研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

电场-空位协同调控甲烷水合物分解机制

解芳芳，王昊，洪文鹏，廖明俊

（东北电力大学能源与动力工程学院，吉林 吉林 132012）

摘要： 外加电场可通过调控水分子偶极和氢键网络强化甲烷水合物分解，但空位缺陷对电场诱导分解的影响仍不明确。本文采用分子动力学方法，构建含甲烷空位和水分子空位的sI型甲烷水合物模型，比较直流电场、太赫兹正弦电场和双向脉冲电场下的结构演化与分解动力学。结果表明，甲烷空位主要表现为客体子格稀释，对水氧骨架的四面体有序性影响较弱，水分子空位则降低空位邻域的四面体有序性并形成局域低序区。电场作用下，直流场引起具有明显空间先后性的结构衰减，太赫兹电场则使骨架几何有序性快速、近同步降低。水分子空位与电场耦合后，早期结构衰减优先出现在空位邻域，并调制整体响应时间。结果可为含缺陷水合物储层的电场辅助分解提供分子尺度依据。

关键词： 甲烷；水合物；空位缺陷；电场辅助分解；分子动力学；氢键网络；动力学

中图分类号： TE 37；O 641.3　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-12

Mechanism of methane hydrate dissociation regulated by electric field - vacancy synergy

XIE Fangfang, WANG Hao, HONG Wenpeng, LIAO Mingjun

(*School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin* 132012, *Jilin, China*)

Abstract: External electric fields can regulate water molecular dipoles and hydrogen-bond networks, offering a potential route for enhancing methane hydrate dissociation. However, the role of vacancy defects in electric-field-assisted dissociation remains unclear. In this work, molecular dynamics (MD) simulations were used to investigate structure I (sI) methane hydrate containing methane and water vacancies under direct current (DC), terahertz sinusoidal, and terahertz bidirectional pulsed electric fields. The results show that methane vacancies mainly dilute the guest sublattice and exert only a weak influence on the tetrahedral order of the water-oxygen framework, whereas water vacancies reduce tetrahedral order in their vicinity and generate local low-order regions. Under electric fields, the DC field produces structural decay with pronounced spatial asynchrony, whereas the terahertz fields cause a rapid, nearly synchronous loss of geometric order. When water vacancies coexist with electric fields, early structural decay preferentially occurs in vacancy neighborhoods, while the overall response time is modulated. This work clarifies the molecular mechanism of electric-field-assisted methane hydrate dissociation in defective lattices.

Keywords: methane; hydrate; vacancy defect; electric-field-assisted dissociation; molecular dynamics; hydrogen-

收稿日期： 2026-07-08　　**修回日期：** 2026-10-09

通信作者： 廖明俊(1987—)，男，博士研究生，讲师，liaomj@neepu.edu.cn

第一作者： 解芳芳(1986—)，女，博士研究生，副教授，xiefang705@163.com

基金项目： 国家自然科学基金项目(52306074)

引用本文： 解芳芳, 王昊, 洪文鹏, 廖明俊. 电场-空位协同调控甲烷水合物分解机制[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-12

Citation: XIE Fangfang, WANG Hao, HONG Wenpeng, LIAO Mingjun. Mechanism of methane hydrate dissociation regulated by electric field - vacancy synergy[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-12

bond network; kinetics

引 言

天然气水合物是由水分子经氢键组装成笼形骨架并包络甲烷等客体分子形成的非化学计量晶体,具有能量密度高、资源量大等特点,被认为是重要的非常规天然气资源,并在二氧化碳封存等领域具有潜在应用价值[1-2]。我国已在南海神狐海域完成多轮试采,但泥质粉砂储层渗透率低、传热传质受限等问题仍制约产气效率,水合物分解过程的可控调节仍是实现高效开采的关键[3-4]。从微观尺度看,水合物稳定性根植于较完整的氢键网络,分解过程伴随笼形结构失稳、氢键连通性丧失和客体分子逸出[5-6]。传统降压、注热、注剂和置换等方法多依赖储层边界扰动向内部传递,分解速率受热量传导、气体扩散和界面传质过程共同限制[7]。Adibifard 和 Olorode[8]通过大尺度非平衡分子动力学模拟指出,热驱动分解速率受限于热量由界面向水合物内部的逐层传导。因此,发展能够直接作用于分子结构稳定性的外场调控方法,是提高水合物分解效率的重要方向。

外加电场可直接作用于水分子偶极矩,引发分子取向重排并削弱维系水合物稳定性的氢键网络,为突破单纯热驱动过程中的传热限制提供了新的强化途径。Zhou 等[9]比较了静态和振荡电场下甲烷水合物的分解行为,English 和 MacElroy[10]较早揭示了电磁场对水及水合物体系分子动力学行为的调控作用。Luis 等[11]进一步表明,静电场需超过一定阈值才能触发 sI 型甲烷水合物分解,低场强条件下通常仅产生有限极化而不足以破坏氢键骨架。Li 等[12]发现,海洋环境中常见阴离子与静电场耦合后可促进水合物分解并改变结构演化路径。除静电场外,太赫兹电场也受到关注。Shi 等[13]研究了余弦振荡电场对水合物生长动力学的影响;朱智等[14]发现,当太赫兹电磁波频率与水分子特征振动模态接近时,可通过共振作用破坏氢键网络并降低笼形有序度。相关研究还表明,极性周期反转的双向脉冲电场可在更宽频率范围内扰动水分子取向,从而诱导局部笼形畸变[15-16]。这些研究说明,电场类型及其时间特征是影响水合物分解动力学的重要因素。然而,现有研究多以理想完整晶格为对象,主要关注外场参数对分解速率的影响,对真实水合物中普遍存在的结构缺陷考虑仍不充分。

实际赋存的天然气水合物通常并非完美晶体,其骨架中可能存在水分子空位,客体子格中也可能存在甲烷空位[17]。不同空位缺陷所处结构层级不同,对水合物稳定性的影响也可能存在本质差异。水分子空位相当于从氢键约束网络中移除骨架节点,可破坏邻近笼形并沿氢键链向外传递扰动[18]。Liu 等[19]研究了含水空位二氧化碳水合物的力学失稳与笼形转变,指出水分子缺失会削弱氢键骨架并诱发局部结构重排。相比之下,客体分子空位主要改变笼形占据状态和局部稳定性,其影响通常更局限于客体子格[20-22]。同时,天然储层中的孔隙约束和非均匀分布也会改变水合物相稳定性和分解路径。Mi 等[23]在黏土纳米孔中模拟了二氧化碳水合物生长与甲烷置换过程,表明受限环境会重塑水合物形成和分解行为;Zhao 等[24]则指出,储层中水合物空间非均匀分布会显著影响连通与封堵特征。由此可见,真实水合物中的缺陷和非均匀结构可能为电场诱导分解提供优先响应位点,使其在体相晶体内部呈现空间非均匀的结构响应。然而,不同类型空位如何调制电场诱导的结构响应,仍有待系统辨析[25]。

本文采用分子动力学方法,构建含甲烷空位和水分子空位的 sI 型甲烷水合物模型,分别施加直流电场、太赫兹正弦电场和太赫兹双向脉冲电场,研究空位缺陷与电场共同作用下水合物笼形结构、氢键网络和分解路径的演化规律。首先分析两类空位缺陷对水合物本征结构稳定性的影响,明确甲烷空位和水分子空位的作用差异;随后比较不同电场作用下完整水合物的分解动力学特征;最后考察水分子空位与电场共同作用下结构衰减的时间、空间特征及其微观机制。研究结果可为含缺陷水合物储层的电场辅助分解过程优化提供分子尺度依据。

