

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 应用 ABEEM/MM 模型研究水分子团簇( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>( $n=11\sim 16$ )的性质

钱萍 杨忠志\*

(辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁大连 116029)

**摘要** 应用 ABEEM/MM 模型计算了较大的水分子团簇( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>( $n=11\sim 16$ )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,以及结构参数、平均氢键个数和强度,增加的团簇结合能等.结果表明,从立方体结构到笼状结构的过渡出现在 $n=12$ 的水分子团簇中,随着类似于笼状结构特点的不断增强,五元环的富集程度有所增加.

**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  
**中图分类号:** O641

## Application of ABEEM/MM Model to Study the Properties of the Water Clusters ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=11\sim 16$ )

QIAN, Ping YANG, Zhong-Zhi\*

(Liaoning Normal University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Dalian 116029, P. R. China)

**Abstract** ABEEM/MM model has been applied to compute various properties characterizing the larger water clusters ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>( $n=11\sim 16$ ), such as optimized geometries, the hydrogen bond number, cluster binding energies, stabilities, ABEEM charge distributions, dipole moments, structural parameters, the average hydrogen bond number and strength, the incremental cluster binding energies. The results indicate that the transition from cubes to cages occurs for ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> at  $n=12$ , and that the abundance of pentamers increases with increasing cagelike character.

**Keywords:** ABEEM/MM model, The atom-bond electronegativity equalization method, Molecular mechanics, Water clusters

水分子团簇结构和结合能的探索,是近几十年来众多的理论和实验研究的热门课题之一,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<sup>[1]</sup>.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<sup>[2]</sup>.

当前不论是实验手段,还是理论方法对于较小的水分子团簇性质的研究已经很多,而有关一些较大的水分子团簇的研究却略显不足.实验上对 $n>10$

的水分子团簇( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>的研究未见报道,仅在理论上涉及一些为数不多的量子化学计算<sup>[3-6]</sup>以及半经验或者经验方法的研究<sup>[6-14]</sup>.例如:Sathyamurthy<sup>[3]</sup>、Lee<sup>[4]</sup>和 Kim<sup>[5]</sup>等以从头计算方法,研究了较大的水分子团簇的一些低能结构.结果表明,具有对称性( $D_{2d}$ )<sub>2</sub>、( $D_{2d}$ )<sub>3</sub>的结构,分别是( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub>、( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>16</sub>的最低能量结构;( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>10</sub>和( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>15</sub>的最低能量结构,则是由五元环结构单元融合得到的;而对于( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>( $n=11, 13, 14$ )的最低能量结构,也被看作为一种融合结构,或是立方体结构单元的融合,或是五元环结构单元的融合,或是两者共同融合得到的.就半经验或经验方法而言,

Received: October 28, 2005; Revised: December 19, 2005. \*Correspondent, E-mail: zzyang@lnnu.edu.cn; Tel: 0411-82159607.

国家自然科学基金(20373021)资助项目

对于 $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ 的最低能量结构的研究,一直存在争议.例如:Sadlej<sup>[6]</sup>、Niesse<sup>[7]</sup>、Wales<sup>[8]</sup>、Tsai<sup>[9]</sup>等分别利用不同的经验势能模型得到 $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 的最低能量结构不尽相同.而对于 $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ 的研究, Tsai<sup>[9]</sup>、Farantos<sup>[10]</sup>、Sremaniak<sup>[11]</sup>、Hentschke<sup>[12]</sup>等利用不同的方法得到的结论也有所不同.

与分子力场(MM)相结合建立的浮动电荷模型,近几年也得到了广泛的发展.如:Patel等<sup>[15]</sup>构建了CHARMM浮动电荷力场, Rick等<sup>[16]</sup>发展了动力学浮动电荷力场, Yang等提出的原子-键电负性均衡方法(atom-bond electronegativity equalization method, ABEEM)<sup>[17-26]</sup>与分子力场(MM)相结合(ABEEM/MM)建立的 ABEEM-7P模型<sup>[27-28]</sup>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 势能模型已经成功地应用到了一些小的水分子团簇<sup>[27]</sup>、中等大小的水分子团簇,以及纯水体系<sup>[28]</sup>、离子水体系的动力学模拟<sup>[29-31]</sup>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 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n=11\sim 16$ )的研究中,以利更好地了解小的、中等大小的水分子团簇和凝固相的性质提供必要的信息,也为进一步验证模型的合理性、参数的正确性和可转移性提供可靠的依据.

## 1 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

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

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<sup>-</sup>和 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>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 $E_\theta$ 用谐振势来表示. van der Waals 相互作用 $E_{\text{vdw}}$ 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 $E_{\text{elec}}$ ,是 ABEEM 融合进 MM 的重要内容,即利用 ABEEM<sup>[17-26]</sup>得到的电荷分布来计算 MM 中的 $E_{\text{elec}}$ .这样,利用上面的 $E_B$ 、 $E_\theta$ 、 $E_{\text{vdw}}$ 和 $E_{\text{elec}}$ 就得到了 ABEEM/MM 模型下水分子体系的总能量表达式(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<sup>[17-26]</sup>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.

