

中國文化大學理學院化學系應用化學碩士班  
碩士論文

Master of Science Thesis  
Graduate Program of Applied Chemistry  
Department of Chemistry College of Sciences  
Chinese Culture University

利用理論計算探討 HCNC 與 NO 之反應機制與軟硬酸  
鹼理論之研究

DFT Studies on Reaction Mechanisms and HSAB Theory for  
Isocyanocarbene Radical with NO

指導教授：陳輝龍 副教授

Advisor: Assistant Professor Hui-Lung Chen

研究生：盧聖廷

Graduate Student: Sheng-Ting LU

中華民國 102 年 6 月

June 2013

# 中國文化大學

碩士學位論文

利用理論計算探討 HCNC 與 NO 之反應機  
制與軟硬酸鹼理論之研究

研究生：盧聖廷

經考試合格特此證明

口試委員：

王伯昌

蔡啟堂

陳輝龍

指導教授：

陳輝龍

所長：

林立錫

口試日期：中華民國 102 年 06 月 18 日

## 謝誌

經過了二年，碩士班的生涯將要畫上了句點，能夠順利的完成學業，真的要感謝很多很多幫助我的人，首先我要感謝我的論文指導老師—陳輝龍教授，在學業上不遺餘力盡心盡力地給予指導我，並時常的關心我的生活，能成為您的學生，讓我真的深感幸福。

在研究生活中，禹寰、昇珂、冠行，他們給與我很大的幫助，不管是在實驗技術上還是生活上的種種，扶持我前進的好同學好朋友，謝謝你們幫我。當然還有實驗室裡一群志同道合的實驗伙伴，忠勳、婉君、彥勻、佳弦、文霜、惠文、文文、書弘、庭偉、藍婷，互相幫助互相學習。

感謝碩班一起修課的同學們，朝捷、屏萱、琮民、杰泰、煥傑、彥嘉，有你們的一起打氣幫忙順利完成修課。最後則是要謝謝我的家人，不斷付出支持我完成學業的父母，有你們的養育和栽培，才会有現在的我，永遠以身為你們的兒子為榮，我愛你們！

## 中文摘要

我們使用初始法(*ab initio*)來研究 Isocyanocarbene(HCNC)與 NO 的反應機構研究。我們使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)做結構最佳化，單點能量則使用 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)去計算。我們預測並計算所有的結構去找出最適當的路徑，在我們的所有路徑當中，以產生 P1(HCNO + CN)與 P2(HCN + NCO)兩種產物為主要路徑。P1 的路徑，由 HCNC 和 NO 先進行加成反應，形成 IM2，反應過程放熱-67.83 kcal/mol，接著跨越一個 13.41 kcal/mol 反應能障(TSiso1)，來形成 IM1 中間產物，最後 IM1 直接反應生成最終產物 P1(HCNO + CN)，此路徑總放熱為-15.32 kcal/mol。另一條路 P2 路徑則是由 IM2 來進行另外一條反應路徑，先跨越一個 20.64 kcal/mol 的反應能障(TS3)，形成 IM7 這個五員環結構的中間物，接著進行開環反應，跨越 7.37 kcal/mol 的反應能障(TS7)，形成 IM9，然後斷開 C-N 鍵，跨過 25.23 kcal/mol 的能障(TS9)，形成最終產物 P2 (HCN + NCO)，此路徑放熱-101.53 kcal/mol。P3 的路徑，直接進行加成反應生成 IM3，接著經過一個過渡態 TS4( $E_a = -20.55$  kcal/mol)，然後生成最終產物 P3(HCN + CNO)，此路徑反應過程放熱為-38.41 kcal/mol。利用 Fukui functions 以及硬軟酸鹼理論(HSAB)可以用來解釋我們所計算出來的結果。

**關鍵字：**初始法、Fukui functions、硬軟酸鹼理論。

## Abstract

The mechanisms and kinetics of the reaction of the Isocyanocarbene (HCNC) with the NO have been investigated by *ab initio* molecular orbital method. The species involved have been optimized at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level and their single-point energies are refined by the CCSD(T)/aug-CC-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p) method. Our calculated results indicate that the favorable pathways for the formation of several isomers of HCNC–NO complex. Formations of HCNO + CN (P1), HCN + NCO (P2) and HCN + CNO (P3) are also possible, although these three pathways involve little activation energy.

In the P1 formation, the addition reaction of HCNC plus NO will produce intermediate IM2 firstly with the exothermicity of -67.83 kcal/mol. Then it could overcome a barrier height of 13.41 kcal/mol (TSiso1) to produce IM1. The IM1 will break its C–N bond and produce HCNO + CN (P1). However, the IM2 might also pass through a dissociative pathway directly, forming the products of P1, with a relative energy of -15.3 kcal/mol. For the path of P2 formation, the IM2 will proceed another pathway, via the transition state TS3 ( $E_a = 20.64$  kcal/mol), forming five-membered ring intermediate IM7, and then it will open the ring with a barrier height of 7.37 kcal/mol (TS7), forming the intermediate IM9. The IM9 will break its C–N bond and pass a barrier

height of 25.23kcal/mol (TS9), forming the final products of HCN + NCO (P2), with an overall exothermicity of -101.53 kcal/mol. In the P3 formation, it will firstly form IM3 and then overcome one transition state (TS4, -20.55 kcal/mol), forming the final products of HCN + CNO (P3), with an overall exothermicity of -38.41. kcal/mol. Employing the Fukui function and HSAB theory, we are able to rationalize the scenario of the calculated outcome.

**Key word** : *ab initio* 、Fukui functions 、HSAB theory.



# 目錄

謝誌 .....	i
中文摘要 .....	ii
英文摘要 .....	iii
目錄 .....	v
第一章 緒論 .....	1
第二章 理論計算與方法 .....	2
§2.1 量子力學發展史 .....	2
§2.1.1 全初始法 .....	4
§2.1.2 半經驗法 .....	5
§2.1.3 分子力學法 .....	6
§2.2 密度泛函理論 .....	8
§2.2.1 局部密度近似法 .....	12
§2.2.2 廣度梯度近似法 .....	14
§2.3 HF 理論 .....	15
§2.4 B3LYP 理論 .....	17
§2.5 基底函數組 .....	18
§2.5.1 極化函數 .....	20



§2.5.2 擴散函數 .....	21
§2.6 單點能量 .....	22
§2.7 結構最佳化 .....	23
§2.8 振動頻率 .....	24
§2.9 計算軟體 .....	25
§2.10 計算方法 .....	27
第三章 結果與討論 .....	28
§3.1 前言 .....	28
§3.2 計算方法與層級測試 .....	30
§3.3 Reaction of HCNC + NO .....	32
§3.4 Fukui function 的分析 .....	49
第四章 結論 .....	54
參考文獻 .....	55

## 第一章緒論

自工業革命以來，各種能源被大量的被利用，科技迅速的發展，人們對能原的需求也越來越大，對石油、煤、天然氣…石化燃料的使用也日益增加，間接的對環境造成了影響。因為過度的使用石化燃料，在燃燒的過程中產生了  $\text{CO}_x$  與  $\text{NO}_x$ ，開始對環境造成了影響，產生了許多問題，例如：溫室效應、酸雨、化學光煙霧甚至破壞臭氧層；逐漸影響到人類的生活圈。

因此，很多科學家開始展開各種研究，針對這些污染大氣和破壞環境，進而去發展出應對方法。在本論文中，我們來探討大氣中的氮氧化物  $\text{NO}_x$ ，它是空氣污染的主成分之一，藉此使用理論計算來研究  $\text{HCNC}$  與  $\text{NO}$  的各種反應機制與可能的產物，盡可能來破壞掉  $\text{NO}$  之間的鍵結，並試著將其轉換成其他無危害物。

## 第二章理論計算與方法

### 2.1 量子力學發展史

十九世紀末開始，量子力學開始萌芽發展，用來彌補古典力學和古典電動力學上的不足，開始讓科學家們深入探討到原子、電子這些微觀物質的現象。在十七世紀的時候 Issac Newton 建立了古典力學 (Classical mechanics) 的架構，為當時的物理科學建立了基礎。在十九世紀科學的發展已經進入到微觀的物質世界，科學家們開始探討極小質點(電子、原子核)的行為。在研究上發現許多古典力學無法解釋的種種現象，例如：黑體輻射 (Black body radiation)、光電效應 (Photoelectric effect) …等，因此才有了後來量子力學<sup>1-2</sup>的誕生。

在 1925 年時，物理學家海森堡(W. Heisenberg)和玻恩(Born)以矩陣力學(Matrix mechanics)來發展量子理論，而薛丁格則(Schrödinger)建立了波動力學，使用微分方程式求得了波函數(Wave function)，再從波函數去推導出電子的分佈，來描述原子的運動方式，做為了解化學結構的一種方式。

1927 年布勞(Ø.Burrau)對  $H_2^+$  離子使用量子力學理論來計算<sup>3</sup>；同年物理學家海特勒(Walter Heitler)與倫敦(Fritz London)，也使用量子力學理論計算氫氣分子<sup>4</sup>成功地定量闡釋了兩個中性原子形成化學鍵

的過程。他們的研究成果與發展的成功，藉由量子力學與化學兩方面發展造就了量子化學的誕生。

在量子化學的方程式裡，在單位的計算上會將基本常數消去，以簡化呈現方式。在原子中是以波耳半徑(Bohr radius  $a_0$ )表示，電子則是以一個電子質量表示，能量則是以 hatree 表示，1 hatree 和其他單位能量的關係如下：

$$1 \text{ hatree} = 4.3594 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27.2114 \text{ eV} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$$

隨著科技的進步，電腦的發展一日千里，使得大量繁雜的計算可以用電腦代為處理，而有了理論計算這個科題的發展。理論計算可以應用在各個科目之中，在化學上可以藉由電腦強大的能力來模擬化學原子的狀態，了解內部的電子分佈情況、解釋分子光譜、分子間作用力和鍵結的強度…等，利用電腦強大的運能力可以用來計算複雜的量子理論，更成為了我們研究上的一大利器。

