• 研究论文 •

纯水溶液中的氢键交换反应路径

张 霞^a 张 强^{*,a} 赵东霞^b

(^a 渤海大学化学化工与食品安全学院 锦州 121000)

(^b 辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)

摘要 利用分子动力学模拟方法对纯水溶液的氢键转化动力学性质进行了深入的微观探讨, 溶液中非氢键构型为寿命较短(0.1~0.2 ps)的过渡态构型, 我们发现氢键交换通过两种过渡构型完成, 氢键角度扭曲激发后与氢键第一壳层水分子沿路径 1 交换, 氢键径向拉伸激发后与氢键第二壳层水分子沿路径 2 交换, 过渡态路径的选择具有温度依赖性. 氢键转化需在旧氢键受体氢键过量和新氢键受体氢键不足, 同时满足交换反应空间结构要求下才能完成. 氢键交换反应对水分子平动和转动行为起着决定作用.

关键词 氢键交换反应; 分子动力学模拟; 过渡态; 氢键寿命

Transition Pathways of Hydrogen Bond Exchanging Reaction in Pure Water

Zhang, Xia^a Zhang, Qiang^{*,a} Zhao, Dongxia^b

(^a Institute of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121000)

(^b Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

Abstract Hydrogen bond (H-bond) kinetic of pure water was explored extensively by molecular dynamic simulations. The non-H-bond configuration should be considered as a transition state with a short lifetime scale of 0.1~0.2 ps. Two types of transition states were found, by which the H-bond exchanging reactions took place. Distortion of one H-bond stimulates the H-bond exchanging reaction with the water molecule in the first coordination shell by path 1. Elongation of one H-bond stimulates the H-bond exchanging reaction with the water molecule in the second coordination shell by path 2. The possibility of two paths in the process of H-bond exchange varies with the temperature. The H-bond exchanging events usually take place between the over-coordinated and under-coordinated H-bond acceptors, as well as a proper geometric configurations required. The H-bond exchanging reactions play a key role in the translational and rotational motions of water molecules.

Keywords hydrogen bond exchanging reaction; molecular dynamic simulation; transition state; hydrogen bond lifetime

水溶液氢键转化在质子传递、离子通道、生物分子水合、分子识别等诸多化学和生物过程中发挥着重要作用^[1], 介电光谱、喇曼感生克尔效应光谱、核磁、中子

散射和 2D 红外光谱, 以及分子模拟对水溶液氢键动力学机理进行不同角度的探讨^[2~12], 尤其是利用 3 光束红外光谱和理论模拟相结合的方法, 使我们对氢键转换机

* E-mail: zhangqiang@bhu.edu.cn

Received June 21, 2011; revised August 9, 2011; accepted October 6, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20873055).

国家自然科学基金(No. 20873055)资助项目.

理有了深入的认识^[5~8]. 实验和理论研究表明, 水分子重取向过程与氢键网络弛豫密切相关.

目前对氢键重取向机理有两种观点^[13~17], 一种被称之为“断裂重取向”机理, 以水分子间氢键为例, 一个新的氢键形成前, 原氢键先断裂形成悬挂的非氢键 OH, 继而与新的活性氢键受体形成新的氢键, 该观点认为非氢键 OH 结构为稳定态或中间体^[13~15]. 另一种被称之为“跳跃重取向”机理^[16,17], 分叉双氢键构型为氢键转化的过渡态结构, 氢键交换过程中伴随 OH 的大幅度转动^[7,16,17], 分子转动并不符合小步长德拜扩散行为^[18], 同时认为氢键交换新旧受体应分别位于供体氢键水分子的第一和第二氢键壳层, 通常以氢键相连. 分子模拟研究表明, 一些存在强的分子间相互作用的极性分子溶液体系, 不同程度违背传统的各向同性德拜扩散模型^[19,20]. Berkelbach 等^[21]根据密度泛函分子模拟结果提出的协同质子转移机理与跳跃重取向机理有着一定的相似性.

