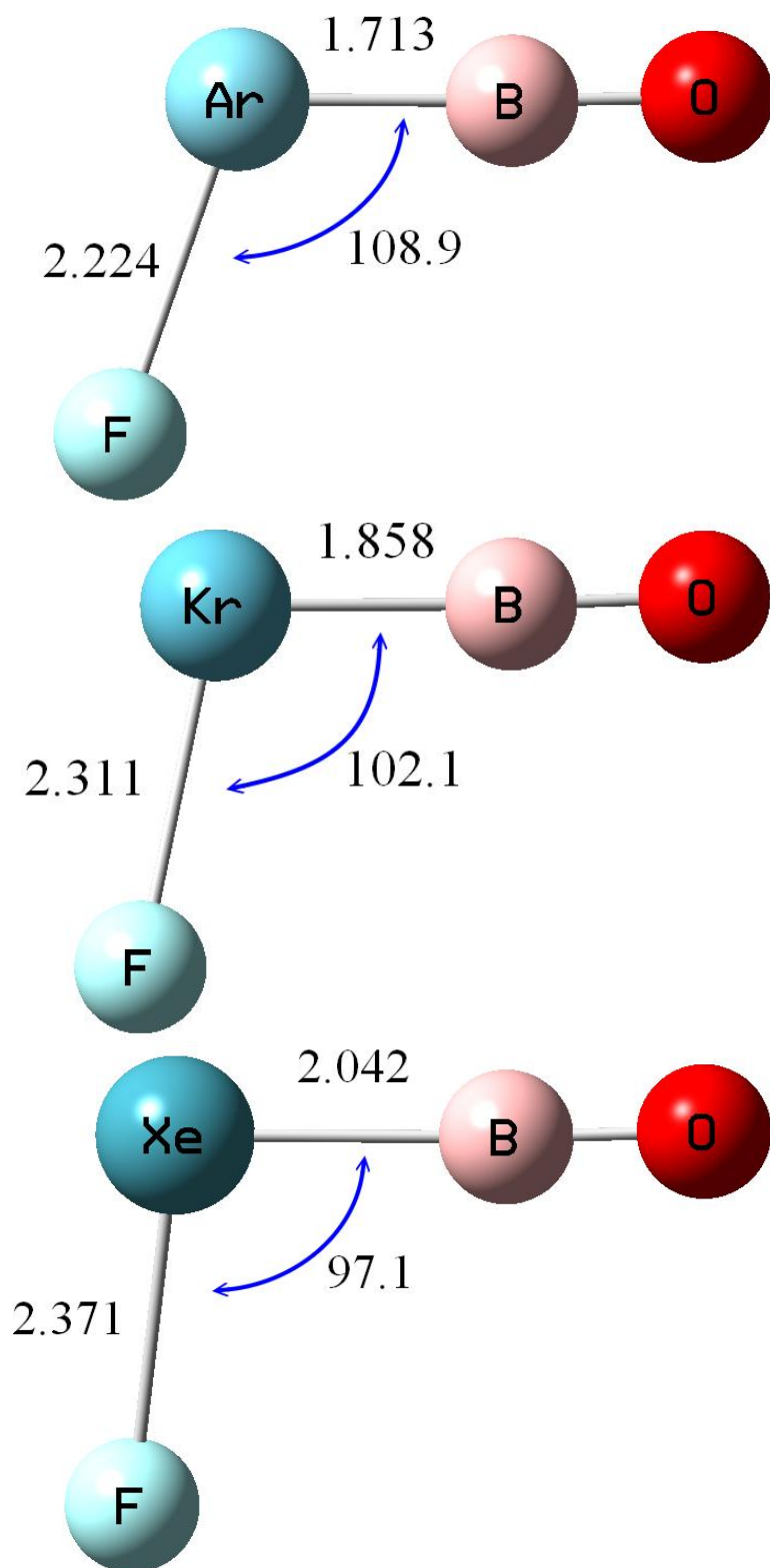


Figure 4-3. : MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之 FNgBO (Ng = Ar、Kr、Xe) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位 : Å , 鍵角 : 度)

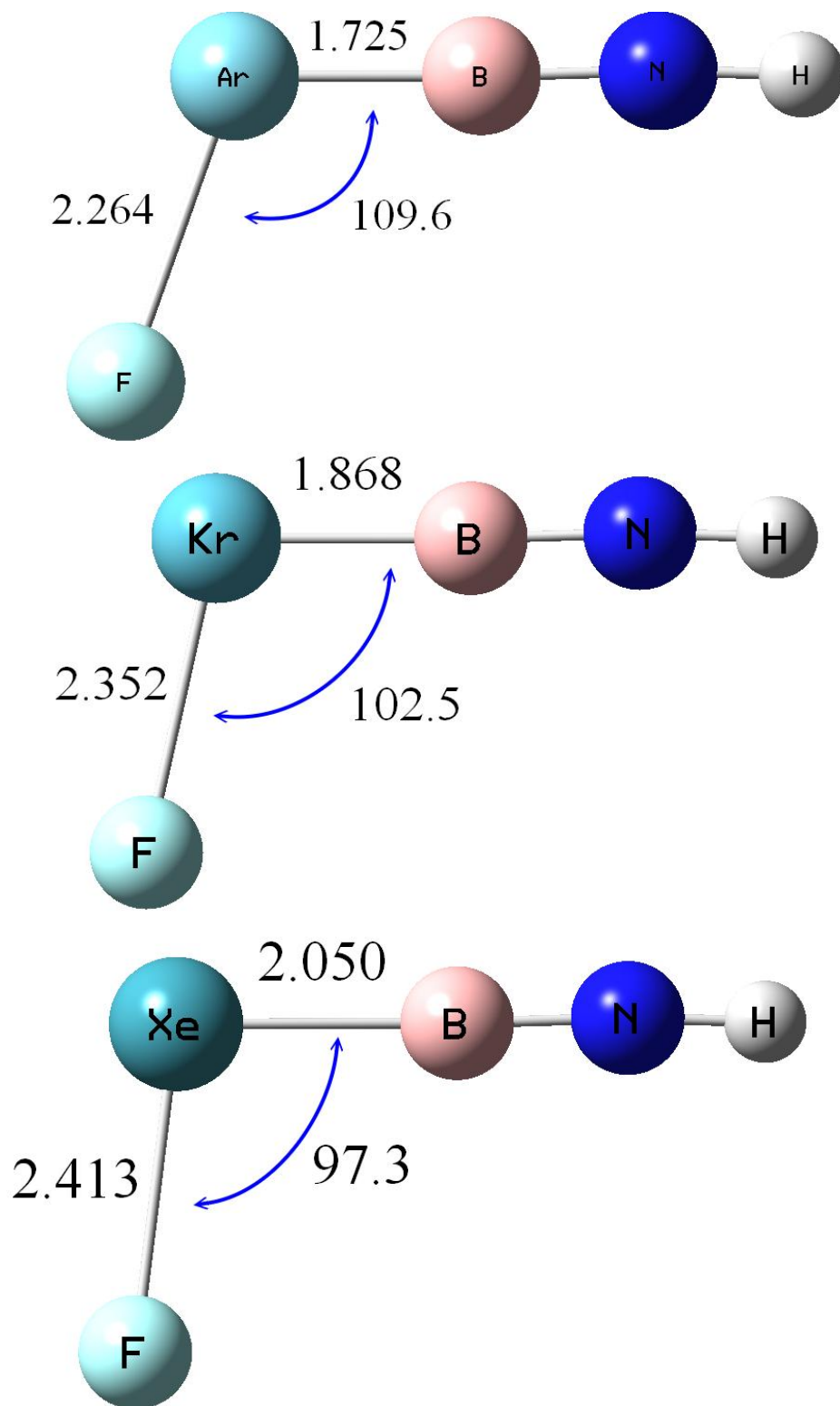


Figure 4-4.: MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之  $\text{FNgBNH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ ) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位： $\text{Å}$ ，鍵角：度)

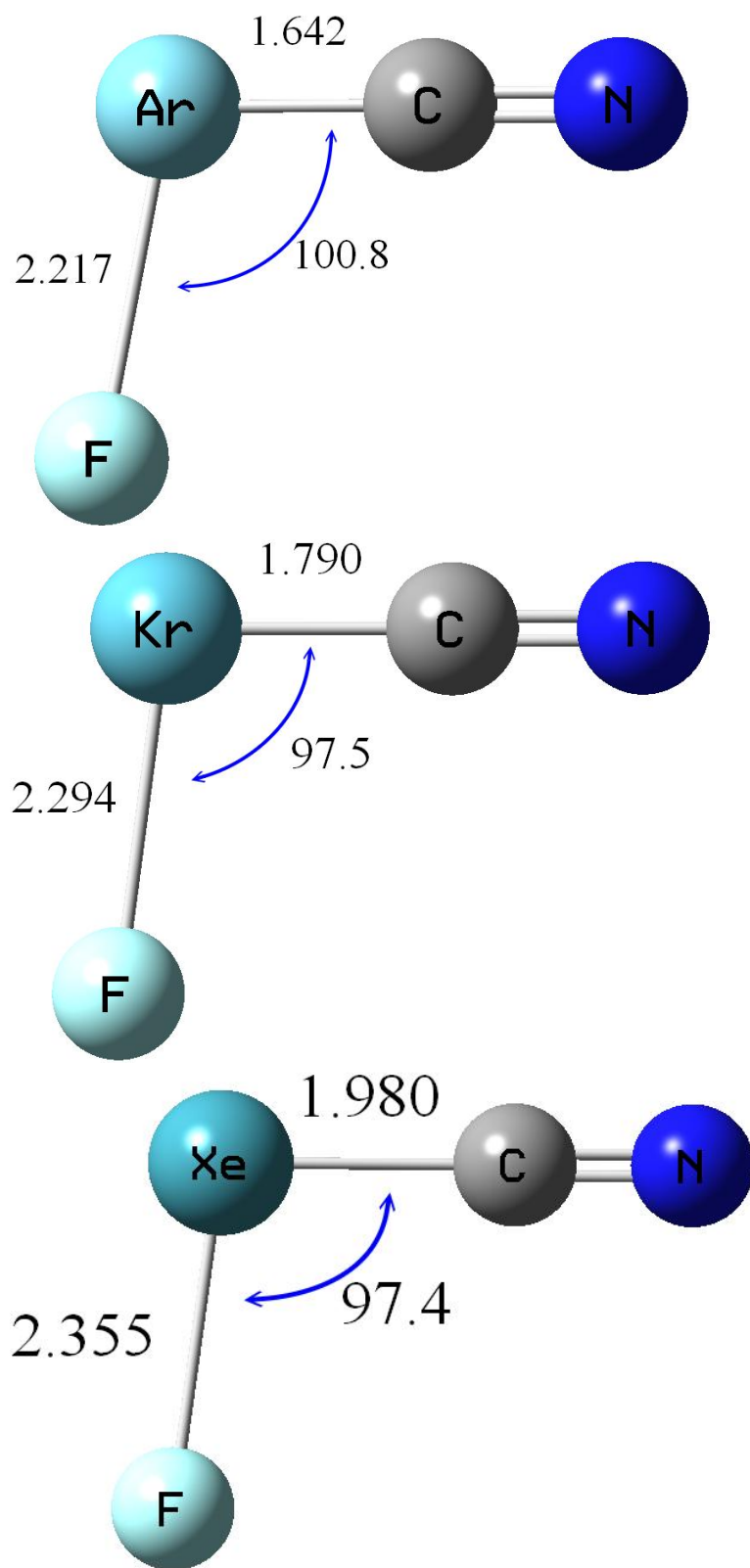


Figure 4-5.: MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之  $\text{FNgCN}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ ) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位： $\text{\AA}$ ，鍵角：度)

