

笼形水合簇中水分子对与氢键能的关系

余雨田 胡晓敏 雷 鸣 杨作银*

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘 要: 对随机产生的一系列 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇, 使用 DFT/B97D/6-311 + + g(2d, 2p) 以及 DFT/M052X/6-311 + + g(2d, 2p) 方法计算其能量, 并讨论了这 3 种笼形水合簇中不同水分子对的分布与氢键的键能、笼形水合簇稳定性之间的关系。结果表明, 对于 3 种笼形水合簇, 若只考虑近邻水分子对中心水分子对的影响, 则各笼形结构中只有 4 种氢键类型, 只要确定其中 1 种氢键类型的个数, 其他 3 种氢键类型的个数也可以被确定; 3 种笼形水合簇中氢键的平均能量和单个氢键的平均能量都随 $n(1221)$ 值的增大而增加; 但是在 $n(1221)$ 值相同时, 不同笼形水合簇中单个氢键的平均值几乎相同; 当 $n(1221)$ 值不同时, 不同笼形水合簇的氢键网络能量出现重叠, 说明笼形水合簇稳定性与 4 种氢键类型的分布值之间无严格对应关系。

关键词: 水合簇异构体; 水合簇的分布; 氢键网络类型; 氢键网络能量; 单笼稳定性

中图分类号: O641.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.06.002

引 言

可燃冰中存在 5 种类型的笼形水合簇, 即 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 、 $5^{12}6^4$ 、 $4^35^66^3$ 和 $5^{12}6^8$ 。 5^{12} 存在于 S-I 和 S-II 结构中, $5^{12}6^2$ 存在于 S-I 结构中, $5^{12}6^4$ 存在于 S-II 结构中, $4^35^66^3$ 和 $5^{12}6^8$ 存在于 S-H 结构中^[1]。 5^{12} 笼形水合簇是由 12 个五元环组成的十二面体 (H_2O)₂₀, $5^{12}6^2$ 笼形水合簇是由 12 个五元环和 2 个六元环组成的十四面体 (H_2O)₂₄, $4^35^66^3$ 笼形水合簇是由 3 个四元环、6 个五元环和 3 个六元环组成的十二面体 (H_2O)₂₀, 以此类推。因氢键取向不同, 5^{12} 和 $5^{12}6^2$ 笼形水合簇分别存在 30 026 个和 3 043 836 个立体异构体构型^[2]。近年来, 学者们在水分子簇间的能量、稳定性等方面进行了广泛研究^[2-12]。由于笼形水分子簇中的每个水分子与 3 个近邻的水分子分别形成 3 个氢键, 所以笼形水合簇中只存在两种类型的水分子: 一种是水分子与环境中其他水分子形成 1 个给体氢键和两个受体氢键, 即该水分子的 O 作为受体与其他两个水分子的 H 分别形成两个氢键, 该水分子的 H 作为给体与其他 1 个水分子的 O 形

成 1 个氢键; 另一种是水分子与环境中其他水分子形成两个给体氢键和 1 个受体氢键, 即该水分子的 O 作为受体与其他 1 个水分子的 H 形成 1 个氢键, 该水分子的两个 H 作为给体与其他两个水分子的 O 分别形成两个氢键。Anick^[13-14] 把这两种类型的氢键分别定义为 F 和 L, 并指出, 当 L 型水分子最近邻的环境水分子中 L 型水分子的数量多于 F 型水分子时, 水分子对中的氢键较弱。在 Znamenskiy 和 Green^[15] 的研究中, 两种水分子的类型分别表示为 12 型 (F) 和 21 型 (L), 氢键的 4 种类型分别为 1221, 2121, 1212 和 2112; 作者通过计算认为中心水分子对中给体水分子包含 1 个给体氢键及两个受体氢键 (12 型)、受体水分子含两个给体氢键及 1 个受体氢键 (21 型) (即中心水分子对为 1221) 时, 水分子簇内氢键协同效应最明显。Xantheas 等^[3, 16-17] 研究了多面体水分子簇 (H_2O)_n 中结构的稳定性及氢键网络和协同作用, 结果表明水分子间氢键网络的 H 作为质子供体的取向不同, 从而导致不同结构氢键的能量不同。

