

$(\text{H}_2\text{O})_6$ 的稳定结构及异构过程研究*

车晓芳 陈宏善[†]

(西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

(2010年6月2日收到; 2010年7月6日收到修改稿)

$(\text{H}_2\text{O})_6$ 是形成三维立体结构的最小水分子团簇并具有能量较低的多个稳定异构体. 本文利用从头计算方法研究了各稳定结构的异构化过程. $(\text{H}_2\text{O})_6$ 的环状结构与最稳定结构的能量差 0.31 eV 为一个氢键的键能. 水分子团簇的异构化是分子间氢键打开或重组的过程, 不同异构体之间的转化每次只涉及一个氢键的打开或重组, 异构化的能垒高度在 0.07—0.21 eV 之间.

关键词: 水分子团簇, $(\text{H}_2\text{O})_6$, 异构化过程, 从头计算

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc, 82.30.Qt, 31.15.A-

1. 引言

水分子团簇的研究对于理解大气物理与化学、溶液化学及许多生物过程具有重要意义, 一直受到人们的重视^[1-3]. 过去十多年中对水分子团簇的结构研究取得了很大的进展. 理论研究方面, 利用无偏搜索技术(如遗传算法、蒙特卡洛方法等)结合各种经验势给出了中小团簇的低能异构体^[4-9], 而各种从头计算进一步确认了团簇的能量最低结构^[10-20]. 实验研究方面, 远红外振转隧道谱证实 3—5 个水分子形成环状结构^[21-25], $(\text{H}_2\text{O})_6$ 是具有三维结构的最小水分子团簇^[22, 26-29], 对于包括 7—10 个水分子的团簇也有一些实验研究^[30-33]. 由于在有限温度下, 团簇的稳定性由其自由能决定, 随着温度的升高, 团簇的最低能量结构可能向其他异构体转化. 对于六聚水, Zwier 最早揭示它与苯分子结合时形成非环状结构^[22, 26], Saykally 确定了它的立体结构^[27, 28], 而 Miller 的实验表明在液氦中环状结构能被冻结^[29]. 基于不同经验势的研究和从头计算表明 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 比较稳定的结构有柱状、笼状、书状、环状等^[4-7, 10-16]; 分子动力学及平行回火蒙特卡洛模拟表明在一定温度下不同异构体将发生转化^[34-38], 但基于不同势函数给出的图像却差别很大. 从能量角度讲, 团簇的稳定性不仅决定于稳定结构的结合能大小, 还决定于各异构体的相对能量

以及分隔它们的能垒高度. 对于水分子团簇, 还未见相关的研究报道. 本文利用从头计算方法研究了六聚水的主要低能异构体的结构转化过程.

2. 计算方法

对于各异构体稳定性的计算分别采用二级微扰理论(MP2)和密度泛函理论进行结构优化. 密度泛函理论采用的是 B3LYP 方法^[39], 即电子交换能采用 Hartree-Fock 形式, 电子相关能的局域部分采用泛函 VWN III^[40], 非局域部分采用 LYP 形式^[41]. 基函数选择了包括极化函数的双 ζ 基组 6-31G(d, p). 计算结果表明 MP2 和 B3LYP 给出的各异构体的相对能量非常一致, 对异构化过程的势能曲线是利用 B3LYP/6-31G(d, p) 计算的.

异构化过程主要通过单个内坐标控制下的部分结构优化进行, 不同异构体之间的转变考察了多个可能的异构化过程, 通过鞍点优化确定各过程的过渡态, 最后对部分异构化过程还利用反应路径跟踪的方法进行了计算. 所有计算是利用 Gaussian 03^[42] 程序完成的.

