



APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DINÂMICA MOLECULAR PARA SIMULAÇÃO DE FLUIDOS DE LENNARD-JONES

Luiz Paulo Cypriano (PIBIC/CNPq-UEM), e-mail: luiz_paulo_11@hotmail.com

Guilherme Duenhas Machado (co-orientador), e-mail: guilherme.duenhas@gmail.com

Vladimir Ferreira Cabral (orientador), e-mail: vcabral@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Departamento Engenharia Química

Área Engenharia e subárea Engenharia Química

Palavras-chave: Dinâmica Molecular, Lennard-Jones, LAMMPS

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de Dinâmica Molecular para simular Fluidos de Lennard-Jones com o potencial de interação truncado em diversos valores do raio de corte. Inicialmente, serão reproduzidos dados de simulação molecular disponíveis na literatura (Karl et al., 1993). Em seguida, serão gerados dados novos de dinâmica molecular com o intuito de verificar a influência do raio de corte do potencial de Lennard-Jones nos resultados das simulações. O uso das técnicas de simulação molecular está na vanguarda do conhecimento na área de Termodinâmica Aplicada à Engenharia Química. Além disto, técnicas baseadas em “princípios fundamentais” estão, cada vez mais, se tornando ferramentas importantes para o estudo de sistemas termodinâmicos. Dessa forma, o presente projeto é uma introdução, para alunos de iniciação científica, da utilização das técnicas de simulação molecular para a resolução de problemas da área de Engenharia Química.

Introdução

O desenvolvimento de novos processos e produtos químicos envolve questões como qualidade, custo, segurança e impacto social e ambiental. Neste sentido, engenheiros químicos e outros profissionais da indústria química, frequentemente, se deparam com a necessidade de conhecer as propriedades físico-químicas de substâncias e misturas, bem como as suas condições de equilíbrio em reações químicas e as condições de coexistência de múltiplas fases, tais como sólido, líquido ou vapor.

Nestes casos, embora determinações experimentais sejam preferíveis, elas nem sempre são possíveis, seja por dificuldades técnicas, tais como drásticas condições de operação (altas temperaturas e pressões, por exemplo), ou por dificuldades econômicas, como a necessidade de



instrumentos sofisticados. É neste contexto que a Termodinâmica Aplicada à Engenharia Química se mostra valiosa, pois fornece subsídios teóricos para a correlação ou a predição de propriedades físico-químicas e de equilíbrio, mesmo quando dados experimentais são escassos ou inexistentes.

O uso de métodos sofisticados de simulação molecular está na vanguarda do conhecimento na área de Termodinâmica Aplicada à Engenharia Química. Além disto, técnicas baseadas em “princípios fundamentais” estão, cada vez mais, se tornando ferramentas importantes para o estudo de sistemas termodinâmicos.

O foco deste trabalho é a uma introdução a utilização da técnica de Dinâmica Molecular. Esta técnica descreve o movimento de todas as partículas do sistema ou dos estados do sistema, no seu estado clássico, semi-clássico ou quântico. Além de propriedades configuracionais, como energia interna, pressão etc, a técnica de Dinâmica Molecular pode ser usada para calcular propriedades dinâmicas como, por exemplo, coeficiente de difusão e viscosidade.

Matérias e Métodos

Para o desenvolvimento do projeto foi utilizado um computador Core i3- 2310M CPU 2,10 GHz, 3,0 GB RAM. No qual foi instalado o programa VMware Player que emula o sistema operacional Linux necessário para a instalação do pacote LAMMPS de Dinâmica molecular.

O método de Dinâmica Molecular se baseia na resolução das equações de Newton do movimento para determinar a posição e a velocidade de cada partícula do sistema considerado.

A simulação molecular pode ser dividida, a princípio, em duas partes distintas: geração de uma configuração inicial para o sistema e a movimentação das partículas do sistema.

A primeira parte consiste na construção de um ponto de partida, ou seja, uma caixa de volume constante contendo N moléculas onde receberão, cada uma, sua respectiva posição e velocidade iniciais. As posições iniciais podem ser obtidas a partir de distribuições aleatórias ou construindo-se uma rede formada pela repetição de uma série de células unitárias cúbicas de face centrada (FCC), de modo que o número total de moléculas será $N = 4NC^3$, onde NC é o número de células unitárias em cada direção.

A segunda parte da simulação consiste em movimentar as partículas do sistema. Para isso, deve-se, primeiramente, calcular a força (e a partir daí obter a aceleração), a partir da expressão para o potencial. Para a realização das simulações deste trabalho foi utilizado o pacote computacional LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov/>) que é um código fonte aberto de dinâmica molecular. LAMMPS pode ser utilizado para modelar



biomoléculas, polímeros e materiais em estado sólido (metais e semicondutores).

