

正二十六烷烃体系相变过程的 分子动力学模拟研究

李新芳¹, 吴淑英²

(1. 中山火炬职业技术学院, 中山 528436; 2. 湘潭大学机械工程学院, 湘潭 411105)

摘 要 采用分子动力学模拟的方法, 用末端距分布、扭转角分布和全局取向有序参数对正二十六烷烃体系相变过程的微观结构变化进行了研究。研究表明: 体系的有序性均随着温度的升高而逐渐降低, 正二十六烷烃分子在熔化过程中倾向于采取伸展和交叉两种构象, 且逐渐以交叉构象为主, 这一倾向与熔化过程中体系有序度降低的热力学理论一致。根据体系自扩散系数的突变, 可以计算出正二十六烷烃的熔化与凝固温度分别为 329.4 K 和 335.1 K, 与实验值基本吻合。

关键词 正二十六烷烃, 相变, 微观结构, 扩散系数, 分子动力学

Molecular dynamics simulation on phase change process of *n*-hexacosane system

Li Xinfang¹ Wu Shuying²

(1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436;
2. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The phase change process of *n*-hexacosane system was investigated using molecular dynamics (MD) method. MD simulation results indicated that *n*-hexacosane molecules gradually turned disorderly with increasing temperature. The investigation on the microstructures at temperatures revealed that *n*-hexacosane molecules tended to arrange with stretching and crossing conformations during the melting process, and gradually taken the cross conformation as the main conformation, which was consistent with the fundamental of order-decrease. According to the sharp change of self-diffusion constants with the simulation temperatures, the melting temperature and solidification point were 329.4 K and 335.1 K, respectively, which were consistent with the experimental ones.

Key words *n*-hexacosane, phase change, microstructure, diffusion coefficient, molecular dynamics

能源与环境问题是我国全面建设小康社会必须面对的现实挑战, 相变储能是最有效的回收和利用能源方式之一。基于相变材料熔化和凝固过程的相变潜热储能系统在太阳能热储存、高热流密度电子器件散热、工业余热废热的回收利用等技术领域有巨大的应用潜力。相变材料是开发相变储能系统的基础, 因而相变材料的研究一直是该领域关注的焦点^[1-3]。

石蜡作为一种相变材料具有很多优点, 如相变潜热高、几乎没有过冷现象, 熔化时蒸气压力低、不易发生化学反应且化学稳定性较好, 自成核、没有相

分离和腐蚀性, 价格较低等。显然, 石蜡作为相变材料的可行性是毋庸置疑的。目前国内外已经对其作为相变材料进行了广泛的研究^[4-8], 但是研究内容主要针对石蜡本身的热物理性能及其相变特性^[9-11], 对于其在相变过程中微观结构变化的研究报道较少^[12], 所以有必要对其相变过程中的微观结构和扩散性能进行研究。本研究采用分子动力学模拟的方法, 用末端距分布、扭转角分布、全局取向有序参数和自扩散系数对正二十六烷烃体系相变过程的微观结构和扩散性能进行研究, 其计算结果将为石蜡在储能应用的巨大优势提供参考依据和指导。

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A010104002); 中山市科技计划项目(2017B1146); 国家自然科学基金(51206071)

作者简介: 李新芳(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米相变材料的表面改性和强化传热研究及应用。

1 模型和方法

采用 Materials studio 6.0 软件对正二十六烷烃体系进行了分子动力学模拟。选择正二十六烷烃分子个数为 18 个, 结构为无定形结构, 格子初始尺寸为 $2.39\text{nm} \times 2.39\text{nm} \times 2.39\text{nm}$, 体系的初始密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$, 边界条件为周期性边界。正二十六烷烃体系的初始构型如图 1 所示。

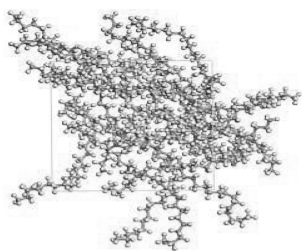


图 1 正二十六烷烃体系的模型

对于正二十六烷烃体系, 先采用 Smart Minimizer 方法分别对两种体系进行 200ps 的能量最小化的结构优化, 再采用 Forcite 模块的 Anneal 进行退火处理, 即体系从 298K 被加热到 358K, 然后又冷却至 298K, 温度间隔为 10K, 在常压下每个温度进行 10ps 的等温等压(NPT)系综的动力学模拟, 进行 3 次循环, 退火处理总时间为 360ps。为了使体系在退火过程之后进一步达到平衡稳定的状态, 在 298K 下再进行 1000ps 的动力学计算。

