SiH₄ 与 AB 型卤素互化物之间的反转氢键

刘 红* 陈燕芹 杨玉琼

(毕节学院化学系, 贵州 毕节 551700)

摘要: 采用从头算方法对 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物(ClF、BrF、IF、ICl、IBr、BrCl)形成的复合物的结构特征及本质进行了探讨. 在 MP2/6-311++G(3d,3p)水平上优化复合物的分子结构, 并进行频率验证. 通过分子间距离、自然键轨道(NBO)净电荷迁移数及分子图, 确认 SiH₄ 与卤素互化物形成反转氢键型复合物. 在 MP2/6-311++G(3d,3p)水平上进行基组重叠误差(BSSE)校正后的作用能为 $-5.113 \sim -9.468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 用对称匹配微扰理论(SAPT)对作用能进行分解, 结果显示, 诱导能对总吸引能的贡献在 55.0%到 72.2%之间, 是最主要的贡献部分, 静电能和色散能对总吸引能的贡献都小于 25.0%.

关键词: 反转氢键; 对称匹配微扰理论; SiH₄; 卤素互化物

中图分类号: O641

Inverse Hydrogen Bond between Silicane and AB-Type Interhalogen Compounds

LIU Hong* CHEN Yan-Qin YANG Yu-Qiong

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

Abstract: Intermolecular complexes of silicane with AB-type interhalogen compounds (ClF, BrF, IF, ICl, IBr, BrCl) were examined using *ab initio* calculations performed at the second-order Møller-Plesset perturbation approximation with the 6-311++G(3d,3p) basis set. Frequency calculations were also run using the same level of theory. Inverse hydrogen bonds were formed in the complexes of silicane with AB-type interhalogen compounds as determined by the geometrical criteria and the natural bond orbital (NBO) net charge transfer number as well as the molecular graphs. The calculated binding energies of the complexes using MP2/6-311++G(3d,3p) methods and corrected by the basis-set superposition error (BSSE) were -5.113 to $-9.468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Decomposition of the interaction energies was carried out using symmetry adapted perturbation theory (SAPT). The results indicate that the contribution of the induction energy to the total attractive energy ranges from 55.0% to 72.2%, which are the primary contribution to the total attractive energy. The contribution of electrostatic energy and dispersion energy to the total attractive energy are less than 25.0%.

Key Words: Inverse hydrogen bond; Symmetry adapted perturbation theory; Silicane; Interhalogen compound

氢键是很多化学和生物体系中的重要现象, 在分子识别、超分子自组装等方面都有重要的应用^[1-4]. 由于分子间相互作用在生命科学和材料科学中的关键作用, 因此对其作用机制、作用本质的理论研究具

有十分重要的意义^[5-6]. 常规的氢键 $X-H \cdots Y$ 是在一个质子给体(例如一个 $O-H$ 或 $N-H$ 基团)和一个质子受体原子(例如带有孤对电子的 O 或 N 原子)之间形成, X 和 Y 都是 F 、 O 、 N 、 Cl 等电负性较高

Received: January 25, 2010; Revised: April 21, 2010; Published on Web: June 11, 2010.

*Corresponding author. Email: hliu315@126.com; Tel: +86-857-8331343.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Guizhou Education Department, China (2008075), and Science Foundation of Bijie University, China (20082006).

贵州省教育厅自然科学基金(2008075)及毕节学院科学研究基金(20082006)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

图1 几种氢键示意图

Fig.1 Schematic diagram of several hydrogen bonds

的原子. 在常规氢键体系中, 氢原子是电子受体(如图1a). 近年来发现的二氢键($X-H\cdots H-Y$)中^[7-13], 一个氢原子是电子给体, 另一个是电子受体(见图1b). 还有一种氢键, 氢原子是电子给体, 其它的非氢原子作为电子受体(见图1c), Rozas^[14], Li^[15]和 Blanco^[16]等把这样的体系称之为反转氢键(inverse hydrogen bond), 并对理论模型 $Li-H\cdots Li-H$, $H-Be-H\cdots Li-H$, $H-Be-H\cdots Li-CH_3$, $HBH_3\cdots Li-H$ 进行探讨. 据文献检索, 对反转氢键体系相互作用的本质还不清楚.

