

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

甘油水溶液氢键特性的分子动力学模拟

陈 聪* 李维仲

(大连理工大学, 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为了研究低温保护剂溶液的结构和物理化学特性, 以甘油为保护剂, 采用分子动力学方法, 对不同浓度的甘油和水的二元体系进行了模拟. 得到了不同浓度的甘油水溶液在 2 ns 内的分子动力学运动轨迹, 通过对后 1 ns 内运动轨迹的分析, 得到了各个原子对的径向分布函数和甘油分子的构型分布. 根据氢键的图形定义, 分析了氢键的结构和动力学特性. 计算了不同浓度下体系中平均每个原子(O 和 H)和分子(甘油和水)参与氢键个数的百分比分布及其平均值. 同时还计算了所有氢键、水分子之间的氢键以及甘油与水分子之间的氢键的生存周期.

关键词: 分子动力学模拟; 径向分布函数; 低温保护剂; 水溶液
中图分类号: O641

Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Bonding Characteristics in Aqueous Glycerol Solutions

CHEN Cong* LI Wei-Zhong

(Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: To study the structure and physicochemical characteristics of cryoprotective agent (CPA) solutions, glycerol has been chosen as a CPA and the molecular dynamics method was used to simulate glycerol and water binary systems with different concentrations. Molecular dynamics trajectories of aqueous glycerol solutions within 2 ns were obtained. After a detailed analysis of trajectories within the last 1 ns, the intermolecular radial distribution functions for C-C, C-O, C-H, O-H, O-O and H-H pairs and the backbone conformation distributions of glycerol molecules were calculated. Based on geometrical criteria, structural and dynamics characteristics of the hydrogen bonding network were analyzed. Distribution percentages and average values of the number of hydrogen bonds per atom (O and H atoms) and per molecule (glycerol and water molecules) were calculated. The lifetimes of total hydrogen bonds, hydrogen bonds between water molecules and hydrogen bonds between glycerol and water molecules were also studied.

Key Words: Molecular dynamics simulation; Radial distribution function; Cryoprotective agent; Aqueous solution

迄今为止, 人类虽然已经成功保存多种细胞和组织, 但是对细胞在冷冻和复温过程中的损伤机理还不是十分清楚^[1]. 为了保存更大体积的生物材料(如人的肾脏、肝脏和心脏), 有不少研究者仍在从事相关的基础研究工作. 胞内冰晶的形成将导致微细结

构的破坏, 使细胞死亡. 因此最理想的保存方案是玻璃化降温保存, 但此过程要求很高的降温速率. 目前的降温手段以及样品内温度均匀分布要求还不允许有这么高的降温速率. 若能从理论上预测胞内冰晶的形成和生长规律, 在此基础上寻找抑制冰

Received: September 23, 2008; Revised: November 6, 2008; Published on Web: December 8, 2008.

*Corresponding author. Email: chencongboy2008@yahoo.com.cn; Tel: +86-15840897865.

国家自然科学基金(50475100)资助项目

晶生成和生长的方法, 则可以实现正常降温速率下的玻璃化保存, 最大限度地提高细胞冷藏后的存活率.

一些研究者通过经典的结晶理论建立了胞内冰晶生成和生长模型, 如 Karlsson 的扩散控制模型^[2]以及 Zhao 的统一模型^[3]. 我们曾经确定了冷冻过程中胞内溶液的均相成核温度下降值与平衡凝固点下降值的关系^[4], 并根据此关系, 建立了基于软冲突的扩散控制生长模型^[5]. 虽然我们的模型预测结果与实验结果基本吻合, 但是在某些情况下, 尤其是在较低的冷冻保护剂(cryoprotective agent, CPA)浓度下, 模型预测结果与实验结果仍有不小的偏差. 同时低温环境下 CPA 溶液的物理化学参数, 如扩散系数、黏度、成核温度、成核速率等都缺乏精确的数据^[5]. 氢键的存在使得 CPA 溶液的结构和物理化学行为更为复杂, 因此, 对 CPA 溶液内部氢键特性的研究就显得更为迫切和必要. 微尺度数值模拟方法的不断成熟和完善, 为展开此项研究提供了一种强有力的手段. 分子动力学模拟(molecular dynamics simulation, MD)方法已经被广泛用来研究物质和体系的微观结构及其氢键特性. 甘油分子小且剪性强, 易于被玻璃化, 被认为是最有前途的低温保护溶剂, 因此引起了广泛的关注^[6-11]. 本文以甘油为 CPA, 利用分子动力学方法研究不同浓度下甘油水溶液的氢键特性.