1 模型和方法

1.1 模型构建

本文以 sI 甲烷水合物为研究对象,sI 单胞由 46 个水分子构成氢键骨架,包含 2 个 5^{12} 小笼和 6 个 $5^{12}6^2$ 大笼,满占据条件下每个笼内包络 1 个甲烷分子。其晶体结构属于 Pm−3n 空间群,相关结构参数取自已有中子衍射结果[26-27]。水分子氢原子按

Bernal-Fowler 冰规则布设，以满足合理氢键取向并使体系初始净偶极矩接近零[28]。在此基础上，将单胞沿 x、y、z 三个方向各扩展 3 倍，构建 3×3×3 超胞，体系共含 1242 个水分子和 216 个甲烷分子，如图 1 (a) 所示。

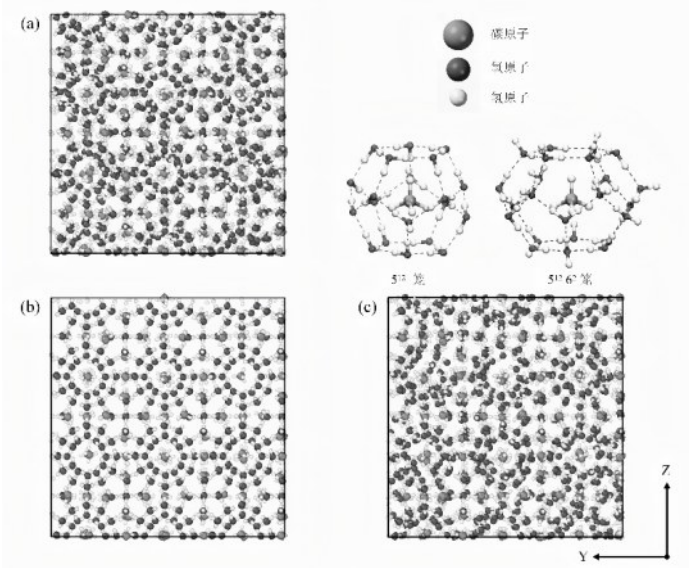

图1 平衡后的 sI 甲烷水合物超胞结构及空位缺陷模型(图中同时给出 5^{12} 小笼与 $5^{12}6^2$ 大笼结构及原子图例)：(a)完整晶格；(b)25% 甲烷分子空位；(c)25% 水分子空位

Fig.1 Supercell structure and vacancy defect model of sI methane hydrate after equilibrium(The figure also shows the 512 small cage and 51262 large cage structures and atomic diagrams): (a) perfect lattice; (b) 25% methane molecule vacancies; (c) 25% water molecule vacancies

三个方向均采用周期性边界条件，因此该模型表示不含显式水合物与液态水或水合物与气相界面的体相周期晶体，用于比较统一有限尺寸下不同缺陷与电场工况的局域结构响应。空位缺陷模型在预平衡后的完整晶格基础上构建。采用伪随机序列选取相应分子并整体删除，分别得到水分子空位和甲烷分子空位模型[29]。参照文献 7 采用的 0～25% 甲烷和水分子缺陷范围，本文将空位浓度设置为 1%～25%，以覆盖由局部缺陷扰动至高缺陷结构响应的代表性状态。其中，25% 仅作为本文的高缺陷对照上限，不代表水合物晶体失稳的普适临界浓度。图 1(b) 和图 1(c) 分别给出 25% 甲烷空位和 25% 水分子空位体系的代表性构型。

1.2 模拟过程

分子动力学模拟采用 LAMMPS 软件完成[30]。水分子采用含隐式 M 位点的 TIP4P/ice 模型描述[31]，甲烷分子采用 OPLS 全原子力场描述[32]。分子间相互作用包括 Lennard-Jones 势和库仑势，Lennard-Jones 交叉参数由 Lorentz-Berthelot 规则确定，长程静电作用采用 PPPM/TIP4P 方法求解[33]，外场按照 TIP4P/ice 的电荷几何施加，虚拟 M 位点的受力传递方式见补充图 S3 的相关说明。范德华作用和实空间库仑作用截断半径均取 12 Å，积分步长为 1.0 fs。温度和压力分别采用 Nosé-Hoover 方法控制[34-35]，热浴和压浴松弛时间分别为 1.5 ps 和 1.0 ps。TIP4P/ice 与 OPLS 均采用固定电荷表示，能够描述既定部分电荷在外场下的分子平移、转动及相关氢键几何响应，但不显式包含场诱导电子极化、电荷重新分布及其介电响应贡献。因此，本文结果用于比较同一力场框架下不同缺陷和电场工况的相对结构响应，所得场强、特征时间及响应幅度不作为真实水合物体系的普适定量值。

外加电场沿 z 方向施加，考察直流电场(DC)、太赫兹正弦电场(SEF)和太赫兹双向脉冲电场(BPEF)三类工况。电场参数依据已有研究揭示的甲烷水合物响应区间选取。Liang 等[36]系统考察了 BPEF 的频率和幅值效应，发现 1.8、7.0 和 18.5 THz 附近存在显著响应，其中 0.13 V/Å、7.0 THz 是能够在较短时间内诱导水合物分解的代表性参数组合。本文据此采用该组参数作为 BPEF 工况。SEF 采用相同的峰值强度和名义频率，以比较连续正弦变化与双向脉冲反转对氢键网络的不同作用。对于直

流电场，已有研究表明，0.25 V/Å 主要引起轻微笼形畸变，水合物仍保持长程有序，而场强增至0.3 V/Å时会发生明显的水分子取向重排和长程有序性下降。因此，本文将0.2 V/Å设置为弱响应基线，并以0.3 V/Å构建显著失稳工况。由于DC与太赫兹交变电场的作用时间结构和有效响应区间不同，本文采用各类电场具有可辨识结构响应的代表性参数，不将不同峰值下的结果用于评价其固有作用效率。已有研究已系统揭示BPEF的幅值依赖，本文固定0.13 V/Å和7.0 THz，并令SEF采用相同峰值和频率，以将分析重点限定于波形差异及空位协同作用。

完整晶格先在310 K的NVT系综下弛豫0.5 ns，再在310 K、10 bar的NPT系综下弛豫1 ns，随后进行5 ns正式模拟。正式模拟期间，各工况采用相同的Nosé-Hoover目标温压和耦合参数，敏感性检验见补充图S6。本文不以体系能量增量评价电场作用强弱。不同工况的比较均基于F_4、q_{tet}及局域结构衰减特征时刻等结构指标。为核验缺陷引入后体系的热力学控制稳定性，进一步统计了25% CH_4空位和25% H_2O空位体系在完整5 ns模拟过程中的温度与压力变化，结果见补充图S1。采用TIP4P/ice水模型和单中心甲烷模型的直接共存模拟较好再现了甲烷水合物三相平衡线随压力的变化趋势[37]。310 K、10 bar在本文模型下构成有利于结构衰减的过热低压背景。采用该条件是为了使不同工况的响应进入分子动力学可观测的时间范围，并在统一热力学背景下进行比较，而非模拟某一具体储层状态。含缺陷体系经能量最小化后直接开展正式模拟，特征时刻与E均以该初始缺陷构型为统计起点；无外场对照见补充图S7和表S2。空位分子采用伪随机序列从相应分子编号中无放回抽取，并将所选分子整体删除。图8和图9分别以有效空间分箱和有效水位点为统计对象；对四个联合工况另采用不同初始速度和随机空位构型各补充2条独立轨迹，跨轨迹结果见补充表S4。轨迹分析和可视化分别采用OVITO和VMD完成[38-39]。