SiH₄ 作为一种原料气体被广泛地应用于化学气象沉积法中, 在基质隔离技术中, 它也被作为一种基质气体. 认识 SiH₄ 形成复合物的本质和规律, 有助于超分子的研究, 并且为它们更好的利用打下基础^[17-18]. 本文系统研究了 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物 (ClF、BrF、IF、ICl、IBr、BrCl) 形成的复合物的结构特征、能量变化规律、能量变化与 Si—H 的伸缩振动的关系, 并使用 SAPT 法探讨静电能、诱导能、色散能对该类复合物作用能的贡献, 以期揭示该类复合物的作用本质.

1 计算方法

所有单体和复合物优化的几何结构都是在 MP2/6-311++G(3d,3p) 水平上优化, 然后在同样的计算水平计算频率, 确定得到的是稳定结构. 作用能、BSSE 和 BSSE 校正后的作用能也在 MP2/6-311++G(3d,3p) 水平上计算得到. 拓扑指标采用 Gaussian 98 程序^[19]中的 AIM 模块完成. 采用 MP2/6-311++G(3d,3p) 水平得到的波函数, 用 AIM2000 软件^[20]作出分子图.

SAPT 是一种研究分子间相互作用本质的重要方法. SAPT 将相互作用能分解为静电能、诱导能、色散能和交换能之和. SAPT 有不同的计算公式, 常用的有 SAPT2、SAPT 和 SAPT0. 由于 SAPT2 的相互作用能近似等于二级微扰方法 (MP2), 因此本文中能量分解分析采用 SAPT2002 程序^[21], 在 SAPT2 级别, 用同样的基函数对 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物

(ClF、BrF、IF、ICl、IBr、BrCl) 进行能量分解分析.

2 结果与讨论

2.1 几何构型、作用能及拓扑性质

对 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物 (ClF、BrF、IF、ICl、IBr、BrCl) 形成的复合物的不同的初始构型在 MP2/6-311++G(3d,3p) 水平上进行几何优化和频率验证, 最后得到没有虚频的结构, 如图 2 所示. 结构参数列于表 1 中. 从图 2 可以看到, AB 型卤素互化物与 SiH₄ 形成复合物时, 只与其中的一个氢作用.

表 1 为在 MP2/6-311++g(3d,3p) 水平上优化并经过频率验证得到的硅烷与卤素互化物作用的稳定结构的几何参数. 从表 1 可以看出, 形成复合物后, 与卤素互化物直接作用的 Si—H(1) 键都变长, 键长变化最大的是 SiH₄⋯IF 体系, Si—H(1) 键键长增加了 0.0016 nm. 卤素互化物的键长也发生了较大的变化, 变化最大的为 BrF, 形成复合物后, 键长增加了 0.0013 nm, 其余体系中变化最小的也达 0.0008 nm. H(1)⋯X(1) 间的距离都大于 H 原子和 X 原子共价半径之和而小于它们的范德华半径之和 (H—Cl, H—Br, H—I 的共价半径之和分别为 0.1274、0.1408、0.1609 nm; 范德华半径之和分别为 0.295、0.305、0.318 nm). $\theta_{SiH(1)X(1)}$ 趋向弯曲 (约在 131° 到 147° 之间), $\theta_{H(1)X(1)X(2)}$ 趋向直线 (约在 177° 到 180° 之间).

氢键的形成常根据几何参数来判断. 简单地说, 质子给体和受体原子间的距离应大于共价半径之和而小于范德华半径之和; 形成复合物后, 质子给体的键长应该增加. 根据以上规则可以认为硅烷与卤素互化物间都形成了氢键.

