

第二章 實驗技術

2-1 時間相關單光子計數系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC ; Fluo Time 200, PicoQuant)

皮秒時間-解析螢光光譜 (picosecond time-resolved fluorescence spectra) 的量測，主要採用 PicoQuant 公司所生產的時間相關單光子計數系統來進行。

TCSPC的一般工作原理如圖 2-1 所示。^[1]利用脈衝光源週期性地激發樣品，樣品所放出螢光光子經由微通道光電倍增管 (micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT) 收集，再精確紀錄所偵測到的光子訊號與雷射脈衝光源的同步觸發訊號 (synchronization trigger, SYNC trigger) 的相對時間差 (time interval)，來重建螢光訊號波形。

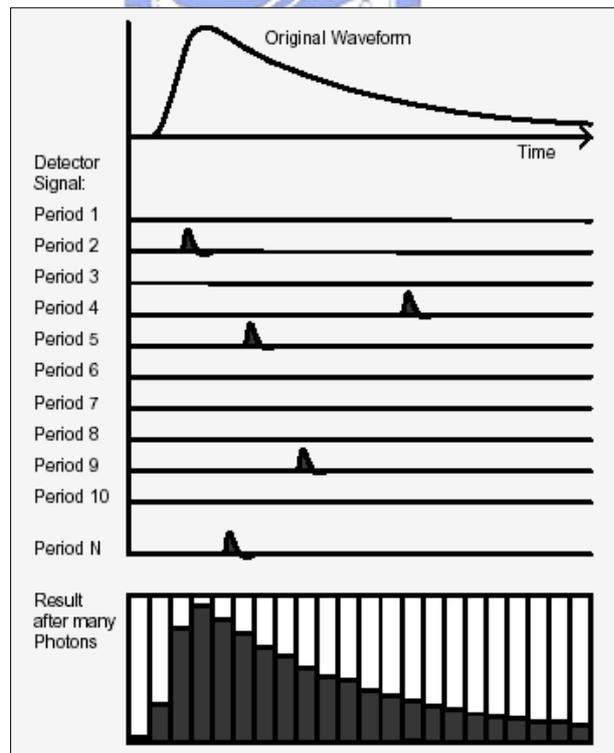


圖 2-1. TCSPC 的工作原理。

[1] Becker, H. GmbH, Time-Correlated Single Photon Counting Modules Multi SPC Software.

TCSPC的儀器配置如圖2-2所示。^[2]激發光源為脈衝式的二極體雷射 (pulsed diode laser)，可產生最小半高寬 (full width half maximum, FWHM) 約為50 ps的脈衝。當雷射輸出時，由光源本身的控制器 (driver; PDL 800-B, PicoQuant) 送出同步觸發訊號，經由分數式時間鑑別器 (constant fractional discriminator, CFD) 判別訊號有效與否並設定訊號到達時間，再由可調節式延遲器 (variable delay line; 425A, ORTEC) 調整進入TCSPC模組 (SPC630, PicoQuant) 的延遲時間。激發光源經由一面反射鏡導向樣品室 (sample chamber)，可經由調整鏡面上的兩個旋鈕控制導向樣品的雷射光方向，反射鏡前具有一光圈 (iris) 可調節進入樣品室的雷射光通量，接著通過一個聚焦透鏡 (focusing lens)，將雷射光源聚焦到樣品上。樣品受雷射光源激發所放出的螢光，利用可調整焦距的兩面透鏡組進行收集，再經由一個光圈調節收集的光通量及一可選擇偏振方向(垂直vertical、水平horizontal以及魔術角度magic angle)的偏振器 (polarizer)。接著通過相減式的雙光柵光譜儀 (subtractive double monochromator; 9030DS, Sciencetech)，再進入多通道光電倍增管 (micro-channel plate photon-multiplier tube, MCP-PMT; R3809U-57, Hamamatsu)，光電子訊號在放大約 10^7 倍後，從陽極輸出電流訊號，再經由一個前置放大器 (Pre-Amplifier) 將訊號轉換成正電壓值並放大，以達到TCSPC模組可以接受的範圍，最後再進入TCSPC模組進行訊號計時的工作。

