

受限于单壁碳纳米管中水分子结构、能量以及振动频率的密度泛函研究

王新华^a 冯莉^{*,a} 曹泽星^b^a 中国矿业大学化工学院 徐州 221116)^b 厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 利用密度泛函理论中的杂化泛函 M06-2X 研究了受限于不同管径单壁碳纳米管(SWCNT)内水分子团簇 $(\text{H}_2\text{O})_{n=3-6}$ 的结构、能量以及振动频率. 结果显示由于 SWCNT 的限域效应, 水分子团簇的几何构型与在真空相比发生了巨大变化, 如受限 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 能形成单链锯齿型水分子构型. 随着管直径的增大, 纳米管与水之间的相互作用逐渐减弱, 但水分子之间的氢键相互作用能变化不大. 对比受限和真空下水分子 O—H 振动频率发现, 绝大部分 O—H 的振动频率由于碳纳米管与水的相互作用而发生了红移. AIM 理论分析显示 O—H 振动频率的红移应归因于其电子密度的减小. 这也表明碳纳米管绝非简单的几何限制效应, 而是与水分子之间存在弱电子相互作用, 主要包括 $\text{H}\cdots\pi$ 氢键作用和 $\text{O}\cdots\pi$ 轨道作用, 从而导致水分子的小部分电荷转移到了 SWCNT 上.

关键词 密度泛函理论; 单壁碳纳米管; 水分子团簇; 红移氢键; AIM 理论

Structure, Energetics and Vibrational Frequency Shifts of Water Molecules Confined Inside Single-walled Carbon Nanotubes: A DFT Study

Wang, Xinhua^a Feng, Li^{*,a} Cao, Zexing^b^a School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116)^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The study of confined water molecules has attracted much attention because of their fascinating properties. In the present work, small water clusters $(\text{H}_2\text{O})_{n=3-6}$ encapsulated in different diameter of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) were investigated using density functional theory (DFT). The DFT-based M06-2X method along with mixed basis sets (6-311+G(d, p)//6-31+G(d)) was employed in all calculations for structure, interaction energy, charge transfer and vibrational frequency. The results indicate that as compared to water molecules in vacuum, the geometries of confined water molecules changed significantly due to the confinement effect of carbon nanotubes, for example, the $(\text{H}_2\text{O})_6$ cluster can form chain-like configuration via hydrogen bond. The tube-water interaction energy decreased with the increase of the nanotubes diameter, while the hydrogen bond energy between water molecules changes slightly. Vibrational analysis reveals the red shift of the majority of the O—H stretching modes inside SWCNT compared to vacuum vibrational frequencies due to the tube-water interaction. The Bader's theory of atoms in molecule (AIM theory) has been used to characterize the tube-water interactions. Electron density ρ that reflects the strength of a bond has been used to explain the phenomenon of the red shift. The AIM analysis suggests that the red shift of O—H vibrational frequencies for confined water molecules should be attributed to the decrease of the electron density ρ . This fact demonstrates that the tube-water interaction is not a simple effect of geometry confinement, but weak electronic interaction between the molecular orbital of the confined water molecules and the delocalized π electrons from carbon nanotube. It mainly includes the $\text{H}\cdots\pi$ hydrogen bond interaction and $\text{O}\cdots\pi$ orbital interaction, resulting in a slight charge transfer from water molecules to SWCNT. Therefore, when constructing carbon nanotube devices, one should not ignore the existence of water molecules. We hope that our results can provide a guidance to the understanding of the behavior of water molecules encapsulated inside nanoscale environment.

Keywords density functional theory; single-walled carbon nanotubes; water clusters; red-shifted hydrogen bond; AIM theory

1 引言

纳米尺度环境内水广泛存在于生物系统、分子器件、无机材料等诸多领域. 由于其在受限空间中异于体

相水的化学和物理性质, 近年来引起了许多学者的研究兴趣. 如水通道蛋白中水的转移^[1], 植物木质部导管内水分的运输^[2], “水链导线”中的质子传递^[3]以及其它众多生物体系. 然而由于真实环境的复杂性, 在实验上和

* E-mail: cumthgfl@163.com; Tel.: 13852488050

Received December 8, 2013; published February 11, 2014.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2012CB214901) and the National Natural Science Foundation of China (No. 51274197).

项目受国家重点基础研究发展计划(No. 2012CB214901)和国家自然科学基金(No. 51274197)资助.

理论上均难以很好的探索这些复杂纳米通道系统中的水分子行为. 碳纳米管能提供一个简单的受限环境而备受青睐^[4-20], 人们通过对结构简单的碳纳米管中水分子行为的分析, 发现了受限环境中水分子的许多独特热动力学性质. 比如, 分子动力学模拟研究显示^[4], 与体相水相比, 水分子在小直径(管直径 $d=8.05 \text{ \AA}$)碳纳米管内氢键明显减少, 水分子呈单链有序分布. 同时, 水分子与碳纳米管的相互作用可导致水的填充状态发生巨大变化, 水在纳米级的时间尺度内在全空和全充满两种状态之间快速转变, 其传导方式类似于脉冲(Pulse)形式. Koga 等^[5]发现对受限在管径较大碳纳米管中的水分子施加一定的轴向压力后, 水分子既可以展现出从一阶过渡到六边形和七边形的冰相结构, 也可以表现出从连续相过渡到四边形或五边形的冰相结构. 在实验上, Naguib 等^[6]利用透射电子显微镜观察到水在小孔径的碳纳米管中没有明显的气-液界面, 不像水在大孔径(20~100 nm)碳纳米管中表现出类似于体相的行为. Byl 等^[7]首次在实验上用真空红外技术证实了碳纳米管中的水环间形成了独特的氢键, 在 3507 cm^{-1} 处出现了明显的 -OH 扭曲伸缩峰.

