

笼型甲烷水合物中单、双水分子缺位后的结构与稳定性

宋军军 李亚平 杨作银*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 采用量子化学计算方法,对甲烷水合物基本空腔(H_2O)₂₀缺失水分子后形成的(H_2O)₁₉和(H_2O)₁₈笼型结构特征及其甲烷水合物的稳定性等进行了深入探讨。结果表明,只有相邻且同面的两个水分子缺失,甲烷才有溢出笼型的可能,笼型结构中O—O边长的变化主要源于氢键键长的改变,O—H共价键键长以及H—O—H键角的变化很小;同类结构异构体的稳定性主要由水分子间的结合能决定,非同类异构体的稳定性主要取决于相邻五元环的个数,而相邻四元环数目的增加将降低其稳定性。

关键词: 笼型甲烷水合物; 水分子缺失; 稳定性; 量子化学计算

中图分类号: O641; O561.1

引言

随着石油、煤等常规能源的大量消耗,能源短缺问题在全球范围内越来越突出。作为储量巨大的新型绿色能源,甲烷水合物(俗称“可燃冰”)已成为气体水合物研究的焦点之一^[1-2]。甲烷水合物是甲烷和水分子在低温、高压条件下,通过水分子之间的氢键形成的一种非计量型的封闭甲烷分子的笼型水合物^[3],主要存在S I型、S II型和SH型三种晶体结构,其中5¹²(H_2O)₂₀为共有空腔^[4]。近年来,随着计算机硬件和软件的快速发展,一方面人们开始从分子层面使用分子力场动态模拟甲烷水合物的成核与生长机理^[5-6],增进了关于晶核寿命和晶体生长过程的认识;另一方面,还针对甲烷水合物体系的结构与稳定性以及主客体相互作用等开展了量子化学计算研究。如耿春宇等^[7]采用全优化的方法,得到了S I型甲烷水合物十二面体和十四面体晶穴结构,结果表明 CH_4 分子使晶穴的相互作用能降低,有利于其稳定。朱守香等^[8]通过计算得到甲烷水合物 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 晶穴的5¹²和4³5⁶6³两种不同构型的主客体结合能分别为-19.87 kJ/mol和-18.58 kJ/mol,前者构型更为稳定。Lenz等^[9]采用密度泛

函理论结合力场方法获得了甲烷水合物S I、S II和SH型晶体结构、晶格能以及主客体分子相互作用等。目前试验性开采中采用的降压法、热激发法和抑制剂法等^[10],其本质都是破坏笼型结构,或由于氢键形成的笼型结构缺失导致甲烷分子溢出。而从分子水平上,相对于水合物的形成,关于其分解方面的研究较少。

本文从S I、S II和SH型共有的晶穴 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 出发,研究了因为形成笼型氢键网络的单个和两个水分子缺失所导致的结构变化,水分子间以及水分子与甲烷即主客体间相互作用能的改变,以期在微观上描述缺失水分子的甲烷水合物的笼型结构与稳定性的关系,为进一步研究多水分子缺失作有益的准备。

1 计算方法

本文从甲烷水合物笼型结构($\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$)出发,系统地构建了一系列单个水分子缺失($\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{19}$)和两个水分子缺失($\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{18}$)的初始构型。由于B3LYP方法^[11]考虑了电子的部分相关能,并已被用于气体水合物的研究^[7,9],且其中的水分子间相互作用以氢键为主,选择基组时需要考虑氢键的行为,因此采用B3LYP/6-31 + G**计算方法对所得的初始构型进行未加限制的结构优化,并对优化后结构中的氢原子进一步添加扩散函数,即使用B3LYP/6-311 + + G**校正能量。主客体相互作用能计算利用BSSE方法^[12]获得。水分子簇中水分子之间的平均结合能 \bar{E}_b 依式(1)计算。

收稿日期: 2011-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(21103007)

第一作者: 女,1986年生,硕士生

* 通讯联系人

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

$$\bar{E}_b = [E_c - E_1]/n \quad (1)$$

其中, E_c 表示去掉甲烷分子后水合笼的能量; E_1 表示在水分子的 O—H 共价键长、 \angle HOH 角度以及水分子彼此间相对取向不变的条件下, 不含甲烷的笼型结构松散到水分子之间几乎无相互作用时体系的能量; n 为笼型结构的棱数, 即氢键个数。

所有量子化学计算采用 Gaussian03 程序完成。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 晶穴的结构

