



水合锰(II)结构的量子化学和 ABEEM/MM 研究

吕勤, 刘翠, 宫利东*, 杨忠志

辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029

* 联系人, E-mail: gongljw@lnnu.edu.cn

2011-02-24 收稿, 2011-03-14 接受

国家自然科学基金(20633050, 20703022, 21011120087)和辽宁省教育厅基金(2009T057)资助项目

摘要 应用新一代可极化分子力场——原子-键电负性均衡浮动电荷分子力场 ABEEM/MM, 结合精密量子化学方法, 构建了精确的 $\text{Mn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ 相互作用的势能函数, 确定了相关参数. 将该势能函数用于计算 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(n=1\sim 12)$ 的结构和结合能, 得到了与量子化学一致的结果. 进一步对 Mn^{2+} 水溶液进行 ABEEM/MM 动力学模拟, 得到的 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 径向分布函数的第一和第二最高峰分别处于 0.218 和 0.435 nm 处, 积分得到第一和第二水合层的配位水分子数分别为 7.03 和 17.74; 对于 $\text{O-Mn}^{2+}\text{-O}$ 角度分布函数, 其第一和第二最高峰分别位于 80° 和 140° 附近, 这些结果与实验和其他理论方法的结果有很好的一致性. Mn^{2+} 的极化作用使得第一水合层中水分子的键长明显增长, 键角明显减小; 而 Mn^{2+} 对第二水合层及外层水分子的结构影响较小. 分析体系的电荷分布表明, 与 ABEEM-7P 纯水相比, Mn^{2+} 水溶液中参与形成氢键的氢原子和孤对电子的电荷变化较大, 且 Mn^{2+} 和其邻近的水分子间存在明显的电荷转移.

关键词

水合锰离子
离子溶剂化
ABEEM/MM
量子化学计算
可极化分子力场

对金属离子水合作用的研究, 不仅有助于对金属离子热力学和动力学性质的理解, 同时也在生物、医药和技术应用等方面起着至关重要的作用, 是分子科学中活跃的研究领域, 实验和理论计算对各种水合金属离子进行了大量的研究^[1-6]. 目前在实验上研究水合离子的方法主要有散射方法和光谱方法, 包括 X 射线散射(XD)、中子散射(ND)和电子散射(ED)等, 以及核磁共振(NMR)、外延 X 射线吸收精细结构(EXAFS)方法等; 理论上经典的蒙特卡罗(MC)或分子动力学模拟(MD)方法得到了广泛应用. Rode 等人^[7]应用联合的量子力学和分子力学(QM/MM)方法对一些离子的溶剂化成功地进行了处理. 量子化学方法以及从头计算的分子动力学(AIMD)虽已得到了大量应用, 但是仍然限于较小体系及短时间的模拟^[8]. 传统的力场方法由于采用固定的点电荷模型, 不能很好地表现不同的极化环境对分子的影响. 1970年以来, 基于极化效应的重要性, 可极化力场(polarizable force

field)得到了发展和应用, 较著名的有 CHARMM^[9,10], AMBER^[11], OPLS-AA^[12]等. 目前极化力场主要有诱导偶极(多极)^[9,10]、Drude oscillator^[9,13]、浮动电荷模型^[14], 然而广泛应用的极化力场还没有出现^[15]. 相对于传统力场而言, 可极化力场需要更大的计算量, 因此, 发展一种快速的可用于计算较大分子体系的可极化分子力场仍然是重要、迫切的任务. 依据密度泛函理论中的电负性均衡方法, 我们课题组建立和发展了原子-键电负性均衡方法(ABEEM^[16,17]), 用来准确、快速地计算有机和生物大分子体系的电荷分布. 近年来, 该方法被融合进分子力学, 建立了新一代的可极化力场——ABEEM/MM 浮动电荷可极化分子力场^[14,18-23], 已成功应用于水体系^[14,18]、离子水溶液体系^[19,20]、多肽和蛋白质以及核酸等生物分子体系^[21-23]. 锰不仅是重要的工业合金材料, 而且是人体必需微量元素之一. 作为人体内多种酶的成分, 锰与人体健康有着密不可分的关系, 被称作“益寿元

英文引用格式: Lü Q, Liu C, Gong L D, et al. Studies of the hydration structures of manganous(II) via the quantum chemistry and ABEEM/MM Models (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 1530-1538, doi: 10.1360/972010-2367

