

## 區域化分析直線型(HCN)<sub>n</sub> 分子簇內氫鍵之理論研究

陳 成 劉敏憲

國防大學中正理工學院應用化學系

### 摘 要

Gaussian 98 程式中密度函數理論 B3LYP/6-311+G(2d,p)方法被採用於研究一系列直線型 (HCN)<sub>n</sub> 分子簇中之氫鍵鍵結特性。同時藉由本實驗室自行發展的區域化分析法，所有(HCN)<sub>n</sub> 分子簇中兩相鄰分子之銜接原子以  $\sigma$  型態結合而成之氫鍵鍵次及鍵能將可計算獲得。經詳細檢視計算結果中有關 N-H 鍵距縮短、C-H 鍵距拉長、CH 伸縮振動紅位移及其強度等數據，均證實當(HCN)<sub>n</sub> 分子簇之 n 值為偶數時，由中央的兩個分子形成最強的氫鍵，而當 n 值為奇數時，則由中央基準左右兩對分子形成的兩組氫鍵強度最強，任一分子簇之兩終端 HCN 分子形成強度最弱的兩組氫鍵。  
**關鍵詞:**(HCN)<sub>n</sub> 分子簇、區域化氫鍵分析、B3LYP/6-311+G(2d,p)方法

## Theoretical Study and Local Analysis of Hydrogen Bonds in the Linear (HCN)<sub>n</sub> Clusters

Cheng Chen and Min-Hsien Liu

*Department of Applied Chemistry, Chung-Cheng Institute of Technology,  
National Defense University*

### ABSTRACT

B3LYP/6-311+G(2d,p), the density functional theory method provided by the Gaussian 98 package, is applied to study the hydrogen bonding character of a series of linear (HCN)<sub>n</sub> molecular clusters. By our developed localization analysis methods, the pair-wised  $\sigma$  type H-bond orders and bond energies are calculated for each pair of two neighboring molecules in all (HCN)<sub>n</sub> clusters. The results are checked well with the shortening of N-H distances, the elongation of C-H distances as well as the red shift and intensity of stretching vibrations of CH. All the evidence shows that the center pair of two molecules forms the strongest H bond when n of (HCN)<sub>n</sub> is even, and the two middle pairs form the two strongest H bonds when n is odd. Two terminal pairs of HCN molecules always form the two weakest H-bonds in each molecular cluster.

**Keywords:** (HCN)<sub>n</sub> cluster; localization analysis of hydrogen bonds; B3LYP/6-311+G(2d,p)

文稿收件日期 92.9.30 ; 文稿修正後接受日期 93.2.23.

Manuscript received September 30, 2003 ; revised February 23, 2004.

## 一、前言

就理論及實驗之觀點，氫化氰(hydrogen cyanide, HCN)藉由氫鍵的維繫聚合成一直線形分子簇((HCN)<sub>n</sub>)是重要且有趣的研究問題。如同吾人熟知，固態的氫化氰((HCN)<sub>∞</sub>)係由無數條直鏈分子所構成[1]，而在有關的文獻中亦見氫化氰在液、汽相中結合成直線形聚合體[2, 3]。以氫鍵之結合型態來看，CH...N型氫鍵具有極化程度較小的-CH 質子供給端，因而其強度較大多數的分子間氫鍵為弱，長直鏈形(HCN)<sub>n</sub>分子系統的構成主要則藉助於分子之協合效應(cooperative effect)或特殊的配位共價鍵電荷轉移[4-7]；抑或由單純地庫倫靜電引力所建構[8]。基於配位σ形式區域化鍵的假設，本實驗室在1994年發展出區域化分析法[9]，希以解決分子內及分子間氫鍵的諸多問題。其後成功地引用於多種分子內氫鍵研究的計算工作[10-15]。Grabowski 等人[16]在其近期的研究工作中亦說明此分析方法的重要性及可行性。本文更將用以對於不同(HCN)<sub>n</sub>分子簇中之 n-1 個氫鍵進行個別地分析。

## 二、計算

### 2.1(HCN)<sub>n</sub> 聚合分子系統

我們首先定序由不同數目 HCN 分子聚合而成的分子簇與其所有原子及有關氫鍵，憑以進行本研究分析每個不同聚合度(n)之(HCN)<sub>n</sub>分子簇中的多個氫鍵。如同圖 1 所示，H<sup>1</sup>C<sup>1</sup>N<sup>1</sup>為自左端開始起算的第一個分子，H<sup>1</sup>則為最左

端的起始原子，依序排列至最右終端第 n 個 HCN 分子所屬的 N<sup>n</sup> 原子。由此分子排列中，N<sup>1</sup>...H<sup>2</sup>為左端開始的第一個氫鍵，而 N<sup>n-1</sup>...H<sup>n</sup>為右端的最後一個氫鍵，其餘的氫鍵按前述原則依序排列於前後兩個氫鍵之間。本文的研究對象為聚合度 2 至 10 的直線型(HCN)<sub>n</sub>分子簇。

### 2.2 分子自洽場(SCF)及振動頻率計算

在吾等近期的成果中[17-18]，曾以密度函數理論(Density Functional Theory) B3LYP 型的計算方法成功地解決氫鍵結的問題，此型態的計算法較全始算型(ab initio type)具相同基底函數的方法省卻更多計算時間，是以本研究將選用 Gaussian 98 程式中，B3LYP 型包含擴散(diffused basis)及極化函數(polarized basis)的 6-311+G(2d,p)基底函數法，對於由氫鍵結合成之(HCN)<sub>n</sub>目標分子簇種[19-21]，進行幾何優選及振動頻率計算，並在所有振動頻率均為正值的前提下認定獲得處於穩定態的分子，我們也選取了同層級的 MP2/6-311+G(2d,p)及 RHF/6-311+G(2d,p)方法，並蒐整計算結果以作比較之用。

### 2.3 區域化氫鍵分析

為了比較不同分子簇中之多個氫鍵的相關效應，我們利用區域化分析法檢視形成於(HCN)<sub>n</sub>分子簇中任二個 HCN 分子間的氫鍵，此處與氫鍵有關的三個數值包含鍵距(d<sub>N...H</sub>)、鍵能((BE)<sub>N...H</sub>)及鍵次(P<sub>N...H</sub>)，除鍵距直接摘自於分子自洽之計算結果，其餘兩項獲自於區域化分析的計算結果。