3. 结果讨论

3.1. $(\text{H}_2\text{O})_6$ 的异构体及稳定性

对于六聚水的稳定结构, 基于各种经验势函数

* 国家自然科学基金(批准号:20873102), 西北师范大学科技创新工程(批准号:03-62)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

进行全局优化^[4-7]、并进一步用不同精度的从头计算方法进行了确认^[10-16]. 图 1 给出了主要的低能异构体. 具有 9 个氢键的柱状结构被确认是全局能量最低结构, 有 8 个氢键的笼状结构是能量次低结构; 书状和袋状结构形成 7 个氢键, 环状结构形成 6 个氢键. 将柱状结构三角形底面的一个氢键打开可形成楔形结构, 该结构在以前的文献中未见报道, 我们的优化表明该结构比较稳定, 并在异构化过程中起着重要作用. 表 1 给出了各异构体的结合能

$$E_b = E((H_2O)_6) - 6E(H_2O)$$

以及考虑零点能修正的结果. 表 1 还比较了由

MP2 和 B3LYP 给出的各异构体相对于柱状结构的能量, 结果表明两种方法确定的各异构体的相对稳定性十分一致. 表 1 中也给出了各异构体中的氢键强度(结合能与氢键数的比值 E_b/n_H), 柱状和笼状及楔状结构中虽然所成氢键较多, 但成键相对较弱. 在六元环状结构中, 各 OH—O 键接近直线, 张力极小, 每个氢键的键能为 0.33 eV, 这也是水分子团簇中形成氢键的最大强度. 表 1 中数据还表明, 虽然柱状结构比环状结构多三个氢键, 但他们的能量差仅是环状结构中一个氢键的键能.

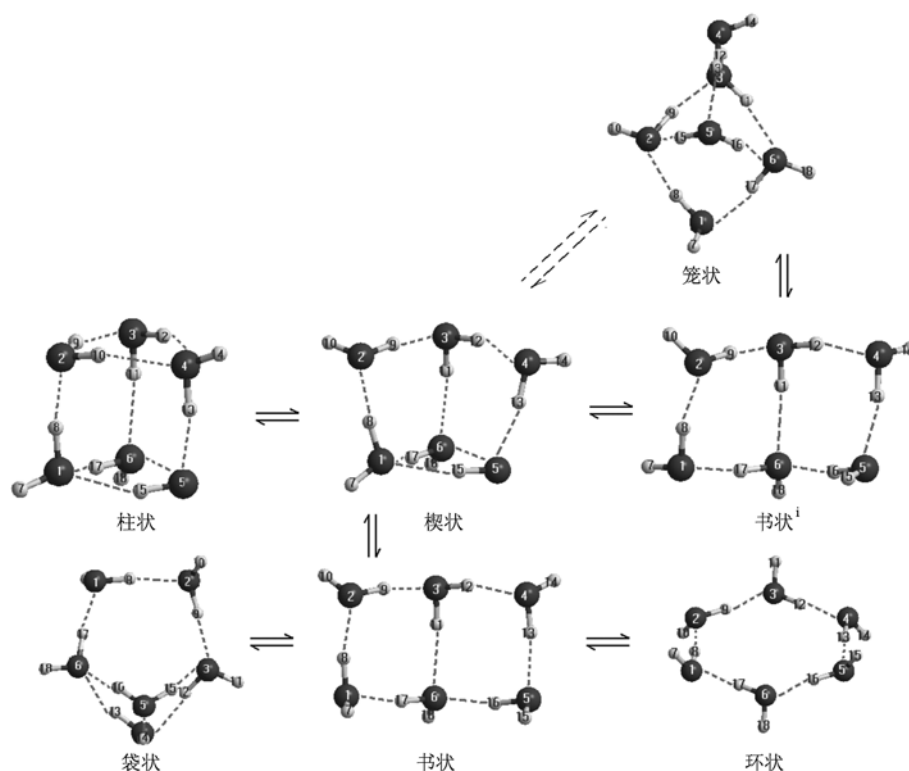


图 1 (H₂O)₆ 的低能异构体及异构化过程

表 1 (H₂O)₆ 各异构体的结合能 E_b (括号中为零点能修正的结果)、氢键强度以及 MP2 和 B3LYP 确定的各异构体相对于柱状结构的能量 ΔE (单位: eV)