是键的力常数). 对于 Lennard-Jones 势能项, $\varepsilon_{ia,jb}$, $\sigma_{ia,jb}$, $\varepsilon_{l,ia}$, $\sigma_{l,ia}$ 分别表示第 i 个水分子中的原子 a 和第 j 个水分子中的原子 b , Mn^{2+} 和第 i 个水分子中原子 a 间的势阱深度和碰撞直径. 对于静电相互作用项, $R_{iH,j(lp)}$ 是第 i 个水分子的氢原子和第 j 个水分子的氧原子孤对电子在氢键相互作用区域(HBIR)^[18]内的距离, 相应的 $k_{lp,H}(R_{iH,j(lp)})$ 是 HBIR 内氧原子孤对电子和氢原子之间静电相互作用的参数. 式中 $k=0.57$, 为 ABEEM 模型总的协调因子. $R_{ia,jb}$, $R_{i(a-b),j(g-h)}$, $R_{i(lp),j(lp')}$, $R_{ia,j(g-h)}$, $R_{ia,j(lp)}$, $R_{i(a-b),j(lp)}$, $R_{l,ia}$, $R_{l,i(a-b)}$ 分别表示体系中第 i 个水分子中的原子 a 和第 j 个水分子中的原子 b , 第 i 个水分子中的化学键 $a-b$ 和第 j 个水分子中的化学键 $g-h$, 第 i 个水分子中孤对电子 lp 和第 j 个水分子中的孤对电子 lp' , 第 i 个水分子中的原子 a 和第 j 个水分子中的化学键 $g-h$, 第 i 个水分子中的原子 a 和第 j 个水分子中的孤对电子 lp , 第 i 个水分子中的化学键 $a-b$ 和第 j 个水分子中的孤对电子 lp , Mn^{2+} 和第 i 个水分子中的原子 a , Mn^{2+} 和第 i 个水分子中的化学键 $a-b$ 之间的距离. 当体系结构发生变化时, ABEEM/MM 模型就利用 ABEEM 方法重新计算电荷分布, 继而通过(2)式重新计算体系的总能量. 我们拟合的势能模型中的各个参数列于表 1, 模型中所有水分子的参数皆取自文献[18].

1.3 分子动力学模拟

分子动力学模拟 Mn^{2+} 水溶液是利用修改后的 Tinker 程序, 在 NVT 系综中用 Berendsen 热浴^[29]控制 Mn^{2+} 和每个水分子的温度为 298 K. 所有系综都是利用速度 Verlet 算法^[30]积分运动方程. 边长为 18.625 Å 立方盒子的模拟体系中含有一个 Mn^{2+} 和 215 个水分子, 同时考虑了周期性边界条件和最近镜像, 截断半径为 9 Å, 选取的积分步长为 1 fs. 每隔 100 fs 保存一

次坐标, 每隔 1 ps 计算一次电荷. 模拟时间为 1 ns, 其中前 500 ps 用于体系结构的预平衡, 后 500 ps 的轨迹用来统计体系的各种性质. 在水溶液中, 金属离子与第一水合层的水分子形成了水合离子, 金属离子与水分子之间存在着一定的电荷转移, 这就使得第一层的水分子明显不同于外层的水分子, 因此对它们采用整体电负性均衡和整体电荷守恒. 而对于外层的水分子, 它们与金属离子的相互作用较弱, 且水分子之间可认为不存在电荷转移, 因此采用局域电负性均衡和局域电荷守恒.

2 结果与讨论

2.1 $[Mn(H_2O)_n]^{2+}(n=1\sim12)$ 的结构和结合能

图 1 给出了量子化学方法和 ABEEM/MM 模型优化得到的 $[Mn(H_2O)_n]^{2+}(n=1\sim12)$ 的低能几何构型, 其中团簇的对称性标示在括号中.

如图 1 所示, $[Mn(H_2O)_n]^{2+}(n=1\sim6)$ 的最稳定构象是水分子直接结合于 Mn^{2+} , 而不是形成水分子间的氢键. 当 $n=1$ 时, 结构 I 中 Mn^{2+} 与水分子中氧原子之间的距离 R_{Mn-O} 为 0.1982 nm. 当 $n=2$ 时, R_{Mn-O} 增大为 0.2002 nm. 当 $n=3$ 时, 计算获得了两种稳定结构 III a 和 III b, 其中 III a 是 3 个水分子直接与 Mn^{2+} 发生作用, 即它们均在 Mn^{2+} 的第一水合层; 而 III b 中有 2 个水分子处于 Mn^{2+} 的第一水合层, 另外 1 个水分子处于第二水合层, 它与第一水合层的 2 个水分子形成了氢键. 计算结果表明结构 III a 的能量比 III b 低 93.4 kJ mol⁻¹, 表明水分子与 Mn^{2+} 间的相互作用要强于水分子间的相互作用. 当 $n=4$ 时, 同样存在两种稳定结构 IV a 和 IV b, 其中 IV a 中 4 个水分子都直接与 Mn^{2+} 相结合, 而 IV b 为 3 个水分子位于 Mn^{2+} 的第一水合层, 另外 1 个水分子通过氢键与第一水合层相结合, IV a 的能量比

表 1 Mn^{2+} -H₂O 体系的 ABEEM 参数(χ^* , $2\eta^*$)和 van der Waals 参数(σ , ε)^{a)}

原子类型	ABEEM 参数				van der Waals 参数	
	χ^*	$2\eta^*$	$C^{b)}$	$D^{b)}$	σ (nm)	ε (kJ mol ⁻¹)
H	2.023	3.774	2.161		0.3051	0.184
O	3.773	26.098	11.493	5.312	0.2240	0.050
H-O	5.136	24.767	2.161	11.493		
lpO	3.308	6.692	5.312			
Mn^{2+}	12.480	71.500			0.2380	0.1202

