应用ABEEM/MM模型研究水分子团簇 $(H_2O)_n(n=7\sim10)$的性质 *

钱 萍 杨忠志**

(辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

摘要 应用 ABEEM/MM 模型计算了中等大小水分子团簇$(H_2O)_n(n=7\sim10)$的各种性质, 如: 优化的几何构型、氢键个数、结合能、稳定性、ABEEM 电荷分布、偶极矩、结构参数的描述等, 并描述了六聚水区域中所反映的从二维结构(从二聚水到五聚水)到三维结构($n>6$ 的水分子团簇)的过渡.

关键词 **ABEEM/MM 模型** **原子-键电负性均衡方法** **分子力场** **水分子团簇**

1 引言

通过氢键结合在一起的水分子群体, 即"水分子团簇", 是近几十年来众多的理论和实验研究的热门课题之一 [1], 因为水分子团簇对于了解云和冰的结构、溶液化学以及大量的生化进程都起着非常重要的作用 [2]. 具体地说, 不同形状的水分子团簇的研究, 可以帮助人们更好地了解水分子团簇的性质是如何随着团簇形状的不断增大而接近溶液极限的, 同时也为详细地验证水分子体系模型打下坚实的基础[3,4].

当前无论是实验手段 [5~12], 还是理论方法 [13~21], 对于小的水分子团簇$(H_2O)_n(n=2\sim6)$性质的研究, 都确定性地表明, 二聚水的稳定结构中, 氢键是线型的、具有Cs对称性, 氢键强度在 23.012±2.929 kJ·mol^{-1} 范围内, 同时也表明了$(H_2O)_n(n=3\sim5)$的环状结构, 以及$(H_2O)_6$所反映的从二维环状结构到三维结构的过渡.

相比之下, 对于水分子团簇$(H_2O)_n(n>6)$的高分辨率实验的研究并不成功, 但是对精选形状的水分子团簇而言, 低分辨率的红外光谱离解实验 [22,23]也可以得到$(H_2O)_n(n=7\sim10)$的结构. 这些团簇结构是通过将实验的振动频率和*ab initio*结果相比较得到的. 这样的分析表明, $(H_2O)_8$ 中存在具有对称性D_{2d}和S_4的两种低能结构; 2 个$(H_2O)_7$ 的结构是通过在八聚水S_4 结构的基础上移走一个单体水分子而得到的; 且一个$(H_2O)_9$ 的结构也是八聚水D_{2d}立方体结构的一种延伸方式, 即由一个五聚水和一个四聚水结构单元融合而成; 一个$(H_2O)_{10}$ 的结构相似于八聚水的D_{2d}结

收稿日期: 2005-10-27; 接受日期: 2005-12-26
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20373021)
** 联系人, E-mail: zzyang@lnnu.edu.cn

构，即 2 个额外的水分子插进D_{2d}结构的一组对边. 喷气冷却的苯酚七水合(或八水合)团簇的红外-紫外(IR-UV)和紫外-紫外(UV-UV)双响应光谱[24,25]证实了$(H_2O)_7$(或$(H_2O)_8$)立方体结构的存在，同时苯酚中的氧原子占据了$(H_2O)_7$ 结构中的一个角. Zwier等[26]的共振两光子电离实验(resonant two-photo ionization)、紫外空穴燃烧实验(UV hole-burning)和共振离子偶极红外光谱(RIDIR)的研究，也暗示着连接在发色基团苯分子上的$(H_2O)_8$ 中两种同分异构体D_{2d}和S_4 的存在，同时连接在发色基团苯分子上的$(H_2O)_9$ 结构中也包含着一种扩大的八聚水D_{2d}结构，然而另一个基于八聚水S_4 的$(H_2O)_9$ 结构的存在还不能被最终确定下来[27]. 尽管所有这些实验数据已经提供了一些有关水分子团簇的信息，但仅从实验结果中想要得到这些团簇的结构、能量以及热动力学性质的相关内容却很困难，因此理论方法的应用则是必不可少的.

随着水分子团簇簇形的不断增大，低能结构随之增加，要探索所有可能的结构则变得越来越困难. 因此，对于$(H_2O)_7$而言，至今的理论研究[28~34]都倾向于集中探讨某些结构：七元环结构和一些由不同个n元环结构单元融合在一起所组成的笼状结构. 例如：Jensen[29]，Kryachko[30]和Lee[32]等以不同的从头计算方法，得到的一致结论是：七聚水中存在着一些彼此之间非常接近的、具有立方体构型(缺少一个角)的、并且能量最低的笼状结构. 对于$(H_2O)_8$[31~41]，大量的从头计算暗示着，在低温的情况下，具有D_{2d}和S_4 对称性的两种结构最稳定；而在高温的情况下，由于熵效应的影响，则有利于向其他的低能结构转变. 不同的分子动力学模拟[18,41]也得到了相同的结论. 对于$(H_2O)_9$ 和$(H_2O)_{10}$[32~37,42]，Lee[32]，Buch[33]和Jensen[42]等分别利用不同的理论方法研究了它们的各种低能结构，结果都预测了一些能量相等且结构扭曲的笼状结构，这些笼状结构来源于八聚水团簇中的结构D_{2d}和S_4.

在密度泛函理论[43]和电负性均衡原理[44]的基础上，Nalewajski和Mortier等[45~47]提出了基于分子中原子的电负性均衡方法(electronegativity equalization method, EEM). 迄今为止，有很多基于EEM的理论形式，例如：非经验电负性均衡方案(nonempirical electronegativity equalization scheme)[48]，电荷均衡方法(Qeq)[49]，化学势均衡方法[50]以及化学键形成过程中的电负性均衡[51]等. 此外，与分子力场(MM)相结合建立的浮动电荷模型，在近几年也得到了广泛的发展. 如：Rick等发展的动力学浮动电荷力场[52]，Patel 等提出的CHARMM浮动电荷力场[53]，Yang等提出的原子-键电负性均衡方法 (atom-bond electro-negativity equalization method, ABEEM)[54~59]与分子力场(MM)相结合(ABEEM/MM)建立的ABEEM-7P模型[60,61]等. 浮动电荷模型可以计算水分子体系的不同相态以及非均相溶液体系的各种性质，弥补了简单固定点电荷模型的不足. 其中ABEEM/MM模型已经成功地应用到了一些小的水分子团簇[60]，以及纯水体系[61]、离子水体系的动力学模拟[62]的研究中，都已经得到了令人满意的结果. 本文将该模型应用于水分子团簇$(H_2O)_n$(n=7~10)的研究中，为更好地了解小的水分子团簇和凝固相的性质提供了必要的信息，也为进一步验证我们模型的合理性、参数的正确性和可转移性提供可靠的依据.

2　ABEEM/MM 理论模型

据 ABEEM/MM 模型，水分子体系的势能函数可以写为

$$E=\sum_{\text{bonds}}E_b+\sum_{\text{angles}}E_\theta+\sum_{\text{non-bonded}}(E_{\text{vdw}}+E_{\text{elec}}),\qquad(1)$$

其中键长的伸缩振动势能 E_b 用 Morse 势能函数来表示. 由于液态水体系中氢键的形成使得 H-O 键有不同的存在形式，如 OH^-和 H_3O^+离子，而 Morse 势能函数能够从平衡键长到键的离解更大范围描述键的伸缩振动，对详细分析水分子体系的振动模型极为重要. 键角的弯曲振动势能 E_θ 用谐振势来表示. van der Waals 相互作用 E_{vdw} 包括了氧-氧、氢-氢和氧-氢的相互作用. 对于 ABEEM/MM 模型的静电相互作用部分 E_{elec}，是 ABEEM 融合进 MM 的精华所在，即利用 ABEEM[54~59]得到的电荷分布来计算 MM 中的 E_{elec}. 这样，利用上面的 E_b, E_θ, E_{vdw} 和 E_{elec} 就得到了 ABEEM/MM 模型下水分子体系的总能量表达式：

$$E=\sum_{\text{bonds}}D[e^{-2\alpha(r-r_{\text{eq}})}-2e^{-\alpha(r-r_{\text{eq}})}]+\sum_{\text{angles}}K_\theta(\theta-\theta_{\text{eq}})^2$$

$$+\sum_{i}\sum_{j\neq i}\left\{\sum_{a}\sum_{b}\varepsilon_{ia,jb}\left[\left(\frac{r_{\min_{ia,jb}}}{r_{ia,jb}}\right)^{12}-2\times\left(\frac{r_{\min_{ia,jb}}}{r_{ia,jb}}\right)^{6}\right]\right.$$

$$+\sum_{\substack{H\in i\\ lp\in j\\ (H,lp\text{ in HBIR})}}\sum k_{iH,j(lp)}(R_{iH,j(lp)})\frac{q_{iH}q_{j(lp)}}{R_{iH,j(lp)}}$$

$$+k\left[\frac{1}{2}\sum_{a}\sum_{b}\frac{q_{ia}q_{jb}}{R_{ia,jb}}+\frac{1}{2}\sum_{a-b}\sum_{g-h}\frac{q_{i(a-b)}q_{j(g-h)}}{R_{i(a-b),j(g-h)}}\right.$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{lp}\sum_{lp'}\frac{q_{i(lp)}q_{j(lp')}}{R_{i(lp),j(lp')}}+\sum_{g-h}\sum_{a}\frac{q_{ia}q_{j(g-h)}}{R_{ia,j(g-h)}}$$

$$\left.\left.+\sum_{\substack{a\\ (a\neq H,H\text{ in HBIR}\\ \text{and }lp\text{ not in HBIR})}}\sum_{lp}\frac{q_{ia}q_{j(lp)}}{R_{ia,j(lp)}}+\sum_{lp}\sum_{a-b}\frac{q_{i(a-b)}q_{j(lp)}}{R_{i(a-b),j(lp)}}\right]\right\},\quad(2)$$

当水分子体系发生微小变化时, 如分子的键长、键角或是相对位置的改变, ABEEM/MM 模型就利用 ABEEM[54~59]方法重新计算电荷分布, 继而通过上式重新计算体系的总能量.

