

• 研究论文 •

水合氢离子团簇从头算和 ABEEM/MM 的理论研究

杨忠志* 孟祥凤 赵东霞 官利东

(辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)

摘要 应用高水平的从头计算方法和 ABEEM/MM 模型, 研究了水合氢离子团簇 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$), 优化得到了低能构象, 探讨了其结合能和稳定性, 显示出 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ 局域结构的优势存在. 对 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ VIa 团簇的 ABEEM 电荷分布进行分析, 表明第一水合层水分子与水合氢离子之间的氢键相互作用要明显强于与第二水合层水分子的氢键相互作用. 研究表明, ABEEM/MM 方法计算的结果和从头算得到的结果存在很好的一致性.

关键词 水合氢离子; 从头计算方法; ABEEM/MM 模型

Theoretical Study on Hydronium Ion Clusters by *ab initio* Calculation and ABEEM/MM Model

Yang, Zhongzhi* Meng, Xiangfeng Zhao, Dongxia Gong, Lidong

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

Abstract A high level *ab initio* method and an ABEEM/MM model had been applied to study the hydronium ion clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$). The low energy geometries had been optimized and the binding energy and the stability had been discussed, revealing the preponderant existence of the local structure of the $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ cluster. The charge distribution of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ VIa has also been analyzed, indicating that the strength of H-bonds of the first solvation shell with the hydronium ion is stronger than that with the second solvation shell. The results of the ABEEM/MM model are well coincident with those from *ab initio* method.

Keywords hydronium ion cluster; *ab initio* method; ABEEM/MM model

水合氢离子和氢氧根离子存在水溶液中, 其运动对许多化学和生物反应起着非常重要的作用. 水合氢离子是在 1907 年被提出的, 对于溶剂化水合氢离子和氢氧根离子团簇的研究始于 1933 年, 当时 Fowler 和 Bernal^[1] 提出一个理论, 用来解释水合氢离子和氢氧根离子在水中的快速运动, 之后有大量的计算工作集中于研究小的离子团簇的性质. 实验表明, 水合氢离子络合物能够长时间存在^[2]. 对于带有溶解于水中的质子的水团簇的动力学模拟表明, H^+ 主要以与一个或两个水分子形成络合物的形式存在^[2]. 当一个质子与一个水分子相互作用时, 与氧原子形成了强的共价键, 形成了水合氢离子 H_3O^+ ,

称为 Eigen^[3] 离子, 对称性为 C_{3v} . 一个质子与两个水分子共同作用时, 形成的是 $[\text{H}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 离子, 称为 Zundel^[4] 离子, 精确的从头算结果表明其对称性为 C_2 .

大多数小的团簇的研究集中于使用高精度波函数如 CCSD, CCSD(T), 还有合成方法如 Pople 等的 Gaussian-n 方法, Peterson 等的 CBS 外推相关方法, 多态经验价键方法(MSEVB)以及 ABEEM/MM 方法等. Hodges-Stone^[5] 和 Corongiu 等^[6] 较早比较彻底地研究了 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 的有关问题. Hodges-Stone 应用一个模型势来描述团簇, 而 Corongiu 等应用的是密度泛函理论与 Becke-Perdew(BP)交换相关函数来研究团簇的性质. 由

* E-mail: zzyang@lnnu.edu.cn; Tel.: 0411-82159607.

Received November 24, 2008; revised January 5, 2009; accepted May 28, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 20633050, 20703022)和辽宁省教育厅(Nos. LNET RC0503, 2008S133, 2007T091, 20060494)资助项目.

于 Hodges-Stone 的模型势使用的是一个刚性的水合氢离子模型, 而 Corongiu 等使用的 BP 函数高估了水团簇中的氢键强度, 因此, 这些理论计算预测的相对稳定性均不能作为结论性依据. 以前的从头算方法以及 MSEVB 模型方法, 主要研究了 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 团簇的性质. 在此基础上, 本文又加入了 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5, 6$) 团簇稳定构象的性质的研究. 以前的研究表明, MP2 方法能够很好的描述小的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇的性质^[7-10]. 因此, 与 MP2 方法得到的结果进行比较, 可以用于评估 Hodges-Stone, MSEVB 模型方法, BP 和 Berke3LYP 密度泛函方法, 以及 ABEEM/MM 模型方法对于描述 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 以及更大的质子化水团簇性质的可靠性, 为了解其本质和应用提供参考.