本文利用分子模拟方法着重分析氢键交换动力学过程, 发现氢键交换的新旧受体不一定以氢键直接相连, 可形成三元环、四元环或多元环过渡态结构, 其概率具有温度依赖性. 我们对氢键转换与分子平动、转动的关系进行了分析.

1 理论方法与模拟过程

分子模拟采用普遍认可的 SPC/E 水分子力场^[22], 同时以 AMOEBA 多极化水模型为参照^[23]. 分子动力学模拟在 NVT 系综下完成, 模拟中保持 SPC 水分子构型, AMOEBA 模型下保留分子柔性. 中心盒子随机填充 500 个水分子, 采用 Maxwell-Boltzmann 分布方法获得体系原子或分子初始速度, 利用 Berendsen 热浴方法控制体系温度^[24], 控温弛豫时间为 0.1 ps. 体系中粒子的运动轨迹采用蛙跳方法^[25]积分得到, SPC/E 模型下时间步长为 2 fs, AMOEBA 模型下为 1 fs, 模拟纯水体系密度均保持在 $0.998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 非键范德华相互作用的截断半径设定为 10.0 Å, 静电相互作用利用 Ewald 求和方法得到, 最近镜像方法使体系保持连续性. 对于每一个体系, 均采用 500 ps 的模拟使其达到平衡, 以 SPC/E 模型 298 K 体系为例, 平衡阶段水分子势能为 $(-41.22 \pm 0.15) \text{ kJ/mol}$, 温度为 $(297.93 \pm 0.80) \text{ K}$, 压力 $(0.88 \pm 120.34) \times 10^5 \text{ Pa}$, 体系基本平衡^[22], 以 2 ns 平衡模拟轨迹获取所需的统计学物理量. 采用广泛使用的几何标准 ($R_{\text{O-O}} < 3.5 \text{ Å}$, $\theta_{\text{HOO}} < 30^\circ$)^[26]判断水分子间是否形成氢键.

氢键寿命的统计计算: 氢键相关函数 $C(t) = \langle h(0)h(t) \rangle / \langle h(0) \rangle \propto e^{(-t/\tau)}$, 为氢键断裂消减函

数, $h(t)$ 在氢键对成键状态时数值为 1 ($R_{\text{O-O}} < 3.5 \text{ Å}$, $\theta_{\text{HOO}} < 30^\circ$), 否则为 0, 该相关函数拟合得到的氢键寿命 τ 为非连续性寿命 τ_1 . 如果在相关函数中键入历史依赖性函数 $H'(t)$ (当标记氢键对从 0 到 t 时刻一直保持在 $R_{\text{OO}} < 3.5 \text{ Å}$ 时, $H'(t) = 1$), $C(t) = \langle h(0)h(t)H'(t) \rangle / \langle h(0)H'(t) \rangle$, 此时得到的氢键寿命为连续性寿命 τ_c ^[9,10]. 稳定态 (SSP, stable states pictures) 氢键寿命 τ_{RP} ^[16] 拟合始末态相关函数 $C_{\text{RP}}(t) = \langle n_{\text{R}}(0)n_{\text{P}}(t) \rangle$ 得到, $n_{\text{R}}(0)$ 为初始反应态函数, 在 $t=0$ 时为 1, 即 $\text{O}^*-\text{H}\cdots\text{O}^{\text{a}}$ 氢键对状态, 在 t 时刻如果生成产物氢键对 $\text{O}^*-\text{H}\cdots\text{O}^{\text{b}}$, 则 $n_{\text{P}}(t)$ 数值为 1, 否则为 0. 稳定态下采用更加严格的氢键标准 ($R_{\text{OO}} < 3.0 \text{ Å}$, $\theta_{\text{HOO}} < 20^\circ$), 确保氢键交换的真实发生. 拟合相关函数 $1 - C_{\text{RP}} = \exp(-t/\tau_{\text{RP}})$ 得到氢键寿命 τ_{RP} , 该氢键寿命相对前两种氢键寿命与氢键转化有着更加直接的联系.

