

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

BeH₂ 与 HX(X=F, Cl, Br, I)形成的二氢键复合物的结构特征与本质

刘红* 陈燕芹

(贵州毕节学院化学系, 贵州 毕节 551700)

摘要: 对 BeH₂ 与 HX(X=F, Cl, Br, I)形成的二氢键复合物的结构特征及本质进行了探讨. 在 MP2/6-311++G(3d, 3p)水平优化、频率验证, 得到复合物的分子结构, 用分子间距离及电子密度拓扑理论确认 BeH₂ 与卤化氢已形成了二氢键型复合物. 在 MP2/6-311++G(3d, 3p)水平下进行基函数重叠误差(BSSE)校正后的结合能在-14.468 kJ·mol⁻¹ 到-5.464 kJ·mol⁻¹ 之间. 用对称匹配微扰理论(SAPT)对复合物的结合能进行分解, 结果表明, BeH₂···HX 二氢键复合物中静电能对总吸引能的贡献都是最主要的, 但交换排斥能、诱导能、色散能对总结合能的贡献也很重要. 从 BeH₂···HF 到 BeH₂···HI, 诱导能对总吸引能的贡献从 37.8%逐渐减小到 24.0%. 而色散能对总吸引能的贡献从 BeH₂···HF 体系中的 16.0%逐渐增加到 BeH₂···HI 体系中的 33.8%.

关键词: 二氢键; SAPT; BeH₂; 卤化氢

中图分类号: O641

Nature and Structural Property of Dihydrogen-bond Complexes of BeH₂ with Hydrogen Halides

LIU Hong* CHEN Yan-Qin

(Department of Chemistry, Bijie College, Bijie 551700, Guizhou Province, P. R. China)

Abstract: The intermolecular complexes of BeH₂ with hydrogen halides (HX(X=F, Cl, Br, I)) were examined using *ab initio* calculations performed at the second-order Möller-Plesset perturbation approximation with the 6-311++G(3d, 3p) basis set. Dihydrogen-bonds were formed in complexes of BeH₂ with hydrogen halides based on the judgement from the geometrical criteria. The characteristics of the bond critical points, the electron densities and their Laplacians, also confirmed this conclusion. The calculated binding energies of complexes of BeH₂ with hydrogen halides using MP2/6-311++G(3d, 3p) methods, corrected by the basis-set superposition error (BSSE) were -14.468 kJ·mol⁻¹ to -5.464 kJ·mol⁻¹. In an effort to comprehend the underlying basis of this interaction, we have also carried out a rigorous decomposition of the interaction energies using the symmetry adapted perturbational theory (SAPT) method. The results indicated that electro-static energies, induction energies, dispersion energies, and exchange-repulsion energies were all important to the total binding energies. The contribution of the induction energy to total attractive energy decreased from 37.8% in BeH₂···HF complex to 24.0% in BeH₂···HI complex. The dispersion energy dramatically increased from 16.0% in BeH₂···HF complex to 33.8% in BeH₂···HI complex.

Key Words: Dihydrogen bonding; Symmetry adapted perturbation theory (SAPT); BeH₂; Hydrogen halides

氢键是很多化学和生物体系中的重要现象, 它在分子识别, 超分子自组装等方面都有重要的应用^[1-3]. 氢键键能介于共价键和范德华引力之间, 它

的形成不象共价键那样需要严格的条件. 由于氢键在生命科学和材料科学中有着举足轻重的作用, 因此对其作用机制、作用本质的理论研究都具有十分

Received: June 12, 2007; Revised: July 15, 2007; Published on Web: September 21, 2007.

*Corresponding author. Email: hliu315@126.com; Tel: +86857-8331343.

贵州毕节学院科学研究基金(20072006)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

重要的意义^[4,5].

