

# 博士研究生学位论文

# 题目: 盐类在水中微观溶解机制 的理论研究

姓	名:	柳成文
学	号:	1301110357
院	系:	化学与分子工程学院
专	业:	物理化学
研究	方向:	理论与计算化学
导	师:	高毅勤 教授

二零一五年六月

i

## A Thesis for Doctor of Science in Peking University

# Microsolvation Mechanisms of Salts in Water: Theoretical Studies

Candidate: Cheng-Wen Liu Supervisor: Prof. Yi Qin Gao

Institute of Theoretical and Computational Chemistry College of Chemistry and Molecular Engineering Peking University

Date: June 8, 2015

## 版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人,未经本论文作者 同意,不得将本论文转借他人,亦不得随意复制、抄录、拍照或以任 何方式传播。否则,引起有碍作者著作权之问题,将可能承担法律责 任。



#### 摘要

无机盐在人类生活的各个方面都发挥了至关重要的作用。例如,无机盐参与 生物体基本生物功能的发挥。如信号传导、酶催化反应过程及作为生物分子的缓 冲溶液。盐的溶解是一个非常基本的物理化学过程,盐类的溶解可极大地改变体 系中的化学和物理相互作用。对于无机盐离子与水的相互作用的理解,早在1888 年就由 Hofmeister 提出了著名的霍夫梅斯特序列,然而,在该序列背后隐藏的分 子机制仍然存在许多争议和不清楚的地方。因此,探索无机盐在水中的溶解过程, 在分子水平上系统地理解盐溶液中阴离子、阳离子和水分子之间的相互作用,对 于理解和调控诸多复杂的化学和生物过程都非常关键。

在本课题中,我们选取了在Hofmeister序列中位于不同位置的三对离子LiI、 CsI和 NaCl 作为模型体系,将它们与水分子组成团簇进行逐步溶剂化/溶解的研究。这些团簇的研究结果尽管不能直接用于定量地理解对应的盐在体相中的溶解, 但其提供了非常有价值的信息,这些信息有助于理解阳离子和阴离子周围的溶剂 化情况和溶剂化对离子键的影响。团簇体系在研究无机盐与水的相互作用中是一 个非常具有前景的研究手段,且已经被应用在大量的研究之中。本课题中,对于 较小的体系,我们利用量子化学的理论计算与负离子光电子能谱的实验测量相结 合的方法,对团簇中离子的电子态、能级和溶剂化进行了研究。而对于含有较多 水分子数目的大尺寸团簇,因其势能面相当复杂,我们利用温度积分抽样法(ITS) 来克服其构象转变困难的问题,紧接着分别对低能量构象进行"由粗到精"的计 算,计算方法囊括了分子力场方法、半经验方法、DFT 方法和 MP2 等方法。简 言之,我们利用 ITS(MM)-QM 联用的方式,来实现构象空间的系统扫描和热力 学信息的获得以及低能量构象的精确计算。

研究结果表明,LiI、CsI 和 NaCl 三对离子在微观溶解机制上各不相同,具体表现在:①阳离子与水的相互作用的强弱顺序为Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>,在多于四个水分子的团簇中,Li<sup>+</sup>均采取固定的四配位形式,而Na<sup>+</sup>的配位数可以在 4~6之间变化,不同的是,Cs<sup>+</sup>的配位数变化则更为灵活(可在 3~6之间变化)。而Cl<sup>-</sup>比l<sup>-</sup>具有更强的离子-水相互作用,它们的共同点是倾向于布居在水分子组成的

V

团簇的表面。②这三个离子对溶解的难易程度遵循Lil > NaCl > CsI的顺序。Li-I 离子对在 5 个水分子存在时,Li\*的第一溶剂化层可充满,Li-I形成 SIP 的形式, 而在大于 10 个水分子时 Li-I之间的距离被进一步拉大;对于 Na-Cl 离子对,至 少需要 10 个水分子才能将其溶解;而对于 Cs-I,在水分子数目达到 20 的团簇中, Cs-I 的距离没有发生大的改变。这些结果表明,CsI 比 NaCl 和 LiI 更容易形成离 子对,这一点与离子配对研究中的亲水匹配规则相一致。③通过离子对水的氢 键网络的影响的分析我们发现,LiI 可以使得溶剂化层中的水分子的氢键强度增 加,而使得溶剂化层之外的水分子形成更少的氢键,而 CsI 对水的氢键网络的影 响很微弱,Na…O和 Cl…H 相互作用在强度上相差不大,表现在其单体、二聚体 和三聚体与水形成的团簇中可以出现较低能量的立方体结构,这一点也验证了这 两个离子在 Hofmeister 序列中"分界线"的位置。这些结果表明,阴阳离子的协 同性在离子-水团簇的形成中扮演了非常重要的作用。

本文的研究结果给无机盐的溶解过程,Hofmeister序列和离子配对的特异性的理解提供了微观层面的信息。ITS(MM)-QM 联用的计算方案在本研究中被证明可以被应用于水团簇和盐-水团簇的研究中,在未来的研究中,其同样可被应用于含有复杂酸根离子如SO<sup>2-</sup>、HSO<sup>-</sup>和NO<sup>-</sup>3和挥发性较强的有机物分子如醛类、醇类和酸类的体系的研究当中。这些物种是中国空气污染的首要污染源——气溶胶——的最主要组成部分,探索这些离子、有机物和水分子等气相物种之间的相互作用具有重要的意义。可通过把ITS 增强抽样方法直接与第一性原理分子动力学(AIMD)相结合,特别是与半经验方法为基础的 MD 模拟相结合来改进该方法,之后可以研究界面和复杂体系中的化学反应。

关键词:碱-卤盐,微观溶解,离子配对,离子协同性,离子-水团簇,霍夫 梅斯特序列。

vi

#### **Microsolvation Mechanisms of Salts in Water:**

#### **Theoretical Studies**

Cheng-Wen Liu (Theoretical & Computational Chemistry) Directed by Prof. Yi Qin Gao

#### Abstract

Inorganic salts play critical roles in various aspects of human life. For example, they are involved in many biological functions, including signal transduction, enzymatic reactions, and acting as non-specific salt buffers for biomolecules. The solvation of salts is a very fundamental physiochemical process and it can profoundly alter chemical and physical interactions in systems. To understand the ion-water interactions, Hofmeister proposed the famous "Hofmeister Series" in 1888. However, lots of controversies and unclearness on the molecular mechanisms behind this series exist. Therefore, it is crucial to explore the solvation process of inorganic salts in water and to understand the molecular interactions among cations, anions and water for various complex chemical and biological processes.

In this thesis, we choose three alkali-halide ion pairs, LiI, CsI and NaCl, which locate in three different positions of Hofmeister series, as model systems. These three ion pairs are in combination of a number of water molecules to form ion-water clusters, to study the gradual microsolvation of the ion pairs. While cannot be expected to quantitatively predict the effects of liquid-phase solvation on these salts, these microsolvation models provide valuable insights into the solvent around the  $M^+$  and  $X^-$  ions and the effect of solvation on the MX bond. The cluster method is a promising approach for studying the solution behavior in viarous studies. For small systems, we combined quantum chemical calculations with negative ion photoelectron spectroscopy (NIPES) measurements to investigate the electronic states, energetics and structural properties of the clusters. While for the relatively large-size (consisting of more water molecules) clusters, due to their remarkably complex potential energy

surface, we utilize the well-established Integrated Tempering Sampling (ITS) method to overcome the difficulties in sampling the configuration space. Then we perform calculations by using a series of low-to-high level computational methods, i.e., from force fields to semi-empirical, Density Functional Theory (DFT) and MP2 methods. In summary, we use ITS(MM)-QM framework to obtain the systematic sampling of the configuration space and the thermodynamic properties of the clusters, as well as the accurate calculations on representative low-energy cluster structures.

The results indicate that the microsolvation mechanisms of LiI, CsI and NaCl in water are very different from each other, representing on: ① interactions between cations and water follow the order  $Li^+ > Na^+ > Cs^+$ . When the number of water molecules is larger than 4, lithium ion adopts its well-believed tetra-coordinated form; while the coordination number of sodium ion can vary from 4 to 6; the coordination number can be more flexible (ranging from 3 to 6) for cesium ion. For the anions, chloride-water interaction is stronger than iodide-water interaction. The common feature between them is that they all prefer residing on the surface of the clusters. 2The solvation of the three ion pairs follows the order of LiI > NaCl > CsI. For the Li-I ion pair, when five water molecules exist, the first hydration shell of Li<sup>+</sup> is well-formed and Li-I is an SIP form ion pair; when more than ten water molecules exist, the Li-I distance is elongated further. It needs at least ten water molecules to fully separate Na-Cl ion pair. As for Cs-I ion pair, even the number of water molecules reaches 20, the Cs-I distance only changes a little. These results show that it is much easier for CsI to be in pair than NaCl and LiI. This finding is in accordance with the law of matching water affinities. ③ Through the analysis on the effects of ions on water hydrogen bond networks we found that, compared to pure-water clusters, LiI makes the hydrogen bonds formed by the waters in the first hydration shell much stronger, but makes the water molecules outside the first hydration shell form less hydrogen bonds. CsI only slightly perturbs the water hydrogen bonds. From the study on NaCl monomer, dimer and trimer we found that, the strength of Na…O viii

and Cl…H interactions are quite similar, which is represented by the formation of cuboid structures in clusters. This finding well reflects the fact that these two ions locate on the borderline of the Hofmeister Series. These results indicate that the ion cooperativity plays significant role in the formation of salt-water clusters.

The results from these studies provide the molecular level information for the inorganic salts dissolution process, Hofmeister Series and ion-specific pairing. The ITS(MM)-QM framework has been validated in studying pure-water and salt-water clusters. In the future work, it will be used in systems composed of complex anions, such as  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^{-}$  and  $NO_3^{-}$ , and high volatile organic compounds, such as aldehydes, alcohols and acids. It is of great importance to exploring the detailed interactions among these species, as their significance in atmospheric aerosols related to air pollution in China. The potential development of this method lies in the combination of ITS method with *ab initio* molecular dynamics (AIMD) simulations. Considering of the high cost of AIMD, semi-empirical methods, such as SCC-DFTB, will be more practical. This developed version is helpful in studying various chemical reactions happening at interface and in complex systems.

**Keywords**: alkali-halide salts; microsolvation; ion pairing; ion cooperativity; ion-water cluster; Hofmeister Series.

# 目录

版杉	又声明	明		iii
摘	要			V
Abs	strac	t		vii
第-	→章	绪 论		1
	1.1	盐类洋	容解中的相关概念	1
		1.1.1	霍夫梅斯特序列	1
		1.1.2	离子配对现象	3
		1.1.3	原子/分子团簇体	5
	1.2	盐-水	体系研究现状	7
		1.2.1	单个离子溶解的实验研究	8
		1.2.2	盐离子对溶解的实验及模拟研究	11
		1.2.3	离子-水团簇的实验和理论研究	13
	1.3	选题体	衣据与研究目标	15
		1.3.1	研究目标和意义	15
		1.3.2	研究体系设定	15
		1.3.3	本论文的框架	16
第二	章	理论背	}景	19
	2.1	分子喜	动力学方法	19
		2.1.1	势能面及能量最小化	20
		2.1.2	分子力场方法	22
		2.1.4	分子动力学原理	25
		2.1.5	系综与统计平均值	28
	2.2	增强打	由样方法	29
		2.2.1	增强抽样方法概述	29
		2.2.2	温度积分抽样法	30
	2.3	量子伯	化学方法	33

2.3.1 Hartree-Fock 方法	
2.3.2 密度泛函理论	
2.4 本课题的思路流程	40
第三章 纯水团簇构象的系统扫描	43
3.1 前言	
3.2 文献评述	45
3.3 水团簇的结构抽样	47
3.4 本章小结及方法评估	
3.5 计算细节	
第四章 碘化锂和碘化铯的溶解	55
4.1 前言	
4.2 锂和铯的溶剂化	
4.3 小团簇中理论与实验的结合	
4.3.1 垂直脱附能	
4.3.2 团簇低能量结构分析	61
4.3.3 阴阳离子距离的演变 I	64
4.4 大团簇体系中的理论计算	
4.4.1 低能量结构分析	
4.4.2 阴阳离子距离的演变 Ⅱ	
4.4.3 离子对水的氢键网络的影响	71
4.5 本章小结	72
4.6 计算细节	74
第五章 氯化钠的微观溶解	75
5.1 前言	75
5.2 单个离子对的溶解	
5.2.1 氯化钠-水团簇的结构	
5.2.2 氯化钠离子距离的演变	
5.2.3 氯化钠溶解的温度效应	

5.3 氯化钠多聚体与水的相互作用	
5.3.1 水分子诱导的结构变化	82
5.3.2 水分子掺杂立方结构的形成	85
5.4 本章小结	
5.5 计算细节	90
第六章 结论与展望	91
参考文献	95
缩写及符号说明	109
附 录	111
在读期间已完成的成果	117
致 谢	119
北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明	121

### 第一章 绪 论

#### 1.1 盐类溶解中的相关概念

无机盐与人类的生活息息相关,其在人类生产和生活的各个方面都发挥着不可替代的作用。例如,无机盐直接或间接参与生命体内许多复杂的生化反应<sup>[1]</sup>; 无机盐参与大气,特别是海洋表面<sup>[2]</sup>大气中气溶胶的形成以及大气(光)化学反应的发生<sup>[3-5]</sup>。无机盐在水中的溶解是一个基本的物理化学过程,然而研究者对它的认识还停留在表观层次,尤其是对其在分子层次上的微观溶解图像和机理缺乏足够的理解。因此,探索无机盐在水中的溶解过程,在分子水平上系统地理解盐溶液中阴离子、阳离子和水分子之间的关键相互作用,对诸多复杂的化学和生物过程都非常有意义,例如制药工业中新药的研发,生物体中通过离子流动的信号传递过程,蛋白质折叠、聚集和行使其生物学功能的过程等。

#### 1.1.1 霍夫梅斯特序列

盐类在水中的溶解会改变水分子之间的氢键网络结构、水的粘度系数和表面 张力等一系列物理化学性质,从而进一步影响到蛋白质及其它生物大分子在水中 的溶解<sup>[6]</sup>,进而影响水溶液中相关的化学和生命过程。对于无机盐溶液的研究, 早在 1888 年,荷兰科学家 Hofmeister 就发现不同的盐对蛋白质在水中的溶解有 着不同的效果,有些盐会增强蛋白质在水中的溶解,而另一些盐则使蛋白质从水 溶液中析出。根据使得蛋白质从水溶液中析出所需要的盐的浓度不同,可以将不 同的盐离子排出一个序列,这就是著名的霍夫梅斯特序列(Hofmeister Series, HS)<sup>[7,8]</sup>。

虽然 Hofmeister 在最初的实验中只关注了盐溶液对蛋白析出能力的影响,但 后来 100 多年间大量研究发现,尽管有些情况下无机盐离子对体系的影响不遵循 HS<sup>[9-12]</sup>,但绝大多数情况下 HS 是成立的,研究表明 HS 不但适用于各种生物大 分子体系,如酶活性<sup>[13]</sup>、氨基酸旋光性<sup>[14]</sup>、细菌生长等过程的分析<sup>[15]</sup>等,而且

HS 在水溶液中各种大分子体系的相行为<sup>[16]</sup>、分子自组装调控<sup>[17]</sup>、功能材料性能改进<sup>[18]</sup>等之中同样适用。盐离子对水溶液的大量的物理化学性质的影响,以及溶液中发生的多种过程,都定性或者定量地遵循 HS。对于阳离子,一个比较公认的排序如下<sup>[12]</sup>:

 $Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+}$ 对于阴离子,它们对蛋白溶解度、二级结构以及水的一些其它性质的影响往往比 阳离子更显著,因此它们遵循着更为严格的顺序<sup>[19,20]</sup>:

CO<sub>3</sub><sup>2</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub> > I<sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub> > SCN<sup>-</sup> 该序列的研究认为: 排在左边的离子,倾向于促进水分子从蛋白表面溶剂化层中 离开,因而可以稳定蛋白质的结构,表现为蛋白质二级结构的保护剂的性质。而 排在右边的离子,更倾向于促进蛋白质的溶剂化,从而使得蛋白质变性,因而是 蛋白质的变性剂。对于 HS 的认识,存在着直接和间接两种作用机理,直接机理 认为是由于无机盐离子与生物大分子直接相互作用造成了离子差异性和特异性; 而间接机理认为无机盐离子通过与水溶液中的水分子发生相互作用,间接影响水 溶液中生物大分子的存在。

水溶液自身的组成成分之一的水,本身即有许多奇异的性质<sup>[21-23]</sup>,例如高熔 点和沸点便是其中之二。这许多的奇异性质通常被归结为体相水中水分子间三维 的氢键网络结构所导致,水分子在形成氢键时可同时作为氢键的给体和受体,这 可使得其氢键网络复杂多样。当无机盐离子加入水中时,离子解离后被溶剂化(或 溶剂化后被解离),这样它们就破坏了离子周围的水分子原来的氢键网络,而这 种影响往往是具有离子特异性的。

离子影响水的氢键网络结构和动力学性质,特别是会影响离子溶剂化层的水的性质。在HS中具有较大的表面电荷的离子,会产生较强的电场,而这个电场会使得其溶剂化层的水分子比较小表面电荷的离子来讲更为紧凑,从这个意义上,HS中的离子分别又可以被划分为两种,可以使得水分子的排布更加有序,进一步使得这些水分子的热运动与体相水相比更加缓慢的离子,被叫做水的结构制造者(structure maker)。而使得其周围的水分子排布无序且热运动速率加剧的离子,被叫做水的结构破坏者(structure breaker)<sup>[24-26]</sup>。

#### 1.1.2 离子配对现象

在 HS 中, 阴离子较为严格地遵循排序, 后来的大量研究发现, 阳离子的排 序并不严格。阳离子与不同的阴离子搭配组成盐溶液的时候, 其对蛋白质的溶解 度和水的界面张力等性质的影响是不同的。例如, 对于简单的碱金属离子, 当考 察其对水界面张力的影响时<sup>[27]</sup>, 如果考虑其与Cl-搭配, 则阳离子的顺序为Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>~Li<sup>+</sup>; 当阴离子为SO<sup>2</sup> 一时, 这个顺序为Li<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>; 当阴离子换 成I<sup>-</sup>时, 该顺序又变成了K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>。这些结果表明, 在考虑阳离子对水的 性质的影响时, 反离子起了很重要的作用。这种离子特异性的反离子效应在其它 现象中也有发现, 例如离子与蛋白质和胶束的结合<sup>[28-31]</sup>。进一步讲, 这些结果指 出了离子协同性(Ion cooperativity)的重要性和无机盐溶液中离子配对存在的可 能性<sup>[32-37]</sup>。

离子配对(Ion pairing)的概念最早是由 Bjerrum 在 1920s 提出的,他认为 溶液中电荷相反的离子,应根据它们之间距离的长短,可被认为是"结合的"(距 离小于或等于某个值)或者"自由的"(阴阳离子距离大于某个值)。离子配对现 象已经被大量的实验和理论模拟所证实<sup>[35-49]</sup>,不仅如此,在高浓度的溶液当中, 离子还可以形成三聚体、四聚体甚至更大的聚集体。离子配对的成因是离子之间 长程的静电作用力,可以由库伦定律来描述。描述离子在溶液中行为的一个简单 理论模型为 Debye-Hückel 理论,在此模型中,溶剂被处理成一个介电连续体, 表征为其体相的介电常数, $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$ ,其中 $\epsilon_0$ 和 $\epsilon_r$ 分别为真空中和纯溶剂中的 介电常数,而离子被看成一个个的硬球,在该模型中只考虑离子之间的两体相互 作用<sup>[36]</sup>。这种简化的模型往往不能够解释离子的特异性,在大多数情况下,还必 须要考虑离子的半径以及水分子的结构等<sup>[50]</sup>。关于电解质溶液也发展了一些更好 的模型,但它们的数学形式很复杂,且通常需要多个参数,这里不再赘述。

离子对通常被分为三类,即两个离子直接接触,中间没有任何溶剂分子隔开时,称为紧密离子对(Contact Ion Pair, CIP);当两个离子公用同一层溶剂分子时,称为溶剂分隔离子对(Solvent-separated Ion Pair, SIP);而当两个离子被两分子溶剂分隔时称为两分子溶剂分隔离子对((Double) Solvent-separated Ion Pair, 2SIP)。

三种离子对的示意图见图 1.1, 三种不同形式的离子对直接表征了阴阳离子溶剂 化的程度。



图1.1 三种离子对示意图。(a):CIP; (b):SIP; (c):2SIP。引自[51]。



图1.2 (A) 无机盐溶解中的"火山形曲线"。(B) 亲水匹配性规则示意图。

关于离子配对, Collins 提出了"亲水匹配性规则"(Law of matching water affinities)。该规则提供了不同的阴阳离子在水溶液中结合的趋势以及它们的绝对 水合能<sup>[7,25]</sup>,以阴阳离子各自的水化焓变的差值和该盐的溶剂化焓变作图,可以 得到一条图 1.2 (A)所示的"火山形曲线",位于该曲线的两端的盐更易于溶解, 因而不易形成离子对,而曲线顶端的盐更容易配对。该规则进一步指出离子半径 和电荷较为相近的离子容易成对(图1.2 (B)),其成功解释了大量的实验数据。一些关于离子配对的理论计算研究结果也表明,离子的配对规则大体上是符合该 规则的。德拜-休克尔理论可以被用于解释亲水匹配性规则,在该模型中,半径 较小的离子和半径较大的离子,由于其分开的状态在溶解自由能上更为有利,因 而其不容易结合。关于阴阳离子半径对于它们是否容易结合的研究结果也表明, 4

具有相同大小的离子更容易形成 CIP。

离子对于水的动力学的影响,早期的研究认为离子仅限于影响其第一溶剂化 层,但最近研究者认为,对于特定的盐离子,它们可以在较长的距离内改变水的 动力学,这个结论被许多的实验观测所支持,例如中子衍射、核磁共振和粘度的 测量实验<sup>[52,53]</sup>。在最近十多年的研究中,许多较为先进的光谱技术被用于研究盐 类对水分子动力学的影响之中。研究者发现,离子和水分子之间的离子-偶极相 互作用影响着水分子的重新排列和 OH 键的振动。值得提出的一点是,不同的测 量手段只会测得水分子某一方面的动力学性质。

系统地理解 HS 和离子配对现象需要同时考虑阴离子-水分子、阳离子-水分 子、水分子-水分子和阴离子-阳离子之间复杂的微观相互作用。因此,经典分子 动力学模拟通常是一个有效的手段,在许多情况下,分子动力学模拟可以定性地 给出与实验相一致的结果,然而结果的可靠性往往依赖于力场的准确性。而另一 个出发点则是分子团簇体,在分子团簇的研究中,可以很直接明了地得出阴阳离 子溶剂化、配位数等热力学信息。另一方面,由于团簇包含的原子数目较少,可 以进行比经典动力学模拟更高级的量子化学计算,理论上可得到更为精确和可靠 的结果。以下简单介绍团簇科学的概念和研究内容。

#### 1.1.3 原子/分子团簇体

20世纪末期,在物质结构的原子/分子与凝聚态两个层次间出现了一个新的 被称为"物质的第五态"的物质层次——团簇(cluster),或者又叫做"微团簇" (sub-cluster)。它们是由几个到上千个原子、分子或离子通过物理/化学相互作 用而形成的相对稳定的微观或亚微观聚集体;是各种物质由原子/分子向大块物 质转变的过渡状态,拥有许多奇特的物理及化学性质,这些性质与单个原子/分 子不同,也不同于常规的固体或者液体;通常也不能用原子/分子的性质作简单 线性外延或凝聚相的性质作内插得到,通常随着尺寸的变化而发生变化<sup>[54]</sup>。

团簇在人类生产活动中和自然界中均广泛存在,其涉及到许多过程和现象, 如燃烧、催化、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变和气溶胶等,构成了化

学和物理两大学科的一个交汇点。还出现了一些新的现象,如团簇中的电子壳层 结构和能带结构并存,气相、液相和固相并存和转化、幻数和同位素效应等,涉 及到原子分子物理、凝聚态化学、表面界面物理化学、胶体化学、配位化学,甚 至环境和大气科学和生命科学等。例如,团簇作为介于凝聚相和气相之间的一种 过渡状态,其形成过程、结构特征和运动规律的研究为原子间结合理论的发展和 完善,以及各种大分子和固体形成和结构研究提供了合理的对象,其也是大气烟 雾和气溶胶、云层的形成的一种模拟,可以对大气污染控制提供线索和思路。图 1.3 列出了团簇科学与其它一些科学领域的相互关系。



图1.3 团簇科学同一些领域的关系,引自[54]。

团簇具有尺寸小以及处于表面的原子比例极高等特点,这使得它的表面原子 的几何构型和原子间作用力等都与体相的原子大为不同,团簇中的原子并非一定 按照密堆积的方式排列,而是呈现出独特的几何结构,通常表现为同分异构现象。 团簇的不同异构体之间能量差异通常很微小,在实验室内制备这些团簇时,这些 异构体会相伴而生。这种团簇结构的多重稳定性的特征,表现在其势能面的复杂 和平缓性,这往往给计算机模拟带来了困难。 团簇科学研究中几个里程碑式的工作为: 1956 年由 Becker<sup>[55]</sup>首先利用超声 喷注加冷凝的方法在实验中得到团簇; 1984 年 Knight 等人<sup>[56]</sup>发现碱金属团簇的 质谱具有电子壳层结构的幻数特征; 1985 年 Kroto 等人<sup>[57]</sup>获得碳团簇的质谱, 并提出C<sub>60</sub>的足球结构。此后随着实验技术的改进和理论模拟手段的发展,团簇 的研究得到了极大的发展,目前团簇研究的核心和热点问题主要集中于以下方面:

① 团簇全局/局部极小结构的搜寻方法发展。对于含有较多原子/分子数目的 团簇,其势能面非常复杂,这使得搜索团簇结构的全局极小甚至局部极小结构变 得极为困难。为解决这一问题,理论研究者发展出了一些方法,比较成功的方法 有 Monte Carlo (MC)算法, Basin-Hoping 法<sup>[58]</sup>和遗传算法<sup>[59]</sup>等。

② 气相团簇的各种物理化学性质随其尺寸的变化规律的研究<sup>[60-62]</sup>。主要集中在团簇的几何结构、电子结构、电荷布局、成键性质、振动特性以及电子亲和能等随着团簇尺寸的变化规律。其中常用的研究方法为,通过质谱来确定团簇的丰度和相对稳定性,光电子能谱来探测团簇的电子结构,红外光谱来探测化学键的振动,低能电子衍射来探究团簇的结构等。

③ 团簇与表面的相互作用。主要研究团簇在表面的扩散<sup>[63,64]</sup>、吸附<sup>[65-67]</sup>和 沉积<sup>[68]</sup>等动力学行为。通过理论与实验相结合的手段来研究团簇与表面相结合前 后几何结构和电子结构的变化,以及成键和反应性质的变化,用以理解团簇与表 面相互作用的机理,通常可以为有基体支撑的团簇组装材料的制备提供指导。

总之,团簇的各种性质都与其几何结构电子结构密切相关,深入理解和研究 这些性质的关键是研究团簇的几何和电子结构问题,尤其是最稳定构象的几何结 构与性质。此外,与复杂的凝聚相体系相比,团簇体系所含有的原子/分子数目 较少,可作为研究盐类在水中的溶解和气-液界面和气相化学反应的绝佳模型体 系,因而广泛受到研究者的青睐。

#### 1.2 盐-水体系研究现状

关于盐类在水中的溶解机制、机盐对水表面张力的影响以及无机盐对蛋白质的溶解度的影响等的研究,在过去一个多世纪中出现了大量的研究论文<sup>[69-82]</sup>。本

节仅对盐类溶解的代表性文献作评述,首先按照其研究体系为单个离子还是离子 对分为两部分,另外本文还总结了代表性的离子-水团簇的研究结果,以下从这 三个方面展开。





图1.4 水溶液中Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>和水的径向分布函数。数据来自 中子和X射线衍射用于产生这些数据,引用自文献[83]。

单个离子的实验研究通常是固定阴/阳离子的浓度,去探索一系列反离子的 性质。中子衍射、X 射线衍射和凝胶层析法是研究溶液结构和动力学的成熟手段 <sup>[75,83-87]</sup>。实验表明,对于这些简单的单价离子,仅紧密结合的水分子才具有定向 性,因而研究者推测离子对水的主要影响为短程的。图 1.4 展示了碱金属离子Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>和水的径向分布函数(Radial Distribution Function, RDF)。随着表面电 荷密度逐渐降低,最近邻的水分子密度的峰(即第一个峰)的峰高越来越小,表 明与水分子的结合越来越弱。由图中可见,Na<sup>+</sup>-水之间的距离要小于水-水距离, 这表明Na<sup>+</sup>较为强烈的水化能力,而K<sup>+</sup>-水之间的距大于水-水距离,则说明了K<sup>+</sup> 较弱的水化能力。Jones-Dole 粘度系数 B<sup>1</sup>的测量也表明,该系数在Na<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>之间

<sup>1</sup>一个经验常数,定性地表征离子-水相互作用的强弱。

的表面电荷密度的某一点出现正负号的改变,这一点正好表征了水-水相互作用的强度。



图1.5 同位素替代实验研究离子的水化层。(a):Li<sup>+</sup>;(b): Ag<sup>+</sup>;(c) K<sup>+</sup>。分别引用自文献[85-87]。