尽管先前关于碳纳米管-水体系的研究取得了巨大成功, 但大部分都是基于分子动力学模拟^[4,5,8-17], 只有极少部分研究采用第一性原理来研究此类体系中水分子的构型, 振动频率, 氢键行为以及一维空间内的质子转移^[18-20]. 因此, 受限碳纳米管中水分子的许多行为仍有待进一步研究. 比如, 碳纳米管直径对水分子团簇构型的影响、碳纳米管的离域 π 电子与水分子的相互作用、水分子团簇的氢键作用强度以及振动频率的变化情况等. 为了探讨上述问题, 我们采用密度泛函理论来计算受限单壁碳纳米管(SWCNT)内水分子团簇的相关性质, 以期进一步洞察受限环境中水分子的结构、能量、电子转移以及振动频率.

2 计算细节和方法

选用扶手椅式(Armchair)单壁碳纳米管作为研究对象, 基于如下理由: a、受限分子的扩散行为不受碳纳米管手性影响^[8]. b、普遍地, 碳纳米管的诸多性质取决于其直径, 而非其手性, 且绝大部分研究均集中在扶手椅式单壁碳纳米管^[9]. 此外, 为了考虑空间尺寸效应对受限水分子构型的影响, 我们选用了不同管直径的碳纳米管, 包括(5, 5), (6, 6), (7, 7)和(8, 8)SWCNT. 同时, 三到六个水分子被放置于 SWCNT 中.

实验上已证实苯-水复合体系中 $\text{H}\cdots\pi$ 氢键的存在^[21]. 因而对于富含 π 电子的碳纳米管-水复合体系, 形成 $\text{H}\cdots\pi$ 氢键是可能的. 在理论模拟方面, 杂化泛函 M06-2X 能较好的描述氢键相互作用^[22,23], 尤其是 $\text{H}\cdots\pi$ 类氢键^[24]. 因此本文选用 M06-2X 泛函来描述体系中分子间的相互作用. 对于基组, 以 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 作为对象, 分别

测试了其在 6-311+G*、6-311+G**和 6-311++G**水平下的结合能. $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在三种水平的结合能分别为 6.5 kcal/mol、5.6 kcal/mol 和 5.5 kcal/mol. Klopper 等^[25]采用 CCSD(T)理论在接近完全基组 CBS 下得出 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结合能范围为 5.0 ± 0.7 kcal/mol. 可见, 6-311+G*基组明显高估了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结合能, 6-311+G**和 6-311++G**基组则能给出几乎相同的结合能. 考虑到时间消耗, 我们选用 6-311+G**基组来描述水分子, 同时选用 6-311G*基组来描述 SWCNT. 类似的方法很好地描述了单壁硅碳纳米管-水分子复合体系^[26]. 此外, 在优化好的基础上, 我们对部分邻近水分子的碳原子采用 6-311+G**进一步再优化, 以期能更好地描述 SWCNT 和水的相互作用. 另外, 本文所有优化和频率计算均在 Gaussian 09 程序^[27]上完成.

碳纳米管与水的相互作用能定义如下:

每个水分子所受作用能定义如下

$$E_B = (E_{\text{complex}} - E_{\text{SWCNT}} - nE_{\text{H}_2\text{O}})/n$$

每个水分子与 SWCNT 的相互作用能

$$E_C = (E_{\text{complex}} - E_{\text{SWCNT}} - E_{(\text{H}_2\text{O})_n})/n$$

每个水分子所受的水分子间氢键相互作用能

$$E_{\text{HB}} = E_B - E_C$$

其中 E_{complex} 表示复合体系的总能量; E_{SWCNT} 表示 SWCNT 的能量; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示单个水分子的能量; $E_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ 表示 n 个水分子团簇的能量; n 表示水分子的个数. 所有的作用能计算均包含基组叠加误差(BSSE)矫正.

3 结果与讨论

3.1 受限水分子的构型和能量

三到六个水分子在不同尺寸 SWCNT 中的稳定构型如图 1~4. 分子动力学模拟和实验表明^[9], 水分子能填充在管直径($d=6.78 \text{ \AA}$)极小的(5, 5) SWCNT 中. 我们发现水分子在其狭窄的空间内均呈现出直链构型, 而在(6, 6), (7, 7)和(8, 8) SWCNT 中水分子的构型较为相似. 对于 $(\text{H}_2\text{O})_3$, 三个水分子均呈现出三元环状构型(trimer). 未成氢键的三个氢原子中, 两个氢原子在 O—O—O 平面的一侧, 第三个氢原子在其另外一侧, 这与纯水分子团簇构型基本一致(如图 5). 对于 $(\text{H}_2\text{O})_4$, 其中三个水分子形成三元环状构型, 另一个水分子在环状构型的一侧, 呈现出“trimer+1”构型, 而纯 $(\text{H}_2\text{O})_4$ 分子则能形成高度对称的 S4 点群. 对于 $(\text{H}_2\text{O})_5$, 在(6, 6) SWCNT 内部, 5 个水分子呈现出一维的锯齿型水分子链, 这与文献[19]保持一致. 而在管径稍大的(7, 7)和(8, 8) SWCNT 内部则呈现出“trimer+1+1”构型(如图 3 和图 4), 类似于网球拍结构. 对于 $(\text{H}_2\text{O})_6$, 水分子呈现出一维的锯齿型水分子链, 相邻水分子之间通过氢键作用连接, 水分子的另一个 O—H 则趋向于指向碳纳米管内壁. 这与先前的动力学模拟结果相吻合^[4,10]. 类似的

锯齿型水分子链也存在于亲水性单壁硅碳纳米管中^[26]. 此外, 在二维的石墨烯表面上, $(\text{H}_2\text{O})_{3-5}$ 呈现出环状团簇构型^[28], $(\text{H}_2\text{O})_6$ 表现似“书状”构型^[29]. 而在真空中(未受限环境), $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 将呈现出更为稳定和对称的环状或笼状构型(如图5). 可见, 不同环境能显著影响水分子团簇的几何构型.

