

温度对液态水结构的影响*

顾健德 田安民** 鄢国森

(四川大学化学系, 成都 610064)

摘要 在 7 个温度下对液态水作分子动力学模拟, 研究温度对水分子几何构型的影响以考察氢键在分子水平上的作用. 模拟得出水分子键长和键角从气态到液态所发生的变化及键角随温度的变化规律. 对各温度下径向分布函数和配位数的分析表明, 平均而言, 液态水中各水分子至少同时生成两个氢键, 水分子同时成为受体和授予体. 分析结果还表明液态中水分子很可能形成一系列分子簇.

关键词 液态水 分子动力学模拟 几何构型 氢键

液态水的研究是个重要课题. 在一定温度、压力范围内, 水表现出一些异常的热力学性质^[1]. 尽管已知这些异常是由氢键造成, 但氢键在分子水平上的作用并不很清楚^[2]. 可以肯定的一点是, 氢键的存在对水分子中各原子的运动造成影响, 从而引起水分子几何构型改变, 而几何构型对液态水热力学性质的贡献十分重要^[3,4]. 温度变化意味着体系中分子和原子运动的变化, 这种变化对体系中的氢键作用起很大影响, 而氢键作用的改变又将影响水分子的几何构型. 因而, 研究水分子的几何构型在各温度下的变化有助于了解和认识氢键在分子水平上的作用.

本文采用柔性水分子相互作用势 MCYL^[5], 在不同温度下对液态水作分子动力学(MD)模拟, 研究液态中水分子的结构及液态水本身的结构. 考察各温度下液态水的性质以揭示液态中水分子间的氢键连接方式.

1 分子动力学模拟

为研究液态水中的原子运动, 采用了由量子力学计算得出的 MCYL 柔性势^[5]:

$$V = V_{\text{inter}} + V_{\text{intra}},$$

其中, V_{inter} 和 V_{intra} 分别为分子间和分子内相互作用势, 其形式和参数见文献[5,6].

程序采用 MOTECC90 中的 KGNMCYL^[6]. 模拟胞取为立方体, 胞内水分子数为 125. 采用周期边界, 切断半径为胞边长的 1/2, 切断半径外的相互作用由反应场方法计算, 计算中环

1994-05-18 收稿, 1995-04-22 收修改稿

* 国家自然科学基金及高等院校博士点专项科研基金资助课题

** 联系人

境的介电常数取为无穷. 数值积分用 6 阶 Gear 的预测-校正法.

模拟中所取的时间步长为 1.0×10^{-16} s. 根据我们的经验, 这能保证体系在模拟过程中的能量守恒.

在初始阶段, 对体系的平均动能不断进行重整, 使之能与输入温度匹配. 该阶段持续 5~10 万步 (5~10 ps). 紧接着进行 5 ps 的平衡模拟, 此期间内不再对动能进行重整. 最后, 进行 4.5 ps 的模拟, 每隔 20 个时间步骤收集记录体系中各原子的速度及位置以供分析. 每一温度下所收集的构型数均为 2 250 个. 模拟温度分别为 278.6, 290.8, 295.9, 323.9, 338.2, 361.1, 372.4 K.

液态水密度取为 0.998 g/cm^3 . 体系构成微正则系综, 输入温度并不等于体系温度, 只是作为输入参考数据. 但通过对平均动能的重整, 从平衡阶段开始, 体系温度保持在输入温度附近起伏. 模拟得出的平均温度由下式按平均动能计算:

$$\langle T \rangle = \langle K \rangle / (3/2)nk,$$

其中 n 为体系中原子个数, $\langle K \rangle$ 为平均动能. 数据收集阶段中总能量的变化均小于 0.000 02%.

2 模拟计算结果

2.1 几何结构

各温度下水分子平均几何构型由对所收集的所有构型中各个水分子的几何构型求平均而得. 所得的结果及其气态和液态的实验结果列在表 1.

