

中图分类号: TE319

单位代码: 10425

学 号: S10101032



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

粗粒度分子动力学—从力场的开发到应用

Force Field Development and Application of Coarse Grained  
Molecular Dynamics

学科专业: 材料科学与工程

研究方向: 材料电化学与能源材料

作者姓名: 王攀

指导教师: 张 军 教授

二〇一三年四月

# **Force Field Development and Application of Coarse Grained Molecular Dynamics**

A Thesis Submitted for The Degree of Master

**Candidate: Wang Pan**

**Supervisor: Prof. ZHANG Jun**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 摘 要

粗粒度分子动力学模拟是介于全原子模拟与介观模拟之间的模拟方法，相对于全原子模拟，可以模拟大尺度的动力学行为；相对于介观模拟，可以更多的反映微观层次上的信息。因此，粗粒度分子动力学模拟在一定程度上弥补了二者各自的不足，是全原子模拟和介观模拟之间的“桥梁”。但是，由于粗粒度分子动力学发展较晚，粗粒度分子动力学力场目前仍处于起步阶段，限制了粗粒度分子动力学的应用。本文中，开发了一套适用于“非离子表面活性剂-油-水-固体”体系的粗粒度力场，研究了非离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为及自发渗吸行为。

“非离子表面活性剂-油-水-固体”体系的粗粒度力场开发过程如下：（1）通过全原子分子动力学模拟相应分子片段（粗粒化为一个珠子）的键长及键角的平均值及偏差，获得各个珠子间的键长及键角参数；（2）应用 NAMD 软件计算每个分子片段之间的自由能得到“非离子表面活性剂-油-水”非键相互作用参数的初始值，利用相应溶液密度及界面张力的实验值优化非键相互作用参数，并通过溶液的体相及界面性质对力场的合理性进行验证；（3）依据溶液在固体表面的润湿性，获得固体与非离子表面活性剂、油及水之间的非键相互作用参数。

首先，应用开发的力场研究了非离子表面活性剂在溶液中的聚集行为，研究结果表明：（1）随着表面活性剂浓度的增大，分子有序组合体聚集形态发生“球状-六角状-层状”转变；（2）表面活性剂疏水和亲水链段的长度对各种分子有序组合体的聚集数目具有重要的影响，疏水链的增加及亲水链的减少有利于胶束的聚集数目增大。其次，应用新开发的力场研究了自发渗吸行为，研究结果表明：（1）孔道的润湿性对水溶液的渗吸行为具有显著的影响，水湿性的增加将促进水溶液的渗吸；（2）表面活性剂的加入促进了溶液在油湿性孔道内的渗吸以及孔道内原油的驱替。

**关键词：**粗粒度分子动力学模拟，粗粒度力场，表面活性剂，自发渗吸

# **Force Field Development and Application of Coarse Grained Molecular Dynamics**

Wang Pan (College of Science)

Directed by Prof. Zhang Jun

## **Abstract**

Coarse-grained molecular dynamics simulation is a simulation method between atomic simulation and mesoscopic simulation. Comparing to all-atom simulation, coarse-grained molecular dynamics simulation could undertake large-scale dynamic simulation. Comparing to mesoscopic simulation, coarse-grained molecular dynamics simulation reflect more microscopic information. Therefore, to a certain extent, coarse-grained molecular dynamics simulation could make up their shortcomings of both all-atom and mesoscopic simulations, and build a "bridge" between them. However, due to short developing history the incomplete force field largely limits its broad application. In this article, a new coarse-grained force field adopting for "non-ionic surfactant-oil-water-solid" system is developed, and the aggregation and imbibition behavior of nonionic surfactants is investigated.

The coarse grained force field is built as following. First, the bond length and bond angle are obtained from the average and standard deviation of corresponding bond and angle of all-atomic molecular dynamics simulation. Second, the original non-bond interaction parameter applying to "non-ionic surfactant-oil-water" system is calculated from every molecular segment via NAMD, these parameters are optimized by experimental solution density and interfacial tension, and then the rationality of developed force field is further validated by bulk and interfacial properties of corresponding solution. Third, according to the wettability of solution on solid surface, the non-bond parameters between solid and "Non-ionic surfactant-oil-water" are obtained.

In this article, some applications of developed coarse grained force field are conducted. First, the aggregation behavior of nonionic surfactants in aqueous is investigated, researched results are as follows: (1) the configuration of aggregations changes from sphere to hexagonal and lamellar structure with the increase of concentration; (2) the length of hydrophobic and hydrophilic surfactant segments have important influence on the aggregation numbers of surfactant, and the increase of hydrophobic tail and decrease of hydrophilic head favor the increase of aggregation numbers. Second, the spontaneous

imbibition is studied, calculated results are as follows: (1) the wettability of capillary has an important influence on imbibition behavior, and the increased water wettability will promote the imbibition of water solution in capillary; (2) addition of surfactants in solutions would promote imbibition and displacement of crude oil in oil wettability capillary.

**Key words:** Coarse-grained molecular dynamics simulation, Coarser-grained force field, Surfactants, Spontaneous imbibition

# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 分子动力学模拟介绍.....	2
1.3 粗粒度分子动力学模拟.....	3
1.3.1 基本原理.....	3
1.3.2 粗粒度力场简介.....	5
1.3.3 粗粒度分子动力学模拟的应用.....	7
1.4 Materials Studio 软件简介.....	9
1.5 本文研究思路.....	9
第二章 粗粒度分子动力学力场的开发.....	11
2.1 前言.....	11
2.2 非离子表面活性剂-油-水体系力场开发.....	11
2.2.1 粗粒度结构的构建.....	11
2.2.2 粗粒度力场的获得方法.....	14
2.2.3 粗粒度力场参数的优化.....	15
2.2.3 粗粒度力场参数的验证.....	17
2.2.4 力场参数.....	21
2.3 自发渗吸体系力场开发.....	23
2.3.1 粗粒度结构的构建.....	23
2.2.2 粗粒度力场的获得方法.....	24
2.2.3 构建不同润湿性的固体表面.....	26
2.4 本章小结.....	28
第三章 非离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为.....	29
3.1 引言.....	29
3.2 模拟方法.....	29
3.3 结果与讨论.....	31
3.3.1 不同浓度 C16E5 溶液的聚集状态.....	31
3.3.2 C16E5 的聚集过程.....	34

3.3.3 不同亲/疏水链长度表面活性剂聚集行为 .....	36
3.4 小节 .....	42
<b>第四章 低渗油藏自发渗吸行为 .....</b>	<b>43</b>
4.1 引言 .....	43
4.2 模拟方法 .....	44
4.3 结果与讨论 .....	45
4.3.1 润湿性对水溶液自发渗吸行为的影响 .....	45
4.3.2 表面活性剂溶液自发渗吸行为研究 .....	47
4.3.3 表面活性剂溶液原油驱替行为研究 .....	50
4.4 小节 .....	52
<b>结论与展望 .....</b>	<b>53</b>
结论 .....	53
展望 .....	53
<b>参考文献 .....</b>	<b>55</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的学术成果 .....</b>	<b>61</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>62</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

在过去的几十年里，计算机硬件和理论模拟方法取得了突飞猛进的发展，为实际问题的解决提供了极大的便利，提升了科学研究水平，加快了研究的步伐。与此同时，基础学科研究层层深入，不同学科之间相互交叉、融合，新技术新领域不断涌现，科学研究逐渐细化。面对科学研究的不断深入，一些传统的研究方法已经逐渐暴露出它们的局限性。人们在科学研究的同时，也在一直致力于计算方法的探索。在计算机方法探索中，人们自然地将计算机技术与实际的科学问题结合起来，逐渐找到一些新的科研方法，分子动力学模拟就是其中一个。

分子动力学模拟是一种在原子和分子层次上，利用计算数学的方法，模拟物质微观行为的方法和技术<sup>[1]</sup>。在分子动力学模拟中，忽略原子的内部电子之间的相互作用，将原子视为最小的力相互作用单位，原子的运动遵从牛顿运动方程。分子动力学模拟能够全面的反映分子量级的信息，但是不能够对大尺度动力学行为进行模拟，例如发生在表面活性剂，生物膜，蛋白质，其它软物质的动力学行为<sup>[2-12]</sup>，以及油藏中发生的一些渗吸驱替行为<sup>[13-16]</sup>。粗粒度模拟方法在研究此类问题上显示出了巨大的优势，粗粒度分子动力学模拟是在传统全原子分子动力学模拟的基础上，将相邻的几个原子看作一个整体，称为“珠子”，珠子作为最小的相互作用单元。这种进一步的简化，使得模型更简单，也就大大提高了计算效率，模拟的时间尺度可达微秒量级，空间尺度达到介观范畴。因此，可以将该方法用于介观尺度分子动力学行为的研究，如复杂流体的介观行为、软物质的自组装行为等。粗粒度方法大大扩展了分子动力学模拟的研究范围，促进了这种方法在科研和实际问题中的应用。

从技术角度来看，分子动力学模拟最关键的是“力场”。所谓力场，指的是以简单数学形式表示的势能函数<sup>[17]</sup>。势能函数决定着粒子的受力状况，进而决定了粒子的运动和分布状态。力场描述了不同粒子之间相互作用的形式和强弱，是分子动力学模拟成败的关键。对于以原子作为最小相互作用单位的全原子分子动力学模拟，适用于不同研究对象的力场已经发展比较完善。但是，粗粒度分子动力学模拟的力场研究还处在起步阶段，现有的粗粒度力场数目较少，适用范围小，且存在可移植性差、不精确的问题。对于某些特定领域，具体的科学研究问题，往往没有与之对应的粗粒度力场，也就不能用粗粒

度分子动力学模拟的方法对其进行研究。尽管粗粒度分子动力学模拟具有明显的优势，但是粗粒度力场的缺乏大大限制了这种技术的应用。因此，针对不同的研究对象和具体问题，开发粗粒度力场，寻找简便有效的粗粒度力场开发方法，具有十分重要的现实意义和科学价值。

针对具体的研究对象，开发所需的粗粒度力场，是粗粒度动力学研究方法中首要解决的问题。本文主要开展两方面的研究：(1)通过开发“表面活性剂-水-油体系”的粗粒度力场开展表面活性剂在水中的聚集行为研究。表面活性剂在水中自发聚集形成形式多样的分子有序组合体，不同形式的表面活性剂分子有序组合体在纳米材料制备<sup>[18]</sup>、石油开采<sup>[19, 20]</sup>、药物控缓释<sup>[21]</sup>、土壤及污水处理<sup>[22, 23]</sup>等许多方面有着非常重要的应用。目前，对表面活性剂聚集行为的研究还不全面，传统实验方法有很大限制，理论研究有待完善。本文选用多种脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂为研究对象，用粗粒度分子动力学模拟的方法，使用开发的非离子表面活性剂-水-油体系的粗粒度力场，通过对不同体系中分子有序组合体的聚集形态、聚集过程以及微观构型的分析，从多个角度，研究了表面活性剂在水中的聚集行为。(2)通过开发“表面活性剂溶液-油-固体”的粗粒度力场研究溶液在孔道中的自发渗吸行为。自发渗吸是多孔介质自发的吸入某种润湿流体的过程，这种现象在自然界普遍存在，例如液汁在植物内的运动<sup>[24]</sup>、细胞液在细胞膜之间的运移<sup>[25]</sup>、油墨印刷<sup>[26]</sup>、纺织染色<sup>[27]</sup>、石油开采<sup>[28]</sup>等。自发渗吸是低渗裂缝性油藏水驱油的主要驱油机理，是促使裂缝中的水进入储层基质进行采油的主要动力<sup>[29]</sup>。因此，明确自发渗吸作用机理，研究在采油过程中提高驱替液的渗吸能力，对提高原油的采收率具有重要意义。

## 1.2 分子动力学模拟介绍

自上世纪以来，物理、数学、化学等基础学科的研究层层深入，在各个方面取得巨大突破。与此同时，计算机技术迅猛发展，人们逐渐尝试着用计算机去处理、研究实际问题。随着科学研究的拓展和深入，多个学科领域相互浸透、交叉和融合，分子模拟技术应运而生。

所谓分子模拟，就是以计算机为工具，用计算数学的方法，解决复杂问题的一种技术，被广泛应用于生物学、材料学、化学等领域。与传统的研究方法相比，分子模拟具有成本低、安全、控制条件精确等特点，大大提高了科学研究的效率。近年来，分子模拟得到了大量关注，技术手段不断丰富完善，已逐渐发展成为除理论和实验之外，又一

种重要的研究手段。

分子动力学模拟是分子模拟众多方法中的一种，自二十世纪六十年代末发展至今，已有四十多年历史。在分子动力学模拟中，一般情况下，将原子视为最小作用单位，原子的运动遵循牛顿运动定律。原子之间的相互作用用力场来描述，并遵循叠加原理。按照波尔兹曼分布规律，计算机为体系中所有原子随机赋予初始速度，用数值方法求解运动方程，得到任意时刻的速度和坐标信息，进而实现宏观性质的模拟。

相对于量子化学计算，分子动力学模拟中忽略了原子内电子的相互作用，使体系的自由度大大减小，基于原子的模拟虽然不能得到原子内部的电子作用信息，但是这些简化和近似大大提高了计算机模拟的时间和空间尺度，使分子动力学模拟成为一种计算庞大系统和宏观性质的有效方法。该方法已经被成功应用到生物制药、分子设计、材料改性等众多领域，极大地促进了基础理论和应用技术的发展。

用来描述粒子之间相互作用的“力场”是影响分子动力学模拟结果的关键因素，分子动力学模拟发展至今，已形成许多力场，如 MM 形态力场、CVFF 力场、AMBER 力场等，不同的力场针对不同的对象，适用于不同性质的研究。随着分子动力学模拟技术的发展，力场逐渐完善。与此同时，一些新模拟方法的提出极大地丰富了分子动力学模拟技术，其中，粗粒度分子动力学模拟就是典型代表。

传统的分子动力学模拟以原子作为相互作用的基本单位，所以也称为“全原子分子动力学模拟”，但是基于原子的模拟在较大体系的研究中，其计算量仍然巨大，应用受到限制，模拟空间及时间尺度也仅为纳米及纳秒量级。例如，胶束形成动力学和表面活性剂分子的界面扩散行为很难用传统的分子动力学方法来模拟<sup>[30]</sup>。粗粒度分子动力学模拟是在传统的全原子分子动力学模拟的基础上，做进一步近似，大大减少了体系的自由度，提高了模拟体系的时间和空间尺度，模拟空间及时间尺度可达微米及微妙量级。粗粒度分子动力学模拟凭借这一优势，在复杂流体的介观行为、软物质的研究等众多研究领域，发挥着重要的作用。

## 1.3 粗粒度分子动力学模拟

### 1.3.1 基本原理

全原子分子动力学模拟中，将原子作为力相互作用的最小单元。而粗粒度分子动力学模拟是在全原子分子动力学模拟的基础上，将相邻的几个原子看做一个整体，称为“珠子”，这个过程一般称为全原子结构的粗粒化。图 1-1 以十二烷基三聚氧乙烯醚(简称 C<sub>12</sub>E<sub>3</sub>)

为例，展示了一种粗粒化方法。在粗粒度分子动力学模拟中，不考虑珠子内部各个原子之间的相互作用，珠子是力相互作用的最小单位。

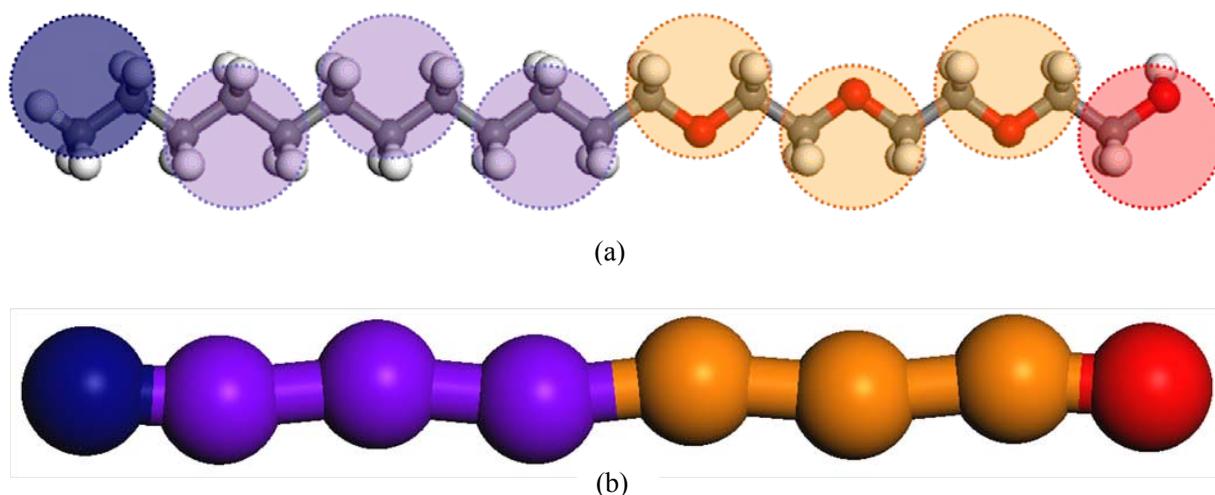


图 1-1  $C_{12}E_3$  的粗粒化方法

(a) 全原子结构对应的珠子划分方式；(b) 粗粒度结构

Fig1-1 A coarse-graining approach of  $C_{12}E_3$

(a) The coarse-graining procedure of  $C_{12}E_3$ ; (b) The coarse-grained structure of  $C_{12}E_3$

粗粒度分子动力学模拟的基本原理与全原子动力学模拟一致。依照经典力学，系统中任一珠子  $i$  所受的力为势能的梯度，如式 1-1。

$$\vec{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \quad (1-1)$$

利用牛顿定律得到  $i$  珠子的加速度，如式 1-2。

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (1-2)$$

将牛顿运动方程式对时间积分，可预测  $i$  珠子经过时间  $t$  后的速度和位置，如式 1-3、1-4、1-5。

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \frac{d}{dt} \vec{v}_i = \vec{a}_i \quad (1-3)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 + \vec{a}_i t \quad (1-4)$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{v}_i^0 t + \frac{1}{2} \vec{a}_i t^2 \quad (1-5)$$

从系统中各珠子的位置计算出系统的势能，用势能计算珠子所受的力与加速度，根据力与加速度以及初始位置和速度，得到一短时间后的分子位置及速度。重复这一过程，由新的位置计算系统的势能……重复这一过程，就可以得到各时间下系统中珠子运动的位置、速度及加速度等资料。这就是粗粒度分子动力学模拟的基本原理。

与全原子模拟相比，用粗粒度珠子代替多个原子，降低了体系自由度，大大简化了体系内部的相互作用。此外，粗粒度模拟中选取的时间步长  $dt$  远比全原子模拟大。这些因素综合作用下，粗粒度方法大大增加了模拟的时间和空间尺度。

珠子的初始速度按波尔兹曼分布随机赋予。由式 1-1 至 1-5 可看出，确定系统中各珠子的势能是粗粒度分子动力学模拟的关键。在动力学模拟中，势能是通过力场决定的。不同的力场形式具有不同的适用性和局限性，力场形式的合适与否对计算结果具有重要的影响。全原子模拟中的力场不适用于粗粒度分子动力学模拟，粗粒度分子动力学模拟中需要针对不同的珠子构建相应的粗粒度力场。

### 1.3.2 粗粒度力场简介

#### (1) 基本形式

由上述可知，力场决定势能。以简单数学形式表示的势能函数称为力场。粗粒度体系中，势能函数主要包括键伸缩势能、键角弯曲势能、非键结合能、库仑静电势能几部分，其数学表达式为式 1-5。

$$U_{CG} = U_b + U_\theta + U_{nb} + U_{elc} \quad (1-5)$$

其中， $U_b$ 、 $U_\theta$ 、 $U_{nb}$ 、 $U_{elc}$  分别表示键伸缩势能、键角弯曲势能、非键结合能、库仑静电势能。将这四种势能进一步展开，如式 1-6 至 1-9 所示。

$$U_b = \frac{K_b}{2}(R - R_0)^2 \quad (1-6)$$

$$U_\theta = \frac{K_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (1-7)$$

$$U_{nb} = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (1-8)$$

$$U_{elc} = C \frac{q_i q_j}{\epsilon R} \quad (1-9)$$

式 1-8 为非键结势能，也就是范德瓦尔斯相互作用，为 Lennard-Jones (L-J) 势形式，该式为 L-J(12-6) 形式，除此之外还有 L-J(9-4)、L-J(9-6)、L-J(12-4) 等其他形式。

式 1-5 至式 1-9 这五个数学表达式组成了粗粒度力场的基本形式。通过拟合各种形式的势能曲线，就可以得到粗粒度力场参数 ( $K_b$ 、 $R_0$ 、 $K_0$ 、 $\theta_0$ 、 $D_0$ 、 $\varepsilon$ )。与全原子模拟相比，粗粒度力场势能形式简单，这也大大简化了计算，提高了模拟的时间、空间尺度。

## (2) 粗粒度力场研究现状

粗粒度分子动力学模拟是近年来发展起来的模拟方法，到目前为止，粗粒度力场获得方法大致可以分为三类，第一类可以称为“最简化”的粗粒度模拟方法，这种方法最早是由 Smit 等人<sup>[31]</sup>提出的，应用于研究两亲物质在油水界面的吸附行为，在他的模型中，一些粗粒化的珠子假定为类似油的珠子，具有亲油的性能，另一些珠子假定为类似水的珠子，具有亲水的性能，这种粗粒度模型在计算效率上最快，能够给出一些定性信息，但是不能提供更加精确定量的信息，后来这种模型也用于研究表面活性剂在水溶液中的聚集行为<sup>[32]</sup>。第二类可以称为“反转”的方法，这种力场最主要的特征是应用物质的一些热力学性质得到力场参数，Nielsen, S. O 等人<sup>[33]</sup>用烷烃的密度及界面张力得到烷烃粗粒化力场，这种类型最典型的代表是 Marrink 等人<sup>[6, 8]</sup>开发的粗粒度力场，称为 Martini 力场，起初这种力场是针对脂质生物膜，后来又扩展到蛋白质<sup>[34]</sup>，多糖类物质<sup>[35]</sup>，聚酯纤维<sup>[36]</sup>，表面活性剂<sup>[12]</sup>，该力场定义了四大类珠子：极性(polar-P)、非极性(apolar-C)、无极性(nonpolar-N)、带电(charged-Q)。根据各类型中具体相互作用的强弱，四大类又细分为 18 种珠子。18 种珠子相互作用的参数构成了 Martini 力场，正是由于这种简化，这种粗粒化模型比全原子分子动力学模型的模拟速度高出 3-4 个数量级<sup>[6]</sup>，但是为了能够使 Martini 力场适应不同的模型，Martini 力场的需要根据具体的研究对象对力场参数进行重新调节<sup>[8, 11, 12, 34-36]</sup>。第三类可以称为“多尺度”的粗粒度力场获得方法，这种力场最主要从全原子模拟出发得到粗粒度力场参数，例如，Shelley, J. C 等人<sup>[5]</sup>根据全原子模拟的径向分布函数得到粗粒度力场参数，后来用得到的力场研究磷脂在溶液中的聚集<sup>[37]</sup>，用这种方法获得的力场同样用于研究嵌段共聚物在水溶液中的聚集<sup>[38]</sup>及嵌段共聚物与表面活性剂的作用<sup>[39]</sup>；Izvekov, S 等人<sup>[7]</sup>同样从全原子模拟出发，用一种力匹配的方法 (force-match, FM) 得到粗粒度力场参数，并且这种力场也扩展到研究纳米粒子<sup>[40]</sup>，但是这种力场建立方法往往应用一些迭代的计算，获得过程及其复杂。

