中国科学 (B 辑)
第 33 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2003 年 6 月

HNC↔HCN 成键特征的价键理论*

廖新丽 吴 玮** 莫亦荣 张乾二
(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 理论化学研究中心, 厦门 361005)

摘要 采用现代价键理论之一的键表酉群方法, 结合 Pauling 的共振理论, 建议了一个选择重要价键结构的方案. 该方案能获得可靠直观的化学反应成键图象. 对异构化反应 HNC↔HCN 进行了成键特征的价键理论研究, 在从头算水平上解释了一些重要的成键特征, 如 HCN 比 HNC 稳定, 反应中 CN 键先伸长后缩短及反应中只有 H 迁移变化, CN 键始终未断裂等. 计算结果表明, 只需少量价键结构就可对此异构化反应给出直观清晰的物理图象.

关键词 HCN HNC 异构化 价键理论 成键特征

化学反应机理的研究是理论化学的主要任务之一. 近年来, 各种基于分子轨道(MO)的电子相关理论在精确计算反应势能面方面取得了很大的进展, 这些方法不仅可以提供关于反应路径的详细信息(如能量、几何构型、电子结构), 而且还可以作为研究反应动力学过程的起点. 但是, 分子轨道方法难以提供化学家熟悉的价键结构图象, 而且, 精确反应能的获得所需的大规模 CI 计算使得波函数简洁性丧失. 现代价键(VB)理论则能在从头算水平上对化学键的形成和断裂给出直观清晰的物理图象.

HCN 和 HNC 共存使得 HNC↔HCN 反应成了化学中普遍存在的 H 迁移的研究范例. 此外, 该异构化反应是经典单分子反应 RNC↔RCN 中最简单的例子, 所以, 自 1963 年发现稳定的 HNC 分子以来, HNC↔HCN 的实验和理论研究已受到广泛重视[1~6], 然而, 理论上的研究一般限于用分子轨道方法计算分子总能量、振动能级、反应势能面及过渡态构型等, 而异构化中的成键特征则受到较少的关注. 本文采用现代价键(VB)理论之一的键表酉群方法(BTUGA)[7~11], 并结合 Pauling 的共振理论[12], 提出了一个选择重要价键结构的方案, 并详细研究了沿最小能量反应路径化学键的成键特征.

1 基本理论和计算方法

1.1 键表酉群方法(BTUGA)[7~11]

作为简洁的无自旋价键理论方法, BTUGA 采用键表(BTs)来表示体系的态函数, 而且这些态函数可以描述对应的 VB 共振结构. 因此, BTUGA 比其他基于分子轨道的多体理论更接近经典的化学概念. 对于 N 电子体系, 一个键表可以定义为

$$\Phi^{[\lambda]}(k) = A_k e_{11}^{[\lambda]} \Omega(k) = A_k e_{11}^{[\lambda]} [u_1(1) u_2(2) \cdots u_n(n)], \tag{1}$$

2002-12-10 收稿, 2003-03-20 收修改稿
* 教育部科学技术重点项目(批准号: 20021002)及福建自然科学基金重大项目(批准号: 2002F010)
** 联系人, E-mail: weiwu@xmu.edu.cn

其中, A_k 是归一化常数, $e_{11}^{[\lambda]}$ 是标准投影算符, u_i 是单电子基函数; 如果体系的自旋量子数为 S, $[\lambda]=[2^{N/2-S},1^{2S}]$ 是置换群 S_N 的不可约表示. 实际上, 键表 $\Phi(k)$ 对应一个 VB 结构, 其中, 当 $i\leqslant N/2-S$ 时, u_{2i-1} 和 u_{2i} 重叠形成一个键(如果 $u_{2i-1}=u_{2i}$, 则键为孤对电子), 最后的 $2S$ 个 u_i 为未配对电子. 体系的波函数可以表示为所有正则键表的叠加, 即

$$\Psi_i=\sum_{k=1}^{M}C_{ki}\Phi(k). \tag{2}$$

在 Ψ_i 中, 一个键表 $\Phi(k)$ 的结构权重定义为

$$T_i(k)=\sum_{l=1}^{M}C_{ik}C_{il}S_{kl}, \tag{3}$$

其中 S_{kl} 是两个键表 $\Phi(k)$ 和 $\Phi(l)$ 的重叠积分,

归一化条件要求,

$$\sum_{i=1}^{M}T_i(k)=1, \tag{4}$$

在上式中, M 为独立共振价键结构数, 即

$$M=\frac{(2S+1)[(m+1)!]^2}{(m+1)\left(\frac{N}{2}-S\right)!\left(m-\frac{N}{2}+S+1\right)!\left(m-\frac{N}{2}-S\right)!\left(\frac{N}{2}+S+1\right)!}, \tag{5}$$

式中 m 为单电子基轨道数, S 为总自旋量子数.