此外, 氘代水的中子衍射实验还可以用于研究氘代水分子的取向, 例如 Newsome<sup>[87]</sup>, Standstorm<sup>[85]</sup>和 Neilson<sup>[86]</sup>等人分别研究了Li<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>(为Na<sup>+</sup>的类似 物)和K<sup>+</sup>周围水分子的取向性。结果列于图 1.5 中, 从图中可以看出, 强水合的 Li<sup>+</sup>周围溶剂分子具有强的取向性;而中等水合的Ag<sup>+</sup>则具有中等的取向性;弱水 合的K<sup>+</sup>则几乎不具有取向性。此外,NMR 实验的研究证实,水的"结构破坏者" 的离子可以使得其溶剂化层中的水分子比纯水体相中的水分子翻转地更快,这或 许可被归结为这些溶剂化层中的水分子没有像纯水中一样被氢键网络"牢牢抓住" 的缘故。凝胶层析的实验研究表明,Li<sup>+</sup>具有 0.6 个紧密结合的水分子,而Na<sup>+</sup>只 具有 0.25 个,K<sup>+</sup>则没有紧密结合的水分子。在这些数据中可以看出K<sup>+</sup>具有很明 显的"结构破坏者"的特性。

对于高价离子或者具有较高表面电荷的阳离子,其对水分子的影响可以达到 第二溶剂化层。如Mg<sup>2+</sup>,实验测得其平均来看共有 5.8 个紧密结合的水分子,全 部位于第一溶剂层<sup>[88]</sup>; Be<sup>2+</sup>虽然比Mg<sup>2+</sup>更小因而具有更高的表面电荷,但它却 只有 5.3 个紧密结合的水分子,且 4 个位于第一溶剂化层,而 1.3 个位于第二溶 剂化层<sup>[89]</sup>。对于表面电荷更高的Cr<sup>3+</sup>,凝胶层析的实验表明,其具有 9.6 个紧密 结合的水分子,其中 6 个在第一溶剂化层,3.6 个在第二溶剂化层,这个实验结 果与中子衍射结果非常一致。理论计算结果也显示,第一溶剂化层中水分子的数 目,Mg<sup>2+</sup>为 6<sup>[90]</sup>而Be<sup>2+</sup>为 4<sup>[91]</sup>。总之,单个阳离子对水氢键网络和动力学等的影 响仅限于第一溶剂化层,在距离上为 5 Å 之内,为短程的影响。

对于阴离子, Cl<sup>-</sup>通常被认为是弱水合的离子,因为其配位水分子数在快于 10<sup>-11</sup>秒的速度在交换着,还因为其具有一个负的 Jones-Dole 粘度系数 B。同位 素替代的中子衍射实验很清楚地显示有 6 个水分子与Cl<sup>-</sup>配位,且每一个水分子 具有一个直线型的氢键<sup>[92]</sup>,即∠Cl···H—O 为 180°。气相 IR 关于卤素-水二元体 系的实验<sup>[93]</sup>和理论计算<sup>[94]</sup>也表明,阴离子和水分子之间的氢键接近于 180°,这 些结果表明了离子和水之间相互作用的本质是具有化学特性(chemical nature) 的,且随着阴离子电荷密度和接受质子能力的增强,离子-水之间氢键的共价特 性增强。离子与溶剂分子间的电荷转移也很重要,在阴离子和水分子组成的复合 物中,常伴有振动介导的电荷的重新分布。在I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < O<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup>序列 中,通常会出现阴离子和水分子间形成氢键的那个质子更靠近阴离子的情形,且 沿着这个序列其靠近程度增强<sup>[7]</sup>。阴离子和水分子之间这种化学作用实际上是氢 键共价成分的表现,这种氢键的键能一般在 15-40 kcal/mol,解释为静电相互作

用的结果; 而较弱的氢键其键能低于 15 kcal/mol, 为色散相互作用的结果<sup>[95,96]</sup>。

#### 1.2.2 盐离子对溶解的实验及模拟研究

在以上的研究中,我们讨论了单个离子的溶剂化以及不同离子对水的动力学和热力学性质的影响。但无机盐在溶解时阴阳离子总是在电荷上等量地存在,因而在考虑盐的溶解和离子与水的相互作用的问题上,对盐离子对的研究是不可避免且具有重要现实意义的,本小节综述有关无机盐离子对的研究的一些代表性文献。鉴于碱金属卤化物盐的简单性和在自然界中的重要性,研究者们针对碱-卤体系做了大量的研究工作<sup>[1, 26, 33, 35, 82, 97-110]</sup>,本部分主要着眼于这些简单离子的研究。

对于元素周期表中 IA 族的碱金属和 VIIA 族的卤素离子,按照离子水合的强烈与否,我们可以进一步把 HS 简化为如下形式<sup>[7]</sup>:

结构破坏者 H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, // K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> 结构制造者 强水合 F<sup>-</sup>, // Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, l<sup>-</sup> 弱水合

左边的离子半径小表面电荷高,右边的离子则相反,"//"表明了水-水相互作用的强度,关于强水合和弱水合的定义,只是一个定性的概念,为该离子与水-水相互作用强度的相对强度比较。

实验中有大量的 X 射线衍射和中子衍射的数据来试图阐明碱金属卤化物盐 离子(MX, M=Li, Na, K, Rb, Cs; X=F, Cl, Br, I)和水之间的相互作用。 在 X 射线衍射的实验中,水-盐的摩尔比通常在 4~40之间<sup>[111]</sup>,这是很高的盐离 子浓度,对于阴阳离子比为 1:1 的盐,其盐浓度>1.0 m (m ≡ mol·kg<sup>-1</sup>),<sup>2</sup>而离 子浓度>2.0 m。图 1.6 说明只有很少数目的水分子是自由存在的(这里忽略 M 和 m 之间的微小差异),在 Nikologorskaya<sup>[112]</sup>, Harsanyi <sup>[113]</sup>和 Bouazizi<sup>[52,114]</sup>等人的 研究中采取的水/盐比例最高可分别达到 15(对于 KX, X=F, Cl, Br, I), 27(对于 RbBr)和 63 (对于 NaCl 和 LiCl),理论上,只有在 Bouazizi<sup>[52,114]</sup>等人的实验中

<sup>2</sup>对于高电荷的盐,其离子浓度则更大。

才有可能使得水分子插入阴阳离子之间形成 SIP 或/和 2SIP 等结构。



图1.6 盐离子对的平均距离与其浓度的关系示意图。引自[24]。

在 RbBr 的研究中<sup>[113]</sup>(水/盐比例为 26.5 和 9.0), X 射线和中子衍射的实验 均表明, 与纯水体系相比, 这些溶液中存在极少的氢键, 因而这个盐被归为"结 构破坏者", 这一点并不奇怪, 因为在这些溶液中, 绝大多数的水分子参与形成 阴阳离子的溶剂化, 研究显示Rb<sup>+</sup>的第一溶剂化层配位水分子数为 6~8。然而, 针对这一系列的实验, Marcus 等人有不同的看法, 他们认为, 在讨论盐离子究 竟是水的"结构制造者"还是"结构破坏者"时, 如果只是基于极少部分的水的 结果, 其结论往往是不可信且具有误导性的<sup>[24]</sup>。后来的中子衍射实验可以在比较 稀的溶液中进行, 但浓度仍然较高, 计算可知其自由的水分子数目很少, 因而基 于这些结果的对水的结构的影响的讨论显然也是不可靠的。

在研究盐离子的溶解中,计算机模拟通常要么以支持实验(如衍射和光谱实验)的形态出现,要么作为一个独立的研究出现。与衍射实验相比,模拟具有两个方面的优势:一是可以把离子作为独立个体来考虑;二是模拟中盐离子的浓度 是可以调节的,通常可以达到更稀的浓度(水/盐的比例可以达到 500:1)。在一 些研究中,在上文已经提到过,计算机模拟与衍射实验相结合来很好地模拟了结构性质。

Rasaiah 等人用了 215 个 SPC/E 的水分子来研究卤素离子的动力学方面的水

合性质<sup>[115]</sup>。他们的研究结果显示,对于F<sup>-</sup>,Cl<sup>-</sup>,Br<sup>-</sup>和I<sup>-</sup>四种离子,其配位水的数目分别为 6,7,8 和 8。在 Du 等人<sup>[97]</sup>的模拟中,他们细致地分析了阴阳离子的协同性在阴离子水合中影响,结果显示 LiCl 溶液中发生了较明显的离子配对现象,而在 RbCl 溶液中,随着盐浓度的增加,阴离子周围的水分子数目从 7.4 下降到了 5.3,在 CsI 溶液中,I<sup>-</sup>的配位数在研究的浓度范围内从 7.6 降低到了 5.7。 在纯水中,水分子的第一水化层中的水分子数目为 4.51,而这个值在 3.97 M 的LiCl 溶液中升高为~6.2,而在高浓度的 RbCl 和 CsI 中降低为~3.8。

关于盐离子对水的动力学的影响,Heinzinger 等人<sup>[116]</sup>得到了 2.2 m 浓度的 Lil 溶液中水分子的自相关函数,且把水分子的振动和转动根据该水分子是否位 于水化层中分为两部分来考虑。对于阴离子I<sup>-</sup>,其周围水分子几乎没有受到什么 影响,具体表现在两部分的水分子的振转频率相当;而Li<sup>+</sup>则强烈地影响了垂直 于水分子平面的方向和水的偶极方向的振转运动。

在经典的 MD 模拟中,不同的力场模型往往带来结果上的差异。Smith 和 Dang<sup>[117]</sup>利用一个较为可靠的可极化力场,利用 MD 模拟研究了 NaCl 在水中的 解离。该研究指出了可极化力场在具有高极化能力的阴离子Cl<sup>--</sup>上面的重要性, Cl<sup>-</sup>周围的溶剂化层的结构与固定电荷力场的结构具有很大的不同。对于 NaCl 的未解离和解离的形式(即 CIP 和(2)SIP),其自由能垒的高度为 1.5~2.0 kcal/mol。 而前人对这个自由能垒的模拟结果与之相差大小不一,该文的作者指出这可能是 由于使用了不同的力场所致。

#### 1.2.3 离子-水团簇的实验和理论研究

从以上的综述中可以看出,在无机盐溶液的研究中,无论是实验测量还是理 论模拟,大都受到实验方法和理论模拟中所能达到的精度的限制。例如在衍射实 验中盐溶液的浓度很难做到很稀,从而无机盐对水的氢键网络的影响的讨论的可 信度大打折扣;经典的 MD 模拟虽然可以做到较为随意的浓度,但对于复杂的离 子,依然依赖于分子力场的可靠性<sup>[117]</sup>;基于第一性原理的 MD 模拟却由于计算 上的耗时太大,例如目前对于一个 1000 个原子左右的体系<sup>3</sup>,采用较为廉价的 PBE 泛函和较小的 Gaussian 基组如 6-31G,研究者最多可得到 ns 量级的分子动 力学的数据,因而很难得到较长时间的统计信息。

气相团簇中关于离子-水的研究体系众多,一类是只包含单个离子(阴离子 或者阳离子)和少数几个水分子,通过该类研究可以很清楚地获得单个离子的溶 剂化信息以及离子和溶剂之间电荷转移的发生;另一类非常有意义的研究体系包 含一对盐离子和少数几个水分子,其中的一个经典之作为 Woon 和 Dunning Jr. 关于MX(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(M=Li, Na; X=F, Cl)的理论计算研究<sup>[103]</sup>,在该研究中,水 分子数目最多加到了 3 个,其计算精度达到了 MP2 的水平。该研究得到了逐渐 添加水分子数目时所增加的亲和能(即相互作用能),随着水分子数目的增加, M-X 键长的逐渐变长,例如 Li-Cl 从未加水分子时的 2.088 Å 被三个水分子"拉长" 为 2.440 Å,这种水分子数目逐渐增多使得离子对之间的距离逐渐边长的过程实 际上对应了一个微观的初步溶解过程。不过由于水分子数目较少,在 Woon 和 Dunning Jr.的研究中并未看到解离的结构(即 SIP)出现。

因而在一对离子的微观溶解的研究当中,一个非常核心的问题是:需要多少 个水分子才能把一对离子分开?换句话说,研究者很想要确定最少的能使离子对 溶解的水分子数目。在 Jungwirth 关于 NaCl 的研究中<sup>[118]</sup>,其通过 MP2 的计算得 出,该数目为 6。而随后 Singh 等人针对 CsF 的研究<sup>[119]</sup>以及 Sen 等人针对 KCl 体系的研究<sup>[120]</sup>均指出该数目为 6,因此后一篇文章的作者甚至认为 6 可能是溶 解这些体系的一个幻数。不同的是,Gordon 等人<sup>[107]</sup>的研究指出,在 10 个水分 子时 Na-Cl 离子对仍然以 CIP 的形式存在,他们认为更多的水分子才能使 NaCl 形成 SIP 的形式;此外,Siu 等人的研究指出最少的能够稳定 CIP 或者 SIP 的水 分子数目与温度有依赖关系<sup>[109]</sup>。可以看出即使是针对同一个离子对,如 NaCl, 对这个核心问题的回答都存在着分歧<sup>[107,118]</sup>。本文作者认为,这些研究存在着一 个很大的不足之处,那就是研究者对于这些团簇的结构没有进行全局的搜索,这 样即使研究者们在计算中采用了高的精度 QM 方法,得出的结论仍然有失偏颇。 因此,系统地进行结构扫描对回答这个核心问题非常关键,这一点亦将是本研究

<sup>3</sup>对于无机盐溶液的模拟来讲,这通常是一个比较小的体系。

与前人研究的重要不同之处和创新点所在。

#### 1.3 选题依据与研究目标

#### 1.3.1 研究目标和意义

探索盐类在水中溶解的微观机理,有助于人们理解 Hofmeister 效应,认识蛋 白质和其他生物大分子在水中的性质,认识水溶液中相关的物理、化学及生物过 程,甚至对认识大气环境中的关键过程也有重要参考价值。从以上的讨论可以知 道,从盐-水团簇出发的研究可以得出盐离子在水中的微观溶解模型,虽然离子 在体相中的溶解过程可能牵涉大量的水分子,且与水的性质和溶解条件等有关而 相当复杂,但从水-盐团簇出发,来逐渐增加水分子的数目,来阐明一对离子的 微观溶解过程,却直接而富有启发性。同时这样的研究还可以很好地表征不同离 子的溶剂化、离子配对倾向性的强弱以及离子与水相互作用强弱等信息,因而对 于无机盐的溶解具有非常重要的意义。

#### 1.3.2 研究体系设定

本文第一部分的研究选取了常见的且在 HS 中位置相差比较远的两个离子 Li\*和Cs\*与I<sup>-</sup>组成两组搭配与水分子形成的团簇作为模型体系,来探讨各对离子 的水合和微观溶解过程,以期理解 HS 的分子机制。关于盐离子对的溶解,可以 总结为图 1.7 所示的一个火山形曲线,图中竖轴为晶体溶解的热效应,该值为测 量得到,横轴为气态的阴离子和阳离子的溶解热之差值。这个曲线顶端的离子对 不易溶解,而底端的盐离子对则更易溶解,所不同的是,对于右边底端的盐,其 阳离子水合作用更强,而左端则阴离子水合作用更强<sup>[121]</sup>。图 1.7 的火山型曲线 可以看到,我们所选取的模型体系 LiI 和 CsI 两对离子正好处于该曲线的最顶端 和右边最底部,我们期待这样的体系设定会使得研究结果具有较高的显著性,从 而有助于得出比较明晰的结论。本研究第二部分为 NaCl 微观溶解机理的探讨, NaCl 在火山型曲线中的位置则居于火山的半山腰,鉴于 NaCl 在实际生产和生活 中的重要性,我们还设定了多对 NaCl 离子的体系作为研究对象。



图1.7 三个研究体系在火山形曲线中的位置。图片引自文献[7], 有修改。

#### 1.3.3 本论文的框架

本论文总共分为六章,以下简单作内容提要:

第一章: 绪论。正如在上文中已经呈现的,该部分介绍研究背景,内容包括 探讨盐类溶解时不可避免地牵涉到的 Hofmeister 序列的介绍;由此序列的研究引 出的离子配对的概念的介绍;由体相研究的不足之处给出出了气相团簇研究的必 要性,对团簇科学的发展简史及主要研究热点做出简要介绍;集中精力对盐-水 体系的研究现状给予综述,重点综述了无机盐离子对水的热力学和动力学的影响; 实验和理论研究中的离子配对的研究以及盐-水团簇中对于盐离子溶解的探讨。

第二章:理论背景。该部分介绍本次研究所涉及到的理论方法和手段。内容 包括:

①分子动力学模拟。该部分介绍分子动力学模拟中所必须用到的方法和概念, 如分子的势能面、能量最小化方法、分子力场方法、分子动力学的原理及其实现, 最后是系综与统计平均的原理。

②增强抽样方法。该部分首先简单介绍比较常用的几种增强抽样方法的原理 和优缺点,然后重点阐述本次研究所用到的温度积分抽样法的基本原理。

③量子化学方法。介绍波函数理论中最基本的Hartree-Fock方法的基本框架, 指出该方法在整个波函数以及量子化学中的基础作用;介绍密度泛函理论的基本 思路,对基本的密度泛函根据 Jacob 天梯做了梳理,最后介绍泛函对化学反应势 垒和弱相互作用体系的处理时存在的不足之处和解决方案。

④本研究的方法框架。这部分是本文所涉及的研究中所用到的理论方法和流程的梳理和总结。对于较大尺寸的团簇,因其势能面相当复杂,我们利用温度积分抽样法(ITS)来克服其抽样困难的问题,紧接着分别对低能量构象进行"由粗到精"的计算,从分子力场方法到半经验方法直至更高精度的DFT方法和MP2等方法。我们利用 ITS(MM)-QM 联用的方式,来实现构象空间的系统扫描和热力学信息的获得以及低能量构象的精确计算。

第三章: 纯水团簇的构象搜索。为了证明 ITS(MM)-QM 联用方法框架的有效性,在本章中对于研究比较成熟的纯水团簇体系进行了构象扫描。扫描得到的低能量构象进行高精度的量子化学计算,通过这些低能量结构与前人研究中所得抑或未发现的结构作对比来评估方法的有效性,进而确认其可以被应用到盐-水团簇的研究当中(第四和第五两章的研究内容)。

第四章:碘化锂和碘化铯在水中的微观溶解。本章主要研究了 LiI 和 CsI 两 对离子在水中的微观溶解过程。对于较小的团簇,采取理论计算与负离子光电子 能谱实验相结合的研究策略,来阐明单个阳离子以及离子对的溶剂化和初步溶解; 对于较大尺寸(水分子数目较多)的团簇,在此利用 ITS(MM)-QM 联用的方法 来对这两个离子对的溶解机制进行深入的探讨,低能量结构中团簇结构和能量, 热力学量的分布,离子对水分子氢键网络的影响等信息被深入挖掘。

第五章:氯化钠的微观溶解及其与水的相互作用。本章包含两方面的内容, 第一部分可以看成第四章的延续,研究 NaCl 离子对的微观溶解,通过对较大团 簇的结构进行全面的扫描,我们从低能量结构,电荷分布信息和热力学分布信息 等多个方面,阐明 NaCl 离子对被溶解所需要的最少的水分子数目;第二部分 NaCl 离子对的个数不再仅限于 1,当把 NaCl 的数目扩展到 2 和 3 时,我们发现了很

有意思的结果,分别在两个体系中得到了水分子诱导的构象转变和水分子掺杂的 结构的形成,我们将对此进行细致的分析。

第六章:结论与展望。结论部分总结了本文几个研究体系所得出的规律在认识盐类在水中的溶解和 Hofmeister 序列中的启示和帮助。最后针对 ITS(MM)-QM 联用方法框架未来可能的应用领域和方法发展做了前瞻。



图1.8 本文的行文逻辑及各章节安排。

### 第二章 理论背景

本章介绍本课题相关的理论背景,内容包括分子动力学模拟的一般原理,增强抽样方法的介绍,本课题所用到的温度积分抽样(Integrated Tempering Sampling,简称 ITS)方法的原理介绍,然后介绍量子化学方法的基本思想,包括 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论,最后对本课题中所采用的方法和流程做梳理和总结。

#### 2.1 分子动力学方法

分子力学方法(Molecular Mechanics, MM)的物理依据是经典力学(classical mechanics)。根据玻恩-奥本海默近似(Born-Oppenheimer approximation),计算中将电子运动忽略,而将体系的能量看成一系列原子核位置的函数,这样即形成了分子力场(force field)。分子力场中有许多参数,这些参数可以由第一性原理计算或者拟合实验数据得到。利用分子力学方法可以计算复杂分子(如蛋白质、DNA、RNA 和高分子等)的稳定构象、热力学性质及振转光谱等性质。在某些情况下,利用分子力学计算所得的结果可以与高阶的量子力学方法得到的结果相媲美,但其所需要的计算量却远远小于后者,这显示了分子力学的重要特点及优势之处。

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟是目前最为广泛被研究者所采用的计算复杂体系的方法。自1970s起,由于分子力学的发展迅速,又系统地建立了许多适用于生化分子体系、聚合物、金属与非金属材料的力场,使得计算复杂体系的结构与一些热力学与光谱性质的能力大为提升。MD的优点在于系统中粒子的运动有正确的物理依据,精确性好,可同时获得系统的真实时间动力学与热力学统计平均的性质,并可广泛适用于各种系统及各类特性的研究。

以下介绍分子动力学计算中所涉及到的基本概念和原理。其中包括分子势能 面的特征及能量最小化方法、分子力场方法、分子动力学的原理以及系综和统计 平均值的基本概念。

#### 2.1.1 势能面及能量最小化

#### 2.1.1.1 分子势能面及其特征

分子的势能U = U({q<sub>i</sub>})是指在无外场下单个分子的势能,它是 3N-6 个核坐标{q<sub>i</sub>}的函数(当线形分子时为 3N-5 个)。核坐标{q<sub>i</sub>}形成的空间叫做位形空间 (configuration space)。位形空间Γ<sub>q</sub>加上另外一个维度的量(内部运动势能U)构 成一个新的空间,同一个分子的不同结构(即位形空间中每个不同的点)的势能 构成势能面。在分子的势能面(Potential Energy Surface, PES)上,研究者主要关心 几种具有特殊性质的点,包括平衡点、极小点、稳态点和过渡态,以下分别介绍<sup>[122]</sup>:

① 平衡点:势能面上,满足势能U关于核坐标q的一阶导数等于零的点,即  $\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0, \forall_i$ 都称为平衡点,其中包括极小点、极大点、稳态点和过渡态。

② 极小点:势能面上满足<sup>∂U</sup><sub>∂qi</sub> = 0,且 <sup>∂<sup>2</sup>U</sup><sub>∂qi</sub> > 0,∀<sub>i</sub>的点叫做局域极小点,而在 所有局域极小点中势能最低者称为全局极小点。全局极小点只是同一个分子中势 能最低的构象,往往是但不一定是最稳定的构象。但凡谈及"稳定"的概念时, 必须是引入自由能的概念来进行讨论,这一点读者务必要清楚。

③ 稳态点(驻点):势能面上满足 $\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0$ 且对于一部分 i 有 $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} < 0$ ,而另一 部分 i 有 $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} > 0$ 的点称为稳态点,也叫驻点。

④ 过渡态(transition state):势能面上满足 $\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0$ 且只有一个 $q_i$ 方向上满足  $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} < 0$ ,而其余方向 $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} > 0$ 的点称为过渡态。判断过渡态的判据为:当对某个 分子结构做简谐振动分析时,当且仅当有一个虚频率时则该结构为过渡态的结构。

关于势能面上的极小点、极大点和鞍点的判断,可以由 Hessian 矩阵的本征 值直接判定<sup>[123]</sup>。若 Hessian 矩阵由分子的内坐标计算求得,因分子有 3N-6 个内 坐标,故对应于最小值点的结构所得的本征值均为非零的正数;若为最大值点, 则 Hessian 矩阵的本征值除了零以外均为负值;至于鞍点,则 Hessian 矩阵的本

征值将出现正值及负值交互存在的情况,如果只有一个负的本征值,那么该点为 一次鞍点,也即过渡态。

#### 2.1.1.2 能量最小化方法[122-124]

用系统的方法来改变体系的核坐标{q<sub>i</sub>},通过分子内部运动的势能U = U({q<sub>i</sub>})下降的办法,使得核骨架{q<sub>i</sub>}进一步逼近稳定的分子结构,这类方法称为能量极小化方法(energy minimization),也叫做几何优化(geometry optimization)。能量极小化中的"能量"指的是势能,需要明确的一点是,能量极小化方法只是求得局部极小点的办法。

所有能量极小化的方法通常可以分为两类:第一类是不根据势能一阶导数为零的原理,例如单纯形法。这类方法原理简单,但计算效率低,因此使用较少。 第二类基于势能的一阶导数<u>du</u> = 0的原理,如最速下降法、共轭梯度法、牛顿-拉普森法、近似牛顿-拉普森法等。其中最速下降法和共轭梯度法各有优缺点, 又互相补充,且应用较广,以下分别介绍这两种方法。

最速下降法求能量极小点的原理如下:根据能量梯度的负值-∇E(q)指出的 方向进行一维搜索达到极小,然后再求第二次的-∇E(q),再沿它指出的方向进 行一维搜索到极小,继续下去直到符合预设的能量收敛标准。

可以证明最速下降法的能量优化搜索路径中的每一步方向都垂直于前一步 的方向,于是在接近极小点附近就会产生振荡,因此其不容易收敛,或者在势能 面的峡谷很窄的时候,也会产生这样的现象,这是最速下降法的缺点。它的优点 在于方法的鲁棒性(robustness)好,即在势能面处于偏离二次曲面的地方,还 可以顺利计算。所以在能量优化过程的初期,也就是结构偏离能量极小点很远的 地方,或者刚刚完成建模的体系,往往首先选用最速下降法作初步的能量优化, 然后再接其它精细的能量优化方法继续优化。

共轭梯度法的基本思想是把最速下降法与二次函数共轭方向结合起来,利用 已知位置的梯度构造一组共轭方向,并沿着这一方向进行一维搜索,求出目标函 数的极小点。其基本思想如下:将原子由*x*<sub>k</sub>处的构象沿着向量*v*<sub>k</sub>移动;*v*<sub>k</sub>为由k点 的梯度与前一步的*v*<sub>k-1</sub>所计算出,即

$$\vec{v}_k = -\vec{g}_k + \gamma_k \vec{v}_{k-1} \tag{2.1}$$

式中yk为一标量,其值为

$$\gamma_k = \frac{\vec{g}_k \cdot \vec{g}_k}{\vec{g}_{k-1} \cdot \vec{g}_{k-1}}$$
(2.2)

各步的梯度与方向向量满足如下的关系式

$$\vec{g}_i \cdot \vec{g}_j = 0$$
  
$$\vec{v}_i \cdot U_{ij}^{\prime\prime} \cdot \vec{v}_j = 0$$
  
$$\vec{g}_i \cdot \vec{v}_j = 0$$
 (2.3)

在实际的模拟中,能量最小化的过程可以分成两个阶段进行:第一阶段的能 量最小化之目的往往在于粗略地找出低能量的分子结构,这时可用最速下降法。 第二阶段的目的在于找出最低能量的分子结构<sup>4</sup>,共轭梯度法便是最佳选择。

#### 2.1.2 分子力场方法

分子力场(force field)方法忽略了研究体系(单个分子或分子聚集体)中 电子的运动,只计算体系中原子核位于不同位置时的势能,它是量子力学计算的 一种粗糙近似。在大多数情况下,人们不关心分子势能的绝对值,而只关心分子 势能的相对改变,这时力场方法是简单方便的选择。

#### 2.1.2.1 力场的表达形式

大多数的分子力场对体系分子内和分子间的相互作用可以描述为四种贡献 项。当分子的键长和键角偏离它们的"平衡"(或者叫做"参考")位置时,便有 能量上的惩罚出现。再加上分子间的非键相互作用项,便构成了一个分子力场的

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>但利用能量最小化的办法往往达不到找出最低能量构象这个目的,这是由超高维势能面的复杂性所决定的,利用能量最小化一般也只能得到局域最小值。更细致的讨论请见本章 2.3 节增强抽样方法部分。
表达形式。更复杂的力场可以包含额外的项,但它们都不可避免地包含有这基本 的四种组分。在实际计算中很有利的一点是,这些项的表达形式可以被很容易地 归为分子内坐标的变化,例如键长、键角以及原子之间相对位置的变化。这一点 使得分子力场更容易被接受,可以比较容易地看出参数的变化是如何影响力场的 表现的,因而也易于对它进行参数化。常用分子力场的表达形式如下<sup>[124]</sup>:

$$V(\mathbf{r}^{N}) = \sum_{bonds} \frac{k_{i}}{2} (l_{i} - l_{i,0}) + \sum_{angles} \frac{k_{i}}{2} (\theta_{i} - \theta_{i,0})^{2} + \sum_{torsions} \frac{V_{n}}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma))$$
$$+ \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} (4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \frac{q_{i}q_{j}}{4\pi\epsilon_{0}r_{ij}})$$
(2.4)

上式中, V(r<sup>N</sup>)是体系的势能,其是 N 个粒子(通常是原子)位置(r)的函数。右 边分别是键伸缩、角度弯曲、二面角转动、静电和范德华作用项。图 2.1 展示了 这几种贡献项。