为了进一步探讨受限水分子的几何构型, 表1总结

了受限水分子的键长等结构参数. 对于氢键键长 $\text{O}\cdots\text{H}$, 其大致规律为, 同一种受限环境下, 从 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 到 $(\text{H}_2\text{O})_6$, 其平均氢键键长 $\text{O}\cdots\text{H}$ 逐渐变短. 而随着管径的增大, $\text{O}\cdots\text{H}$ 键长则没有明显的变化规律可言. 值得注意的是锯齿型水分子链在受限环境下拥有较短的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键长, 如 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 在(6, 6), (7, 7)和(8, 8)内的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键长分别为 1.801 Å、1.807 Å 和 1.801 Å, 均低于其它 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键长. 对

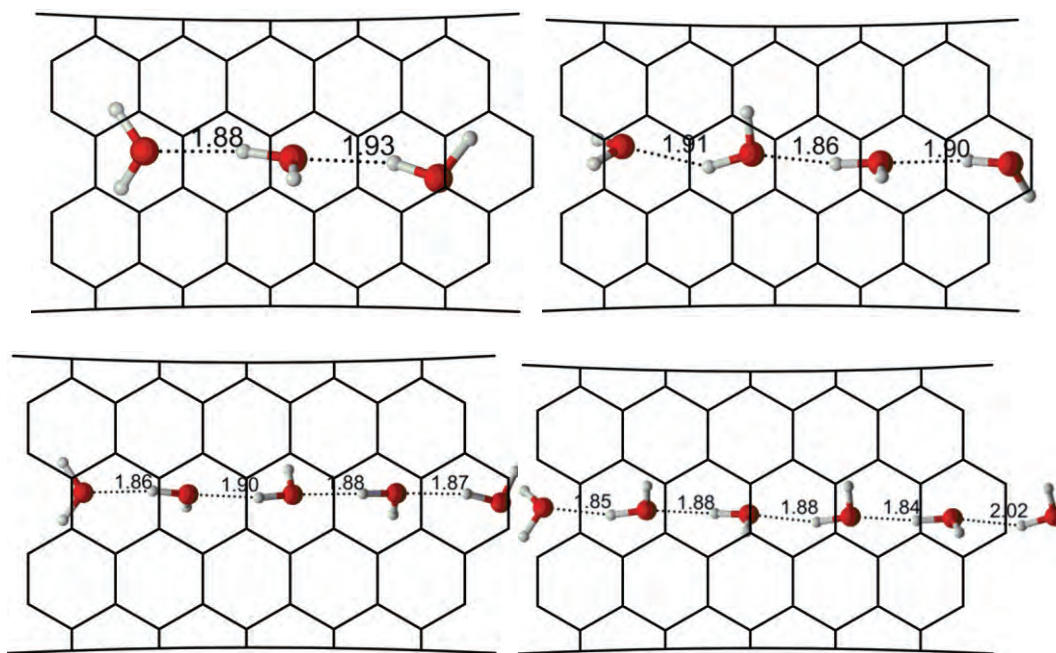


图1 受限于(5, 5) SWCNT 内 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子的稳定构型

Figure 1 Equilibrium structures of water molecules confined in SWCNT (5, 5)

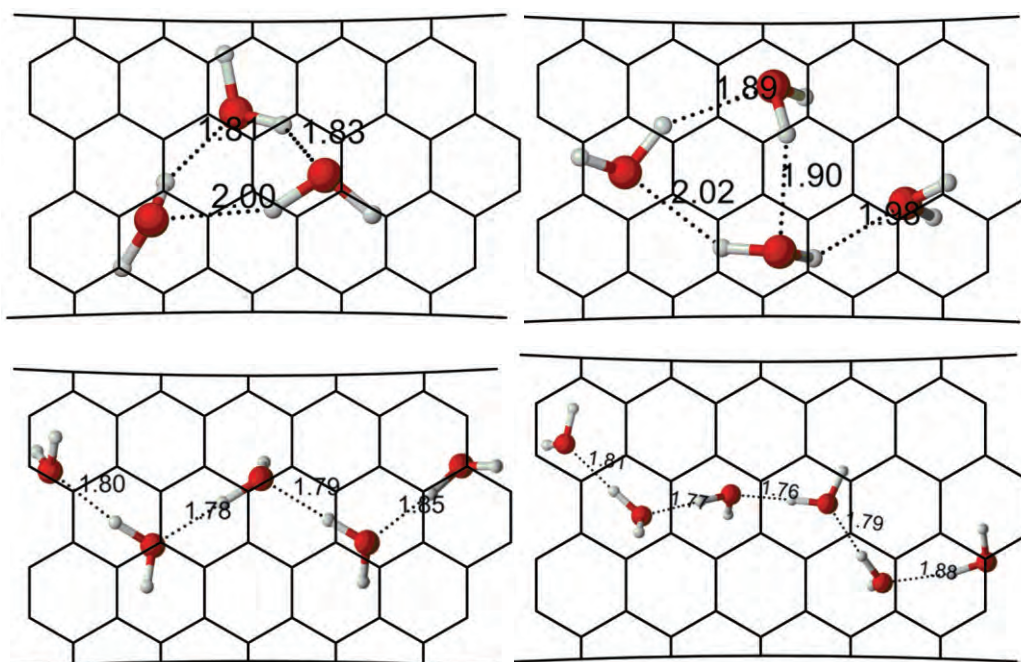


图2 受限于(6, 6) SWCNT 内 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子的稳定构型

Figure 2 Equilibrium structures of water molecules confined in SWCNT (6, 6)