表 1 不同温度下液态水几何构型的 MD 模拟结果

$N_0^a)$	R_{OH}/nm	R_{HH}/nm	$\Delta R_{\text{OH rms}}/\text{nm}$	$\Delta R_{\text{HH rms}}/\text{nm}$	$\angle \text{HOH}/^\circ$	T/K
125	0.975 0	1.531 1	0.022 5	0.049 0	103.58	278.6
125	0.974 8	1.531 0	0.022 4	0.050 1	103.60	290.8
125	0.974 8	1.530 7	0.022 9	0.049 9	103.58	295.9
125	0.974 6	1.529 7	0.023 8	0.052 4	103.51	323.9
125	0.974 8	1.529 3	0.025 3	0.053 1	103.44	338.2
125	0.974 3	1.527 5	0.024 4	0.055 6	103.38	361.1
125	0.974 3	1.527 1	0.025 9	0.056 0	103.32	372.4
343 ^[9]	0.975	1.530	0.023	0.050	103.5	300.6
液相实验值 ^[7]	0.966	1.51	0.095	0.09	102.8	
	± 0.006	± 0.03	± 0.005	± 0.02		
气相实验值 ^[8]	0.957 2	1.514			104.52	

a) 为模拟体系水分子数

模拟结果表明水分子的键长和键角在液态中发生了明显的改变. 考虑到 MCYL 势能中所取的是气态水分子的平衡构型, 这种变化反映的是液态中的集体相互作用.

液态中水的 OH 平均键长为 0.097 5 nm, 比气态值增大了 0.001 8 nm. 模拟所得的 HOH 键角为 $103.6 \sim 103.3^\circ$, 比气态值小了约 1° , 均与实验值吻合得较好. 水分子内 OH 和 HH 的均方根变化 $\langle \Delta R \rangle_{\text{rms}}$ 比实验值^[7] 要小得多.

温度对键长的影响不大, 但对键角的影响却很明显. 键角随温度的升高而逐渐减小. 这

种温度对键角的影响看来是通过液体的近程有序结构来实现. 图1给出了键角对温度的变化规律. 到目前为止尚未见到有关平衡键角随温度变化的文献报道.

2.2 径向分布函数

图2~图4分别给出了各温度下原子的对径向分布函数 g , $G=4\pi r^2 g \rho_0$ 及配位数 N . g_{HH} 的峰分别位于 0.24 和 0.38 nm. 0.24 nm 对应于水二聚体中相邻近的一对 H 原子距离, 而 0.38 nm 对应着另一对. g_{OH} 在 0.19 nm 的峰对应于参与氢键的 O 与 H 的距离, 0.34 nm 的峰对应于 O 与以氢键结合的相邻水分子中另一 H 原子间距离. g_{OO} 的峰出现在 0.28 nm, 0.44 nm, 0.72 nm 处. 0.28 nm 对应着中心水分子与最近邻水分子间 OO 距离, 0.44 和 0.72 nm 则分别对应于中心水分子与第二和第三水合层中水分子的 OO 距离. 这些峰描述了液态水的有序结构, 与实验结果^[5]吻合得较好.