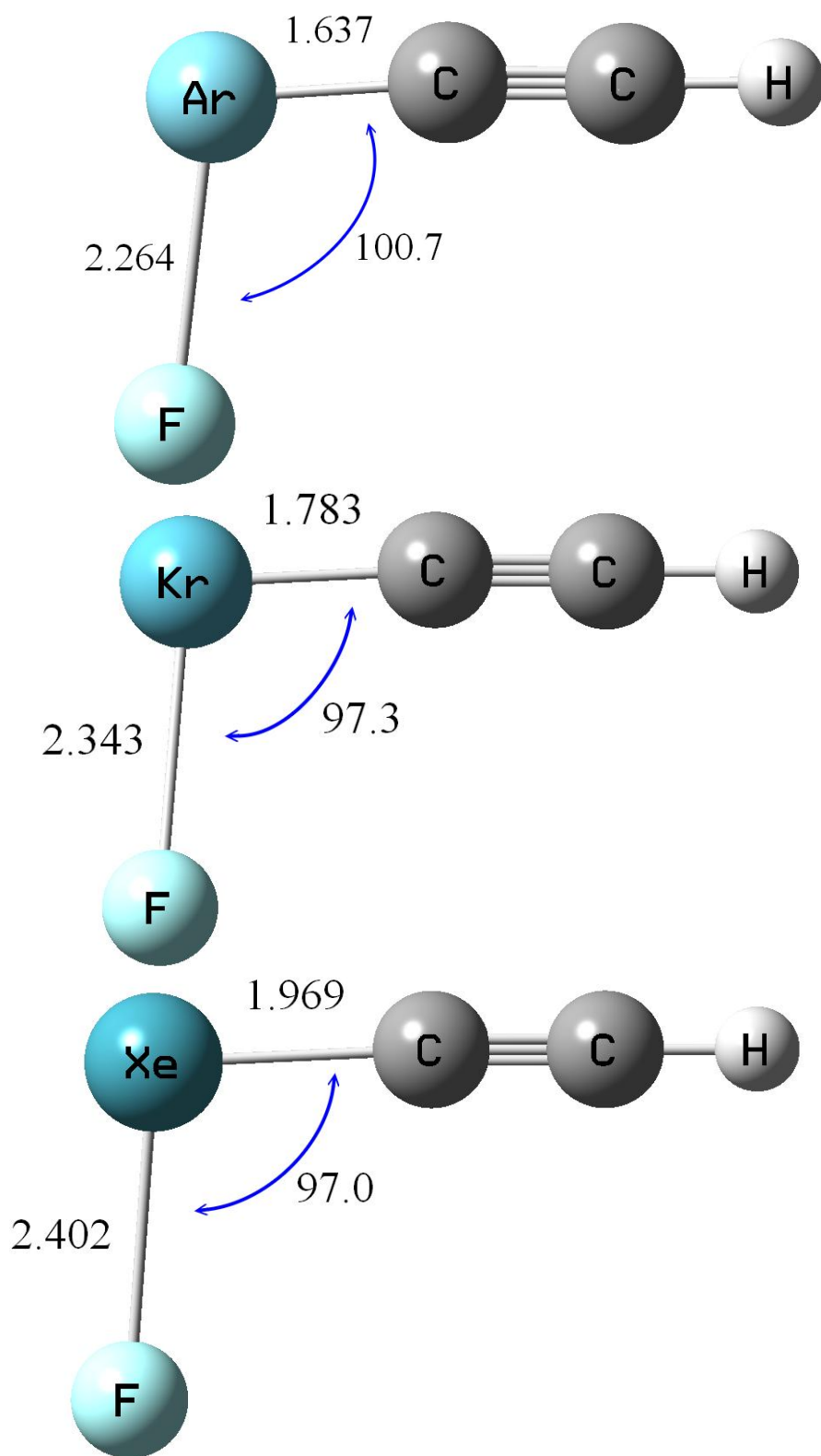


Figure 4-5.: MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之  $\text{FNgCCH}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ ) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位： $\text{\AA}$ ，鍵角：度)



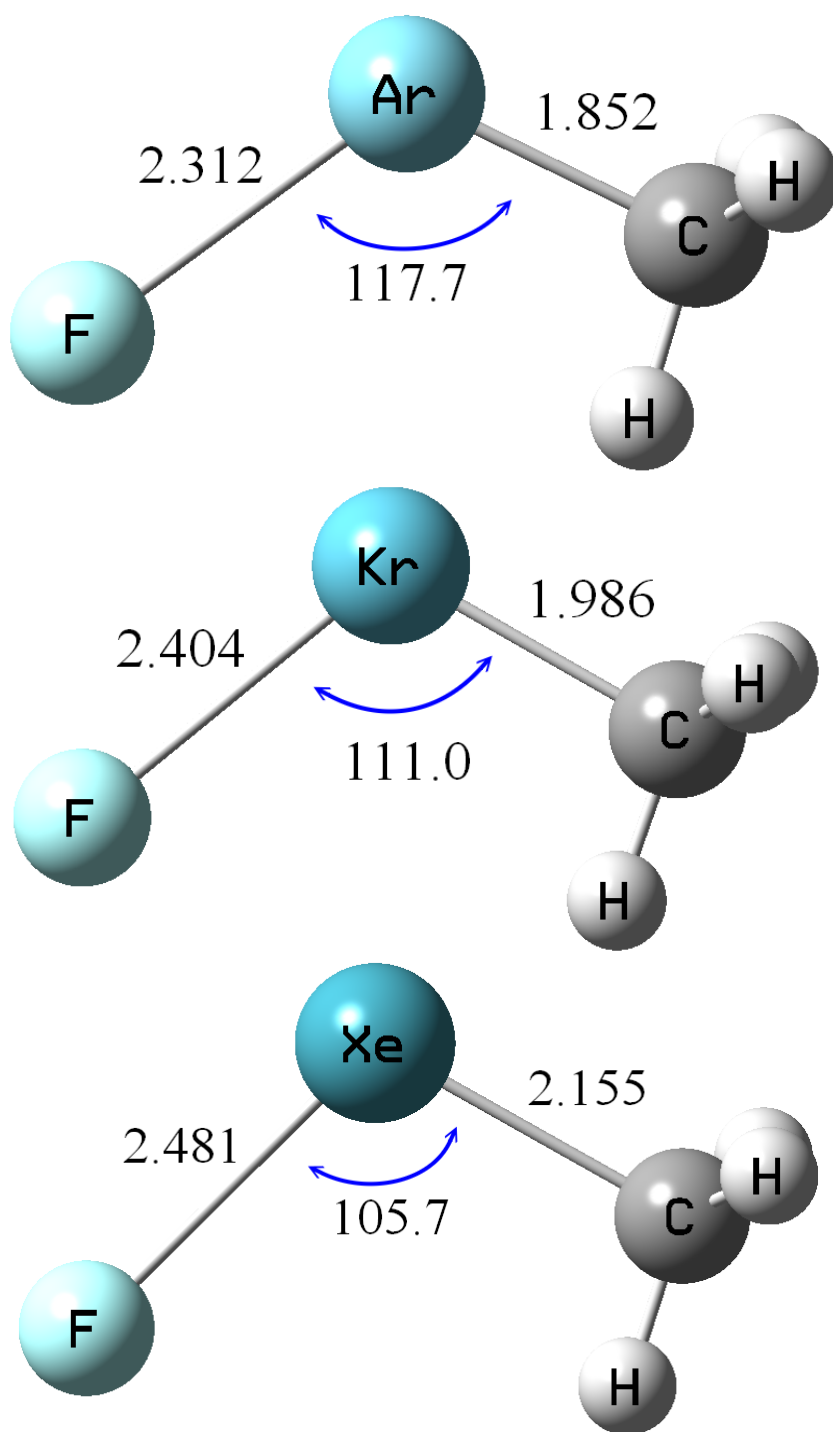


Figure 4-6. : MP2/aug-cc-pVDZ 理論方法下之  $\text{FNgCH}_3$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$ ) 過渡態結構示意圖( 鍵長單位： $\text{\AA}$ ，鍵角：度)

Table 4-3：相對能量之絕對平均誤差 (in kcal/mol) (樣本數：21)

(藍色：MUE  $\leq$  2 kcal/mol，紅色：為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
MP2	2.6	2.8	1.0	1.3	1.2
B3LYP	3.1	2.7	1.8	2.8	1.8
MPW1B95	1.8	1.4	1.3	2.4	1.6
MPW1PW91	2.9	2.1	2.1	3.4	2.4
B98	3.0	2.4	2.2	3.4	2.4
BMK	2.7	2.0	1.4	2.4	1.3
B3P86	3.5	2.7	2.6	3.9	2.5
M05-2X	1.6	2.3	2.0	1.8	2.1
M06-2X	1.6	2.1	1.9	1.6	2.0
B2GP-PLYP	1.6	1.8	0.6	1.4	0.8
DSD-BLYP	1.7	1.6	0.8	1.5	0.7
BLYP	5.0	4.9	4.1	4.5	3.9
MPWB95	4.6	4.3	3.9	4.2	3.8
MPWPW91	4.6	4.3	4.1	4.5	4.0

a. 彎曲分解能量障礙誤差 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 與 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 分別為 0.7 和 0.3 kcal/mol。

Table 4-4: 依官能基分類之( rel. XNgY→XNgY(TS) kcal/mol) 相對能量絕對平均誤差 (樣本數: HNgCCH = 2、FNgCCH/FNgCN = 6、FNgCH<sub>3</sub> = 3、FNgBO/FNgBNH = 6、HNgF = 4)