常规氢键以 X—H···Y 表示, 其中 X—H σ 键的电子云趋向高电负性的原子, 导致出现屏蔽小的带正电性的氢原子核, 它强烈地被另一个高电负性的 Y 原子吸引, X、Y 通常是 F、O、N、Cl 等原子以及按双键或三键成键的原子. 近年来, 发现了几种不属于上述常规氢键的体系^[6,7], E—H···H—X 二氢键就是其中的一种(E 是过渡金属、碱金属、碱土金属等; X 是带负电的原子或基团). 二氢键的存在得到理论和实验的广泛证明, 它能影响超分子的结构, 物质的反应性及选择性^[8-10], 二氢键也被认为在催化化学, 晶体工程学及材料科学中起着重要的作用^[11].

Hugas 等^[12]用校正优化的方法在 MP2/6-31++G(3d, 3p)水平考察了基函数重叠误差(BSSE)对 BeH₂···HX (X=F, Cl, Br)的影响. Grabowski^[13]考察了 BeH₂作为质子受体的一系列二氢键复合物的结合能. 以上计算存在下列问题: 其一, 使用的基函数可能过小, 对分子间弱相互作用的描述可能不够精确; 其二, BeH₂与 HI 形成的复合物还没有人研究过; 其三, BeH₂···HX 二氢键相互作用的本质还没有人报道过. 对 BeH₂与 HX 形成的复合物进行系统的研究能为人们进一步揭示 H···H 相互作用的本质提供更多更详实的数据, 有助于人们总结分子间相互作用的规律.

本文采用近年来成功用于分子间弱相互作用计算的二级 Møller-Plesset 微扰理论(MP2)^[14]对 BeH₂···HX(X=F, Cl, Br, I)进行全自由度梯度优化, 得到复合物的稳定结构, 通过拓扑理论^[15]证实 BeH₂与卤化氢间已形成二氢键复合物. 用对称匹配微扰理论(symmetry-adapted perturbation theory, SAPT)^[16,17]对复合物的结合能进行分解, 探讨 BeH₂与卤化氢形成的二氢键复合物的本质.

1 计算方法

本文所有复合物的结果都是在超分子方法和 SAPT 方法下得到的.

1.1 超分子计算

所有单体和复合物的几何结构的优化都是在 MP2/6-311++G(3d, 3p)水平进行, 然后在同样的计算水平进行频率计算确定得到的是稳定结构. 结合能、BSSE、BSSE 校正的结合能也在 MP2/6-311++G(3d, 3p)水平进行. 拓扑指标采用 Gaussian 程序中的 AIM 关键词完成. 以上超分子计算用 Gaussian 03

程序完成^[18].

1.2 SAPT 计算

对称匹配微扰理论(SAPT)中, 二聚体的 Hamiltonian 算符被分割成,

$$\mathbf{H}=\mathbf{F}+\mathbf{W}+\mathbf{V}$$

其中 $\mathbf{F}=\mathbf{F}_A+\mathbf{F}_B$, \mathbf{F}_A 、 \mathbf{F}_B 分别是单体 A、B 的 Fock 算符, \mathbf{V} 是分子 A、B 间相互作用的算符, $\mathbf{W}=\mathbf{W}_A+\mathbf{W}_B$ 是微扰(Møller-Plesset)算符的总和, \mathbf{W}_X 可定义为, $\mathbf{W}_X=\mathbf{H}_X-\mathbf{F}_X$.

在 SAPT 中, 作用能可表示为,

$$E_{\text{int}}=\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}(E_{\text{pol}}^{(ij)}+E_{\text{exch}}^{(ij)})$$

其中 n, j 分别定义算符 \mathbf{V}, \mathbf{W} 的阶数. SAPT 相互作用能也可表示为,

$$E_{\text{int}}=E_{\text{int}}^{\text{HF}}+E_{\text{intr}}^{\text{(corr2)}}$$

其中,

$$E_{\text{int}}^{\text{HF}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{exch}}^{(10)}+E_{\text{intr}}^{(20)}+E_{\text{exch-ind,r}}^{(20)}+\delta E_{\text{intr}}^{\text{HF}}$$