1.3　模型验证

为验证所构建sI甲烷水合物模型的骨架结构合理性，本文统计了平衡后完整晶格中水氧之间的O-O-O三体键角分布。该指标可表征水合物氢键网络的四面体有序程度[40-41]。统计时以第一配位壳层为近邻范围，截断半径取使每个水氧平均近邻数为4.0的距离，并对中心氧及其近邻氧形成的O-O-O角进行统计。

如图2所示，平衡后体系的平均氧近邻数为4.00，表明水分子骨架保持理想四配位结构。O-O-O键角分布呈单峰特征，主峰位于约109°，接近理想四面体角109.47°，且未出现液态水中常见的低角度次峰，说明模型中不存在明显填隙水分子，水合物骨架保持较好的晶态四面体网络结构。该结果表明，所构建模型可作为后续缺陷和电场作用下分解动力学分析的初始结构。为检验上述温压背景在当前观察窗口内对完整晶格的独立影响，进一步统计了无缺陷、无电场体系在310 K、10 bar下5 ns NPT模拟过程中的体系平均F_4，结果见补充图S2。F_4在模拟初期经过短暂调整后稳定在约0.79附近，此后未出现持续性下降或突跃式衰减，表明完整晶格在该时间尺度内仍保持动力学亚稳。该结果为后续缺陷和电场工况提供了无外场结构响应基线，但不代表水合物在该温压下具有热力学稳定性。本文采用的q_{tet}和F_4均为几何有序性指标。其中，q_{tet}表征水氧第一配位壳层相对于理想四面体构型的偏离，F_4表征水合物晶格局部几何有序性的演化。二者的降低说明水氧骨架几何有序性衰减，但不直接给出氢键数目、完整笼拓扑或甲烷跨界面迁移。因此，下文基于上述指标获得的定量结论均限定为结构衰减及其空间时序，不将其单独作为氢键断裂、笼形坍塌或甲烷逸出的直接证据。

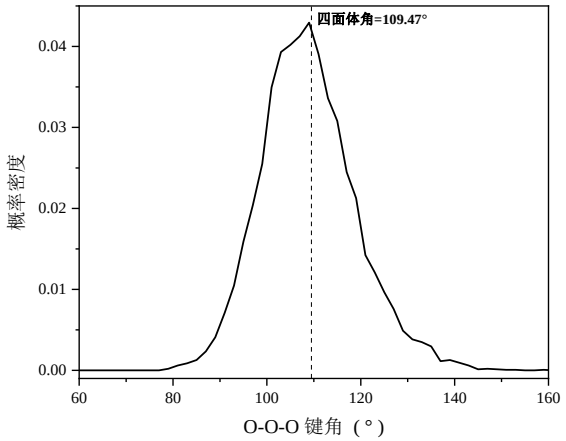

图2　平衡后无缺陷sI甲烷水合物中水氧原子的O-O-O夹角分布

Fig.2　O-O-O angular distribution of water oxygen atoms in defect-free sI methane hydrate after equilibration

2 结果与讨论

2.1 空位缺陷诱导的结构脆弱性与电场单独作用基线

水分子缺位直接移除笼壁节点，甲烷缺位则改变客体占据状态，两者首先作用于不同结构层级。图3给出了以水氧为统计中心的平均甲烷碳近邻数N_{O-C}，其计算方法见补充材料公式S1。甲烷空位浓度增至25%时，N_{O-C}由4.0近似线性降至3.0，与客体占据率降低产生的统计预期一致。因此，该变化主要反映O–C近邻关系的统计稀释，不单独用于判断水氧骨架是否发生重排。

水分子空位下，N_{O-C}由4.00微升至约4.02，说明保留水氧与笼内甲烷的平均近邻关系发生了轻微调整。该变化可能与局部约束减弱后的几何松弛有关，但这一统计量不能独立确定水氧骨架重排的形式和范围。因此，图3仅用于表征客体占据及O–C近邻关系，水氧骨架的结构响应则结合图4的q_{tet}空间分布和延长模拟结果判定。

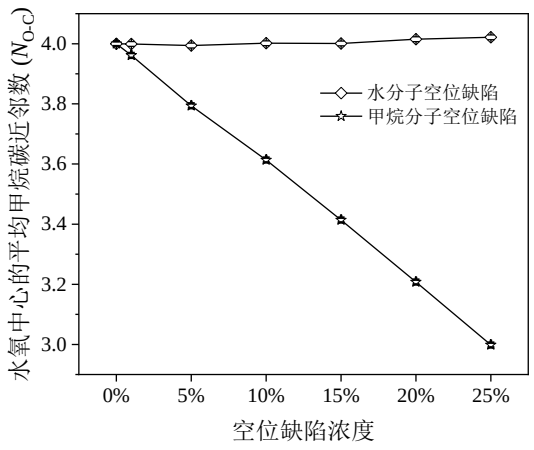

图3 不同空位类型和浓度下水氧中心的平均甲烷碳近邻数

Fig.3 Mean number of methane carbon neighbors per water oxygen under different vacancy types and concentrations

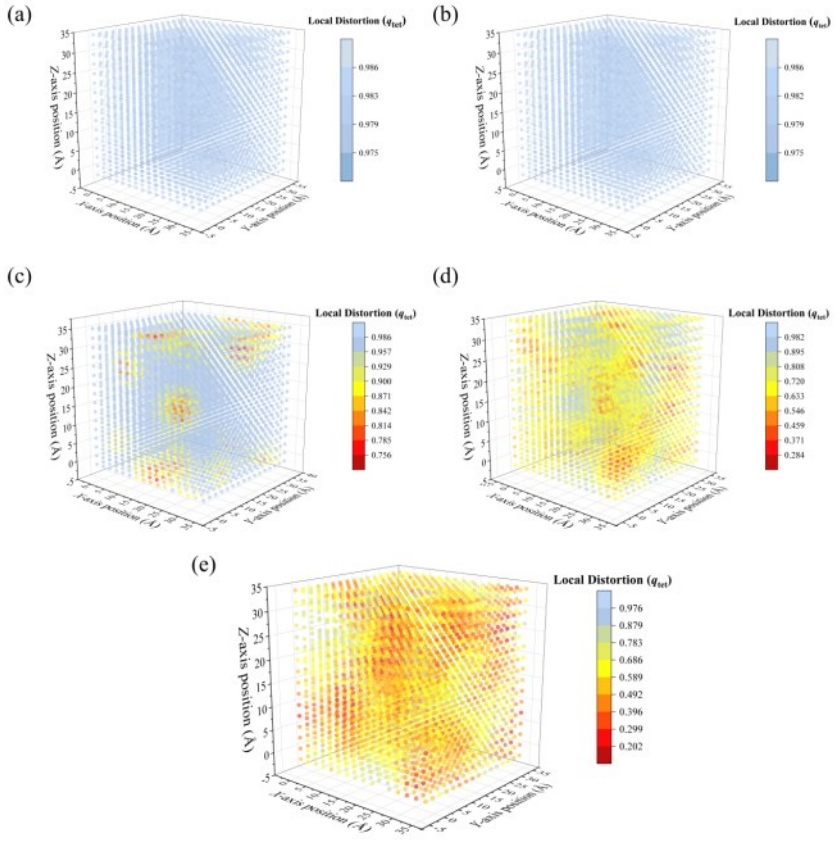

图4 不同空位缺陷类型与浓度下甲烷水合物的局部四面体序q_{tet}空间分布：(a) 1% CH_4；(b) 25% CH_4；(c) 1% H_2O；(d) 10%H_2O；(e) 25% H_2O