Schrödinger equation 無法直接對多電子系統來使用，所以後來在這方面發展出了許多理論與方法來輔助使用，依照計算的精密程度可以分為全初始法(*ab initio*)、半經驗法(Semi-empirical)、分子力學理論(Molecular Mechanics, MM)、密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)。

### 2.1.1 全初始法(*ab initio*)

由薛丁格提出的量子力學基本方程式，薛丁格方程式 (Schrödinger equation) 推導而來。用於計算單一電子系統，不使用基本物理常數和原子量以外的實驗數據，來解出薛丁格方程式。全初始法<sup>5</sup>，可依據量子力學來得到數值與時間無關之薛丁格方程式的近似值。其量子理論計算方法常見的有：HF(Hartree–Fock)、MP2 (Second–order Moller–Plesset perturbation)、DFT(Density Functional Theory)。

計算特色：

1. 全初始法須要使用大量的電腦計算分子，故只適合計算較小的分子。
2. 理論上全初始法計算出來的結果會比較接近實際值。
3. 計算方法並不會受限於某一系統，可以使用的範圍相當廣泛。



## 2.1.2 半經驗法(Semi-empirical)

半經驗法<sup>6-8</sup>是一種使用量子力學理論來計算電子結構的方法，只針對波函數作計算，省略了雙電子積分，被省略的部分大多以參數或是經驗值帶入加以簡化。奇量子理論計算方法常見的有：MNDO(Modified Neglect of Diatomic Overlap)、AM1(Austin Model 1)、PM3(Parametric Method 3)。

### 計算特色

1. 是唯一使用量子力學的方式來處理大分子系統
2. 在使用於大分子系統時，可以先將分子以半經驗法做結構優化，再使用 HF 或是 DFT 來進行其他方式的計算。
3. 多用於計算有機分子，可以獲得分子的定性資料。例如：振動模式(Vibration modes)、原子電荷(Atomic charges)、分子軌域(Molecular orbitals)。

### 使用限制：

只適合用在分子系統，其組成原子的參數已被詳細描述才可使用。此外對於氫鍵的描述、過渡態的結構、缺乏足夠原子參數訊息的分子，皆無法得到良好的計算結果。

### 2.1.3 分子力學理論(Molecular mechanics, MM)

分子力學理論是利用原子和原子相對位置，不考慮電子的運動和分佈方式，以古典物理為出發點去探討分子的結構與性質。將能量分成鍵長鍵角二面角凡得瓦力和偶極－偶極引力相關能量和。

方程式如下：

$$E_{Total} = E_{Stretch} + E_{Bend} + E_{S-B} + E_{Torsion} + E_{vdW} + E_{DP-DP}$$

$E_{Stretch}$ ：鍵長伸縮的能量

$E_{Bend}$ ：鍵角變化的能量

$E_{S-B}$ ：鍵之伸縮和彎曲的相互作用能量

$E_{Torsion}$ ：分子內扭轉，二面角(Dihedral angles)的能量

$E_{vdW}$ ：凡得瓦作用力

$E_{DP-DP}$ ：偶極－偶極引力



計算特色：

花費的計算成本低廉，可以應用在包含數千個原子的大分子系統的計算上。

使用限制：

每種分子都只能使用各自的力場描述，才能得到較佳的計算結果。因為不考慮電子的影響，所以無法探討電子效應的化學問題。例如：鍵的生成或是斷裂的過程，或是與電子密切關係的性質。



## 2.2 密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)。

密度泛函理論<sup>9-11</sup>是目前使用最為廣泛的研究多電子體系電子結構之量子力學計算方法，並廣泛的使用在物理及化學之應用上。其主要的原理是以電子密度取代了波函數，取代了原來的多體(Many-body)計算。由於多電子波函數有  $3N$  個變數( $N$  是電子數，每個電子包含三個空間變數)，相較之下電子密度僅是三變數的函數，在概念上或實際處理上都為方便處理。

密度泛函理論的概念源自 1927 年 Thomas—Fermi—Dirac 量子力學模型，在 1964 年時，由 Hohenberg 與 Kohn 提出一個正確電荷密度  $\rho$  的泛函數，可由下列表示之

$$\rho = E(\rho) \quad (2-1)$$

他們證明了基態(groud state)時分子的能量，波函數以及其他分子之電子性質皆可以由電子的密度 Probability density  $\rho(x,y,z)$  來求得。

其後在 1965 年，Kohn 與 Sham 提出了 Kohn—Sham energy function，將一個多電子系統的總能分解成下列數個部份：

$$E[\rho(r)] = E_T[\rho(r)] + E_V[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] =$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i(1) | \nabla_1^2 | \Psi_i(1) \rangle - \sum_j \int \frac{Z_j \rho(1)}{r_{ij}} dv_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

(2-2)

其中—

$E_T$ ：動能部分，由電子運動所產生

$E_V$ ：位能項，包括核-核之間排斥與核-電子間吸引之位能

$E_j$ ：電子-電子間的排斥項

$E_{XC}$ ：電子-電子間之交換相關(Exchange-correlation)項

$\Psi_i$ ：Kohn-Sham 軌域(Orbitals)  $i=1, 2, \dots, n$

正確的基態電子密度函數  $\rho$  可以由下列式子表示：

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\Psi_i| \tag{2-3}$$

Kohn-Sham orbitals 可由下列單電子方程式獲得：

$$\hat{F}_{KS}(1)\Psi_i = E_{i,KS}(1)\Psi_i(1) \tag{2-4}$$

其中  $E_{i,KS}$  是 Kohn-Sham orbitals energy

$\hat{F}_{ks}$  是 Kohn-Sham 運算子(Operator)定義為：

$$\hat{F}_{ks} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{li}} + \sum_j \hat{J}_j + \hat{V}_{xc}(1) \quad (2-5)$$

$\hat{J}_j$  : Coulomb 運算子(Operator)

$\hat{V}_{xc}(1)$  : 交換-相關位能(Exchange-correlation potential)可以表示為  $E_{xc}$

泛函的微分

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2-6)$$

若  $E_{xc}[\rho]$  已知則由式(2-6)求得  $V_{xc}$ ，將式(2-5)代入式(2-4)可得到下

式：

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_i \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_j \hat{J}_j + V_{xc}(1) \right] \Psi_i(1) = E_{i,ks}(1) \Psi_i(1) \quad (2-7)$$

計算方法為首先假設一個起始的  $E_{xc}(\rho)$ ，由式(2-6)可求得  $V_{xc}$ ，在將之代入式(2-7)中求得  $\Psi_i$ 。再由式(2-3)以求得一新的  $\Psi_i$ ，如此一來重複上述步驟，反覆計算直至收斂為止，再由式(2-2)求得能量  $E$ 。解 Kohn-Sham 方程式的過程，即為自洽場方法(Self-Consistent Field, SCF)方法。

Hohenberg 與 Kohn 證明了電子密度的泛函數是  $E_{xc}(\rho)$ ，但目前為止並無法得知  $E_{xc}$  真正的數學型態，只能利用不同的方法去近似它。方法的差別是使用不同的交換-關聯函數 (Exchange-correlation function)，於是延伸出兩種簡化交換關聯項的近似方法，即局部密度近似法 (Local density approximation, LDA) 與廣度梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA)。



## 2.2.1 局部密度近似法(Local density approximation, LDA)

由 Kohn 與 Sham 提出了局部密度近似法<sup>12</sup>，他們解決了密度泛函定理中尚未能夠處理的函數形式，主要是建立在均勻電子氣 (Homogeneous electron gas) 下的系統，這種系統下的電子密度並不隨著位置的改變而有太大的變動，也就是電子密度很均勻地分布在系統的每個位置上，從  $r$  到  $r+dr$  的位置之電子密度可視為常數。假設空間中某一點的交換相關能僅局部性的與此點的所在位置的電子密度有關，則系統的交換相關可表示成：

$$V_{xc}[\rho(\bar{r})] = \frac{d}{d\rho}(\epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})])\rho(\bar{r})$$

而交換相關能量可以表示成：

$$E_{xc}[\rho(\bar{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]\rho(\bar{r})d^3r$$

$\rho(\bar{r})$ ：電子密度

$\epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$ ：交換能量密度

空間中某一點  $\bar{r}$  的  $\epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$  只與該點的  $\rho(\bar{r})$  有關，所以可以用均勻電子雲之  $\epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$  與  $\rho(\bar{r})$  來描述真實系統的  $\epsilon_{xc}[\rho(\bar{r})]$  與  $\rho(\bar{r})$  的關係。

局部密度近似法的使用前提是在均勻電子氣下的系統，像半導體表面，但在金屬塊材的計算或者表面化學這種電子密度變化較大的系統，局部密度近似法則會失去準確性。在 1981 年，由 Gross、Dreizler 與 Perdew 等人所提出的廣度梯度近似法 (Generalized gradient approximation, GGA)，可以彌補 LDA 的不足。



## 2.2.2 廣度梯度近似法(Generalized gradient approximation, GGA)

在局部密度近似法<sup>12</sup>理論中，將 $\varepsilon_{xc}$ 寫成 $\rho(\bar{\gamma})$ 的函數，進一步的修正是加上電子密度梯度，即是廣度梯度近似法。

而考慮了電子密度隨著位置的梯度變化之後，可以把局部密度近似法中的交換相關能改寫為：

$$E_{xc}[\rho(\bar{\gamma})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\bar{\gamma})] \rho(\bar{\gamma}) F_{xc}[\rho(\bar{\gamma}), \nabla\rho(\bar{\gamma}), \nabla^2\rho(\bar{\gamma}) \dots] d^3\gamma$$

