

中图分类号：O742

单位代码：10425

学 号：Z17090738



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

固体表面对水合物晶核稳定性影响的分子模拟研究
Molecular Simulation Study on the Effect of Solid Surface
on the Stability of Hydrate Nucleus

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 马 睿

校内教师： 燕友果 教授

现场导师： 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇二〇年五月

中图分类号：O742

单位代码：10425

学 号：Z17090738



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum
Degree Thesis of Engineering Master

固体表面对水合物晶核稳定性影响的分子模拟研究
Molecular Simulation Study on the Effect of Solid Surface
on the Stability of Hydrate Nucleus

工程领域： 材料工程

研究方向： 能源新材料技术与应用

作者姓名： 马 睿

校内教师： 燕友果 教授

现场导师： 靳彦欣 教授级高级工程师

二〇二〇年五月

Molecular Simulation Study on the Effect of Solid Surface on the Stability of Hydrate Nucleus

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Rui Ma

Supervisor: Prof. Youguo Yan

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：所提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的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期：_____年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、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：_____ 日期：_____年 月 日

指导教师签名：_____ 日期：_____年 月 日

摘 要

气体水合物是在低温、高压条件下由水和气体分子构成的类似于冰的、具有笼形结构的晶体。水合物广泛发育于大陆架边缘海底沉积物和永久冻土区。目前已探明的水合物藏的储气量几乎已达到常规化石燃料总碳量的两倍，开发利用气体水合物资源对缓解能源危机具有重要意义。然而，受制于现有实验手段和精度，当前针对气体水合物基础物性的认识仍然相对缺乏，水合物成核生长的微观机制尚不明确，极大地限制了对水合物资源的勘探开发和相关技术的发展应用。

本文采用分子动力学模拟方法研究了固体表面对水合物晶核稳定性的影响，通过考察固体表面与水合物晶核之间的相互作用过程，以一个全新的角度揭示气体水合物的非均匀成核机制，并深入分析固体表面与水合物晶核二者之间的关系。具体内容包括：固体表面上水合物晶核界面结构的演化规律、固体表面导致水合物晶核失稳的机制、对客体分子有不同亲和力的固体表面对水合物晶核稳定性的影响机制以及不同弯曲程度的固体表面影响水合物晶核稳定性的机制。

模拟结果表明，水合物晶核在固体表面上形成的界面结构的破坏过程分两步进行：完整笼子向半笼结构的转化以及孤立半笼结构间的相互融合。固体表面与水合物表面对客体分子的竞争吸附是导致本可达到动态生成-分解平衡的水合物晶核失稳的关键因素。此外，通过改变固体表面对客体分子的亲和力、固体表面的曲率半径分别模拟不同类型的表面以及不同弯曲程度的同种表面对水合物晶核稳定性的影响。结果表明，随着固体表面对客体分子的亲和力的减弱，水合物晶核的寿命不断延长，固体表面对客体分子过强或过弱的亲和力都不利于水合物晶核在固体表面长时间驻留。改变固体表面的曲率半径仅相当于改变了水合物晶核与固体表面间的接触程度，不改变固体表面对客体分子的竞争吸附强度，不改变体系最终的状态。这些机制将对理解和控制气体水合物的生成及水合物添加剂的设计和选材提供一定的理论依据。

关键词：气体水合物，非均匀成核，水合物晶核，固体表面

Molecular Simulation Study on the Effect of Solid Surface on the Stability of Hydrate Nucleus

Rui Ma (Materials Engineering)

Directed by Prof. Youguo Yan

Abstract

Gas hydrate is ice-like, cage-like crystalloid composed of water and gas molecules under low-temperature and high-pressure conditions. Hydrate is widely distributed in seafloor sediments and permafrost in the margins of the continental shelf. The gas storage capacity of the hydrate reservoirs that have been proved so far has almost doubled the total carbon content of conventional fossil fuels. The development and utilization of gas hydrate resources are of great significance in alleviating the energy crisis. However, due to the existing experimental methods and accuracy, the current understanding of the basic physical properties of gas hydrates is still relatively lacking, and the microscopic mechanism of hydrate nucleation and growth is still unclear, which greatly limits the development of hydrate resources and applications of related technologies.

In this study, the effect of solid surface on the stability of hydrate nucleus was studied using molecular dynamics simulation methods. By examining the interaction between the solid surface and hydrate nucleus, the heterogeneous nucleation of gas hydrates was revealed from a new perspective. The nucleation mechanism and the relationship between the solid surface and the hydrate nucleus are analyzed in depth. The specific contents include: the evolution law of the hydrate nucleus interface structure on the solid surface, the mechanism of the hydrate nucleus instability caused by the solid surface, the mechanism of the solid surface with different affinity for the guest molecules on the stability of the hydrate nucleus, the mechanism of solid surfaces with different degrees of curvature affecting the stability of hydrate nucleus.

The simulation results show that the destruction process of the interfacial structure formed by the hydrate nucleus on the solid surface process can be divided into two steps: transformation from whole cages to semi-cages and aggregation of the isolated semi-cages. The competitive adsorption for guest molecules between solid surface and hydrate surface is the key factor that

leads to the instability of the hydrate nucleus which could have reached the dynamic generation-decomposition equilibrium. In addition, by changing the affinity of solid surface for the guest molecules and the radius of curvature of solid surface, the effects of different types of surfaces and different degrees of curvature of the same surface on the stability of hydrate nucleus are studied. The results show that with the weakening of the affinity of solid surface for guest molecules, the life of hydrate nucleus continues to extend, while the strong or weak affinity of the solid surface for the guest molecules is not conducive to the hydrate nucleus lingering at the surface for a long time. Changing the radius of curvature of solid surface is only equivalent to changing the degree of contact between hydrate nucleus and solid surface. It does not affect the competitive adsorption strength of the solid surface for the guest molecules and does not change the final state of the system. These mechanisms will provide some theoretical insights for understanding and controlling the formation of gas hydrates and the design and selection of hydrate additives.

Key words: gas hydrate, heterogeneous nucleation, hydrate nucleus, solid surface

目 录

第一章 引 言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究内容及技术路线	2
1.3 研究意义	4
第二章 气体水合物研究现状综述	5
2.1 气体水合物的结构	5
2.2 水合物成核生长机制	7
2.2.1 均匀成核	9
2.2.2 非均匀成核	12
2.3 气体水合物技术的应用	15
2.3.1 二氧化碳地质埋存	15
2.3.2 气体储运	16
2.3.3 气体分离和海水淡化	17
第三章 固体表面影响水合物晶核稳定性研究	19
3.1 模型及模拟方法	19
3.1.1 分子模型	19
3.1.2 力场参数及模拟设置	20
3.1.3 水合物识别算法及平均力势计算	21
3.2 水合物晶核变化的动力学过程	23
3.3 水合物晶核界面结构的变化规律	26
3.4 固体表面影响水合物晶核稳定性机理	30
3.5 本章小结	30
第四章 固体表面性质影响水合物晶核稳定性的研究	32
4.1 固体表面-客体相互作用对水合物晶核稳定性的影响	32
4.1.1 模型及模拟方法	32
4.1.2 固体表面-客体相互作用影响水合物晶核稳定性机理	33
4.2 固体表面曲率对水合物晶核稳定性的影响	37
4.2.1 模型及模拟方法	37

4.2.2 水合物晶核动力学变化过程.....	39
4.2.3 表面曲率影响水合物晶核稳定性机理	40
4.3 本章小结.....	43
结 论.....	44
参考文献	46
攻读硕士学位期间取得的学术成果	56
致 谢	57

第一章 引言

1.1 研究背景

“就世界的解放作用而言，摩擦生火还是超过了蒸汽机。因为摩擦生火第一次使得人支配了一种自然力，从而最后与动物界分开。”恩格斯将人类文明的开启上溯至对火的发现和使用。人类社会的发展离不开自然资源，一部人类社会的发展史就是一部能源的利用史。从最初的生物质能、传统化石能源的利用，再到电能、太阳能、核能等能源的利用，无不反映出人类科技的发展和社会的进步。然而，就目前的能源结构而言，煤炭、石油、天然气等化石能源依旧是当前世界各国的主要能源。

从最简单的背斜储油开始，发展到地层/岩性油气圈闭，再发展到深水浊流沉积，以及目前页岩气、页岩油等，人类对化石资源需求的增长，推动着勘探技术的发展，勘探技术的发展又推动着对油气资源认识的深入，进一步促进了石油地质理论的突破。当前，天然气水合物成为了油气理论发展过程的最新外延。

20世纪60年代，在西伯利亚地区的永久冻土层中，首次由前苏联科学家发现了自然条件下存在的天然气水合物矿藏。随后引起美国、加拿大、日本等国科学家的广泛重视，从此开始在全球范围内大规模开展天然气水合物物性及勘探技术的研究。70年代后期随着深海钻探计划（DSDP）和后继的大洋钻探计划（ODP）的相继展开，在全球多处海域发现了天然气水合物藏的存在。随后确认天然气水合物作为一种重要的能源资源广泛发育于永久冻土带和海底沉积物中。新世纪以来的勘探数据表明，天然气水合物总资源量超过传统化石能源的两倍^[1]。当前，美国、加拿大、中国、英国、挪威、法国、德国、日本、印度、韩国等国家均已开展了天然气水合物的资源勘探与试开采的工作。各国学者同时也从天然气水合物的晶体结构类型、自然赋存形式、成藏条件、勘探开采手段及天然气水合物与全球变化跟海洋地质灾害关系等方面相继展开了深入的研究。对天然气水合物的探索工作进入了将其作为能源进行全面研究和实际开发的阶段。

随着全球范围内越来越多的大规模天然气水合物藏的相继探明，如何将其安全、高效、经济地的开采出来成为了天然气水合物资源利用面临的重大难题。与传统的油气藏理论相比，天然气水合物基础研究相对匮乏，对水合物成核、生长、赋存、分解等过程缺乏统一的认识与模型，严重地制约了天然气水合物资源的开采利用。尤其是在天然气水合物的成核生长与分解过程、多组分及多相传输、渗流与迁移机制等方面仍存在关键

问题亟待解决。另外，在天然气水合物开采方面，天然气水合物总资源量的估计、水合物藏的品质评价以及开采过程中水合物藏地层稳定性的检测与评价等方向也是当前研究的热点问题。

1.2 研究内容及技术路线

当前对天然气水合物成核生长的微观动力学过程及其它基础物性的认识仍然十分匮乏。尤其是缺乏统一、完整的物理模型来帮助我们深刻认识和理解水合物成核生长过程中存在的客观规律，导致无法对水合物成核生长行为进行有效的控制，极大地限制了水合物资源的评价和开采、水合物防治及气体储集等方面的应用。由于自然成核过程中以非均匀成核为主，固体表面在成核过程中扮演着至关重要的角色。因此，本文采用分子动力学模拟方法研究天然气水合物晶核与固体表面相互作用过程，并通过调节表面与客体间的相互作用参数及表面弯曲程度探究固体表面性质对水合物晶核稳定性的影响。此外，还从这一全新的角度揭示了固体表面在水合物非均匀成核过程中的作用。

(1) 固体表面影响水合物晶核稳定性的机理

天然气水合物广泛发育在近海海底及永久冻土带中，自然成核生长过程中，水合物一般都依附于固体表面，如二氧化硅、黏土等。此外，实验室模拟生成实验中，反应釜表面、填充（添加）物等引入的表面也对天然气水合物的成核生长过程产生影响，并且在一定程度上能与已存在的水合物颗粒发生相互作用。因此，研究天然气水合物的非均相成核及水合物与表面相互作用等问题是十分必要且至关重要的。

这部分研究采用分子动力学模拟方法，通过对比预构建的水合物晶核在含/不含固体表面的模型系统中的变化过程，研究固体表面影响水合物晶核稳定性的微观机理。水合物晶核采用典型的 sI 型水合物构型，以客体分子为中心，构建不同半径的水合物晶核。而针对固体表面的建模则考虑到实际成核过程中涉及到的固体表面种类各异且表面结构十分复杂，为力求研究结果更加具有普适性，本论文研究中均采用了粗粒化形式处理。即由一种简单的具有典型六方格子构造的固体薄片建模为固体表面，其结构可类比于单层石墨烯结构。

在上述构建的模型系统的基础上，通过对比分析水合物晶核在不同体系中的动力学变化过程以及分析固体表面上水合物界面结构的演变过程，揭示固体表面对水合物晶核的结构、形貌和动力学行为的影响。此外，还通过对客体分子在水合物晶核表面及固体表面吸附自由能的分析，揭示了固体表面影响水合物晶核稳定性的机理。

(2) 固体表面-客体分子相互作用及表面弯曲程度对水合物晶核稳定性的影响

水合物的气体组分包括但不限于甲烷、二氧化碳，很多小分子都可以充当水合物形成过程中的客体分子，常见的客体分子种类还包括氢气、氮气、硫化氢等。此外，多种客体分子还可以形成多元组分的气体水合物。此外，固体表面的性质也可能会对其附近的水合物晶核产生影响，例如固体表面的润湿性、弯曲程度、粗糙程度等。因此，有必要对不同性质的固体表面、不同类型的客体分子及其组合进行研究，以形成对固体表面影响水合物成核过程的详细描述。但是囿于研究周期，在本研究中仅考虑改变固体表面-客体分子之间的相互作用强度及固体表面的曲率半径两种参量。

本论文研究中选用的客体分子模型采用粗粒化模型，以单点表示一个客体分子。通过调整固体表面-客体分子相互作用的能量参数，改变了固体表面对客体分子的亲和力。进而分析对客体分子不同亲和力的固体表面对水合物晶核稳定性的影响。此外，在固体表面-客体分子相互作用强度不变的情况下，通过构建具有不同曲率半径的弯曲固体表面，进一步模拟同种固体表面的不同弯曲程度对水合物晶核稳定性的影响。

本文的技术路线如图 1-1 所示：

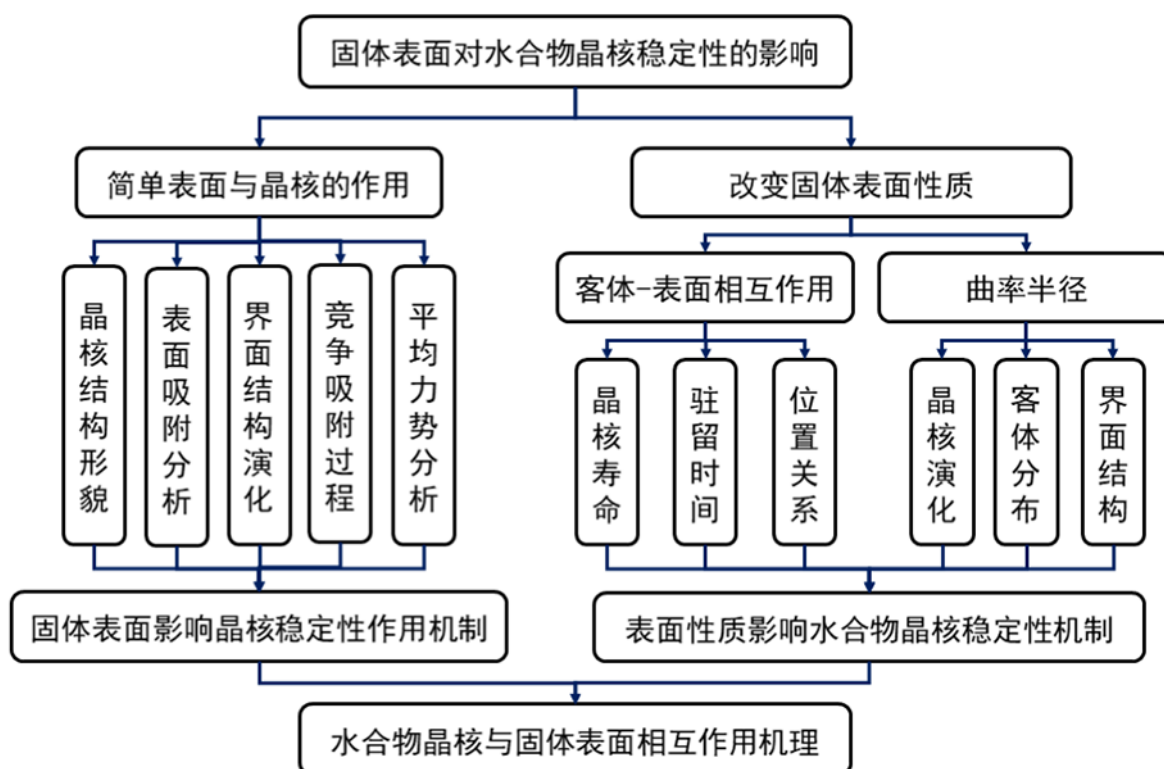


图 1-1 技术路线图

Fig.1-1 The basic technology roadmap

1.3 研究意义

油气资源是当前社会发展建设过程中的重要支柱能源，针对深层油气、致密油气及深海油气藏的勘探开发仍是亟待解决的关键工程问题。作为油气勘探开发领域的最新外延，天然气水合物的资源勘探、矿藏评价及相应的实验/计算模拟研究已相继展开，预计经过未来三至五十年的发展，天然气水合物资源将进入规模化商业开采阶段。该资源的开采及利用将显著地改变当前的能源格局，极大地改善能源短缺的现状。

天然气水合物除了作为一种能源资源存在于大陆架边缘近海海底和永久冻土带以外，控制水合物生成作为一种技术可以广泛应用于二氧化碳的地质埋存^[2-6]、气体储集运输^[7-12]、海水淡化^[13-15]及气体分离^[3,16-18]等诸多领域。此外，气体水合物在油气开采集输管道中生成并造成堵塞问题也是当前研究的热点^[19-22]。因此，针对水合物的基础物性，包括水合物的物理化学性质、力学性质，以及水合物的成核、生长、分解、抑制等微观机理的研究是不可或缺的。这对水合物研究的科学理论体系的完善及其工程实践的应用都具有深刻而且重大的意义。

目前，针对天然气水合物的研究仍处于初级阶段。本论文的研究工作从上述科学理论和工程实际的需要出发，利用分子动力学模拟这一强大的计算机实验方法从理论层面对固体表面影响水合物晶核稳定性这一问题进行了系统的研究。从分子水平理解固体表面与水合物晶核的相互作用过程及其微观机理，可以从一个全新的角度重新审视固体表面在水合物成核过程中扮演的角色，有助于解释说明当前对水合物非均相成核生长过程及机理研究的认知中存在的矛盾，完善当前已有的水合物成核生长理论体系，同时也期待能为水合物生成/抑制过程中添加剂的选择与设计及水合物藏勘探开发、资源评价等工程实践起到理论指导作用。

第二章 气体水合物研究现状综述

天然气水合物是一种具有笼状空腔构造的晶体，由水分子通过氢键形成包含特定空腔结构的氢键网络结构，其中包含一个或多个客体分子，常见的客体分子包括甲烷、二氧化碳、氢气、氮气、氩气、硫化氢、乙烷、丙烷、四氢呋喃等^[23]。水合物笼型氢键网络结构在被认为是一种亚稳定的水分子固体结构，而客体分子的存在则显著提高了该结构的稳定性，是一种水结构的热力学稳定相^[24]。自然界中存在的水合物往往发现于近海大陆架边缘的海底沉积物、深湖沉积物、高原及高纬度地区永久冻土层中^[23,25,26]。这是由水合物生成所必须的高压、低温条件所决定的。目前，已探明的自然界水合物藏的总碳资源量已超过传统化石能源总碳量的两倍，水合物资源已成为一种极具开发潜力的新型能源，该资源的开发利用有望改变当前能源格局、解决能源危机。

2.1 气体水合物的结构

目前已经发现或者证明存在着多种气体水合物构型，包括非受限条件下生成的三维空间氢键网络结构的气体水合物及受限条件下生成的 2D（二维）水合物^[27]、Q1D（准一维）水合物^[17,18,28]等。前者主要包括 sI、sII、sH 型水合物，是自然界广泛存在的水合物类型，其结构如图 2-1 所示。sI 型和 sII 型水合物属于等轴晶系，其包含的基本笼形组成单元均为两类（sI: 5^{12} , $5^{12}6^2$; sII: 5^{12} , $5^{12}6^4$ ），sH 型水合物则属于六方晶系，其包含三种基本笼形结构单元（ 5^{12} 、 $4^35^66^3$ 、 $5^{12}6^8$ ）^[29]。三种水合物基本结构的晶体特征汇总于表 2-1 中。后者则为近年来通过理论计算证明的能在受限空间内形成的特殊的水合物晶体结构，如图 2-2 所示。这一类结构在气体储集、气体分离等领域极具应用潜力。

气体水合物存在不同笼形结构的原因除其赋存环境外，主要由笼状空腔结构中包裹的客体分子的种类决定。不同种类的客体分子因其具有不同的大小、形状、偶极矩等性质，往往形成具有不同类型笼状结构的水合物晶体。例如甲烷、二氧化碳等分子一般形成 sI 型水合物结构，而丙烷等稍大的分子则倾向于形成 sII 型水合物结构，更大的分子则倾向于形成 sH 型水合物结构。而当其赋存环境不同时，气体水合物的晶型结构往往也可能不同。Chou 等人^[30]的研究表明，甲烷水合物在不同的压力条件下会发生晶型的转变，从常见的 sI 型晶体转变为 sII 型结构的临界压力为 100 MPa，而 sII 型晶体转变为 sH 型晶体的临界压力则为 600 MPa。此外，Tatsuya 等人^[31]的实验表明，sI

型甲烷水合物 (MH-I) 向 MH-II 相转换的压力为 0.9-1 GPa, 而从 MH-II 相向 MH-III 相转换的压力约在 1.9-2 GPa, 水合物相图如 2-3 所示。MH-II 相与 MH-III 相的结构由 Loveday 等人^[32]在高压、室温条件下采用 X 射线衍射和中子衍射进行了研究, 发现 MH-II 相与 sH 型水合物具有相似的结构, 而在 MH-III 相中, 水分子氢键网络则呈现出类似 Ih 冰相类似的结构。

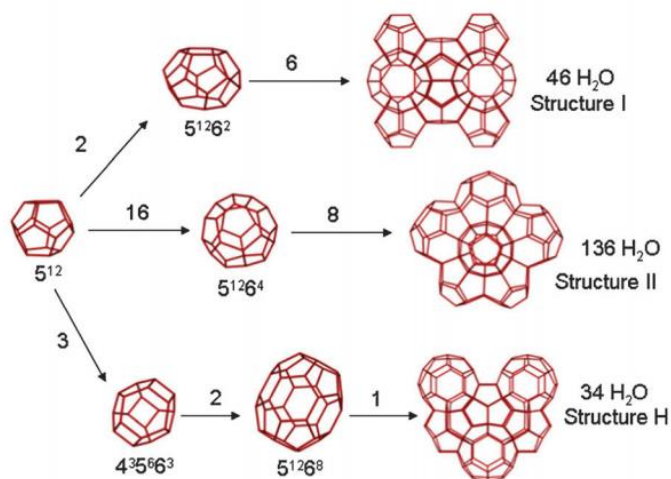


图 2-1 sI、sII 和 sH 型水合物结构^[29]

Fig.2-1 Structures of the sI, sII and sH hydrates^[29]

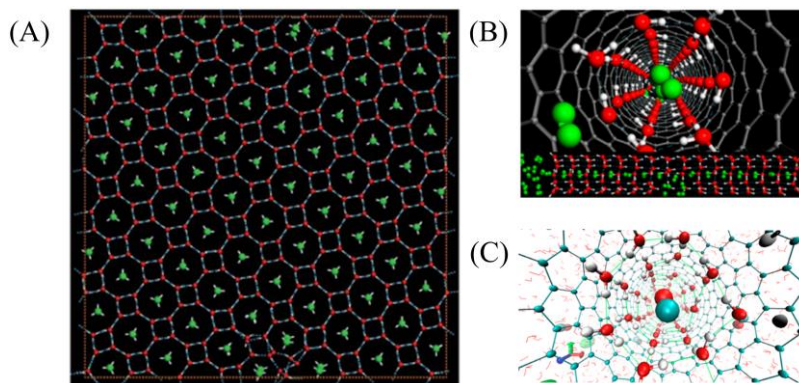


图 2-2 受限空间中水合物的 2D、Q1D 结构。(A) 狭缝空间中形成的 2D 甲烷水合物结构, 由水分子构成八边形、四边形水环构成的双层水笼结构, 甲烷分子填充于八边形笼中^[27]。碳纳米管中的 Q1D 水合物: (B) 氢气^[28], (C) 一氧化碳^[17], 气体分子填充于双层水环结构之间。

Fig.2-2 2D and Q1D structures of hydrates in confined spaces. (A) The 2D methane hydrate structure formed in the slit space. Water molecules form an octagonal and quadrangular double-layer water cage structure^[27], Methane molecules are filled in the octagonal cage. Q1D hydrates in carbon nanotubes: (B) hydrogen^[28], (C) carbon monoxide^[17], and gas molecules fill the double-layered water ring structure.