在 5 种笼形水合簇中, 5^{12} 笼形水合簇氧原子对称性最高, $5^{12}6^2$ 、 $5^{12}6^4$ 和 $5^{12}6^8$ 笼形水合簇的对称性较低, $4^35^66^3$ 笼形水合簇对称性最低。显而易见, 笼形水合簇中氢键网络连接模式的差异必将在各型水分子对的数量、氢键键能上有所体现。本文从中选取有代表性的 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 3 种笼形水合簇作为研究对象, 构造了大量的异构体, 通过计算氢键网

收稿日期: 2018-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(21672018)

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: yangzy@mail.buct.edu.cn

络的能量,得到了这 3 种笼形水合簇中不同水分子对的分布与氢键的键能,以及笼形水合簇稳定性之间的关系。

1 模型构建与计算方法

在 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇(图 1)中,沿用 Znamenskiy 等^[15]对水分子团簇的定义,即用四位数字来表征由中心水分子对和近邻水组成的 4 类氢键,如图 2 所示。

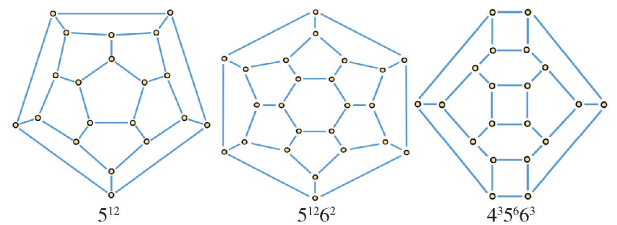


图 1 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇的模型
Fig. 1 Model of the cage hydration clusters 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$

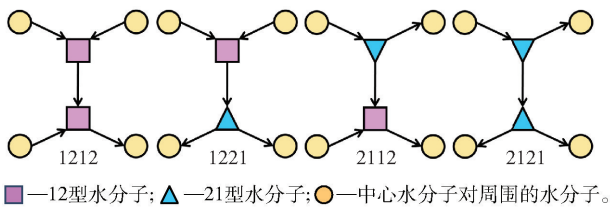


图 2 笼形水合簇中水分子对的 4 种类型
Fig. 2 The four types of water molecule pairs in cage-type hydration clusters

随机产生 521 个 5^{12} 、592 个 $5^{12}6^2$ 、501 个 $4^35^66^3$ 笼形水合簇, 笼中 H—O—H 共价键的角度为 105.4° , O—O 距离为 280.0 pm, O—H 共价键的键长为 99.0 pm, $O\cdots H$ 键长为 181.0 pm。 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中氢键网络的能量总和 E_{bind} 可以表示为

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{cluster}} - E_{\text{loose}} \tag{1}$$

式中, E_{cluster} 表示 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇的能量, E_{loose} 表示笼形结构松散后的能量。 笼形结构松散后保持水分子的键长和键角与松散前一致, 只是使 $O\cdots H$ 距离扩大为原来的 10 倍, 此时认为笼中水分子间的氢键能量可以忽略不计。 所有计算都是使用 Gaussian09 软件包完成, 其中结构优化采用 DFT/B3LYP/6-311 + + g(2d, 2p) 计算方案, 单点能计算采用 DFT/B97D/6-311 + + g(2d, 2p) 方法和 DFT/M052X/6-311 + + g(2d, 2p) 方法^[18-25]。

2 结果与讨论

2.1 笼形水合簇构建的合理性

在笼形团簇中,除了水分子内存在共价键的作用外,分子间还存在相互作用,这种相互作用以水分子间的氢键为主^[26-27]。 本文将笼形水合簇中水分子间的作用力当作氢键处理。