## 2 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七个电荷中心和三个范德华中心.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 $r_{\text{eq}}$ 和 H—O—H 的平衡键角 $\theta_{\text{eq}}$ 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<sup>-1</sup>,角力常数 $k_\theta$ 为 142.47 kJ·mol<sup>-1</sup>·deg<sup>-2</sup>. $\alpha$ 是和键长的力常数相关的参数( $\alpha=(k_B/2D)^{1/2}$ ), $k_B$ 是键的力常数,表达式(2)中 $\alpha$ 取 2.0.对于 Lennard-Jones 势能项, $\varepsilon_{ia,jb}$ 和 $r_{\text{min},ia,jb}$ 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

$$E = \sum_{\text{bonds}} D [e^{-2\alpha(r-r_{\text{eq}})} - 2e^{-\alpha(r-r_{\text{eq}})}] + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \left\{ \sum_a \sum_b \varepsilon_{ia,jb} \left[ (r_{\text{min},ia,jb} / r_{ia,jb})^{12} - 2 \times (r_{\text{min},ia,jb} / r_{ia,jb})^6 \right] + \sum_{\substack{H \in i \\ (H,lp \text{ in HBIR})}} \sum_{\substack{lp \in j \\ (H,lp \text{ in HBIR})}} k_{iH,j(lp)} (R_{iH,j(lp)})^{q_{iH^2j(lp)}} / R_{iH,j(lp)} + k \left[ \frac{1}{2} \sum_a \sum_b q_{ia} q_{jb} / R_{ia,jb} + \frac{1}{2} \sum_{a-b} \sum_{g-h} q_{i(a-b)} q_{j(g-h)} / R_{i(a-b),j(g-h)} + \frac{1}{2} \sum_{lp} \sum_{lp'} q_{i(lp)} q_{j(lp')} / R_{i(lp),j(lp')} + \sum_a \sum_{g-h} q_{ia} q_{j(g-h)} / R_{ia,j(g-h)} + \sum_a \sum_{lp} q_{ia} q_{j(lp)} / R_{ia,j(lp)} + \sum_{a-b} \sum_{lp} q_{i(a-b)} q_{j(lp)} / R_{i(a-b),j(lp)} \right] \right\} \quad (2)$$

(a ≠ H, H in HBIR and lp not in HBIR)

水分子中的孤对电子  $1p'$ 、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  $1p$ 、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  $1p$  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[17-26]. 以上参数都源于先前计算小的水分子团簇<sup>[27]</sup>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, 用于计算较大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.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 优化的几何构型、结合能和偶极矩

图 1 给出了模型优化得到的水分子团簇( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=2\sim 16$ )的最低能量结构, 其中( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>11-16</sub>的各种低能结构及其结合能、氢键个数和偶极矩示于图 2 中.

在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>11</sub>的 6 种低能结构中, 11A 是最低能量结构, 它有 17 个氢键, 结合能是  $-419.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 偶极矩为  $8.799\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ . 该结构是一个融合的五聚水结构, 可看作是立方体的延伸, 第 11 个水分子通过氢键与五聚水平面的一条边组成一个三角形, 此时两个五聚水平面内的氢键方向互为相同. 此结构相似于 Sadlej<sup>[6]</sup>应用经验极化模型(EMP)得到的最低能量结构. 次稳定结构是 11B, 它也有 17 个氢键, 结合能是  $-417.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 与 11A 的结合能几乎相等, 该结构中两个五聚水平面内的氢键方向互为相反. 由于 ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 中的  $S_4S_4$  是一个低能结构, 那么 ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>11</sub> 的众多低能结构中, 就会有一个稳定构型对应着缺少一个角的立方体结构  $S_4S_4$ , 于是得到了结构 11F. 该结构实际上很稳定, 但其结合能仍比融合型的五聚水结构要高.

在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub>的 8 种低能结构中, 最低能量结构具有  $D_3$  对称性, 相似于 Wales 等<sup>[8]</sup>用 TIP3P 势能模型, 以及 Tsai 等<sup>[9]</sup>用 HF/aug-cc-pVDZ\* 方法得到的最低能量结构. 该结构有 18 个氢键, 结合能是  $-469.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 偶极矩为 0. 次稳定结构具有  $S_6$  对称性, 也有 18 个氢键, 结合能是  $-464.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 需要说明的是, 结构  $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$  和  $S_4S_4$  都源自于具有对称性  $D_{2d}$  和  $S_4$  的八聚水结构, 即在结构  $D_{2d}$  和  $S_4$  的基础上, 插入四个 “ddaa”(d, H-donator; a, O-accepter)型的单体水分子, 同时也可看作是由八聚水中  $D_{2d}$  和  $S_4$  的结构单元融合得到, 而结构  $C_{1c}C_5$  可以看作是由八聚水<sup>[9]</sup>中具有对称性的结构  $C_5$  和另一个没有对称性的结构  $C_{1c}$  融合得到的. 尽管结构  $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$ 、 $S_4S_4$  和  $C_{1c}C_5$  都有 20 个氢键, 但其结合能仍比  $D_3$  和  $S_6$  要高. 有关( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub>的一些细节将在 3.2 中加以讨论.

在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>13</sub>的 5 种低能结构中, 13A 是最低能量结构, 它可看作是由两个四聚水和一个五聚水结构单元融合得到, 该结构相似于 Wales 等<sup>[8]</sup>应用 TIP3P 势能模型得到的最低能量结构, 而与 Niesse 等<sup>[7]</sup>采用遗传算法近似值得到的结构有所不同, 主要差别在于四聚水和五聚水结构单元空间位置的不同. 13A 有 22 个氢键, 结合能是  $-483.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其整体偶极矩为  $6.004\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ .

在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>14</sub>的 3 种低能结构中, 14A 是最低能量结构, 可看作由一个立方体和两个五聚水结构单元融合而成, 相似于 Wales 等<sup>[8]</sup>用 TIP4P 势能模型所得到的结构, 其结合能是  $-564.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 偶极矩为  $7.862\times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ . 延伸的立方体结构 14B ( $-530.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 在能量上比 14A 稍高一些, 但是却比融合的立方体-五聚水结构 14C 的结合能 ( $-510.78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 稍低一些.

在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>15</sub>的 3 种低能结构中, 15A 是最低能量

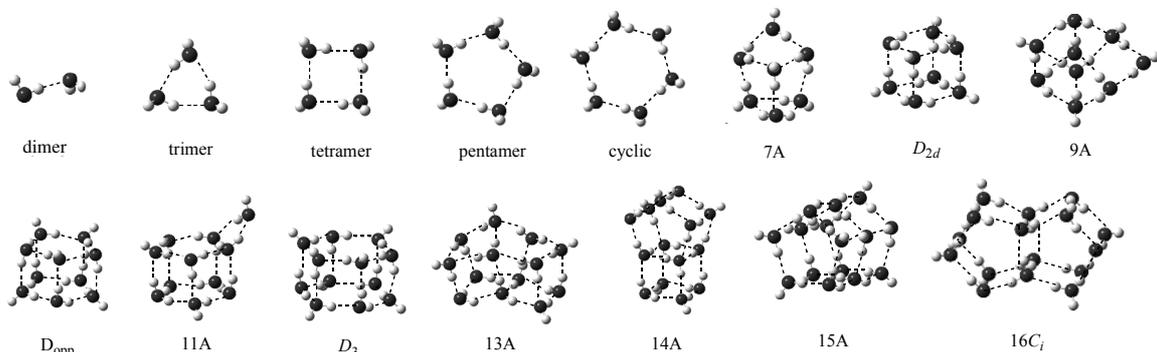


图 1 ABEEM/MM 模型优化的( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2-16</sub>的最低能量结构

Fig.1 The lowest energy structures of ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2-16</sub> optimized by ABEEM/MM model

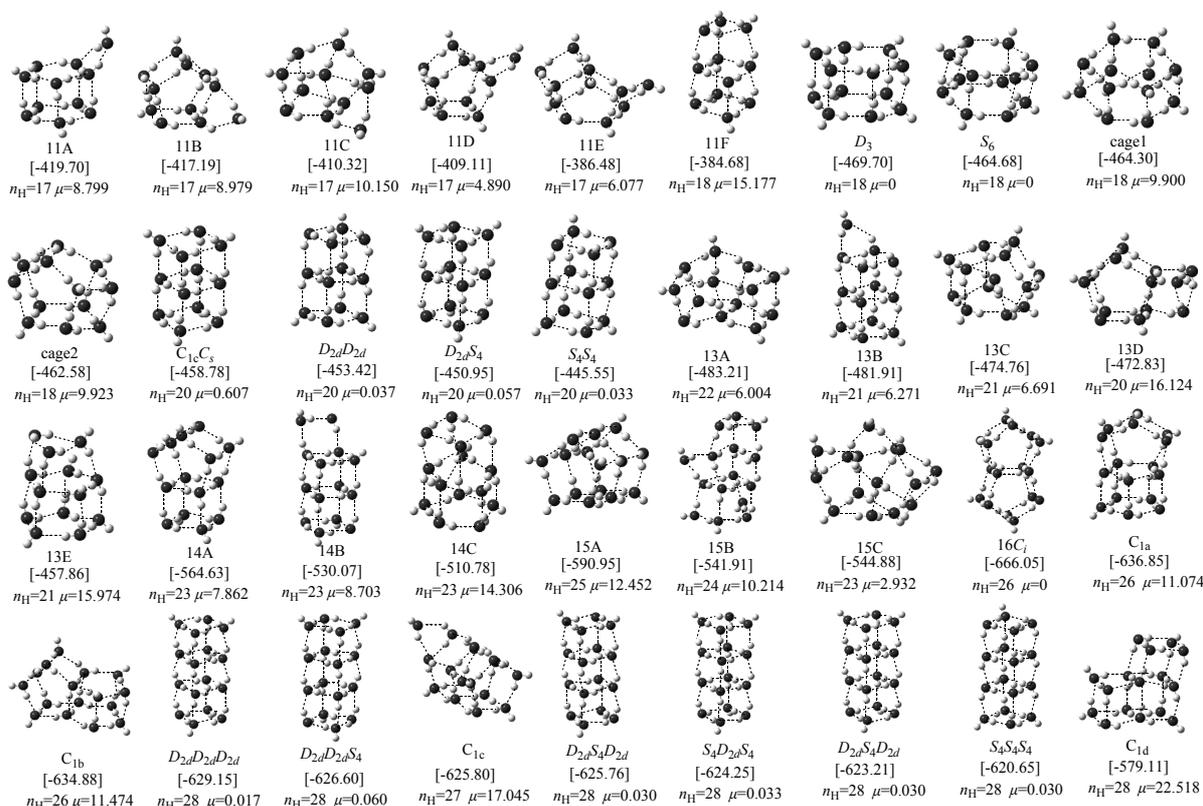


图 2 ABEEM/MM 模型优化的  $(\text{H}_2\text{O})_{11-16}$  的各种低能结构, 及其结合能 ( $E_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ), 氢键个数 ( $n_H$ ) 和偶极矩 ( $10^{30} \mu / (\text{C} \cdot \text{m})$ )

