

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：B15090175



中國石油大學

# 博士学位论文

China University of Petroleum Doctoral Dissertation

**超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装增粘机理研究**

**The Self-assembly and Viscosified Mechanism of Surfactants in  
Supercritical CO<sub>2</sub>**

学科专业： 材料科学与工程

研究方向： 材料多尺度模拟与分子设计

作者姓名： 王慕涵

指导教师： 张 军 教授

二〇一九年六月



**The Self-assembly and Viscosified Mechanism of Surfactants in  
Supercritical CO<sub>2</sub>**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

**Candidate: Wang Muhan**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

School of Materials Science and Engineering  
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： 王慕涵

日期： 2019 年 5 月 30 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、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，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 王慕涵

日期： 2019 年 5 月 30 日

指导教师签名： 张军

日期： 2019 年 5 月 30 日



## 摘 要

超临界二氧化碳 (scCO<sub>2</sub>) 压裂技术具有地层伤害小、导流能力强、油气采收率高等优势, 目前已经成为非常规油气藏开发领域的研究热点。但是, scCO<sub>2</sub> 的粘度极低, 造成携带支撑剂能力差、储层滤失高等问题, 这极大地限制了 scCO<sub>2</sub> 压裂液的发展应用。通过添加表面活性剂自组装形成棒状或蠕虫状反胶束, 能够改善 scCO<sub>2</sub> 的粘度。然而, 由于 scCO<sub>2</sub> 对极性分子溶解性不高, 这使得绝大部分表面活性剂难以溶解于 scCO<sub>2</sub>。此外, 表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中通常难以形成增粘效果较好的棒状反胶束形貌, 增粘性能有待提升。因此, 本论文采用分子动力学和量子化学相结合的方法, 研究 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂的自组装行为, 明确了表面活性剂结构中控制溶解性和自组装形貌的主要因素; 并基于此, 阐明了表面活性剂修饰官能团性质、包覆行为对其溶解性的影响机制, 明确了表面活性剂结构与其亲 CO<sub>2</sub> 性能之间的关系; 揭示了表面活性剂分子间相互作用、拓扑结构对反胶束自组装形貌的影响机理, 并提出了形貌设计方法。具体研究成果如下:

(1) 表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的自组装行为和结构研究。研究表明, 与常规的胶束体系的疏水作用驱动机制不同, 反胶束自组装过程是由水分子之间及水分子和表面活性剂之间的氢键驱动的; 此外, 对 CO<sub>2</sub> 分布分析表明, 表面活性剂尾链末端对其亲 CO<sub>2</sub> 性能起着至关重要的作用, 而中间片段对表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大; 通过研究反胶束的聚集行为, 提出了一种胶束聚集数的理论计算方法。通过研究分子周围的势能分布发现, 头基之间和尾链之间处于等电势堆积时反胶束具有最优聚集数。表面活性剂中段之间存在势井, 中间片段对反胶束的稳定性影响不大。因此, 设计一种表面活性剂用于提高 scCO<sub>2</sub> 粘度可以分为两步: ①设计表面活性剂尾链末端的亲 CO<sub>2</sub> 性能, 保证其溶解性; ②设计表面活性剂中段结构, 调控反胶束的自组装形貌, 达到增粘效果。

(2) 揭示了影响表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性能的关键因素。①相互作用研究表明, 尾链末端氟化、氧化、甲基化均能够提高分子与 CO<sub>2</sub> 的相互作用。但是, 含氧官能团与 CO<sub>2</sub> 的二聚体结构不利于表面活性剂自组装形成反胶束的稳定性, 而甲基化对提高分子与 CO<sub>2</sub> 之间相互作用的效果十分有限; 此外, 研究发现分子与 CO<sub>2</sub> 的相互作用强度主要取决于其作用方式, 过于单一的作用方式不利于提高分子与 CO<sub>2</sub> 的结合能; ②包覆行为研究证明, 反胶束中含氟链段与水存在氢键结构, 而这种结构有利于氟链阻碍水和 CO<sub>2</sub> 之间的接触。对于碳氢/碳氟杂链表面活性剂其碳氢链存在长度下限, 碳氟链的构象会随着

碳氢链的缩短而缩短，这种弯曲的构象使得链段可以更好的覆盖于表面活性剂的表面，因此有利于提高表面活性剂的分隔能力，有利于形成稳定的反胶束。

(3) 明确了scCO<sub>2</sub>中表面活性剂分子中段相互作用与其自组装形貌之间的关系。提高表面活性剂中段之间的相互作用，将有利于反胶束发生由球状到棒状的转变；用苯基中段取代表表面活性剂的烷基中段，自组装结构可以实现球-棒转化。进一步分析表明，由于 $\pi$ - $\pi$ 相互作用，引入的苯基中段促进了表面活性剂的平行排列，提高了表面活性剂排布的有序性，从而提高了反胶束的融合能力，这是增强中段作用影响反胶束自组装形貌的主要机制；基于此，提出了一种碳氢类表面活性剂自组装蠕虫状反胶束形成方法：通过研究两种表面活性剂协同组装的体系，设计了助表面活性剂诱导的自组装棒状胶束形貌。通过对反胶束微观形态的分析，发现自组装的多级结构。进一步利用这种多级结构，设计了一种串珠结构的蠕虫状反胶束。

**关键词：**分子动力学，量子化学，超临界 CO<sub>2</sub>，表面活性剂，增粘



# **The Self-assembly and Viscosified Mechanism of Surfactants in Supercritical CO<sub>2</sub>**

Wang Muhan (Material Science and Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

## **Abstract**

The technology of supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) fracturing has the advantages of small formation damage, strong conductivity, and high oil and gas recovery. It has widespread concerned in the field of development of unconventional oil and gas reservoir. However, the low viscosity of scCO<sub>2</sub> leads to the poor capacity of proppant carrying and high fluid loss in the reservoir. Adding surfactants and self-assembling into a rod-like or wormlike reverse micelle can effectively enhance the viscosity of scCO<sub>2</sub>. But, there are two problems that limit the use of this method. First, the solubility of surfactants is usually very low in scCO<sub>2</sub>. Then, the Morphologies of rod-like reverse micelle are difficult to generate. Therefore, in this work, we studied the self-assembly and viscosified mechanism of surfactants in supercritical CO<sub>2</sub> by using molecular dynamics and quantum chemistry. The fragments that control solubility and control self-assembly morphologies on surfactant have been distinguished. Further, the effects of functional group properties and packing behavior of surfactants on solubility were clarified. And the effects of inter-molecular interaction and structure of surfactants on self-assembly morphology were revealed. The potential method of design rod-like reverse micelles is proposed. The research results are shown as follows:

(1) The behavior and structures of surfactant self-assembly were studied. We found that, in reverse micelles system, the self-assembly is driven by the hydrogen bonds of waters and water and hydrogen bonds of water and surfactants, which is different from the entropy-driven mechanism of micelles system. Moreover, the distribution of CO<sub>2</sub> illustrated that the terminal group of surfactant tails affected the surfactant CO<sub>2</sub>-philicity, significantly. Further studies on the aggregation of surfactant behavior in reverse micelles system supposed a theoretical method that predict the aggregation number of surfactants. We can infer that the existed aggregation number is originated from the equipotential accumulation between head-group and tail terminal. A potential well appeared between the midpieces of two surfactants, which indicated that the

midpiece has little effect on the stable of RMs. Consequently, we suggested that designing a tackified surfactant could be divided into two steps: ① Designing the tail terminal ensure the solubility of surfactants. ② Designing the midpiece control the self-assembly morphologies of surfactants.

(2) The key factors of surfactant CO<sub>2</sub>-philicity were studied. ① The studies on interaction indicated that all of the oxidative functional group, fluorinated functional group and methyl group can enhance the interaction between surfactants and CO<sub>2</sub>. However, they have different type of interaction. The structure of dimer between oxidative functional surfactant and CO<sub>2</sub> is disadvantageous to that stability of self-assembly reverse micelles. And the methyl group has little effect on enhancing the interaction between surfactants and CO<sub>2</sub>. Only fluorination is beneficial to the stability of the reverse micelles formed by surfactants in scCO<sub>2</sub>. Furthermore, we found that the binding strength of dimer between surfactant and CO<sub>2</sub> depends on how it binding. The more complex binding is, the higher binding energy will be. ② The studies on surfactant covering indicated that the conformations constrained by hydrogen bond between the fluorinated terminal and the water molecules are beneficial to the surfactant covering on RMs. The studies on the hybrid surfactants indicated that shortening hydrocarbon chain could reduce the volume of surfactants and thus decrease the ability of separation for water and CO<sub>2</sub>. But, shortening hydrocarbon chains length also curve fluorocarbon chains conformation to increase the ability of separation for water and CO<sub>2</sub>.

(3) The relationship between midpiece and self-assembly morphologies of surfactants was studied. We found that enhancing the interaction among the midpieces of surfactants can transform the spherical reverse micelles to rod-like morphology. Further, we introduce the phenyl to midpiece, and then the self-assembly morphology appeared sphere-to-rod transformation. Further analysis indicated that, originated from the  $\pi$ - $\pi$  interaction, the introduced phenyl facilitated the parallel arrangement of surfactants, thus resulting in the improved fusion ability of reverse micelles. This is the primary reason of the sphere-to-rod transformation. Moreover, we designed a rod-like reverse by using hydrocarbon surfactants. The studies were taken for investigating and designing the shape of hydrocarbon surfactants self-assembly with inducing the co-surfactants. Adjusting the affinity of co-surfactant, a wormlike reverse micelles with a beads-on-a-string structure was finally generated with a

multiple structure.

**Key words:** Molecular Dynamics, Quantum Chemistry, Supercritical Carbon Dioxide, Surfactants, Viscosification

## 论文创新点摘要

1. 研究了超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装过程和结构，阐明了表面活性剂分子中控制其溶解性能和自组装形貌的关键片段。对超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装驱动力和微观结构进行了深入分析，阐明了反胶束形成机理，并且提出，调节表面活性剂末端和中段可以分别控制表面活性剂的溶解性能和自组装形貌。

2. 明确了表面活性剂结构、包覆行为与其溶解性能之间的关系，阐明了表面活性剂与 CO<sub>2</sub> 间的作用方式影响其作用强度的机理。系统分析了修饰不同官能团、包覆行为对表面活性剂在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解性能的影响，提出了分子与 CO<sub>2</sub> 的相互作用强度主要取决于其作用方式的概念，研究工作为设计超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂的溶解性能提供了理论指导。

3. 揭示了表面活性剂结构与其自组装形貌之间的关系，探索了设计超临界 CO<sub>2</sub> 中蠕虫状反胶束的方法。研究了表面活性剂中段性能及结构与其自组装形貌之间的关系，发现设计表面活性剂中段性质可以促使其自组装形成棒状反胶束，揭示了棒状反胶束形成机理，探索了超临界 CO<sub>2</sub> 中蠕虫状反胶束的设计方法，研究工作将为基于表面活性剂自组装超临界 CO<sub>2</sub> 增粘体系设计提供基础数据和理论指导。

# 目 录

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言.....	1
1.2 超临界 CO <sub>2</sub> 压裂.....	2
1.2.1 压裂技术的基本原理.....	2
1.2.2 压裂液分类.....	2
1.2.3 超临界 CO <sub>2</sub> 压裂技术.....	3
1.3 超临界 CO <sub>2</sub> 压裂液中的增粘剂.....	3
1.3.1 超临界 CO <sub>2</sub> 的物性.....	3
1.3.2 聚合物增粘方法.....	5
1.3.3 基于表面活性剂自组装的 scCO <sub>2</sub> 增粘方法.....	10
1.4 超临界 CO <sub>2</sub> 中表面活性剂的溶解性研究.....	11
1.4.1 含氟亲 CO <sub>2</sub> 表面活性剂.....	11
1.4.2 自由体积分数 (FFV) 理论.....	12
1.4.3 低氟亲 CO <sub>2</sub> 表面活性剂.....	13
1.4.4 无氟-碳氢链亲 CO <sub>2</sub> 表面活性剂.....	14
1.4.5 表面活性剂亲 CO <sub>2</sub> 性的分子模拟研究.....	15
1.5 超临界 CO <sub>2</sub> 增粘体系的构建.....	16
1.5.1 蠕虫状胶束概述.....	17
1.5.2 基于离子交换的超临界 CO <sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系.....	18
1.5.3 基于尾链结构的超临界 CO <sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系.....	21
1.5.4 基于表面活性剂协同效应的超临界 CO <sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系.....	22
1.5.5 超临界 CO <sub>2</sub> 中蠕虫状胶束体系的分子模拟研究.....	23
1.6 本论文的研究意义、研究思路及研究内容.....	24
<b>第二章 分子模拟理论方法</b> .....	<b>27</b>
2.1 分子模拟概述.....	27
2.2 量子化学理论.....	28

2.2.1 量子化学概述.....	28
2.2.2 薛定谔方程与波恩-奥本海默近似.....	29
2.2.3 密度泛函理论 (DFT) .....	30
2.2.4 原子轨道基组.....	30
2.2.5 DFT-D 色散修正 .....	31
2.3 分子动力学理论 .....	32
2.3.1 分子动力学简介.....	32
2.3.2 经典力学与牛顿运动方程.....	32
2.3.3 分子间作用势与分子内作用势.....	33
2.3.4 分子动力学的初始条件与边界条件.....	34
2.3.5 系综理论.....	35
2.3.6 取样方法与性质评估.....	36
2.4 本文采用模拟软件简介 .....	37
2.4.1 LAMMPS 软件.....	37
2.4.2 Gaussian 软件.....	37
<b>第三章 超临界 CO<sub>2</sub> 中反胶束的微观性质研究.....</b>	<b>38</b>
3.1 引言.....	38
3.2 模型建立与计算方法.....	39
3.2.1 模型建立.....	39
3.2.2 模拟方法.....	40
3.2.3 胶束聚集数计算方法.....	41
3.2.4 伞形抽样方法.....	42
3.3 超临界 CO <sub>2</sub> 中表面活性剂自组装研究 .....	42
3.3.1 自组装微观过程.....	42
3.3.2 自组装过程的驱动力.....	44
3.4 反胶束体系的自组装结构分析.....	47
3.4.1 反胶束中表面活性剂的分布.....	47
3.4.2 反胶束体系中水-CO <sub>2</sub> 的分布.....	49
3.5 反胶束聚集数分析.....	51

3.5.1 基于自由能理论的反胶束聚集数计算.....	52
3.5.2 胶束聚集数的存在本质.....	54
3.6 本章小结.....	60
<b>第四章 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂溶解性研究.....</b>	<b>62</b>
4.1 引言.....	62
4.2 模型建立与计算方法.....	63
4.2.1 量子化学方法.....	63
4.2.2 分子动力学方法.....	64
4.2.3 约化密度梯度 (RDG) 分析.....	65
4.3 表面活性剂亲 CO <sub>2</sub> 性质研究.....	65
4.3.1 含氟官能团对表面活性剂亲 CO <sub>2</sub> 性的影响.....	65
4.3.2 含氧官能团对表面活性剂亲 CO <sub>2</sub> 性的影响.....	71
4.3.3 烃类官能团对表面活性剂亲 CO <sub>2</sub> 性的影响.....	74
4.4 表面活性剂包覆行为对反胶束稳定性的影响.....	76
4.4.1 包覆作用稳定反胶束机理.....	76
4.4.2 表面活性剂微观包覆机理研究.....	78
4.5 本章小结.....	80
<b>第五章 超临界 CO<sub>2</sub> 中棒状胶束形成机理研究.....</b>	<b>82</b>
5.1 引言.....	82
5.2 模型建立与计算方法.....	82
5.2.1 粗粒化分子动力学方法.....	82
5.2.2 全原子分子动力学方法.....	84
5.3 表面活性剂结构对反胶束自组装结构的影响研究.....	86
5.3.1 表面活性剂间相互作用对其自组装结构的影响.....	86
5.3.2 分子结构设计与形貌预测.....	87
5.3.3 分子结构对反胶束形貌的影响机理.....	90
5.4 基于多级自组装的棒状反胶束形貌设计.....	94
5.4.1 棒状胶束多级组装结构.....	94

5.4.2 棒状胶束形成机理及性能调控.....	96
5.5 本章小结.....	100
结论与展望.....	101
参考文献.....	105
攻读博士学位期间取得的研究成果.....	123
致谢.....	126
作者简介.....	127



# 第一章 绪论

## 1.1 引言

能源是国民经济生存和发展的重要物质基础，能源安全已经成为各国国家战略层面关注的重点。石油资源作为国民经济的重要能源，具有举足轻重的地位，尤其在燃料、化工领域发挥着不可替代的作用。然而，随着多年的油气勘探开发，常规油气资源的日趋紧缺，非常规油气资源的开发利用已成为油气工业领域关注的热点。非常规油气资源包括致密气、致密油、页岩气、页岩油、煤层气等<sup>[1]</sup>。进入21世纪，在新理论与新技术的推动下，尤其是北美非常规致密油与页岩气取得了巨大成功，极大地推动了全球非常规油气的勘探开发，非常规油气资源正在成为油气勘探开发的重点<sup>[2]</sup>。由于页岩气、致密气的发展，美国天然气探明储量在2002年到2008年之间增加了38%<sup>[3]</sup>，从 $4.86 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 增加到 $6.86 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。中国的非常规油气资源也十分丰富，页岩气、致密气、致密油、油页岩、油砂、煤层气等开发利用潜力巨大。我国非常规油气勘查是世界最早的国家之一，但规模勘探开发与利用起步较晚；近年来，随着地质认识不断强化，勘探开发新技术不断引进、储备与创新，作为我国可持续发展的重要能源物质，如何加速开采非常规油藏，是目前亟待解决的问题。

非常规油气藏具有大面积连续分布、圈闭界限不明显、无工业自然稳定产能、非达西渗流、储集层致密、孔隙度小、渗透率小等成藏特征<sup>[4]</sup>。通过传统的技术无法获得非常规油气资源的工业自然产量，需用新技术改善储集层渗透性或流体粘度等才能经济开采。压裂是一种重要的储层改造技术，被广泛应用于非常规油气藏的开采过程。其中，超临界二氧化碳（scCO<sub>2</sub>）压裂是一种新型的非常规油气藏储层改造技术，与传统的水基压裂相比具有地层伤害小、导流能力强、油气采收率高等优势，目前已经成为非常规油气藏勘探开发领域的研究热点<sup>[5-8]</sup>。在实际应用中，scCO<sub>2</sub>需要携带石英砂或陶粒等进入地层作为支撑剂，防止压裂缝闭合从而提高储层的导流能力以利于油气的开采。然而，由于scCO<sub>2</sub>的粘度极低，导致其存在携带支撑剂的能力差、储层滤失高、压裂缝宽小等问题，严重制约了scCO<sub>2</sub>压裂技术的应用和推广。因此，如何提高scCO<sub>2</sub>的粘度成为亟待解决的关键问题。表面活性剂是一种有效的scCO<sub>2</sub>增粘剂，表面活性剂可以在scCO<sub>2</sub>中自组装形成蠕虫状胶束，溶液粘弹性会明显的增加，这使得scCO<sub>2</sub>可以依靠粘弹性够有效携带支撑剂。此外，在压裂后表面活性剂可以自动解组装高效返排，避免了传统聚合

物添加剂返排不彻底对地层造成二次污染的问题，引起了广泛的关注。因此，研究表面活性剂自组装行为，评价表面活性剂在scCO<sub>2</sub>中的溶解及增粘性能，并从理论上揭示其构效关系，对scCO<sub>2</sub>中新型表面活性剂的设计研发具有重要的指导作用。

## 1.2 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂

### 1.2.1 压裂技术的基本原理

压裂，是一种地层改造技术，将工作液注入地层当中，当吸收能力低于注入时，将会出现局部高压，当压力高到一定程度，周围的岩石就会在高压下劈裂，从而形成有利于油气通过的通道。此外，在压裂后，为了保证所产生的油气通道能够稳定、长时间的存在，压裂液中需要携带支撑剂，支撑剂进入压裂产生的裂缝后，会提高起到支撑裂缝的作用，形成以高导通的油气通道，降低原油在地层中流动的阻力，实现提高原油采收率的目的。其中主要的原理为：解除在近井地带的污染，疏通油气层，扩大可动原油的量，改善近井渗流方式，提高原油流动性，这将极大的降低开采成本和开采效率，进而提高原油采收率<sup>[9]</sup>。

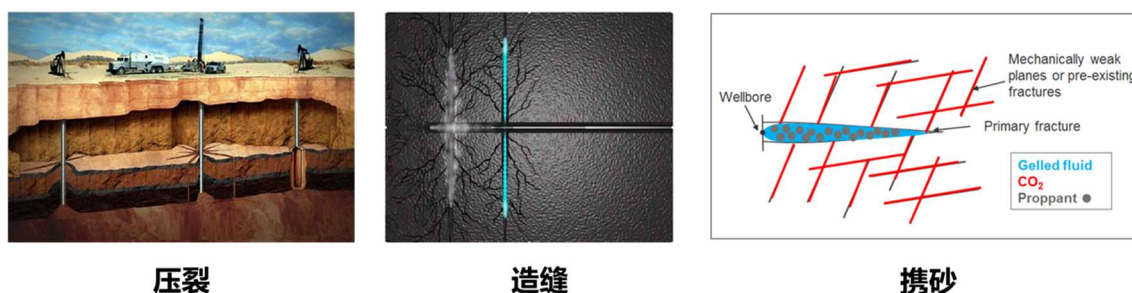


图1-1 压裂过程示意图

Fig1-1 The fracturing process

多年来，某些岩层的石油和天然气资源，比如页岩储层，被认为是不具有开发价值的。但随着压裂技术的进步，人们改变了这种看法，认为这些自然资源是可以开发的。技术的进步可以让作业者钻至地层水以下数千英尺的地层，然后在岩层内部转向水平方向钻进。在储层内进行水力压裂会释放出那些曾被认为不可能有大的产量的石油和天然气资源。虽然压裂技术已经被使用了几十年，但这一技术一直在不断完善，而且变得更加高效<sup>[10]</sup>。

### 1.2.2 压裂液分类

目前国内外使用的压裂液按照配液材料的不同，主要分为以下几种：油基压裂液、

水基压裂液、乳化压裂液和泡沫压裂液<sup>[11]</sup>。历史上第一次压裂施工使用的是胶状的原油，后来改用胶状的煤油做压裂液。直到 1952 年，开始有相当大的一部分压裂施工使用炼制过的石油和原油一起作为压裂液。这种压裂液价格便宜，保证了较低的施工开销。因为该压裂液的粘度低，比普通的粘性胶体具有更小的摩擦性，所以可以在较低的施工压力下泵入足够的量。然而，为了补偿此种压裂液低粘度的特性，必须采用较高的泵入速度，因为只有高流速，才能起到携砂的作用。1953 年水开始被当作为一种压裂液，水基压裂液因具有成本低、配液方便等优点得到广泛应用，据报道，目前全世界有 70% 以上的油田在压裂过程中采用的工作液为水基压裂液。然而，传统的水基压裂液易滞留于地层，破胶不完全，不易返排，地层损伤大。因此，在非常规油气藏的开采过程中，人们倾向于寻找一种水基压裂替代方案，低伤害压裂技术相继问世<sup>[12]</sup>。

### 1.2.3 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂技术

二氧化碳压裂技术具有其独特的优势，与传统的水基压裂相比 CO<sub>2</sub> 压裂地层伤害小、导流能力强、油气采收率<sup>[13]</sup>，目前已经成为非常规油气藏勘探开发领域的研究热点。目前二氧化碳压裂技术在国内外应用过程中主要包括 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术、CO<sub>2</sub> 干法压裂技术和 scCO<sub>2</sub> 压裂技术。其中，scCO<sub>2</sub> 压裂技术是当前 CO<sub>2</sub> 压裂技术的发展方向。scCO<sub>2</sub> 压裂具备传统的 CO<sub>2</sub> 压裂技术对地层伤害极小、返排快、可以降低原油粘、可以有效置换甲烷、流动性强等优势，并且增产效果好、施工压力小、对混砂车要求低。同液态 CO<sub>2</sub> 流体相比，scCO<sub>2</sub> 具有流体密度大、溶剂能力强、可以提高地层渗透率等良好特性。然而，scCO<sub>2</sub> 的粘度极低（类似气体的粘度），其作为压裂液携砂特性差，因此，设计 scCO<sub>2</sub> 中的增粘剂成为研究的热点。

## 1.3 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂液中的增粘剂

为提高scCO<sub>2</sub>的粘度，国内外开展了大量的实验研究，目前较为常用的方法有以下两种：（1）在CO<sub>2</sub>中添加高分子聚合物，但由于聚合物在CO<sub>2</sub>中的溶解度较低，需要加入助溶剂才能够有效增粘；（2）在scCO<sub>2</sub>中加入一定浓度的两亲表面活性剂分子形成蠕虫状胶束，依靠胶束之间的交联缠绕来达到增粘的目的。

### 1.3.1 超临界 CO<sub>2</sub> 的物性

早在1822年，Baron Cagniard de la Tour就发现了超临界状态的存在<sup>[14]</sup>。他在研究密封容器中醚类、醇类、水等液体受温度影响时，通过将滚球置于系统当中，提高温度，

部分液体气化形成气-液界面，此时滚球将在气-液界面出现飞溅现象，然而，当他将温度进一步提高，这种现象消失了，也就是形成了单相。此时液体体积会膨胀几倍，但是不会达到气体状态，并且没有表面张力<sup>[15]</sup>。在另外一个使用密封玻璃管和醇的实验中，观察到液体-蒸气界面的消失，加热时出现透明相<sup>[16]</sup>。这标志着临界点和临界不透明度的发现。当时人们无法理解这种现象，超临界状态的概念最初被认为是Baron Cagniard de la Tour研究的液体所特有的性质。直到1869年Faraday和Mendeleiev等人关注这项工作后，“超临界状态”这个概念才得到了推广<sup>[17]</sup>。超临界态的概念及其独特的性质随后被现代物理学家如范德华探索和推广。

超临界流体是指其温度和压力高于临界值但低于将其凝结成固体所需的压力的物质。在临界温度 $T_c$ 和临界压力 $P_c$ 定义的临界点（CP），气相和液相之间的相界消失（如图1-2）。这一点可以通过实验观察临界不透明度来得到。当通过共存曲线时，得到的不透明度通常称为浊点。任何在压力和温度高于CP的条件下的物质被称为超临界流体。

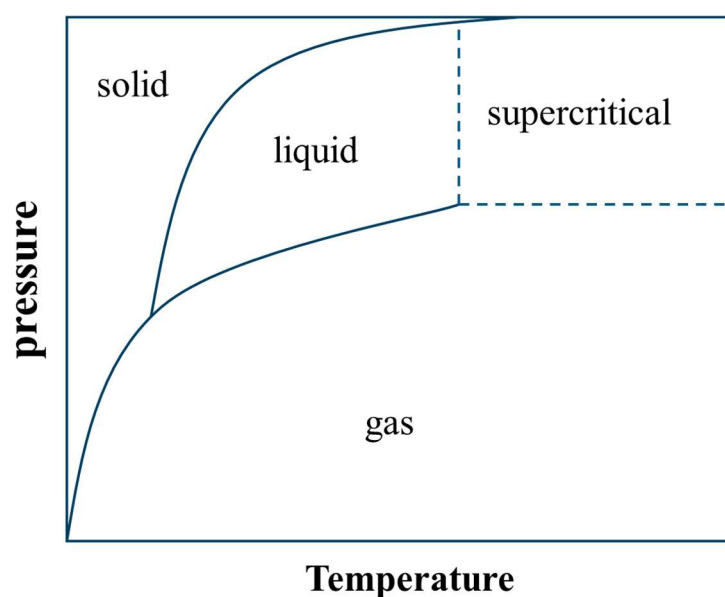


图1-2 纯CO<sub>2</sub>的温度-压力相图

Fig1-2 Pressure-temperature phase diagram for pure CO<sub>2</sub>

在所有的超临界流体当中，scCO<sub>2</sub>一直被认为是最具潜力的溶剂<sup>[18]</sup>。CO<sub>2</sub>的临界条件极易达到，并且CO<sub>2</sub>是工业生产中重要的副产品，例如传统制碱法生产的纯CO<sub>2</sub>无需进一步提纯即可用于商业。此外CO<sub>2</sub>还有无毒、不可燃、化学惰性、传质性能好等优势，只有CO<sub>2</sub>和水是世界食品和药物管理局（FDA）完全推荐的两种溶剂<sup>[19]</sup>。

但是CO<sub>2</sub>还存在一些缺陷：首先，CO<sub>2</sub>的内聚能密度比较低，这导致CO<sub>2</sub>溶剂溶解能力较差；其次，CO<sub>2</sub>呈现路易斯酸性（缺电子），可能与碱性分子发生反应；此外，对某

些金属催化剂具有毒性。作为压裂液来说，制约scCO<sub>2</sub>的应用主要是其过低的粘度。设计scCO<sub>2</sub>中增粘剂又受限于其过低的溶解性能，因此，大量研究集中于设计可溶于scCO<sub>2</sub>的添加剂用于提高scCO<sub>2</sub>的粘度。聚合物与表面活性剂由于其独特的优势受到了广泛的关注。

### 1.3.2 聚合物增粘方法

聚合物增粘方法是水基和油基压裂液中常用的增粘方法，因此，人们考虑如何使用聚合物提高scCO<sub>2</sub>的粘度。制约聚合物增粘效果的主要因素是scCO<sub>2</sub>对聚合物大分子溶解性能过低，提高聚合物在scCO<sub>2</sub>中的溶解性是解决问题的关键。当考虑到聚合物在scCO<sub>2</sub>中的溶解性时，必须考虑几个因素。首先，CO<sub>2</sub>与聚合物链上不同亚基之间的相互作用至关重要，如果聚合物要溶解于溶剂那么聚合物与溶剂之间的相互作用必须大于聚合物与聚合物之间的相互作用和溶剂与溶剂之间的相互作用，这种效应又称为焓效应。但是，焓效应只能解释官能团差异带来的溶解度差异，无法解释由于聚合度（分子量）变化带来的溶解度差异。因此，scCO<sub>2</sub>中聚合物的溶解度还涉及到熵效应，因此，必须同时考虑焓效应和熵效应才能准确评价聚合物在scCO<sub>2</sub>中的溶解行为。

#### 1.3.2.1 聚合物在scCO<sub>2</sub>中溶解行为的实验研究

如上所述，绝大部分聚合物是无法溶解于scCO<sub>2</sub>当中的，一般都需要修饰上一定的官能团，才能使其溶解。对于用于scCO<sub>2</sub>增粘的聚合物，根据其结构可以分为三类：有机主链聚合物（Organic Main Chain Polymers）、有机侧链聚合物（Organic Side Chain Polymers）和无机聚合物（Inorganic Polymers）。基于这三种结构，近几十年来，人们一直致力于合成具有良好scCO<sub>2</sub>溶解性的聚合物。

有机主链聚合物是指重复单元上没有侧链或者侧链很小的聚合物，我们所熟知的聚乙烯就是典型的有机主链聚合物。在早期研究中，通常采用聚乙烯（PE）的类似物来设计具有良好scCO<sub>2</sub>溶解性的聚合物。实验证实，即使在极端苛刻的条件下（270 °C，275 MPa，通常认为提高温度和压力有利于聚合物的溶解）聚乙烯依然不溶于scCO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。由于CO<sub>2</sub>是一个四极距的分子，根据相似相容规则，研究人员认为添加氟元素可能会提供四极-四极相互作用进而提高聚合物在scCO<sub>2</sub>中的溶解度，通过逐步氟化，聚氟乙烯（PVF，(CH<sub>2</sub>-CHF)<sub>n</sub>）、聚1,1-二氟乙烯（PVDF，(CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>）和聚四氟乙烯（PTFE，(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>）被合成了<sup>[21-23]</sup>。相行为研究结果表明，随着含氟度的增加，聚合物由不溶变为可溶，最后又变为不溶，极性较强的(CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>在140 °C，165 MPa条件下出现了溶解现象，其

他的聚合物均不溶于  $\text{scCO}_2$ 。为了提高 PVDF 或 PTFE 基聚合物在  $\text{scCO}_2$  中溶解度, McHugh 等人<sup>[24]</sup>合成 VDF(或 TFE)与单体(如六氟丙烯(HFP)、全氟甲基乙烯基醚、二氧醇单体或醋酸乙烯(VAc))的共聚物。增加了一个全氟甲基后,聚合物链的极性增强,因此聚合物临界溶解条件降低,在  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $75\text{ MPa}$  条件下即可溶解于  $\text{scCO}_2$  当中。然而,这个温度压力条件只有在深层油气当中才存在,不具有普遍应用价值。因此,人们考虑氧原子掺入聚乙烯骨架以提高聚合物的溶解性。Drohmann 等人<sup>[25, 26]</sup>研究了聚环氧乙烷(PEO)在  $\text{scCO}_2$  中的相行为,氧原子掺入可以有效提高聚合物在  $\text{scCO}_2$  中的溶解度,并且其溶解条件也大幅降低,在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $33\text{ MPa}$  下 PEO 就可以有效的溶解。作者认为由于醚类化合物较强的自结合作用限制了 PEO 在  $\text{CO}_2$  中的溶解能力,通过在聚环氧丙烷中引入甲基(PPO),可以实现内聚能密度的降低和自由体积的增加。实验证实, PPO 在  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25\text{ MPa}$  条件下即可溶解于  $\text{scCO}_2$  当中,并且溶解度是 PEO 的 2 倍多。通过对 PEO 进行氟化,形成全氟聚醚(PFPE),在  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $12.5\text{ MPa}$  条件下即可溶解于  $\text{CO}_2$ , 并且溶解度是 PEO 的 5 倍,是目前应用最为广泛的  $\text{scCO}_2$  增粘聚合物之一<sup>[27]</sup>。

为了在最常见的聚乙烯链段上实现较高溶解性,支链聚合物被认为有潜在的应用价值。聚乙烯醚(PVEE)是典型的支链聚合物。具有亲  $\text{CO}_2$  支链的 PVEE 能够有效溶解于  $\text{scCO}_2$  ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $35\text{ MPa}$ ), 由于聚醋酸乙烯(PVAc)与  $\text{CO}_2$  具有强且多的 LA-LB 相互作用,并且存在协同氢键,因此它是一种良好的亲  $\text{CO}_2$  聚合物的参考模型。大量不同支链修饰的 PVAc 聚合物被合成出来,它们的在  $\text{scCO}_2$  中的相行为被进一步研究,如聚丙烯酸丙酯<sup>[28]</sup>、聚丙烯酸羟丙酯<sup>[29]</sup>、聚丙烯酸十六酯<sup>[30]</sup>、聚丙烯酸环己酯<sup>[31]</sup>、丙烯酸 2-乙酯<sup>[32]</sup>、聚丙烯酸异辛酯<sup>[31]</sup>、聚丙烯酸癸酯<sup>[33]</sup>、聚丙烯酸十二烷基酯<sup>[34]</sup>、丙烯酸十八烷基酯<sup>[35]</sup>等。这些聚合物的合成为提高  $\text{scCO}_2$  的粘度具有积极的意义,但是目前来讲应用最广泛的依然是主链聚合物。此外还有一种无机聚合物,主要是以硅为主链的聚合物,但是由于其热不稳定性,目前仍然处于研究阶段,应用较少,主要围绕聚二甲基硅氧烷(PDMS)二氧化碳增稠剂进行研究。为了能够有效设计  $\text{scCO}_2$  增稠性质好的聚合物,人们将理论研究方法引入该领域当中。

### 1.3.2.2 官能团与 $\text{CO}_2$ 的相互作用

$\text{CO}_2$  分子十分特殊,在 Lewis 酸碱作用中它既可以作为 Lewis 酸(LA)也可以作为 Lewis 碱(LB)。大量研究集中于评价这些相互作用的强度以及其对小分子/聚合物在  $\text{scCO}_2$  中的溶解度的影响规律。目前,最常用的分析官能团和  $\text{CO}_2$  分子相互作用的方法有红外光谱法和计算化学方法。主要的亲  $\text{CO}_2$  官能团包括含氮官能团、含氧官能团和含

氟官能团：Farbos 等人<sup>[36]</sup>采用量子化学和光谱方法研究了典型  $sp^3$  N 和  $CO_2$  配合物的结构和稳定性，如图 1-3a 所示。当胺与  $CO_2$  作用时，无论胺的性质如何（芳香族、脂肪族），胺与  $CO_2$  结合结构通常是  $CO_2$  分子处于胺的上方；此外含氧基团也常用于提高聚合物亲  $CO_2$  性能，研究  $CO_2$  与含氧官能团的相互作用对于设计高溶解性聚合物十分重要。研究表明，含氧官能团与  $CO_2$  的相互作用主要是电子供体-受体相互作用（Lewis 酸碱作用）。Vitoux 等人<sup>[37]</sup>研究了  $CO_2$  与羰基化合物如酮、醚和酯相互作用（如图 1-3b 所示），发现它们稳定结构的能量在同一范围（MP2/aug-cc-pVDZ 水平下，约为 10.9kJ/mol）。尽管在研究中发现  $CO_2$  和含氧官能团如醇基等之间存在氢键相互作用，但是氢键作用明显小于电子供体-受体相互作用，此外，两个  $CO_2$  分子的氧原子和水（或醇基）的氢原子之间的弱 O.....H-O 相互作用与 EDA 相互作用具有协同稳定的效果。总体来说  $CO_2$  与含氧官能团之间的相互作用很强，因此，修饰含氧官能团被认为是提高聚合物在  $scCO_2$  中的溶解度的有效方法。

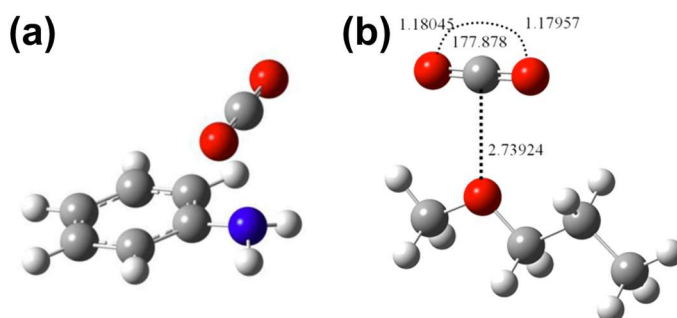


图1-3 (a) 苯胺- $CO_2$ 配合物在B3LYP/aug-cc-pVDZ水平上的优化结构<sup>[36]</sup>；(b) 丙甲基醚- $CO_2$ 配合物在MP2/aug-cc-pVDZ水平上的优化结构<sup>[37]</sup>

**Fig1-3 (a) Optimized structure of the aniline- $CO_2$  complexes at the B3LYP levels using the aug-cc-pVDZ basis set.<sup>[36]</sup> (b) Optimized structure (MP2/aug-cc-pVDZ level) of the propylmethyl ether- $CO_2$  dimer.<sup>[37]</sup>**

虽然  $CO_2$  与含氧官能团在理论上有很强的相互作用，但是实际应用中含氧官能团修饰的聚合物溶解度并不高。含氟的聚合物依然是如今在  $scCO_2$  中溶解性能最好的聚合物，因此，大量研究关注含氟官能团是如何与  $CO_2$  相互作用的，以及含氟官能团与其他官能团之间的区别。Dardin 等人<sup>[38]</sup>采用高压核磁共振波谱方法研究了含氟化合物和  $CO_2$  之间的相互作用。结果证明正烷烃与  $CO_2$  分子之间不存在特殊的相互作用，但是氟化烷烃出现了和磁化率无关的化学位移效应，这证明氟化物和  $CO_2$  分子之间存在着特殊的相互作用。但是这个结果存在巨大的争议，Yonker 等人<sup>[39]</sup>的研究表明核磁共振实验和分子动

力学模拟结果表明氟甲烷、三氟甲烷和  $\text{CO}_2$  之间没有特定的相互作用。这项研究与 Diep 等人<sup>[40]</sup>在 MP2/aug-cc-pVDZ 理论水平上的甲烷/ $\text{CO}_2$  和四氟化物结合能的量子化学计算结果相符。该研究证实, 甲烷/四氟化物与  $\text{CO}_2$  的结合能分别为 3.7 kJ/mol 和 3.3 kJ/mol, 表明氟化物与  $\text{CO}_2$  之间没有特定的相互作用。为了进一步对这种现象做出解释, Raveendran 等人<sup>[41]</sup>研究了逐步氟化对甲烷的影响 (如图 1-4)。

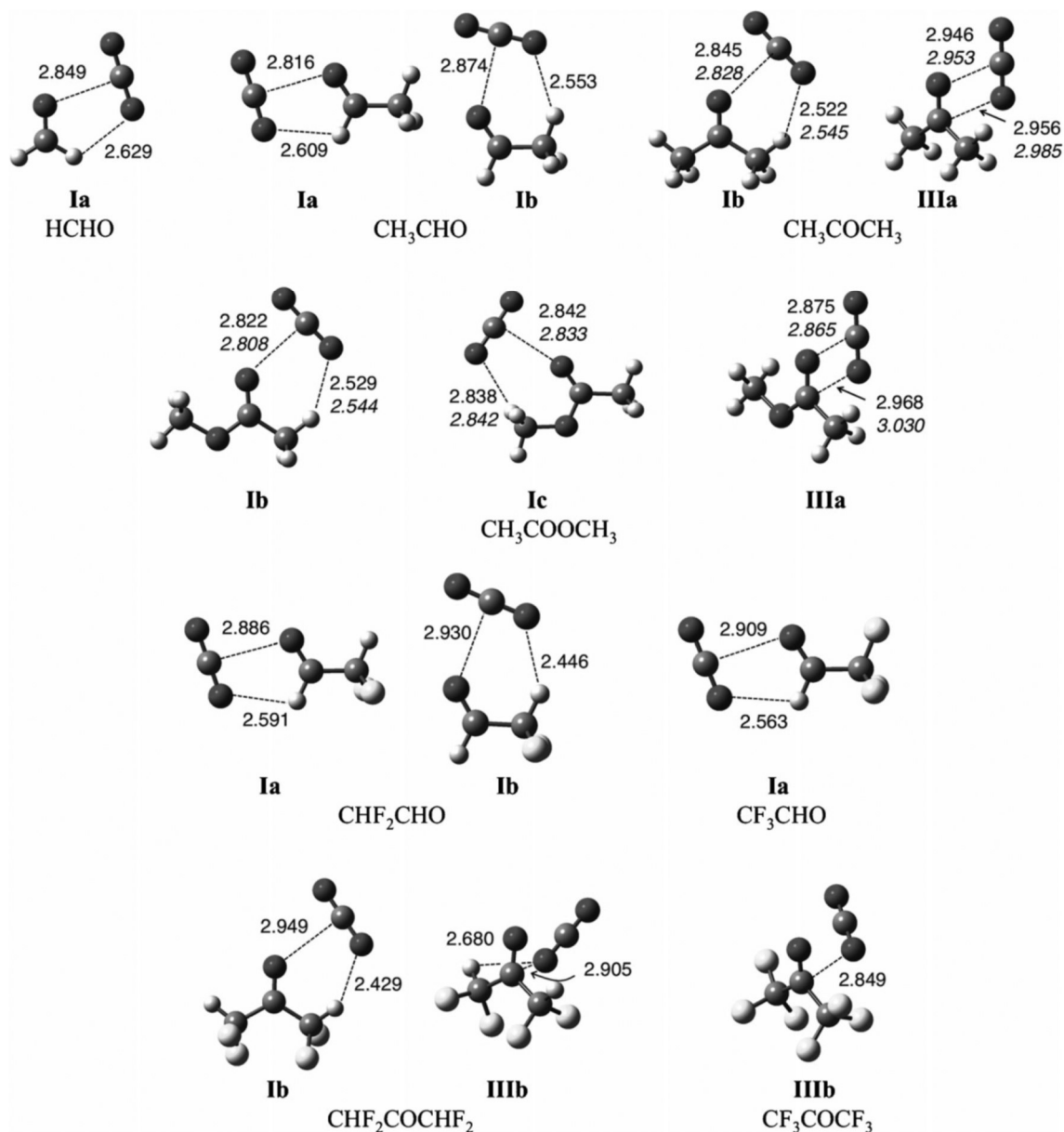


图1-4 氟化物与 $\text{CO}_2$ 的复合结构<sup>[41]</sup>

Fig1-4 Optimized structures for the studied complexes<sup>[41]</sup>

由于甲烷上的氢原子带正电因此通常会与  $\text{CO}_2$  中的氧原子发生 LA-LB 相互作用。相反, 由于四氟甲烷中氟原子带负电, 这使得 F 原子更倾向于与  $\text{CO}_2$  分子中的 C 原子发生相互作用。然而, 甲烷/四氟甲烷与  $\text{CO}_2$  之间的结合能在同一个量级上,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  结



合能为 2.6 kJ/mol，CF<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 结合能为 2.4 kJ/mol，它们的结合能甚至小于 CO<sub>2</sub> 自身之间的结合能（约为 4.6 kJ/mol）。对于部分氟化的甲烷，其与 CO<sub>2</sub> 的结合能会大幅提高，CH<sub>3</sub>F、CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CHF<sub>3</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的结合能分别为 7.8 kJ/mol、7.4 kJ/mol、6.0 kJ/mol。作者认为 CH<sub>3</sub>F 较大的极性，C-F 键更加极化，导致 LA-LB 相互作用增强，氢原子带正电荷增加。增加含氟度，氢原子带电量增加，与氧原子的作用更强，但是氟原子之间的竞争降低了它的 LB 性质，结合能降低。因此，这项研究表明，在特定情况下，氟原子可以与 CO<sub>2</sub> 相互作用。这些官能团与 CO<sub>2</sub> 的相互作用能被总结在表 1-1 当中。

表1-1 文献中计算的不同官能团同CO<sub>2</sub>的结合能

Table 1-1 Binding energies of different functional groups with CO<sub>2</sub> calculated in literature

	官能团	同 CO <sub>2</sub> 的相互作用	自结合能
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	-4.6 kJ/mol <sup>[42]</sup>	——
含 N 官能团 (sp <sup>2</sup> 、sp <sup>3</sup> )	氨基	-13.4~-16.7 kJ/mol <sup>[36]</sup>	远大于同 CO <sub>2</sub> 的作用
	三乙胺	-23.6 kJ/mol <sup>[43]</sup>	
含 O 官能团 (sp <sup>2</sup> 、sp <sup>3</sup> )	水	-10.9 kJ/mol <sup>[44, 45]</sup>	大于同 CO <sub>2</sub> 的作用
	乙醇		小于同 CO <sub>2</sub> 的作用
	乙醚	-14.3, -14.6 kJ/mol <sup>[46, 47]</sup>	大于同 CO <sub>2</sub> 的作用
	羧酸		
	环氧化物		
	羰基		
烃类	甲基	-3.7 kJ/mol <sup>[40]</sup>	
氟代烃类	全氟	-3.3 kJ/mol <sup>[40]</sup>	
	CH <sub>3</sub> F	-7.8 kJ/mol <sup>[42]</sup>	
	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-7.4 kJ/mol <sup>[42]</sup>	
	CHF <sub>3</sub>	-6.0 kJ/mol <sup>[42]</sup>	

实际上，在 Hartree-Fock 水平上进行的从头计算以及许多常用的基于 DFT 的方法不能正确地描述明确包含电子相关性影响的色散相互作用。但是色散相互作用是 CO<sub>2</sub> 与官能团之间的主要相互作用，对其进行描述至关重要。研究表明<sup>[49]</sup>，只有 2- $\zeta$  以上的基组才能相对准确地描述分子间的色散作用。近几年来，由于 Grimme 等人<sup>[50]</sup>提出了 DFT-D3 色散矫正方法，曾经密度泛函对弱相互作用描述不好的现象被彻底的颠覆，密度泛函成为计算弱相互作用最有效的方法之一，特别针对是较大体系。与此同时，对比研究表明<sup>[51]</sup>，未经矫正的密度泛函方法计算的弱相互作用不准确，这促使人们重新审视过去的计算结果，从而正确的评价官能团同 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用，为设计高 CO<sub>2</sub> 溶解性的聚合物提供理论依据。

### 1.3.3 基于表面活性剂自组装的 scCO<sub>2</sub> 增粘方法

scCO<sub>2</sub> 反胶束体系是一种通过添加表面活性剂自组装形成的 CO<sub>2</sub> 相包裹水相的体系，能够极大的改善 scCO<sub>2</sub> 的粘度等性质。如果胶束形成蠕虫状形貌，胶束之间的交联缠绕就能够提高 scCO<sub>2</sub> 的粘度（如图 1-5 所示）。然而，由于 CO<sub>2</sub> 是非极性分子，绝大部分极性、分子量大的分子难溶于 scCO<sub>2</sub>，这使得绝大部分表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的溶解度不够高，此外表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中自组装，通常难以形成增粘效果较好的蠕虫状反胶束，这极大地限制了 scCO<sub>2</sub> 的发展应用。因此开发优质、经济、环保的可溶于 scCO<sub>2</sub> 的表面活性剂以及提高表面活性剂的增粘效果成为当下研究的热点<sup>[52]</sup>。

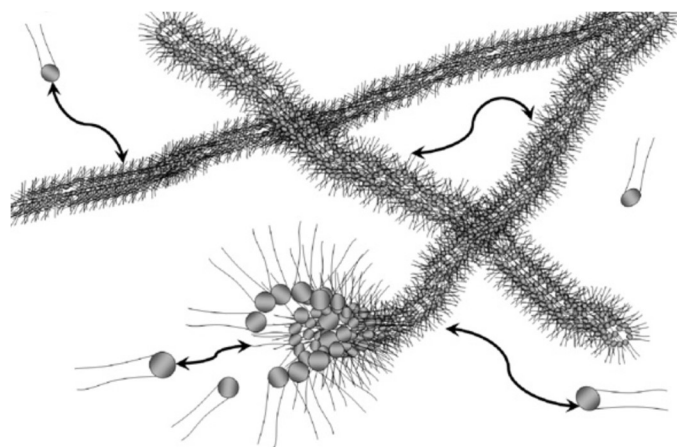


图1-5 反胶束之间的交联缠绕<sup>[53]</sup>

Fig1-5 Cross-linking entanglement between reverse micelles<sup>[53]</sup>

因此，围绕提高表面活性剂溶解性能和调控自组装形貌这两方面，近年来开展了大量的研究工作。有研究表明<sup>[54,55]</sup>，表面活性剂尾链同 CO<sub>2</sub> 的相互作用增强，导致了表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性增强，从而能够提高了其在 scCO<sub>2</sub> 的溶解性。表面活性剂尾链自由体积影响亲 CO<sub>2</sub> 特性。Stone 等人<sup>[56,57]</sup>提出的 FFV 理论可以有效地解释同系列表面活性剂的它的亲 CO<sub>2</sub> 特性变化；然而，现今的评价方法大都是经验性的总结，并没有深入到原子层次甚至更低层次的机理性的认识。Rocha 等人<sup>[58,59]</sup>率先对表面活性剂在 CO<sub>2</sub>/水体系中的动力学性质进行了分子模拟研究；Senapati 等<sup>[60]</sup>对表面活性剂平衡离子变化导致的微观现象进行了详尽的分析。然而，受技术及方法限制，这些研究并没有真正意义上解释表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的自组装微观机理，仅仅是对实验现象的微观描述。研究尚不充分，表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中溶解性的评价方法有待建立。