为了证明生成的笼形水合簇的合理性,对 3 种类型的笼形水合簇各选一个进行全优化并校正其能量。 表 1 比较了优化前后的平均键长、平均键角和相关能量,可以看出优化后,无论是伸向面外的 O—H 共价键长,还是面内形成氢键的 O—H 共价键长的变化都不超过 2.0 pm, $\angle H-O-H$ 共价键角的变化也不大(小于 1.5°),相较而言,优化后对应氢键的长度变化较大(接近 5.0 pm),氢键角度的改变最大约有 10.0° 。 由此可以看出,构造的笼形水合簇全优化后,只是氢键网络发生了形变。 3 种笼优化前后单笼中氢键网络的变形能差值 ΔE_{bind} 分别为 -68.27 kJ/mol 、 -80.98 kJ/mol 和 -60.91 kJ/mol ,与优化前单笼能量相比小于 8.2%。 事实上,考虑到 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇分别拥有 30、36 和 30 个氢键,若将氢键网络的能量变化均分到每个氢键,则单笼中平均氢键差值 ΔE_{hb} 分别为 -2.28 kJ/mol 、 -2.25 kJ/mol 和 -2.03 kJ/mol ,说明优化前后氢键能量相差不大,表明产生的 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇接近其最优结构,因此随机构建的笼形水合簇是合理的。

2.2 4 种氢键类型之间的关系

尽管氢键异构化的同分异构笼形结构很多,但这些水合簇中所有中心水分子对形成的氢键均由 1212、1221、2112 和 2121 组成。 表 2 列出了 521 个 5^{12} 、592 个 $5^{12}6^2$ 和 501 个 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中 4 种氢键的分布。 在 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中,1221 类型氢键的个数($n(1221)$)为 2 时, $n(1212)$ 为 8, $n(2121)$ 为 8, $n(2112)$ 为 12, 总和为 30。 在 $5^{12}6^2$ 笼形水合簇中, $n(1221)$ 为 3 时, $n(1212)$ 为 9, $n(2121)$ 为 9, $n(2112)$ 为 15, 总和为 36。 由表 2 不难发现,在这 3 种笼形水合簇中,4 种氢键类型的数量满足以下关系。

对 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇有

$$n(1212) + n(1221) = 10 \tag{2}$$

$$n(1212) = n(2121) \tag{3}$$

$$n(2112) = n(1221) + 10 \tag{4}$$

表 1 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇优化前后结构与能量的对比

Table 1 Comparison of structure and energy before and after optimization of cage hydration clusters 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$

参数	数值(5^{12})		数值($5^{12}6^2$)		数值($4^35^66^3$)	
	优化前	优化后	优化前	优化后	优化前	优化后
$r_{(O-H)^a}/\text{pm}$		96.6		96.6		96.6
$r_{(O-H)^b}/\text{pm}$	99.0	101.0	99.0	101.0	99.0	99.5
$r_{(O-H)^c}/\text{pm}$		98.2		98.1		97.9
$r_{(O\cdots H)}/\text{pm}$	181.0	177.6	181.0	176.0	181.0	180.1
$r_{(O-O)}/\text{pm}$	280.0	274.3	280.0	276.3	280.0	276.4
$\angle H-O-H/(\circ)$	105.4	106.8	105.4	106.7	105.4	106.7
$\angle H-O\cdots H/(\circ)$	180.0	176.3	180.0	175.5	180.0	169.2
$E_{\text{bind}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-837.53	-905.80	-995.48	-1076.46	-805.51	-866.42
$\Delta E_{\text{bind}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-68.27		-80.98		-60.91
$\Delta E_{\text{Hb}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-2.28		-2.25		-2.03

a—12 型面外的共价键;b—12 型面内的共价键;c—21 型面内的共价键。

表 2 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形中氢键类型的个数分布
Table 2 Number of hydrogen bond types in cages 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$