其中 $F_{xc}[\rho(\bar{\gamma}), \nabla\rho(\bar{\gamma}), \nabla^2\rho(\bar{\gamma}) \dots]$ 是依據電子密度改變的不同來修正，現今較常用到廣度梯度近似法大多考慮電子梯度的改變，因此對於一些像是金屬系統或是會發生鍵結改變的化學反應的系統，都可以得到比局部密度近似法更精準的結果。

## 2.3 HF(Hartree—Fock)理論

在分子軌域中的量子化學計算都以 HF 方程式<sup>13-15</sup>作為基礎，它同時也作為初始法的一種，使用數字去計算，除了像是浦朗克常數、光速、電子或是原子核的質量…等，並不使用實驗上所獲得的數據來簡化計算步驟。HF 方程式主要是以 Slater 行列式來表示：

$$\Psi_{HF}(\bar{X}_1 \cdots \bar{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} X_1(1) & \cdots & X_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_N(1) & \cdots & X_N(N) \end{bmatrix}$$

每一行：由同一電子座標的不同單電子波函數組成

每一列：由不同電子座標不同的同一電子波函數組成行

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ：為波函數歸一性的係數

能量的表示：

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

$V$ ：核之間的作用力

$P$ ：密度矩陣

$\langle hP \rangle$ ：單電子的能量(動能+位能)

$\frac{1}{2}\langle PJ(P)\rangle$  : 電子古典庫倫斥力

$-\frac{1}{2}\langle PK(P)\rangle$  : 電子量子特性的交換能



## 2.4 B3LYP 理論

在密度泛函理論，單一行列式的正確交換能量(Exact exchange energy)可以用一個較廣義的公式替代，即交換－相關泛函數(Exchange－Correlation functional)，此泛函數在簡單的 HF 理論中的電子交換(Exact exchange)與未包含之電子相關能量(Electron correlation energy)。

本論文在這裡所使用的 B3LYP<sup>16-19</sup> 方法，就是將 Becke 的三參數交換泛函數(Becke's three-parameter exchange functional)與 Lee, Yang 與 Parr 三位教授提出的非定域化相關泛函數(Nonlocal correlation functional)包括局部與非局部項，這些相關泛函數須和交換泛函數組合使用。

## 2.5 基底函數

基底函數<sup>21-28</sup>是量子計算化學裡，用來描述系統中波函數的性質，是以軌域之基底函數配合數值方式所完成的，經過計算調整後可以得到不同的幾何結構。而使用基底函數來解薛丁格方程式，也能簡化計算過程。在計算中選的的基底函數組越大即構成的基底函數越多，以特定電子相關近似法得到的薛丁格方程式就會越精確，相對的所需要的電腦計算資源和時間就要越大。

而 B3LYP 理論中常用的基底函數有 6-31G(d)、6-31G(d, p)、6-31+G(2d, p)以及 6-31++G(3df, 2p)。

以本論文之基底函數 6-31++G(3df, 2p)舉例：

6-31G：價軌域分兩殼層，內殼層軌域(Inner shell orbital)由六個初始高斯函數(Primitive Gaussian)所組成，價殼層軌域(Valence orbital)則一個由三個初始高斯函數所組成，另一個由一個初始高斯函數所組成。

6-31++G：是 6-31G 的函數中加入擴散函數於非氫的原子以及氫原子(擴散函數多用於孤對電子系統或含有陰離子系統與其它含負電的系統)。

6-31++G(d, p)：是 6-31++G 的函數中加入極化函數(d 函數)於非氫的原子，再加入 p 函數於氫原子。(擴散函數主要是改變分子的大小，極化函數主要是改變形狀，可用於含氫鍵之分子與過渡金屬)。

++：在基底函數後面加上“++”符號是擴散函數(Diffuse function)即為一個放大函數，加上此函數可使分子軌域更大而供給電子有更大的空間可佔據。第一個“+”是原子核心的擴散函數，而第二個“+”是除了重原子外，對氫原子也加上擴散函數。

3df：包含了三組價層軌域函數，給予每個重原子及氫原子三個 d 軌域型態函數，一個 f 軌域型態函數。

2p：包含了兩組價層軌域函數，給予每個重原子及氫原子一個 p 軌域型態函數。一個 f 軌域型態函數。

## 2.5.1 極化函數

原子軌域在結合成分子軌域時，會使分子改變其形狀，為此現象在對每個原子軌域進行描述時加上了一個更高角動量的基底函數，這個函數就稱為極化函數。極化函數在描述軌域的基底函數中考慮到更高的角動量子數，進而修正了假設電子均以集中且近乎球型分布於原子周圍的基底函數之偏差；此步驟在進行一些高度極化的分子或振動光譜(Vibrational spectroscopy)的計算時是非常重要的。

極化函數表示方法為在基底函數後加上星號\*，例如：6-31G\*，加上一個「\*」是對於非氫元素(一般統稱重原子)的基底函數上再加上一層 d 型態的高斯函數。而 6-31G\*\* 加上兩個「\*」是表示除了對非氫元素加更高一層 d 軌域型態的高斯函數之外，同時對系統中的氫原子也加入 p 軌域型態的高斯函數。另一種方式是直接標示加上得軌域函數，例如：6-31G(d,p)，是在 6-31G 基底上對非氫元素即重原子加上極化函數 d，對氫原子加上極化函數 p。

## 2.5.2 擴散函數

擴散函數的加入對於離子狀態及激發態(Excited state)的分子系統是很重要的，因為在這類系統中，電子距離原子核較遠，必須將基底函數中的原子軌域半徑距離擴大，以防止電子出現在波函數所能描述的範圍之內。表示方法為在基底函數後加上加號「+」，例如：6-21G+，加上一個「+」是對於非氫元素即重原子的軌域描述中加上擴散函數。而 6-31G++加上兩個「+」是代表對氫原子的軌域波函數同時加入擴散函數描述。



## 2.6 單點能量

由於分子的幾何結構是固定不變的，只是”位能曲面上的一個點”，所以叫作單點計算，單點能量計算是對較低階級幾何優化的分子結構的能量和性質，再進行較高階的計算，因為高和低階計算分子幾何結構不會有太大差距，但是在單點能量卻有明顯的不同。



## 2.7 結構最佳化

因為分子幾何構型而產生的能量變化稱做勢能面，勢能面是以多維座標來連接幾何構型和能量的數學關係。進行分子幾何構型優化的計算過程中，分子的幾何形狀會持續調整至為能曲面上的穩定點為止，對分子作幾何優化的目的就是求得最小值，而這個極小值，就是分子會穩定的幾何形狀。在進行分子結構最佳化計算的過程中，分子的幾何形狀是會持續調整的，直到達成位能曲面上的穩定點為止。



## 2.8 振動頻率

單點計算與結構最佳化都將原子理想化了，實際上原子一直處於振動狀態，這些振動是規則且可以預測。頻率分析的計算要採用能量對原子位置的二階導數，例如 HF、DFT、MP2 與 CASSCF 皆是解析二階導數的方法。對達成結構最佳化之能量收斂條件的團簇模型，繼續進行頻率的計算，若結果恰有一虛數的振動頻率(虛頻)，則表示該結構為一個不穩定之過渡狀態。

指令打上 `Freq=Raman`，可以同時得知 IR 與 Raman 光譜之頻率與振動的絕對強度；輸入溫度、壓力與同位素質量則可得知熱化學之性質。



## 2.9 計算軟體

Gaussian 03 計算軟體<sup>27</sup> 是由許多模組連結成的計算量子化學套裝程式，可用來進行各種半經驗和密度泛函數法的計算。並可用來預測分子和化學反應的許多性質，包括：

分子能量和結構研究(Molecular energies and structures)

過渡態的能量和結構研究(Energies of transition states)

化學鍵與反應的能量(Bond and reaction energies)

分子軌道(Molecular orbitals)

偶極矩與多極矩(Dipole moments and multipole moments)

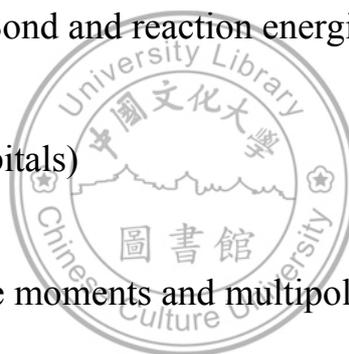
原子電荷與電勢(Atomic charges and electrostatic potentials)

振動頻率(Vibrational frequencies)

紅外線與拉曼光譜(IR and Raman spectra)

核磁(NMR properties)

極化率與超極化率(Polarizabilities and hyperpolarizabilities)



熱力學性質(Thermochemical properties)

反應途徑(Reaction pathway)

電子親核能與游離能(Electron affinities ionization potentials)

除了上述的各種預測能力外，分子系統上的各項性質，包含基態與激發態，皆可計算並預測；於是化學家運用這些數據解釋自己研究的化學現象，例如：取代反應、反應機構以及電子躍遷。

Gaussian 03 計算化學的方法主要有分子力學(Molecular mechanics)與電子結構理論(Electronic structure theory)，根據所採用的力場不同，分子理論又分為很多種。

相較於量子化學，分子理論方法所需花費的計算時間很少，卻可計算多達幾千個原子的體系。電子結構理論法基於薛丁格方程式，採用量子化學方法去對分子進行處理，主要有半經驗法，全初始法以及密度泛函理論。

## 2.10 計算方法

使用 Gaussian 03 套裝軟體來近型理論計算，並使用 GaussView 的電腦軟體來顯示各個分子在三度空間的立體結構。首先我們會以不同理論和層級分別計算反應物的游離能、電子親合力、鍵長與鍵角，並和文獻實驗值比對，以找出最佳的計算層級。

所有幾何結構(反應物、中間產物、過渡態與產物)都以 DFT(Density functional theory)中的 B3LYP(Becke's three-parameter exchange functional and the Lee-Yang-Parr correlation functional)方法與 6-311++G(3df,2p)層級之基底函數做進一步的結構最佳化(Geometry optimization)計算。並且以 Intrinsic reaction coordinate (IRC) 計算藉以確認其過渡狀態與前後反應物、產物之結構依據。