调控自组装形貌较好的方法是通过向反胶束内部水核添加一些盐离子，这可能会导致胶束形态的变化。现有实验研究主要采用小角度 X 射线散射技术（SAXS）与小角度中子散射技术（SANS）等方法对 scCO<sub>2</sub> 反胶束的形成和结构进行表征，对 scCO<sub>2</sub> 反胶

束的性能进行比较和评价。但是，目前合成能够有效增粘的表面活性剂依然比较困难，尤其对于常用的全烃尾链表面活性剂，尚且没有形成蠕虫状胶束形貌的报道。因此，设计亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂形成蠕虫状胶束形貌成为亟待解决的关键问题。

## 1.4 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂的溶解性研究

如前文所述，CO<sub>2</sub>是一种非极性分子，介电常数较低（20 MPa，75 °C时为1.33），对于极性和高分子量的分子，scCO<sub>2</sub>通常是一种非常差的溶剂，这极大地限制了超临界CO<sub>2</sub>的应用。采用表面活性剂自组装法提高scCO<sub>2</sub>粘度时，溶解是一切的前提。表面活性剂自组装形成的微乳液是由两种不混溶流体混合的透明、热动力稳定的液体，被反胶束封装于内核的水分散于scCO<sub>2</sub>当中（如图1-6），形成分散的纳米液滴体系。实验上评价scCO<sub>2</sub>当中表面活性剂性质通常采用临界胶束浓度（cmc）以及含水量这两种参量。本节将着重介绍了近年来形成微乳液表面活性剂的研究进展。

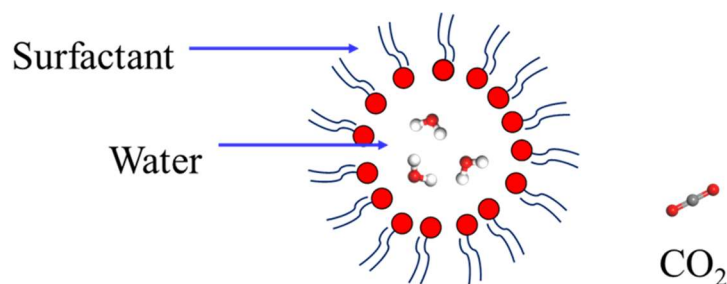


图1-6 超临界CO<sub>2</sub>中反胶束

Fig1-6 The reverse micelles in scCO<sub>2</sub>

### 1.4.1 含氟亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂

最早报道的可溶于scCO<sub>2</sub>的表面活性剂是氟化表面活性剂。Beckman等人<sup>[61]</sup>开创了这一领域，他们提出氟化烃类的结构与scCO<sub>2</sub>十分相似，根据相似相容规则发现氟化的AOT表面活性剂具有较好的亲CO<sub>2</sub>性。Johnston和O'Rear等人<sup>[62,63]</sup>进一步合成一种hybrid表面活性剂F7H7 ((C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)CHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)，小角度中子散射（SANS）结果表明，这是首个可以在较低温度和压力条件下（26 MPa，30 °C）在scCO<sub>2</sub>中可以形成稳定反胶束的表面活性剂。随后对氟磺基琥珀酸表面活性剂进行了深入的研究，结果表明<sup>[54,55]</sup>，链长和末端碳原子处的氟化是表面活性剂形成稳定W/C微乳液的关键因素。在目前研究的化合物中，二氟化合物di-CF<sub>4</sub>具有最佳的分子结构，具有最好的溶解性。Mohamed等人<sup>[64]</sup>最近对不同的分子结构进行了系统的研究，表明di-CF<sub>2</sub>是含氟量最小的亲CO<sub>2</sub>的表面

活性剂。

超临界CO<sub>2</sub>中溶解性能较高的表面活性剂<sup>[65-72]</sup>相关设计工作早期主要由Eastoe等人<sup>[73, 74]</sup>开展, Sagisaka等人<sup>[75, 76]</sup>合成了一种AOT类似物mFS(EO)<sub>n</sub>表面活性剂, 并对其相行为进行了研究。结果表明, 结构单元的细微变化会显著的改变的表面活性剂在scCO<sub>2</sub>中的相行为: 对8FS(EO)<sub>2</sub>和8FS(EO)<sub>4</sub>两种表面活性剂的分析结果证实, 该表面活性剂与di-(H)CF<sub>n</sub> (n=2, 4, 6) 系列表面活性剂相比能够形成更加稳定的反胶束。其中8FS(EO)<sub>2</sub>表面活性剂被认为是性能最好的表面活性剂, 它的最大含水量 $W_0^c$  ( $W_0^c = [water]/[surfactant]$ , 其中[water]和[surfactant]分别代表水和表面活性剂的摩尔浓度) 能够达到32, 进一步提高水含量, 会出现类似液晶的沉淀现象。溶解性实验证实, 无水条件下, 单独8FS(EO)<sub>2</sub>表面活性剂不溶于scCO<sub>2</sub>, 添加少量的水即可使得该表面活性剂溶解于scCO<sub>2</sub>当中, 但是单独8FS(EO)<sub>4</sub>表面活性剂却可以溶解于scCO<sub>2</sub>当中。根据以前的研究<sup>[77, 78]</sup>, 作者认为主要原因是8FS(EO)<sub>2</sub>中添加了氧乙烯基团, 其过强的自聚能力抑制了8FS(EO)<sub>2</sub>在scCO<sub>2</sub>中的溶解, 水的加入将抑制这种自聚能力。此外, Sagisaka等人<sup>[79]</sup>还对8FS(EO)<sub>2</sub>的类似物6FS(EO)<sub>2</sub>、8FS(EO)<sub>2</sub>、10FS(EO)<sub>2</sub>、4FS(EO)<sub>4</sub>、6FS(EO)<sub>4</sub>和8FS(EO)<sub>4</sub>表面活性剂在不同含水量、温度和压力条件下的相行为进行了研究, 作者认为8FS(EO)<sub>2</sub>和6FS(EO)<sub>4</sub>具有最优的化学结构, 能够携带大量的水。并且这两种表面活性具有正向的协同效应, 界面张力实验表明, 对于混合表面活性剂系统, 每个分子的界面面积要大得多, 这可以解释为混合后的分子填充率较低, 有利于形成稳定的反胶束<sup>[80, 81]</sup>。

最近, Sagisaka对8FS(EO)<sub>2</sub>进行了进一步的结构修饰<sup>[82]</sup>, 在头基上引入了一个额外的亚甲基单元。新型表面活性剂8FG(EO)<sub>2</sub>显著提高了最大含水量, 达到了 $W_0=60$ , 这是迄今为止任何scCO<sub>2</sub>反胶束体系中报告的最高值。利用高压小角中子散射 (HP-SANS) 对微乳液纳米微滴进行了研究, 结果表明, 在 $W_0=60$ 体系中, 反胶束半径随含水量的增加而线性增大。那么, 为什么表面活性剂结构微小的改变极大地影响着其自组装反胶束的稳定性? 这是目前实验中难以解决的问题。

#### 1.4.2 自由体积分数 (FFV) 理论

绝大部分亲CO<sub>2</sub>表面活性剂都是含氟的, 理解表面活性剂分子结构与其相行为之间的关系将有利于设计scCO<sub>2</sub>中性能优异的表面活性剂分子。因此, Stone等人<sup>[56, 57]</sup>采用分子模拟方法通过对DiH8和DiF8两种表面活性剂在水/CO<sub>2</sub>界面行为进行研究。结果表明, 含氟表面活性剂通常具有较大的自由体积, 当氟化表面活性剂覆盖于scCO<sub>2</sub>/水界面上时将会有效地分离这两种流体, 相反, CO<sub>2</sub>和水分子均能穿透烃类表面活性剂层, 从而产

生不利的相互作用,使微乳液失稳(如图1-6所示)。这一理论被总结为自由体积分数(FFV)理论,其方程如式1-1所示,这个概念应用于评价界面膜中可用自由空间的一个指标。

$$FFV = 1 - \frac{V_t}{lA_h} \quad (1-1)$$

其中,  $V_t$ 是表面活性剂尾链的物理体积,  $l$ 是表面活性剂界面层的厚度,  $A_h$ 是每个表面活性剂分子头基在scCO<sub>2</sub>/水界面处所占的平均面积<sup>[83, 84]</sup>。FFV越小则说明表面活性剂分子占据整个表面活性剂层空间越大,因此将会有效分离CO<sub>2</sub>和水分子,从而促进反胶束的稳定性。这种FFV概念已在多种表面活性剂中测试<sup>[80, 82, 85]</sup>,并且较低的FFV与较高的反胶束稳定性之间的相关性被大量的实验观察结果所证实。一般来说,碳氟链比碳氢化合物链体积要大的多( $l$ 和 $A_h$ 不变,  $V_t$ 增大),从而导致较低的FFV和增强了反胶束的稳定性。

### 1.4.3 低氟亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂

虽然碳氟链表面活性剂更有利于在scCO<sub>2</sub>中形成稳定的反胶束,但是含氟类表面活性剂通常十分昂贵(一般的亲CO<sub>2</sub>含氟表面活性剂价格相当于黄金的十倍),此外最重要的是含氟表面活性剂通常对环境有害<sup>[86-90]</sup>,这极大地限制了其发展应用。另一方面,Consani和Smith在其初步研究中<sup>[91]</sup>表明,大多数传统的市售无氟表面活性剂与CO<sub>2</sub>不相容,因此显然需要开发更具商业可行性和环保的高效低氟或无氟表面活性剂。

早期的研究<sup>[54, 55]</sup>比较了大量的碳氟类表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>性,认为表面活性剂尾链的末端氟化是提高其亲CO<sub>2</sub>性的有效方法。然而,如何获得低氟的含氟表面活性剂?表面活性剂在scCO<sub>2</sub>中形成稳定的反胶束的最小含氟度是多少?这些问题直到最近的研究才被逐步解决。Mohamed等人<sup>[64]</sup>通过对一系列的di-CF<sub>n</sub>表面活性剂进行研究,发现di-CF<sub>2</sub>表面活性剂是具有亲CO<sub>2</sub>性的含氟量最低的表面活性剂,作者认为,设计低氟表面活性剂时可以以该结构作为基准。此外,该研究还基于表面活性剂在气-水界面的覆盖指数与其形成反胶束稳定性的之间联系,提出了一种适合于亲CO<sub>2</sub>表面活性剂设计的预测模型。这使得人们可以在做高压测试之前常在常压条件下初步对表面活性剂亲CO<sub>2</sub>性能进行评价,可以作为一种廉价、准确的面活性剂测试方法。

界面处的堆积密度用相对密度表示。表面活性剂相对覆盖指数如式1-2所示:

$$\Phi_{surf} = \frac{V_{cal}}{V_{meas}} \quad (1-2)$$

其中,  $V_{cal}$ 是表面活性剂片段总的物理体积,  $V_{meas}$ 为表面活性剂在临界胶束浓度条

件下 (cmc) 所占据的体积, 即  $V_{meas} = A_{cmc} \times \tau$ , 其中  $A_{cmc}$  是 cmc 条件下表面活性剂头基所占有的面积,  $\tau$  是表面活性剂膜的厚度 (如图 1-7 所示)。通过对一系列不同氟化水平的表面活性剂的研究表明, 表面活性剂相对覆盖指数与其在 cmc 条件下的界面张力呈线性关系如图 1-8 所示, 而且与反胶束形成的浊点压力呈一定关系。在后来的研究中<sup>[92]</sup>, Mohamed 等人采用 F7H7 表面活性剂体系和 CF<sub>2</sub>/AOT4 混合表面活性剂体系进一步研究发现, 混合体系也符合这个规则。此外, 对烃类表面活性剂诸如 Di-C5SS、AOT 及其他高支化类似物 AOT4 的表面张力也进行了评价, 然而这些烃类表面活性剂都无法在 scCO<sub>2</sub> 中形成稳定的反胶束。

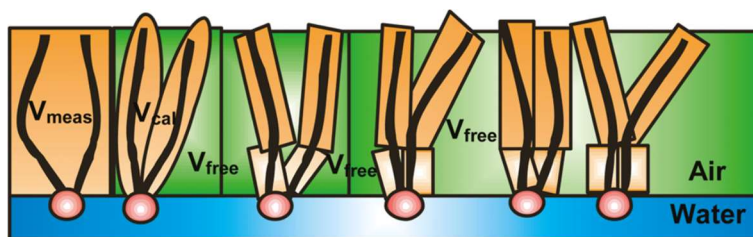


图 1-7 表面活性剂相对覆盖指数<sup>[92]</sup>

Fig 1-7 The relative surfactant coverage index of surfactants<sup>[92]</sup>

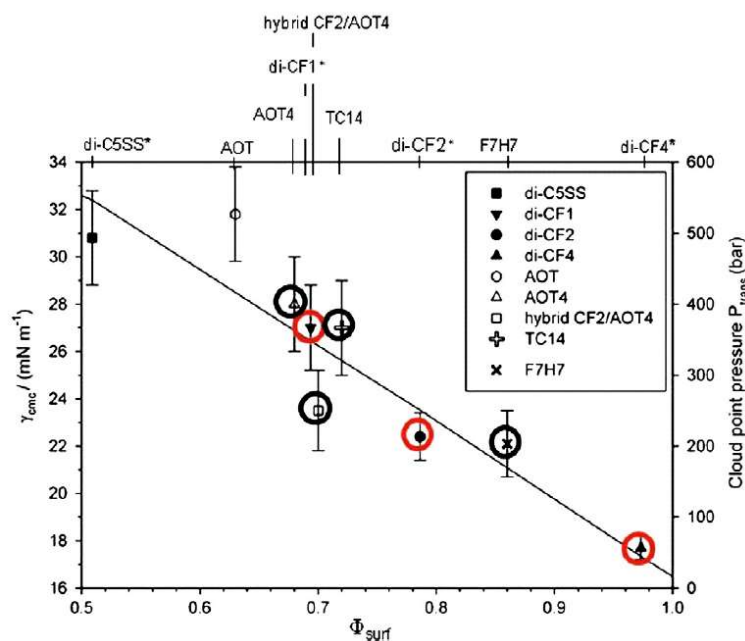


图 1-8 表面活性剂相对覆盖指数与其在 cmc 条件下的界面张力浊点压力关系图<sup>[93]</sup>

Fig 1-8 The relationship between the  $\gamma_{cmc}$ , cloud point and relative surfactant coverage<sup>[93]</sup>

#### 1.4.4 无氟-碳氢链亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂

最早的无氟碳氢链亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂出现于 21 世纪初期, 韩布兴等人<sup>[94-97]</sup>报道了一种非离子型乙二醇基表面活性剂 Dynol-604, 该表面活性剂可溶于 scCO<sub>2</sub>, 并且能够形成

稳定的反胶束。另外还有其他三种商业表面活性剂，Ls-35、Ls-45、Ls-54也被开发出来，并且被证明可溶于scCO<sub>2</sub>当中（在35-46 °C、19-22 MPa条件下，溶解度约为4wt.%），并且可以有效提高水在scCO<sub>2</sub>中的溶解能力，但是，这些表面活性剂的相行为尚未被SANS和SAXS实验证实。

基于对不同表面活性剂类型的广泛系统研究，Pitt等人<sup>[98]</sup>指出叔丁基链修饰的表面活性剂尾链末端促进了烃类表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>性提高。因此，引入高度支化的尾链被认为是一种合理的设计亲CO<sub>2</sub>表面活性剂的方法。根据这一假设，Eastoe等人<sup>[99]</sup>研究了两种AOT的3-丁基类似物（AOT3和AOT4），与正常的AOT相比，这两种表面活性剂在CO<sub>2</sub>/水界面处界面张力均较低。此外，HP-SANS后来证实了反向胶束的形成，但是其不能提高scCO<sub>2</sub>的溶解水能力。本研究是亲CO<sub>2</sub>表面活性剂设计的一个突破。

通过引入第三个高度甲基化的链来制造TCS系列三尾链表面活性剂家族，进一步增强了表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>特性<sup>[100]</sup>。这种分子结构有望降低表面能，增强其在scCO<sub>2</sub>/水界面的FFV，进而达到较高的亲CO<sub>2</sub>性<sup>[26]</sup>。研究表明<sup>[101]</sup>，TC14表面活性剂是所有TCS系列表面活性剂中性能表现最好的，HP-SANS实验证实，TC14在25 °C、36 MPa条件下能够形成反胶束体系，含水量W<sub>0</sub>=5。通过测定这些高度支化的TCS类似物的气/水表面张力<sup>[20]</sup>，由此获得表面活性剂分子亲CO<sub>2</sub>性，结果表明，TC14的FFV明显低于AOT4，这可能是TC14在scCO<sub>2</sub>中形成稳定的反胶束的原因之一。值得注意的是，TC14的FFV值甚至低于最有效的氟化表面活性剂Di-CF<sub>4</sub>的FFV值（FFV=0.42）。这表明，将FFV参数作为设计亲CO<sub>2</sub>表面活性剂存在一些局限性，不可作为唯一准则。

Johnston等人<sup>[102]</sup>还证明了一种高度支化的非离子型碳氢表面活性剂5b-C12E8在水含量高达1.1 wt.%（W<sub>0</sub>=28）时能有效稳定反胶束。另一种支化烃类非离子表面活性剂2EH-PO4.5-EO8的性能研究表明，高支化程度可以提高表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>性能。接下来Johnston等人又系统的研究了表面活性剂在气-水界面和CO<sub>2</sub>-水界面的高压界面张力分析，考察了支化程度对表面活性剂对CO<sub>2</sub>-水界面张力的影响<sup>[103,104]</sup>。结果表明，气-水界面和CO<sub>2</sub>-水界面的吸附驱动力是不同的，在后一种情况下，随着尾链的溶剂化和疏水性的增加，表面活性剂界面吸附的作用越来越显著。

总之，尽管目前有大量研究开始关注无氟碳氢类表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>性能，但是目前碳氢类表面活性剂依然难以替代传统的碳氟类表面活性剂。

#### 1.4.5 表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的分子模拟研究

目前对于亲CO<sub>2</sub>表面活性剂的研究基本上都是采用红外光谱法和小角度中子散射法，

这些方法可以表征反胶束是否稳定存在，但是高压下实验研究十分困难，很难深入地认识反胶束界面性质。深入了解反胶束的基本性质对设计scCO<sub>2</sub>中稳定反胶束具有重要的指导意义。

Rossky等人<sup>[59]</sup>率先采用分子动力学(MD)开展了scCO<sub>2</sub>的理论研究。他最初研究了表面活性剂在scCO<sub>2</sub>/水界面的结构性质以及各种表面活性剂分子在界面上的行为。正是基于这一结果，前章所述的FFV理论才得以提出，并且在设计表面活性剂亲CO<sub>2</sub>性能方面得到了广泛的应用<sup>[105]</sup>。在前期的研究中，Rossky的团队对碳氟化合物进行了MD模拟，碳氟化合物表面活性剂可以作为稳定纳米颗粒在scCO<sub>2</sub>中分散助溶剂<sup>[106]</sup>。结果表明碳-氟键的强电子偶极子可以提高表面活性剂亲CO<sub>2</sub>性，此外，碳链之间由于存在较强的、方向相反的极性从而产生的排斥作用，有效阻止了分子间的自聚作用，从而提高了表面活性剂的亲CO<sub>2</sub>性质。此外，MD模拟也被用于对比超临界乙烷和CO<sub>2</sub>中N-十二烷硫醇的相行为。对这两种介质中配体的行为进行比较，结果表明，由于强四极相互作用，CO<sub>2</sub>分子间的相互作用要远远大于乙烷分子间的相互作用。因此，一般的表面活性剂在有机溶剂中表现较好，但是在scCO<sub>2</sub>中反而表现较差。

随着Rossky等人的研究，MD模拟已广泛应用于超临界CO<sub>2</sub>中表面活性剂自组装的理论研究。Zhou等人<sup>[107]</sup>模拟了CO<sub>2</sub>诱导的自组装微观结构转变，考察六种不同的表面活性剂，包括三种碳氢表面活性剂AOT4、AOK和AOVac。此外杨晓宁等人从分子角度研究了在水/CO<sub>2</sub>体系中AOK表面活性剂的自组装过程<sup>[108]</sup>，在反胶束中观察到水核，与SANS实验一致，并且估计的胶束大小非常接近报告值。该小组进一步探索了在没有水存在的条件下，AOK表面活性剂在二氧化碳中的自组装结构。有趣的是，无水条件下反胶束内部区域是不规则、非球形的，这将允许溶剂分子的渗透。

## 1.5 超临界 CO<sub>2</sub> 增粘体系的构建

单纯的向 scCO<sub>2</sub> 中添加亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂自组装形成反胶束是不足以达到增粘效果的，只有反胶束在一定条件下沿着一维生长进而形成棒状胶束或者蠕虫状胶束才能够提高 scCO<sub>2</sub> 的粘度。因此，获取 scCO<sub>2</sub> 中溶解性好的表面活性剂之后，还需要建立 scCO<sub>2</sub>-表面活性剂增粘体系，即 scCO<sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系设计。调控自组装结构形成棒状/蠕虫状胶束是构建 scCO<sub>2</sub> 增粘体系的关键。本小节将主要介绍什么是蠕虫状胶束以及 scCO<sub>2</sub> 中常见的表面活性剂自组装增粘体系的构建方法。



### 1.5.1 蠕虫状胶束概述

一般认为两亲性分子的极性区域和非极性区域之间的不相容性导致了它们在选择性溶剂中的分离：极性部分（亲水部分）被称为头基，非极性部分（疏水部分）被称为尾链。表面活性剂自发地自组装成各种结构，其形态由两亲表面活性剂自身的曲率或堆积参数  $P$  决定（图 1-9 所示）<sup>[109]</sup>。溶液中表面活性剂分子的堆积参数反映了分子不对称性，即界面处分子（亲溶剂部分和疏溶剂部分）的填充体积之差。因此，分子的排列方式取决于这些亲溶剂部分和疏溶剂部分的大小及其刚性，也取决于分子间存在的相互作用（如氢键或静电力），这些相互作用可通过温度、离子强度或酸碱度等参数进行调节。堆积参数较高反映了分子的高度不对称性，这有利于聚集成球形聚集体；另一方面，低曲率聚集体是由相对对称的分子形成，因此更利于形成局部平坦的层状结构。

Israelachvili<sup>[109]</sup>引入了“临界填充参数” $P$  的概念，定义为（式 1-3）：

$$P = \frac{V_0}{lA_h} \quad (1-3)$$

其中， $V_t$ 是表面活性剂尾链的物理体积， $l$ 是表面活性剂界面层的厚度， $A_h$ 是每个表面活性剂分子头基在界面处所占的平均面积。棒状或者蠕虫状聚集体要求堆积参数  $P$  的值处于 1/3 到 1/2 之间，在  $P < 1/3$  时形成球形胶束， $P > 1/2$  时形成片层结构， $P > 1$  时形成反胶束（图 1.1）。

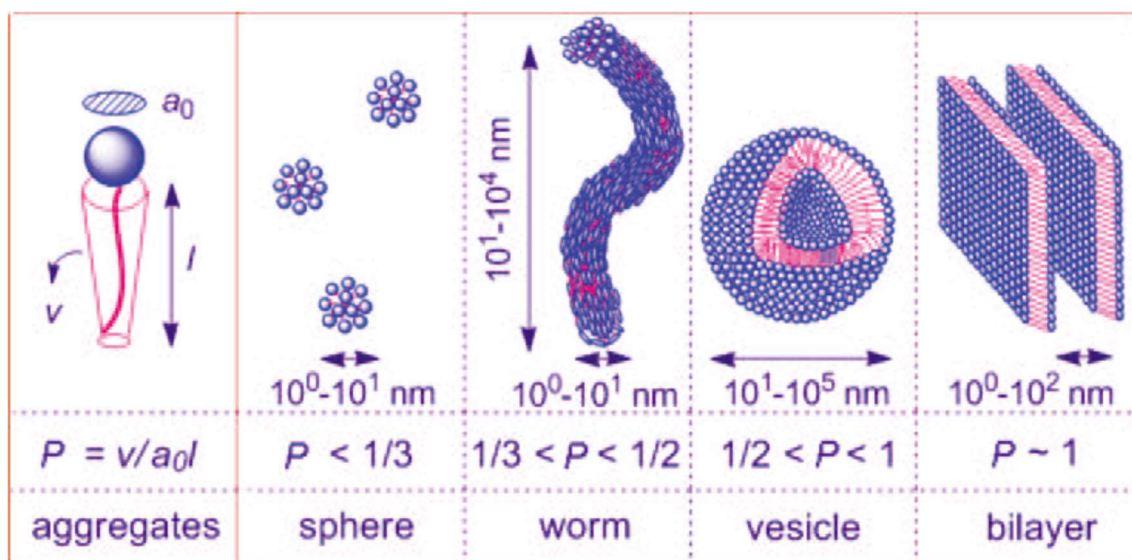


图1-9 堆积参数 $P$ 与表面活性剂自组装聚集体形貌的关系<sup>[110]</sup>

Fig1-9 The relationship between the packing parameter  $P$  and the morphology of self-assembled surfactant aggregates.<sup>[110]</sup>

堆积参数解释了焓的贡献。熵效应是通过：(i) 棒状/蠕虫状胶束的弯曲（构象熵）

和(ii)拓扑缺陷发挥作用的,例如蠕虫状胶束的端部(通过增加胶束数量来增加熵)和支化点或连接点(通过增加构象熵)。棒状胶束和蠕虫状胶束端部和支化的共同点是其曲率发生了变化,并产生了不同的能量贡献。在几项研究<sup>[111-113]</sup>中解释零剪切粘度( $\eta_0$ )是表面活性剂、助表面活性剂、盐的浓度的函数。Cates<sup>[114]</sup>和 Lequeux<sup>[115]</sup>认为连接的支化结构可以自由地沿着胶束体滑动,从而提供了一个额外的熵增机制。分支的存在后来被低温透射电镜成像证实,这是唯一能够识别它们的技术。然而,最近,脉冲场梯度(PFG)核磁共振测量作为一种新的技术被提出,允许准确地确定蠕虫状胶束中是否存在支化结构。

然而,对于 scCO<sub>2</sub> 反胶束体系,什么情况下能够形成蠕虫状胶束还没有相关的理论依据,此外,FFV 理论与堆积参数理论存在一定程度的互斥效应,即满足 FFV 可能不利于棒状蠕虫状胶束的形成,因此,如何设计 scCO<sub>2</sub> 增粘体系,一直是一个棘手的问题。如何克服这些困难,是设计基于表面活性剂自组装的 scCO<sub>2</sub> 增粘体系的关键问题。下面将对目前一些设计 scCO<sub>2</sub> 中棒状/蠕虫状反胶束的方法进行介绍。

### 1.5.2 基于离子交换的超临界 CO<sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系

超临界 CO<sub>2</sub> 可以被用于压裂过程或者提高原油采收率过程中,其过低的粘度极大地限制了 scCO<sub>2</sub> 的发展应用,这会导致 scCO<sub>2</sub> 在应用过程中容易发生指进或者气窜现象。利用表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束是提高其粘度的方法之一<sup>[52]</sup>。目前,调控表面活性剂中的平衡离子是调控其自组装形貌的重要方法之一。

向阴离子表面活性剂的胶束体系中添加盐可以促进反胶束结构发生由球到棒的转变,这已经在实验中被较好地证明了<sup>[116-118]</sup>。通过加强反胶束统计之间的库仑排斥作用,根据堆积参数理论能够有利于球形反胶束向棒状转变。这种转变在加盐以及离子交换(Na<sup>+</sup>与 K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>交换)时均有发生<sup>[119]</sup>。Eastoe 等人<sup>[120,121]</sup>研究了水/油微乳液中高价离子(Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>)与 Na<sup>+</sup>离子交换对 AOT 的影响。虽然 AOT 表面活性剂本身不亲 CO<sub>2</sub>,但是很多性能优异的亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂都是以 AOT 结构为基础合成的,因此研究 AOT 表面活性剂反胶束体系形貌受离子的影响有助于亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂自组装形貌的设计。小角度中子散射结果表明,Na(AOT)、Mg(AOT)<sub>2</sub>、Ca(AOT)<sub>2</sub> 和 Ca(AOT)<sub>2</sub> 在 w=5 时形成球形或者椭球形反胶束,而含过渡金属的表面活性剂 Co(AOT)<sub>2</sub>、Ni(AOT)<sub>2</sub>、Cu(AOT)<sub>2</sub> 和 Zn(AOT)<sub>2</sub> 在相同条件下会组装成棒状反胶束。流变学测试结果表明棒状反胶束体系的粘度要远远高于球形反胶束体系的粘度(提高了

将近 10 倍)。针对这种现象有人提出阳离子半径是影响反胶束形貌的重要因素,较大的二价阳离子不能像较小的钠离子那样使头基之间相互靠近,因此,这些二价离子的静电屏蔽作用减弱,从而有利于反胶束界面朝尾链方向弯曲,形成棒状胶束<sup>[121, 122]</sup>。

进一步研究将离子交换方法扩展到 scCO<sub>2</sub> 体系当中,Trickett 等人<sup>[120]</sup>研究了 AOT 类似物 di-HCF4 表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中自组装体系的离子交换现象,其中 Na(di-HCF4)中的 Na<sup>+</sup>被替换为 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>,并进行 HP-SANS 研究。结果表明,与 AOT 体系类似,当从 Na<sup>+</sup>到 M<sup>2+</sup>的反离子发生变换时,溶液的粘度会随之增加,并且会发生形貌转变(球状反胶束体系增粘 10%,棒状反胶束体系增粘 90%),尽管棒状增长,但是粘度增加并不显著。此外,还研究了钠离子、二氧化碳离子和镍离子对 di-CF<sub>3</sub> 的反离子效应。与 di-HCF4 一样,Na<sup>+</sup>具有无散射的球形胶束,而具有 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>反离子的表面活性剂具有棒状结构。

2009 年, Hollamby 等人<sup>[101]</sup>报道了三链碳氢类亲二氧化碳表面活性剂 TC14,这是第一个在 scCO<sub>2</sub> 中显示亲 CO<sub>2</sub> 行为并且可以自组装的碳氢类表面活性剂,TC14 可以在含水量 w=5 时形成稳定的球形微乳液。为了研究 TC14 反胶束体系中离子交换是否可以如 di-HCF4 一样,导致的球到棒转变,Trickett 等人<sup>[116]</sup>研究了反离子交换对环己烷、液态 CO<sub>2</sub> 和二者混合物溶剂当中 TC14 相行为的影响。在 CO<sub>2</sub> 中,用镍离子交换钠离子对表面活性剂的溶解度影响有限,在 50 MPa 的条件下,表面活性剂的溶解度保持在 6 wt.%。然而,与 di-HCF4 系统不同的是,反离子交换到较大的二价离子并没有使自组装形貌发生球-棒形态转变,所有自组装形貌在任何含水量条件下都是球形的。在环己烷中,当无水时,表面活性剂也形成类似于在 CO<sub>2</sub> 中形成的球形反胶束。同样,在环己烷中,对于 Na<sup>+</sup>表面活性剂,添加更多的水只会引起膨胀,但不会改变形状;而对于 Ni<sup>2+</sup>和 Co<sup>2+</sup>体系当中,添加更多的水可以得到 w=10 和 15 微乳液,并且会导致自组装形貌发生球-棒转变。Stone 等人<sup>[56, 57]</sup>的模拟先前已显示氟化表面活性剂的横截面积和体积远远高于其碳氢化合物类似物,导致更大的 CO<sub>2</sub> 和水渗透到碳氢化合物表面活性剂层,也就是前述的 FFV 理论。Trickett 等人基于以前的研究<sup>[123]</sup>利用 FFV 的概念解释了 TC14 在 CO<sub>2</sub> 和环己烷中的结果差异。由于 CO<sub>2</sub> 分子的高渗透性,因此,TC14 不能含有更多的水,过高的水含量会导致表面覆盖率的降低进而不利于分隔水和 CO<sub>2</sub>。而在环己烷体系中,环己烷分子的自由体积更大,扩散效果很差(常温下环己烷是液态),这导致环己烷和反胶束内部水之间本来就不容易接触,因此可以具备较高的含水量,而在高含水量条件下,实际上提高了头基的占有面积,有利于降低 FFV。

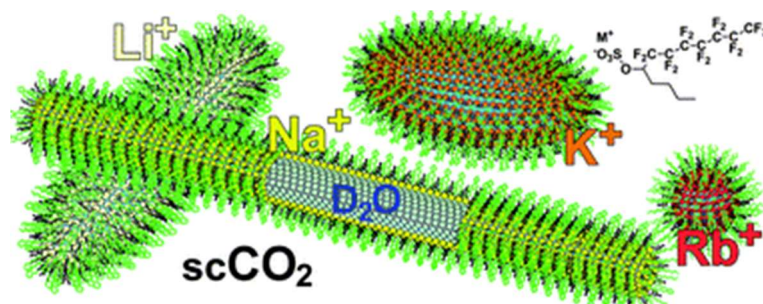


图1-10 F7H4表面活性剂在不同离子条件下自组装形貌<sup>[124]</sup>

Fig1-10 The shape of self-assembled F7H4 with different counterion<sup>[124]</sup>

最近, Cummings 等人<sup>[124]</sup>合成了一系列基于 F7H4 的双尾链半氟化 hybrid 表面活性剂, 以锂离子、钾离子、钠离子和铷离子为反离子, 探讨了离子水化半径对  $scCO_2$  自组装行为的影响。用表面张力法研究了这些 M-F7H4 表面活性剂在空气-水界面上的行为, 并用 SANS 研究了它们在体相中的行为。通过测量空气-水表面张力随浓度变化的规律, 以确定临界胶束浓度 (CMC)。据观察, 随着反离子尺寸的增加 (从  $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Rb^+$  开始), 临界表面张力 (CMC) 和每个头基的面积 ( $A_{CMC}$ ) 减小。根据堆积参数理论  $P=0.33$  时形成球形胶束, 如果  $0.33 < P < 0.5$  时形成椭球状和棒状反胶束,  $0.5 < P < 1$  时形成片状结构。为了检验这些估计的有效性, Cummings 等人利用 SANS 表征实际存在的胶束形貌。在水中, 表面活性剂含量为 3.5 wt% 时, Na-F7H4 和 Li-F7H4 反胶束呈球形, K-F7H4 反胶束呈椭球体, Rb-F7H4 反胶束呈现囊泡。Cummings 等人进一步对这些表面活性剂在  $scCO_2$  中进行高压相行为研究, 结果如图 1-10 所示。所有 M-F7H4 表面活性剂在温度/压力相图中出现了随温度变化的浊点。在高于浊点的温度下, 获得稳定反胶束, 所需的压力急剧降低。随着反离子半径的增大, 鞍点的位置向低温方向移动。采用高压 SANS 研究了  $CO_2$  中反胶束的结构。在  $w=12.5$  的体系中, Li-F7H4 形成长椭球, Na-F7H4 形成棒状, K-F7H4 形成长椭球状, Rb-F7H4 形成球状。对于  $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$  体系, 由于水的加入, 导致反胶束结构的伸长, 在所有  $w$  值下, 只有  $Rb^+$  体系始终呈球形反胶束。进行高压粘度测量, 考察棒状反胶束结构是否导致  $CO_2$  粘度增加, 与 Hollamby<sup>[101]</sup> 和 Trickett<sup>[120]</sup> 的结果一致, 这些细长结构导致  $scCO_2$  粘度增加。

然而, 目前离子交换技术研究所采用的离子大多是稀有金属元素, 这些元素比较昂贵, 进一步增加了表面活性剂成本, 此外, 还具有环境不可维护性, 因此, 人们致力于探索一种不依赖于离子交换形成蠕虫状胶束体系的方法。

### 1.5.3 基于尾链结构的超临界 CO<sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系

近年来，调节尾链结构，成为构建 scCO<sub>2</sub> 蠕虫状胶束体系的重要方法<sup>[62, 92, 125-130]</sup>。Sagisaka 等人<sup>[62, 92, 125, 126, 128, 130]</sup>研究了具有不同碳氟链的 hybrid 阴离子表面活性剂（头基是磺基戊二酸或者琥珀酸）发现，与全氟化表面活性剂系列类似，这种在同一分子中具有碳氟和碳氢链的双尾链 hybrid 表面活性剂也能够在 scCO<sub>2</sub> 中形成稳定的反胶束。第一个成功的例子<sup>[62]</sup>是 1-五氟庚基-1-辛烷硫酸钠（F7H7, (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)CHOSO<sub>3</sub>NA），它的水含量可以高达  $W_0^{\max}=35.15$ ，进一步研究了与 F7H7 具有类似结构的 hybrid 表面活性剂，发现改变表面活性剂的碳氢链和碳氟链长度，都可以形成反胶束结构。但可达到的  $W_0$  最大值比 F7H7 小<sup>[92]</sup>。另一方面，据报道，这些 hybrid 表面活性剂体系（如 F7H4 体系）通常可以形成棒状的反胶束<sup>[124, 125, 130]</sup>。这些棒状反胶束被证明可以有效提高 scCO<sub>2</sub> 的粘度，并且成为提高原油采收率的方法。

反胶束为什么会发生球到棒的转变？hybrid 表面活性剂中碳氢链对其自组装起到了怎样的作用？这些问题均没有被很好地解释，但是研究这些问题对于进一步设计棒状/蠕虫状反胶束十分重要。因此 Sagisaka 等人进一步研究了 hybrid 表面活性剂尾链 FC-HC 平衡对其 scCO<sub>2</sub> 中溶解能力以及自组装结构的影响。并进一步采用了 HCB、CPP 等理论提出，hybrid 表面活性剂自组装结构取决于其单分子结构。

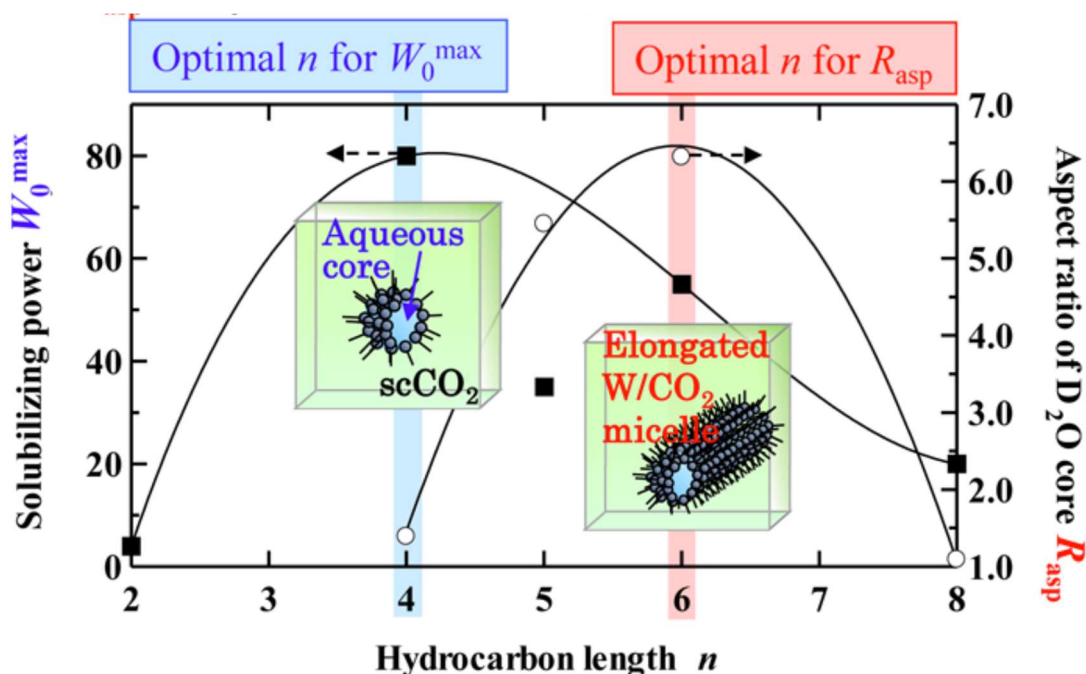


图1-11 Hybrid表面活性剂自组装形貌<sup>[130]</sup>

Fig1-11 The shape of reverse micelles which is self-assembled by hybrid surfactants<sup>[130]</sup>

最近，一系列 hybrid 表面活性剂<sup>[130]</sup>，1-氧代-1-[4-(全氟烷基)苯基]烷烃-2-磺酸盐，

FCm-HCn (FC 长度  $m=6$ , HC 长度  $n=2, 4, 6$  和  $8$ ) 被用于形成  $scCO_2$  中的反胶束, 如图 1-11 所示。由于之前的研究没能阐明 hybrid 表面活性剂碳氟和碳氢尾链对反胶束自组装稳定性以及结构的影响规律。为了揭示碳氟和碳氢尾链的作用, 该研究利用高压紫外可见光吸收和小角中子散射对七种 FCm-HCn 表面活性剂 ( $m/n=4/2, 4/4, 6/2, 6/4, 6/5, 6/6$  和  $6/8$ ) 在  $scCO_2$  中的相行为、增溶能力和自组装结构进行了详细研究。提供了优化、高效、低氟的表面活性剂, 可以在  $scCO_2$  形成稳定的反胶束, 并且能够有效提高  $scCO_2$  的粘度。然而, 目前该方法的增粘效果远不如离子交换方法更加简便易行, 并且增粘效果不佳, 因此还有待进一步提升。

#### 1.5.4 基于表面活性剂协同效应的超临界 $CO_2$ 蠕虫状胶束体系

早期的  $scCO_2$  中表面活性剂协同效应主要由 Sagisaka 等人<sup>[80, 81]</sup>研究。他们考察 8FS(EO)<sub>2</sub> 与多种表面活性剂的混合体系, 发现其均能够在  $scCO_2$  中形成稳定的反胶束。但是, 只发现了含水量的变化, 没有发生自组装形貌的转变。进一步的 James 等人<sup>[131]</sup>研究了 3 尾链阴离子表面活性剂 1,4-双(新戊氧基)-3-(新戊氧基羰基)-1,4-二氧丁烷-2-磺酸盐 (TC14) 与简单的助表面活性剂在油 (W/O) 和  $scCO_2$  (W/C) 中的自组装稳定性和形貌。高压小角中子散射 (SANS) 表明, 加入少量的助表面活性剂可以对反胶束结构产生显著的影响, 会发生球到棒的转变。对于 W/O 体系, 反胶束生长的程度取决于含水量、助表面活性剂摩尔分数和化学结构, 而对于 W/C 体系, 则有类似但不太显著的效果。并且通过测量, 该体系能够提高  $scCO_2$  的粘度 (但是效果不明显)。这是第一份关于助表面活性剂诱导的 W/C 反胶束形貌变化的报告, 也是在  $scCO_2$  中形成碳氢表面活性剂蠕虫状反胶束的重要一步。

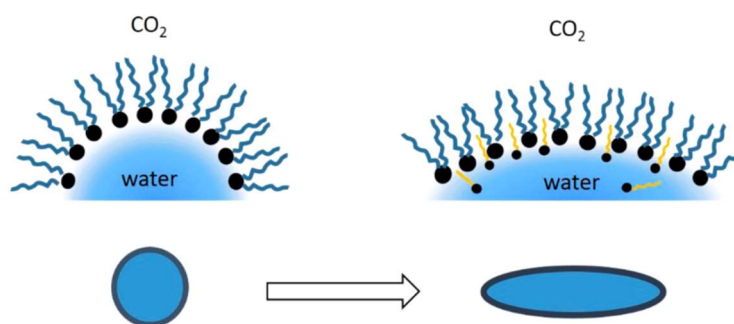


图1-12 协同效应对 $scCO_2$ 中反胶束形貌的影响<sup>[132]</sup>

Fig1-12 The effects of the co-surfactant on the structure of reverse micelles in  $scCO_2$ <sup>[132]</sup>

Yan 开发了一种富氧烃表面活性剂作为  $scCO_2$  的添加剂<sup>[132, 133]</sup>, 将这种表面活性剂在添加到氟碳表面活性剂 nFG(EO)<sub>2</sub> 稳定的反胶束中进行了研究。已知 nFG(EO)<sub>2</sub> 形成球

形 W/C 反胶束，而混合体系却出现了各向异性结构的反胶束。表面活性剂的形状转变是由碳氢助表面活性剂引起的，它可以改变反胶束表面表面活性剂薄膜的曲率。作者认为这是形成棒状反胶束（如图 1-12 所示）提高 scCO<sub>2</sub> 粘度的一种潜在方法。更重要的是，通过研究这些混合系统中的自组装，可以提供碳氟和碳氢表面活性剂在水/CO<sub>2</sub> 界面上的组装差异的基础数据。这为无氟亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂的设计提供了指导，从而有利于 scCO<sub>2</sub> 的工业应用。

利用表面活性剂协同效应，构建 scCO<sub>2</sub> 中蠕虫状反胶束体系是一种简便、易行的方法<sup>[134]</sup>。然而，目前这种方法构建的棒状反胶束体系最高只能提高 scCO<sub>2</sub> 粘度的 30%，这远远无法达到实际应用的要求，如何利用表面活性剂的协同效应构建蠕虫状胶束体系，并达到有效增粘效果是重点难点。

### 1.5.5 超临界 CO<sub>2</sub> 中蠕虫状胶束体系的分子模拟研究

近年来，分子动力学模拟方法通过构建原子分子间相互作用模型，揭示分子间的微观相互作用，能够很好地弥补实验研究中无法观察微观动态过程的不足，已成为除理论和实验以外的第三中重要手段，在化学化工、生物医药、材料、物理等学科领域中发挥着越来越重要的作用。在分子动力学模拟中，将原子作为最小的单元，原子运动遵循牛顿力学规律。原子间的相互作用通过分子力场描述。分子动力学模拟的一般流程为：构建所需要的模拟体系，根据目标温度按照玻尔兹曼分布规律给原子随机分配初始速度，依据分子力场的势能函数求解原子的加速度，计算下一时间步长时刻的速度和位置；利用数值方法依次迭代求解运动方程，得到模拟时间内每一时刻原子的位置和速度信息，对动力学过程进行分析求解可以获得目标热力学和动力学性质。随着计算机硬件水平及计算算法的快速提升，分子动力学模拟目前可跨越的时间尺度由纳秒到微秒，可跨越的空间尺度由几个原子量级到微米量级，目前很多研究人员采用分子动力学模拟研究表面活性剂自组装行为、结构、性能等<sup>[58-60, 105-108, 135-140]</sup>。

然而，对于 scCO<sub>2</sub> 中，表面活性剂的自组装理论研究比较少。早期 Cummings 等人<sup>[137]</sup>对 scCO<sub>2</sub> 中反胶束的组装结构进行了研究，观测到球形反胶束结构，并首次定量证实反胶束并非严格球形。Senapati 等人<sup>[60]</sup>通过计算机模拟技术阐明了 scCO<sub>2</sub> 中反胶束离子液体（IL）的形成，在原子水平上展示了自组装的整个过程。研究揭示了通过两亲性表面活性剂可以促使 IL 液滴在 scCO<sub>2</sub> 中稳定存在。微滴的微观结构与中子小角散射数据非常吻合。此外，杨晓宁课题组<sup>[108]</sup>对 AOK 表面活性剂自组装过程进行了分子层面的

观测（如图 1-13 所示），发现自组装过程分为表面活性剂的快速聚集和小胶束的融合这两部分。但是，这些研究通常是球形胶束，真正具有增粘效果的蠕虫状胶束的微观形貌、形成机制等均未见报道。而这些性质对于构建基于表面活性剂自组装的  $\text{scCO}_2$  增粘体系十分重要，因此亟待阐明。

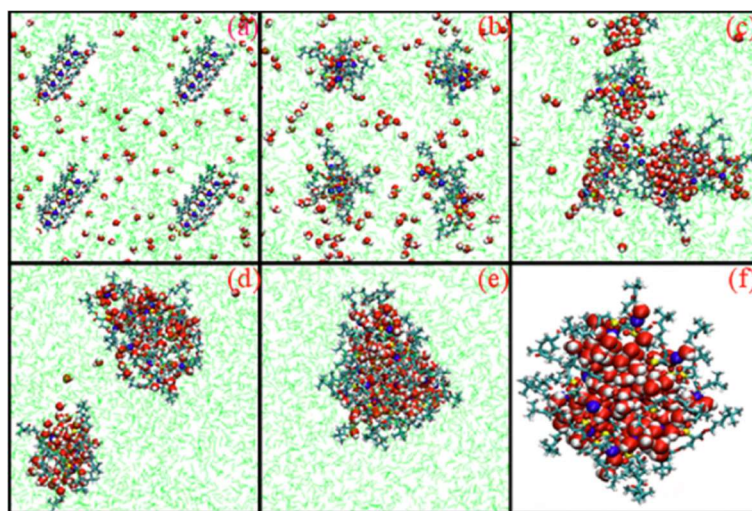


图1-13 AOK表面活性剂在 $\text{scCO}_2$ 中自组装过程<sup>[108]</sup>

Fig1-13 The process of AOK surfactant self-assembly in  $\text{scCO}_2$ <sup>[108]</sup>

通过上述文献相关报道，对目前的研究进展做以下总结：

（1）提高表面活性剂亲  $\text{CO}_2$  性是构建基于表面活性剂自组装的  $\text{scCO}_2$  增粘体系的前提条件。目前研究主要致力于评价表面活性剂结构对其亲  $\text{CO}_2$  性质之间的关系，分子模拟方法可以从微观上揭示分子构型及分子间的相互作用，被认为是评价表面活性剂亲  $\text{CO}_2$  性质重要手段，并且随着近几年来模拟技术的不断进步，已有研究结果需要重新被审视，更加细致、准确的相互作用机理也有待提出。

（2）棒状、蠕虫状胶束的形成是自组装体系增粘的基础，尽管  $\text{scCO}_2$  中棒状胶束已被大量报道，但是其形成机理尚不明确，增粘性能也有待进一步提升。因此，考察反胶束自组装过程、形貌变化机制，揭示表面活性剂单分子结构对其超分子自组装体结构的影响，提出  $\text{scCO}_2$  中蠕虫状反胶束体系的构建方法，对基于表面活性剂自组装的  $\text{scCO}_2$  增粘体系的构建具有重要意义。