a) χ^* , $2\eta^*$ 分别代表价态电负性和价态硬度; σ , ε 分别为原子间碰撞直径和势阱深度; b) C , D 表示化学键区域的可调参数

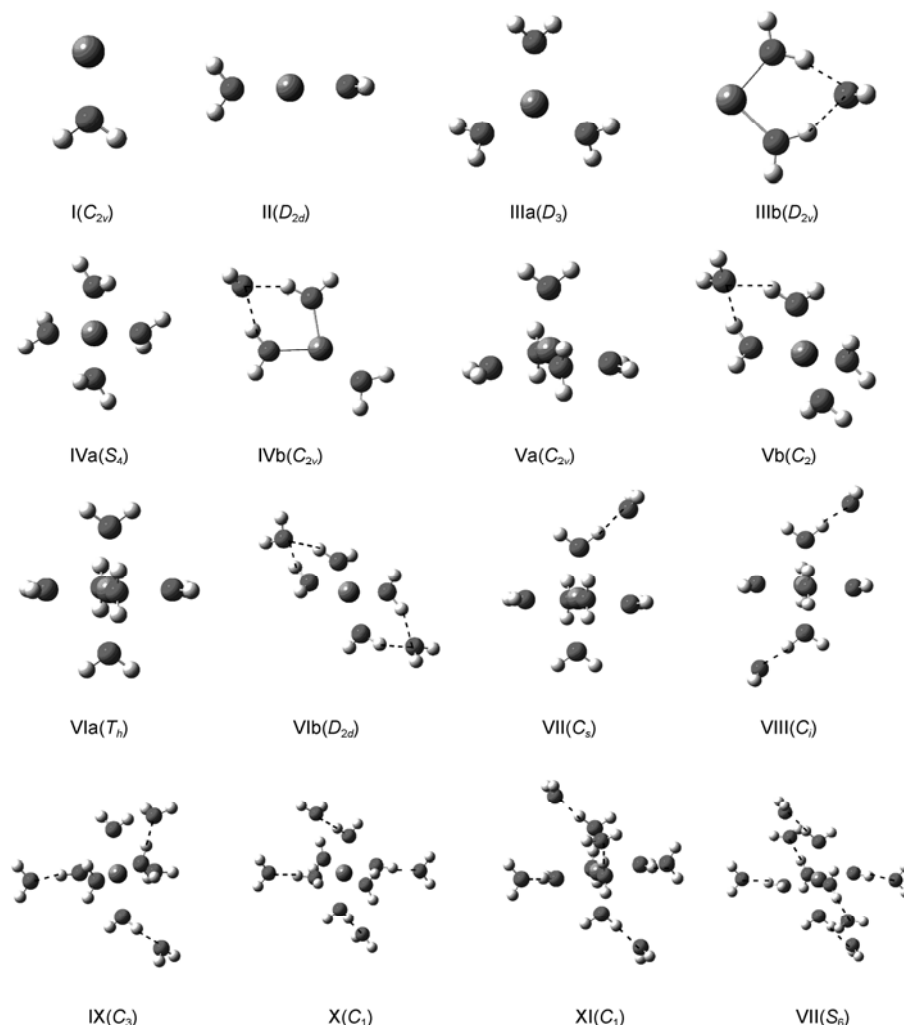


图 1 $\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 12$) 的低能几何构型(对称性)

IVb 结构低 53.2 kJ mol^{-1} . 对于 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 结构 Va 仍然是 5 个水分子直接结合 Mn^{2+} , 而结构 Vb 为 1 个水分子通过与 2 个水分子形成氢键结合到 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 上, 形成环状结构, IVa 的能量比 IVb 结构低 21.7 kJ mol^{-1} . 对于 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 同样得到两种稳定构型 VIa 和 VIb, 其中, VIa 对称性结构的能量比 VIb 低 32.2 kJ mol^{-1} . 而对于 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n=7\sim 12$), $6+n$ 的构型是最稳定的构象, 即 Mn^{2+} 第二水合层的水分子通过氢键与第一水合层的 6 个水分子结合, 这与以前的报道有很好的—致性^[2,24,27].

表 2 列出了最稳定团簇 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 12$) 的 $R_{\text{Mn-O}}$ 、总结合能 ΔE_n 和连续结合能 $\Delta E_{n,n-1}$, 并对比 ABEEM/MM 和量化计算的结果. 它们随配位水分子数 n 的变化曲线展示在图 2 中. 从表 2 和图 2(a) 中可以看出, 当 n 从 1 增加到 6, $R_{\text{Mn-O}}$ 逐渐变长, 这是由

于随 n 的增加, Mn^{2+} 与每个水分子的平均相互作用在逐渐减弱; 而随着 n 从 6 逐渐增加到 12, $R_{\text{Mn-O}}$ 逐渐减小, 则是由于 Mn^{2+} 的第一水合层已经饱和, 增加的水分子位于 Mn^{2+} 的第二水合层并与第一水合层的水分子通过氢键结合, 这样又加强了 Mn^{2+} 与第一水合层的结合能力, 而 $R_{\text{Mn-O}}$ 变化趋势较缓则可以理解为, 这是第二层水分子与第一层水分子之间的相互作用不如 Mn^{2+} 与第一层水分子之间的作用强的一种表现. 从图 2(b) 可以看出, 随着 n 的增加, ΔE_n 逐渐均匀地增大. 而图 2(c) 中显示, $\Delta E_{n,n-1}$ 随 n 增加而逐渐减小: 从 $n=1$ 到 5, $\Delta E_{n,n-1}$ 变化较快; 从 $n=5$ 到 $n=6$, $\Delta E_{n,n-1}$ 开始变化较缓慢, 这是由于 Mn^{2+} 第一水合层已趋于饱和; 另外, 从 $n=6$ 到 $n=7$, $\Delta E_{n,n-1}$ 变化又较大, 则是因为 Mn^{2+} 的第一水合层已经饱和, 增加的水分子开始形成 Mn^{2+} 的第二水合层; 当 $n > 6$ 时, ΔE_n , $\Delta E_{n,n-1}$ 变化