在 MP2/6-311++G(3d,3p) 水平上计算得到的 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物相互作用能 (ΔE), 基组重叠误差 (BSSE), 基组重叠误差校正的相互作用能 (ΔE_{cp}) 列在表 2 中. 从表 2 可以得出: SiH₄⋯

图2 SiH₄与AB型卤素互化物形成的复合物的优化几何构型Fig.2 Optimized geometries for complexes of SiH₄ with AB-type interhalogen compounds

表 1 优化得到的 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物的几何参数Table 1 Optimized geometric parameters for complexes of SiH₄ with AB-type interhalogen compounds

	SiH ₄ ···ClF	SiH ₄ ···BrF	SiH ₄ ···IF	SiH ₄ ···ICl	SiH ₄ ···IBr	SiH ₄ ···BrCl
$R_{\text{H(1)}\cdots\text{X(1)}}/\text{nm}$	0.2340	0.2282	0.2412	0.2605	0.2716	0.2562
$R_{\text{Si-H(1)}}/\text{nm}$	0.1482	0.1488	0.1489	0.1482	0.1481	0.1480
$\Delta R_{\text{Si-H(1)}}/\text{nm}$	0.0009	0.0015	0.0016	0.0009	0.0008	0.0007
$R_{\text{X(1)}\cdots\text{X(2)}}/\text{nm}$	0.1668	0.1801	0.1947	0.2372	0.2515	0.1176
$\Delta R_{\text{X(1)}\cdots\text{X(2)}}/\text{nm}$	0.0010	0.0013	0.0011	0.0011	0.0008	0.0009
$\theta_{\text{SiH(1)X(1)}}/(^{\circ})$	131.9	134.3	138.9	146.7	136.9	134.6
$\theta_{\text{H(1)X(1)X(2)}}/(^{\circ})$	177.7	177.0	176.9	178.0	179.0	178.5

calculated at the MP2/6-311++G(3d,3p) level; $\Delta R=R(\text{in complex})-R(\text{in isolated molecule})$; in isolated SiH₄, $R_{\text{Si-H}}=0.1473$ nm

IF 复合物的作用能最大, 作用能 ΔE_{cp} 为 $-9.468 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔE_{cp} 最小的是 SiH₄···IBr 复合物, 基组重叠误差校正后的作用能是 $-5.113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 表 2 中也列出了 Si—H(1) 键的伸缩振动频率, 在所有的复合物中 Si—H(1) 键的伸缩振动频率都发生了红移, 其中 SiH₄···IF 复合物的红移程度最大, 达到 113.79 cm^{-1} , SiH₄···BrCl 复合物的红移程度最小, 为 44.87 cm^{-1} , Si—H 键的红移程度与作用能的变化趋势基本一致.

除了根据几何参数判断是否形成反转氢键外, 我们也采用键鞍点的拓扑参数判断 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成复合物的成键情况. 表 3 中列出了 H(1)···X(1), X(1)—X(2) 及 Si—H(1) 键的键临界点的电子密度(ρ_{c})和电子密度的拉普拉斯量($\nabla^2\rho_{\text{c}}$), 也列出了单体中 X(1)—X(2), Si—H(1) 键的键临界点的 ρ_{c} 和 $\nabla^2\rho_{\text{c}}$ 值. 根据 Bader^[22] 的分子中原子(AIM)理论, 形成氢键的条件是键临界点的 ρ_{c} 在 $0.002\text{--}0.04 \text{ a.u.}$ 之间, 相应的 $\nabla^2\rho_{\text{c}}$ 在 $0.024\text{--}0.139 \text{ a.u.}$ 之间, 键临界点的 ρ_{c} 与原子之间的成键强度有关, ρ_{c} 值越大, 说明

该化学键的强度越大; 反之, 则越小. 从表 3 中可以看出, 本文所探讨的体系中 ρ_{c} 从 0.013 到 0.022 a.u. , $\nabla^2\rho_{\text{c}}$ 从 0.034 到 0.068 a.u. , 这说明所研究的 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物间的反转氢键在强度上相当于常规氢键. 对 SiH₄···I—Y(Y=F、Cl、Br) 体系, 电荷密度增大的趋势与作用能增大的趋势一致, 即 ρ_{c} 越大, 作用能越大.