1 计算方法

1.1 从头计算方法

量子化学从头计算(*ab initio* calculation)方法是求解多电子体系问题的量子理论全电子计算方法. 由于理论上的严格性和计算结果的可靠性, 它在各种量子化学计算方法中居于主导地位. 本文采用的是 MP2/aug-cc-pvDZ 方法, 对 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$) 团簇进行构象及能量的研究.

1.2 ABEEM/MM 模型

ABEEM/MM^[11-14]方法应用于水合氢离子-水分子体系的能量表达式:

基于 ABEEM 和 MM 的结合, 用于描述 $\text{H}_3\text{O}^+-\text{H}_2\text{O}$ 体系的势能 $E_{\text{ABEEM/MM}}$ 可以表达为:

$$E_{\text{ABEEM/MM}} = \sum_{\text{bonds}} E_b + \sum_{\text{angles}} E_\theta + \sum_{\text{non-bonded}} (E_{\text{vdw}} + E_{\text{elec}}) \quad (1)$$

其中, E_b 和 E_θ 分别表示为键长的伸缩振动势能和键角的弯曲振动势能. E_{vdw} 和 E_{elec} 分别表示范德华和静电相互作用势能.

我们仍然采用 ABEEM-7P 模型来描述水的性质. ABEEM-7P 水势能模型是将非刚性的水分子分为七个电荷中心和三个 van der Waals 中心, 并且允许键长和键角的振动. 其中, 水分子中的 O—H 键长伸缩振动用 Morse 势能函数来表示, 键角 H—O—H 的弯曲振动用谐振势来表示, 范德华相互作用采用的是 Lennard-Jones 12-6 的形式. 这里不仅考虑了相同原子对氧-氧, 氢-氢之间的相互作用, 而且还考虑了不同原子对氧-氢之间的相互作用. 在 ABEEM/MM 浮动电荷模型中, 首先计算所有单键原子、双键原子、单键、双键中的 σ 键区域、双键中的 π 键区域、孤对电子的电荷分布, 然后计算体

系的总能量. 当外势改变时, 如化学键、键角、二面角、分子的相对位置等发生变化, ABEEM/MM 模型就会重新计算体系的电荷分布, 继而重新计算体系的总能量. 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, 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, 所以 H_3O^+ 的键的伸缩振动也用 Morse 势能函数来描述, 键角的弯曲振动势能 E_θ 用谐振势来表示. 这样, 我们就得到水合氢离子团簇体系的总能量表达式:

$$E = \sum_{\text{bonds}} D[e^{-2\alpha(r-r_{\text{eq}})} - 2e^{-\alpha(r-r_{\text{eq}})}] + \sum_{\text{angles}} f_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \left\{ \sum_a \sum_b 4\epsilon_{ia,jb} \left[\left(\frac{\sigma_{ia,jb}}{R_{ia,jb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ia,jb}}{R_{ia,jb}} \right)^6 \right] + \sum_{\substack{H \in i, lp \in j \\ (H, lp \text{ in HBIR})}} k_{lp,H} (R_{iH,j(lp)}) \frac{q_{iH} q_{j(lp)}}{R_{iH,j(lp)}} + k \left[\frac{1}{2} \sum_a \sum_b \frac{q_{ia} q_{jb}}{R_{ia,jb}} + \frac{1}{2} \sum_{a-b} \sum_{g-h} \frac{q_{i(a-b)} q_{j(g-h)}}{R_{i(a-b),j(g-h)}} + \frac{1}{2} \sum_{lp} \sum_{lp'} \frac{q_{i(lp)} q_{j(lp')}}{R_{i(lp),j(lp')}} + \sum_{g-h} \sum_a \frac{q_{ia} q_{j(g-h)}}{R_{ia,j(g-h)}} + \sum_a \sum_{lp} \frac{q_{ia} q_{j(lp)}}{R_{ia,j(lp)}} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\substack{a \neq H, H \text{ in HBIR} \\ \text{and } lp \text{ not in HBIR}}} \sum_{lp} \sum_{lp'} \frac{q_{i(a-b)} q_{j(lp')}}{R_{i(a-b),j(lp')}} \right] \right\} \quad (2)$$