表 2 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(n=1\sim12)$ 的 $R_{\text{Mn-O}}$ 、总结合能 ΔE_n^{a} 和连续结合能 $\Delta E_{n,n-1}^{\text{b}}$

$\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ n	$R_{\text{Mn-O}}(\text{nm})$		总结合能 $\Delta E_n(\text{kJ mol}^{-1})$		连续结合能 $\Delta E_{n,n-1}(\text{kJ mol}^{-1})$	
	QM ^{c)}	ABEEM/MM	QM ^{d)}	ABEEM/MM	QM ^{d)}	ABEEM/MM
1	0.1982	0.1999	275.9	250.8	275.9	250.8
2	0.2002	0.2006	526.7	533.4	250.8	240.8
3	0.2057	0.2024	722.3	721.5	195.6	188.1
4	0.2108	0.2069	883.2	874.5	160.9	155.0
5	0.2172	0.2130	1004.5	1014.5	121.2	140.0
6	0.2224	0.2186	1112.3	1094.7	107.8	80.3
7	0.2216	0.2216	1190.0	1174.6	77.7	79.8
8	0.2212	0.2212	1260.7	1245.6	70.6	71.1
9	0.2210	0.2210	1328.4	1339.7	67.7	94.1
10	0.2208	0.2202	1388.2	1393.6	59.8	53.9
11	0.2207	0.2196	1446.3	1446.7	58.1	53.1
12	0.2206	0.2191	1500.6	1503.5	54.3	56.8
AAD		0.0017		10.0		11.4

a) $-\Delta E_n=E[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]-E[\text{Mn}^{2+}]-nE[\text{H}_2\text{O}]$; b) $-\Delta E_{n,n-1}=E[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]-E[\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}]-E[\text{H}_2\text{O}]$; c) B3LYP/6-31++g(d,p); d) MP2/6-311++g(2d,2p)

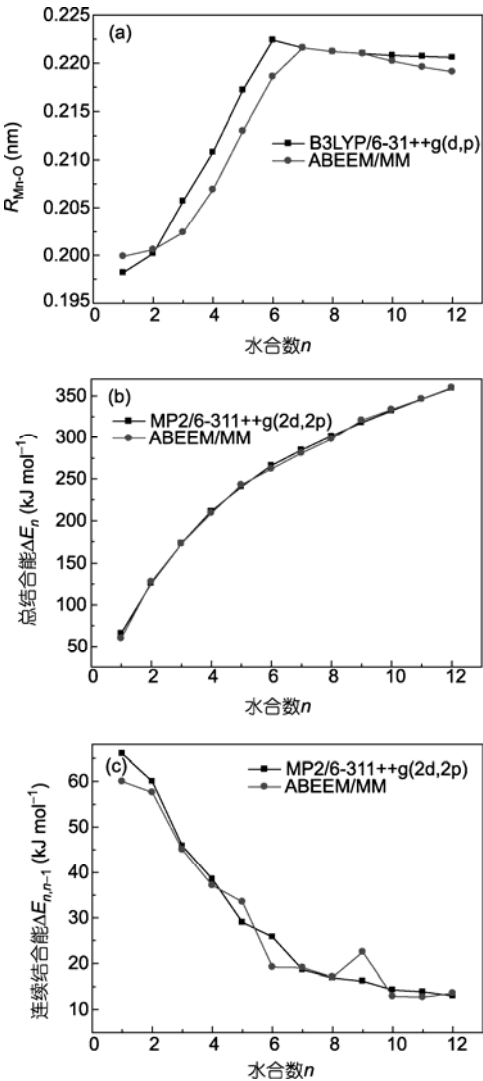


图 2 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(n=1\sim12)$ 最稳定构象的 $R_{\text{Mn-O}}$ (a)、结合能 ΔE_n (b)和连续结合能 $\Delta E_{n,n-1}$ (c)随 n 的变化曲线

都较缓慢，也是由于水分子之间的相互作用不及 Mn^{2+} 与水分子之间的相互作用强。总之，ABEEM/MM 力场方法计算的 $R_{\text{Mn-O}}$ 和结合能与量子化学计算有很好的一致性，从表 2 中可见，ABEEM/MM 计算的 $R_{\text{Mn-O}}$ 、 ΔE_n 和 $\Delta E_{n,n-1}$ 相对于量子计算结果的平均绝对偏差分别为 0.0017 nm, 10.0 和 11.4 kJ mol^{-1} 。

2.2 分子动力学模拟结果

(1) 径向分布函数(RDF). ABEEM/MM 动力学模拟得到的 Mn^{2+} 水溶液的 RDF 展示在图 3 中. 相关结构参数、以及不同实验和理论模拟的结果列于表 3 中.