Fig.4 The spatial distribution of local tetrahedral order parameter q_{tet} of methane hydrate under different vacancy defect types and concentrations: (a) 1% CH_4; (b) 25% CH_4; (c) 1% H_2O; (d) 10% H_2O; (e) 25% H_2O

骨架层级的响应由局部四面体序参数q_{tet}进一步表征。q_{tet}趋近于1表示水氧近邻接近理想四面体构型，其降低则表明局部几何有序性下降。图4(a)与图4(b)显示，当甲烷空位由1%增至25%时，q_{tet}仍保持较高且空间分布较为均匀，说明在当前观察窗口内，客体占据率下降尚未引起显著的水氧骨架四面体畸变。该判断来自水氧局部几何有序性的直接表征，而非图3中的客体近邻统计。相比之下，水分子空位会引起显著的空间非均匀失序。图4 (c)至图4 (e)显示，低q_{tet}区域首先出现在空位邻近位置，而非全体系均匀降低。1% H_2O空位下，失序区域主要呈离散斑块；10% H_2O空位时，相邻低序区域开始搭接并形成连通薄弱区；25% H_2O空位下，强失序区进一步扩展，局部畸变逐渐转化为大范围结构脆弱网络。这是因为水分子是笼形骨架的组成节点，其缺失会减少局部几何约束，使近邻水氧构型偏离理想四面体排列，并使低序响应向周围区域扩展。因此，水分子空位并非简单削弱整体结构，而是在体系内部形成空间分散的薄弱位点，为后续电场作用下的局域优先响应提供了结构基础。为排除模拟时长对上述判断的影响，进一步将1%和25% CH_4空位体系延长模拟至20 ns。尽管两种体系的平均q_{tet}分别降至0.939和0.932，但局域低序区域均未扩展为整体笼格失稳，说明在当前模型和20 ns时间范围内，甲烷空位引起的局部松弛尚未发展为整体水氧骨架失稳，具体结果见补充图S4。

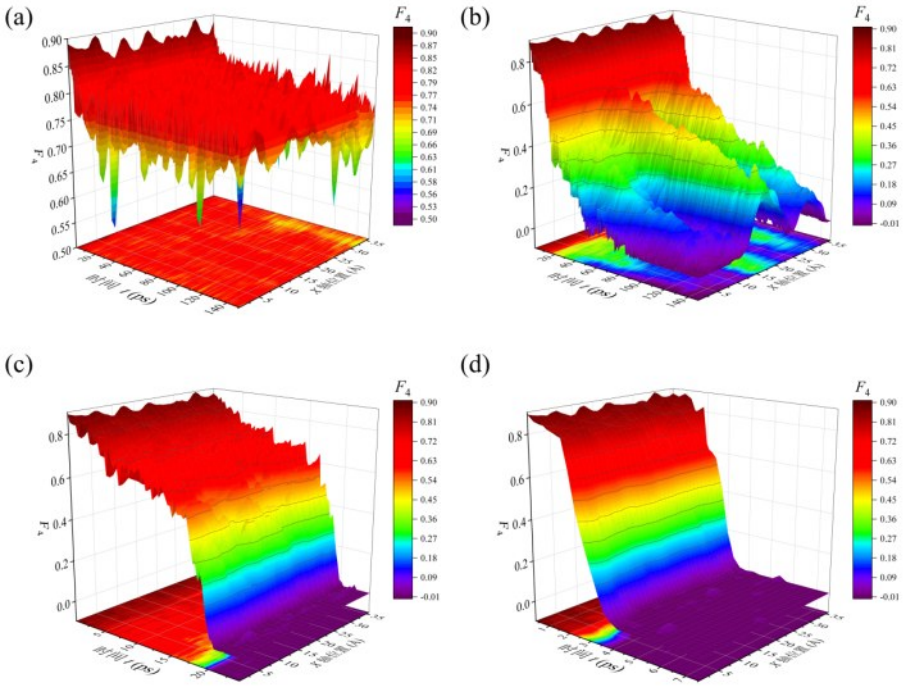

图5　甲烷水合物在不同电场条件下的F_4沿X方向的空间分布随时间演化：(a) $DC_{0.2}$；(b) $DC_{0.3}$；(c) $SEF_{0.13\ 7.0THz}$；(d) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$

Fig.5　The spatial distribution of F_4 along the X-direction of methane hydrate under different electric field conditions is shown to evolve over time: (a) $DC_{0.2}$; (b) $DC_{0.3}$; (c) $SEF_{0.13\ 7.0\ THz}$; (d) $BPEF_{0.13\ 7.0\ THz}$

在本文模拟中，外场作用于水分子的带电位点，不同的场强时间变化对应不同的氢键网络结构响应。补充图S3给出了三类电场的基本作用方式，其主要区别在于场强随时间的变化形式。图5给出了完整甲烷水合物在不同电场下F_4沿X方向的时空演化。$DC_{0.2}$条件下，F_4在较长时间内维持较高水平，仅出现局部波动，说明低强度直流场不足以引起持续的骨架几何有序性衰减。当场强升至$DC_{0.3}$时，F_4明显下降，且不同空间位置的衰减存在先后差异，表明不同位置达到显著结构衰减阶段的时刻存在明显差异。相比之下，$SEF_{0.13\ 7.0THz}$和$BPEF_{0.13\ 7.0THz}$下的F_4曲面均呈现更同步的快速下降，说明太赫兹电场可在短时间内使各空间位置的F_4快速且近同步衰减。与SEF相比，BPEF下F_4衰减更陡。已有研究表明，振荡或THz脉冲场可诱导水分子偶极取向和氢键网络的低频集体运动[42-44]。本文结果与这一物理图景一致，说明外场时间结构会改变骨架几何有序性衰减的空间时序；但F_4不能区分取向、转动和

振动的独立贡献，也不直接表征氢键断裂或完整笼拓扑破坏。该结果为后续空位调制分析提供了对照基线。

2.2 水分子空位对电场诱导结构衰减的时空调制

本文所讨论的协同调控，限定为空位预弱化与外场扰动对结构响应时间和空间位置的共同调制，不涉及以速率加和为基准的超加和判定。补充图S5显示，周期晶体内部不同位置的局域结构衰减具有明显差异。为定量表征这种空间先后关系，本文提取 F_4 沿 X 方向的局域结构衰减特征时刻 $\tau(x)$。考虑到水分子空位会使不同位置具有不同的初始结构有序度，以各位置自身的初始 F_4 值和液态参考值对局域结构演化过程进行归一化：

$$D(x,t)=\frac{F_{4,0}(x)-F_4(x,t)}{F_{4,0}(x)-F_{4,\mathrm{liq}}} \tag{1}$$

其中，各空间分箱的初始 F_4 值取前3帧平均，所有工况的液态参考值统一取0。并将 $D(x,t)$ 首次达到0.5的时刻定义为局域结构衰减特征时刻 $\tau(x)$：

$$\tau(x)=\inf\{t\geqslant 0:D(x,t)\geqslant 0.5\} \tag{2}$$

0.5并非水合物分解的物理临界值，而是归一化结构衰减区间的中点判据，用于在初始有序度不同的空间分箱之间建立统一的时间标尺。该判据避开了初始涨落区和接近液态参考值的末端区，因此 $\tau(x)$ 表征局域结构进入显著衰减阶段的特征时间，不对应分解起始、50%分子解离或完全分解。进一步将判据设为0.4和0.6进行敏感性检验，结果见补充表S2。为消除不同工况绝对时间尺度的影响，图6以各空间分箱的 $\tau(x)$ 除以相应工况的 τ，得到归一化特征时刻。

