

化学反应的价键理论研究*

曹泽星 吴 玮 张乾二

(厦门大学化学系物理化学研究所固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 根据价键波函数的对称性及基态、激发态化学键与键表的对应,可以把轨道对称守恒原理和键对称规律表述成“价键结构对称性匹配”。价键结构对称规则通过对反应物和产物的价键结构进行对称性分析,可以直接预测化学反应活性,无需依赖理论计算结果。在价键结构对称性分析的基础上,应用多 VB 结构计算方法,建立了反应 $H + HLi \rightarrow H_2 + Li$ 和 $H + LiH \rightarrow HLiH(\text{cyclic}) \rightarrow HLi + H$ 的曲线交叉 VB 图,讨论了能垒及过渡态的形成机制。计算结果表明, H 原子交换反应 $H + LiH \rightarrow HLi + H$ 是一个两步过程。

关键词 价键结构对称规则 反应活性 曲线交叉 VB 图 原子交换反应

化学反应活性的预测与分子反应动力学的定量计算一直是理论化学关注的课题。50 年代和 60 年代,在简单分子轨道理论基础上, Fukui 等人^[1]提出的前线轨道理论和 Woodward 等人^[2]建立起来的“轨道对称守恒”原理是解释和预言有机协同反应的有力工具。70 年代, Pearson^[3]利用群论方法及域键观点,把轨道对称守恒原理表述为“键对称规律”,在无机反应中获得了广泛应用。80 年代, Shaik 等人^[4]从价键 (valence bond, VB) 理论观点出发,建立了价键组态混合 (valence bond configuration mixing, VBCM) 与曲线交叉或态相关图 (state correlation diagram, SCD) 模型,定性地回答了化学反应的基本问题:能垒的起源与过渡态形成的机制。

本文采用最近建议的价键波函数对称化方法^[5],通过分析化学反应过程中价键结构对称性的变化,把轨道对称守恒原理和键对称规律表述为“价键结构对称性匹配”,可以直接预测化学反应活性,无需依赖理论计算结果。此外,应用多结构 VB 计算方法,建立了原子交换反应 $H + HLi \rightarrow H_2 + Li$ 和 $H + LiH \rightarrow HLiH(\text{cyclic}) \rightarrow HLi + H$ 的曲线交叉 VB 图。

1 理论方法

1.1 价键波函数的对称性

在无自旋 VB 方法中,体系的状态 Ψ 可表示为 VB 结构函数 $\{\psi_k\}$ 的线性组合

$$\Psi = \sum_k c_k \psi_k \quad (1)$$

1997-12-18 收稿, 1998-05-18 收修改稿

*国家自然科学基金资助项目(批准号:29773036, 29892166)

对一电数为 N , 自旋为 S 的体系, VB 结构函数 k 定义为^[6-8]

$$k = A_k e^{[J]} \phi_0 = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ \cdot & \cdot \\ 2p-1 & 2p \\ 2p+1 & \\ \cdot & \\ 2p+2S & \end{vmatrix}, \quad (2)$$

式中 A_k 为归一化常数, $[J] = [2^{N/2-S} 1^{2S}]$, $e^{[J]}$ 是对称群 S_N 的标准投影算符, $p = N/2 - S$, 自然数 $1, 2, \dots, 2p+2S$ 表示参与成键的单电子轨道 $|i\rangle$, 且

$$\phi_0 = |1(1) 2(2) \dots N(N)\rangle. \quad (3)$$

(2) 式也称为键表 (bonded tableau, BT), 对应于由 p 个耦合电子对 (化学键或孤对) 和 $2S$ 个未耦合单电子构成的共振价键结构: $1-2, 3-4, \dots, 2p+1, \dots, 2p+2S$.

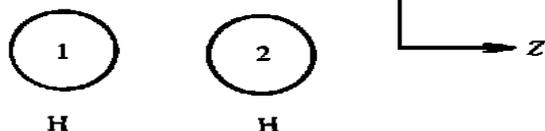
通常, 单个的 VB 函数或键表 (2) 不具有与分子点群匹配的对称性, 使得“对称性”在现代价键理论中还未被广泛地运用. 最近, 我们利用键表的对称性质, 并结合投影算符技巧, 实现了价键波函数的对称化, 使用对称化的价键波函数可以有效地计算分子激发态性质^[5].