(藍色: MUE ≤ 2 kcal/mol, 紅色: 為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>HNgF</b>					
MP2	2.5	3.4	1.1	1.2	1.0
B3LYP	3.1	2.7	2.5	3.3	2.4
MPW1B95	2.0	1.5	1.6	2.6	1.8
MPW1PW91	3.1	2.5	2.8	3.8	2.9
B98	3.2	2.6	2.8	3.6	2.8
BMK	1.9	1.3	0.6	1.6	0.4
B3P86	3.9	3.1	3.4	4.4	2.5
M05-2X	1.5	2.0	1.2	0.8	1.3
M06-2X	1.4	1.7	1.1	0.7	1.1
B2GP-PLYP	1.8	1.7	0.6	0.9	0.5
DSD-BLYP	1.9	1.9	0.8	1.2	0.5
BLYP	4.1	3.6	4.3	4.7	4.0
MPWB95	4.4	3.6	4.6	5.2	4.5
MPWPW91	5.1	4.2	5.2	5.9	5.1
<b>HNgCCH</b>					
MP2	2.7	4.1	3.5	2.9	2.9
B3LYP	2.3	2.0	1.9	1.7	1.9
MPW1B95	1.6	1.9	2.8	2.5	2.8
MPW1PW91	2.0	1.6	1.3	1.0	1.3
B98	2.0	1.8	1.9	1.7	1.9
BMK	2.3	1.9	4.9	4.7	4.9
B3P86	2.5	2.0	0.6	0.2	0.6
M05-2X	3.8	5.5	6.3	6.0	6.7
M06-2X	3.4	4.6	6.2	5.8	6.4
B2GP-PLYP	1.4	3.3	2.5	1.9	2.7
DSD-BLYP	1.9	2.8	2.8	1.5	2.1
BLYP	3.2	3.9	2.6	3.1	2.5
MPWB95	1.8	2.4	1.7	2.2	1.7
MPWPW91	1.4	1.5	0.6	0.3	0.7
<b>OBNgF/HNBNgF</b>					
MP2	2.2	2.5	0.7	0.9	1.0
B3LYP	3.3	2.5	2.4	4.0	2.5
MPW1B95	2.3	1.3	1.5	3.1	1.8
MPW1PW91	3.6	2.5	2.8	4.5	3.1

B98	3.7	2.6	2.7	4.3	2.9
BMK	2.4	1.8	1.2	1.8	0.6
B3P86	4.3	3.2	3.4	5.1	3.7
M05-2X	0.7	1.2	0.7	1.1	0.8
M06-2X	0.8	1.2	0.9	0.8	1.0
B2GP-PLYP	1.1	1.3	0.3	1.4	0.5
DSD-BLYP	1.2	1.3	0.5	1.5	0.5
BLYP	5.7	4.6	5.0	6.6	4.9
MPWB95	5.9	4.8	5.1	6.7	5.1
MPWPW91	6.7	5.6	5.8	7.5	5.9
<b>FNgCCH/FNgCN</b>					
MP2	3.2	2.2	0.7	1.3	1.1
B3LYP	3.8	3.4	1.2	2.6	1.2
MPW1B95	1.9	1.5	0.8	2.3	1.2
MPW1PW91	3.1	2.1	1.5	3.2	1.9
B98	3.6	3.0	2.0	3.7	2.3
BMK	4.0	2.6	1.4	3.5	1.6
B3P86	3.4	3.0	2.0	3.8	1.8
M05-2X	1.5	2.1	2.0	1.8	2.2
M06-2X	1.8	2.1	2.0	1.8	2.2
B2GP-PLYP	2.2	2.0	0.6	2.0	1.0
DSD-BLYP	2.2	1.4	0.8	2.1	0.8
BLYP	6.7	7.0	4.8	4.1	4.7
MPWB95	5.7	6.2	4.7	3.5	4.1
MPWPW91	4.7	5.1	4.0	3.2	3.5
<b>FNgCH<sub>3</sub></b>					
MP2	2.2	3.0	0.6	1.3	0.8
B3LYP	1.5	1.8	0.7	0.9	0.8
MPW1B95	0.6	0.9	0.6	1.4	0.9
MPW1PW91	1.5	1.0	1.8	2.6	2.1
B98	0.9	1.2	1.0	1.6	1.3
BMK	1.9	1.9	0.7	0.6	0.7
B3P86	1.8	1.2	2.3	3.1	2.7
M05-2X	2.3	3.3	2.7	1.9	2.8
M06-2X	1.4	2.5	2.1	1.1	2.2
B2GP-PLYP	1.3	1.7	0.2	0.4	0.1
DSD-BLYP	1.1	1.2	0.5	0.5	0.3
BLYP	2.9	3.7	1.7	1.5	1.1
MPWB95	2.0	2.0	0.7	0.9	0.9
MPWPW91	1.9	2.0	1.5	1.9	2.1

<sup>a</sup>在 HNgF group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 0.4 和 0.2 kcal/mol；HNgCCH group 誤差分別為 1.7 和 0.7 kcal/mol；

FNgBO/FNgBNH group 誤差分別為 0.2 和 0.1 kcal/mol ; FNgCCH/FNgCN group 誤差分別為 0.9 和 0.4 kcal/mol ; FNgCH<sub>3</sub> group 誤差分別為 0.5 和 0.2 kcal/mol 。

Table 4-5：依選用鈍氣做分類之彎曲解離能量障礙之相對能量 (in kcal/mol) 絕對平均誤差 (樣本數：He = 1、Ar = 6、Kr = 7、Xe = 7)

(藍色：MUE  $\leq$  2 kcal/mol，紅色：為表現較佳之前三者)

Method/Basis set	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	6-311+G(2df,2pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>Ng=He</b>					
MP2	2.4	3.2	1.5	0.9	0.3
B3LYP	4.9	4.1	3.5	3.5	2.9
MPW1B95	3.6	2.9	2.3	2.3	1.7
MPW1PW91	4.8	4.1	3.5	3.5	2.9
B98	4.8	4.1	3.5	3.5	2.9
BMK	2.3	1.5	0.7	1.3	0.0
B3P86	5.4	4.6	4.0	4.1	3.4
M05-2X	1.5	0.6	0.2	0.4	0.7
M06-2X	1.5	1.0	0.5	0.4	0.4
B2GP-PLYP	2.7	2.5	1.5	1.2	0.6
DSD-BLYP	3.3	3.3	2.1	1.7	1.1
BLYP	6.7	5.7	5.4	5.3	4.8
MPWB95	6.6	5.6	5.3	5.2	4.7
MPWPW91	7.3	6.3	5.9	5.9	5.4
<b>Ng=Ar</b>					
MP2	3.9	4.9	0.9	1.4	1.1
B3LYP	4.1	3.8	2.8	3.5	2.8
MPW1B95	1.5	1.1	2.0	2.4	2.1
MPW1PW91	3.3	2.0	3.1	3.8	3.2
B98	3.6	3.4	3.3	4.0	3.3
BMK	0.8	1.8	0.7	1.0	0.8
B3P86	4.0	3.4	4.0	4.9	3.4
M05-2X	1.9	3.8	1.7	1.1	1.9
M06-2X	2.3	4.0	2.1	1.1	2.4
B2GP-PLYP	1.2	2.3	0.9	1.0	1.0
DSD-BLYP	0.7	1.2	1.1	1.0	1.1
BLYP	7.9	7.7	6.4	6.8	7.0
MPWB95	7.2	7.1	7.1	6.1	6.6
MPWPW91	6.9	6.8	7.2	6.5	6.9
<b>Ng=Kr</b>					
MP2	1.7	1.4	1.0	1.4	1.3
B3LYP	3.7	2.3	1.5	2.7	1.7
MPW1B95	2.8	1.7	1.1	2.3	1.4
MPW1PW91	4.3	3.0	2.0	3.3	2.4
B98	4.1	2.8	2.0	3.2	2.3
BMK	2.4	1.2	1.7	2.3	1.7

B3P86	5.1	3.6	2.4	3.7	2.3
M05-2X	1.5	1.7	2.9	1.7	3.0
M06-2X	1.2	1.3	2.6	1.4	2.6
B2GP-PLYP	2.4	1.1	0.5	1.3	0.8
DSD-BLYP	2.6	1.3	0.9	1.4	0.5
BLYP	5.1	4.6	4.1	4.4	3.3
MPWB95	4.9	4.1	3.4	4.3	3.4
MPWPW91	5.3	4.3	3.5	4.3	3.6
			<b>Ng=Xe</b>		
MP2	2.5	2.7	1.2	1.3	1.2
B3LYP	1.2	1.8	0.9	2.3	1.0
MPW1B95	0.8	1.1	0.8	2.6	1.3
MPW1PW91	0.9	1.0	1.3	3.1	1.7
B98	1.1	1.1	1.2	2.9	1.6
BMK	4.6	2.9	1.9	3.7	1.5
B3P86	1.0	0.9	1.4	3.2	1.7
M05-2X	1.4	1.9	1.6	2.8	1.7
M06-2X	1.2	1.4	1.3	2.4	1.4
B2GP-PLYP	1.1	2.0	0.5	1.9	0.7
DSD-BLYP	1.3	1.9	0.5	1.9	0.5
BLYP	2.3	2.6	1.9	2.4	1.8
MPWB95	1.8	2.0	1.6	2.4	1.7
MPWPW91	1.7	1.7	1.6	2.7	1.8

<sup>a</sup> 在 He group 中 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 和 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 誤差分別為 0.4 和 0.2 kcal/mol； Ar group 誤差分別為 0.8 和 0.3 kcal/mol； Kr group 誤差分別為 0.8 和 0.3 kcal/mol； Xe group 誤差分別為 0.4 和 0.2 kcal/mol。

## 4.4 結果與討論

Table 4-1~4-2 中列出了本章所探討的二十一種分子以 CCSD(T) 理論方法搭配 CBS 基底函數做為單點能量計算，結構是用 MP2 方法搭配 aug-cc-pVDZ 基底函數下最佳化結構所求得的彎曲分解路徑 ( $\text{rel.XNgY} \rightarrow \text{Ng} + \text{XY}$ ) 之能量障礙。

由第三章我們已經探討過這二十一個鈍氣分子的線性分解 ( $\text{XNgY} \rightarrow \text{X} + \text{Ng} + \text{Y}$ ) 之穩定性，因此本章主要是著重於鈍氣分子的過渡態能量探討，由於鈍氣分子的線性分解能量也是考慮穩定性其中一項因素，故在這邊探討也會提到。在過去的實驗中觀測到 HArF、HKrF、HXeF<sup>39</sup>、HKrCCH、HXeCCH 之外，含 Kr 鈍氣分子線性分解的能量分別為 FKrCH<sub>3</sub> (-19.2 kcal/mol)<sup>40</sup>、FKrBO (-26.8 kcal/mol)、FKrBNH (-32.5 kcal/mol)、FKrCCH (-33.2 kcal/mol)、FKrCN (-25.7 kcal/mol)，都比實驗上已觀察到的 HKrCCH (-9.3 kcal/mol) 來的穩定，而在能量障礙分別為 FKrCH<sub>3</sub> (25.9 kcal/mol)、FKrBO (28.1 kcal/mol)、FKrBNH (24.3 kcal/mol)、FKrCCH (43.3 kcal/mol)、FKrCN (52.3 kcal/mol)，與實驗上發現鈍氣分子最小反應能障 HArF (25.3 kcal/mol) 相比都是較高的，顯示其反應能障大小是足夠阻止分子往彎曲分解的方向反應。在含 Xe 的鈍氣分子，我們計算線性能量的結果分別為 FXeCH<sub>3</sub> (-46.1 kcal/mol)<sup>40</sup>、