Fig.2 The various low energy structures, binding energies ( $E_B / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ), the hydrogen bond number ( $n_H$ ), and dipole moments ( $10^{30} \mu / (\text{C} \cdot \text{m})$ ) of  $(\text{H}_2\text{O})_{11-16}$  optimized and calculated by ABEEM/MM model

结构, 它可看作是由三个五聚水结构单元融合得到的层状结构, 与 Hentschke 等<sup>[12]</sup>分别用三种不同的经验点电荷模型 (SPC/E, TIP3P, TIP4P) 以及 Wales 等<sup>[8]</sup>应用 TIP4P 势能模型的研究结果相似. 该结构有 25 个氢键, 结合能为  $-590.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 偶极矩为  $12.452 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

在  $(\text{H}_2\text{O})_{16}$  的 11 种低能结构中,  $16C_i$  是最低能量结构, 它可被看作是由 4 个五聚水环状结构单元相互融合而成, 具有了笼状结构的特点. 它有 26 个氢键, 结合能是  $-666.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 整体偶极矩为 0. 而其它的低能结构  $D_{2d}D_{2d}D_{2d}$ 、 $S_4D_{2d}S_4$ 、 $D_{2d}D_{2d}S_4$ 、 $D_{2d}S_4D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4S_4$ 、 $S_4S_4S_4$ , 可以看作是由具有对称性  $D_{2d}$  和  $S_4$  的立方体结构单元相互融合而成, 尽管它们都有 28 个氢键, 但是结合能较结构  $16C_i$  仍高出了  $36.9 \sim 45.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之多.

由于有关  $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{12}$  和  $(\text{H}_2\text{O})_{16}$  的最低能量结构的研究存在争议, 在此, 我们仅将该模型计算得到的  $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{14}$  和  $(\text{H}_2\text{O})_{15}$  的团簇结合能和从头计算方法 HF/6-31G(d, p)//HF/6-31G(d, p) 的比较列

于表 1 中. 由表中数据可见, 尽管能量的绝对值有所偏差, 但是稳定性顺序却是完全一致的. 而其他力场却没有相关报道, 这也进一步证明本文模型的参数在描述较大的水分子团簇时的准确性和合理性.

### 3.2 从立方体结构到笼状结构的过渡

对于较大的  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , 有关“到底立方体结构盛行还是类似于笼状特点的结构是最小值”问题, 迄今未见一致性结论. 绝大多数研究人员认为, 最终应该是类似于笼状特点的结构胜于具有立方体特点的结构. 但究竟这种过渡发生在哪一个  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , 此时  $n$  到底应该等于 12、16, 还是更大的水分子团簇呢? 我们发现由于所应用的水模型的不同, 导致结论也有所不同. 例如: 对于 SPC/E 模型<sup>[14]</sup>, 这种过渡发生在  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  中; 对于 POL1 模型<sup>[13]</sup>, 笼状结构已出现在具有  $S_6$  对称性的  $(\text{H}_2\text{O})_{12}$  中; 而在 Stillinger 等<sup>[32]</sup>的极化模型中, 立方体结构甚至在  $(\text{H}_2\text{O})_8$  中还没有出现.

从该模型所得十二聚水的优化几何构型和结合能的角度来看, 最低能量结构不是出现在立方体结构  $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$ 、 $S_4S_4$  中, 而是出现在类似于笼状的结

表 1 ABEEM/MM 模型计算的( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=13\sim 15$ )中各种低能结构的结合能( $E_B / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ )与 *ab initio* 结果的比较

Table 1 The various low-energy structures' binding energies ( $E_B / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) of ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=13\sim 15$ ) calculated by ABEEM/MM model and the comparison with *ab initio* method

Molecule	Structure code	$n_H$	$E_B / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
			ABEEM/MM	<i>ab initio</i> <sup>a</sup>
( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>13</sub>	13A	22	<b>-483.21</b>	<b>-548.23</b>
	13B	21	-481.91	-544.92
	13C	21	-474.76	-524.09
	13D	20	-472.83	-517.23
	13E	21	-457.86	-516.01
( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>14</sub>	14A	23	<b>-564.63</b>	<b>-605.84</b>
	14B	23	-530.07	-593.12
	14C	23	-510.78	-548.98
( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>15</sub>	15A	25	<b>-590.95</b>	<b>-647.85</b>
	15B	24	-541.91	-597.98
	15C	23	-544.88	-603.96