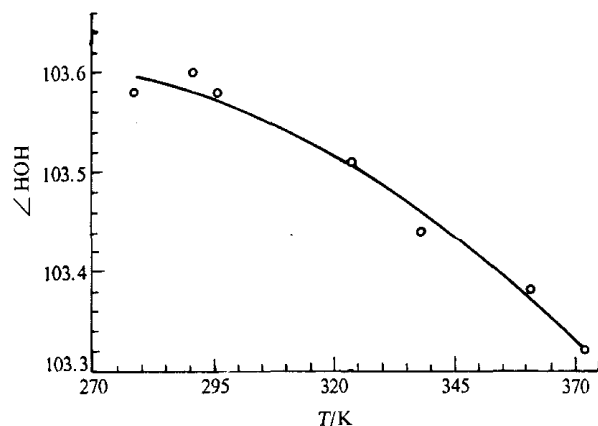


图1 水分子内 HOH 键角随温度的变化

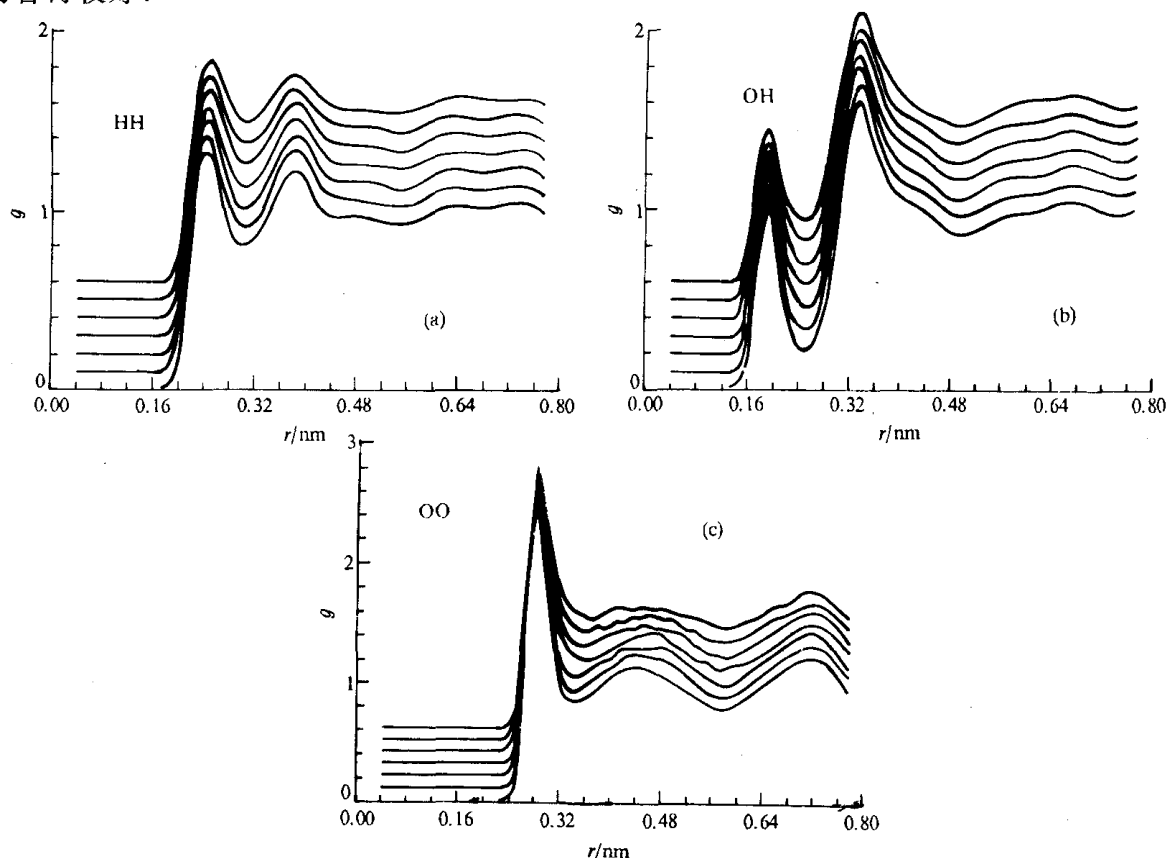
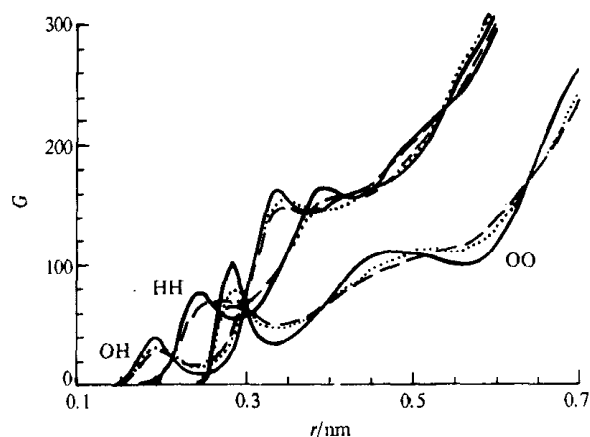
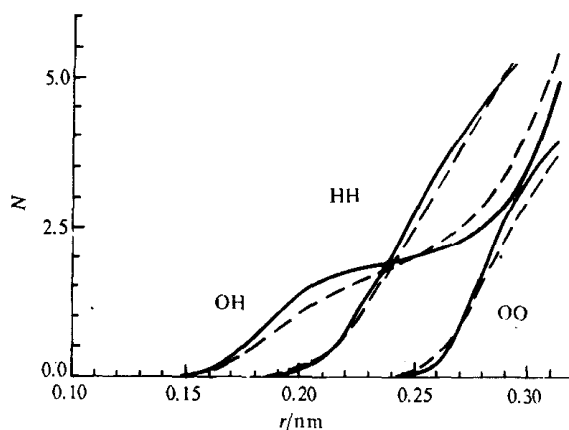