除这三类力场之外，这里着重介绍一下 Shinoda 力场，因为这种力场与我们的工作相类似，这种力场应归结于第二类力场，这套力场是有 Shinoda, W 等人<sup>[41]</sup>发展，该力场针对脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂水溶液体系，定义了七种粗粒度珠子，其中一种将 3 个水分子定义为一个水珠子，其余六种分别代表脂肪醇聚氧乙烯醚分子中不同位置的片段，利用全原子模拟结果，拟合七种珠子相互作用势能参数，得到了 Shinoda 力场，该力场中各种珠子所代表的实际结构是确定的，得到的模拟结果更精确，但是这种力场是基于其他软件开发的，并不适用于我们目前所用的 Materials Studio 软件，另外这种力场在获得参数时需要一种初始值的猜测，加大了力场参数获得时的工作量。Gautieri, A 等人<sup>[42]</sup>的工作给我们提供了一种思路，他们应用 NAMD 软件计算每个分子片段的自由能，然后根据自由能曲线得到粗粒度力场参数，他们用这种方法获得的力场研究了苯在聚乙烯醇中的扩散运动，但是这种方法并不适合用于研究一些复杂体系。我们把 Gautieri, A 等人的工作与 Shinoda, W 等人的工作相结合，提供了一种更加有效，适用于 Materials Studio 软件的粗粒度力场。

总之，粗粒度力场开发没有一个成熟的、明确的标准，各种力场获得方法都有自己的优势和缺陷。虽然全原子分子动力学模拟的力场已经比较成熟，但是粗粒度力场发展至今依旧比较薄弱，现有的力场数目有限，且应用范围较窄。很多体系、很多问题还没有合适的粗粒度力场去研究，这大大限制了这种技术的应用。为了更好地应用粗粒度分子动力学模拟这一技术，充分发挥它的优势，针对不同的研究对象和研究体系，探索更加简单有效的力场开发方法，可以拓宽粗粒度分子动力学模拟的应用范围，具有十分重要的意义。

### 1.3.3 粗粒度分子动力学模拟的应用

由于粗粒度分子动力学模拟方法的特殊性，与全原子分子动力学模拟相比，模拟尺寸更大、时间更长，处于介观尺度范畴。许多处于这一尺度的现象都可用粗粒度分子动力学模拟的方法来研究，应用十分广泛。

#### (1) 分子有序组合体

一定条件下，两亲分子在体相中会自发聚集，形成胶束、溶致液晶、囊泡等有方向性、有序排列的结构，我们称之为分子有序组合体<sup>[43]</sup>。分子有序组合体形式多样，按形状分有球状、棒状、层状、蠕虫状等，按维数可分为零维、一维、二维、三维。这些不同形式的分子有序组合体在药物控缓释<sup>[21]</sup>、污水处理<sup>[22]</sup>、纳米材料制备等领域有着广泛

而重要的应用。

利用粗粒度分子动力学模拟的方法,可以研究分子有序组合体的形成过程、外界因素对分子有序组合体存在形式的影响等等。Tadjer 等人<sup>[12]</sup>用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了十二烷基五聚氧乙烯醚( $C_{12}E_5$ )非离子表面活性剂在水相中的聚集行为,发现表面活性剂分子有序组合体的形状和大小随浓度的变化而变化,用模拟的方法展示了胶束由球状向棒状的转变,并对胶束分子层次上的微观形态以及聚集过程进行了分析。Levine 等人<sup>[44]</sup>用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了一系列聚氧乙烯醚类( $C_mE_n$ )非离子表面活性剂,通过改变浓度和亲/疏水链长度(即  $m$  和  $n$  值)观察聚集状态的变化。Sangwai 和 Sureshkumar<sup>[45]</sup>研究了阳离子型表面活性剂胶束由球状向棒状转变的过程,并分析了不同阴离子对胶束构型的影响。Klein 等人<sup>[46]</sup>用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了十二烷基苯磺酸根阴离子表面活性剂尾链构型对聚集行为的影响,通过改变表面活性剂溶液的浓度,模拟出了六角状和层状液晶结构。

## (2) 界面现象

固、气、液三相中,任意两相(固/液、固/气、气/液)或者同一相但不同的物质(比如油/水)存在时,都会形成界面,界面现象十分丰富,界面性质的研究十分重要。利用粗粒度分子动力学模拟的方法,可以研究界面性质,也可以研究其他物质的界面行为。Srinivas 等人<sup>[47]</sup>用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了非离子表面活性剂向固液界面迁移的过程,对这一过程做了详细的描述。

## (3) 纳米复合材料

纳米材料由于其特殊的性能,受到普遍关注。纳米复合材料的制备是非常前沿的领域,两亲分子在纳米微球、纳米管、石墨烯等材料表面的自组装对于纳米复合材料的制备具有重要的意义。

用粗粒度分子动力学模拟的方法,可以研究表面活性剂等两亲物质在纳米材料周围的自组装行为,可以模拟研究自组装结构与环境、分子结构等因素的影响,以此来指导纳米复合材料的设计与制备。Hwankyu 等人<sup>[48]</sup>用粗粒度分子动力学模拟的方法研究了不同类型的磷脂分子在碳纳米管表面的自组装行为,结果表明磷脂分子的尾链结构对其在碳纳米管表面的聚集形状有非常重要的影响。

## (4) 其他领域

在其他领域,粗粒度模拟也有一些应用。Zhang 等人<sup>[49]</sup>构建了液晶的粗粒度结构,用粗粒度分子动力学模拟的方法研究液晶的相转变行为和动力学性质。此外,在生物工

程领域<sup>[34, 50-52]</sup>，粗粒度分子动力学模拟有着广泛的应用。

除上述之外，还有其他许多领域可以应用粗粒度分子动力学模拟进行研究，但受于力场的限制，粗粒度分子动力学模拟并没有得到充分的发挥。随着粗粒度力场的完善，粗粒度分子动力学模拟将有更广泛的应用。

## 1.4 Materials Studio 软件简介

Accelrys 公司作为全世界领先的计算科学公司，能够提供分子模拟、材料设计及生物信息学等领域的全面解决方案及相关硬件服务。其中主要产品之一就是 Materials Studio 分子模拟软件，它采用先进的计算方法，可模拟包含催化与化学反应、固体及表面化学、高分子材料与聚合物、纳米材料、晶体与衍射、配方设计等研究领域的重要前沿课题。

Materials Studio 软件中包含许多模块，不同的模块集合了不同的功能，本文用到的模块主要是 Visualizer 和 Mesocite。

Visualizer 模块为 Materials Studio 软件提供了可视化的平台，使用户可以直观地操作、观察及分析计算前后的结构模型，具有灵活、操作简洁的特点。

Mesocite 模块是对体系进行粗粒度分子动力学模拟的工具集，该模块将粗粒度分子的构建、体系的构建、体系的优化、分子动力学模拟以及结果分析集合在一起，内置了实现控温控压、系综、能量最小化、周期性边界条件等重要技术的数值方法。从最初参数的选择和设置，到模拟结果的分析，利用它可以完成粗粒度分子动力学模拟的整个过程。Mesocite 中附带了 Martini 力场和 Shinoda 力场，供用户直接使用。此外，Mesocite 模块中还集成了力场编辑工具，用户可以根据自己的需要，选择适当的势能形式，并手动输入力场参数。力场编辑工具大大提高了软件的可用性，用户可以将自己开发的力场，通过这一工具，直接应用到粗粒度分子动力学模拟中，将粗粒度力场从开发转向实际应用。

## 1.5 本文研究思路

本文使用 Materials Studio 软件，结合 NAMD 软件，针对“非离子表面活性剂-油-水-固体”体系，对粗粒度分子动力学模拟的力场开发进行了深入的研究。开发了适用于“非离子表面活性剂-油-水-固体”体系的粗粒度力场，并且通过拟合实验参数对力场进行了多次优化，最终验证了力场参数的合理性。

结合力场开发工作，针对“表面活性剂在水溶液中的聚集行为”和“自发渗吸行为”这两个研究领域，进行了粗粒度分子动力学模拟研究。在研究表面活性剂在水溶液中的聚集行为时，考察了表面活性剂溶液的浓度以及表面活性剂亲/疏水链长对其聚集行为的影响，从微观动态的角度对表面活性剂聚集行为进行了细致的描述和分析；在“渗吸行为”的研究中，考察了孔道的润湿性、表面活性剂的加入对渗吸行为的影响，进一步地，研究了表面活性剂溶液对孔道原油的驱替行为。

## 第二章 粗粒度分子动力学力场的开发

### 2.1 前言

与全原子分子动力学模拟相比，粗粒度分子动力学模拟适用于更大的时间及空间尺度，在研究复杂体系的介观行为时具有独特的优势。但是，不完善的粗粒度分子动力学力场大大限制了这种模拟方法的应用。因此，探索粗粒度分子动力学力场的开发方法，不断完善粗粒度分子动力学力场，是当前粗粒度模拟方法中亟待解决的问题。

本章中针对表面活性剂在水溶液中的聚集及溶液在孔道中的渗吸行为研究，开发了“表面活性剂-油-水-固体”体系粗粒度力场。表面活性剂是一种重要的化学品，具有亲水、亲油的两亲性的典型结构。由于独特的两亲性结构，表面活性剂展现出丰富的性质，在生产生活的方方面面有着极为广泛的应用<sup>[53]</sup>，在胶体与界面科学领域占据着举足轻重的地位。针对表面活性剂的研究大多属于介观范畴，粗粒度分子动力学模拟在时间及空间尺度上非常适用于表面活性剂溶液体系的研究。模拟研究可以从微观上揭示宏观现象发生的机制，弥补了实验方法的不足，对表面活性剂的各种作用机理以及新产品的开发使用具有重要的意义。但是目前关于表面活性剂体系的粗粒度分子动力学力场并不完善，开发适用于表面活性剂体系的粗粒度分子动力学力场是十分有必要的。

自发渗吸是多孔介质自发吸入某种润湿流体的过程<sup>[54]</sup>。研究采油过程中驱替液在储油孔道中的自发渗吸以及对原油的驱替行为，对提高原油的采收率具有重要的意义。用粗粒度分子动力学模拟的方法研究自发渗吸行为，可以从微观层面上对自发渗吸行为进行动态分析。近年来，在自发渗吸领域，已有一些粗粒度分子动力学模拟研究，但整体来说研究较少，研究中采用的体系较简单。从模型的构建到孔道与流体之间相互作用力场的开发，都值得进一步深入探索。

### 2.2 非离子表面活性剂-油-水体系力场开发

#### 2.2.1 粗粒度结构的构建

第一章中已介绍，粗粒度分子动力学模拟是在全原子分子动力学模拟的基础上，将一些相邻的原子看做一个整体，作为力相互作用的最小单位，用“珠子”来代替。由粗粒度分子动力学模拟的基本原理可知，所谓力场开发，就是寻找珠子之间相互作用的势能参数。由此可见，对于粗粒度分子动力学力场的开发，首先要做的是确定珠子的意义，

明确珠子所代表的全原子结构，进而用不同类型的珠子构建粗粒度模型。

在本研究中，以脂肪醇聚氧乙烯醚这种非离子表面活性剂为代表，采用全原子结构转化为粗粒度珠子方法，进行力场开发，故这里的珠子所代表的实际基团是确定的，这种珠子的划分方法由文献[41]得到。

### (1) 脂肪醇聚氧乙烯醚

脂肪醇聚氧乙烯醚，简称 AEO，其结构简式为



其中，R 表示烷基链，为疏水基； $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  表示乙氧基，为亲水基。我们通常用  $\text{C}_m\text{E}_n$  来表示这种结构，m 表示 R 基中 C 原子的个数，n 表示乙氧基个数。图 2-1 以  $\text{C}_{12}\text{E}_2$  为例，展示了粗粒度结构构建的方法。

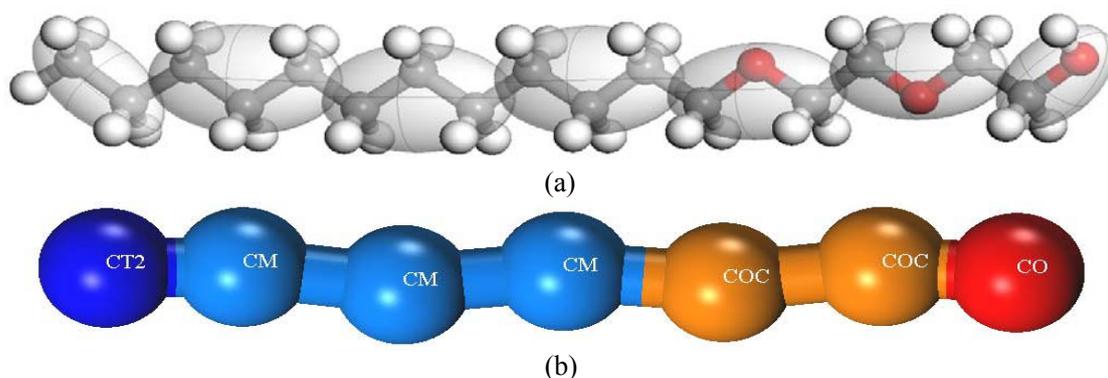


图 2-1  $\text{C}_{12}\text{E}_2$  粗粒度结构构建方法

Fig2-1 Coarse-graining approach of  $\text{C}_{12}\text{E}_2$

(a) the coarse-graining of all-atom  $\text{C}_{12}\text{E}_2$ ; (b) the coarse-grained structure of  $\text{C}_{12}\text{E}_2$

图 2-1(a)中，白色为 H 原子，灰色为 C 原子，红色为 O 原子，透明网格包络起来的部分看做一个珠子，图 2-1(b)为转化后的粗粒度结构。从图 2-1 中可以看出，为了构建  $\text{C}_{12}\text{E}_2$  的粗粒度结构，定义了 CT2、CM、COC、CO 四种珠子类型，分别对应着图 2-1(b)珠子中的四种颜色，每一种珠子所代表的基团很容易从图 2-1 中看出。可以看出，CT2 珠子代表着末端的两个 C 原子及附属的 H 原子，即“ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ”结构。为了获得更多的尾联长度组合，除图 2-1 所示四种珠子外，还增加一种 CT 珠子，代表末端的三个 C 原子及附属的 H 原子，即“ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ”结构。如此一来，为了构建脂肪醇聚氧乙烯醚的粗粒度结构，总共定义了五种珠子，分别是 CT、CT2、CM、COC、CO。

### (2) 水

后文将有介绍，本力场中，非键相互作用的参数是通过拟合珠子之间自由能得到的。

为了简化水分子的计算，往往将三个或四个水分子看做一个珠子。但由于水分子是独立的，水分子与水分子之间没有共价键连接，难以获得这种水珠子的自由能。通过文献调研<sup>[8]</sup>，我们发现，水与乙二醇具有非常类似的热力学性质，如汽化自由能  $\Delta G^{vap}$ 、水合自由能  $\Delta G^{hyd}$ 、与正十六烷的分离能  $\Delta G_{Hexadecane}^{part}$ 、与辛醇的分离能  $\Delta G_{Octanol}^{part}$  等，具体如表 2-1 所示。因此，用乙二醇代替水进行自由能计算。乙二醇相对分子质量为 60，水的相对分子质量为 18，通过质量换算，一个乙二醇分子约为 3.3 个水分子。因此在水珠子划分中，近似于将 3.3 个水分子划为一个珠子，用 W 表示，W 珠子的相对质量为 60。

表 2-1 水和乙二醇一些热力学性质的对比<sup>[8]</sup>

Table 2-1 Comparison between water and ethanediol on some thermodynamic properties

Name	structure	$\Delta G^{vap}$	$\Delta G^{hyd}$	$\Delta G_{Hexadecane}^{part}$	$\Delta G_{Octanol}^{part}$
water	H <sub>2</sub> O	-27	-27	-25	-8
ethanediol	HO-C2-OH	-35	-33	-21	-8

### (3) 油相

在对油相的粗粒度分子动力学模拟中，为了方便，将直烷烃链作为油相(如正十二烷)，相当于图 2-1 中脂肪醇聚氧乙烯醚的碳氢尾链。CT、CT2 和 CM 这三种珠子代表烷烃链末端或中间的片段，用这三种珠子可以组建烷烃直链的油相结构。图 2-2 为正十二烷的粗粒度结构构建过程，图 2-2(a)中，灰色的球是 C 原子，白色的球是 H 原子，透明网状结构包络的部分看做一个珠子。

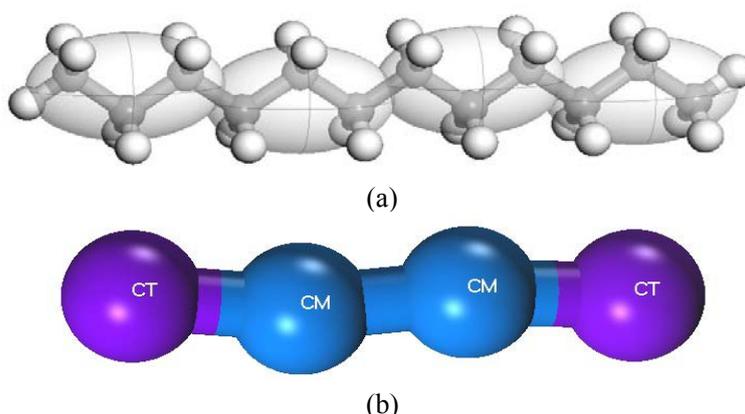


图 2-2 正十二烷的粗粒度结构构建方法

Fig2-2 Coarse-graining approach of n-dodecane

(a) the coarse-graining of all-atom n-dodecane; (b) the coarse-grained structure of n-dodecane

综上所述,为了构建脂肪醇聚氧乙烯醚-油-水体系的粗粒度力场,首先定义了六种珠子类型(详见表 2-2),以确定了力相互作用的基本单元,为描述它们之间相互作用的粗粒度分子动力学力场的开发确定了对象。

表 2-2 珠子类型及定义

Table 2-2 Segment name and definition

珠子名称	代表的全原子片段	相对质量
CT	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	43
CT2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	29
CM	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	42
COC	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	44
CO	-CH <sub>2</sub> -OH	31
W	3.3 H <sub>2</sub> O	60

### 2.2.2 粗粒度力场的获得方法

#### (1) 键的相互作用

第一章已做过简单介绍,在本文的粗粒度分子动力学模拟中,为了简化力场形式以提高计算效率,键的相互作用只包含键伸缩势能和键角弯曲势能,其具体形式如式 1-6、式 1-7 所示。不同珠子之间势能参数的获得过程,就是力场开发过程。键相互作用势能参数的获得过程主要包括以下几步:

第一,用 Materials Studio 软件构建全原子体系,进行全原子分子动力学模拟;

第二,将全原子分子动力学模拟之后得到的全原子体系转化为粗粒度分子结构,保证得到的粗粒度分子结构都用所定义好的珠子表示;

第三,在转化后得到的粗粒度体系中,统计粗粒度珠子结构的键长、键角分布;

第四,利用平均和标准偏差方法,得到式 1-6 和式 1-7 中珠子相互作用的势能参数

$K_b$ 、 $R_0$ 、 $K_\theta$ 、 $\theta_0$ 。

#### (2) 非键相互作用

本文所采用的表面活性剂为非离子表面活性剂,所有的体系中不涉及静电相互作用,因此,在力场开发中,非键相互作用只包括范德瓦尔斯相互作用,在这里我们用 L-J 势函数描述范德瓦尔斯相互作用。本力场开发中具体用到的 L-J 势能形式有两种,L-J(9-6)和 L-J(12-4),其势能形式分别如式 2-1 和式 2-2 所示。

$$U_{LJ9-6}(R) = D_0 \left[ 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^9 - 3 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (2-1)$$

$$U_{LJ12-4}(R) = D_0 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - \frac{3}{2} \left( \frac{R_0}{R} \right)^4 \right] \quad (2-2)$$

由表 2-2 可知，此力场中包含六种珠子，六种珠子两两之间均存在范德瓦尔斯相互作用。在这里，W 与 W、W 与其他珠子之间的范德瓦尔斯相互作用用 L-J(12-4)形式描述，其他珠子两两之间的相互作用用 L-J(9-6)形式描述。

我们用伞形有偏抽样的方法<sup>[55]</sup>，借助 NAMD 软件，拟合不同珠子之间相互作用的自由能曲线，然后通过换算，得到 L-J 势能参数  $D_0$  和  $R_0$ 。

### 2.2.3 粗粒度力场参数的优化

上述介绍的，用全原子结构通过转化之后直接得到的粗粒度分子动力学力场不一定是准确的，这是因为在这一转化过程中，全原子力场中的许多信息被忽略了。这就需要初步得到的力场参数做进一步的优化。