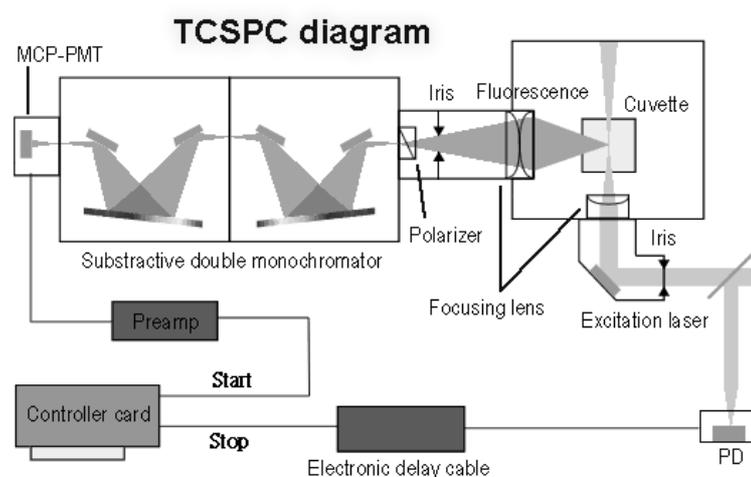


圖 2-2. Fluo Time 200 儀器配置圖^[2]

[2] 國立交通大學應用化學系暨研究所江佳珍碩士論文，民國 94 年。

2-2 螢光光柵系統 (Fluorescence Optically Gated, FOG ; FOG100 , CDP)

飛秒時間解析光譜是使用 CDP 公司所生產的 FOG100 結合鎖模 (mode-locked) 的鈦藍石脈衝雷射 (Ti:Sapphire Laser, Coherent, Mira 900D) 來進行。

FOG的儀器配置如圖 2-3 所示。^[3]飛秒雷射系統產生最小半高寬約為 150 fs 的脈衝

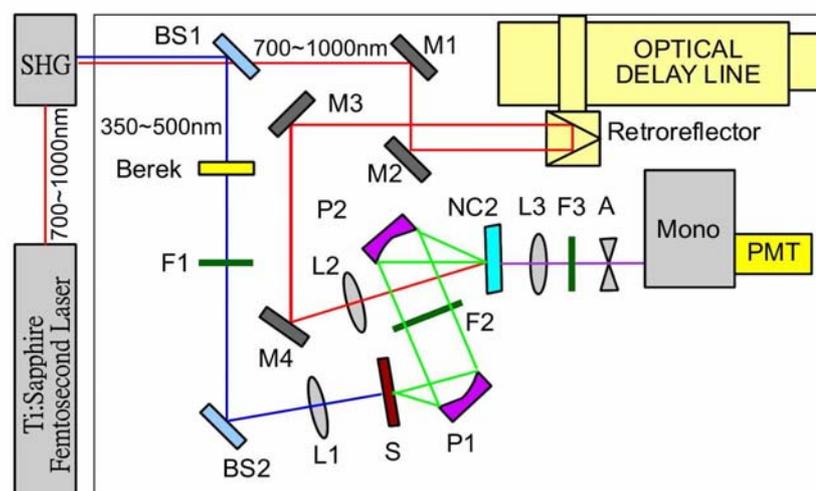


圖 2-3. FOG100 儀器配置圖。^[3]

雷射，其重複週期 (repetition rate) 為 76 MHz。此雷射光源可調變的波長範圍為 700 nm - 1000 nm。此脈衝雷射經由 BBO 晶體產生倍頻雷射 (Second Harmonic Generation, SHG) 作為激發光束 (pump beam) 用以激發樣品。經由兩個二色性分光稜鏡 (dichroic beam splitter, BS1、BS2)，從倍頻雷射中分離出的殘存未倍頻雷射，作為探測光束 (probe beam)。而激發光束藉由貝雷克極化補償器 (berek polarization compensator, B) 控制其偏極性。一般而言，在螢光瞬態光譜的量測實驗中激發光束和探測光束間的相對偏極性固定在 54.7° (magic angle)。激發光束強度經由適當地減弱並聚焦在轉動的樣品槽 (S)。樣品激發所放出的螢光經由兩個拋物面鏡收集，聚焦在 BBO type-I 晶體 (NC, 厚度約 0.5 mm)。同時光柵脈衝 (探測光束, probe beam) 也聚焦在 BBO type-I 晶體，與樣品激