图 3 是 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物的 AIM 分子图, 根据 Bader^[22] 提出的 AIM 理论, 如果相邻的两个原子之间存在着成键作用, 那么一定有一条从键鞍点出发连接两原子的键径存在. 从图 3 可以看出, 卤素原子和 SiH₄ 的一个氢原子之间存在一个键鞍点且由两条键径分别与卤素原子和氢原子相连接, 说明形成了反转型氢键.

2.2 自然键轨道 NBO 分析

氢键的形成伴随有微小的电子移动. 最近几年,

表 3 复合物的拓扑参数

Table 3 Topological parameters of the complexes

Complex	Si—H(1)		H(1)···X(1)		X(1)—X(2)	
	ρ_{c}	$\nabla^2\rho_{\text{c}}$	ρ_{c}	$\nabla^2\rho_{\text{c}}$	ρ_{c}	$\nabla^2\rho_{\text{c}}$
SiH ₄ ···ClF	0.117 (0.122)	0.231 (0.229)	0.017	0.057	0.188 (0.187)	−0.052 (0.043)
SiH ₄ ···BrF	0.114 (0.122)	0.229 (0.229)	0.022	0.068	0.144 (0.147)	0.261 (0.256)
SiH ₄ ···IF	0.113 (0.122)	0.224 (0.229)	0.022	0.055	0.116 (0.119)	0.490 (0.449)
SiH ₄ ···ICl	0.117 (0.122)	0.231 (0.229)	0.015	0.039	0.091 (0.090)	0.058 (0.056)
SiH ₄ ···IBr	0.118 (0.122)	0.231 (0.229)	0.013	0.034	0.085 (0.082)	−0.008 (0.009)
SiH ₄ ···BrCl	0.118 (0.122)	0.231 (0.229)	0.013	0.041	0.122 (0.117)	−0.037 (0.011)

calculated at the MP2/6-311++G(3d,3p) level; ρ_{c} : electron density at bond critical point (BCP), $\nabla^2\rho_{\text{c}}$: electron density Laplacians, ρ_{c} and $\nabla^2\rho_{\text{c}}$ in a.u.; The values corresponding for monomers are included in parentheses.

表 2 复合物的相互作用能(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})及复合物中 Si—H(1) 的伸缩振动频率(ν)

Table 2 Interaction energies (ΔE), BSSE, interaction energy corrected with BSSE (ΔE_{cp}) of the complexes and stretching vibrational frequencies (ν) of the Si—H(1) subunits

Complex	ΔE	BSSE	ΔE_{cp}	Si—H(1)	
	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\nu_{\text{comp}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
SiH ₄ ···ClF	−9.782	3.912	−5.870	2244.16	63.70
SiH ₄ ···BrF	−13.029	3.745	−9.284	2196.91	110.95
SiH ₄ ···IF	−16.062	6.594	−9.468	2194.07	113.79
SiH ₄ ···ICl	−11.355	5.611	−5.745	2247.69	60.17
SiH ₄ ···IBr	−9.577	4.464	−5.113	2251.22	56.64
SiH ₄ ···BrCl	−8.975	3.841	−5.134	2262.99	44.87

calculated at the MP2/6-311++G(3d,3p) level; $\Delta\nu=\nu_{\text{free}}-\nu_{\text{comp}}$, $\nu_{\text{free}}=2307.86 \text{ cm}^{-1}$

图 3 SiH₄与AB型卤素互化物形成的复合物的分子图

Fig.3 Molecular graphs for complexes of SiH₄ with AB-type interhalogen compounds

广泛使用 NBO 方法分析原子电荷^[23-24],这个方法计算结果不受基组和弥散函数的影响,研究结果比较可靠. 所以,本论文采用 NBO 方法分析复合物单体之间电荷的迁移. 表 4 是在 MP2/6-311++G(3d,3p)水平上计算的 NBO 净电荷迁移数,从表中可以看出,所有的复合物中 SiH₄都是作为电子给予体,电子迁移的方向与常规氢键相反,符合 Rozas 等^[14]对反转氢键的定义. 对我们所研究的体系,净电荷迁移数从 0.0080 到 0.0246 a.u.,最大的是 SiH₄⋯IF 体系,为 0.0246 a.u..

