

应用中子衍射研究笼型水合物的结构及反应动力学

于晓辉 朱金龙 靳常青 赵予生

(中国科学院物理研究所 100190)

随着国民经济的快速发展, 能源成为推进我国现代化建设的关键物质因素和原动力, 开发新能源特别是具有洁净环保能源理念的新能源成为建设可持续发展社会的迫切需要。笼型水合物在新型清洁能源开发、储存、和温室气体减排上具有巨大的应用前景。本文介绍了我们利用原位高压、低温中子衍射实验手段, 并辅以分子动力学模拟, 研究多种气体笼型水合物的结构、反应动力学模型, 揭示了客体气体分子极性及其尺寸影响气体笼型水合物性质的物理机制, 以及今后气体笼型水合物的应用前景

笼型水合物 (Clathrate Hydrate) 是在一定的温度、压力、气体饱和度、水盐度、pH 等条件下由水 (冰) 和气体分子反应生成的类冰的、具有笼状结构的固态化合物; 是通过将气体分子包络在由范德瓦耳斯力所形成的水分子笼格内形成的具有稳定晶体结构的化合物。它可用 $M \cdot nH_2O$ 来表示, M 代表水合物中的气体分子, n 为水合指数 (也就是水分子数)。笼型的水分子架构对于其所包络的气体分子具有极强的高压压缩和低温冷凝作用, 可以达到十个千巴以上的压力效应, 或是十个开尔文以下的温度效应, 以至于一个体积单位的水合物可以容纳一百六十个体积单位以上的气体分子。

笼型水合物作为一种水的重要的负压相, 其物性极为复杂。就其结构而言, 水分子会根据客体分子的结构 (尺寸、形状等) 自适应地形成不同种类的多面体笼格作为基本单元, 然后再进一步堆砌成水合物晶体。在相对较低的压力条件下 (<1 GPa, GPa 为 10^9 帕斯卡, 即一万大气压), 笼型水合物主要形成 SI、SII 和 SH 型的结构。其中, SI 型结构单胞包含

了 46 个水分子, 具有正交结构 ($Pm3n$, $a=12.0 \text{ \AA}$); SII 型结构单胞包含了 136 个水分子, 同样为正交结构 ($Fd3m$, $a=17.3 \text{ \AA}$); SH 型结构单胞包含了 34 个水分子, 具有六方结构 ($P6/mmm$, $a=12.2 \text{ \AA}$, $c=10.1 \text{ \AA}$)。这三种主要结构的水合物单胞也可以用水分子组成的多面体堆砌表示, 如图 1 所示, 多面体笼格的顶点位置是氧原子, 边代表氢键, 5^{12} 即为由 12 个五边形组成的多面体, 而 $5^{12}6^2$ 为由 12 个五边形和 2 个六边形组成的多面体, 其他类推。如图 1 所示, 对于一些比较小的气体分子 (如甲烷、二氧化碳等), 它们会由 2 个 5^{12} 多面体以及 6 个 $5^{12}6^2$ 多面体形成 SI 型结构; 对于一些比较大的以及一些特别小的气体分子 (如丁烷、正戊烷、氢气等), 它们会由 16 个 5^{12} 多面体以及 8 个 $5^{12}6^4$ 多面体形成 SII 型的结构; 而对于更大的分子 (比如新己烷+甲烷体系等), 它们会由 3 个 5^{12} 多面体, 2 个 $4^35^66^3$ 多面体以及 1 个 $5^{12}6^8$ 多面体形成 SH 型的结构。另外, 随着压力等生长环境的变化, 笼型水合物还会转化为其他结构。

目前, 人们在海底以及冻土层发现了巨大的天然气笼型水合物 (可燃冰) 储量。据保守统计, 全世界天然气笼型水合物中储存的天然气能量约是其他化石燃料总和的两倍, 其分布如图 2 所示。如此数量巨大的能源是人类未来动力的希望, 是 21 世纪具有良好前景的后续能源。但是, 可燃冰能源矿层处在一种十分敏感的温压平衡状态; 地质及气候扰动 (如减压或升温) 会使其分解为气体和水。一旦可燃冰受到扰动分解, 那么扩散到大气中的甲烷气体 (温室效应为 CO_2 的 26 倍) 将急剧加重温室效应, 使全球气候变暖进一步恶化。另外, 人类的油气开