	E_b		ΔE	
	MP2/6-31G(d,p)	(-2.22)	MP 6-31G(d,p)	B3LYP 6-31G(d,p)
柱状	-2.89	(-2.22)	-0.25	
笼状	-2.83	(-2.17)	-0.27	0.06
楔状	-2.74	(-2.11)	-0.26	0.15
书状	-2.72	(-2.09)	-0.30	0.17
袋状	-2.69	(-2.05)	-0.29	0.20
环状	-2.57	(-1.98)	-0.33	0.31

3.2. (H₂O)₆ 的异构化

在图 1 中还示意了各异构体相互转化的过程. 首先将柱状结构底面的一个氢键 O₂H₁₀—O₄ 打开, 形成楔状结构; 如果将另一底面的氢键 O₅H₁₅—O₁ 打开则形成一个书状结构, 该结构中 H₇ 的方位与最低能量的书状结构中不同, 我们记为书状ⁱ, 该结构中的 H₁₅ 向 O₂ 靠近则形成笼状结构. 楔形结构中的 H₇ 绕 O₁H₈—O₂ 的方向旋转形成书状结构; 而书状结构中将氢键 O₃H₁₁—O₆ 打开可形成袋状或环状结构. 图 2 给出了各结构转化过程的势能曲线, 下面

分别讨论各异构化过程.

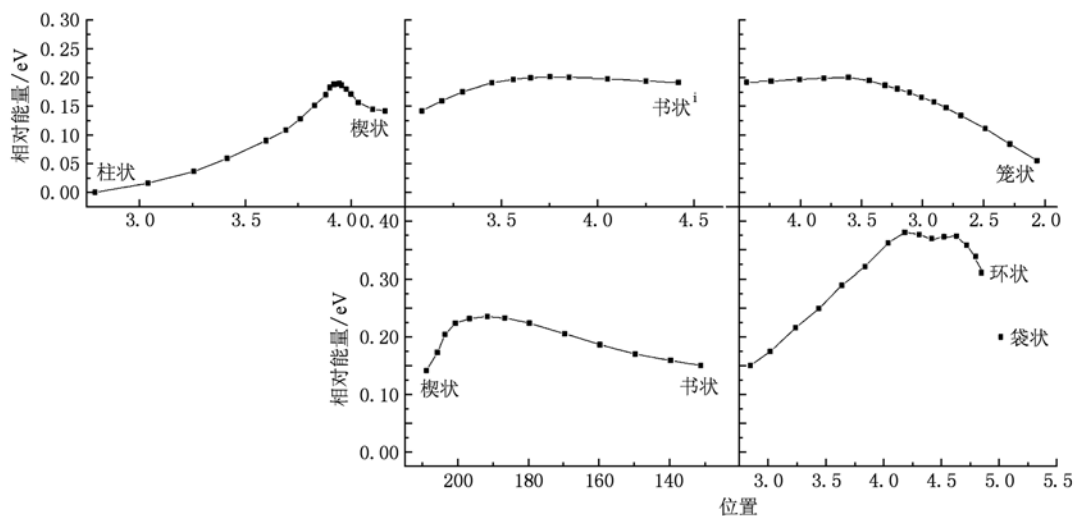


图2 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 各异构体转化的势能曲线. 图中柱状-楔状, 楔状-书状ⁱ, 书状ⁱ-笼状的横坐标分别是 O_2-O_4 , O_1-O_5 和 O_2-H_{15} 间的距离, 楔状-书状的横坐标是二面角 $D(\text{H}_7\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$, 书状-环状的横坐标是 O_3-O_6 的距离, 袋状的位置仅示意性给出了势能的大小