单电子基轨道 u_i 上的电荷集居数定义为

$$P(u_i)=\sum_{k=1}^{M}T_i(k)m_i(k), \tag{6}$$

式中 $m_i(k)$ 可取 0, 1 或 2, 分别对应于键表 $\Phi(k)$ 中单电子基轨道 u_i 出现 0, 1 或 2 次.

为了便于与其他计算方法的结果相比较, 我们依照 Bartlett 等[13]定义了如下约化势能函数

$$U(\theta)=1+[E(\theta)-E_{T.S.}]/D_0, \tag{7}$$

其中, θ 是 R_{HC} 和 R_{CN} 的夹角, 定义为反应坐标, $E(\theta)$ 是最小能量反应路径(MEP)上点的能量, $E_{T.S.}$ 是过渡态的能量, $D_0=E_{T.S.}-E_{HCN}$ 是过渡态能量与 HCN 能量之差.

1.2 计算细节

本文价键计算采用 Xiamen package[14], 6-31G 基组, 冻结 N 和 C 的 1S 电子, 最小能量反应路径几何构型参数由 MP2/6-31G 逐点优化而得, 如表 1 所示, 其中, R_{HC} 和 R_{CN} 分别表示 HC

表 1 最小能量反应路径上 16 个点的几何构型

几何构型	θ/(°)	R_{HC}/nm	R_{NC}/nm	几何构型	θ/(°)	R_{HC}/nm	R_{NC}/nm
A(HNC)	0.(HNC)	0.22059	0.12033	I	80.	0.11683	0.12131
B	13.	0.21481	0.12078	J	85.	0.11502	0.12103
C	30.	0.19194	0.12189	K	95.	0.11229	0.12071
D	60.	0.13050	0.12305	L	105.	0.11050	0.12067
E	65.	0.12559	0.12259	M	120.	0.10884	0.12078
F(CHN)	67.929(T.S.)	0.12335	0.12231	N	150.	0.10733	0.12035
G	70.	0.12195	0.12212	O	167.	0.10707	0.11998
H	75.	0.11913	0.12168	P(HCN)	180.(HCN)	0.10702	0.11984

键和 CN 键的键长, θ 为 HC 键和 CN 键的夹角, 定义为反应坐标.

1.3　价键结构函数的构造

考虑自旋量子数 $S = 0$ 的情形, 取 10 个价电子, 9 个单电子基函数. 根据(5)式, 独立的正则价键结构数为 5292. 单电子基取原子杂化轨道(AHOs)形式, 其展开系数由优化得到. 为简化讨论, 以下 9 个原子杂化轨道(AHOs)分别由其主要成份 H(1s), C(s-p_z), C(p_x), C(p_y), C(s+p_z), N(s-p_z), N(p_x), N(p_y)和 N(s+p_z)来表示, 并分别用阿拉伯数 1~9 代表. $S = 0$ 意味着单占据轨道成双出现, 这些轨道两两重叠形成化学键. 这样, 可能的单占据轨道数为 0, 2, 4, 6, 8, 对于每一种情形, 独立的 VB 结构分别为 126, 1260, 2520, 1260 和 126. 由于不同的价键结构对不同的分子态贡献不同, 所以, 找出能精确描述某一状态的最小价键结构集是十分重要的. 因此, 存在两个问题: (1) 那些价键结构是描述成键行为所必须的; (2) 如何在几千个共振结构中选出这些价键结构. 概括而言, 选出重要的价键结构是获得清晰可靠的成键图象的关键. 为此, 基于 Pauling 的共振理论[12], 我们建议如下合理选择价键结构方案:

(1) 舍弃不包含或只含两个单占据轨道的价键结构. 因为, H, C, N 的 Pauling 电负性分别为 2.1, 2.5, 3.0, 这意味着在 HNC/HCN 分子中至少应存在 2 个共价键, 所以, 不包含或只含两个单占据轨道的价键结构的贡献很小, 应予舍弃.