表 2-1 sI, sII, sH 型水合物基本结构的晶体特征
Table 2-1 Crystal characteristics of sI, sII and sH hydrate

性质	sI 型	sII 型	sH 型
晶体构造	简单立方	面心立方	六方
空间群	$P \frac{4_2}{m} \frac{\bar{3}}{n} \frac{2}{n}$	$F \frac{4_1}{d} \frac{\bar{3}}{m} \frac{2}{m}$	$P \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
晶格常数/nm	a = 1.20	a = 1.73	a = 1.22, c = 1.01
笼型结构	2(5 ¹²)·6(5 ¹² 6 ²)	16(5 ¹²)·8(5 ¹² 6 ⁴)	3(5 ¹²)·1(5 ¹² 6 ⁸)·2(4 ³ 5 ⁶ 6 ³)
单胞含水分子数	46	136	34
单晶通式 (A、B: 客体组分)	A·5.75H ₂ O	A·17H ₂ O	(5A,B)·34H ₂ O

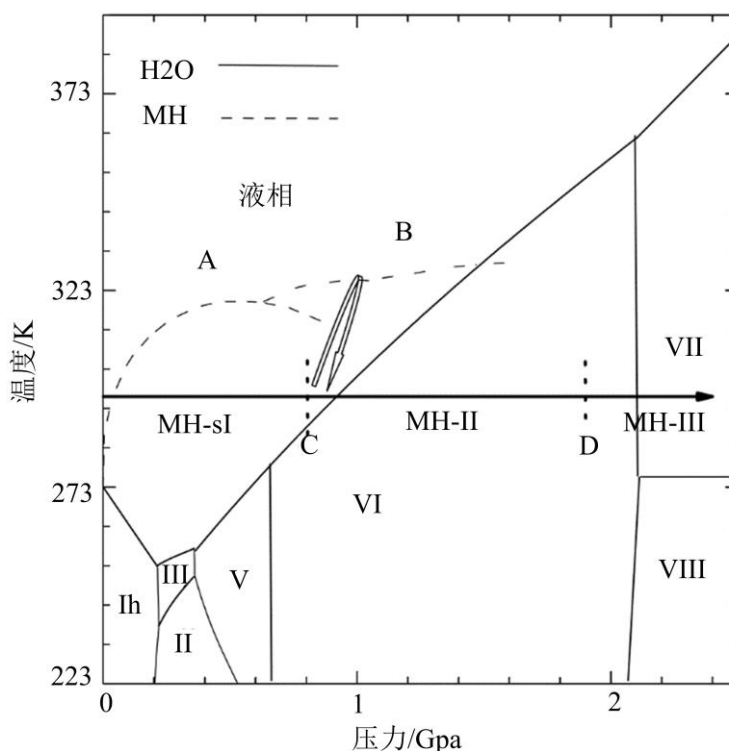


图 2-3 甲烷水合物的温度-压力相图^[31]

Fig.2-3 Pressure-temperature phase diagram of methane hydrate (MH: Methane hydrate)^[31]

2.2 水合物成核生长机制

液体中的晶体成核生长过程是自然界中广泛存在的现象。无论在物理、化学、生物等基础学科的研究中，还是在工程工业的应用中，液体的结晶过程都是至关重要的。液体向晶体转变可以简单地划分为两个主要步骤：成核过程、晶体生长。成核是液相向晶

体进行转变的初始过程,过冷液体中存在着的结构起伏和能量起伏将可能导致无序的液相中产生一个小的、有序分子簇。当形成的分子簇的大小达到临界核大小时,随后的晶体生长过程即可认为是该分子簇的有序状态的阶次传播,直至液相耗尽为止。成核事件是一个非常罕见的随机事件,晶体成核过程的随机性体现在液相结构起伏和能量起伏位置的随机性、有序分子簇能否继续生长为临界晶核的随机性等。晶体在液相中成核的典型能量特征是体系需要越过一个成核的自由能势垒,这一过程广泛地采用经典成核理论(CNT)予以描述^[33]。经典成核理论的构想由 Gibbs^[34]首先提出,由 Volmer^[35]、Farkas^[36]、Becker^[37]、Zeldovich^[38]等人相继完善。该理论最初用于描述过饱和蒸汽冷凝为液相的过程,但是其中的大多数概念也能广泛地适用于过冷液体的结晶,因此涉及晶体成核的研究均会借用该理论中的部分元素。

晶体的成核按照形核方式通常分为两大类,即均匀成核和非均匀成核。如图 2-4,均匀成核过程中,晶核新相在原有的液相中均匀地形成,即液相中的一些由结构起伏和能量起伏产生的短程有序的原子/分子团簇直接形成晶核,而不依附于溶液中的存在的杂质表面及容器壁面等,该过程更多的是对理想条件下成核过程的描述。而在实际的液相成核的过程中,由于杂质及容器壁面不可避免地存在,液相往往优先在存在的杂质表面、容器壁面等异质处发生成核,产生新的晶相并进一步促进该晶相的生长过程,即实际的成核过程中,往往出现的是非均匀形核过程。而且,由于杂质界面的参与,非均匀成核过程需要跨过的自由能势垒远低于均匀成核过程。

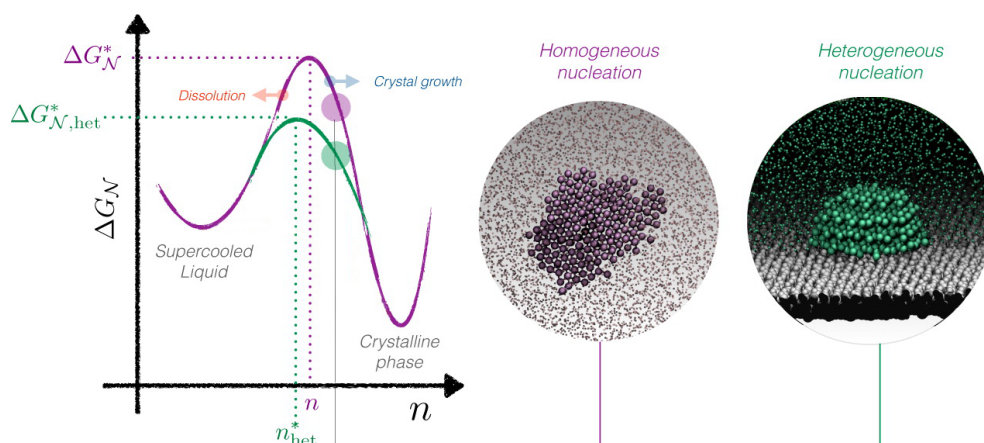


图 2-4 均匀成核过程和非均匀成核过程及其自由能势垒示意图^[33]

Fig.2-4 Schematic of homogeneous nucleation process and heterogeneous nucleation process and their free energy barriers^[33]

目前，已有多种实验方法被广泛应用于晶体成核生长过程的研究。如图 2-5，罗列了不同的时间-空间尺度下对应的实验方法^[33]。这些实验方法能很好地对相对宏观的晶体生长过程予以很好地表征，但对于晶体成核过程而言，成核是一个小概率的、动态的事件，通常发生在纳秒-纳米级的时间-空间尺度下。就目前的实验技术而言，在如此短的时间窗口中，即使使用高分辨率的仪器也极难获得这一过程的动力学快照。因此，精确表征晶体成核过程仍是一项艰巨的技术挑战。气体水合物作为一种晶体，其成核生长过程具有与其它晶体相似的行为。但由于针对气体水合物成核的研究相对较晚，尽管已经有了一定的实验研究，但由于高压低温的实验条件难以精确控制，以及成核过程的随机性带来的监测困难，人们对水合物成核这一微观现象的认知仍然是十分欠缺的。随着计算机分子模拟技术的发展，分子动力学模拟（MD）方法成为模拟液-固相变过程的有力工具，该方法能直观的刻画出纳秒-纳米级时空尺度下的微观物理过程，在水合物成核生长研究中有广泛应用。

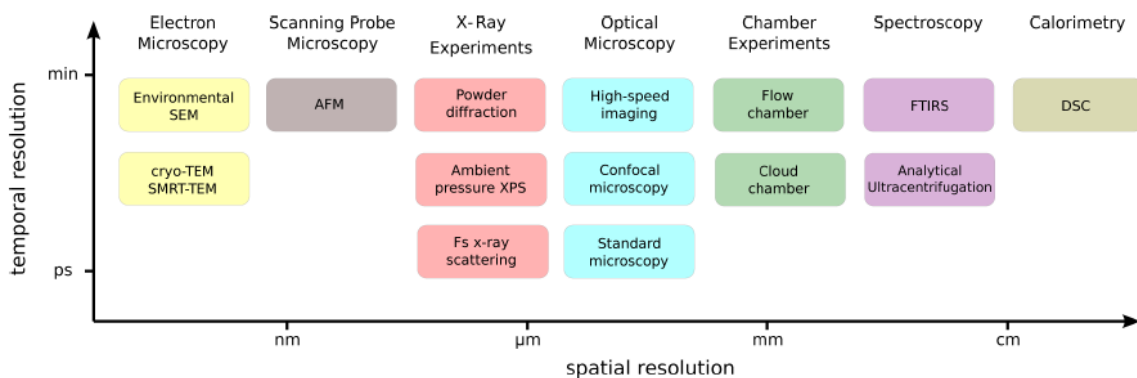


图 2-5 各种实验手段所对应的时间空间尺度^[33]

Fig.2-5 Ranges of the spatial and temporal resolutions corresponding to each experimental approaches^[33]

2.2.1 均匀成核

在针对天然气水合物成核过程及其机理的研究中，以关于均匀成核的研究居多且更为充分。相继提出多种成核假说，但是每种假说仅能解释部分实验现象，至今没有形成一种较为完整的机制对天然气水合物成核过程进行完美刻画。其中最流行的假说是 Sloan 等人^[39,40]提出的不稳定团簇假说（labile cluster hypothesis）以及 Radhakrishnan 等人^[41]提出的局部结构假说（local structure hypothesis）。所谓的不稳定团簇假说即认为天然气水合物的成核过程是由独立的笼子聚集而形成临界晶核，即先由客体分子在水中形成独立的笼子，再由这些独立的笼子聚合形成一定大小的水合物团簇直至形成水合物的

临界晶核。而 Radhakrishnan 等人提出的局部结构假说则是建立在对不稳定团簇假说的否定上。他们的研究表明，如果在液相中形成了多个笼状的水分子结构，那么这些笼子的热力学稳定状态应该是相互分散而不是彼此聚集。据此他们提出了全新的水合物局部结构成核假说，认为在水合物的成核过程中，先由客体分子形成局部有序的排布构型，然后水分子围绕这些客体分子形成笼状包合结构。随后，Jacobsen 等人^[42,43]采用分子动力学模拟方法，以 mW 力场在高驱动条件（210 K, 500 bar）下模拟了气体水合物的成核过程。多次计算结果表明，水合物的成核过程可以分为两个重要的阶段，即气体水合物在成核前会先由大量客体分子和水分子形成“blobs”结构。接下来该结构会作为前驱体进一步诱导生长出无定形的笼子结构，形成无定形水合物（amorphous clathrate），最终由该无定形结构演化为水合物晶体。该机制被称为“blob”机制，其演化过程如图 2-6 所示，其中形成“blobs”的阶段类似于局部结构假说，即由客体分子和水分子先聚集形成团簇，形成前驱体。而“blobs”进一步生长的过程则表现出对笼结构的进一步诱导和聚集，该过程则类似于不稳定团簇假说中的部分过程。因此，“blob”机制结合了不稳定团簇假说和局部结构假说，进一步发展了水合物的均匀成核机制。

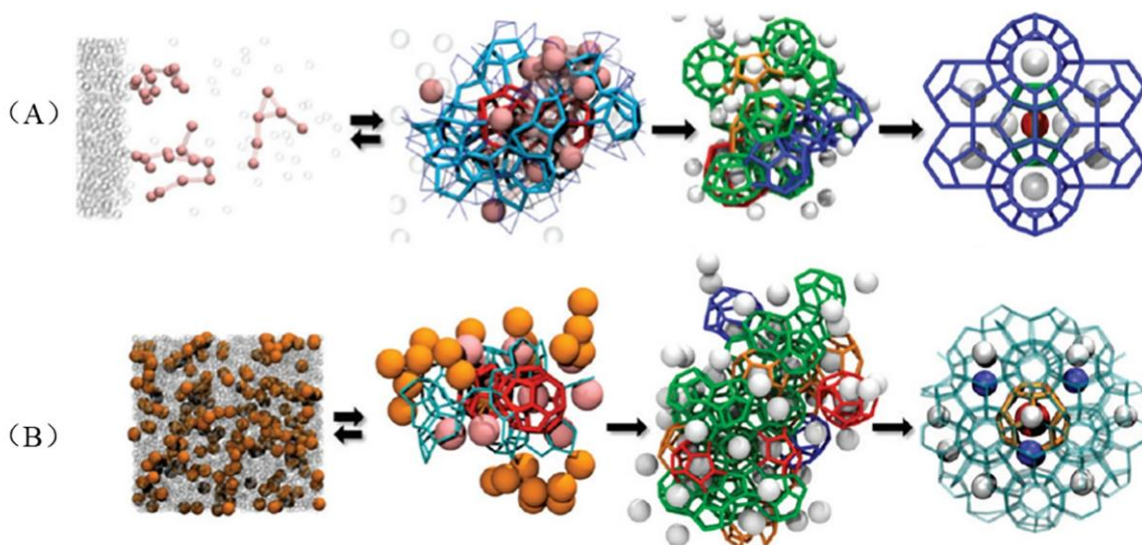


图 2-6 气体水合物成核过程的“blob”机制。(A) 形成 sI 型水合物的典型过程^[42]；(B) 形成 sII 型水合物的典型过程^[43]。

Fig.2-6 The "blob" mechanism of gas hydrate nucleation. (A) Typical process of forming sI hydrate^[42]; (B) Typical process of forming sII hydrate^[43].

在上述“blob”机制中，形成气体水合物晶体结构之前，存在着水合物的无定形结构向晶体结构转化的关键一步。“接近平衡温度时，无定形水合物核是否是形成水合物晶核的中间体？”以及“水合物的无定形结构如何演化为晶体结构？”成为了亟待解决

的关键科学问题。Jacobsen 与 Molinero^[44]通过分子动力学模拟，分别研究了无定形水合物核和水合物晶核的稳定性和生长过程，并且分析了影响水合物无定形核向晶核转变过程中的热力学和动力学因素。研究表明无定形水合物核的分解温度仅比水合物晶核低 10%左右，而且在所有的温度下，水合物的临界无定形核的尺寸均大于水合物临界晶核。水合物晶核与温度的关系可以很好地符合 Gibbs-Thomson 关系，如图 2-7 (A)。而且无论是水合物晶核还是无定形核均能生成水合物晶体，这说明水合物晶体与无定形水合物结构相比是热力学稳定相，意味着无定形的水合物结构总是倾向于转化为晶体结构。而在水合物晶核的生长过程中，亚稳态的 sII 型水合物结构较 sI 型结构表现出更优的生长能力，并且随后进一步演化为稳定的 sI 型晶体。如图 2-7 (B) 所示，典型的 sI 型水合物晶核能通过 $5^{12}6^3$ 笼作为桥梁诱导 sII 型笼子的生长。这与 Walsh 等人^[45]通过全原子分子模拟研究从液相中直接形成水合物的过程得到的结论类似。他们的结果表明在成核的初期， 5^{12} 笼子较 $5^{12}6^2$ 笼子处于优势地位，sI 型和 sII 型笼子结构并存生长， $5^{12}6^3$ 笼子结构存在于 sI 型和 sII 型晶体的界面。

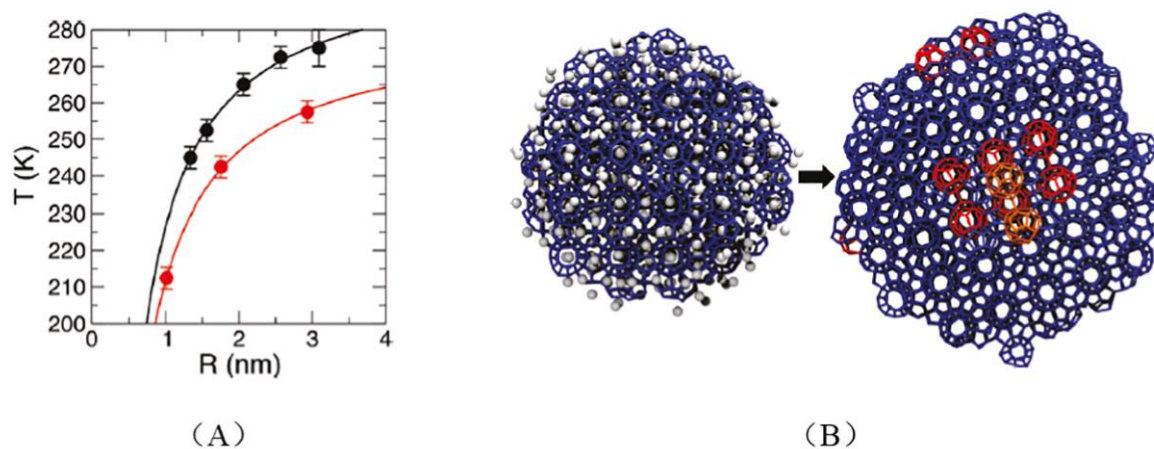


图 2-7 无定形水合物核、水合物晶核的温度函数关系与水合物结构的演化过程^[44]。(A) 水合物晶核（黑色）和无定形核（红色）半径大小与温度之间的函数关系，曲线由 Gibbs-Thomson 方程拟合。(B) sI 型水合物晶核的生长演变过程。白色小球表示客体分子，sI 型水合物结构中的水分子用蓝色的短棒表示，sII 型水合物结构中的水分子用橙色的短棒表示，红色的短棒则表示 sI、sII 型结构之间的 $5^{12}6^3$ 笼。

Fig.2-7 The evolution process of amorphous nuclei and crystalline to hydrate^[44]. (A) Melting temperature of crystalline (black) and amorphous (red) nucleus as a function of their radius. The lines are the fits with the Gibbs-Thomson relation. (B) Growth and evolution of sI hydrate crystal nucleus. White spheres represent guest molecules, blue short rods represent water molecules in the sI structure, orange short rods represent water molecules in the sII structure, and red short rods represent $5^{12}6^3$ cages between the sI and sII type structures.