然而，為了得到更準確的能量，我們將 B3LYP/6-311++G(3df,2p) 層級計算出來的結構最佳化後，再輔以 CCSD(T) 方法做單點計算，整個單點之計算層級為：CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)，再加上零點位能 Zero-point energy (ZPE) 的能量做修正。

## 第三章結果與討論

### 3.1 前言

長碳鏈中含有其他原子，這種分子開始受到注意，因為他的在天體中大量富含且光譜性質有趣，其中HC<sub>2</sub>N分子以及其幾何異構體就是受到矚目之一，它具有相當大的偶極矩，在天體物理觀測<sup>28-29</sup>的微波和紅外光譜，容易被觀測到。

在1995年Schwarz. 等科學家對HCNC(Isocyanocarbene)這個分子很有興趣，並且做了一些性質的研究。Nimlos等科學家使用了負離子光譜儀(negative-ion photoelectron spectroscopy)量測出了HCNC的在0 K時候的莫耳生成熱<sup>30</sup>是 $133 \pm 5$  kcal/mol。HCNC在電子基態的時候是singlet A'(對稱點群為C<sub>s</sub>)且singlet triplet的能階差為 $1.4 \pm 0.6$  kcal/mol。Nimlos等科學家也使用了CBS-APNO和CBS-QB3這兩種層級進行電腦計算，算出了在0 K時HCNC的莫耳生成熱，分別是130.6與131.1 kcal/mol，並計算出了HCNC singlet – triplet能階差分別是1.8與3.3 kcal/mol。此外Jacek則使用了cc-pCVQZ這個層級來做電腦計算，進一步計算出HCNC的莫耳生成熱為140.5 kcal/mol，從文獻中可以和我們的實驗來相互印證實驗結果。

在這個研究中，我們的目的是要找到和NO可能反應的路徑，且反應具有較低的能障使反應能順利完成，形成穩定不會損害到我們環境

的產物。然而，據我們所找的相關文獻中沒有完全的來計算研究HCNC與NO的的反應機制與動力學研究，所以我們在本篇研究中使用理論計算的方法，來計算有關HNCN與NO的可能反應路徑，以探討分解NO可能進行的方向。



### 3.2 計算方法與層級測試

在 Table 1. 中，標示了我們使用各種層級所算出來關於 HCNC 的鍵長、鍵角和游離能，也標示由文獻中找到的各個實驗值來和我們所計算出來的計算值來相互比較。如 Table1 中所顯示的，我們使用的 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級計算出來得結果，H-C 鍵長、N-C 鍵長、CNC 鍵角分為 1.107 Å、1.199 Å 和 171.5°，且實驗值是 1.111 Å、1.202 Å 和 171.6°，對照結果是非常近似的。另外我們也經過計算得到電子親和力(EA)=2.018 eV 與實驗值(1.883±0.013 eV)比起來高過很多，所以我們改以 CCSDT(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級來做進一步計算，所獲的電子親和力(EA) = 1.873 eV 更為接近實驗值的結果。因此我們將使用 CCSDT(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)做為本篇研究所有能量計算的層級，用來計算所有路徑中的反應物、中間產物、過渡態和產物。

**Table 1.** The Geometries (Bond Lengths and Angles), Electron Affinities (EA) of the HCNC Molecule Calculated at Various Levels of Theory and Some Experimental Data from the Literature.

Level of theory	H-C <sup>a</sup> (Å)	N-C (Å)	∠CNC (°)	EA <sup>b</sup> /eV
MP2/6-31++G(d,p)	1.101	1.210	171.2	1.520
MP2/6-311++G(3df,2p)	1.103	1.172	173.8	1.769
B3LYP/6-31++G(d,p)	1.108	1.02	112.8	1.995
B3LYP/6-311++G(3df,2p)	1.107	1.199	171.5	2.018
CCSD(T)/aug-cc-PVTZ				1.527
//B3LYP/6-311++G(3df,2p)				
CCSD(T)/aug-cc-PVQZ				1.873
//B3LYP/6-311++G(3df,2p)				
Experiment	1.111 <sup>c</sup>	1.202 <sup>c</sup>	171.6 <sup>c</sup>	1.883±0.013 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>The sum of the heavy atom distances.

<sup>b</sup>Energy difference between the anion HCNC<sup>-</sup> and neutral HCNC.

<sup>c</sup> Reference 31.



### 3.3 Reaction of HCNC + NO

**Figure 1.** 是關 HCNC+NO 的反應路徑圖，五條路徑分別命名為 1—5，中間產物(Intermediate)命名為 IM1—IM12；這五條路徑的產物分別為：

路徑 1<sub>a</sub>→HCNO+CN P1；路徑 1<sub>b</sub>→HCNO+CN P2

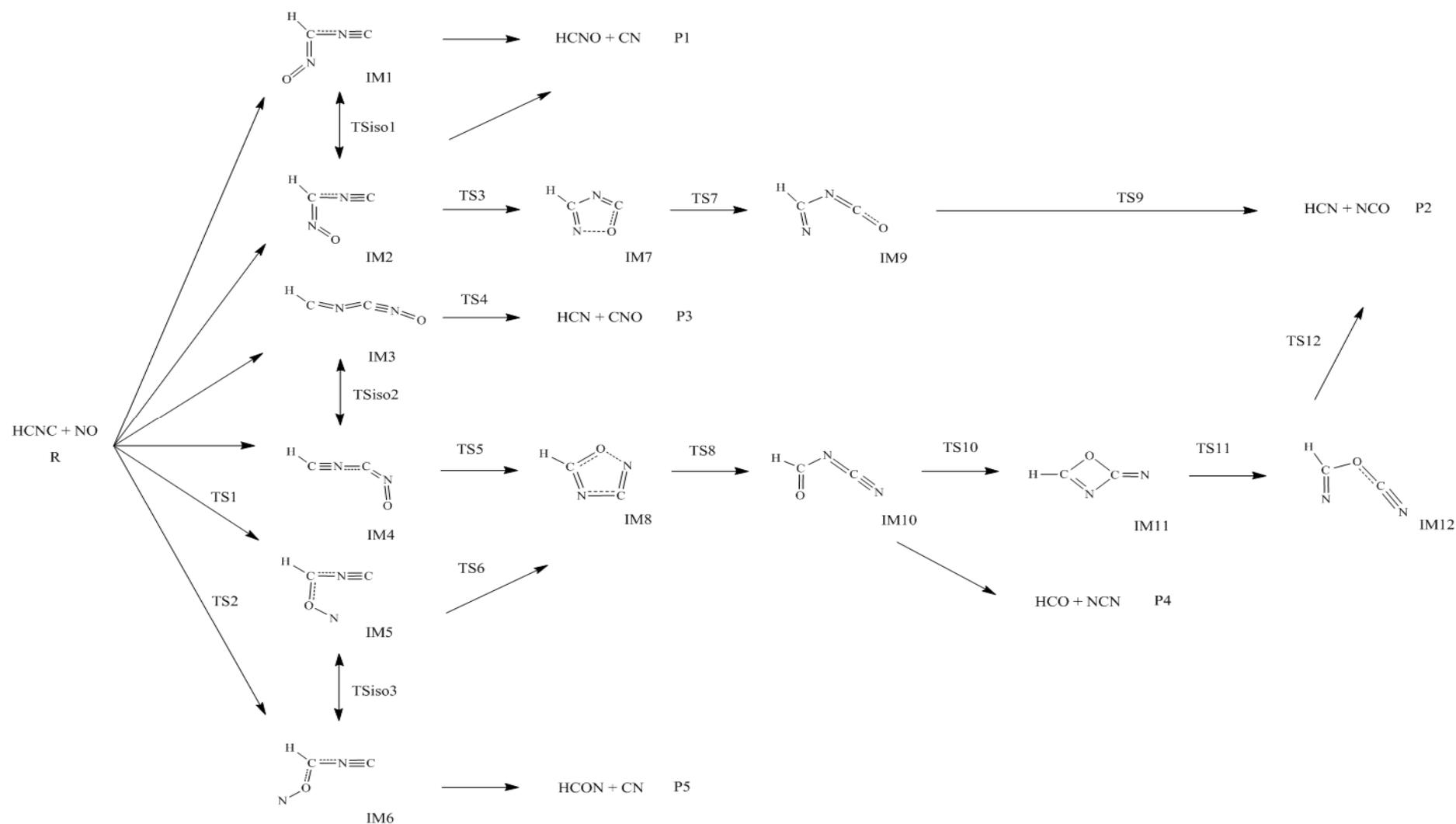
路徑 2<sub>a</sub>→HCN+NCO P2；路徑 2<sub>b</sub>→HCN+NCO P2