2 结果与讨论

氢键交换机理的一个争议性问题就是非氢键 OH 结构是否为稳定构型^[13~17], 我们首先利用氢键标准分析供体氢原子不同氢键状态的概率, 根据其供体氢键的个数 N_{H} 来区分统计 (表 1), 结果表明, 水分子的供体氢键主要以单氢键 $N_{\text{H}} = 1$ 和非氢键状态 $N_{\text{H}} = 0$ 为主, 多氢键状态概率很小, 未加入静电极化的 SPC 模型非键概率较低, 加入静电极化的 SPC/E 模型和 AMOEBA 的非氢键概率相对有所增加, SPC/E 模型最高, 具有较高氢键率. 温度依赖性氢键概率分布表明, 随着温度的降低, 水分子总氢键数目 N_{W} 增多, 供体氢键处于非键和双氢键概率降低, 多为单氢键状态. 水分子羟基伸缩振动红外和拉曼光谱分布^[12]统计分析表明 (图 1, $\approx 3650 \text{ cm}^{-1}$ 代表非氢键状态的 OH 伸缩振动频率, $\approx 3450 \text{ cm}^{-1}$ 低频对应于氢键状态的 OH 伸缩振动频率), 水分子供体氢键个数少于一个的概率为 27%, 在几何构型氢键标准下, 我们模拟得到的概率为 19%. 以上结果证实常温下纯水溶液中非氢键状态的 OH 结构大量存在.

表 1 氢原子氢键状态概率分布和水分子总氢键数目 (N_{W})
Table 1 H-bond state probability of water hydrogen atom and total H-bond number of water molecule (N_{W})

N_{H}	0	1	2	N_{W}
SPC 298 K	13.32	86.22	0.46	3.48
SPC/E 298 K	10.12	89.43	0.45	3.61
SPC/E 290 K	9.44	90.12	0.44	3.64
SPC/E 280 K	8.36	91.23	0.42	3.68
AMOEBA 298 K	10.84	88.87	0.29	3.58

图1 实验和理论测定的OH红外和拉曼光谱分布曲线
Figure 1 IR and Raman spectra by experimental and theoretical methods

非氢键状态的存在寿命是证实该构型是否为稳定构型的依据, 2D 红外光谱通过追踪特定频率的光谱演化来获取氢键动力学信息, 证实非氢键 OH 伸缩振动频率相关时间 100~200 fs 之间^[6,8], 认为非氢键 OH 构型应为过渡态结构. 我们利用氢键状态相关函数, $C(t) = \langle h(0)h(t) \rangle \propto e^{(-t/\tau)}$, 计算非氢键寿命, 氢键状态函数 $h(0)=1$, 表明待统计的氢原子在 $t=0$ 时处于非氢键状态, 如果在 t 时刻氢原子仍未成氢键, 则 $h(t)=1$, 否则为 0. 拟合 e 指数函数得到的非氢键寿命 τ_{NHB} 等于 0.12 ps, 与实验结果 0.1~0.2 ps 相当, 相关曲线见图 2, 0.1 ps 出现的相关峰表明氢键断裂和形成是动态平衡过程. 我们进一步的研究表明, 在二甲基亚砷和甲醇水溶液中非氢键寿命基本不变, 与氢键强弱和微观分子环境依赖性较低, 非氢键状态寿命短, 符合分子间振动和摆

图2 非氢键相关函数, 内插图为相应实验和理论红外光谱频率相关函数

Figure 2 Non-H-bond state correlation function, the inset figure from experimental and theoretical IR frequency correlation functions

动的周期, 说明非氢键状态只是氢键转化中的过渡构型. 非氢键概率较高, 只能说明氢键转换速率较快, 寿命较短, 不能证明其为稳定态或中间体构型. SPC/E 模型非氢键相关函数与实验结果^[12](图 2 内插图)基本符合, AMOEBA 模型相对 SPC/E 模型非氢键短时间消减相对较快, 长时间消减较慢.