<sup>a</sup> calculated at the HF/6-31G(*d, p*)/HF/6-31G(*d, p*) level

构  $D_3$  中. 该结构可以看作是由两个氢键方向互为相反的二维环状六聚水结构单元融合而成, 而立方体结构  $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$ 、 $S_4S_4$  都可被看作是由两个“书状”的六聚水结构单元融合而成. 从先前的( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=1\sim 6$ )研究<sup>[27]</sup>中发现, 对于六聚水, 该模型优化得到的环状结构是最低能量结构, 结合能是  $-187.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 类似于从头计算 MP2/aug-cc-pVDZ\* 水平下, 采用 TIP4P 几何构型作为初始构型所得的最低能量结构; 次稳定结构是书状结构, 结合能是  $-186.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 而对于( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 来说, 若从融合六聚水中两个最低能量结构单元的角度<sup>[11]</sup>出发, 由两个最低能量“环状”结构单元融合得到的, 具有对称性  $D_3$  和  $S_6$ , 并且类似于笼状特点的结构, 其稳定性要强于两个次稳定“书状”结构单元融合得到的, 具有对称性  $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$ 、 $S_4S_4$ 、 $C_{1c}C_s$  的立方体结构. 这就是  $D_3$  和  $S_6$  的结合能低于  $C_{1c}C_s$ 、 $D_{2d}D_{2d}$ 、 $D_{2d}S_4$ 、 $S_4S_4$  的原因. 至于  $D_3$  比  $S_6$  更稳定, 可能是由于氢键方向的不同所致, 正如 Kim<sup>[6]</sup>指出的“具有相反和相同氢键方向的构象几乎是等能的, 但前者要稍稳定于后者”. 因此, 在描述较大的水分子团簇时, 该模型预测了从立方体结构到类似于笼状结构的过渡出现在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 中.

如果从六聚水中的“书状”结构转变成“环状”结构时, 其中的一个氢键需要断裂; 同理, 从( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 中

的立方体团簇向结构  $D_3$  转变时, 形成两个“书状”六聚水的那两个氢键也必须断裂. 氢键的断裂在某种程度上使得结构变得不稳定, 但其不稳定性可被环张力(ring strain)的降低所补偿<sup>[11]</sup>, 所以五元环较四元环能更好地顾及到氢键的调和. 再者, 在五聚水的环状结构中, 由两个氢键所连接的三个水分子中三个氧原子组成的最小角度( $\angle(\text{O}-\text{O}-\text{O})_{\min}$ )是  $107.52^\circ$ , 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. 事实上, 从( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=11\sim 16$ )的研究中, 我们也发现了五元环的富集程度随着类似于笼状结构特点的增强而增加. 具体地说, 从( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 到( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>16</sub> 的最低能量结构来看, 五元环的数目从 0 增加到 4. 因此, 在众多的四聚水和五聚水、六聚水中存在一种平衡, 即由众多的四聚水单元融合得到的结构能够导致更多的氢键, 而众多五聚水、六聚水单元的融合却能缓解环的张力. 所以, 从小的水分子团簇到较大的水分子团簇, 甚至到凝固相的变化中, 五聚水数目的增多可能起到了链接和桥梁的作用. 因为不同的液态水模拟结果显示, 在超冷水 248 K 到 360 K 的温度范围内, 在形状不等的众多  $n$  边形 ( $n=3\sim 7$ ) 中, 五边形是最富集的多边形<sup>[33]</sup>.

### 3.3 水分子团簇中各种性质的变化趋势

结合( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=2\sim 10$ )<sup>[27]</sup>的性质, 图 3 给出了( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=2\sim 16$ )中最低能量结构的结构参数随着团簇形状增大的变化趋势和从头计算 HF/6-31G(*d, p*) 结果的比较. 其中  $\angle(\text{O}-\text{H}-\text{O})_{\text{av}}$  表示氢键处的氧原子、氢原子、和氢原子所键连的氧原子所组成角度的平均值,  $R(\text{O}-\text{H})_{\text{av}}$  表示氢键的平均距离,  $R(\text{O}-\text{O})_{\text{av}}$  表示成氢键的两个水分子中氧原子和氧原子之间的平均距离. 由图 3 可见, 该模型与 *ab initio* 主要不同之处出现在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>6</sub>、( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 和( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>16</sub>. 这是由于 *ab initio* 得到的( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>6</sub> 的最低能量结构是棱状结构, 且( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub> 和( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>16</sub> 的最低能量结构是融合的立方体结构(即  $D_{2d}D_{2d}$  和  $D_{2d}D_{2d}D_{2d}$ )的缘故. 图 4 给出了( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> ( $n=2\sim 16$ )中最稳定结构的氢键个数( $n_H$ )、每一个水分子中平均的氢键个数( $\bar{n}_H = n_H / n$ )、团簇结合能的绝对值( $|E_B|$ )、氢键强度( $|E_B| / n_H$ )、每种团簇下增加的结合能( $\Delta E = |E_B|_n - |E_B|_{n-1}$ )随着团簇形状增大的变化趋势. 由图 4(a)和图 4(b)可知, 随着水分子团簇形状的不断增大,  $\bar{n}_H$  随之增加, 导致  $|E_B|$  也随之增大;  $\bar{n}_H$  起先随着  $n$  的增大而增大, 当  $n=3\sim 6$  时, 出现了一个平台, 这是因为该模型下的( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>3-6</sub> 中的最稳定结构都是二维的环状结构, 当  $n=16$  时,  $\bar{n}_H$  达到 1.625. 由