## 1.6 本论文的研究意义、研究思路及研究内容

超临界  $\text{CO}_2$  压裂是一种新型的非常规油气藏储层改造技术，其具有地层伤害小、导流能力强、油气采收率高等优势。然而  $\text{scCO}_2$  粘度极低，导致其携带支撑剂的能力差、



储层滤失高、压裂缝宽小等问题，严重制约了  $\text{scCO}_2$  压裂技术的应用和推广。表面活性剂依靠自身自组装体的粘弹性可以携带支撑剂，压裂后能够自动解组装和有效返排，是提高  $\text{scCO}_2$  粘度的重要方法。目前研究主要集中于设计表面活性剂分子，用于提高  $\text{scCO}_2$  的粘度。但是，由于实验中很难观测到自组装过程和微观结构，尤其是  $\text{scCO}_2$  的高压环境进一步增加了实验研究的困难，这不利于理解表面活性剂结构与其增粘性能之间的关系，很大程度上制约了基于表面活性剂自组装的  $\text{scCO}_2$  增粘体系的研究。而通过分子模拟技术可考察表面活性剂的自组装过程、原子水平上的胶束构型、热力学动力学性质以及构效关系。采用分子模拟对于  $\text{scCO}_2$  中表面活性剂增粘机理的研究，需要解决以下两个方面的问题：

(1) 表面活性剂在  $\text{scCO}_2$  中的溶解性问题。表面活性剂能够溶解于  $\text{scCO}_2$  是研究的前提， $\text{scCO}_2$  对极性物质溶解性不高，如何从分子层面上确定表面活性剂结构与其亲  $\text{CO}_2$  性能之间的关系是解决问题的关键。

(2) 超临界  $\text{CO}_2$  中棒状胶束的形成机理。对于亲  $\text{CO}_2$  表面活性剂，只有它能够在  $\text{scCO}_2$  中自组装形成棒状或者蠕虫状反胶束才能够有效提高  $\text{scCO}_2$  粘度。因此，需要建立  $\text{scCO}_2$  中表面活性剂单分子结构与其超分子自组装体结构之间的关系，分析棒状胶束形成的主控因素，揭示其形成机理。

近年来，随着分子模拟技术的不断发展、完善，分子模拟方法已经可以用来细致的描述分子的自组装过程、微观形貌、相互作用<sup>[141-144]</sup>。因此通过分子模拟方法，研究  $\text{scCO}_2$  中表面活性剂结构与其溶解性能之间的关系，明确表面活性剂亲  $\text{CO}_2$  机理及反胶束稳定机理；在此基础上，研究表面活性剂结构与其自组装形貌之间的关系，揭示自组装形貌变化机制，提出蠕虫状胶束设计方法。研究工作将揭示表面活性剂分子结构与其增粘性能间的构效关系，明确  $\text{scCO}_2$  中表面活性剂自组装增粘机理，为设计  $\text{scCO}_2$  中高效增粘表面活性剂提供科学依据和理论指导。

主要的研究内容包括以下几个方面：

(1) 超临界  $\text{CO}_2$  中反胶束的基本性质研究

以 AOT 表面活性剂类似物为研究对象，采用分子动力学方法研究不同表面活性剂的自组装微观过程、驱动力及结构，并对 FFV 理论的微观本质进行讨论；利用自由能计算，建立  $\text{scCO}_2$  中评价表面活性剂自组装反胶束尺寸的理论方法，揭示反胶束存在最大聚集数的机理。研究超临界  $\text{CO}_2$  中表面活性剂自组装过程和结构，阐明表面活性剂上控制其溶解性能和自组装形貌的关键片段。

### (2) 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂溶解性研究

以目前实验中常见的亲 CO<sub>2</sub> 官能团（含氟类、含氧类、碳氢类）为研究对象，采用量子化学方法研究其官能团修饰对表面活性剂与 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用的影响规律，考察修饰官能团对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的影响，阐明表面活性剂与 CO<sub>2</sub> 间的作用方式影响其作用强度的机理；并采用分子动力学方法研究不同反胶束的微观构象，考察分子结构对反胶束稳定性的影响机理。

### (3) 超临界 CO<sub>2</sub> 中棒状胶束形成机理研究

对表面活性剂分子进行划分，采用粗粒化分子动力学方法研究表面活性剂单体结构对其超分子形貌的影响，揭示表面活性剂中段性能及结构与其自组装形貌之间的关系；对所得片段进行分子设计，采用全原子分子动力学对自组装形貌进行预测，揭示自组装形貌变化机理；利用协同效应设计无氟表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的棒状反胶束结构，阐明棒状反胶束形成机理，探索超临界 CO<sub>2</sub> 中蠕虫状反胶束的设计方法。

## 第二章 分子模拟理论方法

### 2.1 分子模拟概述

分子模拟是利用计算机对分子模型进行“实验”的方法的集合，所以也被称为机器实验，它被广泛应用于计算化学，药物设计，计算生物学和材料科学等领域，研究从小化学反应系统到大型生物分子和材料结构的分子系统。一般来说，分子模拟方法包括：①量子力学层次的第一性原理和量子化学(QC)方法；②统计力学层次的分子动力学(MD)、耗散粒子动力学(DPD)方法。在分子模拟中，我们通过计算分子间的相互作用来对真实情况进行再现。因此，需要指定分子(原子、电子)间的作用力和方式，并且需要考虑分子(原子、电子)在空间中所有的排布方式。尽管现有理论已经可以描述这些作用，但是当存在大量原子的体系当中，人们采用一些方法来相对简单、迅速地计算分子(原子、电子)间的相互作用。这些就是我们常听到的密度泛函、分子力场等方法。

在实际体系中，许多真实分子聚集在一起形成我们周围可见或者不可见的物质，它们表现出有趣的整体行为，可以量化的进行测量，我们称之为系综平均。比如沸点，温度，压力和粘度等属性皆是由分子的整体行为所控制的。所有这些表现出的热力学性质都来自分子间的相互作用。换句话说，如果解决体系中所有分子间的作用的方程式，就可以得到其一切性质。但是，很难直接、简单地计算这些方程，计算机数值方法可以有效地解决这一问题。基于电子结构理论、统计力学理论，利用计算机方法更好地理解物质的性质、微观行为便是分子模拟产生的初衷。

此外，在实际工程中需要预测一种材料的性能，是设计过程中必不可少的一部分(而这又是高效，安全和环保制造的必要条件)。这就需要依靠相对简单的模型和方法来快速提供结果，并且不能有较高的花费，因为这些预测在设计过程中往往会多次进行。分子模拟方法提供了这一手段，随着分子模拟技术的不断进步，我们可以更清楚地了解材料的性质是如何从分子水平发展到宏观水平的，并且可以对工程中有用的模型以更有条理的方式构建，从而达到材料的理性设计。

近几年来分子模拟技术有了长足的发展，它已经可以作为真实实验的一个补充，或者部分实验的替代品。尽管分子模拟具有局限性，永远无法取代实验。然而，理论、算法的不断改进和计算硬件的不断进步，可以预见的是，模拟将逐步承担更多的实验工作，进而为实际工程上提供更准确、可靠的指导。

分子模拟是一个无限强大的显微镜，它允许我们以远远超出实验能力的方式去观察、测量甚至操控材料。尤其在材料设计、生物工程等前沿领域，技术的进步基本都是在分子尺度下进行的，在未来的科学研究中，分子模拟技术在此级别上的优势将使它在这些行业的发展中做出重要的贡献。

本论文主要利用 QC 方法研究 CO<sub>2</sub> 分子与表面活性剂的相互作用，以确定分子的亲 CO<sub>2</sub> 性质，并采用 MD 方法研究对其自组装行为，下面将对这两种方法的基本理论进行简要介绍。

## 2.2 量子化学理论

### 2.2.1 量子化学概述

在二十世纪初，物理学家发现经典力学并没有正确地描述如电子和原子核等非常小的粒子的运动行为。这种粒子的行为由称为量子力学的定律来描述。量子化学是将量子力学应用于物理化学问题。量子化学的影响在化学的所有分支中都很明显。物理化学家使用量子力学来计算（借助于统计力学）气体的热力学性质（例如，熵，热容）。解释分子光谱，从而确定分子特性（例如，分子几何结构，偶极矩，内旋转障碍，构象异构体之间的能量差异）；从理论上计算分子特性。计算化学反应中过渡态的性质，从而估算平衡常数。了解分子间作用力，并处理固体中的键合；有机化学家利用量子力学来估计分子的相对稳定性，计算反应中间体的性质，研究化学反应的机理，分析和预测核磁共振谱；分析化学家使用光谱法。谱线的频率和强度只有通过量子力学才能正确理解和解释；虽然生物分子的分子量一般较大，使得对它们进行量子力学计算变得极其困难，但生物化学家开始从生物分子构象、酶-底物结合和生物分子溶剂化的量子力学研究中受益<sup>[145]</sup>。

量子力学决定了纳米材料的性质（至少有一个尺寸在 1 到 100 纳米范围内的物体）。当一种材料的一个或多个尺寸降到 100 纳米以下（尤其是 20 纳米以下）时，材料的光学、电子、化学和其他特性可能发生剧烈变化，在 1 到 100 纳米范围内的一维半导体或金属物体称为量子阱，在这个范围内的二维物体称为量子线，在这个范围内的三维物体称为量子点。这些名称中的“量子”一词表明了量子力学在确定这种材料的性质方面所起的关键作用。许多人推测纳米科学和纳米技术将带来“下一次工业革命”。引用霍金在《时间简史》中的一句话，量子力学是几乎所有现代科学技术的基础<sup>[146]</sup>。

### 2.2.2 薛定谔方程与波恩-奥本海默近似

薛定谔方程<sup>[147]</sup>是量子力学的基本假设，量子力学认为微观粒子的运动都符合薛定谔方程（事实上，牛顿运动方程也是薛定谔方程的宏观近似）。对于多电子体系，其定态薛定谔方程可写为：

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-1)$$

其中 $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ 给出了电子  $r=r_1, r_2, r_3, \dots$ 和原子核  $R=R_1, R_2, R_3, \dots$ 的概率密度。

其中算符 $\hat{H}$ 包含：

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (2-2)$$

$$\hat{T}_M = -\frac{\hbar}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{m_I} \quad (2-3)$$

$$\hat{U}_{eM} = -\sum_{I=1}^N Z_I \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2-4)$$

$$\hat{U}_{MM} = \sum_{I < J} Z_I Z_J \frac{e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2-5)$$

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-6)$$

其中， $T_e$ 、 $T_M$ 、 $U_{eM}$ 、 $U_{MM}$ 、 $U_{ee}$ 分别代表电子的动能（式 2-2）、原子核的动能（式 2-3）、电子与原子核之间的势能（式 2-4）、原子核之间的势能（式 2-5）、电子之间的势能（式 2-6）。电子结构理论的目的就是为了解薛定谔方程，但是可以很明显地看出，对于多电子体系，这个方程几乎是不可解的，因此波恩-奥本海默<sup>[148]</sup>（BO）近似被引入来简化薛定谔方程。BO 近似认为电子运动是一个“绝热过程”，电子总是不断地适应原子核位置，因此 BO 近似下的薛定谔方程也称为“电子薛定谔方程”，如式 2-7 所示：

$$\hat{H}^0 \Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) = E_K(\vec{R})\Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) \quad (2-7)$$

式中， $\Psi_K(\vec{r}|\vec{R})$ 代表特定 $\vec{R}$ 条件下，体系的波函数， $E_K(\vec{R})$ 代表特定 $\vec{R}$ 条件下的能量本征值。因此，此时多体薛定谔方程可以写为（式 2-8）：

$$[\hat{T}_e + \hat{V} + \hat{U}_{ee}] \Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) = E_K(\vec{R}) \Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) \quad (2-8)$$

式中 $\hat{T}_e$ 、 $\hat{V}$ 、 $\hat{U}_{ee}$ 分别为动能项、势能项和电子之间的势能（其中 $\hat{V}$ 包含了原子核的作用势，如式 2-4，也包含其他作用产生的势能）。可以发现对于 $\hat{T}_e$ 、 $\hat{U}_{ee}$ 是普适的，而 $\hat{V}$ 为非普适的。

### 2.2.3 密度泛函理论 (DFT)

由式 2-8 可以看出，对于多电子的复杂体系，其区别于单电子体系主要在于电子交换作用项即 $\hat{U}_{ee}$ ，尽管目前已经有一些方法可以对这一项求解，但是其主要问题在于计算量比较大，不适用于较大体系。因此密度泛函理论<sup>[149]</sup> (DFT) 被更多的人所关注，DFT 提供了一个方法，把含 $\hat{U}_{ee}$ 的问题转化为不含 $\hat{U}_{ee}$ 的问题，在 DFT 当中最关键的变量为电子的密度，可以被写为（式 2-9）：

$$\rho_e(\vec{r}) = n \int d^3r_2 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_n \Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) \quad (2-9)$$

而该关系可以颠倒，即，对于给定的电子密度 $\rho_e(\vec{r})$ ，原则上可以计算相应的波函数 $\Psi_K(\vec{r}|\vec{R})$ 。换句话说， $\Psi_K(\vec{r}|\vec{R})$ 是 $\rho_e(\vec{r})$ 的唯一函数，因此，由方程 2-8，我们就可以将能量表达为（式 2-10）：

$$E(\vec{R}) = \langle \Psi(\rho_e(\vec{r})) | \hat{T}_e + \hat{V} + \hat{U}_{ee} | \Psi(\rho_e(\vec{r})) \rangle \quad (2-10)$$

其中， $\Psi(\rho_e)$ 指的是波函数的电子密度的函数（即我们通常说的泛函，这也是为什么叫密度泛函理论）。关于 $\rho_e(\vec{r})$ ，假设一个具有 $\hat{T}_e$ 和 $\hat{U}_{ee}$ 的可靠表达式。能量函数的最小化将产生基态密度 $\rho_e(\vec{r})$ ，并因此获得所有其他基态可观测量<sup>[150]</sup>。

### 2.2.4 原子轨道基组

在量子化学中，分子轨道（MO）理论是描述分子电子结构的方法。在该理论中电子不归属于原子之间的键，而是被视为在整个分子中原子核的影响下运动。电子的空间和能量特性由量子力学来描述，因为分子轨道围绕分子中的两个或多个原子，并且在原子之间包含价电子<sup>[151]</sup>。20 世纪初提出的分子轨道理论，通过近似结合电子的状态，将分子轨道视为原子轨道的线性组合（LCAO）。MO 理论彻底改变了键合研究。现在通过将密度泛函理论（DFT）或 Hartree-Fock（HF）理论应用于求解薛定谔方程来进行对 MO 进行求解。

在 LCAO 方法中，每个分子都有一组分子轨道。假设分子轨道波函数  $\Psi_K(\vec{r}|\vec{R})$  (BO 近似) 可以写成  $n$  个组成原子轨道  $X_i$  的简单加权和，根据下式 2-11<sup>[152]</sup>:

$$\Psi_K(\vec{r}|\vec{R}) = \sum_i a_i X_i \quad (2-11)$$

可以通过将该等式代入薛定谔方程并应用变分原理来数值地确定  $a_i$  系数 (变分原理是用于量子力学的数学方法，用于求解每个原子轨道基础的系数)。较大的系数意味着对于分子轨道该原子轨道的贡献较大。因此，分子轨道最好以该类型作为基本特征。这种将轨道贡献分解到原子轨道的线性组合的方法用于计算化学中。分子轨道理论在 20 世纪 30 年代被视为价键理论的竞争者，之后人们意识到这两种方法密切相关，并且在进一步延伸时它们实际上是等价的。

本工作中采用 Karlsruhe 系列基组<sup>[153]</sup>，是 Weigend 和 Ahlrichs 在 2005 年提出的。根据作者描述，该基组在 DFT 级别上，建议 def2-SV(P)基组以上精度进行设置，使用 def2-TZVP 级别，获得的 DFT 结果实际上达到了使用 def2-QZVP 基组的程度。而在 HF 方法中计算中获得相似的质量，需要稍微更大的极化集，需要 def2-SVP 和 def2-TZVPP 以上的基组。在 MP2 (和其他 HF 后方法) 的情况下，def2-SVP 基组仅可用于探索性计算，使用 def2-TZVPP 基组可获定量满意的结果。其中 D、T、Q 分别代表 2- $\zeta$ 、3- $\zeta$ 、4- $\zeta$  基组。

### 2.2.5 DFT-D 色散矫正

在我们的研究中，色散作用是其中的关键作用。然而传统的 DFT 方法对色散作用的描述非常不好。2010 年 Grimme 等人提出 DFT-D3 方法<sup>[50]</sup>，彻底改变了曾经密度泛函对弱相互作用描述不好的现象，这促使人们应当重新审视过去的计算结果，从而正确的评价官能团同 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用。

DFT 中的“色散问题”在大约 DFT 提出的 15 年后就已为人所熟知，而 DFT-D 型方法已经被其他人提出，2004 年首次证明该方法能够解决色散作用修正的问题。2010 年提出的 DFT-D3 方法包括几个新的想法，使其更少经验和结果更准确，并将其扩展到整个元素周期表 (几乎包含了所有元素)。目前 DFT-D3 色散校正方法是 DFT 计算中矫正色散作用的标准，并且已被主流软件所支持。Grimme 课题组也提供了开源免费的版本。同时，它为在凝聚态物质，材料科学或生物化学领域应用 DFT 开辟了全新的可能性，而在这些研究中色散效应通常是最重要的。

## 2.3 分子动力学理论

### 2.3.1 分子动力学简介

分子动力学 (MD) 是一种用于研究原子和分子物理运动的计算机模拟方法。允许原子和分子相互作用一段固定的时间, 从而可以看出系统的动态演变过程。在最常见的方法中, 原子和分子的轨迹通过数值求解牛顿运动方程来确定粒子系统的相互作用, 其中粒子之间的力和它们的势能通常使用原子间势或分子力学力场来计算。该方法最初是在 20 世纪 50 年代后期的理论物理学领域开发的<sup>[154-156]</sup>, 但目前主要应用于物理化学, 材料科学和生物等领域。

因为分子所构成系统通常由大量粒子组成的, 所以不可能通过分析方法确定体系的性质。MD 模拟通过使用数值方法来解决这个问题。然而, 长时间的 MD 模拟在数学上是病态的, 在数值积分中产生累积误差很大, 可以通过适当选择算法和参数来减小误差, 但不能完全消除。

对于遵循遍历假设的体系, 可以使用分子动力学模拟的演化来确定系统的宏观热力学性质: 遍历体系的时间平均值对应于其系综平均值。MD 也被称为“统计力学方法”, 通过计算原子之间的作用来观察期运动轨迹。

简而言之, MD 是一种通过在分子水平上求解经典运动方程来计算评估材料的热力学和传输性质的方法。MD 不是实现此任务的唯一方法, MD 也不是最准确的, 在某些情况下也不是最有效的。然而, MD 是概念上最直接的方法, 并且是获得热力学和传输性质非常实用的方法。

### 2.3.2 经典力学与牛顿运动方程

我们需要知道的经典力学归功于艾萨克·牛顿。当事物移动得足够慢、体积足够小以至于我们不必担心相对论效应, 并且事物移动得足够快、体积足够大以至于我们不必担心量子效应, 此时物理世界由经典力学描述。从一个角度来看, 经典力学描述了一系列无限大的问题。但是从另一个角度来看, 经典力学无法描述无限大的问题<sup>[157, 158]</sup>。

牛顿的运动方程, 通常被认为是力 ( $F$ ) 与质量 ( $m$ ) 和加速度 ( $a$ ) 的方程, 如式 2-12 所示:

$$F = ma \quad (2-12)$$

这是经典运动方程的一种表述。第二个完全等价的表述名为拉格朗日的函数。在这



种情况下，拉格朗日函数的表达式为 (2-13)

$$L(\vec{r}, \vec{v}) = T + U \quad (2-13)$$

式中，L 是拉格朗日函数，T 是动能，U 是势能。我们假设动能只是速度的函数，势能只是位置的函数（通常情况是这样的）。拉格朗日函数是位置 ( $\vec{r}$ ) 和速度 ( $\vec{v}$ ) 的函数。通过计算得出运动方程，如式 2-14:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} \right) - \left( \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} \right) = 0 \quad (2-14)$$

如果我们考虑质量为 m 的球形粒子，那么其动能如式 2-15 所示:

$$T = \frac{1}{2} m |\vec{v}|^2 \quad (2-15)$$

根据定义，力是势能的负梯度，将方程 (2-15) 代入方程 (2-14) 并计算导数，我们得到:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} \right) - \left( \frac{\partial L}{\partial \vec{r}} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \vec{v}} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \right) = \frac{d}{dt} (m|\vec{v}|) - \vec{F} = m\vec{a} - \vec{F} \quad (2-16)$$

方程式 (2-16) 只是牛顿第二定律中动能和势能的重述。这种重新表述是必要的，因为一般来说，计算中我们得到的是势能函数，而不是力的函数。

### 2.3.3 分子间作用势与分子内作用势

式 (2-16) 中唯一缺少的信息是势能函数 U 的具体形式。势能的函数形式必须根据分子的特殊特性从原子物理和化学理论中推导出来。势能函数总是符合 (1) 实验数据或 (2) 量子计算的参数，亦或是结合这两种方法。

势能一般分为分子间和分子内两部分。分子间相互作用包括 (i) 电子云排斥作用，(ii) 具有吸引力的范德华色散作用，和 (iii) 不同分子的或者是同一分子内相隔相当远（例如聚合物链不同部分的原子）原子之间的库仑相互作用。分子内作用力包括 (i) 化学键拉伸，(ii) 键角的弯曲和 (iii) 二面角的扭转。当分子的内部自由度不可忽略时，我们只需要考虑分子内的力。内部自由度包括化学键的振动和旋转。像 Ar 这样的单原子流体没有内部的自由度。多原子流体，如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>，可以看作是“伪原子”或“联合原子”，也就是说，我们可以忽略内部的自由度。对于较大的分子，我们不能忽视其内部自由度，必须包含分子内势能。

对于分子间作用势。这些势能通常是两体势（pair potential）或多体势（many-body potential）。两体势假设总势能可以通过对原子间的相互作用求和得到。对于流体可以很好地用两体势来描述。比如，我们最常应用的 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势便是最经典的两体势，如式 2-17 所示：

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2-17)$$

多体势除了两体项外，还包括由三个或更多原子相互作用产生的势能。因为它包含三体项，常用于描述铜和许多其他金属的嵌入原子模型。如果不包含这些更高的多体势，势能就不能正确地预测铜和其他金属的晶体结构。

### 2.3.4 分子动力学的初始条件与边界条件

为了解常微分方程，我们需要给体系中所有粒子的位置和速度赋予初始条件，模拟尺度通常是三维的。在我们的模拟当中，我们采用 Fortran 语言对体系进行初始化，对其坐标极性随机排布，保证非同一分子的原子之间的距离大于 2 Å。此外，我们还需要在开始时定义的每个粒子的速度。一般来说，我们随机初始化速度并且符合的玻尔兹曼分布，速度与温度相关函数如式 2-18：

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \sum_{\alpha=x,y,z} v_{\alpha,i}^2 = \frac{3}{2} N k_b T \quad (2-18)$$

一般来说，解常微分方程不需要边界条件。它们只需要初始条件。而分子动力学体系需要利用几千个到几十万原子体系模拟实际空间的无限系统（至少在分子尺度上），因此，需要周期性边界条件。如果我们把我们的模拟体系看作是一个单元，在所有三维空间中周期性地复制，那么我们的模拟就可以看作是一个无限大的体系。

系统的周期性是由所谓的周期边界条件来实现的。周期边界条件有两种形式。首先，它们表现在粒子的轨迹上。其次，在计算用于评估能量和力的方向和距离时，它们表现为“最小图像约定（minimum image convention）”。

如果我们把模拟体系看作是一个空间立方体，立方体内有所有的  $n$  个原子，那么在模拟过程中，一些原子会跑出模拟立方体外。为了保持恒定的粒子数恒定，新粒子必须从另一端重新进入模拟体积。为了保证动量和动能的守恒，新粒子必须与旧粒子具有相同的速度和势能。周期边界条件满足所有这些约束条件。

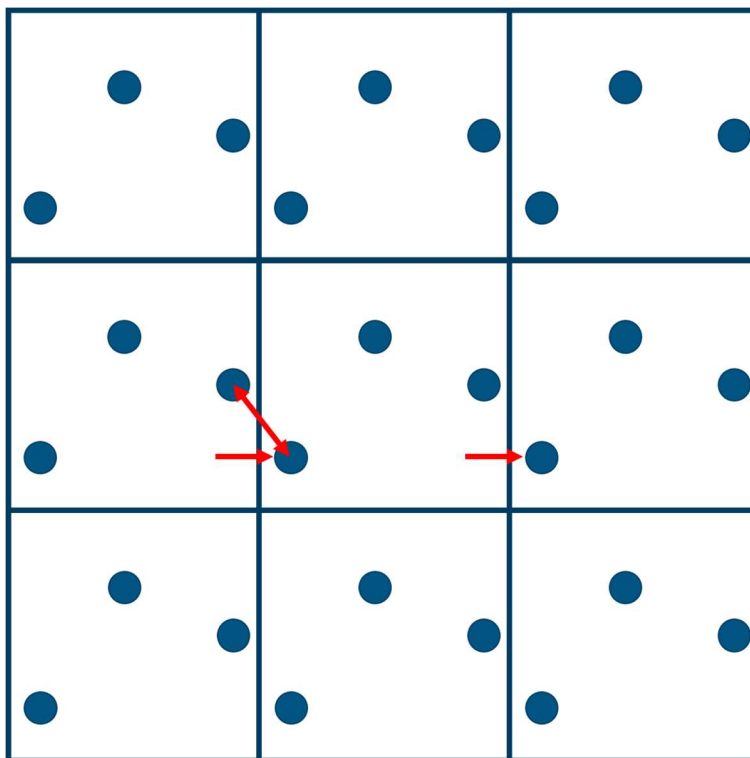


图 2-1 周期性边界条件示意图

Fig2-1 Diagram of Periodic Boundary Conditions.

假设我们的模拟体积是以立方体为中心的  $(x, y, z) = (1/2, 1/2, 1/2)$ ，边长为 1。当一个粒子从  $x=1$  的边离开立方体表面时，一个新粒子从  $x=0$  进入，在所有 3 个分量中， $y$  和  $z$  位置的值相同，速度相同。Y 和 Z 维度也是类似的。因为我们只关心立方体中的粒子，所以我们忘记了旧粒子，现在只关注新粒子。见图 2-1。

最小图像约定是保证新粒子的势能与旧粒子的势能相同，从而保证能量守恒。因为我们的模拟体积是周期性重复的，所以原子  $j$  到原子  $i$  的最近的直线距离可能不是位于模拟体积中的原子  $j$ ，见图 2-1。

### 2.3.5 系综理论

人们对热力学的感知看起来是“静态”的（尽管实际上它们的内部部分是运动的），并且可以简单地通过一组宏观可观察变量来描述。这些系统可以通过统计系综来描述，这些统计系综依赖于一些可观察的参数，并且处于统计平衡状态。吉布斯指出，不同的宏观约束导致不同类型的系综，具有特定的统计特征。吉布斯定义了三个重要的热力学系综：

微正则系综或 NVE 系综：一种统计系综，其中系统的总能量和系统中的总粒子数均为特定值，整体的每个系统都需要具有相同的总能量和粒子数。系统必须保持完全隔

离（绝热，无法与其周围环境进行能量或粒子交换），以保持统计平衡。

正则系综或 NVT 系综：其中能量不确定，但粒子数量是固定的，并且温度是确定的。正则系综适用于描述与热浴（周围环境温度）处于弱热接触中或已经处于热接触中的封闭系统。为了达到统计平衡，系统必须保持完全封闭（不能与周围环境发生粒子交换），但是可以进行能量交换。

巨正则系综或  $\mu$ VT 系综：其中能量和粒子数都不固定。指定了温度和化学势。巨正则系综适用于描述开放系统：一个与周围环境处于弱接触状态的系统（热接触，化学接触，辐射接触，电接触等）。如果系统与具有相同温度和化学势的系统弱接触，则整体仍处于统计平衡状态。

可以使用这些系综中进行统计力学计算。对应于不同的物理要求，还可以定义其他热力学系综（如常见的 NPT 系综），通常可以类似地推导出类似的公式。此外，对应这些系综可以求取一些基本性质的统计平均值，即系综平均，而分子动力学模拟方法是用足够长的时间平均来代替系综平均（求极限二者等价），计算过程中具体抽样方法将在下一节介绍。

### 2.3.6 取样方法与性质评估

我们都知道对于粒子体系，其主要参数是粒子的速度和坐标，其他所有参量都可以由这两个参数计算得到。然而，实际研究中，我们不可能对每个粒子的速度和位置进行分析。我们想要的只是熟悉的、可以理解的参数。因此，需要一定的取样方法对其性质评估。

系统的动能只是各个动能的总和。势能是成对势能的总和加上长程校正（比如我们常说的 Ewald、pppm、PME 等方法）。总能量是动能和势能的总和。使用等式 (2-18) 中给出的函数可以从动能确定温度。压力是唯一不明显的属性。压力可以通过式 2-19 计算：

$$P = \rho \left( k_b T - \frac{W}{3N} \right) \quad (2-18)$$

其中  $W$  是维里系数。通过对所得结果平衡后的构型进行统计平均分析即可得到体系对应的宏观和微观性质，进而对体系性质进行评价。

## 2.4 本文采用模拟软件简介

### 2.4.1 LAMMPS 软件

LAMMPS<sup>[159, 160]</sup>全称 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, 是一款经典的分子动力学 (MD) 模拟软件, 已经被广泛用于模拟液态, 固态或气态的粒子系统。它使用各种原子间势 (力场) 和边界条件模拟原子、聚合物、生物、固态 (金属、陶瓷、氧化物)、颗粒、粗粒化或宏观系统。它可以模拟 2d 或 3d 系统, 可以模拟几个到数百万甚至数十亿的颗粒体系。

LAMMPS 最大的优点是可以很容易添加一些诸如新力场、原子类型、作用势、边界条件等。可以说是目前常见分子动力学模拟软件中最为灵活、最容易扩展的程序, 并且其并行效率极高。

在最普遍的意义, LAMMPS 在求解一组相互作用的粒子之间的牛顿运动方程。单个粒子可以是原子、分子、电子、粗粒化珠子或者介观、宏观的材料颗粒。LAMMPS 包含的交互模型本质上是短程的, 但是还包括一些长程模型。但是 LAMMPS 最大的缺点是前处理和后处理不完善, 对分析工作造成极大的困难。

本论文中的分子动力学模拟工作均采用 LAMMPS 软件完成, 其前后处理主要采用 Fortran 和 Python 语言进行处理。

### 2.4.2 Gaussian 软件

Gaussian 是一款通用计算化学软件包, 最初由 John Pople 于 1970 年发表, 他的研究小组在卡内基梅隆大学。从那时起它一直在不断更新。该名称起源于 Pople 使用高斯轨道来进行电子结构计算, 而不是使用 Slater 型轨道。该程序的当前版本是 Gaussian16。自 1987 年以来由高斯公司开发和发布。

Gaussian 是目前最常用的基于分子轨道理论电子结构计算程序。支持大量的泛函和基组, 适用于孤立体系研究。



## 第三章 超临界 CO<sub>2</sub> 中反胶束的微观性质研究

### 3.1 引言

超临界 CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) 作为一种绿色溶剂, 其应用前景十分广泛。CO<sub>2</sub> 具有廉价、无毒、性质稳定、含量丰富等特性<sup>[5, 7, 8, 161, 162]</sup>, 近几十年来被广泛应用于有机合成、压裂、提高原油采收率、聚合、萃取等领域<sup>[163-169]</sup>。然而, 由于 CO<sub>2</sub> 分子的线性结构使其只对非极性的物质具有较高的溶解性能, 对于一些重要的极性物质如: 生物分子、聚合物、离子和水等的溶解度十分低, 这极大地限制了 scCO<sub>2</sub> 的发展应用。因此, 过去的几十年间人们始终致力于研究一种添加剂以提高 scCO<sub>2</sub> 的溶解性能。

其中, 表面活性剂是一种有效的添加剂<sup>[52, 93, 170]</sup>。表面活性剂可以在 scCO<sub>2</sub> 中自组装形成反胶束, 形成水核, 进而包含极性物质。这种方法能够有效的提高 scCO<sub>2</sub> 的溶解能力。另外如果反胶束形成棒状或者蠕虫状形貌, 将能够有效提高 scCO<sub>2</sub> 的粘度。利用表面活性剂提高 scCO<sub>2</sub> 的粘度主要需要解决两个问题<sup>[93, 171]</sup>: ①表面活性剂必须溶解于 scCO<sub>2</sub>; ②表面活性剂必须自组装形成棒状或者蠕虫状形貌。

在此之前, 有必要先了解表面活性剂分子结构中控制溶解性和自组装形貌的主要片段。因此, 首先要研究表面活性剂是如何在 scCO<sub>2</sub> 自组装的, 以及反胶束在 scCO<sub>2</sub> 中的聚集行为。尽管之前已经有研究考察了 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂的自组装行为, 但绝大部分是对自组装过程的刻画, 针对反胶束形成驱动力、微结构等研究较少, 并且尾链长度(影响表面活性剂溶剂性能的主要因素之一, 详见绪论)对反胶束的影响也没有考虑, 缺乏对表面活性剂具有亲 CO<sub>2</sub> 特性的主控因素的揭示。此外, 目前也没有一个理论方法能够较好的评估反胶束的聚集数, 而聚集数<sup>[172]</sup> ( $N_{agg}$ ) 是胶束聚集体最基本、最重要的结构参数之一。 $N_{agg}$  与反胶束的大小、容量和含水量等特性密切相关<sup>[82, 101, 130]</sup>, 这些特性对于提高表面活性剂溶解性、促进蠕虫状胶束形成至关重要。尽管目前有实验研究也在就此进行研究<sup>[173-176]</sup>, 为了揭示表面活性剂分子结构与其溶解性和自组装形貌之间的关系, 需要深入的理论研究。



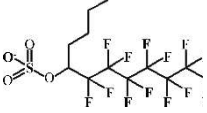
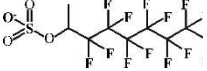
因此, 在本章以一种 AOT 类似物 hybrid 类表面活性剂为研究对象, 考察它的自组装过程及驱动力, 并对其微观结构进行了详细分析, 研究表面活性剂结构中亲 CO<sub>2</sub> 性能的主控因素。随后对其聚集行为进行研究, 分析其最优  $N_{agg}$  的大小, 并对  $N_{agg}$  存在的本质进行了讨论。

### 3.2 模型建立与计算方法

#### 3.2.1 模型建立

表 3-1 F7Hn 表面活性剂化学结构与实验测量形貌

Table3-1 The Chemical Structures and Selfassembly shape of F7Hn Surfactant

表面活性剂	化学结构	自组装形貌 <sup>[124, 125]</sup>
F7H10		—
F7H7		Spherical
F7H4		Spherical, Rod-Like
F7H1		—

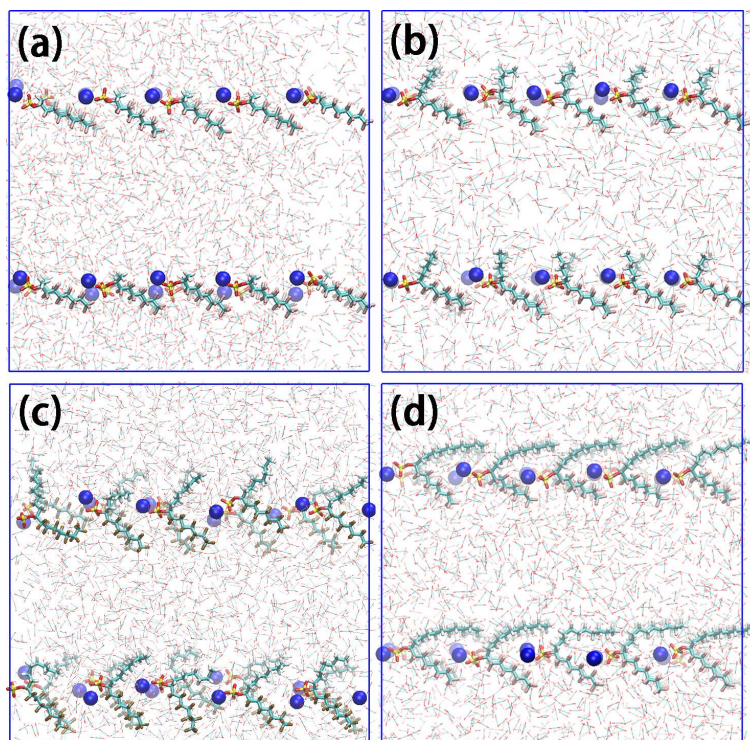


图 3-1 F7Hn 表面活性剂自组装体系初始结构 (a) F7H1 (b) F7H4 (c) F7H7 (d) F7H10

Fig3-1 The initial structure of self-assembly system of F7Hn surfactants (a) F7H1 (b) F7H4 (c) F7H7 (d) F7H10.

在本研究中，我们对 F7Hn (n=1, 4, 7, 10) 表面活性剂、水和 scCO<sub>2</sub> 分子的混合



体系进行了全原子 MD 模拟，研究了在 318 K 和 20 MPa 条件下碳氢链长度的对其结构的影响。表 3-1 总结了这些 F7Hn 表面活性剂的化学结构。不同的 F7Hn 体系具有相同的初始模拟结构，被规则排布于体系当中，如图 3-1 所示。整个系统由 20 个 F7Hn 表面活性剂分子、100 个水分子和 3000 个二氧化碳分子组成。盒子的初始尺寸为 64 Å×64 Å×64 Å。周期边界条件适用于 3 个方向。这些模型由 Moltemplate 软件<sup>[177]</sup>构建。

### 3.2.2 模拟方法

我们采用 LAMMPS (large-scale atomic/ molecular massively parallel simulator) 软件开展 MD 模拟相关研究。原子间相互作用由 OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) 全原子力场描述<sup>[178, 179]</sup>。该力场是一个广泛使用的全原子力场，基于液体和气相，它能够准确地预测表面活性剂/CO<sub>2</sub> 系统的液体性质。OPLS 力场包括分子间相互作用和分子内相互作用。分子间相互作用由短距离范德华 (VDW) 和长距离静电相互作用两部分组成。VDW 相互作用采用 12-6 伦纳德-琼斯势 (L-J) 表示，静电相互作用采用库仑势表示。对于键的相互作用，它包括键的拉伸、角度弯曲和二面体扭转三个部分。OPLS 力场形式表现如下：

$$E_{total} = E_{bond} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{nonbonded} \quad (3-2)$$

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} K_r (r - r_0)^2 \quad (3-3)$$

$$E_{angles} = \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3-4)$$

$$E_{dihedrals} = \sum_{dihedral} \left( \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\varphi - \varphi_1)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\varphi - \varphi_2)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\varphi - \varphi_3)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\varphi - \varphi_4)] \right) \quad (3-5)$$

$$E_{nonbonded} = \sum_{i>j} \left[ \varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (3-6)$$

式中， $E_{total}$  是体系中的总能量，等于键拉伸 ( $E_{bonds}$ ) 键角振动 ( $E_{angles}$ ) 加上二面体振动 ( $E_{dihedrals}$ ) 加上非键相互作用 ( $E_{nonbonded}$ ) 的能量。计算过程中，参数采用全原子 OPLS 参数<sup>[180, 181]</sup>以及 Canongia 等人的工作<sup>[182]</sup>，并利用 SPC/E 的水模型<sup>[183, 184]</sup>和 EPM2 的 scCO<sub>2</sub> 模型<sup>[185]</sup>。

所有的水-F7Hn-CO<sub>2</sub> 体系的自组装过程和结构进行了 MD 模拟。前 5 ns 在 318 K 和

20 MPa 的 NPT 系综下进行模拟。这一过程将得到一个合理的体系密度。然后，我们在正则系综（NVT）下对水-F7Hn-CO<sub>2</sub> 体系在 318 K 下进行了 25 ns 的 MD 模拟，最后 10 ns 的 NVT 系综模拟用于提取相关观测数据。对于 MD 模拟，温度和压力由 Nosé 方法<sup>[186,187]</sup>进行控温和控压，温度耦合时间为 100 步，气压力耦合时间为 1000 步。在所有模拟中，VDW 相互作用截断半径为 13.5 Å，采用 pppm<sup>[188]</sup>求和处理长程静电相互作用，时间步为 1fs，保存了完整的轨迹，每 1ps 输出帧进行结果分析。模拟后，采用 VMD 软件<sup>[189]</sup>对所得结果进行显示。

### 3.2.3 胶束聚集数计算方法

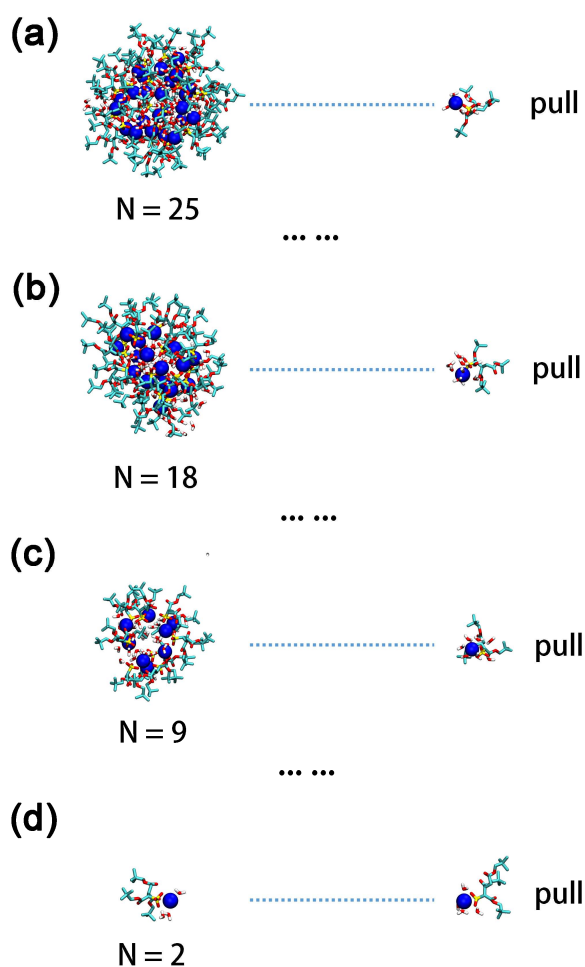


图 3-2 模拟过程，初始条件 (a) 反胶束中包含 N=25 个表面活性剂，随后表面活性剂被一个一个拉出反胶束 (b) N=18 (c) N=9 (d)

**Fig3-2 Simulation process. In the initial configuration, there is an RM that contains 25 surfactants. Then, the surfactants are pulled out of the RM one by one, until there is only one surfactant in the system. There are the configurations of RM with number of surfactants (a) N = 25, (b) N = 18, (c) N = 9 and (d) N = 2.**

为了研究反胶束中表面活性剂的最佳聚集数 ( $N_{agg}$ ), 我们首先进行了一系列的拉伸模拟, 如图 3-2 所示。这些模拟中使用了 TC14 表面活性剂 (碳氢表面活性剂, 另一种 AOT 类似物, 在  $scCO_2$  中十分常用)。将表面活性剂一个一个地从反胶束中拉出: 在初始状态下, 体系中包含一个表面活性剂聚集数为 25 的预组装的反胶束。对其进行平衡分子动力学模拟, 从反胶束中抽出一个表面活性剂分子。在此过程中, 自由能会发生变化 (用伞形采样法计算, 后面会介绍到), 被测量为  $\Delta E_{25}$ 。然后, 将另一个表面活性剂分子拉出反胶束, 测量其自由能的变化为  $\Delta E_{24}$ 。一直重复这个过程, 直到体系当中只剩下一个表面活性剂分子。这样一系列的自由能变化  $\Delta E_{23}$ 、 $\Delta E_{22}$ 、 $\Delta E_{21}$ …… $\Delta E_2$  都可以被得到。在整个过程中, 我们保持  $W_0$  (反胶束体系中的含水量,  $W_0=[\text{水}]/[\text{表面活性剂}]$ ) 为 5。体系中含有 12600 个二氧化碳分子。

其次, 我们执行了一个 TC14 自组装系统, 由 100 个 TC14 分子、500 个水分子和 12600 个二氧化碳分子组成。所有分子的初始模拟结构随机分布在模拟盒中。模拟盒尺寸为  $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ 。初始模型和计算方法见 3.2.1 和 3.2.2。

### 3.2.4 伞形抽样方法

分子动力学一个最大的缺点就是对于稀有事件的采样比较困难, 比如 3.2.3 中需要计算的自由能过程, 我们很难通过增长模拟时间对该过程路径上的点进行抽样, 因此, 需要采用增强采样方法。伞形采样的目的是通过修改势能函数来克服采样问题, 使能量势垒分离的不同有利状态得到充分的采样<sup>[190, 191]</sup>。引入了人工的伞状势能 (式 3-7):

$$U'(x) = U(x) + U_B(x) \quad (3-7)$$

$x$  是构型空间,  $U'$  是伞状势,  $U_B$  是加权函数。然后, 力  $F$  的平均值变成:

$$\langle F \rangle = \frac{\langle F(x) \exp(+\beta U_B(x)) \rangle_B}{\langle \exp(+\beta U_B(x)) \rangle_B} \quad (3-8)$$

通过这种方法就可以对每个抽样位置上进行采样最后通过柱状图加权平均方法 (WHAM) 转化过程的自由能曲线。计算过程中利用 Colvars 软件<sup>[192]</sup>进行抽样。

## 3.3 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装研究

### 3.3.1 自组装微观过程

为了了解表面活性剂自组装的微观过程, 我们用分子动力学方法描述了水-F7Hn-CO<sub>2</sub> 系统自组装的演化过程。图 3-3a 至 3-3f 显示了 F7H7 自组装时间演化过程中的一系

列典型结构。在初始状态下，表面活性剂分子在体系中规则排列，这是为了保证不同尾链结构的表面活性剂分子具有相同的初始状态。在最初的 0.4 ns 中，极性组分（水、离子和 F7H7 头基）很快聚集到一起，随后（0.4 ns 到 2 ns）小聚集体的慢慢的融合，形成 3 到 6 个大小不等的小反胶束。在 4 ns 左右，所有的较小反胶束缓慢融合为两个较大的反胶束。随后两个反胶束逐渐融合为一个大的反胶束，该现象首次出现在 10 ns。在后续的 30 ns 模拟运行期间，这个反胶束始终保持稳定（包括提取数据的最后 10 ns 模拟，图 3-3 中未显示）。

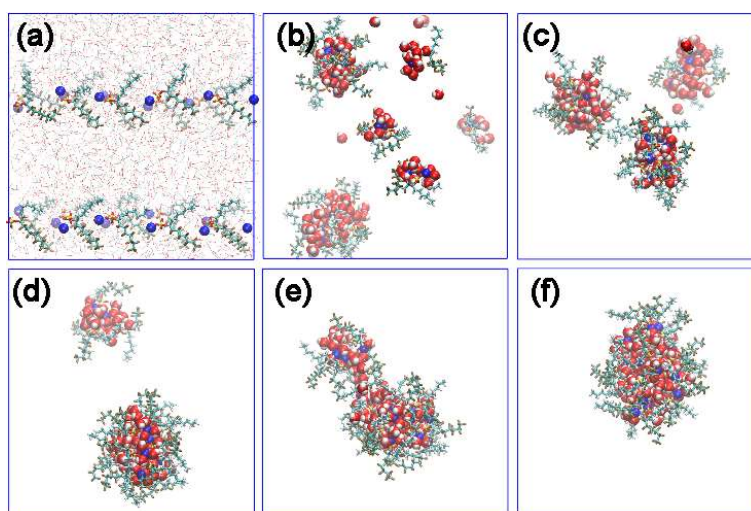


图 3-3  $W_0=6.25$  时水/F7H7/ $CO_2$  三元混合物的时间演化。图中显示 (a) 0 ns (b) 0.4 ns (c) 2 ns (d) 4 ns (e) 10 ns 和 (f) 30 ns 时自组装结构

Fig3-3 Time evolution of the ternary mixture of water/F7H7/ $CO_2$  at  $W_0 = 6.25$ . Snapshots are taken at (a) 0 ns (b) 0.4 ns (c) 2 ns (d) 4 ns (e) 10 ns and (f) 30 ns.

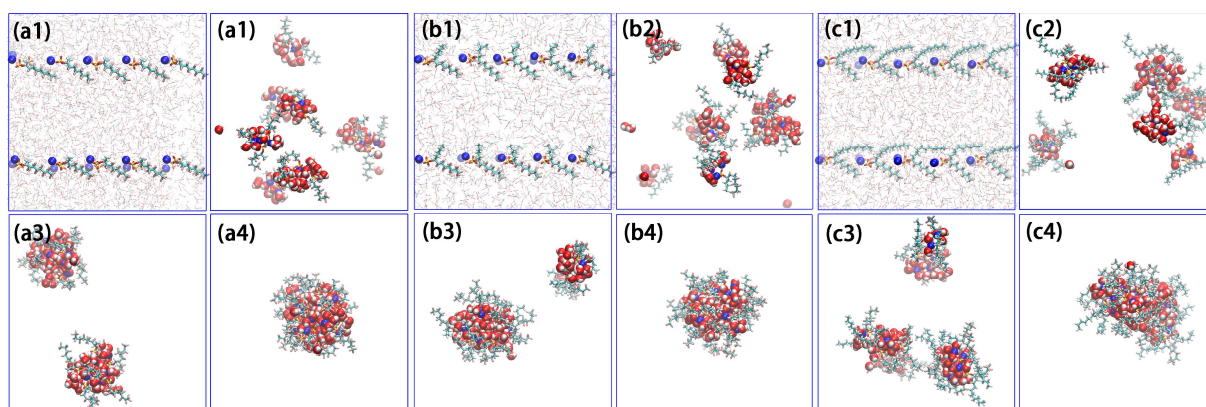


图 3-4  $W_0=6.25$  时水/F7Hn/ $CO_2$  三元混合物的时间演化。图中 1-4 分别为 0 ns、0.4 ns、2 ns、10 ns，a-c 分别代表 F7H1、F7H4、F7H10

Fig3-4 Time evolution of the ternary mixture of water/F7Hn/ $CO_2$  at  $W_0 = 6.25$ . Snapshots are taken at (a-c1) 0 ns (a-c2) 0.4 ns (a-c3) 2 ns (a-c4) 10 ns.