由于水合物成核过程为稀有事件，液相中溶解的客体分子较少时，成核速率极低且很难控制液相中的气体分子浓度。故在上述大部分研究中大多采用了液相中高的客体分子饱和度、高驱动力的条件。因此也有部分的科研人员认为这些条件可能会加速水合物的成核过程，甚至改变水合物的成核机理。Knott 等人^[46]采用分子动力学方法研究了正常过饱和度的溶液中水合物的成核过程，发现水合物临界晶核非常大而且成核率很低。这表明在真实条件下水合物的均匀成核过程不可能发生。

2.2.2 非均匀成核

实际条件下，溶液不可避免地要与外界表面接触，根据经典成核理论，晶体依托固体表面发生非均匀成核需要越过的自由能势垒远低于均匀成核过程，因此液-固转变过程更倾向于发生非均匀成核。就目前针对水合物的非均匀成核研究而言，人们普遍关心固体表面大致可以分为三类，大部分关于气体水合物与固体表面相互作用的研究都集中在此。在研究自然赋存条件下气体水合物的成核、生长、赋存等过程中，由于气体水合物往往在海底沉积物、永久冻土层的孔隙中生成。因此，包括诸如二氧化硅沙粒、黏土等不同类型的地质组分充当了外界固体表面的角色。而在深水油气开采、集输等过程及部分实验室反应釜的生成实验中，金属表面也常作为外界固体表面促进气体水合物成核。此外，还有很多添加物（添加剂）也可为水合物非均匀成核提供成核位点，包括各种纳米材料和各种化学药剂等。目前已有很多实验和计算模拟研究表明添加纳米颗粒能促进气体水合物成核^[47,48]，一定浓度下的化学药剂（即便是水合物抑制剂）也能促进水合物的非均匀成核^[49,50]。

Bai 等人^[51-53]使用分子动力学模拟的方法对二氧化碳在羟基化的二氧化硅表面的成核生长行为进行了广泛的研究，在三相体系（二氧化碳气泡-水-羟基化二氧化硅）中，水合物优先在三相接触线附近成核生长，羟基化二氧化硅能通过氢键作用稳定羟基附近的水合物笼结构，且水合物会朝着二氧化碳气泡一侧优先生长，如图 2-8（A）所示。水合物在羟基化二氧化硅表面的成核过程可以分为三个步骤，如图 2-8（B）所示，在最接近二氧化硅表面的羟基处，水分子会先吸附形成一层类冰状的薄层，随后形成一层中间层作为过渡结构，最终二氧化碳水合物层将在中间过渡层上形成。中间层的存在，很好地对固体表面和水合物层之间的晶格作出了适配。此外，固体表面的润湿性会显著地影响气体分子在固体表面附近的分布以及周围水分子的局部结构，通过对不同亲水性表面的考察，发现水合物的成核过程在亲水性较弱的表面上更容易发生。这说明固体表面如

果具有较强的亲水性，反而不利于水合物的成核过程。此外，Hou 等人^[54]研究了在二氧化硅构成的弹性密闭空间内水合物的生长，发现水合物成核诱导时间在二氧化硅层弹性发生变化时存在一个最小值，即当二氧化硅层间弹性较弱时，体系中水合物成核生长最快，过强或过弱的层间弹性都不利于水合物的生长。Yan 等人^[55,56]研究了气体水合物在黏土表面的成核生长过程，其羟基化边缘位点可以促进甲烷水合物成核，并对水合物笼子结构的形成具有稳定作用。

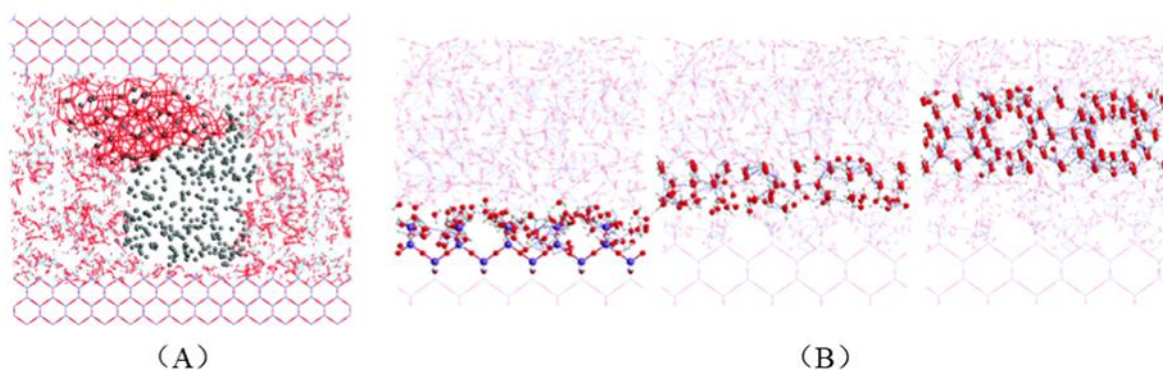


图 2-8 羟基化二氧化硅表面上二氧化碳水合物的成核过程。(A) 水合物在气-液-固三相线附近的成核生长快照^[53]。(B) 二氧化硅表面形成二氧化碳水合物的动力学路径^[52]。

Fig.2-8 Nucleation of carbon dioxide hydrate on the surface of hydroxylated silica. (A) A snapshot of the nucleation growth of a hydrate near the gas-liquid-solid three-phase line^[53]. (B) Kinetic pathway of carbon dioxide hydrate formation on silica surface^[52].

Zi 等人^[57]研究了甲烷水合物在金属表面的成核过程，研究结果表明光滑的铁表面由于会吸附一层致密的水膜而不利于水合物的形成，而在粗糙的铁表面，甲烷受表面作用的影响在凹槽内富集，促进了甲烷水合物的生长，如图 2-9。在水合物成核过程中添加一些诸如石墨烯、氧化石墨烯等人造材料时，水合物的成核生长过程也会受到显著的影响，如图 2-10。Li 等人^[58]采用分子动力学模拟研究了不同大小及氧化度的石墨烯薄片对甲烷水合物形成的影响，发现石墨烯薄片的尖角会嵌入到水合物笼状空腔结构当中，并扰乱局部的水分子结构。较大的石墨烯薄片还能大量吸附其周围溶液中的甲烷分子，从而抑制水合物的生长。而氧化石墨烯薄片则可以通过表面基团与水合物表面及液相水分子之间形成氢键作用，显著降低水分子活度，从而抑制水合物的生成。此外，Kim 等人^[59]的实验也表明氧化石墨烯的亲水表面通过对水分子的强烈束缚作用降低水分子的活度，从而抑制水合物的成核生长过程。

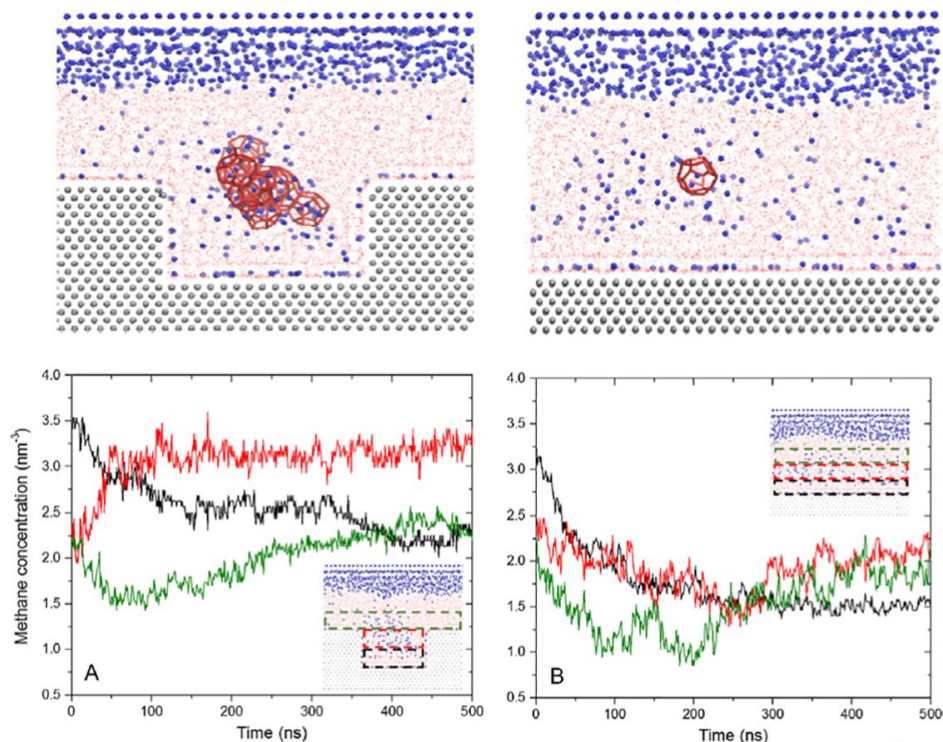


图 2-9 光滑及带有凹槽的铁表面上水合物成核过程快照及甲烷分子的浓度分布^[57]
 Fig.2-9 Snapshot of hydrate nucleation process and concentration distribution of methane molecules on smooth and grooved iron surface^[57]

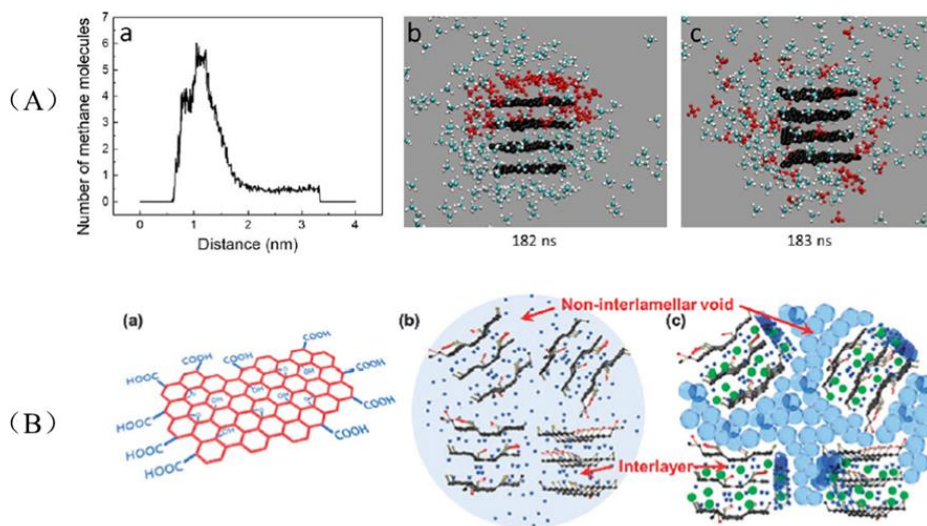


图 2-10 (A) 甲烷分子吸附在石墨烯表面^[58]; (B) 氧化石墨烯抑制水合物生长示意图^[59]。
 Fig.2-10 (A) Methane molecules are adsorbed on the graphene surface^[58]; (B) Schematic diagram of graphene oxide inhibiting hydrate growth^[59].

此外, He 等人^[60]发现亲水性二氧化硅表面与疏水性的石墨烯表面能显著影响甲烷气泡的溶解行为, 进而对水合物的形成过程产生不同的影响。亲水的二氧化硅表面极易

被水分子吸附占据，在液相中形成的气泡能比较容易地向液相中溶解甲烷，溶液中高浓度的甲烷易发生成核生长过程。而亲油的石墨烯表面则吸附甲烷气泡并使之形成较为平坦的界面或者在石墨烯表面与气泡之间形成有序的水分子层，这些现象都极大地阻碍了甲烷分子的溶解过程，进一步延缓了水合物的成核生长，如图 2-11。当模型中的甲烷呈均匀混合状态时，石墨烯表面通过吸附周围的甲烷分子形成均匀的水分子层，该结构能促进石墨烯表面与液相主体中生成的水合物之间的接触，而二氧化硅表面则能通过表面的羟基与水合物形成稳定的氢键连接。这些现象表明气体水合物在不同的润湿性及分子结构的表面上表现出了不同的成核生长机制。

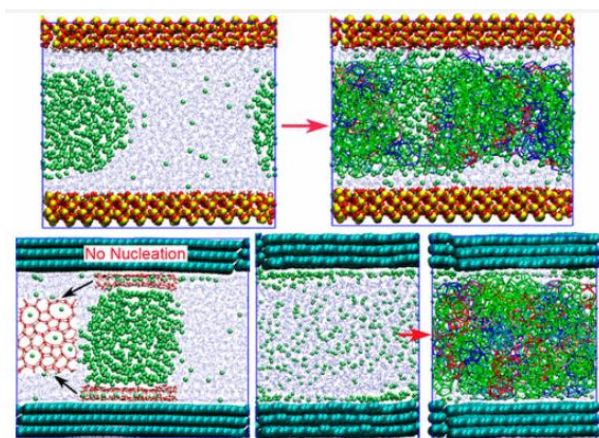


图 2-11 不同润湿性表面上水合物的成核^[60]

Fig.2-11 Hydrate nucleation on surfaces with different wettability^[60]

因此，对于气体水合物的非均匀成核过程而言，固体表面的亲疏水性、表面的形貌结构、粗糙程度等多种因素均能对其产生影响，复杂的表面性质产生了多种多样的成核现象和机理。表面的性质如何影响水合物的直接成核是一个值得探索的科学问题。

2.3 气体水合物技术的应用

2.3.1 二氧化碳地质埋存

温室效应是当前我们不得不面对的环境问题之一。随着森林植被的破坏和化石能源的大量使用，导致自然界碳循环的失衡。全球变暖导致冰川和永久积雪不断消融，以及由此带来的海平面上升、大量物种灭绝等问题持续威胁着人类的生存和永续发展。有研究表明二氧化碳是地球大气环境中重要的能影响气候的气体^[61]。减少二氧化碳气体排放将在一定程度上减缓温室效应。目前，已有很多采用碱性液体^[62,63]、离子液体^[64,65]吸收捕获燃烧烟道气及其他工业气体中二氧化碳的研究。而利用生成水合物的方法同样可以

达到捕集封存二氧化碳气体的目的。这一方法可以通过将二氧化碳注入到深海海水或海底沉积物层中，利用高压低温的环境使二氧化碳与水分子生成水合物，而且深海区域温度压力条件相对稳定，有利于二氧化碳水合物的长期稳定^[66,67]。

此外，还可以通过二氧化碳注入的方法置换天然气水合物藏中的甲烷气体，并生成二氧化碳水合物，这一方法既开发了天然气水合物藏，又实现了二氧化碳气体的长期封存。但是，目前由于二氧化碳直接置换开采天然气水合物的效率过低，限制了该方法的应用。分子动力学研究表明，置换过程中二氧化碳分子很难直接进入水合物笼子中置换出甲烷分子，必须首先破坏笼子，甲烷分子逸出后再由二氧化碳分子形成新的水合物笼结构，而且生成的二氧化碳水合物和冰结构也会进一步阻止传质的过程^[68,69]。该现象已在实验上被原位拉曼设备观测证明^[70,71]。目前也有研究表明，通过联合注热、减压等方法能显著改善二氧化碳置换开采水合物的过程，有效提高甲烷气体的产率^[5,72]。

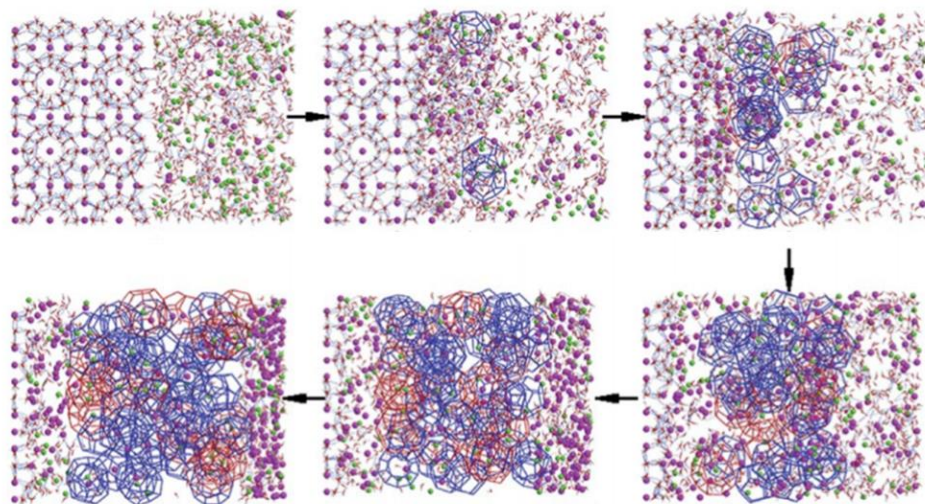


图 2-12 二氧化碳置换甲烷水合物的动力学过程^[69]

Fig.2-12 Dynamics of carbon dioxide replacing methane hydrate^[69]

2.3.2 气体储运

传统的气体输送往往是通过管道直送、罐车运输等方式。近年来，随着对气体水合物的深入研究，人们也开始尝试将水合物技术应用到气体储运领域。利用生成气体水合物的方法储运气体，即通过将目标气源在一定的温度、压力条件与水反应，即可生成气体水合物。相比于直接输运气体、液化气而言，气体水合物作为固体往往更加安全、稳定。在气体储运方面，该技术最典型的应用就是利用生成水合物实现氢气的储集。

氢气作为可再生、可持续的新型燃料已引起人们的高度重视。在实际应用中，已发现多种可应用于氢气存储的材料，包括纳米结构材料，碳基材料和金属氢化物等^[73-75]。

然而，开发高效的储氢材料仍然具有挑战性，氢气的储存仍然是制约氢能利用的瓶颈。近年来，生成气体水合物作为极具前途的储氢技术已被广泛研究^[76-78]。相比于其它储氢材料，氢气水合物在常温常压条件下即可分解，不需要额外的能量。而且氢气水合物在释放氢气后生成的产物是水，不会对环境造成破坏。此外，目前已经发现的一些多分子占据的氢气水合物结构将有可能进一步提高水合物储氢能力^[79]。

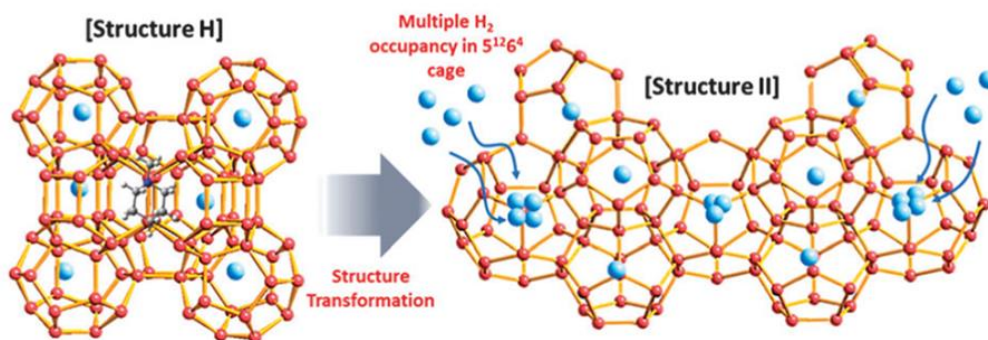


图 2-13 水合物结构转变与多氢气分子占据水合物笼结构示意图^[79]

Fig.2-13 Schematic diagram of hydrate structure transition and multi-hydrogen molecules occupying hydrate cage structure^[79]

2.3.3 气体分离和海水淡化

不同组分的气体由于其分子大小、极性及其生成水合物所需的温度压力等条件不同，而在水合物形成的难易程度上呈现出差异。利用这种差异，即可在一定的条件下使部分气体组分与水生成气体水合物，从而实现原混合气体组分的分离。这种方法可应用于燃气、烟道气中二氧化碳的捕集^[80]、低浓度煤矿瓦斯气中收集甲烷^[81]以及对三氟甲烷等温室气体的捕集^[82]。此外，还有一些借助纳米材料生成低维水合物，从而实现气体分离的理论研究，如一氧化碳、二氧化碳与氢气的分离^[17,18]。

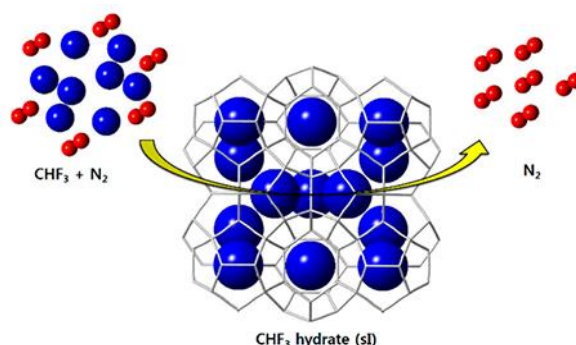


图 2-14 利用生成水合物的方法分离 CHF_3 和 N_2 ^[82]

Fig.2-14 Separation of CHF_3 and N_2 by hydrate formation^[82]

生成气体水合物的方法进行海水淡化的原理则是利用水合物在生成过程中很难包含电解质的性质。气体水合物的结晶生长过程，是一个排盐的过程^[83]。Kang 等人^[15]的

研究表明, 采用水合物法对海水中的钠离子、钾离子、镁离子、钙离子等阳离子的去除效率达 71% - 94%, 对硫酸根、氯离子等阴离子的去除率可达 73% - 83%。此外, 他们还发现该方法的脱盐效率与生成水合物的气体种类及压力有关。Babu 等人^[14]发现利用丙烷作为客体分子生成水合物具有将分散在硅砂中的水分子抽提到硅砂表面的能力, 这种迁移大大加速了水合物的生长。利用生成水合物脱盐实现海水淡化的方法相比较于膜分离法、电渗析法等传统的海水淡化工艺更加经济环保, 合理地发展应用水合物脱盐方法, 将可能使海水成为淡水资源的巨大来源, 将有效缓解当前淡水资源短缺的问题。