图2 各温度下原子的对径向分布函数 g

曲线由下至上分别对应的温度为 $T=278.6, 290.8, 295.9, 323.9, 338.2, 361.1, 372.4$ K

图3给出的 G 更清楚地展示了液体的第二水合层结构. 由 G_{OO} 曲线可以看出, 随温度的

图 3 各原子的对径向分布函数 $G=4\pi r^2 g\rho_0$ ——为 $T=278.6\text{ K}$, ---为 $T=372.4\text{ K}$,为 $T=361.1\text{ K}$ 图 4 各原子的配位数 N ——为 $T=278.6\text{ K}$, ---为 $T=372.4\text{ K}$

升高,第二水合层结构逐步破坏,在 340 K 左右基本消失.但以氢键相结合的第一水合层并没有很大改变.正如我们先前所发现的^[9],键角对第二水合层的变化非常敏感,而键长则主要取决于第一水合层的作用.随温度升高,第二水合层的变化导致键角的变化,而键长并无明显改变.

随温度的升高, G_{HH} 的第二个峰首先消失,在 361 K 时, G_{HH} 的第一个峰也开始消失.但在整个温度范围内, G_{OH} 的峰基本不变,只是其第二个峰的位置由 278.6 K 的 0.33 nm 移至 372 K 的 0.35 nm. 这种变化正好与水分子内 HOH 键角的变化一致.

OH 配位数是按 O 作标准计算的,即:在距 O 为 r 的范围内所存在的 H 的个数,这正好是在离 H 为 r 的范围中所存在 O 的个数的 2 倍.

OH 配位数曲线表明,在 0.2 到 0.25 nm 范围内,对应一个 O,存在着两个相邻水分子的 H. 所有温度下,OH 配位数在 0.2 nm 处都已达到 1,这意味着对一个分子而言,平均至少有两个氢键存在.

3 讨论

3.1 液态环境的作用

模拟结果得出的液态水分子键长的增长表明分子内 OH 键的减弱.这种键的“弱化”主要是由分子间氢键的形成所致.尽管在液态中不可能生成完全的氢键网络,但 g_{OO} 在 0.28 nm 和 g_{OH} 在 0.19 nm 处的峰及相应位置的配位数都表明,每一个水分子平均至少与相邻的水分子生成两个氢键.水二聚体的量子化学计算表明氢键的作用只是使分子内 OH 键长略有增长^[10].在水二聚体计算中^[9],参与氢键的分子内 OH 键长在稳定构型下只增加 0.000 89 nm,作为氢键受体的水分子内 OH 键长增加 0.000 34 nm.而在液态环境中,两个以上氢键的共同作用使键长增加了 0.001 8 nm.很合理地,可以认为液态水分子内 OH 键长的增加是水分子同时作为氢键的受授体的结果.并且,这种受授作用对 OH 键长的影响大于水分子分别作为氢键受体和授予体的作用之和.虽然温度变化导致氢键数目在 2 至 4 之间变化,但并未引起水分子内 OH 键长有明显改变.这进一步表明了受授作用不具可加性.水分子内 OH 键长的

变化规律似乎意味着液态中每个水分子至少同时作为氢键的受体和授予体. 水三聚体的量子化学计算也表明了这种结构具有更低的能量^[11~13].

由气态到液态, 水分子内 HOH 键角约减少了 1° . 在用 MCYL 势作的二聚体稳定构型计算中, 作为氢键授予体的水分子内键角比气态值减少了约 0.6° , 而作受体的水分子内键角减少了约 0.06° . 液态水中这种键长和键角的变化体现了氢键作用的合作现象^[14].

3.2 温度的影响

温度对键长的影响看来并不重要, 但对键角的影响十分明显. 模拟结果中, 键角由 103.62° 均匀地减小到 103.32° . 温度升高使分子运动加剧, 分布更趋于无序. 小的键角更有利于分子在液体中的运动. G_{HH} 的变化表明温度的升高使水分子的转动加剧, 从而使部分氢键断裂. OH 配位数随温度升高而减少也表明了这一点. 低温下, OH 配位数在 0.2 nm 处约为 2, 看来此时液态水的结构与冰-Ih 类似, 每个 O 同时与 4 个 H 结合, 形成四面体结构. 随温度的升高, 氢键有所破坏, 这表现在高温时 OH 配位数曲线第一转折点的后移. 氢键的减弱还表现在高温时水分子内 OH 键长略有减小. 若以 0.2 nm 作为氢键结合的标准, 水分子中 O 与相邻分子的 H 生成的氢键数由 278.6 K 时的 1.5 减少到 372 K 时的 1.0. OO 配位数曲线表明, 四水配位的第一水合层距中心约 0.31 nm , 此位置的 OH 配位数约为 6, 温度的变化对此影响不大. 高温时氢键数目的减少看来主要是由水分子的转动引起氢键断裂.