相变过程通过升降温来实现。在 298K 到 358K 的温度区间内, 每 10K 一次的温度变化, 进行动力学计算, 每次计算包括 200ps 的平衡处理过程和 200ps 的数据采集过程。升降温计算的过程为 $298\text{K} \rightarrow 308\text{K} \rightarrow 318\text{K} \rightarrow 328\text{K} \rightarrow 338\text{K} \rightarrow 348\text{K} \rightarrow 358\text{K} \rightarrow 348\text{K} \rightarrow 338\text{K} \rightarrow 328\text{K} \rightarrow 318\text{K} \rightarrow 308\text{K} \rightarrow 298\text{K}$ 。所有计算过程采用 NPT 系综, 压力保持 0.0001GPa , 温度控制为 Andersen, 压力控制为 Berendsen, 力场采用 COMPASS 力场, 范德华力采用 Atom based 方法, 静电力采用 Ewald 方法。

2 结果与讨论

2.1 正二十六烷烃体系微观结构的变化

热力学原理指出, 液体的降温过程应该是体系熵减小、有序度增加的过程。长链烷烃凝固过程中体系的有序化, 应该体现在分子之间的整齐排列和分子构象一致化两个方面^[13]。正二十六烷烃的无定型体系, 在不同温度下分子链的结构与分布会发生一定的变化。

图 2 为正二十六烷烃体系在 298K 和 358K 下的结构。从图 2 可以看出, 不同温度下正二十六烷烃体系中烷烃分子表现出杂乱无章的形貌, 但从整体上看, 固态分子(298K)有序程度高于液态分子(358K)。

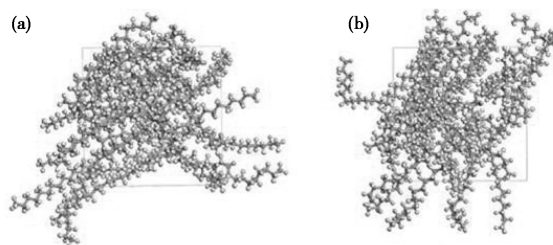


图 2 正二十六烷烃体系结构图

[(a)298K;(b)358K]

对于正二十六烷烃体系, 还可以借助末端距、扭转角以及全局取向有序参数这些参数, 分析体系相变过程中分子构象的一致化趋势。图 3 为正二十六烷烃体系不同温度下分子的末端距分布曲线。随着温度的升高, 烷烃分子的构象逐渐发生了变化。从图 3 可以看出, 温度升高, 末端距分布曲线越宽越矮, 说明正二十六烷烃体系碳链的弯曲程度随温度的升高而增加。

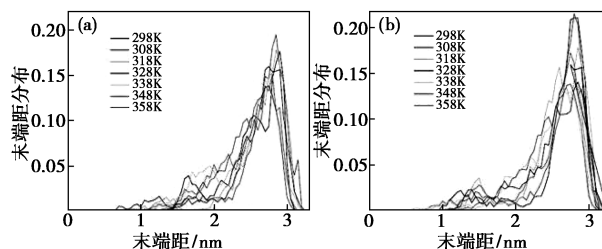


图 3 正二十六烷烃体系碳链的末端距分布图

[(a)升温过程;(b)降温过程]

由于分子可绕 C—C 单键自由转动, 长链烷烃可表现各种不同的构象^[14]。相邻 4 个碳原子构成的扭转角可用来描述 4 个碳原子构成的分子段的构象。分子段的构象以反式和交叉最为常见, 扭转角分别为 180° 、 60° 或 120° 。图 4 为正二十六烷烃体系不同温度下分子的 C—C—C—C 扭转角的分布。从扭转角的分布曲线可以看出: C—C—C—C 扭转角基本上有两种状态, 一个是接近 $\pm 180^\circ$ 的伸展构象, 一个是接近 $\pm 70^\circ$ 的扭曲构象; 随着温度的升高, $\pm 180^\circ$ 处的峰值逐渐降低, $\pm 70^\circ$ 处的峰值逐渐增高, 说明温度的升高使体系中 C—C—C—C 扭转角的扭转程度增加。这一结果清楚地反映了熔化过程中正二十六烷烃分子倾向于采取伸展和交叉两种构