具有不同碳氢链长（F7H10、F7H4 和 F7H1）的表面活性剂自组装的平行模拟如图 3-4 所示。F7Hn 与 F7H7 的自组装过程非常相似。但是它们自组装所需要的时间具有较大差异，通过分析表面活性剂自组装过程中胶束数目变化，如图 3-5 所示，我们发现在 F7Hn 中，自组装时间最长时碳氢尾链长度  $n=7$ 。缩短或延长碳氢链会缩短自组装时间。表面活性剂自组装时间（F7H7>F7H10>F7H4>F7H1）的顺序代表胶束融合能力的差异。一般认为碳氢尾链不影响表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能，只是对包覆能力产生影响（FFV），为了解释碳氢尾链对反胶束自组装过程的影响，我们进一步对反胶束的自组装驱动力进行了分析。

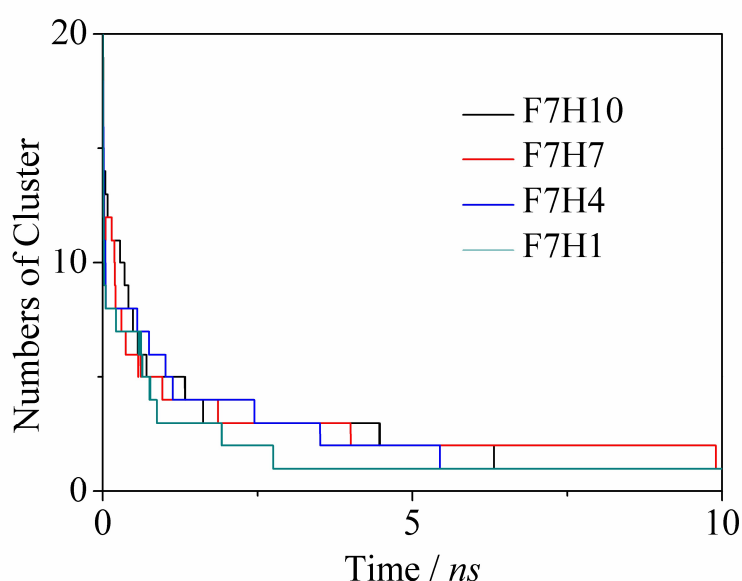


图 3-5 含水量  $W_0=6.25$  时水/F7Hn/CO<sub>2</sub> 三元混合物反胶束个数的时间演化

Fig3-5 Time evolution of number of clusters in the ternary mixture of water/F7Hn/CO<sub>2</sub> at water content  $W_0 = 6.25$ .

### 3.3.2 自组装过程的驱动力

F7H7 表面活性剂自组装的演化过程和水与表面活性剂之间、水与水之间氢键数目的时间演化具有很好的一致性，如图 3-6a 所示。我们比较了微观结构和氢键的演化，如下所述：在最初表面活性剂的快速聚集过程中，水与表面活性剂之间、水与水之间氢键的数目随着时间的推移氢键的数量急剧增加。随后，氢键的数目在 4 ns（蓝色区域）前呈稳定区域，此时刚好对应反胶束自组装过程中两个胶束存在的结构如图 3-3e。两个反胶束相互靠近几次，但直到 12 ns 才完全融合，在此期间，氢键的数量急剧增加（在黄色区域）。在最后的 10 ns 内，两个反胶束融合成为一个反胶束。氢键的数量不再上升，

稳定在一个平均氢键数量附近进行波动。微观结构和氢键演化的一致性表明表面活性剂的自组装是由氢键驱动的。

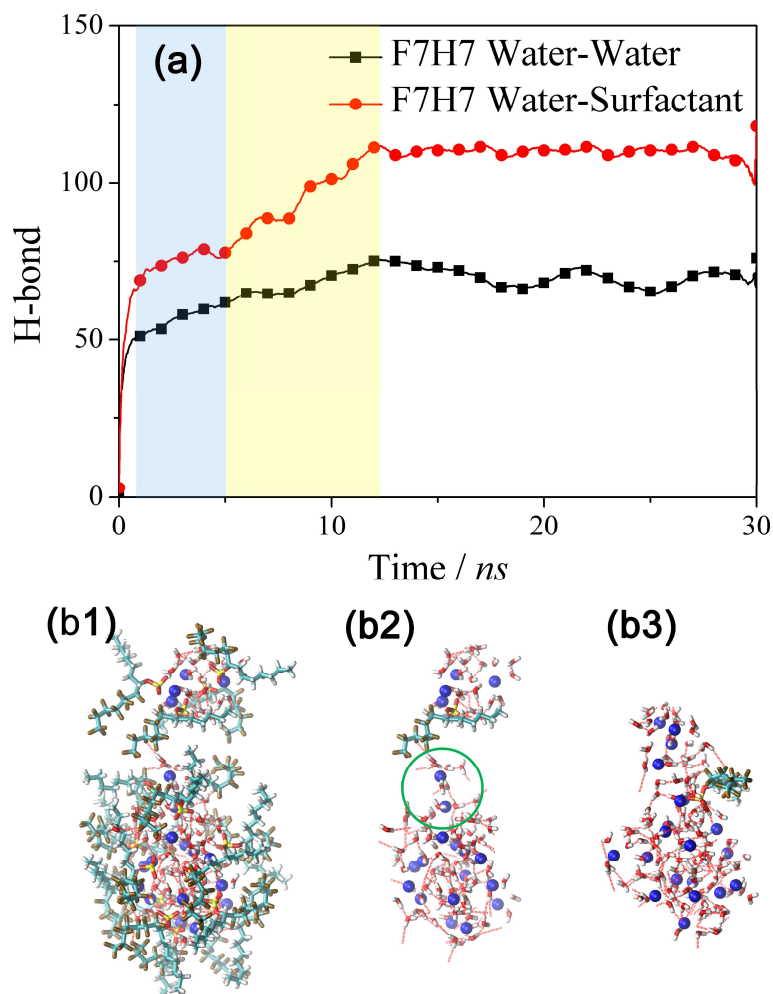


图 3-6 (a) 水-水和水-表面活性剂之间氢键随时间演变。表面活性剂自组装的时间状态用不同的颜色表示。(b) 是反胶束融合的氢键驱动过程，其中 (b1) 和 (b2) 同时发生。但 (b2) 隐藏了除插入其它反胶束内部的表面活性剂外的所有表面活性剂。(b3) 显示了驱动两个水接触的氢键的结构。

Fig3-6 (a) The time evolution of the H-bonds between water/water and water/surfactants.

Different colors are used to represent the time state in surfactants self-assembly. The snapshots are the H-bonds driving process of RMs fusion wherein (b1) and (b2) at the same time. But (b2) omit the all surfactants except the surfactant insert into other RM core. The (b3) shows the structure of H-bonds driving two water contact.

氢键驱动的反胶束融合过程的细节如图 3-6b 所示。当两个反胶束彼此靠近时，表面活性剂的碳氟尾链可插入另一个反胶束当中，并与该反胶束内部的水分子形成氢键（如图 3-6b1 所示）。两个靠近的反胶束由于范德华排斥而互相排斥。但是氢键可以将水分子拉出水的核心（如图 3-6b2 中的绿色圆圈中所示）。这些外部水分子将提高两个水核接触

的概率，从而连接两个反胶束的水核。最后，在图 3-6b3 中，相邻的水分子迅速形成氢键，驱动两个反胶束形成一个较大的反胶束。这些证据表明，反胶束在二氧化碳中的融合机理是表面活性剂层的破裂和内部水核的融合过程。表面活性剂层断裂的驱动力可以由表面活性剂碳氟尾链和水分子之间形成的氢键提供。水分子间的氢键可以提供自组装的驱动力。结果表明，表面活性剂在水核上的包覆行为（通常被视为表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的标准<sup>[56, 57, 64]</sup>）是反胶束融合的重要因素之一<sup>[125, 126, 130]</sup>。进一步，我们对不同碳氢尾链长度的表面活性剂表面覆盖程度进行了分析。

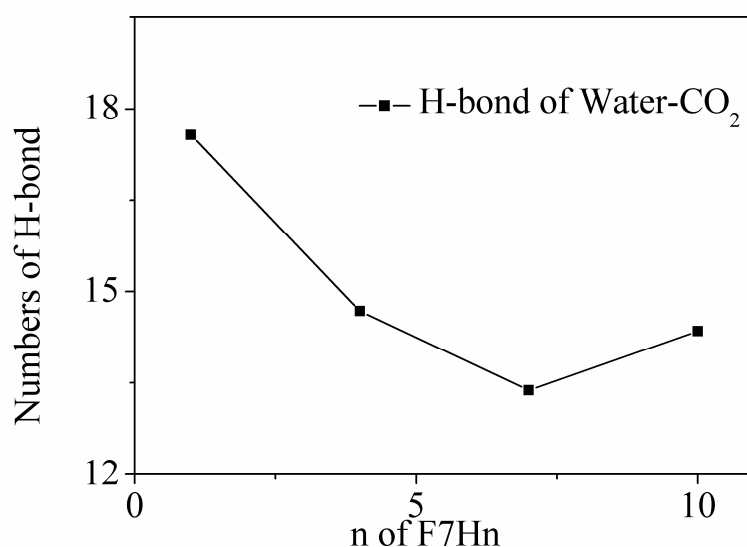


图 3-7 水和 CO<sub>2</sub> 之间的氢键数量与碳氢链长度的函数关系

Fig3-7 The number of hydrogen bonds between water and CO<sub>2</sub> as a function of the hydrocarbon chain length.

如上所述，反胶束的融合是由两个反胶束内部水核核心之间的相互接触驱动。接触的概率取决于内部水核的暴露程度，这种暴露程度可以定量地反映在水和二氧化碳（HWC）之间的氢键数量上。HWC 的数量越多，反胶束就可能越容易融合。因此，图 3-7 中我们计算了 HWC 的个数，HWC 的个数与表面活性剂的自组装时间之间呈现出反关系，即  $f7h1 > f7h4 > f7h10 > f7h7$ 。结果表明，反胶束聚集的能力是由于水核的暴露所致。F7H7 在这些表面活性剂中具有最优的分离能力。这也符合实验中所述的结果<sup>[93, 171]</sup>，F7H7 具有最低的混相压力和最高的亲 CO<sub>2</sub> 性<sup>[56, 57, 64]</sup>，表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能我们将在下一章详细讨论。

### 3.4 反胶束体系的自组装结构分析

#### 3.4.1 反胶束中表面活性剂的分布

为了分析反胶束的结构，我们首先需要对反胶束的总体形状进行评估，这可以反映表面活性剂聚集的紧密性。反胶束的大小和聚集程度可根据反胶束的回转半径<sup>[193]</sup> ( $R_g$ ) 来估算，回转半径定义为：

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}} \quad (3-9)$$

式中， $m_i$  是原子  $i$  的质量，位于距离反胶束质心径向距离  $r_i$  处。图 3-8 显示了 F7Hn 表面活性剂体系中不同碳氢链长度与  $R_g$  随时间变化的曲线。所有的反胶束的  $R_g$  在平均值附近都表现出稳定的波动。当碳氢链长度从 F7H4 扩展到 F7H10 时， $R_g$  随碳氢链的增长而增加。但是 F7H1 的  $R_g$  却略大于 F7H4 的  $R_g$ 。当 F7Hn 的碳氢链长度从 7 减少到 4 时， $R_g$  表现出巨大的变化。但在 F7H10 和 F7H7 之间或 F7H4 和 F7H1 之间的  $R_g$  却十分类似。这表明 F7Hn 的碳氢链长度由 7 降到 4 时，对反胶束结构有很大的影响。改变碳氢链长度不仅影响碳氢链的堆积，而且影响碳氟链的堆积。由于碳氟链的相对分子质量大得多（几乎是碳氢链的三倍），因此碳氟链对反胶束的  $R_g$  影响更为明显。

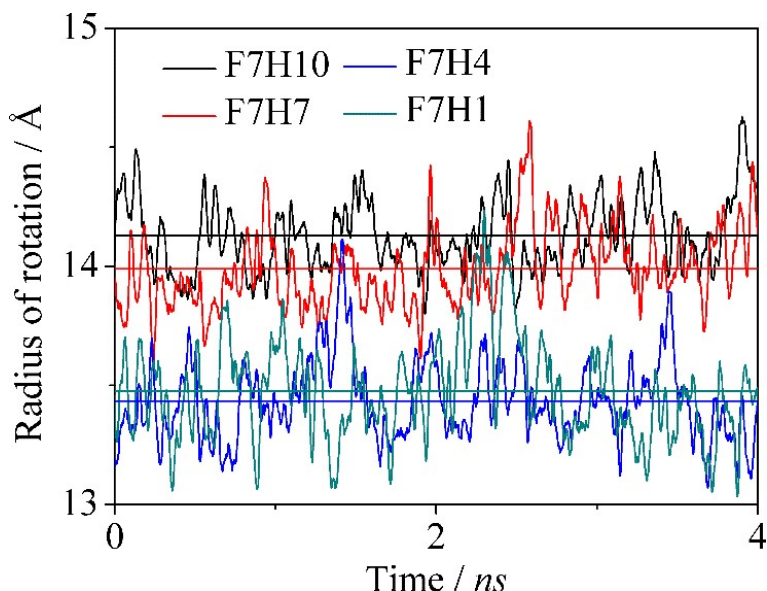


图 3-8 表面活性剂体系回转半径 ( $R_g$ ) 的演化，其中水平线是  $R_g$  的平均值，黑色/红色/蓝色/绿色线对应于 F7H10/F7H7/F7H4/F7H1 表面活性剂

**Fig3-8 Evolution of radius of gyration ( $R_g$ ) for all the hybrid surfactants system. The black/red/blue/green line corresponds to the F7H10/F7H7/F7H4/F7H1 surfactant. Horizontal lines are the average value of  $R_g$ .**



为了研究 F7Hn 中表面活性剂碳氟链的堆积结构，我们通过计算反胶束中表面活性剂组分的密度分布来进行反应，选取的参考点是反胶束的质心<sup>[108,194]</sup> ( $r_{CM}$ )，密度分布的计算公式如 3-10 所示：

$$\rho_{\alpha} = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_i \langle \delta(|r_i^{\alpha} - r_{CM}| - r) \rangle \quad (3-10)$$

式中， $\langle \dots \dots \rangle$  代表内部函数的系综平均值，而  $r_i^{\alpha}$  则代表分子  $\alpha$  在第  $i$  个位点出的空间位置。

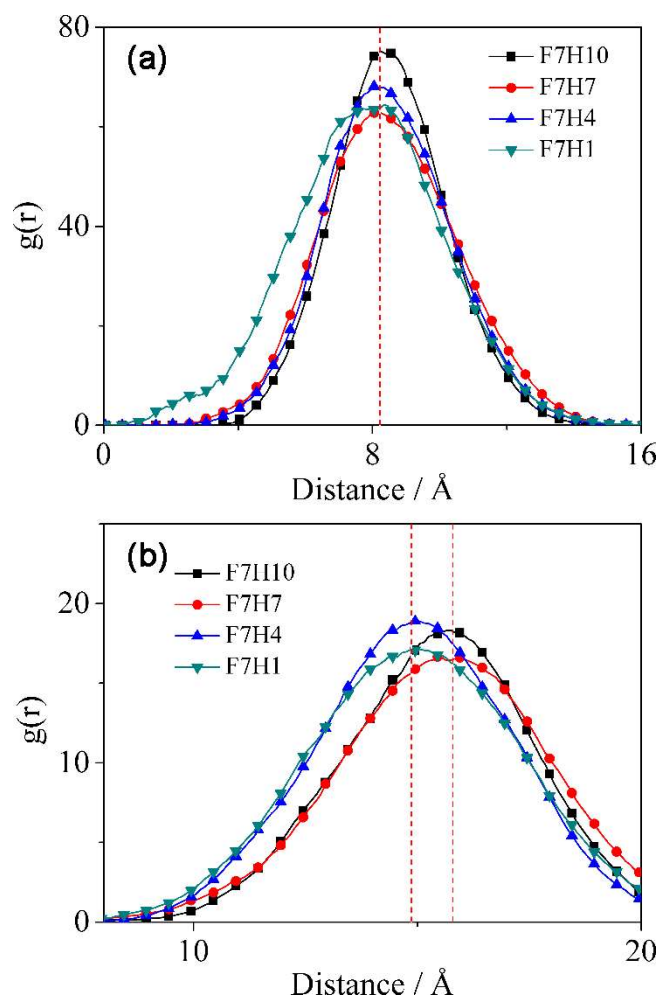


图 3-9 所有 F7Hn 表面活性剂的组分质心分布，其中 (a) 质心和头基上的硫原子的密度分布曲线；(b) 质心和尾链末端的碳原子的密度分布，垂直的虚线代表峰值位置

**Fig3-9 All of the four F7Hn surfactants site-site radial distribution functions between RMs centroid and sulphur on (a) head or (b) carbon at tail tip. It is performed as a radius density profiles. The dashed vertical guides represent the locations of peak value.**

图 3-9 显示了所有的反胶束的密度分布。这些曲线对应于以下种类：硫原子位于 F7Hn 表面活性剂头部基团，碳原子位于混合表面活性剂氟碳链的末端。我们可以看到图中所示为 F7Hn 表面活性剂内部水核的包覆结构，其头部向内，尾部向外。对密度分

布的详细分析揭示了更多信息：（1）对于头基，密度分布曲线显示，所有的表面活性剂都聚集在了相同的位置，位于  $r \approx 8.25 \text{ \AA}$ 。（2）对于尾链，尾链末端碳原子的密度分布与回转半径表示出一致性。对于 F7H10 和 F7H7，末端碳密度曲线在  $r \approx 16 \text{ \AA}$  处显示峰值。但是对于 F7H4 和 F7H1，末端碳原子密度曲线显示出一个较短的峰值，位于  $r \approx 14.8 \text{ \AA}$ 。表面活性剂尾链碳原子密度分布近似为反胶束的半径。我们可以推断 F7H4 的碳氟链在所有 F7Hn 中均表现出最佳峰值。因此，F7H4 表面活性剂中碳氟链包覆效果最好，因此它的  $R_g$  是最小的。反胶束的  $R_g$  和密度分布的结果表明，改变 F7Hn 中的碳氢链长度不仅降低了碳氢链的包覆行为，而且影响了碳氟链的包覆行为<sup>[125, 126, 130]</sup>。我们可以认为碳氢链长度的变化会影响亲  $\text{CO}_2$  的碳氟链的变化，因此，会极大的影响表面活性剂在  $\text{scCO}_2$  中的性质。

### 3.4.2 反胶束体系中水- $\text{CO}_2$ 的分布

为了考察反胶束体系中尾链长度对水和  $\text{CO}_2$  分布的影响，我们计算了反胶束体系中水和  $\text{CO}_2$  沿着质心的相对密度分布，选取相对密度分布的原因是  $\text{CO}_2$  和水的密度存在一定差异，数密度分布不利于观察，相对密度计算公式为：

$$g(r) = \frac{\rho_\alpha}{\bar{\rho}} \quad (3-10)$$

式中， $\rho_\alpha$  代表组分在体系中的密度分布， $\bar{\rho}$  代表组分在体系中的平均密度分布，相对密度分布无量纲，可以使得各组分纵坐标处在相近的数字下，所得相对密度分布曲线如图 3-10 所示。根据相对密度分布曲线可以得出，随着远离反胶束的质心方向，在所有 F7Hn 表面活性剂体系中，水含量从一个平台期过后逐渐下降为 0， $\text{CO}_2$  含量一开始为 0，随后逐渐上升达到一个平台。这再次证明了我们得到了一个具有核壳结构的反胶束，内部是水外部包围着  $\text{CO}_2$  分子。此外，我们发现对于 F7H4、F7H7、F7H10 三种表面活性剂组成的反胶束体系中，水和  $\text{CO}_2$  的相对密度分布只有较小的交叉范围，尤其是水的相对密度几乎是重合的， $\text{CO}_2$  相对密度分布从左到右排序是 F7H4、F7H7、F7H10。但是 F7H1 表面活性剂自组装形成的反胶束与其他几种反胶束具有明显的不同，水分子平台值降低，并且也变得松散，而  $\text{CO}_2$  分子则明显渗入到内部的水核当中，并且在水核中心部分，已经明显观察到，反胶束体系中已经存在溶解的  $\text{CO}_2$  分子。这说明 F7H1 表面活性剂自组装形成的反胶束在  $\text{scCO}_2$  中已经不具备稳定性。这说明，非亲  $\text{CO}_2$  的碳氟链也极大地影响表面活性剂在  $\text{scCO}_2$  当中的稳定性。F7Hn 表面活性剂存在最低的碳氢链长度下限。

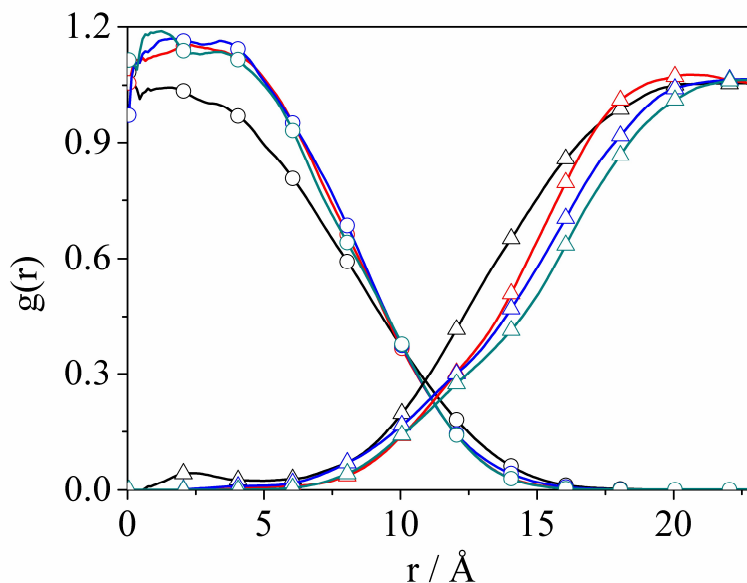


图 3-10 所有 F7Hn 表面活性剂自组装体系中水和 CO<sub>2</sub> 组分沿质心的密度分布，黑色/红色/蓝色/绿色线对应于 F7H1/F7H4/F7H7/F7H10 表面活性剂，○代表水，△代表 CO<sub>2</sub>

**Fig3-10 All of the four F7Hn surfactants site-site relative radial distribution functions between RMs centroid and water/CO<sub>2</sub>. The black/red/blue/green lines correspond to the F7H1/F7H4/F7H7/F7H10 surfactant. The ○ corresponds to water and the △ correspond to the CO<sub>2</sub>**

为了探讨碳氟链对 CO<sub>2</sub> 的作用，我们进一步考察了 F7Hn 表面活性剂碳氟尾链上的碳原子与 CO<sub>2</sub> 的径向分布函数，径向函数的峰值高低可以反映两种物质作用的强弱，峰值越高作用越强，计算如图 2-11 所示。图例中 1 代表最末端的碳原子，2-7 分别代表碳氟链从最末端开始碳原子的序号。结果表明，对于 F7H4、F7H7、F7H10 表面活性剂，随着碳原子从末端到内侧，其径向分布函数峰值逐渐降低，只有末端碳原子和 2 号碳原子峰值非常高，因此说明碳氟链中与 CO<sub>2</sub> 作用最强的是末端的两个碳原子。该结果与 Eastoe 等人<sup>[54,55]</sup>实验研究结果一致，该研究认为末端氟化是提高表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性能的关键因素，并合成了末端氟化（1、2 号碳原子氟化）的具有较强亲 CO<sub>2</sub> 性能的表面活性剂。其他碳原子与 CO<sub>2</sub> 出现平缓的峰值并且峰值偏右侧，其原因可能是由于碳氟链上所有碳原子较高的关联性造成的。对于 F7H1 表面活性剂的，随着碳原子从末端到内侧，我们发现其径向分布函数峰值并没有明显的规律，1、3 号碳原子与 CO<sub>2</sub> 之间的作用很强。此外，对比其他三种表面活性剂体系，F7H1 中碳氟链上各个碳原子与 CO<sub>2</sub> 之间的径向分布函数均有较为明显的峰出现，这表明碳氟链上各个碳原子与 CO<sub>2</sub> 均有明显的接触，这进一步证明 F7H1 表面活性剂形成反胶束结构的不稳定性。因此，我们认为当设

计亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂时，末端两个碳原子起着至关重要的作用，而中间片段对表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大。

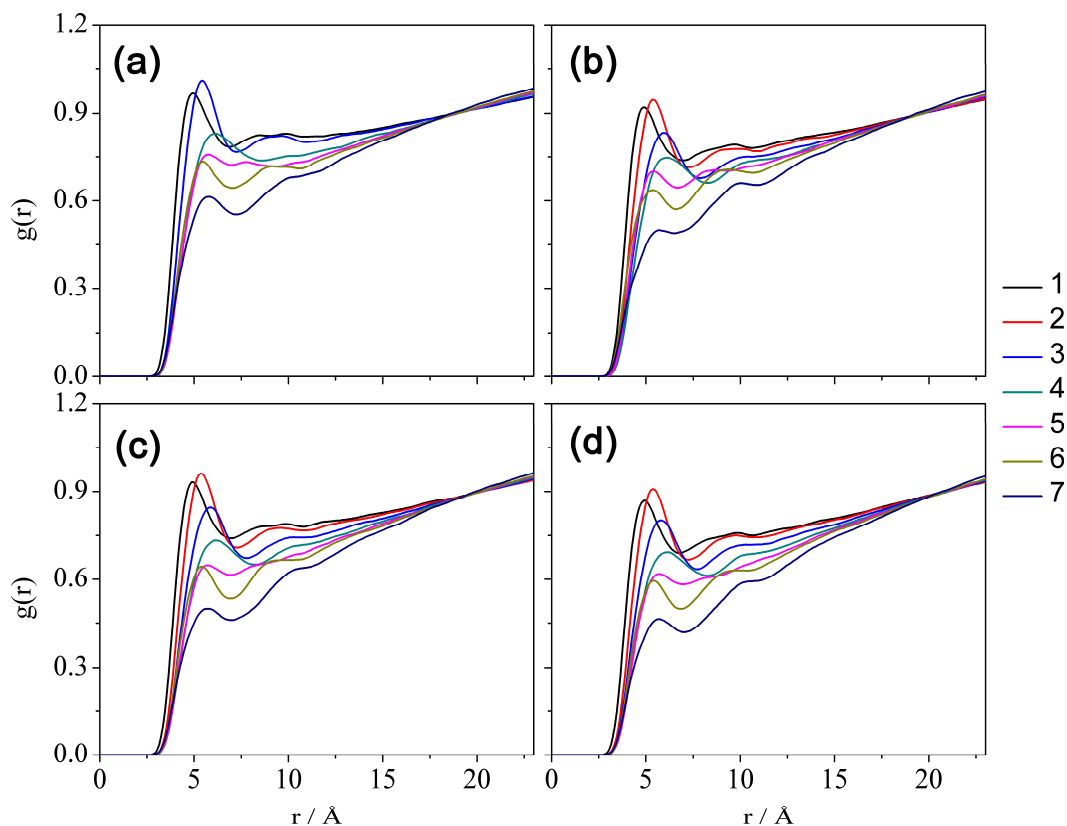


图 3-11 所有 F7Hn 表面活性剂自组装体系中碳氟链段上不同碳原子同 CO<sub>2</sub> 之间的径向分布函数，1-7 分别代表从尾链末端开始碳原子的序号，(a) F7H1 体系 (b) F7H4 体系 (c) F7H7 体系 (d) F7H10 体系

Fig3-11 All of the four F7Hn surfactants site-site relative radial distribution function between carbon on the fluorocarbon chain which number from terminal carbon and water/CO<sub>2</sub>. The 1-7 represent order number (a) F7H1 (b) F7H4 (c) F7H7 (d) F7H10.

### 3.5 反胶束聚集数分析

胶束聚集数 ( $N_{agg}$ ) 是胶束聚集体最基本、最重要的结构参数之一。 $N_{agg}$  与反胶束的大小、容量和含水量等特性密切相关，这些特性对于提 scCO<sub>2</sub> 中高表面活性剂溶解性、促进蠕虫状反胶束形成至关重要。目前，评价一个中表面活性剂在特定条件下反胶束的聚集数必须通过实验方法来达成，本章内容提供了一种理论方法来计算反胶束聚集数，并以此为基础讨论反胶束的结构、性能，并进一步对功能化表面活性剂的设计提供一些基本设想。

### 3.5.1 基于自由能理论的反胶束聚集数计算

反胶束聚集数的计算过程见 3.2.3 节图 3-2。经过这个过程后，由 N 个表面活性剂形成的反胶束体系的平均自由能 (G) 可用式 3-11 计算：

$$G(N) = \frac{\Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots + \Delta E_N}{N} \quad (3-11)$$

其推导过程如下：我们先假设系统中有 M 个表面活性剂分子，并且系统中的所有反胶束都含有 N 个表面活性剂。含 N 表面活性剂的反胶束自由能为 G<sub>N</sub>，根据图 3-2 的过程，G<sub>N</sub> 可用式 3-12 计算：

$$G_N = \Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots + \Delta E_N \quad (3-12)$$

此外，易得在此这个体系中，共有  $\frac{M}{N}$  个反胶束。因此，反胶束体系的总自由能可由式 3-13 计算：

$$G = \frac{M \times (\Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots + \Delta E_N)}{N} \quad (3-13)$$

如果表面活性剂的总数 M 是常数。由 N 个表面活性剂形成的反胶束体系的平均自由能可由式 3-14 计算：

$$G(N) = \frac{\Delta E_2 + \Delta E_3 + \dots + \Delta E_N}{N} \quad (3-14)$$

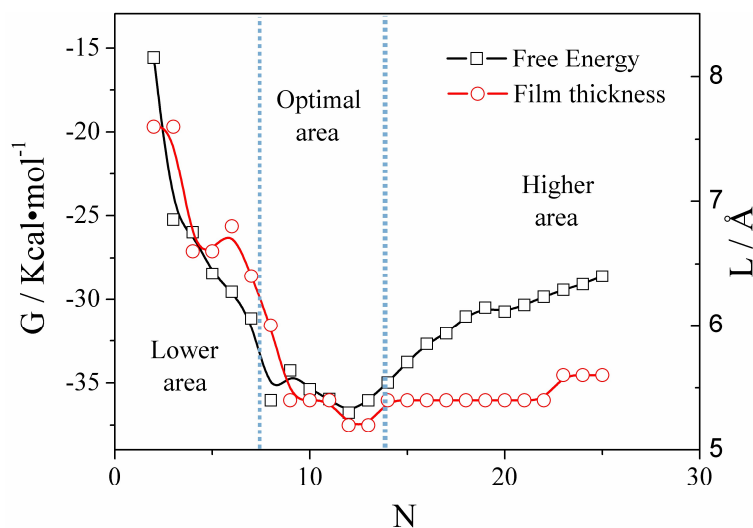


图 3-12 黑线是表面活性剂数目不同的反胶束自由能分布。在自由能较低的区域，在两条垂直虚线之间定义了 N<sub>agg</sub> 最佳区域。在最优区域的两侧定义了较低区域和较高区域。红线是表面活性剂膜厚分布用来与自由能分布做比较

**Fig3-12 The black line is free energy profile of RMs with different number of surfactants. In the area of low free energy, the optimal area is defined between two vertical dotted lines. The lower area and higher area are defined on the both sides of optimal area. The red line is the surfactant film thickness profile comparing to the free energy profile.**

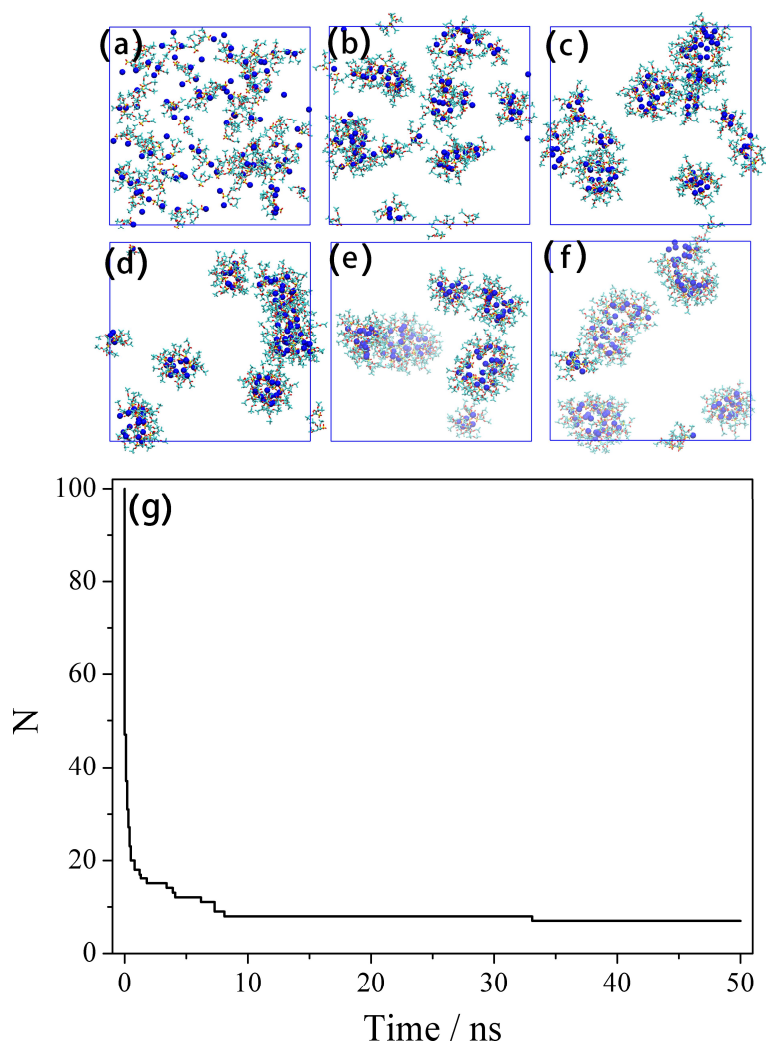


图 3-13 TC14 表面活性剂自组装的时间演化 (a) 0 ns (b) 2 ns (c) 5 ns (d) 10 ns (e) 20 ns (f) 50 ns; (g) 反胶束数量随时间的变化, 50-100 ns 后反胶束个数不变

Fig3-13 The time evolutions of TC14 surfactant self-assembly. (a) 0 ns, (b) 2 ns, (c) 5 ns, (d) 10 ns, (e) 20 ns, (f) 50 ns. (g) The time evolutions of the number of RMs clusters between 0 ns to 50 ns. After 50 ns, the number of clusters is constant at 8 which is not shown.

图 3-12 显示了不同数量表面活性剂组成的反胶束的自由能分布曲线。可以看出, 随着反胶束中表面活性剂数量的增加自由能先减小后增大, 在  $N=12$  时达到最小值。为了方便分析, 我们将自由能曲线分成了 3 个部分, 包括: 较低区域 (lower area)、最佳区域 (optimal area) 和较高区域 (higher area)。当表面活性剂的数量为 12 时, 即  $N=N_{agg}$  时, 反胶束具有最佳的结构。当表面活性剂的数量减少到小于 8 时, 自由能迅速变大。根据 Eastoe 等人<sup>[101]</sup>的研究, 无水条件下 TC14 分子的  $N_{agg}$  为 8。因此, 自由能证明无水反胶束是表面活性剂聚集数最少的情况。当  $N_{agg}$  小于 8 时, 很难形成稳定的反胶束。在较高区域, 随着表面活性剂数量的增加, 自由能在缓慢的增加。自由能的增加限制了反胶束不能无限的生长, 因此, 出现了表面活性剂的最佳聚集数目, 即  $N_{agg}$ 。那么, 为什

么在  $N=N_{agg}$  存在的最低自由能？我们将在后面进行讨论。

为了比较自由能的研究，图 3-13 给出了表面活性剂的自组装体系。典型的自组装过程如图 3-13a-f 所示，体系中共有 100 个表面活性剂分子。极性组分（离子、水和 TC14 头基）的初始快速聚集之后，小聚集体的缓慢融合形成几个大小不等的小反胶束。在最后的 100 ns 模拟运行期间，几个反胶束在这种状态保持稳定。图 3-13g 中反胶束数目随时间演化也证明了这一过程。在最终平衡构型中，体系中共含有 8 个反胶束。因此，可以计算得到表面活性剂在反胶束中的平均数量为 12 个，这与上自由能方法计算的反胶束聚集数高度相关。通过实验和模拟的验证，我们可以推断，用自由能证据计算  $N_{agg}$  是测定 scCO<sub>2</sub> 中反胶束  $N_{agg}$  的可靠方法。但是，表面活性剂结构和  $N_{agg}$  之间的关系是什么？哪个因素决定了表面活性剂在反胶束中存在最佳数量？为了了解表面活性剂最佳数量存在的原因，进一步对表面活性剂自组装的微观构象进行了详细的分析。

先前的研究表明<sup>[56, 57, 64, 141]</sup>，在 scCO<sub>2</sub> 流体中，表面活性剂的性能受到其在反胶束表面的覆盖程度的显著影响。因此，我们通过分析表面活性剂覆盖程度来解释  $N_{agg}$  反胶束存在的最低自由能的原因。这里面有四种组分可以考虑：（1）表面活性剂头基；（2）表面活性剂尾链；（3）内部水和（4）外部 CO<sub>2</sub>。表面活性剂的头部和尾部可以分析表面活性剂在反胶束表面的覆盖范围。水和 CO<sub>2</sub> 决定了表面活性剂覆盖的影响。因此，我们将讨论上述四个组分的模拟结果。

### 3.5.2 胶束聚集数的存在本质

为了研究表面活性剂在反胶束表面的覆盖情况，图 3-14a-c 分别显示了头基、尾链末端、水和 CO<sub>2</sub> 沿着反胶束质心的径向密度分布。在最佳区域中，以 12 个表面活性剂聚集的反胶束为例，图 3-14a 显示了一个清晰的核壳结构。头基和尾链末端均有一个清晰的峰值，水和 CO<sub>2</sub> 被分隔在表面活性剂层的两侧（CO<sub>2</sub> 处于尾链末端外侧，水处于头基内侧）。然而，如图 3-14b 中的径向密度分布所示（以 6 个表面活性剂自组装形成的反胶束为例），在较低区域，水相溢出了表面活性剂头基的范围。在这种情况下，我们可以推断出反胶束是不稳定的，这导致了图 3-12 中此区域的高自由能。在较高区域，径向密度分布与最佳区域十分相似（如图 3-14c 所示，带有 25 个表面活性剂的反胶束为例）。因此，自由能的变化非常缓慢如图 3-12 所示。不同数量表面活性剂的其他径向密度分布如图 3-17 所示。为了清楚地揭示表面活性剂覆盖范围和自由能之间的关系，我们比较了表面活性剂膜厚的分布和自由能的分布，如图 3-12 所示。表面活性剂膜厚度的分布由图

3-14d 中所示的红环区域中的头基和尾链末端的径向密度分布计算得出。表面活性剂膜厚迅速下降，在较低的区域和最佳的区域与自由能分布具有很高的一致性。然而，在较高的区域，薄膜厚度几乎没有变化，这不同于自由能分布的结果。

通常，较厚的表面活性剂膜意味着表面活性剂是垂直于界面的，并被周围的分子相互挤压着<sup>[14]</sup>。相比之下，较薄的表面活性剂膜对应于表面活性剂被周围分子所吸引。我们发现，表面活性剂界面层的厚度明显要小于其自然长度。因此，在  $scCO_2$  中，表面活性剂覆盖是一个吸引现象。表面活性剂分子之间的吸引力促进尾部弯曲，从而导致表面活性剂有效覆盖于反胶束的表面。但是，表面活性剂之间的这种吸引力只会导致表面活性剂数量的增加（由于表面活性剂之间的吸引作用，导致表面活性剂的聚集）。为了解释表面活性剂存在的最佳数量（即，为什么不会无限制的增加），需要进一步研究表面活性剂的覆盖行为。

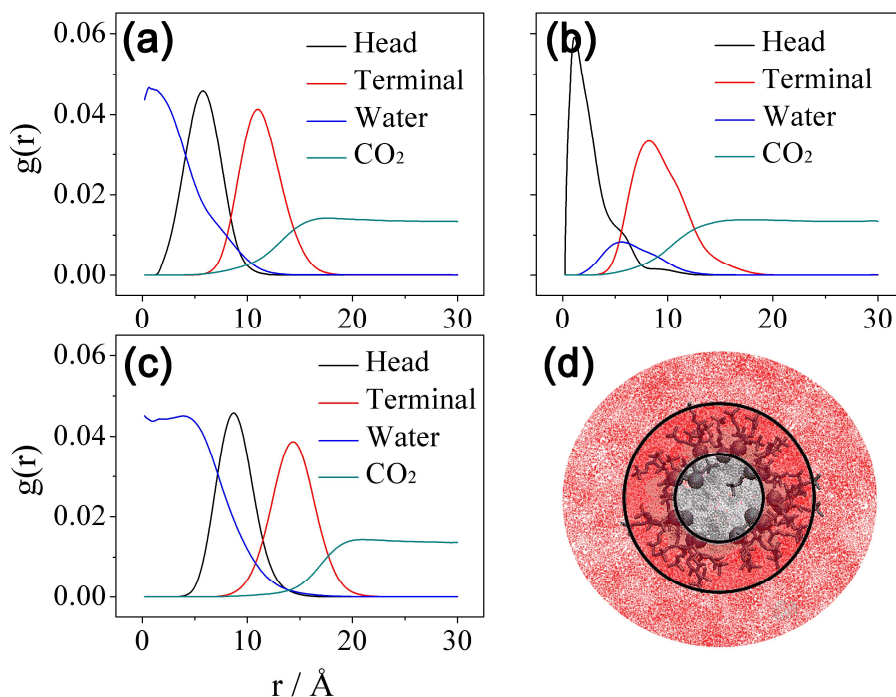


图 3-14 头基、尾链末端、水和  $CO_2$  沿着反胶束质心的径向密度分布，表面活性剂数目 (a)  $n=12$  (在最佳区域)、(b)  $n=6$  (在较低区域) 和 (c)  $n=25$  (在较高区域) (d)  $n=12$  的反胶束结构快照。在红色环形区域代表了表面活性剂膜的厚度

**Fig3-14 The radial density profiles of headgroup, terminal, water and  $CO_2$  centered on the centroid of reversed micelles. There are the radial density profiles of numbers of surfactants (a)  $N = 12$  (in the optimal area), (b)  $N = 6$  (in the lower area) and (c)  $N = 25$  (in the higher area). (d) The snapshot of RMs of  $N = 12$ . In the red ring area, the surfactant film thickness is defined.**



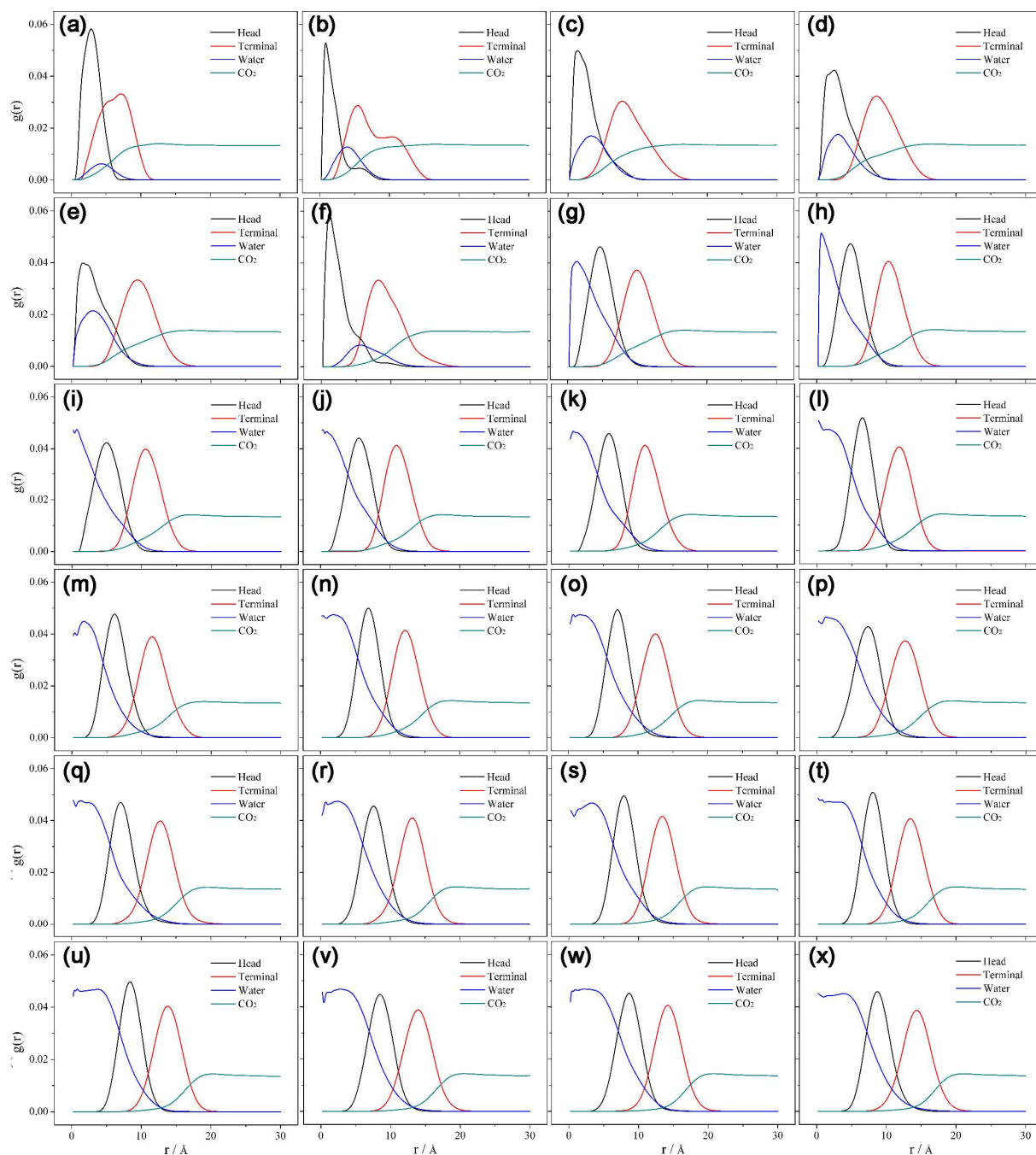


图 3-15 不同表面活性剂分子数  $N$  的径向密度分布曲线 (a)  $N = 2$  (b)  $N = 3$  (c)  $N = 4$  (d)  $N = 5$  (e)  $N = 6$  (f)  $N = 7$  (g)  $N = 8$  (h)  $N = 9$  (i)  $N = 10$  (j)  $N = 11$  (k)  $N = 12$  (l)  $N = 13$  (m)  $N = 14$  (n)  $N = 15$  (o)  $N = 16$  (p)  $N = 17$  (q)  $N = 18$  (r)  $N = 19$  (s)  $N = 20$  (t)  $N = 21$  (u)  $N = 22$  (v)  $N = 23$  (w)  $N = 24$  (x)  $N = 25$

Fig3-15 The radial density profiles of number of surfactants (a)  $N = 2$ , (b)  $N = 3$ , (c)  $N = 4$ , (d)  $N = 5$ , (e)  $N = 6$ , (f)  $N = 7$ , (g)  $N = 8$ , (h)  $N = 9$ , (i)  $N = 10$ , (j)  $N = 11$ , (k)  $N = 12$ , (l)  $N = 13$ , (m)  $N = 14$ , (n)  $N = 15$ , (o)  $N = 16$ , (p)  $N = 17$ , (q)  $N = 18$ , (r)  $N = 19$ , (s)  $N = 20$ , (t)  $N = 21$ , (u)  $N = 22$ , (v)  $N = 23$ , (w)  $N = 24$ , (x)  $N = 25$ .