2.3 能量分解分析

为了研究 SiH₄与AB型卤素互化物形成的复合物相互作用的本质,及各种能量对作用能的贡献变化规律,我们进行了能量分解分析. SiH₄与AB型卤素互化物形成的复合物采用 MP2/6-311++G(3d,3p)水平上优化得到的稳定结构,用 SAPT2002 程序在 SAPT2 级别分解其作用能,结果见表 5. 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). 受计算条件的限制, SiH₄⋯IBr 体系的能量分解没有完成.

表5中 $E_{\text{int},r}^{(\text{corr}2)}$ 表示电子相关能, $E_{\text{int}}^{\text{HF}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{exch}}^{(10)}+E_{\text{ind},r}^{(20)}+E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}+\delta E_{\text{int},r}^{\text{HF}}$,表示Hartree-Fock作用能, $E_{\text{int}}(\text{SAPT2})=E_{\text{int}}^{\text{HF}}+E_{\text{int},r}^{(\text{corr}2)}$,表示标准 SAPT 作用能. 其中 $E_{\text{elst}}^{(10)}$ 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, $E_{\text{ind},r}^{(20)}$ 为诱导能, $E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}$ 为交换诱导部分, $\delta E_{\text{int},r}^{\text{HF}}$ 为所有三级和高级诱导、交换诱导的总和. 下标“r”表示 $E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}$ 和 $E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}$ 由耦合 Hartree-Fock(CHF)理论得到.

在弱相互作用的研究中,电子相关效应非常重要^[25],其重要性可从 $E_{\text{int},r}^{(\text{corr}2)}$ 的数值体现出来,从表 5 中可以看到,反转氢键体系的电子相关能的数值都很大,如果从总的 SAPT2 相互作用能 $E_{\text{int}}(\text{SAPT2})$ 中扣除 $E_{\text{int},r}^{(\text{corr}2)}$,Hartree-Fock 级别下的相互作用能都变成了排斥项. 因此,包含反转氢键体系的弱相互作用考虑电子相关是非常重要的.

为了便于说明问题,把能量分解所得的数据归纳成静电能($E_{\text{elst}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{elst}}^{(12)}$)、交换排斥能($E_{\text{exch}}=E_{\text{exch}}^{(10)}+E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}+E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}+E_{\text{exch-ind}}^{(22)}+E_{\text{exch-disp}}^{(20)}+\delta E_{\text{int},r}^{\text{HF}}$)、诱导能($E_{\text{ind}}=E_{\text{ind},r}^{(20)}+E_{\text{ind}}^{(22)}$)、色散能($E_{\text{disp}}=E_{\text{disp}}^{(20)}$)四项,列于表 6 中. 从表 5 和表 6 可以得出,在所有的体系中,诱导能对总吸引能(即静电、诱导和色散能之和)的贡献都是最主要的. 在 SiH₄⋯IF 体系中,诱导能对总吸引能的贡献达 72.2%. 静电能、色散能对总吸引能能的贡献都小于 25%. 交换排斥能($E_{\text{exch}}=E_{\text{exch}}^{(10)}+E_{\text{exch-ind},r}^{(20)}+E_{\text{exch}}^{(11)}+E_{\text{exch}}^{(12)}+E_{\text{exch-ind}}^{(22)}+E_{\text{exch-disp}}^{(20)}+\delta E_{\text{int},r}^{\text{HF}}$)比静电能($E_{\text{elst}}=E_{\text{elst}}^{(10)}+E_{\text{elst}}^{(12)}$)大得多,因此,交换排斥能和静电吸引能的总和

表 4 复合物的 NBO 电荷迁移

Table 4 NBO charge transfer for complexes

	SiH ₄ ⋯ClF	SiH ₄ ⋯BrF	SiH ₄ ⋯IF	SiH ₄ ⋯ICl	SiH ₄ ⋯IBr	SiH ₄ ⋯BrCl
SiH ₄	+0.0119	+0.0237	+0.0246	+0.0129	+0.0091	+0.0080
XY	-0.0119	-0.0237	-0.0246	-0.0129	-0.0091	-0.0080

calculated at the MP2/6-311++G(3d,3p) level; unit in a.u.