笼形	$n(1221)$	$n(1212)$	$n(2121)$	$n(2112)$	总和
5^{12}	0	10	10	10	30
	1	9	9	11	30
	2	8	8	12	30
	3	7	7	13	30
	4	6	6	14	30
	5	5	5	15	30
	6	4	4	16	30
	7	3	3	17	30
$5^{12}6^2$	0	12	12	12	36
	1	11	11	13	36
	2	10	10	14	36
	3	9	9	15	36
	4	8	8	16	36
	5	7	7	17	36
	6	6	6	18	36
	7	5	5	19	36
$4^35^66^3$	8	4	4	20	36
	0	10	10	10	30
	1	9	9	11	30
	2	8	8	12	30
	3	7	7	13	30
	4	6	6	14	30
	5	5	5	15	30
	6	4	4	16	30
	7	3	3	17	30

对 $5^{12}6^2$ 单笼水合簇有

$$n(1212) + n(1221) = 12 \tag{5}$$

$$n(1212) = n(2121) \tag{6}$$

$$n(2112) = n(1221) + 12 \tag{7}$$

因此,在 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中,由 12 型和 21 型水分子形成的凸多面体氢键网络中任意一种类型的氢键的数目确定后,其他 3 种类型的数目也将被确定。当 $n(1221)$ 变大时, $n(2112)$ 的数量也变大,其余的 $n(1212)$ 和 $n(2121)$ 的数量都将变小;反之亦然。

2.3 氢键类型的分布与笼形结构的稳定性

对随机得到的 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇,以 $n(1221)$ 的变化统计每种笼的数量,结果见表 3。在 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中, $n(1221)$ 从 0 到 7 之间变化, $5^{12}6^2$ 笼形水合簇的 $n(1221)$ 可从 0 变化到 8。另外 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇的 $n(1221)$ 在 2~4 之间分布最多,而 $5^{12}6^2$ 笼形水合簇的 $n(1221)$ 在 3~5 之间分布最多。

图 3 为计算得到的 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 的笼形水合簇中氢键总能量 E_{bind} 。以 B97D 方法计算结果为例,在图 3(a)、(c) 和 (e) 中,这 3 种笼形氢键总能量变化区间分别为 -811.38 ~ -643.74 kJ/mol、-995.48 ~ -736.29 kJ/mol 和 -805.51 ~ -652.39 kJ/mol。从图中可以看出,当 $n(1221)_i > n(1221)_j$,则 ΔE_j 的最大值大于 ΔE_i 的最大值 ($E_j^{\text{max}} > E_i^{\text{max}}$), ΔE_j 的最小值大于 ΔE_i 的最小值 ($E_j^{\text{min}} > E_i^{\text{min}}$),说明随着 $n(1221)$ 的增大,3 种单笼内氢键总能量都呈增强趋势。

$n(1221)$ 相同时, 每个异构体的能量不同, 它们的氢键网络的能量在一定范围内分布。值得注意的是, 当 $n(1221)$ 不同时, 氢键网络的能量出现重叠。如在 5^{12} 笼形水合簇中 (图 3(a)), $n(1221)$ 为 2 时, E_{bind} 在 $-753.38 \sim -674.88 \text{ kJ/mol}$ 之间, $n(1221)$ 为 3 时, E_{bind} 在 $-770.03 \sim -703.04 \text{ kJ/mol}$ 之间, 表明不同 $n(1221)$ 的 E_{bind} 有显著的能量重叠区间。因此仅用笼形水合簇中 1221 类型氢键的个数来区分不同笼的热力学稳定性是不合理的。另外, 在图 3(a) 所示的 5^{12} 笼形水合簇中, 当 $n(1221)$ 为 1 时, 53 个 5^{12} 笼形水合簇的氢键总能量的区间宽度为 82.70 kJ/mol , 当 $n(1221)$ 为 3 时, 158 个 5^{12} 笼形水合簇的氢键总能量的区间宽度为 67.00 kJ/mol , 即 $n(1221)$ 为 1 时氢键总能量分布区间宽度大于 $n(1221)$ 为 3 时氢键总能量分布区间宽度, 表明氢键总能量的分布范围与笼形水合簇的多少无关, 水