3 参数的确定

ABEEM/MM 势能模型, 在描述水分子体系时, 将非刚性的水分子分为 7 个电荷中心和 3 个 van der Waals 中心. 在表达式(2)中, 水分子的平衡几何构型下 O-H 键的平衡键长 r_{eq} 和 H-O-H 的平衡键角 θ_{eq} 分别被设置在实验值 0.09572 nm 和 104.52°. 其中氧-氢键的离解能 D 为 2215.85 kJ • mol^{-1}, 角力常数 k_θ 为 142.47 kJ • mol^{-1}·deg^{-2}. α 是和键长的力常数相关的参数($\alpha=(k_b/2D)^{\frac{1}{2}}$, k_b 是键的力常数), 表达式(2)中 α 取 2.0. 对于 Lennard-Jones 势能项, $\varepsilon_{ia,jb}$ 和 $r_{\min_{ia,jb}}$ 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 之间的势阱深度和最小能量距离. 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 个水分子的氧原子的孤对电子在氢键相互作用区域(HBIR)中的距离, 相应的 $k_{iH,j(lp)}(R_{iH,j(lp)})$是孤对电子和氢原子之间静电作用的参数. 表达式(2)中的 k=0.57, 为 ABEEM 模型总的协调因子. $R_{ia,jb}$, $R_{i(a-b),j(g-h)}$, $R_{i(lp),j(lp')}$, $R_{ia,j(g-h)}$, $R_{ia,j(lp)}$, $R_{i(a-b),j(lp)}$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 个水分子中的孤对电子 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 之间的距离. 表达式(2)中各个区域的电荷分布 q 通过 ABEEM 计算得到, 有关 ABEEM 模型和浮动电荷静电势计算的详细阐述请参阅文献[54~59]. 以上参数都源于先前计算小的水分子团簇[60]时调节出的参数, 在无任何修改的情况下直接转移到本文中, 用于计算中等大小的水分子团簇的性质, 进而验证模型的合理性以及参数的正确性和可转移性.

4 结果和讨论

4.1 七聚水

从结构上看, 水分子团簇可以分为两种类型, 一种是二维结构(如: 环状结构), 另一种是三维结构(如: 笼状、棱状或者立方状结构). 需要进一步说明的是, 在水分子团簇中有 4 种类型的单体, 即一个质子给予体和一个受体(“da”型), 一个给予体和 2 个受体(“daa”型), 2 个给予体和一个受体(“dda”型), 2 个给予体和 2 个受体(“ddaa”型).

图 1 给出了$(H_2O)_n$(n=2~10)的各种低能结构, 其中$(H_2O)_{7\sim10}$ 的氢键个数(n_H)、结合能(BE)以及与从头计算方法或其他水分子模型计算结果的比较列于表 1 中. 结果表明, 在七聚水的 5 种低能结构中, 缺少一个角的类似于立方状的结构 7A 是最低能量结构, 能量次低结构是 7B, 这和从头计算[28,33]所报道的结果是一致的, 实验上的光谱数据[22]也证实了 7A 和 7B 这两种结构的存在. 通过观察, 7A 和 7B 可以从具有对称性 S_4 的八聚水中移走一个“dda”或者“daa”型的单体水分子而得到; 同时, 也可以通过在六聚水棱状(prism)结构之上或之下的三角形基准面上插入一个“da”型的水分子而得到. 值得注意的是, 图 1 中的所有结构(除了结构 D_{2d})通过反映之后都能够得到它们各自的等能异构体[44], 这些异构体和先前的结构是不能重叠的, 即互为手性对称. 7A 有 10 个氢键, 结合能是−230.25 kJ • mol^{-1}. 7B 也有 10 个氢键, 其结合能

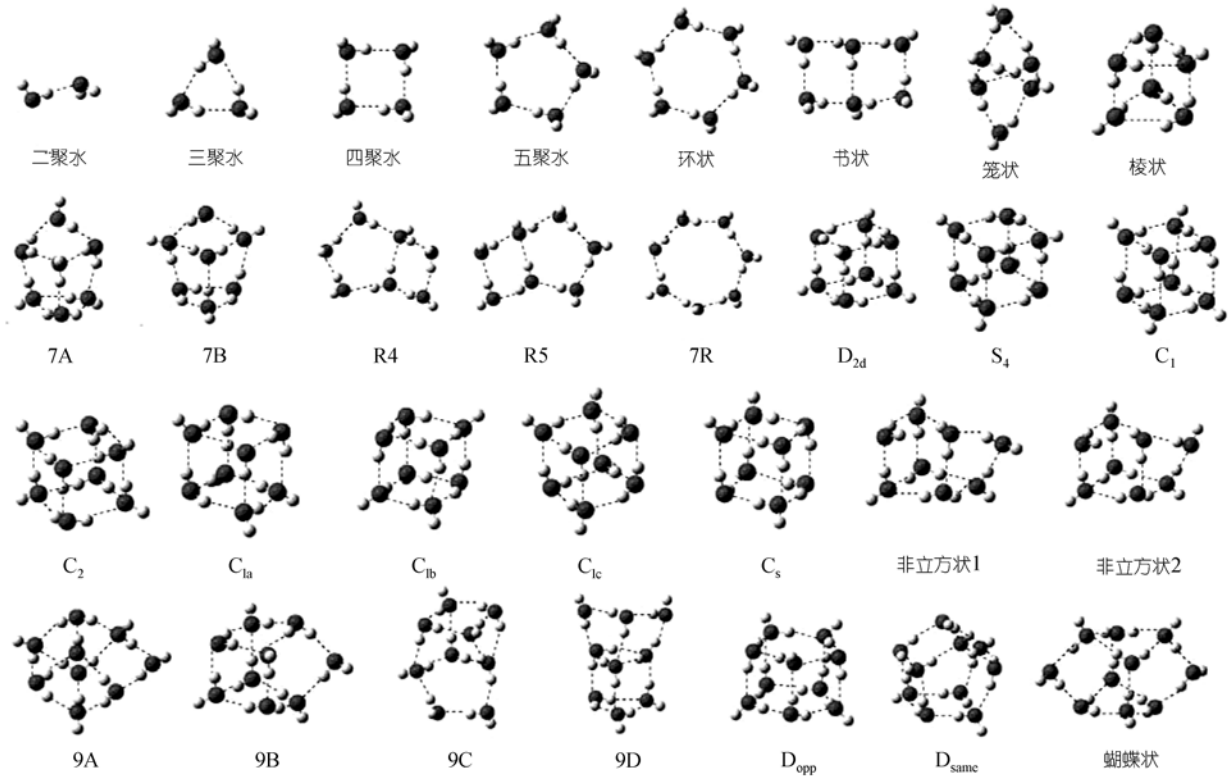

图 1　ABEEM/MM 模型优化的$(H_2O)_{2\sim10}$的各种低能结构

是−227.65 kJ•mol^{-1}, 比 7A 稍微高出了 2.60 kJ•mol^{-1}, 与 Kim 等[28]用 MP2/6-311++G**//HF/6-311++G**方法、且考虑了 50%的基组叠加误差校正(BSSEC), 以及用 MP2/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**方法、也加入 50%的 BSSEC 所得到的两者结合能之差约为 1.90 kJ•mol^{-1} 的结果相差甚微, 也相似于 Sathyamurthy 等[34]在 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)水平下得到的结果. 双环状结构 R4 和 R5 都可以被看作是在六聚水书状(book)结构的基础上插入一个水分子而得到的, 它们有相似的结合能和相同的氢键个数.

表 2 给出了该模型预测的七聚水中各种低能结构的偶极矩和结构参数. 对于偶极矩, 该模型的计算结果与 Kim 等[28]在 MP2/TZ2P++//B3LYP/6-311++G**水平下、以及我们在 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)水平下的计算结果相比, 都呈现了很好的一致性. 图 2 给出了七聚水中各种低能结构的结构参数的变化趋势. 其中, R(O-O)表示形成氢键的 2 个水分子中氧原子和氧原子之间的距离, R(O-H)表示 HBIR 中氧原子和氢原子之间的距离, ∠O-H-O 表示成氢键的氧原子、氢原子以及该氢原子键连的氧原子所成的角度, ∠H-O-H 表示水分子的键角. 水分子团簇中的氢原子有两种类型: 一种是未参与成氢键的氢原子, 被称为“自由的氢原子(free hydrogen)”, 用符号 H_f 表示, 这种氢原子与它键连的氧原子之间的键长用 R(O-H_f)表示; 另一种是参与成氢键的氢原子, 被称为“桥氢原子(bridged hydrogen)”, 用符号 H_b 表示, 这种氢原子和它键连的氧原子之间的键长用 R(O-H_b)表示. 图 2(a)中该模型所描述的 R(O-H)的值均在 0.2 nm 附近, 落在文献[63]所报道的氢键范围 0.170~0.245 nm 之内. 由图 2(b)可见, 在七聚水的不同低能结构中, 不同的氢键有着不同的 R(O-H_b)值, 但是从图中 R(O-H_b)的平均值 R(O-H_b)$_{av}$ 来看, 它们都在 0.0962 nm 附近波动, 并且所有低能结构中 R(O-H_b)的值都要大于相应的 R(O-H_f)的值, 这正和我们所知道的氢键的特性是一致的. 由图 2(c)可见, 因为各种低能结构中的大部分氢键并不是呈现完全的线型