键的相互作用影响的是分子内部的构型，如键长和键角，而对体系的宏观性质影响不大。粗粒度分子内部的键长键角信息是由全原子结构经过大量的统计得到的，结果一般可以认为是可靠的。重要的是验证粗粒度体系的宏观性质是否与全原子体系一致，这需要优化的就是非键相互作用参数，也就是 L-J 势中的  $D_0$  和  $R_0$ 。这一过程中所验证的宏观性质主要是密度和界面张力，通过多次优化参数，使得模拟体系的密度和界面张力等信息与实验值基本吻合，这样就实现了一个力场参数的优化过程。表 2-3 是水相、油相表面张力和密度的粗粒度模拟值与实验值的对比，表 2-4 是油水界面张力的粗粒度模拟值与实验值的对比。通过表 2-3 和表 2-4 可以发现，粗粒度力场参数优化后，模拟得到的体相及界面性质与实验值基本吻合。

表 2-3 水相、油相表面张力和密度的粗粒度模拟值与实验值<sup>[56]</sup>的对比

Table 2-3 Surface tension and density of the CGMD for pure component systems

System	Interaction	Surface tension		density	
		exp	CGMD	exp	CGMD
Water	W-W	71.20	70.71	1.00	1.02

表 2-3 (续)

System	Interaction	Surface tension		density	
		exp	CGMD	exp	CGMD
Alkanes					
Pentane	CT2-CT	15.49	16.25	0.63	0.63
Hexane	CT-CT	17.43	17.30	0.65	0.65
Heptane	CT2-CM-CT2	19.27	19.58	0.68	0.68
Nonane	CT-CM-CT	21.94	22.07	0.71	0.70
Decane	CT2-2CM-CT2	22.92	23.02	0.72	0.72
Dodecane	CT-2CM-CT	24.48	24.25	0.74	0.72
Ethyleneglycols					
Ethylene glycols	CO-CO	49.01	49.56	1.11	1.10
Diethyleneglycol	CO-COC-CO	48.86	46.47	1.11	1.11
Triethyleneglycol	CO-2COC-CO	45.8	47.33	1.12	1.12
Tetraethyleneglycol	CO-3COC-CO	43.53	46.96	1.12	1.111864
Ethers					
Dipropylether	CT2-COC-CT2	19.46	19.26	0.74	0.73
Di-n-butyl ether	CT-COC-CT	24.10	24.35	0.76	0.77
Di-n-hexyl ether	CT2-CM-COC-CM-CT 2	26.60	26.34	0.79	0.78
Di-n-heptyl ether	CT-CM-COC-CM-CT	27.40	26.61	0.79	0.78
Diethyleneglycoldi-n- buylether	CT-3COC-CT	26.07	29.87	0.88	0.88
Alcohols					
1-Propanol	CT2-CO	23.80	23.32	0.80	0.80
1-Butanol	CT-CO	24.93	24.17	0.81	0.82
1-Hexanol	CT2-CM-CO	25.48	25.61	0.81	0.81
1-heptanol	CT-CM-CO	26.59	26.27	0.82	0.82
1-Decanol	CT-CM2-CO	28.51	28.16	0.83	0.82

表 2-4 油水界面张力的粗粒度模拟值与实验值<sup>[57]</sup>的对比

Table 2-4 The interfacial tension of the alkane/water system obtain from CGMD and experiment

<i>n</i> -alkane	Interaction	Interfacial Tension (mN.m <sup>-1</sup> )							
		Exp	Fitting	CGMD1	CGMD 2	CGMD 3	CGMD 4	Average	% error
pentane	CT2-CT/W	—	50.03	49.01	49.60	52.10	49.02	49.93	-0.18
hexane	CT-CT/W	50.38	50.40	50.56	48.15	51.92	49.522	50.032	-0.72
heptane	CT2-CM-CT2/W	50.71	50.77	50.04	50.792	49.842	49.852	50.132	-1.25
octane	CT2-CM-CT/W	51.16	51.14	49.08	50.68	51.17	51.22	50.54	-1.17
nonane	CT-CM-CT/W	51.63	51.51	51.98	49.66	52.18	51.40	51.30	-0.40
decane	CT2-2CM-CT2/W	51.98	51.88	51.71	49.94	49.94	50.47	50.51	-2.63
undecane	CT2-CM2-CT/W	52.25	52.25	51.38	55.51	51.95	53.11	52.99	1.41
dodecane	CT-CM2-CT/W	52.55	52.62	49.98	52.12	51.38	54.77	52.06	-1.06
tridecane	CT2-CM3-CT2/W	—	52.99	52.38	52.90	54.07	55.23	53.64	0.76
tetradecane	CT2-CM3-CT/W	—	53.36	51.12	50.45	52.98	53.50	52.01	-2.53
pentadecane	CT-CM3-CT/W	—	53.74	55.07	49.93	53.80	52.18	52.75	-1.84

### 2.2.3 粗粒度力场参数的验证

为了验证力场的可移植性及合理性，通过密度及界面张力对力场参数进行优化后，我们又通过水溶液和烷烃溶液的扩散系数、径向分布函数，油水界面的密度分布，表面活性剂在油水界面的吸附等模型与实验值或全原子模拟所得到的结果进行对比。

#### (1) 体相参量验证

表 2-5 中给出了体相中水及烷烃的自扩散系数与实验及 Martini 力场得到的结果对比，无论是 Martini 力场还是我们开发的力场得到的结果与实验值都存在一定的差距，这主要是由于粗粒化过程中把分子片段看为一个珠子，使得体系的能量关系趋于平滑，但是粗粒度模拟得到的结果的规律性和实验值是可比较的。图 2-3 给出了体相中烷烃中各个组分间径向分布函数与全原子模拟得到的结果的对比值。尽管径向分布函数局部有稍微差别，但是可以看出粗粒度模拟得到的径向分布函数与全原子模拟得到的结果整体上是一致的。

表 2-5 体相中水及烷烃的自扩散系数与实验<sup>[58]</sup>及 Martini<sup>[6]</sup>力场得到的结果对比

Table 2-5 The self-diffusion of water and alkane compare to the results obtain from Martini and experiment

System	Interaction	Diffusion( $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )		
		Exp <sup>a</sup>	Martini	CGMD
Water	W	2.3	2.00	1.95
hexane	CT-CT	4.0	0.70	5.72
octane	CT2-CM-CT	2.0	0.60	4.31
decane	CT2-CM2-CT2	1.0	0.35	3.14
dodecane	CT-CM2-CT	—	0.30	2.51
tetradecane	CT2-CM3-CT	—	0.25	1.71
hexadecane	CT2-CM4-CT2	—	0.20	1.66
octadecane	CT-CM4-CT	0.3	0.20	1.27
eicosane	CT2-CM5-CT	—	0.15	1.22

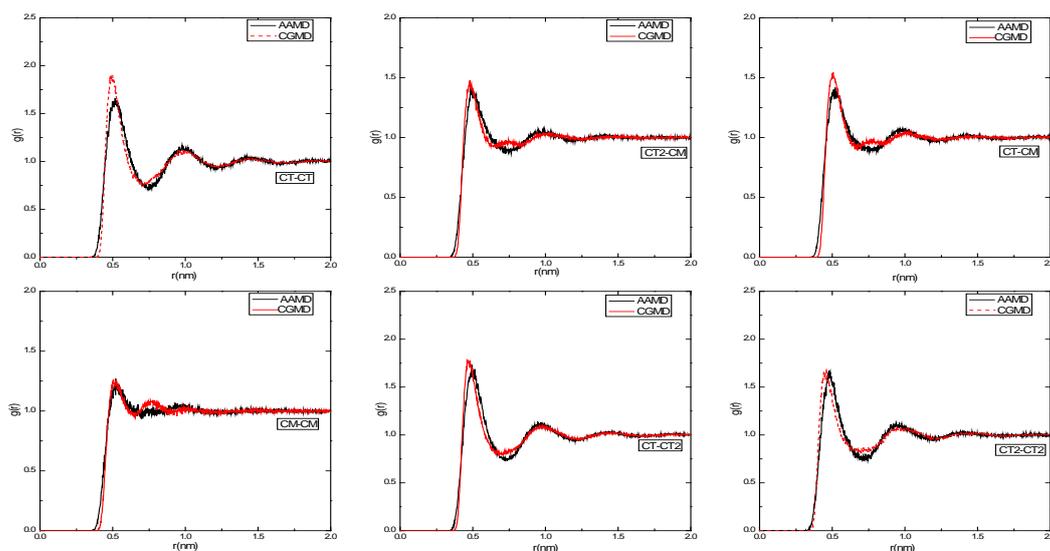
<sup>a</sup>Experimental values extrapolated from temperature-dependent data.

图 2-3 烷烃溶液中各组分间的径向分布函数

Fig2-3 RDF of the pure octane system

## (2) 界面性质验证

界面作为两相之间的分界面，它不仅是胶体与界面化学的研究内容，也与其它学科有着密切的联系。本文中，应用表面活性剂在油水界面吸附的模拟结果与 J. Chanda et.al.<sup>[59]</sup>应用全原子模拟得到的结果相对比验证新开发的力场可以移植到研究界面性质。最初构型如图 2-4(left) 所示，体系大小在 x、y、z 方向上分别为 50Å，50Å，160Å，包含 120 个表面活性剂(C12E2)、1664 个水珠子、832 个烷烃分子(癸烷)。首先对初始构型用 Smart 算法进行优化，之后进行 10ns 的 NVT 动力学模拟，最终构型如图 2-4(right)所示。

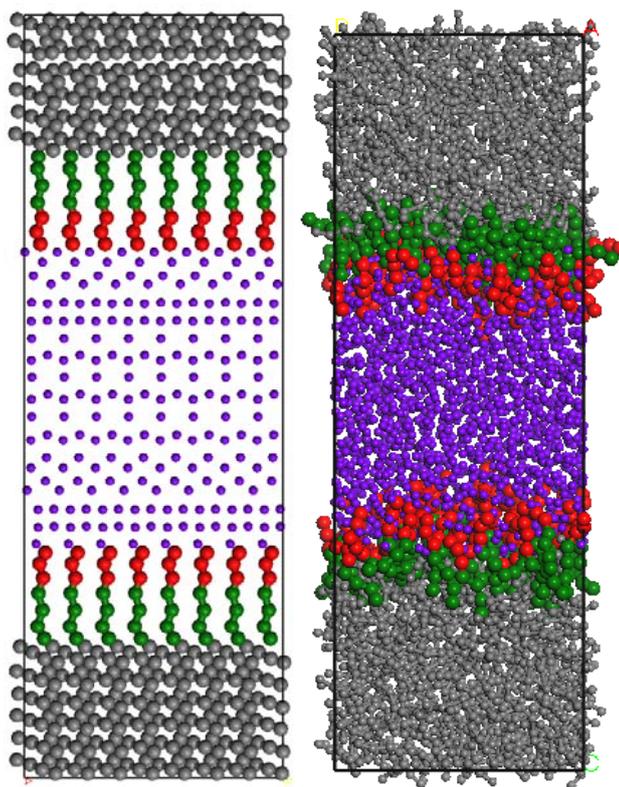


图 2-4 表面活性剂在油水界面吸附的初始模型及最终模型

**Fig2-4 Snapshots of the configuration of the system near the beginning (left) and at the end (right) of the surfactant/oil/water simulation. The beads coloring scheme is, decane, gray; headgroup of surfactant , red; tail of surfactant decane, green; and water, purple.**

图2-5中给出了表面活性剂不同组分、水及油的密度分布图，密度分布图与之前研究表面活性剂在油水界面吸附的文献<sup>[9, 59, 60]</sup>是一致的。密度分布的主要特征是表面活性剂的亲水的头基位于水相中，疏水尾链位于油相。表面活性剂单层膜厚度随时间的演化曲线如图2-6所示，计算出的平均厚度为3.1nm，与全原子模拟得到的结果（3.08nm）相吻合。另外，我们计算了粗粒度模拟得到的界面张力为2.15 mN /m，与全原子模拟的结果(2.00 mN /m) 同样吻合。

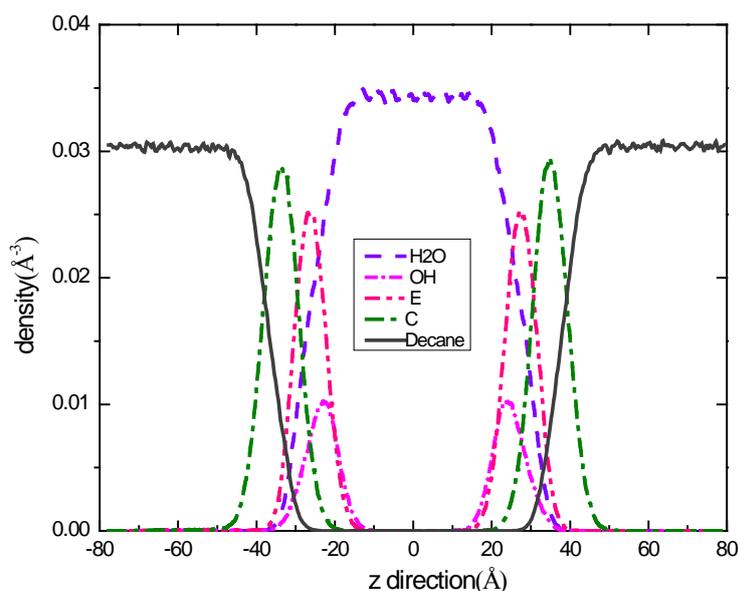


图 2-5 表面活性剂在油水界面吸附模型中不同组分的密度分布

**Fig2-5** Number density profiles of the the CO bead(OH), oxyethylene groups (E), hydrocarbon chain beads (C), water, and decane molecules, measured with respect to the center of the simulation cell and in the direction normal to the plane of the interface (i.e., along z) as obtained from the oil/water simulation system.

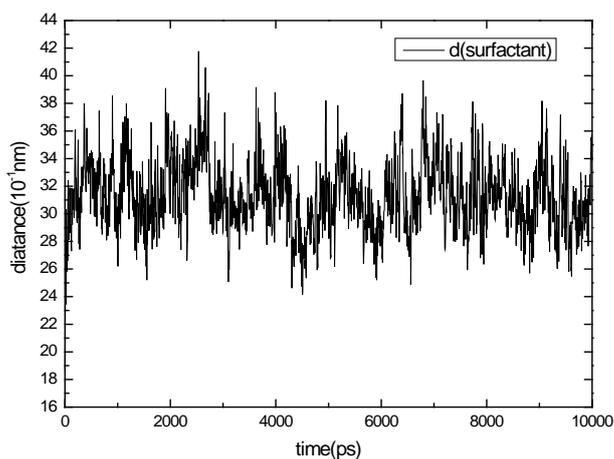


图 2-6 表面活性剂单层膜厚度随时间演化曲线

**Fig2- 6** Time evolution of the thickness of the monolayer during all dynamics simulation time ,The calculation is done by averaging over both monolayers

### 2.2.4 力场参数

通过拟合自由能曲线得到初步的粗粒度力场参数，然后通过密度、表/界面张力等宏观性质对力场参数进行多次优化，并通过体相性质及界面性质进行最终力场参数的验证。结果显示，这套粗粒度力场能很好地展现了表面活性剂-油-水体系的宏观性质，这是一套适用于研究非离子表面活性剂-油-水体系的粗粒度力场。

最后给出描述这六种珠子之间相互作用的粗粒度力场参数如表 2-6、表 2-7 和表 2-8 所示，分别记录着六种珠子之间的键伸缩势能参数、键角弯曲势能参数和非键相互作用 (L-J 势能描述) 参数。

表 2-6 键伸缩势能参数

Table 2-6 Parameters of bond stretch potential

Bead-1	Bead-2	$\langle R^2 \rangle - \langle R_0 \rangle^2$	$R_0$ (Å)	$K_b$ (kcal/mol/Å <sup>2</sup> )
CT	CT	0.042614	3.79	13.89
CM	CM	0.037833	3.72	15.65
CM	CT	0.042495	3.73	13.93
CO	CO	0.015866	2.35	37.31
COC	COC	0.068498	3.21	8.64
COC	CO	0.031900	2.79	18.56
CT	COC	0.067920	3.46	8.72
CM	COC	0.055390	3.45	10.69
CT	CO	0.036388	3.07	16.27
CM	CO	0.037560	3.02	15.76
CT2	CM	0.026770	3.14	22.11
CT2	COC	0.037856	2.92	15.64
CT2	CO	0.022932	2.46	25.81
CT2	CT	0.025092	3.20	23.59

表 2-7 键角弯曲势能参数

Table 2-7 Parameters of angle bend potential

Bead1	Bead2	Bead3	$\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2$	$\theta_0$ (degree)	$K_0$ (kcal/mol/rad <sup>2</sup> )
CM	CM	CM	0.068886	153	8.59
CM	CM	CT	0.099235	149	5.97
CT	CM	CT	0.086271	150	6.86
COC	COC	COC	0.093818	147	6.31
CO	COC	CO	0.084868	136	6.99
COC	COC	CO	0.083552	148	7.09
CT	COC	COC	0.113382	139	5.22
CM	COC	CM	0.071303	147	8.30
CM	CM	COC	0.100948	151	5.86
CM	COC	COC	0.085575	146	6.92
CT2	CM	CM	0.075823	156	7.81
CT2	CM	CT2	0.075238	158	7.87
CT2	CM	COC	0.084499	151	7.01
CT2	COC	CT2	0.096736	143	6.12
CO	COC	CT2	0.114868	143	5.15
CT2	CM	CO	0.089815	150	6.59

表 2-8 非键相互作用势能参数

Table 2-8 Parameters of non-bond potential (Van der waals interaction)

Bead-A	Bead-B	$D_0$ (Kcal/mol)	$R_0$ (Å)	L-J form	$R_{cut}$ (Å)	$T$ (K)
CM	CM	0.432	5.23	9-6	12.5	298
CM	CO	0.400	4.58	9-6	12.5	298
CM	COC	0.380	5.02	9-6	12.5	298
CM	W	0.348	5.18	12-4	12.5	298
CO	CO	0.466	4.18	9-6	12.5	298
COC	COC	0.40	4.90	9-6	12.5	298

表 2-8 (续)

Bead-A	Bead-B	$D_0$ (Kcal/mol)	$R_0$ (Å)	L-J form	$R_{cut}$ (Å)	$T$ (K)
CO	COC	0.440	4.54	9-6	12.5	298
COC	W	0.812	5.03	12-4	12.5	298
CO	W	0.678	4.67	12-4	12.5	298
CT2	CT2	0.315	4.80	9-6	12.5	298
CT2	CM	0.370	5.02	9-6	12.5	298
CT2	CO	0.360	4.50	9-6	12.5	298
CT2	COC	0.330	5.05	9-6	12.5	298
CT2	CT	0.385	5.01	9-6	12.5	298
CT2	W	0.281	4.98	12-4	12.5	298
CT	CT	0.470	5.22	9-6	12.5	298
CT	CM	0.443	5.24	9-6	12.5	298
CT	CO	0.43	4.55	9-6	12.5	298
CT	COC	0.425	5.20	9-6	12.5	298
CT	W	0.358	5.19	12-4	12.5	298
W	W	0.910	5.15	12-4	12.5	298

## 2.3 自发渗吸体系力场开发

### 2.3.1 粗粒度结构的构建

自发渗吸体系研究的是流体在孔道内的运移情况。针对油田体系，水驱油是油、水在岩石孔道中的运移过程。而在三次采油阶段，自发渗吸主要是指表面活性剂水溶液和原油在岩石孔道内的运移情况。

在自发渗吸体系的模型设计中，针对原油油藏以及采油的某些机理，对自发渗吸体系进行了简化。采用正十二烷模拟油相，选用  $C_7E_2$  这种短链表面活性剂模拟驱油剂，构建两个平行的固体表面来模拟油藏的孔道和狭缝结构。

#### (1) 水相和油相

在这里，水和油所选用的粗粒度结构与 2.1 中非离子表面活性剂-油-水体系粗粒度力场一致。其珠子的划分方式以及描述珠子之间相互作用的力场参数均与前面一致，在

此不做详细描述。

### (2) 表面活性剂

表面活性剂选用的是  $C_{7}E_{2}$  这种短链非离子表面活性剂，同样使用非离子表面活性剂-油-水体系粗粒度力场中的珠子划分和参数设置。具体选用 CT、CM、COC、CO 这四种珠子来构建。

### (3) 毛细孔道

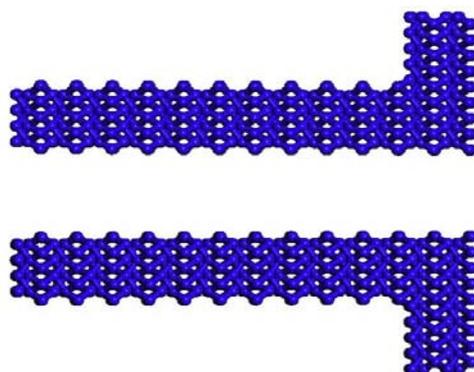


图 2-7 粗粒度孔道结构

**Fig2-7 Coarse-grained capillary channel simulation model**

粗粒度毛细孔道的构建过程是用 Materials Studio 软件中的常用 build 工具结合 Mesosturcture 模块实现的，具体步骤如下：第一步，用 build 工具构建全原子晶体结构；第二步，选择某一晶向，切晶面，构建固体表面的全原子结构；第三步，用 Mesosturcture 工具将全原子的固体表面转化为粗粒度结构；第四步，将粗粒度表面拼接在一起，构建孔道结构。图 2-7 为粗粒度孔道结构示意图。

### 2.2.2 粗粒度力场的获得方法

在自发渗吸体系中，最重要的相互作用是水、油、表面活性剂与孔道之间的相互作用，在本力场中，水、油、表面活性剂这三者之间的相互作用与 2.1 章节中相同，参数按照非离子表面活性剂-油-水体系的粗粒度力场进行设置。因此，自发渗吸体系的粗粒度力场只需在非离子表面活性剂-油-水体系的粗粒度力场基础上，补充水、油、表面活性剂与孔道之间的相互作用参数。

水、油、表面活性剂与孔道之间的相互作用参数因岩石的性质而异，这里所说的岩石性质主要是指岩石润湿性、粗糙度等等。固体表面与前面的分子结构有所不同，固体是一个大块的连续的珠子集团，这种结构不能用 2.1 中的方法来获得非键相互作用，

找到一个评估液体与表面之间相互作用的参量至关重要。固体表面的润湿性是表征固液相互作用时最普遍的一个参量, 固体表面性质的改变, 往往通过测量液体(水或油)在固体表面的润湿角来表征。对于油藏来说, 也往往分为亲水性油藏和亲油性油藏, 拥有不同润湿性的油藏, 其驱油机理有着显著的差异, 因此研究自发渗吸行为也必须将润湿性作为一个基本的研究变量。