1 模型选择和模拟细节

模拟采用 NAMD 程序^[12], 分别选用 SPC/E 模型^[13]和 Reiling 等建立的 CHARMM22 格式的力场^[10]来表述水和甘油的势能. 甘油分子的初始构型为随机分布, 初始速度采用 Gaussian 分布随机选取. 非键相互作用采用势能截断, 截断半径为 1.35 nm, 为保证能量守恒, 势能从 1.2 nm 缓慢减少到零. 采用周期性边界条件, SHAKE 格式^[14]使水分子保持刚性, 采用 PME 方法^[15], 每 2 个步长计算一次电荷相互作用, 采用 r-RESPA 方法^[16]求解体系运动方程. 所有模拟均在等温等压系综(NPT)中进行, 温度 300 K, 压力 101325 Pa, 压力控制采用 Nose-Hoover 方法^[17], 并用 Langevin 方法^[18]控制压力波动, 温度控制采用 Langevin 方法^[19]. 时间步长为 2 fs, 运行总时间长度为 2 ns, 前 1 ns 用于系统平衡, 后 1 ns 用于统计计算.

建立初始冰晶体系^[20], 在 NPT 系综中运行 600 ps, 得到密度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的平衡水体系. 向该体

表 1 各个模拟体系的参数

Table 1 Parameters of simulation boxes

Box	n_g	n_w	c_g	Box size		
				L_x	L_y	L_z
1	70	2223	1.24	5.25±0.07	3.30±0.06	5.41±0.07
2	100	1908	1.92	5.27±0.07	3.15±0.06	5.20±0.07
3	130	1571	2.60	5.11±0.06	3.14±0.05	5.18±0.06
4	140	1391	2.99	4.93±0.07	3.11±0.05	5.07±0.06
5	150	1185	3.34	4.90±0.05	3.06±0.05	4.97±0.06
6	170	1105	3.83	4.89±0.05	3.03±0.05	4.97±0.06
7	500	0		6.59±0.04	4.62±0.03	3.09±0.04
8	0	768		2.83±0.02	3.25±0.01	2.86±0.03

n_g and n_w : the number of glycerol and water molecules in the simulation system, respectively; c_g : the glycerol concentration in unit of $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; L_x , L_y , and L_z are box sizes in three dimensions in units of nm, respectively.

系中加入不同数量的甘油分子, 得到不同浓度的甘油水溶液. 甘油分子的初始位置和速度均为随机选取. 各个模拟体系的参数如表 1 所示.

2 模拟结果

2.1 径向分布函数

对 1 ns 的分子动力学轨迹进行了分析, 得到了各个原子对(包括甘油分子间, 水分子间以及甘油与水分子间)的径向分布函数, 如图 1 所示. 甘油浓度对径向分布函数存在一定的影响, 但对波峰波谷处的距离基本没有影响. 原子对的径向分布函数对了解溶液内部的微观结构有重要的意义. O-H 和 O-O 原子对的径向分布函数分别在 0.19 和 0.29 nm 处存在波峰表明着氢键的存在. 同时, O-H 和 O-O 原子对的径向分布函数第一个波峰的距离恰好相差 0.1 nm, 表明氢键基本上是线性的. O-O 和 O-H 原子对的径向分布函数的第一个波谷的距离 $d_{\text{O-O}}$ 和 $d_{\text{O-H}}$ 通常被用来定义氢键^[21-23]. 随甘油浓度不同, $d_{\text{O-H}}$ 在 0.224–0.243 nm 之间变化, $d_{\text{O-O}}$ 在 0.324–0.343 nm 之间变化.