合簇异构体氢键总能量变化与其氢键类型的分布有关。在图 3(c) 和图 3(e) 中也有类似现象。由于水合簇中氢键总能量约等于单个氢键键能的线性加和, 计算笼形水合簇中每个氢键平均能量可知, 其值分别在 $-27.05 \sim -21.46 \text{ kJ/mol}$ 、 $-27.65 \sim -21.99 \text{ kJ/mol}$ 和 $-26.85 \sim -22.24 \text{ kJ/mol}$ 之间变化。很容易推出氢键平均能量的变化趋势, 与其笼形水合簇氢键总能量的变化类似。分别计算 3 种笼中 $n(1221)$ 相同条件下全部笼形水合簇总氢键能量的平均值 (\bar{E}_n) 及其单个氢键能量的平均值 (\bar{E}_{hb})。从图 4(a) 可以看出, 3 类笼形水合簇的氢键能量平均值 (绝对值) 随 $n(1221)$ 的增大单调增加。 $5^{12}6^2$ 笼形氢键网络的平均能量比 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 笼形的高, 而 5^{12} 与 $4^35^66^3$ 的能量相近, 这主要是由于 $5^{12}6^2$ 中的氢键数量多, 而 5^{12} 和 $4^35^66^3$ 中有相同数量的氢键。从表 4 的 B97D 计算结果可

表 3 随机得到的 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇的数量

Table 3 The number of randomly generated cage hydration clusters 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$

笼形	$n(1221)$									总数
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
5^{12}	5	53	133	158	113	40	18	1	—	521
$5^{12}6^2$	2	22	98	142	172	108	42	5	1	592
$4^35^66^3$	2	51	104	156	124	53	10	1	—	501