图 3-15 是其他表面活性剂个数条件下的径向分布曲线, 在最佳区域, 有一个清晰的

核壳结构。在较低的区域，水相溢出表面活性剂头基壳层。在这种情况下，可以推断出反胶束是不稳定的。在较高区域，径向密度分布的结构与最优区域的密度分布相似。这与图 3-14 中的三个示例十分接近，因此不做具体分析。

一般来说，表面活性剂的堆积可分为两部分<sup>[195, 196]</sup>：头部的堆积和尾链的堆积。在图 3-16a-c 中，我们计算了表面活性剂在 (a)  $n=12$  (在最佳区域)、(b)  $n=6$  (在较低区域) 和 (c)  $n=25$  (在较高区域) 时头基-头基和尾链-尾链的径向分布函数 (RDF)。其他不同数量表面活性剂的 RDF 如图 3-19 所示。结果表明，最优区域的 RDF 和自由自组装的 RDF 几乎是一致的，表明最优区域的反胶束结构是最自然的状态。当表面活性剂的数量降至 6 时，只有尾链 RDF 与自由自组装体系相吻合，但头基 RDF 与自由自组装体系有较大差异。当表面活性剂的数量为 25 时，头基、尾链 RDF 与自由自组装体系均有较大的差异。因此，在图 3-12 中最佳区域的自由能最低的原因是表面活性剂的头基和尾链都处于自然堆积的状态。通过对头基和尾链的堆积研究，可以解释在较低区域和较高区域反胶束的自由能变高的原因。

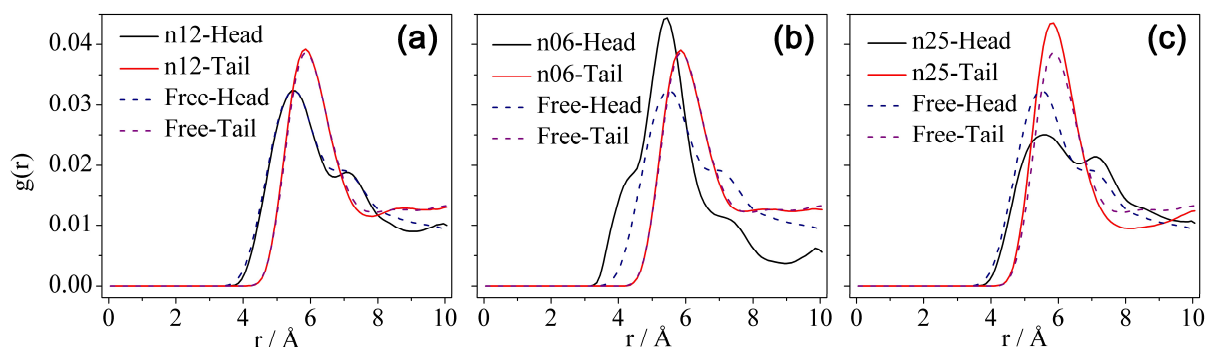


图 3-16 表面活性剂 (a)  $n=12$  (b)  $n=6$  (c)  $n=25$  时，头基与头基之间的径向分布函数和尾端与尾端之间的径向分布函数。在 A-C 中，虚线是用于对比的自组装体系（图 3-15 体系）的径向分布函数

**Fig3-16 The radial distribution function (RDF) between head-group and head-group and the RDF between tail-terminal and tail-terminal with the number of surfactants (a)  $N = 12$ , (b)  $N = 6$  and (c)  $N = 25$ . In a-c, the dashed line is RDF of free self-assembly system for comparison.**

图 3-17 所示是除了图 3-16 中以外的表面活性剂的径向分布函数。在最佳区域内，RDF 的头基和尾链均有明显的峰值。在较低区域，头基之间 RDF 的峰值变得非常高。在较高的区域，头基之间的 RDF 会相对平缓，并且其峰值也十分不明显，这说明头基层可能发生了相对位移。其他分析与图 3-16 中的三个示例 RDF 结果十分接近，在此不做重复介绍。

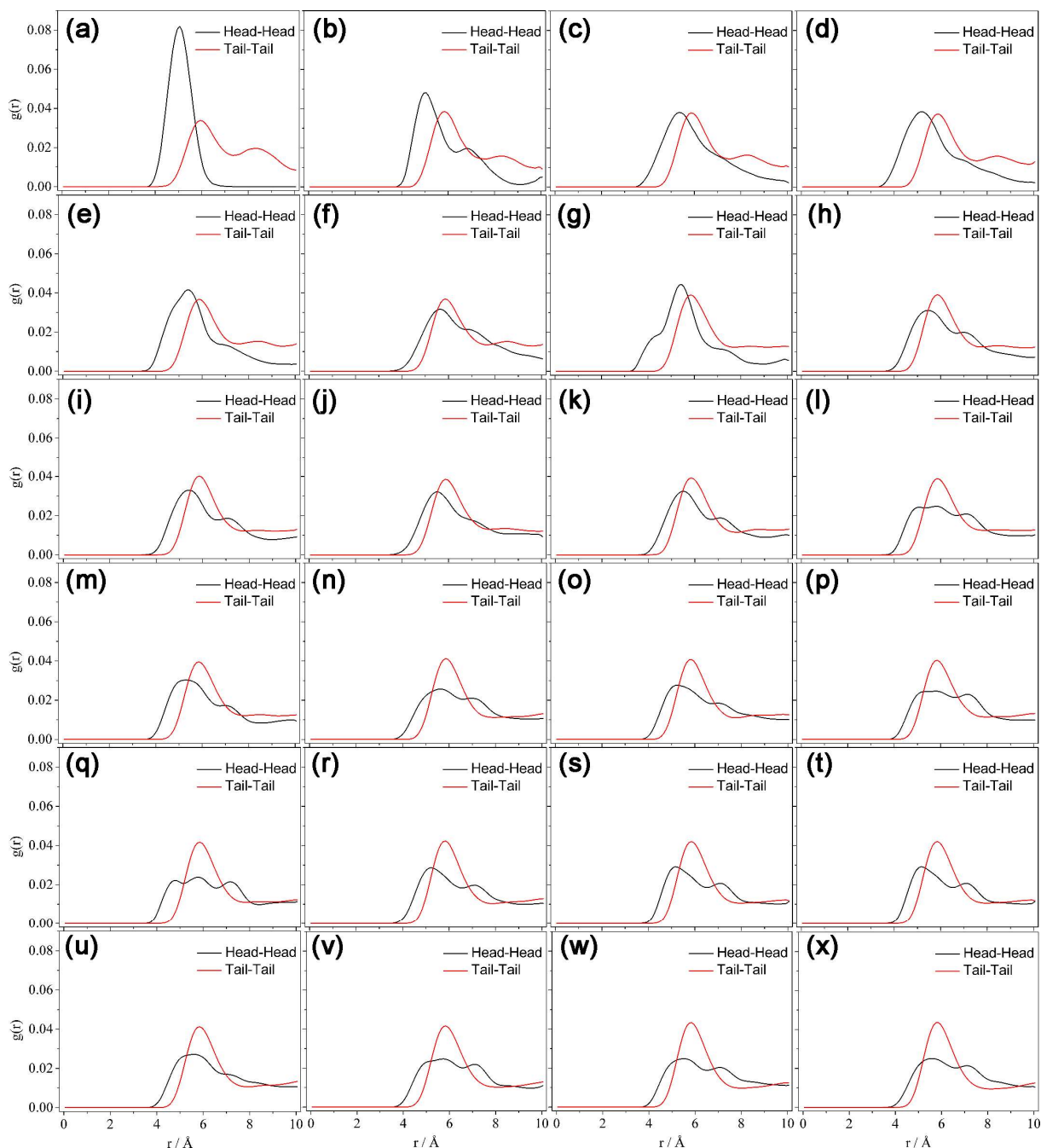


图 3-17 表面活性剂 (a)  $n=12$  (b)  $n=6$  (c)  $n=25$  时, 头基与头基之间的径向分布函数和尾端与尾端之间的径向分布函数。在 A-C 中, 虚线是用于对比的自组装体系 (图 3-15 体系) 的径向分布函数

Fig3-17 The radial distribution function (RDF) between head-group and head-group and the RDF between tail-terminal and tail-terminal with the number of surfactants (a)  $N = 2$ , (b)  $N = 3$ , (c)  $N = 4$ , (d)  $N = 5$ , (e)  $N = 6$ , (f)  $N = 7$ , (g)  $N = 8$ , (h)  $N = 9$ , (i)  $N = 10$ , (j)  $N = 11$ , (k)  $N = 12$ , (l)  $N = 13$ , (m)  $N = 14$ , (n)  $N = 15$ , (o)  $N = 16$ , (p)  $N = 17$ , (q)  $N = 18$ , (r)  $N = 19$ , (s)  $N = 20$ , (t)  $N = 21$ , (u)  $N = 22$ , (v)  $N = 23$ , (w)  $N = 24$ , (x)  $N = 25$ .

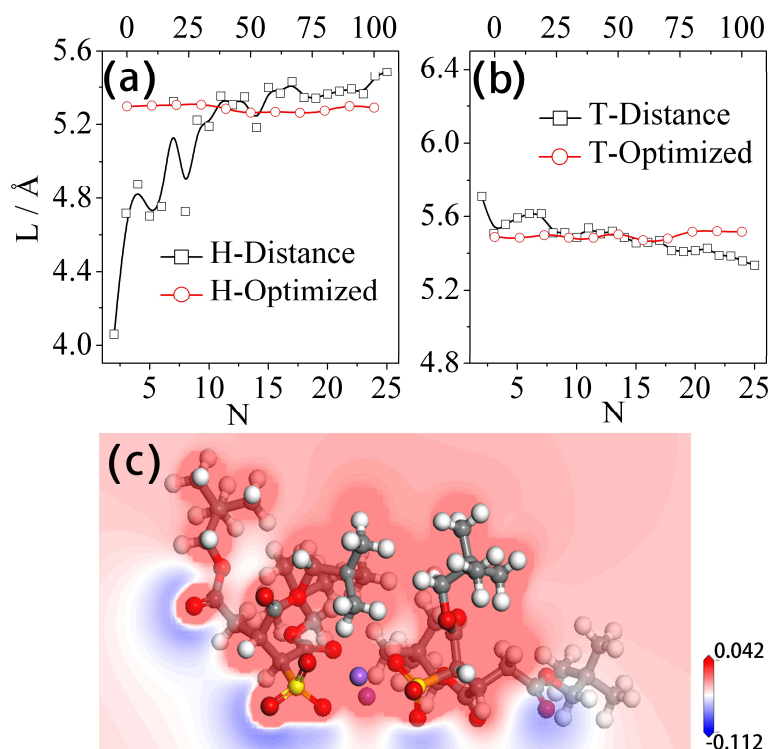


图 3-18 具有不同数量表面活性剂的反胶束内部的 (a) 相邻头基之间的距离和 (a) 相邻尾链之间的距离，中的红线是由量子化学计算得出的最佳距离随时间变化的曲线，(c) 最佳条件下两种表面活性剂周围势能分布截面图

**Fig3-18 The distances of (a) among adjacent head-groups and (a) among adjacent tail-terminals with different numbers of surfactants. The red line in a-b is the time-dependent curves of optimal distance that is calculated by quantum chemistry. (c) The snapshot of the potential energy distribution around the two surfactants on optimal condition.**

在图 3-18a-b 中，为了研究表面活性剂的堆积，计算了相邻头组之间的距离和相邻尾端之间的距离。通过增加表面活性剂的数量，我们发现头基之间的距离增加，尾链之间的距离减少。当表面活性剂的数量为 12 时，头基之间和尾链之间的距离与由量子化学方法计算的最佳距离相一致。进一步的分析可以解释表面活性剂出现的最佳数量的来源：在较低区域中，尾链的距离比最佳距离长，这意味着  $\text{CO}_2$  分子很容易插入到表面活性剂尾链层当中。疏  $\text{CO}_2$  的头基被压入反胶束的内部核心当中。因此，头基所处的位置将处于更靠近质心的位置，这一点与图 3-14 中相一致，此时，反胶束是不稳定的，如图 3-14b 所示。通过增加表面活性剂的数量，表面活性剂尾链层被填充。 $\text{CO}_2$  分子被挤出反胶束层，头基不再受到压迫。头基之间的距离增加，头基占有面积增加，因此，容纳的水越来越多。但是，头部的距离不能无限制地增加。在较高的区域，头基的距离比最佳距离长，这意味着水分子很容易被插入表面活性剂层当中。这对反胶束的稳定性极其不利。只有头基和尾链都处于平衡位置，自由能最低。在图 3-18c 中，计算了电势分布。

我们可以推断，两个头基之间的电势为等电势，在最佳距离处，两个尾端之间的电势为等电势。头基之间的高电势可以防止水进入表面活性剂层。尾链之间的高电势可以防止 CO<sub>2</sub> 进入表面活性剂层。太少的表面活性剂导致水或 CO<sub>2</sub> 进入表面活性剂薄层。太多的表面活性剂会增加薄膜的能量。最佳  $N_{agg}$  是防止水和 CO<sub>2</sub> 进入反胶束层当中的最小表面活性剂数量。因此，现有的  $N_{agg}$  源于头基和尾链之间的等电势堆积。

此外，在图 3-18c 中，我们发现，由于头基和尾链之间的等电势堆积，两个表面活性剂的中间部分之间出现了一个势阱。根据上述分析，表面活性剂的头基和尾链是影响反胶束稳定性的主要因素，中间片段对反胶束的稳定性影响不大，与实验结果相一致<sup>[93]</sup>。因此，改变表面活性剂中段结构可能是改变反胶束的性质并保持其的稳定性的有效方法。这与我们前面的讨论十分一致<sup>[142, 143]</sup>。总之，表面活性剂头基和尾链决定了聚集数  $N_{agg}$  和反胶束的稳定性，中间部分可以修改反胶束的除了稳定性以外的性质，可能用于调控反胶束的自组装形貌。

### 3.6 本章小结

本章通过研究 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂的自组装行为和结构，分析了表面活性剂的自组装过程及驱动力，明确了 scCO<sub>2</sub> 中反胶束结构，揭示了表面活性剂中控制亲 CO<sub>2</sub> 的关键位置；进一步研究了反胶束的聚集行为，提出了一种胶束聚集数的理论计算方法，揭示了反胶束聚集数存在及稳定的机制，并进一步提出了一种可能的调控反胶束自组装形貌的方法。本章的主要结论如下：

(1) 通过对 F7Hn 表面活性剂自组装微观过程的分析，我们发现反胶束自组装过程是由于水分子之间及水分子和表面活性剂之间的氢键驱动的，胶束之间的融合也是由于氢键的连接作用造成的，这与常规的胶束体系的熵驱动不同。

(2) 对反胶束中 F7Hn 表面活性剂的微观结构分析表明，碳氢链长度的变化会影响亲 CO<sub>2</sub> 的碳氟链的变化，因此，会极大的影响表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的性质。F7Hn 表面活性剂存在最低的碳氢链长度下限。此外，对 CO<sub>2</sub> 分布分析表明，末端两个碳原子起着至关重要的作用，而中间片段对表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大。

(3) 通过将表面活性剂逐次从反胶束中抽出，得到了自由能最低的反胶束，即表面活性剂最佳聚集数目， $N_{agg}$ 。这是首个不依赖于实验手段完全通过理论计算来确定反胶束的  $N_{agg}$  方法。因此，该方法可用于在实验合成前预测或评价反胶束体系中表面活性剂的聚集数。

(4) 结合分子动力学和量子化学方法, 我们认为当表面活性剂处于最优聚集数时, 头基之间和尾端之间的处于等电势堆积。太少的表面活性剂导致水或  $\text{CO}_2$  进入表面活性剂薄层。太多的表面活性剂则会增加薄膜的能量。表面活性剂中段之间堆积存在势井, 中间片段对反胶束的稳定性影响不大。因此, 改变表面活性剂中段结构可能是改变反胶束的性质并保持其稳定性的有效方法。这将有可能用于调控反胶束的自组装形貌。

## 第四章 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂溶解性研究

### 4.1 引言

在上一章中，我们对表面活性剂中影响亲 CO<sub>2</sub> 性质的关键片段进行分析，本章我们将主要研究表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的溶解性能。为了利用表面活性剂提高 scCO<sub>2</sub> 的性质，那么首先必须使表面活性剂本身能够溶解于 scCO<sub>2</sub> 当中。近年来，人们大力发展可溶于 scCO<sub>2</sub> 的表面活性剂，即亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂。其中，氟代表表面活性剂被认为是一种很好的亲 CO<sub>2</sub> 的表面活性剂。大量研究表明<sup>[54, 62, 76, 79]</sup>，分子氟化能够显著提高表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能，从而降低其同水之间的界面张力，降低表面活性剂的临界胶束浓度，因此，氟化的表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中自组装表现出更好的性能和稳定性。此外根据量子化学计算结果表明，含氧官能团也是一种较好的亲 CO<sub>2</sub> 官能团，然而，含氧类的表面活性剂没有展现较好的亲 CO<sub>2</sub> 性质<sup>[93, 163]</sup>。碳氢类的亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂也有被合成。但是，除了含氟类表面活性剂，其他种类的表面活性剂都没有在 scCO<sub>2</sub> 中表现出良好的相行为（溶解度不高、形成胶束较小、难以发生形貌变化）。有趣的是，大量计算结果表明<sup>[41]</sup>，含氟官能团与 CO<sub>2</sub> 的相互作用并没有明显的提升。因此，揭示表面活性剂氟化对其亲 CO<sub>2</sub> 性能的影响极其重要。

此外，Stone 等人<sup>[56, 57]</sup>提出了另一种不依赖于相互作用评价表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的方法，即 FFV 理论。FFV 理论指出由于 CO<sub>2</sub> 分子的高扩散性，表面活性剂不仅仅要与 CO<sub>2</sub> 分子有较强的相互作用，还需要形成有效包覆的反胶束，表面活性剂层需要分隔反胶束内部的极性物质与 CO<sub>2</sub> 分子，才能够有效溶解。

因此，研究表面活性剂分子的亲 CO<sub>2</sub> 特性需要从两方面入手：①研究官能团对表面活性剂与 CO<sub>2</sub> 相互作用的影响，考察官能团对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 特性的影响规律；②研究反胶束自组装结构对分离水/scCO<sub>2</sub> 的能力，考察 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装形成的反胶束的稳定性。通过以上两方面研究可以更加全面地了解表面活性剂结构与其在 scCO<sub>2</sub> 中溶解性能之间的关系。

尽管前期对这两方面都有相关文献报道，但是目前还存在一些缺陷。首先，对于计算相互作用方面，实际上早期的基于 DFT 的方法不能正确地描述需要明确包括电子相关性影响的色散相互作用。但是色散相互作用在描述 CO<sub>2</sub> 与官能团之间的相互作用方面起着至关重要的地位。近几年来，由于 Grimme 等人<sup>[50]</sup>提出了 DFT-D3 色散矫正方法，

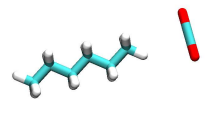
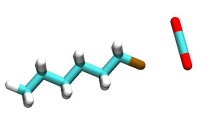
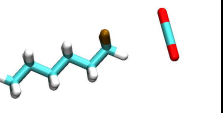
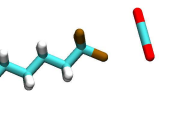
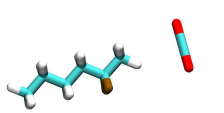
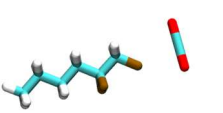
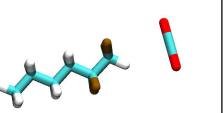
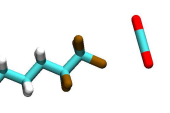
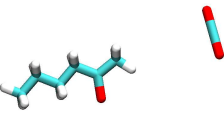
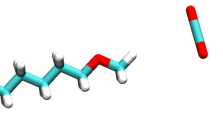
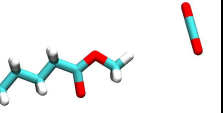
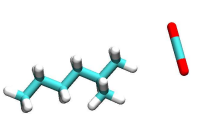
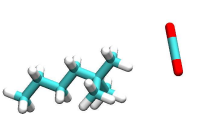
曾经密度泛函对弱相互作用描述不好的现象被彻底的颠覆，这促使人们重新审视过去的计算结果，从而正确地评价官能团同 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用。其次，对于反胶束稳定性研究，还没有从分子层面揭示分子结构与其自组装稳定性之间的关系，目前提出的 FFV 理论还有待补充。因此，本章研究了不同官能团同 CO<sub>2</sub> 分子的相互作用，并以 scCO<sub>2</sub> 中常用的 hybrid 表面活性剂为基础，研究了尾链的长度对其包覆行为的影响。

## 4.2 模型建立与计算方法

### 4.2.1 量子化学方法

表 4-1 初始结构示意图

Table4-1 Initial Structural Schematic

	初始结构			
氟代烷 烃				
				
含氧烷 烃				--
甲基烷 烃			--	--

第三章研究表明，表面活性剂尾链末端氟化是提高其亲 CO<sub>2</sub> 的关键，并且绝大部分表面活性剂尾链是烷烃链段，因此，在本次研究中，为了研究不同官能团与 CO<sub>2</sub> 分子的相互作用，我们建立了氟化烷烃链段与 CO<sub>2</sub> 的模型，研究表面活性剂尾链与 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用。对于含氟和烃类团，我们考察了不同氟代/甲基的位置和数目的烃类分子与 CO<sub>2</sub> 相互作用的模型；结构图见表 4-1 所示。对于含氧基团，我们考察了不同含氧官能团类型的烃类分子与 CO<sub>2</sub> 相互作用的模型。利用 DFT 方法对体系进行多次优化，对优化后的结构计算其单点能并进行 DFT-D3 色散矫正，获得能量最小的构象，再利用公式计算 CO<sub>2</sub> 与不同官能团修饰条件下的烷烃链的结合能，相互作用能 ( $\Delta E$ ) 的计算公式如下 (4-1):



$$\Delta E = E_{tot} - E_{tail} - E_{CO_2} + E_{BSSE} \quad (4-1)$$

所有计算采用 Gaussian 09 软件进行计算, 由于考虑到色散相互作用, 本文采用杂化泛函 PBE0<sup>[197]</sup>进行计算, 结构优化采用 def2-SVP 基组 (2- $\zeta$  基组) 进行计算, 相互作用能采用 def2-TZVP (3- $\zeta$  基组) 计算<sup>[153]</sup>, 以保证计算准确度, 在整个计算过程中采用 Boys 和 Bernardi 提出的 counterpoise 方法进行 BSSE 矫正<sup>[198]</sup>, 并采用 DFT-D3 对体系中的色散作用进行矫正, 所得结果采用 Multiwfn<sup>[199]</sup>和 VMD 软件<sup>[189]</sup>进行分析和可视化。

#### 4.2.2 分子动力学方法

我们采用 LAMMPS (large-scale atomic/ molecular massively parallel simulator) 软件开展 MD 模拟相关研究。原子间相互作用由 OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) 全原子力场描述。在本研究中, 我们对 F7Hn (n=1, 4, 7, 10) 表面活性剂、水和 scCO<sub>2</sub> 分子的混合体系进行了全原子 MD 模拟, 预组装模型见图 4-1, 研究了在 318K 和 20MPa 条件下碳氢链长度对其结构的影响。详细信息见 3.2.2 节。

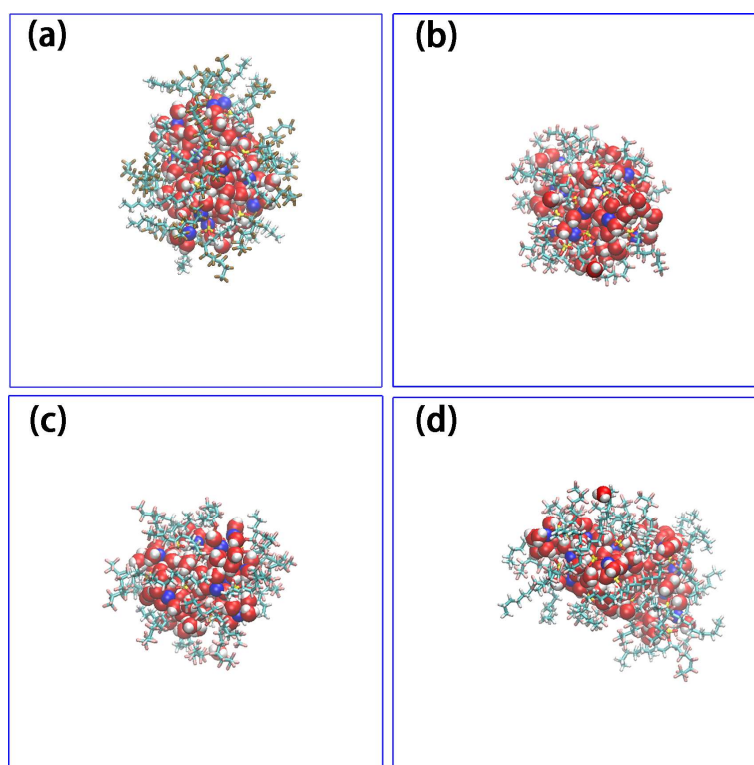


图 4-1 F7Hn 表面活性剂预组装体系稳定结构 (a) F7H1 (b) F7H4 (c) F7H7 (d) F7H10

Fig4-1 The equilibrium structure of pre-assembly system of F7Hn surfactants (a) F7H1 (b) F7H4 (c) F7H7 (d) F7H10.

对所有的水-F7Hn-CO<sub>2</sub> 体系的自组装过程和结构进行了 MD 模拟。前 5 ns 在 318 K

和 20 MPa 的 NPT 系综下进行模拟。这一过程将得到一个合理的体系密度。然后，我们在正则系综（NVT）中，对水-F7Hn-CO<sub>2</sub> 体系在 318 K 下进行 25 ns 的 MD 模拟，最后 10 ns 的 NVT 系综模拟用于提取相关观测数据。对于 MD 模拟，温度和压力由 Nosé 方法进行控温和控压，温度耦合时间为 100 步，气压力耦合时间为 1000 步。在所有模拟中，VDW 相互作用截断半径为 13.5 Å，采用 pppm 求和处理长程静电相互作用，时间步为 1fs，保存了完整的轨迹，每 1 ps 输出一次进行结果分析。模拟后，采用 VMD 软件对所得结果进行显示。

#### 4.2.3 约化密度梯度（RDG）分析

量子力学电子密度是密度泛函理论（DFT）中的关键量，原则上来说，物质的所有物理、化学性质都可以从电子密度中获得。约化密度梯度<sup>[200]</sup>（RDG）由密度及其一阶导数推导得出：

$$s = \frac{1}{2 \times (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{3}{4}}} \quad (4-2)$$

其中 $|\nabla\rho(r)|$ 是电子密度梯度的模。它是一个无量纲量，可以用于描述 DFT 计算中均匀电子分布偏差。在分子的边缘区域（即离分子较远的区域，密度以指数形式衰减到零），RDG 将具有非常大的正值（因为电子密度几乎为 0）。相反，对于共价键和非共价相互作用区域，RDG 的值非常小，接近于零。通过 RDG 方法可以有效判断原子间的作用方式以及作用强度，本文将应用 RDG 方法考察 CO<sub>2</sub> 与不同官能团烷烃链段之间的相互作用方式。

### 4.3 表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性质研究

#### 4.3.1 含氟官能团对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的影响

根据文献中的报道，氟化是提高分子亲 CO<sub>2</sub> 性的关键因素，因此，我们首先对氟化作用对分子亲 CO<sub>2</sub> 性的影响进行了研究，根据第三章的研究，表面活性剂尾链末端氟化是提高其亲 CO<sub>2</sub> 性能的关键，我们先对末端氟化的己烷分子与 CO<sub>2</sub> 的结合能进行了计算，结果如图 4-2 所示。对于正己烷分子，其与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能非常弱，只有-1.08 kcal/mol。而氟化后的 1-氟己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能大幅提升，达到了-2.46 kcal/mol。这说明氟化确实能够有效提高分子的亲 CO<sub>2</sub> 特性。进一步氟化，我们发现对于 1,1-二氟己烷和 1,1,1-三氟己烷，其与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能分别为-2.13 kcal/mol 和-2.08

kcal/mol, 低于 1-氟己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能, 但仍远高于烷烃分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能。这说明随着对己烷分子的氟化程度提高, 其亲 CO<sub>2</sub> 性能并不是一直升高的。那么, 是什么影响了氟化烷烃分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用, 我们对末端氟化的烷烃分子与 CO<sub>2</sub> 分子的弱相互作用进行了分析。

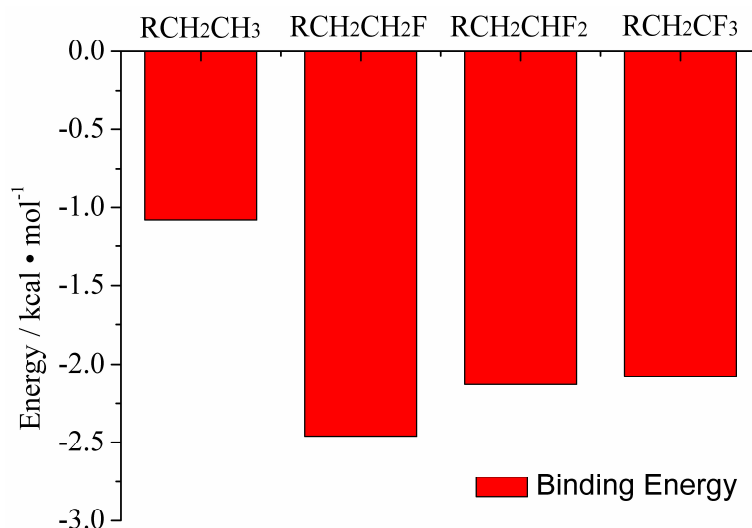


图 4-2 末端碳原子不同含氟化条件下己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能, 为了显示清晰, 图中 R-代表 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基团

Fig4-2 The binding energies between hexane and CO<sub>2</sub> molecules under different fluorination conditions of the end carbon atoms, for clarify, the “R-” represents the “CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-” group.

RDG 方法被用来研究氟化烷烃分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的弱相互作用, RDG 散点图如图 4-3 所示。RDG 图中颜色代表相互作用的类型, 偏向于蓝色代表作用类型为氢键或者卤键等强的分子间弱相互作用, 偏向于绿色代表作用类型为范德华作用, 而偏向于红色则认为是空间位阻作用, 我们这里认为只有在 RDG 小于 0.5 范围内的才有考虑的必要性。因此, 我们可以看到, 对于所有氟化度的己烷分子, 其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用都属于范德华相互作用 ( $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0$  附近的绿色劈裂线, 根据文献中称为 split), 这也侧面证明了我们在引言里面的观点, 即不经色散校正的密度泛函理论计算分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的相互作用是有待商榷的。我们发现对于己烷分子, 其 split 只有 1 条且靠近 0, 这说明其与 CO<sub>2</sub> 分子的相互作用比较单一, 并且其作用形式也偏弱 (不代表作用强度), 当对己烷分子进行氟化之后, split 数目增多, 并且其  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  值所对应的位置也发生了改变, 这表明随着己烷分子的氟化, 其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用形式发生了变化, 并且作用类型也开始增多。为了细致地分析己烷氟化对其与 CO<sub>2</sub> 分子作用形式的变化, 我们进一步对己烷/氟化己烷与 CO<sub>2</sub> 的作用结构进行了分析, 采用 RDG 填色图对其进行研究, 计

算结果如图 4-4 所示。

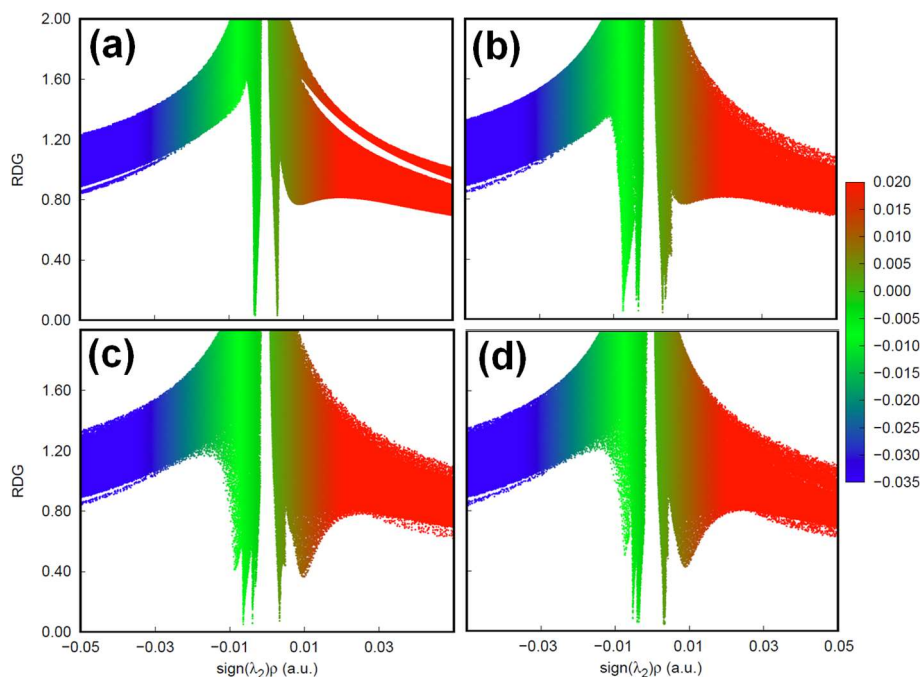


图 4-3 约化密度梯度随着电子密度乘以 Hessian 矩阵的第二个特征值的 sign 函数值的变化曲线，其中(a) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Fig4-3 Plots of the reduced density gradient versus the electron density multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue (a) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

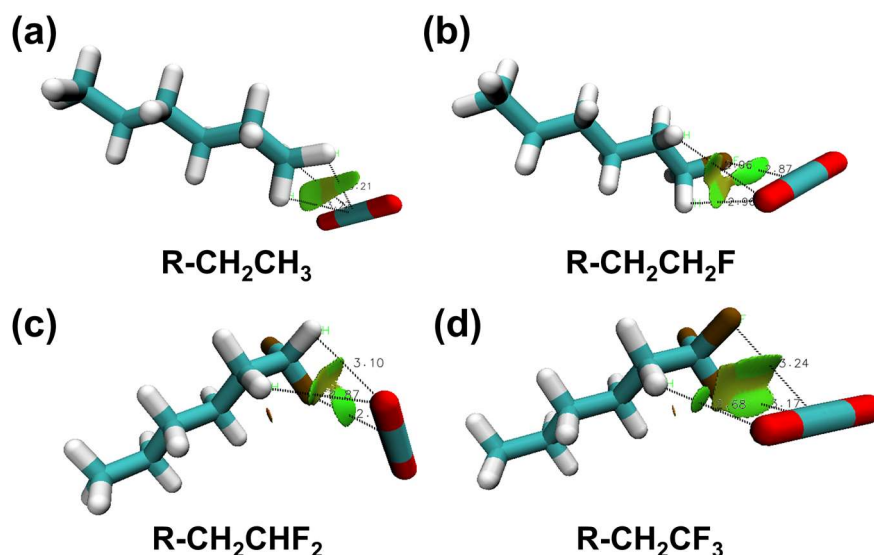


图 4-4 约化密度梯度等值面，其中(a) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Fig4-4 The reduced density gradient isosurfaces (a) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

由图 4-4a 可知，对于己烷分子，其与 CO<sub>2</sub> 分子作用主要来源于末端的甲基上的三个氢原子与 CO<sub>2</sub> 分子上的碳原子，距离约等于 3.22 Å。我们知道，烷烃分子是极性非常

弱的分子（通常被称为非极性分子），氢只包含一个电子，并且所带的电荷不多，色散作用很弱，因此会导致己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用强度很低。当己烷分子被氟化后，如图 4-4a-c，氟化己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用形式与正己烷发生了明显的变化：带负电的氟将于 CO<sub>2</sub> 分子中的碳发生较强的相互作用，作用距离大约在 3.1-3.2 Å。此外，由于氟元素的强氧化性，与其处于相同碳上的氢和与其相邻碳上的氢性质将会发生明显的改变，产生较强的正电性，因此这些氢原子将与 CO<sub>2</sub> 分子中带电负性的氧原子之间存在较强的范德华相互作用，其作用距离大概在 2.6-3.0 Å 之间，形成类似的氢键辅助结构（非传统氢键）。而正是这两种相互作用方式的协同效应，导致了氟化作用对己烷分子和 CO<sub>2</sub> 之间的作用增强，因而提高了分子的亲 CO<sub>2</sub> 性能。总之，氟化之后分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间作用方式的多样性实际有利于亲 CO<sub>2</sub> 性能的提升，而纯甲基与 CO<sub>2</sub> 相互作用单一且存在竞争作用（一个碳原子对应与多个氢原子），导致其作用强度不高，亲 CO<sub>2</sub> 性能不强。

为了进一步研究氟化对于分子亲 CO<sub>2</sub> 性能的影响。我们又对末端两个碳原子氟化的情况进行了研究。依据第三章研究显示，对于表面活性剂分子，其与 CO<sub>2</sub> 之间的相互作用主要来源于末端的两个碳原子，因此对于末端的两个碳的氟化研究具有非常重要的意义。氟化己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能如图 4-5 所示。我们发现对于 2,2-二氟己烷分子来说，其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能非常高，达到了 2.63 kcal/mol，高于所有的仅末端氟化的己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能。而对于 1,2,2-三氟己烷来说，其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能更是高达 2.80 kcal/mol，是所有氟化己烷分子中的最大值。对于 1,1,2,2-四氟己烷，其与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能也达到了 2.42 kcal/mol。这说明，次外个碳的氟化，对分子的亲 CO<sub>2</sub> 性能的影响甚至要大于末端碳原子氟化。然而，对于 1,1,1,2,2-五氟己烷分子来说，其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能却大幅降低，仅仅为 1.08 kcal/mol。这说明，末端两个碳原子全氟化反而不利于提高分子的亲 CO<sub>2</sub> 性能。该研究结果与 Eastoe 等人<sup>[93, 171]</sup>的研究结果类似，他们采用实验方法研究了 di-CF<sub>4</sub> 和 di-HCF<sub>4</sub> 两种分子在 scCO<sub>2</sub> 中的相行为，这两种分子都是末端两个碳被氟化，唯一的结构区别是 di-CF<sub>4</sub> 分子最末端的碳是全氟化的（三个氟原子），而 di-HCF<sub>4</sub> 分子末端是非全氟化的（两个氟原子），其实验结果表明，di-HCF<sub>4</sub> 表面活性剂具有更好的亲 CO<sub>2</sub> 性能，而我们的研究成功地对这种现象进行了解释，即来源于微观相互作用形式的变化。（至于为何尾链由 1,1,1,2,2-五氟己烷构成的表面活性剂与尾链为己烷构成的表面活性剂之间存在亲 CO<sub>2</sub> 性能的差异，这将会在 4.4 节中进行解释。）为了进一步解释氟化程度对己烷与 CO<sub>2</sub> 结合能产生的影响，

我们对其结构及 RDG 进行了分析。

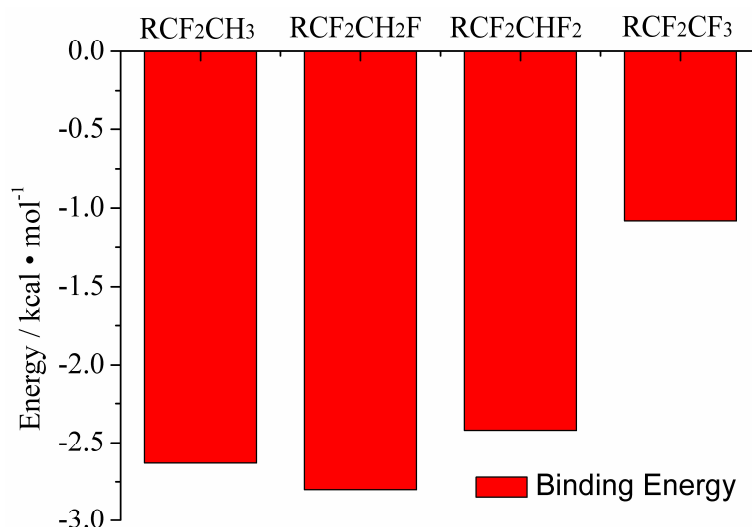


图 4-5 末端两个碳原子不同含氟化条件下己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能，为了显示清晰，图中 R-代表 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基团

**Fig4-5 The binding energies between hexane and CO<sub>2</sub> molecules under different fluorination conditions of the end two carbon atoms, for clarify, the “R-” represents the “CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>” group.**

RDG 散点图如图 4-6 所示。我们发现对于 2,2-二氟己烷、1,2,2-三氟己烷和 1,1,2,2-四氟己烷来说（图 4-6a-c）其 RDG 散点图与图 4-3 中非常类似，这也说明他们可能具备相同的作用方式。而对于 1,1,1,2,2-五氟己烷，其 RDG 散点图则明显不同，在  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  接近为 0 时出现了一个 split，其位置与己烷分子中出现的位置极为类似（如图 4-3a），因此，我们认为 1,1,1,2,2-五氟己烷和己烷两种分子与 CO<sub>2</sub> 作用时可能具备相同的作用形式。

为了分析己烷氟化对其与 CO<sub>2</sub> 分子作用形式的变化，我们进一步对己烷/氟化己烷与 CO<sub>2</sub> 的 RDG 填色图进行了分析，计算结果如图 4-7 所示。由图 4-7a-c 可知，对于末端两个碳氟化的情况，其作用方式与末端一个碳氟化的情况基本类似，氟与 CO<sub>2</sub> 中的碳和极化的氢与 CO<sub>2</sub> 中的氧共同作用导致了其较高的结合能（正是因为这样，其作用距离更短）。不同的是，己烷次外个碳氟化后，其氟化程度更高，并且最末端的碳极性会更强，因此，对 1,1,1,2,2-五氟己烷来说，情况明显不同。如图 4-7d 所示，其作用形式为碳氟链末端的三个氟与 CO<sub>2</sub> 中的氧发生作用，我们熟知，CO<sub>2</sub> 中的氧原子以及碳氟链中的氟原子均带有正电性，因此其间的相互作用主要产生于重原子之间的色散作用，这也会导致其作用距离较长，在 3.5-3.6 Å 左右，而 CO<sub>2</sub> 中的碳原子与氟的作用较强，作用距离较短（3.08 Å），然而由于静电排斥作用也无法靠的太近。因此，1,1,1,2,2-五氟己烷与

CO<sub>2</sub> 的相互作用将会急剧减弱。

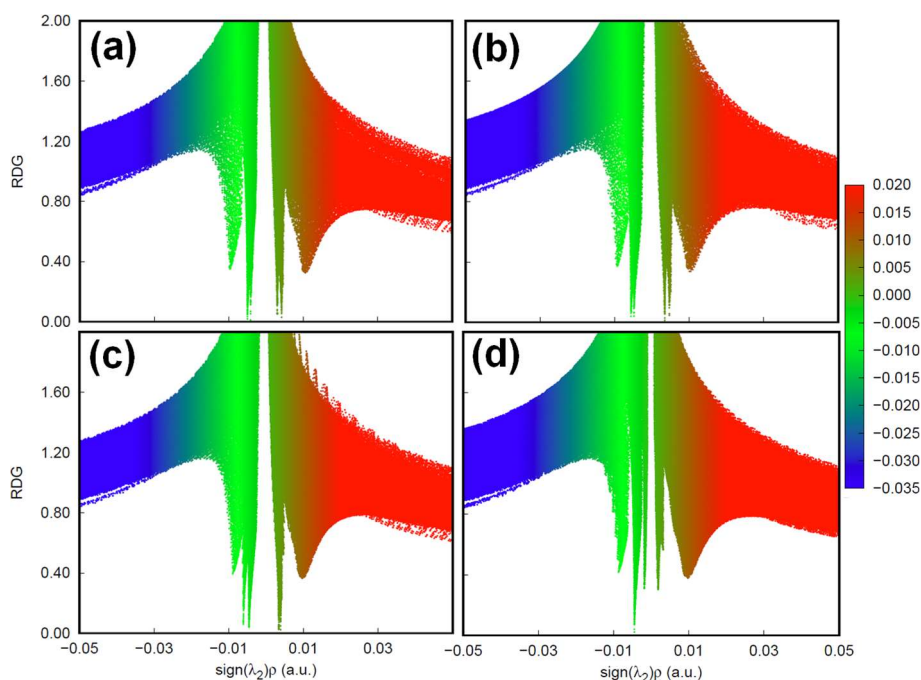


图 4-6 约化密度梯度随着电子密度乘以 Hessian 矩阵的第二个特征值的 sign 函数值的变化曲线，其中(a) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Fig4-6 Plots of the reduced density gradient versus the electron density multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue (a) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

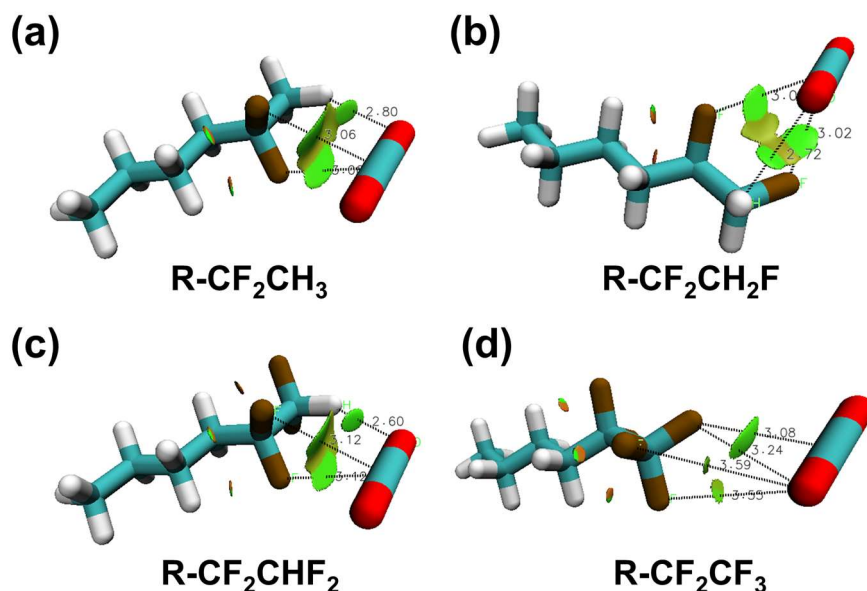


图 4-7 约化密度梯度等值面，其中(a) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

Fig4-7 The reduced density gradient isosurfaces (a) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (b) R-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F (c) R-CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (d) R-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

进一步我们对所有含氟己烷的性质进行了进一步的分析。图 4-8 是分子结合能随着分子偶极的变化，结果表明除了作用形式明显不同的 1,1,1,2,2-五氟己烷以外，其它分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能与极性之间基本呈线性关系。因此，判断一个含氟分子的亲 CO<sub>2</sub> 性质可以通过其偶极矩和可能的作用方式进行初步判断，之后再采用量子化学方法进行细致评估。

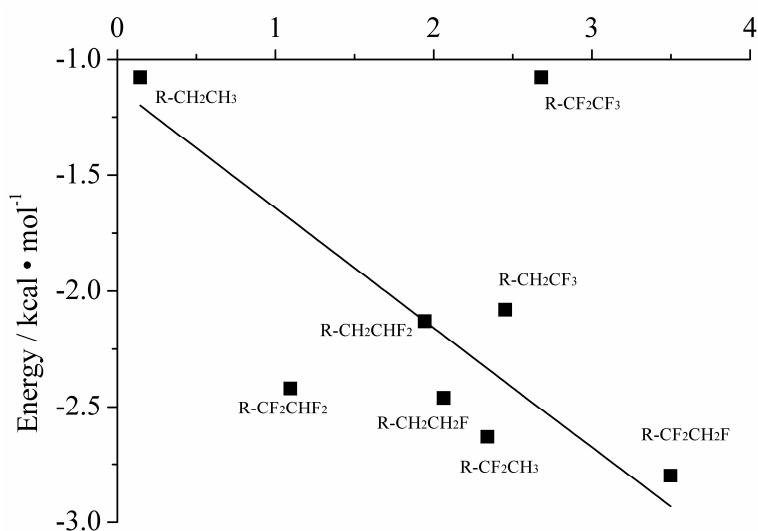


图 4-8 氟化己烷分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能随着分子偶极的变化

Fig4-8 The relationship between binding energy and molecular dipole of fluorocarbon hexane molecules.

#### 4.3.2 含氧官能团对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的影响

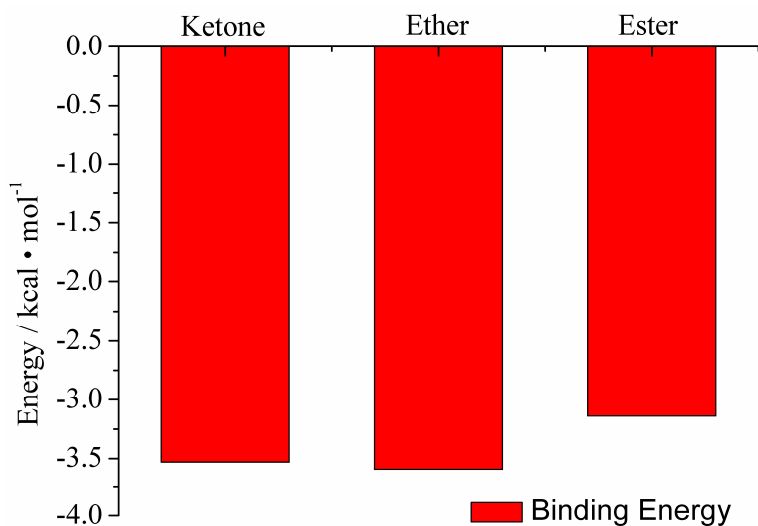


图 4-9 酮基、醚基、酯基与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能

Fig4-9 The binding energy between ketone, ether, ester and CO<sub>2</sub> molecules.



除了含氟官能团，含氧官能团也被认为是提高亲 CO<sub>2</sub> 性的官能团，尤其是在提高聚合物溶解度方面，应用广泛。然而，含氧官能团并没在设计亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂中展现出良好应用潜力。为了探究含氧官能团对分子亲 CO<sub>2</sub> 性的影响，我们计算了酮基、醚基、酯基三种常见的含氧官能团与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能。计算结果如图 4-9 所示，我们发现，含氧官能团普遍与 CO<sub>2</sub> 具有较高的结合能。酮基、醚基、酯基与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能分别为 -3.53 kcal/mol、-3.6 kcal/mol、-3.14 kcal/mol。可见含氧官能团与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用一般要强于含氟官能团与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用的，更远远高于烷烃链与 CO<sub>2</sub> 分子之间的作用，那么为何含氧官能团修饰的表面活性剂没有展现出较好的亲 CO<sub>2</sub> 性能呢，Stone 等人在前期采用分子动力学方法基于包覆效应对这种现象进行了部分讨论（我们将在 4.4 节当中进行详细的讨论），本文也将基于原子尺度对其本质进行更加细致的讨论。

我们首先对其 RDG 散点图进行分析，如图 4-10 所示，可以看到对于含氧官能团来说，其 RDG 散点图与含氟官能团的散点图具有很大差异，这也说明其与 CO<sub>2</sub> 分子的作用形式发生了巨大变化。对于酮基和醚基（图 4-10a-b），其 split 出现的位置  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  已经小于 -0.01，这也说明，虽然同属于范德华作用，但是酮基、醚基与 CO<sub>2</sub> 分子间的作用要强于含氟官能团与 CO<sub>2</sub> 分子的相互作用。而对于酯基分子，其与 CO<sub>2</sub> 的作用形式明显偏弱，这也是为什么酯基分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能较低。这些研究表明，含氧官能团与 CO<sub>2</sub> 分子的作用形式会变强，这也是其与 CO<sub>2</sub> 分子之间的高结合能的原因。为了细致探究含氧官能团修饰的分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合方式，我们进一步对其 RDG 填色图进行了分析。

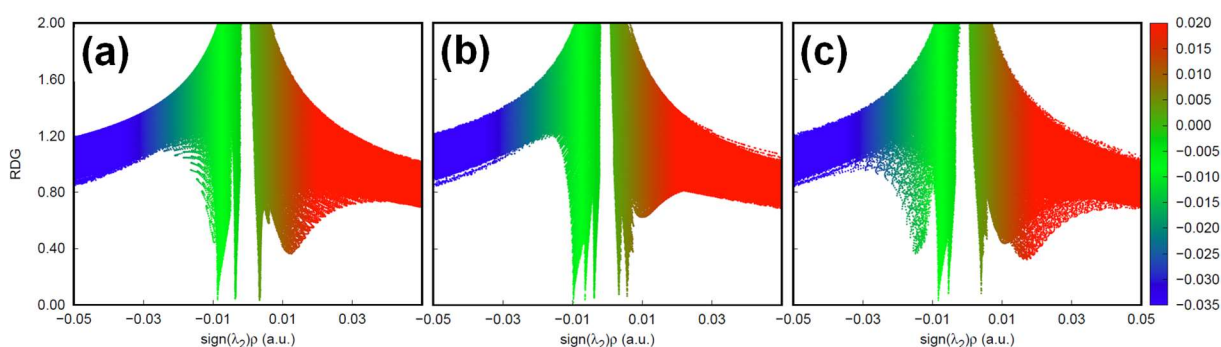


图 4-10 约化密度梯度随着电子密度乘以 Hessian 矩阵的第二个特征值的 sign 函数值的变化曲线，其中(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

Fig4-10 Plots of the reduced density gradient versus the electron density multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue (a) Ketone (b) Ether (c) Ester.