图2.1 分子力场的四种贡献项示意图。创意引自著作[124]。

#### 2.1.2.2 力场的基本特点

只有当力场的表达形式(即式 2.4)和表达形式中的各个参数(例如式 2.4

中的*σ<sub>ij</sub>和k<sub>i</sub>*等)完全确定了,一个力场才能投入使用;即使是表达形式完全相同, 当它们用了不同的参数时,就是不同的力场。表达形式相差很大的力场,它们也 有可能给出互相之间具有可比性的计算结果。

方程形式和参数的可移植性(transferability)是力场的一个重要特点<sup>[122-124]</sup>。 可移植性意味着,同一套参数可以用来去模拟一系列相关的分子,而不用对每一 个分子重新定义一套新的参数。例如,我们可以期待能够用同一套参数来描述所 有的直链烷烃分子。只有对一些有精确性要求的小体系,可能需要专门针对那些 分子发展一套合适的参数。

力场的另一个重要的特点,它是拟合分子的某些性质的产物,其本质上的经 验性的。因此,就没有"正确的"力场这一说法;当然,如果一种形式的力场相 对于另外一种形式具有较好的表现时,实际研究中研究者就更愿意用表现好的那 种力场。现有力场大多是二次项的加和的形式,采用这种形式通常是计算效率和 计算准确性妥协的结果。例如,更复杂和准确的力场,其往往在计算时需要花费 巨大的计算时间。随着计算机技术发展的突飞猛进,可以预见的是,力场的形式 将变得越来越复杂,其准确性也将大为提升。

对力场方法的改进可以包含两部分[122,123]:

① 力场拟合的形式从二次函数提高到3次、4次和更复杂的形式。

② 在势能分割中引入"交叉项"的贡献。"交叉"就是不同运动方式之间实际上是牵连的。而式 2.4 实际上意味着键的伸缩、角的弯曲以及二面角的扭动运动是互相独立的意思。为了更加符合真实分子的情况,就要引入"交叉项"代表不同运动之间的耦合。

需要明白的一点是,该部分所介绍的力场为固定电荷力场的一般形式。另外 一大类很具有发展前景的力场为可极化力场(polarizable force fields)。在这些力 场中,原子的电荷分布随着分子结构的改变而发生改变,这对原子间相互作用的 物理描述往往更精确。但可极化力场的"骨架"形式一般仍然包含式(2.4)所 示的基本项。

### 2.1.4 分子动力学原理

分子动力学模拟计算,简称 MD 模拟。在现代计算化学研究中应用十分广 泛,并且随着计算机技术的迅速发展,越来越多地被应用到复杂生物、化学和材 料体系的模拟。目前已经有许多成熟的商业软件,如 AMBER,GROMACS, CHARMM,NAMD等,这些软件使用方便,功能强大。但是,MD 模拟的成败 很大程度上取决于上文所述的分子力场的适用性、计算能力的强弱、计算方法的 正确性以及起始结构的合理性。涉及力场的内容请见 2.1.2 节,本节主要介绍分 子动力学模拟计算的基本原理以及计算中的实现。

#### 2.1.4.1 基本原理[122-124]

考虑含有N个原子的运动系统,系统的能量为系统中分子的动能与系统总势 能之和。其总势能为分子中各原子位置的函数U(*r*<sub>1</sub>,*r*<sub>2</sub>,…,*r*<sub>N</sub>),该势能在实际模拟 中可以由力场的表达式近似给出。

根据经典力学,系统中任一原子n所受到的力为势能的梯度:

$$\overrightarrow{F_n} = -\nabla_n U = -(\overrightarrow{i}\frac{\partial}{\partial x_n} + \overrightarrow{j}\frac{\partial}{\partial y_n} + \overrightarrow{k}\frac{\partial}{\partial z_n})U$$
(2.5)

由牛顿第二定律得到原子n的加速度为

$$\overrightarrow{a_n} = \frac{\overrightarrow{F_n}}{m_n} \tag{2.6}$$

由牛顿运动方程式对时间积分,可预测原子n经过时间t后的速度与位置。

$$\frac{d^2}{dt^2} \overrightarrow{r_n} = \frac{d}{dt} \overrightarrow{v_n} = \overrightarrow{a_n}$$
$$\overrightarrow{v_n} = \overrightarrow{v_n^0} + \overrightarrow{a_n} t$$
$$\overrightarrow{r_n} = \overrightarrow{r_n^0} + \overrightarrow{v_n^0} t + \frac{1}{2} \overrightarrow{a_n} t^2$$
(2.7)

式中, *r*和*v*分别粒子的位置和速度,上标"0"为粒子各物理量的初始值。MD 计算的基本原理即为利用牛顿运动定律,先由系统中各分子位置计算系统的势能, 再由式(2.5)和(2.6)计算系统中各个原子所受的力以及加速度。然后在式(2.7) 中令*t* = δ*t*,(δ*t*表示一非常短的时间间隔),则可得到经过δ*t*后各分子的位置及 速度。重复以上步骤,由新的位置计算系统势能,计算各原子所受的力及加速度, 计算再经过δ*t*后各原子的位置及速度……如此反复循环,可得到各时间下系统中 分子运动的位置、速度和加速度等信息。得到系统中原子的位置随时间变化的轨 迹,由该轨迹可以进行体系热力学性质的计算<sup>[122-124]</sup>。

虽然牛顿力学的原理非常简单,但在MD的具体执行过程中,需要考虑多个 方面的问题。这些问题有:数值计算的问题、统计系综的选取、温度和压力的控 制法以及周期性边界的问题等。本论文中仅介绍数值计算中的常用算法。

#### 2.1.4.2 牛顿运动方程的数值解法[122-124]

在实际的 MD 模拟计算中,因为相互作用势能的复杂性,不可能用解析的 方法来求解运动方程,实际上都是采用有限差分法。在最早的 Verlet 方法中,将 粒子的位置以泰勒式展开,即:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{d}{dt}r(t)\delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2}{dt^2}r(t)(\delta t)^2 + \cdots$$
(2.8)

将式中δt换为-δt,得:

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{d}{dt}r(t)\delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2}{dt^2}r(t)(\delta t)^2 + \cdots$$
(2.9)

将式 (2.8) 与式 (2.9) 相加, 得:

$$r(t + \delta t) = -r(t - \delta t) + 2r(t) + \frac{d^2}{dt^2}r(t)(\delta t)^2 + \cdots$$
 (2.10)

因 $\frac{d^2}{dt^2}r(t) = a(t)$ ,故依据式 (2.10),可由t及t –  $\delta$ t的位置预测t +  $\delta$ t时刻的位置。将式 (2.8)与 (2.9)相减,得速度式: 26

$$v(t) = \frac{dr(t)}{dt} = \frac{1}{2\delta t} [r(t + \delta t) - r(t - \delta t)]$$
(2.11)

由此可知,时间t时刻的速度可由t + δt及t – δt的位置得到。Verlet 式的缺点 在于式(2.11)中含有1/δt一项,由于实际计算中通常选取很小的δt值(δt约为 10<sup>-15</sup>s),容易导致误差。为了矫正此缺点,Verlet发展了另一种称为"蛙跳法" (leap frog method)的计算式。此方法计算速度与位置的数学式为:

$$v\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right) + a(t)\delta t$$
(2.12)

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t$$
(2.13)

计算时假设已知v(t  $-\frac{1}{2}\delta$ t)与r(t),则由t时刻的位置r(t)计算质点所受到的力与加速度a(t)。再依据式(2.12)预测时间为t  $+\frac{1}{2}\delta$ t时的速度v(t  $+\frac{1}{2}\delta$ t),依此类推。时间为t时的速度可由(2.14)式给出:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[ v \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) + v \left( t - \frac{1}{2} \delta t \right) \right]$$
(2.14)

因此,利用 Verlet 蛙跳法计算仅需储存v(t - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>δt)与r(t)两种信息,可节省存储空间。此外,这种方法使用简便,准确性好,稳定性高,至今已被广泛地采用。 除了 Verlet 蛙跳法外,另一种较为常见的是 Beeman 方法,其积分公式为:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{6}[4a(t) - a(t - \delta t)]\delta t^{2}$$
(2.15)

$$v(t+\delta t) = v(t) + \frac{1}{6} [2a(t+\delta t) + 5a(t) - a(t-\delta t)]\delta t$$
 (2.16)

此方法需储存r(t), v(t)与a(t – δt),储存量大于 Verlet 的蛙跳法。但优点在 于可采用较长的积分步长δt。研究者曾比较了 Beeman 与 Verlet 蛙跳法的差异, 他们发现在具有相同准确性的前提下,Beeman 方法所采用的积分步长可以为 Verlet 蛙跳法的 3~4 倍<sup>[123]</sup>。

### 2.1.5 系综与统计平均值

分子动力学模拟中,对原子的运动方程进行数值积分就可以得到体系随时间 的演化过程。进一步通过统计力学的基本原理,我们可以把微观体系的基本信息 (例如原子的位置和速度等)转化成宏观体系的各种性质<sup>[125, 126]</sup>。

统计系综被定义为大量的构造相同、相互间无作用、满足同样宏观条件的系 统的集合。系综包含了系统处于同样宏观条件约束下的所有可能实现的状态。随 着时间的演化,代表点在相空间中运动。如果在足够长的时间内,把所有出现的 代表点都记录下来,那么这些代表点将在相空间中有稳定的分布。统计系综把系 统随时间变化的过程中一个状态出现的几率等价地看成由系统所有可能状态构 成的系综中一个状态出现的几率。如果统计系综中出现状态*i*的几率为ρ<sub>i</sub>,相应 的微观物理量为A<sub>i</sub>,则A对于系综的统计平均值为

$$\langle A \rangle = \sum_{i} A_{i} \rho_{i} \tag{2.17}$$

将几率进行归一化

$$\sum_{i} \rho_i = 1 \tag{2.18}$$

以上两式(2.17)和(2.18)求和则可以遍及所有可能出现的状态。

正则系综定义为粒子数不变、体积不变,但可以以传热的方式和外界交换能量的系综。在正则系综下,广义坐标为(q,p)的状态出现的几率为:

$$\rho(q,p) = \frac{1}{Q} e^{-\beta U(q,p)}$$
(2.19)

其中 $\beta = \frac{1}{k_BT}$ ,  $k_B$ 为玻尔兹曼常数, U(q, p)为系综能量, Q为正则系综的配分函数, 如下式所示:

$$Q = \int e^{-\beta U(q,p)} dq dp \qquad (2.20)$$

从而可观测物理量 A 的平均值为:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q,p)e^{-\beta U(q,p)}dqdp}{\int e^{-\beta U(q,p)}dqdp}$$
(2.21)

### 2.2 增强抽样方法

迄今为止, 经典 MD 模拟所能够达到的时间尺度为微秒量级, 而许多的实 验现象所关心的时间尺度为秒, 甚至小时或者更长的时间量级。因此, 经典 MD 模拟中对构象的取样速度太慢, 而其本质原因是, 各个构象之间的转换需要克服 较高的势垒, 从而在模拟中需要花费很长的计算时间, 这个困难直接促进了增强 抽样方法的发展。以下概述几种比较典型的增强抽样方法, 重点介绍本次研究所 用到的温度积分抽样 (Integrated Tempering Sampling, ITS) 法的基本原理。

### 2.2.1 增强抽样方法概述

为了克服分子动力学模拟中时间尺度的问题,提高其热力学计算的能力,研 究者们发展了一系列的增强抽样方法。这些抽样方法中一类是需要预先确定反应 坐标的方法,如伞状取样法<sup>[127]</sup>、热力学积分法<sup>[128]</sup>、埋拓动力学<sup>5[129]</sup>便是其中的 代表等。然而,对于很多复杂的问题,往往很难预先选定反应坐标,因而使得该 类方法的应用受到了限制。不需要预先确定反应坐标的增强抽样方法可分为两类:

①偏执能量函数方法。 超动力学<sup>[130]</sup>、加速分子动力学<sup>[131-134]</sup>以及高斯型能 量偏执的加速分子动力学方法<sup>[135]</sup>等便是其中的代表。这类方法的特点是仅仅在

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>即 Matadynamics,有多种译名。与作者同在一个课题组的杨奕,在其博士毕业论文中首次将这个名词译为 "埋拓动力学",本文作者欣赏这种译法,正如杨奕所说,该译法不但是其发音也体现了其工作原理,更多 解释请参考其论文《基于温度积分增强抽样方法的多尺度模拟与算法改进》。

系统的势能和相互作用力计算中加入了一个额外的偏执函数项,所以其额外增加 的计算资源需求很少。该类方法的缺陷是在选择合适的偏执能量函数的形式和参 数时候,对每个不同的系统,研究者需要花费较多的计算时间用来测试这些参数, 这就造成了限制这类方法应用的一个比较大的障碍。

②广义系综方法。 该方法是以系统能量为反应坐标的增强抽样方法。包括 多正则分子动力学方法<sup>[136]</sup>、模拟温度抽样法<sup>[137]</sup>和副本交换法<sup>[138]</sup>等。这类方法 的特点是普适性强,针对不同的系统,方法的调控参数的选择并不过度依赖于经 验和反复的调试。其中多正则分子动力学和方法基于能量空间的均匀分布,尤其 适合蒙特卡洛计算。而副本交换法是一个在分子动力学模拟中被广泛使用的方法, 它通过在多个温度下的并行计算以及不同副本间保持玻尔兹曼布居的交换实现 对构象和小概率事件的增强抽样。但该法的缺点是对计算资源的要求较高,如副 本交换法要求多个副本在多个温度下同时模拟,对计算机的计算能力提出了挑战。

#### 2.2.2 温度积分抽样法

温度积分抽样方法则兼备了偏执能量函数法和广义系综法的优点,利用体系的配分函数可以写成动能和势能两部分贡献乘积的特点,在保持体系动能(温度) 恒定的前提下,对体系势能的分布采取增强抽样,从而避免了对体系动能分布及 动能和势能之间关联的扰动。该法产生一个覆盖较为宽广范围的能量分布<sup>[135,139]</sup>。 具体来讲,通过一系列温度下玻尔兹曼因子的简单叠加,得到一个多指数的非玻 尔兹曼因子p(U)

$$p(U) = \sum_{k=1}^{N} n_k e^{-\beta_k U}$$
(2.22)

在方程(2.22)中,  $\beta_k = 1/k_B T_k$ ,  $k_B$ 为玻尔兹曼常数,  $T_k$ 是一系列温度( $T_1$ 到 $T_N$ ) 之间的第 k 个温度,  $T_1$ 到 $T_N$ 可以覆盖一个包含目标温度在内的较为宽广的温度范 围<sup>6</sup>。方程(2.22)中的 $n_k$ 是第 k 个温度下的加权因子, 引入该加权因子的目的是

<sup>6</sup>这个温度范围是由感兴趣的问题来决定:高温TN由所需要翻越势垒的高度和模拟计算中所能达到的时间所 30

为了在模拟过程中得到一个平滑的分布函数, n<sub>k</sub>通常由加和中的每一项在总的 分布中的贡献多少来确定。如果我们定义

$$P(k) = n_k \int e^{-\beta U(r)} dr, \qquad (2.23)$$

在整个构象空间中进行积分,那么即可以预先对所有的 k (从 1 到 N)选择 $P_k$ 的比例。因此,对于归一化的 $p_k$ ,即可以定义一套固定的平均值{ $p_k^0$ }:

$$p_k = P_k / \sum_{k=1}^N P_k \tag{2.24}$$

例如,如果我们要求方程(2.22)中每一项的贡献都相同,那么对于所有的 k, p<sup>0</sup><sub>k</sub> = 1/N。广义上来讲, {p<sup>0</sup><sub>k</sub>}可以不必使得每一个温度的贡献相同,从而达到重 点对某一个温度(能量)范围进行抽样的目的。

在模拟中以上公式所对应的广义系综下的分布函数可以通过对一个有效体系进行恒温下的正则系综计算得到,有效势能U<sub>eff</sub>与真实势能U之间可通过以下公式相联系:

$$U_{\rm eff} = -\frac{1}{\beta_0} ln \sum_k n_k e^{-\beta_k U}$$
(2.25)

其中 $\beta_0 = 1/k_B T_0$ ,  $T_0$ 为模拟中体系的温度。从而这个有效势能面下的有效作用力的形式为

$$F_{\rm eff} = -\frac{\partial U_{\rm eff}}{\partial r} = \frac{\sum_k \beta_k n_k e^{-\beta_k U}}{\beta_0 \sum_k n_k e^{-\beta_k U}} F$$
(2.26)

式中 F 为体系在未加偏执势能函数时受到的作用力。根据式(2.26),为了得到 模拟中所需要的偏执力,只需要在原体系受到的力上乘以一个与体系能量有关的

共同决定。

数即可。为了在已有的分子模拟程序软件包中实现这一方法,只需要对分子动力 学模拟中的进行牛顿方程演化的积分器进行修改,这是非常简单易行的。

那么,通过公式(2.26)的作用力进行模拟,便可以得到一个符合公式(2.22)的分布函数 $\rho_{eff}(r) \propto e^{-\beta_0 U_{eff}(r)}$ 。因此需要的 $T_0$ 温度下的分布函数可以很容易地求出

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\rm eff}(r) e^{-\beta_0 [U(r) - U_{eff}(r)]}$$
(2.27)

式(2.27)中的ρ<sub>eff</sub>从 ITS 的模拟中得到,U<sub>eff</sub>与前面的定义相同。有了该分布函数,体系的任意热力学量(包括与涨落有关的信息,如热容等)的平均值就可以 很容易地由下式求得

$$\langle A \rangle = \int \rho(r)A(r)dr$$
 (2.28)

以上就是 ITS 抽样方法的基本思想。在分子动力学模拟中温度积分抽样方法 可以通过以下几个步骤来实现:

① 选取一系列的温度β<sub>k</sub>, k = 1, ..., N使得这些温度能够覆盖目标体系感兴趣的问题所需要的温度(能量)区间。

② 对一系列温度的权重因子n<sub>k</sub>, k = 1, ..., N进行初始猜测,并利用这些初始 猜测值进行较短时间的温度积分算法模拟。模拟过程中的有效作用力通过公式 (2.26)进行求算。

③ 通过这些模拟,  $P_k \pi p_k$ 可以从模拟轨迹中计算出来,  $n_k$ 的值可以通过公式 $n_k^{new} = n_k^{old} \frac{1}{N} / p_k$ 更新得到。

④ 重复步骤②和③,直到 $p_k$ 收敛到 $\frac{1}{N}$ 为止,最终得到一系列 $n_k$ 的值。

⑤ 利用最终得到的n<sub>k</sub>值进行长时间的温度积分抽样方法的模拟,用以收集数据,最后由公式(2.27)进行反演来求得体系的热力学信息。

在 ITS 的实际实施过程中,我们可以把算法嵌入到任何成熟的分子模拟软件 包之中,例如 Amber 和 Gromacs 等,在本研究中采用了 Amber 软件包的 9.0 版 32 本。ITS 方法的 Fortran 语言代码请参见杨立江等人<sup>[140]</sup>的文章附录部分。

## 2.3 量子化学方法

如果我们要细致地描述电子的布居或者化学键的形成与断裂,那么我们就不可避免地用到量子化学。电子是非常轻的粒子,它们不能用经典力学所描述。而所有的量子化学始于薛定谔(Schrödinger)方程,其不含时方程被写作如下的形式:

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.29}$$

式中,波函数Ψ是哈密顿Ĥ的本征函数,E是体系的能量,是哈密顿Ĥ的本征值。 薛定谔方程只能在二体(Two-body)体系中得到解析解。对于一个包含多个原子 核和/或电子的体系,要解这个方程必须引入多种近似,包括对哈密顿Ĥ和波函数 Ψ的近似。

解薛定谔方程的一个关键是引入 Born-Oppenheimer 近似,在该近似中,电 子和原子核运动的关联被忽略,解电子的运动方程时,原子核的位置可以作为一 套参数来考虑,由此解出的势能面形成了原子核运动的基础。那么,剩下的主要 的努力就变成了解在一系列给定的原子核坐标下的电子的 Schrödinger 方程。遗 憾的是,多电子体系的的动力学仍然非常复杂,且需要非常精确的计算方法。一 个重要的简化是引入独立粒子模型(Independent-particle model),在该模型中, 单个电子的运动不依赖于其它电子的运动。独立粒子模型意味着粒子之间的相互 作用是近似计算的,一般是把所有的相互作用以平均的方式来计算,这是 Hartree-Fock (HF)方法的出发点<sup>[141,142]</sup>。

HF 方法是波函数方法的起点,可以通过引入更多的近似形成半经验 (Semi-empirical)方法,也可以加入更多的行列式的方式来提高计算精度,逐 渐接近电子 Schrödinger 方程的的精确解。这些半经验的方法往往是在构建 Fock 矩阵时忽略两个或以上原子核之间的积分项来得到。半经验方法往往把剩余的积 分项以参数的形式给出,并以实验值(如分子的能量和结构信息)来拟合这些参 数<sup>[141]</sup>。因此它们的好坏与否与这些参数有关,它们在应用中也仅局限于存在参 数的体系。但这些方法在计算效率上面比 HF 具有更明显的优势。这类方法中常 用的有 MNDO, SAM1, AM1, PM3, SCC-DFTB 等。而 HF 方法也是其它更精确的 波函数方法的起点,关于 HF 在整个量子化学中的基础和核心作用,可以由图 2.2 所展示出来。



图2.2 HF 方法可以作为更近似的或者更精确方法的起点。

除了以HF为基础的波函数理论(Wave-Function Theory, WFT), 被广泛采用的是密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)。Kohn-Sham 形式的密度泛函理论中,电子的多体(Many-body)相关以电子密度的函数的形式来模拟,可以被认为是HF方法的一种改进。DFT和HF的相似之处是其也采用了独立粒子模型且二者计算量相当,但前者给出的结果通常要优于HF。

以下介绍 Hartree-Fock 方法和密度泛函理论的基本思想。

#### 2.3.1 Hartree-Fock 方法

上文中已经提起,多体问题目前还不能得到精确的解。因此我们在解薛定谔 方程时,一个必须要面对的问题是如何知道一个波函数的优劣。变分原理告诉我 们,从一个近似的波函数出发,计算得到的体系能量总是高于体系的真实能量。 因此,波函数越好,则计算得到的体系能量越低。那么,当我们在使得体系能量 最小化后,"最好的"波函数即可以得到。Hartree-Fock 方程正是在限制条件下对 体系能量优化的过程中产生的。我们在这里便略去这部分数学推导的过程,而只 34 对 HF 方程的基本思想给出解释和说明<sup>[141, 142]</sup>。

我们考虑一个电子位于一个自旋轨道 $\chi_i$ 上,那么它处于由原子核和其它位于  $\chi_j$ 轨道上的电子所组成的场中。位于 $\chi_i$ 轨道上的电子的哈密顿(Hamiltonion)可 以写成三项的加和形式,最后的结果可以写成如下形式的微分-积分方程,这个 方程即是 Hartree-Fock 方程的雏形

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} \end{bmatrix} \chi_{i}(1) + \sum_{j \neq i} \left[ \int d\tau_{2}\chi_{j}(2)\chi_{j}(2)\frac{1}{r_{12}} \right] \chi_{i}(1) \\ - \sum_{j \neq i} \left[ \int d\tau_{2}\chi_{j}(2)\chi_{i}(2)\frac{1}{r_{12}} \right] \chi_{i}(1) = \sum_{j} \epsilon_{ij}\chi_{j}(1)$$
(2.29)

式(2.29)中,第一项称为核心(core)项,包括电子的动能和原子核的吸引势 能两项,第二、三项分别是库伦项和交换项。针对这三项可以引入三个算符来简 写该方程。

① 核心哈密顿算法*h*<sup>core</sup>(1):

$$\hbar^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}}$$
(2.30)

在只有单个电子的体系中,例如氢原子和类氢原子体系,该算符是唯一存在的算符,相当于单个电子在原子核的势场中的运动。

② 库伦算符j<sub>i</sub>(1):

$$\dot{j}_{j}(1) = \int d\tau_{2}\chi_{j}(2) \frac{1}{r_{12}}\chi_{j}(2)$$
(2.31)

这个算符物理意义为Xi轨道上单个电子带来的平均势能。

③ 交换算符 *k*<sub>i</sub>(1):

$$\mathscr{K}_{j}(1)\chi_{i}(1) = \left[\int d\tau_{2}\chi_{j}(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_{i}(2)\right]\chi_{i}(1)$$
(2.32)

这个算符的物理意义不太明了,其只能以作用于自旋轨道χi的方程来定义。

因此, 方程(2.29)可以进一步被写作如下的简化形式

$$\hbar^{\text{core}}(1)\chi_i(1) + \sum_{j=1}^N \dot{j}_i(1)\chi_i(1) - \sum_{j\neq i}^N \hbar_j(1)\chi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij}\chi_j(1) \qquad (2.33)$$

在该方程中,注意到 $\{j_i(1) - k_i(1)\}\chi_i(1) = 0$ ,可以化简成如下形式

$$f_i \chi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \chi_j \tag{2.34}$$

其中 $f_i(1) = h^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{N} \{j_i(1) - h_i(1)\}$ 称为 Fock 算符。对于一个闭壳层体 系, Fock 算符具有如下的形式

$$f_{i}(1) = \hbar^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} \{ 2\dot{j}_{i}(1) - \dot{k}_{i}(1) \}$$
(2.35)

Fock 算符是一个电子在多个电子的平均势场中运动的有效哈密顿算符。但 写成这种形式实际上并不意味着在实际中有用。在方程的左边,是 Fock 算符作 用于分子轨道<sub>Xi</sub>,但在右边却是一系列的未知常数<sub>€ij</sub>与一系列分子轨道<sub>Xj</sub>的乘积, 而与我们常见的本证值方程不同,这是因为 HF 方程的解不是唯一的。可以通过 数学变换,使得 HF 方程采取标准本征值方程的形式

$$f_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i \tag{2.36}$$

记得我们在建立该方程组时,假设每个电子是在由原子核和其它电子所组成的"固定的"势场中运动。这个假设对于我们解这个方程具有很重要的启发,我 们试图找到的一个电子的解,势必影响体系中其它电子的解。通常的做法是采用 36 自洽场(Self-consistent field, SCF)的方法来解该方程组。简单来讲,先初猜一 套波函数 $\chi_i$ ,用这一套初始解可以解此 HF 方程,得到体系的总能量 E 和第二套 波函数 $\chi_i$ ,而这第二套波函数可以用于下一次的迭代。因此自洽场方法可以逐渐 得到每一个单个电子的解,使得体系的总能量越来越低,直到达到我们预先设定 的收敛标准,这时我们称之为已达到自洽(Self-consistent)。

HF 方法是波函数方法的基础,但该方法中仅解释了平均的电子-电子相互作用,因而忽略了电子之间的相关。解决这个问题需要引入多个行列式的波函数。 这些方法如组态相互作用(Configuration Interaction)方法、多体微扰理论 (Many-Body Perturbation Theory)和耦合簇(Coupled Cluster)方法等,虽然其 需要更大的计算量,但它们可以系统地得到电子 Schrödinger 方程的的精确解, 如 CISD, MP2, MP3, MP4, CCSD 和 CCSD(T)等方法<sup>[141, 142]</sup>。

#### 2.3.2 密度泛函理论

DFT 的理论基础是 Hohenberg-Kohn 定理中关于电子基态的能量完全被电子 密度所决定的证明<sup>[143]</sup>。换句话说,一个体系的电子密度和能量之间存在一一对 应的关系。该定理指出,电子密度唯一确定了体系的哈密顿**Ĥ**,从而决定了体系 的一切性质,并且体系的基态电子密度**ρ**可通过对能量泛函进行变分而获得。

在 Kohn-Sham (KS)理论中,体系的基态能量简单表达为如下形式[144]:

$$E(\rho) = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\rm XC}[\rho]$$
(2.37)

各项分别为核-电子吸引势能、动能、电子库伦排斥能以及交换-相关能。参考体系的基态电子密度由一系列的 KS 单电子轨道{*φ*<sub>i</sub>}给出

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.38}$$

关于核-电子吸引势能,由于 $v(\mathbf{r}) = -\sum_{A} \left( \frac{Z_A}{r-R_A} \right)$ ,因此其可以表达为

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(2.39)

而第二项动能项可以利用 KS 单电子轨道 $\phi_i$ 可以写为如下形式

$$T_{s}[\rho] = \sum_{i}^{occ} \langle \phi_{i} \left| -\frac{1}{2} \nabla^{2} \right| \phi_{i} \rangle$$
(2.40)

电子-电子库伦排斥能表达为

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$
(2.41)

以上几项比较容易写出,但交换-相关项则还没有明确的表达形式。只能以近似 的方法来求解。它可以被表达为限定条件下的最小化问题<sup>[145]</sup>

$$E_{\rm XC}[\rho] = \frac{\min}{\psi \to \rho} \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle - T_s[\rho] - J[\rho]$$
  
=  $(T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$  (2.42)



HEAVEN OF CHEMICAL ACCURACY



实际应用中研究者发展了许多的密度泛函近似方法。Perdew 以近似泛函形式中自变量的数量和复杂程度,建设性地提出了一架密度泛函的"Jacob 天梯"<sup>[146]</sup>,如图 2.3 所示。

该天梯的第一层是局域(自旋)密度近似(Local Density Approximation, LDA)<sup>[144]</sup>,基于 LDA 的泛函如 SVWN。LDA 来源于均匀电子气(uniform electron gas)模型,将E<sub>xc</sub>[ρ]近似表达为电子密度的局域泛函

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \qquad (2.43)$$

其中ϵ<sub>xc</sub>[ρ]表示均匀电子气中每个电子的交换能。天梯的第二层是广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation)。如 BLYP<sup>[147-149]</sup>和 PBE<sup>[149]</sup>等泛函。GGA 引 入对电子密度梯度项∇ρ的依赖性,以考虑真实体系电子密度的非均匀性,

