

引用格式:武晓敏,贾丽. 基于量子化学计算的乙烷、乙烯、乙炔水合物主客体间相互作用特性研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(2): 39–44.

WU XiaoMin, JIA Li. Characteristic study of the host-guest interactions in ethane, ethylene and acetylene hydrates based on quantum chemical calculation[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(2): 39–44.

基于量子化学计算的乙烷、乙烯、乙炔水合物主客体间相互作用特性研究

武晓敏¹ 贾丽²

(重庆城市管理职业学院 1. 民政与社会治理学院; 2. 智能工程学院, 重庆 401331)

摘要:天然气水合物是一种特殊的笼状化合物,水合物中的客体分子不同,主客体间的相互作用存在差异。为了分析烃类水合物中主客体间相互作用的特征,利用量子化学方法,对乙烷、乙烯、乙炔这3种客体分子占据I型水合物T笼时的结构、相互作用能及C—C键伸缩振动频率进行研究,讨论了客体分子在水笼中的赋存形态,揭示了主客体间的相互作用机制。结果表明:客体分子占据T笼后,与占据前相比,T笼会发生微小的膨胀或收缩,客体分子的原子间距减小;通过能量分析,发现主客体间相互作用能($\Delta E_{\text{host-guest}}$)的大小顺序为: $\Delta E_{\text{T笼-乙烷}} < \Delta E_{\text{T笼-乙烯}} < \Delta E_{\text{T笼-乙炔}}$,色散矫正的加入使主客体间的相互作用能增大;能量分解结果显示C原子的杂化方式对水合物的主客体间相互作用影响较大,随着客体分子中C原子的杂化方式由 $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$ 杂化,客体分子与水笼间的相互作用中静电作用先略微减弱、然后增强,色散作用逐渐减弱;与未占据T笼相比,乙烷分子占据T笼后C—C键伸缩振动频率增加了 6.79 cm^{-1} ,乙烯和乙炔分子占据T笼后C—C键伸缩振动频率分别减小了 5.86 cm^{-1} 和 15.87 cm^{-1} 。

关键词:气体水合物;相互作用;能量分解;分子振动频率;量子化学计算

中图分类号: TE31 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.02.005

引言

气体水合物是一种由水分子和客体分子在低温高压下形成的特殊笼型晶体化合物^[1],其中水分子间相互连接形成主体水笼,客体分子占据笼内并稳定笼体。气体水合物的晶体结构主要为I型、II型和H型。I型水合物为体心立方结构,由2个五边形十二面体(5^{12})的小笼(D笼)以及6个由12个五边形和2个六边形组成的十四面体($5^{12}6^2$)的大笼

(T笼)组成;II型水合物为面心立方结构,由8个对称的准球形十六面体($5^{12}6^4$)的H笼和16个D笼组成;H型水合物的晶胞为简单立方结构,由3个D笼、2个扁球形十二面体($4^35^66^3$)的ID笼和1个椭圆形二十面体($5^{12}6^8$)的I笼组成^[2]。

气体水合物中客体分子特性是影响水合物稳定性的关键因素之一^[3–4]。通常情况下, H_2 、 N_2 等小体积的客体分子能够稳定占据I型及II型水合物中的小孔; CH_4 、 H_2S 、 CO_2 、 C_2H_6 及 C_2H_4 等中等体积的客体分子能够稳定占据I型水合物中的大孔;较大体积的客体分子只能占据II型水合物中的大孔^[5–6]。Liu等^[7]指出,随着客体分子C链长度的变化,客体分子占据水笼后,C—C键伸缩振动频率的变化量差别明显,表明水合物中主客体间的相互作用发生了改变。Sloan等^[8]发现在水合物的生成过程中,水合物的动力学特性与客体的尺寸相关联,客体尺寸过小不利于水合物的稳定。对于小分子烷

收稿日期: 2021–12–10

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202003302/KJQN202103303);重庆城市管理职业学院第三批创新团队项目(KYTD202003);重庆城市管理职业学院第四批创新团队项目(KYTD202101)