式中, $E_{\text{elst}}^{(10)}$ 是经典的静电相互作用能, $E_{\text{exch}}^{(10)}$ 是 SAPT 定义的一阶交换能, $E_{\text{intr}}^{(20)}$ 为诱导能, $E_{\text{exch-ind,r}}^{(20)}$ 为交换诱导部分, $\delta E_{\text{intr}}^{\text{HF}}$ 为所有三级和高级诱导、交换诱导的总和, 下标“r”表示 $E_{\text{ind,r}}^{(20)}$ 、 $E_{\text{exch-ind,r}}^{(20)}$ 由耦合 Hartree-Fock (CHF)理论得到.

SAPT 有不同的计算公式, 常用的有 SAPT2、SAPT 和 SAPT0. 由于 SAPT2 的结果可以直接与 MP2 的结果进行比较, 因此本文中能量分解采用 SAPT2 完成. 在 SAPT2 中, 相互作用能的相关部分近似等于超分子法 MP2 的相关能, 可表示为,

$$E_{\text{intr}}^{\text{(corr2)}}=E_{\text{elst,r}}^{(12)}+E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}+{}^1E_{\text{ind}}^{(22)}+{}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}+E_{\text{disp}}^{(20)}+E_{\text{exch-disp}}^{(20)}$$

其中 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 反映了存在于两个相互作用的分子间的色散电子相关效应; $E_{\text{exch-disp}}^{(20)}$ 表示交换色散能; ${}^1E_{\text{ind}}^{(22)}$ 表示 $E_{\text{ind}}^{(22)}$ 没有包括在 $E_{\text{ind,r}}^{(20)}$ 中的部分; ${}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}$ 是交换-诱导能的电子相关部分, ${}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}$ 可表示为,

$${}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}\approx E_{\text{exch-ind,r}}^{(20)}\frac{{}^1E_{\text{ind}}^{(22)}}{E_{\text{ind,r}}^{(20)}}$$

文中所有的 SAPT 计算都使用超分子方法 MP2/6-311++G(3d, 3p)得到的几何结构, 基组也都使用 6-311++G(3d, 3p), SAPT 计算采用 SAPT2002 程序^[19]完成.

2 结果与讨论

2.1 BeH₂···HX 的结合能和拓扑性质

对 BeH₂···HX(X=F, Cl, Br, I)复合物在 MP2/6-311++G(3d, 3p)水平, 不同的初始构型开始优化, 频

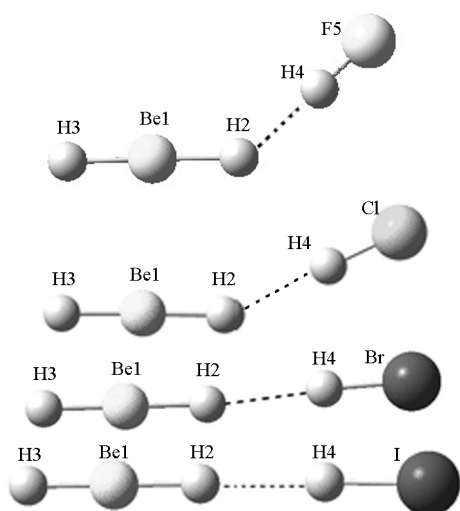


图1 BeH_2 与 HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 形成复合物的几何构型
Fig.1 Geometrical parameters for $\text{BeH}_2 \cdots \text{HX}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

率验证, 最后得到没有虚频的结构均列在图1中. 结构参数列于表1中.

从表1可以看出(结构参数中的原子标号见图1), 所有复合物中 $\text{H} \cdots \text{H}$ 间的距离都大于共价半径而小于范德华半径之和(0.24 nm), 这与 Crabtree 等^[20]对二氢键的定义是一致的. 形成复合物之后所有卤化氢的键长都增长, 键长改变最大的是 HF, 它的键长从 0.0918 nm 增加到 0.0926 nm, 与卤化氢直接作用的 $\text{Be}-\text{H}$ 键也都变长.