(2) 只考虑与经典价键结构相对应的单占据轨道之间的重叠, 满足条件的两两重叠轨道只有五对, 其中 1-2, 1-9, 5-6 重叠形成 σ 键, 3-7, 4-8 为 π 键.

(3) 根据其他研究结果[15]及 1BTSCF/OEOs(意为重叠加强基进行单键表 SCF 计算)得到的轨道等高线图, 反应全程 C 与 N 之间至少存在一个 π 键, 所以, 比较重要的共振结构应至少包含一个 π 键, 由此, 我们得到了重要的共价键集合.

(4) 在此基础上, 经过对 HNC 和 HCN 平衡构型及过渡态构型(几何参数见表 1)的反复计算试验, 我们选择了图 1 所示的 31 个键表进行价键计算.

2　结果和讨论

2.1　能量

采用原子杂化轨道(AHOs), 31BTSCF/ AHOs 计算所得的 HNC 和 HCN 能量分别为 –92.884724 和–92.918340 a.u., 明显低于 HF 计算值(–92.811472 和–92.821110 a.u.). 这表明所选的 31 个键表已包含主要的电子相关能, 可以恰当地描述 HNC/HCN 体系. 我们的异构化能为 88.16 kJ/mol, 低于 MP2 的计算值 95.85 kJ/mol, 却高于实验值(61.86 ± 8.36) kJ/mol[16]. 图 2 是 31BTSCF, MP2 和 HF 计算的约化势能曲线图. 除了弯曲构型 θ = 60°~100°区域外, 31BTSCF 的约化势能曲线与 MP2 的几乎重叠, 而 MP2 曲线与 HF 的在整个反应过程中则存在明显差别. 因此, 尽管采用更大的基组和更多的价键结构可以进一步改善计算结果, 然而, 由于我们的着重点在于成键图象而不是能量精度, 我们相信所选的 31BTs 可以提供一个较满意的异构化过程中分子的成键行为的价键描述.

2.2　VB 结构权重

考察不同分子几何构型下各个价键结构的权重变化, 发现在 HNC 平衡构型时, 只有 11, 12, 15, 16 和 19 共 5 个 VB 结构的权重大于 0.1, 而 VB 结构 3($H^+:C^-\equiv N:$)和 4($:C\equiv N-H$)的权重约为 0.03~0.04. 这表明 HNC 的 CN 键更可能是双重键而不是传统上认为的三重键. 随

$H-C\equiv N:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

1

$:H^{-}\,{}^{+}C\equiv H:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 1 & 1 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

2

$H^{+}:C^{-}\equiv N:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 2 & 2 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

3

$:C\equiv N-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 1 & 9 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

4

$H-\underset{\cdot\cdot}{C}=H:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 4 & 4 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

5

$H-\ddot{C}=N$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 3 & 3 \\ 1 & 2 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

6

$H-C=\underset{\cdot\cdot}{N}:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 8 & 8 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

7

$H-C=\ddot{N}:$

$$\begin{vmatrix} 9 & 9 \\ 7 & 7 \\ 1 & 2 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

8

$:H^{-}\,{}^{+}\underset{\cdot\cdot}{C}=N:$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 9 & 9 \\ 4 & 4 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

9

$:H^{-}\,{}^{+}\ddot{C}=N:$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 9 & 9 \\ 3 & 3 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

10

$H^{+}:C=\underset{\cdot\cdot}{N}:^{-}$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 9 & 9 \\ 8 & 8 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

11

$H^{+}:C=\ddot{N}:^{-}$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 9 & 9 \\ 7 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

12

$\underset{\cdot\cdot}{C}=\underset{\cdot\cdot}{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 4 & 4 \\ 8 & 8 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \\ 1 & 9 \end{vmatrix}$$

13

$\ddot{C}=\ddot{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 7 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \\ 1 & 9 \end{vmatrix}$$