3.2.1. 柱状-楔状结构的异构化

将柱状结构底面中的一个氢键 $\text{O}_2\text{H}_{10}-\text{O}_4$ 打开形成楔状结构. 异构化过程通过控制键角 $A(\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4)$ 进行部分结构优化得到. 在氢键打开的过程中, H_{10} 的方位(相对于平面 $\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_6$) 发生翻转, 因此我们还通过控制二面角 $D(\text{H}_{10}\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_6)$ 进行了结构优化. 图2中该异构化势能曲线的横坐标是 $R(\text{O}_2\text{O}_4)$, 势能最高点(过渡态)出现在 H_{10} 发生翻转的位置. 水分子团簇是通过氢键结合在一起的, 异构化过程即是氢键的打开或重组过程. 氢键重组过程中供体氢(H_{10}) 绕着该水分子中另一个氢形成的氢键($\text{O}_2\text{H}_9-\text{O}_3$) 进行旋转, 这是水分子团簇中水分子运动并发生结构异构化的重要特征.

3.2.2. 楔状-笼状结构的异构化

通过控制键角 $A(\text{O}_1\text{O}_6\text{O}_5)$ 将楔形结构底面的氢键 $\text{O}_5\text{H}_{15}-\text{O}_1$ 打开形成书状ⁱ, 如果将笼状结构中的氢键 $\text{O}_5\text{H}_{15}-\text{O}_2$ 打开(通过直接控制距离 O_2H_{15}) 也到达书状ⁱ. 图2中的势能曲线表明, 分隔书状ⁱ 与楔状或笼状结构的势垒非常低, 即在有限温度下书状ⁱ 实际上是不稳定的, 将它看作从楔状到笼状结构异构化的过渡态更为合理. 事实上, 在书状ⁱ 附近存在一个虚频非常小的二阶鞍点, 从该点出发对二面角 $D(\text{H}_{15}\text{O}_5\text{O}_6\text{O}_1)$ 进行微小调整即可分别优化到楔状或笼状结构.

3.2.3. 楔状-书状结构的异构化

书状ⁱ 与书状两个结构的差别在于 H_7 的方位不同. 如果在书状ⁱ 中将 H_7 绕着氢键 $\text{O}_1\text{H}_8-\text{O}_2$ 旋转, 则该结构首先回到楔形结构, 因此书状结构是从楔形结构直接转化的. 通过控制二面角 $D(\text{H}_7\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$ 进行部分结构优化, 则在 H_7 发生旋转的过程氢键 $\text{O}_5\text{H}_{15}-\text{O}_1$ 同时打开, 给出图2中楔状到书状结构的势能曲线.

3.2.4. 书状到环状及袋状结构的异构化

水分子中 O 原子是以 sp^3 杂化形式形成分子轨道的, 当书状结构中的氢键 $\text{O}_3\text{H}_{11}-\text{O}_6$ 打开时(控制二面角 $D(\text{H}_{11}\text{O}_3\text{O}_4\text{O}_5)$), 由于各分子所受的约束很小, 每个分子将调整取向以使形成的氢键尽可能接近直线型, 同时还要保证使形成氢键的氢原子的电子云与 O 中 sp^3 杂化形成的未成键的两瓣中的一瓣重叠. 书状结构将首先转变为一个介于书状和环状结构的异构体, 由此结构进一步调整未成氢键的各氢原子的取向, 可分别转变为环状或袋状结构. 图2中对于袋状结构的位置仅示意性给出了势能的大小.

3.2.5. 异构过程的能垒高度

图2中柱状-楔状, 楔状-笼状, 楔状-书状以及书状-环状转化过程的势垒最高位置分别是 0.19, 0.20, 0.24 和 0.38 eV. 结合表1中各异构体的能量, 从能量最低的柱状结构向其他异构体转化的势垒高度为 0.19 eV, 从笼状向楔状结构转变的能垒