2.2 甘油分子的构型分布

甘油分子含有两个 CCCO 二面角, 根据其大小二面角可以分为 $\alpha(-60^\circ, 60^\circ)$, $\beta(60^\circ, 180^\circ)$ 和 $\gamma(180^\circ, 300^\circ)$ 三种, 相应地甘油分子的构型分为 6 种^[6,24]: $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\beta\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\gamma$. 相对于氢键, 对甘油分子构型的研究比较少, 且主要是采用数值的方法, 各种分析结果的偏差比较大^[6,24,25]. 根据本文的模拟结果, 计算了各个浓度下各种构型的分布, 结果汇于表 2. 同时, 表中还列出了各个浓度下统计结果的算术平均值及其它研究者的结果. 根据我们的研究结果, $\alpha\alpha$

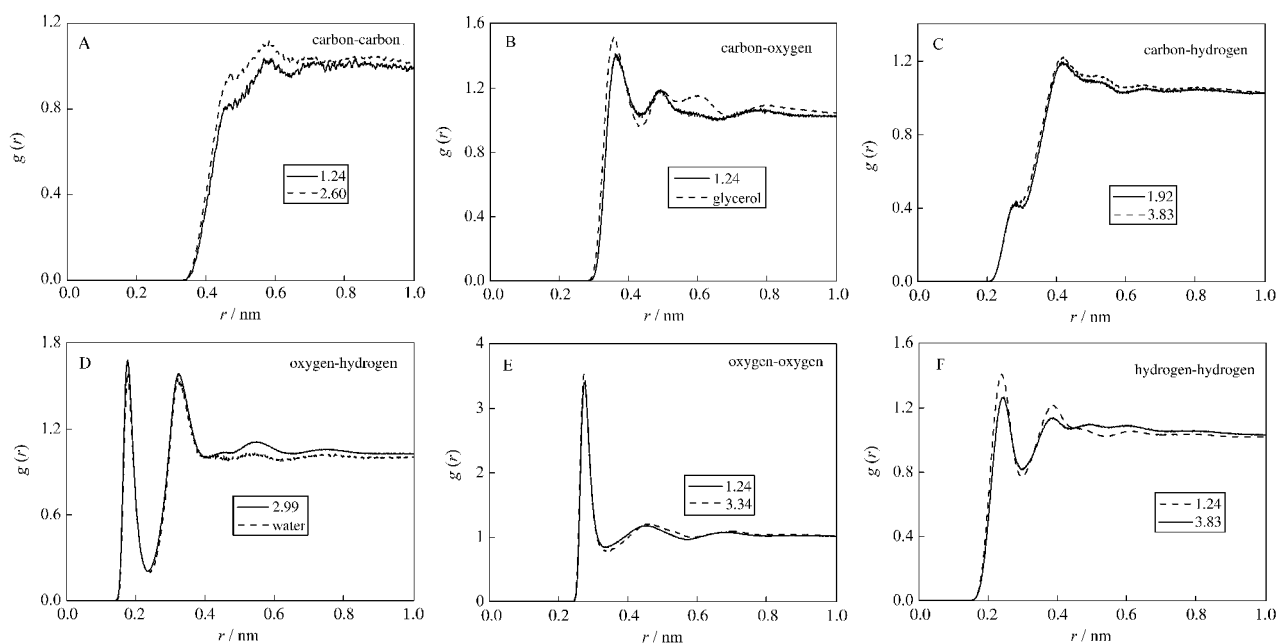


图 1 不同浓度甘油溶液中原子对的分子间径向分布函数随距离的变化

Fig.1 Intermolecular radial distribution functions as a function of distance for atom pairs in glycerol aqueous solutions with different concentrations

Numbers in the small box of the figure refer to different concentrations for glycerol, “water” and “glycerol” refer to box8 and box7, respectively. Although the peaks are different for different glycerol concentrations, the peak positions show little dependence on glycerol concentrations. So, the radial distribution functions for each atom pairs illustrated here are only results for two glycerol concentrations selected from the eight simulation boxes. The selected glycerol concentrations are not the same for different atom pairs to make sure that all glycerol concentrations studied in the present study have been covered.