其中水中氧-氢键的离解能 D_{OH} 为 529.6 kJ/mol, 角力常数 f_θ 为 142.46 kJ·mol⁻¹·deg⁻², 水合氢离子中氧-氢键的离解能 D_{OH}^+ 为 386.3 kJ/mol, 角力常数 f_θ 为 96.44 kJ·mol⁻¹·deg⁻². $\epsilon_{ia,jb}$ 和 $\sigma_{ia,jb}$ 分别表示第 i 个分子中的原子 a 和第 j 个分子中的原子 b 之间的势阱深度和碰撞半径. 对于静电相互作用项, $R_{iH,j(lp)}$ 是第 i 个分子的氢原子和第 j 个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 $k_{lp,H}(R_{iH,j(lp)})$ 是分子孤对电子和氢原子之间静电作用的参数. 表达式中的 $k=0.57$, 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 个分子中的原子 a 和第 j 个分子中的原子 b , 第 i 个分子中的化学键 $a-b$ 和第 j 个分子中的化学键 $g-h$, 第 i 个分子中的孤对电子 lp 和第 j 个分子中的孤对电子 lp' , 第 i 个分子中的原子 a 和第 j 个分子中的化学键 $g-h$, 第 i 个分子中的原子 a 和第 j 个分子中的孤对电子 lp , 第 i 个分子中的化学键 $a-b$ 和第 j 个分子中的孤对电子 lp 之间的距离. q_{ia} , $q_{i(a-b)}$, q_{ilp} 分别表示原子、键、孤对电子所带的电荷.

通过计算水合氢离子团簇的性质, 并对比从头算研

究结果, 我们拟合优化了势能模型的各个参数, 列于表 1 中.

表 1 水合氢离子团簇体系的 ABEEM/MM 参数

Table 1 ABEEM/MM parameters of the hydronium ion cluster

		χ^*	$2\eta^*$	σ/nm	$\varepsilon/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H_2O	H—	2.203	3.774	0.3051	0.184
	O—	3.773	26.098	0.2240	0.050
	H—O	5.136	24.767		
	lpO—	3.308	6.692		
H_3O^+	H—	1.9	8.874	0.1583	0.1326
	O—	3.565	9.0	0.3142	0.5180
	H—O	5.55	33.692		
	lpO—	4.9	4.322		

2 结果与讨论

2.1 几何构型

图 1 给出了 ABEEM/MM 模型和从头计算 MP2 方法优化得到 H_3O^+ 和 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 的低能几何构型. 当质子与一个水分子作用时, 形成的是 Eigen^[3] 离子, 质子属于一个水分子, 用 H_3O^+ 表示. H_3O^+ 是锥体结构, 对称性为 C_{3v} , 氢氧键键长 0.098 nm, 要比水分子

中的氢氧键键长长 0.002 nm, 键角 $\angle\text{HOH}$ 为 111.04° , 比水分子中 $\angle\text{HOH}$ 的键角大 7.13° . 当水合氢离子与一个水分子作用时, 形成的是 Zundel^[4] 型的离子, 用 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 表示, 表示质子属于两个水分子. 在 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 中, 质子氢处于两个水分子之间, 到两个水分子中氧原子的距离相等, 为 0.120 nm, 对称性为 C_2 , O(1)—O(6) 之间的距离为 0.240 nm, O(1)—H(4) 键长为 0.097 nm. 当形成 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 后, 质子与氧原子之间的键长与 H_3O^+ 中的相比, 变长了 0.022 nm, 键能变弱. 当再结合一个水分子时, 稳定构型发生变化, 形成 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, 团簇是以 H_3O^+ 为核的, 对称性近似为 C_s . 当 $n=3$ 时, 优化得到了两个稳定构型, 一个是以 H_3O^+ 离子为核的, 即 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, 水分子与水合氢离子成三个氢键, 氢键长为 0.155 nm; 一个是 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核的, 即 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+(\text{H}_2\text{O})_2$, 与水分子形成两个氢键, 氢键长 H(2)—O(8) 为 0.157 nm, H(7)—O(11) 为 0.162 nm. 四水合氢离子有五种低能结构, IVa 是 C_s 对称性, 其中 IVa, IVb, IVc 是 IIIa 与一个水分子作用形成的, 通过能量计算可知, 这三种结构的稳定性要高于其余两种构型. IVa, IVb, IVc, IVd 都是以 H_3O^+ 为核的, IVe 是以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核的.