FXeBO (-56.9 kcal/mol)、FXeBNH (-61.3 kcal/mol)、FXeCCH (-70.9 kcal/mol)、FXeCN (-62.4 kcal/mol)，也比實驗所能觀測到的HXeCCH (-34.4 kcal/mol) 來的穩定；彎曲分解的反應能障分別為FXeCH<sub>3</sub> (33.9 kcal/mol)、FXeBO (36.0 kcal/mol)、FXeBNH (32.4 kcal/mol)、FXeCCH (49.7 kcal/mol)、FXeCN (57.1 kcal/mol)，如上述同樣與實驗中目前可發現的鈍氣分子最小反應能障 HArF (25.3 kcal/mol) 相比更是高出許多，比較於 HKrCCH 的線性分解能量也穩定許多，故我們可以由上面的計算結果得到證實，我們所測試的 Kr 及 Xe 分子在 CCSD(T)/CBS 理論下皆為穩定的分子。含 Ar 的鈍氣分子 FArBNH 線性解能量為 -12.6 kcal/mol，較 HArF 的 -9.5 kcal/mol 來的穩定，雖然其反應能障 16.1 kcal/mol 相對於 HArF 的 25.3 kcal/mol 來的較低，但根據我們實驗室於 2007 年所發表的文獻顯示此能障能阻止分子往彎曲分解方向進行。然而，相較之下 FArBO (-5.2 kcal/mol) 和 FArCCH (-7.9 kcal/mol)，因其線性分解的相對能量都要 HArF 來的小，它們的能量障礙分別為 19.3 kcal/mol 和 34.5 kcal/mol 都能足夠阻止彎曲分解的進行，但考慮到實驗誤差及振動能點能 (ZPE) 的校正之下，推測其能被實驗測得的機會並不大。FArCH<sub>3</sub> (-0.3 kcal/mol)<sup>40</sup> 和 FArCN (2.4 kcal/mol) 則在線性分解路徑上不穩定的，傾向於分解為 F + Ar + CH<sub>3</sub> 及 F + Ar

+ CN。雖然許多含 Ar 鈍氣分子在線性分解相對能量上雖然不穩定，但也有可能存在有線性分解的過渡態，藉由反應能障阻擋使其不會分解掉線性分解途徑的進行，然而由於線性分解的過渡態不一定存在，且亦不容易找到，加上線性分解過程牽涉到 closed shell 及 open shell 之間的轉換，能量不易準確估算，故我們並沒有進行此路線反應能障的計算。

Figure 4-1~4-6 分別為以 MP2/aug-cc-pVDZ 方法計算出之鈍氣分子的過渡態的結構，在本章暫且不探討結構誤差值，主要比較各理論方法計算彎曲分解能量障礙的結果誤差。我們利用不同的計算方法所得的彎曲分解之能量障礙的相對能量  $\text{rel. } \text{XNgY} \rightarrow \text{Ng} + \text{XY}$  (Transitional State) 扣掉最高理論方法 CCSD(T)/CBS//MP2/aug-cc-pVDZ 計算所得到的能量而得到相對誤差，取其絕對值後針對各種不同方法作平均而得到各種方法相對於最高理論方法的絕對平均誤差。在 Table 4-3 中，能障誤差值的比較，一般常用來且在許多能量計算表現上良好的 MP2、M05-2X 和 M06-2X 三種方法的誤差都在 3 kcal/mol 以下，我們發現 MP2 理論方法在之前計算鈍氣的鍵能都有高估的情形，但是在預估能量障礙所得到的結果都不錯，並且在搭配較大的基底函數獲得的結果越好，例如：6-311+G(2df,2df) 和 aug-cc-pVTZ 誤差約 1~2 kcal/mol

左右。M05-2X 和 M06-2X 與 MP2 理論情形剛好是相反，我們發現 M05-2X 和 M06-2X 搭配較小的基底函數得到的誤差較小，例如：6-31+G(d,p) 和 aug-cc-pVDZ 誤差約在 2 kcal/mol 左右。在整體上我們觀察 hybrid-DFT 預估能量障礙的結果都不錯的表現，在我們理論方法常用的 B3LYP 方法也有不錯的表現，誤差值約在 3 kcal/mol 以下，其中以 B2GP-PLYP 的理論方法計算結果最好，不論選擇任一種基底函數計算結果都低於 2 kcal/mol，我們也發現在搭配較大的基底函數(6-311+G(2df,2df) 和 aug-cc-pVTZ ) 都有很好的表現，在之前我們探討鈍氣分子的線性分解能量誤差有較好的表現理論方法 DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ 誤差值也只有 0.7 kcal/mol 的誤差，在理論計算常用來計算動力學的 BMK 理論方法，我們發現要搭配較大的基底函數獲得的計算誤差才会有較好的表現，但是 B3P86 理論方法在預測能障的結果就較其他 hybrid-DFT 遜色一些，且我們也發現 B3P86 理論方法預估本實驗的樣本分子都會有高估的情況；pure DFT 的誤差值約在 3~5 kcal/mol。

同樣是能量障礙誤差的比較，我們將它們分類成官能基與鈍氣種類來探討。Table 4-4 為官能基的探討，在 HNgF、FNgBO/FNgBNH 和 FNgCN/FNgCCH 的部分，MP2 在搭配 6-311+G(2df,2df)、aug-cc-pVDZ 與 aug-cc-pVTZ 誤差都在 1 kcal/mol 以下，在

hybrid-DFT 理論中還是 MPW1B95、BMK、B2GP-PLYP 和 DSD-BLYP 的預測結果較好，我們也發現在搭配 6-311+G(2df,2df) 和 aug-cc-pVTZ 這兩種基底計算結果有較好的表現。在 HNgCCH 的部分，MP2 理論預測的誤差大部分都在 3~4 kcal/mol，在 hybrid-DFT 的計算結果發現 B3LYP/aug-cc-pVDZ、MPW1PW91/aug-cc-pVDZ、MPW1B95/aug-cc-pVDZ、B98/aug-cc-pVDZ、B3P86/aug-cc-pVDZ、B2GP-PLYP/6-31+G(d,p) 和 DSD-BLYP/aug-cc-pVDZ 理論方法都不錯的表現，分別為 1.7、1.0、1.7、0.2、1.4 與 1.5 kcal/mol；但是 M05-2X 與 M06-2X 在這裡的計算結果皆高於 3 kcal/mol。比較特別的 pure DFT 在這部分的計算誤差大部分都低於 2 kcal/mol，尤其以 MPWPW91 計算結過最好，其次為 MPWB95。接著看到 FNgCH<sub>3</sub> 的計算結果發現 MP2、hybrid-DFT 與 pure DFT 計算結果都有不錯的表現。在整個官能基的比較，我們發現 pure DFT 在 FNgCH<sub>3</sub> 和 HNgCCH 預測的結果都有不錯的結果，但是在 HNgF、FNgBO/FNgBNH 和 FNgCN/FNgCCH 的誤差均在 3~6 kcal/mol，而在理論計算常用來計算能量 MP2 以及 B3LYP 理論方法，我們發現在搭配較大的基底函數 6-311+G(2df,2pd) 和 aug-cc-pVTZ 預測能量障礙較為精準。比較特別是在 HNgCCH 的能量計算，我們發現在其他官能基

預測較準確的 MP2、BMK、M05-2X 和 M06-2X 在預測 HNgCCH 的能量障礙會有低估的情形。

接著我們探討各種理論方法對鈍氣種類的探討，由 Table 4-5 我們發現在 He 的能量計算最好的是 M05-2X 理論方法搭配基底函數 6-311+G(2df,2pd)，除此之外 MP2、BMK、M05-2X、M06-2X 與 B2GP-PLYP 方法搭配 6-311+G(2df,2pd)、aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 都有不錯的表現，但是 He 只有單一個樣本數，所以獲得的結果可能會受人質疑；在 Ar、Kr、Xe 的部分我們可以發現，表現最好的是 B2GP-PLYP 搭配基底 6-311+G(2df,2pd) 和 aug-cc-pVTZ，誤差值都有低於 1 kcal/mol，另外，MP2、MPW1B95 和 BMK 理論方法在搭配 6-311+G(2df,2pd) 和 aug-cc-pVTZ 也都有低於 2 kcal/mol 誤差的表現。M05-2X 與 M06-2X 理論方法比較特別，在 Ar 和 Kr 的部分，我們發現在搭配 6-31+G(d,p) 和 aug-cc-pVDZ 計算能量的結果較為準確，但是在計算 Xe 的部分 aug-cc-pVDZ 卻是誤差最大的。在 He、Ar、Kr 估計能量較差的 pure DFT 與 B3P86 理論方法，在 Xe 的部分有不錯的表現。我們也觀察到 Xe 的部分，除了 MP2 和 B2GP-PLYP 理論方法以外搭配基底 aug-cc-pVDZ 計算的結果皆較不理想。

## 4.4 結論

本章對鈍氣分子的能量障礙測試，由最高理論 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 計算所得的含 Kr 和 Xe 分子之反應能障均可以阻止往彎曲分解反應進行，而含 Ar 的分子在 FArBNH 線性分解的穩定比 HArF 要穩定，雖然在能量障礙的部分略低一些，但是我們認為此分子在實驗上還是有可能被發現。在能量障礙的預測的準確度上，我們發現在常用的 MP2 和 B3LYP 理論搭配 6-311+(2df,2pd) 和 aug-cc-pVTZ 計算結果的誤差皆低於 2 kcal/mol，在計算一般主族元素分子熱力學與動力學有不錯表現的 M05-2X 與 M06-2X 密度泛函在搭配較小的基底 6-31+G(d,p) 會有表好的結果，分別皆為 1.4 kcal/mol，在搭配相同基底 6-31+G(d,p) 時，我們發現 M05-2X 與 M06-2X 結果比其他 DFT 理論方法都有較佳的表現。被設計來估計動力學結果的 BMK 密度泛函，在搭配 6-311+(2df,2pd) 與 aug-cc-pVTZ 較大的基底函數獲得的誤差值較小，分別為 1.3 和 1.1 kcal/mol；在前一章節計算鈍氣的線性分解有最佳結果的方法 MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)，在預測能量障礙也有不錯的表現，誤差值為 1.3 kcal/mol；在整體上 B2GP-PLYP 理論方法不論搭配任何基底所估計的誤差值均低於 2 kcal/mol，最好的結果是搭配 6-311+(2df,2pd) 誤差值只有 0.6 kcal/mol。

綜合前一章單元的鈹氣分子的線性分解反應能量、彎曲分解反應能量與本單元測試的彎曲分解反應能量障礙，我們發現 MPW1B95 搭配 6-311+(2df,2pd)、B2GP-PLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 以及 BMK、B2GP-PLYP 與 DSD-BLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 在鈹氣分子的能量計算都有不錯的結果。MP2 理論在計算線性分解能量會有高估的情形，不然在搭配 6-311+G(2df,2pd) 在反應能障預測結果是很好的選擇，在 B3LYP 密度泛函可以發現搭配 6-311+(2df,2pd) 在預測鈹氣分子鍵能與反應能障可以獲得較好結果，誤差約 2~3 kcal/mol 左右。M05-2X 和 M06-2X 只有在彎曲分解能量障礙的計算有比較好的表現，在線性分解能量準確度較差，故較不適合用來計算鈹氣分子的能量。無論在鈹氣分子的結構、鍵能與反應能障的預測上，DSD-BLYP 搭配 aug-cc-pVTZ 都是一種誤差很小的計算方法，對未來預測新型鈹氣分子是很好的選擇。

## 參考文獻:

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, **2001**; p 888.
2. Pauling, L. *J. Am. Chem.* **1933**, *55*, 1895.
3. Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
4. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6423.
5. Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 205.
6. Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618.
7. Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell, J.; Räsänen, M. *Nature* **2000**, *406*, 874.
8. Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lignell, A.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2508.
9. Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11950.
10. Khriachtchev, L.; Tanskanen, H.; Lundell, J.; Pettersson, M.; HarriKiljunen,; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4696.
11. Sheng, L.; Cohen, A.; Gerber, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7156.
12. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.
13. (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *502*, 1. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157. (c) Zhao, Y.;



- Truhlar, D.G. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1104.
14. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lamere, J.-F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
  15. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
  16. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
  17. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
  18. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
  19. Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11.
  20. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
  21. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
  22. Schmider, H. L.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9624.
  23. Boese, A. D.; Martin, M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
  24. Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
  25. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
  26. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
  27. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
  28. Karton, A.; Tarnopolsky, A.; Lamere, J.-F.; Schatz, G. C.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12868.
  29. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20807.
  30. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.