表 1 ABEEM/MM 模型计算的$(H_2O)_{7\sim10}$中各种低能结构的结合能(BE)和从头计算方法或其他力场模型的比较(BE 单位: kJ • mol^{-1})

n	$(H_2O)_n$	n_H	本文工作		他人工作	
			ABEEM/MM	*ab initio*[a)]		
					文献[28][b)]	文献[28][c)]
7	7A	10	−230.25	−253.26	−232.80	−234.85
	7B	10	−227.65	−252.80	−230.83	−233.01
	R4	8	−223.93	−235.94	−222.80	−224.05
	R5	8	−223.72	−237.57	−224.14	−225.56
	7R	7	−222.04	−225.14	−216.40	
					文献[38][d)]	文献[38][e)]
8	D_{2d}	12	−287.32	−318.03	−305.56	−281.58
	S_4	12	−283.68	−317.52	−305.64	−280.45
	C_2	12	−278.32	−306.48	−297.82	
	C_i	12	−277.90	−306.23	−297.94	
	C_{1a}	12	−275.31	−302.21	−295.52	
	C_{1b}	12	−274.76	−301.91	−295.64	
	C_{1c}	12	−274.51	−302.21	−295.22	
	C_s	12	−271.67	−302.25	−294.30	
	非立方状	11	−258.82	−297.86	−290.16	
	非立方状	11	−254.64	−296.02		
					文献[33][f)]	
9	9A	13	−329.07	−355.89	−335.56	
	9B	13	−326.10	−354.22	−333.00	
	9C	13	−302.55	−337.36		
	9D	14	−301.62	−330.75		
					文献[33][f)]	
10	D_{opp}	15	−379.07	−404.80	−382.63	
	D_{same}	15	−376.43	−404.22	−381.29	
	蝴蝶状	14	−374.43	−392.79	−375.56	

a) 在 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) 水平下; b) 在 MP2/6-311++G**//HF/6-311++G** 水平下采用 50%的 BSSEC 校正; c) 在 MP2/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**水平下采用 50%的 BSSEC 校正; d) 应用 TIP4P 势能模型; e) 应用 MCY 势能模型; f) 在 MP2(frozen core)/DZ1P 水平下

表 2 ABEEM/MM 模型预测的七聚水中各种低能结构的偶极矩和结构参数[a)]

		7A	7B	R4	R5	7R
偶极矩	ABEEM/MM	4.460	5.700	8.109	7.625	1.351
	文献[28][b)]	4.066	6.187	9.430	8.966	
	本文[c)]	4.530	5.784	9.480	9.006	1.588
结构参数	$R(O\text{-}H)_{av}$	0.1987	0.1984	0.1913	0.1892	0.1862
	$R(O\text{-}O)_{av}$	0.2898	0.2894	0.2867	0.2847	0.2817
	$R(O\text{-}H_f)_{av}$	0.0956	0.0954	0.0957	0.0956	0.0957
	$R(O\text{-}H_b)_{av}$	0.0962	0.0963	0.0963	0.0961	0.0960
	$\angle(H\text{-}O\text{-}H)_{av}$	105.54	105.41	105.33	105.42	105.41
	$\angle(O\text{-}H\text{-}O)_{av}$	159.13	158.96	171.35	171.50	173.49

a) 偶极矩单位: $10^{30}\mu$ / C·m, 距离单位: nm, 角度单位: (°), 列出的所有结构参数都用平均值表示; b) 在 MP2/TZ2P++//B3LYP/6-311++G**水平下; c) 在 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)水平下

(∠O-H-O≈135°~176°), 并且 R(O-O)均在 0.290 nm 附近, 稍微小于相应氢键下的 $R(O\text{-}H_b)$和 R(O-H)的距离之和. 由图2(d)可见, 对于不同低能结构中的∠H-O-H 都在 104.7°和 106.3°的范围内, 平均值$\angle(H\text{-}O\text{-}H)_{av}$都在 105.5°左右波动. 可见, 对于七聚水不同的低能结构, $R(O\text{-}H_f)$, $R(O\text{-}H_b)$, R(O-O), R(O-H), 以及∠O-H-O, ∠H-O-H 的值都在合理的范围内, 进而证明该模型在描述水分子团簇的结构方面还是合理的.

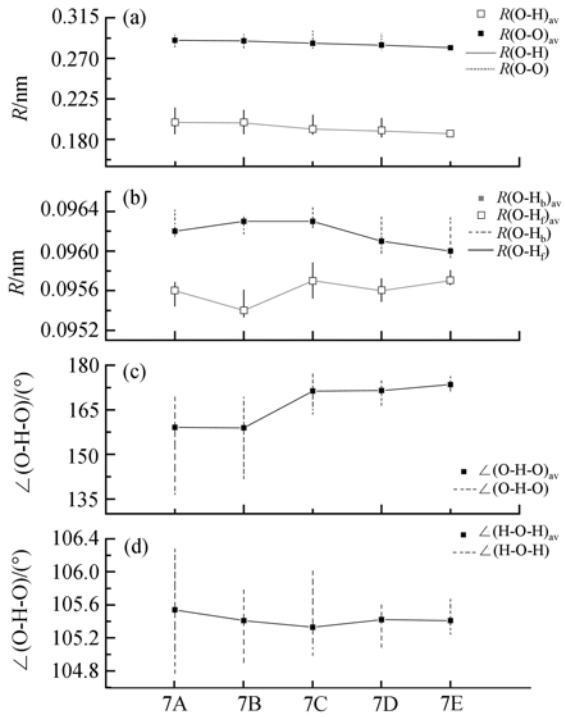

图 2　ABEEM/MM 模型中七聚水中各种低能结构的结构参数的变化趋势

“■”和“|”分别表示结构参数在每一种低能结构中的平均值和变化范围

4.2　八聚水

在八聚水$(H_2O)_8$的 10 种低能结构中，该模型优化得到的最稳定结构是一个具有D_{2d}对称性的立方体结构，该结构有 12 个氢键，结合能是−287.32 kJ • mol^{-1}. 次稳定结构也是一个非极性的具有 S_4 对称性的立方体结构，它也有 12 个氢键，结合能是−283.68 kJ • mol^{-1}，与D_{2d}相差了 3.64 kJ • mol^{-1}，证明这两种稳定结构几乎是等能的，与 Kim 等[38]用 MCY 势能模型、以及 Sathyamurthy 等[34]利用 HF/6-311++G(2d,2p)的优化方法得到的结论是一致的，且优化出的结构 D_{2d} 也相似于 Gruenloh[4]，Buck[23]和 Janzen[25]报道的结构. 结构 C_2 与 D_{2d} 的能量差是 9.00 kJ • mol^{-1}，与 TIP4P 势能模型[38]的计算结果(7.74 kJ • mol^{-1})以及我们的量子化学计算结果(11.55 kJ • mol^{-1})相当. 对于八聚水中的其他低对称性结构(如: C_i, C_1, C_s)来说，它们的能量都稍高一些，且都有 12 个氢键，结合能及其稳定性顺序也与表 1 列出的从头计算方法和 TIP4P 力场的计算结果符合得相当好. 对于其他的 2 个非立方体结构，即非立方状 1 和非立方状 2 而言，它们都各自有 11 个氢键，且结合能要比具有 12 个氢键的立方体结构要高一些，这和 Sathyamurthy 等[34]的研究结果也是一致的.

表 3 给出了 D_{2d} 的一些结构参数，该结构是一个很规则的立方体结构，它是由相距 0.2787 nm 的 2 个四聚水结构单元融合而成. 性质不同的氢键拓扑结构的表观特征(“daa”型单体和“dda”型单体)导致了两种类型的氢键: “daa”型单体中有一个较长的 O-H 键长 0.0963 nm，它对应着 2 个四聚水单元所在平面的距离 0.2787 nm; 相比之下，另一种“dda”型单体中有一个比较短的 O-H 键长 0.0962 nm，它对应着正方形四聚水中的边长即氧-氧之间的距离 0.2917 nm. 前者的 O-H 键长要长于后者，这主要是因为“daa”型单体中的氢原子形成相对较强的氢键[23,24]，而“dda”型单体中的氢原子形成相对较弱的氢键. 在 D_{2d} 中这两种 O-H 键长之差为 0.0001 nm 定性地反映了分子内的再组装能量. 正如 Knochenmuss 等[39]用自洽场近似方法计算八聚水的结构时提及的: “对于 n=8 的水分子团簇，daa 和 dda 型的单体中 O-H 键长的较大的差值反映了相当一部分的分子内自组装能量，在谐振子近似下，水分子单体中用于伸缩 O-H 键 0.0025 nm 所需能量大约为 1.46 kJ • mol^{-1} 或 120 cm^{-1}.” 尽管该模型所得到的这两种 O-H 键长之差较上面所述方法要小一些，但是它们所反映的趋势却是一致的. 从键角的参数上来看，∠H-O-H 是 105.27°的“dda”型的水分子在四聚水平面内占据比较大的角度，即∠O-O-O 是 92.08°，而∠H-O-H 是 105.88°的“daa”型水分子中的氧原子在四聚水平面内与它邻近的 2 个氧原子所形成的角度∠O-O-O 则是 87.92°. 这些数据与从头计算[31,39]所报道的键角参数尽管数值上有所差别，但是趋势仍然是一致的. 而其他力场模型在结构参数上却没有相关细节的报道，所以无从考证其他力场模型在描述结构方面的正确性.