从以上我们对氢原子氢键数目分析知道, 双氢键的概率较低, 为了能够探索氢键交换转化的路径及其微观构型的基本信息, 我们以三种构型为交换反应路径搜索的时间起点, 其一, 以过渡态分叉氢键为时间 0 起点^[16]; 其二, 以非氢键构型为时间 0 点, 向前向后为新旧氢键状态; 考虑到氢键判断标准的人为特点, 除了前两种外, 存在直接由旧氢键受体迁移到新受体的可能, 这一快速转变中经历了上述两种过渡结构, 只是由于氢键交换时间较短, 有限存储轨迹无法捕捉所有的过渡结构. Laage 和 Hynes 等^[16,17]利用分叉氢键为氢键转化时间 0 点, 向前向后分别为新旧氢键状态, 构成完整交换反应路径. 我们通过三种路径搜索反应历程保证了统计的完备性.

经过分类统计发现, 以过渡态结构中新旧氢键受体分子是否直接氢键相连为标准, 氢键转化过渡态构型可分为两类, 直接氢键相连的构型为类型 I, 过渡态为三元环结构(图 3B), 另一类为四元环(图 3C)、多元环或开环结构. 两类交换过程结构存在一定差异. 沿着交换路径, 图 4A 和 4B 分别描述了两类氢键转化过程中相关结构变量(定义见图 3A 注释)变化曲线. 旧氢键对的距离 $R_{O^aO^a}$ 在 $-1.5 \text{ ps} < t < 0$ 时, 基本保持氢键状态, 在 $t=0$ 附近快速增大, 继而进入氢键供体水分子的第二水合层 ($R_{O^aO^a} \approx 4.0 \text{ \AA}$); 新氢键对的 $R_{O^aO^b}$ 变化与旧氢键对 $R_{O^aO^a}$ 方向相反, 量值相当; 对于两种类型转化, 新旧氢键受体间距离 $R_{O^aO^b}$ 的变化有着明显不同, 三元环结构多为氢键范围 $R_{O^aO^b} < 3.5 \text{ \AA}$, 而第二类转换多为非氢键距离, 典型的有四元环过渡态结构 $R_{O^aO^b} \approx 4.0 \text{ \AA}$ (图 3C), 新旧受体水分子位于第二氢键壳层, 多元环或开环结构柔性更强. 第一种交换发生在直接氢键相连的受体水分子间, 即第一氢键壳层内, 第二种交换发生在第二壳层内. 氢键键角 θ (OH 在 $O^aO^*O^b$ 平面内投影向量与氢键键轴向量夹角)在氢键转化中发生突然变化, 即水分子 OH 发生了快速的跳跃转动, 由于两类氢键交换反应过渡态结构不同, 后者显然要经历更大角度跳跃才能完成转换, 第一类从 -25° 变化为 25° , 在 $t=0$ 附近经历了近 50° 的变化, 而第二类的跳跃值达到 80° , θ 短时间内变化量与 ϕ (过渡态构型下新旧氢键键轴间的夹角 $\angle O^aO^*O^b$) 基本相当. ϕ 在整个氢键转化过程中几乎没有明显变

图3 (A) 氢键交换过程几何构型定义图示, (B) 三元环过渡态和(C) 四元环过渡态

Figure 3 (A) Geometric definition for water-water H-bond exchanging reaction, (B) three-member ring transition state and (C) four-member ring transition state

图4 平均氢键交换轨迹: Type I (A, C)和 Type II (B, D)为文中定义过渡态 I 和 II 的交换历程; 图 A 和 B 是图 3A 中定义的几何坐标随反应进程变化曲线; 图 C 和 D 为相关原子氢键个数变化曲线, n_{O^*} , n_{O^a} 和 n_{O^b} 表示氧原子 O^* , O^a 和 O^b 受体氢键个数, n_{H^*} 和 n_{H^a} 表示 H^* 和 H^a 供体氢键个数

