

中图分类号：O648

单位代码：10425

学 号：Z18140039



中國石油大學

工程硕士学位论文

China University of Petroleum

Degree Thesis of Engineering Master

表面活性剂亲 CO₂ 性能的分子模拟研究

Molecular simulation study on CO₂-philicity of surfactants

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： 尹志鹏

指导教师： 燕友果 教授

二〇二一年五月

Molecular simulation study on CO₂-philicity of surfactants

A Thesis Submitted for the Degree of Engineering Master

Candidate: Yin Zhipeng

Supervisor: Prof. Yan Youguo

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：尹志鹏

日期：2021 年 5 月 26 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：尹志鹏

日期：2021 年 5 月 26 日

指导教师签名：燕友果

日期：2021 年 5 月 26 日

摘 要

油气藏开发中，压裂是一种储层改造技术，能够实现油气藏的增产；超临界二氧化碳（scCO₂）压裂具有易返排、储层伤害低、破岩门限压力小的优势，逐渐成为压裂领域研究的热点；但因scCO₂粘度极低，携砂能力弱，限制了其作为压裂液的应用和发展。研究表明，表面活性剂可以作为scCO₂压裂液的有效增粘剂，然而，如何对表面活性剂进行修饰改性，以提高其在scCO₂中溶解度，进而实现scCO₂体系的粘度提升，是目前scCO₂压裂中亟待解决的关键问题。鉴于此，本论文采用量子化学和分子动力学相结合的方法，研究了表面活性剂与scCO₂相互作用的微观行为，阐明了表面活性剂修饰官能团对亲CO₂性能的影响机制，明确了表面活性剂结构与亲CO₂性能之间的关系，研究工作对开展scCO₂增粘用表面活性剂设计具有一定的理论指导意义。具体研究内容如下：

（1）揭示了影响表面活性剂亲CO₂性能的关键因素。构建了含不同官能团的尾链与CO₂的模型，采用量子化学计算方法研究了表面活性剂尾链与CO₂之间的相互作用。结果表明，表面活性剂与CO₂的作用强度主要取决于其作用方式，没有加入官能团前，只存在末端原子与CO₂中碳原子的相互作用；而随着官能团的加入，与官能团相邻的氢原子性质发生了明显改变，产生了较强的正电性，因此，这些氢原子将与CO₂分子中带负性的氧原子之间存在较强的范德华相互作用，形成氢键辅助结构，而正是这两种相互作用方式的协同效应，导致了尾链与CO₂之间作用强度增强；研究还发现，含氧官能团因与CO₂形成的结合结构过于靠近表面活性剂尾链内部，导致表面活性剂自组装形成反胶束的稳定差，因此含氧类表面活性剂没有在scCO₂中表现出较好的性质。

（2）明确了表面活性剂结构与亲CO₂性能之间的关系。采用分子动力学模拟方法，设计了含不同官能团的AOT类表面活性剂，并基于自组装的结构和效果，对表面活性剂的亲CO₂性能进行理论分析和评价。研究发现：表面活性剂尾链修饰官能团的类型和位置，均会影响分子与CO₂的结合结构；通过研究水和CO₂的分布表明，尾链氟化可以提高反胶束分隔水和CO₂的能力；进一步考察包覆行为，发现尾链末端氟化、氧化均会让碳链构象更加弯曲，这种构象会使反胶束更好地包覆水核，有利于提高表面活性剂的分隔能力，但是氧化碳链构象过于弯曲，形成的反胶束层厚度较低，因此分隔能力无法达到含氟表面活性剂的效果。

关键词：分子模拟，压裂，表面活性剂，超临界二氧化碳，溶解度

Molecular simulation study on CO₂-philicity of surfactants

Yin Zhipeng (Materials Engineering)

Directed by Prof. Yan Youguo

Abstract

In the development of oil and gas reservoirs, fracturing is a reservoir modification technology, which can realize the stimulation of oil and gas reservoirs; supercritical carbon dioxide (scCO₂) fracturing has the advantages of easy flowback, low reservoir damage and low rock breaking threshold pressure, which has gradually become a hot spot in the field of fracturing research; however, due to the extremely low viscosity and weak sand carrying capacity of scCO₂, its application and development as a fracturing fluid are limited. The research shows that surfactant can be used as an effective viscosity enhancer of scCO₂ fracturing fluid. However, how to modify the surfactant to improve its solubility in scCO₂, so as to improve the viscosity of scCO₂ system, is the key problem to be solved in scCO₂ fracturing. In view of this, the micro behavior of interaction between surfactant and scCO₂ was studied by using the method of quantum chemistry and molecular dynamics. The influence mechanism of surfactant modified functional groups on CO₂ affinity was clarified. The relationship between surfactant structure and CO₂ affinity was clarified. The research work has a certain theoretical significance for the design of surfactant for scCO₂ tackifier On the guiding significance. The specific research contents are as follows

(1) The key factors affecting the CO₂ affinity of surfactants were revealed. The model of tail chain with different functional groups and CO₂ was constructed. The interaction between tail chain of surfactant and CO₂ was studied by quantum chemical calculation method. The results show that the interaction strength of surfactant with CO₂ mainly depends on its mode of action. Before the addition of functional groups, there is only the interaction between terminal atoms and carbon atoms in CO₂. With the addition of functional groups, the properties of hydrogen atoms adjacent to functional groups change significantly, resulting in a strong positive charge. Therefore, these hydrogen atoms will interact with charged and negative oxygen atoms in CO₂ molecules There is a strong van der Waals interaction between atoms, forming hydrogen bond auxiliary structure, and it is the synergistic effect of these two interaction modes that leads

to the enhanced interaction between tail chain and CO₂; it is also found that the binding structure of oxygen-containing functional groups with CO₂ is too close to the tail chain of surfactant, which leads to the poor stability of reverse micelles formed by surfactant self-assembly. The oxygen-containing surfactant did not show good properties in scCO₂.

(2) The relationship between the structure of surfactant and its CO₂ affinity was clarified. AOT surfactants with different functional groups were designed by molecular dynamics simulation. Based on the structure and effect of self-assembly, the CO₂ affinity of the surfactants was theoretically analyzed and evaluated. It is found that the type and position of the functional groups modified by the surfactant tail chain will affect the binding structure of molecules with CO₂; the study of the distribution of water and CO₂ shows that tail chain fluorination can improve the ability of reverse micelles to separate water and CO₂; further investigation of the coating behavior shows that both fluorination and oxidation at the end of the tail chain will make the carbon chain conformation more curved, and this conformation will make the reverse micelles more stable. However, the conformation of carbon oxide chain is too bent and the thickness of reverse micelles is too low, so the separation ability can not reach the effect of fluorinated surfactants.

Key words: Molecular Simulation, Fracture, Surfactant, Supercritical Carbon Dioxide, Solubility

目 录

第一章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 压裂.....	2
1.2.1 压裂的原理.....	2
1.2.2 压裂液的种类.....	3
1.3 超临界二氧化碳压裂.....	4
1.3.1 超临界二氧化碳的物性.....	4
1.3.2 超临界二氧化碳增粘剂.....	5
1.4 表面活性剂亲 CO ₂ 性能的研究现状.....	7
1.4.1 表面活性剂的自组装行为.....	7
1.4.2 自由体积分数 (FFV) 理论.....	8
1.4.3 亲 CO ₂ 型表面活性剂.....	8
1.5 本文的研究内容及意义.....	10
第二章 分子模拟方法.....	12
2.1 分子模拟简介.....	12
2.2 量子化学方法.....	12
2.2.1 薛定谔方程及其近似理论.....	13
2.2.2 密度泛函理论.....	14
2.3 分子动力学方法.....	15
2.3.1 基本原理.....	15
2.3.2 分子动力学条件.....	16
2.3.3 系综简介.....	16
第三章 表面活性剂与 CO ₂ 相互作用的研究.....	17
3.1 引言.....	17
3.2 模型及模拟方法.....	18
3.3 结果与讨论.....	20
3.3.1 尾链官能化对结合能的影响.....	20
3.3.2 尾链官能化对作用方式的影响.....	22

3.4 本章小结.....	27
第四章 基于表面活性剂自组装的亲 CO ₂ 性能评价	29
4.1 引言	29
4.2 模型及模拟方法.....	29
4.3 结果与讨论.....	32
4.3.1 表面活性剂自组装过程.....	32
4.3.2 官能团对表面活性剂尾链分布的影响.....	34
4.3.3 官能团对反胶束分隔水和 CO ₂ 能力的影响	39
4.4 本章小结.....	44
结 论.....	46
参考文献.....	48
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	57
致 谢.....	58

第一章 绪 论

1.1 引言

能源决定着一个国家的未来，是人类社会至关重要的物质基础，其在国民经济中占据着不可忽略的战略地位。石油资源作为传统化石能源，在经济高速发展的现代，是驱动国民经济向前进步极其重要的力量，而我国对石油资源的需求更是随着经济的发展日益增加，这带来了一系列问题，首当其冲的便是国内石油产量较低，难以追赶上需求增长的速度。2018年后，在石油进口量上，中国已然超越美国，成为石油进口量第一大国，虽然我国已经探明的石油储量相当不低，为 35.73 亿吨，但和中国巨大的消费力相较依然相形见绌。目前，国内石油主要依赖于进口，国内的生产量仅占需求量的百分之三十，因此想要提升我国在石油方面的自主性，提高对石油资源的开采力度，发展高效环保的开采技术迫在眉睫^[1]。

油气藏根据开采方式可以分为常规油气藏和非常规油气藏，常规油气藏开发较为简单，例如中东地区的油气藏，开发成本长年低于 10 美元。对于我国来说，常规油气藏已经基本实现了有效的开发，目前我国剩余的油气资源多数为非常规油气藏，所以非常规油气藏的开发提上了日程，越来越成为开发的重点。非常规油气藏又可以分为页岩气、致密油、煤气层等^[2]，其中致密油是非常规油气藏的重中之重，它凭借十分丰富的储量以及密集的储藏被西方誉为“黑金”。致密油的特点为成藏机理更复杂，孔喉更细微，其孔隙度为纳米级别^[3,4]，常规方法开采困难，我国目前探测到的致密油量大概在 7540×10^8 桶，具备开采能力的油藏量为 382×10^8 桶，平均采收率为 5.1%，低于世界平均采收率 5.3%^[5]，目前致密油的开发方式与页岩气类似，多采用压裂技术来实现开采和增产，图 1-1 展示了压裂工艺图。

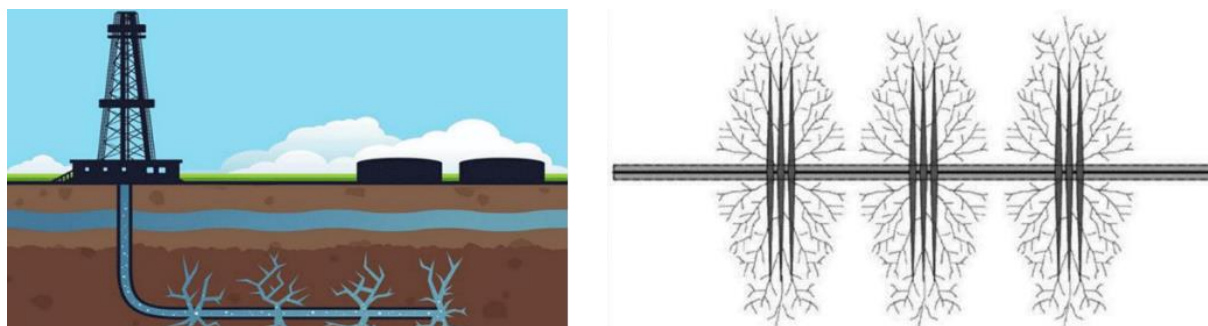


图 1-1 压裂工艺示意图

Fig1-1 Fracturing process diagram

压裂,指的是在油气藏开采过程中,通过外界施加的压力,让油气层产生足够大的油气通道,并将通道维持住的一种方法,它作为一种地层改造技术,可以改善油气在油气藏中的流动环境,从而使油气藏实现增产^[6-8]。压裂液作为压裂工艺技术中最重要的部分,主要功能就是在造缝的同时维持裂缝的稳定。传统的压裂方式主要采用水力压裂,以水做溶剂,向其中加入稠化剂配制成压裂液,其具有粘度高、滤失低、摩阻低、经济效益好等优势,但在实际的使用中发现其存在对油气藏伤害大,产生严重二次污染等问题^[9],于是很多低伤害压裂液和清洁压裂液应运而生^[10-13],超临界二氧化碳压裂液就是其中的一个重要的研究方向。超临界二氧化碳压裂液相较于传统的水基压裂液,具有易返排、对储层伤害低、破岩门限压力小的优势^[14-18],同时考虑到二氧化碳作为温室气体,使用二氧化碳做压裂液也可以对改善生态环境具有一定意义。在实际的应用中,由于超临界二氧化碳极低的粘性,需要向其中加入增粘剂才可以得到有效的压裂液,其中表面活性剂就是一种很好的增粘剂,表面活性剂能够通过自组装行为,在超临界二氧化碳中形成蠕虫状胶束,蠕虫状胶束相互交联,从而使溶液的粘性实现明显的提升,最终达到压裂液有效携带支撑剂的效果^[19]。因此,表面活性剂在超临界二氧化碳中的溶解及其自组装行为具有重要的研究价值及实用价值,本课题的研究结果将对设计研发在超临界二氧化碳中有效溶解的表面活性剂具有重要的指导意义。

1.2 压裂

1.2.1 压裂的原理

压裂,是一种油气藏改造技术,其原理为向油气藏中注入流体,当注入的流体给予地层的压力超过地层所能承受的应力时,地层就会产生裂缝,裂缝到达一定尺度后,油气藏的采收率便会得到很大的提升,但由于地层间存在自然压力,即注入压裂液实现压裂工作后,形成的裂缝往往会自动合拢,并不是稳定的油气通道,所以在注入压裂液时,施工人员会在压裂液中携带支撑剂,这些支撑剂一般来说就是比地层密度大数倍的砂子,当这些砂子同压裂液一同进入裂缝时,就会永久的留在裂缝中,起到了支撑裂缝的作用,从而实现了对油气藏的长期改善^[6]。

综上所述,压裂这项技术所要达到的目的主要为产生裂缝和维持裂缝,前者要求注入压裂液时有足够的高压使得地层可以产生期望大小的裂缝,这要求压裂液有较好的起缝能力,后者则要求压裂液能够携带满足要求的支撑剂使得压裂得到的裂缝能够稳定,这就要求压裂液有较高的粘度,而且考虑到压裂液破胶、作业后的返排以及经济可行,

因此在油气藏开采中使用压裂工艺时，采用符合条件的压裂液显得举足轻重。

1.2.2 压裂液的种类

压裂液作为压裂工艺中最重要的部分，被称为压裂的“血液”，压裂是否能取得成功，往往就决定在是否选择了合适且具有优秀性能的压裂液。目前，压裂液从类型上可以分为水基压裂液、油基压裂液、乳化压裂液、泡沫压裂液和清洁压裂液^[20]，这些压裂液的优点、缺点和使用范围如表 1-1 所示。

表 1-1 压裂液分类及特点^[20]
Table1-1 Classification and characteristics of fracturing fluid^[20]

种类	优点	缺点	使用范围
水基压裂液	粘度高、成本低、安全性好、适用范围广、悬砂能力强、滤失低、摩阻低	易滞留、破胶不完全、不易返排、地层损伤大	适用于水敏外所有储层
油基压裂液	相容性好、密度小、返排能力强、储层损伤小	流变性能差、不易控制、摩阻高、泵压高、成本高、安全性低、环境污染严重	仅适用于低压力和强水敏储层
乳化压裂液	传输性好、储层损伤小、环境污染小	摩擦力较高、成本高、浓度随温度变化大	适用于水敏、低压储层、低中温油井
泡沫压裂液	地层适应性广、携砂能力强、密度低、伤害小	对施工压力和施工设备要求高、稳定性差	适用于低压油藏、水敏地层
CO ₂ 压裂液	对地层伤害小、原料易得、成本低、油气采收率高	粘度低、对施工设备要求高	适用于低压油藏、干气气藏

首次的压裂试验出现在 1947 年，在美国 Kansas 的 Houghton 油田进行压裂试验时，采用了凝固汽油作为压裂液，油基压裂液让压裂工艺正式登上历史的舞台，但是由于油基压裂液较高的成本和较难处理的施工工艺，并没有让压裂工艺广泛应用在油气藏的开发过程中。而在随后的二十世纪五六十年代，由于控制水敏储层的方法及植物增稠剂的问世，水基压裂液替代油基压裂液成为最主流的压裂液。水基压裂液，顾名思义，其以水为溶剂，通过加入多种水溶性增粘剂来为溶液增粘，配置成的压裂液成本较低，而且施工简单，这也使得压裂工艺渐渐成为开发非常规油气藏必不可少的一项技术，而且在常规油气藏的开发中也起着重要作用，可以为常规油气藏实现石油增产的目的。目前国内实际压裂施工中，水基压裂液占据了总施工数的 80% 以上^[21]。

虽然传统的水基压裂液一直凭借成本低、适用广等优势占据了主导地位，但随着在

多年压裂施工中对水基压裂液的使用, 研究人员发现水基压裂液也有着一系列不可忽视的缺点, 例如其在储层改造时, 水基压裂液中的增粘剂会在裂缝中产生残留物质, 从而污染地层和环境, 而且残留物质也影响了造缝效果, 降低了油气藏的增产效果^[21], 这些问题就导致了虽然水基压裂液在施工时成本低, 但是油气藏开发过后, 环境的治理和地层的修复却大大增加了油气藏开发的成本, 所以研究人员渐渐的将研究重点转移到低伤害压裂液和清洁压裂液的设计开发上^[22-24]。

二氧化碳压裂液是目前压裂液研究开发领域的一个热点, 这是因为二氧化碳压裂具有对地层伤害小、原料易得、成本低、油气采收率高等一系列特点^[25]。二氧化碳压裂技术目前在国内外主要分为三个方向, 分别是二氧化碳泡沫压裂^[26]、二氧化碳干法压裂^[27]和超临界二氧化碳压裂^[16], 其中超临界二氧化碳压裂不仅具有二氧化碳压裂的所有优势, 还由于超临界二氧化碳的独特物性, 越来越成为压裂工艺研究开发领域中的热点。采用超临界二氧化碳压裂具有对储层无害、造缝强、易返排、节约水资源、实现二氧化碳永久存留在底层等一系列优势^[16], 目前, 超临界二氧化碳压裂其最大的缺陷便是超临界二氧化碳的粘度类似气体粘度, 极低的粘度代表着极差的携砂能力, 这也就限制了超临界二氧化碳压裂技术的发展, 解决这一问题的主要方式就是通过在超临界二氧化碳溶液中添加增粘剂, 来提高其携带支撑剂的能力, 从而实现油气藏增产的目的^[19], 因此, 设计开发在超临界二氧化碳中的增粘剂对超临界二氧化碳压裂技艺来说极其重要。

1.3 超临界二氧化碳压裂

1.3.1 超临界二氧化碳的物性

自然界中的任何一种物质都存在三种相态: 气相、液相和固相, 相态会随着周围环境的温度和压力变化而发生改变, 其中气、液两相相界面消失的状态点称为临界点, 在此临界点的温度和压力被称为临界温度和临界压力, 当流体的温度和压力都超过临界点时, 其性质与气液两相性质特别相近, 通常将此时的相态称为超临界状态^[28], 表 1-2 展示了超临界流体与常温常压气体和液体之间的性质对比。

表 1-2 超临界状态的性质和气态、液态的性质对比^[29]

Table 1-2 Comparison of properties of supercritical state, gas state and liquid state^[29]

性质	常温常压气体	超临界流体	常温常压液体
密度 (g/cm ³)	(0.6~2) × 10 ⁻³	0.2~0.9	0.6~1.6
粘度 (mPa · s)	(1~3) × 10 ⁻²	(1~9) × 10 ⁻²	0.2~3
扩散系数 (cm ² /s)	0.1~0.4	(2~7) × 10 ⁻⁴	(0.2~3) × 10 ⁻⁵

当二氧化碳的温度超过临界温度 31.1°C，压力超过临界压力 7.38MP 时，二氧化碳会进入超临界状态，性质会发生变化，其密度与液体相近，粘度与气体相近，扩散系数为液体的 100 倍，具有非常高的溶解能力，可以溶解多种物质^[30]，图 1-2 展示了二氧化碳的相图。

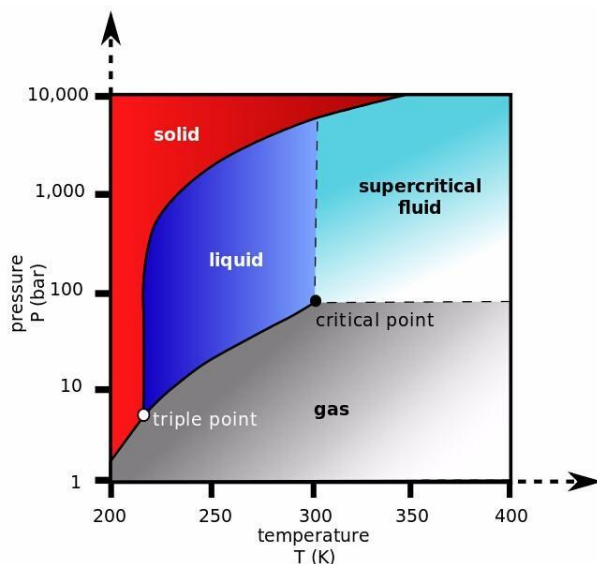


图 1-2 二氧化碳相图

Fig1-2 Phase diagram of carbon dioxide

因为二氧化碳的临界温度和临界压力非常容易达到，而且价格低廉，纯度高，易获取，同时二氧化碳性质不活泼，无色无味无毒，安全性非常好^[31]，所以超临界二氧化碳是一种具有非常高应用潜力且成本较低绿色溶剂，而且在很多热门领域，超临界二氧化碳已经被广泛的应用并得到了出色的效果^[32-35]。

二氧化碳为由极性共价键构成的非极性分子且其结构为线性结构，键角接近 180°，所以对于极性分子或者高分子的化合物，二氧化碳并不是出色的溶剂，这也就造成了绝大多数表面活性剂难以在超临界二氧化碳中溶解的问题，也使得表面活性剂在超临界二氧化碳中增粘成为一个需要攻克的难点。研究发现，造成表面活性剂在超临界二氧化碳中溶解度低的一个关键原因是二氧化碳与表面活性剂尾链之间的相互作用小于表面活性剂尾链之间的相互作用，据此，研究人员认为可以在疏水尾链上引入与二氧化碳相互作用强的官能团，从而设计出有利于溶解于超临界二氧化碳中的表面活性剂。