图6给出了不同电场与缺陷工况下归一化局域结构衰减特征时刻的空间分布。完整晶格中，$DC_{0.3}$ 的归一化特征时刻起伏明显，表明直流场下结构衰减具有较强的空间先后性；而 $BPEF_{0.13\ 7.0\ THz}$ 的归一化特征时刻接近平直，说明其局域结构衰减在空间上更为同步。引入水分子空位后，两类电场下的局域响应均受到缺陷调制，但具体表现取决于原有的电场作用方式。在 $DC_{0.3}$ 条件下，10%和25% H_2O 空位使多个局域薄弱区域提前响应，削弱了完整晶格中较为明显的空间先后关系。对于 $BPEF_{0.13\ 7.0\ THz}$ 体系，水空位使部分区域较其他位置更早达到特征衰减状态，因而归一化特征时刻的空间起伏有所增加，但其 H 仍明显低于DC体系。这表明BPEF下快速、较同步的结构衰减仍占主导，水空位只在该过程中引入了局域优先响应，并未改变其整体上较集中的时间响应。联合工况的整体响应时间另由图8及补充表S4比较，避免根据归一化特征时刻的空间起伏直接推断水空位对整体响应时间的影响。对达到上述判据的空间分箱取 $\tau(x)$ 的算术平均，得到平均局域结构衰减特征时刻

$$<\tau>=\frac{1}{N_x}\sum_{i=1}^{N_x}\tau(x_i) \tag{3}$$

其中，N_x 为有效空间分箱数。τ 表征体系各空间位置进入显著结构衰减阶段所需的平均时间，不代表分解开始或完全分解的时刻。

图7中的空间异质性指数 H 进一步量化了这一变化。其计算方法具体为

$$H=\frac{1}{<\tau>}\sqrt{\frac{1}{N_x-1}\sum_{i=1}^{N_x}\left[\tau(x_i)-<\tau>\right]^2} \tag{4}$$

式中，N_x 为达到特征衰减判据的有效空间分箱数，本文图7所列工况均包含50个有效空间分箱。H 为 $\tau(x)$ 的变异系数，即各空间分箱 $\tau(x)$ 的样本标准差与平均值之比。该无量纲指标仅表征不同空间位置响应时刻的相对离散程度，不包含响应方向和区域连通信息。H 越大，说明空间时序差异越明显；H 越接近0，说明各位置的响应时间越集中。

图7中的空间异质性指数 H 进一步量化了 $\tau(x)$ 的相对空间离散程度。在 $D(x,t)$=0.5的统一判据下，完整晶格中 $DC_{0.3}$ 的 H 为0.56，明显高于 $BPEF_{0.13\ V/Å、7.0\ THz}$ 下的0.053，分别对应较强和较弱的空间时序离散性。加入水空位后，DC体系的 H 降至0.33和0.26，而BPEF体系升至0.067和0.12。补充表S2表明，当判据在0.4至0.6之间变化时，DC体系的 H 始终高于相应BPEF体系。DC空位体系中 H 的具体升降具有衰减阶段依赖性，说明早期局域触发与后续空间响应并非完全相同。因此，H 仅用于比较统一判据下的空间时序离散程度，整体响应时间由图8中的 τ 表征。

图8以 τ 比较不同工况进入显著局域结构衰减阶段的平均时间，该量不作为动力学速率常数。完整晶格中，$DC_{0.3}$ 和 $BPEF_{0.13\ 7.0\ THz}$ 下的 τ 分别为27.4和2.8 ps，原始空位构型的联合响应时间均有所缩短。缺陷引入后保留水分子仍可发生局域松弛，该过程可能与施场后的早期衰减重叠。无外场对照显示，原始10%水空位构型在1 ns内未达到判据，25%构型的 τ 为78.7 ps，均迟于相应DC和BPEF联合工况（补充图S7和表S2）。这说明电

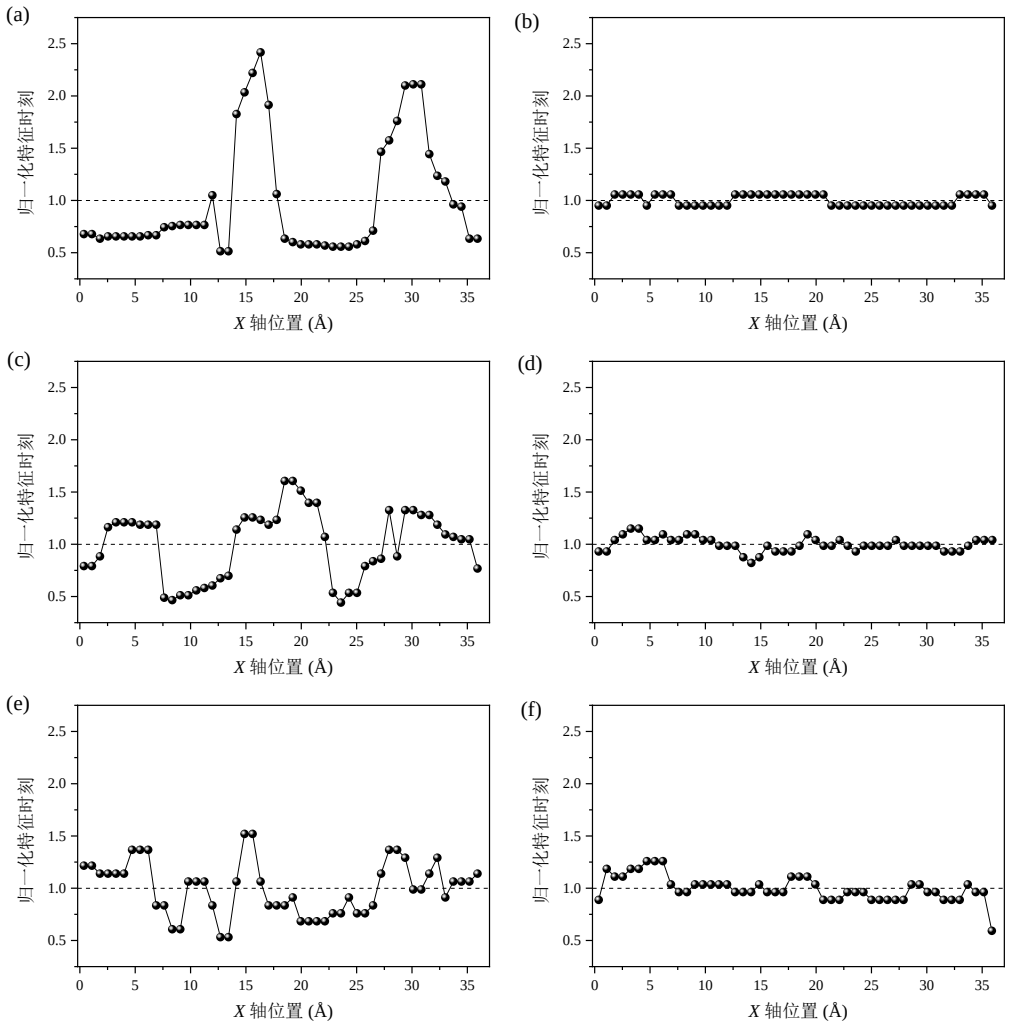

图6　不同电场与缺陷条件下归一化局域结构衰减特征时刻$\tau(x)/\quad\tau\quad$沿X方向的空间分布:(a) $DC_{0.3}$;(b) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$;(c) $DC_{0.3}$+10% H_2O;(d) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$+10% H_2O;(e) $DC_{0.3}$+25% H_2O;(f) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$+25% H_2O