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}.$$
 (2.44)

天梯的第三层是 meta-GGA, 如 TPSS<sup>[147]</sup>和 M06-L<sup>[150,151]</sup>等, 在 GGA 的基础上又 引入了动能密度 $\tau$ 和密度的散度 $\nabla^2 \rho(r)$ 

$$E_{XC}^{meta-GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_X^{meta-GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \{\tau, \nabla^2 \rho(r)\})] d\mathbf{r}.$$
 (2.45)

天梯的第四层是 hyper-GGA,以 HF 交换能的方式引入占据轨道的信息,因此其 为离域(Non-local)的泛函,也叫做杂化泛函。基于此的泛函有 B3LYP<sup>[148,152]</sup>, B3PW91<sup>[153]</sup>和 PBE0<sup>[154,155]</sup>等。第五层的泛函目前还在开发之中,Perdew 认为, 应该在这一层中引入未占据轨道的信息<sup>[146]</sup>。

DFT 的一大缺陷是对反应势垒和弱相互作用的描述不准。LDA/GGA 框架下 发展出的泛函通常系统性地低估反应过渡态,数值可达几个到十几个 kcal/mol。 对于范德华作用占主导的体系,这些近似泛函几乎都会存在问题。范德华作用的 本质可以由微扰理论去理解,London 等人指出<sup>[156]</sup>,范德华力的吸引部分随着原 子之间距离 R 遵循1/R<sup>6</sup>的衰减,而 LDA/GGA 对电子的描述是局域的,因而其 39 不可能处理这种色散相互作用。针对这个问题,研究者进行了许多的探索,例如利用现有的实验数据来进行拟合来确定泛函的具体形式,其中的 B97 泛函<sup>[157,158]</sup>和 M06 系列<sup>7</sup>的泛函<sup>[151,158-160]</sup>正是这样得来的;此外,Perdew 在 Jacob 天梯第五 层指出,加入未占据轨道波函数和本征值也是处理该问题的一个办法,最简单的 形式为 MP2 表达式的形式,以此发展的泛函如 B2PLYP<sup>[161]</sup>以及国内复旦大学徐 昕研究组的双杂化泛函 XYG3<sup>[162,163]</sup>等。

### 2.4 本课题的思路流程

上文中建立了经典 MD 模拟, 温度积分抽样法 ITS 以及 Hartree-Fock 方法和 DFT 的基本原理和思想的框架。本课题的研究正是基于这些基本原理来实现的, 概括为图 2.4 的流程图。如图所示,在研究中我们首先从一个初始的团簇结构出 发<sup>8</sup>,该结构经过一段时间的模拟,体系的能量经过 ITS 模拟后得到了充分的扫 描,这在构型空间中即对应于一系列结构的系综,对于这些结构,我们从中选出 一些低能量的代表性结构,对这些选出的结构用分子力场描述进行能量极小化, 从而得到很多的极小点结构,对于 50 个左右原子的团簇体系来讲,这些极小点 结构的数目可以多达上百个。这些结构 (剔除掉重复的结构后)在下一步中利用 更准确的 QM 方法进行结构优化和其它的量子化学计算。

在 QM 部分的计算中,为了使得结构快速收敛,一个常用的办法是采取计 算精度由低到高的办法。在此,我们最开始可以采用较为低级的计算精度如 HF/3-21G,甚至可以用一些半经验的方法,如 AM1 和 SCC-DFTB 等;进一步的 结构优化可以采用精确的 DFT 泛函,对于其中的一些重要的结构,例如最低能 量和次低能量结构等,可以采用更高精度的方法,如 MP2, CCSD, CCSD(T)等对 其进行计算,得到团簇的结构、能量、电荷分布和振动频率等信息,进行下一步

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>如 M06-L, M06, M06-2X 和 M06-HF 泛函。

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>该结构可以不是团簇的低能量结构或者甚至不是一个稳定的极小点。理论上讲,我们可以从团簇的任意结构出发,因为 ITS 的模拟保证了我们队整个构象空间的全部扫描。在实际的模拟中,只需要保证所有的分子均在一定的范围内,即形成一个团簇结构。而对于一个并不是团簇的结构,例如其中有一些分子离主体部分较远,一个很好的做法是加入一个球形边界,具体细节请参看第五章的计算细节部分。

### 的针对具体问题的讨论。



图2.4 ITS(MM)-QM 联用流程图。

除此之外,ITS 模拟中我们还可以得到体系的热力学量的分布信息,也可以 用于具体问题的讨论当中。只不过这里 ITS 部分在计算时由经典力场来描述,所 得到的热力学信息必须与后面的 QM 计算结果进行呼应和对比。因此,我们在 突破该 ITS(MM)-QM 联用的很直接的一个办法是,把 ITS 增强抽样的模拟直接 与第一性原理的分子动力学 (AIMD)相结合,但囿于 AIMD 计算的所需要花费 的巨大代价,ITS 的模拟可能难以达到收敛,目前可以指望其与半经验方法为基 础的 MD 模拟相结合,来研究化学键的断裂和形成等相关的问题。

# 第三章 纯水团簇构象的系统扫描

### 3.1 前言

水是一种非常重要的又很常见的物质。它是生命的必须品,在地球上随处可 见。例如,在海洋、湖泊、云、雾、蒸汽、动物和植物的身体中都有大量水的存 在。它可以作为溶剂参与许多化学反应,尤其是生命过程中所发生的反应。水同 时还是地球上天然地以固液气三相存在的物质。几乎每个人都知道水,但真正去 理解水的性质却很困难,这是由于,与其它小分子相比,水具有很多奇异的性质, 例如,如果按照同系列的H<sub>2</sub>S和H<sub>2</sub>Se沸点作外推的话,水的沸点应该在-60℃, 而实际上其沸点高出这个值很多;通常一种物质从液体转化为固体时,它的密度 会增加,而水在转化为冰时,其密度却是降低的<sup>[21,22]</sup>。

由于每个水分子可以参与形成多达四个氢键,水分子可以形成不同尺寸的团簇。水团簇的结构可以分为两步去描述:①氧原子之间相对位置的排列;②氢原子在这些氧原子之间的"摆放"(这一步即是决定团簇中氢键形成的多少以及氢键的具体形式)。对于一个特定的氧原子骨架(即已经事先摆好了氧原子的位置),仍然有非常多的氢原子摆放形式。根据 Pauling 提出的冰律(Ice rules):每个氧原子有两个氢原子可以形成氢键,两个氧原子形成氢键时,有且仅有一个氢原子位于两个氧原子中间<sup>[164]</sup>。

在本课题的研究中,水分子依照其与其它水分子形成的氢键数目的多少,参 考文献中的命名法<sup>[165]</sup>,分别被叫做二配位、三配位和四配位的水分子,而没有 参与形成氢键的氢原子,被叫做自由氢(Free hydrogen)。按照水分子在形成氢 键时为给出氢原子还是接受氢原子,可以分为 SD-SA、SD-DA、DD-SA 和 DD-DA 四种形式,其中短线"-"之前表示氢的受体,之后表示氢的给体。每一部分的第 一个字母 S/D 表示"一/二",第二个字母 A/D 表示"受体/给体"的意思,示意 图见图 3.1。

水团簇研究的一大困难和不确定性在于:对于较大尺寸的水团簇,将会存在 非常多数目的结构。例如对于一个(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> 团簇,我们假设一个水分子**仅**采取以

上提到的4种连接形式与其它水分子连接,那么该团簇将会有4<sup>10</sup> = 1048576个 可能的构象产生。这个数目已经非常巨大,一个直接结果是,从一个构象到另外 的构象的转变时间变得很长(在 MD 模拟尺度的长),因而在传统的 MD 模拟中 很难(在短时间内)得到其较低能量的构象。因此,增强抽样方法在这种较大的 水团簇的构象扫描中便有了应用的迫切性。



图3.1 团簇中水分子的四种氢键连接方式。图片引自[165]。

本章的研究内容和研究目标是:

① 以文献中研究较为成熟的水分子十二聚体(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 和二十聚体(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 为 模型体系,运用 ITS 增强抽样方法对其能量空间和构象空间进行系统的扫描。然 后对得到的低能量结构依次进行力场和 QM 方法下的结构优化。与现有的结构 在做对比的基础上,对 ITS(MM)-QM 的研究方法框架进行有效性评估,以期该 方法能够进一步用于水-盐体系的研究当中。

② 在得到新的低能量结构的基础上,对所得结构的氢键网络进行分析,评 估氢键的连接方式对于团簇稳定性的影响,讨论重要结构的所提供的信息。

在水团簇的研究中,小到最小的团簇(H2O)2,大到几百个水分子的团簇,在 文献中已都有大量报道<sup>[165-176]</sup>。要使得团簇的研究更好地模拟体相的性质,一个 44 很直接的办法是逐渐加大组成团簇的分子的数目。在水团簇(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>的研究中,带 一个额外质子的团簇,以 n=21,28,51,53 和 55 的团簇,在实验中可以观察到其 具有特殊的稳定性,因而这些数目也称为水团簇的幻数(magic number)<sup>[177-179]</sup>。 对于不带电的水团簇,其中以 n=6,12 和 20 的团簇最为研究者所青睐<sup>[165,172-176]</sup>。 以下的文献评述重点关注这三个尺寸的水团簇。

## 3.2 文献评述

(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>团簇由于它是第一次出现从二维向三维结构的转变而备受关注,对于 该体系,已有大量的研究。例如,2012 年 Perez 等人<sup>[173]</sup>在实验中证实了六聚体 存在着三种低能量的结构,即三棱柱(prism)、笼状(cage)和书状(book)结构,并通 过实验证实笼状结构为其最低能量结构。而几乎在同时,Wang 等人<sup>[172]</sup>利用副本 交换路径积分动力学(RE-PIMD)的理论计算法,考虑了原子核的量子效应之 后,认为三棱柱结构和笼状结构在接近0K时能量是简并的,随着温度的升高, 笼状结构的则出现的概率大于笼状结构,而笼状结构和三棱柱结构之间的转变需 经过书状结构。该工作指出了实验设计和实验条件对研究结果的影响。



图3.2 (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 团簇的笼状和融合结构,引用自[174]。

对于(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 团簇,由于其第一次出现"笼状/融合"(cage/fused)结构问题 而备受关注<sup>[165,174]</sup>。在笼状结构中,水分子由氢键连接形成一个类似笼子的结构, 笼状结构中的水分子为三配位的连接方式,可能为 SD-DA 和 DD-SA 中的某一 种。而在融合的结构中,在两个四边形融合的一条边上的水分子,其为四配位的 形式,DD-DA。该类结构的氢键网络较为紧凑,氢键的数目多于左图所示的融 合立方体结构。对于这两个结构的量子化学计算表明,B3LYP和MP2与一个较小的基组 6-31G(d,p)搭配,计算得到融合结构的能量更低;而在基组中加了弥散项之后,例如,B3LYP/6-31+G(d,p)的计算结果显示,笼状结构具有更低的能量。 更大的基组得到的结果与该基组的结果相一致。



图3.3 (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇的两种低能量结构。左图为十二面体结构, 右图为融合立方体结构,引用自[174]。

对于(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇, 文献中也有大量的报道, 关于其能量极小点(全局最小 值)的几何结构, 争议颇多。有趣的是, 实验和理论研究指出了不同的结构为其 最稳定的结构。在文献中, 主要讨论了四种可能的结构。笼状的十二面体 (dodecahedral)结构和更紧密连接的融合立方体(fused prism)结构(见图 3.2), 根据以往的量子化学计算结果, 被认为是最为稳定的两种结构。前者和后者分别 被实验<sup>[180]</sup>和理论计算<sup>[168]</sup>的研究所支持。

融合立方体结构的氢键网络较为紧凑,氢键的数目多于笼状结构,这在能量 上是有利的。而其不利的一点是,融合立方体结构的氢键网络中有大量的四元环 (指由氧原子形成的环),在这种连接方式中,由于水分子的键角将会比正常水 分子的近似键角105°稍小,因而其相较于五元和六元环,具有较大的角张力,这 将会导致能量上的惩罚出现,不利于其稳定存在。

本文作者认为,(H2O)6团簇的代表性结构已被之前的研究者所找到,对于其 稳定性的讨论,应该选用更高精度的计算方法,同时考虑熵效应的影响,方可有 个比较客观的定论。而对于更大数目的团簇,因其高维势能面的极度复杂性,极 有可能仍然有部分的低能量结构在之前的研究中被忽略。因此,本文拟对(H2O)12 和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇的构象空间进行充分的扫描,以期找寻到全新的结构,并对新的 结构进行量子化学优化计算,确认其稳定性,同时,通过与结构数据库中的结构 做对比,来评估本文所用到的 ITS(MM)-QM 计算方案的有效性。

## 3.3 水团簇的结构抽样

在一个恒温的MD模拟中,收敛的模拟轨迹中,体系的势能呈现玻尔兹曼分 布,从时间-势能曲线中可以看到,其势能围绕着平均值做上下波动,且偏离平 均值越远,其出现概率也越小。一般来讲,原子数目较多的体系,其势能面极为 复杂,意味着从一个构象到另一个构象的转换,成了稀有发生的事件。在通常的 分子动力学能够达到的范围(指us量级的模拟时间)内,观察到这种转换的概率 可能很低,更不用说观察到多次的转换,以求得其热力学分布等性质。例如在 (H2O)12的MD模拟当中,我们从一个结构出发,幸运的话(这里"幸运"有两层意 思,一是指我们所选取的初始结构在去往目标结构时所需要跨越的势垒较低;二 是分子动力学分配的初始速度具有随机性,而这种随机性刚好为从我们选取的初 始结构到目标结构提供了便利),我们可以在可接受的模拟时间范围内观测到其 一次甚至几次的转换。但极有可能要么MD模拟的时间较长,要么我们通常没有 那么幸运,以致于使我们不能得到我们想要的结构。对于一个结构未知的体系, 也就无法得到其它多个未知的结构,因而在此非常有必要对其进行增强抽样的模 拟,以期待在短时间内得到多个构象之间的多次转换。在(H2O)12和(H2O)20的ITS 模拟中,我们对其能量空间和构象空间进行了系统的抽样,ITS模拟中的温度下 限和上限分别为50 K 和300 K,在这之间被均匀地等分为100等份(更详细的模 拟细节请见随后的计算细节部分)。如图 3.4 所示为对(H2O)12 团簇ITS的模拟中势 能随着模拟时间的演化曲线,红色的点为180 K下MD模拟的数据,在这里作为与 ITS模拟数据的参照, 而黑色的点为ITS模拟所得数据。从图中可以很明显地看到, 在ITS模拟中势能的分布相较于普通MD模拟有了两倍以上的展宽,这将意味着 ITS 模拟对其构象空间的充分抽样,更重要的是,由图中可以看出,对于其低能 量空间的取样,得到了极大的增强。

在计算中,对于两种大小的水团簇经过ITS的抽样之后,选出了能量较低的

部分结构进行了MM的结构优化,优化后这些结构收敛到了少量的势能面上的局域极小点。再对其进行了DFT的结构优化,对优化后的结构进行了频率的分析以确保其收敛到的构象为局域极小点构象(即体系内所有的振动频率都为正值)。



图3.4 ITS模拟中体系势能随时间的演化与正常MD模拟的对比。

图 3.5 列出了由该法得到的能量最低的四个结构,值得欣慰的一点是,在以前的研究中广泛讨论的两个构象(笼状和融合立方体)在模拟中皆可以出现,并在 100 ns 的模拟轨迹中可经过多次的互相转换。经过BLYP-M2泛函的优化,包含零点能校正的贡献之后,可以确认笼状结构(图 3.5 中的结构 B)为最低能量结构,次低能量的结构为融合立方体的结构,该结构在能量上比笼状结构高出 0.24 kcal/mol。

如图 3.5 所示, A 结构可以看作为: 首先由十二个氧原子形成六棱柱, 然后 氢原子排布于其间形成氢键网络。在这个结构中,所有的氧原子均为三配位,其 中 DD-SA 和 SD-DA 的形式各占一半,自由氢的数目为 6。B 结构为文献中广为 讨论的笼状结构,其所有的氧也全部为三配位,与 A 结构相同, DD-SA 和 SD-DA 形式各占一半,有 6 个自由氢。与笼状的 B 结构相似但略有不同, C 结构中的氢 48 键数目和 A, B 两种结构均相同, 但其中出现了一个 DD-DA 和一个 SD-SA 的水 分子,导致了其在能量上的惩罚出现,在BLYP-M2泛函下比笼状结构高出 1.85 kcal/mol, 而在 LC-@PBE 泛函下这个值为 1.97 kcal/mol。D 结构为融合立方体结 构,该结构的特点是: 除了两个共面的立方体上的四个水为四配位(DD-DA) 的形式外,其余的水分子均为三配位,其在氢键数目上比前三者多出四个,这对 于稳定该结构是有利的,但正如前文中提到的那样,这种结构由于其四元环张力 的存在,会导致能量的惩罚出现,综合考虑这两项的结果是,这个结构在所有四 个低能量结构中能量排在第二低。运用更大的基组如 aug-cc-pvdz 进行优化时, 笼状结构和融合立方体结构的相对顺序没有变化, 六棱柱的结构与融合立方体的 结构在能量上几乎是简并的(前者比后者低 0.03 kcal/mol, 见表 3.1)。更高精度 的方法 MP2 的计算结果显示,在不考虑零点振动能的情况下,融合立方体结构 才具有能量上的优势。值得一提的是,在这四个结构中,C结构在本研究发表之 前的结构数据库中是没有的,其在我们的计算中被发现,虽在能量上该结构具有 1.8~2.3 kcal/mol 的不利,但通过ITS的模拟轨迹发现,该结构处在笼状结构 B 向 六棱柱结构 A 和融合立方体结构 D 转化的途径之中,因而其为一个稳定的中间 体结构,该结构为(H2O)12团簇各种低能结构之间的转换提供了一个纽带。

图 3.6 展示了(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇在计算中具有最低能量的四个结构。这四个结构中, B, C和D 三个结构在前人的计算中已经有过提及,以往的理论计算表明,非常 规整的融合立方体结构 C 为最低能量结构。通过大量的文献检索发现,A 结构 在以前的研究中未被提及,因此,**该结构为本研究发现的一个新的结构**,利用图 3.6 中所示四种泛函进行结构优化和频率分析,包含其零点能校正之后,A 结构 在四种结构中均为能量最低结构。而在之前的研究中被认为是最低能量结构的 C 结构,在我们所采用的四个泛函的计算中,都有着 0.31~2.20 kcal/mol 不等的能 量上的惩罚。

在计算方法给定的条件下,水团簇相对能量的大小与其氢键的连接方式有关, 在 C 结构中,有更多的水为四配位的水,这种多配位无疑会稳定整个团簇的能 量,相比之下,A,B和D结构的氢键数目要小于C结构。但与此同时,C结构 中非常多的四元环造成了一定的环张力的惩罚,这不太利于它的稳定。相比之下,

A 结构"巧妙"地避免了这个问题,这个结构既不是氢键数目最少的结构,同时 也保留了一部分的四配位水。C 结构可以简单地想象成两个平面上均有三个五元 环的形式,可以记作555 + 555的的形式,而 A 结构可以采取类似的记法,记作 455 + 556的形式,这种安排使得 A 结构在氢键数目和环张力之间保持了一定的 平衡,最后的结果是 A 结构有优势。

表3.1 (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 团簇在 BLYP-M2 和 MP2 下的能量总结。ACCD 和 ACCT 分别表示 aug-cc-pvdz 和 aug-cc-pvtz 基组。对于 BLYP-M2 和 MP2 的计算, 这些结构均经过了结构优化计算,但只对 BLYP-M2 进行了谐振频率计算。 MP2/ACCT 的计算只计算了 MP2/ACCD 所优化的结构的单点能。所有能 量均为相对能量,单位为 kcal/mol。

Structure	BLYP-M2/ACCD		MP2/ACCD	MP2/ACCT
	<sup>a)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$
12A	0.28	0.40	1.20	0.16
12B	0.00	0.18	1.65	0.00
12C	1.85	2.30	3.47	1.20
12D	0.24	0.00	0.00	

a)该能量中包含零点能校正;

b)该能量中不包含零点能校正。

表3.2 (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇在 BLYP-M2 和 MP2 下的能量总结。具体计算细节和 缩写表示同表 3.1。

Structure	BLYP-M2/ACCD		MP2/ACCD	MP2/ACCT	
	<sup>a)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$	<sup>b)</sup> $\Delta E$	<sup>c)</sup> $\Delta E$
20A	0.00	0.07	0.00	0.91	0.53
20B	0.67	1.30	0.99		
20C	0.31	0.00	0.10	0.00	0.00
20D	3.03	3.18	3.36		

c)该能量中的零点能校正取自 BLYP-M2 泛函的结果。

关于 A 结构与 C 结构孰具有更低能量的问题,我们在更大基组和更高精度的计算中,得出的结论与小基组得出的结论一致,详细的结果如表 3.2 所示。值得注意的一点是,对于 20 个水分子组成的团簇,用 MP2/aug-cc-pvtz 来进行结构优化已经变得很耗时,因而在该表中使用了借用 BLYP-M2 泛函的零点能,显然不同方法得到的零点能是不同的,这样的"借用"在物理上是没有意义的,在此只是作为参考,可以看出两个结构在能量上是简并的。



A. Prism R.E.(BLYP-M2) 0.28 R.E.(LC-ωPBE) 0.00



B. Cage R.E.(BLYP-M2) 0.00 R.E.(LC-ωPBE) 0.44



**C. Cage-like** R.E.(BLYP-M2) 1.85 R.E.(LC-ωPBE) 2.41

**D. Fused Cube** R.E.(BLYP-M2) 0.24 R.E.(LC-ωPBE) 3.29

图3.5 经 ITS(MM)-QM 计算所得到的(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 团簇的四个最低能 量结构。R.E.为相对能量,单位为 kcal/mol。括号中为优化此结 构所用到的泛函。



A. Fused-like R.E.(BLYP-M2) 0.00 R.E.(LC-ωPBE) 0.00 R.E.(ωB97XD) 0.00 R.E.(B2PLYPD) 0.00



# **B.** Clathrate-like

R.E.(BLYP-M2) 0.67 R.E.(LC-ωPBE) 1.38 R.E.(ωB97XD) 0.55 R.E.(B2PLYPD) 0.70





**C. Edge-sharing** R.E.(BLYP-M2) 0.31 R.E.(LC-ωPBE) 2.20 R.E.(ωB97XD) 0.44 R.E.(B2PLYPD) 1.02 **D. Cage** R.E.(BLYP-M2) 3.03 R.E.(LC-ωPBE) 2.61

图3.6 经ITS(MM)-QM 方法计算得到的(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇的四个最低 能量结构。细节表示法同图 3.5。其中 A 结构在我们的计算中首 次被发现,且能量最低。

### 3.4 本章小结及方法评估

综上所述,我们把 ITS 方法运用到水团簇体系的模拟之中,运用经典力场模型对原子之间的相互作用描述的基础上,对团簇能量和构象空间进行了较为系统的扫描。对得到的代表性的低能量结构进行了经典力场和多种DFT泛函以及MP2的计算,并对优化后的结构和文献中已有报道的结构进行了结构比对,比对结果显示,对于(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>团簇,在本研究中均得到了一个新的低能量结构,且这两个结构在理解水团簇的结构中具有重要的意义。在(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>体系中新得到的结构对于"笼状/融合"问题的讨论很有意义,能量上占据优势的结构应为四元环张力和氢键网络两种不利和有利因素中和的结果,过多的氢键结构如之前被广泛认为的融合结构,在能量上反而是不利的。

本章水团簇的研究的主要意图是为了对 ITS(MM)-QM 联用的方法进行有效 性的检验和评估,为第四五两章关于水-盐体系的研究奠定基础。因而,为了不 至于偏离这个意图太远,且避免重复计算前人在这些团簇热力学计算中的工作, 在本章中的结果部分只讨论了水团簇的结构和能量的信息,免去了其热力学性质 的计算。关于团簇热力学性质的计算,将重点放在水-盐体系的研究当中。评估 方法可靠性的另一方面是经典力场的可靠性,在所有的研究体系当中,我们利用 力场优化所得的结构与 DFT 方法优化所得结构在整体上都没有太大变化,只是 其键长和分子间的距离略微有变化;此外,针对盐-水体系的研究,我们还得到 出了经典和量子计算中相对能量大小的相关图,相关图表明经典力场具有很高的 可靠性。水团簇经典和量子结构的对比以及盐-水团簇经典和量子计算相对能量 的相关图均列于附录中。

### 3.5 计算细节

经典模拟中, MD和ITS部分是在 Amber 9.0 软件包<sup>[181]</sup>的 Sander 模块中完成的, ITS方法的代码被嵌入 Sander 模块。对于水分子, 其势能的描述采用了 SPC/E的力场模型<sup>[182]</sup>, ITS 和 MD 模拟中的积分步长均为 0.5 fs, 在与 ITS 对照的 MD 模拟中, (H2O)12 和(H2O)20 体系的温度分别控制在200 K和170 K。控温方式为朗

之万动力学<sup>[183]</sup>方法,在该法中碰撞频率为1 ps<sup>-1</sup>。在所有的模拟中,均采用了 真空边界条件,意味着分子之间的相互作用只包括静电和范德华作用。对于两个 大小的体系,非键相互作用不截断(在模拟中设置为 999 Å),这样保证团簇内 任意两个原子之间的相互作用均计算完全。在 ITS 的模拟中,我们在 50 K 到 300 K 的温度区间内,均匀地选取了 100 个温度点。在 100 个温度所组成的分布函数 加和的势能函数下进行了长达 100 ns 的模拟。

量子化学的计算中,大部分的计算是在 Gaussian 09 软件包<sup>[184]</sup>中执行的, BLYP-M2<sup>[185]</sup>泛函和 MP2 方法<sup>[186]</sup>的计算则分别是在 GAMESS<sup>[187]</sup>和 PQS 软件包 <sup>[188]</sup>中进行的。(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇的结构采用了 LC-oPBE<sup>[189,190]</sup>, oB97XD<sup>[191]</sup> 和 B2PLYPD<sup>[192]</sup>泛函进行了结构优化,在这些计算中对氢和氧原子的原子轨道采 用 6-311++G(d,p) 来 描述。 在此基础上,进一步的结构优化采用了 BLYP-M2/aug-cc-pvdz 的泛函和基组<sup>[193]</sup>的组合,BLYP-M2 泛函,该泛函由阿肯 色大学王锋研究小组开发,其通过对分子间和分子内原子之间的相互作用力(而 非能量)的拟合(force matching),通过类 DFT-D 方案,可以将较为低级的泛函 以高阶方法为参照,拟合得到高阶水平的精度,BLYP-SP 的精度达到 QCISD 的 水平<sup>[185]</sup>,可以很好地处理水分子之间的弱相互作用。因此文中主要参考的相对 能量数据为 BLYP-M2 的数据。如作者在上文中无特别指出,对于每一个结构均 进行了简谐振动频率计算,以确定这些结构为势能面上的局部极小点,另外也可 得到零点振动能校正。文中的结构采用 VMD 软件包<sup>[194]</sup>进行了可视化。

# 第四章 碘化锂和碘化铯的溶解

### 4.1 前言

本章的研究选取了在 HS 中位于两端的两个碱金属离子Li<sup>+</sup>和Cs<sup>+</sup>与I<sup>-</sup>形成离 子对,来探讨这两对离子在水分子数目逐渐增多时的微观溶解过程。对于水分子 数目较少(不大于 6)的团簇,我们结合了理论计算与中国科学院化学研究所(下 文简称中科院化学所)郑卫军研究小组的负离子光电子能谱实验测量,来使实验 测量和理论计算相互印证,阐明其离子对的微观溶解的初步过程。而对于较大尺 寸的团簇(水分子数目大于 6),鉴于实验中的困难,我们只做了理论研究,对 其能量和构象空间进行了系统的抽样,并对低能量结构进行了量子化学的结构优 化和谐振子频率计算。

### 4.2 锂和铯的溶剂化

碱金属离子的溶剂化是一个很基本的物理化学过程,在无机化学、生化和计算化学领域内,吸引了大量的研究兴趣。在这些研究当中,通过热力学平衡性质的测量,有助于理解碱金属-水的相互作用,例如得到碱金属水合反应平衡常数以及碱金属和水之间的键能大小<sup>[53, 85, 121, 195, 196]</sup>。大量的理论计算结果也为碱金属的水合提供了几何结构、热力学性质及分子的振动等方面的信息<sup>[197-199]</sup>。

在研究Lil和CsI离子对在水中的微观溶解时,首先去考虑Li<sup>+</sup>和Cs<sup>+</sup>的水合具 有重要的指导意义。在此,我们利用负离子团簇的光电子能谱测量,得到了 M(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-6)团簇的光电子能谱谱图,结合DFT的理论计算,对实验中可能 存在的异构体进行了指认,研究了这两个离子与水分子的配位信息和结构演变。 现总结这部分的主要结果如下:

(1) 对于团簇Li(H<sub>2</sub>O)<sup>0,-</sup><sub>n</sub> (n=1-6),其 NIPES 谱图中所展示的峰较为单一。这 意味着其结构演变也较为单一,这一结论被后续的理论计算的结果所证实。计算 结果显示,在中性团簇和阴离子团簇中,Li均容易形成且最多形成四配位的结构, 在低能量的结构中,第五个和第六个水分子被加在第二溶剂层中。Li的四配位的