象,且逐渐以交叉构象为主,这一倾向与熔化过程中体系有序度降低的热力学理论一致。

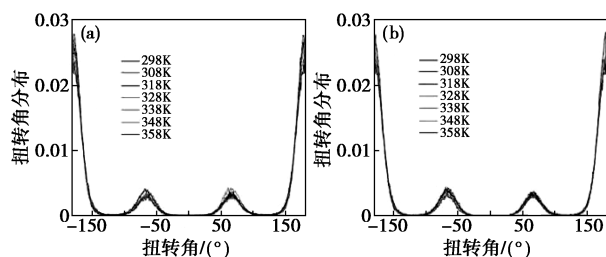


图 4 正二十六烷烃体系碳链的扭转角分布图

[(a)升温过程;(b)降温过程]

全局取向有序参数 P_2 可以用来研究和揭示熔化与凝固过程中整个体系的有序度^[15]。图 5 为正二十六烷烃体系相变过程全局取向有序系数与温度的关系。从图 5 可以看出,温度升高过程中有序度逐渐降低。正二十六烷烃体系在 328~338K 的温度范围变化时,有序度发生了相对较大的变化,可推断相变温度居于此区间内。

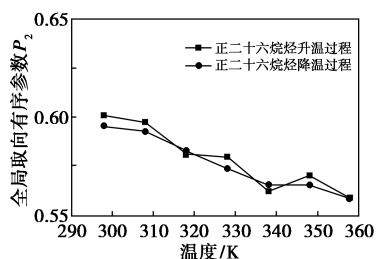


图 5 正二十六烷烃体系相变过程全局取向有序系数与温度的关系图

末端距、扭转角和全局取向有序参数的变化曲线清楚地反映了相变过程中正二十六烷烃体系的有序性和分子构象的变化具有一致性。

2.2 正二十六烷烃体系的自扩散系数

扩散系数是表征物质传递/输送过程的一个重要参数^[16],一般通过实验的方法难以准确地获得物质的扩散系数,并且扩散系数受温度、压力等因素的影响。在分子动力学计算中,因为自扩散系数与温度是线性相关的函数,所以可以用于描述体系在不同温度下的扩散性能,从而得出发生相变的温度。当自扩散系数随温度的曲线发生突变的时候,可以认为体系发生了相变。

根据爱因斯坦方程,自扩散系数可以表示为:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, D 为自扩散系数; N 为原子数; t 为模拟时间; r_i 为第 i 个粒子的位置向量;“ $\langle \rangle$ ”为系综平均。

图 6 为正二十六烷烃体系相变过程自扩散系数与温度的关系。从图 6 可以看出,正二十六烷烃体系升温 and 降温过程中分别在 329.4K 和 335.1K 处发生了转折,可以计算出正二十六烷烃的熔化与凝固温度分别为 329.4K 和 335.1K。文献[17]显示,通过差示扫描量热法测试得到正二十六烷烃的熔化温度是 327.18K,与模拟结果的误差仅为 0.67%,说明分子动力学模拟的方法对于这种体系的模拟计算具有一定的可靠性。

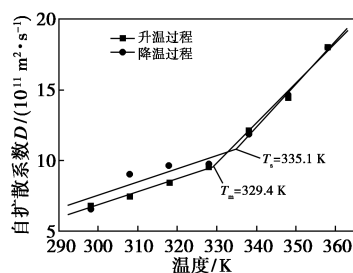


图 6 正二十六烷烃体系相变过程自扩散系数与温度的关系图

(注: T_m 为熔化温度; T_f 为凝固温度)

3 结论

根据分子动力学模拟所得的原子运动轨迹,计算了相变过程正二十六烷烃分子的末端距分布、扭转角分布和全局取向有序参数。结果表明:体系的有序性均随着温度的升高而逐渐降低;正二十六烷烃分子在熔化过程中倾向于采取伸展和交叉两种构象,且逐渐以交叉构象为主,这一倾向与熔化过程中体系有序度降低的热力学理论一致。根据分子动力学模拟所得自扩散系数随温度的变化关系,可以计算出正二十六烷烃的熔化与凝固温度分别为 329.4K 和 335.1K,与实验值基本吻合,说明分子动力学模拟的方法对于这种体系的模拟计算具有一定的可靠性。

参考文献

- [1] Seddegh S, Wang X L, Henderson A D. Solar domestic hot water systems using latent heat energy storage medium: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 49 (4): 517-533.
- [2] Fan L, Khodadadi J. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15 (1): 24-30.
- [3] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

(下转第 165 页)