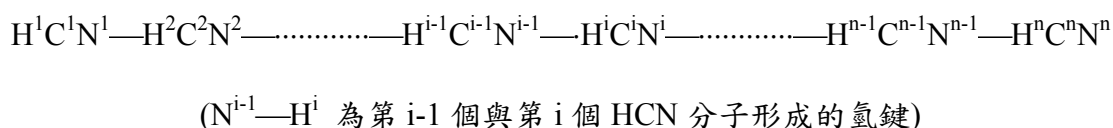


圖 1.(HCN)<sub>n</sub> n=1 to 10 分子簇的線型結構。

藉由最佳化的分子幾何及半經驗型區域化分析法[9]，經鍵斷裂程序計算局部區域之氫鍵鍵結能量及鍵分佈分析獲取氫鍵鍵次(如式 1, 2)

$$(BE)_{N\cdots H} = f_N \times \Delta E_N + f_H \times \Delta E_H - E_{N-H} \dots \dots \dots (1)$$

$$P_{N\cdots H} = (P_{2s,1s}^2 + P_{2px,1s}^2 + P_{2py,1s}^2 + P_{2pz,1s}^2)^{1/2} \dots \dots (2)$$

在式(1)中， $\Delta E_N$  及  $\Delta E_H$  為分子軌域(MO)計算前後的相關計算原子能差， $E_{N-H}$  為此半經驗分析中的鍵結能量， $f_N$  與  $f_H$  為配分因子(partition factor)，如文獻 9 中所定義。由式(2)，氫鍵鍵次藉助於區域鍵分佈分析法的計算獲得，其中的  $P_{\mu\nu}$  為分子軌域內之相關原子軌域結合鍵次。在早先我們討論分子內氫鍵的文章中[10-15]，均可見氫鍵鍵能、鍵次及其鍵距為決定氫鍵強度的三個重要參數，在本文則另加入鄰接於氫鍵的 C-H 鍵長( $d_{CH}$ )及伸縮振動頻率( $\nu_{CH}$ )變化的比較以強化說明相關生成之氫鍵強度； $d_{CH}$  增長伴隨著  $\nu_{CH}$  的紅位移有效地輔助說明氫鍵的強度，在部分的文獻中亦有過呈現[4, 23-25]。

### 三、結果與討論

#### 3.1 分子最適化及振動頻率計算

G98 程式軟體中，B3LYP/6-311+G(2d,p)及 RHF/6-311+G(2d,p)方法成功地應用於計算 (HCN)<sub>n</sub> 分子簇(n=1~10)的分子幾何與振動頻率，所有的頻率均為正實數值，並證明這些線型分子均屬處於區域極小點的穩定態分子結構。遺憾的是受限於現有電腦的計算空間，MP2/6-311+G(2d,p)法僅完成了對於單體(HCN)與二聚體((HCN)<sub>2</sub>)的計算工作。

##### 3.1.1 偶極距與轉動常數

為了證實上述三種計算方法用於解決分子極化有關問題的可靠性，我們也做了偶極距( $\mu$ )及轉動常數(B)的計算，其數值與實驗值[3, 26-29]的比較摘錄於表 1。從單體、二聚體及三聚體的計算結果看出，B3LYP/6-311+(2d,p)法的計算數值較 RHF/6-311+G(2d,p)及 MP2/6-311+G(2d,p)法的結果更接近於實驗值，效果相當於先前所提全始算的成果[4,24]。在這個系列的分子簇中，每增加一個 HCN 單體其偶極距的增量超過 4 Debye，明確地顯示極化所致有關氫鍵協合效應的影響。DFT 法計算轉動常數的結果相當良好，其比對實驗值後之相對誤差小於 1.5 % (如表 1)。大部份的數值與 Dykstra[30]的理論計算結果非常接近。因為分子間氫鍵結的形成直接相關於分子簇中各分子間的距離及各單體分子內的鍵距甚至關聯至轉動常數計算的可信度，所以本研究選取 B3LYP/6-311+(2d,p)法較優的計算數值以更合理地探討氫鍵結的問題。

##### 3.1.2 振動頻率( $\nu_{CH}$ )的校正

(HCN)<sub>n</sub> 分子簇系統中，藉由相關的 CH 振動頻率分析能更有力地支持區域化分析的結果及協合效應的論點。首先，得自於文獻有關於 HCN 至 (HCN)<sub>4</sub> 的實驗 CH 振動頻率值[31-32]被引用來獲取修正振動頻率計算值的修正因子( $f$ )以求更為可信的振動頻率值。依此做法，我們分別得到 DFT, MP2 及 RHF 三種計算方法的 CH 振動頻率修正因子，依次為 0.961, 0.958 及 0.904。振動頻率的計算修正結果與其相對誤差及相對誤差絕對值的平均值同收列於表 2a, 2b 及 2c。表 3 摘錄所有 HCN 單體的計算振動頻率，經與實驗值比對[5]，仍以 DFT 法計算結果最佳。

由小型(HCN)<sub>n</sub> 直線分子簇的 SCF 及振動頻率計算結果來看，均以 B3LYP/6-311+G(2d,p)法的效果最好，往後的計算工作僅對於此法的

結果進行分析討論。

表 1. 偶極距(in Debye) 與轉動常數(in MHz)。

分子簇	偶極距 (實驗值)	偶極距 (計算值)	相對誤差%	轉動常數 (實驗值)	轉動常數 <sup>(f)</sup> (計算值)	相對誤差%
HCN	2.99 <sup>(a)</sup>	3.06*	2.30%	44316 <sup>(d)</sup>	44957.5	1.50%
		3.28**	11.69%		46567.1	5.08%
		3.32***	11.04%		43633.4	1.54%
(HCN) <sub>2</sub>	6.50 <sup>(b)</sup>	6.94	6.70%	1746 <sup>(e)</sup>	1741.6	0.20%
		7.26	11.50%		1688.4	3.30%
		7.46	14.77%		1725.2	1.19%
(HCN) <sub>3</sub>	10.6 <sup>(c)</sup>	11.08	4.50%	469 <sup>(c)</sup>	468.5	0.20%
		11.44	7.94%		452.0	3.62%
		11.86	11.89%		463.8	1.11%
(HCN) <sub>4</sub>		15.34			192.9	
		15.71			185.7	
		16.34			190.5	
(HCN) <sub>5</sub>		19.64			97.99	
		20.00			94.18	
		—			—	
(HCN) <sub>6</sub>		23.36			56.54	
		24.32			54.29	
		—			—	
(HCN) <sub>7</sub>		28.32			35.57	
		28.64			34.13	
		—			—	
(HCN) <sub>8</sub>		32.68			23.83	
		32.98			22.85	
		—			—	
(HCN) <sub>9</sub>		37.04			16.73	
		37.32			16.04	
		—			—	
(HCN) <sub>10</sub>		41.41			12.20	
		41.65			11.70	
		—			—	

(a)參閱文獻[25],(b)參閱文獻[26],(c)參閱文獻[3],(d)參閱文獻[27],(e)參閱文獻[28],(f)絕大部分轉動常數與文獻[30]所列相近。