第一作者: 女,1982年生,副教授

E-mail: wuxiaomin_1@163.com

烃水合物,随着客体分子尺寸的增大,主客体间的相互作用逐渐增强,客体分子的 C—C 键伸缩振动频率呈现蓝移^[9]。Yan 等^[10]研究了 CO₂ 置换 CH₄ 水合物过程中的相互作用,发现相比于 CH₄ 水合物,CO₂ 水合物的主客体间具有更强的静电作用。综上,水合物中的客体分子决定着水合物的相关特性,客体分子不同,水合物中主客体间的相互作用存在差异。目前的相关研究多集中在烷烃类水合物的主客体间相互作用、C—C 键伸缩振动等方面,而对烯烃、炔烃水合物的研究较少,并且未对比具有相同 C 链长度的烷烃、烯烃、炔烃的水合物中主客体间相互作用的本质属性,也未研究 C 原子的轨道杂化特性对水合物中主客体间相互作用的影响。

为了分析烃类水合物中主客体间相互作用的特征,本文利用量子化学方法获得乙烷、乙烯及乙炔占据 I 型水合物大笼时的结构、相互作用能及 C—C 键伸缩振动频率,讨论了客体分子在水笼中的赋存形态,揭示了主客体间的相互作用机制,可以为水合物微观赋存机理的研究提供参考。

1 结构模型及计算方法

首先,从 I 型水合物的单晶衍射数据^[11]中获得计算所需的水合物的 T 笼几何结构(图 1),并且修改了水合物笼体的氢原子排列,使具有未成键氢原子的邻近水分子对的数目最小化,以保持水笼的稳定结构^[12-13]。邻近的具有未成键氢原子的水分子对数为 3,乙烷、乙烯和乙炔分子被封装在 T 笼中。

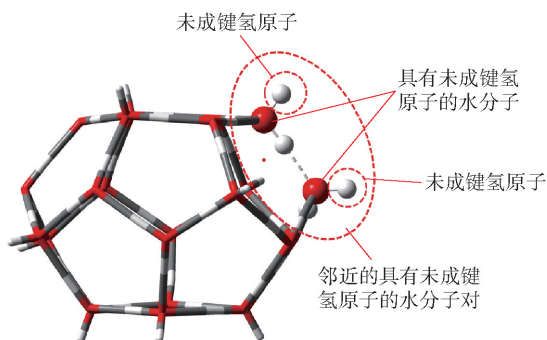


图 1 T 笼的几何结构

Fig. 1 Geometric structure of the T cage

在几何优化时,首先将客体分子置于主体水笼中间,冻结笼体进行结构优化,使客体分子在主体水笼中的取向局部最小化。然后水笼被完全松弛,利

用 B3LYP 交换-相关泛函和 Grimme 的 DFT-D3 (BJ) 色散校正以及 6-311++G(2d,2p) 基组 (B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(2d,2p) 计算水平) 对所有主客体组合进行几何优化,收敛限为: Maximum Force < 0.000 450, Root Mean Square (RMS) < 0.000 300, Maximum Displacement < 0.001 800, RMS Displacement < 0.001 200。利用与结构优化相同的计算水平进行频率计算,以确保优化的几何结构没有虚频。分别使用含色散校正和不含色散校正的 M06-2X 方法,以 6-311++G(2d,2p) 为基组 (M06-2X/6-311++G(2d,2p) 计算水平) 进行单点能计算,以获得主客体间相互作用能 ($\Delta E_{\text{host-guest}}$)。能量计算中使用基组重叠误差校正 (BSSE)。M06-2X 函数^[14]是非局域交换量 (2X) 的两倍的高非局域函数; M06-2X/6-311++G(2d,2p) 计算水平是描述弱相互作用系统结合能的有效工具,并且已成功用于气体水合物的研究^[6,10]。以上计算在 Gaussian 16 软件中进行, $\Delta E_{\text{host-guest}}$ 使用下式计算。

$$\Delta E_{\text{host-guest}} = E_{\text{total}} - E_{\text{cage}} - E_{\text{guest}}$$

式中: E_{total} 、 E_{cage} 和 E_{guest} 分别是客体分子占据的主体水笼的单点能、具有稳定几何结构的空主体水笼的能量和孤立客体分子的能量。