表 3 ABEEM/MM 模型中八聚水最稳定结构 D_{2d} 的结构参数(距离: nm, 角度: (°))

R(O-O)	*R*(O-H)		∠H-O-H	∠O-O-O	
四聚水平面内	“dda”		“daa”	四聚水平面内	四聚水平面间
0.2917	0.0962		105.88	92.08	91.31
0.2917	0.0962		105.88	87.92	88.65
0.2917	0.0962		105.88	92.08	91.31
0.2917	0.0962		105.88	87.92	88.65
0.2917	0.0962			92.08	
0.2917	0.0962		“dda”	87.92	
0.2917	0.0962		105.27	92.08	
0.2917	0.0962		105.27	87.92	
			105.27		
四聚水平面间	“daa”	自由氢原子	105.27		
0.2787	0.0963	0.0955			
0.2787	0.0963	0.0955			
0.2787	0.0963	0.0955			
0.2787	0.0963	0.0955			

4.3 九聚水

在九聚水$(H_2O)_9$的 4 种低能结构中, 9A 是最低能量结构, 这与大多数理论研究[33,37]的结果相一致. 该结构可以被看作是由 2 个环状结构单元, 即五元环和四元环结构单元, 通过 4 个氢键融合而成, 这 2 个环中的氢键方向互为相反; 它也可以被看作是在八聚水 D_{2d} 的基础上插入一个额外的“da”型水分子而得到, 相似于 Buck 等[23]在实验中、从头计算研究[40,42]中、以及在八水合氯离子 $Cl^-(H_2O)_8$ 的团簇模拟[64]中所报道的结构. 9B 是能量次低结构, 它与 9A 有所不同的是, 该结构中的 2 个环状结构单元(即五元环和四元环)中的氢键方向互为相同, 而且它也可以被看作是在八聚水 S_4 的基础上插入一个额外的“da”型单体水分子而得到的. 9A 和 9B 都有 13 个氢键, 结合能也很接近, 即分别为–329.07 和–326.10 kJ • mol^{-1}. 有趣的是, 一个更加扭曲的结构 9C 也是由一个四聚水和五聚水结构单元融合而成, 它也有 13 个氢键, 结合能为–302.55 kJ • mol^{-1}, 比 9A 和 9B 能量略高. 9D 是一个底边为三角形且类似于棱状的结构, 尽管它有 14 个氢键, 比 9A, 9B 和 9C 多了 1 个氢键, 但其结合能–301.62 kJ • mol^{-1} 却高于前三者. 早期的研究[34]已经表明, 融合三聚水单元的结构不及融合四聚水和五聚水单元的结构稳定, 这就是结构 9D 能量略高的原因. 总的来说, 九聚水的结构以及结合能的结果也进一步表明该模型参数的合理性和可转移性.

4.4 十聚水

在十聚水$(H_2O)_{10}$的 3 种低能结构中, D_{opp} 和 D_{same} 可被看作是由 2 个五元环结构单元通过氢键融合得到的, “opp”表示团簇中 2 个五元环结构的氢键方向互为相反, “same”则表示氢键方向互为相同; 蝴蝶状结构可被看作是在八聚水 D_{2d} 的基础上, 将 2 个额外的“da”型单体水分子插在相对的两条边上而得到的. Buck 等[23]已经提出了 D_{opp} 和 D_{same} 存在的可能性, 但是他们的实验结果似乎暗示了蝴蝶状结构也是一个局域极小值, 并且能量要比 D_{opp} 和 D_{same} 更低一些. 而该模型优化得到的最低能量结构是 D_{opp}, 它有 15 个氢键, 结合能是–379.07 kJ • mol^{-1}. 能量次低结构是 D_{same}, 它也有 15 个氢键, 结合能是–376.43 kJ • mol^{-1}, 比 D_{opp} 略高了 2.64 kJ • mol^{-1}. 正如 Kim 等[65]利用从头计算对十一聚水和十二聚水进行研究时所提及的“具有相反和相同氢键方向的构象几乎是等能的, 但是前者要稍稳定于后者.” 相比之下, 蝴蝶状结构有 14 个氢键, 结合能是–374.43 kJ • mol^{-1}, 比 D_{opp} 高出了 4.64 kJ • mol^{-1}. 结合能、稳定性顺序的计算结果, 同 Buch 等[33]利用 MP2 水平的从头计算和经验极化势能模型(empirical polarizable potential)、以及 Sathyamurthy 等[34]利用各种从头计算方法的计算结果相比基本一致.

图 3 给出了$(H_2O)_n$(n=7~10)中最低能量结构的结合能随着团簇形状增大的变化情况和从头计算方法

的比较. 由图 3 可知, 随着团簇形状的增大, 其最稳定结构的结合能, 与较高水平的从头计算[33] MP2(frozen core)/DZ1P 方法下的计算结果 D_e、以及经变形校正(deformation correction)得到的能量 $D_{e,rel}$ 相比, 有着相当好的一致性; 而相比之下, 从头计算 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)的计算结果似乎过高地估计了团簇的结合能. 这进一步暗示了 ABEEM/MM 模型能够合理描述有关水分子团簇的结合能. 推而广之, 该模型能够正确地预测更大的水分子团簇甚至是溶液体系的结合能.

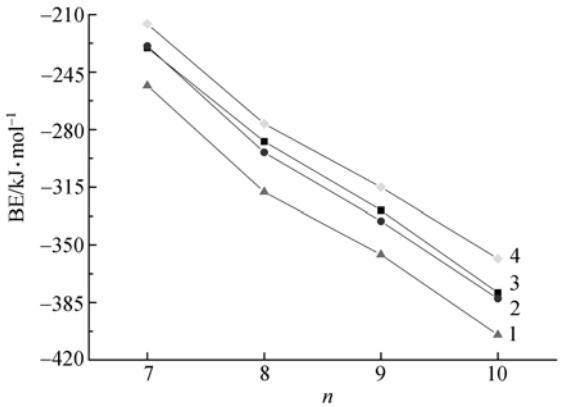

图 3　ABEEM/MM 模型计算的$(H_2O)_n$(n=7~10)中最稳定结构的结合能(BE)随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势和 *ab initio* 结果的比较

1, 在 HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)水平下; 2, 在 MP2(frozen core)/DZ1P 水平下, 见文献[33]; 3, ABEEM/MM 模型; 4, 由于变形被校正的能量 $D_{e,rel}$, 见文献[33]

4.5　ABEEM 电荷

表 4 给出了$(H_2O)_n$(n=7~10)中最低能量结构的 ABEEM 电荷分布. 和其他的势能模型相比, ABEEM/MM 势能模型不仅充分考虑了原子、键和孤对电子的电荷随着外界环境的变化而变化, 还准确定量地给出了它们的电荷分布. 对于模型水分子[60]而言, 氧原子 O(0.1125)和氢原子 H(0.2897)都分别带有一定的正电荷, 而氧氢键 O-H(−0.1552)和孤对电子 lpO(−0.1908)分别带有一定的负电荷. 从表 4 中数据可以得出以下三点结论: (i) ABEEM/MM 模型能够充分地考虑到构象的变化, 即随着分子环境的不同, 原子、键和孤对电子的电荷发生相应的浮动. (ii) 和单体水分子相比较, 水分子团簇中氢键相互作用区域(HBIR)的氢原子和孤对电子的电荷发生明显的变化, 这是由于形成氢键时电荷发生极化所致. 以 7A 中一个“da”型单体水分子为例, 受束缚的氢原子(0.4105)和氧原子上受束缚的孤对电子(−0.2761), 较自由的氢原子(0.2689)和自由的孤对电子(−0.2099)而言, 体现了相对较大的绝对电荷, 同理, 对于“dda”型、“daa”型、“ddaa”型单体水分子也如此. (iii)从团簇中水分子电荷的变化情况, 能够方便快捷地确认体系中单体水分子的类型. 以 D_{2d} 中的一个水分子为例, 该分子中 2 个氢原子的电荷分别为 0.3579 和 0.3579, 较模型水分子中氢原子电荷(0.2897)的绝对值要大一些, 这是由于这 2 个氢原子在团簇中都形成氢键; 同时氧原子上的 2 个孤对电子的电荷分别为−0.2170 和−0.3050, 与模型水分子中的孤对电子的电荷(−0.1908)相比, 前者是自由的, 后者发生了明显的极化, 证明后者和其他水分子中的氢原子形成了氢键, 由此判断该分子属于“dda”型单体水分子. 再以 9A 中的一个水分子为例, 该分子中 2 个氢原子的电荷分别为 0.4374 和 0.2877, 较模型水分子中的氢原子电荷(0.2897)而言, 前者由于形成氢键的缘故发生了明显的极化, 而后者则是自由的氢原子; 同时该分子中氧原子上 2 个孤对电子的电荷分别为−0.2686 和−0.2674, 相对于模型分子中孤对电子电荷(−0.1908)而言, 两者的绝对值都偏大, 也是由于形成氢键的缘故, 由此判断该分子属于“daa”型的单体水分子.

4.6　水分子团簇的偶极矩

很多从头计算和实验方法已经报道, 六聚水反映了从二维环状结构到三维结构的过渡, 所以对于这种过渡型的水分子团簇而言, 各种计算方法优化出的最低能量结构也不尽相同. 如果考虑到隧道效应, 不同的构型融合进一种构象时应该有着几乎相等的量子几率分布, 因此在本文后面的讨论中, 就不再涉及构象上的差别.