表1中也列出了复合物中的 $\text{H}-\text{X}$ 伸缩振动频率和自由的 $\text{H}-\text{X}$ 的伸缩振动频率, 所有的复合物中 $\text{H}-\text{X}$ 的伸缩都是红移, 而且按从 $\text{H}-\text{F}$ 到 $\text{H}-\text{I}$ 的顺序, 红移的程度减小, 这和复合物结合能的变化趋势是一致的.

$\text{BeH}_2 \cdots \text{HX}$ 复合物在 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 水平计算得到的相互作用能(ΔE), BSSE, BSSE 校正的相互作用能(ΔE_{cp})列在表2中. 表2中也列出了以 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 水平优化的几何结构为基础,

表2 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 和 $\text{CCSD}(\text{T})/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 得到的相互作用能(ΔE)、基组重叠误差(BSSE)、基组重叠误差校正后的相互作用能(ΔE_{cp})

Table 2 Interaction energies (ΔE), BSSE, interaction energy corrected for BSSE (ΔE_{cp}) at $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ and $\text{CCSD}(\text{T})/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ levels

	$\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$				$\text{CCSD}(\text{T})/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$				$\rho_{\text{c}}(\text{a.u.})$	$\nabla^2 \rho_{\text{c}}(\text{a.u.})$
	$D_{\text{H2} \cdots \text{H4}}$	ΔE	BSSE	ΔE_{cp}	ΔE	BSSE	ΔE_{cp}			
$\text{BeH}_2 \cdots \text{HF}$	0.1649	-18.041	3.573	-14.468	-17.785	3.567	-14.218	0.019	0.056	
$\text{BeH}_2 \cdots \text{HCl}$	0.1844	-11.150	2.222	-8.928	-10.635	2.399	-8.236	0.014	0.038	
$\text{BeH}_2 \cdots \text{HBr}$	0.1906	-9.414	1.774	-7.640	-8.943	1.913	-7.030	0.013	0.032	
$\text{BeH}_2 \cdots \text{HI}$	0.1953	-9.004	3.540	-5.464	-8.618	3.845	-4.773	0.012	0.029	

all energies in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; electron densities $\rho_{\text{c}}(\text{a.u.})$ and Laplacians $\nabla^2 \rho_{\text{c}}(\text{a.u.})$ of $\text{H} \cdots \text{H}$ bonds for dihydrogen bonded complexes at bond critical points calculated at $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ level within the AIM theory; BSSE: basis-set superposition error

表1 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 水平优化得到的 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HX}$ 二氢键复合物的几何参数及 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HX}$ 复合物中 HX 和 $\text{Be}-\text{H2}$ 的伸缩振动频率

Table 1 Geometric parameters for $\text{BeH}_2 \cdots \text{HX}$ dihydrogen-bond complexes optimized at the $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ level and intermolecular frequencies corresponding to the formation of both dihydrogen-bonds

	$\text{BeH}_2 \cdots \text{HF}$	$\text{BeH}_2 \cdots \text{HCl}$	$\text{BeH}_2 \cdots \text{HBr}$	$\text{BeH}_2 \cdots \text{HI}$
$D_{\text{H2} \cdots \text{H4}}$	0.1649	0.1844	0.1906	0.1953
θ_{BeH2H4}	139.10	151.28	173.33	179.96
θ_{H2HX}	175.99	180.00	176.79	176.06
${}^a R_{\text{Be}-\text{H2}}$	0.1330	0.1329	0.1329	0.133
$\Delta R_{\text{Be}-\text{H2}}$	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002
$R_{\text{Be}-\text{H3}}$	0.1322	0.1324	0.1324	0.1325
$\Delta R_{\text{Be}-\text{H3}}$	-0.0006	-0.0004	-0.0004	-0.0003
${}^a R_{\text{H}-\text{X}}$	0.0926	0.1278	0.1419	0.1612
$\Delta R_{\text{H}-\text{X}}$	0.0008	0.0007	0.0006	0.0006
$\nu_{\text{comp}}(\text{Be}-\text{H2})$	2095.6	2084.3	2083.2	2081.4
$\nu_{\text{free}}(\text{Be}-\text{H2})$	2071.3	2071.3	2071.3	2071.3
$\Delta \nu(\text{Be}-\text{H2})$	-24.3	-13.0	-11.9	-10.1
$\nu_{\text{comp}}(\text{H}-\text{X})$	3947.4	2950.1	2636.9	2346.6
$\nu_{\text{free}}(\text{H}-\text{X})$	4137.8	3046.4	2711.6	2403.4
$\Delta \nu(\text{H}-\text{X})$	190.4	96.3	74.7	56.8