[3] 國立交通大學應用化學系暨研究所刁維光實驗室盧盈志學長繪製。

發所放出的螢光產生和頻 (sum frequency generation, SFG)。而光柵脈衝和螢光間的延遲時間 (delay time) 藉由一個階梯轉動平台來調控 (最大延遲時間為 2.0 ns; 每走最小間距為 6.25 fs)。和頻訊號藉由透鏡 (lens) 收集, 再經由光圈 (iris)、帶通濾波器 (band-pass filter) 去除一些干擾的訊號 (未倍頻雷射、倍頻雷射), 再通過單光儀 (monochromator), 最後在光電倍增管探測器中收集 (Photomultiplier; R1527P, Hamamatsu), 再接上電腦控制的光子計數系統程式。

2-3 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis spectrometer)

溶液樣品的吸收光譜之量測是使用 Varian 公司的 Cary50 紫外-可見光光譜儀。使用光源為氫燈, 其光區範圍為 190 ~ 1100 nm, 實驗所使用的掃描速率為每秒 1200 nm, 光譜解析度為 0.25 nm。

2-4 螢光光譜儀 (Fluorescence spectrometer)

本實驗螢光光譜的量測使用 PicoQuant 公司的脈衝式二極體雷射為激發光源, 經由光纖打入樣品, 在垂直方向上以光纖收集樣品放光並傳送到螢光分光器 (fluorescence spectrometer; USB2000-FLG, Ocean Optics) 進行光譜的偵測。此螢光分光器是由 Ocean 公司所生產, 可偵測波長範圍 378-1050 nm, 200 μm 的入射孔徑 (entrance aperture), 偵測器為 2048-要素線性 CCD 列陣 (2048-element linear CCD array)。

2-5 資料分析

螢光衰減曲線提供了頻譜所無法得到的資訊。螢光生命期可以提供樣品與週遭環境的光物理及光化學性質。經由 TCSPC 所取得的螢光衰減曲線可利用兩種資料分析軟體進行動力學模型的擬合, 其一為 Scientist, 另一為 FluoFit。

由於激發脈衝本身具有時間的分布且經由儀器造成色散的結果, 因此我們所觀測到的螢光衰減曲線 $S(t)$ 為儀器相關函數 (instrument response function, IRF) $K(t')$ 及分子

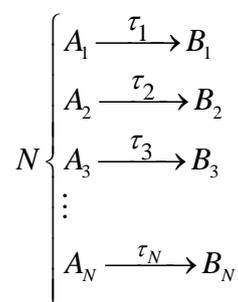
相關函數 (molecular response function) $X(t-t')$ 的迴旋積分 (convolution)，如式 2-8 所示。

$$S(t) = \int_{-\infty}^t K(t')X(t-t')dt' \quad (\text{式 2-8})$$

在 Scientist 軟體中，提供一高斯函數 (Gaussian function) 作為儀器相關函數，然而由於儀器相關函數脈衝寬度並不為一高斯函數分佈，故在 FluoFit 軟體中則經由偵測光源的散射光求得儀器相關函數進行擬合。本系統所使用脈衝式光源的。在螢光生命期很短、螢光強度很弱的情況下，利用高斯函數作為儀器相關函數將造成擬合結果的誤差，此時需要利用 FluoFit 來進行資料分析，否則短時間位置的放光則無法得到好的擬合結果。