14

$:C=\ddot{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 7 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \\ 1 & 9 \end{vmatrix}$$

15

$:C=\underset{\cdot\cdot}{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 8 & 8 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \\ 1 & 9 \end{vmatrix}$$

16

$:C=\ddot{N}^{+}H^{-}:$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \\ 7 & 7 \\ 4 & 8 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

17

$:C=\underset{\cdot\cdot}{N}^{+}H^{-}$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \\ 8 & 8 \\ 3 & 7 \\ 5 & 6 \end{vmatrix}$$

18

$:C\overset{\pi}{=}:N-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 6 & 6 \\ 1 & 9 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

19

$:C\overset{\pi}{=}:N:^{-}H^{+}$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 6 & 6 \\ 9 & 9 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

20

$:H^{-}:C\overset{\pi}{=}:N^{+}$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \\ 6 & 6 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

21

$:H^{-}C:\overset{\pi}{=}N:^{+}$

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 5 & 5 \\ 9 & 9 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

22

$H-C^{+}\overset{\pi}{=}:N:^{-}$

$$\begin{vmatrix} 6 & 6 \\ 9 & 9 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

23

$H-C:^{-}\overset{\pi}{=}N:^{+}$

$$\begin{vmatrix} 5 & 5 \\ 9 & 9 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

24

$H^{+}:C:^{2-}\overset{\pi}{=}N:^{+}$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 5 & 5 \\ 9 & 9 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

25

$H-C:\overset{\pi}{-}\underset{\cdot\cdot}{N}:$

$$\begin{vmatrix} 5 & 5 \\ 8 & 8 \\ 9 & 9 \\ 1 & 2 \\ 3 & 7 \end{vmatrix}$$

26

$H-C:\overset{\pi}{-}\ddot{N}:$

$$\begin{vmatrix} 5 & 5 \\ 7 & 7 \\ 9 & 9 \\ 1 & 2 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

27

$:C\overset{\pi}{-}:\underset{\cdot\cdot}{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 6 & 6 \\ 8 & 8 \\ 1 & 9 \\ 3 & 7 \end{vmatrix}$$

28

$:C\overset{\pi}{-}:\ddot{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 2 & 2 \\ 6 & 6 \\ 7 & 7 \\ 1 & 9 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

29

$\ddot{C}\overset{\pi}{-}:\ddot{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 6 & 6 \\ 7 & 7 \\ 1 & 9 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

30

$\underset{\cdot\cdot}{C}\overset{\pi}{-}:\underset{\cdot\cdot}{N}-H$

$$\begin{vmatrix} 4 & 4 \\ 6 & 6 \\ 8 & 8 \\ 1 & 9 \\ 3 & 7 \end{vmatrix}$$

31

图 1　价键计算中采用的 31 个 VB 共振结构及其键表

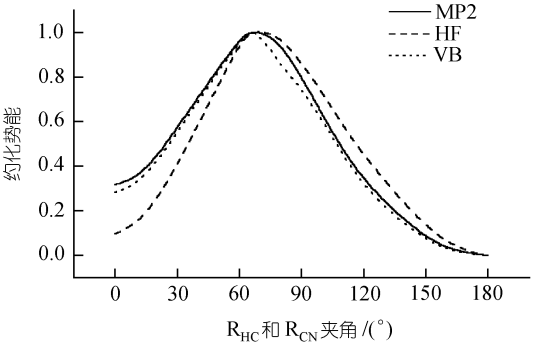

图 2　31BTSCF, MP2 和 HF 计算所得的约化势能与反应坐标θ关系曲线

着反应的进行, VB 结构 11, 12 和 19 的贡献逐渐减小, 而 VB 结构 18($:C{=}\underset{\cdot\cdot}{N}^{+}H^{-}$)和 28($:C\overset{\pi}{-}:\underset{\cdot\cdot}{N}-H$)变得稍微重要起来. 反应至几何构型 D 时, VB 结构 15($:C{=}\ddot{N}-H$)和 16($:C{=}\underset{\cdot\cdot}{N}-H$)的权重突然变为 0, 而 VB 结构 1($H-C\equiv N:$)的贡献显著增加. 几何构型 D 以后, 结构 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 21, 26 和 27 的贡献呈增长趋势. 到达 HCN 平衡构型时, 结构 1($H-C\equiv N:$)起了重要的作用, 其权重为 0.19, 比 HNC 平衡构型的结构 4($:C\equiv N-H$)的权重大了 0.15. 这表明 HCN 分子中 C 原子与 N 原子间的σ电子相互作用比 HNC 的要强. 这可以解释为什么 HCN 分子的 CN 键比 HNC 分子的 CN 键短, 以及 HCN 分子比 HNC 分子稳定.