Figure 4 Average H-bond exchanging reaction pathway: Type I (A, C) and II (B, D) denote the switching events along transition state I and II defined in text, (A) and (B), time-evolution of the geometric coordinates defined in Figure 3A, (C) and (D), time-evolution of the H-bond numbers, n_{O^*} , n_{O^a} and n_{O^b} denote the number of the accepted H-bonds of O^* , O^a and O^b , n_{H^*} and n_{H^a} are the number of the donated H-bonds of H^* and H^a

化, 只是在过渡结构时略有增大. 转化过程中水分子也发生了跳跃平动现象, $-0.3 \text{ ps} \leq t \leq 0.3 \text{ ps}$ 内三个水分子的平均跳跃距离 L 为 $1.33 \text{ \AA}$ (见表 2), 相同时间间隔内分子质心移动平均距离 $\bar{L}$ 约为 $0.94 \text{ \AA}$, 显然由氢键交换反应引发的分子跳跃是水分子平动扩散^[27]的重要方式, 随之温度的降低和体系粘度的增大跳跃扩散成为分子运动的重要方式或主要方式. 由于新旧受体都是水分

子, 因而结构变量变化曲线以 $t=0$ 为轴呈现左右对称性.

在图 4C 和 4D 中呈现了两类氢键转化过程中三个相关水分子供体和受体氢键数目的变化曲线, 水分子 a 受体氢键数 n_{O^a} 在氢键交换前后先增大后突然减小, 而水分子 b 受体氢键个数 n_{O^b} 与之过程相反, 氢键供体水分子受体氢键个数 n_{O^*} 基本保持在平均值, 在 $t=0$ 前后

表 2 纯水溶液分子动力学性质相关结果

Table 2 The molecular dynamic properties of pure water

	SPC/E 298 K	SPC/E 290 K	SPC/E 280 K	AMOEBA 298 K	Ref.
N_{HB}	3.61	3.64	3.68	3.58	
$P_{typeI}/\%$	36	37	39	24	
$\Delta\theta_1/(\circ)$	50	50	50	51	
$\Delta\theta_2/(\circ)$	82	82	81	81	
$\Delta\theta/(\circ)$	70	70	69	74	60, 68 ^[16,17]
$L/\text{\AA}$	1.33	1.30	1.25	1.24	
$\bar{L}/\text{\AA}$	0.94	0.89	0.80	0.78	
$D/$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	2.44	2.20	1.79	1.69	2.3 (298 K) ^[28]
τ_C/ps	1.57	1.77	2.06	1.68	
τ_I/ps	4.19	5.39	5.58	5.93	
τ_{RP}/ps	3.28	3.80	4.50	4.41	3.3 ^[17]
τ_1^J/ps	7.47	8.67	10.53	9.16	
τ_2^J/ps	3.38	3.92	4.72	4.30	
τ_3^J/ps	2.68	3.10	3.68	3.58	
τ_1^{OO}/ps	15.85	19.27	21.88	19.25	
τ_2^{OO}/ps	5.47	6.98	7.71	6.90	
τ_3^{OO}/ps	3.09	3.86	4.35	4.09	
τ_1^{OH}/ps	4.85	5.69	7.02	6.59	
τ_2^{OH}/ps	2.38	2.77	3.37	3.36	
τ_3^{OH}/ps	1.58	1.85	2.23	2.33	
τ_1^{OH}/τ_2^{OH}	2.04	2.05	2.08	1.96	
τ_1^{OH}/τ_3^{OH}	3.07	3.08	3.15	2.83	
τ_1^{EMJ}/ps	5.08	5.98	7.11	6.21	
τ_2^{EMJ}/ps	2.09	2.51	2.93	2.64	
τ_3^{EMJ}/ps	1.44	1.72	1.99	1.91	