分子相關函數可分為平行模型 (parallel model) 及連續模型 (consecutive model)。FluoFit 軟體利用平行模型進行擬合，最多提供四個指數函數的加總來針對螢光衰減曲線進行擬合，Scientist 軟體則可藉由輸入平行或連續模型提供軟體進行擬合。

1. 平行模型：當分子被激發後，電子由 A_i 能階經由 N 個輻射或非輻射方式緩解到 B_i 能階，其生命期為 τ_i ，此 N 個緩解途徑為平行過程，其反應式由 $A_i \xrightarrow{\tau_i} B_i$ 表示，此時 $i=1,2,\dots,N$ ，各代表不同的緩解途徑。



此時，分子相關函數如式 2-9 所示。

$$X_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N X_{A_i}(t) = \sum_{i=1}^N X_{A_i} \exp(-t/\tau_i) \quad (\text{式 2-9})$$

此時， $X_{A_i}(t)$ 為第 i 個指數組成的螢光時間表現； X_{A_i} 為第 i 個指數組成的振幅 (amplitude)，即其時間零點的螢光強度； τ_i 為第 i 個指數組成的衰減時間常數 (decay time coefficient)。

2. 連續模型：當分子被激發後，電子由 A 能階緩解到 B 能階，再經由 B 能階緩解到 C 能階，此連續緩解過程的生命期分別為 τ_1 、 τ_2 ，其反應式由 $A \xrightarrow{\tau_1} B \xrightarrow{\tau_2} C$ 表示。

此時，分子相關函數如式 2-10 所示。

$$X_{tot}(t) = X_A(t) + X_B(t) \quad (\text{式 2-10})$$

$$X_A(t) = X_{A_0} e^{-t/\tau_1}; \quad X_B(t) = \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}) X_{A_0}$$

此時， $X_A(t)$ 為 A 能階的螢光時間表現， X_{A_0} 為時間零點的螢光強度， τ_1 為 $A \rightarrow B$ 的衰減時間常數； $X_B(t)$ 為 B 能階的螢光時間表現； τ_2 為 $B \rightarrow C$ 的衰減時間常數。

2-6 樣品處理 (Sample handling)

實驗所研究的芴酮及其衍生物 1-羥基芴酮分子分別購自 Aldrich 公司和景明化工公司，純度皆為 99%，使用前未經進一步純化；2,7-乙烯雙苯基-9-鄰位-甲苯基咪唑和 3,6-乙烯雙苯基-9-鄰位-甲苯基咪唑，則為本系許慶豐教授實驗所提供。所使用的溶劑正己烷 (n-Hexane)、二甲基亞砜 (*N,N*-dimethylsulfoxide, DMSO)、乙腈 (acetonitrile, ACN)、叔丁醇 (tert-butanol)、異丙醇 (isopropanol, IPA)、乙醇 (ethanol, EtOH) 及甲醇 (methanol, MeOH) 皆為光譜級且購自默克 (E. Merck) 公司。

2-7 電子結構計算 (Electronic structure calculation)

理論計算化學利用量子力學的原理及電腦運算的強大能力來研究化學上的複雜問題。目前認為最早的量子化學計算是物理學家海特勒（Heitler）和倫敦（London）在1927年對氫氣分子的計算，他們開創了量子化學這一交叉學科。經過近八十年發展之後，量子化學已經成為化學家們廣泛應用的一種理論方法。

2-7-1 量子化學的基本原則

薛丁格方程式（Schödinger equation）為量子化學計算的基礎，如式 2-1 所示：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\bar{x}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\bar{x}, t) \quad (\text{式 2-1})$$

其中 \hat{H} 為漢米爾頓算符（Hamiltonian operator）且 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U$ ， U 為系統的位能包含原子核與原子核間庫倫排斥力、電子與電子間庫倫排斥力以及電子與原子核間庫倫吸引力， ∇^2 則為粒子動能部分； Ψ 為本徵函數（eigenfunction）通常用來描述粒子在系統間與空間和時間有關的波函數（wavefunction）。當漢米爾頓算符作用到本徵函數便可求得相對應的本徵值。