这里以 $H_2 (S=0)$ 为例, 来说明基态和激发态对称化价键波函数的构造. 为简便起见, 仅考虑极小基组情况, 即每个 H 原子只有一个 $1s$ 轨道参与成键. 根据共振论, $H-H$ 化学键可由 3 个基本的价键结构: Heitler-London 共价结构 $H \cdot \cdot H$ 与 2 个离子结构 $H^- H^+$, $H^+ H^-$ 表示. 这 3 个 VB 结构对应的键表为

$$(H \cdot \cdot H) = |1 \ 2|$$

$$(H^- H^+) = |1 \ 1|$$

$$(H^+ H^-) = |2 \ 2|$$



显然, 上面 3 个键表中只有共价结构的 $(H \cdot \cdot H)$ 具有与 H_2 点群 D_h 匹配的对称性. 用投影算符作用到这 3 个键表有:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_g^+ |1 \ 2| &= |1 \ 2| = \phi_1, \\ \mathcal{P}_g^+ |1 \ 1| &= |1 \ 1| + |2 \ 2| = \phi_2, \\ \mathcal{P}_u^+ |1 \ 1| &= |1 \ 1| - |2 \ 2| = \phi_3, \\ \mathcal{P}_g^- |1 \ 2| &= \mathcal{P}_g^- |1 \ 1| = \mathcal{P}_g^- |2 \ 2| = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

上面 3 个对称性匹配的键表函数 (symmetry-adapted bonded tableau function, SABTF) $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$ 可组成 3 个对称化的价键波函数:

$$\begin{aligned} \overset{1}{g} & \quad 1 = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2, \\ & \quad 3 = c_1 \phi_1 - c_2 \phi_2, \\ \overset{1}{u} & \quad 2 = \phi_3. \end{aligned}$$

对称化的价键波函数 $\overset{1}{g}_1, \overset{1}{g}_2, \overset{1}{u}_3$ 与分子轨道 (molecular orbital, MO) 构成的波函数存在一一

对应,表 1 给出了这种对应关系.

表 1 H₂ 各态的 MO 电子构型、VB 波函数及能量^{a)}

态	MO	VB	E _{Cl}	E _{VB}
X ¹⁺ _g	2 0 g u	1	- 4.958 452	- 4.958 452
1 ¹⁺ _u	1 1 u u	2	- 0.733 999	- 0.733 999
2 ¹⁺ _g	0 2 g u	3	2.106 458	2.106 458

a) H—H 键长:0.074 nm,能量: E_i ×10¹⁸/J,基组:STO-3G

当 VB 计算采用重叠加强轨道时,即

$$i = i + \sum_j c_{ji} j. \tag{5}$$

基态 ψ_1 可由优化的重叠加强轨道构成的一个共价结构 $|\psi_1 - \psi_2|$ 描述,离子价键结构只对激发态有贡献,这样使得基态价键波函数更加简捷. 表 1 给出的对应也可看作基态与激发态 化学键的价键描述形式, 键也有这种类似的关系. 异核分子 LiH 的 VB 计算结构表明,构成激发态价键波函数的主要价键结构之间也存在类似于(4)式的关系. 这些关系也可以看做单个化学键的基态与激发态成键方式和价键描述的对应.

1.2 价键结构对称性规则

化学反应总是表现为价电子化学键的断裂与生成或价电子的重排,这一变化可以通过价键结构的变化来描述. 根据共振论的观点,基元反应过程中体系状态的演化可以由相关的价键结构:反应物、产物与新生价键结构的共振来描述. 因为只有对称性匹配的价键结构才能产生有效的共振相互作用,因此,基元反应过程中价键结构的变化应该保持对称性一致. 为此,可以把轨道对称守恒原理用价键语言来表述,即:价键结构对称性匹配. 在实际应用中,我们只需考虑涉及参与反应的部分价电子. 同时,根据体系的几何构型限制和总能量分割的可能性,可以把共振结构分成一些“子-价键结构”. 在对称性分析中,不同的子-价键结构可以单独处理,因为几何构型限制使得不同子-价键结构间的相互作用可以忽略.

