[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201405292

www.whxb.pku.edu.cn

烷烃客体分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼中的稳定性与拉曼光谱的密度泛函理论计算

曹潇潇¹ 苏 艳^{1,*} 赵纪军¹ 刘昌岭^{2,3} 周潘旺⁴

(¹大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; ²国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071; ³青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; ⁴中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 可燃冰矿藏中气体成分非常复杂, 通过谱学分析对水合物样品成分进行指认具有重要意义. 基于 B97-D/6-311++G(2d, 2p) 的密度泛函理论(DFT)计算, 我们系统地探索了构成水合物的两种标准水笼($5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$) 包络十八种不同烷烃客体分子的稳定性. 从计算结果可以看出, 除了 3-甲基戊烷和 2,3-二甲基丁烷两个烷烃客体分子, 其它 16 个烷烃客体分子都可以被容纳在 $5^{12}6^2$ 笼中; 但是与 $5^{12}6^2$ 笼不同, 十八种烷烃客体分子都可以被容纳在尺寸较大的 $5^{12}6^4$ 笼中. 同时, 我们也模拟了五种直链烷烃和四种环状烷烃在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中相应的谱学特征, 从拉曼谱图上可以看出, 随着碳原子数量的增多, 直链烷烃客体分子 C—H 键伸缩振动区的多数拉曼谱带向高波数移动, 而环状烷烃客体分子 C—H 键伸缩振动区的拉曼谱带则向低波数移动. 这些结果为实验上通过拉曼谱测量指认水合物矿藏的成分提供理论参考.

关键词: 密度泛函理论计算; 水合物; 烷烃; 稳定性; 拉曼光谱

中图分类号: O641

Stability and Raman Spectroscopy of Alkane Guest Molecules (C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$) in $5^{12}6^2$ and $5^{12}6^4$ Water Cavities by Density Functional Theory Calculations

CAO Xiao-Xiao¹ SU Yan^{1,*} ZHAO Ji-Jun¹ LIU Chang-Ling^{2,3} ZHOU Pan-Wang⁴

(¹Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams of the Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China; ²Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China; ³Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China; ⁴State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: The gas composition in natural gas hydrate deposits is complex, and therefore the use of spectroscopic analysis to elucidate the chemical composition is of great significance. Using density functional theory (DFT) calculations at the B97-D/6-311++G(2d, 2p) level, we systematically explored the stability of 18 alkane guest molecules in two standard water cavities ($5^{12}6^2$ and $5^{12}6^4$). The results indicated that most alkane guest molecules can be stored in the $5^{12}6^2$ cage, with the exception of 3-methylpentane and 2,3-dimethylbutane, while all 18 alkanes can be encapsulated in the $5^{12}6^4$ cage. The Raman spectroscopic characteristics of five straight-chain and four cyclic alkane guest molecules in the $5^{12}6^2$ and $5^{12}6^4$ cages were also simulated. The majority of the Raman bands of the straight-chain alkanes in the C—H stretching region were found to move

Received: April 21, 2014; Revised: May 27, 2014; Published on Web: May 29, 2014.

*Corresponding author. Email: su.yan@dlut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11174045, 11304030) and Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (DUT14LK19).

国家自然科学基金(11174045, 11304030)和中央高校基本科研业务费专项资金(DUT14LK19)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

to higher wavenumbers as the number of carbon atoms increased, while most bands of the cyclic molecules in this region transitioned to lower wavenumbers. These theoretical results should prove helpful with regard to identifying hydrate deposits from experimental Raman spectroscopic data.

Key Words: Density functional theory calculation; Hydrate; Alkane; Stability; Raman spectrum

1 引言

天然气水合物是由气体分子与水分子在低温高压下生成的非化学计量的笼型化合物, 主要有I型、II型和H型三种笼型结构, 分别包含数目不等的水分子和气体分子. 形成水合物的水分子骨架被称为主体, 其它组分被称为客体. 水分子通过氢键相连形成一些多面体笼孔, 尺寸合适的客体分子可填充在这些笼孔中, 使其具有热力学稳定性. 生成何种类型的笼型水合物, 主要取决于客体分子的种类和分子大小.¹

天然气水合物广泛存在于水深300米以下的海底沉积物中和陆地永久冻土带中, 据估计其有机碳含量超过了煤炭和石油储量的总和, 被认为是人类未来理想的替代能源之一.² 自然界已发现的天然气水合物都不是由单一的气体组分生成的, 主要有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、正己烷及其异构体等烃类气体分子和二氧化碳、硫化氢等永久性气体分子, 甚至某些复杂水合物还含有 C_nH_m ($7 \leq n \leq 9$, $14 \leq m \leq 20$)等较重的烃类分子.³

到目前为止, 人们对水合物展开了大量的实验和理论研究, 关于水合物的研究论文数量呈指数增长. 实验上, 拉曼光谱常被用来观测水合物的基本物理化学性质. 例如 Prasad 等⁴采用激光拉曼光谱方法测量了 CH_4 +THF(四氢呋喃)混合水合物的拉曼信号; 孟庆国等⁵采用显微激光拉曼光谱对祁连山天然气水合物样品进行测试, 并参照不同客体气体分子的特征振动信号对谱线的归属进行了分析, 得出了水合物中大致所含气体组分; Sum 和 Burruss⁶测定了各种各样笼型水合物的拉曼谱学特征, 包括 CH_4 、 C_3H_8 、 CO_2 气体及其水合物的光谱; Uchida 等⁷采用拉曼光谱方法分析了不同浓度的 CH_4 和 C_2H_6 混合水合物得到客体分子的光谱, 用来确定它们的结构、组成成分和笼占据率; Subramanian 和 Sloan⁸采用拉曼光谱测定了笼型水合物中客体分子的拉曼谱学特征, 并总结了客体分子的振动频率与水笼尺寸、客体分子尺寸、客体分子振动模式及其压强之

间的关系.