如图 3 所示, $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 的 RDF 存在 2 个明显的峰, 其中第一个峰尖而高, 第二峰较宽, 表明在 Mn^{2+} 的周围确定存在 2 个水合层, 并且第一个峰和第二峰之间的 RDF 值有一处为 0, 说明 2 个水合层间有确定的界限. 经计算确定第一峰最高点位于 0.218 nm 处, 积分得到第一水合层的氧配位数(CN_1)为 7.03, 表明

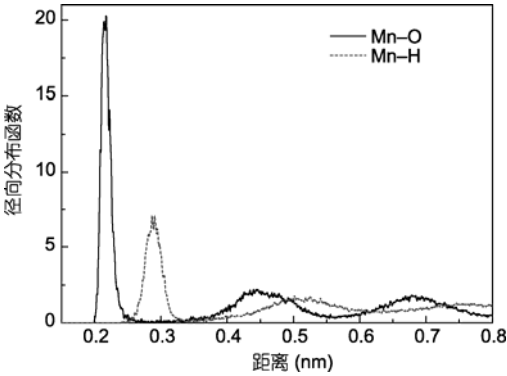


图 3 Mn^{2+} 水溶液的径向分布函数图

表 3 不同模拟方法得到的 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ RDF 的结构值和实验值

方法	$\text{H}_2\text{O}/\text{Mn}^{2+}$ 比率	$R_1(\text{nm})^{\text{a)}}$	CN_1	$R_2(\text{nm})^{\text{a)}}$	CN_2	文献
ABEEM/MM-MD	215	0.218	7.03	0.435	17.74	本文
MC	199	0.223	8.90	0.459	22.83	[25]
MD	199	0.222	8.74	0.442	22.74	[25]
QM/MM 2-body	199	0.228	6.74	0.400	18.06	[25]
QM/MM 2+3-body	499	0.225	6.00	0.445	14.47	[27]
XD	25.4	0.220	6.00			[24]
EXAFS	55.5	0.218	6.00			[3]

a) R_1, R_2 分别表示 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ RDF 的第一、第二个最高峰所处的位置

在 Mn^{2+} 的第一水合层中约有 7 个配位水分子; 较宽的第二水合层的最高处位于 0.435 nm, 但它和周围溶剂之间并没有明显的极小值存在, 说明第二水合层和外层的水分子没有明确的界限, 积分得到第二水合层的氧配位数(CN_2)为 17.74. 对于 $\text{Mn}^{2+}\text{-H}$ 的 RDF, 同样可以看出有两个明显的峰, 第一峰最高点位于 0.287 nm, 积分得到第一水合层的氢配位数为 16.33, 与 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 的 RDF 中的 7.03 个氧原子相对应; 该 RDF 的第二峰最高点位于 0.502 nm, 同样地它和周围溶剂之间也没有明显的极小值存在, 积分得到第二水合层的氢原子配位数约为 37.03. 从表 3 中可以看出, 经典的 MC 和固定点电荷 MD 模拟方法^[25]的结果与实验值偏差很大; 本文模拟的 CN_1 与运用 2-body 势能函数的 QM/MM^[25]模拟的结果比较接近, 但相比运用 2+3-body 势能函数的 QM/MM^[27]模拟的结果以及实验值^[3,24]则有些偏大; 比较 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 的 RDF 的 R_1 可以发现, 本文模拟的结果与实验值最接近. 需要指出的是, 实验测定^[3,24]均是在存在抗衡离子 (ClO_4^-)、浓度较高的条件下进行的, 这时 Mn^{2+} 可能会与抗衡离子形成离子对, 从而使其配位水分子数减小. 而理论模拟多在没有抗衡离子、浓度相对很低的条件下进行的, 两者之间有一定的误差也是合理的. 总的来说, 我们的模拟结果与其它模拟方法^[25,27]和实验^[3,24]得到的结果吻合得较好.

(2) 角度分布函数(ADF). 除了 RDF 以外, Mn^{2+} 周围水分子的取向也是描述 Mn^{2+} 水合层结构的一个重要指标. 这里定义一个取向角: $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 矢量与水分子偶极矢量的夹角 θ , 其分布示于图 4 中.

由图 4 可见, 当 θ 为 12.5° 时, 角度分布具有最大值, 表明水分子偶极方向并不平行于 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 矢量方向, 而是漂移一个角度, 这种漂移现象是 $\text{Mn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ 静电相互作用和水分子之间维持氢键网络结构相互

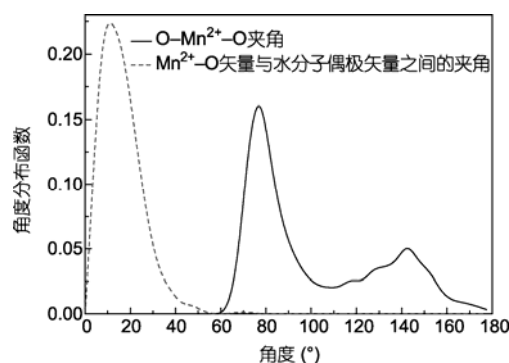


图 4 $\text{O-Mn}^{2+}\text{-O}$ 夹角、 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ 矢量和水分子偶极矢量的夹角 θ 的角度分布函数图