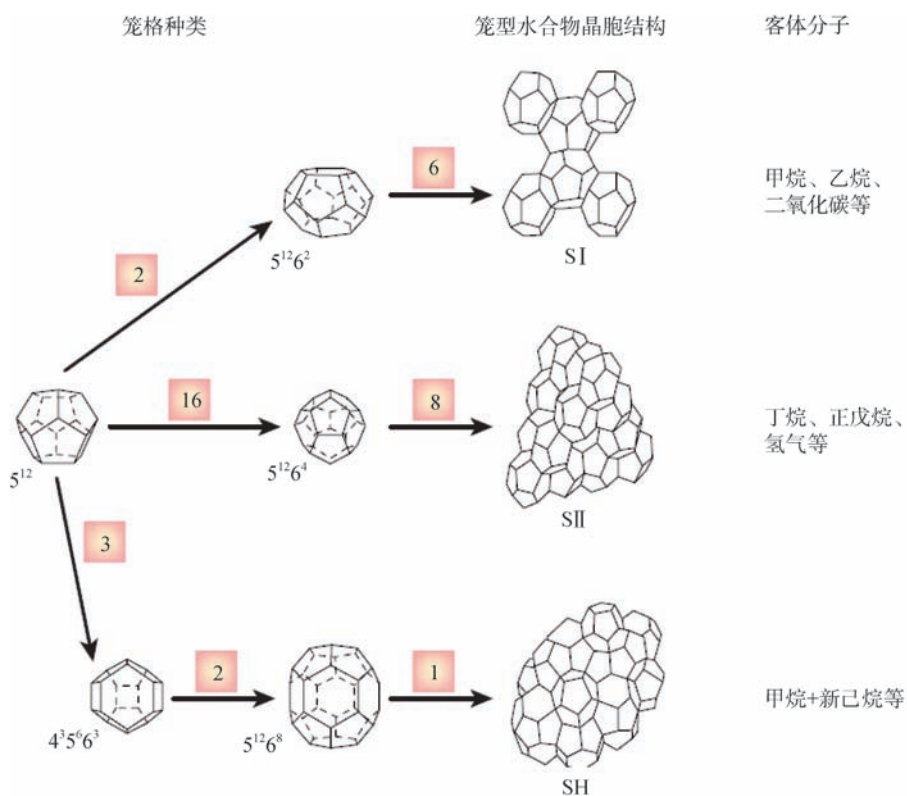


图1 笼型水合物的结构示意图 [引自 J. Phys. Chem. B 104, 1429 (2000)]

采活动也可能引起可燃冰矿层的分解坍塌，比如2010年的墨西哥湾的漏油事件。这起事故的原因就是BP石油公司在钻井过程中忽略了可燃冰的储层，引起可燃冰的分解，分解后的天然气气泡上升到平台造成了钻井平台的引燃爆炸，酿成了巨大的人员和财产损失以及环境的灾难。在事故以后，BP公司希望在漏油处建立密闭油路系统，从而将泄露的石

油通过油管导出以解决漏油问题。但是，在施工过程中，人们发现由于笼型水合物的形成堵塞了输油管道，从而使得引漏作业多次失败。BP公司在墨西哥湾的惨痛教训说明人们对笼型水合物（可燃冰）物理性质的了解还远远不足，还需要大量的基础科学技术研究，建立基本的笼型水合物的科学技术理论去指导实际的生产实践活动。

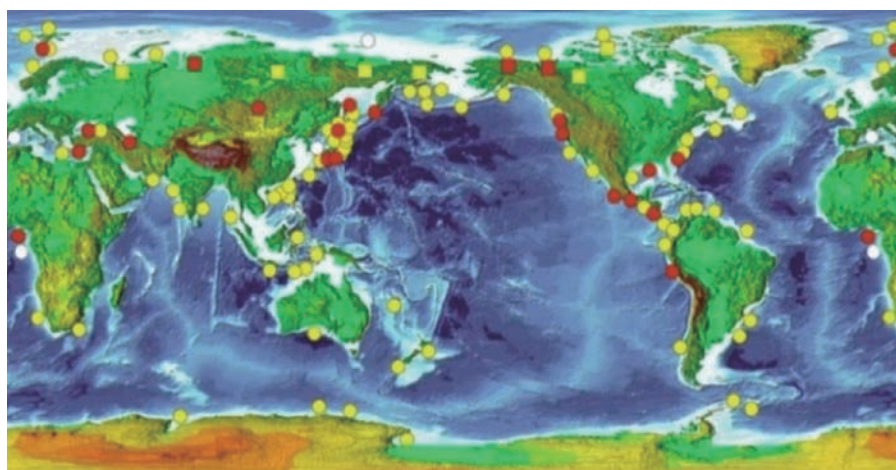


图2 笼型水合物在世界范围内的分布，红点为已探测到的，黄点为可能存在的位置

然而，由于笼型水合物主要形成、存在于苛刻的极端环境（高压、低温），并且由H、O、C等轻元素组成，人们很难利用常规的表征手段去研究其基本物理化学性质。多种笼型水合物的基本结构和构效关系还没有定论，水合物的形成、分解反应过程还没有统一的动力学模型。与传统的X射线衍射相比，中子衍射对氢和其他轻元素更为敏感。这是因为与X射线衍射不同，各元素中子散射的能力并不随其原子序数而变化。另外，中子具有很强的穿透能力，所以它在特殊环境下材料的测试和研究非常有利。这些特殊环境包括高压反应釜、磁场、低温装置、高温炉等。因此，中子衍射与低温、高压反应釜等样品环境相结合提供了研究笼型水合物的最佳方法，使得笼型水合物的高压、低温原位监测、表征成为可能，为解决笼型水合物的结构以及反应动力学等问题提供理论和技术支持。