路徑 3 →HCN+CNO P3

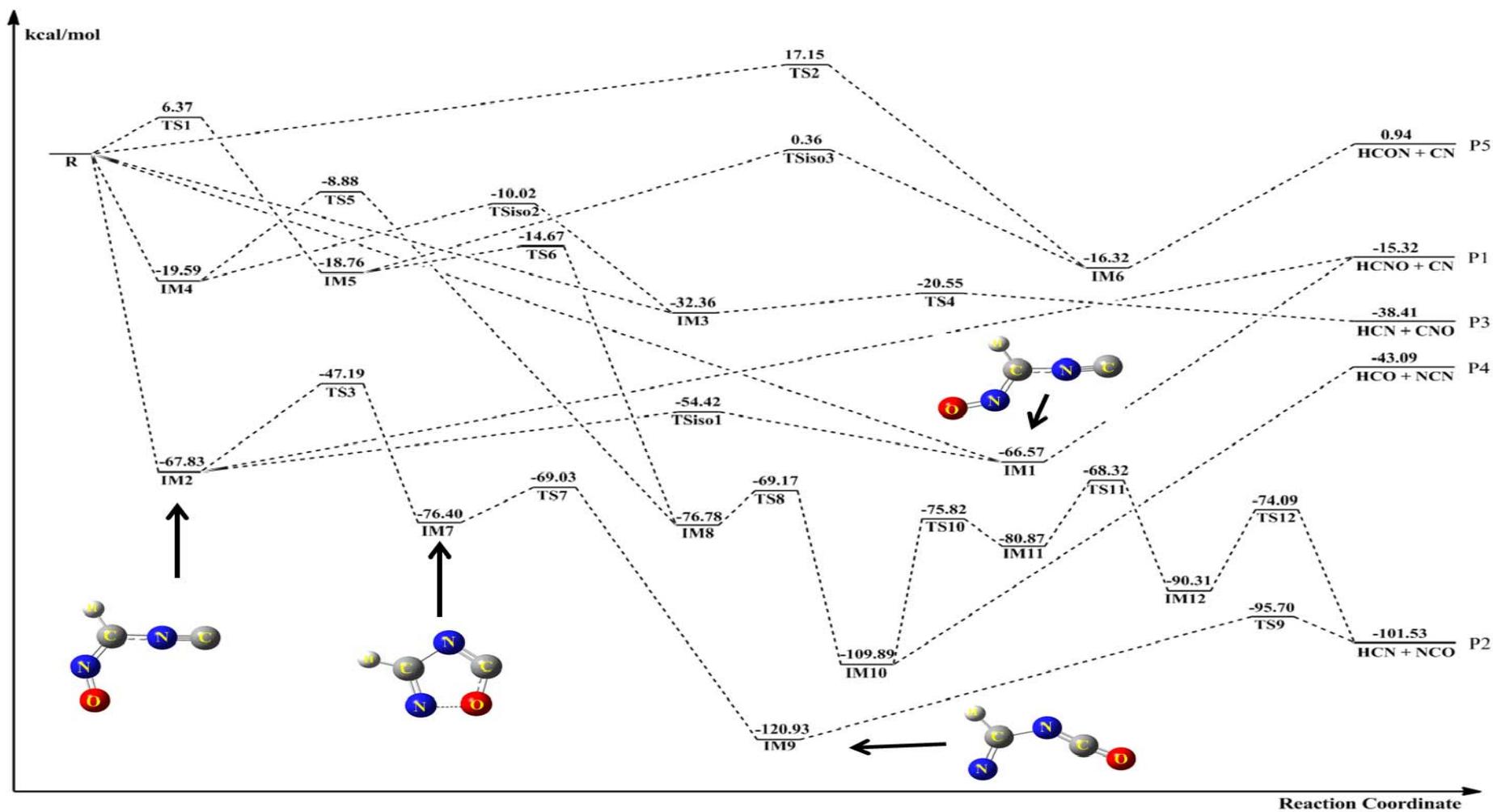
路徑 4<sub>a</sub>→HCO+NCN P4；路徑 4<sub>b</sub>→HCO+NCN P4

路徑 5 →HCON+CN P5

各個路徑的產物(Product)命名為 **P1—P5**。而過渡態(Transition state)分別命名為 **TS1—TS13**，中間產物異構化的過渡態則命名為 **TSiso1—TSiso3**。



**Figure 1.** Schematic diagram of proposed paths for the reaction of HCNC + NO.



**Figure 2.** Calculated profiles on the potential-energy surface for possible paths in the reaction of HCNC + NO at the level of CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)

**Figure 2.** 是反應物、中間產物、過渡態、中間產物異構化的過渡態與產物經過 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出來相對能量來繪製而成的反應位能曲面(Potential Energy Surface, PES)圖。

如 **Figure 2.** 所示，由 HCNC+NO 的反應中我們找到六種中間產物，分別是 **IM1**、**IM2**、**IM3**、**IM4**、**IM5** 與 **IM6**，彼此會有不同的反應路徑並產生不同的產物。首先，我們預測當 C—N 鍵的鍵結，(HC(NO)NC)結合時會產生兩個結構異構物 *trans*-HC(NO)NC(**IM1**) 和 *cis*-HC(NO)NC(**IM2**)，兩個結構異構物的相對能量差為 1.26 kcal/mol，兩個異構物之間的過渡態(**TSiso1**)相對能量為 -54.42 kcal/mol，故表示 *trans* 與 *cis* 兩者之間可以相互轉換。且兩個中間物反應後會形成的三條路徑，並標示成 **1<sub>a</sub>** 和 **1<sub>b</sub>** 以及 **2<sub>a</sub>**。

#### 路徑 **1<sub>a</sub>** : R→IM1→P1

於路徑 **1<sub>a</sub>**，反應物 HCNC 與 NO 相互反應後，形成 **IM1** 這個中間產物，並且放熱 -66.57 kcal/mol，之後 C—N 鍵斷鍵解離(Direct dissociation)形成 **P1**(HCNO+CN)反應過程放熱 -15.32 kcal/mol。

### 路徑 1<sub>b</sub> : R→IM2→P1

路徑 1<sub>b</sub>，反應物 HCNC 與 NO 相互反應後，形成 **IM2** 這個中間產物，並且放熱 -67.83 kcal/mol，之後 C—N 鍵斷鍵解離(Direct dissociation)形成 **P1**(HCNO+CN)反應過程放熱 -15.32 kcal/mol。

### 路徑 2<sub>a</sub> : R→IM2→TS3→IM7→TS7→IM9→TS9→P2

於路徑 2<sub>a</sub>，反應物相互反應放熱 67.83 kcal/mol 形成 **IM2**，在經過一個能障 **TS3**( $E_a = -47.19$  kcal/mol)，C—O 會相互鍵結形成 **IM7** 這個五員環的結構，其反應過程放熱 76.40 kcal/mol，接著再經由一個過渡態 **TS7**( $E_a = -69.03$  kcal/mol)使 N—O 鍵斷鍵打開五員環進而形成中間產物 **IM9**，其反應放熱過程 120.93 kcal/mol 在經過 **TS9**( $E_a = -95.70$  kcal/mol)斷開 C—N 鍵形成 **P2**(HCN+NCO)其反應放熱過程 101.53 kcal/mol。

### 路徑 2<sub>b</sub> : R→IM4→TS5→IM8→TS8→IM10→TS10→IM11 →TS11→IM12→TS12→P2

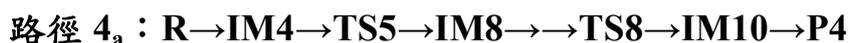
路徑 2<sub>b</sub>，反應物 HCNC 和 NO 反應，形成中間產物 **IM4** 放出 -19.59 kcal/mol 的熱，接著經過一個過渡態 **TS5**( $E_a = -8.88$  kcal/mol)，形成一個五員環的結構這時 C—O 會鍵結起來，形成 **IM8** 這個中間產物，其反應放熱過程 76.78 kcal/mol，接著經過一個過渡態 **TS8**( $E_a = -69.17$  kcal/mol)，O—N 會斷鍵開環反應形成中間產物 **IM10**，其反應放熱過程 109.89 kcal/mol，再經過一個 **TS10**( $E_a = -75.82$  kcal/mol)，C—O 鍵

結形成一個四員環的結構的中間產物 **IM11**，其反應放熱過程 80.87 kcal/mol，經過一個過渡態 **TS11**( $E_a = -68.32$  kcal/mol)，C—N 鍵斷開破壞四員環結構，形成中間產物 **IM12**，其反應放熱過程 95.70 kcal/mol，最後經過 **TS12**( $E_a = -74.09$  kcal/mol)，C—O 斷開形成產物 **P2**(HCN+NCO)其反應放熱過程 101.53 kcal/mol。

之後，我們還考慮了 C—N 鍵的鍵結，並計算出兩條路徑並標示為 **3** 到 **4<sub>a</sub>**，其中包含了 HCNCNO 的形成，會產生兩個結構異構物 cis-HCNCNO(**IM3**)與 trans-HCNCNO(**IM4**)，這兩種結構異構物的相對能量差有 12.77 kcal/mol，但這兩種結構異構物的過渡態(**TSiso2**)是 10.02 kcal/mol，由此可知兩種結構異構物因為能障皆偏高，故較不易有相互轉換的情況，路徑 **3** 到 **4<sub>a</sub>** 的描述如下：

**路徑 3：R→IM3→TS4→P3**

於路徑 **3** 中，反應物 HCNC 與 NO 相互反應後，形成 **IM3** 這個中間產物，放熱 32.36 kcal/mol，接著跨過一個能障 **TS4**( $E_a = -20.55$  kcal/mol)，使 C—N 鍵斷掉形成產物 **P3**(HCN+CNO)其反應放熱過程 38.41 kcal/mol。



在路徑 4<sub>a</sub> 中，前半段與路徑 2<sub>b</sub> 相同，反應物 HCNC 與 NO 相互反應後，形成 **IM4** 這個中間產物，其反應放熱過程 19.59 kcal/mol，接著跨過一個能障 **TS5**( $E_a = -8.88$  kcal/mol)，放出 62.11 kcal/mol 的熱，形成 **IM8** 這個穩定的中間產物，接著經過一個過渡態 **TS8**( $E_a = -69.17$  kcal/mol)，O—N 會開環反應形成中間產物 **IM10** 其反應放熱過程 109.89 kcal/mol，之後 C—N 鍵會直接斷開解離成產物 **P4**(HCO+NCN) 其反應放熱過程 43.09 kcal/mol

最後，我們也考慮到 C—O 鍵的鍵結，並計算出二條路徑並標示為 4<sub>b</sub> 到 5，其中包含了 H(CON)NC 的形成，會產生兩個結構異構物 *cis*-H(CON)NC(**IM5**)與 *trans*-H(CON)NC(**IM6**)，這兩種結構異構物的相對能量差約為 2.44 kcal/mol，而這兩種結構異構物互相轉換的過渡態(**TSiso3**)為 0.36 kcal/mol，表示 **IM5** 和 **IM6** 之間有可能會有相互轉換的機會，路徑 4<sub>b</sub> 到 5 的描述如下：