图 4 给出了$(H_2O)_n$(n=7~10)的整体偶极矩(μ)的变化趋势. 由图可见, 整体偶极矩随着团簇大小 n 的不同而有所不同, 最小值 0 偶极矩对应着具有 S_4 对称性的四聚水(tetramer)以及八聚水中的 D_{2d} 和 S_4, 这和 Buch 等[33]应用一个刚性的经验极化势能模型

表 4 ABEEM/MM 模型计算的$(H_2O)_n$(n=7~10)中最低能量结构的原子、键和孤对电子的电荷分布[a)]

	ABEEM/MM		ABEEM/MM		ABEEM/MM
7A					
q_{O1}	0.1071	q_{H18}	0.3361	$q_{O19\text{-}H21}$	−0.1516
q_{H2}	0.3427	q_{O19}	0.1090	q_{lpO1}	−0.2189
q_{H3}	0.3808	q_{H20}	0.4505	q_{lpO1}	−0.3112
q_{O4}	0.1035	q_{H21}	0.2883	q_{lpO4}	−0.2099
q_{H5}	0.2689	$q_{O1\text{-}H2}$	−0.1513	q_{lpO4}	−0.2761
q_{H6}	0.4105	$q_{O1\text{-}H3}$	−0.1492	q_{lpO7}	−0.2955
q_{O7}	0.1061	$q_{O4\text{-}H5}$	−0.1509	q_{lpO7}	−0.2174
q_{H8}	0.3579	q_{O4H6}	−0.1459	q_{lpO10}	−0.2631
q_{H9}	0.3492	$q_{O7\text{-}H8}$	−0.1498	q_{lpO10}	−0.2595
q_{O10}	0.1071	$q_{O7\text{-}H9}$	−0.1504	q_{lpO13}	−0.2619
q_{H11}	0.2905	$q_{O10\text{-}H11}$	−0.1507	q_{lpO13}	−0.2449
q_{H12}	0.4221	$q_{O10\text{-}H12}$	−0.1464	q_{lpO16}	−0.2100
q_{O13}	0.1061	$q_{O13\text{-}H14}$	−0.1503	q_{lpO16}	−0.2921
q_{H14}	0.2901	$q_{O13\text{-}H15}$	−0.1469	q_{lpO19}	−0.2662
q_{H15}	0.4077	$q_{O16\text{-}H17}$	−0.1492	q_{lpO19}	−0.2847
q_{O16}	0.1055	$q_{O16\text{-}H18}$	−0.1501		
q_{H17}	0.3598	$q_{O19\text{-}H20}$	−0.1452		
D_{2d}[b)]					
q_{O1}	0.1067	q_{H6}	0.4314	q_{lpO1}	−0.2170
q_{O4}	0.1078	$q_{O1\text{-}H2}$	−0.1503	$q_{lp'O1}$	−0.3050
q_{H2}	0.3579	$q_{O4\text{-}H5}$	−0.1510	q_{lpO4}	−0.2665
q_{H5}	0.2908	$q_{O4\text{-}H6}$	−0.1462		
9A					
q_{O1}	0.1079	q_{O22}	0.1068	$q_{O22\text{-}H24}$	−0.1506
q_{H2}	0.4374	q_{H23}	0.3666	$q_{O25\text{-}H26}$	−0.1457
q_{H3}	0.2877	q_{H24}	0.3541	$q_{O25\text{-}H27}$	−0.1512
q_{O4}	0.1070	q_{O25}	0.1081	q_{lpO1}	−0.2686
q_{H5}	0.3554	q_{H26}	0.4374	q_{lpO1}	−0.2674
q_{H6}	0.3662	q_{H27}	0.2887	q_{lpO4}	−0.2200
q_{O7}	0.1084	$q_{O1\text{-}H2}$	−0.1456	q_{lpO4}	−0.3081
q_{H8}	0.4462	$q_{O1\text{-}H3}$	−0.1513	q_{lpO7}	−0.2735
q_{H9}	0.2846	$q_{O4\text{-}H5}$	−0.1506	q_{lpO7}	−0.2691
q_{O10}	0.1069	q_{O4H6}	−0.1499	q_{lpO10}	−0.2215
q_{H11}	0.3641	$q_{O7\text{-}H8}$	−0.1449	q_{lpO10}	−0.3072
q_{H12}	0.3580	$q_{O7\text{-}H9}$	−0.1517	q_{lpO13}	−0.2986
q_{O13}	0.1050	$q_{O10\text{-}H11}$	−0.1499	q_{lpO13}	−0.2133
q_{H14}	0.2655	$q_{O10\text{-}H12}$	−0.1504	q_{lpO16}	−0.3057
q_{H15}	0.4378	$q_{O13\text{-}H14}$	−0.1518	q_{lpO16}	−0.2177
q_{O16}	0.1068	$q_{O13\text{-}H15}$	−0.1445	q_{lpO19}	−0.2663
q_{H17}	0.3596	$q_{O16\text{-}H17}$	−0.1502	q_{lpO19}	−0.2663
q_{H18}	0.3574	$q_{O16\text{-}H18}$	−0.1503	q_{lpO22}	−0.2200
q_{O19}	0.1077	$q_{O19\text{-}H20}$	−0.1460	q_{lpO22}	−0.3073
q_{H20}	0.4327	$q_{O19\text{-}H21}$	−0.1510	q_{lpO25}	−0.2689
q_{H21}	0.2892	$q_{O22\text{-}H23}$	−0.1497	q_{lpO25}	−0.2684
D_{opp}					
q_{O1}	0.1088	q_{O25}	0.1084	$q_{O28\text{-}H29}$	−0.1521

续表 4

	ABEEM/MM		ABEEM/MM		ABEEM/MM
q_{H2}	0.4518	q_{H26}	0.4467	$q_{O28\text{-}H30}$	−0.1478
q_{H3}	0.2843	q_{H27}	0.2848	q_{lpO1}	−0.2752
q_{O4}	0.1058	q_{O28}	0.1070	q_{lpO1}	−0.2732
q_{H5}	0.3676	q_{H29}	0.3274	q_{lpO4}	−0.2177
q_{H6}	0.3378	q_{H30}	0.4029	q_{lpO4}	−0.2934
q_{O7}	0.1075	$q_{O1\text{-}H2}$	−0.1448	q_{lpO7}	−0.2671
q_{H8}	0.4302	$q_{O1\text{-}H3}$	−0.1518	q_{lpO7}	−0.2595
q_{H9}	0.2860	$q_{O4\text{-}H5}$	−0.1493	q_{lpO10}	−0.2236
q_{O10}	0.1075	q_{O4H6}	−0.1509	q_{lpO10}	−0.3181
q_{H11}	0.3759	$q_{O7\text{-}H8}$	−0.1459	q_{lpO13}	−0.2631
q_{H12}	0.3588	$q_{O7\text{-}H9}$	−0.1512	q_{lpO13}	−0.2910
q_{O13}	0.1091	$q_{O10\text{-}H11}$	−0.1496	q_{lpO16}	−0.3111
q_{H14}	0.2831	$q_{O10\text{-}H12}$	−0.1507	q_{lpO16}	−0.2222
q_{H15}	0.4584	$q_{O13\text{-}H14}$	−0.1520	q_{lpO19}	−0.2705
q_{O16}	0.1070	$q_{O13\text{-}H15}$	−0.1445	q_{lpO19}	−0.2723
q_{H17}	0.3504	$q_{O16\text{-}H17}$	−0.1509	q_{lpO22}	−0.2228
q_{H18}	0.3762	$q_{O16\text{-}H18}$	−0.1494	q_{lpO22}	−0.3122
q_{O19}	0.1085	$q_{O19\text{-}H20}$	−0.1450	q_{lpO25}	−0.2742
q_{H20}	0.4458	$q_{O19\text{-}H21}$	−0.1516	q_{lpO25}	−0.2693
q_{H21}	0.2850	$q_{O22\text{-}H23}$	−0.1499	q_{lpO28}	−0.3154
q_{O22}	0.1071	$q_{O22\text{-}H24}$	−0.1505	q_{lpO28}	−0.2221
q_{H23}	0.3674	$q_{O25\text{-}H26}$	−0.1499		
q_{H24}	0.3607	$q_{O25\text{-}H27}$	−0.1516		

a) q_O 和 q_H 表示氧原子和氢原子的电荷分布, $q_{O\text{-}H}$ 表示处于氧原子和氢原子共价半径之比处的 O-H 键的电荷分布, q_{lp} 表示距离氧原子 0.074 nm 处的孤对电子的电荷分布; b) 对于八聚水的最低能量结构(具有 D_{2d} 对称性), q_{O1} 的值与 q_{O7}, q_{O16}, q_{O22} 相等; q_{O4} 的值与 q_{O10}, q_{O13}, q_{O19} 相等; q_{H2} 的值与 q_{H3}, q_{H8}, q_{H9}, q_{H17}, q_{H18}, q_{H23}, q_{H24} 相等; q_{H5} 的值与 q_{H11}, q_{H14}, q_{H20} 相等; q_{H6} 的值与 q_{H12}, q_{H15}, q_{H21} 相等; $q_{O1\text{-}H2}$ 的值与 $q_{O1\text{-}H3}$, $q_{O7\text{-}H8}$, $q_{O7\text{-}H9}$, $q_{O16\text{-}H17}$, $q_{O16\text{-}H18}$, $q_{O22\text{-}H23}$, $q_{O22\text{-}H24}$ 的值相等; $q_{O4\text{-}H5}$ 与 $q_{O10\text{-}H11}$, $q_{O13\text{-}H14}$, $q_{O19\text{-}H20}$ 相等; $q_{O4\text{-}H6}$ 的值与 $q_{O10\text{-}H12}$, $q_{O13\text{-}H15}$, $q_{O19\text{-}H21}$ 相等; q_{lpO1} 的值与 q_{lpO7}, q_{lpO16}, q_{lpO22} 相等; $q_{lp'O1}$ 的值与 $q_{lp'O7}$, $q_{lp'O16}$, $q_{lp'O22}$ 相等; q_{lpO4} 的值与 $q_{lp'O4}$, q_{lpO10}, $q_{lp'O10}$, q_{lpO13}, $q_{lp'O13}$, q_{lpO19}, $q_{lp'O19}$ 相等