$\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 结构如图 1 所示, O、C 原子位置由水合物的 X 射线衍射晶体结构得到^[13], 氢原子位置以及氢键网络的连接方式采用 B3LYP/6-31 + G** 优化得到。十二面体中各边的长度 l (O—O 的距离) 一并列于表 1。

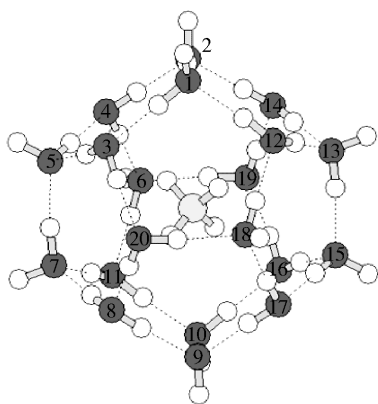


图 1 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 结构及各氧原子的标号

Fig. 1 The structure of $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ and the numbering scheme for the oxygen atoms

由表 1 可知, 十二面体中每个面都有一条 O—O 距离为 0.2776 nm 的长边和四条距离为 0.2753 nm 的短边, 平均 O—O 边长为 0.2758 nm。若只考虑甲烷水合笼中氧原子的分布, 表明该结构具有 C_{2v} 对称性。其内相中的小分子 CH_4 位于空腔的中心, C 原子与其周围水分子中 O 原子的平均距离为 0.3861 nm。

根据式(1)计算笼型水分子簇中水分子之间平均相互作用能方案, 当笼型结构膨胀至原边长的 5 倍时, 松散的水合笼的能量不随水分子彼此间进一步地松散发生变化, 因此, 以下皆取松散至 6 倍计算。在 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 中, 共有 30 个氢键, 平均氢键键长为 0.1772 nm, 其水分子间平均结合能约为 -29.97 kJ/mol, 该值处于水合簇中平均结合能的范

围 (-32.51 ~ -20.92 kJ/mol)^[14]。

表 1 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 结构的 O—O 边长
Table 1 The O—O side lengths of $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$

标号	l/nm	标号	l/nm
R(1,2)	0.2776	R(14,19)	0.2753
R(2,4)	0.2753	R(19,6)	0.2776
R(4,5)	0.2753	R(6,4)	0.2753
R(5,3)	0.2753	R(6,11)	0.2753
R(3,1)	0.2753	R(11,7)	0.2753
R(1,12)	0.2753	R(7,5)	0.2776
R(12,13)	0.2753	R(7,8)	0.2753
R(13,14)	0.2753	R(8,9)	0.2753
R(14,2)	0.2753	R(9,10)	0.2776
R(3,20)	0.2753	R(10,11)	0.2753
R(20,18)	0.2776	R(10,16)	0.2753
R(18,12)	0.2753	R(16,15)	0.2753
R(13,15)	0.2776	R(17,9)	0.2753
R(15,17)	0.2753	R(8,20)	0.2753
R(17,18)	0.2753	R(16,19)	0.2753

2.2 缺位甲烷水合物的结构及稳定性

2.2.1 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{19}$

考虑到初始结构具有 C_{2v} 对称性以及每个五边形的等效性, 因此, 缺失一个水分子的初始结构只有两种可能, 图 2 所示为去掉图 1 中的 1 号位或 3 号位水分子后, 分别优化后所得的结构 A 和结构 B。结构 A 和 B 的结构参数如表 2 所示。

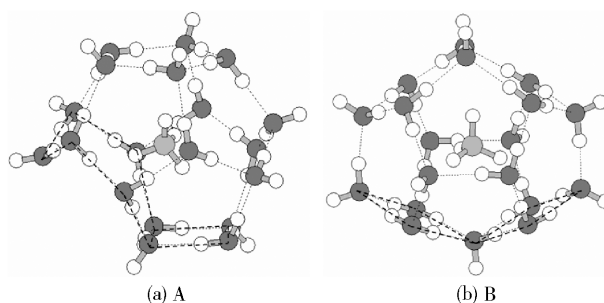


图 2 结构 A 和结构 B

Fig. 2 Structure A and structure B

结构 A 是由 2 个四边形和 10 个五边形组成的封闭的十二面体结构 (4^25^{10}), 总共有 29 个氢键, 满足凸多面体的欧拉公式。若仅考虑 O 原子的分布, 整个结构仍具有 C_{2v} 对称性。与 $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 比较, O—O 平均边长由 0.2758 nm 增加到 0.2801 nm, 平均氢键键长由 0.1772 nm 增加到 0.1820 nm (表 1 和表 2), 即分别增加了 0.0043 nm 和 0.0048 nm, 考