有所减小, 其供体氢键 n_H 在类型 I 中大幅度增加, 源于分叉氢键过渡态结构, 类型 II 大幅度减小, 主要是因为氢键的结构标准所致, 类型 II 过渡结构中 $R_{O^aO^b}$ 和 $R_{O^bO^c}$ 相对较大, 超过了氢键径向距离 3.5 Å. n_{O^a} 和 n_{O^b} 在过渡态前后都出现了不同程度的升高和降低, 说明氢键交换反应发生在特定氢键状态的分子间, 当旧氢键受体氢键相对过饱和(当 $t < 0$, n_{O^a} 高于平均值 1.80), 同时新氢键受体氢键不饱和(n_{O^b} 低于 1.80)的前提下才能够发生, 同时三分子都出现在过渡结构附近合适位置, 满足以上条件才能完成氢键交换反应. 常温下纯水溶液中按过渡结构 I 转化的概率 P_{typeI} 只有 36%(见表 2), 主要是通过键角的扭曲变形引发, 与直接氢键相连的 O^b 发生转化. 类型 II 中三分子的氢键数目低于类型 I, 表明类型 II 中分子活化程度较高, 通常由平动激发引起, 氢键拉伸后

与近邻的受体 O^b 完成交换, 新旧受体位置通常在 4.5 Å 以内, 该方式与“断裂重取向”机理^[24]类似, 显然该转化方式的选择与氢键受体 O^a 附近的受体 O^b 密度有关. 两种方式的转化都是在转动和平动激发基础上启动的, 转化方式的选择与受体 O^b 密度和过渡结构势能垒有关. 由于纯水溶液中受体密度较大, 在以 O^a 为中心 3.5 Å 和 5.5 Å 为半径(第一和第二氢键壳层的最远距离, 对应于水分子径向分布函数的第一和第二波谷)的球体中 O^b 的平均数目为 5.12 和 22.55, 290 K 和 280 K 时相同范围内受体密度分别为 5.10, 22.57 和 5.06, 22.61, 显然氢键交换反应速率与分子局域环境有关. 氢键交换速率随温度降低而降低, 氢键扭曲和拉伸频率下降, 后者程度更大, 导致氢键寿命延长, 类型 I 方式反应比例增大.

通过氢键交换反应路径各结构变量、氢键数目和过渡结构分析, 推断纯水氢键交换反应经历了氢键活化、寻找新受体、形成过渡态和快速扩散离开四个过程, 氢键活化概率与氢键强度和温度有关, 通常旧氢键受体 O^a 处于相对过饱和氢键状态, 新氢键受体一般处于不饱和氢键状态, 表明氢键的交换反应具有协同性和继发性, 经历相互激发活化和能量传递过程, 同时参加反应的空间结构必须满足过渡态结构要求. 氢键不但可以交换到与 O^a 直接氢键相连的 O^b 上, 还可以与 O^a 第二氢键壳层内处于不饱和氢键状态的氢键受体 O^b 发生交换, 进而证明了氢键交换反应与周围一定范围内的氢键受体 O^b 密度有关, 该因素对环境依赖性氢键转化速率起到关键作用^[20]; 当存在合适的新受体后, 形成过渡态 I 或 II, 其转化概率与势能垒高度有关; 继而向产物转化, 在过渡态时 OH 经历了快速大幅度的角度转动, 新氢键形成后, 参与反应的三个水分子经历了不同程度的跳跃扩散过程.