31. (a) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A., Shirley, W. A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193. (b) Clark, T.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D.A. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
32. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
33. Dunning, T. H., Jr.; Peterson, K.A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
34. Nicklass, A.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 8942.
35. Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
36. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A.

D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian03*, revision C02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

37. Gaussian 09, Revision **A.1**, 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, Jr., J. A., 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, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

38. Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Pettersson, H.; Räsänen, M. *Low*

*Temp. Phys.* **2000**, 26, 680.

39. Liu, G. Q.; Yang, Y.; Zhang, W. X. *Struct. Chem.* **2010**, 21, 197.

## 第五章 Theoretical Prediction of Noble Gas Containing

### Anions $\text{FNgNBF}_2^-$ ( Ng= Ar, Kr and Xe)

#### 摘要:

本研究我們利用 MP2 與 DFT 方法計算  $\text{FNgNBF}_2^-$  陰離子的結構、鍵能、S-T gap 值以及彎曲分解能量障礙。我們以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ 計算鍵能與反應能障。計算結果顯示當 Ng = Ar、Kr、Xe 時， $\text{F}^- + \text{Ng} + \text{NBF}_2$  結合能約分別為 30.1、48.0、72.7 kcal/mole，分解成  $\text{Ng} + \text{F}^- \text{NBF}_2$  反應能障約分別為 14.2、21.7、29.2 kcal/mole，這類型陰離子在各種分解路徑上都有足夠的反應能障維持分子的穩定，我們預測  $\text{FNgNBF}_2^-$  (Ng=Ar、Kr、Xe) 陰離子在低溫下有可能穩定的存在。

## 5.1 前言

由於鈍氣原子具有飽和的電子組態，所以一般來說，相較於形成惰性氣體分子，形成陽離子是較為容易的，陰離子則更為不穩定而難以形成。故像是  $\text{HeH}^+$  與  $\text{HeNe}^+$  等陽離子在第一個惰性氣體化合物被發現之前就已經在氣體放電管中被觀察到。另一方面，在實驗上已知的惰性氣體陰離子由 Xe 與 F 或 O 所形成<sup>1-3</sup> 的  $\text{XeF}_5^-$  與  $\text{XeO}_6^{4-}$ ，並且還沒有觀察到較輕的惰性氣體(He、Ar、Kr)的穩定陰離子。在尋找合成含有較輕惰性氣體離子化合物的過程中，由於含有惰性氣體的陽離子接觸到幾乎所有已知的陰離子時，會分解形成中性的惰性氣體原子，因此穩定的鈍氣陰離子在尋找穩定的鈍氣化合物的研究中具有關鍵的重要性<sup>4</sup>。從理論的角度來看，找尋是否有特殊類型的電子結構能夠讓含惰性氣體陰離子穩定的存在也是個非常有趣的問題。

2005 年我們實驗室已經對  $\text{FNgO}$  分子進行了相當詳盡的研究探討<sup>5</sup>，我們預測原本不穩定的  $\text{NgO}$  分子會藉由氟的陰離子極化形成  $\text{FNgO}$  陰離子。延續過去的研究成果，我們實驗室發現含有  $\text{Ng-N}$  之穩定陰離子  $\text{FNgNBO}$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ )，近來我們也發現含有  $\text{Ng-N}$  的陰離子  $\text{FNgNBF}_2$  ( $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ )，且其 singlet 基態也如  $\text{FNgO}$  一樣有一個相當大的 singlet-triplet gap。這種類

型之鉈氣分子也是目前還沒有被探討過的鉈氣原子，目前實驗中所觀察到的皆為 Xe-N 鍵結的鉈氣分子，例如  $\text{F}(\text{XeN}(\text{SO}_2\text{F})_2)_2$ <sup>6</sup>、 $\text{F}_2\text{OXeNCCH}_3$ <sup>7</sup>。在本研究中我們以高階電子能量計算這些可能穩定的惰性氣體陰離子的穩定性與結構。

## 5.2 計算方法

我們使用全初始法(*ab initio* method)中的 MP2<sup>8</sup> 及 CCSD(T)<sup>9</sup> 理論方法加上 hybrid DFT 方法中的 MPW1B95<sup>10</sup>、MPW1PW91<sup>11</sup> 搭配 Pople-type 的 6-311+G(2df,2pd)<sup>12</sup> 和 Dunning's Correlation Consistent Basis Sets (aug-cc-pVnZ, 縮寫為 apnz,  $n = D、T$ )<sup>13</sup>, 計算 FNgNBF<sub>2</sub> (Ng=Ar、Kr、Xe)的結構與能量。本研究中的鈍氣化合物沒有熱力學的實驗數據, 我們以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 能量做為本研究中的標準值。我們分別針對 FNgNBF<sub>2</sub> (Ng = Ar、Kr、Xe)的各種分解路徑的能量與結構做計算, FNgNBF<sub>2</sub> 分解路徑包括(1)F<sup>-</sup> + Ng + NBF<sub>2</sub>(Σ) (2) F<sup>-</sup> + Ng + NBF<sub>2</sub>(T) (3) bending 分解成 NBF<sub>3</sub><sup>-</sup> + Ng, 並且計算其 bending 分解反應過渡態的結構與能量。在本研究中所有 triplet state 的能量都是使用其 singlet state 結構所計算的。我們所使用的計算軟體為 Gaussian 03<sup>14</sup> 和 Gaussian 09<sup>15</sup> 程式。



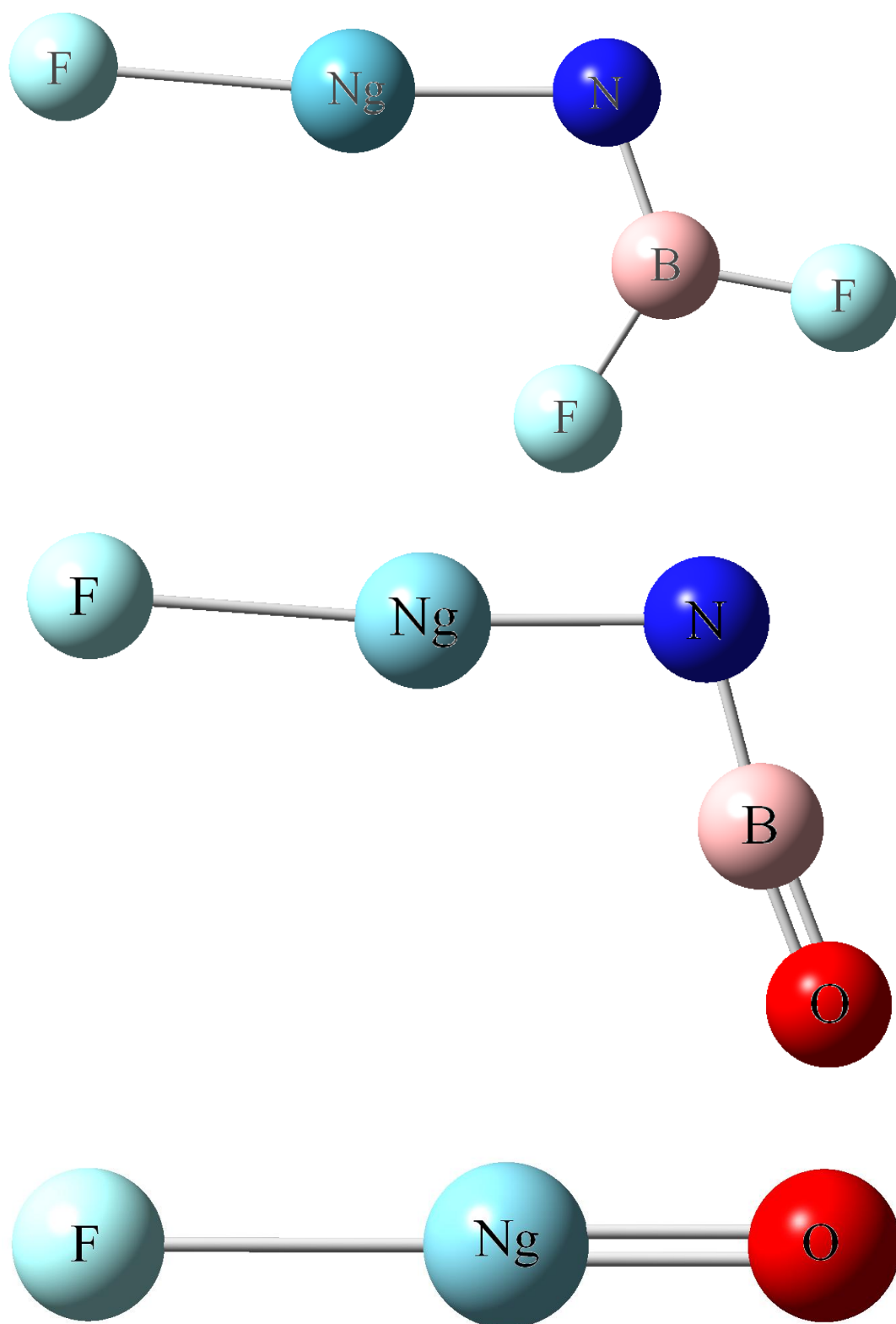


Figure 5-1 :  $\text{FNgNBF}_2$ 、 $\text{FNgNBO}$  與  $\text{FNgO}$  分子示意圖

### 5.3 結果與討論

Figure 5-1 為  $F^-NgNBF_2$ 、 $F^-NgNBO$  與  $F^-NgO$  的分子結構示意圖，如同之前  $F^-NgO$  研究一樣，我們可以把  $F^-NgNBF_2$  看成  $F^- \cdots NgNBF_2$  的離子偶極錯合物。與常見的離子的離子偶極錯合物不同，偶極  $NgNBF_2$  分子本身並不穩定。首先我們先了解  $F^-NgNBF_2$  容不容易會從 singlet state 經由 internal system crossing 轉變成 Triplet state 然後分解，我們之前研究的  $F^-NgO$ ， $F^-NgO$  變成  $F^- + Ng + O$  的時候， $O$  最穩定是 triplet state，所以如果  $F^-NgO$  很容易 internal system crossing 到 triplet state 的話，那  $F^-NgO$  就會很容易分解散掉，如 Figure 5-3 所示，Figure 5-3 是  $F^-ArO$  與  $ArO$  隨著  $Ar-O$  距離的改變，singlet 與 triplet state 的能量變化圖。當  $F^-ArO$  要從 singlet state 做 internal system crossing 到 triplet state 時，除了鍵長需要拉長約  $0.3 \text{ \AA}$  外，還必須克服約  $10 \text{ kcal/mol}$  的能量障礙，因此  $F^-ArO$  想要經由這樣的路徑方解是不容易的。在計算結果的比較，由 Figure 5-2 之 MP2/apdz 計算獲得  $F^-ArO$  的 internal system crossing 的能量障礙，我們發現與 Figure 5-3 之 CCSD(T)/aptz 的能量障礙是相近的，故在  $F^-NgNBF_2$  和  $F^-NgNBO$  皆用 MP2/apdz 的結果來探討。