利用 PSI4 软件在 SAPT2+/aug-cc-pVDZ 计算水平上对水合物的主客体间相互作用进行能量分解,获得表征吸引作用的静电、色散、感应作用对水合物的主客体间相互作用的贡献。

2 结果与讨论

2.1 客体分子占据水合物笼体的几何结构

在水合物的研究中,客体分子在笼中的占据位置对判断客体分子构型及占据稳定性具有重要意义^[15]。图 2 为乙烷、乙烯和乙炔占据水合物 T 笼时的几何结构。可以看出: 客体分子占据 T 笼的中心; 乙烷占据水合物 T 笼时呈现对角占据形式,即朝向水笼两个对角的五边形面; 乙烯分子平面平行于水笼的六边形孔洞,呈现平躺式; 乙炔分子在水笼中的占据形态与乙烷相似,其分子轴线指向 T 笼的两个五边形面。表 1 为客体分子占据 T 笼后笼体的特征参数。相比于空笼,乙烷占据 T 笼后,平均 O—O 距离增加了 0.01 Å,表明 T 笼发生了微小的膨胀; 乙烯占据 T 笼后, T 笼没有发生膨胀或收缩; 乙炔占据 T 笼后,平均 O—O 距离减小了 0.01 Å,表明 T 笼

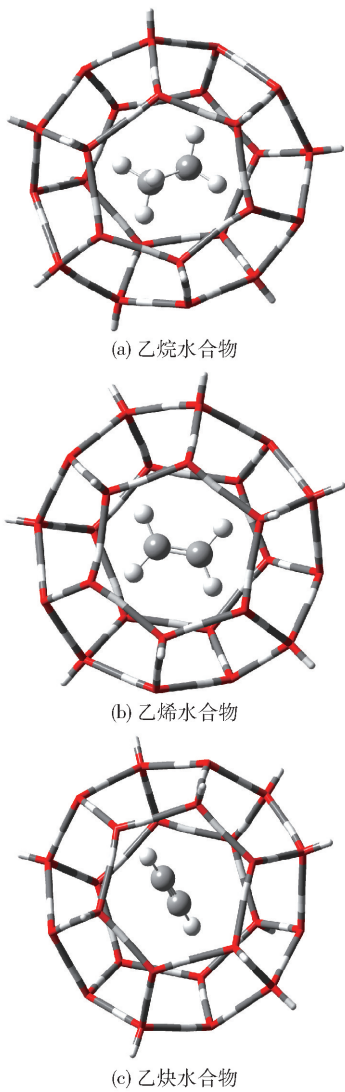


图 2 乙烷、乙烯和乙炔在占据水合物 T 笼时的几何结构
Fig. 2 Geometric structures of ethane, ethylene and ethyne when occupying the hydrate T cage

表 1 客体分子占据 T 笼后笼体的特征参数
Table 1 Characteristic parameters of the T cage body after occupation by guest molecules

客体分子- T 笼	平均 O—O 距离/Å	最大 O—O 距离/Å	平均氢键 长度/Å	最大氢键 长度/Å
空笼	2.77/2.76 ^[7]	2.87	1.80	1.90
乙烷-T 笼	2.78	2.87	1.79	1.90
乙烯-T 笼	2.77	2.85	1.78	1.89
乙炔-T 笼	2.76	2.85	1.78	1.89

发生了微小的收缩。研究^[16-17]指出,水笼的膨胀、收缩与客体分子尺寸紧密相关;乙烷分子尺寸较大,会导致水笼膨胀;乙炔分子较小,并且与水笼产生吸

引作用,导致水笼略微收缩。但是水笼的膨胀和收缩均很小,并未出现不规则变形。

表 2 为客体分子占据 T 笼前后的平均 C—H 距离和平均 C—C 距离。乙烷、乙烯和乙炔分子占据 T 笼后与占据前相比,其原子间距均减小;平均 C—H 距离分别减小了 0.005 Å、0.006 Å 和 0.003 Å,变化量较小;平均 C—C 距离分别减小了 0.007 Å、0.009 Å 和 0.011 Å,变化量逐渐增加。随着 C 原子连接的 H 原子数量减小,C—C 间的相互作用增强。乙炔分子上的氢原子数量较少,C—C 间的相互作用较强,当乙炔分子占据笼体后,笼体对乙炔分子中 C—H 键的影响较大,从而增强 C—C 间的相互作用,因此平均 C—C 距离变化较大。