以上分析表明, 氢键交换对水分子的平动和转动起着关键性作用. Laage 和 Hynes 在 Ivanov 模型基础上提出扩展跳跃重取向模型^[16,17](extended jump model-EJM), 以此来描述水分子 OH 的转动, 基于各向同性假设和瞬时大角度跳跃条件下, 水分子 OH 向量取向自相关函数 $C_l(t)$ 可分解为氢键键轴 $O \cdots O$ 相关函数和键轴框架内 OH 的取向相关函数, 方程(1), 假定在两次氢键交换间隔时间内, 水分子 OH 在氢键键轴框架内相对取向不变, 此时两分解相关函数去耦合,

$$C_l(t) = \langle P_l[\mathbf{u}_{OH}(0)\mathbf{u}_{OH}(t)] \rangle = \langle P_l[\tilde{\mathbf{u}}_{OH}(0)\tilde{\mathbf{u}}_{OH}(t)] \rangle \times \langle P_l[\mathbf{u}_{OO}(0)\mathbf{u}_{OO}(t)] \rangle \quad (1)$$

$\mathbf{u}_{OH}$ 体系坐标系下 OH 取向向量, $\tilde{\mathbf{u}}_{OH}$ 在氢键键轴框架内的 OH 相对向量, $\mathbf{u}_{OO}$ 坐标体系下键轴向量, 如果两

个独立相关函数都符合 e 指数消减规律, 则该模型下的 OH 的重取向相关时间 τ_1^{EMJ} 可表达为方程(2)形式,

$$\frac{1}{\tau_1^{\text{EMJ}}} = \frac{1}{\tau_1^{\text{J}}} + \frac{1}{\tau_1^{\text{OO}}} \quad (2)$$

此方程就是扩展跳跃重取向模型表达式, τ_1^{J} 和 τ_1^{OO} 为 $\tilde{\mathbf{u}}_{\text{OH}}$ 和 $\mathbf{u}_{\text{OO}}$ 第 1 级展开相关时间, 可以通过 Ivanov 模型方程得到,

$$\tau_1^{\text{J}} = \tau_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2l+1} \frac{\sin((l+1/2)\Delta\theta)}{\sin(\Delta\theta/2)} \right\}^{-1} \quad (3)$$

τ_0 为氢键弛豫时间($1/\tau_0$ 为跳跃频率), 同氢键寿命或驻留时间具有等同意义, $\Delta\theta$ 为 OH 跳跃角度. 这两个参数通常利用分子动力学模拟方法得到, 但是获取两个变量方法缺乏定量依据. 我们拟合相关函数 $C_c(t)$, $C_l(t)$ 和 $C_{\text{PR}}(t)$ 得到了水分子的连续氢键寿命 τ_c 、非连续氢键寿命 τ_l 和稳定态氢键寿命 τ_{RP} . 平均跳跃角度根据两种过渡态的发生概率 P_1 , P_2 和跳跃角度 $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$ 按照下式计算得到, $\Delta\theta = \Delta\theta_1 \times P_{\text{type1}} + \Delta\theta_2 \times (1 - P_1)$, 约为 70° . 通过 OH 的重取向相关函数 $C_l^{\text{OH}}(t)$ 和氢键键轴重取向相关函数 $C_l^{\text{OO}}(t)$ 得到 τ_1^{OH} 和 τ_1^{OO} . 连续性和非连续性氢键寿命, 以及重取向相关时间均利用双 e 指数函数拟合得到(图 5), 一个用来描述相关函数短时间内由于分子摆动和振动引起的快速消减过程, 另一个描述长时间消减行为, 相关函数曲线见图 5, 长时间消减均呈现较好的 e 指数行为. 表 2 中列举了本文计算得到的氢键寿命和重取向相关时间.