1.3 曲线交叉 VB 图与化学反应活性

在半定量或定量水平上,曲线交叉 VB 图是讨论化学反应活化能与过渡态形成机制的有用模型^[9],图 1 是广泛使用的双曲线 SCD 模

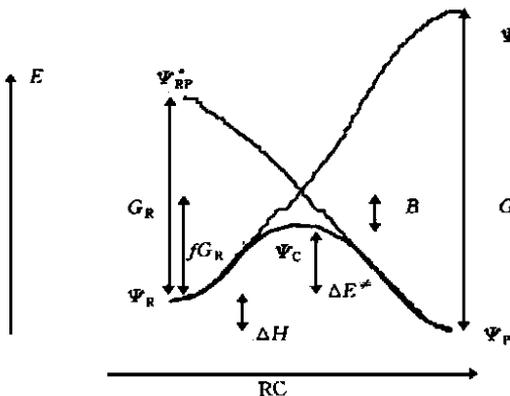


图 1 双曲线 SCD 图

型之一. 图 1 中 ψ_R , ψ_P 分别表示反应物与产物, ψ_{RP}^* , ψ_{PR}^* 分别为预产物态 (prepared product state) 和预反应物态 (prepared reactant state), ψ_C 为反应过程中 ψ_R 和 ψ_P 的混合 G_P (回避交叉) 波函数. ψ_{RP}^* 实际上是反应物形成产物电子配对方式的垂直激发态,同时, ψ_{PR}^* 为产物具有反应物电子配对式样的垂直激发态. 图中参数 G, f, B 决定了活化能 E 的大小,有关这些参数的定性讨论已有详细报道^[4],但定量的理论计算很少^[9]. 利用价键对称性规则和多 VB 结构计算,可以获得合

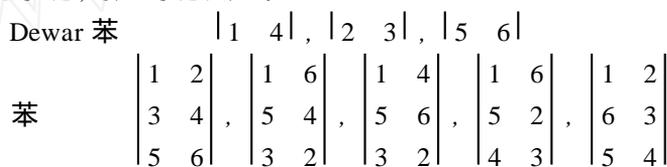
理的半定量或定理曲线交叉 VB 图.

2 价键对称性规则的应用

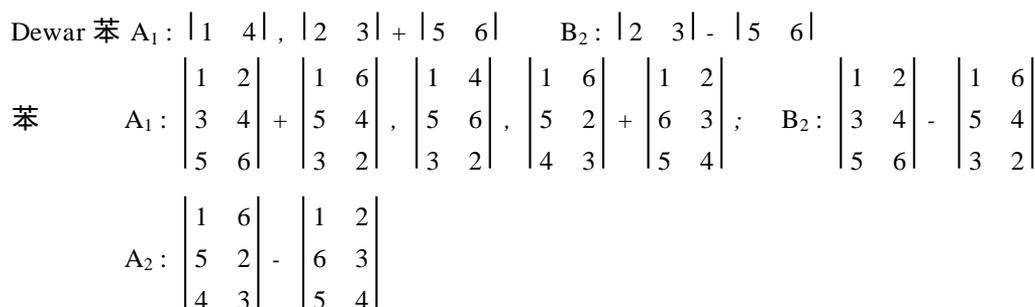
键对称规律表明, Dewar 苯与苯的转化



在无催化剂的情况下是对称性禁阻的^[3]. 反应 (6) 在整个反应过程中具有 C_{2v} 对称性, 可以用 C_{2v} 点群对其反应物和产物进行价键结构对称性分析. 反应过程中涉及的价电子数为 6, 其标号分别为 1, 2, ..., 6 (见反应 (6)). 这 6 个价电子在基态 Dewar 苯中组成 3 个独立的定域键, 而基态苯中构成离域的化学键, 对应的键表如下:



C_{2v} 点群的投影算符作用到这些键表有



显然, 反应物 Dewar 苯无 A_2 对称性价键结构与产物苯中的 A_2 对称性匹配, 因此反应是对称性禁阻的. 尽管键对称规律解释了上述事实, 但在苯的键对称性讨论中, 采用的是离域的占据分子轨道, 而 Dewar 苯中采用了定域键模型.