构型最稳定, 甘油分子构型分布随浓度有微小的变化, 但考虑到甘油分子个数等误差因素, 可以视为基本没有变化, 这也符合其它的研究结果^[6]. $\alpha\alpha$ 构型广泛存在于甘油晶体态, 这也表明了其稳定性^[24]. NMR 研究^[25]表明水溶液中 $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\beta\gamma$ 的分布比率要大于 $\beta\beta$, $\gamma\gamma$ 的分布比率, 这与我们的研究结果相符.

2.3 氢键分析

2.3.1 氢键的选择

在经典分子动力学模拟中, 氢键的定义比较模糊^[24], 通常采用两种方式: 能量准则和图形准则. 根据能量准则, 分子对间的相互作用能强于一定值, 便视为该分子对之间存在氢键作用^[26]; 根据图形

准则, 分子间是否存在氢键取决于两个分子间的相对位置^[9,24,25,27,28]. 氢键 $X-H\cdots A$ 对应的图形约束包含三个距离和三个角. 三个距离分别为 $X-H$, $X-A$ 和 $H-A$, 其中 $X-H$ 为共价键长, 取决于采用的势能模型, 因此在氢键的图形准则中, 一般采用后两个. 三个角分别为 $X-H\cdots A$, $H-X\cdots A$ 和 $X\cdots A\cdots H$, 其中前两个角常用来定义氢键. 两个分子间的相对位置满足一个(或多个)距离约束, 该两个分子间就存在氢键作用. 角约束通常作为附属准则来限制氢键, 因为氢键大体呈线性^[9,21,23,24,27,29,30]. 本文采用距离 $H-A$ 和角 $H-X\cdots A$ 双重约束来定义氢键. 本文研究的甘油水溶液系统可能存在两种形式氢键: $O-H\cdots O$ 和 $C-H\cdots O$. $C-H\cdots O$ 是相对于 $O-H\cdots O$

表 2 甘油分子构型的分布(%)

Table 2 Probability distribution(%) of the glycerol backbone conformations

Conformation	Box1	Box2	Box3	Box4	Box5	Box6	Box7	Mean	Ref.[6]	Ref.[25]	Ref.[24]
$\alpha\alpha$	79.7	83.5	79.7	81	79.7	78	76	79.7	40	20	48
$\alpha\beta$	10.2	8.7	9	10.7	9	8.6	12	9.7	20	20	1.4
$\alpha\gamma$	9.6	7.5	10	7.9	10	12.6	10	9.7	30	30	46
$\beta\beta$	0.05	0.15	0.015	0.18	0.02	0.02	0.1	0.08	0	5	0
$\beta\gamma$	0.43	0.06	0.89	0.21	0.89	0.76	0.5	0.53	5	15	0.2
$\gamma\gamma$	0.02	0.07	0	0.06	0	0.07	0.4	0.09	5	10	4

表3 氧和氢原子的氢键统计结果

Table 3 Results of hydrogen bonding network analysis for oxygen and hydrogen atoms

Box	$c_g/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	O					H			
		$f_0^o(\%)$	$f_1^o(\%)$	$f_2^o(\%)$	$f_3^o(\%)$	n_o	$f_0^h(\%)$	$f_1^h(\%)$	$f_2^h(\%)$	n_H
1	1.24	7.6	38.4	50.0	4.0	1.51(± 0.010)	21.8	77.8	0.4	0.79(± 0.005)
2	1.92	8.2	40.4	47.8	3.6	1.47(± 0.009)	21.9	77.5	0.6	0.79(± 0.005)
3	2.60	9.4	42.5	45.0	3.2	1.42(± 0.010)	22.1	77.0	0.9	0.79(± 0.006)
4	2.99	9.8	44.3	43.0	2.9	1.39(± 0.011)	22.4	76.6	1.1	0.79(± 0.007)
5	3.34	10.6	46.2	40.6	2.6	1.35(± 0.010)	22.3	76.4	1.3	0.79(± 0.006)
6	3.83	11.1	46.6	39.8	2.5	1.34(± 0.011)	22.1	76.4	1.5	0.79(± 0.007)