在众多气体笼型水合物中，一氧化碳气体笼型水合物十分特别。通常笼型水合物包含的气体分子诸如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 N_2 、 O_2 、Ar等均为非极性分子，这些分子仅仅靠范德瓦耳斯力被限制在水形成的笼子里。然而一氧化碳却为极性分子，具有0.122 D的电偶极矩，因此与同样为极性分子的水笼子会有更复杂的相互作用。研究发现， N_2 、 O_2 气体均形成SII型结构的笼型水合物。根据水合物的基本理论，笼型水合物的结构主要决定于所包含气体分子的大

小，因此，尺寸介于 N_2 、 O_2 之间的CO气体也应该形成具有SII型结构的水合物。但是，X射线研究表明，CO在173大气压以及 -30°C 的条件下形成SI型结构的笼型水合物，这很可能与CO气体分子的极性相关。然而，我们的实验却发现，CO笼型水合物有着非常独特的反应动力学，其结构的变化是随着CO气体分子在水笼子中的填充从SI型逐步过渡到SII型的：如图3（左）所示，黑线代表理论计算得出的反应进行过程中形成SI型结构的结合能，红线代表形成SII型结构的结合能，二者存在竞争关系，随着反应的进行反应体系会从SI型过渡到SII型。实验上，CO气体笼型水合物在合成反应进行到1周时，形成的主要是SI型结构的水合物相，同时会伴随着大量的冰的相；随着反应的进行，冰相会逐渐减弱，SII型水合物相开始出现；最终体系将完全转化为SII型笼型水合物结构。CO笼型水合物合成的反应动力学过程的是由CO极性所引起的，在笼型水合体系中是非常独特的。当CO气体分子最终稳定在SII型结构时，其大笼子（ $5^{12}6^4$ ）中容纳了2个CO气体分子，小笼子（ 5^{12} ）中容纳了1个CO气体分子，如图3（右）所示。CO气体分子之间的相互作用以及CO与相邻水笼子之间的相互作用对SII结构的稳定以及CO在笼子中的填充起到了关键的作用。另外，整个笼型水合物的合成耗时近4个月，对应了一个非常慢的反应动力学过程。

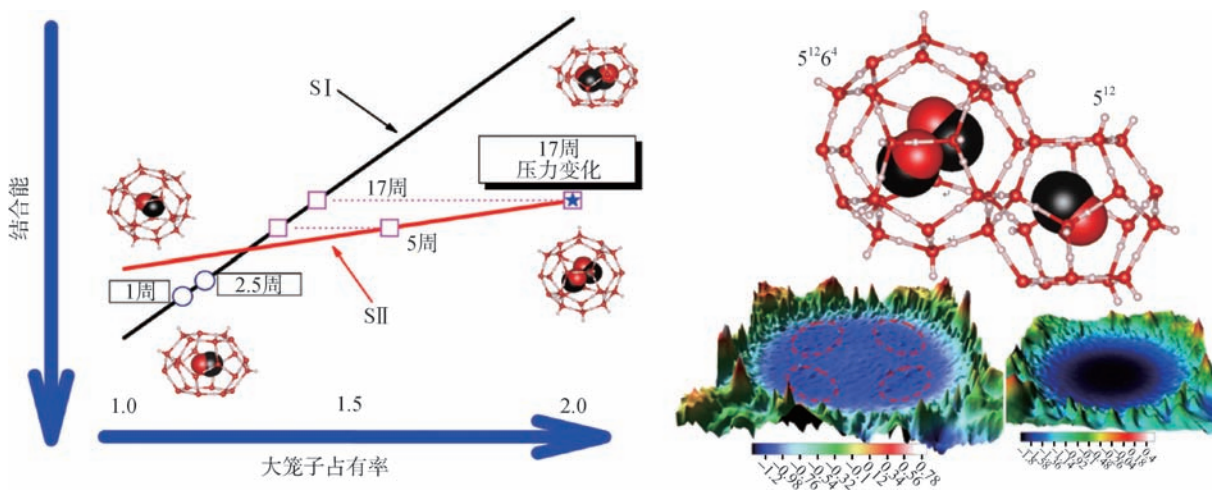


图3 CO水合物反应动力学过程（左），其中“大笼子占有率”指客体气体分子在大笼子中出现的几率；“结合能”即水分子与客体气体分子形成笼型水合物所需要的能量；SII型水合物结构单元及其能垒示意图（右）