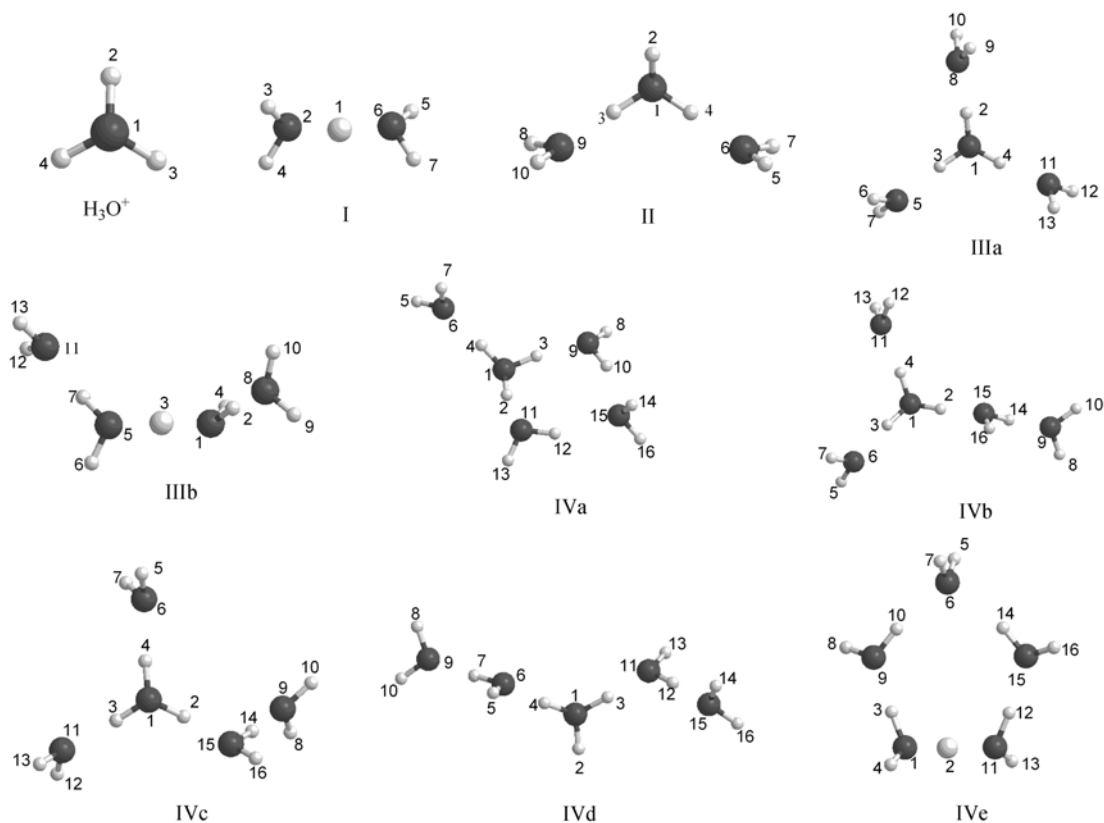


图 1 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 团簇的低能几何结构

Figure 1 The low-energy structures of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) clusters

图 2 给出是本文优化得到的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5, 6$) 的几种稳定构象, 为了检验是否是稳定构象, 都进行了频率计算. 从结构可以看出, 5 个和 6 个水的低能稳定构型主要都是以 IIIa 为中心的. 其中 Vb 和 VIb 是以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为中心的. Vd 是 IVe 与一个水分子作用得到的, 当 IVe 与一个水相互作用时, 稳定构型发生了变化, 由以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核转变为以 H_3O^+ 为核. VIa 中, 第一水合层水分子与水合氢离子形成的氢键键长为 0.153 nm, 与第二水合层水分子形成的氢键键长为 0.174 nm. VIb 是由 IVe 与两个水分子作用形成的, 以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核. Vc, Vd, VIc, VId 和 VIe 的第二水合层的一个水分子与第一水合层两个水分子形成了两个氢键, H_3O^+ 与三

个水分子形成了一个四元环, 通过能量计算可知, 这种结构相对稳定.

表 2 列出了 ABEEM/MM 模型和从头计算 MP2 方法优化计算的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 的各种低能结构的结构参数, 以及绝对偏差 (absolute deviation, AD). 其中, $R_{\text{O}\cdots\text{O}}$ 表示水合氢离子中氧原子与水中氧原子之间的距离, $\angle(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ 表示形成氢键的氧原子、氢原子以及该氢原子键连的氧原子所成的角度. 从表 2 的数据可以看出, 对于 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 的低能结构, 从头算方法与 ABEEM/MM 方法计算结果的偏差, $R_{\text{O}\cdots\text{O}}$ 的偏差小于 0.01 nm, $\angle(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$ 的偏差小于 2° , 都在合理的范围内.