与实验互补, 人们也展开了大量关于水合物拉曼光谱的理论研究. Tse⁹采用密度泛函理论(DFT)计算方法研究了甲烷分子在I型水合物两种水笼 5^{12} 和 $5^{12}6^2$ 中的伸缩振动; Ramya¹⁰使用未考虑基组重叠误差(BSSE)校正的B97-D泛函来研究甲烷分子及其周围水分子在 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼中的拉曼振动模式; Yu 等¹¹采用B3LYP/6-31G(d)计算方案研究了气相 $CH_3CHOHCH_3$ 、 $CD_3CHOHCD_3$ 和 $CH_3CDOHCH_3$ 分子在C-H伸缩区($2800-3100\text{ cm}^{-1}$)的拉曼光谱.

在振动性质以外, 还有大量关于气体水合物的密度泛函理论计算方面的研究, 主要集中在水笼包络能源分子的能力和气体水合物中分子间相互作用的描述. Cao 等¹²采用B97D计算方法, 研究了水合物中五种标准水笼包络 CH_4 和 CO_2 的能力; Chattaraj 等¹³采用标准DFT泛函研究 5^{12} 和 $5^{12}6^2$ 水笼储存 H_2 的能力和稳定性; Khan¹⁴采用HF/6-31G*方法研究了客体分子(Ne、 N_2 、 CH_4 和 C_2H_6)在 $(H_2O)_{28}$ 团簇中单占据和双占据的稳定性; Lebsir¹⁵采用HF/6-31G(d)方法研究了客体分子(CH_4 、 C_2H_6 、 CO_2 和 N_2)是否存在对规则和不规则十二面体团簇 $(H_2O)_{20}$ 稳定性的影响.

尽管关于客体分子与水合物五种标准的水笼之间稳定性的报道有很多, 但前人所研究的客体分子种类往往局限于小尺寸的烷烃分子或者 N_2 、 CO_2 、 H_2 等, 而且描述非相互作用很多采用的是Hartree-Fock方法或传统的交换关联泛函, 计算结果的可靠性值得怀疑. 关于大客体烷烃分子与水笼之间稳定性的研究报道寥寥无几. 考虑到自然界已发现的天然气水合物中的气体成分有许多烷烃分子, 因此我们系统考察了 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 两种水笼对十八种可能的烷烃分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)的包络能力, 并模拟了其拉曼光谱.

包络客体分子的笼形水团簇是水合物晶体结构的基本组成单元. 对于含20个水分子的笼 5^{12} , 因为尺寸较小, 只能够容纳 CH_4 分子. 由24和28个水分子构成的 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 两种水笼, 是构成I型和II型

水合物的结构单元, 具有较大的尺寸, 可以容纳更大的烷烃分子. 特别是 28 个水分子构成的水笼 $5^{12}6^4$, 是构成 II 型水合物的主要结构单元, 对其中客体分子化学成分的深入探讨, 将有助于对自然界勘探到天然气水合物样品的可能成分进行指认.

2 结构模型和计算方法

目前已发现的水合物晶体结构有三种, 即 I 型、II 型和 H 型. I 型水合物晶胞有大小不同的两种笼型孔穴, 小孔穴为五边形十二面体(5^{12}), 大孔穴是由 12 个五边形和 2 个六边形组成的十四面体($5^{12}6^2$). II 型水合物晶胞也有二种类型的孔穴, 小孔穴也是 5^{12} 孔穴, 大孔穴是由 12 个五边形和 4 个六边形组成的十六面体($5^{12}6^4$). H 型晶胞水合物有三种不同的孔穴, 包括一个小孔穴(5^{12}), 一个中型的孔穴($4^35^66^3$)和一个大孔穴, 由 12 个五边形和 8 个六边形组成的二十面体孔穴($5^{12}6^8$).¹⁶

本文中 I 型和 II 型结构水合物的氧原子的位置是根据 Gutt¹⁷ 和 Rawn¹⁸ 等的中子粉末衍射实验得到的, 而氢原子是随机加到氧原子附近, 使其键长合理并满足 Bernal-Fowler¹⁹ 冰规则. 构成笼型水合物晶格的基本单元 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼, 则直接取自 I 型和 II 型的晶体结构.

在笼型水合物中, 水分子之间的氢键作用、客体分子之间的范德瓦尔斯相互作用及水笼和客体分子之间的范德瓦尔斯相互作用是基本的相互作用, 精确描述这些分子间的相互作用是保证密度泛

函理论计算结果合理的关键. 本课题组的刘源等²⁰ 通过以高精度的密度泛函理论计算作为基准, 系统地评估了一些常用的 DFT 方法用来描述甲烷水合物体系中分子间相互作用的能力. 在这些被评估的 DFT 方法中, 综合考虑计算精度和成本, 加了长程色散修正的 B97-D²¹ 交换关联泛函结合 6-311++G(2d, 2p) 基组是描述甲烷分子和水笼子间的范德瓦尔斯相互作用最好的计算方案.