1.3.2 超临界二氧化碳增粘剂

用于超临界二氧化碳中做增粘剂的溶质大体可以分为两类，一类是高分子聚合物，一类是表面活性剂。

聚合物增粘方法在传统压裂工艺领域常常用于水基压裂液和油基压裂液的增粘，有着出色的效果，所以人们考虑聚合物能否能为超临界二氧化碳压裂液增粘。制约聚合物增粘的首要因素便是聚合物不易溶于超临界二氧化碳，于是很多研究致力于在聚合物中修饰亲 CO_2 的基团来提升聚合物的溶解度。Vitoux 等人^[36]在聚合物修饰了酮基、醚基和酯基等含氧官能团，发现在修饰了含氧官能团后，聚合物同 CO_2 两者间的相互作用增强了，同时溶解度也有了一定的提高。此外，除了修饰含氧官能团能够增强聚合物在超临界二氧化碳中的溶解度之外，修饰含氟官能团也能有效的增加聚合物的溶解度，并且修饰含氟官能团是目前最常用的聚合物增粘方法。研究发现随着修饰含氟官能团的数量，聚合物在 CO_2 中由不溶到溶解再到了不溶，这表明溶解度和修饰含氟官能团的数量不成正比，说明不能仅凭结合能来考察聚合物的溶解度^[37]。同时考虑到过去很多的计算研究^[38-45]受限于计算方法不能正确描述色散相互作用，而色散作用对 CO_2 和官能团之间相互作用的影响很大，目前 DFT-D3 色散矫正方法^[46]改变了过去密度泛函对弱相互作用描述不准确的现象，所以需要过去对过去的计算结果重新进行考察计算，从而来深入地研究官能团同 CO_2 分子之间的相互作用，以达到准确地评价聚合物在 CO_2 中的溶解行为。

表面活性剂在超临界二氧化碳中可以通过自组装形成 CO_2 相包裹水相的反胶束体系，当反胶束形成类似蠕虫状的形貌，可以提升超临界二氧化碳的粘性，这就是表面活性剂做超临界二氧化碳压裂液增粘剂的原理。类似聚合物增粘剂，表面活性剂增粘剂也存在着溶解度低的问题，这是由于表面活性剂多为极性分子，而 CO_2 是非极性分子，这就造成表面活性剂很难在 CO_2 中自组装形成有效的反胶束，这大大限制了表面活性剂增粘剂在超临界二氧化碳压裂工艺中的应用。类比于聚合物，人们考虑给表面活性剂分子修饰同 CO_2 相互作用强的官能团来提高表面活性剂的亲 CO_2 性能，从而提升表面活性剂在 CO_2 中的溶解度。研究发现，修饰含氧官能团后，表面活性剂同 CO_2 两者间的结合能得到了显著上升，但是不同于给聚合物修饰含氧官能团能提升聚合物的溶解度，表面活性剂在 CO_2 中的溶解效果并不理想^[47,48]，而修饰了含氟官能团后，表面活性剂同 CO_2 之间的相互作用不仅得到了提升，溶解效果也有了不错的提高^[49-52]，即亲 CO_2 性能得到了提升，同时，研究人员发现，表面活性剂的亲 CO_2 性能与其尾链和 CO_2 之间的相互作用息息相关^[49,53]。不过，受制于过去不成熟的实验技术及计算方法，很多研究仅仅描述了实验中观察的现象，并没有解释表面活性剂修饰官能团后在 CO_2 中的溶解及自组装微观机理，而且表面活性剂亲 CO_2 性能与溶解度的关系也尚不明确，所以表面活性剂在 CO_2 中的溶解及自组装依然是研究的热点。

1.4 表面活性剂亲 CO₂ 性能的研究现状

1.4.1 表面活性剂的自组装行为

表面活性剂是一种两亲性分子，它拥有亲水性的头基和亲油性的尾链，其尾链一般由长链疏水烃基组成，比如直链烷烃、支链烷烃和氟化烷基等^[54]。由于表面活性剂具有两亲性，一端亲油，一端亲水，这使得表面活性剂具有很多独特的性能，例如可以降低界面张力、在界面上吸附使界面改性、或者在溶液中形成有序的结构体等特点，其中表面活性剂在一定浓度的溶液中形成有序结构体的行为称为表面活性剂的自组装行为^[55]。

自组装简单来说就是指在无外力的作用下，由无序状态自发的通过与外界的能量、物质进行交换从而聚集成有序状态的一种现象。对于表面活性剂的自组装来说，当表面活性剂的浓度在临界胶束浓度以上时，其会根据不同的浓度在溶液中自发的形成各种有序地结构体，不同的结构体在很多重要的领域起着重要的作用，例如当表面活性剂自组装形成囊泡时，研究人员一直考虑将其应用在药物缓释、靶向定位等领域^[56,57]；当表面活性剂自组装形成蠕虫状胶束时，多条胶束之间可能发生交联缠绕，这种形貌让表面活性剂可以在石油压裂领域作为很好的增粘剂^[58]。一般来说，当溶液为极性溶液（比如水溶液）时，表面活性剂会自组装形成胶束，当溶液为非极性溶液（比如油溶液）时，表面活性剂会自组装形成反胶束，如图 1-3 所示。无论是胶束还是反胶束，其聚集尺寸一般都较小，一般小于 10nm，尺寸小的胶束或者反胶束进一步的融合可以由球状转变成各种各样的形貌，例如棒状、球状、层状等^[55]。

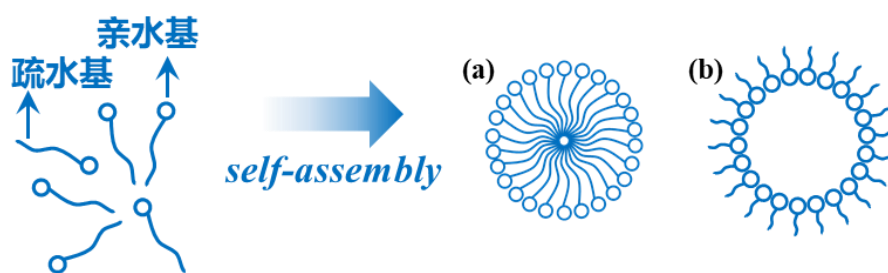


图 1-3 表面活性剂通过自发聚集组成有序结构
(a) 胶束结构, (b) 反胶束结构

Fig1-3 Self assembly of surfactant to form ordered structure
(a) micelle structure, (b) reverse micelle structure

CO₂ 是一种非极性分子，所以在 CO₂ 溶液中，表面活性剂会包裹极性物质形成反胶束，在过去的研究中，主要从临界胶束浓度和含水量来评价表面活性剂在 CO₂ 中的性质，其中含水量 W_{oc} 指的是反胶束中的水分子摩尔浓度和表面活性剂的摩尔浓度之比，即

$W_{oc} = [water]/[surfactant]$, 下文中将介绍近些年来表面活性剂亲 CO_2 性能的研究现状。

1.4.2 自由体积分数 (FFV) 理论

上文中提到, 在过去的研究中, 评价表面活性剂在 CO_2 中的性质主要是由临界胶束浓度和含水量两者得到, 而 Stone 等人^[59,60]提出了一种新的方法来设计水和 CO_2 微乳液中的表面活性剂, 他们采用分子模拟方法, 分别让含氟的和不含氟的表面活性剂在 CO_2 中自组装, 通过对自组装形成的反胶束结构分隔水和 CO_2 的行为进行研究, 发现氟化的表面活性剂分隔能力十分有效, 形成的乳液较为稳定, 而不含氟的表面活性剂形成的微乳液并不稳定, 水和 CO_2 容易穿过反胶束层, 他们将提出的这种理论称为自由体积分数 (FFV) 理论。FFV 指的是一个明确的几何参数, 其对表面活性剂在水和 CO_2 界面的性能上有着重要的作用, 公式如下所示:

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

式中, V_t 指的是表面活性剂尾链所占据的物理空间, l 指的是表面活性剂形成反胶束界面层的厚度, A_h 是每个表面活性剂分子头基在超临界二氧化碳和水分子界面处所占的平均面积。通过公式计算得到的 FFV 参数可以评价反胶束层分隔水和 CO_2 的能力, 当 FFV 参数越小时, 表面活性剂尾链所占据的体积越大, 说明表面活性剂自组装形成的反胶束对极性物质和非极性物质的分离能力越强, 这有利于自组装得到的反胶束结构更稳定。目前, FFV 理论已经被大量的研究结果证明其可靠性, 成为评价表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装稳定性的一个重要理论^[61]。

1.4.3 亲 CO_2 型表面活性剂

(一) 含氟的亲 CO_2 型表面活性剂

在对表面活性剂的亲 CO_2 性能的研究中, 含氟的表面活性剂在所有的表面活性剂中显现出了最好的亲 CO_2 性能。对含氟的亲 CO_2 型表面活性剂最早的研究开始于 Beckman 等人^[62], 他们发现市场上销售的烷基类两亲表面活性剂并不能在 CO_2 中产生微乳液, 于是他们合成了一系列表面活性剂, 发现要想使表面活性剂溶于 CO_2 中, 其尾链必须具有低溶解度参数 (硅酮和氟醚) 和低极化率参数 (氟化烷烃) 的官能团, 而在随后的研究中, 他们根据这一结论设计了一系列在尾链中含氟化聚醚的表面活性剂, 这些表面活性剂皆有着高度的亲 CO_2 性能, 他们的实验结果为后来很多的研究奠定了基础。Eastoe 等人^[49,53]在对氟磺基琥珀酸表面活性剂进行研究时, 他们发现, 并不是表面活性剂尾链所

有位置进行氟化都能提升表面活性剂的亲 CO_2 性能，而是只有当末端的碳原子修饰氟之后，表面活性剂才能在 CO_2 中形成稳定的微乳液，而且他们还发现，如果表面活性剂尾部碳链长度改变，所形成的微乳液稳定性也会发生变化。Mohamed 等人^[63]为了解决修饰多少氟才能有效的提升表面活性剂亲 CO_2 性能的问题，设计了很多含氟度不同的表面活性剂，他们认为 di- CF_2 是含氟度最少的具有亲 CO_2 性的表面活性剂，并且提出了一种简单的评价表面活性剂的方法，但该方法仅仅适用于含氟类表面活性剂，很难准确预测烃类表面活性的亲 CO_2 性能。

另外，Eastoe 等人^[64,65]还对含氟类表面活性剂的设计做出了突出的贡献，他们设计了一系列含氟的阴离子表面活性剂，通过考察相转变压力 P_{trans} 来比较不同的含氟表面活性剂的亲 CO_2 性能，这种方法解决了过去对微乳液性能研究复杂耗时的问题，经过研究，他们发现全氟化的表面活性剂亲 CO_2 性能要差于部分氟化的表面活性剂，而且胶束界面的性能和微乳液的性质有着很重要的关联，但由于实验手段的限制，他们并没有揭示这两者之间的联系。而随着计算机模拟技术的发展，Rosky 等人^[66]首先开始使用计算机模拟的方法研究表面活性剂的亲 CO_2 性能，他们使用分子动力学模拟研究了 CO_2 /水界面上全氟聚醚羧酸铵表面活性剂的行为，结果表明，表面活性剂单分子膜保留了油-水界面上常规烃类两亲分子的大部分结构特征， CO_2 对表面活性剂单分子膜的渗透程度比传统的烃类溶剂大，同时 CO_2 也能够溶解整个氟化尾基，形成了反胶束结构，与油水界面上类似的烃类表面活性剂相当，相比之下，在水性侧，羧基碳被很好得溶剂化，但是通过与头部基团相邻的 CF_2 ，观察到水和尾部基团之间很少接触，而正是在 Rosky 等人的研究基础上，Stone 等人对表面活性剂在反胶束界面的行为进行详细的分析，随后才提出了 FFV 理论，该理论是设计表面活性剂的重要指导。

（二）无氟的亲 CO_2 型表面活性剂

由于含氟的表面活性剂其价格约为黄金的十倍，且毒性非常大，极其容易对环境产生不利影响，所以科研人员们慢慢将研究重点放在设计一些无氟且亲 CO_2 性能优异的表面活性剂上。在 1999 年，Beckman 等人^[67]在聚合物中引入了含氧的官能团，实验发现聚合物在 CO_2 中的溶解性与含氧官能团的摩尔数成正相关，即含氧官能团提升了聚合物的亲 CO_2 性能，于是在此思路下，他们在表面活性剂的尾链中引入了含氧官能团，通过浊点压力测试发现，表面活性剂的亲 CO_2 性能得到了提升，但效果并不明显，且随着表面活性剂尾链中含氧官能团分子量的升高，表面活性剂的亲 CO_2 性能也没有得到提升^[68]。与之类似，后续很多的研究都表明，含氧官能团可以有效地提高聚合物的亲 CO_2 性

能，但对表面活性剂的亲 CO_2 性能贡献并不明显^[47,69]。

碳氢类表面活性剂由于其毒性小，价格低，也同样被科研人员所关注过。例如 McFann 等人^[21]研究了非离子乙氧基表面活性剂、丙烷、水三相之间的行为，结果发现表面活性剂很难在轻质烷烃中溶解，他们认为原因是表面活性剂尾链同轻质烷烃之间的作用力非常微弱，而 CO_2 与碳氢类表面活性剂尾链之间的相互作用较丙烷来说更加微弱，所以碳氢类表面活性剂很难溶解于 CO_2 中。Liu 等人^[70-72]设计了一系列可以溶于超临界二氧化碳中的碳氢类表面活性剂，其可以形成稳定的水包 CO_2 微乳液，并被投入商用，但是这一系列表面活性剂的相行为并没有得到小角中子散射和小角 X 射线散射实验所证实。虽然关于碳氢类表面活性剂亲 CO_2 性能的研究有很多，并且研究人员已经设计了一系列可以溶于超临界二氧化碳中的无氟表面活性剂，但是就目前的研究来看，碳氢类表面活性剂并不能像含氟类表面活性剂一样有效的实现超临界二氧化碳的增粘。

1.5 本文的研究内容及意义

本论文属于应用基础研究，基于表面活性剂亲 CO_2 性能理论研究的现状，研究内容主要分为两个部分：

（一）表面活性剂亲 CO_2 性能研究

由于超临界二氧化碳其独特的物性，表面活性剂在其中的溶解度并不理想，所以想要发挥表面活性剂增粘的效果，首先要让表面活性剂溶于 CO_2 中，而在表面活性剂尾链修饰不同的官能团可以增强表面活性剂的亲 CO_2 性能。人们在过去的研究中发现，含氧官能团能有效的增加表面活性剂尾链同 CO_2 两者间的作用能，但是修饰了含氧官能团的表面活性剂溶解度却并没有明显的提升；含氟官能团同样可以增加表面活性剂尾链同 CO_2 两者间的作用能，同时，研究发现表面活性剂在 CO_2 中的溶解度随着氟化程度的增加先上升后下降。由于过去的计算方法不能很好的描述色散作用，而色散作用在表面活性剂和 CO_2 之间的起着至关重要的影响，所以该部分的研究主要计算不同官能团同 CO_2 分子两者间的相互作用，研究表面活性剂尾链与 CO_2 两者间作用的微观机理。

在该部分，建立了不同官能团的尾链同 CO_2 的模型，对于含氧官能团，考察了三种分别含有醛基、酯基、醚基的的烃类尾链同 CO_2 相互作用的模型；对于含氟官能团，考察了氟代官能团在不同的位置以及不同氟的数量的烃类尾链同 CO_2 相互作用的模型。采用量子化学方法来研究修饰不同官能团的表面活性剂亲 CO_2 性能，通过对其能量、结合方式等方面的分析，揭示表面活性剂亲 CO_2 性能的机理。

（二）反胶束自组装结构对分离水/超临界二氧化碳的能力

表面活性剂在 CO_2 溶液中会通过自组装行为形成包裹极性物质的反胶束，其亲水头基在内，疏水尾链在外，将 CO_2 和极性物质分隔开来。自组装形成的反胶束除了受到临界胶束浓度和含水量的影响之外，还与表面活性剂尾链的性质密切相关，根据自由体积分数理论，表面活性剂的尾链占据的物理空间越大，就能越有效的对极性物质和 CO_2 进行分隔，使得形成的反胶束稳定性更好。

在这一部分，针对不同官能团的表面活性剂，如含氧官能团、含氟官能团等，构建了含有表面活性剂分子、 CO_2 分子及水分子的模拟体系，通过对比研究表面活性剂在修饰了含氧官能团、含氟官能团后在超临界二氧化碳中的自组装行为。接下来将重点研究不同官能团对表面活性剂尾链构型的影响，进而进一步讨论不同官能团对表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装形成的反胶束性质的影响。通过观察表面活性剂尾链构象以及计算水和 CO_2 分布的相关参数，从而反映表面活性剂形成的反胶束分隔水和 CO_2 的能力，进而对不同官能团的作用进行评价，为设计在超临界二氧化碳中的能够有效增粘的表面活性剂分子提供理论基础。

第二章 分子模拟方法

2.1 分子模拟简介

分子模拟技术 (Molecular Simulation) 是一种随着计算机发展而慢慢在科学研究中广泛应用起来的一门科研方法, 它通过建立原子水平的模型来模拟分子运动的微观行为以及相关构型, 在通过模拟对象得到的结果来分析体系的相关物理、化学性质, 进而为科学研究提供相关理论基础。分子模拟技术不仅可以作为实验结果的数据补充, 而且由于计算机模拟相对于很多实验的苛刻条件, 可以为很多困难的实验提供相关理论依据, 目前分子模拟技术已经广泛地应用于多个学科领域, 例如在材料科学领域, 分子模拟可以更简单的研究材料的各种性能, 对材料的制备提出更好的设计方案; 在石油化工领域, 分子模拟作为新技术和新方法, 可以模拟不同油藏中的环境, 建立不同岩层和油滴及相关流体模型, 为油气藏的勘探开发提供更多的可行性方法。

本论文中使用的分子模拟技术主要分为两种, 一部分为量子化学 (Quantum Chemistry, QC) 模拟方法, 使用该方法来计算表面活性剂尾链的官能团同 CO_2 之间的相互作用, 另一部分为分子动力学 (Molecular Dynamic, MD) 模拟方法来模拟表面活性剂在 CO_2 中的自组装行为, 通过两部分的研究来分析表面活性剂的亲 CO_2 性能, 接下来将对两种方法进行介绍。

2.2 量子化学方法

量子化学方法是分子模拟技术的一个非常重要的分支, 顾名思义, 它是在量子力学层次来模拟计算微观粒子在体系中的分布, 由此表现物质的物理性质和化学性质, 特别是物质的化学性质。量子化学方法不仅可以研究化学反应中分子的结构、性能, 而且可以模拟计算分子间的相互作用, 甚至可以反映原子的电荷排列、轨道分布等, 这使得量子化学方法在计算化学领域中显得极其重要, 可以通过该方法解释化学反应中每一步的反应原理, 从而预测化学反应可以获取的产物, 最终可以达到指导设计化学实验来只生产理想产物的目的^[73]。

经典力学描述的是宏观物体的运动规律, 而对于高速 (接近光速)、微观 (量子尺度) 的物体, 经典力学是无能为力的, 这时候只能使用量子力学来描述体系的状态, 而量子化学方法的基础便是量子力学理论。在量子力学中, 体系的状态是由状态函数 (波

函数)来描述的,它预言了一组可能发生的不同结果,并展示每个结果出现的概率。因为在复杂体系中精确求解来获得分子能量、性质和分子间相互作用几乎是不可能的,所以在计算时必须引入各种近似来简化数学运算,其中,从头计算法、半经验算法、密度泛函方法就是建立在不同的近似基础上发展出来的算法。本部分将简单介绍量子力学理论的相关基础及本文中用到的密度泛函方法。

2.2.1 薛定谔方程及其近似理论

1926年,薛定谔首先提出了描述微观粒子状态变化规律的方程,求解该方程即可获得分子能量、性质及分子间相互作用,在复杂体系中,薛定谔方程如下:

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

式中, E 为能量本征值, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ 为体系的状态函数,表示电子 r 和原子核 R 的概率密度, \hat{H} 为 Hamilton 算符,包含了动能和势能算符两部分,具体为下:

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

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

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

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

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

式中, \hat{T}_e 为电子的动能、 \hat{T}_M 为原子核的动能、 \hat{U}_{eM} 为电子与原子核之间的势能、 \hat{U}_{MM} 为原子核之间的势能、 \hat{U}_{ee} 为电子之间的势能, \hbar 为约化普朗克常量。对于复杂体系,以上方程求解极其困难,因此人们提出了一些近似求解方法,例如非相对论近似方法就是不考虑测不准原理,通过取静止质量表示电子质量来简化问题。目前,使用最多的近似求解方法是波恩-奥本海默(BO)近似^[74],BO近似也叫做定核近似或者绝热近似。比较电子和原子核,从质量来看,电子对于原子核可以说是微不足道的,但是从速率来比较,原子核的速率却要比电子低上三个数量级,这导致原子核即使发生了微小的位移,也会

让电子的活动状态发生非常大的改变，但原子核却难以了解电子的变化，BO 近似将原子核和电子的运动分离，将求解整个体系波函数分成了求解原子核波函数和电子波函数，BO 近似下的薛定谔方程如下：

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

式中， $\Psi_K(\vec{r}|\vec{R})$ 为特定 \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，由上式得到的多体薛定谔方程为：

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

式中， \widehat{V} 为势能项，其他项含义与上文公式一致。由于 OB 近似在大多数情况下都是极其精确的，且大大降低了薛定谔方程的求解难度，目前已经在量子化学、分子结构研究等领域广泛应用。

2.2.2 密度泛函理论

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)，顾名思义，密度是指电子密度，泛函是指函数的函数，其中前一个函数指能量是电子密度的函数，后一个函数指电子密度是空间坐标的函数，即该理论是通过电子密度来研究多电子体系电子结构的一种方法 [75]。

在 2.2.1 中提到 OB 近似，其将电子波函数和原子核波函数实现了解耦，但是 \widehat{U}_{ee} 包含了所有电子之间的势能，依然很难求得精确解，于是就有了哈特里-福克 (Hartree-Fock, HF) 近似 [76]，HF 近似认为所有电子提供了一个平均的势能场，电子的运动状态受该平均势能影响，这样通过迭代可以计算出每个电子的运动状态。在 HF 近似的基础上，1927 年，Thomas 和 Fermi 提出了 Thomas-Fermi 模型 [77]，让计算电子能量不再依赖于每个电子的运动状态，而是通过电子密度来表现，该理论成为密度泛函理论的重要基础。1964 年，Hohenberg 和 Kohn 提出了 Hohenberg-Kohn (HK) 理论 [75]，HK 理论提出，只要电子密度确定，系统能量就可以确定，即电子密度是确定系统能量的最关键因素，自此，密度泛函这一方法确立了精准而明确的理论支撑，慢慢被人们重视起来。由于 HK 理论无法获得能量泛函具体形式，Kohn 和 Sham 为了解决该问题，在 1965 年发表了 Kohn-Sham (KS) 理论 [78,79]，将多电子体系求解转化成了单电子体系求解，但同时也在方程中增加了一个未知项，被称为交换关联泛函，由于该项难以准确被函数描述，科学家们提