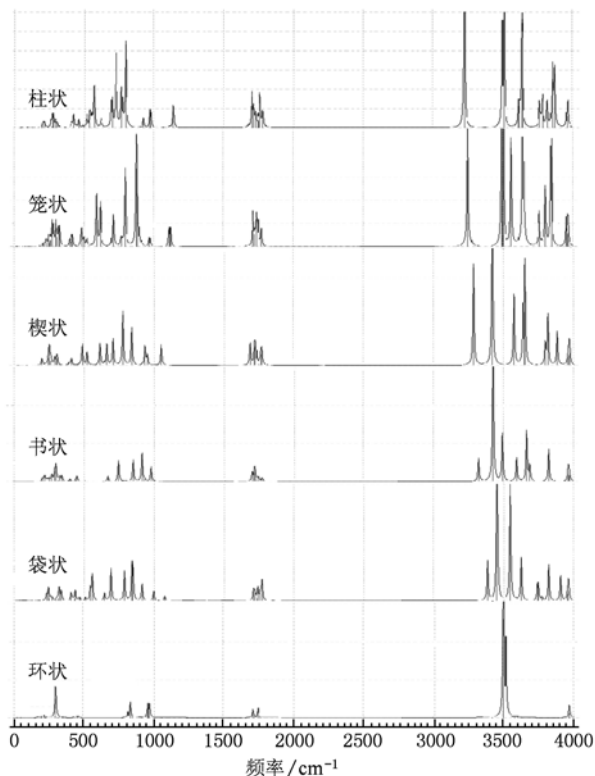


图3 在 MP2/6-31G(d,p) 水平计算的 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 各异构体的红外光谱

为 0.14 eV, 从书状向环状, 袋状转变的能垒为 0.21 eV, 楔状与书状结构转化以及环状转向书状结构的能垒小于 0.1 eV. 结合 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 的自由度考虑, 这些

异构体的转化在 100 K 以下即可发生, 这与分子动力学和蒙特卡洛模拟结果是一致的^[34-38,43,44].

3.3. $(\text{H}_2\text{O})_6$ 各异构体的红外谱

图3给出了在 MP2/6-31G(d,p) 水平计算的 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 各异构体的红外光谱. 由于水分子团簇的红外光谱一般是测量 OH 键的伸缩振动, 我们看到能量最低的柱状和笼状结构的主要谱峰位置和形状非常接近, 笼状结构在 3560 cm^{-1} 处多一条谱线. 同样, 楔状和书状结构的峰位和谱形也比较接近.

4. 结 论

六聚水是形成三维立体结构的最小水分子团簇, 能量较低的稳定异构体有柱状、笼状、楔状、书状和袋状及环状结构. 虽然环状结构比柱状结构少三个氢键, 但他们的能量仅相差一个完美氢键的键能. 水分子团簇的异构化是分子间氢键打开或重组的过程. 对于 $(\text{H}_2\text{O})_6$, 不同异构体之间的转化每次只涉及一个氢键的打开或形成, 不需要分子之间的重新排列, 因此需要跨越的能垒较低; 有些过程的能垒高度不到 0.1 eV, 最高的能垒为 0.21 eV, 均不超过一个氢键的键能; 对应的异构化温度在 100 K 以下.

- [1] Hartke B 2002 *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** 1468
- [2] Dethlefs K M, Hobza P 2000 *Chem. Rev.* **100** 143
- [3] Yang P, Ye Z L, Jiang G U, Li Z, Ding C F, Hou H Q 2009 *Acta Chim. Sin.* **17** 2031 (in Chinese) [杨鹏、叶招莲、蒋公羽、李周、丁传凡、侯惠奇 2009 化学学报 **17** 2031]
- [4] Wales D J, Hodges M P, 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 65
- [5] Day P N, Pachter R, Gordon M S, Merrill G N 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2063
- [6] Qian P, Yang Z Z 2006 *Sci. Chin. B* **36** 284 (in Chinese) [钱萍、杨志忠 2006 中国科学 B 辑 **36** 284]
- [7] Zhang S L, Chen H S, Song Y, Yin Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2523 (in Chinese) [张素玲、陈宏善、宋燕、尹跃洪 2007 物理学报 **56** 2523]
- [8] James T, Wale D J, Rojas J H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **415** 302
- [9] Bandow B, Hartke B 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5809
- [10] Lee C, Chen H, Fitzgerald G 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 1266
- [11] Gregory J K, Clary D C 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 18014
- [12] Kim J, Kim K S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5886
- [13] Pedulla J M, Kim K, Jordan K D 1998 *Chem. Phys. Lett.* **291** 78
- [14] Lee H M, Suh S B, Lee J Y, Tarakeswar P, Kim K S 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9759
- [15] Guimares F F, Belchior J C, Johnston R L, Robert C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8327
- [16] Maheshwary S, Patel N, Sathyamurthy N, Kulkarni A D, Gadre S R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 10525
- [17] Fanourgakis G S, Apra E, Xantheas S S 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2655
- [18] Li Z G, Mang C Y, Wu K C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043601
- [19] Lagutschenkov A, Fanourgakis G S, Schatteburg G N, Xantheas S S 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194310
- [20] Bulusu S, Yoo S, Apra E, Xantheas S S, Zeng X C 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 11781
- [21] Pugliano N, Saykally R J 1992 *Science* **257** 1937