f_i^o and f_i^h : percentages of oxygen atoms and hydrogen atoms with i hydrogen bonds ($i=0, 1, 2, 3$), respectively. n_o and n_H : the mean number of hydrogen bonds per oxygen atom and per hydrogen atom, respectively; The values are averaged from 400 records which have been generated every 0.5 ps; The standard deviations for the mean number of hydrogen bonds per oxygen atom and per hydrogen atom have been listed in brackets after the average values.

更弱的一种相互作用^[6], 主要存在于蛋白溶液中^[31]. 实验发现甘油分子 CH 组红外光谱频率不随温度变化, 因此有的研究者认为 CH 组没有参与氢键作用^[32], 但随后其它作者认为 CH 组红外光谱频率不随温度变化并不能表明甘油中不存在 C—H \cdots O 作用, C—H \cdots O 作用对角变形的不敏感性也能解释这一现象^[6]. C—H \cdots O 是否存在于甘油水溶液体系中需要进一步的实验和理论研究, 本文主要研究 O—H \cdots O 形式的氢键. 根据 O-H 原子对的径向分布函数第一个波谷的距离 $d_{\text{O-H}}$, H \cdots O 的特征长度 $R_{\text{O-H}}^c$ 选为 0.24 nm, 分子间氢键 O—H \cdots O 的特征角度选为 30°, 而分子内氢键的特征角度不进行约束^[21,27].

2.3.2 氢键结构分析

模拟体系中氧和氢原子的氢键统计结果如表3所示. 大部分的 O 原子(大约 90%)参与一个或者两

个氢键作用. 在较低的甘油浓度下, 50%的 O 原子参与两个氢键作用, 随着甘油浓度的增加, 该比例有所下降, 当甘油浓度为 3.83 mol·L⁻¹ 时, 下降到不足 40%. 而参与单个氢键作用的 O 原子的比例随着甘油浓度的增加逐渐增加, 从最初的 38.4% 增加到 46.6%. O 原子参与两个氢键作用的比例的下降与 O 原子参与单个氢键作用比例的上升导致平均每个 O 原子参与氢键的数目随甘油浓度的增加不断减少(从 1.51 减少到 1.34). 75%以上的 H 原子参与了氢键作用, 且这种比例基本不随甘油浓度的变化而变化, 甘油浓度对平均每个 H 原子参与的氢键数目的影响很微弱.

甘油和水分子的氢键统计结果如表 4 所示. 纯水和纯甘油体系的模拟结果与文献中的结果非常一致^[23,27]. 由于我们这里采用的 H \cdots O 的特征长度 $R_{\text{O-H}}^c$

表4 甘油和水分子的氢键统计结果

Table 4 Results of hydrogen bonding network analysis for glycerol and water molecules