\*B3LYP/6-311+(2d,p)法計算結果。

\*\*RHF/6-311+(2d,p)法計算結果。

\*\*\*MP2/6-311+(2d,p)法計算結果,對於聚合度 1 ≤ n ≤ 4 的(HCN)<sub>n</sub>分子簇。

表 2a. B3LYP/6-311+G(2d,p)法計算之 CH 伸縮振動頻率(cm<sup>-1</sup>)修正。

分子簇	ν <sub>obs</sub> <sup>(a)</sup>	ν <sub>cal</sub>	修正因子 f=0.960			修正因子 f=0.961			修正因子 f=0.962		
			ν <sub>0.960</sub>	誤差	相對誤差	ν <sub>0.961</sub>	誤差	相對誤差	ν <sub>0.962</sub>	誤差	相對誤差
HCN	3304	3440	3303	-1.43	-0.04%	3306	2.01	0.06%	3309	5.45	0.16%
(HCN) <sub>2</sub>	3303	3434	3296	-6.60	-0.20%	3300	-3.16	-0.10%	3303	0.27	0.01%
	3202	3345	3211	9.12	0.28%	3214	12.46	0.39%	3218	15.81	0.49%
(HCN) <sub>3</sub>	3297	3432	3294	-2.52	-0.08%	3298	0.91	0.03%	3301	4.34	0.13%
	3198	3324	3191	-7.16	-0.22%	3194	-3.83	-0.12%	3197	-0.51	-0.02%
	3180	3309	3177	-2.88	-0.09%	3180	0.43	0.01%	3184	3.74	0.12%
(HCN) <sub>4</sub>	3291	3431	3294	2.55	0.08%	3297	5.98	0.18%	3300	9.41	0.29%
	3187	3312	3179	-7.80	-0.24%	3183	-4.49	-0.14%	3186	-1.18	-0.04%
	3176	3309	3176	0.24	0.01%	3180	3.55	0.11%	3183	6.86	0.22%
	3167	3277	3146	-21.08	-0.67%	3149	-17.81	-0.56%	3152	-14.53	-0.46%
MARE*					0.191%			0.170%			0.194%

(a)參閱文獻[31] 及 [32]。

\*MARE 相對誤差絕對值之平均值。

表 2b. RHF/6-311+G(2d,p)法計算之 CH 伸縮振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )修正。

分子簇	$\nu_{\text{obs}}^{(a)}$	$\nu_{\text{cal}}$	修正因子 f=0.905			修正因子 f=0.904			修正因子 f=0.903		
			$\nu_{0.905}$	誤差	相對誤差	$\nu_{0.904}$	誤差	相對誤差	$\nu_{0.903}$	誤差	相對誤差
HCN	3304	3608	3265	38.760	1.17%	3262	-42.4	-1.28%	3258	-46	-1.39%
(HCN) <sub>2</sub>	3303	3600	3258	45.000	1.36%	3254	-48.6	-1.47%	3251	-52	-1.58%
	3202	3549	3212	-9.845	-0.31%	3208	6.3	0.20%	3205	3	0.09%
(HCN) <sub>3</sub>	3297	3597	3255	41.715	1.27%	3252	-45.3	-1.37%	3248	-49	-1.48%
	3198	3537	3201	-2.985	-0.09%	3197	-0.6	-0.02%	3194	-4	-0.13%
	3180	3527	3192	-11.935	-0.38%	3188	8.4	0.26%	3185	5	0.15%
(HCN) <sub>4</sub>	3291	3560	3222	69.200	2.10%	3218	-72.8	-2.21%	3215	-76	-2.32%
	3187	3530	3195	-7.650	-0.24%	3191	4.1	0.13%	3188	1	0.02%
	3176	3526	3191	-15.030	-0.47%	3188	11.5	0.36%	3184	8	0.25%
	3167	3507	3174	-6.835	-0.22%	3170	3.3	0.11%	3167	0	-0.01%
MARE*					0.761%			0.741%			0.742%

(a)參閱文獻[31] 及 [32]。

\*MARE 相對誤差絕對值之平均值。

表 2c. MP2/6-311+G(2d,p)法計算之 CH 伸縮振動頻率( $\text{cm}^{-1}$ )修正。

分子簇	$\nu_{\text{obs}}^{(a)}$	$\nu_{\text{cal}}$	修正因子 f=0.957			修正因子 f=0.958			修正因子 f=0.959		
			$\nu_{0.957}$	誤差	相對誤差	$\nu_{0.958}$	誤差	相對誤差	$\nu_{0.959}$	誤差	相對誤差
HCN	3304	3449	3300	-3.7	-0.11%	3304	0.223	0.01%	3307	3	0.10%
(HCN) <sub>2</sub>	3303	3443	3295	-8.3	-0.25%	3298	4.882	0.15%	3302	-1	-0.04%
	3202	3367	3222	20.3	0.63%	3226	-23.622	-0.74%	3229	27	0.84%
MARE*					0.330%			0.300%			0.326%

(a)參閱文獻[31] 及 [32]。

\*MARE 相對誤差絕對值之平均值。

表 3. HCN 單體的振動頻率(in  $\text{cm}^{-1}$ )。

	振動頻率計算值 ( $\nu_{\text{cal}}$ )	振動頻率實驗值 ( $\nu_{\text{obs}}^{(a)}$ )	絕對相對誤差 (ARE) <sup>(b)</sup>
$\nu_{\text{CH}}$	3306*		0.06%
	3262**	3304	1.27%
	3304***		0.01%
$\nu_{\text{CN}}$	2108		2.91%
	2171	2089	2.93%
	1903		7.62%
$\nu_{\text{bending}}$	718		0.55%
	783	722	8.45%
	689		4.62%

(a)參閱文獻[5]。

(b)ARE 為相對誤差的絕對值

\*B3LYP/6-311+(2d,p)法計算結果乘以 0.961 修正因子。

\*\*RHF/6-311+(2d,p)法計算結果乘以 0.904 修正因子。

\*\*\*MP2/6-311+(2d,p)法計算結果乘以 0.958 修正因子。

### 3.2 區域化氫鍵分析

關於氫鍵結的分析有兩種型式的計算處理，即能差法(energy difference method)與區域化氫鍵分析法(localized H-bonding analysis method)。一般藉由能差法計算僅含分子間氫鍵的大型分子簇與其分離單體間的能量差異，所獲得的數據為分子間氫鍵的能量總和。能差法的計算結果並無法洞察各個局部區域的氫鍵能量，是以本研究採用區域化分析方法[9-15]對於特定的(HCN)<sub>n</sub>分子簇(n=2~10)解析其 n-1 個氫鍵能量及對周邊的影響。