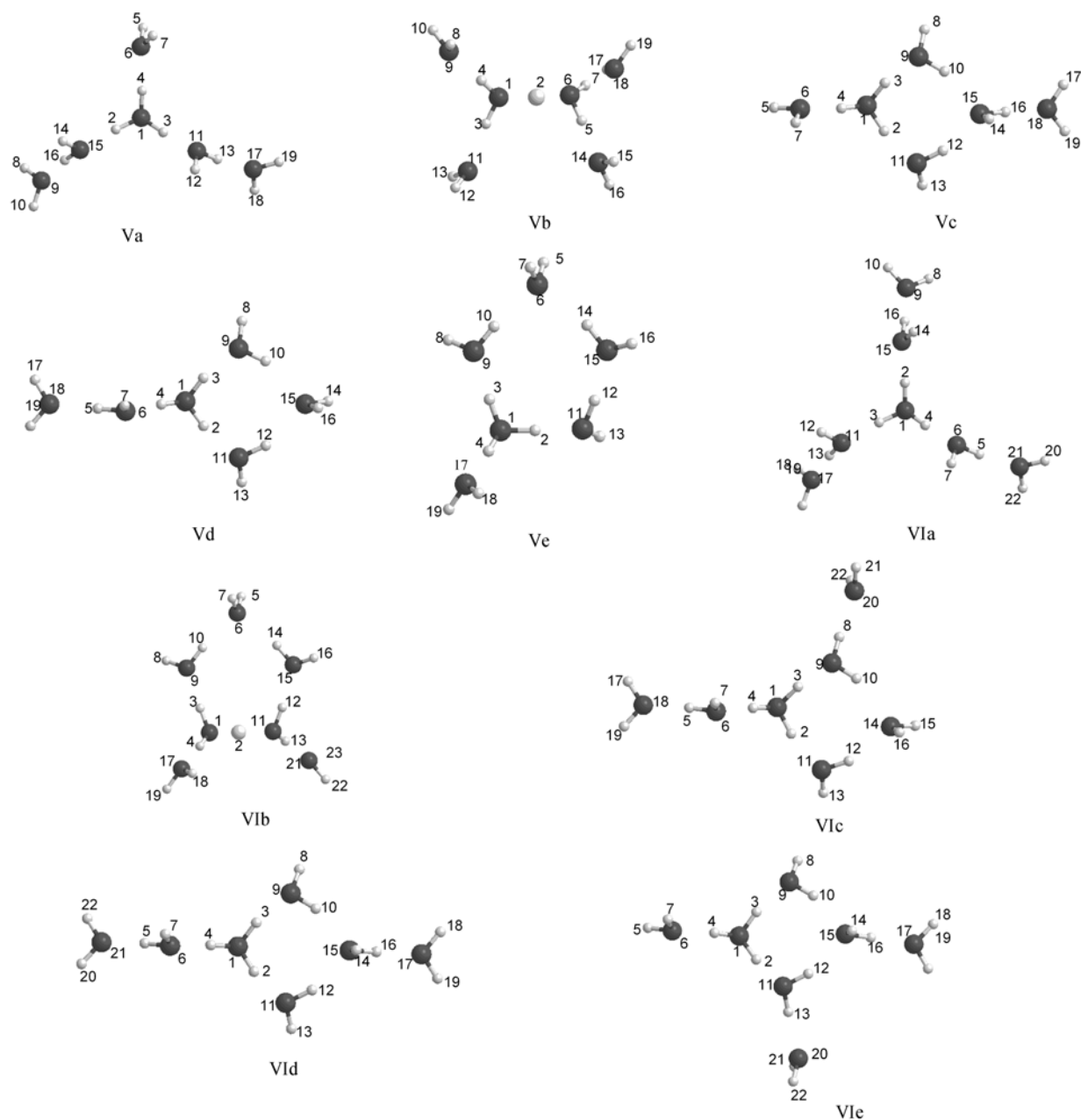


图 2 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5, 6$) 团簇的低能几何结构

Figure 2 The low-energy structures of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=5, 6$) clusters

表2 ABEEM/MM模型和 *ab initio* 方法计算的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 的低能结构的结构数据^aTable 2 The structural data of the low-energy structures of the $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) calculated by ABEEM/MM model and *ab initio* method