本文主要计算十八种烷烃客体分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$) (如图 1 所示) 在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼中的稳定性和振动频率. 计算全部采用 Gaussian 09 软件包²² 来完成的. 我们将十八种烷烃客体分子分别放置到 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 这两个水笼中, 可以获得包络客体分子的笼型团簇 $C_nH_m@5^{12}6^2$ 和 $C_nH_m@5^{12}6^4$, 然后采用加长程色散修正的 B97-D 交换关联泛函结合 6-311++G(2d, 2p) 基组分别进行结构优化. 在气体水合物中, 客体分子和水笼之间的范德瓦尔斯相互作用强度可以分别用相互作用能(E^m)和稳定能(E_s)来识别, 计算公式如下:

$$E^{\text{int}} = -(E_{\text{complex}} - E_{\text{cage}} - E_{\text{guest}}) \quad (1)$$

$$E_s = -(E_{\text{complex}} - n \times E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{guest}}) \quad (2)$$

式中 n 指水分子个数, E_{complex} 、 E_{cage} 、 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 及 E_{guest} 分别是指 $C_nH_m@5^{12}6^2$ 团簇或 $C_nH_m@5^{12}6^4$ 团簇的能量、单个水笼的能量、单个水分子的能量及单个客体分子的能量. 包络客体分子的笼型团簇的振动频率计算也是采用 Gaussian 09 软件包²² 来完成的. 在以前的理论研究中, 我们也曾用此方法模拟过笼型水合

图1 十八种烷烃客体分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)的分子式

Fig.1 Molecular formula of eighteen alkane guest molecules (C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)

物.¹² 拉曼强度的计算采用偶极导数关于电场的数值差分方法.²²

为了得到多个客体分子占据水笼的最低能量结构, Fleischer等²³通过运用分子动力学模拟方法研究了客体分子在笼型笼中的位置和方向. 在本文中, 将十八种烷烃客体分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)分别放置到 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 这两个水笼团簇中, 对于每个包络水合物的化学计量比, 都考虑了多种不同的初始结构以确保找到真正的最优几何构型. 测试计算表明, 包络水合物的最低的能量构型与包络客体分子的初始位置和方向基本无关.

3 结果和讨论

3.1 客体分子填充导致的水笼变形

图2为B97-D基组优化的两个标准水笼($5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$)的结构图, 水笼里的O—O平均距离分别是0.2790和0.2792 nm. 与此同时, 表1和表2也分别列出了十八种烷烃水合物的O—O平均距离. 从表1中可以看出, 容纳小的烷烃分子(甲烷、乙烷、丙烷和环丙烷分子)以及三种环状烷烃分子(环丁烷、甲基环丙烷和环戊烷)在 $5^{12}6^2$ 笼中并没有引起主体水笼尺寸太大的变化, 但当容纳其它较大的烷烃分子(C_nH_m , $4 \leq n \leq 6$, $8 \leq m \leq 14$)时, O—O平均距离从0.2655 nm减小到0.2358 nm, 即大客体烷烃分子的存在使 $5^{12}6^2$ 笼显著缩小. 同样地, 在表2中, 容纳小的烷烃分子(甲烷、乙烷、丙烷和环丙烷分子)以及较大的环丁烷、戊烷、新戊烷和环己烷分子在 $5^{12}6^4$ 笼中使主体水笼尺寸有轻微的变大或者缩小, 但当容纳其他较大的烷烃分子(C_nH_m , $4 \leq n \leq 6$, $8 \leq m \leq 14$)时, O—O平均距离从0.2595 nm减小到0.2471 nm, 即大客体烷烃分子的存在也使 $5^{12}6^4$ 笼显著缩小. 这种水笼结构的缩小, 主要来自于客体分子与水笼主体

之间的范德瓦尔斯吸引作用.

3.2 十八种烷烃客体分子与水笼之间的相互作用能

基于密度泛函理论计算, 我们首先从能量学的角度确定了不同烷烃类分子填充 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼的可能性. 表1和表2分别列出了十八种烷烃客体分子与 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼之间的相互作用能和稳定能. 我们可以看出, 除了3-甲基戊烷和2,3-二甲基丁烷两个烷烃客体分子, 其他十六个烷烃客体分子都可以被容纳在 $5^{12}6^2$ 笼中; 与尺寸较小的 $5^{12}6^2$ 笼不同, 十八种烷烃客体分子都可以被容纳在 $5^{12}6^4$ 笼中.