#### 3.2.1 區域化氫鍵鍵能、鍵次、鍵距及 C-H 鍵結( $d_{CH}$ )分析

過去我們曾以區域化分析法成功地應用於 O...HO 型式分子內氫鍵的問題研究[10-15]，本文則延伸用於探討 N...HC 型式之分子間氫鍵問題，有關的計算氫鍵鍵能((BE)<sub>N...H</sub>)、σ型式鍵次(P<sub>N...H</sub>)與其 n-1 個氫鍵鍵距( $d_{N...H}$ )收列於表 4。計算結果顯示二聚體的氫鍵結合能量非常接近(稍低)於實驗獲得之分子結合能量[33]，此事實同時說明區域化分析結果的可靠性高。

由表 4 同樣可見到在任一(HCN)<sub>n</sub>分子簇中的各個氫鍵絕大部份顯現隨著氫鍵鍵距漸短，使得其鍵能漸弱、鍵次漸小及相鄰 C-H 鍵結拉長程度減緩的一致結果，每個分子簇之最強氫鍵均標以(\*)的上標符號；(\*\*)的上標符號表示極少部份未遵循一致排列的特例計算參數值，僅見發生於(HCN)<sub>5</sub>、(HCN)<sub>7</sub>及(HCN)<sub>9</sub>三個分子簇有關的鍵能參數計算。

綜整氫鍵鍵能、鍵次及鍵距三項計算數值，歸結獲得兩個註解局部區域氫鍵強弱傾向的可靠說明：(1)當分子簇的聚合度 n 值為偶數時，由中央的兩個分子之 N<sup>n/2</sup>...H<sup>(n/2)+1</sup>形成單一個最強的氫鍵，漸次往外延伸之左右兩個氫鍵強度次之，至最遠左右兩端形成強度最弱的氫

鍵。(2)當分子簇的聚合度 n 值為奇數時，則見中心靠左由 N<sup>(n-1)/2</sup>...H<sup>(n+1)/2</sup>形成的氫鍵強度最強，中心靠右由 N<sup>(n+1)/2</sup>...H<sup>(n+3)/2</sup>形成強度次強的氫鍵，離中心最遠的左右兩端形成強度最弱的氫鍵。

對於本文(HCN)<sub>n</sub>分子簇內局部位置之氫鍵強弱，依上述規則來看，都與其計算獲得的鍵次及鍵距的大小成一致的排列順序，即認定氫鍵強度較強的位置之鍵次恆大且鍵距恆短，雖然鍵能的計算部份之大小順序稍欠完整，在往後的章節中，我們將檢視受氫鍵影響之鄰近 C-H 鍵結之伸縮振動頻率變化，以補強對於區域氫鍵強弱的說明。

#### 3.2.2 CH 伸縮振動分析

在 9n-5 個線型(HCN)<sub>n</sub>分子簇的正規振動模式中，n 個數值較大的振動頻率屬於 CH 伸縮振動( $\nu_{CH}$ )範圍且與未形成氫鍵的 H<sup>1</sup>C<sup>1</sup>及第 n-1 個氫鍵位置的 N<sup>n-1</sup>...H<sup>n</sup>密切相關。本研究所有包含的(HCN)<sub>n</sub>分子簇，其 C-H 鍵振動有關的紅位移及 ir 強度的變量，直接受形成之 N...H 氫鍵強弱及氫鍵的協合效應的影響顯現不同大小的變化，表 5 摘錄 CH 有關的紅位移及 ir 強度等數值。

既然大部份的振動模式為分子軸上 CH 座標的混合運動，為了分析區域化的氫鍵，必須證實 H 軸確實混於振動運動中；一般 C 核遠較 H 核為重，C 的運動比較於 H 即相對地不明顯，因此 C 的運動座標在與 H 混雜的振動中常被忽略。在考慮 H 的座標分配及進行區域化氫鍵分析時，在每個振動模式中往往摘取最大 H 座標數值並定義其為此運動中"最重要的 H"，倘若振動具有最大紅位移及 ir 強度，此處的 H 原子即是形成強氫鍵有關"最重要的 H"，各分子簇中有關最重要的 H 同標以(\*)上標符號如表 5 所示。然而我們可清楚看出一些共通的現象，即各分子簇的中央部份有最小的  $\nu_{CH}$ 、最大的紅位