^amonomer values: $R_{\text{Be}-\text{H}}=0.1328$, $R_{\text{H}-\text{F}}=0.0918$, $R_{\text{H}-\text{Cl}}=0.1271$, $R_{\text{H}-\text{Br}}=0.1413$, $R_{\text{H}-\text{I}}=0.1606$; distance in nm, angle in degree, and frequency in cm^{-1}

$\text{CCSD}(\text{T})/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d}, 3\text{p})$ 水平下的相互作用能, BSSE, BSSE 校正的相互作用能.

从表2数据可以看出, BSSE 校正的结合能是按从 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HF}$ 、 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HCl}$ 、 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HBr}$ 到 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HI}$ 的顺序依次减小, 随着 $\text{H2} \cdots \text{H4}$ 间距离的增大, BSSE 校正后的结合能逐渐减小, 最大的是复合物 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HF}$, BSSE 校正的结合能是 $-14.468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 最小的是复合物 $\text{BeH}_2 \cdots \text{HI}$, BSSE 校正的结合能是 $-5.464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这与从 F 到 I 电负性依次减小是一致的, $\text{H2} \cdots \text{H4}$ 间距离与键能有很好的线性关系, 线性相关系数为 0.996. 从表中也可以看出,

BSSE 对所有复合物的结合能都有较大的影响,因此,即使使用 6-311++G(3d, 3p)这样的基组,进行 BSSE 校正也是必要的.由于电子相关能在描述弱相互作用能方面有重要的作用^[14],我们采用高水平的电子相关方法来检查 MP2 水平得到的结果. CCSD(T)/6-311++G(3d, 3p)得到的结合能与 MP2 水平得到的相近,这说明用 MP2/6-311++G(3d, 3p)描述 BeH₂···HX 复合物中 H···H 相互作用是恰当的.

Hugas 等得到 BeH₂···HF、BeH₂···HCl、BeH₂···HBr 的 H₂···H₄ 间的距离分别为 0.1694、0.1974、0.1968 nm, BSSE 校正的结合能分别是 12.217、6.778、5.774 kJ·mol⁻¹^[2],与 Hugas 等的工作相比,我们得到的能量比他们得到的低 2 kJ·mol⁻¹左右.表明在计算二氢键这一类分子间弱相互作用时,使用较大的基组并加上较多的极化和弥散函数是必要的.

表 2 中也列出了 H···H 键临界点(bond critical points)的电子密度(ρ_c)和电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho_c$),按照 Bader 的 AIM 理论^[15],氢键的电子密度(ρ_c)在 0.002–0.04 a.u.之间,电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho_c$)在 0.02–0.15 a.u.之间.从表中数据我们可以看出,对我们所研究的 BeH₂···HX 复合物, H···H 的电子密度(ρ_c)和电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho_c$)都符合 Bader 对氢键的定义.