接著看到 Figure 5-6 的  $F^-ArNBF_2$  分子之 singlet state 與

triplet state 的能量變化圖。當 Ng-N 鍵距  $2.367 \text{ \AA}$  時，我們可以發現 singlet state 與 triplet state 的交會點，由圖我們得知  $\text{F}^- \text{ArNBF}_2$  要從 singlet state 做 internal system crossing 到 triplet state 時，鍵長需要拉長約  $0.5 \text{ \AA}$ ，且還要經過約  $18 \text{ kcal/mol}$  的能量障礙，故  $\text{F}^- \text{ArNBF}_2$  想要經由這樣的路徑方解是不容易的。與本實驗室探討過的  $\text{F}^- \text{ArNBO}$  以及  $\text{F}^- \text{ArO}$ ，我們可以發現  $\text{F}^- \text{ArNBF}_2$  的 internal system crossing 能量障礙皆高於兩者  $8 \text{ kcal/mol}$  左右。

F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 結構比較:

Table 5-1 至 Table 5-4 分別為 F<sup>-</sup>NgNBO、F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 與 F<sup>-</sup>NgO (Ng=Ar、Kr、Xe) 各理論方法最佳化結構的鍵長，本章我們已 MP2/aug-cc-pVDZ 計算結果為依據。首先我們先看到 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 的 Ng-N 鍵長當 Ng = Ar、Kr、Xe 時分別為 1.835、1.939 和 2.084 Å，與 F<sup>-</sup>NgNBO 的 Ng-N 鍵長 1.870、1.951 與 2.088 Å 相比，分別縮短了 0.035、0.012 與 0.004 Å，以鍵長觀點可以看出 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 之 Ng-N 鍵的作用力比 F<sup>-</sup>NgNBO 之 Ng-N 的作用力強。F-Ng 鍵長當 Ng = Ar、Kr、Xe 時分別為 2.272、2.221 與 2.262 Å，與 F<sup>-</sup>NgNBO 的 F-Ng 鍵長 2.196、2.177 與 2.233 Å 相比，則略為增長。

接下來與 F<sup>-</sup>NgO 分子比較，在 MP2/aug-cc-pVDZ 理論下得到 Ng-O 鍵長，在 Ng 為 Ar、Kr、Xe 時分別為 1.729、1.817 與 1.957 Å，比較於 Ng-N 鍵長分別拉長 0.106、0.122 與 0.127 Å，以結構的觀點可看出 Ng-N 鍵的作用力比 Ng-O 的作用力弱。在 F-Ng 的比較，在 F<sup>-</sup>NgO 之 F-Ng 鍵長為 Ng = Ar、Kr、Xe 時分別為 2.271、2.251 與 2.292 Å，在 F-Ng 鍵長，我們發現在 Ar 時鍵長差異只有 0.001 Å，而在 Kr 與 Xe 分別皆縮短 0.03 Å，由鍵長觀點我們可以發現除了 Ar 以外，在 Kr 與 Xe 時 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 之 F-Ng 的作用力比 F<sup>-</sup>NgO 之 F-Ng 的作用力還要略強，但在 Ar 時

兩者作用力差異應該很小。之前對  $\text{F}^-\text{NgO}$  的研究推測其  $\text{F}-\text{Ng}$  為 ion-dipole 作用力， $\text{F}^-\text{NgNBF}_2$  擁有與  $\text{F}^-\text{NgO}$  相似且略微短的  $\text{F}-\text{Ng}$  鍵長，因此我們推測  $\text{F}^-\text{NgNBF}_2$  的  $\text{F}-\text{Ng}$  鍵性質應該也是 ion-dipole 作用力。

F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 穩定性探討：

Table 5-5 至 Table 5-7 所列分別為線性分解能量與彎曲分解能量障礙。以下對於相對能量的討論都是以 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 理論計算所得的結果，但除了 F<sup>-</sup>NgO 有 CCSD(T)/aptz 最佳化的結構外，F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 和 F<sup>-</sup>NgNBO 皆為 MP2/apdz 的結構。如表所示，F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 的 singlet state 最低能量結構，其能量明顯的比 triplet state 來的低，F<sup>-</sup>ArNBF<sub>2</sub>、F<sup>-</sup>KrNBF<sub>2</sub> 與 F<sup>-</sup>XeNBF<sub>2</sub> 的 S-T gap 分別為 64.9、74.8、79.8 kcal/mol，其數值與 F<sup>-</sup>NgO 的 38.0、52.7、63.2 kcal/mol 以及 F<sup>-</sup>NgNBO 的 42.7、55.6、63.5 kcal/mol，相較之下我們發現皆比 F<sup>-</sup>NgO 與 F<sup>-</sup>NgNBO 的 S-T gap 來得大。在 singlet state 下，F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 可能會以三種路徑分解：(1) F<sup>-</sup> + Ng + NBF<sub>2</sub>(Σ) (2) F<sup>-</sup> + Ng + NBF<sub>2</sub>(T) (3) Ng + NBF<sub>3</sub><sup>-</sup>。如 Table 5-7 所示，路徑(1)的反應能量當在 Ng = Ar、Kr、Xe 時能量分別為 30.1、48.0 與 72.7 kcal/mol，此顯示 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 相對於路徑(1)的產物是穩定的。相較於 F<sup>-</sup>NgO (Ng= Ar、Kr、Xe) 與 F<sup>-</sup>NgNBO (Ng= Ar、Kr、Xe) 的分解路徑(1)，我們發現 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 的結合能皆低於前面兩種陰離子；但是在路徑(2)分解成 F<sup>-</sup> + Ng + NBF<sub>2</sub>(T)，Ng = Ar、Kr、Xe 時能量分別為 2.4、20.2 和 45.0 kcal/mol，比較其 F<sup>-</sup>NgNBO 和

FNgO 的分解能量，我們發現在 Ar 與 Kr 時的路徑(2)分解能量皆比 FNgNBO 和 FNgO 分子穩定。

因為 Ng 與 F、NBF<sub>2</sub> 之間的作用力相對於 F 與 NBF<sub>2</sub> 間的作用力弱很多，以路徑(3)的方式，除了 Xe 分子以外，其他分解為一放熱的反應，路徑(3)分解能量當 Ng = Ar、Kr 與 Xe 時分別為 -41.8、-24.0 與 0.8 kcal/mol。為了避免 FNgNBF<sub>2</sub> 以路徑(3)的方式分解，必須有一個足夠高的反應能量障礙來避免此反應發生，在 FNgNBF<sub>2</sub> 我們找到一反應過渡態，當 Ng = Ar、Kr 與 Xe 時能量分別為 14.2、21.7 與 29.2 kcal/mol，因此我們推測 FNgNBF<sub>2</sub> (Ng = Ar、Kr、Xe) 的能量障礙足夠阻止由路徑(3)快速分解<sup>16</sup>。由以上的結果顯示，FNgNBF<sub>2</sub> (Ng = Ar、Kr、Xe) 在路徑(1)與路徑(3)都有足夠的穩定性，在路徑(2)的分解能量皆低於路徑(1)的分解能量，但要經由路徑(1)轉變為路徑(2)必須克服一定能量障礙以及結構的改變，故或許在低溫的條件下可被觀察到。

Table 5-8 為 FNgNBF<sub>2</sub> 振動頻率與 IR 吸收強度。由表我們可以發現的 Ng-N 與 Ng-F 在 stretching mode 都有很強的 IR 吸收。

## 5.4 結論

由我們的計算結果顯示，藉由氟離子的極化作用使得 Ng-NBF<sub>2</sub> 之間產生較強的作用力，特別是在 Ng = Ar、Kr、Xe 時，原本不穩定的 Ng-N 鍵結強度可以藉由氟離子的存在而增強，使得 F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 在動力學上的穩定性提升許多。F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> 具有很強的結合能，並且有相當大的 S-T gap 與分解能量障礙，其性質與 FNgO<sup>-</sup> 和 F<sup>-</sup>NgNBO 相當類似，其特殊的化學鍵結：陰離子引誘的強 Ng-N (Ng = Ar、Kr、Xe) 鍵結，目前在實驗中還沒有被發現。由計算結果顯示，在適當的條件下或是低溫環境下的固態 noble-gas matrix，F<sup>-</sup>NgNBF<sub>2</sub> (Ng=Ar、Kr、Xe) 有機會在實驗上被鑑定出來。