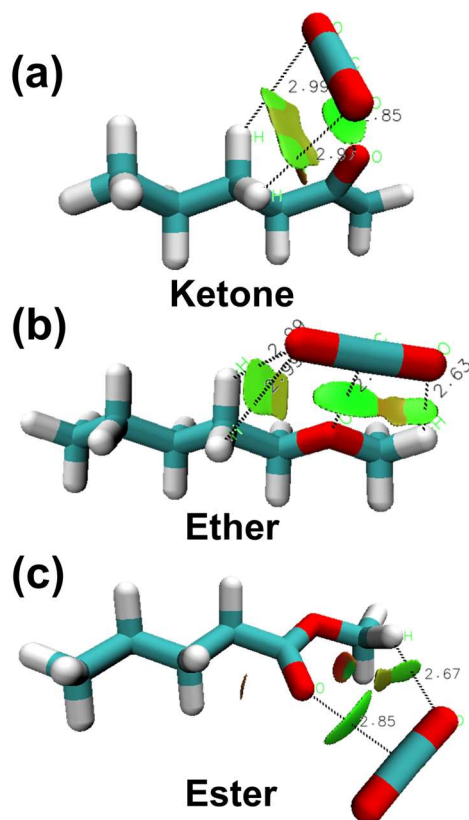


图 4-11 约化密度梯度等值面，其中(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

Fig4-11 The reduced density gradient isosurfaces (a) Ketone (b) Ether (c) Ester.

RDG 等值面如图 4-11 所示。可以看到含氧官能团与  $\text{CO}_2$  分子作用时存在相似的结构，即氢键辅助结构。由于氧原子的加入，与其处于相同碳上的氢和与其相邻碳上的氢性质将会发生明显的改变，产生较强的正电性，因此这些氢原子将与  $\text{CO}_2$  分子中带电负性的氧原子之间存在较强的范德华相互作用，其作用距离大约在 2.6 Å 左右。而氧化官能团与  $\text{CO}_2$  分子中的碳原子发生相互作用。而正是这两种相互作用方式的协同效应，导致了含氧官能团对己烷分子和  $\text{CO}_2$  的作用的增强，因而提高了分子的亲  $\text{CO}_2$  性能。然而，与氟化己烷不同的是， $\text{CO}_2$  分子与含氧官能团发生作用时，往往会向其内部发展（由于我们的研究关注的是末端性质的变化，故将氟化或氧化端视为外端或者末端，而另外一段视为内部）。如图 4-11a-b 所示，实际上这些  $\text{CO}_2$  已经与分子末端的第四个碳原子发生了作用，而通过我们第三章的研究表明，这种结构极其不利于其形成的反胶束在  $\text{scCO}_2$  中的稳定性。因此，含氧官能团在修饰表面活性剂分子提高其亲  $\text{CO}_2$  性能时展现出了不利的影响，而对于聚合物体系而言，则不存在这些问题，故聚合物体系中，氧化是一种提高亲  $\text{CO}_2$  性能的良好方法。此外，由于含氧官能团通常与水有较强的相互作用，因而也可能不利于分隔水和  $\text{CO}_2$ 。

4.3.3 烃类官能团对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的影响

烃类官能团通常被认为不具备亲 CO<sub>2</sub> 性能，然而烃类表面活性剂是最廉价、环境友好的表面活性剂。因此，我们进一步对烃类与 CO<sub>2</sub> 的作用进行了研究。正己烷、2-甲基己烷和 2,2-二甲基己烷与 CO<sub>2</sub> 分子的结合能如图 4-12 所示，我们发现当在己烷分子上修饰一个甲基时，其结合能上升，达到了 -1.76 kcal/mol，但是还要远低于含氟官能团对结合能的影响效果。引入第二个甲基后分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能进一步升高，达到了 -1.83 kcal/mol，这说明，引入一个甲基后其作用变化明显，而再次引入时作用变化已经不明显了。我们知道甲基的体积要远大于氟的体积，那么根据 FFV 理论，引入甲基应当更有利于表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 特性，然而实际实验结果却并非如此，这也证明，分子间相互作用依然是影响分子亲 CO<sub>2</sub> 性能的关键要素之一

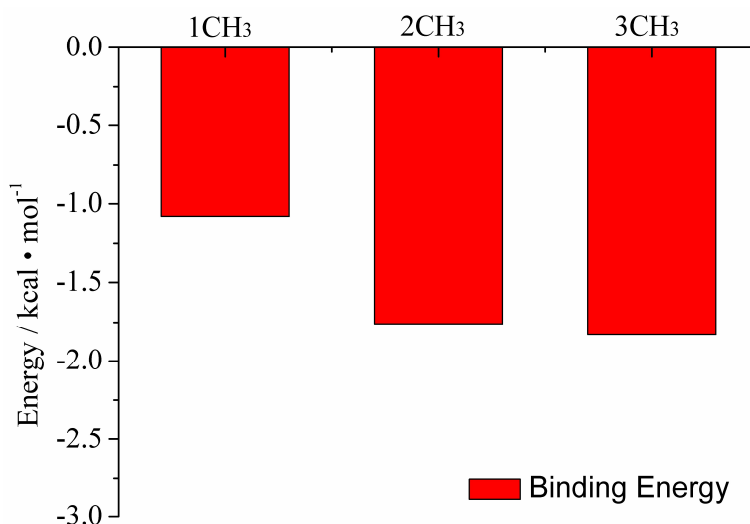


图 4-12 正己烷、2-甲基己烷、2,2-二甲基己烷与 CO<sub>2</sub> 分子之间的结合能

Fig4-12 The binding energy between N-hexane, 2-methylhexane, 2,2-dimethylhexane and CO<sub>2</sub> molecules.

我们进一步分析了甲基的引入对分子与 CO<sub>2</sub> 作用类型的影响，其 RDG 散点图如图 4-13 所示。结果表明，引入甲基后，RDG 散点图的 split 发生了变化，开始向  $\text{sign}(\lambda_2)\rho = -0.01$  处发生转变，这说明甲基的引入改变了分子与 CO<sub>2</sub> 的作用方式。因此，对其 RDG 等势面进行了分析，结果如图 4-14 所示，可以发现实际上，引入甲基后，分子开始与 CO<sub>2</sub> 分子中的氧原子发生作用，其作用距离也会进一步降低，由 3.2 Å 降低到 3.0 Å 左右，并且主要由两个甲基上的氢与 CO<sub>2</sub> 中的两个氧原子发生作用，这样也更加稳定。然而，进一步甲基化，其作用方式不会发生明显变化，因此其结合能变化也极为有限，改变作用方式是实际改变分子亲 CO<sub>2</sub> 性能的关键因素。

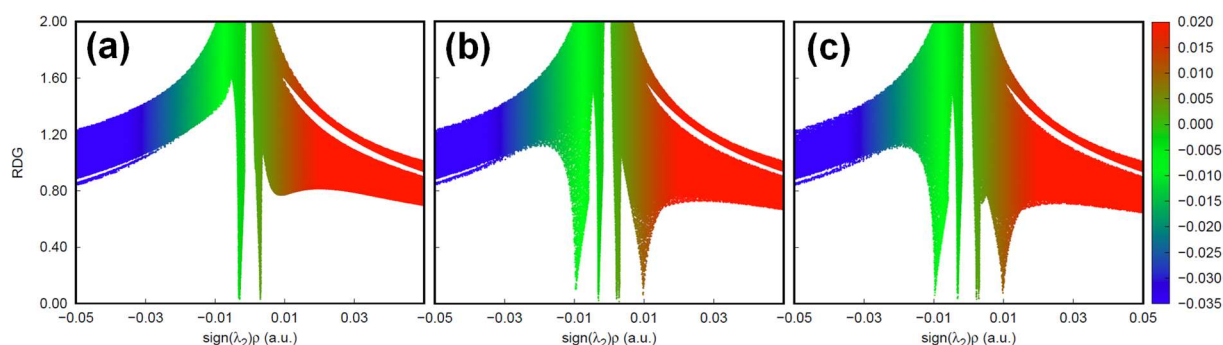


图 4-13 约化密度梯度随着电子密度乘以 Hessian 矩阵的第二个特征值的 sign 函数值的变化曲线，其中 (a) 正己烷 (b) 2-甲基己烷 (c) 2,2-二甲基己烷

Fig4-13 Plots of the reduced density gradient versus the electron density multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue (a) N-hexane (b) 2-methylhexane (c) 2,2-dimethylhexane.

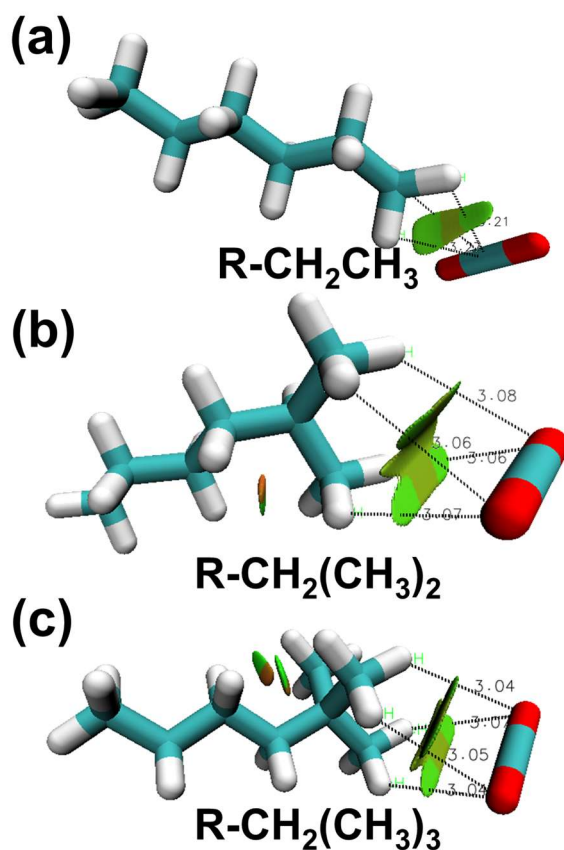


图 4-14 约化密度梯度等值面，其中 (a) 正己烷 (b) 2-甲基己烷 (c) 2,2-二甲基己烷

Fig4-14 The reduced density gradient isosurfaces (a) N-hexane (b) 2-methylhexane (c) 2,2-dimethylhexane.

根据以上研究，我们证明，分子与 CO<sub>2</sub> 的相互作用主要取决于其作用方式，作用方式的改变会使其结合能发生大幅度变化。我们所知，对于表面活性剂分子，除了相互作用以外，其包覆性能对其亲 CO<sub>2</sub> 性也有着重要影响，因此下一节内容我们将主要就此进

行讨论。主要分析碳氟链与碳氢链的区别和包覆的具体形貌（含氧官能团被证明不适合表面活性剂体系，故不做深入讨论）。

## 4.4 表面活性剂包覆行为对反胶束稳定性的影响

### 4.4.1 包覆作用稳定反胶束机理

表面活性剂的包覆行为是其亲 CO<sub>2</sub> 性能的重要因素之一，因此本节对第三章中的 F7Hn 系列表面活性剂结构进行了深入的分析，以期揭示表面活性包覆作用稳定反胶束的微观机理。表面活性剂在反胶束表面的包覆形态可以通过在反胶束界面上的尾链的倾角和长度来描述。因此，我们分析了碳链的倾斜角分布，如图 4-15 所示（插图中定义了倾斜角  $\varphi$ ）。对于 F7H10、F7H7 和 F7H4 三种表面活性剂，其倾斜角呈现出类似的分布，在  $\varphi \approx 90^\circ$  处有一个平缓的峰值。但在 F7H1 表面活性剂中，其倾角分布显示出巨大的差异。对于 F7H1 表面活性剂，在  $\varphi \approx 60^\circ$  处有一个尖锐和狭窄的峰值，倾斜角分布显示更垂直于界面。形态学研究表明<sup>[201, 202]</sup>，单链表面活性剂较双链表面活性剂而言，更倾向于垂直构象分布。我们可以推断，碳氢链过短会使 F7Hn 表面活性剂的界面性质由双链转变为单链。根据 FFV 理论，分子越垂直，其层厚度会变得越厚，这将导致 FFV 增大，不利于反胶束的稳定（详见绪论），F7H1 表面活性剂的这种垂直构象实际上不利于其包覆，这也是其不稳定的原因。

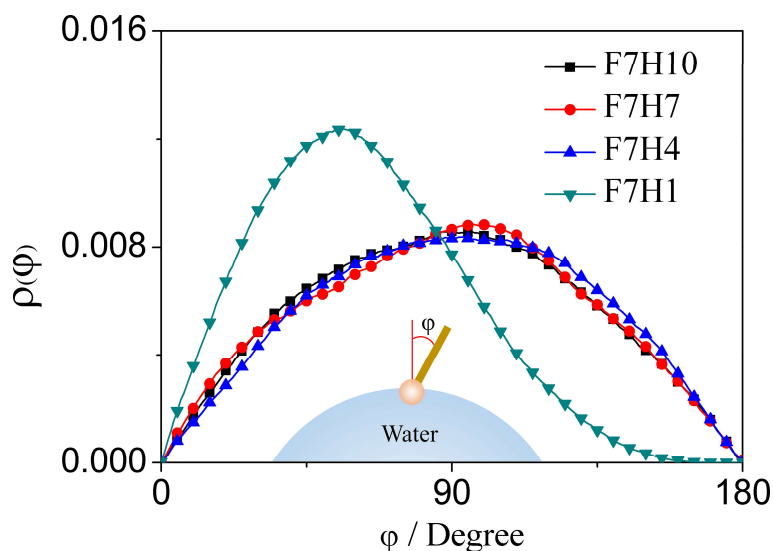


图 4-15 四种混合表面活性剂的氟碳链在反胶束上的倾斜角分布，插入图是倾斜角定义图

**Fig4-15 The single surfactant conformation on RMs: All of the four hybrid surfactants' fluorocarbon chain tilt-angle. The insert figure is the diagram of the definition for tilt-angle.**

此外，碳氟链的长度分布如图 4-16 所示。尾部长度定义为连接头基的碳与尾链上的

全氟甲基碳之间的距离。所有 F7Hn 表面活性剂的长度分布均呈现三个峰值。碳氟链的平均长度为  $F7H10 > F7H7 > F7H1 > F7H4$ 。更详细的分析如下：对于 F7H10 和 F7H7 表面活性剂，在  $7 \text{ \AA}$  和  $7.7 \text{ \AA}$  处有两个主峰，但对于 F7H10 表面活性剂其尾链长度主要分布于  $7.7 \text{ \AA}$  处，而对于 F7H7 表面活性剂，其尾链长度在两个位置出现的概率相同。此外，两者在  $6.4 \text{ \AA}$  处存在一个很矮的峰值。这表明 F7H10 和 F7H7 两种表面活性剂的碳氟链上有两个主要的构象。但在 F7H4 表面活性剂的碳氟链长度分布中，只有一个主峰在  $7 \text{ \AA}$  处。虽然在  $6.4 \text{ \AA}$  和  $7.7 \text{ \AA}$  处有轻微峰值，但明显较小，不能成为主要分布。这唯一较为窄的峰表明，对于 F7H4 表面活性剂而言，其尾链比其他 F7Hn 表面活性剂更倾向于向水核弯曲，水核对 F7H4 表面活性剂的碳氟链的作用要明显大于水核对于其他 F7Hn 表面活性剂的作用。这一现象表明，碳氢链发生变化时，碳氟链包覆构象发生了变化。一方面，碳氢链长度的减小可以减小 F7Hn 表面活性剂尾链的体积，从而降低分离水和  $\text{CO}_2$  的能力（提高了 FFV）。另一方面，碳氢链长度的减小也导致 F7Hn 表面活性剂中碳氟链构象的弯曲。从而提高了分离水和  $\text{CO}_2$  的能力（降低了 FFV）。这两种作用在 F7H7 表面活性剂中达到了平衡，因此，F7H7 表面活性剂展现出具有最好的分离水和  $\text{CO}_2$  的能力。

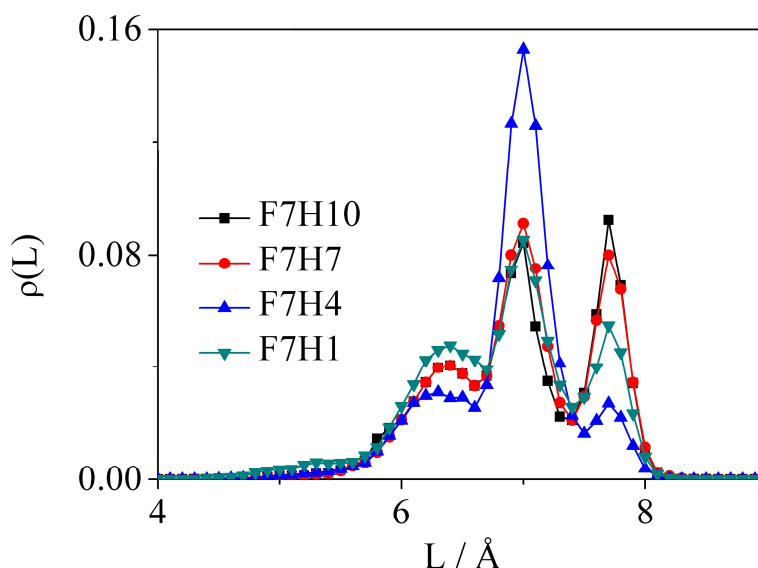


图 4-16 四种混合表面活性剂的氟碳链在反胶束上的倾斜角分布，插入图是倾斜角定义图  
**Fig4-16 The single surfactant conformation on RMs: All of the four hybrid surfactants' fluorocarbon chain tilt-angle. The insert figure is the diagram of the definition for tilt-angle.**

那么是什么作用造成了表面活性剂的这种包覆行为呢？通常情况下，由于空间效应，如果减小碳氢链长度，碳氟链自由空间将增大，从而形成更多的构象。与这一推论相反，F7H4 表面活性剂的构象要比 F7H10 和 F7H7 这些的长碳氢链的表面活性剂的构象更少、

更集中。这种奇怪的现象在 F7H1 表面活性剂中没有表现出来。F7H1 的碳氟链确实形成了更多的构象，其长度分布在 6.4 Å、7 Å 和 7.7 Å 处出现三个峰值。因此我们可以推断，除了碳氢链的空间位阻效应外，当缩短碳氢链的长度时，对碳氟链有另一种相互作用。这种相互作用可以限制表面活性剂碳氟链的构象，使其缩短。为了阐明这种对表面活性剂碳氟链构象的抑制作用，我们进一步分析了反胶束体系中表面活性剂碳氟链上的各组分间的相互作用。

#### 4.4.2 表面活性剂微观包覆机理研究

为了阐明造成碳氟链构象变化的关键因素，我们讨论了碳氟链上各组分间的相互作用。在我们的系统中，当缩短碳氢链时，碳氟链上有三种相互作用可以改变。第一个相互作用来自缩短的碳氢链，这是直接影响。但是我们已经讨论过，缩短碳氢链，带来的直接影响将是促使碳氟链的构象变多，链长分布范围更广，而不是抑制碳氟链的构象。此外，还有两种相互作用来自于 CO<sub>2</sub> 或水分子。当缩短碳氢链时，由于空间效应，CO<sub>2</sub> 和水分子与碳氟链的接触会发生变化。这种接触的变化可能会限制表面活性剂中碳氟链的构象变化。

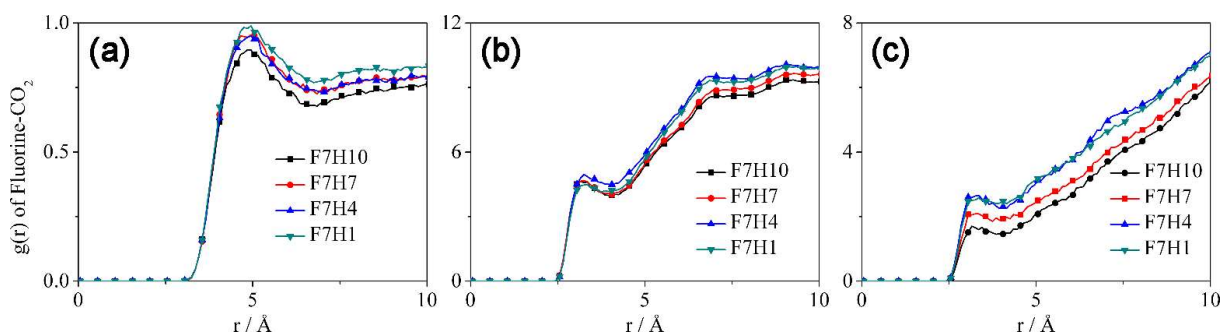


图 4-17 F7Hn 表面活性剂尾链上 (a) 氟-CO<sub>2</sub> (b) 氟-水和 (c) 氟 (氟碳链末端碳) -水的径向分布函数

**Fig4-17 Site-site radial distribution functions for (a) tails' fluorine-carbon dioxide, (b) tails' fluorine-water and (c) fluorine (at the tip of fluorocarbon tail) -water**

为了研究 CO<sub>2</sub> 和水对表面活性剂碳氟链的影响，图 4-17 研究了碳氟链-CO<sub>2</sub>、碳氟链-水和碳氟链末端-水的径向分布函数 (RDF)。RDF 的峰值越高，相互作用越强<sup>[203,204]</sup>。我们发现对于所有 F7Hn 表面活性剂，其碳氟链与 CO<sub>2</sub> 或水的相互作用没有太大差异。然而，碳氟链末端与水之间的 RDF 有非常大的差异：所有的 RDF 在 2.9 Å 处都显示出相似的峰值。但 F7H4 碳氟链末端的碳与水的 RDF 的峰值非常高。F7H1 碳氟链末端的碳与水的 RDF 和 F7H4 非常相似。F7H7 的峰值高度排第三。峰值最低的是 F7H10 表面

活性剂末端碳与水的 RDF。这一趋势与  $F7H10 > F7H7 > F7H1 > F7H4$  的碳氟链长度分布呈反向相关，这表明碳氟链与水的相互作用越强，碳氟链长度就越短。此外，位于 2.9 Å 处的峰意味着形成了氢键<sup>[205]</sup>。在碳氟链上不同位置抑制构象的氢键如图 8 所示。碳氟链中部的氟与水中的氢原子形成氢键（图 4-18a）是很难限制链长的。但是，碳氟链末端氟与水形成氢键则能够很好的限制尾链的构象（图 4-18b）。这种末端的限制解释了缩短碳氢链时，碳氟链长度发生变化的原因。

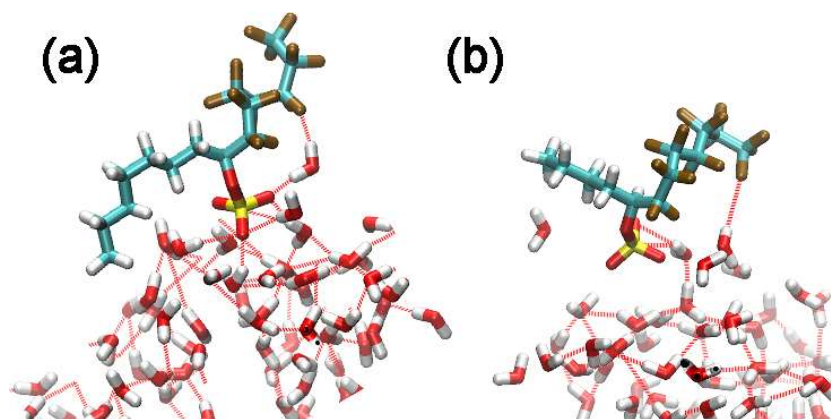


图 4-18 表面活性剂碳氟链的氢键的限制构型图 (a) F7H7 体系氢键限制碳氟链中部的结构 (b) F7H4 体系氢键限制碳氟链中部的结构

**Fig4-18 Snapshot of hybrid surfactants FC are restricted by H-bond. (a) Restricting the middle fluorine on FC is taken from F7H7 system. (b) Restricting the tip fluorine on FC are taken from F7H4 system.**

此外，为了定量比较这些相互作用，我们计算了表面活性剂/碳氟链和水/ $CO_2$  之间的相互作用。当碳氢链缩短时，表面活性剂与  $CO_2$  的相互作用减弱。但是，除了 F7H1，表面活性剂和水之间的相互作用随着碳氢链的缩短而增加。通常，较短的碳氢链也会减少表面活性剂与水或  $CO_2$  分子之间的相互作用，这是由它们的缩短部分引起的。但短的碳氢化合物也降低了其空间位阻效应，增加了表面活性剂碳氟链与水分子的接触。这将导致碳氟链和水之间的相互作用在缩短碳氢链时变得更强。但是，根据自由体积分数（FFV）或相对表面活性剂覆盖率理论，继续缩短碳氢链， $CO_2$  分子将与表面活性剂分子在水核上竞争吸附（包覆作用减弱）。这将减少表面活性剂碳氟链与  $CO_2$  分子之间的接触，因此作用降低。

此外，还考虑了水/ $CO_2$  在与碳氟链作用过程中的差异。结果表明，除 F7H1 形成的反胶束不稳定外，碳氟链与  $CO_2$  的作用随着碳氢链的缩短而有所增加。这些结果与水/ $CO_2$  和表面活性剂之间的 RDF 非常一致。



表 4-2 F7Hn 与 CO<sub>2</sub>、水的相互作用

Surfactants	S-W	S-C	FT-W	FT-C
F7H10	-619.82	-312.55	-25.4	-126.43
F7H7	-630.32	-259.12	-25.68	-146.52
F7H4	-634.85	-218.14	-29.3	-157.78
F7H1	-605.9	-183.41	-26.08	-146.08

\*S=surfactant; W=water; C=carbon dioxide; FT=fluorocarbon tail; Energy unit=kcal/mol.

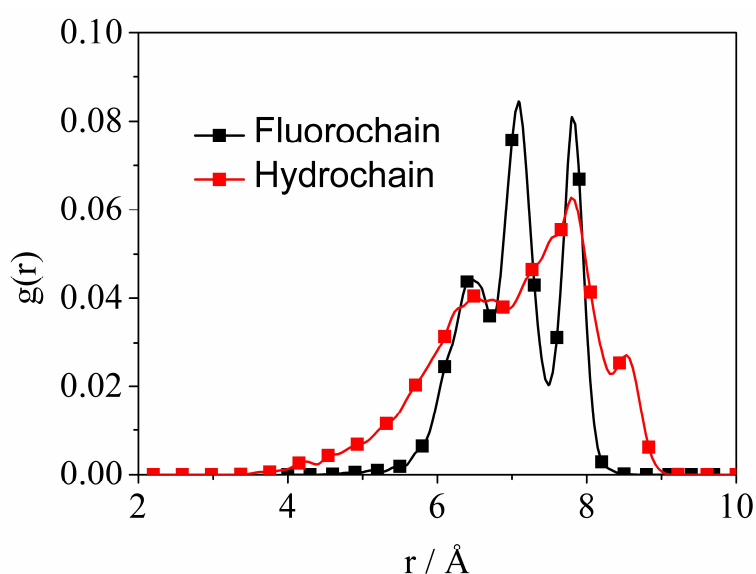


图 4-19 F7H7 表面活性剂碳氟链和碳氢链长度分布

Fig4-19 The length distribution of the fluorocarbon chain and hydrocarbon chain of F7H7 surfactants

此外，我们又分析碳氢尾链和碳氟尾链的长度分布，如图 4-19 所示，碳氢链长度分布范围较广，而碳氟链长度分布较窄，这说明碳氟链的构象实际上是被限制的，这是由于图 4-18 所示的氢键结构造成的。因此，碳氟链阻碍水和 CO<sub>2</sub> 接触的能力更强，而碳氢链由于其比较柔软，故容易被 CO<sub>2</sub> 和水分子在热运动过程中被“推开”，不利于胶束的稳定。这是碳氟链除了体积效应和相互作用增强效应以外的第三个有利于提高表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性能的原因。

#### 4.5 本章小结

本章利用量子化学和分子动力学方法，分别对影响表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性能的两大关

键因素进行了分析，即，表面活性剂与  $\text{CO}_2$  的相互作用和表面活性剂的分隔能力。我们对这种因素做了细致的分析，总结如下：

(1) 通过运用量子化学计算结合能，我们发现，含氟、含氧、甲基化均能够较好地提高分子与  $\text{CO}_2$  的相互作用，但是，含氧官能团与  $\text{CO}_2$  的二聚体结合结构太靠近内部，不利于表面活性剂自组装形成反胶束的稳定，甲基化对于提高分子与  $\text{CO}_2$  分子之间相互作用的效果十分有限，这也是为什么目前只有含氟类表面活性剂在  $\text{scCO}_2$  中表现出较好性质。

(2) 此外，我们证明了分子与  $\text{CO}_2$  的相互作用强度主要取决于其作用方式，作用方式的改变会使其结合能发生大幅度变化。过于单一的作用方式一般不利于提高分子与  $\text{CO}_2$  的结合能，带有氢键辅助结构的结合方式有利于提高分子的亲  $\text{CO}_2$  性能。

(3) 运用分子动力学研究包覆行为证明，含氟链段对分子包覆时存在与水的氢键结构，而这种结构能够有效地限制氟链的构象（即氟链的刚性会很强），这有利于氟链阻碍水和  $\text{CO}_2$  之间的接触，这也是为什么高支化的碳氢链表面活性剂虽然尾链体积增大，但是阻碍能力依然无法达到氟链表面活性剂的效果。

(4) 对于碳氢/碳氟杂链表面活性剂来说，其碳氢链存在最优值，碳氟链的构象会随着碳氢链的缩短而缩短，这种覆盖结构使得链段更好地覆盖于反胶束的表面，因而有利于提高表面活性剂的分隔能力。

## 第五章 超临界 CO<sub>2</sub> 中棒状胶束形成机理研究

### 5.1 引言

通过对表面活性剂尾链与 CO<sub>2</sub> 分子的相互作用以及包覆行为的研究（第四章），我们对表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中的溶解性进行了评价。然而，为了构建基于表面活性剂自组装的 scCO<sub>2</sub> 增粘体系，另外一个关键因素是表面活性剂必须能够自组装形成棒状或者蠕虫状反胶束，利用棒状胶束之间的交联缠绕才能够达到增粘的效果。目前表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中形成棒状反胶束十分困难，尤其对于无氟表面活性剂，目前还没有明确的方法形成棒状反胶束。因此，研究表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中棒状反胶束形成的机理，是第二个关键问题。

表面活性剂分子通常被划分两个片段，即亲水的头基和亲 CO<sub>2</sub> 的尾链。此外，根据我们在第三章的讨论可知，表面活性剂分子尾链部分根据其功能又可划分为两个部分，我们称之为中段和末段，其中末段（最末端的两个碳）主要控制表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能（即溶解性），而中段对亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大，但是具体影响未知。也就是说表面活性剂中段是调控自组装形貌的潜在方法。

因此，本章中，我们首先采用粗粒化分子动力学，通过改变表面活性剂中段之间的相互作用，考察中段结构对表面活性剂自组装形貌的影响，揭示分子间相互作用对自组装形貌的影响机制；在此基础上，对中段结构进行调控，采用全原子分子动力学方法，考察中段具体结构对表面活性剂自组装形貌的影响，并对其影响机理进行了深入的解释；最后，我们根据上述理论设计了一种基于多级组装的 scCO<sub>2</sub> 中碳氢类表面活性剂棒状反胶束。通过本部分研究，将对 scCO<sub>2</sub> 中棒状反胶束的设计提供理论指导。

### 5.2 模型建立与计算方法

#### 5.2.1 粗粒化分子动力学方法

本次研究中，采用 Martini 粗粒化力场<sup>[206]</sup>，该力场将所有粒子分为四种基本类型，即，极性（P）、非极性（N）、无极性（C）和带电（Q）。每种粒子类型都有许多子类型，可以更准确地表示基本原子结构的化学性质。相互作用势的形式与全原子模型保持一致。用 Lennard-Jones（LJ）12-6 势能函数描述非键相互作用。

$$E_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^6}{r_{ij}^6} \right) \quad (5-1)$$

各相互作用强度  $\epsilon$  分别为：O,  $\epsilon = 5.6$  kJ/mol；I,  $\epsilon = 5.0$  kJ/mol；II,  $\epsilon = 4.5$  kJ/mol；III,  $\epsilon = 4.0$  kJ/mol；IV,  $\epsilon = 3.5$  kJ/mol；V,  $\epsilon = 3.1$  kJ/mol；VI,  $\epsilon = 2.7$  kJ/mol；VII,  $\epsilon = 2.3$  kJ/mol；VIII,  $\epsilon = 2.0$  kJ/mol；IX,  $\epsilon = 2.0$  kJ/mol (其中  $\sigma = 0.62$  nm)。最极性的相互作用采用 O 级。I 级相互作用模型（如水中的强极性相互作用）、II 级和 III 级模型（如乙醇或丙酮等更易挥发的液体相互作用）、IV 级模型（脂肪族链中的非极性相互作用）和 V 级-VIII 级模型用于模拟极性和非极性相之间不同程度的疏水作用。第 IX 级模型最后描述了带电粒子和一个非常非极性粒子之间的相互作用。CO<sub>2</sub> 分子模型采用 Berkowitz 等人<sup>[78]</sup>制作的粗粒化模型。由于 CO<sub>2</sub> 分子的强四极距，我们采用极化水模型<sup>[207]</sup>。所有模型的初始结构如图 5-1 所示。

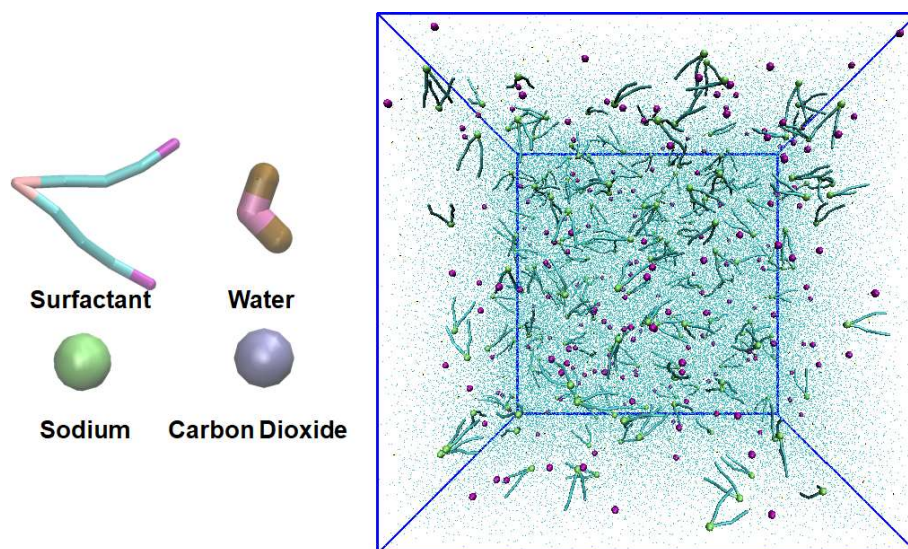


图 5-1 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装分子粗粒化模型与初始结构

Fig5-1 The coarse grained model and initial structure of surfactant self-assembly system in scCO<sub>2</sub>.

在体相中的自组装行为初始模型如图 5-1 所示。首先采用 Packmol 软件把 200 个 AOT 类表面活性剂随机置入体系当中，模拟体系的尺寸是 20×20×20 nm<sup>3</sup>，为了考察表面活性剂中段结构对反胶束形貌的影响，我们对其中段之间的作用进行了调节。总共考虑了四种作用类型 I,  $\epsilon = 5.0$  kJ/mol；III,  $\epsilon = 4.0$  kJ/mol；V,  $\epsilon = 3.1$  kJ/mol；VII,  $\epsilon = 2.3$  kJ/mol。本论文的模拟工作是采用 lammps 软件实现的，时间步长为 10 fs，模拟系综采用 NPT 系综，温度设置为 318 K，压力设置为 20 MPa，并采用 Berendsen 方法<sup>[208]</sup>进行温度和压力的控制，模拟三个方向均采用周期边界条件。非键作用的截断半径设为 12 Å，

范德华作用的位移函数变化为 9-12 Å，静电作用的位移函数变化为 0-12 Å。所用体系模拟的时间为 1 us。

## 5.2.2 全原子分子动力学方法

### 5.2.2.1 表面活性剂中段影响自组装形貌研究

本章中，我们采用 LAMMPS 软件进行 MD 模拟。原子间和原子内的相互作用采用 OPLS-UA 力场来描述。OPLS-UA 力场是一个广泛使用的 MD 模拟力场，它是基于液体和气相的实验性质开发的，其中碳和连接的氢  $-\text{CH}_n-$  基团（非极性氢，例如  $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-$  基团）结合成一个珠子以节省计算时间。OPLS-UA 能够准确预测表面活性剂/CO<sub>2</sub> 体系的性质。力场中的相互作用可以分为键合作用和非键作用。非键相互作用包括范德华（vdW）和静电相互作用。vdW 相互作用采用 12-6 LJ 势表示，静电相互作用用库仑势表示。对于键的相互作用，可分为三部分：键的拉伸、角的弯曲和二面体的扭转。具体函数形式如 3.2 节所示。

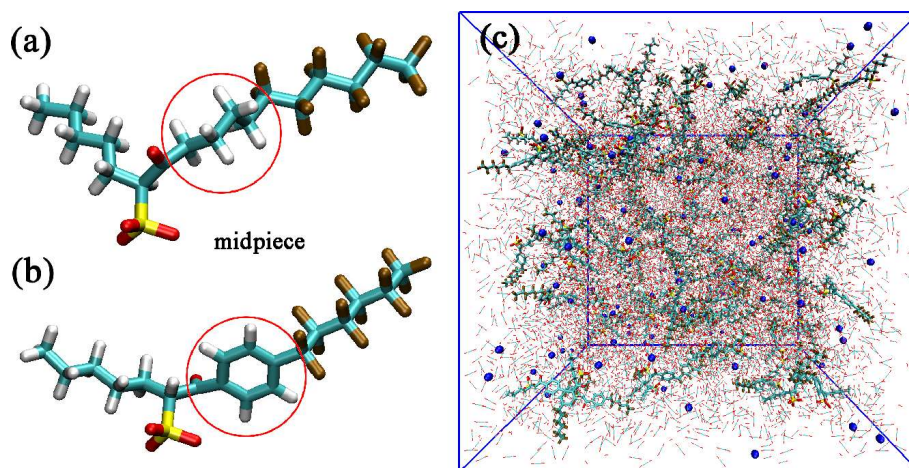


图 5-2 分子结构：(a) 烷基 FC6-HC5 和 (b) 苯基 FC6-HC5 (c) 模拟盒的初始结构。

**Fig5-2 Molecular Structures of (a) alkyl FC6-HC5 and (b) phenyl FC6-HC5. (c) Initial configuration of simulation box. Red circle: The definition of surfactant midpiece.**

为了阐明表面活性剂中段（图 5-2 中的圆圈部分）对自组装形式的影响，我们模拟了两个自组装系统。首先，烷基中段的表面活性剂自组装系统，由 150 个 FC6-HC5 分子、3000 个水分子和 12600 个 CO<sub>2</sub> 分子组成。其次，苯基中段表面活性剂自组装系统由 150 个苯基 FC6-HC5 分子、3000 个水分子和 12600 个 CO<sub>2</sub> 分子组成。所有分子的初始模拟尺寸为 100 Å×100 Å×100 Å。各方向均采用周期边界条件。这些模型是使用 MolTemplate 软件建立的。模拟盒的初始配置如图 5-2c 所示。

分别选取三种不同的初始结构和初速度，分析表面活性剂中段对其在  $\text{scCO}_2$  中自组装形貌的影响。自组装过程分为 3 个阶段。首先，在 318 K 和 40 MPa 下模拟了一个 10 ns 的 NPT 过程。在此阶段获得了合理的  $\text{scCO}_2$  密度。其次，计算了一个 90 ns 的 NVT 过程。最后，对所有相关的观测数据进行统计平均。对分子间相互作用采用 10.0 Å 的截断半径，使用 ppm 法处理长距离静电相互作用，时间步长为 1 fs，每 1 ps 保存一次轨迹用于分析。

#### 5.2.2.2 多级组装无氟棒状反胶束形貌设计

此外，为了设计无氟表面活性剂多级自组装棒状反胶束，我们模拟了两个系列的自组装体系。首先，TC14 自组装体系，由 128 个 TC14 分子、640 个水分子和 12600 个  $\text{CO}_2$  分子组成。其次，TC14 和  $\text{C}_8\text{Benz}$  协同自组装体系由 128 个 TC14 分子、16 个  $\text{C}_8\text{Benz}$  分子、640 个水分子和 12600 个  $\text{CO}_2$  分子组成（[表面活性剂摩尔数]=0.2 mol/cm<sup>3</sup>，[助表面活性剂摩尔数]=0.025 mol/cm<sup>3</sup>）。所有分子的初始模拟结构在 100 Å×100 Å×100 Å 的模拟盒中随机初始化。周期边界条件适用于各个方向。这些模型由 moltemplate 软件构建。模拟盒的初始配置如图 5-3b 所示。

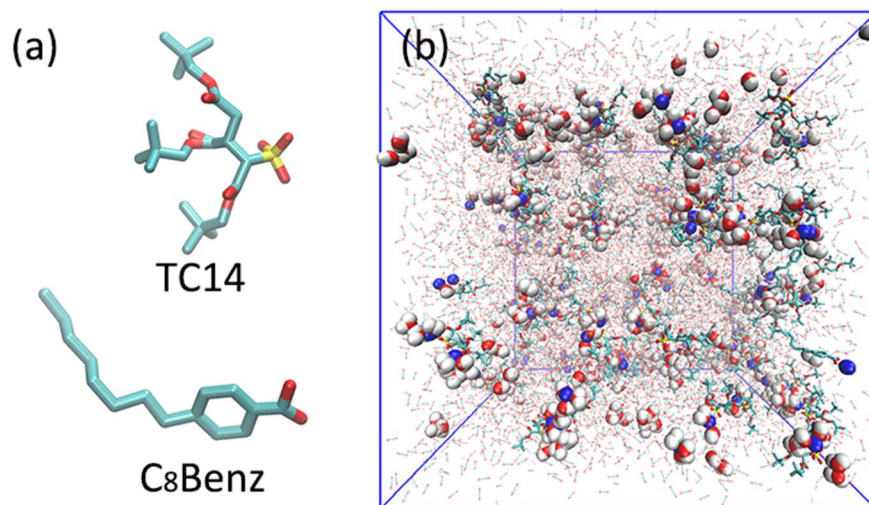


图 5-3 自组装体系分子结构：(a) 表面活性剂（TC14）和助表面活性剂（ $\text{C}_8\text{benz}$ ）(b) 模拟盒的初始结构

Fig5-3 (a) Molecular Structures of Surfactant (TC14) and Co-Surfactant ( $\text{C}_8\text{benz}$ ). (b) Initial configuration of simulation box.

自组装过程分为三个部分。前 10ns 是在 318 K 和 40 MPa 的 NPT 系综下进行模拟的。这一过程将得到一个合理的体系密度。然后，进行了一个 90 ns 的 NVT 系综模拟。最后 10 个纳秒用于提取所有数据的统计平均值。温度和压力由 Nosé 控温控压方法，控

温耦合时间为 100 步，控压耦合时间为 1000 步。在所有模拟中，分子间相互作用采用 10.0 Å 的截止距离，长程静电相互作用采用 ppm 求和方法，时间步长为 1 fs，每 1 ps 保存一次轨迹进行分析。选择了三种独立的初始结构，用于分析 TC14 表面活性剂和助表面活性剂 (C<sub>8</sub>Benz) 在 scCO<sub>2</sub> 中的自组装。

### 5.3 表面活性剂结构对反胶束自组装结构的影响研究

#### 5.3.1 表面活性剂间相互作用对其自组装结构的影响

根据我们第二章中的研究，改变表面活性剂中段之间的相互作用可能会很大程度上影响表面活性剂的自组装形貌。因此，我们讨论了表面活性剂中段相互作用对反胶束的自组装形貌的影响，自组装平衡结构如图 5-4 所示。

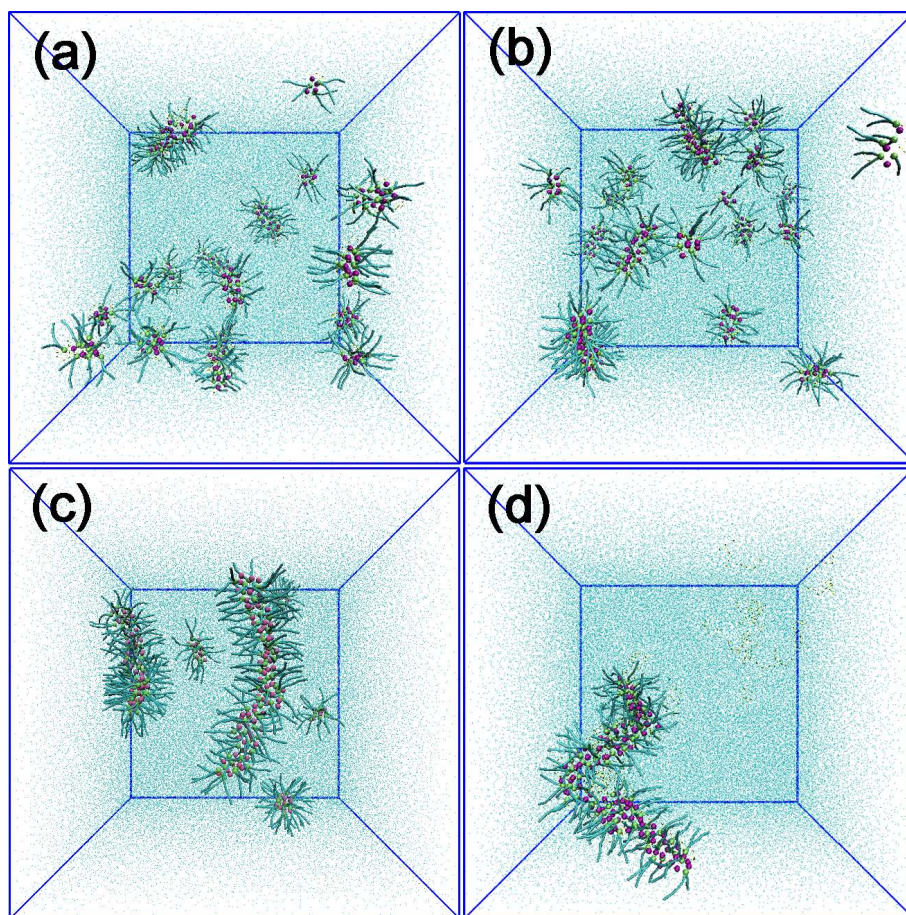


图 5-4 不同中段相互作用参数条件下表面活性剂自组装结构图 (a)  $\epsilon = 2.3$  kJ/mol (b)  $\epsilon = 3.1$  kJ/mol  
(c) 4.0 kJ/mol (d) 5.0 kJ/mol

Fig5-4 Self-assembly structures of surfactants under different interaction parameters (a)  $\epsilon = 2.3$  kJ/mol (b)  $\epsilon = 3.1$  kJ/mol (c) 4.0 kJ/mol (d) 5.0 kJ/mol.

图 5-4a 所示，是原始状态下表面活性剂自组装形貌， $\epsilon = 2.3 \text{ kJ/mol}$ ，表面活性剂呈球形状态。提高表面活性剂中段之间的相互作用， $\epsilon = 3.1 \text{ kJ/mol}$ ，如图 5-4b 所示，表面活性剂依然自组装形成球形反胶束，但是，球形胶束开始发生形貌变化，向着棒状形貌转变。进一步提高表面活性剂中段之间的相互作用， $\epsilon = 4.0 \text{ kJ/mol}$ ，如图 5-4c 所示，我们发现表面活性剂自组装形成了短的棒状形貌。此时，自组装体系将具备增粘性能。提高表面活性剂中段之间的相互作用， $\epsilon = 5.0 \text{ kJ/mol}$ ，如图 5-4c 所示，反胶束自组装形貌形成了长的棒状反胶束，并且胶束出现了弯曲现象。这说明，此时的反胶束体系将具备增粘效果。

依据以上结果，我们发现，提高表面活性剂中段之间的相互作用，将有利于反胶束发生由球状到棒状的转变。那么如何提高表面活性剂中段之间的相互作用？提高表面活性剂中段之间的相互作用又是如何促进棒状反胶束形成的？我们将在后两节中对这些问题进行详细讨论。

### 5.3.2 分子结构设计与形貌预测

为了揭示表面活性剂中段结构对自组装形貌的影响，对苯基 FC6-HC5 表面活性剂和烷基 FC6-HC5 表面活性剂两种体系进行了对比研究，其自组装演化如图 5-5 所示。其中系列 (a) 和 (b) 分别显示了修饰苯基中段和烷基中段的 FC6-HC5 表面活性剂自组装的过程演化。

在初始状态下，表面活性剂分子随机置于体系当中（图 5-5a1 或图 5-5b1）。前 2 ns，在两个体系中，极性组分（离子、水和 FC6-HC5 头基）的快速聚集，形成几个小的聚集体，随后小聚集体相互之间慢慢融合，形成 3 到 6 个大小不等的反胶束（图 5-5a2 或图 5-5b2）。在此之后，小反胶束之间进一步融合，在 4 ns 或 17 ns 时，苯基或烷基 FC6-HC5 体系中所有反胶束融合成一个较大的反胶束。不同的是，与烷基 FC6-HC5 的球形反胶束（图 5-5b3）相比，苯基 FC6-HC5 反胶束（图 5-5a3）呈细长棒状结构。这样不同的反胶束形貌会导致不同的最终自组装结构。在图 5-5a4 中，苯基 FC6-HC5 的棒状反胶束在 5 ns 处融合成蠕虫状反胶束。但烷基 FC6-HC5 在 20 ns 时仍然保持球形。两个系列的模拟在接下来的 100 ns 内都保持稳定，形貌未发生变化。因此，在 FC6-HC5 中间片段引入的苯基能够诱导虫状反胶束的形成。这与 Eastoe 等人<sup>[128, 129]</sup>的研究结果一致。这也进一步证明了我们上一节的结论，即提高表面活性剂中段之间的相互作用可能会形成棒状反胶束。



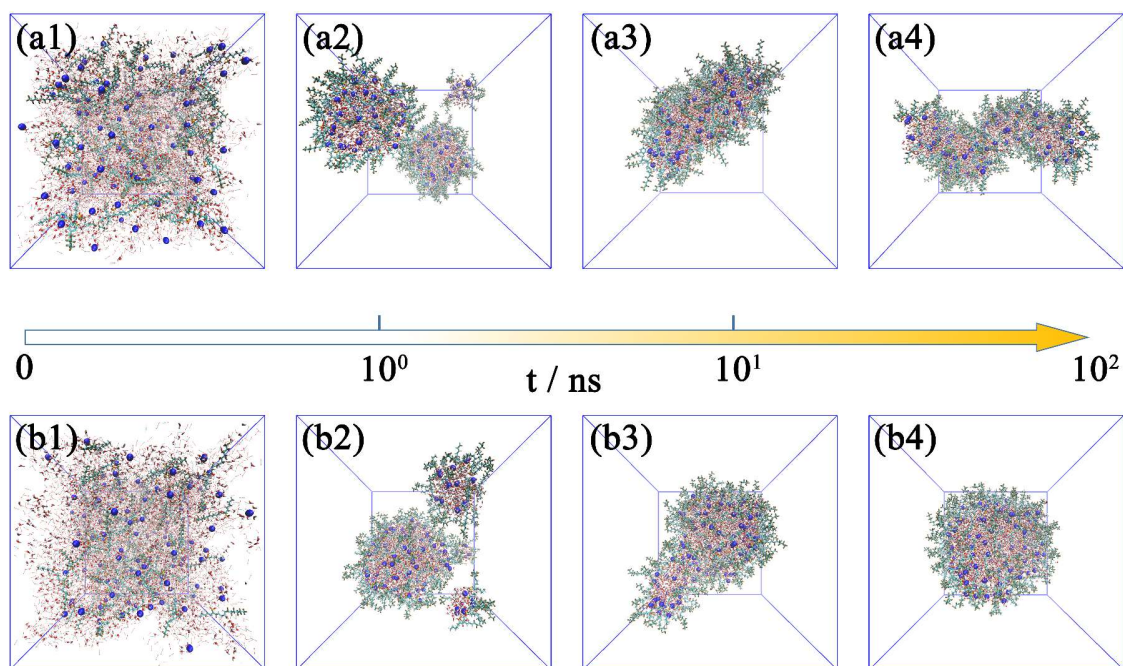


图 5-5 不同中段表面活性剂自组装随时间演化 (a) 系列为苯基 FC6-HC5 表面活性剂自组装。系列 (b) 是烷基 FC6-HC5 表面活性剂自组装, 结构图所取时间为 (a1) 或 (b1) 0 ns, (a2) 或 (b2) 2 ns, (a3) 4 ns, (b3) 17 ns, (a4) 5 ns, (b4) 20 ns

Fig5-5 Time evolutions of hybrid surfactant self-assembly with different midpiece. Series (a) is phenyl FC6-HC5 surfactant self-assembly. Series (b) is alkyl FC6-HC5 surfactant self-assembly. Snapshots are taken at (a1) or (b1) 0 ns, (a2) or (b2) 2 ns, (a3) 4 ns, (b3) 17 ns, (a4) 5 ns, (b4) 20 ns.