图 2 给出了几个分子基态反应过程中价键结构对称性变化情况. 按价键对称性匹配规则, 图 2 给出的 3 个反应中, 只有丁二烯与 H_2 的加成和丁二烯电环合反应是对称性允许的, I_2 与 H_2 的双分子反应, Li 与 H_2 侧面进攻和甲醛分解都是对称性禁阻的. 丁二烯与 H_2 的加成产物中, 新生的 2 个 C—H 键与新生的 π 键之间存在超共轭相互作用, 因此, 2 个新生的 C—H 与新生的 π 键为一个子价键结构同时考虑. 从图 3 可以看出, 当基态禁阻反应的任一反应物处于合适的激发态时, 反应便是对称性允许的.

价键结构对称性规则是对称性守恒原理用价键语言表述的另一种形式, 和其他对称性规则一样, 可以定性地预言化学反应, 而且, 对其他对称性规则的例外也能得出正确的结论. 如丁二烯电环合反应 (参看图 2), 根据键对称规律, 丁二烯的 2 个 π 键可组合成: $1 + 2 (A_1)$ 和 $1 -$

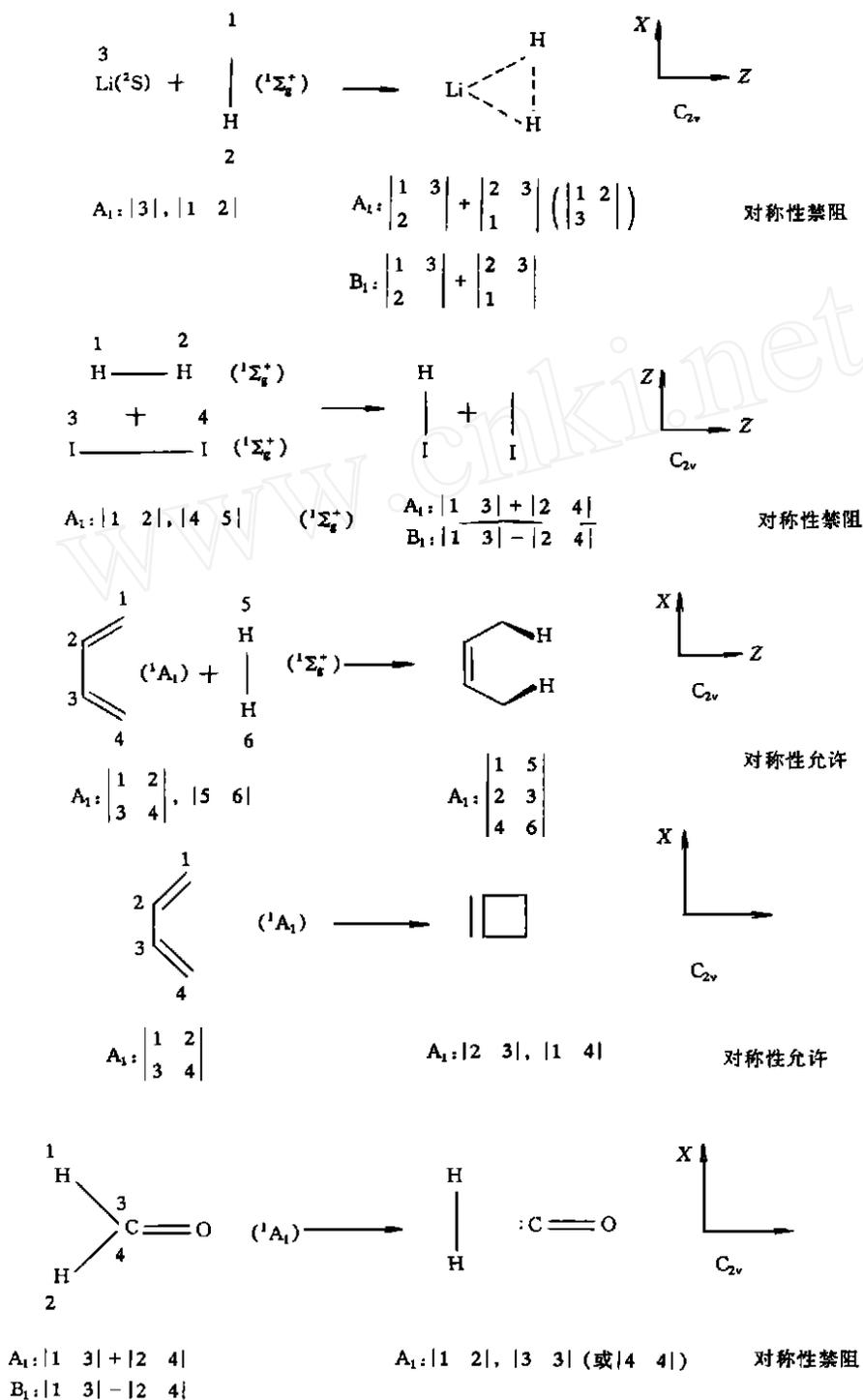


图 2 基态反应的价键结构对称性