		ABEEM/MM		<i>ab initio</i> ^b		AD
I	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.238		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.240	0.002
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_6)$	172.52		$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_6)$	173.28	0.76
II	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.260		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.250	0.010
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_4\text{O}_6)$	172.43		$\angle(\text{O}_1\text{H}_4\text{O}_6)$	174.09	1.66
IIIa	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(5)}$	0.260		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(5)}$	0.257	0.004
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_3\text{O}_5)$	173.91		$\angle(\text{O}_1\text{H}_3\text{O}_5)$	174.65	0.74
IIIb	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(5)}$	0.237		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(5)}$	0.240	0.003
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_3\text{O}_5)$	173.04		$\angle(\text{O}_1\text{H}_3\text{O}_5)$	174.90	1.86
	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(8)}$	0.266		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(8)}$	0.257	0.009
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_8)$	173.95		$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_8)$	174.13	0.18
IVa	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.263		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(6)}$	0.258	0.005
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_4\text{O}_6)$	172.46		$\angle(\text{O}_1\text{H}_4\text{O}_6)$	174.44	1.98
	$R_{\text{O}(1)-\text{O}(11)}$	0.261		$R_{\text{O}(1)-\text{O}(11)}$	0.255	0.006
	$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_{11})$	166.91		$\angle(\text{O}_1\text{H}_2\text{O}_{11})$	167.91	1.00

^aMP2/aug-cc-pVDZ; ^bdistances in nm; angles in degree.

2.2 水合氢离子与水分子之间的相互作用能

表3列出了 ABEEM/MM 模型、从头计算方法及

q-MSEVB 方法计算的各种低能结构的分子间相互作用能和最稳定构象的连续结合能, 计算公式如下:

表3 水合氢离子团簇 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$) 总结结合能Table 3 The total binding energy (kJ/mol) of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$) clusters calculated by ABEEM/MM model (compared with *ab initio* and q-MSEVB method)

n	Symbol	ABEEM/MM		<i>ab initio</i>		q-MSEVB	AD
		This work	This work ^a	This work ^b	Ref. 9, 15, 16	Ref. 16	
1	I	-142.80	-142.30	-140.46	-143.93	-135.77	0.50
2	II	-237.40	-241.79	-239.70	-241.00	-235.22	4.39
3	IIIa	-322.00	-325.58	-323.72	-323.84	-333.21	3.58
3	IIIb	-310.16	-309.28	-306.14	-309.20	-309.11	0.88
4	IVa	-389.61	-387.77	-386.48	-387.44	-393.00	1.84
4	IVb	-384.05	-383.04	-380.95	-383.76	-394.80	1.01
4	IVc	-383.21	-382.96	-380.70	-383.84	-394.76	0.25
4	IVd	-363.78	-367.82	-364.43	-370.16	-369.36	4.04
4	IVe	-379.20	-372.04	-369.40	-370.70	-375.56	7.16
AAE		2.63				6.07	
5	Va	-427.81	-436.35	-433.71			8.54
5	Vb	-437.10	-434.22	-431.62			2.88
5	Vc	-438.02	-441.87	-440.03			3.85
5	Vd	-450.62	-442.92	-441.08			7.70
5	Ve	-452.04	-442.62	-439.78			9.42
6	VIa	-472.33	-486.77	-484.13			14.44
6	VIb	-491.29	-491.24	-489.11			0.05
6	VIc	-495.43	-491.49	-490.70			3.94
6	VI d	-502.04	-495.18	-493.08			6.86
6	VI e	-506.05	-492.79	-490.70			13.26
AAE		4.98					

^aMP2/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ; ^bMP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ.

$$\Delta E_n = E[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{H}_3\text{O}^+] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

$$\Delta E_{n,n-1} = E[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}] - E[\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

表中也给出了 ABEEM/MM 模型和 q-MSEVB 方法相对于本文中的 *ab initio* 结果的绝对平均偏差(AAE), 以及 ABEEM/MM 模型相对于本文中的 *ab initio* 的绝对偏差 (absolute deviation, AD), 最大的绝对偏差为 14.44 kJ/mol, 而相对偏差仅为 3%. 对于 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 团簇, 本文中从头算优化得到的几何构型以及计算得到的结合能与文献[16]中得到的几何构型和结合能差别不大. 相对于文献[16]中 MP2 方法计算得到的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 4$) 团簇的结合能, ABEEM/MM 计算的绝对平均偏差为 2.85 kJ/mol, q-MSEVB 方法的为 6.28 kJ/mol. 从表中可以看出, 对于每个团簇, ABEEM/MM 方法计算的总的结合能与从头算方法 (MP2/aug-cc-pvDZ), 以及 q-MSEVB 等方法有很好的一致性.