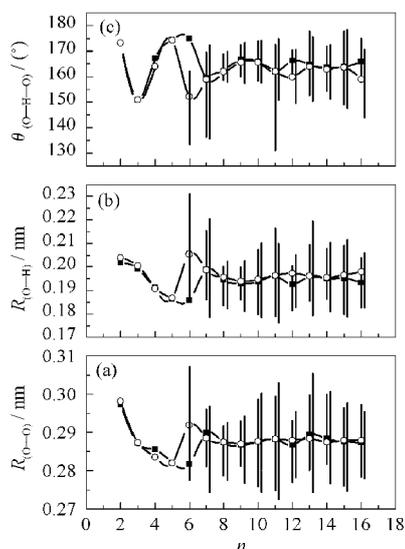


图3 ABEEM/MM 模型中 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 16$ )的最稳定结构的结构参数随着水分子团簇簇形增大的变化趋势和 *ab initio* 结果的比较

Fig.3 Variation trends of the structural parameters for the lowest energy structures of  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 16$ ) with increasing cluster size for ABEEM/MM model and the comparison with *ab initio* method

“■”和“|” denote mean values and the ranges of various structural parameters for ABEEM/MM model, respectively; “○”和“|” denote mean values and the ranges of various structural parameters at the HF/6-31G(d, p) level, respectively.

图4(c)可见,当 $n=2\sim 6$ 时,其氢键强度变化很大;而当 $n=7\sim 16$ 时,氢键强度变化较小,这可能是由于 $(\text{H}_2\text{O})_{7\sim 16}$ 的最低能量结构是三维结构的缘故。且当 $n=12\sim 16$ 时,描述其氢键强度的曲线较 $n=7\sim 11$ 变化得要陡一些,这可能是由于十二聚水是立方体结构到笼状结构的过渡团簇所致。由图4(d)可知,当 $n=2\sim 7$ 时,奇数个水分子组成的团簇的稳定性要强于偶数个水分子组成的团簇;但是当 $n=7\sim 16$ 时,则变化趋势正好与前者相反。

### 3.4 ABEEM 电荷分布

表2给出了 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=11, 12$ )的最低能量结构的ABEEM电荷分布。和其它的势能模型相比,该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2中数据可以得出以下三

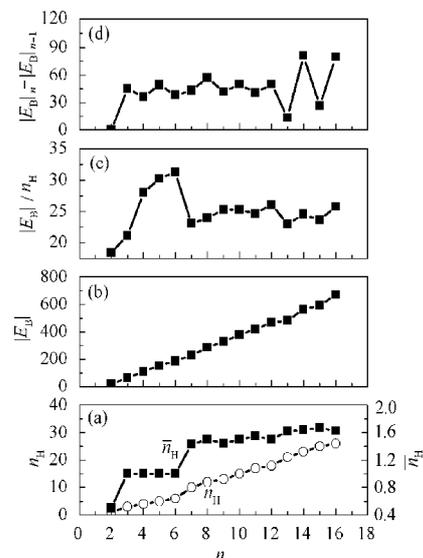


图4 ABEEM/MM 模型中最稳定结构 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 16$ )的氢键个数( $n_H$ )及平均每个水分子的氢键个数( $\bar{n}_H$ )、团簇结合能的绝对值( $|E_B|$ )、氢键强度( $|E_B|/n_H$ )、增加的结合能( $|E_B|_n - |E_B|_{n-1}$ )随着水分子团簇簇形增大的变化趋势

Fig.4 Variations of the number of hydrogen bonds ( $n_H$ ) and of the average number of hydrogen bonds per  $\text{H}_2\text{O}$  molecule ( $\bar{n}_H$ ), and of the absolute value of cluster binding energy ( $|E_B|_n$ ), and of the hydrogen bond strength ( $|E_B|/n_H$ ), and of incremental binding energy ( $|E_B|_n - |E_B|_{n-1}$ ) for the most stable geometry of  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=2\sim 16$ ) with an increase in  $n$  for ABEEM/MM model

The units of  $|E_B|$ ,  $|E_B|/n_H$  and  $|E_B|_n - |E_B|_{n-1}$  are  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

点结论:(1)ABEEM/MM 模型能够充分考虑到构象的变化,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;(2)和单体水分子相比较,水分子团簇中HBIR中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11A中的一个“da”型单体水分子为例,受束缚的氢原子(0.3905)和孤对电子(-0.2553),较自由的氢原子(0.2671)和孤对电子(-0.2069)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;(3)从团簇中水分子电荷的变化情况,能够方便快捷地确认单体水分子的类型。以结构 $D_3$ 中的一个水分子为例,该分子中两个氢原子的电荷分别为0.3793和0.3519,较模型水分子中氢原子电荷(0.2897)的绝对值要大一些,这是由于这两个氢原子在团簇中都形成了氢键;同时

表 2 ABEEM/MM 模型计算的( $H_2O$ )<sub>n</sub>( $n=11,12$ )中最低能量结构的电荷分布<sup>a</sup>Table 2 The charges<sup>a</sup> for the lowest energy structures of ( $H_2O$ )<sub>n</sub>( $n=11,12$ ) computed by ABEEM/MM model