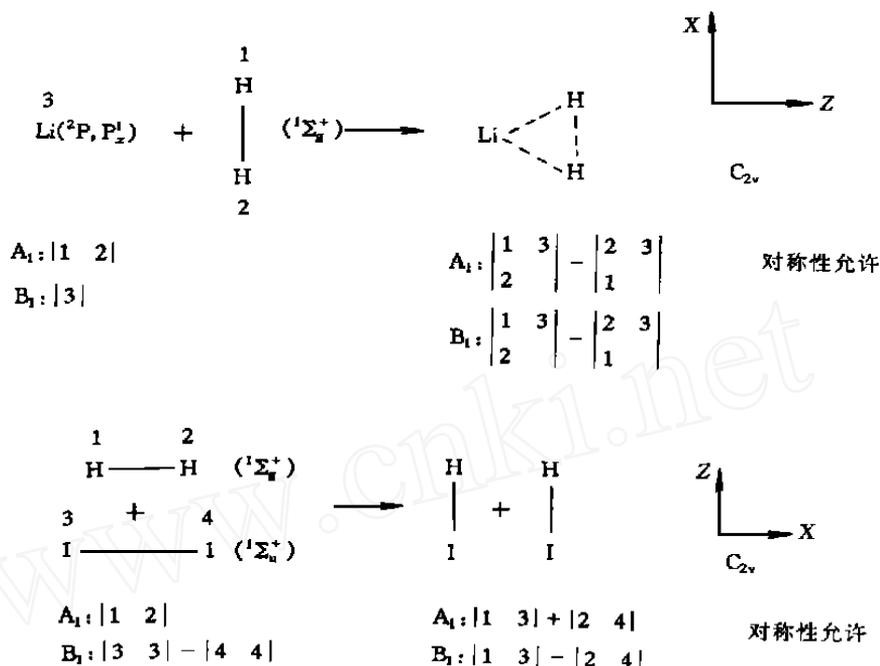


图 3 激发态与基态反应的价键结构对称性

$_2(B_1)$, 而环丁烯中一个新生键和键的对称性为: (A_1) 和 (A_1) . 显然, 根据键对称规律, 这个反应是禁阻的. 实际上, 这个反应是热允许, 与本文建议的价键结构对称规则的结论一致.

3 曲线交叉 VB 图的构造与应用

3.1 反应 $H + HLi \rightarrow H_2 + Li$

对于基态自由原子交换反应



显然, H 原子线性进攻是对称性允许且是能量最低途径. 图 4 给出了参与反应的共振价键结构, 其中价键结构 (1) ~ (3) 描述反应物, (4) ~ (6) 描述产物, (7) 和 (8) 为反应过程中新生价键结构. 这 8 个价键结构都与反应坐标的对称性一致, 因此, 反应过程中体系总的波函数可表示为他们的线性组合, 即

$$\Psi = \sum_{k=1}^8 c_k \psi_k = C_R \psi_R + C_P \psi_P + C_I \psi_I, \quad (8)$$