Fig.6　Spatial distributions of the normalized characteristic time of local structural decay $\tau(x)/\quad\tau\quad$ along the X direction under different electric-field and defect conditions: (a) $DC_{0.3}$; (b) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$; (c) $DC_{0.3}$+10% H_2O; (d) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$+10% H_2O; (e) $DC_{0.3}$+25% H_2O; (f) $BPEF_{0.13\ 7.0THz}$+25% H_2O

场在缺陷自身演化的背景下进一步加快了结构衰减,而非全部变化均由缺陷初始松弛引起。结合图4中的局域低序区和图9中的早期富集,水分子缺失造成的约束亏缺为局部重排提供了薄弱位点,并改变外场作用下的优先响应位置,从而调制结构衰减的时间与空间特征。

独立重复中,25%水空位联合工况的三条轨迹均较相应完整晶格参考轨迹更早达到判据。10%水空位下,BPEF的$\quad\tau\quad$随构型变化,DC的两条新增轨迹则仅有部分空间分箱在1 ns内达到判据,表明低空位浓度下的整体时间响应具有较强的构型依赖性。四个联合工况的12条轨迹均呈$E>1$,表明在所考察初始条件下,空位邻域优先响应这一空间偏向较绝对特征时间更为稳定,具体结果见补充表S4。

为检验早期局域结构变化是否具有空位邻域选择性,对保留水氧进行逐位点拓扑分析。有效位点为缺陷构型中未删除、氧原子编号可连续对应且在轨迹首帧周期性O-O网络中至少具有一条连接的水分子。10%和25% H_2O空位体系分别包含1118和932个有效位点,均未按空间位置或失稳结果二次筛选。与被删除水位点直接相连的保留水分子定义为空位一阶邻域,并以各位点轨迹首帧的O-O连接数为基准。连接保留比例降至0.5及以下且连续维持3帧时,将连续区间首帧记为局域水氧骨架拓扑失稳时刻。为控制初始连接数差异,另在

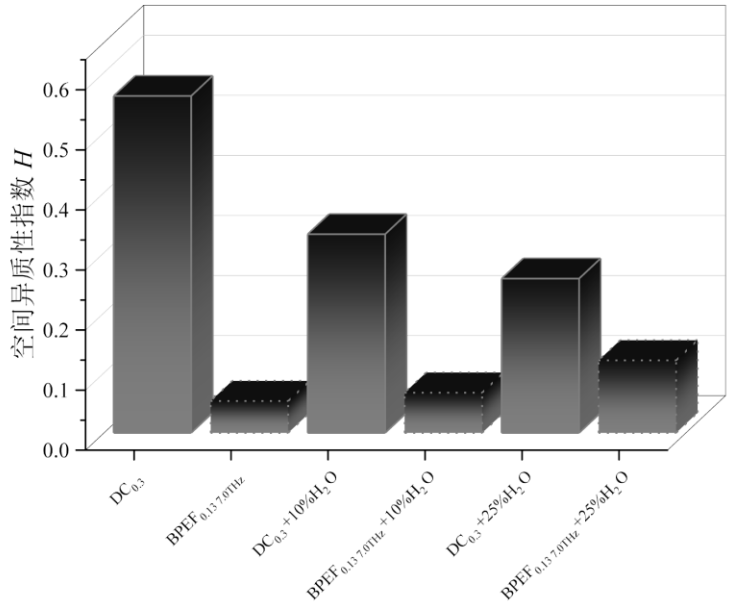

图7 不同电场与缺陷工况下的空间异质性指数H

Fig.7 Spatial heterogeneity index H under different electric fields and defect conditions

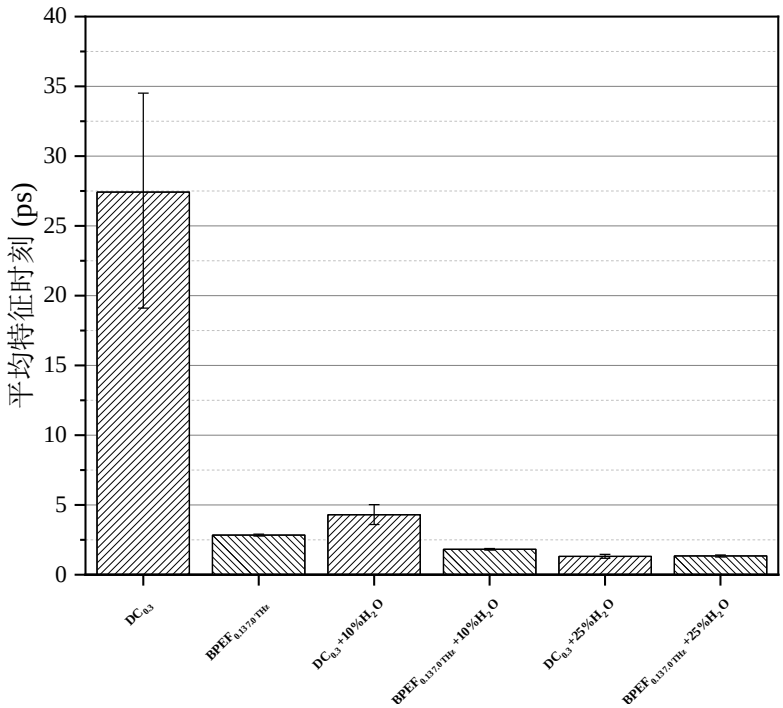

图8 不同电场与缺陷工况下的平均局域结构衰减特征时刻 τ （联合工况显示原始空位构型A，误差线为构型A经循环移动区组 Bootstrap 得到的95%置信区间，独立重复结果见补充表S4）

Fig.8 Mean characteristic time of local structural decay, τ, under different electric-field and defect conditions. For the combined conditions, the original vacancy realization A is shown (Error bars denote the 95% confidence intervals obtained by circular moving-block bootstrap for realization A, and the independent-replicate results are provided in Table S4)