	ABEEM/MM		ABEEM/MM		ABEEM/MM
11A					
$q_{O1}$	0.1070	$q_{H27}$	0.4603	$q_{O28-H30}$	-0.1491
$q_{H2}$	0.3581	$q_{O28}$	0.1059	$q_{O31-H32}$	-0.1506
$q_{H3}$	0.3682	$q_{H29}$	0.3342	$q_{O31-H33}$	-0.1474
$q_{O4}$	0.1079	$q_{H30}$	0.3727	$q_{H01}$	-0.2217
$q_{H5}$	0.2879	$q_{O31}$	0.1025	$q_{H01}$	-0.3111
$q_{H6}$	0.4316	$q_{H32}$	<b>0.2671</b>	$q_{H04}$	-0.2657
$q_{O7}$	0.1075	$q_{H33}$	<b>0.3905</b>	$q_{H04}$	-0.2645
$q_{H8}$	0.3758	$q_{O1-H2}$	-0.1503	$q_{H07}$	-0.2236
$q_{H9}$	0.3594	$q_{O1-H3}$	-0.1501	$q_{H07}$	-0.3187
$q_{O10}$	0.1084	$q_{O4-H5}$	-0.1512	$q_{H010}$	-0.2689
$q_{H11}$	0.2851	$q_{O4-H6}$	-0.1460	$q_{H010}$	-0.2741
$q_{H12}$	0.4459	$q_{O7-H8}$	-0.1497	$q_{H013}$	-0.2827
$q_{O13}$	0.1105	$q_{O7-H9}$	-0.1507	$q_{H013}$	-0.2833
$q_{H14}$	0.3708	$q_{O10-H11}$	-0.1515	$q_{H016}$	-0.3206
$q_{H15}$	0.3846	$q_{O10-H12}$	-0.1450	$q_{H016}$	-0.2612
$q_{O16}$	0.1116	$q_{O13-H14}$	-0.1497	$q_{H019}$	-0.2721
$q_{H17}$	0.4123	$q_{O13-H15}$	-0.1502	$q_{H019}$	-0.2739
$q_{H18}$	0.3583	$q_{O16-H17}$	-0.1485	$q_{H022}$	-0.3130
$q_{O19}$	0.1087	$q_{O16-H18}$	-0.1519	$q_{H022}$	-0.2223
$q_{H20}$	0.2849	$q_{O19-H20}$	-0.1517	$q_{H025}$	-0.2649
$q_{H21}$	0.4489	$q_{O19-H21}$	-0.1449	$q_{H025}$	-0.2918
$q_{O22}$	0.1072	$q_{O22-H23}$	-0.1495	$q_{H028}$	-0.2172
$q_{H23}$	0.3793	$q_{O22-H24}$	-0.1511	$q_{H028}$	-0.2953
$q_{H24}$	0.3494	$q_{O25-H26}$	-0.1520	$q_{H031}$	<b>-0.2553</b>
$q_{O25}$	0.1093	$q_{O25-H27}$	-0.1445	$q_{H031}$	<b>-0.2069</b>
$q_{H26}$	0.2836	$q_{O28-H29}$	-0.1511		
$D_3^b$					
$q_{O1}$	0.1073	$q_{H6}$	0.2821	$q_{H01}$	<b>-0.2251</b>
$q_{H2}$	<b>0.3793</b>	$q_{O1-H2}$	-0.1493	$q_{H01}$	<b>-0.3131</b>
$q_{H3}$	<b>0.3519</b>	$q_{O1-H3}$	-0.1510	$q_{H04}$	-0.2732
$q_{O4}$	0.1086	$q_{O4-H5}$	-0.1446	$q_{H04}$	-0.2728
$q_{H5}$	0.4519	$q_{O4-H6}$	-0.1519		

<sup>a</sup>  $q_O$  and  $q_H$  are the charges on the sites of O atom and H atom,  $q_{O-H}$  is the charge on the site of the ratio of covalent atomic radii of the O atom and the H atom,  $q_p$  is the charge on the site 0.074 nm from the O atom; <sup>b</sup> For ( $H_2O$ )<sub>12</sub> ( $D_3$  symmetry), the value of  $q_{O1}$  is the same as  $q_{O7}$ ,  $q_{O13}$ ,  $q_{O22}$ ,  $q_{O28}$ ,  $q_{O34}$ ; the value of  $q_{O4}$  is the same as  $q_{O10}$ ,  $q_{O16}$ ,  $q_{O19}$ ,  $q_{O25}$ ,  $q_{O31}$ ; the value of  $q_{H2}$  is the same as  $q_{H8}$ ,  $q_{H14}$ ,  $q_{H23}$ ,  $q_{H29}$ ,  $q_{H35}$ ; the value of  $q_{H3}$  is the same as  $q_{H9}$ ,  $q_{H15}$ ,  $q_{H24}$ ,  $q_{H33}$ ,  $q_{H36}$ ; the value of  $q_{H5}$  is the same as  $q_{H11}$ ,  $q_{H17}$ ,  $q_{H26}$ ,  $q_{H32}$ ,  $q_{H38}$ ; the value of  $q_{H6}$  is the same as  $q_{H12}$ ,  $q_{H18}$ ,  $q_{H21}$ ,  $q_{H27}$ ,  $q_{H33}$ ; the value of  $q_{O1-H2}$  is the same as  $q_{O7-H8}$ ,  $q_{O13-H14}$ ,  $q_{O22-H23}$ ,  $q_{O28-H29}$ ,  $q_{O34-H35}$ ; the value of  $q_{O1-H3}$  is the same as  $q_{O7-H9}$ ,  $q_{O13-H15}$ ,  $q_{O22-H24}$ ,  $q_{O28-H26}$ ,  $q_{O34-H36}$ ; the value of  $q_{O4-H5}$  is the same as  $q_{O10-H11}$ ,  $q_{O16-H17}$ ,  $q_{O19-H20}$ ,  $q_{O25-H26}$ ,  $q_{O31-H32}$ ; the value of  $q_{O4-H6}$  is the same as  $q_{O10-H12}$ ,  $q_{O16-H18}$ ,  $q_{O19-H21}$ ,  $q_{O25-H27}$ ,  $q_{O31-H33}$ ; the value of  $q_{H01}$  is the same as  $q_{H07}$ ,  $q_{H013}$ ,  $q_{H022}$ ,  $q_{H028}$ ,  $q_{H034}$ ; the value of  $q_{H04}$  is the same as  $q_{H07}$ ,  $q_{H013}$ ,  $q_{H022}$ ,  $q_{H028}$ ,  $q_{H034}$ ; the value of  $q_{H010}$  is the same as  $q_{H016}$ ,  $q_{H019}$ ,  $q_{H025}$ ,  $q_{H031}$ ; the value of  $q_{H04}$  is the same as  $q_{H010}$ ,  $q_{H016}$ ,  $q_{H019}$ ,  $q_{H025}$ ,  $q_{H031}$ .