Box	$c_g/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		$f_0(\%)$	$f_1(\%)$	$f_2(\%)$	$f_3(\%)$	$f_4(\%)$	$f_5(\%)$	$f_6(\%)$	$f_7(\%)$	$f_8(\%)$	$f_9(\%)$	$f_{10}(\%)$	n_{MOL}	n_{HB}
1	1.24	a	0.1	0.7	2.7	6.2	11.3	17.8	24.6	22.3	11.3	2.6	0.3	5.80(± 0.16)	3.18
		b	0.6	6.0	19.1	35.3	35.7	3.3						3.09(± 0.02)	
2	1.92	a	0.2	1.1	3.2	6.7	10.6	17.0	24.4	23.2	11.0	2.5	0.3	5.77(± 0.13)	3.20
		b	0.7	6.2	19.8	35.7	34.6	3.0						3.06(± 0.02)	
3	2.60	a	0.2	1.2	3.7	7.3	11.8	18.0	24.2	21.0	10.0	2.2	0.3	5.63(± 0.11)	3.23
		b	0.8	6.6	20.4	36.3	33.3	2.7						3.03(± 0.02)	
4	2.99	a	0.1	0.7	2.6	6.3	11.6	18.8	25.9	21.9	9.6	2.1	0.2	5.72(± 0.12)	3.24
		b	0.8	7.2	21.2	36.4	31.8	2.5						2.99(± 0.03)	
5	3.34	a	0.1	1.0	4.1	8.6	12.7	18.6	24.6	20.1	8.5	1.8	0.2	5.51(± 0.09)	3.27
		b	0.8	7.1	21.7	37.4	30.9	2.2						2.97(± 0.02)	
6	3.83	a	0.1	0.9	3.1	7.4	13.0	19.7	25.3	20.1	8.3	1.8	0.2	5.57(± 0.11)	3.31
		b	0.9	7.5	21.5	37.1	30.8	2.2						2.96(± 0.03)	
7	glycerol	a	0.6	3.3	9.2	14.9	20.1	22.9	18.3	8.3	2.2	0.3		4.50	4.50
8	water	b	0.8	7.3	21.8	34.9	32.1	3.2						3.00	3.00

f_i : percentages of molecules (a: glycerol; b: water) with i ($i=0, 1, 2 \dots$) hydrogen bonds, n_{HB} : the mean number of hydrogen bonds per molecule (including both glycerol and water molecules), n_{MOL} : the mean number of hydrogen bonds per glycerol or water molecule; The values are averaged from 400 records which have been generated every 0.5 ps. The standard deviations for n_{MOL} have also been shown in brackets after the average values.

表 5 氢键生存周期的计算结果
Table 5 The summary of results of hydrogen bonding lifetimes

Box	$c_g/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Total		w-w		g-w	
		τ/ps		$\tau_{\text{ww}}/\text{ps}$	R	$\tau_{\text{gw}}/\text{ps}$	R
		This study	Literature				
1	1.24	0.70(± 0.002)		0.69(± 0.003)	0.990	0.82(± 0.004)	0.990
2	1.92	0.95(± 0.003)		0.94(± 0.003)	0.994	0.88(± 0.003)	0.993
3	2.60	1.00(± 0.003)		1.02(± 0.003)	0.995	0.97(± 0.003)	0.993
4	2.99	0.99(± 0.003)		0.94(± 0.003)	0.994	0.90(± 0.004)	0.992
5	3.34	0.96(± 0.004)		0.93(± 0.003)	0.996	0.75(± 0.002)	0.997
6	3.83	1.04(± 0.003)		1.05(± 0.003)	0.994	1.00(± 0.003)	0.994
7	glycerol	2.30(± 0.010)	3.0 ^[27]				
8	water	0.68(± 0.004)	0.5 ^[27] , 0.5–0.7 ^[33] 1.71–10.1 ^[38]				

τ , τ_{ww} and τ_{gw} : lifetimes of all hydrogen bonds, hydrogen bonds between water molecules (w-w) and hydrogen bonds between glycerol and water molecules (g-w), respectively; R : the correlation coefficients of fit between $\ln C_{\text{HB}}(t)$ and t ; The maximum errors of lifetimes have been listed in brackets. The published values of lifetimes for glycerol aqueous solutions are scarce and only results of hydrogen bonding lifetimes for pure water and glycerol systems in literature are listed.

比较小, 因此得到的平均每个分子参与的氢键数目相对较小. 甘油分子由于含有 3 个 O—H 键, 每个分子参与的氢键数目大约是每个水分子参与氢键数目的 2 倍. 在较低的浓度下, 参与 4、5、6、7、8 个氢键的甘油分子比例均在 10% 以上, 随着浓度的增加, 甘油分子参与高数目氢键的比例有所降低, 当浓度增加到 $2.99 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 参与 8 个氢键的甘油分子的比例降到 10% 以下. 除了纯甘油体系, 参与 6 个氢键的甘油分子的比例最高, 大约在 25%. 大约有 70% 的水分子参与 3 或者 4 个氢键作用. 随着甘油浓度的增加, 参与 4 个氢键的水分子所占的比例逐渐下降, 而参与 3 个氢键的水分子的比例逐渐增加. 平均每个水分子参与的氢键数目随甘油浓度增加缓慢下降, 但是考虑到计算误差, 这种下降趋势并不是很明显. 随着甘油浓度的增加, 平均每个分子参与的氢键数目不断增加.