虑到 O—H…O 不完全共线产生的偏差,说明 O—O 边长的变化,主要源于氢键键长改变所致。客体

CH₄分子仍位于笼型的中心,与周围 O 原子的最短距离和最长距离分别为 0.3382 nm 和 0.4309 nm。

表 2 结构 A 和 B 的结构参数
Table 2 Parameters of the structures A and B

结构	结构特征	氢键个数	平均边长/ nm	平均氢键 键长/nm	\bar{E}_b / kJ·mol ⁻¹	E_t / hartree	E_b / kJ·mol ⁻¹	ΔE_t / kJ·mol ⁻¹
A	4 ² 5 ¹⁰	29	0.2801	0.1820	-30.66	-1493.5561	-889.25	5.85
B	4 ¹ 5 ⁹ 7 ¹	28	0.2786	0.1804	-31.18	-1493.5518	-872.98	-0.46

E_b —水分子间结合能; E_t —笼型结构的总能量

ΔE_t —缺位结构中主(笼型)客(CH₄分子)体相互作用能与 CH₄@(H₂O)₂₀中主客体相互作用能的差值

对于结构 B,它是藉 28 个氢键构成的 11 面体,由 1 个四边形,9 个五边形和 1 个不规则七边形组成(4¹5⁹7¹),其 O—O 平均边长和平均氢键键长都比结构 A 中的略短,但仍比 CH₄@(H₂O)₂₀的长;另外,虽然其水分子间平均结合能较结构 A 强约 0.52 kJ/mol,但由整体结构的能量可知 B 的稳定性不及 A,表明仅根据水分子间结合的平均强度难以推定甲烷水合物异构体的稳定性。结构 A 总的水分子间结合能为 -889.25 kJ/mol,它比结构 B 的强约 -16.27 kJ/mol。如果以 CH₄@(H₂O)₂₀中的主客体相互作用能为参照,在结构 A 中,CH₄和笼型水缔合物的排斥能增加了 5.85 kJ/mol,而 B 中变化很小。

与结构 B 相比,结构 A 中的水分子之间以及水和甲烷分子间相互作用能增加了约 -9.96 kJ/mol,该值与 A、B 结构的总能量之差相当(表 2)。说明甲烷水合物的稳定性主要由水分子间结合能以及甲烷与笼型空腔的作用决定。或者说,在甲烷水合物笼型变形过程中,单个水分子的形变很小,即 O—H 共价键以及 H—O—H 键角几乎不变。

2.2.2 CH₄@(H₂O)₁₈

由原始的十二面体结构出发,缺失两个水分子得到的 CH₄@(H₂O)₁₈初始结构较多,可以分为两类情况,即 5 种同面缺失和 7 种异面缺失,共 12 种可能初始构型。优化后经计算所得结果见表 3。

表 3 12 种 CH₄@(H₂O)₁₈的结构参数
Table 3 Parameters of the 12 structures of CH₄@(H₂O)₁₈

种类	缺失位置	结构特征	氢键个数	O—O 平均距离/nm	平均氢键键长/nm	\bar{E}_b / kJ·mol ⁻¹	E_t / hartree	E_b / kJ·mol ⁻¹	ΔE_t / kJ·mol ⁻¹
同面	1,2	4 ² 5 ⁸ 6 ¹	27	0.2800	0.1819	-30.74	-1417.0774	-830.06	5.66
	1,3	5 ⁸ 6 ²	26	0.2759	0.1773	-32.16	-1417.0824	-836.27	—
	1,4	4 ² 5 ⁸ 6 ¹	27	0.2800	0.1819	-30.80	-1417.0773	-831.54	7.35
	1,5	4 ² 5 ⁸ 6 ¹	27	0.2794	0.1814	-31.20	-1417.0805	-842.27	8.45
	3,4	4 ² 5 ⁸ 6 ¹	27	0.2791	0.1810	-31.40	-1417.0823	-847.86	7.14
异面	1,7	4 ³ 5 ⁷ 7 ¹	27	0.2810	0.1833	-30.18	-1417.0715	-814.86	6.10
	1,8	4 ² 5 ⁷ 9 ¹	26	0.2786	0.1805	-30.18	-1417.0735	-784.61	-0.50
	1,9	4 ² 5 ⁶ 7 ²	26	0.2787	0.1809	-31.11	-1417.0704	-808.96	1.50
	1,10	4 ³ 5 ⁷ 7 ¹	27	0.2817	0.1840	-30.04	-1417.0692	-811.09	11.09
	1,11	4 ² 5 ⁶ 7 ²	26	0.2797	0.1818	-30.72	-1417.0667	-798.77	5.72
	3,14	4 ² 5 ⁶ 7 ²	26	0.2781	0.1802	-31.56	-1417.0727	-820.47	7.13
	3,16	4 ² 5 ⁶ 7 ²	26	0.2801	0.1824	-30.04	-1417.0618	-781.17	1.68