氧原子上的两个孤对电子的电荷分别为 -0.2251 和 -0.3131, 与模型水分子中的孤对电子电荷(-0.1908)相比, 前者是自由的, 后者发生了明显的极化, 说明

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”型的单体水分子。

## 4 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( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>( $n=11\sim 16$ )的一些性质, 包括优化的几何构型, 稳定性, 氢键个数, 结合能, 偶极矩, ABEEM 电荷分布等. 从优化的结构和结合能来看, 得到了每一种团簇中的最稳定构型. 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, 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(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. 该模型还预测了从立方体结构到笼状结构的过渡出现在( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>12</sub>中, 且随着类似于笼状结构特点的不断增强, 五元环的富集程度有所增加. 此外, 将该模型下( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>11-16</sub>的各种结构参数与 *ab initio* 相比较, 进一步描述了这些结构参数随着水分子团簇簇形增大的变化趋势. 以上结果将有助于加深对较大水分子团簇的认识, 并对水溶液性质的了解有重要的参考价值, 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.

## References

- Ludwig, R. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, **40**: 1809
- Gruenloh, C. J.; Carney, J. R.; Arrington, C. A.; Zwier, T. S.; Fredricks, S. Y.; Jordan, K. D. *Science*, **1997**, **276**: 1678
- Maheshwary, S.; Patel, N.; Sathyamurthy, N.; Kulkarni, A. D.; Gadre, S. R. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 10525
- Lee, C.; Chen, H.; Fitzgerald, G. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 1266
- Lee, H. M.; Suh, S. B.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 10749
- Sadlej, J. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **333**: 485
- Niesse, J. A.; Mayne, H. R. *J. Comput. Chem.*, **1997**, **18**: 1233
- Wales, D. J.; Hodges, M. P. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **286**: 65
- Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 5208
- Farantos, S. C.; Kapetanakis, S.; Vegiri, A. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 12159
- Sremaniak, L. S.; Perera, L.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 3715
- Kabrede, H.; Hentschke, R. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 3914
- Dang, L. X.; Garrett, B. C. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**: 2972
- Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsman, T. P. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 6269
- Patel, S.; Mackerell, Jr. A. D.; Brooks, III. C. L. *J. Comput. Chem.*, **2004**, **25**: 1504
- Rick, S. W.; Berne, B. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 672
- Yang, Z. Z.; Shen, E. Z. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1994**, **312**: 167
- Yang, Z. Z.; Shen, E. Z. *Science in China B*, **1996**, **39**: 20
- Yang, Z. Z.; Shen, E. Z. *Science in China B*, **1995**, **38**: 521
- Yang, Z. Z.; Wang, C. S.; Tang, A. Q. *Science in China B*, **1998**, **41**: 331
- Cong, Y.; Yang, Z. Z.; Wang, C. S.; Liu, X. C.; Bao, X. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **357**: 59
- Yang, Z. Z.; Wang, C. S. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 6315
- Wang, C. S.; Li, S. M.; Yang, Z. Z. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1998**, **430**: 191
- Wang, C. S.; Yang, Z. Z. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 6189
- Cong, Y.; Yang, Z. Z. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **316**: 324
- Yang, Z. Z.; Wang, C. S. *J. Theor. Comput. Chem.*, **2003**, **2**: 273
- Yang, Z. Z.; Wu, Y. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 2541
- Wu, Y.; Yang, Z. Z.; Zhao, D. X. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 7563
- Yang, Z. Z.; Li, X. *J. Phys. Chem. A (Letters)*, **2005**, **109**: 3517
- Li, X.; Yang, Z. Z. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 084514
- Li, X.; Yang, Z. Z. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 4102
- Stillinger, F. H.; David, C. W. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 3384
- Corongiu, G.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 2241