出了局域密度近似泛函（LDA）、广义梯度近似泛函（GGA）等近似方法来求解该项。在传统的密度泛函理论中，弱相互作用的描述一直是一个难点，而 Grimme 等人^[46]在 2010 年提出了 DFT-D3 方法很好地攻克了这个难题，在本文中，考虑到色散作用在表面活性剂尾链官能团和 CO₂ 之间相互作用起着至关重要的影响，故将使用 DFT-D3 方法进行模拟计算。

在 1991 年，Kohn 和 Pople 二人凭借在 DFT 方法研究上突出的成就，他们共同得到了这一届的诺贝尔化学奖，这也让 DFT 方法得到了诺贝尔奖的认可，目前，DFT 方法已经在材料科学、化学催化等领域大放异彩，成为计算科学中最常用的方法之一。

2.3 分子动力学方法

分子动力学（Molecular Dynamics, MD）方法是在统计力学层次利用计算机建立模型来模拟分子结构与行为的方法，它是在十九世纪五十年代由 Alder 和 Wainwright 提出的^[80]。相对于量子化学方法，它的研究尺度更大，其理论基础为经典力学，研究方式为对牛顿力学方程求解来模拟宏观体系的运动行为，从而获得体系的物理和化学性质，下文中将简单介绍分子动力学方法的基本原理和系综概述。

2.3.1 基本原理

上文中提到，MD 方法的理论基础为经典力学，而经典力学的基本定律便是牛顿力学方程：

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2-9)$$

式中， \vec{F} 为物体所受的力， m 为物体的质量， \vec{a} 为加速度。在模拟时，可以通过计算机获取到每个原子的位置，之后就可以计算整个系统的势能，计算势能的公式为：

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (2-10)$$

式中， \vec{r}_i 为第 i 个原子的位置， $\phi(r_{ij})$ 为第 i 个原子和第 j 个原子的相互作用势能，获得势能之后便可以计算获得力 \vec{F} ：

$$\vec{F} = -\nabla_i U = -\left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z_i}\right) U \quad (2-11)$$

通过多次的计算迭代就可以获取到体系中每个原子的运动状态，从而模拟一段时间内物体运动的微观变化。从以上公式推导中可以发现，当系统中原子的初始状态确定了，

整个系统会发生的变化也就确定了，所以说 MD 方法是具有确定性的。

由于 MD 方法是基于经典力学，那么就要求整个系统的微观变化是满足牛顿力学方程的，而原子中电子尺度极小、速度极快，这时候经典力学并不适用^[81,82]，所以 MD 方法并不考虑电子的运动，只考虑原子核的运动，这也是 MD 方法的基本假设。

2.3.2 分子动力学条件

考虑到计算机算力有限，模拟系统中的粒子数量不可能满足材料的真实情况，而如果计算机模拟的结果不符合真实情况，便没有了存在的意义，所以科学家们提出了一些技术来让模拟结果尽可能的准确，例如选取恰当的积分时间步长、设置合适的截断半径和周期性边界条件等。

选取积分时间步长 Δt 时，如果选取过小，会让模拟时间变长，影响计算效率，而过长又会增加误差。考虑到任意两个粒子间都存在相互作用，但有些作用是极小是可以不考虑的，所以模拟计算时会设置截断半径，只考虑这个范围内的作用力，显而易见，截断半径越大误差越小，效率越低。引入周期性边界条件的意义就是利用一定数量的粒子数来计算材料的真实情况，考虑体系中粒子的受力时，不仅要考虑元胞内其他粒子对该粒子的相互作用，还要考虑镜像胞中的粒子对它的作用，另外从一端出去的粒子必须从另一端回来才能满足粒子数守恒，实际模拟中，一般采用最小镜像法则。

2.3.3 系综简介

系综 (Ensemble) 全称为统计系综，为统计力学的一个概念，它指的是一定宏观条件下大量的组成、性质、尺寸等完全一致的、相互独立且运动状态不同的系统的集合。在本文中使用的分子动力学模拟方法，本质上就是使用统计物理的规律来描述分子体系的物理和化学性质，所以必须指定模拟计算所使用的系综。系综根据宏观约束条件可以分成多种系综，不同的系综各有特点，例如正则系综 (NVT)，体系为恒定粒子数、恒定体积和恒温，系统的能量和压强将在某一平均值起伏，故需要热浴来交换能量，以维持体系温度，本论文中分子动力学模拟所采用系综即为正则系综。

第三章 表面活性剂与 CO₂ 相互作用的研究

3.1 引言

超临界二氧化碳有着无色无味无毒、安全性好、价格低、易获取等优点^[69,83]，在很多热门领域得到了广泛的应用，尤其在油气藏压裂领域有着很高的潜力^[48,84-89]，但是超临界二氧化碳接近气体的低粘度以及超临界二氧化碳对极性物质的低溶解度限制了其使用，表面活性剂在超临界二氧化碳中既可以作为增粘剂，又可以作为极性物质的助溶剂，可以有效地提高超临界二氧化碳的性能，但存在的问题是表面活性剂并不能在超临界二氧化碳中很好地溶解，所以提高表面活性剂的亲 CO₂ 性能，将表面活性剂更多地溶解到 CO₂ 内成为了科研的热点。

在过去的研究中，结合能一直被认为是影响亲和性的重要因素之一，例如在研究聚合物的亲 CO₂ 性时，研究人员提出了焓效应的概念，焓效应是指，要使聚合物溶解在 CO₂ 中，必须让聚合物和 CO₂ 之间的相互作用既要大于聚合物和聚合物之间的相互作用，又要大于 CO₂ 和 CO₂ 之间的相互作用，故研究人员考虑在聚合物中修饰同 CO₂ 相互作用强的官能团，实验表明^[67,68]，聚合物的溶解度有效的上升了，但是焓效应在研究表面活性剂的亲 CO₂ 性能时却不奏效。在第一章的研究现状中，提到研究人员设计了多种不同类型可溶于超临界二氧化碳中的表面活性剂，其中，修饰含氟官能团能显著提高表面活性剂的亲 CO₂ 性能，但是随着氟化程度的增加，亲 CO₂ 性能并不是一直增加的，表面活性剂尾链末端两个原子全部修饰氟原子后，亲 CO₂ 性能反而要远远差于半氟表面活性剂；在修饰了含氧官能团后，量子化学计算表明，表面活性剂和 CO₂ 之间的结合能显著提升了，然而在实验中却发现，表面活性剂并未在超临界二氧化碳中很好地溶解，这说明修饰含氧官能团没有对表面活性剂的亲 CO₂ 性能产生比较好的影响，即结合能并不能对亲 CO₂ 性能起决定性作用，而这正是一直困扰研究人员的一大难题。而在随后的研究中指出，表面活性剂同 CO₂ 两者间的作用能很重要，但并不是对亲 CO₂ 性能起决定性的因素，这与之前的研究结果一致，并且 FFV 理论表明亲 CO₂ 性能与表面活性剂形成的反胶束构型有重要关系，只有将极性物质和 CO₂ 有效分隔才能有更好的亲 CO₂ 性能，这也将作为本文的考察重点。

本章中将通过量子化学方法来模拟研究表面活性剂尾链官能化对亲 CO₂ 性能的影响，首先将对结合能进行计算，对过去的研究进行总结验证，接下来将对作用方式进行

探讨, 结合 FFV 理论的同时, 通过对模拟构象及结合方式的分析, 深入研究结合能、作用方式和亲 CO₂ 性能之间的关系, 模拟结果将对亲 CO₂ 的表面活性剂设计提出可供参考的理论基础。

3.2 模型及模拟方法

为了研究表面活性剂尾链官能化对亲 CO₂ 性能的影响, 本文设计了含有不同官能团的尾链与 CO₂ 的模型, 由于表面活性剂的尾链相对于表面活性剂的头基来说是非常庞大的, 所以不能将尾链看做一个片段, 文献中一般将其分为中段和末端两部分, 同时, 当表面活性剂形成反胶束的时候, 表面活性剂的头基靠内, 尾链靠外, 头基主要是与水存在相互作用, 所以在考察表面活性剂与二氧化碳的相互作用时, 可以不考虑头基与二氧化碳之间的相互作用, 所以在建立模型时, 采用的具体方案如下: 首先, 采用了己烷分子来代替尾链, 从而达到简化模型的目的; 接下来, 对于含氟尾链, 将在最后两个碳上修饰氟, 通过改变修饰氟的数量和位置, 来研究不同数量以及不同位置氟化对亲 CO₂ 性能的影响, 采用粉色珠子表示氟原子; 对于含氧尾链, 在尾链上分别加入了醛基、醚基和酯基, 通过不同的氧化官能团来考察表面活性剂和 CO₂ 之间的相互作用, 采用红色珠子代表氧原子, 同时, 采用绿色珠子表示碳原子, 采用白色珠子表示氢原子, 模型如图 3-1 所示:

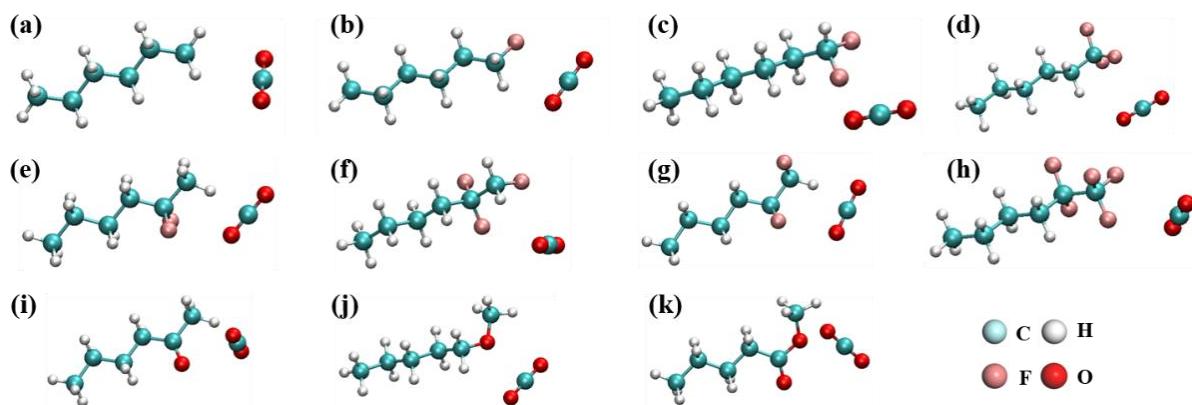


图 3-1 初始模拟结构

(a) 己烷 (b~d) 在末端碳原子氟化, (e~h) 在末端两个碳原子氟化, (i~k) 在末端碳原子氧化

Fig3-1 Initial simulation structure

(a) hexane (b ~ d) fluorinated at the end of C atom, (e~h) fluorinated at the end of two C atoms, (i ~ k) oxidized at the end of C atom

量子化学方法计算过程中, 首先要对体系进行多次优化来获得能量最小的最佳构象, 此部分采用广义梯度近似和 PBE0 交换相关函^[90]在 Gaussian 09 中进行密度泛函理论方

法模拟，由于色散作用在表面活性剂和 CO₂ 的相互作用中非常重要，所以会在优化后，对其结构进行 DFT-D3 色散校正^[91]，同时计算体系的单点能，在能量到达最小后，通过计算获取不同官能化的尾链同 CO₂ 之间的作用能，公式为下：

$$\Delta E = E_{tot} - E_{tail} - E_{CO_2} + E_{BSSE} \quad (3-1)$$

式中， ΔE 为已烷分子同 CO₂ 之间的相互作用能， E_{tot} ， E_{tail} ， E_{CO_2} 分别为整个系统、尾链和 CO₂ 的能量， E_{BSSE} 为基组叠加误差修正。

在考察修饰了不同官能团的尾链同 CO₂ 之间的作用方式时，采用了约化密度梯度（RDG）分析，约化密度梯度的计算公式如下：

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

式中， $\rho(r)$ 为电子密度，在上文量子化学方法的介绍中知道，通过电子密度可以得到物质的一切物理、化学性质，而由电子密度计算得到的约化密度梯度在表现作用方式及作用强度上卓有成效，故本部分将通过 RDG 来分析尾链官能化对作用方式的影响。

另外，模拟中使用密度泛函理论方法进行体系优化和计算相互作用能时，采用的基组分别为 def2-SVP 基组和 def2-QZVP 基组^[92]，其中，def2-SVP 基组和 def2-QZVP 基组为计算精度。在设置密度泛函方法中的计算精度时，当计算精度越高，使用的计算资源就越昂贵，而且计算资源很容易被浪费，为了满足本文量子化学模拟的需求，同时实现对计算资源的有效利用，在本章的模拟中，采用的 def2-SVP 基组和 def2-QZVP 基组虽然并不是精度最高的组合，但却是性价比极高的选择，具有很高的实用价值，充分保证了数据的准确性。

最终的模拟结果数据分析部分使用的软件为 Multiwfn^[93]，该软件是用来分析量子化学波函数的程序，对大多数的波函数分析方法都支持，具有开源免费，界面友好，高效灵活等突出优势，目前已经被大量的学术论文和书籍所应用，证明了其可靠性。模拟的计算结果使用 VMD(Visual Molecular Dynamics)^[94]软件进行了可视化，该软件是一个分子可视化程序，采用了 3D 图形和大量的内置脚本，用来实现生物化学分子系统的可视化，可以让研究人员简单便捷地进行分子轨迹显示，并且制作图片或动画和数据分析等操作。

3.3 结果与讨论

3.3.1 尾链官能化对结合能的影响

为了研究尾链官能化对相互作用的影响,本文计算了在表面活性剂尾链末端修饰不同官能团的己烷分子同 CO₂ 之间的相互作用能。首先,研究了最末端碳氟化的尾链分子同 CO₂ 两者间的相互作用能,结果如图所 3-2 所示,图中横坐标表示在表面活性剂尾链末端修饰含氟官能团的己烷分子,纵坐标表示分子之间的结合能。

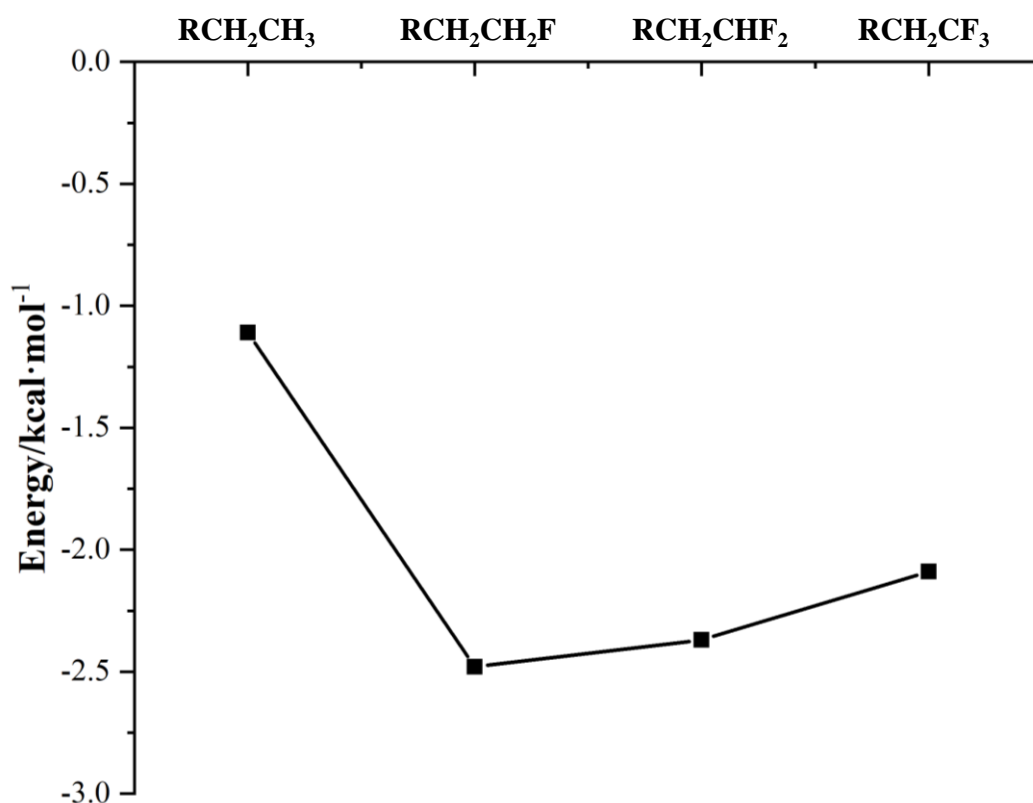


图 3-2 不同氟化条件下己烷分子同 CO₂ 两者间的相互作用能 (R-代表 CH₃CH₂CH₂CH₂-基团)

Fig3-2 Interaction energy between hexane and CO₂ under different fluorination conditions (R - stands for CH₃CH₂CH₂CH₂-group)

作为对照,在这里也计算了不含官能团的尾链分子同 CO₂ 两者间的作用能,其作用能是极其弱的,仅仅是-1.11 kcal/mol,在修饰了氟之后,可以看到 R-CH₂CH₂F 同 CO₂ 两者间的作用能提升得很多,为-2.48 kcal/mol,但是随着氟化程度的增加,尾链同 CO₂ 之间的结合能并没有进一步增加,反而下降了,R-CH₂CHF₂ 同 CO₂ 两者间的作用能为-2.37 kcal/mol,当最末端碳全部氟化后,R-CH₂CF₃ 同 CO₂ 两者间的作用能下降到了-2.09 kcal/mol,但依然远远大于无氟尾链同 CO₂ 两者间的作用能。由上可知,虽然结合能与氟化程度并不是成正比,但是对于表面活性剂而言,尾链修饰含氟官能团的确可以有效

地提高己烷同 CO_2 两者间的作用能。

研究表明，尾链末端两个碳都会为表面活性剂同 CO_2 两者间的作用能提供贡献，所以，如图 3-3 所示，在除了最末端碳氟化外，也计算了末端两个碳修饰含氟官能团后，尾链同 CO_2 两者间的作用能。首先计算了 $\text{R-CF}_2\text{CH}_3$ 同 CO_2 两者间的作用能，相互作用能提高到了 -2.63 kcal/mol ，此时的结合能已经大于之前所有最末端碳氟化的表面活性剂尾链同 CO_2 之间的结合能了，而随着进一步地氟化，作用能也变得更大， $\text{R-CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 同 CO_2 两者间的作用能到达了峰值，为 -2.82 kcal/mol ，接下来 $\text{R-CF}_2\text{CHF}_2$ 同 CO_2 两者间的作用能虽然有所下降，但依然为 -2.42 kcal/mol ，这说明尾链分子倒数第二个碳或许对表面活性剂同 CO_2 两者间的作用能贡献更大，而当末端两个碳全氟化后， $\text{R-CF}_2\text{CF}_3$ 同 CO_2 两者间的作用能却大幅下降，为 -1.17 kcal/mol ，甚至跟不含氟的尾链同 CO_2 两者间的作用能差不多。这样的结果正对应了之前研究人员的成果^[58,59]，即随着氟化程度的增加，亲 CO_2 性能跟氟化程度没有呈正相关关系，特别是尾链两个碳全部修饰氟原子后，亲 CO_2 性能大幅下降，那么是什么原因造成了这一现象？本文将在后续的 RDG 分析中进一步研究氟化度对亲 CO_2 性能的影响，从微观的相互作用形式来分析以上现象。

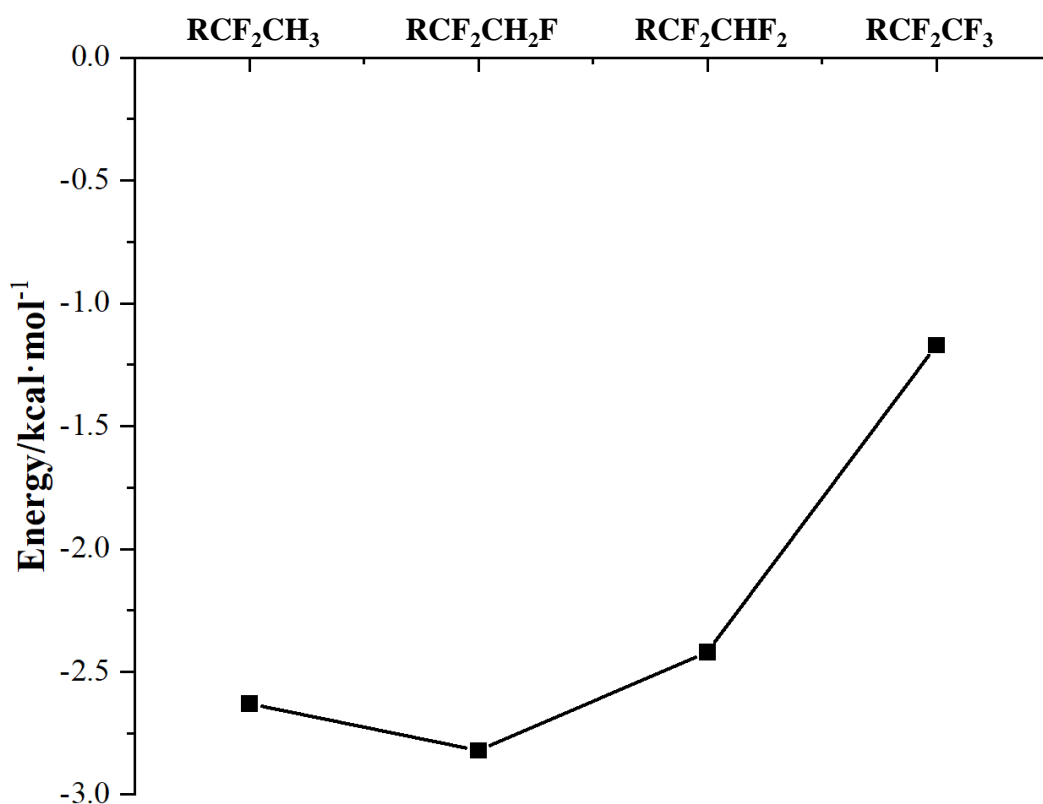


图 3-3 不同氟化条件下己烷分子同 CO_2 两者间的相互作用能（R-代表 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基团）

Fig3-3 Interaction energy between hexane and CO_2 under different fluorination conditions (R - stands for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -group)