我们将润湿性作为评估液体与表面之间相互作用的参量, 通过调整水和油在固体表面的接触角, 来实现相互作用参数的调整。因为液相与固体表面之间只存在非键相互作用, 所以调整的只是 L-J 势能参数。表面活性剂的亲水和疏水基团与固体之间的相互作用接近于水和油与固体之间的相互作用, 由于亲/疏水基团不是实际的分子, 无法考察它们在固体表面的润湿角, 所以这里近似地将亲/疏水基团与表面的相互作用参数用水/油与固体表面的参数设置相同。

综上所述, 自发渗吸体系粗粒度力场参数的获得方法如下:

首先, 为了模拟自发渗吸体系, 定义了六种珠子类型, 除了描述表面活性剂-油-水体系的 CT、CM、COC、CO 和 W 五种珠子之外, 还需要添加模拟孔道结构的固体表面珠子类型 S;

第二, CT、CM、COC、CO 和 W 这五种珠子之间的所有相互作用参数均与 2.1 中力场参数一致, 只剩余 S 与其他 5 中珠子之间的相互作用参数需要补充, 并且 S 与这 5 种珠子之间只存在非键相互作用;

第三, 将 S 与 COC、CO、W 的非键相互作用参数近似地设为一致, 将 S 与 CT、CM 的非键相互作用参数近似地设为一致(这样只需要再补充两个非键相互作用, 共四个参数);

第四, 构建模拟孔道结构的固体表面, 分别将水和油团簇放在固体表面, 设置 W、CT、CM 与 S 之间的 L-J 势能参数  $D_{ij}$ (代表 i、j 两种珠子之间的 L-J 势能参数  $D_0$ ), 进行粗粒度分子动力学模拟, 使油和水在固体表面上形成一定大小的接触角, 测量接触角;

第五, 调整参数  $D_{ij}$ , 进行粗粒度分子动力学模拟, 使油、水接触角发生变化, 找到油、水接触角与参数  $D_{ij}$  之间的对应关系;

最后, 整理参数  $D_{ij}$  与接触角之间的对应关系, 加上 2.1 中 CT、CM、COC、CO 和 W 这五种珠子之间的相互作用参数, 这就拟合了适用于不同润湿性孔道结构的粗粒度力场参数。

## 2.2.3 构建不同润湿性的固体表面

杨氏方程是界面化学的基本方程之一，它是描述固气、固液、液气界面自由能  $\sigma_{sg}$ ， $\sigma_{sl}$ ， $\sigma_{lg}$  与润湿角  $\theta$  之间的关系式，亦称润湿方程，如式 2-3 所示。

$$\frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} = \cos \theta \quad (2-3)$$

其中固气、液气界面自由能  $\sigma_{sg}$ 、 $\sigma_{lg}$  是在模拟过程中恒定不变的，前面已说明， $D_{ij}$  在模拟过程中根据实际需要进行调整，通过调整  $D_{ij}$  可以改变固液界面的自由能，进而改变润湿角  $\theta$ 。建立不同润湿性的毛管是通过调整  $D_{ij}$  的值实现的。 $D_{ij}$  的选择如图 2-8 x 轴坐标所示，其中图 2-8(a)是调整固体与水的相互作用参数  $D_{sw}$ ，图 2-8(b)是调整固体与油的相互作用参数  $D_{so}$ 。

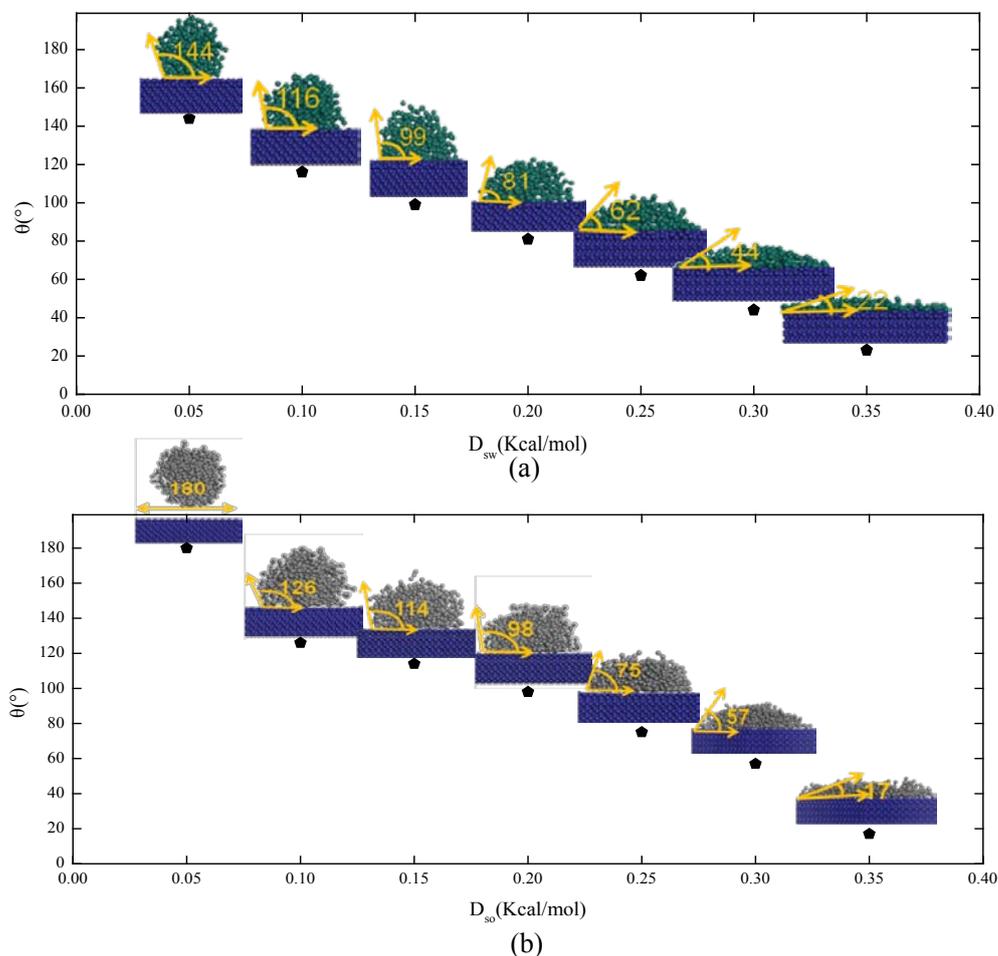


图 2-8 平衡状态的润湿角

Fig2-8 Static contact angle

(a) adjustment of L-J potential parameter between solid and aqueous phase; (b) adjustment of L-J potential parameter between solid and oil phase

为了定量描述调整参数对润湿性改变的能力，我们分析了分子动力学模拟后润湿角的平衡值，分析结果如图 2-8 所示。由图 2-8(a)可以看出，当固体与水的相互作用参数增大时，平衡状态的水的润湿角逐步减小，表现为固体表面的性质有由疏水性向亲水性转变，参数在 0.15-0.20 Kcal/mol 附近是水润湿与不润湿的一个分界点；由图 2-8(b)可以看出，当固体与油的相互作用增大时，平衡状态的油的润湿角逐步减小，表现为固体表面的性质由疏油性向亲油性转变，参数在 0.20-0.25 Kcal/mol 附近是油润湿与不润湿的分界点。图 2-9 是模拟过程中润湿角的动态变化过程，由图 2-9 可以看出，当固体与水或固体与油的相互作用参数逐渐变大时，润湿角变化的幅度也逐渐变大，最终润湿角由最初的 180° 逐渐的达到平衡状态。从模拟结果可以得出，改变固液之间的相互作用参数来调整固体表面的润湿性是合理的。因此，我们通过调整固液之间的相互作用参数建立了不同润湿性的固体表面。

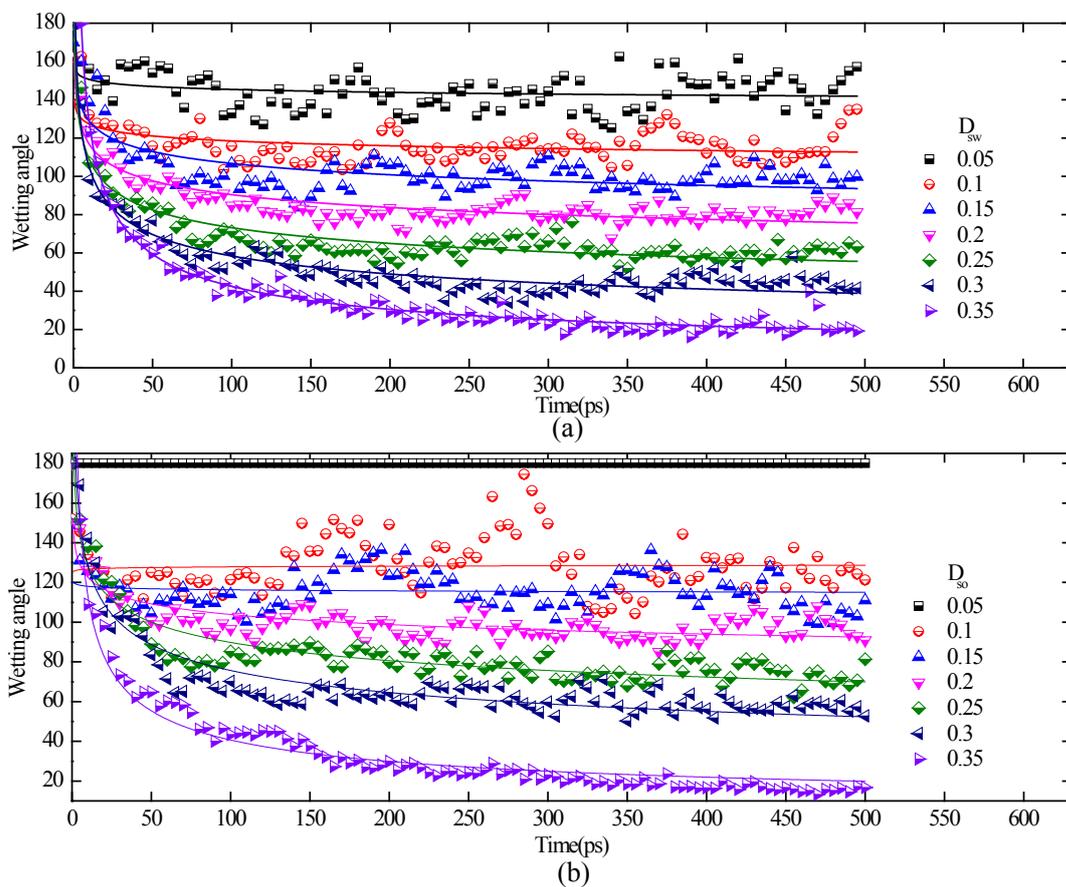


图 2-9 润湿角随时间的变化

Fig2-9 Contact angle as a function of time

(a) adjustment of L-J potential parameter between solid and aqueous phase; (b) adjustment of L-J potential parameter between solid and oil phase

## 2.4 本章小结

本章通过一些近似处理，构建了粗粒度结构。将全原子分子动力学模拟结果进行粗粒度模型转化，结合数理统计方法，拟合了键长及键角相互作用参数；用 NAMD 软件拟合不同基团的自由能曲线，提取出了非键相互作用参数。将这些力场参数应用到 Materials Studio 软件中进行粗粒度模拟，通过与体相溶液的密度及界面张力值相对比，经过多次力场参数的优化，获得粗粒度力场，最终模拟得到的一些体相性质及界面性质与实验值吻合较好，验证了此套力场的合理性。这种力场的开发方法同样适用于烷基酚醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、新型碳氟聚氧乙烯醚等非离子表面活性剂及一些聚合物。

自发渗吸体系的粗粒度力场开发有利于推进自发渗吸的理论研究，并为原油驱替等实际应用提供指导。本文将润湿角作为调整非键相互作用参数的依据，通过调整非键相互作用参数，实现了不同润湿性岩层粗粒度结构的构建。

通过一些特定的方法，针对非离子表面活性剂-油-水体系和自发渗吸体系进行了力场开发，并验证了其合理性。本章中力场开发的方法和思想，对于粗粒度分子动力学力场的丰富和完善也具有一定的借鉴意义。

### 第三章 非离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为

#### 3.1 引言

表面活性剂分子具有两亲结构，在疏水尾链的疏水效应下，当表面活性剂水溶液的浓度大于临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, 简称 CMC)时，表面活性剂在水中发生自聚。表面活性剂自聚结构具有一定的有序度，亲水基团与水融合在一起，疏水基团背离水。这种有方向性、有序排列的结构被称为分子有序组合体<sup>[53]</sup>。表面活性剂分子有序组合体存在形式多样，有球状胶束、柱状胶束、液晶结构、囊泡、反胶束等等。不同形式的分子有序组合体应用十分广泛，在胶体与界面化学中有着举足轻重的地位。

对于分子有序组合体的研究，实验方法只能从整体形貌和宏观性质上考察，很难揭示动态的微观信息。全原子分子动力学模拟虽然能揭示微观信息，但是模拟尺度一般在纳米级别，不能用于研究这种介观尺度的体系。而粗粒度分子动力学模拟适合研究这种介观尺度的体系，有助于揭示表面活性剂聚集行为的微观机制以及环境相应下的聚集形态变化规律。

本节用粗粒度分子动力学模拟的方法，采用第二章中所介绍的“非离子表面活性剂-油-水体系粗粒度力场”，以聚氧乙烯醚类直链型非离子表面活性剂作为研究对象，分别研究了浓度、亲/疏水链长对表面活性剂聚集行为的影响。

#### 3.2 模拟方法

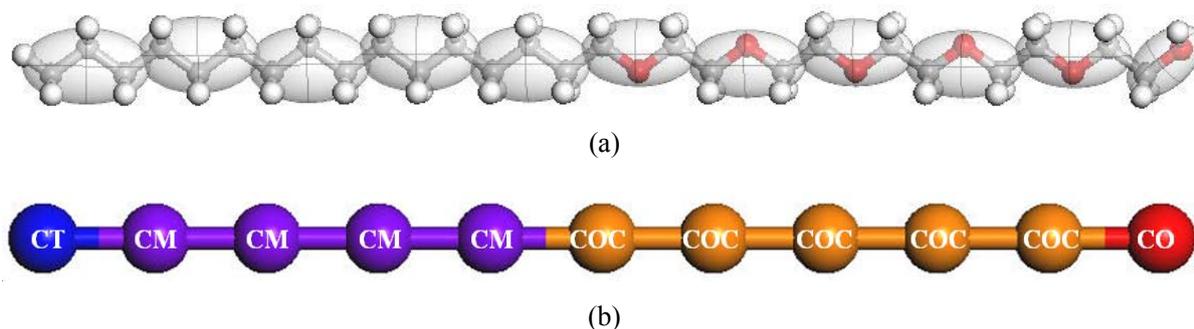


图 3-1  $C_{16}E_5$  粗粒度结构示意图

(a)  $C_{16}E_5$  全原子结构粗粒化； (b)  $C_{16}E_5$  粗粒度模型

Fig3-1 The coarse-grained molecule structure of  $C_{16}E_5$

(a) the coarse-graining procedure of  $C_{16}E_5$ ; (b) the coarse-grained structure of  $C_{16}E_5$

对浓度影响的研究, 选取十六烷基-五聚氧乙烯醚(简称  $C_{16}E_5$ )作为对象, 建立表面活性剂质量百分比分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%的水溶液模型; 对亲/疏水链长的影响, 构建  $C_7E_5$ 、 $C_{10}E_5$ 、 $C_{13}E_5$ 、 $C_{16}E_5$ 、 $C_{12}E_0$ 、 $C_{12}E_1$ 、 $C_{12}E_3$  和  $C_{12}E_5$  水溶液模型, 控制它们的摩尔百分比 0.7%不变。

用 Materials Studio 软件中的 Mesomolecule 工具构建表面活性剂的粗粒度结构, 图 3-1 以  $C_{16}E_5$  为例, 展示了本研究中所用的这种非离子表面活性剂的粗粒度结构。图 3-1(a) 为  $C_{16}E_5$  全原子结构图, 透明网格包裹起来的部分作为一个珠子, 表示出了粗粒度珠子的划分方式, 其中白色为 H 原子, 灰色为 C 原子, 红色为 O 原子; 图 3-1(b)为  $C_{16}E_5$  粗粒度结构。

粗粒度结构构建完成之后, 计算特定浓度下表面活性剂与水的珠子比例, 用 Materials Studio 软件中的 Mesostructure 工具将粗粒化的表面活性剂和水按照一定比例随机地放在周期性盒子里, 得到表面活性剂在水中随机分布的初始体系模型, 图 3-2 以 10% 的  $C_{16}E_5$  水溶液为例, 展示了体系的初始模型。

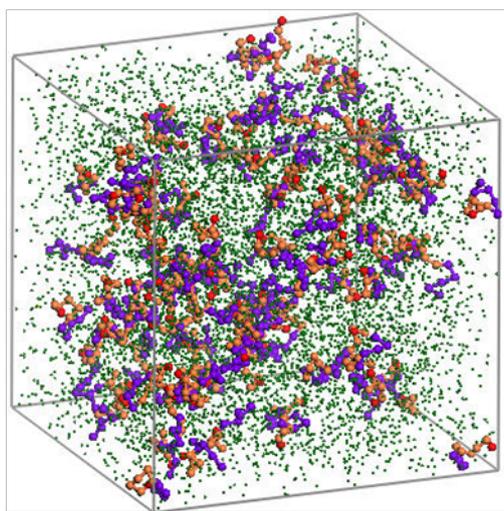


图 3-2 表面活性剂水溶液初始模型

Fig3-2 The initial simulation model of surfactant solution

建好初始模型之后, 用第二章中介绍的“表面活性剂-油-水体系”粗粒度力场为体系中所有珠子分配力场参数, 进行多次几何优化, 直至体系能量达到较稳定的状态。几何优化之后, 同样使用该力场, 进行动力学模拟。本研究中动力学模拟选择 NPT 系综, 温度控制为 298 K, 压强为 1 atm, 时间步长为 10 fs, 每个体系模拟时间为 20 ns, 选用 Nosé 控温方法、Berendsen 控压方法, 珠子间相互作用截断半径为 12.5 Å。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 不同浓度 C16E5 溶液的聚集状态

图 3-3 为各浓度下经过 20 ns 动力学模拟后得到的稳定构型。水珠子充斥在空白部分, 为了更清楚显示表面活性剂聚集体的构型, 在图 3-3 中将水珠子隐藏。

从图 3-3 所示模拟结果中可以看出, 低浓度(10%、20%、30%、40%)时, 表面活性剂聚集成球状胶束; 浓度进一步增大(50%), 聚集成六角束液晶结构; 浓度继续增大(60%、70%、80%), 聚集成层状液晶。由此可知, 用粗粒度模拟的方法研究表面活性剂在水溶液中聚集行为, 随浓度增大, 表面活性剂聚集形态依次经历了“球状-六角状-层状”的相转变过程。

仔细观察不同聚集相之间转变的“过渡”体系, 如 3-3(d)和 3-3(e)体系, 可以发现局部“过渡相”的存在, 如 3-3(d)体系中的球状胶束有拉长的趋势, 3-3(e)体系中的六角束各个独立存在的柱状聚集体之间有所粘连, 有转化为层状结构的迹象。

为了揭示更多的微观构型信息, 选取浓度为 30%、50%、60%的体系, 分别对球状、柱状、层状分子有序组合体中各类型珠子的密度分布进行了分析, 如图 3-4 所示。其中, 球状结构是沿径向的密度分布, 柱状结构是沿轴向的密度分布, 层状结构是沿法向的密度分布。

从图 3-4 可以看出, 无论是球状结构、柱状结构, 还是层状结构, 水主要分布在亲水基团(COC 珠子和 CO 珠子)聚集的区域, 而在疏水基团(CT 珠子和 CM 珠子)聚集的区域很少有水的存在。这种现象展现出了碳氢尾链强烈的疏水效应。表面活性剂亲水基团与水分子亲和力强, 而碳氢链疏水基团与水分子亲和力较弱, 这就使疏水碳氢链与水的界面能较高。为了降低界面能, 使体系更稳定, 表面活性剂疏水链自发向内聚集, 形成亲水基朝外与水接触、疏水尾链朝内聚集在一起的结构。这种非极性基的疏水效应是两亲分子在水介质中形成有序组合体的根本原因。

几种构型的密度分布曲线中, 表面活性剂的乙氧基和羟基伸向水相, 这表明乙氧基和羟基有着强烈的亲水性。疏水基团聚集的位置, CT 和 CM 两种珠子密度的加和值( $0.7 \text{ g/cm}^3$ 左右)与纯油相密度值接近, 这说明 CT 和 CM 珠子聚集的区域基本上相当于纯油相, 这也从另一个方面反映出碳氢尾链具有很强的疏水性。水与亲/疏水链的这种恰恰相反的位置关系说明表面活性剂独特的两亲性结构与其在水中复杂的聚集行为是息息相关的。