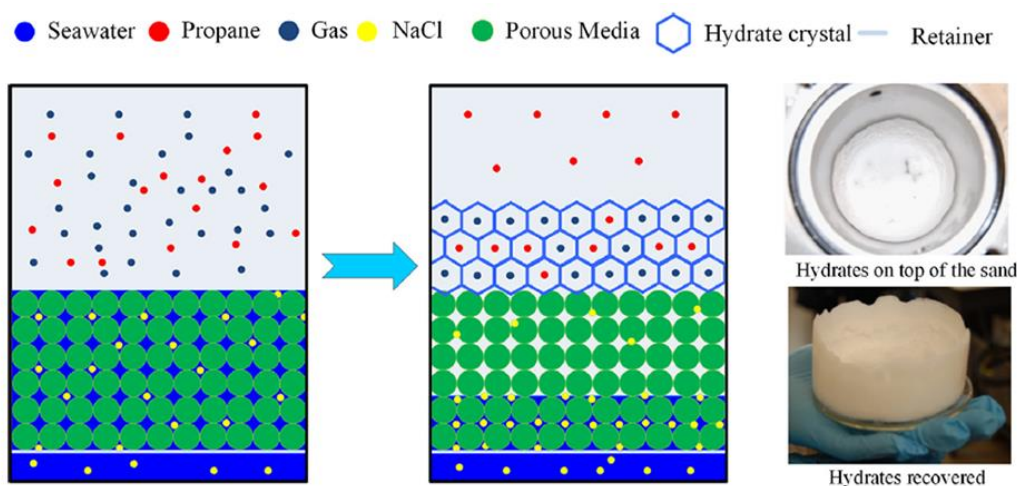


图 2-15 基于水合物脱盐法的海水淡化示意图^[14]

Fig.2-15 Schematic of seawater desalination based on hydrate desalination method^[14]

第三章 固体表面影响水合物晶核稳定性研究

水合物不仅仅作为未来的潜在能源，在实验和理论上得到了广泛的研究，而且水合物生成也可以作为一种技术广泛应用在多种领域中。理解和控制水合物的形成是水合物研究领域至关重要的课题。实际条件下，无论是对存在于海底沉积物和多年冻土地区的水合物资源的勘探、评价以及开采，还是防止由气体水合物的形成而引起的天然气和石油开采和集输管道的堵塞都必须深入地理解水合物的成核生长机理和过程，尤其是水合物的非均匀成核。

关于水合物成核机理的讨论很多，而非均匀成核过程由于有固体表面的参与，显得更为复杂。许多实验和理论研究表明，固体颗粒可以促进水合物的形成。但是最近的实验表明，疏水表面可以通过吸附甲烷作为成核位点促进甲烷水合物的成核，而亲水表面则不能产生明显的促进效果^[84]。而 Cox 等人^[85]甚至证明甲烷水合物的形成对添加各种杂质颗粒不敏感，成核现象始终发生在固/液界面之外。固体表面是否能够影响水合物的成核过程？怎样的固体表面能够允许水合物在其表面成核生长？当前，这些问题亟待得到回答。此外，Ripmeester^[86]还回顾了影响水合物成核和分解的其他因素，所有这些因素的综合作用增加了水合物成核和生长研究的复杂性。因此，固体表面对水合物成核作用的影响仍然难以捉摸，亟待做出巨大的努力来获得对水合物非均匀成核生长过程的微观层面的认识。

由于气体水合物表面是亲油的^[87,88]，结合上述存在分歧的实验观点，在本章中我们将通过 MD 模拟来研究一个油湿性固体表面对水合物晶核的影响。借由表征晶核在固体表面上形成的界面结构的转变过程，为固体表面如何影响水合物形成提供了分子见解，促进对水合物异相成核的深入了解。可以直观地进行假设，如果固体表面对水合物晶核具有稳定的作用，则晶核倾向于驻留在固体表面附近，并能保持相当的稳定性。反之，如果晶核倾向于远离固体表面，并在相互作用过程中不断分解，则说明固体表面的存在不利于晶核稳定。

3.1 模型及模拟方法

3.1.1 分子模型

为研究固体表面对水合物晶核稳定性的影响，设计了包含固体表面和不含固体表面的两类模型作为对照，如图 3-1 所示。水合物晶核由 sI 型水合物晶体结构预构建，晶核

半径 $r = 25 \text{ \AA}$ ，客体分子及水分子均采用粗粒度模型（单个珠子表示一个分子）。固体表面为具有典型的六方格子构造的单层固体表面（结构类似于石墨烯），固体表面的半径为 $R = 30 \text{ \AA}$ 。此外，每个模型中还包含 20452 个 mW 水分子作为水合物晶核所处的液相环境，周围的液相环境中没有额外放置溶解的客体分子。我们充分考虑了周期性边界条件的影响，并且在所有初始模型的配置中均采用了一致的客体分子-水分子总数，这些设置可确保构建的模型的模拟结果具有可比性^[89,90]。不含/含固体表面的模型在经过 1 ns 的 NPT 系综弛豫后，模拟盒子的尺寸分别为 $87.5 \text{ \AA} \times 87.5 \text{ \AA} \times 87.5 \text{ \AA}$ 和 $87.9 \text{ \AA} \times 87.9 \text{ \AA} \times 87.9 \text{ \AA}$ 。

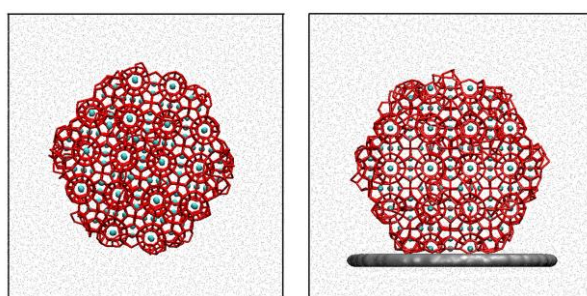


图 3-1 初始体系模型图，左侧模型为不含固体表面的体系，右侧模型包含固体表面。其中灰色的平板表示固体表面，青色的珠子表示客体分子，银色的小点表示周围液相环境中的水分子，红色短棒表示形成最大水合物团簇的水分子。

Fig.3-1 The initial configuration of simulation systems without slab (left) and with slab (right). The solid slab is shown with gray plate, guest molecules with cyan balls, liquid water with silver dots, and the largest hydrate cluster with red sticks.

3.1.2 力场参数及模拟设置

在这项研究中使用了 mW 水分子力场^[91]，该力场中水分子采用单个粒子表示。该模型具有短程三体相互作用，用以表现四面体形式的氢键相互作用，其相互作用能具有 Stillinger-Weber (SW)^[92]形式：

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (3-1)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - 1 \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \quad (3-2)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda\epsilon \left[\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0 \right]^2 \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - a\sigma} \right) \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - a\sigma} \right) \quad (3-3)$$

其中， r_{ij} 是体系中粒子 i 和粒子 j 之间的距离， θ_{ijk} 是体系中粒子对 i - j 和 i - k 位置矢量间的夹角。常数 $A = 7.049556277$ ， $B = 0.6022245584$ ， $\gamma = 1.2$ ， $a = 1.8$ ， $\theta_0 = 109.5^\circ$ 。

水分子的四面体参数 $\lambda_w = 23.15$ ，平衡距离 $\sigma_{ww} = 2.3925 \text{ \AA}$ ，能量标度为 $\epsilon_{ww} = 6.189 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。尽管在该模型中使用了单个粒子代替水分子，但仍能模拟液态水、冰、水合物的结构和相位关系，被广泛应用于这些体系的研究当中^[43,46,93-97]。

客体分子由单个粒子表示，客体分子力场参数采用 Jacobson 等人^[43]的设置，我们选取 M 粒子参数， $\sigma_{ws} = 4.05 \text{ \AA}$ ， $\epsilon_{ws} = 0.240 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\sigma_{ss} = 4.08 \text{ \AA}$ ， $\epsilon_{ss} = 0.340 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，用以更好地反映 sI 型水合物的结构。

固体表面在整个模拟过程中始终被设置为刚体。固体表面与水分子、客体分子之间的相互作用由两体 SW 势描述。模型中水分子和固体表面之间的相互作用参数采用 Lupi 等人^[95]的设置。客体分子与固体表面之间的相互作用参数 ϵ_{si} 为 $0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[85]。本章模拟中采用的所有力场参数汇总于表 3-1 中。

本研究采用 LAMMPS 软件包^[98]进行分子动力学模拟，模拟设置采用 NPT 系综，进行了一系列不同温度的模拟，温度范围为 240 K - 270 K，取样间隔为 5 K，所有体系的压力相同，均为 50 MPa。Nose-Hoover 恒温器和恒压器用于温度、压力控制，阻尼参数均为 1 ps ^[99,100]。模拟时间步长设置为 10 fs ^[91]。模拟开始前，首先在 270 K，50 MPa 条件下，固定水合物晶核/固体表面，进行 1 ns 的弛豫，以消除初始建模带来的影响。随后取消对水合物晶核的固定，进行 100 ns 的动力学模拟。

表 3-1 模拟体系中各组分采用的力场参数

Table 3-1. Interaction Parameters for the Model Systems

	$\epsilon(\text{kcal/mol})$	$\sigma(\text{\AA})$
water	6.189	2.3925
guest	0.34	4.08
water-guest	0.24	4.05
water-slab	0.13	3.2
guest-slab	0.27	3.9

3.1.3 水合物识别算法及平均力势计算

不同于大多数 mW 水分子模型体系中广泛采用的水合物识别算法^[101]，本研究中为了更准确地探究水合物晶核大小的变化，采用了一种基于拓扑连通的识别算法^[102]。该算法识别体系中最大的水合物晶核，用于追踪体系中预构建晶核的连续变化，以避免液相中其它具有类似水合物取向的零散水分子的干扰。该算法的主体结构可大致分为三部分，即判定氢键、识别水环、水环拼凑成笼。

对于全原子模型，关于水分子之间形成氢键的判定往往采用键长和键角两个参数，即 $R_{OO} < 0.35 \text{ nm}$ 和 $\angle HOO = 30^\circ$ 作为判据， R_{OO} 参数表示这两个水分子中的 O-O 之间的距离，而 $\angle HOO$ 参数则表示水分子中-OH 键与 O-O 向量之间形成的夹角。由于在本章模型中使用了 mW 力场，水分子由单个点来表示，而该力场作用势的形式中包含了点与点之间的相位关系，因此采用的算法仅以参数 $R_{OO} < 0.35 \text{ nm}$ 作为邻近的两个水分子之间形成氢键的判据。

对水环的识别则可由任意一个水分子出发，通过与该水分子形成氢键的近邻水分子逐渐向前遍历，直至形成闭环或超出遍历深度退出。当遍历完体系中所有的水分子后，将所有的闭环存储于栈。然后对所有存储的闭合路径进行判断，再从栈中剔除非最短闭环路径。非最短闭环路径则意味着该路径中存在一个更短的闭合路径，图 3-2 中展示了部分常见的水环结构。

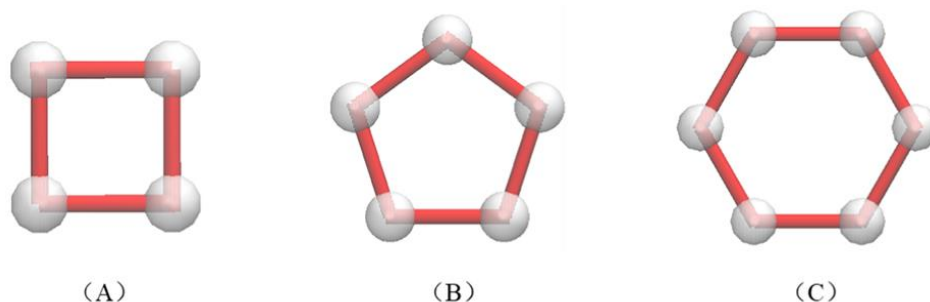


图 3-2 氢键网络中识别的水环示意图。(A) 四元水环，(B) 五元水环，(C) 六元水环，白色半透明小球代表水分子占据的格点位置，红色短棒表示形成的氢键。

Fig.3-2 Schematic representation of the water ring in a hydrogen bond network. (A) four-member water ring, (B) five-member water ring, (C) six-member water ring, white translucent spheres represent the positions of lattice points occupied by water molecules, and short red bars indicate the hydrogen bonds formed.

在该算法中，水合物中的笼子的结构是由水环拼凑而来。图 3-3 展示了组成 sI 型水合物晶体的两种水笼子结构：小笼子 (5^{12}) 和大笼子 ($5^{12}6^2$)。小笼子的结构由 12 个 5 元环构成，大笼子由 12 个 5 元环和 2 个 6 元环构成。水环与水环之间通过共用边来进行连接，即水笼子被看作是由五元环、六元环拼凑成的碎片组成。此外，使用这种自下而上的拼凑笼子的方法可以对尚未封闭的笼结构进行识别，即识别水合物的碎片，显著地扩大了识别范围。

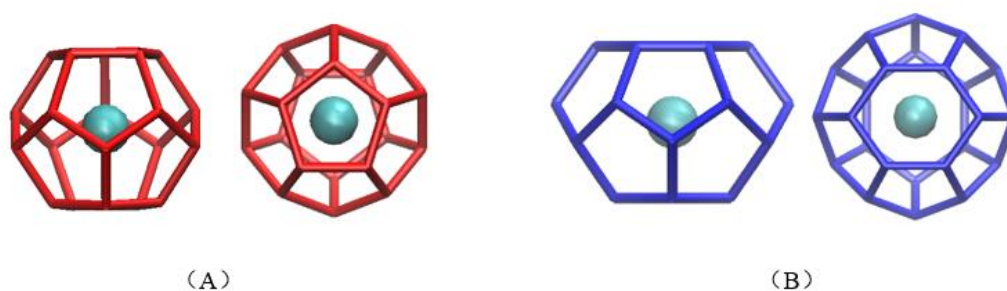


图 3-3 水合物识别算法中识别的典型的 sI 型结构组成示意图：(A) 小笼子 (5^{12}) 和 (B) 大笼子 ($5^{12}6^2$)。青色的小球表示客体分子，红色和蓝色短棒分别表示小笼子和大笼子周围的水分子形成的氢键网络。

Fig.3-3 Schematic diagram of typical sI-type structures identified in the hydrate recognition algorithm: (A) small cage (5^{12}) and (B) large cage ($5^{12}6^2$). Cyan spheres represent guest molecules, and red and blue short rods represent hydrogen bond networks formed by water molecules around the small and large cages, respectively.

本文中所涉及的计算平均力势 (PMF) 的部分，除了计算客体分子与水合物晶核表面间的吸附自由能而外，均通过密度分布予以计算^[103]：

$$G = -k_B T \ln[\rho / \rho_0] \quad (3-4)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是绝对温标， ρ 是垂直于固体表面方向的客体分子的密度， ρ_0 是体系中客体分子的平均密度。

由于水合物表面是动态且不规则的，因此对客体分子与水合物表面间的 PMF 则采用伞形采样^[104]和 WHAM^[105]方法来计算客体分子与水合物表面结合的自由能。

3.2 水合物晶核变化的动力学过程

前期的研究表明，温度对于特定尺寸的水合物核的稳定性有显著影响^[44]。为了确定固体表面对水合物晶核稳定性的影响，我们首先对我们构建的含/不含固体表面的两种模型分别选择了 6 组不同的温度进行模拟，以确定构建的水合物晶核的临界稳定温度。模拟过程中水合物晶核大小随模拟时间的变化如图 3-4 所示。在我们采用的水合物晶体识别算法中，晶核中的水分子数目被定义为水合物晶核的大小，这种定义方法广泛应用在水合物和冰的分子模拟研究中^[95,106-108]。对于不含固体表面的模型体系，模拟温度从 270 K 开始，每隔 5 K 进行一次时长为 100 ns 的模拟，模拟的最低温度为 245 K，NPT 系综设定的压力始终保持在 50 MPa。当模拟体系温度为 270 K 时，水合物晶核从一开始就持续不断地分解，直至 33.0 ns 时完全分解。而当模拟的温度下降至 265 K 时，水合物晶核在经过一定程度的分解过程后能够保持晶体结构并持续稳定存在，尽管平衡之

后的水合物晶核变得较小 (~1730 个水分子)。这一结果与 Jacobson 等人^[44]在相同的温度、压力条件下通过计算得到的水合物的晶核大小的临界值相当。在更低温度的模拟体系中,随着体系温度的降低,经过一定分解过程达到动态平衡的水合物晶核的最终稳定大小在逐渐增大。特别地,在温度为 245 K 的体系中,水合物晶核大小在经过弛豫过程后的整个模拟时间内几乎没有缩小。而对于含固体表面的模拟体系,模拟温度从 265 K 开始,在该温度压力条件下,相比于已经能存在稳定晶核的无固体表面体系,存在固体表面的体系中的水合物晶核将持续分解,直至完全消失。只有当温度进一步下降直到低于 250 K 时,相应体系中的水合物晶核才能在经过一定时间的分解后最终达到一个稳定的状态 (~2100 个水分子)。

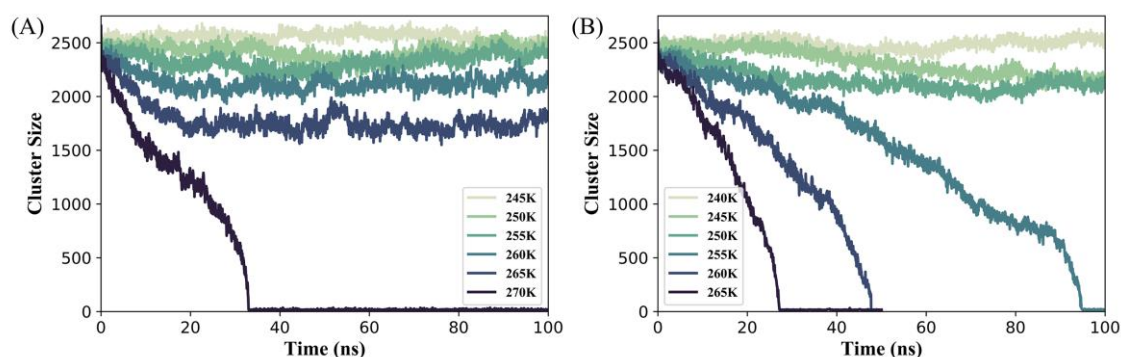


图 3-4 模拟压力设置为 50 MPa 时,不同温度下水合物晶核的尺寸随模拟时间演变:(A) 不含固体表面的体系,(B) 含固体表面的体系。

Fig.3-4 Time evolution of hydrate nucleus size at different temperatures at 50 MPa: (A) without slab and (B) with slab.

通过对 265 K, 50 MPa 的温度压力条件下带固体表面和不带固体表面的两类模型的动力学轨迹进行分析,我们发现在相同的温度、压力条件下,固体表面的存在导致了水合物晶核的失稳。如图 3-4 所示,在不含固体表面的体系中,水合物晶核随着模拟时间的不断变化。结合一组典型的模拟快照(图 3-5 (A)),从动力学模拟开始到~20 ns,水合物晶核处于一个逐渐变缓的分解过程中。在分解过程中,水合物晶核的外表面暴露出大量的半笼、水环结构,客体分子随着水合物笼子的破坏进入液相水中。在~20 ns 之后,水合物晶核的分解达到平衡,尽管水合物晶核的形状不断发生变化,但其大小基本保持稳定(分解-生长过程保持动态平衡)。在这个过程中,我们发现在水合物表面某些笼子被破坏,客体分子向水中溶解的同时,水合物晶核表面暴露出的大量的半笼、水环等残余结构也能重新捕获靠近水合物晶核表面的已溶解的客体分子,并通过其诱导形成新的水合物笼子。而对于相同温度压力条件下含固体表面的体系来说,尽管水合物晶核

的分解-重新生长过程依旧存在，但由于固体表面的存在，客体分子在模拟过程中倾向于在固体表面上形成吸附层，其中包括对靠近界面处水合物晶核中的客体分子吸引破坏水合物结构后释放出的客体分子和晶核其他远离表面位置在之前的动力学分解过程中释放并游离于液相后形成吸附的客体分子。我们通过观察整个固体表面与水合物晶核相互作用的动力学过程发现，固体表面与客体分子之间的相互作用还会直接导致靠近固体表面一端的水合物晶核中的笼子结构失稳，以至于水合物晶核近固体表面的一端笼子结构中的客体分子的溶出量远大于远离固体表面的部分。因此，在含固体表面的体系中，水合物晶核会在分解的过程中呈现出“陀螺”状的外形。水合物晶核在含固体表面的体系中呈现出的这种不规则的外形在相同晶核体积的条件下具有更大的相界面，这意味着会有更多的半笼状结构或者残余水环等结构存在，加快了水合物晶核的分解过程。同时，还可以观察到固体表面上大量的客体分子与水分子的竞争吸附导致其表面上吸附的水分子大量减少，水合物晶核与固体表面之间的连接被进一步被削弱，最终随着固体表面上客体分子吸附层的形成而使得水合物晶核在~18.9 ns 时离开固体表面。最终，水合物晶核进入液相后在~27.3 ns 时彻底分解。

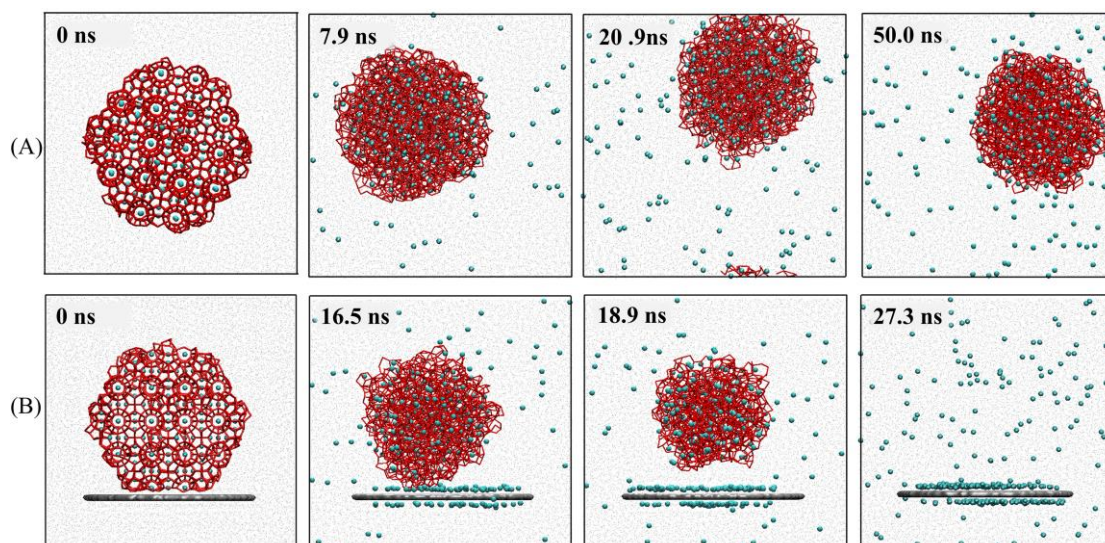


图 3-5 不含固体表面 (A) 和含固体表面 (B) 的系统在 265 K 和 50 MPa 下的动力学轨迹快照。在没有固体表面的系统中，水合物晶核呈现出球形或椭球形，而在含固体表面的系统中，水合物晶核呈现陀螺状外形。

Fig.3-5 Snapshots of dynamic trajectories for the system without slab (A) and with slab (B) at 265 K and 50 MPa. The hydrate nucleus is spherical or ellipsoidal shape in the system without slab, while it exhibits the gyro-shape in the system with slab.