修饰含氧官能团能够有效的提高聚合物在 CO₂ 中的溶解度,但是这一方法用在表面活性剂上并不好用,所以本文将在表面活性剂尾链中修饰含氧官能团来研究尾链同 CO₂ 两者间的相互作用,在这一部分计算了不同氧化尾链同 CO₂ 之间的作用能,结果如图 3-4 所示。首先是酮基尾链同 CO₂ 两者间的作用能,达到了-3.58 kcal/mol,这是远远高于所有氟化尾链同 CO₂ 两者间的作用能的,接下来的含有醚基官能团的尾链同 CO₂ 两者间的作用能高达-4.02 kcal/mol,含有酯基官能团的尾链也有-3.42 kcal/mol,可以看到,无论是修饰哪一种含氧官能团,表面活性剂尾链同 CO₂ 两者间的作用能都要高于修饰含氟官能团时的结果。毫无疑问,含氧官能团是能够对表面活性剂同 CO₂ 两者间的作用能产生正面影响的,但是通过过去的实验结果知道,修饰含氧官能团的表面活性剂在 CO₂ 中的溶解度并不好,即亲 CO₂ 性能并不突出,那么是什么限制了氧化表面活性剂的亲 CO₂ 性能?为什么高的结合能并不能对应高的亲 CO₂ 性能? 本文将在 3.2.2 中作出解释。

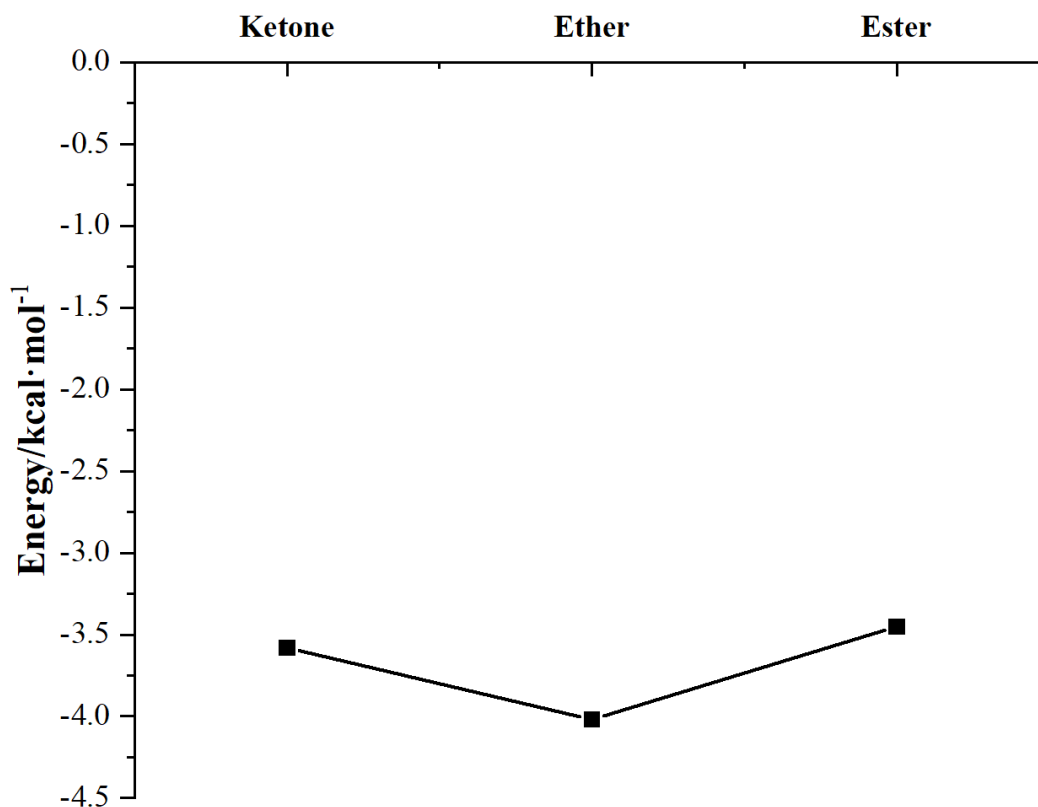


图 3-4 酮基、醚基、酯基同 CO₂ 两者间的相互作用能

Fig3-4 Interaction energy between ketone, ether, ester and CO₂ molecules

3.3.2 尾链官能化对作用方式的影响

在 3.3.1 的分析中可以了解到,当表面活性剂尾链末端两个碳全部修饰氟原子后,表面活性剂与 CO₂ 之间的结合能并没有上升,反而下降了,这说明在表面活性剂中修饰

与 CO_2 相互作用强的官能团并不一定能提升两个分子之间的结合能，同时在表面活性剂尾链末端修饰含氧官能团虽然作用能明显提升了，但是文献表明，修饰含氧官能团的表面活性剂在二氧化碳中的溶解度并没有提升，所以推断可得两个结论，第一，让两个分子之间结合能的变化原因并不只是在表面活性剂尾链末端修饰与 CO_2 相互作用强的官能团就可以决定的，还有其他因素影响了结合能的变化；第二，结合能不能决定表面活性剂的亲 CO_2 性能，所以本文将目光放到作用能类型和作用方式上，在本部分将使用 RDG 方法分析表面活性剂同 CO_2 两者间的作用方式。

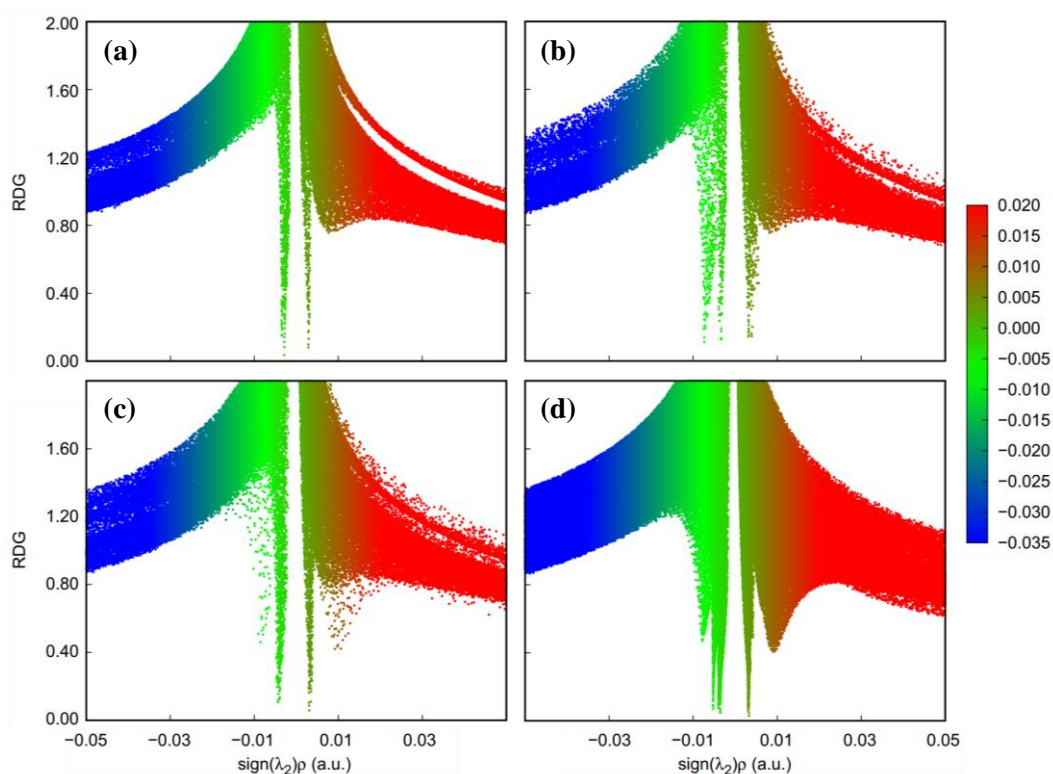


图 3-5 约化密度函数散点图

(a) R-CH₂CH₃ (b) R-CH₂CH₂F (c) R-CH₂CHF₂ (d) R-CH₂CF₃

Fig3-5 The reduced density gradient scatter diagram

(a) R-CH₂CH₃ (b) R-CH₂CH₂F (c) R-CH₂CHF₂ (d) R-CH₂CF₃

如图 3-5 所示，本节首先做了氟化尾链同 CO_2 两者的 RDG 散点图。其中，不同的色彩表示不同的作用种类，红色代表空间位阻作用，绿色代表范德华力，蓝色代表氢键，一般认为只有在纵坐标小于 0.5 的数据才是有效的，另外位于横坐标为 0 处的分裂在文献中被称为 split。可以看到，尾链修饰氟原子后，己烷分子同 CO_2 两者间的作用类型主要为范德华力，是弱的相互作用，也就是说在过去的研究中，没有使用 DFT-D3 色散矫正的计算结果是可能存在问题的。

由图 3-5 可以看到，R-CH₂CH₃ 的 RDG 散点图只有一个 split，这说明 R-CH₂CH₃ 同

CO₂ 两者间的相互作用形式简单，而当尾链含氟后，RDG 散点图出现了多个 split，说明表面活性剂尾链同 CO₂ 两者间的相互作用形式被改变了，为了更直观地观察到作用形式及作用类型的变化，接下来做了 RDG 等值面来观察研究，其中的色阶与 RDG 散点图颜色表示作用类型一致。

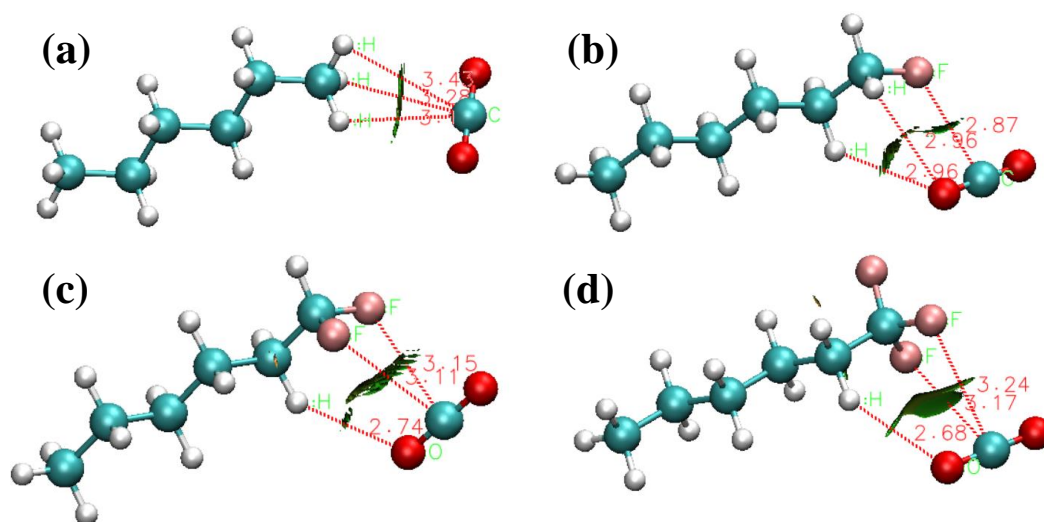


图 3-6 约化密度函数等值面

(a) R-CH₂CH₃ (b) R-CH₂CH₂F (c) R-CH₂CHF₂ (d) R-CH₂CF₃

Fig3-6 The reduced density gradient isosurfaces

(a) R-CH₂CH₃ (b) R-CH₂CH₂F (c) R-CH₂CHF₂ (d) R-CH₂CF₃

RDG 等值面如图 3-6 所示，可以看到，R-CH₂CH₃ 同 CO₂ 两者间的相互作用主要为最末端碳上的三个氢原子同 CO₂ 的碳原子两者间的相互作用，作用距离约为 3.10 Å，这是由于每个氢原子只含有一个电子，故其电荷很少，造成色散作用较差，所以 R-CH₂CH₃ 同 CO₂ 两者间的相互作用是非常弱的。而对于含氟尾链，可以看到作用形式变得复杂了，不仅 CO₂ 中的碳原子与表面活性剂尾链间存在相互作用，而且 CO₂ 中的氧原子也与表面活性剂尾链上的氢原子有了相互作用，另外，CO₂ 同末端第二个碳上的氢原子也产生了较强的相互作用，本文认为造成这种现象的原因是氟元素具有强的氧化作用，这使得碳原子上的氢原子与氟原子及相邻的碳原子相互作用时呈强正态，同时 CO₂ 中的氧原子有着电负性，于是他们之间产生了强烈的范德华作用，形成了类似氢键的结构。此时，加上氟原子同 CO₂ 中碳原子的作用后，两者共同增强了表面活性剂尾链同 CO₂ 两者间的作用能，这也是氟化表面活性剂在 CO₂ 中溶解度更高的原因。

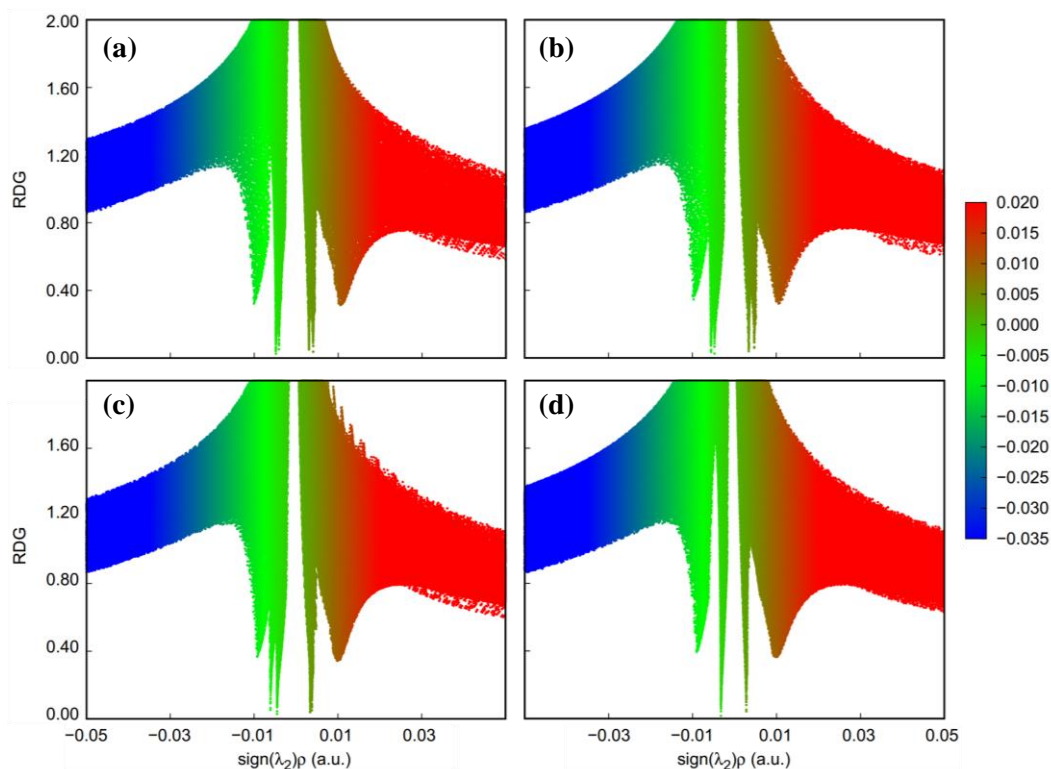


图 3-7 约化密度函数散点图

(a) R-CF₂CH₃ (b) R-CF₂CH₂F (c) R-CF₂CHF₂ (d) R-CF₂CF₃

Fig3-7 The reduced density gradient scatter diagram

(a) R-CF₂CH₃ (b) R-CF₂CH₂F (c) R-CF₂CHF₂ (d) R-CF₂CF₃

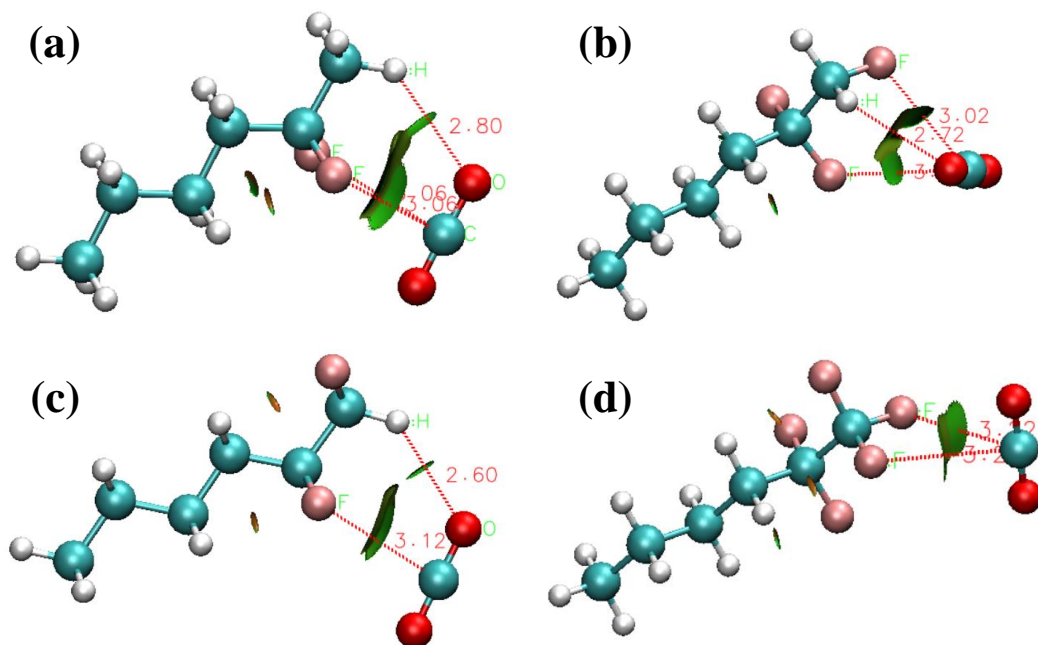


图 3-8 约化密度函数等值面

(a) R-CF₂CH₃ (b) R-CF₂CH₂F (c) R-CF₂CHF₂ (d) R-CF₂CF₃

Fig3-8 The reduced density gradient isosurfaces

(a) R-CF₂CH₃ (b) R-CF₂CH₂F (c) R-CF₂CHF₂ (d) R-CF₂CF₃

接下来本部分采用 RDG 方法分析了末端的两个碳氟化后的尾链同 CO₂ 两者间的相互作用形式，首先来看 RDG 散点图，如图 3-7 所示，可以看到，除了 R-CF₂CF₃ 之外，两个碳修饰氟原子和只在最末端碳修饰氟原子相互作用类型大体一致，都是有多重 split，而 R-CF₂CF₃ 的 RDG 散点图与 R-CH₂CH₃ 的 RDG 散点图更相似，接近 0 处的 split 只有一个，由此，可以猜想是否全氟尾链跟无氟的尾链一样有着相同的作用形式呢？为了解决这一问题，本文做了 RDG 等值面图，如图 3-8 所示，除了全氟尾链外，其他尾链同 CO₂ 两者间的作用均由两个碳上的氟原子同 CO₂ 中的碳原子和两个碳上的氢原子同 CO₂ 中的氧原子共同贡献而来，而对于全氟尾链，虽然尾链最末端碳上的氟原子同 CO₂ 分子中的碳原子和氧原子都有相互作用，但是考虑到尾链中的氟原子和 CO₂ 中的氧原子都是带电负性的，两者由于静电排斥作用不可能靠得太近，所以在 RDG 等值面图中可以看到，尾链的氟原子和 CO₂ 中的氧原子的作用距离为 3.39 Å，这增大了表面活性剂尾链和 CO₂ 之间的作用距离，让尾链的氟原子和 CO₂ 中的碳原子的作用距离增加到了 3.21 Å，甚至大于无氟尾链上氢原子同 CO₂ 中碳原子的作用距离，这就造成了 R-CF₂CF₃ 同 CO₂ 两者间的作用能非常小，并且与 R-CH₂CH₃ 同 CO₂ 两者间的作用能相差不大。

虽然分析了含氟尾链同 CO₂ 之间的作用能及作用方式后，发现作用方式是影响结合能的重要因素，但是却不能解释结合能与亲 CO₂ 之间的关系，因为含氧的表面活性剂同 CO₂ 的作用能很强，而亲 CO₂ 性能却很差，所以接下来采用 RDG 方法研究了含氧己烷分子同 CO₂ 两者间的作用方式。从 RDG 散点图 3-9 中可以看到，氧化官能团的作用类型虽然主要也是范德华作用，但是 split 更多一些，而且有效的作用范围要更大，这也说明了为什么氧化己烷分子同 CO₂ 两者的结合能比氟化己烷分子的更强。接下来将从 RDG 等值面图来分析含氧己烷分子同 CO₂ 两者间的构型和作用形式。

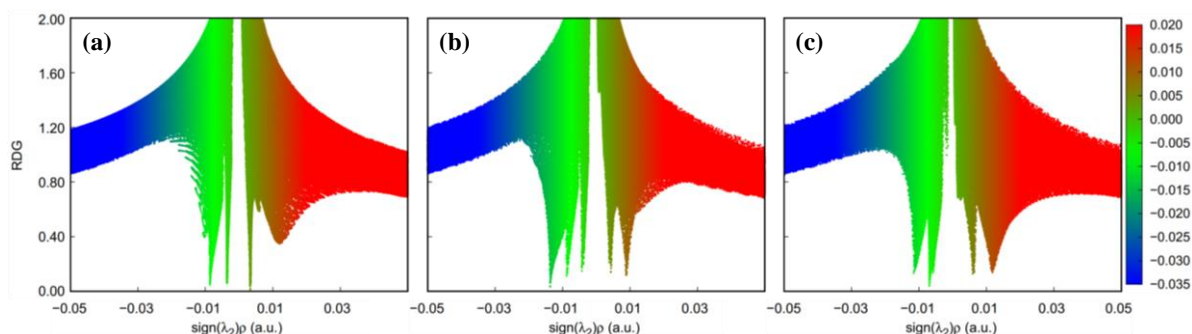


图 3-9 约化密度函数散点图
(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

Fig3-9 The reduced density gradient scatter diagram
(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