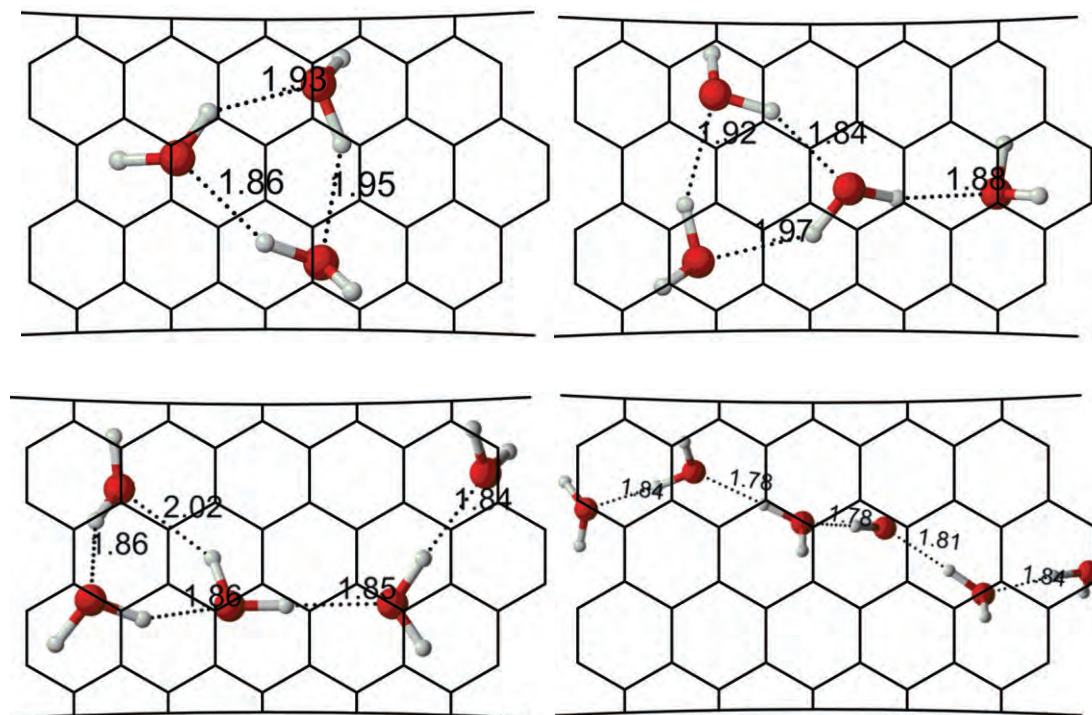


图3 受限(7,7) SWCNT内 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子的稳定构型
 Figure 3 Equilibrium structures of water molecules confined in SWCNT (7, 7)

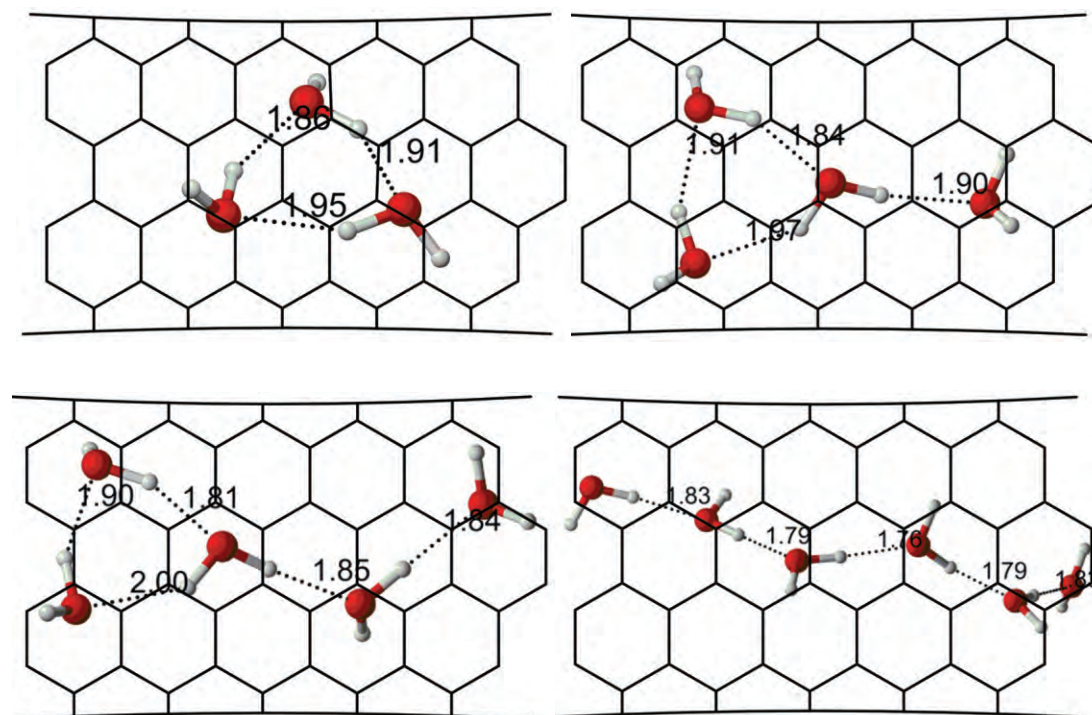


图4 受限(8,8) SWCNT内 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子的稳定构型
 Figure 4 Equilibrium structures of water molecules confined in SWCNT (8, 8)

于平均键角 $\angle\text{HOO}$ ，一维锯齿型水分子链具有较小的平均键角 $\angle\text{HOO}$ 。如 $(\text{H}_2\text{O})_5$ 在SWCNT中 $\angle\text{HOO}=3.3^\circ$ ， $(\text{H}_2\text{O})_6$ 在(6,6)、(7,7)和(8,8) SWCNT中的 $\angle\text{HOO}$ 分别

为 4.0° 、 2.6° 和 3.2° 。然而其他构型中，水分子间 $\angle\text{HOO}$ 的范围从 13.5° 到 23.3° 不等。

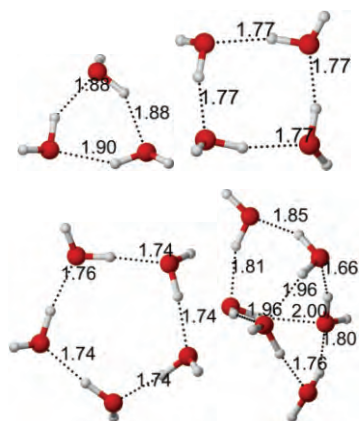


图5 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子团簇在真空下的最稳定构型
Figure 5 The most stable geometry for $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ in vacuum