3.3 水合物晶核界面结构的变化规律

由于固体表面的存在，水合物晶核在经过弛豫过程之后，水合物晶核近固体表面一端的表面上的水分子会与固体表面上吸附的水分子层通过氢键作用形成一些空间网络结构。为了更加细致地刻画固体表面与水合物晶核之间的直接相互作用方式，我们对水合物晶核在固体表面上形成的这些界面结构进行了划分。我们通过笼状结构识别算法将水合物晶核在固体表面上形成的界面笼状结构划分为两类：完整笼子和半笼，即将由水分子构成完全封闭的笼状网络结构包含客体分子并在结构中包含有固体表面上吸附水分子的笼子结构识别为完整笼子，而将把客体分子以“穹顶”状结构覆盖于固体表面上的水分子空间网络定义为半笼结构，如图 3-6 (A) 所示。基于水合物晶核在固体表面上形成的这两种界面笼状结构，我们将把固体表面对水合物晶核的直接作用过程分为完整笼子向半笼的转换过程和半笼的融合过程两个部分进行分析。

完整笼子向半笼的转换过程：经过弛豫过程后，水合物晶核在固体表面形成的这些界面结构中包括完整笼子和半笼结构，这些结构在水合物晶核与固体表面相互作用的动力学过程中呈现出规律性的消长变化。如图 3-6 (B)，通过对固体表面上水合物晶核界面结构中的水合物笼型结构进行分类统计，我们发现在模拟开始之后，水合物晶核在固体表面上形成的界面结构中的完整笼子的数目会迅速开始衰减，而半笼数目的下降则较为缓慢。在这个过程中，由于固体表面对其附近的完整水笼中的客体分子有较强的相互作用，导致这些完整的水合物笼子结构的稳定性降低，与远离固体表面处的完整水合物笼子结构相比，更容易破裂。而固体表面附近完整笼子结构破裂所释放出的客体分子则倾向于直接吸附在固体表面上，其中与水合物晶核结合起来并包含固体表面上吸附水分子的部分，转化为我们定义的水合物晶核界面结构中的半笼结构。因此，我们认为是在客体分子与固体表面间较水分子与固体表面间更为强烈的相互作用导致了大量的客体分子吸附于固体表面（固体表面是亲油的）。这个过程也能很好地解释在图 3-5 含固体表面的体系中，水合物晶核在固体表面上分解的动力学过程中整体呈现出的一种上大下小的“陀螺状”外形。

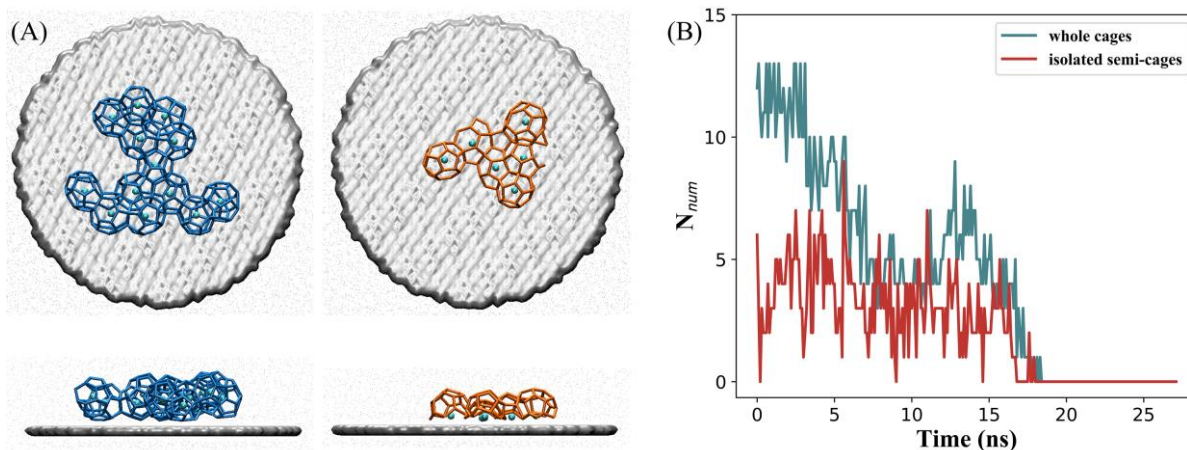


图 3-6 (A) 固体表面上的两种典型笼子结构：完整笼子结构（左）和半笼结构（右）。灰色平板表示固体表面，笼子结构中的水分子由蓝色或藏红花色的短棒表示，客体分子显示为青色小球，该结构取自 265 K，50 MPa 的轨迹。(B) 完整笼子和孤立的半笼子的数量随时间变化曲线。

Fig.3-6 (A) Two typical cage structures on the slab: the whole cages (left) and the semi-cages (right). The slab is shown with gray plate, water molecules are shown with blue or saffron stick, and guest molecules are shown with cyan balls. The structures were taken from trajectory at 265 K, 50 MPa. (B) The number of whole cages and isolated semi-cages with time evolution.

半笼的融合过程：在水合物晶核与固体表面相互作用的过程中，除了完整笼子向半笼结构的转化过程外，还存在着固体表面上吸附的水合物半笼的融合过程，这一过程表现为独立的、被水分子完全分割的客体分子间相互靠近或者插入被固体表面吸附的其他客体分子。该过程的最终结果是吸附于固体表面上的客体分子之间的水分子被排挤出去，最终形成客体分子间相互连通的状态。如图 3-7 (A)，我们展示了水合物晶核界面结构中典型的独立的半笼结构逐步融合形成连通的半笼状结构的过程，孤立的半笼结构中捕获的客体分子倾向于聚集在一起，在固体表面上形成客体分子层，表现为孤立的半笼结构在固体表面上的团聚（为清晰起见，仅显示了固体表面上吸附的客体分子由孤立状态逐渐演化为融合状态的过程）。独立的半笼结构向融合的半笼状结构转换过程的规律并非十分明显，这个过程与固体表面上每时每刻吸附-脱附的客体分子的位置有关，具有相当的随机性，如图 3-7 (B)。但总体来讲，在模拟刚开始时，孤立的半笼结构的数目较多，但随后就逐渐被融合的半笼结构数目超越，尤其值得注意的是，在水合物晶核离开固体表面前，都存在一个较大的融合尖峰（图 3-7 (B)，~15 ns），该峰的出现意味着，水合物晶核与固体表面之间已经出现了许多连通的半笼状结构融合成一片客体分子吸附层的过程。这个固体表面上的客体分子吸附层的出现，相当于一层客体分子驱离了之前吸附于水合物晶核与固体表面之间的水分子，这将大大削弱水合物晶核与固体表面之

间连接的强度。最终，两种类型的半笼结构的数量在 18 ns 时均变为零。我们认为正是水合物晶核与固体表面接触的界面结构部分中的半笼结构的不断融合，并逐渐形成客体分子吸附层，削弱了水合物晶核与固体表面之间的相互作用，从而使水合物晶核最终离开固体表面，进入液相。

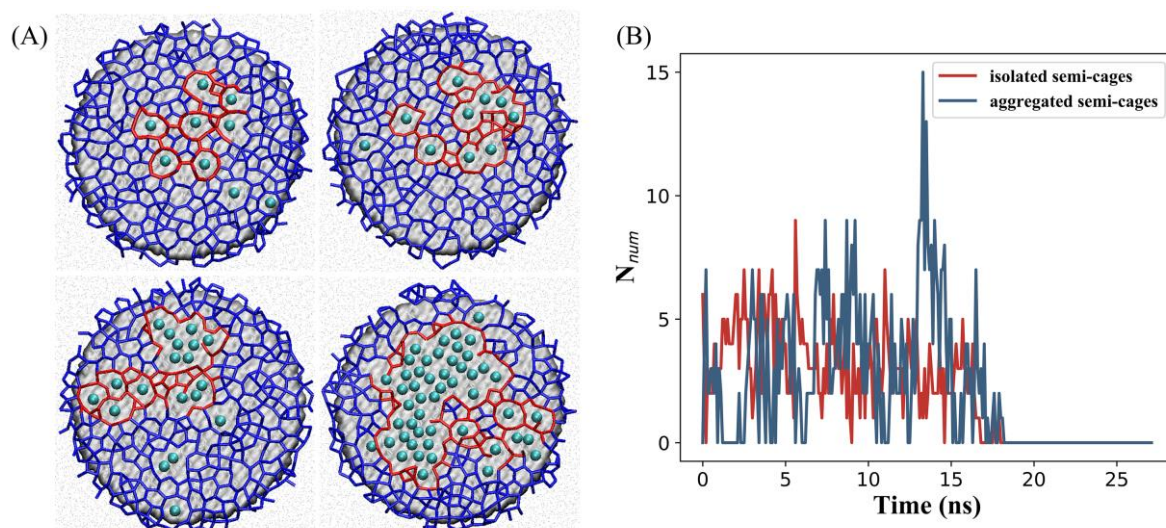


图 3-7 (A) 固体表面上半笼结构捕获的客体分子的融合过程。灰色平板表示固体表面，青色小球表示客体分子，水分子由蓝色短棒表示。红色短棒包围的区域是包含水合核客体分子的投影区域。该结构取自 265 K, 50 MPa 的轨迹。(B) 孤立半笼和融合半笼的数量随时间变化曲线。

Fig.3-7 (A) The evolution of guest molecules trapped by semi-cages on the slab. The slab is shown with gray plate, guest molecules are shown with cyan balls, and water molecules are shown with blue sticks. The area surrounded by red sticks is the projection region containing guest molecules of hydrate nucleus. The structures were taken from trajectory at 265 K, 50 MPa. (B) The number of isolated semi-cages and aggregated semi-cages with time evolution.

为了验证上述水合物晶核在固体表面上形成的界面结构的两步演化机理不是由尺寸效应引起的特殊情况，本章模拟中还构建了另一组包含更大的水合物晶核 ($r = 35 \text{ \AA}$) 的模型，模型中的客体分子与水分子比例与前述设置保持一致，确保模型体系之间的可比性。如图 3-8，可以看到固体表面上的完整笼子向半笼结构转变的过程，而且随着模拟时间的增加，孤立的半笼结构不断聚集融合形成了客体分子层。此后，水合物晶核由于其与固体表面间的相互作用被削弱而离开固体表面。这些现象与含有相对较小水合物晶核 ($r = 25 \text{ \AA}$) 的体系中研究得出的结果一致，进一步证明了水合物晶核在固体表面上的界面结构演变的两步过程的准确性。

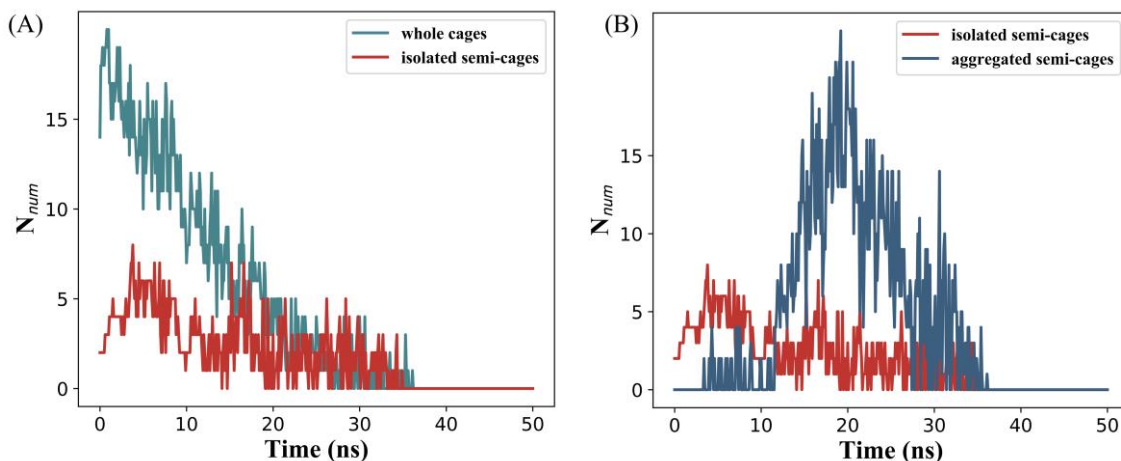


图 3-8 包含较大水合物晶核 ($r = 35 \text{ \AA}$) 的系统中各种笼子结构的数量随时间的变化：(A) 完整笼子和孤立的半笼结构；(B) 孤立的半笼结构和聚合的半笼结构。

Fig.3-8 The number of cages in system containing a larger nucleus ($r = 35 \text{ \AA}$) with time evolution: (A) whole cages and isolated semi-cages; (B) isolated semi-cages and aggregated semi-cages.

此外，我们还从另一个角度验证了该过程。如图 3-9，通过统计分析水合物晶核与固体表面之间距离与客体分子在固体表面上吸附量之间的关系，的确发现客体分子在固体表面上存在一个吸附积累的过程。在这个过程中，不断有客体分子吸附在固体表面上，但并未导致水合物晶核离开固体表面，这一过程对应于固体表面上完整笼子向半笼结构转化，以及孤立的半笼间的相互连通阶段。只有吸附相当数量的客体分子（在 $r = 25 \text{ \AA}$ 的模型中大约 50 个左右），才能最终完成晶核与固体表面间的客体分子的融合，之后随着固体表面上吸附的客体分子数目增多，晶核与固体表面之间的距离也在逐渐变大。

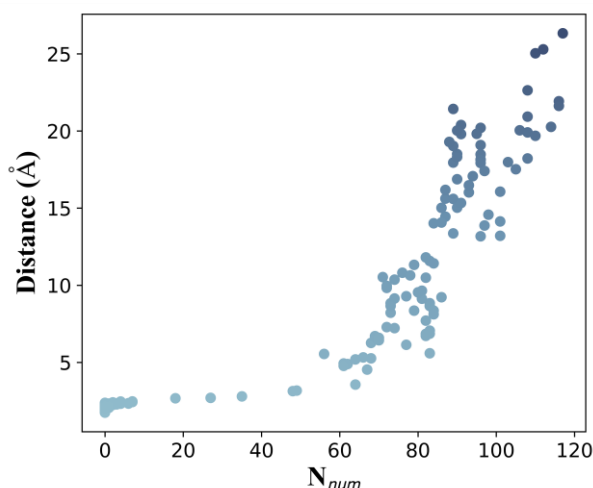


图 3-9 水合物晶核-固体表面之间的距离与固体表面客体分子吸附量的关系

Fig.3-9 The distance between hydrate nucleus and slab as a function of the adsorption quantity of guest molecules on the slab surface

3.4 固体表面影响水合物晶核稳定性机理

从之前的分析可以看出，固体表面上客体分子的积累，导致了水合物晶核的持续分解。因此，我们分别计算了客体分子与水合物晶核表面以及固体表面之间的 PMF。如图 3-10 所示，发现客体分子在水合物晶核表面的吸附自由能为 $1.65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而客体分子与固体表面间的吸附自由能为 $3.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这种巨大的自由能差异使得客体分子更倾向于吸附在固体表面，这也是导致处于固体表面附近的水合物晶核中的笼状结构更易于破坏的原因。客体分子与固体表面间较强的相互作用导致其更易于吸附在固体表面，而固体表面上客体分子的吸附累积和融合连通进一步削弱了水合物晶核与固体表面之间的相互作用，而客体分子层的形成是水合物晶核远离固体表面的主要原因。此外，溶液中溶解的客体分子在靠近固体表面时，也会被其吸附。因此，即便水合物晶核远离固体表面，也会受其间接作用的影响而导致继续分解。

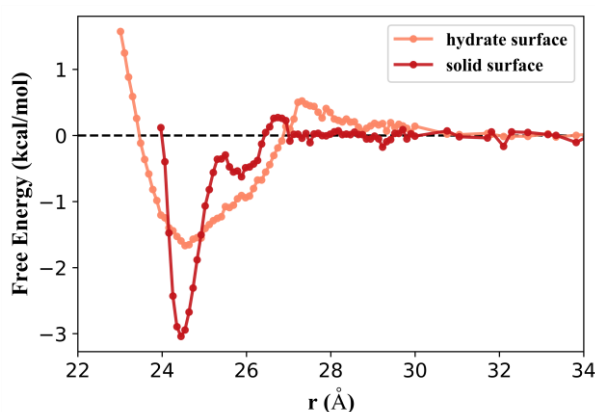


图 3-10 265 K, 50 MPa 下，客体分子吸附在固体表面和水合物晶核表面的自由能曲线。

Fig.3-10 The free energy for guest molecules adsorbed onto the solid surface and the hydrate surface at 265 K and 50 MPa.

3.5 本章小结

在本章中，采用分子动力学方法研究了含/不含固体表面的水合物晶核模型在不同的温度条件下平衡的动力学过程进行了充分的研究，发现亲油性固体表面的存在会导致在一定温度压力条件下原本可以达到分解平衡持续存在的水合物晶核的彻底分解。并且固体表面的存在还导致水合物晶核在分解的过程中呈现出更复杂的非类球型的形貌。此外，通过将经过弛豫过程后的在固体表面上的水合物晶核界面结构划分为完整笼子和半笼结构后，还发现了固体表面与水合物晶核相互作用的两步过程：完整笼子

中的客体分子受固体表面的相互作用的影响，导致其水分子空间网络结构的失稳破裂，吸附在固体表面上的客体分子形成半笼结构；固体表面上孤立的半笼进一步融合，直至形成客体分子层，导致水合物晶核与固体表面的相互作用被削弱，进而使水合物晶核离开固体表面。

通过分析客体分子吸附在固体表面和水合物晶核表面的 PMF 曲线，我们发现水合物晶核在固体表面上失稳分解并最终远离固体表面的原因与水合物晶核中包裹的客体分子与固体表面的相互作用强度有关。固体表面导致水合物晶核失稳分解的关键因素是客体分子在固体表面上吸附的自由能远大于其在水合物晶核表面吸附的自由能。正是这两种表面对客体分子的竞争吸附，导致了客体分子被不断地吸附在固体表面上。因此，在客体分子有限的环境中，这类固体表面的存在是不利于其附近水合物晶核的稳定的。同样地，该结论也暗示着这类对客体分子吸附能力较强的固体表面上在一定的温度压力条件下也不可能出现水合物的直接成核过程，这与 Cox 等人^[85]针对石墨烯表面的研究结果一致。

尽管我们在建模时使用的是亲油的固体表面，但是由于是固体表面和水合物晶核表面对客体分子的竞争导致了水合物晶核在固体表面上失稳的现象，这不影响我们得出一个更加具有普遍性的结论：对形成水合物的客体分子具有强亲和力的固体表面不利于水合物的成核过程。这些机制将对理解和控制气体水合物的生成及水合物添加剂的设计和选材提供必要的参考。

第四章 固体表面性质影响水合物晶核稳定性的研究

气体水合物的非均匀成核生长是实际条件下最主要的成核机制。自然条件下或人工实验生成气体水合物的过程中,涉及到各种各样的固体表面,例如二氧化硅、黏土、金属、碳基纳米材料等。而不同种类的固体表面性质差异巨大,如亲疏水性、晶格结构等,即使同种类型的固体表面也往往因表面曲率、表面缺陷、结晶程度及表面粗糙度等因素的影响而对气体水合物的成核生长过程产生不可忽视的影响。在本节的研究中,我们仍然通过固体表面与预构建的水合物晶核之间的相互作用过程入手,研究固体表面的不同性质对水合物晶核稳定性的影响,并由此推断气体水合物的非均匀成核过程。因研究周期的限制,在本章我们仅以研究两种不同表面性质对水合物晶核稳定性的影响入手,探讨两者间的相互作用机理。从上一章的研究中,我们发现正是固体表面对客体分子具有较强的亲和力,导致原本可以在某一温度压力条件下达到分解-生长动态平衡的晶核中的客体分子被竞争吸附,从而使水合物晶核失稳并分解消失。因此,在本章中我们将通过减小固体表面与客体分子之间的的相互作用参数,以获得对客体分子具有不同亲和力的表面。此外,我们还研究了在保持固体表面与客体分子之间的的相互作用参数不变的情况下,仅仅改变固体表面的曲率,以探究在同一种固体表面下,不同的弯曲程度对水合物晶核稳定性的影响。

4.1 固体表面-客体相互作用对水合物晶核稳定性的影响

4.1.1 模型及模拟方法

为研究客体分子具有不同亲和力的表面与水合物晶核间的相互作用过程,我们在本节当中采用了与上一章中含固体表面的模型体系完全一致的初始构型,如图 4-1 所示。仅通过减小固体表面与客体分子之间的相互作用参数 ϵ_{si} 来模拟具有不同客体分子亲和力的固体表面,模型中其余所有组分的力场参数保持不变。本节共模拟了 7 组包含不同亲和力表面的模型,固体表面与客体分子间的相互作用参数 ϵ_{si} 从 $0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 减小到 $0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 间隔为 $0.03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。水分子在整个模拟过程中被认为是周围环境,根据控制变量的需要,水-固体表面相互作用参数未进行调整。实际上,具有不同亲和力的固体表面上吸附的客体分子数目仍基于相同的水-固体表面相互作用强度,因此该设置对模拟结果没有本质影响。

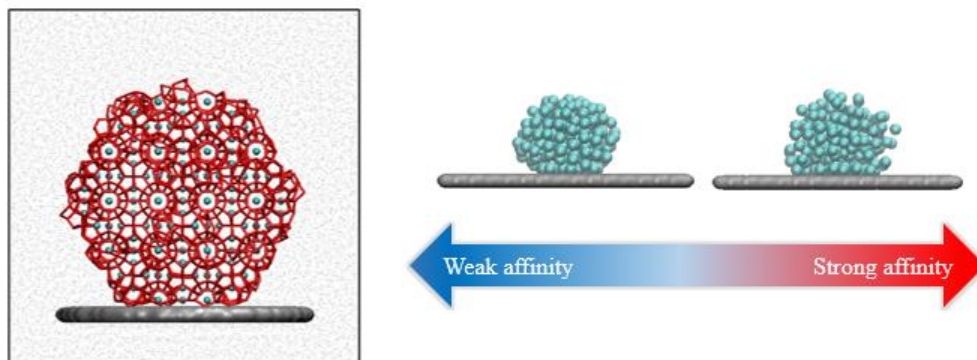


图 4-1 对客体分子具有不同亲和力的固体表面模型示意图。所有模型均为同一初始构型，仅通过调整固体表面与客体分子之间的相互作用参数得到具有不同亲和力的固体表面。

Fig.4-1 Schematic representation of a solid surface model with different affinities for guest molecules. All models have the same initial configuration, and solid surfaces with different affinities are obtained only by adjusting the interaction parameters between the solid surface and the guest molecule.