(1) 同面缺失的 CH₄@(H₂O)₁₈

在同面缺失的 CH₄@(H₂O)₁₈中,除因(1,3)位缺失导致 CH₄溢出水分子笼型缔合物结构以外,其

余的(1,2)、(1,4)、(1,5)和(3,4)四种结构类似,均为封闭 CH₄分子的非凸多面体,包含 27 个氢键,由 2 个四元环,8 个五元环和 1 个六元环组成(4²5⁸

6¹)。若只考虑 O 原子分布, 四种结构仍具有 C_{2v} 对称性, 其 O—O 平均边长较 CH₄@(H₂O)₂₀ 中分别增加了 0.00419 nm、0.00416 nm、0.0036 nm 和 0.0033 nm, 其平均氢键键长从原先的 0.1772 nm 分别增加了 0.00472 nm、0.00470 nm、0.00419 nm、0.00374 nm。可见, O—O 平均边长与平均氢键键长增幅相当, 该结果与 CH₄@(H₂O)₁₉ 中所得相应结构的变化一致。

从整体的能量看, 同面缺失中的 (1,2) 和 (1,4) 为等能量的异构体, 它们略高于 (1,5), 比 (3,4) 高约 13.13 kJ/mol。这四种结构中, 主客体分子间的相互作用能变化不大, 同时形成水分子笼型结构的氢键个数相等, 因此其稳定性顺序与分子间结合能大小及其平均结合能的强弱相关。

对于 (1,3) 邻位双水分子缺失, 优化后的结果表明甲烷溢出并距离笼型外壁结构约 0.3643 nm 左右, 其逃逸过程中的能量变化如图 3。考察能量下降过程中突变点前后的结构, 发现原 20、18 位水分子间的氢键断开后, 20 位的水分子分别与 2 位和 12 位水分子形成两个氢键, 构成了由 20,8,9,17,18 和 12 构成的六元环及 20,8,7,5,4,2 六元环。最后得到由 8 个五元环和 2 个六元环 (5⁸6²) 形成的氢键封闭结构, 如图 4 所示。

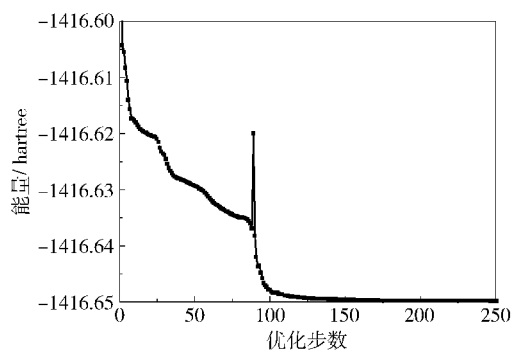


图3 (1,3)结构优化过程中的能量变化

Fig.3 The energy changes during (1,3) optimization

(2) 异面缺失的 CH₄@(H₂O)₁₈

由表 3 可见, 异面缺失的 7 种 CH₄@(H₂O)₁₈ 可分为 3 类笼型结构, 即 (4³5⁷7¹)、(4²5⁹9¹) 和 (4²5⁶7²), 其笼型结构中的五元环数目都比同面缺失中的少, 且总能量均比同面缺失的甲烷水合物的高, 说明稳定性相对变弱。若形成笼型包合物的同多元环数目相等, 如同类的 (1,7) 和 (1,10) 或同类的 (3,14) 和 (3,16), 其总能量的相对高低与水分子间结合能直接相关, 即同多元环数目的异构体的相对稳定性