表 2 客体分子占据 T 笼前后的平均 C—H 间距和平均 C—C 间距

分子状态	平均 C—H 距离/Å	平均 C—C 距离/Å
乙烷分子	1.095	1.532
乙烷水合物	1.090	1.525
乙烯分子	1.087	1.334
乙烯水合物	1.081	1.325
乙炔分子	1.067	1.208
乙炔水合物	1.064	1.197

2.2 主客体间相互作用能量分析

通常认为主客体间的相互作用受客体尺寸影响,客体分子尺寸越大,相互作用越强^[6]。表 3 为添加色散矫正前后主客体间的相互作用能。色散矫正前,乙烷、乙烯、乙炔占据 T 笼的 $\Delta E_{\text{host-guest}}$ 分别为 -31.40、-27.21、-32.36 kJ/mol,随着客体分子由乙烷→乙烯→乙炔, $\Delta E_{\text{host-guest}}$ 表现出先减小后增大的趋势。乙烷、乙烯和乙炔中的碳原子分别采用 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化,参与杂化的 s 轨道的比例分别是 1/4、1/3 和 1/2,相比于 p 轨道,s 轨道受原子核的吸引更强,因此 s 轨道的比例越高,碳原子的电负性越强,这样客体分子的 C 原子更容易与主体水笼的 H 原子产生相互作用,因此乙炔占据水笼时相互作用能最高;乙烷 C 原子的电负性弱于乙炔,故其占据 T 笼时的相互作用能小于乙炔;乙烷的分子尺寸大于乙烯,故其占据 T 笼时的相互作用能大于乙烯。

表3 添加色散矫正前后主客体间的相互作用能
Table 3 Interaction energies between the host and the guest before and after adding a dispersion correction

水合物	$\Delta E_{\text{host-guest}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	色散矫正前	色散矫正后
乙烷水合物	-31.40	-37.35
乙烯水合物	-27.21	-34.54
乙炔水合物	-32.36	-37.97

进一步分析 Grimme 的 DFT-D3 色散矫正对相互作用能的影响,结果发现:在添加色散矫正后,乙炔占据 T 笼仍具有最高的相互作用能,乙烷次之,乙烯最小;与色散矫正前相比,色散矫正的加入会明显增大相互作用能。

为充分分析乙烷、乙烯、乙炔水合物的主客体间相互作用的本质差别,利用 SAPT 方法将相互作用能分解为静电作用能(ΔE_{elst})、色散作用能(ΔE_{dis})和感应作用能(ΔE_{ind}),结果如表 4 所示。与乙烷占据 T 笼相比,乙炔占据 T 笼后主客体间的相互作用中静电和感应作用增强,色散作用减弱。乙烯分子占据 T 笼的总主客体间相互作用弱于乙烷和乙炔,但是其感应作用相比乙烷增强,静电作用减弱,但变化幅度不大,而色散作用明显减弱。随着 C 原子的杂化方式由 $\text{sp}^3\rightarrow\text{sp}^2\rightarrow\text{sp}$ 杂化,C 原子的电负性增强,与水笼间的相互作用中静电作用先略微减弱、然后增强,色散作用逐渐减弱。

表4 主客体间相互作用能分解后的静电、色散和感应作用能
Table 4 Electrostatic, dispersion, and induction interaction energy after decomposition of the energy of interaction between host and guest

分子状态	$\Delta E_{\text{elst}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{ind}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{dis}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
乙烷占据 T 笼	-16.45	-2.47	-58.78
乙烯占据 T 笼	-14.53	-2.63	-49.91
乙炔占据 T 笼	-34.25	-8.92	-44.21

2.3 客体分子的 C—C 键伸缩振动频率

C—C 键振动频率能够反映客体分子占据水笼后的状态变化^[18]。表 5 为客体分子占据水笼前后的 C—C 键伸缩振动频率及变化量。由结果可知,乙烷分子占据 T 笼后 C—C 键伸缩振动频率为