除了传统的SI与SII型的水合物，我们还利用气体高压对新型结构水合物进行了探索。这种气体高压的加压系统分为两级，第一级可将压力从初始的气瓶压力增大10到15倍，第二级在第一级的基础上再增加5到10倍，最终的气体压力可达1万大气压。这个气体压力存储了巨大的能量是十分危险的，因此，我们的高压压力系统通常是由特种高强度合金制成，实验进行时也要非常小心。图4为我们将Ne气体加压到5千大气压，利用中子衍射谱图精修之后得到的Ne气水合物的精细结构示意图。我们发现，在这一条件下，水合物形成的不再是传统的立方结构，而是转化为冰的II型结构，即II型冰在5千大气压的高压环境下本身具有了可储存气体的特性。这种II型冰结构水合物的笼子本身不会由于气体分子的释放而坍塌，Ne气体可通过冰中的通道进入或离开，保持平衡状态。另外，这种水合物的合成对应了非常快的反应动力学，约10分钟即可生成水合物样品。这可能是由于Ne气体分子小，因而更容易通过冰晶体中的缺陷中进入晶体内部与水分子反应造成的。

可以预见，笼型水合物独特的物理、化学性质使其在能源和环境领域发挥越来越重要的作用。笼型水

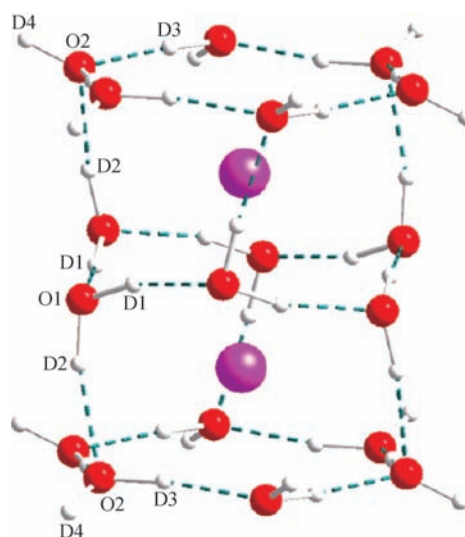


图4 Ne水合物中子在70K条件下的衍射谱图以及精修得到的晶胞参数(左);精修之后的具体结构(右),由于H对于中子为非相干散射,所以我们需要用氘代水进行实验,其中D为氘代后的氢原子,O为氧原子,粉色球为Ne原子

合物的科学技术研究与探索不但能够解决这一领域的基础科学问题,同时也能进一步指导生产实践活动,为笼型水合物的勘探与开发,二氧化碳的笼型水合物形式沉积以及气体分离等项目提供必要的理论依据,避免诸如墨西哥湾漏油事件的再次发生。



科苑快讯

让计算机体验小说中的情感

美国黑色幽默作家库尔特·冯内古特(Kurt Vonnegut)在一次讲座中说,故事中有各种类型的情感。在阅读小说时,你会对主人公的各种情绪感同身受——面对不公正时的恐惧和气愤、发现没有出现预想结果时的惊讶、最终解决问题时的喜悦。冯内古特是从一个作者角度来讲述他的体验的,我们是否能够训练计算机深入了解这些情感,并产生真实的数据呢?

一项对3377部小说的分析做到了这一点。这些小说来自域名为“古登堡计划”的在线公共书库,这些书包括推理、幽默、奇幻、恐怖、西部和科幻作品六大类。为了跟踪这些作品的“情感类型”,科学家利用大规模在线词典对有关气愤、憎恶、恐惧、喜悦、悲伤或惊讶情绪的词汇进行分类。研究者利用这些信息将计算机编程,对每部作品的每个句子给出一个六

维分数,跟踪每部作品中情绪的顺序和强度。比如玛丽雪莱(Mary Shelley)的《科学怪人》(*Frankenstein*),随着情节的展开,以气愤和恐惧为主,其他情绪只有微小的变化,只在中部出现悲伤的高潮。但是安妮·奥斯汀(Anne Austin)的《桥上的谋杀》(*Murder at Bridge*),这部典型的推理小说则完全不同,喜悦随着阅读的继续而慢慢消失,直到结尾出现惊喜。

令研究者惊讶的是,这些情感类型有助于计算机预判作品类型。《公共科学图书馆期刊》(PLOS ONE)发表了他们的研究结果,计算机精确预测了50%作品的类型,比随机预测的17%高得多。计算机最常见的错误是将恐怖小说归入科幻或奇幻类,由于这几个类型本身就界限模糊,所以出错也并不奇怪。在各种情感鉴别中,恐怖类型脱颖而出。这是否就是成就小说的秘密武器?

(高凌云编译自2015年11月6日 www.sciencemag.org)