一般而言，在量子化學中漢米爾頓算符不是時間的函數。此時，本徵函數可分解成一個只與空間有關和一個只與時間有關的函數乘積，即 $\Psi(\bar{x}, t) = \Psi(\bar{x})f(t)$ 。將其帶入薛丁格方程式便可得到 $f(t) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right)$ 。而只與空間有關的函數 $\Psi(\bar{x})$ 則滿足式 2-2 的方程式：

$$\hat{H} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (\text{式 2-2})$$

E 為本徵值（eigenvalue）即系統的能量。

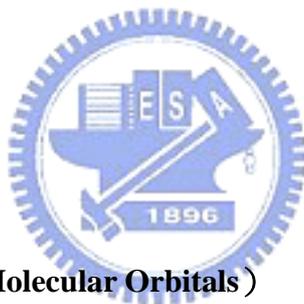
理論上假如我們已知系統的本徵函數以及適當的漢米爾頓算符，藉由薛丁格方程式應當可得知系統的能量。但對於一多電子系統而言，藉由上述理論運算並無法獲得精確

的值。

對於多電子系統我們必須經由波爾-歐本海默近似法 (Born-Oppenheimer approximation) 的輔助。此近似法的基本定義如下：由於原子核內的質子質量大約是電子質量的 1836 倍因而電子運動速度遠大於原子核，故波爾-歐本海默近似假設原子核相對於電子是不動的。由於波爾-歐本海默近似法對於原子核及電子運動可分別處理，因此描述粒子在系統間的波函數可分解成原子核波函數與電子波函數的乘積，如式 2-3 所示便可進行量子機制運算。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \psi_e \psi_n = \psi_n \frac{\partial}{\partial \tau} \psi_e \quad (\text{式 2-3})$$

2-7-2 量子化學理論方法



(1) 分子軌道理論 (Molecular Orbitals)

分子體系軌道波函數是由體系中所有原子軌道波函數經過線性組合構成。分子體系中的電子以歸一化 (normalized) 波函數來描述。波函數平方值 $|\Psi|^2$ 為系統內電子分佈的機率密度 (probability density)。此分子軌道理論是目前應用最為廣泛的量子化學理論方法。

HF自洽場方法 (Hartree-Fock Self-Consistent Field, HFSCF) :

多電子體系波函數是由體系分子軌道波函數為基礎構造的 Slater 行列式，不改變方程中的運算元和波函數形式，僅僅改變構成分子軌道的原子軌道波函數係數便能使體系能量達到最低點，這一最低能量便是體系電子總能量的近似，而在這一點上獲得的多電子體系波函數便是體系波函數的近似。方程式，如式 2-4 所示：

$$f_{(1)}x_{a(1)} = \varepsilon_{(a)}x_{a(1)} \quad (\text{式 2-4})$$

$f_{(1)}$ 為 Fock 運算元； $x_{a(1)}$ 為體系的分子軌道； $\varepsilon_{(a)}$ 是分子軌道 $x_{a(1)}$ 的軌道能。

CI方法 (Configuration Interaction) :

即組態交互作用方法，是一種考慮了組態間相互作用的理論方法，用 HFSCF 方法計算獲得的多電子體系基態波函數和各級激發態波函數為基組展開體系波函數。

MBPT (Many Body Perturbation Theory) 方法 :

即多體微擾方法，^[4-7]將多電子體系電子間的相互作用看做是體系漢米爾頓運算元的微擾項，應用MP微擾理論進行處理，一級微擾即為HFSCF方法的精度水平。

半經驗計算方法 :

計算過程中根據實驗數據，將一些波函數積分用經驗常數替代可有效地減少計算量，採用的經驗常數不同半經驗演算法的應用範圍也不同，應用時需要根據研究體系的具體情況進行選擇。

(2) 密度泛函理論方法 (Density Functional Theory, DFT) :

在 1927 年分別有 Thomas 和 Fermi 各自提出以電子密度來表示能量的理論，但是這個早期的理論並不完整導致實際應用在化學方面並沒有很好的結果。到了 1960 年代從電子密度出發的概念給了 Kohn 新的想法，1964 年 Hohenberg 與 Kohn 發表了極著名的 Hohenberg-Kohn (HK) 定理。^[8]他們認為體系的能量僅單單與體系的電子密度 (ρ) 有關，

[4] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, **1977**, *11*, 149.