表2总结了每个水分子所受作用能 E_B , 碳纳米管-水的相互作用能 E_C 以及水分子之间的氢键作用能 E_{HB} . 从 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 到 $(\text{H}_2\text{O})_6$, 每个水分子的 E_B , E_C 以及 E_{HB} 几乎相当, 说明每个水分子所受作用能与水分子的数目没有明显关系, 这与水分子团簇吸附在石墨烯得出的结论一致^[29]. 而管径对水分子作用能影响较大. 水分子在 (5, 5) SWCNT 中所受作用能 ($E_B \approx 13.9$ kcal/mol) 以及相互作用能 ($E_C \approx 9.5$ kcal/mol) 均为最大, 其在 (8, 8) SWCNT 中所受作用能最小, E_B 平均约为 9.6 kcal/mol. 随着管径的增大, E_B 和 E_C 值虽然逐渐减小, 但减小的幅度越来越小. 这与范等^[18]采用 DFTB 理论计算得出的趋势基本一致, 但作用能上相差较大, 如 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 在 (6, 6) SWCNT 中 $E_C \approx 3.3$ kcal/mol, 而我们得出的 $E_C \approx 5.3$ kcal/mol. 水分子间的氢键作用随着管径增大而略有加强, 在 (7, 7) 和 (8, 8) SWCNT 中 E_{HB} 基本完全相等. 因而, 我们认为, E_C 和 E_{HB} 之间存在一定的竞争关系. 在较小空间中, 碳纳米管与水分子之间相互作用较强, 水分子间的氢键作用

表2 不同管径 SWCNT 内每个水分子所受总作用能 E_B 、与 SWCNT 作用能 E_C 和水分子间氢键作用能 E_{HB}
Table 2 Binding energy (E_B), coupling energy (E_C) and H-bond energy (E_{HB}) of per water molecule confined in (5, 5), (6, 6), (7, 7) and (8, 8) SWCNTs

System	(5, 5)			(6, 6)			(7, 7)			(8, 8)		
	E_B	E_C	E_{HB}	E_B	E_C	E_{HB}	E_B	E_C	E_{HB}	E_B	E_C	E_{HB}
$(\text{H}_2\text{O})_3$	13.7	9.9	3.8	10.8	4.9	5.9	9.9	3.9	6.0	9.4	3.4	6.0
$(\text{H}_2\text{O})_4$	13.9	9.5	4.4	10.7	5.2	5.5	10.0	4.3	5.8	9.7	3.9	5.8
$(\text{H}_2\text{O})_5$	14.2	9.5	4.7	10.7	5.4	5.3	10.4	4.3	6.1	9.8	3.7	6.1
$(\text{H}_2\text{O})_6$	13.8	8.9	4.9	10.9	5.3	5.6	10.2	4.6	5.6	9.4	3.6	5.8

Energy unit: kcal/mol.

表3 不同管径 SWCNT 水分子的 Mulliken 电荷量
Table 3 The Mulliken charge of water molecules confined in different diameter SWCNTs

System	(5, 5)		(6, 6)		(7, 7)		(8, 8)	
	<i>q</i>	\bar{q}	<i>q</i>	\bar{q}	<i>q</i>	\bar{q}	<i>q</i>	\bar{q}
$(\text{H}_2\text{O})_3$	0.12	0.04	0.18	0.06	0.15	0.05	0.16	0.05
$(\text{H}_2\text{O})_4$	0.28	0.07	0.30	0.08	0.18	0.05	0.19	0.05
$(\text{H}_2\text{O})_5$	0.39	0.08	0.25	0.05	0.25	0.05	0.19	0.04
$(\text{H}_2\text{O})_6$	0.62	0.10	0.36	0.06	0.29	0.05	0.30	0.05

斜字体和正字体分别代表水分子的电荷量和每个水分子的平均电荷量.

较弱; 管内空间的增大导致受限作用逐渐减弱, 因此 E_C 逐渐减小, 而水分子间的氢键相互作用则占据优势.

表1 不同管径 SWCNT 内水分子的结构参数
Table 1 Structure parameters of water molecules confined in (5, 5), (6, 6), (7, 7) and (8, 8) SWCNTs

System	(5, 5)	(6, 6)	(7, 7)	(8, 8)
Hydrogen-Bonded $R_{\text{O} \cdots \text{H}}$ (in Å)				
$(\text{H}_2\text{O})_3$	1.903	1.881	1.913	1.907
$(\text{H}_2\text{O})_4$	1.890	1.947	1.901	1.902
$(\text{H}_2\text{O})_5$	1.877	1.803	1.887	1.882
$(\text{H}_2\text{O})_6$	1.895	1.801	1.807	1.801
$R_{\text{O} \cdots \text{O}}$ (in Å)				
$(\text{H}_2\text{O})_3$	2.813	2.758	2.777	2.773
$(\text{H}_2\text{O})_4$	2.782	2.799	2.794	2.792
$(\text{H}_2\text{O})_5$	2.771	2.776	2.798	2.793
$(\text{H}_2\text{O})_6$	2.763	2.773	2.780	2.773
Bond Angles (in °)				
$(\text{H}_2\text{O})_3$	15.5	20.8	22.1	22.0
$(\text{H}_2\text{O})_4$	18.9	23.3	18.2	18.3
$(\text{H}_2\text{O})_5$	18.5	3.3	14.0	13.5
$(\text{H}_2\text{O})_6$	21.0	4.0	2.6	3.2

此外, 碳纳米管中水的带电量 (Mulliken Charge) 总结如表3, 水分子在 SWCNT 内带电量为正, 说明水分子的小部分电荷转移到了 SWCNT 上, 这说明碳纳米管与水之间存在弱电子相互作用. 同时发现, 电荷转移量和水分子所受作用能有着一致的变化趋势, 即相互作用越大, 作用位点越多, 水分子的电荷转移就越多.