特性也与前人的研究结果相一致。

(2) 而对于团簇Cs(H<sub>2</sub>O)<sup>0,-</sup> (n=1-6), 其 NIPES 谱图中除了主峰 X 之外,还 在比主峰稍高一点电子亲和能(Electron Binding Energy, EBE)的地方展示了一个 次峰 X'。理论计算的结果表明,这两个峰是由于该团簇中出现了两种类型的异 构体所致,EBE 较低的峰由水分子的氧原子和铯配位的结构贡献的,而稍高一 点的峰则是由氢和铯配位得到的,值得一提的是,在 n=1 和 2 时,这两种配位形 式的结构在能量上几乎是简并的。直到 n=6 时,氧配位的结构才具有 0.01 eV 的 优势。对于其中性的低能量结构,铯则只和氧原子配位。



图4.1 Li(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>和Cs(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>的 NIPES 谱图。其主峰位置所对应的结构也展示在图中,对于前者,其结构单一;对于后者,存 在氧配位和氢配位两种结构。

Li与Cs在水团簇中表现出来的不同的根本原因在于金属、水分子和电子的 相互作用强弱的不同导致。在中性的团簇中,与锂被水分子包围所不同,铯总是 居于整个团簇的表面,这显示了两者在和水分子相互作用中的强弱不同,前者显 然要比后者具有更强的水合能力。而在其阴离子团簇中,电子-水和电子-锂的相 互作用并没有水-锂的相互作用强烈,因此其结构得以保持;相反地,由于Cs<sup>+</sup>具 有更强的亲电子能力,因而使得这几种相互作用的强弱有了次序的变化,从而在 该团簇中出现了氧配位和氢配位的两种结构,随着水分子数目的增多,这种相互 作用上的差异被削弱,结构开始向中性团簇比较有利的结构(氧配位)转变。

在回答了阳离子的水化的问题后,我们重点研究了离子对的溶解过程。为了 使得条理更为清楚,在本文中把这些内容分两部分呈现。第一部分介绍这两对离 子的初溶解过程,其中的水分子数目最大达到6,在这部分的研究中,中科院化 学所郑卫军研究小组也提供了实验支持和部分理论计算。第二部分研究是第一部 分研究的延伸和深化,我们采用了更大尺寸的团簇对相同体系进行了理论计算研 究,该部分的研究利用了理论背景部分所介绍的ITS(MM)-QM 联用的方法框架。

### 4.3 小团簇中理论与实验的结合

#### 4.3.1 垂直脱附能

在水分子数目少于或等于 6 的团簇的研究中,实验提供了 NIPES 的谱图, 谱图所对应的 VDE 大小可直接从图中得到。在理论的计算中,我们需要得到谱 图所对应的最可能的结构,这给我们提出了两个要求,一是要找到负离子团簇的 最"稳定"<sup>9</sup>结构,二是要求从该结构给定的几何构型出发,能够得到和实验值 相一致的 VDE 值。这给理论计算带来了一定的挑战,对于其几何结构,因为涉 及到的原子数目并非很多,可以采用枚举或者随机生成初始结构的办法,由不同 的初始结构出发,进行DFT的优化,再剔除掉重复的结构,得到不同的局域最小 点结构。而对于电子亲和能的计算,要求则较为精确,原则上我们可以采取高精 度的办法,例如CCSD(T)等,来计算其能量。在实际的计算中,我们采用了多套 DFT泛函来对结构进行优化和单点能的计算。实际的计算结果表明,在所测试的 几种泛函下,阴离子的结构变化并不明显,而其能量与实验值较为吻合的一个泛 函为加入长程校正项的 LC-ωPBE 泛函,如图 4.2 所示,该泛函很好地抓住了实 验中所得 VDE 随着水分子数目的变化趋势。因为这些 VDE 的变化趋势与它们 的结构演变密切相关,因此在阴离子的计算中使得实验和理论计算相吻合,不光

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>注意这里的稳定(正如理论背景部分所提到的)是一个自由能的概念,但在光电子能谱实验中,温度往往 较低(200K左右),因此我们在这里认为其温度(熵)效应不显著,而只考虑低能量的结构。

有指认实验中的可能结构的目的,还有验证泛函有效性的功能,为以后该体系中 性状态以及更大体系的计算奠定基础。



图4.2 LC-ωPBE 计算所得 VDEs 与实验值的比较,单位 eV。

对于这两种体系,与其它泛函如 M06-2X 和 ωB97XD 相比,LC-ωPBE 泛函 的结果很好地抓住了实验值的趋势(表 4.1 和表 4.2)。从表中可以看出,M06-2X 泛函和 ωB97XD 泛函在个别体系中与实验所得 VDEs 非常接近,但总体来看, 它们都没有很好地与相应的实验值"同大"或"同小",即它们没有很好地把握 VDE 变化的趋势。同时,为了进一步确认LC-ωPBE 泛函对于该体系的的适用性, 对于 n≤4 的团簇,我们还进行了 CCSD(T)的单点能计算,该计算基于 LC-ωPBE 优化所得的结构,结果列于表 4.1 和表 4.2 中,从这些计算结果可以看出,尽管 LC-ωPBE 泛函在"裸露"的离子对(即不包含水分子)的计算中与 CCSD(T)差 别稍大,但在含有水分子时,该泛函与 CCSD(T)的结果非常接近。研究中还测 试了不同的基组,计算中所采用的基组为计算花费代价与结果的准确性相平衡的 结果(详见本章末的计算细节部分)。
LiI <sup>-</sup> 0A       0.00       0.83       0.74       0.93       0.80         LiI(H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup> 1A       0.00       0.61       0.62       0.62       0.59         1B       0.33       1.06       1.04       1.17       1.02         LiI(H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup> 2A       0.00       0.64       0.60       0.62       0.62         2B       0.12       0.76       0.69       0.85       0.78         2C       0.25       0.36       0.39       0.56       0.37         2D       0.25       0.54       0.58       0.39       0.55         LiI(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>-</sup> 3A       0.00       0.63       0.68       0.65       0.65         3B       0.10       0.40       0.40       0.40       0.40         3C       0.14       0.78       0.79       1.31         LiI(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>-</sup> 4A       0.00       0.38       0.66       0.41       0.41         4B       0.06       0.88       0.80       0.81       0.58       0.57       0.58         4D       0.21       0.65       0.57       0.58       0.46       0.46 <th>0.820 0.670</th>	0.820 0.670
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.670
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.12
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.68
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.72
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.20
4B       0.06       0.88       0.80       0.81         4C       0.17       0.65       0.57       0.58         4D       0.21       0.82       0.46         4E       0.21       0.50       0.50	0.55
4C0.170.650.570.584D0.210.820.464E0.210.50	
4D0.210.820.464E0.210.50	
4E 0.21 0.50	
LiI(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> - 5A 0.00 0.61 0.88 0.48	0.61
5B 0.04 0.65	
5C 0.05 0.86	
5D 0.07 0.86	
5E 0.07 0.77	
5F 0.08 0.55	
LiI(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>-</sup> 6A 0.00 0.83 0.99 0.53	0.72
6B 0.03 0.81	
6C 0.04 0.67	
6D 0.07 0.95	
6E 0.08 0.79	
6F 0.08 0.82	
6G 0.09 0.77	

表4.1 对于Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>体系由不同方法计算得到的 VDEs 与实验 值的对比, CCSD(T)对 LC- $\alpha$ PBE 泛函优化的结构分别做了负离 子和中性下的单点能计算。所有能量均以 eV 为单位。

\*相对能量以LC-aPBE 泛函计算得到的最低能量为基准。

Isomer		$\Delta E^*$	M06-2X	LC-@PBE	CCSD(T)	Expt.
CsI	0A	0.00	0.59	0.65	0.63	0.66
CsI(H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>	1A	0.00	0.46	0.51	0.49	0.54
	1B	0.12	0.73	0.76	0.70	
	1C	0.13	0.73	0.72	0.75	
CsI(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -	2A	0.00	0.40	0.46	0.44	0.48
	2B	0.00	0.34	0.40	0.38	
	2C	0.08	0.56	0.58	0.56	0.60
CsI(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -	3A	0.00	0.38	0.42	0.41	0.53
	3B	0.07		0.47	0.44	
	3C	0.08		0.53	0.52	
CsI(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> -	4A	0.00	0.50	0.51	0.50	0.54
	4B	0.04	0.49	0.37	0.35	
	4C	0.04		0.44	0.44	
CsI(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> -	5A	0.00	0.80	0.63		0.74
	5B	0.02		0.48		
	5C	0.06		0.56		
	5D	0.06		0.50		
	5E	0.09		0.59		
CsI(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> -	6A	0.00	0.67	0.67		0.80
	6B	0.07		0.71		
	6C	0.07		0.56		
	6D	0.09		0.53		
	6E	0.17		0.59		

表4.2 对于CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>体系由不同方法计算得到的 VDEs 与实验值的对比, CCSD(T)对 LC-aPBE 泛函优化的结构分别做了负离子和中性下的单点能计算。所有能量均以 eV 为单位。

\*相对能量以LC-aPBE 泛函计算得到的最低能量为基准。

4.3.2 团簇低能量结构分析



图4.3 LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-6)团簇阴离子和中性的低能量结构。对于 n=1-6,该图中仅列出了每个体系最低能量的二个或三个结构。

图 4.3 列出了LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>团簇中低能量结构。计算结果显示,Li-I键长在在阴离子态和中性态分别为 2.55 Å 和 2.39 Å,Li-I键的伸缩振动频率为 510 cm<sup>-1</sup>,这与实验中的频率非常接近。



图4.4 CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0-6)团簇阴离子和中性的低能量结构。对于n=1-6,该图中仅列出了每个体系最低能量的二个或者三个结构。

LiI(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>的最低能量结构 1A 为C<sub>2V</sub>对称结构,该结构中水分子以氧原子和 Li 结合,该结构计算所得的 VDE (0.62 eV)与实验值 0.67 eV 吻合。中性团簇中 的最低能量结构(1A')与 1A 结构上相似,但 Li-I 键长在前者中稍短。

LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>的最低能量结构中两个氧原子与Li结合,Li-I键长为2.57 Å,由 该结构计算所得 VDE 为0.62 eV,与实验值0.68 eV 相吻合。在中性结构中,除 了Li结合两个O原子之外,I与两个水分子的各一个H原子之间亦有相互作用。 62 该结构中 O-Li-O 的键角为 160°。

Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>的最低能量结构 3A 中,两个水分子分别与 Li 和 I 结合,第三个水分子只以它的 O 端与 Li 结合。在该结构中 Li-I 键被拉长为 4.27 Å,这个键长与 1 和 2 个水分子数目的结构相比明显地变长,这是有两个水分子插入 Li-I 之间所造成的。而其中性结构 3A'中,最低能量结构为C<sub>3</sub>对称结构,尽管有三个水分子插入到 Li-I 之间,但 Li-I 键长(2.76 Å)却比阴离子结构短。

Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>的最低能量结构 4A 由三个水分子插入到 Li-I 之间,而第四个水分子只由其 O 原子与 Li 结合,并远离 I 原子。与负离子不同,其中性的最低能量结构 4A'的第四个水分子的 H 与 I 结合,并以 O 与另外一个水形成氢键。值得一提的是,4B'在能量上和 4A'简并,这个结构与 4A'相比,虽然少了 Li-O 的作用,但却多了 H-I 相互作用和氢键相互作用。

在LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>和LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>团簇的低能量结构可以看做是LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>的几个低 能量结构的基础上添加水分子而形成,后添加的水分子与原来的水分子之间以氢 键连接。除了水分子的取向有一点点不同之外,其中性结构与阴离子的结构基本 相似。在这些结构中,Li以四配位的形式与水分子结合,这个结果与Li<sup>+</sup>在溶液 中的配位结构相一致<sup>[53, 195, 198]</sup>,同时也与我们之前Li<sup>+</sup>的水化的研究中所得结果 一致。

CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>的结构列于图 4.4 中,这些结构与其相对照的LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>的结构大 为不同。计算结果显示,Cs-I键长在阴离子和中性态分别为 3.54 Å 和 3.36 Å, 计算所得的 Cs-I 键伸缩振动频率为 116 cm<sup>-1</sup>,这与 Groen 等人的结果(119.2 cm<sup>-1</sup>)<sup>[98]</sup>相一致。

CsI(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>的最稳定结构中,水分子与Cs和I都有相互作用(O与Cs作用, 而其中一个H直接与I连接),Cs-I的距离被拉长为3.69Å。其中性结构与阴离 子结构1A′相似。

CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>的稳定结构中, 2A 和 2B 结构在能量上几乎是简并的(B 结构比 A 只高出 0.002 eV),在这两个结构中,两个水分子均和 Cs 与 I 有相互作用,不 同之处在于, 2A 结构中两个水分子之间亦有氢键的相互作用,而 2B 结构中没 有。而在其中性结构中最低能量的两个结构与阴离子结构相似,但它们的稳定性 正好与阴离子结构相反。

63

CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>的最稳定结构 3A 中, Cs-I 之间插入了三个水分子, 但这三个水分子之间没有氢键形成。值得一提的是, 这时 Cs-I 键长被拉到了 4.98 Å, 与其"裸露"的离子对 CsI-相比,这是一个很大的变化。中性结构 3A'与阴离子结构 3A 非常相似,除了 Cs-I 键长稍短(3.79 Å)一些外。

对于含有 4,5 和 6 个水分子的 CsI 团簇,其低能量结构的特征如下:它们均可被看做是在CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>结构基础上的演变,第四个水分子即可以和己有的水分子形成氢键,也可以和 Cs 形成配位。第五个和第六个水分子与其它水分子形成氢键的结构比与 Cs 配位的结构在能量上更有利。因而,Cs 在这些团簇中的配位数是 3 或者 4,溶液的研究认为 Cs 的配位数可在 2~8 之间变化<sup>[200]</sup>。

#### 4.3.3 阴阳离子距离的演变 I

盐类在水中的溶解过程即为盐离子被水分子溶剂化进而进入溶液的过程,在 这个过程中,溶剂分子必须首先破坏阴阳离子对之间的离子键相互作用。由于其 强烈的静电相互作用,在水分子数目较少时,水分子与离子之间的相互作用不足 以使得阴阳离子分开,因而它们仍然以 CIP 的形式存在。但当水分子数目增多时, 溶剂化之后的离子与其反离子之间的相互作用将大大减弱,这时候它们可以呈现 SIP 或者 2SIP 的形式。因而,考察离子对被水分子逐步溶剂化的过程对于盐的 溶解具有直接的启示意义。

这些团簇的稳定结构使得我们可以分析水分子是如何修饰和改变阴离子和阳离子之间相互作用的。例如,图4.5 画出了 Li-I 和 Cs-I 离子对距离随着水分子数目的演变关系。为了扣除 Li 和 Cs 原子半径不同所带来的影响,所有的距离都以其"裸露"离子对的距离为基准进行了归一化。从图 4.5(a)中可以看出,对于LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>团簇,Li-I 之间的距离在 n=3 时有一个突跃,而对于其中性团簇,该突跃发生在 n=5 时。这表明在相较于阴离子条件,在中性条件下需要更多的水分子才能使Li<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>离子对分开——在中性团簇中,5 个水分子使得阴阳离子形成 SIP的形式。

与LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>团簇不同,我们可以从图 4.5(b)中看出,Cs-I之间的距离在 n 从 0 到 2 的过程中缓慢升高,当 n=3 时有一个突跃,n=4 时达到最大值;有趣的是, 当 n 继续增大时,该距离却又开始降低。另一方面,对于CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>中性团簇, 64

Cs-I距离随着团簇尺寸的增大,增加地非常缓慢,直至6个水分子也看不到Cs-I距离的突跃变化。尽管从结构上可以看出,这些水分子主要集中在Cs和I上,但这对Cs-I距离的影响很轻微。



图4.5 阴阳离子距离随着水分子数目的演变。该距离来自最低能量结构的团簇,每个距离d<sub>M-I</sub>均以其"裸露"的离子对距离d<sub>M-I</sub>为基准进行了归一化处理。

进一步的 NBO 电荷分析表明,与中性结构中各原子上的电荷相比,阴离子态中的"额外"电子主要被金属离子所吸引,阴离子的团簇中金属离子的正电荷均有所降低,而碘上的电荷没有发生大的变化,这样就削弱了Li<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>和Cs<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>之间的库伦吸引作用。也即碱金属-碘之间的相互作用在中性团簇中要比阴离子团簇中更强,因而在中性团簇中要分开这一对离子就更不容易,这样就解释了图4.5 中阴离子团簇中的距离突跃比中性团簇中要来得早(4.5(a)图)甚至没有距离突

跃(图 4.5(b))。

在考虑一对离子是否容易被分开时的另一个重要因素是离子半径。在这里, Li 的半径要远小于 Cs,从图 4.3 可以知道,Li-I 的距离为 2.39 Å,因此在不去改 变这个距离的情况下,水分子很难插入进二者之间;而 Cs-I 的距离为 3.36 Å, 因此,Cs-I 和水分子可以很好地形成一个环状结构,如图 4.4 中的所有中性结构 都有此特点,这样的结果是使得 Cs-I 距离改变不太大。

## 4.4 大团簇体系中的理论计算

通过以上的理论与实验结合的研究我们得到了关于离子对与水相互作用的 很多信息。但针对这两个体系,我们不禁想要知道含有更多水分子数目时,阴阳 离子距离会不会以及会有怎样的变化,Cs-I 会在多少个水分子的团簇中形成 SIP 的形式等许多问题。在本部分研究中,我们利用了在第三章中纯水团簇的研究中 已经提到过的理论计算框架,对MI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (M = Li<sup>+</sup>,Cs<sup>+</sup>; n = 10,18,20)六个体系 进行了研究。该计算流程和原理同第三章,如有特别需要指出的地方,文中将会 重点指出,否则默认为同第三章。重复的和不太重要的细节在此略过,重要的计 算细节可参考本章末尾的计算细节部分,以下只讨论该部分研究得到的结果。

#### 4.4.1 低能量结构分析

采用ITS(MM)-QM联用的计算方案,我们得到了六个体系的低能量结构,如 图 4.6 所示。

Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>的最低能量结构为C<sub>2V</sub>对称,在该结构中,Li<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>没有直接接触, 各自与四个水分子结合(Li<sup>+</sup>与 O 结合,I<sup>-</sup>与 H 结合),这与小体系的研究和前 人的研究一致<sup>[53,195,198]</sup>。但不同的是,Li<sup>+</sup>被"埋"在了整个团簇的中心,而I<sup>-</sup>居 于团簇的表面上。在其它的结构中,Li<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>的配位数没有变化,与 A 结构所不 同的是,B、C、D 结构中氢键的数目和取向各不相同。与之前Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>5,6</sub>团簇的 结构相似地,阴阳离子各自的配位数没有发生变化;不同的一点是,在含有 10 个水分子时,阴阳离子之间的距离被拉得更开了。



图4.6 MI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(M = Li, Cs; n = 10,18,20)体系团簇的低能量结构图。阴离子和阳离子分别渲染为绿色和黄色球。



图4.7 具有相同重原子的团簇结构对比图。LiI 极大地改变了水团簇的基本结构, 而 CsI 保持了相同数目纯水团簇的结构。

CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>的低能量结构中,Cs<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>紧密地结合在一起。在结构 A 和 B 中 两个离子各结合两个水分子,而在 C 和 D 中,两个离子均为四配位。与LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> 团簇的结构截然不同,这些结构与(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>团簇结构非常相似,例如,如图 4.7 所示,结构 A 可以看做是水的笼状(Cage)结构中的两个水分子分别被Cs<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>替 代的结果,而结构 D 为两个离子替代水的融合立方体的结构的结果。Parrinello 研究小组<sup>[110]</sup>对Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>,I<sup>-</sup>,Cs<sup>+</sup>四种离子的体相的第一性原理 MD 的模拟结果显 示,这四种离子均可以很好地"替代"水分子的氢键网络中水的位置,从而对水 的动力学性质产生微弱的影响。这一发现与我们在团簇中得出的结论具有高度的一致性。在所有这些低能量结构当中,如上所述,Cs 和 I 离子均紧密地结合在

一起,这显示了其与 LiI 非常不同的特性。在这些结构中,阴离子均居于团簇的 表面,这一点在体相的研究得到的结论是一致的<sup>[201-203]</sup>。

在Lil(H<sub>2</sub>O)<sub>18,20</sub>和CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>18,20</sub>的结构中, 锂的核心四配位结构Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>均 存在,显示出了该水化结构的特殊的稳定性和重要性。而CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>的几个稳定 结构均在一定程度上与(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>的"类包合物"结构相似(图 4.8),在前者中,Cs<sup>+</sup> 位居笼子的中央,而笼子由 18 个水分子和I<sup>-</sup>形成。该"类包合物"结构在纯水 团簇中并非最低能量结构,而在CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>结构中,所有的低能量结构全为这种 结构,这表明Cs<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O之间的相互作用稳定了该结构的存在。而在纯水团簇中把 一个水分子埋在笼中,与融合立方体和类融合立方体结构相比(结构图见第三章 图 3.6),造成了能量上的惩罚。

#### 4.4.2 阴阳离子距离的演变 II

得到这些团簇的最低能量结构之后,我们试图去理解在多少个水分子数目时, SIP 会比 CIP 更稳定,甚至 2SIP 比 SIP 更稳定。在图 4.8 中,我们画出了阴阳离 子距离随着水分子数目的演化图。结合前面在小团簇中的研究,我们现在可以有 一个更加全面的图像。当水分子数目 n 为 1~4 时,Li-I 离子对以 CIP 形式存在; n=5,6 时,两个离子在其中间共享一个水分子,这时它们为 SIP;而在水分子数 目达到和超过 10 时(n=10,18,20),Li-I 离子对均以 2SIP 的形式存在。这种阴阳离 子对逐渐且轻易地被水分子所溶剂化最后分隔开来的特点,实际上表明了一对离 子被少数水分子溶解的过程。反观 Cs-I 离子对,在 n 到达 20 时其距离仍然没有 增大很多,这可能与这两种离子与水的相互作用较弱有关系。

除了最低能量结构,ITS 的模拟也可以给出离子对之间的距离在不同温度下的热力学量的分布等信息,根据ITS 的原理,这些热力学信息可以很容易地求出(参见第二章的理论背景部分)。图 4.9 中给出了阴阳离子的距离分布,可以看出,对于 Cs-I 离子对,不管是 n=10 还是 18,其在 75 K~275 K 的温度范围之内,均紧密结合在一起,距离的概率最大值出现在约 3.5 Å 的位置。而对于 Li-I 却完全不同。对于LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>团簇,最可几距离在 75 K 时出现在 4.6 Å 和 5.0 Å 的位置,而在大于 100K 时出现在 4.3 Å 的位置。LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>团簇中该距离的分布也呈现了多样化的特点,在所考查的温度范围内,存在着两个以上的峰出现,这意味

69

着至少有两种不同结构的家族出现。



图4.8 最低能量结构中阴阳离子距离随着水分子数目的变化。这些距离R以"裸露"的离子对距离R<sub>0</sub>为基准做了归一化。



图4.9 不同尺寸的团簇中阴阳离子距离在不同温度下的分布。该结果来自收敛了的 100ns 的ITS模拟轨迹。

#### 4.4.3 离子对水的氢键网络的影响

在无机盐溶液中讨论得非常多的一个问题是:离子是如何影响水-水相互作用以及水分子之间的氢键网络的。在本研究中,我们比较了离子在加入前和加入后对水分子氢键网络的影响。参考氢键的定义,本文定义氢键为:如果两个水分子之间0<sub>1</sub>-0<sub>2</sub>距离小于 3.5 Å 且0<sub>1</sub>-H-0<sub>2</sub>角度大于 120°,那么可以认为两个水分子之间形成了氢键。

表 4.1 的数据表明,加入 Li-I 和 Cs-I 离子对仅仅使自由氢的数目有非常微小的变化。与纯水团簇体系相比, Li-I 离子对使得水分子氢键的平均键长有所缩短, 且使得氢键的角度增大。而相比之下, Cs-I 只使得氢键的键长有所缩短但对氢键的角度改变并不大。因而, Li-I 离子对的加入,可以使得水的氢键网络更强。

表4.1  $MI(H_2O)_{18}$  (M = Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>团簇的最低能量结构

	自由氢	键角(度)	键长(Å)
$(H_2 0)_{20}$	8	163.72	2.868
LiI(H <sub>2</sub> 0) <sub>18</sub>	9	169.06	2.778
$CsI(H_2O)_{18}$	7	164.89	2.784

中自由氢的数目、氢键的平均键角和键长。

表4.2 MI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 团簇的最低能量结构 中四种配位的水分子数目。

	DD-DA	DD-SA	SD-DA	SD-SA
$(H_2 0)_{20}$	5	7	7	1
$LiI(H_2O)_{18}$	2	7	5	4
$CsI(H_2O)_{18}$	6	5	7	0

表 4.2 和图 4.10 给出了四种配位形式的水分子数目的分布,表中是量子计算得出的结果,而图中的结果来自 ITS 模拟。从表 4.2 可以看出, CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>中的水分子比LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>中的水分子配位数更高。相比之下,与Li+配位使得水分子更倾向于低的配位数。这个趋势在量子化学计算和 ITS 的模拟中均存在,如图 4.10

所示,低配位的水分子数目的增多很明显是由于 SD-SA 数目的水分子增多的缘故。在 50 K~300 K 的温度区间内, Cs<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>使得 SD-DA 和 DD-DA 的水分子数目增加,而Li<sup>+</sup>和I<sup>-</sup>主要在低温下增加 DD-SA 的水分子数目。这些结果表明无机盐对水的氢键网络和水-水相互作用的影响是很复杂的。总结来看,Li-I 使得Li<sup>+</sup>离子的第一溶剂层的氢键增强,但是却通过使得其它水分子更倾向于低配位的方式,削弱水分子整体的氢键网络。



图4.10 MI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub> (M = Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)和(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>团簇中四种键连方 式的水分子在不同温度下的平均数目<sup>10</sup>。四种键连方式分别为: (a) SD-SA, (b) SD-DA, (c) DD-SA 和(d) DD-DA。

4.5 本章小结

本章中,我们首先利用量子化学计算和负离子光电子能谱的实验测量,研究 了Li<sup>+</sup>和Cs<sup>+</sup>的溶剂化,以及LiI和CsI两队离子在含水分子数目较少时的溶剂化

<sup>10</sup>含有盐的团簇中,若一个水分子也与阴(阳)离子配位,则该连接被计算为受体/给体。

和初步溶解,最后对LiI和CsI在含有多个水分子数目的团簇中进行了理论计算的研究。

在两个阳离子的溶剂化的研究中,我们探究了两个离子的配位水分子数目。 不管是在中性还是负离子团簇当中,Li<sup>+</sup>均采取稳稳地四配位的形式,而Cs<sup>+</sup>倾向 布居在水分子组成的团簇的"表面"<sup>11</sup>。Li<sup>+</sup>在4个水分子时完全形成第一溶剂化 层,而Cs<sup>+</sup>在负离子团簇和中性团簇中团簇结构存在较大的不同,负离子团簇中 出现了 O-配位和 H-配位两种近乎简并的结构(水分子数目为 1~2 时),而其中 性结构的最低能量构象则只呈现了 O-配位的结构,这表明了离子和水以及电子 之间复杂的相互作用。在接下来的 LiI 和 CsI 离子对的研究当中,我们发现这种 相互作用之间存在互相竞争关系。

在 LiI 和 CsI 的研究中我们发现,水分子更倾向于与Li<sup>+</sup>和Cs<sup>+</sup>离子结合,而 非I<sup>-</sup>离子,这表明 Li···Ow 和 Cs···Ow 要强于 I···Hw 相互作用;在水分子数目大 于 3 时(直到 20),可以看到I<sup>-</sup>更倾向于在团簇的表面布居,这与在碘离子溶液 的研究中负离子的表面富集的研究非常吻合,例如经典 MD 的模拟和二次谐频 光谱的实验测量。与相同重原子数目的纯水团簇相比,Li<sup>+</sup>的溶剂化极大地改变 了纯水团簇的低能量结构,在大于 5 个水分子的团簇中,Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>的结构单元保 持不变;另一方面,Cs<sup>+</sup>对纯水团簇的影响则较小,这表现在其低能量结构与纯 水团簇结构的一致性上。

LiI 离子对在 5 个水分子存在时,Li<sup>+</sup>的第一溶剂化层可充满,Li-I 形成 SIP 的形式,而在大于 10 个水分子时 Li-I 之间的距离被进一步拉大;而在 CsI 中阴 阳离子之间的静电相互作用虽然较弱,但其与水分子之间的相互作用也较弱,在 水分子数目小于 20 的团簇当中,其能量优势构象中 Cs-I 的距离没有发生大的改 变。这些结果表明,LiI 和 CsI 在离子配对的倾向上截然不同,后者比前者更容 易形成离子对。这一点也与离子配对研究中的亲水匹配规则(Law of matching water affinities)相一致。通过离子对水的氢键网络的分析结果我们发现,LiI 可 以使得溶剂化层中的水分子的氢键强度增加,而使得溶剂化层之外的水分子形成 更少的氢键,而 CsI 对水的氢键网络的影响很微弱。

<sup>11</sup>虽然在水分子较少时谈论"表面"似乎并不恰当。

## 4.6 计算细节

在 MM 部分的模拟中,对于Li<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>和Cs<sup>+</sup>,则采用了研究者在研究中广泛 采用的 ions 08 力场模型来描述,其与水分子之间的相互作用的交叉项,也即范 德华作用力的参数,采用 Lorentz-Berthelot 组合规则进行计算<sup>[99]</sup>。MI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>(M = Li,Cs)体系在与 ITS 对比的 MD 模拟以及 ITS 模拟中温度被控制在 170 K; MI(H<sub>2</sub>O)<sub>18 20</sub>(M = Li,Cs)的温度被控制在 200K。