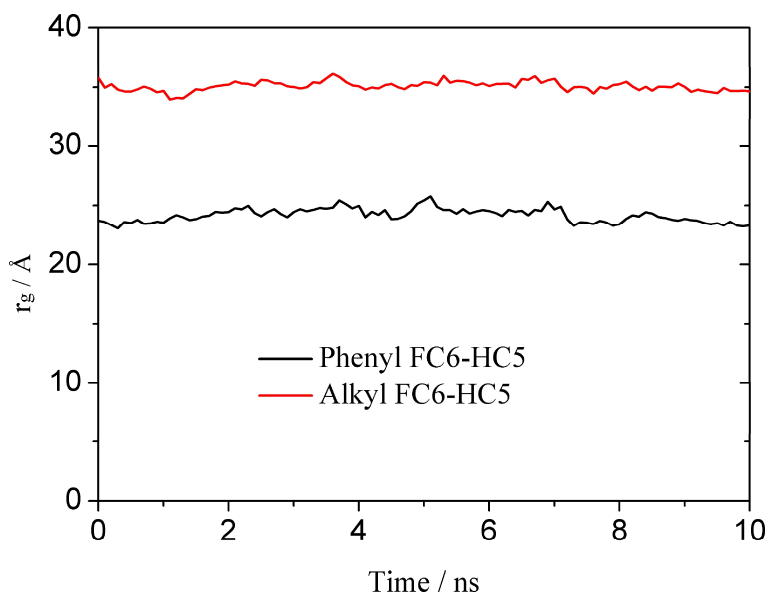


图 5-6 反胶束体系回转半径随时间的变化

Fig5-6 Evolution of radius of gyration ( $r_g$ ) for all the hybrid surfactants system.

为了定量分析苯基 FC6-HC5 和烷基 FC6-HC5 反胶束的结构, 我们计算了反胶束回

转半径 ( $r_g$ ), 其随时间演化如图 5-6 所示。苯基 FC6-HC5 反胶束的  $r_g$  (平行于棒状反胶束轴的方向) 为 24.16 Å。但是, 对于烷基 FC6-HC5 反胶束的  $r_g$  为 35.09 Å。在苯基 FC6-HC5 和烷基 FC6-HC5 体系中, 反胶束含有相同量的水分子。因此这两种表面活性剂  $r_g$  的差异是由表面活性剂的中间部分引入苯基时自组装形状转变引起的。此外, 苯基 FC6-HC5 反胶束的长轴和短轴的长宽比为 0.24, 表明形成了棒状形貌。

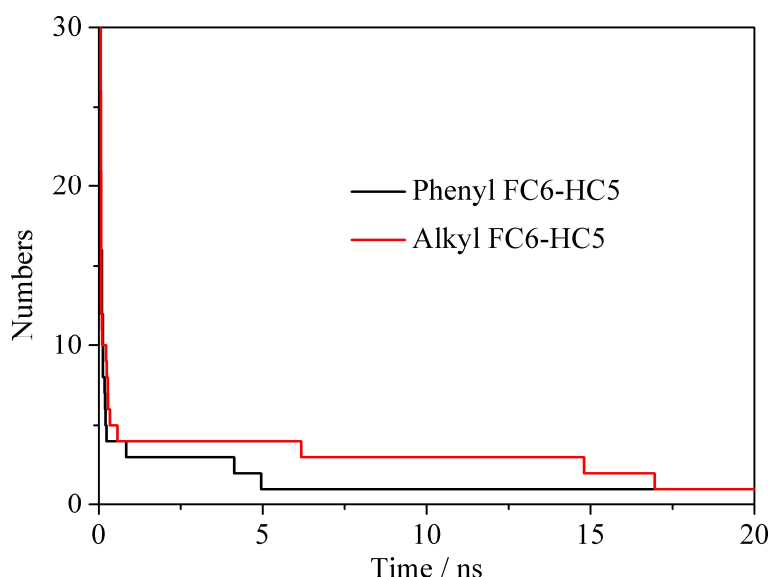


图 5-7 反胶束个数在 0 ns 到 20 ns 之间随时间的演化, 20 ns 后, 个数为 1, 因此未显示

Fig5-7 The time evolutions of the number of RMs clusters between 0 ns to 20 ns. After 20 ns, the number of clusters is constant at 1 which is not shown.

此外, FC6-HC5 自组装的时间演化也表明, 中段结构对表面活性剂自组装的主要影响发生在最后一步的融合过程中。根据前期研究表明<sup>[141, 209]</sup>, 融合是促进虫状胶束产生的最重要因素之一。因此, 我们可以推断, 在 FC6-HC5 自组装过程中, 苯基和烷基中段产生的主要区别在于它们的融合能力。为了评估苯基和烷基 FC6-HC5 的融合能力, 图 5-7 计算了它们的反胶束个数随时间的演化。

根据反胶束个数随时间的演化图, 我们发现烷基 FC6-HC5 在 17ns 内自组装形成反胶束, 而苯基 FC6-HC5 在 5ns 内自组装成反胶束。苯基 FC6-HC5 的自组装速度比烷基 FC6-HC5 快得多。考虑到表面活性剂自组装速度会影响反胶束的融合能力。表面活性剂自组装速度越快, 反胶束的融合能力越强。而苯基 FC6-HC5 的这种高融合能力有利于拉长球形反胶束, 从而形成蠕虫状形貌。那么融合能力的提高如何促进棒状反胶束的产生? 为了定量评估反胶束的融合能力, 图 5-8 计算了苯基和烷基 FC6-HC5 反胶束融合过程的自由能分布。

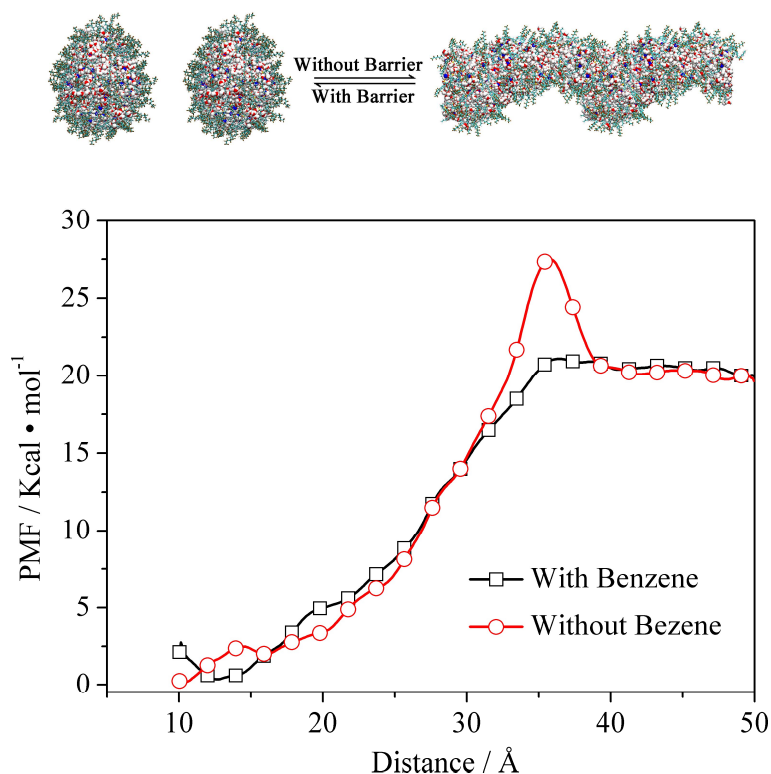


图 5-8 两个反胶束融合过程自由能分布曲线；横坐标中的距离是两个反胶束质心的距离；在插入图中显示势垒对融合结果的影响

**Fig5-8 The potential of mean force (PMF) distribution of two RMs fusion. The Distance in abscissa is the distance of two RMs centroid. In the insert Fig., the different fusion result is shown whether or not there is a barrier.**

图 5-8 显示了两个反胶束融合的平均力 (PMF) 分布的势。在烷基 FC6-HC5 反胶束融合过程中, 存在着一个明显的能量势垒, 说明两种烷基 FC6-HC5 反胶束融合过程很难实现。相比之下, 苯基 FC6-HC5 反胶束的融合过程中自由能呈现下降趋势。因此, 两个苯基 FC6-HC5 反胶束可以很容易地融合, 抑制作用非常小, 从而有利于形成蠕虫状胶束。此外, 苯基 FC6-HC5 具有较高的融合能力, 可以解释中段对表面活性剂自组装动力学的影响。插入的图中显示了有或无自由能势垒的最终结构。这证实了 FC6-HC5 表面活性剂的中段会影响其自组装反胶束的融合能力, 从而产生不同的自组装形貌。

### 5.3.3 分子结构对反胶束形貌的影响机理

为什么表面活性剂的中段会显著影响其自组装反胶束的融合能力? 根据以往的研究<sup>[142, 209]</sup>, 表面活性剂界面覆盖率对融合能力有很大影响。表面活性剂覆盖率越小, 融合能力越高。但是, 苯基 FC6-HC5 和烷基 FC6-HC5 的自由体积非常相似, 这表明它们具有相似的总覆盖范围。据此, 我们推断, 影响反胶束融合能力的主要因素是表面活性

剂“局部覆盖”，而不是改变 FC6-HC5 表面活性剂中段时的总覆盖。“局部覆盖”的含义是表面活性剂在反胶束界面上的不均匀的覆盖，这可能是由表面活性剂的不均匀包覆引起的。苯基 FC6-HC5 反胶束的高融合能力是由其单体的自组装结构造成的。为了分析表面活性剂的包覆情况，有必要研究表面活性剂在反胶束上的微观结构和分布。

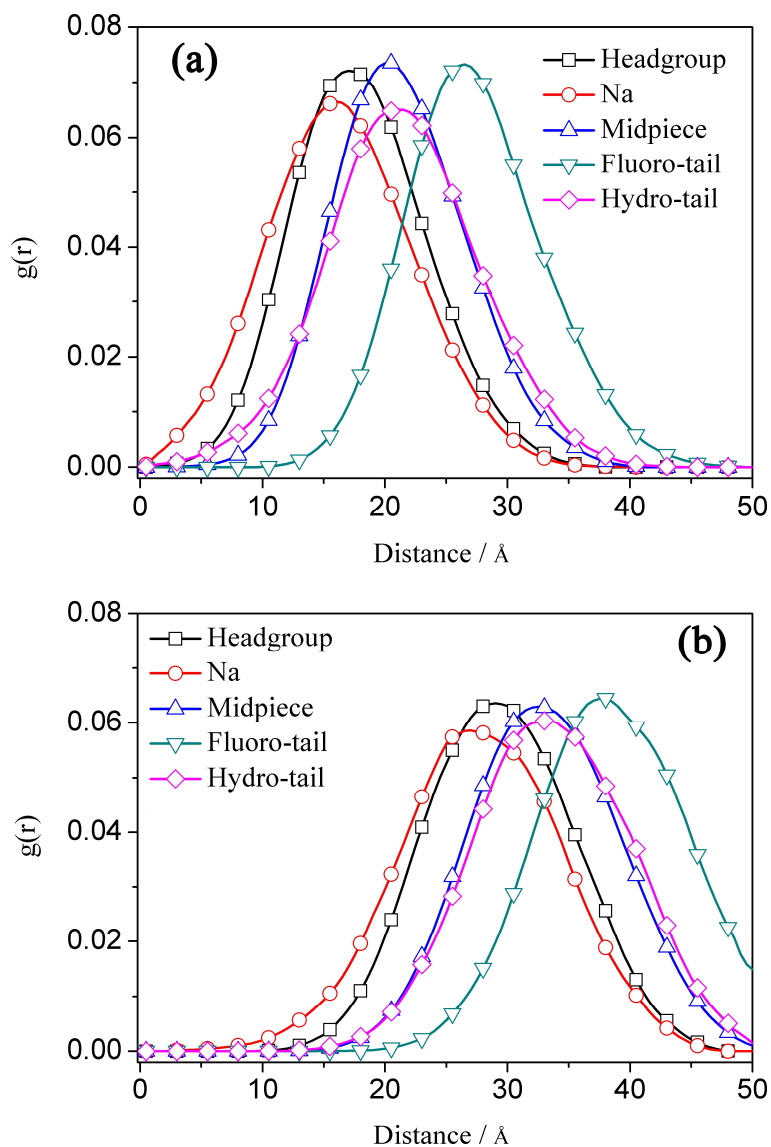


图 5-9 表面活性剂的质心与不同片段之间的径向分布函数 (a) 在苯基 FC6-HC5 反胶束体系 (b) 在烷基 FC6-HC5 反胶束体系中。

Fig5-9 The site-site radial distribution functions between RMs centroid and different segments along the surfactant. (a) In the phenyl FC6-HC5 RMs system. (b) In the alkyl FC6-HC5 RMs system.

表面活性剂的质心与表面活性剂不同表面之间的径向分布函数是分析表面活性剂在反胶束表面垂直方向分布的一种好方法，如图 5-9 所示。图中所示的 FC6-HC5 表面活性剂包覆了水，其头部向内，尾部向外。苯基 FC6-HC5 反胶束的半径小于烷基 FC6-HC5

的半径，这可以用几何学来解释。然而，苯基和烷基 FC6-HC5 上的片段从内到外呈现相同的包覆顺序，分别为钠离子、头基、中段、碳氢尾链和碳氟尾链。为了证明这个观点，我们计算了表面活性剂不同片段的相对垂直距离（相对垂直距离是指反胶束质心与各片段（如头部、Na、中段、碳氢尾链和碳氟尾链）之间的距离减去反胶束质心与头基之间的距离。例如，在苯基表面活性剂自组装系统中，反胶束的质心和头组（DCH）之间的距离为 27 Å，反胶束质心和中段之间的距离为 31.5 Å。因此，中段的相对垂直距离为 4.5 Å），我们的计算表明，不同的 FC6-HC5 中段对表面活性剂在反胶束表面上的垂直分布影响不大（头部、Na、中段、碳氢尾链和碳氟尾链的相对距离分别为：0 Å、1 Å、4.5 Å、5 Å、10 Å）。因此，我们对表面活性剂的水平分布进行了进一步的分析。

有序参数<sup>[210-212]</sup>是评价自组装体系中分子水平排列和聚集结构的关键参数，其计算公式如式 5-1 所示：

$$S_m = \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) \quad (2-1)$$

在图 5-10 中，为了理解苯基中段表面活性剂反胶束容易融合的原因，我们计算了有序参数。平行表面活性剂有序参数值为 1，各向同性分布表面活性剂有序参数值为 0。

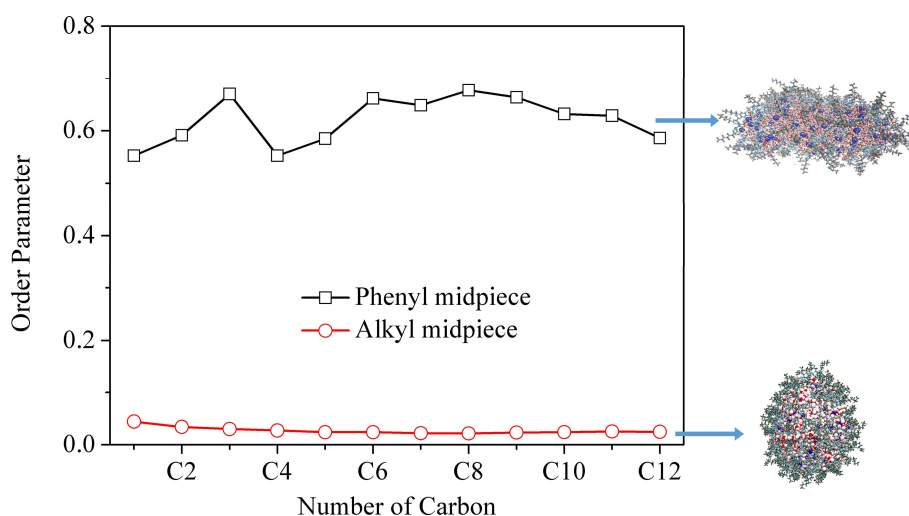


图5-10 苯基和烷基FC6-HC5表面活性剂的有序参数随尾链原子碳数的变化曲线，插入图显示了苯基或烷基FC6-HC5反胶束的分子结构

**Fig5-10 Order parameter of phenyl and alkyl FC6-HC5 surfactants as a function of the atom carbon number in the surfactant tail-group (starting at the carbon atom connect to headgroup). The insert Fig. shows the molecular structure of phenyl or alkyl FC6-HC5 RMs**

在烷基 FC6-HC5 分子中，有序参数非常接近 0，这表明 FC6-HC5 分子之间是相互独立的。但是，在苯基 FC6-HC5 分子中，有序参数接近为 1（0.6-0.7），这意味着苯基

FC6-HC5 分子之间排布具有很大的相关性。这种相关性用苯基 FC6-HC5 反胶束中的分子排列来表示，苯基 FC6-HC5 分子倾向于在其自组装反胶束中呈现平行排列。因此，苯基 FC6-HC5 表面活性剂大多沿线段的轴线排列（如图 5-10 插图所示）。线段两端没有完全被非二氧化碳尾端屏蔽，极性组分的大部分暴露在外。因此，尽管苯基和烷基 FC6-HC5 反胶束具有相似的暴露面积，但苯基 FC6-HC5 的暴露面积集中在其自组装反胶束的两端。这些非屏蔽端具有较高的活性，以融合周围的反胶束。因此，苯基 FC6-HC5 分子在反胶束上的平行排列，是苯基中段影响反胶束融合能力的起源。苯基的中间部分将导致苯基 FC6-HC5 分子呈现平行排列。

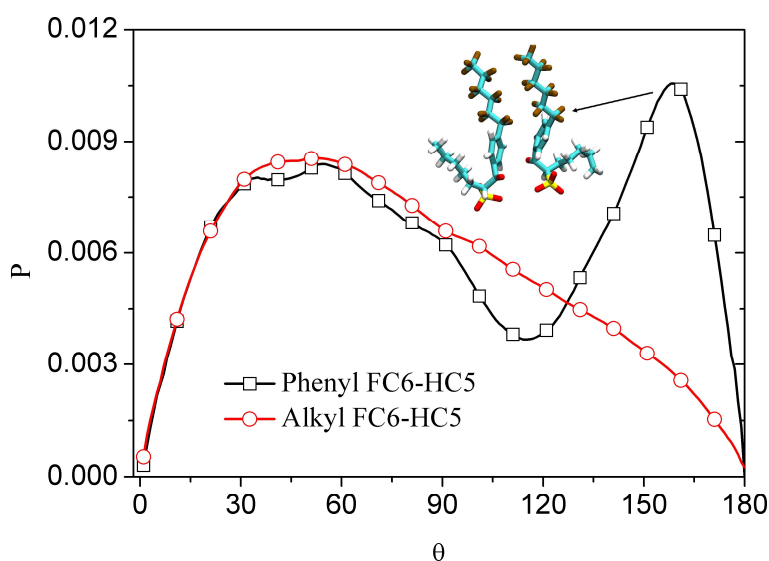


图5-11 相邻表面活性剂之间的夹角分布，在插图中，显示了平行夹角的微观结构

Fig5-11 The average included angle of neighbor surfactant distribution. In the insert Fig., the microstructure of parallel surfactant packing is shown.

为了说明苯基中段对表面活性剂之间的夹角的影响，我们计算了相邻表面活性剂之间的夹角分布，图 5-11 所示。在烷基 FC6-HC5 自组装体系中，相邻表面活性剂夹角在 45°左右存在一个宽的峰，这表明邻位烷基 FC6-HC5 呈弯曲分布。相比之下，相邻的苯基 FC6-HC5 表面活性剂之间的夹角在 180°附近出现了一个尖峰，这表明苯基 FC6-HC5 在不同的尺寸上有不同的分布。在棒状反胶束的准线方向，苯基 FC6-HC5 与烷基 FC6-HC5 的排列顺序相似。但在棒状反胶束的母线方向，苯基 FC6-HC5 呈反平行构象。我们在反胶束界面截取了苯基 FC6-HC5 构象，如图 5-11 中插图所示。根据以往的研究，苯基之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[213,214]</sup>促进了平行结构的形成，这被认为是苯基 FC6-HC5 反平行结构的原因。

基于以上研究，我们可以证明，通过改变表面活性剂在反胶束界面上的排列顺序，表面活性剂中段可以显著地影响自组装形貌。苯基 FC6-HC5 的平行排列可以诱导蠕虫状反胶束的形成。我们更愿意探索一种在不改变其在 CO<sub>2</sub> 中稳定性的情况下产生蠕虫状反胶束的方法。根据 Julian Eastoe 等人的研究，表面活性剂降低水/CO<sub>2</sub> 面张力的能力可以评价其对 CO<sub>2</sub> 的亲合力。因此，在本研究中，我们计算了界面张力，探讨中段部分对表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性的影响。通过分析苯基与烷基 FC6-HC5 表面活性剂体系的 CO<sub>2</sub>/水界面张力的差异，发现苯基 FC6-HC5 的界面张力为 18.16 mN/m，烷基 FC6-HC5 的界面张力为 18.06 mN/m，该值与实验测量的界面张力非常接近，测量值为~18 mN/m。苯基 FC6-HC5 的界面张力与烷基 FC6-HC5 的界面张力非常接近。因此，中段对 FC6-HC5 表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大。改变表面活性剂的中段是在不改变其稳定性的前提下，促进 scCO<sub>2</sub> 中形成蠕虫状反胶束的有效方法。该方法可进一步用于设计亲 CO<sub>2</sub> 表面活性剂，得到蠕虫状自组装形貌。

## 5.4 基于多级自组装的棒状反胶束形貌设计

### 5.4.1 棒状胶束多级组装结构

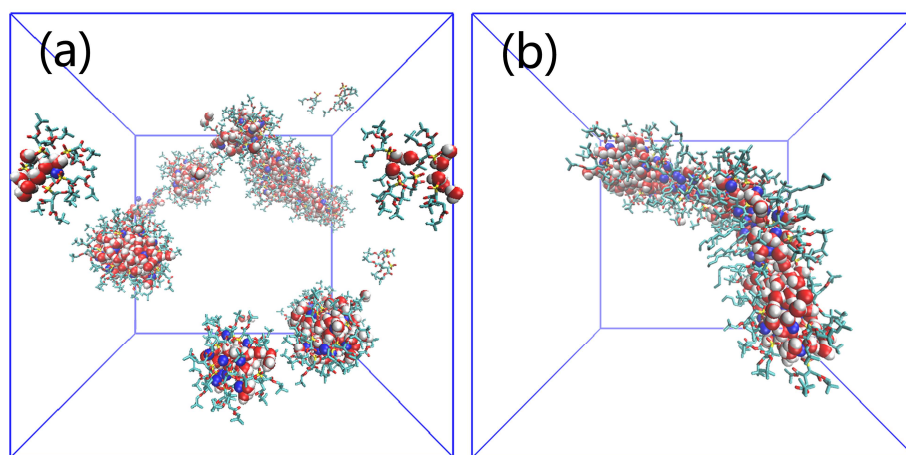


图 5-12 TC14 表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中自组装的平衡构型，其中 (a) TC14 自组装体系和 (b) TC14 与 C<sub>8</sub>benz 协同自组装体系，为清楚起见，省略了 (b) 中所有 CO<sub>2</sub> 和除棒状反胶束以外的表面活性剂

**Fig5-12 The equilibrium morphologies of TC14 surfactants self-assembly in scCO<sub>2</sub>. The snapshots are of (a) only TC14 and (b) TC14 cooperating with C<sub>8</sub>Benz self-assembly system. For clarity, all the CO<sub>2</sub> and the surfactants except the rod-like RMs in (b) are omitted. The following figures are the same.**

我们都希望用无氟的碳氢类表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中形成蠕虫状胶束，然而，由于碳

氢类表面活性剂通常含有较大的尾链，这极其不利于蠕虫状反胶束的形成。因此本节将基于前两节的研究，探索一种形成无氟棒状反胶束的方法。

为了揭示  $C_8Benz$  对 TC14 自组装形状的影响，进行了两次比较模拟，平衡形态如图 5-12 所示。在没有  $C_8Benz$  的情况下，形成一些球形反胶束（图 5-12a）。加入少量  $C_8Benz$ ，形成短棒状反胶束（图 5-12b）。这些模拟结果与实验中获得的结果表现出高度的一致性<sup>[131]</sup>。

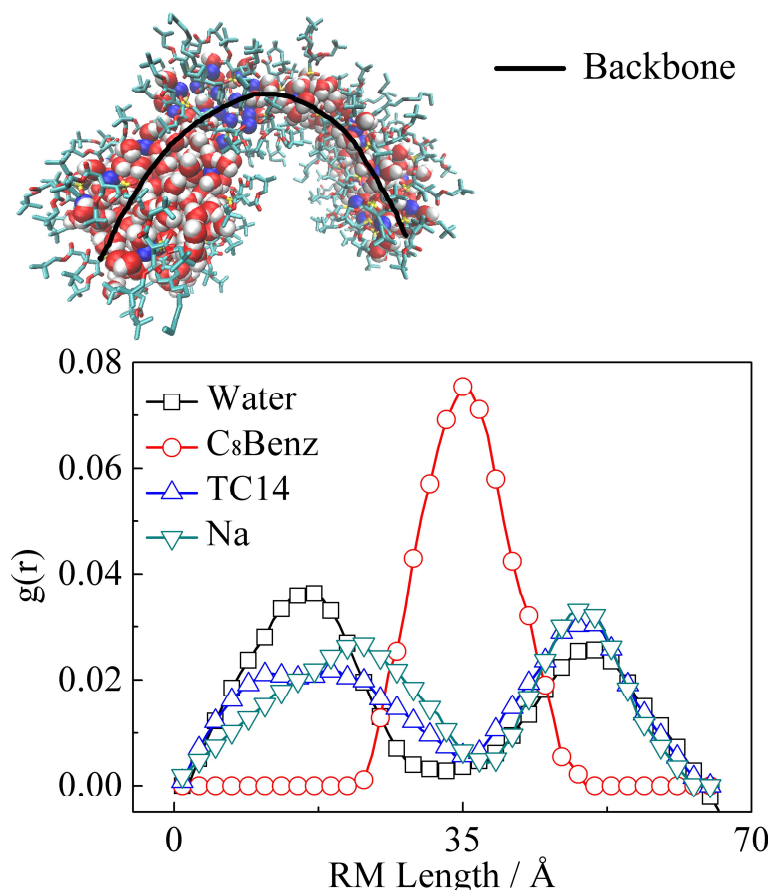


图 5-13 棒状反胶束体系中所有组分沿着轴线的密度分布，棒状反胶束的中轴线的定义如顶部插图所示，黑线即为中轴线

**Fig5-13 The density distributions of all components in the rod-like RM along with its backbone. The top insert snapshot diagram the definition of the rod-like RMs backbone.**

为什么助表面活性剂能诱导球形反胶束转变为棒状反胶束？先前的实验研究表明<sup>[132, 133]</sup>，助表面活性剂可以插入到表面活性剂膜中，以调节其包覆曲率，从而促进球-棒的转换。但是，助表面活性剂的比例很小，这远远不足以改变其包覆曲率。因此，助表面活性剂必须在关键位置起到驱动形貌转变的作用。为了阐明  $C_8Benz$  在表面活性剂层当中的作用，我们研究了棒状反胶束中所有组分的密度沿着棒状胶束轴线的分布如图 5-



13 所示。棒状反胶束的轴线定义如图 5-13 顶部的插图所示<sup>[215]</sup>。

根据密度分布，我们发现了一种独特的基于哑铃状结构的棒状反胶束形成机制。棒状反胶束可分为三个区域：一个连接区域，出现在棒状反胶束的中间；两个水区域，出现在棒状反胶束的两侧。对于连接区，只有 C<sub>8</sub>Benz 分子出现了一个峰。反胶束中的其他成分（即水、TC14 和 Na<sup>+</sup>）在该区域显示出非常低的密度。TC14、Na<sup>+</sup>和水分子三种成分主要分布在反胶束两侧的两个水区中，而这里没有任何 C<sub>8</sub>Benz 分子。水区域的结构最像球形反胶束结构（如图 5-13 中的插图所示）。这些区域的密度分布表明，TC14 自组装结构与表面活性剂相比，更倾向于形成哑铃状反胶束结构，而不是生成均匀的棒状反胶束。C<sub>8</sub>Benz 的功能是连接两个球形 TC14 反胶束，从而驱动反胶束的形貌转换。因此，在 TC14/C<sub>8</sub>Benz 自组装系统中，少量的 C<sub>8</sub>Benz 就会显著影响其自组装的形貌，因为它们只需要分布于棒状反胶束的中间区域。

此外，密度分布还表明，C<sub>8</sub>Benz 分子在形成哑铃形状反胶束时需要具备两个特征：首先，C<sub>8</sub>Benz 分子必须适合自聚集。它必须聚集在一个区域内，而不是分散在整个反胶束当中。TC14 与 C<sub>8</sub>Benz 分子结合和 C<sub>8</sub>Benz 分子自结合的自由能差证明了 C<sub>8</sub>Benz 的自聚集性。我们发现 C<sub>8</sub>Benz 分子自结合的自由能远远大于 TC14 和 C<sub>8</sub>Benz 结合的自由能（约增大 28 kJ/mol）。此外，最重要的是，这种自聚集的 C<sub>8</sub>Benz 必须易于与 TC14 反胶束融合。只有当 C<sub>8</sub>Benz 反胶束与两个 TC14 反胶束融合时，才会出现这种哑铃状反胶束。

#### 5.4.2 棒状胶束形成机理及性能调控

为了定量证明 C<sub>8</sub>benz 在融合中的作用，我们对两个 TC14 反胶束融合过程和 TC14 反胶束与 C<sub>8</sub>benz 反胶束融合过程进行了平均力势（PMF）曲线计算。本文采用伞状抽样方法<sup>[216]</sup>（详见 3.2.4）计算两个反胶束融合过程中自由能的变化规律。计算结果如图 5-14 所示。

在两个 TC14 反胶束接近的过程中，PMF 在 26 Å 处显示出一个明显的势垒。这也接近 TC14 反胶束的半径。自由能势垒抑制了两个 TC14 反胶束的融合，这表明这种结合过程很难实现。相反，当 C<sub>8</sub>Benz 和 TC14 反胶束彼此接近时，PMF 呈下降趋势。因此，C<sub>8</sub>Benz 和 TC14 反胶束可以很容易相互融合。C<sub>8</sub>Benz 反胶束比 TC14 反胶束更容易与 TC14 反胶束融合。因此，当 C<sub>8</sub>Benz 反胶束与两侧的两个 TC14 反胶束融合时，会出现哑铃状反胶束。C<sub>8</sub>Benz 反胶束的强融合能力，是加入少量 C<sub>8</sub>Benz 后，TC14 反胶束

发生由球到棒转变的原因。图 5-14 的插图描述了哑铃状反胶束的形成过程。哑铃状反胶束的形成过程与多级自组装过程非常相似。TC14 和 C<sub>8</sub>benz 分别自组装后协同产生哑铃状反胶束。中间的 C<sub>8</sub>Benz 反胶束降低了融合能，从而形成了稳定的哑铃状反胶束。在这一过程中，TC14 和 C<sub>8</sub>Benz 分子起着特殊的作用：TC14 分子提供了溶解性，C<sub>8</sub>Benz 反胶束是连接两个 TC14 反胶束的桥梁。

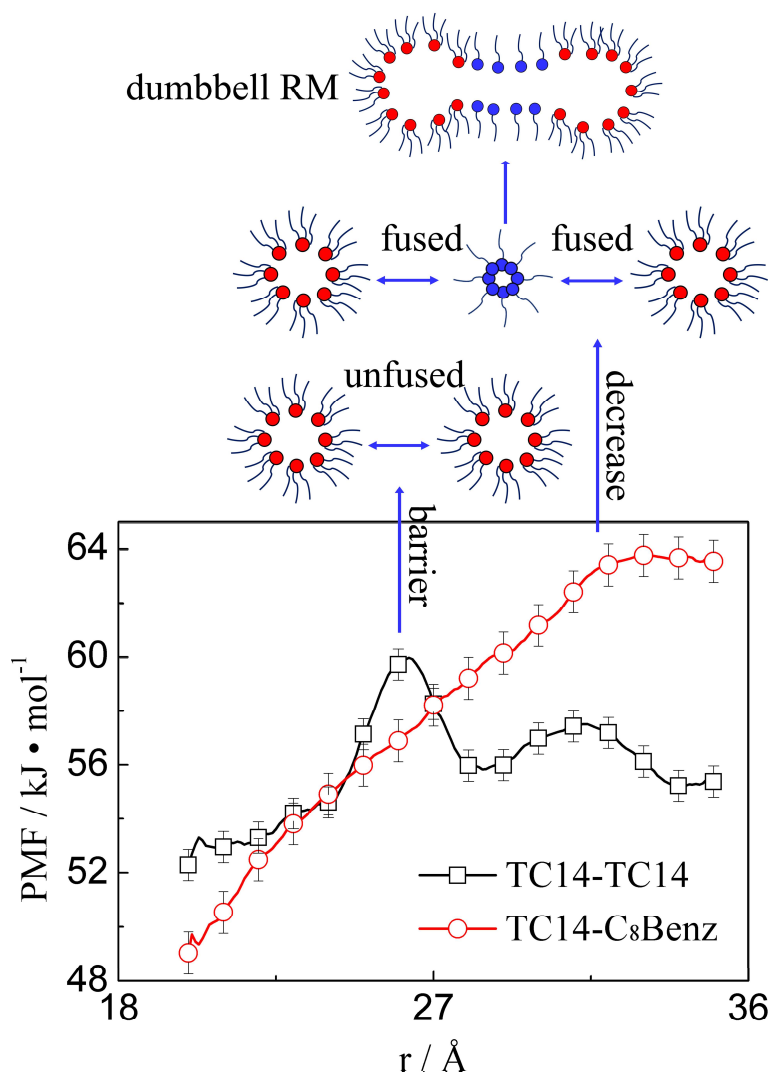


图 5-14 两个反胶束融合过程的自由能分布，横坐标中的  $r$  是两个反胶束质心的距离，在插图中，是两个 TC14 反胶束融合和 TC14/C<sub>8</sub>Benz 反胶束融合的区别的示意图

Fig5-14 The potential of mean force (PMF) distribution of two RMs fusion. The  $r$  in abscissa is the distance of two RMs centroid. In the insert figure, the difference between the two TC14 RMs self-fusion and the TC14/C<sub>8</sub>Benz RMs fusion was schematic. The dumbbell-like RM also be clarified.

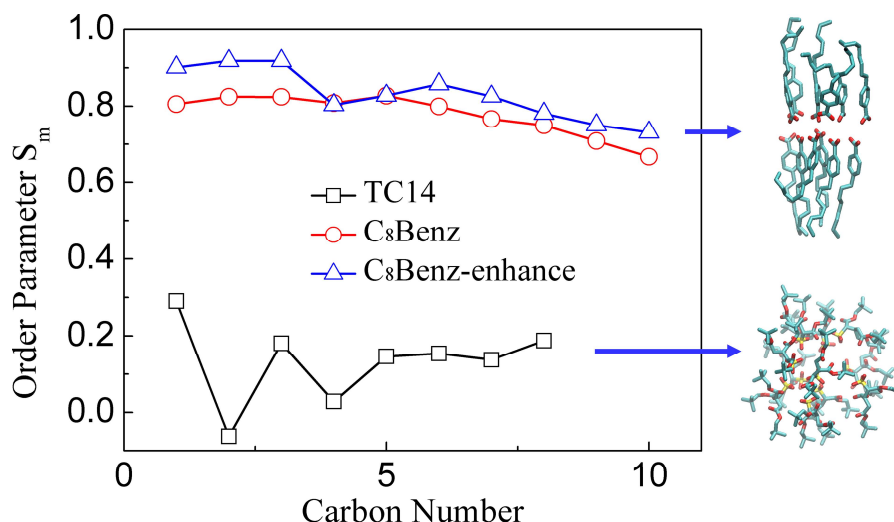


图 5-15 TC14 和 C<sub>8</sub>Benz 表面活性剂作尾链有序参数随其碳原子叙述数的变化（从头基连接的碳原子开始），“C<sub>8</sub>Benz-enhance”是 C<sub>8</sub>Benz 分子级的增强融合能力后的有序参数。插入图显示了 C<sub>8</sub>Benz 和 TC14 反胶束的自组装结构

Fig5-15 Order parameter of TC14 and C<sub>8</sub>Benz surfactants as a function of the atom carbon number in the surfactant tail-group (starting at the carbon atom connect to headgroup). The “C<sub>8</sub>Benz-enhance” is the enhance fusion ability C<sub>8</sub>Benz molecular order parameter. The insert figure shows the molecular structure of the C<sub>8</sub>Benz and the TC14 RMs.

C<sub>8</sub>Benz 单体的自组装结构造成了其反胶束具有较高的融合能力。为了了解 C<sub>8</sub>Benz 反胶束与 TC14 反胶束融合自由能较低的原因，我们计算了有序参数。有序参数是评价分子排列和聚集结构的相关参数，图 5-15 显示了 TC14 和 C<sub>8</sub>Benz 尾链的有序参量。

在 TC14 分子中，其有序参量非常接近于 0，这表明 TC14 分子的排布是接近于无规律的。但是，C<sub>8</sub>Benz 分子排布的有序参量接近于 1，表明 C<sub>8</sub>Benz 分子之间排布具有很大的相关性。这种相关性表现为 C<sub>8</sub>Benz 在反胶束中的分子排列形态，C<sub>8</sub>Benz 分子更倾向于相互平行排列。如图 5-15 的结构图所示，C<sub>8</sub>Benz 反胶束的自组装结构最有可能沿线段的轴排列。线段两端不受表面活性剂的尾链的保护。C<sub>8</sub>Benz 反胶束的构象表明，表面活性剂的头部基团并不能完全包覆水核进而与 CO<sub>2</sub> 分子相分离，大部分的极性组分被暴露出来。先前的研究表明<sup>[141, 209]</sup>，反胶束的核心暴露有利于反胶束的融合。因此，C<sub>8</sub>Benz 反胶束的两端很高的活性，有利于与周围 TC14 反胶束进行融合。综上所述，C<sub>8</sub>Benz 分子在反胶束上的有序排列是其能够连接两个 TC14 反胶束从而形成哑铃状结构的原因。

受上述研究的启发，我们考虑，是否可以使用 C<sub>8</sub>Benz 的连接功能，进一步连接两个哑铃状的反胶束，生成一个长的蠕虫状反胶束。不幸的是，以前的模拟<sup>[60, 108, 135, 139, 140]</sup>

和实验<sup>[101, 131]</sup>研究都没有显示出这种较长的蠕虫状反胶束。为了设计  $\text{scCO}_2$  中的蠕虫状反胶束，必须提高  $\text{C}_8\text{Benz}$  的连接性能。

因此，需要进一步提高  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束的融合能力。虽然有很多方法可以提高融合能力，本工作中我们尝试了一种通过技术方法实现的提高  $\text{C}_8\text{Benz}$  的有序参数，进而提高其融合能力。为了保证  $\text{C}_8\text{Benz}$  分子的平行排列，我们在  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束的两侧加了一个非常小的力。这种力将迫使  $\text{C}_8\text{Benz}$  分子彼此靠近，从而导致其平行排列。处理后， $\text{C}_8\text{Benz}$  分子的有序参数增加了，如图 5-15 所示。

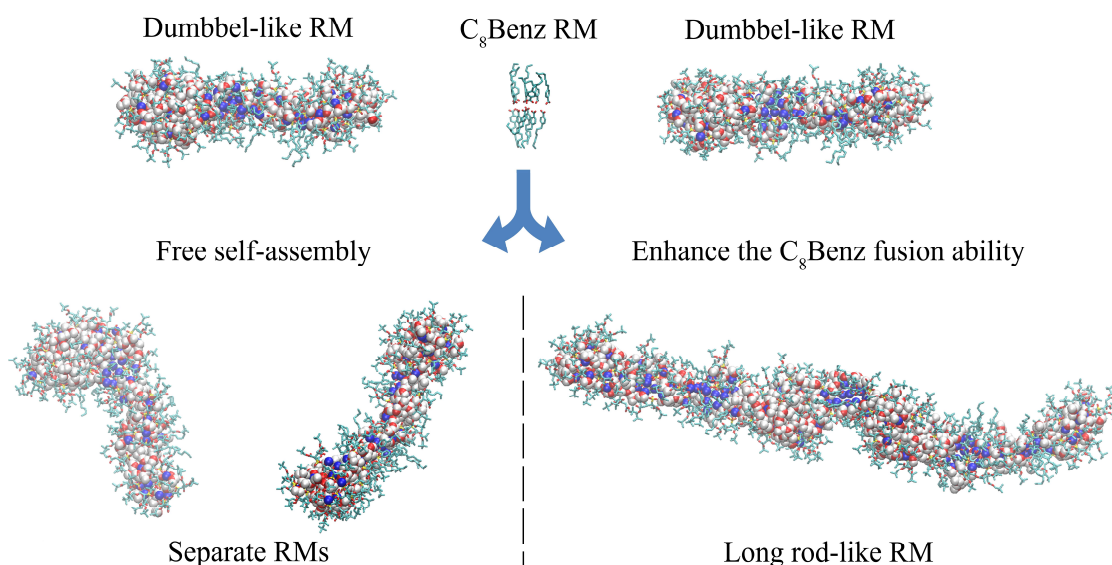


图 5-16 提高了  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束的融合能力前后两种自组装模型的自组装结构对比，两个体系中都有相同的初始结构，有两个哑铃状的反胶束和一个  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束

**Fig5-16 The comparison of two self-assembly models between the pre- and post-enhance the fusion ability of  $\text{C}_8\text{Benz}$  RMs. Both models have the same initial system with two dumbbell-like RMs and a  $\text{C}_8\text{Benz}$  RM.**

我们对两个反胶束融合模型进行了对比计算：（1）自由自组装（FS）系统；（2）增强融合能力的自组装（EFS）系统。平衡形态的比较如图 5-16 所示。在最初的体系中，有两个哑铃状的反胶束和一个  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束。不同之处在于，在 EFS 系统中， $\text{C}_8\text{Benz}$  分子的有序参量增加以增强其融合能力。在 30 ns 模拟后，FS 系统中的最后结构显示了两个独立的哑铃状反胶束。相比之下，在 EFS 系统中，两个初始的哑铃状反胶束由  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束端到端连接，最终显示一个较长的蠕虫状反胶束。与一般的均匀蠕虫状反胶束不同，TC14 反胶束和  $\text{C}_8\text{Benz}$  反胶束交替排列在该蠕虫状反胶束中。生成串珠状结构。这种结构是由于反胶束之间的多级融合造成的。模拟结果也反过来证明了  $\text{C}_8\text{Benz}$  分

子在反胶束上的有序性是产生棒状反胶束的关键因素。在实验中，根据 C<sub>8</sub>Benz 表面活性剂的化学结构，我们可以推断由于  $\pi$ - $\pi$  相互作用，苯的堆积可以提高分子的有序性和分子中段间的相互作用。因此，在表面活性剂分子中引入“苯”基团可能是一种形成蠕虫状反胶束的有效方法。

## 5.5 本章小结

结合前两章研究，在本章中，我们考察了 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂分子中段相互作用与其自组装形貌之间的关系，进一步考察具体分子结构对其自组装形貌的影响，并解释其微观机制。此外，基于多级自组装的理念，我们设计了一种碳氢类表面活性剂形成的蠕虫状反胶束，并对其形成机理进行解释，这是以前研究中所未出现的，通过本章研究，所得的主要结论如下：

(1) 通过研究表面活性剂分子中段对其自组装形貌的影响，我们发现提高表面活性剂中段之间的相互作用，将有利于反胶束形貌发生由球到棒状的转变，并且这种方法将不影响表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能。

(2) 通过设计具体结构，我们发现用苯基中段取代表表面活性剂的烷基中段，自组装结构可以实现球-棒转化。苯基中段可以提高反胶束之间的融合能力，从而形成蠕虫状结构。进一步分析表明，由于  $\pi$ - $\pi$  相互作用，引入的苯基促进了表面活性剂的平行排列，提高了表面活性剂排布的有序性，从而提高了反胶束的融合能力，这是增强中段作用影响反胶束自组装形貌的主要机制。

(3) 通过研究 TC14 和 C<sub>8</sub>Benz 协同组装的体系，研究和设计了烃类表面活性剂诱导的棒状自组装形貌。阐明了 C<sub>8</sub>Benz 对 TC14 自组装结构的影响。自组装结构在加入 C<sub>8</sub>Benz 后表现为球-棒转变。通过对反胶束微观形态的分析，发现自组装的反胶束可分为三部分：两端两个 TC14 反胶束和中间一个 C<sub>8</sub>Benz 反胶束，这与通常的均匀棒状反胶束不同，这种棒状反胶束是一种哑铃状的结构。进一步研究表明，C<sub>8</sub>Benz 反胶束的高融合能力是产生这种结构的关键。进一步提高 C<sub>8</sub>Benz 反胶束的融合能力，最终形成了一个多级的、串珠状的蠕虫状反胶束结构。



## 结论与展望

### 1. 结论

本论文采用分子模拟和量子化学相结合的方法，研究了超临界CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) 中表面活性剂自组装增粘行为，明确了表面活性剂分子结构中控制其溶解性和自组装形貌的主要片段，并基于此，阐明了表面活性剂尾链修饰官能团性质、包覆行为对其溶解性的影响机制，揭示了表面活性剂分子间相互作用、拓扑结构对反胶束自组装形貌的影响机理。本文的主要结论如下：

(1) 研究 scCO<sub>2</sub> 中表面活性剂的自组装行为和结构。通过分析表面活性剂的自组装过程及驱动力，发现反胶束体系与常规的胶束自组装过程的熵驱动不同，反胶束自组装过程是由于水分子之间及水分子和表面活性剂之间的氢键驱动的，并且反胶束之间的融合也是由于氢键的连接作用造成的；反胶束结构研究表明，表面活性剂尾链长度的变化会影响其亲 CO<sub>2</sub> 性能。表面活性剂存在最低的碳氢链长度下限。此外，对 CO<sub>2</sub> 分布分析表明，表面活性剂尾链末端两个碳原子对其亲 CO<sub>2</sub> 性能起着至关重要的作用，而中间片段对表面活性剂的亲 CO<sub>2</sub> 性能影响不大；进一步研究了反胶束的聚集行为，提出了一种胶束聚集数的理论计算方法，通过研究分子周围的势能分布，我们认为当表面活性剂处于最优聚集数时，头基之间和尾端之间将处于等电势堆积。表面活性剂中段之间堆积存在势井，中间片段对反胶束的稳定性影响不大，因此，改变表面活性剂中段结构可能是改变反胶束的性质且保持其稳定性的有效方法。这将有可能用于调控反胶束的自组装形貌。基于上述研究，我们提出，设计一种表面活性剂用于 scCO<sub>2</sub> 增粘，可以分为两步：①设计其尾链末端的亲 CO<sub>2</sub> 性能，保证其溶解性；②设计表面活性剂中段结构，调控反胶束的自组装形貌，达到增粘效果。

(2) 分析了表面活性剂亲 CO<sub>2</sub> 性能的两大关键因素。①通过量子化学计算结合能，发现氟化、氧化、甲基化均能够较好地提高分子与 CO<sub>2</sub> 的相互作用，但是，含氧官能团与 CO<sub>2</sub> 的二聚体结合结构太靠近内部，不利于表面活性剂自组装形成反胶束的稳定，而甲基化对于提高分子与 CO<sub>2</sub> 分子之间相互作用的效果十分有限，这解释了实验中含氟类表面活性剂在 scCO<sub>2</sub> 中表现出较好性质的原因；此外，通过分析分子间的作用形式，我们提出，分子与 CO<sub>2</sub> 相互作用的强度主要取决于其作用方式，作用方式的改变会使其结合能发生大幅度变化。过于单一的作用方式一般不利于提高分子与 CO<sub>2</sub> 的结合能；②包

覆行为研究证明,含氟链段对分子包覆时存在与水的氢键结构,而这种结构能够有效的限制氟链的构象(即氟链的刚性会很强),这有利于氟链阻碍水和 $\text{CO}_2$ 之间的接触,这也是为什么高支化的碳氢链表面活性剂虽然尾链体积增大,但是阻碍能力依然无法达到氟链表面活性剂的效果。对于碳氢/碳氟杂链表面活性剂其碳氢链存在最优长度,碳氟链的构象会随着碳氢链的缩短而缩短,这种碳氟链弯曲的构象使得链段更好地覆盖于反胶束的表面,因而有利于提高表面活性剂的分隔能力。