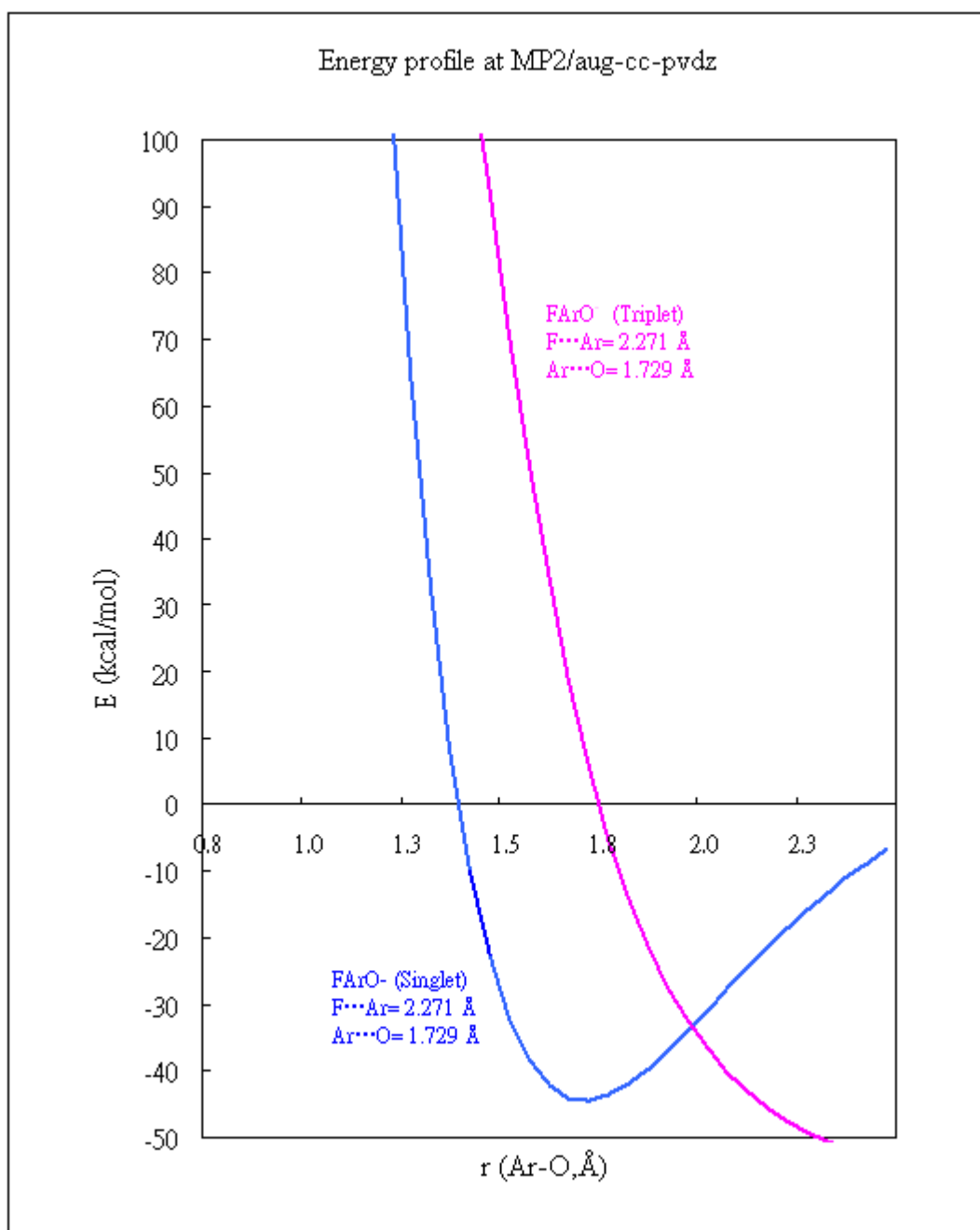


Figure 5-2 :  $\text{FArO}^-$  隨著  $\text{Ar-O}$  距離改變，Singlet 與 Triplet State 的能量變化圖。  $\text{FArO}^-$  相對能量的零點為  $\text{F}^- + \text{Ar} + \text{O}(\text{S})$ 。

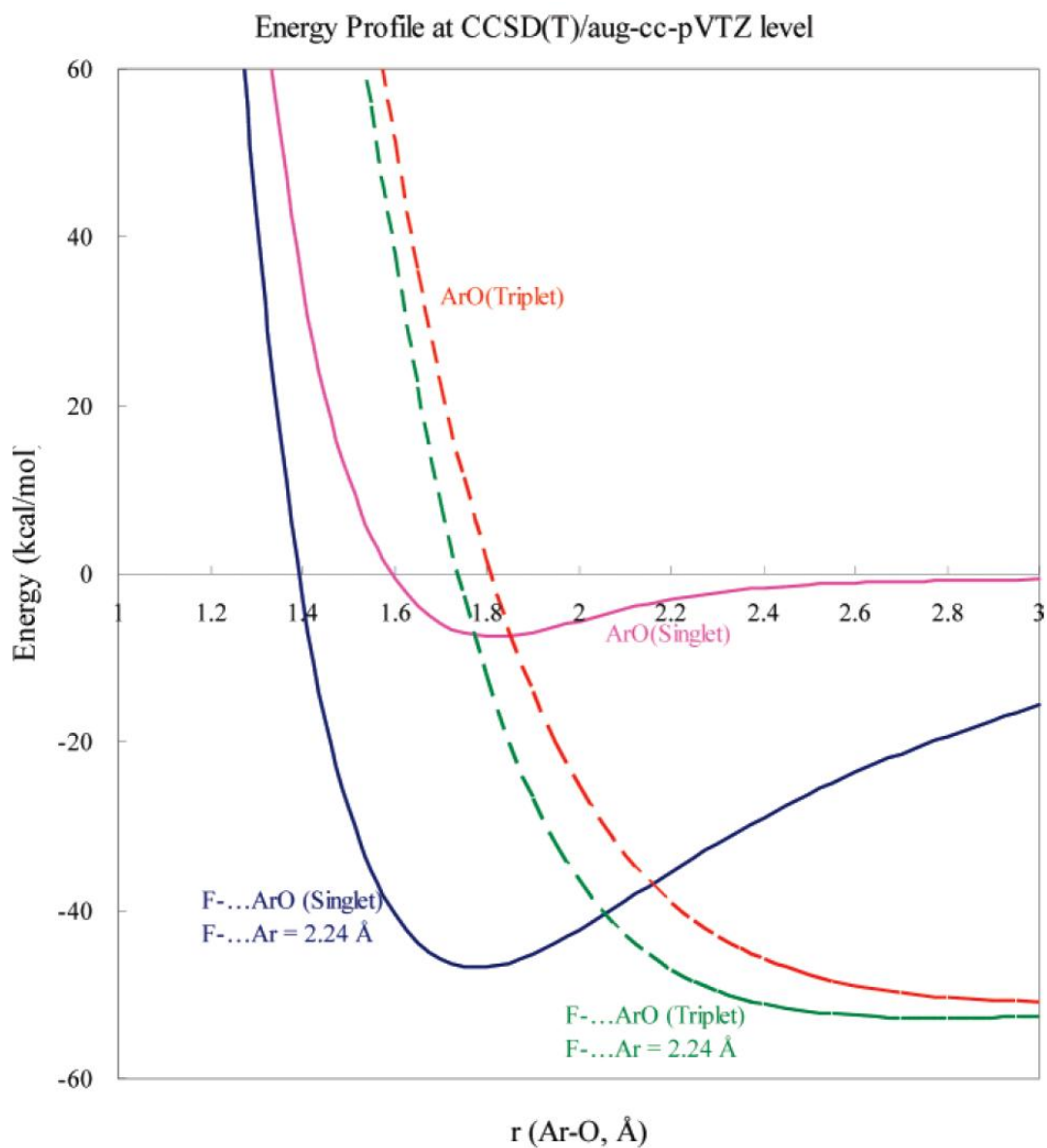


Figure 5-3 FArO<sup>-</sup> 隨著 Ar-O 距離改變，Singlet 與 Triplet State 的能量變化圖。FArO<sup>-</sup> 相對能量的零點為 F<sup>-</sup> + Ar + O(S)。

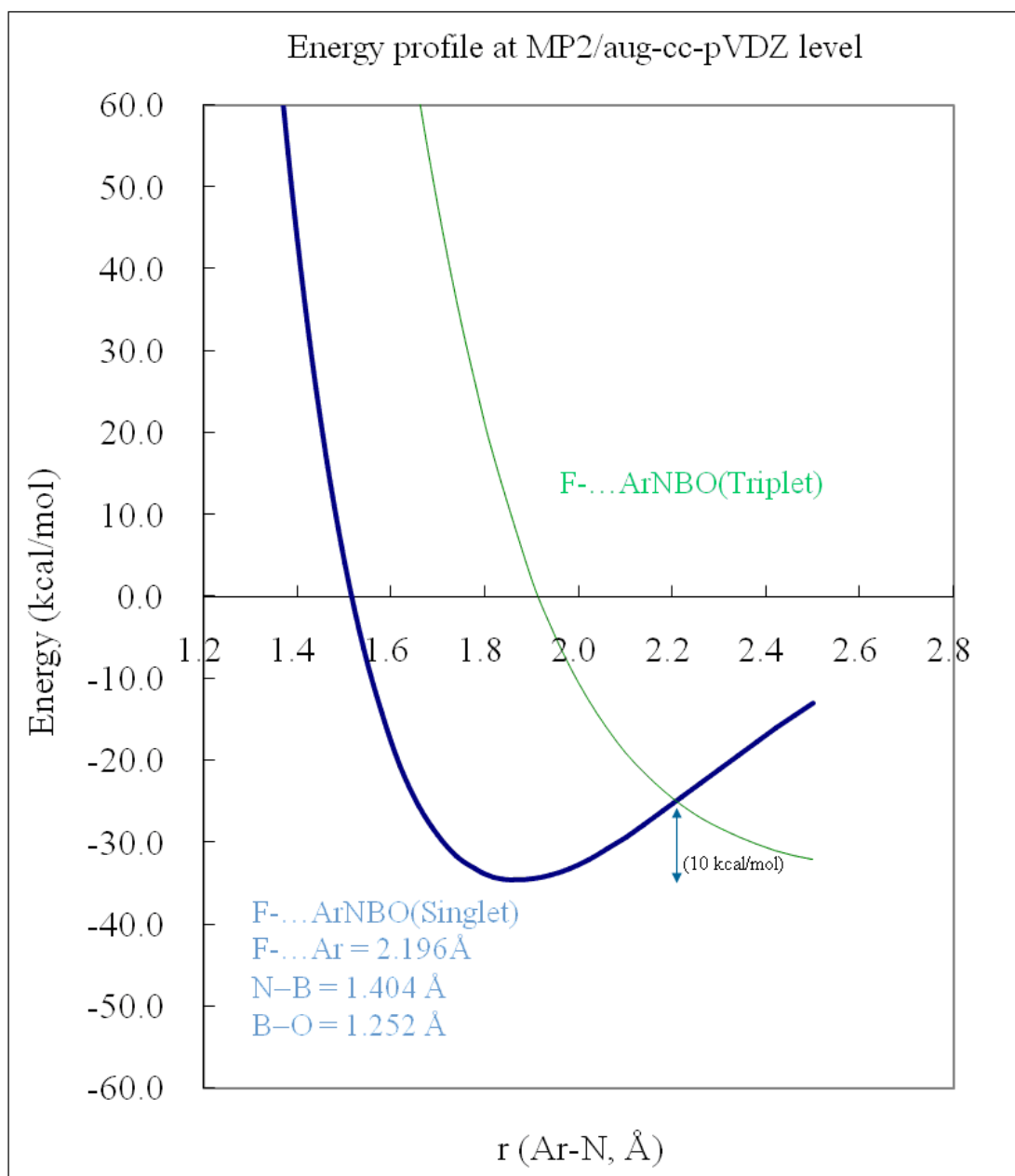


Figure 5-5 :  $\text{FArNBO}^-$  隨著 Ar-N 距離改變，Singlet 與 Triplet State 的能量變化圖。 $\text{FArNBO}^-$  相對能量的零點為  $\text{F}^- + \text{Ar} + \text{NBO}(\text{S})$ 。