在 QM 的计算中,所有的计算均是在 Gaussian 09 软件包中完成,在阳离子 水化部分的计算中,采用了 M06-2X,LC-ωPBE 和 ωB97XD 泛函对结构进行了 优化。而在MI(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(M=Li<sup>+</sup>,Cs<sup>+</sup>; n=0~6, 10,18, 20)的计算中,我们主要采用了 LC-ωPBE 泛函对这些结构进行了优化,在小体系的 VDE 计算中也测试了其它泛 函,如 M06-2X 和 ωB97XD。在所有这些计算中,对各原子使用的基组如下:Li, H,O 原子: 6-311++G(d,p);I 原子:LAN2DZdp<sup>[204]</sup>;Cs 原子:Def2-QZVPPD<sup>[205]</sup>。 其中 I 和 Cs 所用到的基组为考虑了相对论效应的赝势基组,这两个基组来源于 EMSL 的基组数据库<sup>[206]</sup>。在文中所列出的 CCSD(T)的数据中,用了和以上结构 优化时相同的基组。

本章中团簇的结构是用 GaussianViewer 软件<sup>[207]</sup>来进行可视化的。在这里部 分没有被提到的细节,与第三章中水团簇的计算部分相同。

# 第五章 氯化钠的微观溶解

## 5.1 前言

氯化钠 (NaCl) 是最为常见的无机盐,其重要性不言而喻。例如,在大气 化学中,NaCl 的溶解可导致与Cl<sup>-</sup>的产生<sup>[3]</sup>,而后者可逐步去氧化挥发性有机物 形成臭氧;在生物体中,NaCl 为蛋白质发挥其生理功能提供了适宜的溶液环境 <sup>[208]</sup>。尽管 NaCl 的溶解过程在宏观尺度上可以由热力学量来描述,例如溶解度和 溶解焓等,但其微观层面的信息人们仍然知之甚少。

本章第一部分的研究为一对 NaCl 离子在水分子的作用下是如何一步一步溶 剂化直至最后被溶剂分子隔开(溶解),在该研究中,我们采用了第三和第四章 中所采用的计算方案,对于含有较少数目水分子的团簇,我们同时有负离子团簇 的光电子能谱的实验数据。第二部分,我们采用了多对 NaCl 离子,讨论其在水 分子的作用下的溶剂化以及其与水分子的相互作用,该模型将更为接近 NaCl 在 晶体中的微观环境,因而具有重要的启示意义。

## 5.2 单个离子对的溶解

#### 5.2.1 氯化钠-水团簇的结构

关于 NaCl 离子对的溶解,一个核心问题是:多少个水分子能够使得 NaCl 由 CIP 形式存在更稳定转变为 SIP 形式的存在更为稳定?这是一个争议不休的问题。例如 Gordon 和其合作者利用有效片段势(Effective Fragment Potential, EFP)的方法,研究了 NaCl 在多达 10 个水分子中的溶解,结论指出,在 10 个水分子时 Na-Cl 离子对仍然以 CIP 的形式存在,他们认为更多的水分子才能使 NaCl 形成 SIP 的形式<sup>[107]</sup>;几乎与此同时,Jungwirth 依据其量子化学的计算指出,6 个水分子足以使得 NaCl 形成 SIP 的形式<sup>[118]</sup>;然而,SIP 结构被多个理论计算所证实,其能量高出 CIP 结构。此外,Siu 等人的研究指出最少的能够稳定 CIP 或者 SIP 的水分子数目与温度有依赖关系<sup>[109]</sup>。

我们在 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>1~6</sub> 体系中的研究仍然采用理论与实验相结合的研究方案。

75

实验中的负离子光电子能谱数据给我们提供了其负离子态的诸多信息,由于在本部分我们主要回答 NaCl 在中性团簇中的溶解,因此负离子态的计算我们略去不表。计算中得到中性团簇的最低能量结构见图 5.1。从图中可以看出,当 n=1~3时,水分子插入Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>之间,使得 Na-Cl 之间的距离略有一点变长。对于 n=4的情形,第四个水分子开始和已有的水分子形成氢键连接形成水分子二聚体——(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>,同时以其中一个氢原子与Cl<sup>-</sup>离子作用。这种连接方式在 n=5 和 6的最低能量结构中得以保持。6W-A 结构中出现了三对水的二聚体的连接形式,可见这种连接方式在能量上是有利的。

在含有 6 个水分子的团簇中, Na-Cl 的距离只有在 6W-D 结构中达到了 4.517 Å, 是一个 SIP 的结构, 然而其相对能量却高出 CIP 的 6W-A 结构 0.19 eV (约合 4.38 kcal/mol), 因此我们认为 6 个水还不足以使得 SIP 比 CIP 结构更稳定。因此, 我们逐渐加大了水分子的数目,来探究究竟需要多少个水分子才能使 NaCl 的 SIP 形式比 CIP 形式的结构更稳定。具体来讲, 我们选取了 n=8,9,10,12 四个体系作 为研究对象, 对其能量和构象空间做了较为系统的抽样。利用 DFT 的结构优化, 得到了其低能量构象。

图 5.2 中展示了 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=8,9,10,12)团簇的部分低能量结构。在这些结构中,对于每一个体系既有 CIP 也有 SIP 甚至 2SIP 的结构,但它们的稳定性在 各个体系中不同。我们在这里的主要目的是确认 SIP 结构在能量上优于 CIP 结构 的最少水分子数目,图中的结果可以很明确地得出结论,这个数目为 10。以下 就这些结构进行逐一分析与讨论。

NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> 团簇的最低能量结构 8W-A 延续了上文中提到的水分子容易形成二聚体的规律,在这个结构中六个水分子与Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>离子一起,形成了一个不规则的立方体结构,剩下的两个水分子形成单独的二聚体,再与Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>离子作用。在这个结构中,Na<sup>+</sup>与Cl<sup>-</sup>各自配位了三个水分子,且他们也紧密地结合在一起。这个结构与图 5.1 中 6W-A 或者 6W-E 结构颇有相似性,均可以看做在它们之上加上一个水分子二聚体而得到,8W-A 结构中的离子距离 2.73 Å 也与6W-A 中的离子距离 2.72 Å 非常接近,而比 6W-E 结构中的离子距离 2.57 Å 稍微长一些。最低能量的阴阳离子分开的结构为 8W-C, Na-Cl 距离为 4.27 Å,该结构中阴阳离子各自的配位数均为 4,其在能量上比 6W-A 结构高出 0.12 eV (约

76



合 2.72 kcal/mol)。这个结构也可以看做是由 6W-B 或者 6W-C 结构演变而来。

图 5.1 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>1~6</sub>的最低能量结构以及 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>的几个低 能量结构。Na-Cl之间的距离标注在其中,括号内的数字为相对 能量,单位 eV。

NaCl(H2O)。团簇的两个最低能量结构 9W-A 和 9W-B 在能量上几乎是简并的 (B比A高出 0.03 eV,约合 0.60 kcal/mol)。它们均可以看做由 8W-A 结构演变 而来,8W-A 结构中在立方体结构的一条边上加入一个水分子则成为 9W-A;在 单独的水分子二聚体上吸附一个水分子则成为 9W-B 结构。这两个结构中的离子 距离与 8W-A 结构相比只有±0.01 Å 的变化。因此可以认为第九个水分子的加入 对于 Na-Cl 离子距离的改变的影响可以忽略。9W-C 结构虽然是阴阳离子分开的 结构(距离为 4.28 Å),但它在能量上要高出 9W-A 结构 0.08 eV (约合 1.78 kcal/mol)。这个结构也可以看做是由 8W-B, 8W-C 或者 8W-D 演变而来。

NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> 团簇的最低能量结构 10W-A 与我们在第四章的研究中得到的 LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> 团簇的最低能量结构非常相似,也为C<sub>2V</sub>对称结构。阴离子和阳离子之 间的距离为 4.91 Å,从其分享的溶剂分子数目来看,这是一个 2SIP 形式。最低 能量的 CIP 结构为 10W-B,其在能量上高出 10W-A 结构 0.06 eV (约合 1.48 kcal/mol)。NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 团簇在结构上与 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> 团簇具有诸多相似性,例如 12W-A 结构可以看做是 10W-A 结构演化而来。12W-A 中阴阳离子距离已达到 5.40Å。而 CIP 形式的 12W-B 和 12W-C 结构在能量上很相近,均比 12W-A 结构 高出 0.07eV (约合 1.51 kcal/mol)。在这些溶剂分隔开离子对的结构中,阴离子 和阳离子均为四配位。Cl<sup>--</sup>仍然居于整个团簇的表面,这个特征与第四章中 LiI



图5.2 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=8,9,10,12)团簇的低能量结构。括号中标注的数字为每个结构的相对能量,单位是 eV。在每个结构中均标出了 Na-Cl 之间的距离,单位为 Å。

### 5.2.2 氯化钠离子距离的演变

有了以上的结构分析,我们现在试图回答本部分的主要问题:最少需要多少 个水分子才能将一个 NaCl 紧密离子对分开?为了更明显地看出由 CIP 形式向 SIP(或者 2SIP)形式的转变,在图 5.3(a)中我们画出了 Na-Cl 距离和团簇尺寸 (水分子数目)的关系。从图中可以看出,Na-Cl 的距离缓慢地上升,直到 n=3 时达到一个稳定值 2.8 Å 左右,这个值在 n=4~9 之间一直没有发生多大的变化。 这个值与X射线衍射测得的NaCl饱和溶液中Na-Cl之间的距离2.82 Å完全一致。 当再加一个水分子即 n=10 时,Na-Cl之间的距离突跃至约 5 Å的位置,这个数 值也与 Smith 和 Dang 以及其他研究者的计算结果相一致<sup>[105-109,117]</sup>。当 n=12 时, 这个距离变得更长。我们进一步考查了团簇中的Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的 NBO 电荷,如图 5.3(b)所示,从 n=0 到 9,Na 和 Cl 上的 NBO 电荷逐渐地降低。而从 n=9 到 10 时,出现了一个突跃,该突跃则意味着在加入一个水分子后出现了电荷转移,这 种电荷转移为结构变化的结果——阴阳离子被水分子隔开了。



图5.3 Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的距离和 NBO 电荷随着水分子数目的演变。

### 5.2.3 氯化钠溶解的温度效应



图 5.4 NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>团簇中 Na-Cl 距离的分布。其中, (a) n=8; (b) n=9; (c) n=10; (d) n=12。



图5.5 图 5.4 中各峰所对应的代表性结构。每一个代表性结构选自拥有最大出现概率的峰所在位置的结构,例如 8A 选自 100 K 下出现概率最大的结构。灰色球为 Cl,蓝色为 Na。

由于 ITS 模拟包含了体系在一系列温度下的热力学信息,因而在收敛的一段

模拟轨迹中讨论阴阳离子距离在不同温度下的分布是很容易实现的。图 5.4 和 5.5 分别列出了 ITS 模拟中所得到的阴阳离子距离的分布以及该分布图的峰值所对 应的结构图。在 n=8 的闭簇中, Na-Cl 的距离保持在 2.7 Å 左右, 且随着温度的 升高,出现的概率逐渐降低,该结构对应于一个 CIP 的结构,其构型见图 5.5 的 8A 结构,该结构与经 DFT 优化后的最稳定结构非常相似,只不过该结构中阴阳 离子的距离为 2.682 Å, 比 DFT 的结构稍短, 这显示了力场的可靠性。而在 n=9 的团簇中, SIP (~4.2 Å) 和 CIP (~2.7 Å) 可以同时在在 100 K 下见到, 这两个 峰的最大值分别对应了图 5.6 中的 9A 和 9B 结构,结构图 5.2 中的 9W-A 和 9W-C 结构一致。随着温度的升高, CIP 结构逐渐占主导, 而 SIP 结构出现的概率变得 非常小。当 n=10 时,非常明显地,在 100 K 下占主导的结构变成了 SIP。而 CIP 的结构只有在高温下才会占据主导地位。对于 n=12 的团簇,在 100 K~200 K 下 占主导的结构为 SIP, 且 SIP 形式多样, 在图中至少展示出了两类结构, 一是 Na-Cl 距离位于 4.5 Å 左右的 12B 结构, 另外则是 Na-Cl 距离为 5.1 Å 左右的 12-C 结构。总体来看, DFT 优化得到的低能量的结构与 ITS 模拟中得到的低温下最 大概率分布所对应的结构保持结构上的一致,唯一不同的一点是二者通常在原子 之间的距离上有微小的差异, 这表明经典模拟中所用到的力场模型的可靠性。 随 着温度的升高,这些团簇中离子对均更倾向于形成 CIP,表现出了很强的温度依 赖特征。值得一提的是,该温度依赖的特征在 Dang 等人关于 NaCl 离子对在体 相中的模拟中也可以见到[117],他们把该现象的物理机制解释为:在高温下水具 有更小的介电常数,因而更加有利于离子-离子之间的相互作用。另外,我们注 意到曾有研究者的模拟结果显示,至少需要 1000 个水分子才能很好地模拟水的 介电常数<sup>12</sup>,基于这一点的考量, Dang 等人的解释可能有待商榷。本文作者提出 另一种解释:考虑一个离子对在水团簇中是以 CIP 还是 SIP 的形式存在,实际上 是考虑这两种形式在自由能上哪一种更占据优势。根据物理化学原理,自由能可 以拆分为能量的贡献和温度(熵效应)的贡献两个部分。相比于离子被溶剂化的 结构 (SIP 结构), 水分子之间形成氢键网络的结构更有利于其熵的增加 (水分

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>该结论引自作者在某次 Seminar 中的所见所闻。由于生活节奏太快和当时其结果还未发表的缘故,该结论 暂不能提供参考文献支持。有兴趣的读者,作者在此建议搜索关键词"介电常数"、"分子动力学模拟"等(搜 索时请用相应的英文)以一探究竟。

子之间的连接方式更多),因而在高温下为了其熵效应的贡献达到最大,将有更 多的水分子来形成氢键网络,这样就使得离子对更容易形成 CIP。低温下,离子 被溶剂化的结构在能量上占据着优势,因而是 SIP 的结构占据主导。

我们在这里的讨论主要基于从直接的 ITS 模拟所得到的正负离子距离分布。 另外一种可能的考察方式是基于谐振子近似下的自由能计算(即根据不同稳定结构的频率分析来考虑零点能及有限温度下振动焓与熵的贡献),将其与直接 ITS 模拟的结果做比较,也将有助于解释温度效应的微观本质。

## 5.3 氯化钠多聚体与水的相互作用

在 NaCl 盐-水团簇的研究中,大量被研究的仍然是单个 NaCl 离子对。对于 NaCl 多聚体的研究在文献中鲜有报道。仅有的几篇文献中,Sunil 和 Jordan<sup>[209]</sup> 对于(NaCl)<sub>2-4</sub>进行了理论计算的研究,他们主要讨论了额外电子的结合对于团 簇结构和性质的影响;之后 Anusiewicz 等人<sup>[104]</sup>对这个问题继续进行更高精度的 理论计算研究,结果表明,在该体系中存在有两种类型的阴离子结构,分别为"偶 极结合"(dipole-bound)和"溶剂化电子"(solvated-electron)的结构;Malliavin 等人<sup>[210]</sup>对于(NaCl)<sub>1-6</sub>体系的研究中指出了多种异构体和键连方式的存在。以上 这些研究的一个共同点是:都没有水分子存在。因而水分子是否可以改变氯化钠 的结构的问题,水分子与多个氯化钠之间的相互作用方式,水分子如何在氯化钠 表面进行吸附等信息,目前是没有报道的。

在本节中,我们不再局限于单个 NaCl 离子对,而关注两对和三对 NaCl 是如何与水分子相互作用的。可以看到该模型越来越接近 NaCl 的晶体微元,因而对 NaCl 的溶解与水分子在 NaCl 表面的吸附过程<sup>[105, 108, 211]</sup>也具有启示意义。

### 5.3.1 水分子诱导的结构变化

水分子诱导的分子结构变化在前人的研究中并不鲜见,例如 Demireva 等人 <sup>[212]</sup>研究了水分子在 1,7-二氨基庚烷折叠中所起到的关键作用,在该工作中,研 究者通过 IR 光解离技术和高精度的量子化学计算相结合,他们发现 12 个水分子 即可使得直链的双阳离子取代的烷烃分子发生折叠,他们认为这是由于水分子间 较强的氢键相互作用胜过了阳离子之间的静电排斥作用,才使得该分子发生折叠 82 的。采用相似的研究手段, Wende 等人<sup>[213]</sup>在双阴离子体系(二羧酸)的研究中, 也发现了少数水分子<sup>13</sup>诱导的碳链折叠,但与 Demireva 不同的是, Wende 等人 认为该结构转变主由阳离子与水之间强烈的水合作用(而非水分子之间的氢键网 络作用)所主导。这些研究告诉我们,水分子的存在直接决定着溶质分子的结构 等性质,显示出了溶剂化效应的重要作用。



图5.6  $(NaCl)_2(H_2O)_n$ 的 NIPES 谱图 (横轴为电子亲和能,纵轴为峰强度) 及计算所得到的低能量结构。

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>该实验中加入了 28 个水分子,从红外图谱中可以看出,在加到 14 个左右的水分子时,构象转变即可发 生。

在 NaCl 二聚体与水分子相互作用的研究中,中科院化学所郑卫军研究小组的负离子光电子能谱实验中,可直接观察到了谱图具有规律性的渐进变化(图 5.6 左边的谱图)。通过对该体系进行系统的 ITS 结构扫描和进一步的 DFT 计算,我们确认该谱图的变化是由水分子的逐渐加入诱导的氯化钠二聚体的结构变化导致的,以下做细致的分析。

如图 5.6 所示,不含水分子的(NaCl)2团簇只在比较高的电子结合能下出现 了一个峰,计算结果显示,该结构为"赝直线型"(quasi-linear)(见图);而加 入一个水分子后在 NIPES 谱图上多出了一个低 EBE 的峰,这两个峰分别是水分 子加在直线型的 Na-Cl-Na-Cl 结构两个末端的一对离子上得到的;而第二、三和 四个水分子的加入使得低 EBE 的峰高明显增大,直至第四个水分子加入时 X 峰 消失不见,计算结果显示,高 EBE 的结构为四个离子呈线状或者扭曲的线状的 结构,而低 EBE 的峰为四个离子呈环状的结构。在四个水分子的团簇中,所有 的低能量构象全部为环状结构。加入更多的水分子时,保持了四个水分子的环状 构型。理论计算所得的 VDE 值与实验中观察到的谱图峰值的吻合,保证了计算 所得到的结构极有可能是实验中谱图所对应的结构。

对于其中性团簇的结构,理论计算表明,四个离子以环状结构为其稳定构象, 水分子的加入对环状结构的改变很微弱,这显示了 NaCl 很强的离子键作用。多 个水分子中的负离子团簇结构与中性团簇结构的区别则变得不大,这意味着额外 电子对团簇结构的影响变得微乎其微。

综上所述,我们在(NaCl)<sup>2</sup>团簇中也发现了水分子诱导的结构变化,与直链 烷烃<sup>[212]</sup>和有机二酸<sup>[213]</sup>体系不同,该体系在4个水分子时即可发生这一转变。从 这些低能量结构中我们可以看到,这一结构转变是由阴离子、阳离子、水分子和 电子共同作用的结果。基于前人在"极性分子中的电子结合"方面的工作<sup>[214]</sup>,我们推断,氯化钠二聚体在少于4个水分子时,团簇以"偶极-结合"电子的形 式存在,而在四个和四个以上水分子的团簇中,电子更倾向于被溶剂化,形成电 子包合物的结构<sup>14</sup>。

<sup>14</sup>进一步的证明可以由三维空间中的 HOMO 轨道电子密度图给出。

### 5.3.2 水分子掺杂立方结构的形成

我们对(NaCl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=0~6)体系进行了负离子和中性态的计算,本小节 着重探讨中性的结构的演变规律,而其负离子光电子能谱图以及关于负离子的理 论计算结果,列在本论文的附录中。中性团簇的理论计算结构列于图 5.7 和图 5.8 中。

关于中性的氯化钠三聚体结构, 文献中所报道的结构为一个被认为是全局最 优的结构(图 5.7 的 0A)和环状的 0B 结构。值得一提的是,在本文的研究中, 还发现了一个新的稳定结构 0C,该结构具有C<sub>2V</sub>对称性,但其在能量上比最低能 量结构高出 0.174 eV(约合 4.0 kcal/mol)。这三个基本的结构在水分子与其相互 作用的时候得到了保持,例如在(NaCl)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O团簇的结构中,最低能量结构 1A 和 高出其 0.165 eV 的 1E 结构即来源于 0A 结构,其它高能量结构如 1C 和 1D 则来 源于 0B 结构。而新发现的 0C 结构可被演变为 1E 结构。与其它结构略有不同的 是 1B 结构,该结构的氯化钠三聚体的骨架可以看做是 0A 或者 0C 扭曲演变而来。 这个结构在多加一个水分子后演变为(NaCl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>的最稳定结构。2A 可以看做 是水分子掺杂的氯化钠原胞,其中的一个水分子以两个氢原子与两个氯配位,而 另一个水分子以氧原子配位了两个钠,同时这两个水分子之间形成了一个氢键。



图5.7 (NaCl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=0,1,2) 的低能量结构, 能量单位为 eV。

2A 结构由于其结构非常规整,这种排列方式对于其整个团簇的能量的降低 很有利,可以看到比它能量高的结构基本都是在该结构基础上产生扭曲和破坏而 得到的,这些结构的能量都会高出 0.1 eV 以上。不但如此,这个结构在继续加 入水分子时仍然得到了保持,如图 5.8 所示。



图5.8  $(NaCl)_3(H_2O)_n$  (n=3~7) 团簇中水分子掺杂的立方体结构演变。

图中的箭头指出了立方体结构可能的演变途径。3A 和 3B 结构在能量上几 乎是简并的,我们考察 2A 结构的 Mülliken 电荷分布发现,水分子优先结合于氯 离子和钠离子的总电荷数最大的一条边上(参看表 5.1);有趣的是,当两个离子 的总电荷数都较小时,下一个水分子将直接插入这一对离子中间,从而使得该对 86 离子之间的距离被拉长,如结构 3C。遵循着这个规律,基本可以推断出各个结构的稳定性顺序。在六个水分子加入时,6D 结构(在能量上高出 6A 结构仅 0.023 eV)开始出现,这个结构可以认为是由四个水分子铺满立方体结构的一层而得到的。含有 7 个水的结构是从 6D 结构演变而来,这一点也可以从 6D 结构中三 对 NaCl 的电荷分布可以推断出,如表中 6D 结构的 1Cl 和 5Na 原子,其部分电荷的总数大于其它两对离子的电荷总数。

为了进一步清楚团簇结构的稳定性与团簇尺寸的关系,借鉴团簇研究中关于 稳定化能的定义,我们定义了水分子结合能(Water Binding Energy, WBE)

$$E[(NaCl)_{3}(H_{2}0)_{n}] = E[(NaCl)_{3}(H_{2}0)_{n-1}] + E(H_{2}0) - WBE.$$
(5.1)

在该式中左边和右边第一项分别表示含有 n 个和 n-1 个水分子氯化钠的团簇的能量; E(H<sub>2</sub>O)代表单个水分子的能量。很显然,从以上的定义可以看出,WBE 表征了当一个水分子结合在团簇上时与未结合之前相比,所带来的能量降低的绝对值大小。如果该值越大则表明形成的结构越稳定。我们计算得到了中性和阴离子态团簇的最稳定结构所对用的 WBE,并画在图 5.9 中。

由图可知,在中性团簇中,第二个水分子的加入使得体系的能量得到极大的 降低,这是由于两个水分子与氯化钠三聚体形成的掺杂立方体结构具有很高的稳 定性所致,第三到第六个水分子的加入虽然使得体系的能量降低,但其作用越来 越小,而在第七个水分子加入后,该贡献则大于第六个水分子的贡献,这表明七 个水分子时形成的共面立方体结构在能量上也有优越性。而负离子团簇的变化趋 势正好与少一个水分子的趋势相吻合,这说明电子参与结构形成的过程中具有和 一个水分子相似的作用。但在这里需要指出的是,由于电子在三维空间中的弥散 的特性,由单个电子所带来的自由度远超出了单个水分子,这可以从本文第四五 两章中关于阴离子团簇的计算结果以及附录中阴离子团簇稳定结构的多样性得 到验证。



图5.9 WBE 随着水分子数目的变化。



表5.1 最低能量结构中的 Mülliken 电荷。各原子标号见下图。

Mülliken C	harges (a.u.)	
------------	---------------	--

	1Cl	<b>2Cl</b>	3Cl	4Na	5Na	6Na	70	100
2A	-0.4885	-0.4046	-0.4882	0.4340	0.5022	0.5025	-0.0059	-0.0516
<b>3</b> A	-0.4859	-0.4110	-0.5310	0.4412	0.4897	0.5354	0.0094	-0.0370
<b>4</b> A	-0.5318	-0.4188	-0.5302	0.4552	0.5170	0.5237	0.0270	-0.0204
<b>5</b> A	-0.5923	-0.4291	-0.5973	0.5417	0.5270	0.5281	0.0340	-0.0292
6A	-0.6191	-0.4269	-0.6110	0.6111	0.4924	0.5138	0.0404	-0.0149
6D	-0.4963	-0.4152	-0.4561	0.4193	0.5308	0.5361	0.0195	-0.1313
<b>7</b> A	-0.5413	-0.4251	-0.4422	0.4275	0.5545	0.5203	0.0436	-0.1244

	Na–Cl distances (Å)							
	d1	d2	d3	<b>d4</b>	d5	d6	d7	
2A	2.660	2.585	2.761	2.625	2.627	2.660	2.585	
<b>3</b> A	2.654	2.590	2.734	2.630	2.650	2.668	2.752	
<b>4</b> A	2.659	2.759	2.717	2.653	2.651	2.660	2.756	
<b>5</b> A	2.771	2.759	2.707	2.649	2.651	2.785	2.759	
6A	2.808	2.767	2.720	2.642	2.639	2.818	2.771	
6D	2.650	2.619	2.694	2.645	2.674	2.702	2.759	
<b>7</b> A	2.655	2.814	2.673	2.675	2.674	2.695	2.763	

表5.2 最低能量结构中各对 NaCl 的距离。各距离标记见上图。

### 5.4 本章小结

本章研究了 NaCl 离子对的微观溶解过程,对于 2 个和 3 个 NaCl 离子对的体系,我们发现了比较有意思的现象——在(NaCl)<sub>2</sub>体系中可以由少数几个水分子诱导而发生构象转变,而在(NaCl)<sub>3</sub>体系中,水分子可以掺杂进入 NaCl 的晶格体系中,形成不规则的立方体结构。具体来讲:

从 NaCl 离子对的研究中我们发现, Na…O 和 Cl…H 相互作用在强度上相差 不大,表现在(NaCl)<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(m=1,2,3; n≥2)的团簇中可以出现较低能量的立方体 结构,这一点也可以说明这两个离子在 Hormeister 序列中处于"分界线"的位置。 无论是对于所有的原子采用经典力场描述的 ITS 模拟,还是从低能量结构的量子 化学计算中,我们都发现至少需要 10 个水分子才能将 NaCl 离子对溶解,这是 我们的结论与前人研究的不同之处。鉴于在该研究中我们对其结构进行了更为系 统的扫描,因而该结论的可信度更高。

(NaCl)<sub>2,3</sub>体系的研究则揭示了很有意思的结论。在氯化钠的二聚体的负离子团簇中,少数几个水分子即可显著地改变分子的结构,这给我们的启示可能不仅限于此,让我们认识到了溶剂和溶剂化的重要性。而氯化钠三聚体的研究则让我们进一步看到了 NaCl 与水分子之间相近的相互作用强度,这使得水分子可以掺杂进入 NaCl 三聚体形成类似晶格中的立方体结构。进一步说明了 NaCl 在 HS 中处于"分界线"的位置。在 2 个 NaCl 分子时水分子可以去改变其结构,而在 3

个 NaCl 分子时,水分子却使得三聚体的结构更趋于保持,这从某种意义上表明 了 NaCl 分子在与水分子相互作用时也具有协同性。

## 5.5 计算细节

在经典部分的计算中,Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>均采用了 ions 08 模型,对于多聚体与水分 子形成的团簇的计算中,因为离子晶格能要远比水分子与离子的相互作用来得稳 定,破坏离子之间的离子键将需要很高的能量。这在 ITS 的计算中可以提高上限 温度来做到,但这么做的一个直接后果是在模拟中团簇中的水分子容易被"蒸发" 掉。为了克服这一难题,我们采用了本课题组在 ITS 应用于小肽在隐性溶剂中的 聚集时加限制的办法,在该体系的模拟中也加入了球形边界,使体系中所有的原 子均在一个范围内运动,限制力采用了阻尼函数(damping function)的形式

$$F(r) = \frac{\epsilon}{1 + \exp(-2\alpha\epsilon |(r - r_0)|)}$$
(5.2)