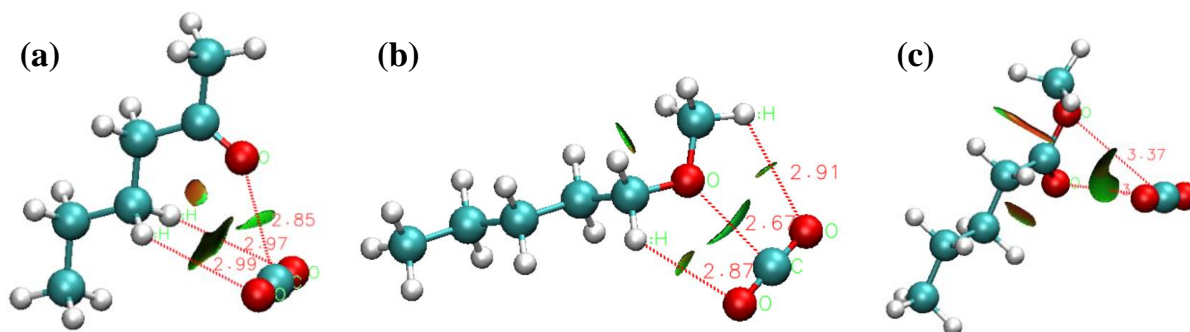


图 3-10 约化密度函数等值面

(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

Fig3-10 The reduced density gradient isosurfaces

(a) Ketone (b) Ether (c) Ester

从图 3-10 中能够看到，当己烷分子中分别修饰了酮基、醚基和酯基后，产生了与修饰含氟官能团类似的效果，即让相邻碳上的氢同 CO_2 分子内的氧产生了比较强的相互作用，而氧化官能团跟 CO_2 中的碳原子也有着较强的相互作用，两者共同提升了己烷分子同 CO_2 两者间的作用能，但是仔细观察构象可知， CO_2 的位置非常接近中段，例如在含酮基的尾链和 CO_2 的等值面图上， CO_2 与末端第三个碳上的氢原子产生了相互作用，根据 FFV 理论知道，只有分隔极性物质和 CO_2 效果好的表面活性剂才能在 CO_2 中更好溶解即更好的亲 CO_2 性能，而含氧官能团让 CO_2 侵入到了尾链的中段，这是不利于表面活性剂的亲 CO_2 性能的，而对于酯基和醛基，可以看到，它们相较于氟化官能团增加了链段的长度，让 CO_2 相对更靠近中段。由此可知，作用形式是改变含氧表面活性剂的亲 CO_2 性能的主要因素，其官能团同 CO_2 的作用很强，使 CO_2 深入到了表面活性剂尾链的中段部分，这对表面活性剂亲 CO_2 性能产生了不利的影

3.4 本章小结

在本章中，采用了量子化学方法研究了含不同官能团尾链分子同 CO_2 两者间的相互作用，从相互作用能和相互作用方式两个方面进行了充分的分析。研究表明，修饰与具有亲 CO_2 性能的官能团并不一定能有效地提高尾链分子同 CO_2 两者间的作用能，修饰氟化官能团时，随着修饰氟原子的数量的增加，结合能先是得到了提升，而在尾链末端两个碳都修饰氟后，结合能却大幅下降，分析作用方式发现，造成该结果的原因是尾链中的氟原子同 CO_2 中的氧原子存在静电排斥作用，增大了两者间的作用距离，从而降低了表面活性剂同 CO_2 两者间的相互作用能。非全氟的尾链同 CO_2 两者间的相互作用则

是由尾链中的氢原子同 CO₂ 中的氧原子的相互作用和尾链中的氟原子同 CO₂ 中的碳原子的相互作用共同贡献而来,这使得结合能远远高于未修饰官能团的尾链及全氟的尾链,同时,在修饰氟元素后,较高的结合能对应着较好的亲 CO₂ 性能,所以在设计含氟表面活性剂时,可以通过表面活性剂同 CO₂ 两者间的作用能来对表面活性剂的性能进行简单评估。

而对于在尾链修饰含氧官能团的表面活性剂,并不能使用结合能来判断亲 CO₂ 性能,因为在尾链中添加了含氧官能团后,表面活性剂尾链同 CO₂ 两者间的作用能均大幅上升,甚至高于含氟尾链的表面活性剂,但亲 CO₂ 性能并没有提升,通过对其作用方式的研究发现,尾链修饰了含氧官能团后,CO₂ 与尾链有着很强的相互作用,这让 CO₂ 侵入到了尾链的中段部分,根据 FFV 理论,这降低了表面活性剂自组装形成的反胶束分隔水和 CO₂ 的能力,对胶束的稳定产生了不利影响,从而削弱了表面活性剂的亲 CO₂ 性能。

第四章 基于表面活性剂自组装的亲 CO₂ 性能评价

4.1 引言

表面活性剂是一种两亲性分子，它拥有极性的头基和非极性的尾链，而二氧化碳是非极性的物质，当表面活性剂溶解在二氧化碳溶液中时，表面活性剂会通过自组装行为，在 CO₂ 溶液中形成头基向内、尾链朝外的反胶束结构。在 1.4.2 中，本文介绍了自由体积分数 (FFV) 理论，该理论指出，计算得到的 FFV 参数可以评价反胶束层分隔水和 CO₂ 的能力，当 FFV 参数越小时，表面活性剂尾链所占据的体积越大，说明表面活性剂自组装形成的反胶束对极性物质和非极性物质的分离能力越强，这有利于自组装得到的反胶束结构更稳定。同时，由 FFV 理论可知，反胶束的构型对表面活性剂的亲 CO₂ 性能有着重要的影响，反胶束对水和 CO₂ 的分隔效果越好，亲 CO₂ 性能越好。

分子动力学模拟方法可以在统计力学层次，利用计算机建立模型来模拟分子结构与行为，非常适合用来研究宏观体系的运动行为，从而获得体系的物理和化学性质，所以在本章中，将通过分子动力学模拟的方法，构建表面活性剂、水、CO₂ 的体系，研究表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装行为，通过分析形成的反胶束结构，由此来推断修饰不同官能团对表面活性剂亲 CO₂ 性能的影响。在上一章中，采用量子化学方法对修饰了不同官能团的表面活性剂同 CO₂ 两者间的相互作用进行了详细的研究，发现相互作用方式不仅对于作用能大小及类型产生影响，还会影响表面活性剂同 CO₂ 两者间的作用位置，而正是作用位置过于靠近尾链中段使得含氧官能团的表面活性剂亲 CO₂ 性能并不优秀，因此，本章将对反胶束微结构进行深入研究，通过对反胶束体系中的分子分布进行分析，以探究不同官能团对表面活性剂的亲 CO₂ 性能的影响。

4.2 模型及模拟方法

为了研究表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装形成的反胶束的微观结构，在本节中建立了表面活性剂、水、超临界二氧化碳的混合体系，其中采用的表面活性剂为 AOT 类结构的表面活性剂，在表面活性剂尾链末端修饰了不同的官能团，例如含氟官能团，本文采用粉红色珠子表示氟原子；另外还修饰了含氧官能团，采用红色珠子表示氧原子，另外采用白色珠子表示氢原子，绿色珠子表示碳原子，蓝色珠子表示钠原子，黄色珠子表示硫原子，表面活性剂的模型如图 4-1 所示，水分子模型使用 SPC/E 水模型^[95,96]，表

4-1 给出了分子动力学模拟中常用的水模型参数；超临界二氧化碳模型使用 EPM2 的超临界二氧化碳模型^[97]，表 4-2 给出了本文中使用的超临界二氧化碳模型参数，对不同的表面活性剂体系构建了相同的初始模型，以没有修饰官能团的表面活性剂的初始体系为例，如图 4-2 所示。

表 4-1 SPC、SPC/E 和 TIP3P 水模型的相关参数^[95,96]
Table4-1 Parameters of SPC, SPC/E and TIP3P water models^[95,96]

模型	$r_{O-H}(\text{Å})$	$\theta_{O-H-O}(\text{°})$	$q_O(\text{e})$	$q_H(\text{e})$	$\epsilon(10^{-6} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma(\text{Å})$
SPC	1	109.47	-0.82	0.41	0.6502	3.1656
SPC/E	1	109.47	-0.8476	0.4238	0.6507	3.166
TIP3P	0.9572	104.52	-0.834	0.417	0.6367	3.1507

表 4-2 EMP2 的超临界二氧化碳模型参数^[97]
Table4-1 Parameters of supercritical carbon dioxide model for EMP2^[97]

ϵ_{C-C}	28.129 K	σ_{O-O}	3.033 Å	l_{C-O}	1.149 Å
σ_{C-C}	2.757 Å	ϵ_{C-O}	47.588 K	k_θ	1236 kJ/mol/rad ²
ϵ_{O-O}	80.507 K	σ_{C-O}	2.892 Å	q_C	+0.6512 e

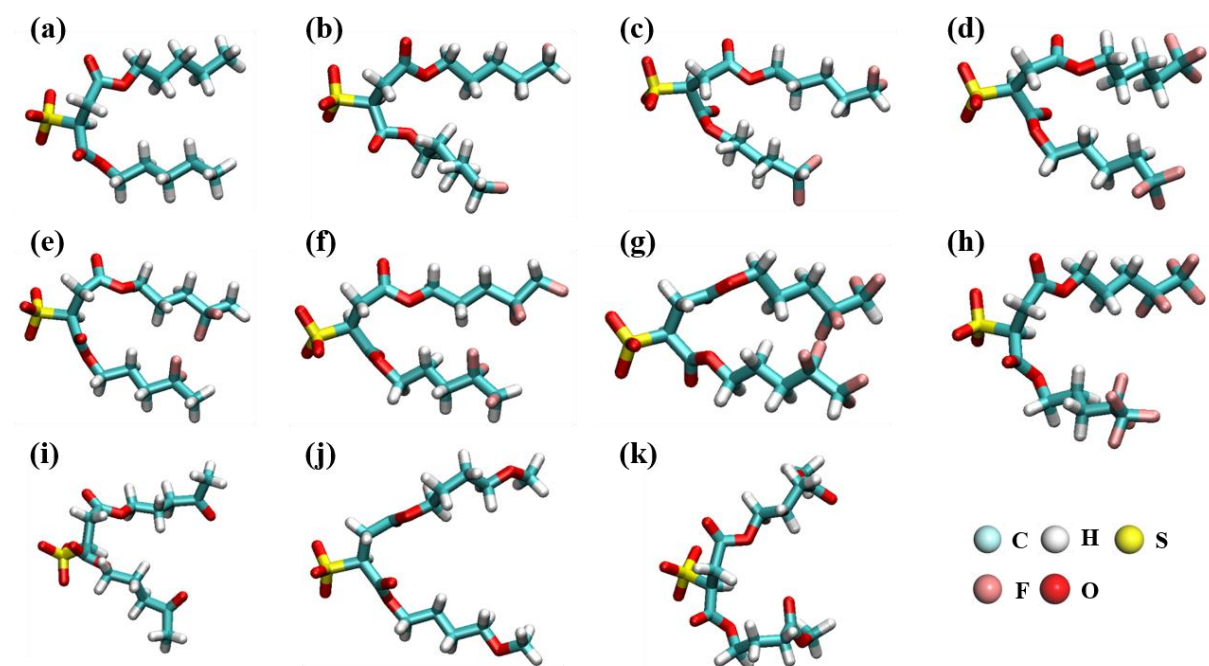


图 4-1 表面活性剂分子模型

(a) 无氟，(b-d) 只在尾链末端碳原子氟化，(e-h) 在尾链末端两个碳原子氟化，(i-k) 在尾链末端氧化。

Fig4-1 Molecular model of surfactant:

(a) fluorine free, (b-d) fluorination of carbon atoms at the end of tail chain, (e-h) fluorination of two carbon atoms at the end of tail chain, (i-k) oxidation at the end of tail chain.

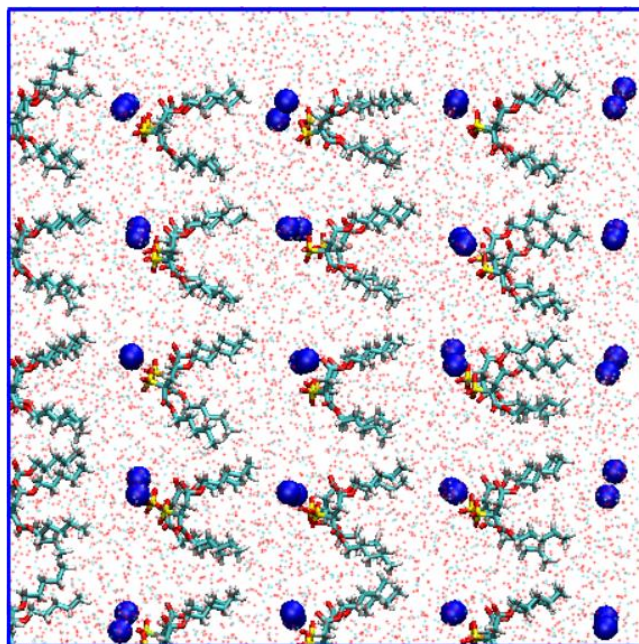


图 4-2 表面活性剂体系的初始模型

Fig4-2 Initial model of fluorine-free surfactant system

在模型中放置了 40 个 AOT 表面活性剂分子，400 个水分子和 3200 个 CO_2 分子，建立的盒子初始大小为 $68 \text{ \AA} \times 68 \text{ \AA} \times 68 \text{ \AA}$ ，设置正方体盒子在三个方向具有周期性边界条件，使用的建模软件为 Packmol 和 Moltemplate^[98]。分子动力学模拟采用的软件为 LAMMPS (large-scale atomic/ molecular massively parallel simulator)^[99,100]，力场采用 OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) 力场^[101,102]，该力场适用范围为液体体系，模拟过程中设置力场参数时，使用了全原子 OPLS 参数^[103,104]，并参考了 Canongia 等人的工作^[105]。另外，分子间相互作用分为短程范德华相互作用和长程静电相互作用，范德华作用的截断半径数值设置为 13.5 \AA ，长程静电相互作用采用 pppm^[106]求和处理，分子内相互作用由以下公式获得：

$$E_{total} = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{nonbonded} \quad (4-1)$$

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} K_r (r - r_0)^2 \quad (4-2)$$

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

$$E_{dihedrals} = \sum_{dihedrals} \left(\frac{V_1}{2} [1 + \cos(\varphi - \varphi_1)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\varphi - \varphi_2)] \right)$$

$$+ \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\varphi - \varphi_3)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\varphi - \varphi_4)] \quad (4-4)$$

$$E_{nonbonded} = \sum_{i>j} \left[\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (4-5)$$

式中, E_{total} 是体系中的总能量, E_{bonds} 是体系中的键拉伸能, E_{angles} 是体系中的键角振动能, $E_{dihedrals}$ 是体系中的二面体振动能, $E_{nonbonded}$ 是非键相互作用能。

模拟过程在正则系综 (NVT) 下进行了 20 ns, 控温方法采用 Nosé 方法^[107,108], 温度设置为 318 K, 温度耦合时间为 100 步, 时间步长为 1 fs, 输出帧步长为 1 ps, 模拟的过程及构型使用 VMD 软件^[94]进行可视化。

4.3 结果与讨论

4.3.1 表面活性剂自组装过程

为了对反胶束微观结构进行研究, 首先让表面活性剂在超临界二氧化碳中进行自组装, 并选取了没有修饰官能团的表面活性剂作为示例来展示自组装过程, 该过程如图 4-3 所示:

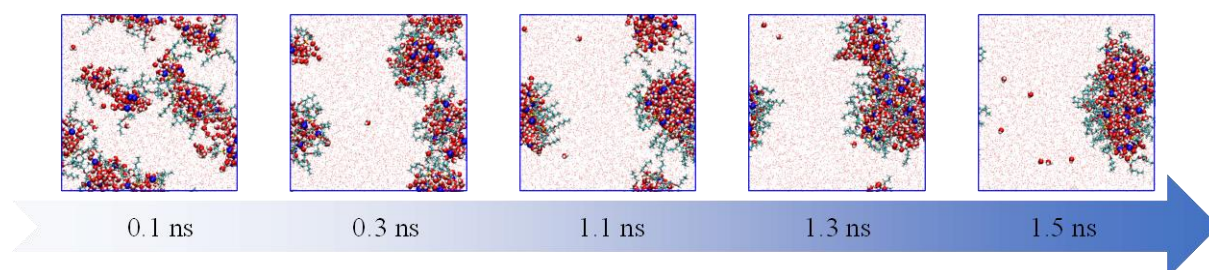


图 4-3 表面活性剂自组装构型随时间的变化

Fig4-3 The change of surfactant self-assembly configuration with time

在模拟开始后的 0.1 ns, 由于极性基团之间互相吸引, 水和表面活性剂的头基部分迅速汇聚到一起, 在随后的零点几纳秒时间内, 小的聚集体不断地融合, 逐渐的形成了多个小的反胶束, 此时反胶束中表面活性剂数量较少, 不能完全包裹水核, 使得不同的反胶束水核在体系中互相接触, 从而让小的反胶束融合成大的反胶束, 可以看到, 在 1.1 ns 时, 体系内的反胶束只剩下两个, 在接下来的过程中, 重复着上述流程, 反胶束进一步融合, 在 1.5 ns 左右形成了一个稳定的反胶束, 而在随后的模拟时间中, 体系中始终保持一个反胶束存在的状态。另外, 图 4-4 给出了其他修饰了官能团的表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装形成的反胶束的最终构象, 这些表面活性剂在超临界二氧化

碳中的自组装过程与无氟 AOT 的自组装过程十分相似，都在 2 ns 内自组装形成了一个反胶束，并在随后的模拟中保持稳定，所有的分析数据都提取自模拟的最后 10 ns。

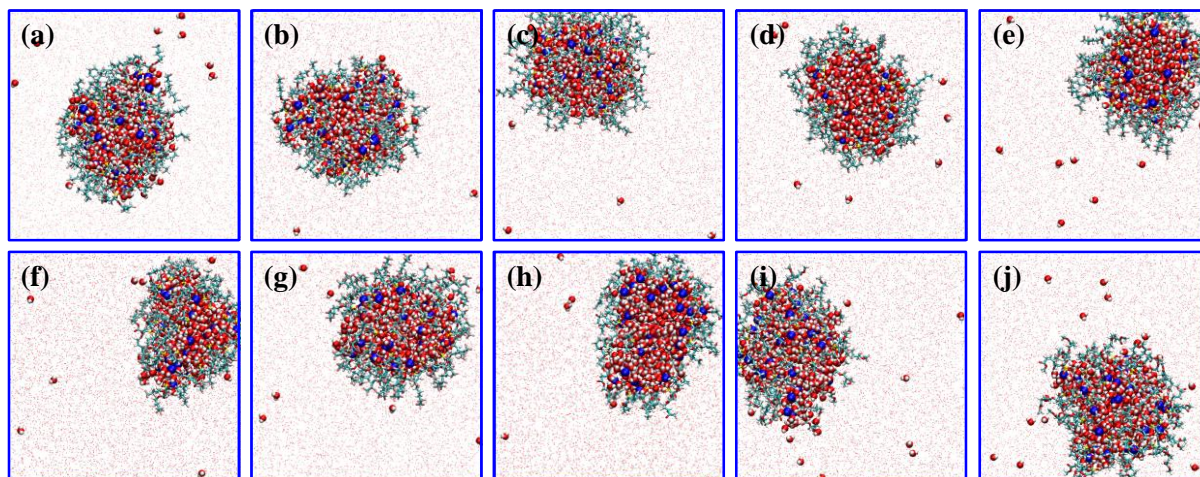


图 4-4 含不同官能团的表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装形成的稳定反胶束构型
(a-e) 只在尾链末端碳原子氟化, (d-g) 在尾链末端两个碳原子氟化, (h-j) 在尾链末端氧化
Fig4-4 Stable reverse micelle configuration formed by self-assembly of surfactants with different functional groups in scCO₂

(a-e) fluorinated only at the end of the tail chain, (d-g) fluorinated with two carbon atoms at the end of the tail chain, (h-j) oxidized at the end of the tail chain

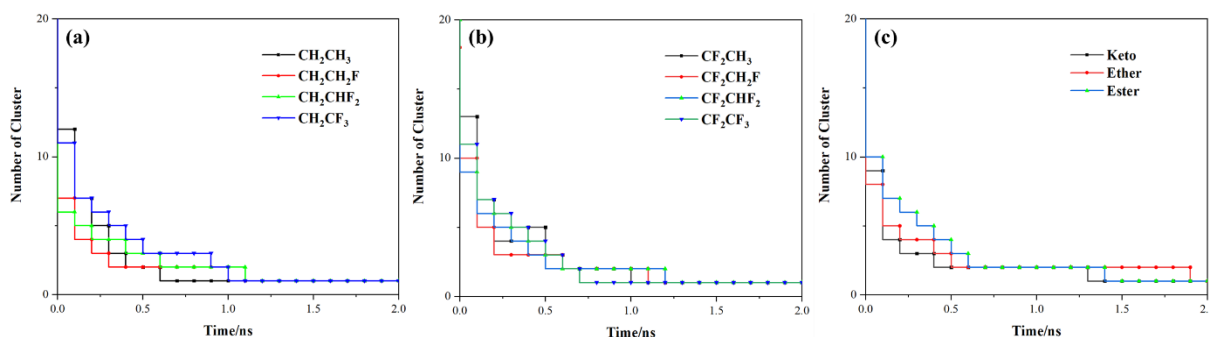


图 4-5 含不同官能团的表面活性剂在超临界二氧化碳中自组装形成的反胶束个数的时间演化
(a) 只在尾链末端碳原子氟化, (b) 在尾链末端两个碳原子氟化, (c) 在尾链末端氧化

Fig4-5 Time evolution of the number of anti micelles formed by self-assembly of surfactants with different functional groups in supercritical carbon dioxide.