2.3 HNC ↔ HCN 的进一步价键描述

2.3.1 H-C 键和 H-N 键 根据 H-C 键和 H-N 键的性质，我们将 31 个键表分成 6 类，标志为 H-C, H^-C^+, H^+C^-, H-N, H^-N^+, H^+N^-. 计算发现, H^+C^-对基态的贡献总是比 H^-C^+的大. 与此相似，H^+N^-的权重也总是比 H^-N^+的大. 这些结果与原子的 Pauling 电负性规则相符，此外，HNC 分子的 H-N 共价键的结构权重为 0.638，HCN 分子的 H-C 共价键的结构权重为 0.705. 为了作进一步的比较，定义键的离子性为两个离子结构(H^-A^+和 H^+A^-，A = N，C)的权重之差，那么 H-C 的离子性为 0.064，而 H-N 的离子性为 0.290. 若将离子键与共价键权重系数归一化, HCN 分子的 H-C 键共价性为 0.917，而 HNC 分子的 H-N 键共价性则为 0.688，即，HCN 分子中的 HC 键的共价性比 HNC 分子中的 HN 键的共价性大 0.229. 也就是说，HCN 分子的 HC 键比 HNC 分子的 HN 键更稳定. 这是 HCN 分子比 HNC 分子稳定的另一个原因.

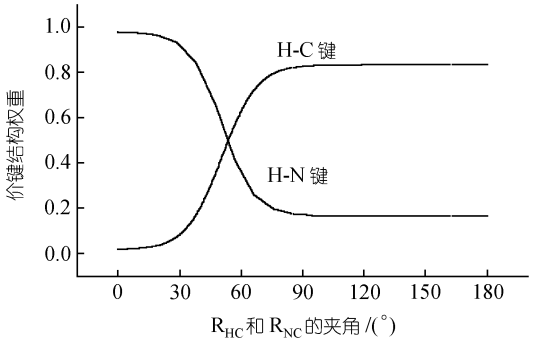

图 3 H-C 和 H-N 键结构权重与反应坐标θ的关系

图 3 是 H-C 和 H-N 键结构权重与反应坐标θ的关系曲线. 由图 3 可见，在异构化过程中，H-C 键的权重几乎单调上升，而 H 和 N 的相互作用越来越弱. 此外，在θ = 30°到θ = 75°之间，H-N 和 H-C 的结构权重有一突然变化，这表明在过渡态附近 H-C 键形成而 H-N 键断裂.

2.3.2 C-N 键 为了考察 C-N 键在整个异构化反应过程中的行为，我们根据 CN 键的性质将 31 个键表重分成 6 类，并标志为 C≡N，$C^+ = {}^-N$ 或 $C^- = {}^+N$, H-C = N, C = N-H，$C \overset{\pi}{=} N$ 和 $C \overset{\pi}{-} N$. 表 2 列出了各类 CN 键在最小能量反应路径上 16 个点的结构权重值. 分析发现: 包含 C≡N 键的 VB 结构权重随着反应的进行几乎呈单调增长趋势. 在 HNC 平衡构型，C≡N 结构权重值仅为 0.07，而到达 HCN 平衡构型时，则该值升为 0.31. 结果表明: HCN 分子的 CN 三重键成分比 HNC 分子的大得多. 考虑到三重键由 1 个σ键 2 个 π 键组成，所以，三重键成分大，