表 5 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物的 SAPT 作用能项Table 5 SAPT interaction energy components for complexes of SiH₄ with AB-type interhalogen compounds

	SiH ₄ ···ClF	SiH ₄ ···BrF	SiH ₄ ···IF	SiH ₄ ···ICl	SiH ₄ ···BrCl	HCl···HCl
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	4.870	3.887	2.351	5.004	5.272	-0.661
$E_{\text{elst}}^{(10)}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-14.435	-24.924	-27.472	-15.280	-11.196	-10.895
$E_{\text{exch}}^{(10)}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	32.430	53.174	56.877	33.422	24.790	15.744
$E_{\text{ind},\tau}^{(20)}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-35.543	-94.136	-125.018	-55.840	-31.531	-7.715
$E_{\text{exch-ind},\tau}^{(20)}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	30.522	81.981	108.328	48.718	27.911	4.945
$\delta E_{\text{int},\tau}^{\text{HF}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-8.100	-12.209	-10.364	-6.012	-4.707	-2.741
$E_{\text{int},\tau}^{(\text{corr})}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-10.761	-13.845	-14.226	-11.728	-10.519	-6.042
$E_{\text{int}}(\text{SAPT2})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5.891	-9.958	-11.874	-6.720	-5.247	-7.017
$\Delta E_{\text{cp}}[\text{MP2}]/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-5.870	-9.284	-9.468	-5.745	-5.134	-6.686

obtained at the MP2 level using the MP2/6-311++G(3d,3p) basis set; $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ is Hartree-Fock interaction energy, $E_{\text{elst}}^{(10)}$ is the classical electrostatic energy, $E_{\text{exch}}^{(10)}$ is the first-order exchange energy, $E_{\text{ind},\tau}^{(20)}$ is the second-order induction energy, $E_{\text{exch-ind},\tau}^{(20)}$ is the exchange-induction energy, $\delta E_{\text{int},\tau}^{\text{HF}}$ is all the third- and higher-order induction and exchange-induction terms, $E_{\text{int},\tau}^{(\text{corr})}$ is the correlated portion of the interaction energy,

$E_{\text{int}}(\text{SAPT2})$ is the SAPT interaction energy.

表 6 各种能量对总吸引能的贡献比较

Table 6 Comparison of the contribution of the energies to the total attractive energies

Complex	$E_{\text{elst}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{exch}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{ind}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{disp}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
SiH ₄ ···ClF	-14.636 (22.8%)	58.312 (55.0%)	-35.334 (22.2%)	-14.234 (14.0%)
SiH ₄ ···BrF	-25.359 (18.2%)	129.311 (67.8%)	-94.429 (14.0%)	-19.481 (11.7%)
SiH ₄ ···IF	-28.104 (16.1%)	162.327 (72.2%)	-125.721 (11.7%)	-20.376 (11.7%)
SiH ₄ ···ICl	-15.606 (17.8%)	80.981 (64.7%)	-56.718 (17.5%)	-15.376 (17.5%)
SiH ₄ ···BrCl	-11.339 (20.0%)	51.526 (56.7%)	-32.188 (23.3%)	-13.247 (23.3%)
HCl···HCl	-10.581 (39.2%)	20.292 (30.1%)	-8.121 (30.7%)	-8.293 (30.7%)

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; the contribution of the energy to the total attractive energy are given in the parentheses.