根据总的结合能可以看出, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 的五个构型中, IVa 最为稳定. ABEEM/MM 方法与从头算方法得到了相同的 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 团簇的稳定构象, IVb 和 IVc 构型是异构体, 能量接近. 根据给出的稳定结构可以看到, IVa 中水合氢离子与第一水合层分子形成了三个氢键, 第二水合层的水分子与第一水合层分子形成了两个氢键, 形成氢键的数目要多于其它的构型, 所以其稳定性高于其它的四水合氢离子稳定构型. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ 的五个稳定构型中, 水合氢离子与水分子成环的结构稳定性要高于链状的, 以 H_3O^+ 离子为核的构型的结合能要高于以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核的, Vc, Vd, Ve 能量接近. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ 的五个稳定构型中, VIc, VId, VIe 能量接近, 链状结构 VIa 的结合能要低于成环的结构, VIb 是以 $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 为核的, 结合能低于以 H_3O^+ 离子为核的环状结构的构型的结合能.

表 4 列出了水合氢离子团簇 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的连续结合能. 从表中可以看出, 从 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ 到 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, 随着水分子数的增加, 连续结合能减小, 从 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 开始变化比较缓慢, 说明第一水合层已经达到饱和. 对于最稳定构象, 总的结合能和连续结合能随着水分子数的变化曲线展示在图 3 中, 从图中可以看出 ABEEM/MM 模型与从头算计算结果吻合的相当好.

2.3 电荷分析

表 5 列出了 ABEEM-7P 水分子和水合氢离子的 ABEEM 电荷分布, 可以看到质子化的水分子, 氧原子以及氢原子上带有更多的正电荷, 氢氧键上带有更少的负电荷, 孤对电子上带有更多的负电荷. 从表 5, 6 可知,

表 4 水合氢离子团簇 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$) 的连续结合能
Table 4 The successive binding energy (kJ/mol) of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 6$) calculated by ABEEM/MM, compared with *ab initio* method

n	Symbol	ABEEM/MM		<i>ab initio</i>	
		This work	This work ^a	This work ^b	This work ^b
1	I	-142.80	-142.30	-140.46	-140.46
2	II	-93.85	-99.49	-99.24	-99.24
3	III	-84.60	-83.76	-84.01	-84.01
4	IV	-67.61	-62.22	-62.72	-62.72
5	V	-60.92	-55.10	-54.60	-54.60
6	VI	-51.42	-52.26	-49.62	-49.62

^a MP2/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ; ^b MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ.

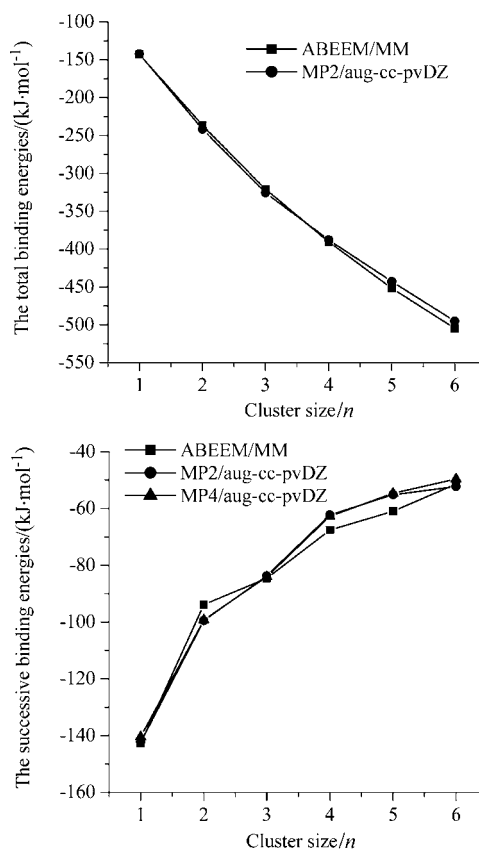


图 3 总的结合能和连续结合能随着水分子数的变化曲线
Figure 3 The total binding energy and successive binding energy as a function of cluster size

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明显的浮动^[17]. 表 6 给出的是 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ VIa 的电荷分布. 由表可知, 第一水合层氧原子的孤对电子上带有的负电荷明显多于第二水合层氧原子的孤对电子上带有的负电荷, 说明第一水合层水分子与水合氢离子之间的氢键相互作用要明显强于与第二水层水分子的氢键相

表 5 ABEEM-7P 模型水和水合氢离子的 ABEEM 电荷分布
Table 5 The ABEEM charge distribution of the ABEEM/MM-7P water and hydronium