[5] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem., Symp.*, **1976**, *10*, 1.

[6] R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4244.

[7] R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*, **1978**, *14*, 91.

[8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, 3864.

而漢米爾頓算符，如式 2-5 所示：

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{式 2-5})$$

其中 \hat{T} 為電子動能算符； \hat{V}_{ext} 為原子核的位能算符； \hat{V}_{ee} 為電子間排斥力算符。

體系的總能，如式 2-6 所示：

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext} + V_{ee}[\rho] \quad (\text{式 2-6})$$

隨後，在 1965 年 Kohn 以及 Sham^[9] 更加闡述體系能量的各個項目，如式 2-7 所示：

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{xc}[\rho] \quad (\text{式 2-7})$$

其中 E^T 為動能（電子運動引起）； E^V 為原子核與電子的吸引力和原子核與原子核間的排斥力； E^J 為電子間排斥力； E^{xc} 為交換作用能量（exchange energy）和相關效應能量（correlation energy）。

$E^T + E^V + E^J$ 此三項為對應到電荷分布的古典能量，而 E^{xc} 此項是由於量子機制波函數的反對稱所引起的交換作用能量和個別電子運動的動態相關效應能量所造成。

由於密度泛函理論其求解的是電子密度，分子軌道理論中所使用之波函數概念在密度泛函理論中並不存在。目前最廣為大家使用的密度泛函方法為 B3LYP。其利用 Lee、Yang 以及 Parr 三人所發現的相關函數結合^[10-11]含 3 個參數的 Becke^[12-14]形式密度泛函理

[9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.

[10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

[11] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.

[12] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.

論為基礎。

2-7-3 基底含數 (basis set)

基底函數組 (Basis Set) 是以數學式表現分子軌域的特性，而本身需符合每個電子不同的邊界條件 (就是每個電子只能出現在空間中某些特定的區域)，一組較好的基底函數組會利用對電子較少的限制條件和更合乎真實的假設以精確的描述分子軌域。當然，相對的這也需要更好的電腦運算設備以及更長的計算時間。

1998 年諾貝爾獎得主 Pople 提出一種型態的基底函數組形式如下： $k\text{-nlmG}$ ， k 是指使用了 k 個初始高斯函數 (primitive Gaussian) 來組合內殼層軌域 (inner shell orbital)，而價殼層軌域 (valence orbital) 則由兩個 (nl) 或三個 (nlm) 基底函數組 (basis set) 來構成，且分別由 n 、 l 及 m 個初始高斯函數 (primitive Gaussian) 所組成，形成分裂價殼層基底函數組 (split valence type basis set)。^[15-17] 以 $6\text{-}31\text{++G}^{**}$ 基底函數組為例來說明， 6 即代表使用了 6 個初始高斯函數來組合內殼層軌域；而價殼層軌域由兩個基底函數組合而成，每一個基底函數則分別由 3 及 1 個初始高斯函數所構成。 ** 符號代表極化函數 (polarized functions)，^[18] 第一個 ** 符號表示對重原子 (Heavy atom) 即非氫的原子加上更高階的角動量函數也就是 d 軌域型態的函數，一般也可將 ** 符號寫成 d ；第二個 ** 符號則是除了對重原子加上 d 軌域型態的函數之外，對氫原子也會加上 p 軌域型態的函數，故一般也可寫成 $6\text{-}31\text{G}^{++} (d, p)$ 。 $^{++}$ 符號表示加入擴散函數 (diffuse function)。^[19] 擴散函數與標準的價層軌域函數的大小相比而言為一個擁有 s 軌域型態或 p 軌域型態的放大函數。因此，加入擴散函數之後軌域會擁有更大的空間可以供給電子佔

[13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372.

[14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 38, 5648.