$1\,006.15\text{ cm}^{-1}$,相比于未占据 T 笼时,伸缩振动频率增加了 6.79 cm^{-1} ,原因是乙烷的 H 原子与水笼之间的相互作用导致 C—H 键的强度减弱,碳原子杂化轨道中 s 成分增加,键能增加,导致伸缩振动频率增加。对于乙烯和乙炔,相比于未占据 T 笼时,其占据 T 笼后 C—C 键伸缩振动频率分别减小了 5.86 cm^{-1} 和 15.87 cm^{-1} ,原因是 C 原子与水笼间的作用导致碳原子杂化轨道中 s 成分降低,键能降低,伸缩振动频率减小。

表5 客体分子占据 T 笼前后的 C—C 键伸缩振动频率及变化量
Table 5 Frequency and variation of stretching vibration of C—C bond before and after the guest molecule occupies the T cage

分子状态	C—C 键伸缩振动频率/ cm^{-1}	C—C 键伸缩振动频率的变化量/ cm^{-1}
乙烷	999.36	6.79
乙烷水合物	1006.15	
乙烯	1696.05	-5.86
乙烯水合物	1690.19	
乙炔	2068.56	-15.87
乙炔水合物	2052.69	

3 结论

本文利用量子化学方法,对乙烷、乙烯、乙炔占据水合物 T 笼时的结构、能量及 C—C 键伸缩振动频率进行研究,所得结论如下:

(1)乙烷、乙烯、乙炔分子占据水合物笼体后,水笼会发生微小的膨胀或收缩。客体分子的平均 C—H 原子间距和平均 C—C 原子间距与占据前相比均有所减小,其中乙炔的平均 C—C 原子间距减小了 0.011 Å ,乙烯次之,乙烷最小。

(2)色散矫正前,乙烷、乙烯、乙炔占据 T 笼的 $\Delta E_{\text{host-guest}}$ 分别为 -31.40 、 -27.21 、 -32.36 kJ/mol 。色散矫正后,这些分子的相互作用能明显增大。

(3)能量分解结果表明,C 原子的杂化方式对水合物的主客体间相互作用影响较大。随着客体分子中 C 原子的杂化方式由 $\text{sp}^3\rightarrow\text{sp}^2\rightarrow\text{sp}$ 杂化,客体分子与水笼间的相互作用中静电作用先略微减弱、然后增强,色散作用逐渐减弱。

(4)与未占据 T 笼时相比,乙烷分子占据 T 笼

后 C—C 键伸缩振动频率增加了 6.79 cm^{-1} ; 乙烯和乙炔分子占据 T 笼后 C—C 键伸缩振动频率分别减小了 5.86 cm^{-1} 和 15.87 cm^{-1} 。

参考文献:

- [1] XU C G, LI X S, YAN K F, et al. Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: a review [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(9): 1998–2013.
- [2] 陈浩, 颜克凤, 李小森. 基于量子化学计算方法的天然气水合物稳定性研究进展[J]. 化学通报, 2020, 83(2): 111–120.
- CHEN H, YAN K F, LI X S. Research advance in the stability characteristics of natural gas hydrate based on quantum chemical calculation methods [J]. Chemistry, 2020, 83(2): 111–120. (in Chinese)
- [3] ZHOU X B, ZHANG Q, LONG Z, et al. In situ PXRD analysis on the kinetic effect of PVP-K90 and PVCap on methane hydrate dissociation below ice point [J]. Fuel, 2021, 286: 119491.
- [4] XIN Y, SHI Q, XU K, et al. Tensile properties of structural I clathrate hydrates: role of guest-host hydrogen bonding ability [J]. Frontiers of Physics, 2021, 16(3): 33504.
- [5] TARIQ M, ATILHAN M, KHRAISHEH M, et al. Experimental and DFT approach on the determination of natural gas hydrate equilibrium with the use of excess N_2 and choline chloride ionic liquid as an inhibitor [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2821–2832.
- [6] CHEN H, YAN K F, CHEN Z Y, et al. Exploring guest-host interactions in gas hydrates: insights from quantum mechanics [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(22): 18604–18614.
- [7] LIU Y, OJAMÄE L. C—C stretching Raman spectra and stabilities of hydrocarbon molecules in natural gas hydrates: a quantum chemical study [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118(49): 11641–11651.
- [8] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press—Taylor & Francis Group, 2007.
- [9] CAO X X, SU Y, ZHAO J J. Stability and vibrations of guest molecules in the type II clathrate hydrate: a first-principles study of solid phase [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(27): 7063–7069.
- [10] YAN K F, CHEN H, CHEN Z Y, et al. Effect of H_2O molecules on the CO_2 replacement in CH_4 hydrate behavior by molecular simulation [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 8126–8140.
- [11] GUTT C, ASMUSSEN B, PRESS W, et al. The structure of deuterated methane-hydrate [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(11): 4713–4721.
- [12] MCDONALD S, OJAMÄE L, SINGER S J. Graph theoretical generation and analysis of hydrogen-bonded structures with applications to the neutral and protonated water cube and dodecahedral clusters [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(17): 2824–2832.
- [13] LIU Y, OJAMÄE L. CH-stretching vibrational trends in natural gas hydrates studied by quantum-chemical computations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(30): 17084–17091.
- [14] 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 [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2008, 120: 215–241.
- [15] WEN J, ZHANG Y S, ZHOU W R, et al. Molecular mechanism of the clathrate cage formation in structure-II cyclopentane hydrate: an ab initio study [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2020, 143: 106063.
- [16] LIU J X, HOU J, XU J F, et al. Ab initio study of the molecular hydrogen occupancy in pure H_2 and binary H_2 –THF clathrate hydrates [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(27): 17136–17143.
- [17] LIU J X, YAN Y J, XU J F, et al. Replacement micro-mechanism of CH_4 hydrate by N_2/CO_2 mixture revealed by ab initio studies [J]. Computational Materials Science, 2016, 123: 106–110.
- [18] XU C G, YAN R, FU J, et al. Insight into micro-mechanism of hydrate-based methane recovery and carbon dioxide capture from methane-carbon dioxide gas mixtures with thermal characterization [J]. Applied Energy, 2019, 239: 57–69.

Characteristic study of the host-guest interactions in ethane, ethylene and acetylene hydrates based on quantum chemical calculation

WU XiaoMin¹ JIA Li²

(1. School of Civil Affairs and Social Governance; 2. School of Intelligent Engineering,
Chongqing City Management College, Chongqing 401331, China)

Abstract: Natural gas hydrates are cage-like compounds that can be formed with a variety of guest molecules. In order to analyze the characteristics of the interactions between the host and guest in hydrocarbon hydrates, the structure, interaction energies and C—C bond stretching vibration frequencies of ethane, ethylene and acetylene occupying the T cage of a type I hydrate have been studied by quantum chemical calculations. The arrangement of guest molecules in the water cages is discussed, and the interactions between the host and guest are identified. The results show that, compared with before occupation, after the guest molecules occupy the T cage, it undergoes a slight expansion or contraction, and the atomic spacing of the guest molecules decreases. Through the energy analysis, it is found that the order of the interaction energy between the host and guest ($\Delta E_{\text{host-guest}}$) is: $\Delta E_{\text{T cage-ethylene}} < \Delta E_{\text{T cage-ethane}} < \Delta E_{\text{T cage-acetylene}}$. The addition of dispersion correction increases the calculated interaction energy between the host and guest. The energy decomposition results show that the hybridization mode of the C atoms has a major influence on the interaction between the host and guest in the hydrate. As the hybridization mode of the C atom in the guest molecule changes from $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}$, the electrostatic interaction between the guest molecule and the water cage initially became slightly weaker and then increased, whilst the dispersion effect gradually became weaker. The C—C bond stretching vibration frequency increased by 6.79 cm^{-1} after ethane occupied the T cage, whilst the C—C bond stretching vibration frequencies decreased by 5.86 cm^{-1} and 15.87 cm^{-1} , respectively, after ethylene and acetylene occupied the T cage.

Key words: gas hydrate; interaction; energy decomposition; molecular vibration frequency; quantum chemical calculation

(责任编辑:于少云)