表现为排斥能。

为了比较反转氢键与常规氢键中各种能量的贡献情况,表 5 和表 6 中也列出了同样计算条件得到的 HCl 二聚体的能量分解情况。SiH₄···ClF 体系与 HCl 二聚体都是 H 原子与 Cl 原子作用,但从表 6 中可看出在 HCl 二聚体中静电能对总吸引能的贡献(39.2%)占优势,而 SiH₄···ClF 体系中诱导能对总吸引能的贡献(55.0%)占优势。

3 结 论

(1) 从 NBO 原子电荷迁移可以看出, SiH₄ 作为电子给体,电子迁移的方向与常规氢键相反,符合

Rozas 等对反转氢键的定义。NBO 净电荷迁移数从 0.0080 到 0.0246 a.u.,对 SiH₄···XF(X=Cl、Br、I)体系,随着电荷迁移数的增大,作用能也增大。

(2) 根据 Bader 的 AIM 理论,形成常规氢键的条件是临界点的 ρ_c 在 0.002–0.04 a.u.之间,相应的 $\nabla^2\rho_c$ 在 0.024–0.139 a.u.之间。对所探讨的 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的复合物, ρ_c 从 0.013 到 0.022 a.u., $\nabla^2\rho_c$ 从 0.034 到 0.068 a.u.,这说明所研究的 SiH₄ 与 AB 型卤素互化物形成的反转氢键在强度上相当于常规氢键。

(3) 作用能分解的数据表明,诱导能对总吸引能的贡献在 55.0%到 72.2%之间,是最主要的贡献部分(常规氢键中静电能对总吸引能的贡献占优势),在 SiH₄···IF 体系中,诱导能对总吸引能的贡献最高,达到 72.2%。在所有体系中,静电能和色散能对总吸引能的贡献都小于 25.0%。

(4) 形成复合物后,与卤素互化物直接作用的 Si—H 键的伸缩振动频率都发生了红移,没有蓝移的情况。

References

- Jeffrey, G. A. An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997
- Jeffrey, G. A.; Saenger, W. Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag, 1991
- Desiraju, G. R. Crystal engineering. New York: Elsevier, 1989
- Curtiss, L. A.; Blander, M. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*: 827
- 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

- 7 Desiraju, G. R.; Steiner, T. The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. New York: Oxford University Press, 1999
- 8 Grabowski, S. J.; Sokalski, W. A.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 5823
- 9 Zhu, W. L.; Puah, C. M.; Tan, X. J.; Jiang, H. L.; Chen, K. X. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 426
- 10 Liu, H.; Chen, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1974
[刘 红, 陈燕芹. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1974]
- 11 Liu, H.; Chen, Y. Q.; Wang, Y. B. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 301
[刘 红, 陈燕芹, 王一波. 化学学报, **2008**, **66**: 301]
- 12 Kulkarni, S. A.; Srivastava, A. K. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**, 2836
- 13 Liu, H.; Chen, Y. Q.; Yang, Y. Q.; Chen, J. *Computers and Applied Chemistry*, **2008**, **25**: 1405 [刘 红, 陈燕芹, 杨玉琼, 陈 健. 计算机与应用化学, **2008**, **25**: 1405]
- 14 Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 4236
- 15 Li, W. K.; Zhou, G. D.; Mak, T. C. Advanced structural inorganic chemistry. New York: Oxford University Press, 2008: 415
- 16 Blanco, F.; Solimannejad, M.; Alkorta, I. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2008**, **121**: 3
- 17 Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 743
- 18 Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2002**, **86**: 122
- 19 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 98. Revision A.01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 1998
- 20 Biegler-Konig, F. AIM2000. Bielefeld, Germany: University of Applied Sciences, 2000
- 21 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/~szalewic/SAPT/SAPT.html>
- 22 Bader, R. F. W. Atoms in molecules: a quantum theory. Oxford: Oxford University Press, 1990
- 23 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 899
- 24 Wu, Y.; Feng, L.; Zhang, X. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 653 [吴 阳, 冯 璐, 张向东. 物理化学学报, **2008**, **24**: 653]
- 25 Liang, X.; Wang, Y. B. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 1385
[梁 雪, 王一波. 化学学报, **2008**, **66**: 1385]