	H ₂ O	H ₃ O ⁺
q_{O}	0.112	0.126
q_{H}	0.290	0.516
$q_{\text{O-H}}$	-0.155	-0.144
q_{lp}	-0.191	-0.242

表 6 H₃O⁺(H₂O)₆ VIa 团簇的 ABEEM 电荷分布
Table 6 The ABEEM charge distribution of H₃O⁺(H₂O)₆ VIa

	第一水合层 水分子		第二水合层 水分子
$q_{\text{O}(6)}$	0.110	$q_{\text{O}(21)}$	0.103
$q_{\text{H}(5)}$	0.473	$q_{\text{H}(20)}$	0.341
$q_{\text{H}(7)}$	0.302	$q_{\text{H}(22)}$	0.338
$q_{\text{O}(6)-\text{H}(5)}$	-0.152	$q_{\text{O}(21)-\text{H}(20)}$	-0.146
$q_{\text{O}(6)-\text{H}(7)}$	-0.144	$q_{\text{O}(21)-\text{H}(22)}$	-0.146
$q_{\text{lpO}(6)}$	-0.364	$q_{\text{lpO}(21)}$	-0.273
$q_{\text{lp}'\text{O}(6)}$	-0.224	$q_{\text{lp}'\text{O}(21)}$	-0.217

互作用. 水合氢离子对于第一水合层有很强的极化作用. 氧原子和氢氧键上的电荷变化不大. 可以看到形成氢键的氢原子上带有较多的正电荷, 要高于没有形成氢键的氢原子所带的电荷. 文献[18]中, 应用电子密度来研究水合氢离子团簇中的氢键相互作用, 研究结果也表明, 第一水合层水分子与水合氢离子之间的氢键相互作用要明显强于与第二水层水分子的氢键相互作用. 总之, 体系的电荷分布取决于体系的分子环境, 固定电荷模型不能很好地模拟实际的静电环境的改变, 浮动电荷模型能很好地处理, 给出合理的电荷分布, 从而计算出比较精确的体系能量.

3 结论

通过结合能的计算可以看出以 Zundel^[4]([H(H₂O)₂]⁺) 离子为核的团簇的结合能通常要小于同等大小的以 Eigen^[3](H₃O⁺) 离子为核的团簇的结合能, 据此可以预测在水溶液中, 质子化水分子应该主要以 Eigen^[3](H₃O⁺) 离子形式存在, 这与实验以及从头算得到的水合氢离子的电离势得到的结论是一致的. 通过电荷分析表明, 水

合氢离子对于第一水合层水分子有很强的极化作用, 而对于第二水合层水分子影响小, 第一水合层与水合氢离子之间的氢键相互作用要明显强于与第二水合层的氢键相互作用. 应用 ABEEM/MM 方法研究的水合氢离子团簇的各种性质表明, 其计算结果与从头算得到的结果存在很好的一致性, 进一步验证了 ABEEM/MM 模型的合理性、参数的正确性和可转移性. 这也为认识更大的水合氢离子团簇的性质奠定了坚实的基础, 并对水溶液中氢离子团簇性质的认识有重要的参考价值.

References

- Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515.
- Brodskaya, E.; Lyubartsev, A. P.; Laaksonen A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6479.
- Eigen, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 1.
- Zundel, G.; Frisch, J. In *The Chemical Physics of Solvation*, Dogonadze, R. R.; Kálmán, E. A. K. A.; Ulstrup, J., Eds.: Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, **1986**, Part B, Chapter 2.
- Hodges, M. P.; Stone, A. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6766.
- Corongiu, G.; Kelterbaum, R.; Kochanski, E. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8038.
- Winter, B.; Faubel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3864.
- Ojamäe, L.; Shavitt, I.; Singer, S. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *29*, 657.
- Ojamäe, L.; Shavitt, I.; Singer, S. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5547.
- del Bene, J. E.; Frisch, M. J.; Pople, J. A. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3669.
- Yang, Z. Z.; Wu, Y.; Zhao, D. X. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2541.
- Wu, Y.; Yang, Z. Z. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7563.
- Li, X.; Yang, Z. Z. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084514.
- Li, X.; Yang, Z. Z. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4102.
- Christie, R. A.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7551.
- Wu, Y.; Chen, H.; Wang, F.; Paesani, F.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 467.
- Cui, B.-Q.; Zhao, D.-X.; Yang, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2687 (in Chinese).
(崔宝秋, 赵东霞, 杨忠志, 化学学报, **2007**, *65*, 2687.)
- Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Sathyamurthy, N. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13287.

(A0811242 Zhao, X.; Lu, Z.)