2.3.3 氢键动力分析

由于氢键的快速断裂和重建, 溶液的氢键构型不断发生变化^[27,33]. 氢键的生存周期 τ 对了解氢键的动力有着至关重要的作用, 人们采用不同的方法来研究 τ ^[34–37]. 我们采用自相关函数 $C_{\text{HB}}(t)$ 来研究氢键的生存周期^[9,27,33,38]:

$$\tau = -t / \ln(C_{\text{HB}}(t)),$$

其中, $C_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle n_{ij}(t) \cdot n_{ij}(0) \rangle}{\langle n_{ij}(0)^2 \rangle}$, 如果 O 原子 i 和 H 原子

j 在时刻 0 和 t 均存在氢键作用, 且断裂时间从未超过 t^* , 则 $n_{ij}(t)=1$, 否则, $n_{ij}(t)=0$. 其中, t^* 为特征时间, $t^*=0$ 和 $t^*=\infty$ 分别对应两种极限情况, 即连续周

期和截断周期^[27]. 这里我们只研究连续周期. 但是由于模拟的时间步长永远不可能为 0, 因此不可能真正达到 $t^*=0$, 本文的时间步长为 2 fs, 分子轨迹每两个步长记录一次, 对应于 $t^*=4$ fs. 但是数值模拟表明, 氢键的长时间松弛行为并不是严格的指数关系, 而是与扩散系数有关^[39,40]. 我们这里主要是研究氢键的生存周期随甘油浓度变化的趋势, 并不需要精确的 τ 值, 因此仍然采用指数关系来确定 τ . 氢键生存周期的计算结果汇于表 5. 水中氢键的生存周期为 0.68 ps, 与其它文献中的值非常接近^[27,33,38]. 甘油中氢键的生存周期为 2.30 ps, 与文献中的计算值 3.0 ps 相近^[27]. 虽然在浓度为 2.99 和 $3.34 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, τ , τ_{ww} 和 τ_{gw} 均小于浓度为 $2.60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的值, 但是氢键的生存周期 τ 、水分子之间相互氢键作用(w-w)的生存周期 τ_{ww} , 和甘油与水分子之间相互氢键作用(g-w)的生存周期 τ_{gw} 随甘油浓度的增加均呈现增加的趋势. 在大部分甘油浓度下(box1 除外), 水分子之间相互氢键作用(w-w)的周期 τ_{ww} 大于甘油与水分子之间相互氢键作用(g-w)的周期 τ_{gw} .

3 结 论

利用分子动力学方法, 模拟了不同浓度下的甘油和水的二元体系. 分析了 C-C, C-O, C-H, O-O, O-H 和 H-H 原子对的分子间径向分布函数, 并根据 O-H 原子对的径向分布函数确定了氢键的图形准则. 计算了参与 i 个氢键作用的原子(O 和 H)和分子(甘油和水)的百分比分布, 并根据其百分比分布计算了平均每个原子和分子参与的氢键个数. 研究表明, 平

均每个 O 原子参与的氢键个数随甘油浓度的增大而减小,但平均每个 H 原子参与的氢键个数随甘油浓度变化并没有明显的变化. 平均每个甘油和水分子参与的氢键个数随甘油浓度的增加呈现减小的趋势,但是考虑到误差,这种趋势并不明显. 如果不考虑分子的类别,则平均每个分子参与的氢键个数随甘油浓度的增加而增加. 同时,本文还报道了各个浓度下甘油分子的构型分布和氢键的生存周期.

致谢: 本文的计算均在大连理工大学工程力学计算中心深腾 1800 服务器上进行,在此表示感谢.