式中 r 是体系中某个原子的空间位置,  $\epsilon$ 是最大的限制力,我们在体系中设置为 5 kcal/(mol·Å), r<sub>0</sub>是球形边界的半径,在体系中我们设置为 7 Å,  $\alpha$ 表征了这个边界的厚度,其值越大,则其厚度越薄,在这里我们设置为 5。如此一来,体系中所有的原子都被限制在一个半径为 7 Å 的球形空间内,所有的原子可以在这个空间内运动,从而对团簇的构象进行充分的扫描,同时也不用担心其会从体系中"蒸发掉"。值得一提的是,选择球形边界的半径时,需要"足够大"到可以使得整个团簇有足够的空间来进行构象之间的转换,但也不能太大,因为如果球形空间太大,体系内的分子将会形成多个小的团簇,不利于我们构象扫描的初衷,降低抽样的效率。这个力的巧妙之处在于,这些原子的位置只有在r<sub>0</sub>才会感受到作用力的存在,而在小于r<sub>0</sub>的地方,这个作用力几乎为零。

在量子化学部分的计算中,NaCl 的单体、二聚体与水组成的团簇计算中均 采用了 LC-ωPBE 泛函,对所有原子均采用了 6-311++G(d,p)的基组。在其三聚体 的计算中,采用了 ωB97XD 泛函,基组仍采用 6-311++G(d,p)。本章团簇的结构 采用了 Gaussian Viewer 进行了可视化,作图软件选用了 Xmgrace 和 Python 软件 包自带的 Matplotlib 函数库。

# 第六章 结论与展望

总而言之,本研究巧妙地选取了三对盐离子来探究其在水中的微观溶解过程, 通过分析其离子和离子对在溶解时表现出来的不同性质,来定性地理解离子配对 以及 Hofmeister 序列的分子机制。本研究在 ITS(MM)-QM 框架下进行理论计算, 同时部分地结合了实验测量。首先针对较小的团簇体系进行研究,以得到单个离 子或者离子对溶剂化和溶解的初步过程。然后再扩展到含有水分子数目较多的大 尺寸的团簇体系。

具体来讲,本研究主要得到了以下三个方面的结论。

- 温度积分抽样法可以很直接地与量子化学的计算方法联用,成功应用于纯水 团簇和盐-水团簇体系的模拟之中,克服了由于势能面的复杂性所带来的构象 转变困难的问题。可以从文中看到,即使对于已经研究较为"成熟"的纯水 团簇体系,利用该法仍然可以发现新的具有意义低能量结构,这显示了抽样 方法的高效性和前人研究的不足之处。
- Lil、CsI 和 NaCl 三对离子在微观溶解机制上各不相同,表现在多个方面:
  ① 就单个离子来讲,阳离子与水的相互作用的强弱顺序为Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cs<sup>+</sup>,在多于四个水分子的团簇中,Li<sup>+</sup>均采取固定的四配位形式,而Na<sup>+</sup>的配位数可以在 4~6 之间变化,不同的是,Cs<sup>+</sup>的配位数变化则更为灵活(可在 3~6 之间变化<sup>15</sup>)。而Cl<sup>-</sup>比l<sup>-</sup>具有更强的离子-水相互作用,它们有一个共同之处是都倾向分布在团簇的表面,且l<sup>-</sup>的表面倾向性更强。②就离子对的溶解和它们之间是否容易出现离子配对来讲,这三对离子遵循Lil > NaCl > CsI的顺序(离子配对倾向性的顺序则相反),Lil离子对在 5 个水分子存在时,Li<sup>+</sup>的第一溶剂化层即可充满,Li-I形成 SIP 的形式;在大于 10 个水分子时 Li-I之间的距离被进一步"拉"大;对于 Na-Cl 离子对,至少需要 10 个水分子才能将其溶解;对于 CsI,在水分子数目达到 20 的团簇中,Cs-I 的距离没有

<sup>15</sup>体相研究的结果为 2~8,请参阅文献[200]

发生太大的改变。这些结果表明,CsI比 NaCl和 Lil 更容易形成离子对,这 一点也与亲水匹配规则(Law of matching water affinities)相一致,我们的研 究结果使得该规则在分子层次上得以呈现。③通过分析离子对水的氢键网 络的影响,我们发现,Lil 可以使得溶剂化层中的水分子的氢键强度增加, 显示出了Li+对周围水分子的极化作用,而使得溶剂化层之外的水分子形成 更少数目的氢键,而 CsI 对水的氢键网络的影响很微弱。从 NaCl 离子对的 研究中我们发现,Na…O和 Cl…H 相互作用可能在强度上相差并不大,表现 在其离子对、二聚体以及三聚体和水形成的团簇中可以出现较低能量的变形 立方结构,这一点也印证了这两个离子在 Hofmeister 序列中的"分界线"位置。 ④从离子和水形成的团簇的几何结构来讲,Lil 的加入极大地改变了纯水团 簇的几何结构;而 CsI 的加入使得纯水团簇的几何结构得以保留,只是对结 构有非常微小的扰动;NaCl 更容易和水形成立方体结构。这些结果表明, 阴阳离子的协同性(Cooperativity)在离子-水团簇的结构形成中扮演了重要 的作用。

团簇中与体相研究的某些性质展现出了很高的一致性。我们在研究中发现, 在团簇中把一个离子对分开的最少的水分子数目,很巧合地与该盐在室温下的饱和溶液中溶剂/溶质的比相同。例如Lil饱和溶液中溶剂/溶质比例为4.5:1, 而我们的研究发现需要5个水分子可以将其解离;NaCl饱和溶液中溶剂/溶质 比例为9:1,而我们的研究则显示需要10个水分子才能使NaCl离子对分开; 另外我们还注意到,易海波研究小组<sup>[215]</sup>关于NiCl<sub>2</sub>体系的研究也展示了相似 的一致性。除此之外,Parrinello研究小组<sup>[110]</sup>对Na<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>,I<sup>-</sup>,Cs<sup>+</sup>四种离子的体 相的第一性原理 MD 的模拟结果显示,这四种离子均可以很好地"替代"水 分子的氢键网络中水的位置,从而对水的动力学性质产生微弱的影响。这一 发现与我们在团簇中得出的结论具有高度的一致性<sup>16</sup>。团簇和体相在这些性 质上的一致性给我们重要的启示:团簇不仅可以带给人们关于体系中各组分 之间的微观相互作用的信息,团簇本身还可以作为人们理解和预测相应的体 相性质的工具。

<sup>16</sup>然而需要指出的是,我们在团簇中并未得到盐离子对水的动力学的影响。



图6.1 本研究中的三对阴阳离子距离随水分子数目的变化。

随着 ITS(MM)-QM 联用的方法在纯水和盐-水团簇中的成功应用,越来越多 具有科学和现实意义的体系可以被纳入进来。其中几个重要的体系为含有复杂酸 根离子如SO<sup>2-</sup>、HSO<sup>-</sup>和NO<sup>-</sup>3的体系,以及挥发性较强的有机物分子如醛类、醇 类和酸类,这些离子对于大气气溶胶的形成非常重要,气溶胶已经成为中国多个 城市空气污染的首要污染源。探索这些离子、有机物和水分子等气相物种之间的 相互作用,推测气溶胶形成的机制,将具有非常重要的启示和指导意义。在本文 的研究中,ITS 部分在计算时由经典力场来描述,所得到的热力学信息必须与随 后的 QM 计算结果进行相互印证。因此在突破力场描述的一个很直接的方法是, 把 ITS 增强抽样直接与第一性原理分子动力学(AIMD)相结合,但囿于 AIMD 计算的所需要花费的巨大代价,ITS 的模拟可能在短时间内达不到收敛,目前可 以期待其与半经验方法为基础的 MD 模拟相结合,来进行团簇体系的模拟。这 样的结合预计将是非常令人振奋的,可以利用此方法研究界面和复杂体系中的化 学反应,还可以期待由此方法来发现在实验中势垒较高的因而难以观察到的化学 反应 (例如星际空间中)。
# 参考文献

- [1] Cserhati T.; Forgacs E. Effect of pH and Sodium Chloride on the Strength and Selectivity of the Interaction of Tau-Cyclodextrin with Some Antisense Nucleosides. *International Journal of Pharmaceutics*, **2003**, 254: 189.
- [2] Asmar B. N.; Ergenzinger P. Long-Term Prediction of the Water Level and Salinity in the Dead Sea. *Hydrological Processes*, **2002**, 16: 2819.
- [3] Finlayson-Pitts B. J. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. *Chemical Reviews*, **2003**, 103: 4801.
- [4] Knipping E. M.; Lakin M. J.; Foster K. L.; Jungwirth P.; Tobias D. J.; Gerber R. B.; Dabdub D.; Finlayson-Pitts B. J. Experiments and Simulations of Ion-Enhanced Interfacial Chemistry on Aqueous NaCl Aerosols. *Science*, 2000, 288: 301.
- [5] Oum K. W.; Lakin M. J.; DeHaan D. O.; Brauers T.; Finlayson-Pitts B. J. Formation of Molecular Chlorine from the Photolysis of Ozone and Aqueous Sea-Salt Particles. *Science*, **1998**, 279: 74.
- [6] Gao Y. Q. Simple Theory for Salt Effects on the Solubility of Amide. *Journal* of *Physical Chemistry B*, **2012**, 116: 9934.
- [7] Collins K. D.; Neilson G. W.; Enderby J. E. Ions in Water: Characterizing the Forces That Control Chemical Processes and Biological Structure. *Biophysical Chemistry*, **2007**, 128: 95.
- [8] Kunz W.; Henle J.; Ninham B. W. 'Zur Lehre Von Der Wirkung Der Salze' (About the Science of the Effect of Salts): Franz Hofmeister's Historical Papers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2004**, 9: 19.
- [9] Paterova J.; Rembert K. B.; Heyda J.; Kurra Y.; Okur H. I.; Liu W. R.; Hilty C.; Cremer P. S.; Jungwirth P. Reversal of the Hofmeister Series: Specific Ion Effects on Peptides. *Journal of Physical Chemistry B*, **2013**, 117: 8150.
- [10] Bostroem M.; Parsons D. F.; Salis A.; Ninham B. W.; Monduzzi M. Possible Origin of the Inverse and Direct Hofmeister Series for Lysozyme at Low and High Salt Concentrations. *Langmuir*, **2011**, 27: 9504.
- [11] Zhang Y.; Cremer P. S. The Inverse and Direct Hofmeister Series for Lysozyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2009**, 106: 15249.
- [12] Flores S. C.; Kherb J.; Konelick N.; Chen X.; Cremer P. S. The Effects of Hofmeister Cations at Negatively Charged Hydrophilic Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 5730.
- [13] Pinna M. C.; Salis A.; Monduzzi M.; Ninham B. W. Hofmeister Series: The Hydrolytic Activity of Aspergillus Niger Lipase Depends on Specific Anion Effects. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 5406.
- [14] Lo Nostro P.; Ninham B. W.; Milani S.; Fratoni L.; Baglioni P. Specific Anion Effects on the Optical Rotation of Glucose and Serine. *Biopolymers*, **2006**, 81:

136.

- [15] Lo Nostro P.; Ninham B. W.; Lo Nostro A.; Pesavento G.; Fratoni L.; Baglioni P. Specific Ion Effects on the Growth Rates of Staphylococcus Aureus and Pseudomonas Aeruginosa. *Physical Biology*, **2005**, 2: 1.
- [16] Hey M. J.; Jackson D. P.; Yan H. The Salting-out Effect and Phase Separation in Aqueous Solutions of Electrolytes and Poly(Ethylene Glycol). *Polymer*, 2005, 46: 2567.
- [17] Leontidis E. Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-Assembly and the Formation of Mesoporous Solids. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2002**, 7: 81.
- [18] Mracek A.; Varhanikova J.; Lehocky M.; Grundelova L.; Pokopcova A.; Velebny V. The Influence of Hofmeister Series Ions on Hyaluronan Swelling and Viscosity. *Molecules*, 2008, 13: 1025.
- [19] Lo Nostro P.; Ninham B. W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology. *Chemical Reviews*, **2012**, 112: 2286.
- [20] Zhang Y.; Cremer P. S. In Annual Review of Physical Chemistry, Vol 61; Leone, S. R.; Cremer, P. S.; Groves, J. T.; Johnson, M. A.; Richmond, G., Eds. 2010; Vol. 61, p 63.
- [21] Ludwig R. Water: From Clusters to the Bulk. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40: 1808.
- [22] Eisenberg D.; Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. *Oxford University Press*, **1969**.
- [23] Stillinger F. H. Water Revisited. Science, 1980, 209: 451.
- [24] Marcus Y. Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chemical Reviews*, **2009**, 109: 1346.
- [25] Collins K. D. Ions from the Hofmeister Series and Osmolytes: Effects on Proteins in Solution and in the Crystallization Process. *Methods*, 2004, 34: 300.
- [26] Collins K. D. Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure. *Biophysical Journal*, **1997**, 72: 65.
- [27] Pegram L. M.; Record M. T., Jr. Hofmeister Salt Effects on Surface Tension Arise from Partitioning of Anions and Cations between Bulk Water and the Air-Water Interface. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111: 5411.
- [28] Vacha R.; Jurkiewicz P.; Petrov M.; Berkowitz M. L.; Boeckmann R. A.; Barucha-Kraszewska J.; Hof M.; Jungwirth P. Mechanism of Interaction of Monovalent Ions with Phosphatidylcholine Lipid Membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, 114: 9504.
- [29] Heyda J.; Vincent J. C.; Tobias D. J.; Dzubiella J.; Jungwirth P. Ion Specificity at the Peptide Bond: Molecular Dynamics Simulations of N-Methylacetamide in Aqueous Salt Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, **2010**, 114: 1213.
- [30] Wachter W.; Fernandez S.; Buchner R.; Hefter G. Ion Association and 96

Hydration in Aqueous Solutions of LiCl and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Dielectric Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111: 9010.

- [31] Jungwirth P.; Tobias D. J. Specific Ion Effects at the Air/Water Interface. *Chemical Reviews*, **2006**, 106: 1259.
- [32] Tielrooij K. J.; Garcia-Araez N.; Bonn M.; Bakker H. J. Cooperativity in Ion Hydration. *Science*, **2010**, 328: 1006.
- [33] Smith J. D.; Saykally R. J.; Geissler P. L. The Effects of Dissolved Halide Anions on Hydrogen Bonding in Liquid Water. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129: 13847.
- [34] Xie W. J.; Gao Y. Q. A Simple Theory for the Hofmeister Series. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2013**, 4: 4247.
- [35] Fennell C. J.; Bizjak A.; Vlachy V.; Dill K. A. Ion Pairing in Molecular Simulations of Aqueous Alkali Halide Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, 113: 6782.
- [36] Marcus Y.; Hefter G. Ion Pairing. *Chemical Reviews*, **2006**, 106: 4585.
- [37] Buchner R.; Chen T.; Hefter G. Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO<sub>4</sub>(Aq). *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108: 2365.
- [38] Seward T. M.; Henderson C. M. B.; Charnock J. M.; Driesner T. An EXAFS Study of Solvation and Ion Pairing in Aqueous Strontium Solutions to 300 Degrees C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **1999**, 63: 2409.
- [39] Sipos P.; Bolden L.; Hefter G.; May P. M. Raman Spectroscopic Study of Ion Pairing of Alkali Metal Ions with Carbonate and Sulfate in Aqueous Solutions. *Australian Journal of Chemistry*, **2000**, 53: 887.
- [40] Buchner R.; Samani F.; May P. M.; Sturm P.; Hefter G. Hydration and Ion Pairing in Aqueous Sodium Oxalate Solutions. *Chemphyschem*, **2003**, 4: 373.
- [41] Tromans A.; May P. M.; Hefter G.; Sato T.; Buchner R. Ion Pairing and Solvent Relaxation Processes in Aqueous Solutions of Sodium Malonate and Sodium Succinate. *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108: 13789.
- [42] Marcus Y. Electrostriction, Ion Solvation, and Solvent Release on Ion Pairing. *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109: 18541.
- [43] Hefter G. When Spectroscopy Fails: The Measurement of Ion Pairing. *Pure and Applied Chemistry*, **2006**, 78: 1571.
- [44] Bowron D. T.; Diaz-Moreno S. Local Structure Refinement of Disordered Material Models: Ion Pairing and Structure in YCl3 Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111: 11393.
- [45] Jagoda-Cwiklik B.; Vacha R.; Lund M.; Srebro M.; Jungwirth P. Ion Pairing as a Possible Clue for Discriminating between Sodium and Potassium in Biological and Other Complex Environments. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111: 14077.
- [46] Lund M.; Jagoda-Cwiklik B.; Woodward C. E.; Vacha R.; Jungwirth P. Dielectric Interpretation of Specificity of Ion Pairing in Water. *Journal of*

Physical Chemistry Letters, 2010, 1: 300.

- [47] Pluharova E.; Marsalek O.; Schmidt B.; Jungwirth P. Ab Initio Molecular Dynamics Approach to a Quantitative Description of Ion Pairing in Water. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2013**, 4: 4177.
- [48] Zhang R.; Zhuang W. Effect of Ion Pairing on the Solution Dynamics Investigated by the Simulations of the Optical Kerr Effect and the Dielectric Relaxation Spectra. *Journal of Physical Chemistry B*, **2013**, 117: 15395.
- [49] Baer M. D.; Fulton J. L.; Balasubramanian M.; Schenter G. K.; Mundy C. J. Persistent Ion Pairing in Aqueous Hydrochloric Acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 2014, 118: 7211.
- [50] Scatchard G. Concentrated Solutions of Strong Electrolytes. *Chemical Reviews*, **1936**, 19: 309.
- [51] Marcus Y. Ion Solvation. Wiley: Chichester, U.K., 1985: 218.
- [52] Bouazizi S.; Nasr S.; Jaidane N.; Bellissent-Funel M.-C. Local Order in Aqueous NaCl Solutions and Pure Water: X-Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 23515.
- [53] Howell I.; Neilson G. W. Li<sup>+</sup> Hydration in Concentrated Aqueous Solution. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **1996**, 8: 4455.
- [54] 王广厚. 原子团簇科学. 科技导报, 1994, 10:3.
- [55] 王广厚. 团簇物理学. 上海科学技术出版社, 2003.
- [56] Knight W. D.; Clemenger K.; Deheer W. A.; Saunders W. A.; Chou M. Y.; Cohen M. L. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Physical Review Letters*, **1984**, 52: 2141.
- [57] Kroto H. W.; Heath J. R.; Obrien S. C.; Curl R. F.; Smalley R. E. C-60 Buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**, 318: 162.
- [58] Wales D. J.; Doye J. P. K. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, **1997**, 101: 5111.
- [59] Rata I.; Shvartsburg A. A.; Horoi M.; Frauenheim T.; Siu K. W. M.; Jackson K. A. Single-Parent Evolution Algorithm and the Optimization of Si Clusters. *Physical Review Letters*, **2000**, 85: 546.
- [60] Lee J. S. Accurate Ab Initio Binding Energies of Alkaline Earth Metal Clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, 109: 11927.
- [61] Jackson K. A.; Horoi M.; Chaudhuri I.; Frauenheim T.; Shvartsburg A. A. Unraveling the Shape Transformation in Silicon Clusters. *Physical Review Letters*, **2004**, 93.
- [62] Xing X. P.; Danell R. M.; Garzon I. L.; Michaelian K.; Blom M. N.; Burns M. M.; Parks J. H. Size-Dependent Fivefold and Icosahedral Symmetry in Silver Clusters. *Physical Review B*, 2005, 72.

- [63] Barcaro G.; Fortunelli A.; Nita F.; Ferrando R. Diffusion of Palladium Clusters on Magnesium Oxide. *Physical Review Letters*, **2005**, 95.
- [64] Schoiswohl J.; Kresse G.; Surnev S.; Sock M.; Ramsey M. G.; Netzer F. P. Planar Vanadium Oxide Clusters: Two-Dimensional Evaporation and Diffusion on Rh(111). *Physical Review Letters*, **2004**, 92.
- [65] Tiznado W.; Ona O. B.; Bazterra V. E.; Caputo M. C.; Facelli J. C.; Ferraro M. B.; Fuentealba P. Theoretical Study of the Adsorption of H on Sin Clusters, (n=3-10). *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123.
- [66] Wang G. C.; Zhou Y. H.; Morikawa Y.; Nakamura J.; Cai Z. S.; Zhao X. Z. Kinetic Mechanism of Methanol Decomposition on Ni(111) Surface: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 12431.
- [67] Wang G. C.; Jiang L.; Pang X. Y.; Nakamura J. Cluster and Periodic DFT Calculations: The Adsorption of Atomic Nitrogen on M(111) (M = Cu, Ag, Au) Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109: 17943.
- [68] McDaniel E. P.; Jiang Q.; Crozier P. A.; Drucker J.; Smith D. J. Kinetic Control of Ge(Si)/Si(100) Dome Cluster Composition. *Applied Physics Letters*, 2005, 87.
- [69] Ulich H. Ionic Entropy and Solvation. Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie, **1930**, 36: 497.
- [70] Nightingale E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation Effective Radii of Hydrated Ions. *Journal of Physical Chemistry*, **1959**, 63: 1381.
- [71] Hyne J. B. Specific Solvation of Electrolytes in Binary Solvent Systems. *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85: 304.
- [72] Padova J. Solvation Approach to Ion Solvent Interaction. *Journal of Chemical Physics*, **1964**, 40: 691.
- [73] Belch A. C.; Berkowitz M.; McCammon J. A. Solvation Structure of a Sodium-Chloride Ion-Pair in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108: 1755.
- [74] DeMaeyer L.; Kessling G. Ion-Solvation and Ion-Pair Equilibria in Electrolyte Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, **1995**, 67: 193.
- [75] Enderby J. E. Ion Solvation Via Neutron-Scattering. *Chemical Society Reviews*, 1995, 24: 159.
- [76] Marx D.; Sprik M.; Parrinello M. Ab Initio Molecular Dynamics of Ion Solvation. The Case of Be<sup>2+</sup> in Water. *Chemical Physics Letters*, **1997**, 273: 360.
- [77] Tongraar A.; Liedl K. R.; Rode B. M. Solvation of Ca<sup>2+</sup> in Water Studied by Born-Oppenheimer Ab Initio QM/MM Dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, **1997**, 101: 6299.
- [78] White J. A.; Schwegler E.; Galli G.; Gygi F. The Solvation of Na<sup>+</sup> in Water: First-Principles Simulations. *Journal of Chemical Physics*, **2000**, 113: 4668.
- [79] Botti A.; Bruni F.; Imberti S.; Ricci M. A.; Soper A. K. Solvation of Hydroxyl

Ions in Water. Journal of Chemical Physics, 2003, 119: 5001.

- [80] Soper A. K.; Weckstrom K. Ion Solvation and Water Structure in Potassium Halide Aqueous Solutions. *Biophysical Chemistry*, **2006**, 124: 180.
- [81] Feng Y.; Cheng M.; Kong X.-Y.; Xu H.-G.; Zheng W.-J. Microscopic Solvation of NaBO<sub>2</sub> in Water: Anion Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13: 15865.
- [82] Partanen L.; Mikkela M.-H.; Huttula M.; Tchaplyguine M.; Zhang C.; Andersson T.; Bjorneholm O. Solvation at Nanoscale: Alkali-Halides in Water Clusters. *Journal of Chemical Physics*, **2013**, 138.
- [83] Skipper N. T.; Neilson G. W. X-Ray and Neutron-Diffraction Studies on Concentrated Aqueous-Solutions of Sodium-Nitrate and Silver-Nitrate. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **1989**, 1: 4141.
- [84] Neilson G. W.; Enderby J. E. Aqueous Solutions and Neutron Scattering. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100: 1317.
- [85] Sandstrom M.; Neilson G. W.; Johansson G.; Yamaguchi T. Ag<sup>+</sup> Hydration in Perchlorate Solution. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, **1985**, 18: 1115.
- [86] Neilson G. W.; Skipper N. K<sup>+</sup> Coordination in Aqueous-Solution. *Chemical Physics Letters*, **1985**, 114: 35.
- [87] Newsome J. R.; Neilson G. W.; Enderby J. E. Lithium Ions in Aqueous-Solution. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, **1980**, 13: L923.
- [88] Kiriukhin M. Y.; Collins K. D. Dynamic Hydration Numbers for Biologically Important Ions. *Biophysical Chemistry*, **2002**, 99: 155.
- [89] Broadbent R. D.; Neilson G. W.; Sandstrom M. The Hydration Structure of Cr<sup>3+</sup> in a Concentrated Aqueous-Solution. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **1992**, 4: 639.
- [90] Bock C. W.; Kaufman A.; Glusker J. P. Coordination of Water to Magnesium Cations. *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33: 419.
- [91] Bock C. W.; Glusker J. P. Organization of Water around a Beryllium Cation. *Inorganic Chemistry*, **1993**, 32: 1242.
- [92] Powell D. H.; Barnes A. C.; Enderby J. E.; Neilson G. W.; Salmon P. S. The Hydration Structure around Chloride-Ions in Aqueous-Solution. *Faraday Discussions*, **1988**, 85: 137.
- [93] Robertson W. H.; Johnson M. A. Molecular Aspects of Halide Ion Hydration: The Cluster Approach. *Annual Review of Physical Chemistry*, **2003**, 54: 173.
- [94] Thompson W. H.; Hynes J. T. Frequency Shifts in the Hydrogen-Bonded Oh Stretch in Halide-Water Clusters. The Importance of Charge Transfer. *Journal* of the American Chemical Society, **2000**, 122: 6278.
- [95] Parthasarathi R.; Subramanian V.; Sathyamurthy N. Hydrogen Bonding without Borders: An Atoms-in-Molecules Perspective. *Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, 110: 3349.

- [96] Gilli G.; Gilli P. Towards an Unified Hydrogen-Bond Theory. *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 552: 1.
- [97] Du H.; Rasaiah J. C.; Miller J. D. Structural and Dynamic Properties of Concentrated Alkali Halide Solutions: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111: 209.
- [98] Groen C. P.; Kovacs A. Matrix-Isolation FT-IR Study of (CsBr)<sub>n</sub> and (CsI)<sub>n</sub> (n=1-3). *Vibrational Spectroscopy*, **2010**, 54: 30.
- [99] Joung I. S.; Cheatham T. E., III. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112: 9020.
- [100] Max J. J.; Chapados C. Ir Spectroscopy of Aqueous Alkali Halide Solutions: Pure Salt-Solvated Water Spectra and Hydration Numbers. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115: 2664.
- [101] Nickolov Z. S.; Miller J. D. Water Structure in Aqueous Solutions of Alkali Halide Salts: Ftir Spectroscopy of the Od Stretching Band. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 287: 572.
- [102] Ohtaki H.; Fukushima N. A Structural Study of Saturated Aqueous-Solutions of Some Alkali-Halides by X-Ray-Diffraction. *Journal of Solution Chemistry*, 1992, 21: 23.
- [103] Woon D. E.; Dunning T. H. The Pronounced Effect of Microsolvation on Diatomic Alkali-Halides - Ab-Initio Modeling of MX(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (M=Li, Na, X=F, Cl, n=1-3). *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117: 1090.
- [104] Anusiewicz I.; Skurski P. Negative Ion Formation in Sodium Chloride Trimer - an Ab Initio Study. *Journal of Physical Chemistry A*, **2003**, 107: 2356.
- [105] Barnett R. N.; Landman U. Water Adsorption and Reactions on Small Sodium Chloride Clusters. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100: 13950.
- [106] Mizoguchi A.; Ohshima Y.; Endo Y. Microscopic Hydration of the Sodium Chloride Ion Pair. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125: 1716.
- [107] Petersen C. P.; Gordon M. S. Solvation of Sodium Chloride: An Effective Fragment Study of NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103: 4162.
- [108] Pramanik A.; Kalagi R. P.; Barge V. J.; Gadre S. R. Adsorption of Water on Sodium Chloride Surfaces: Electrostatics - Guided Ab Initio Studies. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2005, 114: 129.
- [109] Siu C.-K.; Fox-Beyer B. S.; Beyer M. K.; Bondybey V. E. Ab Initio Molecular Dynamics Studies of Ionic Dissolution and Precipitation of Sodium Chloride and Silver Chloride in Water Clusters, NaCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and AgCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=6, 10, and 14. *Chemistry-a European Journal*, **2006**, 12: 6382.
- [110] Ding Y.; Hassanali A. A.; Parrinello M. Anomalous Water Diffusion in Salt Solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2014**, 111: 3310.