Resultados e Discussão

Com o intuito de validar a metodologia usada neste trabalho, foram realizadas simulações para a reprodução de dados de dinâmica molecular da literatura (Karl et al., 1993). Assim, a técnica de dinâmica molecular no ensemble canônico (N , ρ e T fixos) foi utilizada para determinar a pressão reduzida (P^*) de fluidos de Lennard-Jones na temperatura reduzida $T^* = 3.0$ e nas densidades reduzidas (ρ^*) de 0,1-1,1. As simulações foram realizadas para sistemas com 4000 partículas. Nestas simulações, empregou-se um raio de corte (r_c) de 4σ . Na etapa de equilíbrio foram utilizados 20000 passos, enquanto para o cálculo das propriedades médias foram utilizados 30000, totalizando 50000 passos por simulação. A comparação dos resultados das simulações obtidas neste trabalho com os dados da literatura é apresentada na Figura 1.

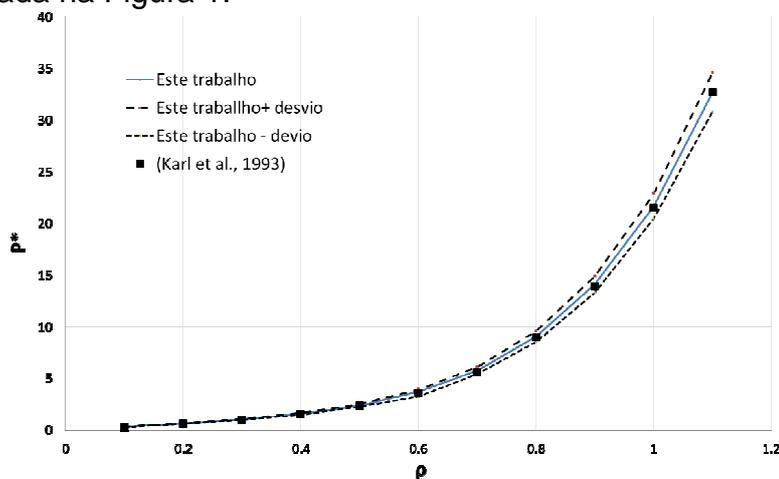


Figura 1 – Comparação dos resultados das simulações obtidas neste trabalho com os dados da literatura.

Percebe-se que os resultados das simulações estão em excelente acordo com os resultados da literatura pesquisada validando os procedimentos utilizados aqui. Com a validação executada, na sequência propõe-se avaliar o efeito do valor de raio de corte (r_c) nos resultados das simulações. O r_c é a “distância máxima” para que haja interação entre duas partículas do sistema. A partir dessa distância o potencial é muito próximo a zero. Dessa maneira, quando se utiliza o r_c , despreza-se uma pequena parte do potencial, referente a distâncias maiores que r_c . Por isso, é conveniente fazer uma correção nos valores calculados, ou seja, usa-se um termo de correção para longo alcance para obter-se o valor da energia do sistema. A Tabela 1 apresenta os resultados da avaliação do efeito do valor do raio de



corte nos resultados das simulações. Os resultados apresentados na Tabela 1 foram simulados na densidade reduzida de $\rho^* = 0.3$ e temperatura reduzida $T^* = 3.0$. Verifica-se que para valores de $rc > 3,0\sigma$ não há variações significativas para o valor de P^* determinado. Dessa forma, para valores de $rc < 3,0\sigma$, o termo de correção de longo alcance utilizado nas simulações não é suficiente para a avaliação correta da energia do sistema.

Tabela 1 – Análise de sensibilidade da influencia do raio de corte sobre a pressão reduzida.

	Raio de Corte (rc)			
	1,5 σ	2,0 σ	2,5 σ	3,0 σ
Pressão (P*)	1,4006 \pm 0.0343	1,1795 \pm 0,0333	1,0935 \pm 0,0340	1,0523 \pm 0,0336
	Raio de Corte (rc)			
	3,5 σ	4,0 σ	4,5 σ	5,0 σ
Pressão (P*)	1,0308 \pm 0.0339	1,020 \pm 0.0334	1,0148 \pm 0.0333	1,0106 \pm 0,0342

Conclusões

Neste trabalho, o pacote computacional LAMMPS foi utilizado para a simulação dinâmica de fluidos de Lennard-Jones. Os resultados mostraram que o raio de corte (rc) é um parâmetro que apresenta forte influência sobre os dados obtidos nas simulações. Concluindo-se que valores do raio de corte acima de $3,0\sigma$ devem ser empregados nas simulações para que os resultados obtidos não sejam influenciados por este parâmetro da simulação.

Referências

ABREU, C.R. A; CABRAL, V.F; MARTINS, L.S.F; TAVARES, F.W; CASIER, M: **Fronteiras da Engenharia Química**, 1.ed. Rio de Janeiro: E-Paper Serviços Editoriais, 2005.p.107-237.

KARL, J .J; ZOLLWEG, J.A. GUBBINS, K.A: **Molecular Physics**, 3.ed. Nova York 1993. p.591-61.

SANDIA, **Manual Lammops**, Disponível em: < <http://lammops.sandia.gov/doc/Manual.html>> Acesso em: 07 de Nov. 2011 .