其次, 我们比较了含24个水分子的 $5^{12}6^2$ 笼和含28个水分子的 $5^{12}6^4$ 笼在有无客体分子存在的情况下的相互作用能. 图2给出了经过B97-D/6-311++G(2d, 2p)基组优化的 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 水笼的结构图以及它们的稳定能. 从能量学的角度, 我们可以看出 $5^{12}6^4$ 笼比 $5^{12}6^2$ 笼更稳定, 稳定能大了约102.30 kJ·mol⁻¹. 从表1和表2烷烃分子与水笼之间的相互作用能也可看出, 团簇 $C_nH_m@ (5^{12}6^4)$ 仍然比团簇 $C_nH_m@ (5^{12}6^2)$ 更稳定, 且随着烷烃分子碳原子数目的增加, 团簇 $C_nH_m@ (5^{12}6^4)$ 与团簇 $C_nH_m@ (5^{12}6^2)$ 之间相互作用能的差值从7.11 kJ·mol⁻¹增加到57.53 kJ·mol⁻¹. 这表

表1 十八种烷烃客体分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)在 $5^{12}6^2$ 笼中的相互作用能以及O—O平均距离

Table 1 Interaction energy of eighteen alkane guest molecules (C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$) encapsulation into $5^{12}6^2$ cage and the average O—O distance

<i>n</i>	Alkane	$E^m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_s/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	d_{O-O}/nm
1	methane	23.60	965.20	0.2785
2	ethane	36.19	977.80	0.2787
3	propane	39.66	981.60	0.2799
	cyclopropane	57.53	999.10	0.2786
4	<i>n</i> -butane	33.22	974.90	0.2655
	<i>iso</i> -butane	33.14	974.90	0.2658
	cyclobutane	58.32	1000.00	0.2803
	methyl-cyclopropane	43.56	985.30	0.2806
5	<i>n</i> -pentane	13.22	955.20	0.2264
	2-methylbutane	38.07	979.90	0.2512
	neopentane	21.00	964.80	0.2599
	cyclopentane	46.82	988.70	0.2824
6	2-methylpentane	4.73	946.40	0.2508
	3-methylpentane	NA	NA	—
	2,2-dimethylbutane	5.48	947.30	0.2502
	2,3-dimethylbutane	NA	NA	—
	cyclohexane	33.97	975.70	0.2437
	methyl-cyclopentane	21.00	962.70	0.2358

E^m : interation energy; E_s : stabilization energy; NA: not available

图2 B97-D/6-311++G(2d, 2p)基组优化的 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼和它们的稳定能

Fig.2 B97-D/6-311++G(2d, 2p) optimized $5^{12}6^2$ and $5^{12}6^4$ cages and their stabilization energies

表2 十八种烷烃(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)客体分子在 $5^{12}6^4$ 笼中的相互作用能以及 O—O 平均距离

n	Alkane	$E^m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$E_s/(kJ \cdot mol^{-1})$	d_{O-O}/nm
1	methane	30.71	1160.00	0.2849
2	ethane	46.94	1174.00	0.2849
3	propane	50.46	1177.00	0.2858
	cyclopropane	66.53	1207.00	0.2858
4	<i>n</i> -butane	57.91	1138.00	0.2595
	<i>iso</i> -butane	70.84	1170.00	0.2595
	cyclobutane	80.29	1175.00	0.2720
	methyl-cyclopropane	63.64	1172.00	0.2601
5	<i>n</i> -pentane	59.29	1156.00	0.2739
	2-methylbutane	82.22	1161.00	0.2600
	neopentane	64.14	1173.00	0.2808
	cyclopentane	80.54	1179.00	0.2653
6	2-methylpentane	62.26	1111.00	0.2547
	3-methylpentane	64.35	1169.00	0.2532
	2,2-dimethylbutane	59.45	1148.00	0.2471
	2,3-dimethylbutane	56.99	1132.00	0.2484
	cyclohexane	70.00	1179.00	0.2736
	methyl-cyclopentane	73.76	1166.00	0.2600

明, 比起尺寸较小的 $5^{12}6^2$ 笼, 这些烷烃分子更适合较大的 $5^{12}6^4$ 笼. 事实上, 客体分子尺寸的大小与主体水笼之间的匹配对笼型物水合物的稳定性至关重要.¹

再次, 我们比较了直链烷烃和环状烷烃分别在 $5^{12}6^4$ 笼和 $5^{12}6^2$ 笼中的相互作用能, 并以此来推断客体分子尺寸大小对相互作用能的影响. 当 $5^{12}6^2$ 笼中容纳一个甲烷客体分子时, 主客体之间相互作用能为 $23.60 kJ \cdot mol^{-1}$, 当容纳一个丙烷客体分子时相互作用能达到最大值 $39.66 kJ \cdot mol^{-1}$, 但当容纳比丙烷更大的直链烷烃(丁烷和戊烷)时, 相互作用能逐渐降低. 然而, 当 $5^{12}6^4$ 笼中容纳直链烷烃客体分子时, 相互作用能随着客体分子尺寸增大而增大, 并在容纳一个戊烷客体分子时相互作用能达到最大值 $59.29 kJ \cdot mol^{-1}$.

当 $5^{12}6^2$ 笼中容纳一个环丙烷客体分子时, 主客体之间相互作用能为 $57.53 kJ \cdot mol^{-1}$, 当容纳一个环丁烷客体分子时相互作用能达到最大值 $58.32 kJ \cdot mol^{-1}$, 且当容纳比环丁烷更大的环状烷(环戊烷和环己烷)时, 相互作用能逐渐降低. 类似的, 当水 $5^{12}6^4$ 笼中容纳环状烷烃客体分子时, 相互作用能在容纳一个环戊烷时达到最大值 $80.54 kJ \cdot mol^{-1}$; 而当容纳环己烷分子时, 相互作用能降低.