2.2 BeH₂···HX (X=F, Cl, Br, I)二氢键复合物的结合能的分解

为了研究 BeH₂···HX (X=F, Cl, Br, I)二氢键复合物相互作用的本质及各种能量成分对结合能的贡献的变化规律,对它们进行了能量分解分析. BeH₂···HX (X=F, Cl, Br, I)二氢键复合物采用 MP2/6-311++G(3d, 3p)下优化得到的稳定结构,用 SAPT2002 程序^[19]在 SAPT2 级别进行能量分解的结果列于表 3 中,为了便于与 MP2 计算得到的结果比较,所用的基组均为 6-311++G(3d, 3p).

从 $E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}$ 值我们可以看到,在描述这些复合物时,电子相关项的值都是很重要的,在电子相关能中,色散能 $E_{\text{disp}}^{(20)}$ 对电子相关能的贡献是最大的.在传统氢键 HF 二聚体中,电子相关项($E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}$)的贡献很小,仅占总结合能的 3.8%.

为了比较二氢键与常规氢键中各种能量的贡献情况,表 3 中也列出了 6-311++G(3d, 3p)基组下 HF 二聚体的能量分解情况.从表中的数据可以容易地得出,在 HF 二聚体中静电能对总吸引能的贡献

(58.5%) 高于 BeH₂···HF (其中一个子部分为 HF)的 46.2%,相应地, HF 二聚体中诱导能和色散能对总吸引能的贡献比 BeH₂···HF 中低. HF 二聚体中静电能、诱导能、色散能的相对大小与 Langlet 得到的是是一致的^[21].此外,从表 3 中我们也可看出, SAPT2 级别得到的结合能与 MP2 级别、经 BSSE 校正后的能量很接近,误差在 5%以内.

为了便于说明问题我们把表 3 中的数据总结成静电能、交换排斥能、诱导能、色散能四项列于表 4 中.从表 4 中我们看出,静电能、交换排斥能、诱导能、色散能对总结合能的贡献都很重要. BeH₂···HX 二氢键复合物中静电能($E_{\text{elst}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{elst}}^{(12)}$)对总吸引能的贡献都是最主要的.诱导能($E_{\text{ind}}=E_{\text{ind.r}}^{(20)}+E_{\text{ind}}^{(22)}$)对总吸引能的贡献从 BeH₂···HF 到 BeH₂···HI 逐渐减小,在 BeH₂···HF 体系中,诱导能对总吸引能的贡献最大,

表 3 对称匹配微扰理论(SAPT)下得到的 BeH₂···HX (X=F, Cl, Br, I)复合物的能量成分

Table 3 SAPT interaction energy components of BeH₂···HX (X=F, Cl, Br, I) complexes obtained at the MP2 level using the MP2/6-311++G(3d, 3p) basis set

	BeH ₂ ···HF	BeH ₂ ···HCl	BeH ₂ ···HBr	BeH ₂ ···HI	HF···HF
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$	-9.757	-2.920	-1.862	0.866	-16.046
$E_{\text{elst}}^{(10)}$	-21.297	-14.234	-11.945	-10.443	-27.706
$E_{\text{exch}}^{(10)}$	24.447	19.020	16.703	17.251	20.364
$E_{\text{ind.r}}^{(20)}$	-17.220	-8.531	-6.941	-5.862	-10.954
$E_{\text{exch-ind.r}}^{(20)}$	8.786	4.883	4.142	3.774	5.138
$\delta E_{\text{int.r}}^{\text{HF}}$	-4.489	-4.058	-3.824	-3.853	-2.887
$E_{\text{elst.r}}^{(12)}$	0.418	0.418	0.393	0.343	0.967
$E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}$	1.841	1.054	0.749	0.732	4.644
${}^1E_{\text{ind}}^{(22)}$	0.146	0.088	0.105	0.105	-1.854
${}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}$	-0.075	-0.050	-0.063	-0.067	0.870
$E_{\text{disp}}^{(20)}$	-7.222	-7.858	-7.657	-8.088	-6.171
$E_{\text{exch-disp}}^{(20)}$	1.159	1.075	0.962	1.008	0.912
$E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}$	-3.732	-5.590	-5.510	-5.966	-0.628
$E_{\text{int}}(\text{SAPT2})$	-13.485	-8.510	-7.372	-5.104	-16.677
$\Delta E_{\text{cp}}[\text{MP2}]$	-14.468	-8.929	-7.640	-5.464	-16.941