同时含邻域与非邻域位点的层内重新选取最早10%失稳位点，结果见补充表S3。

图8给出了不同工况进入显著局域结构衰减阶段的整体时间尺度，图9进一步考察早期水氧骨架

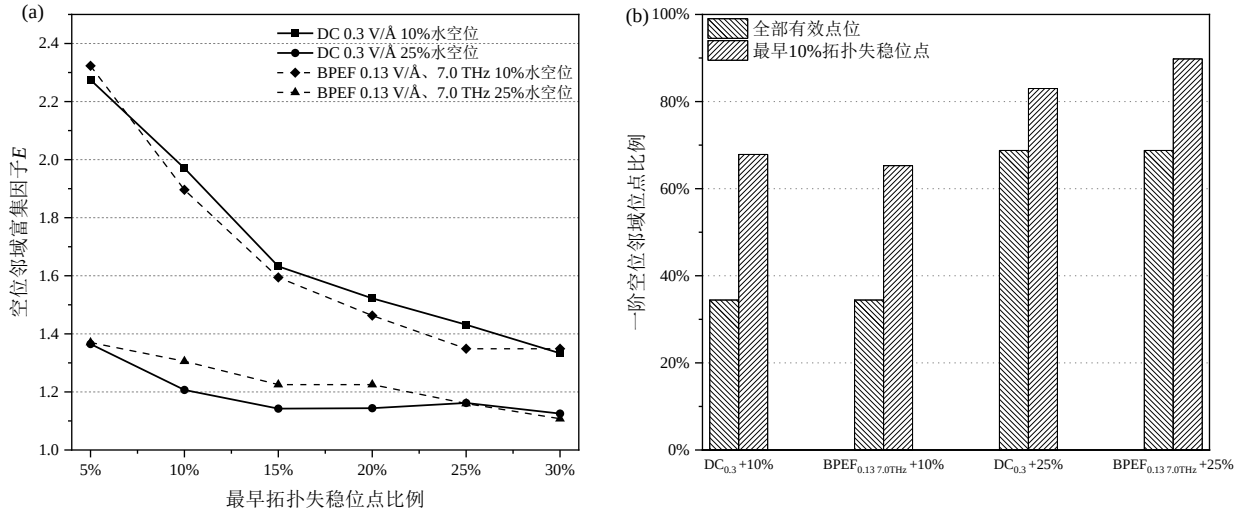

图9 不同电场条件下水空位邻域的早期局域水氧骨架拓扑失稳富集特征(图中展示原始空位构型A,独立重复结果见补充表S4):(a) 空位邻域富集因子E随预设最早失稳位点比例的变化(E为早期失稳位点与全部有效位点中空位一阶邻域比例之比,E=1表示两者比例相同,并列位点全部纳入);(b) 全部有效位点与最早10%失稳位点中空位一阶邻域比例的比较

Fig.9 Enrichment of early local topological instability of the water–oxygen framework in water–vacancy neighborhoods under different electric fields(Figure 9 shows the original vacancy realization A; the independent-replicate results are provided in Table S4): (a) Enrichment factor E as a function of the prescribed fraction of the earliest unstable sites(E is the ratio of the water–vacancy–neighborhood fraction among early unstable sites to that among all valid sites. E = 1 indicates equal fractions, and all sites tied at the cutoff time are included); (b) Water–vacancy–neighborhood fractions among all valid sites and among the earliest 10% unstable sites

拓扑变化的空间位置。在5%至30%的早期拓扑失稳位点范围内,四种协同工况的富集因子E均大于1,说明在所考察轨迹中,早期响应相对集中于水空位一阶邻域。取最早10%的位点统计时,10%空位体系的邻域基准比例为34.4%,在DC和BPEF条件下分别升至67.9%和65.3%;25%空位体系则由68.8%升至83.0%和89.8%。25%体系较高的邻域基准比例限制了E的可增幅度。由于空位邻域的初始连接数整体偏低,进一步按初始连接数分层。在同时包含邻域与非邻域位点、可进行同配位比较的四连接层内重新选取最早10%失稳位点后,四个工况的E仍为1.627~3.737,表明上述偏向不能仅由归一化阈值对应的绝对失边数差异解释。结合图4中的局域四面体角度失序及图6至图8中的F_4衰减可知,水空位附近同时表现出较低的初始几何约束和更早的动态近邻拓扑变化。由此表明,在所考察轨迹中,协同作用初期的局域水氧骨架失稳优先出现在空位邻域,但该结果不直接等同于单条氢键断裂、完整笼形坍塌或甲烷逸出。

不同外场下水空位的调制方式并不相同。$DC_{0.3}$的响应较慢,水空位主要通过局部预弱化使部分区域提前达到衰减判据。$BPEF_{0.13\ 7.0\ THz}$本身即可驱动快速、较同步的结构衰减,水空位则主要改变其中的局域优先响应位置。图9中的E表征初始缺陷构型与外场共同作用下的空间偏向,不分离二者贡献或比较不同外场强弱。考虑到位点间存在空间相关性,本文不再进行独立位点假设下的显著性推断。改变O–O截断距离、连接保留阈值和早期位点比例后,E仍大于1,说明富集方向在所考察判据范围内保持一致,详见补充表S1。

不同随机空位构型未改变25%水空位体系中DC与BPEF的H相对关系及$E>1$的富集方向;但相关对照仍基于3×3×3周期体相模型,不能排除超胞尺寸和周期镜像对邻域覆盖率、H及E绝对值的影响。由于模型不含显式相界面,本文不讨论宏观分解前沿及甲烷向外部相的传质释放。相关尺寸依赖和界面过程仍需通过更大超胞及显式界面模型进一步验证。上述协同机制说明,电场辅助分解的调控重点不必局限于提高场强,还可利用水合物中已有的局部结构薄弱区,并通过选择合适的外场时间结构使失稳优先在这些区域启动。这一认识可为水合物储层开采强化及管内水合物清除中的外场参数设计提供微观依据。由于实际体系还涉及多孔介质非均质性、电场传播衰减及界面传热传质,其可行性仍需结合更大尺度模拟与实验进一步验证,并对单位产气能耗进行评估。

3 结 论

本文采用分子动力学方法研究了空位缺陷与不同电场协同作用下 sI 甲烷水合物的分解动力学，主要结论如下。

（1）甲烷空位使水氧中心的平均甲烷碳近邻数近似线性降低，该变化主要反映客体占据率下降。结合 q_{tet} 空间分布及 20 ns 延长模拟可知，在当前观察窗口内，其向水氧骨架四面体有序性的传递相对有限。水分子空位则降低空位邻域的局部四面体有序性并形成空间非均匀的结构薄弱区，两类空位表现出不同的结构响应。

（2）完整晶格中，直流电场引起的局域结构衰减具有明显空间先后性，太赫兹正弦电场和双向脉冲电场则使 F_4 快速、近同步降低。结果表明，在统一控制参数下，电场时间结构与骨架几何有序性衰减的空间时序密切相关。

（3）局域结构衰减特征时刻 $\tau(x)$ 与空间异质性指数 H 表明，DC 体系的空间时序离散程度总体高于 BPEF 体系。水空位对 DC 时序离散性的影响随结构衰减阶段变化，并在 BPEF 主导的近同步响应中引入局域时序差异。空位邻域富集及初始连接数分层结果表明，在所考察工况中，两类电场下的早期局域水氧骨架拓扑失稳均优先出现在水空位邻近区域。

（4）水分子空位通过削弱局部氢键约束，调制外场驱动下的结构衰减时间。该作用受外场时间结构和缺陷分布共同制约，说明电场辅助水合物分解的优化不仅取决于场强，还需考虑外场与局部结构异质性的匹配。

参考文献

[1] Zhao Y P, Hu G W, Liu L L, et al. Mechanical properties of gas hydrate-bearing sediments: Research progress, challenges and perspectives[J]. Earth-Science Reviews, 2025, **262**: 105058.

[2] 李云昊, 徐纯刚, 李小森, 等. 海洋 CO_2 水合物封存基础性研究进展[J]. 化工学报, 2024, **75**(12): 4403-4412.
Li Y H, Xu C G, Li X S, et al. Basic research progress on marine CO_2 hydrate sequestration[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(12): 4403-4412.