仍然主要由水分子间的结合作用决定; 但对于同多元环数目不同的笼型包合物, 如 (1,7)、(1,8) 和 (3,16) 等, 其总能量依 (1,8)、(1,7) 和 (3,16) 位缺失的顺序递增, 而水分子间结合能依 (1,7)、(1,8) 和 (3,16) 递减 (见表 3), 显示其热力学稳定性不能由水分子间结合能决定。即使综合考虑水分子间结合能以及水分子与甲烷分子即主客体间相互作用能, 也难以确定它们的稳定性强弱关系。进一步考察同多元环数目不同的甲烷水合物异构体中单个水分子的结构, 发现它们的形变很小, 上述现象暗示水分子缔合物环形结构的变化可能是导致不同类异构体稳定性的主要原因。

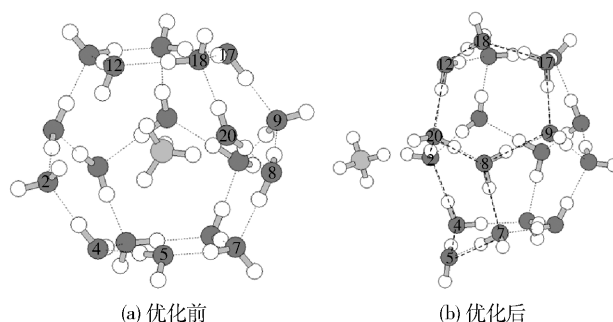


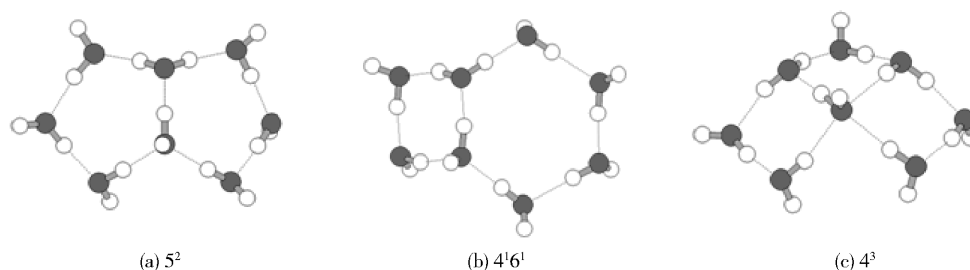
图4 (1,3)缺位优化前后的结构

Fig.4 The initial structure and optimized structure of (1,3) with water molecule vacancies

2.2.3 多环异构体的稳定性

为了进一步研究多元环类型对 CH₄@(H₂O)₁₈ 稳定性的影响, 从双分子缺失的结构中取出三种多环异构体 (5²、4¹6¹ 和 4³) 作为模型, 经过结构优化后的图形如图 5 所示。从中发现, 5² 和 4¹6¹ 面面间夹角 (分别为 116.58° 和 115.24°) 与 CH₄@(H₂O)₁₈ 中相应的平均夹角 (118.10°) 相差不大, 而 4³ 中四元环之间的夹角为 122.51°, 比笼型包合物中增大 4.41°, 计算结果显示 5²、4¹6¹ 和 4³ 优化后的能量分别为 -611.7787 hartree、-611.7772 hartree 和 -611.7739 hartree, 即 4¹6¹ 和 4³ 比 5² 能量分别升高了 3.91 kJ/mol 和 12.60 kJ/mol, 说明相邻五元环数目的减少将导致异构体稳定性下降。4³ 中氢键的实际个数比另外两种异构体多 1, 但其能量反而相对最高, 这也许与氢键正负协同性的性质有关, 因此, 对于环形结构不同的异构体, 单从氢键数目或水分子间的平均结合能不能有效推测其稳定性。

以上结果初步揭示了水分子缺失导致的甲烷水合物笼型结构形变及其稳定性关系, 但考虑到孤立的笼型结构与两个笼型共面聚积或多笼型的甲烷水

图5 5^2 、 $4^1 6^1$ 和 4^3 三种异构体结构Fig. 5 The three isomeric structures of 5^2 , $4^1 6^1$ and 4^3

合物晶体在周围环境方面的显著差异,本文所得到的结果与实际水合物的相关程度显然有待作进一步研究。

3 结论

(1) 只有当相邻且同面的两个水分子同时缺失时,空腔中的甲烷分子才有溢出的可能,而当缺失1个水分子或其他位置上缺失2个水分子时,甲烷分子仍处于剩余水分子通过氢键形成的笼型内腔中。