为了更清晰地分析十八种烷烃分子与水笼之

间相互作用能随碳原子数量和碳骨架结构的变化, 在图3中我们画出这些烷烃分子在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中相互作用能随碳原子数的变化. 可以看出, 在笼中, 环状烷烃比链状烷烃更稳定. 对于含24个水分子的笼 $5^{12}6^2$, 因为尺寸较小, 对于链状烷烃, 容纳丙烷时相互作用能达到最大, 并且随着碳原子数目的增大, 相互作用能逐渐降低; 但是对于环状烷烃, 在容纳环丁烷时相互作用能达到最大. 对于尺寸较大的含28个水分子的笼 $5^{12}6^4$, 对于链状烷烃, 随着碳原

图3 十八种烷烃分子(C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$)在 $5^{12}6^2$ (a)和 $5^{12}6^4$ (b)笼中相互作用能随碳原子数的变化关系Fig.3 Relationship between the number of carbon atoms and the interaction energy of eighteen alkane molecules (C_nH_m , $n \leq 6$, $m \leq 14$) encapsulated into $5^{12}6^2$ (a) and $5^{12}6^4$ (b) cages

子数目的增加, 相互作用能逐渐增大; 但是对于环状烷烃, 在容纳环戊烷时相互作用能达到最大. 此外, 从图3中还可以看出, 其它碳骨架结构的烷烃分子在水笼中的相互作用能基本上介于环状烷烃比链状烷烃之间, 这一点可以通过它们的几何结构和分子尺寸介于这两种情况之间来大致解释.

最后, 我们比较了各种直链烷烃和环状烷烃的同分异构体在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的相互作用能. 当链状烷烃分子支链上只有一个甲基时, 如异丁烷、2-甲基丁烷和2-甲基戊烷, 可以看出, 在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中, 随碳原子数量的增多, 烷烃分子与水笼之间相互作用能先增大后减小, 且在2-甲基丁烷处分别达到最大值 38.07 和 82.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当环状烷烃分子上只有一个甲基时, 如甲基环丙烷和甲基环戊烷, 碳环上增加两个碳原子, 在 $5^{12}6^2$ 笼中, 烷烃分子与水笼之间相互作用能降低了 22.55 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 但在 $5^{12}6^4$ 笼中相互作用能增加了 10.13 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

当链状烷烃分子支链上有两个甲基时, 如新戊烷和2,2-二甲基丁烷, 可以看出在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中, 直链上增加一个碳原子, 相互作用能分别降低了 15.52 和 4.69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

当链状烷烃分子支链上增加一个甲基时, 如丙烷和异丁烷、异丁烷和新戊烷、2-甲基丁烷和2,2-二甲基丁烷, 可以看出在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 甲基数量多的烷烃分子与水笼之间的相互作用能反而小. 当环状烷烃分子上增加一个甲基时, 如环丙烷和甲基环丙烷、环戊烷和甲基环戊烷, 与链状烷烃类似, 在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 有甲基存在的环状烷烃分子与水笼之间的相互作用能反而小.

当链状烷烃上甲基位置不同时, 如2,2-二甲基丁烷和2,3-二甲基丁烷、2-甲基戊烷和3-甲基丁烷, 可以看出在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 同种烷烃的同分异构体与水笼之间相互作用能只相差了 4.18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右.

综上所述, 我们可以看出, 烷烃客体分子与主体水笼之间相互作用能的大小与以下三方面因素有关. 首先, 由相同碳原子数构成的环状烷烃分子高于其链状烷烃分子与水笼之间的相互作用能. 其次, 对于结构相似且只有主链或碳环上碳原子数不同的烷烃分子包络在水笼中, 主客体之间相互作用能最大值与碳原子数目(即烷烃分子尺寸的大小)密切相关. 最后, 含有甲基数量越多的烷烃分子与水笼之间的相互作用能越小. 这些结论为我们从热力

学角度判断哪些烷烃分子具备较大可能性填充于水合物笼型晶格中提供了重要理论依据.

3.3 烷烃分子在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中的拉曼谱

为了进一步建立水合物中客体分子种类和拉曼谱学特性的关联, 在这部分, 我们采用密度泛函理论计算方法, 模拟了九种不同烷烃水合物(五种直链烷烃和四种环状烷烃)的拉曼光谱, 以此来推断包络水合物中客体分子振动频率随客体分子类别的变化关系, 并与前人的实验数据进行详细比较.

3.3.1 五种直链烷烃水合物的拉曼光谱

对于一些大的烷烃分子, 没有相应水合物的实验数据, 因此我们模拟了五种气相直链烷烃分子的拉曼谱, 并与前人的实验数据²⁴作了比较. 从表3中可以看出, 对于C—C键伸缩振动, 实验值比理论计算值高估了 20–50 个波数左右, 但是C—C键伸缩振动的频率随着碳原子数变化的趋势与实验一致, 即随着碳链上碳原子数目的增大, C—C伸缩振动的频率先减小后增大. 对于C—H键对称和反对称伸缩振动, 理论计算值比实验值高估了 20–50 个波数左右, 除了乙烷分子C—H键对称伸缩振动的理论计算值, 其它烷烃分子C—H键对称和反对称伸缩振动的频率值随碳原子数变化的趋势与实验一致.