移與 ir 強度、形成最強氫鍵的"最重要的 H"，

表 4. 多種(HCN)<sub>n</sub> 分子簇內區域化氫鍵分析結果(能量以 kJ/mol 為單位；鍵距以 Å 為單位)。

分子簇	氫鍵	氫鍵鍵能 ( $(BE)_{N-H}$ )	氫鍵鍵次( $P_{N-H}$ )	氫鍵鍵距( $d_{N-H}$ )	鄰接CH鍵長 ( $d_{CH}$ )
(HCN) <sub>2</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup>	18.26 <sup>(a)</sup>	0.1082	2.2322	1.0681 1.0743
(HCN) <sub>3</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2*</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup>	21.59 <sup>(1)</sup> 21.31 <sup>(2)</sup>	0.1214 <sup>(1)</sup> 0.1199 <sup>(2)</sup>	2.1712 <sup>(1)</sup> 2.1809 <sup>(2)</sup>	1.0684 1.0766 <sup>(1)</sup> 1.0762 <sup>(2)</sup>
(HCN) <sub>4</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3*</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4</sup>	21.67 <sup>(3)</sup> 24.67 <sup>(1)</sup> 21.92 <sup>(2)</sup>	0.1263 <sup>(2)</sup> 0.1365 <sup>(1)</sup> 0.1244 <sup>(3)</sup>	2.1547 <sup>(2)</sup> 2.1162 <sup>(1)</sup> 2.1665 <sup>(3)</sup>	1.0685 1.0773 <sup>(2)</sup> 1.0791 <sup>(1)</sup> 1.0768 <sup>(3)</sup>
(HCN) <sub>5</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3*</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5</sup>	23.10 <sup>(3)</sup> 26.67 <sup>(2)</sup> 26.68 <sup>(1)**</sup> 22.84 <sup>(4)</sup>	0.1267 <sup>(3)</sup> 0.1406 <sup>(1)</sup> 0.1402 <sup>(2)</sup> 0.1248 <sup>(4)</sup>	2.1494 <sup>(3)</sup> 2.0977 <sup>(1)</sup> 2.1000 <sup>(2)</sup> 2.1618 <sup>(4)</sup>	1.0686 1.0776 <sup>(3)</sup> 1.0801 <sup>(1)</sup> 1.0799 <sup>(2)</sup> 1.0770 <sup>(4)</sup>
(HCN) <sub>6</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4*</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> N <sup>5</sup> -H <sup>6</sup>	23.37 <sup>(4)</sup> 27.30 <sup>(3)</sup> 28.20 <sup>(1)</sup> 27.31 <sup>(2)</sup> 23.10 <sup>(5)</sup>	0.1274 <sup>(4)</sup> 0.1425 <sup>(2)</sup> 0.1454 <sup>(1)</sup> 0.1420 <sup>(3)</sup> 0.1255 <sup>(5)</sup>	2.1468 <sup>(4)</sup> 2.0911 <sup>(2)</sup> 2.0814 <sup>(1)</sup> 2.0941 <sup>(3)</sup> 2.1595 <sup>(5)</sup>	1.0686 1.0778 <sup>(4)</sup> 1.0805 <sup>(2)</sup> 1.0810 <sup>(1)</sup> 1.0803 <sup>(3)</sup> 1.0772 <sup>(5)</sup>
(HCN) <sub>7</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4*</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> N <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> N <sup>6</sup> -H <sup>7</sup>	23.64 <sup>(5)</sup> 27.62 <sup>(4)</sup> 28.86 <sup>(2)</sup> 28.87 <sup>(1)**</sup> 27.65 <sup>(3)</sup> 23.38 <sup>(6)</sup>	0.1282 <sup>(5)</sup> 0.1433 <sup>(3)</sup> 0.1473 <sup>(1)</sup> 0.1472 <sup>(2)</sup> 0.1427 <sup>(4)</sup> 0.1262 <sup>(6)</sup>	2.1435 <sup>(5)</sup> 2.0883 <sup>(3)</sup> 2.0747 <sup>(1)</sup> 2.0755 <sup>(2)</sup> 2.0917 <sup>(4)</sup> 2.1562 <sup>(6)</sup>	1.0686 1.0779 <sup>(5)</sup> 1.0807 <sup>(3)</sup> 1.0814 <sup>(1,2)</sup> 1.0814 <sup>(1,2)</sup> 1.0805 <sup>(4)</sup> 1.0771 <sup>(6)</sup>
(HCN) <sub>8</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5*</sup> N <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> N <sup>6</sup> -H <sup>7</sup> N <sup>7</sup> -H <sup>8</sup>	22.41 <sup>(7)</sup> 27.03 <sup>(4)</sup> 28.31 <sup>(3)</sup> 28.61 <sup>(1)</sup> 28.36 <sup>(2)</sup> 26.95 <sup>(5)</sup> 22.77 <sup>(6)</sup>	0.1298 <sup>(6)</sup> 0.1452 <sup>(4)</sup> 0.1494 <sup>(2)</sup> 0.1503 <sup>(1)</sup> 0.1494 <sup>(3)</sup> 0.1442 <sup>(5)</sup> 0.1275 <sup>(7)</sup>	2.1425 <sup>(6)</sup> 2.0853 <sup>(4)</sup> 2.0715 <sup>(2)</sup> 2.0689 <sup>(1)</sup> 2.0723 <sup>(3)</sup> 2.0907 <sup>(5)</sup> 2.1562 <sup>(7)</sup>	1.0686 1.0782 <sup>(6)</sup> 1.0808 <sup>(4)</sup> 1.0817 <sup>(2)</sup> 1.0818 <sup>(1)</sup> 1.0816 <sup>(3)</sup> 1.0805 <sup>(5)</sup> 1.0774 <sup>(7)</sup>
(HCN) <sub>9</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5*</sup> N <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> N <sup>6</sup> -H <sup>7</sup> N <sup>7</sup> -H <sup>8</sup> N <sup>8</sup> -H <sup>9</sup>	22.58 <sup>(8)</sup> 27.08 <sup>(6)</sup> 28.53 <sup>(4)</sup> 29.01 <sup>(2)</sup> 29.03 <sup>(1)**</sup> 28.56 <sup>(3)</sup> 27.11 <sup>(5)</sup> 22.90 <sup>(7)</sup>	0.1299 <sup>(7)</sup> 0.1451 <sup>(5)</sup> 0.1499 <sup>(3)</sup> 0.1514 <sup>(1,2)</sup> 0.1514 <sup>(1,2)</sup> 0.1497 <sup>(4)</sup> 0.1445 <sup>(6)</sup> 0.1278 <sup>(8)</sup>	2.1419 <sup>(7)</sup> 2.0861 <sup>(5)</sup> 2.0700 <sup>(3)</sup> 2.0652 <sup>(1)</sup> 2.0655 <sup>(2)</sup> 2.0712 <sup>(4)</sup> 2.0898 <sup>(6)</sup> 2.1549 <sup>(8)</sup>	1.0686 1.0780 <sup>(7)</sup> 1.0808 <sup>(5)</sup> 1.0817 <sup>(3,4)</sup> 1.0820 <sup>(1,2)</sup> 1.0820 <sup>(1,2)</sup> 1.0817 <sup>(3,4)</sup> 1.0806 <sup>(6)</sup> 1.0774 <sup>(8)</sup>
(HCN) <sub>10</sub>	(no bond) N <sup>1</sup> -H <sup>2</sup> N <sup>2</sup> -H <sup>3</sup> N <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> N <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> N <sup>5</sup> -H <sup>6*</sup> N <sup>6</sup> -H <sup>7</sup> N <sup>7</sup> -H <sup>8</sup> N <sup>8</sup> -H <sup>9</sup> N <sup>9</sup> -H <sup>10</sup>	22.09 <sup>(9)</sup> 28.12 <sup>(7)</sup> 29.66 <sup>(5)</sup> 30.22 <sup>(3)</sup> 30.38 <sup>(1)</sup> 30.24 <sup>(2)</sup> 29.69 <sup>(4)</sup> 28.15 <sup>(6)</sup> 23.72 <sup>(8)</sup>	0.1288 <sup>(8)</sup> 0.1442 <sup>(6)</sup> 0.1491 <sup>(4)</sup> 0.1508 <sup>(2,3)</sup> 0.1512 <sup>(1)</sup> 0.1508 <sup>(2,3)</sup> 0.1489 <sup>(5)</sup> 0.1436 <sup>(7)</sup> 0.1268 <sup>(9)</sup>	2.1411 <sup>(8)</sup> 2.0852 <sup>(6)</sup> 2.0686 <sup>(4)</sup> 2.0631 <sup>(2)</sup> 2.0618 <sup>(1)</sup> 2.0636 <sup>(3)</sup> 2.0698 <sup>(5)</sup> 2.0889 <sup>(7)</sup> 2.1542 <sup>(9)</sup>	1.0686 1.0779 <sup>(8)</sup> 1.0809 <sup>(6)</sup> 1.0818 <sup>(4)</sup> 1.0822 <sup>(1,2,3)</sup> 1.0822 <sup>(1,2,3)</sup> 1.0822 <sup>(1,2,3)</sup> 1.0817 <sup>(5)</sup> 1.0807 <sup>(7)</sup> 1.0774 <sup>(9)</sup>