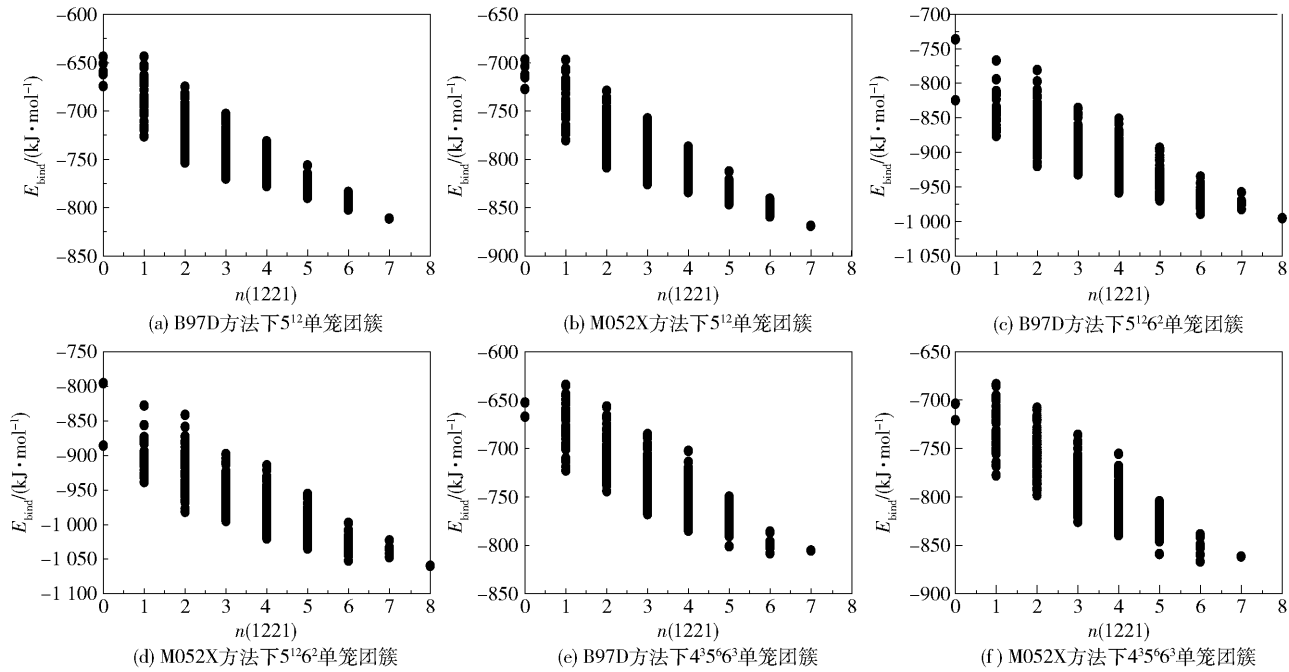


图 3 $n(1221)$ 值不同时, 3 种笼形水合簇中氢键总能量的分布

Fig. 3 Distribution of total energy of hydrogen bonds in three kinds of cage clusters when the values of $n(1221)$ are different

以看出,单个氢键的平均能量(绝对值)随 $n(1221)$ 的增大逐渐增强。B97D 方法下, $n(1221)$ 最大时与 $n(1221)$ 为 0 时相比, 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 的能量分别增大了 23.3%、27.5% 和 22.1%;同时, $n(1221)$ 每增大 1 时,3 种笼形水合簇中平均氢键能的增加值几乎相同。比如 $n(1221)$ 从 3 增加到 4, 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 中单个氢键平均能量分别增加 0.62、0.60 和

0.61 kJ/mol;另外, $n(1221)$ 相同时,3 种笼形水合簇中单个氢键的平均能量相差很小(一般不超过 0.5 kJ/mol),表明 $n(1221)$ 相等时,不同笼形水合簇有着相同的单个平均氢键能。分析 M052X 方法计算得到的结果,不难发现其结论与 B97D 计算所得结果类似。

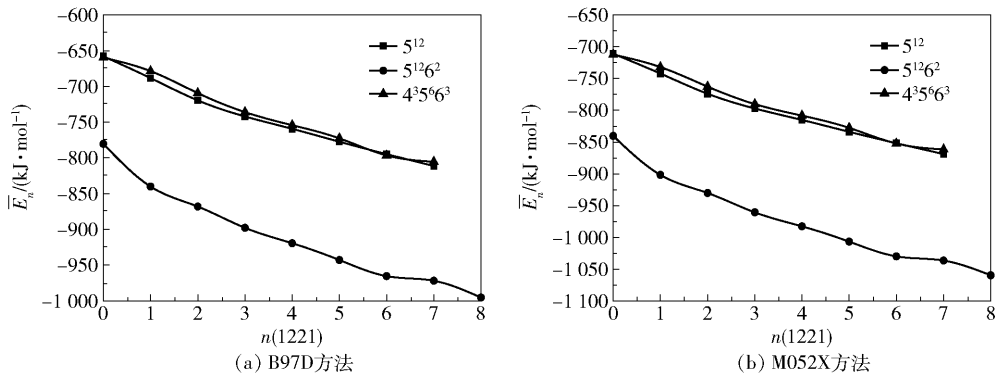


图4 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中氢键网络平均能量

Fig. 4 The average energies of the total energy of the hydrogen-bonding network in cage hydration clusters 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$

表4 $n(1221)$ 相同时, 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 笼形水合簇中单个氢键的平均能量 \bar{E}_{Hb}

Table 4 The average energies of single hydrogen bond in cage hydration clusters 5^{12} , $5^{12}6^2$ and $4^35^66^3$ when the values of $n(1221)$ are the same