其中 ψ_R, ψ_P, ψ_I 分别代表反应物、产物和新生价键结构函数. 处于反应极端, 即反应开始与结束时分别有: $C_R = 1, C_P = C_I = 0; C_P = 1, C_R = C_I = 0$. 图 5 分别给出了反应 (7) 半定量的曲线交叉 VB 图 (a) 与定量的曲线交叉和回避交叉 SCD 图 (b). 半定量的曲线交叉图可通过 $\psi_R, \psi_P, \psi_{RP}, \psi_{PR}$ 之间的能量差近似地估算活化能 E [3]. 从图 5(a) 可以看出能量差 G_R (激发能) 越小, 生成热 H 越大, 正向活化能越低, 且过渡态组成 (交叉点) 更接近能量较高的反应物. 这种半定量的曲线交叉图 5(a) 与定量的曲线交叉图 5(b) 所描述的反应趋势一致, 清楚地反映了过渡态的形成过程. 表 2 给出了反应 (7) 过渡态的基本性质与能量变化. 从表 2 可以看到, 反应 (7) 的活化能很小, 且过渡态基本上由反应物的价键结构构成.

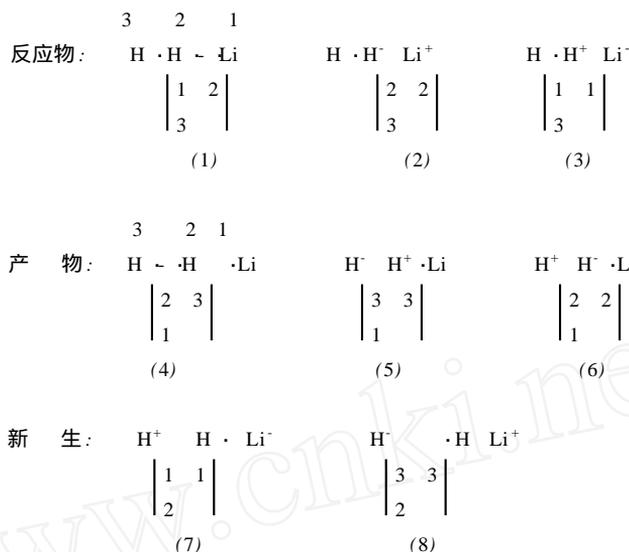


图 4 正则 VB 结构

1, 2, 3 分别为价轨道编号, Li 的 1s 电子省略了

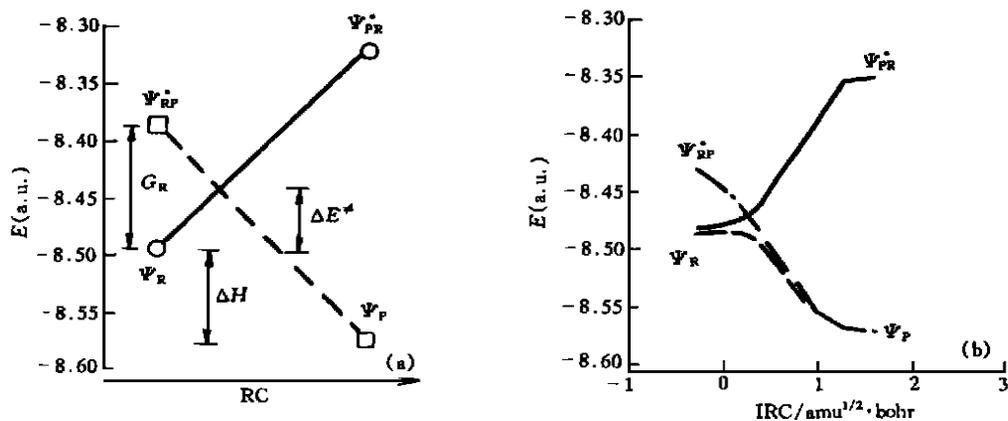


图 5 曲线交叉 VB 图(a)和回避交叉 SCD 图(b)