(a) fluorinated only at the end of the tail chain, (b) fluorinated with two carbon atoms at the end of the tail chain, (c) oxidized at the end of the tail chain

虽然不同表面活性剂的自组装过程大致相似，都是在 2 ns 内形成了一个稳定的反胶束，但是自组装所需要的时间存在一定差异，本节通过分析表面活性剂自组装过程中胶束数目的变化来讨论自组装所需的时间，如图 4-5 所示，横轴表示自组装的时间，纵轴表示聚集体的个数，发现在修饰了含氟官能团后，除了末端两个碳全部修饰氟的表面活

性剂外，其他的表面活性剂自组装个数减少的更慢，说明自组装的时间显著增长了，而修饰含氧官能团也会增加表面活性剂的自组装时间。一般认为表面活性剂自组装时间的顺序代表胶束融合能力的差异，而包覆能力会对胶束融合能力产生较大的影响，本文将在后续内容中对表面活性剂形成的反胶束结构进行详细分析。

接下来分析了表面活性剂与 CO₂ 之间的非键作用能，如图 4-6 所示，可以看到，在没有修饰官能团时，非键作用能是非常低的，只有 -597.51 kcal/mol，在尾链最末端一个碳修饰含氟官能团后，非键作用能显著上升了，分别达到了 -626.38 kcal/mol、-619.1 kcal/mol 和 -623.75 kcal/mol，这与本文第三章对相互作用能分析结果大致相同，即含氟官能团的引入能够提升表面活性剂同 CO₂ 之间的相互作用，但是并不是随着氟化程度的增加而增加。接下来，对于尾链末端两个碳修饰含氟官能团的表面活性剂，非键作用能依然很高，分别达到了 -625.18 kcal/mol、-629.43 kcal/mol 和 -626.1 kcal/mol，而当末端两个碳全部含氟后，作用能反而下降了，大小为 -601.56 kcal/mol，其大小与不含氟的表面活性剂同 CO₂ 之间的作用能相差不大，这也与第三章的结果是一致的。同时可以看到，修饰含氧官能团的表面活性剂同 CO₂ 之间的非键作用能大幅增加，分别达到了 -667.3 kcal/mol、-675.72 kcal/mol 和 -716.25 kcal/mol，这说明修饰含氧官能团能够有效提升表面活性剂与 CO₂ 之间的相互作用。

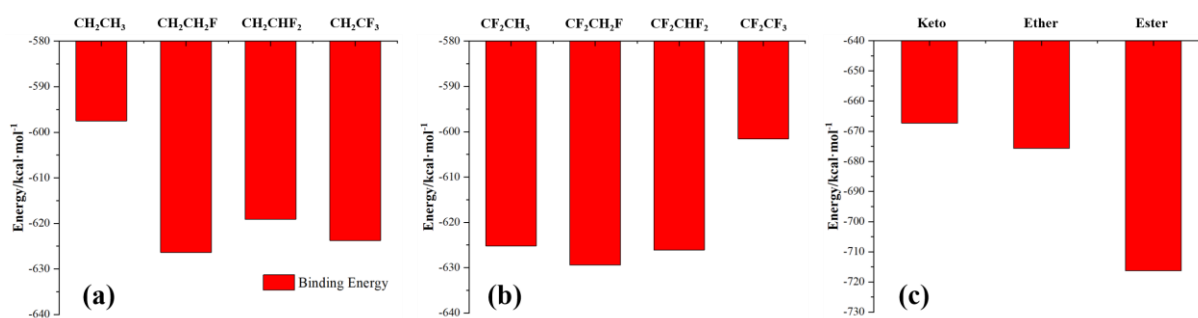


图 4-6 含不同官能团的表面活性剂与二氧化碳之间的非键作用能

(a) 只在尾链末端碳原子氟化，(b) 在尾链末端两个碳原子氟化，(c) 在尾链末端氧化

Fig4-6 Non bond interaction energy between surfactants with different functional groups and carbon dioxide.

(a) fluorinated only at the end of the tail chain, (b) fluorinated with two carbon atoms at the end of the tail chain, (c) oxidized at the end of the tail chain

4.3.2 官能团对表面活性剂尾链分布的影响

接下来，本文分析了表面活性剂末端原子同 CO₂ 之间的径向分布函数。径向分布函数的峰值可以反应两种分子之间的相互作用，相互作用越强，峰值越高。在研究现状中介绍到，CO₂ 与表面活性剂尾链之间的相互作用主要来源于最末端的两个碳，所以在这

里，为了更进一步地研究表面活性剂的亲 CO₂ 性能，本节做了 CO₂ 与表面活性剂尾链最末端两个碳原子的径向分布函数，并将最末端的碳定义为 1 号碳，倒数第二个碳定义为 2 号碳，为了描述清晰，下文中采用 CR₂CR₃ 来表示不同的表面活性剂，其中的两个 C 分别为 1 号碳和 2 号碳，R 为与两个碳相连的原子。

首先比较了表面活性剂尾链 1 号碳修饰氟原子的计算结果，在图 4-7(a) 可以看到，CH₂CF₃ 的 1 号碳同 CO₂ 两者间的相互作用最大，CH₂CH₂F、CH₂CHF₂ 紧跟其后，CH₂CH₃ 最低，但由图 4-7(b) 知，对 2 号碳，CH₂CHF₂ 的径向分布函数峰值要更高一些，CH₂CH₂F 依然排在第二位置上，而 CH₂CF₃ 则到了第三位，CH₂CH₃ 依然垫底，考虑到 CO₂ 与表面活性剂尾链之间的相互作用是由最末端两个碳共同作用贡献得到，所以 CH₂CH₂F 同 CO₂ 两者间的相互作用在四个中时最强的，而 CH₂CH₃ 的作用能是最低的，这与本文第三章中得到的结果一致。

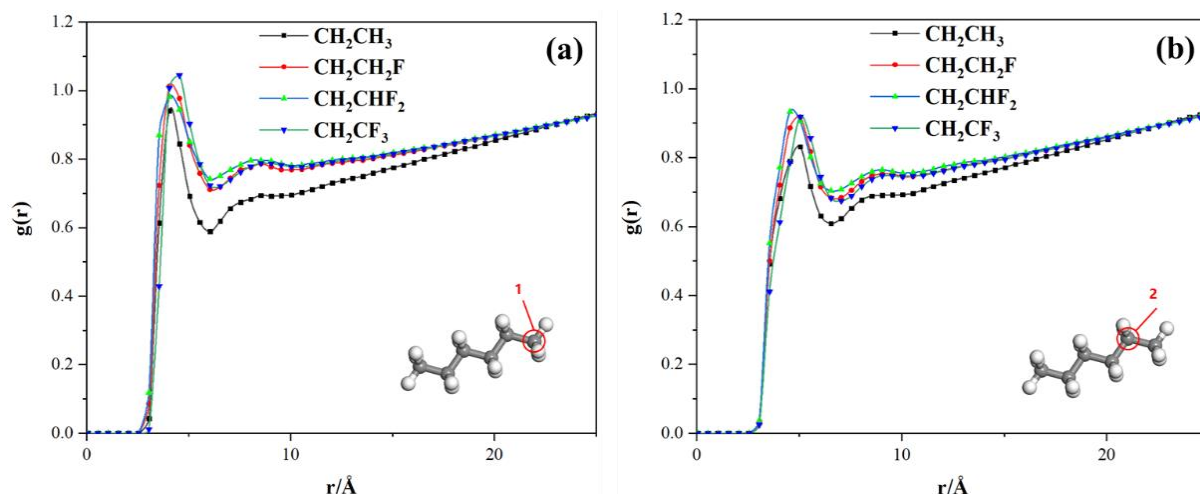


图 4-7 表面活性剂尾链末端两个碳同 CO₂ 的径向分布函数

(a) 1 号碳, (b) 2 号碳

Fig4-7 Radial distribution function of carbon and CO₂ at the end of surfactant tail chain

(a) carbon 1, (b) carbon 2

另外，为了考察尾链最末端两个碳哪个碳对作用能的贡献更加突出，本节展示了最后两个碳同 CO₂ 的径向分布函数图，如图 4-8 所示，可以看到，只在表面活性剂尾链最末端一个碳修饰官能团的四种体系中，径向分布函数都是最后一个碳的峰值要大于第二个碳的峰值，说明只在最末端修饰氟原子时，最后一个碳对作用能的贡献要更多一些。

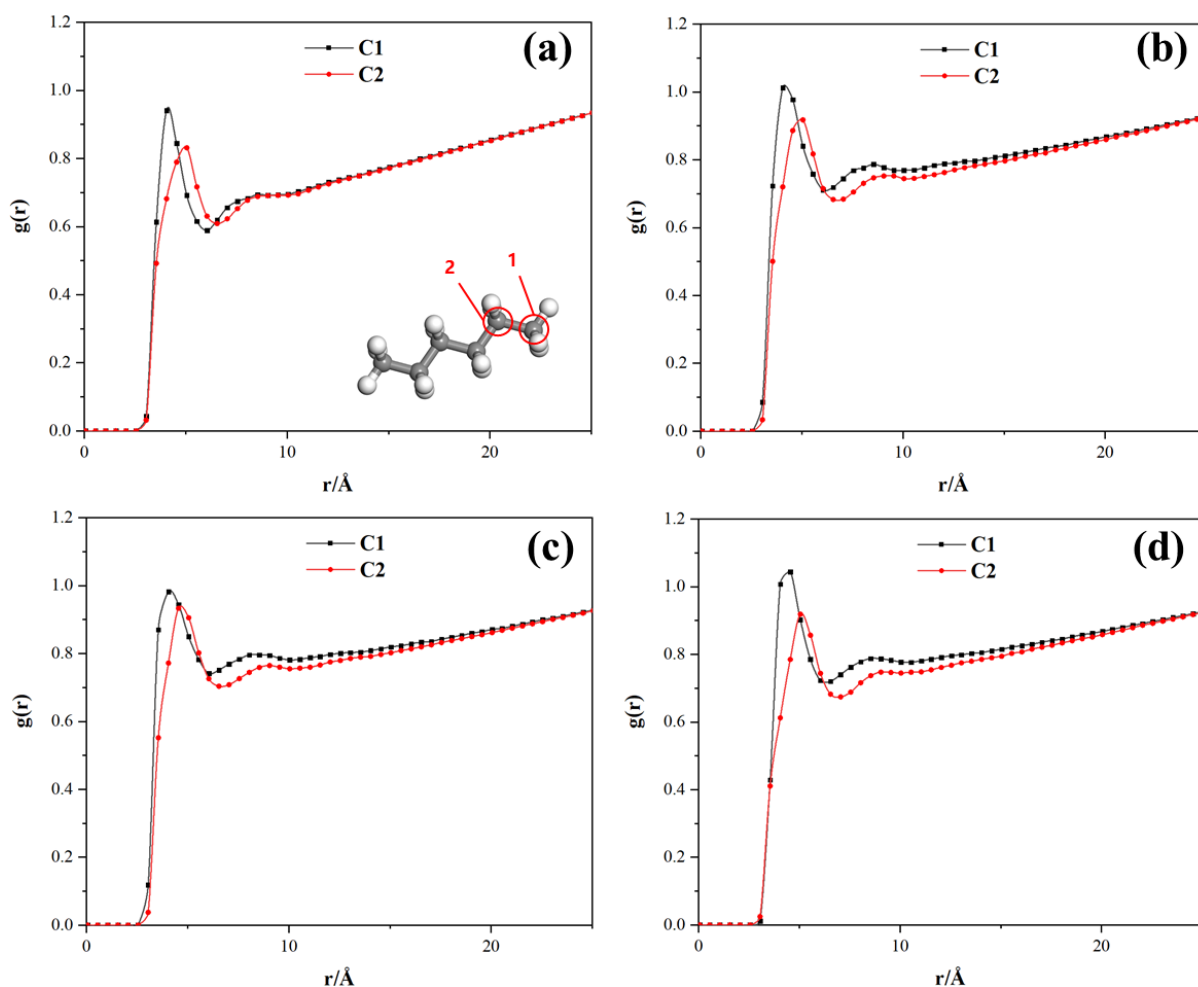


图 4-8 表面活性剂尾链末端两个碳同 CO₂ 的径向分布函数
 (a) CH₂CH₃, (b) CH₂CH₂F, (c) CH₂CHF₂, (d) CH₂CF₃

Fig4-8 Radial distribution function of carbon and CO₂ at the end of surfactant tail chain
 (a) CH₂CH₃, (b) CH₂CH₂F, (c) CH₂CHF₂, (d) CH₂CF₃

接下来, 计算了最末端两个碳修饰氟原子后表面活性剂尾链末端碳同 CO₂ 的径向分布函数, 由图 4-9 (a) 可以看到, CF₂CHF₂ 的 1 号碳的径向分布函数峰值最大, 随之是 CF₂CH₂F, 而 CF₂CH₃ 的峰值则要低很多, 几乎和最低的 CF₂CF₃ 的峰值一样高, 由第三章可知, CF₂CH₃ 的尾链同 CO₂ 之间的作用能要远大于 CF₂CF₃ 的尾链同 CO₂ 两者间的作用能, 想要达到这一结果, CF₂CH₃ 尾链 2 号碳对作用能的贡献一定要大许多, 而从图 4-9 (b) 2 号碳的径向分布函数中可以看到, CF₂CH₃ 的峰值确实是最高的, 而 CF₂CF₃ 依然是最低的, 说明 CF₂CH₃ 的 2 号碳同 CO₂ 两者间的相互作用要远高于 CF₂CF₃ 的, 这不仅与第三章的研究结果一致, 还说明了两者之间的差距主要是由 2 号碳所导致的。进一步, 本节比较了尾链最末端两个碳的贡献。

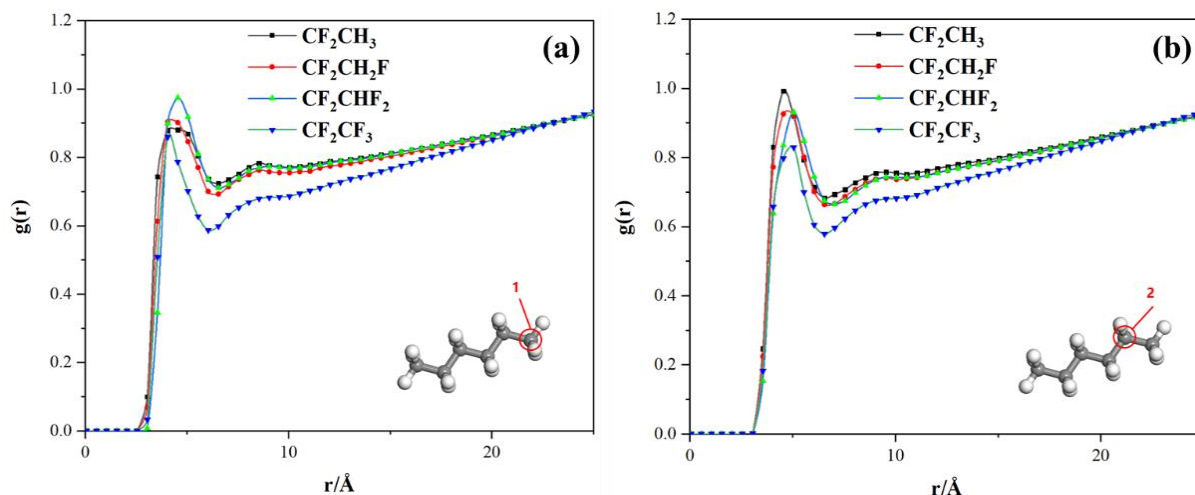


图 4-9 表面活性剂尾链末端两个碳同 CO_2 的径向分布函数

(a) 1 号碳, (b) 2 号碳

Fig4-9 Radial distribution function of carbon and CO_2 at the end of surfactant tail chain

(a) carbon 1, (b) carbon 2

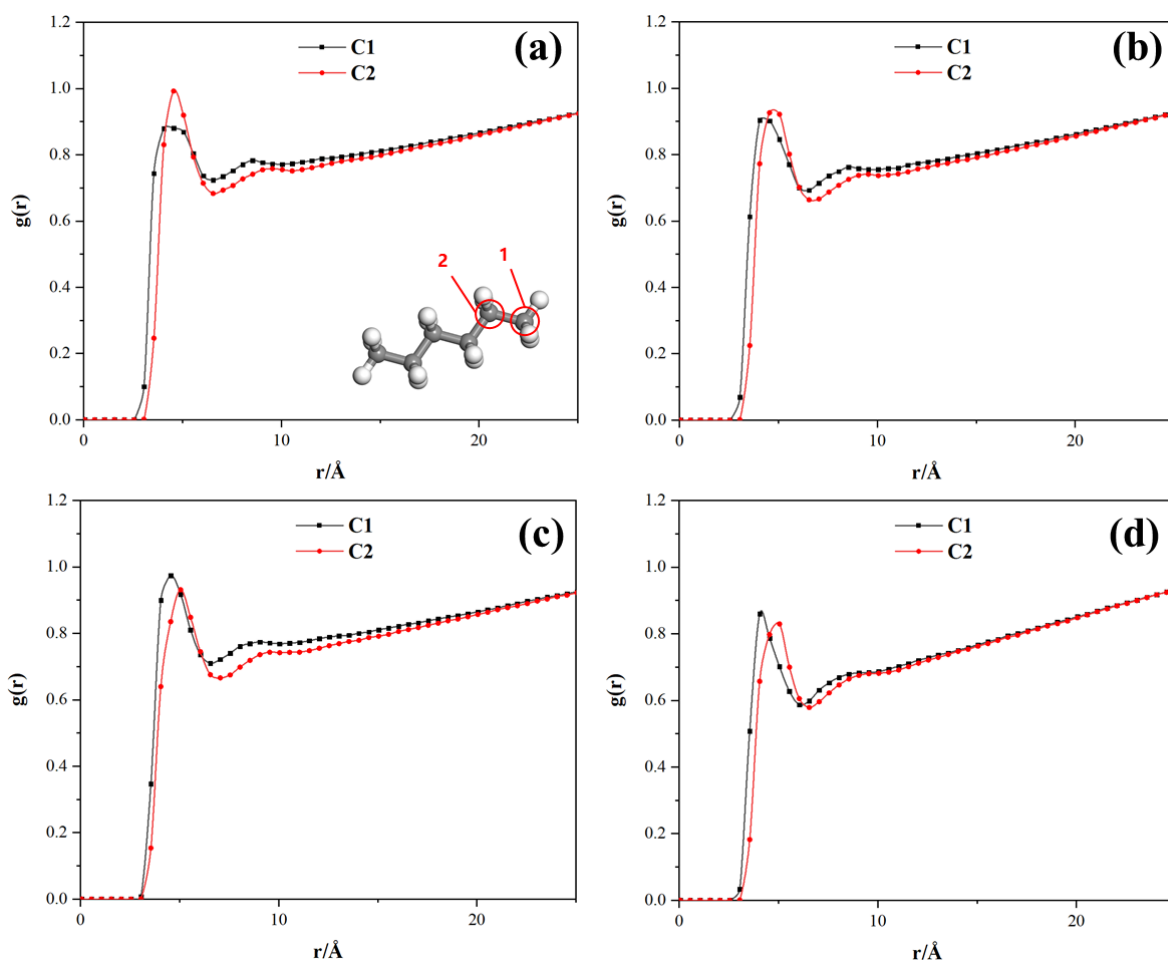


图 4-10 表面活性剂尾链末端两个碳同 CO_2 的径向分布函数

(a) CF_2CH_3 , (b) $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, (c) CF_2CHF_2 , (d) CF_2CF_3

Fig4-10 Radial distribution function of carbon and CO_2 at the end of surfactant tail chain

(a) CF_2CH_3 , (b) $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, (c) CF_2CHF_2 , (d) CF_2CF_3

如图 4-10 所示, 可以看到, 在表面活性剂尾链末端两个碳上修饰氟原子后, 倒数第二个碳对作用能的贡献更加突出, 在图 4-10 (a) 中, 2 号碳的径向分布函数峰值比 1 号碳高出许多, 笔者推测这是由于只在 2 号碳上修饰了氟原子, 而 1 号碳没有改变, 导致了 2 号碳的对作用能的贡献远高于 1 号碳。而随着在 1 号碳上修饰氟原子数量增多, 1 号碳的径向分布函数峰值逐渐超过了 2 号碳, 这说明官能团的修饰位置会一定程度影响 CO₂ 与表面活性剂尾链的相互作用位置, 故在设计表面活性剂时, 不能只考虑修饰相互作用强的官能团, 也要考虑官能团修饰的位置。

最后, 计算了修饰了含氧官能团的表面活性剂尾链末端原子和 CO₂ 的径向分布函数, 图 4-11 显示了 1 号碳和 2 号碳的径向分布函数, 可以看到修饰了醚基的表面活性剂 1 号碳的径向分布函数峰值非常高, 而 2 号碳则要差很多, 笔者认为这是由于醚基的存在, 让 2 号碳位置更靠里, 所以峰值并不高, 对于酮基的表面活性剂, 无论是 1 号碳, 还是 2 号碳, 径向分布函数峰值都不高, 同时可以看到, 对于酯基的表面活性剂, 情况大致相同, 1 号碳的径向分布函数峰值略高一些, 但 2 号碳峰值则非常低, 说明对于修饰了含氧官能团的表面活性剂而言, 情况要复杂的多, 末端的碳对相互作用的贡献要差很多, 推测可能是氧原子在这里起了关键作用, 接下来对每种修饰了含氧官能团的表面活性剂单独进行分析。

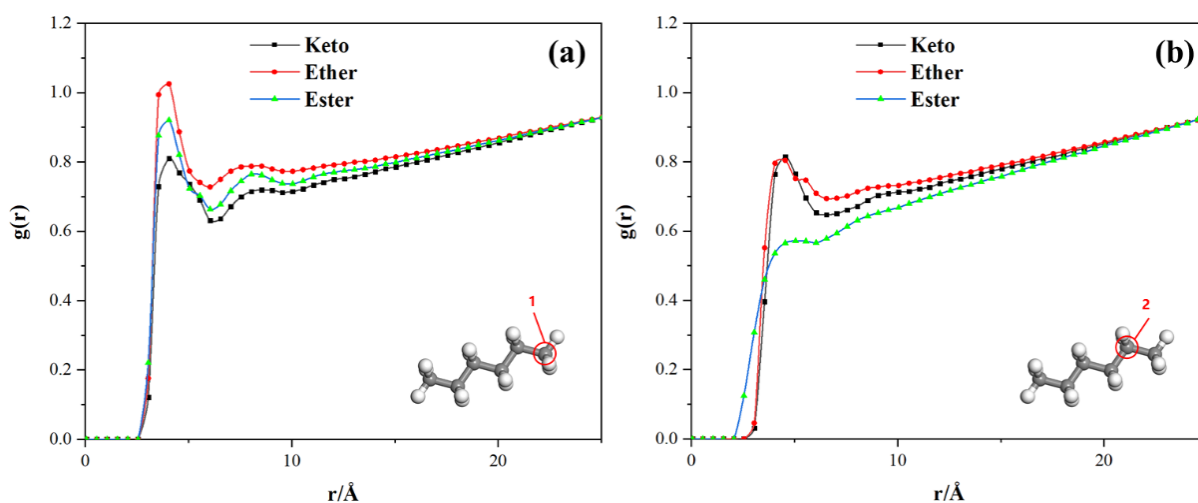


图 4-11 表面活性剂尾链末端两个碳同 CO₂ 的径向分布函数

(a) 1 号碳, (b) 2 号碳

Fig4-11 Radial distribution function of carbon and CO₂ at the end of surfactant tail chain

(a) carbon 1, (b) carbon 2

由图 4-12 (a) 可以看到, 在修饰了酮基后, 表面活性剂尾链的 1 号碳、2 号碳、3 号碳的径向分布函数峰值大致一样高低, 而峰值最高的是酮基中的氧, 但并没有远远超