模拟计算采用 LAMMPS 软件包^[98]，所有的模拟设置均采用 NPT 系综。温度、压力采用 Nose-Hoover 恒温器和恒压器进行控制，阻尼参数均为 1 ps^[99,100]。模拟时间步长设置为 10 fs^[91]。在正式的动力学模拟过程开始前，首先在 270 K，50 MPa 条件下，固定水合物晶核及固体表面，进行 1 ns 的弛豫过程，以消除初始建模带来的影响。然后以弛豫后的动力学模型作为 7 组模型的动力学初始构型。随后取消对水合物晶核的固定，在 265 K、50 MPa 的温度压力条件下进行了 100 ns - 300 ns 不等时长的动力学模拟，具体模拟时间视晶核大小变化趋势而不同。

4.1.2 固体表面-客体相互作用影响水合物晶核稳定性机理

在我们选择的 7 组不同的固体表面-客体分子相互作用参数的模型中，随着固体表面对客体分子亲和力的持续下降，出现了两种不同的动力学现象。当 $0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \epsilon_{\text{si}} \leq 0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，水合物晶核在 120 ns 的模拟时间内均完全分解，如图 4-2。从这 5 组曲线，可以明显地看出随着 ϵ_{si} 的减小，水合物晶核分解的趋势由持续快速分解转变为分解中间阶段出现一个分解速率放缓的阶段。而在 $\epsilon_{\text{si}} < 0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的两组模型中，水合物晶核在经过一段时间的分解后达到了动态平衡，并未完全分解。为了确认该结构的确达到了分解平衡，我们将这两个模型的模拟时间延长至 300 ns，如图 4-3 (A)。此外，我们还发现固体表面边缘的界面水分子的有序度明显少于固体表面上的部分中心，固体表面上水分子的这种有序结构可能对水合物晶核具有稳定作用，如图 4-3 (B)。

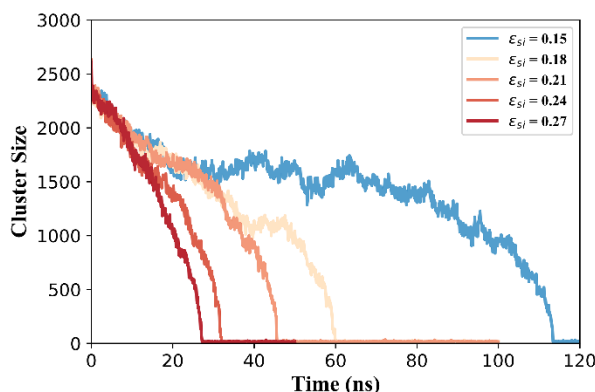


图 4-2 265 K, 50 MPa 条件下, 具有不同固体表面-客体分子相互作用参数($0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \epsilon_{\text{si}} \leq 0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)的体系中晶核大小随时间变化曲线。

Fig.4-2 Time evolution of hydrate nucleus size at different ϵ_{si} ($0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \leq \epsilon_{\text{si}} \leq 0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) at 265 K and 50 MPa.

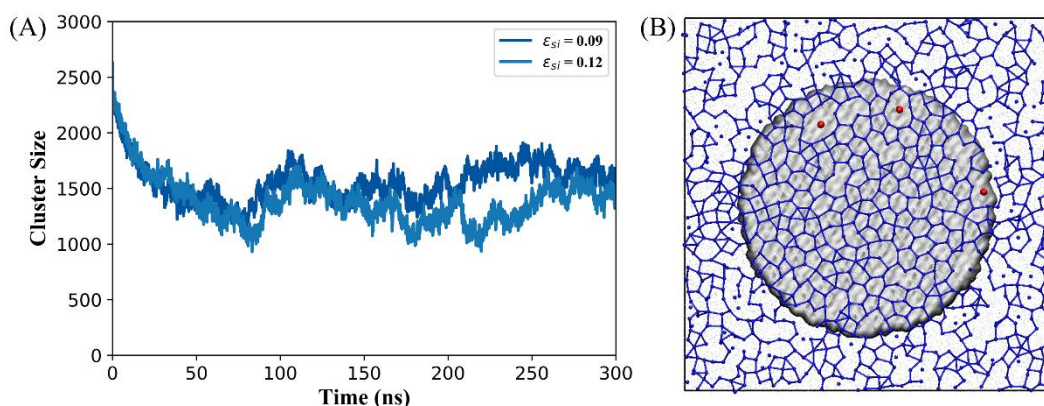


图 4-3 (A) 在 265 K 和 50 MPa 下, 不同 ϵ_{si} ($\epsilon_{\text{si}} < 0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 下水合物核尺寸的时间演化。(B) 水分子的界面结构。灰色平板表示固体表面, 水分子显示为蓝色棒或小球, 客体分子显示为红色小球。

Fig.4-3 (A) Time evolution of hydrate nucleus size at different ϵ_{si} ($\epsilon_{\text{si}} < 0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) at 265 K and 50 MPa. (B) Interface structure of water molecules. The slab is shown with gray plate, water molecules are shown with blue stick or balls, and guest molecules are shown with red balls.

图 4-4 中展示了客体分子在具有不同亲和力 ($\epsilon_{\text{si}} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的固体表面上吸附自由能的计算结果。随着固体表面和客体分子之间相互作用的减少, 客体分子在固体表面上的吸附自由能也逐渐减弱, 这意味着客体分子从水合物晶核表面到固体表面的转移的趋势逐渐变弱。当 $\epsilon_{\text{si}} = 0.15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 客体分子吸附在固体表面的自由能约为 $1.45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与客体分子吸附在水合物晶核表面的自由能 ($1.65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 接近, 这表明固体表面和水合物晶核表面之间仍存在对客体分子的竞争性吸附。竞争行为大大减小了水合物晶核的尺寸, 导致水合物晶核持续分解。而当 $\epsilon_{\text{si}} \leq 0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 固体表面仅能吸附少量的客体分子, 这种少量吸附的客体分子不足以对水合物晶核

造成很大的破坏，而且这也意味着固体表面上能保有较多数量的水分子，降低了这部分水分子的活度，也在一定程度上有利于水合物晶核的稳定。

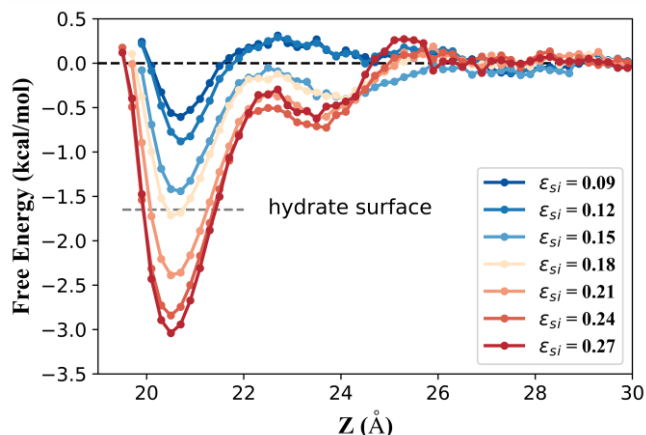


图 4-4 具有不同亲和力 ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的固体表面上客体分子的吸附自由能
 Fig.4-4 The free energy of guest molecules adsorbed onto the slab with different affinity for the guest molecules ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

此外，我们对每个模拟体系中水合物晶核的寿命进行了单独统计并以柱状图显示于图 4-5 (A) 中。在具有最强亲和力的固体表面 ($\epsilon_{si} = 0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的系统中，水合物晶核的寿命最短。水合物晶核的寿命随着固体表面-客体分子间相互作用的减弱而大大延长，这表明较强的固体表面-客体分子间相互作用不利于水合物晶核的稳定性。

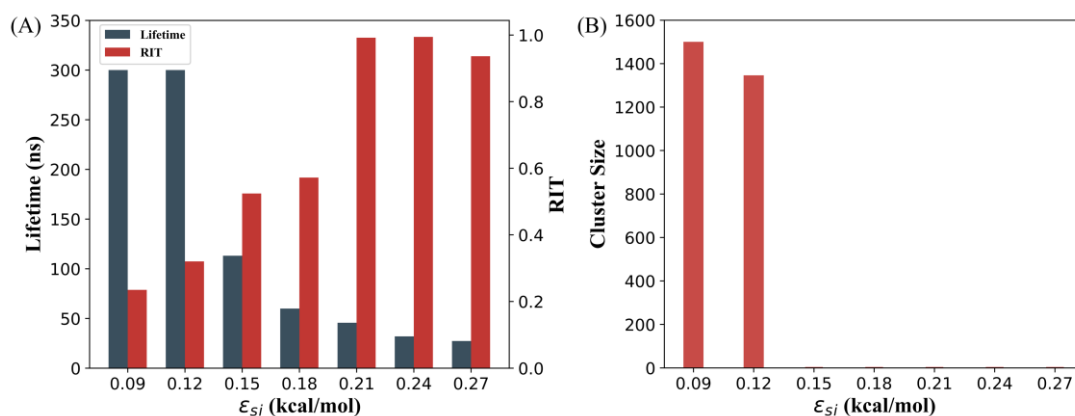


图 4-5 (A) 对客体分子具有不同亲和力的固体表面体系 ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 中水合物晶核的寿命和 RIT 值。当 $\epsilon_{si} \leq 0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，体系模拟时间延长至 300 ns，水合物晶核的尺寸可长时间保持稳定。(B) 对客体分子具有不同亲和力的平板上水合物核的大小 ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

Fig.4-5 (A) The lifetime and RIT value of hydrate nucleus with the slab of different affinity for guest molecules ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). For $\epsilon_{si} \leq 0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, the simulation time is extended to 300 ns, and the size of the hydrate nucleus can remain stable for a long time. (B) The size of hydrate nucleus on slab with different affinity for guest molecules ($\epsilon_{si} = 0.27 - 0.09 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

为了表征这 7 组体系中水合物晶核与固体表面之间位置变化的趋势，我们计算了水合物晶核在固体表面上的第一段停留时间与总停留时间之比，并以符号 RIT 表示。

$$RIT = \frac{t_{\text{initial}}}{t_{\text{total}}} \quad (4-1)$$

其中 t_{initial} 为水合物晶核从模拟开始到第一次离开固体表面所用的时间， t_{total} 则表示水合物晶核在固体表面附近停留的总的时间。此外，我们统计了水合物晶核与固体表面之间的距离随时间变化，如图 4-6 所示。结合图 4-5 (A) 中的 RIT 值进行分析，我们可以依据 RIT 值得差异以及水合物晶核与固体表面间距离变化的行为将 7 组具有不同的 ϵ_{si} 的体系分为三组，即具有强亲和力固体表面 ($\epsilon_{\text{si}} \geq 0.21 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的体系，中等亲和力固体表面 ($0.12 < \epsilon_{\text{si}} < 0.21 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的体系和弱亲和力固体表面 ($\epsilon_{\text{si}} \leq 0.12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的体系。对于强亲和力固体表面 (图 4-6 (A-C))，由于客体分子层的快速形成，水合物晶核在离开固体表面后将在液相中很快分解，几乎不再能靠近固体表面，因此 RIT 值接近 1。对于中等亲和力的固体表面 (图 4-6 (D, E))，尽管水合物晶核最终仍会在液相中分解，但是其往往一旦贴近固体表面，它将在能与固体表面上的吸附层形成稳定的氢键连接，从而在固体表面上停留足够长的时间。因此，此类固体表面的 RIT 值往往处于中间值。这种现象可归因于固体表面上仍存在相当一部分水分子不能被客体分子置换，而且固体表面上同时存在的水分子和吸附的客体分子有助于形成许多水合物晶核的笼状结构，这种较为稳固的连接使水合物晶核能够长时间停留在固体表面，典型的界面结构如图 4-6 (F) 所示。而对于弱亲和力的固体表面 (图 4-6 (G, H))，水合物晶核经常往往呈现出频繁接触却只能短暂停留在固体表面上的行为。这是由于过弱的固体表面-客体分子相互作用导致固体表面上只能吸附到很少的客体分子，当水合物晶核靠近固体表面时只能形成个别的笼子结构或空的笼状结构。这种结构决定了水合物晶核很难建立与固体表面之间的稳固连接，因此水合物晶核在固体表面上几乎无法产生长时间的滞留行为，典型的界面结构如图 4-6 (I) 所示。该结果也意味着对客体分子亲和力过弱的固体表面也不利于水合物在其附近的直接成核生长，这与 He 等人^[60]研究水合物在亲水性的硅表面成核的结果一致。

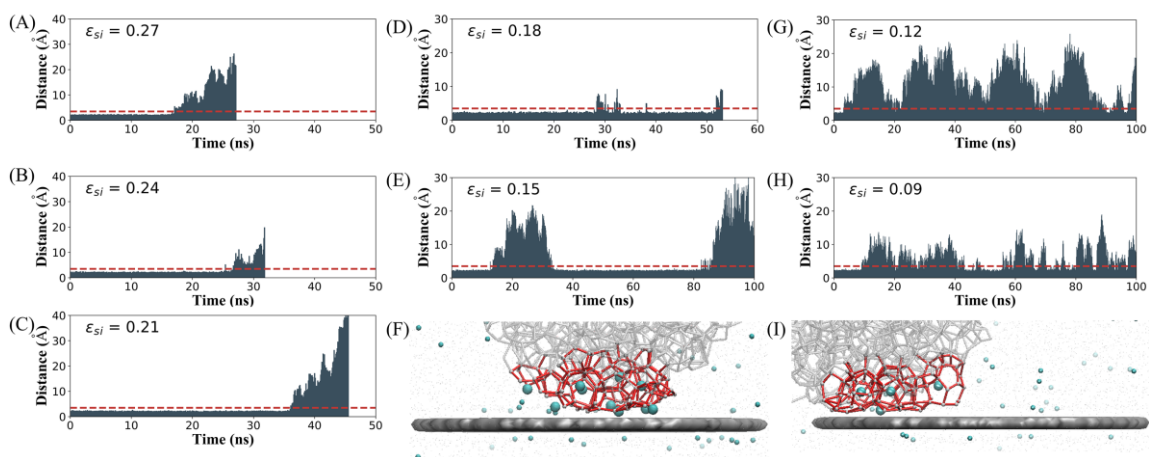


图 4-6 水合物晶核与固体表面之间距离随时间的变化及典型的界面结构。(A-C) 对于强亲和力的固体表面 ($\epsilon_{si} \geq 0.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 而言, 水合物晶核一旦离开就不再返回固体表面。(D-F) 对于中等亲和力的固体表面 ($0.12 < \epsilon_{si} < 0.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 而言, 水合物晶核一旦贴近固体表面就可以停留很长时间。(G-I) 对于弱亲和力的固体表面 ($\epsilon_{si} \leq 0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 而言, 水合物晶核频繁地靠近固体表面, 但不能长时间停留。

Fig.4-6 The time variation of distance between nucleus and slab and typical interface structures. (A-C) With the strong affinity slab ($\epsilon_{si} \geq 0.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), the hydrate nucleus no longer returns to the slab once leaving. (D-F) With the moderate affinity slab ($0.12 < \epsilon_{si} < 0.21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), the hydrate nucleus can stay for a long time after approaching the slab. (G-I) With the weak affinity slab ($\epsilon_{si} \leq 0.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), hydrate nucleus frequently close to the interface but can't stay on the slab for a long time.

通过对含有不同对客体分子亲和力的固体表面的体系的分析, 我们发现对客体分子具有强亲和力的表面对水合物晶核有强烈破坏作用, 通过对客体分子的竞争吸附导致水合物晶核持续、快速地分解。而对于弱亲和力的固体表面而言, 由于很难在固体表面上吸附足量的客体分子, 导致水合物晶核在靠近固体表面很难形成足够的笼子结构以构成稳定的连接。只有对客体分子具有中等亲和力的固体表面, 才能允许一定数量的客体分子和水分子同时存在, 当水合物贴近固体表面时才能形成一定数量的笼状界面结构维持二者间的连接的稳定。这些结果表明, 并非所有的固体表面都能稳定水合物晶核, 这也意味着水合物不能在固体表面上成核并直接生长, 除非该固体表面对客体分子表现出适当的亲和力。

4.2 固体表面曲率对水合物晶核稳定性的影响

4.2.1 模型及模拟方法

晶体结构是长程有序的, 这种有序性决定了晶体中存在着特定取向的晶向。Lupi 等人^[95]已经通过分子动力学模拟探究了不同曲率半径的碳表面对冰成核生长过程的影响,

其结果表明曲率半径越大的石墨烯表面生成的冰的晶格畸变越大，成核生长也越困难。水合物作为一种晶体，也具有特定的对称性。基于此，我们选择了两种具有不同曲率半径的固体表面，并结合水合物晶核与固体表面的空间位置关系建立了三种不同的构型，以探究不同曲率半径的固体表面对水合物晶核产生的影响。如图 4-7，三组构型中包含的水合物晶核及固体表面的大小均与之前的研究中保持一致（半径分别为 25 \AA , 30 \AA ），仅将固体表面分别进行弯曲形成不同曲率半径的固体表面，晶核分别置于曲率半径为 27.12 \AA 的凹面、 54.24 \AA 的凹面和 54.24 \AA 的凸面上。每个模型中包含的自由水分子数目也同样为 20452 个。水分子使用 mW 模型^[91]，客体分子采用 M 粒子模型^[43]，模型中各个组分自身及之间的相互作用参数均与第三章的研究中选取的值保持一致。

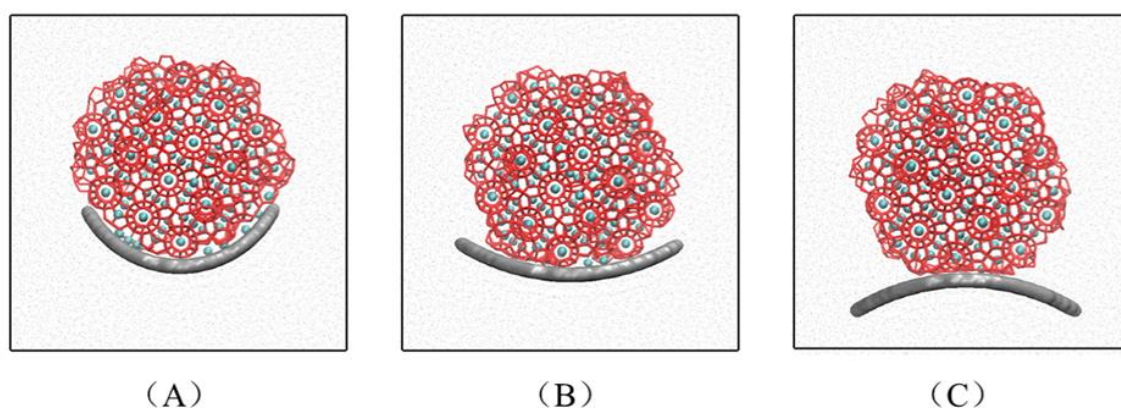


图 4-7 含有不同曲率半径的固体表面模型，包括两种不同曲率半径组成三种构型。(A) 曲率半径 $R_c = 27.12 \text{ \AA}$ ，水合物晶核位于固体表面的凹面；(B) 曲率半径 $R_c = 54.24 \text{ \AA}$ ，水合物晶核位于固体表面的凹面；(C) 曲率半径 $R_c = 54.24 \text{ \AA}$ ，水合物晶核位于固体表面的凸面。

Fig.4-7 Model system with different radii of curvature of solid surface, including two radii of curvature and three configurations. (A) curvature radius $R_c = 27.12 \text{ \AA}$, hydrate nucleus is located on the concave side of surface; (B) curvature radius $R_c = 54.24 \text{ \AA}$, hydrate nucleus is located on the concave side of surface; (C) curvature radius $R_c = 54.24 \text{ \AA}$, hydrate nucleus is located on the convex side of solid surface;

模拟计算采用 LAMMPS 软件包^[98]，每组模型的模拟均使用 NPT 系综。温度、压力由 Nose-Hoover 恒温器和恒压器进行控制，阻尼参数均为 1 ps ^[99,100]。模拟时间步长设置为 10 fs ^[91]。为消除初始建模带来的影响，结构弛豫过程在 270 K 、 50 MPa 条件下进行，固定水合物晶核及固体表面，弛豫时间为 1 ns 。弛豫后的能量最低的构型作为接下来动力学过程的初始构型。随后取消对水合物晶核的固定，在 265 K 、 50 MPa 的温度压力条件下进行了 100 ns 的动力学模拟。在所有的模拟过程中，模型的两个方向均使用了周期性边界条件。

4.2.2 水合物晶核动力学变化过程

我们首先考察了三组模型中水合物晶核大小随时间变化过程，如图 4-8 所示。使用符号“Rc_27.12”、“Rc_54.24”、“Rc_54.24_r”分别表示图 4-7 中的三类模型体系，这些符号中“Rc”表示曲率半径，其后的数值表示对应体系中固体表面的曲率半径值，“_r”则表示将体系中固体表面进行翻转，预构建的水合物晶核置于固体表面的凸面上。此外，本节中所有标记为“Rc_infinity”的数据均来自第三章中包含水平固体表面的体系。

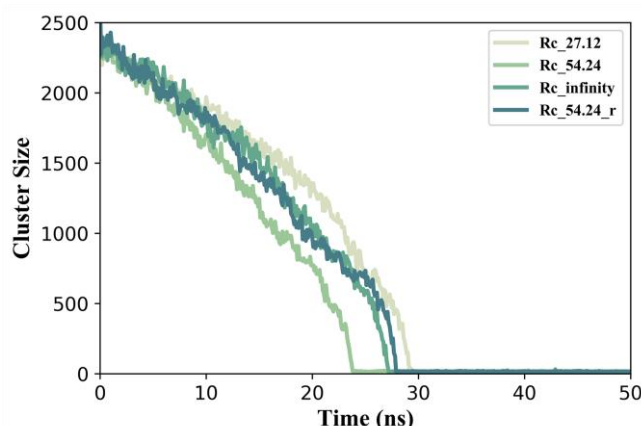


图 4-8 温度压力为 250 K、50 MPa 条件下，含不同曲率半径固体表面的体系中水合物晶核大小随时间演化曲线。标记为 Rc_infinity 的数据来源于第三章中相同温度压力条件下包含水平固体表面的模型。

Fig.4-8 The evolution of hydrate nucleus size in the system with different curvature radii solid surfaces at 250 K and 50 MPa. The data labeled “Rc_infinity” is derived from the model containing a horizontal solid surface under the same temperature and pressure conditions in Chapter 3.