$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ is Hartree-Fock interaction energy; $E_{\text{elst}}^{(10)}$ is the classical electrostatic energy; $E_{\text{exch}}^{(10)}$ is the first-order exchange energy; $E_{\text{ind.r}}^{(20)}$ is the second-order induction energy; $E_{\text{exch-ind.r}}^{(20)}$ is the exchange-induction energy; $\delta E_{\text{int.r}}^{\text{HF}}$ is all the third- and higher-order induction and exchange-induction terms; $E_{\text{elst.r}}^{(12)}$ is the second-order electrostatic energy; $E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}$ account for the effects of intramonomer correlation on the exchange repulsion; ${}^1E_{\text{ind}}^{(22)}$ is the part of $E_{\text{ind}}^{(22)}$ not included in $E_{\text{ind.r}}^{(20)}$; ${}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}$ is the estimated exchange counterpart of ${}^1E_{\text{ind}}^{(22)}$; $E_{\text{disp}}^{(20)}$ is the second-order dispersion energy; $E_{\text{exch-disp}}^{(20)}$ is the exchange-dispersion energy; $E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}$ is the correlated portion of the interaction energy; $E_{\text{int}}(\text{SAPT2})$ is the SAPT interaction energy.

$$E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}=E_{\text{elst.r}}^{(12)}+E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}+{}^1E_{\text{ind}}^{(22)}+{}^1E_{\text{exch-ind}}^{(22)}+E_{\text{disp}}^{(20)}+E_{\text{exch-disp}}^{(20)}$$

$$E_{\text{int}}^{\text{HF}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{exch}}^{(10)}+E_{\text{ind.r}}^{(20)}+E_{\text{exch-ind.r}}^{(20)}+\delta E_{\text{int.r}}^{\text{HF}}; E_{\text{int}}(\text{SAPT2})=E_{\text{int}}^{\text{HF}}+E_{\text{int.r}}^{\text{corr2}}$$

表 4 相互作用能量(kJ·mol⁻¹)成分的比较
Table 4 Comparison of interaction energy (kJ·mol⁻¹) components

	BeH ₂ ···HF	BeH ₂ ···HCl	BeH ₂ ···HBr	BeH ₂ ···HI	HF···HF
E_{elst}	-20.878 (46.2%)	-13.816 (45.9%)	-11.552 (44.4%)	-10.100 (42.2%)	-26.740 (58.5%)
E_{exch}	31.669	21.924	18.669	18.845	29.041
E_{ind}	-17.054 (37.8%)	-8.443 (28.0%)	-6.837 (26.2%)	-5.757 (24.0%)	-12.807 (28.0%)
E_{disp}	-7.222 (16.0%)	-7.858 (26.1%)	-7.657 (29.4%)	-8.088 (33.8%)	-6.171 (13.5%)

E_{elst} is the electrostatic component of the binding energy; E_{exch} is the exchange component of the binding energy, E_{ind} is the induction contribution to the binding energy, E_{disp} is the dispersion component of the binding energy; E_{asp} is the contribution of the energy to the total attractive energy. $E_{\text{elst}} = E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{elst}}^{(12)}$, $E_{\text{ind}} = E_{\text{ind},r}^{(20)} + E_{\text{ind}}^{(22)}$, $E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}}^{(20)}$;

$$E_{\text{exch}} = E_{\text{exch}}^{(10)} + E_{\text{exch-int},r}^{(20)} + E_{\text{exch}}^{(11)} + E_{\text{exch-int}}^{(22)} + \delta E_{\text{int},r}^{\text{HF}}$$