过其他原子，这说明此时表面活性剂同 CO_2 两者间的相互作用是由末端的多个原子贡献的，而 3 号碳属于尾链中段，它和 CO_2 之间的相互作用会导致 CO_2 接近中段位置，根据 FFV 理论得知，这样会导致反胶束的不稳定，从而降低表面活性剂的亲 CO_2 性能。对于修饰了醚基的表面活性剂，1 号碳的径向分布函数峰值要高很多，而醚基中氧的峰值要高于 2 号碳，但其峰值比 2 号碳的峰值要靠外，即氧原子的引入，对表面活性剂的尾链分布产生了一定影响。由图 4-12 (c) 显示可知，在尾链末端引入酯基后，酯基中的两个氧对表面活性剂同 CO_2 两者间的相互作用贡献都很高，同时推测对于醚基和酯基，它们既是亲 CO_2 的基团，同时也增加了链段长度，从而让 2 号碳的径向分布函数峰值要低于其基团中的氧原子。

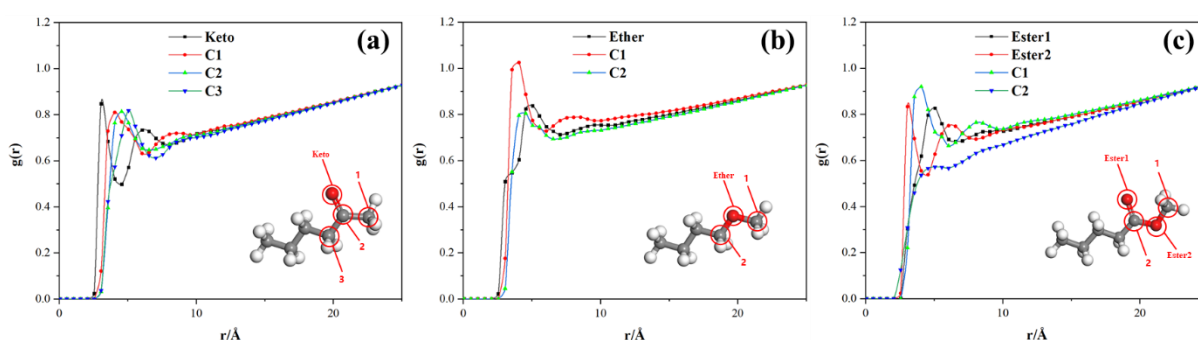


图 4-12 表面活性剂尾链末端原子同 CO_2 的径向分布函数
(a) 酮基, (b) 醚基, (c) 酯基

Fig4-12 Radial distribution function of the end atom of surfactant tail chain with CO_2
(a) ketone group, (b) ether group, (c) ester group

4.3.3 官能团对反胶束分隔水和 CO_2 能力的影响

通过 FFV 理论可知，反胶束层越厚，其分隔水和 CO_2 的能力越强，反胶束越稳定，其表面活性剂的亲 CO_2 性能越好，所以在将这里将对修饰了不同官能团的表面活性剂自组装形成的反胶束分隔水和 CO_2 能力进行评价。首先，做了反胶束质心分别与水和 CO_2 的径向分布函数，并对其进行了归一化处理，得到了相对密度分布，如图 4-11 所示，递减的为水的相对密度分布，递增的为 CO_2 的相对密度分布，横轴为反胶束质心往外的距离。

首先对尾链末端最后一个碳含氟的表面活性剂进行了分析，从图 4-13 中水的密度分布可以看到，除了 CH_2CH_3 外，其他的曲线几乎重合，说明对于在表面活性剂尾链末端最后一个碳修饰氟原子的体系，水的分布大致相同，而 CH_2CH_3 的水分布要更靠外一些，对于 CO_2 的分布，可以看到相对在外侧的分别为 CH_2CHF_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ，随后是 CH_2CH_3 和 CH_2CF_3 ，而由于 CH_2CH_3 的水分布更靠外，这就让水和 CO_2 更容易接触，即分隔水和 CO_2 能力要差一些，推测这是由于无氟的表面活性剂与 CO_2 相互作用强度较低导致，

对分隔能力进行排序可以得到： $\text{CH}_2\text{CHF}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{F} > \text{CH}_2\text{CF}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

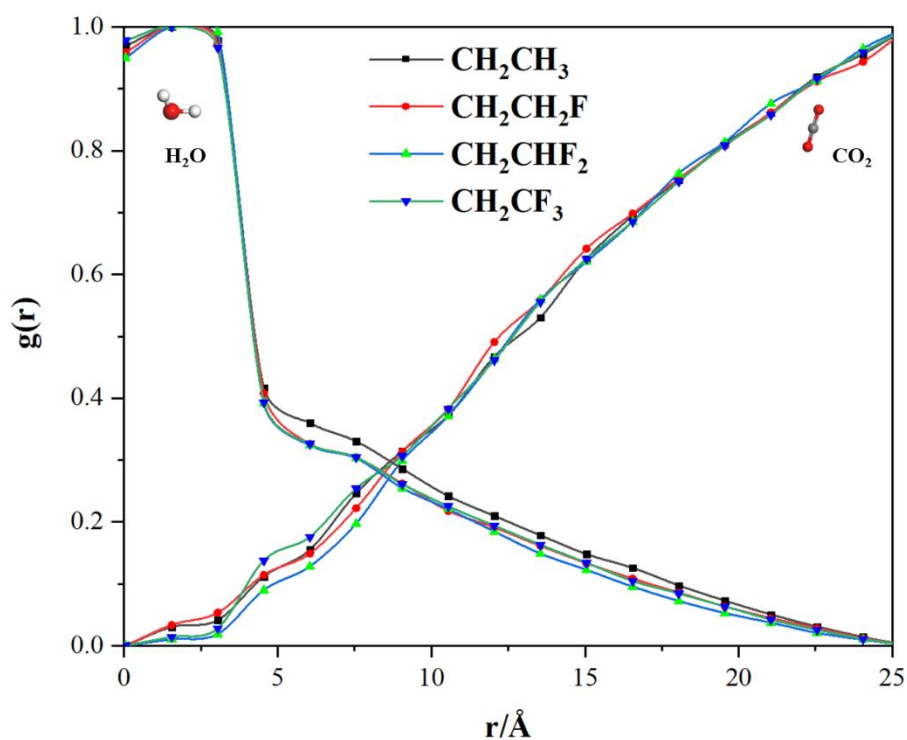


图 4-13 水和 CO₂ 与反胶束质心的相对密度分布

Fig4-13 Relative density distribution of water and CO₂ and reverse micelle centroid

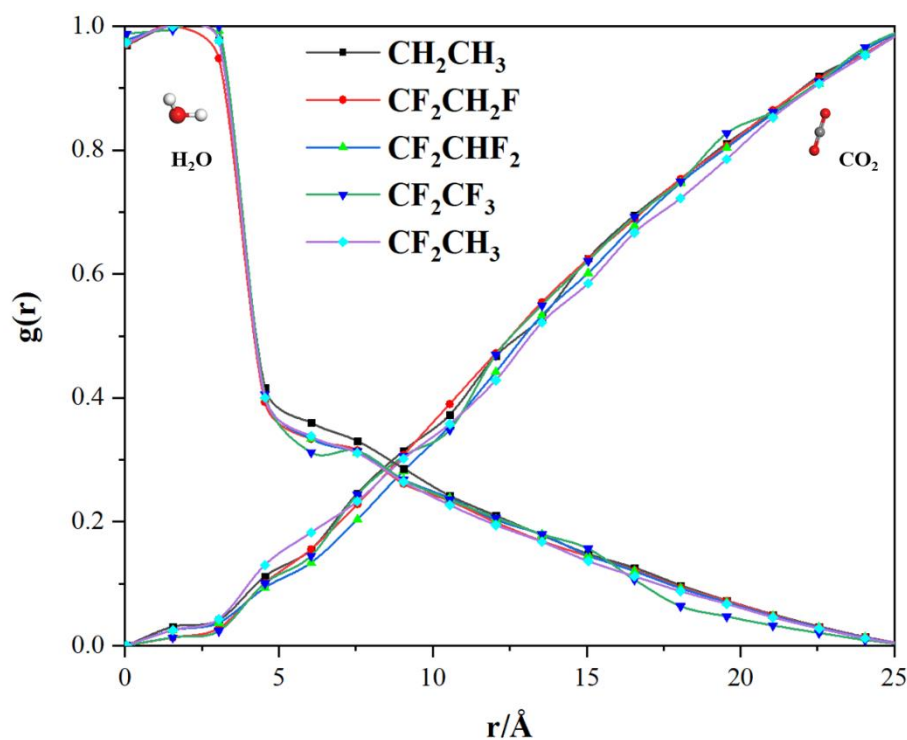


图 4-14 水和 CO₂ 与反胶束质心的相对密度分布

Fig4-14 Relative density distribution of water and CO₂ and reverse micelle centroid

随后，本章对末端两个碳含氟的表面活性剂进行了分析，同时将上一组中分隔能力最差的无氟表面活性剂放入对照，如图 4-14 所示，除 CH_2CH_3 外，其他的水分布大致相同，而 CO_2 分布则有小幅差距，其中分隔水和 CO_2 能力最好的为 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ ，分隔能力最差的依然是 CH_2CH_3 ，由上分析可得，在尾链末端修饰了氟后，能够对反胶束分隔水和 CO_2 的能力有所提高，推测这是氟原子和 CO_2 之间有着较强的相互作用所导致。

接下来对在尾链中修饰了含氧官能团的表面活性剂进行了分析，同时加入了分隔能力较好的 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 和分隔能力较差的 CH_2CH_3 作为对照，如图 4-15 所示，可以三种含氧官能团的水分布都要高于 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 的水分布，这说明其形成的反胶束对水的包裹效果更差，而从 CO_2 的分布可知，含氧官能团的同 CO_2 将强的相互作用让 CO_2 更接近水核， CO_2 则更容易接触到水，从而降低了反胶束的稳定性。另外从图 4-15 (b) 可以看到，虽然在上文中了解到无氟的表面活性剂比较所有含氟的表面活性剂时，水分布最靠外，而在这里却低于含酮基的表面活性剂的水分布，而醚基、酯基的表面活性剂的水分布则与 CH_2CH_3 不相上下，而 CH_2CH_3 的 CO_2 分布要更靠内一些，综合来看，修饰含氧官能团的表面活性剂形成的反胶束分隔水和 CO_2 的能力与无氟的表面活性剂相差不大，即相互作用对分隔能力的影响是非常大的，而引入含氧官能团则会降低反胶束分隔水和 CO_2 的能力，不利于反胶束的稳定性，降低了表面活性剂的亲 CO_2 性能。

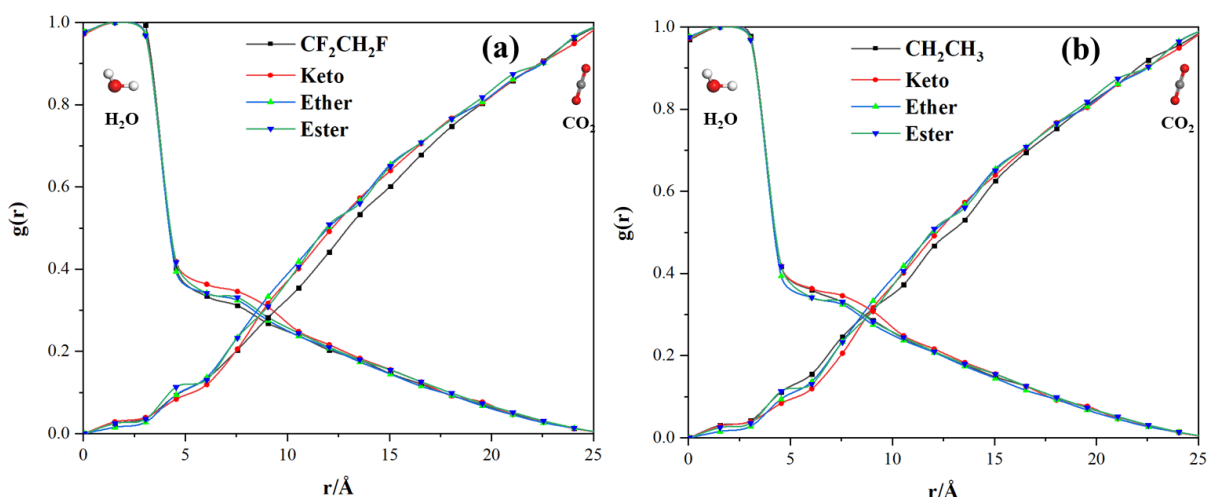


图 4-15 水和 CO_2 与反胶束质心的相对密度分布

Fig4-15 Relative density distribution of water and CO_2 and reverse micelle centroid

接下来，对表面活性剂形成的反胶束的包覆行为进行了分析，其包覆行为主要由表面活性剂尾链的倾斜角来描述，图 4-16 中插图显示了如何去测量碳链的倾角。图 4-16 首先展示了尾链末端最后一个碳修饰氟后的角度分布，横轴为角度，纵轴为百分比，可以看到，没有引入氟原子时，碳链的倾角峰值主要在 $\varphi=100^\circ$ 附近，而且整个曲线是相对

平缓的，而引入氟原子后，角度分布的峰值往更大的角度处移动，大致出现在 $\varphi=120^\circ$ 附近，而且峰值也有所上升，这说明了引入氟原子会让碳链更加弯曲，推测这是由于与 CO₂ 相互作用强的氟原子的引入，让 CO₂ 更靠近碳链，压缩了碳链的构型。

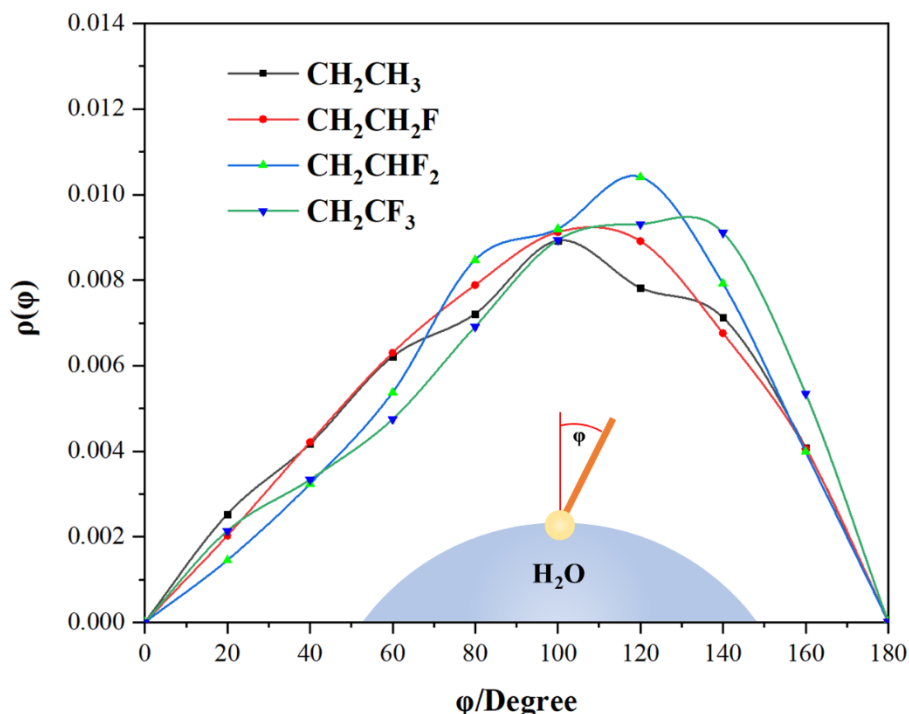


图 4-16 表面活性剂的尾链角度分布图，插图为角度测量示意图

Fig4-16 Angle distribution of surfactant tail chain, the illustration is angle measurement schematic diagram

接下来，本章比较了在表面活性剂尾链末端两个碳修饰氟原子后碳链分布的计算结果，如图 4-17 所示，可以看到，除了末端两个碳全氟的表面活性剂外，其他的表面活性剂碳链倾角分布大致相同，峰值都出现在 $\varphi=120^\circ$ 附近，而且峰值相差不大，这与只在表面活性剂尾链末端最后一个碳上修饰氟原子的结果相差不大，即在表面活性剂尾链末端引入氟原子能够有效增强表面活性剂同 CO₂ 两者间的相互作用，让 CO₂ 更靠近表面活性剂尾链位置，从而压缩尾链的构型，使得尾链更贴近水核，增强了反胶束对水和 CO₂ 的分隔能力，从而让水和二氧化碳更难以接触。从包覆行为上来看，除了末端两个碳全氟的表面活性剂外，尾链修饰含氟的官能团后，反胶束的包覆性能均得到了明显提升。而对于末端两个碳全氟的表面活性剂，由第三章分析作用方式可以知道，其作用方式单一，让其同 CO₂ 两者间的相互作用差，所以其碳链的角度分布跟无氟的表面活性剂碳链角度分布类似。

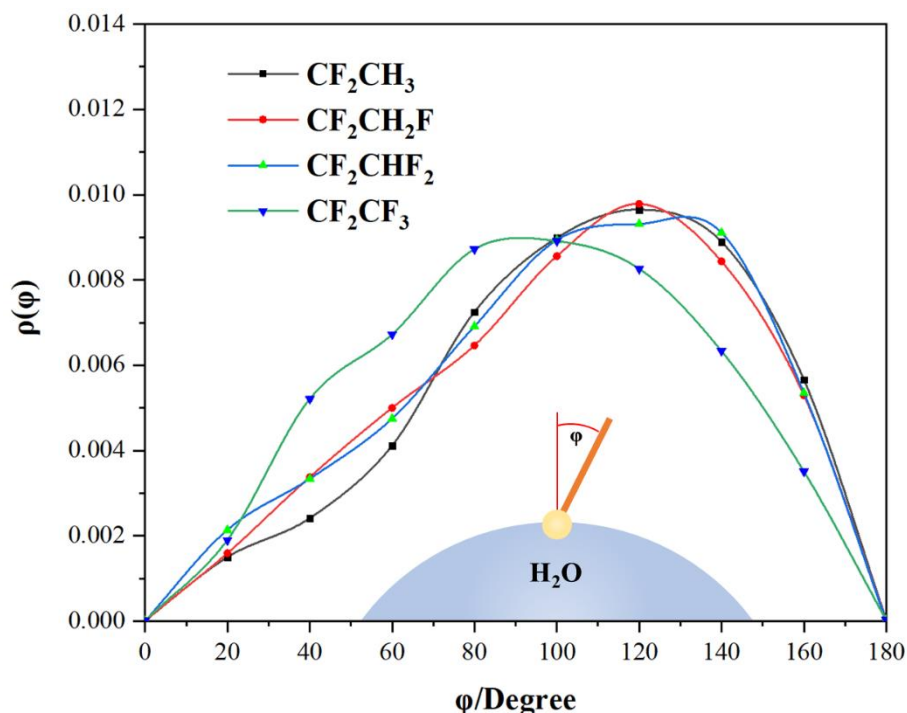


图 4-17 表面活性剂的尾链角度分布图，插图为角度测量示意图

Fig4-17 Angle distribution of surfactant tail chain, the illustration is angle measurement schematic diagram

最后，比较了修饰含氧官能团的表面活性剂的碳链角度分布，同时加入了 CH_2CH_3 和 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 作为对照，由图 4-18 可以看到，在加入了含氧官能团后，表面活性剂的碳链角度分布峰值在 $\varphi=120^\circ$ 附近，与引入氟原子的表面活性剂碳链角度分布峰值出现位置大致相同，相比于 CH_2CH_3 的碳链角度分布较为平缓而言，修饰了含氧官能团的表面活性剂碳链角度分布十分陡峭，而相比于 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 的碳链角度分布可以看到，引入了含氧官能团后，表面活性剂的碳链角度分布峰值高了很多，尤其是酯基的表面活性剂，峰值最高，而醚基的表面活性剂碳链角度分布峰值出现位置略微右移，快要到达了 $\varphi=130^\circ$ 。根据 FFV 理论可知，反胶束形成的层越厚，越利于反胶束的稳定，而在表面活性剂引入含氧官能团后，碳链角度分布明显增大，代表碳链的构型是贴向反胶束的，虽然这让表面活性剂对水核的包覆性有所提升，但同时也意味着反胶束层的厚度降低了，从而让分隔水和 CO_2 的能力有所下降，导致了反胶束的不稳定。所以本节推断，包覆性和反胶束层的厚度应该存在一个平衡点，当在表面活性剂尾链末端修饰与二氧化碳相互作用强的官能团时，二氧化碳会压缩碳链构型，让碳链更贴近水核，包覆性好虽然能够较好地包裹水核，但是反胶束层厚度太低反而会导致水和二氧化碳更容易接触，于是修饰含氧类官能团的表面活性剂在二氧化碳中形成的反胶束并不稳定，最终造成表面活性剂的亲

CO₂ 性能差的结果，这与第三章和先前的研究得到的修饰含氧官能团的表面活性剂亲 CO₂ 性能差的结论一致。

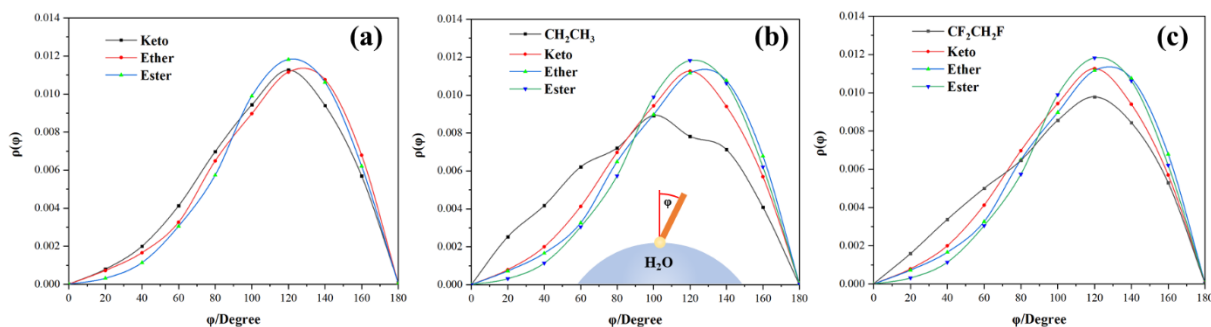


图 4-18 表面活性剂的尾链角度分布图，插图为角度测量示意图

Fig4-18 Angle distribution of surfactant tail chain, the illustration is angle measurement schematic diagram

4.4 本章小结

在这一章中，本文使用了分子动力学模拟的方法，建立了尾链中修饰不同官能团的表面活性剂分子模型，并让这些分子处于超临界二氧化碳的体系中，进而研究每个体系的自组装行为。研究发现，所有的表面活性剂都能够在开始的几纳秒内形成头基在内，尾链在外的反胶束结构，接下来计算了整个体系内水、CO₂ 和表面活性剂的分布，通过径向分布函数的峰值分析了表面活性剂尾链末端碳同 CO₂ 之间的相互作用，研究发现，表面活性剂分子同 CO₂ 分子两者间的相互作用主要由尾链末端的几个原子提供，当修饰氟原子后，相互作用显著提升，而修饰氟的位置不同会导致 1 号碳与 2 号碳对相互作用的贡献有所不同，该结论可以为设计表面活性剂提供一个参考，另外修饰含氧官能团后，径向分布函数变得复杂了很多，这是由于氧原子的引入，既对碳链长度产生了影响，也对碳链同 CO₂ 两者间的作用位置产生了影响。