於路徑 4<sub>b</sub>，首先經由能障為 6.37 kcal/mol 的 **TS1**( $E_a = 6.37$  kcal/mol) 形成 C—O 鍵結，生成中間產物 **IM5**，其反應過程放熱 18.76 kcal/mol，再經過能障為 4.09 的 **TS6**( $E_a = -14.67$  kcal/mol) 形成五員環中間產物 **IM8**，其反應放熱過程 76.78 kcal/mol，接著經過一個 **TS8**( $E_a = -69.17$

kcal/mol)，打開五員環形成 **IM10** 其反應放熱過程 109.89 kcal/mol，最後中間產物 **IM10** 直接解離成產物 **P4** (HCO+NCN)其反應放熱過程 43.09 kcal/mol。

### 路徑 5：R→TS2→IM6→P5

於路徑 5，首先經由能障為 17.15 kcal/mol 的 **TS2**( $E_a = 17.15$  kcal/mol)形成 C—O 鍵，生成中間產物 **IM6**，其反應過程放熱 16.32 kcal/mol，最後 C—N 鍵直接斷裂解離成最終產物 **P5**(HCON+CN)，總反應吸熱 117.94 kcal/mol。



**Table 2.** 是以 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級計算出的反應物 (HCNC+NO)、中間產物與產物的能量的零點位能(Zero-point energy, ZPE)、使用 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ// B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出的單點能量(Single-point energy)與單點能量加上以零點位能修正的數值(CTE+ZPE)，最後則是以反應物能量當基準點為並算出相對能量(Relative energy)，以千卡每莫耳(kcal/mol)為單位。



在 **Table 2.** 是在 HCNC+NO 反應中，產物 **P1**、**P2** 與 **P4** 的計算值與實驗值對照，其中，產物 **P1**(HCNO+CN)、**P2**(HCN+NCO)、**P4**(HCO+NCN)經由計算所獲得的相對能量分別是-15.32、101.53、-43.09 kcal/mol，與實驗值-16.96±0.46、-100.56±1.66、-41.09±0.66 kcal/mol 比較之後發現非常接近，證實了本論文數據的可信度。實驗值的數據是從文獻中找到的生成熱實驗值，各別如下：

HCNC(140.5 kcal/mol)<sup>33</sup>

NO(21.46±0.04 kcal/mol)<sup>32</sup>

HCNO(40.9 kcal/mol)<sup>32</sup>

CN(104.1±0.5 kcal/mol)<sup>32</sup>

HCN(30.9±0.7 kcal/mol)<sup>32</sup>

NCO(30.5±1.0 kcal/mol)<sup>32</sup>

HCO(9.00 kcal/mol)<sup>32</sup>

NCN(111.3±0.7 kcal/mol)<sup>32</sup>



**Table 3.** 是以 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級計算出的過渡狀態之零點位能 (Zero-point energy, ZPE)、使用 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出的單點能量 (Single-point energy)與單點能量加上以零點位能修正的數值(CTE+ZPE),最後則是以反應物能量當基準點為零之相對能量(Relative energy),以千卡每莫耳(kcal/mol)為單位。



**Table 2.** Zero-point vibration energies (ZPE, hartree), total energies (TE, hartree), and relative energies (RE, kcal/mol) of reactant, intermediates, and products, calculated at the CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p) (CTE, CRE) levels for the reaction of HCNC+ NO

	ZPE <sup>a</sup>	CTE+ZPE	CRE	experiment <sup>d</sup>
R(HCNC+NO)	0.022509	-260.922058	0.00	
IM1	0.030402	-261.020246	-66.57	
IM2	0.030892	-261.021769	-67.83	
IM3	0.028321	-260.967819	-32.36	
IM4	0.028152	-260.947629	-19.59	
IM5	0.028261	-260.946195	-18.76	
IM6	0.027829	-260.942754	-16.32	
IM7	0.033228	-261.033635	-76.74	
IM8	0.033161	-261.033762	-76.78	
IM9	0.031294	-261.105988	-120.93	
IM10	0.030021	-261.089673	-109.89	
IM11	0.031292	-261.042155	-80.87	
IM12	0.030523	-261.057967	-90.31	
P1(HCNO + CN)	0.024834	-260.944149	-15.32	-16.96±0.46
P2(HCN + NCO)	0.026340	-261.080022	-101.53	-100.56±1.66
P3(HCN + CNO)	0.024224	-260.981559	-38.41	
P4(HCO + NCN)	0.021481	-260.991748	-43.09	-41.96±0.66
P5(HCON + CN)	0.021427	-260.921648	0.94	

<sup>a</sup> Zero-point energy (au) at the level B3LYP/6-311++G(3df,2p).

<sup>b</sup> The unit of energy is hartree.

<sup>c</sup> Relative energy (kcal/mol) with respect to the reactants.

<sup>d</sup> Reference 32 and 33

**Table 3.** Zero–point vibration energies (ZPE, hartree), total energies (TE, hartree), and relative energies (RE, kcal/mol) of transition states, calculated at the CCSD(T)/aug-cc-PVQZ//B3LYP/6-311++G(3df,2p) (CTE, CRE) levels for the reaction of HCNC+ NO

	ZPE <sup>a</sup>	CTE+ZPE <sup>b</sup>	CRE <sup>c</sup>
TS1	0.025526	-260.911908	6.37
TS2	0.025089	-260.894722	17.15
TS3	0.030396	-260.989377	-47.19
TS4	0.026175	-260.951137	-20.55
TS5	0.027769	-260.930948	-8.88
TS6	0.028803	-260.939150	-14.67
TS7	0.030768	-261.023805	-69.03
TS8	0.030918	-261.023880	-69.17
TS9	0.027724	-261.069346	-95.70
TS10	0.029810	-261.035588	-75.82
TS11	0.029478	-261.023961	-68.32
TS12	0.027149	-261.035483	-74.09
TSiso1	0.029300	-261.001987	-54.42
TSiso2	0.028319	-260.938029	-10.02
TSiso3	0.027030	-260.916970	0.36

<sup>a</sup> Zero-point energy (au) at the level B3LYP/6-311++G(3df,2p).

<sup>b</sup> The unit of energy is hartree.

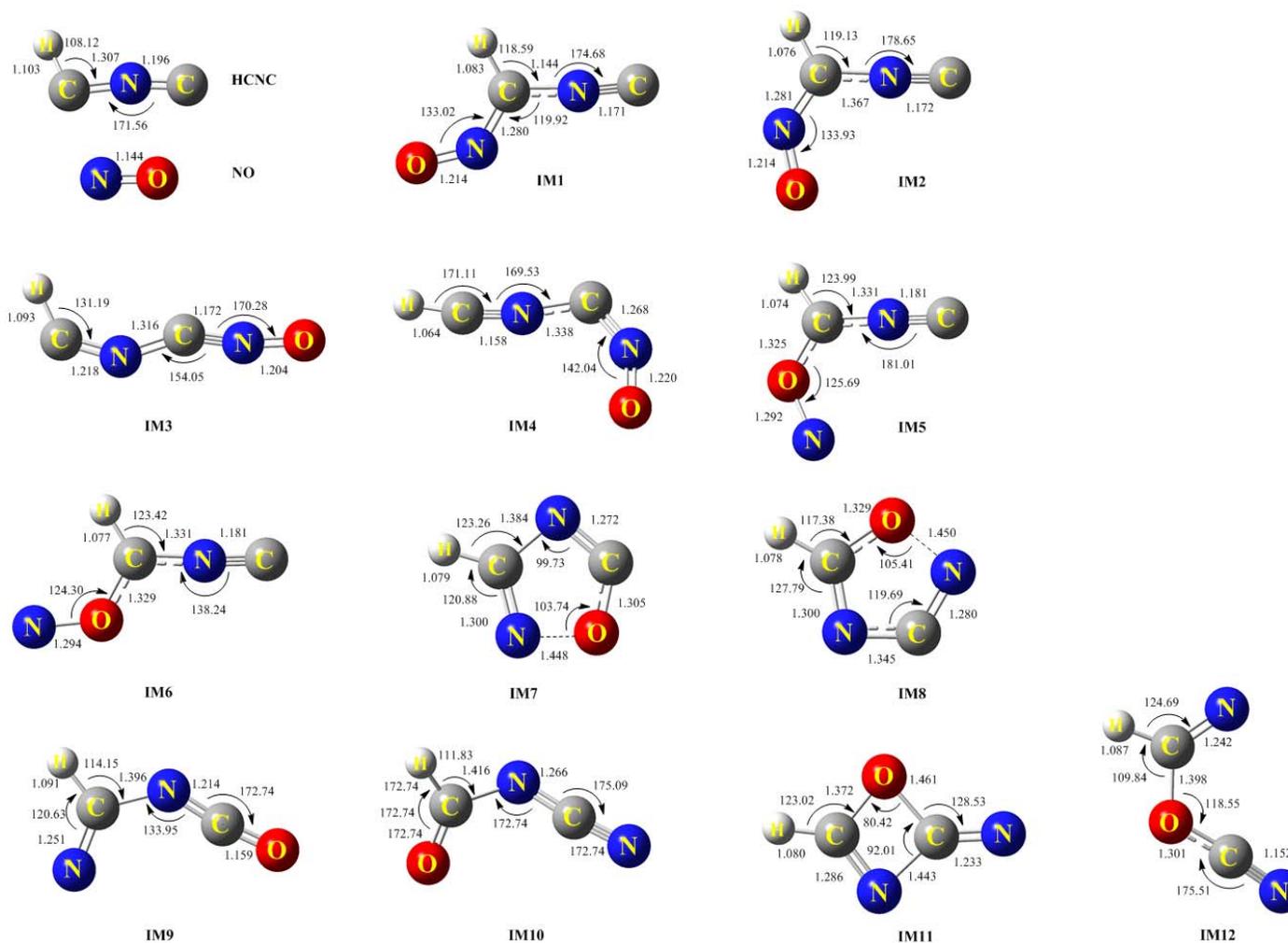
<sup>c</sup> Relative energy (kcal/mol) with respect to the reactants.