RC 为反应坐标; IRC 为内禀反应坐标

表 2 反应(7)过渡态的性质及能量变化^{a)}

方法	键长/nm	振动频率/cm ⁻¹	E / kJ · mol ⁻¹	H / kJ · mol ⁻¹
UHF	r _{H-H} = 0.150 3	1 106i, 317	17.18 (17.92)	197.97 (179.15)
	r _{Li-H} = 0.167 0	317, 922		
MP2	r _{H-H} = 0.156 7	802i, 258	12.41 (13.45)	210.35 (192.02)
	r _{Li-H} = 0.165 5	258, 1 056		
CASSCF(3, 18)	r _{H-H} = 0.177 3	497i, 192	6.06 (7.01)	212.96 (195.41)
	r _{Li-H} = 0.165 8	192, 1 108		
过渡态 VB 结构权重	0.890 _R , 0.064 _P , 0.046 _I			

a) 基组: 6-311G, VB 计算采用 CASSCF 结构. 表中括号内为零点能校正.

3.2 反应 $\text{H} + \text{LiH} \leftarrow \text{HLi} + \text{H}$

与其他 H 原子交换反应 $\text{H} + \text{XH} \leftarrow \text{HX} + \text{H}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \dots$) 类似, H 原子交换反应 $\text{H} + \text{LiH} \leftarrow \text{HLi} + \text{H}$ 应该是经历 $D_{\infty h}$ 对称性过渡态 $\text{H} \dots \text{X} \dots \text{H}$ 的一步反应. 但实际计算中, 优化到的 $D_{\infty h}$ 对称性结构 $\text{H} \dots \text{X} \dots \text{H}$ 是一具有简并虚频的非稳定态, 未找到合适的线性过渡态. 当 H 原子离开线性方向一定角度进攻时, 在 MP2/UHF/6-311G 水平上, 成功地优化到 C_s 对称性的过渡态. IRC 计算表明, C_s 对称性的过渡态 $\text{H} \dots \text{Li} \dots \text{H}$ 与解离极限 $\text{H} + \text{LiH}$ 和 C_{2v} 稳定中间体 LiH_2 (2B_1) 相关联. 由此可以认为 H 与 LiH 之间的 H 原子交换反应由下面两步完成:



图 6 给出了反应 (9) 的半定量曲线交叉 VB 图 (a) 和沿 IRC 变化的 UHF 能量变化 (b). 表 3 给出了反应 (9) 的过渡态和中间体的性质. 从表 3 结果可以看出, 两步反应 (9) 的第一活化能很小 (3.14 kJ/mol), 然而, 第二步存在一较高的能垒 (44.14 kJ/mol). 实际上, 第一和第二过渡态等价, 且主要由反应物 (TS1) 或产物 (TS2) 组成.

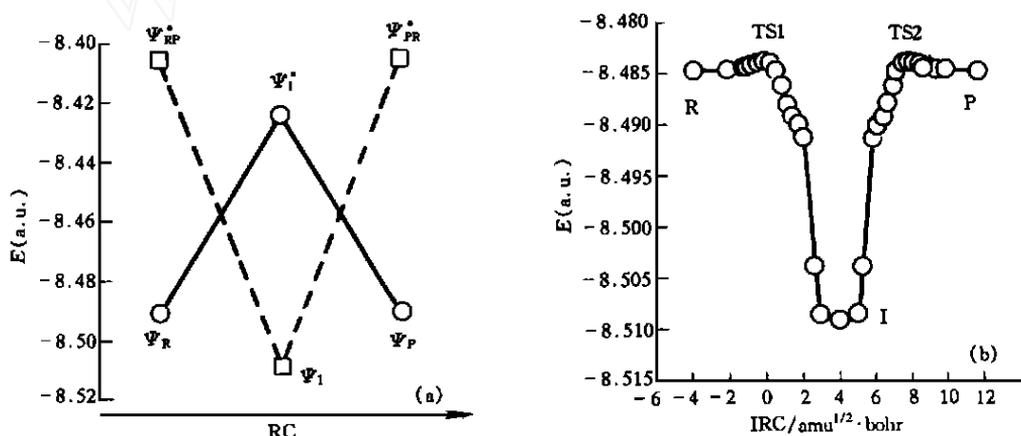


图 6 曲线交叉 VB 图 (a) 和 UHF 能量随 IRC 变化 (b)