$n(1221)$	$\bar{E}_{\text{Hb}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					
	$5^{12\text{ a)}}$	$5^{12\text{ b)}}$	$5^{12}6^{2\text{ a)}}$	$5^{12}6^{2\text{ b)}}$	$4^35^66^{3\text{ a)}}$	$4^35^66^{3\text{ b)}}$
0	-21.93	-23.70	-21.68	-23.35	-21.99	-23.75
1	-22.95	-24.74	-23.34	-25.05	-22.62	-24.40
2	-23.98	-25.80	-24.12	-25.84	-23.64	-25.43
3	-24.73	-26.58	-24.94	-26.69	-24.53	-26.34
4	-25.31	-27.18	-25.54	-27.30	-25.14	-26.95
5	-25.92	-27.80	-26.19	-27.97	-25.76	-27.59
6	-26.49	-28.40	-26.82	-28.61	-26.55	-28.41
7	-27.05	-28.97	-27.00	-28.79	-26.85	-28.72
8			-27.65	-29.44		

a—B97D 方法计算结果;b—M052X 方法计算结果。

3 结论

(1)在 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $4^35^66^3$ 3 种笼形簇中,若只考虑近邻水分子对中心水分子对的影响,则各笼形结构中只有 4 种氢键类型 1212、1221、2112 和 2121。在这 4 种氢键类型中只有 1 种变量,只要确定其中

1 种氢键类型的个数,其他 3 种氢键类型的个数也可以被确定;当 $n(1221)$ 变大时, $n(2112)$ 也变大,其余的 $n(1212)$ 和 $n(2121)$ 都将变小;反之亦然。

(2)对于相同的笼形水合簇, $n(1221)$ 值相等时,存在许多能量不同的异构体,即只用 $n(1221)$ 的值不能区分异构体的热力学稳定性。

(3)3 种笼形水合簇中氢键的平均能量(绝对值)和单个氢键的平均能量(绝对值)都随 $n(1221)$ 的增大而增加。在 $n(1221)$ 相等的条件下,不同类型笼形水合簇氢键网络中单个氢键的平均能量几乎相等,当 $n(1221)$ 的变化值相同时,其单个氢键平均能量的变化也几乎相等。

参考文献:

[1] SLOAN E D JR. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426(6964): 353–363.

[2] KUO J L, CIOBANU C V, OJAMÄE L, et al. Short H-bonds spontaneous self-dissociation in $(\text{H}_2\text{O})_{20}$: effects of H-bond topology[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 118(8): 3583–3588.

[3] HODGES M P, STONE A J, XANTHEAS S S. Contribution of many-body terms to the energy for small water clusters: a comparison of ab initio calculations and accu-