(a)線型(HCN)<sub>2</sub> 分子簇之實驗淨結合能量為 18.41 kJ/mol, 參閱文獻[33]。

\*由絕大部分參數值決定的最強氫鍵。

\*\*最強氫鍵決定時之例外氫鍵鍵能。

表 5. CH 伸縮振動頻率及相關 H 原子的振動座標。

分子簇	$\nu_{\text{CH}}^{(a)}$	$-\Delta \nu$	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>10</sup>	最重要 H	ir 強度 I(km/mol)
HCN	3306		0.99										H <sup>1</sup>	67.9
(HCN) <sub>2</sub>	3300	6	0.99	-0.04									H <sup>1</sup>	69.5
	3214*	92*	0.04	0.99*									H <sup>2*</sup>	356.0*
(HCN) <sub>3</sub>	3298	8	0.99	-0.04	0.00								H <sup>1</sup>	72.7
	3194	112	-0.02	-0.66	0.74								H <sup>3</sup>	1.1
	3180*	126*	0.03	0.74*	0.66								H <sup>2*</sup>	899.7*
(HCN) <sub>4</sub>	3297	9	0.99	-0.04	0.0	0.0							H <sup>1</sup>	73.7
	3183	123	0.01	0.30	-0.32	0.89							H <sup>4</sup>	343.9
	3180	126	0.03	0.90	-0.17	-0.37							H <sup>2</sup>	65.5
	3149*	157*	0.01	0.27	0.92*	0.24							H <sup>3*</sup>	1134.9*
(HCN) <sub>5</sub>	3297	9	0.99	-0.04	0.00	0.00	0.00						H <sup>1</sup>	74.6
	3179	127	0.00	-0.07	0.03	-0.21	0.96						H <sup>5</sup>	226.4
	3176	130	0.04	0.96	-0.24	-0.01	0.08						H <sup>2</sup>	324.5
	3149	157	-0.01	-0.18	-0.65	0.71	0.16						H <sup>4</sup>	0.8
	3130*	176*	0.01	0.16	0.71*	0.66	0.13						H <sup>3*</sup>	1688.4*
(HCN) <sub>6</sub>	3296	10	0.99	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00					H <sup>1</sup>	75.0
	3177	129	0.00	-0.02	0.00	0.01	-0.20	0.97					H <sup>6</sup>	265.9
	3174	132	0.04	0.96	-0.22	0.02	-0.01	0.01					H <sup>2</sup>	293.3
	3144	162	-0.01	0.00	-0.46	0.63	-0.58	-0.13					H <sup>4</sup>	248.0
	3136	170	0.01	0.16	0.71	-0.08	-0.66	-0.13					H <sup>3</sup>	7.7
	3117*	189*	0.01	0.10	0.46	0.76*	0.42	0.08					H <sup>4*</sup>	2156.6*
(HCN) <sub>7</sub>	3296	10	0.99	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				H <sup>1</sup>	75.2
	3176	130	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	-0.19	0.97				H <sup>7</sup>	280.4
	3172	134	0.04	0.96	-0.22	0.02	0.00	0.00	0.01				H <sup>2</sup>	291.4
	3141	165	0.00	-0.10	-0.38	0.45	-0.53	0.58	0.12				H <sup>6</sup>	9.5
	3137	169	0.01	0.16	0.66	-0.39	-0.20	0.56	0.11				H <sup>3</sup>	477.5
	3125	181	-0.01	-0.11	-0.51	-0.46	0.53	0.47	0.08				H <sup>5</sup>	0.0
	3108*	198*	0.00	0.06	0.31	0.64*	0.62	0.28	0.05				H <sup>4*</sup>	2646.9*

(a) 頻率皆以 0.961 因子修正。

\*最強氫鍵取決於最大的紅位移、ir 強度及最重要的 H。



表 5. CH 伸縮振動頻率及相關 H 原子的振動座標(續)。

分子簇	$\nu_{\text{CH}}^{(a)}$	$\Delta \nu$	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>10</sup>	最重要 H	ir 強度 I(km/mol)
(HCN) <sub>8</sub>	3296	10	0.99	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			H <sup>1</sup>	75.5
	3174	132	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.19	0.97			H <sup>8</sup>	275.8
	3170	136	0.04	0.96	-0.22	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00			H <sup>2</sup>	289.1
	3139	167	0.00	0.06	0.23	-0.26	0.30	-0.52	0.69	0.15			H <sup>7</sup>	240.6
	3137	169	0.01	0.17	0.68	-0.53	0.18	0.16	-0.38	-0.08			H <sup>3</sup>	19.9
	3128	178	0.00	-0.10	-0.47	-0.18	0.67	-0.30	-0.41	-0.08			H <sup>5</sup>	471.0
	3116	190	0.00	-0.08	-0.39	-0.58	0.04	0.60	0.34	0.06			H <sup>6</sup>	0.2
	3102*	204*	0.00	0.05	0.22	0.50	0.64*	0.48	0.19	0.04			H <sup>5*</sup>	3227.5*
(HCN) <sub>9</sub>	3296	10	0.99	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		H <sup>1</sup>	75.4
	3174	132	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.19	0.97		H <sup>9</sup>	278.1
	3171	135	0.04	0.97	-0.22	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		H <sup>2</sup>	293.3
	3138	168	0.00	-0.03	-0.14	0.13	-0.13	0.23	-0.53	0.75	0.16		H <sup>8</sup>	110.1
	3137	169	0.01	0.17	0.72	-0.55	0.23	-0.05	-0.11	0.21	0.04		H <sup>3</sup>	269.2
	3129	177	0.00	0.08	0.37	0.11	-0.55	0.59	-0.19	-0.36	-0.07		H <sup>6</sup>	0.1
	3121	185	0.00	0.08	0.38	0.42	-0.42	-0.35	0.47	0.35	0.06		H <sup>7</sup>	633.6
	3110	196	0.00	0.06	0.29	0.56	0.30	-0.35	-0.55	-0.26	-0.05		H <sup>4</sup>	0.0
3097*	209*	0.00	0.03	0.16	0.39	0.58*	0.57	0.36	0.14	0.03		H <sup>5*</sup>	3621.4*	
(HCN) <sub>10</sub>	3296	10	0.99	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	H <sup>1</sup>	75.3
	3174	132	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.19	0.97	H <sup>10</sup>	280.5
	3172	134	0.04	0.97	-0.21	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	H <sup>2</sup>	301.0
	3137	169	0.00	0.02	0.07	-0.06	0.05	-0.09	0.22	-0.54	0.77	0.16	H <sup>8</sup>	199.0
	3136	170	0.01	0.17	0.73	-0.57	0.25	-0.09	0.01	0.05	-0.10	-0.02	H <sup>3</sup>	114.1
	3128	178	0.00	0.07	0.31	0.07	-0.45	0.58	-0.48	0.13	0.29	0.06	H <sup>6</sup>	196.4
	3123	183	0.00	-0.07	-0.37	-0.30	0.51	-0.03	-0.49	0.36	0.35	0.06	H <sup>5</sup>	0.1
	3115	191	0.00	-0.06	-0.32	-0.48	0.06	0.55	0.01	-0.49	-0.29	-0.05	H <sup>6</sup>	761.4
	3105	201	0.00	0.04	0.22	0.48	0.46	-0.02	-0.48	-0.46	-0.20	-0.04	H <sup>4</sup>	0.3
	3093*	213*	0.00	0.02	0.11	0.29	0.49	0.57*	0.48	0.28	0.10	0.02	H <sup>6*</sup>	4115.0*