三组模型中，水合物晶核在模拟开始的最初几纳秒内均以相近的速率分解，而在随后动力学过程中，模型 Rc_54.24 中的水合物晶核分解速度逐渐变得稍快，在~24 ns 时完全分解。模型 Rc_54.24_r 的分解速率则与包含水平表面的体系相近，在~28 ns 时完全分解。而模型 Rc_27.12 中的水合物晶核的分解速度则相对稍慢，在~29.5 ns 时完全分解。在图 4-9 中，我们提供了一组三组模型的典型模拟快照。每种模型的第一幅快照为进过弛豫后的动力学初始构型，第二幅快照表示水合物晶核即将离开固体表面时的典型构型，第三幅快照表示水合物晶核在即将完全分解前的动力学构型，第四幅快照则表示已经完全达到平衡时的体系（均取了 60 ns 时的构型）。由第一幅初始构型可以明显看出，模型 Rc_27.12 中，固体表面与水合物晶核的曲率半径较为接近，二者之间形成了较多的界面结构，模型 Rc_54.24 中形成的界面结构则相对较少，模型 Rc_54.24_r 中水合物晶核与固体表面之间则形成了最少的界面结构。在随后的动力学过程中，这三组模型中的水合物晶核分别在~18 ns、~8.4 ns、~2.5 ns 后离开固体表面进入液相环境，并继续分解。

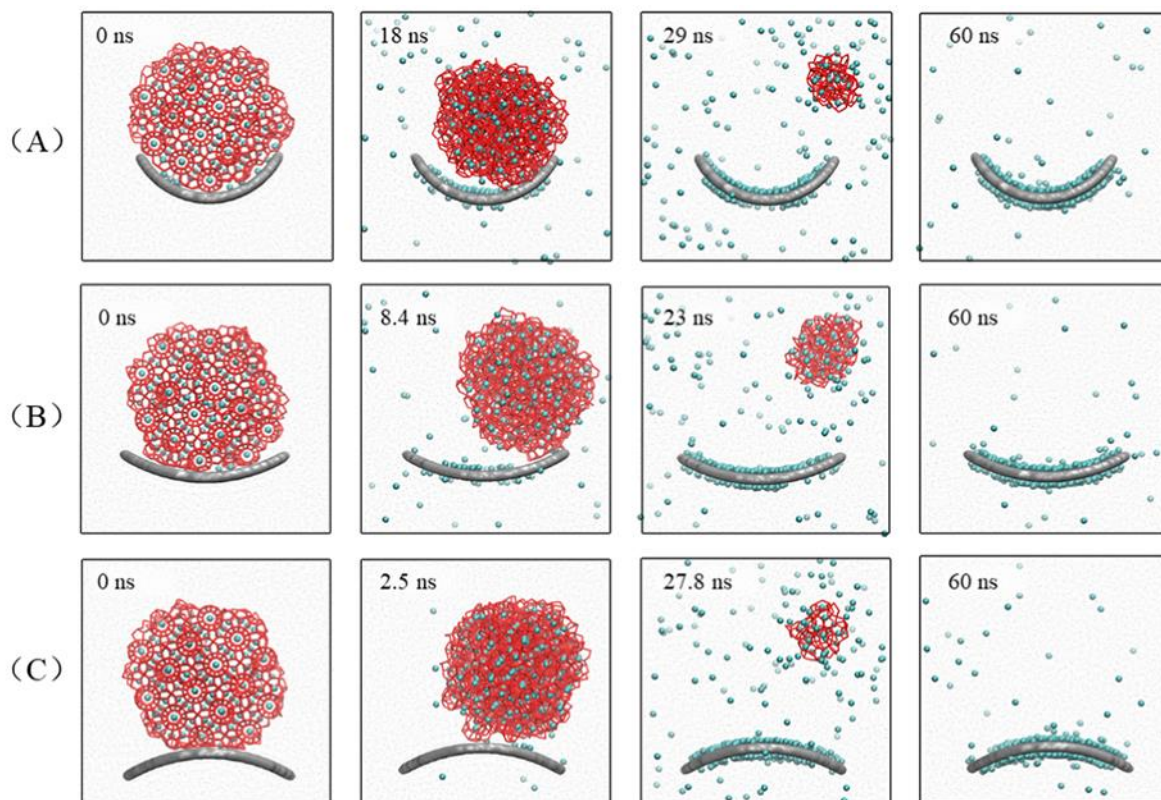


图 4-9 温度压力为 250 K、50 MPa 条件下，三组模型的典型动力学模拟过程快照。

Fig.4-9 Snapshot of typical dynamics simulations of three models at 250 K and 50 MPa.

4.2.3 表面曲率影响水合物晶核稳定性机理

由第三章的结论出发可以得到，正是固体表面与水合物晶核表面对客体分子的竞争吸附，导致客体分子在固体表面上的积累，同时造成水合物晶核结构的持续分解。因此，我们首先统计了固体表面上吸附的客体分子数目随模拟时间的变化。如图 4-10 所示，以模拟时间 50 ns 为界可将客体分子在不同曲率半径及取向的固体表面上的累积过程划分为两个部分，即客体分子的快速累积阶段和吸附平衡阶段。在吸附平衡阶段，不同弯曲程度及取向的固体表面上客体分子的平衡吸附量完全相同，且与未弯曲的固体表面上的吸附量完全一致。这表明，客体分子在不同曲率半径及取向的固体表面上的吸附自由能完全相同，即固体表面对客体分子的亲和力不会因固体表面弯曲程度的不同而不同。而在客体分子的快速累积阶段，我们根据水合物晶核离开固体表面及完全分解的两个时间节点将这个过程又可以划分为水合物晶核在固体表面上、水合物晶核离开固体表面、水合物晶核完全分解三个阶段。

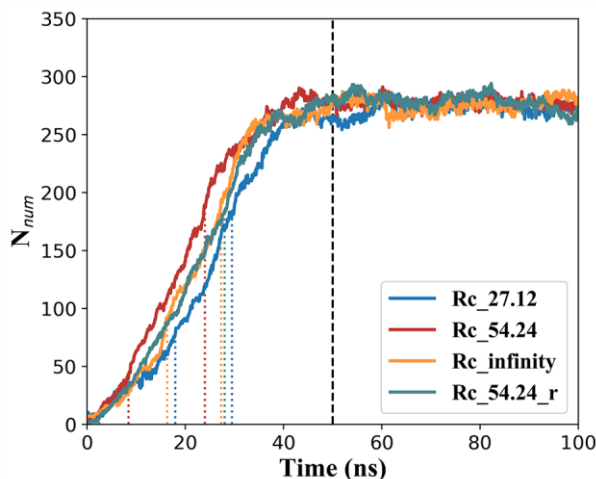


图 4-10 250 K、50 MPa 条件下，不同曲率半径及取向的固体表面上的客体分子累积过程。黑色虚线将曲线分为客体分子的快速累积、吸附平衡两个部分。在客体分子累积阶段，可由水合物晶核离开固体表面及完全分解的时间节点划分为三个阶段，均由与对应曲线相同颜色的虚线标明。

Fig.4-10 Accumulation of guest molecules on solid surfaces with different curvature radii and orientations at 250 K and 50 MPa. The black dotted line divides the curve into two parts: rapid accumulation of guest molecules and adsorption equilibrium. The accumulation stage of the guest molecule can be divided into three stages by the time node of the hydrate crystal nucleus leaving the solid surface and complete decomposition, all of which are indicated by a dotted line of the same color as the corresponding curve.

当水合物晶核未离开固体表面时，水合物晶核分解速度相对较慢。此时固体表面上存在着一些包含完整笼子及半笼结构的界面结构，我们对这些界面结构分别进行了统计。固体表面上完整笼子的数量随时间变化如图 4-11（A）所示，在结构弛豫后，三种固体表面上完整笼子的数目排序为 $Rc_{27.12} > Rc_{54.24} > Rc_{54.24_r}$ ，并在此后的动力学过程中以几乎相同的速率衰减。这表明，固体表面对界面结构中完整笼子的破坏能力不随着固体表面弯曲程度的变化而变化。而图 4-11（B）中，固体表面上的半笼结构也按照弛豫后初始数目的多寡依次衰减。这说明水合物晶核在固体表面上的驻留能力显著依赖于其能在固体表面上形成的界面结构的数目。这也是表面基团类型及其分布、结晶化程度能显著影响水合物在表面成核速率及稳定性的原因^[51]。

在水合物晶核离开固体表面进入液相后，客体分子在固体表面上的累积曲线的斜率逐渐开始增加，如图 4-10 所示。这是由于水合物晶核停留在固体表面上时，固体表面与水合物晶核相互接触，同时减小了固体表面及水合物晶核的外表面积，限制了水合物晶核的分解速率。因此，当水合物晶核离开固体表面之后，固体表面上累积客体分子的速率增大。此外，我们还监测了三组模型体系中溶解的客体分子数目的演化，如图 4-12。在水合物晶核离开固体表面后，客体分子在液相中的溶解过程也开始增速，这也与水合

物晶核暴露在液相中的表面积增加有关。

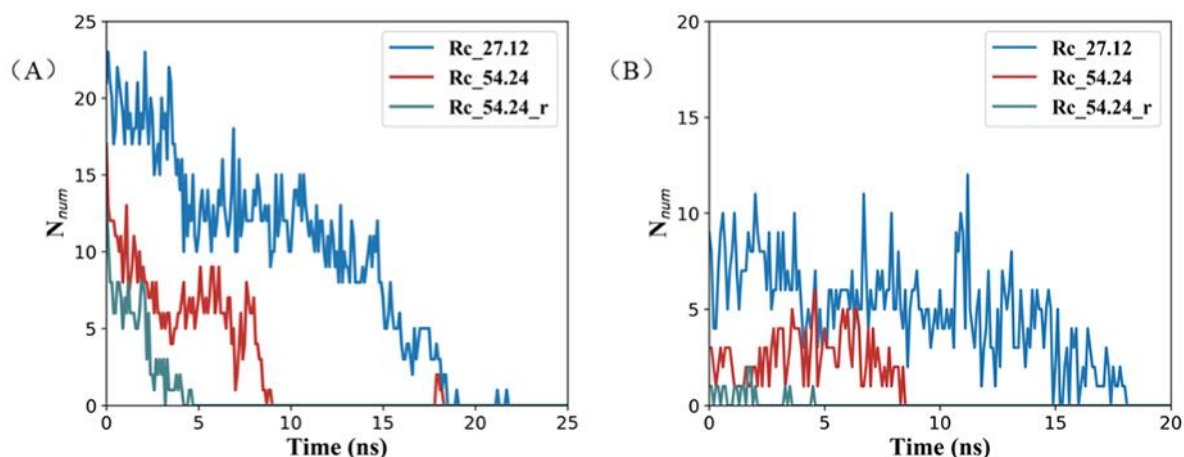


图 4-11 三组模型中水合物晶核界面结构中笼状结构的数目随时间演化曲线：(A) 完整笼子，(B) 半笼结构。

Fig.4-11 The number of cages in the hydrate nucleus interface structures with time evolution in three groups of models: (A) complete cage, (B) half-cage structure.

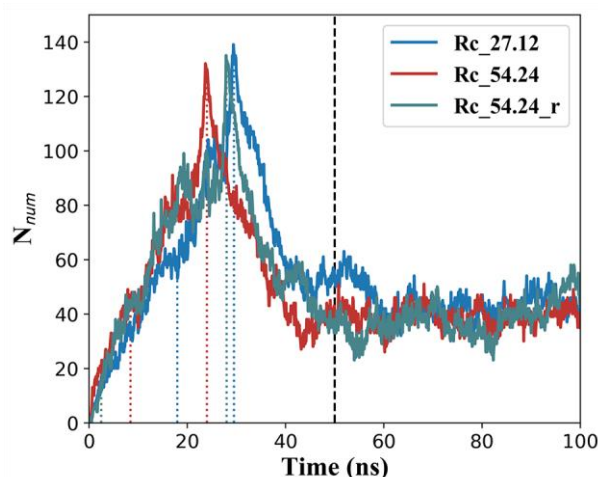


图 4-12 250 K、50 MPa 条件下，含不同曲率半径及取向的固体表面的体系中溶解的客体分子数目随时间的变化。每个模型中水合物晶核离开固体表面、完全分解的时间节点均由与该曲线相同颜色的虚线标明。

Fig.4-12 The number of dissolved guest molecules with time evolution in a system containing solid surfaces with different curvature radii and orientation at 250 K, 50 MPa. In each model, the time node when the hydrate nucleus leaves the solid surface and completely decomposes is indicated by a dashed line of the same color as the curve.

当水合物晶核完全分解时，固体表面上客体分子的累积曲线的增速逐渐变缓，固体表面最终达到对客体分子的吸附平衡。在此时，如图 4-12 所示，液相中溶解的客体分子数目达到峰值，随后则由于固体表面对客体分子的强烈吸附而导致溶解于液相中的客体分子数目迅速衰减，并最终由于固体表面的饱和吸附达到平衡。所有体系中，液相中最

终溶解的客体分子数目相同，这进一步表明固体表面的弯曲程度及取向不会影响其对客体分子的吸附平衡，即对水合物晶核的最终分解状态不会产生本质的影响。

上述分析表明，在不改变固体表面对客体分子亲和性的情况下，仅改变固体表面的曲率半径，相当于增加了水合物晶核与固体表面间的界面结构（完整笼子和半笼结构）。这些界面结构增强了水合物晶核与固体表面之间的连系，界面结构越多，水合物晶核在固体表面上的驻留时间越久。在水合物晶核离开固体表面后分解速率会逐渐加快，这与其离开固体表面后，二者暴露在液相中的表面积均有所增加有关。此外，固体表面的弯曲程度不影响其对客体分子的吸附平衡，这意味着固体表面的曲率半径的变化仅影响水合物晶核分解的过程，而不会影响其最终的状态。

4.3 本章小结

综上所述，在本章中我们采用了分子动力学方法探究了改变固体表面对客体分子亲和力和力以及固体表面弯曲程度两类不同的固体表面性质对水合物晶核稳定性的影响。深入分析了目标性质发生改变时，固体表面与水合物晶核相互作用的过程及机制。此外，还根据水合物晶核与不同性质的固体表面相互作用的现象分析了不同性质的固体表面在水合物非均匀成核过程中扮演的角色，为促进或抑制水合物生成的需要而筛选或设计不同性质的固体表面提供了一定的理论依据。

通过调整固体表面与客体分子之间相互作用参数，获得了对客体分子有不同亲和力的固体表面。对客体分子有强亲和力的表面会通过与水合物表面竞争吸附客体分子，从而导致水合物晶核无法建立动态的分解-生长平衡，最终导致水合物晶核分解。而对客体分子亲和力过弱的固体表面则难以吸附足量的客体分子来保持水合物晶核在固体表面附近的稳定。只有对客体分子有适度亲和力的固体表面才能在其表面吸附一定量的客体分子，可以保持水合物能在较长的时间里驻留在固体表面附近。这意味着，只有在既能吸附一定量客体分子又能吸附一定量水分子的固体表面上才可能直接发生水合物的非均匀成核过程。

通过调整固体表面的曲率半径，获得含不同弯曲程度及取向的同种固体表面的体系。水合物晶核在固体表面上的连接强度直接取决于二者间形成界面结构的多寡。同时，这些结构的数量也决定了水合物晶核在固体表面上的停留时间。此外，固体表面的弯曲程度不影响其对客体分子的吸附平衡，即不会影响体系的最终平衡状态。

结 论

本论文对固体表面与水合物晶核之间的相互作用过程进行了针对性研究。通过采用分子动力学模拟方法,在大量模拟数据的基础上提出了固体表面导致水合物晶核失稳的机制,并提出固体表面上水合物晶核界面结构演化的两步过程。此外,还考察了对客体分子亲和力及曲率半径这两种固体表面性质的变化对水合物晶核稳定性的影响,阐述了这些不同性质的固体表面与水合物晶核之间的相互作用过程与机制,并藉此揭示了固体表面在水合物非均匀成核过程中的作用。

对客体分子具有较强亲和性的固体表面的存在会导致在一定温度压力条件下原本可以达到生成-分解平衡而持续存在的水合物晶核的彻底分解。固体表面导致水合物晶核失稳分解的关键因素是客体分子在固体表面上的吸附的自由能远大于其在水合物晶核表面吸附的自由能。正是这两种表面对客体分子的竞争吸附,导致了客体分子不断地从水合物中释放并吸附在固体表面上,同时造成水合物结构的破坏。

在水合物晶核完全离开固体表面之前,水合物晶核在固体表面上形成的界面结构的演化可以总结为一个两步过程:界面结构内完整笼子中的客体分子受固体表面的强烈相互作用的影响,导致其周围水分子空间网络结构的失稳破裂,吸附在固体表面上的客体分子与周围的水分子形成半笼结构;随着固体表面上客体分子吸附量的增加,固体表面上孤立的半笼进一步融合,直至形成客体分子层,从而导致水合物晶核与固体表面间界面结构的消失,二者间的相互作用被削弱使得水合物晶核离开固体表面进入液相。

随着固体表面对客体分子亲和力的减弱,系统中水合物晶核的寿命也随之增长,甚至能保持自身稳定不再继续分解。但随着固体表面对客体分子亲和力的减弱,固体表面上吸附的客体分子数目也随之减少,客体分子的数目过多或过少都不利于水合物晶核在靠近固体表面附近时形成足够的界面结构以维持其在固体表面附近的长时间驻留。只有当固体表面能同时吸附适量的客体分子和一定量的水分子时,水合物晶核才能与固体表面之间建立较为稳固的接触。

固体表面曲率半径及空间取向的变化直接影响了固体表面与水合物晶核间接触面的大小,即改变固体表面的弯曲程度相当于改变了固体表面与水合物晶核之间的直接接触程度。由于固体表面的弯曲程度不直接影响其对客体分子的吸附平衡,意味着客体分子在具有不同曲率半径的固体表面上有着完全相同的吸附自由能。因此,水合物晶核在固体表面上的驻留时间主要受初始界面结构数量的影响,而且从整体来看,固体表面的

弯曲程度不改变体系的最终状态。

基于以上结论，我们可以合理地推论，对客体分子具有过强或者过弱亲和力的固体表面上不可能直接出现水合物的非均匀成核过程。而固体表面的不同弯曲程度虽然没有对水合物晶核的失稳过程产生本质的影响，但通过固体表面形成的界面结构的取向则显著依赖其曲率半径，即弯曲固体表面上形成的界面结构与晶体固有的点阵取向之间的失配将显著增加晶体成核过程中所需要越过的自由能垒，这将对晶体的直接成核生长过程产生重要的影响。这些机制将对理解和控制气体水合物的生成及水合物添加剂的设计和选材提供必要的参考。