**Figure 3.** 是使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出所有的反應物(HCCN 與 NO)、與中間產物(IM1–IM11)之鍵長、鍵角與結構圖。

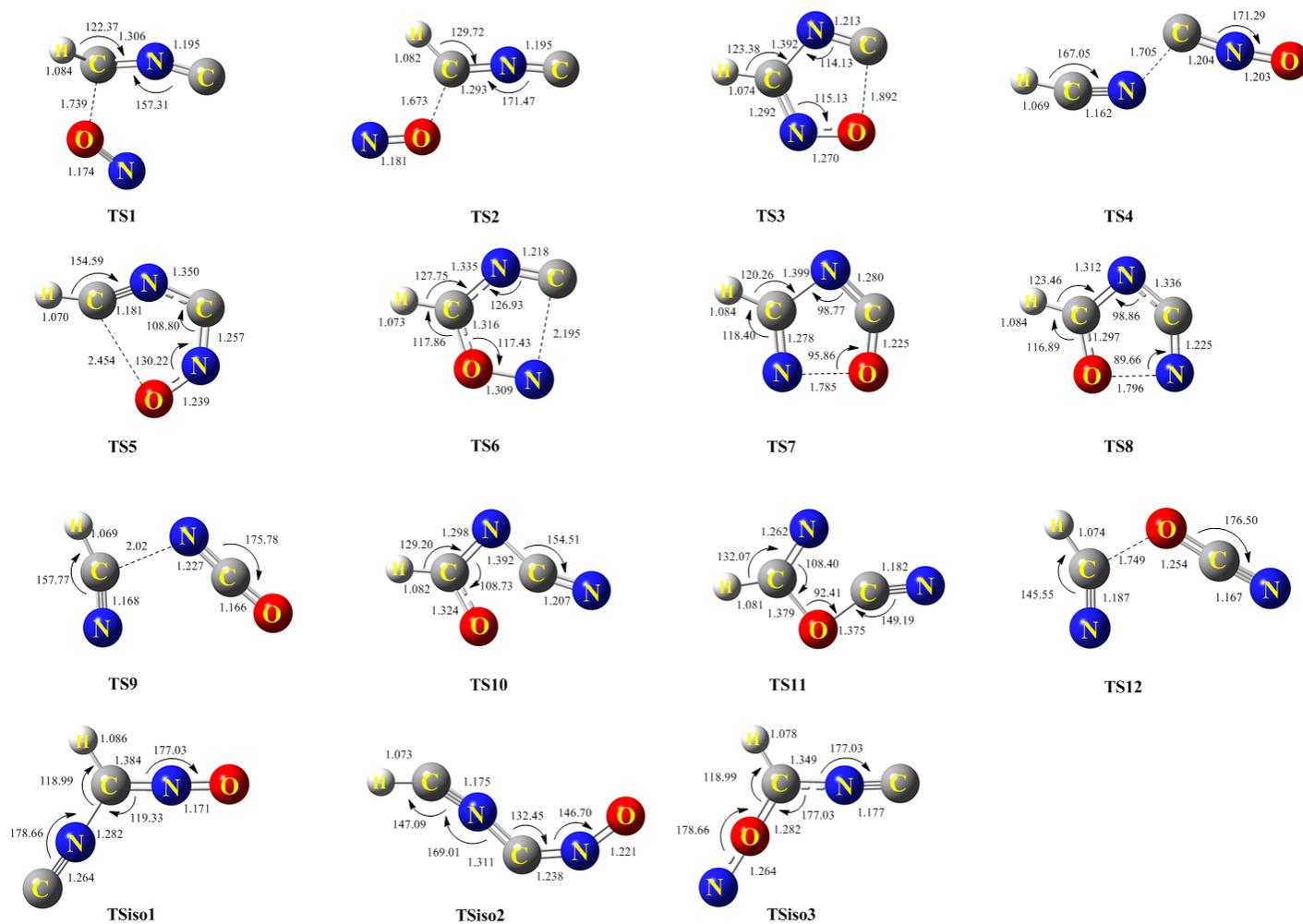
**Figure 4.** 是以 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出的所有過渡態(TS1–TS15、TSiso1–TSiso3)之鍵長、鍵角與結構圖。

**Figure 5.** 也是使用 B3LYP/6-311++G(3df,2p)層級所計算出的產物(P1–P7)之鍵長、鍵角與結構圖。

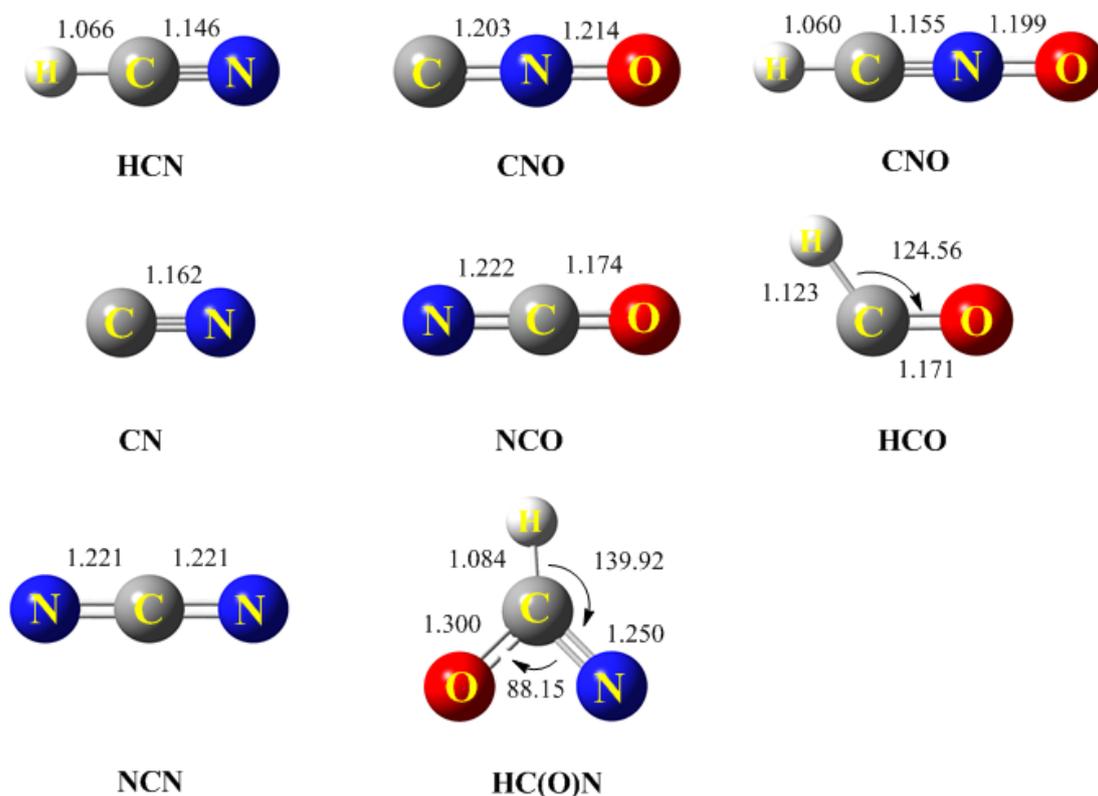




**Figure 3.** The optimized geometries of the relevant reactants, intermediates, and products on the potential energy surfaces of HCNC + NO reactions, calculated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. Bond lengths are given in Å and angles in degrees.



**Figure 4.** The optimized geometries of the relevant transition states on the potential energy surfaces of HCNC + NO reactions calculated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. Bond lengths are given in Å, and angles are in degrees.



**Figure 5.** The optimized geometries of the relevant reactants, products on the potential energy surfaces of HCNC + NO reactions, calculated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. Bond lengths are given in Å and angles in degrees.

### 3.4 Fukui function 的分析

根據前面的結果所敘述，我們可以知道在HCNC與NO的反應路徑中，會產生四個中間產物—**IM1**、**IM2**、**IM3**與**IM4**比反應物還要穩定，其相對於反應物的能量是-66.57、-67.83、-32.36和-19.59 kcal/mol。不考慮其他中間產物—**IM5**與**IM6**，是因為在形成過程中須跨過一個較高能量的能障；在形成**IM3**時會先經過**TS1**( $E_a=6.37$  kcal/mol)，形成**IM4**時經過**TS2**( $E_a=17.15$  kcal/mol)。可以發現**IM1**、**IM2**、**IM3**與**IM4**相對於**IM5**與**IM6**更為穩定。

於是我們利用硬軟酸鹼理論(HSAB)做為解釋的方法。並計算其 Fukui functions。而HSAB理論在推斷化學反應上有”soft likes soft”和”hard likes hard”之行為與 Fukui function 之概念相同。此外，原子的反應性與其 Fukui function 值相關，故我們可以藉由 Fukui function 來解是在化學系統中許多不同的化學反應性。從 Gázquez 等作者之文獻中得知 Fukui function 的值愈大，愈容易反應。

Fukui function  $f(r)$  的定義如下：

$$f(r) = V \left[ \frac{\delta\mu}{\delta V(r)} \right]_N = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_V$$

$\mu$  : chemical potential

$V(r)$  : external potential

$\rho(r)$  : 電子密度， $N$  為電子數目

因為  $\rho(r)$  為  $N$  的函數，並且有斜率不連續性(slope discontinuities)，

可用以下三種式子表示：

Electrophilic attack

$$f^-(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v$$

Nucleophilic attack

$$f^+(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v$$

Radical attack

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [f^+(r) + f^-(r)]$$

Yang和Mortier稍後提出，在Fukui function中以 $k$ 定為原子而 $N$ 則為分子中的電子示之

Nucleophilic attack

$$s(r) = sf(r) = \left( \frac{\partial N}{\partial u} \right)_v \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial u} \right)_v$$