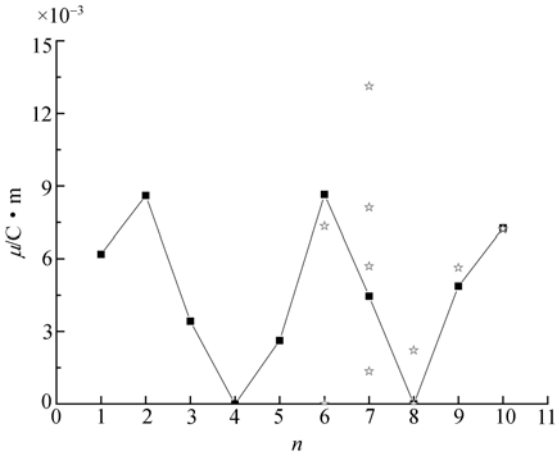

图 4　ABEEM/MM 模型计算的$(H_2O)_n$ (n=1~10)中各种低能结构的整体偶极矩 μ 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势

■ 最低能量团簇; ☆ 异构体

(EMP(r)), 以及 Lee 等[32]利用从头计算方法 MP2/TZ2P++和 B3LYP/6-311++G**的计算结果相一致. 众所周之, 在团簇和凝固相的研究中, 氢键的存在能够增加水分子的平均偶极矩(< μ>)[3]. 图 5(b)给出了水分子团簇中某些低能结构的< μ>的变化趋势. 当 n>6 时, < μ>随着 n 的增大呈现缓慢增大的趋势, 即从七聚水 7A 的 8.402×10^{-30} C • m 增大到十聚水 D_{opp} 的 8.756×10^{-30} C • m. 这些值都小于利用相同模型计算出的液态水的平均偶极矩 9.340×10^{-30} C • m[61], 这与从头计算[33]的计算结果也是一致的.

4.7　从二维环状结构到三维结构的过渡

结合先前我们对水分子团簇$(H_2O)_n$ ($n\leqslant6$)性质的研究[60], 图 5 和表 5 给出了$(H_2O)_n$ ($n\leqslant10$)中平均每个水分子的结合能、平均偶极矩、以及稳定的二维和三

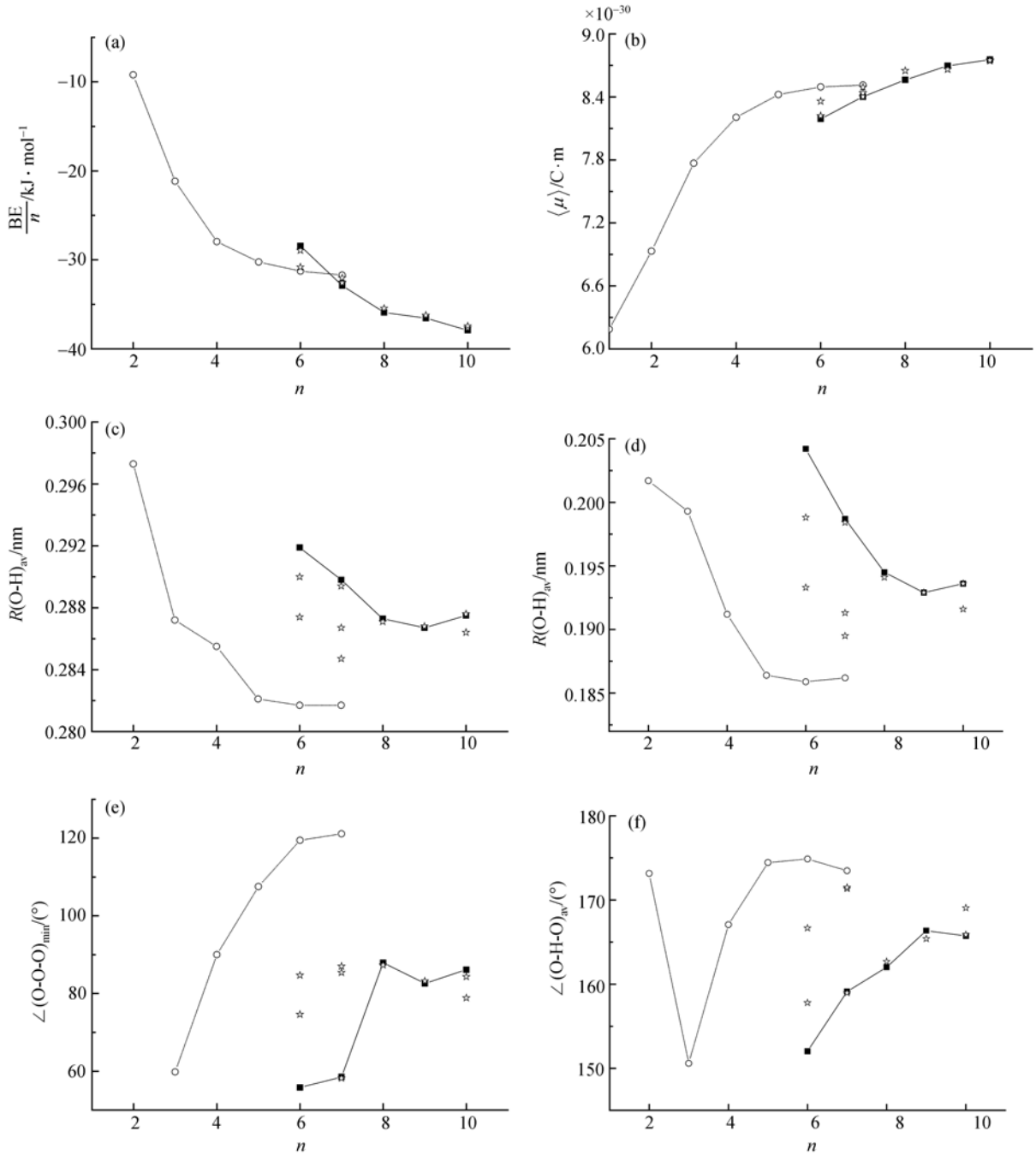

图 5 ABEEM/MM 模型预测的从二维环状结构到三维结构的过渡

(a) BE/n 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; (b) $<\mu>$随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; (c) $R(\text{O-O})_{\text{av}}$ 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; (d) $R(\text{O-H})_{\text{av}}$ 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; (e)$\angle(\text{O-O-O})_{\text{min}}$ 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; (f)$\angle(\text{O-H-O})_{\text{av}}$) 随着水分子团簇簇形 n 增大的变化趋势; ○ 二维结构; ■ 三维结构; ☆ 异构体

维结构的结构参数随着团簇形状增大的变化情况. 众所周知, 对于 $n<6$ 的小的水分子团簇呈现二维结构(2-D), 而对于 $n>6$ 的中等大小的水分子团簇呈现三维结构(3-D), 而六聚水正处于二维环状结构到三维

结构的一种过渡. 出现这种过渡的原因主要是, 对于环状五聚水, 氢键方向对应着能量上最稳定的二维结构. 因此, 随着水分子团簇形状的增大, 六聚水的能量增量相对于五聚水而言变化得较小一些, 于是六聚水团簇的结构就处于二维结构和三维结构的过渡区域, 同时也导致了不同形状的等能结构[32], 如书状, 笼状, 以及棱状等. 这些不同的等能六聚水构象对热力学函数"熵"起着非常重要的作用, 可以被用来解释在凝固相中冰和水的各种相空间的转化问题. 在各种水溶液体系以及冰中, 这种现象和神秘的数字"6"有着密切的联系.

正如图 5(a)所示, 当 n<6 时, 平均每个水分子的结合能(BE/n)呈现缓慢下降的趋势; 当 n>6 时, BE/n 下降的趋势要陡一些. 正好在 n=6 时, 分别描述二维环状结构和三维结构的能量曲线出现了分歧. 对于六聚水, ABEEM/MM 模型计算得到的二维环状结构的 BE/n 是−31.25 kJ • mol^{-1}, 棱状结构的 BE/n 是−28.45 kJ • mol^{-1}, 而书状结构和笼状结构的 BE/n 分别是−30.84 和−28.95 kJ •mol^{-1}, 均位于环状和棱状结构之间.

另外, 水分子团簇的平均偶极矩(< μ>)在六聚水区域内也呈现一种过渡, 见图 5(b)所示. 对于 2~6 个水的环状水分子团簇, 该模型[60]给出了和实验值[9]比较一致的结论, 即< μ>是和 e 指数幂有关的函数. 但是当 n>6 时, 一些三维的低能结构的<μ>却呈现缓慢上升的趋势. 同时, 一些介于过渡区域的低能结构中, 笼状结构的<μ> (8.219×10^{-30} C • m)与棱状结构(8.222×10^{-30} C • m)相当, 同时书状结构的< μ> (8.359×10^{-30} C • m)则位于二维的环状结构(8.496×10^{-30} C • m)和三维的棱状结构之间.