之后对反胶束分隔水和 CO₂ 的能力进行了分析，研究发现，在表面活性剂尾链修饰氟原子后，能够有效地提升反胶束分隔水和 CO₂ 的能力，推测这是由于氟原子同 CO₂ 相互作用强所导致，碳氢的表面活性剂由于其同 CO₂ 两者间的作用相对较小，其分隔水和 CO₂ 的能力最差，而对于修饰了含氧官能团的表面活性剂，即使同 CO₂ 两者间的相互作用增强了，但是因为第三章中提到，尾链同 CO₂ 两者间的作用位置更靠近中段，所以分隔能力要差一些。

接下来对表面活性剂自组装形成的反胶束的包覆行为进行了研究，主要从碳链角度分布来进行考察，研究发现，除了末端两个碳全氟的表面活性剂外，其他在末端引入氟

原子的表面活性剂碳链角度分布峰值出现了移动，峰值出现在 $\varphi=120^\circ$ 附近，其包覆性能得到了提升，虽然其厚度有所下降，但是仍然具有较好的亲 CO_2 性能，与先前的研究结果一致。而对于修饰了含氧官能团的表面活性剂，其碳链角度分布更加陡峭，峰值更高，则反胶束层厚度要低很多，降低了分隔水和 CO_2 的能力，根据 FFV 理论，水和 CO_2 更容易接触，使得反胶束更不稳定，表面活性剂的亲 CO_2 性能就越差，同时这与先前得到的结果以及实验结果一致，即修饰了含氧官能团的表面活性剂亲 CO_2 性能表现并不优异。

结 论

本论文的工程问题立足于石油工程领域的超临界二氧化碳压裂工艺，目标在于解决表面活性剂在超临界二氧化碳中的溶解性问题。在本文的研究中，采用量子化学模拟和分子动力学模拟相结合的方法，在大量模拟数据的基础上，研究了表面活性剂在scCO₂中的微观行为，阐明了表面活性剂修饰官能团对亲CO₂性能的影响机制，明确了表面活性剂结构与亲CO₂性能之间的关系。本论文的主要结论如下：

(1) 揭示了影响表面活性剂亲 CO₂ 性能的关键因素。构建了含不同官能团的尾链与 CO₂ 的模型，采用量子化学计算方法研究了表面活性剂尾链与 CO₂ 两者间的相互作用。结果表明，表面活性剂与 CO₂ 的作用强度主要取决于其作用方式，没有加入官能团前，只存在末端原子与 CO₂ 中碳原子的相互作用；而随着官能团的加入，与官能团相邻的氢原子性质发生了明显改变，产生了较强的正电性，因此，这些氢原子将与 CO₂ 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，形成氢键辅助结构，而正是这两种相互作用方式的协同效应，导致了尾链与 CO₂ 两者间作用强度增强；研究还发现，含氧官能团因与 CO₂ 形成的结合结构过于靠近表面活性剂尾链内部，导致表面活性剂自组装形成反胶束的稳定差，因此含氧类表面活性剂没有在 scCO₂ 中表现出较好的性质。

(2) 明确了表面活性剂结构与亲 CO₂ 性能之间的关系。采用分子动力学模拟方法，设计了含不同官能团的 AOT 类表面活性剂，并基于自组装的结构和效果，对表面活性剂的亲 CO₂ 性能进行理论分析和评价。研究发现：表面活性剂尾链修饰官能团的类型和位置，均会影响分子与 CO₂ 的结合结构；通过研究水和 CO₂ 的分布表明，尾链氟化可以提高反胶束分隔水和 CO₂ 的能力；进一步考察包覆行为，发现尾链末端氟化、氧化均会让碳链构象更加弯曲，这种构象会使反胶束更好地包覆水核，有利于提高表面活性剂的分隔能力，但是氧化碳链构象过于弯曲，形成的反胶束层厚度较低，因此分隔能力无法达到含氟表面活性剂的效果。

综上所述，通过对表面活性剂与 CO₂ 之间的相互作用研究，发现修饰不同的官能团均能提高表面活性剂同 CO₂ 之间的相互结合能，结合方式的变化深刻影响着相互结合能，结合方式越复杂，结合能越高，而当表面活性剂尾链末端全部含氟时，结合方式变得单一，这解释了为什么结合能并不是随着修饰氟原子的数量增加而增加，同时，修饰了含氧官能团的分子同 CO₂ 之间的结合结构太靠近尾链中段，这种构型不利于表面活性剂在 CO₂ 自组装形成的反胶束的稳定性，这也是为什么含氧类表面活性剂亲 CO₂ 性能

差的原因。接下来，本文进行了表面活性剂在 scCO_2 中的自组装行为研究，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，发现修饰与 CO_2 相互作用强的官能团，能够压缩碳链构型，提升表面活性剂形成的反胶束对水核的包覆性能，同时本文基于模拟数据对修饰了不同官能团的表面活性剂进行了性能评价，揭示了 scCO_2 中表面活性剂结构与亲 CO_2 之间的关系，本研究将对今后关于表面活性剂的科学研究提供基础数据和理论指导。

参考文献

- [1] Zhang Y, Lu B, Chen Z, et al. Technical Strategy Thinking for Developing Continental Tight Oil in China[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(1): 1-6.
- [2] Jiao F. Re-recognition of unconventional in unconventional oil and gas[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(5): 803-810.
- [3] Fang X, Guo Y, Wang P, et al. The progress of research on tight oil accumulation and several scientific issues requiring further study[J]. Geology of China, 2020, 47(1): 43-56.
- [4] 王社教, 蔚远江, 郭秋麟, 等. 致密油资源评价新进展[J]. 石油学报, 2014, 35(006): 1095-1105.
- [5] Hu S, Zhu R, Wu S, et al. Exploration and development of continental tight oil in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 790-802.
- [6] Zhao Z, Zheng Y, Fan Y, et al. Application and Cognition of Multi-Cluster Fracturing Technology in Horizontal Wells in Shale Reservoirs[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2020, 41(4): 499-504.
- [7] 姚展华, 张世林, 韩祥海, 等. 水平井压裂工艺技术现状及展望[J]. 石油矿场机械, 2012, 41(01): 56-62.
- [8] 盘毅, 谢凯, 安立华, 等. 页岩气开发水力压裂技术综述[J]. 分析化学, 1997, 2(12): 1410-1412.
- [9] Zhao H, Xie Y, Zhao L, et al. Simulation of Mechanism of Hydraulic Fracture Propagation in Fracture-Cavity Reservoirs[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2020, 55(6): 814-827.
- [10] Jiang T, Zuo L, Huang J. Development Trends and Prospects of Less-Water Hydraulic Fracturing Technology[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2020, 48(5): 1-8.
- [11] 王均, 何兴贵, 张朝举, 等. 清洁压裂液技术研究与应用[J]. 中外能源, 2009, 14(05): 51-56.
- [12] 王国强, 冯三利, 崔会杰. 清洁压裂液在煤层气井压裂中的应用[J]. 天然气工业, 2006, 26(11): 104-106.
- [13] 吴琼, 曹红燕, 黄敏, 等. 新型低伤害清洁减阻水压裂液体系研究及应用[J]. 钻采工艺, 2019, 042(006): 94-97.

- [14] Middleton R S, Carey J W, Currier R P, et al. Shale gas and non-aqueous fracturing fluids: Opportunities and challenges for supercritical CO₂[J]. Applied Energy, 2015, 147(16): 500-509.
- [15] Luo X, Wang S, Wang Z, et al. Experimental investigation on rheological properties and friction performance of thickened CO₂ fracturing fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 133(15): 410-420.
- [16] Li X, He Y, Huo M, et al. Model for calculating the temperature and pressure within the fracture during supercritical carbon dioxide fracturing[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(15): 8369-8384.
- [17] He Y, Yang Z, Jiang Y, et al. A full three-dimensional fracture propagation model for supercritical carbon dioxide fracturing[J]. Energy Science & Engineering, 2020, 8(8): 2894-2906.
- [18] Yang H, Zhao Y, Zhang X, et al. Supercritical CO₂ fracturing with different drilling depths in shale[J]. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 2019, 6(3): 1-20.
- [19] Liu B, Wang Y, Liang L. Preparation and Performance of Supercritical Carbon Dioxide Thickener[J]. Polymers, 2021, 13(1): 78-85.
- [20] 张燕红. 压裂技术和压裂液的优化选择[J]. 化学工程与装备, 2020, 286(11): 50-51.
- [21] Mcfann G J, Johnston K P. Phase behavior of nonionic surfactant/oil/water systems containing light alkanes[J]. Langmuir; (United States), 1993, 9(11): 2942-2948.
- [22] Li Y, Guo J, Wang S, et al. Research status and development trend of low-damage fracturing fluid[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(9): 20-22,24.
- [23] Liu Y, Yang J, Wang D, et al. Evaluation of influencing factors on imbibition displacement effect of clean fracturing flowback fluids[J]. Fault Block Oil & Gas Field, 2020, 27(5): 666-670.
- [24] Zhang K, Zhao Z, Tang M, et al. A new type of experimentally proposed in situ heat/gas clean foam fracturing fluid system[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020, 10(8): 3419-3436.
- [25] Sun X, Du M, Han B, et al. Review on Carbon Dioxide Fracturing Technology[J]. Oilfield Chemistry, 2017, 34(2): 374-380.

- [26] Liu T, Dong G, Lin B, et al. Synthesis and performance evaluation of a thickening agent used in clean carbon dioxide foam fracturing fluid[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(6): 92-95.
- [27] Liu H, Wang F, Zhang J, et al. Fracturing with carbon dioxide: Application status and development trend[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(4): 466-472.
- [28] 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): 1-4.
- [29] Gao C, Mao Z, Wu Z. The Physical Properties of Supercritical Geofluids[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2020, 39(3): 479-489,441.
- [30] Kemmere M F, Meyer T. *Supercritical carbon dioxide: in polymer reaction engineering*[M]. John Wiley & Sons, 2006.
- [31] Zhang F, Zhang J. Properties and applications of water/carbon dioxide systems[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2019, 49(7): 946-952.
- [32] Mohamed O, Khalil A, Wang J. Modeling and Control of Supercritical and Ultra-Supercritical Power Plants: A Review[J]. *Energies*, 2020, 13(11): 2935-2941.
- [33] Zhan S, Ding S, Wang W, et al. Research progress of biodegradable polymers/drug nanoparticles prepared by supercritical fluid technology[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(3): 923-935.
- [34] Feng C, Wang Y, Kong L, et al. Advances on supercritical CO₂ extraction for remediation of contaminated soil[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(5): 23-27.
- [35] Xu P, Guo X, Xu S. Review of Experimental and Simulation Studies of Supercritical CO₂ Closed Brayton Cycle System Performance[J]. *Fluid Machinery*, 2020, 48(4): 52-61.
- [36] Vitoux P, Tassaing T, Cansell F, et al. In situ IR spectroscopy and ab initio calculations to study polymer swelling by supercritical CO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(4): 897-905.
- [37] Raveendran P, Wallen S L. Exploring CO₂-philicity: effects of stepwise fluorination[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(6): 1473-1477.
- [38] Farbos B, Tassaing T. Substituent effect on the interaction of aromatic primary amines and diamines with supercritical CO₂ from infrared spectroscopy and quantum calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(25): 5052-5061.

- [39] Diep P, Jordan K D, Johnson J K, et al. CO₂-fluorocarbon and CO₂-hydrocarbon interactions from first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(12): 2231-2236.
- [40] Raveendran P, Wallen S L. Cooperative C-H···O Hydrogen Bonding in CO₂-Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO₂[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(42): 12590-12599.
- [41] Kilic S, Wang Y, Johnson J K, et al. Influence of tert-amine groups on the solubility of polymers in CO₂[J]. *Polymer*, 2009, 50(11): 2436-2444.
- [42] Danten Y, Tassaing T, Besnard M. Vibrational Spectra of CO₂-Electron Donor-Acceptor Complexes from ab Initio[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(48): 11831-11840.
- [43] Danten Y, Tassaing T, Besnard M. Ab initio investigation of vibrational spectra of water-(CO₂)_n complexes (n= 1, 2)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(14): 3250-3256.
- [44] Van Ginderen P, Herrebout W, Van Der Veken B. van der Waals complex of dimethyl ether with carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(28): 5391-5396.
- [45] Kilic S, Michalik S, Wang Y, et al. Effect of grafted Lewis base groups on the phase behavior of model poly (dimethyl siloxanes) in CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(25): 6415-6424.
- [46] 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]. *The Journal of chemical physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [47] Eastoe J, Yan C, Mohamed A. Microemulsions with CO₂ as a solvent[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012, 17(5): 266-273.
- [48] Zhang J, Peng L, Han B. Amphiphile self-assemblies in supercritical CO₂ and ionic liquids[J]. *Soft matter*, 2014, 10(32): 5861-5868.
- [49] Eastoe J, Downer A, Paul A, et al. Fluoro-surfactants at air/water and water/CO₂ interfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2(22): 5235-5242.
- [50] 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.

- [51] Sagisaka M, Yoda S, Takebayashi Y, et al. Effects of CO₂-philic tail structure on phase behavior of fluorinated Aerosol-OT analogue surfactant/water/supercritical CO₂ systems[J]. *Langmuir*, 2003, 19(20): 8161-8167.
- [52] Sagisaka M, Koike D, Yoda S, et al. Optimum tail length of fluorinated double-tail anionic surfactant for water/supercritical CO₂ microemulsion formation[J]. *Langmuir*, 2007, 23(17): 8784-8788.
- [53] 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.
- [54] Belhaj A F, Elraies K A, Mahmood S M, et al. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10(1): 125-137.
- [55] Li J, Zhang X, Zhang C, et al. Mesoscale Brownian dynamics simulation on the self-assembly behaviors of rodlike micelles of CTAC/NaSal surfactants[J]. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, 2020, 50(4): 213-219.
- [56] Foligno S, Loi B, Pezza L, et al. Extrapulmonary Surfactant Therapy: Review of Available Data and Research/Development Issues[J]. *Journal of Clinical Pharmacology*, 2020, 60(12): 1561-1572.
- [57] Ge X, Wei M, He S, et al. Advances of Non-Ionic Surfactant Vesicles (Niosomes) and Their Application in Drug Delivery[J]. *Pharmaceutics*, 2019, 11(2): 55-63.
- [58] Wibowo A D K, Yoshi L A, Handayani A S, et al. Synthesis of polymeric surfactant from palm oil methyl ester for enhanced oil recovery application[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(1): 81-92.
- [59] 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]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(6): 1962-1966.
- [60] Stone M T, Da Rocha S R, Rossky P J, et al. Molecular differences between hydrocarbon and fluorocarbon surfactants at the CO₂/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(37): 10185-10192.

- [61] Dalvi V H, Srinivasan V, Rossky P J. Understanding the effectiveness of fluorocarbon ligands in dispersing nanoparticles in supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(37): 15553-15561.
- [62] Hoefling T, Enick R, Beckman E. Microemulsions in near-critical and supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(19): 7127-7129.
- [63] Mohamed A, Sagisaka M, Guittard F, et al. Low fluorine content CO₂-philic surfactants[J]. *Langmuir*, 2011, 27(17): 10562-10569.
- [64] Eastoe J, Dupont A, Steytler D C. Fluorinated surfactants in supercritical CO₂[J]. *Current opinion in colloid & interface science*, 2003, 8(3): 267-273.
- [65] Eastoe J, Gold S, Steytler D C. Surfactants for CO₂[J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9832-9842.
- [66] Da Rocha S R, Johnston K P, Rossky P J. Surfactant-Modified CO₂-Water Interface: A Molecular View[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(51): 13250-13261.
- [67] Fink R, Hancu D, Valentine R, et al. Toward the Development of "CO₂-philic" Hydrocarbons. 1. Use of Side-Chain Functionalization to Lower the Miscibility Pressure of Polydimethylsiloxanes in CO₂[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(31): 6441-6444.
- [68] Fink R, Beckman E J. Phase behavior of siloxane-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, 18(2): 101-110.
- [69] Ulrich R. View through a window may influence recovery[J]. *Science*, 1984, 224(4647): 224-225.
- [70] Liu J, Han B, Zhang J, et al. Formation of Water-in-CO₂ Microemulsions with Non-fluorous Surfactant Ls-54 and Solubilization of Biomacromolecules[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2002, 8(6): 1356-1360.
- [71] 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.
- [72] Liu J, Han B, Wang Z, et al. Solubility of Ls-36 and Ls-45 surfactants in supercritical CO₂ and loading water in the CO₂/water/surfactant systems[J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3086-3089.
- [73] Cao Y, Romero J, Olson J P, et al. Quantum Chemistry in the Age of Quantum

- Computing[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(19): 10856-10915.
- [74] Born M, Oppenheimer R. Zur quantentheorie der molekeln[J]. Annalen der Physik, 1927, 389(20): 457-484.
- [75] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864.
- [76] Hartree D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion[C]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928.
- [77] Thomas L H. The calculation of atomic fields[C]. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927.
- [78] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical review, 1965, 140(4A): A1133.
- [79] Kohn W, Sham L. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1965, 137(6A): A1697.
- [80] Alder B J, Wainwright T E. Studies in molecular dynamics. I. General method[J]. The Journal of Chemical Physics, 1959, 31(2): 459-466.
- [81] Haile J. Moleeulas dynamics simulation, John Wiley & Sons[C]. Inc., New York, 1992.
- [82] Allen M P, Tildesley D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford university press, 2017.
- [83] Mazza R. Liquid-free CO₂/sand stimulations: an overlooked technology-production update[C]. SPE Eastern Regional Meeting, 2001.
- [84] Shah P S, Holmes J D, Doty R C, et al. Steric stabilization of nanocrystals in supercritical CO₂ using fluorinated ligands[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(17): 4245-4246.
- [85] Zaherzadeh A, Karimi-Sabet J, Mousavian S M A, et al. Optimization of flat sheet hydrophobic membranes synthesis via supercritical CO₂ induced phase inversion for direct contact membrane distillation by using response surface methodology (RSM)[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 103(45): 105-114.
- [86] Beckman E J. Carbon dioxide extraction of biomolecules[J]. Science, 1996, 271(5249): 613.

- [87] Williams D. Extraction with supercritical gases[J]. *Chemical Engineering Science*, 1981, 36(11): 1769-1788.
- [88] Beckman E J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 28(2): 121-191.
- [89] Zhang Y, Feng Y. CO₂-induced smart viscoelastic fluids based on mixtures of sodium erucate and triethylamine[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 447(15): 173-181.
- [90] Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model[J]. *The Journal of chemical physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [91] 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]. *Molecular Physics*, 1970, 19(4): 553-566.
- [92] 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]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [93] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [94] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of molecular graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [95] Mark P, Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(43): 9954-9960.
- [96] Zielkiewicz J. Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water[J]. *The Journal of chemical physics*, 2005, 123(10): 104501.
- [97] Harris J G, Yung K H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(31): 12021-12024.
- [98] Jewett A I, Zhuang Z, Shea J-E. Moltemplate a Coarse-Grained Model Assembly Tool[J]. *Biophysical Journal*, 2013, 104(2): 169a.
- [99] 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]. *Chemical physics*

- letters, 1994, 222(6): 529-539.
- [100] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of computational physics, 1995, 117(1): 1-19.
- [101] 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]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(45): 11225-11235.
- [102] 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]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(6): 1657-1666.
- [103] Ponder J W. TINKER: Software tools for molecular design[J]. Washington University School of Medicine, Saint Louis, MO, 2004, 3(8): 1045-1052.
- [104] Ponder J W, Richards F M. An efficient Newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules[J]. Journal of Computational Chemistry, 1987, 8(7): 1016-1024.
- [105] Canongia Lopes J N, Pádua A A, Shimizu K. Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and alkoxy carbonyl-imidazolium cations; alkylsulfonate and alkylsulfate anions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(16): 5039-5046.
- [106] Hockney R, Goel S, Eastwood J. Quiet high-resolution computer models of a plasma[J]. Journal of Computational Physics, 1974, 14(2): 148-158.
- [107] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L. Constant pressure molecular dynamics algorithms[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(5): 4177-4189.
- [108] Shuichi N. Constant temperature molecular dynamics methods[J]. Progress of Theoretical Physics Supplement, 1991, 103(14): 1-46.

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] Yingnan Zhang[†], Jiawei Li[†], **Zhipeng Yin**, Jun Zhang, Wenyue Guo, Muhan Wang. Quantum Chemical Study of the Carbon Dioxide-Philicity of Surfactants: Effects of Tail Functionalization [J]. Langmuir, 2020, 36(50), 15352-15361.
- [2] 张记刚, 刘刚, 程宏杰, **尹志鹏**, 丁彬, 燕友果. 表面活性剂自组装的分子动力学模拟进展[J].精细化工,2019,36(09):1748-1756+1762.

致 谢

逝者如斯夫，不舍昼夜，转眼间硕士求学阶段就快要到达了尾声，这也是我在中国石油大学的第七年，正如诗云：春梦秋云，聚散真容易。这一段求学生涯即将结束，在这里要向曾经帮助和指导过我的老师、同学、家人们表达真挚的感谢。

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期间对我无微不至的关心和帮助。他们无论是在治学还是为人方面，都是我学习的榜样，是值得信赖的良师益友，无论他们承担着多么繁重的教学和工作任务，他们都会主动的关心我的学习和科研。他们宅心仁厚，闲静少言，不慕虚名，对学生认真负责，在他们身上，我感受到学者的严谨和务实，这些都让我受益匪浅，并将终身受有用，在这里我向他们表示由衷的感谢。

感谢王慕涵和李振师兄在课题研究中对我的指导，他们不仅在研究课题的选定上给予我很多的帮助，还对我的科研方法和技术提出了不少可行性的建议。

感谢课题组所有师兄、师姐、师弟、师妹们在我生活中给与我的鼓励，在我失落时给我的支持，他们在生活的点点滴滴中给我帮忙，难忘我们在一起时的欢乐。

感谢学校对我七年来的培养，感谢在这七年里帮助过我的所有老师、同学和朋友们。

感谢我的女朋友，她在完成自己学业的同时，还帮助我找到前进的方向，耐心地为我出谋划策，让我在科研和生活中能够顺心如意。感谢父母对我一直以来的支持和鼓励，他们无论在我遇到什么困难的时候都坚定的在我背后默默地付出，没有他们，就没有我的现在。

最后，由衷地感谢百忙之中抽出时间来评审本论文的各位老师和专家！