Electrophilic attack

$$f_k^- = [qk(N) - qk(N-1)]$$

Radical attack

$$f_k^0 = \frac{[qk(N+1) - qk(N-1)]}{2}$$

$qk$  : 分子內原子 $k$ 的電子分佈。

在DFT中，對於hardness ( $\eta$ ) 和 softness ( $S$ ) 定義為：

$$2\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{S}$$

其公式推導如下：

已知

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_z$$

且

$$f''(x) \approx \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}$$

故 $\eta$ 可寫成下列形式：

$$\begin{aligned} \eta &\approx \frac{E(N+1) - 2E(N) + E(N-1)}{h^2} \\ &= \frac{[E(N-1) - E(N)] - [E(N) - E(N+1)]}{2} \\ &= \frac{1}{2}(IE - EA) \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{1}{S} \end{aligned}$$

從文獻<sup>34</sup>知：

The global softness  $S$  as the inverse of global hardness：

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{IE - EA}$$

The local softness  $s(r)$ ：

$$s(r) = sf(r) = \left( \frac{\partial N}{\partial u} \right)_V \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial u} \right)_V = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial u} \right)_V$$

其中 global softness  $S$  為 global hardness  $\eta$  的倒數。

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{1}{IE - EA}$$

因為 HCNC+NO 是屬於自由基相關的反應，所以使用  $f^0$  值來探討其反應系統，依據 **Table 4.** 的數值大小代表該原子在分子中的活性大小。在 HCNC 自由基上的  $C_H$  (標明  $C_H$  是代表這個 C 原子是最靠近 H 的) 原子的  $f^0$  值是 0.745，數值最大，活性最強；而另一  $C_t$  (標是  $C_t$  代表這個 C 原子離 H 最遠，terminal) 原子的  $f^0$  值是 0.466 數值次之，活性次之，而 N 原子的  $f^0$  值是 0.246，數值最小，活性最弱。在 NO 上的 N 原子  $f^0$  值是 0.632，O 原子的  $f^0$  值大約是 0.368，說明了 N 比 O 的活性強。由此現象闡明了 **IM1** 與 **IM2** 是最容易形成的。

另外從 HSAB 理論中得知在 HCNC 上的  $C_H$  原子 Local softness  $S^c$  是 2.645，而 NO 上 N 原子的 Local softness  $S^c$  是 1.622，也可以說明反應方向較容易朝向 **IM1** 與 **IM2** 進行。

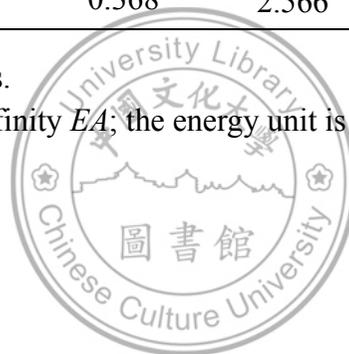
**Table 4.** Condensed Fukui functions for H, C, N and C<sub>t</sub> atoms in HCNC, and N and O atom in NO, and global and local softness of themolecules calculated at the level B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Molecule	$f^{0a}$					Local softness ( $s^0$ ) <sup>c</sup>					
	H	C <sub>H</sub>	N	C <sub>t</sub>	O	Global softness $S^b$	H	C <sub>H</sub>	N	C <sub>t</sub>	O
HCNC	0.035	0.745	0.246	0.466		3.295	0.126	2.645	0.875	1.655	
NO			0.632		0.368	2.566			1.622		0.944

<sup>a</sup> atomic charges according to a natural population analysis.

<sup>b</sup>  $S = 1/(IE-EA)$ , with ionization energy  $IE$  and electron affinity  $EA$ ; the energy unit is hartree.

<sup>c</sup>  $s^0 = f^0 \cdot S$



## 第四章 結論

本論文研究的Isocyanocarbene (HCNC) 與 NO 反應產生的反應機制與動力學探討可以歸納出以下幾點:

- (一) 我們使用高層級的CCSD(T)與aug-cc-PVQZ之basis set，做為我們對HCNC與NO反應中，計算所有能量的方法。反應機構與相關數據均展示在圖中。由計算所有反應的結果繪出的位能曲面圖(potential-energy surface, PES)，把所有路徑的計算結果做比較後發現，形成HCNO + CN (P1) 反應其總反應放熱-15.32 kcal/mol。另外生成HCN + NCO (P2)反應，最高能障TS3為-47.19 kcal/mol，產物放熱101.53 kcal/mol，則相較其他三種產物，兩者的反應過程能障較低，所以我們認為這兩個路徑為主要路徑。
- (二) 根據 Fukui function 與 HSAB 理論證明反應物中，HCNC 與 NO 上的 N 原子反應後產生之中間產物 **IM1**、**IM2**是最穩定的，**IM3**與**IM4**次之，最後**IM5** 與 **IM6** 則是因為能量最高最不易形成。

參考文獻：

- (1) A. Szabo; N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. 1<sup>st</sup> ed.; McGRAW-HILL: New York: **1982**.
- (2) I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. 5<sup>th</sup> ed.; Prentice Hall: **2000**.
- (3) J. B. Foresman; A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2<sup>nd</sup> ed.; **1964**.
- (4) W. J. Hehre; L. Radom; P. v. R. Sckleyer; Pople, J. A., *ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons: New York, **1986**.
- (5) W. J. Hehre; L. Radom; P. v. R. Sckleyer; Pople, J. A., *ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons: New York, **1986**.
- (6) A. E. Frisch; Foresman, J. B., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2<sup>nd</sup> ed.; Gaussian, Inc.: **1996**.
- (7) W. J. Hehre; J. Yu; P.E. Klunzinger; Lou, L., *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc: Irvine, **1998**.
- (8) C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry —Theories and Models*. John Wiley & Sons: New York, **2002**.
- (9) Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- (10) White, J.A.; Bird, D.M. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 4954.

- (11) A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (12) C. Lee; W. Yang; R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**,37, 785.
- (13) R. McWeeny; Dierksen, G., Self-Consistent Perturbation Theory. II. Extension to Open Shells. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4852.
- (14) Ø. Burrau, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, *Mat. Fys. Medd.*,**1927**, 7, 14
- (15) W. Heitler and F. London, *Z. Physik.*, **1927**, 44, 455.
- (16) C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*. John Wiley & Sons: New York, **2002**.
- (17) J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.* **1989**,10, 209.
- (18) J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *J. Comput. Chem.* **1989**,10, 221.
- (19) J. J. P. Stewart, Reply to "Comments on a comparison of AM1 with the recently developed PM3 method". *J. Comput. Chem.* **1990**,11, 543.

- (20) J. J. P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi. *J. Comput. Chem.* **1991**,12, 320.
- (21) M. J. Frisch; Trucks, G. W.; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; V. G. Zakrzewski; J. A. Montgomery, Jr., R. E. S.; J. C. Burant, S. D.; J. M. Millam; A. D. Daniels; K. N. Kudin; M. C. Strain; O. Farkas; J. Tomasi; V. Barone; M. Cossi; R. Cammi; B. Mennucci; C. Pomelli; C. Adamo; S. Clifford; J. Ochterski, G. A. P., P. Y. Ayala, Q. Cui; K. Morokuma; P. Salvador; J. J. Dannenberg; D. K. Malick; A. D. Rabuck; K. Raghavachari; J. B. Foresman; J. Cioslowski; J. V. Ortiz; A. G. Baboul, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko; P. Piskorz; I. Komaromi; R. Gomperts; R. L. Martin; D. J. Fox; T. Keith; M. A. Al-Laham; C. Y. Peng; A. Nanayakkara; M. Challacombe; P. M. W. Gill; B. Johnson; W. Chen; M. W. Wong; J. L. Andres; C. Gonzalez; M. Head-Gordon; J. A. Pople; Replogle, E. S. *Gaussian03*, C2; Gaussian, Inc: Pittsburgh, **2004**.
- (22) Yung Y. L., Allen M., Pinto J. P; *Astrophys. J. Suppl.[J]*, **1984**, 55: 465-506.
- (23) Yung Y. L.; *Lcarus[J]*, **1987**, 72: 468-472.

- (24) Bernheim, R. A.; Kempf, R. J.; Humer, P. W.; Skell, P. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1156.
- (25) Wasserman, E.; Yager, W. A.; Kuck, V. J. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 409.
- (26) Dendramis, A.; Leroi, G. E. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4334.
- (27) Saito, S.; Endo, Y.; Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1427.
- (28) Yung Y. L., Allen M., Pinto J. P; *Astrophys. J. Suppl.[J]*, **1984**, *55*: 465-506.
- (29) Yung Y. L.; *Lcarus[J]*, **1987**, *72*: 468-472.
- (30) Norman, G.; Andreas, F.; Helmut, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15327.
- (31) Nimlos ,M.R.; Davico ,G.; Geise, M.; Wenthold ,P. G.;  
Lineberger ,W. C. ; Blanksby, S. J.; Hadad, C.M.; G. A. Petersson  
and G. B Eillison, *J. phys. Chem.* **2002**, *117*, 4323.
- (32) (a) Chase, M. W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed.;  
American Chemical Society: Washington, D.C.; American Institute of  
Physics for the National Institute of Standards and Technology:  
Woodbury: New York, **1998**. (b) Clifford, E. P.; Wenthold, P. G.;  
Lineberger, W. C.; Petersson, G. A.; Broadus, K. M.; Kass, S. R.; Kato,

- S.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M.; Ellison, G. B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7100. (c) Cyr, D. R.; Continetti, R. E.; Metz, R. B.; Osborn, D. L.; Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 4937. (d) Huang, Y. H.; Barts, S. A.; Halpern, J. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 425. (e) Mordaunt, D. H.; Osborn, D. L.; Choi, H.; Bise, R. T.; Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6078. (f) Schuurman, M. S.; Muir, S. R.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 11586.
- (33) Jacek, K. *J. Phys chem. A* **2003**, 107, 4717.
- (34) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82.