竞争的结果. $\text{O-Mn}^{2+}\text{-O}$ 的 ADF 也可以用来讨论 Mn^{2+} 水合层的结构特点, 如图 4 所示: $\text{O-Mn}^{2+}\text{-O}$ 的 ADF 的第一个最高峰在 80° 附近, 表明 Mn^{2+} 的第一水合层约有 7 个水分子, 第二个最高峰分布在 140° 左右. Rode 等人^[25]运用 MC, MD 和 QM/MM 模拟计算的第一和第二个最高峰分别位于 $71^\circ, 72^\circ, 78^\circ$ 和 $139^\circ, 138^\circ, 136^\circ$ 处, 可以看出, 我们模拟的结果与 QM/MM 的结果可以很好地吻合. 在两个峰之间还有一个宽的距离, 这表明水分子取向角分布的变动性.

(3) Mn^{2+} 水溶液中水分子的结构. 因为采用的是非刚性的 ABEEM-7P 水分子模型, 所以 Mn^{2+} 周围水分子结构的变化能反应出溶液中 Mn^{2+} 对水分子结构的影响. 表 4 给出了模拟的 Mn^{2+} 水溶液中的第一水合层、第二水合层、外层以及 ABEEM-7P 纯水体系^[18]的水分子键长 R_{OH} 和键角 $\angle\text{HOH}$ 的平均值.

由表 4 中数据可以看出, 对比 ABEEM-7P 纯水体系^[18], Mn^{2+} 的极化作用使第一水合层中水分子的 R_{OH} 明显增长, $\angle\text{HOH}$ 明显减小. 对于第二层及外层的水分子, R_{OH} 分别为 0.0965, 0.0966 nm, $\angle\text{HOH}$ 分别为 $102.27^\circ, 102.43^\circ$, 与纯水体系的结构非常接近,

表4 ABEEM/MM方法计算的Mn²⁺水溶液中及液态水分子的几何结构

	<i>R</i> _{OH} (nm)	∠HOH(°)
第一水合层中的水	0.0976±0.0030	98.25±5.00
第二水合层中的水	0.0965±0.0028	102.27±5.13
外层中的水	0.0966±0.0027	102.43±5.25
ABEEM-7P H ₂ O ^[18]	0.0968	102.8

这表明 Mn²⁺的极化作用对第一水合层水分子的结构影响较大,而对第二层和外层影响较小. Mn²⁺对其周围水分子结构的影响,是由于 Mn²⁺施加给氢原子一定的排斥力,而施加给氧原子一定的吸引力. 为了更明显地看出这种变化,图5给出了 Mn²⁺的第一水合层及外层水分子的 *R*_{OH} 和∠HOH 的分布情况. 从图中可以看出,对比外层水分子,第一水合层水分子的 *R*_{OH} 向较大值方向偏移,而∠HOH 向小角度方向偏移.

(4) Mn²⁺水溶液体系的电荷分布. 我们的浮动电荷模型能够快速合理地给出体系的实时电荷分布,它能很好地体现体系结构的变化. 表5列出了ABEEM/MM 计算的气相团簇 Mn²⁺(H₂O)₆, Mn²⁺水溶液以及 ABEEM-7P 纯水体系^[18]中各个位点的电荷分布情况,其中 Mn²⁺水溶液和 ABEEM-7P 纯水的数为电荷平均值. 从表中容易看出,正电荷位于 Mn²⁺、氧原子和氢原子上,而 O-H 键和氧原子孤对电子带负电荷. 表中数值表明,在 Mn²⁺水溶液的第一水合层中, Mn²⁺与水分子间有 0.021 的电荷转移;与 ABEEM-7P 纯水体系相比,第一水合层中的氧原子和 O-H 键电荷变化较小,而参与形成氢键的氢原子和孤对电子的电荷变化分别为 0.119 和-0.102,其电荷分布情况与气相团簇 Mn²⁺(H₂O)₆ 更为接近. 对于第二水合层及外层水分子,我们采用了局域电荷守恒,即分子间没有电荷转移. 相对于第一水合层,第二水合层的电荷分布

更接近于 Mn²⁺水溶液的平均电荷分布,差异较大之处仍是形成水分子间氢键的氢原子和孤对电子. 这也表明 Mn²⁺对第一水合层以外的水分子的影响较小. 与 ABEEM-7P 纯水相比, Mn²⁺水溶液中氧原子和 O-H 键电荷变化不大(约为 0.01),而参与形成氢键的氢原子和孤对电子的电荷变化较大,分别为 0.050 和 -0.043. 实际上,体系的电荷分布可以说是其结构和环境的微观探针,而 ABEEM/MM 浮动电荷模型可以合理、快速地给出体系的电荷分布情况,从而帮助我们了解体系的结构和环境变化及其对体系性质的影响.