[15] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 724.

[16] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257.

[17] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **1974**, 27, 209.

[18] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3265.

[19] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294.

據。第一個”+”符號表示對重原子加上擴散函數；而第二個”+”符號則是除了重原子之外對氫原子也加上擴散函數。一般而言，針對氫原子所加上的擴散函數對計算的準確度上很少有太大的影響。

2-7-4 結構最佳化及頻率運算

調整分子結構找到分子位能面上能量最低點從而確定分子最穩定的構型，即為結構最佳化（geometry optimization）。

一般分子位能面如圖 2-4 所示。分別有三種形式的能量低點（minima）存在。局部

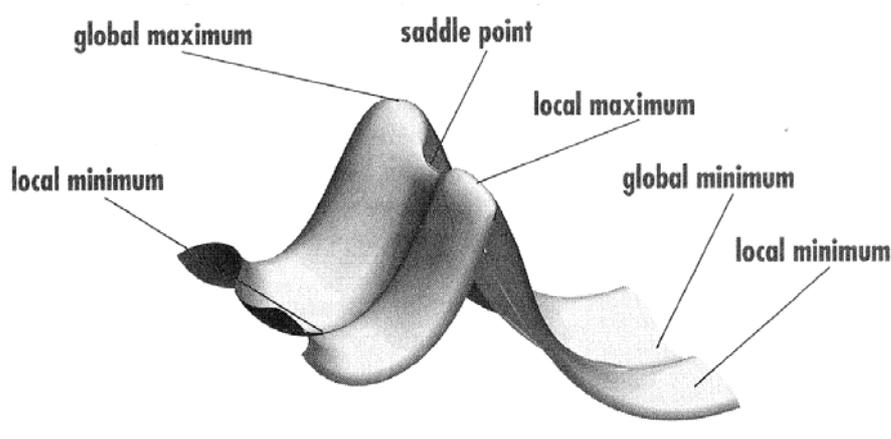


圖 2-4. 分子位能面示意圖。[20]

能量極小值（local minima），在限制的分子位能面區域間該點為最低能量。全域能量極小值（global minima）在分子位能面全區間該點為最低能量。馬鞍點（saddle point），連結兩個平衡結構的過渡組態（transition state）。而結構最佳化即為要找出全域能量極小值，即能量對反應座標的一次微分為零處（ $\frac{\partial E}{\partial r} = 0$ ）。然而這樣不僅會找出全域能量極小值甚至找出 1 級（first-order）或更高級（higher-order）的馬鞍點。因此，我們還需要進行能量對反應座標的二次微分（ $\frac{\partial^2 E}{\partial r^2}$ ）來加以區別。能量對反應座標的二次微

[20] J. B. Foresman, Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996; pp39.

分為正值 ($\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} > 0$) 時此處即為全域能量極小值。能量對反應座標的二次微分為負值 ($\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} < 0$) 時顯示分子對於某種自由度的運動具有能量極大值，故此處即為分子的過渡組態。

能量對反應座標的二次微分 ($\frac{\partial^2 E}{\partial r^2}$) 不論在古典或量子機制而言，其本質上即代表簡諧振盪的力常數 (the force constant of a harmonic oscillator)。因而，要確保結構最佳化所得之結構為能量最穩定的構型，可以藉由與結構最佳化相同的方法進行結構振動頻率 (vibration frequencies) 計算。若計算所得出的振動頻率皆為正值，則可確保此結構為能量最穩定的構型。假若所得出的頻率有一個虛值 (imaginary frequency)，那麼此結構可能處於 1 級馬鞍點的構型，亦即為過渡組態。若所得出的頻率不只一個虛值，那其即處於更高級 (higher-order) 的馬鞍點構型。



2-7-5 激發態運算

單電子激發組態相互作用方法 (Configuration Interaction Singles, CIS) ^[21-22] 是考量將基態的電子組態中的一個電子提升至激發態軌域所造成的波函數變化，可用來預測電子激發態的性質如能量和振動頻率等。除了 CIS 方法外，激發態能量計算也可採用含時密度泛函理論 (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT) ^[23-25] 然而此法只限於做單點 (single point) 的發態能量計算，並不能對激發態結構做最佳化計算。由

[21] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 219, 21.