(a) 頻率皆以 0.961 因子修正。

\*最強氫鍵取決於最大的紅位移、ir 強度及最重要的 H。

當我們比較這些紅位移及 ir 強度數值，發覺當 n 值增大時，分子簇內反映出明顯地協合及更強氫鍵的形成。

本文中有關振動分析的做法，最重要的是找出可靠並有效的方法以證實分子簇內區域化氫鍵存在及其相關強度。由 n 個振動模式建立起多種與 CH 運動有關的混合座標，憑藉於明確地區域化分析過程，詳細地比較振動模式中所有相關的 H 原子運動座標。為了簡化振動分析部份的研究，我們選擇了 4 組 n 個振動模式進行分析。對於聚合度 n=3~10 的(HCN)<sub>n</sub> 分子簇，n 個 CH 振動頻率中的最大值都是最左端未形成氫鍵之純粹 H<sup>1</sup>C<sup>1</sup> 伸縮振動，其中 H<sup>1</sup> 的運動座標數值不小於 0.99；次強的  $\nu_{\text{CH}}$  則是關於最右終端第 n 個 H<sup>n</sup>C<sup>n</sup>N<sup>n</sup> 分子的 H<sup>n</sup> 原子，其相關的運動座標數值不小於 0.89，這個 H<sup>n</sup> 原子與 N<sup>n-1</sup> 原子形成分子簇中最弱的氫鍵；第三種  $\nu_{\text{CH}}$  振動模式則與左端算起第二個 H<sup>2</sup>C<sup>2</sup>N<sup>2</sup> 分子之 H<sup>2</sup> 原子絕大部份有關，其相關的運動座標數值不小於 0.90，此 H<sup>2</sup> 原子與 N<sup>1</sup> 原子形成分子簇內第二弱強度的氫鍵；至於剩餘的 n-3 個紅位移較大的  $\nu_{\text{CH}}$  振動頻率，其運動座標由許多內部的 H 原子所貢獻而構成，不若前述三種全然單純地運動分佈，於是乎在此具有不同 CH 運動貢獻混成的分子簇系統中，很難直接區分屬於 CH 伸縮振動的正規模式。因此，目標分子簇中 CH 振動的正規模式具有最大的紅位移、最大的 ir 強度並展現最高度的協合效應者，成為本文最感興趣深入分析的主題。

表 5 中，相關於最重要振動模式數值均標以(\*)上標，此正規振動模式包含最大的 H 原子運動座標亦標以(\*)上標，如同前所定義之"最重要的 H"。經過檢視本文所研究的 n=2~10 的(HCN)<sub>n</sub> 分子簇，我們可歸納得知這個"最重要的 H"將是 H<sup>(n/2)+1</sup>，當 n 為偶數時，而當 n 為奇數時則是 H<sup>(n+1)/2</sup>。參酌表 4 所列結果，此最重要的 H 即是形成最強氫鍵的 H，全無例外。

## 四、結論

本文探討聚合度 n=2~10 的直線型 (HCN)<sub>n</sub> 分子簇內區域化氫鍵的形成，整體的分析結果歸納如後：

- (2) 比較密度函數理論 DFT type B3LYP/6-311+G(2d,p) 、全始算 MP2/6-311+G(2d,p)及 RHF/6-311+G(2d,p)等方法對於小聚合線形(HCN)<sub>n</sub> 分子簇內之單體分子間氫鍵的計算研究結果(如表 1 至表 3)，顯示所有的偶極距、轉動常數及振動頻率數值均以 DFT 法所得較接近實驗值，DFT 法被認為是對此類線型(HCN)<sub>n</sub> 分子簇計算較適當的選用方法。
- (2)基於自行開發之區域化分析法[9]可運用於解決分子內及分子間的氫鍵結問題，本研究並延以探討(HCN)<sub>n</sub> 分子簇內之分子間氫鍵結形成，由氫鍵鍵次(P<sub>N-H</sub>)、鍵能((BE)<sub>N-H</sub>)、鍵距(d<sub>N-H</sub>)及鄰接 CH 鍵長(d<sub>CH</sub>)與伸縮振動頻率( $\nu_{\text{CH}}$ )一致變化趨勢印證其為檢測區域化氫鍵成功且有效的方法。
- (3)(HCN)<sub>n</sub> 分子簇經由區域化分析之後，我們發覺最強氫鍵位置處於分子簇的中央部分，當聚合度 n 為偶數時，形成單一最強的氫鍵 N<sup>n/2</sup>...H<sup>(n/2)+1</sup>；而當 n 為奇數時，則形成中央左右兩邊最強的 N<sup>(n-1)/2</sup>...H<sup>(n+1)/2</sup> 及 N<sup>(n+1)/2</sup>...H<sup>(n+3)/2</sup> 兩個氫鍵。氫鍵的強度以中心最強者為基準，並以向外偏左→向外偏右→向外偏左...的順序漸次減弱至最右終端形成強度最弱的氫鍵，由圖 1，最弱的氫鍵是由分子簇內 N<sup>n</sup>及 H<sup>n</sup> 原子所形成，次弱者則是 N<sup>1</sup>及 H<sup>2</sup> 原子形成的氫鍵。