北京大学博士学位论文

- [111] Ohtaki H.; Radnai T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chemical Reviews*, **1993**, 93: 1157.
- [112] Nikologorskaya E. L.; Kuznetsov V. V.; Grechin O. V.; Trostin V. N. X-Ray Diffraction Study of Anion Hydration in Solutions of Potassium Halides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 45: 1759.
- [113] Harsanyi I.; Jovari P.; Meszaros G.; Pustai L.; Bopp P. A. Neutron and X-Ray Diffraction Studies of Aqueous Rubidium Bromide Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 2007, 131: 60.
- [114] Bouazizi S.; Nasr S. Local Order in Aqueous Lithium Chloride Solutions as Studied by X-Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 837: 206.
- [115] Rasaiah J. C.; Lynden-Bell R. M. Computer Simulation Studies of the Structure and Dynamics of Ions and Non-Polar Solutes in Water. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2001, 359: 1545.
- [116] Heinzinger K. Computer-Simulations of Aqueous-Electrolyte Solutions. *Physica B and C*, **1985**, 131: 196.
- [117] Smith D. E.; Dang L. X. Computer-Simulations of NaCl Association in Polarizable Water. *Journal of Chemical Physics*, **1994**, 100: 3757.
- [118] Jungwirth P. How Many Waters Are Necessary to Dissolve a Rock Salt Molecule? *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, 104: 145.
- [119] Singh N. J.; Yi H. B.; Min S. K.; Park M.; Kim K. S. Dissolution Nature of Cesium Fluoride by Water Molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 3808.
- [120] Sen A.; Ganguly B. What Is the Minimum Number of Water Molecules Required to Dissolve a Potassium Chloride Molecule? *Journal of Computational Chemistry*, **2010**, 31: 2948.
- [121] Morris D. F. C. Ionic Radii and Enthalpies of Hydration of Ions, 1969.
- [122] 陈敏伯. 计算化学——从理论化学到分子模拟. 科学出版社, 2009.
- [123] 陈正隆; 徐为人; 汤立达. 分子模拟的理论与实践. 化学工业出版社, **2007**.
- [124] Leach A. R. Molecular Modeling Principles and Applications 2nd Ed. 分子模 拟的原理和应用 第二版. 世界图书出版公司, 2003.
- [125] 汪志诚. 热力学·统计物理 第二版. 高等教育出版社, 1993.
- [126] 瑞夫. 统计物理学——《伯克利物理学教程》第五卷. 科学出版社, 1979.
- [127] Bartels C.; Karplus M. Probability Distributions for Complex Systems: Adaptive Umbrella Sampling of the Potential Energy. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102: 865.
- [128] Zwanzig R. W. High-Temperature Equation of State by a Perturbation

Method .1. Nonpolar Gases. Journal of Chemical Physics, 1954, 22: 1420.

- [129] Bussi G.; Laio A.; Parrinello M. Equilibrium Free Energies from Nonequilibrium Metadynamics. *Physical Review Letters*, **2006**, 96.
- [130] Voter A. F. Hyperdynamics: Accelerated Molecular Dynamics of Infrequent Events. *Physical Review Letters*, **1997**, 78: 3908.
- [131] Hamelberg D.; Shen T.; McCammon J. A. Phosphorylation Effects on Cis/Trans Isomerization and the Backbone Conformation of Serine-Proline Motifs: Accelerated Molecular Dynamics Analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 1969.
- [132] Hamelberg D.; Shen T.; McCammon J. A. Relating Kinetic Rates and Local Energetic Roughness by Accelerated Molecular-Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Physics*, **2005**, 122.
- [133] Hamelberg D.; McCammon J. A. Fast Peptidyl Cis-Trans Isomerization within the Flexible Gly-Rich Flaps of Hiv-1 Protease. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127: 13778.
- [134] Hamelberg D.; Mongan J.; McCammon J. A. Accelerated Molecular Dynamics: A Promising and Efficient Simulation Method for Biomolecules. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120: 11919.
- [135] Gao Y. Q.; Yang L. On the Enhanced Sampling over Energy Barriers in Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125.
- [136] Berg B. A.; Neuhaus T. Multicanonical Algorithms for 1st Order Phase-Transitions. *Physics Letters B*, **1991**, 267: 249.
- [137] Mitsutake A.; Okamoto Y. Replica-Exchange Simulated Tempering Method for Simulations of Frustrated Systems. *Chemical Physics Letters*, **2000**, 332: 131.
- [138] Sugita Y.; Okamoto Y. Replica-Exchange Molecular Dynamics Method for Protein Folding. *Chemical Physics Letters*, **1999**, 314: 141.
- [139] Gao Y. Q. Self-Adaptive Enhanced Sampling in the Energy and Trajectory Spaces: Accelerated Thermodynamics and Kinetic Calculations. *Journal of Chemical Physics*, **2008**, 128.
- [140] 杨立江; 邵强; 高毅勤. 分子模拟中的增强抽样方法. 化学进展, **2012**, 24: 1199.
- [141] Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. *John Wiley and Sons, Ltd*, **2006**.
- [142] Szabo A.; Ostlund N. S. Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. *Dover Publications, Inc.*, **1996**.
- [143] Kohn W.; Becke A. D.; Parr R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100: 12974.
- [144] Kohn W.; Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, **1965**, 140: 1133.

北京大学博士学位论文

- [145] Levy M. Universal Variational Functionals of Electron-Densities, 1st-Order Density-Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the V-Representability Problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences* of the United States of America, **1979**, 76: 6062.
- [146] Perdew J. P.; Ruzsinszky A.; Tao J. M.; Staroverov V. N.; Scuseria G. E.; Csonka G. I. Prescription for the Design and Selection of Density Functional Approximations: More Constraint Satisfaction with Fewer Fits. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123.
- [147] Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. *Physical Review A*, **1988**, 38: 3098.
- [148] Lee C. T.; Yang W. T.; Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Physical Review B*, **1988**, 37: 785.
- [149] Perdew J. P.; Burke K.; Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **1996**, 77: 3865.
- [150] Zhao Y.; Truhlar D. G. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use to Test Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2005**, 1: 415.
- [151] Zhao Y.; Truhlar D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2008**, 120: 215.
- [152] Becke A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98: 1372.
- [153] Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98: 5648.
- [154] Ernzerhof M.; Scuseria G. E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof Exchange-Correlation Functional. *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110: 5029.
- [155] Adamo C.; Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The Pbe0 Model. *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110: 6158.
- [156] London F. Some Characteristics and Uses of Molecular Force. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, **1930**, 11: 222.
- [157] Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry .5. Systematic Optimization of Exchange-Correlation Functionals. *Journal of Chemical Physics*, **1997**, 107: 8554.
- [158] Schmider H. L.; Becke A. D. Optimized Density Functionals from the Extended G2 Test Set. *Journal of Chemical Physics*, **1998**, 108: 9624.
- [159] Zhao Y.; Truhlar D. G. A New Local Density Functional for Main-Group 104

Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125.

- [160] Zhao Y.; Truhlar D. G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average Than B3LYP for Ground States. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 13126.
- [161] Grimme S. Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 124.
- [162] Zhang I. Y.; Luo Y.; Xu X. Basis Set Dependence of the Doubly Hybrid XYG3 Functional. *Journal of Chemical Physics*, **2010**, 133.
- [163] Zhang I. Y.; Luo Y.; Xu X. XYG3s: Speedup of the XYG3 Fifth-Rung Density Functional with Scaling-All-Correlation Method. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132.
- [164] Pauling L. The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, **1935**, 57: 2680.
- [165] Lenz A.; Ojamae L. A Theoretical Study of Water Clusters: The Relation between Hydrogen-Bond Topology and Interaction Energy from Quantum-Chemical Computations for Clusters with up to 22 Molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7: 1905.
- [166] Furtado J. P.; Rahalkar A. P.; Shanker S.; Bandyopadhyay P.; Gadre S. R. Facilitating Minima Search for Large Water Clusters at the MP2 Level Via Molecular Tailoring. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2012**, 3: 2253.
- [167] Wales D. J.; Hodges M. P. Global Minima of Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n<= 21, Described by an Empirical Potential. *Chemical Physics Letters*, **1998**, 286: 65.
- [168] Fanourgakis G. S.; Apra E.; Xantheas S. S. High-Level Ab Initio Calculations for the Four Low-Lying Families of Minima of (H2O)<sub>20</sub>. I. Estimates of MP2/CBS Binding Energies and Comparison with Empirical Potentials. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 121: 2655.
- [169] Tokmachev A. M.; Tchougreeff A. L.; Dronskowski R. Hydrogen-Bond Networks in Water Clusters (H2O)<sub>20</sub>: An Exhaustive Quantum-Chemical Analysis. *Chemphyschem*, **2010**, 11: 384.
- [170] Maheshwary S.; Patel N.; Sathyamurthy N.; Kulkarni A. D.; Gadre S. R. Structure and Stability of Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=8-20: An Ab Initio Investigation. *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, 105: 10525.
- [171] Kazimirski J. K.; Buch V. Search for Low Energy Structures of Water Clusters (H2O)<sub>n</sub>, n=20-22, 48, 123, and 293. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107: 9762.
- [172] Wang Y.; Babin V.; Bowman J. M.; Paesani F. The Water Hexamer: Cage, Prism, or Both. Full Dimensional Quantum Simulations Say Both. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134: 11116.
- [173] Perez C.; Muckle M. T.; Zaleski D. P.; Seifert N. A.; Temelso B.; Shields G. C.;

Kisiel Z.; Pate B. H. Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy. *Science*, **2012**, 336: 897.

- [174] Lenz A.; Ojamae L. On the Stability of Dense Versus Cage-Shaped Water Clusters: Quantum-Chemical Investigations of Zero-Point Energies, Free Energies, Basis-Set Effects and Ir Spectra of (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>. *Chemical Physics Letters*, **2006**, 418: 361.
- [175] Lenz A.; Ojamae L. Theoretical IR Spectra for Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=6-22, 28, 30) and Identification of Spectral Contributions from Different H-Bond Conformations in Gaseous and Liquid Water. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 13388.
- [176] Lenz A.; Ojamae L. A Theoretical Study of Water Equilibria: The Cluster Distribution Versus Temperature and Pressure for (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n=1-60, and Ice. *Journal of Chemical Physics*, **2009**, 131.
- [177] Schindler T.; Berg C.; NiednerSchatteburg G.; Bondybey V. E. Protonated Water Clusters and Their Black Body Radiation Induced Fragmentation. *Chemical Physics Letters*, **1996**, 250: 301.
- [178] Lee S. W.; Freivogel P.; Schindler T.; Beauchamp J. L. Freeze-Dried Biomolecules: Ft-Icr Studies of the Specific Solvation of Functional Groups and Clathrate Formation Observed by the Slow Evaporation of Water from Hydrated Peptides and Model Compounds in the Gas Phase. *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120: 11758.
- [179] Searcy J. Q.; Fenn J. B. Clustering of Water on Hydrated Protons in a Supersonic Free Jet Expansion. *Journal of Chemical Physics*, **1974**, 61: 5282.
- [180] Wei S.; Shi Z.; Castleman A. W. Mixed Cluster Ions as a Structure Probe -Experimental-Evidence for Clathrate Structure of (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H<sup>+</sup> and (H<sub>2</sub>O)<sub>21</sub>H<sup>+</sup>. *Journal of Chemical Physics*, **1991**, 94: 3268.
- [181] Case D. A.; al e. Amber 9. University of California, San Francisco, 2006.
- [182] Berendsen H. J. C.; Grigera J. R.; Straatsma T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91: 6269.
- [183] Wu X. W.; Brooks B. R. Self-Guided Langevin Dynamics Simulation Method. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 381: 512.
- [184] Frisch M. J.; al e. Gaussian09. Gaussian Inc: Wallingford, CT, 2009.
- [185] Song Y.; Akin-Ojo O.; Wang F. Correcting for Dispersion Interaction and Beyond in Density Functional Theory through Force Matching. *Journal of Chemical Physics*, **2010**, 133.
- [186] Moller C.; Plesset M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Physical Review*, **1934**, 46: 0618.
- [187] Gordon M. S.; Schmidt M. W. Advance in Electronic Structure Theory: Gamess a Decade Later. *Theory Appl. Comput. Chem. First Forty Years*, 2005: 1167.
- [188] Bakker J.; Wolinski K.; Malagoli M.; Kinghorn D.; Wolinski P.; Magyarfalvi

G.; Saebo S.; Janowski T.; Pulay P. Quantum Chemistry in Parallel with PQS. *J. Comput. Chem.*, **2008**, 30: 317.

- [189] Vydrov O. A.; Scuseria G. E. Assessment of a Long-Range Corrected Hybrid Functional. *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125.
- [190] Tawada Y.; Tsuneda T.; Yanagisawa S.; Yanai T.; Hirao K. A Long-Range-Corrected Time-Dependent Density Functional Theory. *Journal* of Chemical Physics, 2004, 120: 8425.
- [191] Chai J.-D.; Head-Gordon M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10: 6615.
- [192] Schwabe T.; Grimme S. Double-Hybrid Density Functionals with Long-Range Dispersion Corrections: Higher Accuracy and Extended Applicability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, 9: 3397.
- [193] Dunning T. H. Gaussian-Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations .1. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, **1989**, 90: 1007.
- [194] Humphrey W.; Dalke A.; Schulten K. Vmd: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **1996**, 14: 33.
- [195] Loeffler H. H.; Rode B. M. The Hydration Structure of the Lithium Ion. *Journal of Chemical Physics*, **2002**, 117: 110.
- [196] Rudolph W.; Brooker M. H.; Pye C. C. Hydration of Lithium Ion in Aqueous-Solution. *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99: 3793.
- [197] Pye C. C.; Rudolph W. W. An Ab Initio and Raman Investigation of Magnesium(II) Hydration. *Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, 102: 9933.
- [198] Lyubartsev A. P.; Laasonen K.; Laaksonen A. Hydration of Li<sup>+</sup> Ion. An Ab Initio Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114: 3120.
- [199] Krekeler C.; Hess B.; Delle Site L. Density Functional Study of Ion Hydration for the Alkali Metal Ions (Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>) and the Halide Ions (F<sup>-</sup>,Br<sup>-</sup>,Cl<sup>-</sup>). *Journal of Chemical Physics*, **2006**, 125.
- [200] Novikov A. G.; Rodnikova M. N.; Savostin V. V.; Sobolev O. V. The Study of Hydration Effects in Aqueous Solutions of Licl and Cscl by Inelastic Neutron Scattering. *Journal of Molecular Liquids*, **1999**, 82: 83.
- [201] Dang L. X.; Chang T. M. Molecular Mechanism of Ion Binding to the Liquid/Vapor Interface of Water. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106: 235.
- [202] Petersen P. B.; Saykally R. J. Confirmation of Enhanced Anion Concentration at the Liquid Water Surface. *Chemical Physics Letters*, **2004**, 397: 51.
- [203] Petersen P. B.; Saykally R. J. In *Annual Review of Physical Chemistry* **2006**; Vol. 57, p 333.
- [204] Wadt W. R.; Hay P. J. Abinitio Effective Core Potentials for Molecular

Calculations - Potentials for Main Group Elements Na to Bi. Journal of Chemical Physics, 1985, 82: 284.

- [205] Leininger T.; Nicklass A.; Kuchle W.; Stoll H.; Dolg M.; Bergner A. The Accuracy of the Pseudopotential Approximation: Non-Frozen-Core Effects for Spectroscopic Constants of Alkali Fluorides XF (X=K, Rb, Ca). *Chemical Physics Letters*, **1996**, 255: 274.
- [206] Schuchardt K. L.; Didier B. T.; Elsethagen T.; Sun L.; Gurumoorthi V.; Chase J.; Li J.; Windus T. L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, 47: 1045.
- [207] Dennington R.; Keith T.; Millam J. Gaussview. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS., 2009.
- [208] Pegram L. M.; Record M. T., Jr. Partitioning of Atmospherically Relevant Ions between Bulk Water and the Water/Vapor Interface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103: 14278.
- [209] Sunil K. K.; Jordan K. D. Negative-Ion Formation in Alkali-Halide Clusters. *Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91: 1710.
- [210] Malliavin M. J.; Coudray C. Ab Initio Calculations on (MgO)<sub>n</sub>, (CaO)<sub>n</sub>, and (NaCl)<sub>n</sub> Clusters (n=1-6). *Journal of Chemical Physics*, **1997**, 106: 2323.
- [211] Foster M. C.; Ewing G. E. Adsorption of Water on the NaCl(001) Surface. II. An Infrared Study at Ambient Temperatures. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112: 6817.
- [212] Demireva M.; O'Brien J. T.; Williams E. R. Water-Induced Folding of 1,7-Diammoniumheptane. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, 134: 11216.
- [213] Wende T.; Wanko M.; Jiang L.; Meijer G.; Asmis K. R.; Rubio A. Spectroscopic Characterization of Solvent-Mediated Folding in Dicarboxylate Dianions. Angewandte Chemie-International Edition, 2011, 50: 3807.
- [214] Gutowski M.; Skurski P.; Boldyrev A. I.; Simons J.; Jordan K. D. Contribution of Electron Correlation to the Stability of Dipole-Bound Anionic States. *Physical Review A*, **1996**, 54: 1906.
- [215] Xia F.-F.; Zeng D.; Yi H.-B.; Fang C. Direct Contact Versus Solvent-Shared Ion Pairs in Saturated NiCl<sub>2</sub> Aqueous Solution: A DFT, CPMD, and EXAFS Investigation. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117: 8468.

# 缩写及符号说明

说明:以缩写首字母在字母表中的顺序来排序。

缩写	英文全名				
AIMD	ab initio Molecular Dynamics				
NIPES	Negative Ion Photoelectron Spectroscopy				
CIP	Contact Ion Pair				
DA	Double Acceptor				
DD	Double Donor				
DFT	Density Functional Theory				
EBE	Electron Binding Energy				
EFP	Effective Fragment Potential				
GGA	Generalized Gradient Approximation				
HF	Hartree Fock				
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbital				
HS	Hofmeister Series				
ITS	Integrated Tempering Sampling				
LDA	Local Density Approximation				
MC	Monte Carlo				
MD	Molecular Dynamics				
MM	Molecular Mechanics				
NBO	Natural Bond Orbital				
QC	Quantum Chemistry				
QM	Quantum Mechanics				

(续前页)

缩写	英文全名
SPC/E	Single-Point-Charge Extended
RDF	Radial Distribution Function
SA	Single Acceptor
SD	Single Donor
SIP	Solvent-separated Ion Pair
2SIP	(Double)Solvent-separated Ion Pair
WFT	Wave-Function Theory





附图1(H2O)12团簇经典力场与DFT优化结构的对比。X代表 DFT 结构而X' 代表力场结构。







附图2 (H2O)20 团簇经典力场与DFT优化结构的对比。X代表 DFT 结构而X' 代表力场结构。





<sup>17</sup>附图3盐水团簇体系力场优化之后与LC-ωPBE优化后的相对能量的相关性。 a) LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, b) LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>, c) LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>, d) CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>, e) CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>, f) CsI(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>。

<sup>17</sup>力场能量为体系的势能,DFT 计算所得的能量为经过了零点能校正后的电子总能量。



附图4  $(NaCl)_{3}^{-}(H_{2}O)_{n}$ 的光电子能谱图。532 nm 波长下采集得到。



<sup>18</sup>附图5 计算得到的(NaCl)<sub>3</sub>结构。每个结构的相对能量和由此结构得出的 VDE 值分别在第一和第二列,单位为 eV。第三列为其结构命名。

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>图中所示的结构0A<sup>-</sup>为负离子态的最稳定结构,该结构所计算得的 VDE 值 与实验值非常吻合,因此极有可能为实验中出现的结构。0B<sup>-</sup>结构在能量上几乎 与最低能量结构0A<sup>-</sup>简并(只高出 0.001 eV),值得一提的是,该结构在我们的 研究之前还没有被报道过,该结构具有C<sub>2V</sub>的对称性。除此之外的其它结构在前 人的文献中均有报道,这些结构在我们的 ITS 模拟中短时间内均可以得到。

(NaCl) <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Structures, Relative Energies, and VDEs								
	V,	V.				1			
n = 1	$1A^{-}0.000$	$1B^- 0.039$	$1C^{-}0.040$	$1D^{-}0.055$	$1E^{-}0.087$	1F 0.129			
	(0.963)	(0.710)	(0.709)	(0.892)	(0.650)	(1.209)			
n = 2									
	2A <sup>-</sup> 0.000	$2B^{-}0.039$	2C <sup>-</sup> 0.043	$2D^{-}0.055$	$2E^{-}0.064$	2F <sup>-</sup> 0.074			
	(0.542)	(0.752)	(0.974)	(1.048)	(0.702)	(1.008)			
n=3									
	$3A^{-}0.000$	$3\mathrm{B}^{-}0.038$	$3C^{-}0.042$	$3D^{-}0.044$	$3E^{-}0.049$	3F 0.052			
	(1.036)	(0.767)	(1.069)	(0.916)	(0.639)	(0.635)			
<i>n</i> = 4			- <b>1</b> -			***			
	$4A^{-}0.000$	$4B^-0.003$	$4C^{-}0.018$	$4D^{-}0.032$	$4E^{-}0.039$	$4F^{-}0.042$			
	(0.870)	(0.868)	(1.067)	(0.817)	(0.952)	(1.028)			
<i>n</i> = 5			A CONTRACT						
	$5A^{-}0.000$	$5\mathrm{B}^{-}0.005$	$5C^{-}0.018$	5D <sup>-</sup> 0.024	5E <sup>-</sup> 0.037	5F 0.043			
	(1.008)	(1.008)	(0.927)	(1.055)	(0.952)	(1.049)			
<i>n</i> = 6				<b>1</b>					
	6A <sup>-</sup> 0.000	$6B^-0.048$	$6C^{-}0.058$	$6D^{-}0.083$	6E <sup>-</sup> 0.094	6F <sup>-</sup> 0.097			
	(1.066)	(1.008)	(1.137)	(1.002)	(0.993)	(1.069)			

附图6 计算得到的(NaCl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~6)的结构。每个结构的相对能量和 由此结构得出的 VDE 值分别在第一和第二列,单位为 eV。

## 在读期间已完成的成果

### 期刊论文

- <u>Cheng-Wen Liu</u>, Feng Wang, Lijiang Yang, Xin-Zheng Li, Wei-Jun Zheng, Yi Qin Gao: Stable Salt-Water Cluster Structures Reflect the Delicate Competition between Ion-Water and Water-Water Interactions. *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 743-751 [被引次数: 6]<sup>19</sup>
- 2. <u>Cheng-Wen Liu</u>, Yi Qin Gao: Understanding the Microsolvation of Salts in Molecular Clusters. *Int. J. Quantum Chem.* 2015, 115, 541–544 [被引次数: 0]
- <u>Cheng-Wen Liu</u>, Gao-Lei Hou, Wei-Jun Zheng, Yi Qin Gao: Adsorption of Water Molecules on Sodium Chloride Trimer. *Theor. Chem. Acc.* 2014, 133, 1– 10 [被引次数: 2]
- Ren-Zhong Li, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Yi Qin Gao, Hong Jiang, Hong-Guang Xu, Wei-Jun Zheng: Microsolvation of LiI and CsI in Water: Anion Photoelectron Spectroscopy and *ab initio* Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5190-5199 [被引次数: 11]
- 5. Lijiang Yang, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Qiang Shao, Jun Zhang, Yi Qin Gao: From Thermodynamics to Kinetics: Enhanced Sampling of Rare Events. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 947-955 [被引次数: 0]
- WenJun Xie, <u>ChengWen Liu</u>, LiJiang Yang, YiQin Gao: On the Molecular Mechanism of Ion Specific Hofmeister Series. *Sci. China-Chem.* 2014, 57, 36-47(《中国科学-化学》英文版) [被引次数: 5]
- Zhen Zeng, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Gao-Lei Hou, Gang Feng, Hong-Guang Xu, Yi Qin Gao, Wei-Jun Zheng: Photoelectron Spectroscopy and *ab initio* Calculations of Li(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> and Cs(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-6) Clusters, *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 2845-2856 [被引次数: 0]
- Qin Cao, Xiao-Jun Wang, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Dai-Fei Liu, Lan-Fen Li, Yi-Qin Gao, Xiao-Dong Su: Inhibitory Mechanism of Caspase-6 Phosphorylation Revealed by Crystal Structures, Molecular Dynamics Simulations, and Biochemical Assays. *J. Biol. Chem.* 2012, 287, 15371-15379 [被引次数: 10]
- 9. Gao-Lei Hou, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Ren-Zhong Li, Hong-Guang Xu, Yi Qin Gao, Hong Jiang, Wei-Jun Zheng: Microsolvation of NaCl in Water (TBD), (*in preparation*)
- 10. Gao-Lei Hou, <u>Cheng-Wen Liu</u>, Yi Qin Gao, Wei-Jun Zheng: Water-Induced Structural Alternation in Hydrated (NaCl)<sub>2</sub><sup>-</sup> clusters, (*in preparation*)

<sup>19</sup>这里所有的被引次数统计截至2015年6月8日,欲知最新的被引次数,请参考作者的个人谷歌学术档案:

https://scholar.google.com/citations?user=kWvWLd0AAAAJ&hl=zh-CN&oi=sra

### 会议摘要

- 1. <u>Cheng-Wen Liu</u>, Qin Cao, Xiao-Dong Su, Yi Qin Gao: Mechanism of phosphorylation inhibition of caspase-6 revealed by molecular dynamic (MD) simulations, *The 28th Chinese Chemical Society Congress*, Chengdu, China, 2012, (**Poster**)
- 2. <u>Cheng-Wen Liu</u>, Yi Qin Gao: Studies on Salt-water Clusters Reveal the Molecular Interactions and the Micro-solvation Mechanism of Ion Pairs, *The First Physical Chemistry Forum of PKU*, Beijing, China, 2013, (Poster and short talk).
- 3. <u>Cheng-Wen Liu</u>, Yi Qin Gao: Systematically Approching to the Stable Salt-Water Clusters: Enhanced Sampling and DFT Calculations, *The 12th National Conference of Quantum Chemisty*, Taiyuan, China, 2014, (**Poster**).
- 4. 侯高垒, <u>柳成文</u>, 高毅勤, 郑卫军, NaCl 在水中的溶解: 结构、能级及 CIP 向 SSIP 的转变, **中国化学会第29届化学年会会议论文集**, 中国•北京, 2014
- 5. 曹骎, 王晓君, <u>柳成文</u>, 刘代飞, 李兰芬, 高毅勤, 苏晓东, 人类蛋白Caspase-6 磷酸化抑制机理的结构生物学研究, **中国晶体学会第五届全国会员代表大会 暨学术大会(大分子分会场)论文摘要集**, 中国•西安, 2012

在此致谢部分, 我要一一感谢这五年来指导我、帮助我、鼓励我、 鞭策我和支持我的人。

感谢我的指导老师高毅勤教授,他治学严谨、学识渊博、眼界开 阔。五年来,他在我研究的选题、研究的开展以及文章的撰写等多个 方面,他都给了我身体力行的指导。他不光在科学研究中给我以指导, 如教会我积极与人开展合作,帮助我树立做科研的理想等;还在我做 人与生活方面给我以启发和鼓励,如与人和谐相处和保持乐观的态度 等。寥寥数语,远难表师恩,我将铭记,努力传承。

感谢同在一个课题组的杨立江老师,他和善可亲,善于处理计算 化学的具体问题,往往是他口中一句看似随意的建议,即可解决困扰 我多日的"难题"。我从他身上学习到了如何更高效地去工作,以及 如何通过持续的锻炼身体获得坚忍不拔的毅力品质。

感谢我的实验合作者,中科院化学所的郑卫军老师,他对待科学 研究的孜孜不倦的态度深深感染了我。与他以及他研究组的研究生李 仁忠、侯高垒和曾臻在无机盐的微观溶解机制方面的合作令人愉快且 收获颇丰,在此一并表示感谢。另外,感谢北京大学生科院的苏晓东 老师和他的博士生曹骎,与他们一起探讨蛋白质体系 Caspase-6 磷酸 化的抑制机理使我的研究经历更为丰富。

感谢我的理论合作者,北京大学化学学院的蒋鸿老师、北京大学 物理学院的李新征老师以及美国阿肯色大学化学系的王锋老师。感谢 蒋鸿在电子结构计算的实施和 Python 语言学习中的帮助。感谢李新 征在经典与量子计算所得结果的对比的问题上所做出的建议及诸多 的讨论。在纯水团簇的研究中,感谢王锋提供了 BLYP-M2 泛函以及

MP2 计算的支持,以及他的题为"分子间相互作用力的理论"(The theory of intermolecular forces)的一系列讲座形式的课程,我从中受益 匪浅,非常有助于我未来两年内研究的开展。

感谢与我同在一个实验室的成员。他们和善、有趣且富有创造力, 能与他们同在一个屋檐下学习和生活,是我极大的荣幸。他们有杨奕、 古婵、车兴、谢文俊、张骏、张玲、何智力、刘思睿、蔡肖夏、张珍, 以及(曾经的)本科生廖正瀚、田成喆、洪玠巍、蒋瑞、龙卓然、权 慧、陈曦、朱彦宇和鲁帆等。另外还要感谢我们组的秘书王丽在组内 日常事物上的诸多付出。

感谢吴云东老师组的学生。他们有周晨阳、成贵娟、张伟力、沈 辰(全军民组)、罗璇(全军民组)、胡学佳、徐立平、宋丽娟、寻桑 妮、耿浩、陈萍、张潇潇、孙天宇、钟秀梅、熊瑶、韩鸽、张同欢、 吴吴南等,他们勤学好问,与他们仅有一年的同窗情谊令人难忘。

感谢我作为助教所指导过的本科生,2013级临床医学专业和2013 级生科院和元培学院的(部分)学生,助教经历培养了我的责任心。

最重要地, 我要感谢我的家人。我那年迈的父母可能永远也不懂 我在做什么, 但他们一如既往地默默支持着我, 每当听到他们在电话 中朴实到近乎一成不变的嘘寒问暖, 我的内心总会充满歉意但又感到 温暖。感谢我的弟弟和妹妹, 近而立之年的我越来越频繁地想起有他 们陪伴的童年, 在我外地求学时他们的牵挂给我温情和前进的勇气。

最后再次致以衷心的感谢并送上我最美好的祝愿。

——柳成文
2015年4月7日北大化学楼(初稿)
2015年6月8日北大畅春园(小修)

# 北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

### 原创性声明

本人郑重声明: 所呈交的学位论文,是本人在导师的指导下,独立进行研 究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本论文不含任何其他个人 或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集 体,均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名: 日期: 年 月 日

### 学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定,即:

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本;
- 学校有权保存学位论文的印刷本和电子版,并提供目录检索与阅览服务, 在校园网上提供服务;
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文;
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版,授权学校□一年/□两年
   /□三年以后,在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名:

#### 导师签名:

日期: 年月日