[22] M. Head-Gordon, D. Maurice, M. Oumi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 114.

[23] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8218.

[24] R. Bauernschmitt, R. Ahleichts, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454.

[25] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.

於含時密度泛函理論具有計算快速和預測能量精準的優點，因而，我們利用CIS方法對分子激發態結構進行最佳化計算，再將此最佳化結構利用含時密度泛函理論進行激發態能量計算。

2-7-6 自洽反應場理論 (Self-Consistent Reaction Field, SCRF)

為了探討分子在溶液中真實的情況，因而利用自洽反應場理論^[26-32]加入溶劑對分子所造成的影響。此理論是將溶劑視為單一介電常數 (dielectric constant, ϵ) 體系，即反應場 (reaction field)，溶質則視為處在周遭皆是溶劑的腔體 (cavity) 裡。一般而言，反應場可分為Onsager模型反應場^[33-34]和Tomasi所提出的PCM模型反應場 (Polarized Continuum Model)。^[35-36]

Onsager 模型反應場中假設溶質是處在一個球形的溶劑腔體中，由於溶質偶極 (dipole) 與溶劑偶極交互作用而達到能量穩定，如圖 2-5 所示。由於 Onsager 模型對於溶劑腔體過為簡化，故與大多真實溶質情況不符合。

PCM 模型反應場如圖 2-6 所示，則是經由詳盡計算推得溶質的凡得瓦耳半徑再來加以定義腔體。

[26] K .B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 95, 9072.

[27] M. W. Wong, M. J. Frisch, K .B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4776.

[28] M. W. Wong, K .B. Wiberg, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8991.

[29] M. W. Wong, K .B. Wiberg, M. J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 523.

[30] M. W. Wong, K .B. Wiberg, M. J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1645.

[31] M. M. Karelson, T. Tamm, A. R. Katritzky, M. Szeffran, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, 37, 1.

[32] M. M. Karelson, A. R. Katritzky, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 20, 521.

[33] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 58, 1486.

[34] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351.

[35] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239.

[36] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.

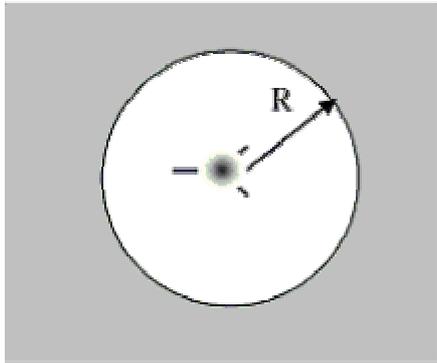


圖 2-5. Onsager 模型。

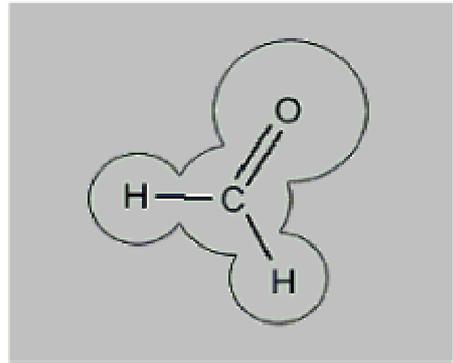


圖 2-6. PCM 模型。

2-7-7 量子化學計算程式 (Gaussian03)

Gaussian計算程式為量子理論計算領域最著名和應用最為廣泛的程式之一，其由量子化學家John Pople所開發，可以應用全始計算方法 (ab initio)、半經驗方法和密度泛函等計算方法進行分子能量和結構、過渡態能量和結構、化學鍵、反應路徑、偶極矩、紅外光譜、拉曼光譜等分子相關計算。Gaussian可以在Windows、Linux及Unix操作系統中運作，目前最新版為Gaussian03。^[37]

[37] Eileen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. *Gaussian03 User's Reference*; Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.