3.2 振动频率分析

对比水分子在真空下和 SWCNT 内振动频率的变化可以进一步认识 SWCNT 与水之间的相互作用. 由于体

系原子数众多, 采用冻结 SWCNT 原子的方法^[19]来计算不同受限空间下水分子的振动频率. 同时, 作为对比, 我们用相同水分子构型计算了其在真空 (未受限环境) 下的振动频率. 限于篇幅, 表 4 仅罗列了真空和(6, 6) SWCNT 两种环境下水分子的 O—H 伸缩振动频率. 在真空下, ν_{α} 和 ν_{H} 的范围分别是 3858~3933 cm^{-1} 和 3528~3744 cm^{-1} . 而在(6, 6) SWCNT 内, ν_{α} 和 ν_{H} 的范围分别是 3809~3935 cm^{-1} 和 3530~3739 cm^{-1} . 可见, 形成氢键的 O—H 振动频率明显低于自由 O—H. 表 5 总结了 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 到 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 在不同管径下振动频率的变化. 与真空下相比, 绝大部分水分子 O—H 在 SWCNT 内的振动频率有所降低, 即振动发生了红移. O—H 的 ν_{α} 的红移范围从 1 cm^{-1} 到 56 cm^{-1} 不等; ν_{H} 的范围从 1 cm^{-1} 到 80

cm^{-1} 不等. 先前的研究^[7,19]也观察到了类似的红移现象, 如一个水分子受限在(8, 8) SWCNT 内, 其 O—H 的 ν_{α} 红移了 16 cm^{-1} . Xu 等^[28]采用 B3LYP/6-31G(d)发现 $(\text{H}_2\text{O})_{n=1-5}$ 水分子吸附在石墨烯表面也可导致 O—H 的 ν_{α} 红移 6~23 cm^{-1} . 此外, 我们发现管径对 O—H 伸缩振动频率的影响没有明显的规律可言. 这可能是由于水分子倾向于吸附在 SWCNT 内表面, 而非管轴中心. 尽管绝大多数 O—H 的振动发生了红移, 然而也有极小一部分振动发生了蓝移. 水分子吸附在石墨烯和富勒烯内也观察到了类似的蓝移现象^[28,30]. 比如 Shameema 等^[30]在 MP2/6-31G 水平上计算了一个水分子在富勒烯 C_{60} (直径 $d=7.1$ Å) 内的振动频率, 发现其 O—H 的 ν_{α} 蓝移了 30 cm^{-1} .

表 4 真空和(6, 6) SWCNT 下相同水分子构型的 O—H 振动频率(cm^{-1})^a

Table 4 O—H Vibrational frequencies for water clusters in the gas phase and in the (6, 6) SWCNT with the same configuration

System	O—H bond type	
	ν_{α}	ν_{H}
$(\text{H}_2\text{O})_3$	3927, 3925, 3922	3723, 3684, 3610
$(\text{H}_2\text{O})_3$ -CNT	3928, 3925, 3921	3739, 3668, 3597
$(\text{H}_2\text{O})_4$	3933, 3932, 3871, 3858	3744, 3703, 3648
$(\text{H}_2\text{O})_4$ -CNT	3923, 3867, 3844, 3809	3739, 3671, 3568
$(\text{H}_2\text{O})_5$	3932, 3929, 3928, 3919, 3912	3681, 3662, 3604, 3547
$(\text{H}_2\text{O})_5$ -CNT	3923, 3922, 3916, 3908, 3907	3680, 3649, 3598, 3544
$(\text{H}_2\text{O})_6$	3933, 3931, 3925, 3917, 3917, 3913	3705, 3673, 3613, 3596, 3528
$(\text{H}_2\text{O})_6$ -CNT	3935, 3927, 3923, 3920, 3914, 3908	3707, 3647, 3604, 3571, 3520

^a 备注: ν_{α} 代表未形成氢键的 O—H 伸缩振动; ν_{H} 为相邻水分子形成 O—H...O 氢键 O—H 的伸缩振动.

表 5 $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ 水分子在不同管径 SWCNT 内的振动频率变化(cm^{-1})

Table 5 The frequency shift of $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ water molecules confined in different diameter SWCNTs

System	$(\text{H}_2\text{O})_n$	Frequency shift/ cm^{-1}	
		$\Delta\nu_{\alpha}$	$\Delta\nu_{\text{H}}$
(5, 5)	3	-6, -2, -16	-6, -14
	4	-14, -14, -4, -5	-13, -17, -22
	5	-13, -3, 0, 1, 0	0, -5, -15, -7
	6	-10, -7, -2, -6, 2, -3	-9, -7, -8, -7, -6
(6, 6)	3	1, 0, -1	16, -16, -13
	4	-10, -56, -27, -49	-5, -32, -80
	5	-9, -7, -12, -11, -5	-1, -13, -6, -3
	6	2, -4, -2, -3, -3, -5	2, -26, -9, -25, -8
(7, 7)	3	-11, -4, -14	-2, 4, -8
	4	0, -7, -9	-16, -14, -10, -11
	5	-14, -11, -6, -1	-1, -14, -18, -4, -4
	6	-3, -9, -3, -3, -5, -6	-1, -12, -4, -6, -8
(8, 8)	3	-3, 3, 5	-8, -9, -8
	4	-5, -6, -8	-10, -8, 4, -2
	5	-2, -5, -6, -8	-16, -18, -2, -27, -17
	6	-4, 12, -11, -1, -1, -1	9, -16, -5, -17, -23

3.3 电子密度拓扑分析

为了更深入洞察 SWCNT 与水分子的作用本质, 我们借用 Bader 的“分子内原子理论”(AIM 理论)^[31]对复合体系的电子密度拓扑参数进行了分析. 键鞍点处的电子密度 ρ 的大小在一定程度上代表了键的强弱, 键鞍点处的 ρ 越大, 键的强度就越大. 电子密度 ρ 的 Laplacian 值 $\nabla^2\rho$ 可以用来描述键的性质. 当 $\nabla^2\rho$ 为正值时, 意味着形成的键可能是离子键、氢键或范德华相互作用, 当 $\nabla^2\rho$ 为负值时, 说明形成的是共价键.