- rate model potentials[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101: 9163–9168.
- [4] BULUSU S, YOO S, APRÀ E, et al. Lowest-energy structures of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110: 11781–11784.
- [5] KIROV M V, FANOUGAKIS G S, XANTHEAS S S. Identifying the most stable networks in polyhedral water clusters[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 461(4): 180–188.
- [6] KUO J L, COE J V, SINGER S J, et al. On the use of graph invariants for efficiently generating hydrogen bond topologies and predicting physical properties of water clusters and ice[J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(6): 2527–2540.
- [7] SHIELDS R M, TEMELSO B, ARCHER K A, et al. Accurate predictions of water cluster formation, $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-10}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114: 11725–11737.
- [8] YOO S, APRÀ E, ZENG X C, et al. High-level ab initio electronic structure calculations of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{17}$: a new global minimum for $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(20): 3122–3127.
- [9] TEMELSO B, ARCHER K A, SHIELDS G C. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115: 12034–12046.
- [10] MIZUSE K, MIKAMI N, FUJII A. Infrared spectra and hydrogen-bonded network structures of large protonated water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 20 - 200$) [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(52): 10119–10122.
- [11] IWATA S. Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonded networks in water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ and $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ using the charge-transfer and dispersion terms[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(23): 11310–11317.
- [12] IWATA S, AKASE D, AIDA M, et al. Electronic origin of the dependence of hydrogen bond strengths on nearest-neighbor and next-nearest-neighbor hydrogen bonds in polyhedral water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 8, 20$ and 24 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(29): 19746–19756.
- [13] ANICK D J. Polyhedral water clusters, I: formal consequences of the ice rules[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002, 587(1): 87–96.
- [14] ANICK D J. Polyhedral water clusters, II: correlations of connectivity parameters with electronic energy and hydrogen bond lengths[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002, 587(1): 97–110.
- [15] ZNAMENSKIY V S, GREEN M E. Quantum calculations on hydrogen bonds in certain water clusters show cooperative effects[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2007, 3(1): 103–114.
- [16] XANTHEAS S S. Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters[J]. Chemical Physics, 2000, 258: 225–231.
- [17] IWATA S, BANDYOPADHYAY P, XANTHEAS S S. Cooperative roles of charge transfer and dispersion terms in hydrogen-bonded networks of $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 6, 11$, and 16 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(30): 6641–6651.
- [18] BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. Physical Review A, 1988, 38(6): 3098–3100.
- [19] LEE C, YANG W T, PARR R G, et al. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1988, 37(2): 785–789.
- [20] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. Journal of Chemical Physics, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [21] ZHAO Y, SCHULTZ N E, TRUHLAR D G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2006, 2(2): 364–382.
- [22] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. Journal of Computational Chemistry, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [23] TANG L L, SHI R L, SU Y, et al. Structures, stabilities, and spectra properties of fused CH_4 endohedral water cage $(\text{CH}_4)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters from DFT–D methods[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(44): 10971–10979.
- [24] YUAN D D, LI Y Z, NI Z G, et al. Benchmark relative energies for large water clusters with the generalized energy-based fragmentation method[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2017, 13(6): 2696–2704.
- [25] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision D01 [CP]. Wallingford CT:

- Gaussian Inc, 2013.
- [26] BUCH V, DEVLIN J P, MONREAL I A, et al. Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11 (44): 10245 – 10265.
- [27] PAPADIMITRIOU N I, TSIMPANOIANNIS I N, STUBOS A K. Computational approach to study hydrogen storage in clathrate hydrates [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 357 (1): 67–73.

The relationship between water molecule pairs and hydrogen bond energy in cage hydration clusters

YU YuTian HU XiaoMin LEI Ming YANG ZuoYin *

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of cage hydration clusters $521\ 5^{12}$, $592\ 5^{12}6^2$ and $501\ 4^35^66^3$ were randomly generated. The energy of hydrogen bonding is the difference between the energy of these cages and the loose cage. Their energies were calculated using the DFT/B97D/6–311 + + g(2d, 2p) method and the DFT/M052X/6–311 + + g(2d, 2p) method in the Gaussian09 package. The relationships between the distribution of different water molecule pairs, the energy of hydrogen bonds and the stability of the cage hydration clusters in the three cage hydration clusters are discussed. The results show that in the three cage hydration clusters, if we only considered the influence of the neighboring water molecules in the central water molecule pair, there are only four hydrogen bond types in each cage structure. When the number of one of the hydrogen bond types is fixed, the numbers of the others will also be fixed. The average energy of hydrogen bonds and single hydrogen bonds in the three cage-type hydrated clusters increase with increasing value $n(1221)$. However for the same value of $n(1221)$, the average energy of single hydrogen bonds is almost equal in the three different cages. When the values of $n(1221)$ are different, the energies of the hydrogen bond network overlap for different cage hydration clusters, so there is no strict correspondence between the stability of the cage hydration clusters and the distribution of four types of hydrogen bonds.

Key words: hydration cluster isomer; distribution of hydrated clusters; hydrogen bond network type; hydrogen bond network energy; cage stability

(责任编辑:吴万玲)