为了能够从谱图中获取更多烷烃水合物的有关信息, 同时便于对不同烷烃水合物的拉曼谱图进行细节上的对比, 将谱图分为了 750–990 cm^{-1} 和 2840–3160 cm^{-1} 两个波数段进行详细分析. 图4为四种直链烷烃水合物拉曼谱图的 750–990 cm^{-1} 范围. 该波段内拉曼频率主要是笼型水合物中客体分子C—C键的伸缩振动频率. 从图4中可看出, 烷烃客体分子在水笼中C—C键伸缩振动频率值随碳原子个数增加先逐渐减小, 并在戊烷处增大, 这与气相分子C—C键伸缩振动频率变化趋势一致. 与此同时,

表3 五种气相直链烷烃客体分子的拉曼位移
Table 3 Raman shifts of five gas straight-chain alkane guest molecules

Mode		Raman shift/ cm^{-1}				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
C—C stretch	this work	—	946	834	807	841
	expt.	—	995 ^a	871 ^a	837 ^a	866 ^a
C—H symmetric stretch	this work	2939	2943	2936	2930	2925
	expt.	2917 ^a	2896 ^a	2887 ^a	2800 ^a	2876 ^a
C—H asymmetric stretch	this work	3061	3005	2976	2960	2955
	expt.	3020 ^a	2954 ^a	2930 ^a	—	—

^aReference 24

图4 四种直链烷烃在 $5^{12}6^2$ (a)和 $5^{12}6^4$ (b)笼中C—C键伸缩振动的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of C—C stretching frequency of four straight-chain alkane guest molecules in $5^{12}6^2$ (a) and $5^{12}6^4$ (b) cages

比较图4(a)和图4(b), 四种直链烷烃分子C—C键的伸缩振动频率值在较大的 $5^{12}6^4$ 笼中低于在 $5^{12}6^2$ 笼中。

图5给出了五个拉曼光谱的叠加图, 图5(a)和图5(b)的频率范围分别为2880–3160 cm^{-1} 和2840–3160 cm^{-1} , 该波段范围内的拉曼频率主要是笼型水合物中客体分子C—H键的伸缩振动频率, 信号比

图5 五种直链烷烃在 $5^{12}6^2$ (a)和 $5^{12}6^4$ (b)笼中C—H键伸缩振动的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of C—H stretching frequency of five straight-chain alkane guest molecules in $5^{12}6^2$ (a) and $5^{12}6^4$ (b) cages

较强, 是拉曼光谱法研究水合物的主要观测区。

在图5中, 从上而下分别为甲烷、乙烷、丙烷、丁

烷、戊烷这五种直链烷烃分子在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中C—H伸缩振动的拉曼光谱. 拉曼位移在2942和2929 cm^{-1} 附近的分别为甲烷分子C—H键在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的对称伸缩振动频率, 而拉曼位移在2958和2942 cm^{-1} 附近分别为乙烷分子C—H键在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的对称伸缩振动频率. 在前人的研究中, Subramanian和Sloan⁸通过实验观测到的甲烷分子的C—H键在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的对称伸缩振动频率分别在2905和2904 cm^{-1} 附近; 乙烷分子的C—H键在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的对称伸缩振动频率分别在2891和2887 cm^{-1} 附近. 我们可以看出, 甲烷和乙烷两种客体分子在水笼中的拉曼振动频率理论值比实验值高估了大致在60个波数左右, 且我们模拟的理论趋势与前人的实验工作不一致, 即乙烷分子C—H键的对称伸缩振动频率值比甲烷分子C—H键的对称伸缩振动频率值大, 这主要原因在于我们所使用的Gaussian 09软件包对描述范德瓦尔斯作用有一定的局限性, 而且我们模拟的是甲烷、乙烷分子在孤立的水笼子中的振动频率, 而实验上观测到的是在固相水笼中的振动频率.

接下来, 我们研究直链烷烃客体分子C—H键的伸缩振动频率随碳原子数目的变化关系. 从图5(a)和图5(b)可以看出, 五种直链烷烃分子C—H键的伸缩振动频率在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中有一个变化趋势. 在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 随着碳链上碳原子数量的增多, 频率分别增加了约10和20 cm^{-1} 左右, 也就是说, 直链烷烃客体分子C—H键伸缩振动区的多数频率随着碳链上碳原子数量的增多而逐渐增大, 即多数拉曼谱带向高波数移动. 这与表3给出的气相烷烃分子C—H键的伸缩振动频率随碳原子数目的变化关系不一致, 主要原因在于我们所使用的Gaussian 09软件包高估了烷烃客体分子与主体水笼之间的相互作用, 以至于一些链状烷烃大客体分子都可以被包络在笼子里.