在此, 以 $(\text{H}_2\text{O})_5$ 受限于 (6, 6) SWCNT 为例(图 6), 表 6 总结了该复合体系在 M06-2X/6-311+G** 水平上键鞍点的拓扑参数. $\text{H}\cdots\pi$ 和 $\text{H}\cdots\text{O}$ 键鞍点处的电子密度 ρ 范围分别为 0.00714 ~ 0.01045 和 0.02957 ~ 0.03422, Laplacian 值 $\nabla^2\rho$ 范围分别为 0.02520 ~ 0.03293 和 0.11507 ~ 0.13165. 参照 Lipkowski 等^[32]提出的氢键 ($\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$) 存在的三个最基本标准, 即其键鞍点处的电子密度 ρ 和 Laplacian 值 $\nabla^2\rho$ 分别在 0.002 ~ 0.035 和 0.024 ~ 0.139 范围内. 依此可认为复合体系中存在 $\text{H}\cdots\pi$ 氢键作用, 且 $\text{H}\cdots\pi$ 氢键作用明显弱于水分子间 $\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用. 此外, $\text{O}\cdots\pi$ 处的电子密度 ρ 和 Laplacian 值 $\nabla^2\rho$ 范围分别为 0.00567 ~ 0.00865 和 0.01860 ~ 0.02903, 可见 $\text{O}\cdots\pi$ 相互作用也是不容忽视的. Chutia 等^[20]通过态密度分析认为 $\text{O}\cdots\pi$ 作用为水分子氧的孤对电子与碳

纳米管离域 π 电子的轨道相互作用. 此外, Wang 等^[19]运用前线轨道理论分析也得出了相似的结论.

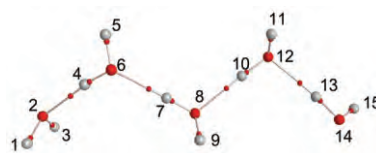


图 6 $(\text{H}_2\text{O})_5$ 团簇受限于 (6, 6) SWCNT 内的平衡构型
Figure 6 Optimized structure of the $(\text{H}_2\text{O})_5$ cluster in (6, 6) SWCNT

水分子 $\text{O}-\text{H}$ 在 SWCNT 和真空两种环境下键鞍点的拓扑参数如表 7. 通过对比真空和 SWCNT 两种情况下水分子 $\text{O}-\text{H}$ 的电子密度 ρ , 可以得出这样的规律: 与真空下相比, SWCNT 内水分子的自由 $\text{O}-\text{H}$ 以及参与 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键形成的 $\text{O}-\text{H}$ 键鞍点的电子密度 ρ 均有所减小. 通常情况下, 键的电子密度 ρ 越小, 键的强度就越小, 相应地, 键的伸缩振动频率就越低, 反之亦然^[33]. 从这个角度考虑, 受限水分子 $\text{O}-\text{H}$ 振动频率的红移应归因于其电子密度 ρ 值的减小, 这与 Zhou 等^[34]采用 AIM 分析 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 红移氢键时得到的结论一致. 这也充分证明碳纳米管与水分子之间绝非简单的几何限域作用, 而是存在一定的弱电子相互作用, 这与前面的电荷转移分析得出的结论一致.

表 6 在 M06-2X/6-311+G** 水平上 SWCNT-水分子复合体系的键鞍点处拓扑参数

Table 6 Topological parameters of the bond critical points in the (6, 6) SWCNT-water molecules complex at the M06-2X/6-311+G** level

$\text{H}\cdots\pi$	ρ	$\nabla^2\rho$	$\text{O}\cdots\pi$	ρ	$\nabla^2\rho$	$\text{O}\cdots\text{H}$	ρ	$\nabla^2\rho$
H(1) $\cdots\pi$	0.01045	0.03293	O(6) $\cdots\pi$	0.00689	0.02181	O(2) $\cdots\text{H}(4)$	0.03256	0.12655
H(3) $\cdots\pi$	0.00840	0.02624	O(8) $\cdots\pi$	0.00567	0.01860	O(6) $\cdots\text{H}(7)$	0.03421	0.13165
H(5) $\cdots\pi$	0.00885	0.02920	O(12) $\cdots\pi$	0.00865	0.02850	O(8) $\cdots\text{H}(10)$	0.03422	0.12779
H(9) $\cdots\pi$	0.00930	0.03072	O(14) $\cdots\pi$	0.00852	0.02903	O(12) $\cdots\text{H}(13)$	0.02957	0.11507
H(11) $\cdots\pi$	0.00714	0.02520						
H(15) $\cdots\pi$	0.00861	0.02880						

表 6 中的键编号与图 6 中编号对应.

表 7 在 M06-2X/6-311+G** 水平上水分子 $\text{O}-\text{H}$ 键在 SWCNT 和 Vacuum 两种环境下键鞍点的拓扑参数. 以 (6, 6) SWCNT 为例

Table 7 Topological parameters of the $\text{O}-\text{H}$ bond for water molecules in the (6, 6) SWCNT and in vacuum at the M06-2X/6-311+G** level

Bond type	Vacuum		SWCNT		
	ρ	$\nabla^2\rho$	ρ	$\nabla^2\rho$	
Free $\text{O}-\text{H}$	O(2)—H(1)	0.35963	-2.51488	0.35715	-2.52388
	O(2)—H(3)	0.35992	-2.52410	0.35789	-2.52855
	O(6)—H(5)	0.36164	-2.51142	0.35989	-2.51984
	O(8)—H(9)	0.36212	-2.50285	0.36029	-2.51257
	O(12)—H(11)	0.36291	-2.48386	0.36101	-2.49938
	O(14)—H(15)	0.36545	-2.48067	0.36403	-2.49557
H-bond $\text{O}-\text{H}$	O(6)—H(4)	0.34380	-2.46045	0.34230	-2.45976
	O(8)—H(7)	0.34095	-2.43715	0.33918	-2.43366
	O(12)—H(10)	0.33967	-2.42727	0.33851	-2.42308
	O(14)—H(13)	0.34820	-2.47755	0.34691	-2.47487

表 7 中的键编号与图 6 中编号对应.