占 37.8%。诱导能对总吸引能的贡献逐渐减小可以认为是从 HF 到 HI, BeH₂ 的电子云被 HX 的电场的影响逐渐减小的缘故。色散能($E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}}^{(20)}$)对总吸引能的贡献从 BeH₂···HF 到 BeH₂···HI 逐渐增加, 从 BeH₂···HF 体系中的 16.0% 逐渐增加到 BeH₂···HI 体系中的 33.8%。

3 结论

(1) BeH₂ 与 HX(X=F, Cl, Br, I)皆形成了二氢键型复合物, H···H 间的距离都符合二氢键的定义, 复合物中 H—X 键的键长及与 HX 直接作用的 Be—H 键的键长都增长。分子中的原子理论进一步证实 BeH₂ 与 HX 已经形成了二氢键。

(2) 结合能分解数据表明, BeH₂···HX 二氢键复合物中静电能对总吸引能的贡献都是最主要的, 交换排斥能、诱导能、色散能对总结合能的贡献也很重要。从 BeH₂···HF 到 BeH₂···HI 诱导能对总吸引能的贡献逐渐减小, 色散能对总吸引能的贡献从 BeH₂···HF 到 BeH₂···HI 逐渐增加。与常规氢键相比, BeH₂···HX 二氢键复合物中静电能对总吸引能的贡献小于 47%, 电子相关能对总吸引能的贡献很大; 而常规氢键中, 静电能对总吸引能的贡献大于 50%, 并且电子相关能的贡献较小。

(3) 频率计算表明, 形成复合物后, H—X 键的变化符合常规, 都发生了红移。

(4) MP2/6-311++G(3d, 3p)水平的 BSSE 校正的结合能在 -14.468 到 -5.464 kJ·mol⁻¹ 之间, 按照从

BeH₂···HF、BeH₂···HCl、BeH₂···HBr 到 BeH₂···HI 的顺序依次减小, 这与从 F 到 I 电负性逐渐减小是一致的。

References

- Jeffrey, G. A. An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997: 11–202
- Jeffrey, G. A.; Saenger, W. Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag, 1991: 3–288
- Li, Q.; Huang, F. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(1): 52 [李 权, 黄方千. 物理化学学报, **2005**, **21**(1): 52]
- Custelcean, R.; Jackson, J. E. *Chem. Rev.*, **2001**, **101**: 1963
- Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 6337
- Desiraju, G. R.; Steiner, T. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. New York: Oxford University Press, 1999
- Kulkarni, S. A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 7704
- Aime, S.; Gobetto, R.; Valls, E. *Organometallics*, **1997**, **16**: 5140
- Aime, S.; Ferriz, M.; Gobetto, R.; Valls, E. *Organometallics*, **1999**, **18**: 2030
- Aime, S.; Ferriz, M.; Gobetto, R.; Valls, E. *Organometallics*, **2000**, **19**: 707
- Tang, C. Y.; Coxall, R. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**: 2141
- Hugas, D.; Simon, S.; Duran, M. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **386**: 373
- Grabowski, S. J. *J. Mol. Struct.*, **2000**, **553**: 151
- Wang, Y. B.; Tao, F. M.; Pan, Y. G. *Science in China B*, **1995**, **25** (10): 1016 [王一波, 陶福明, 潘毓刚. 中国科学 B, **1995**, **25** (10): 1016]
- Bader, R. F. W. Atoms in molecules—a quantum theory. New York: Oxford University Press, 1990
- Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalweicz, K. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**: 1887
- Szalewicz, K.; Jeziorski, B. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions. In: Scheiner, S. Eds. Molecular interactions—from van der Waals to strongly bound complexes. Wiley, 1997: 3–43
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 98, revision A.1.; Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1998
- Szalweicz, K.; Bukowski, R.; Cencek, W.; et al. SAPT2002: An *ab initio* program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. University of Delaware and University of Warsaw: <http://www.physics.udel.edu/~szalawic/SAPT/SAPT.html>
- Richardson, T. B.; de Gala, S.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**: 12875
- Langlet, J.; Caillet, J.; Caffarel, M. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 8043