参考文献

- [1] Chatti I., Delahaye A., Fournaison L., et al. Benefits and Drawbacks of Clathrate Hydrates: A Review of Their Areas of Interest[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(9-10):1333-1343
- [2] Duc N. H., Chauvy F., Herri J. M. CO₂ Capture by Hydrate Crystallization-a Potential Solution for Gas Emission of Steelmaking Industry[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(4):1313-1322
- [3] Park S., Lee S., Lee Y., et al. CO₂ Capture from Simulated Fuel Gas Mixtures Using Semiclathrate Hydrates Formed by Quaternary Ammonium Salts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13):7571-7577
- [4] Dashti H., Yew L. Z., Lou X. Recent Advances in Gas Hydrate-Based CO₂ Capture[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23:195-207
- [5] Zhang L., Yang L., Wang J., et al. Enhanced CH₄ Recovery and CO₂ Storage Via Thermal Stimulation in the CH₄/CO₂ Replacement of Methane Hydrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308:40-49
- [6] Hassanpouryouzband A., Yang J., Tohidi B., et al. Geological CO₂ Capture and Storage with Flue Gas Hydrate Formation in Frozen and Unfrozen Sediments: Method Development, Real Time-Scale Kinetic Characteristics, Efficiency, and Clathrate Structural Transition[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5):5338-5345
- [7] Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., et al. Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate[J]. *Science*, 2004, 306(5695):469-471
- [8] Veluswamy H. P., Kumar R., Linga P. Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Current State of the Art and Future Directions[J]. *Applied Energy*, 2014, 122:112-132
- [9] Mimachi H., Takahashi M., Takeya S., et al. Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(8):4827-4834
- [10] Veluswamy H. P., Kumar S., Kumar R., et al. Enhanced Clathrate Hydrate Formation Kinetics at near Ambient Temperatures and Moderate Pressures: Application to Natural Gas Storage[J]. *Fuel*, 2016, 182:907-919

- [11] Veluswamy H. P., Wong A. J. H., Babu P., et al. Rapid Methane Hydrate Formation to Develop a Cost Effective Large Scale Energy Storage System[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290:161-173
- [12] Liu J., Hou J., Xu J., et al. Ab Initio Study of the Molecular Hydrogen Occupancy in Pure H₂ and Binary H₂-Thf Clathrate Hydrates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(27):17136-17143
- [13] Cha J. H., Seol Y. Increasing Gas Hydrate Formation Temperature for Desalination of High Salinity Produced Water with Secondary Guests[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(10):1218-1224
- [14] Babu P., Kumar R., Linga P. Unusual Behavior of Propane as a Co-Guest During Hydrate Formation in Silica Sand: Potential Application to Seawater Desalination and Carbon Dioxide Capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 2014, 117:342-351
- [15] Kang K. C., Linga P., Park K.-N., et al. Seawater Desalination by Gas Hydrate Process and Removal Characteristics of Dissolved Ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻)[J]. *Desalination*, 2014, 353:84-90
- [16] Zhao W. H., Shang B., Du S.-P., et al. Highly Selective Adsorption of Methanol in Carbon Nanotubes Immersed in Methanol-Water Solution[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(3):034501
- [17] Zhao W., Francisco J. S., Zeng X. C. Co Separation from H₂ Via Hydrate Formation in Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(23):4911-4915
- [18] Zhao W., Bai J., Francisco J. S., et al. Formation of CO₂ Hydrates within Single-Walled Carbon Nanotubes at Ambient Pressure: CO₂ Capture and Selective Separation of a CO₂/H₂ Mixture in Water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(14):7951-7958
- [19] Prassl W., Peden J., Wong K. Mitigating Gas Hydrate Related Drilling Risks: A Process-Knowledge Management Approach[C]. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2004
- [20] Koh C. A., Sum A. K., Sloan E. D. Gas Hydrates: Unlocking the Energy from Icy Cages[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(6):9
- [21] Akhflash M., Aman Z. M., Ahn S. Y., et al. Gas Hydrate Plug Formation in Partially-

- Dispersed Water-Oil Systems[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 140:337-347
- [22] Wang Z., Zhao Y., Sun B., et al. Modeling of Hydrate Blockage in Gas-Dominated Systems[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6):4653-4666
- [23] Sloan Jr E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*[M]. CRC press, 2007
- [24] Jacobson L. C., Hujo W., Molinero V. Thermodynamic Stability and Growth of Guest-Free Clathrate Hydrates: A Low-Density Crystal Phase of Water[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(30):10298-10307
- [25] Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. *Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice*[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(16):7457-7465
- [26] Zhang X., Hester K. C., Ussler W., et al. In Situ Raman-Based Measurements of High Dissolved Methane Concentrations in Hydrate-Rich Ocean Sediments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(8)
- [27] Zhao W. H., Bai J., Wang L., et al. Formation of Bilayer Clathrate Hydrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10):5547-5555
- [28] Zhao W., Wang L., Bai J., et al. Spontaneous Formation of One-Dimensional Hydrogen Gas Hydrate in Carbon Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30):10661-10668
- [29] Perrin A., Musa O. M., Steed J. W. The Chemistry of Low Dosage Clathrate Hydrate Inhibitors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5):1996-2015
- [30] Chou I. M., Sharma A., Burruss R. C., et al. Transformations in Methane Hydrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2000, 97(25):13484-13487
- [31] Kumazaki T., Kito Y., Sasaki S., et al. Single-Crystal Growth of the High-Pressure Phase Ii of Methane Hydrate and Its Raman Scattering Study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 388(1-3):18-22
- [32] Loveday J., Nelmes R., Klug D., et al. Structural Systematics in the Clathrate Hydrates under Pressure[J]. *Canadian Journal of Physics*, 2003, 81(1-2):539-544
- [33] Sosso G. C., Chen J., Cox S. J., et al. Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations[J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(12):7078-7116

- [34] Gibbs J. The Collected Works of Jw Gibbs Longmans[J]. Green, New York, NY, USA, 1928
- [35] Volmer M., Weber A. Germ-Formation in Oversaturated Figures[J]. Z. Phys. Chem, 1926, 119(3/4):277-301
- [36] Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1927, 125(1):236-242
- [37] Becker R., Döring W. The Kinetic Treatment of Nuclear Formation in Supersaturated Vapors[J]. Ann. Phys, 1935, 24(719):752
- [38] Zeldovich Y. B. On the Theory of New Phase Formation: Cavitation[J]. Acta Physicochem., USSR, 1943, 18:1
- [39] Sloan E., Fleyfel F. A Molecular Mechanism for Gas Hydrate Nucleation from Ice[J]. AIChE Journal, 1991, 37(9):1281-1292
- [40] Christiansen R. L., Sloan E. D. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1994, 715(1):283-305
- [41] Radhakrishnan R., Trout B. L. A New Approach for Studying Nucleation Phenomena Using Molecular Simulations: Application to CO₂ Hydrate Clathrates[J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(4):1786-1796
- [42] Jacobson L. C., Hujo W., Molinero V. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(33):11806-11811
- [43] Jacobson L. C., Hujo W., Molinero V. Nucleation Pathways of Clathrate Hydrates: Effect of Guest Size and Solubility[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(43):13796-13807
- [44] Jacobson L. C., Molinero V. Can Amorphous Nuclei Grow Crystalline Clathrates? The Size and Crystallinity of Critical Clathrate Nuclei[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(16):6458-6463
- [45] Walsh M. R., Koh C. A., Sloan E. D., et al. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth[J]. Science, 2009, 326(5956):1095-1098
- [46] Knott B. C., Molinero V., Doherty M. F., et al. Homogeneous Nucleation of Methane Hydrates: Unrealistic under Realistic Conditions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(48):19544-19547

- [47] Zhou S. D., Yu Y. S., Zhao M. M., et al. Effect of Graphite Nanoparticles on Promoting CO₂ Hydrate Formation[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(7):4694-4698
- [48] Nashed O., Partoon B., Lal B., et al. Review the Impact of Nanoparticles on the Thermodynamics and Kinetics of Gas Hydrate Formation[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 55:452-465
- [49] Zhang C., Fan S., Liang D., et al. Effect of Additives on Formation of Natural Gas Hydrate[J]. *Fuel*, 2004, 83(16):2115-2121
- [50] Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B., et al. Role of Surfactants in Promoting Gas Hydrate Formation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(49):12217-12232
- [51] Bai D., Chen G., Zhang X., et al. How Properties of Solid Surfaces Modulate the Nucleation of Gas Hydrate[J]. *Scientific reports*, 2015, 5(1):1-12
- [52] Bai D., Chen G., Zhang X., et al. Microsecond Molecular Dynamics Simulations of the Kinetic Pathways of Gas Hydrate Formation from Solid Surfaces[J]. *Langmuir*, 2011, 27(10):5961-5967
- [53] Bai D., Chen G., Zhang X., et al. Nucleation of the CO₂ Hydrate from Three-Phase Contact Lines[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20):7730-7736
- [54] Hou J., Bai D., Zhou W. Methane Hydrate Nucleation within Elastic Confined Spaces: Suitable Spacing and Elasticity Can Accelerate the Nucleation[J]. *Langmuir*, 2018, 34(37):10889-10896
- [55] Yan K., Li X., Chen Z., et al. The Formation of CH₄ Hydrate in the Slit Nanopore between the Smectite Basal Surfaces by Molecular Dynamics Simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6):6467-6474
- [56] Yan K. F., Li X. S., Chen Z. Y., et al. Molecular Dynamics Simulation of the Crystal Nucleation and Growth Behavior of Methane Hydrate in the Presence of the Surface and Nanopores of Porous Sediment[J]. *Langmuir*, 2016, 32(31):7975-7984
- [57] Zi M., Chen D., Wu G. Molecular Dynamics Simulation of Methane Hydrate Formation on Metal Surface with Oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 191:253-261
- [58] Li S., Lv R., Wu Y., et al. Size-, Aggregation-, and Oxidization-Dependent Perturbation of Methane Hydrate by Graphene Nanosheets Revealed by Molecular Dynamics

- Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(20):13154-13166
- [59] Kim D., Kim D. W., Lim H.-K., et al. Inhibited Phase Behavior of Gas Hydrates in Graphene Oxide: Influences of Surface and Geometric Constraints[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(41):22717-22722
- [60] He Z., Linga P., Jiang J. CH₄ Hydrate Formation between Silica and Graphite Surfaces: Insights from Microsecond Molecular Dynamics Simulations[J]. *Langmuir*, 2017, 33(43):11956-11967
- [61] Lacis A. A., Schmidt G. A., Rind D., et al. Atmospheric CO₂: Principal Control Knob Governing Earth's Temperature[J]. *Science*, 2010, 330(6002):356-359
- [62] Peng Y., Zhao B., Li L. Advance in Post-Combustion CO₂ Capture with Alkaline Solution: A Brief Review[J]. *Energy Procedia*, 2012, 14:1515-1522
- [63] Dumée L., Scholes C., Stevens G., et al. Purification of Aqueous Amine Solvents Used in Post Combustion CO₂ Capture: A Review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 10:443-455
- [64] Zhijun Z., Haifeng D., Zhang X. The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(1):120-129
- [65] Shannon M. S., Bara J. E. Reactive and Reversible Ionic Liquids for CO₂ Capture and Acid Gas Removal[J]. *Separation Science and Technology*, 2012, 47(2):178-188
- [66] Qanbari F., Pooladi-Darvish M., Tabatabaie S. H., et al. CO₂ Disposal as Hydrate in Ocean Sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2012, 8:139-149
- [67] Koide H., Shindo Y., Tazaki Y., et al. Deep Sub-Seabed Disposal of CO₂-the Most Protective Storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38:S253-S258
- [68] Qi Y., Ota M., Zhang H. Molecular Dynamics Simulation of Replacement of CH₄ in Hydrate with CO₂[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(7):2682-2687
- [69] Bai D., Zhang X., Chen G., et al. Replacement Mechanism of Methane Hydrate with Carbon Dioxide from Microsecond Molecular Dynamics Simulations[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5):7033-7041
- [70] Yoon J. H., Kawamura T., Yamamoto Y., et al. Transformation of Methane Hydrate to Carbon Dioxide Hydrate: In Situ Raman Spectroscopic Observations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(23):5057-5059

- [71] Komai T., Kawamura T., Kang S., et al. In Situ Observation of Gas Hydrate Behaviour under High Pressure by Raman Spectroscopy[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(44):11395
- [72] Maria G. A. Natural Gas Recovery from Hydrate Compounds Using CO₂ Replacement Strategies: Experimental Study on Thermal Stimulation[J]. *Energy Procedia*, 2018, 148:647-654
- [73] Schlapbach L., Züttel A.: Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications, *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group: World Scientific*, 2011:265-270
- [74] Jena P. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(3):206-211
- [75] SchüTh F. Encapsulation Strategies in Energy Conversion Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1):423-434
- [76] Lee H., Lee J. W., Kim D. Y., et al.: Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage, *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group: World Scientific*, 2011:285-288
- [77] Román-Pérez G., Moaied M., Soler J. M., et al. Stability, Adsorption, and Diffusion of CH₄, CO₂, and H₂ in Clathrate Hydrates[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(14):145901
- [78] Lu H., Wang J., Liu C., et al. Multiple H₂ Occupancy of Cages of Clathrate Hydrate under Mild Conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22):9160-9162
- [79] Koh D. Y., Kang H., Lee H. Multiple Guest Occupancy in Clathrate Hydrates and Its Significance in Hydrogen Storage[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(60):6782-6784
- [80] Linga P., Kumar R., Englezos P. The Clathrate Hydrate Process for Post and Pre-Combustion Capture of Carbon Dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3):625-629
- [81] Zhang B., Wu Q. Thermodynamic Promotion of Tetrahydrofuran on Methane Separation from Low-Concentration Coal Mine Methane Based on Hydrate[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4):2530-2535
- [82] Kim E., Ko G., Seo Y. Greenhouse Gas (CHF₃) Separation by Gas Hydrate Formation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6):5485-5492

- [83] Tung Y. T., Chen L. J., Chen Y. P., et al. Molecular Dynamics Study on the Growth of Structure I Methane Hydrate in Aqueous Solution of Sodium Chloride[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(48):14115-14125
- [84] Guo Y., Xiao W., Pu W., et al. CH₄ Nanobubbles on the Hydrophobic Solid-Water Interface Serving as the Nucleation Sites of Methane Hydrate[J]. *Langmuir*, 2018, 34(34):10181-10186
- [85] Cox S. J., Taylor D. J., Youngs T. G., et al. Formation of Methane Hydrate in the Presence of Natural and Synthetic Nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9):3277-3284
- [86] Ripmeester J. A., Alavi S. Some Current Challenges in Clathrate Hydrate Science: Nucleation, Decomposition and the Memory Effect[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2016, 20(6):344-351
- [87] Bertolazzo A. A., Naullage P. M., Peters B., et al. The Clathrate-Water Interface Is Oleophilic[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(12):3224-3231
- [88] Yagasaki T., Matsumoto M., Tanaka H. Adsorption Mechanism of Inhibitor and Guest Molecules on the Surface of Gas Hydrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(37):12079-12085
- [89] Weijs J. H., Lohse D. Why Surface Nanobubbles Live for Hours[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(5):054501
- [90] Weijs J. H., Seddon J. R., Lohse D. Diffusive Shielding Stabilizes Bulk Nanobubble Clusters[J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(8):2197-2204
- [91] Molinero V., Moore E. B. Water Modeled as an Intermediate Element between Carbon and Silicon[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(13):4008-4016
- [92] Stillinger F. H., Weber T. A. Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon[J]. *Physical Review B*, 1985, 31(8):5262
- [93] Jacobson L. C., Molinero V. A Methane-Water Model for Coarse-Grained Simulations of Solutions and Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(21):7302-7311
- [94] Nguyen A. H., Jacobson L. C., Molinero V. Structure of the Clathrate/Solution Interface and Mechanism of Cross-Nucleation of Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Physical*

- Chemistry C, 2012, 116(37):19828-19838
- [95] Lupi L., Hudait A., Molinero V. Heterogeneous Nucleation of Ice on Carbon Surfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(8):3156-3164
- [96] Nguyen A. H., Koc M. A., Shepherd T. D., et al. Structure of the Ice-Clathrate Interface[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(8):4104-4117
- [97] Lauricella M., Ciccotti G., English N. J., et al. Mechanisms and Nucleation Rate of Methane Hydrate by Dynamical Nonequilibrium Molecular Dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(43):24223-24234
- [98] Beazley D. M., Lomdahl P. S., Grønbech-Jensen N., et al.: Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, Annual Reviews of Computational Physics Iii: World Scientific, 1995:119-175
- [99] Hoover W. G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions[J]. Physical Review A, 1985, 31(3):1695
- [100] Hoover W. G. Constant-Pressure Equations of Motion[J]. Physical Review A, 1986, 34(3):2499
- [101] Nguyen A. H., Molinero V. Identification of Clathrate Hydrates, Hexagonal Ice, Cubic Ice, and Liquid Water in Simulations: The Chill+ Algorithm[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(29):9369-9376
- [102] Xu J., Li L., Liu J., et al. The Molecular Mechanism of the Inhibition Effects of Pvcaps on the Growth of Si Hydrate: An Unstable Adsorption Mechanism[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(12):8326-8332
- [103] Zuo G., Shen R., Ma S., et al. Transport Properties of Single-File Water Molecules inside a Carbon Nanotube Biomimicking Water Channel[J]. ACS Nano, 2010, 4(1):205-210
- [104] Torrie G. M., Valleau J. P. Nonphysical Sampling Distributions in Monte Carlo Free-Energy Estimation: Umbrella Sampling[J]. Journal of Computational Physics, 1977, 23(2):187-199
- [105] Grossfield A. An Implementation of Wham: The Weighted Histogram Analysis Method, Version 2.0. 9[J]. Available at membrane.urmc.rochester.edu/content/wham. Accessed June, 2014, 1:2017
- [106] Zhang J., Hawtin R., Yang Y., et al. Molecular Dynamics Study of Methane Hydrate

Formation at a Water/Methane Interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(34):10608-10618

[107] Sarupria S., Debenedetti P. G. Homogeneous Nucleation of Methane Hydrate in Microsecond Molecular Dynamics Simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(20):2942-2947

[108] Fitzner M., Sosso G. C., Pietrucci F., et al. Pre-Critical Fluctuations and What They Disclose About Heterogeneous Crystal Nucleation[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1):1-7

攻读硕士学位期间取得的学术成果

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Rui Ma**, Hong Zhong, Liwen Li, Jie Zhong, Youguo Yan, Jun Zhang, Jinxiang Liu. Molecular Insights into Effect of Solid Surface on Stability of Hydrate Nucleus[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(4):2664-2671.
- [2] **Rui Ma**, Hong Zhong, Jinxiang Liu, Jie Zhong, Youguo Yan, Jun Zhang, Jiafang Xu. Molecular Insights into Cage Occupancy of Hydrogen Hydrate: A Computational Study[J]. Processes, 2019, 7(10):699.
- [3] Hong Zhong, Liwen Li, **Rui Ma**, Jie Zhong, Youguo Yan, Shuguang Li, Jun Zhang, Jinxiang Liu. Two-dimensional Hydrogen Hydrate: Structure and Stability[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22:5774-5784.
- [4] Timing Fang, Yingnan Zhang, **Rui Ma**, Youguo Yan, Caili Dai, Jun Zhang. Oil Extraction Mechanism in CO₂ Flooding from Rough Surface: Molecular Dynamics Simulation[J]. Applied Surface Science, 2019, 494:80-86.

致 谢

日光荏苒，若白驹过隙。转眼间三年的硕士研究生生涯已接近尾声，此亦是我在中国石油大学（华东）度过的第七个年头。回想起在校生活的岁月，过往的点点滴滴历历在目。学海泛舟，书山徐行，一路上走来，既有披星戴月，昼夜兼程，又有春风江上，轻舟万重。多少事应当铭记，多少人值得感恩。

感谢我的导师燕友果教授以及课题组张军教授在我研究生三年来的给予的悉心指导。多年的耳濡目染，他们沉稳务实，踏实肯干以及“难行能行，难为能为”的不惧困难与挑战的精神深深地感染着我。而善于从寻常的现象中发掘新奇设想，并能创造性地予以解决问题的能力更使我深深地折服。他们的言传身教将永远激励着我，让我以更加坚定的信心克服未来的一切挑战！

感谢济南大学的刘金祥老师在课题研究过程中给予的指导。从研究课题的选择到研究方案的厘定都曾给予我很多的建议，同时也分享了很多经验，和刘老师的每一次交流都能使我开阔视野，增进对科研问题的深入理解。

感谢李力文师兄在研究生期间予以的关怀和帮助。三年来，师兄在探讨科研思路以及实现技术方法的过程中给予了我许多建议，使我受益良多。师兄敏锐的思维，积极的态度以及孜孜不倦的求索精神深深地影响着我，我将以师兄为榜样继续努力奋斗。

感谢王晓师姐、钟杰及李振师兄在我研究生课题研究中的耐心指导以及在论文修改润色过程中提供的建议和帮助。

感谢王攀、李文、王慕涵、房体明、张英男、李嘉伟、王俊峰及王文森等一众师兄在科研方法与技术方面给予的指导以及生活上的关心。

感谢师门同级的钟宏、么强、侯全刚同学在日常的学习生活中的陪伴和帮助。与他们的交流使我学到了很多分子模拟在不同领域中应用的相关知识，少走了很多弯路。

感谢所有师兄、师姐、师弟、师妹们提供的帮助和照顾。大家共同创造的积极乐观与团结互助的氛围使我能一直充满信心，积极地面对一切困难！

感谢培养了我七年的学校以及七年来帮助过我、支持过我、鼓励过我的所有老师、同学和朋友们。

最后，感谢我的家人、朋友们一直以来的支持、理解和关怀！