[3] Li J F, Ye J L, Qin X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea[J]. China Geology, 2018, **1**(1): 5-16.

[4] 郁桂刚, 欧文佳, 吴翔, 等. 天然气水合物分解动力学研究进展[J]. 地质科技通报, 2023, **42**(3): 175-188.
Yu G G, Ou W J, Wu X, et al. Research advances on the dissociation dynamics of natural gas hydrates[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, **42**(3): 175-188.

[5] 张炜, 李昊阳, 徐纯刚, 等. 气体水合物生成微观机理及分析方法研究进展[J]. 化工学报, 2022, **73**(9): 3815-3827.
Zhang W, Li H Y, Xu C G, et al. Research progress on the microscopic mechanism and analytical methods of gas hydrate formation[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(9): 3815-3827.

[6] Zhang Z C, Kusalik P G, Guo G J, et al. Insight on the stability of polycrystalline natural gas hydrates by molecular dynamics simulations[J]. Fuel, 2021, **289**: 119946.

[7] Zhang Y L, He Z N, Zhao P, et al. Microscopic insights into interface characteristics of methane hydrate dissociation under external stimulations and molecular defects[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, **703**: 135262.

[8] Adibifard M, Olorode O. Large-scale nonequilibrium molecular studies of thermal hydrate dissociation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2023, **127**(29): 6543-6550.

[9] Zhou T R, Liu J X, Zhang Y L, et al. Molecular mechanisms of methane hydrate dissociation under static and oscillating electric fields[J]. Journal of Molecular Liquids, 2026, **441**: 129070.

[10] English N J, MacElroy J M D. Theoretical studies of the kinetics of methane hydrate crystallization in external electromagnetic fields[J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, **120**(21): 10247-10256.

[11] Luis D P, Herrera-Hernández E C, Saint-Martin H. A theoretical study of the dissociation of the sI methane hydrate induced by an external electric field[J]. The Journal of Chemical Physics, 2015, **143**(20): 204503.

[12] Li K H, Chen B B, Li M J, et al. Facilitation of hydrate dissociation and structural evolution by major marine anions under static electric fields[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2023, **127**(48): 10447-10457.

[13] Shi L L, Li J H, Chen Y, et al. Molecular dynamics simulation study of the cosine oscillation electric field′s effect on methane hydrate growth[J]. Energy, 2024, **290**: 130240.

[14] 朱智, 闫韶健, 段铜川, 等. 太赫兹电磁波调控甲烷水合物分解[J]. 物理学报, 2021, **70**(24): 248705.
Zhu Z, Yan S J, Duan T C, et al. THz electromagnetic wave regulated dissolution of methane hydrate[J]. Acta Physica Sinica, 2021, **70**(24): 248705.

[15] Qu Y X, Meng Q Y, Liu W Y, et al. Electric resonance-induced hydrate dissociation acceleration to extract methane gas[J]. Fuel, 2022, **321**: 124014.

[16] Cao P Q, Sheng J L, Sveinsson H A, et al. Electric field-controlled structural instability and mechanical properties of methane hydrates[J]. Crystal Growth & Design, 2022, **22**(5): 3107-3118.

[17] Shi X Y, Li Y, Qu Y X, et al. Unveiling the influence of water vacancy defects on mechanical properties of methane hydrates: a molecular dynamics and machine learning study[J]. Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2025, **19**(12): e202500254.

[18] Lo H, Lee M T, Lin S T. Water vacancy driven diffusion in clathrate hydrates: molecular dynamics simulation study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, **121**(15): 8280-8289.

[19] Liu J J, Fu R, Lin Y W, et al. Mechanical destabilization and cage transformations in water vacancy-contained CO_2 hydrates[J]. ACS

Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, **10**(31): 10339−10350.

[20] Sun Z X, Wang H X, Yao J, et al. Effect of cage−specific occupancy on the dissociation rate of a three−phase coexistence methane hydrate system: a molecular dynamics simulation study [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, **55**: 235−242.

[21] Myshakin E M, Jiang H, Warzinski R P, et al. Molecular dynamics simulations of methane hydrate decomposition[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, **113**(10): 1913−1921.

[22] Wan L H, Fu J, Wang S J, et al. CH/CH_2 group clusters doping methane hydrate cages[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, **13**(42): 9997−10004.

[23] Mi F Y, He Z J, Ning F L. Molecular dynamics simulation on CO_2 hydrate growth and CH_4−CO_2 replacement in various clay nanopores[J]. Energy, 2025, **314**: 134282.

[24] Zhao G J, Zheng J N, Yang M J, et al. Seepage and blockage characteristics of methane hydrate−bearing porous media under different hydrate distribution conditions[J]. Petroleum Science, 2026, **23**(4): 2263−2274.

[25] Meng S S, Wang W L, Wang Z L. Energy dissipation and barrier constraints of methane hydrate nucleation: a multiscale MD/DFT exploration for submarine pipeline safety[J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, **433**: 127950.

[26] McMullan R K, Jeffrey G A. Polyhedral clathrate hydrates. IX. structure of ethylene oxide hydrate[J]. The Journal of Chemical Physics, 1965, **42**(8): 2725−2732.

[27] Gutt C, Asmussen B, Press W, et al. The structure of deuterated methane − hydrate[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, **113** (11): 4713−4721.

[28] Bernal J D, Fowler R H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1933, **1**(8): 515−548.

[29] Matsumoto M, Nishimura T. Mersenne twister: a 623−dimensionally equidistributed uniform pseudo−random number generator[J]. ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation, 1998, **8**(1): 3−30.

[30] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. LAMMPS − a flexible simulation tool for particle−based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Computer Physics Communications, 2022, **271**: 108171.

[31] Abascal J L F, Sanz E, García Fernández R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, **122**(23): 234511.

[32] 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): 11225−11236.

[33] Deserno M, Holm C. How to mesh up Ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, **109**(18): 7678−7693.

[34] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, **81**(1): 511−519.

[35] Hoover W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase−space distributions[J]. Physical Review A, 1985, **31**(3): 1695−1697.

[36] Liang Y H, Bi X Q, Zhao Y L, et al. Rapid decomposition of methane hydrates induced by terahertz bidirectional pulse electric fields[J]. Energy, 2024, **286**: 129633.

[37] Conde M M, Vega C. Determining the three−phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, **133**(6): 064507.

[38] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO − the Open Visualization Tool[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2010, **18** (1): 015012.

[39] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, **14**(1): 33−38.

[40] Chau P L, Hardwick A J. A new order parameter for tetrahedral configurations[J]. Molecular Physics, 1998, **93**(3): 511−518.

[41] Errington J R, Debenedetti P G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water[J]. Nature, 2001, **409** (6818): 318−321.

[42] Xu T T, Lang X M, Fan S S, et al. The effect of electric fields in methane hydrate growth and dissociation: A molecular dynamics simulation[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2019, **1149**: 57−68.

[43] Zalden P, Song L W, Wu X J, et al. Molecular polarizability anisotropy of liquid water revealed by terahertz−induced transient orientation[J]. Nature Communications, 2018, **9**(1): 2142.

[44] Zhao H, Tan Y, Zhang L L, et al. Ultrafast hydrogen bond dynamics of liquid water revealed by terahertz−induced transient birefringence[J]. Light: Science & Applications, 2020, **9**(1): 136.