在六聚水区域处, 除了团簇中平均每个水分子的结合能和平均偶极矩呈现从二维环状结构到三维结构的过渡以外, 研究图 5(c)~(f)和表 5 中的结构参数的变化也是非常有趣的. 例如: 成氢键的 2 个水分子中氧原子和氧原子之间的平均距离($R(O\text{-}O)_{av}$), HBIR 中氧原子和氢原子之间的平均距离($R(O\text{-}H)_{av}$), 氢键所连接的 3 个水分子中氧原子组成角度的最小值($\angle(O\text{-}O\text{-}O)_{min}$), 以及氢键处的氧原子、氢原子和

表 5　ABEEM/MM 模型计算的$(H_2O)_n$(n≤10)的结构参数, 整体偶极矩(μ), 平均偶极矩(<μ>)和平均每个水分子的结合能(BE/n)[a)]

n	结构	$R(O\text{-}O)_{av}$	$R(O\text{-}H)_{av}$	$\angle(O\text{-}H\text{-}O)_{av}$	$\angle(O\text{-}O\text{-}O)_{min}$	μ	<μ>	BE/n[b)]
1						6.187	6.187	
2	二聚水	0.2973	0.2017	173.17		8.599	6.931	−9.20
3	三聚水	0.2872	0.1993	150.58	59.82	3.419	7.769	−21.17
4	四聚水	0.2855	0.1912	167.07	89.99	0	8.206	−27.95
5	五聚水	0.2821	0.1864	174.46	107.52	2.622	8.422	−30.25
6	环状	0.2817	0.1859	174.88	119.47	0	8.496	−31.25
	书状	0.2874	0.1933	166.66	84.68	7.335	8.359	−30.84
	笼状	0.2900	0.1988	157.79	74.60	15.747	8.219	−28.95
	棱状	0.2913	0.2037	152.02	55.77	8.646	8.222	−28.45
7	7A	0.2898	0.1987	159.12	58.52	4.460	8.402	−32.72
	7B	0.2894	0.1984	158.96	58.18	5.700	8.402	−32.51
	R4	0.2867	0.1913	171.35	86.99	8.109	8.439	−32.01
	R5	0.2847	0.1895	171.50	85.38	7.625	8.492	−31.97
	7R	0.2817	0.1862	173.49	121.11	1.351	8.512	−31.71
8	D_{2d}	0.2873	0.1945	162.01	87.92	0	8.562	−35.90
	S_4	0.2871	0.1941	162.68	87.30	0	8.649	−35.52
9	9A	0.2867	0.1929	166.37	82.59	4.873	8.696	−36.57
	9B	0.2868	0.1929	165.39	83.21	5.637	8.662	−36.23
10	D_{opp}	0.2875	0.1936	165.73	86.11	7.255	8.756	−37.91
	D_{same}	0.2876	0.1936	165.87	84.32	7.198	8.743	−37.66
	蝴蝶状	0.2864	0.1916	169.06	78.84	7.235	8.749	−37.45

a) 距离单位: nm, 角度单位: (°), 偶极矩单位: 10^{30} μ/C • m, 平均每个水分子的结合能单位: kJ • mol^{-1}; b) 在表达式 BE/n 中, n 表示团簇中水分子的个数

氢原子所键连的氧原子所组成的角度的平均值($\angle$(O-H-O)$_{av}$). 由图 5(c)可见, 当 n<6 时, R(O-O)$_{av}$ 值随着 n 的增大而降低; 然而当结构从二维平面的环状结构变化到三维结构时, R(O-O)$_{av}$ 值却突然增大. 在六聚水中, 环状结构的 R(O-O)$_{av}$ 值是 0.2817 nm, 同时棱状结构的 R(O-O)$_{av}$ 值是 0.2913 nm, 而书状和笼状结构的 R(O-O)$_{av}$ 值分别为 0.2874 和 0.2900 nm. 然而, 当 n>6 时, R(O-O)$_{av}$ 值在 0.287 nm 左右还是比较稳定的. 这种结构信息在图 5(d)中的另一个结构参数 R(O-H)$_{av}$ 上也能被很好地反映出来. 由图 5(e)可见, 当 n<6 时, $\angle$(O-O-O)$_{min}$ 值随着 n 的增大而增大, 而当 n>6 时, $\angle$(O-O-O)$_{min}$ 值却在 55.77°~87.92°之间变化. 五聚水的结构中$\angle$(O-O-O)$_{min}$ 是 107.52°, 接近最优的氢键角度, 所以五聚水被认为是一个稳定的结构. 环状六聚水的$\angle$(O-O-O)$_{min}$ 值是 119.47°, 稍稍大于最优的氢键角度, 所以它容易转化成书状、笼状或者棱状结构, 以利于最优的氢键方向. 此外, 图 5(f)中的结构参数$\angle$(O-H-O)$_{av}$ 也体现出了一种由二维结构到三维结构的过渡, 但当 n<6 时, $\angle$(O-H-O)$_{av}$ 由二聚水到三聚水迅速变小, 然后从三聚水到五聚水又迅速增大, 而环状六聚水和五聚水却相距甚微. 可是, 当 n>6 时, $\angle$(O-H-O)$_{av}$ 却呈现剧烈的减小趋势. 在六聚水中, 环状结构的$\angle$(O-H-O)$_{av}$ 是 174.88°, 棱状结构的$\angle$(O-H-O)$_{av}$ 为 152.02°. 书状结构和笼状结构的$\angle$(O-H-O)$_{av}$ 分别是 166.66°和 157.79°, 位于二维的环状结构和三维的棱状结构之间. 由此可见, 无论从团簇中平均每个水分子的结合能、平均偶极矩的变化来看, 还是从结构参数的变化来看, ABEEM/MM 模型都能够正确地反映出六聚水区域处出现的从二维环状结构到三维结构过渡的事实, 即六聚水中的环状结构和棱状结构分别表现出明显的二维(2-D)和三维(3-D)特点, 而书状结构则是具有三维特性的二维结构, 笼状结构则是具有二维特性的三维结构, 这进一步验证了该模型在描述能量、结构、偶极矩等性质上的合理性和可信性.

5 结论

基于包括浮动电荷和非刚体效应的 ABEEM/MM 势能模型, 计算了水分子团簇$(H_2O)_n$ (n=7~10)的一些性质, 包括: 优化的几何构型, 稳定性, 氢键个数和结合能等. 其结果与可获得的从头计算方法或其他水分子势能模型相比都显示了相当好的一致性. 该模型最大的优点就在于电荷的“浮动”, 它充分考虑了构象的变化, 即原子、键和孤对电子的电荷能够根据周围环境的变化而变化, 并且还准确定量地给出了各个点的电荷分布. 电荷发生显著变化的区域就是“氢键相互作用区域(HBIR)”, 并且通过水分子中氢原子和氧原子上孤对电子电荷的变化, 可以准确快捷地判断该分子的类型. 利用 ABEEM 电荷分布计算出的团簇整体偶极矩和平均偶极矩也得到了与从头计算方法相一致的结论. 通过汇总水分子团簇$(H_2O)_n$(n≤10)中的平均每个水分子的结合能、团簇的平均偶极矩和结构参数, 基于结构-能量以及电荷-偶极矩的关系, 可知该模型也能很好地描述六聚水区域中所反映的二维环状结构(从二聚水到五聚水)到三维结构(n>6 的中等大小的水分子团簇)的过渡. 以上结果有助于加深对中等大小水分子团簇的认识, 为更大的水分子团簇性质的研究提供了重要的参考, 也为进一步验证 ABEEM/MM 模型的合理性、参数的正确性和可转移性提供了可靠的依据.

参 考 文 献

1 Liu K, Gruzan J D, Saykally R J. Water clusters. Science, 1996, 271: 929－933

2 Ludwig R. Water: From clusters to the bulk. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 1808－1827[DOI]

3 Gregory J K, Clary D C, Liu K, Brown M G, Saykally R J. The water dipole moment in water clusters. Science, 1997, 275: 814－817[DOI]

4 Gruenloh C J, Carney J R, Arrington C A, Zwier T S, Fredericks S Y, Jordan K D. Infrared spectrum of a molecular ice cube: The S_4 and D_{2d} water octamers in benzene-(water)$_8$. Science, 1997, 276: 1678－1681[DOI]

5 Pugliano N, Saykally R J. Measurement of quantum tunneling between chiral isomers of the cyclic water trimer. Science, 1992, 257: 1937－1940

6 Liu K, Brown M G, Carter C, Saykally R J, Gregory J K, Clary D C. Characterization of a cage form of the water hexamer. Nature, 1996, 381: 501－503[DOI]

7 Cruzan J D, Braly L B, Liu K, Brown M G, Loeser J G, Saykally R J. Quantifying hydrogen bond cooperativity in water: VRT spectroscopy of the water tetramer. Science, 1996, 271: 59－62