(2) 缺失单或双水分子后的笼型结构可由不同的多面体组成,其面可为四元环、五元环、六元环、甚至七元环或九元环,但单个水分子的共价键长与键角几乎不变。

(3) 同多元环数目相等的甲烷水合物异构体,其稳定性主要由形成笼型空腔的水分子间结合能决定;而同多元环数不等的异构体,其稳定性随相邻五元环个数的增加而加强,同时随相邻四元环个数的增加而减弱。

参考文献:

- [1] 何拥军, 陈建文, 曾繁彩, 等. 世界天然气水合物调查研究进展[J]. 海洋地质动态, 2004, 20(6): 43-46.
He Y J, Chen J W, Zeng F C, et al. Research progress of natural gas hydrate in the world[J]. Marine Geology Letters, 2004, 20(6): 43-46. (in Chinese)
- [2] Koh C A, Sloan E D. Natural gas hydrates: Recent advances and challenges in energy and environmental applications[J]. AIChE Journal, 2007, 53(7): 1636-1643.
- [3] 陈作义, 杨晓西, 叶国兴, 等. 天然气水合物概况及最新研究进展[J]. 海洋通报, 2002, 21(3): 78-85.
Chen Z Y, Yang X X, Ye G X, et al. Current progress in the research on natural gas hydrate[J]. Marine Science Bulletin, 2002, 21(3): 78-85. (in Chinese)
- [4] Sloan E D. Gas hydrates: Review of physical/chemical

properties[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(2): 191-196.

- [5] Guo G J, Zhang Y G, Liu H. Effect of methane adsorption on the lifetime of a dodecahedral water cluster immersed in liquid water: A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(6): 2595-2606.
- [6] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, et al. Microsecond simulation of spontaneous methane hydrate nucleation and growth[J]. Science, 2009, 326: 1095-1098.
- [7] 耿春宇, 丁丽颖, 韩清珍, 等. 气体分子对甲烷水合物稳定性的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(4): 595-600.
Geng C Y, Ding L Y, Han Q Z, et al. Influence of gas molecule on stability of methane hydrate[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(4): 595-600. (in Chinese)
- [8] 朱守香, 孙涛, 王一波. 甲烷水合物(H_2O)₂₀...CH₄稳定性的量子化学研究[J]. 贵州科学, 2010, 28(1): 26-31.
Zhu S X, Sun T, Wang Y B. Quantum chemistry studies on the stability of methane hydrate (H_2O)₂₀...CH₄[J]. Guizhou Science, 2010, 28(1): 26-31. (in Chinese)
- [9] Lenz A, Ojamäe L. Structures of the I-, II- and H-methane clathrates and the ice-methane clathrate phase transition from quantum-chemical modeling with force-field thermal corrections[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(23): 6169-6176.
- [10] 张金华, 魏伟, 王红岩. 天然气水合物研究进展与开发技术概述[J]. 天然气技术, 2009, 3(2): 67-69.
Zhang J H, Wei W, Wang H Y. Research progress of natural gas hydrate and overview of the exploitation technology[J]. Natural Gas Technology, 2009, 3(2): 67-69. (in Chinese)
- [11] Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the colless-vietti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Physical Review B, 1988, 37: 785-

- 789.
- [12] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies: Some procedures with reduced errors [J]. Molecular Physics, 2002, 100(1): 65–73.
- [13] Kirchner M T, Boes R, Billups W E, et al. Gas hydrate single-crystal structure analyses[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(30): 9407–9412.
- [14] 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(43): 12034–12046.

The structures and stabilities of clathrate methane hydrates with water molecule vacancies

SONG JunJun LI YaPing YANG ZuoYin

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

Abstract: Quantum chemical calculations at the (B3LYP/6-31 + G * *) level have been employed to study the characteristic structures and stabilities of methane hydrates ($\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{19}$ and $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{18}$) formed by loss of water molecules from $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$. The results show that methane can escape from the hydrate cage only when two water molecules are removed from vicinal positions in the same ring. In these hydrate cages, the O—O side length changes can be mainly attributed to the hydrogen bond lengths, since the O—H covalent bond and H—O—H angle varies only slightly. Furthermore, for the isomeric hydrates formed with equivalent rings, the stabilities may involve a contribution from the binding energy between water molecules, but for those formed with non equivalent rings, the stabilities may be related to changes in the five-membered ring.

Key words: clathrate methane hydrate; water molecule vacancy; stabilities; quantum chemistry calculations