(3)考察了 $\text{scCO}_2$ 中表面活性剂分子中段相互作用与其自组装形貌之间的关系,我们发现提高表面活性剂中段之间的相互作用,将有利于反胶束发生由球到棒状的转变,并且这种方法将不影响表面活性剂的亲 $\text{CO}_2$ 性能;进一步考察具体分子结构对其自组装形貌的影响,发现用苯基中段取代表表面活性剂的烷基中段,自组装结构可以实现球-棒转化。苯基中段可以提高反胶束之间的融合能力,从而形成蠕虫状结构。进一步分析表明,由于 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,引入的苯基促进了表面活性剂的平行排列,提高了表面活性剂排布的有序性,从而提高了反胶束的融合能力,这是增强中段作用影响反胶束自组装形貌的主要机制;设计了一种碳氢类表面活性剂形成的蠕虫状反胶束:通过研究TC14和 $\text{C}_8\text{Benz}$ 协同组装的体系,研究和设计了烃类表面活性剂形成的棒状反胶束形貌,阐明了 $\text{C}_8\text{Benz}$ 对TC14自组装结构的影响。自组装结构在加入 $\text{C}_8\text{Benz}$ 后表现为球-棒转变。通过对反胶束微观形态的分析,发现自组装的反胶束可分为三部分:两端两个TC14反胶束和中间一个 $\text{C}_8\text{Benz}$ 反胶束,这与通常的棒状反胶束不同。这种棒状反胶束是一种哑铃状的结构。进一步研究表明, $\text{C}_8\text{Benz}$ 反胶束的高融合能力是产生这种结构的关键。进一步提高 $\text{C}_8\text{Benz}$ 反胶束的融合能力,最终形成了一个多级次的、串珠状的蠕虫状反胶束结构。

综上所述,通过对 $\text{scCO}_2$ 中表面活性剂的性质及自组装行为研究,明确了控制表面活性剂溶解性和自组装形貌的主要因素,对表面活性剂结构与其溶解性能之间的关系进行了深入的分析,揭示了 $\text{scCO}_2$ 中表面活性剂结构与其超分子自组装结构之间的关系。此外,提出了基于分子模拟方法的反胶束稳定性、反胶束聚集数计算、表面活性剂亲 $\text{CO}_2$ 性能评价和反胶束自组装形貌设计的理论方法,本研究将对以后实验设计提供基础数据和理论指导。

## 2. 展望

分子模拟方法作为实验方法的补充手段,已经成为研究表面活性剂自组装体系的有效工具,对于描述表面活性剂自组装过程、明确表面活性剂性质、揭示胶束形成机理、



研究表面活性剂结构与其超分子结构之间的关系等方面发挥着巨大的作用。本文通过量子化学和分子动力学方法相结合，研究了表面活性剂在  $\text{scCO}_2$  中的自组装增粘机制，提供了系统的理论支撑。在后续的工作中，分子模拟应当围绕以下几个方面重点开展研究：

(1) 大尺度的自组装体系模拟。尽管自组装结构、性能可以在原子尺度和纳米尺度上反映。但是，仍然有大量的自组装现象是发生在微米级别的。例如，蠕虫状胶束的交联、复杂多级次自组装等等。尽管目前提出了诸如耗散粒子动力学等相关理论，大多数不基于分子动力学理论的方法都很难准确地描述自组装体系，对于定量分析尤其困难。在介观尺度进行统计力学模拟，反映表面活性剂自组装体系更多的性质、现象具有重要的价值。

(2) 建立更加精确的自组装体系分子动力学力场。目前对于全原子分子动力学力场描述自组装现象，已经比较准确了。但是，对于粗粒化分子动力学，其准确程度还有待提高。尤其在反映分子构象的作用时，粗粒化分子动力学目前还没有较好的方法。如何有效提高粗粒化分子动力学力场的准确程度，这是目前自组装体系力场开发研究中的重点、难点。

(3) 多尺度模拟相结合的方法。尽管本文采用了基于电子结构理论的量子化学方法和基于统计力学理论的分子动力学方法，但是我们是针对不同尺度选择不同的方法。在一个体系当中实现跨尺度方法的结合，将最大程度上在保证计算体系大小的前提下精确计算自组装体系的性质。实现多尺度模拟的结合不仅有利于自组装体系的相关研究，也将拓宽分子模拟的研究领域和研究精度。

(4) 自组装体系粘度评价方法。基于表面活性剂自组装增粘方法，主要体现在蠕虫状胶束的行为上。一般认为，蠕虫状胶束的交联缠绕，提高了体系的粘度。然而，如前所述，自组装体系的增粘行为发生在更高的微米尺度，那么建立纳米结构/纳米性质与其更高尺度的性质之间的关系是解决问题的关键。目前的研究方法，比如基于蠕虫状胶束截面积、胶束缠绕、状胶束持久长度等方法只能定性地分析自组装体系的粘度，事实上我们并不能依据上述方法准确评价胶束增粘性能的强弱。因此，建立分子尺度评价蠕虫状胶束粘度的方法十分重要。

(5) 分子模拟与实验相结合。本文提出了许多的表面活性剂设计方法，尽管有部分内容已经有相关实验研究验证，然而，仍有一些设想目前尚未在实验中验证，这主要是由于合成技术以及成本等原因所限制。从实验中来回到实验当中去，结合实验思路进一步开展理论研究，将对实际应用有更好的指导意义。

随着计算机软硬件技术、研究方法和实验条件的发展，分子模拟技术将能够捕捉更多实验中观测不到的信息、揭示自组装机理、对自组装体系性能进行预测，并且对实验设计合成提出指导。这将对设计  $\text{scCO}_2$  中增粘效果优异的表面活性剂具有重要的指导意义。可以预见的是，分子模拟技术将为表面活性剂自组装领域的研究和发展注入巨大的推动力。

## 参考文献

- [1] 康玉柱. 中国非常规油气勘探重大进展和资源潜力 [J]. 石油科技论坛, 2018, 37(4): 1-7.
- [2] 江怀友, 李治平, 钟太贤, et al. 世界低渗透油气田开发技术现状与展望 [J]. 特种油气藏, 2009, 16(4): 13-17.
- [3] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景 [J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 2-10.
- [4] 邹才能, 陶士振, 白斌, et al. 论非常规油气与常规油气的区别和联系 [J]. 中国石油勘探, 2015, 20(1): 1-16.
- [5] Ribeiro L H, Li H, Bryant J E. Use of a CO<sub>2</sub>-Hybrid Fracturing Design to Enhance Production from Unpropped Fracture Networks; proceedings of the SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, F, 2015 [C]. Society of Petroleum Engineers.
- [6] Middleton R S, Carey J W, Currier R P, et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO<sub>2</sub> [J]. Applied Energy, 2015, 147, 500-509.
- [7] Luo X, Wang S, Wang Z, et al. Experimental investigation on rheological properties and friction performance of thickened CO<sub>2</sub> fracturing fluid [J]. J Pet Sci Eng, 2015, 133, 410-420.
- [8] Lillies A T, King S R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide; proceedings of the SPE Production Technology Symposium, F, 1982 [C]. Society of Petroleum Engineers.
- [9] 俞绍诚. 水力压裂技术手册 [M]. 石油工业出版社, 2010.
- [10] King G E. Hydraulic fracturing 101: what every representative, environmentalist, regulator, reporter, investor, university researcher, neighbor and engineer should know about estimating frac risk and improving frac performance in unconventional gas and oil wells; proceedings of the SPE hydraulic fracturing technology conference, F, 2012 [C]. Society of Petroleum Engineers.
- [11] 佟曼丽. 油田化学 [J]. 东营: 石油大学出版社, 1996 81 86, 1996.
- [12] 李庆辉, 陈勉, 金衍, et al. 新型压裂技术在页岩气开发中的应用 [J]. 特种油气藏, 2012, 19(6): 1-7.

- [13] 陕亮, 张万益, 罗晓玲, et al. 页岩气储层压裂改造关键技术及发展趋势 [D], 2013.
- [14] Berche B, Henkel M, Kenna R. Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour [J]. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2009, 31(2): 2602.1-2602.4.
- [15] De La Tour C C. Exposé de quelques résultats obtenu par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que léau, l'alcool, l'ether sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée [J]. *Ann Chim Phys*, 1822, 21(2): 127.
- [16] De La Tour C C. Nouvelle note sur les effets qu'on obtient par l'application simultanée de la chaleur et de la compression a certains liquides [J]. *Ann Chim Phys*, 1823, 22, 410-415.
- [17] Van Der Waals J D, Rowlinson J S. On the continuity of the gaseous and liquid states [M]. Courier Corporation, 2004.
- [18] Kemmere M F, Meyer T. Supercritical carbon dioxide: in polymer reaction engineering [M]. John Wiley & Sons, 2006.
- [19] Girard E, Tassaing T, Marty J-D, et al. Structure–Property Relationships in CO<sub>2</sub>-philic (Co) polymers: Phase Behavior, Self-Assembly, and Stabilization of Water/CO<sub>2</sub> Emulsions [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(7): 4125-4169.
- [20] Rindfleisch F, Dinoia T P, Mchugh M A. Solubility of polymers and copolymers in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(38): 15581-15587.
- [21] Lora M, Lim J S, Mchugh M A. Comparison of the Solubility of PVF and PVDF in Supercritical CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> and in CO<sub>2</sub> with Acetone, Dimethyl Ether, and Ethanol [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(14): 2818-2822.
- [22] Dinoia T P, Conway S E, Lim J S, et al. Solubility of vinylidene fluoride polymers in supercritical CO<sub>2</sub> and halogenated solvents [J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2000, 38(21): 2832-2840.
- [23] O'Neill M, Cao Q, Fang M, et al. Solubility of homopolymers and copolymers in carbon dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(8): 3067-3079.
- [24] Mchugh M A, Park I-H, Reisinger J J, et al. Solubility of CF<sub>2</sub>-modified polybutadiene and polyisoprene in supercritical carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(12): 4653-4657.
- [25] Drohmann C, Beckman E J. Phase behavior of polymers containing ether groups in carbon dioxide [J]. *J Supercrit Fluids*, 2002, 22(2): 103-110.
- [26] Sarbu T, Styranec T, Beckman E J. Non-fluorous polymers with very high solubility in

- supercritical CO<sub>2</sub> down to low pressures [J]. *Nature*, 2000, 405(6783): 165.
- [27]Hoeftling T, Stofesky D, Reid M, et al. The incorporation of a fluorinated ether functionality into a polymer or surfactant to enhance CO<sub>2</sub>-solubility [J]. *J Supercrit Fluids*, 1992, 5(4): 237-241.
- [28]Byun H S, Park C. Monomer Concentration Effect on the Phase Behavior of Poly (propyl acrylate) and Poly (propyl methacrylate) with Supercritical CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [J]. *Korean J Chem Eng*, 2002, 19(1): 126-131.
- [29]Yang D S, Jeong H H, Byun H S. Cloud-point behavior of binary and ternary mixtures of PHPMA and PHPA in supercritical fluid solvents [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 332, 77-84.
- [30]Byun H S, Kim J G, Yang J S. Phase behavior of the poly [hexyl (meth) acrylate]–supercritical solvents– monomer mixtures at high pressures [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2004, 43(6): 1543-1552.
- [31]Byun H S. Phase behavior on the binary and ternary mixtures of poly (cyclohexyl acrylate) and poly (cyclohexyl methacrylate) in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94(3): 1117-1125.
- [32]Liu S, Lee D H, Byun H S. Phase behavior for mixtures of poly (2-ethylhexyl acrylate)-2-ethylhexyl acrylate and poly (2-ethylhexyl methacrylate)-2-ethylhexyl methacrylate with supercritical fluid solvents [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(2): 410-418.
- [33]Byun H S, Lee D H. Phase behavior of binary and ternary mixtures of poly (decyl acrylate) - supercritical solvents - decyl acrylate and poly (decyl methacrylate) - CO<sub>2</sub> - decyl methacrylate systems [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2006, 45(10): 3373-3380.
- [34]Lee H Y, Yoon S D, Byun H S. Cloud-Point and Vapor - Liquid Behavior of Binary and Ternary Systems for the Poly (dodecyl acrylate) - Cosolvent and Dodecyl Acrylate in Supercritical Solvents [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(9): 3684-3689.
- [35]Byun H S, Choi T H. Effect of the octadecyl acrylate concentration on the phase behavior of poly (octadecyl acrylate)/supercritical CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at high pressures [J]. *J Appl Polym*

- Sci, 2002, 86(2): 372-380.
- [36]Farbos B, Tassaing T. Substituent effect on the interaction of aromatic primary amines and diamines with supercritical CO<sub>2</sub> from infrared spectroscopy and quantum calculations [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11(25): 5052-5061.
- [37]Vitoux P, Tassaing T, Cansell F, et al. In situ IR spectroscopy and ab initio calculations to study polymer swelling by supercritical CO<sub>2</sub> [J]. J Phys Chem B, 2009, 113(4): 897-905.
- [38]Dardin A, Cain J, Desimone J M, et al. High-pressure NMR of polymers dissolved in supercritical carbon dioxide [J]. Macromolecules, 1997, 30(12): 3593-3599.
- [39]Yonker C, Zemanian T, Wallen S, et al. A new apparatus for the convenient measurement of NMR spectra in high-pressure liquids [J]. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 1995, 113(1): 102-107.
- [40]Diep P, Jordan K D, Johnson J K, et al. CO<sub>2</sub> - fluorocarbon and CO<sub>2</sub> - hydrocarbon interactions from first-principles calculations [J]. J Phys Chem A, 1998, 102(12): 2231-2236.
- [41]Raveendran P, Wallen S L. Exploring CO<sub>2</sub>-philicity: effects of stepwise fluorination [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(6): 1473-1477.
- [42]Raveendran P, Wallen S L. Cooperative C - H...O Hydrogen Bonding in CO<sub>2</sub> - Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO<sub>2</sub> [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(42): 12590-12599.
- [43]Kilic S, Wang Y, Johnson J K, et al. Influence of tert-amine groups on the solubility of polymers in CO<sub>2</sub> [J]. Polymer, 2009, 50(11): 2436-2444.
- [44]Danten Y, Tassaing T, Besnard M. Vibrational Spectra of CO<sub>2</sub>-Electron Donor - Acceptor Complexes from ab Initio [J]. J Phys Chem A, 2002, 106(48): 11831-11840.
- [45]Danten Y, Tassaing T, Besnard M. Ab initio investigation of vibrational spectra of water-(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> complexes (n= 1, 2) [J]. J Phys Chem A, 2005, 109(14): 3250-3256.
- [46]Van Ginderen P, Herrebout W, Van Der Veken B. van der Waals complex of dimethyl ether with carbon dioxide [J]. J Phys Chem A, 2003, 107(28): 5391-5396.
- [47]Kilic S, Michalik S, Wang Y, et al. Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly (dimethyl siloxanes) in CO<sub>2</sub> [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(25): 6415-6424.

- [48]Foltran S, Méreau R, Tassaing T. On the interaction between supercritical CO<sub>2</sub> and epoxides combining infrared absorption spectroscopy and quantum chemistry calculations [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(20): 9209-9215.
- [49]San-Fabián E, Ingrosso F, Lambert A, et al. Theoretical insights on electron donor–acceptor interactions involving carbon dioxide [J]. *Chem Phys Lett*, 2014, 601, 98-102.
- [50]Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *J Chem Phys*, 2010, 132(15): 154104.
- [51]Lu T, Chen F. Revealing the nature of intermolecular interaction and configurational preference of the nonpolar molecular dimers (H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, and (H<sub>2</sub>)(N<sub>2</sub>) [J]. *J Mol Model*, 2013, 19(12): 5387-5395.
- [52]Cummings S, Trickett K, Enick R, et al. CO<sub>2</sub>: a wild solvent, tamed [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(4): 1276-1289.
- [53]Vintiloiu A, Leroux J-C. Organogels and their use in drug delivery - a review [J]. *J Controlled Release*, 2008, 125(3): 179-192.
- [54]Eastoe J, Downer A, Paul A, et al. Fluoro-surfactants at air/water and water/CO<sub>2</sub> interfaces [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(22): 5235-5242.
- [55]Eastoe J, Paul A, Downer A, et al. Effects of fluorocarbon surfactant chain structure on stability of water-in-carbon dioxide microemulsions. Links between aqueous surface tension and microemulsion stability [J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3014-3017.
- [56]Stone M T, Smith P G, Da Rocha S R, et al. Low interfacial free volume of stubby surfactants stabilizes water-in-carbon dioxide microemulsions [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(6): 1962-1966.
- [57]Stone M T, Da Rocha S R, Rossky P J, et al. Molecular differences between hydrocarbon and fluorocarbon surfactants at the CO<sub>2</sub>/water interface [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(37): 10185-10192.
- [58]Da Rocha S R, Johnston K P, Westacott R E, et al. Molecular structure of the water–supercritical CO<sub>2</sub> interface [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(48): 12092-12104.
- [59]Da Rocha S R, Johnston K P, Rossky P J. Surfactant-Modified CO<sub>2</sub>– Water Interface: A Molecular View [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(51): 13250-13261.

- [60] Chandran A, Prakash K, Senapati S. Self-assembled inverted micelles stabilize ionic liquid domains in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(35): 12511-12516.
- [61] Hoefling T, Enick R, Beckman E. Microemulsions in near-critical and supercritical carbon dioxide [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(19): 7127-7129.
- [62] Harrison K, Goveas J, Johnston K P, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions with a fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactant [J]. *Langmuir*, 1994, 10(10): 3536-3541.
- [63] Eastoe J, Bayazit Z, Martel S, et al. Droplet structure in a water-in-CO<sub>2</sub> microemulsion [J]. *Langmuir*, 1996, 12(6): 1423-1424.
- [64] Mohamed A, Sagisaka M, Guittard F, et al. Low fluorine content CO<sub>2</sub>-philic surfactants [J]. *Langmuir*, 2011, 27(17): 10562-10569.
- [65] Clarke M J, Harrison K L, Johnston K P, et al. Water in supercritical carbon dioxide microemulsions: spectroscopic investigation of a new environment for aqueous inorganic chemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(27): 6399-6406.
- [66] Fremgen D E, Smotkin E S, Gerald Iii R E, et al. Microemulsions of water in supercritical carbon dioxide: an in-situ NMR investigation of micelle formation and structure [J]. *J Supercrit Fluids*, 2001, 19(3): 287-298.
- [67] Heitz M P, Carlier C, Degrazia J, et al. Water core within perfluoropolyether-based microemulsions formed in supercritical carbon dioxide [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(34): 6707-6714.
- [68] Keiper J S, Simhan R, Desimone J M, et al. New phosphate fluorosurfactants for carbon dioxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(9): 1834-1835.
- [69] Lee C, Johnston K, Dai H, et al. Droplet interactions in water-in-carbon dioxide microemulsions near the critical point: a small-angle neutron scattering study [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(17): 3540-3548.
- [70] Lee C T, Bhargava P, Johnston K P. Percolation in concentrated water-in-carbon dioxide microemulsions [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(18): 4448-4456.
- [71] Steytler D C, Rumsey E, Thorpe M, et al. Phosphate surfactants for water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions [J]. *Langmuir*, 2001, 17(25): 7948-7950.
- [72] Zielinski R, Kline S, Kaler E, et al. A small-angle neutron scattering study of water in carbon dioxide microemulsions [J]. *Langmuir*, 1997, 13(15): 3934-3937.



- [73] Eastoe J, Dupont A, Steytler D C. Fluorinated surfactants in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8(3): 267-273.
- [74] Eastoe J, Gold S, Steytler D C. Surfactants for CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9832-9842.
- [75] Sagisaka M, Yoda S, Takebayashi Y, et al. Preparation of a W/scCO<sub>2</sub> microemulsion using fluorinated surfactants [J]. *Langmuir*, 2003, 19(2): 220-225.
- [76] Sagisaka M, Yoda S, Takebayashi Y, et al. Effects of CO<sub>2</sub>-philic tail structure on phase behavior of fluorinated Aerosol-OT analogue surfactant/water/supercritical CO<sub>2</sub> systems [J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8161-8167.
- [77] Dong X, Erkey C, Dai H-J, et al. Phase behavior and micelle size of an aqueous microdispersion in supercritical CO<sub>2</sub> with a novel surfactant [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2002, 41(5): 1038-1042.
- [78] Senapati S, Keiper J S, Desimone J M, et al. Structure of phosphate fluorosurfactant based reverse micelles in supercritical carbon dioxide [J]. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7371-7376.
- [79] Sagisaka M, Koike D, Yoda S, et al. Optimum tail length of fluorinated double-tail anionic surfactant for water/supercritical CO<sub>2</sub> microemulsion formation [J]. *Langmuir*, 2007, 23(17): 8784-8788.
- [80] Sagisaka M, Koike D, Mashimo Y, et al. Water/supercritical CO<sub>2</sub> microemulsions with mixed surfactant systems [J]. *Langmuir*, 2008, 24(18): 10116-10122.
- [81] Sagisaka M, Fujii T, Koike D, et al. Surfactant-mixing effects on the interfacial tension and the microemulsion formation in water/supercritical CO<sub>2</sub> system [J]. *Langmuir*, 2007, 23(5): 2369-2375.
- [82] Sagisaka M, Iwama S, Hasegawa S, et al. Super-efficient surfactant for stabilizing water-in-carbon dioxide microemulsions [J]. *Langmuir*, 2011, 27(10): 5772-5780.
- [83] Nave S, Eastoe J, Penfold J. What is so special about Aerosol-OT? 1. Aqueous systems [J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8733-8740.
- [84] Nave S, Eastoe J, Heenan R K, et al. What is so special about Aerosol-OT? 2. Microemulsion systems [J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8741-8748.
- [85] Mohamed A, Trickett K, Chin S Y, et al. Universal surfactant for water, oils, and CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2010, 26(17): 13861-13866.

- [86] Butenhoff J, Costa G, Elcombe C, et al. Toxicity of ammonium perfluorooctanoate in male cynomolgus monkeys after oral dosing for 6 months [J]. *Toxicol Sci*, 2002, 69(1): 244-257.
- [87] Falandysz J, Taniyasu S, Gulkowska A, et al. Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? [J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(3): 748-751.
- [88] Houde M, Martin J, Letcher R, et al. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review [J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(11): 3463-3473.
- [89] Lau C, Butenhoff J, Rogers J. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives [J]. *Toxicology and applied pharmacology*, 2004, 198(2): 231-241.
- [90] Olsen G W, Church T R, Miller J P, et al. Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors [J]. *Environ Health Perspect*, 2003, 111(16): 1892.
- [91] Consan K A, Smith R D. Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50 C [J]. *J Supercrit Fluids*, 1990, 3(2): 51-65.
- [92] Mohamed A, Sagisaka M, Hollamby M, et al. Hybrid CO<sub>2</sub>-philic surfactants with low fluorine content [J]. *Langmuir*, 2012, 28(15): 6299-6306.
- [93] Eastoe J, Yan C, Mohamed A. Microemulsions with CO<sub>2</sub> as a solvent [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2012, 17(5): 266-273.
- [94] Liu J, Han B, Zhang J, et al. Formation of Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions with Non-fluorous Surfactant Ls-54 and Solubilization of Biomacromolecules [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2002, 8(6): 1356-1360.
- [95] Liu J, Han B, Li G, et al. Investigation of nonionic surfactant Dynol-604 based reverse microemulsions formed in supercritical carbon dioxide [J]. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8040-8043.
- [96] Liu J, Han B, Wang Z, et al. Solubility of Ls-36 and Ls-45 surfactants in supercritical CO<sub>2</sub> and loading water in the CO<sub>2</sub>/water/surfactant systems [J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3086-3089.
- [97] Da Rocha S R, Dickson J, Cho D, et al. Stubby surfactants for stabilization of water and CO<sub>2</sub> emulsions: Trisiloxanes [J]. *Langmuir*, 2003, 19(8): 3114-3120.
- [98] Pitt A, Morley S, Burbidge N, et al. The relationship between surfactant structure and

- limiting values of surface tension, in aqueous gelatin solution, with particular regard to multilayer coating [J]. *Colloids Surf, A*, 1996, 114, 321-335.
- [99] Eastoe J, Paul A, Nave S, et al. Micellization of hydrocarbon surfactants in supercritical carbon dioxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(5): 988-989.
- [100] Gold S, Eastoe J, Grilli R, et al. Branched trichain sulfosuccinates as novel water in CO<sub>2</sub> dispersants [J]. *Colloid Polym Sci*, 2006, 284(11): 1333-1337.
- [101] Hollamby M J, Trickett K, Mohamed A, et al. Tri-Chain Hydrocarbon Surfactants as Designed Micellar Modifiers for Supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(27): 4993-4995.
- [102] Ryoo W, Webber S E, Johnston K P. Water-in-carbon dioxide microemulsions with methylated branched hydrocarbon surfactants [J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2003, 42(25): 6348-6358.
- [103] Chen X, Adkins S S, Nguyen Q P, et al. Interfacial tension and the behavior of microemulsions and macroemulsions of water and carbon dioxide with a branched hydrocarbon nonionic surfactant [J]. *J Supercrit Fluids*, 2010, 55(2): 712-723.
- [104] Adkins S S, Chen X, Nguyen Q P, et al. Effect of branching on the interfacial properties of nonionic hydrocarbon surfactants at the air–water and carbon dioxide–water interfaces [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 346(2): 455-463.
- [105] Dalvi V H, Srinivasan V, Rossky P J. Understanding the effectiveness of fluorocarbon ligands in dispersing nanoparticles in supercritical carbon dioxide [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(37): 15553-15561.
- [106] Sun L, Yang X, Wu B, et al. Molecular simulation of interaction between passivated gold nanoparticles in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *J Chem Phys*, 2011, 135(20): 204703.
- [107] Zhuo S, Huang Y, Peng C, et al. CO<sub>2</sub>-induced microstructure transition of surfactant in aqueous solution: Insight from molecular dynamics simulation [J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(19): 6344-6349.
- [108] Wu B, Yang X, Xu Z, et al. Molecular dynamics simulation of self-assembly structure for AOK based reverse micelle in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Colloids Surf, A*, 2010, 367(1): 148-154.
- [109] Israelachvili J. *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic, London, 2011) [M].

- Academic press, 2011.
- [110] Chu Z, Dreiss C A, Feng Y. Smart wormlike micelles [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(17): 7174-7203.
- [111] Dan N, Safran S. Junctions and end-caps in self-assembled non-ionic cylindrical micelles [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2006, 123(3): 23-31.
- [112] Tlusty T, Safran S. Defect-induced phase separation in dipolar fluids [J]. *Science*, 2000, 290(5495): 1328-1331.
- [113] Tlusty T, Safran S. Entropic networks in colloidal self-assembly [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2001, 359(1782): 879-881.
- [114] Drye T, Cates M. Living networks: The role of cross-links in entangled surfactant solutions [J]. *J Chem Phys*, 1992, 96(2): 1367-1375.
- [115] Lequeux F. Reptation of connected wormlike micelles [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 1992, 19(8): 675.
- [116] Trickett K, Xing D, Eastoe J, et al. Hydrocarbon metallosurfactants for CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2009, 26(7): 4732-4737.
- [117] Petit C, Lixon P, Pileni M. Structural study of divalent metal bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate aggregates [J]. *Langmuir*, 1991, 7(11): 2620-2625.
- [118] Missel P J, Mazer N A, Carey M C, et al. Influence of alkali-metal counterion identity on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles [J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(26): 8354-8366.
- [119] Benedek G. On the molecular basis for micellar formation and growth [J]. *Physics of Amphiphiles Micelles, Vesicles and Microemulsions*, 1985, 223.
- [120] Trickett K, Xing D, Enick R, et al. Rod-like micelles thicken CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2009, 26(1): 83-88.
- [121] John C. Structure of cobalt Aerosol-OT reversed micelles studied by small-angle scattering methods [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, 90(17): 2497-2504.
- [122] Eastoe J, Towey T F, Robinson B H, et al. Structures of metal bis (2-ethylhexylsulfosuccinate) aggregates in cyclohexane [J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(7): 1459-1463.

- [123] Bumajdad A, Eastoe J, Heenan R K, et al. Mixing in cationic surfactant films studied by small-angle neutron scattering [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1998, 94(15): 2143-50.
- [124] Cummings S, Xing D, Enick R, et al. Design principles for supercritical CO<sub>2</sub> viscosifiers [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(26): 7044-7055.
- [125] Dupont A, Eastoe J, Martin L, et al. Hybrid fluorocarbon-hydrocarbon CO<sub>2</sub>-philic surfactants. 2. Formation and properties of water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9960-9967.
- [126] Dupont A, Eastoe J, Murray M, et al. Hybrid fluorocarbon-hydrocarbon CO<sub>2</sub>-philic surfactants. 1. Synthesis and properties of aqueous solutions [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9953-9959.
- [127] Ito A, Sakai H, Kondo Y, et al. Micellar solution properties of fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants [J]. *Langmuir*, 1996, 12(24): 5768-5772.
- [128] Mohamed A, Ardyani T, Sagisaka M, et al. Economical and Efficient Hybrid Surfactant with Low Fluorine Content for the Stabilisation of Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions [J]. *J Supercrit Fluids*, 2015, 98, 127-136.
- [129] Sagisaka M, Ono S, James C, et al. Anisotropic reversed micelles with fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 201-210.
- [130] Sagisaka M, Ono S, James C, et al. Effect of Fluorocarbon and Hydrocarbon Chain Lengths in Hybrid Surfactants for Supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2015, 31(27): 7479-7487.
- [131] James C, Hatzopoulos M H, Yan C, et al. Shape Transitions in Supercritical CO<sub>2</sub> Microemulsions Induced by Hydrotropes [J]. *Langmuir*, 2014, 30(1): 96-102.
- [132] Yan C, Sagisaka M, James C, et al. Action of hydrotropes in water-in-CO<sub>2</sub> microemulsions [J]. *Colloids Surf, A*, 2015, 476, 76-82.
- [133] Yan C, Sagisaka M, Rogers S E, et al. Shape Modification of Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsion Droplets through Mixing of Hydrocarbon and Fluorocarbon Amphiphiles [J]. *Langmuir*, 2016, 32(6): 1421-1428.
- [134] Peach J, Czajka A, Hazell G, et al. Tuning Micellar Structures in Supercritical CO<sub>2</sub> Using Surfactant and Amphiphile Mixtures [J]. *Langmuir*, 2017, 33(10): 2655-2663.

- [135] Bodnarchuk M S, Dini D, Heyes D M, et al. Self-Assembly of Calcium Carbonate Nanoparticles in Water and Hydrophobic Solvents [J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(36): 21092-21103.
- [136] Liu B, Tang X, Fang W, et al. Molecular dynamics study of di-CF<sub>4</sub> based reverse micelles in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(42): 29156-29163.
- [137] Salaniwal S, Cui S, Cochran H, et al. Molecular simulation of a dichain surfactant/water/carbon dioxide system. 1. Structural properties of aggregates [J]. *Langmuir*, 2001, 17(5): 1773-1783.
- [138] Salaniwal S, Cui S, Cummings P, et al. Self-assembly of reverse micelles in water/surfactant/carbon dioxide systems by molecular simulation [J]. *Langmuir*, 1999, 15(16): 5188-5192.
- [139] Can H, Kacar G, Atilgan C. Surfactant formation efficiency of fluorocarbon-hydrocarbon oligomers in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *J Chem Phys*, 2009, 131(12): 124701.
- [140] Mudzhikova G V, Brodskaya E N. An AOT reverse micelle in a medium of supercritical carbon dioxide [J]. *Colloid J*, 2015, 77(3): 306-311.
- [141] Wang M, Fang T, Wang P, et al. The self-assembly structure and the CO<sub>2</sub>-philicity of a hybrid surfactant in supercritical CO<sub>2</sub>: effects of hydrocarbon chain length [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(39): 8177-8185.
- [142] Wang M, Fang T, Wang P, et al. Molecular-scale design of hydrocarbon surfactant self-assembly in supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2017, 5291-5297.
- [143] Wang M, Wang J, Fang T, et al. Shape Transition of Water-in-CO<sub>2</sub> Reverse Micelles: Controlled by Surfactant Midpiece [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 15535-15542.
- [144] Wang M, Pei S, Fang T, et al. Dissipative Particle Dynamics Simulation on Vesicles Self-Assembly Controlled by Terminal Groups [J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122(46): 10607-10614.
- [145] Hinde R J. Quantum Chemistry, 5th Edition (by Ira N. Levine) [J]. *J Chem Educ*, 2000, 77(12): 1564.
- [146] Hawking S. The illustrated a brief history of time [M]. Bantam, 1996.
- [147] Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules [J]. *Physical review*, 1926, 28(6): 1049.

- [148] Born M, Oppenheimer R. Zur quantentheorie der molekeln [J]. Annalen der Physik, 1927, 389(20): 457-484.
- [149] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864.
- [150] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical review, 1965, 140(4A): A1133.
- [151] Brightman R. Dictionary of Chemistry [J]. Nature, 1982, 173(4413): 1010.
- [152] McGraw-Hill. McGraw-Hill concise encyclopedia of chemistry [M]. McGraw-Hill Professional, 2004.
- [153] Weigend F, Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy [J]. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [154] Fermi E, Pasta P, Ulam S, et al.: Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1955.
- [155] Alder B J, Wainwright T E. Studies in molecular dynamics. I. General method [J]. J Chem Phys, 1959, 31(2): 459-466.
- [156] Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon [J]. Physical Review, 1964, 136(2A): A405.
- [157] Haile J M, Johnston I, Mallinckrodt A J, et al. Molecular dynamics simulation: elementary methods [J]. Computers in Physics, 1993, 7(6): 625-625.
- [158] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids [M]. Oxford university press, 2017.
- [159] Beutler T C, Mark A E, Van Schaik R C, et al. Avoiding singularities and numerical instabilities in free energy calculations based on molecular simulations [J]. Chem Phys Lett, 1994, 222(6): 529-539.
- [160] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. J Comput Phys, 1995, 117(1): 1-19.
- [161] Mazza R. Liquid-free CO<sub>2</sub>/sand stimulations: an overlooked technology-production update; proceedings of the SPE Eastern Regional Meeting, F, 2001 [C]. Society of Petroleum Engineers.
- [162] Ulrich R. View through a window may influence recovery [J]. Science, 1984, 224(4647):

- 224-225.
- [163] Zhang J, Peng L, Han B. Amphiphile self-assemblies in supercritical CO<sub>2</sub> and ionic liquids [J]. *Soft matter*, 2014, 10(32): 5861-5868.
- [164] Shah P S, Holmes J D, Doty R C, et al. Steric stabilization of nanocrystals in supercritical CO<sub>2</sub> using fluorinated ligands [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(17): 4245-4246.
- [165] Zaherzadeh A, Karimi-Sabet J, Mousavian S M A, et al. Optimization of flat sheet hydrophobic membranes synthesis via supercritical CO<sub>2</sub> induced phase inversion for direct contact membrane distillation by using response surface methodology (RSM) [J]. *J Supercrit Fluids*, 2015, 103, 105-114.
- [166] Beckman E J. Carbon dioxide extraction of biomolecules [J]. *Science*, 1996, 271(5249): 613.
- [167] Williams D. Extraction with supercritical gases [J]. *Chem Eng Sci*, 1981, 36(11): 1769-1788.
- [168] Beckman E J. Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing [J]. *J Supercrit Fluids*, 2004, 28(2): 121-191.
- [169] Zhang Y, Feng Y. CO<sub>2</sub>-induced smart viscoelastic fluids based on mixtures of sodium erucate and triethylamine [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 447, 173-181.
- [170] Wang A, Shi W, Huang J, et al. Adaptive soft molecular self-assemblies [J]. *Soft matter*, 2016, 12(2): 337-357.
- [171] James C, Eastoe J. Ion specific effects with CO<sub>2</sub>-philic surfactants [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2013, 18(1): 40-46.
- [172] Tanford C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes 2d ed [M]. J. Wiley., 1980.
- [173] Olesen N E, Westh P, Holm R. Determination of thermodynamic potentials and the aggregation number for micelles with the mass-action model by isothermal titration calorimetry: A case study on bile salts [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 453, 79-89.
- [174] Szymusiak M, Kalkowski J, Luo H, et al. Core-Shell Structure and Aggregation Number of Micelles Composed of Amphiphilic Block Copolymers and Amphiphilic Heterografted Polymer Brushes Determined by Small-Angle X-ray Scattering [J]. *ACS macro letters*, 2017, 6(9): 1005-1012.



- [175] Turro N J, Yekta A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles [J]. *J Am Chem Soc*, 1978, 100(18): 5951-5952.
- [176] Tummino P J, Gafni A. Determination of the aggregation number of detergent micelles using steady-state fluorescence quenching [J]. *Biophys J*, 1993, 64(5): 1580-1587.
- [177] Jewett A I, Zhuang Z, Shea J-E. Moltemplate a Coarse-Grained Model Assembly Tool [J]. *Biophys J*, 2013, 104(2): 169a.
- [178] Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [179] Jorgensen W L, Tirado-Rives J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin [J]. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(6): 1657-1666.
- [180] Ponder J W. TINKER: Software tools for molecular design [J]. Washington University School of Medicine, Saint Louis, MO, 2004, 3.
- [181] Ponder J W, Richards F M. An efficient Newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules [J]. *J Comput Chem*, 1987, 8(7): 1016-1024.
- [182] Canongia Lopes J N, Pádua A A, Shimizu K. Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and alkoxycarbonyl-imidazolium cations; alkylsulfonate and alkylsulfate anions [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(16): 5039-5046.
- [183] Mark P, Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(43): 9954-9960.
- [184] Zielkiewicz J. Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water [J]. *J Chem Phys*, 2005, 123(10): 104501.
- [185] Harris J G, Yung K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(31): 12021-12024.
- [186] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L. Constant pressure molecular dynamics algorithms [J]. *J Chem Phys*, 1994, 101(5): 4177-4189.
- [187] Shuichi N. Constant temperature molecular dynamics methods [J]. *Prog Theor Phys Supp*,

- 1991, 103, 1-46.
- [188] Hockney R, Goel S, Eastwood J. Quiet high-resolution computer models of a plasma [J]. *J Comput Phys*, 1974, 14(2): 148-158.
- [189] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *J Mol Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [190] Bejagam K K, Balasubramanian S. Supramolecular Polymerization: A Coarse Grained Molecular Dynamics Study [J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(17): 5738-5746.
- [191] Drensko M, Loverde S M. Characterisation of the hydrophobic collapse of polystyrene in water using free energy techniques [J]. *Molecular Simulation*, 2017, 43(3): 234-241.
- [192] Fiorin G, Klein M L, Hénin J. Using collective variables to drive molecular dynamics simulations [J]. *Mol Phys*, 2013, 111(22-23): 3345-3362.
- [193] Agazzi F M, Correa N M, Rodriguez J. Molecular Dynamics Simulation of Water/BHDC Cationic Reverse Micelles. Structural Characterization, Dynamical Properties, and Influence of Solvent on Intermicellar Interactions [J]. *Langmuir*, 2014, 30(32): 9643-9653.
- [194] Faeder J, Albert M V, Ladanyi B M. Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles: A comparison between sodium and potassium counterions [J]. *Langmuir*, 2003, 19(6): 2514-2520.
- [195] Clint J H. Surfactant aggregation [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [196] Zana R, Talmon Y. Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants [J]. *Nature*, 1993, 362(6417): 228.
- [197] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model [J]. *J Chem Phys*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [198] Boys S F, Bernardi F D. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors [J]. *Mol Phys*, 1970, 19(4): 553-566.
- [199] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580-592.
- [200] Johnson E R, Keinan S, Mori-Sanchez P, et al. Revealing noncovalent interactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(18): 6498-6506.
- [201] Zhang L, Liu Z, Ren T, et al. Understanding the structure of hydrophobic surfactants at

- the air/water interface from molecular level [J]. *Langmuir*, 2014, 30(46): 13815-13822.
- [202] Wang Y, Zhao T, Wei D, et al. How reliable are molecular dynamics simulations of membrane active antimicrobial peptides? [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 2014, 1838(9): 2280-2288.
- [203] Smit B, Hilbers P, Esselink K, et al. Computer simulations of a water/oil interface in the presence of micelles [J]. *Nature*, 1990, 348(6302): 624-625.
- [204] Palazzesi F, Calvaresi M, Zerbetto F. A molecular dynamics investigation of structure and dynamics of SDS and SDBS micelles [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(19): 9148-9156.
- [205] Qiao B, Demars T, Olvera De La Cruz M, et al. How hydrogen bonds affect the growth of reverse micelles around coordinating metal ions [J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5(8): 1440-1444.
- [206] Marrink S J, Risselada H J, Yefimov S, et al. The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(27): 7812-7824.
- [207] Yesylevskyy S O, Schäfer L V, Sengupta D, et al. Polarizable water model for the coarse-grained MARTINI force field [J]. *PLoS computational biology*, 2010, 6(6): e1000810.
- [208] Berendsen H. HJC Berendsen, JPM Postma, WF van Gunsteren, A. DiNola, and JR Haak, *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984) [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81, 3684.
- [209] Levinger N E. Water in confinement [J]. *Science*, 2002, 298(5599): 1722-1723.
- [210] Da Rocha S R, Johnston K P, Rossky P J. Surfactant-modified CO<sub>2</sub>-water interface: A molecular view [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(51): 13250-13261.
- [211] Bandyopadhyay S, Shelley J C, Klein M L. Molecular dynamics study of the effect of surfactant on a biomembrane [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(25): 5979-5986.
- [212] De Gennes P-G, Prost J. *The physics of liquid crystals (international series of monographs on physics)* [J]. Oxford University Press, USA, 1995, 2, 4.
- [213] Tsuzuki S, Honda K, Uchimaru T, et al. Origin of attraction and directionality of the  $\pi/\pi$  interaction: model chemistry calculations of benzene dimer interaction [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(1): 104-112.
- [214] Sinnokrot M O, Valeev E F, Sherrill C D. Estimates of the ab initio limit for  $\pi-\pi$  interactions: The benzene dimer [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(36): 10887-10893.
- [215] Dhakal S, Sureshkumar R. Topology, length scales, and energetics of surfactant micelles

- [J]. J Chem Phys, 2015, 143(2): 024905.
- [216] Darve E, Rodríguez-Gómez D, Pohorille A. Adaptive biasing force method for scalar and vector free energy calculations [J]. J Chem Phys, 2008, 128(14): 144120.

## 攻读博士学位期间取得的研究成果

### 发表的学术论文

- [1] **Muhan Wang**, Timing Fang, Hong Zhong, Jiawei Li, Youguo Yan, and Jun Zhang. Optimal Aggregation Number of Reverse Micelles in Supercritical Carbon Dioxide: A Theoretical Perspective [J]. *Soft Matter*, 2019, 15(16), 3323-3329.
- [2] **Muhan Wang**, Shuai Pei, Timing Fang, Youguo Yan, Jiafang Xu, and Jun Zhang. Dissipative Particle Dynamics Simulation on Vesicles Self-Assembly Controlled by Terminal Groups [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(46): 10607-10614.
- [3] **Muhan Wang**, Junfeng Wang, Timing Fang, Youguo Yan, Zhiyuan Wang, and Jun Zhang. Shape transition of water-in-CO<sub>2</sub> reverse micelles controlled by the surfactant midpiece [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(22), 15535-15542.
- [4] **Muhan Wang**, Timing Fang, Pan Wang, Youguo Yan, Jun Zhang, Bing Liu, and Xiaoli Sun. Molecular-Scale Design of Hydrocarbon Surfactant Self-Assembly in Supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Langmuir*, 2017, 33(21), 5291-5297.
- [5] **Muhan Wang**, Timing Fang, Pan Wang, Xinpeng Tang, Baojiang Sun, Jun Zhang, and Bing Liu. The self-assembly structure and the CO<sub>2</sub>-philicity of a hybrid surfactant in supercritical CO<sub>2</sub>: effects of hydrocarbon chain length [J]. *Soft matter*, 2016, 12(39), 8177-8185.
- [6] Timing Fang, **Muhan Wang**, Jiawei Li, Bing Liu, Yue Shen, Youguo Yan, and Jun Zhang. Study on the Asphaltene Precipitation in CO<sub>2</sub> Flooding: A Perspective from Molecular Dynamics Simulation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(3), 1071-1077.
- [7] Timing Fang, **Muhan Wang**, Chao Wang, Bing Liu, Yue Shen, Caili Dai, and Jun Zhang. Oil detachment mechanism in CO<sub>2</sub> flooding from silica surface: Molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 164, 17-22.
- [8] Wen Li, Youguo Yan, **Muhan Wang**, Petr Král, Caili Dai, and Jun Zhang. Correlated rectification transport in ultranarrow charged nanocones [J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2017, 8(2), 435-439.
- [9] Pan Wang, Suai Pei, **Muhan Wang**, Youguo Yan, Xiaoli Sun, X., and Jun Zhang. Coarse-grained molecular dynamics study on the self-assembly of Gemini surfactants: the effect

- of spacer length [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(6), 4462-4468.
- [10] Pan Wang, Suai Pei, **Muhan Wang**, Youguo Yan, Xiaoli Sun, X., and Jun Zhang. Study on the transformation from linear to branched wormlike micelles: An insight from molecular dynamics simulation [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 494, 47-53.
- [11] Bing Liu, Junqin Shi, **Muhan Wang**, Jun Zhang, Baojiang Sun, Yue Shen, and Xiaoli Sun. Reduction in interfacial tension of water–oil interface by supercritical CO<sub>2</sub> in enhanced oil recovery processes studied with molecular dynamics simulation [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 111, 171-178.
- [12] Jun Zhang, Zihan Dong, Yingnan Zhang, **Muhan Wang**, and Youguo Yan. Effects of the Methane Content on the Water–Oil Interface: Insights from the Molecular Level [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7), 7026-7032.
- [13] Bing Liu, Junqin Shi, Baojiang Sun, Yue Shen, Jun Zhang, Xu Chen, and **Muhan Wang**. Molecular dynamics simulation on volume swelling of CO<sub>2</sub>-alkane system [J]. *Fuel*, 143, 194-201.
- [14] Jun Zhang, Jie Zhong, Wen Li, **Muhan Wang**, Bing Liu, Zhen Li, and Youguo Yan. Molecular insight into the dynamical adsorption behavior of nanoscale water droplets on a heterogeneous surface [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65), 52322-52329.

## 发表会议论文

- [1] **王慕涵**. 甲烷在含水页岩中吸附与储量计算 [C]. 第八届国际分子模拟与信息技术应用学术会议, 大连, 2016.09.
- [2] **王慕涵**, 燕友果, 孙晓丽, 张军. 超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂自组装机理的分子模拟研究 [C]. 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议, 青岛, 2017.07.

## 参与或主持的科研项目

- [1] 项目名称: **TC14 反胶束稳定性机理及形貌调控的分子模拟研究** (项目编号: YCXJ2016080)
- 项目来源: 研究生创新基金
- 研制时间: 2016 年 06 月-2017 年 12 月
- 主要工作: 项目负责人 位次 1

[2] 项目名称：**基于表面活性剂自组装的超临界 CO<sub>2</sub> 压裂液增粘机理研究**（项目编号：ZR2014EEM035）

项目来源：山东省自然科学基金

研制时间：2014 年 07 月-2017 年 07 月

主要工作：负责 scCO<sub>2</sub> 反胶束的自组装行为研究 位次 5

[3] 项目名称：**琥珀酸酯磺酸盐类表面活性剂/超临界 CO<sub>2</sub> 体系增粘携砂机理研究**（项目编号：2014D-5006-0211）

项目来源：中国石油科技创新基金

研制时间：2014 年 07 月-2016 年 06 月

主要工作：主要负责超临界 CO<sub>2</sub> 中表面活性剂增粘机理研究 位次 6

[4] 项目名称：**基于表面活性剂自组装的超临界二氧化碳体系增粘携砂基础理论研究**（项目编号：2015020008）

项目来源：中国石油大学（华东）自主创新项目

研制时间：2014 年 05 月-2016 年 06 月

主要工作：主要负责表面活性剂自组装机理研究 位次 6

## 致谢

时光荏苒，日月如梭，转瞬间，求学生涯便要结束了。回首望去，这里一切如故，我却满怀不舍。值此之际，我要向所有指导和帮助过我的老师、同学和家人表示我最诚挚的谢意。

首先要感谢我的导师张军教授，本论文是在张老师的悉心指导下完成的。张老师严谨的治学作风、敏锐的洞察能力和清晰的逻辑思维给我留下了深刻的印象，是我科研道路上的榜样。在科研之外，张老师更是我人生的导师。依稀记得，张老师说，人无远虑，必有近忧，教导我做事要考虑长远，这如同灯塔一般，引我前行。张老师的言传身教是我人生珍贵的财富，我将铭记于心。在论文收官之际，真诚地感谢张老师在博士期间给予我的指导与关怀。

此外，徐加放老师、燕友果老师、孙晓丽老师在论文的方案设计和写作等方面给予了大量的指导，并对本论文工作提出了宝贵意见，提高了我对科研的认识，让我少走了很多弯路，明白了很多道理。在此向各位老师表示真挚的感谢。感谢郭文跃老师、胡松青老师、徐海老师、陈守刚老师和侯东帅老师在开题时对博士论文研究内容提出的指导和建议。

进入中国石油大学（华东）材料多尺度模拟课题组进行学习，是我人生最幸运的事情之一。课题组给我提供了良好的科研平台和生活环境，让我能够自由地发展。感谢课题组已经毕业的王攀、李文、钟杰等师兄的指导和关心，感谢房体明、张英男、李嘉伟、王俊峰、李力文、张琰、王文森、梁绍祥、李顺顺、谭嘉林、侯全刚、么强、马睿、钟宏、尹志鹏、祁凯、巩克、李汝传等所有师弟对我的支持和帮助，是他们陪伴我度过了研究生期间的每一天。

感谢中国石油大学（华东）十年来对我的培养和教育。在这里，我获得了扎实的理论知识，学会了做人做事的道理，结识了优秀的老师和同学。祝愿中国石油大学（华东）未来创造更辉煌的成绩，培育出更多优秀的人才。

最后，我要感谢我的父母，感谢你们一直以来对我的默默支持与关心，今后我会再接再厉，承担起更多的家庭责任，不负父母的期望。感谢我的妻子在我读博士期间给予我的鼓励和帮助。



## 作者简介

王慕涵，男，汉族，中共党员，1991年2月9日生，籍贯辽宁省葫芦岛市。2009年9月至2013年6月就读于中国石油大学（华东）理学院，应用物理学专业，获理学学士学位；2013年9月至2015年6月就读于中国石油大学（华东）理学院，物理学专业；2015年至今就读于中国石油大学（华东）材料科学与工程学院攻读材料科学与工程专业博士学位。