4 结论

为了更好地认识碳纳米管-水相互作用, 采用描述 $H\cdots\pi$ 氢键作用较好的杂化密度泛函 M06-2X, 结合混合基组 6-311+G**//6-31G* 计算了 $(H_2O)_{3-6}$ 水分子团簇受限不同管直径(5, 5), (6, 6), (7, 7)和(8, 8)SWCNT 内的结构、能量、电荷转移以及振动频率. 受限环境下水分子的几何构型与在真空相比发生了巨大变化, 如受限 $(H_2O)_6$ 能形成单链锯齿型水分子构型. 对比受限和真空下 O—H 振动频率发现, 绝大部分 O—H 的振动频率发生了红移. 受限环境下振动频率的红移其根本上源于 SWCNT 的离域 π 电子与水分子的相互作用, 主要包括 $H\cdots\pi$ 氢键作用以及 $O\cdots\pi$ 轨道相互作用. 正是这两种作用的存在使水分子的电子密度 ρ 发生重整, 进而导致 O—H 振动频率发生变化. 其另一个现象就是水分子向 SWCNT 的部分电荷转移. 因此, 在构造任何碳纳米管器件时, 都不应忽视水分子存在的影响. 期许我们的结果对纳米尺度环境下水分子的认识有一定的指导意义.

References

- [1] Agre, P.; Lee, M. D.; Devidas, S.; Guggino, W. B. *Science* **1997**, *275*, 1490.
- [2] Kolesnikov, A. I.; Zanotti, J. M.; Loong, C. K.; Thiyagarajan, P.; Moravsky, A. P.; Loutfy, R. O.; Burnham, C. J. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 035503-1.
- [3] Mann, D. J.; Halls, M. D. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 195503.
- [4] Hummer, G.; Rasaiah, J. C.; Noworyta, J. P. *Nature* **2001**, *414*, 188.
- [5] Koga, K.; Gao, G. T.; Tanaka, H.; Zeng, X. C. *Nature* **2001**, *412*, 802.
- [6] Naguib, N.; Ye, H. H.; Gogotsi, Y.; Yazicioglu, A. G.; Megaridis, C. M.; Yoshimura, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2237.
- [7] Byl, O.; Liu, J.-C.; Wang, Y.; Yim, W.-L.; Johnson, J. K.; Yates, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12090.
- [8] Mao, Z.; Sinnott, S. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6916.
- [9] Alexiadis, A.; Kassinos, S. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5014.
- [10] Waghe, A.; Rasaiah, J. C.; Hummer, G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10789.
- [11] Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y. M.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science* **2006**, *312*, 1034.
- [12] Hanasaki, I.; Nakatani, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174714.
- [13] Mukherjee, B.; Maiti, P. K.; Dasgupta, C.; Sood, A. K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124704-8.
- [14] Walther, J. H.; Jaffe, R.; Halicioglu, T.; Koumoutsakos, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9980.

- [15] Hernández-Rojas, J.; Calvo, F.; Bretón, J.; Gomez Llorente, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17019.
- [16] Wang, J.; Zhu, Y.; Zhou, J.; Lu, X.-H. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1891. (王俊, 朱宇, 周健, 陆小华, 化学学报, **2003**, *61*, 1891.)
- [17] Shao, Q.; Huang, L.-L.; Lu, X.-H.; Lv, L.-H.; Zhu, Y.-D.; Shen, W.-F. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2217. (邵庆, 黄亮亮, 陆小华, 吕玲红, 朱育丹, 沈文枫, 化学学报, **2007**, *65*, 2217.)
- [18] Fan, B.-B.; Wang, L.-N.; Wen, H.-J.; Guan, L.; Wang, H.-L.; Zhang, R. *Acta Phys. Sin.* **2011**, *60*(1), 012101. (范冰冰, 王利娜, 温合静, 关莉, 王海龙, 张锐, 物理学报, **2011**, *60*(1), 012101.)
- [19] Wang, L.; Zhao, J.-J.; Li, F.-Y.; Fang, H.-P.; Lu, J.-P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5368.
- [20] Chutia, A.; Hamada, I.; Tokuyama, M. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *550*, 118.
- [21] Gotch, A. J.; Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3388.
- [22] Sun, T.; Wang, Y.-B. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2011**, *27*, 2553. (孙涛, 王一波, 物理化学学报, **2011**, *27*, 2553.)
- [23] Hohenstein, E. G.; Chill, S. T.; Sherrill, C. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1996.
- [24] Suresh, C. H.; Mohan, N.; Vijayalakshmi, K. P.; George, R.; Mathew, J. M. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1392.
- [25] Klopper, W.; Van Duijneveldt-Van De Rijdt, J. G. C. M.; Van Duijneveldt, F. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2227.
- [26] Yang, R.; Hilder, T. A.; Chung, S.-H.; Rendell, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17255.
- [27] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [28] Xu, S.; Irle, S.; Musaev, D. G.; Lin, M.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9563.
- [29] Lin, C.-S.; Zhang, R.-Q.; Lee, S.-T.; Elstner, M.; Frauenheim, T.; Wan, L.-J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14183.
- [30] Shameema, O.; Ramachandran, C. N.; Sathyamurthy, N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *110*, 2.
- [31] Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [32] Lipkowsky, P.; Grabowski, S. J.; Robinson, T. L.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10865.
- [33] McKean, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 399.
- [34] Zhou, P.-P.; Qiu, W.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10306.

(Cheng, B.; Lu, Z.)