### 參考文獻

- [1] Dulmage, W. J. and Lipscomb, W. N. "The crystal structures of hydrogen cyanide", *Acta Crystallogr.*, Vol. 4, No. 2, pp. 330-334, 1951.
- [2] Tyuzyo, K. "Structures of hydrogen cyanide in the liquid phase", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 30, No. 4, pp. 851-855, 1957.
- [3] Ruoff, R. S., Emilsson, T. T., Klots, D., Chuang, C. and Gutowsky, H. S. "Rotational spectrum and structure of the linear HCN trimer", *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, No. 1, pp. 138-148, 1988.
- [4] King, B. F. and Weinhold, F. J. "Structure and spectroscopy of  $(\text{HCN})_n$  clusters: Cooperative and electronic delocalization effects in C-H $\cdots$ N hydrogen bonding", *Chem. Phys.*, Vol. 103, No. 1, pp. 333-347, 1995.
- [5] Hibbert, F. and Emsley, J. "The Composition, Structure and Hydrogen Bonding of the -Diketones", *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 26, No. 2, pp. 225-379, 1990.
- [6] Emsley, J. "Very strong hydrogen bonding", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 9, No. 1, pp. 91-124, 1980.
- [7] Ruoff, R. S., Emilsson, T., Chuang, C., Klots, T. D. and Gutowsky, H. S. "Rotational spectra and structures of small clusters containing the HCN dimer:  $(\text{HCN})_2\text{-Y}$  with  $\text{Y}=\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCF}_3$ , and  $\text{CO}_2$ ", *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, No. 8, pp. 4069-4078, 1989.
- [8] Galabov, B. and Bobadova-Parvanova, P. "Molecular electrostatic potential as reactivity index in hydrogen bond formation: an HF/6-31+G(d) study of hydrogen-bonded  $(\text{HCN})_n$  clusters", *J. Mol. Struct.*, Vol. 550-551, pp. 93-98, 2000.
- [9] Chen, C., Chang, C. W. and Wang, Y. M. "Quantative Interpretation of Intramolecular Hydrogen Bonding by Using the Semiempirical MO method ", *J. Mol. Struct. ( Theochem )*, Vol. 311, No. 1, pp. 19-28, 1994.
- [10] Chen, C., Shyu, S. F. and Hsu, F. S. "Theoretical Study of Salicylaldehyde Conformal Isomers and Their Intra-molecular Oxygen and Hydrogen Relations", *Int. J. Quant. Chem.*, Vol. 74, No. 4, pp. 395-404, 1999.
- [11] Shyu, S. F. and Chen, C. "Theoretical Study of cis- hydroxyl acrylic acid (cis-CH(OH)=CH(COOH)) : Intra-molecular Hydrogen bonding and Conformers", *J. Mol. Struct. ( Theochem )*, Vol. 491, No. 1-3, pp. 133-146, 1999.
- [12] Chen, C. and Shyu, S. F. "Theoretical Study of Oxalic Acid and Its Anions", *Int. J. Quant. Chem.*, Vol. 76, No. 4, pp. 541-551, 2000.
- [13] Chen, C. and Shyu, S. F. "Theoretical Study of Glyoxylic acid and Pyruvic acid : rotamers and intramolecular hydrogen bonding", *J. Mol. Struct. ( Theochem )*, Vol. 503, No. 3, pp. 201-211, 2000.
- [14] Chen, C. and Hsu, F. S. "Theoretical study of Intramolecular Hydrogen Bonding in the Five Membered Ring Type Molecular Structure", *J. Mol. Struct. ( Theochem )*, Vol. 506, No. 1-3, pp. 147-159, 2000.
- [15] Chen, C. and Shyu, S. F. "Conformers and Intramolecular hydrogen bonding of Salicylic acid and Its anions", *J. Mol. Struct. ( Theochem )*, Vol. 563, No. 1, pp. 25-39, 2001.
- [16] Grabowski, S. J. "An estimation of strength

- of intramolecular hydrogen bonds — ab initio and AIM studies", *J. Mol. Struct.*, Vol. 562, No. 1-3, pp. 137-143, 2001.
- [17] Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, Vol. 37, No. 2, pp. 785-789, 1988.
- [18] Becke, A. D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.*, Vol. 98, No. 7, pp. 5648-5652, 1993.
- [19] Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W. and Schleyer, P. R. "Efficient diffuse function-augmented basis sets for Anion Calculations. III. The 3-21+G set for first-row elements, Li-F", *J. Comput.Chem.*, Vol. 4, No. 3, pp. 294-301, 1983.
- [20] Frisch, M. J., Pople, J. A. and Brinkley, J. S. "Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets", *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, No. 7, pp. 3265-3269, 1984.
- [21] Latajka, Z. and Scheiner, S. "Improvement of polarized double-zeta basis sets for molecular interactions. Complexes of NH<sub>3</sub>, OH<sub>2</sub>, and FH with H<sup>+</sup> and Li<sup>+</sup>", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 105, No. 4, pp. 435-439, 1984.
- [22] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. and Pople, J. A. *Gaussian 98 Revision-A.6*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [23] Karpfen, A. "Ab initio studies on hydrogen-bonded chains. III. The linear, infinite chain of hydrogen cyanide molecules", *Chem. Phys.*, Vol. 79, No. 2, pp. 211-218, 1983.
- [24] Kofranek, M., Karpfen, A. and Lischka, H. "Ab initio studies on hydrogen-bonded clusters. I. Linear and cyclic oligomers of hydrogen cyanide", *Chem. Phys.*, Vol. 113, No. 1, pp. 53-64, 1987.
- [25] Kofranek, M., Lischka, H. and Karpfen, A. "Ab initio Studies on Structure, Vibrational Spectra and Infrared Intensities of HCN, (HCN)<sub>2</sub> and (HCN)<sub>3</sub>", *Mol. Phys.*, Vol. 61, No. 6, pp. 1519-1539, 1987.
- [26] Bhattacharya, B. N. and Gordy, W. "Observation of *pi* Stark Components in Microwave Spectroscopy: Precision Measurements on HCN", *Phys. Rev.*, Vol. 119, No. 1, pp. 144-149, 1960.
- [27] Campbell, E. J. and Kukulich, S. J. "Electric dipole moments of (HC<sup>15</sup>N)<sub>2</sub> and HC<sup>15</sup>NH<sup>35</sup>Cl", *Chem. Phys.*, Vol. 76, No. 2, pp. 225-229, 1983.
- [28] Winnewisser, G., Maki, A. G. and Johnson, D. R. "Submillimeter-wave spectroscopy of

- HCN in excited vibrational states", *J.Mol. Spectrosc.*, Vol. 39, No. 2, pp. 149-158, 1971.
- [29] Buxton, L. W., Campbell, E. J. and Flygare, W. H. "The vibrational ground state rotational spectroscopic constants and structure of the HCN dimer", *Chem. Phys.*, Vol. 56, No. 3, pp. 399-406, 1981.
- [30] Dykstra, C. D. "Weak interactions in extended HCN chains", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, Vol. 362, No. 1, pp. 1-6, 1996.
- [31] Walsh, B., Barnes, A. J., Suzuki, S. and Orville-Thomas, W. J. "Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy", *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 72, No. 1, pp. 44-53, 1978.
- [32] Barnes, A. J., Orville-Thomas, W. J. and Szczepaniak, K. "Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy", *J. Mol. Struct.*, Vol. 45, pp. 75-87, 1978.
- [33] Legon, A. C., Millen, D. J. and Mjoberg, P. J. "The hydrogen cyanide dimer: Identification and structure from microwave spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 47, No. 3, pp. 589-591, 1977.