图 5 氢键相关函数、O-H 重取向相关函数和氢键轴相关函数曲线

Figure 5 The correlation functions of H-bond, OH reorientation and H-bond frame

根据稳定态氢键寿命的定义可知, τ_{RP} 更符合实际氢键弛豫周期, 随着温度降低而增大. 将 τ_{RP} 和跳跃角

度带入方程(1), 计算得到跳跃重取向模型下的 OH 的重取向相关时间 τ_1^{EMJ} , 与直接利用分子模拟轨迹得到的结果 τ_1 符合的很好. 不同定义下的氢键寿命 τ_c , τ_l 和 τ_{RP} 数值上存在一定差距, τ_{RP} 介于 τ_c 和 τ_l 之间, τ_c 未考虑氢键键角扭曲变形后的氢键恢复和分子平动氢键断裂后的氢键恢复, 低估了氢键的实际寿命. τ_l 重复统计了局域分子团簇内同一氢键对的反复氢键交换, 高估了氢键寿命. 这是导致相互之间存在偏差的原因. τ_1/τ_2 和 τ_1/τ_3 与德拜球形流体转动理论值 3 和 6 存在差异, 表明水分子转动弛豫不符合德拜转动扩散行为. 根据扩展跳跃重取向模型, 水氢键键轴的各级重取向时间 τ_1^{OO} 明显大于 OH 的跳跃时间 τ_1^{J} , 说明水分子的转动主要是通过氢键交换的角度跳跃实现的.

3 结论与展望

本文利用分子动力学模拟和统计力学方法获取了纯水体系氢键交换反应的微观过程, 研究结果表明: 非氢键构型为氢键交换反应的过渡态, 氢键交换反应存在两种过渡态构型, 如果当新旧氢键受体水分子间氢键相连, 则形成三元环过渡态, 若二者非直接氢键相连, 形成四元环、多元环或开环过渡态结构, 前者 OH 跳跃角度较后者小, 纯水溶液中主要以过渡构型 II 转换的概率较大, 并随温度降低而降低. 氢键交换反应通常发生在过饱和和不饱和氢键受体之间, 同时要求二者位置和取向符合过渡态构型要求, 氢键交换反应具有协同性. 纯水氢键的转化速率由氢键密度和过渡态势能垒高度决定. 我们正在对分子环境依赖性氢键动力学、氢键转换过程中振动能量转移和氢键交换势能面进行研究, 以加深对氢键交换反应的认识.

References

- 1 Bagchi, B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3197.
- 2 Rønne, C.; Åstrand, P. O.; Keiding, S. R. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2888.
- 3 Winkler, K.; Lindner, J.; Bürsing, H.; Vöhringer, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4674.
- 4 Chen, S. H.; Teixeira, J. *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *64*, 1.
- 5 Lawrence, C. P.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 264.
- 6 Auer, B. M.; Kumar, R.; Schmidt, J. R.; Skinner, J. L. *PNAS* **2007**, *104*, 14214.
- 7 Stirnemann, G.; Laage, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1511.
- 8 Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Fecko, C. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. *PNAS* **2005**, *102*, 13019.
- 9 Luzar, A.; Chandler, D. *Nature* **1996**, *379*, 55.

- 10 Tay, K. A.; Bresme, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 409.
- 11 Sciortino, F.; Geiger, A.; Stanley, H. E. *Nature* **1991**, *354*, 218.
- 12 Roberts, S. T.; Ramasesha, K.; Tokmakoff, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1239.
- 13 Keutsch, F. N.; Saykally, R. J. *PNAS* **2001**, *98*, 10533.
- 14 Csajka, F.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1125.
- 15 Luzar, A. *Faraday Discuss.* **1996**, *103*, 29.
- 16 Laage, D.; Hynes, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832.
- 17 Laage, D.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14230.
- 18 Debye, P. *Polar Molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, **1929**.
- 19 Zasetsky, A. Y.; Petelina, S. V.; Lyashchenko, A. K.; Lileev, A. S. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134502.
- 20 Laage, D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2684.
- 21 Berkelbach, T. C.; Lee, H. S.; Tuckerman, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 238302.
- 22 Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- 23 Ren, P.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5933.
- 24 Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Dinola, A.; Hawk, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- 25 Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, **1987**.
- 26 Luzar, A.; Chandler, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 928.
- 27 Egelstaff, P. A. *An Introduction to the Liquid State*, Academic, London, **1967**.
- 28 Krynicki, K.; Green, C. D.; Sawyer, D. W. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1978**, *66*, 199.

(A1106211 Cheng, B.)