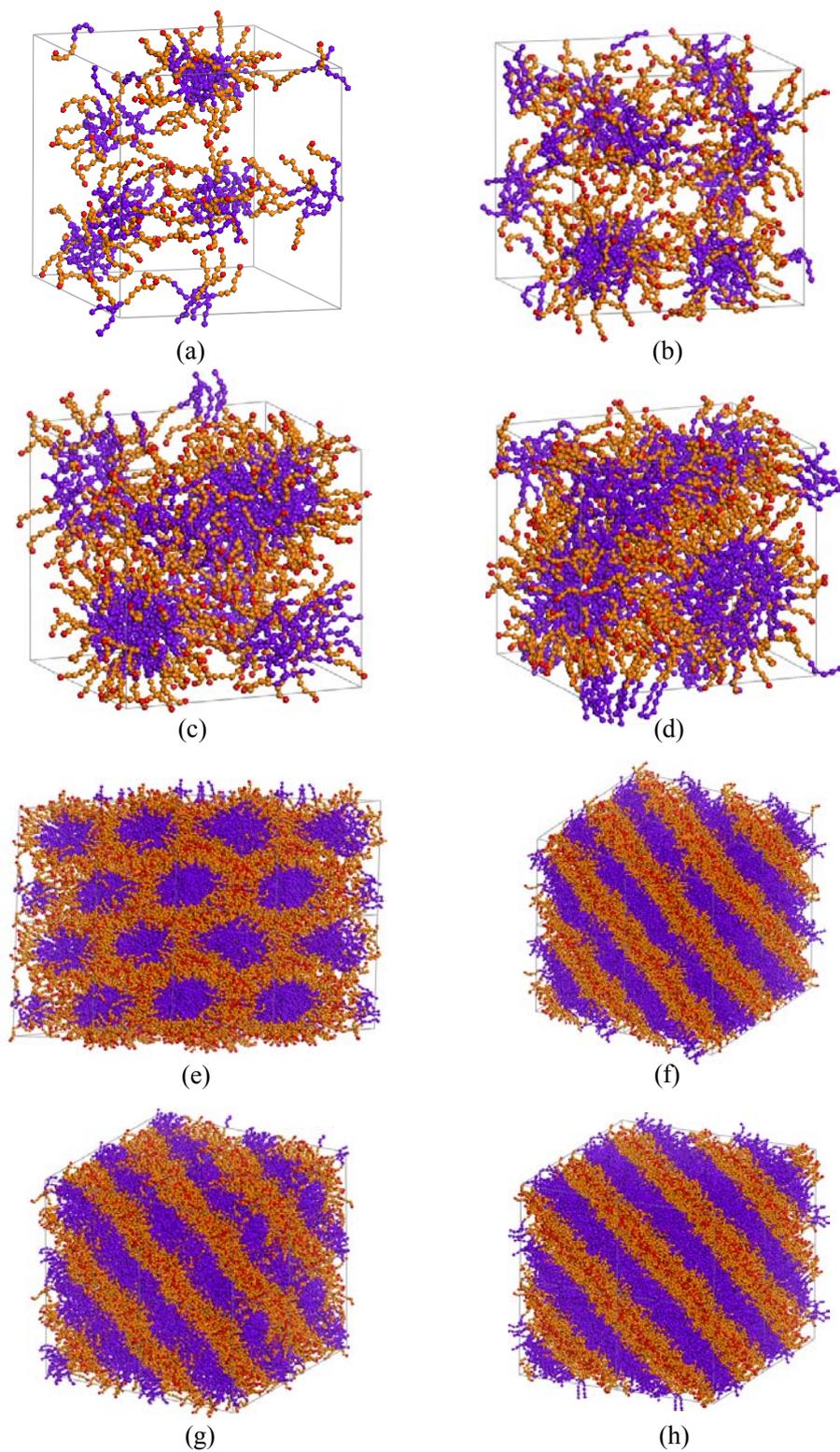


图 3-3 不同浓度  $C_{16}E_5$  在水溶液中的聚集形态

Fig3-3 Aggregative form of  $C_{16}E_5$  solution at different concentrations

(a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%; (f) 60%; (g) 70%; (h) 80%

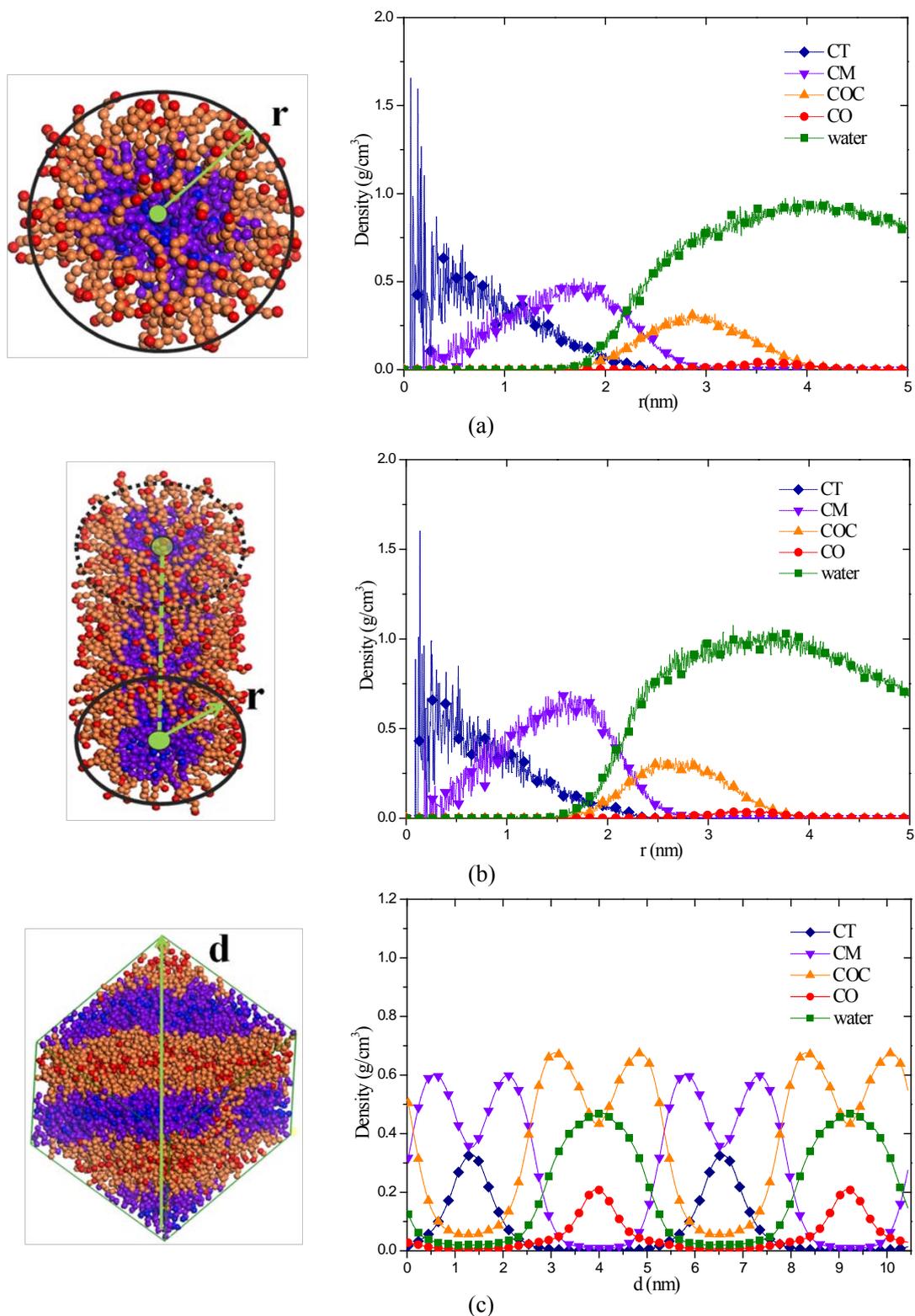


图 3-4 不同形式分子有序组合体密度分布

(a) 球状聚集体; (b) 柱状聚集体; (c) 层状聚集体

Fig3-4 Density profiles of different molecule organized assembly

(a) spheric assembly; (b) cylindrical assembly; (c) stratiform assembly

### 3.3.2 C16E5 的聚集过程

表面活性剂聚集过程发生的时间非常短暂，用实验的方法难以观察到表面活性剂分子有序组合体的聚集过程，这也就大大限制了人们对该领域的深入研究。而分子模拟的方法可以很好地弥补这一不足，我们可以细致地观察表面活性剂的聚集过程，对表面活性剂聚集行为的理论研究提供一些帮助。模拟中，浓度为 30%、50%、80% 的体系里表面活性剂分别聚集成为球状、六角状、层状结构，在本节中，对这三种形式聚集体的聚集过程进行了描述。

对浓度为 30% 的模拟体系进行分析，球状胶束的聚集过程如图 3-5 所示，选取时间点为 0 ns、0.2 ns、0.5 ns、1 ns、5 ns、20 ns。为了使显示更清楚，将水珠子和亲水头基隐藏，图中紫色部分代表 C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 的疏水碳氢尾链。

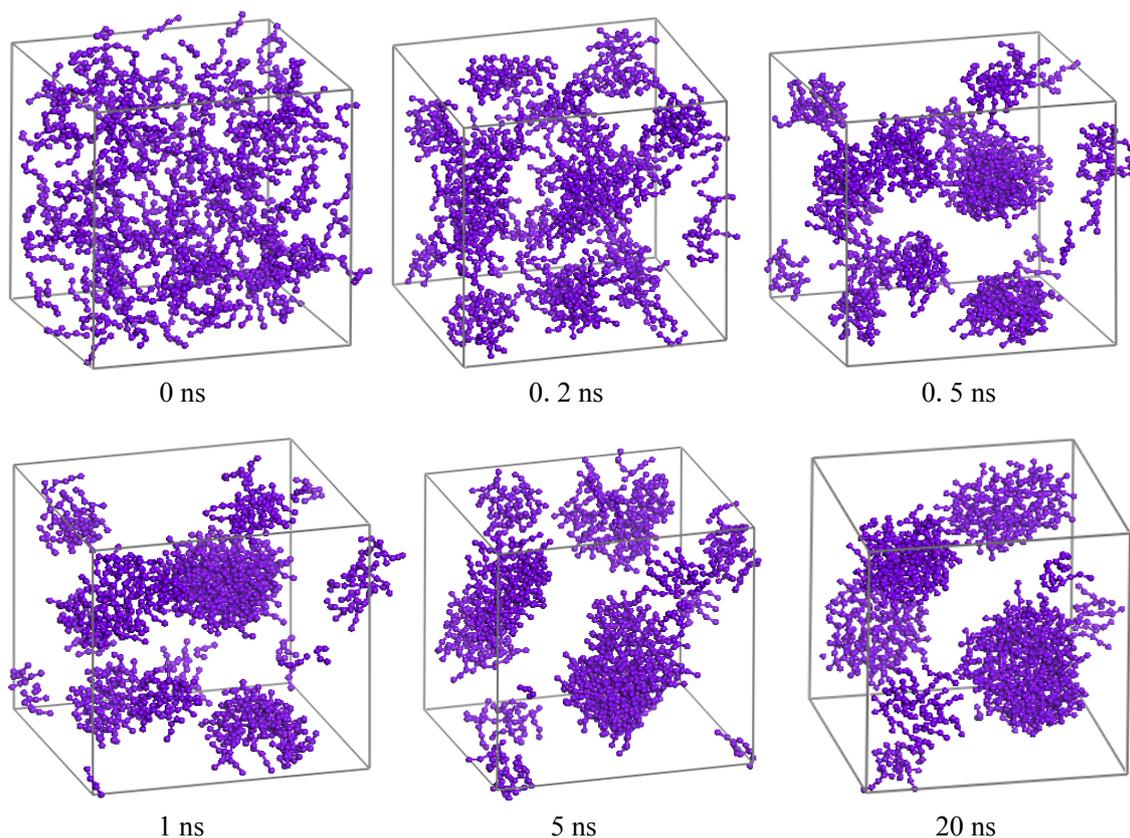


图 3-5 球状结构的聚集过程

Fig3-5 Aggregation progress of spheric assembly

从图 3-5 可知，C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 分子起初在水相中随机均匀分布；然后，C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 分子发生聚集，形成尺寸较小的胶束；随后，小胶束融合形成大胶束并保持在稳定状态。这就是球状胶

束聚集过程的简单描述。稳定胶束由许多小胶束融合而成，而不是由一个胶束不断融入单体表面活性剂分子，这与 Tadjer 等人<sup>[12]</sup>的研究结论一致。

对浓度为 50% 的模拟体系进行分析，六角束的聚集过程如图 3-6 所示，选取时间点为 0 ns、0.2 ns、0.5 ns、1 ns、5 ns、20 ns。水珠子和亲水头基被隐藏，紫色部分代表 C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 的疏水碳氢尾链。

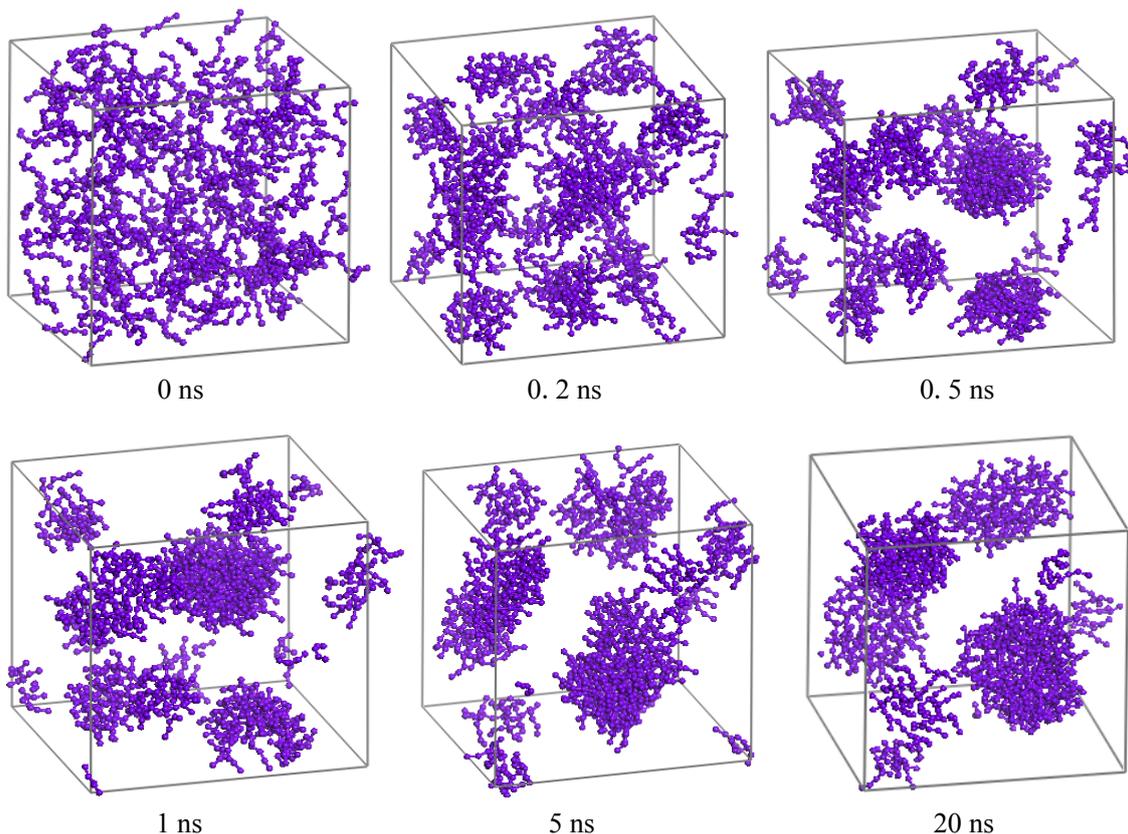


图 3-6 六角束聚集过程

Fig3-6 Aggregation progress of hexagonal assembly

六角束的聚集过程大体可分为四个步骤：首先，分散的表面活性剂单体分子聚集，形成随机分布的球状胶束(如图 3-5 中 0.2 ns)；然后，球状胶束逐渐拉长，成为柱状或蠕虫状小胶束(0.5 ns 和 1 ns)；接下来，柱状或蠕虫状小胶束融合在一起，初步形成完整且平行排列的六角状的柱状胶束；随后，初步成形的六角束在表面活性剂和水的的作用下排列更加整齐规则(5 ns 之后)。

对 C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 的模拟中，当浓度大于 60% 时形成层状液晶结构。图 3-7 展示了层状液晶结构的聚集过程，为显示清晰，将水珠子和亲水头基隐藏，紫色部分代表 C<sub>16</sub>E<sub>5</sub> 的疏水碳氢尾链。

通过对图 3-7 的分析, 将层状液晶的聚集过程分为四个步骤: 第一步, 随机均匀分布的表面活性剂分子聚集成不规则的小胶束(0.2 ns, 有球状、蠕虫状、碟状等等); 第二步, 各种不规则的小胶束相互聚拢, 形成三维网状结构(0.5 ns); 第三步, 三维网状结构逐渐分离成为层状, 但层与层之间有“粘连”, 且每层厚度不均, 局部有“空洞”(1 ns 和 5 ns); 第四步, 层状结构逐渐变得更加整齐平整, 厚度均匀(20 ns)。

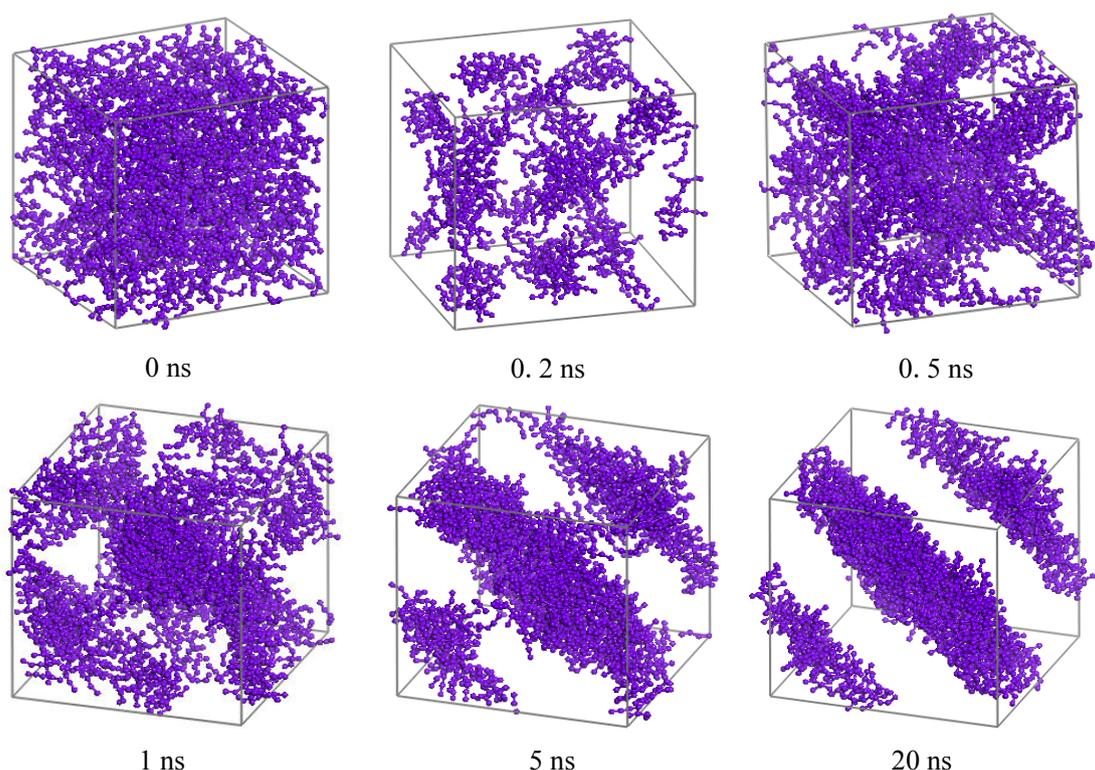


图 3-7 层状结构聚集过程

Fig3-7 Aggregation progress of stratiform assembly

### 3.3.3 不同亲/疏水链长对表面活性剂聚集行为的影响

研究疏水链长对表面活性剂聚集行为的影响, 控制乙氧基个数为 5, 改变尾链中碳原子的个数, 模拟 0.7%浓度下表面活性剂的聚集行为。图 3-8 为不同尾链长度表面活性剂的体系模拟 20 ns 后达到的稳定聚集形态。

图 3-8 中紫色珠子为碳氢疏水尾链, 橘黄色珠子为乙氧基, 红色珠子为亲水基末端的羟基。从图中可以看出,  $C_7E_5$  体系中, 表面活性剂分子并没有发生聚集, 仍然保持随机分布状态。而  $C_{10}E_5$ 、 $C_{13}E_5$ 、 $C_{16}E_5$  的体系中, 表面活性剂分子都发生了聚集, 形成球状胶束。而且可以明显看出, 随着尾链的增长, 聚集形成的球状胶束尺寸逐渐增大。这就说明在乙氧基个数不变的情况下, 胶束尺寸随疏水尾链的增长而增大。

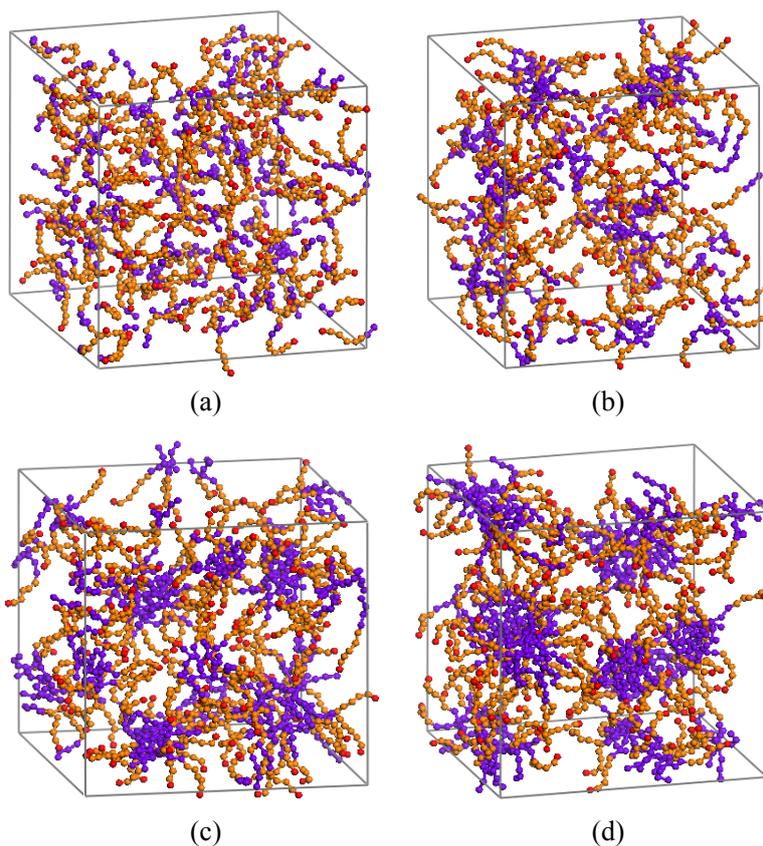


图 3-8 不同疏水尾链长度表面活性剂的聚集形态

Fig3-8 The aggregations of surfactants with different length of hydrophobic group

(a) C<sub>7</sub>E<sub>5</sub>; (b) C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>; (c) C<sub>13</sub>E<sub>5</sub>; (d) C<sub>16</sub>E<sub>5</sub>

表 3-1 不同疏水尾链长度表面活性剂的胶束聚集情况统计表

Table 3-1 Aggregation number of surfactants with different length of hydrophobic group

