地质地球所揭示系综对甲烷水合物成核动力学的影响

甲烷水合物，俗称可燃冰，是水分子通过氢键相互作用连接成笼子结构，并充填甲烷分子所形成的晶体化合物，通常分布于海底沉积物和陆域的永久冻土中。甲烷水合物的成核动力学研究对水合物的储存与开采、动力学抑制剂研发、油气输运管道设计等方面有重要意义。分子动力学模拟是研究水合物的重要方法之一。其中模拟体系宏观状态的物理性质可由不同微观状态的物理性质经统计平均得到，而系综即为该体系大量微观状态的集合，其性质由粒子数N、体积V、能量E、压力P和温度T中的三个预设参数决定。前人发现不同系综对水合物成核过程有影响，但“系综怎样影响成核”这个问题一直没有得到系统研究。

中国科学院地质与地球物理研究所地球深部结构与过程研究室的博士后张正财与导师郭光军等人合作，在NPT、NVT和NVE系综中分别开展了20个分子动力学模拟，使用平均首次到达时间（MFPT）方法对甲烷水合物的成核动力学进行了详细的研究（图1），发现：1. 三种系综中甲烷水合物成核速率的顺序为NPT > NVT > NVE，与系综中使用温浴和压浴的个数呈正相关；而水合物产物结晶度的顺序正好与成核速率相反。2. 最大临界核出现在NVT系综中，而不是NVE系综中（图2），这可能归因于NVE系综中水合物晶核的结构更有序，以至于不需要太大的尺寸就可以稳定。他们的研究为在水合物成核模拟中如何选择系综参数提供了科学依据，并认为将来的成核研究不仅要考虑水合物临界晶核的大小，而且要考虑临界晶核的结构。

以上研究成果近期发表于英国皇家化学学会期刊Physical Chemistry Chemical Physics（Zhang et al. Effects of ensembles on methane hydrate nucleation kinetics. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18: 15602-15608）。

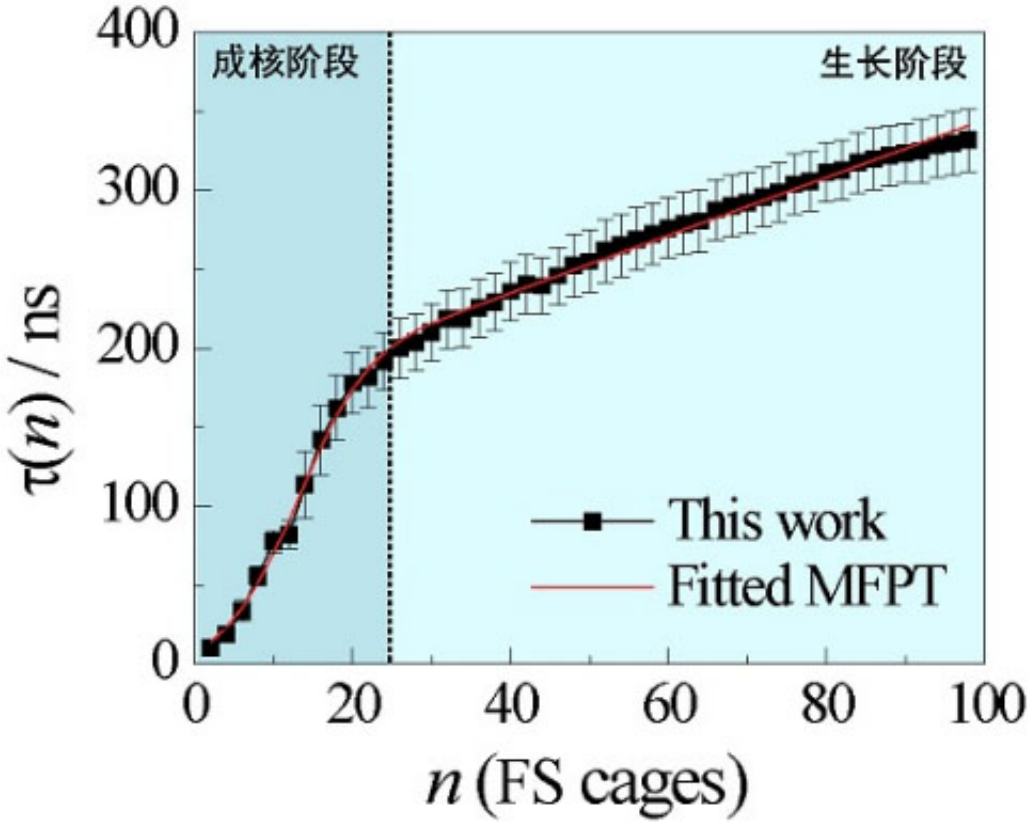

图1：NPT系综中MFPT随水合物晶核的变化

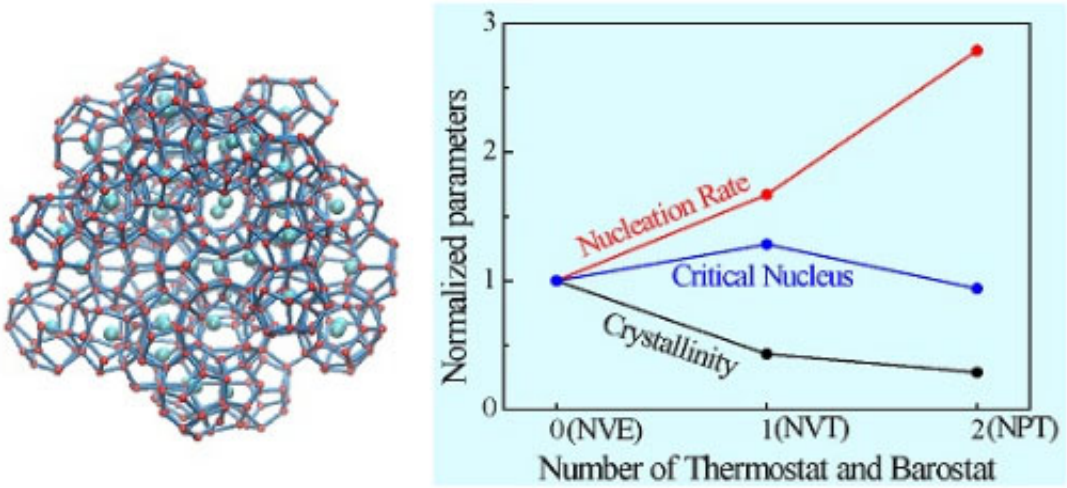

图2：归一化的成核速率、临界核和结晶度随系综（温浴和压浴个数）的变化

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/94663.html