References

- 1 Mazur, P.; Pinn, I. L.; Kleinhans, F. W. *Cryobiology*, **2007**, *54*(2): 223
- 2 Karlsson, J. O. M.; Cravalho, E. G.; Toner, M. *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*(9): 4442
- 3 Zhao, G.; Luo, D.; Gao, D. *AIChE J.*, **2006**, *52*: 2596
- 4 Chen, C.; Li, W. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*(1): 74 [陈 聪, 李维仲. 物理化学学报, **2008**, *24*(1): 74]
- 5 Chen, C.; Li, W. Z. *Cryoletters*, **2008**, *29*(5): 371
- 6 Dashnau, J. L.; Nucci, N. V.; Sharp, K. A.; Vanderkooi, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(27): 13670
- 7 Kuttel, M.; Brady, J. W.; Naidoo, K. J. *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*: 1236
- 8 Chelli, R.; Procacci, P.; Cardini, G.; Valle, R. G. D.; Califano, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*: 871
- 9 Root, L. J.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*(11): 4350
- 10 Reiling, S.; Schlenkrich, M.; Brickmann, J. *J. Comput. Chem.*, **1996**, *17*(4): 450
- 11 Blicke, J.; Affouard, F.; Bordat, P.; Lerbret, A.; Descamps, M. *Chem. Phys.*, **2005**, *317*: 253
- 12 Phillips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhorshid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K. *J. Comput. Chem.*, **2005**, *26*: 1781
- 13 Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*: 6269
- 14 Ryckaert, J. P. *Mol. Phys.*, **1985**, *55*(3): 549
- 15 Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 10089
- 16 Procacci, P.; Marchi, M. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*: 3003
- 17 Martyna, G. J.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*: 4177
- 18 Feller, S. E.; Zhang, Y.; Pastor, R. W.; Brooks, B. R. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*: 4613
- 19 Brunger, A. T. X-PLOR. The Howard Higher Medical Institute and Department of Molecular Biophysics and Biochemistry, Yale University. p. A System for X. 1992
- 20 Hayward, J. A.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*(4): 1518
- 21 Guardia, E.; Marti, J.; Garcia-Tarres, L.; Laria, D. *J. Mol. Liq.*, **2005**, *117*: 63
- 22 Jeffrey, G. A. *Crystallography Reviews*, **2003**, *9*(2-3): 135
- 23 Padro, J. A.; Saiz, L.; Guardia, E. *J. Mol. Struct.*, **1997**, *416*(1-3): 243
- 24 Chelli, R.; Procacci, P.; Cardini, G.; Califano, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*: 879
- 25 Callam, C. S.; Singer, S. J.; Lowary, T. L.; Hadad, C. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*: 11743
- 26 Matsumoto, M. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*: 054503
- 27 Guardia, E.; Marti, J.; Padro, J. A.; Saiz, L.; Komolkin, A. V. *J. Mol. Liq.*, **2002**, *96-97*: 3
- 28 Sarkar, S.; Joarder, R. N. *Phys. Lett. A*, **1996**, *222*(3): 195
- 29 Loof, H. D.; Nilsson, L.; Rigler, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 4028
- 30 Nag, A.; Chakraborty, D.; Chandra, A. *J. Chem. Sci.*, **2008**, *120*(1): 71
- 31 Jiang, L.; Lai, L. *J. Biol. Chem.*, **2002**, *277*(40): 37732
- 32 Zelent, B.; Nucci, N. V.; Vanderkooi, J. M. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*(50): 11141
- 33 Elola, M. D.; Ladanyi, B. M. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*: 184506
- 34 Rapaport, D. C. *Mol. Phys.*, **1983**, *50*(5): 1151
- 35 Matsumoto, M.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*: 1981
- 36 Luzar, A.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*: 8160
- 37 Ferrario, M.; Haughney, M.; McDonald, I. R.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*: 5156
- 38 Lee, H. S.; Tuckerman, M. E. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*: 164501
- 39 Luzar, A.; Chandler, D. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*(6): 928
- 40 Luzar, A.; Chandler, D. *Nature*, **1996**, *379*: 55