- [22] Pribble R N, Zwier T S 1994 *Science* **265** 75
- [23] Huisken F, Kaloudis M, Kulecke A 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 17
- [24] Cruzan J D, Braly L B, Liu K, Brown M G, Loeser J G, Saykally R J 1996 *Science* **271** 59
- [25] Cruzan J D, Braly L B, Liu K, Brown M G, Loeser J G, Saykally R J 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 9022
- [26] Kim K, Jordan K D, Zwier T S 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 11568
- [27] Liu K, Brown M G, Carter C, Saykally R J, Gregory J K, Clary D C 1996 *Nature* **381** 501
- [28] Liu K, Brown M G, Cruzan J D, Saykally R J 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 8995
- [29] Nauta K, Miller R E 2000 *Science* **287** 293
- [30] Brudermann J, Melzer M, Buck U, Kazimirski J K, Sadlej J, Bush V 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 10649
- [31] Gruenloh C J, Carney J R, Arrington C A, Zwier T S, Fredericks S Y, Jordan K D 1997 *Science* **276** 1678
- [32] Buck U, Ettischer I, Melzer M, Buch V, Sadlej V 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2578
- [33] Blanton W B, Wylie S W G, Clark G R, Jordan K D, Wood J T, Geiser U, Collins T 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3551
- [34] Pedulla J M, Jordan K D 1998 *Chem. Phys.* **239** 593
- [35] Tharrington A N, Jordan K D 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 7380
- [36] Vegiri A, Farantos S C 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 4059
- [37] Guevenc Z B, Anderson M A 1996 *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **36** 171
- [38] Rodriguez J, Laria D, Marceca E J, Estrin D A 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 9039
- [39] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [40] Vosko S H, Wilk L, Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [41] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [42] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2004 Gaussian, Inc., Wallingford CT
- [43] Zhang L, Li W, Wang S Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 073601
- [44] Wu Z M, Wang X Q, Yang Y Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 405

Low-energy isomers and isomerization of water cluster $(\text{H}_2\text{O})_6^*$

Che Xiao-Fang Chen Hong-Shan[†]

(College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

(Received 2 June 2010; revised manuscript received 6 July 2010)

Abstract

$(\text{H}_2\text{O})_6$ is the smallest water cluster to form three-dimensional (3-D) structure, and there exist a few low-energy isomers. The stability of the isomers and the isomerization process are studied by *ab initio* calculations. The difference in energy between the ring structure and the most stable prism is 0.31 eV, which is the energy of one hydrogen bond. The isomerization process of water clusters corresponds to the breaking and/or the reforming of hydrogen bonds. For $(\text{H}_2\text{O})_6$, the isomerization among the low-energy structures involves the breaking or the reforming of only one hydrogen bond, and the energy barriers separating the isomers range from 0.07—0.21 eV.

Keywords: water clusters, $(\text{H}_2\text{O})_6$, isomerization process, *ab initio* calculation

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc, 82.30.Qt, 31.15.A-

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20873102)

[†] Corresponding author. E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn