



Diagrama de fase de mistura Lennard-Jones com interação repulsiva entre solvente e soluto

Marco Antônio Habitzreuter

Resumo

In molecular dynamics simulations the equation of motion for each particle in the fluid is integrated in order to understand the system's behavior. In these simulations, the Lennard-Jones potential is widely used.

In this research project we performed molecular dynamics simulations in the canonical ensemble (NVT) using the Lennard-Jones potential. We found the pressure versus temperature diagram for a binary mixture in which the repulsion between particles of different species is stronger than for the same species.

This model is useful to understand the dynamics of solvents interacting repulsively with solutes such as a mixture of water and apolar compounds.

Introdução

A aplicação de simulações de dinâmica molecular para obter informações sobre sistemas físicos exige a parametrização do campo de força utilizado para modelar as interações entre as componentes do fluido estudado. Ao modelar uma mistura binária, é comum o uso das chamadas “regras de combinação”: expressões simples que resultam na interação entre diferentes espécies a partir das interações de uma substância pura. Nesse sentido, a mais utilizada é a regra de Lorentz-Berthelot [1].

Apesar do frequente uso, há falha nessa regra em reproduzir os dados experimentais [1, 2, 3]. Versões mais elaboradas de regras de combinação foram propostas, mas apresentam o revés de não serem simples, exigindo informações sobre a substância que podem ser difíceis de serem encontradas [4].

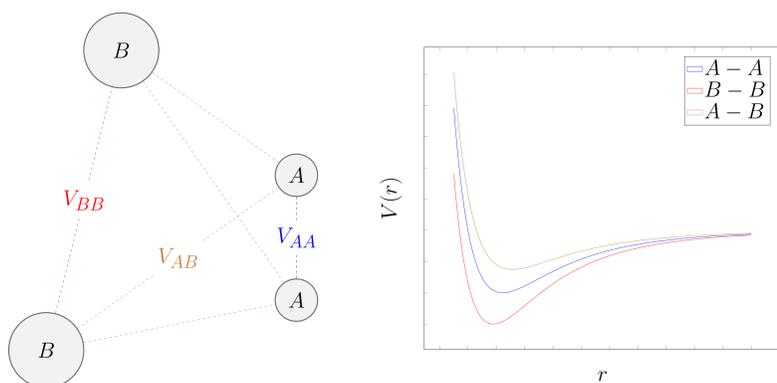
Dessa forma, este trabalho propõe-se a analisar o diagrama de fase de uma mistura binária sem o uso das regras de combinação a fim de reproduzir um modelo teórico para essa situação, conforme [5].

Modelo

O sistema foi modelado através do potencial Lennard-Jones, onde i, j representam o tipo de partícula envolvida na interação.

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

Figura 1: Potencial Lennard-Jones para diferentes tipos de partículas



As curvas teóricas disponíveis utilizaram um modelo de van der Waals para a interação na mistura binária. A fim de analisar os resultados, foi necessário comparar os dois modelos com parâmetros equivalentes. A expressão para conversão dos parâmetros a, b do van der Waals para os parâmetros ϵ, σ do Lennard-Jones foi obtida através de uma expansão em Cluster [6]:

$$\sigma^3 = \frac{3b}{2\pi}$$

$$\epsilon = \frac{3a}{14\pi\sigma^3}$$

Detalhes da Simulação

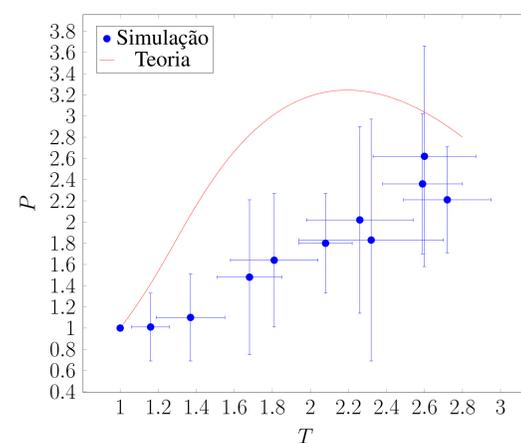
A simulação foi realizada no ensemble NVT, usando o termostato de Andersen e condições periódicas de contorno. O número de partículas foi fixado em $N = 108$ e utilizou-se o integrador Velocity-Verlet. A caixa de simulação foi inicializada em um sólido e equilibrada por 15×10^3 passos de integração. Após isso, a simulação foi executada por 5×10^3 passos para tomada de dados.

Resultados

As figuras que seguem foram normalizadas pelo ponto crítico da substância tipo A. O ponto crítico para cada concentração foi determinado através da intersecção de curvas à densidade constante. As barras de erro nas figuras representam a incerteza em determinar esse ponto. Todas as simulações foram feitas com $\sigma_{AA} = \sigma_{BB} = \sigma_{AB} = 0.78$.

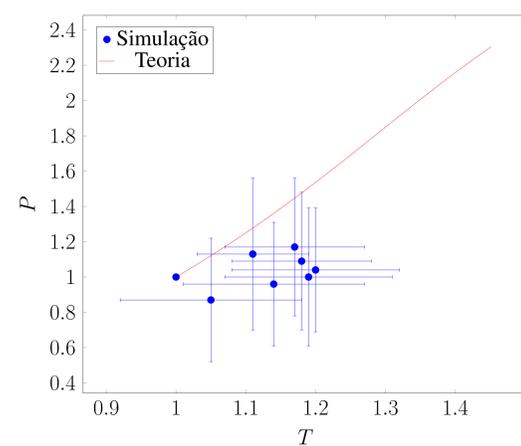
O caso mais simples é onde há uma interação repulsiva entre solvente e soluto maior do que a média. Foram utilizados os parâmetros $\epsilon_{AA} = 0.14$, $\epsilon_{BB} = 3 \times \epsilon_{AA}$ e $\epsilon_{AB} = 2.1 \times \epsilon_{AA}$

Figura 2: Pontos críticos com repulsão entre solvente e soluto maior do que a média



Para o próximo caso, no qual a repulsão entre solvente e soluto é menor do que a média, foram utilizados os parâmetros $\epsilon_{AA} = 0.14$, $\epsilon_{BB} = 2.8 \times \epsilon_{AA}$ e $\epsilon_{AB} = 1.7 \times \epsilon_{AA}$. Não foi possível obter os pontos para concentração abaixo de $X = 0.86$ pois havia instabilidade. Isso gerava curvas a densidade constante que se interceptavam em vários valores de temperatura e pressão. Ou seja, não era possível determinar o ponto crítico.

Figura 3: Pontos críticos com repulsão entre solvente e soluto menor do que a média



Conclusões

Para o caso mais simples, no qual a repulsão entre solvente e soluto é maior do que a média, verifica-se um comportamento qualitativo crescente de acordo com o modelo teórico utilizado, apesar de a razão entre as pressões serem menores para a simulação do que para um modelo.

Já para o caso em que a repulsão entre solvente e soluto é menor do que a média, só foi possível determinar a linha crítica para valores altos de concentração da substância do tipo A. Para esses valores, há o crescimento da temperatura do ponto crítico com a diminuição da concentração, mas o comportamento da pressão não fica claro com esse modelo de mistura binária.

Referências

- [1] Ali Khalaf Al-Matar and David A. Rockstraw. A generating equation for mixing rules and two new mixing rules for interatomic potential energy parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 25(5):660–668, 2004.
- [2] C. Desgranges and J. Delhommelle. Evaluation of the grand-canonical partition function using expanded wang-landau simulations. iii. impact of combining rules on mixtures properties. *The Journal of Chemical Physics*, 140(10):104109, 2014.
- [3] W. Song, P. J. Rossky, and M. Maroncelli. Modeling alkane+perfluoroalkane interactions using all-atom potentials: Failure of the usual combining rules. *The Journal of Chemical Physics*, 119(17):9145–9162, 2003.
- [4] M. Waldman and A.T. Hagler. New combining rules for rare gas van der waals parameters. *Journal of Computational Chemistry*, 14(9):1077–1084, 1993.
- [5] E. Rizzatti. Coexistência de fases, criticalidade e solubilidade em misturas binárias, 2016.
- [6] Silvio Salinas. *Introduction to Statistical Physics*. 2001.