C <sub>m</sub> E <sub>5</sub>	胶束个数	聚集数目(括号中为前 50%大胶束)	平均聚集数目
C <sub>7</sub> E <sub>5</sub>	--	--	--
C <sub>10</sub> E <sub>5</sub>	13	(20、17、16、16、15、15、15、)14、14、13、12、11、11	16
C <sub>13</sub> E <sub>5</sub>	12	(25、21、19、19、17、17、)17、13、11、10、10、9	20
C <sub>16</sub> E <sub>5</sub>	10	(28、27、27、27、17、)17、12、11、11、9	25

胶束尺寸的大小，我们通常用“聚集数目”来描述，“聚集数目”是指某体系中形成的胶束中一个胶束所包含的表面活性剂分子个数。在统计每个体系中所有胶束的聚集数目时，发现随着疏水尾链增长，出现了“两极分化”的现象，即既存在很大胶束又存在很小

胶束。造成这种现象的原因是模拟体系的限制，模型中表面活性剂分子的总数目是有限的，形成大胶束必然要耗费很多的表面活性剂分子，这就使剩余的表面活性剂数目减少，只能形成较小的胶束。而这种现象并不影响我们说明问题，现将每个体系中所有胶束按由大到小顺序排列，取前 50%求聚集数目的平均值，以此作为该体系的平均聚集数目 ( $C_7E_5$  没有聚集，各项均用“--”标出)，结果在表 3-1 中列出。

将疏水链长和胶束平均聚集数目的关系做成曲线，如图 3-9 所示。

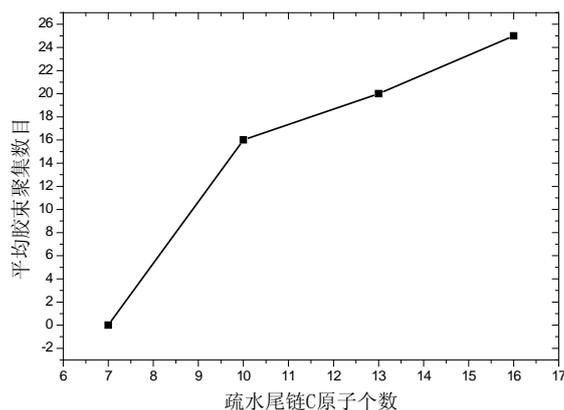


图 3-9  $C_mE_5$  疏水链长度对胶束聚集数目的影响曲线

Fig3-9 The average aggregation number as a function of the length of hydrophobic group

从图 3-9 可直观看出，随疏水尾链的增长，脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的胶束聚集数目逐渐增大，这与已有的研究规律是吻合的。

上文已分析，在同样的摩尔百分比下， $C_7E_5$  并没有发生聚集，而  $C_{10}E_5$ 、 $C_{13}E_5$ 、 $C_{16}E_5$  聚集成球状胶束，也就是说  $C_7E_5$  没有达到 CMC 值，而  $C_{10}E_5$ 、 $C_{13}E_5$ 、 $C_{16}E_5$  达到了 CMC 值。这就说明，随着疏水尾链的增长，表面活性剂溶液的临界胶束浓度值是降低的，这与已有的理论研究结论一致。

为研究疏水链长度对胶束微观构型的影响，选取了  $C_{10}E_5$  和  $C_{16}E_5$  体系中最接近平均聚集数目的球状胶束，对各种珠子的密度分布进行了分析，如图 3-10 所示。

比较图 3-10(a)(b)两个胶束的密度分布，可以发现， $C_{16}E_5$  胶束中 CM 珠子聚集范围比  $C_{10}E_5$  更广，这是因为  $C_{16}E_5$  疏水尾链更长，聚集形成的胶束更大。 $C_{10}E_5$  胶束中 COC 珠子聚集范围是 0.5-2.5 nm， $C_{16}E_5$  胶束中 COC 珠子聚集范围是 1.0-3.0 nm，两个胶束 COC 珠子聚集范围基本一致，跨度均为 2 nm，这说明疏水尾链长短对球状胶束中亲水基团构型影响不大。水珠子开始聚集的位置基本上与乙氧基保持一致，这种现象并没有随着尾链长度的改变而发生变化。

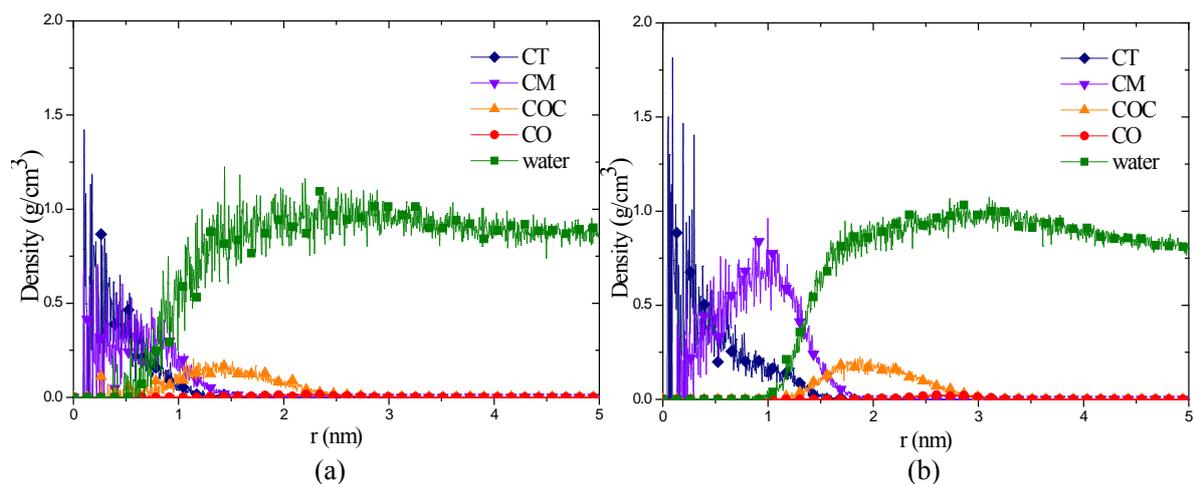


图 3-10 不同尾链长度球状胶束中各基团密度分布

Fig3-10 Density profiles of different beads in spheric micelle

(a) C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>; (b) C<sub>16</sub>E<sub>5</sub>

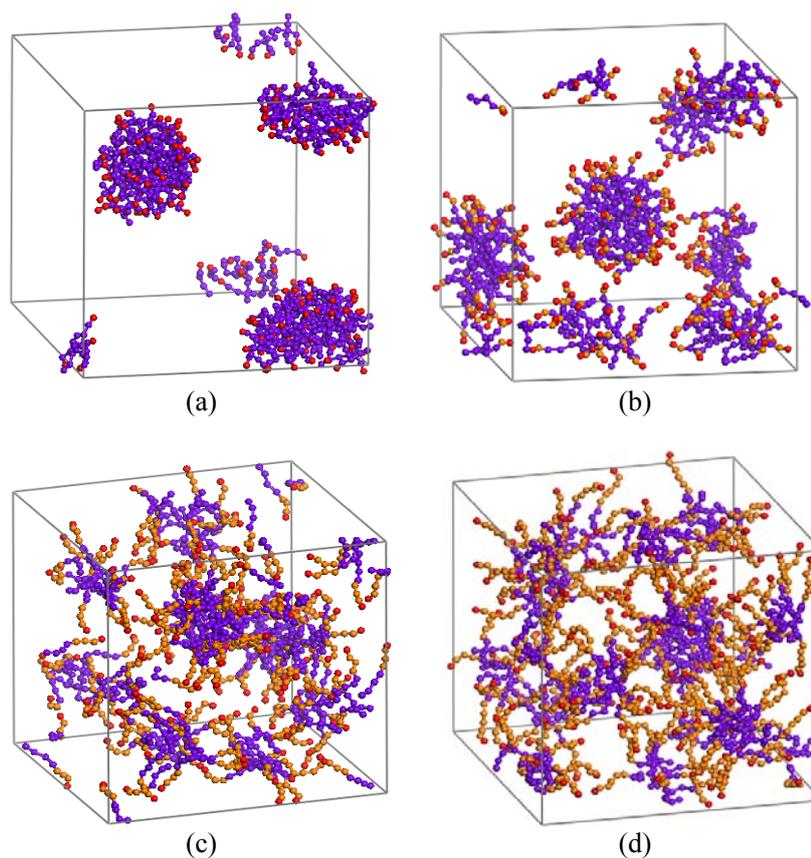


图 3-11 不同亲水基长度表面活性剂的聚集形态

Fig3-11 The aggregations of surfactants with different length of hydrophilic group

(a) C<sub>12</sub>E<sub>0</sub>; (b) C<sub>12</sub>E<sub>1</sub>; (c) C<sub>12</sub>E<sub>3</sub>; (d) C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>

研究亲水头基长度(即乙氧基个数)对表面活性剂聚集行为的影响,模拟了 0.7%摩尔浓度的一系列体系,选用的表面活性剂分子为  $C_{12}E_0$ 、 $C_{12}E_1$ 、 $C_{12}E_3$ 、 $C_{12}E_5$ ,其中  $C_{12}E_0$  没有乙氧基,是碳氢尾链加羟基的结构,也就是正十二醇,选用没有乙氧基的这个分子与其他含有不同乙氧基个数的分子聚集状态对比,探究乙氧基对表面活性剂聚集行为的影响。每个体系分别模拟 20 ns,最终稳定构型如图 3-11 所示。其中,紫色珠子为碳氢疏水尾链,橘黄色珠子为乙氧基,红色珠子为羟基。

图 3-11 中各体系均形成了球状胶束。对比无乙氧基的(a)和有乙氧基的(b)(c)(d)可以明显看出,(a)体系中形成的球状胶束比(b)(c)(d)体系中的球状胶束尺寸大,这说明乙氧基有使胶束尺寸减小的作用,而且效果明显。对比(b)(c)(d)可看出,随乙氧基个数增多,胶束尺寸减小。

表 3-2 不同亲水基长度表面活性剂的胶束聚集情况统计表

$C_{12}E_n$	胶束个数	聚集数目(括号中为前 50%大胶束)	平均聚集数目
$C_{12}E_0$	2	(139、)72	139
$C_{12}E_1$	5	(68、51、45、)25、18	55
$C_{12}E_3$	10	(31、23、21、18、17、)16、15、13、12、11	22
$C_{12}E_5$	11	(25、23、22、17、17、17、)16、15、14、13、11	20

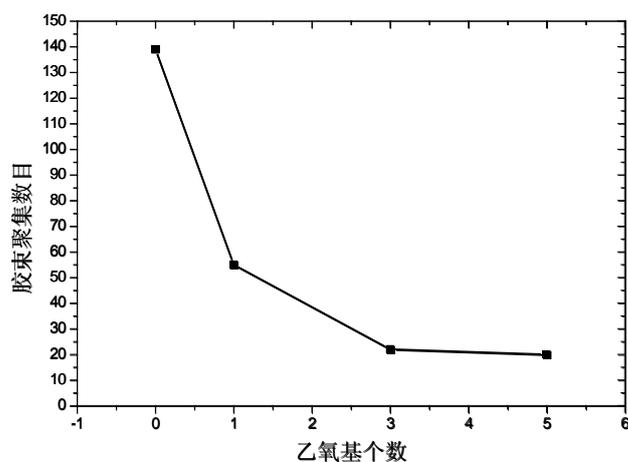


图 3-12  $C_{12}E_n$  乙氧基个数对胶束聚集数目的影响曲线

Fig3-12 The average aggregation number as a function of the length of hydrophilic group

将各体系胶束聚集数目统计记入表 3-2。其中，将每个体系中所有胶束按由大到小顺序排列，取前 50%求聚集数目的平均值，以此作为该体系的平均聚集数目。将乙氧基个数和胶束平均聚集数目的关系做成曲线，如图 3-12 所示。

从图 3-12 可直观看出，随亲水乙氧基个数的增多，脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂的胶束聚集数目逐渐增大，这与已有的研究规律是吻合的。而且，乙氧基的这种作用在数目比较少时非常明显，当乙氧基个数达到一定程度，继续增加乙氧基个数，使胶束聚集数目降低的作用逐渐不明显，对应着图 3-12 中曲线渐趋平缓。

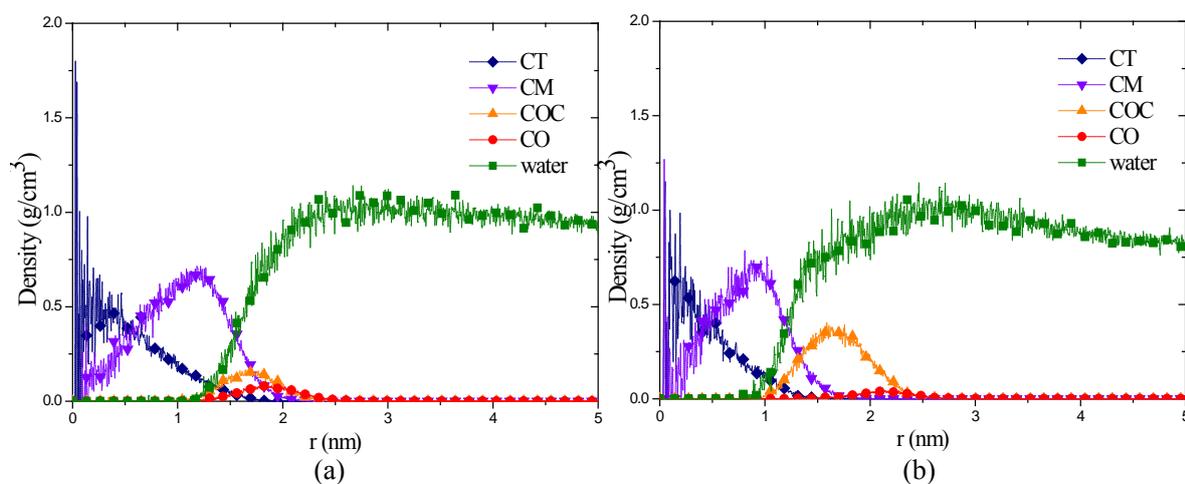


图 3-13 不同尾链长度球状胶束中各基团密度分布

Fig3-13 Density profiles of different beads in spheric micelle

(a)  $C_{12}E_1$ ; (b)  $C_{12}E_5$

为研究亲水链长度对胶束微观构型的影响，选取了  $C_{12}E_1$  和  $C_{12}E_5$  体系中最接近平均聚集数目的球状胶束，对各种珠子的密度分布进行了分析，如图 3-13 所示。

比较图 3-13(a)(b)两个胶束的密度分布，3-13(a)中 COC 珠子的分布范围比 3-13(b)更大，这说明  $C_{12}E_5$  球状胶束的亲水层外壳厚度比  $C_{12}E_1$  大，这是由亲水链长度决定的。3-13(a)中 CT 和 CM 珠子的分布范围是 0-2.1 nm，3-13(b)中 CT 和 CM 珠子的分布范围是 0-1.6 nm，这是因为随乙氧基增多，胶束尺寸减小，疏水内核尺寸也相应的减小。水珠子开始聚集的位置仍然与乙氧基保持一致，并没有因为亲水链的增长而改变。在两个胶束 CT 和 CM 分布的区域，密度相差不大，接近油相密度，亲水链长的改变没有对疏水内核的结构产生很大的影响。

### 3.4 小节

用粗粒度分子动力学模拟的方法,采用自己开发的粗粒度力场,研究了亲/疏水链长度对脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂聚集行为的影响。控制所有模拟体系表面活性剂浓度不变,且在该浓度下,所有体系中表面活性剂均聚集成球状胶束。选用了  $C_mE_5$  和  $C_{12}E_n$  系列脂肪醇聚氧乙烯醚来进行模拟研究。通过分析胶束聚集数目和密度分布,得出以下结论:

- (1) 胶束聚集数目随表面活性剂疏水尾链增长而增大,随亲水链增长而减小。
- (2) 各种形式分子有序组合体的形成都经历了多个阶段。
- (3) 随着疏水尾链的增长,表面活性剂溶液的临界胶束浓度值是降低的。

(4) 通过密度分布对球状胶束的微观构型进行了分析。对于球状胶束,水与亲水基团结合紧密而很少渗入疏水内核中,疏水内核密度接近纯油相,这些规律不会随亲/疏水链长的改变而改变。

## 第四章 低渗油藏自发渗吸行为

### 4.1 引言

我国低渗油藏分布十分广泛<sup>[61]</sup>。在低渗油藏中，驱油的主要作用机理是自发渗吸作用<sup>[62-64]</sup>，就是水通过渗吸作用，深入孔道，将孔道中的原油驱替出来。明确自发渗吸作用机理，研究在采油过程中提高驱替液的渗吸能力，对提高原油的采收率具有重要的意义。自发渗吸是一种毛管压力主导的过程。最初 Lucas<sup>[65]</sup>和 Washburn<sup>[66]</sup>在实验的基础上对渗吸过程进行了理论分析。他们认为，对于水平的毛细管，毛管压力与粘滞阻力是一对平衡的作用力。即：

$$\frac{2}{R} \sigma_{lg} \cos \theta = \frac{8}{R^2} \eta x \frac{dx}{dt} \quad (4-1)$$

其中， $R$  为毛管半径， $\sigma_{lg}$  为水气界面张力， $\theta$  为固体对液体的润湿角， $\eta$  为液体的粘度， $x$  为渗吸高度， $t$  为时间。如果初始条件为  $x=0$ ， $t=0$ ，方程 4-1 积分可得渗吸高度随时间变化的规律，即 Lucas-Washburn 方程：

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_{lg} R \cos \theta}{2\eta}} \sqrt{t} \quad (4-2)$$

随后 Rideal 等人<sup>[67]</sup> 和 Bosanquet 等人<sup>[68]</sup>提出毛管渗吸过程中要考虑惯性阻力，即：

$$\frac{2}{R} \sigma_{lg} \cos \theta = \frac{8}{R^2} \eta x \frac{dx}{dt} + \rho \left[ x \frac{d^2x}{dt^2} + \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right] \quad (4-3)$$

式 4-3 最后一项为惯性阻力， $\rho$  为液体密度。

近年来，科研人员应用分子模拟的方法研究流体在毛管中的渗吸行为<sup>[13, 16, 69-73]</sup>。Dimitrov 等人<sup>[13]</sup>研究牛顿流体在毛管中渗吸行为，Enyashin 等人<sup>[72]</sup>研究 KI 在  $\text{MoS}_2$  毛管的渗吸行为，研究表明渗吸高度与时间的平方根成正比，验证了 Lucas-Washburn 方程的正确性。Martic 等人<sup>[73]</sup>研究流体在非均质固体表面的渗吸行为，Stukan 等人<sup>[16]</sup>研究不同粗糙度、润湿性对毛管渗吸行为的影响，模拟结果与动态接触角的修正 Lucas-Washburn 方程相吻合。Dimitrov 等人<sup>[13]</sup>研究非牛顿流体在毛管中的渗吸行为，Enyashin 等人<sup>[72]</sup> 研究  $\text{PbI}_2$  在碳纳米管或 BN 纳米管中的渗吸行为，模拟结果表明，渗吸高度与时间的关系满足滑移距离修正的 Lucas-Washburn 方程。这些研究大部分都是关于纯溶液在孔道中的渗吸，而对于表面活性剂溶液体系的渗吸及驱替行为鲜有报道。本章就表面活性剂体系的渗吸行为进行了相关的研究。

渗吸行为与油藏的岩层性质有着密切的关系，不同的储层中的自发渗吸行为不尽相同。储层中毛细孔道的润湿性，是影响自发渗吸行为的一个重要因素。亲水性孔道更有利于水的吸入，而亲油性孔道不利于水的吸入。亲水性油藏和亲油性油藏都是存在的，亲水性油藏中水可以很容易地通过自发渗吸作用吸入孔道；在亲油性油藏中，水难以自发吸入，往往需要借助表面活性剂改变油藏孔道的润湿性，将孔道从亲油性变为亲水性，从而进一步促进水的吸入。

第二章中已详细叙述，我们开发了用来研究不同润湿性孔道中自发渗吸行为的粗粒度分子动力学力场。在本节中，我们应用该力场，考察了孔道润湿性、表面活性剂对自发渗吸行为及表面活性剂对驱替原油行为的影响。具体内容如下：

首先，构建不同润湿性的毛细孔道体系，模拟水溶液的渗吸作用，考察孔道润湿性对自发渗吸行为的影响。

第二，在上一部分的基础上，主要考察亲油性油藏的渗吸行为。选择具有相同润湿性的毛细孔道模型，对比水溶液与表面活性剂溶液的渗吸行为，分析表面活性剂对渗吸行为的作用机理；

第三，建立含有原油的亲油性孔道模型，模拟表面活性剂溶液对原油的驱替行为，明确表面活性剂驱替原油的作用机制。

## 4.2 模拟方法

在第二章中已介绍过模型的构建方法，在此不再赘述。在考察不同润湿性孔道中的渗吸行为时，孔道半径  $R$  均设为  $1.50 \text{ nm}$ ；在考察表面活性剂驱替孔道中原油的模拟中，孔道半径  $R$  均设为  $3.0 \text{ nm}$ 。首先，我们考察了水溶液在不同润湿性孔道中的渗吸行为，构建模型如图 4-1 所示。

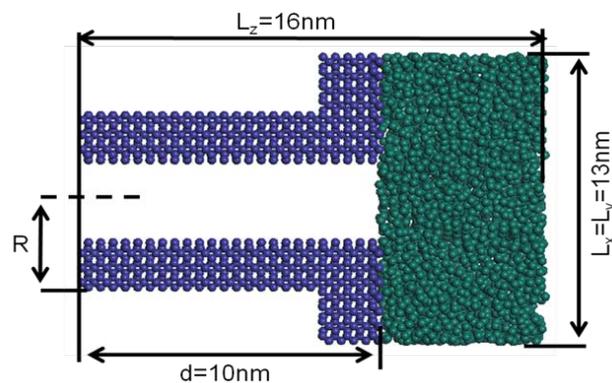


图 4-1 自发渗吸初始模型

Fig4-1 The initial model for capillary imbibitions simulation

本模拟采用 2.2 章节中所介绍的自发渗吸体系粗粒度分子动力学力场，在 Materials Studio 软件上实现。在模拟中，x、y 方向采用周期性边界条件，z 方向不加周期性边界条件；采用 Smart Minimizer 方法对体系进行优化；通过 Mesocite 模块完成正则系综（NVT）的 CGMD 模拟；模拟温度为 298 K，采用 Nosé 控温方法；粗粒度分子动力学原理与全原子分子动力学基本一致，同样应用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程；截断半径取 1.25 nm；纯水自发渗吸行为的模拟时间设为 500 ps，表面活性剂水溶液自发渗吸行为的模拟时间设为 20 ns。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 润湿性对水溶液自发渗吸行为的影响