表 2 各类 C-N 键的价键结构权重

几何构型/VB 结构权重	C≡N	$C^+ = {}^-N$ $C^- = {}^+N$	H-C=N	C=N-H	$C \overset{\pi}{=} N$	$C \overset{\pi}{-} N$
A(HNC)	0.070	0.012	–0.002	0.523	0.205	0.192
B	0.073	0.012	–0.002	0.523	0.199	0.194
C	0.080	0.011	0.000	0.524	0.190	0.194
D	0.251	0.014	0.262	0.127	0.120	0.226
E	0.257	0.027	0.266	0.129	0.097	0.224
F(CHN)	0.250	0.033	0.269	0.133	0.092	0.223
G	0.258	0.039	0.282	0.127	0.063	0.230
H	0.269	0.045	0.289	0.116	0.064	0.217
I	0.271	0.050	0.301	0.115	0.054	0.210
J	0.271	0.052	0.299	0.119	0.060	0.200
K	0.274	0.057	0.311	0.114	0.057	0.187
L	0.274	0.072	0.301	0.112	0.061	0.181
M	0.280	0.080	0.316	0.095	0.047	0.182
N	0.300	0.161	0.245	0.087	0.064	0.142
O	0.308	0.171	0.237	0.089	0.067	0.128
P(HCN)	0.305	0.166	0.246	0.086	0.067	0.130

就意味着σ电子相互作用大. 换句话说, HCN 分子中的 C 和 N 之间的σ键较强. 进一步地, 考虑离子键的贡献, 即纳入第 2 类键的贡献, 那么, HCN 分子中的 CN 三重键的权重变为 0.471, 比 HNC 分子相应的值大 0.389. 由此, 我们可以推断, HCN 分子中的 CN 三重键成分比较大, 以及 C 和 N 之间σ相互作用较强, 是 HCN 分子的 CN 键长比 HNC 分子的 CN 键长短的原因, 也是 HCN 分子比 HNC 分子稳定的原因之一.

对第 3~5 类 CN 键权重的计算进一步支持了上述推论. 而第 6 类的计算结果则给我们提供了 CN 键行为的新信息. 计算发现, HCN 分子和 HNC 分子的单重 π 键($C\overset{\pi}{-}N$)的结构权重分别为 0.192 和 0.130. 在异构化反应过程中, 从 HNC 平衡构型 A 至几何构型 G 的区域内, 该类结构权重值逐渐增长. 然后从 H 构型开始权重值下降, 直至 HCN 平衡构型. 这与反应过程中的 CN 键的伸长缩短行为十分相似, 即反应开始阶段, CN 键伸长, 至过渡态附近后缩短, 直至反应结束. 这定性揭示了 CN 键的键长与 C, N 间的 π 电子相互作用的内在联系: 当 C 与 N 之间的π电子相互作用占主导地位时, CN 键伸长; 反之, 当 C 与 N 之间的σ电子相互作用较强时, CN 键缩短.

2.3.3　电荷分布　图 4 为沿最小反应路径 H, C, N 上的电荷集居数变化. 如图 4 所示, 当反应坐标θ = 0°~80°时, 随着θ增大, H 的电荷数迅速上升, 此后, 电荷数缓慢增长. C 的电荷数变化则可分四段描述: θ = 0°~30°时, 电荷数缓慢增长; θ = 30°~67°时, 电荷数迅速增长; θ = 67°~120°时, 电荷数在 4.0 左右; 此后, 电荷数再度明显增长. 与 H 和 C 相反, N 的电荷数在整个反应过程中几乎单调下降, 表明电荷传递的方向为 N→H 和 N→C. 从图 4(c)还可见, 当θ = 30°~67°时, N 的电荷值迅速下降; 当θ = 67°~180°时, N 的电荷值缓慢减少. 这表明, 在反应到达过渡态以前, 原子间的电荷传递十分迅速, 电荷传递主要发生在θ = 30°~67°区域, 而到达过渡态以后, 传递过程则比较缓慢. 反应到达 HCN 平衡构型时, 电荷分布为 H(+0.167e), C(−0.041e), N(−0.126e), 与 Pauling 的电负性规则相符.