结合 G_{OO} 对温度的变化情况来, 第二水合层的有序程度的变化能与键角变化对应起来. 显然, 键角的变化不只是氢键的影响, 邻近的液态结构对键角起着更重要的作用. 表征着液态结构的 G_{OO} 的变化清楚地表明了第二水合层对键角变化的重要作用. 近程结构有序性的增加使键角增大, 水分子中 O 和周围的 H 形成的构型趋向于四面体, 液态水中的氢键网络也随之增大. 由于每个水分子都同时作为氢键的受体和授予体, 水分子在液态中可能由氢键相联结成链状结构, 但更可能的是由氢键作用形成一系列封闭的水分子簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$. 键角的变化似乎对应着水分子簇中闭合部分大小的变化, 较小的键角对应着较小的水分子簇.

4 结论

利用分子动力学模拟, 我们不仅计算出水分子的键长和键角从气态到液态所发生的变化和合作现象, 而且还发现了在液态环境中水分子的键角随温度的升高而规则地减小. 这种键角随温度的变化尚未见文献报道.

对各个原子在不同温度下的对径向分布函数和配位数的仔细分析表明, 平均而言, 液态水中的各水分子至少同时生成两个氢键, 水分子同时成为受体和授予体. 液态中的水分子看来是由氢键作用形成水分子簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$. 温度升高时水分子运动的加剧使氢键断裂, 形成较小的水分子簇.

参 考 文 献

- 1 Stillinger F H. Theory and molecular models for water. In: Prigogine I, Rice S A eds. Non-Simple Liquids, Adv Chem Phys XXXI. New York: John Wiley and Sons, 1975. 1~101
- 2 Tanaka H, Nakanishi K. Hydrophobic hydration of inert gases: Thermodynamic properties, inherent structures, and normal-mode analysis. J Chem Phys, 1991, 95: 3 719~3 727.

- 3 Zhu S B, Wong C F. Sensitivity analysis of water thermodynamics. *J Chem Phys*, 1993, 98: 8 892 ~ 8 899
- 4 Zhu S B, Wong C F. Sensitivity analysis of distribution functions of liquid water. *J Chem Phys*, 1993, 99: 9 047 ~ 9 054
- 5 Lie G C, Clementi E. Molecular-dynamics simulation of liquid water with an ab initio flexible water-water interaction potential. *Phys Rev*, 1986, A33: 2 679 ~ 2 693
- 6 Clementi E, Corongiu G, Niesar U *et al.* Modern techniques in Computational Chemistry: MOTECC-90. Leiden, Netherland: ESCOM, 1990, 805
- 7 Thiessen W E, Narten A M. Neutron diffraction study of light and heavy water mixtures at 25°C. *J Chem Phys*, 1982, 77: 2 656 ~ 2 662
- 8 Eisenberg D, Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water*. Oxford: Clarendon, 1969
- 9 顾健德, 田安民, 鄢国森. 液态水几何构型的分子动力学模拟. *高等学校化学学报*, 1994, (6): 886 ~ 896
- 10 Firsh M J, Del Bene J E, Brinkley J S *et al.* Extensive theoretical studies of the hydrogen-bonded complexes $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$, $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_2\text{H}^+$, F_2H^- , $(\text{NH}_3)_2$. *J Chem Phys*, 1986, 84: 2 279 ~ 2 289
- 11 Hankins D, Moskowitz J W, Stillinger F H. Water molecule interactions. *J Chem Phys*, 1970, 53: 4 544 ~ 4 554
- 12 Hankins D, Moskowitz J W, Stillinger F H. Erratum: Water molecule interactions. *J Chem Phys*, 1973, 59: 995
- 13 Lentz B R, Scheraga H A. Water molecule interactions: Stability of cyclic polymers. *J Chem Phys*, 1973, 58: 5 296 ~ 5 308
- 14 Bertran J, Ruiz-Lopez M F, Rinaldi D *et al.* Water dimer in liquid water. *Theor Chim Acta*, 1992, 84: 181 ~ 194