类似地, 我们比较了直链烷烃客体分子C—H键的伸缩振动频率与笼子尺寸大小的关系. 从图5(a)和图5(b)可以看出, 相比较在 $5^{12}6^2$ 笼中, 五种直链烷烃分子C—H键的伸缩振动频率在较大的 $5^{12}6^4$ 笼低了约20 cm^{-1} 左右, 即拉曼振动频率有向低波数移动的趋势. 这个结果符合前人Subramanian的理论,⁸即笼子尺寸的增加意味着客体分子拥有更宽松自由的环境, 因此笼子越大, 伸缩振动的频率越低.⁸

3.3.2 四种环状烷烃水合物的拉曼光谱

表4给出了四种气相环状烷烃分子的特征拉曼振动频率以及前人的实验数据.²⁴从表中可以看出, 我们模拟出的气相环状烷烃分子的拉曼振动频率和实验趋势是一致的, 即随着碳环上碳原子数目的增多, 环状烷烃分子的环呼吸和C—H键的对称和反对称伸缩振动频率值都逐渐减小.

在以前的研究中, 人们曾从理论上分析了环状烷烃的振动光谱. 例如庞岳等²⁵采用密度泛函的B3LYP方法, 在含有弥散函数的aug-cc-pVDZ基组对氯代环丙烷烃进行简振频率、Raman活性和简振模式的计算, 这为我们研究环状烷烃的振动模式打下了基础. 实验上, Suzuki等²⁶也研究了不同压强下环丙烷的碳环在1150–1250 cm^{-1} 范围内的对称伸缩振动. 在这里, 我们将详细研究环状烷烃水合物(C_nH_m , $3 \leq n \leq 6$, $6 \leq m \leq 14$)的拉曼光谱.

图6为四种环状烷烃水合物750–1250 cm^{-1} 范围的拉曼谱图, 该区域主要是环状烷烃中的环呼吸. 从图中可以看出, 在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 环呼吸振动频率值随碳环上碳原子数目的增加而逐渐减小, 这与气相环状烷烃分子变化趋势一致. 与此同时, 比较图6(a)和图6(b), 四种环状烷烃分子的环呼吸振动频率值在较大的 $5^{12}6^4$ 笼中低于在 $5^{12}6^2$ 笼中, 这个结果符合前人Subramanian的理论.⁸

图7为2880–3200 cm^{-1} 和2850–3250 cm^{-1} 范围内的四种环状烷烃分子(环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷)在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中的拉曼谱图, 该谱带主要是环状烷烃客体分子C—H键的伸缩振动频率. 从图5和图7可以看出, 环状烷烃客体分子C—H键的伸缩振动频率(环丙烷、环丁烷、环戊烷)高于相应的直链烷烃分子(丙烷、丁烷、戊烷)的C—H键伸缩振动频率.

下面我们来研究环状烷烃客体分子C—H键的伸缩振动频率随碳原子数目的变化关系. 从图7(a)

表4 四种气相环状烷烃客体分子的拉曼位移
Table 4 Raman shifts of four gas cyclic alkane guest molecules

Mode		Raman shift/ cm^{-1}			
		C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}
ring breathing	this work	1203	902	871	777
	expt.	1188 ^a	—	895 ^a	802 ^a
C—H symmetric stretch	this work	3195	2898	2885	2883
	expt.	3015 ^a	2878 ^a	2868 ^a	2852 ^a
C—H asymmetric stretch	this work	3308	2970	2961	2951
	expt.	3039 ^a	—	2943 ^a	2924 ^a

^aReference 25

图6 四种环状烷烃在 $5^{12}6^2$ (a)和 $5^{12}6^4$ (b)笼中 C—C 键伸缩振动的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectra of C—C stretching frequency of four cyclic alkane guest molecules in $5^{12}6^2$ (a) and $5^{12}6^4$ (b) cages

和图 7(b)可以看出, 四种环状烷烃分子 C—H 键的伸缩振动频率在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中有一个明显的变化趋势. 在 $5^{12}6^2$ 笼和 $5^{12}6^4$ 笼中, 随着碳环上碳原子数量的增多, 频率都减少了约 20 cm^{-1} 左右. 也就是说, 环状烷烃客体分子 C—H 键伸缩振动区的多数频率随着碳环上碳原子数量的增多而逐渐减小, 即多数拉曼谱带有向低波数移动的趋势, 这与表 4 中的气相环状烷烃分子变化趋势一致.

图7 四种环状烷烃在 $5^{12}6^2$ (a)和 $5^{12}6^4$ (b)笼中 C—H 键伸缩振动的拉曼光谱图

Fig.7 Raman spectra of C—H stretching frequency of four cyclic alkane guest molecules in $5^{12}6^2$ (a) and $5^{12}6^4$ (b) cages

类似地, 我们来比较直链烷烃客体分子 C—H 键的伸缩振动频率与笼子尺寸大小的变化关系. 从图 7(a)和图 7(b)可以看出, 相比较在 $5^{12}6^2$ 笼中, 五种直链烷烃分子 C—H 键的伸缩振动频率在较大的 $5^{12}6^4$ 笼中低了约 20 cm^{-1} 左右, 即拉曼振动频率有向低波数移动的趋势. 这个结果与直链烷烃分子 C—H 键的伸缩振动频率在较大的 $5^{12}6^4$ 笼中有向低波数移动的趋势一样, 同样也符合 Subramanian 的理论.⁸