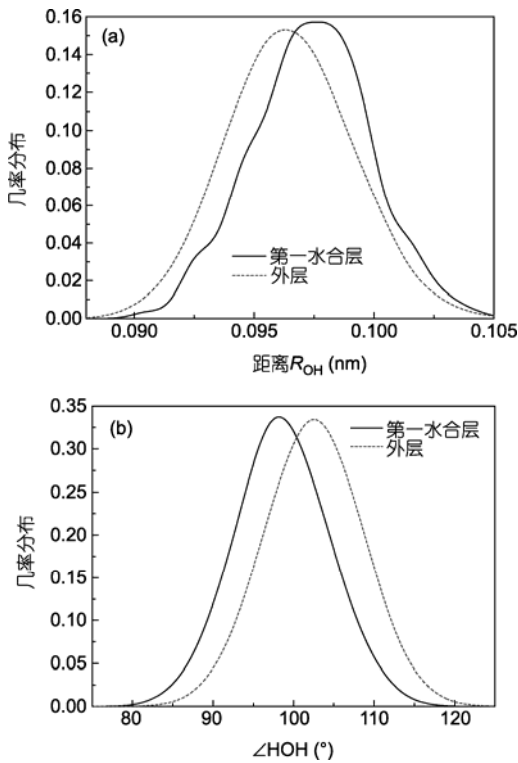


图5 Mn²⁺水溶液的第一水合层及外层水分子的键长(a)和键角(b)的分布

表5 Mn²⁺水溶液、Mn²⁺(H₂O)₆及 ABEEM-7P 水的电荷分布(单位: 电子电量)

	Mn ²⁺	氧原子	氢原子	O-H 键	孤对电子
Mn ²⁺ (H ₂ O) ₆	1.947	0.103	0.418	-0.146	-0.320
Mn ²⁺ 水溶液第一水合层	1.979±0.021	0.112±0.007	0.409±0.067	-0.146±0.005	-0.293±0.098
Mn ²⁺ 水溶液第二水合层		0.100±0.007	0.327±0.063	-0.146±0.004	-0.219±0.067
Mn ²⁺ 水溶液		0.101±0.007	0.340±0.063	-0.146±0.004	-0.234±0.061
ABEEM-7P H ₂ O ^[18]		0.112	0.290	-0.155	-0.191

3 结论

基于新一代极化分子力场 ABEEM/MM 模型, 我们构建了 $\text{Mn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ 的精密势能函数, 通过量子化学计算拟合了相关参数. 应用该势能函数对 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n=1\sim 12$) 的结构和结合能进行了计算, 得到了与量化计算一致的结果. 进而将该势能函数应用于动力学模拟 Mn^{2+} 水溶液, 得到的 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}$ RDF 的第一和第二个最高峰分别位于 0.218 和 0.435 nm 处, 积分得到第一和第二水合层的配位水分子数分别为 7.03 和 17.74; 对于 $\text{O-Mn}^{2+}\text{-O}$ 角度分布函数, 其第一和第二最高峰分别位于 80° 和 140° 附近. 这些结果与

实验和其他理论方法的结果显示了很好的一致性. 通过计算 Mn^{2+} 水溶液的电荷分布以及水分子的结构, 可以发现, Mn^{2+} 的极化作用使得溶液中水分子的 R_{OH} 增长, $\angle \text{HOH}$ 减小, 并且 Mn^{2+} 对内层的水分子极化很大, 而对外层的水分子影响较小; 分析体系的电荷分布表明, 与 ABEEM-7P 纯水相比, Mn^{2+} 水溶液中参与形成氢键的氢原子和孤对电子的电荷变化较大, 且 Mn^{2+} 和其邻近的水分子间存在明显的电荷转移. 本文的工作为进一步应用 ABEEM/MM 研究离子水溶液的动态性质、以及相关生物过程等重要问题提供了基础.

参考文献

- Hinton J F, Amis E S. Solvation numbers of ions. *Chem Rev*, 1971, 71: 627–674
- Marcus Y. Ionic radii in aqueous solutions. *Chem Rev*, 1988, 88: 1475–1498
- Ohtaki H, Radnal T. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem Rev*, 1993, 93: 1157–1204
- Akesson R, Pettersson L G M, Sandstrom M, et al. Ligand field effects in the hydrated divalent and trivalent metal ions of the first and second transition periods. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 8691–8704
- Collins K D, Neilson G W, Enderby J E. Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure. *Biophys Chem*, 2007, 128: 95–104
- Marcus Y. Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking. *Chem Rev*, 2009, 109: 1346–1370
- Rode B M, Hofer T S. How to access structure and dynamics of solutions: The capabilities of computational methods. *Pure Appl Chem*, 2006, 78: 525–539
- Masia M. Ab initio based polarizable force field parametrization. *J Chem Phys*, 2008, 128: 184107
- Lamurenx G, Roux B. Modeling induced polarization with classical Drude oscillators: Theory and molecular dynamics simulation algorithm. *J Chem Phys*, 2003, 119: 3025–3039
- Xie W, Pu J, MacKerell A D Jr, et al. Development of a polarizable intermolecular liquid amides and alkanes. *J Chem Theory Comput*, 2007, 3: 1878–1889
- Wang Z X, Zhang W, Wu C, et al. Strike a balance: Optimization of backbone torsion parameters of AMBER polarization force field for simulations of proteins and peptides. *J Comput Chem*, 2006, 27: 781–790
- Jorgenson W L, Jensen K P, Alexandrova A N. Polarization effects for hydrogen-bonded complexes of substituted phenols with water. *J Chem Theory Comput*, 2007, 3: 1987–1992
- Anisimov V M, Vorobyov I V, Roux B, et al. Polarizable empirical force field for the primary and secondary alcohol series based on the classical Drude model. *J Chem Theory Comput*, 2007, 3: 1927–1946
- Yang Z Z, Wu Y, Zhao D X. Atom-bond electronegativity equalization method fused into molecular mechanics. I. A seven-site fluctuating charge and flexible body water potential function for Water clusters. *J Chem Phys*, 2004, 120: 2541–2557
- Jorgensen W L. Special issue on polarization. *J Chem Theory Comput*, 2007, 3: 1877
- Yang Z Z, Wang C S. Atom-bond electronegativity equalization method. I. Calculation of the charge distribution in large molecules. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 6315–6321
- Wang C S, Yang Z Z. Atom-bond electronegativity equalization method. II. One-pair electron model. *J Chem Phys*, 1999, 110: 6189–6197
- Wu Y, Yang Z Z. Atom-bond electronegativity equalization method fused into molecular mechanics. II. A seven-site fluctuating charge and flexible body water potential function for liquid water. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 7563–7576
- Yang Z Z, Li X. Ion solvation in water from molecular dynamics simulation with the ABEEM/MM force field. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 3517–3520
- Li X, Gong L D, Yang Z Z. Molecular dynamics simulations of LiCl association and NaCl association in water by means of ABEEM/MM. *Sci China Ser B-Chem*, 2008, 51: 1221–1230