渗吸能力的强弱反应在渗吸速度上，模拟的方法不能直接反映渗吸的速度。在这里，以经过相同时间的渗吸高度来表征渗吸能力的强弱。如图 4-1 所示，构建具有不同润湿性的自发渗吸体系，如 2.2 章节所述，不同润湿性的构建是通过调整孔道珠子 S 与水珠子 W 之间的 L-J 势参数  $D_{sw}$  实现的，经过不同润湿性孔道模型力场参数的拟合发现， $D_{sw}$  数值越小，其亲水性越弱，亲油性越强，在这里，分别选择不同润湿性的孔道，对应的  $D_{sw}$  数值分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 和 0.35。模型构建后，进行 500 ps 的粗粒度分子动力学模拟。

图 4-2 给出了不同润湿性的孔道最终的渗吸高度，从图 4-2 中发现，当  $D_{sw}$  数值为 0.05、0.10 和 0.15 时，水完全没有进入毛细孔道；当  $D_{sw}$  数值从 0.20 到 0.35 逐渐增大时，水的渗吸高度逐渐增大。由此可见，毛细孔道的润湿性直接影响水的渗吸能力，在疏水性(亲油性)的毛细孔道中，很难发生渗吸行为；在亲水性的毛细孔道中，很容易发生渗吸行为。并且，毛细孔道的亲水性越强，渗吸高度就越高，对应着水的渗吸能力就越强。

渗吸能力的大小也可根据能量的变化来反映，毛管渗吸过程中伴随着能量的变化。在自发渗吸的过程中，会有能量释放出，这种能量称为润湿热<sup>[74, 75]</sup>。润湿热的大小与润湿类型关系密切，对于毛管渗吸主要体现为浸湿润湿<sup>[76]</sup>，根据定义，单位面积的润湿热如式 4-4 所示。

$$W_{\text{润}} = \sigma_{\text{sg}} - \sigma_{\text{sl}} = \sigma_{\text{lg}} \cos \theta \quad (4-4)$$

当  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  时， $W_{\text{润}} > 0$ ，渗吸行为发生，并且  $\theta$  越小， $W_{\text{润}}$  越大，水的渗吸能力越

强；当  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ， $W_{\text{润}} \leq 0$ ，渗吸行为不能发生。

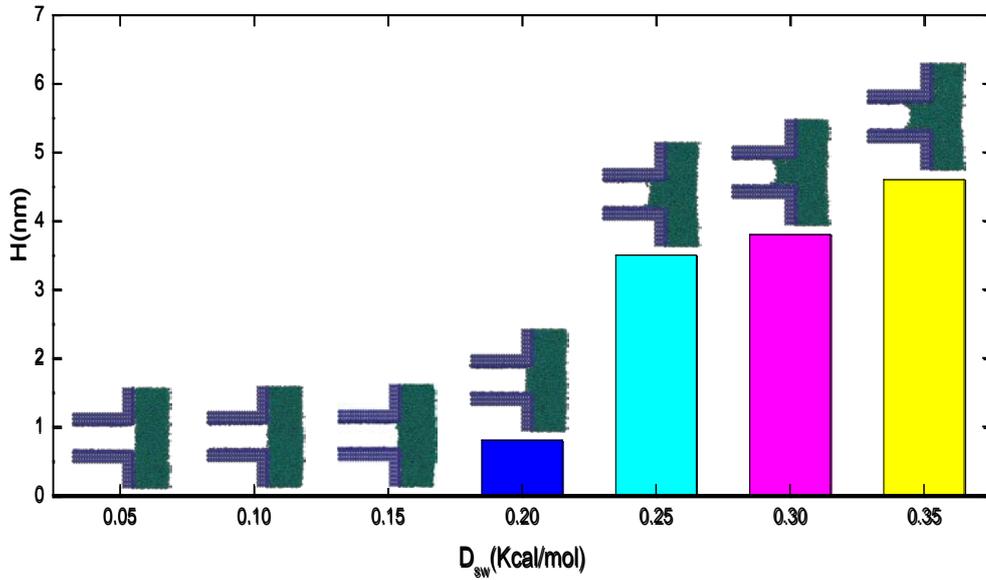


图 4-2 不同润湿性孔道内水的渗吸高度

Fig4-2 Imbibition height of water in capillary channel with different wettability

图 4-3 对比了不同体系的模拟过程中总能量的变化情况，由能量曲线可以得出，当  $D_{\text{sw}} < 0.2 \text{ Kcal/mol}$  时 ( $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ )，能量曲线基本保持不变；当  $D_{\text{sw}} > 0.2 \text{ Kcal/mol}$  ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) 时，能量有下降趋势，并且  $D_{\text{sw}}$  越大 ( $\theta$  越小)，能量下降越明显。

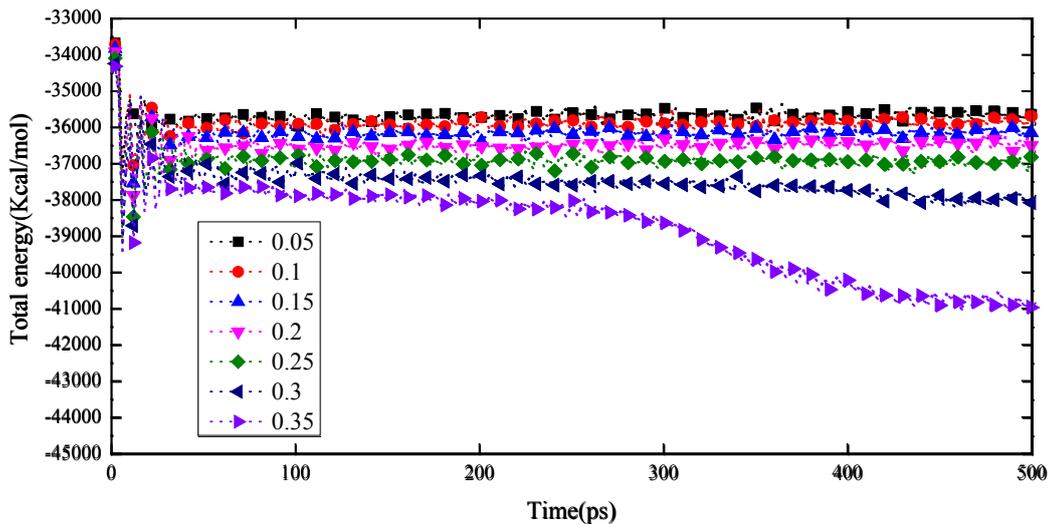


图 4-3 不同润湿性孔道渗吸过程的能量变化

Fig4-3 Time evolution of total energy of simulation system with different wettability

### 4.3.2 表面活性剂溶液自发渗吸行为研究

由前面的模拟结果可知，对于亲油性的毛细孔道，纯水难以渗吸进入孔道。在采油中，用表面活性剂溶液作为驱油剂，比纯水有更好的效果。表面活性剂溶液是如何起作用的，表面活性剂溶液是否可以促进自发渗吸行为呢？这就是本节的研究内容。

选用亲油性的毛细孔道，具体参数设置为：固体与水相及表面活性剂中亲水部分  $D_{ij}$  为 0.15 Kcal/mol，固体与油相及表面活性剂亲油部分  $D_{ij}$  为 0.35 Kcal/mol。表面活性剂溶液选用摩尔百分比为 10%的 C<sub>7</sub>E<sub>2</sub>(正庚烷-2 聚氧乙烯醚)溶液。

粗粒度分子动力学模拟20 ns 后，发生自发渗吸现象。同一毛细孔道模型，纯水和表面活性剂溶液的渗吸结果如图 4-4 所示。从图 4-4 可以发现，在该毛细孔道中，纯水并不能发生渗吸，而表面活性剂溶液可以渗吸进入孔道。仔细观察图 4-4(b)中表面活性剂的分布，发现主要有二部分：一部分在水气界面上定向吸附，一部分吸附在固液界面上。由此我们分析，表面活性剂在亲油性的固体表面上定向吸附，亲油性的固体表面发生润湿反转，变为亲水性，从而使溶液渗吸进入毛细孔道。

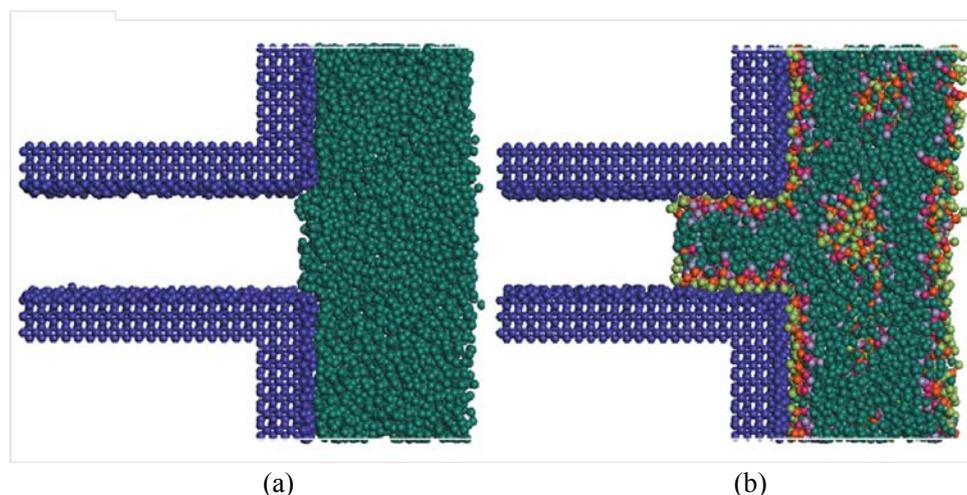


图 4-4 纯水和表面活性剂溶液在亲油性孔道内的渗吸

**Fig4-4 Imbibitions of pure water compared with surfactant solution in lipophilic capillary channel**

**(a) model of pure water; (b) model of surfactant solution**

表面活性剂在固体表面的吸附使固体表面的润湿性发生转变，为了定量描述表面活性剂改变固体表面润湿性的能力，我们预先模拟了表面活性剂在固体表面吸附成膜的过程，然后将水滴放在固体表面上，观测水滴在固体表面的铺展情况。图 4-5 对比了有无

表面活性剂单层膜固体表面上的水滴铺展情况，并测量了其接触角。从图中可以发现，水滴在没有表面活性剂单层膜的固体表面上接触角为  $99^\circ$ ，固体表面呈现出亲油性；水在表面活性剂自组装膜表面的接触角为  $20^\circ$ ，固体表面表现出良好的亲水性。对比研究结果表明表面活性剂可以改变固体表面润湿性，使其润湿发生反转。我们仍然用渗吸过程中的润湿热(式 4-1)说明改变润湿性对渗吸过程的影响。纯水在亲油性孔道表面润湿角大于  $90^\circ$ ，润湿热小于 0，不发生渗吸；而在表面活性剂水溶液的模拟中，表面活性剂吸附在固体表面，使固体表面的润湿性发生反转，润湿角小于  $90^\circ$ ，润湿热大于 0，发生渗吸。

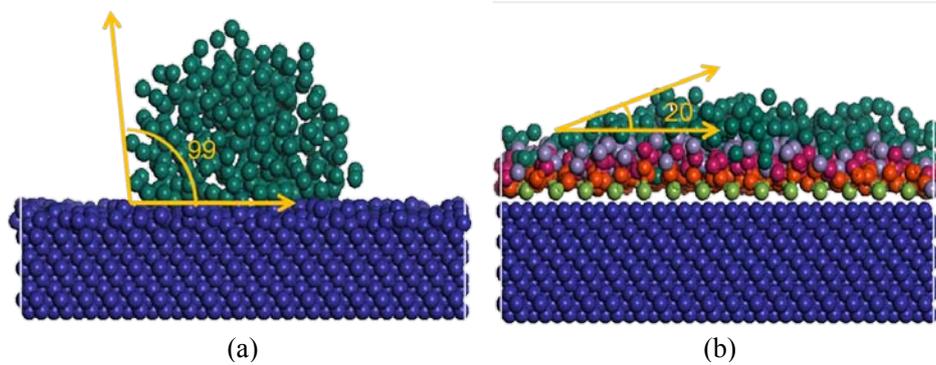


图 4-5 表面活性剂改变亲油性固体表面的润湿性

Fig4-5 Wettability alteration of rock surface with surfactant

(a) without surfactant adsorption; (b) with surfactant adsorption

表面活性剂吸附在水气界面能够降低水气界面的界面张力，为了明确降低界面张力对渗吸过程的影响，我们建立如图 4-6(a)(b) 所示的初始模型，图 4-6(a)为水溶液的渗吸模型，图 4-6(b)中水气界面吸附表面活性剂单层膜。设置固体与水及表面活性剂之间的参数  $D_{ij}$  为  $0.25 \text{ K cal/mol}$ ，这样孔道为亲水性孔道，溶液能够发生渗吸。表面活性剂、水与固体界面的相互作用参数相同，避免了表面活性剂因在固体表面吸附对结果的影响。图 4-6(c)(d)给出了分子动力学模拟 500 ps 后的最终构型，由图可得，表面活性剂在水气界面吸附的模型中，溶液渗吸高度小于纯水模型，因此可知降低水气界面张力不利于溶液的渗吸。我们同样用渗吸过程中的润湿热说明(式 4-4)。降低界面张力虽然不能使润湿热的正负发生改变，但是会减小润湿热，从而不利于渗吸。因此对于渗吸作用而言，表面活性剂的选择不应追求超低界面张力，而应注重润湿性的改变。

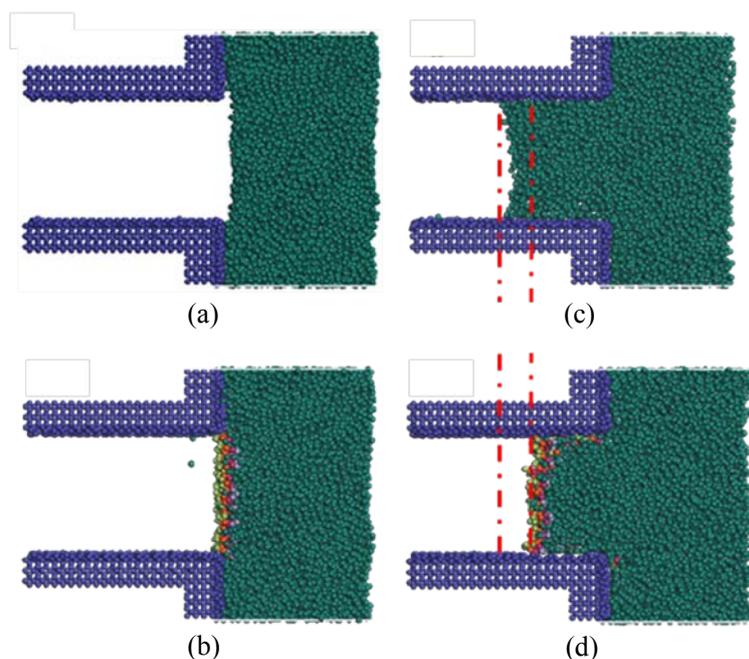


图 4-6 水气界面张力对自发渗吸的影响

Fig4-6 The capillary imbibition affected by the change of water/air interfacial tension

(a) the initial snapshot of no-surfactant model; (b) the initial snapshot of surfactant solution model; (c) the terminal snapshot of no-surfactant model after 500 ps simulation; (d) the terminal snapshot of surfactant solution model after 500 ps simulation

表面活性剂在固体表面吸附成膜，使其发生润湿反转，孔道由亲油性变为亲水性，从而使自发渗吸现象发生。在模拟中我们发现，表面活性剂水溶液在亲油性孔道中渗吸的过程与前面纯水渗吸的过程明显不同：表面活性剂通过亲油基团在孔道内壁直接吸附，带动溶液向里渗吸；水溶液中的表面活性剂通过挤压吸附(如图 4-7(a)所示)或直接在前端吸附(如图 4-7(b)所示)使更多的表面活性剂吸附在孔道内壁，又进一步使水溶液向里渗吸。

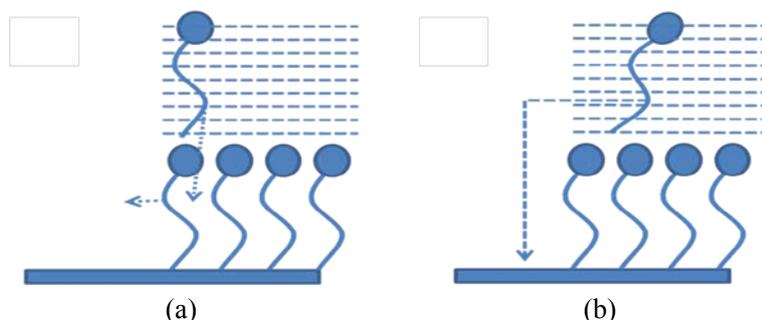


图 4-7 表面活性剂的吸附过程

Fig4-7 The adsorption progress of surfactant

(a) Extruding adsorption; (b) Direct adsorption

渗吸高度随时间的变化可以动态地反映渗吸过程，Lucas-Washburn 方程给出了纯溶液在毛管中渗吸高度与时间的关系满足  $H \propto t^{0.5}$ ，图 4-8 给出了表面活性剂的水溶液在亲油性孔道渗吸高度随时间的变化情况，从图可以看出，表面活性剂的水溶液进入孔道是一个由快到慢的过程，表面活性剂的吸附速度受表面活性剂浓度的影响，吸附速度进而影响渗吸速度，0-9ns 范围内渗吸高度与时间呈现线性关系，可以认为在初始阶段表面活性剂浓度相对恒定；9ns~17ns 范围内渗吸高度与时间的关系逐渐变缓，由于表面活性剂吸附在孔壁，溶液中的表面活性剂的量逐渐耗尽；最后，17ns-20ns 范围内，由于表面活性剂吸附在孔壁全部耗尽，渗吸高度基本不变。正是由于表面活性剂体系与孔道表面存在这种先吸附后渗吸的相对复杂的相互作用关系，表面活性剂体系渗吸高度随时间的变化与纯溶液渗吸高度随时间的变化关系不再一致。

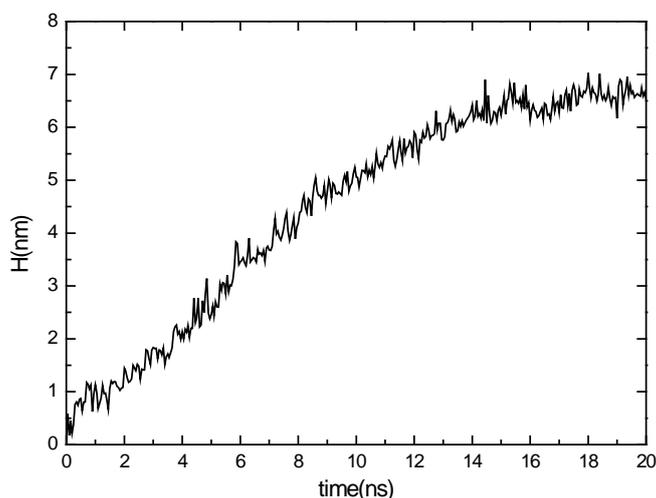


图 4-8 渗吸高度随时间的变化

Fig4-8 Changing Curve of imbibition height along with simulation time

#### 4.3.3 表面活性剂溶液原油驱替行为研究

由前节可知表面活性剂溶液能够在亲油性孔道内自发渗吸，如果孔道内加入油相，研究表面活性剂在亲油性孔道中原油的驱替行为，能够更加真实地反映表面活性驱的过程，以及表面活性剂对原油驱替过程产生的影响，揭示水驱油的微观过程。构建表面活性剂溶液驱替原油的模型，水溶液驱替原油模型做对比，如图 4-9(a)(b) 所示。

图 4-9(c)(d)溶液驱替原油分子动力学模拟 20ns 后的最终构型。可以明显看出，水溶液不能够把亲油性孔道内的原油驱替出，甚至水相由于受到油相的排挤与孔道表面不再

接触；而表面活性剂溶液能够把亲油性孔道内的原油驱替出，分析模拟后表面活性剂的分布，大部分表面活性剂在固体表面定向吸附，表面活性剂的亲油基团紧紧吸附在孔道内壁，亲水基团伸向水中，使固体表面的润湿性发生润湿反转；另一部分表面活性剂吸附在油水界面，降低油水界面张力。渗吸高度随时间的变化可以反映动态的驱替过程，图 4-10 给出了水驱油模拟过程中渗吸高度随时间变化的曲线，在驱替的初始阶段，0-8ns，表面活性剂由于快速的吸附，使得体系中的表面活性剂浓度迅速减小，导致渗吸高度的变化幅度迅速减小；在 8ns 以后，体相中的几乎所有表面活性剂都吸附在固体表面或油水表面，表面活性剂已经全部耗尽，因此，渗吸高度不再变化。同样，由于表面活性剂先吸附在孔道内壁，改变孔道润湿性，然后驱替孔道中的原油，使得渗吸高度与时间的关系不满足经典的 Lucas-Washburn 方程( $H \propto t^{0.5}$ )