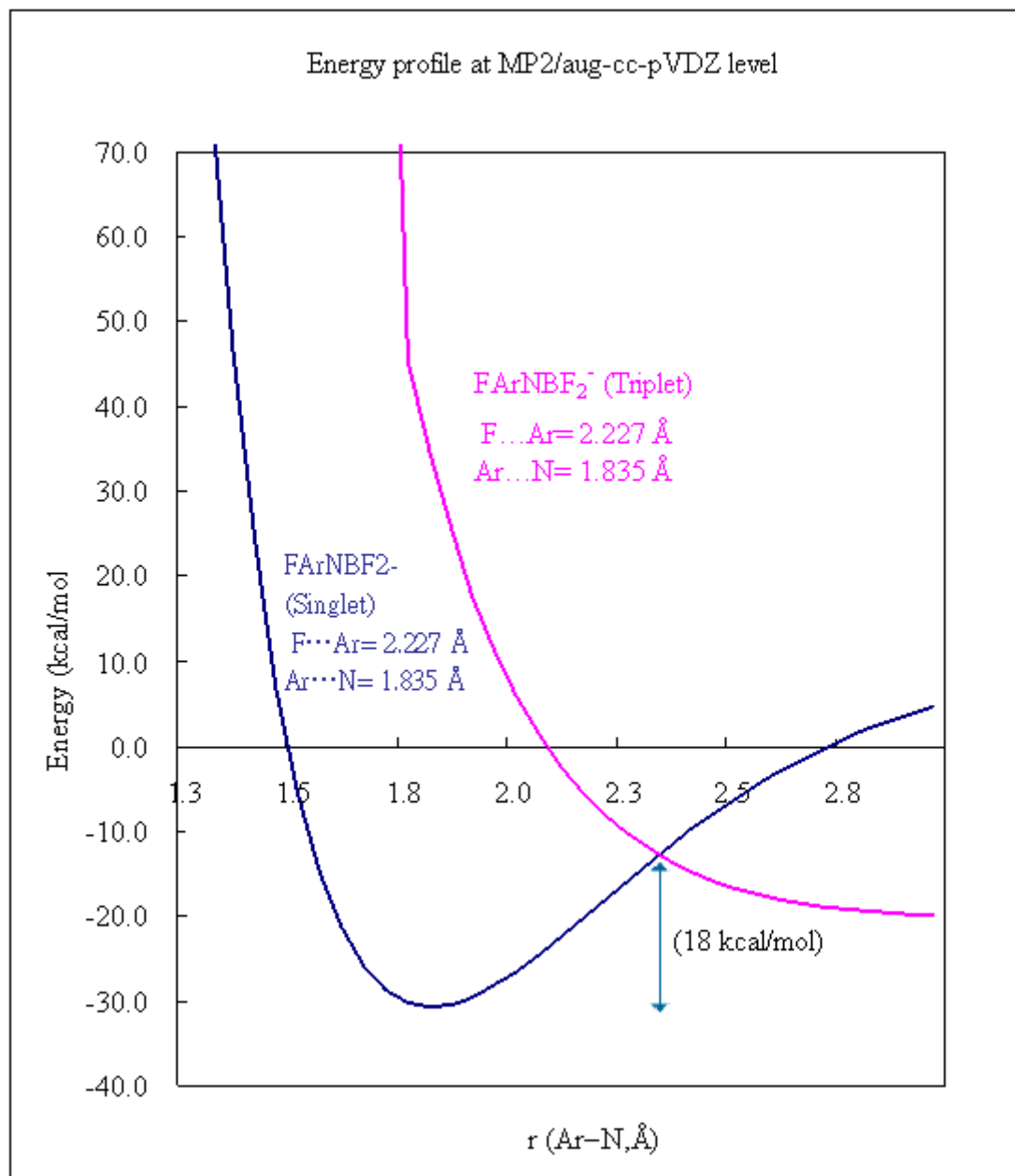


Figure 5-6 : FArNBF<sub>2</sub><sup>-</sup> 隨著 Ar-N 距離改變，Singlet 與 Triplet State 的能量變化圖。FArNBF<sub>2</sub><sup>-</sup> 相對能量的零點為 F<sup>-</sup> + Ar + NBF<sub>2</sub> (S)。

Table 5–1. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgNBO<sup>−</sup> (Ng=Ar, Kr, Xe) at Various Theoretical Levels

Method	FArNBO <sup>−</sup>		FKrNBO <sup>−</sup>		FXeNBO <sup>−</sup>	
	F-Ar	Ar-N	F-Kr	Kr-N	F-Xe	Xe-N
MP2/apdz	2.196	1.870	2.177	1.951	2.233	2.088
MPW1PW91/apdz	2.206	1.988	2.197	2.006	2.246	2.109
CCSD(T)/aptz	2.175	1.957	2.194	1.998		

Table 5–2. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgNBF<sub>2</sub><sup>−</sup> (Ng=Ar, Kr, Xe) at Various Theoretical Levels

Method	FArNBF <sub>2</sub> <sup>−</sup>		FKrNBF <sub>2</sub> <sup>−</sup>		FXeNBF <sub>2</sub> <sup>−</sup>	
	F-Ar	Ar-N	F-Kr	Kr-N	F-Xe	Xe-N
MP2/apdz	2.272	1.835	2.221	1.939	2.262	2.084
MPW1PW91/apdz	2.210	1.921	2.232	1.995	2.276	2.109
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	2.225	1.898	2.241	1.960	2.266	2.063

Table 5–3. Calculated Bond Lengths (in Å) of FNgO<sup>−</sup> (Ng=Ar, Kr, Xe) at Various Theoretical Levels

Method	FArO <sup>−</sup>		FKrO <sup>−</sup>		FXeO <sup>−</sup>	
	F-Ar	Ar-O	F-Kr	Kr-O	F-Xe	Xe-O
MP2/aug-cc-pVDZ	2.271	1.729	2.251	1.817	2.292	1.957
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	2.241	1.781	2.259	1.854	2.306	1.953

Table 5–5. Dissociation energies of  $F^- NgO$  ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

	S–T gap	$F^- + Ng + O(S)$	$F^- + Ng + O(T)$	$FO^- + Ng$	barrier
Ng = Ar					
MP2/aug-cc-pVTZ	61.0	51.4	-14.7	-36.8	44.6
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	38.0	37.1	-13.7	-37.4	31.9
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ SP	42.2	38.7	-11.6	-36.5	33.2
Ng = Kr					
MP2/aug-cc-pVTZ	72.1	76.0	9.9	-12.2	65.5
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	52.7	58.1	7.3	-16.4	49.4
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ SP	52.8	59.3	9.0	-15.9	50.4
Ng = Xe					
MP2/aug-cc-pVTZ	77.2	106.8	40.7	18.6	89.4
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	63.2	85.3	34.5	10.8	69.1
CCSD(T)/aug-cc-pVQZ SP	63.1	87.8	37.5	12.5	70.8

Table 5–6. Dissociation energies of  $F^- NgNBO$  ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

Method	S–T gap	$F^- + Ng + NBO(S)$	$F^- + Ng + NBO(T)$	$Ng + FNBO^-$	barrier
Ng=Ar					
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	42.7	26.5	-1.1	-59.7	15.2
MP2/apdz	41.9	34.6	1.1	-59.7	14.7
MPW1PW91/apdz	41.7	43.0	-0.2	-57.3	18.7
Ng=Kr					
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	55.6	54.3	19.5	-39.1	24.4
MP2/apdz	59.0	57.8	13.8	-41.6	25.8
MPW1PW91/apdz	41.7	60.2	17.1	-38.5	27.9
Ng=Xe					
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	63.5	81.5	46.7	-11.9	33.5
MP2/apdz	68.8	86.5	42.4	-13.0	36.2
MPW1PW91/apdz	54.2	82.4	39.3	-17.9	35.9

Table 5-7. Dissociation energies of  $F^- NgNBF_2$  ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

$F^- NgNBF_2$	S-T gap	$F^- + Ng + NBF_2(S)$	$F^- + Ng + NBF_2(T)$	$Ng + NBF_3^-(S)$	$Ng + NBF_3^-(T)$	Barrier
Ng=Ar						
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	54.9	30.7	2.9	-41.8	-83.3	14.6
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	64.9	30.1	2.4	-41.8	-83.4	14.2
MP2/apdz	64.2	30.7	-4.6	-39.8	-87.2	14.9
MPW1PW91/apdz	46.8	38.7	4.0	-35.2	-79.8	20.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	51.7	38.2	7.1	-39.1	-80.5	17.8
Ng=Kr						
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	70.9	48.4	20.5	-24.1	-65.6	21.9
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	74.8	48.0	20.2	-24.0	-65.6	21.7
MP2/apdz	76.7	50.0	14.7	-20.6	-67.9	23.9
MPW1PW91/apdz	59.6	52.8	18.2	-21.0	-65.6	26.4
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	66.4	53.6	22.5	-23.7	-65.1	23.8
Ng=Xe						
CCSD(T)/aptz//MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	82.4	73.0	45.2	0.5	-40.9	29.4
CCSD(T)/aptz//MP2/apdz	79.8	72.7	45.0	0.8	-40.8	29.2
MP2/apdz	85.0	76.6	41.2	6.0	-41.3	33.3
MPW1PW91/apdz	69.6	73.0	38.3	-0.9	-45.5	33.1
MPW1B95/6-311+G(2df,2pd)	77.1	75.8	44.7	-1.5	-42.9	30.6

Table 5–8. Dissociation energies of  $F^- NgNBF_2$  ( in kcal/mol) at Various Theoretical Levels

$FNgNBF_2^-$	
Harmonic Vibrational Frequencies ( $cm^{-1}$ )	MP2/aug-cc-pVDZ
$\nu_{Ar-F}$	247(222)
$\nu_{F-Ar-N}$	362(96)
$\nu_{Ar-N}$	640(4)
$\nu_{Kr-F}$	292(242)
$\nu_{F-Kr-N}$	328(120)
$\nu_{Kr-N}$	645(13)
$\nu_{Xe-F}$	341(322)
$\nu_{F-Xe-N}$	314(4)
$\nu_{Xe-N}$	633(26)



## 5.5 參考資料

1. Christe, K. O.; Curtis, E. C.; Mercier, H. P.; Sanders, J. C. P.; Schrobilgen, G. J.; Dixon, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
2. Klänning, U. K.; Appelmad E. H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3160.
3. Hamilton, W. C.; Ibers, J. A.; Mackenzie, D. R. *Science* **1963**, *141*, 532.
4. Christe, K. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1419.
5. Li, T.-H.; Mou, C.-H.; Chen, H.-R.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9241.
6. Faggiani, R.; Kennepohl, D. K.; Lock, C. J. L.; Schrobilgen, G. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563-571.
7. Brock, D. S.; Bilir, V.; Mercier, H. P. A.; Schrobilgen, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3598-3611.
8. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
9. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
10. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
11. (a) Perdew, J. P. In *Electronic Structure of Solids '91*; Ziesche, P.; Esching, H.; Eds.; Akademie Verlag: Berlin, **1991**; p 11. (b) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
12. (a) Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 545. (b) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 561. (c) Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
13. (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. (c) Woon, D.

- E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358. (d) Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7667.
14. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian03*, revision C02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
15. Gaussian 09, Revision **A.1**, 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, Jr., J. A., 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, Millam, N. J., Klene, M. Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
16. Li, T.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, R.-J.; Yeh, T.-Y.; Hu, W.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 38.