- 21 管清梅, 崔宝秋, 赵东霞, 等. 原子-键电负性均衡方法融合进分子力场(ABEEM/MM)应用于蛋白质 BPTI 水溶液的分子动力学模拟. 科学通报, 2007, 52: 1739–1742
- 22 Wang F F, Zhao D X, Gong L D. Ab initio and ABEEM/MM fluctuating charge model studies of dimethyl phosphate anion in a microhydrated environment. *Theor Chem Acc*, 2009, 124: 139–150
- 23 Zhao D X, Liu C, Wang F F, et al. Development of a polarizable force field using multiple fluctuating charge per atom. *J Chem Theory Comput*, 2010, 6: 795–804
- 24 Ohtaki H, Yamaguchi T, Maeda M. X-ray diffraction studies of structures of hydrated divalent transition-metal ions in aqueous solution. *Bull Chem Soc Jpn*, 1976, 49: 701–707
- 25 Yague J I, Mohammed A M, Loeffler H, et al. Classical and mixed quantum mechanical/molecular mechanical simulation of hydrated Manganous ion. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 7646–7650
- 26 Waizumi K, Ohtaki H, Masuda H, et al. Density functional calculations on the geometries and dissociation energies of $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ions. $M^{2+}=Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$, and Zn^{2+} . *Chem Lett*, 1992, 8: 1489–1492
- 27 Loeffler H H, Yague J I, Rode B M. Many-body effects in combined quantum mechanical/molecular mechanical simulations of the hydrated Manganous ion. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 9529–9532
- 28 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision D 01. Wallingford, CT: Gaussian Inc, 2004
- 29 Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J Phys Chem*, 1984, 81: 3684–3690
- 30 Hockney R W. The potential calculation and some applications. *Meth Comput Phys*, 1970, 9: 136–210

Studies of the hydration structures of manganous(II) via the quantum chemistry and ABEEM/MM Models

LÜ Qin, LIU Cui, GONG LiDong & YANG ZhongZhi

School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China

For the next-generation polarizable force field, atom-bond electronegativity equalization fluctuating charge force field (ABEEM/MM), and quantum chemistry method, an accurate Mn^{2+} -H₂O potential function was constructed, and its parameters were determined via fitting to quantum chemistry results. Then the potential function was employed to calculate the structure and binding energies of the hydrated manganous ionic clusters $Mn^{2+}(H_2O)_n$ ($n=1-12$). The results were in good agreement with those from quantum chemistry. Furthermore, the structural properties of the Mn^{2+} aqueous solution were simulated using ABEEM/MM molecular dynamics. This includes the radial distribution function (RDF), angular distribution function (ADF), water structure, and charge distribution. The first and second peaks of Mn^{2+} -O RDF are located at 0.218 nm and 0.435 nm. The coordination numbers for the first and second hydration shells, which were integrated from the RDF, are 7.03 and 17.74. The first and second peaks of the O- Mn^{2+} -O ADF are located at 80° and 140°. These results are consistent with those from experimental measurements and other theoretical simulations. The water molecules in the first hydration shell were polarized by the Mn^{2+} ions, and their bond lengths were stretched, but their bond angles were reduced. Mn^{2+} does not measurably affect the structures of the water molecules outside the first hydration shell. Our analysis of the charge distributions showed that, compared with ABEEM-7P liquid water, the charges of the H atom and lone pairs vary more in the Mn^{2+} aqueous solution. Moreover, there was evident charge transfer between the Mn^{2+} ions and their adjacent water molecules.

hydrated manganous ion, ion solvation, ABEEM/MM, quantum chemical calculation, polarizable force field

doi: 10.1360/972010-2367