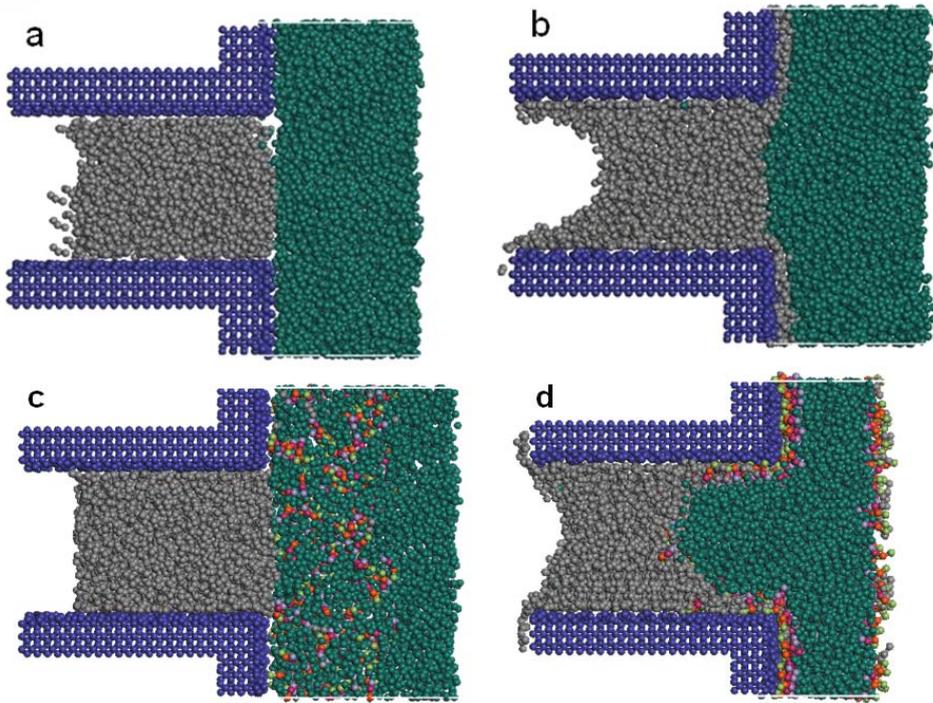


图 4-9 表面活性剂对渗吸驱油的影响

Fig4-9 Imbibition oil recovery affected by surfactants

(a)(b) the initial and the final snapshots of model with no surfactants;(c)(d) the initial and the final snapshots of model with surfactants

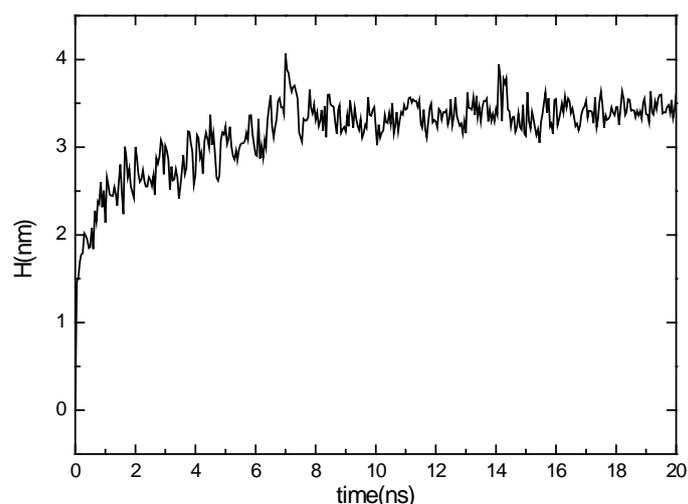


图 4-10 渗吸高度随时间变化曲线

Fig4-10 Changing Curve of imbibition height along with simulation time

#### 4.4 小节

本节采用粗粒度分子动力学模拟的方法，采用了开发粗粒度力场力场，考察了孔道的润湿性对水溶液渗吸行为的影响，研究了表面活性剂的加入对自发渗吸行为及驱替原油行为的影响。主要得到以下结论：

- (1) 毛细孔道润湿性对渗吸能力影响显著。水溶液在疏水性孔道中不能发生渗吸，在亲水性孔道中可以发生渗吸，且渗吸能力随孔道亲水性的增强而增大。
- (2) 表面活性剂对自发渗吸行为具有双重作用。一是表面活性剂能够吸附在孔壁改变亲油性孔道的润湿性，使其发生润湿反转，促进表面活性剂溶液在亲油性孔道内的自发渗吸；二是表面活性剂吸附在水气界面，降低水气的界面张力，而这对溶液于溶液的渗吸。
- (3) 表面活性剂通过吸附在孔壁改变孔道的润湿性，从而使溶液能够把亲油性孔道中的原油驱替出。由于表面活性剂首先需要吸附在孔道内壁改变孔道的润湿性，然后溶液才能发生渗吸，使表面活性剂溶液在孔道内的渗吸高度与时间的关系不满足经典的 Lucas-Washburn 方程。

## 结论与展望

### 结论

构建了“非离子表面活性剂-油-水-固体”体系粗粒度力场，研究了非离子表面活性剂在水溶液中的聚集行为及水溶液、表面活性剂溶液的自发渗吸和驱替行为。通过研究，主要得到以下结论：

(1) 应用全原子分子动力学计算出的键长及键角分布及 NAMD 计算出的自由能，建立了力场的初始值，然后通过实验上的密度及界面张力值对力场参数进行了优化，最后开发了一套研究非离子表面活性剂（脂肪醇聚氧乙烯醚类）-油-水体系的粗粒度力场。通过体相中的自扩散系数、径向分布函数，表面活性剂在油水界面吸附模型验证了力场的适用性及合理性。通过润湿性与力场参数之间的关系，建立了不同润湿性的孔道，拓展了粗粒度分子动力学的应用领域。

(2) 非离子表面活性剂在水中的聚集行为研究表明：随着浓度的增大，表面活性剂分子有序组合体聚集形态经历了“球状-六角状-层状”的相转变；不同形态的表面活性剂分子有序组合体都是一个逐步演变的过程。球状、六角状、层状分子有序组合体形成过程中经历了多个阶段，逐步达到最终形态；球状胶束聚集数目随表面活性剂亲/疏水链长的变化而变化。随着表面活性剂疏水尾链的增长，球状胶束聚集数目增大；随着表面活性剂亲水链的增长，球状胶束聚集数目减小。

(3) 溶液在孔道内的渗吸行为研究表明：疏水表面不能够发生渗吸，亲水表面能够发生渗吸，并且随亲水性增强，渗吸能力越大，孔道的润湿性对溶液的渗吸起着至关重要的作用；表面活性剂是通过吸附在疏水固体表面，使其发生润湿反转，从而使不能够渗吸的孔道能够发生渗吸，针对渗吸作用而言，降低界面张力不利于溶液的渗吸；表面活性剂溶液能够把亲油性毛细孔道中的原油驱替出，这同样与表面活性剂改变岩层润湿性有直接关系。无论是渗吸模拟还是原油驱替模拟，由于表面活性剂首先需要吸附在孔道内壁改变孔道的润湿性，然后溶液才能发生渗吸，使表面活性剂溶液在孔道内的渗吸高度与时间的关系不满足经典的 Lucas-Washburn 方程。

### 展望

本文研究中，无论在力场开发中还是在应用中，都采用了一定的近似处理，模拟结

果与实际情况存在一定的差距，有待于进一步的完善和深入探索。无论是在力场的开发方法方面还是在应用方面都有很大的研究空间，基于目前课题组的研究工作，下一步努力方向是：

(1) 力场开发方面，开发离子型表面活性剂力场及无机盐力场，实现更广泛的应用粗粒度模拟方法，例如无机盐对表面活性剂驱油效果影响模拟研究，表面活性剂复配体系聚集行为及驱替行为研究。

(2) 多尺度模拟相结合，在一些宏观过程上用粗粒度模拟方法，分析宏观上的变化规律；在细节方面应用全原子模拟，揭示微观作用机理，发挥各个模拟尺度的优势；

(3) 应用方面，更深入的研究自发渗吸及驱替原油行为，为渗吸体系表面活性剂的筛选提供一定的理论支撑。

## 参考文献

- [1] 杨萍, 孙益民. 分子动力学模拟方法及其应用[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版) 2009, 32(1): 51-54.
- [2] Tate M. W., Eikenberry E. F., Turner D. C., et al. Nonbilayer phases of membrane lipids[J]. Chemistry and Physics of Lipids 1991, 57(2-3): 147-164.
- [3] de Kruijff B. Lipids beyond the bilayer[J]. Nature 1997, 386(6621): 129-130.
- [4] John C. Shelley M. Y. S. Computer simulation of surfactant solutions[J]. Colloid & Interface Science 2000, 5: 101-110.
- [5] Shelley J. C., Shelley M. Y., Reeder R. C., et al. A Coarse Grain Model for Phospholipid Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105(19): 4464-4470.
- [6] Marrink S. J., de Vries A. H., Mark A. E. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B 2003, 108(2): 750-760.
- [7] Izvekov S., Voth G. A. A Multiscale Coarse-Graining Method for Biomolecular Systems[J]. The Journal of Physical Chemistry B 2005, 109(7): 2469-2473.
- [8] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., et al. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B 2007, 111(27): 7812-7824.
- [9] Shinoda W., DeVane, R. and Klein, M. L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants[J]. Molecular Simulation 2007, 33:1: 27 — 36.
- [10] Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Coarse-grained molecular modeling of non-ionic surfactant self-assembly[J]. Soft Matter 2008, 4(12): 2454.
- [11] Lee H., Pastor R. W. Coarse-Grained Model for PEGylated Lipids: Effect of PEGylation on the Size and Shape of Self-Assembled Structures[J]. The Journal of Physical Chemistry B 2011, 115(24): 7830-7837.
- [12] Velinova M., Sengupta D., Tadjer A. V., et al. Sphere-to-Rod Transitions of Nonionic Surfactant Micelles in Aqueous Solution Modeled by Molecular Dynamics Simulations[J]. Langmuir 2011, 27(23): 14071-14077.
- [13] Dimitrov D. I., Milchev A., Binder K. Capillary Rise in Nanopores: Molecular Dynamics

- Evidence for the Lucas-Washburn Equation[J]. *Physical Review Letters* 2007, 99(5): 054501.
- [14] Dimitrov D. I., Milchev A., Binder K. Molecular Dynamics Simulations of Capillary Rise Experiments in Nanotubes Coated with Polymer Brushes†[J]. *Langmuir* 2008, 24(4): 1232-1239.
- [15] Murad S., Luo L., Chu L.-Y. Anomalous flow behavior in nanochannels: A molecular dynamics study[J]. *Chemical Physics Letters* 2010, 492(4-6): 285-289.
- [16] Stukan M. R., Ligneul P., Crawshaw J. P., et al. Spontaneous Imbibition in Nanopores of Different Roughness and Wettability[J]. *Langmuir* 2010, 26(16): 13342-13352.
- [17] 陈正隆, 徐为人, 汤立达. 分子模拟的理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社 2007: 6.
- [18] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社 2003: 137-149.
- [19] 任杰, 范晓东, 陈营. 蠕虫状胶束的形成及其油田应用[J]. *材料导报: 综述篇* 2010, 24(12): 60-63.
- [20] 胡忠前 马., 王红, 等. 粘弹性蠕虫状胶束及其应用[J]. *高分子通报* 2007, 8: 24-28.
- [21] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 2003: 137-149.
- [22] Mulligan C. Environmental applications for biosurfactants[J]. *Environmental Pollution* 2005, 133(2): 183-198.
- [23] C M. Environmental applications for biosurfactants[J]. *Environmental Pollution* 2005, 133(2): 183-198.
- [24] Holbrook N. M. Embolism Repair and Xylem Tension: Do We Need a Miracle?[J]. *Plant Physiology* 1999, 120(1): 7-10.
- [25] WILLIAM J. BRAMLAGE, A. CARL LEOPOLD, PARRISH D. J. Chilling Stress to Soybeans during Imbibition[J]. *Plant Physiology* 1978, 61(4): 525-529.
- [26] Clarke A., Blake T. D., Carruthers K., et al. Spreading and Imbibition of Liquid Droplets on Porous Surfaces[J]. *Langmuir* 2002, 18(8): 2980-2984.
- [27] Shi S. Q., Gardner D. J. A new model to determine contact angles on swelling polymer particles by the column wicking method[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2000, 14(2): 301-314.
- [28] Morrow N. R., Mason G. Recovery of oil by spontaneous imbibition[J]. *Current Opinion*

- in *Colloid & Interface Science* 2001, 6(4): 321-337.
- [29] Cuiec L. E., Bourbiaux, B., K alaydjian, F., Inst. Francais du P etrole Oil Recovery by Imbibition in Low-Permeability Chalk [J]. *Society of Petroleum Engineers* 1994, 9( 3): 200-208.
- [30] M arrink S . J., T ieleman D . P., M ark A . E. M olecular Dynamics S imulation o f t he Kinetics of S pontaneous M icelle F ormation[J]. *J. P hys. C hem. B* 2000, 104( 51): 12165-12173.
- [31] S mit B ., E sselink K ., H ilbers P . A. J ., e t a l. C omputer s imulations of s urfactant self-assembly[J]. *Langmuir* 1993, 9(1): 9-11.
- [32] P almer B . J., L iu J . S imulations of M icelle S elf-Assembly i n S urfactant S olutions[J]. *Langmuir* 1996, 12(3): 746-753.
- [33] N ielsen S . O ., L opez C . F., S rinivas G ., e t a l. A c oarse grain m odel f or n -alkanes parameterized from s urface t ension data[J]. *The J ournal of C hemical Physics* 2003, 119(14): 7043.
- [34] Monticelli L., Kandasamy S. K., Periole X., et al. The MARTINI Coarse-Grained Force Field: Extension to Proteins[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2008, 4(5): 819-834.
- [35] López C. A., Rzepiela A. J., de Vries A. H., et al. Martini Coarse-Grained Force Field: Extension to C arbohydrates[J]. *Journal of Chemical T heory and C omputation* 2009 , 5(12): 3195-3210.
- [36] Rossi G., Giannakopoulos I., Monticelli L., et al. A MARTINI Coarse-Grained Model of a Thermoset Polyester Coating[J]. *Macromolecules* 2011, 44(15): 6198-6208.
- [37] Shelley J. C., Shelley M. Y., Reeder R. C., et al. Simulations of Phospholipids Using a Coarse Grain Model[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105(40): 9785-9792.
- [38] S rinivas G ., D ischer D . E ., K lein M . L. S elf-assembly and pr operties of di block copolymers b y c oarse-grain m olecular d ynamics[J]. *N ature M aterials* 2004, 3( 9): 638-644.
- [39] S rinivas \* G ., K lein M . L . C oarse-grain m olecular d ynamics s imulations of di block copolymer s urfactants i n t eracting w ith a lipi d b i layer[J]. *M olecular P hysics* 2004, 102(9-10): 883-889.

- [40] Izvekov S., Violi A., Voth G. A. Systematic Coarse-Graining of Nanoparticle Interactions in Molecular Dynamics Simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109(36): 17019-17024.
- [41] Shinoda W., DeVane R., Klein M. L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants[J]. *Molecular Simulation* 2007, 33(1-2): 27-36.
- [42] Gautieri A., Vesentini S., Redaelli A. How to predict diffusion of medium-sized molecules in polymer matrices. From atomistic to coarse grain simulations[J]. *Journal of molecular modeling* 2010, 16(12): 1845-51.
- [43] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社 2008: 102-103.
- [44] Levine B. G., LeBard D. N., DeVane R., et al. Micellization Studied by GPU-Accelerated Coarse-Grained Molecular Dynamics[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2011, 7(12): 4135-4145.
- [45] Sangwai A. V., Sureshkumar R. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of the Sphere to Rod Transition in Surfactant Micelles[J]. *Langmuir* 2011, 27(11): 6628-6638.
- [46] He X., Shinoda W., DeVane R., et al. Parameterization of a coarse-grained model for linear alkylbenzene sulfonate surfactants and molecular dynamics studies of their self-assembly in aqueous solution[J]. *Chemical Physics Letters* 2010, 487(1-3): 71-76.
- [47] Srinivas G., Nielsen S. O., Moore P. B., et al. Molecular Dynamics Simulations of Surfactant Self-Organization at a Solid-Liquid Interface[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 128(3): 848-853.
- [48] Lee H., Kim H. Self-Assembly of Lipids and Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Lipid Structure and PEGylation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116(16): 9327-9333.
- [49] Zhang J., Su J., Ma Y., et al. Coarse-grained molecular dynamics simulations of the phase behavior of the 4'-cyano-4'-pentylbiphenyl liquid crystal system[J]. *The journal of physical chemistry. B* 2012, 116(7): 2075-89.
- [50] Savelyev A., Papoian G. A. Molecular renormalization group coarse-graining of polymer chains: a application to double-stranded DNA[J]. *Biophysical journal* 2009, 96(10): 4044-52.

- [51] Patargias G., Bond P. J., Deol S. S., et al. Molecular Dynamics Simulations of G1pF in a Micelle vs in a Bilayer: Conformational Dynamics of a Membrane Protein as a Function of Environment[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109( 1): 575-582.
- [52] Bond P. J., Holyoake J., Ivetac A., et al. Coarse-grained molecular dynamics simulations of membrane proteins and peptides[J]. *Journal of Structural Biology* 2007, 157(3): 593-605.
- [53] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 102-103.
- [54] Morrow N. R., Mason G. Recovery of oil by spontaneous imbibition[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2001, 6(4): 321-337.
- [55] Darve E., Pohorille A. Calculating free energies using average force[J]. *The Journal of Chemical Physics* 2001, 115(20): 9169-9183.
- [56] Yaws C. L. *Chemical Properties Handbook*[M]. 1999. Online version available at: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=49&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=49&VerticalID=0).
- [57] Goebel A., Lunkenheimer K. Interfacial Tension of the Water/n-Alkane Interface[J]. *Langmuir* 1997, 13(2): 369-372.
- [58] Douglass D. C. M., D. C. Diffusion in Paraffin Hydrocarbons[J]. *Journal of Physical Chem* 1958, 62(1102).
- [59] Chanda J., Bandyopadhyay S. Molecular dynamics study of surfactant monolayers adsorbed at the oil/water and air/water interfaces[J]. *The journal of physical chemistry. B* 2006, 110(46): 23482-8.
- [60] Jang S. S., Lin S.-T., Maiti P. K., et al. Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane-Water Interface: Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108( 32): 12130-12140.
- [61] 朱维耀, 鞠岩, 赵明 等. 低渗透裂缝性砂岩油藏多孔介质渗吸机理研究[J]. *石油学报* 2002, 23(6): 56-60.
- [62] Zhang X., Morrow N. R., Ma S. Experimental Verification of a Modified Scaling Group for Spontaneous Imbibition[J]. *SPE Reservoir Engineering* 1996, 11(4): 280-285.

- [63] Zhou X., Morrow N. R., Ma S. Interrelationship of Wettability, Initial Water Saturation, Aging Time, and Oil Recovery by Spontaneous Imbibition and Waterflooding [J]. SPE Journal 2000, 5(2): 199-207.
- [64] Cuiec L. E., Bourbiaux B., Kalydjian F., et al. Oil Recovery by Imbibition in Low-Permeability Chalk[J]. SPE Formation Evaluation 1994, 9(3): 200-208.
- [65] Lucas R. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten[J]. Colloid & Polymer Science 1918, 23(1): 15-22.
- [66] Washburn E. W. The Dynamics of Capillary Flow[J]. Physical Review 1921, 17( 3): 273-283.
- [67] Rideal E. K. C VIII. On the flow of liquids under capillary pressure[J]. Philosophical Magazine Series 6 1922, 44(264): 1152-1159.
- [68] Bosanquet C. H. L V. On the flow of liquids into capillary tubes[J]. Philosophical Magazine Series 6 1923, 45(267): 525-531.
- [69] Martic G., De Coninck J., Blake T. D. Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2003, 263(1): 213-216.
- [70] Enyashin A. N., Kreizman R., Seifert G. Capillary Imbibition of PbI<sub>2</sub>Melt by Inorganic and Carbon Nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry C 2009, 113(31): 13664-13669.
- [71] Yang D., Krasowska M., Priest C., et al. Dynamics of Capillary-Driven Flow in Open Microchannels[J]. The Journal of Physical Chemistry C 2011: 110907080510040.
- [72] Enyashin A. N., Seifert G. Molecular-dynamics simulations of capillary imbibition of KI melt into MoS<sub>2</sub> nanotubes[J]. Chemical Physics Letters 2010, 501(1-3): 98-102.
- [73] Martic G., Blake T. D., De Coninck J. Dynamics of Imbibition into a Pore with a Heterogeneous Surface[J]. Langmuir 2005, 21(24): 11201-11207.
- [74] 王鸿勋, 张朝琛, 孙书琛译. 薛定谔 AE. 多孔介质的渗流物理[M]. 北京: 石油工业出版社 1982: 82-83.
- [75] 顾惕人译. 亚当森 AW 著. 表面的物理化学[M]. 北京: 科学出版社 1986: 347-349, 626-627.
- [76] E. B. F. Colloid chemistry[M]. NEW York:Alexander 1931: 41-42.

## 攻读硕士学位期间取得的学术成果

发表的文章:

- [1] Youguo Yan, Xiao Wang, Yang Zhang, Pan Wang, Jun Zhang .Theoretical evaluation of inhibition performance of Purine corrosion inhibitors[J].Molecular Simulation, 2013, Accepted.
- [2] Youguo Yan, Xiao Wang, Yang Zhang, Pan Wang, Xuhui Cao, Jun Zhang.Molecular dynamics simulation of corrosive particles diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length[J] .Corrosion Science, 2013, Accepted.
- [3] 于维钊, 于立军, 张军, 胡松青, 提阳, 王攀.十二烷基- $\beta$ -D-葡萄糖苷单层膜界面性质的分子动力学模拟[J].化工学报, 2011年11期.

## 致 谢

本论文是在导师张军教授的悉心指导下完成的，张老师认真的科研态度和严谨的治学作风令我受益匪浅；在科学研究中，张老师知识渊博、治学严谨、工作作风踏实，让我受益匪浅；在生活上，张老师给予我关怀和教诲，引导我学会为人处事，树立正确的人生观，这将是人生最珍贵的财富，我将永远铭记于心。在论文完成之际，真诚感谢张老师在研究生期间给予我的悉心指导和无私关怀，向张老师致以最诚挚的谢意，真心祝愿他身体健康，阖家幸福。

感谢燕友果老师，三年来燕老师不仅在学术上悉心指导，在其他方面也给予关心，本论文的完成过程中也提出了中肯的指导意见；感谢胡松青老师，孙霜青老师以及理学院的所有老师在这三年中在思想、学习和生活上的教导和帮助；感谢张扬、钟杰、王润、王磊、王晓、曹旭辉、李振、马云云等腐蚀与防护课题组所有的师弟师妹在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议；感谢已毕业的乔贵民、提扬等师兄在科研上的悉心指导和关心帮助；感谢理学院研10-1班的全体同学在这三年中在生活和科研上给予我无私关心和帮助；还要感谢我的女朋友徐然然在生活上给予我的关心及照顾。

最后，感谢我的父母，感谢他们这么多年给我的无私奉献和默默关怀，在此表达对他们诚挚的感谢，我会尽我最大的努力报答他们的养育之恩。感谢我的姐姐一直以来对我学业上的支持和生活上的关怀。