4 结 论

通过 B97-D/6-311++G(2d, 2p) 水平上的密度泛函理论计算, 我们可以看出, 除了 3-甲基戊烷和 2,3-二甲基丁烷两个烷烃客体分子, 其它十六种烷烃客体分子都可以被容纳在 $5^{12}6^2$ 笼中; 而十八种烷烃客体分子都可以被容纳在尺寸较大的 $5^{12}6^4$ 笼中. 由相同碳原子数构成的环状烷烃分子高于其链状烷烃分子与水笼之间的相互作用能, 且含有甲基数量越多的烷烃分子与水笼之间的相互作用能越小. 与此同时, 我们也模拟了九种烷烃分子(五种直链烷烃和四种环状烷烃)分别在 $5^{12}6^2$ 和 $5^{12}6^4$ 笼中的拉曼光谱. 在 $750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 波数段, 随着碳原子数目的增多, 直链烷烃客体分子 C—C 键的伸缩振动频率先减小后增大, 而环状烷烃客体分子的环呼吸振动频率逐渐减小, 它们与气相烷烃分子的趋势一致. 在 $2800\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 波数段, 随着碳原子数量的增多, 直链烷烃客体分子 C—H 键伸缩振动区的多数频率逐渐增大, 而环状烷烃客体分子 C—H 键伸缩振动区的多数频率逐渐减小.

References

- (1) Sloan, E. D. *Nature* **2003**, 426 (6964), 353. doi: 10.1038/nature02135
- (2) Englezos, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32 (7), 1251. doi: 10.1021/ie00019a001
- (3) He, X. L.; Xia, N.; Liu, C. L.; Wang, J. T.; Meng, Q. G. *J. Instrum. Anal.* **2012**, 31 (2), 206.
- (4) Prasad, P. S. R.; Sowjanya, Y.; Shiva, P. K. *Vib. Spectrosc.* **2009**, 50 (2), 319. doi: 10.1016/j.vibspec.2009.02.003
- (5) Meng, Q. G.; Liu, C. L.; He, X. L.; Ye, Y. G.; Zhu, Y. H.; Xia, N. *Geological Bulletin of China* **2011**, 30 (12), 1863. [孟庆国, 刘昌岭, 贺行良, 业渝光, 祝有海, 夏宁. 地质通报, **2011**, 30 (12), 1863.]
- (6) Sum, A. K.; Burruss, R. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (38), 7371. doi: 10.1021/jp970768e
- (7) Uchida, T.; Takeya, S.; Kamata, Y.; Ikeda, I. Y.; Nagao, J.; Ebinuma, T.; Narita, H.; Zatssepina, O.; Buffett, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (48), 12426. doi: 10.1021/jp025884i
- (8) Subramanian, S.; Sloan, E. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (17), 4348. doi: 10.1021/jp013644h
- (9) Tse, J. S. *J. Supramol. Chem.* **2002**, 2, 429. doi: 10.1016/S1472-7862(03)00053-4
- (10) Ramya, K. R. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136 (17), 174305. doi: 10.1063/1.4707933
- (11) Yu, Y. Q.; Wang, Y. X.; Hu, N. Y.; Lin, K.; Zhou, X. G.; Liu, S. L. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, 45, 259. doi: 10.1002/jrs.4446
- (12) Cao, X. X.; Su, Y.; Liu, Y.; Zhao, J. J.; Liu, C. L. *J. Chem. Phys. A* **2014**, 118, 252.
- (13) Chattaraj, P. K.; Bandaru, S.; Mondal, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115 (2), 187. doi: 10.1021/jp109515a
- (14) Khan, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116 (15), 6628. doi: 10.1063/1.1462619
- (15) Lebsir, F.; Bouyacoub, A.; Bormann, D.; Krallafa, A. *J. Mol. Struct.* **2008**, 864, 42. doi: 10.1016/j.theochem.2008.05.037
- (16) Koh, C. A.; Sum, A. K.; Sloan, E. D. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106 (6), 061101. doi: 10.1063/1.3216463
- (17) Gutt, C.; Asmussen, B.; Press, W.; Johnson, M. R.; Handa, Y. P.; Tse, J. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113 (11), 4713. doi: 10.1063/1.1288789
- (18) Rawn, C. J.; Rondinone, A. J.; Chakoumakos, B. C.; Circone, S.; Stern, L. A.; Kirby, S. H.; Ishii, Y. *Can. J. Phys.* **2003**, 81 (1–2), 431. doi: 10.1139/p03-022
- (19) Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 515. doi: 10.1063/1.1749327
- (20) Liu, Y.; Zhao, J. J.; Li, F. Y.; Chen, Z. F. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34 (2), 121. doi: 10.1002/jcc.23112
- (21) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787. doi: 10.1002/jcc.20495
- (22) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2011.
- (23) Fleischer, E. B.; Janda, K. C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117 (19), 4001. doi: 10.1021/jp311351j
- (24) Schrader, B. *Raman Infrared Atlas of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1989.
- (25) Pang, Y.; Zhang, Y. L.; Liao, Y. T.; Ma, S. Y. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)* **2005**, 41 (5), 503. [庞岳, 张宇蕾, 廖玉婷, 马思渝. 北京师范大学学报(自然科学版), **2005**, 41 (5), 503.]
- (26) Suzuki, M.; Tanaka, Y.; Sugahara, T.; Ohgaki, K. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56 (6), 2063. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00489-9