8 Liu K, Brown M G, Cruzan J D, Saykally R J. Vibration-rotation

tunneling spectra of the water pentamer: Structure and dynamics. Science, 1996, 271: 62－64
9 Liu K, Brown M G, Saykally R J. Terahertz laser vibration-rotation tunneling spectroscopy and dipole moment of a cage form of the water hexamer. J Phys Chem A, 1997, 101: 8995－9010[DOI]
10 Liu K, Brown M G, Saykally R J. Terahertz laser spectroscopy of the water pentamer: Structure and hydrogen bond rearrangement dynamics. J Phys Chem A, 1997, 101: 9011－9021[DOI]
11 Cruzan J D, Viant M R, Brown M G, Saykally R J. Terahertz laser vibration-rotation tunneling spectroscopy of the water tetramer. J Phys Chem A, 1997, 101: 9022－9031[DOI]
12 Viant M R, Cruzan J D, Lucas D D, Brown M G, Liu K, Saykally R J. Pseudorotation in water trimer isotopomers using terahertz laser spectroscopy. J Phys Chem A, 1997, 101: 9032－9041[DOI]
13 Müller-Dethlefs K, Hobza P. Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. Chem Rev, 2000, 100: 143－167[DOI]
14 Ugalde J M, Alkorta I, Elguero J. Water clusters: Towards an understanding based on first principles of their static and dynamic properties. Angew Chem Int Ed, 2000, 39: 717－721[DOI]
15 Schütz M, Rauhut G, Werner H-J. Local treatment of electron correlation in molecular clusters: Structures and stabilities of $(H_2O)_n$, n = 2~4. J Phys Chem A, 1998, 102: 5997－6003[DOI]
16 Szalewicz K, Cole S J, Kolos W, Bartlett R J. A theoretical study of the water dimer interaction. J Chem Phys, 1998, 89: 3662－3673
17 Hodges M P, Stone A J, Xantheas S S. Contribution of many-body terms to the energy for small water clusters: A comparison of *ab initio* calculations and accurate model potentials. J Phys Chem A, 1997, 101: 9163－9168[DOI]
18 Masella M, Flament J -P. A theoretical study of five water/ammonia/formaldehyde cyclic trimers: Influence of cooperative effects. J Chem Phys, 1999, 110: 7245－7255[DOI]
19 Nielsen I M B, Seidi E T, Janssen C L. Accurate structures and binding energies for small water clusters: The water trimer. J Chem Phys, 1999, 110: 9435－9442[DOI]
20 Kryachko E S. *Ab initio* studies of the conformations of water hexamer: Modelling the penta-coordinated hydrogen-bonded pattern in liquid water. Chem Phys Lett, 1999, 314: 353－363 [DOI]
21 Gregory J K, Clary D C. Theoretical study of the cage water hexamer structure. J Phys Chem A, 1997, 101: 6813－6819[DOI]
22 Brudermann J, Melzer M, Buck U, Sadlej J, Kazimirski J K, Buch V. The asymmetric cage structure of $(H_2O)_7$ from a combined spectroscopic and computational study. J Chem Phys, 1999, 110: 10649－10652[DOI]
23 Buck U, Ettischer I, Melzer M, Buch V, Sadlej J. Structure and spectra of three-dimensional $(H_2O)_n$ Clusters, n = 8,9,10. Phys Rev Lett, 1998, 80: 2578－2581[DOI]
24 Pribble R N, Zwier T S. Size-specific infrared-spectra of benzene-$(H_2O)(N)$ clusters (N=1 through 7) —— evidence for non-cyclic $(H_2O)(N)$ structures. Science, 1994, 265: 75－79
25 Janzen Ch, Spangenberg D, Roth W, Kleinermanns K. Structure and vibrations of phenol$(H_2O)_{7,8}$ studied by infrared-ultraviolet and ultraviolet-ultraviolet double-resonance spectroscopy and *ab initio* theory. J Chem Phys, 1999, 110: 9898－9907
26 Gruenloh C J, Carney J R, Hagemeister F C, Arrington C A, Zwier T S, Fredericks S Y, Wood J T III, Jordan K D. Resonant ion-dip infrared spectroscopy of the S_4 and D_{2d} water octamers in benzene-$(water)_8$ and benzene$_2$-$(water)_8$. J Chem Phys, 1998, 109: 6601－6614[DOI]
27 Gruenloh C J, Carney J R, Hagemeister F C, Zwier T S, Wood J T III, Jordan K D. Resonant ion-dip infrared spectroscopy of benzene-$(water)_9$: Expanding the cube. J Chem Phys, 2000, 113: 2290－2303[DOI]
28 Kim J, Mujumdar D, Lee H M, Kim K S. Structures and energetics of the water heptamer: Comparison with the water hexamer and octamer. J Chem Phys, 1999, 110: 9128－9134[DOI]
29 Jensen J O, Krishnan P N, Burke L A. Theoretical study of water clusters: Heptamers. Chem Phys Lett, 1995, 241: 253－260[DOI]
30 Kryachko E S. Norbornane-type water heptamer. Chem Phys Lett, 1997, 272: 132－138[DOI]
31 Estrin D A, Paglieri L, Corongiu G, Clementi E. Small clusters of water molecules using density functional theory. J Phys Chem, 1996, 100: 8701－8711[DOI]
32 Lee H M, Suh S B, Lee J Y, Tarakeshwar P, Kim K S. Structures, energies, vibrational spectra, and electronic properties of water monomer to decamer. J Chem Phys, 2000, 112: 9759－9772[DOI]
33 Sadlej J, Buch V, Kazimirski J K, Buck U. Theoretical study of structures and spectra of cage clusters $(H_2O)_n$, n = 7~10. J Phys Chem A, 1999, 103: 4933－4947[DOI]
34 Maheshwary S, Patel N, Sathyamurthy N, Kulkarni A D, Gadre S R. Structure and stability of water clusters $(H_2O)_n$, n = 8~20: An *ab initio* investigation. J Phys Chem A, 2001,105: 10525－10537[DOI]
35 Kabrede H, Hentschke R. Global minima of water clusters $(H_2O)_N$, $N\leqslant 25$, described by three empirical potentials. J Phys Chem B, 2003, 107: 3914－3920[DOI]
36 Wales D J, Hodges M P. Global minima of water clusters $(H_2O)_n$, $n\leqslant 21$, described by an empirical potential. Chem Phys Lett, 1998, 286: 65－72[DOI]
37 Khan A. Examining the cubic, fused cubic, and cage structures of $(H_2O)_n$ for n = 8, 9, 12, 16, 20, and 21: Do fused cubic structures form? J Phys Chem, 1995, 99: 12450－12455[DOI]
38 Kim J, Mhin B J, Lee S J, Kim K S. Entropy-driven structures of the water octamer. Chem Phys Lett, 1994, 219: 243－246[DOI]
39 Knochenmuss R, Leutwyler S. Structures and vibrational spectra of water clusters in the self-consistent-field approximation. J Chem Phys, 1992, 96 (7): 5233－5244[DOI]
40 Jensen J O, Krishnan P N, Burke L A. Theoretical study of water

clusters: Octamer. Chem Phys Lett, 1995, 246: 13－19[DOI]
41 Wales D J, Ohmine I. Rearrangements of model $(H_2O)_8$ and $(H_2O)_{20}$ clusters. J Chem Phys, 1993, 98: 7257－7268[DOI]
42 Jensen J O, Krishnan P N, Burke L A. Theoretical study of water clusters: Nonamers. Chem Phys Lett, 1996, 260: 499－506[DOI]
43 Parr R G, Yang W T. Density Functional Theory of Atom and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989
44 Sanderson R T. Chemical Bonds and Bond Energy. New York: Academic Press, 1976
45 Nalewajski R F. Electrostatic effects in interactions between hard (soft) acids and bases. J Am Chem Soc, 1984, 106: 944－945[DOI]
46 Mortier W J, Ghosh S K, Shankar S. Electronegativity- equalization method for the calculation of atomic charges in molecule. J Am Chem Soc, 1986, 108: 4315－4320[DOI]
47 Baekelandt B G, Jassens G O A, Toufar H, Mortier W J, Schoonheydt R A. Mapping between electron population and vibrational normal modes within the charge sensitivity analysis. J Phys Chem, 1995, 99: 9784－9794[DOI]
48 De Proft F, Langenaeker W, Geerlings P. A non-empirical electronegativity equalization scheme. Theory and applications using isolated atom properties. J Mol Struct (Theochem), 1995, 339: 45－55[DOI]
49 Rappé A K, Goddard W A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. J Phys Chem, 1991, 95: 3358－3363[DOI]
50 Itzkowitz P, Berkowitz M L. Chemical potential equalization principle: Direct approach from density functional theory. J Phys Chem A, 1997, 101: 5687－5691[DOI]
51 Cioslowski J, Mixton S T. Electronegativities *in situ*, bond hardnesses, and charge-transfer components of bond energies from the topological theory of atoms in molecules. J Am Chem Soc, 1993, 115: 1084－1088[DOI]
52 Rick S W, Berne B J. Dynamical fluctuating charge force field: The aqueous solvation of amides. J Am Chem Soc, 1996, 118: 672－679[DOI]
53 Patel S, Mackerell A D Jr, Brooks C L Ⅲ. CHARMM fluctuating charge force field for proteins: Ⅱ. Protein/solvent properties from molecular dynamics simulations using a nonadditive electrostatic model. J Comput Chem, 2004, 25: 1504－1514[DOI]
54 Cong Y, Yang Z Z, Wang C S, Liu X C, Bao X H. Investigation of the regio- and stereoselectivity of Diels-Alder reactions by newly developed ABEEM σπ model on the basis of local HSAB principle and maximum hardness principle. Chem Phys Lett, 2002, 357: 59－64[DOI]
55 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[DOI]
56 Wang C S, Li S M, Yang Z Z. Calculation of molecular energies by atom-bond electronegativity equalization method. J Mol Struct (Theochem), 1998, 430: 191~199
57 Wang C S, Yang Z Z. Atom-bond electronegativity equalization method. Ⅱ. Lone-pair electron model. J Chem Phys, 1999, 110: 6189－6197[DOI]
58 Cong Y, Yang Z Z. General atom-bond electronegativity equalization method and its applications in prediction of charge distributions in polypeptide. Chem Phys Lett, 2000, 316: 324－329[DOI]
59 Yang Z Z, Wang C S. Atom-bond electronegativity equalization method and its applications based on density functional theory. J Theor Comput Chem, 2003, 2: 273－299[DOI]
60 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[DOI]
61 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[DOI]
62 Yang Z Z, Li X. Ion solvation in water from molecular dynamics simulation with the ABEEM/MM force field. J Phys Chem A (Letters), 2005, 109: 3517－3520
63 Jeffrey G A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997
64 Perera L, Berkowitz M L. Structures of $Cl^-(H_2O)_n$ and $F^-(H_2O)_n$ (n=2,3,...,15) clusters. Molecular dynamics computer simulations. J Chem Phys, 1994, 100: 3085－3093[DOI]
65 Lee H M, Suh S B, Kim K S. Structures, energies, and vibrational spectra of water undecamer and dodecamer: An *ab initio* study. J Chem Phys, 2001, 114: 10749－10756