表 3 反应 (9) 过渡态与中间体的性质及其能量变化^{a)}

过渡态	$r_{\text{H} \dots \text{Li}} = 0.2258 \text{ nm}$, $r_{\text{Li} \dots \text{H}} = 0.1616 \text{ nm}$, $\angle \text{HLiH} = 89.1^\circ$ $\nu_1 = 2571 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 252 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1389 \text{ cm}^{-1}$
中间体	$r_{\text{H} \dots \text{Li}} = 0.1779 \text{ nm}$, $r_{\text{H} \dots \text{Li}} = 0.1779 \text{ nm}$, $\angle \text{HLiH} = 25.6^\circ$ $\nu_1 = 753 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1198 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3382 \text{ cm}^{-1}$
活化能/kJ·mol ⁻¹	$E_1 = 1.89 (3.14)$; $E_2 = 66.22 (44.14)$
过渡态 VB 结构权重	0.941 _R , 0.058 _P , 0.001 _I
中间体 VB 结构权重	0.5 _R , 0.5 _P

a) 计算方法 UHF/6-311G 和 VB(8)/6-311G, 表中括号内为零点能校正值

4 结论与展望

轨道对称守恒原理可以表述为“价键结构对称性匹配”, 通过反应物和产物的价键结构对称性分析, 可以定性地预言化学反应活性. 价键结构对称性规则也可用于建立半定量和定量的曲线交叉 VB 图. 价键结构对称性规则和其他对称性规则一样, 是建立在严格的对称性标

准之上,怎样预言体系偏离理想对称性的程度与反应活性的关系,还需进一步的研究. 在分子轨道计算和多 VB 结构计算的基础上,建立了自由原子交换反应 $H + HLi \rightarrow H_2 + Li$ 和 $H + LiH \rightarrow HLi + H$ 的曲线交叉 VB 图,讨论了活化能与不同价键结构能差的关系. 依据 VB 理论观点,过渡态的形成实际上是相关价键结构(主要是反应物和产物)随反应进程演化到达的一个特殊交叉点,可由半定量和定量的曲线交叉 VB 图描述. 计算结果表明, H 原子交换反应 $H + LiH \rightarrow HLi + H$ 是存在一中间体的两步过程,不同于一般的 H 原子交换反应,这一点与中心原子 Li 的特殊价电子结构(一个价电子与多个价轨道)有关. 把价键结构对称规则与曲线交叉 VB 图结合起来,可以给出化学活性较全面的理解.

参 考 文 献

- 1 Fukui K, Yonezawa T, Shingu H. A molecular theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J Chem Phys*, 1952, 20(4): 722 ~ 725
- 2 Woodward R B, Hoffmann R. Stereochemistry of electrocyclic reactions. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(2): 395 ~ 397
- 3 Pearson R G. *Symmetry Rules for Chemical Reactions*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976
- 4 Shaik S, Hiberty P C. Valence bond mixing and curve crossing diagrams in chemical reactivity and bonding. *Adv Quant Chem*, 1995, 26: 99 ~ 163
- 5 Cao Z, Wu W, Zhang Q. Construction and applications of symmetrized valence bond wave functions. *Int J Quantum Chem*, 1998, 66(1): 1 ~ 7
- 6 Li X, Zhang Q. Bonded tableau unitary group approach to the many electron correlation problem. *Int J Quantum Chem*, 1989, 36(5): 599 ~ 632
- 7 McWeeny R. A spin-free form of valence bond theory. *Int J Quantum Chem*, 1988, 34(1): 25
- 8 Zhang Q, Li X. Bonded tableau method for many-electron systems. *J Mol Struct*, 1989, 198: 413
- 9 Maitre P, Hiberty P C, Ohanessian G, et al. Quantitative valence bond computations of curve-crossing diagrams for model atom exchange reactions. *J Phys Chem*, 1990, 94(10): 4 089 ~ 4 093