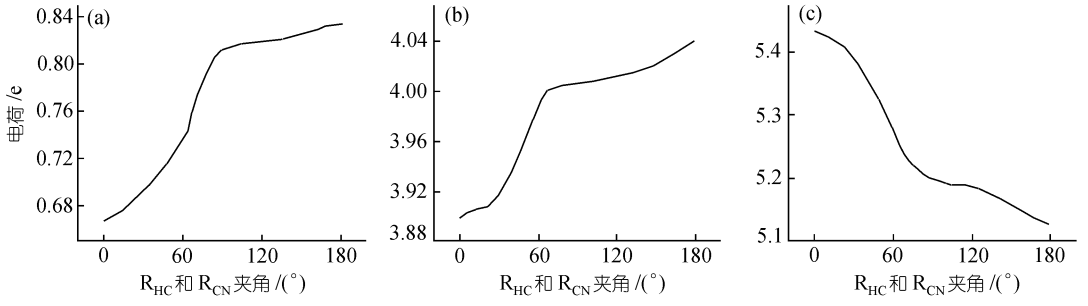

图 4　各原子的电荷集居数与反应坐标的关系

(a) H 原子, (b) C 原子, (c) N 原子; 纵坐标为电荷布居数, 横坐标为反应坐标θ

3　结论

结合 Pauling 的共振理论, 本文建议了一种选择和构造价键波函数的方法. 通过该法合理选择重要的价键结构, 只需少量键表就可以获得可观的电子相关能. 给出了 H-C, H-N 和 C-N 键沿着最小能量反应路径的价键描述. 所得结果解释了 HCN 比 HNC 稳定, 在过渡态附近 C-N

键先伸长后缩短等成键特征.

参 考 文 献

1 Skurski P, Gutowski M, Simons J. *Ab initio* electronic structure of HCN- and HNC- dipole-bound anions and a description of electron loss upon tautomerization. J Chem Phys, 2001, 114(17): 7443~7449

2 Jursic B S. Complete basis set *ab initio* study of potential energy surfaces of the dissociation recombination reaction HCNH++e(–). J Mol Struct, 1999, 487(3): 211~220

3 Abashkin Y, Russo N, Toscano M. Transition states and energy barriers from density functional studies: representative isomerization reactions. Int J Quantum Chem, 1994, 52: 695~704

4 Bentley J A, Bowman J M, Gazdy B, et al. A global *ab initio* potential for HCN/HNC exact vibrational energies and comparision to experiment. Chem Phys Lett, 1992, 198(6): 563~569

5 Bentley J A, Huang C M, Wyatt R E. Highly vibrationally excited HCN/HNC: eigenvalues, wave functions, and stimulated emission pumping spectra. J Chem Phys, 1992, 98(7): 5207~5221

6 Peric M, Mladrenovic M, Peyerimhoff S D et al. *Ab initio* study of the isomerization HNC-HCN 1. *Ab initio* calculation of the HNC reversible HCN potential surface and the corresponding energy-levels. Chem Phys, 1983, 82: 317~336

7 Zhang Q E, Li X Z. Bonded tableau method for many-electron systems. J Mol Struct (Theochem.), 1989, 198: 413~425

8 Li X Z, Zhang Q E. Bonded tableau unitary group approach to the many-electron correlation problem. Int J Quantum Chem, 1989, 36: 599~632

9 Li J B, Wu W. New algorithm for nonorthogonal *ab initio* valence-bond calculations. Theor Chim Acta, 1994, 89: 105~121

10 Wu W, Mo Y R, Zhang Q E. On the resonance theory. J Mol Struct, 1993, 283: 227~236

11 Mo Y R, Wu W, Zhang Q E. Valence bond description for the ground state and several low-lying excited states of LiH. J Mol Struct, 1993, 283: 237~249

12 Pauling L. The Nature of Chemical Bond. 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960. 64~107

13 Bowman J M, Gazdy B, Bentley J A. *Ab initio* calculation of a global potential vibrational energies, and wave-functions for HCN/HNC, and a simulation of the (A)over-tilde-(X)over-tiled emission-spectrum. J Chem Phys, 1993, 99(1): 308~323

14 Wu W, Song L C, Mo Y R, et al. Xiamen——An *ab initio* spin-free valence bond program. Xiamen University, 1999

15 李庆明, 傅孝愿, 张敬畅, 等. HCN-HNC 异构化反应过渡态附近的拓扑特性. 物理化学学报, 1992, 8(6): 724~727

16 Pau C F, Hehre W J. Heat of formation of hydrogen isocyanide by ion-cyclotron double-resonance spectroscopy. J Phys Chem 1982, 86(3): 321-322